



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Διπλωματική εργασία

Μεσοσκοπικές Προσομοιώσεις cis-1,4-Πολυϊσπρενίου

Ευαγγέλου Νικόλαος

Επιβλέπων:

Καθηγητής Δώρος Ν. Θεοδώρου

Δρ. Γρηγόριος Μεγαριώτης

Αθήνα, Ιούλιος 2018

*Αυτή τη Διπλωματική Εργασία την αφιερώνω,
στους γονείς μου που παρόλες τις δικές τους
δυσκολίες με στήριξαν καθόλη
τη διάρκεια σπουδών μου.*

Ευχαριστίες.

Βρισκόμενος στο τέλος αυτού του ταξιδιού και ανατρέχοντας στα τελευταία 5 χρόνια της ζωής μου νιώθω την ανάγκη να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ. Σε άτομα χωρίς των οποίων τη βοήθεια δε θα είχα καταφέρει τα όσα έχω μέχρι τώρα καρπωθεί.

Ξεκινώντας από τους συνοδοιπόρους/φίλους Ανδρέα, Παναγιώτη, Λάμπρο, Ηρώ, Μαργαρίτα, Βασίλη, Χαρίτο, Γιώργο, Μιχάλη, Δανάη, Μαρία-Χριστίνα, Χλόη, Σπύρο κ.α. πολλοί που μου έρχονται στο μυαλό, σας οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ γιατί κάνατε το ταξίδι όμορφο, γεμάτο γέλιο και παραγωγικό. Μου μάθατε τη σημασία της ομαδικότητας στις δύσκολες και τις εύκολες στιγμές των τελευταίων 5 χρόνων.

Συνεχίζοντας, θέλω να ευχαριστήσω δύο ξεχωριστούς καθηγητές για εμένα, και θα τολμούσα να πω ήταν για εμένα οι "ακαδημαϊκοί" μου πατέρες τα τελευταία χρόνια. Η πόρτα του γραφείου τους ήταν πάντοτε ανοικτή σε εμένα για να εκφράσω τα άγχη και τις ανησυχίες μου. Χωρίς τη βοήθεια του κ. Θεοδώρου και του κ. Μπουντουβή πολλές από τις αποφάσεις που θα είχα πάρει πιθανόν να ήταν λανθασμένες και επιπλέον το μετέπειτα μου βήμα για Αμερική θα ήταν ίσως αδύνατο. Το ΕΜΠ και η σχολή Χημικών Μηχανικών είναι τυχερή που σας έχει.

Τέλος, για την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να πω για αρχή ένα ακόμα ευχαριστώ στον άνθρωπο που μου την εμπιστεύτηκε, τον κ. Θεοδώρου. Επίσης δε θα μπορούσα να παραλείψω τον άνθρωπο που ήταν δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκειά της, τον Δρ. Μεγαριώτη Γρηγόρη. Ο οποίος ανέχτηκε τις απορίες μου, τα λάθη μου και ήταν πάντα εκεί όταν τον χρειαζόμουν. Παράλληλα, θέλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών αφού ο καθένας με τον τρόπο του και τις γνώσεις του με βοήθησε στο κτίσιμο αυτής της διπλωματικής

Περίληψη.

Στην εν λόγω διπλωματική εργασία μελετώνται οι ρεολογικές ιδιότητες πολυδιάσπαρτων πολυμερικών τηγμάτων cis-1,4-πολυϊσοπρενίου. Αρχικά, για τη δημιουργία των διαμορφώσεων χρειάστηκε σε ισορροπημένο σύστημα να γίνει επεξεργασία της δομής του έτσι ώστε να προκύψουν διδιάσπαρτα συστήματα. Οι προσομοιώσεις σε μεσοσκοπικό επίπεδο έγιναν με χρήση του υπολογιστικού κώδικα EMSIPON (Engine for Mesoscopic Simulations of Polymer Networks) που δημιουργήθηκε εξολοκλήρου από την ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στο κανονικό στατιστικό σύνολο NVT στη θερμοκρασία των 400K. Τα μακρομόρια αναπαραστάθηκαν ως αλυσίδες υπερατόμων, με κάθε υπεράτομο αποτελούμενο από μερικά τμήματα Kuhn. Ως μέθοδος προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκε η δυναμική Brown. Οι διαπλοκές μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων εισήχθησαν μέσω ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας (slip-springs), τα οποία κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης μετατοπίζονται με κινητική Monte Carlo. Η θερμοδυναμική περιγραφή των εν λόγω συστημάτων επιτυγχάνεται μέσω μιας ελεύθερης ενέργειας Helmholtz που περιλαμβάνει τρεις όρους: έναν όρο για την εντροπική ελαστικότητα, ένα δεύτερο όρο για τις διαπλοκές και έναν τρίτο όρο για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις συμπεριλήφθηκαν για την πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων όπως είναι η ισόθερμη συμπιεστότητα. Κατ' αυτόν τον τρόπο κατέστη δυνατή η προσομοίωση για μεγαλύτερες χωροχρονικές κλιμακες (10 nm - 1 μm, 1 μs - 1 ms) απ' αυτές αυτές που είναι προσιτές με ατομιστικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Υπολογίστηκαν το μέτρο διατμητικής χαλάρωσης, $G(t)$, τα μέτρα αποθήκευσης $G'(\omega)$, και απωλειών, $G''(\omega)$ καθώς και το δυναμικό ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης, η_0 . Από τα εξαγόμενα από την προσομοίωση αποτελέσματα προκύπτει ότι τα προαναφερθέντα ρεολογικά μεγέθη εμφανίζουν εξάρτηση από το μοριακό βάρος και την κατανομή μοριακών βαρών. Στα διδιάσπαρτα τηγμάτα που προσομοιώθηκαν η συνεισφορά των συστατικών τους με διαφορετικό μοριακό βάρος αποτυπώνεται ευδιάκριτα στα μεγέθη αυτά.

Abstract.

Rheological properties of cis-1,4-polysiprene polydispense melts are investigated. Firstly, an equilibrated monodisperse initial configuration was processed in order to generate bidisperse melts. The dynamical simulations were performed using the code *Engine for Mesoscopic Simulations of Polymer Networks (EMSIPON)* developed entirely by the Computational Materials Science and Engineering Group of the National Technical University of Athens in a canonical (*NVT*) ensemble at a temperature of 400K. The polymer chains are considered as sequences of beads connected by springs, each bead encompassing a number of Kuhn segments, and entanglements are introduced via slip-spring. The aforementioned mechanisms are tracked by a kinetic Monte Carlo/Brownian Dynamics scheme. The thermodynamic description of the system is achieved by a Helmholtz free energy that includes three terms: one for the entropic elasticity, one for the entanglements and a third term for the non bonded interactions. The non bonded interactions are introduced for the prediction of thermodynamic properties such as the isothermal compressibility. With this implementation it is possible to simulate longer lengths (10nm -1 μ m) and times (1 μ s-1ms) than the addressed by atomistic molecular dynamics. Thus the calculation of properties such as the stress relaxation modulus, $G(t)$, the storage modulus, $G'(\omega)$, the loss modulus, $G''(\omega)$ and the zero-shear viscosity, η_0 , is achievable. The rheological moduli illustrate a strong dependence in molecular weight and molecular weight distribution. In the simulated bidisperse melts the contribution of each component is clearly illustrated in these moduli.

Περιεχομενα

1. Θεωρητικό Υπόβαθρο. 15

1.1	Πολύπλοκα Ρευστά.	15
1.1.1	Πολύϊσοπρένιο.	16
1.2	Πολυδιασπορά.	17
1.3	Διαπλοκές.	19
1.4	Ρεολογία.	22
1.4.1	Μέτρο διατμητικής χαλάρωσης, $G(t)$.	23
1.4.2	Μέτρα αποθήκευσης, $G'(\omega)$, και απωλειών, $G''(\omega)$.	23

2. Υπολογιστικές Προσομοιώσεις. 25

2.1	Μέθοδος Προσομοίωσης.	27
2.1.1	Δυναμική Brown.	27
2.1.2	Εξίσωση Θέσεων Langevin (Position Langevin Equation).	29
2.2	Κινητική Προσομοίωση Monte Carlo.	30

3. EMSIPON. 33

3.1	Περιγραφή Κώδικα EMSIPON.	33
3.2	Περιγραφή του πολυμερούς.	37
3.3	Η Θερμοδυναμική του συστήματος.	38
3.3.1	Καταστατική Εξίσωση.	41
3.4	Δημιουργία Αρχικών Απεικονίσεων.	42
3.5	EMSIPON-Brownian Dynamics.	43
3.6	Η κινητική Monte Carlo των ελατηρίων Μεταβλητής Συνδεσμολογίας.	45
3.7	Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής.	50

4. Μεθοδολογία. 51

4.1	Ιδιότητες.	52
-----	------------	----

5. Αποτελέσματα. **55**

5.1	Δομικές Ιδιότητες.	55
5.2	Αποτελέσματα Ρεολογικών Ιδιοτήτων.	60
5.3	Μέτρο Διατμητικής Χαλάρωσης, $G(t)$.	61
5.4	Μιγαδικό Μέτρο, G^* .	67
5.5	Δυναμικό Ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης.	80
5.6	Συμπεράσματα - Μελλοντικοί Στόχοι	82

6. Βιβλιογραφία **84**

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. 1.1 Ισοπρένιο ή 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο.....	16
Σχήμα 1. 1.2 Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα cis-1,3 πολυισοπρενίου.	17
Σχήμα 1.3 1 Θεωρητική αναπαράσταση των διαπλοκών μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων. ¹²	20
Σχήμα 1.3 2 Μέτρο Αποθήκευσης G' , ως συνάρτηση της συχνότητας στους 160oC για σχεδόν μονοδιάσπαρτο πολυστυρένιο μοριακού βάρους 580.000 g/mol μέχρι και 47.000 g/mol , από αριστερά προς δεξιά. ¹	21
Σχήμα 3.1 1 Σχηματική αναπαράσταση ενός πολυμερικού δικτύου στο αδροποιημένο επίπεδο. ³⁷	35
Σχήμα 3.1 2 Οπτικοποίηση ενός σταυροδεσμευμένου πολυμερικού δικτύου cis-Pi στο αδροποιημένο επίπεδο αναπαράστασης με όλα τα υπεράτομα να βρίσκονται εντός του κουτιού προσομοίωσης. ³⁷	35
Σχήμα 3.1 3 Σχηματικές αναπαραστάσεις της τυχαίας σταυροδεσμευσης (α) και της σταυροδέσμευσης των ακραίων υπερατόμων (β). ³⁷	35
Σχήμα 3.2 1 Αναπαράσταση δικτύου ενός πολυμερικού τήγματος ή ελαστομερούς. Τα ακραία υπεράτομα, τα εσωτερικά υπεράτομα και οι μόνιμοι σύνδεσμοι παρουσιάζονται με κόκκινες μπλέ και μαύρες σφαίρες, αντίστοιχα. Τα εντροπικά ελατήρια κατά μήκος των αλυσίδων εμφανίζονται με μπλε ενώ τα ελατήρια μεταβλητής συνδεσμολογίας με κόκκινο. ¹¹	37
Σχήμα 3.5.1. Αριθμητικός αλγόριθμος για τον υπολογισμό των τροχείων των σωματιδίων από την εξίσωση θέσεων Langevin	45
Σχήμα 3.6.1 Μεταπήδηση ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας σε εσωτερικά υπεράτομα των αλυσίδων	46
Σχήμα 3.6 2 Σχηματική αναπαράσταση των επιπέδων της ελεύθερης ενέργειας όπως αυτή ορίζεται κατά τη μεταπήδηση των ελατηρίων.....	48
Σχήμα 3.6 3 Δημιουργία ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας.....	49
Σχήμα 5.1 1 Η κατανομή μήκους των αλυσίδων που συνδέουν διαδοχικά υπεράτομα πολυμερικών αλυσίδων για το σύστημα 35-18.....	56
Σχήμα 5.1 2 Η κατανομή των από άκρο εις άκρον απόστασεων των πολυμερικών αλυσίδων για το σύστημα 35-18.....	56

Σχήμα 5.1 3 Κατανομή μηκών ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας για το σύστημα 35-18.....	57
Σχήμα 5.1 4 Η κατανομή μήκους των αλυσίδων που συνδέουν διαδοχικά υπεράτομα πολυμερικών αλυσίδων για το σύστημα 39-14.....	58
Σχήμα 5.1 5 Η κατανομή των από άκρο εις άκρον απόστασεων των πολυμερικών αλυσίδων για το σύστημα 39-14.....	58
Σχήμα 5.1 6 Κατανομή μηκών ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας για το σύστημα 39-14.....	59
Σχήμα 5.3 1 Περιοχές συμπεριφοράς μέτρου διατμητικής χαλάρωσης $G(t)$	61
Σχήμα 5.3 2 Θεωρητικά αποτελέσματα $G(t)$ για α) μονοδιάσπαρτο σύστημα β) διδιάσπαρτο σύστημα.(Doi & Edwards) ¹²	62
Σχήμα 5.3 3 Μέτρο $G(t)$ α) Διδιάσπαρτο cis-1,4 πολυϊσοπρένιο 10% $M_w = 308$ kg/mol και 90% $M_w = 21$ kg/mol (τα πειραματικά παρουσιάζονται με O) β) Διδιάσπαρτο cis-1,4 πολυϊσοπρένιο 50% $M_w = 308$ kg/mol και 50% $M_w = 21$ kg/mol (τα πειραματικά παρουσιάζονται με O) ⁵⁰ γ) Διδιάσπαρτο πολυστυρένιο 50% $M_w = 125$ kg/mol και 50% $M_w = 750$ kg/mol ⁵¹	63
Σχήμα 5.3 4 Χρονική εξέλιξη του μέτρου διατμητικής χαλάρωσης, $G(t)$, για τα συστήματα 39-14 και 35 - 18.....	64
Σχήμα 5.3 5 Σταδιακή εξέλιξη του μέτρου διατμητικής χαλάρωσης, $G(t)$ Μονοδιάσπαρτων Τηγμάτων 120 kg/mol (80 Beads), 100 kg/mol (66 Beads), 80 kg/mol (53 Beads), 50kg/mol (33 Beads), 21 kg/mol (14 Beads) και Διδιάσπαρτων 59 kg/mol (39 Beads) , 21 kg/mol (14 Beads) και 53 kg/mol (35 Beads) , 27 kg/mol (18 Beads). Στο κάτω διάγραμμα παρατηρείται η τερματική ζώνη για τα προαναφερθέντα συστήματα.....	65
Σχήμα 5.4 1 Περιοχές συμπεριφοράς μέτρου αποθήκευσης, $G'(\omega)$ και μέτρου απωλειών $G''(\omega)$. ⁴⁶	68
Σχήμα 5.4 2 α) Μιγαδικό μέτρο ως προς τη συχνότητα ενός τήγματος δύο μονοδιάσπαρτων πολυστυρενίων διαφορετικού μοριακού βάρους (50% $M_w = 125$ kg/mol και 50% $M_w = 750$ kg/mol). ⁵¹	69
Σχήμα 5.4 3 Μιγαδικό μέτρο ως προς τη συχνότητα για τα διδιάσπαρτα συστήματα 39-14 και 38-15.....	70
Σχήμα 5.4 4 Μιγαδικό μέτρο ως προς τη συχνότητα για τα διδιάσπαρτα συστήματα 39-14 και 38-15 στη τερματική ζώνη (μικρές τιμές συχνοτήτων).....	71

Σχήμα 5.4 5 Μιγαδικό μέτρο ως προς τη συχνότητα, σημεία τομής $G'(\omega)$ και $G''(\omega)$ για τα συστήματα 39-14 και 35-18.	72
Σχήμα 5.4 6 Μιγαδικό μέτρο ως προς τη συχνότητα, εξάρτηση $\sim \omega$ σε τιμές της ζώνης πλατό για τα διδιάσπαρτα συστήματα 35-18 και 39-14.....	73
Σχήμα 5.4 7. Μέτρο αποθήκευσης ως προς τη συχνότητα, για τα διδιάσπαρτα συστήματα 35-18 και 39-14 καθώς και για το μονοδιάσπαρτο 33 Beads (50 kg/mol).....	74
Σχήμα 5.4 8 Μέτρο Απωλειών ως προς τη συχνότητα, για τα διδιάσπαρτα συστήματα 35-18 και 39-14 καθώς και το μονοδιάσπαρτο των 33 υπερατόμων (50 kg/mol).....	75
Σχήμα 5.4 9. Μέτρο Απωλειών ως προς τη συχνότητα, για τα διδιάσπαρτα συστήματα 35-18 και 39-14 καθώς και το μονοδιάσπαρτο 33 Beads (50 kg/mol) για χαμηλές τιμές συχνοτήτων.....	76
Σχήμα 5.4.10 Μέτρο Απωλειών ως προς τη συχνότητα, για τα διδιάσπαρτα συστήματα 35-18 και 39-14 καθώς και το μονοδιάσπαρτο των 33 υπερατόμων (50 kg/mol) για μεσαίες τιμές συχνοτήτων.....	77
Σχήμα 5.4 11 Μέτρο Αποθήκευσης, $G'(\omega)$, Μονοδιάσπαρτων Τηγμάτων 120 kg/mol (80 Beads), 100 kg/mol (66 Beads), 80 kg/mol (53 Beads), 50kg/mol (33 Beads), 21 kg/mol (14 Beads) και Διδιάσπαρτων 59 kg/mol (39 Beads) και 21kg/mol (14 Beads) και 53 kg/mol(35 Beads) και 27 kg/mol (18 Beads).....	78
Σχήμα 5.4 12 Μέτρο Απωλειών, $G''(\omega)$, Μονοδιάσπαρτων Τηγμάτων 120 kg/mol (80 Beads), 100 kg/mol (66 Beads), 80 kg/mol (53 Beads), 50kg/mol (33 Beads), 21 kg/mol (14 Beads) και Διδιάσπαρτων 59 kg/mol (39 Beads) και 21kg/mol (14 Beads) και 53 kg/mol(35 Beads) και 27 kg/mol (18 Beads).....	79
Σχήμα 5.5 1 Δυναμικό Ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης η_0 , για τα Μονοδιάσπαρτα Τήγματα 120 kg/mol (80 Beads), 100 kg/mol (66 Beads), 80 kg/mol (53 Beads), 50kg/mol (33 Beads), 21 kg/mol (14 Beads) και Διδιάσπαρτων 59 kg/mol (39 Beads), 21kg/mol (14 Beads) , και 53 kg/mol(35 Beads) , 27 kg/mol (18 Beads).....	80

1. Θεωρητικό Υπόβαθρο.

1.1 Πολύπλοκα Ρευστά (Complex Fluids).

Μια κοινή ουσία όπως για παράδειγμα το νερό κάτω από το σημείο πήξης του είναι ένα τρισδιάστατο κρυσταλλικό στερεό και πάνω από το σημείο τήξης του είναι ένα Νευτωνικό ρευστό χαμηλού ιξώδους. Αντίθετα, όπως είναι γνωστό εδώ και αρκετά χρόνια, μερικά υλικά συμπυκνωμένης ύλης δεν μπορούν να θεωρηθούν ούτε ως ρευστά, *υλικά τα οποία υφίστανται συνεχή παραμόρφωση υπό την επίδραση διατμητικής τάσης οσοδήποτε μικρής*, ούτε όμως και ως στερεά, *υλικά δηλαδή που μπορούν να αντιδρούν στην επίδραση διατμητικής τάσης με στατική παραμόρφωση*. Γι' αυτά λοιπόν τα υλικά δεν είναι εύκολη η ένταξή τους σε μια από τις κλασικές κατηγορίες των υλικών.^{1,2}

Αυτά τα "πολύπλοκα ρευστά" κατέχουν ενδιάμεσες ιδιότητες μεταξύ των στερεών και των υγρών. Χαρακτηριστικά όπως το ιξώδες ή όπως το μέτρο ελαστικότητας αδυνατούν να εξηγήσουν πλήρως τις μηχανικές ιδιότητες αυτών των ουσιών. Σε πολλές περιπτώσεις αυτών των υλικών η εξάρτηση της παραμόρφωσης από την τάση δεν είναι γραμμική ενώ άγνωστη παραμένει σε πολλά άλλα.¹

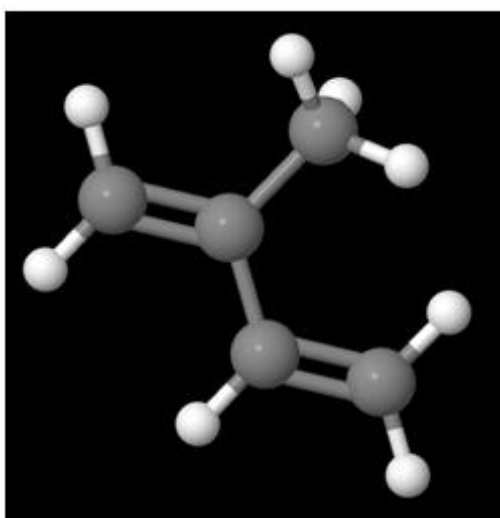
Ένας αρκετά χαρακτηριστικός παράγοντας διαφοροποίησης των κλασικών ρευστών από τα κλασσικά στερεά αποτελεί η ικανότητα των πρώτων να προσαρμόζονται το σχήμα τους ανάλογα με το δοχείο όπου βρίσκονται σε αντίθεση με τα στερεά των οποίων το σχήμα διατηρείται αμετάβλητο. Πολλά από τα "πολύπλοκα ρευστά" εμφανίζουν συμπεριφορά εν-μέρει παρόμοια με αυτή των στερεών αλλά και με αυτή των υγρών δηλαδή, ενώ αρχικά διατηρούν το σχήμα τους για κάποιο χρόνο στη συνέχεια ρέουν. Με άλλα λόγια είναι "στερεά" σε μικρούς χρόνους και σε μεγάλους χρόνους υγρά; γι αυτό καλούνται και ιξωδοελαστικά. Παραδείγματα αυτών των "πολύπλοκων ρευστών" αποτελούν τα υαλώδη στερεά, τα πολυμερικά τήγματα ή διαλύματα και διαλύματα μικκυλίων.¹

Τα πολυμερικά υλικά είναι τα πιο μελετημένα από όλα τα "πολύπλοκα ρευστά". Οι πλούσιες ρεολογικές συμπεριφορές τους έχουν αποτελέσει αντικείμενο πολλαπλών βιβλίων, όπως Ferry (1980)³, Bird et al.(1987)⁴, Tanner(1985)⁵ κ.α. Τα πολυμερή επιδεικνύουν ισχυρά ιξωδοελαστικά φαινόμενα όπως χρονικά εξαρτώμενη ρεολογική συμπεριφορά, μείωση του δυναμικού ιξώδους τους όταν βρίσκονται υπό τάση (shear

thinning) ή ακόμα και αύξηση (extension thickening). Αυτά τα φαινόμενα είναι κοινά στα πολυμερικά υγρά εξαιτίας του ότι τα μόρια τους είναι μακριά και εύκολα διαταράσσονται, ακόμα και σε αργές ροές.¹ Η παρούσα διπλωματική θα καταπιαστεί μέσα από την πλούσια γκάμα των πολυμερών μόνο με το cis-1,4-πολυϊσοπρένιο.

1.1.1 Πολύϊσοπρένιο.

Το φυσικό καουτσούκ είναι ένα υψηλού μοριακού βάρους πολυμερές αποτελούμενο από ισοπρένιο, στο οποίο όλα τα μόρια ισοπρενίου έχουν τη διαμόρφωση cis-1,4. Το φυσικό πολυμερές έχει μέσο βαθμό πολυμερισμού ίσο με 8000 και αρκετά ευρεία κατανομή μοριακών βαρών.

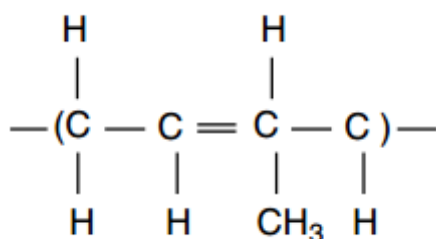


Σχήμα 1. 1.1 Ισοπρένιο ή 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο

Το πολυϊσοπρένιο που εμφανίζεται στη φύση μπορεί να παρασκευαστεί και συνθετικά. Συγκεκριμένα, όσο αφορά την παραγωγή του, ξεκίνησε το 1955 επιτυγχάνοντας δομές πολύ κοντά σε εκείνες του φυσικού καουτσούκ. Το συνθετικό πολυϊσοπρένιο μπορεί να παρασκευαστεί με δύο διεργασίες οι οποίες είναι παρόμοιες, διαφέρουν όμως ως προς το χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Η μια διεργασία είναι βασισμένη στον πολυμερισμό σύμπλεξης (coordination polymerization) χρησιμοποιώντας καταλύτες τετραχλωριούχου τιτανίου και αλκύλια αλουμινίου όπως το τρισοβουτυλ-αλουμίνιο (TiBA). Η δεύτερη διεργασία περιλαμβάνει ανιονικό πολυμερισμό χρησιμοποιώντας βουτυλο-λίθιο ως καταλύτη. Γενικότερα σε μια τυπική διεργασία, το ισοπρένιο αναμειγνύεται με ένα διαλύτη του πετρελαίου όπως το κανονικό πεντάνιο. Τότε ο καταλύτης προστίθεται και η αντίδραση αφήνεται να πάρει μέρος στους 50°C με ελεγχόμενη πίεση μέχρι τα περιεχόμενα στερεά στο μείγμα να φτάσουν το 25%. Σε αυτό το σημείο το μείγμα

είναι ιδιαίτερος ιξώδες. Προστίθενται ένας απενεργοποιητής του καταλύτη και ένα αντιοξειδωτικό και ακολούθως ο διαλύτης αφαιρείται μέσω ενός δοχείου ξήρανσης . Το πολυμερές που δημιουργείται μέσω του πολυμερισμού σύμπλεξης έχει κατανομή μοριακού βάρους παρόμοια με αυτή του φυσικού καουτσούκ και γι αυτό δε χρειάζεται κάποια επιπλέον επεξεργασία, ενώ το προϊόν του ανιονικού πολυμερισμού έχει μεγαλύτερο μοριακό βάρος και γι' αυτό χρειάζεται επιπλέον επεξεργασία (μαστιχοποίηση).^{6,7}

Το cis-1,4 πολυισοπρενίου είναι δομικά ίδιο με το φυσικό καουτσούκ. Επιπλέον το προϊόν του συνθετικού πολυμερούς είναι καθαρότερο, πιο ανοικτού χρώματος, πιο ομοιόμορφο και επιπλέον η συνολική διεργασία παραγωγής του είναι λιγότερο κοστοβόρα από την αντίστοιχη



Σχήμα 1.1.2 Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα cis-1,3 πολυισοπρενίου.

Το συνθετικό cis-1,4-πολυισοπρένιο έχει μερικές από τις καλές ιδιότητες που εμφανίζει και το φυσικό καουτσούκ όπως υψηλή δυσθραυστότητα (high resilience), μηχανική αντοχή (stength), αντοχή εκτριβής (abrasion resistance). Συνεπώς, χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία των ελαστικών ως υποκατάσταστο του φυσικού καουτσούκ σε μείγματα με πολυβουταδιένιο τα οποία χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ελαστικών βαρέων οχημάτων. Άλλες χρήσεις του ελαστομερούς πολυισοπρενίου είναι σε προϊόντα όπως, υποδήματα, αθλητικά προϊόντα, και στεγανωτικά.^{6,7}

1.2 Πολυδιασπορά.

Τα πολυμερή είναι χημικές ενώσεις με υψηλά μοριακά βάρη. Το μέγεθος του μορίου, ο αριθμός δηλαδή των επαναλήψεων της δομικής μονάδας, είναι ένα από τα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τις ιδιότητες των υλικών αυτών. Επί παραδείγματι, ιδιότητες όπως η θερμοκρασία μετάπτωσης από τη στερεά στην υγρή φάση, το ιξώδες, η ιξωδοελαστική συμπεριφορά κ.ά. επηρεάζονται από το μέγεθος των μακρομορίων. Το μήκος των μακρομορίων και άρα και το μοριακό τους βάρος

καθορίζεται από τις αντιδράσεις πολυμερισμού των οποίων το αποτέλεσμα καθορίζεται από την διαθεσιμότητα των δραστικών ομάδων ή το χρόνο ζωής των ελεύθερων ριζών κατά την αντίδραση. Αναπόφευκτα η ενσωμάτωση των μονομερών στοιχείων σε μόρια ενός πολυμερούς κατά την αντίδραση του πολυμερισμού ακολουθεί συγκεκριμένες στατιστικές αρχές. Επομένως, το προϊόν μιας τέτοιας αντίδρασης δεν είναι ποτέ ομογενές σε μοριακό επίπεδο, δηλαδή οι μοριακές ιδιότητες δεν είναι σταθερές κατά μήκος του πολυμερικού δείγματος. Το αποτέλεσμα του πολυμερισμού είναι ένα μείγμα ομόλογων αλυσίδων διαφορετικού μήκους και οι τιμές των μοριακών βαρών του χαρακτηρίζονται τυπικά από κατανομές. Συνεπώς, όταν κανείς αναζητεί μια πολυμερική ιδιότητα, πρέπει να έχει υπόψη του την ύπαρξη συναφών κατανομών, οι οποίες συνδέουν διακριτές ιδιότητες με τα μόρια που έχουν αυτές τις ιδιότητες. Επαναλαμβάνεται ότι συγκεκριμένες ιδιότητες ενός πολυμερικού υλικού καθορίζονται και από το μεγάλο μοριακό βάρος της αλυσίδας ενός πολυμερούς. Κατά συνέπεια βάση για το χαρακτηρισμό ενός πολυμερούς είναι ο καθορισμός της κατανομής του μοριακού βάρους.^{1,8,9}

Ένας τρόπος να οριστεί το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς είναι μέσω του μέσου αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n). Το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\overline{M}_n = \frac{W}{N} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i \quad (1.2.1)$$

όπου N_i ο αριθμός των μακρομορίων και n_i το μολαρικό κλάσμα με μοριακό βάρος M_i . Το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος \overline{M}_n επηρεάζεται από τα μικρά μοριακά είδη γιατί κάθε μόριο συνεισφέρει το ίδιο ποσοστό ανεξάρτητα του μεγέθους του. Αντίστοιχα η εξίσωση (1.2.2) δίνει για συνεχή κατανομή μοριακών βαρών:

$$\overline{M}_n = \frac{\int_0^{\infty} N M dM}{\int_0^{\infty} N dM} \quad (1.2.1)$$

όπου $N(M)$ η πυκνότητα πιθανότητας της κατανομής μοριακών βαρών. Οι αντίστοιχες σχέσεις για το μέσου βάρους μοριακό βάρος (\overline{M}_w) για μια διακριτή και μια συνεχή κατανομή αντίστοιχα δίνονται από τις εξισώσεις :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^N N_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^N W_i M_i}{\sum_{i=1}^N W_i} \quad (1.2.2)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\int_0^{\infty} NM^2 dM}{\int_0^{\infty} NM dM} \quad (1.2. 3)$$

Το μέσου-βάρους μοριακό βάρος βασίζεται στο κλάσμα βάρους των μορίων μέσα στις διάφορες κατηγορίες μεγεθών και είναι ευαίσθητο στην παρουσία υψηλού μοριακού βάρους μοριακών ειδών.

Ένα μέτρο της ποικιλίας των διασπορών των μοριακών βαρών δίνεται από το λόγο των διαφορετικών μοριακών βαρών. Ο πιο κοινός χρησιμοποιούμενος λόγος γι' αυτό το σκοπό είναι $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ο οποίος ονομάζεται δείκτης πολυδιασποράς (polydispersity index).

Ένας εναλλακτικός τρόπος έκφρασης του μέσου μεγέθους ενός πολυμερούς αποτελεί ο βαθμός πολυμερισμού (X), ο οποίος δηλώνει το μέσο αριθμό ομάδων μονομερών σε μια αλυσίδα.

$$\text{Βαθμός πολυμερισμού } (X) = MB_{\text{πολυμεροϋς}}/M_0$$

Μέσου-αριθμού βαθμός πολυμερισμού (x_n)

$$x_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i x_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \overline{M}_n/M_0 \quad (1.2. 4)$$

Μέσου-βάρους βαθμός πολυμερισμού (x_w)

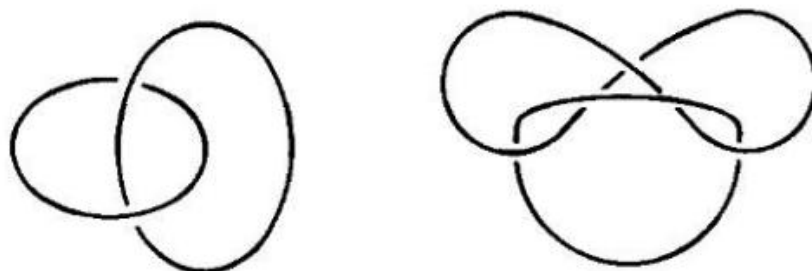
$$x_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i x_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i} = \overline{M}_w/M_0 \quad (1.2. 5)$$

όπου M_0 το μέσο μοριακό βάρος της δομικής μονάδας^{8,10}.

1.3 Διαπλοκές.

Μια από τις θεμελιώδεις έννοιες για τη μελέτη της δομής ιδιοτήτων των πολυμερικών τμημάτων αποτελεί η έννοια των διαπλοκών. Η αλληλοδιαπέραση η οποία εμφανίζεται στα μακρομόρια επιδιώκει μέσω του όρου των διαπλοκών να περιγράψει τις τοπικές αλληλεπιδράσεις οφειλόμενες στη μη διασταύρωση των αλυσίδων. Εξαιτίας της εμφάνισης αυτών των διαπλοκών, μια μεγάλου μεγέθους αλυσίδα ή οποία περιβάλλεται από άλλες αλυσίδες μεγάλου μεγέθους δε μπορεί να κινηθεί πλευρικά στον χώρο. Το γεγονός ότι δύο πολυμερικές αλυσίδες δεν μπορούν αλληλοδιαπεραστούν πλήρως κατά την κίνησή τους αλλάζει τη δυναμική

συμπεριφορά δραματικά χωρίς όμως να αλλοιώνει τις ιδιότητες που εμφανίζονται στην ισορροπία.^{1,11}



Σχήμα 1.3 1 Θεωρητική αναπαράσταση των διαπλοκών μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων.¹²

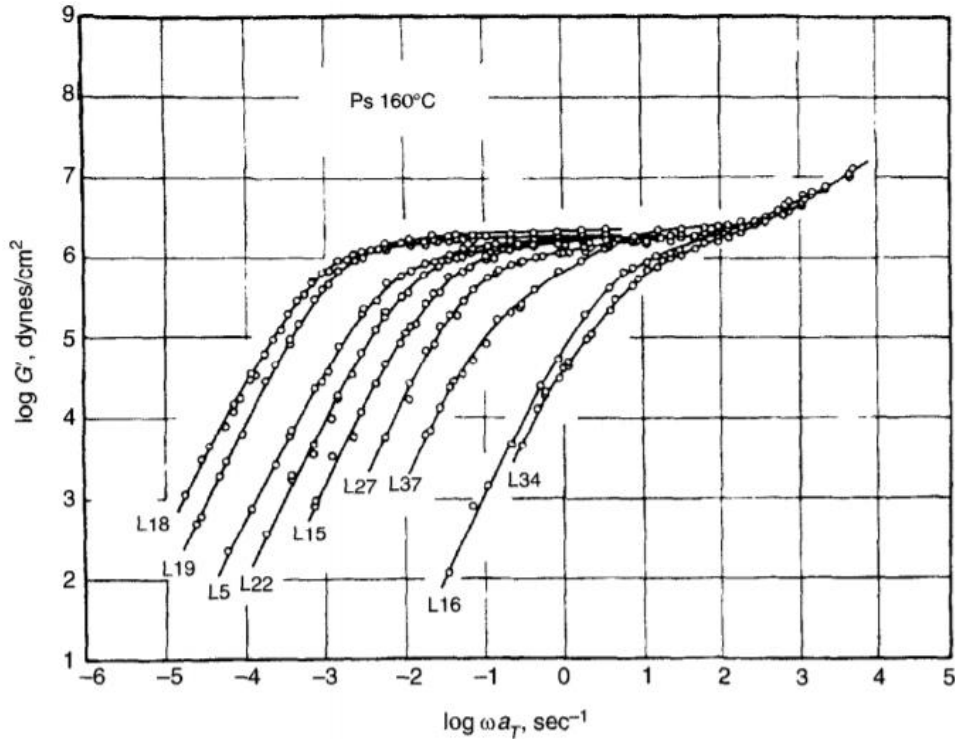
Διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων ή και τήγματα πολυμερών τα οποία περιέχουν μεγάλες αλυσίδες πολυμερών εμφανίζουν υψηλές τιμές ιξώδους. Ουσιαστικά κατά την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς, έχει παρατηρηθεί ότι οι διαπλοκές περιορίζουν την κίνηση των διαφορετικών πολυμερικών αλυσίδων. Κάτι τέτοιο οδηγεί σε μεγαλύτερους χρόνους χαλάρωσης. Ως συνέπεια η τιμή του ιξώδους του πολυμερούς αυξάνει με την αύξηση του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας ανάλογα προς μια δύναμη του μήκους (power law increase).^{1,11}

Για κάθε πολυμερές υπάρχει ένα κρίσιμο μοριακό βάρος, M_c , πάνω από το οποίο το δυναμικό ιξώδες αυξάνει πολύ πιο απότομα με την αύξηση του μοριακού βάρους σε σχέση με την αύξησή του σε μοριακά βάρη κάτω από το κρίσιμο αυτό μοριακό βάρος. Συγκεκριμένα κάτω από το M_c , το ιξώδες εξαρτάται σχεδόν γραμμικά από το μοριακό βάρος, ενώ πάνω από το κρίσιμο μοριακό βάρος, M_c το ιξώδες αυξάνει ως, $\eta_0 \propto M^p$ όπου η τιμή του εκθέτη είναι περίπου $p \approx 3,4$.^{1,13}

Σύμφωνα με τη δημοσίευση των Fetters et.al (1994), με την αύξηση του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς όσο μεγαλύτερο μήκος αποκτούν οι αλυσίδες του τόσο μεγαλύτερο όγκο καταλαμβάνουν στο χώρο. Αποτέλεσμα είναι να ενισχύεται η ανάπτυξη διαπλοκών μεταξύ των αλυσίδων.¹⁴

Ένα ακόμα μέγεθος, μοριακού βάρους, το οποίο αποκτά υπόσταση στα διαπλεκόμενα πολυμερή είναι το μοριακό βάρος των διαπλοκών (M_e). Το M_e μπορεί να αποδοθεί ως το ελάχιστο μοριακό βάρος που μπορεί να έχει μια αλυσίδα έτσι ώστε ο χώρος στον οποίο «διαχέεται» η αλυσίδα αυτή να είναι διπλάσιος από το χώρο που καταλαμβάνεται από τα τμήματα της αλυσίδας, αφήνοντας αρκετό χώρο για να εισχωρήσει μια αλυσίδα ίδιου μεγέθους.¹ Πιο απλά το M_e μπορεί να θεωρηθεί ως το μοριακό βάρος μεταξύ δύο γειτονικών διαπλοκών σε μια αλυσίδα πολυμερούς.¹³

Μια ακόμα ένδειξη της επίδρασης των διαπλοκών στα πολυμερικά τήγματα αποτελεί η παρατήρηση ενός καθαρού πλατώ στα διαγράμματα $G(t)$ και $G'(\omega)$ όταν το Μοριακό Βάρος του πολυμερούς υπερβαίνει το κρίσιμο Μοριακό Βάρος. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3 1, το εμφανιζόμενο πλατώ αυξάνει με την αύξηση του μοριακού βάρους (Onogi et al. 1970).^{1,15}



Σχήμα 1.3 2 Μέτρο Αποθήκευσης G' , ως συνάρτηση της συχνότητας στους 160°C για σχεδόν μονοδιάσπαρτο πολυστυρένιο μοριακού βάρους 580.000 g/mol μέχρι και 47.000 g/mol , από αριστερά προς δεξιά.¹

Η τιμή G' στην οποία εμφανίζεται το πλατώ ονομάζεται *entanglement plateau modulus*, G_N^0 . Το μοριακό βάρος στο οποίο αντιστοιχεί η αρχή αυτού του πλατώ είναι το M_c . Στο εύρος συχνοτήτων για το οποίο εμφανίζεται το πλατώ, το τήγμα συμπεριφέρεται ως ένα διασταυρωμένο ελαστομερές, επειδή το G' είναι σχεδόν σταθερό. Η τιμή του G_N^0 μπορεί να συσχετιστεί με την πυκνότητα των διαπλοκών, ν (αριθμό διαπλοκών ανά μονάδα όγκου), από τη θεωρία των Doi-Edwards (1986)¹² μέσω της σχέσης:

$$G_N^0 = (8/5)\nu k_B T \quad (1.3.1)$$

Με γνωστά τα ν και ρ για το πολυμερές μπορεί κανείς να υπολογίσει το M_e :

$$M_e = \frac{\rho N_A}{2\nu} = \frac{4}{5} \frac{\rho N_A k_B T}{G_N^0} \quad (1.3.2)$$

Προκύπτει ότι η τιμή του M_e κυμαίνεται περίπου σε τιμές μεταξύ του ενός πέμπτου με ενός δευτέρου του μεγέθους του M_c .^{1,13}

1.4 Ρεολογία.

Ρεολογία ορίζεται η επιστήμη των παραμορφώσεων και της ροής της ύλης, σύμφωνα με τον αποδεκτό ορισμό της Αμερικανικής Εταιρείας Ρεολογίας (American Society of Rheology). Σε αδρές γραμμές οι ιδιότητες μετρούμενες από την επιστήμη της ρεολογίας δηλώνουν το πόσο "σκληρό" ή "μαλακό" είναι ένα υλικό ή ανάλογα πόσο ρευστό ή πόσο στερεό είναι.^{1,16}

Όπως και σε άλλες επιστήμες οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούν υποδιαιρούνται σε κατηγορίες, η ρεολογία υποδιαιρείται σε γραμμική και μη γραμμική ρεολογία. Στην εν λόγω διπλωματική, θα υπολογιστούν μόνο γραμμικές ρεολογικές ιδιότητες. Η γραμμική ρεολογία πραγματεύεται μικρές παραμορφώσεις, οι οποίες δεν διαταράσσουν την εσωτερική δομή του συστήματος και άρα εξετάζεται μόνο η δυναμική στην ισορροπία.¹

Η παρούσα διπλωματική θα επικεντρωθεί στις γραμμικές ιξωδοελαστικές ιδιότητες των πολυμερών και πώς αυτές προκύπτουν από το μέτρο διατμητικής χαλάρωσης (Shear Relaxation Modulus), $G(t)$, το μέτρο αποθήκευσης $G'(\omega)$ (storage modulus), το μέτρο απωλειών, $G''(\omega)$ (loss modulus) και το δυναμικό ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης, η . Όπως θα παρουσιαστεί και εκτενέστερα στη συνέχεια το μέτρο αποθήκευσης και το μέτρο απωλειών χαρακτηρίζουν τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού σε ηρεμία καθώς και την απόκριση κατά την παραμόρφωσή του. Η μέτρηση των G' και G'' πειραματικά είναι συχνά ο πιο εύχρηστος τρόπος για το χαρακτηρισμό των μηχανικών ιδιοτήτων ενός σύνθετου υλικού. Ο υπολογισμός των προαναφερθέντων μέτρων και συντελεστών μπορεί να εκτιμηθεί και μέσω υπολογιστικών πειραμάτων με σχετική ευκολία όπως και έγινε στην παρούσα διπλωματική.¹

1.4.1 Μέτρο διατμητικής χαλάρωσης, $G(t)$.

Η απόκριση σε μια μικρή διατμητική παραμόρφωση γ δίνεται από τη σχέση:

$$\tau_{xy}(t) = \gamma G(t) \quad (1.4.1)$$

όπου το $G(t)$ είναι το διατμητικό μέτρο χαλάρωσης, το συγκεκριμένο μέγεθος αποτελεί τη συνάρτηση κλειδί για την γραμμική ρεολογία. Η χαλάρωση μετά από μια μικρή διαταραχή είναι γραμμικά ανάλογη του $G(t)$ όπως φαίνεται από την εξίσωση (1.4.1). Επιπλέον στην περίπτωση ομοιόμορφης ιζώδους ροής όπου ο ρυθμός διάτμησης φέρει εξάρτηση από το χρόνο, $\dot{\gamma}(t)$, σ' ένα Νευτωνικό ρευστό, η διατμητική τάση $\tau_{xy}(t)$ θα ήταν ανάλογη του ρυθμού διατμητικής παραμόρφωσης σε κάθε χρονική στιγμή. Στην περίπτωση, όμως, ενός πολύπλοκου υλικού όταν αυτό υπόκειται σε σταθερή διατμητική τάση, θα υπάρξει χρόνος υστέρησης μέχρι η διατμητική τάση να πάρει την τιμή της ισορροπίας της. Εάν υποθέσουμε ότι ο ρυθμός διάτμησης είναι απειροελάχιστος, τότε η διατμητική τάση αποδίδεται από τη σχέση^{16,17}

$$\tau_{xy} = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (1.4.2)$$

1.4.2 Μέτρα αποθήκευσης, $G'(\omega)$, και απωλειών, $G''(\omega)$.

Εάν χρειαστεί να μετρηθεί το μέτρο διατμητικής χαλάρωσης $G(t)$ στην πράξη, θα έπρεπε να γίνουν μικρά στιγμιαία βήματα διάτμησης μέτρου γ (διατμητικής παραμόρφωσης). Πειραματικά η δημιουργία βημάτων διατμητικής τάσης ή ρυθμού διάτμησης είναι πολύ δύσκολη.¹⁶

Γι αυτό στην πράξη ένας τρόπος για να ερευνηθεί κανείς τα χαρακτηριστικά της δομικής αναδιάταξης σ' ένα πολύπλοκο ρευστό, χωρίς να παραμορφώνει σημαντικά τη δομή του ρευστού, είναι η επιβολή μικρού πλάτους ταλαντευτικών διατμήσεων (small-amplitude oscillatory shearing). Κάτι τέτοιο μπορεί να γίνει με την εκτέλεση ταλαντωτικών πειραμάτων, $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$, οπότε και $\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t)$ όπου γ_0 είναι το πλάτος και ω είναι η γωνιακή συχνότητα.^{1,16}

Εάν το πλάτος γ_0 είναι αρκετά μικρό ($\gamma_0 \ll 1$) έτσι ώστε η δομή του υλικού δεν διαταράσσεται σημαντικά, τότε η μετρούμενη τάση κατά την ταλαντωτική διάτμηση ελέγχεται από τα μέτρα των αυθόρμητων αναδιατάξεων ή των χρόνων χαλάρωσης που παρουσιάζονται σε κατάσταση ηρεμίας ή ισορροπίας. Η διατμητική τάση $\sigma(t)$ που

παράγεται από μια μικρού πλάτους παραμόρφωση είναι ανάλογη του πλάτους της εξασκούμενης τάσης και είναι ημιτονοειδώς εξαρτώμενη στο χρόνο. Γενικότερα, η ημιτονοειδής τάση μπορεί να περιγραφεί βάσει της εξίσωσης¹:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (1.4.3)$$

Ο όρος που είναι ανάλογος του $G'(\omega)$ και είναι στην ίδια φάση με τη διατμητική παραμόρφωση ορίζει το μέτρο αποθήκευσης ενώ ο όρος που περιέχει το $G''(\omega)$ είναι σε φάση με το ρυθμό διατμητικής παραμόρφωσης και ορίζει το μέτρο απωλειών.¹

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin(\omega t) dt = \sum_i G_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (1.4.4)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \cos(\omega t) dt = \sum_i G_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (1.4.5)$$

Το μέτρο αποθήκευσης, $G'(\omega)$ εκφράζει την ελαστική ενέργεια, δηλαδή αποτελεί ένα μέτρο της αποθηκευμένης και ανακτώμενης ανά κύκλο στο σύστημα ενέργειας ενώ το μέτρο απωλειών, $G''(\omega)$ εκφράζει την ιξώδη συνιστώσα της ενέργειας και αποτελεί ένα μέτρο της ενέργειας που χάνεται υπό μορφή θερμότητας από το σύστημα. Ο λόγος $\frac{G''}{G'}$ καλείται εφαπτομένη απώλεια (lost tangent, $\tan\delta$). Όταν είναι μεγαλύτερος της μονάδας η συμπεριφορά των υλικών είναι πιο κοντά στα ρευστά ενώ όταν είναι μικρότερη της μονάδας η συμπεριφορά των υλικών είναι πιο κοντά σε εκείνη των στερεών.^{1,3}

Υπολογίζοντας τις εντός φάσης και εκτός φάσης ανταποκρίσεις, αντίστοιχα, το μιγαδικό μέτρο (complex modulus) ορίζεται ως :¹⁶

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt \quad (1.4.6)$$

Στη γραμμική περιοχή το δυναμικό ιξώδες είναι ανεξάρτητο του ρυθμού διάτμησης και έχει σταθερή τιμή, συχνά καλείται δυναμικό ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης (zero-shear-viscosity) και υπολογίζεται από το μέτρο διατμητικής χαλάρωσης μέσω της σχέσης^{13,16}

$$\eta = \eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) dt' \quad (1.4.7)$$

2. Υπολογιστικές Προσομοιώσεις.

Η ανάγκη σύνδεσης των ιδιοτήτων με τη σύσταση της ύλης με στόχο το σχεδιασμό υλικών ειδικά κατασκευασμένων για συγκεκριμένες εφαρμογές είναι η μεγαλύτερη πρόκληση της επιστήμης των υλικών. Τα τελευταία χρόνια οι μοριακές προσομοιώσεις έχουν αποδειχθεί εξαιρετικά βοηθητικές μπροστά σε αυτή την πρόκληση. Πραγματοποιούν υπολογιστικά πειράματα για την πρόβλεψη ιδιοτήτων για συστήματα, σε συνθήκες υπό τις οποίες θα ήταν δύσκολο ή και αδύνατο να πραγματοποιηθεί ένα συμβατικό πείραμα.^{18,19}

Παρόλη τη βοήθεια που παρέχει, η χρήση των προσομοιώσεων δεν μπορεί να θεωρηθεί πανάκεια μπροστά στα προβλήματα της επιστήμης των υλικών. Πολλές φορές αδυνατεί να περιγράψει ένα πραγματικό σύστημα ως έχει, αφού οι υπάρχουσες μέθοδοι επιτρέπουν τη μελέτη μόνον πολύ απλουστευμένων μοντέλων, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ασυμφωνιών μεταξύ θεωρίας και πειράματος. Οι ασυμφωνίες αυτές ενδεχομένως οφείλονται είτε σε υπεραπλούστευση του μοντέλου, είτε σε λάθος θεωρητική προσέγγιση ή και στα δύο προαναφερθέντα.^{18,19}

Επιπλέον οι υπάρχουσες υπολογιστικές δυνατότητες είναι ακόμα και σήμερα αδύνατο να απευθύνονται σε όλες τις χωρικές και χρονικές κλίμακες. Ένα απλό παράδειγμα είναι οι χαρακτηριστικοί χρόνοι μιας πολυμερικής αλυσίδας πολυαιθυλενίου ($C_{10.000}$) σε κατάσταση τήγματος η οποία για να διαχυθεί σε απόσταση ίση με το μήκος της χρειάζεται χρόνους που ξεπερνούν το 1ms. Την προσομοίωση τέτοιων χρόνων παραδοσιακές τεχνικές όπως η Μοριακή Δυναμική μπορούν να την πετύχουν μόνο σε "εξωτικά" υπολογιστικά συστήματα.^{19,20}

Αυτή η αδυναμία σε πολλά υλικά να περιγραφούν φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε κλίμακες χρόνου και μήκους πολύ μεγαλύτερες από αυτές στις οποίες μπορεί ν' ανταποκριθεί μια ατομιστική προσομοίωση για την περιγραφή ενός μακροσκοπικού φαινομένου οδήγησε στην ιδέα της αδροποίησης. (coarse-graining). Στις αδροποιημένες ή μεσοσκοπικές μεθόδους ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας περιορίζεται, τα φαινόμενα που εμφανίζονται σε μικρές χρονικές περιόδους μπορούν να περιγραφούν στοχαστικά και όλο και μεγαλύτεροι χρόνοι και διαστάσεις καθίστανται προσβάσιμα.¹⁹

Επιπλέον η ανάγκη χρήσης μεσοσκοπικών μεθόδων μπορεί να δειχθεί και απαγωγικά όπως σε προβλήματα βιομηχανικής κλίμακας όπου ενδιαφέρει η ρεολογική

συμπεριφορά των πολυμερικών τηγμάτων. Η ρεολογία στη βιομηχανία είναι υψίστης σημασίας για τη βελτίωση των συνθηκών κατά τις διεργασίες, επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα την ελάχιστη δυνατή κατανάλωση ενέργειας. Γι' αυτό το σκοπό οι προσομοιώσεις είθισται να γίνονται κυρίως με τη χρήση υπολογιστικής ρευστομηχανικής (Computational fluid dynamics [CFD]). Στους υπολογισμούς CFD η συμπεριφορά του υλικού εξετάζεται με τη χρήση μακροσκοπικών εξισώσεων, (π.χ. Navier Stokes), ενώ για τη σχέση τάσης-παραμόρφωσης χρησιμοποιούνται υλικές σχέσεις (constitutive relations). Όμως, πολύ συχνά, απαιτούνται λεπτομερέστερα μοντέλα που θα λαμβάνουν συγκεκριμένα μοριακά χαρακτηριστικά του πολυμερικού συστήματος. Για τις μοριακές προσομοιώσεις οι χρόνοι χαλάρωσης δεν είναι εφικτά ανιχνεύσιμοι, οπότε η χρήση αδροποιημένων μοντέλων (coarse-grained models) είναι απαραίτητη έτσι ώστε να προσπεραστεί αυτός ο χωρικός και χρονικός περιορισμός.^{19,21}

Η ανάπτυξη αδροποιημένων μοντέλων με σκοπό τη ρεολογική μελέτη τηγμάτων επιχειρήθηκε και συνεχίζει να επιχειρείται από μεγάλο αριθμό ερευνητών. Αυτά τα μοντέλα καλούνται να προσομοιώσουν το φαινόμενο των διαπλοκών (1.3) και πως αυτό επηρεάζει τη κίνηση των πολυμερικών συστημάτων. Παραδείγματα τέτοια αποτελούν τα Bead-spring simulations (Baumgärtner και Binder²², Kremer^{23,24} κ.α.), United-atom simulations (Harmandaris et al.²⁵). Αυτού του είδους τα μοντέλα δεν είναι πρακτικά εξαιτίας του μεγάλου υπολογιστικού τους κόστους.²¹

Μία από τις πιο πρόσφορες μεθόδους προσομοίωσης στο αδροποιημένο σύστημα αναπαράστασης είναι η δυναμική Langevin (2.1.1). Όσον αφορά τις διαπλοκές η στρατηγική που υιοθετείται για την ανάπτυξη μεσοσκοπικών μοντέλων είναι η χρήση συνδέσμων ή αβαρών ελατηρίων. Παραδείγματα τέτοιων μοντέλων αποτελούν το μοντέλο σωλήνα (tube model) των Edwards and de Gennes¹², το μοντέλο Απελευθέρωσης Περιορισμών (Constraint Release[CR]), μοντέλα ολισθαινόντων συνδέσμων (Slip-link models [Hua and Schieber²⁶]), και μοντέλα ολισθαινόντων ελατηρίων (Slip-spring models [Likhtmann]²⁷).²¹

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν και άλλα αδροποιημένα μοντέλα, οποία δε θα αναφερθούν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Ένα εξαιρετικό άρθρο ανασκόπησης είναι η δημοσίευση του Masubuchi 2014.²¹

Στις επόμενους παραγράφους θα αναλυθεί η δυναμική Brown, που επιτρέπει την πρόσβαση σε μεσοσκοπικές κλίμακες χώρου και χρόνου και επιπλέον η μέθοδος κινητικής προσομοίωσης Μόντε Κάρλο (kinetic Monte Carlo simulation) για την

περιγραφή σπάνιων συμβάντων που πραγματοποιούνται σε μεγάλους (υπολογιστικούς) χρόνους.

2.1 Μέθοδος Προσομοίωσης.

2.1.1 Δυναμική Brown.

Κατά την προσομοίωση ενός μεγάλου συστήματος, υπάρχει η επιθυμία να κρατηθεί ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας όσο το δυνατόν μικρότερος γίνεται. Κάτι τέτοιο καθίσταται δυνατό με την παράλειψη σωματιδίων των οποίων η κίνηση δε θεωρείται σημαντική για την παρακολούθηση της εξέλιξης το συστήματος. Όμως, οι δυνάμεις αυτών των σωματιδίων ως πάνω στα υπόλοιπα είναι απαραίτητο να παρασταθούν με τον ακριβέστερο δυνατό τρόπο. Όταν η κίνηση των παραλειπομένων σωματιδίων είναι πολύ γρηγορότερη απ' αυτή των σωματιδίων που διατηρούνται στην περιγραφή του συστήματος (timescale separation), αποδεικνύεται ότι οι δυνάμεις αυτές είναι δύο κατηγοριών: δυνάμεις εξαρτώμενες από τη θέση και την ταχύτητα των διατηρούμενων σωματιδίων (δυνάμεις τριβής, friction forces) και δυνάμεις τυχαίας κατεύθυνσης εξαρτώμενες μόνο από το χρόνο (τυχαίες δυνάμεις, random forces). Δηλαδή, κατά την προσομοίωση ενός συστήματος, η επίπτωση των βαθμών ελευθερίας που παραλείπονται πάνω στους βαθμούς ελευθερίας που λαμβάνονται υπ' όψη αναλυτικά περιγράφεται περιληπτικά μέσω των δυνάμεων τριβής και των τυχαίων δυνάμεων.^{16,28}

Το πλεονέκτημα της δυναμικής Brown έγκειται στο γεγονός ότι δίνει τη δυνατότητα πολύ μεγάλων βημάτων ολοκλήρωσης εν συγκρίσει με άλλες υπολογιστικές μεθόδους (π.χ μοριακή δυναμική). Η διακριτοποίηση των χρονικών διαστημάτων αφορά συστήματα στα οποία ένα είδος κίνησης γίνεται σε πολύ μικρότερη περίοδο από άλλα φαινόμενα και το ταχύ φαινόμενο δεν έχει ενδιαφέρον. Προφανώς η δειγματοληψία από μια κατανομή πιθανοτήτων μιας στοχαστικής διεργασίας οδηγεί, σε απώλεια της αναλυτικής μικροσκοπικής πληροφορίας του συστήματος. Παρόλα αυτά καθίσταται δυνατή η απλοποίηση των διαφορετικών κινήσεων των σωματιδίων η εκμετάλλευση της οποίας επιτρέπει την αδροποίηση σωματιδίων του συστήματος. Αυτό δίνει τη δυνατότητα επίλυσης προβλημάτων σε μεγαλύτερες χωρικές κλίμακες και επιπλέον μελέτη φαινομένων (π.χ. χρόνοι χαλάρωσης) που εμφανίζονται σε χρόνους της τάξης των ms ή και μεγαλύτερων.^{16,19,29,30}

Συστήματα που υπόκεινται στη δυναμική Brown οδηγούν στη χρήση της εξίσωσης Langevin. Μια δύναμη τριβής ($-\xi m \mathbf{v}(t)$), εξαρτώμενη από την ταχύτητα του σωματιδίου χρησιμοποιείται έτσι ώστε να περιγράψει έμμεσα το περιβάλλον όπου βρίσκεται το σωματίδιο (π.χ. διαλύτης). Επιπλέον εισάγεται μια τυχαία δύναμη $\mathbf{R}(t)$, όπως επιτάσσει το θεώρημα διακυμάνσεων - απωλειών (fluctuation dissipation theorem), η οποία σε αντίθεση με τη δύναμη τριβής έρχεται να προσθέσει κινητική ενέργεια στο σύστημα. Η στοχαστική δύναμη $\mathbf{R}(t)$ θεωρείται ότι είναι μια γκαουσιανή τυχαία μεταβλητή με μηδενικό μέσο όρο ($\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0$) και απειροστά βραχεία μνήμη της πρότερης ιστορίας της, δηλαδή αποσυσχετίζεται αμέσως από τον εαυτό της.^{16,28}

Τέλος εισάγεται δύναμη $\mathbf{F}(\{\mathbf{r}(t)\})$ η οποία εξαρτάται από τις θέσεις των σωματιδίων του συστήματος. Η συστηματική αυτή δύναμη προκύπτει από την ελεύθερη ενέργεια αλληλεπίδρασης των βαθμών ελευθερίας που διατηρούνται στην περιγραφή του συστήματος μέσα στο λουτρό των γρήγορων, παραλειπόμενων βαθμών ελευθερίας.¹⁶

Βάσει των πιο πάνω η κίνηση ενός σωματιδίου i μετατρέπεται στη στοχαστική διαφορική εξίσωση :

$$m_i \dot{\mathbf{v}}_i(t) = \mathbf{F}_i(\{\mathbf{r}_i(t)\}) - \xi_i m_i \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{R}_i(t) \quad (2.1.1)$$

Επιπλέον η δυναμική Langevin ορίζει ότι οι διαφορετικές συνιστώσες (στο χώρο) της τυχαίας δύναμης είναι ασυσχέτιστες μεταξύ τους,

$$\langle \mathbf{R}(0) \cdot \mathbf{R}(t) \rangle = 6\xi m k_B T \delta(t) \quad (2.1.2)$$

Δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ τυχαίας δύναμης και ταχύτητας του σωματιδίου ούτε μεταξύ τυχαίας και συστηματικής δύναμης καθ' οποιονδήποτε συνιστώσα τους.

$$\langle \mathbf{v}(0) \mathbf{R}(t) \rangle_{ens} = 0 \quad t \geq 0 \quad (2.1.3)$$

$$\langle \mathbf{F}(0) \mathbf{R}(t) \rangle_{ens} = 0 \quad t \geq 0 \quad (2.1.4)$$

Ο μέθοδοι προσομοίωσης που χρησιμοποιούνται στηρίζονται στην ολοκλήρωση της εξίσωσης (2.1.1) για μικρά διαστήματα Δt . Ενδεικτικά αλγόριθμοι ολοκλήρωσης της σχέσης (2.1.1) για υπολογισμό των αντιπροσωπευτικών τροχιών ή ταχυτήτων μπορούν να ληφθούν με αλγόριθμους όπως ο αλγόριθμος predictor (Ermak,

1976), αλγόριθμοι τύπου Verlet ή και αλγόριθμοι των Van Gunsteren και Berendsen (1982).^{28,31,32}

2.1.2 Εξίσωση Θέσεων Langevin (Position Langevin Equation).

Η εξίσωση θέσεων Langevin (ή δυναμική Brown) προέρχεται από απλοποίηση της εξίσωσης Langevin, σχέση (2.1.1), εάν ληφθούν υπόψη κάποιες παραδοχές για το εξεταζόμενο σύστημα.

Εάν θεωρηθούν αρκετά μεγάλα βήματα στο χρόνο έτσι ώστε $\Delta t \gg 1/\zeta$, οι τιμές των ταχυτήτων σε χρόνο $\mathbf{v}(t)$ ή $\mathbf{v}(t + \Delta t)$ θα είναι κατανεμημένες κατά μια κατανομή (ισοροπίας) Maxwell-Boltzmann. Εν αντιθέσει η εξέλιξη των θέσεων $\mathbf{r}(t)$ προς την κατανομή ισοροπίας τους είναι πολύ βραδύτερη από αυτή των ταχυτήτων.²⁸

Μαθηματικά όταν οι χρόνοι που ενδιαφέρουν είναι αρκετά μεγάλοι και άρα απαιτείται μεγάλο βήμα $\Delta t \gg 1/\zeta$ τότε με απλή διαστατική ανάλυση των όρων της ταχύτητας προκύπτει ότι:

$$|m \dot{\mathbf{v}}(t)| \sim m \frac{|\Delta \mathbf{v}|}{\Delta t} \sim m \frac{|\mathbf{v}|}{\Delta t} \ll m \frac{|\mathbf{v}|}{1/\zeta} \sim |m \zeta \mathbf{v}(t)| \quad (2.1.5)$$

Επομένως ο αδρανειακός όρος (αριστερό μέλος της σχέσης (2.1.1)) καθίσταται ασήμαντος μπροστά στον όρο τριβής.²⁸

Με άλλα λόγια, η τριβή είναι υψηλή (όριο υψηλών τριβών = high friction limit) με αποτέλεσμα οι αλλαγές στην ταχύτητα να επιτελούνται σε χρονική περίοδο τέτοια ώστε οι αλλαγές στις συστηματικές δυνάμεις να μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες. Η εξίσωση θέσεων Langevin δίνεται από τη σχέση:^{28,33}

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{m_i \zeta_i} \mathbf{F}_i(\{\mathbf{r}_i(t)\}) + \frac{1}{m_i \zeta_i} \mathbf{R}_i(t) \quad (2.1.6)$$

Η στοχαστική διαφορική εξίσωση (2.1.6) η οποία διέπει την κίνηση Brown πρέπει να ολοκληρωθεί προς τα εμπρός στο χρόνο για τον υπολογισμό της τροχιάς κίνησης των σωματιδίων.³⁰

Η αριθμητική ολοκλήρωση της εξίσωσης θέσεων Langevin, σχέσης (2.1.6), δίνεται βάσει του αλγορίθμου των Van Gunsteren και Berendsen από τη σχέση:¹¹

$$\mathbf{r}_i(t_n + \Delta t) = \mathbf{r}_{i,a}(t_n) + \frac{1}{\zeta_i} \left[\mathbf{F}_i(t_n) \Delta t + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{F}}_i(t_n) (\Delta t)^2 \right] + \Delta \mathbf{r}_i^G(\Delta t) \quad (2.1.7)$$

Η τυχαία μετατόπιση $\Delta \mathbf{r}_i^G (\Delta t)$ δειγματοληπτείται από τρεις ανεξάρτητες κατανομές Gauss με μηδενικό μέσον όρο και διασπορά:

$$\langle [\Delta \mathbf{r}_i^G (\Delta t)]^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta_i} \Delta t \quad (2.1.8)$$

με $\zeta_i = m_i \zeta_i$. Αναγκαίο είναι να διευκρινιστεί ότι η ανάλυση της Δυναμικής Brown που πραγματοποιήθηκε παρόλο που αναφέρθηκε με τελικό σκοπό την εξέταση ενός συστήματος σωματιδίων Brown σκόπιμα αμέλησε οποιοσδήποτε υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις. Η αιτία είναι ότι όπως θα καταδεχτεί και στη συνέχεια η εφαρμογή της δυναμικής Brown αποσκοπεί στη μελέτη της δυναμικής πολυμερικού τήγματος και άρα οι δημιουργούμενες υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις που θα έπρεπε να εμφανίζονταν στα σωματίδια Brown λόγω κίνησης των σωματιδίων του διαλύτη μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες σε σχέση με τις υπόλοιπες εμφανιζόμενες δυνάμεις. (screening of hydrodynamic interactions).

2.2 Κινητική Προσομοίωση Monte Carlo.

Η δυναμική πολλών συστημάτων είναι αργή επειδή ακολουθεί μια διαδοχική ακολουθία σπάνιων συμβάντων μεταξύ διαφορετικών περιοχών στο χώρο απεικονίσεώς τους, οι οποίες καλούνται καταστάσεις. Η κάθε κατάσταση αποτελεί μια "λεκάνη" (basin) χαμηλής δυναμικής ενέργειας και μπορεί να διαθέτει ένα ή και περισσότερα ελάχιστα ενέργειας. Ακόμα αυτές οι καταστάσεις του συστήματος αποτελούν περιοχές στις οποίες το σύστημα παγιδεύεται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Γι' αυτό οι μεταβάσεις από μια κατάσταση σε μια άλλη καλούνται σπάνια συμβάντα (infrequent events), υπό την έννοια ότι ο μέσος χρόνος παραμονής σε μια κατάσταση είναι μεγάλος συγκρινόμενος με το χρόνο που προκειμένου το σύστημα αποκαταστήσει την τοπική κατανομή ισορροπίας του μέσα σε μία κατάσταση. Παραδείγματα φαινομένων τα οποία μπορούν να θεωρηθούν ως διαδοχική ακολουθία σπάνιων συμβάντων περιλαμβάνουν τη διάχυση προσμίξεων στα μέταλλα και τους ημιαγωγούς, καθώς και αερίου σε άμορφο πολυμερές, την αναδίπλωση πρωτεϊνών κ.α.³⁴

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή αυτού του κεφαλαίου η χρήση συμβατικών τεχνικών μοριακής προσομοίωσης, όπως η μοριακή δυναμική αδυνατεί να περιγράψει τέτοια φαινόμενα επειδή οι χρόνοι που τα χαρακτηρίζουν είναι πολύ μεγάλοι σε σχέση με τις δυνατότητες αυτών των τεχνικών. Μια κατάλληλη μέθοδος για την

περιγραφή αυτών των φαινομένων αποτελεί η κινητική προσομοίωση Μόντε Κάρλο (kinetic Monte Carlo). Η ανάλυση σπάνιων συμβάντων βασιζόμενη σε ατομικού επιπέδου πληροφορίες, εντοπίζει καταστάσεις i και υπολογίζει τις σταθερές ρυθμού μεταβάσεις $k_{i \rightarrow j}$ μεταξύ αυτών των καταστάσεων. Το $k_{i \rightarrow j}$ αποτελεί τη δεσμευμένη πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου της μετάβασης στην κατάσταση j δεδομένου ότι το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση i . Εφόσον οι καταστάσεις και οι σταθερές ρυθμού είναι γνωστές, η εξέλιξη του συστήματος σε επίπεδο καταστάσεων μπορεί να παρακολουθείται από την ακόλουθη εξίσωση (master equation):

$$\frac{\partial P_i(t)}{\partial t} = \sum_{j \neq i} P_j(t) k_{j \rightarrow i} - P_i(t) \sum_{j \neq i} k_{i \rightarrow j} \quad (2.2.1)$$

Ο ρυθμός $k_{i \rightarrow j}$ είναι ανεξάρτητος του χρόνου λόγω του διαχωρισμού χρόνων (timescale separation) και καθιστά τη μετάβαση από i σε j σπάνιο συμβάν. Το $P_i(t)$ αποτελεί την πιθανότητα το σύστημα να βρίσκεται στην κατάσταση i σε χρόνο t . Γενικότερα η εξέλιξη του συστήματος στο χώρο των καταστάσεων αποτελεί μια στοχαστική ανέλιξη (Poisson process).³⁴

Όσον αφορά την παρακολούθηση και καταγραφή της σταδιακής εξέλιξης του συστήματος, εφόσον είναι γνωστές οι καταστάσεις i , οι μεταβάσεις μεταξύ των καταστάσεων και οι σταθερές $k_{i \rightarrow j}$ μπορούν να πραγματοποιηθούν με την παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού στοχαστικών τροχιών του συστήματος, σύμφωνα με την εξίσωση (2.2.1). Κάθε τροχιά περιλαμβάνει μια ακολουθία μεταβάσεων μεταξύ καταστάσεων. Οι μεταβάσεις πραγματοποιούνται σε χρονικές στιγμές οι οποίες επιλέγονται με τη γένεση ψευδοτυχαίων αριθμών.³⁴

Για να ξεκινήσει κανείς μια προσομοίωση κινητικής Μόντε Κάρλο (kMC) καταρχάς κατανέμει ένα μεγάλο αριθμό N ανεξάρτητων "περπατητών" (walkers) ανάμεσα στις καταστάσεις του συστήματος σύμφωνα με μια κατανομή πιθανοτήτων πάνω σε όλες τις καταστάσεις $P_i(0)$, $i = 1, 2 \dots n$.

Ο συμβολισμός $N_i(t)$ υποδηλώνει τον αριθμό των περπατητών που βρίσκονται στην κατάσταση i σε χρόνο t . Αρχικά $\frac{N_i(0)}{N} \approx P_i(0)$. Αφού γίνει η αρχικοποίηση για $t = 0$ το σχήμα της προσομοίωσης kMC κινείται ως εξής:

- i.* Για κάθε κατάσταση i η οποία είναι κατειλημμένη σε χρόνο t , υπολογίζονται οι ροές (fluxes) $R_{i \rightarrow j}(t) = N_i k_{i \rightarrow j}$ σε όλες τις πιθανές καταστάσεις j με τις οποίες

- συνδέεται. Επιπλέον υπολογίζεται η συνολική ροή $R(t) = \sum_i \sum_j R_{i \rightarrow j}(t)$ και οι πιθανότητες $q_{i \rightarrow j}(t) = R_{i \rightarrow j}(t)/R(t)$.
- ii. Δημιουργείται ένας ψευδοτυχαίος αριθμός $\xi \in [0,1)$. Επιλέγεται ο χρόνος εμφάνισης της επόμενης μετάβασης στο δίκτυο των καταστάσεων $\Delta t = -\frac{\ln(1-\xi)}{R(t)}$. Επιλέγεται η επόμενη μετάβαση επιλέγοντας ένα από τα πιθανά $i \rightarrow j$ σύμφωνα με τις πιθανότητες $q_{i \rightarrow j}(t)$.
 - iii. Από τους $N_i(t)$ περπατητές που βρίσκονται στην κατάσταση i επιλέγεται ένα με πιθανότητα $\frac{1}{N_i(t)}$ και μετακινείται στην κατάσταση j .
 - iv. Υπολογίζονται οι τιμές για το συγκεκριμένο χρονικό βήμα με ανανέωση των πινάκων που κρατούν τις θέσεις όλων των περπατητών έτσι ώστε να ληφθεί υπόψη η εφαρμοζόμενη μετάβαση. Ανανεώνεται η κατάσταση των αριθμών $N_i(t+\Delta t) = N_i(t) - 1$ και $N_j(t+\Delta t) = N_j(t) + 1$.
 - v. Επιστρέφει στο βήμα i για υπολογισμό της νέας μετάβασης.³⁴

Επιλέχθηκε να δοθεί ένα γενικότερο σχήμα κινητικής Μόντε Κάρλο από το χρησιμοποιούμενο στον οποίο στηρίχθηκε η παρούσα διπλωματική, με σκοπό να δοθεί η γενικότερη εικόνα της μεθόδου. Το ακριβές σχήμα για τη διπλωματική δίνεται στο (3.6).

3. EMSIPON.

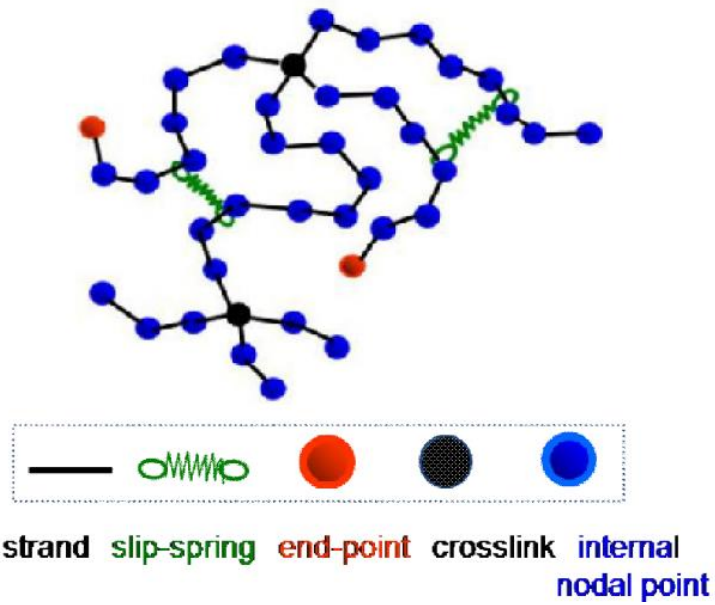
3.1 Περιγραφή Κώδικα EMSIPON.

Ο Κώδικας EMSIPON (Engine for Mesoscopic Simulations of Polymer Networks) είναι γραμμένος σε C++ και παρέχει τη δυνατότητα μέσω μιας συνεπούς και ενδεδειγμένης αδροποιημένης μεθόδολογίας, μοριακής προσομοίωσης πολυμερικών τμημάτων και σταυροδεσμευμένων πολυμερικών δικτύων σε ρεαλιστικούς χρόνους (ms) και σε κλίμακες μεγέθους της τάξης των 100 nm. Επιτυγχάνοντας προσομοιώσεις σε αυτές τις χωρικές και χρονικές κλίμακες αφ' ενός προβλέπονται οι γραμμικές ιξωδοελαστικές ιδιότητες πολυμερικών τμημάτων και σταυροδεσμευμένων πολυμερικών δικτύων, αφ' ετέρου γίνεται δυνατή η διεξαγωγή (εικονικών) μονοδιάστατων πειραμάτων επιμήκυνσης/συμπίεσης. Η κίνηση των υπερατόμων (beads) στο τρισδιάστατο χώρο ελέγχεται μέσω της Δυναμικής Brown (Brown Dynamics) ενώ ο κώδικας βρίσκεται σε φάση επέκτασης, η οποία αφορά την ένταξη της μεθόδου Dissipative Particle Dynamics.^{11,35-37}

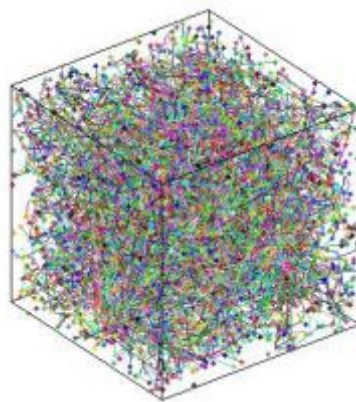
Η εισαγωγή του φαινομένου των διαπλοκών μεταξύ αλυσίδων επιτυγχάνεται με την εισαγωγή των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας (slip-springs). Αξίζει να αναφερθεί ότι στο μεσοσκοπικό αυτό επίπεδο η έννοια του ελατηρίου μεταβλητής συνδεσμολογίας δεν είναι εντελώς ξεκάθαρη ως προς το φυσικό της νόημα, δηλαδή κάθε ελατήριο μεταβλητής συνδεσμολογίας δεν αντιστοιχεί απαραίτητα σε μια διαπλοκή. Μια ερμηνεία του ρόλου των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας στην κίνηση των αλυσίδων μπορεί να διατυπωθεί εάν αυτά θεωρηθούν ως ήπιοι περιορισμοί στην πλευρική κίνηση της αλυσίδας του πολυμερούς αλλά όχι στην κίνηση κατά τον κύριο άξονα της αλυσίδας. Όσο αφορά τη δημιουργία των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας αυτά μπορούν να εισαχθούν τυχαία στην ισορροπημένη απεικόνιση του συστήματος ή ακόμα μπορούν να δημιουργηθούν ακολουθώντας ένα σχήμα Κινητικής Προσομοίωσης Μόντε Κάρλο (Kinetic Monte Carlo), το οποίο θα αναλυθεί στην συνέχεια (ενότητα 3.6). Κατά την τυχαία εισαγωγή στην αρχική απεικόνιση των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας, ο αριθμός τους επιλέγεται έτσι ώστε να είναι σύμφωνος με το μοριακό βάρος μεταξύ των διαπλοκών, M_e , του συγκεκριμένου πολυμερούς. Κάθε ζεύγος υπερατόμων (beads) μπορεί να ενωθεί διαμέσου ενός ελατηρίου μεταβλητής συνδεσμολογίας εφόσον η μεταξύ τους απόσταση είναι μικρότερη μιας παραμέτρου l_{ss} . εξίσωση. Ο

εναλλακτικός τρόπος δημιουργίας των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας περιλαμβάνει την εισαγωγή μιας αρχικής απεικόνισης απαλλαγμένης από αυτά (χρειάζονται μόνο δύο για να ξεκινήσει τη δημιουργία ο αλγόριθμος). Με τη χρήση ενός σχήματος κινητικής προσομοίωσης Μόντε Κάρλο γίνεται σταδιακά η δημιουργία των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας καθώς εξελίσσεται η απεικόνιση του συστήματος στο χώρο. Το σχήμα αυτό συνεχίζει μέχρι ο αριθμός των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας να φτάσει τον επιθυμητό, όταν αυτό ολοκληρωθεί μπορεί η ενέργεια του συστήματος να ελαχιστοποιηθεί ξανά. υπό την παρουσία τους.^{11,37}

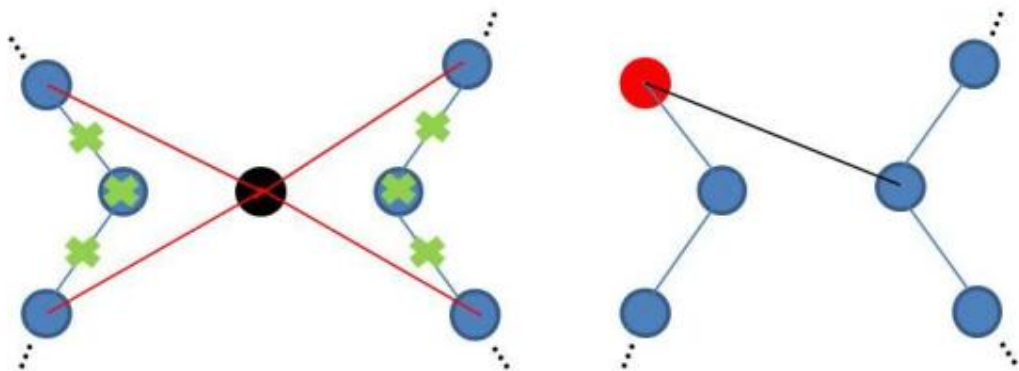
Όσο αφορά την προσομοίωση σταυροδεσμευμένων πολυμερικών δικτύων, χρησιμοποιούνται δύο αλγόριθμοι για τη δημιουργία των αρχικών απεικονίσεων. Συγκεκριμένα, ο πρώτος αλγόριθμος εφαρμόζεται για τυχαία σταυροδέσμευση (random-crosslinking), η οποία επιτυγχάνεται με τη διασπορά ενός προκαθορισμένου αριθμού τυχαίων σημείων που αποτελούν τα σημεία χημικής πρόσδεσης (μόνιμοι σύνδεσμοι) δύο γειτονικών πολυμερικών αλυσίδων. Ο δεύτερος αλγόριθμος ενώνει τα ακραία υπεράτομα όλων των πολυμερικών αλυσίδων ενός γραμμικού τμήματος με εσωτερικά σημεία άλλων, γειτονικών αλυσίδων (end - grafting). Στα Σχήμα 3.1 1 και Σχήμα 3.1 2 απεικονίζεται η αναπαράσταση ενός πολυμερικού δικτύου στο αδροποιημένο επίπεδο και ενός σταυροδεσμευμένου πολυμερικού δικτύου (cis-1,4-πολυισοπρενίου) με όλα τα υπεράτομα να βρίσκονται εντός του κουτιού προσομοίωσης. Επιπλέον στο Σχήμα 3.1 3 δίνονται οι σχηματικές αναπαραστάσεις των δύο προαναφερθέντων αλγορίθμων σταυροδέσμευσης.³⁷



Σχήμα 3.1 1 Σχηματική αναπαράσταση ενός πολυμερικού δικτύου στο αδροποιημένο επίπεδο.³⁷



Σχήμα 3.1 2 Οπτικοποίηση ενός σταυροδεσμευμένου πολυμερικού δικτύου cis-Pi στο αδροποιημένο επίπεδο αναπαράστασης με όλα τα υπεράτομα να βρίσκονται εντός του κουτιού προσομοίωσης.³⁷



Σχήμα 3.1 3 Σχηματικές αναπαραστάσεις της τυχαίας σταυροδεσμευσης (α) και της σταυροδέσμευσης των ακραίων υπερατόμων (β).³⁷

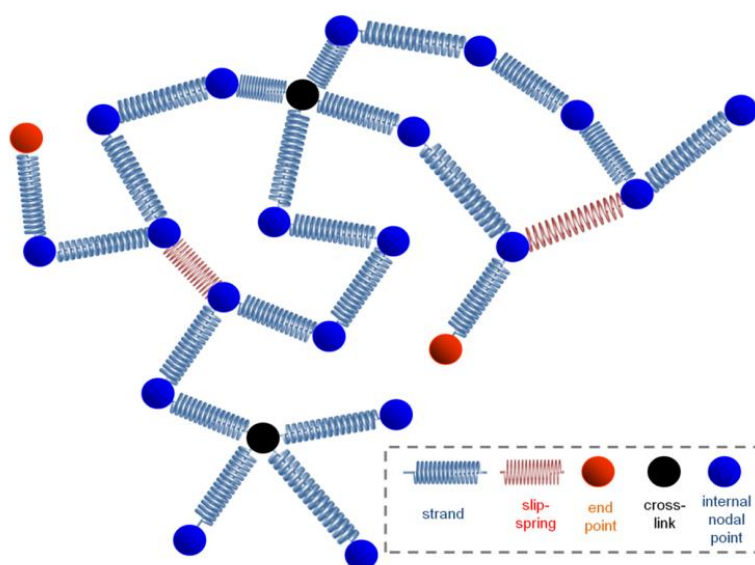
Όπως προαναφέρθηκε, ο κώδικας EMSIPON στοχεύει στην πρόβλεψη των γραμμικών ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων ενός πολυμερικού δικτύου, τόσο παρουσία όσο και απουσία σταυροδεσμεύσεων. Αυτό καθίσταται δυνατό με τον υπολογισμό του μέτρου διατμητικής χαλάρωσης (stress relaxation function), $G(t)$, το οποίο υπολογίζεται μέσω των μη διαγώνιων στοιχείων του τανιστή τάσεων λαμβάνοντας υπόψη όλες τις συστηματικές δυνάμεις του συστήματος. Ο υπολογισμός του $G(t)$ επιτυγχάνεται μέσω του αλγόριθμου συσχέτισης πολλαπλών "ταύ" (multiple tau correlator algorithm) ο οποίος αναπτύχθηκε από τους Ramírez et al.³⁸ Επιπλέον δίνεται πλήρης έλεγχος των δομικών ιδιοτήτων με σκοπό να ελεγχθεί εάν οι πολυμερικές αλυσίδες παραμένουν αδιατάρακτες ως προς τη διαμόρφωσή τους.¹¹

Επιπλέον μέσω των προσομοιώσεων BD (και DPD) παρέχεται η δυνατότητα «εικονικών» πειραμάτων για τη μελέτη των μηχανικών παραμορφώσεων των δικτύων και εκτός ισορροπίας προσομοιώσεις κατά την άσκηση σταθερού ρυθμού διατμητικής παραμόρφωσης. Αυτού του είδους οι προσομοιώσεις δίνουν τη δυνατότητα υπολογισμού μη γραμμικών ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των πολυμερών. Όσο αφορά την εκτέλεση εικονικών πειραμάτων μηχανικής παραμόρφωσης, μέσω του κώδικα EMSIPON καθίστανται δυνατές μονοδιάστατες εφελκυστικές ή θλιπτικές παραμορφώσεις σε διασταυρωμένα πολυμερικά δίκτυα υπό δεδομένο ρυθμό παραμόρφωσης. Στις προαναφερθείσες προσομοιώσεις, ο προσανατολισμός των εντροπικών ελατηρίων (strands), των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας (slip springs) καθώς και των τμημάτων των υποαλυσίδων μεταξύ των μόνιμων συνδέσμων περιγράφεται μέσω του τανυστή Saube (Saube ordering tensor).^{11,35,36}

Τόσο οι σε ισορροπία αλλά και οι εκτός ισορροπίας BD/kMC προσομοιώσεις μπορούν να διενεργηθούν με τη χρήση της παράλληλης έκδοσης του κώδικα EMSIPON ο οποίος αναπτύχθηκε με χρήση της δομής Message Passing Interface. Παράλληλες παραμορφώσεις μπορούν να τρέξουν μέχρι και σε 16 πυρήνες καλύπτοντας χρονικές κλίμακες αρκετών microseconds και σε κλίμακα μεγέθους αρκετών νανομέτρων. Όσο αφορά τις προσομοιώσεις DPD/kMC, η δοκιμαστική έκδοση πρόσφατα έχει αναπτυχθεί, γι αυτό αρκετές δοκιμές και διορθώσεις γίνονται στον κώδικα σε αυτή τη φάση.

3.2 Περιγραφή του πολυμερούς.

Στα πλαίσια του κώδικα τα πολυμερή αναπαρίστανται από γραμμικές αλυσίδες οι οποίες αποτελούνται από ακολουθίες υπερατόμων (beads) ,ενωμένων με εντροπικά ελατήρια (strands), ενώ όπως προαναφέρθηκε οι διαπλοκές εισάγονται μέσω ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας (slip-spring) που συνδέουν γειτονικές αλυσίδες. Πιο συγκεκριμένα, κάθε υπεράτομο απαρτίζεται από ένα αριθμό στατιστικών τμημάτων Kuhn (Kuhn Segments), τα οποία με τη σειρά τους απαρτίζονται από έναν αριθμό μονομερών. Επιπλέον στα πολυμερικά συστήματα, τα υπεράτομα διακρίνονται σε ακραία υπεράτομα (end-points), εσωτερικά υπεράτομα (internal nodal points), καθώς και σε σταυροδεσμούς στην περίπτωση των ελαστομερών. Αναπαράσταση ενός πολυμερικού δικτύου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2 1. όπου αναπαρίστανται όλα τα δομικά του στοιχεία. ^[1]



Σχήμα 3.2 1 Αναπαράσταση δικτύου ενός πολυμερικού τμήματος ή ελαστομερούς. Τα ακραία υπεράτομα, τα εσωτερικά υπεράτομα και οι μόνιμοι σύνδεσμοι παρουσιάζονται με κόκκινες μπλέ και μαύρες σφαίρες, αντίστοιχα. Τα εντροπικά ελατήρια κατά μήκος των αλυσίδων εμφανίζονται με μπλε ενώ τα ελατήρια μεταβλητής συνδεσμολογίας με κόκκινο. ¹¹

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα ασχοληθεί με πολυμερικά τμήματα οπότε τα υπο προσομοίωση συστήματα στερούνται σταυροδεσμών.

Οι παρεχόμενες δυνατότητες από τον κώδικα για την εισαγωγή των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας στο υπό εξέταση σύστημα αναπτύχθηκαν στην ενότητα

(3.1) και όπως αναφέρθηκε τα ελατήρια αυτά εισάγουν την έννοια των διαπλοκών στο σύστημα, έτσι ώστε τα μακρομόρια να ακολουθούν την κίνηση έρπυσης (reptational motion). Πιο αναλυτικά, ένα ελατήριο μεταβλητής συνδεσμολογίας ενώνει δύο διαφορετικά εσωτερικά υπεράτομα ή ακραία υπεράτομα σε δύο διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες και στοχαστικά μπορεί να καταστραφεί όταν ένα ή δύο από τα υπεράτομα που ενώνει είναι ακραίο υπεράτομο. Για να αντισταθμιστεί η καταστροφή ενός ελατηρίου μεταβλητής συνδεσμολογίας δημιουργείται ένα νέο από αλυσίδες με ελεύθερα άκρα.¹¹

3.3 Η Θερμοδυναμική του συστήματος.

Το προαναφερθέν μεσοσκοπικό μοντέλο του συστήματος θερμοδυναμικά περιγράφεται από την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz λαμβάνοντας υπ' όψη τόσο τις δεσμικές όσο και τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις:

$$A_{total}(\{\mathbf{r}_{ij}\}, \{\rho(\mathbf{r})\}, T) = A_b(\{\mathbf{r}_{ij}\}, T) + A_{nb}(\{\rho(\mathbf{r})\}, T) \quad (3.3.1)$$

όπου

$\{\mathbf{r}_{ij} \equiv \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\}$ αποτελεί το διάνυσμα που προκύπτει ως διαφορά των διανυσμάτων θέσεων δύο πολυμερικών υπερατόμων, $\{\rho(\mathbf{r})\}$ είναι το πεδίο τοπικών πυκνοτήτων του συστήματος και T η θερμοκρασία του συστήματος.¹¹

Με σκοπό την ακριβέστερη δυνατή περιγραφή της θερμοδυναμικής του συστήματος ο κάθε συνεισφερόμενος όρος στην συνολική ελεύθερη ενέργεια θα επεξηγηθεί περαιτέρω ξεχωριστά.

Ξεκινώντας με τον πρώτο όρο του δεξιού μέλους της εξίσωσης (3.3.1) ο όρος A_b αποτελεί τη συνεισφορά των δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Η ελεύθερη ενέργεια των δεσμικών αλληλεπιδράσεων μπορεί εύκολα να παρασταθεί ως ένα άθροισμα πάνω σε όλα τα δεσμικά ζευγάρια (i, j) όπου το i ενώνεται με το j μέσω εντροπικού ελατηρίου (strand). Επιπλέον δεσμικές αλληλεπιδράσεις θεωρούνται και αυτές των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας (slip-spring) και υπολογίζονται βάσει της σχέσης (3.3.4).¹¹

Γενικότερα σε κάθε δεσμό, ζεύγος υπερατόμων θεωρείται πως αλληλεπιδρά εξαρτώμενο από την απόσταση δεσμού του και τη θερμοκρασία.

$$A_b(\{\mathbf{r}_{ij}\}, T) = \sum_{(i,j)} A_{\text{pair}}(r_{ij}, T) \quad (3.3.2)$$

Ο όρος A_{pair} όταν αναφέρεται στα εντροπικά ελατήρια (strands) έχει την έκφραση:

$$A_{\text{pair}}^{\text{intra}}(r_{ij}, T) = \frac{3}{2} k_B T \frac{r_{ij}^2}{N_{ij} b_K^2} \quad (3.3.3)$$

όπου N_{ij} είναι ο αριθμός των τμημάτων Kuhn μεταξύ i και j), b_K αποτελεί το χαρακτηριστικό μήκος Kuhn του πολυμερούς και k_B αποτελεί τη σταθερά Boltzmann.¹¹

Η ενέργεια Helmholtz των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας (slip-springs), υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$A_{\text{pair}}^{\text{sl}}(r_{ij}, T) = \frac{3}{2} k_B T \frac{r_{ij}^2}{l_{\text{ss}}^2} \quad (3.3.4)$$

όπου l_{ss} μια παράμετρος που ελέγχει την ακαμψία των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας. Η τιμή της πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το μήκος Kuhn και μικρότερη ή ίση της διαμέτρου του σωλήνα διαπλοκών του πολυμερούς.¹¹

Όσο αφορά τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, δηλαδή αλληλεπιδράσεις αποκλεισμένου όγκου και Van der Waals, γίνεται χρήση της εξίσωσης:

$$A_{\text{nb}}(\{\rho(\mathbf{r})\}, T) = \int_{\text{box}} d^3r a_{\text{vol}}[\rho(\mathbf{r}), T] \quad (3.3.5)$$

όπου a_{vol} είναι η πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας (ενέργεια Helmholtz ανά μονάδα όγκου) και $\rho(\mathbf{r})$ η τοπική μαζική πυκνότητα στην θέση \mathbf{r} . Ο υπολογισμός της $a_{\text{vol}}(\rho, T)$ μπορεί να γίνει με τη χρήση μιας καταστατικής εξίσωσης. Όσο αφορά τον υπολογισμό της τοπικής πυκνότητας $\rho(\mathbf{r})$, γίνεται σε τμήματα κελιών όπως αυτά ορίζονται από ένα ορθογώνιο πλέγμα που καταλαμβάνει όλο τον όγκο του κουτιού προσομοίωσης. Άρα η εξίσωση (3.3.5) μπορεί να υπολογιστεί ως διακριτό άθροισμα πάνω σε όλα τα κελιά του ορθογώνιου πλέγματος.

$$A_{\text{nb}}(\{\rho(\mathbf{r})\}, T) = \sum_{k=1}^{N_{\text{cells}}} V_{\text{cell},k}^{\text{acc}} a_{\text{vol}}(\rho_{\text{cell},k}, T) \quad (3.3.6)$$

όπου $V_{\text{cell},k}^{\text{acc}}$ είναι ο προσβάσιμος όγκος (accessible volume) του κελιού k . Η πυκνότητα του κελιού $\rho_{\text{cell},k}$ πρέπει να ορίζεται βασισμένη στα υπεράτομα μέσα και

γύρω από το κελί k . Το σχήμα διακριτοποίησης του χώρου σχετικά με τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις περιγράφεται αναλυτικά στο παράρτημα Α της δημοσίευσης των, Vogiatzis et al.¹¹

Για τον υπολογισμό της ενέργειας Helmholtz που αφορά τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις χρησιμοποιείται η καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe:

$$A^{SL}(\rho, T) = -nrk_B T^* \tilde{\rho} + nrk_B T \left[\left(\frac{1}{\tilde{\rho}} - 1 \right) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{1}{r} \ln(\tilde{\rho}) \right] - nk_B T \ln(w) \quad (3.3.7)$$

όπου $\tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*}$ αποτελεί την ανηγμένη πυκνότητα, το ρ αποτελεί την πυκνότητα του τήγματος και ρ^* μαζική πυκνότητα μέγιστης στοίβαξης (close-packed mass density). Το T υποδηλώνει την θερμοκρασία του τήγματος και το $T^* = \varepsilon^*/k_B$ μια ισοδύναμη θερμοκρασία που περιγράφει την ενέργεια λόγω συνεκτικών μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ γειτονικών τμημάτων του πολυμερούς, το οποίο αφορά τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, υπεράτομου προς υπεράτομο. Καθεμία από τις n πολυμερικές αλυσίδες του τήγματος, των οποίων το μοριακό βάρος ανά αλυσίδα είναι M , θεωρείται ότι αποτελείται από r τμήματα Sanchez-Lacombe (" r -μερή"). Τέλος η παράμετρος w , εξασφαλίζει ότι η ενέργεια Helmholtz έχει τη σωστή μορφή στο όριο του ιδανικού αερίου. Ο τελευταίος όρος στην εξίσωση (3.3.6) δεν εμφανίζει εξάρτηση από την πυκνότητα του συστήματος και είναι σταθερός εφόσον ο αριθμός των αλυσίδων είναι σταθερός.¹¹ Στη δημοσίευση των Sgouros et al. χρησιμοποιήθηκε εναλλακτική σχέση της (3.3.7) η οποία δίνει πολύ καλά αποτελέσματα.³⁶

Η πυκνότητα της ενέργειας Helmholtz $a_{vol}(\rho, T)$, μπορεί να υπολογιστεί ως :

$$a_{vol}(\rho, T) = \frac{A(\rho, T)}{V} = \frac{A(\rho, T)}{nM/\rho N_A} = \rho N_A \frac{A(\rho, T)}{nM} = \rho a_{mass}(\rho, T) \quad (3.3.8)$$

όπου $a_{mass}(\rho, T)$ αφορά την ενέργεια Helmholtz ανά μονάδα μάζας του συστήματος και N_A είναι ο αριθμός του Avogadro

Χρησιμοποιώντας τη σχέση $r = \frac{Mp^*}{\rho^* RT^*}$ η ενέργεια Helmholtz ανά μονάδα όγκου $a_{vol}(\rho, T)$ γίνεται:

$$a_{vol}(\rho, T) = \rho a_{mass}(\rho, T) - p^* \tilde{\rho}^2 + p^* \tilde{T} \tilde{\rho} \left[\left(\frac{1}{\tilde{\rho}} - 1 \right) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{\rho^* RT^*}{Mp^*} \ln(\tilde{\rho}) - \frac{\rho^* RT^*}{Mp^*} \ln(w) \right] \quad (3.3.9)$$

όπου όλοι οι όροι εμφανίζουν εξάρτηση από τις ανηγμένες μεταβλητές T^*, p^*, ρ^* και το μοριακό βάρος των αλυσίδων. Οι όροι p^* και \tilde{T} αφορούν την χαρακτηριστική πίεση και την ανηγμένη θερμοκρασία αντίστοιχα. Όλες οι απαιτούμενες παραμέτρους (T^*, p^*) μπορούν να αποκτηθούν από πειραματικά δεδομένα.¹¹

3.3.1 Καταστατική Εξίσωση.

Η θερμοδυναμική του πολυμερικού συστήματος παίζει σημαντικό ρόλο στη βιομηχανία των πολυμερών και είναι συχνά ένας παράγοντας κλειδί όσο αφορά την παραγωγή, την επεξεργασία και την ανάπτυξη των υλικών. Ο ρόλος μια καταστατικής εξίσωσης είναι η περιγραφή της κατάστασης ενός συστήματος μέσω των μεταβλητών που την περιγράφουν. Η πιο γνωστή χρήση μιας καταστατικής εξίσωσης είναι η συσχέτιση πυκνοτήτων των υγρών (ή των αερίων) σε θερμοκρασίες και πιέσεις (pVT δεδομένα). Στη συγκεκριμένη μέθοδο όπως προαναφέρθηκε γίνεται χρήση της καταστατικής εξίσωσης Sanchez-Lacombe μιας εκ των πιο διαδεδομένων εξισώσεων των πολυμερικών υλικών. Στην οποία χρησιμοποιείται ένας φορμαλισμός πλέγματος όπου οι πολυμερικές αλυσίδες κατέχουν διαφορετικά σημεία στο πλέγμα ενώ παράλληλα υπάρχουν και κενά σημεία στο πλέγμα.¹¹

Η ενέργεια Gibbs βασιζόμενη στην εξίσωση Sanchez-Lacombe (SL) εκφράζεται σε αδιάστατες μεταβλητές ως

$$\frac{G}{nr\varepsilon^*} = \tilde{G} = -\tilde{p} + \tilde{p}\tilde{v} + \tilde{T} \left[(\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{1}{r} \ln\left(\frac{\tilde{\rho}}{w}\right) \right] \quad (3.3.10)$$

όπου ε^* είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ γειτόνικων τμημάτων (mers) στο πλέγμα, r ο αριθμός τμημάτων ανά μόριο κατά Sanchez Lacombe. Τα μεγέθη $\tilde{T}, \tilde{p}, \tilde{v}$ και $\tilde{\rho}$ είναι η ανηγμένη θερμοκρασία, πίεση, όγκος και πυκνότητα, αντιστοίχως. Η παράμετρος w είναι συνδεδεμένη με τον αριθμό των διαφορετικών πιθανών διαμορφώσεων σε ένα σύστημα με nr -μερή. Η εξαγόμενη καταστατική εξίσωση προκύπτει με ελαχιστοποίηση της ενέργειας G :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial v} \right)_{\tilde{T}, \tilde{p}} = 0 \quad (3.3.11)$$

Από την ελαχιστοποίηση της ενέργειας προκύπτει η καταστατική εξίσωση:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \right] = 0 \quad (3.3.12)$$

Αξίζει να αναφερθεί ότι στο ισοθερμοκρασιακό-ισοβαρές σύνολο, \tilde{p} και \tilde{T} είναι οι ανεξάρτητες μεταβλητές ενώ η πυκνότητα $\tilde{\rho}$ είναι η εξαρτημένη. Δηλαδή υπό δεδομένες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης βρίσκεται η πυκνότητα που ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια.¹¹

Οι παράμετροι της Sanchez-Lacombe αναμένεται να μεταβάλλονται με το μέγεθος της αλυσίδας και η μεταβολή αυτή είναι σύμφωνη με πειραματικά δεδομένα. Οι παράμετροι επιλέχθηκαν από τη δημοσίευση των Rudolf et al. όπως αυτές προέκυψαν για μετρήσεις pVT σε αρκετά πολυμερή σε ισοθερμοκρασιακή κατάσταση, πάνω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης.^{11,39}

Όσον αφορά την επιλογή της συγκεκριμένης καταστατικής εξίσωσης για την καλύτερη δυνατή ευρεία περιγραφή των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων επιλέχθηκε η Sanchez-Lacombe αφού επιτρέπει την προσομοίωση ενός συμπιεστού μοντέλου το οποίο αποτυπώνει σωστά αλλαγές φάσεων, φαινόμενα όπως η σπηλαίωση που εμφανίζεται στα ελαστομερή, καθώς και δίνει τη δυνατότητα για τη μελέτη διεπιφανειών. Δηλαδή επιτρέπει τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για μια πληθώρα διαφορετικών συστημάτων και περιπτώσεων.¹¹

3.4 Δημιουργία Αρχικών Απεικονίσεων.

Εξισορροπημένες αρχικές απεικονίσεις ενός τήγματος γραμμικών αλυσίδων λαμβάνονται από προσομοιώσεις Field Theory Inspired Monte Carlo (FT-i MC) ενός αδροποιημένου τήγματος όπου οι αλυσίδες αναπαρίστανται ως ακολουθίες ελευθέρων συνδέσμων (freely jointed chain), δηλ τμημάτων Kuhn, οι οποίες υπόκεινται σε περαιτέρω αδροποίηση. Η αδροποίηση από το επίπεδο των τμημάτων Kuhn στο μοντέλο των υπερατόμων και των ελατηρίων περιλαμβάνει τοποθέτηση των υπερατόμων σε κανονικά διαστήματα κατά μήκος των θέσεων που προκύπτουν από την εξισορρόπηση Monte Carlo. **Όπως έχει ήδη αναπτυχθεί στο (3.2), το νέο επίπεδο περιγραφής, το πολυμερές θεωρείται ως ένα δίκτυο εντροπικών ελατηρίων τα οποία ενώνουν εσωτερικά και ακραία σημεία.**¹¹

Ξεκινώντας από μια καλά εξισορροπημένη απεικόνιση R , προερχόμενη από μια προσομοίωση FT-i MC, ορίζεται το μέγεθος και το σχήμα του κουτιού έτσι ώστε η ενέργεια Gibbs να γίνει ελάχιστη υπό την άσκηση εξωτερικής τάσης τ . Άρα για δεδομένο τανυστή τάσης τ , ελαχιστοποιείται η ελεύθερη ενέργεια λαμβάνοντας υπόψη τις θέσεις των υπερατόμων, θεωρώντας ότι αυτά ακολουθούν τη

μακροσκοπική παραμόρφωση ομοπαράλληλα. Αξίζει να αναφερθεί ότι η συνάρτηση της ενέργειας Gibbs (3.4.1) ισχύει μόνο για μικρές αποκλίσεις μακριά από την κατάσταση αναφοράς.¹¹

$$G(T, \boldsymbol{\tau}) = A_{\text{total}}(\{\mathbf{r}_{ij}\}, \{\rho(\mathbf{r})\}, T) - V_R \frac{1}{3} \text{Tr}(\boldsymbol{\tau}) - V_R \sum_{\alpha\beta} \tau_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} = G(\{\mathbf{r}_i\}, \boldsymbol{\tau}) \quad (3.4.1)$$

Σε αυτό το σημείο δεν έχει γίνει ακόμα η εισαγωγή των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας.¹¹

3.5 EMSIPON-Brownian Dynamics.

Δόθηκε μια αναλυτική περιγραφή της Δυναμικής Brown (2.1.1) με σκοπό σε αυτή την ενότητα να αναλυθεί η εφαρμογή της στο υποεξέταση μεσοσκοπικό μοντέλο. Όπως αναφέρθηκε (3.2) οι δομικοί λίθοι του πολυμερούς στο αδροποιημένο αυτό επίπεδο είναι τα υπεράτομα (beads), συνεπώς το κάθε υπεράτομο του πολυμερικού συστήματος αποτελεί ένα σωματίδιο Brown.¹¹

Επιπλέον η Δυναμική Brown έδωσε την ευχέρεια σε αυτό το αδροποιημένο επίπεδο να μπορούν μερικοί από τους βαθμούς ελευθερίας να παρασταθούν μόνο μέσα από την στοχαστική τους επίδραση ενώ άλλοι να ληφθούν υπ' όψη αναλυτικά. Στο συγκεκριμένο μοντέλο η επίδραση των παραλειπόμενων βαθμών ελευθερίας εισάγει μια δύναμη τριβής καθώς και τη στοχαστική τυχαία δύναμη (ικανοποιώντας το fluctuation-dissipation-theorem) στην εξίσωση κίνησης του κάθε υπερατόμου.¹¹

Επιπλέον στην περίπτωση του μοντέλου τα βήματα ολοκλήρωσης (Δt) που επιλέγονται για την προσομοίωση των επιθυμητών χρόνων του συστήματος είναι αρκετά μεγάλα με σκοπό να μπορούν να ληφθούν οι παραδοχές που αναφέρονται στο (2.1.2) και η εξίσωση θέσεων Langevin να μπορεί επαρκώς να περιγράψει τη δυναμική του συστήματος:¹¹

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{m_i \xi_i} \mathbf{F}_i(\{\mathbf{r}_i(t)\}) + \frac{1}{m_i \xi_i} \mathbf{R}_i(t) \quad (3.5.1)$$

Η συστηματική δύναμη $\mathbf{F}_i(t)$ είναι η δύναμη που ασκείται μεταξύ των υπερατόμων του συστήματος και η δύναμη $\mathbf{R}_i(t)$ αποτελεί την τυχαία δύναμη που οφείλεται στο περιβάλλον σύστημα (τήγμα). Κάθε υπεράτομο χαρακτηρίζεται από τη μάζα του m_i και το συντελεστή τριβής.¹¹

Επιπλέον όσο αφορά τη συστηματική δύναμη μπορεί να εξαχθεί από την εξίσωση:

$$\mathbf{F}_i(\{\mathbf{r}_i(t)\}) = -\nabla_{\mathbf{r}_i(t)} A(\{\mathbf{r}_{ij}(t)\}, \{\rho(\mathbf{r}, t)\}, T) \quad (3.5.2)$$

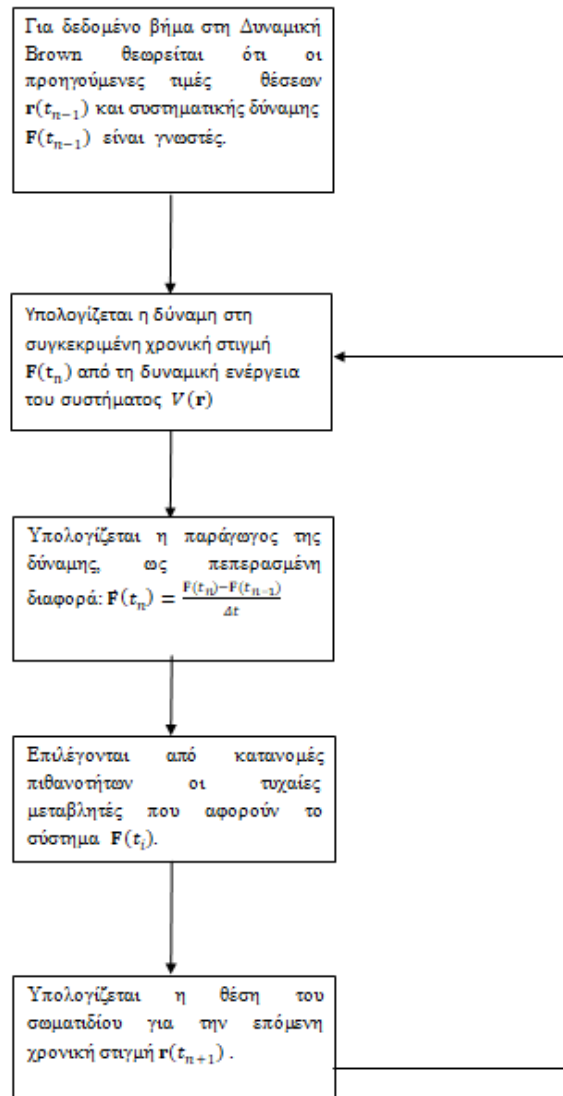
όπου η έκφραση της ενέργειας Helmholtz αναφέρεται στην εξίσωση (3.3.2).

Η ολοκληρωμένη σχέση για τον υπολογισμό της τροχιάς του συστήματος δίνεται από τη σχέση:

$$\mathbf{r}_i(t_n + \Delta t) = \mathbf{r}_{i,a}(t_n) + \frac{1}{\zeta_i} \left[\mathbf{F}_i(t_n) \Delta t + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{F}}_i(t_n) (\Delta t)^2 \right] + \Delta \mathbf{r}_i^G(\Delta t) \quad (3.5.3)$$

Η χρονική παράγωγος της δύναμης $\dot{\mathbf{F}}_i$ που φαίνεται στην εξίσωση υπολογίζεται με πεπερασμένες διαφορές.¹¹

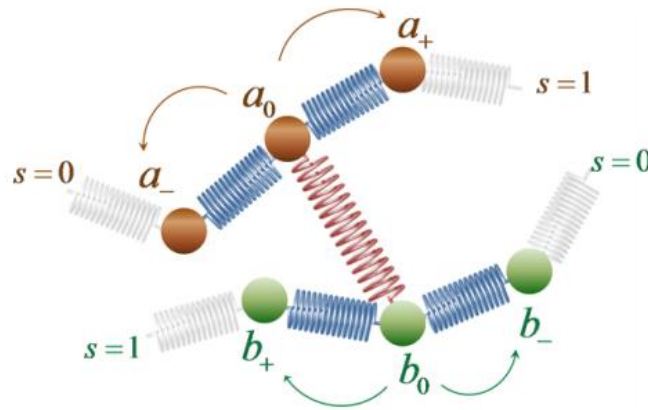
Όσα έχουν ειπωθεί για τη δυναμική Brown συνοψίζονται στον πιο κάτω αριθμητικό αλγόριθμο, για τον υπολογισμό των τροχιών των σωματιδίων από την εξίσωση θέσεων Langevin.²⁹



Σχήμα 3.5.1. Αριθμητικός αλγόριθμος για τον υπολογισμό των τροχίων των σωματιδίων από την εξίσωση θέσεων Langevin

3.6 Η κινητική Monte Carlo των ελατηρίων Μεταβλητής Συνδεσμολογίας.

Η ολίσθηση των διαπλοκών μοντελοποιείται θεωρώντας ότι τα άλματα των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας μπορούν να πραγματοποιηθούν κατά μήκος της κύριας διεύθυνσης των αλυσίδων που ενώνουν, χωρίς να μετατοπίζουν τα υπεράτομα από τις θέσεις τους. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.6.1



Σχήμα 3.6.1 Μεταπήδηση ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας σε εσωτερικά υπεράτομα των αλυσίδων

Με σκοπό να παρακολουθούνται τα άλματα των ελατηρίων στο σύστημα χρησιμοποιείται μία διαδικασία κινητικής προσομοίωσης Monte Carlo η οποία τρέχει παράλληλα προς τη δυναμική Brown. Η δυναμική αλμάτων των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας μπορεί να θεωρηθεί ως μια ακολουθία διαδοχικών σπάνιων μεταβάσεων (συμβάντων) από μια κατάσταση σε μια άλλη με μεγάλο διάστημα σχετικής αδράνειας μεταξύ των μεταβάσεων. Θεωρείται ότι κάθε κατάσταση αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη τιμή της ελεύθερης ενέργειας του αδροποιημένου συστήματος και ο μεγάλος χρόνος μεταξύ των μεταπηδήσεων προκύπτει επειδή το σύστημα πρέπει να υπερπηδήσει ένα ενεργειακό φράγμα A^\ddagger , για να βρεθεί από τη μια κατάσταση στην επόμενη. Επιπρόσθετα για κάθε μια πιθανή μετάβαση από μια κατάσταση σε μια επόμενη (π.χ. από την $O \rightarrow N$), υπάρχει μια σταθερά ρυθμού $k_{O \rightarrow N}$ η οποία χαρακτηρίζει την πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου της μετάβασης. Η σταθερά ρυθμού και άρα και η πιθανότητα είναι ανεξάρτητη της κατάστασης που προηγήθηκε της κατάστασης O .¹¹

Η δειγματοληψία των θέσεων των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας γίνεται σε προκαθορισμένους χρόνους ανά διάστημα Δt_{kMC} το οποίο είναι πολλαπλάσιο του βήματος ολοκλήρωσης της Δυναμικής Brown, $\Delta t_{kMC} = \eta_{kMC} \Delta t$. Για κάθε βήμα η_{kMC} των τροχιών κατά τη δυναμική Brown, οι συντεταγμένες του συστήματος των υπερατόμων μένουν σταθερές και υπολογίζεται η πιθανότητα μετάβασης των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας. Το χρονικό βήμα Δt_{kMC} στην kMC επιλέγεται έτσι ώστε ο αριθμός των μεταβάσεων που πραγματοποιούνται για όλες τις διαθέσιμες μετακινήσεις ελατηρίων να είναι σχετικά μικρός για την παρακολούθηση του συστήματος.¹¹

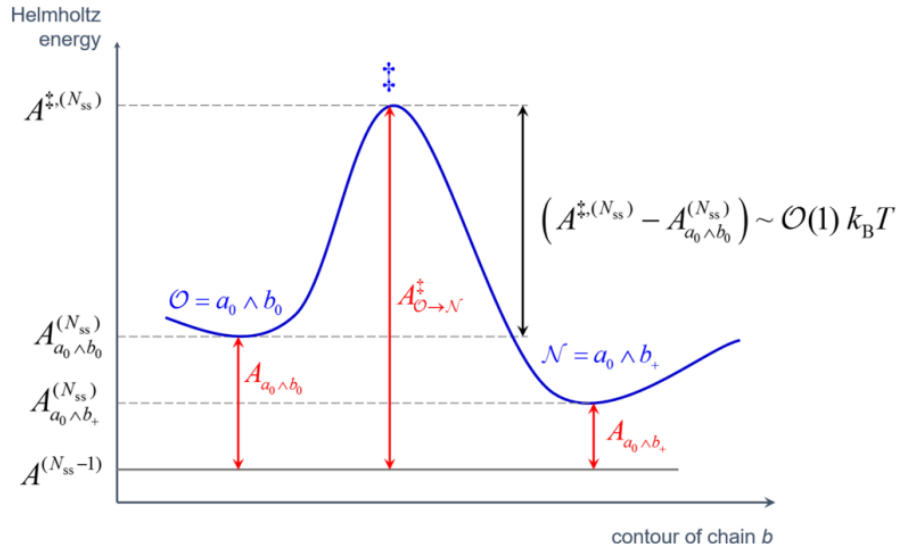
Το κάθε βήμα της kMC περιλαμβάνει τον υπολογισμό για όλα τα ελατήρια μεταβλητής συνδεσμολογίας του συστήματος της πιθανότητας να πραγματοποιήσουν μια μετάβαση στις (άμεσα) διπλανές θέσεις, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις πιθανές μεταβάσεις στις οποίες μπορούν να εμπλακούν. Διπλές μεταβάσεις ελατηρίων δεν επιτρέπονται και αυτό εξαιτίας των μικρών χρονικών βημάτων που επιλέγονται.¹¹

Η πιθανότητα πραγματοποίησης κάθε πιθανής μετάβασης δίνεται από τη σχέση $p_{O \rightarrow N} = k_{O \rightarrow N} \Delta t_{kMC}$. Η μετάβαση θεωρείται ως αποδεκτή εφόσον η πιθανότητα $p_{O \rightarrow N}$ υπερβαίνει έναν ψευδοτυχαίο αριθμό από μια ομοιόμορφη κατανομή $[0,1)$.¹¹

Με σκοπό την ανάπτυξη ενός φορμαλισμού για τα στοιχειώδη φαινόμενα δημιουργία και καταστροφής των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας γίνεται χρήση της έκφρασης του ρυθμού όπως αυτή δίνεται κατά μήκος των υπερατόμων της αλυσίδας. Επί παραδείγματι εάν ληφθεί υπόψη ένα ελατήριο μεταβλητής συνδεσμολογίας το οποίο ενώνει τα υπεράτομα a_0 και b_0 η ενέργεια Helmholtz του συστήματος αναφέρεται ως $A_{a_0 \wedge b_0}^{(N_{ss})}$. Άλμα ενός ελατηρίου μεταβλητής συνδεσμολογίας από το υπεράτομο b_0 στο b_+ (Σχήμα 3.6.2), έχει σταθερά ρυθμού ίση με:

$$k_{hop} = \nu_0 \exp\left(-\frac{A^{\ddagger, (N_{ss})} - A_{a_0 \wedge b_0}^{N_{ss}}}{k_B T}\right) \quad (3.6.1)$$

Με αυτό το τρόπο έρχεται σε συμφωνία με τη θεωρία μεταβατικών καταστάσεων (Transition State Theory), θεωρώντας ότι η ολίσθηση ενός ελατηρίου μεταβλητής συνδεσμολογίας είναι ένα σπάνιο φαινόμενο μετάβασης από μια κατάσταση $O \equiv a_0 \wedge b_0$ σε μια κατάσταση $N \equiv a_0 \wedge b_+$ πάνω από ένα φράγμα ελεύθερης ενέργειας, $A^{\ddagger, (N_{ss})} - A_{a_0 \wedge b_0}^{N_{ss}}$.¹¹



Σχήμα 3.6.2 Σχηματική αναπαράσταση των επιπέδων της ελεύθερης ενέργειας όπως αυτή ορίζεται κατά τη μεταπήδηση των ελατηρίων.

Ο συμβολισμός \wedge υποδηλώνει την συνδεσιμότητα μεταξύ των υπερατόμων..

Θεωρώντας ότι το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να υπερπηδήσουν τα ελατήρια μεταβλητής συνδεσμολογίας είναι ίσο για όλα τα ελατήρια μεταβλητής συνδεσμολογίας η σχέση (3.6.1) που αφορά το ρυθμό πραγματοποίησης ενός άλματος μπορεί να δοθεί απλούστερα από τη σχέση:

$$k_{\text{hop}} = \nu_{\text{hop}} \exp\left(\frac{A_{a_0 b_0}^{N_{ss}}}{k_B T}\right) \quad (3.6.2)$$

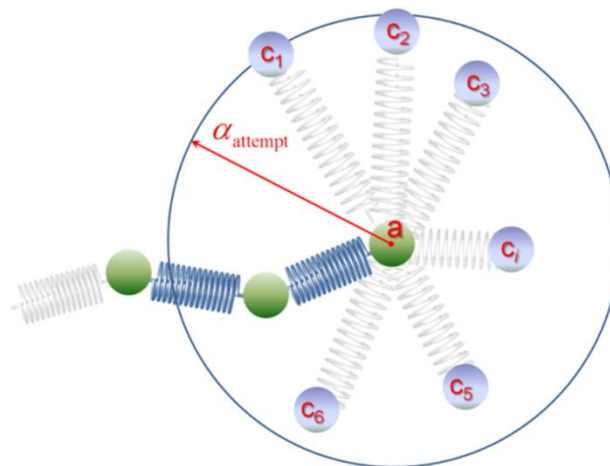
όπου $\nu_{\text{hop}} = \nu_0 \exp\left(-\frac{A^{\ddagger, (N_{ss})}}{k_B T}\right)$, άρα η ενέργεια που αφορά το ενεργειακό φράγμα ενσωματώνεται στον προεκθετικό όρο. Η επιλογή τιμής για τον προεκθετικό όρο ν_{hop} δίνεται λεπτομερώς στο Appendix D της δημοσίευσης των Vogiatzis et al. και δεν θα αναλυθεί περαιτέρω.¹¹

Λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση (3.6.2), ο ρυθμός πραγματοποίησης ενός άλματος k_{hop} εμφανίζει άμεση εξάρτηση από την αποθηκευμένη ενέργεια στο ελατήριο μεταβλητής συνδεσμολογίας λαμβάνοντας υπόψη την αρχική του θέση.¹¹

Αξίζει να αναφερθεί ότι οι μεθοδολογίες που προσφέρει ο κώδικας EMSIPON όσο αφορά τον αριθμό των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας είναι δύο. Η πρώτη μεθοδολογία αφορά μεταβλητό αριθμό ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας υπό σταθερό χημικό δυναμικό κατά την προσομοίωση. Η δεύτερη μεθοδολογία, η οποία εφαρμόστηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι αυτή του σταθερού αριθμού ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας. Δηλαδή ότι καθ' όλη την

προσομοίωση κρατείται σταθερός ο συνολικός αριθμός των ελατηρίων. Τόσο όμως η δημιουργία, όσο και η καταστροφή αυτών λαμβάνουν χώρα κατά την προσομοίωση και θα εξηγηθούν αμέσως πιο κάτω.^{11,36}

Αρχικά η καταστροφή των ελατηρίων επέρχεται στην περίπτωση που ένα ή και τα δύο ακραία υπεράτομα μιας αλυσίδας ενώνονται μέσω ενός ελατηρίου μεταβλητής συνδεσμολογίας και η μεταβίβαση που προκύπτει είναι τέτοια ώστε πραγματοποιηθεί άλμα εκτός της αλυσίδας. Σε αυτή την περίπτωση το ελατήριο θεωρείται υποψήφιο για καταστροφή. Κατ' αυτόν τον τρόπο προσομοιώνεται το φαινόμενο της απεμπλοκής (disentanglement) όπως αυτό υπάγεται από τη θεωρία του σωλήνα (tube theory). Σχετικά με τη δημιουργία των ελατηρίων επιλέγεται τυχαία ένα από τα άκρα των πολυμερικών αλυσίδων ως υπεράτομο πρόσδεσης και όλα τα υπεράτομα που απέχουν απόσταση μικρότερη από α_{attempt} θεωρούνται πιθανά υπεράτομα πρόσδεσης για το ελατήριο όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.¹¹



Σχήμα 3.6.3 Δημιουργία ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας.

Από τα υποψήφια άκρα πρόσδεσης επιλέγεται το ενεργειακά πιο συμφέρον και εφόσον ικανοποιεί ένα κριτήριο αποδοχής πραγματοποιείται η δημιουργία του στην αντίθετη περίπτωση το προηγούμενο (κατεστραμμένο) ελατήριο επαναδημιουργείται.

¹¹

Η συνολική πιθανότητα δημιουργίας ή καταστροφής ενός ελατηρίου μεταβλητής συνδεσμολογίας δίνεται από την έκφραση:¹¹

$$P_{a_0 \wedge b_0 \rightarrow a'_0 \wedge b'_0} = k_{\text{hop}, a_0 \wedge b_0} \Delta t_{\text{MC}} P_{0 \rightarrow N}^{\text{accept}} \quad (3.6.3)$$

Όπου $P_{0 \rightarrow N}^{accept}$ αποτελεί την πιθανότητα αποδοχής του νέου ελατηρίου μεταβλητής συνδεσμολογίας. Εκτενής περιγραφή του υπολογισμού των όρων της εξίσωσης (3.6.3) δίνεται στη δημοσίευση των *Vogiatzis et al.*¹¹

3.7 Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής.

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αφορά τη μελέτη των γραμμικών ρεολογικών ιδιοτήτων διδεσπαρμένων συστημάτων cis-1,4 πολυισοπρενίου σε μεσοσκοπικό επίπεδο με τη χρήση του κώδικα EMSIPON. Η συγκεκριμένη διπλωματική και το επιλεγόμενο προς προσομοίωση σύστημα σε αυτή προκύπτει από τη δουλειά των *Megariotis et al.*³⁵ και *Vogiatzis et al.*¹¹ Όπως είναι γνωστό τα πολυμερικά τήγματα και τα πολυμερή γενικότερα στις πλείστες περιπτώσεις δεν εμφανίζονται ως μονοδιάσπαρτα αλλά φέρουν κατανομή μοριακών βαρών (1.2). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η κατανομή των μοριακών βαρών παίζει σημαντικό ρόλο στη διαφοροποίηση και τον καθορισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων του πολυμερούς υπολογίζονται το μέτρο διατμητικής χαλάρωσης (shear relaxation modulus), $G(t)$, το μέτρο αποθήκευσης (storage modulus) $G''(\omega)$, το μέτρο απωλειών (loss modulus) και το δυναμικό ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης (shear viscosity), η_0 , για δύο διδιάσπαρτα τήγματα και συγκρίνονται με αντίστοιχα μονοδιάσπαρτων τηγμάτων cis-1,4 πολυισοπρενίου. Η επιλογή διδιάσπαρτων τηγμάτων έγινε αφού αποτελούν μια σημαντική ειδική περίπτωση πολυδιάσπαρτου τήγατος. Σε αντίθεση με τα πολυμερικά τήγματα τα οποία εμφανίζουν ευρεία κατανομή μοριακών βαρών και τα συστατικά τους γίνονται δυσδιάκριτα, ένα διδιάσπαρτο σύστημα εμφανίζει ξεκάθαρα καθορισμένα χαρακτηριστικά.⁴⁰

4. Μεθοδολογία.

Τα συστήματα που προσομοιώθηκαν στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας δημιουργήθηκαν από μονοδιάσπαρτο τήγμα cis-1,4 πολυισοπρενίου μοριακού βάρους $M_{53} = 79.98 \text{ kg/mol} \approx 80 \text{ kg/mol}$. Οι αρχικές αλυσίδες έφεραν 53 υπεράτομα ανά αλυσίδα και το συνολικό αρχικό σύστημα αποτελούνταν από 172 (ίδιου μοριακού βάρους) αλυσίδες. Οι προσομοιώσεις έγιναν στο κανονικό στατιστικό σύνολο NVT στους 400K.

Τα διδιάσπαρτα συστήματα που δημιουργήθηκαν αποτελούνται από:

α) 172 αλυσίδες των 35 υπερατόμων ανά αλυσίδα ($M_{35} = 52.82 \text{ kg/mol}$) και 172 αλυσίδες των 18 υπερατόμων ανά αλυσίδα ($M_{18} = 27.16 \text{ kg/mol}$). Για το συγκεκριμένο σύστημα προκύπτει ότι $\bar{M}_{n_{35-18}} = 39.99 \text{ kg/mol} \approx 40 \text{ kg/mol}$ και $\bar{M}_{w_{35-18}} = 44.10 \text{ kg/mol}$. Ο δείκτης πολυδιασποράς είναι ίσος με $I = 1.10$. Ο αριθμός των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας υπολογίστηκε $\langle N_{ss} \rangle = 1470$. Επιπλέον για το συγκεκριμένο τήγμα το κλάσμα όγκου των μεγάλων αλυσίδων φ_L προκύπτει $\varphi_L = 0.66$

β) 172 αλυσίδες των 39 υπερατόμων ανά αλυσίδα ($M_{39} = 58.85 \text{ kg/mol}$) και 172 αλυσίδες των 14 υπερατόμων ανά αλυσίδα ($M_{14} = 21.13 \text{ kg/mol}$). Για το συγκεκριμένο σύστημα προκύπτει ότι $\bar{M}_{n_{39-14}} = 39.99 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \approx 40 \text{ kg/mol}$ και $\bar{M}_{w_{39-14}} = 48.88 \text{ kg/mol}$. Ο δείκτης πολυδιασποράς είναι ίσος με $I = 1.22$. Ο αριθμός των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας υπολογίστηκε $\langle N_{ss} \rangle = 1652$. Επιπλέον για το συγκεκριμένο τήγμα το κλάσμα όγκου των μεγάλων αλυσίδων φ_L προκύπτει $\varphi_L = 0.74$

Τα πιο πάνω συστήματα στη συνέχεια της διπλωματικής θα περιγράφονται για διευκόλυνση με τη συντομογραφία 35-18 για το α) και αντίστοιχα 39-14 για το β).

Να διευκρινιστεί σε αυτό το σημείο ότι η αρχική απεικόνιση των 172 αλυσίδων των 53 υπερατόμων δόθηκε ήδη εξισορροπημένη και δεν χρειάστηκαν να πραγματοποιηθούν τα όσα αναφέρονται στο (3.4). Παρόλα αυτά δοσμένης της αρχικής εξισορροπημένης δομής χρειάστηκε να αναπτυχθεί κώδικας για την επεξεργασία της έτσι ώστε να διαφοροποιηθεί το αρχικό σύστημα και να προκύψει η διδισπαρμένη δομή.

Τα ελατήρια μεταβλητής συνδεσμολογίας εισήχθησαν στην δομή με τη χρήση του σχήματος Μόντε Κάρλο που συζητήθηκε (3.6). Ο υπολογισμός αυτού του αριθμού για τα τήγματα έγινε ώστε να είναι σύμφωνος με το μοριακό βάρος των διαπλοκών, M_e ⁴¹ για το πολυισοπρένιο με τη χρήση της σχέσης . Ο προκύπτων αριθμός από τη σχέση (3.7.1) αυξήθηκε κατά +20% βασισμένος στη δημοσίευση των *Tzoumanekas et al.*⁴²

$$\langle N_{ss} \rangle = \frac{n \left(\frac{M_w}{M_e} - 1 \right)}{2} \quad (3.7.1)$$

4.1 Ιδιότητες.

Αρχικά τα συστήματα ελέγχθηκαν ως προς τις δομικές τους ιδιότητες και κατά πόσο οι αλυσίδες παραμένουν αδιατάρακτες. Οι δομικές ιδιότητες αυτές είναι οι κατανομές της από άκρο σε άκρο απόστασης (end-to-end distance) κάθε πολυμερικής αλυσίδας στο τήγμα, οι κατανομές των μηκών των εντροπικών ελατηρίων (strand length) καθώς και η κατανομή των μηκών των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας (slip-spring length). Οι εν λόγω προκύπτουσες κατανομές από την προσομοίωση αντιπαραβλήθηκαν με τις αντίστοιχες θεωρητικές κατανομές όπως δίνονται από τις σχέσεις (1) και (2) στη δημοσίευση των *Megariotis G. et al. 2016.*³⁵

$$p_{\text{Strand -Length}} = 4\pi r^2 \left(\frac{3}{2\pi n_{\frac{\text{Kuhn}}{\text{strand}}} b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3}{2} \frac{r^2}{n_{\frac{\text{Kuhn}}{\text{strand}}} b^2} \right) \quad (4.1.1)$$

$$p_{\text{end-to-end}} = 4\pi r^2 \left(\frac{3}{2\pi n_{\frac{\text{Kuhn}}{\text{strand}}} n_{\frac{\text{strands}}{\text{chain}}} b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3}{2} \frac{r^2}{n_{\frac{\text{Kuhn}}{\text{strand}}} n_{\frac{\text{strands}}{\text{chain}}} b^2} \right) \quad (4.1.2)$$

$$p_{\text{slip-springs}} = 4\pi r^2 \left(\frac{3}{2\pi l_{ss}^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3}{2} \frac{r^2}{l_{ss}^2} \right) \quad (4.1.3)$$

Στις ποιο πάνω σχέσεις, b συμβολίζει το μήκος Kuhn του προσομοιωμένου πολυμερικού τήγματος και οι όροι $n_{\frac{\text{Kuhn}}{\text{strand}}}$, $n_{\frac{\text{strands}}{\text{chain}}}$, l_{ss} δηλώνουν τον αριθμό των τμημάτων Kuhn για κάθε εντροπικό ελατήριο (strand), τον αριθμό των εντροπικών

ελατηρίων για κάθε πολυμερική αλυσίδα και μια ενεργή απόσταση μεταξύ των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας.

Για να επιτευχθεί η επαλήθευση της ταύτισης υπολογισμένων από την προσομοίωση και θεωρητικών κατανομών απαιτήθηκε να γίνει τροποποίηση του κώδικα EMSIPON στην υπορουτίνα που υπολογίζει την από άκρο σε άκρο απόσταση των αλυσίδων έτσι ώστε καθίσταται δυνατός ο διαχωρισμός των αλυσίδων ανάλογα το μήκος τους. Αφού έγινε η επαλήθευση αυτή, στη συνέχεια ακολούθησε ο υπολογισμός των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων

Οι υπολογισμένες ρεολογικές ιδιότητες που μελετήθηκαν είναι το μέτρο διατμητικής χαλάρωσης (shear relaxation modulus) $G(t)$, με τη χρήση του αλγόριθμου multiple tau correlator των Ramirez et al.³⁸ χρησιμοποιώντας τα μη διαγώνια στοιχεία του δυαδικού τάσης. Ο τρόπος υπολογισμού των τανιστών (τ) περιγράφεται στις δημοσιεύσεις των Megariotis et al.³⁵ και Vogiatzis et al.¹¹

$$G(t) = \frac{V}{3k_B T} [\langle \tau^{xy}(t_0 + t)\tau^{xy}(t_0) \rangle + \langle \tau^{xz}(t_0 + t)\tau^{xz}(t_0) \rangle + \langle \tau^{yz}(t_0 + t)\tau^{yz}(t_0) \rangle] \quad (4.1.4)$$

Το μέτρο διατμητικής χαλάρωσης του πολυμερικού τήγματος χρησιμοποιήθηκε ως βάση προσαρμογής, έτσι ώστε να αποκτηθεί απευθείας ο μετασχηματισμός Fourier της $G(t)$ ως αθροίσματος εκθετικών όρων. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε κατά την προσαρμογή βασίζεται στην περιγραφόμενη από τον Larson G.R.¹ δηλαδή υπολογισμό διακριτών τιμών τ_i κατανεμημένων στο διάστημα που ενδιαφέρει και προσαρμογή των εκθετικών βάσει αυτών των διαστημάτων.

$$G(t) = \sum_{i=1}^m G_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (4.1.5)$$

όπου G_i και τ_i είναι το πλάτος και ο χρόνος χαλάρωσης του κάθε όρου i (Maxwell modes).

Ακολούθως λαμβάνοντας την υπολογιζόμενη από την προσαρμογή συνάρτηση, εκθετικών όρων. Υπολογίζονται μέτρο αποθήκευσης $G'(\omega)$ και το μέτρο απωλειών $G''(\omega)$ βάσει των σχέσεων.

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \sin(\omega t) G(t) dt = \sum_i G_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (4.1.6)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \cos(\omega t) G(t) dt = \sum_i G_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (4.1.7)$$

Αξίζει να αναφερθεί ότι κατά την απεικόνιση των γραφημάτων τόσο του μέτρου διατμητικής χαλάρωσης όσο και του μέτρου αποθήκευσης και συντελεστή απωλειών χρησιμοποιήθηκαν και οι τιμές της δημοσίευσης Vogiatzis et.al.¹¹ με σκοπό την απευθείας αντιπαραβολή των μονοδιάσπαρτων τμημάτων της δημοσίευσης με το διδιάσπαρτο της εν λόγω διπλωματικής.

Τέλος όσο αφορά τους υπολογισμούς των ιδιοτήτων η τιμή του δυναμικού ιξώδους μηδενικού ρυθμού διάτμησης, υπολογίζεται μέσω ολοκλήρωσης του μέτρου διατμητικής χαλάρωσης $G(t)$ όπως δίνεται στη σχέση:

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t)dt \quad (4.1.8)$$

Οι υπολογιζόμενες τιμές ιξώδους συγκρίθηκαν και αυτές με τις μονοδιάσπαρτες τιμές της δημοσίευσης Vogiatzis et.al.¹¹

Τέλος κάποιες τυπικές τιμές οι οποίες αξίζει να αναφερθούν γιατί θα βοηθήσει τον αναγνώστη στην κατανόηση των αποτελεσμάτων στη συνέχεια αποτελούν το μοριακό βάρος των διαπλοκών για το πολυισοπρένιο $M_e = 5.430 \text{ g/mol}$,⁴¹ το κρίσιμο μοριακό βάρος $M_c = 10.000 \text{ g/mol}$.⁴³ Επιπλέον στο αδροποιημένο αυτό σύστημα για τον κώδικα EMSIPON το μοριακό βάρος ενός υπερατόμου είναι ίσο με $M_{\text{Bead}} = 1.509 \text{ g/mol}$.

5. Αποτελέσματα.

5.1 Δομικές Ιδιότητες.

Πριν γίνει η παρουσίαση των δομικών ιδιοτήτων των εξεταζόμενων συστημάτων δίνονται δύο σύντομοι ορισμοί για την καλύτερη δυνατή κατανόηση του περιεχομένου των εννοιών των αποτελεσμάτων.

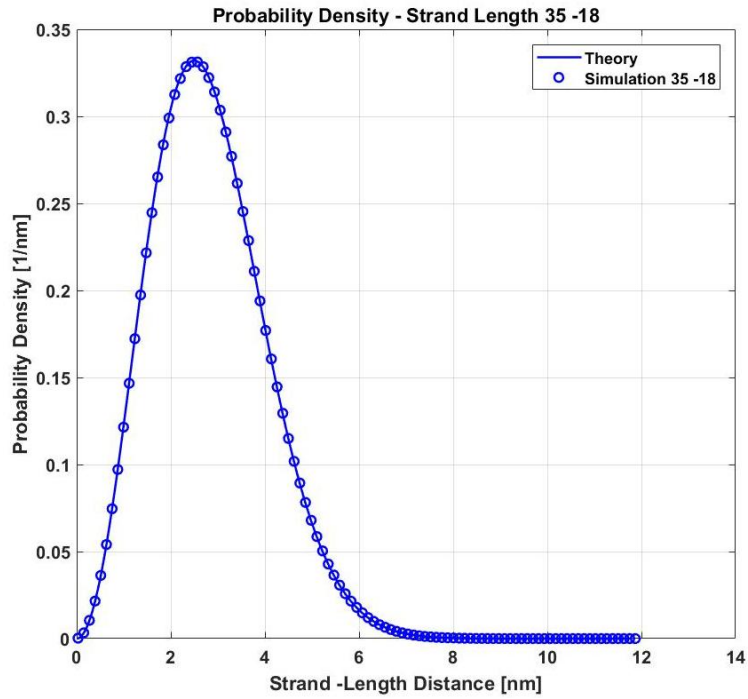
Ιδανική αλυσίδα θεωρείται η πολυμερική αλυσίδα στην οποία για κάθε πρακτικό σκοπό οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τοπολογικά απομακρυσμένων ατόμων κατά μήκος της αλυσίδας, περιλαμβανομένων των αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου μεταξύ ατόμων που μπορεί να βρεθούν κοντά στο χώρο λόγω της χωρικής διαμόρφωσης της αλυσίδας, μπορούν να αγνοηθούν

44

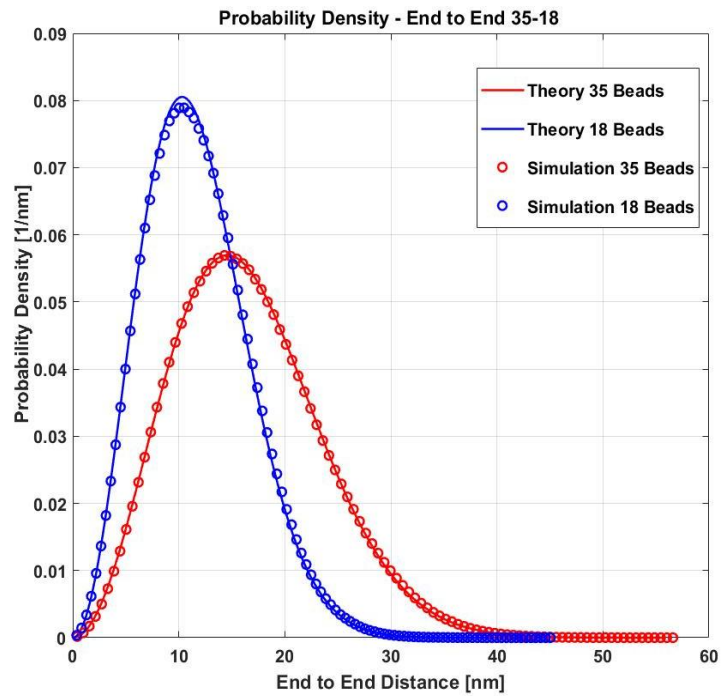
Αδιατάρακτη αλυσίδα είναι η αλυσίδα που παρουσιάζει συμπεριφορά η οποία είναι ταυτόσημη με τη συμπεριφορά μιας ιδανικής αλυσίδας υπό κάποιες συνθήκες. Οι αδιατάρακτες συνθήκες, απαντώνται σε δύο κυρίως περιπτώσεις: σε αραιά διαλύματα πολυμερών σε σχετικά κακούς διαλύτες υπό τις συνθήκες που ονομάζονται ‘θ-συνθήκες’ καθώς και σε τήγματα και άμορφα συστήματα πολυμερών

44,45

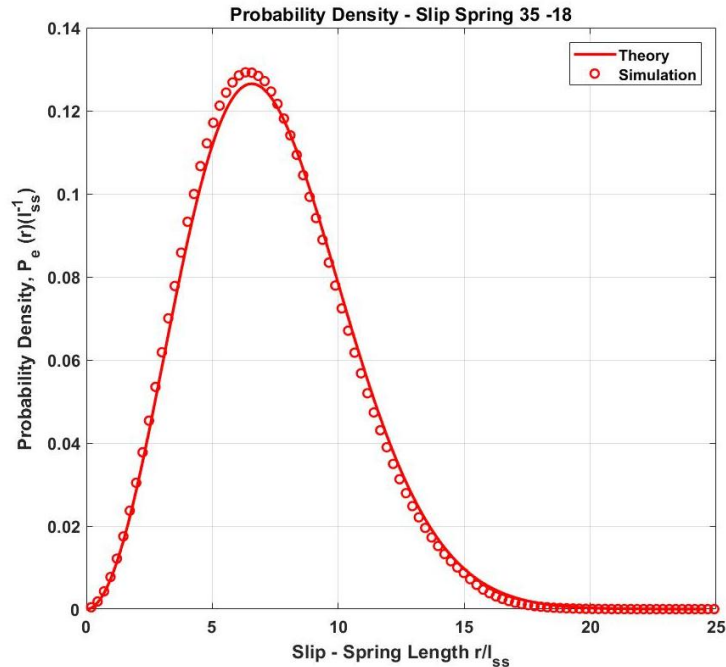
Ξεκινούμε με την παρουσίαση των δομικών ιδιοτήτων των εξεταζόμενων συστημάτων, δηλαδή το κατά πόσον οι αλυσίδες παραμένουν αδιατάραχτες. Τα αποτελέσματα των δομικών ιδιοτήτων προέκυψαν από σειριακή προσομοίωση 20 εκατομμυρίων βημάτων από την οποία λήφθηκαν 100 χιλιάδες σύνολα τιμών για τα υπό μελέτη συστήματα. Αρχικά όσο αφορά το σύστημα 35-18 στο Σχήμα 5.1 1, παρουσιάζεται η κατανομή μήκους των αλυσίδων που συνδέουν διαδοχικά υπεράτομα πολυμερικών αλυσίδων, στο Σχήμα 5.1 2 η από άκρο εις άκρον απόστασης των πολυμερικών αλυσίδων και στο Σχήμα 5.1 3 η κατανομή των μηκών των slip-spring.



Σχήμα 5.1 1 Η κατανομή μήκους των αλυσίδων που συνδέουν διαδοχικά υπεράτομα πολυμερικών αλυσίδων για το σύστημα 35-18



Σχήμα 5.1 2 Η κατανομή των από άκρο εις άκρον απόστασεων των πολυμερικών αλυσίδων για το σύστημα 35-18

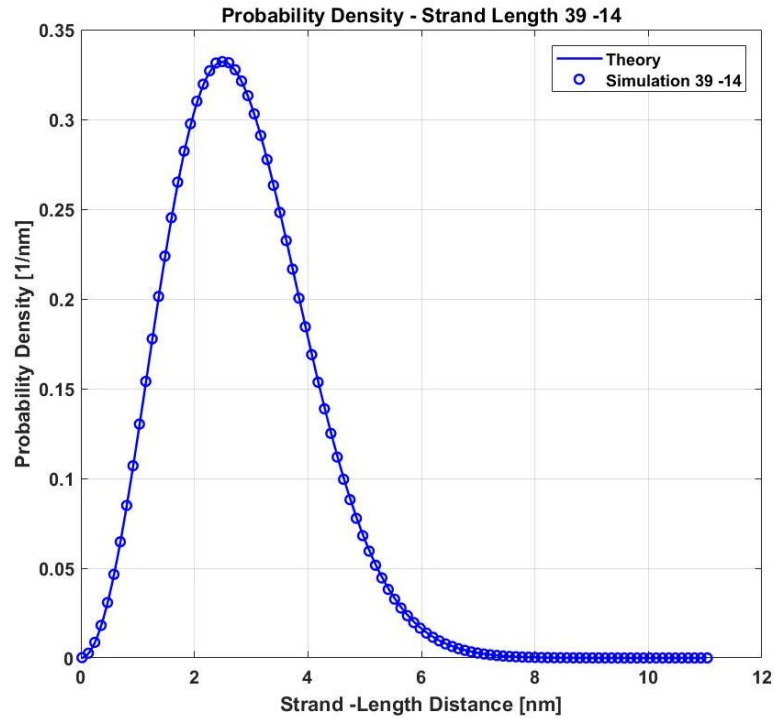


Σχήμα 5.1 3 Κατανομή μηκών ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας για το σύστημα 35-18.

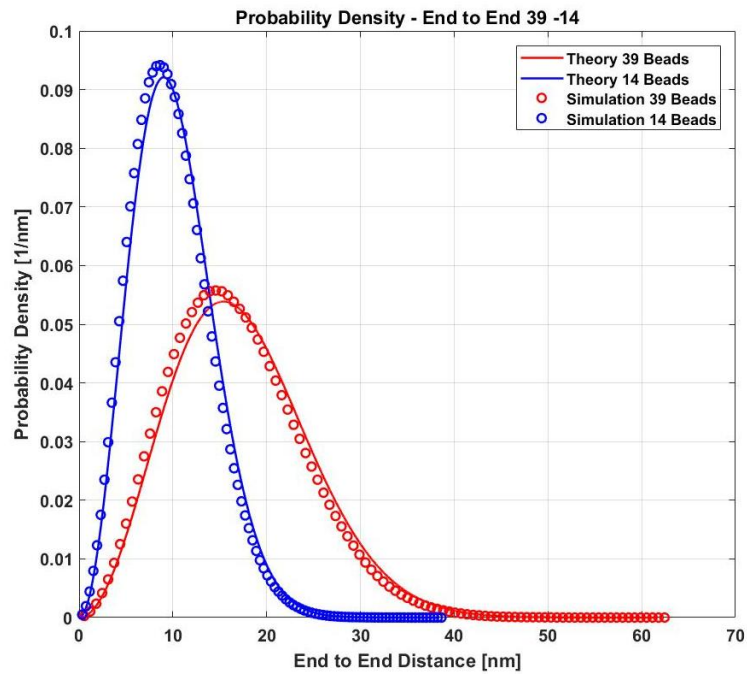
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1 1 υπάρχει πλήρης ταύτιση μεταξύ των θεωρητικών σχέσεων ((4.1.1)-(4.1.3)) και των από την προσομοίωση αποτελεσμάτων. Όσο αφορά την κατανομή στο

Σχήμα 5.1 2 Η κατανομή των από άκρο εις άκρον απόστασεων των πολυμερικών αλυσίδων για το σύστημα 35-18

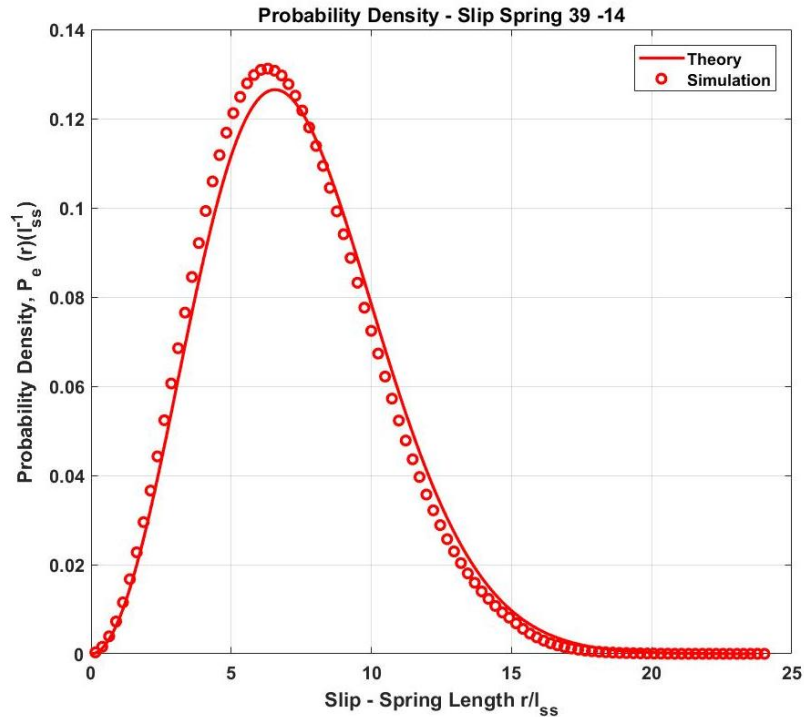
για τις αλυσίδες των 35 υπερatóμων παρατηρείται και πάλι εξαιρετικά καλή ταύτιση μεταξύ θεωρίας και προσομοίωσης, ενώ για τις αλυσίδες των 18 υπερatóμων φαίνεται να υπάρχει μια ελαφριά ασυμφωνία μεταξύ θεωρίας και προσομοίωσης. Η απόκλιση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας στο τήγμα. Τα ελατήρια μεταβλητής συνδεσμολογίας όταν χρησιμοποιείται κατά την προσομοίωση η μέθοδος του σταθερού αριθμού ελατηρίων οδηγεί σε μικρές αποκλίσεις από το θεωρητικό μήκος των αλυσίδων του τήματος. Εναλλακτικά θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί το δυναμικό αντιστάθμισης (compensating potential)³⁶ που έχει ενσωματωθεί στον κώδικα EMSIPON όμως κάτι τέτοιο θα αύξανε το υπολογιστικό κόστος κατά πολύ οπότε αποφεύχθηκε. Η απόκλιση αυτή παρατηρείται και στο Σχήμα 5.1 3 όπου η θεωρητική κατανομή των μηκών των ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας βρίσκεται σε μικρή ασυμφωνία με την κατανομή όπως προέκυψε από την προσομοίωση. Όσο αφορά το σύστημα 39-14:



Σχήμα 5.1 4 Η κατανομή μήκους των αλυσίδων που συνδέουν διαδοχικά υπεράτομα πολυμερικών αλυσίδων για το σύστημα 39-14.



Σχήμα 5.1 5 Η κατανομή των από άκρο εις άκρον αποστάσεων των πολυμερικών αλυσίδων για το σύστημα 39-14.



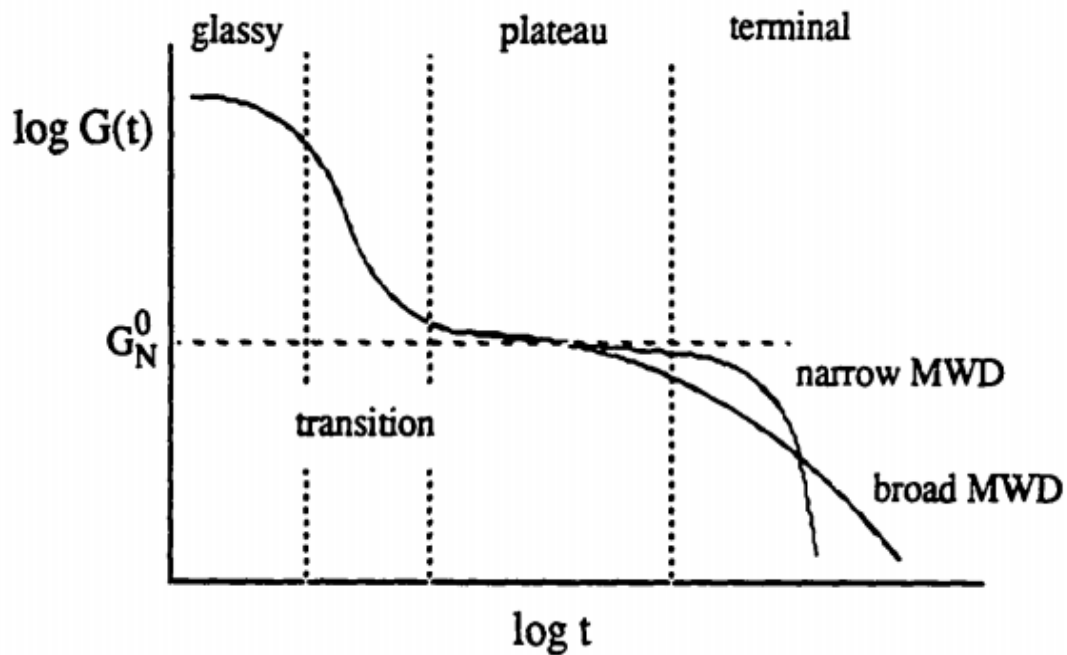
Σχήμα 5.1 6 Κατανομή μηκών ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας για το σύστημα 39-14.

Αντίστοιχα το Σχήμα 5.1 4 φέρει και πάλι πλήρη ταύτιση μεταξύ θεωρητικών κατανομών μήκους των αλυσίδων εντροπικών ελατηρίων και από την προσομοίωση υπολογισμένων τιμών. Όσον αφορά τα Σχήμα 5.1 5 και Σχήμα 5.1 6 οι αποκλίσεις μεταξύ θεωρίας και προσομοίωσης έχουν αυξηθεί αρκετά στο συγκεκριμένο σύστημα. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στον ακόμα μεγαλύτερο αριθμό ελατηρίων μεταβλητής συνδεσμολογίας που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο σύστημα. Η απόκλιση αυτή, συγκρινόμενη με τις αντίστοιχες κατανομές της δημοσίευσης Vogiatzis et al.¹¹ θεωρείται αποδεκτή. Έχοντας μελετήσει διεξοδικά τις δομικές ιδιότητες των υπό εξέταση πολυμερικών τμημάτων, θα προχωρήσουμε στον υπολογισμό των βασικών ρεολογικών τους ιδιοτήτων.

5.2 Αποτελέσματα Ρεολογικών Ιδιοτήτων.

Όπως έχει προαναφερθεί (ενότητα 1.4.1) το μέτρο διατμητικής χαλάρωσης $G(t)$ πειραματικά μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση τάσης/παραμόρφωσης για μικρές παραμορφώσεις ενώ στην υπολογιστικά από τις διακυμάνσεις των μη διαγώνιων στοιχείων του τανιστή τάσης. Η απεικόνισή του $G(t)$ γίνεται ως προς στο χρόνο ενώ η απεικόνιση των υπολογιζόμενων από αυτό μεγεθών $G'(\omega)$ και $G''(\omega)$ ως προς τη συχνότητα. Εξαιτίας των εξαιρετικά μεγάλων ευρών τάξεων μεγέθους τόσο στον άξονα των τεταγμένων όσο και στον άξονα των τετημένων. Το γράφημα των ιδιοτήτων αυτών συνήθως παρουσιάζεται σε λογαριθμικές συντεταγμένες. Μια προσεκτική εξέταση αυτών των γραφημάτων αποκαλύπτει την ύπαρξη ορισμένων ζωνών ως προς το χρόνο: αρχικά σε μικρούς χρόνους το σύστημα έχει υαλώδη συμπεριφορά (glasslike), με $G(t)$ της τάξεως των GPa. Το μέτρο πέφτει με ταχύ ρυθμό σε χρόνους μεγαλύτερους από την υαλώδη ζώνη μέσα από μια μεταβατική περιοχή η οποία θυμίζει ελαστομερές δίκτυο. Η μεταβατική αυτή περιοχή από την υαλώδη στην ελαστομερική συμπεριφορά είναι ανεξάρτητη από χαρακτηριστικά της "αρχιτεκτονικής" της αλυσίδας, όπως το μοριακό βάρος, η πολυδιασπορά και οι μεγάλοι διακλαδισμοί και έχει κυρίως γραμμική συμπεριφορά σε λογαριθμικούς άξονες. Σε ακόμα μεγαλύτερους χρόνους η μορφή του γραφήματος γίνεται επίπεδη όπως στα ελαστομερή υλικά, επιδεικνύοντας ένα μέτρο πλατό G_N^0 . Το μέτρο πλατό είναι ανεξάρτητο του μοριακού βάρους και αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο του πολυμερικού είδους, ανεξάρτητο της αρχιτεκτονικής. Πολυμερή με μεγαλύτερα μοριακά βάρη έχουν μακρύτερα πλατό. Αμέσως μετά την περιοχή πλατό, το $G(t)$ πέφτει στο μηδέν. Η συμπεριφορά στην τερματική περιοχή, για το $G(t)$ καθώς και στην περιοχή πλατό, καθορίζεται από τις διαπλοκές των αλυσίδων και την χαλάρωσή τους. Η πολυδιασπορά επηρεάζει την τερματική περιοχή κάνοντας την πτώση σε μεγάλους χρόνους ακόμα πιο σταδιακή. Πολυμερή του ίδιου μέσου βάρους μοριακού βάρους μπορούν να έχουν διαφορετικούς χρόνους χαλάρωσης.⁴⁶ Τα όσα προαναφέρθηκαν φαίνονται στο Σχήμα 5.3 1. Λαμβάνοντας τα πιο πάνω υπόψη στη συνέχεια μέσα από τα εξαγόμενα από την προσομοίωση αποτελέσματα θα καταδειχτεί πώς μέσα από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με τον κώδικα EMSIPON αποτυπώνεται στις ιξωδοελαστικές ιδιότητες $G(t)$, $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ και η_0 η πολυδιασπορά ενός πολυμερικού τμήματος.

5.3 Μέτρο Διατμητικής Χαλάρωσης, $G(t)$.

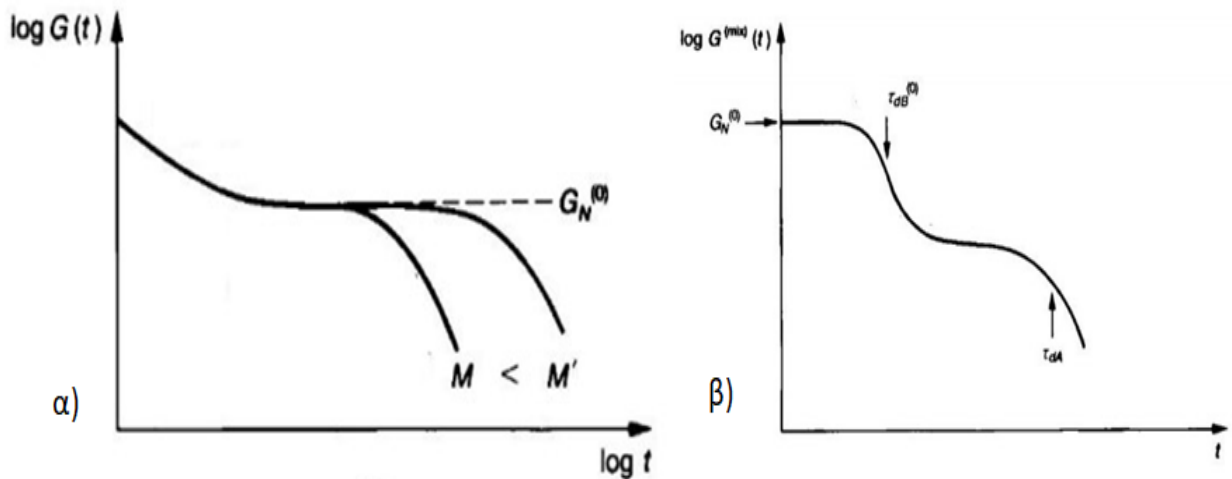


Σχήμα 5.3 1 Περιοχές συμπεριφοράς μέτρου διατμητικής χαλάρωσης $G(t)$

Από τα προαναφερθέντα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το πεδίο δράσης που απαιτείται για το χαρακτηρισμό της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς εκτίνεται στην τερματική ζώνη (terminal) και τη ζώνη πλατό (plateau) αφού μόνο σε αυτές τις περιοχές βρίσκονται οι πληροφορίες βασισμένες στο μοριακό βάρος. Αυτό αποτελεί απόρροια του θεωρήματος των Bueche-Ferry, όπου η δυναμική συμπεριφορά όλων των πολυμερών ίδιου χημικού είδους είναι ίδια σε υψηλές συχνότητες ή και μικρούς χρόνους. Σε μικρότερους χρόνους (ή υψηλότερες συχνότητες) διεγείρονται μικρότερα τμήματα ενός μορίου. Άρα το διεγερμένο τμήμα της αλυσίδας, μπορεί να ανήκει σε οποιοδήποτε πολυμερική αλυσίδα οποιοδήποτε μοριακού βάρους και γι' αυτό η δυναμική είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους.⁴⁷

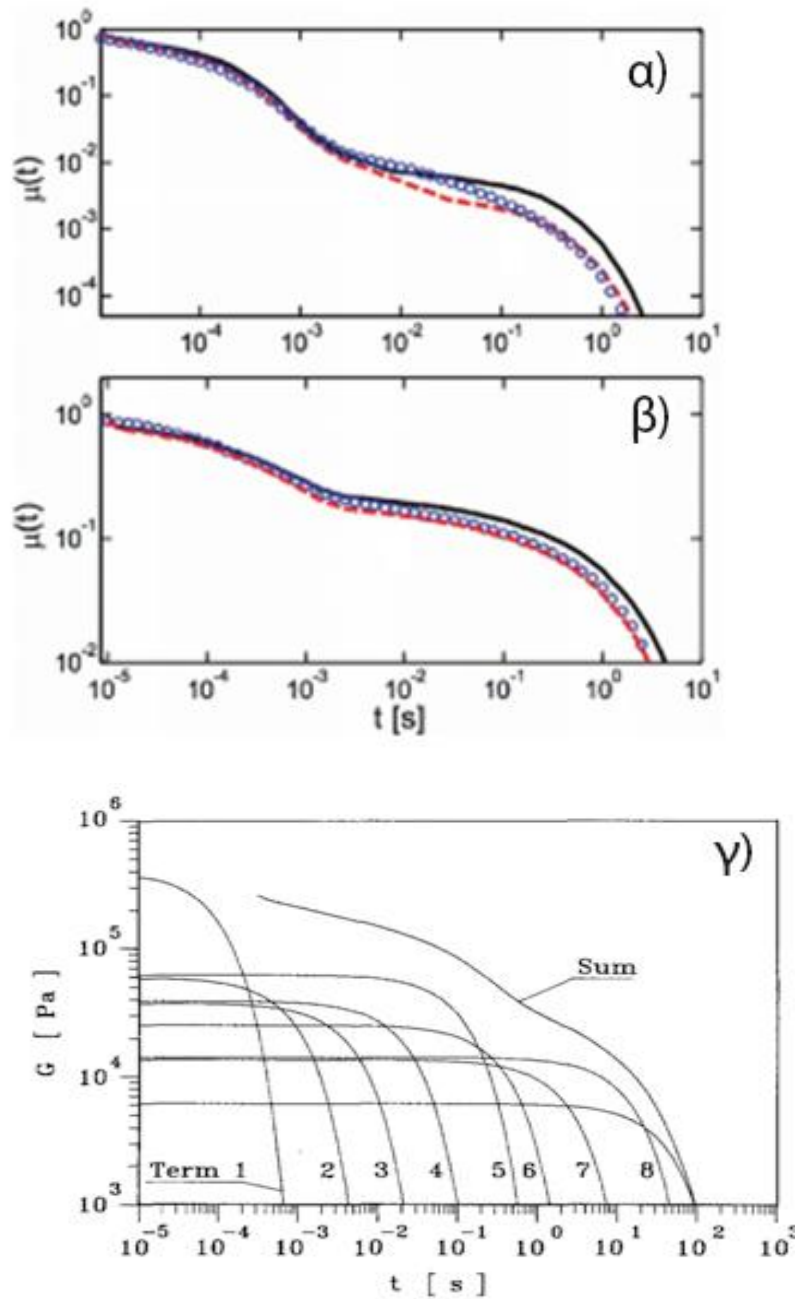
Συγκεκριμένα, η μελέτη μειγμάτων αποτελούμενων από δύο μήκη αλυσίδων αποκάλυψε ένα σχετικό μοτίβο για τα φαινόμενα ανάμειξης όταν και τα δύο συστατικά είναι διαπλεκόμενα,⁴⁶ τόσο για το $G(t)$, όσο και για τα $G'(\omega)$ και $G''(\omega)$. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.3 2 η ύπαρξη δύο διαφορετικού μήκους αλυσίδων στο μείγμα αποτυπώνεται στο $G(t)$ με την εμφάνιση μιας επιπλέον αλλαγής καμπυλότητας στη ζώνη τερματισμού. Αυτό ουσιαστικά οφείλεται στους διαφορετικούς χρόνους χαλάρωσης των πολυμερών A και B .(Doi & Edwards)¹².

Απαραίτητο είναι να διευκρινιστεί ότι ο χρόνος χαλάρωσης ενός μορίου αλλάζει ιδιαίτερος κατά την ανάμειξη. Το πλάτος των κατανομών των χρόνων χαλάρωσης, όπως κανείς θα περίμενε από τη γνωστή σύνθεση του μείγματος, μειώνεται σημαντικά. Σύμφωνα με τον Watanabe⁴⁸, έχει βρεθεί ότι η αλλαγή στο μήκος των γειτονικών μορίων εντός του μείγματος δύο ή περισσότερων μονοδιάσπαρτων πολυμερών φέρει σημαντική επίδραση στους χρόνους χαλάρωσης ενός μορίου.^{49,48}



Σχήμα 5.3 2 Θεωρητικά αποτελέσματα $G(t)$ για α) μονοδιάσπαρτο σύστημα β) διδιάσπαρτο σύστημα.(Doi & Edwards)¹²

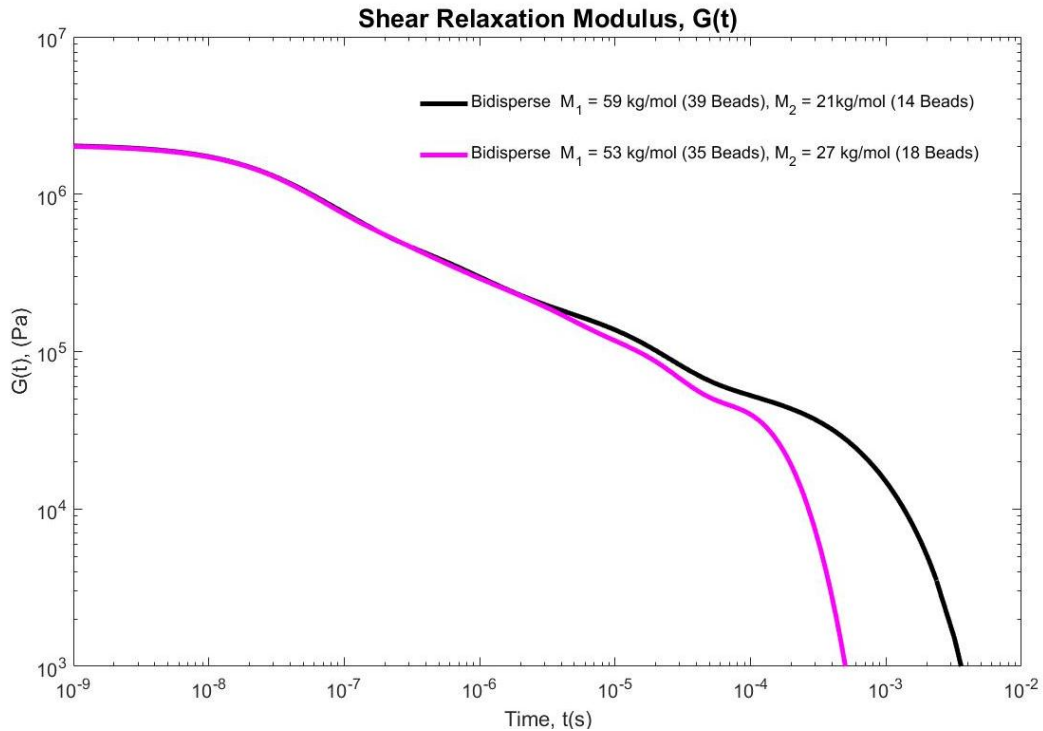
Σχήμα 5.3 3.Όπως εύκολα μπορεί να παρατηρήσει κάποιος ανάλογα της απόκλισης των μοριακών βαρών στο διδιάσπαρτο σύστημα η εμφάνιση των συνεισφορών των δύο τηγμάτων στο $G(t)$ γίνεται όλο και πιο έντονη.



Σχήμα 5.3.3 Μέτρο $G(t)$ ¹ α) Διδιάσπαρτο cis-1,4 πολυϊσοπρένιο 10% $M_w = 308$ kg/mol και 90% $M_w = 21$ kg/mol (τα πειραματικά παρουσιάζονται με O) β) Διδιάσπαρτο cis-1,4 πολυϊσοπρένιο 50% $M_w = 308$ kg/mol και 50% $M_w = 21$ kg/mol (τα πειραματικά παρουσιάζονται με O)⁵⁰ γ) Διδιάσπαρτο πολυβουτενίου 50% $M_w = 125$ kg/mol και 50% $M_w = 750$ kg/mol⁵¹

Τα διαγράμματα $G(t)$, όπως αυτά προέκυψαν από την προσομοίωση παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3.4 για τα διδιάσπαρτα συστήματα 39-14 και 35-18.

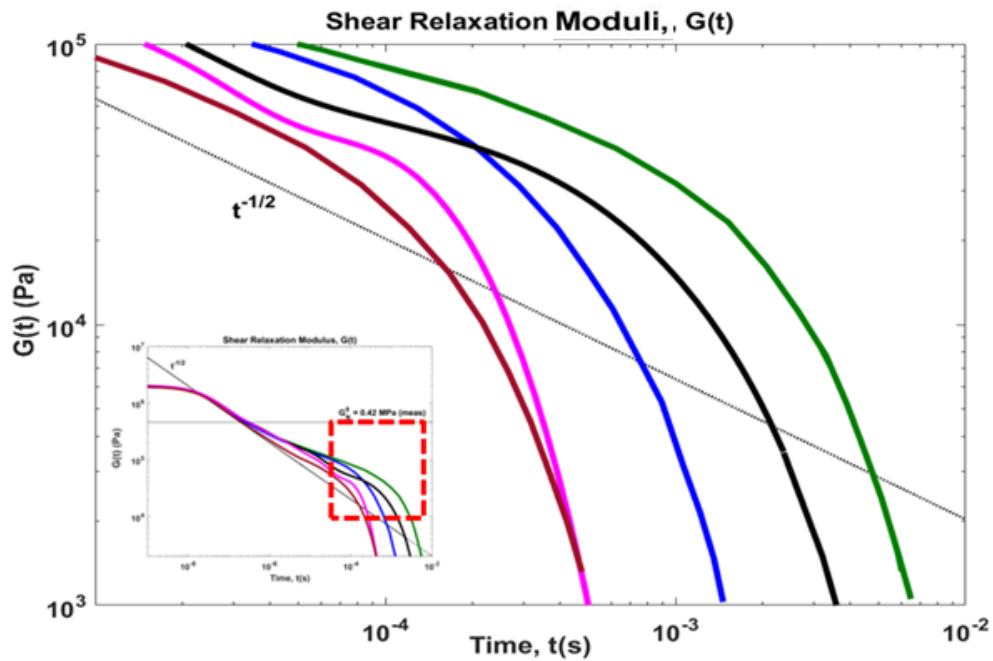
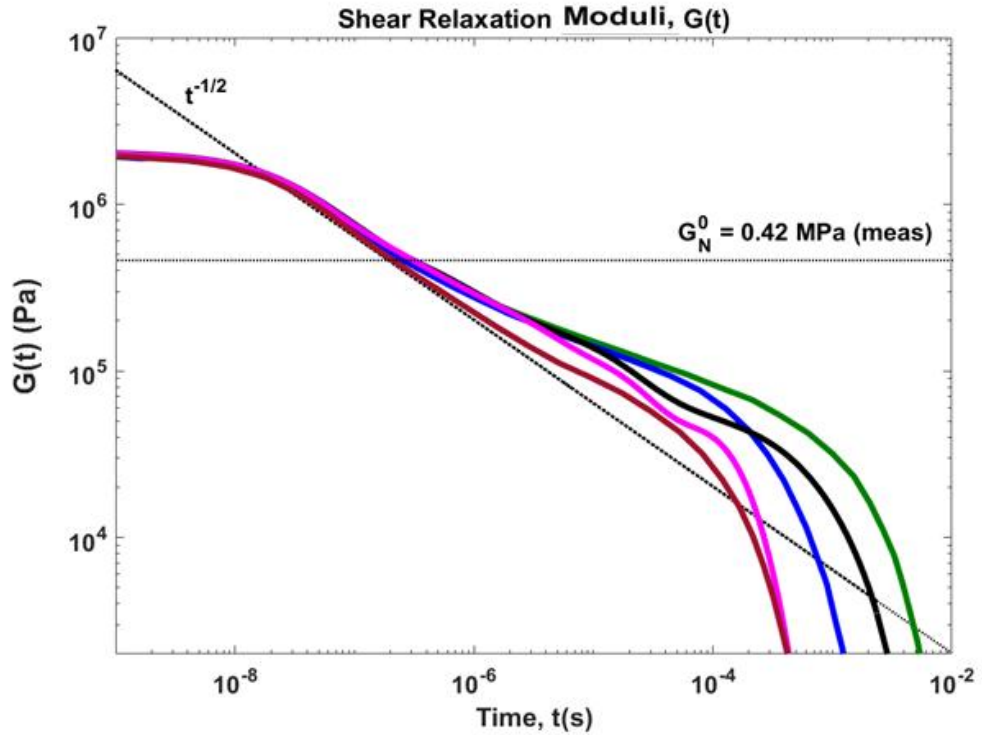
¹ $\mu(t) = \frac{G(t)}{G_N^0}$



Σχήμα 5.3 4 Χρονική εξέλιξη του μέτρου διατμητικής χαλάρωσης, $G(t)$, για τα συστήματα 39-14 και 35 - 18

Από το Σχήμα 5.3 4 κανείς μπορεί να παρατηρήσει την ύπαρξη της αλλαγής καμπυλότητας που επισημάνθηκε και προηγουμένως και για τα δύο συστήματα στην τερματική ζώνη. Στα δύο συστήματα τα επιμέρους συστατικά τους έχουν διαφορετικά μοριακά βάρη και διαφορετικό δείκτη πολυδιασποράς. Ως εκ τούτου άμεση σύγκριση μεταξύ των δύο για κάθε επιμέρους συστατικό (μονοδιάσπαρτο τήγμα) δεν είναι εύκολο να γίνει μόνο από το $G(t)$. Αυτό το οποίο εύκολα όμως φαίνεται από την τερματική ζώνη των δύο καμπυλών είναι ότι το σύστημα με μεγαλύτερου μοριακού βάρους (μονοδιάσπαρτες) αλυσίδες και μεγαλύτερο μοριακό βάρος χαλαρώνει σε μεγαλύτερους χρόνους.

Στη συνέχεια για καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων όπως αυτά προέκυψαν από την προσομοίωση αντιπαραβάλλονται οι καμπύλες των διδιάσπαρτων τηγμάτων με καμπύλες μονοδιάσπαρτων τηγμάτων cis-1,4 πολυϊσοπρενίου της δημοσίευσης Vogiatzis et al 2017¹¹, Σχήμα 5.3 5. Να επισημανθεί ότι οι τιμές των καμπύλων για τα μονοδιάσπαρτα τήγματα λήφθηκαν με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού επεξεργασίας εικόνας οπότε αποκλίσεις από τις πραγματικές από την προσομοίωση τιμές ενδέχεται να υπάρχουν.



Σχήμα 5.3 5 Σταδιακή εξέλιξη του μέτρου διατμητικής χαλάρωσης, $G(t)$ Μονοδιάσπαρτων Τηγμάτων 120 kg/mol (80 Beads), 100 kg/mol (66 Beads), 80 kg/mol (53 Beads), 50kg/mol (33 Beads), 21 kg/mol (14 Beads) και Διδιάσπαρτων 59 kg/mol (39 Beads), 21 kg/mol (14 Beads) και 53 kg/mol (35 Beads), 27 kg/mol (18 Beads). Στο κάτω διάγραμμα παρατηρείται η τερματική ζώνη για τα προαναφερθέντα συστήματα.

Όσον αφορά το σύνολο των συστημάτων που φαίνονται στο Σχήμα 5.3 5 κανείς μπορεί να παρατηρήσει ότι σε χρόνους μέχρι και 10^{-8} s εμφανίζουν πολύ κοντινές

και σε αρκετές περιπτώσεις ταυτόσημες τιμές. Κατ' αυτόν τον τρόπο επιβεβαιώνεται ότι η περιοχή μικρών χρόνων είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους. Με ελαφρώς μεγαλύτερες αποκλίσεις για τα συστήματα 120 kg/mol και 100 kg/mol η μεταβατική περιοχή των πολυμερών που λαμβάνεται από τις προσομοιώσεις επαληθεύει τη θεωρία. Η περιοχή του πλατό πλην των δύο μεγαλύτερου μοριακού βάρους τηγμάτων είναι δυσδιάκριτη, αλλά κανείς μπορεί να παρατηρήσει ότι αυξανόμενου του μοριακού βάρους η τερματική περιοχή εκτείνεται σε μεγαλύτερους χρόνους.

Σχετικά με την περιοχή της τερματικής ζώνης, η οποία αποτυπώνεται λεπτομερέστερα στο κάτω διάγραμμα στο Σχήμα 5.3 6, μπορούν να γίνουν αρκετές παρατηρήσεις. Η πρώτη παρατήρηση είναι ότι αυξανόμενου του μοριακού βάρους για τα μονοδιάσπαρτα τήγματα η πτώση του $G(t)$ επιτελείται σε μεγαλύτερους χρόνους. Όσον αφορά τα διδιάσπαρτα συστήματα το 39-14 (μαύρη καμπύλη) φέρει μικρές αλυσίδες ίσου μοριακού βάρους με το σύστημα 21 kg/mol (σκούρα κόκκινη καμπύλη). Εμφανίζεται η πρώτη "πτώση" οφειλόμενη στις αλυσίδες αυτού του μεγέθους σε χρόνους κοντινούς με του μονοδιάσπαρτου συστήματος ($\approx 3 * 10^{-5} s$). Υπενθυμίζεται ότι τα επιμέρους συστατικά του διδιάσπαρτου συστήματος δεχόμενα επίδραση από τις γειτονικές αλυσίδες διαφορετικού μεγέθους εμφανίζουν διαφοροποίηση των χρόνων χαλάρωσής τους από τα καθαρά.⁴⁸ Η ευθεία $t^{-\frac{1}{2}}$ απεικονίζει τη θεωρητική συμπεριφορά βάσει του μοντέλου Rouse για ενδιάμεσες τιμές χρόνων (μεταβατική περιοχή και περιοχή πλατό).

Επιπλέον, όσο αφορά το σύστημα 39-14 στη συνέχεια εμφανίζει ένα μικρό πλατό (ενδιάμεσο των χρόνων χαλάρωσης μικρών και μεγάλων αλυσίδων) και τέλος πέφτει σε χρόνο $\approx 3 * 10^{-3} s$ κατά την απεμπλοκή των διαπλοκών στις μεγαλύτερες αλυσίδες. Ένα εύρημα στο οποίο αξίζει να δοθεί έμφαση είναι το εξής: Το σύστημα 39-14 πέφτει σε μεγαλύτερους χρόνους συγκριτικά με το καθαρό 50 kg/mol (μπλε καμπύλη) παρόλο που το $\overline{M}_w = 48.88$ kg/mol είναι μικρότερο. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη των μεγάλων αλυσίδων στο διδιάσπαρτο σύστημα οι οποίες φέρουν 39 υπεράτομα ($M_w = 59$ kg/mol) και μεγαλύτερο μοριακό βάρος από το καθαρό 50 kg/mol. Τέλος το συγκεκριμένο διδιδεσπαρμένο σύστημα όπως αναμενόταν πέφτει σε μικρότερους χρόνους από τα βαρύτερα 80kg/mol, 100 kg/mol και 120kg/mol.

Σχετικά με το σύστημα 35-18 (ρόζ καμπύλη) δυστυχώς δεν μπορεί να υπάρξει άμεση σύγκριση με τα αντίστοιχα καθαρά συστατικά απουσία των τελευταίων. Αυτό που παρατηρείται είναι η πτώση του σε μικρότερες τιμές από το καθαρό 50 kg/mol (μπλε

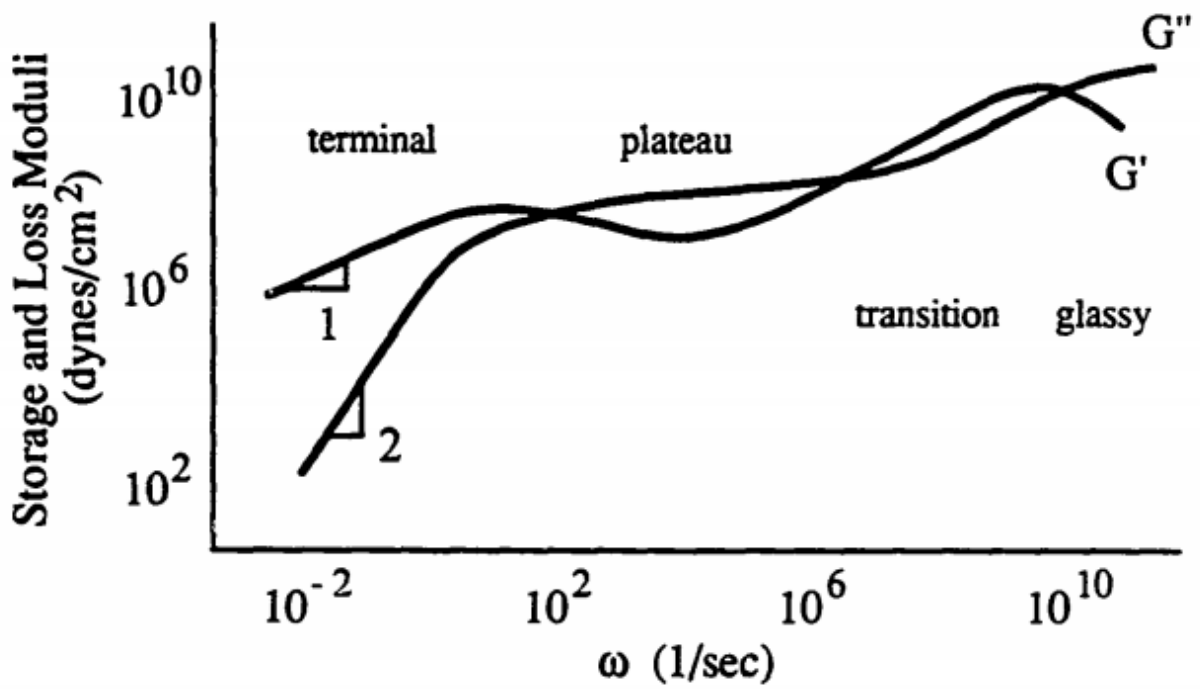
καμπύλη) γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στο ότι οι μεγάλες αλυσίδες του τήγματος (53 kg/mol) βρισκόμενες σε περιβάλλον μικρότερων αλυσίδων εμφανίζουν πτώση του $G(t)$ σε μικρότερες τιμές από το μονοδιάσπαρτο σύστημα. Η πτώση του διδιάσπαρτου συστήματος σχεδόν σε ίδιου χρόνου με το 21kg/mol δεν καθίσταται δυνατόν να ερμηνευθεί πλήρως. Όταν υπάρχει κατανομή των αλυσίδων τότε οι αλυσίδες χαλαρώνουν σε αρκετά διαφορετικούς ρυθμούς και ο συνδυασμός των συμπεριφορών τους που οδηγεί στην μακροσκοπική παρατήρηση δεν είναι προφανής.

46

5.4 Μιγαδικό Μέτρο, G^* .

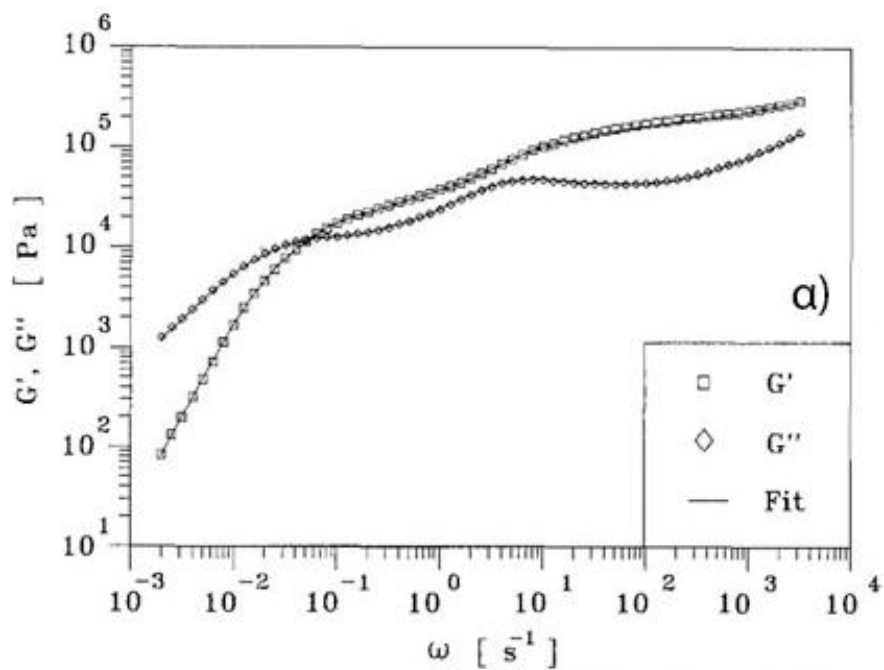
Ο τρόπος υπολογισμού του G^* καθώς και των συνιστωσών του $G'(\omega)$ και $G''(\omega)$ δόθηκε στην παράγραφο 1.4.2. Υπενθυμίζεται στον αναγνώστη ότι η συμπεριφορά των μέτρων $G'(\omega)$ και $G''(\omega)$ αποτελεί στον χώρο των συχνοτήτων μια απεικόνιση του πόσο ρευστό ή πόσο στερεό είναι ένα υλικό.

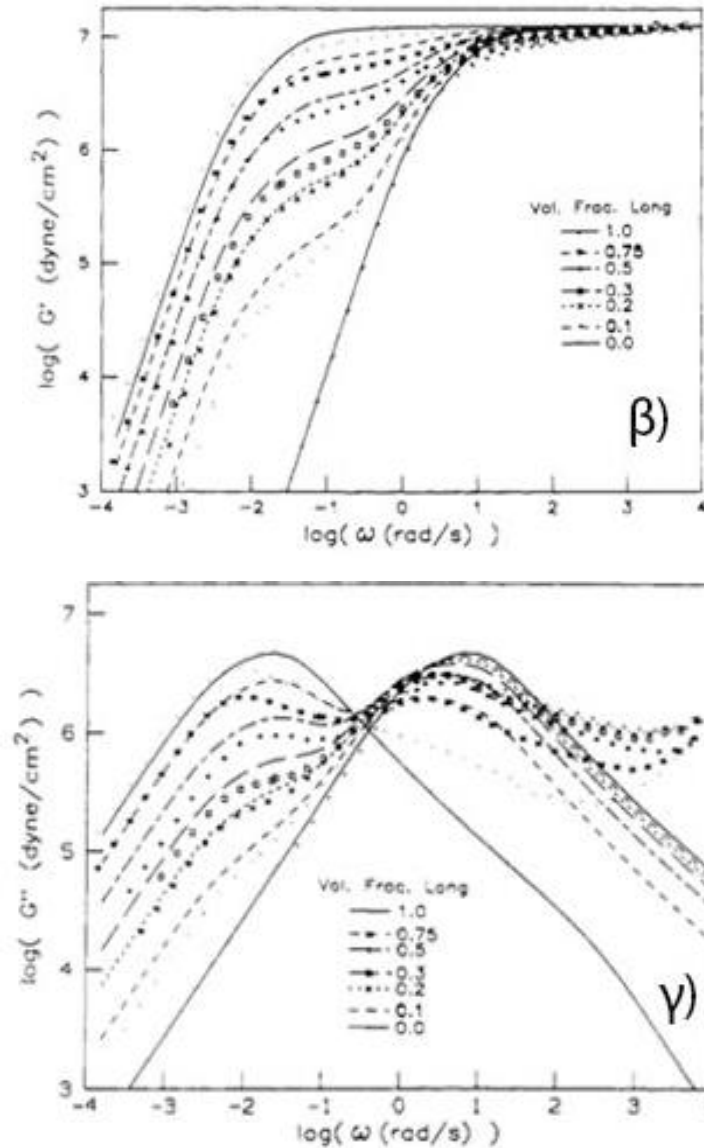
Όπως και στην περίπτωση του $G(t)$, τα μέτρα $G'(\omega)$ και $G''(\omega)$ εμφανίζουν με τη σειρά τους μια παρόμοια συμπεριφορά για τα πλείστα πολυμερή όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.4 1. Από υψηλές σε χαμηλές συχνότητες εμφανίζονται οι περιοχές υαλώδης, μεταβατική, πλατό και τερματική περιοχή. Η επίδραση του μοριακού βάρους και της πολυδιασποράς είναι ίδια στο $G^*(\omega)$ με αυτά της $G(t)$, με το μεταβατικό και το υαλώδες στάδιο ανεπηρέαστα. Το πλατό στο $G'(\omega)$ εμφανίζει διεύρυνση με την αύξηση του μοριακού βάρους και το τερματικό στάδιο γίνεται πιο σταδιακό με την αύξηση της πολυδιασποράς. Το $G''(\omega)$ εμφανίζει μέγιστο κοντά στη ζώνη τερματισμού (στα διδισπαρμένα συστήματα πιθανόν να εμφανίζονται και δύο μέγιστα). Σε χαμηλές συχνότητες τα $G'(\omega)$ και $G''(\omega)$ γίνονται ανάλογα του ω^2 και ω αντίστοιχα.⁴⁶



Σχήμα 5.4 1 Περιοχές συμπεριφοράς μέτρου αποθήκευσης, $G'(\omega)$ και μέτρου απωλειών $G''(\omega)$.⁴⁶

Η συμπεριφορά διδισπαρμένων συστημάτων ως προς τα $G'(\omega)$ και $G''(\omega)$ όπως αυτή μετρήθηκε πειραματικά παρουσιάζεται στο σχήμα Σχήμα 5.4 2





Σχήμα 5.4 2 α) Μιγαδικό μέτρο ως προς τη συχνότητα ενός τήγματος δύο μονοδιάσπαρτων πολυστυρενίων διαφορετικού μοριακού βάρους (50% $M_w = 125$ kg/mol και 50% $M_w = 750$ kg/mol).⁵¹

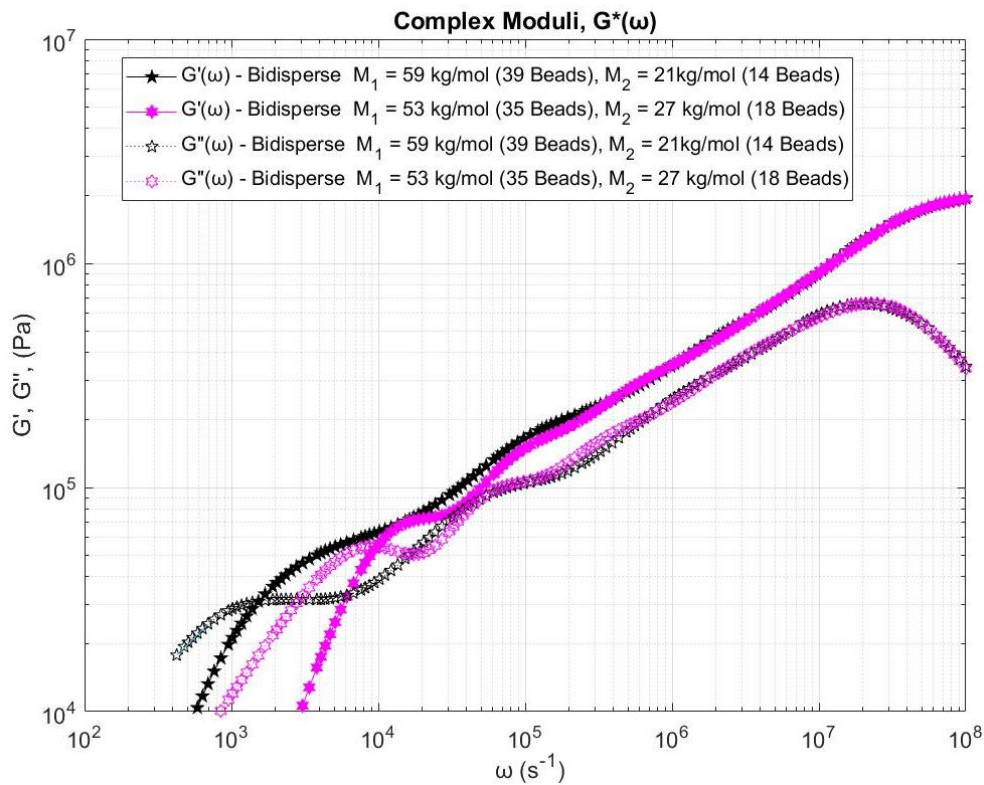
β) Μέτρο αποθήκευσης διδιδεσπαρμένου πολυϊσοπρενίου (hydrogenated & deuteriated) μοριακού βάρους 58 kg/mol και 370 kg/mol με κλάσματα όγκου (ϕ_L) των μεγάλων αλυσίδων 0,10 0,20 0,30 0,50 0,75.⁵²

γ) Μέτρο απωλειών διδιδεσπαρμένου πολυϊσοπρενίου (hydrogenated & deuteriated) μοριακού βάρους 58 kg/mol και 370 kg/mol με κλάσματα όγκου (ϕ_L) των μεγάλων αλυσίδων 0,10 0,20 0,30 0,50 0,75.⁵²

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.4 2 (β) στα διδιάσπαρτα συστήματα το $G'(\omega)$ εμφανίζει στην κλίμακα μικρών και μεσαίων συχνοτήτων ενδιάμεσες τιμές από εκείνες των καθαρών συστατικών του. Ενώ σε μεγάλες τιμές συχνοτήτων για όλες τις τιμές του

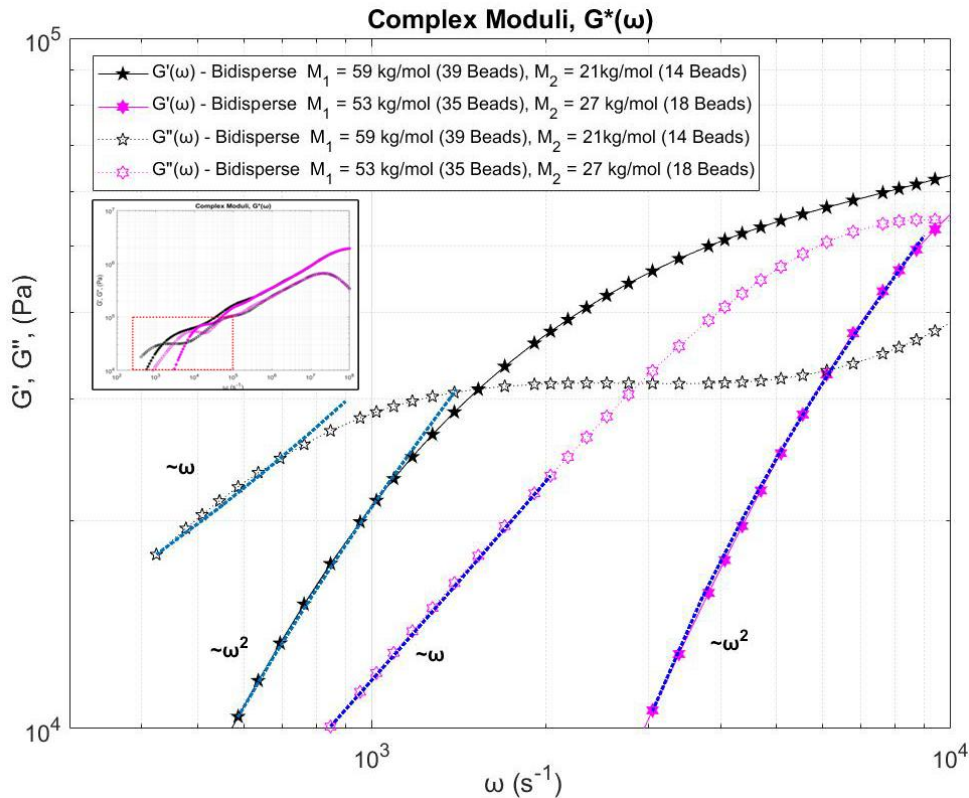
κλάσματος όγκου φ_L προκύπτει η τιμή του πλατό. Στην τερματική ζώνη για το $G'(\omega)$ όλες οι καμπύλες αυξάνονται ανάλογα προς το ω^2 .

Όσο αφορά τα (α) και (γ) από το Σχήμα 5.4 2 αξίζει να προσέξει κανείς την ύπαρξη των δύο μεγίστων στο $G''(\omega)$ και πως αυτά μετατοπίζονται στην κλίμακα των συχνοτήτων συναρτήσει του $G''(\omega)$. Διεξοδικότερη ανάλυση της συμπεριφοράς θα γίνει βασισμένη στα από την προσομοίωση προκύπτοντα αποτελέσματα αμέσως πιο κάτω.



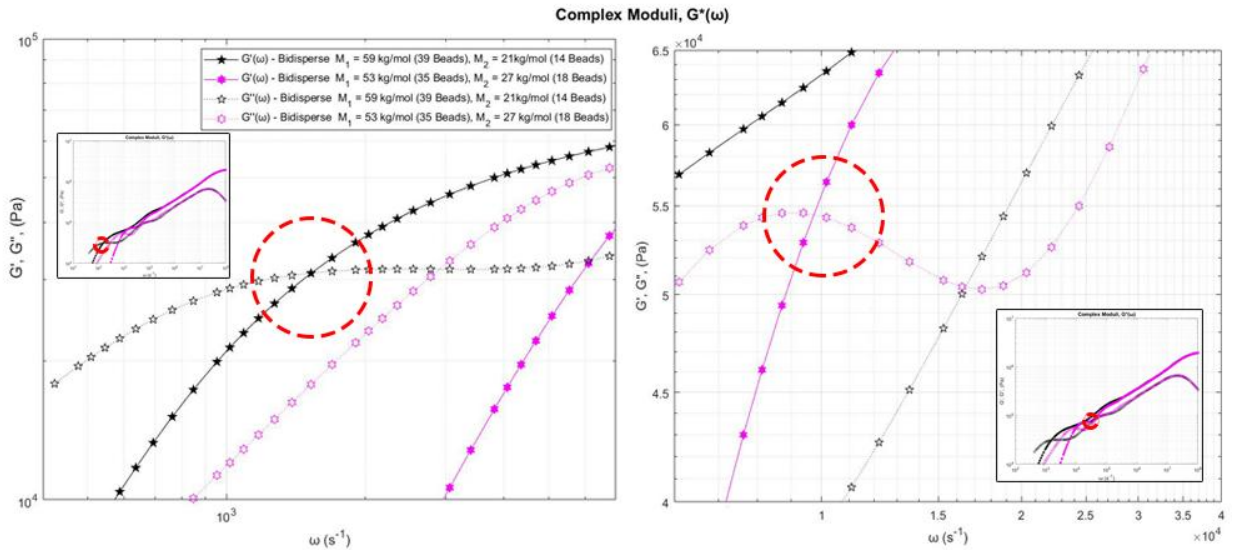
Σχήμα 5.4 3 Μιγαδικό μέτρο ως προς τη συχνότητα για τα διδιάσπαρτα συστήματα 39-14 και 38-

Το μιγαδικό μέτρο για τα συστήματα που προσομοιώθηκαν Σχήμα 5.4 3. αποτυπώνει ικανοποιητικά τόσο το $G'(\omega)$ όσο και το $G''(\omega)$. Ξεκινώντας από μεγάλες συχνότητες και για τα δύο μέτρα επιβεβαιώνεται ότι σε μεγάλες τιμές συχνοτήτων υπάρχει ανεξαρτησία των τιμών των μέτρων από τα μοριακά βάρη και οι τιμές ταυτίζονται. Επαληθεύεται άρα αυτό που είχε λεχθεί και στην περίπτωση του $G(t)$ ότι η υαλώδης ζώνη καθώς και η μεταβατική ζώνη δεν φέρουν εξάρτηση από το μοριακό βάρος. Για να αποτυπωθεί και να εξηγηθεί η πληροφορία που περιέχεται σε χαμηλότερες τιμές συχνοτήτων κάθε τμήμα του γραφήματος θα παρουσιαστεί και θα επεξηγηθεί αναλυτικά.



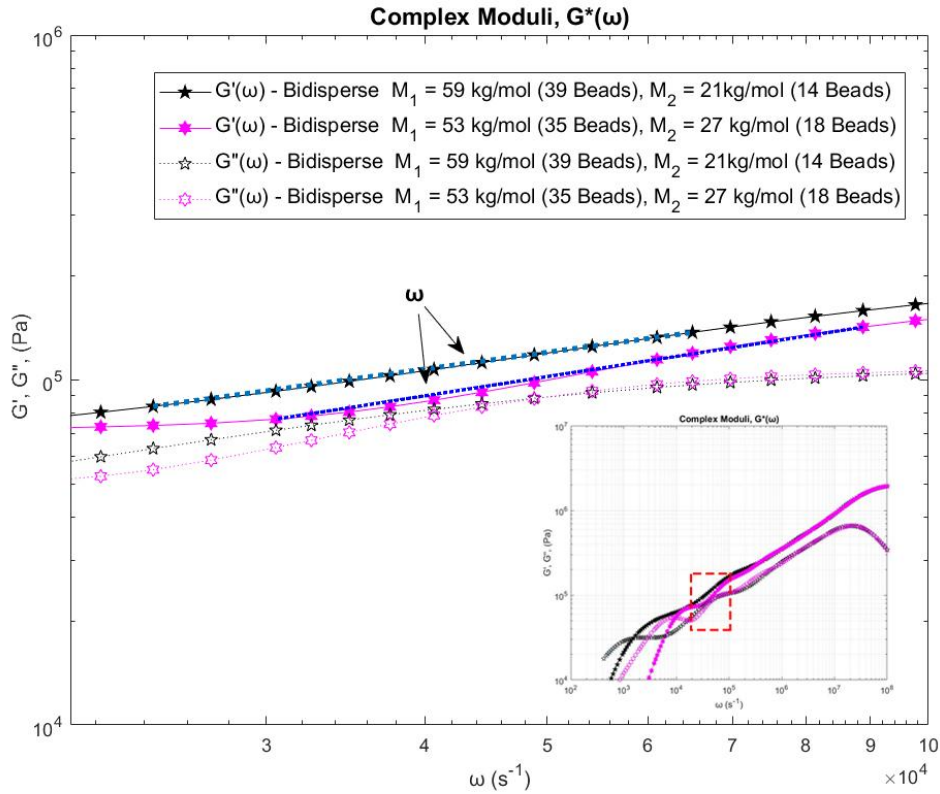
Σχήμα 5.4 4 Μιγαδικό μέτρο ως προς τη συχνότητα για τα διδιάσπαρτα συστήματα 39-14 και 38-15 στη τερματική ζώνη (μικρές τιμές συχνοτήτων).

Τα δύο συστήματα στις μικρές τιμές των συχνοτήτων επιβεβαιώνουν τις θεωρητικές προβλέψεις. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.4 4 οι τιμές των μέτρων $G'(\omega)$ σβήνουν $\sim \omega^2$. Το σύστημα 35-18 φέρει ελαφρώς καλύτερη συμφωνία με τη θεωρία συγκρινόμενο με το 39-14 αφού σε όλη την τερματική του ζώνη, μέχρι το σημείο τομής του με το $G''(\omega)$, ακολουθεί τη σχέση αναλογίας με το $\sim \omega^2$. Το σύστημα 39-14 φέρει πολύ καλή συμφωνία με τη θεωρία και μόνο για μια μικρή περιοχή συχνοτήτων χάνει τη σχέση αναλογίας ω^2 . Όσο αφορά το $G''(\omega)$ δεν εμφανίζεται επαλήθευση της σχέσης αναλογίας ω με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, παρά μόνο σε μια πολύ μικρή περιοχή τιμών. Η απόκλιση αυτή στο $G''(\omega)$ θα μπορούσε να αποδοθεί στο ότι η προσομοίωση δεν έχει πρόσβαση στην περιοχή πολύ χαμηλών συχνοτήτων, στην οποία η κλιμάκωση $G''(\omega) \sim \omega$ γίνεται έκδηλη. Η ύπαρξη μικρού αριθμού σημείων από την προσομοίωση στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων ευθύνεται κατά πάσα πιθανότητα για το μικρό εύρος της περιοχής στην οποία επαληθεύεται η κλιμάκωση.



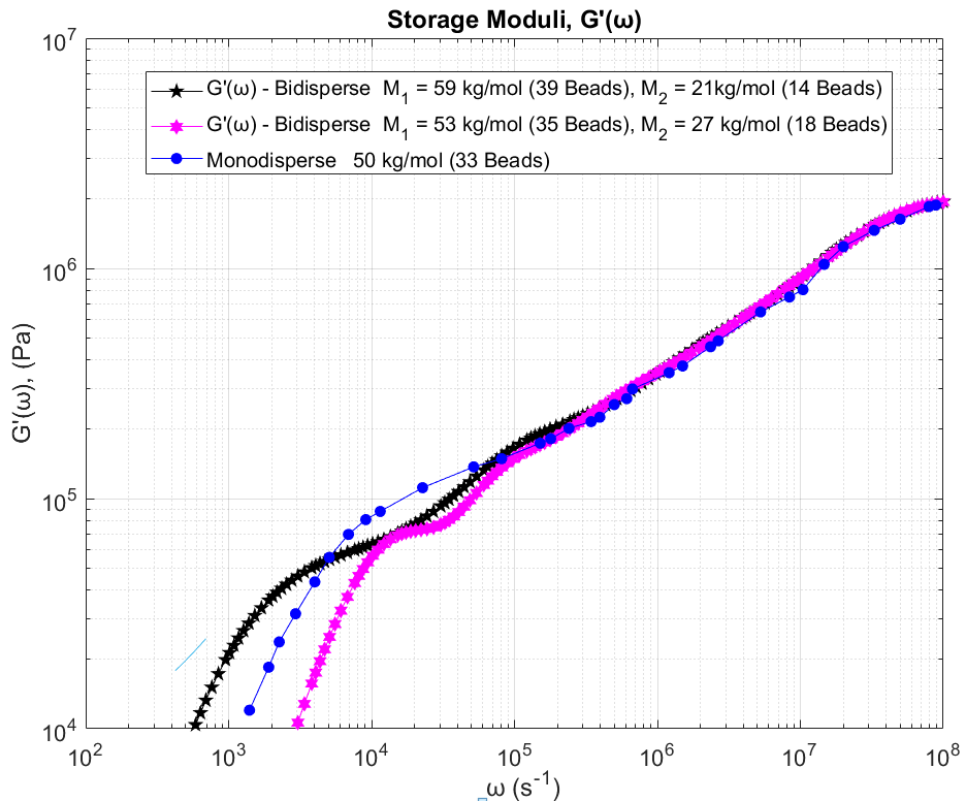
Σχήμα 5.4 5 Μιγαδικό μέτρο ως προς τη συχνότητα, σημεία τομής $G'(\omega)$ και $G''(\omega)$ για τα συστήματα 39-14 και 35-18.

Το σημείο όπου τέμνονται τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών $G'(\omega_x) = G''(\omega_x) = G_x$, χωρίζει τη ζώνη τερματισμού (terminal zone) από τη ζώνη πλατό (plateau - rubbery- zone)⁴⁰. Το 39-14 που είναι μεγαλύτερου μοριακού βάρους εμφανίζει τομή σε μικρότερη τιμή συχνότητας από ότι με το σύστημα 35-18. Επιπλέον η θέση του σημείου τομής των δύο μέτρων φέρει εξάρτηση ως προς την κατανομή του μοριακού βάρους και το μοριακό βάρος⁵³. Κάτι τέτοιο για τα δύο διδιάσπαρτα συστήματα που μελετήθηκαν εδώ δεν μπορεί να δειχθεί αφού έχουν τόσο διαφορετικό μοριακό βάρος όσο και διαφορετική κατανομή μοριακών βαρών.



Σχήμα 5.4 6 Μιγαδικό μέτρο ως προς τη συχνότητα, εξάρτηση $\sim \omega$ σε τιμές της ζώνης πλατό για τα διδιάσπαρτα συστήματα 35-18 και 39-14.

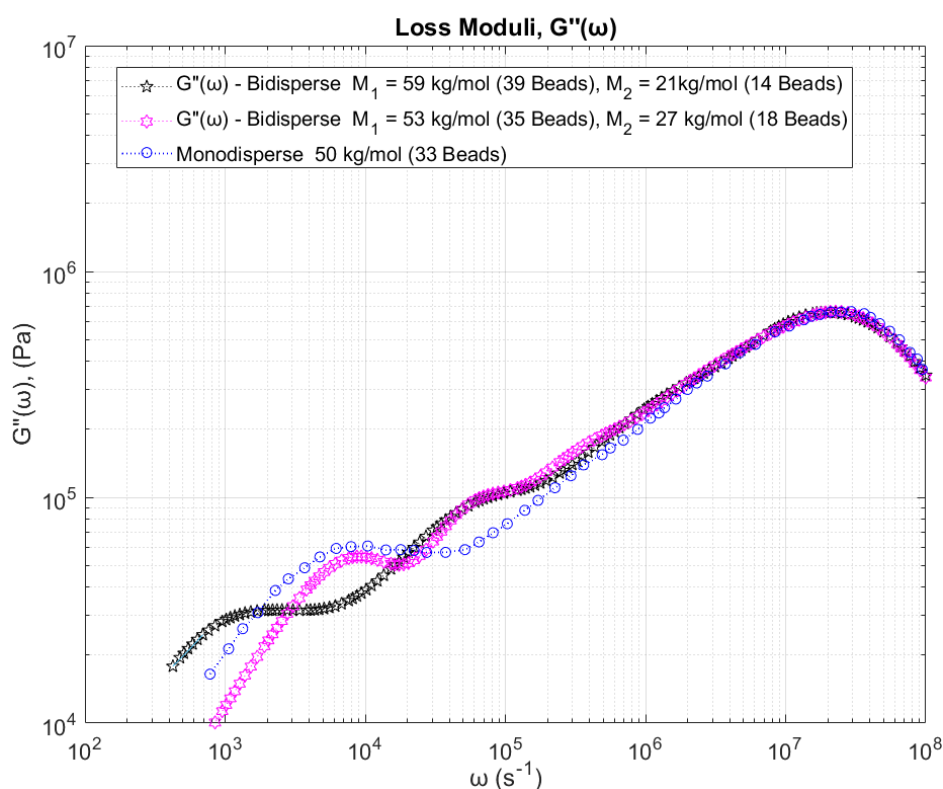
Μια διαφοροποίηση της συμπεριφοράς των $G'(\omega)$ στα διδιάσπαρτα συστήματα συγκριτικά με τη συμπεριφορά τους στα μονοδιάσπαρτα συστήματα δείχνουν τα αποτελέσματα που αποτυπώνονται στο Σχήμα 5.4 6. Συγκεκριμένα στη ζώνη πλατό αρχικά εμφανίζεται σταδιακή πτώση του $G'(\omega)$ ανάλογη του $\sim \omega$ και ακολούθως όπως φαίνεται και στο σχήμα Σχήμα 5.4 7 εμφανίζεται ένα μικρό πλατό και ακολούθως το $G'(\omega)$, ακολουθεί την συμπεριφορά που περιγράφηκε και σχολιάστηκε στο Σχήμα 5.4 2.⁵²



Σχήμα 5.4 7. Μέτρο αποθήκευσης ως προς τη συχνότητα, για τα διδιάσπαρτα συστήματα 35-18 και 39-14 καθώς και για το μονοδιάσπαρτο 33 Beads (50 kg/mol).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στην περιοχή του πλατό αποτυπώνεται μια διαφοροποίηση μεταξύ μονοδιάσπαρτων και διδιάσπαρτων συστημάτων. Στο Σχήμα 5.4 7 μπορεί να παρατηρηθεί μια αλλαγή καμπυλότητας σε συχνότητες $10^4 s^{-1} - 10^5 s^{-1}$ στα διδιάσπαρτα συστήματα η οποία αρχικά πηγαίνοντας από μεγάλες σε μικρές συχνότητες φθίνει, Σχήμα 5.4 6, ακολούθως εμφανίζει ένα πλατό και τέλος πέφτει ως $\sim \omega^2$ (Σχήμα 5.4 4). Η συμπεριφορά αυτή έρχεται σε αντίθεση προς αυτή του μονοδιάσπαρτου συστήματος (μπλε καμπύλη) όπου η απότομη πτώση γίνεται σε μικρότερες συχνότητες και εμφανίζεται σταθερή καμπυλότητα κατά την πτώση αυτή. Ακόμα συγκρίνοντας τα τρία συστήματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4.7 σε τιμές μικρών συχνοτήτων (μεγάλων χρόνων) επιβεβαιώνεται αυτό που είχε σχολιαστεί και στο Σχήμα 5.3 3. ότι δηλαδή αυξανόμενου του μοριακού βάρους η πτώση του μέτρου γίνεται σε όλο και μικρότερες τιμές συχνοτήτων (μεγαλύτερων χρόνων). Υπενθυμίζεται ότι οι μεγάλες αλυσίδες των διδιάσπαρτων συστημάτων ,39 υπερατόμων για το 39-14 και 35 υπερατόμων για το 35-18 έχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος από ότι το μονοδιάσπαρτο σύστημα των 33 υπερατόμων (μπλε καμπύλη στο Σχήμα 5.4 7). Η πτώση της μαύρης καμπύλης (39-14) σε συχνότητες μεγαλύτερες από το σύστημα 33 υπερατόμων φαίνεται να συμβαδίζει με τα όσα έχουν ειπωθεί ενώ το σύστημα 35-18 ενδεχομένως να αντιβαίνει του αναμενόμενου θεωρητικά αποτελέσματος. Κάτι τέτοιο, όμως, δεν είναι απαραίτητα ορθό αφού όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως η αλλαγή στο μήκος των γειτονικών μορίων εντός του

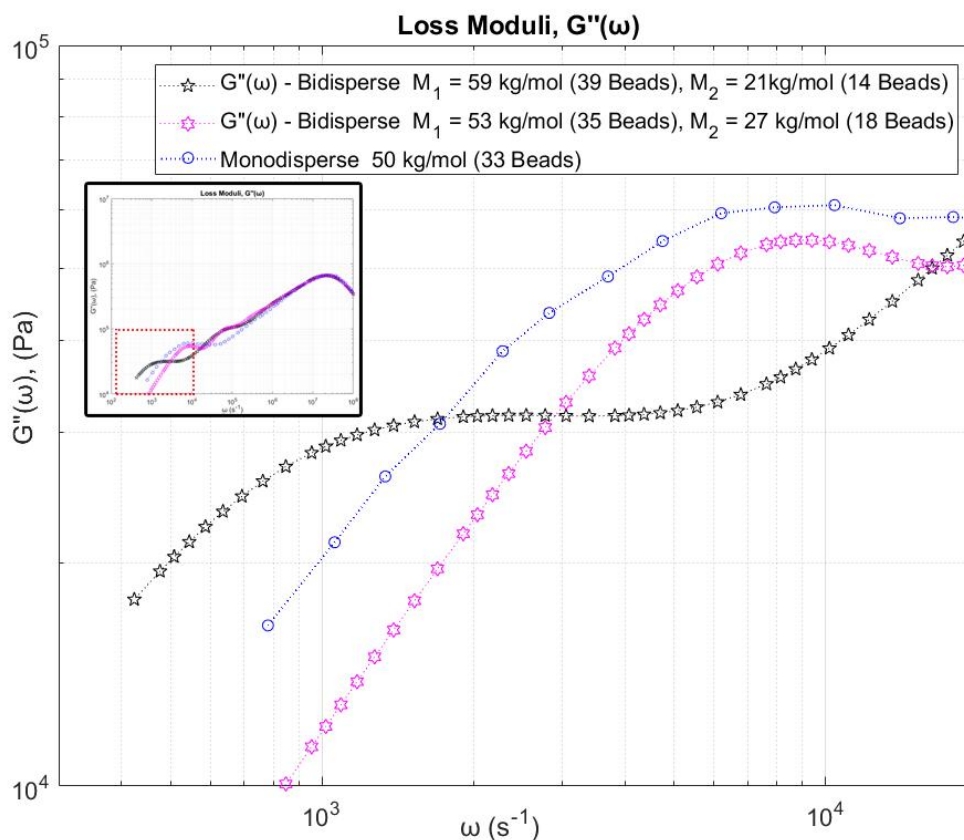
μείγματος δύο ή περισσότερων μονοδιάσπαρτων πολυμερών φέρει σημαντική επίδραση στους χρόνους χαλάρωσης ενός μορίου. Μέσα σ' ένα διδιάσπαρτο τήγμα οι μακριές αλυσίδες συμπεριφέρονται σαν να ήταν κοντύτερες συγκριτικά με το να βρίσκονταν στο δικό τους περιβάλλον και οι κοντύτερες σαν να ήταν μακρύτερες αλυσίδες.⁴⁹ Η συμπεριφορά αυτή επηρεάζεται ανάλογα του κλάσματος όγκου των αλυσίδων. Δηλαδή για κλάσματα όγκου μεγαλύτερα του 0.5 ως προς τις μεγάλες αλυσίδες ξεκινάει να υπερισχύει η συμπεριφορά των μεγάλων αλυσίδων και το μέτρο αποθήκευσης πλησιάζει όλο και περισσότερο προς το καθαρό μονοδιάσπαρτο σύστημα μεγάλων αλυσίδων. Άρα λαμβάνοντας αυτό υπόψη μπορεί κανείς εν μέρει να δικαιολογήσει τη συμπεριφορά του 35-18 ($\varphi_L = 0.66$) σε τιμές χαμηλών συχνοτήτων με βάση την επίδραση που δέχονται οι μακριές του αλυσίδες στο τήγμα από τις κοντύτερες. Στα διαγράμματα του μέτρου απωλειών μπορεί να δειχθεί αυτό πιο ξεκάθαρα.



Σχήμα 5.4 8 Μέτρο Απωλειών ως προς τη συχνότητα, για τα διδιάσπαρτα συστήματα 35-18 και 39-14 καθώς και το μονοδιάσπαρτο των 33 υπερτόμων (50 kg/mol).

Το πρώτο που αξίζει να επισημανθεί παρατηρώντας το Σχήμα 5.4 8 είναι ότι η υαλώδης και η μεταβατική ζώνη ταυτίζονται για τα τρία συστήματα που παρουσιάζονται οπότε επιβεβαιώνεται για ακόμα μια φορά ότι σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων δεν υπάρχει εξάρτηση από το μοριακό βάρος. Όσο αφορά τα επιμέρους

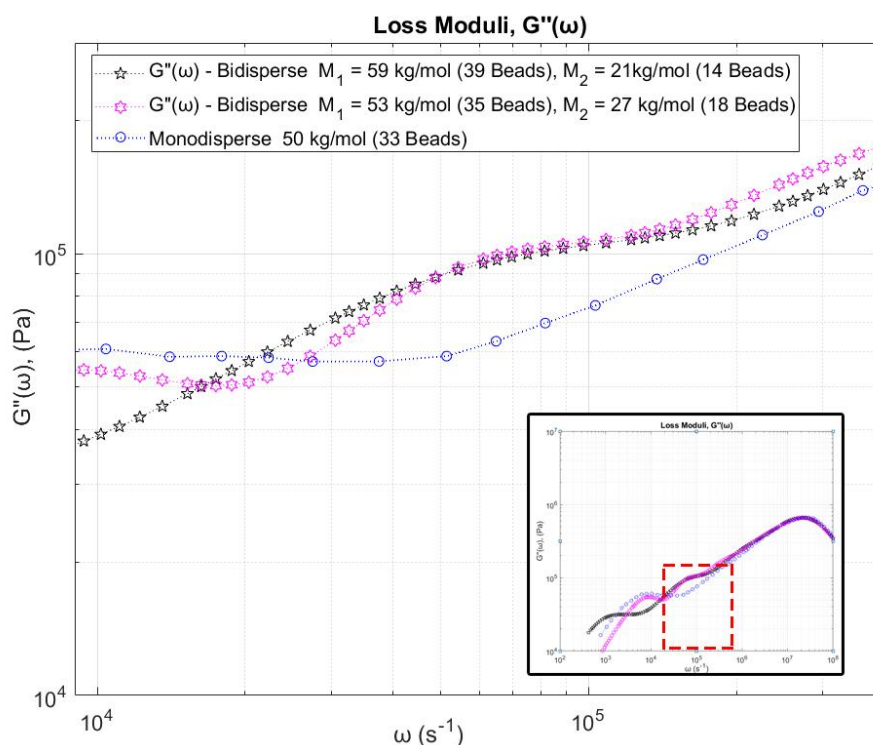
στοιχεία που χρήζουν επεξήγησης δίνονται σε ξεχωριστά διαγράμματα όπως και προηγουμένως.



Σχήμα 5.4 9. Μέτρο Απωλειών ως προς τη συχνότητα, για τα διδιάσπαρτα συστήματα 35-18 και 39-14 καθώς και το μονοδιάσπαρτο 33 Beads (50 kg/mol) για χαμηλές τιμές συχνοτήτων.

Στο Σχήμα 5.4 9 παρατηρείται η ύπαρξη του τοπικού μεγίστου που εμφανίζεται στα διαγράμματα $G''(\omega)$, όπως αναφέρθηκε και κατά το σχολιασμό στο Σχήμα 5.4 2. Ξεκινώντας με το σύστημα 39-14 η ύπαρξη του μεγίστου εμφανίζεται σε αρκετά μικρές τιμές συχνοτήτων και αυτό έρχεται να ξαναεπιβεβαιώσει την εξάρτηση του μοριακού βάρους στην τερματική ζώνη για το συγκεκριμένο σύστημα. Άρα οι αλυσίδες των 39 υπερατόμων του συστήματος εμφανίζουν τερματική ζώνη σε μικρότερες συχνότητες από αυτές του καθαρού των 33 υπερατόμων. Όσο αφορά τη σύγκριση του μονοδιάσπαρτου των 33 Beads (μπλε καμπύλη) με το διδιάσπαρτο 35-18 και προηγουμένως από το $G'(\omega)$ στο Σχήμα 5.4 7 είχε διαπιστωθεί ότι η τερματική του ζώνη εμφανιζόταν σε υψηλότερες τιμές συχνοτήτων από ότι στο ελαφρύτερο σύστημα των 33 υπερατόμων. Αυτό αποτυπώνεται και στο Σχήμα 5.4 9, αφού το μέγιστο για το διδιάσπαρτο σύστημα 35-18 είναι σε παρόμοιες τιμές συχνοτήτων αλλά χαμηλότερα από το σύστημα 33 υπερατόμων. Το γεγονός αυτό έρχεται να υποστηρίξει τη διαπίστωση ότι σ' ένα τήγμα οι μακριές αλυσίδες συμπεριφέρονται

σαν να ήταν κοντύτερες συγκριτικά με το να βρίσκονταν στο δικό τους περιβάλλον, Σχήμα 5.4 2 (γ).⁴⁹

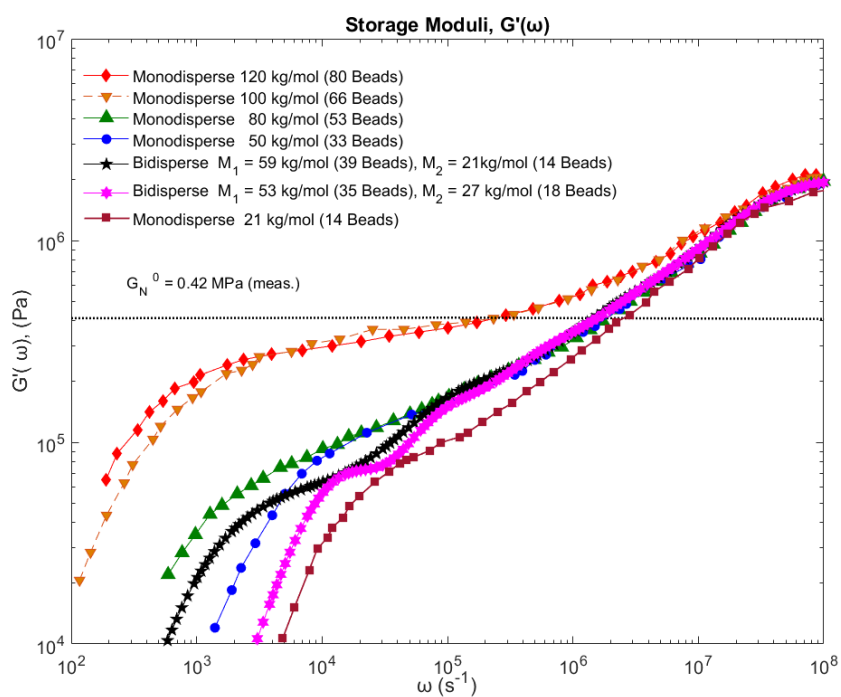


Σχήμα 5.4.10 Μέτρο Απωλειών ως προς τη συχνότητα, για τα διδιάσπαρτα συστήματα 35-18 και 39-14 καθώς και το μονοδιάσπαρτο των 33 υπερατόμων (50 kg/mol) για μεσαίες τιμές συχνοτήτων.

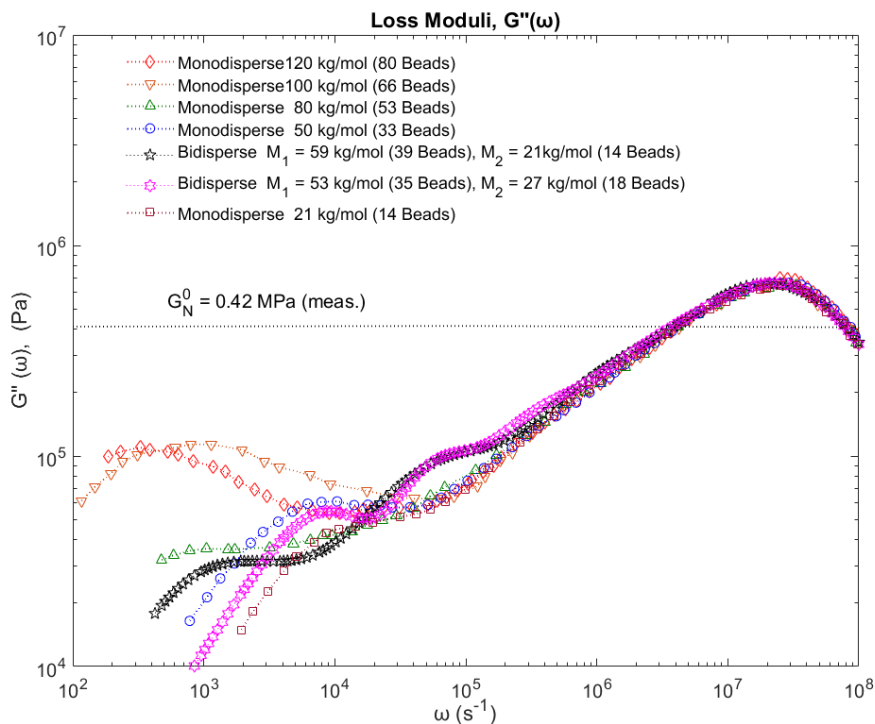
Στο Σχήμα 5.4.10 επαληθεύεται η ύπαρξη του δεύτερου μεγίστου που παρατηρείται στα διδιδεσπαρμένα συστήματα. Η ύπαρξη μεγίστου σε αυτές τις τιμές των συχνοτήτων οφείλεται στις αλυσίδες μικρότερου μήκους που ενυπάρχουν στα τήγματα. Σε αντίθεση το μονοδιάσπαρτο σύστημα (μπλε καμπύλη) δεν εμφανίζει μέγιστο σε αυτές τις συχνότητες παρά μόνο στις χαμηλές τιμές όπως αναφέρθηκε στο Σχήμα 5.4 9. Τα μέγιστα των δύο διδιάσπαρτων συστημάτων σχεδόν ταυτίζονται παρόλο που οι αλυσίδες μικρού μήκους είναι διαφορετικού μοριακού βάρους. Αυτό χρήζει περαιτέρω επεξήγησης. Καταρχάς υπενθυμίζεται ότι το σύστημα 39-14 έχει $\phi_L = 0.74$ ενώ το σύστημα $\phi_L = 0.66$, επιπλέον η εξάρτηση των γειτονικών μορίων εντός του μείγματος δύο ή περισσότερων μονοδιάσπαρτων πολυμερών ως προς τους χρόνους χαλάρωσης του κάθε μορίου.⁴⁹ Αυτό στην συγκεκριμένη περίπτωση αποτυπώνεται ως εξής. Οι μικρότερες αλυσίδες του συστήματος 39-14, αλυσίδες 14 υπερατόμων βρισκόμενες σε περιβάλλον αλυσίδων 39 υπερατόμων εμφανίζουν χρόνο χαλάρωσης (μέγιστο) σε τιμή συχνότητας μικρότερη από ότι θα εμφάνιζε το καθαρό

σύστημα 14 υπερατόμων. Η επίδραση που δέχονται στο συγκεκριμένο σύστημα οι αλυσίδες 14 υπερατόμων είναι μεγαλύτερη από αυτή των μικρών αλυσίδων στο σύστημα 35-18, 18 υπερατόμων, αφού το κλάσμα όγκου ως προς τις μεγάλες αλυσίδες είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση του συγκεκριμένου συστήματος. Το αποτέλεσμα για τις κοντές αλυσίδες στα δύο συστήματα είναι δεχόμενες διαφορετικές αλληλεπιδράσεις από τα τμήματα τους, να εμφανίζουν σε ίδιες τιμές συχνοτήτων μέγιστο.

Τέλος σχετικά με το μιγαδικό μέτρο, θέλοντας να αποδοθεί η γενική εικόνα των $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ των διδιάσπαρτων συστημάτων σε σχέση με άλλα μονοδιάσπαρτα γίνεται η αντιπαραβολή των μέτρων στο Σχήμα 5.4 11 και το Σχήμα 5.4 12.



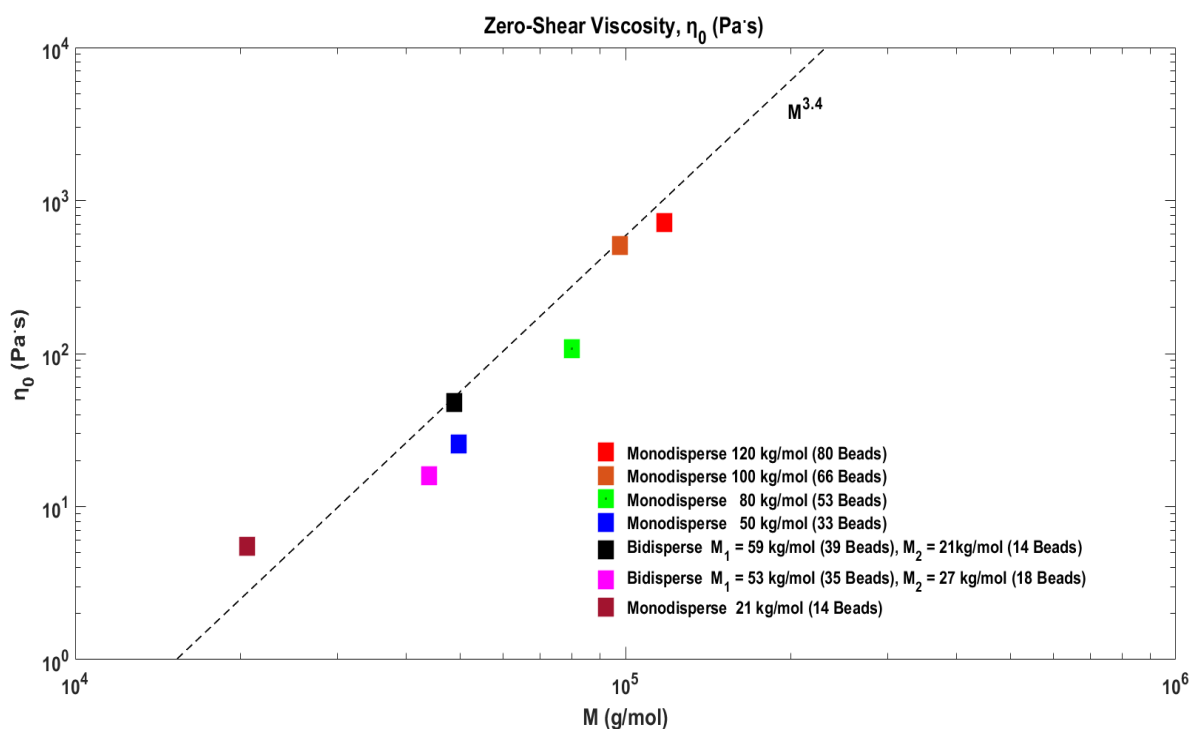
Σχήμα 5.4 11 Μέτρο Αποθήκευσης, $G'(\omega)$, Μονοδιάσπαρτων Τηγμάτων 120 kg/mol (80 Beads), 100 kg/mol (66 Beads), 80 kg/mol (53 Beads), 50kg/mol (33 Beads), 21 kg/mol (14 Beads) και Διδιάσπαρτων 59 kg/mol (39 Beads) και 21kg/mol (14 Beads) και 53 kg/mol(35 Beads) και 27 kg/mol (18 Beads).



Σχήμα 5.4 12 Μέτρο Απολειών, $G''(\omega)$, Μονοδιάσπαρτων Τηγμάτων 120 kg/mol (80 Beads), 100 kg/mol (66 Beads), 80 kg/mol (53 Beads), 50kg/mol (33 Beads), 21 kg/mol (14 Beads) και Διδιάσπαρτων 59 kg/mol (39 Beads) και 21kg/mol (14 Beads) και 53 kg/mol(35 Beads) και 27 kg/mol (18 Beads).

5.5 Δυναμικό Ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης.

Με τη χρήση της σχέσης (4.1.8) υπολογίστηκε για τα συστήματα στο Σχήμα 5.3 5 το δυναμικό ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης.



Σχήμα 5.5 1 Δυναμικό Ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης, η_0 , για τα Μονοδιάσπαρτα Τήγματα 120 kg/mol (80 Beads), 100 kg/mol (66 Beads), 80 kg/mol (53 Beads), 50kg/mol (33 Beads), 21 kg/mol (14 Beads) και Διδιάσπαρτων 59 kg/mol (39 Beads), 21kg/mol (14 Beads) , και 53 kg/mol(35 Beads) , 27 kg/mol (18 Beads).

Οι υπολογιζόμενες τιμές του ιξώδους που φαίνονται στο Σχήμα 5.4 12 συνοψίζονται και στον Πίνακα 5.5.1.

Πίνακας 5.5.1 Τιμές δυναμικού ιξώδους για τις διάφορες τιμές μοριακών βαρών

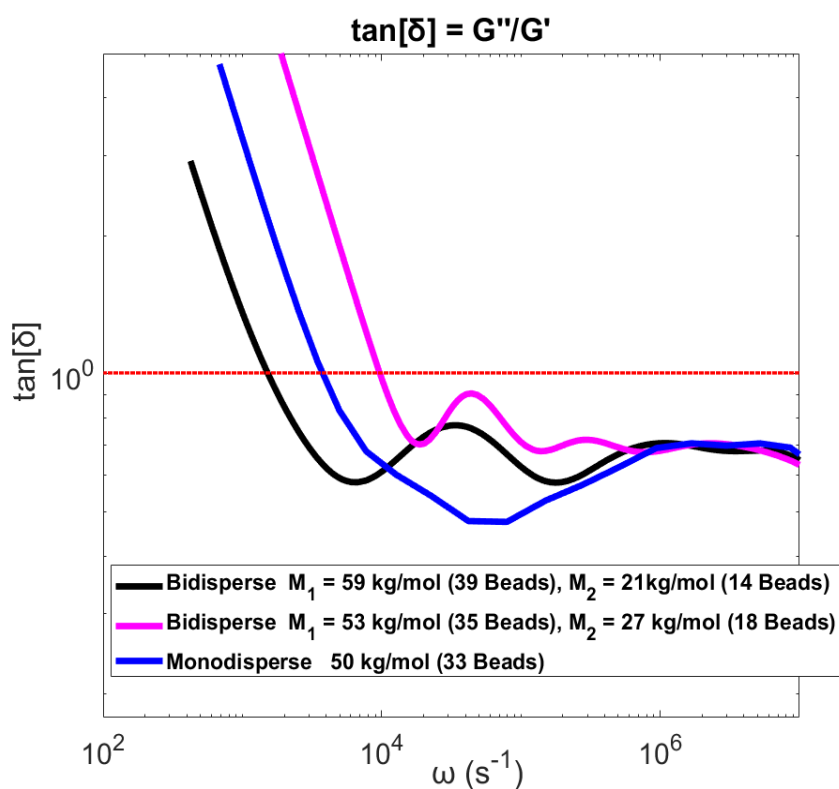
Μοριακό Βάρος (kg/mol)	η (Pa · s)
21.00	5.53
44.10 (35-18)	16.00
48.88 (39-14)	48.18
50.00	29.14
80.00	107.50
100.00	506.40
120.00	715.90

Μερικές από τις τιμές αποκλίνουν από το θεωρητικά αναμενόμενο $M^{3.4}$ αλλά γενικώς δεν εμφανίζεται κάποια έντονη απόκλιση κατά την αντιστοίχιση μοριακού βάρους με

τις αντίστοιχες τιμές ιξώδους. Οι αποκλίσεις αυτές ενδεχομένως να οφείλονται είτε στην προσαρμογή των δεδομένων ή στη χρήση του λογισμικού επεξεργασίας εικόνας.

5.6 Εφαπτόμενη απώλειας, $\tan[\delta]$

Το μέτρο του πόσο ρευστό ή πόσο στερεό είναι ένα υλικό μπορεί να δοθεί από την εφαπτομένη απώλειων η οποία αποτελεί το λόγο της ιξώδους συνιστώσας της ενέργειας¹ (G'') προς την ελαστική συνιστώσα της ενέργειας (G'). Άρα όσο μεγαλύτερο είναι της μονάδας τόσο πιο ρευστό είναι το υλικό ενώ όσο μικρότερο είναι της μονάδας τόσο πιο στερεό είναι.



Σχήμα 5.6 1 Μέτρο εφαπτομένης απώλειας στη μονάδα των συχνοτήτων, για τα διδιάσπαρτα συστήματα 35-18 και 39-14 καθώς και το μονοδιάσπαρτο των 33 υπερατόμων (50 kg/mol) για μεσαίες τιμές συχνοτήτων.

Με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζεται η μονάδα και ουσιαστικά πάνω από αυτές τις τιμές το υλικό είναι ρευστό ενώ κάτω στερεό. Κανείς αξίζει να σταθεί στο γεγονός ότι ειδικά για τα διδιάσπαρτα συστήματα η αλλαγή καμπυλότητας είναι έντονη και άρα και το πόσο στερεό είναι το υλικό στην κλίμακα του χρόνου ή των συχνοτήτων.

5.7 Συμπεράσματα - Μελλοντικοί Στόχοι

Έχοντας ενδελεχώς αναλύσει και επεξηγήσει τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις του κώδικα EMSIPON αναγκαίο είναι να γίνει μια σύνοψη των όσων προέκυψαν. Επιπλέον σε αυτό το σημείο ένας απολογισμός κατά πόσο τα αποτελέσματα ικανοποιούν τους στόχους που είχαν τεθεί για την εν λόγω διπλωματική εργασία κρίνεται απαραίτητος.

Κατ' αρχάς, από τις λαμβανόμενες ρεολογικές ιδιότητες που υπολογίστηκαν για τα διδιάσπαρτα συστήματα διαφαίνεται η δυνατότητα του κώδικα EMSIPON για μελέτη πολυδιάσπαρτων συστημάτων. Για τα διδιδεσπαρμένα συστήματα που μελετήθηκαν από τα μεγέθη $G(t)$, $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ ως προς τη μορφή είναι σε συμφωνία, ποιοτικά, με τα πειραματικά μετρούμενα συστήματα. Ως προς το περιεχόμενο συγκρινόμενα με μονοδιάσπαρτα συστήματα διαφορετικών μοριακών βαρών μελετημένα με τον κώδικα EMSIPON παρατηρείται και πάλι πολύ καλή συμφωνία. Συνεπώς, η πρόρρηση ρεολογικών ιδιοτήτων που αποτέλεσε και κύριο αντικείμενο της διπλωματικής κατέστη εφικτή.

Μελλοντική προέκταση των αποτελεσμάτων της διπλωματικής λαμβανομένης υπόψη της δυνατότητας του κώδικα να προσομοιώνει τουλάχιστον διδιδεσπαρμένα συστήματα είναι η απευθείας σύγκριση με πειραματικά συστήματα διδιδεσπαρμένα ή πολυδιδεσπαρμένα. Κάτι τέτοιο δεν πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής επειδή για τα τήγματα που προσομοιώθηκαν δεν βρέθηκε στη βιβλιογραφία σύστημα με το οποίο να μπορούσε να γίνει απευθείας σύγκριση.

Ακόμα, τα αποτελέσματα της διπλωματικής θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομος για τη δημιουργία δικτύων ελαστομερών, μια κατεύθυνση που εμπίπτει στα γενικότερα ερευνητικά ενδιαφέροντα του εργαστηρίου COMSE(Computational Materials Science and Engineering) στο Ε.Μ.Π.. Ενδεχομένως εναλλακτικά θα μπορούσε να δοκιμαστεί ο κώδικας σε ευρύτερες κατανομές μοριακών βαρών για τον υπολογισμό όλο και πιο "ρεαλιστικών" βιομηχανικών πολυμερικών τμημάτων σκοπεύοντας σε καλύτερη δυνατή σύνδεση των σχέσεων δομής με τις ιδιότητες των υλικών.

Τέλος, μιλώντας επί προσωπικού, εξ όσων κατέστη δυνατό από τη βιβλιογραφία να γνωρίσω ο συνδυασμός των συμπεριφορών όταν υπάρχει κατανομή των αλυσίδων που οδηγεί στην μακροσκοπική παρατήρηση δεν είναι προφανής⁴⁶ Η διαλεύκανση

των μηχανισμών που οδηγούν στο μακροσκοπικό φαινόμενο θα μπορούσε να τεθεί ως μακροπρόθεσμου ερευνητικού ενδιαφέροντος στόχος.

6. Βιβλιογραφία

- (1) Larson, R. G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*; 1999.
- (2) Παπαϊωαννου, Α. Θ. *Μηχανική Των Ρευστών Β' Έκδοση*, Τόμος Ι.; Εκδόσεις <ΚΟΡΑΛΙ>; Αθήνα.
- (3) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; 1980.
- (4) Bird, R. B.; Armstrong, R. C.; Hassager, O. *Dynamics of Polymeric Liquids. John Wiley & sons Inc.* 1987.
- (5) Tanner, R. I.; Rivlin, R. S. *Engineering Rheology*; 1987.
- (6) Ebewele, R. O. *Polymer Science and Technology*; 2000.
- (7) Ferington, T. E.; Grace, W. R. *Textbook of Polymer Science, Second Edition (Billmeyer, Fred W., Jr.)*. *J. Chem. Educ.* **1972**, 49 (7), A396.
- (8) Βουγιούκα, Σ. *Σημειώσεις Μαθήματος Μηχανική Πολυμερών*; Αθήνα.
- (9) Rogošić, M.; Mencer, H. J.; Gomzi, Z. Polydispersity Index and Molecular Weight Distributions of Polymers. *European Polymer Journal*. 1996, pp 1337–1344.
- (10) Allin, S. B. *Polymer Science and Technology, 2nd Edition (Joel R. Fried)*. *J. Chem. Educ.* **2004**.
- (11) Vogiatzis, G. G.; Megariotis, G.; Theodorou, D. N. Equation of State Based Slip Spring Model for Entangled Polymer Dynamics. *Macromolecules* **2017**, 50 (7), 3004–3029.
- (12) Doi, M.; Edwards, S. *The Theory of Polymer Dynamics. ... University Press.* 1986.
- (13) Lin, Y.-H. *Polymer Viscoelasticity*; WORLD SCIENTIFIC, 2003.
- (14) Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Richter, D.; Witten, T. A.; Zirkel, A. Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties. *Macromolecules*. 1994, pp 4639–4647.
- (15) Onogi, S.; Masuda, T.; Kitagawa, K. Rheological Properties of Anionic Polystyrenes. I. Dynamic Viscoelasticity of Narrow-Distribution Polystyrenes. *Macromolecules* **1970**, 3 (2), 109–116.
- (16) Vogiatzis, G. G.; Theodorou, D. N. Multiscale Molecular Simulations of Polymer-Matrix Nanocomposites: Or What Molecular Simulations Have Taught Us About the Fascinating Nanoworld. *Archives of Computational Methods in Engineering*. 2017.
- (17) Shaw, M. T.; MacKnight, W. J. *Introduction to Polymer Viscoelasticity: Third Edition*; 2005.
- (18) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids (Oxford Science Publications) SE - Oxford Science Publications.* *Oxford Univ. Press* **1989**.
- (19) Kotelyanskii, M.; Theodorou, D. N. *Simulation Methods for Polymers*; Marcel Dekker Inc, 2004.
- (20) Shaw, D. E.; Bowers, K. J.; Chow, E.; Eastwood, M. P.; Ierardi, D. J.; Klepeis,

- J. L.; Kuskin, J. S.; Larson, R. H.; Lindorff-Larsen, K.; Maragakis, P.; et al. Millisecond-Scale Molecular Dynamics Simulations on Anton. In *Proceedings of the Conference on High Performance Computing Networking, Storage and Analysis - SC '09*; 2009.
- (21) Masubuchi, Y. Simulating the Flow of Entangled Polymers. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2014**.
 - (22) Baumgärtner, A.; Binder, K. Dynamics of Entangled Polymer Melts: A Computer Simulation. *J. Chem. Phys.* **1981**.
 - (23) Kremer, K.; Grest, G. S.; Carmesin, I. Crossover from Rouse to Reptation Dynamics: A Molecular-Dynamics Simulation. *Phys. Rev. Lett.* **1988**.
 - (24) Kremer, K.; Grest, G. S. Dynamics of Entangled Linear Polymer Melts: A Molecular-Dynamics Simulation. *J. Chem. Phys.* **1990**.
 - (25) Harmandaris, V. A.; Mavrantzas, V. G.; Theodorou, D. N.; Kröger, M.; Ramírez, J.; Ottinger, H. C.; Vlassopoulos, D. Crossover from the Rouse to the Entangled Polymer Melt Regime: Signals from Long, Detailed Atomistic Molecular Dynamics Simulations, Supported by Rheological Experiments. *Macromolecules* **2003**.
 - (26) Hua, C. C.; Schieber, J. D.; Venerus, D. C. Segment Connectivity, Chain-Length Breathing, Segmental Stretch, and Constraint Release in Reptation Models. II. Double-Step Strain Predictions. *J. Chem. Phys.* **1998**.
 - (27) Likhtman, A. E. Single-Chain Slip-Link Model of Entangled Polymers: Simultaneous Description of Neutron Spin-Echo, Rheology, and Diffusion. *Macromolecules* **2005**.
 - (28) Θεοδώρου, Ν. Δ. Σημειώσεις Μαθήματος, “Μοριακή Προσομοίωση Των Υλικών.” αθήνα.
 - (29) Chen, J. C.; Kim, A. S. Brownian Dynamics, Molecular Dynamics, and Monte Carlo Modeling of Colloidal Systems. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2004, pp 159–173.
 - (30) Doyle, P. BROWNIAN DYNAMICS SIMULATIONS Hydrodynamic Interactions. *Handb. Mater. Model.* **2005**.
 - (31) Ermak, D. L. A Computer Simulation of Charged Particles in Solution. I. Technique and Equilibrium Properties. *J. Chem. Phys.* **1975**.
 - (32) van Gunsteren, W. F.; Berendsen, H. J. C.; Rullmann, J. A. C. Stochastic Dynamics for Molecules with Constraints. *Mol. Phys.* **1981**.
 - (33) Hess, B. Stochastic Concepts in Molecular Simulation. *Rijksuniversiteit Groningen*. 2002, p 176.
 - (34) Grotendorst, J.; Institute for Advanced Simulation Jülich; IAS Winter School (2012.03.05-09 Jülich). *Hierarchical Methods for Dynamics in Complex Molecular Systems : IAS Winter School, 5 - 9 March 2012, Forschungszentrum Jülich GmbH ; Lecture Notes*; Forschungszentrum Jülich, 2012.
 - (35) Megariotis, G.; Vogiatzis, G. G.; Schneider, L.; Müller, M.; Theodorou, D. N. Mesoscopic Simulations of Crosslinked Polymer Networks. In *Journal of Physics: Conference Series*; 2016.
 - (36) Sgouros, A. P.; Megariotis, G.; Theodorou, D. N. Slip-Spring Model for the Linear and Nonlinear Viscoelastic Properties of Molten Polyethylene Derived

- from Atomistic Simulations. *Macromolecules* **2017**.
- (37) Μεγαριώτης, Γ., Βογιατζής, Γ., Σγουρός, Α., Λάκκας, Α., Θεοδώρου, Ν. Θ. Παρουσίαση Υπολογιστικού Κώδικα Για Μεσοσκοπικές Προσομοιώσεις Πολυμερικών Δικτύων. In *Παρουσίαση Υπολογιστικού Κώδικα για Μεσοσκοπικές Προσομοιώσεις Πολυμερικών Δικτύων*.
- (38) Ramírez, J.; Sukumaran, S. K.; Vorselaars, B.; Likhtman, A. E. Efficient on the Fly Calculation of Time Correlation Functions in Computer Simulations. *J. Chem. Phys.* **2010**.
- (39) Rudolf, B.; Schneider, H. A.; Cantow, H. J. Pressure-Volume-Temperature Behaviour of Molten Polymers - Solubility Parameters in the View of Prigogine-Flory and Sanchez-Lacombe EOS-Theories. *Polym. Bull.* **1995**.
- (40) Katarova, M.; Kashyap, T.; Schieber, J. D.; Venerus, D. C. Linear Viscoelastic Behavior of Bidisperse Polystyrene Blends: Experiments and Slip-Link Predictions. *Rheol. Acta* **2018**, 57 (4), 327–338.
- (41) Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Richter, D.; Witten, T. A.; Zirkel, A. Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties. *Macromolecules*. 1994.
- (42) Tzoumanekas, C.; Theodorou, D. N. Topological Analysis of Linear Polymer Melts: A Statistical Approach. *Macromolecules* **2006**.
- (43) James E Mark-Physical Properties of Polymers Handbook-Springer (2007).Pdf.
- (44) Φράγκου, Μ. Ανάλυση Διαμορφώσεων Αλύσιδων Πολυαιθυλενίου Και Υπολογισμός Των Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων Τους, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- (45) Strobl, G. *The Physics of Polymers*; 2013.
- (46) Wasserman, S. H. *The_relationship_between_polyd*.Pdf, Princeton.
- (47) Mead, D. W. Determination of Molecular Weight Distributions of Linear Flexible Polymers from Linear Viscoelastic Material Functions. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **1994**.
- (48) Watanabe, H.; Sakamoto, T.; Kotaka, T. Viscoelastic Properties of Binary Blends of Narrow Molecular Weight Distribution Polystyrenes. 2. *Macromolecules* **1985**, 18 (5), 1008–1015.
- (49) Schausberger, A. A Simple Method of Evaluating the Complex Moduli of Polystyrene Blends. *Rheol. Acta* **1986**, 25 (6), 596–605.
- (50) Van Ruymbeke, E.; Masubuchi, Y.; Watanabe, H. Effective Value of the Dynamic Dilution Exponent in Bidisperse Linear Polymers: From 1 to 4/3. *Macromolecules*. 2012, pp 2085–2098.
- (51) Baumgaertel, M.; Winter, H. H. Determination of Discrete Relaxation and Retardation Time Spectra from Dynamic Mechanical Data. *Rheol. Acta* **1989**.
- (52) Fuller, G. G.; Pearson, D. S.; Kornfield, J. A. Third Normal Stress Difference and Component Relaxation Spectra for Bidisperse Melts under Oscillatory Shear. *Macromolecules* **1991**.
- (53) Fleissner, M. Characterization of Polymer Molecular Mass Distribution from Rheological Measurements. *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* **1992**, 61 (1), 324–341.

