

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΑ ΚΑΙ ΤΟΠΟΛΟΓΙΚΟΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΣΕ ΜΙΓΜΑΤΑ ΚΥΚΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΠΟ ΔΙΑΤΜΗΤΙΚΗ ΡΟΗ**Α.Φ. Κατσαρού,¹ Α.Ι. Τσαμόπουλος,¹ Δ.Γ. Τσαλίκης,^{1,2} Β.Γ. Μαυραντζάς^{1-3,*}**¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα²Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, Ελλάδα³Particle Technology Laboratory, Department of Mechanical and Process Engineering, ETH Zürich, CH 8092, Zürich, Switzerland(*vlasias@chemeng.upatras.gr, vlasiosm@mat.ethz.ch)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στην παρούσα εργασία αναλύεται η δυναμική συμπεριφορά καθαρών, μονοδιάσπαρτων κυκλικών και γραμμικών τηγμάτων πολύ(αιθυλενοξειδίου) καθώς και μιγμάτων αυτών υπό διατμητική ροή. Για το σκοπό αυτό εξετάζεται αρχικά η επίδραση της ροής στη δυναμική ετερογένεια των κυκλικών και γραμμικών αλυσίδων μέσω υπολογισμού της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης των αλυσίδων. Επιπρόσθετα, περιγράφονται οι μοριακοί μηχανισμοί που συνδέονται με τους τοπολογικούς περιορισμούς των δύο διαφορετικών αρχιτεκτονικών και διερευνάται η επίδραση της επιβαλλόμενης διατμητικής ροής στον πληθυσμό τους με χρήση γεωμετρικών μεθοδολογιών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πολυμερή περιγράφονται από ένα σύνολο χαρακτηριστικών χρόνων που εκτείνονται σε ένα ευρύ φάσμα πολλαπλών κλιμάκων. Ο χαρακτηριστικός χρόνος που περιγράφει την περιστροφική χαλάρωση ολόκληρης της αλυσίδας είναι πιθανόν ο πιο σημαντικός, δεδομένου ότι είναι στενά συνδεδεμένος με τη δομή των μακρομορίων και τη δυναμική τους συμπεριφορά.^[1,2] Η επακριβής γνώση της δυναμικής περιστροφής των αλυσίδων είναι απαραίτητη προκειμένου να κατανοήσουμε τις ρεολογικές ιδιότητες και τα φαινόμενα που εμφανίζονται στα πολυμερικά ρευστά υπό ροή. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών έχουν γίνει σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες με σκοπό την ανάδειξη των λεπτομερειών της περιστροφικής δυναμικής των πολυμερών με τη χρήση προηγμένων πειραματικών τεχνικών και προσομοιώσεων.^[3-6] Η συμβατική μέθοδος για την εκτίμηση της περιστροφικής δυναμικής των πολυμερικών αλυσίδων βασίζεται στο απ' άκρο-εις-άκρο διάνυσμα R_{ee} , το οποίο αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη κλίμακα μήκους ενός πολυμερούς. Το διάνυσμα αυτό έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την αξιολόγηση του συνολικού προσανατολισμού της αλυσίδας και της δυναμικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης.^[7-9]

Στα κυκλικά πολυμερή, λόγω της απουσίας ελεύθερων άκρων, επιλέγεται το διάνυσμα διαμέτρου του μακρομορίου R_d για την περιγραφή της περιστροφικής δυναμικής τους συμπεριφοράς.^[24,25]

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω εργασίες, στην παρούσα εργασία εξετάζουμε την περιστροφική κίνηση κάθε αλυσίδας ξεχωριστά σε κάθε σύστημα, ώστε να εκτιμήσουμε την κατανομή των χρόνων χαλάρωσης και έτσι να μελετήσουμε τη δυναμική ετερογένεια. Το ενδιαφέρον μας επικεντρώνεται στη επίδραση που έχει η επιβολή διατμητικής ροής στα φαινόμενα δυναμικής ετερογένειας των κυκλικών αλυσίδων και γι' αυτό το λόγο πραγματοποιούνται προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (molecular dynamics, MD) τόσο σε συνθήκες ισορροπίας όσο και σε συνθήκες έντονης ροής. Για σύγκριση, προσομοιώθηκαν επίσης και οι ιδιότητες χαλάρωσης για τις αντίστοιχες γραμμικές αλυσίδες. Ακολούθως κατασκευάστηκαν μίγματα κυκλικών και γραμμικών πολυμερών μεταβάλλοντας την % κ.β. περιεκτικότητα των γραμμικών αλυσίδων. Λεπτομερείς πληροφορίες για τη σύσταση των μιγμάτων αναφέρονται στον Πίνακα 2.

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΩΝΤΑΙ ΚΑΙ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ ΠΡΟΣΟΜΙΩΣΗΣ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εκτελέστηκαν προσομοιώσεις MD με μονοδιάσπαρτα τήγματα κυκλικών αλυσίδων πολύ(αιθυλενοξειδίου) (PEO) χημικής δομής $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-$ (το n αντιστοιχεί στον αριθμό των μονομερών ανά μόριο ή ισοδύναμα στο βαθμό πολυμερισμού) με $n = 29, 40$ και 120 που θα αναφέρονται στο εξής ως PEO-1k, PEO-2k και PEO-5k, αντίστοιχα. Για σύγκριση, προσομοιώθηκαν επίσης τήγματα γραμμικού PEO με ίδιο βαθμό πολυμερισμού. Το μοριακό μήκος διαπλοκών για το PEO είναι ίσο με $N_e = 46$, ως εκ τούτου τα PEO-1k και PEO-2k χαρακτηρίζονται ως αδιάπλεκτα ενώ το PEO-5k ως μερικώς διαπλεγμένο (αριθμός διαπλοκών ανά αλυσίδα $Z = 2.5$). Περισσότερες πληροφορίες για τα υπό μελέτη συστήματα παρέχονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Πληροφορίες (βαθμός πολυμερισμού, μοριακό βάρος, αριθμός αλυσίδων, μέση γυροσκοπική ακτίνα, μέγιστη διάμετρος και διαστάσεις κελιού στην κατεύθυνση της ροής) για όλα τα καθαρά τήγματα που μελετώνται στην παρούσα εργασία.

Σύστημα	Μοριακό βάρος (g/mol)	Αριθμός μορίων	$\langle R_g^{\text{eq}} \rangle$ (Å)	$\langle R_d^{\text{max}} \rangle, \langle R_{ee}^{\text{max}} \rangle$ (Å)	L_x (nm)
R-1k	1320	3750	9 ± 1	54	187
R-2k	1844	3125	11 ± 1	74	177
R-5k	5324	1458	18 ± 1	220	207
L-1k	1322	3750	13.5 ± 1	108	193
L-2k	1846	3750	15.5 ± 1	148	202
L-5k	5326	1920	26 ± 1	440	295

Πίνακας 2. Πληροφορίες (βαθμός πολυμερισμού, % κ.β. περιεκτικότητα σε γραμμικές αλυσίδες, αριθμός κυκλικών αλυσίδων, αριθμός γραμμικών αλυσίδων) για όλα τα συστήματα-μίγματα κυκλικών και γραμμικών πολυμερών που μελετήθηκαν.

Σύστημα	%κ.β. περιεκτικότητα σε γραμμικές αλυσίδες	Αριθμός κυκλικών αλυσίδων	Αριθμός γραμμικών αλυσίδων
PEO-1k	0.1	180	20
	0.3	140	60
	0.5	100	100
	0.7	60	140
PEO-2k	0.1	144	16
	0.2	120	30
	0.4	90	60
	0.5	75	75
	0.7	105	45
PEO-5k	0.03	97	3
	0.2	48	12
	0.5	32	32
	0.7	12	42

Για την πλήρη χαλάρωσή τους, όλα τα τήγματα PEO υποβλήθηκαν αρχικά σε εξαντλητικές προσομοιώσεις MD σε κατάσταση ισορροπίας. Οι προσομοιώσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν στο NPT στατιστικό σύνολο σε θερμοκρασία $T = 363$ K και πίεση $P = 1$ atm εφαρμόζοντας το ατομιστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης των Fischer et al.,^[10,11] και χρησιμοποιώντας το λογισμικό προσομοιώσεων GROMACS.^[12] Πλήρως χαλαρωμένες, αντιπροσωπευτικές απεικονίσεις από τις προσομοιώσεις ισορροπίας επιλέχθηκαν ως αρχικές διαμορφώσεις για τις προσομοιώσεις υπό ροή. Όλες οι προσομοιώσεις υπό ροή εκτελέστηκαν με τον αλγόριθμο p-SLLOD^[13,14] σε συνδυασμό με τις συνοριακές συνθήκες των Lees-Edwards για διατμητική ροή.^[15] Οι

προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής εκτός ισορροπίας (NEMD) διεξήχθησαν στο NVT στατιστικό σύνολο σε θερμοκρασία $T = 363$ K, χρησιμοποιώντας το θερμοστάτη Nosé-Hoover και το λογισμικό LAMMPS.^[16]

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

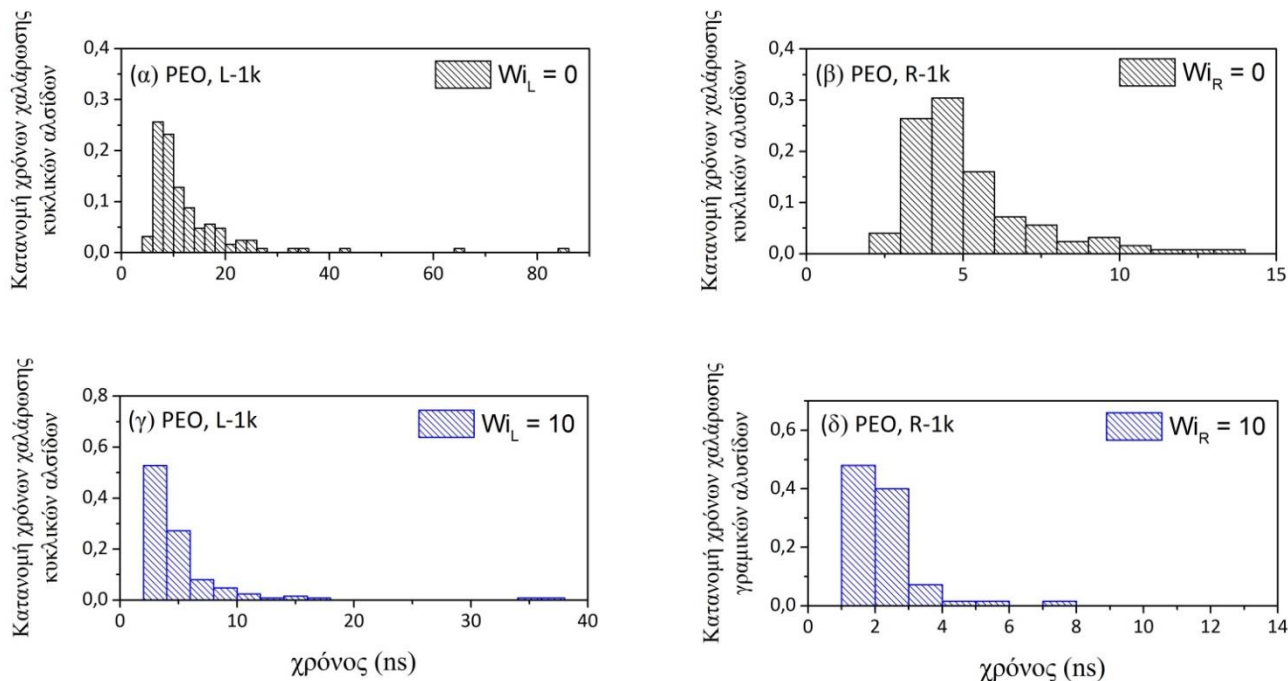
Χρόνος Χαλάρωσης

Ο χρόνος χαλάρωσης των γραμμικών αλυσίδων προκύπτει από τον υπολογισμό της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (OACF) $\langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle_L$ του μοναδιαίου διανύσματος \mathbf{u} που κατευθύνεται κατά μήκος του διανύσματος \mathbf{R}_{ee} της αλυσίδας και της χρονικής της εξασθένησης κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης MD και NEMD. Για τις κυκλικές αλυσίδες, ο χρόνος χαλάρωσης προκύπτει εξετάζοντας τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $\langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle_R$ του μοναδιαίου διανύσματος \mathbf{u} που κατευθύνεται κατά μήκος του διανύσματος διαμέτρου \mathbf{R}_d του κυκλικού μορίου. Ο ρυθμός με τον οποίο η ποσότητα $\langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle$ πλησιάζει την τιμή μηδέν είναι ένα μέτρο του πόσο γρήγορα η αλυσίδα 'ξεχνάει' την αρχική της διαμόρφωση.

Έχουμε υπολογίσει τις ανεξάρτητες OACF συναρτήσεις όλων των αλυσίδων για τα καθαρά γραμμικά και κυκλικά τήγματα του PEO-1k καθώς επίσης και τη μέση τιμή για κάθε σύστημα, κάτω από συνθήκες ισορροπίας αλλά και ισχυρής διατμητικής ροής ($Wi = 10$). Οι προσομοιώσεις εκτελέστηκαν για χρόνο τόσο ώστε να έχουν χαλαρώσει όλες οι αλυσίδες. Μέσω χρονικής ολοκλήρωσης των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης $\langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle_L$ και $\langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle_R$ για όλες τις αλυσίδες σε κάθε τήγμα λαμβάνεται ένα μέτρο του «μέσου» χρόνου που απαιτείται για τη χαλάρωση του συστήματος. Η μέση τιμή του περιστροφικού χρόνου χαλάρωσης για το γραμμικό PEO-1k στην ισορροπία ήταν ίση με $\tau_{0,linear} = 10.7$ ns ενώ υπό ροή ($Wi_{linear} = 10$) μειώθηκε στα $\tau_{0,linear} = 3.8$ ns. Η επιβαλλόμενη διατμητική ροή είχε παρόμοια επίδραση και στα κυκλικά τήγματα μειώνοντας το χρόνο χαλάρωσης από $\tau_{0,ring} = 4.7$ ns στην ισορροπία σε $\tau_{0,ring} = 1.9$ ns υπό διατμητική ροή ($Wi_{ring} = 10$). Στο Σχήμα 1 απεικονίζονται οι χρόνοι χαλάρωσης που προκύπτουν για το καθαρό γραμμικό και καθαρό κυκλικό τήγμα PEO-1k.

Οι χρόνοι χαλάρωσης και των δύο μοριακών αρχιτεκτονικών χαρακτηρίζονται από ισχυρή δυναμική ετερογένεια, η οποία είναι πιο έντονη στα γραμμικά τήγματα απ' ό,τι στα αντίστοιχα κυκλικά. Επιπρόσθετα δε, τα γραμμικά τήγματα απαιτούν εμφανώς περισσότερο χρόνο για να χαλαρώσουν. Εκ πρώτης όψεως, η παραπάνω παρατήρηση φαίνεται αντιφατική μιας και η δυναμική των γραμμικών αλυσίδων του PEO-1k διέπεται από φαινόμενα περίσσειας ελεύθερου όγκου^[17] ενώ απουσιάζουν και τοπολογικοί περιορισμοί λόγω διαπλοκών μεταξύ αλυσίδων λόγω του σχετικά μικρού μήκους των αλυσίδων, οπότε θα ήταν αναμενόμενο οι γραμμικές αλυσίδες να χαλαρώνουν ταχύτερα από τις αντίστοιχες κυκλικές. Υπάρχουν δύο παράγοντες που εξηγούν αυτήν την παράδοξη συμπεριφορά. Ο πρώτος συνδέεται με τη δομή των κυκλικών αλυσίδων, δηλαδή την κλειστού βρόγχου διάταξή τους, που τις αναγκάζει να αναπτύξουν διαμορφώσεις πολύ λιγότερο εκτεταμένες στο χώρο από εκείνες των αντίστοιχων γραμμικών αλυσίδων. Ο δεύτερος παράγοντας συνδέεται με το γεγονός ότι ο χρόνος χαλάρωσης στις γραμμικές αλυσίδες περιλαμβάνει την αποσυσχέτιση του διανύσματος \mathbf{R}_{ee} που αντιστοιχεί σε διπλάσιο μοριακό μήκος απ' ό,τι το αντίστοιχο διάνυσμα \mathbf{R}_d που χρησιμοποιείται στις αντίστοιχες κυκλικές αλυσίδες. Υπό συνθήκες έντονης ροής ($Wi=10$), οι αλυσίδες και των δύο ειδών τημάτων χαλαρώνουν πιο γρήγορα σε σύγκριση με τις αντίστοιχες απουσία ροής, αλλά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά που παρατηρούνται στην ισορροπία παραμένουν. Η εφαρμογή ροής έχει μεγάλη επίδραση στο φάσμα των χρόνων χαλάρωσης και για τις δύο μοριακές αρχιτεκτονικές. Με εφαρμογή έντονης διατμητικής ροής ($Wi = 10$), οι κατανομές των χρόνων χαλάρωσης εκτείνονται σε μικρότερο εύρος σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές στην ισορροπία. Οι αλυσίδες διαχέονται αισθητά ταχύτερα, και αυτό αντικατοπτρίζεται στη μείωση του μέσου χρόνου χαλάρωσης. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στα μίγματα κυκλικού-γραμμικού PEO.

Στην περίπτωση των μιγμάτων, τα κυκλικά πολυμερή φαίνεται να χαλαρώνουν αισθητά βραδύτερα λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας των γραμμικών αναλόγων. Το φαινόμενο αυτό φαίνεται να είναι σε καλή συμφωνία με προηγούμενη εργασία των Tsalikis et al.,^[11] στην οποία αναφέρεται ότι η παρουσία γραμμικών αλυσίδων επιβραδύνει σημαντικά το ρυθμό χαλάρωσης των κυκλικών μορίων σε βαθμό που εξαρτάται έντονα από το μήκος της αλυσίδας και το ποσοστό μόλυνσης του τήγματος από γραμμικές αλυσίδες.



Σχήμα 1. Κατανομές του χρόνου χαλάρωσης για όλες τις αλυσίδες στο (α) L-1k στην ισορροπία, (β) R-1k στην ισορροπία, (γ) L-1k υπό ροή ($Wi_L = 10$) και (δ) R-1k υπό ροή ($Wi_R = 10$).

Τοπολογικοί Περιορισμοί

Οι μοριακοί μηχανισμοί που συνδέονται με τους τοπολογικούς περιορισμούς των γραμμικών αλυσίδων διαφέρουν σημαντικά από αυτούς των αντίστοιχων κυκλικών. Για τις γραμμικές αλυσίδες, το μοντέλο του περιοριστικού σωλήνα (tube model) που επικαλείται η θεωρία ερπυσμού^[2] προβλέπει ότι οι τοπολογικοί περιορισμοί που αναφέρονται ως διαπλοκές περιορίζουν τις επιμέρους διαμορφώσεις των εν λόγω αλυσίδων σε μια καμπυλόγραμμη σωληνοειδή περιοχή που περικλείει κάθε αλυσίδα. Έτσι, η μοριακή κίνηση στηρίζεται στον ερπυσμό, δηλαδή στην αποτελεσματική μονοδιάστατη διάχυση μιας αλυσίδας κατά μήκος του άξονα του πρωτογενούς δρόμου της.^[18] Από την άλλη πλευρά, οι τοπολογικοί περιορισμοί μεταξύ των κυκλικών μορίων περιλαμβάνουν φαινόμενα αμοιβαίας διαπέρασης^[19,20] που σχετίζονται με τον αργό τρόπο χαλάρωσης που παρατηρείται σε πειραματικές μετρήσεις του μέτρου χαλάρωσης διατμητικών τάσεων τμημάτων κυκλικών πολυμερών.^[21] Σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την ένταση αυτών των τοπολογικών περιορισμών είναι ο χρόνος ζωής τους και το μήκος διεύθυνσης των δακτυλίων.^[19,21] Τα παραπάνω ποιοτικά χαρακτηριστικά καθορίζουν και τους τοπολογικούς περιορισμούς μεταξύ γραμμικών και κυκλικών αλυσίδων. Η σημασία αυτών των τοπολογικών περιορισμών έχει αναδειχθεί τόσο από πειραματικές όσο και από υπολογιστικές εργασίες.^[21,22] Ειδικότερα, φαινόμενα διαπέρασης επηρεάζουν σημαντικά τη ρεολογική απόκριση κυκλικών πολυμερών ακόμη και σε απειροστά ποσοστά γραμμικών μόλυνσεων.

Με χρήση του αλγορίθμου CReTA υπολογίστηκαν οι διαπλοκές μεταξύ γραμμικών αλυσίδων συναρτήσει τις επιβαλλόμενης ροής. Ο επιβαλλόμενος ρυθμός διάτμησης έχει έντονη επίδραση

στον αριθμό των διαπλοκών. Στη νευτωνική περιοχή η τιμή του αριθμού διαπλοκών είναι ίση με την αντίστοιχη τιμή στην ισορροπία. Αυξάνοντας το ρυθμό διάτμησης κατά μία τάξη μεγέθους ($Wi_L = 10$) οι διαπλοκές μειώνονται κατά 5%. Καθώς όμως η διατμητική ροή αυξάνεται, οι αλυσίδες προσανατολίζονται προς την κατεύθυνση της ροής με αποτέλεσμα τη δραστική μείωση των διαπλοκών. Για έντονους ρυθμούς διάτμησης στην μη-γραμμική περιοχή που αντιστοιχούν σε $Wi_L = 100$ και $Wi_L = 1000$ οι διαπλοκές μειώνονται κατά 40% και 70%, αντίστοιχα. Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν γίνει και σε άλλες εργασίες, επίσης μέσω προσομοιώσεων εκτός ισορροπίας.^[8,23]

Ακόλουθα, εξετάστηκε η επίδραση της ροής στα φαινόμενα διαπέρασης μεταξύ των κυκλικών αλυσίδων. Πρακτικά το πλήθος των φαινομένων διαπέρασης ανά κυκλική αλυσίδα είναι ανεξάρτητο από την επιβαλλόμενη ροή, ακόμη και για έντονους ρυθμούς διάτμησης ($Wi_R \geq 10$). Μολονότι ο πληθυσμός των φαινομένων διαπέρασης στα κυκλικά τήγματα δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την επιβαλλόμενη ροή, εν τούτοις το τοπολογικό δίκτυο στα κυκλικά τήγματα υφίσταται έντονες αλλαγές. Οι τοπολογικοί περιορισμοί υπό ροή επιζούν για χρόνους αισθητά μικρότερους από τον μέσο χρόνο περιστροφικής χαλάρωσης και έχουν πολύ μικρό μήκος διαπέρασης. Πρακτικά η επιβαλλόμενη διατμητική ροή αλλάζει δραστικά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των φαινομένων διαπέρασης καθιστώντας τους ως ιδιαίτερα ασθενείς τοπολογικούς περιορισμούς.

Τα μίγματα κυκλικών-γραμμικών πολυμερών παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των καθαρών κυκλικών τηγμάτων. Το πλήθος των φαινομένων διαπέρασης μεταξύ κυκλικών και γραμμικών αλυσίδων δεν μεταβάλλεται σημαντικά με την επιβαλλόμενη ροή αλλά αλλάζουν έντονα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά αυτών των περιορισμών όπως ο χρόνος ζωής τους και κυρίως το ποσοστό διαπέρασης που καθορίζει και την ένταση της αντίστοιχης διαπλοκής.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μια συνοπτική ανάλυση της δυναμικής ετερογένειας όπως και των τοπολογικών περιορισμών που την καθορίζουν σε τήγματα καθαρών γραμμικών και κυκλικών αλυσίδων του PEO καθώς και μιγμάτων τους, αναλύοντας τις ατομιστικές τροχιές που συγκεντρώθηκαν κατά τη διάρκεια λεπτομερών προσομοιώσεων MD στην ισορροπία αλλά και υπό ροή. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων παρέχουν ιδιαίτερα χρήσιμες πληροφορίες για την επίδραση που έχει η επιβολή διατμητικής ροής στους χρόνους χαλάρωσης των αλυσίδων αλλά και στους τοπολογικούς περιορισμούς.

Συνοψίζοντας, οι χρόνοι χαλάρωσης των κυκλικών αλυσίδων παρουσιάζουν ισχυρή δυναμική ετερογένεια. Η συμπεριφορά αυτή είναι πιο έντονη στις γραμμικές αλυσίδες. Η επιβολή ροής επηρεάζει το φάσμα των χρόνων χαλάρωσης καθώς η κατανομή τους μετατοπίζεται προς μικρότερους χρόνους κλιμάκωσης.

Η γεωμετρική ανάλυση των τοπολογικών περιορισμών σε μερικές διαπλεγμένα γραμμικά μακρομόρια έδειξε ότι το δίκτυο των διαπλοκών παραμένει ανεπηρέαστο στη Νευτωνική περιοχή παραμορφώσεων. Ωστόσο, για μεγάλους ρυθμούς διάτμησης, η πυκνότητα των διαπλοκών μειώνεται λόγω της παραμόρφωσης των αλυσίδων, και κυρίως λόγω της ευθυγράμμισης των αλυσίδων προς την κατεύθυνση της ροής. Στην περίπτωση των κυκλικών αλυσίδων, ο πληθυσμός των φαινομένων διαπέρασης μεταξύ δύο κυκλικών μορίων δεν επηρεάζεται από την επιβαλλόμενη ροή, εν τούτοις το τοπολογικό δίκτυο υφίσταται έντονες αλλαγές. Τα φαινόμενα διαπέρασης υπό ροή χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερα ασθενείς τοπολογικοί περιορισμοί καθώς εμφανίζουν μικρό μήκος διαπέρασης ενώ παραμένουν ενεργά για χρόνους αισθητά μικρότερους του μέσου χρόνου χαλάρωσης των αλυσίδων. Οι τοπολογικοί περιορισμοί στα μίγματα γραμμικών-κυκλικών αλυσίδων παρουσιάζουν παρόμοια εξάρτηση από την επιβαλλόμενη ροή με αυτή των καθαρών τηγμάτων των αντίστοιχων κυκλικών αλυσίδων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το έργο αυτό υποστηρίχτηκε από τον υπολογιστικό χρόνο που χορηγήθηκε από το Εθνικό Δίκτυο Έρευνας και Τεχνολογίας (ΕΔΕΤ) στη μονάδα HPC-ARIS- στα πλαίσια του έργου pr006050.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R.B. Bird, C.F. Curtiss, R.C. Armstrong, O. Hassager. Dynamics of Polymeric Liquids, Kinetic Theory, Vol. 2 (Wiley-Interscience, New York, 1987).
- [2] M. Doi, S.F. Edwards. The Theory of Polymer Dynamics (Oxford University Press, New York, 1986).
- [3] D.E. Smith, H.P. Babcock, S. Chu. Science 283, 1724–1727 (1999).
- [4] M. Harasim, B. Wundelich, O. Peleg, M. Kröger, A.R. Bausch. Phys. Rev. Lett. 110, 108302 (2013).
- [5] C.M. Schroeder, R.E. Teixeira, E.S.G. Shaqfeh, S. Chu. Phys. Rev. Lett. 95, 018301 (2005).
- [6] R.E. Teixeira, H.P. Babcock, E.S.G. Shaqfeh, S. Chu. Macromolecules 38, 581–592 (2005).
- [7] C. Baig, V.G. Mavrantzas. Phys. Rev. Lett. 99 257801 (2007).
- [8] M.H. Nafar Sefiddashti, B.J. Edwards, B. Khomami. J. Rheol. 59, 1–35 (2015).
- [9] J.M. Kim, B.J. Edwards, D.J. Keffer, B. Khomami. J. Rheol. 54, 283–310 (2010).
- [10] J. Fischer, D. Paschek, A. Geiger, G.J. Sadowski. Phys. Chem. B 112, 2388-2398 (2008).
- [11] D.G. Tsalikis, T. Koukoulas, V.G. Mavrantzas. React. Funct. Pol. 80, 61-70 (2014).
- [12] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, E.J. Lindahl. Chem. Theory Comp. 4, 435-447 (2008).
- [13] C. Baig, B.J. Edwards, D.J. Keffer, H.D. Cochran. J. Chem. Phys. 122, 114103 (2005).
- [14] B.J. Edwards, C. Baig, D.J. Keffer. J. Chem. Phys. 123, 114106 (2005).
- [15] A.W. Lees, S.F. Edwards. Journal of Physics Part C Solid State Physics 5, 1921-1929 (1972).
- [16] S.J. Plimpton. J. Comput. Phys. 117, 1-19 (1995).
- [17] D.G. Tsalikis, P.V. Alatas, L.D. Peristeras, V.G. Mavrantzas. ACS Macro Letters 7, 916-920 (2018).
- [18] P.G. de Gennes. Scaling Concepts in Polymer Physics (Cornell University Press, New York, 1979).
- [19] D.G. Tsalikis, V.G. Mavrantzas, D. Vlassopoulos. ACS Macro Letters 5, 755-760 (2016).
- [20] J. Smrek, A.Y. Grosberg. ACS Macro Letters 5, 750-754 (2016).
- [21] E. Lee, S. Kim, Y. Jung. Macromol. Rapid Commun. 36, 1115-1121 (2015).
- [22] D. Tsalikis, V.G. Mavrantzas. ACS Macro Letters 3, 763-766 (2014).
- [23] C. Baig, V.G. Mavrantzas, M. Kröger. Macromolecules 43, 6886-6902 (2010).
- [24] D.G. Tsalikis, T. Koukoulas, V.G. Mavrantzas, R. Pasquino, D. Vlassopoulos, W. Pyckhout Hintzen, A. Wischnewski, M. Monkenbusch, D. Richter. Macromolecules 50, 2565-2584 (2017).
- [25] G. Tsolou, N. Stratikis, C. Baig, P.S. Stephanou, V.G. Mavrantzas. Macromolecules 43, 10692-10713(2010).