



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ  
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ  
ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΑΣΙΣΜΕΝΗ ΣΕ ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του  
Μπαλαφούτη Ανδρέα

Επιβλέπων: Δώρος Ν. Θεοδώρου, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα  
2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ  
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ  
ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΑΣΙΣΜΕΝΗ ΣΕ ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του  
Μπαλαφούτη Ανδρέα

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων: Δώρος Ν. Θεοδώρου, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την

.....

|  |  |  |
|--|--|--|
|  |  |  |
|  |  |  |

Αθήνα  
2016

.....  
**Όνομα Επώνυμο**

© (2016) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## Ευχαριστίες

Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις», υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δώρο Ν. Θεοδώρου και την συνεπίβλεψη του Δρα Στέφανου Ανωγιαννάκη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Δώρο Ν. Θεοδώρου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντάς μου αυτή την εργασία. Τον ευχαριστώ που με δέχτηκε στην άριστα καταρτισμένη ερευνητική του ομάδα και για την πολύτιμη καθοδήγησή του, σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στο Δρα Στέφανο Ανωγιαννάκη για την αμέριστη βοήθεια και τις καίριες παρατηρήσεις του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής, τόσο στο υπολογιστικό μέρος, όσο και κατά τη συγγραφή της.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Δρα Χρήστο Τζουμανέκα και Δρα Αθανάσιο Μοροζίνη για τη βοήθεια και τη διάθεση σημαντικού υλικού που βοήθησε στην επίτευξη της διπλωματικής εργασίας.

Πρέπει ασφαλώς να ευχαριστήσω πολύ και όλα τα μέλη της ομάδας Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών με τα οποία συνεργάστηκα άψογα, καθώς και για την παροχή πληροφοριών και απόψεων σε επιστημονικά θέματα.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στη σύζυγό μου, στους γονείς μου, στην αδελφή μου και στους φίλους μου, για τη στήριξη που μου παρείχαν με κάθε τρόπο και που με την αγάπη τους με βοήθησαν να μπορέσω να πραγματοποιήσω αυτό το στόχο μου.

# Περιεχόμενα

|  |    |
|--|----|
| Ευχαριστίες.....   | 4  |
| Περιεχόμενα.....   | 5  |
| Ευρετήριο Διαγραμμάτων.....  | 7  |
| Ευρετήριο Σχημάτων.....  | 9  |
| Ευρετήριο Πινάκων.....   | 11 |
| Περίληψη.....  | 12 |
| Abstract.....  | 14 |
| Κεφάλαιο 1: Θεωρία Ελαστικότητας.....                                  | 17 |
| 1.1 Ιστορία της Επιστήμης των Πολυμερών.....                           | 17 |
| 1.2 Ελαστομερή και Ελαστικότητα.....                                   | 17 |
| 1.3 Θερμοδυναμική Ελαστομερών.....                                     | 18 |
| 1.3.1 Εσωτερική Ενέργεια και Εντροπία.....                             | 18 |
| 1.3.2 Εφαρμογή σε πειραματικά δεδομένα.....                            | 22 |
| 1.3.3 Ερμηνεία των θερμοελαστικών δεδομένων.....                       | 24 |
| 1.3.4 Θερμοδυναμική ανάλυση Γκαουσιανών δικτύων.....                   | 27 |
| 1.4 Μοριακά Μοντέλα.....   | 33 |
| 1.4.1 Μοντέλο Συγγενούς ή Ομοιόμορφης Παραμόρφωσης (Affine Model)..... | 33 |
| 1.4.2 Μοντέλο Phantom.....   | 36 |
| 1.4.3 Μοντέλο Mooney και Rivlin.....                                   | 39 |
| 1.4.4 Μοντέλο του Gent.....  | 42 |
| Κεφάλαιο 2: Μοριακές Προσομοιώσεις.....                                | 43 |
| 2.1 Γενικά περί Μοριακών Προσομοιώσεων.....                            | 43 |
| 2.2 Μέθοδος Προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής.....                      | 44 |
| 2.3 Συστάδες υπολογιστών (Clusters).....                               | 46 |
| 2.4 Μοντελοποίηση μέσω Lammps.....                                     | 47 |
| 2.5 Τύποι αλληλεπιδράσεων – Δυναμικό TraPPE – UA.....                  | 48 |
| Κεφάλαιο 3: Βασική Περιγραφή Μοντέλου.....                             | 53 |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.1 Μέθοδοι σταυροδέσμησης για τη δημιουργία του δικτύου.....                             | 53        |
| 3.2 Κατασκευή δικτύου με σταυροδεσμευμένα άκρα.....                                       | 53        |
| 3.3 Προσομοιώσεις που διενεργήθηκαν στο ελαστομερές.....                                  | 55        |
| <b>Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα Προσομοιώσεων.....</b>  | <b>56</b> |
| 4.1 Οπτική απεικόνιση πολυμερικού δικτύου πολυαιθυλενίου.....                             | 56        |
| 4.2 Μηχανική απόκριση ελαστομερών δικτύων.....  | 58        |
| 4.2.1 Μέτρο ελαστικότητας του Young E.....  | 58        |
| 4.2.2 Διάγραμμα Τάσης – Λόγου Παραμόρφωσης.....   | 59        |
| 4.3 Θερμοδυναμική ανάλυση και διαχωρισμός της τάσης στις επιμέρους<br>συνιστώσες της..... | 61        |
| 4.4 Ολική Ενέργεια και Συνιστώσες της.....  | 65        |
| 4.5 Εξάρτηση του $\phi$ από την αξονική παραμόρφωση.....                                  | 72        |
| 4.6 Ανάλυση της τάσης.....  | 73        |
| 4.7 Ανάλυση της ενεργειακής συνεισφοράς στην τάση.....                                    | 75        |
| 4.8 Κατανομές πιθανοτήτων.....  | 76        |
| 4.9 Εναλλακτική μέθοδος εξαγωγής εντροπικής συνεισφοράς.....                              | 78        |
| <b>Κεφάλαιο 5: Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....</b>                                   | <b>84</b> |
| <b>Βιβλιογραφία.....</b>  | <b>85</b> |

## Ευρετήριο Διαγραμμάτων

|   |    |
|---|----|
| Διάγραμμα 1.1 Σχηματική παρουσίαση της κατασκευής Flory για ένα πολυμερικό δίκτυο [3].....  | 21 |
| Διάγραμμα 1.2 Εσωτερική ενέργεια και συνεισφορά εντροπίας της δύναμης παραμόρφωσης (Anthony, Caston, and Guth 1942) [3].....  | 23 |
| Διάγραμμα 1.3 Κλίση $T(\partial f / \partial T)_{v,L}$ και εξάρτηση δύναμης – θερμοκρασίας σε σταθερή έκταση (Anthony, Caston, and Guth 1942) [3].....  | 24 |
| Διάγραμμα 1.4 Κλίση $T(\partial f / \partial T)_\lambda$ και εξάρτηση σχέσης δύναμης – θερμοκρασίας σε σταθερή έκταση (Wood και Roth 1944) [3].....   | 26 |
| Διάγραμμα 1.5 Μεταβολή του όγκου κατά την έκταση (Christensen και Hove 1970) [3].....   | 32 |
| Διάγραμμα 1.6 Διάγραμμα Mooney – Rivlin για μονοαξονική έκταση με τέσσερις διαφορετικές πυκνότητες σταυροδεσμών [1].....  | 41 |
| Διάγραμμα 4.1 Η τάση κατά τον άξονα x συναρτήσει της παραμόρφωσης στον άξονα x, για μικρές παραμορφώσεις.....   | 59 |
| Διάγραμμα 4.2 Εξάρτηση της τάσης από το λόγο έκτασης. Με στρογγυλά σημεία και γραμμή έχουμε την καμπύλη για τα πειράματα που διενεργήσαμε, ελεγχόμενης παραμόρφωσης κατά τη x διεύθυνση, ενώ με τετράγωνα σημεία έχουμε τα αποτελέσματα για πειράματα ελεγχόμενης τάσης [19]..... | 60 |
| Διάγραμμα 4.3 Η ολική ενέργεια του συστήματος σε συνάρτηση με τον λόγο παραμόρφωσης υπό σταθερή θερμοκρασία 450 K και κάθετη τάση -1 atm.....   | 66 |
| Διάγραμμα 4.4 Ενέργεια μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων δυναμικού Lennard – Jones συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης.....   | 67 |
| Διάγραμμα 4.5 Ενέργεια που οφείλεται στο δυναμικό έκτασης δεσμού, συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης.....  | 68 |
| Διάγραμμα 4.6 Ενέργεια που οφείλεται στο δυναμικό αλληλεπίδρασης λόγω της κάμψης γωνιών δεσμών, συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης.....  | 69 |
| Διάγραμμα 4.7 Ενέργεια που οφείλεται στο δυναμικό γωνίας στρέψης, συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης.....  | 70 |
| Διάγραμμα 4.8 Επιμέρους ενεργειακές συνεισφορές, συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης.....   | 71 |
| Διάγραμμα 4.9 Γινόμενο των επιμηκύνσεων κατά τους τρεις άξονες $\phi$ , συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης.....  | 72 |

|  |    |
|--|----|
| Διάγραμμα 4.10 Με πράσινο χρώμα παρουσιάζεται η ολική τάση του ελαστομερούς μας, με μαύρο χρώμα η ενεργειακή συνεισφορά σ' αυτή, με κόκκινο χρώμα η συνεισφορά λόγω αλλαγής του όγκου και με μπλε χρώμα η εντροπική συνεισφορά στην τάση, όλα συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης..... | 74 |
| Διάγραμμα 4.11 Οι συνιστώσες της ενεργειακής συνεισφοράς στην τάση, συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης.....   | 75 |
| Διάγραμμα 4.12 Κατανομή πιθανοτήτων δίδρων γωνιών του δικτύου για διαφορετικές παραμορφώσεις.....  | 76 |
| Διάγραμμα 4.13 Κατανομή πιθανοτήτων των μηκών των δεσμών του δικτύου για διαφορετικές παραμορφώσεις.....   | 77 |
| Διάγραμμα 4.14 Κατανομή πιθανοτήτων γωνιών κάμψης του δικτύου για διαφορετικές παραμορφώσεις.....  | 78 |
| Διάγραμμα 4.15 Κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων για λόγο επιμήκυνσης $\lambda_x = 2.6$ .....   | 80 |
| Διάγραμμα 4.16 Κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων για λόγο επιμήκυνσης $\lambda_x = 1.8$ .....   | 81 |
| Διάγραμμα 4.17 Κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων για λόγο επιμήκυνσης $\lambda_x = 2.2$ .....   | 81 |
| Διάγραμμα 4.18 Κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων για λόγο επιμήκυνσης $\lambda_x = 0.8$ .....   | 82 |
| Διάγραμμα 4.19 Γραφική παράσταση εντροπικής συνεισφοράς στη διαμόρφωση της τάσης μέσω της θερμοδυναμικής ανάλυσης και με τις εναλλακτικές μεθόδους μέσω Κεντρικών Διαφορών και μέσω της κλίσης της Ευθείας Ελαχίστων Τετραγώνων.....   | 83 |



## Ευρετήριο Σχημάτων

|   |    |
|---|----|
| Σχήμα 1.1 Η εκτατική παραμόρφωση ενός πολυμερικού δικτύου, όπου οι διαστάσεις όταν είναι απαραμόρφωτο, οι διαστάσεις μετά την παραμόρφωση και η δύναμη που ασκείται κατά την παραμόρφωση.....   | 19 |
| Σχήμα 1.2 Η μικροσκοπική παραμόρφωση μιας υποαλυσίδας ακολουθεί την μακροσκοπική παραμόρφωση του ίδιου του δικτύου [1].....   | 34 |
| Σχήμα 1.3 Στο μοντέλο συγγενούς ή ομοιόμορφης παραμόρφωσης τα άκρα κάθε υποαλυσίδας είναι πακτωμένα πάνω σε ένα ελαστικό υπόστρωμα [1].....   | 36 |
| Σχήμα 1.4 Στο μοντέλο Phantom τα άκρα των υποαλυσίδων είναι ενωμένα σε σταυροδεσμούς οι οποίοι δεν είναι πακτωμένοι [1].....  | 37 |
| Σχήμα 1.5 Ατέλειες σε ένα τυχαία σταυροδεσμευμένο δίκτυο, όπως αλυσίδες ενωμένες μόνο κατά το ένα άκρο στο δίκτυο και κλειστοί βρόχοι με τα δύο άκρα μιας αλυσίδας ενωμένα πάνω στον ίδιο σταυροδεσμό [1].....  | 38 |
| Σχήμα 2.1 Σύσχετιση πειραμάτων, θεωρίας και προσομοίωσης [9].....   | 43 |
| Σχήμα 2.2 Σχηματική απεικόνιση του επαναληπτικού κύκλου Μοριακής Δυναμικής [13].....  | 45 |
| Σχήμα 2.3 Διδιάστατη απεικόνιση του περιοδικού κουτιού προσομοίωσης.....  | 46 |
| Σχήμα 2.4 Σχηματική απεικόνιση ενοποιημένων ατόμων άνθρακα.....   | 48 |
| Σχήμα 2.5 Απεικόνιση των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.....   | 50 |
| Σχήμα 2.6 Απεικόνιση δεσμού δύο ατόμων άνθρακα και η απόσταση μεταξύ των κέντρων τους [23].....   | 50 |
| Σχήμα 2.7 Απεικόνιση γωνίας μεταξύ δύο δεσμών, τριών συνεχόμενων ατόμων άνθρακα [23].....   | 51 |
| Σχήμα 2.8 Απεικόνιση της γωνίας στρέψης $\omega$ των δύο επιπέδων [23].....   | 51 |
| Σχήμα 3.1 Διαδικασία σταυροδέσμωσης των άκρων ενός τμήματος πολυαιθυλενίου. (1) Απεικόνιση εξισορροπημένου γραμμικού πολυαιθυλενίου. (2) Επιλογή των μονομερών στα άκρα της αλυσίδας. (3) Επιλογή των κοντινότερων μονομερών άλλων αλυσίδων. (4) Δημιουργία δεσμών ανάμεσα στα μονομερή των άκρων των αλυσίδων και των κοντινότερων προς αυτά πολυμερών. (5) Δημιουργία τριδραστικών σταυροδεσμών [18]..... | 54 |
| Σχήμα 4.1 Οπτική απεικόνιση πολυμερικού δικτύου στην απαραμόρφωτη κατάσταση ( $\lambda = 2.0$ ) και $T = 450K$ .....  | 56 |
| Σχήμα 4.2 Οπτική απεικόνιση πολυμερικού δικτύου για $T = 450K$ και $\lambda = 2.0$ .....  | 57 |

Σχήμα 4.3 Οπτική απεικόνιση πολυμερικού δικτύου για  $T = 450K$  και  $\lambda = 0.7 \dots\dots 57$

## **Ευρετήριο Πινάκων**

|   |    |
|---|----|
| Πίνακας 1.1 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και σημείο τήξης χαρακτηριστικών παραδειγμάτων ελαστομερών [2].....                              | 18 |
| Πίνακας 2.1 Παράμετροι για μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις των δύο ψευδοατόμων που χρησιμοποιήθηκαν, όπως δίνονται από το TraPPE – UA [22]..... | 49 |
| Πίνακας 2.2 Παράμετροι για δεσμικές αλληλεπιδράσεις των γωνιών στρέψης [22]....   | 52 |

## Περίληψη

Ένα ελαστομερές υλικό είναι ένα μαλακό υλικό, το οποίο, όταν παραμορφώνεται, παρουσιάζει ελαστικές ιδιότητες. Ακόμα και σε μεγάλες παραμορφώσεις, όταν παύει να ασκείται πάνω του κάποια δύναμη, το ελαστομερές επανέρχεται στην απαραμόρφωτή του κατάσταση. Όταν ενωθούν πολλές πολυμερικές αλυσίδες μεταξύ τους, δημιουργείται ένα ελαστομερές.

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε δίκτυο σταυροδεσμευμένου πολυαιθυλενίου που κατασκευάστηκε από γραμμικές αλυσίδες. Ο αλγόριθμος έχει αναπτυχθεί στην ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών. Το πολυμερικό δίκτυο αποτελούνταν από αλυσίδες ενοποιημένων ατόμων άνθρακα και είχε συνολικά 8.000 άτομα. Το ελαστομερές μας είχε σταυροδεσμευμένα άκρα και 32 τριδραστικούς σταυροδεσμούς. Για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων, δεσμικών και μη δεσμικών, χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό TraPPE – UA.

Μέσω των προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής, που διενεργήσαμε στο cluster Glass του εργαστηρίου Co.M.S.E. της Σχολής Χημικών Μηχανικών, προσδιορίσαμε όλες τις τιμές των μεγεθών που μας ενδιέφεραν για το ελαστομερές μας. Για τη μοντελοποίηση με τη μέθοδο Μοριακής Δυναμικής χρησιμοποιήθηκε ο ανοιχτός κώδικας Lammmps.

Στο ελαστομερές μας διενεργήσαμε προσομοιώσεις μονοαξονικής παραμόρφωσης, υπό σταθερή θερμοκρασία  $T=450\text{ K}$ . Αρχικά εφελκύσαμε το ελαστομερές έως τον τριπλασιασμό του μήκους του, δηλαδή έως λόγο έκτασης  $\lambda_x = 3.0$  και με βήμα εφελκυσμού  $\Delta\lambda = 0.2$ . Ακολούθως διενεργήσαμε προσομοιώσεις θλίψης του ελαστομερούς έως  $\lambda_x = 0.4$  και με βήμα θλίψης  $\Delta\lambda = 0.1$ . Τέλος διενεργήθηκαν προσομοιώσεις εφελκυσμού και θλίψης του ελαστομερούς για άλλες τιμές της θερμοκρασίας, σε ένα εύρος από  $390\text{ K}$  έως  $510\text{ K}$  και με βήμα  $\Delta T = 10\text{ K}$ .

Χρησιμοποιήσαμε τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων και προχωρήσαμε στη μηχανική απόκριση του ελαστομερούς, προσδιορίζοντας το μέτρο του Young  $E$  και δημιουργώντας το διάγραμμα τάσης – λόγου παραμορφώσεως, υπό ελεγχόμενη παραμόρφωση. Συγκρίναμε τα αποτελέσματα με αποτελέσματα άλλων προσομοιώσεων υπό ελεγχόμενη τάση και είδαμε ότι σχεδόν ταυτίζονται.

Υπολογίσαμε την ολική ενέργεια του ελαστομερούς, τις επιμέρους ενεργειακές συνιστώσες της, καθώς και την εξάρτηση του γινόμενου των λόγων παραμορφώσεως κατά τις τρεις διαστάσεις από την αξονική παραμόρφωση.

Έπειτα πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική ανάλυση της ελεύθερης ενέργειας  $A$ , μέσω της οποίας διαχωρίστηκε η τάση στις επιμέρους συνιστώσες της. Οι τρεις συνεισφορές στη διαμόρφωση της τάσης είναι η ενεργειακή συνεισφορά, η συνεισφορά

λόγω μεταβολής του όγκου και η εντροπική συνεισφορά. Μέσω των κατάλληλων μετασχηματισμών οδηγηθήκαμε σε σχέσεις που περιγράφουν και τις τρεις συνεισφορές στην τάση συναρτήσει μετρησίμων μεγεθών. Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων υπολογίσαμε την ολική τάση. Έπειτα, αφαιρώντας από την ολική τάση την ενεργειακή συνεισφορά και τη συνεισφορά λόγω μεταβολής του όγκου, που είχαμε επίσης υπολογίσει, βρήκαμε την εντροπική συνεισφορά για κάθε λόγο παραμόρφωσης.

Τέλος προσδιορίσαμε την εντροπική συνεισφορά στην τάση και με δύο άλλες, εναλλακτικές μεθόδους που στηρίζονται σε μεταβολή της θερμοκρασίας του δείγματος υπό σταθερή παραμόρφωση: Με τη μέθοδο των Κεντρικών Διαφορών και με τη μέθοδο της ευθείας Ελαχίστων Τετραγώνων. Αυτό που παρατηρήσαμε είναι πως και με αυτές τις δύο, εναλλακτικές μεθόδους προσδιορισμού της εντροπικής συνεισφοράς στην τάση, τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι πάρα πολύ κοντά σε αυτά που προέκυψαν από τα πειράματα παραμόρφωσης μέσω της θερμοδυναμικής ανάλυσης.

**Λέξεις Κλειδιά:** Ελαστομερές, Μοριακές Προσομοιώσεις, Μοριακή Δυναμική, Ελεύθερη Ενέργεια, Μηχανική Απόκριση, Εντροπική Συνεισφορά, Lammpr.

## Abstract

An elastomer is a soft material which, when deformed, exhibits elastic properties. Even at large deformations, upon removal of the stress exerted on them, elastomers return to their undeformed state. When multiple polymer chains are joined together, an elastomer is formed.

In this Master's thesis we have studied a crosslinked polyethylene network made up of linear chains. The algorithm was developed by the Computational Materials Science and Engineering Group. The polymeric network consists of chains represented as sequences of carbon united atoms and has 8,000 atoms in total. It is end-linked, with 32 trifunctional crosslinks. For the description of the interactions, both bonded and non-bonded, we have used the TraPPE – UA force field.

Through Molecular Dynamics simulations, which we performed on the Glass cluster of the Co.M.S.E. Group at the School of Chemical Engineering, we have computed all properties of interest for our elastomer. For conducting the Molecular Dynamics simulations we have used the open source code Lammmps.

On our elastomer we have conducted simulations in uniaxial deformation, at a constant temperature of  $T = 450$  K. First we extended our elastomer to triple its original length, i.e., to a stretch ratio  $\lambda_x = 3.0$ , with extension step  $\Delta\lambda = 0.2$ . Subsequently, we undertook compression simulations down to  $\lambda_x = 0.4$ , with compression step  $\Delta\lambda = 0.1$ . Finally we performed uniaxial extension and compression simulations of the elastomer, at other temperatures, in the range 390K to 510K with step  $\Delta T = 10$  K.

We have used the results of the simulations to extract the mechanical properties of the elastomer. First we calculated the Young's modulus  $E$  and generated a diagram of the stress as a function of stretch ratio, based on our deformation-controlled computer experiments. We have compared the results with the results of other tests, which were stress controlled and determined that they were practically identical.

We calculated the total energy of the elastomer, the individual components of the energy and the product of stretch ratios along the three coordinate axes (ratio of the volume of the sample to its original undeformed volume), under uniaxial deformation.

Next we performed a thermodynamic analysis of the free energy  $A$  under deformation. Through this thermodynamic analysis we separated the stress into three separate contributions. These contributions to the stress are the contribution of energy, the contribution due to change in volume, and the contribution of entropy. Through appropriate transformations, we were led to equations expressing the three contributions to the stress in terms of measurable quantities. From the results of our simulations we calculated the total stress. After deducting from the total stress the

contribution of energy and the contribution due to the change of volume, which we also calculated, we determined the contribution of entropy for each deformation ratio.

Finally, we determined the contribution of entropy to the stress with two alternative methods, based on imposing changes in temperature at constant deformation: the method of Finite Differences and the method of Direct Least Squares. We observed that, with these two alternative methods for determining the contribution of entropy to the stress, the results obtained are very close to those computed through thermodynamic analysis of our original deformation simulations.

**Keywords:** Elastomer, Molecular Simulations, Molecular Dynamics, Free Energy, Mechanical Properties, Entropic Contribution, Lammmps.





# Κεφάλαιο 1: Θεωρία Ελαστικότητας

## 1.1 Ιστορία της Επιστήμης των Πολυμερών

Η ιστορία χωρίζεται σε περιόδους, ανάλογα με το πρωτεύον υλικό που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος στην κάθε περίοδο. Έτσι, όπως ορίζουμε τη Λίθινη Εποχή, την Εποχή του Χαλκού και την Εποχή του Σιδήρου, θα μπορούσαμε να πούμε ότι στον 20<sup>ο</sup> αιώνα μπήκαμε στην Εποχή των Πολυμερών.

Για αιώνες οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν διάφορα βιο-πολυμερή, χωρίς να το έχουν συνειδητοποιήσει. Από τα μισά του 19<sup>ου</sup> αιώνα οι επιστήμονες άρχισαν να πολυμερίζουν συνθετικά μακρομόρια, αλλά δεν πίστεψαν ότι φτιάχνουν μεγάλα μόρια [1].

Οι θεμελιώδεις αρχές της σύγχρονης επιστήμης των πολυμερών δημιουργήθηκαν ανάμεσα στο 1960 και το 1980. Υπάρχουν βέβαια πολλές όψεις των προβλημάτων στα πολυμερή, στα οποία η κατανόησή μας απέχει πολύ από την ολοκληρωμένη [1].

## 1.2 Ελαστομερή και Ελαστικότητα

Με τον όρο «ελαστομερές» προσδιορίζουμε μαλακά, συνθετικά υλικά, τα οποία σε μεγάλες παραμορφώσεις παρουσιάζουν ελαστικές ιδιότητες. Αυτά τα πολυμερικά υλικά έχουν πολύ χαμηλό μέτρο ελαστικότητας του Young ( $E$ ), της τάξεως των MPa. Στα υλικά αυτά το μέτρο ελαστικότητας του Young είναι περίπου τριπλάσιο του μέτρου διάτμησης ( $G$ ). Το πιο σημαντικό φυσικό χαρακτηριστικό της ελαστικής κατάστασης είναι ότι, ακόμα και σε πολύ μεγάλες παραμορφώσεις, όταν παύει να ασκείται η δύναμη που τα παραμορφώνει, τα υλικά αυτά επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση.

Μπορούν να εμφανίσουν μεγάλες αντιστρεπτές παραμορφώσεις, ακόμη και με την άσκηση πολύ μικρών τάσεων και για πάρα πολλές φορές. Τα ελαστομερή είναι άμορφα πολυμερή υλικά που βρίσκονται πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης [1].

Αυτή τους η ιδιότητα κάνει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης να είναι από τα πιο σημαντικά τους χαρακτηριστικά. Κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα ελαστομερών υλικών, της δομής τους, αλλά και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσής τους και της θερμοκρασία τήξης τους παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα [2].

| Polymer                           | Structure   | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>m</sub> (°C) |
|-----------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| Natural rubber <sup>a</sup>       | [C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -]   | -73                 | 28                  |
| Butyl rubber <sup>b</sup>         | [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -]   | -73                 | 5                   |
| Poly(dimethylsiloxane)            | [Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -O-]   | -127                | -40                 |
| Poly(ethyl acrylate) <sup>c</sup> | [CH(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-CH <sub>2</sub> -]   | -24                 | None                |
| Styrene-butadiene copolymer       | [CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-CH <sub>2</sub> -],<br>[CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -] | Low                 | None                |
| Ethylene-propylene copolymer      | [CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -],[CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -]                         | Low                 | None                |

<sup>a</sup> *Cis*-1,4-polyisoprene.

<sup>b</sup> Polyisobutylene containing a few mole percent unsaturated comonomer for cross linking.

<sup>c</sup> Stereochemically irregular (atactic) polymer.

### Πίνακας 1.1 Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και σημείο τήξης χαρακτηριστικών παραδειγμάτων ελαστομερών [2].

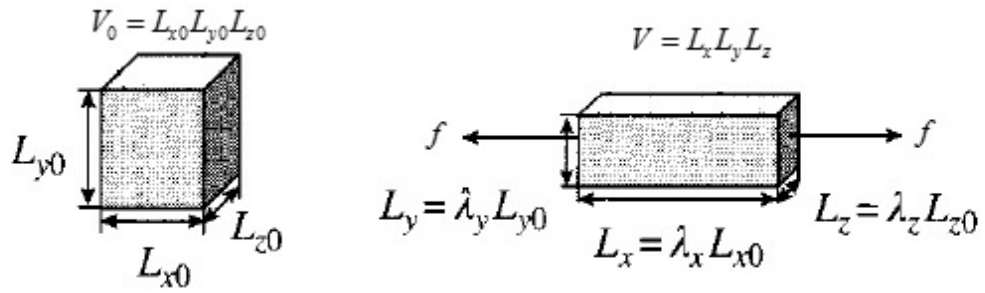
Πολλές πολυμερικές αλυσίδες όταν ενωθούν μεταξύ τους με σταυροδεσμούς δημιουργούν το ελαστομερές. Το μέρος μιας αλυσίδας μεταξύ δύο διαδοχικών σταυροδεσμών ή μεταξύ ενός σταυροδεσμού και ενός ελεύθερου άκρου θα αποκαλείται «υποαλυσίδα». Τα πολυμερικά δίκτυα παραμορφώνονται αντιστρεπτά και σε πολύ μεγάλα μήκη σε σχέση με το αρχικό τους μήκος. Κατά την παραμόρφωση, οι υποαλυσίδες του δικτύου παραμορφώνονται και αυτές. Η μεγάλη παραμορφωσιμότητά τους οφείλεται στην εντροπική ελαστικότητα των πολυμερικών αλυσίδων. Εάν η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  και η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  είναι χαμηλότερες από αυτή του δωματίου, τότε το υλικό μας θα είναι ελαστομερές [1].

## 1.3 Θερμοδυναμική Ελαστομερών

### 1.3.1 Εσωτερική Ενέργεια και Εντροπία

Σύμφωνα με τον Πρώτο Θερμοδυναμικό Νόμο η αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος, όπως είναι ένα πολυμερικό δίκτυο, είναι το άθροισμα όλων των μεταβολών ενέργειας, δηλαδή της θερμότητας που προσδίδουμε στο σύστημα, του έργου για την αλλαγή του όγκου του δικτύου και του έργου από την παραμόρφωση του δικτύου [3].

$$dU = TdS - pdV + fdL \quad (1.1)$$



**Σχήμα 1.1** Η εκτατική παραμόρφωση ενός πολυμερικού δικτύου, όπου  $L_{x0}, L_{y0}, L_{z0}$  οι διαστάσεις όταν είναι απαραμόρφωτο,  $L_x, L_y, L_z$  οι διαστάσεις μετά την παραμόρφωση και  $f$  η δύναμη που ασκείται κατά την παραμόρφωση

Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz προσδιορίζεται εάν από την εσωτερική ενέργεια αφαιρέσουμε το γινόμενο της θερμοκρασίας και της εντροπίας.

$$A = U - TS \quad (1.2)$$

Μπορούμε να γράψουμε την μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Helmholtz και ως εξής [3]:

$$\begin{aligned} dA &= dU - d(TS) = dU - TdS - SdT \Rightarrow \\ dA &= -SdT - pdV + fdL \end{aligned} \quad (1.3)$$

Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz είναι συνάρτηση των  $T, V, L$ . Οπότε προκύπτει:

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,L} dT + \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,L} dV + \left( \frac{\partial A}{\partial L} \right)_{T,V} dL \quad (1.4)$$

Συνδέοντας τις σχέσεις (1.3) και (1.4), προσδιορίζουμε τις παραγώγους της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,L} = -S \quad (1.5)$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,L} = -p \quad (1.6)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)\Big|_{T,V} = f \quad (1.7)$$

Η δεύτερη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz δεν εξαρτάται από τη σειρά της παραγωγίσης:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial L} = \frac{\partial^2 A}{\partial L \partial T} \quad (1.8)$$

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (1.5) και (1.7) μπορούμε να γράψουμε την εξίσωση (1.8) σαν μια από τις σχέσεις Maxwell [3]:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)\Big|_{T,V} = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)\Big|_{V,L} \quad (1.9)$$

Η δύναμη  $f$  εφαρμόζεται για την παραμόρφωση ενός δικτύου και αποτελείται από δύο συνεισφορές [3]:

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)\Big|_{T,V} = \left[\frac{\partial(U-TS)}{\partial L}\right]\Big|_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)\Big|_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)\Big|_{T,V} \quad (1.10)$$

Χρησιμοποιώντας τη σχέση Maxwell (1.9) μετασχηματίζουμε τον δεύτερο όρο της (1.10):

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)\Big|_{T,V} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)\Big|_{V,L} = f_E + f_S \quad (1.11)$$

Ο ενεργειακός όρος προσδιορίζει την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας με το μήκος:

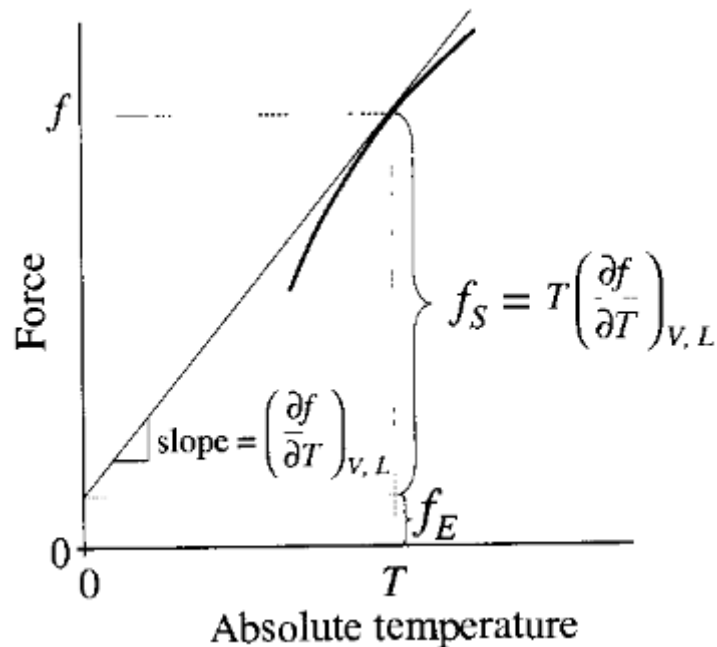
$$f_E = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)\Big|_{T,V} \quad (1.12)$$

Ο εντροπικός όρος παράγεται από την θερμοκρασία και την μεταβολή της εντροπίας ως προς το μήκος.

$$f_S = T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)\Big|_{V,L} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)\Big|_{T,V} \quad (1.13)$$

Σε όλα τα «ιδεατά δίκτυα» δεν υπάρχει καθόλου ενεργειακή συνεισφορά στην ελαστικότητα, οπότε  $f_E = 0$ . Όμως και στα πραγματικά ελαστομερή η εντροπική συνεισφορά στη δύναμη είναι πιο σημαντική από την ενεργειακή συνεισφορά. Η υπεροχή της εντροπικής συνεισφοράς στην εξίσωση (1.11) προσδίδει μια ιδιαίτερη εξάρτηση από τη θερμοκρασία στην δύναμη, σε σταθερή επιμήκυνση. Οι υποαλυσίδες του δικτύου χάνουν εντροπία όταν εκτείνονται με αποτέλεσμα  $\partial S / \partial L < 0$  και η δύναμη να αυξάνεται όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, ακριβώς το αντίθετο από ότι συμβαίνει στα κρυσταλλικά στερεά.

Ένας απλός τρόπος για να διαχωρίζεται η ενεργειακή από την εντροπική συνεισφορά στην ελαστική δύναμη προτάθηκε από τον Flory. Στο παρακάτω διάγραμμα βλέπουμε μια παρουσίαση της κατασκευής του Flory, στην οποία έχουμε τη δύναμη ως συνάρτηση της απόλυτης θερμοκρασίας υπό σταθερές διαστάσεις του υλικού:



**Διάγραμμα 1.1** Σχηματική παρουσίαση της κατασκευής Flory για ένα πολυμερικό δίκτυο [3]

Η κλίση της καμπύλης σε μια θερμοκρασία T θα είναι:

$$\text{κλίση} = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{v,L} \quad (1.14)$$

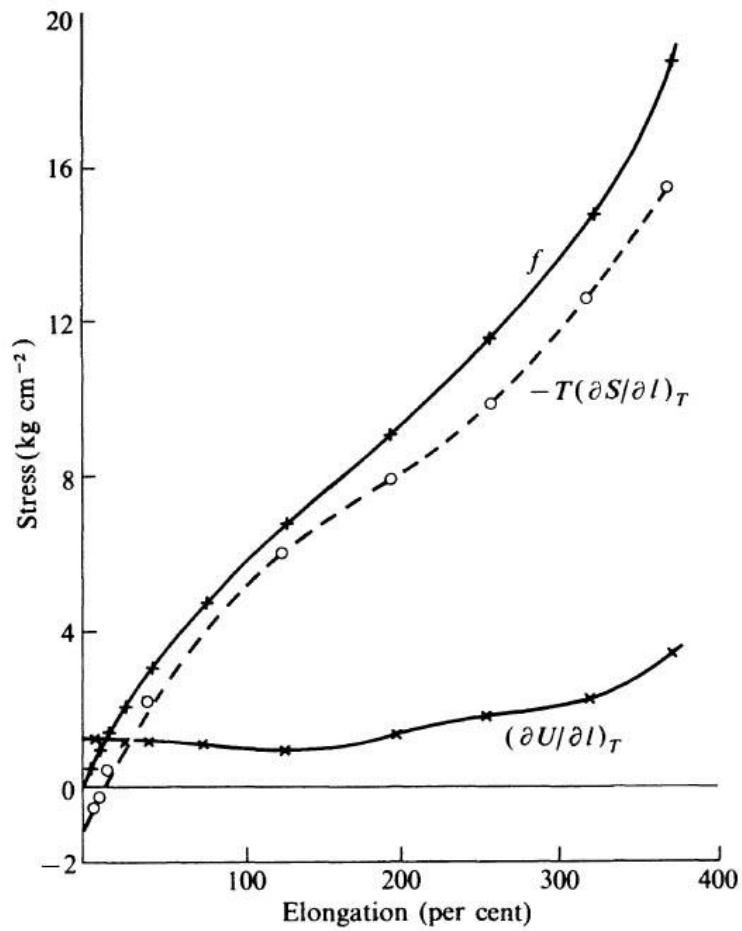
Το γινόμενο της κλίσης αυτής επί την απόλυτη θερμοκρασία είναι η εντροπική συνεισφορά σύμφωνα με την εξίσωση (1.13). Οπότε βρίσκουμε και την ενεργειακή συνεισφορά όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 1.1. Το διάγραμμα αυτό μπορεί να είναι σχηματικό, αλλά βλέπουμε πόσο σημαντική είναι η εντροπική συνεισφορά στη δύναμη, σε ένα επιμηκυμένο πολυμερικό δίκτυο. Η εντροπική συνεισφορά στη δύναμη είναι συνήθως πάνω από το 90%. Οπότε η ελαστική συμπεριφορά των ελαστομερών έχει κυρίως εντροπική προέλευση.

### 1.3.2 Εφαρμογή σε πειραματικά δεδομένα

Από τη θερμοδυναμική ανάλυση που κάναμε, κατά την εφαρμογή των εξισώσεων (1.9) και (1.11) στην παράγωγο της εσωτερικής ενέργειας και της εντροπίας κατά την έκταση, μπορεί να παρουσιαστούν δυσκολίες λόγω της ατελούς ελαστικότητας ή της αντιστρεπτότητας του ελαστομερούς. Η ανάλυση προϋποθέτει ότι, για οποιαδήποτε δεδομένη παραμόρφωση και θερμοκρασία, η τιμή της εφαρμοζόμενης δύναμης είναι καθορισμένη. Ωστόσο το ελαστομερές μας μπορεί να έχει κάποιο βαθμό μη αντιστρεπτότητας, όπως αποδεικνύεται από τα φαινόμενα τάσης – χαλάρωσης και ερπυσμού, τα οποία δεν μπορεί να εξαλειφθούν εντελώς [3].

Όμως εάν για κάθε μια από τις τιμές της παραμόρφωσης το ελαστομερές διατηρείται σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (π.χ. 70-100 °C) για επαρκή χρόνο, έτσι ώστε να επιτρέψει στην τάση να χαλαρώσει σε μια ουσιαστικά σταθερή τιμή, τότε λαμβάνουμε ουσιαστικά αντιστρέψιμα διαγράμματα τάσης – θερμοκρασίας που λαμβάνουμε για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας. Αυτή ή ισοδύναμη διαδικασία έχει υιοθετηθεί σε όλες τις πειραματικές μελέτες αυτού του είδους.

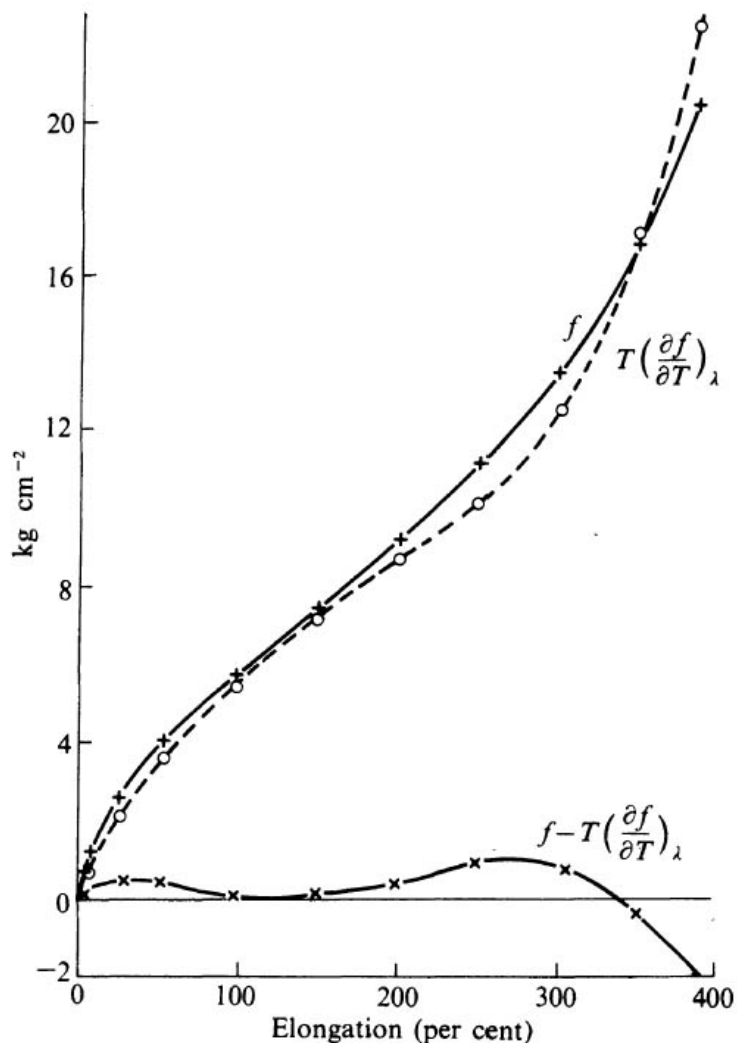
Η εφαρμογή των εξισώσεων (1.9) και (1.11), σε πειραματικά δεδομένα τάσης-παραμόρφωσης και τάσης – θερμοκρασίας (Anthony, Caston and Guth 1942) έδωσε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 1.2. Όπως είναι φανερό για τις εκτάσεις άνω του 100%, το κυρίαρχο στοιχείο της δύναμης είναι η συνιστώσα της εντροπίας. Αλλά υπάρχει επιπλέον και μια σημαντική συνεισφορά εσωτερικής ενέργειας. Καθώς η έκταση μειώνεται, αυτή η συνεισφορά της εσωτερικής ενέργειας γίνεται σχετικά σημαντικότερη και στην περιοχή των μικρών εκτάσεων (0-10%) είναι η κύρια συνεισφορά [3].



**Διάγραμμα 1.2** Εσωτερική ενέργεια και συνεισφορά εντροπίας της δύναμης παραμόρφωσης (Anthony, Caston, and Guth 1942) [3]

Αυτές οι ιδιομορφίες αντανακλούν τις αλλαγές στην κλίση της σχέσης δύναμης – θερμοκρασίας για σταθερή επιμήκυνση και μπορούν να εξαλειφθούν με την κατάλληλη προσαρμογή του μήκους για να αντισταθμιστεί η θερμική διαστολή του ελαστομερούς.

Εφαρμογή αυτής της «διόρθωσης» αποδίδει τη σχέση δύναμης-θερμοκρασίας σε σταθερό λόγο επιμήκυνσης, αντί για σταθερό μήκος. Από τα ίδια αρχικά δεδομένα προκύπτει και το Διάγραμμα 1.3, στο οποίο παρουσιάζεται η κλίση  $T(\partial f / \partial T)_\lambda$  και η εξάρτηση δύναμης – θερμοκρασίας σε σταθερή έκταση. Αντιθέτως στο Διάγραμμα 1.2 παρουσιάζεται η παράγωγος της εντοπίας και της εσωτερικής ενέργειας σε σχέση με το μήκος, υπό σταθερή θερμοκρασία.



**Διάγραμμα 1.3** Κλίση  $T(\partial f / \partial T)_\lambda$  και εξάρτηση δύναμης – θερμοκρασίας σε σταθερή έκταση (Anthony, Caston, and Guth 1942) [3]

### 1.3.3 Ερμηνεία των θερμοελαστικών δεδομένων

Για να κατανοήσουμε τα παραπάνω αποτελέσματα, είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη οι μεταβολές του όγκου, που συνοδεύουν την εφαρμογή της τάσης. Αυτές οι αλλαγές όγκου προκύπτουν από την υδροστατική συνιστώσα της εφαρμοζόμενης τάσης εφελκυσμού και σχετίζονται με την συμπίεστικότητα του όγκου του υλικού. Για να ληφθούν υπόψη αυτές οι μεταβολές του όγκου, πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ των εκτάσεων υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο.

Οι αλλαγές στον όγκο λόγω της εφαρμοζόμενης τάσης, αν και πολύ μικρές (δηλαδή της τάξης των  $10^{-4}$ ), έχουν μια μικρή συνεισφορά στην εσωτερική ενέργεια. Η συνεισφορά όμως αυτή προκύπτει από το δυνάμεις μεταξύ των μορίων και σε καμία



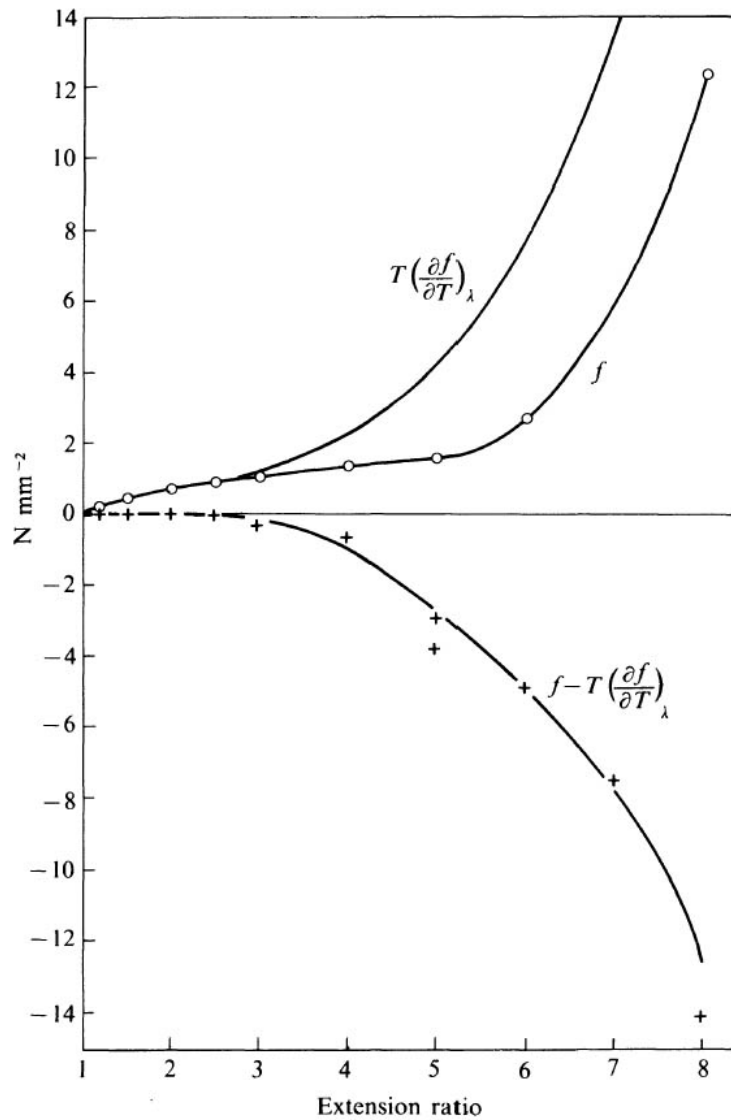
περίπτωση δεν σχετίζονται άμεσα με την παραμόρφωση του δικτύου των μακρομορίων. Θα ήταν πιο σχετικό με το δικό μας πρόβλημα να εξετάζαμε μια παραμόρφωση υπό σταθερό όγκο. Για να υπάρχει διατήρηση του όγκου κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης, θα έπρεπε να εφαρμοστεί υδροστατική πίεση. Ένα τέτοιο πείραμα ήταν δύσκολο να πραγματοποιηθεί και τελικά μπόρεσε να πραγματοποιηθεί με επιτυχία το 1963. Όμως τόσο οι Elliott και Lippmann (1945) και ο Gee (1946) ανέπτυξαν γενικούς θερμοδυναμικούς τύπους, που επέτρεψαν την συσχέτιση μεταξύ των συντελεστών τάσης – θερμοκρασίας υπό σταθερό όγκο και υπό σταθερή πίεση και επομένως τον προσδιορισμό των αντίστοιχων θερμοδυναμικών ποσοτήτων. Επίσης έδειξαν ότι ήταν δυνατό να προσδιοριστεί η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας υπό σταθερό όγκο, από μετρήσεις σε σταθερή πίεση, θεωρώντας το συντελεστή τάσης – θερμοκρασίας υπό σταθερό λόγο επιμήκυνσης (δηλαδή σταθερή παραμόρφωση) και όχι υπό σταθερό μήκος. Μια προσέγγιση αυτής της σχέσης είναι:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} = f - T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p,\lambda} \quad (1.15)$$

Αυτό το αποτέλεσμα παρέχει άμεση ερμηνεία των δεδομένων του Διαγράμματος 1.3, ότι δηλαδή η συμβολή της εσωτερικής ενέργειας στη δύναμη, υπό σταθερό όγκο, είναι περίπου μηδέν. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία και με το βασικό αξίωμα της κινητικής θεωρίας.

Αυτό το σημαντικό συμπέρασμα υποδηλώνει ότι η παρατηρούμενη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας που συμβαίνει κάτω από τις συνθήκες σταθερής πίεσης, οφείλεται στις μεταβολές του όγκου. Ακολουθώντας αυτό το επιχείρημα, ο Gee δημιούργησε μια ποσοτική σχέση μεταξύ της εσωτερικής ενέργειας και της αλλαγής του όγκου σε έκταση, από την μπορούσε να προβλέψει το αναμενόμενο ποσό της μεταβολής του όγκου. Το παραπάνω συμπέρασμα δεν ισχύει σε πολύ μεγάλες εκτάσεις, όπου οι επιπτώσεις της κρυστάλλωσης γίνονται πολύ εμφανείς [3].

Χρησιμοποιήθηκε ένα φυσικό βουλκανισμένο ελαστομερές που περιείχε 8% Θείο (αυτό επιλέχθηκε λόγω της καλής αντιστρεψιμότητάς του και της απουσίας κρυσταλλικότητας στην έκταση). Οι Wood και Roth (1944), οι οποίοι παρουσίασαν μια παρόμοια μελέτη που καλύπτει ένα ευρύτερο φάσμα σε εκτάσεις, εργάστηκαν με ένα πιο φυσιολογικό ελαστομερές χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν μια όλο και μεγαλύτερη συνιστώσα της εσωτερικής ενέργειας, καθώς η έκταση αυξήθηκε από 200% έως 700%. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται και στο Διάγραμμα 1.4. Το ότι αυτό έπρεπε να συνδέεται με κρυστάλλωση επιβεβαιώθηκε με το γεγονός ότι σε μια παρόμοια μελέτη μη κρυσταλλούμενου ελαστομερούς στυρολίου - βουταδιενίου, οι μεταβολές στην εσωτερική ενέργεια ήταν συγκριτικά μικρές (Roth και Wood 1944) [3].



**Διάγραμμα 1.4 Κλίση  $T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_\lambda$  και εξάρτηση σχέσης δύναμης – θερμοκρασίας σε σταθερή έκταση (Wood και Roth 1944) [3]**

Πρέπει να τονίσουμε ότι η εξίσωση (1.15) είναι μόνο προσεγγιστική. Η παράγωγός της περιλαμβάνει την παραδοχή ότι το ελαστομερές είναι ισοτροπικά συμπιεστό στην τεταμένη κατάσταση, δηλαδή ότι:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial V}\right)_{f,T} = \frac{l}{3V} \quad (1.16)$$

κάτι που όπως εκτιμήθηκε πλήρως από τον Gee (1946) είναι απολύτως σωστό μόνο στην οριακή περίπτωση πολύ μικρών παραμορφώσεων ( $\lambda \rightarrow 1$ ) και είναι πιθανό να γίνεται όλο και πιο ανακριβές με την αύξηση της πίεσης, ιδιαίτερα όταν έχουμε κρυστάλλωση. Μια πιο ρεαλιστική αντιμετώπιση, λαμβάνοντας υπόψη την ανισοτροπία της συμπιεστότητας σε παραμορφωμένες καταστάσεις, δεν μπορεί να

προκύπτει με βάση καθαρά θερμοδυναμικούς συλλογισμούς, αλλά απαιτεί την θέσπιση ειδικού φυσικού ή μοριακού μοντέλου που να περιλαμβάνει και τη δομή. Ένα τέτοιο μοντέλο έχει πράγματι αναπτυχθεί από τον Flory (1961). Αυτό δείχνει ότι το συμπέρασμα που προέκυψε από τις αρχικές μελέτες του Gee, αν και σε γενικές γραμμές ήταν σωστό, απαιτεί κάποια τροποποίηση στις λεπτομέρειές του. Δείχνει ότι ενώ οι μεταβολές του όγκου είναι υπεύθυνες για τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας, που συνοδεύουν μια έκταση σε σταθερή πίεση, δεν είναι ο αποκλειστικός παράγοντας, αλλά υπάρχει περαιτέρω συνεισφορά που προκύπτει από ενεργειακές αλληλεπιδράσεις εντός του ενιαίου μορίου. Αυτή η συνεισφορά αυξάνεται ακόμη και όταν η παραμόρφωση διεξάγεται υπό συνθήκες σταθερού όγκου [3].

### 1.3.4 Θερμοδυναμική ανάλυση Γκαουσιανών δικτύων

Στις προηγούμενες παραγράφους περιγράψαμε τη θερμοδυναμική μελέτη της ελαστικής παραμόρφωσης σε ελαστομερή υλικά. Δύο σημαντικές εξελίξεις, μία πειραματική και μια άλλη θεωρητική, απαίτησαν μια πλήρη επανεκτίμηση της κατάστασης. Από την πειραματική πλευρά οι Allen, Bianchi και Price (1963) διεξήγαγαν τη δύσκολη αποστολή της μέτρησης της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας, για εκτάσεις υπό σταθερό όγκο και έδειξαν ότι αυτές δεν ήταν ίσες με το μηδέν, αλλά προσδιορίζονταν σε περίπου 20% της συνολικής τάσης.

Από την θεωρητική πλευρά ο Flory μαζί με τους συναδέλφους του, εστίασε στο ρόλο των επιμέρους όρων της εσωτερικής ενέργειας στη περιστροφή των δεσμών εντός της ενιαίας αλυσίδας, και έδειξε ότι αυτές θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε σημαντική συνεισφορά στο σύνολο της ελεύθερης ενέργειας παραμόρφωσης, ακόμη και χωρίς μεταβολές όγκου (Flory, Ciferri, και Hoenε 1960). Επίσης ο Flory (1961) ανέπτυξε μια αυστηρότερη θεωρία για Γκαουσιανά δίκτυα, λαμβάνοντας υπόψη τόσο μεταβολές του όγκου, όσο και ενδομοριακές επιδράσεις στην εσωτερική ενέργεια. Έτσι κατέληξε σε μια μοριακή ή δομική βάση για την ερμηνεία των παρατηρούμενων θερμοδυναμικών και θερμοελαστικών αποτελεσμάτων, είτε υπό σταθερό όγκο, είτε υπό συνθήκες σταθερής πίεσης.

Όταν έχουμε σταθερό όγκο, οι αλλαγές της εσωτερικής ενέργειας και της εντροπίας που συνδέονται με την παραμόρφωση, μπορούν να ληφθούν από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{v,T} = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{v,l} = -\frac{f}{T} \left[1 - T \frac{d \ln \bar{r}_0^2}{dT}\right] \quad (1.17)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{v,T} = f + T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{v,T} = fT \frac{d \ln \bar{r}_0^2}{dT} \quad (1.28)$$

Τη συνεισφορά της εσωτερικής ενέργειας στη δύναμη, υπό σταθερό όγκο, μπορούμε να την ορίσουμε ως  $f_e$ . Οπότε θα έχουμε:

$$\frac{f_e}{f} = 1 - \frac{T}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,l} = T \frac{d \ln \bar{r}_0^2}{dT} \quad (1.19)$$

Η ερμηνεία αυτού του αποτελέσματος είναι ότι η συμβολή της εσωτερικής ενέργειας στη δύναμη, σε μια παραμόρφωση υπό σταθερό όγκο, προκύπτει από την εξάρτηση της από τη θερμοκρασία της μέσης τετραγωνικής απ' άκρου εις άκρο απόστασης των ελευθέρων αλυσίδων.

Όταν έχουμε σταθερή πίεση, προκύπτουν οι παρακάτω εξισώσεις για τις αλλαγές της εντροπίας σε παραμόρφωση:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{p,T} = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p,l} = - \frac{f}{T} \left( 1 - T \frac{d \ln \bar{r}_0^2}{dT} - \frac{\beta T}{\lambda^3 - 1} \right) \quad (1.20)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial l} \right)_{p,T} = f + T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{p,T} = f T \left( \frac{d \ln \bar{r}_0^2}{dT} + \frac{\beta}{\lambda^3 - 1} \right) \quad (1.21)$$

Όμως  $\lambda = l/l_i$ . Όπου  $l$  είναι το μήκος σε τεταμένη κατάσταση και  $l_i$  το μήκος στην μη παραμορφωμένη κατάσταση και  $\beta$  είναι ο συντελεστής διαστολής όγκου του απαραμόρφωτου ελαστομερούς.

Συγκρίνοντας την από πάνω εξίσωση με την έκφραση της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας για σταθερό όγκο, προκύπτει η διαφορά:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial l} \right)_{p,T} - \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_{V,T} = \left( \frac{f \beta T}{\lambda^3 - 1} \right) \quad (1.22)$$

Στη συνήθη περίπτωση που η πίεση είναι η ατμοσφαιρική, η  $dH$  είναι ουσιαστικά ταυτόσημη με  $dU$ . Οπότε προκύπτει η διαφορά της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας στα πειράματα, υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο, αντίστοιχα. Αυτή η διαφορά, η οποία περιλαμβάνει τη συντελεστή  $\beta$ , οφείλεται απλώς στην μεταβολή του όγκου που προκύπτει από την παραμόρφωση υπό συνθήκες σταθερής πίεσης. Θέτοντας:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_{V,T} = f_e \quad (1.23)$$

προκύπτει:

$$\frac{f_e}{f} = 1 - \frac{T}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right) \Big|_{p,l} - \frac{\beta T}{\lambda^3 - 1} \quad (1.24)$$

Για την περίπτωση που έχουμε σταθερό λόγο παραμόρφωσης, είναι ενδιαφέρον να εξετάσουμε το συντελεστή θερμοκρασίας της τάσεως, υπό σταθερή πίεση. Από τη γενική θερμοδυναμική, ο Gee (1946) παρείχε την προσεγγιστική σχέση:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right) \Big|_{p,\lambda} \simeq \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right) \Big|_{v,l} \quad (1.25)$$

Όπου  $\lambda$  είναι ο λόγος παραμόρφωσης σε θερμοκρασία  $T$ . Οπότε έχουμε την ακριβέστερη σχέση:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right) \Big|_{p,a} = \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right) \Big|_{v,l} + \frac{f\beta}{3} \quad (1.26)$$

Η διαφορά προκύπτει από το γεγονός ότι ο Gee θεώρησε ότι το ελαστομερές είναι ιστροπικά συμπιεστό, υπό τη δράση μιας υδροστατικής πίεσης στην τεταμένη κατάσταση. Αυτή η κατάσταση περιγράφεται από τη σχέση:

$$3 \left( \frac{\partial \ln l}{\partial \ln V} \right) \Big|_{T,f} = 1 \quad (1.27)$$

Η σχέση αυτή είναι απολύτως έγκυρη μόνο στο όριο της μηδενικής παραμόρφωσης. Η ποσοτική εκτίμηση της ανισοτροπίας της συμπιεστότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με βάση ένα συγκεκριμένο δομικό μοντέλο. Το Γκαουσιανό μοντέλο δικτύου. Η παρακάτω εξίσωση είχε αρχικά οριστεί από τον Khazanovich (1959) και επιβεβαιώθηκε στη συνέχεια από τον Flory (1961).

$$3 \left( \frac{\partial \ln l}{\partial \ln V} \right) \Big|_{T,f} = \frac{3}{\lambda^3 + 2} \quad (1.28)$$

Από την αρχική εργασία του Gee (1946), το ζήτημα της μεταβολής του όγκου που συνοδεύει την εφαρμογή της τάσης, υπό συνθήκες σταθερής πίεσεως, υπήρξε ένα από τα κεντρικά θέματα, όσον αφορά την ερμηνεία των παρατηρούμενων μεταβολών της εσωτερικής ενέργειας. Ο Gee απέδωσε αυτές τις μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας στις μεταβολές του όγκου και προσπάθησε να επιβεβαιώσει τη σχέση αυτή από άμεσες παρατηρήσεις στην μεταβολή του όγκου. Όπως είδαμε όμως, η προσέγγιση αυτή είναι ανεπαρκής και αγνοεί τη συμβολή στη συνολική μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας

που προκύπτει από ενδομοριακές δυνάμεις, οι οποίες παρουσιάζονται ακόμη και όταν η παραμόρφωση πραγματοποιείται υπό σταθερό όγκο.

Από τα πιο πάνω προκύπτει ότι η μεταβολή του όγκου σε μια παραμόρφωση υπό σταθερή πίεση, θα πρέπει να μην σχετίζεται με την συνολική μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας, αλλά με τη διαφορά μεταξύ της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας, υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο, αντίστοιχα, όπως φαίνεται και στην εξίσωση (1.24).

Στην πιο ακριβή αντιμετώπιση του Γκαουσιανού δικτύου από τον Flory (1961), η συνολική ελεύθερη ενέργεια προέρχεται από δύο ουσιαστικά ανεξάρτητους όρους, ο πρώτος εκ των οποίων ( $A^*$ ) συνδέεται με τις δυνάμεις μεταξύ των μορίων του πολυμερούς, θεωρώντας πως δεν είναι σταυροδεσμευμένο το δίκτυο, και ο δεύτερος ( $A_e$ ) με τις διαμορφώσεις του σταυροδεσμευμένου δικτύου.

Ο πρώτος όρος είναι συνάρτηση μόνον του όγκου και της θερμοκρασίας και είναι ανεξάρτητος από την παραμόρφωση του δικτύου. Ο δεύτερος όρος είναι συνάρτηση της παραμόρφωσης του δικτύου και της θερμοκρασίας. Η συνολική τάση στο σύστημα, ομοίως, αποτελείται από ένα στοιχείο υδροστατικής πίεσης  $p^*$  που προκύπτει από τον όρο  $A^*$ , μαζί με ένα τρισδιάστατο σύστημα τάσεων με την γενική μορφή, που σχετίζεται με την ελαστική παραμόρφωση του δικτύου. Αυτό το μοντέλο παρέχει τον προσδιορισμό της μεταβολής του όγκου, ως συνάρτηση της παραμόρφωσης. Αυτό έχει εκφραστεί από τον Flory, για την περίπτωση μιας απλής έκτασης, με τον όρο του «συντελεστή διαστολής» (dilation coefficient) ( $\eta$ ) και ο οποίος ορίζεται ως:

$$\eta = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial \ln l} \right) \Big|_{T,p} \quad (1.29)$$

του οποίου οι όροι δίνονται από την έκφραση:

$$\eta = K_l \frac{\nu kT}{V} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{\lambda} \quad (1.30)$$

στην οποία  $K_l$  είναι μαζική συμπιεστότητα υπό σταθερό μήκος και  $V_0$  ο όγκος «αναφοράς». Η ποσότητα  $V_0$  δεν μπορεί να προσδιοριστεί, μπορεί όμως να απαλειφθεί και να έχουμε:

$$\eta = K_l \frac{\nu kT}{V} \frac{\bar{r}_i^2}{r_0^2} \frac{1}{\lambda} = \frac{K_l f l}{V(\lambda^3 - 1)} \quad (1.31)$$

Η συνολική μεταβολή του όγκου λαμβάνεται με ολοκλήρωση από το αρχικό μήκος μέχρι το τελικό μήκος. Το αποτέλεσμα μπορεί να εκφραστεί με τις εναλλακτικές μορφές (Flory 1961) και (Christensen και Hoeve 1970):

$$\frac{\Delta V}{V} = K_l \frac{\nu kT}{V} \frac{\bar{r}_i^2}{r_0^2} \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) \quad (1.32)$$

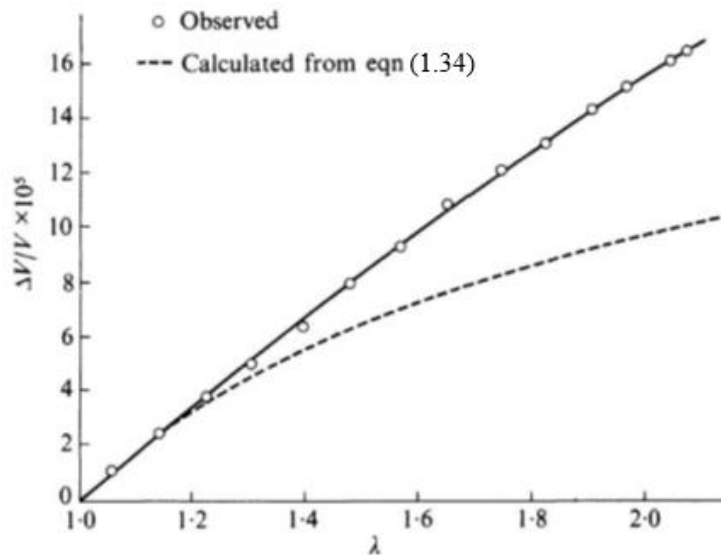
και

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{K_l f l}{V(1 + \lambda + \lambda^2)} \quad (1.33)$$

Οι παραπάνω θεωρητικές προβλέψεις έχουν ελεγχθεί τόσο στην διαφορική τους μορφή (εξίσωση (1.33)) από τον Allen και τους συνεργάτες του, όσο και στην μορφή ολοκλήρωσης (εξίσωση (1.34)) από τους Christensen και Hoeve. Ο Allen λαμβάνει το συντελεστή διαστολής από μετρήσεις του  $(\partial f / \partial p)_{l,T}$ , κάνοντας χρήση της θερμοδυναμικής σχέσης:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{l,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial l}\right)_{p,T} \quad (1.34)$$

Για φυσικό ελαστομερές στις πειραματικές τιμές, ο συντελεστής διαστολής υπερέβη τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές, κατά ποσά που αυξάνονταν με την αυξανόμενη έκταση, με τη διαφορά να βρίσκεται στο 100% στη μεγαλύτερη έκταση που εφαρμόστηκε. Μόνο στο όριο της μηδενικής παραμόρφωσης υπήρχε συμφωνία με τη θεωρία. Οι Christensen και Hoeve (1971) έλαβαν τη συνολική μεταβολή του όγκου απ' ευθείας, τεντώνοντας το δείγμα σε ένα διαστολόμετρο, μέσω μιας ηλεκτρομαγνητικής συσκευής. Και στην περίπτωση τους οι τιμές ήταν σημαντικά μεγαλύτερες από τη θεωρία. Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 1.5.



**Διάγραμμα 1.5 Μεταβολή του όγκου κατά την έκταση (Christensen και Høene 1970) [3]**

Αργότερα μετρήσεις του συντελεστή θερμικής διαστολής από τους Price και Allen (1973) απέδωσαν ποσοτικά παρόμοιες αποκλίσεις από τη θεωρία, τόσο για φυσικό ελαστομερές, όσο και για ελαστομερές από πολυβουταδιένιο. Για ελαστομερές βουτυλίου τα στοιχεία ήταν ασαφή, δεδομένου ότι μόνο σχετικά μικρές τιμές έκτασης επιτεύχθηκαν.

Ως εκ τούτου θα πρέπει να γίνει δεκτό ότι η Γκαουσιανή θεωρία, στη μορφή που αναπτύχθηκε, γενικά δεν παρέχει ικανοποιητική ποσοτική βάση για την ερμηνεία των μεταβολών του όγκου με την έκταση. Όπως σημειώνεται και από τους Price και Allen, το συμπέρασμα αυτό προκαλεί έκπληξη, αν δει κανείς τις σημαντικές αποκλίσεις της καμπύλης δύναμης – έκτασης από τη θεωρητική μορφή της.

Οι Price και Allen έχουν εξετάσει το ενδεχόμενο τροποποίησης της θεωρίας, με την ενσωμάτωση της μορφής Mooney, της σχέσης δύναμης – έκτασης. Δυστυχώς, όμως, αυτό σημαίνει εγκατάλειψη της Γκαουσιανής μεθοδολογίας για την ανισοτροπία της συμπεστότητας και επαναφορά στην υπόθεση στην ισοτροπική συμπεστότητας κατά την τεταμένη κατάσταση. Ο τύπος που λαμβάνεται με αυτόν τον τρόπο είναι:

$$\left( \frac{\partial \ln V}{\partial \lambda} \right) \Big|_{p,T} = K_f \left( \frac{C_1}{3} \frac{\lambda^3 + 2}{\lambda^2} + \frac{C_2}{\lambda^3} \right) \quad (1.35)$$

όπου  $C_1$  και  $C_2$  είναι οι σταθερές Mooney και  $K_f$  είναι η συμπεστότητα του όγκου υπό σταθερή  $f$ . Η εξίσωση 1.37 βρέθηκε ότι αποδίδει μια ικανοποιητική αναπαράσταση των πειραματικών δεδομένων. Μια απλούστερη εναλλακτική σχέση,



που προέρχεται από καθαρά εμπειρική βάση και η οποία βρέθηκε να είναι εξίσου ικανοποιητική, είναι η ακόλουθη:

$$\left( \frac{\partial \ln V}{\partial \lambda} \right) \Big|_{p,T} = K_l \left( \frac{C_1}{\lambda^2} + C_2 \right) \quad (1.36)$$

Από τις βιβλιογραφικές πληροφορίες που παρουσιάζονται σε αυτή την παράγραφο, το πιο σημαντικό συμπέρασμα είναι ότι οι παραμορφώσεις στην αλυσίδα δεν είναι καθαρά εντροπικές, αλλά περιλαμβάνουν επίσης σημαντικές αλλαγές στην ενδομοριακή ενέργεια.

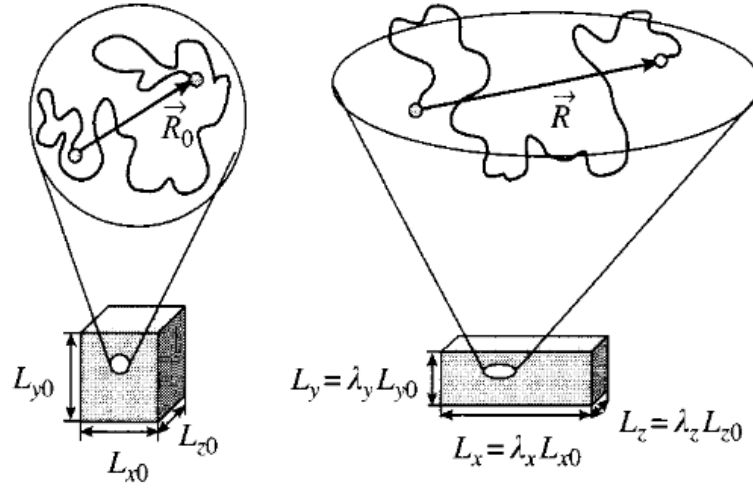
Προκύπτει ότι οποιαδήποτε ποσοτική αναλυτική των στατιστικών ιδιοτήτων των πραγματικών μορίων πρέπει να λαμβάνει υπόψη την επίπτωση των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ γειτονικών ομάδων, κατά μήκος της αλυσίδας. Αυτό είναι από μόνο του ένα μεγάλο θέμα, το οποίο αναλύθηκε από τον Flory (1969). Στην περίπτωση ενός δικτύου, αυτή η ενδομοριακή εσωτερική ενέργεια αποκαλύπτεται στην απλούστερη μορφή της όταν η παραμόρφωση πραγματοποιείται υπό σταθερό όγκο. Στην πιο συνηθισμένη μορφή παραμόρφωσης υπό σταθερή πίεση, θα υπάρξει μια πρόσθετη συνεισφορά στην εσωτερική ενέργεια, που προκύπτει από την μικρή, αλλά σημαντική μεταβολή του όγκου του συστήματος [3].

Οι πιο πρόσφατες εξελίξεις της Γκαουσιανής θεωρίας δικτύων, ιδιαίτερα από τον Flory, επέτρεψαν την πρόβλεψη της μεταβολής του όγκου και έχουν δώσει μια ακριβέστερη βάση για την ερμηνεία δεδομένων υπό σταθερή πίεση. Παράλληλα αποδεικνύεται ότι οι προβλέψεις της θεωρίας, ιδίως σε σχέση με τις αλλαγές του όγκου κατά τη εφαρμογή της τάσης, δεν είναι εντελώς σύμφωνες με το πείραμα, υπάρχει όμως γενικά ένας βαθμός συνέπειας μεταξύ των θερμοελαστικών αποτελεσμάτων που λαμβάνονται υπό διαφορετικές συνθήκες (σταθερή πίεση και σταθερό όγκο) και με τη χρήση διαφορετικών τύπων παραμορφώσεων (έκταση, συμπίεση, συστροφή, κλπ), όταν αυτά ερμηνεύονται με βάση τη θεωρία.

## 1.4 Μοριακά Μοντέλα

### 1.4.1 Μοντέλο Συγγενούς ή Ομοιόμορφης Παραμόρφωσης (Affine Model)

Το μοντέλο συγγενούς ή ομοιόμορφης παραμόρφωσης είναι το απλούστερο μοντέλο από το οποίο προκύπτει η σχέση τάσης – παραμόρφωσης ενός ελαστομερούς. Η βασική ιδέα του μοντέλου εισήχθη από τον Kuhn. Οι σταυροδεσμοί θεωρούνται στάσιμοι στο χώρο. Σε αυτό το μοντέλο η παραμόρφωση κάθε αλυσίδας ακολουθεί τη μακροσκοπική παραμόρφωση του δικτύου [1,2].



**Σχήμα 1.2** Η μικροσκοπική παραμόρφωση μιας υποαλυσίδας ακολουθεί την μακροσκοπική παραμόρφωση του ίδιου του δικτύου [1]

Θεωρώντας ότι οι αρχικές διαστάσεις του δικτύου του ελαστομερούς είναι  $L_{x0}$ ,  $L_{y0}$ ,  $L_{z0}$  και οι λόγοι της παραμόρφωσης στους τρεις άξονες θα είναι  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$ ,  $\lambda_z$ , όπου:

$$\lambda_x = \frac{L_x}{L_{x0}}, \lambda_y = \frac{L_y}{L_{y0}}, \lambda_z = \frac{L_z}{L_{z0}}$$

τότε για την μακροσκοπική παραμόρφωση του δικτύου θα ισχύει:

$$L_x = \lambda_x L_{x0}, L_y = \lambda_y L_{y0}, L_z = \lambda_z L_{z0}$$

Θεωρούμε ότι το δίκτυο έχει  $N$  υποαλυσίδες. Για κάθε υποαλυσίδα, η από άκρο σε άκρο απόστασή της θα είναι όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.1:

$$R_x = \lambda_x R_{x0}, R_y = \lambda_y R_{y0}, R_z = \lambda_z R_{z0}$$

Η μεταβολή της εντροπίας σε όλο το δίκτυο, θα είναι το άθροισμα των μεταβολών της εντροπίας σε κάθε υποαλυσίδα [1,2]:

$$\Delta S_{net} = -\frac{3}{2} \frac{k_B}{Nb^2} \left[ (\lambda_x^2 - 1) \sum_{i=1}^n (R_{x0})_i^2 + (\lambda_y^2 - 1) \sum_{i=1}^n (R_{y0})_i^2 + (\lambda_z^2 - 1) \sum_{i=1}^n (R_{z0})_i^2 \right] \quad (1.37)$$

Όπου  $b$  είναι το μήκος του τμήματος Kuhn και  $N$  ο αριθμός των υποαλυσίδων. Στην παραμόρφωση του δικτύου η μεταβολή της εντροπίας θα είναι:

$$\Delta S_{net} = -\frac{3}{2}k_B \frac{(\lambda_x^2 - 1)(n/3)Nb^2 + (\lambda_y^2 - 1)(n/3)Nb^2 + (\lambda_z^2 - 1)(n/3)Nb^2}{Nb^2} \Rightarrow$$

$$\Delta S_{net} = -\frac{nk_B}{2}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (1.38)$$

Η κύρια μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του δικτύου προέρχεται από την εντροπία. Αγνοώντας την όποια ενθαλπική συνεισφορά, θεωρώντας ότι η εσωτερική ενέργεια του δικτύου δεν μεταβάλλεται όταν αυτό παραμορφώνεται, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz θα προκύπτει από τη σχέση:

$$\Delta A_{net} = -T\Delta S_{net} = \frac{nk_B T}{2}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (1.39)$$

Τα συνήθη ελαστομερή υλικά θεωρούμε ότι είναι ασυμπίεστα, οπότε δεν μεταβάλλεται ο όγκος τους σημαντικά όταν τα παραμορφώνουμε. Οπότε εφόσον ο όγκος του δικτύου παραμένει σταθερός, θα έχουμε:  $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$ .

Όταν έχουμε μονοαξονική παραμόρφωση, ας πούμε κατά τον άξονα  $x$  (ομοίως ισχύει και κατά  $y$  και  $z$ ) και ο όγκος παραμένει σταθερός, οι δύο άλλες διαστάσεις προσαρμόζονται ώστε να διατηρηθεί ο όγκος σταθερός:  $\lambda_x = \lambda$  και  $\lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$  [1].

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για μονοαξονική παραμόρφωση θα είναι:

$$\Delta A_{net} = \frac{nk_B T}{2} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (1.40)$$

Η δύναμη για μονοαξονική παραμόρφωση θα προκύπτει από τη σχέση:

$$F_x = \frac{\partial \Delta A_{net}}{\partial L_x} = \frac{\partial \Delta A_{net}}{\partial \lambda L_{x0}} = \frac{1}{L_{x0}} \frac{\partial \Delta A_{net}}{\partial \lambda} = \frac{nk_B T}{L_{x0}} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (1.41)$$

Από τη δύναμη, προκύπτει και η τάση κατά μήκος του άξονα παραμόρφωσης που δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma_{xx} = \frac{F_x}{L_y L_z} = \frac{nk_B T}{L_{x0} L_y L_z} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{nk_B T}{L_{x0} L_{y0} L_{z0}} \lambda \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{nk_B T}{V} \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) = \sigma_{true} \quad (1.42)$$

Αυτή είναι και η πραγματική τάση στο δίκτυο. Από την κλίση της καμπύλης τάσης – παραμόρφωσης για πολύ μικρές παραμορφώσεις μπορούμε να πάρουμε το μέτρο ελαστικότητας  $E$ :

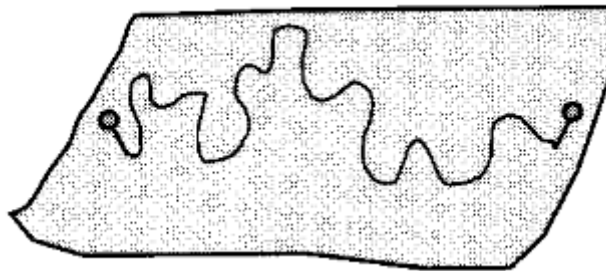
$$E = \left. \frac{\partial \sigma_x}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = 3 \frac{nk_B T}{V} \quad (1.43)$$

Εφόσον το υλικό μας είναι ασυμπίεστο, ο λόγος Poisson θα είναι ίσος με  $\frac{1}{2}$ . Το μέτρο διάτμησης θα είναι το μέτρο ελαστικότητας Young διαιρεμένο με το 3 [1,2]. Οπότε έχουμε:

$$G = \frac{nk_B T}{V} = \nu k_B T = \frac{\rho R T}{M_s} \quad (1.44)$$

Ο αριθμός των υποαλυσίδων ανά μονάδα όγκου είναι  $\nu = n/V$ ,  $\rho$  είναι η πυκνότητα μάζας του δικτύου,  $R$  είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και  $M_s$  ο μέσος αριθμός μοριακής μάζας μιας υποαλυσίδας του δικτύου.

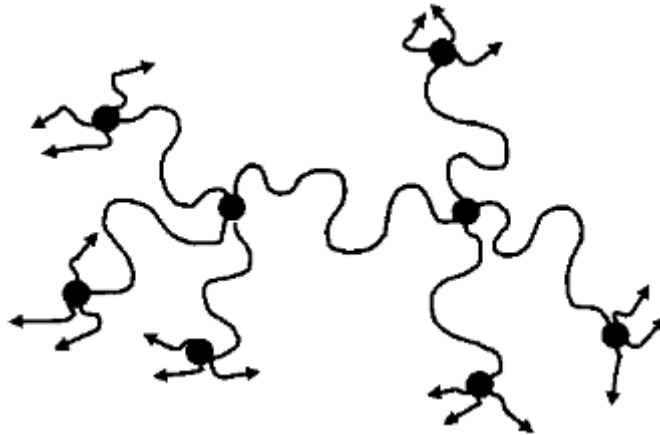
Στο affine μοντέλο θεωρούμε ότι τα άκρα των υποαλυσίδων του δικτύου είναι σταθερά στον χώρο και μετακινούνται κατά γεωμετρικά όμοιο τρόπο σε όλο το δίκτυο. Όπως παρουσιάζεται και στο από κάτω σχήμα είναι σαν να θεωρούμε ότι τα άκρα των υποαλυσίδων είναι κολλημένα σε ένα πλαστικό υπόστρωμα [1].



**Σχήμα 1.3** Στο μοντέλο συγγενούς ή ομοιόμορφης παραμόρφωσης τα άκρα κάθε υποαλυσίδας είναι πακτωμένα πάνω σε ένα ελαστικό υπόστρωμα [1]

#### 1.4.2 Μοντέλο Phantom

Η βασική παραδοχή στο μοντέλο συγγενούς ή ομοιόμορφης παραμόρφωσης, είναι ότι τα άκρα των υποαλυσίδων είναι πακτωμένα σε ένα ελαστικό υπόστρωμα και ακολουθούν τη μακροσκοπική παραμόρφωση του δικτύου. Στα πραγματικά δίκτυα όμως τα άκρα των υποαλυσίδων είναι συνδεδεμένα με τα άκρα άλλων υποαλυσίδων με σταυροδεσμούς. Αυτοί οι σταυροδεσμοί δεν είναι πακτωμένοι στο χώρο αλλά μπορούν να μετακινούνται γύρω από τις μέσες θέσεις ισορροπίας [1].



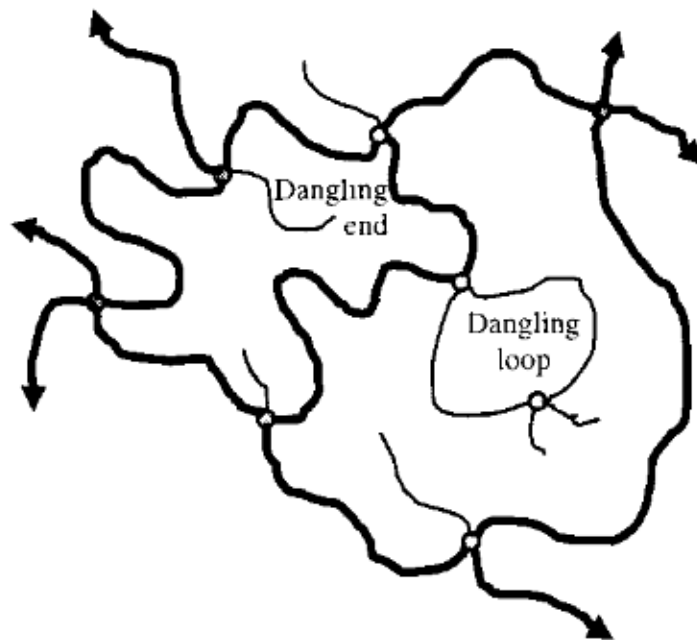
**Σχήμα 1.4** Στο μοντέλο Phantom τα άκρα των υποαλυσίδων είναι ενωμένα σε σταυροδεσμούς οι οποίοι δεν είναι πακτωμένοι [1]

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η συνολική έκταση των υποαλυσίδων του δικτύου. Έτσι οδηγούμαστε και σε μείωση της ελεύθερης ενέργειας. Οι υποαλυσίδες του δικτύου είναι ιδανικές και τα άκρα τους στην συνοριακή επιφάνεια του δικτύου είναι προσαρτημένα σε ένα ελαστικό, μη διακυμαινόμενο σύνορο. Μέσω αυτών των προσαρτήσεων ρυθμίζεται και ο όγκος του μοντέλου Phantom και εμποδίζεται έτσι η κατάρρευση του δικτύου, που θα ήταν αναπόφευκτη, καθώς τα απλά μοντέλα δεν υπολογίζουν τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών, που εμποδίζουν την αλληλοεπικάλυψη των υποαλυσίδων [1].

Θεωρούμε ως  $f$  τον αριθμό των υποαλυσίδων που ξεπροβάλλουν από κάθε σταυροδεσμό, δηλαδή τη δραστηκότητα των σταυροδεσμών [1,2]. Τότε το μέτρο διάτμησης στο μοντέλο Phantom δίνεται από τη σχέση:

$$G = nk_B T \left( \frac{f-2}{f} \right) = \frac{\rho RT}{M_s} \left( 1 - \frac{2}{f} \right) \quad (1.45)$$

Για κάθε δραστηκότητα των σταυροδεσμών  $f$  το μέτρο διάτμησης στο μοντέλο Phantom είναι μικρότερο από ό,τι στο affine μοντέλο, διότι οι διακυμάνσεις των σταυροδεσμών στο χώρο κάνουν το δίκτυο πιο μαλακό. Το μέτρο ελαστικότητας στο μοντέλο Phantom πλησιάζει αυτό του affine μοντέλου, για πολύ μεγάλες τιμές του  $f$ , διότι έτσι μεγαλώνει η δραστηκότητα των δεσμών και οι διακυμάνσεις μειώνονται. Και το μοντέλο συγγενούς ή ομοιόμορφης παραμόρφωσης και το μοντέλο Phantom δεν λαμβάνουν υπόψη την παρουσία ατελειών σε ένα δίκτυο. Κάποια είδη τέτοιων ατελειών φαίνονται στο από κάτω σχήμα [1].



**Σχήμα 1.5** Ατέλειες σε ένα τυχαία σταυροδεσμευμένο δίκτυο, όπως αλυσίδες ενωμένες μόνο κατά το ένα άκρο στο δίκτυο και κλειστοί βρόχοι με τα δύο άκρα μιας αλυσίδας ενωμένα πάνω στον ίδιο σταυροδεσμό [1]

Για  $f = 3$  η πρόβλεψη του μοντέλου Phantom είναι το ένα τρίτο αυτής του affine μοντέλου, ενώ για  $f = 4$ , είναι όταν έχουμε τέλειο δίκτυο και η πρόβλεψη του Phantom είναι η μισή αυτής του affine μοντέλου [1]. Αυτές οι προβλέψεις πρέπει να παρουσιαστούν, διότι τα πραγματικά δίκτυα έχουν ατέλειες. Από το Σχήμα 1.4 βλέπουμε ότι μπορεί να υπάρχουν αλυσίδες που να είναι ενωμένες στο δίκτυο μόνο με το ένα τους άκρο. Εφόσον το ένα τους άκρο είναι ελεύθερο, τότε η τάση δεν μπορεί να μεταδοθεί σε αυτή την υποαλυσίδα και έτσι δεν συνεισφέρουν στο μέτρο διάτμησης  $G$ , ούτε στην ελαστικότητα.

Μία άλλη ατέλεια που μπορεί να υπάρχει σε ένα δίκτυο είναι οι υποαλυσίδες που είναι βρόχοι και που επίσης δεν συνεισφέρουν στην ελαστικότητα. Μόνο οι αλυσίδες που είναι μεταξύ δύο σταυροδεσμών παίρνουν μέρος στον υπολογισμό του μέτρου διάτμησης [1].

### 1.4.3 Μοντέλο Mooney και Rivlin

Τα φαινομενολογικά μοντέλα αναπτύχθηκαν σαν εναλλακτικά των μοριακών μοντέλων. Τα μοντέλα αυτά χρησιμοποιούν την πυκνότητα ενέργειας παραμόρφωσης  $W$  και παρουσιάζουν την σχέση τάσης – παραμόρφωσης. Ως πυκνότητα ενέργειας παραμόρφωσης  $W$  ορίζουμε τη διαφορά της ενέργειας Helmholtz του υλικού, υπό δεδομένη κατάσταση παραμόρφωσης από την ενέργεια Helmholtz στην απαραμόρφωτη κατάσταση, διαιρεμένη με τον όγκο του υλικού στην απαραμόρφωτη κατάσταση:

$$W = \frac{(A - A_0)}{V_0} \quad (1.46)$$

Θεωρούμε ότι το ελαστομερές είναι ασυμπίεστο και ισότροπο υλικό στην απαραμόρφωτη κατάσταση. Τότε μέσω της συνάρτησης της ενέργειας παραμόρφωσης, η τάση στο δίκτυο θα είναι:

$$\sigma_x = \frac{1}{L_y L_z} \frac{\partial A}{\partial L_x} = \lambda \left( \frac{\partial \left( \frac{A}{V} \right)}{\partial \lambda} \right) = \lambda \left( \frac{\partial W}{\partial \lambda} \right) \quad (1.47)$$

Το  $G$  είναι το μέτρο διάτμησης και ορίζουμε ως  $I_1$  την πρώτη αναλλοίωτη του τανυστή παραμόρφωσης Cauchy – Green που είναι  $I_1 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2$ . Στο πιο απλό φαινομενολογικό μοντέλο που ονομάστηκε από τον Rivlin neo-Hookean έχουμε για την πυκνότητα ενέργειας παραμόρφωσης:

$$W = \frac{G}{2} J_1 = \frac{G}{2} (I_1 - 3) \quad (1.48)$$

Ένα εναλλακτικό των μοριακών μοντέλων είναι το φαινομενολογικό μοντέλο της ελαστικότητας που δημιουργήθηκε από τους Mooney και Rivlin. Σε αυτό το μοντέλο οι τρεις αναλλοίωτες του τανυστή παραμόρφωσης, οι οποίες είναι ανεξάρτητες από την επιλογή του συστήματος συντεταγμένων θα είναι:

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 \\ I_2 &= \lambda_x^2 \lambda_y^2 + \lambda_y^2 \lambda_z^2 + \lambda_z^2 \lambda_x^2 \\ I_3 &= \lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2 \end{aligned}$$

Η πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας παραμόρφωσης  $W$  γράφεται ως μια σειρά των αποκλίσεων των αναλλοίωτων του ταυιστή παραμόρφωσης, από τις τιμές στο απαραμόρφωτο δίκτυο ( $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 1$ ).

$$W = \frac{A - A_0}{V_0} = C_0 + C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + C_3(I_3 - 3) \quad (1.49)$$

Όταν  $C_1 = \frac{G_x}{2}$ , όπου  $G_x = \rho RT / M_x$ , με  $M_x$  τη φαινομενική μοριακή μάζα, ο δεύτερος όρος της σειράς είναι ανάλογος της ελεύθερης ενέργειας στο κλασικό μοντέλο:

$$C_1(I_1 - 3) = C_1(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (1.50)$$

Ο τρίτος όρος της εξίσωσης (1.52) περιγράφει τις αποκλίσεις από την κλασική θεωρία. Για ασυμπιεστα δίκτυα, ο τρίτος όρος δεν μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση.

$$I_3 = \lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2 = \left(\frac{V}{V_0}\right)^2 = 1 \quad (1.51)$$

και κάνει τον τέταρτο όρο να γίνεται μηδέν. Ο όρος  $C_1$  είναι ανάλογος της πυκνότητας των υποαλυσίδων, ενώ ο όρος  $C_2$  αντανακλά άλλους φυσικούς περιορισμούς. Για μονοαξονική παραμόρφωση και ασυμπιεστο δίκτυο έχουμε:

$$\lambda_x = \lambda \text{ και } \lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

Η πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας παραμόρφωσης κατά Mooney και Rivlin θα είναι:

$$W = \frac{A - A_0}{V_0} = \frac{A - A_0}{V} = C_0 + C_1\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) + C_2\left(2\lambda + \frac{2}{\lambda^2} - 3\right) + \dots \quad (1.52)$$

Η πραγματική τάσης το μοντέλο Mooney και Rivlin μπορεί, μέσω της πυκνότητας ελεύθερης ενέργειας, να γραφεί:



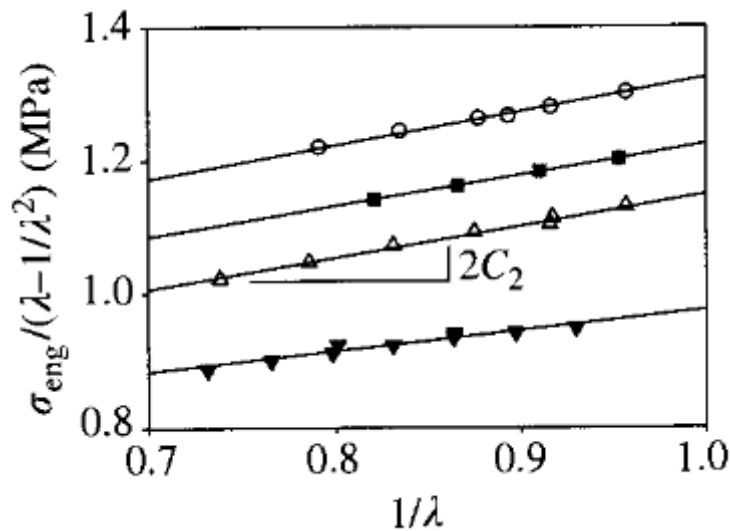
$$\sigma_x = \frac{1}{L_y L_z} \frac{\partial A}{\partial L_x} = \lambda \left( \frac{\partial \left( \frac{A}{V} \right)}{\partial \lambda} \right) = 2C_1 \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + 2C_2 \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + \dots \Rightarrow \quad (1.53)$$

$$\sigma_x = \left( 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \right) \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + \dots$$

Αυτό μας οδηγεί στη διάσημη σχέση Mooney – Rivlin:

$$\frac{\sigma_x}{\left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)} = \left( 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \right) \quad (1.54)$$

Για τα κλασικά μοντέλα οι συντελεστές στη σχέση Mooney – Rivlin είναι  $2C_1 = G$  και  $C_2 = 0$ . Στο επόμενο διάγραμμα βλέπουμε τα πειραματικά αποτελέσματα για μονοαξονική παραμόρφωση ενός γραμμικού πολυβουταδιενίου και τέσσερις πυκνότητες σταυροδεσμών. Οι τέσσερις ευθείες του διαγράμματος προκύπτουν από την σχέση Mooney – Rivlin προσαρμοσμένη στο κάθε δίκτυο.



**Διάγραμμα 1.6** Διάγραμμα Mooney – Rivlin για μονοαξονική έκταση με τέσσερις διαφορετικές πυκνότητες σταυροδεσμών [1]

#### 1.4.4 Μοντέλο του Gent

Όταν έχουμε πολύ μεγάλες παραμορφώσεις στα τυπικά ελαστομερή, έχουμε την εμφάνιση του φαινομένου της σκλήρυνσης παραμόρφωσης. Αυτό συμβαίνει διότι μεγάλα τμήματα των υποαλυσίδων δεν μπορούν να παραμορφωθούν πέρα από κάποιο όριο. Η σχέση Mooney – Rivlin δεν είναι σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα για σταθερό  $C_2$  και για παραμορφώσεις πάνω από 10%. Για να υπάρξει συμφωνία με μια ευρεία ποικιλία παραμορφώσεων σε πειραματικά αποτελέσματα, αντικαθιστούμε το δεύτερο όρο με ένα λογαριθμικό όρο  $J_2$  και προκύπτει [6]:

$$W = C_1 J_1 + C_2' \ln\left(\frac{J_2 + 3}{3}\right) \quad (1.55)$$

Όπου  $J_1 = I_1 - 3$  και  $J_2 = I_2 - 3$ .

Οι παράμετροι  $C_1$  και  $C_2'$  είναι της ίδιας τάξης μεγέθους στα τυπικά μαλακά ελαστομερή. Στη σχέση (1.55) μπορούμε να συμπεριλάβουμε έναν όρο  $J_m$ , ο οποίος να ελέγχει το όριο της παραμόρφωσης ορίζοντας μια μέγιστη τιμή για την αναλλοίωτη  $J_1$ . Αυτός ο όρος  $J_m$  προβλέπει το φαινόμενο της σκλήρυνσης παραμόρφωσης που αναφέραμε πιο πάνω [7]. Άρα η σχέση για την πυκνότητα της ελεύθερης ενέργειας παραμόρφωσης θα γίνει [8]:

$$W = C_1 J_m \ln\left(1 - \frac{J_1}{J_m}\right) + C_2' \ln\left(\frac{J_2 + 3}{3}\right) \quad (1.56)$$

Η τελευταία σχέση συνδέει την μονοαξονική παραμόρφωση, συναρτήσει της πυκνότητας ελεύθερης ενέργειας παραμόρφωσης και λέγεται σχέση του Gent. Η σχέση του Gent καταλήγει στη συνάρτηση Mooney – Rivlin για μικρές παραμορφώσεις. Οι παράμετροι  $C_1$  και  $C_2'$  συνδέονται με το μέτρο διάτμησης:

$$\frac{G}{2} = C_1 + \frac{C_2'}{3} \quad (1.57)$$

Και επίσης:

$$J_1 = I_1 - 3 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3 \quad (1.58)$$

$$J_2 = I_2 - 3 = \lambda_x^{-2} + \lambda_y^{-2} + \lambda_z^{-2} - 3 \quad (1.59)$$

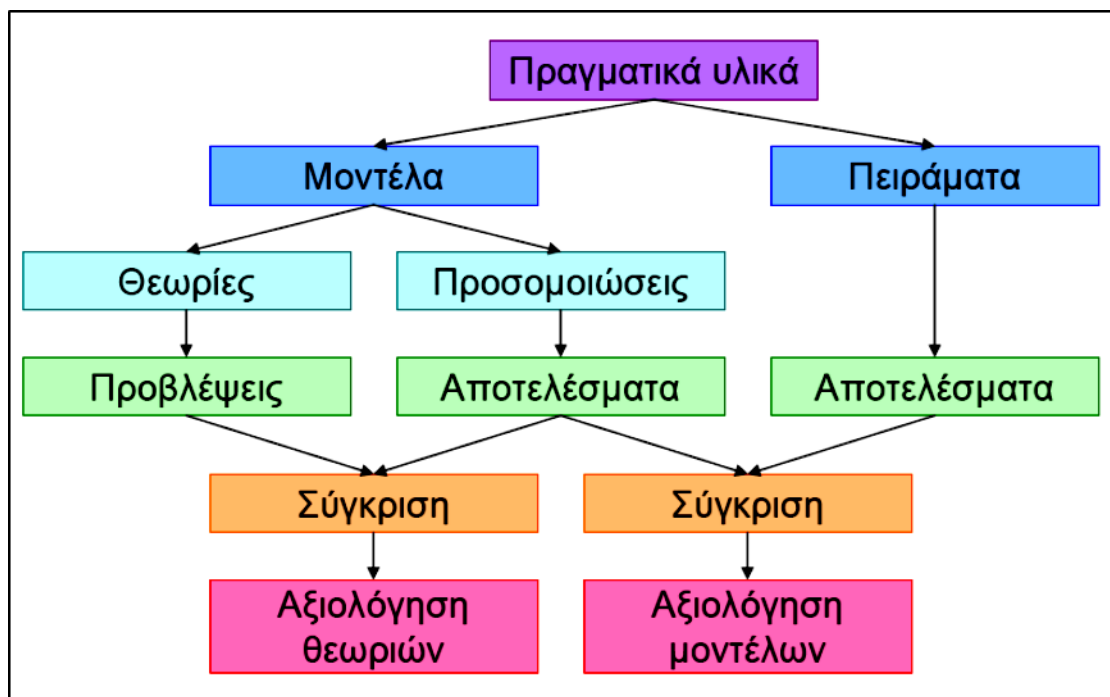
Η σχέση της τάσης συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης θα είναι:

$$\sigma = \lambda \frac{\partial W}{\partial \lambda} = \lambda \left( \frac{C_2 \left(2 - \frac{2}{\lambda^3}\right)}{\frac{1}{\lambda^2} + 2\lambda} + \frac{C_1 \left(-\frac{2}{\lambda^2} + 2\lambda\right)}{1 - \left(\frac{-3 + \frac{2}{\lambda} + \lambda^2}{J_m}\right)} \right) \quad (1.60)$$

## Κεφάλαιο 2: Μοριακές Προσομοιώσεις

### 2.1 Γενικά περί Μοριακών Προσομοιώσεων

Μέσω των μοριακών προσομοιώσεων μπορούμε να συνδέσουμε την θεωρία και το πείραμα, δηλαδή είναι ένας συνδετικός κρίκος μεταξύ της μικροσκοπικής κατάστασης και της μακροσκοπικής (πειραματικής) παρατήρησης. Οι μοριακές προσομοιώσεις μπορούν να διαδραματίσουν πρωταρχικό ρόλο στο σχεδιασμό και τη μελέτη των υλικών, προβλέποντας τη μοριακή τους δομή, τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά τους. Όταν κάνουμε μια προσομοίωση και πάρουμε τα αποτελέσματα, τα συγκρίνουμε τόσο με τις πειραματικές παρατηρήσεις, με απώτερο σκοπό να προκύψουν βελτιώσεις των μοντέλων προσομοίωσης, όσο και με τις προβλέψεις της θεωρίας, οπότε μπορεί να βελτιωθούν οι παραδοχές στις οποίες στηρίζεται η επίλυση των θεωρητικών μοντέλων [9,10].



Σχήμα 2.1 Συσχέτιση πειραμάτων, θεωρίας και προσομοίωσης [9]

Μέσω των προσομοιώσεων μπορούμε να περιγράψουμε τη συμπεριφορά ενός συστήματος, να διερευνήσουμε τις ιδιότητες ενός υποθετικού συστήματος και να σχεδιάσουμε ένα καλύτερο σύστημα από το ήδη υπάρχον.

Οι μοριακές προσομοιώσεις καθιστούν δυνατή την πρόβλεψη στατικών και δυναμικών ιδιοτήτων και την αποσαφήνιση των μηχανισμών που διέπουν τη συμπεριφορά του συστήματος, σε μακροσκοπικό επίπεδο, κάνοντας χρήση

πληροφοριών της γεωμετρίας των μορίων, των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων και των μακροσκοπικών περιορισμών που επιβάλλονται στο σύστημα

Οι πρώτες μοριακές προσομοιώσεις έλαβαν χώρα στο υπολογιστικό κέντρο του Los Alamos National Laboratory, όπου αναπτύχθηκε και ο αλγόριθμος Monte Carlo, ο οποίος δίνει έμφαση στη χρήση τυχαίων αριθμών. Οι κυριότερες κατηγορίες τεχνικών μοριακών προσομοιώσεων είναι οι μέθοδοι Μοριακής Μηχανικής, Monte Carlo και Μοριακής Δυναμικής.

## 2.2 Μέθοδος Προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής

Κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας διενεργήθηκαν ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής με κυριότερο σκοπό την θερμοδυναμική ανάλυση της ελεύθερης ενέργειας. Για να το καταφέρουμε αυτό προσπαθήσαμε μέσω της θερμοδυναμικής ανάλυσης να χωρίσουμε την τάση στις επιμέρους συνιστώσες της. Η βασική αρχή της μεθόδου προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής είναι η αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα, για ένα σύνολο ατόμων. Οι εξισώσεις αυτές ολοκληρώνονται με αριθμητικές τεχνικές, σε εξαιρετικά μικρά χρονικά διαστήματα και οι στατιστικοί μέσοι ισορροπίας υπολογίζονται ως χρονικοί μέσοι στο διάστημα παρατήρησης.

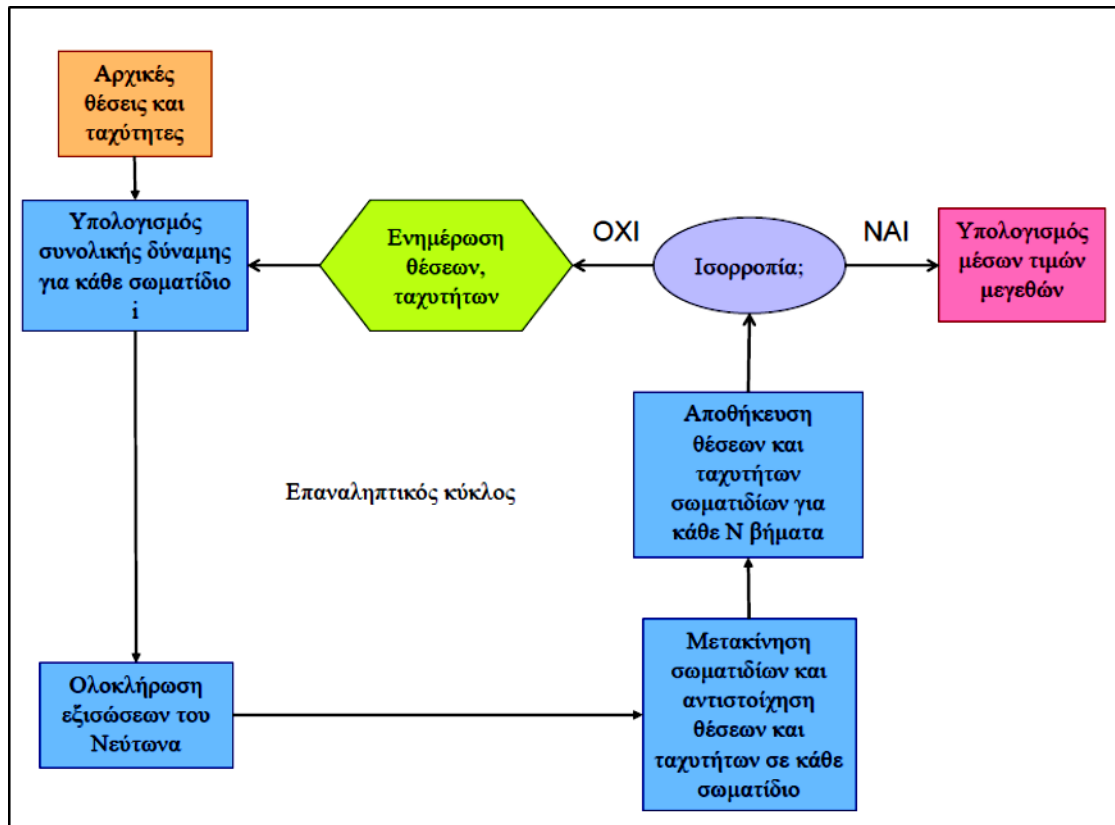
Στη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής, δεδομένου ενός συνόλου συντεταγμένων και ταχυτήτων των ατόμων, καθώς και του τύπου των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους, η μετέπειτα χρονική εξέλιξη του συστήματος είναι ουσιαστικά προδιαγεγραμμένη από την προσομοίωση. Το μόνο σημείο όπου κάποιος παράγοντας τυχαιότητας υπεισέρχεται σε αυτή τη μέθοδο είναι στην εκλογή της αρχικής κατανομής ταχυτήτων και θέσεων των ατόμων. Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής μοιάζουν αρκετά με ένα πραγματικό πείραμα. Επιλέγουμε ένα μοντέλο του συστήματος που θέλουμε να μελετήσουμε, το οποίο αποτελείται από  $N$  δομικές μονάδες. Έπειτα επιλέγουμε ένα δυναμικό, που θα αναπαριστά την αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων. Στη συνέχεια επιλύουμε τις εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα για το σύστημά μας έως ότου οι ιδιότητες του συστήματος σταματήσουν να μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου [9,10,11].

Τα πέντε βασικά στάδια από τα οποία αποτελείται κάθε κώδικας Μοριακής Δυναμικής είναι τα εξής [5]:

1. Ορισμός των αρχικών συνθηκών της προσομοίωσης, όπως αριθμός δομικών μονάδων, αρχική θερμοκρασία, πίεση, βήμα μεταβολής της θερμοκρασίας και της πίεσης, πυκνότητα, βήμα μεταβολής του χρόνου.
2. Αρχικοποίηση του συστήματος μέσω του ορισμού των αρχικών θέσεων και των αρχικών ταχυτήτων.
3. Υπολογισμός των δυνάμεων σε όλα τα άτομα.

4. Ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα.
5. Υπολογισμός και καταγραφή των μέσων τιμών της μετρούμενης ποσότητας.

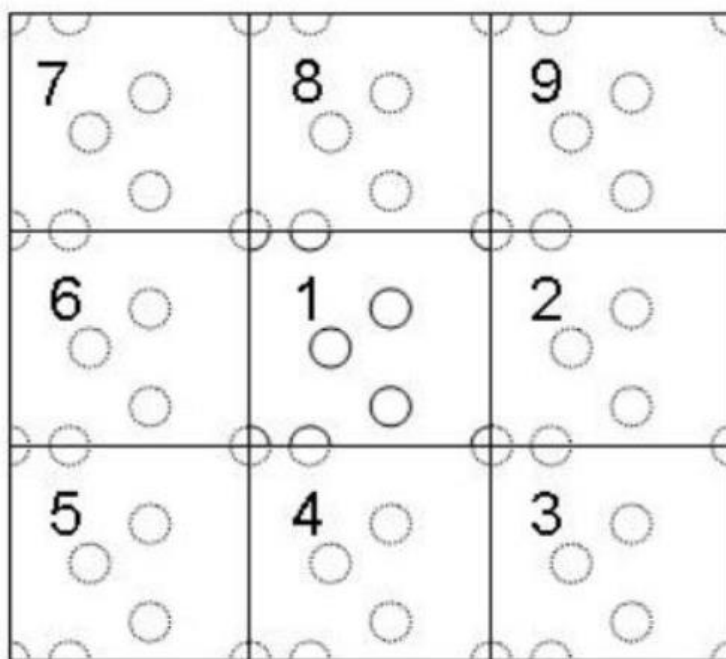
Τα βήματα 4 και 5 είναι ο πυρήνας της προσομοίωσης και είναι ο βρόχος που επαναλαμβάνεται κατά τη χρονική εξέλιξη του συστήματος. Ο επαναληπτικός κύκλος της μεθόδου της Μοριακής Δυναμικής φαίνεται και στο Σχήμα 2.2



Σχήμα 2.2 Σχηματική απεικόνιση του επαναληπτικού κύκλου Μοριακής Δυναμικής [12]

Για να αποφευχθούν τεχνητά οριακά φαινόμενα που μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διεπιφανειών στα όρια του συστήματος με το περιβάλλον του, χρησιμοποιούμε στις μοριακές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, περιοδικές οριακές συνθήκες. Με αυτό τον τρόπο θεωρούμε ότι το κουτί της προσομοίωσης είναι περιοδικά συνεχές, άρα η μπροστά του επιφάνεια είναι απολύτως ίδια με την πίσω, η δεξιά του απολύτως ίδια με την αριστερή του και η άνω του επιφάνεια απολύτως ίδια με την κάτω. Οπότε όταν ένα μόριο εγκαταλείπει το κεντρικό κουτί, τότε μια περιοδική του εικόνα εισέρχεται ακριβώς από την απέναντι πλευρά. Κατά τις μετακινήσεις των μορίων η αριθμητική πυκνότητα στο κεντρικό κουτί παραμένει σταθερή.

Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να δημιουργούμε ένα άπειρο πλέγμα, το οποίο δημιουργείται από κυβικά κουτιά τα οποία κλωνοποιούνται. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.3, έχουμε στο κέντρο το κουτί 1 και κατασκευάζουμε οκτώ κλώνους του προς όλες τις κατευθύνσεις. Σε κάποιο από τα μικρότερα κουτιά έχει γίνει και η προσομοίωση και από τη στιγμή που δεν δημιουργούνται διεπιφάνειες μεταξύ τους, δεν χρειάζεται να μελετήσουμε όλο το υλικό, αλλά ένα μικρό μέρος αυτού.



**Σχήμα 2.3** Διδιάστατη απεικόνιση του περιοδικού κουτιού προσομοίωσης.

### 2.3 Συστάδες υπολογιστών (Clusters)

Με τον όρο συστάδα υπολογιστών θεωρούμε μια ομάδα από συνδεδεμένους μεταξύ τους υπολογιστές, οι οποίοι συνεργάζονται και δημιουργούν μια ενιαία μονάδα υπολογιστή. Τέτοιες συστάδες υπολογιστών χρησιμοποιήθηκαν και για την διεξαγωγή των μοριακών προσομοιώσεων της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Μέσω των clusters μπορούμε να επιτυγχάνουμε υψηλή απόδοση σε συνδυασμό με υψηλής ποιότητας αρχιτεκτονική, όταν χρειαζόμαστε υψηλή υπολογιστική ισχύ. Στην προσομοίωση υλικών, μέχρι και στον τομέα της αστροφυσικής, για την επίλυση δύσκολων υπολογιστικών προβλημάτων χρησιμοποιούνται συστάδες υπολογιστών [13, 14].

Στη συγκεκριμένη διπλωματική οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής διενεργήθηκαν σε συστάδες τύπου Beowulf που ανήκουν στην κατηγορία συστάδων

υπολογιστών κλιμακωτής υψηλής απόδοσης. Αυτές οι συστάδες υπολογιστών τρέχουν ελεύθερο και ανοιχτού κώδικα λογισμικό, όπως το Unix. Επίσης έχουν προεγκατεστημένες βιβλιοθήκες και προγράμματα, τα οποία τους δίνουν τη δυνατότητα να συνεργάζονται μεταξύ τους. Για τη διεξαγωγή των προσομοιώσεων χρησιμοποιήθηκε η συστάδα υπολογιστών της Ομάδας Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών (Computational Materials Science and Engineering Group) στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Η συστάδα αυτή έχει το όνομα Glass και αποτελείται από 192 επεξεργαστές.

## 2.4 Μοντελοποίηση μέσω Lammmps

Για τη μοντελοποίηση σε κώδικα Μοριακής Δυναμικής χρησιμοποιήθηκε ο ανοιχτός και προσβάσιμος από τον χρήστη κώδικας (open-source code) Lammmps. Το Lammmps είναι ένας κλασικός κώδικας προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής που έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να λειτουργεί αποτελεσματικά σε σύστημα παράλληλων υπολογιστών, αλλά μπορεί να λειτουργήσει και σε μονοπύρηνους υπολογιστές. Δημιουργήθηκε στο Sandia National Laboratories που ανήκει στο υπουργείο Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (DoE), με χρηματοδότηση από το DoE. Με το Lammmps μπορούμε να μοντελοποιήσουμε ένα σύνολο σωματιδίων σε υγρές, στερεές και αέριες φάσεις και να προτυποποιήσουμε ατομικά, πολυμερικά, ημιαγωγούς και μεταλλικά συστήματα. Αυτό μπορεί να γίνει για διάφορες οριακές συνθήκες και με μεγάλη ποικιλία δυναμικών [15].

Ο κώδικας του Lammmps είναι γραμμένος σε γλώσσα προγραμματισμού C++ και τρέχει σε παράλληλα συστήματα, που υποστηρίζουν αυτή τη γλώσσα και τη βιβλιοθήκη παραλληλοποίησης openmpi. Οι προσομοιώσεις που μπορούμε να τρέξουμε μπορούν να αποτελούνται από συστήματα που περιέχουν λίγα έως δισεκατομμύρια σωματίδια. Στις προσομοιώσεις αυτές ολοκληρώνονται οι εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα για συλλογές ατόμων, μορίων ή μακροσκοπικών σωματιδίων, τα οποία υπόκεινται σε αλληλεπιδράσεις μέσω δυνάμεων κοντινής ή μακρυνής εμβέλειας (short or long range forces). Το Lammmps είναι πιο αποτελεσματικό σε παράλληλα υπολογιστικά συστήματα, καθώς χρησιμοποιεί διαχωριστικές τεχνικές και χωρίζει τον τομέα που προσομοιώνεται σε μικρότερους τρισδιάστατους υπο-τομείς. Η προσομοίωση του καθενός από τους υποτομείς γίνεται σε έναν επεξεργαστή. Χρησιμοποιήσαμε το Lammmps καθώς το κουτί της προσομοίωσής μας είναι ορθογώνιο και με σχεδόν ομοιόμορφη πυκνότητα, συνθήκες που κάνουν το Lammmps πιο αποτελεσματικό [15].

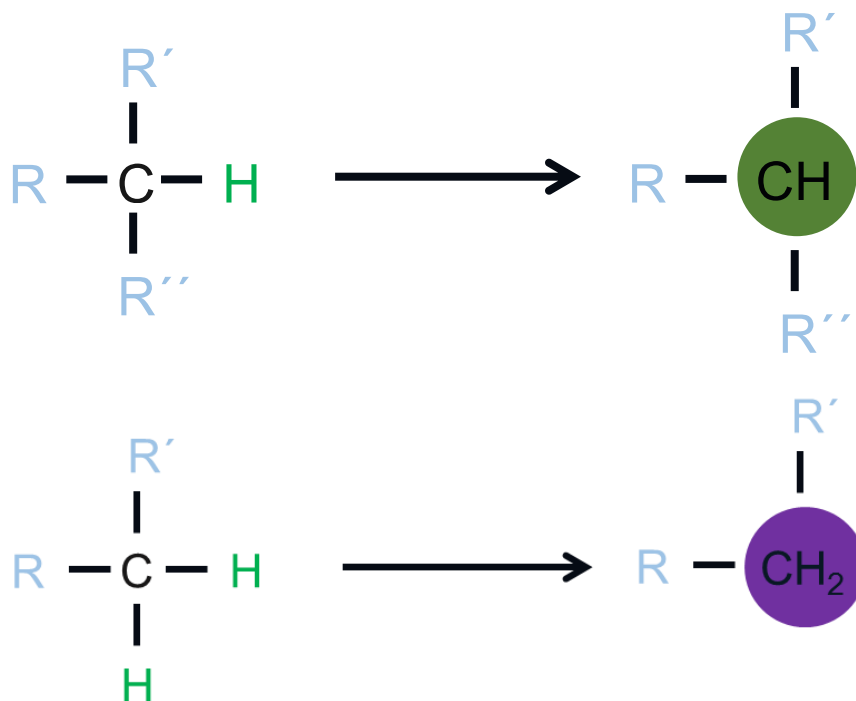
Ο κώδικας που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία είναι σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran και έχει αναπτυχθεί από τους κυρίους Δρ. Χρ. Τζουμανέκα και Δρ. Α. Μοροζίνη. Αυτοί οι κώδικες δημιουργούν τα δίκτυα σταυροδεσμευμένου πολυαιθυλενίου που μελετήθηκαν. Διαβάζουν τις τροχιές Μοριακής Δυναμικής που προκύπτουν από τη χρήση του Lammmps (output files) και κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης αναλύουν όλες τις ιδιότητες των δικτύων. Πολύ σημαντικό είναι ότι η δημιουργία των δικτύων και η επεξεργασία των δεδομένων (διαγράμματα και

μελετώμενες ποσότητες) γίνεται με τη χρήση ενός μόνο ενιαίου προγράμματος κατασκευής που ονομάζεται Polysoft [16,17,18]. Για καλύτερη αντίληψη των πολυμερικών δικτύων που μελετήθηκαν έγινε οπτική απεικόνιση μέσω ενός προγράμματος απεικόνισης συστημάτων πολυμερικών δικτύων που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο της ομάδας από τον Δρ. Χρ. Τζουμανέκα.

## 2.5 Τύποι αλληλεπιδράσεων – Δυναμικό TraPPE – UA

Για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων στα δίκτυα του γραμμικού και σταυροδεσμευμένου πολυαιθυλενίου χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό TraPPE – UA (Transferable Potential for Phase Equilibria – United Atoms force field) που αναπτύχθηκε από τον Siermann και άλλους συνεργάτες. Το TraPPE – UA εντάσσεται στην κατηγορία των δυναμικών ενοποιημένων ατόμων (united atoms). Σε αυτό κάθε άτομο άνθρακα, μαζί με τα ενωμένα σε αυτό υδρογόνα, αντιμετωπίζεται ως μια ενοποιημένη δομική μονάδα. Το πολυμερικό δίκτυο αποτελείται από αλυσίδες ενοποιημένων ατόμων άνθρακα. Η απεικόνιση του ενοποιημένου ατόμου βρίσκεται στο κέντρο του ατόμου του άνθρακα.

Στα δίκτυα που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία είχαμε δύο είδη ψευδοατόμων του άνθρακα (pseudoatoms), τα CH, CH<sub>2</sub>. Οι παράμετροι δυναμικού για το καθένα δεν εξαρτώνται από το γειτονικά ενοποιημένα άτομα άνθρακα. Αυτό μας εξασφαλίζει απλότητα και δυνατότητα μεταφοράς (simplicity and transferability) [22].



Σχήμα 2.4 Σχηματική απεικόνιση ενοποιημένων ατόμων άνθρακα.



Μεταξύ των ψευδοατόμων που απέχουν μεταξύ τους περισσότερους από τρεις δεσμούς (ενδομοριακές) ή ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες ή υποαλυσίδες, έχουμε μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Το δυναμικό που χρησιμοποιείται είναι τύπου Lennard – Jones. Η ενέργεια μεταξύ δύο ψευδοατόμων θα είναι:

$$U_{LJ} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

όπου  $r$  η μεταξύ τους απόσταση,  $\varepsilon$  το βάθος του πηγαδιού (well depth) και  $\sigma$  το μέγεθος (διάμετρος) του ψευδοατόμου. Για τα ψευδοάτομα μας τα φορτία ήταν μηδενικά. Στο συγκεκριμένο δυναμικό οι παράμετροι που έχουν προκύψει είναι από προσαρμογή σε κρίσιμες θερμοκρασίες και πυκνότητες κορεσμένου υγρού, για διακλαδωμένα αλκάλια. Μεταξύ διαφορετικών τύπων ψευδοατόμων χρησιμοποιούμε τους κανόνες συνδυασμού Lorentz – Berthelot [5,9].

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \text{ και } \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (2.2)$$

Για κάθε ψευδοάτομο χρησιμοποιήσαμε τις αντίστοιχες τιμές παραμέτρων του, για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις (Lennard – Jones). Αυτές οι τιμές παρουσιάζονται και στον πίνακα που ακολουθεί, όπως αυτές ορίστηκαν από το δυναμικό TraPPE – UA[22].

| Ψευδοάτομο      | $\varepsilon / k_B (K)$ | $\sigma (\text{\AA})$ |
|-----------------|-------------------------|-----------------------|
| CH <sub>2</sub> | 46                      | 3.95                  |
| CH              | 10                      | 4.68                  |

**Πίνακας 2.1** Παράμετροι για μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις των δύο ψευδοατόμων που χρησιμοποιήθηκαν, όπως δίνονται από το TraPPE – UA [22]

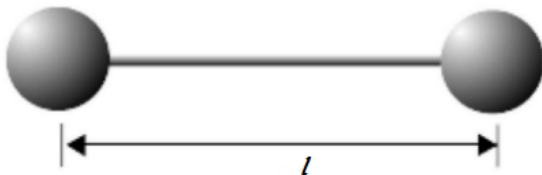


**Σχήμα 2.5** Απεικόνιση των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων

Αρχικά έχουμε το δυναμικό έκτασης δεσμού (bond stretching potential). Μεταξύ των ψευδοατόμων έχουμε τρεις δεσμικές αλληλεπιδράσεις για τις οποίες έχουμε και τα αντίστοιχα δυναμικά. Παρότι στο δυναμικό TraPPE – UA προβλέπεται σταθερό μήκος δεσμών με τιμή 1.54 Å, όμως στις προσομοιώσεις μας χρησιμοποιούμε εύκαμπτους δεσμούς, που υπόκεινται σε ένα δυναμικό έκτασης και έχουν τη δυνατότητα να παραμορφωθούν, με μορφή:

$$U_{bond} = \frac{1}{2} k_l (l - l_0)^2 \quad (2.3)$$

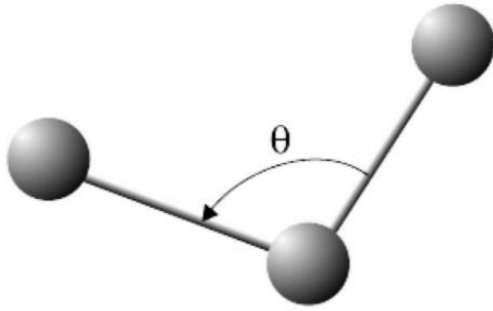
όπου  $k_l$  η σταθερά ελατηρίου του αρμονικού ταλαντωτή,  $l$  το μήκος του δεσμού και  $l_0$  το μήκος του δεσμού σε κατάσταση ισορροπίας. Στα συστήματά μας η απόσταση  $l_0$  είναι 1.54 Å, ενώ για τη σταθερά του αρμονικού ταλαντωτή έχουμε  $k_l / k_B = 96500$  K



**Σχήμα 2.6** Απεικόνιση δεσμού δύο ατόμων άνθρακα και η απόσταση μεταξύ των κέντρων τους [23]

Επίσης έχουμε δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των ψευδοατόμων που οφείλεται στην κάμψη των γωνιών των δεσμών (angle bending potential). Αυτό δημιουργείται μεταξύ γωνιών που σχηματίζονται από δύο συνεχόμενους δεσμούς, από τρία συνεχόμενα ψευδοάτομα του δικτύου. Το δυναμικό κάμψης παρίσταται επίσης ως δυναμικό απλού αρμονικού ταλαντωτή που δίνεται από τη σχέση:

$$U_{angle} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.4)$$



**Σχήμα 2.7** Απεικόνιση γωνίας μεταξύ δύο δεσμών, τριών συνεχόμενων ατόμων άνθρακα [23]

Έχουμε δύο είδη γωνιών στα δίκτυα που προσομοιώσαμε:

1.  $\text{CH}_x - \text{CH} - \text{CH}_y$ , με γωνία ισορροπίας  $\theta_0 = 112^\circ$  που δημιουργείται στους σταυροδεσμούς.
2.  $\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_y$ , με γωνία ισορροπίας  $\theta_0 = 114^\circ$  που δημιουργείται κατά μήκος μιας αλυσίδας.

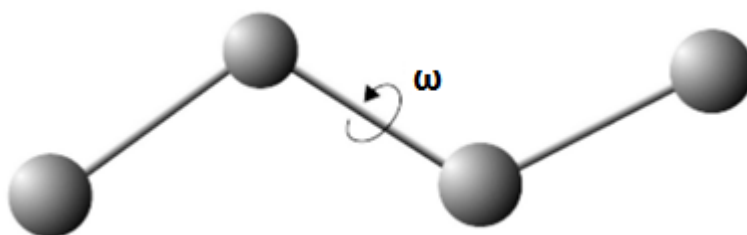
Για τη σταθερά του αρμονικού ταλαντωτή  $k_\theta$  έχουμε:  $k_\theta / k_B = 62500 \text{ K} / \text{rad}^2$

Τέλος, το τρίτο δυναμικό μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων που έχουμε είναι το δυναμικό της γωνίας στρέψης (torsional angle potential), το οποίο δημιουργείται από τη δίεδρη γωνία που σχηματίζεται από δύο επίπεδα τριών συνεχόμενων δεσμών ή τεσσάρων συνεχόμενων ψευδοατόμων άνθρακα, όπου ανά δύο δεσμοί ορίζουν ένα επίπεδο. Το δυναμικό των γωνιών στρέψης δίνεται από τη σχέση:

$$U_{tors} = \sum_n c_n [1 + \cos(n\omega)] \Rightarrow$$

$$U_{tors} = c_0 + c_1(1 + \cos \omega) + c_2(1 + \cos 2\omega) + c_3(1 + \cos 3\omega) \quad (2.5)$$

όπου  $\phi$  η γωνία στρέψης μεταξύ των δύο επιπέδων, όπως φαίνεται και στο πιο κάτω σχήμα.



**Σχήμα 2.8** Απεικόνιση της γωνίας στρέψης  $\omega$  των δύο επιπέδων [23]

Στη σχέση του δυναμικού γωνίας στρέψης, η γωνία  $\omega$  μπορεί να γίνει μηδέν ή ίση με  $180^\circ$  στην κατάσταση trans. Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται οι παράμετροι για τις γωνίες στρέψης σε όλες τις περιπτώσεις που μπορούμε να δούμε σε ένα δίκτυο πολυαιθυλενίου.

|   | $c_0 / k_B (K)$ | $c_1 / k_B (K)$ | $c_2 / k_B (K)$ | $c_3 / k_B (K)$ |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_y$ | 0               | 335.03          | -68.19          | 791.32          |
| $\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_y$   | -251.06         | 428.73          | -111.85         | 441.27          |

**Πίνακας 2.2** Παράμετροι για δεσμικές αλληλεπιδράσεις των γωνιών στρέψης [22]

Επειδή όμως στον κώδικα του LAMMPS δεν βρίσκεται προεγκατεστημένο το συγκεκριμένο δυναμικό, επιλέχθηκε το δυναμικό που δίνεται από τη σχέση (multiharmonic style) [15]:

$$U_{tors} = \sum A_n \cos^{n-1} \omega \quad (2.6)$$

Για να είναι οι δύο εκφράσεις ισοδύναμες, χρησιμοποιούμε για τις πέντε παραμέτρους  $A_n$  τις παρακάτω σχέσεις, συναρτήσεϊ των παραμέτρων  $c_n$  του δυναμικού του TraPPE.

$$A_1 = c_0 + c_1 + 2c_2 + c_3$$

$$A_2 = c_1 - 3c_3$$

$$A_3 = -2c_2$$

$$A_4 = 4c_3$$

$$A_5 = 0$$

## Κεφάλαιο 3: Βασική Περιγραφή Μοντέλου

### 3.1 Μέθοδοι σταυροδέσμησης για τη δημιουργία του δικτύου

Το πολυμερές που μελετήσαμε στη συγκεκριμένη εργασία ήταν ένα δίκτυο πολυαιθυλενίου (PE). Γενικά το πολυαιθυλένιο μπορούμε να το βρούμε στην αγορά σε μια ποικιλία τύπων, όπου ο κάθε τύπος έχει και διαφορετικές ιδιότητες. Αυτό έχει οδηγήσει το πολυαιθυλένιο στο να είναι το πιο διαδεδομένο πολυμερές παγκοσμίως.

Το δίκτυό μας προέκυψε από σταυροδέσμηση τήγματος γραμμικού πολυαιθυλενίου. Για τη δημιουργία ελαστομερών μέσω σταυροδέσμησης χρησιμοποιούνται ευρέως δύο τεχνικές. Η πρώτη είναι με την προσθήκη δραστικών ομάδων και η δεύτερη είναι με την ακτινοβόληση του αρχικού υλικού. Μέσω όμως αυτών των τεχνικών δημιουργούνται δίκτυα με ελεύθερα άκρα (dangling ends) και με βρόχους (loops), δηλαδή σταυροδέσμηση της αλυσίδας με τον εαυτό της. Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι επιθυμητό, διότι τα τμήματα αυτά είναι ελαστικά ανενεργά, δηλαδή δεν συνεισφέρουν στις ελαστικές ιδιότητες του υλικού. Η παρουσία ελεύθερων άκρων δημιουργεί πρόβλημα κυρίως στον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας του Young  $E$ , διότι στους μικρούς χρόνους που προσομοιώνουμε υπό τάση με τη μοριακή δυναμική δεν είναι εφικτό να λυθούν όλες οι διαπλοκές του συστήματος, οπότε συνεισφέρουν στην ελαστική συμπεριφορά του δικτύου και η μηχανική απόκριση προκύπτει χρονοεξαρτώμενη.

Άλλο ένα μειονέκτημα των δικτύων με ελεύθερα άκρα είναι ότι οι χρόνοι χαλάρωσης (εξισορρόπησης) των αλυσίδων, που το ένα άκρο τους είναι ελεύθερο, αυξάνουν εκθετικά με το μήκος της υποαλυσίδας [1].

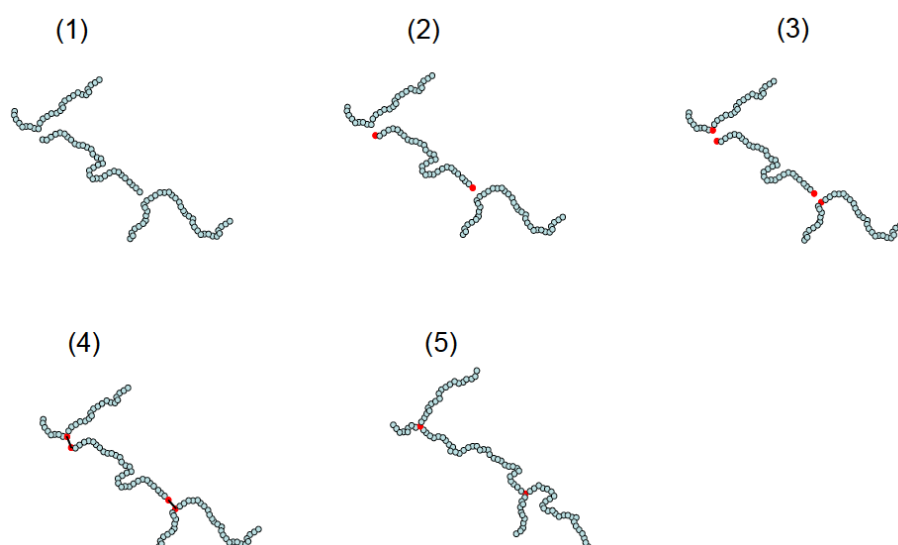
### 3.2 Κατασκευή δικτύου με σταυροδεσμευμένα άκρα

Όπως είδαμε και παραπάνω, είναι επιθυμητό το πολυμερικό δίκτυο να μην έχει υποαλυσίδες με ελεύθερα άκρα. Αυτό μπορούμε να το πετύχουμε δημιουργώντας δίκτυα με σταυροδέσμηση των άκρων των αλυσίδων σε τμήματα γραμμικού πολυαιθυλενίου. Για την κατασκευή τέτοιων δικτύων χρησιμοποιούμε μια διαδικασία σταυροδέσμησης των άκρων των αλυσίδων ενός τήγματος, όπως ακριβώς χρησιμοποιούν και οι Grest και Kremer [24]. Κατά τη διαδικασία αυτή κάθε άκρο της αλυσίδας γίνεται δραστικό κέντρο και ενώνεται χημικά με ένα κοντινό εσωτερικό τμήμα μιας άλλης αλυσίδας του πολυμερικού δικτύου.

Η δημιουργία ενός τέτοιου δικτύου πραγματοποιείται με τη χρήση του κώδικα Polysoft. Το τήγμα γραμμικού πολυαιθυλενίου από το οποίο ξεκινάμε έχει εξισορροπήσει με τη μέθοδο Monte Carlo μεταβλητής συνδετικότητας. Μετά την εξισορρόπηση του τήγματος επιλέχθηκαν τα άκρα μιας αλυσίδας και ενώθηκαν με τα

μονομερή που βρίσκονταν πιο κοντά τους και ανήκαν σε άλλη αλυσίδα. Έτσι δημιουργήθηκαν τριδραστικοί (trifunctional) σταυροδεσμοί, δηλαδή σε κάθε ένα σταυροδεσμό συνέρχονται τρεις υποαλυσίδες. Τα ελεύθερα άκρα των αλυσίδων δεν επιτρέπεται να δημιουργήσουν δεσμούς με μονομερή της ίδιας αλυσίδας. Αυτό διότι δεν θέλουμε να υπάρχουν κλειστοί βρόχοι, οι οποίοι και δεν συνεισφέρουν στην ελαστική συμπεριφορά του συστήματος [16,17,18].

Αφήνουμε το σύστημα να εξισορροπήσει στο ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο (*NPT*) για χρόνο 1 ns [16,17,18]. Έτσι το δίκτυο που δημιουργείται είναι χωρίς ελεύθερα άκρα και αποκτά σωστή κατανομή απεικονίσεων. Η διαδικασία παρουσιάζεται σχηματικά και στο Σχήμα 3.1.



**Σχήμα 3.1 Διαδικασία σταυροδέσμευσης των άκρων ενός τμήματος πολυαιθυλενίου. (1) Απεικόνιση εξισορροπημένου γραμμικού πολυαιθυλενίου. (2) Επιλογή των μονομερών στα άκρα της αλυσίδας. (3) Επιλογή των κοντινότερων μονομερών άλλων αλυσίδων. (4) Δημιουργία δεσμών ανάμεσα στα μονομερή των άκρων των αλυσίδων και των κοντινότερων σε αυτά πολυμερών. (5) Δημιουργία τριδραστικών σταυροδεσμών [18]**

Το αρχικό τήγμα γραμμικού πολυαιθυλενίου σχηματίστηκε από 16 γραμμικές αλυσίδες, μη σταυροδεσμευμένες. Η κάθε γραμμική αλυσίδα περιείχε 500 ενοποιημένα άτομα άνθρακα. Το ελαστομερές με σταυροδεσμευμένα άκρα (end grafted) που δημιουργήθηκε με την πιο πάνω μέθοδο, έχει όλες τις αλυσίδες του ελαστικά ενεργές και 32 τριδραστικούς σταυροδεσμούς. Έτσι έχουμε 8.000 ενοποιημένα άτομα στο πολυμερικό δίκτυο. Από αυτά τα 32 θα είναι τύπου CH και τα 7968 θα είναι τύπου CH<sub>2</sub>. Στο τελικό δίκτυο υπάρχουν  $32 \times 3/2 = 48$  υποαλυσίδες. Το μέσο μήκος

υποαλυσίδας, εξαιρουμένων των σημείων σταυροδέσμησης, είναι  $7968/48=166$  ενοποιημένα άτομα  $\text{CH}_2$ . Το πολυμερικό δίκτυο που μελετήσαμε δημιουργήθηκε από τους Δρ. Χρ. Τζουμανέκα και Δρ. Α. Μοροζίνη [16,17,18].

### 3.3 Προσομοιώσεις που διενεργήθηκαν στο ελαστομερές

Στο ελαστομερές μας διενεργήθηκαν μια σειρά από προσομοιώσεις. Απώτερος σκοπός ήταν η θερμοδυναμική ανάλυση της Ελεύθερης Ενέργειας  $A$  και, μέσω της θερμοδυναμικής ανάλυσης, ο χωρισμός της τάσης στις επιμέρους συνιστώσες της.

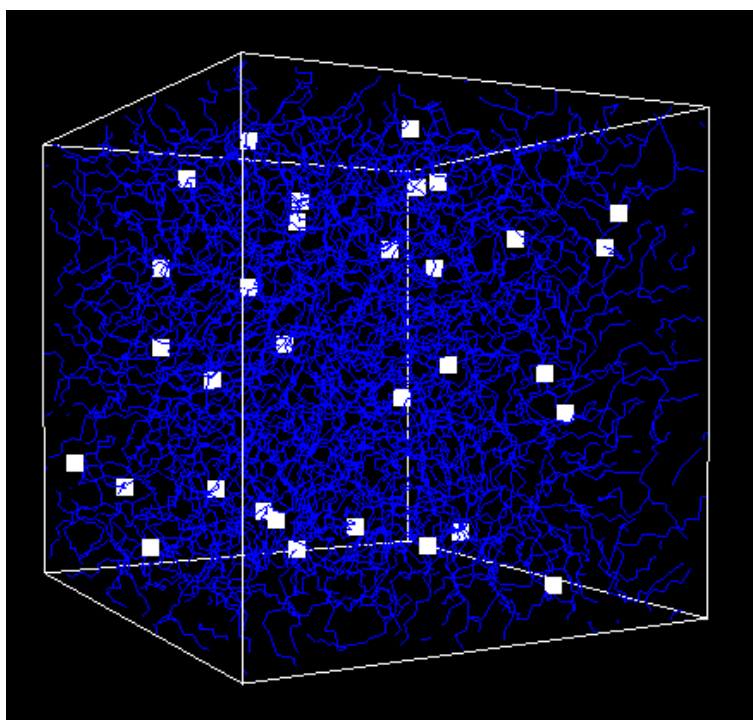
Το ελαστομερές μας υπέστη μονοαξονική παραμόρφωση υπό σταθερή θερμοκρασία  $T=450\text{ K}$ . Οι προσομοιώσεις που διενεργήθηκαν ήταν μονοαξονικής παραμόρφωσης με  $\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = -1\text{ atm}$ . Για την εξισορρόπηση της τάσης χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό σύνολο  $\text{NL}_x\text{P}_y\text{P}_z\text{T}$ . Οι προσομοιώσεις μας ήταν εφελκυσμού του ελαστομερούς από το αρχικό του μήκος έως και τον τριπλασιασμό του μήκους του, δηλαδή έως  $\lambda_x = 3.0$ , και με βήμα εφελκυσμού  $\Delta\lambda = 0.2$ . Έπειτα διενεργήθηκαν προσομοιώσεις θλίψης του ελαστομερούς έως  $\lambda_x = 0.4$  και με βήμα θλίψης  $\Delta\lambda = 0.1$ . Τέλος διενεργήθηκαν και προσομοιώσεις σε χαρακτηριστικές τιμές εφελκυσμού και θλίψης του ελαστομερούς, για άλλες τιμές της θερμοκρασίας, σε ένα εύρος από  $390\text{ K}$  έως  $510\text{ K}$  και με βήμα  $\Delta T = 10\text{ K}$ .

## Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα Προσομοιώσεων

### 4.1 Οπτική απεικόνιση πολυμερικού δικτύου πολυαιθυλενίου

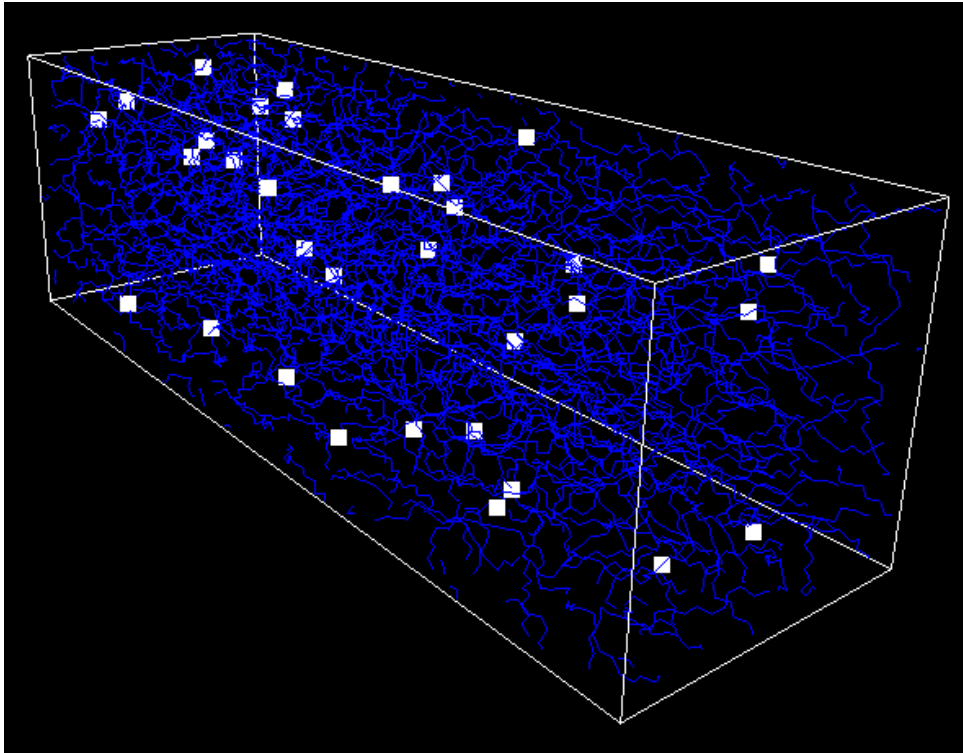
Για να είναι πιο εύκολο να κατανοηθεί η διάταξη των αλυσίδων του πολυαιθυλενίου, καθώς και οι τριδραστικοί σταυροδεσμοί του, κάναμε οπτική απεικόνιση του κουτιού της προσομοίωσης μας, στο οποίο φαίνονται οι 32 σταυροδεσμοί του και οι 16 αλυσίδες του. Για την οπτική απεικόνιση χρησιμοποιήσαμε το πρόγραμμα οπτικής απεικόνισης, που έχει δημιουργηθεί στο εργαστήριο της ομάδας μας.

Αυτό μας δίνει τη δυνατότητα, με τα αποτελέσματα από την εκάστοτε προσομοίωση, να μπορούμε να έχουμε οπτική απεικόνιση του πολυμερικού δικτύου, για κάθε βήμα της προσομοίωσής μας, δηλαδή για κάθε βήμα έκτασης ή συμπίεσης του δικτύου μας. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες αντιπροσωπευτικές εικόνες από διάφορες παραμορφώσεις του πολυμερικού μας δικτύου, στις οποίες διακρίνονται χαρακτηριστικά οι τριδραστικοί δεσμοί και οι αλυσίδες.

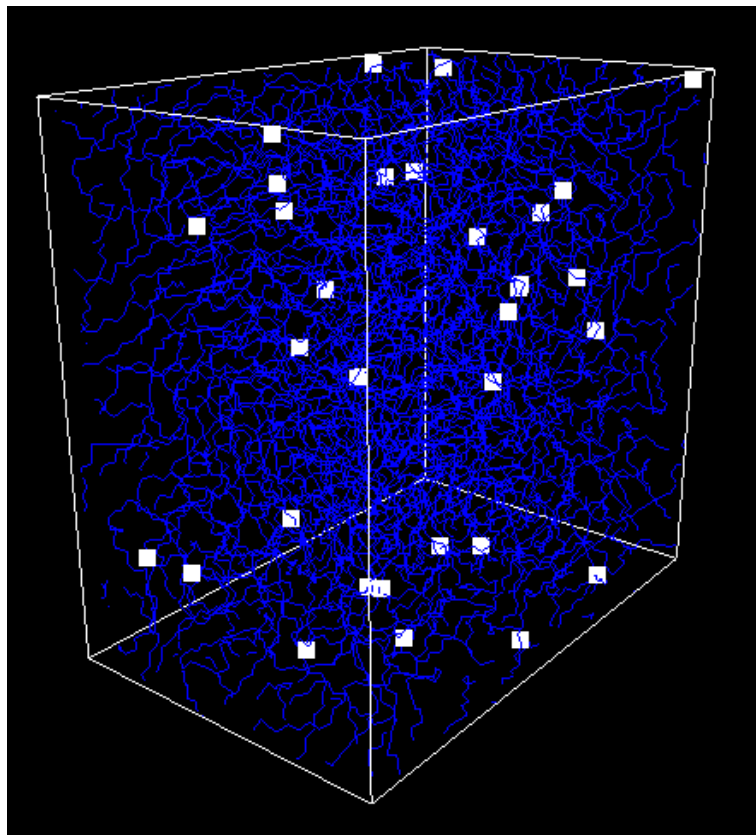


**Σχήμα 4.1** Οπτική απεικόνιση πολυμερικού δικτύου στην απαραμόρφωτη κατάσταση ( $\lambda = 2.0$ ) και  $T = 450K$ . Κάθε λευκό τετράγωνο είναι ένας τριδραστικός σταυροδεσμός





Σχήμα 4.2 Οπτική απεικόνιση πολυμερικού δικτύου για  $T = 450K$  και  $\lambda = 2.0$



Σχήμα 4.3 Οπτική απεικόνιση πολυμερικού δικτύου για  $T = 450K$  και  $\lambda = 0.7$

## 4.2 Μηχανική απόκριση ελαστομερών δικτύων

### 4.2.1 Μέτρο ελαστικότητας του Young $E$

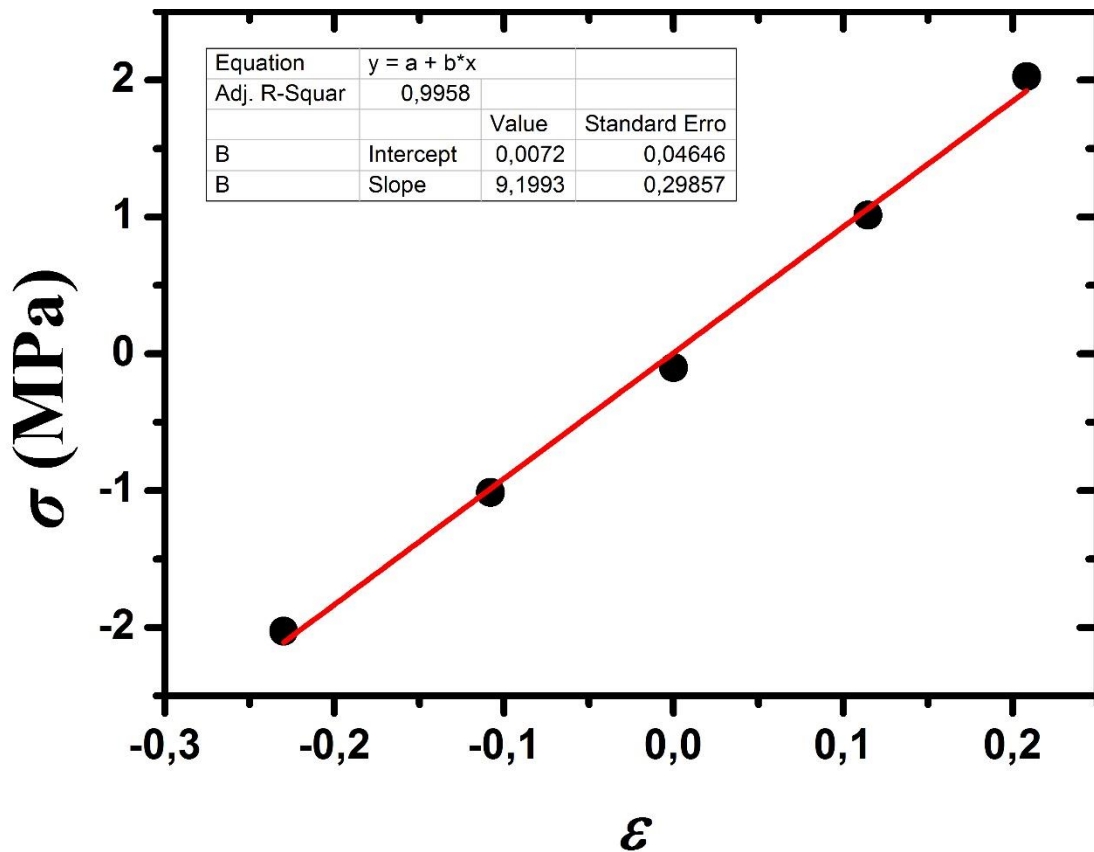
Το ελαστομερές μας αρχικά σχηματίζει ένα κυβικό κουτί. Ασκώντας σε αυτό μονοαξονική τάση κατά την διεύθυνση του άξονα  $x$ , το κυβικό ελαστομερές μας μεταβάλλεται και δημιουργεί ένα παραλληλόγραμμο κουτί, διότι η μία διάσταση του, εν προκειμένω η  $x$ , αυξάνεται, με παράλληλη μείωση των άλλων δύο διαστάσεων του  $y$ ,  $z$ . Αυτό συμβαίνει διότι οι πλευρικές επιφάνειες είναι εκτεθειμένες σε πίεση μιας ατμόσφαιρας και το εκτεινόμενο υλικό συστέλλεται κατά τις εγκάρσιες διευθύνσεις. Όπως θα δούμε, το υλικό μας είναι σχεδόν ασυμπίεστο, δηλαδή η συστολή της διατομής είναι τέτοια ώστε ο όγκος σχεδόν δεν μεταβάλλεται. Θεωρώντας ότι οι αρχικές διαστάσεις του κουτιού προσομοίωσης είναι  $L_{x0}, L_{y0}, L_{z0}$  και μετά την άσκηση της τάσης οι διαστάσεις θα είναι  $L_x, L_y, L_z$ , τότε η επιμήκυνση στον άξονα  $x$  όπου και εφαρμόζεται η τάση θα είναι:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{L_x - L_{x0}}{L_{x0}} \quad (4.1)$$

Όταν έχουμε μικρές παραμορφώσεις, η μονοαξονική τάση συνδέεται με την παραμόρφωση από τη σχέση:

$$\sigma_{xx} = E\varepsilon_{xx} \quad (4.2)$$

Μέσω των κατάλληλων προσαρμογών στα αποτελέσματα των προσομοιώσεών μας, βρίσκουμε την ευθεία του διαγράμματος της τάσης, σε σχέση με την παραμόρφωση. Η κλίση αυτής της ευθείας, όπως βλέπουμε και στη εξίσωση (4.2), μας δίνει το μέτρο του Young για το ελαστομερές μας, το οποίο από το πιο κάτω διάγραμμα προκύπτει ότι είναι  $E = 9.2\text{MPa}$ .



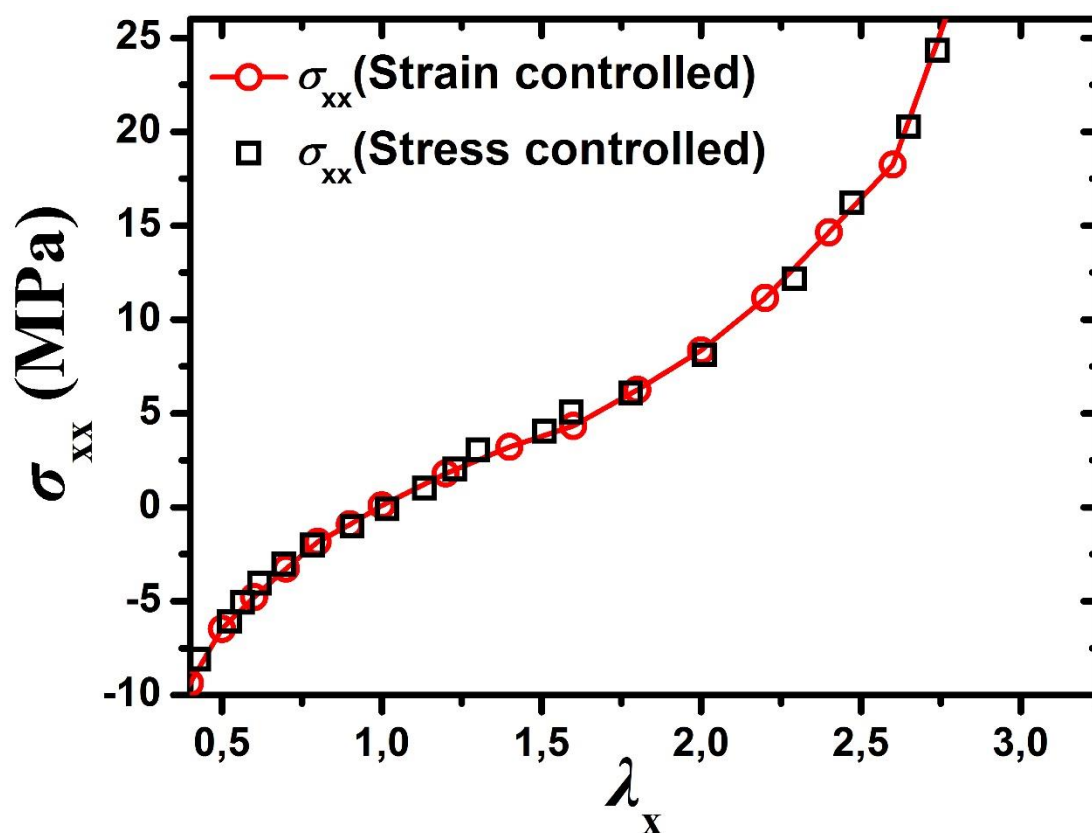
**Διάγραμμα 4.1** Η τάση κατά τον άξονα x συναρτήσει της παραμόρφωσης στον άξονα x, για μικρές παραμορφώσεις.

#### 4.2.2 Διάγραμμα Τάσης – Λόγου Παραμόρφωσης

Έπειτα προχωρήσαμε στο συσχετισμό της τάσης  $\sigma$  με το λόγο της παραμόρφωσης  $\lambda$  και στο θλιπτικό μέρος των παραμορφώσεων και στο εφελκυστικό μέρος, για σταθερή θερμοκρασία  $T = 450K$ . Κάθε μια από τις προσομοιώσεις που διενεργήθηκαν σε όλες τις τιμές της παραμόρφωσης, είχαν δύο τμήματα (runs). Αρχικά παραμορφώσαμε το ελαστομερές μας, εφαρμόζοντας μια τάση  $\sigma_x$ , από το αρχικό του μήκος  $L_{x0}$  σε μήκος  $L_x = \lambda L_{x0}$ , πάρα πολύ γρήγορα, μέσα σε χρόνο 1ns, ενώ οι πιέσεις στους άλλους δύο άξονες ήταν ίδιες και ίσες με μία ατμόσφαιρα ( $\sigma_y = \sigma_z = -1 \text{ atm}$ ).

Στη συνέχεια στο ισόθερμο – ισοβαρές μας στατιστικό σύνολο (NPT) αφήσαμε το σύστημά μας εκτεταμένο στη συγκεκριμένη παραμόρφωση για χρόνο 50ns. Από αυτά τα 50ns προσδιορίσαμε το μέσο όρο μετά τα 20ns (δηλαδή κατά τα τελευταία 30 ns), διότι θέλαμε να εξισορροπήσει το σύστημά μας στην εφαρμοζόμενη παραμόρφωση, καθώς διαπιστώσαμε ότι στα πρώτα ns είχαμε μεγάλες διακυμάνσεις (fluctuations) στην τιμή της τάσης. Όλες οι προσομοιώσεις ήταν ανεξάρτητες και έγιναν για θλιπτικές παραμορφώσεις με βήμα  $\Delta\lambda = 0.1$  έως παραμόρφωση  $\lambda_x = 0.4$  και για εφελκυστικές

παραμορφώσεις με βήμα  $\Delta\lambda = 0.2$  έως παραμόρφωση  $\lambda_x = 3.0$ . Στο Διάγραμμα 4.2 παρουσιάζουμε το διάγραμμα της τάσης συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης  $\lambda$ .



Διάγραμμα 4.2 Εξάρτηση της τάσης από το λόγο έκτασης. Με στρογγυλά σημεία και γραμμή έχουμε την καμπύλη για τα πειράματα που διενεργήσαμε, ελεγχόμενης παραμόρφωσης κατά τη  $x$  διεύθυνση, ενώ με τετράγωνα σημεία έχουμε τα αποτελέσματα για πειράματα ελεγχόμενης τάσης [19]

Όπως παρατηρούμε, για θετικές τιμές της τάσης, το ελαστομερές μας παρουσιάζει αρχικά μια σχεδόν γραμμική εξάρτηση της τάσης από το λόγο παραμόρφωσης, στη συνέχεια μια πολύ μικρή μαλάκωση (softening) και προς το τέλος εμφανίζεται η σκλήρυνση του δικτύου (strain – hardening), δηλαδή από κάποια τιμή και μετά το δίκτυο σχεδόν δεν μπορεί να παραμορφωθεί. Κατά τον ίδιο σχεδόν τρόπο για αρνητικές τιμές της τάσης αρχικά έχουμε μια σχεδόν γραμμική εξάρτηση, ενώ μετά από ένα σημείο δεν μπορεί να υποστεί περαιτέρω θλίψη.

Η γραμμή που περιέχει τα στρογγυλά σημεία έχει προέλθει από τις προσομοιώσεις μας, με ελεγχόμενη παραμόρφωση κατά τη  $x$  διεύθυνση και επιβολή ατμοσφαιρικής πίεσης κατά τις  $y$  και  $z$  διευθύνσεις. Τα τετράγωνα σημεία, από την άλλη μεριά, έχουν προέλθει από την μεταπτυχιακή εργασία του κ. Παναγιώτη - Νικόλαου Τζούνη, στην

οποία είχαν διεξαχθεί προσομοιώσεις υπό ελεγχόμενη τάση και κατά τις τρεις διευθύνσεις [19].

Όπως παρατηρούμε υπάρχει πρακτικά ταύτιση των αποτελεσμάτων των δύο σειρών προσομοιώσεων, κάτι που είναι πολύ θετικό, καθώς μας δείχνει ότι είτε υπό ελεγχόμενη παραμόρφωση, είτε υπό ελεγχόμενη τάση, φτάνουμε σε πανομοιότυπα αποτελέσματα.

### 4.3 Θερμοδυναμική ανάλυση και διαχωρισμός της τάσης στις επιμέρους συνιστώσες της

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η θερμοδυναμική ανάλυση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz  $A$ . Η πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας παραμόρφωσης  $W$  είναι:

$$W = \frac{(A - A_0)}{V_0} \quad (4.3)$$

όπου  $A_0$  η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz στην απαραμόρφωτη κατάσταση,  $A$  η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz του υλικού υπό δεδομένη κατάσταση παραμόρφωσης και  $V_0$  ο όγκος του υλικού στην απαραμόρφωτη κατάσταση.

Όταν έχουμε ένα γενικά συμπίεσιμο υλικό, μέσω της γενικής θερμοδυναμικής κατάστρωσης της ελαστικότητας μεγάλων παραμορφώσεων στο υλικό αυτό, μπορούμε να λάβουμε τον ταυστή των τάσεων  $\sigma$  από τη συνάρτηση ενέργειας Helmholtz ανά μονάδα μάζας υλικού:

$$\sigma = \rho F \left[ \frac{\partial (A/m)}{\partial F} \right]^T \quad (4.4)$$

Όπου  $m$  η μάζα του υλικού,  $\rho = m/V$  η μαζική πυκνότητά του,  $V$  ο όγκος του και  $F$  ο ταυστής κλίσης παραμόρφωσης (deformation gradient tensor). Τα στοιχεία του ταυστή είναι  $F_{\alpha\beta} = \partial u_\alpha / \partial r_\beta$  ( $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ ), όπου  $u$  είναι το διάνυσμα μετατόπισης ενός υλικού σημείου και  $r$  το διάνυσμα θέσης του [20,21]

Ο ταυστής  $F$ , στο σύστημα των κυρίων αξόνων ενός παραμορφωμένου σώματος, είναι διαγώνιος και έχει την μορφή:

$$F = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Ο όγκος του παραμορφωμένου σώματος σχετίζεται με τους τρεις κύριους λόγους έκτασης (principal stretch ratios)  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  όπως παρουσιάζεται στην από κάτω σχέση:

$$V = V_0 \det(F) = V \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \quad (4.6)$$

Ξεκινάμε από μια θεμελιώδη εξίσωση για την ενέργεια Helmholtz ως συνάρτηση των τριών κύριων λόγων παραμόρφωσης  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$  και της θερμοκρασία  $T$ .

$$A/m = (A/m)(T, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \quad (4.7)$$

Εφαρμογή της γενικής εξίσωσης (4.4) για τις ορθές τάσεις, κατά τους τρεις κύριους Άξονες, μας δίνει:

$$\sigma_{ii} = \rho \lambda_i \frac{\partial(A/m)}{\partial \lambda_i} \quad (i=1, 2, 3) \quad (4.8)$$

Το ολικό διαφορικό της ενέργειας Helmholtz ανά μονάδα μάζας θα είναι:

$$d\left(\frac{A}{m}\right) = -\frac{S}{m} dT + \frac{\sigma_{xx}}{\rho \lambda_x} d\lambda_x + \frac{\sigma_{yy}}{\rho \lambda_y} d\lambda_y + \frac{\sigma_{zz}}{\rho \lambda_z} d\lambda_z \quad (4.9)$$

$$d\left(\frac{A}{m}\right) = -\frac{S}{m} dT + \frac{\sigma_{xx}}{\rho_0} \lambda_y \lambda_z d\lambda_x + \frac{\sigma_{yy}}{\rho_0} \lambda_z \lambda_x d\lambda_y + \frac{\sigma_{zz}}{\rho_0} \lambda_x \lambda_y d\lambda_z \quad (4.10)$$

Όπου  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$  είναι οι λόγοι παραμόρφωσης κατά τους τρεις άξονες και  $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$  είναι οι εφαρμοζόμενες τάσεις κατά τους τρεις άξονες. Επίσης  $T$  είναι η θερμοκρασία,  $\rho_0$  η πυκνότητα στην απαραμόρφωτη κατάσταση με  $\rho/\rho_0 = (\lambda_x \lambda_y \lambda_z)^{-1}$  και  $m$  η μάζα του ελαστομερούς.

Θέλουμε τον κατάλληλο μετασχηματισμό κατά Legendre, με ανεξάρτητες τις ποσότητες των  $T, \lambda_x, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ . Οπότε μετασχηματίζουμε τη σχέση που μας δίνει το ολικό διαφορικό της ενέργειας Helmholtz ανά μονάδα μάζας, ως εξής:

$$\begin{aligned} d\left(\frac{A}{m}\right) &= -\frac{S}{m} dT + \frac{\sigma_{xx}}{\rho_0} \lambda_y \lambda_z d\lambda_x + \frac{\sigma_{yy}}{2\rho_0} d(\lambda_z \lambda_x \lambda_y) + \frac{\sigma_{zz}}{2\rho_0} d(\lambda_z \lambda_y \lambda_x) \\ &+ \frac{\sigma_{yy}}{2\rho_0} \lambda_z \lambda_x d\lambda_y - \frac{\sigma_{yy}}{2\rho_0} \lambda_x \lambda_y d\lambda_z - \frac{\sigma_{yy}}{2\rho_0} \lambda_y \lambda_z d\lambda_x \end{aligned}$$

$$+\frac{\sigma_{zz}}{2\rho_0}\lambda_x\lambda_y d\lambda_z - \frac{\sigma_{zz}}{2\rho_0}\lambda_y\lambda_z d\lambda_x - \frac{\sigma_{zz}}{2\rho_0}\lambda_z\lambda_x d\lambda_y \quad (4.11)$$

ή αλλιώς:

$$\begin{aligned} d\left(\frac{A}{m}\right) = & -\frac{S}{m}dT + \frac{1}{\rho_0}\left(\sigma_{xx} - \frac{\sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{2}\right)\lambda_y\lambda_z d\lambda_x + \frac{\sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{2\rho_0}d(\lambda_z\lambda_x\lambda_y) \\ & + \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{zz}}{2\rho_0}\lambda_z\lambda_x d\lambda_y + \frac{\sigma_{zz} - \sigma_{yy}}{2\rho_0}\lambda_x\lambda_y d\lambda_z \end{aligned} \quad (4.12)$$

ή αλλιώς:

$$\begin{aligned} d\left(\frac{A}{m}\right) = & -\frac{S}{m}dT + \frac{1}{\rho_0}\left(\sigma_{xx} - \frac{\sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{2}\right)\lambda_y\lambda_z d\lambda_x + \frac{\sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{2\rho_0}d(\lambda_z\lambda_x\lambda_y) \\ & + \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{zz}}{2\rho_0}\lambda_x(\lambda_z d\lambda_y - \lambda_y d\lambda_z) \end{aligned} \quad (4.13)$$

Ενδιαφερόμαστε για τις περιπτώσεις που οι συνιστώσες κατά  $yy$  και κατά  $zz$  είναι πανομοιότυπες, δηλαδή όταν επιβάλλεται η ατμοσφαιρική πίεση στις πλευρικές επιφάνειες του δείγματός μας. Οπότε θέτοντας  $\sigma_{xx} = \sigma$  και  $\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{\perp}$ , η θεμελιώδης εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$d\left(\frac{A}{m}\right) = -\frac{S}{m}dT + \frac{1}{\rho_0}(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})\lambda_y\lambda_z d\lambda_x + \frac{\sigma_{\perp}}{\rho_0}d(\lambda_z\lambda_x\lambda_y) \quad (4.14)$$

Εάν θέσουμε:

$$\phi = \lambda_x\lambda_y\lambda_z \quad (4.15)$$

τότε η θεμελιώδης εξίσωση θα γίνει:

$$d\left(\frac{A}{m}\right) = -\frac{S}{m}dT + \frac{1}{\rho_0}(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})\lambda_y\lambda_z d\lambda_x + \frac{\sigma_{\perp}}{\rho_0}d\phi \quad (4.16)$$

Εάν θεωρήσουμε το μετασχηματισμό Legendre του  $A/m$  σε συνάρτηση με το  $\phi$ , θα έχουμε:

$$\tilde{\frac{A}{m}} = \frac{A}{m} - \frac{\sigma_{\perp}}{\rho_0}\phi \quad (4.17)$$

Η θεμελιώδης εξίσωση για το ολικό διαφορικό του  $\frac{\tilde{A}}{m}$ , θα γίνει:

$$d\left(\frac{\tilde{A}}{m}\right) = -\frac{S}{m}dT + \frac{1}{\rho_0}(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})\lambda_y\lambda_z d\lambda_x - \frac{\phi}{\rho_0}d\sigma_{\perp} \quad (4.18)$$

Όμως το θερμοδυναμικό δυναμικό  $\frac{\tilde{A}}{m}$  έχει ως ανεξάρτητες μεταβλητές τις  $T$ ,  $\lambda_x$  και  $\sigma_{\perp}$ . Για συγκεκριμένες τιμές  $T$ ,  $\lambda_x$  και  $\sigma_{\perp}$ , η θερμοδυναμική ισορροπία υπαγορεύει ότι η ποσότητα  $\frac{\tilde{A}}{m}$  να είναι ελάχιστη ως προς τα  $\lambda_y$  και  $\lambda_z$ . Από την κλίση της εξίσωσης  $\frac{\tilde{A}}{m}$  ως προς το  $\lambda_x$  για σταθερά  $T$  και  $\sigma_{\perp}$  θα έχουμε:

$$\left.\frac{\partial}{\partial\lambda_x}\left(\frac{\tilde{A}}{m}\right)\right|_{T,\sigma_{\perp}} = \frac{1}{\rho_0}(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})\lambda_y\lambda_z \quad (4.19)$$

Από την πιο πάνω σχέση μπορούμε να υπολογίσουμε την τάση  $\sigma_{xx}$ .

Με βάση τα πιο πάνω η τάση μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\sigma_{xx} - \sigma_{\perp} = \frac{\rho_0}{\lambda_y\lambda_z} \left.\frac{\partial}{\partial\lambda_x}\left(\frac{\tilde{A}}{m}\right)\right|_{T,\sigma_{\perp}} = \frac{\rho_0}{\lambda_y\lambda_z} \left.\frac{\partial}{\partial\lambda_x}\left(\frac{U}{m} - T\frac{S}{m} - \frac{\sigma_{\perp}}{\rho_0}\phi\right)\right|_{T,\sigma_{\perp}} \quad (4.20)$$

ή μπορούμε να γράψουμε την εξίσωση προσδιορισμού της τάσης και ως εξής:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} - \sigma_{\perp} &= \frac{\rho_0}{\lambda_y\lambda_z} \left.\frac{\partial}{\partial\lambda_x}\left(\frac{U}{m} - T\frac{S}{m}\right)\right|_{T,\sigma_{\perp}} - \frac{\rho_0}{\lambda_y\lambda_z} \left.\frac{\partial}{\partial\lambda_x}\left(\frac{\sigma_{\perp}}{\rho_0}\phi\right)\right|_{T,\sigma_{\perp}} \Rightarrow \\ \sigma_{xx} - \sigma_{\perp} &= \frac{\rho_0}{\lambda_y\lambda_z} \left.\frac{\partial}{\partial\lambda_x}\left(\frac{U}{m}\right)\right|_{T,\sigma_{\perp}} - \frac{\rho_0}{\lambda_y\lambda_z} T \left.\frac{\partial}{\partial\lambda_x}\left(\frac{S}{m}\right)\right|_{T,\sigma_{\perp}} - \frac{\sigma_{\perp}}{\lambda_y\lambda_z} \left.\frac{\partial\phi}{\partial\lambda_x}\right|_{T,\sigma_{\perp}} \end{aligned} \quad (4.21)$$

Έτσι κάνουμε την ανάλυση της τάσης στις επιμέρους συνιστώσες της και προκύπτουν οι ακόλουθες συνεισφορές, μετρούμενες σε σχέση με την πλευρική τάση:



Η ενεργειακή συνεισφορά στην τάση θα είναι:

$$(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})_U = \frac{\rho_0}{\lambda_y \lambda_z} \frac{\partial}{\partial \lambda_x} \left( \frac{U}{m} \right) \Bigg|_{T, \sigma_{\perp}} \quad (4.22)$$

Η εντροπική συνεισφορά στην τάση θα είναι:

$$(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})_S = -\frac{\rho_0}{\lambda_y \lambda_z} T \frac{\partial}{\partial \lambda_x} \left( \frac{S}{m} \right) \Bigg|_{T, \sigma_{\perp}} \quad (4.23)$$

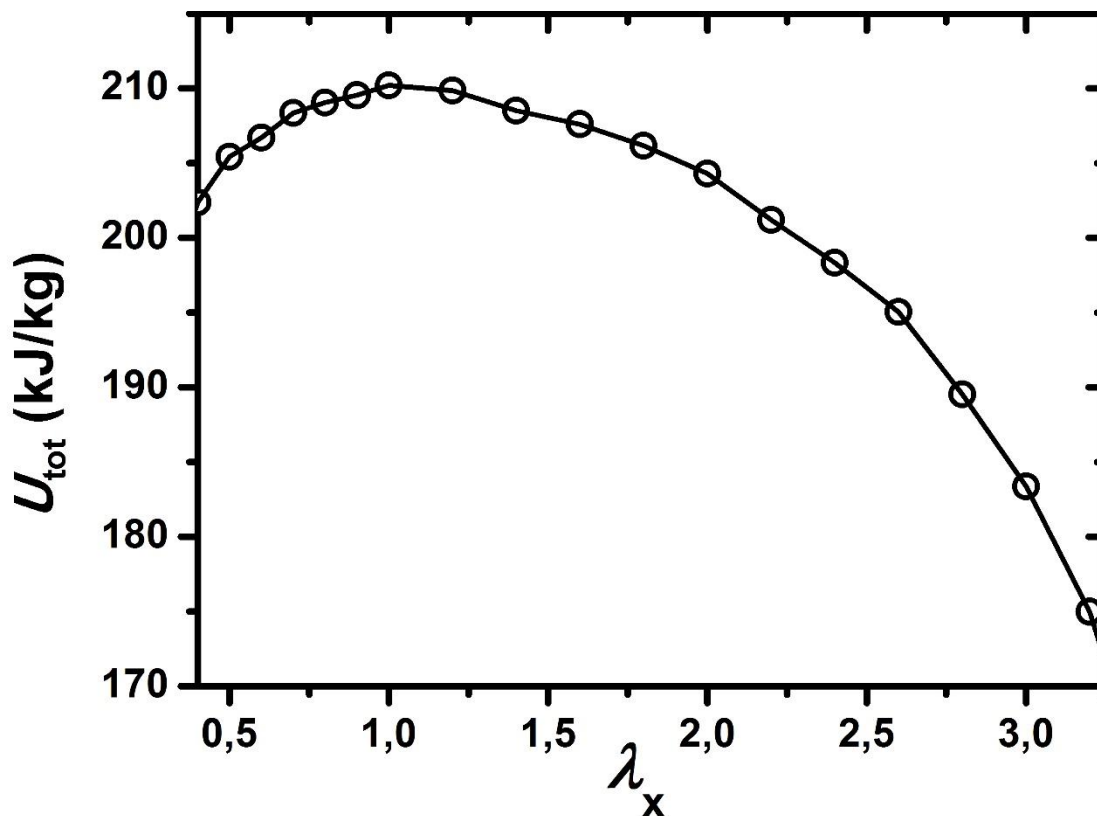
Η συνεισφορά λόγω της αλλαγής του όγκου στην τάση θα είναι:

$$(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})_{\phi} = -\frac{\sigma_{\perp}}{\lambda_y \lambda_z} \frac{\partial \phi}{\partial \lambda_x} \Bigg|_{T, \sigma_{\perp}} \quad (4.24)$$

Με βάση την πιο πάνω ανάλυση, για σταθερή θερμοκρασία και σταθερή κάθετη τάση, η ενεργειακή συνεισφορά και η συνεισφορά λόγω μεταβολής όγκου μπορούν να υπολογιστούν, με βάση τα αποτελέσματα από τις μονοαξονικές προσομοιώσεις που πραγματοποιήσαμε. Οπότε η εντροπική συνεισφορά προκύπτει, αν από όλη την τάση, αφαιρέσουμε τις άλλες δύο συνεισφορές της, που έχουμε ήδη υπολογίσει μέσω των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων.

#### 4.4 Ολική Ενέργεια και Συνιστώσες της

Μέσω την αποτελεσμάτων που έχουμε πάρει από τις προσομοιώσεις που διενεργήσαμε, για σταθερή θερμοκρασία και μεταβάλλοντας την παραμόρφωση κατά τον άξονα x, μπορούμε να υπολογίσουμε την ολική ενέργεια του συστήματος, σε συνάρτηση με το λόγο παραμόρφωσης. Στο ισόθερμο – ισοβαρές μας στατιστικό σύνολο (*NPT*) αφήσαμε το σύστημά μας εκτεταμένο σε κάθε παραμόρφωση για χρόνο 50ns. Από αυτά τα 50ns προσδιορίζουμε το μέσο όρο της ολικής ενέργειας μετά τα 20ns, διότι θέλαμε να εξισορροπήσει το σύστημά μας στην εφαρμοζόμενη παραμόρφωση. Ακολουθούμε αυτή τη διαδικασία, διότι στα πρώτα ns είχαμε μεγάλες διακυμάνσεις (fluctuations) στην τιμή της ολικής ενέργειας. Η ολική ενέργεια του συστήματος για  $T = 450\text{K}$  παρουσιάζεται στο πιο κάτω διάγραμμα.

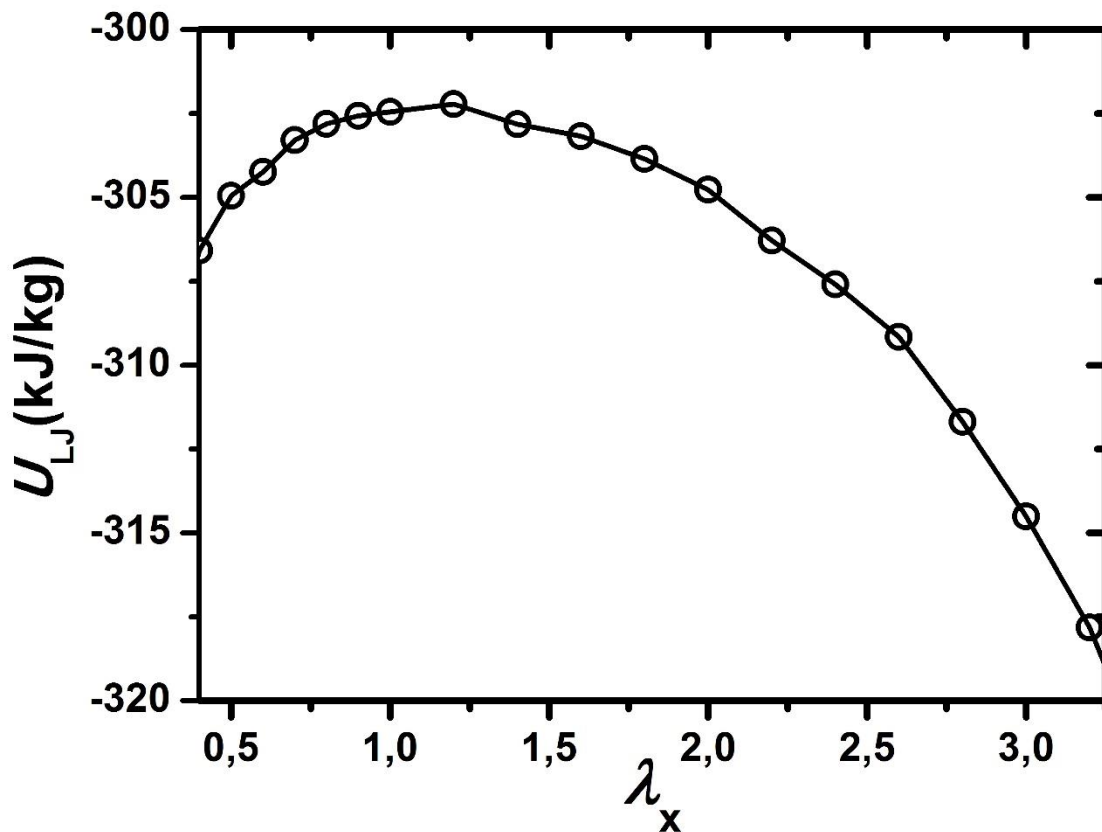


**Διάγραμμα 4.3** Η ολική ενέργεια του συστήματος σε συνάρτηση με τον λόγο παραμόρφωσης υπό σταθερή θερμοκρασία 450 K και κάθετη τάση -1 atm

Όπως παρατηρούμε, η ολική ενέργεια του συστήματος μειώνεται αριστερά και δεξιά από τη θέση  $\lambda_x = 1.0$ . Αυτό σημαίνει ότι στην απαραμόρφωτη κατάσταση έχουμε την πιο μεγάλη τιμή της ολικής ενέργειας, ενώ όσο εφελκούμε ή όσο θλίβουμε το ελαστομερές μας, η ολική του ενέργεια μειώνεται. Μάλιστα όσο περισσότερο παραμορφώνουμε το ελαστομερές, τόσο περισσότερο μειώνεται και η ολική του ενέργεια.

Για να μπορέσουμε να εξηγήσουμε τη συμπεριφορά της ολικής ενέργειας, υπολογίσαμε ξεχωριστά τις ενέργειες από τις δεσμικές και τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις που έχουμε, σύμφωνα με το δυναμικό TraPPE – UA. Σε όλες τις επιμέρους ενέργειες ακολουθήσαμε την ίδια διαδικασία που είχαμε ακολουθήσει και για τον προσδιορισμό της ολικής ενέργειας, έτσι ώστε να είναι το σύστημά μας εξισορροπημένο, και έπειτα να προσδιορίσουμε το μέσο όρο της εκάστοτε ενέργειας.

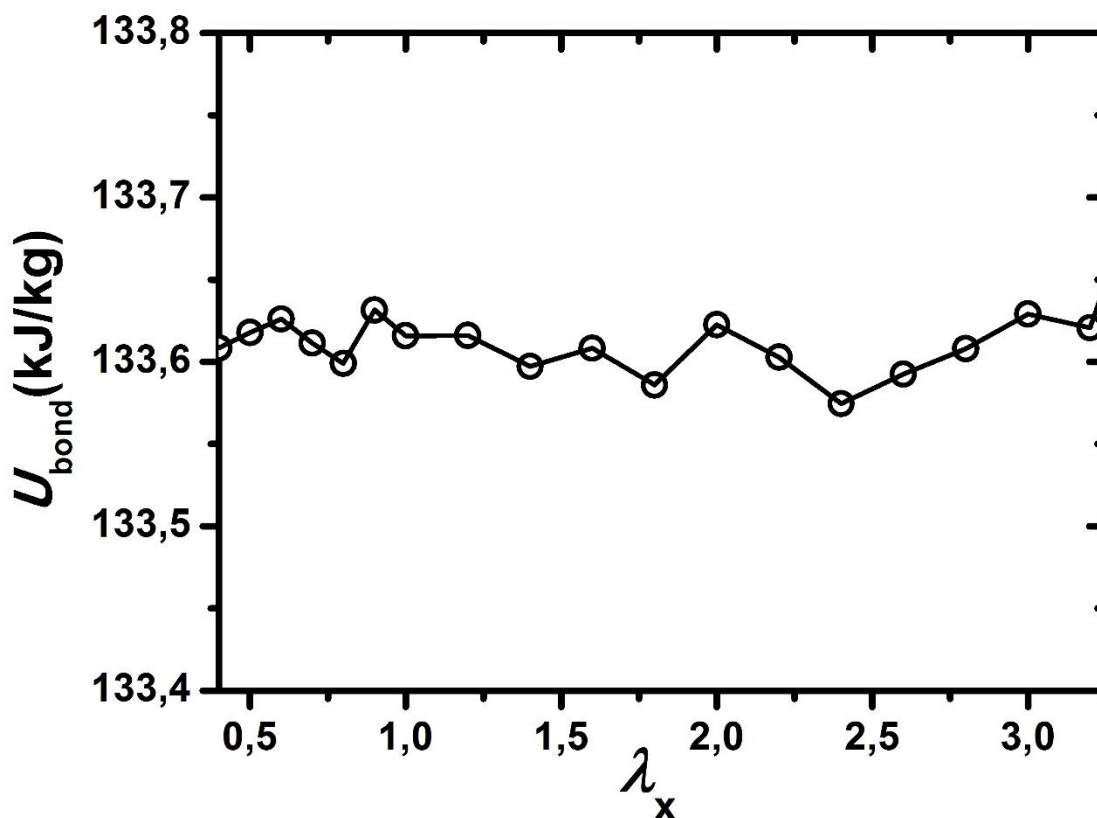
Όπως παρατηρούμε για μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, που στην περίπτωσή μας είναι τύπου Lennard – Jones, καθώς παραμορφώνουμε το ελαστομερές μας, μειώνεται και η ενέργεια  $U_{LJ}$  που οφείλεται στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.



**Διάγραμμα 4.4** Ενέργεια μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων δυναμικού Lennard – Jones συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης

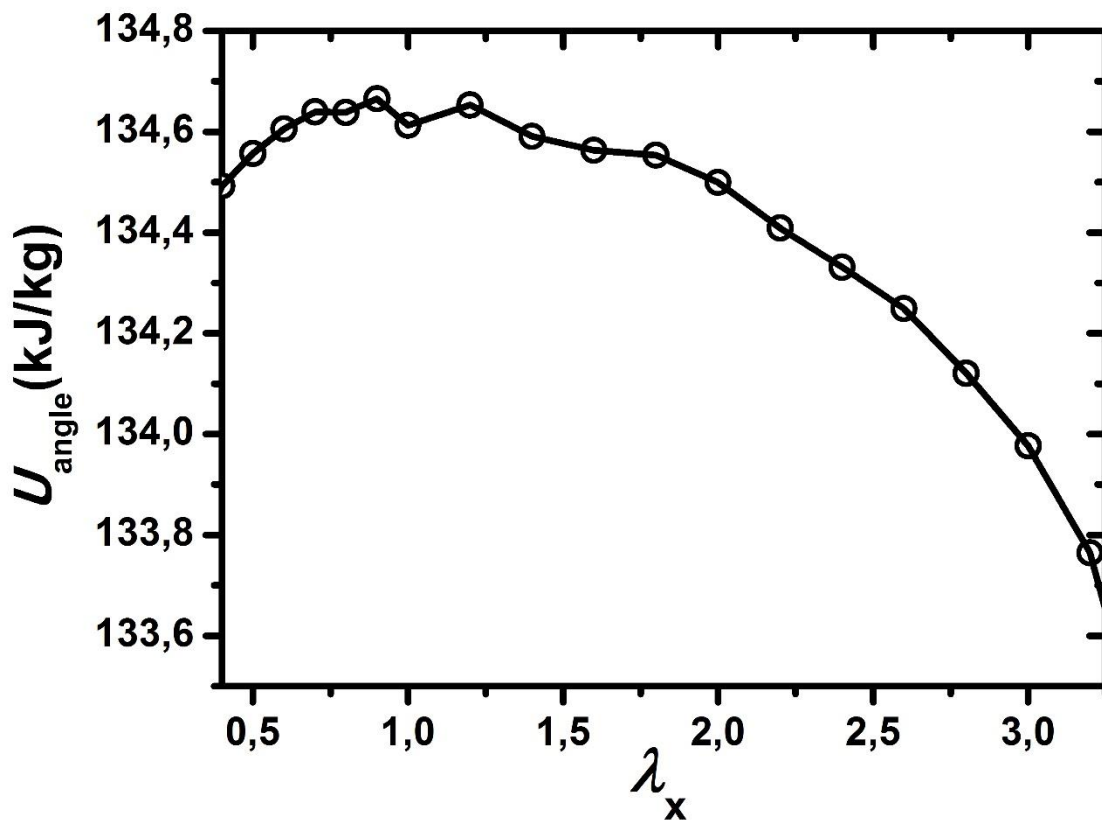
Όπως έχουμε αναφέρει και πιο πάνω, οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις που έχουμε μεταξύ των ψευδοατόμων είναι τρεις. Κάθε μια από αυτές δημιουργεί και μια συνεισφορά στην ολική ενέργεια του ελαστομερούς.

Η ενέργεια που οφείλεται στο δυναμικό έκτασης δεσμού (bond stretching potential), όπως παρατηρούμε και στο από κάτω Διάγραμμα 4.5, εμφανίζει πολύ μικρές μεταβολές κατά την παραμόρφωση του συστήματός μας.



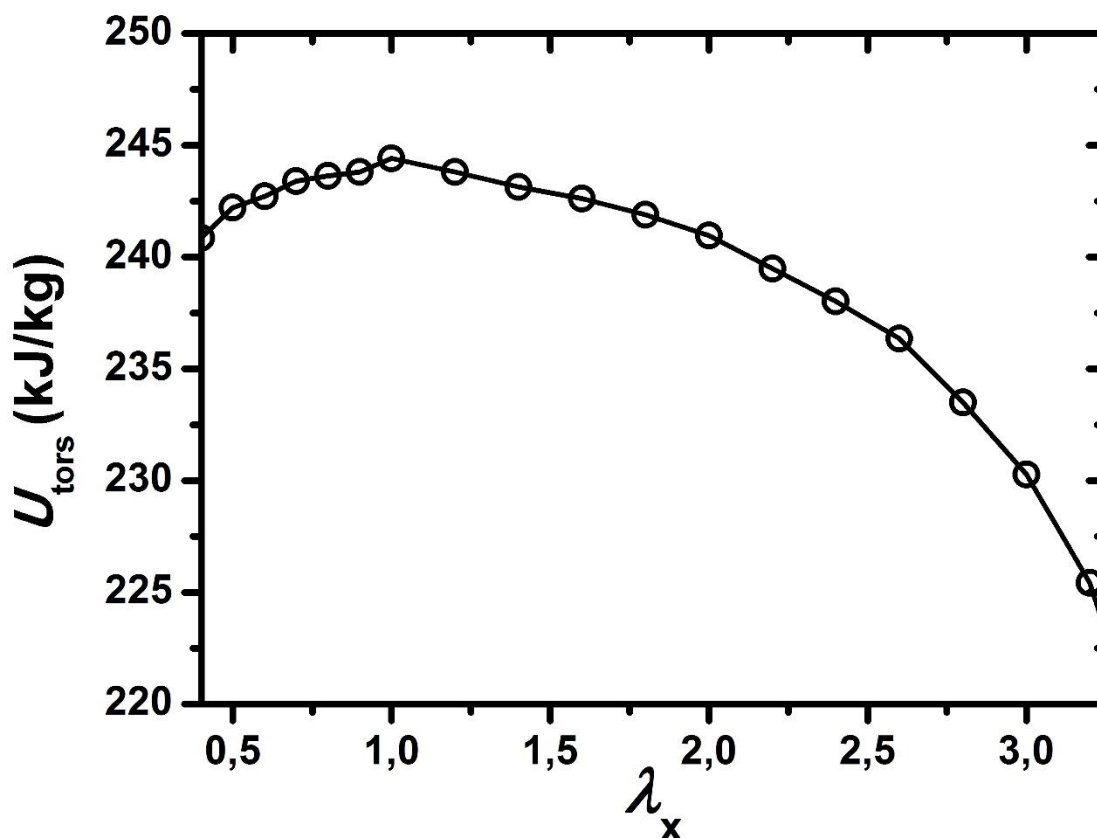
**Διάγραμμα 4.5** Ενέργεια που οφείλεται στο δυναμικό έκτασης δεσμού, συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης

Μια άλλη συνεισφορά στην ολική ενέργεια προέρχεται από το δυναμικό αλληλεπίδρασης λόγω της κάμψης γωνιών δεσμών (angle bending potential). Μέσω του διαγράμματος που ακολουθεί και στο οποίο παρουσιάζονται οι τιμές του μέσου όρου της ενέργειας, λόγω της κάμψης γωνιών των δεσμών, παρατηρούμε ότι η συνεισφορά της  $U_{\text{angle}}$  που υπάρχει στην ολική ενέργεια είναι αρκετά μικρή. Και εδώ παρατηρούμε μια μείωση της ενέργειας όταν παραμορφώνουμε το ελαστομερές. Όμως αυτή η μείωση της ενέργειας είναι αρκετά μικρή, καθώς η τιμή της στην απαραμόρφωτη κατάσταση, σε σχέση με την τιμή της σε μία παραμόρφωση όπου έχουμε τριπλασιασμό του αρχικού μήκους, είναι της τάξης περίπου των 0,7 kJ/kg, δηλαδή όσο παραμορφώνουμε το ελαστομερές, δεν μεταβάλλεται σε μεγάλο βαθμό η  $U_{\text{angle}}$ . Αυτή η μείωση ενέργειας είναι αρκετά πιο μικρή για μικρότερες παραμορφώσεις. Για αυτό το λόγο και λέμε ότι η συνεισφορά της είναι πολύ μικρή, σε σχέση με τις άλλες επιμέρους ενέργειες που καθορίζουν την ολική ενέργεια του ελαστομερούς.



**Διάγραμμα 4.6** Ενέργεια που οφείλεται στο δυναμικό αλληλεπίδρασης λόγω της κάμψης γωνιών δεσμών, συναρτήσεως του λόγου παραμόρφωσης

Η τρίτη συνεισφορά στην ολική ενέργεια, που οφείλεται σε μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, είναι αυτή που προκύπτει από το δυναμικό γωνίας στρέψης (torsional angle potential). Στο παρακάτω Διάγραμμα 4.6 παρατηρούμε μια όμοια συμπεριφορά με την  $U_{\text{angle}}$  και την  $U_{\text{LJ}}$ . Δηλαδή και σε αυτή την περίπτωση, όσο παραμορφώνουμε το ελαστομερές, τόσο μειώνεται και η ενέργειά που οφείλεται στο δυναμικό γωνίας στρέψης. Η συνεισφορά αυτής της ενέργειας στην ολική είναι αρκετά μεγάλη, όπως και της  $U_{\text{LJ}}$ , διότι όπως παρατηρούμε, η τιμή της ενέργειας στην απαραμόρφωτη κατάσταση είναι αρκετά πιο μεγάλη, από ό,τι σε μια παραμόρφωση τριπλάσια από το αρχικό μήκος.



**Διάγραμμα 4.7** Ενέργεια που οφείλεται στο δυναμικό γωνίας στρέψης, συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης

Για να έχουμε μια καλύτερη εικόνα της συνεισφοράς και των δεσμικών και των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων στην διαμόρφωση της ολικής ενέργειας, δημιουργούμε ένα κοινό διάγραμμα και των τεσσάρων συνεισφορών, σε συνάρτηση με τον λόγο παραμόρφωσης. Εάν τοποθετούσαμε και τις τέσσερις συνεισφορές στο ίδιο διάγραμμα, αυτό δεν θα ήταν ευδιάκριτο, καθώς η  $U_{LJ}$  έχει αρνητικές τιμές και οι άλλες τρεις συνεισφορές έχουν θετικές τιμές. Οπότε η απόσταση των διάφορων καμπύλων θα ήταν πολύ μεγάλη και δεν θα μπορούσαν να παρατηρηθούν καλά οι διακυμάνσεις.

Για το λόγο αυτό δημιουργούμε ένα διάγραμμα που περιέχει τα ανηγμένα μεγέθη των ενεργειών, λειτουργώντας ως εξής: Δημιουργήσαμε ένα κοινό διάγραμμα των καμπύλων των ανηγμένων μεγεθών των επί μέρους ενεργειών, δηλαδή σε κάθε παραμόρφωση αφαιρούμε από την επιμέρους ενέργεια που έχει στη συγκεκριμένη παραμόρφωση, την επί μέρους ενέργεια που έχει στην απαραμόρφωτη κατάσταση. Οπότε για τις τέσσερις επιμέρους ενέργειες θα έχουμε τα ανηγμένα μεγέθη:

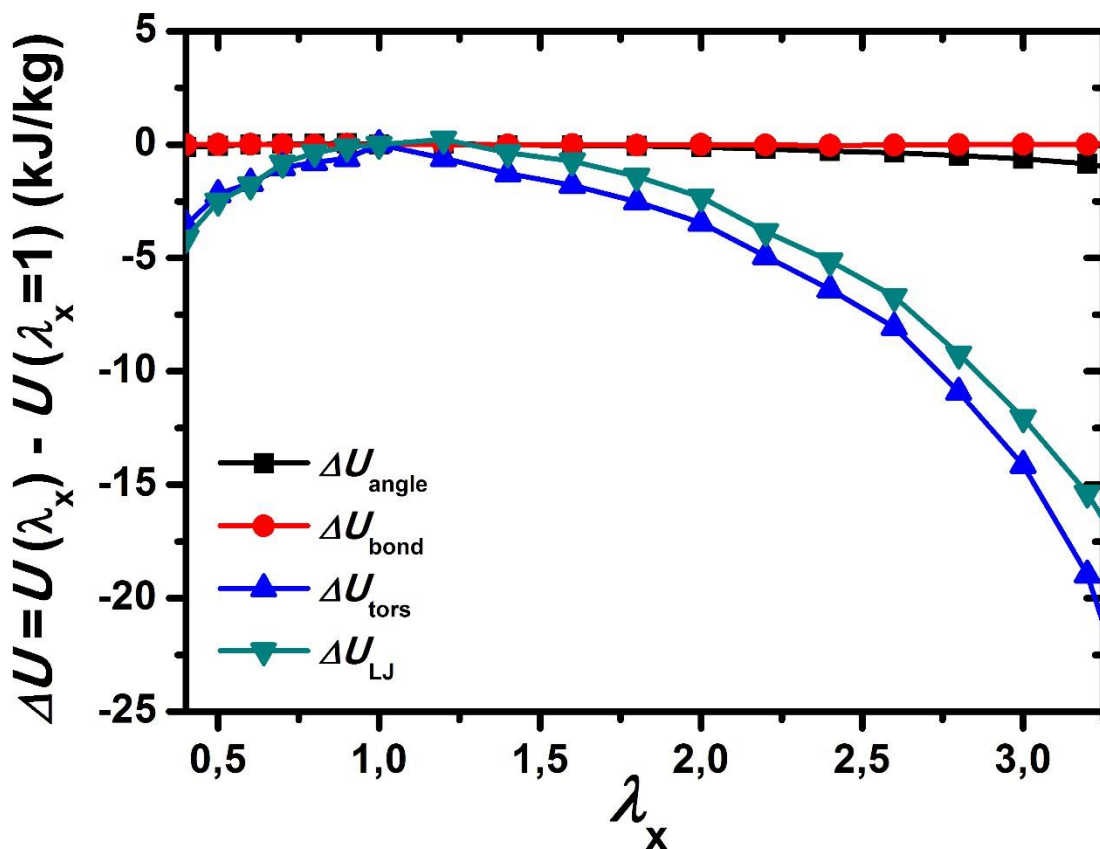
$$\Delta U_{LJ} = U_{LJ}(\lambda_x) - U_{LJ}(\lambda_x = 1) \quad (4.25)$$

$$\Delta U_{bond} = U_{bond}(\lambda_x) - U_{bond}(\lambda_x = 1) \quad (4.26)$$

$$\Delta U_{angle} = U_{angle}(\lambda_x) - U_{angle}(\lambda_x = 1) \quad (4.27)$$

$$\Delta U_{tors} = U_{tors}(\lambda_x) - U_{tors}(\lambda_x = 1) \quad (4.28)$$

Τα ανηγμένα μεγέθη που προκύπτουν από τις πιο πάνω σχέσεις παρατίθενται στο παρακάτω Διάγραμμα 4.8. Όπως παρατηρούμε, η μεγαλύτερη συνεισφορά στην ολική ενέργεια προέρχεται από τη μη δεσμική αλληλεπίδραση λόγω του δυναμικού που χρησιμοποιούμε και που είναι τύπου Lennard – Jones και από τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις λόγω της γωνίας στρέψης. Οι συνεισφορά στην ενέργεια λόγω κάμψης γωνιών δεσμών είναι πολύ μικρότερη και η συνεισφορά στην ενέργεια λόγω του δυναμικού έκτασης δεσμού είναι σχεδόν μηδενική. Η συμπεριφορά της ενέργειας στρέψης και της μη δεσμικής ενέργειας μπορεί να ερμηνευτεί και από φυσικής απόψεως. Λόγω της μεγάλης έκτασης των αλυσίδων έχουμε αύξηση του πληθυσμού της ενεργειακά χαμηλότερης περιστροφικής κατάστασης trans. Έτσι έχουμε ευνοϊκές πλευρικές αλληλεπιδράσεις, λόγω της παρουσίας «νηματικών» αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσανατολισμένων αλυσίδων, κάτι που οδηγεί σε μείωση της μη δεσμικής ενέργειας Lennard – Jones.

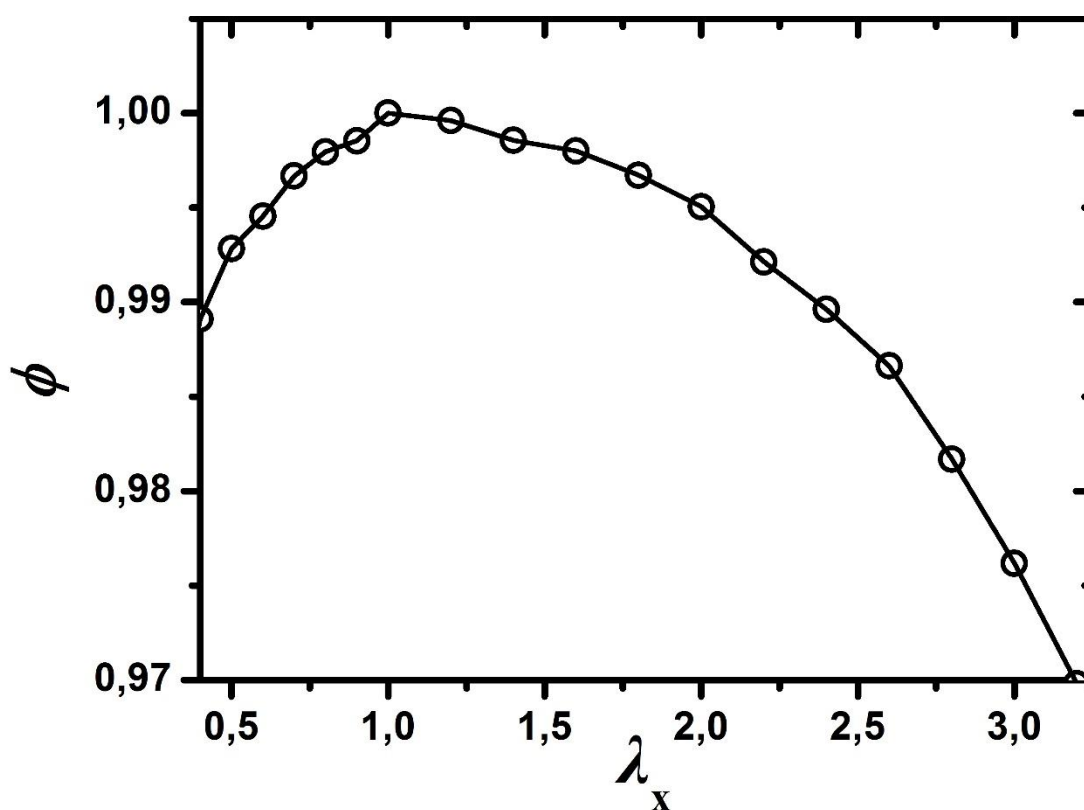


Διάγραμμα 4.8 Επιμέρους ενεργειακές συνεισφορές συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης

#### 4.5 Εξάρτηση του $\phi$ από την αξονική παραμόρφωση

Όπως ορίσαμε κατά την θερμοδυναμική ανάλυση,  $\phi = \lambda_x \lambda_y \lambda_z$ . Δηλαδή ορίζουμε ως  $\phi$  το γινόμενο των επιμηκύνσεων κατά τους τρεις άξονες, με άλλα λόγια το λόγο του όγκου στην παραμορφωμένη κατάσταση προς τον όγκο στην απαραμόρφωτη κατάσταση. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξάρτηση που έχει το  $\phi$  από την επιμήκυνση κατά τον άξονα  $x$ .

Όπως παρουσιάζεται και στο παρακάτω διάγραμμα, η μεταβολή του  $\phi$  είναι πολύ μικρή όσο μεταβάλλεται το  $\lambda_x$ , διότι, παρόλο που το διάγραμμα δείχνει να έχει μια μεταβολή κατά την επιμήκυνση, αυτή η μεταβολή είναι της τάξης του 0.025, σε πολύ μεγάλη έκταση, ενώ σε μικρές παραμορφώσεις είναι πάρα πολύ μικρή. Οπότε συμπεραίνουμε ότι ο όγκος να μεν μειώνεται κατά την παραμόρφωση, αλλά σε τόσο μικρό βαθμό που μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είναι σχεδόν αμετάβλητος.



Διάγραμμα 4.9 Γινόμενο των επιμηκύνσεων κατά τους τρεις άξονες  $\phi$ , συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης



## 4.6 Ανάλυση της τάσης

Κατά τη θερμοδυναμική ανάλυση στην αρχή του κεφαλαίου, καταλήξαμε ότι η τάση που ασκείται αναλύεται σε επιμέρους συνεισφορές: Μια ενεργειακή συνεισφορά, μια εντροπική συνεισφορά και μια συνεισφορά λόγω αλλαγής του όγκου:

Η ενεργειακή συνεισφορά στην τάση θα είναι:

$$(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})_U = \frac{\rho_0}{\lambda_y \lambda_z} \frac{\partial}{\partial \lambda_x} \left( \frac{U}{m} \right) \Big|_{T, \sigma_{\perp}} \quad (4.22)$$

Η εντροπική συνεισφορά στην τάση θα είναι:

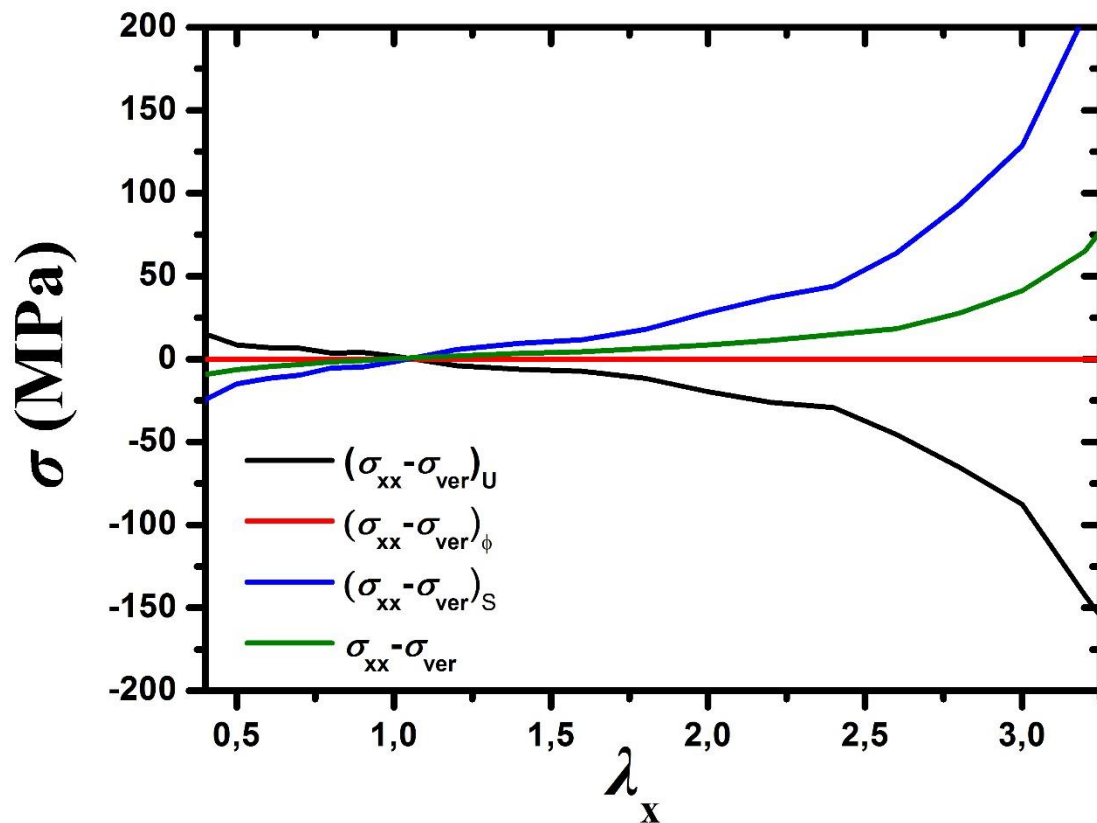
$$(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})_S = -\frac{\rho_0}{\lambda_y \lambda_z} T \frac{\partial}{\partial \lambda_x} \left( \frac{S}{m} \right) \Big|_{T, \sigma_{\perp}} \quad (4.23)$$

Η συνεισφορά λόγω της αλλαγής του όγκου στην τάση θα είναι:

$$(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})_{\phi} = -\frac{\sigma_{\perp}}{\lambda_y \lambda_z} \frac{\partial \phi}{\partial \lambda_x} \Big|_{T, \sigma_{\perp}} \quad (4.24)$$

Εφόσον έχουμε σταθερή θερμοκρασία και σταθερή κάθετη τάση, μπορούμε να υπολογίσουμε με βάση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεών μας, την ενεργειακή συνεισφορά και τη συνεισφορά λόγω μεταβολής όγκου. Σε κάθε τιμή της παραμόρφωσης αφήνουμε πρώτα το σύστημά μας να εξισορροπήσει για 20ns και παίρνουμε τις μέσες τιμές των μεγεθών για τον υπόλοιπο χρόνο προσομοίωσης, έως και τα 50ns που διήρκησε η προσομοίωση.

Με βάση τις εξισώσεις (4.22) και (4.24) υπολογίζουμε τις δύο από τις τρεις συνεισφορές στην τάση σε κάθε τιμή της παραμόρφωσης. Να υπενθυμίσουμε ότι στην παράγραφο 4.1.2 προσδιορίσαμε την τιμή της ολικής τάσης σε κάθε τιμή της παραμόρφωσης. Οπότε για τον προσδιορισμό της εντροπικής συνεισφοράς, αρκεί να αφαιρέσουμε από την ολική τάση που έχουμε υπολογίσει τις άλλες δύο συνεισφορές της τάσης που προκύπτουν από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεών μας. Με βάση όλα τα παραπάνω προκύπτει το Διάγραμμα 4.10, που παρουσιάζει σε ένα κοινό διάγραμμα τις επιμέρους συνεισφορές στην τάση, καθώς και το διάγραμμα της ίδιας της τάσης.



**Διάγραμμα 4.10** Με πράσινο χρώμα παρουσιάζεται η ολική τάση του ελαστομερούς μας, με μαύρο χρώμα η ενεργειακή συνεισφορά σ' αυτήν, με κόκκινο χρώμα η συνεισφορά λόγω αλλαγής του όγκου και με μπλε χρώμα η εντροπική συνεισφορά στην τάση, όλα συναρτήσε του λόγου παραμόρφωσης

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 4.10 βλέπουμε ότι η συνεισφορά στην τάση λόγω αλλαγής του όγκου είναι σχεδόν αμελητέα. Κάτι τέτοιο το περιμέναμε και από το τον προσδιορισμό του  $\phi$  σε σχέση με τον λόγο επιμήκυνσης, όπου είχαμε δει ότι έχει μια μεταβολή, η οποία όμως είναι πάρα πολύ μικρή. Η ενεργειακή συνεισφορά παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση της τάσης και βλέπουμε ότι έχει αρνητικό πρόσημο όταν εφελκούμε το ελαστομερές και θετικό πρόσημο κατά την θλίψη του.

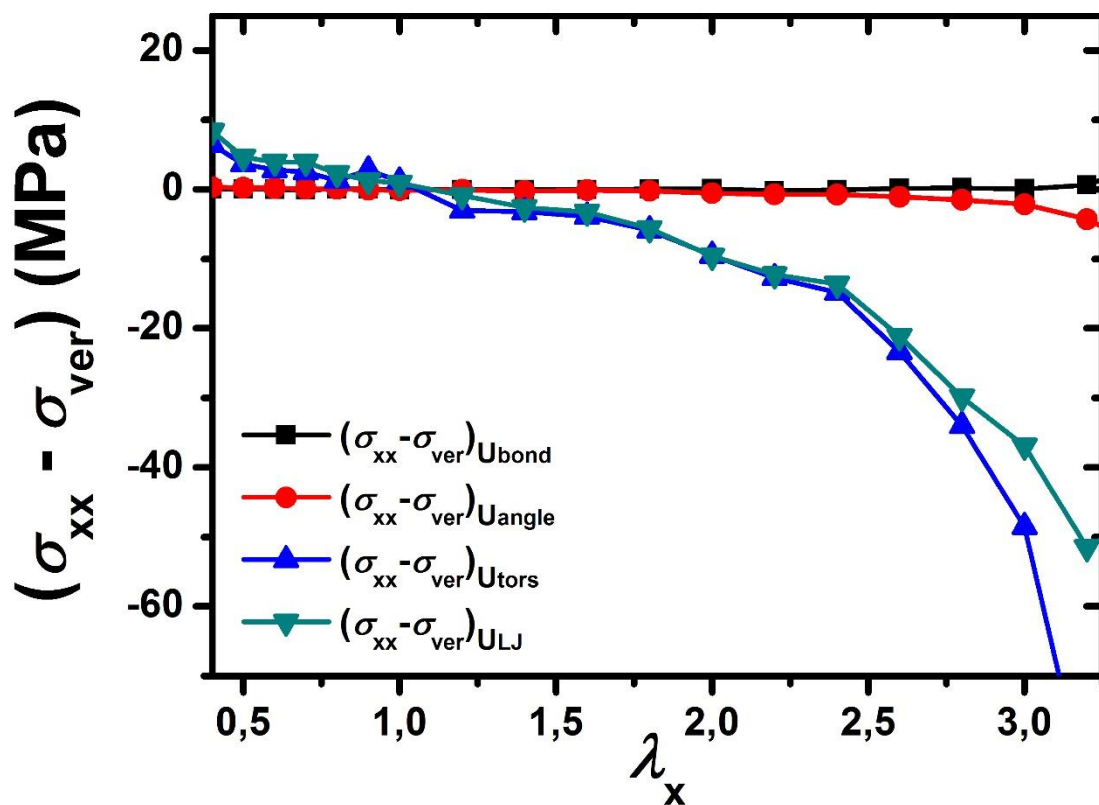
Επίσης από το διάγραμμά μας βλέπουμε ξεκάθαρα πως η εντροπία παίζει το σημαντικότερο ρόλο στην διαμόρφωση της τάσης, μάλιστα σε βαθμό που ίσως ούτε κι εμείς το περιμέναμε. Η εντροπική συνεισφορά έχει θετικό πρόσημο κατά τον εφελκυσμό του ελαστομερούς και αρνητικό πρόσημο κατά τη θλίψη του.

Λόγω της εντροπικής συνεισφοράς η συνολική τάση έχει θετικό πρόσημο κατά την έκταση του ελαστομερούς μας και αρνητικό πρόσημο κατά την συμπίεσή του. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, όλες οι προσομοιώσεις μας έγιναν υπό σταθερή θερμοκρασία  $T = 450K$ .

#### 4.6. Ανάλυση της ενεργειακής συνεισφοράς στην τάση.

Η ενεργειακή συνεισφορά στην τάση διαμορφώνεται από τέσσερις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις που υπάρχουν ανάμεσα στα ενοποιημένα άτομα του πολυμερούς μας. Όπως αναλύσαμε και πιο πάνω, έχουμε μία μη δεσμική αλληλεπίδραση και τρεις δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

Οπότε η ενεργειακή συνεισφορά στην τάση μπορεί να αναλυθεί σε τέσσερις συνιστώσες, όσες είναι δηλαδή και οι μοριακές αλληλεπιδράσεις. Άρα θα έχουμε τάση που οφείλεται στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις δυναμικού Lennard – Jones, τάση λόγω δυναμικού έκτασης δεσμού, τάση που οφείλεται στο δυναμικό αλληλεπίδρασης λόγω της κάμψης γωνιών δεσμών και τέλος τάση λόγω του δυναμικού γωνίας στρέψης. Όλες οι συνιστώσες της ενεργειακής συνεισφοράς στην τάση παρουσιάζονται μαζί στο κοινό Διάγραμμα 4.11.



Διάγραμμα 4.11 Οι συνιστώσες της ενεργειακής συνεισφοράς στην τάση, συναρτήσει του λόγου παραμόρφωσης

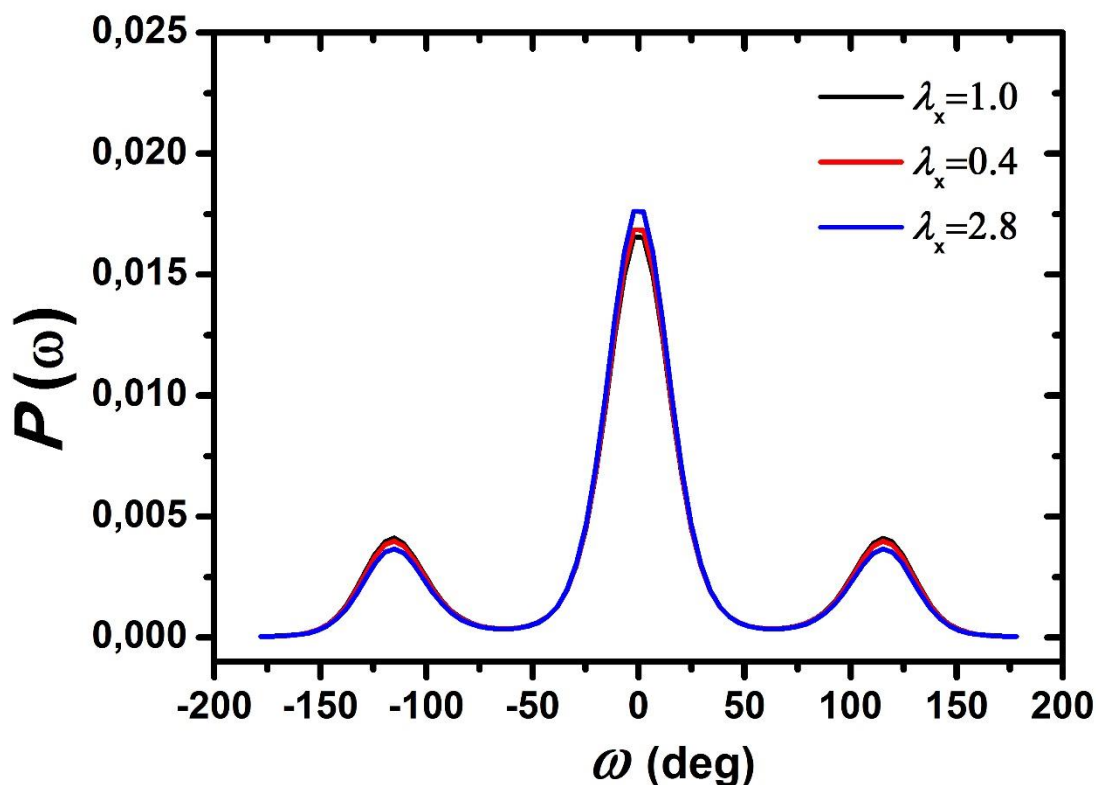
Όπως παρατηρούμε από το πιο πάνω διάγραμμα, η συνιστώσα που οφείλεται στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις δυναμικού Lennard – Jones και η συνιστώσα λόγω του δυναμικού γωνίας στρέψης, παίζουν και το πιο μεγάλο βαθμό στην διαμόρφωση της ενεργειακής συνεισφοράς στην τάση, ενώ οι άλλες δύο συνιστώσες λόγω δυναμικού έκτασης δεσμού και λόγω δυναμικού κάμψης των γωνιών δεσμών, επηρεάζουν ελάχιστα στην διαμόρφωση της ενεργειακής συνεισφοράς στην τάση.

Αυτό είναι άλλωστε και κάτι που περιμέναμε, καθώς είχαμε δείξει και πιο πάνω ποιες είναι οι συνεισφορές της κάθε επιμέρους ενέργειας στην κατάρτιση της ολικής ενέργειας του ελαστομερούς και περιμέναμε παρόμοια αποτελέσματα και για τις συνεισφορές στη διαμόρφωση της τάσης.

#### 4.7 Κατανομές πιθανοτήτων

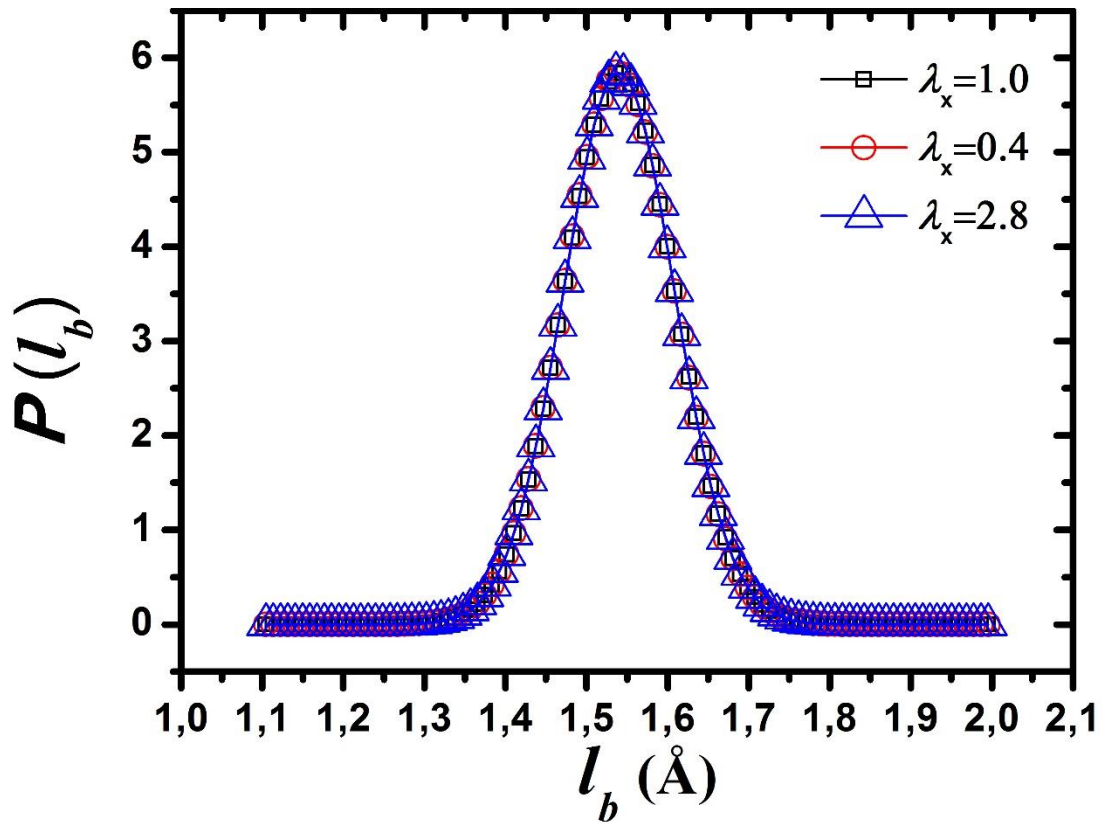
Για να μπορέσουμε να ελέγξουμε εάν το δυναμικό που χρησιμοποιούμε κατά τις προσομοιώσεις μας είναι το σωστό και φυσικά εάν δίνει τα σωστά αποτελέσματα, κατασκευάσαμε τρία διαγράμματα που μας δίνουν τις κατανομές των πιθανοτήτων για το κάθε είδος δεσμικής αλληλεπίδρασης.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα της πιθανότητας των διέδρων γωνιών, για διάφορες παραμορφώσεις, στο οποίο παρατηρούμε ότι είναι σε συμφωνία με το Διάγραμμα 4.8, που παρουσιάζει τις επιμέρους ενεργειακές συνεισφορές στην ολική ενέργεια. Δηλαδή, όπως περιμέναμε, για μεγαλύτερες εκτάσεις έχουμε και μεγαλύτερη πιθανότητα της ενεργειακά χαμηλότερης trans διαμόρφωσης. Αυτό εξηγείται και από την μείωση της ενέργειας που οφείλεται στην κάμψη των γωνιών των δεσμών, όσο μεγαλώνουμε την έκταση του ελαστομερούς μας. Το παρακάτω διάγραμμα είναι και σε συμφωνία με τα διαγράμματα για τις πιθανότητες διέδρων γωνιών του πολυαιθυλενίου από τη βιβλιογραφία [22,25].

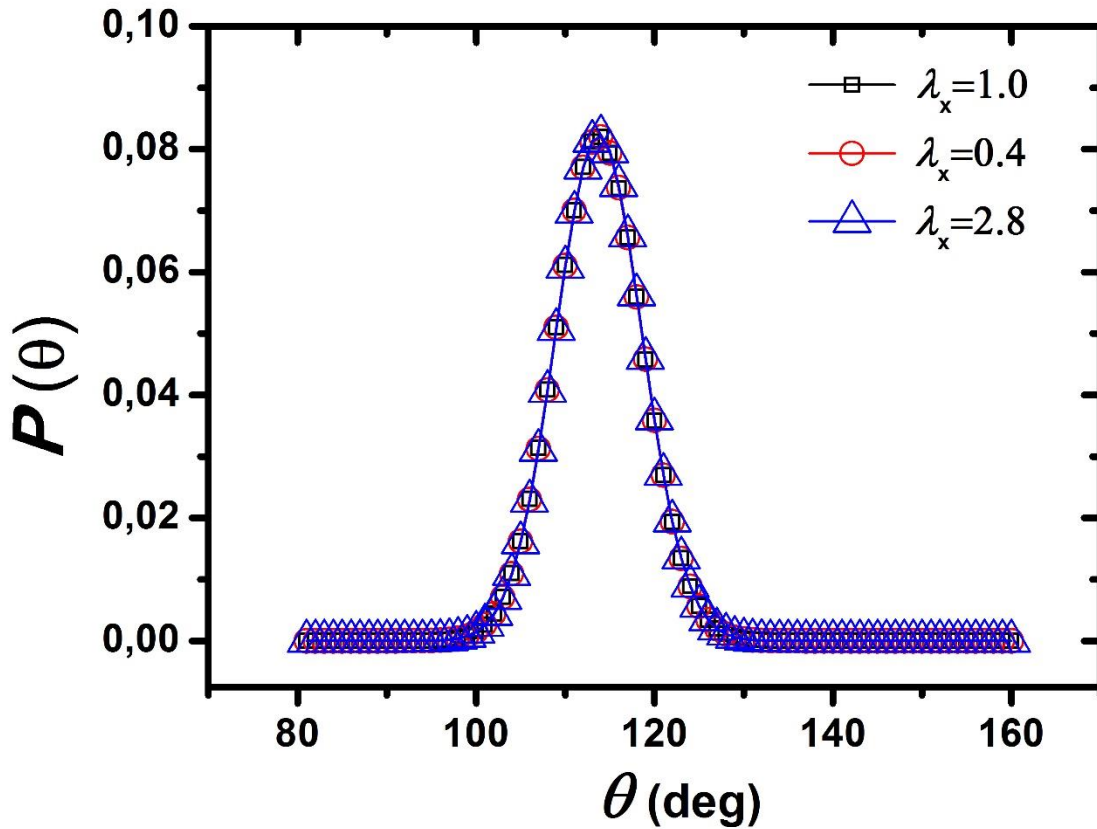


Διάγραμμα 4.12 Κατανομή πιθανοτήτων διέδρων γωνιών του δικτύου για διαφορετικές παραμορφώσεις

Επίσης πιο κάτω παρουσιάζουμε και τα διαγράμματα πιθανότητας για την έκταση δεσμού και για την κάμψη γωνιών, ομοίως για διάφορες παραμορφώσεις του ελαστομερούς. Παρατηρούμε ότι και τα Διαγράμματα 4.13 καθώς και το Διάγραμμα 4.14 είναι σε καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφία.



Διάγραμμα 4.13 Κατανομή πιθανοτήτων των μηκών των δεσμών του δικτύου για διαφορετικές παραμορφώσεις



Διάγραμμα 4.14 Κατανομή πιθανοτήτων γωνιών κάμψης του δικτύου για διαφορετικές παραμορφώσεις

#### 4.8 Εναλλακτική μέθοδος εξαγωγής εντροπικής συνεισφοράς

Για να προσδιορίσουμε την εντροπική συνεισφορά στην τάση, μπορούμε να ακολουθήσουμε και μια άλλη, εναλλακτική προσέγγιση στο ζήτημα. Αρχικά χρησιμοποιώντας την κατάλληλη σχέση του Maxwell στην θεμελιώδη εξίσωση, δηλαδή στην μετασχηματισμένη κατά Legendre αναπαράσταση της ελεύθερης

ενέργειας Helmholtz  $\frac{\tilde{A}}{m}$ , εξίσωση (4.13), έχουμε:

$$-\left. \frac{\partial}{\partial \lambda_x} \left( \frac{S}{m} \right) \right|_{T, \sigma_{\perp}} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{\rho_0} (\sigma_{xx} - \sigma_{\perp}) \lambda_y \lambda_z \right] \Big|_{T, \sigma_{\perp}} \quad (4.29)$$

Από την πιο πάνω σχέση προκύπτει:

$$-\frac{\rho_0}{\lambda_y \lambda_z} T \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_x} \left( \frac{S}{m} \right) \right|_{T, \sigma_{\perp}} = \frac{1}{\lambda_y \lambda_z} T \frac{\partial}{\partial T} [(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp}) \lambda_y \lambda_z] \Big|_{\lambda_x, \sigma_{\perp}} \quad (4.30)$$

ή αλλιώς θα μπορούσαμε να τη γράψουμε και ως εξής:

$$(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})_S = \frac{1}{\lambda_y \lambda_z} T \frac{\partial}{\partial T} [(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp}) \lambda_y \lambda_z] \Big|_{\lambda_x, \sigma_{\perp}} \quad (4.31)$$

Μπορεί, λοιπόν, να εκτιμηθεί η εντροπική συνεισφορά στην τάση μέσα από μελέτη της απόκρισης της ποσότητας  $(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp}) \lambda_y \lambda_z$  (engineering stress) σε μεταβολές της θερμοκρασίας υπό σταθερή επιμήκυνση και εγκάρσια ορθή τάση.

Για ν'αξιοποιήσουμε την εξίσωση (4.26) στις προσομοιώσεις μας, πρέπει να υπολογίσουμε την παράγωγο της ποσότητας:

$$(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp}) \lambda_y \lambda_z$$

ως προς την θερμοκρασία  $T$ .

Όπως φαίνεται και στην πιο πάνω εξίσωση, αυτό θα γίνει για σταθερό λόγο επιμήκυνσης  $\lambda_x$  και σταθερή κάθετη τάση  $\sigma_{\perp}$ . Υπολογίζοντας αυτή την παράγωγο ως προς την θερμοκρασία και για τα γνωστά μας  $\lambda_y$  και  $\lambda_z$ , μπορούμε να υπολογίσουμε την εντροπική συνεισφορά στην τάση  $(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})_S$ .

Σε αυτή τη φάση της εργασίας και για να βρούμε τις τιμές που θα εφαρμόζαμε στην πιο πάνω σχέση, διενεργήσαμε προσομοιώσεις υπό σταθερό λόγο επιμήκυνσης και πλευρική ορθή τάση, μεταβάλλοντας την τιμή της θερμοκρασίας σε κάθε προσομοίωση. Οι προσομοιώσεις που είχαμε διενεργήσει κατά τον προσδιορισμό της εντροπικής συνεισφορά στην τάση με τον προηγούμενο τρόπο που παρουσιάστηκε στις παραγράφους 4.2 έως και 4.6, είχαν διενεργηθεί για θερμοκρασία  $T = 450K$ . Κατά την εναλλακτική μέθοδο εξαγωγής της εντροπικής συνεισφοράς, αρχικά μειώσαμε την τιμή της θερμοκρασίας από  $T = 450K$  μέχρι και θερμοκρασία  $T = 390K$ , με ένα βήμα  $\Delta T = 10K$  από την κάθε προσομοίωση μέχρι την επόμενη. Ύστερα αυξήσαμε την θερμοκρασία από  $T = 450K$ , πάλι με βήμα  $\Delta T = 10K$ , έως και την θερμοκρασία  $T = 510K$ . Για κάθε τιμή της θερμοκρασίας διενεργήθηκαν προσομοιώσεις για διάφορες τιμές της επιμήκυνσης και για έκταση και για συμπίεση του ελαστομερούς.

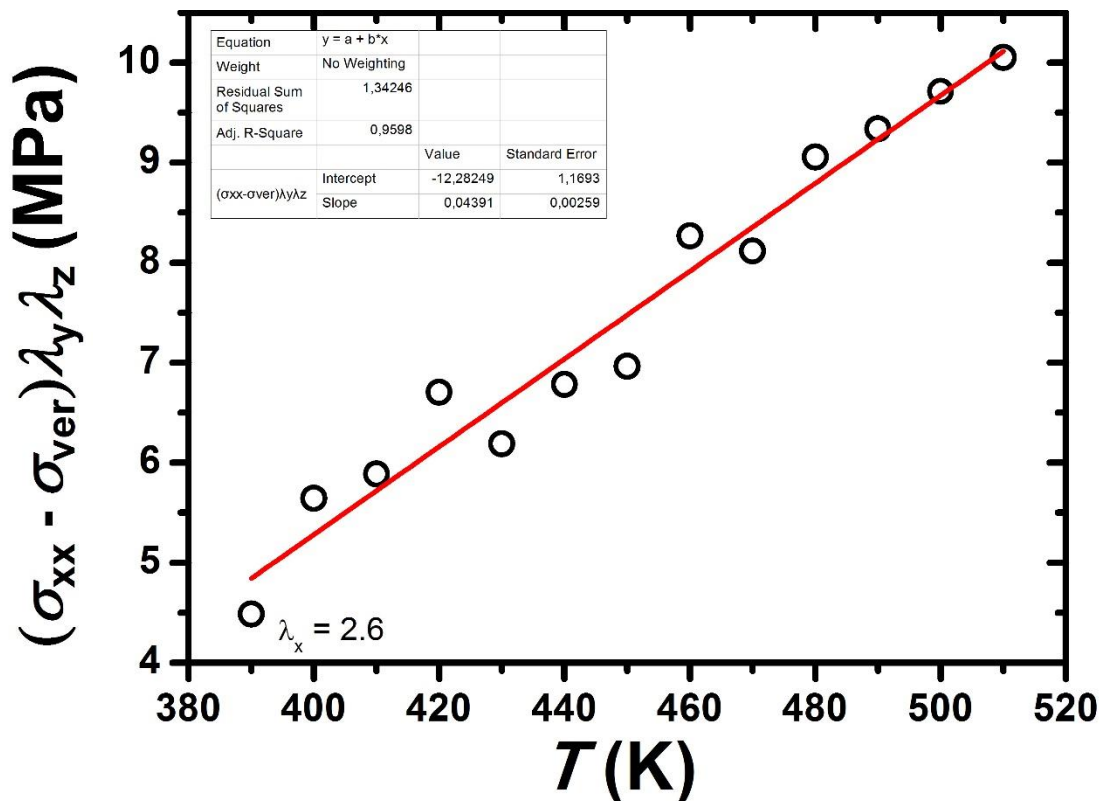
Έχοντας στα χέρια μας τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που περιγράψαμε παραπάνω, ακολουθήσαμε δύο εναλλακτικές μεθόδους για την υπολογισμό της εντροπικής συνεισφοράς στη διαμόρφωση της τάσης.

Κατά την πρώτη μέθοδο χρησιμοποιήσαμε τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις για τις διάφορες τιμές της θερμοκρασίας και βρήκαμε την παράγωγο της ποσότητας  $(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp}) \lambda_y \lambda_z$ , ως προς την θερμοκρασία. Ύστερα από την εξίσωση (4.26) υπολογίσαμε την εντροπική συνεισφορά στη διαμόρφωση της τάσης.

Χρησιμοποιώντας δηλαδή τη μέθοδο των Κεντρικών Διαφορών, υπολογίσαμε την εντροπική συνεισφορά που θέλαμε.

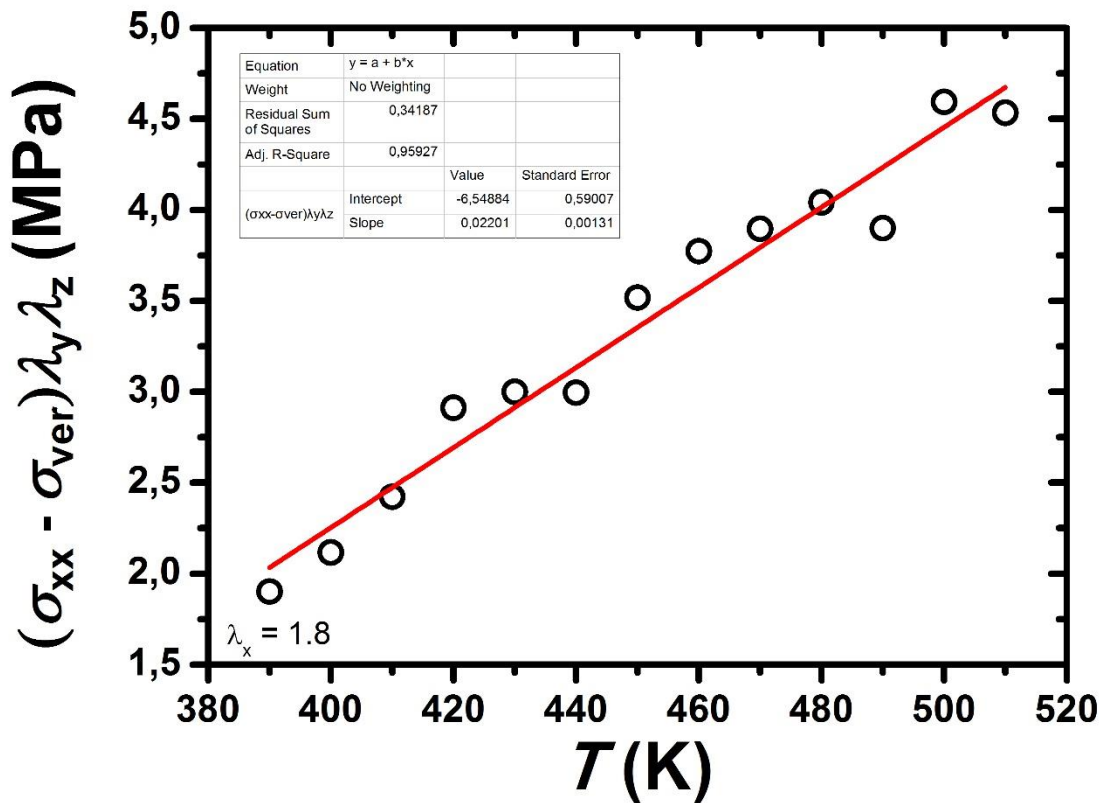
Η δεύτερη μεθοδολογία που χρησιμοποιήσαμε ήταν να βρούμε την κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων. Κατά την μεθοδολογία αυτή δημιουργήσαμε για κάθε τιμή του λόγου επιμήκυνσης, ένα διάγραμμα στο οποίο τοποθετήσαμε τις τιμές που λαμβάνει η ποσότητα  $(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})\lambda_y\lambda_z$ , σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Έπειτα, μέσω του προγράμματος Origin σχεδιάσαμε την ευθεία που περνάει από αυτά τα σημεία και υπολογίσαμε την κλίση αυτής της ευθείας. Η κλίση αυτής της ευθείας μας δίνει ουσιαστικά και την τιμή της παραγώγου της ποσότητας  $(\sigma_{xx} - \sigma_{\perp})\lambda_y\lambda_z$ , ως προς τη θερμοκρασία. Οπότε ουσιαστικά υπολογίζουμε πάλι την τιμή της εξίσωσης (4.31) με άλλον έναν εναλλακτικό τρόπο.

Στα παρακάτω διαγράμματα βλέπουμε κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα προσδιορισμού της κλίσης της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων, για διάφορες τιμές του λόγου επιμήκυνσης.

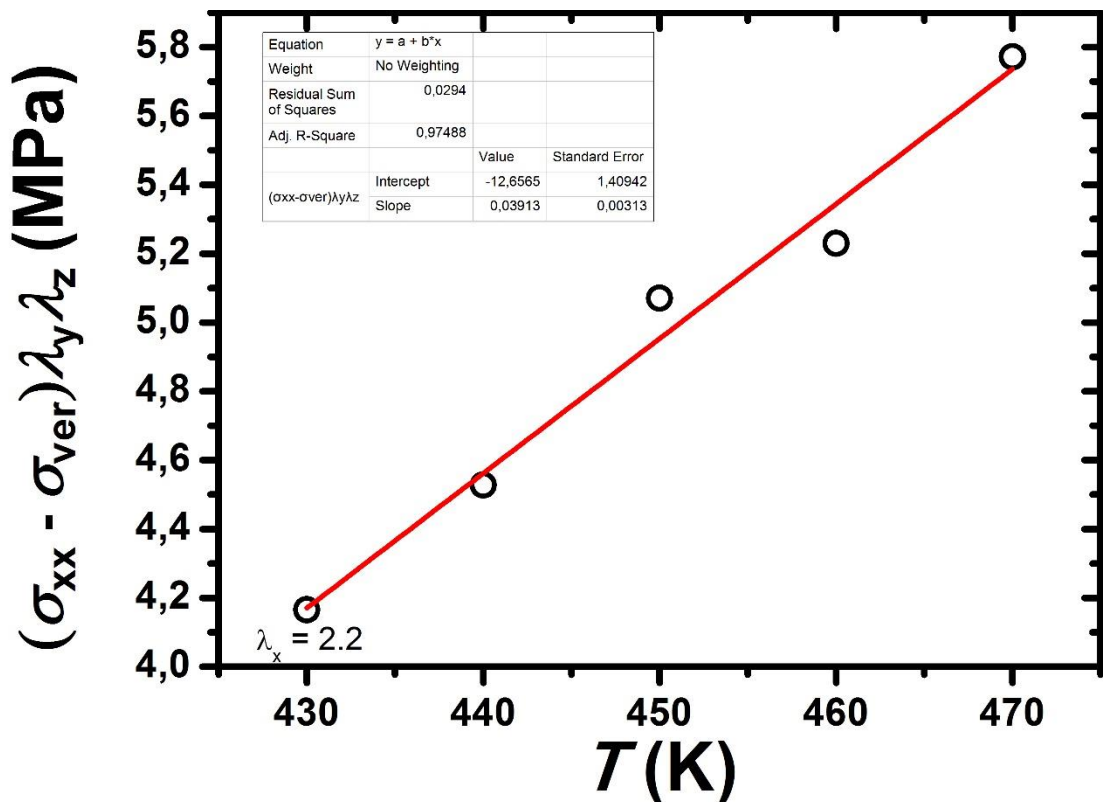


Διάγραμμα 4.15 Κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων για λόγο επιμήκυνσης  $\lambda_x = 2.6$

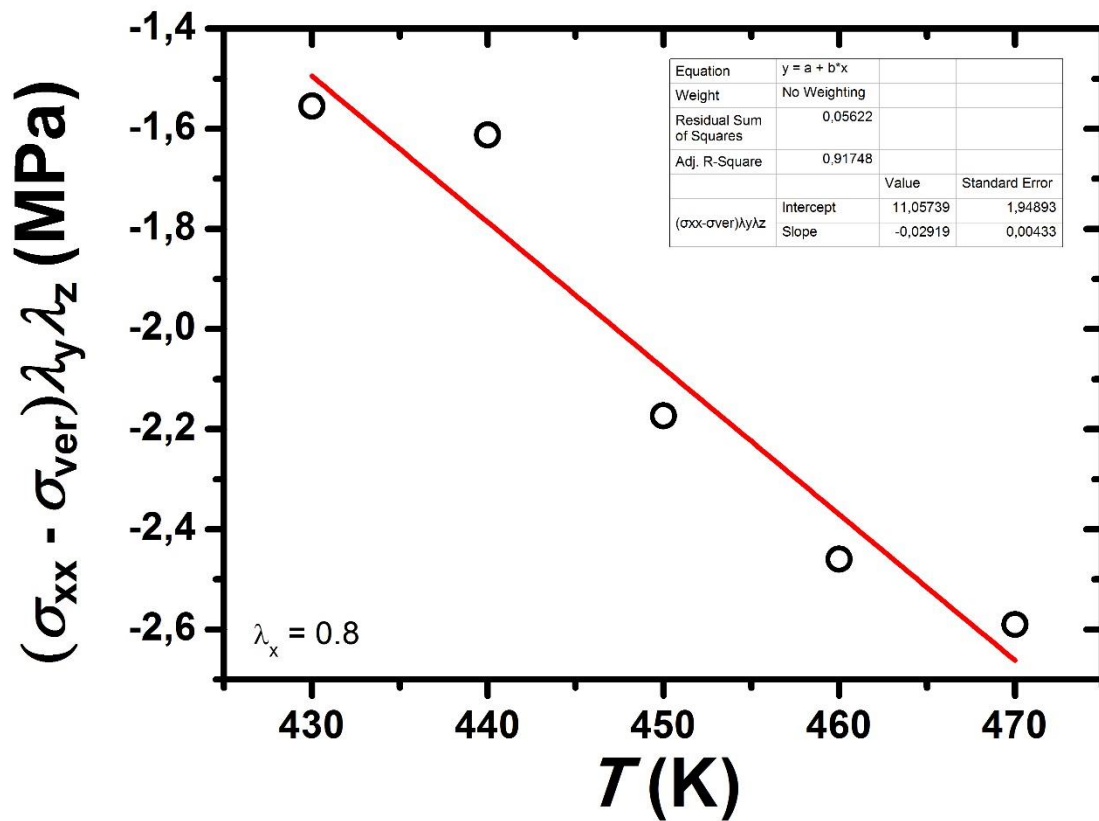




Διάγραμμα 4.16 Κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων για λόγο επιμήκυνσης  $\lambda_x = 1.8$

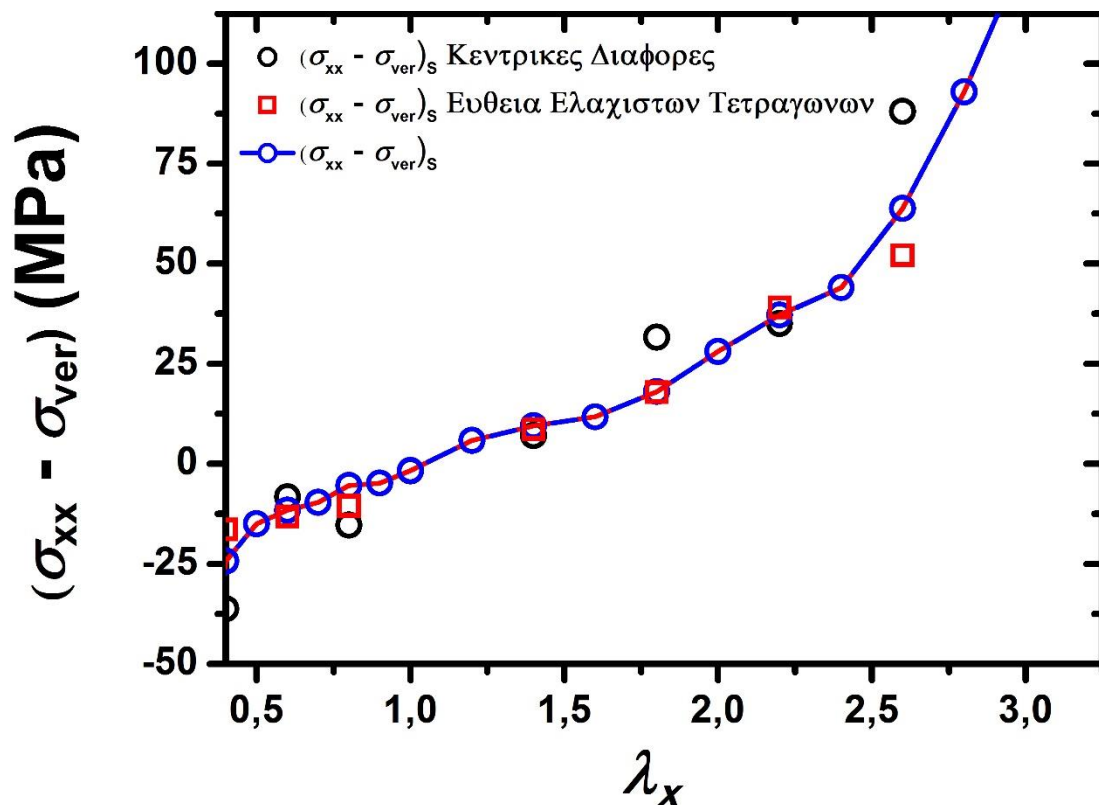


Διάγραμμα 4.17 Κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων για λόγο επιμήκυνσης  $\lambda_x = 2.2$



Διάγραμμα 4.18 Κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων για λόγο επιμήκυνσης  $\lambda_x = 0.8$

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η καμπύλη της εντροπικής συνεισφοράς στην διαμόρφωση της τάσης, που προέκυψε και από την πρώτη μέθοδο που ακολουθήσαμε, μέσω της θερμοδυναμικής ανάλυσης. Παράλληλα έχουν τοποθετηθεί και τα σημεία που προέκυψαν από τις δύο άλλες εναλλακτικές μεθόδους που χρησιμοποιήσαμε για τον προσδιορισμό της εντροπικής συνεισφοράς στην τάση.



**Διάγραμμα 4.19** Γραφική παράσταση εντροπικής συνεισφοράς στην διαμόρφωση της τάσης μέσω της θερμοδυναμικής ανάλυσης και με τις εναλλακτικές μεθόδους μέσω Κεντρικών Διαφορών και μέσω της κλίσης της Ευθείας Ελαχίστων Τετραγώνων

Όπως παρατηρούμε στο Διάγραμμα 4.19 και μέσω της θερμοδυναμικής ανάλυσης και μέσω των δύο εναλλακτικών μεθόδων προσδιορισμού της εντροπικής συνεισφοράς στην τάση, οι τιμές που προκύπτουν είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Κατά τον προσδιορισμό της εντροπικής συνεισφοράς μέσω της κλίσης της Ευθείας Ελαχίστων Τετραγώνων, οι τιμές των αποτελεσμάτων προσεγγίζουν ακόμη πιο κοντά τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω της Θερμοδυναμικής Ανάλυσης, σε σχέση με τη μέθοδο Κεντρικών Διαφορών.

Όμως το βασικό συμπέρασμα είναι πως και με τις δυο μεθοδολογίες που ακολουθήσαμε, παρόλο που στην πρώτη είχαμε σταθερή τη θερμοκρασία και αλλάζαμε το λόγο της επιμήκυνσης, κατά τη διενέργεια των προσομοιώσεων, αλλά και στη δεύτερη μεθοδολογία, που διενεργήσαμε προσομοιώσεις μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία για σταθερό λόγο επιμήκυνσης, τα αποτελέσματα σχεδόν συμπίπτουν. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα να κρίνουμε πως η εντροπική συνεισφορά στην διαμόρφωση της τάσης πρέπει να είναι έχει υπολογισθεί σωστά, καθώς βλέπουμε ότι τα σημεία που προέκυψαν είναι σε πολύ κοντινές αποστάσεις, σε σχέση με το μέγεθος του διαγράμματος.

## Κεφάλαιο 5: Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Οι εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται πλέον τα ελαστομερή είναι ολοένα και περισσότερες. Αυτό κάνει τα συγκεκριμένα υλικά όλο και πιο ενδιαφέροντα, καθώς οι εφαρμογές που χρησιμοποιούνται είναι πολύ διαδεδομένες και είναι πολύ σημαντικό να μπορέσουν να μελετηθούν ακόμη περισσότερο και να βελτιωθούν, έτσι ώστε να μπορούν να βρεθούν και ακόμη περισσότερες εφαρμογές που μπορούν να εφαρμοστούν.

Κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας έγιναν μια σειρά από μοριακές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. Μετά την θερμοδυναμική ανάλυση στην ελεύθερη ενέργεια  $A$ , χωρίσαμε την τάση στις επιμέρους συνιστώσες της. Μέσω αυτής της ανάλυσης μπορέσαμε να προσδιορίσουμε και την εντροπική συνεισφορά στην διαμόρφωση της τάσης και μάλιστα με δύο εναλλακτικούς τρόπους. Αυτό ήταν πολύ σημαντικό, διότι η βιβλιογραφία που υπάρχει πάνω στο συγκεκριμένο θέμα είναι σχετικά μικρή και με αποτελέσματα που διαφοροποιούνται μεταξύ τους. Μπορέσαμε, με απόλυτη δικαιολόγηση των αποτελεσμάτων μας, να προσδιορίσουμε αυτή την εντροπική συνεισφορά και να δείξουμε το πόσο σημαντική είναι στην διαμόρφωση της τάσης.

Θα μπορούσε να υπάρξει περαιτέρω μελέτη ως προς τις επιμέρους συνεισφορές στη διαμόρφωση της τάσης. Το δίκτυο που μελετήθηκε στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, είχε δημιουργηθεί με τη μέθοδο των σταυροδεσμευμένων άκρων και περιείχε τριδραστικούς σταυροδεσμούς. Θα μπορούσε να γίνει μελλοντικά μελέτη σε δίκτυα με μεγαλύτερες ή μικρότερες αλυσίδες, για να μπορέσουμε να διαπιστώσουμε πώς επηρεάζεται η διαμόρφωση της τάσης, από το μήκος των αλυσίδων. Αυτό διότι, όπως ξέρουμε, σε δίκτυα με μεγαλύτερες υποαλυσίδες ο χρόνος εξισορρόπησης αυξάνει εκθετικά με το μήκος τους. Επίσης θα μπορούσαν να γίνουν μοριακές προσομοιώσεις σε δίκτυα που θα υπόκεινται σε τριαξονικές παραμορφώσεις και όχι μόνο σε μονοαξονικές, όπως μελετήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία. Αυτό διότι σε τέτοιες προσομοιώσεις η μεταβολή του όγκου έχει πολύ μεγάλη σημασία. Άλλος ένας τομέας μελλοντικής έρευνας θα μπορούσε να είναι η επέκταση της μελέτης και σε δίκτυα, στα οποία εφαρμόζονται διαφορετικού είδους αλληλεπιδράσεις, δεσμικές και μη δεσμικές και με άλλου είδους δυναμικά.

Εν κατακλείδι, ο πρωταρχικός στόχος για μελλοντική έρευνα είναι, να μπορούσε η συγκεκριμένη εργασία να βοηθήσει στη ανάπτυξη ενός θεωρητικού μοντέλου περιγραφής της τάσης σε σχέση με την παραμόρφωση, μέσω της θερμοδυναμικής ανάλυσης της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz  $A$  και ειδικότερα της πυκνότητας ελεύθερης ενέργειας παραμόρφωσης  $W$ .

## Βιβλιογραφία

1. M. Rubinstein, R.H. Colby, Polymer Physics, Oxford University Press, 2003, New York
2. J.E. Mark, B. Erman, Rubberlike Elasticity- A Molecular Primer, Cambridge University Press, 2007, New York
3. L. R. G. Treloar, The Physics of Rubber Elasticity, Oxford Classic Texts, 1975, New York
4. R. Everaers, Entanglement effects in defect-free model polymer networks, New J. Phys., 1, 12, 1999
5. D. Frenkel, B. Smit, Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications, Academic Press, 1996, New York
6. A.N. Gent, A.G. Thomas, Forms for the stored (strain) energy function for vulcanized rubber, Journal of Polymer Science, 28, 625, 1958
7. A.N. Gent, A New Constitutive Relation for Rubber, Rubber Chemistry and Technology, 69, 59, 1996
8. A.N. Gent, Elastic instabilities in rubber, International Journal of Non-Linear Mechanics, 40, 165, 2005
9. M. P. Allen, D. J. Tildesley, and J. R. Banavar. Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, 1989. New York
10. Meyer M., Pontikis V., Computer Simulation in Materials Science, Kluwer Academic Publishers, Vol 205, 1991, Dordrecht, Netherlands
11. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, The Journal of Chemical Physics, 21, 1087, 1953
12. Σταυρόπουλος Π., Πειραματική και θεωρητική ανάλυση με τη χρήση Μοριακής Δυναμικής του μηχανισμού φωτοαποδόμησης μεταλλικών υλικών προκαλούμενης από ακτίνες Laser, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών, 2007, Πάτρα
13. E. Ever, O. Gemikonakli, R. Hakka, Analytical modelling and simulation of small scale, typical and highly available Beowulf clusters with breakdowns and repairs, Simulation Modelling Practice and Theory, 17, 327, 2009
14. D.A. Bader, Petascale Computing: Algorithms and applications, Chapman and Hall/ CRC, 2008, USA
15. [lamps.sandia.gov/doc/Manual.pdf](http://lamps.sandia.gov/doc/Manual.pdf)
16. Athanasios K. Morozinisa, Christos Tzoumanekas, Stefanos D. Anogiannakis and Doros N. Theodorou, Atomistic Simulations of Cavitation in a Model Polyethylene Network, Polymer Science Series C, 55, Issue 1, 212, 2013
17. Stefanos D. Anogiannakis, Christos Tzoumanekas and Doros N. Theodorou, Microscopic Description of Entanglements in Polyethylene Networks and Melts: Strong, Weak, Pairwise, and Collective Attributes, Macromolecules, 45 (23), 9475, 2012

18. A. Morozinis, Molecular Simulation of Cavitation at Elastomers and Polymer Melts, PhD thesis, School of Chemical Engineering, 2013, National Technical University of Athens
19. Παναγιώτης – Νικόλαος Τζούνης, Μελέτη Μηχανικής Παραμόρφωσης Ελαστομερών με Μοριακές Προσομοιώσεις, ΔΠΜΣ Υπολογιστική Μηχανική, 2013, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
20. W.W. Graessley, Polymer Liquids & Networks: Dynamics and Rheology, Garland Science, 2008, New York
21. W.W. Graessley, Polymer Liquids & Networks: Structure and Properties, Garland Science, 2004, New York
22. M. G. Martin, J. I. Siepmann, Novel Configurational-Bias Monte Carlo Method for Branched Molecules. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 2. United-Atom Description of Branched Alkanes J. Phys. Chem. B, 103, 4509, 1999
23. <http://www.ks.uiuc.edu/Training/Tutorials/namd/namd-tutorial-unix-html/node25.html> (Theoretical and Computational Biophysics Group, University of Illinois)
24. G.S Grest, K. Kremer, Statistical properties of random cross-linked rubbers, Macromolecules, 23, 4994, 1990
25. N. Ch. Karayiannis, A. E. Giannousaki, V. G. Mavratzas, D. N. Theodorou, Atomistic Monte Carlo simulation of strictly monodisperse long polyethylene melts through a generalized chain bridging algorithm, The Journal of Chemical Physics, 117, 5465, 2002