

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΑ ΚΑΙ ΤΟΠΟΛΟΓΙΚΟΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΣΕ ΜΙΓΜΑΤΑ ΚΥΚΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΠΟ ΔΙΑΤΜΗΤΙΚΗ ΡΟΗ

Α.Φ. Κατσαρού,¹ Α.Ι. Τσαμπόπουλος,¹ Δ.Γ. Τσαλίκης,^{1,2} Β.Γ. Μαυραντζάς^{1-3,*}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

²Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, Ελλάδα

³Particle Technology Laboratory, Department of Mechanical and Process Engineering, ETH Zürich, Zürich, Switzerland

(*vlasis@chemeng.upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μολονότι τα τήγματα κυκλικών πολυμερών έχουν κεντρίσει το ερευνητικό ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας την τελευταία δεκαετία, εντούτοις η πειραματική τους μελέτη παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες. Απειροστά ποσοστά γραμμικών μολύνσεων επηρεάζουν σημαντικά τη ρεολογική τους συμπεριφορά, οπότε απαιτούνται δείγματα υψηλής καθαρότητας^[1]. Επιπρόσθετα δε, λόγω της περιορισμένης ποσότητας υλικού, κατά τη ρεολογική μελέτη εμφανίζονται ανεπιθύμητα φαινόμενα αστάθειας ροής (flow instabilities)^[2].

Μια εξαιρετική εναλλακτική λύση προσφέρεται από τις ατομιστικές προσομοιώσεις που έχουν ήδη βοηθήσει σημαντικά στην κατανόηση των μοριακών μηχανισμών που καθορίζουν την ιδιαίτερη δυναμική συμπεριφορά των τηγμάτων κυκλικών πολυμερών σε συνθήκες ισορροπίας^[3]. Πρόσφατες υπολογιστικές εργασίες με χρήση γεωμετρικών αλγορίθμων ανέδειξαν την σημασία των τοπολογικών περιορισμών^[4,5] στη δυναμική συμπεριφορά τέτοιων μακρομορίων, τόσο σε καθαρά τήγματα όσο και σε μίγματα μολυσμένα με γραμμικές αλυσίδες. Η τοπολογική ανάλυση των μολυσμένων μιγμάτων μάλιστα έδειξε πως η δυναμική συμπεριφορά των κυκλικών αλυσίδων είναι έντονα ετερογενής λόγω φαινομένων διαπέρασης κυκλικών μακρομορίων από άλλα κυκλικά μακρομόρια ή γραμμικές αλυσίδες, τα οποία γίνονται όλο και περισσότερο έντονα όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος^[4].

Στην παρούσα εργασία αναλύεται λεπτομερώς η δυναμική συμπεριφορά μονοδιάσπαρτων μιγμάτων κυκλικού και γραμμικού πολύ(αιθυλενοξειδίου) υπό διατμητική ροή για αδιάπλεκτες και μερικώς διαπλεγμένες αλυσίδες. Εξετάζεται αρχικά η επίδραση της ροής στη δυναμική ετερογένεια των κυκλικών αλυσίδων μέσω υπολογισμού της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης των κυκλικών αλυσίδων ως συνάρτηση του μοριακού τους βάρους και του ποσοστού μόλυνσης σε γραμμικές αλυσίδες, για τους επιβαλλόμενους ρυθμούς διάτμησης. Επιπρόσθετα, και αφού τροποποιήθηκαν κατάλληλα, οι υπάρχουσες γεωμετρικές μεθοδολογίες εφαρμόστηκαν στις ατομιστικές τροχιές των προσομοιώσεων υπό ροή. Θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της τοπολογικής ανάλυσης για τα μίγματα υπό ροή και θα συγκριθούν με τα αντίστοιχα για τα καθαρών γραμμικά και κυκλικά συστήματα υπό τους ίδιους ρυθμούς διάτμησης. Έμφαση θα δοθεί στα φαινόμενα διαπέρασης μεταξύ κυκλικών αλλά και μεταξύ κυκλικών και γραμμικών αλυσίδων. Πιο συγκεκριμένα θα εξετάσουμε την επίδραση του ρυθμού διάτμησης στο πλήθος των τοπολογικών περιορισμών, στο μέσο χρόνο ζωής τους και στα φαινόμενα πολλαπλής διαπέρασης. Συνολικά τα αποτελέσματα της τοπολογικής ανάλυσης και της δυναμικής ετερογένειας παρουσιάζουν έντονες διαφοροποιήσεις λόγω της επιβαλλόμενης ροής, σε σχέση με τις αντίστοιχα μεγέθη υπό συνθήκες ισορροπίας. Εκτιμούμε ότι τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας θα αποτελέσουν εφαλτήριο για την ανάπτυξη νέων θεωρητικών καταστατικών μοντέλων για την πρόβλεψη της ρεολογικής απόκρισης τηγμάτων (αλλά και πυκνών διαλυμάτων) κυκλικών πολυμερών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Kapnistos M, Lang M, Vlassopoulos D, Pyckhout-Hintzen W, Richter D, Cho D, Chang T, Rubinstein M. (2008). *Nat. Mater.*, 7: 997-1002.
- [2] Yan ZC, Costanzo S, Jeong Y, Chang T, Vlassopoulos D. (2016). *Macromolecules*, 49: 1444-1453.
- [3] Tsalikis DG, Koukoulas T, Mavrantzas VG, Pasquino R, Vlassopoulos D, Pyckhout-Hintzen W, Wischnewski A, Monkenbusch M, Richter D. (2017). *Macromolecules*, 50: 2565-2584.
- [4] Tsalikis DG, Mavrantzas VG. (2014). *ACS Macro Letters*, 3: 763-766.
- [5] Tsalikis DG, Mavrantzas VG, Vlassopoulos D. (2016). *ACS Macro Letters*, 5: 755-760.