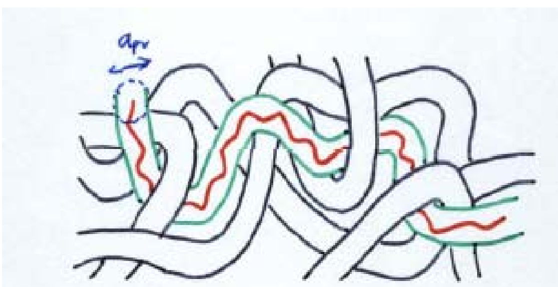
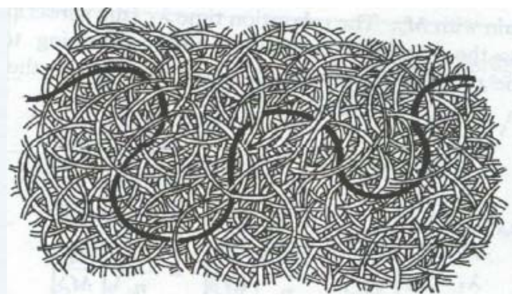
ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΗΕ ΕΡΠΙΣΗΣ (Reptation Model)

Η έννοια του σωλήνα (tube) στις περιελίξεις (entaglements).

- Αλληλεπιδράσεις-interpenetration
- Τοπολογικοί περιορισμοί (στην lateral/κάθετη κίνηση)
- Tube model [de Gennes ; Edwards – Doi]

Τι κάνουν τα entanglements :
- rubber-elastic plateau
- αλλαγή στο MW-dependence του η και του relaxation time

<u>Doi-Edwards</u> → reptation model: Λόγω περιορισμών του tube, η κίνηση της αλυσίδας μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει δύο συνιστώσες:

1. Rapid wriggling motion oriented along the tube cross-sections. Είναι το Rouse-part του φάσματος. Averaging over several cycles of this rapid motion gives the mean positions of the monomers along the tube. Αυτό το συντομότερο βήμα (path) που ενώνει τα end groups της αλυσίδας, που είναι compatible με την τοπολογία των πιριελίξεων, όπως περιγράφεται από τον tube.
2. Η δεύτερη συνιστώσα είναι χρονικά εξαρτώμενη εξέλιξη αυτού του primitive path, και αυτή ακριβώς η διαδικασία οδηγεί στο disentaglement της αλυσίδας.

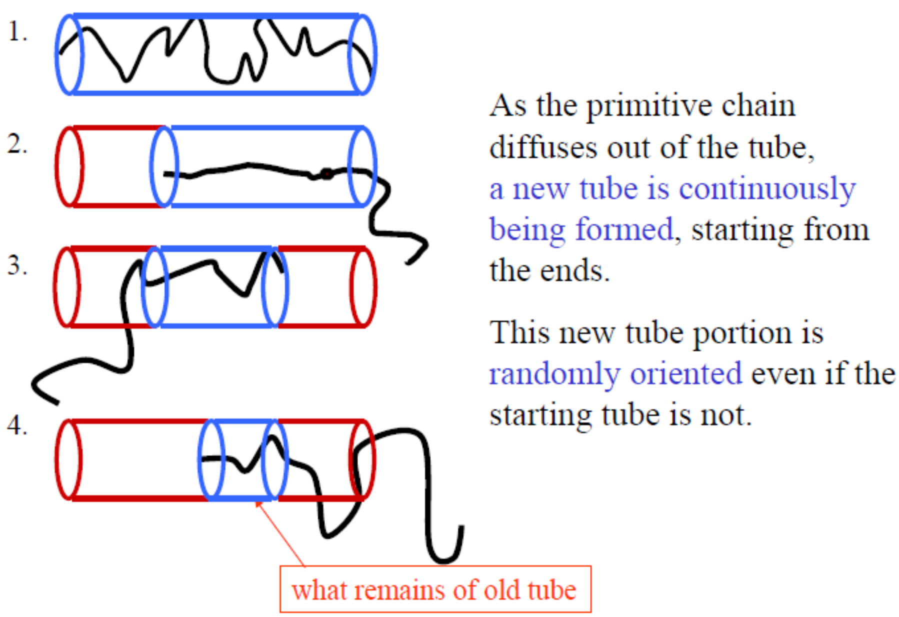
   Η θεωρία Doi-Edwards επικεντρώνεται στον δεύτερο μηχανισμό, και έτσι «περιορίζει» το πρόβλημα κίνησης μιας αλυσίδας υπό τους τοπολογικούς περιορισμούς σε ένα τήγμα, στο πρόβλημα χρονικής εξάρτησης του primitive path.

Τόσο η κανονική αλυσίδα (actual chain) όσο και το primitive path είναι ουσιαστικά τυχαία κουβάρια (random coils). Αφού έχουν τις ίδιες αποστάσεις άκρου-άκρου ⇒

$R_o^2 = N_R a_R^2 = l_{pr} a_{pr}$ (N_R = segments/αλυσίδα, α_R = segment length)

όπου l_{pr}= contour length του primitive path, α_{pr} = σχετικό (associated) sequence length (χαρακτηρίζει την ακαμψία του primitive path και καθορίζεται από την τοπολογία του entanglement network).

Διαδικασία «απεμπλοκής»



"Primitive chain"= dynamic object associated with primitive path.

Η κίνηση της primitive chain, περιγράφεται σαν μια διαδικασία ΔΙΑΧΥΣΗΣ κατά μήκος του contour της αλυσίδας, δηλαδή έρπιση. Η σχετιζόμενη (associated) καμπυλόγραμμη διάχυση (curvilinear diffusion), μπορεί να εξαχθεί από την σχέση του Einstein η οποία ισχύει γενικά, ανεξάρτητα από την διάσταση ή την τοπολογία. Ο συντελεστής curvilinear diffusion είναι :

$$\hat{D} = \frac{kT}{\zeta_p}$$, όπου ζ_p= συντελεστής τριβής αλυσίδας.

Εφόσον ΔΕΝ υπάρχουν περιελίξεις μέσα στον σωλήνα, ζ_p είναι το άθροισμα των συνεισφορών (όλων των beads) :

$\zeta_p = N_R \zeta_R$

❖ $\hat{D} = \frac{kT}{N_R \zeta_R}$

Όπως δείχνει και το σχήμα, η διαχυτική κίνηση (diffusive) οδηγεί σε συνεχή απεγκλωβισμό (απεμπλοκή) της αλυσίδας. Οταν μέρη της αλυσίδας εγκαταλείπουν τον αρχικό (original) σωλήνα, το «άδειο» μέρος του tube γεμίζει με άλλες αλυσίδες και εξαφανίζεται. Το αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι ένα συνεχές shortening του αρχικού σωλήνα και ταυτόχρονα μια συνεχής αύξηση του βαθμού επαναπροσανατολισμού της αλυσίδας (amount of reorientation). Η διαδικασία απεμπλοκής έχει τελειώσει όταν ο αρχικός σωλήνας έχει εξαφανισθεί.

Εκτίμηση απαιτούμενου χρόνου για πλήρη απεμπλοκή: Για να απεμπλακούν (disentangle) οι αλυσίδες πρέπει να διαχυθούν κατά απόσταση (diffuse over a distance) l_{pr}, δηλαδή το αρχικό μήκος του primitive path. Αυτό χρειάζεται χρόνο τ_d.

❖ $\tau_d = \frac{l_{pr}^2}{\hat{D}}$

Για MW-dependence

$\downarrow$

Δηλαδή : $\tau_d = \frac{N_R^2}{N_R^{-1} \zeta_R^{-1}} \Rightarrow \tau_d \sim N_R^3 \zeta_R$

Πείραμα : $\tau_d \sim M^v$, v= 3.2-3.6 (βελτίωση : McLeish-Milner).

❖ Η εικόνα της έρπισης δίνει την σωστή προσέγγιση.

<u>Διορθώσεις</u> : Constraint release : κίνηση γειτονικών αλυσίδων

<u>Doi-Edwards constitutive equation</u> : Βασικές Αρχές.

Όπως στην ανάπτυξη Rouse, η δυναμική της διαδικασίας απεμπλοκής μπορεί να περιγραφεί σαν υπέρθεση από ανεξάρτητα modes. Αντίστοιχα, μόνο μια χρονική σταθερά περιλαμβάνεται, ο χρόνος απεμπλοκής (disentangling time) τ_d, και αποτελεί την κλίμακα χρόνου για την πλήρη διαδικασία.

Υπολογισμοί οδηγούν σε μια έκφραση για το χρονικά εξαρτώμενο μέτρο διάτμησης (shear modulus) στην περιοχή μικρών συχνοτήτων (terminal flow region):
Έχει την μορφή:

$$G = \underbrace{G_{pl}}_{\text{Plateau modulus}} \Phi\,(t/\tau_d)$$

Όπου $\Phi = \dfrac{8}{\pi^2} \sum\limits_{\substack{\pi\varepsilon\rho\iota\tau\tau\acute{o} \\ m}} \dfrac{1}{m^2} \exp\left(- \dfrac{m^2}{\tau_d} t \right)$

Η έκφραση του Einstein δίνει curvilinear diffusion για melt χωρίς entanglements :

$$D = \frac{kT}{\zeta_p} = \frac{kT}{N_R \zeta_R} \sim \frac{1}{M}$$

Το reptation model μας λέει πως αλλάζει αυτή η έκφραση παρουσία εμπλοκών (entanglements). Ουσιαστικά, η διαδικασία απεμπλοκής συνδέεται με ένα shift του κέντρου μάζας του πολυμερούς μορίου over a distance of order of l_{pr} along the primitive path, και έτσι οδηγεί σε ένα mean-squared displacement:

$$\left\langle \Delta r_c^2 \right\rangle \approx R_o^2 = l_{pr} a_{pr}$$

Εφόσον ο συντελεστής διάχυσης σε 3 κατευθύνσεις έχει την γενική έκφραση:

$$D = \frac{\left\langle \Delta r_c^2 \right\rangle}{6 \Delta t}$$

- Παίρνουμε

$$D \sim \frac{l_{pr} a_{pr}}{\tau_d} \sim \frac{N_R}{N_R^3} \sim \frac{1}{M^2}$$

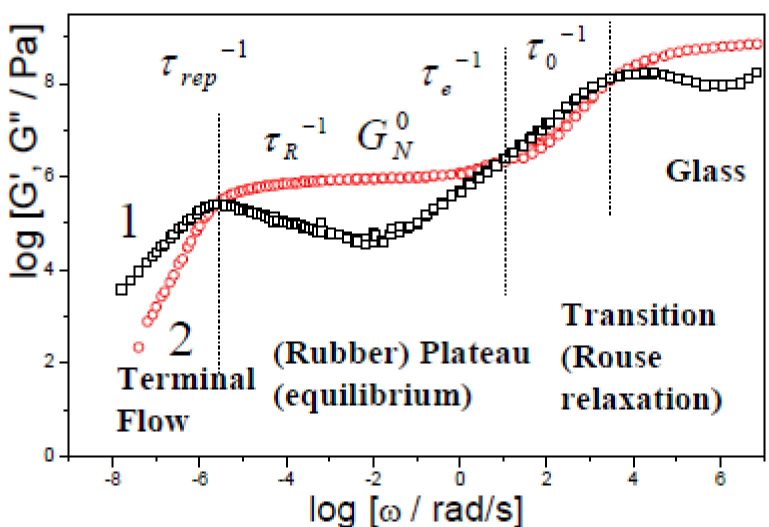
Συνεπώς, σύμφωνα με το reptation model, η μετάβαση από non-entangled σε entangled polymer melt πρέπει να συνοδεύεται από αλλαγή στον εκθετικό νόμο για τον συντελεστή διάχυσης :

$D \sim M^{v}$ από v=-1 σε v=-2

⇒ Πειραματική επιβεβαίωση : PE, DNA solution.

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t]$$



Pakula et al, 1998

M>M$_e$