

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Φυσική με Ειδίκευση στην Πειραματική Φυσική

Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων και Δυναμική Συσταδικών Συμπολυμερών με Διαμορφωτική Συμμετρία

Νικόλαος Φωταράς

Αριθμός Μητρώου: 870

Επιβλέπων Καθηγητής: Γεώργιος Φλούδας

Ιωάννινα 2025

Περίληψη

Η διαμορφωτική ασυμμετρία ($\varepsilon = (\alpha_A^2/u_A)/(\alpha_B^2/u_B)$ και $\zeta = \alpha_A/\alpha_B$, όπου α και u το στατιστικό μήκος και ο στατιστικός όγκος αντίστοιχα) αποτελεί μία από τις κύριες παραμέτρους που επηρεάζουν τη μορφή του Διαγράμματος Ισορροπίας Φάσεων δισυσταδικών πολυμερών. Η πλειοψηφία των γνωστών Διαγραμμάτων Ισορροπίας Φάσεων χαρακτηρίζεται από διαμορφωτική ασυμμετρία. Η επίδρασή της στη σταθεροποίηση μη-κλασσικών μορφολογιών έχει μελετηθεί εκτενώς. Αντίθετα, η επίδραση της διαμορφωτικής συμμετρίας ($\alpha_A \approx \alpha_B$) στη μορφολογία και την κινητική της αυτοοργάνωσης δισυσταδικών πολυμερών δεν έχει ακόμα διερευνηθεί. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της διαμορφωτικής συμμετρίας ($\varepsilon, \zeta \approx 1$) στο Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων, στη δυναμική και στην κινητική της αυτο-οργάνωσης μιας σειράς νέων δισυσταδικών πολυμερών. Συγκεκριμένα, επιδιώξαμε να δώσουμε απαντήσεις στα παρακάτω επιστημονικά ερωτήματα: (i) Πώς η διαμορφωτική συμμετρία επηρεάζει το Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων; (ii) Πώς επηρεάζει την κινητική της αυτο-οργάνωσης ενός ασύμμετρου $(f \neq 1/2)$ δισυσταδικού πολυμερούς; (iii) Ποιά η δυναμική στα διαφορετικά χαρακτηριστικά μήκη του συμπολυμερούς - και πώς αυτή σχετίζεται με την κινητική της αυτοοργάνωσης; (iv) Υπάρχει χαρακτηριστική διεργασία/μηγανισμός που να σγετίζεται με την διεπιφάνεια και αν ναι πώς αυτή σγετίζεται με τους υπόλοιπους μηγανισμούς; (iv) Ποιό είναι το ιξωδοελαστικό "αποτύπωμα" των νανοφάσεων - υπάρχει κάποιο χαρακτηριστικό (ρεολογικό) μήκος που σχετίζεται με τις νανοδομές, και πώς αυτό σχετίζεται με την περιοδικότητα των νανοδομών;

Για τις ανάγκες της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε η σύνθεση (ομάδα του καθηγητή H. Frey) και στη συνέχεια η μελέτη ενός νέου δισυσταδικού πολυμερούς πολυστυρενίου-*b*-πολυφαρνεσενίου (PS-*b*-PF), το οποίο χαρακτηρίζεται από σχετική διαμορφωτική συμμετρία ($a_{PS} \approx a_{PF}$).

Για την απάντηση του επιστημονικού ερωτήματος ως προς την επίδραση της διαμορφωτικής συμμετρίας στο Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων, έγινε αρχικά η μελέτη της μορφολογίας σε ένα μεγάλος εύρος συστάσεων ($f_{PF} \in [0.127 - 0.905$]) και μοριακών μαζών ($M_n \in [10 - 161] kg/mol$). Η μελέτη φανέρωσε την ύπαρξη μόνο κλασσικών μορφολογιών. Ο προσδιορισμός του παράγοντα αλληλεπίδρασης, μέσω της θεωρίας μέσου πεδίου (χ_{MFT}), και στη συνέχεια μέσω της αυτοσυνεπούς θεωρίας πεδίου (*SCFT*), επέτρεψε την κατασκευή ενός πρότυπου Διαγράμματος Ισορροπίας Φάσεων του συμπολυμερούς PS-*b*-PF αναδείχτηκαν τα κατακόρυφα όρια μεταξύ των οργανωμένων φάσεων, άρα

και η απουσία μεταβάσεων τάξης-τάξης, και η απουσία της φάσης του διπλού γυροειδούς (Ia3d), ως αποτέλεσμα της διαμορφωτικής συμμετρίας ($\varepsilon_{comp} = 1.18$). Παραμένει, ωστόσο το ερώτημα, γιατί οι πιο οργανωμένες νανοφάσεις της μορφολογίας των κυλίνδρων σε εξαγωνικό πλέγμα (HPC) περιβάλλονται φάσεις κυλίνδρων απουσία τάξης μεγάλης εμβέλειας (CYL). Η σύγκριση του παράγοντα αλληλεπίδρασης με εκείνον του «αδελφού» συμπολυμερούς πολυστυρενίου-bπολυισοπρενίου, φανέρωσε ισχυρότερο βαθμό νανοφασικού διαχωρισμού μεταξύ των ανόμοιων επαναλαμβανόμενων μονάδων του συμπολυμερούς. Στην συνέχεια, μέσω της εξάρτησης του χαρακτηριστικού μήκους της νανοδομής συμμετρικών συμπολυμερών από τον βαθμό πολυμερισμού, βρέθηκε ότι $d \sim N^{0.88}$, που βρίσκεται σε αναντιστοιχία με τις θεωρητικές προβλέψεις στα όρια του ισχυρού ($N^{2/3}$) και του ασθενούς ($N^{1/2}$) διαχωρισμού. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μελέτη ασύμμετρων συμπολυμερών ($f_{PF} = 0.9$), τόσο στην ισότροπη φάση (DIS) όσο και στην οργανωμένη (σφαίρες σε κυβικό χωροκεντρωμένο (*bcc*) πλέγμα). Τα συνδυαστικά πειράματα επιβεβαίωσαν την ύπαρξη οργάνωσης και στην ισότροπη φάση, εξαιτίας της μεγάλης τιμής του χ*N*.

Το επιστημονικό ερώτημα της επίδρασης της διαμορφωτικής συμμετρίας στην κινητική της αυτοοργάνωσης απαντήθηκε μέσα από τη σύγκριση των πειραματικών και θεωρητικών χαρακτηριστικών χρόνων ημίσειας οργάνωσης ($t_{1/2}$) δύο ασύμμετρων δισυσταδικών πολυμερών PS-*b*-PF ($\varepsilon_{comp} =$ 1.18) και PS-*b*-PI ($\varepsilon_{comp} =$ 1.37), οργανωμένων σε σφαίρες σε πλέγμα bcc. Η μελέτη έδειξε την επιβράδυνση της κινητικής της αυτο-οργάνωσης για το πρώτο σύστημα με τη μεγαλύτερη διαμορφωτική συμμετρία. Παρόλα αυτά και άλλοι παράγοντες (π.χ. ο βαθμός χ*N*) είναι πιθανόν να συμβάλλουν σε αυτό.

Το ερώτημα της πιθανής συσχέτισης της μοριακής δυναμικής στα διαφορετικά χαρακτηριστικά μήκη με την κινητική της αυτο-οργάνωσης του συμπολυμερούς απαντήθηκε μέσα από τη σύγκριση των αντίστοιχων χρόνων. Η μελέτη ανέδειξε τους τοπικούς μηχανισμούς της τμηματικής χαλάρωσης του PF, και του PS, τον συνολικό μηχανισμό χαλάρωσης ολόκληρης της αλυσίδας του PF, τη χαλάρωση της νανοδομής και την τερματική δυναμική του συμπολυμερούς. Η σύγκριση υπέδειξε ως αναγκαία προϋπόθεση της αυτο-οργάνωσης των σφαιρών την πλήρη χαλάρωση όλων των μοριακών μηχανισμών. Παράλληλα, απαντήθηκε και το ερώτημα της ύπαρξης χαρακτηριστικής δυναμικής της διεπιφάνειας με την ανίχνευση ενός μηχανισμού χαλάρωσης της διεπιφάνειας και την παρουσία μίας ενδιάμεσης θερμοκρασίας υάλου (T_g^{inter}). Ο μηχανισμός αυτός σχετίζεται με την ανάμειξη των επαναλαμβανόμενων μονάδων PS/PF στη διεπιφάνεια.

Τέλος, απαντήθηκε το επιστημονικό ερώτημα της ιξωδοελαστικής απόκρισης των διαφορετικών μορφολογιών του συμπολυμερούς. Όλες οι μορφολογίες χαρακτηρίζονται από την παρουσία δύο τουλάχιστον πλατό, με εκείνο στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων να σχετίζεται με την ιξωδοελαστική απόκριση της νανοδομής. Μέσω αυτού έγινε ο προσδιορισμός ενός χαρακτηριστικού (ρεολογικού) μήκους (ξ) το οποίο βρίσκεται σε σχετική συμφωνία με την περιοδικότητα των νανοδομών (d), ιδιαίτερα στην περίπτωση των καλά οργανωμένων νανοδομών (μορφολογία σφαιρών σε bcc πλέγμα).

Συνοψίζοντας, το δισυσταδικό πολυμερές PS-*b*-PF με σχετική διαμορφωτική συμμετρία (ε_{comp} = 1.18) παρουσιάζει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, τόσο ως προς τη μορφολογία του όσο και ως προς την κινητική της αυτο-οργάνωσης. Η σύνθεση και μελέτη 50 νέων συμπολυμερών απέδειξαν την απουσία μη-κλασσικών νανοφάσεων καθώς και την απουσία μεταβάσεων τάξης-τάξης, σε αντίθεση με άλλα πιο ασύμμετρα Διαγράμματα Ισορροπίας Φάσεων.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εύπλαστης 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, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και επιβλέποντα Καθηγητή κ. Φλούδα Γεώργιο για την υπόδειξη και ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την συνεχή του καθοδήγηση, και την αμέριστη υποστήριξη του, καθ' όλη τη διάρκεια του προγράμματος. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Περικλή Παπαδόπουλο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Νταουλά.

Οφείλω, επίσης, να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Holger Frey, του Πανεπιστημίου Johannes Gutenberg, Mainz και την ερευνητική του ομάδα (Moritz Maximilian Simon) για τη σύνθεση των δισυσταδικών πολυμερών. Η σύνθεση ενός εξαιρετικά μεγάλου αριθμού νέων συμπολυμερών επέτρεψε την εξαγωγή συγκεκριμένων συμπερασμάτων. Αυτή η παρατήρηση, κάνει το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PF το πιο καλά μελετημένο ως προς το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων μαζί με το PS-*b*-PI.

Ιδιαίτερη μνεία οφείλει να γίνει στο «Κοινωφελές Ίδρυμα Αλέξανδρος Σ. Ωνάσης», το οποίο υποστήριξε, μέσω υποτροφίας, τις μεταπτυχιακές μου σπουδές, για το ακαδημαϊκό έτος 2024-2025.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες μου στην ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου και τον τεχνικό του εργαστηρίου κ. Τσουμάνη Γεώργιο για την άψογη συνεργασία και το καθημερινά ευχάριστο κλίμα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου για την οικονομική και ψυχολογική στήριξη, οι οποίες ήταν απαραίτητες καθ' όλη τη διάρκεια των Μεταπτυχιακών μου Σπουδών.

<u>Περιεχόμενα</u>

Περίληψη	iii
Ευχαριστίες	vii
Κεφάλαιο 1: Μεταβάσεις Φάσεων και Ιξωδοελαστικές ιδιότητες συμπολυμερών	11
1.1 Θεωρίες Νανοφασικού Διαχωρισμού Συμπολυμερών	11
1.1.1. Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού	12
1.1.2 Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού	14
1.1.3 Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού – Διόρθωση Διακυμάνσεων της συγκέντρωσης	18
1.1.4 Όριο Ενδιάμεσου Διαχωρισμού	20
1.2 Γνωστά Διαγράμματα Ισορροπίας Φάσεων	26
1.3 Ιξωδοελαστικά Χαρακτηριστικά Συσταδικών Συμπολυμερών	29
1.4 Πειραματική μελέτη της ιξωδοελαστικής απόκρισης των κατά συστάδες πολυμερών	30
1.4.1 Εύρεση της μετάβασης τάξης/αταξίας	31
1.4.2 Ιξωδοελαστική απόκριση των νανοδομών	32
1.5 Κινητική της αυτο-οργάνωσης σε κατά συστάδες πολυμερή	34
1.6 Πειραματική μελέτη της κινητικής της αυτο-οργάνωσης των δισυσταδικών πολυμερών	41
1.6.1 Κινητική της αυτο-οργάνωσης συμμετρικών δισυσταδικών πολυμερών	41
1.6.2 Κινητική της αυτο-οργάνωσης ασύμμετρων δισυσταδικών πολυμερών	47
Αναφορές	49
Κεφάλαιο 2: Πειραματικές Τεχνικές	51
2.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ	51
2.1.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες	52
2.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης	53
2.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης Διαμορφούμενου ρυθμού	55
2.4 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία	57
2.5 Ρεολογία	64
Αναφορές	68
Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση	69
3.1 Εισαγωγή	69
3.2 Μοριακά Χαρακτηριστικά των νέων κατά συστάδες πολυμερών	70
3.3 Θερμικές Ιδιότητες	72
3.4 Μορφολογία	75
3.5 Παράγοντας αλληλεπίδραση χ_{AB}	77

3.6 Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων80
3.7 Βαθμός Νανοφασικού Διαχωρισμού83
3.8 Οργάνωση εντός της φάσης της αταξίας- Η περίπτωση των ασύμμετρων συμπολυμερών84
3.9 Ιξωδοελαστικές Ιδιότητες των διαφορετικών νανοδομών-μορφολογιών
3.10 Κινητική της αυτο-οργάνωσης ενός ασύμμετρου δισυσταδικού πολυμερούς
3.11 Σύγκριση των χαρακτηριστικών χρόνων οργάνωσης και μοριακής δυναμικής101
3.12 Επίδραση της διαμορφωτικής ασυμμετρίας στην κινητική της αυτο-οργάνωσης – Θεωρητική και Πειραματική σύγκριση των PS- <i>b</i> -PF και PS- <i>b</i> -PI107
Αναφορές110
Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα

Κεφάλαιο 1: Μεταβάσεις Φάσεων και Ιξωδοελαστικές ιδιότητες συμπολυμερών

Η επίδραση του νανοφασικού διαχωρισμού οδηγεί τα κατά συστάδες πολυμερή στο σχηματισμό σύνθετων νανοδομών με διαφορετικά μορφολογικά και ιξωδοελαστικά χαρακτηριστικά. Παρακάτω αναφέρουμε τη θεωρητική περιγραφή, βασιζόμενη στην επικρατούσα γνώση επί του πεδίου, των μεταβάσεων φάσεων τάξης/αταξίας και τάξης/τάξης καθώς και την επίδραση των μεταβάσεων στις ιξωδοελαστικές ιδιότητες των συμπολυμερών. Στην αρχή, παρουσιάζονται οι κύριοι παράγοντες που διέπουν τον νανοφασικό διαχωρισμό. Στην συνέχεια, παρουσιάζονται οι θεωρίες που περιγράφουν τα διαφορετικά όρια του νανοφασικού διαγωρισμού: (α) το ισγυρό, (β) το ασθενές και (γ) το ενδιάμεσο όριο. Παράλληλα, τονίζεται η επίδραση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης στη θεωρητική πρόβλεψη της σταθερότητας των οργανωμένων φάσεων καθώς και στην παρουσία πιο σύνθετων μορφολογιών (π.χ. του διπλού γυροειδούς). Επιπρόσθετα, η σταθερότητα των νανοδομών επηρεάζεται και από την ασυμμετρία του στατιστικού μήκους των πολυμερών (α), η οποία επιδρά στην μορφή του Διαγράμματος Ισορροπίας Φάσεων. Επιπλέον, γίνεται αναφορά στο πώς ο βαθμός του νανοφασικού διαχωρισμού επιδρά στον αριθμό των διαμορφώσεων και την έκταση των αλυσίδων. Στη συνέχεια, γίνεται παρουσίαση των γνωστών Διαγραμμάτων Ισορροπίας Φάσεων με στόχο την ανάδειξη των κυριότερων κοινών χαρακτηριστικών τους. Ακολουθεί η ανάπτυξη της θεωρητικής περιγραφής της ιξωδοελαστικής απόκρισης των κατά συστάδες πολυμερών, τόσο κατά την μετάβαση τάξης/αταξίας, όσο κατά τις διαφορετικές μορφολογίες τους. Τέλος, παρουσιάζεται η θεωρία της κινητικής της αυτοοργάνωσης των συμπολυμερών από την αταξία στη τάξη, καθώς και τα κυριότερα αποτελέσματα της πειραματικής μελέτης της κινητικής της αυτο-οργάνωσης συμμετρικών και ασύμμετρων κατά συστάδες πολυμερών.

1.1 Θεωρίες Νανοφασικού Διαχωρισμού Συμπολυμερών

Στις θεωρίες του νανοφασικού διαχωρισμού των κατά συστάδες πολυμερών, η πιο σημαντική παράμετρος είναι ο παράγοντας αλληλεπίδρασης χ_{AB} (Flory-Huggins)⁽¹⁾. Εκφράζει την κινητήρια δύναμη του νανοφασικού διαχωρισμού. Ο παράγοντας αλληλεπίδρασης, αποτελείται από έναν ενθαλπικό και έναν εντροπικό όρο. Ο ενθαλπικός όρος εκφράζει το ενεργειακό κόστος ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα, της "επαφής" ανόμοιων μονάδων (A-B):

$$\chi_{H} = \left(\frac{Z}{k_{B}T}\right) \left[\varepsilon_{H,AB} - \frac{\left(\varepsilon_{H,AA} + \varepsilon_{H,BB}\right)}{2}\right]$$
(1.1)

όπου ε_{H,AB} η ενθαλπική συνεισφορά στην ενέργεια αλληλεπίδρασης ανά επαναλαμβανόμενη ομάδα, και Z ο αριθμός των πλησιέστερων γειτόνων. Ο εντροπικός όρος σχετίζεται με την επίδραση της αλληλεπίδρασης των ανόμοιων μονάδων (A-B) στον προσανατολισμό των αλυσίδων:

$$\chi_{S} = T\left(\frac{Z}{k_{B}T}\right) \left[\varepsilon_{S,AB} - \frac{(\varepsilon_{S,AA} + \varepsilon_{S,BB})}{2}\right]$$
(1.2)

όπου ε_{S,AB} η εντροπική συνεισφορά στην ενέργεια αλληλεπίδρασης ανά επαναλαμβανόμενη ομάδα. Συνολικά, ο παράγοντας αλληλεπίδρασης ορίζεται ως:

$$\chi_{AB} = \chi_H - \chi_S = \frac{a}{T} + b \tag{1.3}$$

Συνήθως ο ενθαλπικός όρος (χ_H) έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά και καθορίζει το είδος της νανοδομής των κατά συστάδες πολυμερών. Επιπρόσθετα, η συμπεριφορά του συμπολυμερούς εξαρτάται ισχυρά και από το βαθμό πολυμερισμού, *N*. Η αύξηση του βαθμού πολυμερισμού οδηγεί σε μείωση της ικανότητας των αλυσίδων για διάχυση, καθώς και στον περιορισμό των διαμορφώσεων που μπορούν να λάβουν. Με τη μείωση των βαθμών ελευθερίας περιορίζονται και οι αλληλεπιδράσεις των ανόμοιων μονάδων, αυξάνοντας το βαθμό οργάνωσης (νανοφασικό διαχωρισμό) του συστήματος. Τα παραπάνω συνοψίζονται στο γινόμενο χN , η τιμή του οποίου αποτελεί, ένα μέτρο του νανοφασικού διαχωρισμού (SSL) όταν $\chi_{AB}N > 100$, (ii) Όριο ασθενούς διαχωρισμού (WSL) όταν $\chi_{AB}N \sim 10$ και (iii) Όριο ενδιάμεσου διαχωρισμού (ISL) όταν $10 < \chi_{AB}N < 100$.

Για τα παραπάνω όρια αναπτύχθηκαν θεωρίες^(2-5, 8) για την περιγραφή της μορφολογίας των κατά συστάδων πολυμερών για διάφορες τιμές του γινομένου χN και της σύστασης f. Ο στόχος των θεωριών αυτών ήταν η όσο το δυνατό καλύτερη πρόβλεψη των μορφολογιών, των δομικών τους χαρακτηριστικών και της θερμοδυναμικής τους σταθερότητας.

1.1.1. Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού

Η πρώτη θεωρία στο όριο του Ισχυρού Διαχωρισμού ($\chi N > 100$) αναπτύχθηκε από τους Helfand και Wasserman⁽²⁻⁴⁾ με την εισαγωγή μίας αυτο-συνεπούς θεωρίας πεδίου. Σύμφωνα με τη θεωρία, στην ελεύθερη ενέργεια του συστήματος συνεισφέρουν (α) η ενθαλπία του σημείου επαφής μεταξύ των τμημάτων A, B της διεπιφάνειας, (β) οι εντροπικές απώλειες εξαιτίας της έκτασης των αλυσίδων και (γ) η εντροπία που σχετίζεται με τον περιορισμό. Η διεπιφανειακή τάση, που αναπτύσσεται εξαιτίας της επαφής των ανόμοιων A-B αλυσίδων, προκαλεί τη μείωση των διαμορφώσεων των αλυσίδων. Ως αποτέλεσμα, τα σημεία επαφής A-B εντοπίζονται στη διεπιφάνεια των οργανωμένων φάσεων. Ο

~ 12 ~

περιορισμός των σημείων επαφής οδηγεί σε ελάττωση της εντροπίας του συστήματος. Οι πολυμερικές αλυσίδες ενός δισυσταδικού πολυμερούς έχουν ένα ελεύθερο άκρο, το οποίο εκτείνεται μακριά από τη διεπιφάνεια, ώστε να εξασφαλιστεί η απαίτηση για ομοιόμορφη πυκνότητα εντός της συστάδας. Αποτέλεσμα των εκτεταμένων (μη-Γκαουσιανών) διαμορφώσεων είναι η περαιτέρω μείωση της εντροπίας του.

Η θεωρία των Helfand και Wasserman περιγράφει ένα συμμετρικό δισυσταδικό πολυμερές, με $f_A = f_B = 0.5$, $N_A = N_B$, $a_A = a_B$, και $\rho_A = \rho_B$, όπου f η σύσταση, N ο βαθμός πολυμερισμού, α το στατιστικό μήκος (Kuhn), και ρ η πυκνότητα. Το δισυσταδικό πολυμερές με τα παραπάνω χαρακτηριστικά οργανώνεται σε φυλλοειδή μορφολογία. Στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού το χαρακτηριστικό εύρος της διεπιφάνειας⁽³⁾ δίνεται ως:

$$\Delta_{\infty} = \frac{2\alpha}{\sqrt{6\chi}} \tag{1.4}$$

Η θεωρία προβλέπει και το χαρακτηριστικό μήκος της νανοδομής ως:

$$d \sim \alpha N^{\delta} \chi^{\nu} \tag{1.5}$$

όπου $\delta \sim 9/14$ και $\nu = 1/7$. Η ισχυρή εξάρτηση από τον βαθμό πολυμερισμού (N), πηγάζει από την αναγκαιότητα των εκτεταμένων διαμορφώσεων.

Ο Semenov (1985)⁽⁵⁾ μελέτησε το όριο του Ισχυρού Διαχωρισμού (SSL), μέσω του οποίου είναι δυνατός ο υπολογισμός της ελεύθερης ενέργειας υπερ-εκτεταμένων αλυσίδων ($\chi N \rightarrow \infty$). Η θεωρία προσομοιώνει - για απλούστευση - το δισυσταδικό πολυμερές ως πολυμερική βούρτσα ή ως ένα εμβολιασμένο πολυμερές. Οι κυριότερες συνεισφορές της ελεύθερης ενέργειας είναι: (i) η ελεύθερη ενέργεια των νανοδομών που σχετίζεται με τις επικρατέστερες διαμορφώσεις των αλυσίδων:

$$\frac{F_{domain}}{k_B T} \sim \frac{d^2}{a^2 N} \tag{1.6}$$

και (ii) η ελεύθερη ενέργεια της διεπιφάνειας που σχετίζεται με την αλληλεπίδραση των ανόμοιων επαναλαμβανόμενων μονάδων:

$$\frac{F_{interface}}{k_B T} \sim \gamma \sigma \sim \frac{N \alpha \chi^{\frac{1}{2}}}{d}$$
(1.7)

όπου $\gamma \sim \chi^{\frac{1}{2}} \alpha^{-2}$ και $\sigma \sim \frac{N \alpha^3}{d}$, η επιφανειακή τάση και το εμβαδόν κάθε αλυσίδας, αντίστοιχα. Ισορροπώντας τους δύο παράγοντες που συνεισφέρουν στην ελεύθερη ενέργεια, προέκυψε το χαρακτηριστικό μήκος της νανοδομής στο ασυμπτωτικό όριο ($\chi N \to \infty$):

$$d \sim \alpha N^{\frac{2}{3}} \chi^{\frac{1}{6}} \tag{1.8}$$

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, η θεωρία προβλέπει μια ασθενή εξάρτηση του χαρακτηριστικού μήκους από τον παράγοντα αλληλεπίδρασης χ , όμοια με τη θεωρία των Helfand και Wasserman, κάνοντας την πειραματική απόδειξή της μια ιδιαίτερα δύσκολη υπόθεση. Αντίθετα με την εξάρτηση από το χ , το μήκος d εξαρτάται ισχυρά από τον βαθμό πολυμερισμού ($N^{2/3}$). Λαμβάνοντας υπόψιν την επίδραση των άκρων των αλυσίδων ("end" corrections) ο Semenov ⁽⁶⁾ οδηγήθηκε σε μία πιο ακριβή σχέση του χαρακτηριστικού εύρους της διεπιφάνειας:

$$\Delta \cong \Delta_{\infty} \left[1 + \frac{1.34}{(\chi N)^{\frac{1}{3}}} \right]$$
(1.9)

Η περίπτωση της διεπιφάνειας κατά συστάδων πολυμερών χωρίς πολυδιασπορά (monodisperse) και μικρές διαφορές στο μήκος των αλυσίδων ($N_A \neq N_B$) μελετήθηκε από τον Broseta⁽⁷⁾ ο οποίος οδηγήθηκε στην παρακάτω σχέση για το εύρος της διεπιφάνειας:

$$\Delta \approx \Delta_{\infty} \left[1 + \ln 2 \left(\frac{1}{\chi N_A} + \frac{1}{\chi N_B} \right) \right]$$
(1.10)

όπου Δ_{∞} το χαρακτηριστικό εύρος της διεπιφάνειας στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού (Σχέση 1.4) και N_A , N_B οι βαθμοί πολυμερισμού των Α, Β αλυσίδων αντίστοιχα.

1.1.2 Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού

Το όριο του ασθενούς διαχωρισμού μελετήθηκε θεωρητικά από τον Leibler⁽⁸⁾. Με την χρήση μίας μικροσκοπικής θεωρίας μέσου πεδίου (*MFT*), έγινε μια προσέγγιση της μετάβασης από την τάξη στην αταξία. Εστιάζοντας στην ομογενή φάση (φάση της αταξίας), η θεωρία προβλέπει τις συνθήκες κατά τις οποίες η ασυμβατότητα των επαναλαμβανόμενων μονάδων του δισυσταδικού πολυμερούς θα οδηγήσει στο σχηματισμό της οργανωμένης φάσης (τάξη). Η θεωρία αναπτύχθηκε για ασυμπίεστο δισυσταδικό πολυμερές, με παράγοντα αλληλεπίδρασης χ , βαθμό πολυμερισμού *N*, κοινά στατιστικά μήκη $\alpha_A = \alpha_B$, και μηδενική διασπορά ($\overline{D} = 1$). Ο Leibler κατασκεύασε ένα ανάπτυγμα Landau για την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, του οποίου κάθε θερμοδυναμική κατάσταση περιγράφεται από μία παράμετρο τάξης, της μορφής:

~ 14 ~

Μεταβάσεις Φάσεων και Ιξωδοελαστικές ιδιότητες συμπολυμερών

$$\psi(r) = \langle \varphi_A(r) - f \rangle \tag{1.11}$$

όπου $\delta_A(r) = \varphi_A(r) - f$, η διακύμανση του τοπικού κλάσματος όγκου των επαναλαμβανόμενων μονάδων Α στη θέση r. Η παράμετρος τάξης είναι μια περιοδική συνάρτηση παρουσία οργάνωσης, ενώ στη φάση της αταξίας μηδενίζεται. Μέσω της προσέγγισης Landau η ελεύθερη ενέργεια δίνεται από τη σχέση:

$$f(A) = \tau A^2 + \frac{u}{4} A^4 \tag{1.12}$$

όπου Α το πλάτος της παραμέτρου τάξης, *u* παράμετρος που εξαρτάται από τα *f*,*N*, και τ η παράμετρος της ανηγμένης θερμοκρασίας, η οποία ορίζεται ως:

$$\tau = \frac{2(\chi_S N - xN)}{c^2} \tag{1.13}$$

όπου χ_SN το σημείο του σπινοειδούς διαχωρισμού (σημείο μετάβασης τάξης/αταξίας στη MFT). Η ανηγμένη θερμοκρασία (τ) εκφράζει την "απόσταση" του συστήματος από τη θερμοκρασία μετάβασης τάξης/αταξίας.

Σημαντική επιτυχία της θεωρίας MFT του Leibler αποτέλεσε η πρόβλεψη του παράγοντα δομής στη φάση της αταξίας, S(q), μέσω του οποίου επιτεύχθηκε ο προσδιορισμός του κρίσιμου σημείου μετάβασης από την τάξη στην αταξία. Ειδικότερα, η θεωρία μέσου πεδίου του Leibler προβλέπει τον παράγοντα δομής στη φάση της αταξίας, ο οποίος λαμβάνει υπόψιν του τις διακυμάνσεις της τοπικής σύστασης. Με τη χρήση ενός μετασχηματισμού Fourier προκύπτει η παρακάτω σχέση για τον παράγοντα δομής:

$$S(q) = \langle \delta \varphi_A(q) \delta \varphi_A(-q) \rangle \tag{1.14}$$

όπου q το άνυσμα της σκέδασης, του οποίου το μέτρο δίνεται από τη σχέση: $|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \left(\sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \right)$ όπου 2θ η γωνία σκέδασης. Λαμβάνοντας υπόψιν την προσέγγιση τυχαίας φάσης (RPA) προέκυψε η παρακάτω σχέση για τον παράγοντα δομής:

$$\frac{1}{S(q)} = \frac{F(x,f)}{N} - 2\chi$$
 (1.15)

$$F(x,f) = \frac{D(1,x)}{D(f,x)D(1-f,x) - \frac{1}{4}[D(1,x) - D(f,x) - D(1-f,x)]^2}$$
(1.16)

όπου D(f, x) η συνάρτηση Debye που ορίζεται ως:

$$D(f,x) = \frac{2}{x^2} [fx - 1 + e^{-fx}]$$
(1.17)

για $\chi = \frac{q^2 N l^2}{6} = q^2 R_g^2$, όπου R_g η γυροσκοπική ακτίνα. Όταν το μέτρο του ανύσματος σκέδασης qείναι μηδέν (q = 0), ο παράγοντας δομής μηδενίζεται, καθώς το σύστημα θεωρείται ασυμπίεστο. Όταν το μέτρο του ανύσματος σκέδασης λαμβάνει μεγάλες τιμές ($qR_g \gg 1$), ο παράγοντας δομής τείνει στο μηδέν ασυμπτωτικά ως $\sim 1/q^2$, χωρίς εξάρτηση από τον παράγοντα αλληλεπίδρασης χ :

$$S(q) \sim \frac{2N}{q^2 R_g^2} f(1-f)$$
 (1.18)

Ενώ, όταν το μέτρο του ανύσματος σκέδασης είναι μικρό $(qR_g \ll 1)$, το S(q) παραμένει ανεξάρτητο του παράγοντα αλληλεπίδρασης χ , και τείνει στο μηδέν ως q^2 :

$$S(q) \sim 2Nf^2 (1-f)^2 \frac{q^2 R_g^2}{3}$$
(1.19)

Η εξάρτηση του παράγοντα δομής $S(q) \sim q^2$, οφείλεται στο "correlation hole effect" ⁽⁹⁾, σύμφωνα με το οποίο κάθε αλυσίδα περιβάλλεται από μία οπή, με μέγεθος ανάλογο εκείνο της αλυσίδας, μέσα στην οποία η συγκέντρωση των επαναλαμβανόμενων μονάδων της άλλης συστάδας είναι μειωμένη, εξαιτίας του αποκλειόμενου όγκου.

Ο παράγοντας δομής παρουσιάζει μέγιστο σε ενδιάμεσες τιμές του ανύσματος σκέδασης, το οποίο σε υψηλές θερμοκρασίες αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ των κέντρων των δύο αλυσίδων του συμπολυμερούς (correlation hole scattering). Με τη μείωση της θερμοκρασίας η κορυφή γίνεται στενότερη, ενώ η ένταση της αυξάνεται. Οι μεταβολές αυτές ολοκληρώνονται όταν προσεγγιστεί η θερμοκρασία του σπινοειδούς σημείου (χ_s), όπου ο παράγοντας δομής απειρίζεται για $q = q^*$.

Μέσω της θεωρίας μέσου πεδίου έγινε δυνατή η κατασκευή του θεωρητικού διαγράμματος ισορροπίας φάσεων δισυσταδικών πολυμερών, μέσω της σύγκρισης της ελεύθερης ενέργειας των **τριών κλασσικών φάσεων**: φυλλοειδούς μορφολογίας (LAM), κυλίνδρων σε εξαγωνικό πλέγμα (HPC), σφαιρών σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (bcc, SPH) με εκείνη της αταξίας. Η MFT προβλέπει ένα κρίσιμο σημείο (χN)_C = 10.5 για f_C = 0.5, στο οποίο ένα συμμετρικό δισυσταδικό πολυμερές αναμένεται να μεταβεί από την αταξία στη φυλλοειδή μορφολογία (LAM) μέσω μιας μετάβασης 2^{ης} τάξης. Η μετάβαση φάσεων από την αταξία (DIS) σε σφαίρες ενός χωροκεντρωμένου κυβικού πλέγματος (SPH) περιγράφεται ως μια ασθενής μετάβαση 1^{ης} τάξης. Η MFT προβλέπει μεταβάσεις μεταξύ οργανωμένων φάσεων με τη μεταβολή του παράγοντα διαχωρισμού χΝ για δεδομένο βαθμό διαμορφωτικής ασυμμετρίας ε.



Σχήμα 1.1. Θεωρητικό Διάγραμμα Ισορροπίας φάσεων για δισυσταδικά πολυμερή, όπως προέκυψε από τη MFT του Leibler. Με μαύρη συνεχή γραμμή απεικονίζεται το κρίσιμο όριο της μετάβασης τάξης/αταξίας, ενώ με βέλη αναδεικνύονται οι περιοχές των κλασσικών νανοφάσεων.

Οι μεταβάσεις τάξης/αταξίας μπορούν να παρατηρηθούν μέσα από πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες (SAXS), όπου κατά την θέρμανση τα μέγιστα περίθλασης τύπου Bragg εξασθενούν δίνοντας την θέση τους στην αταξία. Η μετάβαση τάξης/αταξίας μπορεί επίσης να μελετηθεί μέσα από την τεχνική της ρεολογίας. Στην τελευταία, κατά την μετάβαση μεταβάλλεται η ιξωδοελαστική απόκριση του συστήματος, εμφανίζοντας πτώση (ασυνέχεια) στο διατμητικό μέτρο αποθήκευσης (G'). Τέλος, η παρατήρηση της μετάβασης είναι δυνατή και μέσα από την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) εξαιτίας την μεταβολής της ενθαλπίας.

1.1.3 Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού - Διόρθωση Διακυμάνσεων της συγκέντρωσης

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν σημαντικές αποκλίσεις από τη θεωρία μέσου πεδίου του Leibler (όριο του ασθενούς διαχωρισμού). Κυριότερα προβλήματα της θεωρίας ήταν: (α) η αδυναμία της να ερμηνεύσει την πειραματική παρατήρηση πιο σύνθετων φάσεων, όπως εκείνη του διπλού γυροειδούς (Double Gyroid), (β) η ύπαρξη μεταβολής της ενθαλπίας (ΔH) κατά τη μετάβαση από την αταξία στη φυλλοειδή μορφολογία (LAM) για συμμετρικά κατά συστάδες πολυμερή υποδηλώνοντας μία μετάβαση 1^{ης} τάξης, (γ) τη μη-γραμμική εξάρτηση του παράγοντα δομής, S(q), συναρτήσει του 1/T, (δ) την απευθείας μετάβαση από την DIS στη LAM, για μη συμμετρικές συστάσεις. Η πηγή των προβλημάτων αυτών ήταν η παράβλεψη της επίδρασης των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης στη μετάβαση.



Σχήμα 1.2. Σχηματική αναπαράσταση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης (αριστερά) και του παράγοντα δομής συναρτήσει της θερμοκρασίας (δεξιά).

Η επίδραση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης διερευνήθηκε από τους Fredrickson και Helfand⁽¹⁰⁾, με την ανάπτυξη μιας αυτο-συνεπούς θεωρίας μέσω της προσέγγισης Hartree. Η νέα συνάρτηση της πυκνότητας της ελεύθερης ενέργειας περιγράφεται από τη σχέση:

$$f_H(A) = \tau_R A^2 + \frac{u_R}{4} A^4 + \frac{w_R}{36} A^6$$
(1.20)

όπου οι νέες επανακανονικοποιημένες παράμετροι ορίζονται ως:

$$\tau_R = \tau + du \tau_R^{-\frac{1}{2}} \qquad u_R = u \left[\frac{1 - \frac{1}{2} d \, u \, \tau_R^{-\frac{3}{2}}}{1 + \frac{1}{2} d \, u \, \tau_R^{-\frac{3}{2}}} \right] \qquad w_R = \frac{9 d u^3}{2 \tau_R^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{1}{2} d \, u \, \tau_R^{-\frac{3}{2}} \right]} \tag{1.21}$$

Εδώ τ, u είναι οι συντελεστές της πυκνότητας της ελεύθερης ενέργειας από τη θεωρία μέσου πεδίου και $d \equiv 3x^*/2\pi$. Λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης επιβεβαιώνεται ο χαρακτηρισμός της μετάβασης τάξης/αταξίας ως μιας ασθενούς μετάβασης 1^{ης} τάξης με προϋπάρχουσες διακυμάνσεις.

Η αυτο-συνεπής θεωρία των Fredrickson και Helfand οδήγησε σε τροποποίηση του παράγοντα δομής της φάσης της αταξίας της θεωρίας του Leibler. Η νέα μορφή του παράγοντα δομής δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{N}{S(q)} = F(x, f) - 2\chi N + \frac{c^3 d\lambda}{(\varepsilon N)^{\frac{1}{2}}}$$
(1.22)

ή αντίστοιχα

$$\frac{N}{S(q)} = F(x,f) - 2\chi N + \frac{c^3 d\lambda}{\widetilde{N}^{\frac{1}{2}}} \frac{\sqrt{S(q^*)}}{\sqrt{N}}$$
(1.23)

όπου $\tilde{N} = N\bar{a}^6/\bar{u}^2$ η παράμετρος Ginzburg που ποσοτικοποιεί την επίδραση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης στο σύστημα, με \bar{a} το μέσο στατιστικό μήκος και \bar{u} το μέσος στατιστικό όγκο του δισυσταδικού πολυμερούς. Σε σύγκριση με την Εξίσωση 1.15 ο νέος παράγοντας δομής εμπεριέχει τον όρο των διακυμάνσεων. Η μετάβαση τάξης/αταξίας υπό την επίδραση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης για ένα συμμετρικό δισυσταδικό πολυμερές (f = 0.5) είναι:

$$\chi N_{ODT} = 10.495 + 41.022 \,\tilde{N}^{-\frac{1}{3}} \tag{1.24}$$

Ως αποτέλεσμα, η μετάβαση τάξης/αταξίας πραγματοποιείται σε μικρότερες θερμοκρασίες από ότι προβλέπει η θεωρία μέσου πεδίου. Η προσέγγιση Hartree απαιτεί ο διορθωτικός όρος των διακυμάνσεων να είναι μικρότερος από τον σταθερό όρο, με αποτέλεσμα οι θεωρητικές προβλέψεις να είναι έγκυρες μόνο για μεγάλους βαθμούς πολυμερισμού. Ειδικότερα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3 για μεγάλους βαθμούς πολυμερισμού ($N \sim 10^9$) η θεωρία επιτυγχάνει να περιγράψει τα πειραματικά αποτελέσματα. Παρατηρούμε πως η μετάβαση από την αταξία στη φυλλοειδή μορφολογία (LAM), μπορεί να επιτευχθεί και για μη-συμμετρικές συστάσεις ($f \neq 0.5$), ενώ η απευθείας μετάβαση στην φάση των κυλίνδρων εντός εξαγωνικού πλέγματος (HPC) είναι επίσης εφικτή. Όπως αναμενόταν, για μεγάλους βαθμού πολυμερισμού ($N \rightarrow \infty$) η θεωρία οδηγεί στις προβλέψεις της θεωρίας μέσου πεδίου (MFT) του Leibler. Με μείωση, όμως, του βαθμού πολυμερισμού ($N \sim 10^4$), η θεωρία αδυνατεί να προσεγγίσει επιτυχώς τα πειραματικά αποτελέσματα, εξαιτίας της απουσίας της φάσης των σφαιρών σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (bcc, SPH).



Σχήμα 1.3. Διαγράμματα ισορροπίας φάσεων δισυσταδικών πολυμερών για (α) $N \sim 10^9$ και (β) $N \sim 10^4$. Με συνεχή γραμμή απεικονίζονται τα όρια της τάξης, σύμφωνα με την προσέγγιση Hartree, ενώ με διακεκομμένη γραμμή τα όρια της θεωρίας μέσου πεδίου (*MFT*) του Leibler.⁽¹⁰⁾

1.1.4 Όριο Ενδιάμεσου Διαχωρισμού

Οι παραπάνω θεωρίες, ενώ ήταν πολύ επιτυχείς ως προς την πρόβλεψη των τριών κλασσικών φάσεων (LAM, HPC, SPH) αδυνατούσαν όμως να προβλέψουν την ύπαρξη πιο σύνθετων φάσεων (μηκλασσικών φάσεων), όπως π.χ. εκείνη του διπλού γυροειδούς (Ia3d).



Σχήμα 1.4. Σχηματική αναπαράσταση των κλασικών και μη-κλασικών μορφολογιών των δισυσταδικών πολυμερών.⁽¹¹⁾

Λύση στο παραπάνω πρόβλημα έδωσε η πληρέστερη αυτοσυνεπής θεωρίας πεδίου (SCFT) του Matsen⁽¹¹⁾ για το ενδιάμεσο όριο διαγωρισμού. Οι κύριες δυνάμεις που επηρεάζουν τη μορφολογία των δισυσταδικών πολυμερών είναι ο ανταγωνισμός μεταξύ της διεπιφανειακής τάσης και του εντροπικού κόστους της έκτασης των αλυσίδων για την πλήρη και ομοιόμορφη κάλυψη του χώρου. Η ισορροπία μεταξύ των παραπάνω δυνάμεων καθορίζει το μέγεθος των νανοδομών επιβάλλει και τη μορφολογία του συμπολυμερούς. Καθώς η σύσταση γίνεται μη-συμμετρική, η διεπιφάνεια μεταξύ των συστάδων Α-Β έχει την τάση να καμπυλώνει, ώστε να ισορροπείται ο βαθμός της έκτασης μεταξύ των δύο συστάδων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4. η αυτο-συνεπής θεωρία πεδίου (SCFT) προβλέπει την ύπαρξη, τόσο κλασσικών, όσο και μη-κλασσικών φάσεων.

Ιδιαίτερα σημαντική επίδραση στη μορφή του Διαγράμματος Ισορροπίας Φάσεων αποδείχθηκε ότι έχει η διαμορφωτική ασυμμετρία (conformational asymmetry)⁽¹²⁻¹⁶⁾. Ειδικότερα, η ασυμμετρία στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των συστατικών του συμπολυμερούς ($\alpha_A \neq \alpha_B, u_A \neq u_B$, όπου α το στατιστικό μήκος και u ο στατιστικός όγκος των αλυσίδων), οδηγεί στη μετατόπιση των ορίων μεταξύ των οργανωμένων φάσεων προς τις συστάσεις του συστατικού με τη μεγαλύτερη ασυμμετρία (μεγαλύτερο στατιστικό μήκος, α). Η διαμορφωτική ασυμμετρία προσδιορίζεται από τον παράγοντα ε , ως:

$$\varepsilon = \frac{\alpha_A^2/6u_A}{\alpha_B^2/6u_B} \tag{1.25}$$

όπου α και u, το στατιστικό μήκος και ο στατιστικός όγκος των επαναλαμβανόμενων μονάδων A, B, αντίστοιχα. Αιτία της παραπάνω συμπεριφοράς, όπως αναπαρίσταται στο Σχήμα 1.5, αποτελεί η ικανότητα των αλυσίδων τύπου A να εκταθούν σε σχέση με την αλυσίδα τύπου B. Ως αποτέλεσμα η διεπιφάνεια τείνει να καμπυλωθεί προς την συστάδα A, ενώ οι αλυσίδες της συστάδας B αφήνονται να διαμορφωθούν ελεύθερα ώστε να καλύψουν τον υπόλοιπο χώρο.



Σχήμα 1.5. Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης της διαμορφωτικής ασυμμετρίας στην καμπυλότητα της διεπιφάνειας.

Όπως φαίνεται στο Σχήματος 1.6 στην περίπτωση ενός διαμορφωτικά ασύμμετρου συμπολυμερούς η φυλλοειδής μορφολογία ενός διαμορφωτικά συμμετρικού δισυσταδικού πολυμερούς με σύσταση f_A , θα αντικατασταθεί από την φάση των κυλίνδρων σε εξαγωνικό πλέγμα. Από την άλλη, τα όρια τάξης/αταξίας παραμένουν ανεπηρέαστα από τη διαμορφωτική ασυμμετρία σύμφωνα με τη θεωρία. Ωστόσο, και αυτά επηρεάζονται από τις διακυμάνσεις της συγκέντρωσης.



Σχήμα 1.6. Διαγράμματα Ισορροπίας Φάσεων για δισυσταδικό πολυμερές σύμφωνα με την αυτοσυνεπή θεωρία πεδίου (*SCFT*) του Matsen, για την περίπτωση (α) διαμορφωτικής συμμετρίας ($\alpha_A/\alpha_B = 1$) και (β) διαμορφωτικής ασυμμετρίας ($\alpha_A/\alpha_B = 2$). Αναδεικνύονται οι περιοχές των οργανωμένων φάσεων, της φυλλοειδούς μορφολογίας (*LAM*), της φάσης του διπλού γυροειδούς (*G*), των κυλίνδρων σε εξαγωνική διάταξη (*C*), των σφαιρών σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (*S*), και των σφαιρών σε εδροκεντρομένο κυβικό πλέγμα (*S_{sp}*).⁽¹²⁾

Αρχική αναφορά της επίδρασης της διαμορφωτικής ασυμμετρίας έγινε από τον Almdal και συνεργάτες⁽¹³⁾, οι οποίοι αναφέρθηκαν στην επίδραση της διαμορφωτικής ασυμμετρίας μέσω του λόγου των στατιστικών μηκών (α_A/α_B). Ακολούθησε η μελέτη των Vavasour και Whitmore⁽¹⁴⁾ οι οποίοι περιέγραψαν τη διαμορφωτική ασυμμετρία στα πλαίσια της αυτοσυνεπούς θεωρίας πεδίου (*SCFT*), τόσο στο όριο του ισχυρού, όσο και στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού. Οι τελευταίοι χρησιμοποίησαν τον παράγοντα $\varepsilon = (\rho_{0B} a_B^2)/(\rho_{0A} a_A^2)$, όπου ρ_0 η αριθμητική πυκνότητα και *a* το στατιστικό μήκος Kuhn. Η παραπάνω περιγραφή να επιβεβαιώθηκε και από τους Bates και Fredrickson⁽¹⁵⁾.

Τέλος, η επίδραση της αρχιτεκτονικής των αλυσίδων στην καμπύλωση των διεπιφανειών στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού μελετήθηκε από τον Milner⁽¹⁶⁾. Στην μελέτη αυτή προσδιορίστηκε ο παράγοντας ελαστικής ασυμμετρίας μέσω της σχέσης: $\kappa = (n_A l_A^{1/2})/(n_B l_B^{1/2})$, όπου n_A , n_B ο αριθμός των κλάδων του συμπολυμερούς ($n_A = n_B = 1$ για δισυσταδικά συμπολυμερή) και l_A , l_B η απόσταση μεταξύ των εναγκαλισμών ($l \equiv V_A/R_A^2 \approx k_B T/G_N^0$). Ο παράγοντας κ συνοψίζει την επίδραση της διαμορφωτικής ασυμμετρίας εξαιτίας των ανόμοιων στατιστικών μηκών ($\alpha_A \neq a_B$) και της αρχιτεκτονικής ασυμμετρίας που προκύπτει από την παρουσία διαφορετικού αριθμού κλάδων ($n_A \neq n_B$). Στο Σχήμα 1.7 απεικονίζεται το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού για αστεροειδή συμπολυμερή με n_A , n_B κλάδους συναρτήσει του κλάσματος όγκου των Β μονομερών. Η διαμορφωτική ασυμμετρία επιδρά ισχυρά στο μέγεθος και τη θέση των οργανωμένων φάσεων, με τη νανοφάση των σφαιρών A (sph_A) να απουσιάζει για $\kappa > 2.5$ και τη φάση του διπλού γυροειδούς (bic_A) να διευρύνεται. Η παραπάνω ερμηνεία, ωστόσο, δεν λαμβάνει υπόψη της την επίδραση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης (περιγράφει συστήματα με μεγάλο βαθμό έκτασης των αλυσίδων και μικρό πάχος διεπιφάνειας). Όπως θα αναφερθεί παρακάτω ο παράγοντας ελαστικής ασυμμετρίας (κ) έχει άμεση επίδραση στην σταθερότητα της φάσης του διπλού γυροειδούς ($Ia\overline{3}d$).



Σχήμα 1.7. Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού για αστεροειδή συμπολυμερή με *n_A*, *n_B* κλάδους συναρτήσει του κλάσματος όγκου των B μονομερών.⁽¹⁶⁾

Παράλληλα, προτάθηκε ότι η αλληλουχία των μορφολογιών των συμπολυμερών⁽¹⁷⁾ εξαρτάται από τη σταθερή μέση καμπύλωση (*CMC*) των διεπιφανειών. Για $f \neq 0.5$, επικρατούν οι δομές που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη διεπιφανειακή καμπυλότητα (Σχήμα 1.7 (α)). Η καμπύλωση των διεπιφανειών επιτρέπει την ισορρόπηση του βαθμού των εκτεταμένων διαμορφώσεων των αλυσίδων μεταξύ των συστάδων A,B, και μπορεί να περιγραφεί μέσω της σχέσης:

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} (C_1 + C_2)$$
 (1.26)

όπου C_1 , C_2 οι κύριες καμπυλότητες σε επιλεγμένα σημεία της μορφολογίας. Ωστόσο, η σταθερότητα των φάσεων καθορίζεται από την τυπική απόκλιση της μέσης καμπύλωσης της διεπιφάνειας ($\sigma_H \approx 0$)^(11, 17) και την ικανότητα των αλυσίδων για τη δημιουργία δομών με ομοιόμορφο πάχος, ώστε να αποφεύγεται η υπερβολική τους έκταση (packing frustration)^(11, 17). Αναλυτικότερα, το σχήμα της διεπιφάνειας δεν είναι εν γένει σφαιρικό, αλλά περιγράφεται από τη σχέση:

$$r(\theta) = r_0 (1 + \delta \cos(6\theta)) \tag{1.27}$$

όπου δ η απόκλιση από τη σταθερή μέση καμπυλότητα. Η συστάδα της μειονότητας Α προτιμάει, $\delta = 0$, ενώ η συστάδα της πλεονάζουσας φάσης B, $\delta > 0$, ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφο πάχος της δομής. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8 (β, γ, δ) η αύξηση του βαθμού διαχωρισμού χN , οδηγεί σε μείωση της διεπιφάνειας και σε αύξηση της έκτασης των αλυσίδων. Η τελευταία δυσκολεύει την κάλυψη του χώρου της κυψελίδας Wiegner-Seitz, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόκλισης δ .



Σχήμα 1.8. (α) Διάγραμμα της καμπύλωσης μέσης της διεπιφάνειας (Η) συναρτήσει της σύστασης. (β) Προφίλ των τμημάτων-Α για f = 0.3378, σε κυλινδρική μορφολογία (C) για δύο βαθμούς διαχωρισμού χΝ. (γ) Κυψελίδα Wignerεξαγωνικού Seitz του κυλίνδρου με εμφανές το σγήμα της διεπιφάνειας $r(\theta)$. (δ) Η τιμή της απόκλισης δ με αύξηση του βαθμού την διαχωρισμού.(17)

Συνεπώς, η τυπική απόκλιση της μέσης καμπύλωσης της διεπιφάνειας (σ_H) αντικατοπτρίζει τη σταθερότητα της δομής. Το παραπάνω επεξηγεί την σταθερότητα της φάσης του διπλού γυροειδούς (G) σε αντίθεση με τις υπόλοιπες μη-κλασσικές φάσεις. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9 η τυπική απόκλιση της φάσης του διπλού γυροειδούς (G) είναι μικρότερη από εκείνη των φάσεων της φυλλοειδούς με εξαγωνικά διατεταγμένες τρύπες (PL) και του διαμαντιού (D), εξαιτίας της αδυναμίας των τελευταίων να ισορροπήσουν θερμοδυναμικά.



Σχήμα 1.9. (Αριστερά) Διάγραμμα της σχετικής απόκλισης της μέσης καμπυλότητας ($\sigma_H/\langle H \rangle$) συναρτήσει του βαθμού νανοφασικού διαχωρισμού χN για δισυσταδικό πολυμερές με σύσταση f = 0.3378. (Δεξιά) Αναπαράσταση των διεπιφανειών για $\chi N = 20$, όπου αναγράφονται η μέση καμπυλότητα και η τυπική απόκλιση για την εκάστοτε μορφολογία.^(11, 17)

Η επίδραση του βαθμού του νανοφασικού διαχωρισμού στο χαρακτηριστικό μήκος των συμμετρικών συμπολυμερών, μελετήθηκε⁽¹⁸⁾ μέσα από την εξάρτηση του χαρακτηριστικού μήκους των νανοδομών από τον βαθμό πολυμερισμού, *N*. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.10, στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού ($\chi N < 6$), το χαρακτηριστικό μήκος ακολουθεί την αναμενόμενη εξάρτηση των Γκαουσιανών αλυσίδων, $d \sim N^{\frac{1}{2}}$. Στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού ($\chi N > 29$) η εξάρτηση είναι πιο ισχυρή και



Σχήμα 1.10. Διάγραμμα του ανύσματος σκέδασης της κύριας κορυφής (q^*) συναρτήσει του βαθμού πολυμερισμού (N) σε log-log αναπαράσταση για το δισυσταδικό πολυμερές PS-b-PI.⁽¹⁸⁾

κλιμακώνεται ως: $d \sim N^{2/3}$ καθώς το σύστημα είναι οργανωμένο και οι αλυσίδες ιδιαίτερα εκτεταμένες σε συμφωνία με τη θεωρία. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το όριο του ενδιάμεσου διαχωρισμού (6 < χN < 29). Η εξάρτηση εμφανίζεται να είναι ισχυρότερη, $d \sim N^{0.83}$ σε αντίθεση με τις προβλέψεις των θεωριών. Παρ' όλα αυτά, αυτή η εξάρτηση δεν έχει επιβεβαιωθεί σε άλλα συμπολυμερή (κυρίως εξαιτίας της έλλειψης μεγάλου αριθμού συμμετρικών συμπολυμερών).

1.2 Γνωστά Διαγράμματα Ισορροπίας Φάσεων

Τα πλέον μελετημένα συστήματα δισυσταδικών πολυμερών είναι το πολυ(ισοπρένιο-b-στυρένιο) $(PI/PS)^{(19)}$, το πολυ(αιθυλενοξείδιο-b-ισοπρένιο) $(PEO/PI)^{(20)}$, το πολυ(αιθυλένιο-b-αιθυλένιο-προπυλένιο) $(PE/PEP)^{(21)}$, το πολυ(αιθυλένιο-προπυλένιο-b-αιθυλαιθυλένιο) $(PEP/PEE)^{(22)}$, το πολυ(αιθυλένιο-b-αιθυλαιθυλένιο) $(PE/PEE)^{(22)}$, το πολυ(αιθυλένιο-b-αιθυλαιθυλένιο) $(PE/PEE)^{(23)}$ και το πολυ(ισοπρένιο-b- λακτίδιο) $(PI/PLA)^{(24)}$. Τα Διαγράμματα Ισορροπίας Φάσεων των παραπάνω συστημάτων απεικονίζονται στο Σχήμα 1.11, ενώ στον Πίνακα 1.1. αναγράφονται συγκεντρωτικά τα κύρια μοριακά χαρακτηριστικά τους.



Σχήμα 1.11. Διαγράμματα Ισορροπίας Φάσεων για τα δισυσταδικά συμπολυμερή (α) πολυ(ισοπρένιοb-στυρένιο) (PI/PS), (β) πολυ(αιθυλενοξείδιο-b-ισοπρένιο) (PEO/PI), (γ) πολυ(αιθυλένιο-bαιθυλένιο-προπυλένιο) (PE/PEP), (δ) πολυ(αιθυλένιο-προπυλένιο-b-αιθυλαιθυλένιο) (PEP/PEE) σε συνδυασμό με του πολυ(αιθυλένιο-b-αιθυλαιθυλένιο) (PE/PEE) και (ε) πολυ(ισοπρένιο-b-DLλακτίδιο) (PI/PLA). Αναγράφονται οι διάφορες μορφολογίες που αντιστοιχούν στις εκάστοτε περιοχές, καθώς και η παράμετρος Ginzburg (\tilde{N}) του κάθε συστήματος.

A-B	f_{A}	$10^{-3} \tilde{N}$	E _{comp}	χab
PI-PS	0.5	1.1	1.37	71/T - 0.086
PEO-PI	0.45	0.96	1.37	65/T + 0.125
PE-PEP	0.5	27	1.45	71.9/T - 0.0146
PEP-PEE	0.5	3.4	2.13	4.7/T + 0.00044
PE-PEE	0.5	3.3	3.10	15/T - 0.055
PI-PLA	0.5	2.9	1.34	230/T - 0.38

Πίνακας 1.1. Μοριακά χαρακτηριστικά των συμμετρικών δισυσταδικών πολυμερών.

όπου $\widetilde{N} = \frac{a_{AB}^6}{u^2} N$ η παράμετρος Ginzburg με $\alpha_{AB}^2 = f_A a_A^2 + f_B a_B^2$ και $\varepsilon_{comp} = \alpha_A^2 / \alpha_B^2$ η παράμετρος διαμορφωτικής ασυμμετρίας, υπολογισμένη σε κοινό όγκο $u = 0.118 \ nm^3$.

Αρχικά, παρατηρήθηκε η ασυμμετρία των διαγραμμάτων φάσεων γύρω από το f = 1/2, η οποία σχετίζεται με την διαμορφωτική ασυμμετρία (ε). Το διάγραμμα του συστήματος PEO-b-PI επηρεάζεται από τη διαμορφωτική ασυμμετρία (ε_{comp} = 1.37), με τα όρια των οργανωμένων φάσεων να στρέφονται προς της συστάσεις του ασύμμετρου συστατικού (f_{PEO}). Ασυμμετρία παρατηρείται και στα υπόλοιπα συστήματα, σε βαθμό αντίστοιχο της τιμής του παράγοντα ε. Η διαμορφωτική συμμετρία, επομένως, καθορίζει το μέγεθος των "παραθύρων" των μορφολογιών σε σύγκριση με την περίπτωση του συμμετρικού συστήματος. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.11 (δ) η φάση του διπλού γυροειδούς ($I\alpha\overline{3}d$) εξαιτίας της διαμορφωτικής ασυμμετρίας είναι εμφανής μόνο για f < 1/2.

Η σταθερότητα των φάσεων, ωστόσο, δεν εξαρτάται μόνο από την ασυμμετρία, αλλά και από την ισχύ των διακυμάνσεων. Και τα τέσσερα συστήματα εμφανίζουν τις αναμενόμενες, από την αυτόσυνεπή θεωρία πεδίου των Fredrickson και Helfand, κλασσικές φάσεις (LAM, HEX, SPH), καθώς και μη-κλασσικές φάσεις (HML, HPL, $Ia\bar{3}d$). Παρ' όλα αυτά, η μη-κλασσική φάση του διπλού γυροειδούς ($Ia\bar{3}d$) απουσιάζει από τα συστήματα PE-b-PEP και PI-b-PLA, τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλη τιμή της παραμέτρου Ginzburg (\tilde{N}). Επομένως, η μείωση της παραμέτρου \tilde{N} που συνεπάγεται στην ενίσχυση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης, σταθεροποιεί την φάση $Ia\bar{3}d$. Τέλος, παρατηρείται η δυνατότητα μετάβασης από τις οργανωμένες φάσεις των κυλίνδρων σε εξαγωνική συμμετρία (HEX) και της φυλλοειδούς μορφολογίας (LAM) απευθείας στη φάση της αταξίας (DIS), επιβεβαιώνοντας τις προβλέψεις της αυτοσυνεπούς θεωρίας πεδίου (SCFT).

Η σταθερότητα της φάσης του διπλού γυροειδούς παρατηρήθηκε⁽²⁵⁾ να εξαρτάται ισχυρά από τη διαμορφωτική ασυμμετρία. Ειδικότερα, στο Σχήμα 1.12 (α) παρουσιάζεται η επίδραση της παραμέτρου ελαστικής συμμετρίας, $\kappa = (n_B a_A)/(n_A a_B)$, όπου *n* ο αριθμός των κλάδων και *α* το

 $\sim 27 \sim$

στατιστικό μήκος Kuhn, στη σταθερότητα των φάσεων της φυλλοειδούς μορφολογίας (*LAM*), των κυλίνδρων (*HEX*) και του διπλού γυροειδούς (*DG*) για διάφορες συστάσεις. Η φάση του διπλού γυροειδούς δεν είναι σταθερή στο παράθυρο ασυμμετρίας 0.98 < κ < 1.96, ενώ σταθεροποιείται για μεγαλύτερες και μικρότερες τιμές ασυμμετρίας μεταξύ των φάσεων LAM και HEX. Ο παράγοντας ελαστικής ασυμμετρίας επηρεάζει και το εύρος του παραθύρου σταθερότητας, το οποίο πλαταίνει για μικρά και μεγάλα κ . Η σταθερότητα της φάσης *DG* οφείλεται στην ελαχιστοποίηση του εντροπικού κόστους κατά την έκταση των αλυσίδων σε αυτές τις περιοχές των συστάσεων, είτε εκείνου που αφορά τη συστάδα του δικτύου (B) για κ < 0.98, είτε εκείνου που αφορά την συστάδα της μήτρας (A) για κ > 1.96. Εκτός της φάσης *DG*, όμοια συμπεριφορά παρατηρείται για την περίπτωση της φάσης των σφαιρών στην οποία η μεγάλη τιμή ελαστικής ασυμμετρίας (κ ») σταθεροποιεί την κρυσταλλική δομή Frank-Kasper (σ)⁽²⁶⁾. Η παρουσία της τελευταίας επαληθεύτηκε πειραματικά στο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του δισυσταδικού πολυμερούς PI-*b*-PLA⁽²⁴⁾.



Σχήμα 1.12. (α) Διάγραμμα της επίδρασης του παράγοντα ελαστικής ασυμμετρίας (κ) στην σταθερότητα της φάσης του διπλού γυροειδούς. Με συνεχείς γραμμές τα αποτελέσματα των υπολογισμών μέσω "medial" θεωρίας ισχυρού διαχωρισμού, ενώ με διακεκομμένες για τους SCFT υπολογισμούς. Στο ένθετο διάγραμμα παρουσιάζεται η διαπλάτυνση του εύρους συστάσεων της φάσης για διάφορες τιμές νανοφασικού διαχωρισμού. (β) Σχηματική αναπαράσταση της ελαστικής ασυμμετρίας (²⁵)

1.3 Ιξωδοελαστικά Χαρακτηριστικά Συσταδικών Συμπολυμερών

Η ρεολογία αποτελεί μία ευαίσθητη μέθοδο για την ανίχνευση της μετάβασης τάξης/αταξίας, της μηχανικής απόκρισης των διαφόρων οργανωμένων φάσεων και της κινητικής της αυτο-οργάνωσης. Η ιξωδοελαστική απόκριση ενός συσταδικού πολυμερούς στη φάση της αταξίας (χαμηλές συχνότητες) αντιστοιχεί στην απόκριση ενός τήγματος ομοπολυμερούς. Αντίθετα, κάθε οργανωμένη νανοδομή έχει το δικό της ρεολογικό "αποτύπωμα". Οι κύριοι μηχανισμοί χαλάρωσης που επηρεάζουν την μηχανική απόκριση στην περιοχή των υψηλών και ενδιάμεσων συχνοτήτων, είναι η τμηματική χαλάρωση (segmental relaxation) και η χαλάρωση ολόκληρης της αλυσίδας (chain relaxation), αντίστοιχα.

Αναλυτικότερα, η εξάρτηση του μέτρου διάτμησης (G^*) από τη συχνότητα (ω) για την περίπτωση ενός συμμετρικού (f = 1/2) δισυσταδικού πολυμερούς σε φυλλοειδή μορφολογία, όπως προέκυψε μέσω πειραματικής μελέτης⁽²²⁾ είναι:

$$G^* = G'(\omega) + iG''(\omega) \sim (i\omega)^{1/2}$$
 (1.28)

όπου $G'(\omega)$ το μηχανικό μέτρο αποθήκευσης και $G''(\omega)$ το μηχανικό μέτρο απωλειών, τα οποία μεταβάλλονται ως $\omega^{1/2}$. Στην αταξία τα μέτρα διάτμησης παρουσιάζουν την αναμενόμενη συμπεριφορά των πολυμερικών υγρών, $G' \sim \omega^2$ και $G'' \sim \omega$ για $\omega \to 0$. Στον αντίποδα, όταν το σύστημα βρίσκεται στην υαλώδη του μορφή (στερεό) το μέτρο αποθήκευσης είναι ανεξάρτητο της συχνότητας. Μεταξύ των δύο αυτών περιοχών το σύστημα βρίσκεται στην ιξωδοελαστική περιοχή και η απόκρισή του είναι ενδιάμεση αυτής του υγρού και του στερεού.

Η παραπάνω εξάρτηση προσεγγίστηκε θεωρητικά από τους Kawasaki και Onuki⁽²⁷⁾, θεωρώντας ένα σύστημα κόκκων φυλλοειδούς μορφολογίας με τυχαίο προσανατολισμό. Ο τυχαίος προσανατολισμός εκφράστηκε μέσω της τυχαίας κατανομής του κάθετου ανύσματος $\hat{n}(\vec{r})$ της διεπιφάνειας των κόκκων και της επίδρασης των θερμικών διακυμάνσεων. Το ιξώδες του συστήματος προέκυψε:

$$\frac{\Delta\eta(\omega)}{\eta_0} \cong \frac{\pi}{24} \left(\frac{\omega_c}{i\omega}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(1.29)

όπου η_0 το ιξώδες στη φάση της αταξίας ($\eta_0 \sim N^{3.4}$) και $\omega_c = B/\eta_0$. Από την παραπάνω εξίσωση είναι δυνατή η εξαγωγή του μέτρου διάτμησης σύμφωνα με τη σχέση:

$$G^*(\omega) = i\omega\eta(\omega) = \left(\frac{\pi}{24}\right)(i\omega\omega_c)^{\frac{1}{2}}$$
(1.30)

από την οποία προκύπτει:

$$G'(\omega) \approx G''(\omega) \approx \frac{\pi}{24\sqrt{2}} (B\eta_0 \omega)^{\frac{1}{2}} \sim \omega^{1/2}$$
(1.31)

το οποίο συμφωνεί με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Στην συνέχεια, οι Rubinstein και Obukhov⁽²⁸⁾ περιέγραψαν θεωρητικά το φαινόμενο στα όρια του ισχυρού διαχωρισμού (SSL). Προέβλεψαν ότι η ρεολογική συμπεριφορά της φυλλοειδούς μορφολογίας, $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^{1/2}$, πηγάζει από μικροσκοπικούς και μεσοσκοπικούς μηχανισμούς. Ο μικροσκοπικός μηχανισμός σχετίζεται με τη διαδικασία απεμπλοκής (disentanglement process) και είναι εμφανής για μοριακές μάζες μεγαλύτερες της μοριακής μάζας μεταξύ των εμπλοκών ($M_n > M_e$). Ο μεσοσκοπικός μηχανισμός από την άλλη, οφείλεται στην παραμόρφωση και μετατόπιση των οργανωμένων δομών του συμπολυμερούς.

Ειδικότερα, η ομοιογένεια της φυλλοειδούς μορφολογίας διαταράσσεται από ένα σύνολο ατελειών (defects), οι οποίες σχετίζονται με τον προσανατολισμό των κόκκων. Η παρουσία των ατελειών επιβραδύνει τη διάχυση των αλυσίδων, με αποτέλεσμα η τοπική πυκνότητα να μεταβάλλεται υπό την εφαρμογή διατμητικής τάσης. Σε χρόνο t, η πυκνότητα έχει ισορροπήσει ξανά σε μία περιοχή με εμβαδόν $A \sim D_c t$ (για δυσδιάστατη διάχυση), όπου D_c ο συντελεστής διάχυσης. Σε αυτό τον χρόνο, ο υπολογισμό της συνάρτησης τάσης αντιστοιχεί σε περιοχές εκτός ισορροπίας, οδηγώντας στις παρακάτω εξαρτήσεις οι οποίες έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων: $G(t) \sim t^{-1/2}$ για τη φυλλοειδή μορφολογία των κυλίνδρων σε εξαγωνική συμμετρία.

1.4 Πειραματική μελέτη της ιξωδοελαστικής απόκρισης των κατά συστάδες πολυμερών

Η πειραματική μελέτη της ιξωδοελαστικής απόκρισης των κατά συστάδες πολυμερών γίνεται με τη χρήση της τεχνικής της ρεολογίας. Η μετάβαση τάξης/αταξίας παρουσιάζει ισχυρή επίδραση στη ρεολογική απόκριση του συμπολυμερούς, οδηγώντας στην κατάρρευση της υπέρθεσης (tTs) και την απότομη μείωση του διατμητικού μέτρου αποθήκευσης (G'). Αντίθετα, παρουσία οργάνωσης, το είδος της νανοδομής επιδρά στην ιξωδοελαστική απόκριση του συμπολυμερούς, παρουσιάζοντας σε κάθε περίπτωση χαρακτηριστική εξάρτηση με την συχνότητα (ω).

1.4.1 Εύρεση της μετάβασης τάξης/αταξίας

Η συνολική ιξωδοελαστική απόκριση ενός κατά συστάδες πολυμερούς αποτυπώνεται μέσω της υπέρθεσης των ρεολογικών μετρήσεων (tTs) διαφορετικών θερμοκρασιών. Οι μετρήσεις μετατοπίζονται κατά έναν παράγοντα α_T ως προς μια χαρακτηριστική θερμοκρασία αναφοράς (T_{ref}). Σε αντίθεση με τα ομοπολυμερή, τα κατά συστάδες πολυμερή δεν είναι θερμορεολογικά απλά συστήματα, με αποτέλεσμα η υπέρθεση να μην επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό. Στο Σχήμα 1.13 απεικονίζεται η υπέρθεση των ρεολογικών μετρήσεων ενός δισυσταδικού πολυμερούς⁽²⁹⁾. Παρατηρείται η περιοχή της τμηματικής χαλάρωσης (segmental relaxation) της συστάδας με τη μεγαλύτερη θερμοκρασία υάλου (T_a) για τις μεγάλες συχνότητες. Ακολουθεί η περιοχή της χαλάρωσης ολόκληρης της αλυσίδας (chain relaxation) στις ενδιάμεσες συχνότητες. Στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων, για $T > T_{ODT}$ η υπέρθεση καταρρέει εξαιτίας της μετάβασης τάξης/αταξίας. Η κατάρρευση σχετίζεται με τις διακυμάνσεις της συγκέντρωσης, όπως αυτές περιγράφονται στη θεωρία των Fredrickson και Helfand. Για $T < T_{ODT}^0$ το συμπολυμερές παρουσιάζει ρεολογική απόκριση που εξαρτάται από την μορφολογία. Για $T > T_{ODT}^0$ παρατηρείται η χαρακτηριστική εξάρτηση των μηγανικών μέτρων ενός τήγματος, $G' \sim \omega^2$ και $G'' \sim \omega$. Το σημείο τομής των δύο ευθειών με κλίσεις 1 και 2 αντίστοιχα, στην κρίσιμη συχνότητα ω_c η οποία αντιπροσωπεύει τον χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης ολόκληρης της αλυσίδας (au_{term}).



Σχήμα 1.13. Διάγραμμα υπέρθεσης του δισυσταδικού πολυμερούς poly(methylphenylsiloxane-*b*-styrene) με $f_{PS} = 0.36$ σε κυλινδρική μορφολογία. Η θερμοκρασία αναφοράς είναι $T_{ref} = 383 K$ και η φαινόμενη θερμοκρασία μετάβασης τάξης/αταξίας $T_{ODT} = 403 K$. Με βέλη αναδεικνύονται οι χαρακτηριστικές περιοχές της γενικευμένης καμπύλης.⁽²⁹⁾

Η μετάβαση είναι δυνατόν να παρατηρηθεί και μέσω ισόχρονων μετρήσεων των μηχανικών μέτρων διάτμησης. Στο Σχήμα 1.14 απεικονίζονται οι ισόχρονες μετρήσεις κατά τη θέρμανση/ψύξη του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI με $f_{PS} = 0.5$. Παρατηρείται μια απότομη μεταβολή του διατμητικού μέτρου αποθήκευσης (G') κατά τη μετάβαση τάξης/αταξίας. Το διατμητικό μέτρο απωλειών (G") εμφανίζει μία ασθενέστερη μεταβολή κατά τη μετάβαση. Η παρουσία του βρόχου υστέρησης κατά την ψύξη και τη θέρμανση αναδεικνύει την παρουσία κινητικών φαινομένων αυτο-οργάνωσης, τα οποία επιβεβαιώνουν τον χαρακτηρισμό της μετάβασης τάξης/αταξίας ως 1^{ης} τάξης.



Σχήμα 1.14. Ισόχρονες μετρήσεις των διατμητικών μέτρων αποθήκευσης (ανοικτοί κύκλοι) και απωλειών (γεμάτοι κύκλοι) κατά τη θέρμανση και τη ψύξη (συνεχείς γραμμές) με ρυθμό 0.2 K/min, πλάτος παραμόρφωσης 2% και συχνότητα $\omega = 1 \text{ rad/s}$, για το δισυσταδικό πολυμερές PS-b-PI με $f_{PS} = 0.5$ και $M_n = 13 \text{ kg/mol}$. Στο ένθετο περιλαμβάνεται η μελέτη της χρονικής εξέλιξης του μέτρου αποθήκευσης απαραίτητο για τη μελέτη της κινητικής της αυτο-οργάνωσης.⁽³⁰⁾

1.4.2 Ιξωδοελαστική απόκριση των νανοδομών

Πέρα από τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας μετάβασης τάξης/αταξίας μέσω της ρεολογίας, είναι δυνατή και η ανίχνευση των διαφορετικών μορφολογιών. Στο Σχήμα 1.15 (α) απεικονίζεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα της ροής θερμότητας, του διατμητικού μέτρου αποθήκευσης (G') και του κυματανύσματος της κύριας κορυφής σκέδασης (q*) συναρτήσει της θερμοκρασίας, για το δισυσταδικό πολυμερές PEO-b-PI με $f_{PEO} = 0.39$ και $M_n = 9.8 kg/mol^{(31, 32)}$. Κατά τη θέρμανση παρατηρούμε τις μεταβάσεις μεταξύ οργανωμένων φάσεων έως την μετάβαση τάξης/αταξίας. Αρχικά, το σύστημα εμφανίζει μια κρυσταλλική φυλλοειδή μορφολογία (L_c), εξαιτίας της κρυσταλλικότητας του PEO, από την οποία μεταβαίνει στη μορφολογία των κυλίνδρων σε εξαγωνική συμμετρία (HEX) με τη μείωση του μέτρου αποθήκευσης. Ακολουθεί η μετάβαση στη φάση του διπλού γυροειδούς (Gyroid), στην οποία εμφανίζεται η χαρακτηριστική αύξηση του διατμητικού μέτρου και στη συνέχεια η μετάβαση στην αταξία (DIS). Ο ακριβής προσδιορισμός της μορφολογίας του συστήματος επιτυγχάνεται μέσα από τον συνδυασμό διαφορετικών τεχνικών (DSC, RHEO, SAXS, TEM, SANS).

Η διαφορά της ρεολογικής απόκρισης των διαφόρων φάσεων είναι δυνατό να ανιχνευτεί μέσα από ισόθερμες μετρήσεις συναρτήσει της συχνότητας. Για το δισυσταδικό πολυμερές PEO-b-PI, παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.15 οι εξαρτήσεις των μηχανικών μέτρων διάτμησης από τη συχνότητα για τις τρείς οργανωμένες φάσεις. Η κρυσταλλική φυλλοειδής μορφολογία εμφανίζει ασθενή εξάρτηση από την συχνότητα, ωστόσο τα μηχανικά μέτρα είναι ελαττωμένα σε σύγκριση με τα αναμενόμενα μέτρα ενός κρυστάλλου $(10^9 Pa)$. Η ελάττωση αυτή οφείλεται στην παρουσία των άμορφων τμημάτων του πολυισοπρενίου. Στη συνέχεια, η ρεολογική απόκριση της μορφολογία του διπλού γυροειδούς εμφανίζει αύξηση των μηχανικών μέτρων και ισχυρή εξάρτηση από τη συχνότητα. Το πραγματικό (G') και φανταστικό (G') μέτρο ελαστικότητας τέμνονται στην περιοχή των ενδιάμεσων συχνοτήτων. Το μέγιστο του G'' αποτελεί χαρακτηριστικό των κυβικών δομών⁽³³⁾ και αντικατοπτρίζει την χαρακτηριστική συχνότητα χαλάρωσης της οργανωμένης φάσης.



Σχήμα 1.15. (α) Διάγραμμα της ροής θερμότητας (Heat Flow), του διατμητικού μέτρου αποθήκευσης (G') και του κυματανύσματος της κύριας κορυφής σκέδασης (q^*) συναρτήσει της θερμοκρασίας, για το δισυσταδικό πολυμερές PEO-*b*-PI με $f_{PEO} = 0.39$ και M_n = 9.8 kg/mol. Αναδεικνύονται στο εσωτερικό οι περιοχές της εκάστοτε μορφολογίας. (β) Διαγράμματα ισόθερμων

μετρήσεων συναρτήσει της συχνότητας των οργανωμένων φάσεων για θερμοκρασίες $T = 313 K (L_c), T = 353 K (HEX), T = 438 K (Gyroid)$. Με ανοικτά σύμβολα το μέτρο αποθήκευσης και με γεμάτα σύμβολα το μέτρο απωλειών.^(31, 32) (γ) Διαγράμματα ισόθερμων μετρήσεων συναρτήσει της συχνότητας των οργανωμένων φάσεων των σφαιρών σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (S) και τη φάση του διπλού γυροειδούς (G) για τα δισυσταδικά πολυμερή PE-b-PEE.⁽³³⁾

1.5 Κινητική της αυτο-οργάνωσης σε κατά συστάδες πολυμερή

Η φυσική διαδικασία της μετάβασης από μία κατάσταση σε μία άλλη ονομάζεται μετάβαση φάσεων (phase transition). Κατά τη μετάβαση φάσεων το σύστημα έχει την τάση να κινηθεί προς την κατάσταση που ελαχιστοποιείται η ελεύθερη ενέργεια (συνάρτηση Gibbs, *g*), υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση:

$$dG = VdP - SdT \tag{1.32}$$

Η κατηγοριοποίηση των μεταβάσεων φάσεων (κατά Ehrenfest) χαρακτηρίζεται από τη χαμηλότερη τάξη της παραγώγου της ελεύθερης ενέργειας Gibbs στην οποία εμφανίζεται ασυνέχεια κατά τη μετάβαση. Κατά τη μετάβαση 1^{ης} τάξης (π.χ. η μετάβαση στερεό-υγρό (τήξη)) η συνάρτηση Gibbs είναι συνεχής, ενώ εμφανίζουν ασυνέχεια οι πρώτες παράγωγοι αυτής, η εντροπία, η ενθαλπία και ο όγκος:

$$-\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{P} = +S, \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{V} + V \tag{1.33}$$

Ασυνέχεια παρουσιάζουν και οι δεύτερες παράγωγοι της συνάρτηση Gibbs, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής και η ισόθερμη συμπιεστότητα:

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \to \infty, \qquad \beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \to \infty, \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \to \infty$$
(1.34)

Στις μεταβάσεις $2^{\eta\varsigma}$ τάξης, οι πρώτες παράγωγοι παραμένουν συνεχείς, ενώ οι δεύτερες παράγωγοι εμφανίζουν ασυνέχεια. Κατά την απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας το σύστημα δύναται να βρεθεί εκτός ισορροπίας. Σε αυτή την περίπτωση είναι δυνατόν να μελετηθεί η εξέλιξη της αρχικής φάσης προς τη φάση της ισορροπίας. Σύμφωνα με τον Landau, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μπορεί να περιγραφεί συναρτήσει της θερμοκρασίας (*T*), της πίεσης (*P*), και του βαθμού τάξης (ξ) μέσω μίας εκθετικής σειράς:

$$G = G_0 + \alpha \xi + \beta \xi^2 + \frac{1}{3} \gamma \xi^3 + O(\xi^4)$$
(1.35)

~ 34 ~

όπου α, β, γ συναρτήσεις της πίεσης και της θερμοκρασίας. Η παρουσία τοπικών ή ολικών ελαχίστων της ελεύθερης ενέργειας Gibbs αναδεικνύει τις μετασταθείς και σταθερές καταστάσεις, αντίστοιχα, ενώ η ισότροπη φάση της αταξίας ορίζεται για: $\xi = 0$. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των μεταβάσεων 1^{ης} τάξης είναι η συνύπαρξη των δύο φάσεων κατά τη μετάβαση με τη δημιουργία (γέννηση) και ανάπτυξη του πυρήνα της νέα φάσης (πυρηνογέννηση).

Η αναλυτικότερη θεωρητική περιγραφή των συστημάτων είναι δυνατόν να οδηγήσει στον επαναπροσδιορισμό της τάξης της μετάβασης από 2^{ης} τάξης σε ασθενής 1^{ης} τάξης, οι οποίες αναφέρονται ως μεταβάσεις 1^{ης} τάξης οι οποίες προκαλούνται από διακυμάνσεις (fluctuation-induced first order transitions). Μεταξύ των συστημάτων που χαρακτηρίζονται από αυτού του είδους τις μεταβάσεις και έχουν αποδειχθεί πειραματικά, είναι τα συστήματα της κλάσης Brazovskii⁽³⁴⁾. Στα συστήματα αυτά παρατηρούνται μεταβάσεις από τη φάση της αταξίας στις υψηλές θερμοκρασίες σε περιοδικά οργανωμένες φάσεις. Τέτοια συστήματα είναι και τα κατά συστάδες πολυμερή.

Όπως έχει αναφερθεί, η μετάβαση από την τάξη στην αταξία των συμπολυμερών περιγράφεται από τη θεωρία μέσου πεδίου (MFT) του Leibler⁽⁸⁾. Η θεωρία αυτή προβλέπει μία δεύτερης τάξης μετάβαση από την ομοιογενή φάση (φάση αταξίας) στη φυλλοειδή μορφολογία. Ωστόσο, ένα συμμετρικό δισυσταδικό πολυμερές παύει να είναι καλά οργανωμένο με την αύξηση της θερμοκρασίας, εξαιτίας των θερμικών διακυμάνσεων (thermal fluctuations). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τη θερμοκρασία της μετάβασης (T_{ODT}) οδηγεί στην τήξη της οργανωμένης φάσης και στην επικράτηση της ομογενής αταξίας. Οι θερμικές διακυμάνσεις έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της τοπικής συγκέντρωσης. Επομένως, η αναμενόμενη τιμή της σύστασης δίνεται από τη σχέση:

$$\psi(\chi) = \varphi_A(\chi) - f \tag{1.36}$$

όπου $\varphi_A(\chi)$ το τοπικό κλάσμα όγκου των μονομερών Α. Από την αναμενόμενη τιμή της σύστασης είναι δυνατή η εξαγωγή της ενεργούς Χαμιλτονιανής $H(\psi)$, η οποία εκφράζεται από το παρακάτω ολοκλήρωμα:

$$exp[-\beta H(\psi)] \equiv \int d\{R\}\delta(\psi - \hat{\psi})exp[-\beta H_0(\{R\})]$$
(1.37)

Εφαρμόζοντάς την στην περίπτωση των δισυσταδικών πολυμερών⁽³⁵⁾ το ολοκλήρωμα (1.39) ανάγεται στο παρακάτω:

$$\beta H(\varphi) = \int dr \left\{ \frac{1}{2} \varphi [\tau + e(\nabla^2 + q_0^2)^2] \varphi + \frac{u}{4!} \varphi^4 \right\}$$
(1.38)

όπου q^* ο κυματαριθμός του παράγοντα δομής, όπως υπολογίστηκε από τον Leibler στη θεωρία μέσου πεδίου, και τ_0 , e_0 , u_0 , συντελεστές οι οποίοι ορίζονται ως:

$$\tau = 2(\chi_s N - \chi N)/c^2 \qquad e = 1/(24x^*), q_0^2 = 6x^* \qquad u = \frac{N\Gamma_4(0,0)}{c^4 \overline{N^2}} \equiv \lambda \overline{N}^{-\frac{1}{2}}$$
(1.39)

Για τα συμμετρικά συμπολυμερή η θεωρία μέσου πεδίου προβλέπει την πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας ως:

$$f(A) = \tau A^2 + \frac{u}{4} A^4 \tag{1.40}$$

Στην Εικόνα 1.16 αναπαρίσταται η πυκνότητα της ελεύθερης ενέργειας της θεωρίας μέσου πεδίου. Παρατηρούμε στην περίπτωση (α) όπου η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη της θερμοκρασίας μετάβασης που προβλέπει η MFT (T_{ODT}^{MFT}), βρισκόμαστε μέσα στην ισότροπη φάση της αταξίας ($|\tau| > 0 \Rightarrow \chi N < \chi_s N$), την ύπαρξη ενός και μόνου ελαχίστου για A = 0. Το ελάχιστο αναδεικνύει τη σταθερότητα της φάσης της αταξίας. Ενώ στην περίπτωση (γ) για θερμοκρασίες μικρότερες της T_{ODT}^{MFT}

 $(|\tau| < 0 \Rightarrow \chi N > \chi_s N)$ παρατηρούνται δύο ελάχιστα για $A_{\pm} = \pm \left(\frac{2|\tau|}{u}\right)^{\frac{1}{2}}$, για τα οποία $f(A_{\pm}) = -\frac{\tau^2}{u} < 0$. Τα ελάχιστα αυτά αντιστοιχούν στη σταθερή οργανωμένη φάση της φυλλοειδούς μορφολογίας (lamellae).



Εικόνα 1.16. Η πυκνότητα της ελεύθερης ενέργειας, σύμφωνα με την προσέγγιση του Leibler.(α) για θερμοκρασία μεγαλύτερη από την T_{ODT}^{MFT} , (β) για θερμοκρασία ίση με την T_{ODT}^{MFT} , (γ) για θερμοκρασία χαμηλότερη της T_{ODT}^{MFT} .⁽³⁵⁾

Η επίδραση των διακυμάνσεων στην κινητική της αυτο-οργάνωσης ποσοτικοποιείται μέσω της παραμέτρου Ginzburg $\overline{N} = 6^3 (R_g^3 \rho_c)^2$. Η μελέτη της συνεισφοράς τους oδήγησε τους Fredrickson και Helfand στην εφαρμογή των Hartree προσεγγίσεων για τα δισυσταδικά πολυμερή, αποδεικνύοντας

 $\sim 36 \sim$
την ασθενή μετάβαση 1^{ης} τάξης από την τάξη στην αταξία (σε αντίθεση με την MFT). Η νέα ενεργός Χαμιλτονιανή δίνεται από τη σχέση:

$$\beta \Gamma_{H}(\bar{\varphi}) = \int dr \left\{ \frac{1}{2} \bar{\varphi} [\tau_{R} + e(\nabla^{2} + q_{0}^{2})^{2}] \bar{\varphi} + \frac{u_{R}}{4!} \bar{\varphi}^{4} + \frac{w_{R}}{6!} \bar{\varphi}^{6} \right\}$$
(1.41)

όπου οι νέες επανακανονικοποιημένες παράμετροι ορίζονται ως:

$$\tau_{R} = \tau + du \tau_{R}^{-\frac{1}{2}} \qquad u_{R} = u \left[\frac{1 - \frac{1}{2} d \, u \, \tau_{R}^{-\frac{3}{2}}}{1 + \frac{1}{2} d \, u \, \tau_{R}^{-\frac{3}{2}}} \right] \qquad w_{R} = \frac{9 d u^{3}}{2 \tau_{R}^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{1}{2} d \, u \, \tau_{R}^{-\frac{3}{2}} \right]}$$
(1.42)

όπου $d \equiv 3x^*/2\pi$. Από τη σχέση (1.41) προκύπτει η πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας για την προσέγγιση Hartree που λαμβάνει υπόψιν τις διακυμάνσεις:

$$f_H(A) = \tau_R A^2 + \frac{u_R}{4} A^4 + \frac{w_R}{36} A^6$$
(1.43)

Η σχέση (1.43) αναπαρίσταται γραφικά στην Εικόνα 1.17. Παρατηρούμε την ύπαρξη ενός ελαχίστου για A = 0 το οποίο εκφράζει τη σταθερή φάση της αταξίας, όταν βρισκόμαστε σε υψηλότερη θερμοκρασία από τη θερμοκρασία της μετάβασης ($\chi N \ll \chi_0 N$), ενώ η οργανωμένη φυλλοειδής μορφολογία παραμένει ασταθής. Καθώς η θερμοκρασία ελαττώνεται και πλησιάζουμε την αναμενόμενη θερμοκρασία μετάβασης σύμφωνα με τη θεωρία μέσου πεδίου του Leibler (T_{ODT}^{MFT}), δύο τοπικά ελάχιστα εμφανίζονται εκατέρωθεν του ολικού ελαχίστου για A=0 για:

$$A_{\pm} = \pm \left(3 \left[\left(u_R^2 - \frac{4}{3} \tau_R w_R \right)^{\frac{1}{2}} - u_R \right] / w_R \right)^{\frac{1}{2}}$$
(1.44)

Τα τοπικά ελάχιστα εκφράζουν τη μετασταθή φάση της φυλλοειδούς μορφολογίας (τάξη). Τα δύο αυτά τοπικά ελάχιστα συνεχίζουν να έχουν $f_H^{LAM} > f_H^{DIS}$, έως ότου πλησιάσουμε την αναμενόμενη από τη θεωρία των Fredrickson και Helfand μετάβαση πρώτης τάξης ($f_H = 0$). Η θερμοκρασία αυτή, εκφράζει το όριο σταθερότητας της οργανωμένης φάσης εντός της αταξίας. Για χαμηλότερη θερμοκρασία, τα ελάχιστα A_{\pm} αλλάζουν πρόσημο κάνοντας τη φυλλοειδή μορφολογία σταθερή, ενώ για $f_H(A = 0) = 0$, η φάση της αταξίας γίνεται μετασταθής.



Εικόνα 1.17. Η πυκνότητα της ελεύθερης ενέργειας σύμφωνα με την προσέγγιση Hartree. (α) Για υψηλές θερμοκρασίες ($\chi N \ll \chi_0 N$) εμφανίζεται ένα ελάχιστο (για A = 0) της σταθερής φάσης της αταξίας. (β) Για θερμοκρασία ίση με την $T_{ODT}^{MFT}(\chi N = \chi_0 N)$, εμφανίζονται δύο μετασταθή ελάχιστα. (γ) για ($\chi N = \chi_t N$) γίνεται η 1^{ης} τάξης μετάβαση, με τα τρία ελάχιστα να έχουν f_H = 0. (δ) Για θερμοκρασία χαμηλότερη από εκείνη της πρώτης τάξης μετάβασης ($\chi N \gg \chi_t N$) τα δύο ελάχιστα της οργανωμένης μορφολογίας (LAM) γίνονται σταθερά, ενώ η φάση της αταξίας (A = 0) γίνεται μετασταθής.⁽³⁵⁾

Η περιγραφή της κινητικής της αυτο-οργάνωσης των δισυσταδικών πολυμερών κατά τη μετάβαση από την αταξία στην τάξη (ODT) έγινε από τους Fredrickson και Binder⁽³⁵⁾ για ένα σύστημα συμμετρικού (f = 1/2) δισυσταδικού πολυμερούς με φυλλοειδή μορφολογία (LAM). Η περιγραφή της κινητικής βασίστηκε στο μοντέλο της σταγόνας, ακολουθώντας την ιδέα της κινητικής της κρυστάλλωσης.

Το κλασσικό μοντέλο της σταγόνας προβλέπει την ομοιογενή (θερμική) ανάπτυξη πυρήνων. Το υπό μελέτη σύστημα βρίσκεται σε υποψυγμένη φάση αταξίας (supercooled disorder phase). Ο βαθμός υπόψυξης περιγράφεται από την αδιάστατη παράμετρο δ:

$$\delta \equiv \frac{\chi N - \chi_t N}{\chi_t N} > 0 \tag{1.45}$$

όπου χ_tN το κρίσιμο σημείο της μετάβασης. Η περιγραφή της ελεύθερης ενέργειας για τη δημιουργία σταγόνας ακτίνας *R* περιγράφεται από τη σχέση:

$$\Delta F = 4\pi R^2 \sigma + \left(\frac{4}{3}\right) \pi R^3 \Delta f \tag{1.46}$$

όπου σ η επιφανειακή τάση και Δf η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ της οργανωμένης φάσης της σταγόνας και της περιβάλλουσας υπόψυκτης φάσης της αταξίας. Από την ελαχιστοποίηση της σχέσης (1.46) για $\Delta f < 0$, είναι δυνατή η εξαγωγή της κρίσιμης ακτίνας R^* και το αντίστοιχο ενεργειακό φράγμα:

$$R^* = \frac{2\sigma}{|\Delta f|} = 0.92188 \left[\frac{(d\lambda)^{\frac{1}{3}} c^2}{\chi_t N} \right] \frac{R_g}{\overline{N}^{\frac{1}{6}} \delta}$$
(1.47)

$$\beta \Delta F^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta f)^2} = 0.39786 \left[\frac{d^{\frac{5}{3}}c^4\lambda^2_3}{(\chi_t N)^2} \right] \overline{N}^{-\frac{1}{3}}\delta^{-2}$$
(1.48)

Ο ρυθμός της πυρήνωσης εκφράζεται μέσω της σχέσης:

$$J = \omega_{\alpha} exp(-\beta \Delta F^*) \qquad (1.49)$$

кан пре́пен va обпуџ́бен бе пори́va μе $R > R^*$, ώστε va ολοκληρωθεί η μετάβαση στην οργανωμένη φάση. Το παραπάνω ενεργειακό φράγμα πυρήνωσης είναι αρκετά μικρότερο από την περίπτωση του μείγματος ομοπολυμερών, εξαιτίας της μικρής διεπιφανειακής τάσης. Για τα δισυσταδικά πολυμερή, η αύξηση της μοριακής μάζας μειώνει το ενεργειακό φράγμα. Η οργάνωση του συστήματος είναι δυνατόν να επιτευχθεί ακαριαία εφόσον πληρείται το κινητικό όριο μεταστάθειας $\beta \Delta F^* = 1$, σύμφωνα με το οποίο $\delta \approx 0.6 \overline{N}^{-\frac{1}{6}}$.

Ένα ακόμα σημαντικό μέγεθος για τα υπόψυκτα



Σχήμα 1.18. Ομοιογενής Πυρήνωση: Διάγραμμα της ελεύθερης ενέργειας (μπλε), της συνεισφοράς της επιφάνειας (κόκκινο) και του όγκου (μαύρο), συναρτήσει της ακτίνας του πυρήνα.

συστήματα είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος οργάνωσης (ή χρόνος ημίσειας οργάνωσης), $t_{1/2}$, ο οποίος εκφράζει το χρόνο που απαιτείται για τη μετατροπή ενός ικανοποιητικού μέρους της υπόψυκτης φάσης της αταξίας στη νέα σταθερή φάση (π.χ. στην περίπτωση του συμμετρικού δισυσταδικού πολυμερούς, στη φυλλοειδή μορφολογία). Ο χαρακτηριστικός χρόνος οργάνωσης δεν περιλαμβάνει μόνο το χρόνο που χρειάζεται το σύστημα για να ξεπεράσει το ενεργειακό φράγμα, αναπτύσσοντας πυρήνες με $R > R^*$, αλλά και το χρόνο που απαιτείται ώστε αυτοί οι πυρήνες να γίνουν πειραματικά ανιχνεύσιμοι.

Μία σημαντική παράμετρος για την κατανόηση της κινητικής της αυτο-οργάνωσης είναι το κλάσμα όγκου της οργανωμένης φάσης $\varphi(t)$, συναρτήσει του χρόνου t, το οποίο περιγράφεται μέσω του ολοκληρώματος:

$$\ln\left(\frac{1}{1-\varphi(t)}\right) \approx \int_{0}^{t} dt_{0} \left[\left(\frac{4}{3}\right)\pi U^{3}(t-t_{0})^{3}\right] J(t_{0})$$
(1.50)

με τον πρώτο όρο να περιγράφει τον όγκο του πυρήνα, ο οποίος ξεκίνησε την ανάπτυξή του τη χρονική στιγμή $t = t_0$, ενώ ο δεύτερος όρος εκφράζει το ρυθμό της πυρήνωσης. Θεωρώντας τον ρυθμό πυρήνωσης $J(t_0)$ ανεξάρτητο του χρόνου, η σχέση (1.50) ανάγεται σε:

$$\ln\left(\frac{1}{1-\varphi(t)}\right) \approx \frac{\pi}{3} U^3 J t^4 \tag{1.51}$$

η οποία σε συνδυασμό με την εξίσωση (1.49) οδηγεί στη χαρακτηριστική εξίσωση Avrami,

$$\varphi(t) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\theta}\right)^n\right) \tag{1.52}$$

όπου n ο εκθέτης Avrami ο οποίος παρέχει πληροφορία για τον τρόπο που αναπτύσσεται ο πυρήνας (π.χ. για n = 4 περιγράφεται η τρισδιάστατη ανάπτυξη σφαιρουλιτών από θερμική πυρήνωση για την περίπτωση ημι-κρυσταλλικών πολυμερών). Επομένως, ο χαρακτηριστικός χρόνος οργάνωσης για ένα συμμετρικό συμπολυμερές αναμένεται να είναι της μορφής:

$$t_{1/2} \sim \tau_{term} N^{\frac{1}{12}} \delta^{-\frac{3}{4}} \exp\left(\frac{\beta \Delta F^*}{4}\right)$$
 (1.53)

όπου τ_{term} ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης ολόκληρης της αλυσίδας. Για μικρούς συντελεστές υπόψυξης, δ , ο εκθετικός όρος κυριαρχεί, οδηγώντας σε: $\ln(t_{1/2}) \approx \beta \Delta F^*/4$.

Στο σημείο αυτό είναι απαραίτητο να αναφερθεί, ότι η ασυμμετρία της σύστασης επηρεάζει την κινητική της αυτο-οργάνωσης. Για μη συμμετρικά συμπολυμερή ($f \neq 1/2$) το ενεργειακό φράγμα πυρήνωσης δίνεται από τη σχέση⁽³⁶⁾:

$$\frac{\Delta F^*}{k_B T}\Big|_{AS} \approx N^{\frac{1}{2}} |f - 0.5|^5 \delta^{-2}$$
(1.54)

όπου N ο βαθμός πολυμερισμού, $f = \frac{N_A}{N_A + N_B}$ η σύσταση του συμπολυμερούς και δ η αδιάστατη παράμετρος υπόψυξης. Επομένως ο θεωρητικός χαρακτηριστικός χρόνος οργάνωσης των ασύμμετρων δισυσταδικών πολυμερών δίνεται από τη σχέση:

$$t_{1/2} \approx \tau_{term} N^{\frac{1}{12}} \delta^{-\frac{3}{4}} \exp\left(\frac{N^{\frac{1}{2}} |f - 0.5|^5 \delta^{-2}}{4}\right)$$
(1.55)

1.6 Πειραματική μελέτη της κινητικής της αυτο-οργάνωσης των δισυσταδικών πολυμερών

Τα κινητικά φαινόμενο της αυτο-οργάνωσης των κατά συστάδες πολυμερών μπορούν να μελετηθούν μέσα από (α) την τεχνική της Σκέδασης Ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες (SAXS) και (β) τη Ρεολογία. Η πρώτη βασίζεται στην αύξηση της διαφοράς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά το διαχωρισμό των φάσεων. Η δεύτερη βασίζεται στην διαφορετική ιξωδοελαστική συμπεριφορά της φάσης της αταξίας (συμπεριφορά υγρού) από την οργανωμένη φάση (συμπεριφορά ιξωδοελαστικού συστήματος). Μέσω της μελέτης της κινητικής της αυτο-οργάνωσης είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ιδανικής θερμοκρασίας μετάβασης της τάξης/αταξίας, T_{ODT}^0 , καθώς και των παραμέτρων που τη διέπουν. Τέλος, η κινητική της αυτο-οργάνωσης των ασύμμετρων δισυσταδικών πολυμερών διαφέρει από την αντίστοιχη των συμμετρικών.

1.6.1 Κινητική της αυτο-οργάνωσης συμμετρικών δισυσταδικών πολυμερών

Η πρώτη παρατήρηση της κινητικής της αυτο-οργάνωσης έγινε από τους Rosedale και Bates (1990)^(22, 37) για σχεδόν συμμετρικά δισυσταδικά πολυμερή ($f \approx 1/2$) PEP-b-PEE. Με σκέδαση ακτίνων-X σε μικρές γωνίες (SAXS) προσδιόρισαν αρχικά τη θερμοκρασία μετάβασης από την τάξη στην αταξία $T_{ODT}^{SAXS} = 364 \pm 10 \ K$. Στη συνέχεια, μέσω της τεχνικής της ρεολογίας επαλήθευσαν τη θερμοκρασία της μετάβασης, $T_{ODT}^{RHEO} = 369 \ K$ (Σχήμα 1.19 (α)). Η μελέτη της κινητικής έγινε με υπόψυξη από τους 373 K στους 365 K και στη συνέχεια ισόχρονες/ισόθερμες μετρήσεις της χρονικής εξέλιξης του μηχανικό μέτρου αποθήκευσης (G') (Σχήμα 1.19 (β)). Για μικρούς χρόνους $t < t_{1/2}$, τα μηχανικά μέτρα σχηματίζουν πλατό, το οποίο αντικατοπτρίζει την υπόψυκτη ομογενή φάση της αποθήκευσης (G'), το σύστημα βρίσκεται εκτός ισορροπίας καθώς συνυπάρχουν η φάση της απαξίας και η οργανωμένη φάση της φυλλοειδούς μορφολογίας (LAM). Ο σχηματισμός του δεύτερου πλατό, στην περιοχή των μεγάλων χρόνων, αναδεικνύει την ολοκλήρωση της οργάνωσης του συστήματος στη μορφολογία της LAM.



Σχήμα 1.19. (α) Διάγραμμα της εξέλιξης του μέτρου αποθήκευσης (G') συναρτήσει της θερμοκρασίας για πλάτος παραμόρφωσης $\gamma = 2\%$ (ανοικτοί κύκλοι) και $\gamma = 20\%$ (γεμάτοι κύκλοι) και συχνότητα $\omega = 10 \ rad/s$. Η θερμοκρασία της μετάβασης από την τάξη στην αταξία είναι εμφανής από την ασυνέχεια στους 96 ± 1 °C. (β) Χρονική εξέλιξη του μέτρου αποθήκευσης (G') ύστερα από υπόψυξη από τη φάση της αταξίας $T = 373 \ K$ στους $T = 365 \ K$. Η μαύρη γραμμή αποτελεί προσαρμογή της εξίσωσης Avrami για την εξαγωγή του χαρακτηριστικού χρόνου οργάνωσης.⁽³⁷⁾

Βαθύτερη κατανόηση της κινητικής της αυτο-οργάνωσης των κατά συστάδες πολυμερών προέκυψε από τη μελέτη του συμμετρικού συμπολυμερούς PS-b-PI ⁽³⁸⁾ με $f_{PI} = 0.51$ και $M_n = 12.2 \ kg/mol$. Μέσω των τεχνικών της Ρεολογίας και του SAXS έγινε προσδιορισμός της θερμοκρασίας μετάβασης τάξης-αταξίας, $T_{oDT} = 359 \ K$, και ακολούθησε η μελέτη της κινητικής με υπόψυξη από τους 363 K, όπου το σύστημα βρισκόταν στη φάση της αταξίας, σε διάφορες θερμοκρασίες μέσα στην περιοχή της οργανωμένης φάσης. Στο Σχήμα 1.20 (α). απεικονίζονται τα αποτελέσματα της κινητικής για τις διάφορες θερμοκρασίες οργάνωσης. Στο Σχήμα 1.20 (β). απεικονίζεται η χρονική εξάρτηση του κλάσματος όγκου της οργανωμένης φάσης για θερμοκρασία οργάνωσης $T_{ord} = 358 \ K$.



Σχήμα 1.20. (α) Χρονική εξέλιξη του μέτρου αποθήκευσης (G') ύστερα από υπόψυξη από τη φάση της αταξίας T = 363 K κάτω από την T_{ODT} στις ακόλουθες θερμοκρασίες οργάνωσης T_{ord} , (από πάνω προς τα κάτω): T = 359 K, 358 K, 356.5 K, 356 K, 355 K, 353 K, 347.6 K. Οι μετρήσεις έγιναν με πλάτος παραμόρφωσης $\gamma = 2\%$ και συχνότητα $\omega = 0.5 rad/s$. (β) Χρονική εξέλιξη του G' και του G" για τη θερμοκρασία οργάνωσης $T_{ord} = 358 K$. και διάγραμμα της χρονικής εξάρτησης του κλάσματος όγκου της οργανωμένης φάσης $\varphi(t)$, το οποίο εξήχθη μέσω της χρήσης του μοντέλου της εξίσωσης Αντami.⁽³⁸⁾

Το Σχήμα 1.20 (α). δείχνει την επίδραση του βαθμού υπόψυξης στην κινητική της αυτο-οργάνωσης. Παρατηρούμε την επιβράδυνση του χαρακτηριστικού χρόνου της οργάνωσης, καθώς η θερμοκρασία οργάνωσης T_{ord} πλησιάζει τη θερμοκρασία της μετάβασης τάξης-αταξίας T_{ODT} . Η εξαγωγή του κλάσματος όγκου της οργανωμένης φάσης της φυλλοειδής μορφολογίας (lamellae) έγινε με τη χρήση του μοντέλου της «σειράς» και του μοντέλου της «παραλληλίας», τα οποία προβάλλουν τα όρια της μηχανικής απόκρισης διφασικών συστημάτων. Ειδικότερα, στο μοντέλο της «σειράς» εφαρμόζεται η ίδια τάση και στις δύο φάσεις (οργανωμένη φάση και φάση αταξίας) ενώ η παραμόρφωση διαφέρει. Σε αυτό το μοντέλο το μέτρο ελαστικότητας μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\frac{1}{G(t)} = \frac{1 - \varphi(t)}{G_0} + \frac{\varphi(t)}{G_\infty}$$
(1.56)

όπου $G(t) = \sqrt{G'^2 + G''^2}$ το μέτρο της σύνθετης ελαστικής παραμόρφωσης, G_0 και G_∞ τα μέτρα διάτμησης στο πλατό της υπόψυκτης φάσης της αταξίας (t = 0) και στο πλατό της οργανωμένης φάσης $(t \to \infty)$ αντίστοιχα. Στο μοντέλο της «παραλληλίας», οι δύο φάσεις έχουν την ίδια παραμόρφωση, ενώ η εφαρμοζόμενη τάση τους είναι διαφορετική. Το σύστημα στην συγκεκριμένη περίπτωση περιγράφεται ως:

$$G(t) = (1 - \varphi(t))G_0 + \varphi(t)G_{\infty}$$
(1.57)

 $\sim 43 \sim$

Η εξαγωγή του χαρακτηριστικού χρόνου οργάνωσης γίνεται μέσα από την προσαρμογή της εξίσωσης Avrami:

$$\varphi(t) = 1 - \exp\left(-zt^n\right) \tag{1.58}$$

όπου z μια σταθερά που σχετίζεται με τον ρυθμό ανάπτυξης των πυρήνων και n ο εκθέτης Avrami, ο οποίος αντικατοπτρίζει, τόσο τη χωρική διάσταση της κρυστάλλωσης, όσο και τη χρονική της εξέλιξη (θερμική, αθερμική). Μέσω της εξαγωγής των παραπάνω παραμέτρων είναι δυνατός ο υπολογισμός του χαρακτηριστικού χρόνου ημίσειας οργάνωσης:

$$t_{1/2} = \left(\frac{ln2}{z}\right)^{1/n}$$
(1.59)

Όμοια πληροφορία είναι δυνατόν να εξαχθεί και μέσα από την εκτέλεση πειραμάτων σκέδασης ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες (SAXS). Όταν το σύστημα βρίσκεται στη φάση της αταξία το αποτέλεσμα της σκέδασης αναμένεται να οδηγεί σε καμπύλες μικρής έντασης και μεγάλου εύρους (correlation hole σκέδαση). Η οργάνωση του συστήματος προκαλεί την αύξηση της έντασης της πρώτης κορυφής και τη μείωση του εύρους της. Για παράδειγμα στο Σχήμα 1.21 δίνεται η χρονική εξέλιξη των καμπυλών SAXS για ένα σχεδόν συμμετρικό συμπολυμερές PS-b-PI⁽³⁹⁾ με $M_n = 15 kg/mol$ με θερμοκρασία μετάβασης τάξης-αταξίας $T_{ODT} = 373 K$. Η καμπύλη 1 αναφέρεται στους T = 445 K από την οποία το σύστημα υποψύχθηκε στη θερμοκρασία της καμπύλης 3, T = 370 K. Με την έναρξη της διαδικασίας της αυτο-οργάνωσης παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση της έντασης $I(q^*)$ και μείωση του εύρους των καμπυλών για 420 < t < 2160 s. Η διατήρηση των εντάσεων για t < 420s αποδόθηκε στην επώαση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης και στην οποία επικρατεί η φάση της αταξίας. Τέλος, για t = 7285 s, το σύστημα έχει ισορροπήσει στην οργανωμένη φάση.



Σχήμα 1.21. Διάγραμμα χρονικής εξέλιξης της LAM νανοφάσης μέσω πειραμάτων SAXS. Το σύστημα υποψύχθηκε στους T = 370 K και ακολούθησαν μετρήσεις σε διάφορες χρονικές στιγμές κατά την οργάνωση.⁽³⁹⁾

Η θερμοκρασία οργάνωσης, και κατά συνέπεια ο βαθμός υπόψυξης, δεν καθορίζουν μονάχα τον χαρακτηριστικό χρόνο οργάνωσης $t_{1/2}$, αλλά και το μέγεθος των κόκκων. Όπως έγινε φανερό⁽⁴⁰⁾, τα πειράματα ισόχρονης θέρμανσης της ρεολογίας και του SAXS δεν αποδίδουν την σωστή (ιδανική) θερμοκρασία της μετάβασης, T_{ODT}^0 . Ακολούθως της μελέτης της κινητικής της αυτο-οργάνωσης στη ρεολογία, εκτελέστηκαν ισόχρονες μετρήσεις θέρμανσης με στόχο τη μελέτη της μετάβασης του συστήματος στην αταξία. Το αποτέλεσμα αυτών των μετρήσεων φαίνεται στο Σχήμα 1.22.



Σχήμα 1.22. Διάγραμμα των κινητικών μετρήσεων και των επακόλουθων ισόχρονων μετρήσεων θέρμανσης. Με διακεκομμένη γραμμή απεικονίζεται η ψύξη και συνεχή γραμμή η θέρμανση. Στο ένθετο, το διάγραμμα Hoffmann-Weeks μέσω του οποίου έγινε η εξαγωγή της ιδανικής θερμοκρασίας μετάβασης τάξης-αταξίας (T_{ODT}^0)⁽⁴⁰⁾.

Παρατηρήθηκε πως η θερμοκρασία της μετάβασης μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία στην οποία οργανώθηκε το σύστημα. Όσο μικρότερη η θερμοκρασία οργάνωσης T_{ord} , τόσο μικρότερη και η φαινόμενη θερμοκρασία μετάβασης στην αταξία T'_{ODT} , όμοια με την περίπτωση των ημικρυσταλλικών πολυμερών. Οι φαινόμενες θερμοκρασίες μετάβασης τάξης-αταξίας T'_{ODT} και οι θερμοκρασίες οργάνωσης T_{ord} , μπορούν να χρησιμεύσουν στον εντοπισμό της ιδανικής θερμοκρασίας μετάβασης τάξης/αταξίας, T^0_{ODT} , μέσα από το διάγραμμα των Hofmann-Weeks. Στην περίπτωση ημι-κρυσταλλικών πολυμερών, η φαινόμενη θερμοκρασία τήξης (στο όριο $\sigma_e \gg \sigma$) δίνεται από τη σχέση:

$$T'_m = T^0_m \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f \rho_s} \frac{1}{d} \right) \tag{1.60}$$

όπου d το πάχος του κρυστάλλου, σ_e η επιφανειακή τάση του επιπέδου των αναδιπλώσεων, ΔH_f η θερμότητα τήξης και ρ_s η πυκνότητα της οργανωμένης φάσης.



Σχήμα 1.23. (Αριστερά) Σχηματική αναπαράσταση των διαμορφώσεων των αλυσίδων ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Αναγράφονται οι διαστάσεις L_i και οι επιφανειακές τάσεις, σ για τις επιφάνειες χωρίς αναδιπλώσεις και σ_e για τις επιφάνειες με αναδιπλώσεις. (Δεξιά) Γραφική αναπαράσταση της εξίσωσης Gibbs-Thomson, όπου φαίνεται η εξάρτηση της φαινόμενης θερμοκρασίας τήξης T'_m για διάφορες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης T_c , καθώς και το πάχος του κρυστάλλου.

Η γενίκευση της Σχέσης 1.60 οδηγεί στην εξάρτηση του μεγέθους των κόκκων των συμπολυμερών από τη θερμοκρασία της μετάβασης τάξης/αταξίας:

$$L = \beta \left(\frac{T_{ODT}^0}{T_{ODT}^0 - T_{ODT}'} \right)$$
(1.61)

όπου β συνάρτηση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του κόκκου. Επομένως, η θερμοκρασία της μετάβασης τάξης-αταξίας καθορίζεται από το μέγεθος των κόκκων. Όσο αποκλίνει από την ιδανική θερμοκρασία μετάβασης το μέγεθος των κόκκων μικραίνει. Ορίζοντας τη φαινόμενη θερμοκρασία μετάβασης τάξης/αταξίας $T'_{ODT} = \Delta H/\Delta S$, όπου ΔH και ΔS η διαφορά της ενθαλπίας και της εντροπίας μεταξύ της οργανωμένης φάσης και της αταξίας αντίστοιχα, παρατηρήθηκε πως το πεπερασμένο μέγεθος των κόκκων οδηγεί σε μείωση της ενθαλπίας εξαιτίας της παρουσίας



Σχήμα 1.24. Εικόνα ΤΕΜ κατά την ανάπτυξη ανισότροπου κόκκου (LAM) σε σύστημα PS-b-PI.⁽⁴¹⁾

ατελειών στη φάση της αταξία στα όρια των κόκκων. Η εξάρτηση της θερμοκρασίας μετάβασης και της μεταβολής της ενθαλπίας περιγράφεται μέσα από τη σχέση:

$$\frac{\Delta H_0}{T_{ODT}^0} = \frac{\Delta H}{T_{ODT}'} \tag{1.62}$$

όπου ΔH_0 η ενθαλπία ενός μεγάλου κόκκου και T_{ODT}^0 η ιδανική θερμοκρασία της μετάβασης τάξης/αταξίας, ενώ ΔH και T'_{ODT} η ενθαλπία και η φαινόμενη θερμοκρασία μετάβασης ενός πεπερασμένου κόκκου.



Σχήμα 1.25. Αναπαράσταση της κινητικής της αυτο-οργάνωσης με το σχηματισμό κόκκων της οργανωμένης φάσης. (a) υποψυγμένη φάση αταξίας, (b) πυρήνωση παρουσία ατελειών, (c) ανάπτυξη του κόκκου και απόσβεση των ατελειών, (d) κόκκοι με διαφορετικό προσανατολισμό καταλαμβάνουν όλο το σύστημα.⁽⁴²⁾

1.6.2 Κινητική της αυτο-οργάνωσης ασύμμετρων δισυσταδικών πολυμερών

Στο σημείο αυτό κάνουμε αναφορά στην κινητική της αυτο-οργάνωσης των ασύμμετρων δισυσταδικών πολυμερών, τα οποία οργανώνονται στη μορφολογία των σφαιρών σε bcc πλέγμα (Spheres). Στο Σχήμα 1.26 παρουσιάζεται η μελέτη της κινητικής της αυτο-οργάνωσης για το ασύμμετρο τρισυσταδικό πολυμερές PS-b-PI-b-PS⁽⁴³⁾ με $f_{PI} = 0.87$ και $M_w = 149 \ kg/mol$. Η θερμοκρασία μετάβασης από την τάξη στην αταξία προσδιορίστηκε μέσα από τις τεχνικές της ρεολογίας και του SAXS ως $T_{ODT}^{RHEO} = 437 \pm 2 \ K$ και $T_{ODT}^{SAXS} = 440 \pm 2 \ K$ αντίστοιχα. Το σύστημα θερμάνθηκε στους 453 K και στη συνέχεια υποψύχθει στους 413 K. Η μέτρηση των 200 min αντιστοιχεί στο πλατό της υπόψυκτης φάσης της αταξίας, ενώ το προφίλ των 1400 min αντιστοιχεί στην οργανωμένη φάση των σφαιρών σε χωροκεντρωμένο πλέγμα (bcc). Για το προφίλ της υπόψυκτης φάσης της αταξίας παρατηρήθηκε η κύρια κορυφή περίθλασης Bragg με $q^* = 0.22 \ nm^{-1}$, η οποία αντιστοιχεί στην ενεργό ακτίνα της σφαίρας (hard sphere radius), μία πλατιά δεύτερη και τρίτη κορυφή για $q_2 = 0.37 \ nm^{-1}$ και $q_3 = 0.60 \ nm^{-1}$, χαρακτηρίζουν τον γεωμετρικό παράγοντα δομής (Form Factor) και κατ' επέκταση την ακτίνα της σφαίρας αποτελούμενη αποκλειστικά από τμήματα PS.



Σχήμα 1.26. (α) Χρονική εξέλιξη του μέτρου αποθήκευσης (G') ύστερα από υπόψυξη από τη φάση της αταξίας T = 453 K στη θερμοκρασία οργάνωσης $T_{ord} = 413 K$. (β) Καμπύλες SAXS κατά τη διαδικασία οργάνωσης στους $T_{ord} = 413 K$, με το προφίλ της υπόψυκτης φάσης της αταξίας (200 min) να αντιστοιχεί στο πρώτο πλατό και την οργανωμένη φάση των σφαιρών (1400 min) να αντιστοιχεί στο δεύτερο πλατό.⁽⁴³⁾

Η δομή της σφαίρας διατηρείται ακόμα και μέσα στην περιοχή της αταξίας, εξαιτίας του υψηλού βαθμού νανοφασικού διαχωρισμού, χN . Το κινητικό φράγμα που σχετίζεται με την ενθαλπία της ανάμειξης δεν μπορεί να ξεπεραστεί (phase separation) και η δομή επιμένει παρά το ότι και τα δύο συστατικά του συμπολυμερούς βρίσκονται στο τήγμα ($T > T_g$). Επομένως, η κινητική της αυτοοργάνωσης δεν αφορά στην προκειμένη περίπτωση τον σχηματισμό σφαιρών από ισότροπο μείγμα, αλλά την οργάνωση των σφαιρών σε χωροκεντρωμένο πλέγμα (bcc). Θα επανέλθουμε στο σημείο στην υποενότητα 3.8.

Αναφορές

- 1. Flory, P. J., Cornell University Press, (1953).
- 2. Helfand E. Macromolecules (1975) 8, 522.
- 3. Helfand E., Wasserman Z. R., Macromolecules (1976) 9, 879.
- 4. Helfand E., Wasserman Z. R., Macromolecules (1978) 11, 961.
- 5. Semenov A. N., Soviet Phys. JETP 61, 733.
- 6. Semenov A. N., Macromolecules (1993) 26, 6617.
- 7. Broseta D., Fredrickson G. H., Helfand E., Leibler L., Macromolecules (1990) 23, 132.
- 8. Leibler L., Macromolecules (1980) 13, 1602.
- 9. de Gennes, P. G., J. Phys. (1970), 31, 235.
- 10. Fredrickson G. H., Helfand E., J. Chem. Phys. (1987), 87, 697.
- 11. Matsen M.W., Bates F. S., J. Chem. Phys. (1997) 106, 2436.
- 12. Matsen M. W., Bates F. S., J. Polym. Sci. Phys. (1997) 35, 945.
- 13. Almdal K., Koppi K. A., Bates F. S., Mortensen K., Macromolecules (1992) 25, 1743.
- 14. Vavasour J. D., Whitmore M. D., Macromolecules (1993) 26, 7070.
- 15. Bates F. S., Fredrickson G. H., Macromolecules (1994) 27, 1065.
- 16. Milner S. T., Macromolecules (1994) 27, 2333.
- 17. Matsen M. W., Bates F. S., Macromolecules (1996) 29, 7641.
- 18. Papadakis C. M., Almdal K., Mortensen K., Posselt D., Europhys. Lett. (1996) 36, 289.
- 19. Khandpur A., Förster S., Bates F. S., Macromolecules (1995) 28, 8796.
- 20. Floudas G., Vazaiou B., Schipper F., Ulrich R., Wiesner U., Iatrou H., Hadjichristidis N., Macromolecules (2001) 34, 2947.
- 21. Bates F. S., Schulz M. F., Khandpur A. K., Förster S., Rosedale J. H., Faraday Discuss. (1994) 98, 7.
- 22. Rosedale J. H., Bates F.S., Macromolecules (1990) 23, 2329.
- 23. Zhao J., Majumdar B., Schulz M. F., Bates F. S., Almdal K., Mortensen K., Hajduk D. A., Gruner S. M., Macromolecules (**1996**) 29, 1204.
- 24. Lee S., Gillard T. M., Bates F. S., AIChE (2013) 59, 3502.
- 25. Reddy A., Dimitriyev M. S., Grason G. M. Nature Communications (2022) 13, 2629.
- Reddy A., Buckley M. B., Arora A., Bates F. S., Dorfman K. D., Grason G. M., PNAS (2018) 10, 1073.
- 27. Kawasaki K., Onuki A., Phys. Rev. A (1990) 42, 3664.
- 28. Rubinstein M., Obukhov S. P., Macromolecules (1993) 26, 1740.
- 29. Gerharz B., PhD Thesis, Univ. Mainz (1991).
- Floudas G., Pakula T., Velis G., Sioula S., Hadjichristidis N., J. Chem. Phys. (1998) 108, 6498.
- 31. Floudas G., Ulrich R., Wiesner U., Chu B., Europhys. Lett. (2000) 50, 182.
- 32. Floudas G., Ulrich R., Wiesner U., J. Chem. Phys., (1999) 110, 652.
- 33. Zhao J., Majumdar B., Schulz M. F., Bates F. S., Almdal K., Mortensen K., Hajduk D. A., Gruner S. M., Macromolecules (**1996**) 29, 1204.
- 34. Brazovskii S. A., Sov. Phys. JETP (1975) 41, 85.
- 35. Fredrickson G.H., Binder K., J. Chem. Phys. (1989) 91, 7265.
- 36. Binder K., Physica A (1995) 213, 118.

- 37. Rosedale J. H., Bates F. S., Almdal K., Mortensen K., Wignall G. D., Macromolecules (1990) 28, 1429.
- 38. Floudas G., Pakula T., Fischer E. W., Hadjichristidis N., Pispas S., Acta Polymer. (1994) 45, 176.
- 39. Hashimoto T., Sakamoto N., Macromolecules (1995) 28, 4779.
- 40. Floudas G., Pakula T., Velis G., Sioula S., Hadjichristidis N., J. Chem. Phys. (1998) 108, 15.
- 41. Hashimoto T., Sakamoto N., Koga T., Phys. Rev. E (1996) 54, 5832.
- 42. Sakamoto N., Hashimoto T., Macromolecules (1998) 31, 3515.
- 43. Adams J. L., Quiram D. J., Graessley W. W., Register R. A., Macromolecules (1996) 29, 2929.

Κεφάλαιο 2: Πειραματικές Τεχνικές

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη του δισυσταδικού πολυμερούς PS-*b*-PFarn. Για την κατασκευή του Διαγράμματος Ισορροπίας Φάσεων αξιοποιήθηκε η τεχνική της Σκέδασης Ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες (Small Angle X-ray Scattering, SAXS). Οι θερμικές ιδιότητες μελετήθηκαν μέσω της τεχνικής της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), ενώ οι μηχανικές ιδιότητες και η δυναμική μέσω της Ρεολογίας (Rheology) και της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (Broadband Dielectric Spectroscopy, BDS) αντίστοιχα.

2.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ

Μέσω των τεχνικών σκέδασης ακτίνων-Χ είναι δυνατή η μελέτη της μορφολογίας και των φυσικών ιδιοτήτων, τόσο κρυσταλλικών, όσο και άμορφων υλικών. Μία δέσμη ακτίνων-Χ προσπίπτει πάνω στα διάφορα χαρακτηριστικά πλεγματικά επίπεδα (hkl) του υπό μελέτη υλικού, ανακλάται και συμβάλλει ενισχυτικά σε μία γωνία πρόσπτωσης της δέσμης, θ. Η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή, η οποία δίνεται από τον Νόμο Bragg (Σχήμα 2.1), προϋποθέτει ότι η διαφορά του οπτικού δρόμου των ακτίνων-Χ ανάμεσα σε δύο παράλληλα πλεγματικά επίπεδα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος,

$$2dsin(2\theta/2) = n\lambda \tag{2.1}$$

όπου *d* η απόσταση των πλεγματικών επιπέδων, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων-Χ και θ η γωνία περίθλασης των ακτίνων-Χ.



Σχήμα 2.1. Σχηματική αναπαράσταση του Νόμου Bragg. Μήκος κύματος (λ) προσπίπτει σε κρυσταλλικό στερεό και σκεδάζεται από μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων απόστασης *d*, σε γωνία 2θ.

2.1.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες

Προκειμένου να προσδιορίσουμε τη μορφολογία των υπό εξέταση συμπολυμερών, εκτελέστηκαν πειράματα σκέδασης ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες (SAXS). Μέσω της τεχνικής αυτής είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση της διαφοράς των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων της νανοδομής και κατ' επέκταση η εξαγωγή των μορφολογικών χαρακτηριστικών του υπό μελέτη συστήματος. Οι γωνίες σκέδασης στα συγκεκριμένα πειράματα κυμαίνονται από 0.1° – 10°, ενώ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας παραμένει σταθερό. Μέσω αυτής της τεχνικής είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός δομών με πλεγματική σταθερά από 2 έως 100 nm. Το μέτρο του ανύσματος της σκέδασης δίνεται ως:

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \tag{2.2}$$

Η ανάλυση των ανακλάσεων Bragg γίνεται μέσω των γραφημάτων έντασης της σκεδαζόμενης δέσμης συναρτήσει του μέτρου του ανύσματος σκέδασης I(q). Η εμφάνιση των ξεχωριστών αποτυπωμάτων σκέδασης για την κάθε μορφολογία οδηγεί στον προσδιορισμό της (Σχήμα 2.2). Παράλληλα, μετρήσεις με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία επιτρέπουν την παρατήρηση φαινομένων όπως ανόπτησης (annealing), καθώς και μεταβάσεων από μία οργανωμένη φάση σε μία άλλη (order-to-order transition, OOT), αλλά και της μετάβασης από την τάξη στην αταξία (order-to-disorder transition, ODT).

$$LAM \to 1: 2: 3: 4: 5: 6: 7$$

$$HPC \to 1: \sqrt{3}: 2: \sqrt{7}: 3: \sqrt{12}: \sqrt{13}: 4$$

$$BCC \to 1: \sqrt{2}: \sqrt{3}: 2: \sqrt{5}: \sqrt{6}: \sqrt{7}: \sqrt{8}: 3$$

$$Ia\overline{3}d \to \sqrt{3}: 2: \sqrt{7}: \sqrt{8}: \sqrt{10}: \sqrt{11}: \sqrt{12}$$

Σχήμα 2.2. Γραφική αναπαράσταση των μορφολογιών της φυλλοειδούς μορφολογίας (LAM), των κυλίνδρων σε εξαγωνικό πλέγμα (HPC), των σφαιρών σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (BCC) και του διπλού γυροειδούς (Ia3d) με τους χαρακτηριστικούς λόγους των θέσεων των κορυφών Bragg.

Αναλυτικότερα, για τα συμπολυμερή όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.3, μεγάλου εύρους και χαμηλής έντασης κορυφές αντιστοιχούν σε φάση της αταξίας (disorder, DIS). Αντίθετα στις οργανωμένες φάσεις οι κορυφές είναι στενές και με υψηλές εντάσεις.



Σχήμα 2.3. Σύγκριση των καμπυλών SAXS της αταξίας (DIS) στους 423 K και της φυλλοειδούς μορφολογίας (LAM) στους 303 K κατά την ψύξη για το δισυσταδικό πολυμερές (PS-PF 7-7 0.52). Με βέλη αναδεικνύεται η θέση των κορυφών Bragg. Η διαφορά στο πλάτος της πρώτης κορυφής αναδεικνύεται μέσω της προσαρμογής Lorentz. Η καμπύλη των 303 K μετατοπίστηκε κατακόρυφα για καλύτερη ευκρίνεια.

Στην παρούσα μελέτη, οι μετρήσεις Σκέδασης Ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες έγιναν μέσω της διάταξης N8 Horizon vertical setup της Bruker (Σχήμα 2.4), την χρήση δέσμης 50W CuKa ακτινοβολίας ($\lambda = 1.54$ Å) με ανιχνεύσιμο εύρος του παράγοντα σκέδασης, $q \in [0.1 - 3.7]$ nm^{-1} . Η ένταση της σκεδαζόμενης δέσμης αποτυπώνεται στον ανιχνευτή VANTEC-500 2D, ο οποίος βρίσκεται σε απόσταση 660 mm (δείγματος-ανιχνευτή). Οι μετρήσεις 1 ώρας πραγματοποιήθηκαν με θέρμανση από τους 303 K έως τους 423 K με βήμα 10 K και ρυθμό 6 K/min, την οποία ακολουθούσε 1 ώρα αναμονή πριν την μέτρηση, ώστε να επέλθει θερμική ισορροπία, και ακολούθως ψύξη με την ίδια διαδικασία. Σε ορισμένα δείγματα έγιναν και μετρήσεις έως τους 453 K.



Σχήμα 2.4. Πειραματική διάταξη της τεχνικής SAXS.

2.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) αποτελεί διαδεδομένη πειραματική τεχνική για την θερμική ανάλυση ενός υλικού. Η κύρια ιδέα ενός πειράματος DSC είναι η ψύξη ή η θέρμανση ενός επιθυμητού δείγματος προς μελέτη και ενός

δείγματος αναφοράς (reference), σύμφωνα με καθορισμένο ρυθμό⁽¹⁾. Το δείγμα και η ουσία αναφοράς τοποθετούνται σε μεταλλικά κυψελίδια (pan) και κλείνονται ερμητικά με μεταλλικά καπάκια (lid). Και τα δύο διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία καθόλη τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC).

Κατά την εμφάνιση ενός θερμικού συμβάντος στο δείγμα, πρέπει να παρέγεται ή να αποσύρεται από το δείγμα κάποια επιπλέον ποσότητα ενέργειας, ώστε να διατηρείται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος μελέτης και αναφοράς μηδενική. Οι μεταβολές της θερμοκρασίας μετριούνται με χρήση θερμοστοιχείων που βρίσκονται ακριβώς κάτω από το δείγμα. Κατά την εμφάνιση

εξώθερμης διεργασίας στο δείγμα, πρέπει να παρέχεται περισσότερη θερμότητα στην κυψελίδα αναφοράς ώστε να διατηρηθεί η μηδενική διαφορά θερμοκρασία τους και ο σταθερός ρυθμός θέρμανσης/ψύξης. Αντίθετα, κατά την εμφάνιση μίας ενδόθερμης διεργασίας, παρέχεται περισσότερη θερμότητα στην κυψελίδα του δείγματος. Αυτή η διαφορά θερμότητας δείγματος μελέτης και αναφοράς καταγράφεται συναρτήσει της θερμοκρασία.

Οι διεργασίες γίνονται υπό σταθερή πίεση (dP = 0), επομένως το ποσό θερμότητας της ενδόθερμης/εξώθερμης διεργασίας δίνει και την μεταβολή της ενθαλπίας της.

$$d\mathcal{H} = TdS + VdP = TdS = dQ_P \tag{2.3}$$

Η ολική μεταβολή της ενθαλπίας ($\Delta \mathcal{H} = \Delta Q_P$) δίνεται από το ολοκλήρωμα στην περιοχή κάτω από την κορυφή και άνω της γραμμής βάσης του οργάνου (baseline)

$$\int \left[\frac{dH}{dt}\right]_{sample} dt = \Delta \mathcal{H}$$
(2.4)

όπου $H = \frac{heat}{time}$, η ροή θερμότητας που παρέχεται ανά μονάδα χρόνου και ΔH η μεταβολή της ενθαλπίας. Η θερμοχωρητικότητα C ενός συστήματος δηλαδή το ποσό θερμότητας που πρέπει να προσφερθεί ώστε να μεταβληθεί η θερμοκρασία του κατά 1 K υπό σταθερή πίεση δίνεται από τη σχέση:

$$C_P = \frac{dH}{dT}\Big|_P \tag{2.5}$$

και με την χρήση του κανόνα της αλυσίδας:

~ 54 ~

$$C_P = \left(\frac{dH}{dt}\right) \left(\frac{dt}{dT}\right) \dot{\eta} \ \frac{dH}{dt} = C_P \frac{dT}{dt}$$
(2.6)

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

Πέρα των ισχυρών ενδόθερμων και εξώθερμων διεργασιών, σε πειράματα DSC μπορούν να παρατηρηθούν και κινητικά φαινόμενα, τα οποία σχετίζονται με τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου, T_g . Κατά τη μετάβαση υάλου, είναι δυνατόν να παρουσιαστεί ένας μηχανισμός ενθαλπικής προέλευσης (enthalpy relaxation), ο οποίος σχετίζεται με το ότι το σύστημα βρίσκεται εκτός ισορροπίας εξαιτίας της μεγάλης χρονικής παραμονής σε $T < T_g$. Οι συνθήκες αυτές (το υλικό υπόκειται σε ανόπτηση) οδηγούν το σύστημα σε αύξηση της πυκνότητας (γήρανση, aging). Επιπλέον είναι δυνατή και η παρατήρηση της μετάβασης από την τάξη στην αταξία (ODT), η οποία εμφανίζει μία χαρακτηριστική ενδόθερμη κορυφή με μικρή μεταβολή της ενθαλπίας ($\Delta \mathcal{H} \sim 2 J/g$)^(2, 3).

2.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης Διαμορφούμενου ρυθμού

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης διαμορφούμενου ρυθμού ψύξης/θέρμανσης (Modulated-DSC, MDSC ή TMDSC) είναι μία επέκταση του συμβατικού DSC. Μέσω αυτής μπορούμε να διακρίνουμε διαφορετικά φαινόμενα τα οποία συμβαίνουν στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, ενώ συγχρόνως μας προσφέρει βελτιωμένη ευαισθησία και ανάλυση για τη μελέτη των θερμικών χαρακτηριστικών. Επιπλέον, δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού και των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης του υλικού⁽⁴⁾, μέσω των μετρήσεων της μιγαδικής θερμοχωρητικότητας $C_P^*(\omega)$, που σχετίζονται με τον μηχανισμό της θερμοκρασίας υάλου.

Η διάταξη που χρησιμοποιείται είναι ίδια με του DSC, αλλά μία ημιτονοειδής ταλάντωση της θερμοκρασίας επιβάλλεται στον γραμμικό ρυθμό θέρμανσης⁽⁵⁾. Αποτέλεσμα αυτής της διαφοροποίησης, ο ρυθμός θέρμανσης να είναι άλλοτε ταχύτερος και άλλοτε βραδύτερος από τον υποκείμενο γραμμικό ρυθμό θέρμανσης. Ο πραγματικός ρυθμός θέρμανσης εξαρτάται από τις εξής πειραματικές μεταβλητές: (i)τον υποκείμενο ρυθμό θέρμανσης (β), (ii) το πλάτος της διαμόρφωσης (A), (iii) την περίοδος (συχνότητα) διαμόρφωσης (ω). Το προφίλ της θερμοκρασίας γράφετε ως:

$$T(t) = T_{mean} + T_{osc} = T_0 + \beta T + A\sin(\omega t)$$
(2.7)

Με την παραγώγιση της παραπάνω, παίρνουμε τον διαμορφούμενο ρυθμό θέρμανσης:

$$\frac{dT}{dt} = \beta + \omega A \cos(\omega t)$$
(2.8)
~ 55~



Σχήμα 2.6. Ποιοτική απεικόνιση του προφίλ της θερμοκρασίας T(t) του TM-DSC. Στο ένθετο παρουσιάζεται το πλάτος της ταλάντωσης A.

Με την επιβολή της ημιτονοειδούς διαταραχής στη μεταβολή της θερμοκρασίας είναι δυνατός ο διαχωρισμός του σήματος, σε μία συνιστώσα εντός φάσης και μία εκτός. Ο διαχωρισμός αυτός περιγράφεται με μία διαφορά φάσης, δ, μεταξύ του ημιτονοειδούς ρυθμού και της ροής θερμότητας.

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

$$\frac{dQ_{osc}}{dt} = A_{HF} \cos(\omega t)$$
(2.9)

όπου A_{HR} , A_{HF} τα πλάτη των ρυθμών. Με χρήση της $C_p = \frac{dH}{dT}\Big|_P$ μπορούμε να περιγράψουμε την απόκριση του συστήματος με την μιγαδική θερμοχωρητικότητα C_P^* ως:

$$C_{P}^{*} = C_{P}^{\prime} - iC_{P}^{\prime\prime}$$

$$C_{P}^{\prime} = \frac{A_{HF}}{A_{HR}} \cos(\delta) \quad (\varepsilon \nu \tau \delta \varsigma \ \varphi \dot{\alpha} \sigma \eta \varsigma)$$

$$C_{P}^{\prime\prime} = \frac{A_{HF}}{A_{HR}} \sin(\delta) \quad (\varepsilon \kappa \tau \delta \varsigma \ \varphi \dot{\alpha} \sigma \eta \varsigma)$$
(2.10)

Οι μεταβολές στο *C*[']_P οφείλονται σε φαινόμενα σχετικά με αντιστρεπτές μεταβολές (φαινόμενα τήξης κρυστάλλου ή μετάβαση υάλου) και βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με την ημιτονοειδής (εντός φάσης) διαταραχή. Από την άλλη, οι μεταβολές στο *C*^{''}_P, οφείλονται σε μη αντιστρεπτές (εκτός φάσης)

 $\sim 56 \sim$

διαδικασίες. Ο προσδιορισμός των ζευγών ρυθμού/περιόδου που εφαρμόστηκε για την κάθε μέτρηση, έγινε σύμφωνα με την εξής εμπειρική σχέση⁽⁶⁾:

$$\beta = \frac{\Delta T_g}{c P} \ 60 \ s/\min$$
 (2.11)

όπου β είναι ο ρυθμός ψύξης/θέρμανσης, ΔT_g το εύρος της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου T_g , c ο αριθμός των κύκλων ταλάντωσης και P η περίοδος της διακύμανσης. Επομένως προέκυψαν τα ζεύγη του Πίνακα 2.1:

<i>P</i> (s)	β (K min ⁻¹)
20	10
40	5
60	3.3
100	2

Πίνακας 2.1. Ζεύγη περιόδων και ρυθμού ψύξης/θέρμανσης.

Με βάση το θεώρημα διακύμανσης-απορρόφησης, η περιοχή συνεργατικότητας συνδέεται με τις θερμικές διακυμάνσεις. Επομένως, από τη τιμή της θερμοκρασίας, στο μέσο του σκαλοπατιού στο γράφημα της αντίστροφης C_P συναρτήσει της θερμοκρασίας, μπορούμε να υπολογίσουμε τους χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης του τμηματικού μηχανισμού, $\tau_{\alpha}^{DSC} = 1/\omega_{DSC}$, από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της T_g για τις διάφορες περιόδους ταλάντωσης $\omega_{DSC} = 2\pi/P$.

Για την εκτέλεση πειραμάτων Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC και TM-DSC) χρησιμοποιήθηκε το θερμιδόμετρο Q2000 της TA Instruments μέσω του οποίου είναι δυνατός ο προγραμματισμός κύκλων θέρμανσης /ψύξης με ρυθμούς 10-1 *K/min* στο θερμοκρασιακό εύρος 93 Κ έως 700 Κ και περιόδων ταλάντωσης από 20 έως 150 s. Ο πρώτος κύκλος μέτρησης εκτελείται για τη διαγραφή της μνήμης/ιστορίας του υλικού, τον οποίο και ακολουθούν οι κύκλοι θέρμανσης/ψύξης.

2.4 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

Μία χρήσιμη τεχνική για τη μελέτη της δυναμικής της εύπλαστης ύλης είναι η διηλεκτρική φασματοσκοπία ευρείας ζώνης συχνοτήτων (Broadband Dielectric Spectroscopy)⁽⁷⁾. Η τεχνική βασίζεται στο συντονισμό των μόνιμων διπολικών ροπών με το εφαρμοζόμενο εναλλασσόμενο εξωτερικό πεδίο $E^*(\omega) = E_0 \exp(i\omega t)$. Οι διάφοροι διηλεκτρικοί μηχανισμοί που μπορούν να παρατηρηθούν, αντιστοιχούν σε συγκεκριμένη συχνότητα f_{max} ή χρόνο χαλάρωσης $\tau_{max} = 1/2\pi f_{max}$. Με την τοποθέτηση του υλικού μεταξύ των ηλεκτροδίων του πυκνωτή, πολώνεται από μία

ημιτονοειδή τάση $V(\omega)$, με αποτέλεσμα τα προσανατολισμένα δίπολα να δημιουργούν ένα χωρητικό σύστημα πυκνωτή (capacitive system). Η μιγαδική χωρητικότητα $C^*(\omega)$, του συστήματος μπορεί να περιγραφεί από την διηλεκτρική συνάρτηση $\varepsilon^*(\omega)$, ως:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} = \frac{I(\omega)}{i\omega V(\omega)C_0} = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)}$$
(2.12)

όπου C_0 η χωρητικότητα κενού της διάταξης, Z^* η εμπέδηση και ε' και ε" το μέτρο αποθήκευσης και απωλειών της διηλεκτρικής συνάρτησης, τα οποία σχετίζονται με την αποθήκευση και την απώλεια της ενέργειας, αντίστοιχα.

Οι μετρήσεις έγιναν συναρτήσει της θερμοκρασίας με τον αναλυτή συχνοτήτων Novocontrol Alpha. Σε συνθήκες πίεσης περιβάλλοντος και σε θερμοκρασιακό εύρος από 173 K έως και 423 K, με βήμα 5 K και σε συχνότητες από 10⁻² έως 10⁷ Hz. Η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος περιλαμβάνει το λιώσιμο του υλικού και την πίεση των ηλεκτροδίων με την χρήση βαριδίου σε συνθήκες κενού, ώστε να καλυφθεί πλήρως ο πυκνωτής από το υλικό, διασφαλίζοντας το ομοιόμορφο πάχος με την χρήση διαχωριστικού υλικού Teflon (50μm) και απομακρύνοντας την υγρασία, η παρουσία της οποίας θα επηρέαζε την ισχύ του σήματος.



Σχήμα 2.7. Αναπαράσταση της διάταξης διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ή φασματοσκοπία εμπέδησης. Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στους δύο οπλισμούς ενός πυκνωτή. Μέσα από την καταγραφή της εμπέδησης προσδιορίζεται η διηλεκτρική συνάρτηση ε*.

Με τη χρήση της διάταξης του Σχήματος 2.7 μετρήθηκε η εμπέδηση του πυκνωτή με το διηλεκτρικό, με την εφαρμογή ημιτονοειδούς ηλεκτρικού πεδίου στα άκρα του πυκνωτή, $E^*(\omega) = E_0 \exp(i\omega t)$. Μέσω της μιγαδικής εμπέδησης:

$$Z^{*}(\omega) = Z' + iZ'' = \frac{U_{1}}{I_{S}} = -\frac{U_{1}}{U_{2}}Z_{X}$$
(2.13)

όπου Z_X η σύνθετη αντίσταση των σε παράλληλη σύνδεση R_X , C_X , παίρνουμε τη διηλεκτρική συνάρτηση μέσω της εξίσωσης:

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \frac{J^{*}(\omega)}{i\omega\varepsilon_{0}E^{*}(\omega)} = \frac{1}{i\omega C_{0}Z^{*}(\omega)} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon' = \frac{Z''}{\omega C_{0}|Z|^{2}} \\ \varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_{0}|Z|^{2}} \end{cases}$$
(2.14)

όπου C₀ η χωρητικότητα απουσία διηλεκτρικού, υπολογιζόμενη από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πυκνωτή.

Η πόλωση του δείγματος μπορεί να περιγραφεί ως αρμονικός αποσβενήμενος ταλαντωτής. Με το ημιτονοειδές ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, το δίπολο ταλαντώνεται γύρω από την θέση ισορροπίας του. Η πόλωση αυτή χαρακτηρίζεται από τη διηλεκτρική συνάρτηση ως:

$$\vec{P} = (\varepsilon^* - 1)\varepsilon_0 \vec{E} \tag{2.15}$$

όπου $\varepsilon_0 = 8.854 * 10^{-12} F/m$, η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Σε σύστημα μορίων με διπολικές ροπές που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, η μακροσκοπική πόλωση \vec{P} σε όγκο V δίνεται από:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i} \vec{\mu_{i}} + \vec{P_{\infty}} = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle + \vec{P_{\infty}}$$
(2.16)

όπου μ τα μόνιμα διηλεκτρικά δίπολα, N ο αριθμός των διπόλων και P_{∞} η συνολικά επαγόμενη πόλωση σε υψηλές συχνότητες. Η μέση τιμή των μόνιμων διηλεκτρικών ροπών, αν θεωρήσουμε ότι ακολουθεί τη στατιστική Boltzmann, δίνεται από τη σχέση:

$$\langle \mu \rangle = \frac{\int \vec{\mu} \exp\left(\frac{\vec{\mu}\vec{E}}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\vec{\mu}\vec{E}}{k_B T}\right) d\Omega} = \frac{\int_0^\pi \mu \cos(\theta) \exp\left(\frac{\mu E \cos(\theta)}{k_B T}\right) \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu E \cos(\theta)}{k_B T}\right) \sin(\theta) d\theta} \hat{n}$$
(2.17)

όπου $d\Omega$ η στοιχειώδης στερεά γωνία, $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = -\mu \cdot Ecos(\theta)$, η ενέργεια αλληλεπίδρασης και θ η γωνία μεταξύ του άξονα διεύθυνσης του ηλεκτρικού πεδίου και εκείνου της διπολικής ροπής. Θέτοντας $\alpha = \frac{\mu E}{\kappa_B T}$ και $x = \frac{\mu E \cos(\theta)}{k_B T}$, έχουμε:

$$\left\langle \cos\left(\theta\right)\right\rangle = \frac{1}{\alpha} \frac{\int_{-\alpha}^{\alpha} \chi \exp(\chi) \, d\chi}{\int_{-\alpha}^{\alpha} \exp(\chi) \, d\chi} = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \equiv L(\alpha)$$
(2.18)

όπου $L(\alpha)$ η συνάρτηση Langevin, η οποία με ανάπτυγμα κατά Maclaurin:

$$L(\alpha) = \frac{1}{3}\alpha - \frac{1}{45}\alpha^3 + \frac{2}{945}\alpha^5 - O(\alpha^7).$$
(2.19)

Για μικρές τιμές ηλεκτρικού πεδίου, επικρατεί μόνο ο 1^{ος} όρος του αναπτύγματος. Επομένως, η μέση διπολική ροπή δίνεται ως: $\langle \vec{\mu} \rangle \cong \frac{\mu^2}{3k_BT} \vec{E}$, δηλαδή έχει γραμμική εξάρτηση από το ηλεκτρικό πεδίο \vec{E} . Με συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων προκύπτει ότι:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty \equiv \Delta \varepsilon = \frac{\mu^2 N}{3\varepsilon_0 k_B T V}, \varepsilon_\infty = 1 + \frac{P_\infty}{\varepsilon_0 E}$$
 (2.20)

όπου $\varepsilon_s = \lim_{\omega \to 0} \varepsilon'(\omega)$ και $\varepsilon_{\infty} = \lim_{\omega \to \infty} \varepsilon'(\omega)$, η διηλεκτρική διαπερατότητα στην περιοχή των χαμηλών και των υψηλών συχνοτήτων αντίστοιχα.

Η παραπάνω σχέση, ωστόσο, προέκυψε από την προσέγγιση ότι τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Λαμβάνοντας υπόψη την πολωσιμότητα του τοπικού περιβάλλοντος και για πολικά μόρια σε σφαιρική κοιλότητα διηλεκτρικού μέσου, ο Onsager, κατέληξε στην εξής σχέση:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty \equiv \Delta \varepsilon = \frac{\mu^2 N}{3\varepsilon_0 k_B T V} F$$
(2.21)

όπου $F = \frac{\varepsilon_s(\varepsilon_{\infty}+2)^2}{3(2\varepsilon_s+\varepsilon_{\infty})}$, ο παράγοντας διόρθωσης του τοπικού πεδίου. Αν και ισχύει για αραιά διαλύματα, αποκλίνει στην περίπτωση που τα δίπολα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και επομένως πρέπει να εισαχθεί ο παράγοντας συσχέτισης μεταξύ των διπολικών ροπών (Kirwood-Fröhlich) g:

$$g = \frac{\langle \sum_{i} \overrightarrow{\mu_{i}} \sum_{j} \overrightarrow{\mu_{j}} \rangle}{N\mu^{2}}$$
(2.22)

ο οποίος προσδιορίζεται πειραματικά από την ενεργό διπολική ροπή $\mu_{eff} = (g\mu^2)^{1/2}$. Με την εφαρμογή ενός εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου, η πόλωση περιγράφεται από τη σχέση:

$$\vec{P}(t) = \vec{P}_{\infty} + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \varepsilon(t - t') \, \frac{d\vec{E}(t')}{dt'} dt \tag{2.23}$$

όπου $\varepsilon(t)$ η χρονικά εξαρτώμενη διηλεκτρική συνάρτηση και P_{∞} η συνολική επαγόμενη πόλωση σε υψηλές συχνότητες. Με την εφαρμογή μίας στατικής περιοδικής διαταραχής $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$ στο σύστημα, η σχέση της πόλωσης ανάγεται στην εξής:

$$\vec{P}(t,\omega) = \varepsilon_0(\varepsilon^*(\omega) - 1)\vec{E}(\omega,t)$$
(2.24)

Ενώ η σχέση που συνδέει την διηλεκτρική συνάρτηση $\varepsilon^*(\omega)$ με την χρόνο-εξαρτώμενη αυτής $\varepsilon(t)$ δίνεται από τη σχέση:

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \int_{0}^{\infty} \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \qquad (2.25)$$

Από την οποία, με την ανάπτυξη του εκθετικού και τον χωρισμό του πραγματικού από το φανταστικό μέρος, προκύπτει η σύνδεση του πραγματικού ε'(ω) και του φανταστικού ε"(ω) μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, ε*(ω), μέσω των σχέσεων Kramers-Krönig,

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon''(\xi)}{\xi^{2} - \omega^{2}} d\xi$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\xi(\varepsilon'(\xi) - \varepsilon_{\infty})}{\xi^{2} - \omega^{2}} d\xi$$
(2.26)

Ενώ τη διηλεκτρική ένταση Δε, την υπολογίζουμε θέτοντας στις παραπάνω σχέσεις των Kramers-Krönig τη συνθήκη ω → 0 με $ε(s) = \lim_{ω \to 0} ε'(ω)$:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\omega) \frac{d\omega}{\omega}$$
(2.27)

Η απόκριση του συστήματος μπορεί να εκφραστεί μέσα από το ηλεκτρικό μέτρο $M^*(\omega)$ που συνδέεται με την διηλεκτρική συνάρτηση μέσω της: $\varepsilon^*(\omega) \cdot M^*(\omega) = 1$.

Σύμφωνα με το θεώρημα διακύμανσης-απορρόφησης, η σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση είναι ο μονόπλευρος μετασχηματισμός Fourier της συνάρτησης αυτο-συσχέτισης των διακυμάνσεων πόλωσης $\Phi(t) = \left[\vec{P}(t) * \vec{P}(0)\right]$ και άρα η εξαρτήσεις δίνονται από:

$$\frac{\varepsilon^{*}(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}} = 1 - i\omega \int_{0}^{\infty} \Phi(t) \exp(-i\omega t) dt$$
$$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}} = 1 - \omega \int_{0}^{\infty} \Phi(t) \sin(\omega t) dt$$
$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}} = \omega \int_{0}^{\infty} \Phi(t) \cos(\omega t) dt \qquad (2.28)$$
$$\Phi(t) = \frac{\vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0)}{\mu^{2}} \equiv \frac{\varepsilon(t) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}}$$

Η εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου θέτει το υπό μελέτη σύστημα εκτός ισορροπίας. Ο Debye υπέθεσε ότι ο ρυθμός μείωσης της πόλωσης, μπορεί να περιγραφεί από μία εκθετικά αποσβενήμενη διαφορική εξίσωση της μορφής:

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D}\vec{P}(t)$$
(2.29)

όπου τ_D ο χαρακτηριστικός χρόνος "ημιζωής" Debye. Με την επίλυση αυτής της διαφορικής εξίσωσης οδηγούμαστε στον προσδιορισμό της συνάρτησης αυτο-συσχέτισης:

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \tag{2.30}$$

μέσω της οποίας μπορεί να γίνει ο υπολογισμός της διηλεκτρικής συνάρτησης και των συνιστωσών της σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(\infty) + Aexp(-\frac{t}{\tau_D})$$

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

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

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \frac{\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2}$$
(2.31)

Το παραπάνω είναι, ωστόσο, ένα απλουστευμένο μοντέλο, που δεν συναντάται στην φύση. Σύμφωνα με τον Debye οι διηλεκτρικές απώλειες περιγράφονται από πλήρως συμμετρικές καμπύλες με μέγιστο αυτών τον χαρακτηριστικό χρόνο Debye $\tau_{max} = \tau_D$ με FWHM 1.14 δεκάδες. Με βάση τις παραπάνω σχέσεις, οι δύο συνιστώσες της διηλεκτρικής συνάρτησης συνδέονται ως:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{1}{\tau_D} \frac{\varepsilon''(\omega)}{\omega} \, \dot{\eta} \, \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_S - \tau_D \omega \varepsilon''(\omega) \tag{2.32}$$

Εξαιτίας της πολυπλοκότητας των μετρούμενων ενεργειακών διαγραμμάτων οι Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) πρότειναν ότι η συνάρτηση αυτο-συσχέτισης περιγράφεται ως:

$$\Phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta KWW}\right)$$
(2.33)

 $\sim 62 \sim$

με τον εκθέτη βKWW να παίρνει τιμές από το 0 έως και το 1. Οι πιο γνωστές και σημαντικές εμπειρικές σχέσεις είναι οι: Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), Cole-Cole (CC), Cole-Davidson (CD) και Havriliak-Negami (H-N).

Μία από τις πιο εύχρηστες διηλεκτρικές συναρτήσεις για περιγραφή ασύμμετρων κατανομών, και αποτελεί έναν συνδυασμό των Cole/Cole και Cole-Davidson συναρτήσεων, είναι η Havriliak-Negami (HN)⁽⁷⁾:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega, T, P) - \varepsilon_s(T, P)}{\Delta \varepsilon(T, P)} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^a)^{\gamma}}$$
(2.34)

όπου Δε η ένταση του μηχανισμού χαλάρωσης, τ_{HN} ο χαρακτηριστικός χρόνος της Havriliak-Negami και α, γ οι παράμετροι που περιγράφουν την συμμετρική και ασυμμετρική διεύρυνση της κατανομή των χρόνων χαλάρωσης και μπορούν να πάρουν τιμές από $0 \le \alpha, \gamma \le 1$. Οι παράμετροι α, γ σχετίζονται μέσω των παραμέτρων m, n με τις κλίσεις της loge" ως προς τον logω για χαμηλές και υψηλές συχνότητες όσον αφορά το μέγιστο των διηλεκτρικών απωλειών:

$$\varepsilon_{s} - \varepsilon'(\omega) \sim \omega^{m}; \ \varepsilon'' \sim \omega^{m} \gamma \iota \alpha \ \omega \ll \frac{1}{\tau_{HN}} \mu \varepsilon \ m = a$$

$$\varepsilon' - \varepsilon_{\infty} \sim \omega^{-n}; \ \varepsilon'' \sim \omega^{-n} \gamma \iota \alpha \ \omega \gg \frac{1}{\tau_{HN}} \ \mu \varepsilon \ n = \alpha \cdot \gamma$$
(2.35)

Η θέση του μεγίστου των διηλεκτρικών απωλειών εξαρτάται από τις παραμέτρους *α*, *γ* σύμφωνα με τη σχέση:

$$\omega_p = \frac{1}{\tau_{HN}} \left[\sin \frac{\alpha \pi}{2 + 2\gamma} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \left[\sin \frac{\alpha \gamma \pi}{2 + 2\gamma} \right]^{-\frac{1}{\alpha}}$$
(2.36)

Ένα βασικό πλεονέκτημα της διηλεκτρικής συνάρτησης Havriliak-Negami (H-N), είναι η ικανότητά της να περιγράψει με καλή ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα. Οι παράμετροι α, γ , μπορούν να περιγράψουν και τις άλλες εμπειρικές σχέσεις ως υποπεριπτώσεις. Ειδικότερα για τις εμπειρικές σχέσεις ισχύει: (i) Debye: $\alpha = \gamma = 1$, (ii) Cole-Cole: $\gamma = 1$, (iii) Cole-Davidson: $\alpha = 1$, (iv) KWW: $\alpha \gamma \simeq \beta^{1.23} \& \gamma \simeq 1 - 0.812(1 - \alpha)^{0.387}$.⁽⁸⁾

Η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, έγινε με υπέρθεση συναρτήσεων, όσες και οι μηχανισμοί που ήταν εμφανείς σε κάθε περίπτωση. Η σύνδεση της Havriliak-Negami με τα ε', ε'', ε''_{der} φαίνεται στις παρακάτω:

$$\varepsilon_{HN}^{\prime} = \Delta \varepsilon \frac{\cos(\theta)}{\left(1 + 2(\omega\tau)^{\alpha}\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\gamma/2}}$$
(2.37)

$$\varepsilon_{HN}^{\prime\prime} = \Delta \varepsilon \frac{\sin(\theta)}{\left(1 + 2(\omega\tau)^{\alpha}\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\frac{\gamma}{2}}}$$
(2.38)

$$\varepsilon_{der}^{\prime} = -\left(\frac{\pi}{2}\right) \Delta \varepsilon \frac{\alpha\gamma(\omega\tau)^{\alpha}\left(\cos\left(\theta - \frac{\alpha\pi}{2}\right) + \cos\theta(\omega\tau)^{\alpha}\right)}{\left(1 + 2(\omega\tau)^{\alpha}\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{1+\frac{\gamma}{2}}}$$
(2.38)

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

Για την ανάλυση των καμπυλών ε', ε", άλλοτε χρησιμοποιήθηκε το φανταστικό μέρος ε" της διηλεκτρικής συνάρτησης και άλλοτε η παράγωγος του πραγματικού μέρους ε': $\varepsilon_{der}'' = -\left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{d\varepsilon'}{dln\omega}$, όπου $\omega = 2\pi f$, ανάλογα με την ποιότητα των καμπυλών και την ικανότητα διάκρισης των μηχανισμών, καθώς για παράδειγμα στις υψηλές θερμοκρασίες η ιοντική αγωγιμότητα επικάλυπτε τον αργό μηχανισμό. Το πραγματικό μέρος ε', επηρεάζεται λιγότερο από την αγωγιμότητα, επομένως η ανάλυση των μηχανισμών που υπερκαλύπτονται στο φανταστικό μέρος ε", γίνεται πιο εύκολα. Ο όρος που περιγράφει την συνεισφορά της αγωγιμότητας περιλαμβάνονταν στην διαδικασία προσαρμογής ως $\frac{\sigma_0(T)}{i\epsilon_n\omega}$, όπου σ₀ η DC αγωγιμότητα.

2.5 Ρεολογία

Για την μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ρεολογίας, η οποία παρέχει τη δυνατότητα μελέτης των ιξωδοελαστικών χαρακτηριστικών. Τα υλικά κατηγοριοποιούνται με βάση τη ρεολογική τους συμπεριφορά ως στερεά ($\delta = 0^{\circ}$), ιξωδοελαστικά ($0^{\circ} < \delta < 90^{\circ}$), και υγρά ($\delta = 90^{\circ}$), όπου δ η φασική γωνία μεταξύ του σήματος της τάσης, σ , και της παραμόρφωσης, γ . Ειδικότερα, στο υπό μελέτη υλικό εφαρμόζεται μία τάση $\sigma = \frac{F}{A}$, όπου F η δύναμη και A η επιφάνεια του υλικού αντίστοιχη εκείνης της ράβδου μέτρησης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8.

Η εφαρμοζόμενη τάση οδηγεί σε παραμόρφωση του υλικού κατά $\gamma = \frac{\delta L}{h}$, όπου δL η μέγιστη μετατόπιση του υλικού κατά την παραμόρφωση και h το πάχος του δείγματος. Η σχέση της τάσης (σ)



Σχήμα 2.8. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης της ρεολογίας. (Αριστερά) Διάταξη ράβδων των 8 mm και (Δεξιά) των 25 mm.

με τον ρυθμό παραμόρφωσης ($\dot{\gamma}$), χαρακτηρίζει το ιξώδες του υλικού, $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} [Pa \cdot s]$. Επομένως, η διαφορά μεταξύ του εισερχόμενου κύματος διέγερσης και του εξερχόμενου κύματος απόκρισης, δίνουν την φασική γωνία (δ) και κατηγοριοποιούν το υλικό στις παραπάνω κατηγορίες (Σχήμα 2.9.).



Σχήμα 2.9. Συγκριτική απεικόνιση των σημάτων τάσης (κόκκινο) και παραμόρφωσης (μπλε) για τις τρείς κατηγορίες υλικών με βάση τη φασική γωνία, δ.

Η σύνθετη μιγαδική τάση, $\sigma^* = \sigma' + \iota \sigma''$, περιγράφει μέσω του πραγματικού της μέρους το βαθμό στον οποίο το υλικό συμπεριφέρεται ως στερεό, ενώ μέσω του φανταστικού μέρους το βαθμό στον οποίο συμπεριφέρεται ως υγρό. Μέσω της σύνθετης μιγαδικής τάσης σ^* και της παραμόρφωσης γ^* , είναι δυνατόν να οριστεί το σύνθετο μηχανικό μέτρο (μέτρο διάτμησης)

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G' + iG''$$
 (2.39)

όπου το πραγματικό μέτρο (μέτρο αποθήκευσης) G' μας πληροφορεί για την ελαστικότητα του υλικού, δηλαδή την ικανότητά του να αποθηκεύει ενέργεια, ενώ το φανταστικό μέτρο (μέτρο απωλειών) τις απώλειες ενέργειας εξαιτίας της τριβής. Η ικανότητα απόσβεσης του υλικού μετράτε μέσω του λόγου του μέτρου απωλειών και του μέτρου αποθήκευσης, tan $\delta = G''/G'$, όπου δ η φασική γωνία. Μέσω της τεχνικής της ρεολογίας είναι δυνατή η μέτρηση, τόσο του μέτρου διάτμησης G^* , όσο και του ιξώδους η^* , συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), της συχνότητας (ω), και του χρόνου (t). Στο πρώτο είδος η μέτρηση πραγματοποιείται με συνεχή θέρμανση με σταθερό ρυθμό (r) και συχνότητα (ω) (Dynamic Temperature Ramp, DTR) κατά την οποία το ρεόμετρο μετρά τα μηχανικά μέτρα, καθώς κινούμαστε σε ένα θερμοκρασιακό εύρος με κατάλληλα επιλεγμένο ρυθμό θέρμανσης/ψύξης r [K/min], με σταθερή γωνιακή συχνότητα ω [rad/s] (ισόχρονη μέτρηση) και σταθερό μέτρο παραμόρφωση. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.10 μέσω των ισόχρονων μετρήσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι δυνατή η ανίχνευση φαινομένων όπως οι μεταβάσεις από την τάξη στην αταξία (ODT). Η τελευταία κατά την θέρμανση παρουσιάζει μια απότομη μείωση των μέτρων ελαστικότητας, η οποία και συνεπάγεται στην χαρακτηριστική κορυφή της παραγώγου του μέτρα αποσεγγίζουν τα 10⁸ Pa.



Σχήμα 2.10. (α) Διάγραμμα μέτρησης DTR, με τους μπλε και κόκκινους κύκλους να αντιστοιχούν στο μέτρο αποθήκευσης G' και στο μέτρο απωλειών G" αντίστοιχα. Η μαύρη συνεχόμενη γραμμή αντιστοιχεί στην 1^η παράγωγο του πραγματικού μέρους του μέτρου διάτμησης dG'/dT και στην οποία φαίνεται χαρακτηριστικά η μετάβαση από την τάξη στην αταξία. (β) Σύγκριση των DTR μετρήσεων κατά τη ψύξη (γραμμές) και τη θέρμανση (κύκλοι).

Στο δεύτερο είδος μέτρησης η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή (ισόθερμη μέτρηση) και μεταβάλλεται η συχνότητα ω (Dynamic Frequency Sweep, DFS). Μέσω αυτής παρέχεται πληροφορία σχετικά με την δυναμική του συστήματος. Καθώς το συχνοτικό εύρος είναι περιορισμένο (0.1 – 100 rad s⁻¹) είναι δυνατή η παρατήρηση της πλήρους ιζωδοελαστικής συμπεριφοράς του υλικού σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος με την υπέρθεση των μετρήσεων (time-Temperature-superposition, tTs). Μία αντιπροσωπευτική DFS καμπύλη (γενικευμένη καμπύλη) φαίνεται στο Σχήμα 2.11. Στις μεγάλες συχνότητες είναι εμφανής η περιοχή της υάλου (glassy region), ενώ καθώς κινούμαστε σε μικρότερα ω ακολουθούν η περιοχή της μετάβασης (transition region), το ελαστικό πλατό (rubbery plateau) το οποίο έχει άμεση εξάρτηση από τον αριθμό των εμπλοκών και η τερματική περιοχή (terminal region) στην οποία παρατηρείται η ιζώδης ροή (flow) του υλικού. Κατά τη ροή αναμένουμε τα μέτρα ελαστικότητας να εξαρτώνται από την συχνότητα ως: G' ~ ω² και G" ~ ω. Το σημείο τομής των δύο ευθειών με κλίσεις 1 και 2 αντίστοιχα, αντιπροσωπεύει τον χαρακτηριστικό χρόνο εναγκαλισμού (τ_e). Σε υψηλότερες συχνότητες παρατηρείται ο χαρακτηριστικό χρόνος της τμηματικής (segmental) κίνησης της αλυσίδας (τ_s).

Στο τρίτο είδος μέτρησης είναι δυνατή η μελέτη της χρονικής εξέλιξης του διατμητικού μέτρου αποθήκευσης, G', (Time Sweep step). Μέσω μετρήσεων Time Sweep έγινε η μελέτη της κινητικής της αυτο-οργάνωσης των αλυσίδων από την υπόψυκτη (quenched) φάση της αταξίας στην τελική οργανωμένη μορφολογία (τάξη). Οι μετρήσει χρονικής εξέλιξης ακολουθήθηκαν από ισόχρονες μετρήσεις θέρμανσης για την εξαγωγή των φαινόμενων θερμοκρασιών της μετάβασης τάξης/αταξίας.



Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε το ρεόμετρο AR-G2 της TA Instruments, ενώ οι μετρήσεις

Σχήμα 2.11. Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα ισόθερμων (DFS) μετρήσεων σε υπέρθεση.

πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες ελεγχόμενου θαλάμου (environmental test chamber, ETC). Τα δείγματα προετοιμάστηκαν κατάλληλα πλάκες διαμέτρου 8 mm και 25 mm, ενώ η απόσταση των πλακών διαμορφώθηκε, ώστε το υπό μελέτη δείγμα να παρουσιάζει ομοιόμορφο πάχος. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας έγινε μέσω της χρήσης υγρού αζώτου. Ο προσδιορισμός του πλάτους της παραμόρφωσης, προκύπτει μέσω της εκτέλεσης πειραμάτων εξάρτησης του [*G**] συναρτήσει του %γ, από τα οποία υποδεικνύεται η γραμμική και μη γραμμική περιοχή απόκρισης.

Αναφορές

- 1. Wunderlich B., Jin Y., Boller A., Thermochimica Acta (1994) 238, 277–293.
- 2. Floudas G., Ulrich R., Wiesner U., Chu B., Europhys. Lett. (2000) 50, 182.
- 3. Floudas G., Ulrich R., Wiesner U., J. Chem. Phys., (1999) 110, 652.
- 4. Lodge T. P., McLeish T. C., Macromolecules (2000) 33, 5278.
- 5. Baur H., Wunderlich B., Journal of thermal analysis and calorimetry (1998) 54, 437
- 6. Simon S. L., Thermochimica Acta (2001) 374, 55.
- 7. Kremer F., Schönhals A., Broadband dielectric spectroscopy, Springer Science & Business Media, (2002).
- 8. Alvarez F., Alegra A., Colmenero J., Phys. Rev. B (1991) 44, 7306

Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Εισαγωγή

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της διαμορφωτικής συμμετρίας $(\varepsilon, \zeta \approx 1)$ στο Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων, στη δυναμική και στην κινητική της αυτο-οργάνωσης μιας σειράς νέων δισυσταδικών πολυμερών. Συγκεκριμένα, επιδιώξαμε να δώσουμε απαντήσεις στα παρακάτω επιστημονικά ερωτήματα: (i) Πώς η διαμορφωτική συμμετρία επηρεάζει το Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων; (ii) Πώς επηρεάζει την κινητική της αυτο-οργάνωσης ενός ασύμμετρου ($f \neq 1/2$) δισυσταδικού πολυμερούς; (iii) Ποιά η δυναμική στα διαφορετικά χαρακτηριστικά μήκη του συμπολυμερούς - και πώς αυτή σχετίζεται με την κινητική της αυτοοργάνωσης; (iv) Υπάρχει χαρακτηριστική δυναμική διεργασία/μηχανισμός που σχετίζεται με την διεπιφάνεια και αν ναι πώς αυτή σχετίζεται με το χαρακτηριστικό (ρεολογικό) μήκος που σχετίζεται με τις νανοδομές, και πώς αυτό σχετίζεται με το χαρακτηριστικό μήκος των νανοφάσεων - υπάρχει κάποιο χαρακτηριστικό μήκος των νανοφομων;

Για τις ανάγκες της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε η σύνθεση (σε συνεργασία με τον καθηγητή H. Frey) και στη συνέχεια η μελέτη του δισυσταδικού πολυμερούς πολυστυρενίου-bπολυφαρνεσενίου (PS-b-PF), το οποίο χαρακτηρίζεται από σχετική διαμορφωτική συμμετρία ($a_{PS} \approx$ a_{PF}). Για την απάντηση των επιστημονικών ερωτημάτων, έγινε στην αρχή μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των συμπολυμερών, από την οποία προσδιορίστηκαν τρείς θερμοκρασίες υάλου (T_a), με την ενδιάμεση θερμοκρασία υάλου να σχετίζεται με την ανάμειξη των επαναλαμβανόμενων μονάδων στη διεπιφάνεια. Ακολούθησε η μελέτη της μορφολογίας των δισυσταδικών πολυμερών PS-b-PF, και ο προσδιορισμός του παράγοντα αλληλεπίδρασης, μέσω της θεωρίας μέσου πεδίου (χ_{MFT}), και στη συνέχεια μέσω της αυτοσυνεπούς θεωρίας πεδίου (SCFT) λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης. Στην συνέχεια, έγινε η κατασκευή του Διαγράμματος Ισορροπίας Φάσεων και μελετήθηκε η επίδραση της διαμορφωτικής ασυμμετρίας (ε, ζ) και της ισχύος των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης (\widetilde{N}) σε σύγκριση με τα υπόλοιπα γνωστά διαγράμματα ισορροπίας φάσεων. Η διαμορφωτική συμμετρία επιδρά καθοριστικά στο Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων, καθώς παρατηρήθηκαν απότομα όρια μεταξύ των οργανωμένων φάσεων, ενώ απουσίαζαν και οι μηκλασσικές φάσεις. Η μελέτη της ιξωδοελαστικής απόκρισης των νανοδομών υπέδειξε την παρουσία δύο πλατό, με εκείνο στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων να σχετίζεται με την ιξωδοελαστική απόκριση της νανοδομής. Μέσα από το πλατό της νανοδομής έγινε ο προσδιορισμός ενός χαρακτηριστικού (ρεολογικού) μήκους (ξ) το οποίο βρίσκεται σε σχετική συμφωνία με το

χαρακτηριστικό μήκος της νανοδομής. Στη συνέχεια, η μελέτη της κινητικής της αυτο-οργάνωσης ενός ασύμμετρου συμπολυμερούς PS-b-PF ($f_{PF} = 0.898$), και η συσχέτιση της με την μοριακή δυναμική, ανέδειξε ως προϋπόθεση της αυτο-οργάνωσης την πλήρη χαλάρωση των τοπικών (δλδ. τμηματικών) και καθολικών μηχανισμών (ολόκληρης της αλυσίδας και της διεπιφάνειας). Τέλος, η σύγκριση της κινητικής της αυτο-οργάνωσης του συμπολυμερούς ($\varepsilon_{comp} = 1.18$) με ένα αντίστοιχο ασύμμετρο συμπολυμερές PS-b-PI ($f_{PI} = 0.894$) ($\varepsilon_{comp} = 1.37$) της βιβλιογραφίας ανέδειξε την επίδραση της διαμορφωτικής ασυμμετρίας, μεταξύ άλλων παραγόντων, στην κινητική της αυτο-οργάνωσης.

3.2 Μοριακά Χαρακτηριστικά των νέων κατά συστάδες πολυμερών

Η σύνθεση όλων των κατά συστάδες πολυμερών έγινε από την ερευνητική ομάδα Frey, στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Johannes Gutenberg, στο Mainz της Γερμανίας. Τα κυριότερα μοριακά χαρακτηριστικά και η μορφολογία των δισυσταδικών πολυμερών (PS-b-PF) συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1. με κωδική ονομασία [PS – PF $M_n^{PS} - M_n^{PF} f_{PF}$]. Οι μοριακές μάζες κυμαίνονται από 10 kg/mol έως και 161 kg/mol, ενώ οι συστάσεις από $f_{PF} = 0.127$ έως $f_{PF} = 0.905$. Η επιλογή του δισυσταδικού πολυμερούς PS-b-PF στηρίχτηκε στην ομοιότητα των στατιστικών μηκών (Kuhn) των δύο συστατικών, ($\alpha_{PS} = 0.7 nm$ και $\alpha_{PF} = 0.76 nm$), επιτυγχάνοντας έτσι την μελέτη ενός δισυσταδικού πολυμερούς με σχετική διαμορφωτική συμμετρία.

	Maganahanag		is a cost of a most	Seman Service	malauracón DC h DE
11IVUKUS J.I.	Μοριακά γάρα	κιπριοτικά και ι	ιορφολογία των		$\pi 0 \Lambda 0 \mu \varepsilon D \omega V \Gamma S - D - \Gamma \Gamma$
		U 4			

Sample	M ^{PS} (g/mol)	M PFarn (g/mol)	M total (kg/mol)	M/M.	%wt PF	Ntatal	fer	phase state (transition temp in K)
PS-PF 6-12 0 71	5753	12147	17.9	1.16	0.68	115	0.711	HPC \Rightarrow DIS (422 K)
PS-PF 8-13 0 65	7998	13002	21	1.10	0.62	141	0.655	CYL
PS-PE 8-10.0.601	8073	10427	18.5	1.15	0.56	129	0.601	LAM
PS_PE 9_10 0 55	9369	9731	19.1	1.17	0.50	138	0.548	LAM
PS-PF 10-8 0 49	9987	8113	18.1	1.13	0.51	136	0.487	LAM
PS-PF 12-8 0 45	11588	8212	19.8	1.12	0.43	150	0.453	LAM
PS-PF 19-9 0 36	18861	9039	27.9	1.13	0.32	226	0.359	CYL
PS-PF 14-6 0.33	13984	5816	19.8	1.11	0.29	163	0.327	CYL
PS-PF 15-6 0.3	15383	5617	21	1.13	0.27	175	0.299	HPC
PS-PF 4-36 0.9	4370	35630	40	1.1	0.89	217	0.905	SPH → DIS (372 K)
PS-PF 8-30 0.81	8349	29551	37.9	1.1	0.78	225	0.805	CYL
PS-PF 11-23 0.71	10945	22955	33.9	1.17	0.68	218	0.710	HPC / CYL
PS-PF 19-20 0.56	18597	19903	38.5	1.15	0.52	276	0.555	LAM
PS-PF 25-16 0.42	25056	15544	40.6	1.13	0.38	317	0.420	LAM
PS-PF 30-11 0.31	30133	11367	41.5	1.06	0.27	345	0.306	CYL
PS-PF 39-5 0.13	38861	4839	43.7	1.1	0.11	397	0.127	SPH (DIS)
PS-PF 49-61 0.59	49394	60606	110	1.21	0.55	772	0.589	LAM
PS-PF 64-64 0.54	64134	64166	128.3	1.23	0.50	931	0.539	LAM
PS-PF 108-31 0.25	107834	31266	139.1	1.06	0.22	1190	0.253	HPC / CYL
PS-PF 142-19 0.13	142431	18669	161.1	1.09	0.12	1461	0.133	DIS
PS-PF 5-5 0.51	5206	4608	10	1.18	0.47	73	0.508	DIS
PS-PF 6-6 0.51	6338	5765	12.3	1.14	0.48	89	0.515	LAM → DIS (341.5 K)
PS-PF 7-7 0.52	7397	6956	14.8	1.1	0.48	105	0.523	LAM → DIS (381.5 K)
PS-PF 4-32 0.9	4283	32417	36.7	1.1	0.88	200	0.898	SPH \rightarrow DIS (363 K)
PS-PF 8-25 0.79	7864	25136	33	1.11	0.76	199	0.789	CYL
PS-PF 16-4 0.21	15648	3652	19.3	1.09	0.19	168	0.214	CYL
PS-PF 19-4 0.19	18710	3690	22.4	1.09	0.16	198	0.187	DIS
PS-PF 9-4 0.356	9298	4402	13.7	1.12	0.32	111	0.356	CYL
PS-PF 13-7 0.4	13137	/363	20.5	1.24	0.36	162	0.395	HPC / CYL
PS-PF 13-8 0.4	15145	/655	20.8	1.21	0.37	104	0.405	HPC/CYL
PS-PF 9-0 0.44	0277	5723	14.5	1.13	0.40	110	0.439	LAM
PS-PF 9-0 0.42	8201	5100	13.4	1.14	0.30	104	0.416	$LAM \Rightarrow DIS(400 K)$
PS-PE 7-10.0.61	7118	9582	16.7	1.12	0.57	115	0.425	CVI (DIS)
PS-PF 7-9 0.63	6626	9474	16.1	1.14	0.59	110	0.625	CYL (DIS)
PS-PF 7-10 0 63	6555	9545	16.1	1.13	0.59	110	0.629	CYL (DIS)
PS-PF 7-10 0.64	6738	10362	17.1	1.13	0.61	116	0.642	CYL (DIS)
PS-PF 6-10 0.65	6403	10197	16.6	1.15	0.61	112	0.650	CYL (DIS)
PS-PF 6-11 0.66	6313	10687	17	1.12	0.63	113	0.664	CYL (DIS)
PS-PF 6-11 0.68	6237	11363	17.6	1.12	0.65	116	0.680	CYL (DIS)
PS-PF 12-8 0.43	11976	7624	19.6	1.14	0.39	153	0.426	LAM
PS-PF 9-4 0.36	8897	4303	13.2	1.12	0.33	107	0.361	CYL (DIS)
PS-PF 9-5 0.4	9242	5358	14.6	1.13	0.37	115	0.403	CYL
PS-PF 10-7 0.43	10258	6642	16.9	1.13	0.39	131	0.430	LAM
PS-PF 13-4 0.28	13160	4340	17.5	1.11	0.25	148	0.278	CYL
PS-PF 11-6 0.4	11474	6426	17.9	1.11	0.36	142	0.395	CYL
PS-PF 13-5 0.326	13009	5391	18.4	1.11	0.29	152	0.326	CYL (DIS)
PS-PF 14-6 0.35	13514	6186	19.7	1.12	0.31	160	0.348	CYL
PS-PF 13-5 0.32	13098	5402	18.5	1.11	0.29	152	0.325	CYL
PS-PF 13-5 0.31	12779	4921	17.7	1.11	0.28	147	0.310	CYL
PS-PF 13-5 0.311	12834	4966	17.8	1.11	0.28	148	0.311	CYL
PS-PF 7-8 0.55	7387	7813	15.2	1.13	0.51	109	0.552	LAM \rightarrow DIS (K)
PS-PF 10-5 0.38	9921	5179	15.1	1.12	0.34	121	0.379	$CYL \rightarrow DIS (405 \text{ K})$
PS-PF 8-5 0.41	8402	4998	13.4	1.13	0.37	105	0.410	$CYL \Rightarrow DIS (399 \text{ K})$
PS-PF 11-0 0.39	11200	0194	1/.4	1.15	0.36	158	0.392	$C \mathbf{Y} \mathbf{L} \Rightarrow \mathbf{DIS} (400 \text{ K})$
PS-FF 14-4 0.20	13328	5245	17.0	1.11	0.23	130	0.233	
PS-FF 13-3 0.33	12000	5470	1/.9	1.11	0.29	14/	0.320	
DS DE 25 9 0 22	24744	014/0 0256	10.5	1.12	0.55	275	0.307	CIL
Г 5-ГГ 55-6 U.22 DS DE 6 12 0 72	5507	0200	43	1.1	0.19	3/3	0.21/	$CVI \rightarrow DIS(205V)$
PS_PF 5_13 0.72	5170	12015	10.2	1.11	0.09	115	0.725	$CYL \Rightarrow DIS (371 K)$
PS_PF 5_10.0.69	5240	9860	15.1	1.09	0.72	00	0.687	$CYL \rightarrow DIS(383 K)$
PS_PF 8_9 0 56	8014	8786	16.8	1.15	0.05	120	0.561	$LAM \rightarrow DIS (355 K)$
PS-PF 8-10.0.6	7725	10075	17.8	1.09	0.52	120	0.603	$LAM \rightarrow DIS(362 \text{ K})$

3.3 Θερμικές Ιδιότητες

Η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των δισυσταδικών πολυμερών PS-b-PF πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) μέσω κύκλων θέρμανσης με ρυθμό 20 K/min και 10 K/min. Στόχος της μελέτης ήταν ο εντοπισμός των θερμοκρασιών υάλου (T_g) του πολυστυρενίου και του πολυφαρνεσενίου. Στο Σχήμα 3.1 (α) απεικονίζεται ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα ροής θερμότητας καθώς και η πρώτη παράγωγος της συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δισυσταδικό πολυμερές (PS-PF 13-7 0.4) κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης με ρυθμό 20 K/min. Στο Σχήμα 3.1 (β) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά η παράγωγος της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα εννέα πρώτα δείγματα του Πίνακα 3.1. Τα συμπολυμερή χαρακτηρίζονται από μικρές μοριακές μάζες ($M_n \sim 20 kg/mol$) και μεγάλο εύρος συστάσεων $f_{PF} \in [0.3 - 0.71]$.



Σχήμα 3.1. (α) Διάγραμμα της ροής θερμότητας και της παραγώγου της συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δισυσταδικό πολυμερές (PS-PF 13-7 0.4) κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης με ρυθμό 20 K/min. (β) Διάγραμμα της παραγώγου της ροής θερμότητας για τα εννέα πρώτα συμπολυμερή του Πίνακα 3.1. Οι καμπύλες είναι μετατοπισμένες κατακόρυφα για καλύτερη ευκρίνεια. Με βέλη υποδεικνύονται οι θερμοκρασίες υάλου του πολυφαρνεσενίου, της διεπιφάνειας και του πολυστυρενίου.

Παρατηρείται η ύπαρξη τριών κορυφών: εκείνη στη χαμηλότερη θερμοκρασία αντιστοιχεί στη θερμοκρασία υάλου της φάσης του πολυφαρνεσενίου (T_g^{PF}) , ενώ εκείνη στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών στη φάση του πολυστυρενίου (T_g^{PS}) . Η ενδιάμεση κορυφή χαρακτηρίζει την μετάβαση
υάλου της διεπιφάνειας (T_g^{inter}) . Η συνύπαρξη ανόμοιων επαναλαμβανόμενων μονάδων στη διεπιφάνεια της μορφολογίας οδηγεί στην παρουσία ενός ενδιάμεσου T_g εξαιτίας της ανάμειξης.

Η θερμοκρασία υάλου προσδιορίστηκε και μέσα από την τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης Διαμορφούμενου Ρυθμού (TM-DSC). Στο Σχήμα 3.2 απεικονίζεται το αντιστρεπτό μέρος της θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύστημα PS-PF 4-32 0.9. Σε ορισμένες περιπτώσεις, παρατηρούμε την παρουσία τριών θερμοκρασιών υάλου.



Σχήμα 3.2. Διάγραμμα του αντιστρεπτού μέρους της θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις επιλεγμένες περιόδους και ρυθμούς θέρμανσης. Με βέλη υποδεικνύονται οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης του πολυφαρνεσενίου, της διεπιφάνειας και του πολυστυρενίου.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι δυνατή η εκτίμηση του μεγέθους της συνεργατικότητας των περιοχών (cooperatively rearranging regions, CRR) που αναδιατάσσονται στο T_g . Το μέγεθος της συνεργατικότητας εκφράζεται μέσω ενός χαρακτηριστικού μήκους της μετάβασης υάλου, ξ_{α} , το οποίο υπολογίζεται μέσω του μοντέλου του Donth⁽¹⁾:

$$\xi_{\alpha} = \left[\frac{R \cdot T_g^2 \cdot \Delta\left(\frac{1}{C_p}\right)}{\rho N_A(\delta T)^2}\right]^{\frac{1}{3}}$$
(3.1)

όπου R η σταθερά των ιδανικών αερίων, N_A ο αριθμός Avogadro, T_g η θερμοκρασία της υαλώδους μετάπτωσης, ρ η πυκνότητα , $\Delta\left(\frac{1}{c_p}\right) = 1/C_p^{glass} - 1/C_p^{liquid}$ και $\delta T = \Delta T/2.5$ η διακύμανση της θερμοκρασίας. Το χαρακτηριστικό μήκος των CRR προκύπτει να είναι $\xi_{\alpha} \sim 1.6$ nm.



Σχήμα 3.3. Διάγραμμα του αντιστρεπτού μέρους της θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δισυσταδικό πολυμερές (PS-PF 4-32 0.9). Η μέτρηση TM-DSC έγινε με περίοδο ταλάντωσης T = 100 s και ρυθμό θέρμανσης 2 K/min. Αναγράφονται τα απαραίτητα μεγέθη για την εξαγωγή του χαρακτηριστικού μήκους ξ_{α} .

Τέλος, μέσω των αποτελεσμάτων της τεχνικής του TM-DSC είναι δυνατή η εξαγωγή των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης (*relaxation times*) του τμηματικού μηχανισμού (αμηχανισμός) ο οποίος σχετίζεται με τη μετάβαση υάλου. Ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης προκύπτει μέσω της σχέσης:

$$\tau_{\alpha}^{MDSC} = \frac{1}{\omega} = \frac{P}{2\pi}$$
(3.2)

όπου *P* η επιλεγμένη περίοδος ταλάντωσης του ρυθμού θέρμανσης. Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης για το δισυσταδικό πολυμερές (PS-PF 4-32 0.9) αναγράφονται στον Πίνακα 3.2.

	TM-DSC							
	<i>T</i> (K)	P (s)	τ_{α} (s)					
	200	100	16					
DE	201	60	10					
РГ	202	40	6					
	204	20	3					
Tutur	274	40	6					
Inter	279	20	3					
	316	100	16					
PS	322	60	10					
	322	40	6					

Πίνακας 3.2. Χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης των α-μηχανισμών.

3.4 Μορφολογία

Η μορφολογίας των δισυσταδικών πολυμερών PS-b-PF διερευνήθηκε μέσω της τεχνικής της Σκέδασης Ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες (SAXS). Η αναγνώριση της εκάστοτε μορφολογίας στηρίγτηκε στην αλληλουχία των ανακλάσεων τύπου Bragg. Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές καμπύλες σκέδασης για τις τέσσερεις κλασσικές μορφολογίες. Ειδικότερα, στο Σχήμα 3.4 (α) το δισυσταδικό πολυμερές (PS-PF 15-6 0.3) με μοριακή μάζα $M_n = 21 \ kg/mol$ και σύσταση $f_{PF} =$ 0.299 παρουσιάζει μορφολογία κυλίνδρων της μαλακής φάσης (PF) σε εξαγωνική συμμετρία μέσω της χαρακτηριστικής αλληλουχίας των λόγων των μέτρων του ανύσματος σκέδασης ως προς την πρώτη κορυφή Bragg, $1:\sqrt{3}: 2:\sqrt{7}$. Στο Σχήμα 3.4 (β) η καμπύλη αντιστοιχεί στη φυλλοειδή μορφολογία (LAM) του δισυσταδικού πολυμερούς (PS-PF 12-8 0.45) με μοριακή μάζα $M_n =$ 19.8 kg/mol και σύσταση $f_{PF} = 0.453$, μέσω της χαρακτηριστικής αλληλουχίας των μέτρων του q ως προς την πρώτη κορυφή, 1: 2: 3. Ενώ στο Σχήμα 3.4 (γ) το δισυσταδικό πολυμερές (PS-PF 6-12 0.71) με $M_n = 17.9 \ kg/mol$ και σύσταση $f_{PF} = 0.711$ εμφανίζει τη μορφολογία κυλίνδρων αποτελούμενους από τη σκληρή φάση (PS) σε εξαγωνική συμμετρία μέσω της χαρακτηριστικής αλληλουχίας των q ως 1: $\sqrt{3}$: 2: $\sqrt{7}$. Τέλος, το δισυσταδικό πολυμερές (PS-PF 4-32 0.9) στο Σχήμα 3.4 (δ) με $M_n = 36.7 \ kg/mol$ και σύσταση $f_{PF} = 0.898$ εμφανίζει τη μορφολογία των σφαιρών σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (SPH) μέσω της αλληλουχίας των q ως $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{5}$ και του παράγοντα δομής των σφαιρών (ευρεία κορυφή σε $q \sim 0.62 \ nm^{-1}$).



Σχήμα 3.4. Αντιπροσωπευτικές καμπύλες SAXS των μορφολογιών του δισυσταδικού πολυμερούς PSb-PF για τις διάφορες θερμοκρασίες. (α) Κύλινδροι πολυφαρνεσενίου σε εξαγωνικό πλέγμα (HPC/CYL) για το δισυσταδικό (PS-PF 15-6 0.3), (β) Φυλλοειδής μορφολογία (LAM) για το (PS-PF 12-8 0.45), (γ) Κύλινδροι πολυστυρενίου σε εξαγωνικό πλέγμα (HPC) για το δισυσταδικό (PS-PF 6-12 0.71) και (δ) Σφαίρες πολυστυρενίου σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (SPH) για το (PS-PF 4-32 0.9). Με βέλη δίνονται οι θέσεις των κορυφών σκέδασης, ενώ αναγράφεται και ο λόγος του μέτρου του ανύσματος σκέδασης κάθε μεγίστου περίθλασης Bragg ως προς εκείνο της κύριας κορυφής Bragg.

Για την καλύτερη περιγραφή του βαθμού οργάνωσης της μορφολογίας των κυλίνδρων σε εξαγωνική συμμετρία για το εκάστοτε σύστημα, έγινε η εξής διάκριση: (α) οι κύλινδροι σε πυκνή διάταξη που παρουσιάζουν ισχυρές κορυφές σκέδασης αναφέρονται ως HPC, (β) οι κύλινδροι με ελαφρά διαπλάτυνση των κορυφών σκέδασης μεγαλύτερης τάξης αναφέρονται ως HPC/CYL, ενώ (γ) οι κύλινδροι με ιδιαίτερα ευρείες δευτερεύουσες κορυφές σκέδασης ως CYL.

3.5 Παράγοντας αλληλεπίδραση χ_{AB}

Για τον προσδιορισμό του παράγοντα αλληλεπίδρασης αξιοποιήθηκαν συμμετρικά και σχεδόν συμμετρικά ($f_{PF} \approx 0.5$) δισυσταδικά πολυμερή PS-b-PF στα οποία βρέθηκε πειραματικά η μετάβαση τάξης/αταξίας. Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας μετάβασης έγινε τόσο μέσω της τεχνικής SAXS όσο και μέσα από την τεχνική της Ρεολογίας με την εκτέλεση ισόχρονων μετρήσεων ($\omega = 1 \ rad/s$). Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων για το συμμετρικό συμπολυμερές PS-PF 7-7 0.52. Η μετάβασης τάξης/αταξίας του συστήματος παρουσιάζεται έντονα μέσω της ασυνέχειας στην ένταση της κύριας κορυφή σκέδασης (Σχήμα 3.5 (β)), ενώ ο ακριβής προσδιορισμό της θερμοκρασίας της έγινε μέσω της ασυνέχειας που παρουσιάζουν τα μεγέθη της αντιστρόφου εντάσεως της κύριας κορυφής σκέδασης ($1/I(q^*)$), το μέτρο του ανύσματος σκέδασης που αντιστοιχεί στο πρώτο μέγιστο περίθλασης (q^*) και το πλάτος της κύριας κορυφής (w). Ομοίως, η μετάβαση παρατηρείται και μέσα από την μεταβολή της μηχανικής απόκρισης του συστήματος, με την απότομη μείωση του διατμητικού μέτρου αποθήκευσης (G').



Σχήμα 3.5. (α) Διάγραμμα της αντιστρόφου εντάσεως της κύριας κορυφής σκέδασης $(1/I(q^*))$, του μέτρου του ανύσματος σκέδασης που αντιστοιχεί στο πρώτο μέγιστο περίθλασης (q^*) και του πλάτους της κύριας κορυφής (w) συναρτήσει της αντιστρόφου θερμοκρασίας. (β) Καμπύλες SAXS του συστήματος PS-PF 7-7 0.52 όπου αναδεικνύεται η μετάβαση τάξης/αταξίας μέσω της απότομης μείωσης της έντασης της κύριας κορυφής. (γ) Διάγραμμα του μηχανικού μέτρου αποθήκευσης (μπλε)

και απωλειών (κόκκινο) καθώς και της παραγώγου του διατμητικού μέτρου αποθήκευσης (συνεχής γραμμή) συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Η παράμετρος αλληλεπίδρασης ορίζεται ως: $\chi_{AB} = (\alpha/T_{ODT}) + \beta$ (Σχέση 3.3), όπου α η παράμετρος της ενθαλπικής και β η παράμετρος της εντροπικής συνεισφοράς. Αρχικά, η παράμετρος αλληλεπίδρασης προσδιορίστηκε με βάση την θεωρία μέσου πεδίου (*MFT*). Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής του παράγοντα δομής της φάσης της αταξίας (Σχέση 1.15) στις καμπύλες SAXS του δισυσταδικού πολυμερούς PS-*b*-PF, καθώς και η εξάρτιση του παράγοντα αλληλεπίδρασης από τη θερμοκρασία.



Σχήμα 3.6. (Αριστερά) Διάγραμμα της προσαρμογής του παράγοντα δομής της φάσης της αταξίας στις καμπύλες SAXS του σχεδόν συμμετρικού συμπολυμερούς PS-PF 8-9 0.56 για το θερμοκρασιακό εύρος 373 K έως 523 K. (Δεξιά) Διάγραμμα της παράγοντα αλληλεπίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως προβλέπεται από την *MFT*. Η συνεχής γραμμή αποτελεί γραμμική προσαρμογή στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών για τον προσδιορισμό των παραμέτρων α, β.

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων α και β έγινε μέσα από γραμμική προσαρμογή στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών για τα δισυσταδικά πολυμερή PS-PF 8-9 0.56, PS-PF 8-10 0.6. Η τελική τιμή του παράγοντα αλληλεπίδρασης προέκυψε ως:

$$\chi_{MFT} = \frac{24}{T} + 0.033 \tag{3.4}$$

Ωστόσο, οι παραπάνω τιμές των παραμέτρων της ενθαλπικής (α) και εντροπικής (β) συνεισφοράς δεν συμπεριλαμβάνουν την επίδραση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης. Για τον λόγο αυτό, ακολούθησε ο προσδιορισμός του παράγοντα αλληλεπίδρασης λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των

διακυμάνσεων. Ειδικότερα, για την περίπτωση των συμμετρικών δισυσταδικών πολυμερών η αυτόσυνεπής θεωρίας πεδίου (SCFT) προβλέπει μια μετάβαση στη θέση⁽²⁾:

$$(\chi N)_{FH} = (\chi N)_{MFT} + 0.93632 c^2 (d\lambda)^{\frac{2}{3}} \widetilde{N}^{-1/3}$$
(3.5)

όπου $(\chi N)_{MFT}$ το σημείο μετάβασης όπως προβλέπεται από τη MFT, c, d και λ παράμετροι της SCFT και \tilde{N} η παράμετρος Ginzburg, η οποία ποσοτικοποιεί την επίδραση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης. Η παράμετρος \tilde{N} προσδιορίζεται μέσα από τη σχέση: $\tilde{N} = (\bar{\alpha}^6/\bar{u}^2)N$, με $\alpha_{PS} =$ 0.7 nm, $\alpha_{PF} = 0.76$ nm τα στατιστικά μήκη Kuhn των δύο συστατικών. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του προσδιορισμού της θερμοκρασίας μετάβασης τάξης/αταξίας παρουσιάζονται συγκεντρωμένα στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3. Θερμοκρασίας μετάβασης τάξης/αταξίας (T_{ODT}) και παράμετροι Ginzburg (\tilde{N}) .

Sample	$M_{\rm n}$ (kg/mol)	$f_{\rm PF}$	N	\tilde{N}	$T_{\text{ODT}}^{\text{RHEO}}(\text{K})$	$T_{\text{ODT}}^{\text{SAXS}}(\mathbf{K})$
PS-PF 6-6 0.51	12.3	0.515	89	220	352.8	341.5
PS-PF 7-7 0.52	14.8	0.523	105	261	362.8	381.5
PS-PF 8-5 0.43	13.4	0.425	104	246	381.6	400

Λύνοντας ταυτόχρονα το σύστημα των σχέσεων (3.3) και (3.5) προκύπτει:

$$\chi_{PS-PF} = \frac{(59 \pm 3)}{T} + 0.014 \tag{3.6}$$

Στην συνέχεια, για να γίνει η σύγκριση του παράγοντα αλληλεπίδρασης χ_{PS-PF} με εκείνον του συστήματος χ_{PS-PI} , έγινε ο υπολογισμός του παράγοντα αλληλεπίδρασης του συμπολυμερούς με βάση ενός κοινού στατιστικού όγκου $u_{comp} = 0.118 \ nm^3$. Σε αυτή την περίπτωση προκύπτουν οι τιμές του Πίνακα 3.4. με τον παράγοντα αλληλεπίδρασης να είναι ίσος με:

$$\chi_{PS-PF}^{comp} = \frac{(52 \pm 3)}{T} + 0.007 \tag{3.7}$$

Πίνακας 3.4. Θερμοκρασίας μετάβασης τάξης/αταξίας (T_{ODT}) και παράμετροι Ginzburg (\tilde{N}) για κοινό στατιστικό όγκο $u_{comp} = 0.118 \ nm^3$.

Sample	$M_{\rm n}$ (kg/mol)	$f_{ m PF}$	N	\tilde{N}	$T_{\text{ODT}}^{\text{RHEO}}(K)$	$T_{ODT}^{SAXS}(K)$
PS-PF 6-6 0.51	12.3	0.515	89	979	352.8	341.5
PS-PF 7-7 0.52	14.8	0.523	105	1160	362.8	381.5
PS-PF 8-5 0.43	13.4	0.425	104	1095	381.6	400

Έχοντας προσδιορίσει τον παράγοντα αλληλεπίδρασης των δισυσταδικών πολυμερών PS-*b*-PF είναι δυνατή η σύγκριση με τον PS-*b*-PI, το οποίο αποτελεί «αδελφό» συμπολυμερές (καθώς το PF έχει παρόμοια δομή με το PI, με μόνη διαφορά την ύπαρξη δύο διπλών δεσμών στην πλευρική του ομάδα). Για θερμοκρασίες σύγκρισης 373 K και 423 K παρατηρούμε ότι ο παράγοντας αλληλεπίδρασης του συμπολυμερούς PS-*b*-PF είναι μεγαλύτερος από εκείνον του PS-*b*-PI (Πίνακας 3.5) και για τους δύο παράγοντες αλληλεπίδρασης (χ_{PS-PF} και χ_{PS-PF}^{comp}). Επομένως, αναμένεται ισχυρότερος νανοφασικός διαχωρισμός στο σύστημα PS-*b*-PF.

Πίνακας 3.5. Σύγκριση του παράγοντα αλληλεπίδρασης των δισυσταδικών πολυμερών PS-b-PF και PS-b-PI $^{(3)}$ για θερμοκρασίες 373 K και 423 K.

	$\chi_{AB} (\bar{u}=(u_A+u_B)/2)$	<i>T</i> (K)	$\chi_{AB}(T)$	
	$50/T \pm 0.014$	373	0.171	
PS-0-PF	59/1 + 0.014	423	χ _{AB} (T) 0.171 0.152 0.106 0.083	
	71 4/T 0.0857	373	0.106	
r5-0-P1	/1.4/1 - 0.083/	423	0.083	

	χ_{AB} (u=118 Å ³)	<i>T</i> (K)	$\chi_{AB}(T)$
DS & DE	$52/T \pm 0.007$	373	0.146
PS-0-PF	52/1 + 0.007	423	$\frac{\chi_{AB}(T)}{0.146}$ 0.130 0.106 0.083
	71 4/T 0.0857	373	0.106
P3-0-P1	/1.4/1 - 0.083/	423	0.083

3.6 Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων

Με τον προσδιορισμό του παράγοντα αλληλεπίδρασης (χ_{PS-PF}) είναι δυνατή η κατασκευή του Διαγράμματος Ισορροπίας Φάσεων του δισυσταδικού πολυμερούς PS-*b*-PF (Σχήμα 3.7).



Σχήμα 3.7. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του δισυσταδικού πολυμερούς PS-b-PF. Οι νανοφάσεις του διαγράμματος είναι (α) η φυλλοειδής μορφολογία (LAM), (β) οι κύλινδροι σε εξαγωνική συμμετρία (HPC, HPC/CYL, CYL) και (γ) η μορφολογία των σφαιρών σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (SPH). Κάθε σημείο αντιστοιχεί σε μέτρηση SAXS στο θερμοκρασιακό εύρος (303 K - 423 K), ενώ σε περιπτώσεις όπου ήταν απαραίτητο η μέτρηση συνεχιζόταν έως και τους 523 K. Οι συνεχείς γραμμές προσδιορίζουν τα όριο μεταξύ των οργανωμένων φάσεων και της αταξίας (DIS). Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν την περιοχή στην οποία οι θερμοκρασίες υάλου επηρεάζουν την οργάνωση της μορφολογίας των σφαιρών του PF.

Για την καλύτερη δυνατή μελέτη της επίδρασης της διαμορφωτικής ασυμμετρίας στο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του PS-*b*-PF, έγινε ο προσδιορισμός του παράγοντα ασυμμετρίας (ε), λαμβάνοντας υπόψη τόσο τους ξεχωριστούς όγκους των επαναλαμβανόμενων μονάδων A-B, όσο και τον κοινό όγκο, u = 118 Å³, για καλύτερη σύγκριση.

Για $\alpha_{PS} = 0.7 nm$, $\alpha_{PF} = 0.76 nm$ τα στατιστικά μήκη Kuhn και $u_{PS} = 0.164 nm^3$, $u_{PF} = 0.376 nm^3$ οι στατιστικοί όγκοι προκύπτουν:

$$\varepsilon = (\alpha_{PS}^2/6u_{PS})/(\alpha_{PF}^2/6u_{PF}) = 1.94$$
$$\varepsilon_{comp} = (\alpha_{PS}^2/6u)/(\alpha_{PF}^2/6u) = \frac{a_{PS}^2}{a_{PF}^2} = 1.18$$
(3.8)

$$\zeta = \frac{a_{PS}}{a_{PF}} = 1.09$$

όπου ε ο παράγοντας διαμορφωτικής ασυμμετρίας, ε_{comp} ο παράγοντας ασυμμετρίας κανονικοποιημένος ως προς ένα κοινό στατιστικό όγκο $u = 0.118 nm^3$ και ζ ο παράγοντας ασυμμετρίας των στατιστικών μηκών. Στον Πίνακα 3.6 γίνεται σύγκριση των τιμών των παραμέτρων ασυμμετρίας, του δισυσταδικού πολυμερούς PS-*b*-PF με εκείνων των υπολοίπων συμπολυμερών των γνωστών διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων. Όπως αναφέρθηκε στην υποενότητα 1.1.4, γίνεται σύγκριση και των τριών εκφράσεων του παράγοντα ασυμμετρίας (Σχέσεις 3.8) για την καλύτερη εξαγωγή συμπερασμάτων.

A-B	$f_{\rm A}$	$10^{-3} \tilde{N}$	$\alpha_{\rm A}$ (nm)	$\alpha_{\rm B}$ (nm)	$u_{\rm A} ({\rm nm}^3)$	$u_{\rm B} (\rm nm^3)$	З	E comp	ζ
PI-b-PS	0.5	1.1	0.82	0.7	0.125	0.164	1.80	1.37	1.17
PEO- <i>b</i> -PI	0.45	0.96	0.7	0.82	0.062	0.125	1.48	1.37	1.17
PE-b-PEP	0.5	27	0.88	0.73	0.054	0.136	3.64	1.45	1.21
PEP-b-PEE	0.5	3.4	0.73	0.5	0.136	0.107	1.68	2.13	1.46
PE-PEE	0.5	3.3	0.88	0.5	0.054	0.107	6.10	3.10	1.76
PI-b-PLA	0.5	2.8	0.82	0.708	0.125	0.203	2.17	1.34	1.16
PS-b-PF	0.52	1.2	0.7	0.76	0.164	0.376	1.94	1.18	1.09

Πίνακας 3.6. Σύγκριση παραμέτρων ασυμμετρίας

*όπου $\widetilde{N} = \frac{a_{AB}^6}{u^2} N$ η παράμετρος Ginzburg και του παράγοντα διαμορφωτικής ασυμμετρίας $\varepsilon_{comp} = \frac{a_A^2/6u}{a_B^2/6u}$ είναι υπολογισμένα ως προς έναν κοινό στατιστικό όγκο $u = 0.118 \ nm^3$.



Σχήμα 3.8 Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των δισυσταδικών πολυμερών PS-*b*-PF για τον παράγοντα αλληλεπίδραση της Σχέσης (3.7) να έχει υπολογιστεί για τον κοινό όγκο $u = 0.118 \ nm^3$, ως μέτρο σύγκρισης με τα άλλα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων του Σχήματος 1.10.

Επομένως, το δισυσταδικό πολυμερές PS-*b*-PF εμφανίζει τον μικρότερο βαθμό διαμορφωτικής ασυμμετρίας (ε_{comp}) και ασυμμετρίας των στατιστικών μηκών (ζ) σε σύγκριση με τα δισυσταδικά πολυμερή των γνωστών διαγραμμάτων φάσεων. Μια πρώτη παρατήρηση του διαγράμματος ισορροπίας φάσεων του δισυσταδικού PS-*b*-PF είναι η παρουσία μόνο κλασσικών φάσεων (*LAM*, *HPC/CYL*, *SPH*). Στην περιοχή των συμμετρικών συστάσεων (0.41 < f_{PF} < 0.61) η φυλλοειδής μορφολογία (*LAM*) είναι θερμοδυναμικά σταθερή. Σε λιγότερο συμμετρικές συστάσεις (0.21 < f_{PF} < 0.41 και 0.61 < f_{PF} < 0.81) κυριαρχεί η μορφολογία των κυλίνδρων σε εξαγωνική συμμετρία, όπου

παρουσιάζονται διαφορετικοί βαθμοί οργάνωσης; CYL: κύλινδροι απουσία τάξης μεγάλης εμβέλειας; ΗΡΕ κύλινδροι οργανωμένοι σε εξαγωνικό πλέγμα. Τέλος, η μορφολογία των σφαιρών σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (SPH) συναντάται για ασύμμετρες συστάσεις και για μεγαλύτερες τιμές νανοφασικού διαχωρισμού ($\chi N \sim 35$). Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του διαγράμματος είναι η απουσία μεταβάσεων μεταξύ των οργανωμένων φάσεων, καθώς τα όρια των νανοφάσεων εμφανίζονται με κατακόρυφες γραμμές, όμοια με εκείνα στο διάγραμμα του δισυσταδικού PI-b-PLA, το οποίο περιορίζεται σε μια πολύ μικρότερη περιοχή νανοφασικού διαχωρισμού ($10 < \chi N < 25$). Η μετάβαση τάξης/αταξίας παρατηρείται σε κάθε οργανωμένη μορφολογία επιβεβαιώνοντας τις προβλέψεις της αυτοσυνεπούς θεωρίας πεδίου (SCFT) και τον χαρακτηρισμό της μετάβασης ως ασθενούς μετάβασης 1^{ης} τάξης. Η εμφάνιση μόνο κλασσικών φάσεων, και η απουσία του διπλού γυροειδούς $(I\alpha \overline{3}d)$, αποτελεί ένα ακόμα χαρακτηριστικό του διαγράμματος. Η εμφάνιση του διπλού γυροειδούς, όπως έχει αναφερθεί στην θεωρία, εξαρτάται από το μέγεθος των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης (\widetilde{N}) και τον παράγοντα ασυμμετρίας (ε). Το δισυσταδικό πολυμερές PS-b-PF χαρακτηρίζεται από σχετική διαμορφωτική συμμετρία (ε_{comp} = 1.18) και ισχυρές διακυμάνσεις $(\tilde{N}_{comp} \sim 10^3)$. Επιπλέον, ο παράγοντας ασυμμετρίας των στατιστικών μηκών ($\zeta = 1.09$) βρίσκεται στην περιοχή αστάθειας της $Ia\overline{3}d$ (0.98 < ζ < 1.95)⁽⁴⁾, που πιθανώς να εξηγεί την απουσία της. Ωστόσο, παραμένει ερώτημα το γιατί οι πιο οργανωμένες νανοφάσεις της HPC εντοπίζονται σε ένα μικρό μέρος του Διαγράμματος Ισορροπίας Φάσεων, ενώ εμφανίζονται να περιβάλλονται από τις λιγότερο οργανωμένες φάσεις της CYL. Τέλος, ο βαθμός οργάνωσης των νανοδομών επηρεάζεται και από την θερμοκρασία υάλου (T_a) του PS για τις μεγάλες τιμές της σύστασης του (f_{PS}) .

3.7 Βαθμός Νανοφασικού Διαχωρισμού

Η επίδραση του βαθμού του νανοφασικού διαχωρισμού (χN) στην δομή των συμπολυμερών μελετήθηκε για την περίπτωση των συμμετρικών συμπολυμερών PS-b-PF (LAM) μέσω της εξάρτησης του χαρακτηριστικού μήκους των νανοδομών ($d = 2\pi/q^*$) από τον βαθμό πολυμερισμού (N). Στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού (μικρό N) χρησιμοποιήθηκαν τα δισυσταδικά πολυμερή (PS-PF 6-6 0.51) και (PS-PF 7-7 0.52). Για την περιοχή του ενδιάμεσου διαχωρισμού τα συμπολυμερή (PS-PF 10-8 0.49), (PS-PF 9-10 0.55), (PS-PF 12-8 0.45), και (PS-PF 19-20 0.56), ενώ τα (PS-PF 49-61 0.59) και (PS-PF 64-64 0.54) βρίσκονται στην περιοχή του ισχυρού διαχωρισμού (μεγάλο N) (Σχήμα 3.9). Μέσω μιας γραμμικής προσαρμογής, προέκυψε η εξάρτηση $d \sim N^{0.88}$, η οποία βρίσκεται σε αναντιστοιχία με τις θεωρητικές προβλέψεις στα όρια του ισχυρού ($N^{2/3}$) και του ασθενούς ($N^{1/2}$) διαχωρισμού.



Σχήμα 3.9. (α) Καμπύλες SAXS σχεδόν συμμετρικών κατά συστάδες πολυμερών PS-*b*-PF. Με βέλη αναδεικνύονται τα μέγιστα περίθλασης Bragg, ενώ δίνεται και η τιμή του μέτρου του ανύσματος σκέδασης της πρώτης κορυφής Bragg, q^* . (β) Διάγραμμα του χαρακτηριστικού μήκους της φυλλοειδούς μορφολογίας, d, συναρτήσει του βαθμού πολυμερισμού σε log-log αναπαράσταση. Η τιμή του χαρακτηριστικού μήκους εξήχθη στη θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref} = 403 K$.

3.8 Οργάνωση εντός της φάσης της αταξίας- Η περίπτωση των ασύμμετρων συμπολυμερών

Αρχικά, όπως έχει αναφερθεί στη θεωρία η μορφολογία των σφαιρών παρουσιάζει οργάνωση ακόμα και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία μετάβασης τάξης/αταξίας⁽⁵⁾. Η οργάνωση αυτή σχετίζεται με την ύπαρξη τοπικού διαχωρισμού των φάσεων εντός της φάσης της αταξίας. Η εξαγωγή των κυριότερων χωρικών χαρακτηριστικών της μορφολογία των σφαιρών γίνεται μέσω της προσαρμογής κατάλληλων μοντέλων περιγραφής του παράγοντα δομής στις καμπύλες SAXS του συστήματος σε $T > T_{oDT}$. Για το σκοπό αυτό έγινε χρήση του μοντέλου Schultz, το οποίο περιγράφει σφαιρικά σωματίδια με πολυδιασπορά στο μέγεθος τους. Μέσω της προσαρμογής έγινε εξαγωγή της μέσης ακτίνας των σφαιρών $\langle R_S \rangle = 5.8 nm$ καθώς και της ακτίνας σκληρής σφαίρας $R_{HS} = 11.3 nm$, η οποία εκφράζει μία ενεργό ακτίνα αλληλεπίδρασης μεταξύ των σφαιρών (μοντέλου Percus-Yervick). Επιπρόσθετα, στο Σχήμα 3.10 (β) παρουσιάζεται και η προσαρμογή του μοντέλου του παράγοντα δομής των σφαιρών χωρίς πολυδιασπορά για σύγκριση. Στην περίπτωση αυτή ο παράγοντας δομής ορίζεται ως:

$$P_{spheres}(q,R) = \left|3\frac{sinqR - qRcosqR}{(qR)^3}\right|^2$$
(3.9)

 $\sim 84 \sim$

και ο προσδιορισμός της ακτίνας των σφαιρών (R_S) γίνεται από τη θέση των ελαχίστων του παράγοντα δομής, μέσω της σχέσης: tan(qR) = qR, με το πρώτο ελάχιστο να συναντάται στην τιμή qR = 4.4934.



Σχήμα 3.10. (α) Καμπύλες SAXS του δισυσταδικού πολυμερούς PS-PF 4-32 0.9 για το θερμοκρασιακό εύρος (303 – 423) Κ. Με βέλη αναδεικνύονται οι κύριες κορυφές σκέδασης. (β) Προσαρμογή του μοντέλου Schultz, για την εξαγωγή της ακτίνας των σφαιρών (R_s) και της ακτίνας σκληρής σφαίρας (hard sphere radius, R_{HS}), του μοντέλου σφαιρών απουσία πολυδιασποράς για το δισυσταδικό πολυμερές PS-PF 4-32 0.9 στη θερμοκρασία 423 Κ (φάση της αταξίας).

Η απόσταση των κέντρων των σφαιρών υπολογίστηκε μέσα από το άνυσμα σκέδασης της κύριας κορυφής, $q^* = 0.27 \ nm^{-1}$, μέσω των σχέσεων: $d_0 = \frac{2\pi}{q^*} = 23.1 \ nm$ και $d = d_0 \sqrt{3/2} = 28.3 \ nm$, όπου d_0 η απόσταση των επιπέδων περίθλασης Bragg και d η απόσταση των κέντρων των σφαιρών. Μέσω των παραπάνω εκτιμήθηκε και θεωρητικά η ακτίνα των σφαιρών PS μέσω της σχέσης:

$$R_{SPH} = \left(\frac{f_{PS}}{\left(\sqrt{3}\pi\right)^{\frac{1}{3}}}\right) \cdot d = 7.5 \ nm \tag{3.10}$$

Πέρα από την ακτίνα και την απόσταση μεταξύ τους, οι σφαίρες PS περιβάλλονται από τη διεπιφάνεια του συμπολυμερούς. Το πάχος της διεπιφάνειας υπολογίστηκε με βάση τα παρακάτω μοντέλα (Σχέσεις 3.11) και η εξάρτηση του από τη θερμοκρασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.11.

Helf and:
$$\Delta_{\infty} = \frac{2\alpha}{\sqrt{6\chi_{AB}}}$$
 for N $\rightarrow \infty$ (*SSL*)

~ 85 ~



Σχήμα 3.11. Πάχος της διεπιφάνειας συναρτήσει της θερμοκρασίας: (πράσινο) μοντέλο του Helfand για το όριο του ισχυρού διαχωρισμού (SSL), (μαύρο) μοντέλο Semenov, (κόκκινο) μοντέλο Broseta. Στη συνέχεια, έγινε χρήση του μοντέλου του Broseta, καθώς λαμβάνει υπόψη του την ασυμβατότητα χN_i μεταξύ των δύο φάσεων. Επομένως, το πάχος της διεπιφάνειας στη θερμοκρασία μελέτης (T = 423 K) εκτιμήθηκε να είναι: $d_{inter} = 1.8 nm$.

Συνοψίζοντας, η μορφολογία των σφαιρών παρουσιάζει οργάνωση ακόμα και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία μετάβασης τάξης/αταξίας, εξαιτίας της επίδρασης του τοπικού διαχωρισμού. Στο Σχήμα 3.12 δίνεται μια σχηματική αναπαράσταση της μετάβασης τάξης/αταξίας της μορφολογίας των σφαιρών, με την κατάρρευση του χωροκεντρωμένου κυβικού πλέγματος για $T > T_{ODT}^0$ και τη διατήρηση των σφαιρών εντός της φάσης της αταξίας $(T > T_{ODT}^0)$.





3.9 Ιξωδοελαστικές Ιδιότητες των διαφορετικών νανοδομών-μορφολογιών

Οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες κάθε μορφολογίας μελετήθηκαν μέσω των ισόθερμων μετρήσεων των διατμητικών μέτρων αποθήκευσης (G') και απωλειών (G") συναρτήσει της συχνότητας. Η ρεολογική απόκριση της μορφολογίας συναντάται στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων καθώς το σύστημα πλησιάζει τη θερμοκρασία της μετάβασης στην αταξία. Σε αυτήν την περιοχή η διαδικασία απεμπλοκής των αλυσίδων έχει ολοκληρωθεί και η εφαρμοζόμενη τάση οδηγεί στην συλλογική διάχυση των αλυσίδων στη διεύθυνση της διεπιφάνειας. Η διάχυση επηρεάζεται από την παρουσία τοπολογικών "ατελειών", οδηγώντας στην εμφάνιση ενός πλατό ή μίας ασθενούς εξάρτησης στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων καθως το σύστημα τοπολογικών "ατελειών", οδηγώντας στην εμφάνιση ενός πλατό ή μίας ασθενούς εξάρτησης στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων. Αναλυτικότερα, στο Σχήμα 3.13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ισόθερμων ρεολογικών μετρήσεων των δισυσταδικών πολυμερών συναρτήσει της συχνότητας (α) PS-PF 15-6 0.3, (β) PS-PF 30-11 0.31, (γ) PS-PF 19-20 0.56, (δ) PS-PF 11-23 0.71, (ε) PS-PF 4-32 0.9.



Σχήμα 3.13. Διαγράμματα υπέρθεσης καμπυλών συχνότητας (χρόνου)/θερμοκρασίας των ισόθερμων ρεολογικών μετρήσεων και διαγράμματα van Gurp-Palmen για τα ίδια συμπολυμερή (α) PS-PF 15-6 0.3 (β) PS-PF 30-11 0.31, (γ) PS-PF 19-20 0.56, (δ) PS-PF 11-23 0.71, και (ε) PS-PF 4-32 0.9. Στο ένθετο παρουσιάζονται και τα διαγράμματα της εφαπτομένης της γωνίας δ συναρτήσει της συχνότητας ω, καθώς και διάγραμμα του δεκαδικού λογαρίθμου του συντελεστή μετατόπισης (α_T) συναρτήσει της θερμοκρασίας *T*. Παράλληλα, διακρίνεται η προσαρμογή της εξίσωσης Williams-

Landel-Ferry (κόκκινη συνεχής γραμμή). Οι θερμοκρασίες αναφοράς αναγράφονται επίσης για το κάθε σύστημα.

Αναλυτικότερα, παρατηρούμε σε όλες τις μορφολογίες την ύπαρξη δύο πλατό: ένα στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων που εκφράζει την χαλάρωση της νανοδομής/μορφολογίας (structural relaxation) και ένα στην περιοχή των μεσαίων συχνοτήτων που σχετίζεται με τις εμπλοκές μεταξύ των αλυσίδων. Για την περίπτωση των συστημάτων (γ) και (δ) διακρίνεται ένα ακόμα πλατό στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων το οποίο εκφράζει τη μετάβαση υάλου (T_g^{PS}). Στον Πίνακα 3.7 παρουσιάζονται οι παράμετροι της εξίσωσης Williams-Landel-Ferry, όπως προέκυψαν από την προσαρμογή της τελευταίας στους συντελεστές μετατόπισης (α_T).

Samples	Morphology	f_{PF}	$T_{\rm ref}({\rm K})$	C_1^{r}	$C_2^{r}(\mathbf{K})$	$T_{\rm g}^{\rm DSC}({\rm K})$	C_1^{g}	$C_2^{g}(\mathbf{K})$
PS-PF 15-6 0.3	HPC	0.299	383.15	10.3	94.8	356	14.4	67.7
PS-PF 30-11 0.31	CYL	0.306	383.15	9.5	61.4	364	13.9	42.0
PS-PF 19-20 0.56	LAM	0.555	383.15	7.4	49.7	364	12.0	30.6
PS-PF 11-23 0.71	HPC/CYL	0.71	373.15	8.05	61.09	344	15.4	31.9
PS-PF 4-32 0.9	SPH	0.898	278.15	4.6	129.5	201	11.4	52.4

Πίνακας 3.7. Παράμετροι της εξίσωσης Williams-Landel-Ferry (WLF)

Από τα διαγράμματα van Gurp-Palmen εξήχθησαν τα μέτρα ελαστικότητας ([G^{*}]) των αντίστοιχων πλατό, καθώς και η γωνία δ που τα χαρακτηρίζει (Σχήμα 3.14). Συγκρίνοντας τα συστήματα (α) και (β) με μοριακές μάζες $M_n = 21kg/mol$ και $M_n = 41.5 kg/mol$ αντίστοιχα και κοινή σύσταση ($f_{PF} = 0.3$) και μορφολογία (HPC, CYL), παρατηρούμε την ισχυροποίηση, τόσο του ελαστικού πλατό των εμπλοκών (rubbery plateau), όσο και του πλατό της νανοδομής (domain plateau), μέσα από την μείωση της γωνίας δ. Με την αύξηση της μοριακής μάζας η απόκριση του συστήματος ισχυροποιείται εξαιτίας της αύξησης του αριθμό των εμπλοκών (entanglement) και του μεγέθους των νανοδομών. Επιπλέον, με την αύξηση της σύστασης της μαλακής φάσης (f_{PF}) παρατηρείται μείωση της φασικής γωνίας, δ, που σχετίζεται με το πλατό της νανοδομής (δ_{min}^{nano}). Στην περίπτωση της μορφολογίας των σφαιρών (SPH) στα διαγράμματα (ε) εμφανίζεται το ισχυρότερο πλατό της δομής, με την φασική γωνία να μηδενίζεται ($\delta \approx 0^\circ$). Η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική της μορφολογίας των σφαιρών, όπου το μέτρο αποθήκευσης (G') και το μέτρο απωλειών (G'') είναι ανεξάρτητα της συχνότητας (ω).



Σχήμα 3.14. (Αριστερά) Διάγραμμα των χαρακτηριστικών μέτρων ελαστικότητας στο πλατό συναρτήσει της σύστασης (f_{PF}). Με ανοικτούς κύκλους το μέτρο ελαστικότητας στο ελαστικό πλατό (rubbery plateau), με ημι-γεμάτα εξάγωνα το μέτρο ελαστικότητας του πλατό της νανοδομής (domain plateau), ενώ με ανοικτούς ρόμβους το μέτρο ελαστικότητας στο πλατό της υάλου. Αναγράφονται οι τιμές του ελαστικού πλατό για τα καθαρά συστήματα του PS και PF. (Δεξιά) Διάγραμμα του ελαχίστου της φασικής γωνίας, δ, στο πλατό της νανοδομής συναρτήσει της σύστασης (f_{PF}).

Επιπλέον, είναι δυνατή η εξαγωγή ενός χαρακτηριστικού μήκους της μορφολογίας (ξ) μέσω του ελαστικού πλατό της νανοδομής ως:

$$\xi^3 \approx \frac{k_B T}{G_N^{nano}} \tag{3.12}$$

όπου k_B η σταθερά του Boltzmann, T η θερμοκρασία αναφοράς και G_N^{nano} η τιμή του μέτρου ελαστικότητας στο πλατό της νανοδομής. Στον Πίνακα 3.8. γίνεται σύγκριση του χαρακτηριστικού μήκους ξ, τόσο με την απόσταση των επιπέδων περίθλασης Bragg ($d_0 = 2\pi/q^*$), όσο και με το χαρακτηριστικό μήκος της νανοδομής ($d = d_0$ για την φυλλοειδή μορφολογία (LAM), για την απόσταση μεταξύ των κυλίνδρων, $d = d_0 \sqrt{4/3}$, στη μορφολογία των κυλίνδρων οργανωμένων σε εξαγωνικό πλέγμα (HPC), και η απόσταση μεταξύ των σφαιρών $d = d_0 \sqrt{3/2}$, στη μορφολογία των σφαιρών σε bcc κυβικό πλέγμα, (SPH)).

Samples	Morphology	$f_{\rm PF}$	$G_{\rm N}^{\rm nano}$ (Pa)	$T_{\rm ref}$ (K)	ξ (nm)	d_0 (nm)	d (nm)
PS-PF 15-6 0.3	HPC	0.299	9000	383.15	8.4	20	23.1
PS-PF 30-11 0.31	CYL	0.306	2200	383.15	13.4	31.9	36.8
PS-PF 19-20 0.56	LAM	0.555	170	383.15	31.5	32.2	32.2
PS-PF 11-23 0.71	HPC/CYL	0.71	2700	373.15	12.4	31.4	36.3
PS-PF 4-32 0.9	SPH	0.898	3900	278.15	9.9	12.4	15.2

Πίνακας 3.8. Χαρακτηριστικό μήκος της μορφολογίας (ξ) (Ρεολογία) σε σύγκριση με την περιοδικότητα των νανοδομών.

Ειδικότερα, για την περίπτωση της μορφολογίας των σφαιρών (SPH) το χαρακτηριστικό μήκος (ξ), όπως αυτό εξάγεται από την ρεολογία, είναι της ίδιας τάξης με το χαρακτηριστικό μήκος (d) το οποίο βρέθηκε από την σκέδαση ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες (SAXS). Αυτό δείχνει ότι η πληροφορία του χαρακτηριστικού μήκους της καλύτερα οργανωμένης νανοδομής είναι εγγεγραμμένη και στις ιζωδοελαστικές ιδιότητες του συστήματος. Στο Σχήμα 3.15 συνοψίζεται η μελέτη των ιξωδοελαστικών αποτυπωμάτων των υπό μελέτη μορφολογιών μέσω των ισόθερμων ρεολογικών μετρήσεων στη θερμοκρασία εμφάνισης του πλατό



νανοδομής (domain plateau). Η της φυλλοειδής μορφολογία (LAM) παρουσιάζει την ισχυρότερη εξάρτηση ($G' \sim \omega^{1/2}$). Οι κύλινδροι σε εξαγωνική συμμετρία (HPC) ακολουθούν μια ασθενέστερη εξάρτηση από τη συγνότητα ($G' \sim \omega^{1/4}$). Τέλος, στη μορφολογία των σφαιρών (SPH) τα μέτρα είναι ανεξάρτητα από τη συγνότητα $(G' \sim \omega^0).$ Παρατηρούμε, επίσης, τη διαδοχική μείωση της φασικής γωνίας, δ, που σχετίζεται με τη νανοδομή.

Σχήμα 3.15. Ισόθερμες μετρήσεις των διατμητικών μέτρων αποθήκευσης (G') (μπλε κύκλοι) και απωλειών (G") (κόκκινοι κύκλοι) συναρτήσει της συχνότητας (ω) για τα συστήματα PS-PF 15-6 0.3 (HPC), PS-PF 30-11 0.31 (CYL), PS-PF 19-20 0.56 (LAM), PS-PF 11-23 0.71 (HPC/CYL), και PS-PF 4-32 0.9 (SPH). Αναγράφεται η θερμοκρασία της μέτρησης και η τιμή της φασικής γωνίας στο πλατό. Οι σχηματικές γωνίες με κλίσεις 1/4, 1/2 και 0 αποτελούν οδηγούς για το μάτι.

3.10 Κινητική της αυτο-οργάνωσης ενός ασύμμετρου δισυσταδικού πολυμερούς

Για τη μελέτη της κινητικής της αυτο-οργάνωσης χρησιμοποιήθηκε το δισυσταδικό πολυμερές (PS-PF 4-32 0.9) με σύσταση $f_{PF} = 0.898$ και μοριακή μάζα $M_n^{total} = 36.7 \ kg/mol$. Με χρήση της τεχνικής της σκέδασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες (SAXS) έγινε προσδιορισμός της θερμοκρασίας μετάβασης τάξης/αταξίας, $T_{ODT}^{SAXS} \in [363 - 373] K$. Ο προσδιορισμός της μετάβασης για την τεχνική του SAXS έγινε μέσω της ασυνέχειας που εμφάνισαν τα μεγέθη της αντιστρόφου εντάσεως της κύριας κορυφής σκέδασης, $1/I(q^*)$, του διανύσματος σκέδασης, q^* , και του εύρους της κύριας κορυφής, w, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παράλληλα, ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας μετάβασης από τη ρεολογία έγινε μέσω της ασυνέχειας που εμφάνισε το μηχανικό μέτρο αποθήκευσης G' κατά τις ισόχρονες μετρήσεις (ρυθμός θέρμανσης/ψύξης r = 2 K/min, πλάτος παραμόρφωσης $\gamma = 2\%$ και συχνότητα $\omega = 1 rad/s$). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.16 ο κύκλος της ψύξης/θέρμανσης εμφανίζει ένα ιδιαίτερα μεγάλο παράθυρο υπόψυξης, χαρακτηριστικό της μεταστάθειας της φάσης της αταξίας στην περιοχή θερμοκρασιών, $T < T_{ODT}$.



Σχήμα 3.16. (Αριστερά) Ισόχρονες μετρήσεις του διατμητικού μέτρου αποθήκευσης (μπλε) και απωλειών (κόκκινο) με συχνότητα $\omega = 1 rad/s$, πλάτος παραμόρφωσης $\gamma = 2\%$ και ρυθμό θέρμανσης/ψύξης r = 2 K/min για το ασύμμετρο δισυσταδικό πολυμερές PS-PF 4-32 0.9. Με συνεχείς γραμμές περιγράφεται η ψύξη, ενώ τα γεμάτα σύμβολα αντιστοιχούν στη θέρμανση. (Δεξιά) απεικονίζεται το πραγματικό μέτρο διάτμησης G' κατά τη θέρμανσης (μπλε κύκλοι), και η πρώτη παράγωγός του (μαύρη συνεχής γραμμή), για τον ακριβή προσδιορισμό της φαινόμενης θερμοκρασίας μετάβασης τάξης/αταξίας (T'_{ODT}).

Η παρουσία ασυνέχειας στα παραπάνω μεγέθη επαληθεύουν τον χαρακτηρισμό της μετάβασης τάξης/αταξίας ως μετάβαση 1^{ης} τάξης. Η παρουσία του εκτενούς παραθύρου υπόψυξης κάνει εφικτή τη μελέτη της κινητικής της αυτο-οργάνωσης για ένα μεγάλο εύρος του συντελεστή υπόψυξης, δ.

Για τη μελέτη της κινητικής έγινε θέρμανση του δείγματος στους 388 K ($T_{DIS} > T_{ODT} = 364$ K) όπου και παρέμεινε για 10 min. Ακολούθησε απότομη ψύξη σε επιλεγμένες θερμοκρασίες οργάνωσης T_{ord} . Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η συνεχής καταγραφή της εξέλιξης των μηχανικών μέτρων G' και G". Τα αποτελέσματα της μελέτης για θερμοκρασίες οργάνωσης $T_{ord} = 318$ K, $T_{ord} = 323$ K, $T_{ord} = 328$ K, $T_{ord} = 333$ K, $T_{ord} = 335$ K, $T_{ord} = 338$ K, απεικονίζονται στο Σχήμα 3.17. Παρατηρούμε την ύπαρξη δύο πλατό: το πρώτο, στην περιοχή των μικρών χρόνων, αντιστοιχεί στην υπόψυκτη φάση της αταξίας, ενώ το δεύτερο, στην περιοχή των μεγάλων χρόνων, στη φάση των οργανωμένων σφαιρών σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα.



Σχήμα 3.17. Χρονική εξέλιξη του διατμητικού μέτρου αποθήκευσης G' (πάνω) και απωλειών G'' (κάτω) του ασύμμετρου δισυσταδικού πολυμερούς (PS-PF 4-32 0.9) για θερμοκρασίες οργάνωσης $T_{ord} = 318 K$, 323 K, 328 K, 333 K, 335 K, 338 K.

Μέσω της εκτέλεσης ισόθερμων μετρήσεων συναρτήσει της συχνότητας επαληθεύτηκε η ύπαρξη της υπόψυκτης φάσης της αταξίας στην περιοχή των χρόνων του πρώτου πλατό, καθώς και η οργανωμένη φάση των σφαιρών στην περιοχή του δεύτερου πλατό. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.18, η υπόψυκτη φάση της αταξίας χαρακτηρίζεται από τη χαλάρωση ολόκληρης της αλυσίδας, κατά την οποία το G' και το G" εμφανίζουν κλίσεις 2 και 1, αντίστοιχα. Το σημείο τομής των δύο ευθειών αντιστοιχεί στην κρίσιμη συχνότητα (ω_c), μέσω της οποίας εξάγουμε τον χαρακτηριστικό χρόνο της τερματικής ροής του υποψυγμένου συμπολυμερούς στη φάση της αταξίας, τ_{term} = $2\pi/\omega_c = 0.33 s$. Με την οργάνωση του συστήματος των σφαιρών στο χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (bcc), παρατηρείται η χαρακτηριστική εξάρτηση του πραγματικού μέτρου διάτμησης από τη συχνότητα, $G' \sim \omega^0$.



Σχήμα 3.18. Ισόθερμες μετρήσεις των μηχανικών μέτρων (G', G") συναρτήσει της συχνότητας στη θερμοκρασία οργάνωσης $T_{ord} = 343 K$, στην περιοχή του πρώτου πλατό, όπου επικρατεί η υπόψυκτη φάση της αταξίας (κάτω), και στην περιοχή του δεύτερου πλατό όπου το ασύμμετρο δισυσταδικό πολυμερές έχει οργανωθεί στο χωροκεντρωμένο πλέγμα (bcc). Με συνεχείς γραμμές απεικονίζεται η εξάρτηση των μηχανικών μέτρων (G', G") από τη συχνότητα ω. Από το σημείο τομής προκύπτει ο χρόνος της τερματικής ροής του συστήματος της υποψυγμένης φάσης της αταξίας ($\tau_{terminal}$).

Τις μετρήσεις της χρονικής εξέλιξης του μέτρου αποθήκευσης G' για κάθε θερμοκρασία οργάνωσης (T_{ord}), ακολούθησαν μετρήσεις θέρμανσης υπό ισόχρονες συνθήκες έως ότου το σύστημα μεταβεί στη φάση της αταξίας ($T > T_{oDT}$). Οι ισόχρονες μετρήσεις, κατά τη θέρμανση, έδειξαν μείωση της θερμοκρασίας μετάβασης τάξης/αταξίας, με τη μείωση της θερμοκρασίας οργάνωσης. Στο Σχήμα 3.19 απεικονίζονται συγκεντρωτικά η χρονική εξέλιξη κατά την οργάνωση (κατακόρυφα σύμβολα) και η ισόχρονη μέτρηση κατά τη θέρμανση για κάθε θερμοκρασία οργάνωσης T_{ord} . Τα κατακόρυφα σημεία, που αντιστοιχούν στη μελέτη της χρονικής εξέλιξης, βρίσκονται μέσα στο παράθυρο της υστέρησης. Το τελευταίο οριοθετείται από τη μαύρη διακεκομμένη γραμμή της ψέξης και τη συνεχή μαύρη γραμμή της θέρμανσης.



Σχήμα 3.19. (α) Διάγραμμα της κινητικής της αυτο-οργάνωσης του ασύμμετρου δισυσταδικού πολυμερούς (PS-PF 4-32 0.9). Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην ισόχρονη μέτρηση κατά την ψύξη, ενώ η συνεχής γραμμή στη θέρμανση με ρυθμό 2 *K/min* έως τη φάση της αταξίας (DIS). (β) Διάγραμμα της πρώτης παραγώγου του μέτρου αποθήκευσης *G'* συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την εξαγωγή της φαινόμενης θερμοκρασίας μετάβασης. (γ) Διάγραμμα Hoffman-Weeks, μέσω του οποίου έγινε η εξαγωγή της ιδανικής θερμοκρασίας μετάβασης τάξης-αταξίας. Οι μετρήσεις έγιναν με συχνότητα ω = 1 rad/s και πλάτος παραμόρφωσης γ = 2%.

Η ακριβής θερμοκρασία της μετάβασης εξήχθη από την πρώτη παράγωγο του μέτρου G' συναρτήσει της θερμοκρασίας. Με την κατασκευή του διαγράμματος της φαινόμενης θερμοκρασίας μετάβασης τάξης/αταξίας, T'_{ODT} , συναρτήσει της θερμοκρασίας οργάνωσης, T_{ord} , (γνωστό και ως διάγραμμα Hoffman-Weeks για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή) έγινε δυνατή η εκτίμηση της ιδανικής θερμοκρασίας της μετάβασης τάξης/αταξίας, $T^0_{ODT} = 364 K$. Όπως έχει αναφερθεί στη θεωρία, η αιτία της μεταβολής της θερμοκρασίας μετάβασης τάξης/αταξίας είναι το μέγεθος των κόκκων, κάθε ένας με διαφορετικό προσανατολισμό/μέγεθος. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, το μέγεθος των κόκκων μικραίνει και η ύπαρξη ατελειών στα όρια των κόκκων μειώνουν τη διαφορά ενθαλπίας ΔΗ μεταξύ των φάσεων, με αποτέλεσμα να μειώνεται και η θερμοκρασία της μετάβασης (T'_{ODT}).

Για την ανάλυση της κινητικής της οργάνωσης των φάσεων και την εξαγωγή των χαρακτηριστικών μεγεθών της πυρήνωσης και της ανάπτυξης των πυρήνων, είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της χρονικής εξάρτησης του κλάσματος όγκου της οργανωμένης φάσης, $\varphi(t)$. Για τον σκοπό αυτό έγινε χρήση του μοντέλου της «σειράς» και της «παραλληλίας», τα οποία παρέχουν τα όρια της μηχανικής απόκρισης ενός διφασικού συστήματος. Στο Σχήμα 3.20 αναπαρίσταται η χρονική εξέλιξη του κλάσματος όγκου της φάσης, $\varphi(t)$. Παρατηρούμε, στην περιοχή των μικρών χρόνων,

το κλάσμα όγκου της οργανωμένης φάσης (των σφαιρών σε χωροκεντρωμένο πλέγμα (bcc)) είναι μηδέν. Στην περιοχή των ενδιάμεσων χρόνων το κλάσμα όγκου αυξάνει, καθώς αυξάνει το μέγεθος των κόκκων, ακολουθώντας την εξίσωση Avrami. Τέλος, για μεγάλους χρόνους το κλάσμα όγκου ισούται με τη μονάδα ($\varphi = 1$) υποδηλώνοντας την πλήρη κάλυψη του όγκου από κόκκους σφαιρών σε bcc κυβικό πλέγμα.



Σχήμα 3.20. Χρονική εξάρτηση του κλάσματος όγκου της οργανωμένης φάση για $T_{ord} = 328 K$, όπως υπολογίστηκε μέσα από την απόλυτη τιμή του σύνθετου ελαστικού μέτρου $|G^*|$ με τη χρήση του μοντέλου της «σειράς» (μπλε) και της «παραλληλίας» (κόκκινα). Η μαύρη συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στην προσαρμογή της εξίσωσης Avrami.

Η εξαγωγή των παραμέτρων της εξίσωσης Avrami είναι δυνατόν να επιτευχθεί πέρα από την προσαρμογή της εξίσωσης στο κλάσμα όγκου της οργανωμένης φάσης $\varphi(t)$, και μέσω των διαγραμμάτων της log (log(φ_D)) συναρτήσει του χρόνου, όπου $\varphi_D = 1 - \varphi(t)$, το κλάσμα όγκου της φάσης της αταξίας. Μέσω αυτών των διαγραμμάτων είναι δυνατή η εστίαση της μελέτης στα αρχικά στάδια της πυρήνωσης και της ανάπτυξης του πυρήνα, όπου η εξίσωση Avrami παρουσιάζει καλύτερη εφαρμογή (Σχήμα 3.21). Ο εκθέτης, n, και ο χαρακτηριστικός χρόνος της οργάνωσης, $t_{1/2}$, προκύπτουν μέσα από τη γραμμική προσαρμογή (κλίση και σημείο τομής, αντίστοιχα). Η επιτυχία της παρουσιάζονται στα τελικά στάδια της οργάνωσης. Η παρουσία των αποκλίσεων από την εξίσωση Avrami είναι αποτέλεσμα της επαφής των κόκκων της οργανωμένης φάσης (impingement).



Σχήμα 3.21. Διαγράμματα Avrami για το κλάσμα όγκου της φάσης της αταξίας, φ_D , για (α) το μοντέλο της «σειράς», και (β) της «παραλληλίας». Με συνεχής γραμμή απεικονίζεται η γραμμική προσαρμογή για την εξαγωγή των παραμέτρων της εξίσωσης Avrami.

Τα αποτελέσματα της γραμμικής προσαρμογής συγκεντρώνονται στον Πίνακα 3.9. Ο εκθέτης Avrami, n, προσδιορίστηκε για τη θερμοκρασία οργάνωσης $T_{ord} = 328 \ K$ και διατηρήθηκε σταθερός κατά την προσαρμογή στις υπόλοιπες θερμοκρασίες.

	Μοντέλο της "Σειράς"			Μοντέλο τη	ς ''Παραλλη	λίας"
<i>T</i> (K)	<i>n</i> *	Ζ	$\ln(t_{1/2}/s)$	<i>n</i> *	Z	$\ln(t_{1/2}/s)$
	(fixed at 328K)			(fixed at 328K)		
318	4.53	10^{-12}	5.8	4.57	10 ⁻¹³	6.0
323	4.53	10^{-12}	5.9	4.57	10^{-13}	6.2
328	4.53	10^{-12}	6.2	4.57	10^{-13}	6.6
333	4.53	10^{-12}	6.8	4.57	10^{-13}	7.1
335	4.53	10^{-12}	7.1	4.57	10^{-13}	7.5
338	4.53	10^{-12}	7.4	4.57	10^{-13}	7.8

Πίνακας 3.9. Παράμετροι της εξίσωσης Avrami.

Παρατηρούμε, ότι ο εκθέτης Avrami ξεπερνάει την τιμή n = 4, η οποία εκφράζει την τρισδιάστατη (σφαιρική) ανάπτυξη των πυρήνων και τη χρονική εξάρτηση του φαινομένου (θερμική πυρήνωση). Στο Σχήμα 3.22 απεικονίζεται η εξάρτηση των χαρακτηριστικών χρόνων οργάνωσης και του εκθέτη Avrami από την υπόψυξη, τόσο για το μοντέλο της «σειράς», όσο και για το μοντέλο της «παραλληλίας». Είναι εμφανής η αύξηση του χρόνου οργάνωσης του συστήματος, με τη μείωση της υπόψυξης.



Σχήμα 3.22. Διάγραμμα του χαρακτηριστικού χρόνου οργάνωσης και του εκθέτη Avrami σε συνάρτηση με τον βαθμό υπόψυξης για το μοντέλο «σειράς» (μπλε σύμβολα) και της «παραλληλίας» (κόκκινα σύμβολα).

Σύμφωνα με τη θεωρία της κινητικής της αυτο-οργάνωσης των κατά συστάδες πολυμερών, η ισχυρή εξάρτηση του χρόνου οργάνωσης οφείλεται στην ύπαρξη ενός ενεργειακού φράγματος:

$$\frac{\Delta F^*}{k_B T} = 0.141 \tilde{N}^{-\frac{1}{3}} \delta^{-2} \tag{3.13}$$

όπου \tilde{N} η παράμετρος Ginzburg και δ η αδιάστατη παράμετρος της υπόψυξης. Ο χρόνος οργάνωσης προβλέπεται μέσω της θεωρίας⁽²⁾ ως:

$$t_{1/2} \approx \tau_{term} N^{\frac{1}{12}} \delta^{-\frac{3}{4}} \exp\left(\frac{\Delta F^*}{k_B T}\right)$$
 (3.14)

Επομένως καθώς το ενεργειακό φράγμα της Εξ. 3.13 περιγράφει την αθερμική πυρήνωση της οργανωμένης φάσης μέσα στην υπόψυκτη φάση της αταξίας, ο χαρακτηριστικός χρόνος οργάνωσης αναμένεται να έχει εξάρτηση $ln(t_{1/2}) \sim \delta^{-2}$. Στο Σχήμα 3.23 απεικονίζονται οι χαρακτηριστικοί χρόνοι συναρτήσει της αδιάστατης παραμέτρου της υπόψυξης δ, για την περίπτωση (α) της θερμικής (δ^{-1}) και (β) της αθερμικής (δ^{-2}) πυρήνωσης.



Σχήμα 3.23. Διάγραμμα των χαρακτηριστικών χρόνων οργάνωσης, όπως προέκυψαν από τα δύο μηχανικά μοντέλα (κόκκινο) της «παραλληλίας» και (μπλε) της «σειράς», συναρτήσει του βαθμού υπόψυξης για την περίπτωση (α) θερμικής και (β) αθερμικής πυρήνωσης. Με διακεκομμένη γραμμή απεικονίζονται οι γραμμικές προσαρμογές.

Ωστόσο, μόνο από τα δεδομένα της ρεολογίας δεν είναι δυνατόν να διακρίνουμε το είδος της πυρήνωσης, καθώς και οι δύο περιπτώσεις εμφανίζουν γραμμική εξάρτηση. Για το λόγο αυτό, η κινητική της αυτο-οργάνωσης εξετάστηκε και με την τεχνική της σκέδασης ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες (SAXS). Αναλυτικότερα, ακολουθήθηκε το ίδιο θερμικό πρωτόκολλο με τη ρεολογία. Το υπό μελέτη σύστημα PS-PF 4-32 0.9 θερμάνθηκε στους 388 K ($T_{DIS} > T_{ODT} = 364$ K) όπου και παρέμεινε για 60 min. Ακολούθησε απότομη ψύξη (6 K/min) σε επιλεγμένη θερμοκρασία οργάνωσης, Tord, και ακολούθησαν 60 μετρήσεις χρονικής διάρκειας 10 min η κάθε μια. Στο Σχήμα 3.24 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη της έντασης $(I(q^*))$ και του πλάτους (w) της κύριας κορυφής σκέδασης (q^*) συναρτήσει του χρόνου για τη θερμοκρασία οργάνωσης $T_{ord} = 354 K$. Επίσης, παρατίθενται και 2D εικόνες SAXS για επιλεγμένες χρονικές περιόδους. Παρατηρούμε ότι το σύστημα παραμένει στην υπόψυκτη φάση της αταξίας έως και την t = 60 min, ύστερα από την οποία η αυτο-οργάνωση ξεκινά με την εμφάνιση σημείων περίθλασης (spots) μεγαλύτερης έντασης (0 <t < 90 min). Κάθε σημείο αντιστοιχεί σε περίθλαση από ένα κόκκο της νανοδομής σφαιρών σε bcc πλέγμα Bravais, για το οποίο ισχύει η συνθήκη Bragg. Η ανάπτυξη των σημείων σκέδασης συνεγίζεται στην περιοχή Β, στην οποία εμφανίζονται και κορυφές περίθλασης μεγαλύτερης τάξης. Έχοντας ξεπεράσει τον χαρακτηριστικό χρόνο οργάνωσης ($A \rightarrow B$, $\tau_{ord} \sim 100 min$) παρατηρούμε στην περιοχή C τη σταθεροποίηση του πλάτους της κύριας κορυφής. Αντίθετα, η ένταση συνεχίζει τα αυξάνεται υποδηλώνοντας την όλο και καλύτερη οργάνωση εντός των κόκκων. Η αύξηση της οργάνωσης αναδεικνύεται και μέσα από την ισχυροποίηση της έντασης των σημείων περίθλασης εκτός της κύριας κορυφής. Επομένως, η μελέτη της κινητικής μέσω SAXS παρουσιάζει μια πιο σύνθετη διαδικασία οργάνωσης των σφαιρών του συστήματος. Η οργάνωση των σφαιρών συνεχίζει να εξελίσσεται ακόμα και μετά τον χαρακτηριστικό χρόνο αυτο-οργάνωσης (χρόνος οργάνωσης των σφαιρών συ σφαιρών συ σραιρών συ συστήματος.



Σχήμα 3.24. (Αριστερά) Διάγραμμα χρονικής εξέλιξης της έντασης και του πλάτους της κύριας κορυφής περίθλασης Bragg συναρτήσει του χρόνου. (Δεξιά) 2D αποτύπωμα για επιλεγμένες μετρήσεις στα αντίστοιχα χρονικά παράθυρα A, B, C, D, όπως αναδεικνύονται στο διάγραμμα χρονικής εξέλιξης.

3.11 Σύγκριση των χαρακτηριστικών χρόνων οργάνωσης και μοριακής δυναμικής

Στη συνέχεια, οι διαφορετικοί χρόνοι της κινητικής της οργάνωσης συγκρίνονται με τους χαρακτηριστικούς χρόνους της μοριακής δυναμικής. Οι τελευταίοι προέκυψαν από τις μεθόδους της ρεολογίας και της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για το δισυσταδικό πολυμερούς (PS-PF 4-32 0.9). Στο Σχήμα 3.25 παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρεολογικές μετρήσεις συναρτήσει της συχνότητας μέσω των οποίων εξήχθησαν οι χρόνοι: (α) της χαλάρωσης των τμημάτων της μαλακής φάσης του PF



 (τ_{segm}) , (β) της χαλάρωσης των εμπλοκών της αλυσίδας του PF (τ_e) , (γ) της τερματικής ροής της υποψυγμένης φάσης (τ_{term}) , και (δ) της χαλάρωσης της δομής των σφαιρών (τ_{domain}) .

Σχήμα 3.25. Διαγράμματα ισόθερμων μετρήσεων των διατμητικών μέτρων αποθήκευσης (μπλε) και απωλειών (κόκκινο) συναρτήσει της συχνότητας (ω) στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες για την εξαγωγή: (α) του χρόνου της τμηματικής χαλάρωσης του PF, (β) του χρόνου χαλάρωσης των εμπλοκών των αλυσίδων του PF, (γ) του χαρακτηριστικού χρόνου της τερματικής ροής της υποψυγμένης φάσης και (δ) του χρόνου χαλάρωσης της μορφολογίας/νανοδομής.

Η τοπική και η καθολική δυναμική του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-PF 4-32 0.9 μελετήθηκε και με την τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Στο Σχήμα 3.26 δίνεται το διάγραμμα υπέρθεσης των καμπυλών των διηλεκτρικών απωλειών. Από το διάγραμμα προκύπτουν οι μηχανισμοί της τμηματικής κίνησης του PF (*a*_{PF}), ένας ασθενής μηχανισμός (*x*) σε χαμηλότερες συχνότητες, ο

 $\sim 102 \sim$

μηχανισμός των κανονικών τρόπων ταλάντωσης του PF (NM), ο τμηματικός μηχανισμός του PS (a_{PS}) και ο αργότερος μηχανισμός της διεπιφάνειας (α_{inter}).



Σχήμα 3.26. Διάγραμμα υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας (tTs) των καμπυλών των διηλεκτρικών απωλειών ως προς τον μηχανισμό χαλάρωσης όλης της αλυσίδας του PF (NM) για τη θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref} = 298.15 K$. Με μαύρα βέλη υποδεικνύονται οι διαφορετικοί μηχανισμοί χαλάρωσης του δισυσταδικού πολυμερούς PS-PF 4-32 0.9.

Για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης έγινε προσαρμογή, επί των καμπύλων διηλεκτρικών απωλειών, της εξίσωσης Havriliak-Negami. Στο Σχήμα 3.27 συνοψίζονται αντιπροσωπευτικές θερμοκρασίες της προσαρμογής.



Σχήμα 3.27. Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών (μαύροι κύκλοι) του δισυσταδικού πολυμερούς PS-PF 4-32 0.9 για τις θερμοκρασίες T = 233.15 K και T = 323.15 K. Η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή

αντιστοιχεί στην προσαρμογή της εξίσωσης Havriliak-Negami. Με μαύρα βέλη αναδεικνύονται οι μηχανισμοί χαλάρωσης, ενώ αναγράφονται και οι τιμές της διηλεκτρικής έντασης (Δε) και του χαρακτηριστικού χρόνου. Με ανοικτούς κύκλους απεικονίζεται η διηλεκτρική καμπύλη απωλειών ομοπολυμερούς PF με παρόμοια μοριακή μάζα με αυτή της συστάδας του PF στο συμπολυμερές προς σύγκριση.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω δεδομένα είναι δυνατή η κατασκευή του διαγράμματος των χαρακτηριστικών χρόνων της μοριακής δυναμικής και της αυτο-οργάνωσης του συμπολυμερούς (PS-PF 4-32 0.9). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συναρτήσει της κανονικοποιημένης θερμοκρασίας ως προς την ιδανική θερμοκρασία της μετάβασης τάξης/αταξίας (T/T_{ODT}^0) στο Σχήμα 3.28. Οι χρόνοι χαλάρωσης της τμηματικής δυναμικής του PF καθώς και των εμπλοκών, όπως αυτοί εξήχθησαν από τη ρεολογία, βρίσκονται σε συμφωνία με εκείνους της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Τον μηχανισμό του μεγαλύτερου κανονικού τρόπου ταλάντωσης του PF ακολουθεί ο τμηματικός μηχανισμός της διεπιφάνειας, ο οποίος χαρακτηρίζει την τοπική δυναμική των επαναλαμβανόμενων μονάδων PS/PF στη διεπιφάνεια. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες εμφανίζεται ο τμηματικός μηχανισμός του PS, ο μηχανισμός χαλάρωσης της οργανωμένης φάσης καθώς και η τερματική δυναμική των αλυσίδων. Όπως αναμένεται, όλοι οι μοριακοί μηχανισμοί επιταχύνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, ο μηχανισμός της οργάνωσης γίνεται πιο αργός με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται στο φράγμα δυναμικού (Σχήμα 1.18) που διέπει την κινητικής της αυτο-οργάνωσης των νανοδομών.



Σχήμα 3.28. Διάγραμμα των χαρακτηριστικών χρόνων της αυτο-οργάνωσης και της μοριακής δυναμικής συναρτήσει της κανονικοποιημένης θερμοκρασίας ως προς την ιδανική θερμοκρασία

μετάβασης τάξης/αταξίας, $T_{ODT}^0 = 364 K$, του ασύμμετρου δισυσταδικού πολυμερούς (PS-PF 4-32 0.9). Στο διάγραμμα περιλαμβάνονται οι χαρακτηριστικοί χρόνοι, όπως προέκυψαν μέσα από την τεχνική της ρεολογίας (ανοικτοί κύκλοι), της TM-DSC (γεμάτοι ρόμβοι), και της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (γεμάτα τετράγωνα, τρίγωνα, κύκλοι). Με συνεχείς γραμμές απεικονίζονται οι προσαρμογές της κανονικοποιημένης VFT.

Εστιάζοντας στο θερμοκρασιακό παράθυρο της κινητικής της οργάνωσης (Σχήμα 3.29) μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες σχετικά με την εξάρτηση της κινητικής της αυτο-οργάνωσης από τη μοριακή δυναμική του συστήματος. Μέσα από την προεκβολή της προσαρμοσμένης συνάρτησης VFT στον τμηματικό μηχανισμό του PS, συμπεραίνουμε ότι η οργάνωση των σφαιρών μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο σε $T > T_q^{PS}$.



Σχήμα 3.29. Διάγραμμα των χαρακτηριστικών χρόνων οργάνωσης και της μοριακής δυναμικής συναρτήσει της κανονικοποιημένης θερμοκρασίας ως προς την ιδανική θερμοκρασία μετάβασης τάξης/αταξίας, $T_{ODT}^0 = 364 K$, εστιασμένο στην περιοχή της κινητικής της αυτο-οργάνωσης του συστήματος. Με διακεκομμένη μπλε γραμμή απεικονίζεται ο τμηματικός μηχανισμός ενός ομοπολυμερούς PS με $M_n = 2.3 kg/mol^{(5)}$, με παρόμοια μοριακή μάζα με αυτή της συστάδας του PS στο συμπολυμερές για σύγκριση. Η κόκκινη συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία αναφοράς, $T_{ref} = 317 K$, για τη σύγκριση των χαρακτηριστικών χρόνων.

Επιπρόσθετα, επιλέγοντας μία θερμοκρασία αναφοράς μπορούμε να συγκρίνουμε τους χαρακτηριστικούς χρόνους όλων των μηχανισμών ως προς αυτήν. Για $T_{ref} = 317 K$, δηλαδή για $\frac{T_{ref}}{T_{ODT}^o} = 0.85$, προκύπτουν οι παρακάτω χρόνοι του Πίνακα 3.10. Παρατηρούμε ότι η έναρξη της διαδικασίας της αυτο-οργάνωσης των σφαιρών από την αταξία στη μορφολογία των σφαιρών σε bcc

πλέγμα προϋποθέτει τη χαλάρωση όλων των μοριακών μηχανισμών (της τμηματικής κίνησης του PF, της κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας του PF, τη χαλάρωση της διεπιφάνειας, της τμηματικής κίνησης του PS, τη χαλάρωσης της νανοδομή καθώς και της τερματικής κίνησης του υποψυγμένου τήγματος).

Πίνακας	3.10.	Χαρακτηριστικοί	χρόνοι	της	μοριακής	δυναμικής	και	της	κινητικής	της	αυτο-
οργάνωση	ς του	συμπολυμερούς για	α θερμοι	κρασ	τία αναφορι	άς $T_{ref} = 32$	17 K	•			

Προέλευση	Είδος	Χαρακτηριστικοί χρόνοι (s)
DEarm	Τμηματικής Χαλάρωση	10 ⁻⁹
PFarn	Κανονικός Τρόπος Ταλάντωσης	10^{-4}
Interface	Τμηματικής Χαλάρωση	0.1
PS	Τμηματικής Χαλάρωση	~ 100
Subana	Χαλάρωση της νανοδομής	~ 200
spheres	Μηχανισμός Οργάνωσης	~ 330

Στο Σχήμα 3.30 απεικονίζονται οι χαρακτηριστικοί χρόνοι οργάνωσης των σφαιρών σε πλέγμα bcc συναρτήσει της αδιάστατης παραμέτρου της υπόψυξης, δ , για την περίπτωση (α) της θερμικής (δ^{-1}) και (β) της αθερμικής (δ^{-2}) πυρήνωσης. Μέσω γραμμικής προσαρμογής στα συνδυαστικά αποτελέσματα από ρεολογία και SAXS προκύπτει πως ο μηχανισμός της αυτο-οργάνωσης ακολουθεί τον μηχανισμό της θερμικής πυρήνωσης.



Σχήμα 3.30. Διάγραμμα των χαρακτηριστικών χρόνων αυτο-οργάνωσης, όπως προέκυψαν από τη μελέτη της κινητικής της αυτο-οργάνωσης μέσω των τεχνικών της ρεολογίας και του SAXS, συναρτήσει του βαθμού υπόψυξης για την περίπτωση (α) θερμικής και (β) αθερμικής πυρήνωσης. Με συνεχή γραμμή απεικονίζονται οι γραμμικές προσαρμογές.

3.12 Επίδραση της διαμορφωτικής ασυμμετρίας στην κινητική της αυτοοργάνωσης – Θεωρητική και Πειραματική σύγκριση των PS-*b*-PF και PS-*b*-PI

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση της κινητικής της αυτο-οργάνωσης μεταξύ των ασύμμετρων δισυσταδικών πολυμερών PS-b-PF και PS-b-PI. Για τη μελέτη αυτή αξιοποιήθηκε το δισυσταδικό πολυμερές PS-PF 4-32 0.9 με μοριακή μάζα $M_n = 36.7 \ kg/mol$ και σύσταση $f_{PF} =$ 0.898, του οποίου η κινητική της οργάνωσης μελετήθηκε παραπάνω και το δισυσταδικό πολυμερές PS-PI 8-56 0.9 της βιβλιογραφίας⁽⁶⁾, με μοριακή μάζα $M_n = 64.5 \ kg/mol$ και σύσταση $f_{PI} = 0.884$ το οποίο επίσης οργανώνεται σε μορφολογία σφαιρών (SPH σε bcc πλέγμα). Παράλληλα, για τη σύγκριση των χαρακτηριστικών χρόνων οργάνωσης είναι απαραίτητος ο θεωρητικός υπολογισμός των αναμενόμενων χρόνων οργάνωσης (Πίνακας 3.11), όπως αυτοί προβλέπονται από την θεωρία των Fredrickson και Helfand, μέσω της σχέσης:

$$t_{1/2} = t_{term} N^{\frac{1}{12}} \delta^{-\frac{3}{4}} \exp\left(\frac{N^{\frac{1}{2}} |f - 0.5|^5 \delta^{-2}}{4}\right)$$
(3.12)

όπου τ_{term} ο τερματικός χρόνος χαλάρωσης, N ο βαθμός πολυμερισμού, δ ο βαθμός υπόψυξης και $f = N_A/(N_A + N_B)$. Στο Σχήμα 3.31 παρουσιάζονται οι ισόθερμες μετρήσεις των μηχανικών μέτρων G', G" συναρτήσει της συχνότητας, για την υπόψυκτη φάση της αταξίας. Τα δύο συστήματα παρουσιάζουν ιδανική θερμοκρασία μετάβασης τάξης/αταξίας 364 K και 386 K, αντίστοιχα, με αποτέλεσμα οι διαφορετικές θερμοκρασίες οργάνωσης 343 K και 363 K να εμφανίζουν ίδιο βαθμό υπόψυξης, δ. Από το σημείο τομής των ευθειών με κλίση 1 και 2, υπολογίστηκε ο τερματικός χρόνος χαλάρωσης των δυο συμπολυμερών.



Σχήμα 3.31 Διάγραμμα ισόθερμων μετρήσεων των διατμητικών μέτρων αποθήκευσης (G') (μπλε κύκλοι) και απωλειών (G") (κόκκινοι κύκλοι) συναρτήσει της συχνότητας για τις υποψυγμένες φάσεις αταξίας (σε θερμοκρασία οργάνωσης $T_{ord} = 343 K$) για το δισυσταδικό πολυμερές PS-PF 4-32 0.9 και ($T_{ord} = 363 K$) για το δισυσταδικό πολυμερές (PS-PI 8-56 0.9). Οι συνεχείς γραμμές αποτελούν γραμμικές προσαρμογές στο G' και G" με κλίση 2 και 1 αντίστοιχα. Αναγράφονται οι τερματικοί χρόνοι χαλάρωσης (τ_{term}).

Πίνακας 3.11.	. Υπολογισμός του θεωρητικού χρόνου οργάνωσης για τα ασ	νύμμετρα δισυσταδικά
	πολυμερή PS-PF 4-32 0.9 και PS-PI 8-56 0.9.	

PS-PF 4-32 0.9														
T _{ord} (K)	T _{ODT} ⁰ (K)	δ	δ-1	δ-2	N	N _{tilde}	N _{PS}	N _{PFarn}	f	t _{term} (s)	prefactor	exp	t _{1/2} (theory) (s)	t _{1/2} (experimental)
343	364	0.061	16.3	266.8	200	594	41	159	0.795	0.33	4.17	8.23	34.3	4000
					N ^{1/12}	δ ^{-3/4}	N ^{1/2}	f-0.5 ⁵	δ-2	t _{1/2} (exp)/t _{term}			In(t1/2 _{theory})	In(t1/2 _{experimental})
					1.56	8.12	14.14	0.0022	266.8	12121			3.54	8.29

PS-PI 8-56 0.9														
T _{ord} (K)	T _{ODT} ⁰ (K)	δ	δ-1	δ-2	Ν	N _{tilde}	N _{PS}	N _{PI}	f	t _{term} (s)	prefactor	exp	t _{1/2} (theory) (s)	t _{1/2} (experimental)
363	386	0.063	15.8	249.1	906	13977	81	825	0.911	62.8	877.04	3.16E+09	2.77E+12	1.68E+04
					N ^{1/12}	δ ^{-3/4}	N ^{1/2}	f-0.5 ⁵	δ-2	t _{1/2} (exp)/t _{term}			In(t1/2 _{theory})	In(t1/2 _{experimental})
					1.76	7.92	30.1	0.0117	249.1		267.5		28.65	9.73

Αξιοποιώντας τα παραπάνω αποτελέσματα είναι δυνατή η σύγκριση των δύο συστημάτων. Στο Σχήμα 3.32 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των διατμητικών μέτρων αποθήκευσης (G') και απωλειών (G") για τα δύο συμπολυμερή. Στο διάγραμμα (α) παρουσιάζεται η μετρούμενη χρονική εξέλιξη. Στο διάγραμμα (β) ο χρόνος έχει κανονικοποιηθεί ως προς τον τερματικό χρόνο χαλάρωσης (t/t_{term}), ενώ στο διάγραμμα (γ) ο χρόνος έχει κανονικοποιηθεί ως προς τον θεωρητικά αναμενόμενο χρόνο ημίσειας οργάνωσης (t/t_{theory}) (Εξ. 3.14). Παρατηρούμε ότι ο χρόνος οργάνωσης του ασύμμετρου
δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-PF 4-32 0.9 είναι αρκετά μεγαλύτερος από εκείνο του συστήματος PS-PI 8-56 0.9. Τα δύο συστήματα παρά τον κοινό βαθμό υπόψυξης (δ) εμφανίζουν σημαντικές διαφορές στο βαθμό νανοφασικού διαχωρισμού (χN_{ord}), τον βαθμό πολυμερισμού (N) και στον βαθμό διαμορφωτικής ασυμμετρίας (ε). Παρατηρούμε ότι το συμπολυμερές PS-PF 4-32 0.9, παρά την μικρότερη τιμή του χN στο όριο του νανοφασικού διαχωρισμού (χN_{ord} = 39.3 < 100.2), και τον μικρότερο βαθμό πολυμερισμού (N = 200 < 906), απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο, για την μετάβαση σφαιρών από την περιοχή της αταξίας στο bcc πλέγμα. Πιθανώς η αργή κινητική της μετάβασης να σχετίζεται με τη διαμορφωτική συμμετρία του (ε_{comp} = 1.18 < 1.37), αλλά και από άλλους παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική (χN).

Στη συνέχεια, οι πειραματικοί χρόνοι ημίσειας οργάνωσης συγκρίνονται με αυτούς της θεωρίας (Εξ. 3.12) στο Σχήμα 3.33. Παρατηρούμε ότι οι θεωρητικοί χρόνοι του συμπολυμερούς PS-PF 4-32 0.9 (μπλε γραμμή) βρίσκονται σε σχετική συμφωνία ως προς την εξάρτηση των πειραματικών χρόνων (μπλε κύκλοι) ως προς το δ^{-1} . Ωστόσο, είναι δύο τάξεις μικρότεροι από τα πειραματικά δεδομένα. Αιτία αυτής της διαφοράς πιθανώς είναι ο ισχυρός βαθμός εξάρτησης που παρουσιάζουν οι θεωρητικοί χρόνοι από τα μεγέθη της σύστασης (f), του βαθμού πολυμερισμού (N) και της υπόψυξης (δ).



Σχήμα 3.32. Χρονική εξέλιξη των διατμητικών μέτρων αποθήκευσης (G') και απωλειών (G") για τα δύο συμπολυμερή, PS-PF 4-32 0.9 (κόκκινο) και PS-PI 8-56 0.9 (μπλε). Στα διαγράμματα (β) και (γ) ο χρόνος είναι κανονικοποιημένος ως προς τον τερματικό χρόνο χαλάρωσης και τον θεωρητικό χρόνο ημίσειας οργάνωσης, αντίστοιχα. Αναγράφονται οι βασικές παράμετροι των δύο συμπολυμερών.



Σχήμα 3.33. Διαγράμματα των χρόνων ημίσεια οργάνωσης συναρτήσει του βαθμού υπόψυξης για την περίπτωση θερμικής πυρήνωσης (δ⁻¹). Με μπλε κύκλους (γραμμή) απεικονίζονται οι πειραματικοί (θεωρητικοί) χαρακτηριστικοί χρόνοι οργάνωσης του PS-PF 4-32 0.9, ενώ αντίστοιχα με μαύρο εκείνοι του συμπολυμερούς PS-PI 8-56 0.9. Η μπλε διακεκομμένη γραμμή αποτελεί γραμμική προσαρμογή για την διευκρίνιση του μηχανισμού πυρήνωσης.

Αναφορές

- 1. Huth H., Beiner M., Weyer S., Merzlyakov M., Schick C., Donth E., Thermochemica Acta (2001) 377, 113.
- 2. Fredrickson G.H., Binder K., J. Chem. Phys. (1989) 91, 7265.
- 3. Khandpur A., Förster S., Bates F. S., Macromolecules (1995) 28, 8796.
- 4. Reddy A., Dimitriyev M. S., Grason G. M. Nature Communications (2022) 13, 2629.
- 5. Santangelo P. G., Roland C. M., Macromolecules (1998), 31, 4581.
- 6. Adams J. L., Quiram D. J., Graessley W. W., Register R. A., Macromolecules (1996) 29, 2929.

Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελέτησε την επίδραση της διαμορφωτικής συμμετρίας (ε, ζ \approx 1) στο Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων, στη δυναμική και στην κινητική της αυτο-οργάνωσης μιας σειράς νέων δισυσταδικών πολυμερών. Τα κύρια επιστημονικά ερωτήματα που τέθηκαν ήταν: (i) Πώς η διαμορφωτική συμμετρία επηρεάζει το Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων; (ii) Πώς επηρεάζει την κινητική της αυτο-οργάνωσης ενός ασύμμετρου ($f \neq 1/2$) δισυσταδικού πολυμερούς; (iii) Ποιά η δυναμική στα διαφορετικά χαρακτηριστικά μήκη του συμπολυμερούς - και πώς αυτή σχετίζεται με την κινητική της αυτοοργάνωσης; (iv) Υπάρχει χαρακτηριστική δυναμική διεργασία/μηχανισμός που σχετίζεται με την διεπιφάνεια και αν ναι πώς αυτή σχετίζεται με τους υπόλοιπους μηχανισμούς; (iv) Ποιό είναι το ιξωδοελαστικό "αποτύπωμα" των νανοφάσεων - υπάρχει κάποιο χαρακτηριστικό μήκος περιοδικότητας των νανοδομών; Τα παραπάνω ερωτήματα μελετήθηκαν και απαντήθηκαν στις ξεχωριστές ενότητες του Κεφαλαίου 3.

Ειδικότερα, το πρώτο επιστημονικό ερώτημα ως προς την επίδραση της διαμορφωτικής ασυμμετρίας στο Διάγραμμα Ισορροπίας των Φάσεων διερευνήθηκε μέσα από τη μελέτη της μορφολογίας και την κατασκευή ενός πρότυπου Διαγράμματος Ισορροπίας Φάσεων του δισυσταδικού πολυμερούς PS-b-PF. Η μελέτη της μορφολογίας πραγματοποιήθηκε μέσω πειραμάτων SAXS ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν την παρουσία μόνο κλασσικών φάσεων (LAM, HPC/CYL, SPH). Ακολούθησε ο προσδιορισμός του παράγοντα αλληλεπίδρασης του συμπολυμερούς PS-b-PF, τόσο μέσω της θεωρίας μέσου πεδίου ($\chi_{MFT} = 24/T + 0.033$), όσο και μέσω της αυτοσυνεπούς θεωρίας πεδίου, η οποία λαμβάνει υπόψη της την επίδραση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης ($\chi_{FH} = \frac{(59\pm3)}{T} + 0.014$). Στην πρώτη περίπτωση, έγινε προσαρμογή του παράγοντα δομής της φάσης της αταξίας (MFT), στις καμπύλες SAXS δύο σχεδόν συμμετρικών συμπολυμερών. Ενώ στην δεύτερη περίπτωση, υπολογίστηκε η επίδραση των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης για τρία συμμετρικά συμπολυμερή, και προσδιορίστηκε η θερμοκρασία της μετάβασης τάξης/αταξίας (T_{ODT}) μέσω πειραμάτων SAXS και Ρεολογίας. Για να είναι εφικτή η σύγκριση, με τα γνωστά Διαγράμματα Ισορροπίας Φάσεων των δισυσταδικών πολυμερών, έγινε ο προσδιορισμός του παράγοντα αλληλεπίδρασης (($\chi_{FH}^{u=118 \text{ Å}^3} = \frac{(52\pm 3)}{r} + 0.007$)) και ως προς έναν κοινό στατιστικό όγκο, $u = 0.118 nm^3$. Η σύγκριση του παράγοντα αλληλεπίδρασης του συμπολυμερούς PS-b-PF με PS-b-PI φανέρωσε την ύπαρξη ισχυρότερου διαχωρισμού εκείνον του μεταξύ των επαναλαμβανόμενων μονάδων Α-Β. Στην συνέχεια, κατασκευάστηκε το πρότυπο Διάγραμμα

Ισορροπίας Φάσεων του δισυσταδικού πολυμερούς PS-b-PF. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά που το διέπουν είναι: (α) η απουσία της φάσης του διπλού γυροειδούς ($Ia\overline{3}d$), (β) η απουσία μεταβάσεων τάξης-τάξης και η ύπαρξη κατακόρυφων ορίων μεταξύ των οργανωμένων φάσεων, (γ) η παρουσία της μορφολογίας των κυλίνδρων σε εξαγωνικό πλέγμα (HPC) η οποία περιβάλλεται από κυλίνδρους απουσία τάξης μεγάλης εμβέλειας (CYL). Ο υπολογισμός του παράγοντα διαμορφωτικής ασυμμετρίας $(ε = 1.94, ε_{comp} = 1.18, \zeta = 1.09)$ επιβεβαιώνει τη διαμορφωτική συμμετρία του συμπολυμερούς PS-b-PF ως προς τα υπόλοιπα γνωστά συμπολυμερή. Ο παράγοντας ασυμμετρίας των στατιστικών μηκών ($\zeta = 1.09$) εντοπίζεται στην περιοχή μεταστάθειας ($0.98 < \zeta < 1.95$) του διπλού γυροειδούς, αιτιολογώντας πιθανώς την απουσία του. Επιπλέον, η θερμοκρασία υάλου του PS (T_q^{PS}) επηρεάζει τον βαθμό οργάνωσης, για τα συμπολυμερή με $f_{PS} > 0.5$. Παραμένει, ωστόσο το ερώτημα γιατί οι πιο οργανωμένες νανοφάσεις της μορφολογίας των κυλίνδρων σε εξαγωνικό πλέγμα (HPC) περιβάλλονται από λιγότερο οργανωμένες φάσεις κυλίνδρων (CYL). Στην συνέγεια, έγινε η μελέτη του βαθμού του νανοφασικού διαχωρισμού μέσω της εξάρτησης του χαρακτηριστικού μήκους των νανοδομών (d) από τον βαθμό πολυμερισμού (N). Αξιοποιώντας οκτώ συμπολυμερή με σχεδόν συμμετρικές συστάσεις, αλλά με διαφορετικές μοριακές μάζες, βρέθηκε ότι ο βαθμός νανοφασικού διαχωρισμού, $d \sim N^{0.88}$, βρίσκεται σε αναντιστοιχία με τις θεωρητικές προβλέψεις (όριο του ισχυρού $(N^{2/3})$ και ασθενούς $(N^{1/2})$ διαχωρισμού. Τέλος, ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μελέτη ασύμμετρων συμπολυμερών ($f_{PF} = 0.9$), τόσο στην ισότροπη φάση (DIS) όσο και στην οργανωμένη (σφαίρες σε bcc πλέγμα). Τα συνδυαστικά πειράματα επιβεβαίωσαν την ύπαρξη οργάνωσης εντός της ισότροπης φάσης, εξαιτίας της μεγάλης τιμής του γN .

Το δεύτερο επιστημονικό ερώτημα για την επίδραση της διαμορφωτικής συμμετρίας στην κινητική της αυτο-οργάνωσης απαντήθηκε μέσα από την σύγκριση των πειραματικών και θεωρητικών χαρακτηριστικών χρόνων ημίσειας οργάνωσης $(t_{1/2})$, δύο ασύμμετρων δισυσταδικών πολυμερών PSb-PF ($\varepsilon_{comp} = 1.18$) και PS-b-PI ($\varepsilon_{comp} = 1.37$), με μορφολογία σφαιρών σε πλέγμα bcc. Η σύγκριση φανέρωσε μια επιβράδυνση της κινητικής της οργάνωσης για το πρώτο σύστημα με τη μεγαλύτερη διαμορφωτική συμμετρία. Παρόλα αυτά και άλλοι παράγοντες (π.χ. ο βαθμός χN) είναι πιθανόν να συμβάλλουν σε αυτό. Οι θεωρητικοί χρόνοι ημίσειας οργάνωσης εμφανίστηκαν να είναι δύο τάξεις μικρότεροι από τους πειραματικούς, πιθανότατα ως αποτέλεσμα της ισχυρής εξάρτησής τους από τη σύστασης (f) και το βαθμό πολυμερισμού (N).

Το τρίτο επιστημονικό ερώτημα για την πιθανή συσχέτιση της μοριακής δυναμικής στα διαφορετικά χαρακτηριστικά μήκη με την κινητική της αυτο-οργάνωσης απαντήθηκε μέσα από τη σύγκριση των αντίστοιχων χαρακτηριστικών χρόνων. Η μελέτη της μοριακής δυναμικής ανέδειξε τους

 $\sim 112 \sim$

τοπικούς μηχανισμούς της τμηματικής χαλάρωσης του PF (α_{PF}) και του PS (a_{PS}), τον συνολικό μηχανισμό χαλάρωσης ολόκληρης της αλυσίδας του PF (NM), τον μηχανισμό χαλάρωσης της νανοδομής (t_{domain}) και την τερματική δυναμική των αλυσίδων ($t_{terminal}$). Η σύγκριση των χρόνων χαλάρωσης της μοριακής δυναμικής με τους χρόνους ημίσειας οργάνωσης της αυτο-οργάνωσης ($t_{1/2}$) υπέδειξε ως αναγκαία προϋπόθεση της αυτο-οργάνωσης των σφαιρών σε πλέγμα την πλήρη χαλάρωση όλων των μοριακών μηχανισμών. Επιπρόσθετα, η εξάρτηση των χαρακτηριστικών χρόνων οργάνωσης, όπως προέκυψαν από τη μελέτη της κινητικής μέσω ρεολογίας και SAXS από τον συντελεστή υπόψυξης (δ), φανέρωσε την επικράτηση του μηχανισμού της θερμικής πυρήνωσης (δ^{-1}). Τέλος, η μελέτη της κινητικής της αυτο-οργάνωσης (SAXS), φανέρωσε μια πιο σύνθετη διαδικασία οργάνωσης. Η οργάνωση των σφαιρών σε πλέγμα bcc εξελίσσεται πολύ πέρα του χαρακτηριστικού χρόνου ημίσειας οργάνωσης, ($t_{1/2}$).

Το επόμενο επιστημονικό ερώτημα της ύπαρξης χαρακτηριστικής δυναμικής της διεπιφάνειας απαντήθηκε με την ανίχνευση ενός μηχανισμού χαλάρωσης της διεπιφάνειας και την παρουσία μίας ενδιάμεσης θερμοκρασίας υάλου (T_g^{inter}). Ο μηχανισμός αυτός σχετίζεται με την ανάμειξη των επαναλαμβανόμενων μονάδων PS/PF στη διεπιφάνεια.

Το τελευταίο επιστημονικό ερώτημα σχετικά με την ιξωδοελαστική απόκριση των διαφορετικών μορφολογιών του συμπολυμερούς απαντήθηκε μέσα από την εκτέλεση ισόθερμων μετρήσεων ρεολογίας συναρτήσει της συχνότητας. Όλες οι μορφολογίες χαρακτηρίζονται από την παρουσία δύο τουλάχιστον πλατό, με εκείνο στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων να σχετίζεται με την ιζωδοελαστική απόκριση της νανοδομής. Αξιοποιώντας το μέτρο ελαστικότητας του πλατό της νανοδομής έγινε προσδιορισμός ενός χαρακτηριστικού (ρεολογικού) μήκους (ξ) το οποίο βρίσκεται σε σχετική συμφωνία με το χαρακτηριστικό μήκος της νανοδομής (d), ιδιαίτερα στην περίπτωση των καλά οργανωμένων νανοδομών (μορφολογία σφαιρών σε bcc πλέγμα). Επομένως, συμπεραίνουμε ότι η πληροφορία της περιοδικότητας της νανοδομής είναι εγγεγραμμένη στην ιξωδοελαστική απόκριση του συστήματος ($ξ \sim d$). Ακολούθησε η μελέτη της εξάρτησης των διατμητικών μέτρων (G', G'') από τη συχνότητα, σε θερμοκρασίες που εμφανίζεται το πλατό της νανοδομής. Η φυλλοειδής μορφολογία παρουσιάζει την ισχυρότερη εξάρτηση ($G' \sim ω^{1/2}$), με τη μορφολογία των κυλίνδρων σε εξαγωνική συμμετρία να εμφανίζει την πιο ασθενή ($G' \sim ω^{1/4}$), ενώ τα μέτρα της μορφολογίας των σφαιρών σε bcc πλέγμα είναι ανεξάρτητα της συχνότητας ($G' \sim ω^0$).