ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΤΗΝ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΤΟΥΣ

Διπλωματική Εργασία :

Τσοχαντάρη Ευάγγελου

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ: **Δ. Ν. ΘΕΟΔΩΡΟΥ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.**

Δρ. Χ. ΤΖΟΥΜΑΝΕΚΑΣ, ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2019

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες 5
Περίληψη 6
Abstract 7
1. Εισαγωγή- Δυαδικά Ελαστομερικά Δίκτυα και Υπολογιστική Παραγωγή Δικτύων 8
1.1 Ελαστομερή και Ελαστικότητα 8
1.2 Δομή και Αρχιτεκτονική Δικτύου 13
1.3 Δυαδικά Δίκτυα 14
1.4 Μοριακές Προσομοιώσεις-Μοριακή Δυναμική 17
1.5 Υπολογιστική παραγωγή δικτύων 18
1.6 Μεθοδολογία για την Υπολογιστική Παραγωγή ενός Δυαδικού Ελαστομερούς 21
Βιβλιογραφία 22
2. Κοπή Αλυσίδων – Δημιουργία και Αξιολόγηση του Ευρετικού Αλγορίθμου 23
2.1 Εισαγωγή 23
2.2 Επεξεργασία των δεδομένων εισόδου για την κοπή των αλυσίδων 25
2.3 Ορισμός των δύο τρόπων κοπής κάθε αρχικής αλυσίδας 28
2.4 Δημιουργία διαμορφώσεων 37
2.5 Κριτήρια ποιότητας και αξιολόγηση διαμορφώσεων 40
2.6 Αποτελέσματα και αξιολόγηση αλγορίθμου 44
Βιβλιογραφία 52
3. Σταυροδέσμευση – Προσομοιωμένη Ανόπτηση 53
3.1 Εισαγωγή 53
3.2 Αλγόριθμοι ομαδοποίησης – K-means 54
3.3 Προσομοιωμένη ανόπτηση (Simulated Annealing) 56
3.4 Ανάπτυξη αλγόριθμου για σταυροδέσμευση 59
3.5 Έλεγχος παραμέτρων και τελικά αποτελέσματα 64
Βιβλιογραφία 68

4. Μηχανική και Δομική Αξιολόγηση των Σχηματισθέντων Δυαδικών Δειγμάτων. 69
4.1 Εισαγωγή ... 69
4.2 Δομικές Ιδιότητες ... 70
4.2.1 Η απ' άκρου εις άκρον απόσταση ... 70
4.2.2 Χαρακτηριστικός Λόγος Flory ... 71
4.2.3 Γυροσκοπική ακτίνα ... 72
4.2.4 Ακτινική συνάρτηση κατανομής ... 73
4.3 Δομική αξιολόγηση δυαδικών τηγμάτων ... 74
4.4 Δομική Αξιολόγηση Δυαδικού δικτύου ... 77
4.5 Μηχανική Αξιολόγηση του Δυαδικού Δικτύου ... 79
Βιβλιογραφία ... 82
5. Συμπεράσματα-Μελλοντικοί Στόχοι ... 83

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, που διευθύνεται από τον Καθηγητή Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου. Για αρχή θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Τζουμανέκα που με εισήγαγε σε αυτό το θέμα μαζί με την επίβλεψη του κ. Θεοδώρου. Ειδικά, ο κ. Τζουμανέκας κατασκεύασε το βασικό λογισμικό πάνω στο οποίο ήμουν ικανός να επεκταθώ και να αναπτύξω τους αλγόριθμους που αναφέρονται στη διπλωματική. Για το κόψιμο τον αλυσίδων και την ανανέωση της τοπολογίας χρησιμοποίησα λογισμικό που έχει αναπτυχθεί απο τον κ. Τζουμανέκα και τον κ. Γεωργιλά. Ο κ. Τζουμανέκας σχεδίασε επίσης το σκελετό της ερευνητικής δουλειάς που χρειάστηκε να γίνει για την υλοποίηση της εργασίας μου. Έδωσε τις βασικές ιδέες για την ανάπτυξη των αλγορίθμων και με βοήθησε ιδιαίτερα καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής, τόσο στον προγραμματισμό όσο και στη συγγραφή και τον ευχαριστώ θερμά για αυτό. Η βάση για την όλη εργασία είναι η ύπαρξη δειγμάτων Πολυαιθυλενίου μεγάλου μοριακού βάρους που δημιουργούνται με υπολογιστικές τεχνικές που έχει αναπτύξει ο κ. Θεοδώρου στο εργαστήριο του. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω θερμά για την προθυμία του να με βοηθήσει και να μου προσφέρει σημαντικές συμβουλές.

Επίσης, για τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφεραν θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Στέφανο Ανωγιαννάκη και τον υποψήφιο διδάκτορα Βασίλη Γεωργιλά. Ήταν πάντα πρόθυμοι να με βοηθήσουν και να μου προσφέρουν συμβουλές σχετικά με την υλοποίηση της εργασίας. Όλους, μαζί και με τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, θα ήθελα να τους ευχαριστήσω θερμά για την ευγένεια, τη φιλοξενία και τη βοήθεια που μου προσέφεραν και που καταφέρνουν να μετατρέψουν τα γραφεία σε ευχάριστους και δημιουργικούς χώρους εργασίας.

Φυσικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τη Νίκη Βεργάδου που με επίβλεψε κατά τη διάρκεια της πρακτικής μου στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Χάρη σε αυτήν, απέκτησα βασικές γνώσεις και εμπειρίες πάνω στον τομέα των μοριακών προσομοιώσεων και απέκτησα τη θέληση και το ενδιάφερον να ασχοληθώ περαιτέρω με τον τομέα αυτό.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τον κολλητό μου που στάθηκαν απέναντί μου και με στήριξαν ψυχολογικά κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Περίληψη

Κύριος σκοπός της εργασίας είναι η δημιουργία και μελέτη ενός δυαδικού ή διδιάσπαρτου (bimodal) ελαστομερικού δικτύου πολυαιθυλενίου μέσω μοριακών προσομοιώσεων. Τα δυαδικά δίκτυα εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με δίκτυα που χαρακτηρίζονται από ένα συγκεκριμένο μήκος αλυσίδων. Για την υπολογιστική παραγωγή δικτύων έχουν αναπτυχθεί ορισμένες τεχνικές, όμως έχουν εφαρμοσθεί κυρίως για τη δημιουργία ρητινών και δεν υπάρχει τυποποιημένη μέθοδος για την παραγωγή ελαστομερικών δυαδικών δικτύων μέσω ατομιστικού μοντέλου. Τα ελαστομερή αποτελούνται από πολυμερικές αλυσίδες με μεγάλο μέγεθος που χαρακτηρίζονται από τεράστιους χρόνους χαλάρωσης για να προσομοιωθούν με χρήση μοριακής δυναμικής. Για τη δημιουργία του δικτύου στην εργασία αυτή αξιοποιείται ένα εξισορροπημένο πολυδιάσπαρτο τήγμα πολυαιθυλενίου. Οι αλυσίδες του αρχικού δείγματος κόβονται σε υποαλυσίδες ώστε να εμφανίσουν την επιθυμητή κατανομή μηκών και στη συνέχεια σταυροδεσμεύονται τα άκρα των υποαλυσίδων μεταξύ τους προς το σχηματισμό ενός τέλειου δικτύου. Με τη μεθοδολογία αυτή μειώνονται σημαντικά οι χρονικές απαιτήσεις για την εξισορρόπηση και επιτυγχάνεται η δικόρυφη κατανομή μηκών των υποαλυσίδων στο τελικό δίκτυο. Για τη κοπή αναπτύχθηκε ένας ευρετικός αλγόριθμος που λαμβάνει υπόψη ορισμένα ενδεχόμενα κοπής και επιλέγει το βέλτιστο. Για τη σταυροδέσμευση αναπτύχθηκε ένας αλγόριθμος προσομοιωμένης ανόπτησης που στοχεύει να επιλέξει άκρα αλυσίδων που είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερα προκειμένου να σταυροδεσμευθούν. Τα δυαδικά τήγματα που παράχθηκαν υπολογιστικά είναι αντιπροσωπευτικά πραγματικών δυαδικών τηγμάτων. Το τελικό δίκτυο που παράγεται εμφανίζει μια δικόρυφη κατανομή μηκών αλυσίδων, ωστόσο οι πολυμερικές υποαλυσίδες στη δομή του υλικού είναι προεκτεταμένες και ως εκ τούτου το δίκτυο αποδεικνύεται ιδιαίτερα δύσκαμπτο με μέτρο ελαστικότητας 58.27 MPa. Η τιμή του μέτρου ελαστικότητας είναι πολύ μεγάλη για να χαρακτηριστεί το υλικό ως ελαστομερές. Οι υποαλυσίδες επεκτάθηκαν έντονα κατά το στάδιο εξομάλυνσης των σταυροδεσμών με ενεργειακή ελαχιστοποίηση. Τελικά, προτείνονται περαιτέρω στρατηγικές που μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία δυαδικού δικτύου με αποφυγή της προέκτασης των υποαλυσίδων.

Abstract

The main aim of this thesis is the creation and study of a bimodal elastomeric polyethylene network through molecular simulations. Bimodal networks show improved properties in comparison to networks characterized by a particular chain length (unimodal). Some techniques have been developed for the computational generation of networks, but they have been mainly applied for the creation of resins and there is no standardized method for producing elastomeric bimodal networks using an atomistic model. The elastomers consist of large size polymer chains which are characterized by huge relaxation times, too long to simulate using molecular dynamics. For the creation of the network, an equilibrated polydisperse polyethylene melt is utilized as a starting point. The chains of the original sample are cut in subchains in order to develop the desired length distribution of subchains and then the ends of subchains are crosslinked together to form a perfect network. With this methodology time requirements are significantly reduced and the bimodal length distribution of the subchains in the final network is achieved. For cutting, a heuristic algorithm has been developed that takes into account some potential virtual cuts and chooses the optimum one. For the crosslinking, a simulated annealing algorithm has been developed that aims to select chain-ends that are as close together as possible. The bimodal melts, that were computationally produced, are representative of real bimodal melts. The final network that was produced is characterized by a bimodal chain length distribution. However, the polymeric sub-chains in the structure of the material are elongated and have proven particularly stiff, resulting in a modulus of elasticity of 58.27 MPa. The value of the modulus of elasticity is too high for the material to be described as an elastomer. The sub-chains expanded strongly during the smoothing of the crosslinks with energy minimization. Finally, further strategies are proposed which can lead to the creation of a binary elastomeric network by avoiding the extension of the sub-chains.

1. Εισαγωγή- Δυαδικά Ελαστομερικά Δίκτυα και Υπολογιστική Παραγωγή Δικτύων

1.1 Ελαστομερή και Ελαστικότητα

Τα ελαστομερή έχουν παρουσιάσει εδώ και πολλά χρόνια εξαιρετικό ενδιαφέρον και σημασία. Βρίσκουν καθημερινή χρήση σε πολλά αντικείμενα, από λάστιχα αυτοκινήτων μέχρι και τεχνητές βαλβίδες της καρδιάς. Η εντυπωσιακή φύση των ελαστικών τους ιδιοτήτων και η σχέση τους με τη μοριακή δομή έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών επιστημονικών ειδικοτήτων που απασχολούνται με τις σχέσεις δομής-ιδιοτήτων και ιδιαίτερα αυτές που αφορούν πολυμερή υλικά.

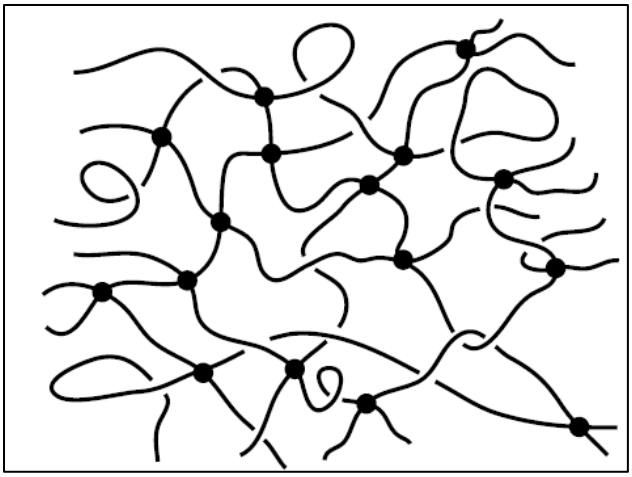
Για να οριστεί ένα υλικό ως ελαστομερές πρέπει να παρουσίαζει δύο βασικά χαρακτηριστικά : **πολύ υψηλή παραμορφωσιμότητα** και **ουσιαστικά πλήρη ανάκτηση**. Προκειμένου να παρουσιάζει ένα υλικό αυτού του είδους την ελαστικότητα πρέπει να πληρούνται τρεις μοριακές απαιτήσεις :

1) Το υλικό πρέπει να αποτελείται από πολυμερικές αλυσίδες
2) Οι αλυσίδες πρέπει να έχουν υψηλό βαθμό ευελιξίας και κινητικότητας
3) Οι αλυσίδες πρέπει να είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους και να σχηματίζουν δίκτυο

Η **πρώτη απαίτηση** συνδέεται με την **υψηλή παραμορφωσιμότητα**. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι τα μόρια σε ένα ελαστομερές πρέπει να είναι ικανά να μεταβάλλουν τις διευθετήσεις και τις εκτάσεις τους στο χώρο δραματικά αποκρινόμενα σε μια επιβαλλόμενη τάση. Το χαρακτηριστικό αυτό το παρουσιάζουν μόνο μόρια με μακριές αλυσίδες δομικών μονάδων που διαθέτουν τον απαιτούμενο αριθμό διευθετήσεων στο χώρο για πολύ διαφορετικές εκτάσεις.

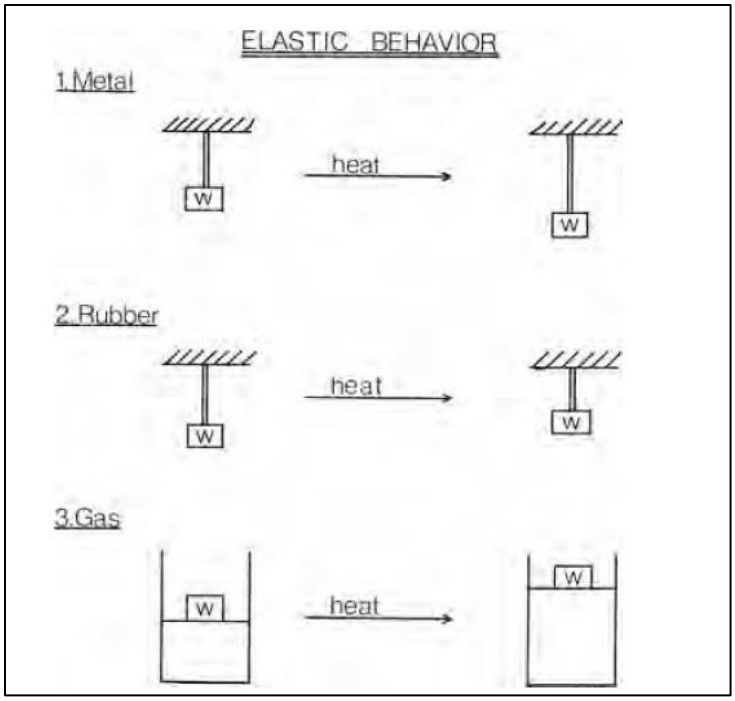
Η **δεύτερη απαίτηση** επίσης συνδέεται με την **υψηλή παραμορφωσιμότητα**. Καθορίζει ότι οι αλυσίδες πρέπει να είναι αρκετά ευέλικτες και ευκίνητες, προκειμένου οι διάφορες διευθετήσεις στο χώρο να είναι προσιτές. Δηλαδή, μεταβολές στις διαμορφώσεις δεν πρέπει να παρεμποδίζονται από περιορισμούς που μπορεί να προκύψουν από την ακαμψία των αλυσίδων, ή από μειωμένη κινητικότητα που μπορεί να προκύψει από εκτεταμένη κρυστάλλωση ή από το υψηλό ιξώδες της υαλώδους φάσης.

Η **τρίτη απαίτηση** συνδέεται με τη **πλήρη ανάκτηση**. Η δομή ενός δικτύου επιτυγχάνεται συνδυάζοντας, ή σταυροδεσμεύοντας, ζεύγη τμημάτων, περίπου ένα στα 100, εμποδίζοντας έτσι τις τεντωμένες πολυμερικές αλυσίδες από την αναντίστρεπτη ολίσθηση μεταξύ τους. Η δομή που λαμβάνεται κατά αυτόν τον τρόπο παρουσιάζεται στο σχήμα 1-1, *όπου οι σταυροδεσμοί (crosslinks) μπορούν να είναι είτε χημικοί δεσμοί ή φυσικά συσσωματώματα.*



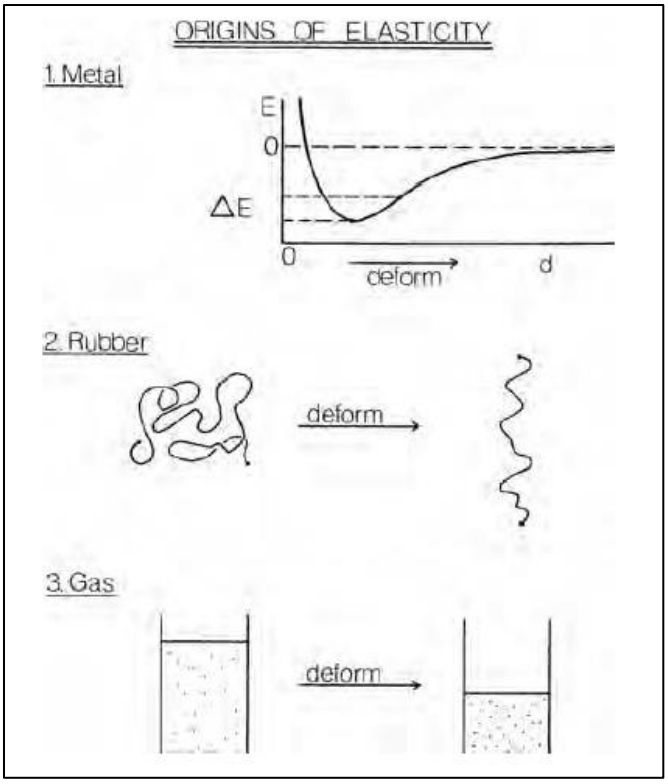
Σχήμα 1-1: Σχηματική αναπαράσταση μέρους τυπικού δικτύου ελαστομερούς. Τα έντονα μαύρα σημεία αναπαριστούν τους σταυροδεσμούς [1]

Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των ελαστομερών αποτελεί η **ελαστική δύναμη (elastic force)** f που ασκεί το ελαστομερές όταν παραμορφώνεται. Η μοριακή προέλευση της δύναμης αυτής μπορεί να διασαφηνιστεί μέσα από θερμοελαστικά πειράματα, τα οποία περιλαμβάνουν την εξάρτηση της θερμοκρασίας είτε από τη δύναμη f σε σταθερό μήκος L είτε από το μήκος L σε σταθερή δύναμη f. Ας θεωρηθεί αρχικά μια λεπτή μεταλλική ταινία που τεντώνεται με ένα βάρος W σε ένα σημείο πριν επιτευχθεί μόνιμη παραμόρφωση. Αύξηση της θερμοκρασίας (με σταθερή δύναμη) θα οδηγούσε στην αύξηση του μήκους της τεντωμένης μεταλλικής ταινίας (μεγαλύτερη επιμήκυνση). Στη περίπτωση ενός ελαστομερούς που υποβάλλεται στην ίδια διαδικασία παρατηρείται το αντίθετο αποτέλεσμα, δηλαδή το μήκος του μειώνεται (μικρότερη επιμήκυνση). Για λόγους σύγκρισης, το αποτέλεσμα που παρατηρείται για ένα αέριο υπό σταθερή πίεση συμπεριλαμβάνεται στο Σχήμα 2-2. Η αύξηση της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση προκαλεί αύξηση του όγκου V του αερίου.



Σχήμα 1-2: Αποτελέσματα θερμοελαστικών πειραμάτων πάνω σε μέταλλο, ελαστομερές και αέριο. [1]

Η εξήγηση για αυτές τις παρατηρήσεις παρουσιάζεται στο Σχήμα 2-3. Το κύριο αποτέλεσμα της τάνυσης του μετάλλου είναι η αύξηση ΔE στην ενέργεια που προκαλείται από τη μεταβολή των τιμών της απόστασης του διαχωρισμού μεταξύ των ατόμων του μετάλλου. Η τεντωμένη λωρίδα επαναφέρεται στις αρχικές της διαστάσεις με την αφαίρεση της δύναμης που ασκείται από το βάρος δεδομένου ότι αυτό σχετίζεται με μείωση της ενέργειας. Ομοίως, θερμαίνοντας τη λωρίδα με σταθερή δύναμη προκαλείται η συνηθισμένη διαστολή που προκύπτει από αυξημένου πλάτους δονήσεις γύρω από το ελάχιστο της ασύμμετρης καμπύλης ενέργειας (Σχήμα 2-3). Στην περίπτωση του ελαστομερούς, ωστόσο, το κύριο αποτέλεσμα της παραμόρφωσης είναι η επέκταση των υποαλυσίδων του δικτύου, η οποία ουσιαστικά μειώνει την εντροπία τους. Ως εκ τούτου, η δύναμη επαναφοράς προκύπτει κυρίως από την τάση του συστήματος να αυξήσει την εντροπία του προς τη (μέγιστη) τιμή που κατείχε στην απαραμόρφωτη κατάσταση. Η αύξηση στη θερμοκρασία αυξάνει τις χαοτικές κινήσεις των αλυσίδων, που με τη σειρά τους αυξάνουν την τάση του συστήματος να καταφθάσει σε μια πιο τυχαία κατάσταση. Ως αποτέλεσμα, υπάρχει μείωση του μήκους με σταθερή δύναμη ή αύξηση σε δύναμη με σταθερό μήκος. Η συμπεριφορά αυτή είναι εξαιρετικά παρόμοια με τη συμπεριφορά ενός συμπιεσμένου αερίου. Η πίεση του αερίου είναι σε μεγάλο βαθμό συνδεδεμένη με την εντροπία, καθώς αύξηση στην παραμόρφωση συνεπάγει μείωση της εντροπίας. Η θέρμανση του αερίου αυξάνει τη κινητήρια δύναμη προς τη κατάσταση μέγιστης εντροπίας.



Σχήμα 1-3: Σκίτσα που εξηγούν τα αποτελέσματα των θερμοελαστικών πειραμάτων από σκοπιά της μοριακής προέλευσης της ελαστικής δύναμης [1]

Καθώς τα πολυμερή εμφανίζουν μεγάλη παραμορφωσιμότητα, είναι φυσικό να χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλές τιμές του **μέτρου ελαστικότητας ή μέτρου του Young (Young's Modulus)** E, της τάξεως των MPa. Το μέτρο αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως η δυσκαμψία (stiffness) του υλικού ή ως η αντίσταση του υλικού σε ελαστική παραμόρφωση [2]. Για το μέτρο ελαστικότητας ισχύει ο νόμος του Hooke :

$$\sigma = E\varepsilon \tag{1.1}$$

όπου σ η τάση (δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας) που εφαρμόζεται στο υλικό και ε η αναλογία του παραμορφωμένου μήκους προς το αρχικό ή αλλιώς η ανηγμένη παραμόρφωση με $\varepsilon = \frac{L_T - L_0}{L_0}$, L_t το τελικό μήκος και L_0 το αρχικό μήκος.

Για τη δομική αξιολόγηση των ελαστομερών χρειάζεται να πραγματοποιηθούν πειράματα που να υποβάλλουν τα ελαστομερή σε παραμόρφωση. Γενικά έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα για την ερμηνεία της συμπεριφοράς των ελαστομερών, όπως είναι το **μοντέλο ομοιόμορφης παραμόρφωσης (affine model)** ή το **μοντέλο phantom**. Όμως, τα μοντέλα αυτά αποτυγχάνουν να εξηγήσουν πλήρως τη συμπεριφορά του υλικού σε μονοαξονική παραμόρφωση. Έχει αναπτυχθεί και ένα φαινομενολογικό μοντέλο που αναπαριστά με μεγαλύτερη ακρίβεια τη

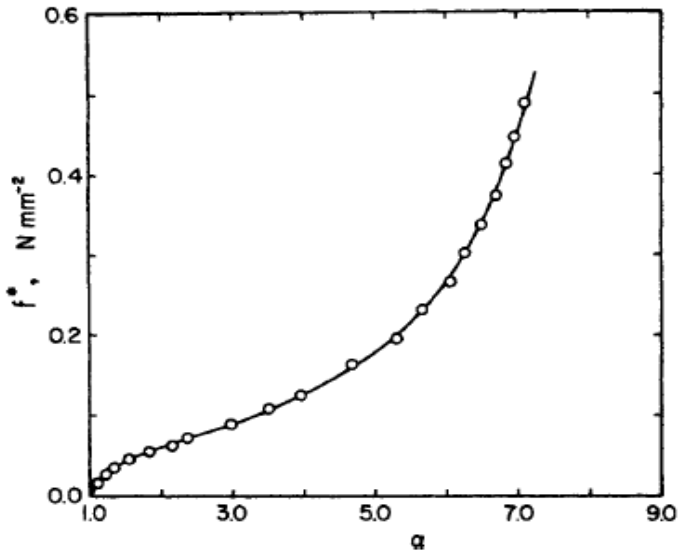
σχέση τάσης-παραμόρφωσης κατά τη μονοαξονική παραμόρφωση. Το μοντέλο αυτό ονομάζεται **Mooney-Rivlin** και η κύρια σχέση του μοντέλου είναι:

$$[f^*] = \frac{f^*}{(a^2 - \frac{1}{a^2})} = 2C_1 + \frac{2C_2}{a} \tag{1.2}$$

όπου f^* η μηχανική τάση (δύναμη ανά μονάδα επιφανείας) που ασκείται στο υλικό, a η επιμήκυνση με $\alpha = L_t/L_0$, L_t το τελικό μήκος και L_0 το αρχικό μήκος. Τα $2C_1$ και $2C_2$ αποτελούν σταθερές του μοντέλου.

Για τη δομική αξιολόγηση ενός ελαστομερούς μπορεί να σχεδιαστεί μέσω πειραμάτων μία καμπύλη **τάσης-παραμόρφωσης**. Μια τυπική καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης που λαμβάνεται από ένα φυσικό ελαστομερές απεικονίζεται στο Σχήμα 1-4. Το αρχικό τμήμα της καμπύλης είναι γραμμικό. Αυτό είναι αναμενόμενο, ειδικά αν ληφθεί υπόψη η Εξίσωση 1.2. Για μικρές τιμές a είναι $a^2 \ll \frac{1}{\alpha^2}$, οπότε η εξίσωση 1.2 λαμβάνει τη μορφή :

$$f^* = 2C_1 + 2C_2 a \tag{1.3}$$



Σχήμα 1-4: Τυπική καμπύλη τάσης-επιμήκυνσης για ένα φυσικό ελαστομερές [1]

Η μεγάλη αύξηση της τάσης σε μεγάλες παραμόρφωσης οφείλεται σε μεγάλο βαθμό, αν όχι εξ ολοκλήρου, στην κρυστάλλωση λόγω παραμόρφωσης.

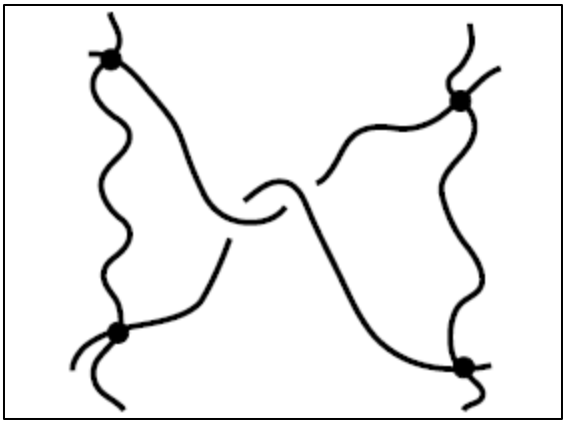
1.2 Δομή και Αρχιτεκτονική Δικτύου

Πολυμερικές αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους μέσω σταυροδεσμών αποτελούν ένα δίκτυο. Γενικά, οι αλυσίδες ενός δικτύου επιδεικνύουν κατανομή μοριακών βαρών γύρω από έναν μέσο όρο, ο οποίος χρησιμεύει ως μια αντιπροσωπευτική ποσότητα αναφοράς στη περιγραφή της δομής ενός δικτύου. Ο αριθμός των αλυσίδων που συνδέονται σε ένα κόμβο (junction) ή σταυροδεσμό (crosslink) ονομάζεται δραστικότητα (functionality) του σταυροδεσμού. Ένα δίκτυο μπορεί να έχει ένα ή περισσότερα σύνολα σταυροδεσμών με διαφορετικές δραστικότητες. Σε αυτήν την περίπτωση το δίκτυο μπορεί να χαρακτηριστεί από μια μέση δραστικότητα. Μία αλυσίδα που συνδέεται σε σταυροδεσμό μόνο κατά το ένα άκρο (το άλλο άκρο είναι ελεύθερο) αποκαλείται κρεμάμενη αλυσίδα (dangling chain). Μία αλυσίδα που συνδέεται και με τα δυο της άκρα στον ίδιο σταυροδεσμό ονομάζεται βρόχος (loop). Ένα δίκτυο χωρίς κρεμάμενες αλυσίδες ή βρόχους αποκαλείται **τέλειο (perfect network)**. Ένα τέλειο δίκτυο είναι δύσκολο να κατασκευαστεί στην πραγματικότητα, αλλά αποτελεί ένα χρήσιμο απλό σημείο αναφοράς για την ανάπτυξη μοριακών θεωριών.

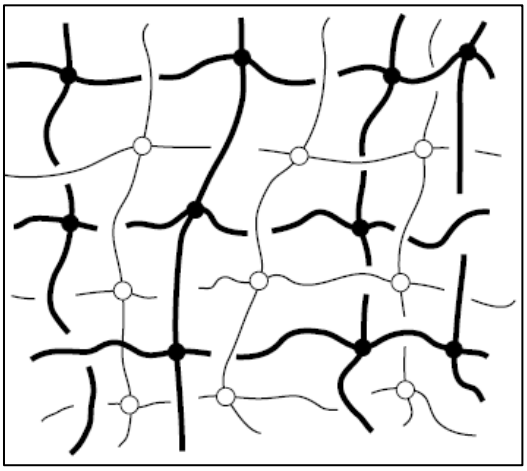
Γενικά, η δομή και η αρχιτεκτονική του δικτύου μπορεί να επηρεάσει ιδιαίτερα τις τελικές ιδιότητες του υλικού. Για τη μελέτη της επίδρασης έχουν αξιοποιηθεί ειδικές συνθετικές τεχνικές για την παρασκευή «μοντέλων» πολυμερικών δικτύων γνωστής δομής. Ειδικότερα, εάν σχηματιστούν δίκτυα με σύνδεση άκρων (end-linking) αλυσίδων τερματισμένων σε χημικά δραστικές ομάδες, αντί με τυχαία σύνδεση τμημάτων αλυσίδων, τότε οι χημικές αντιδράσεις αυτών των δραστικών ομάδων παρέχουν την επιθυμητή δομή. Παραδείγματα φαινομένων που είναι ικανά να επηρεάσουν ιδιαίτερα τις τελικές ιδιότητες των δικτύων είναι οι **διαπλοκές (entanglements)** και οι **διεισδύσεις (interpenetrations)**.

Η διαπλοκή είναι μια μορφή τυπολογικού περιορισμού στο δίκτυο και μάλιστα εμφανίζεται και σε τήγματα πολυμερών. Παράδειγμα διαπλοκής σε ένα δίκτυο παρουσιάζεται στο Σχήμα 1-5. Η εμφάνιση των διαπλοκών σε ένα δίκτυο αυξάνει ιδιαίτερα το μέτρο ελαστικότητας με αποτέλεσμα το δίκτυο να γίνεται πιο δύσκαμπτο. Το μήκος ενός τμήματος πολυμερικής αλυσίδας μεταξύ δύο διαπλοκών συμβολίζεται ως N_{e}. [3]

Εάν δύο τύποι αλυσίδων παρουσιάζουν διαφορετικές χημικές ομάδες στα άκρα τους, τότε είναι δυνατό να συνδεθούν τα άκρα σχηματίζοντας δύο δίκτυα που το ένα διεισδύει το άλλο. Ένα τέτοιο δίκτυο απεικονίζεται στο Σχήμα 1-6. Τα αλληλοδιεισδύοντα δίκτυα (interpenetrating networks) μπορεί να είναι πολύ ασυνήθιστα όσον αφορά τις δυναμικές και τις μηχανικές τους ιδιότητες. [1]



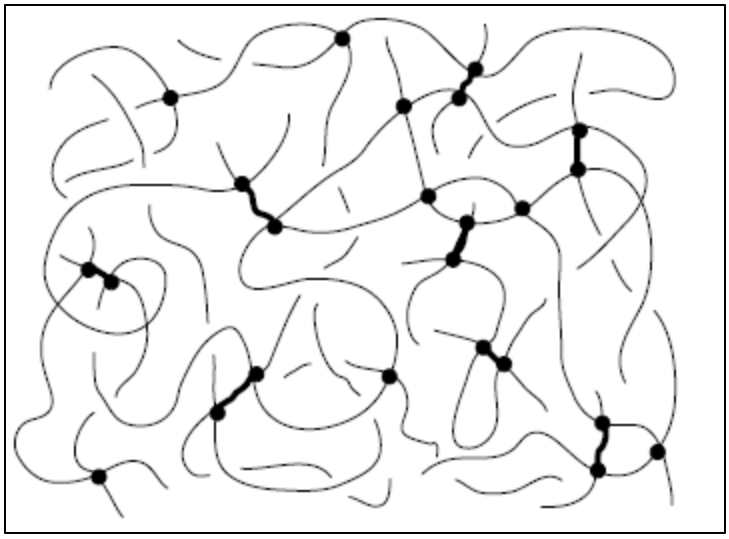
Σχήμα 1-5: Ενδεικτική σχηματική αναπαράσταση μιας διαπλοκής σε ένα δίκτυο [1]



Σχήμα 1-6: Ενδεικτική σχηματική αναπαράσταση αλληλοδιεισδυόντων δικτύων [1]

1.3 Δυαδικά Δίκτυα

Πέρα από τους τοπολογικούς περιορισμούς που μπορούν να παρουσιαστούν στη δομή ενός δικτύου, έντονη επίδραση στις τελικές ιδιότητες του υλικού μπορεί να αποδώσει και η κατανομή μηκών των υποαλυσίδων. Ένα **δυαδικό δίκτυο (bimodal network)** αποτελείται από ένα συνδυασμό ασυνήθιστα κοντών υποαλυσίδων (μοριακά βάρη της τάξης των εκατοντάδων) και πολύ μακρύτερων υποαλυσίδων που συνήθως είναι υπεύθυνες για την ελαστομερική συμπεριφορά του υλικού (μοριακά βάρη της τάξης των δέκα ή είκοσι χιλιάδων). Ένα τέτοιο δίκτυο απεικονίζεται στο Σχήμα 1-7. [1]



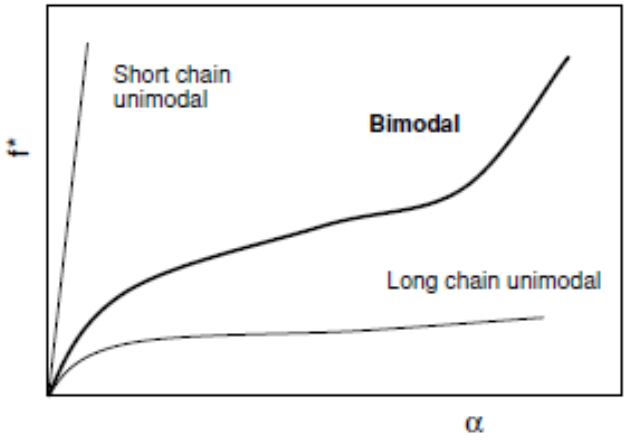
Σχήμα 1-7: Σχηματική απεικόνιση ενός δικτύου με δυαδική κατανομή μηκών υποαλυσίδων. Οι κοντές υποαλυσίδες είναι οι έντονες μαύρες γραμμές και τα σημεία αναπαριστούν τους σταυροδεσμούς του δικτύου. [1]

Τα δυαδικά ελαστομερή εμφανίζουν **πολύ καλές τελικές ιδιότητες** και για αυτό το λόγο υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για τη παρασκευή και το χαρακτηρισμό των υλικών αυτών. Εκτός από πειραματικές, υπάρχουν και θεωρητικές μελέτες που ασχολούνται με τις νέες μηχανικές ιδιότητες αυτών των δικτύων. Η μεγάλη πλειοψηφία των μελετών των μηχανικών ιδιοτήτων τους έχει διεξαχθεί στην επιμήκυνση, λόγω της απλότητας αυτού του τύπου παραμόρφωσης. Υπάρχει ένας μικρότερος αριθμός μελετών που χρησιμοποιούν τύπους παραμόρφωσης εκτός από την επιμήκυνση, όπως, για παράδειγμα, η διάτμηση και η στρέψη.

Στην περίπτωση των δυαδικών δικτύων, πολλές από τις ισόθερμες τάσης-παραμόρφωσης σε επιμήκυνση αποκτήθηκαν επί ελαστομερών πολυ(διμεθυλοσιλοξανίου), PDMS, στους 25 ℃, θερμοκρασία αρκετά υψηλή ώστε να αποφευχθεί η κρυστάλλωση από παραμόρφωση. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών έδειξαν ότι η δυαδική κατανομή μηκών βελτίωσε σημαντικά τις τελικές ιδιότητες του υλικού. Αυτό απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 1-8. Η περιοχή κάτω από την καμπύλη μέχρι το σημείο αστοχίας του υλικού εκφράζει την ενέργεια που απαιτείται για τη θραύση του υλικού.

Αν το δίκτυο αποτελείται μόνο από κοντές αλυσίδες, τότε είναι εύθραυστο. Παρομοίως, αν το δίκτυο αποτελείται μόνο από μακριές αλυσίδες, η τελική του αντοχή είναι χαμηλή. Ως αποτέλεσμα κανένα εκ των δύο δειγμάτων με ένα μήκος αλυσίδων δεν φέρει τα χαρακτηριστικά ενός ισχυρού ελαστομερούς. Από το διάγραμμα είναι εμφανές ότι τα δυαδικά δίκτυα εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες, δεδομένου ότι μπορούν να εμφανίζουν υψηλή αντοχή χωρίς τη συνηθισμένη μείωση της μέγιστης δυνατής επιμήκυνσης. Αυτό αντιστοιχεί και σε υψηλές τιμές της απαιτούμενης ενέργειας για θραύση, γεγονός που καθιστά τα υλικά αυτά ασυνήθιστα ανθεκτικά για ελαστομερή. Προφανώς, οι κοντές αλυσίδες δρουν κυρίως για να αυξήσουν την τελική ισχύ του υλικού λόγω της περιορισμένης παραμορφωσιμότητας τους, ενώ οι μακριές αλυσίδες παρεμποδίζουν την εξάπλωση του πυρήνα της ρωγμής που διαφορετικά θα οδηγούσε

σε καταστροφική αστοχία του υλικού. Αν αυτό είναι αληθές, θα μπορούσε να είναι ανάλογο με αυτό που τα διευθυντικά στελέχη αποκαλούν «ανάθεση ευθυνών». Παρόμοιες βελτιωμένες ιδιότητες έχουν παρουσιαστεί και σε άλλα είδη ελαστομερών, όπως για παράδειγμα, ελαστομερή πολυουρεθάνης.

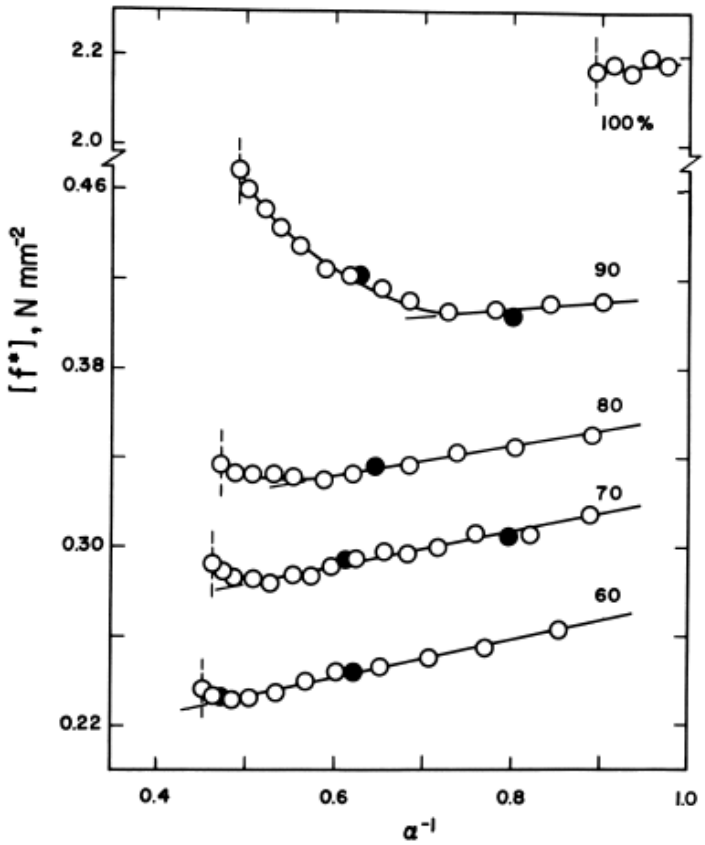


Σχήμα 1-8: Τυπικό διάγραμμα τάσης-επιμήκυνσης για δύο δίκτυα που παρουσιάζουν ένα κύριο μήκος υποαλυσίδων (ένα μόνο με κοντές και ένα μόνο με μακριές) και για ένα δυαδικό δίκτυο που περιλαμβάνει υποαλυσίδες και των δύο μηκών [1]

Πρέπει να επισημανθεί ότι υπάρχουν **τρεις βασικές προϋποθέσεις** για την εξασφάλιση των βελτιώσεων αυτών:

1) Ο λόγος των μοριακών βαρών των κοντών προς τις μακριές υποαλυσίδες πρέπει να είναι μικρός, ή αλλιώς οι κοντές και οι μακριές θα πρέπει να διαφέρουν πολύ στο μέγεθος.
2) Οι κοντές υποαλυσίδες πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο κοντές, για παράδειγμα να εμφανίζουν μοριακό βάρος 200 g/mol
3) Οι κοντές υποαλυσίδες πρέπει να έχουν μεγάλη συγκέντρωση.

Μάλιστα έχουν διεξαχθεί πειράματα επιμήκυνσης σε δυαδικά δίκτυα με διαφορετικές συγκεντρώσεις κοντών αλυσίδων (% mol). Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 1-9. Από τα αποτελέσματα αυτά είναι εμφανές ότι το δυαδικό δίκτυο με συγκέντρωση 90% mol κοντών αλυσίδων εμφανίζει καλύτερες ιδιότητες. Οι καμπύλες, αν ακολουθούσαν πλήρως το μοντέλο Mooney-Rivlin (Εξίσωση 1.2), θα ήταν ευθείες. Τα δυαδικά δίκτυα σε μεγάλες παραμορφώσεις εμφανίζουν αποκλίσεις από το μοντέλο αυτό και ειδικά τα δίκτυα με μεγάλο ποσοστό κοντών αλυσίδων. Οπότε τα δίκτυα αυτά εμφανίζουν μεγάλο ενδιαφέρον όχι μόνο για της τελικές ιδιότητες τους, αλλά και για **την ερμηνεία της συμπεριφοράς τους κατά τη παραμόρφωση** καθώς το κλασσικό μοντέλο Mooney-Rivlin που χρησιμοποιείται για την εξήγηση της συμπεριφοράς των ελαστομερών κατά τη μονοαξονική παραμόρφωση δεν επαρκεί για να εξηγήσει τη συμπεριφορά των δυαδικών δικτύων. [4]



Σχήμα 1-9: Ισόθερμες καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για δυαδικά δίκτυα PDMS. Τα μέσα μοριακά βάρη των κοντών και μακριών υποαλυσίδων είναι αντίστοιχα 660 g/mol και 18500 gr/mol. Η θερμοκρασία ήταν 25 °C. Σε κάθε καμπύλη είναι σημειωμένη η συγκέντρωση των κοντών υποαλυσίδων σε % mol. Μικρές προεκτάσεις της γραμμικής περιοχής των καμπύλων εντοπίζουν τις τιμές της παραμόρφωσης στις οποίες η έντονη μεταβολή της τάσης είναι διακριτή και αρχίζει η συμπεριφορά του υλικού να αποκλίνει από το μοντέλο Mooney-Rivlin. Οι κάθετες ασυνεχείς ευθείες υποδεικνύουν τα σημεία θραύσης των υλικών. Τα λευκά σημεία είναι πειραματικά αποτελέσματα που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια της επιμήκυνσης, τα μαύρα σημεία είναι πειραματικά αποτελέσματα που λήφθηκαν από δοκιμές ανάκτησης. [4]

1.4 Μοριακές Προσομοιώσεις-Μοριακή Δυναμική

Μέσω των μοριακών προσομοιώσεων είναι δυνατή η σύνδεση της θεωρίας με το πείραμα, δηλαδή οι προσομοιώσεις είναι ένας συνδετικός κρίκος μεταξύ της μικροσκοπικής κατάστασης και της μακροσκοπικής (πειραματικής) παρατήρησης. Οι μοριακές προσομοιώσεις μπορούν να διαδραματίσουν πρωταρχικό ρόλο στο σχεδιασμό και τη μελέτη των υλικών, προβλέποντας τη μοριακή τους δομή, τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά τους. Τα αποτελέσματα των μοριακών προσομοιώσεων μπορούν να συγκριθούν τόσο με τις πειραματικές παρατηρήσεις, με απώτερο σκοπό να προκύψουν βελτιώσεις των μοντέλων που χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη ιδιοτήτων συγκεκριμένων υλικών, όσο και με τις προβλέψεις της θεωρίας, οπότε μπορεί να βελτιωθούν οι παραδοχές στις οποίες στηρίζεται η θεωρητική επίλυση των μοντέλων.

Μέσω των προσομοιώσεων είναι δυνατή η περιγραφή της συμπεριφοράς ενός συστήματος, η διερεύνηση των ιδιοτήτων ενός υποθετικού συστήματος και ο σχεδιασμός ενός βελτιωμένου συστήματος σε σχέση με ένα προϋπάρχον σύστημα. Επιπλέον μέσω των προσομοιώσεων υπάρχει πλήρης έλεγχος στην προετοιμασία των δειγμάτων.

Οι μοριακές προσομοιώσεις καθιστούν δυνατή την πρόβλεψη στατικών και δυναμικών ιδιοτήτων και την αποσαφήνιση των μηχανισμών που διέπουν τη συμπεριφορά του συστήματος, σε μακροσκοπικό επίπεδο, κάνοντας χρήση πληροφοριών για τη γεωμετρία των μορίων, τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων και τους μακροσκοπικούς περιορισμούς που επιβάλλονται στο σύστημα. [5, 6]

Στις μοριακές προσομοιώσεις αρχικά επιλέγεται ένα μοριακό σχήμα (σφαίρες, αλτήρες, κ.ά.) και μία έκφραση για το διαμοριακό δυναμικό (σκληρής σφαίρας, Lennard-Jones κ.ά.) και στη συνέχεια μπορούν να προσδιοριστούν οι διάφορες ιδιότητες αυτού του υποθετικού συστήματος υιοθετώντας τις κατάλληλες, για τη μεθοδολογία που χρησιμοποιείται, εξισώσεις. Σε αυτό το υποθετικό σύστημα τα μόρια αφήνονται να κινηθούν γύρω από τη αρχική τους θέση. Μία βασική τεχνική με την οποία υλοποιείται η μετακίνηση των μορίων αποτελεί η Μοριακή Δυναμική (Molecular Dynamics). Με τη τεχνική της μοριακής δυναμικής τα μόρια κινούνται σύμφωνα με τους νόμους του Newton για την κίνηση. [7]

1.5 Υπολογιστική παραγωγή δικτύων

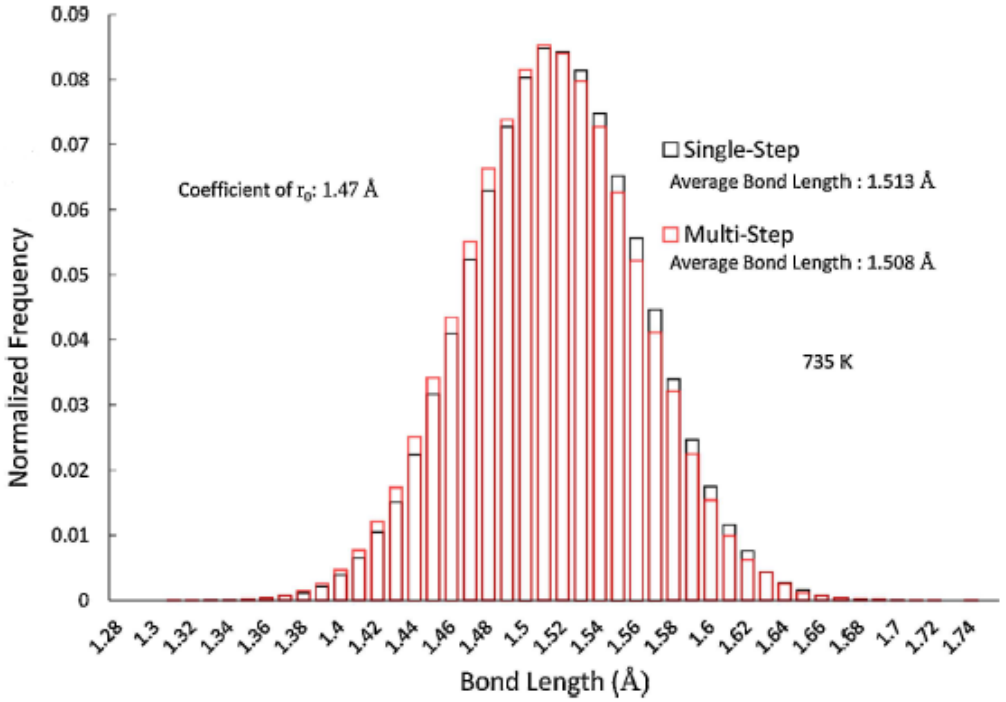
Ο σχηματισμός δικτύων από την υγρή φάση με σταυροδέσμευση είναι μια περίπλοκη διαδικασία και είναι δύσκολο να μοντελοποιηθεί σε μοριακές προσομοιώσεις. Γενικά δεν είναι εφικτό να αφεθεί ένα δίκτυο να σχηματισθεί «φυσικά» σε πρότυπες προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής λόγω των **μεγάλων χρονικών απαιτήσεων**. Ως εκ τούτου, έχουν επινοηθεί διάφοροι αλγόριθμοι που δημιουργούν σταυροδεσμένα συστήματα πιο γρήγορα με την επιλογή των σημείων που θα συνδεθούν. [8, 9]

Τα πρόσφατα χρόνια, έχουν εφαρμοσθεί κυρίως δύο μεθοδολογίες για τη δημιουργία δικτύων: **μονοβάθμια (single-step)** και **πολυβάθμια (multi-step).** Οι δύο μεθοδολογίες ακολουθούν γενικά το ίδιο βασικό σχέδιο κατά το οποίο προσδιορίζονται άτομα τα οποία βρίσκονται κοντά μεταξύ τους για να συνδεθούν. Η μονοβάθμια προσέγγιση επιχειρεί να προσδιορίσει το σύνολο των σημείων που θα σταυροδεσμευθούν σε ένα στιγμιότυπο προσομοίωσης ενός δείγματος. Αυτό το επιτυγχάνεται με μια προσέγγιση Monte-Carlo (τυχαίων επιλογών ή κινήσεων) με σκοπό τα άτομα που πρόκειται να συνδεθούν μέσω σταυροδεσμού να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερα μεταξύ τους. Η πολυβάθμια προσέγγιση υποχρεώνει το σχηματισμό δεσμών με μήκος μικρότερο από μια καθορισμένη ακτίνα σύλληψης. Σε αυτό το σημείο το δείγμα θα είναι μερικώς σταυροδεσμευμένο, δηλαδή ο αριθμός των σταυροδεσμών που έχουν αναπτυχθεί είναι μικρότερος από τον τελικό επιθυμητό. Το δείγμα που προκύπτει χαλαρώνει μέσω μοριακής δυναμικής και στη συνέχεια υποχρεώνεται ο σχηματισμός δεσμών κάτω από μία ακτίνα σύλληψης. Βέβαια, για να είναι εφικτή η μέθοδος πρέπει η ακτίνα σύλληψης αυτή να αυξάνεται.

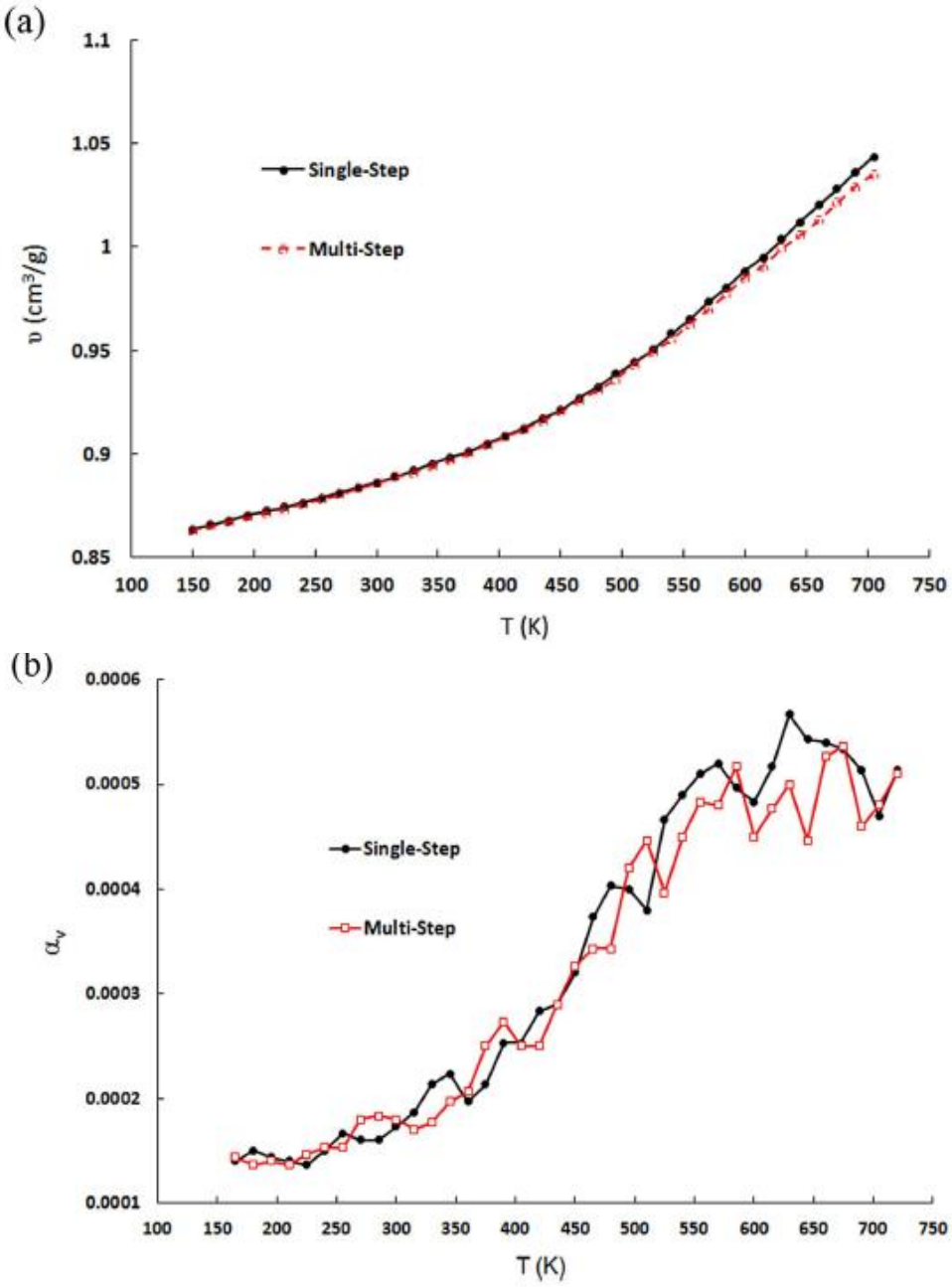
Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να σχηματισθεί ο επιθυμητός αριθμός σταυροδεσμών.

Κάθε μεθοδολογία εμφανίζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Για παράδειγμα, η πολυβάθμια μέθοδος είναι πιο υπολογιστικά δαπανηρή, καθώς απαιτεί ενδιάμεσες προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής για να «χαλαρώσει» το δείγμα. Όμως, η προσέγγιση αυτή προσομοιάζει καλύτερα σε μια πραγματική σκλήρυνση (curing) σε σχέση με τη μονοβάθμια, καθώς στη πραγματικότητα δεν αναπτύσσονται όλοι οι σταυροδεσμοί την ίδια στιγμή.

Έχει διεξαχθεί έρευνα που συγκρίνει τις δύο μεθοδολογίες για το σχηματισμό ρητινών που αποτελούνται από διγλυκιδυλο-αιθέρα της δισφαινόλης A (diglycidyl ether of bisphenol A, “DGEBA”) και πολύ(οξυπροπυλενο) διαμίνη (poly(oxypropylene) diamine, “POP”). Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι **δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά** στις τελικές ιδιότητες μεταξύ των ρητινών που παράχθηκαν από τις διαφορετικές μεθοδολογίες. Παρακάτω στα Σχήματα 1-10 και 1-11 παρουσιάζονται ορισμένα από τα αποτελέσματα της εν λόγω έρευνας. Εξετάστηκαν διάφορες ιδιότητες, ενδεικτικά απεικονίζονται ορισμένες θερμοδυναμικές ιδιότητες.



Σχήμα 1-10: Κανονικοποιημένη κατανομή μηκών δεσμών των σταυροδεσμών των παραγόμενων δικτύων από τις δύο διαφορετικές μεθόδους (μονοβάθμια και πολυβάθμια) [8]



Σχήμα 1-11: Θερμοδυναμικές ιδιότητες ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για εποξειδικά δίκτυα που κατασκευάσθηκαν με μονοβάθμια σταυροδέσμευση (μαύρη καμπύλη) και με πολυβάθμια σταυροδέσμευση (κόκκινη καμπύλη). Όπου a) ο ειδικός όγκος $\boldsymbol{\upsilon}$ και b) ο συντελεστής θερμικής διαστολή του όγκου α_v [8].

Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι οι αλγόριθμοι αυτοί έχουν εφαρμοστεί κυρίως για τη **δημιουργία ρητινών (epoxies)** και δεν είναι βέβαιο πόσο αποτελεσματικοί είναι στη δημιουργία ελαστομερών δικτύων. Το γεγονός αυτό, είναι σημαντικό καθώς μια κύρια διαφορά στη δομή μεταξύ των ρητινών και των ελαστομερών είναι το μήκος των υποαλυσίδων εντός του δικτύου. Στα ελαστομερή οι πολυμερικές υποαλυσίδες πρέπει να έχουν **μεγάλο μέγεθος**.

Το χαρακτηριστικό αυτό στον τομέα των μοριακών προσομοιώσεων μπορεί να αποδειχθεί προβληματικό καθώς, απαιτούνται **τεράστιοι χρόνοι** για να διαχυθούν και να εξισορροπηθούν οι μακριές πολυμερικές αλυσίδες σε ένα τήγμα μέσω μοριακής δυναμικής. Ενδεικτικά, για ένα δείγμα πολυαιθυλενίου C_{800} στους 450K όπου το δείγμα βρίσκεται σε μορφή τήγματος, οι χρόνοι χαλάρωσης βρίσκονται στη τάξη των μs. Αν λάβει κανείς υπόψη ότι ένα χρονικό βήμα επανάληψης σε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής βρίσκεται στη τάξη των fs, προκύπτει ότι απαιτούνται περίπου 10^9 επαναλήψεις. Για την καταπολέμηση του προβλήματος αυτού έχουν αναπτυχθεί ειδικοί αλγόριθμοι που βασίζονται σε κινήσεις Monte-Carlo για την ταχύτερη εξισορρόπηση των δειγμάτων. Έτσι είναι δυνατή η ταχεία παραγωγή πολυμερικών δειγμάτων ακόμα και με πολυμερικές αλυσίδες μεγάλου μεγέθους. [10]

1.6 Μεθοδολογία για την Υπολογιστική Παραγωγή ενός Δυαδικού Ελαστομερούς

Γενικά, δεν υπάρχει τυποποιημένη μέθοδος για την υπολογιστική παραγωγή ενός δυαδικού ελαστομερούς πολυαιθυλενίου σε ατομιστικό μοντέλο. Έχουν υπάρξει περιπτώσεις που έχουν παραχθεί υπολογιστικά ορισμένα δυαδικά δίκτυα, αλλά αυτά δεν αντιστοιχούν σε ατομιστικά μοντέλα. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας επιχειρείται η υπολογιστική παραγωγή ενός δυαδικού ελαστομερούς δικτύου και η βασική μεθοδολογία που ακολουθείται είναι η εξής :

1. **Κοπή** ενός εξισορροπημένου πολυδιάσπαρτου τήγματος αποτελούμενου από γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες PE μεγάλου μοριακού βάρους με σκοπό τη δημιουργία τήγματος PE στο οποίο τα μήκη των γραμμικών αλυσίδων εμφανίζουν **δικόρυφη κατανομή**. Η «κοπή» αντιστοιχεί στη σχάση των ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των δομικών μονάδων.
2. Το δυαδικό τήγμα που παράγεται **εξισορροπείται μέσω μοριακής δυναμικής** και αξιολογείται δομικά.
3. Επιλέγονται **τα άκρα των αλυσίδων** του δυαδικού τήγματος που πρόκειται να **σταυροδεσμευθούν**. Η επιλογή γίνεται έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι αποστάσεις. Ανανεώνεται η τοπολογία του συστήματος και προκύπτει ένα δίκτυο με δικόρυφη κατανομή μηκών αλυσίδων. Πρόκειται δηλαδή για μονοβάθμια προσέγγιση.
4. Το δίκτυο που παράγεται **εξισορροπείται μέσω μοριακής δυναμικής** και αξιολογείται δομικά και μηχανικά.

Με τη μεθοδολογία αυτή αξιοποιείται το εξισορροπημένο τήγμα από κινήσεις Monte Carlo για την παραγωγή νέων αλυσίδων μέσω κοπής. Τα μήκη των μακριών αλυσίδων θα επιλεγούν ώστε να είναι σχετικά κοντά στο μέσο μήκος του εξισορροπημένου δικτύου. Κατά αυτόν τον τρόπο οι

μακριές αλυσίδες που θα προκύψουν θα είναι εξισορροπημένες και λύνεται το πρόβλημα των μεγάλων υπολογιστικών χρόνων. Θα απαιτηθεί χρόνος για την εξισορρόπηση των κοντών αλυσίδων του νέου δείγματος, όμως αυτός ο χρόνος είναι σχετικά μικρός. Επιπλέον με τη κατάλληλη κοπή εξασφαλίζεται η δικόρυφη κατανομή μηκών των αλυσίδων. Οπότε, σταυροδεσμεύοντας τα άκρα των αλυσίδων επιτυγχάνεται η δημιουργία ενός δυαδικού δικτύου. Στο σημείο που επιλέγονται τα άκρα για σταυροδέσμευση μπορεί ορισμένα άκρα να είναι απομακρυσμένα μεταξύ τους και ενδέχεται να απαιτηθεί από τις αλυσίδες να μετακινηθούν προκειμένου τα μήκη των σταυροδεσμών να είναι αντιπροσωπευτικά πραγματικών συστημάτων. Η μεθοδολογία αυτή δεν έχει δοκιμαστεί για τη δημιουργία ενός δυαδικού ελαστομερούς στο παρελθόν, οπότε μένει να διερευνηθεί η αποτελεσματικότητα και η εγκυρότητα της.

Βιβλιογραφία

(1) Mark, J.; Erman, B. *Rubberlike Elasticity*; 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2007.

(2) Callister, W.; Rethwisch, D. *Materials Science And Engineering*; 9th ed.; John Wiley: New York, 2015.

(3) Rubinstein, M.; Colby, R. *Polymer Physics*; Oxford University Press: Oxford, 2003

(4) Mark, J.; Lal, J. *Elastomers And Rubber Elasticity*; American Chemical Society: Washington, D.C, 1982.

(5) Allen, M.; Tildesley, D. *Computer Simulation Of Liquids*; Clarendon Pr: Oxford, 1997

(6) Kirchner, H.; Kubin, L.; Pontikis, V. *Computer Simulation In Materials Science*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1996.

(7) Tassios, D. *Applied Chemical Engineering Thermodynamics*; Springer Berlin / Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013.

(8) Jang, C.; Sirk, T.; Andzelm, J.; Abrams, C. Comparison of Crosslinking Algorithms in Molecular Dynamics Simulation of Thermosetting Polymers. *Macromolecular Theory and Simulations* 2015, *24*, 260-270.

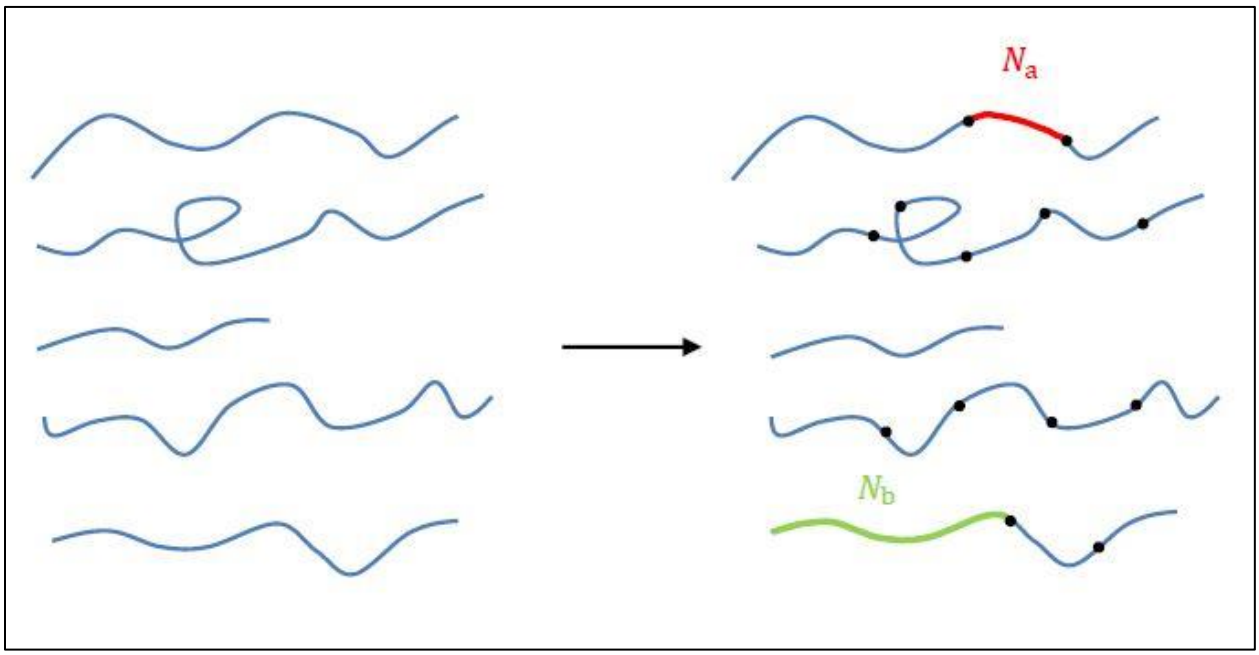
(9) Anogiannakis S.D.; Tzoumanekas C.; Theodorou, D.N. Microscopic Description of Entanglements in Polyethylene Networks and Melts: Strong, Weak, Pairwise, and Collective Attributes. *Macromolecules* 2012, *45*, 9475-9492.

(10) Theodorou, D.N. Variable-Connectivity Monte Carlo Algorithms for the Atomistic Simulation of Long-Chain Polymer Systems. In *Bridging Time Scales: Molecular Simulations for the Next Decade*; Nielaba, P.; Mareschal, M.; Ciccotti, G., Ed.; Springer: Berlin, 2002; vol. 605

2. Κοπή Αλυσίδων – Δημιουργία και Αξιολόγηση του Ευρετικού Αλγορίθμου

2.1 Εισαγωγή

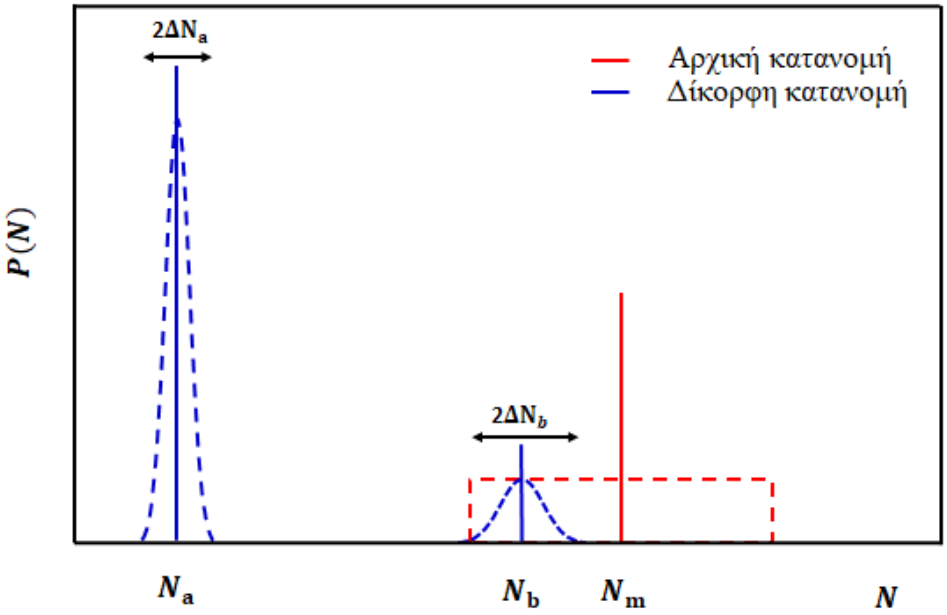
Το αρχικό δείγμα αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες πολυαιθυλενίου σε μορφή τήγματος. Το δείγμα είναι πολυδιάσπαρτο, οπότε υπάρχουν διάφορα μήκη αλυσίδων. Προκειμένου να σχεδιασθεί το επιθυμητό δίκτυο απαιτείται η κατασκευή αλγορίθμου, καθώς δεν υπάρχει έτοιμος αλγόριθμος που να είναι ικανός να παράγει δείγμα με δικόρυφη κατανομή.



Σχήμα 2-1: Σχηματική απεικόνιση της κοπής των αρχικών αλυσίδων. Οι πολυμερικές αλυσίδες απεικονίζονται με τις μπλε γραμμές. Τα μαύρα σημεία αποτελούν τα σημεία κοπής. Οι αλυσίδες κόβονται ώστε να παραχθεί δείγμα με δικόρυφη κατανομή μηκών, με τα δύο κύρια μήκη να είναι τα $\boldsymbol{N_a}$ και $\boldsymbol{N_b}$. Μετά την εφαρμογή της κοπής, οι νέες αλυσίδες παραμένουν στις αρχικές τους θέσεις. Σε επόμενο στάδιο στο δείγμα εισάγονται σταυροδεσμοί συγκεκριμένης δραστικότητας, και αφού το δείγμα εξισορροπηθεί ώστε τα άκρα να αποκτήσουν τυχαίες θέσεις, χαρακτηριστικές ενός τήγματος, τα άκρα ενώνονται με τους σταυροδεσμούς ώστε να σχηματιστεί ένα τέλειο δίκτυο. Ο αριθμός των ελεύθερων άκρων που προκύπτουν μετά το κόψιμο (δλδ., το ποσοστό κοντών και μακριών αλυσίδων του νέου δείγματος) και ο αριθμός των σταυροδεσμών είναι συχετισμένες μεταβλητές. Θα μπορούσαμε να περιγράψουμε το πρόβλημα ως τοποθέτηση ενός αρχικού αριθμού τομών πάνω στις αλυσίδες (σημεία στην εικόνα), και μετατόπισης τους αριστερά ή δεξιά ώστε να πετύχουμε την κοπή σε επιθυμητά μήκη **ικανοποιώντας τους περιορισμούς που επιβάλλουν τα αρχικά μήκη των αλυσίδων και η παρουσία υπολοίπων (οι αρχικές αλυσίδες δεν μπορούν να κοπούν ακριβώς στα επιθυμητά μήκη).** Στη διαδικασία αυτή ίσως κάποιες τομές να χρειαστεί να αφαιρεθούν ή να προστεθούν για λόγους κανονικοποίησης και στρογγύλευσης αριθμών, μιας και ο τελικός αριθμός αλυσίδων πρέπει να είναι ένας ακέραιος αριθμός.

Ο αλγόριθμος θα λαμβάνει από το χρήστη το επιθυμητό κλάσμα κοντών (ή μακριών) αλυσίδων, τα επιθυμητά μήκη των αλυσίδων, καθώς και τα όρια ανοχής για κάθε μήκος. Τα όρια ανοχής

προσδιορίζουν το εύρος της κατανομής (γύρω από κάθε κορυφή) μέσα στο οποίο θα βρίσκονται τα επιθυμητά μήκη κοντών και μακριών αλυσίδων. Προφανώς, δεν είναι δυνατό να παραχθεί κατανομή με μόνο δύο μήκη και θα πρέπει να οριστούν όρια ανοχής γύρω από το μήκος στόχο. Αν τα όρια είναι πολύ μεγάλα, η κατανομή δεν μπορεί να θεωρηθεί δικόρυφη. Από τον αλγόριθμο θα πρέπει να προκύπτει ένα δείγμα με μεγαλύτερο αριθμό αλυσίδων και ίδιο αριθμό ατόμων σε σχέση με το αρχικό, και τα μήκη των αλυσίδων να μην ξεπερνούν τα καθορισμένα εύρη. Επίσης, ο τελικός στόχος είναι η δημιουργία ενός τέλειου δικτύου. Δηλαδή, δεν πρέπει να υπάρχουν ελεύθερα άκρα στη δομή του δικτύου, οπότε ο αριθμός των αλυσίδων θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε κάθε άκρο πολυμερικής αλυσίδας να ανήκει σε ένα σταυροδεσμό. Ο αριθμός των ελεύθερων άκρων των αλυσίδων και ο αριθμός των σταυροδεσμών (που έχουν συγκεκριμένη δραστικότητα) επί τη δραστικότητα θα πρέπει να συμπίπτουν.



Σχήμα 2-2: Σχηματική ποιοτική απεικόνιση των κατανομών μηκών των αλυσίδων πριν και μετά την εφαρμογή του αλγορίθμου. Απεικονίζεται ενδεικτικά η αρχική κατανομή του πολυδιάσπαρτου δείγματος (κόκκινο) και η ενδεικτική επιθυμητή δικόρυφη κατανομή (μπλε) η οποία έχει επικάλυψη με την αρχική κατανομή.

Ο αλγόριθμός πρέπει να είναι ικανός να παράγει μια δικόρυφη κατανομή, αλλά έχει σημασία και η μορφή της (στατιστική της). Το ιδανικό σενάριο για τη μορφή της θα αποτελούσε ο σχεδιασμός μιας κανονικής κατανομής γύρω από τα μήκη στόχους (Σχήμα 2-2). Ο συγκεκριμένος ευρετικός αλγόριθμος δεν επιβάλλει τη δημιουργία κανονικής κατανομής. Ωστόσο είναι σχεδιασμένος ώστε να παράγει δείγματα με συμμετρικές κατανομές γύρω από τα μήκη στόχους N_a, N_b, με μορφές που μειώνονται βαθμιαία μέσα στα επιθυμητά όρια ΔN_a, ΔN_b.

Συνοπτικά ο ευρετικός αλγοριθμος που σχεδιάστηκε περιγράφεται από τα παρακάτω στάδια, τα οποία θα συζητηθούν στις επόμενες παραγράφους.

1) **Επεξεργασία των δεδομένων εισόδου** που καθορίζουν την επιθυμητή δικόρυφη κατανομή με βάση την κατανομή μηκών αλυσίδων του αρχικού δείγματος.
2) **Προσδιορισμός των δύο τρόπων κοπής κάθε αρχικής αλυσίδας** (μόνο σε κοντές, ή σε μακριές και κοντές)
3) **Επιλογή των αρχικών αλυσίδων στις οποίες μπορεί να γίνει επανακοπή** ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητοί αριθμοί κοντών και μακριών υποαλυσίδων στο τελευταίο στάδιο (**αλυσίδες 'μπαλαντέρ'**).
4) **Τυχαία κοπή κάθε αλυσίδας** ώστε να δημιουργηθεί μία διαμόρφωση του αρχικού συστήματος σε κοντές και μακριές αλυσίδες. Επανακοπή αλυσίδων μπαλαντέρ εάν χρειάζεται, και δημιουργία μίας πιθανής διαμόρφωσης του συστήματος σε κοντές και μακριές αλυσίδες. **Δημιουργία πολλών δυνατών διαφορετικών διαμορφώσεων** μέσω επαναληπτικής διαδικασίας που επαναλαμβάνει το σχήμα με τις τυχαίες κοπές αρχικών αλυσίδων. Υπολογισμός δεικτών ποιότητας για κάθε πιθανή διαμόρφωση.
5) **Επιλογή βέλτιστης διαμόρφωσης** (για ένα αρχικό δείγμα) με βάση τους δείκτες ποιότητας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η δημιουργία δείγματος με δικόρυφη κατανομή μετά το στάδιο του επιλεκτικού κοψίματος δεν οδηγεί σε ένα ρεαλιστικό πολυμερικό τήγμα, γιατί οι αλυσίδες παραμένουν ακίνητες, τα άκρα τους είναι δίπλα από άλλα άκρα, και οι αλυσίδες είναι στοιβαγμένες σαν κάμπιες η μία πίσω από την άλλη, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2-1. Για την απαλοιφή του φαινομένου αυτού απαιτείται εξισορρόπηση του τήγματος μέσω μοριακής δυναμικής. Η εξισορρόπηση του δείγματος ελέγχεται εξετάζοντας συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες του κάθε δείγματος, τα οποία θα αναφερθούν στο 4° κεφάλαιο. Στο τωρινό κεφάλαιο αναφέρονται αποκλειστικά πληροφορίες για τον αλγόριθμο κοπής του δείγματος.

2.2 Επεξεργασία των δεδομένων εισόδου για την κοπή των αλυσίδων

Για το κόψιμο των αλυσίδων πρέπει να καθοριστούν αρχικά από το χρήστη τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του τελικού δείγματος. Το δείγμα που θα χρησιμοποιήσουμε είναι γραμμικό πολυαιθυλένιο**,** και τα μήκη των αλυσίδων αναφέρονται στον αριθμό των δομικών μονάδων (CH_2). Ο αριθμός αυτός είναι κοινός με τον αριθμό των ατόμων C κατά μήκος της ραχοκοκκαλιάς της αλυσίδας. **Ο αλγόριθμος επεξεργάζεται ένα προϋπάρχον δείγμα, δεν παράγει ένα νέο από την αρχή**. Από το χαρακτηριστικό αυτό συνεπάγονται περιορισμένες δυνατότητες για τη δημιουργία ενός νέου δείγματος με κοντές και μακριές αλυσίδες και δεν είναι εφικτή η δημιουργία μιας οποιασδήποτε δικόρυφης κατανομής. Συγκεκριμένα, θα πρέπει η δικόρυφη κατανομή να έχει επικάλυψη με την αρχική κατανομή στην περιοχή μηκών για τις μακριές αλυσίδες. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά της δικόρυφης κατανομής ενδέχεται να μην μπορούν να είναι ακριβώς αυτά που δηλώνονται από το χρήστη. Για παράδειγμα, αν έχουν ορισθεί τα επιθυμητά μήκη των κοντών και μακριών αλυσίδων να είναι 80 και 800 άτομα C,

αντίστοιχα, μπορεί για λόγους κανονικοποίησης και στρογγύλευσης να μην είναι δυνατή η δημιουργία ενός δείγματος που να έχει ακριβώς το επιθυμητό ποσοστό αλυσίδων, αλλά να είναι δυνατή αν μεταβληθεί το μήκος των μακριών αλυσίδων από 800 σε κάτι μικρότερο, π.χ., 798 άτομα C. Οπότε, το πρώτο σημαντικό βήμα για τη κατασκευή του νέου αλγορίθμου είναι **η επεξεργασία των δεδομένων εισόδου**. Για την επεξεργασία αυτή αξιοποιούνται δύο βασικές εξισώσεις, οι οποίες προκύπτουν από τα χαρακτηριστικά του προβλήματος.

Η πρώτη εξίσωση προκύπτει από τη διατήρηση του αριθμού των ατόμων και είναι ως εξής :

$$n_{\mathrm{ch,m}}N_{\mathrm{m}} = n_{\mathrm{ch,a}}N_{\mathrm{a}} + n_{\mathrm{ch,b}}N_{\mathrm{b}} \tag{2.1}$$

Όπου n_{ch} ο αριθμός των αλυσίδων και N το μέσο κατ'αριθμό μήκος των αλυσίδων. Οι δείκτες m, a και b αναφέρονται στις αρχικές (melt), κοντές και μακριές αλυσίδες αντίστοιχα.

Αν ληφθεί υπόψη το κλάσμα $p_{\mathrm{ch,a}} = \frac{n_{\mathrm{ch,a}}}{n_{\mathrm{ch}}}$ η εξίσωση (2.1) είναι δυνατό να τροποποιηθεί και να λάβει την εξής μορφή :

$$n_{\mathrm{ch,m}}N_{\mathrm{m}} = n_{\mathrm{ch}}\left[p_{\mathrm{ch,a}}N_{\mathrm{a}} + \left(1 - p_{\mathrm{ch,a}}\right)N_{\mathrm{b}}\right] \tag{2.2}$$

Επιπλέον αν τα μήκη των αλυσίδων γραφούν αδιάστατα, ως $A_{\mathrm{N}} = N_{\mathrm{a}}/N_{\mathrm{e}}$ και $B_{\mathrm{N}} = N_{\mathrm{b}}/N_{\mathrm{e}}$, όπου N_{e} το μήκος μεταξύ διαδοχικών διαπλοκών, προκύπτει η παρακάτω εξίσωση :

$$n_{\mathrm{ch,m}}N_{\mathrm{m}} = n_{\mathrm{ch}}\left[p_{\mathrm{ch,a}}A_{\mathrm{N}}N_{\mathrm{e}} + \left(1 - p_{\mathrm{ch,a}}\right)B_{\mathrm{N}}N_{\mathrm{e}}\right] \tag{2.3}$$

Η δεύτερη εξίσωση προκύπτει από το στόχο για το σχεδιασμό ενός τέλειου δικτύου. Οι δεσμοί που μπορούν να σχηματίσουν όλοι οι σταυροδεσμοί είναι, $N_{\mathrm{C}}N_{\mathrm{F}}$, όπου N_{F} η δραστικότητα των σταυροδεσμών και N_{C} ο αριθμός τους. Τα ελεύθερα άκρα υποαλυσίδων που μπορούν να ενωθούν με σταυροδεσμούς είναι $2n_{\mathrm{ch}}$.

Οπότε για ένα τέλειο δίκτυο προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$N_{\mathrm{C}} = \frac{2n_{\mathrm{ch}}}{N_{\mathrm{F}}} \tag{2.4}$$

Για το σχεδιασμό της επεξεργασίας υπάρχουν επίσης **δύο βασικοί παράγοντες** που πρέπει να ληφθούν υπόψη :

1) **Το κλάσμα των κοντών αλυσίδων, $p_{\mathrm{ch,a}}$, επηρεάζει ιδιαίτερα τις τελικές ιδιότητες του δείγματος**. Για την επεξεργασία των δεδομένων, αυτό είναι σημαντικό καθώς

ορισμένα αρχικά δεδομένα ενδέχεται να αλλάξουν. Καθώς το κλάσμα $p_{\mathrm{ch,a}}$ μπορεί να επηρεάσει σε μεγαλύτερο βαθμό τις ιδιότητες του σχεδιαζόμενου υλικού σε σχέση με τα υπόλοιπα μεγέθη, θα υπάρχουν απόπειρες προκειμένου το $p_{\mathrm{ch,a}}$ να παραμείνει **αμετάβλητο** και αντ' αυτού να μεταβάλλονται άλλα μεγέθη, π.χ. το μήκος των κοντών αλυσίδων N_{a}.

2) **Ορισμένα μεγέθη που εμφανίζονται στις παραπάνω εξισώσεις είναι ακέραιοι αριθμοί.** Για παράδειγμα, ο αριθμός των αλυσίδων του νέου δείγματος n_{ch} είναι ακέραιος. Όμως, η επίλυση των εξισώσεων για την εύρεση των αριθμών αυτών δεν θα οδηγεί πάντα σε ακέραιο αποτέλεσμα. Μία απλή και προφανής λύση είναι η **στρογγυλοποίηση** των αποτελεσμάτων, αλλά μετά από τη στρογγυλοποίηση πολύ πιθανό να χρειαστεί να τροποποιηθεί άλλο μέγεθος για την ικανοποίηση της εξίσωσης.

Από όλα τα παραπάνω μπορεί να εξαγάγει κανείς το συμπέρασμα ότι το πρόβλημα της επεξεργασίας των δεδομένων εισόδου, ενώ θα μπορούσε αρχικά να φαίνεται απλό, είναι αρκετά σύνθετο καθώς θα πρέπει να ικανοποιούνται πολλές συνθήκες παράλληλα. Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις, ο χρήστης καλείται να δηλώσει τις παραμέτρους $p_{\mathrm{ch,a}}$, N_{e}, A_{N}, B_{N}, N_{F}. Τα βήματα του τελικού σχήματος, προκειμένου να λυθούν τα παραπάνω προβλήματα είναι τα παρακάτω:

1. Εκτιμάται ο συνολικός αριθμός των υποαλυσίδων n_{ch} μέσω της εξίσωσης (2.3). Το αποτέλεσμα στρογγυλοποιείται.
2. Ο αριθμός των υποαλυσίδων n_{ch} τροποποιείται ώστε το υπόλοιπο της διαίρεσης από την εξίσωση (2.4) να είναι 0, διότι πρέπει και ο αριθμός των σταυροδεσμών N_{C} να είναι ακέραιος. Σε αυτό το σημείο έχει καθοριστεί ο αριθμός των υποαλυσίδων n_{ch}.
3. Εκτιμάται ο αριθμός των μακριών υποαλυσίδων $n_{\mathrm{ch,b}}$ από το δεδομένο ποσοστό κοντών αλυσίδων $p_{\mathrm{ch,a}}$ και το συνολικό αριθμό των υποαλυσίδων n_{ch}. Το αποτέλεσμα στρογγυλοποιείται όπως και στο βήμα 1. Από το $n_{\mathrm{ch,b}}$ επαναπροσδιορίζεται ο λόγος $p_{\mathrm{ch,a}} = \frac{n_{\mathrm{ch}} - n_{\mathrm{ch,b}}}{n_{\mathrm{ch}}}$. Εξετάζεται η μεταβολή του λόγου $p_{\mathrm{ch,a}}$ σε σχέση με το επιθυμητό. Αν διαφέρει κατά 0.005 από το επιθυμητό, αυξάνεται το $n_{\mathrm{ch,b}}$ κατά 1 και το ποσοστό μεταβάλλεται προς το επιθυμητό.
4. Εκτιμάται το $n_{\mathrm{ch,a}}$ ($n_{\mathrm{ch,a}} = p_{\mathrm{ch,a}} n_{\mathrm{ch}}$).
5. Από τις μεταβολές αυτές, η εξίσωση (2.3) δεν ικανοποιείται πια. Προκειμένου να λάβει ισχύ μεταβάλλεται μία από τις παραμέτρους A_{N}, B_{N}, N_{e}. Η παράμετρος που θα μεταβληθεί δηλώνεται από το χρήστη.

Εφαρμόζοντας την παραπάνω διαδικασία, είναι δυνατό να μεταβληθούν τα δεδομένα εισόδου προσδίδοντας έντονη βαρύτητα στη σταθεροποίηση του κλάσματος $p_{\mathrm{ch,a}}$ μεταβάλλοντας τα μήκη. Η μεταβολή αυτή δεν είναι ιδιαίτερα αισθητή. Μετά την επεξεργασία, τα δεδομένα κρίνονται κατάλληλα για την έναρξη της κύριας διαδικασίας του αλγορίθμου.

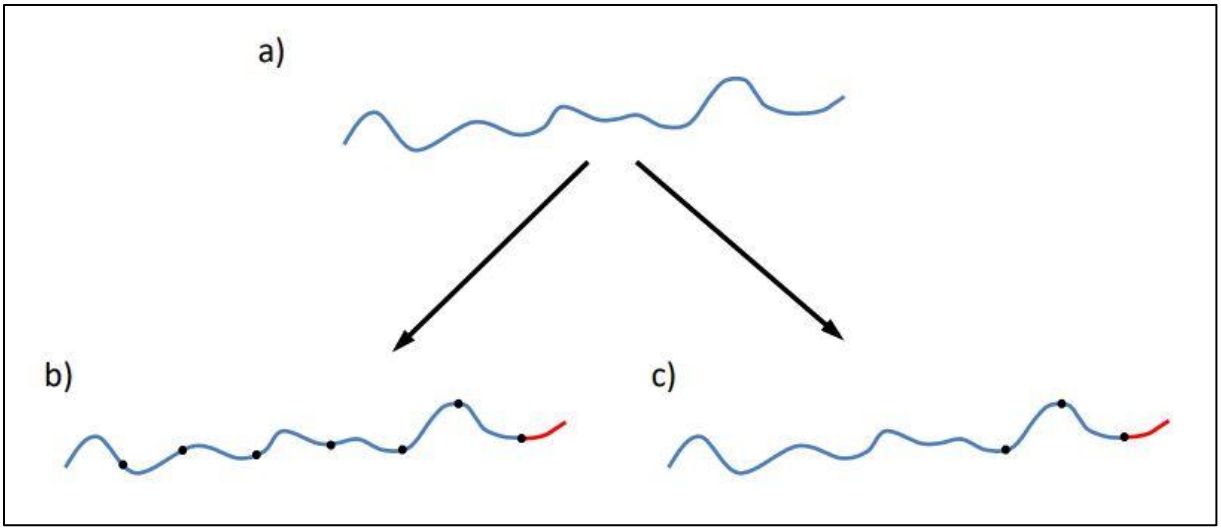
2.3 Ορισμός των δύο τρόπων κοπής κάθε αρχικής αλυσίδας

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι με τους οποίους θα μπορούσε να προσεγγιστεί το πρόβλημα κοπής. Για την επίλυση του προβλήματος επιλέχθηκε να δημιουργούνται πιθανές διαμορφώσεις μέσω του αλγορίθμου και να επιλέγεται τελικά μία. Οι διαμορφώσεις αυτές προκύπτουν μετά από επιλογή μεταξύ των διαφορετικών πιθανών τρόπων που μπορεί να κοπεί κάθε αρχική αλυσίδα. Οπότε το επόμενο στάδιο είναι ο **ορισμός των ενδεχόμενων τομών**. Οι τομές οριοθετούν τα τμήματα της αρχικής αλυσίδας που πρόκειται να αποτελέσουν τις νέες αλυσίδες. Προφανώς, υπάρχουν πολλοί πιθανοί **τρόποι κοπής** μιας αλυσίδας, αλλά για αυτό το στάδιο θα ληφθούν υπόψη οι παρακάτω δύο:

1) **Η αρχική αλυσίδα κόβεται μόνο σε κοντές αλυσίδες**

2) **Η αρχική αλυσίδα κόβεται σε μακριές και κοντές αλυσίδες ή παραμένει ως έχει**

Οπότε επιλέγοντας τυχαία έναν τρόποο κοπής μεταξύ των δύο για κάθε αλυσίδα, (με τέτοιο τρόπο ώστε να οδηγούμαστε στην επιθυμητή κατανομή), είναι δυνατή η δημιουργία μιας πιθανής διαμόρφωσης σε κοντές και μακριές αλυσίδες του νέου τήγματος. Με βάση αυτή τη προσέγγιση δεν πρόκειται κάθε αλυσίδα να έχει δύο τρόπους κοπής, καθώς θα υπάρχουν και αλυσίδες που θα εμφανίζουν μήκος αρκετά μικρότερο από το μήκος των μακριών αλυσίδων. Για τον ορισμό των ενδεχόμενων τομών λαμβάνονται αρχικά υπόψη τα μήκη στόχοι για κάθε είδος αλυσίδας. Έτσι αρχικά ορίζονται τμήματα της αλυσίδας ίσα με τα μήκη στόχους. Παρακάτω φαίνεται μια σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας αυτής και για τα 2 ενδεχόμενα.



Σχήμα 2-3: Σχηματική απεικόνιση αρχικού ορισμού ενδεχόμενων τμημάτων με βάση τα μήκη στόχους. Όπου a) είναι η αρχική αλυσίδα, b) η αρχική αλυσίδα χωρισμένη σε κοντά τμήματα μήκους $\boldsymbol{N_a}$ και το υπολειπόμενο τμήμα (κόκκινη περιοχή), c) η αρχική αλυσίδα χωρισμένη σε μακρύ τμήμα μήκους $\boldsymbol{N_b}$, σε κοντά τμήματα μήκους $\boldsymbol{N_a}$ και στο υπολειπόμενο τμήμα (κόκκινη περιοχή)

Σε κάθε αλυσίδα διακρίνεται μια κόκκινη περιοχή. Η κόκκινη περιοχή αποτελεί το **υπολειπόμενο τμήμα** της αλυσίδας, το οποίο δεν αντιστοιχεί σε κάποια πιθανή νέα αλυσίδα λόγω του μικρού του μήκους. Καθώς η διαίρεση της αρχικής αλυσίδας σε αλυσίδες με τα επιθυμητά μήκη δεν πρόκειται σχεδόν ποτέ να είναι τέλεια σε ένα πολυδιάσπαρτο δείγμα, είναι λογικό ότι θα προκύπτουν πολλά υπολειπόμενα τμήματα. Τα υπολειπόμενα κομμάτια αυτά δεν είναι θεμιτό να παραμείνουν ως έχουν κατά τη διαδικασία της κοπής, γιατί έτσι θα προκύψουν αλυσίδες με μήκη εκτός της επιθυμητής δικόρυφης κατανομής. Όμως δεν γίνεται να διαγραφούν από το δείγμα καθώς έτσι θα παραβιαστεί η εξίσωση (2.3) που καθορίζει το δικόρυφο τήγμα που θέλουμε να δημιουργήσουμε.

Οπότε, ένα ακόμα σημαντικό πρόβλημα που καλείται να αντιμετωπίσει ο αλγόριθμος είναι **η κατάλληλη διαχείριση των υπολειπόμενων τμημάτων** με απώτερο σκοπό όλα τα τμήματα να βρίσκονται εντός των ορίων ανοχής. Συγκεκριμένα, πρόκειται να προστεθούν άτομα στα ήδη σχηματιζόμενα τμήματα ή να αφαιρεθούν άτομα από τα προϋπάρχοντα τμήματα και να προστεθούν στο υπολειπόμενο τμήμα ώστε να σχηματίσει μια νέα κοντή αλυσίδα (μετακίνηση των τομών κατά μήκος της αλυσίδας). Αυτές οι προσθέσεις και αφαιρέσεις δεν ισοδυναμούν με την αποκοπή και μετακίνηση ατόμων από το ένα μέρος της αλυσίδας στο άλλο. Σε αυτό το στάδιο καθορίζονται μόνο πιθανά τμήματα και σημεία τομής, οπότε αυτές οι μεταβολές αφορούν μόνο τα μήκη των τμημάτων και κατά συνέπεια οδηγούν στη μετακίνηση των ενδεχομένων σημείων τομής. Ο τρόπος με τον οποίο θα διαχειρισθούμε το κάθε υπολειπόμενο τμήμα εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το μήκος του και με βάση αυτό καθορίζεται **κυρίως η συμφέρουσα μεταβολή**. Συγκεκριμένα έχουν οριστεί κριτήρια για την επιλογή της διαχείρισης του υπολειπόμενου τμήματος. Με αυτή τη προσέγγιση μειώνεται αισθητά το ενδεχόμενο κάποιο τμήμα να βρεθεί εκτός των ορίων ανοχής.

Λαμβάνοντας υπόψη τα βασικά ενδεχόμενα κοπής της αλυσίδας υπάρχουν συνολικά **4 περιπτώσεις διαχείρισης των υπολειπόμενων τμημάτων.**

1) **Η αλυσίδα χωρίζεται μόνο σε κοντά τμήματα και αυξάνεται το μήκος του υπολειπόμενου τμήματος με μείωση των προσχηματισμένων τμημάτων**. Για να επιλεχθεί αυτή η διαχείριση πρέπει να ισχύουν **και τα δύο κριτήρια** :

$$\frac{N_{\mathrm{a}} - N_{\mathrm{rem}}}{n_{\mathrm{ch,S}}} < \frac{N_{\mathrm{rem}}}{n_{\mathrm{ch,S}}} \tag{2.5}$$

$$\left|\frac{N_{\mathrm{a}} - N_{\mathrm{rem}}}{n_{\mathrm{ch,S}}} - \frac{N_{\mathrm{rem}}}{n_{\mathrm{ch,S}}}\right| > 1 \tag{2.6}$$

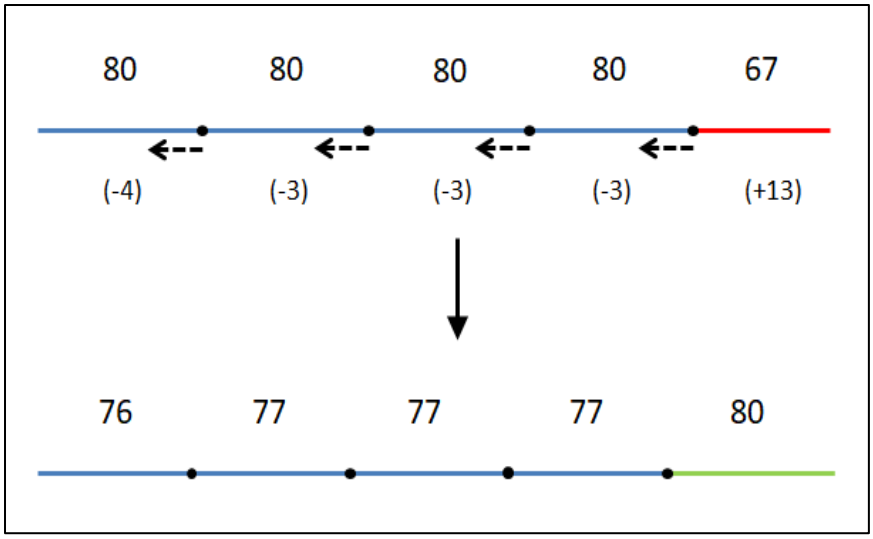
Όπου N_{rem} το μήκος του υπολειπόμενου τμήματος και $n_{\mathrm{ch,S}}$ ο αριθμός των κοντών τμημάτων στα οποία χωρίζεται αρχικά η αλυσίδα. Σε αυτήν την περίπτωση το υπολειπόμενο τμήμα έχει σχετικά μεγάλο μήκος, οπότε πρόκειται να μεταβληθούν σε

μικρότερο βαθμό τα προσχηματισμένα τμήματα με τη μείωση του μήκους τους για τη δημιουργία ενός νέου παρά με την αύξηση τους για τη πλήρη απαλοιφή του υπολειπόμενου τμήματος. Το κριτήριο (2.6) συνδέεται με την επιλογή των «μπαλαντέρ», δηλαδή τρόπων κοπής που είναι υποψήφιοι για ανακατανομή (περισσότερες πληροφορίες παρουσιάζονται παρακάτω). Έτσι, μετά από την αφαίρεση των ατόμων, μειώνεται πολύ η πιθανότητα να βρεθούν εκτός ορίων τα τμήματα. Για τη διαδικασία της μεταβολής των τμημάτων, αφαιρούνται σταδιακά από τα τμήματα μήκη ίσα προς 1 άτομο άνθρακα μέχρι να αφαιρεθούν συνολικά όσα απαιτούνται ώστε το υπολειπόμενο τμήμα να έχει το μήκος στόχο. Μετά την ανακατανομή αυτή, θα πρέπει όλα τα τμήματα να είναι εντός των ορίων ανοχής.

<u>Παράδειγμα :</u> Έστω μια αλυσίδα πολυμερούς με αρχικό μήκος $N_{\mathrm{m}} = 387$ και ότι το επιθυμητό μήκος είναι $N_{\mathrm{a}} = 80$. Τα μήκη μετρούνται σε άτομα C της ραχοκοκαλιάς της αλυσίδας. Διαιρείται το αρχικό μήκος με το μήκος των κοντών και το αποτέλεσμα στρογγυλοποιείται προς τα κάτω :

$$\frac{N_{\mathrm{m}}}{N_{\mathrm{a}}} = \frac{387}{80} = 4.84 \ \cong 4$$

Άρα η αλυσίδα μπορεί να χωριστεί σε 4 αλυσίδες με μήκος 80 και το υπολειπόμενο τμήμα έχει μήκος 67. Το υπολειπόμενο τμήμα εμφανίζει σχετικά μεγάλο μήκος και ικανοποιούνται τα κριτήρια (2.5) και (2.6) οπότε είναι προτιμότερη η μείωση των μηκών των τμημάτων και η αύξηση του μήκους του υπολειπόμενου τμήματος ώστε να μπορεί να αντιστοιχίσει σε μια κοντή αλυσίδα. Τα άτομα άνθρακα που απαιτείται να προστεθούν στο υπολειπόμενο κομμάτι είναι 13. Αφαιρώντας σταδιακά προκύπτει ότι το πρώτο τμήμα θα έχει μήκος κατά 4 άτομα C μικρότερο και τα υπόλοιπα τμήματα θα μειωθούν κατά 3 άτομα C. Έτσι τα ενδεχόμενα τμήματα της αλυσίδας σε περίπτωση που κοπεί μόνο σε κοντές είναι 5 και τα τμήματα αυτά έχουν μήκη $76, 77, 77, 77, 80$.



Σχήμα 2-4: Σχηματική απεικόνιση του παραδείγματος για τη διαχείριση του υπολοίπου, όπου η αλυσίδα χωρίζεται μόνο σε κοντά τμήματα και αυξάνεται το μήκος του υπολειπόμενου τμήματος με μείωση των προσχηματισμένων τμημάτων. Τα αρχικά σημεία τομής μετακινούνται και μεταβάλλονται τα μήκη των τμημάτων. Το κόκκινο τμήμα αποτελεί το αρχικό υπολειπόμενο τμήμα που βρίσκεται εκτός ορίων ανοχής. Το πράσινο τμήμα αποτελεί τη νέα σχηματιζόμενη αλυσίδα. Μετά τη μετακίνηση ο αριθμός των τμημάτων αυξήθηκε.

2) **Η αλυσίδα χωρίζεται μόνο σε κοντά τμήματα και απαλείφεται το υπολειπόμενο τμήμα με αύξηση των μηκών των προσχηματισμένων τμημάτων.** Για να επιλεχθεί αυτή η διαχείριση θα πρέπει να ικανοποιείται **ένα από τα δύο κριτήρια** :

$$\frac{N_{\mathrm{a}} - N_{\mathrm{rem}}}{n_{\mathrm{ch,S}}} > \frac{N_{\mathrm{rem}}}{n_{\mathrm{ch,S}}} \tag{2.7}$$

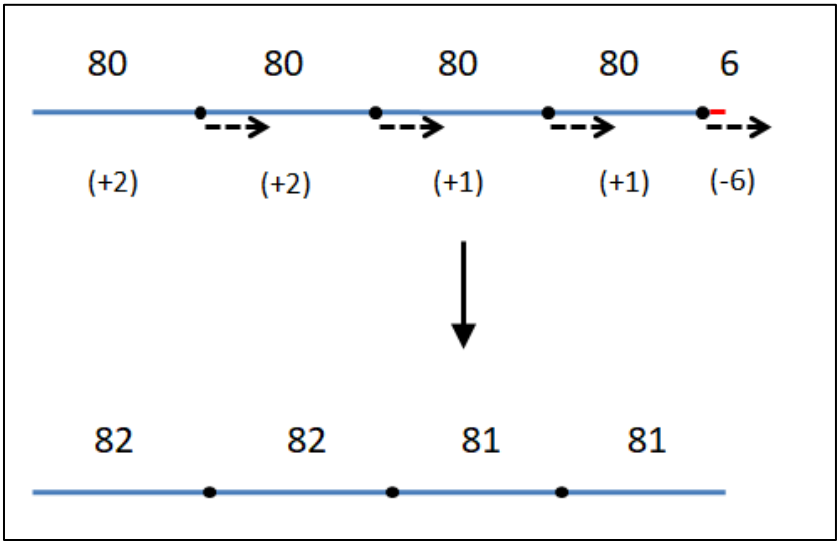
$$\left|\frac{N_{\mathrm{a}} - N_{\mathrm{rem}}}{n_{\mathrm{ch,S}}} - \frac{N_{\mathrm{rem}}}{n_{\mathrm{ch,S}}}\right| \leq 1 \tag{2.8}$$

Σε αυτή τη περίπτωση το υπολειπόμενο τμήμα έχει σχετικά μικρό μήκος, οπότε πρόκειται να μεταβληθούν σε μικρότερο βαθμό τα προσχηματισμένα τμήματα με την αύξηση του μήκους τους για τη πλήρη απαλοιφή του υπολειπόμενου τμήματος παρά με τη μείωση τους για τη δημιουργία ενός νέου. Το κριτήριο (2.8) συνδέεται με την επιλογή των «μπαλαντέρ», δηλαδή τρόπων κοπής που είναι υποψήφιοι για ανακατανομή. Όταν ικανοποιείται το κριτήριο αυτό ο τρόπος κοπής αυτός έχει οριστεί ως «μπαλαντέρ» (περισσότερες πληροφορίες παρουσιάζονται παρακάτω). Έτσι, μετά από τη πρόσθεση ατόμων στα προσχηματισμένα τμήματα, μειώνεται πολύ η πιθανότητα να βρεθούν εκτός ορίων τα τμήματα. Για τη διαδικασία της μεταβολής των τμημάτων, προσθέτονται σταδιακά στα τμήματα μήκη ίσα προς ένα άτομο άνθρακα μέχρι να προστεθούν συνολικά όσα απαιτούνται ώστε το υπολειπόμενο τμήμα να έχει απαλειφθεί. Μετά την ανακατανομή αυτή, θα πρέπει όλα τα τμήματα να είναι εντός των ορίων ανοχής

<u>Παράδειγμα :</u> Έστω μια αλυσίδα πολυμερούς με αρχικό μήκος $N_m = 326$ και ότι το επιθυμητό μήκος είναι $N_\mathrm{a} = 80$. Διαιρείται το αρχικό μήκος με το μήκος των κοντών και το αποτέλεσμα στρογγυλοποιείται προς τα κάτω :

$$\frac{N_m}{N_\mathrm{a}} = \frac{326}{80} = 4.08 \cong 4$$

Άρα η αλυσίδα μπορεί να χωριστεί σε 4 αλυσίδες με μήκος 80 και το υπολειπόμενο τμήμα έχει μήκος 6. Ικανοποιείται το κριτήριο (2.7). Το υπολειπόμενο τμήμα εμφανίζει σχετικά μικρό μήκος, οπότε είναι προτιμότερη η αύξηση των μηκών των τμημάτων που αντιστοιχούν σε νέες κοντές αλυσίδες σε σχέση με τη μείωση τους για να προκύψει ένα επιπλέον τμήμα που θα αντιστοιχεί σε κοντή αλυσίδα. Τα άτομα άνθρακα που απαιτείται να προστεθούν στα τμήματα για την απαλοιφή του υπολοίπου είναι 6. Προσθέτοντας σταδιακά προκύπτει ότι τα 2 πρώτα τμήματα θα έχουν μήκος μεγαλύτερο κατά 2 άτομα C και τα υπόλοιπα τμήματα θα αυξηθούν κατά 1 άτομο C. Έτσι τα ενδεχόμενα τμήματα της αλυσίδας σε περίπτωση που κοπεί μόνο σε κοντές είναι 4 και τα τμήματα αυτά έχουν μήκη 82, 82, 81, 81.



<u>Σχήμα 2-5:</u> Σχηματική απεικόνιση του παραδείγματος για τη διαχείριση του υπολοίπου, όπου η αλυσίδα χωρίζεται μόνο σε κοντά τμήματα και απαλείφεται το υπολειπόμενο τμήμα με αύξηση των μηκών των προσχηματισμένων τμημάτων. Τα αρχικά σημεία τομής μετακινούνται και μεταβάλλονται τα μήκη των τμημάτων. Το κόκκινο τμήμα αποτελεί το αρχικό υπολειπόμενο τμήμα που βρίσκεται εκτός ορίων ανοχής.

3) **Η αλυσίδα χωρίζεται σε μακριά και κοντά τμήματα και αυξάνεται το μήκος του υπολειπόμενου τμήματος με μείωση των προσχηματισμένων τμημάτων.** Για να επιλεχθεί αυτή η διαχείριση θα πρέπει να ικανοποιείται το κριτήριο :

$$N_\mathrm{rem} > \Delta N_\mathrm{a} \tag{2.9}$$

όπου N_{rem} το μήκος του υπολειπόμενου τμήματος και ΔN_{a} το όριο ανοχής των κοντών αλυσίδων. Οι περιπτώσεις που ικανοποιούν αυτό το κριτήριο είναι πολλές, αλλά ορισμένες από αυτές επιλέγονται ως «μπαλαντέρ» (περισσότερες πληροφορίες παρακάτω). Για τη διαδικασία της μεταβολής των τμημάτων, αρχικά μεταβάλλεται το τμήμα που αντιστοιχεί στη μακριά αλυσίδα. Οι μακριές αλυσίδες γενικά έχουν μεγαλύτερα όρια ανοχής, οπότε ενδεχομένως να μη χρειαστεί να μεταβληθούν τα τμήματα που αντιστοιχούν σε κοντές αλυσίδες. Σε περίπτωση που δεν επαρκεί η μείωση του μακριού τμήματος, καθώς περαιτέρω μείωση θα το οδηγήσει εκτός ορίων ανοχής, θα μειωθούν σταδιακά τα κοντά τμήματα. Μετά την ανακατανομή αυτή, θα πρέπει όλα τα τμήματα να είναι εντός των ορίων ανοχής.

<u>Παράδειγμα :</u> Έστω μια αλυσίδα πολυμερούς με αρχικό μήκος $N_m = 534$ και ότι τα επιθυμητά μήκη κοντών και μακριών αλυσίδων είναι αντίστοιχα $N_{\mathrm{a}} = 80$ και $N_b = 400$. Επίσης, τα όρια ανοχής των αλυσίδων είναι $\Delta N_{\mathrm{a}} = 10$ και $\Delta N_{\mathrm{b}} = 20$. Αρχικά, χωρίζεται η αλυσίδα σε τμήματα με βάση τα μήκη στόχους. Για το ενδεχόμενο που χωρίζεται σε μακριά και κοντά τμήματα, πρώτα ορίζονται τα μακριά τμήματα. Οπότε διαιρείται το αρχικό μήκος με το επιθυμητό μήκος των μακριών αλυσίδων και το αποτέλεσμα στρογγυλοποιείται προς τα κάτω :

$$\frac{N_m}{N_{\mathrm{b}}} = \frac{534}{400} = 1.34 \ \cong 1$$

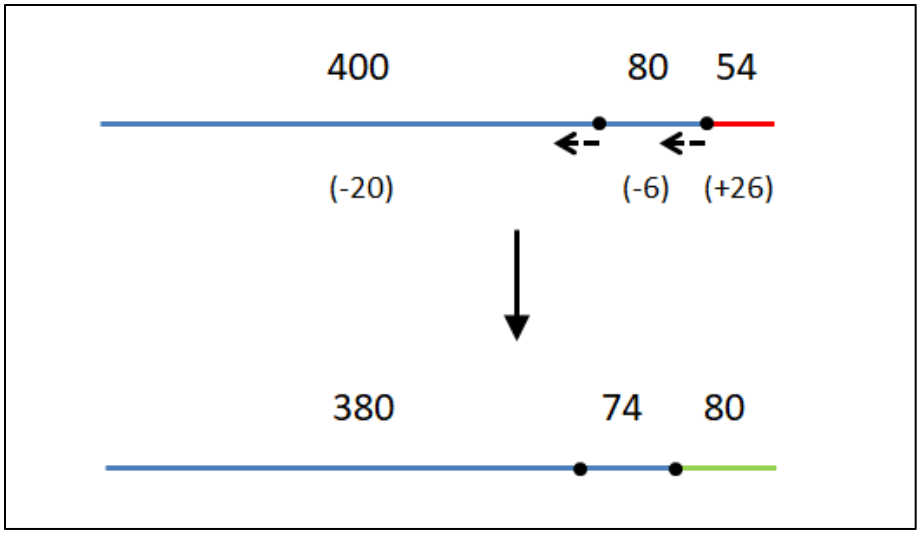
Το υπόλοιπο αρχικά χωρίζεται σε κοντά τμήματα. Οπότε, διαιρείται με το επιθυμητό μήκος των κοντών αλυσίδων :

$$\frac{134}{80} = 1.68 \ \cong 1$$

Άρα η αλυσίδα μπορεί να χωριστεί σε 1 μακρύ τμήμα με μήκος 400, 1 κοντό τμήμα με μήκος 80 και το υπολειπόμενο τμήμα έχει μήκος 54 (Ικανοποιείται το κριτήριο (2.9)). Τα άτομα άνθρακα που απαιτείται να αφαιρεθούν από τα τμήματα είναι συνολικά 26. Το σύνολο αυτό είναι μεγαλύτερο από τα όρια ανοχής της μακριάς αλυσίδας, καθώς είναι:

$$400 - 26 = 374 < \ 400 - 20 = 380$$

οπότε το μακρύ τμήμα θα μειωθεί κατά 20 και τα υπόλοιπα 6 θα αφαιρεθούν σταδιακά από τα κοντά τμήματα. Άρα θα αφαιρεθούν 20 άτομα C από τη πρώτη και 6 από τη δεύτερη. Προσθέτοντας σταδιακά προκύπτει ότι τα 2 πρώτα τμήματα θα έχουν μήκος μεγαλύτερο κατά 2 άτομα C και τα υπόλοιπα τμήματα θα αυξηθούν κατά 1 άτομο C. Έτσι τα ενδεχόμενα τμήματα της αλυσίδας, σε αυτή τη περίπτωση που θα κοπεί σε κοντά και μακριά τμήματα, είναι 3 και τα τμήματα αυτά έχουν μήκη $380, 74, 80$.



Σχήμα 2-6: Σχηματική απεικόνιση του παραδείγματος για τη διαχείριση του υπολοίπου, όπου η αλυσίδα χωρίζεται σε μακριά και κοντά τμήματα και αυξάνεται το μήκος του υπολειπόμενου τμήματος με μείωση των προσχηματισμένων τμημάτων. Τα αρχικά σημεία τομής μετακινούνται και μεταβάλλονται τα μήκη των τμημάτων. Το κόκκινο τμήμα αποτελεί το αρχικό υπολειπόμενο τμήμα που βρίσκεται εκτός ορίων ανοχής. Το πράσινο τμήμα αποτελεί τη νέα σχηματιζόμενη αλυσίδα. Μετά τη μετακίνηση ο αριθμός των τμημάτων αυξήθηκε.

4) **Η αλυσίδα χωρίζεται μόνο σε μακριά και κοντά τμήματα και απαλείφεται το υπολειπόμενο τμήμα με αύξηση των μηκών των προσχηματισμένων τμημάτων.** Για να επιλεχθεί η διαχείριση αυτή πρέπει να ικανοποιείται το κριτήριο :

$$N_{\mathrm{rem}} \leq \Delta N_{\mathrm{a}} \tag{2.10}$$

Σε αυτήν την περίπτωση το υπολειπόμενο τμήμα έχει σχετικά μικρό μήκος, οπότε πρόκειται να μεταβληθούν σε μικρότερο βαθμό τα προσχηματισμένα τμήματα με την αύξηση του μήκους τους για τη πλήρη απαλοιφή του υπολειπόμενου τμήματος, παρά με τη μείωση τους για τη δημιουργία ενός νέου. Έτσι, μετά από τη πρόσθεση ατόμων στα προσχηματισμένα τμήματα, μειώνεται πολύ η πιθανότητα να βρεθούν εκτός ορίων τα τμήματα. Για τη διαδικασία της μεταβολής των τμημάτων, αρχικά μεταβάλλεται το τμήμα που αντιστοιχεί στη μακριά αλυσίδα. Οι μακριές αλυσίδες γενικά έχουν μεγαλύτερα όρια ανοχής, οπότε ενδεχομένως να μη χρειαστεί να μεταβληθούν τα τμήματα που αντιστοιχούν σε κοντές αλυσίδες. Σε περίπτωση που δεν επαρκεί η επιμήκυνση του μακριού τμήματος, καθώς περαιτέρω επιμήκυνση θα το οδηγήσει εκτός ορίων ανοχής, θα προστεθούν σταδιακά άτομα C στα κοντά τμήματα. Μετά την ανακατανομή αυτή, θα πρέπει όλα τα τμήματα να είναι εντός των ορίων ανοχής.

Παράδειγμα : Έστω μια αλυσίδα πολυμερούς με αρχικό μήκος $N_m = 498$ και ότι τα επιθυμητά μήκη κοντών και μακριών αλυσίδων είναι αντίστοιχα $N_{\mathrm{a}} = 80$ και $N_b = 400$. Επίσης, τα όρια ανοχής των αλυσίδων είναι $\Delta N_{\mathrm{a}} = 20$ και $\Delta N_{\mathrm{b}} = 30$. Τα μήκη μετρούνται σε άτομα C. Αρχικά, χωρίζεται η αλυσίδα σε τμήματα με βάση τα μήκη

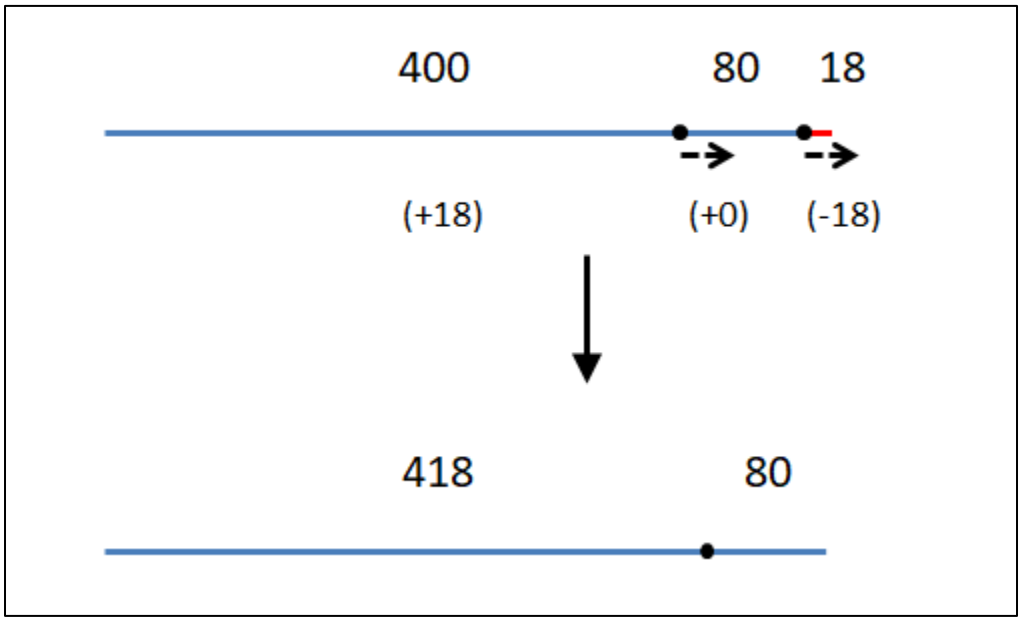
στόχους. Για το ενδεχόμενο που χωρίζεται σε μακριά και κοντά τμήματα, πρώτα ορίζονται τα μακριά τμήματα. Οπότε διαιρείται το αρχικό μήκος με το επιθυμητό μήκος των μακριών αλυσίδων και το αποτέλεσμα στρογγυλοποιείται προς τα κάτω :

$$\frac{N_m}{N_\mathrm{b}} = \frac{498}{400} = 1.25 \ \cong 1$$

Το υπόλοιπο αρχικά χωρίζεται σε κοντά τμήματα. Οπότε, διαιρείται με το επιθυμητό μήκος των κοντών αλυσίδων :

$$\frac{98}{80} = 123 \ \cong 1$$

Άρα η αλυσίδα μπορεί να χωριστεί σε 1 μακρύ τμήμα με μήκος 400, 1 κοντό τμήμα με μήκος 80 και το υπολειπόμενο τμήμα έχει μήκος 18. Ικανοποιείται το κριτήριο (2.10). Τα άτομα άνθρακα που απαιτείται να προστεθούν στα τμήματα είναι συνολικά 18. Άρα θα προστεθούν 18 άτομα C στη πρώτη μακριά αλυσίδα. Έτσι τα ενδεχόμενα τμήματα της αλυσίδας, σε αυτή τη περίπτωση που θα κοπεί σε κοντά και μακριά τμήματα, είναι 2 και τα τμήματα αυτά έχουν μήκη 418, 80.



Σχήμα 2-7: Σχηματική απεικόνιση παραδείγματος για τη διαχείριση υπολοίπου, όπου η αλυσίδα χωρίζεται μόνο σε μακριά και κοντά τμήματα και απαλείφεται το υπολειπόμενο τμήμα με αύξηση των μηκών των προσχηματισμένων τμημάτων. Τα αρχικά σημεία τομής μετακινούνται και μεταβάλλονται τα μήκη των τμημάτων. Το κόκκινο τμήμα αποτελεί το αρχικό υπολειπόμενο τμήμα που βρίσκεται εκτός ορίων ανοχής.

Σχετικά με τη διαχείριση των υπολοίπων αξίζει να σημειωθεί ότι θα υπάρχουν περιπτώσεις όπου δεν θα υπάρχουν υπόλοιπα. Η πιο χαρακτηριστική περίπτωση όπου εμφανίζεται αυτό το

φαινόμενο είναι όταν η αρχική αλυσίδα είναι εντός του εύρους των μακριών αλυσίδων, οπότε για το ενδεχόμενο κοπής της σε μακριά και κοντά τμήματα αποτελεί ολόκληρη μια μακριά αλυσίδα δίχως υπόλοιπα τμήματα. Σε αυτές τις περιπτώσεις προφανώς προσπερνιέται το στάδιο της διαχείρισης του υπολειπόμενου τμήματος. Η εμφάνιση αυτών των περιπτώσεων εξαρτάται τόσο από τις παραμέτρους εισόδου όσο και από το αρχικό δείγμα, αλλά σε γενικές γραμμές είναι σπάνια.

Η διαδικασία διαχείρισης των υπολοίπων αποσκοπεί στην απαλοιφή τους κατά τέτοιο τρόπο ώστε οι μετακινούμενες τομές να δημιουργήσουν υποαλυσίδες εντός των ορίων γύρω από τις κορυφές της επιθυμητής κατανομής. Αυτό δεν είναι δυνατόν για όλους τους πιθανούς συνδυασμούς και ενδέχεται ορισμένες υποαλυσίδες να βρεθούν εκτός ορίων. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρειάζεται να επιλεχθούν ευρύτερα όρια ανοχής, $\Delta N_{\mathrm{a}},\ \Delta N_{\mathrm{b}}$.

Η διαχείριση των υπολοίπων, όπως είναι εμφανές από τη γενική αυτή περιγραφή, στηρίζεται στους **δύο βασικούς τρόπους κοπής** και **κατά κύριο λόγο στη συμφέρουσα μεταβολή τμημάτων.** Θα υπάρχουν περιπτώσεις όμως όπου **δεν είναι ξεκάθαρη η συμφέρουσα αλλαγή**, όπως για παράδειγμα αν το μήκος των κοντών αλυσίδων ήταν 80 και το υπολειπόμενο τμήμα σε κάποια περίπτωση να προέκυπτε ίσο με 40. Για τη διαχείριση των περιπτώσεων αυτών πρόκειται να ληφθούν υπόψη και τα **επόμενα στάδια**.

Η κεντρική ιδέα στηρίζεται στον ορισμό δύο πιθανών τρόπων κοπής και στη συνέχεια επιλογή ενός για κάθε αλυσίδα. Για αυτό, απαιτήθηκε η διαδικασία του ορισμού των ενδεχόμενων τμημάτων. Από τη διαδικασία αυτή όμως εξασφαλίζεται μόνο το γεγονός ότι τα τμήματα των αλυσίδων που ορίστηκαν θα βρίσκονται όλα εντός ορίων ανοχής, **δεν εξασφαλίζεται** καθόλου ότι, μετά από μια τυχαία επιλογή μεταξύ των τρόπων κοπής **ο αριθμός των κοντών αλυσίδων θα είναι ο επιθυμητός** (ο αριθμός των μακριών αλυσίδων είναι πάντα ο επιθυμητός εκ κατασκευής του αλγορίθμου). Για παράδειγμα, μπορεί η διαμόρφωση να έχει κάποιες επιπλέον ή λιγότερες κοντές αλυσίδες. Αυτό διορθώνεται μέσω της διαφορετικής κοπής συγκεκριμένων αρχικών αλυσίδων ώστε να προσθέσουμε ή αφαιρέσουμε όσες κοντές αλυσίδες χρειάζεται. Αυτές τις αρχικές αλυσίδες τις ονομάζουμε **μπαλαντέρ**. Επί της ουσίας πρόκειται για εκείνες που ικανοποιούν το κριτήριο (2.8) όταν η αλυσίδα έχει κοπεί μόνον σε κοντές, ή ικανοποιεί τη σχέση (2.11) όταν η αλυσίδα έχει κοπεί σε μακριές και κοντές.

$$N_{\mathrm{a}} - N_{\mathrm{rem}} > \Delta N_{\mathrm{a}} \tag{2.11}$$

Σε αυτές το υπόλοιπο μπορεί είτε να δημιουργήσει μια νέα κοντή υποαλυσίδα, ή να προστεθεί στις υπάρχουσες υποαλυσίδες που έχουν επιλεγεί κατά την κοπή της. Αναλόγως τί θέλουμε να κάνουμε επανακόπτουμε τις αλυσίδες μπαλαντέρ. Υπάρχουν περισσότερες περιπτώσεις που ικανοποιούν το κριτήριο (2.11) από το (2.8) για την επιλογή των μπαλαντέρ. **Οι μακριές αλυσίδες έχουν μεγαλύτερα όρια ανοχής και είναι προτιμότερο να επιλέγονται αυτές για ανακατανομή.**

Έτσι, ανάλογα με τον αριθμό των κοντών που θα προκύψουν θα αξιοποιηθούν διαφορετικοί «μπαλαντέρ». Για τη κατάλληλη ρύθμιση του αριθμού των κοντών αλυσίδων απαιτείται και κατάλληλος αριθμός «μπαλαντέρ». Για το λόγο αυτό τα όρια για τον ορισμό ενός τρόπου κοπής ως «μπαλαντέρ» θα πρέπει να είναι σχετικά ευρέα. Η αρχική διαχείριση των υπολοίπων στις περιπτώσεις των «μπαλαντέρ» δεν είναι καθοριστική. Μάλιστα, θα μπορούσε κανείς να τα διαχειριστεί με τον αντίθετο τρόπο ή τυχαία. Το κύριο βήμα είναι η επιλογή των μπαλαντέρ.

Οπότε μέσα από αυτό το στάδιο, ορίζονται δύο τρόποι κοπής για κάθε αλυσίδα, όπου ο καθένας αποτελείται από ένα σύνολο ενδεχόμενων τμημάτων. Οι τρόποι κοπής αυτοί δεν είναι οι μοναδικοί πιθανοί, για παράδειγμα η μακριά αλυσίδα ορίζεται πάντα από την έναρξη της αλυσίδας, θα μπορούσε να ορίζεται από το τέλος ή από τη μέση. Οι συνδυασμοί αυτοί όμως είναι αρκετοί για μια απλή διερεύνηση των πιθανών διαμορφώσεων και την επίτευξη του τελικού στόχου.

2.4 Δημιουργία διαμορφώσεων

Αφού ορίστηκαν οι ενδεχόμενες τομές για κάθε αρχική αλυσίδα, θα πρέπει να επιλεχθεί ένας τρόπος κοπής (μεταξύ των δύο ορισθέντων) για κάθε αρχική αλυσίδα προκειμένου να προκύψουν οι τελικές διαμορφώσεις. Κάθε διαμόρφωση αντιστοιχεί σε ένα πιθανό τήγμα με δικόρυφη κατανομή μηκών αλυσίδων (διδιάσπαρτο τήγμα) το οποίο προέρχεται από το ίδιο αρχικό σύστημα. Οπότε, τελικό στάδιο για τη κατασκευή του αλγορίθμου αποτελεί η **δημιουργία και μελέτη των διαμορφώσεων**, ώστε τελικά να επιλεχθεί και να αξιοποιηθεί μία συγκεκριμένη διαμόρφωση με βάση κάποια κριτήρια. Κατά τη δημιουργία των διαμορφώσεων δεν μεταβάλλονται τα χαρακτηριστικά του αρχικού συστήματος, ούτε προχωρούμε στο κόψιμο των αρχικών αλυσίδων. **Ουσιαστικά εξετάζονται πιθανές διαμορφώσεις και αφού επιλεχθεί μία, οι αλυσίδες κόβονται με θραύση των δεσμών στα κατάλληλα σημεία.**

Αρχικά για κάθε αλυσίδα θα πρέπει να επιλεχθεί ένας τρόπος κοπής. Πρώτα δημιουργούμε τον επιθυμητό αριθμό μακριών αλυσίδων της δικόρυφης κατανομής $n_{\mathrm{ch,b}}$. Επιλέγουμε τυχαία από το δείγμα N_{b} αλυσίδες που κόβονται σε μακριές και κοντές. Το πλήθος αυτό αναμένεται να είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με το πλήθος των κοντών αλυσίδων. Οι υπόλοιπες αρχικές αλυσίδες θα διαιρεθούν μόνο σε κοντά τμήματα. Όμως, δεν υπάρχει εγγύηση ότι ο αριθμός των κοντών τμημάτων θα είναι ο επιθυμητός. Για αυτό το λόγο ακολουθεί συνήθως **ανακατανομή.**

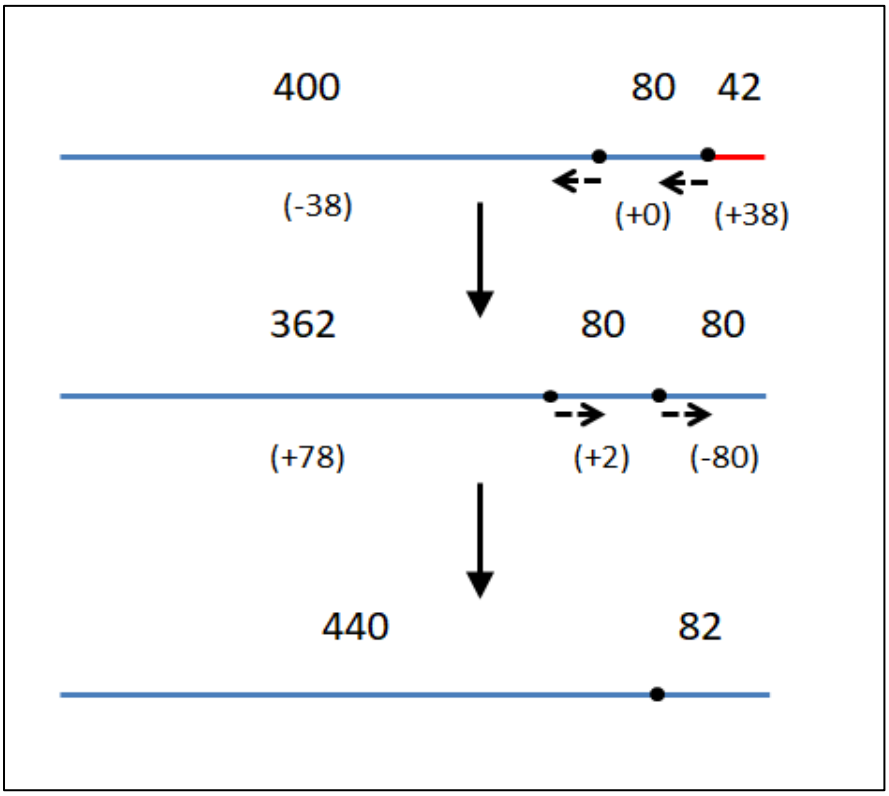
Για την ανακατανομή, λαμβάνονται υπόψη οι **«μπαλαντέρ»** που ορίστηκαν στο προηγούμενο στάδιο. Αν προκύψουν περισσότερα κοντά τμήματα από τα θεμιτά, τότε μεταβάλλονται οι «μπαλαντέρ» με τα μακριά τμήματα, διαφορετικά μεταβάλλονται αυτοί που αποτελούνται μόνο από κοντά τμήματα. Έτσι προκύπτουν δύο κύριες περιπτώσεις ανακατανομής :

1) **Το επιπλέον κοντό τμήμα απαλείφεται με την αύξηση του μήκους του μακριού.** Ουσιαστικά προστίθενται άτομα στο μακρύ τμήμα ίσα με το μήκος μιας κοντής

αλυσίδας. Καθώς πρόκειται για «μπαλαντέρ» μειώνονται οι πιθανότητες το μακρύ τμήμα να τεθεί εκτός ορίων μετά τη μεταβολή αυτή. Σε περίπτωση που τεθεί εκτός ορίων μεταβάλλονται και κοντά τμήματα.

<u>Παράδειγμα :</u> Έστω μια αλυσίδα πολυμερούς με αρχικό μήκος $N_m = 522$ και ότι τα επιθυμητά μήκη κοντών και μακριών αλυσίδων είναι αντίστοιχα $N_\mathrm{a} = 80$ και $N_b = 400$. Επίσης, τα όρια ανοχής των αλυσίδων είναι $\Delta N_\mathrm{a} = 10$ και $\Delta N_\mathrm{b} = 40$. Τα μήκη μετριούνται σε άτομα C. Για το ενδεχόμενο η αλυσίδα να χωριστεί σε μακριά και κοντά τμήματα έχουν προκύψει, σύμφωνα με τη διαχείριση των υπολειπόμενων τμημάτων, ότι τα τμήματα είναι 3 και θα έχουν μήκη $362, 80, 80$. Το υπολειπόμενο τμήμα όμως ήταν 42 (ικανοποιείται το κριτήριο (2.11)) και αυτός ο ενδεχόμενος τρόπος κοπής έχει μαρκαριστεί ως «μπαλαντέρ».

Έστω ότι τα τμήματα αυτά επιλέγονται για ανακατανομή. Για την ανακατανομή των αλυσίδων αρχικά θα γίνει απόπειρα να επιμηκυνθεί το μακρύ τμήμα προσθέτοντας 80 άτομα C στο μήκος του. Σε αυτή τη περίπτωση θα προκύψει ένα τμήμα με μήκος 442. Το τμήμα αυτό είναι μεγαλύτερο από το ανώτερο ανεκτό όριο ($N_\mathrm{b} + \Delta N_\mathrm{b} = 440$). Οπότε θα προστεθούν 2 άτομα C στο κοντό τμήμα. Οπότε μετά την ανακατανομή θα έχουν 2 τμήματα για την ίδια αρχική αλυσίδα και τα ενδεχόμενα τμήματα αυτά έχουν μήκη $440, 82$. Όλα τα μήκη είναι εντός ορίων ανοχής, οπότε η διαδικασία ήταν επιτυχής.



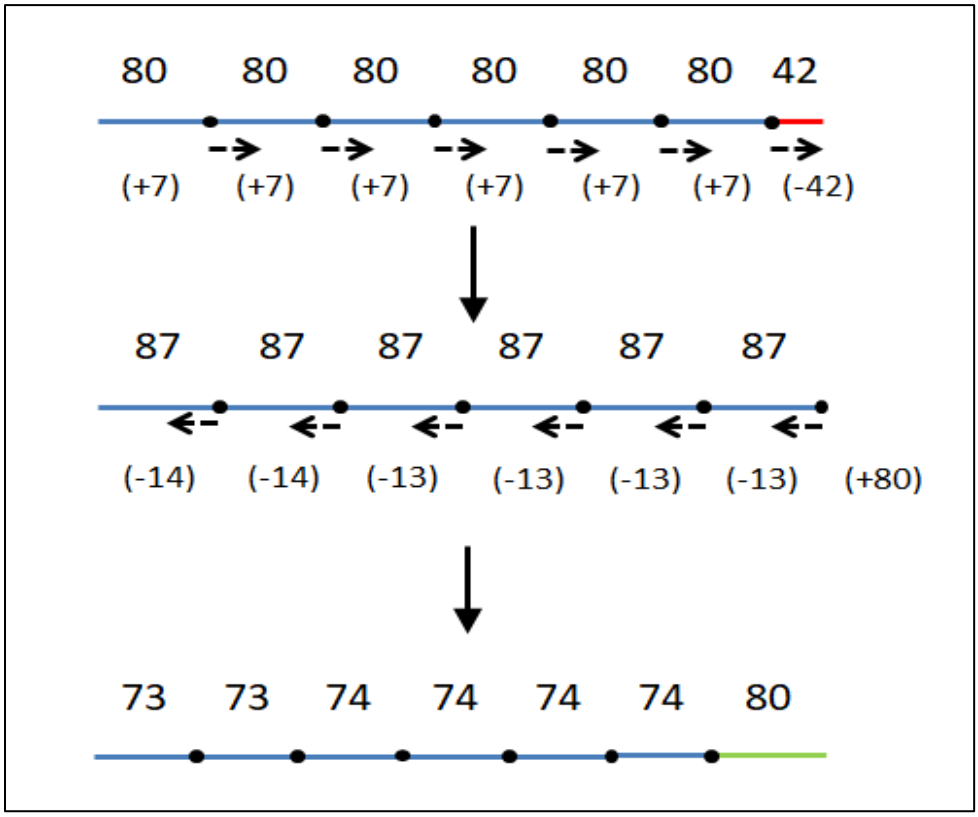
Σχήμα 2-8: Σχηματική απεικόνιση παραδείγματος για την ανακατανομή μηκών των τμημάτων, όπου το επιπλέον κοντό τμήμα απαλείφεται με την αύξηση του μήκους του μακριού. Αρχικά, στον ορισμό των βασικών τρόπων κοπής το υπολειπόμενο τμήμα απαλείφεται μειώνοντας το μήκος του μακριού . Ο τρόπος κοπής αυτός ορίστηκε ως μπαλαντέρ και επιλέχθηκε για ανακατανομή. Στην ανακατανομή, μειώνεται ο αριθμός των κοντών αλυσίδων κατά μια και αυξάνονται τα μήκη των υπόλοιπων τμημάτων.

2) **Μειώνεται το μήκος των κοντών τμημάτων για τη δημιουργία νέου**. Ουσιαστικά αφαιρούνται διαδοχικά άτομα από κάθε κοντό τμήμα ώστε να προκύψει ένα νέο. Καθώς πρόκειται για «μπαλαντέρ» μειώνονται οι πιθανότητες για τα κοντά τμήματα να τεθούν εκτός ορίων ανοχής μετά τη μεταβολή αυτή.

Παράδειγμα : Έστω μια αλυσίδα πολυμερούς με αρχικό μήκος $N_m = 522$ και ότι τα επιθυμητά μήκη κοντών αλυσίδων είναι $N_\mathrm{a} = 80$. Επίσης, τα όρια ανοχής των αλυσίδων είναι $\Delta N_\mathrm{a} = 10$. Τα μήκη μετρούνται σε άτομα C. Για το ενδεχόμενο η αλυσίδα να χωριστεί μόνο σε κοντά τμήματα έχουν προκύψει, σύμφωνα με τη διαχείριση των υπολειπόμενων τμημάτων, ότι τα τμήματα είναι 6 και θα έχουν όλα μήκος 87. Το υπολειπόμενο τμήμα όμως ήταν 42 (ικανοποιείται το κριτήριο 2.8) και αυτός ο ενδεχόμενος τρόπος κοπής έχει μαρκαριστεί ως «μπαλαντέρ».

Έστω ότι τα τμήματα αυτά επιλέγονται για ανακατανομή. Για την ανακατανομή των αλυσίδων θα αφαιρούνται διαδοχικά άτομα από κάθε τμήμα μέχρι να συμπληρωθεί το επιθυμητό μήκος. Σε αυτή τη περίπτωση θα αφαιρεθούν άτομα από τα τμήματα και θα

προκύψει ένα επιπλέον τμήμα με μήκος 80. Τα υπόλοιπα τμήματα έχουν μήκη 73, 73, 74, 74, 74, 74. Όλα τα μήκη είναι εντός ορίων ανοχής, οπότε η διαδικασία ήταν επιτυχής.



Σχήμα 2-9: Σχηματική απεικόνιση παραδείγματος για την ανακατανομή μηκών των τμημάτων, όπου μειώνεται το μήκος των κοντών τμημάτων για τη δημιουργία νέου. Αρχικά, στον ορισμό των βασικών τρόπων κοπής το υπολειπόμενο τμήμα απαλείφεται αυξάνοντας τα μήκη των υπόλοιπων τμημάτων. Ο τρόπος κοπής αυτός ορίστηκε ως μπαλαντέρ και επιλέχθηκε για ανακατανομή. Στην ανακατανομή, αυξάνεται ο αριθμός των κοντών αλυσίδων κατά μια και μειώνονται τα μήκη των υπόλοιπων τμημάτων. Το πράσινο τμήμα είναι το νέο κοντό τμήμα.

Η διαδικασία της τυχαίας επιλογής μεταξύ των τρόπων κοπής «μπαλαντέρ» και η ανακατανομή λαμβάνει τέλος όταν επιτευχθεί το επιθυμητό ποσοστό κοντών αλυσίδων. Έτσι, έχει προκύψει μία πιθανή διαμόρφωση. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται αρκετές φορές προς προσπάθεια εύρεσης μιας τελικής ή βέλτιστης διαμόρφωσης. Ο αριθμός των προσπαθειών, ή αλλιώς των επαναλήψεων, της διαδικασίας αυτής καθορίζονται από το χρήστη.

2.5 Κριτήρια ποιότητας και αξιολόγηση διαμορφώσεων

Προκειμένου να επιλεγεί μια τελική διαμόρφωση πρέπει να καθοριστούν **δείκτες ποιότητας** των διαμορφώσεων για τη μεταξύ τους σύγκρισή τους. Οι δείκτες ποιότητας που ορίστηκαν

είναι **δύο** και στηρίζονται είτε στο πόσο κοντά είναι τα μήκη των αλυσίδων στην επιθυμητή δικόρυφη κατανομή, είτε στην επικάλυψη που έχουν οι μακριές αλυσίδες του δείγματος μετά το κόψιμο:

1) **Δείκτης ποιότητας με βάση την κατανομή μηκών των αλυσίδων.** Κάθε πιθανή διαμόρφωση που θα προκύψει θα αποτελείται από αλυσίδες με μήκη εντός των ορίων ανοχής. Ωστόσο, δεν είναι βέβαια η κατανομή τους εντός των ορίων αυτών και η απόκλιση τους από το μήκος στόχος. Οπότε για το κριτήριο αυτό θα ληφθούν κυρίως υπόψη η **απόκλισή τους από το μήκος στόχο**. Για το προσδιορισμό της απόκλισης θα αξιοποιηθούν οι έννοιες του **απόλυτου σφάλματος (absolute error)** και **της τυπικής απόκλισης (standard deviation).** Τα στατιστικά αυτά μεγέθη θα υπολογιστούν και για τα δύο είδη αλυσίδων ξεχωριστά.

   Γενικά, ο αλγόριθμος έχει σχεδιασθεί ώστε οι αλυσίδες να διαχωρίζονται αρχικά σε τμήματα ίσα με τα μήκη στόχους και αυτά να παραμένουν όσο το δυνατό αμετάβλητα. Στις περιπτώσεις που μεταβάλλονται τα μήκη των τμημάτων, οι αυξήσεις των μηκών είναι περίπου ισόβαθμες με τις μειώσεις. **Ως αποτέλεσμα, τα μέσα μήκη δεν αναμένεται να αποκλίνουν πολύ από το μήκος στόχο και θα πρέπει να αποδοθεί μεγαλύτερη βαρύτητα στη μέση τυπική απόκλιση**. Οπότε, για το πρώτο δείκτη ποιότητας επιλέχθηκε η παρακάτω σχέση :

$$QI_1 = 0.3(\varepsilon_\alpha + \varepsilon_b) + 0.7(\sigma_\alpha + \sigma_b) \tag{2.12}$$

   Όπου QI_1 είναι ο πρώτος δείκτης ποιότητας, το ε αντιστοιχεί στο απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής των μηκών των τμημάτων από το μήκος στόχος και το σ αποτελεί τη μέση τυπική απόκλιση των μηκών των κοντών τμημάτων από το μήκος στόχο. Οι δείκτες α και b αναφέρονται στις κοντές και μακριές αλυσίδες αντίστοιχα. Οι συντελεστές 0.3 και 0.7 αποτελούν τους δείκτες βαρύτητας. Γενικά επιλέγονται έτσι ώστε το βάρος τους δεύτερου όρου $(\sigma_\alpha + \sigma_b)$ να είναι αρκετά μεγαλύτερο, και διαπιστώσαμε ότι διαφορετικές επιλογές οδηγούν στα ίδια αποτελέσματα. Το απόλυτο σφάλμα ε_α χαρακτηρίζεται από τη σχέση :

$$\varepsilon_\alpha = |\overline{N_S} - N_\mathrm{a}| \tag{2.13}$$

   Όπου $\overline{N_S}$ το μέσο μήκος των κοντών τμημάτων της πιθανής διαμόρφωσης. Η σχέση που χαρακτηρίζει το ε_b είναι παρόμοια με τη παραπάνω και περιλαμβάνει το μέσο μήκος των μακριών τμημάτων της πιθανής διαμόρφωσης $\overline{N_L}$.

   Η μέση τυπική απόκλιση σ_a χαρακτηρίζεται από τη σχέση :

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{1}{n_{\mathrm{ch,a}}} \sum_{i}^{n_{\mathrm{ch,a}}} (N_i - N_{\mathrm{a}})^2} \tag{2.14}$$

Όπου N_i το μήκος ενός κοντού τμήματος της πιθανής διαμόρφωσης. Προφανώς, παρόμοια είναι και η σχέση που χαρακτηρίζει το σ_b.

2) **Δείκτης ποιότητας με βάση την αλληλοεπικάλυψη των μακριών αλυσίδων**. Ο δείκτης ποιότητας αυτός λαμβάνει υπόψη του την κατανομή των μακριών αλυσίδων στο χώρο. Συγκεκριμένα, θα ληφθεί υπόψη το **ποσοστό αλληλοεπικαλύψεων των μακριών αλυσίδων**. Το κριτήριο αυτό μπορεί να αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμο κυρίως για τα επόμενα στάδια της μεθοδολογίας για την παραγωγή του ελαστομερικού δικτύου.

Μέχρι αυτό το σημείο στον αλγόριθμο του κοψίματος δεν έχει εξεταστεί **η κατανομή των αλυσίδων στο χώρο**, αλλά **μόνο τα πιθανά μήκη των νέων αλυσίδων**. Το αποτέλεσμα μιας κοπής των αλυσίδων θα μπορούσε θεωρητικά να οδηγήσει σε ένα δείγμα όπου οι μακριές αλυσίδες δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες στο χώρο και μάλιστα θα μπορούσαν και να αλληλεπικαλύπτονται σε μεγάλο βαθμό. Για αλυσίδες με χαμηλό μοριακό βάρος, αυτό το φαινόμενο δεν είναι προβληματικό, καθώς χαρακτηρίζονται από χαμηλούς χρόνους χαλάρωσης. **Οι αλυσίδες με υψηλό μοριακό βάρος χαρακτηρίζονται από τεράστιους χρόνους χαλάρωσης**, καθώς εμφανίζουν μεγαλύτερη δυσκολία στη διάχυση, δηλ. μικρότερο συντελεστή διάχυσης. Ένα από τα κύρια προβλήματα που καλείται να αντιμετωπίσει η μεθοδολογία αυτή είναι οι μεγάλοι χρόνοι χαλάρωσης και για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται εξισορροπημένα δείγματα. Με τη χρήση των εξισορροπημένων δειγμάτων αναμένεται οι μακριές αλυσίδες που θα προκύψουν να μην χρειαστεί να διαχυθούν πολύ για να εξισορροπηθούν. Η εμφάνιση των αλληλοεπικαλύψεων μπορεί να επιδράσει αρνητικά στη διάχυση των μακριών αλυσίδων.

Οπότε, για την πιθανή αντιμετώπιση του φαινομένου αυτού ορίζεται και ένας δείκτης ποιότητας που θα αποτελεί το ποσοστό των ζευγών των μακριών αλυσίδων του δείγματος που αλληλεπικαλύπτονται. Για το προσδιορισμό αυτού του ποσοστού πρόκειται να αξιοποιηθεί μία από τις βασικές δομικές ιδιότητες των πολυμερικών αλυσίδων που είναι η **γυροσκοπική ακτίνα $\boldsymbol{R_{\mathrm{g}}}$ (radius of gyration).** Η γυροσκοπική ακτίνα αποτελεί ένα σύνηθες μέτρο του μεγέθους μιας πολυμερικής αλυσίδας [1,2]. Όλα τα αντικείμενα κατέχουν γυροσκοπική ακτίνα, οπότε η ακτίνα αυτή είναι ικανή να χαρακτηρίσει το μέγεθος πολυμερών με οποιαδήποτε αρχιτεκτονική. Κατά προσέγγιση, μία αλυσίδα καταλαμβάνει χώρο σφαίρας με ακτίνα ίση με R_{g}. Το κέντρο της σφαίρας αυτής είναι το **κέντρο μάζας** της αλυσίδας. Το διάνυσμα θέσης του κέντρου μάζας της αλυσίδας $\mathbf{R}_{cm}$ μπορεί να χαρακτηριστεί με τη σχέση :

$$\mathbf{R}_{\mathrm{cm}} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\mathbf{R}_i \tag{2.15}$$

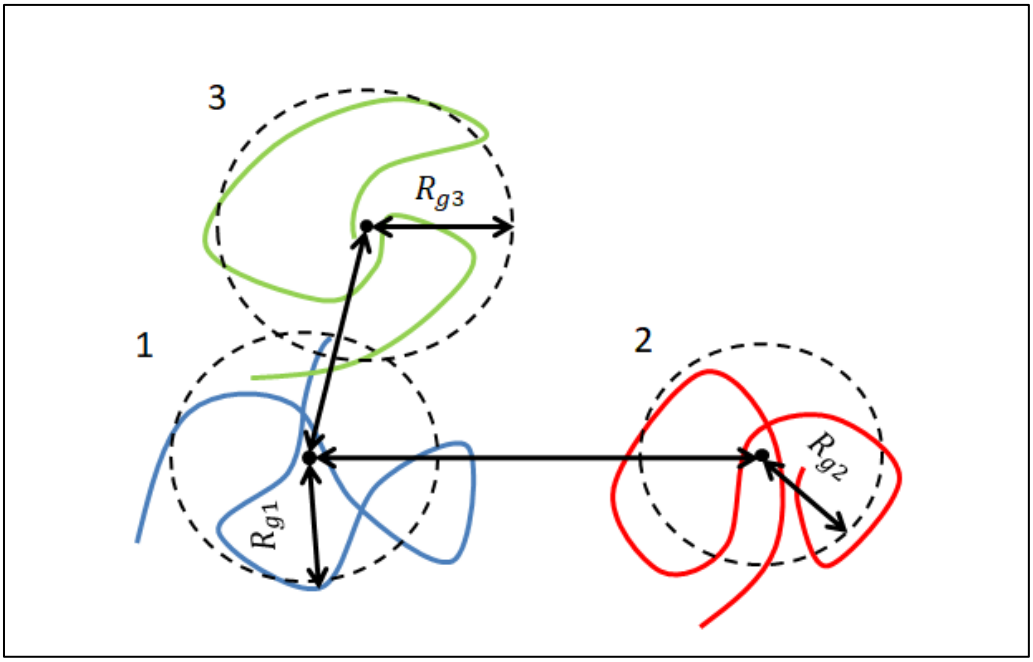
Όπου $\mathbf{R}_i$ είναι το διάνυσμα θέσης του κάθε μονομερούς και N το σύνολο των μονομερών. Σε αυτήν την περίπτωση, τα μονομερή έχουν την ίδια μάζα.

Η γυροσκοπική ακτίνα R_g χαρακτηρίζεται από τη σχέση :

$$R_{\mathrm{g}} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{\mathrm{cm}})^2} \tag{2.16}$$

Για το χαρακτηρισμό της αλληλοεπικάλυψης θεωρείται ότι δύο αλυσίδες αλληλεπικαλύπτονται όταν η απόσταση μεταξύ των κέντρων μάζας τους είναι μικρότερη από το άθροισμα των γυροσκοπικών ακτινών τους, δηλαδή όταν :

$$|\mathbf{R}_{cm1} - \mathbf{R}_{\mathrm{cm2}}| < R_{\mathrm{g1}} + R_{\mathrm{g2}} \tag{2.17}$$



Σχήμα 2-10: Σχηματική απεικόνιση αλυσίδων με τη γυροσκοπική ακτίνα τους. Οι αλυσίδες 1 και 3 αλληλεπικαλύπτονται.

Έτσι, ορίζεται ο δεύτερος δείκτης ποιότητας QI_2 :

$$QI_2 = \frac{S_{\mathrm{Pair,Overlap}}}{S_{\mathrm{pair}}} \tag{2.18}$$

Όπου $S_{\mathrm{Pair,Overlap}}$ είναι το άθροισμα των ζευγών των μακριών τμημάτων που εμφανίζουν αλληλοεπικάλυψη με βάση το κριτήριο (2.17) και S_{Pair} το σύνολο όλων των ζευγών των μακριών τμημάτων.

Το κριτήριο που ορίστηκε δεν είναι απόλυτο, καθώς θα ήταν εφικτό τμήμα της αλυσίδας να εξέχει από τη γυροσκοπική ακτίνα και να επικαλύπτει τμήμα άλλης αλυσίδας. Ωστόσο, προσφέρει μια καλή προσέγγιση για το φαινόμενο. Επιπλέον, δεν μπορεί να κριθεί αποκλειστικά από το QI_2 αν μια διαμόρφωση θα εμφανίσει μεγάλο χρόνο χαλάρωσης. Ο χρόνος χαλάρωσης θα εκτιμηθεί τελικά μόνο κατά το στάδιο της εξισορρόπησης.

Έτσι είναι δυνατή η αυτόματη αξιολόγηση των πιθανών διαμορφώσεων και η επιλογή μιας βέλτιστης συγκρίνοντας κάθε φορά έναν από τους δείκτες ποιότητας. Τελικά, θα επιλεχθεί η διαμόρφωση με τη χαμηλότερη τιμή του δείκτη ποιότητας. Ο δείκτης που θα χρησιμοποιηθεί για αξιολόγηση καθορίζεται από το χρήστη. Αφού επιλεχθεί η διαμόρφωση **σπάνε οι δεσμοί στα σημεία τομής των τμημάτων που ορίστηκαν** και παράγεται ένα διδιάσπαρτο τήγμα. Μια πιθανή αριστοποίηση του αλγορίθμου θα περιείχε το συνδυασμό και των δύο δεικτών, ώστε να εξετάζονται παράλληλα η κατανομή μηκών με την αλληλοεπικάλυψη των μακριών τμημάτων. Για την επίτευξη του τελικού στόχου, ο σχεδιασμός αυτός κρίνεται επαρκής.

2.6 Αποτελέσματα και αξιολόγηση αλγορίθμου

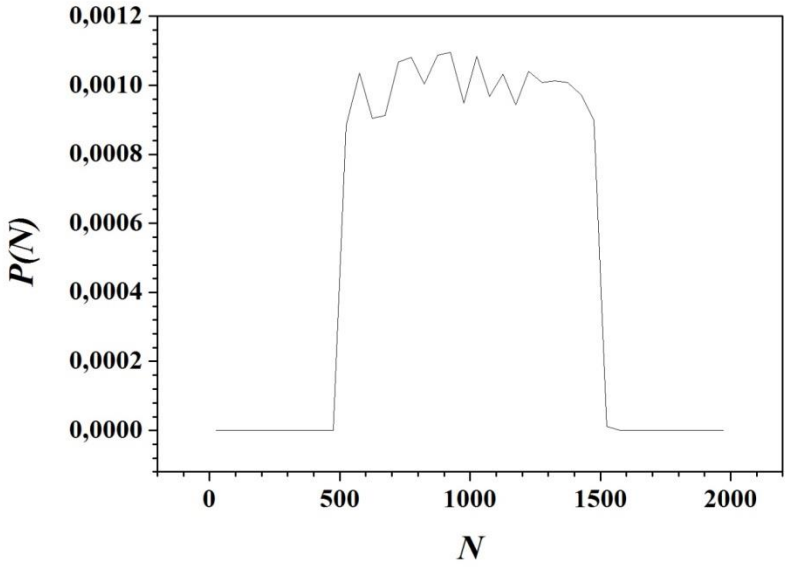
Ο αλγόριθμος κοπής των αλυσίδων ουσιαστικά ορίζει ενδεχόμενα τμήματα και εξετάζει πιθανές διαμορφώσεις προς επιλογή μιας βέλτιστης με βάση τους δείκτες ποιότητας. Η αποτελεσματικότητα του αλγόριθμου και η χρησιμότητα των διαφορετικών δεικτών ποιότητας θα καθοριστούν από τα αποτελέσματα. Επιπλέον, ο κώδικας σχεδιάστηκε ικανός να αναλύει πολλά **δείγματα** ενός συστήματος και να επιλέγει αυτόματα μια διαμόρφωση για κάθε δείγμα. Τα δείγματα αυτά αποτελούνται από μόρια γραμμικού πολυαιθυλενίου (PE) που έχουν εξισορροπηθεί μέσω κινήσεων Monte Carlo [3, 4,5].

Τα δείγματα έχουν διαφορές στη τοπολογία τους (διαπλεξιμότητα αλυσίδων), όπως και διαφορετικές θέσεις ατόμων και διαφορετικά μήκη αλυσίδων. Ωστόσο, παρουσιάζουν ορισμένα βασικά κοινά χαρακτηριστικά και συγκεκριμένα τον αριθμό των αλυσίδων $n_{\mathrm{ch,m}}$ και το μέσο μήκος N_{m} των αλυσίδων. Οπότε, το στάδιο της επεξεργασίας των δεδομένων εισόδου είναι κοινό για όλα τα δείγματα. Ο ορισμός των δύο τρόπων κοπής κάθε αλυσίδας εκτελείται μία φορά για κάθε δείγμα και για κάθε δείγμα ακολουθεί τυχαία επιλογή και αξιολόγηση διαμορφώσεων. Αυτόματα με τον αλγόριθμο επιλέγεται μία βέλτιστη διαμόρφωση για κάθε δείγμα. Στη συνέχεια ο χρήστης μπορεί να επιλέξει ένα από τα δείγματα που εξετάσθηκαν.

Μέσω του αλγόριθμου μελετήθηκε η δημιουργία ενός διδιάσπαρτου τήγματος PE αξιοποιώντας απεικονίσεις ενός εξισορροπημένου πολυδιάσπαρτου τήγματος. Γενικά, εξετάσθηκαν διάφορες παράμετροι εισόδου για την εξέταση των δυνατοτήτων του αλγόριθμου. Αρχικά, θα παρουσιασθούν κυρίως αποτελέσματα για τη δημιουργία ενός διδιάσπαρτου τήγματος με ποσοστό κοντών αλυσίδων 90%. Παρακάτω φαίνονται τα χαρακτηριστικά του αρχικού δείγματος και οι παράμετροι κοπής.

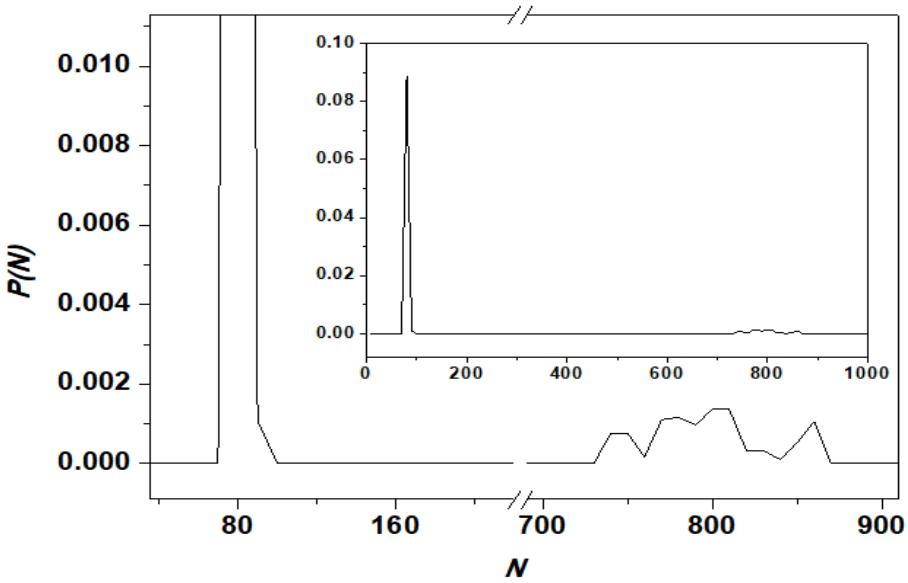
Πίνακας 2-1: Χαρακτηριστικά αρχικού δείγματος και παράμετροι κοπής του

Χαρακτηριστικά αρχικού δείγματος	
Αριθμός ατόμων C	50000
Αριθμός αλυσίδων	50
Μέσο μήκος αλυσίδων	1000
Εύρος μήκους αλυσίδων	± 500
Παράμετροι κοπής	
Ποσοστό κοντών: $p_{\mathrm{ch,a}}$	0.9
Δραστικότητα: N_{F}	3
Μήκος κοντών: N_{a}	80
Όριο ανοχής κοντών: ΔN_{a}	± 10
Μήκος μακριών: N_{b}	800
Όριο ανοχής μακριών: ΔN_{b}	± 60

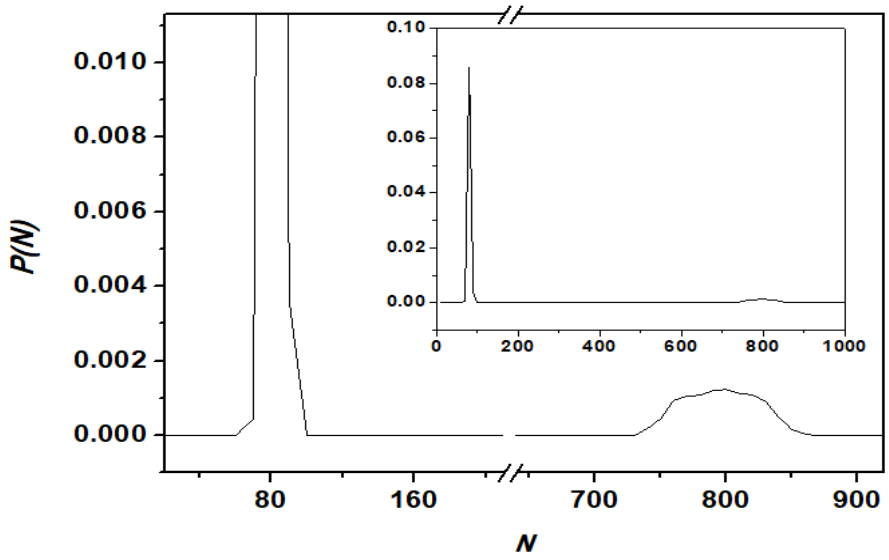


Σχήμα 2-11: Κανονικοποιημένη κατανομή μηκών αλυσίδων του αρχικού πολυδιάσπαρτου συστήματος

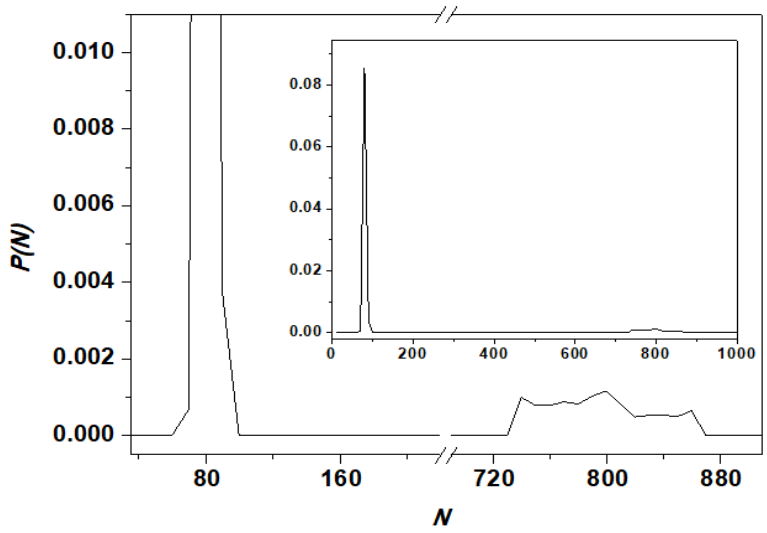
Για την αξιολόγηση του αλγόριθμου παράγονται **οι κατανομές μηκών των καλύτερων διαμορφώσεων όλων των δειγμάτων του συστήματος αυτού**. Επίσης, παράγεται η κατανομή μηκών των τμημάτων από πολλές πιθανές διαμορφώσεις για ένα δείγμα. Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του αλγορίθμου για αυτό το σύστημα και με τις παραμέτρους κοπής που αναφέρονται στον Πίνακα (2.1)



Σχήμα 2-12: Κανονικοποιημένη κατανομή μηκών αλυσίδων ενός δείγματος από 1000 επαναλήψεις της διαδικασίας δημιουργίας πιθανών διαμορφώσεων.



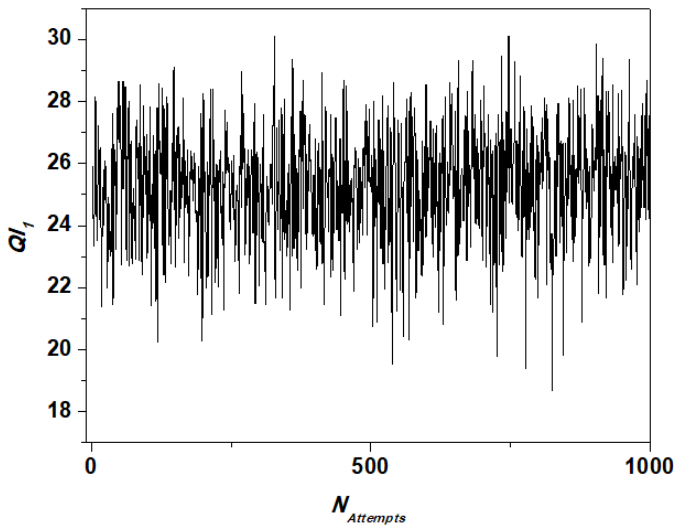
Σχήμα 2-13: Κανονικοποιημένη κατανομή μηκών των βέλτιστων διαμορφώσεων 100 δειγμάτων του συστήματος με βάση το $\boldsymbol{QI_1}$



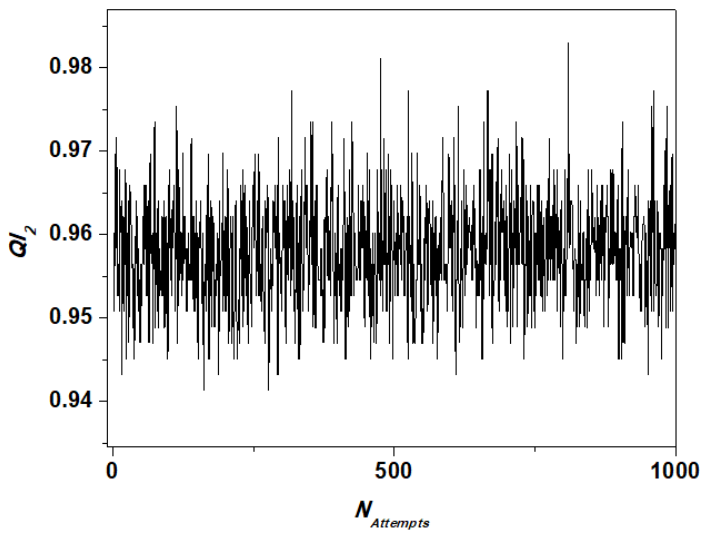
Σχήμα 2-14: Κανονικοποιημένη κατανομή μηκών των βέλτιστων διαμορφώσεων 100 δειγμάτων του συστήματος με βάση το $\boldsymbol{QI_2}$

Από όλα τα διαγράμματα είναι εμφανές ότι όλες οι διαμορφώσεις είναι εντός ορίων και σε όλες τις περιπτώσεις τα μήκη των κοντών τμημάτων προσεγγίζουν σε μεγάλο βαθμό το μήκος στόχο. Σε αντίθεση, τα μήκη των μακριών τμημάτων εμφανίζουν μεγαλύτερες διακυμάνσεις. Στο Σχήμα 2-12, όπου απεικονίζεται η κατανομή μηκών των τμημάτων των βέλτιστων διαμορφώσεων σύμφωνα με το δείκτη QI_1, η κατανομή των μηκών φαίνεται να είναι συμμετρική γύρω από κάθε κορυφή ενώ μειώνεται και μηδενίζεται ομαλά στα όρια ανοχής. Η μορφή αυτή είναι λογική, καθώς δίνεται βαρύτητα στην ελαχιστοποίηση της απόκλισης από τα μήκη στόχους. Στο Σχήμα 2-13 η κατανομή μηκών των μακριών τμημάτων είναι σχεδόν τετραγωνική, γιατί το κριτήριο QI_2 δεν λαμβάνει υπόψη του την κατανομή μηκών.

Εκτός από τη κατανομή πρέπει να διερευνηθεί η συμβολή του δείκτη ποιότητας QI_2 στην ελαχιστοποίηση της αλληλοεπικάλυψης. Για ένα δείγμα προσδιορίστηκαν οι δύο δείκτες ποιότητας για αρκετές επαναλήψεις στην διαδικασία δημιουργίας πιθανών διαμορφώσεων. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω.



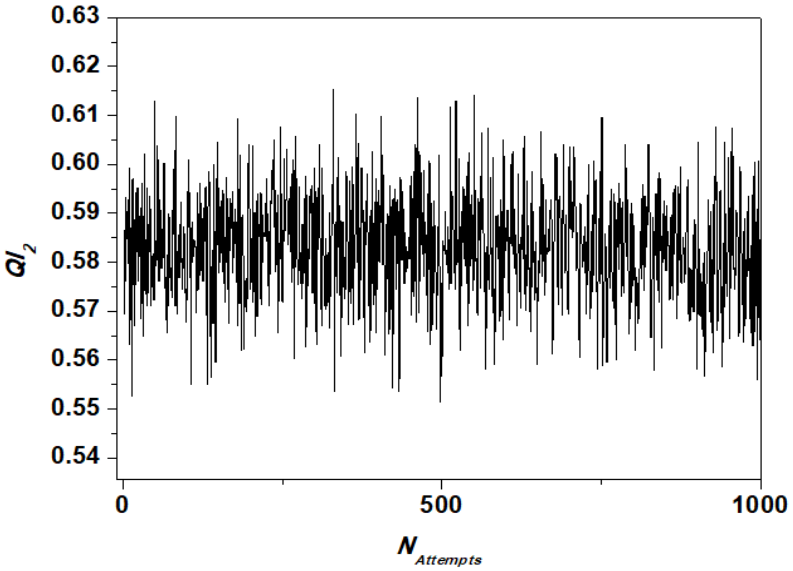
Σχήμα 2-15: Η τιμή του $\boldsymbol{QI_1}$ για 1000 επαναλήψεις στη διαδικασία δημιουργίας των πιθανών διαμορφώσεων σε ένα δείγμα από το παραπάνω σύστημα



Σχήμα 2-16: Η τιμή του $\boldsymbol{QI_2}$ για 1000 επαναλήψεις στη διαδικασία δημιουργίας των πιθανών διαμορφώσεων ένα δείγμα από το παραπάνω σύστημα.

Από τα Σχήματα 2-14 και 2-15 είναι εμφανές ότι δεν μεταβάλλονται σε μεγάλο βαθμό οι δείκτες ποιότητας. Η μορφή των διαγραμμάτων είναι λογική, καθώς οι διαμορφώσεις προκύπτουν κατά κύριο λόγο από τυχαία επιλογή μεταξύ ενδεχόμενων τμημάτων που ορίστηκαν με παρόμοιο τρόπο. Επιπλέον είναι εμφανές ότι όλες οι διαμορφώσεις έχουν μεγάλο βαθμό επικάλυψης και για το συγκεκριμένο σύστημα **προτιμάται η χρήση του $\boldsymbol{QI_1}$**.

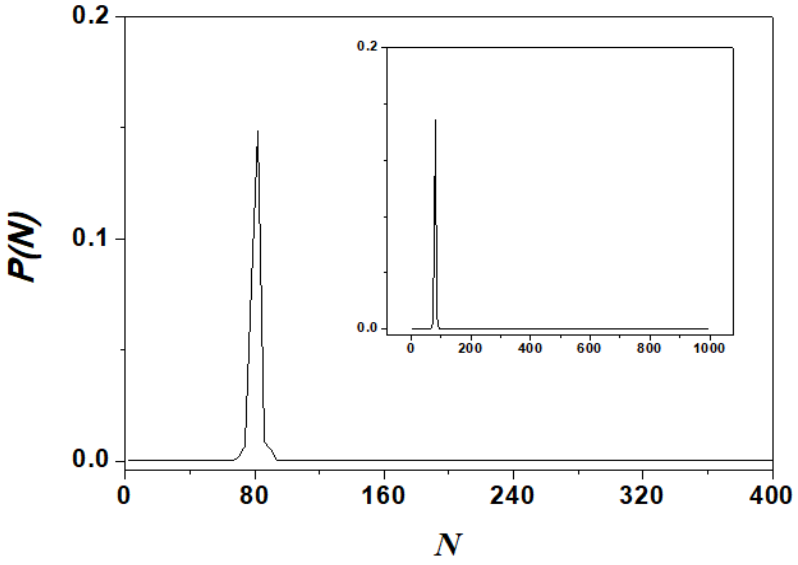
Ο βαθμός αλληλοεπικάλυψης εξαρτάται έντονα από το δείγμα. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται αποτελέσματα από τη κοπή ενός άλλου συστήματος που περιέχει 192 πολυμερικές αλυσίδες με παρόμοιο μέσο μήκος και ίδιες παραμέτρους κοπής (Πίνακας 2-1).



Σχήμα 2-17: Η τιμή του $\boldsymbol{QI_2}$ για 1000 επαναλήψεις της διαδικασίας δημιουργίας των πιθανών διαμορφώσεων για δείγμα με 192 πολυμερικές αλυσίδες.

Οπότε, υπάρχουν και περιπτώσεις όπου ο δείκτης QI_2 μπορεί να φανεί πολύ πιο χρήσιμος για την επιλογή κατάλληλης διαμόρφωσης. Παρά το χαμηλότερο ποσοστό αλληλοεπικαλύψεων, το δείγμα που θα μελετηθεί κυρίως είναι αυτό που παρουσιάστηκε στην αρχή με τα 50.000 άτομα, καθώς απαιτεί αισθητά χαμηλότερους χρόνους για εξισορρόπηση.

Εξετάστηκε η δημιουργία και άλλων διαμορφώσεων. Αξιοσημείωτη είναι η δημιουργία ενός μονοδιάσπαρτου δείγματος με τη χρήση του κώδικα. Για αυτή τη διαμόρφωση τα μήκη των κοντών και μακριών αλυσίδων, όπως τα αναγνωρίζει ο αλγόριθμος, είναι κοινά. Παρακάτω παρουσιάζεται η κατανομή μηκών του παραγόμενου δείγματος (χρησιμοποιήθηκε το σύστημα με τις 50 αρχικές πολυμερικές αλυσίδες που περιγράφηκε στον πίνακα 2.1, οι παράμετροι κοπής άλλαξαν)



Σχήμα 2-18: Κατανομή μηκών αλυσίδων μονοδιάσπαρτου δείγματος που προκύπτει από τον αλγόριθμο κοπής

Η δημιουργία του ευρετικού αλγόριθμου κοπής για τη παραγωγή ενός δείγματος με δικόρυφη κατανομή μηκών αλυσίδων κρίνεται **επιτυχής**. Επίσης, λόγω της δομής του, ο αλγόριθμος χαρακτηρίζεται από χαμηλούς υπολογιστικούς χρόνους. Ενδεικτικά, σε ένα υπολογιστικό σύστημα με επεξεργαστή Intel® Core™ i3-6006U με ταχύτητα 2.00 GHz, όπου ο αλγόριθμος τρέχει σειριακά σε έναν πυρήνα, η κοπή ενός μόνο δείγματος (από τα 100 του συστήματος) απαιτεί περίπου 1 min. Οι νέες αλυσίδες δεν έχουν μετακινηθεί μετά την κοπή, με αποτέλεσμα πολλά άκρα αλυσίδων να βρίσκονται δίπλα από άλλα άκρα. Αυτή η κατάσταση δεν είναι αντιπροσωπευτική ενός πραγματικού τήγματος PE, οπότε απαιτείται και **εξισορρόπηση**. Ο αλγόριθμος κοπής αποδείχτηκε και ιδιαίτερα **ευέλικτος**, καθώς είναι ικανός να παράγει δείγματα με ένα μήκος αλυσίδων. Φυσικά, δεν είναι ικανός να παράγει οποιαδήποτε διαμόρφωση. Καθώς, ο αλγόριθμος μόνο κόβει αλυσίδες, οι δυνατότητες είναι περιορισμένες και ειδικά αν πρόκειται για τη δημιουργία δειγμάτων με μεγάλο ποσοστό μακριών αλυσίδων. Ο αλγόριθμος στηρίζεται στον ορισμό τρόπων κοπής και στην επιλογή μεταξύ αυτών. Οι τρόποι κοπής αυτοί δεν είναι όλοι οι πιθανοί, αλλά αυτοί που αξιοποιούνται είναι ικανοί να αποδώσουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για την επίλυση του προβλήματος. Αν λαμβάνονταν υπόψη και άλλοι τρόποι κοπής, ο υπολογιστικός χρόνος θα αυξανόταν αισθητά. Οπότε, υπάρχει χώρος για **βελτίωση**, αλλά για τα πλαίσια του προβλήματος αυτού ο αλγόριθμος που κατασκευάστηκε είναι **επαρκής**.

Βιβλιογραφία

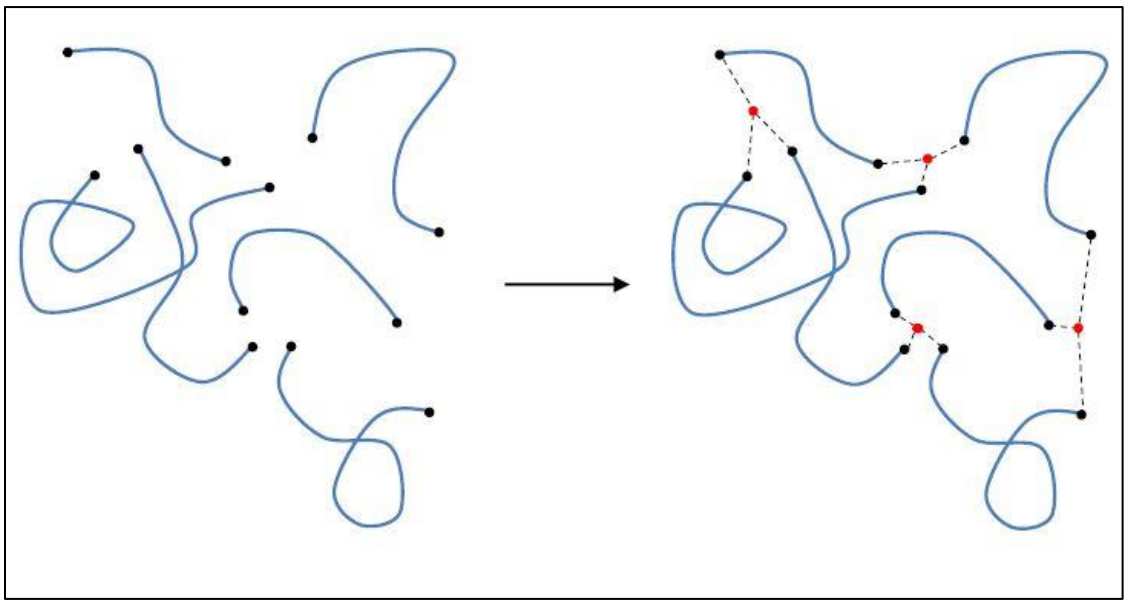
(1) Rubinstein, M.; Colby, R. *Polymer Physics*; Oxford University Press: Oxford, 2003
(2) Teraoka, I. *Polymer Solutions*; Wiley: New York, 2002.
(3) Mavrantzas, V.; Boone, T.; Zervopoulou, E.; Theodorou, D. End-Bridging Monte Carlo: A Fast Algorithm For Atomistic Simulation Of Condensed Phases Of Long Polymer Chains. *Macromolecules* 1999, *32*, 5072-5096.
(4) Karayiannis, N.; Mavrantzas, V.; Theodorou, D. A Novel Monte Carlo Scheme For The Rapid Equilibration Of Atomistic Model Polymer Systems Of Precisely Defined Molecular Architecture. *Physical Review Letters* 2002, *88*.

3. Σταυροδέσμευση – Προσομοιωμένη Ανόπτηση

3.1 Εισαγωγή

Με την αξιοποίηση του αλγορίθμου του κοψίματος των αλυσίδων είναι εφικτή η παραγωγή ενός δείγματος με δικόρυφη κατανομή μηκών αλυσίδων. Για να παραχθεί ένα ενιαίο δίκτυο, πρέπει οι αλυσίδες αυτές να συνδεθούν μεταξύ τους. Προκειμένου το δίκτυο να είναι τέλειο (χωρίς ελεύθερα άκρα) και η κατανομή μηκών των υποαλυσίδων του δικτύου να είναι δικόρυφη, θα συνδεθούν τα άκρα των αλυσίδων μεταξύ τους. Απαιτείται μια διαδικασία που θα επιλέγει τα άκρα τα οποία θα συνδέονται μεταξύ τους μέσω σταυροδεσμών. Άρα, πρόκειται για ένα **πρόβλημα ομαδοποίησης**, όπου θα πρέπει να ομαδοποιηθούν τα άκρα των αλυσίδων που πρόκειται να ενωθούν μεταξύ τους και μετά την επιλογή να προστεθούν οι σταυροδεσμοί.

Σε αυτό το σημείο να τονίσουμε ότι, πριν εφαρμοσθεί το στάδιο της σταυροδέσμευσης, το δυαδικό τήγμα πρέπει να εξισορροπηθεί, διότι μετά το στάδιο του κοψίματος τα άκρα κοντών και μακριών αλυσίδων είναι ισχυρά συσχετισμένα (βλέπε Υποκεφάλαιο 2.1 και Σχήμα 2-1). Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μοριακής δυναμικής. Η πλήρης περιγραφή αυτού του σταδίου θα δοθεί στο επόμενο κεφάλαιο. Εδώ, θεωρούμε ότι η σταυροδέσμευση εφαρμόζεται σε ένα εξισορροπημένο δυαδικό τήγμα όπου τα άκρα κοντών και μακριών αλυσίδων έχουν τυχαία κατανομή στο χώρο.



Σχήμα 3-1: Σχηματική αναπαράσταση της σταυροδέσμευσης στα άκρα των υποαλυσίδων. Οι πολυμερικές υποαλυσίδες αναπαρίστανται από τις μπλε γραμμές, τα μαύρα σημεία είναι τα άκρα τους. Τα άκρα των υποαλυσίδων ομαδοποιούνται και συνδέονται μέσω σταυροδεσμών (κόκκινα σημεία).

Γενικά, υπάρχουν διάφοροι αλγόριθμοι ομαδοποίησης, ωστόσο δεν διαθέτουν τα κατάλληλα χαρακτηριστικά για την επίλυση του προβλήματος. Το πρόβλημα απαιτεί τη προσθήκη συγκεκριμένου αριθμού σταυροδεσμών N_{C} στο δείγμα, που προκύπτει από το στάδιο της κοπής. Κάθε σταυροδεσμός θα ενώνει κοινό αριθμό άκρων N_{F}. Υπάρχουν δίκτυα που έχουν σταυροδεσμούς με παραπάνω από μια τιμή δραστικότητας N_{F}. Για την αξιολόγηση της μεθόδου αρκεί μία τιμή. Το δίκτυο μετά την ένωση των άκρων δεν θα είναι αντιπροσωπευτικό, γιατί οι χημικοί δεσμοί των σταυροδεσμών πρέπει να έχουν συγκεκριμένο μήκος και θα χρειαστεί να μετακινηθούν οι υποαλυσίδες. Οπότε, τα άκρα που θα ομαδοποιηθούν θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερα μεταξύ τους, για να μεταβληθεί σε μικρό βαθμό η διαμόρφωση των υποαλυσίδων στο χώρο και για να είναι ταχύτερο το στάδιο της εξισορρόπησης.

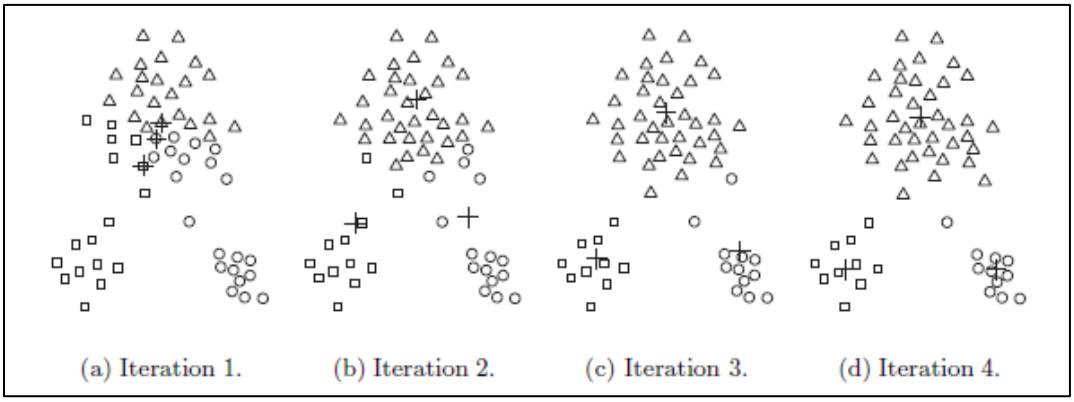
Για το πρόβλημα κατασκευάζεται ένας αλγόριθμος **προσομοιωμένης ανόπτησης (simulated annealing)** που θα είναι ικανός να ομαδοποιεί τα άκρα. Πρέπει να αποφθεχθούν οι μεγάλες σχετικά αποστάσεις, όμως ενδέχεται να υπάρχουν δείγματα στα οποία πάντα θα υπάρχουν άκρα που να απέχουν πολύ, ασχέτως από την ομαδοποίηση. Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούν ο αλγόριθμος που αναπτύχθηκε για την ομαδοποίηση των άκρων, οι μέθοδοι στις οποίες βασίστηκε, οι δυνατότητες και τα τελικά αποτελέσματα που αποδίδει. Το δείγμα που προκύπτει από τη διαδικασία αυτή θα πρέπει να εξισορροπηθεί. Η εξισορρόπηση του δείγματος, καθώς και οι ιδιότητες που θα εμφανίζει το παραγόμενο υλικό θα αναλυθούν στο 4° κεφάλαιο. Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει αναφορά στον αλγόριθμο ομαδοποίησης των άκρων για τη προσθήκη των σταυροδεσμών.

3.2 Αλγόριθμοι ομαδοποίησης – *K*-means

Σε γενικές γραμμές, το πρόβλημα της ομαδοποίησης (clustering) έχει μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία, μιας και εμφανίζεται σε πολλούς επιστημονικούς τομείς. Για παράδειγμα, η μέθοδος **ανάλυσης συμπλέγματος (cluster analysis) ή ομαδοποίησης** διαιρεί αντικείμενα σε ομάδες έτσι ώστε αντικείμενα της ίδιας ομάδας να εμφανίζουν μεγαλύτερη ομοιότητα μεταξύ τους σε σχέση με τα αντικείμενα άλλων ομάδων [1,2]. Η διαδικασία αυτή είναι ικανή να παρέχει διορατικότητα στα δεδομένα και, καθώς δεν χρησιμοποιεί εξωτερικές πληροφορίες, εμπίπτει στην **μη εποπτευόμενη μάθηση** σε ορισμένα επιστημονικά πεδία. Γενικά υπάρχουν δύο στόχοι για τη χρήση ανάλυσης ομαδοποίησης: κατανόηση και χρησιμότητα. Η ομαδοποίηση για την κατανόηση είναι η χρήση της ανάλυσης για την αυτόματη εύρεση εννοιολογικά σημαντικών ομάδων αντικειμένων που μοιράζονται κοινά χαρακτηριστικά. Διαδραματίζει σημαντικό ρόλο βοηθώντας τους ανθρώπους να αναλύσουν, να περιγράψουν και να χρησιμοποιούν τις πολύτιμες πληροφορίες που είναι κρυμμένες στις ομάδες. Η ομαδοποίηση για χρησιμότητα επιχειρεί να αποχωρίσει τα πρωτότυπα ή αντιπροσωπευτικά αντικείμενα από μεμονωμένα αντικείμενα στις ίδιες ομάδες. Τα πρωτότυπα αυτά στη συνέχεια χρησιμεύουν ως βάση για τεχνική επεξεργασία δεδομένων. Λόγω των χαρακτηριστικών της, η ανάλυση ομαδοποίησης έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο σε μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών.

Ένας από τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους αλγορίθμους είναι ο αλγόριθμος των ***K*-μέσων (*K*-means)**. Ο αλγόριθμος των K-μέσων είναι ένας απλός διαχωριστικός αλγόριθμος ομαδοποίησης που επιχειρεί να βρει K μη αλληλεπικαλυπτόμενες ομάδες. Οι ομάδες αυτές αντιπροσωπεύονται από ένα κεντροειδές (που συνήθως αποτελεί το μέσο των σημείων που ανήκουν στην ομάδα). Η διαδικασία ομαδοποίησης του αλγορίθμου έχει ως εξής :

1. Πρώτα, επιλέγονται τυχαία αρχικά K κεντροειδή. Ο αριθμός των κεντροειδών, K, καθορίζεται από το χρήστη.
2. Κάθε σημείο των δεδομένων αντιστοιχεί στο πλησιέστερο κεντροειδές. Κάθε συλλογή σημείων που έχει αντιστοιχισθεί σε κοινό κεντροειδές αποτελεί μια ομάδα.
3. Η θέση του κεντροειδούς ανανεώνεται με βάση τα σημεία που βρίσκονται στην ομάδα. Για παράδειγμα, θα μπορούσε να υπολογιστεί η μέση θέση των σημείων και η νέα θέση του κεντροειδούς να είναι αυτή η μέση θέση.
4. Με βάση τις νέες θέσεις των κεντροειδών, κάθε σημείο αντιστοιχεί στο πλησιέστερο κεντροειδές, όπως στο βήμα 2.
5. Η διαδικασία της ανανέωσης θέσεων (βήμα 3) και της αντιστοιχίας σημείων στις νέες θέσεις (βήμα 4) επαναλαμβάνεται μέχρι να μην αλλάζει κανένα σημείο ομάδα.



<u>Σχήμα 3-2:</u> Παράδειγμα εφαρμογής του αλγορίθμου ***K***-μέσων με 4 επαναλήψεις και 3 ομάδες. Στον αλγοριθμό αρχικά δίνονται όλα τα σημεια και μετά το iteration 1 εμφανίζεται μια ομαδοποίηση σε τρείς ομάδες. Με σταυρό συμβολίζονται τα κεντροειδή και τα σημεία με κοινό σχήμα ανήκουν στην ίδια ομάδα. **Μετά από τέσσερεις επαναλήψεις ο αλγοριθμός καταλήγει στις τρεις ομάδες του σχήματος.** [1]

Ο αλγόριθμος των K-μέσων μπορεί να εκφραστεί από μια αντικειμενική συνάρτηση που εξαρτάται από την εγγύτητα των σημείων δεδομένων προς τα κεντροειδή των ομάδων που έχει ως εξής :

$$\min_{\{m_k\},1\leq i\leq K} \sum_{i=1}^{K} \sum_{X\in c_i} \beta_X dist(X, m_i) \tag{3.1}$$

όπου β_X είναι ο συντελεστής βαρύτητας του X, n_i ο αριθμός των σημείων δεδομένων που έχουν ανατεθεί στην ομάδα c_i, m_i το κεντροειδές της ομάδας c_i, K ο αριθμός των ομάδων και η συνάρτηση «dist» υπολογίζει την απόσταση μεταξύ του αντικειμένου x και του κεντροειδούς

m_i. Η επιλογή της συνάρτησης απόστασης είναι προαιρετική. Κυρίως χρησιμοποιείται η Ευκλείδεια απόσταση, $\|X - m\|^2$, τόσο στη θεωρία όσο και στη πράξη.

Για τη σταυροδέσμευση των αλυσίδων απαιτείται διαδικασία που να ομαδοποιεί άκρα υποαλυσίδων που βρίσκονται κοντά μεταξύ τους. Ο αλγόριθμος K-means είναι ικανός να ομαδοποιεί στοιχεία που βρίσκονται κοντά μεταξύ τους και ο αριθμός των ομάδων καθορίζεται από το χρήστη. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι απαραίτητα για τη σταυροδέσμευση. Όμως, ο αλγόριθμος ομαδοποίησης αυτός εμφανίζει και ορισμένα χαρακτηριστικά που δεν είναι κατάλληλα για την επίλυση του προβλήματος :

1) Είναι συγκεκριμένος ο αριθμός των ομάδων, αλλά δεν είναι προκαθορισμένος ο αριθμός των στοιχείων εντός της ομάδας. Για τη σταυροδέσμευση πρέπει οι ομάδες να έχουν συγκεκριμένο αριθμό υποαλυσίδων. Συγκεκριμένα θα πρέπει να έχουν όλες οι ομάδες κονό αριθμό στοιχείων.
2) Οι K ομάδες δεν αλληλεπικαλύπτονται. Η δομή του δείγματος μπορεί να απαιτεί την αλληλοεπικάλυψη μερικών ομάδων, καθώς ενδέχεται πολλά άκρα να είναι κοντά μεταξύ τους και κάθε ομάδα θα πρέπει να έχει συγκεκριμένο αριθμό σημείων.
3) Παρόλο που ο αλγόριθμος αποσκοπεί στην ελαχιστοποίηση όλων των αποστάσεων από τα κεντροειδή (εξίσωση (3.1)), είναι πολύ πιθανό να καταλήξει σε σημεία τοπικού ελαχίστου ή σημεία καμπής. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από τα σημεία και από την αρχικοποίηση των κεντροειδών. Στο δείγμα ενδέχεται να υπάρχουν συγκεντρωμένα άκρα. Αν ένα κεντροειδές καταλήξει ανάμεσα τους, θα είναι δύσκολο να μεταβληθεί η θέση του.

Από τα παραπάνω μειονεκτήματα είναι εμφανές ότι ο αλγόριθμος K-μέσων δεν είναι κατάλληλος για την επίλυση του προβλήματος. Για τη σταυροδέσμευση, απαιτείται ένας αλγόριθμος με μεγαλύτερη ευελιξία.

3.3 Προσομοιωμένη ανόπτηση (Simulated Annealing)

Η μέθοδος της **προσομοιωμένης ανόπτησης (Simulated Annealing)** είναι τεχνική που έχει προσελκύσει σημαντική προσοχή για την ικανότητα της να διαχειρίζεται προβλήματα βελτιστοποίησης μεγάλης κλίμακας [3, 4]. Η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην εύρεση ελαχίστου σε προβλήματα που υπάρχουν **πολλά τοπικά ελάχιστα**. Από τη σύντομη περιγραφή αυτή θα φανταζόταν κανείς ότι ο αλγόριθμος της προσομοιωμένης ανόπτησης είναι πολύπλοκος. Παραδόξως, η εκτέλεση του αλγορίθμου είναι ιδιαίτερα απλή και μάλιστα έχει εφαρμοστεί για να λύσει **προβλήματα συνδυαστικής βελτιστοποίησης**. Η συνδυαστική βελτιστοποίηση είναι ένα θέμα που συνίσταται στην εύρεση ενός βέλτιστου αντικειμένου από ένα πεπερασμένο σύνολο αντικειμένων και συνδέεται με την ελαχιστοποίηση (ή μεγιστοποίηση) μιας αντικειμενικής συνάρτησης που χαρακτηρίζει το πρόβλημα. Δύο προβλήματα αυτού του

θέματος, στα οποία έχει εφαρμοστεί επιτυχώς η μέθοδος της προσομοιωμένης ανόπτησης, είναι το πρόβλημα του περιπλανώμενου πωλητή και ο σχεδιασμός πολύπλοκων ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

Στη βάση της μεθόδου της προσομοιωμένης ανόπτησης επικρατεί μία αναλογία με τη **θερμοδυναμική** και συγκεκριμένα με τον τρόπο που τα υγρά παγώνουν και κρυσταλλώνονται ή τα μέταλλα ψύχονται και αποσκληραίνουν. Σε υψηλές θερμοκρασίες, τα μόρια ενός υγρού εμφανίζουν έντονη κινητικότητα. Αν το υγρό ψυχθεί με αργό ρυθμό, η κινητικότητα μειώνεται. Μάλιστα, λόγω του χαμηλού ρυθμού ψύξης, τα άτομα συχνά είναι ικανά να ευθυγραμμιστούν κατάλληλα και να σχηματίσουν έναν καθαρό κρύσταλλο που εμφανίζει απόλυτη τάξη στη δομή του σε απόσταση έως και μερικά δισεκατομμύρια φορές το μέγεθος ενός ατόμου σε όλες τις διευθύνσεις. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η κατάσταση αυτή οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο χαμηλό ρυθμό ψύξης. Με το χαμηλό ρυθμό ψύξης η φύση είναι ικανή να βρει την κατάσταση με τη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια, ή αλλιώς την πιο ευσταθή κατάσταση. Αν ο ρυθμός ψύξης ήταν πολύ ταχύτερος, η τελική κατάσταση θα εμφάνιζε διαφορετική μορφή με πολλές ατέλειες στο κρύσταλλο ή η ουσία θα μπορούσε να αποκτήσει τη μορφή υάλου, χωρίς κρυσταλλική τάξη και με ορισμένα σημεία μετασταθών, τοπικά βέλτιστων δομών.

Οπότε, την ουσία της διαδικασίας αποτελεί ο **αργός ρυθμός ψύξης**, επιτρέποντας άφθονο χρόνο για την ανακατανομή των ατόμων καθώς χάνουν τη κινητικότητα τους και έτσι τα άτομα φθάνουν σε ισορροπία. Αυτός είναι ο τεχνικός ορισμός της **ανόπτησης**, και είναι απαραίτητη για να εξασφαλιστεί η επίτευξη μιας κατάστασης χαμηλής ενέργειας.

Κατά μία ευρεία έννοια οι αλγόριθμοι **επαναληπτικής βελτιστοποίησης**, όπως η περίπτωση του αλγορίθμου K-means, αντιστοιχούν με τη διαδικασία της **ταχείας ψύξης**. Το βασικό κοινό με τις δύο διαδικασίες είναι η απόπειρα εύρεσης μιας γρήγορης, κοντινής λύσης για τα προβλήματα ελαχιστοποίησης. Δηλαδή, από ένα σημείο έναρξης, η συνολική ενέργεια ή η τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης συνεχώς μειώνεται μέχρι να φτάσει μια ελάχιστη τιμή. Η ελάχιστη τιμή αυτή αντιστοιχεί σε τοπικό, όχι κατά ανάγκη ολικό, ελάχιστο. Η αναλογία αυτή δεν είναι τέλεια, καθώς η έννοια της θερμοκρασίας ενός φυσικού συστήματος δεν έχει κάποιο προφανές ισοδύναμο στα συστήματα που μελετώνται για βελτιστοποίηση.

Ο αλγόριθμος ελαχιστοποίησης της φύσης είναι βασισμένος σε μια αρκετά διαφορετική διαδικασία. Η ενέργεια ενός συστήματος που βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας σε θερμοκρασία T είναι κατανεμημένη με πιθανότητα $P(E)$ μεταξύ όλων των δυνατών καταστάσεων με διάφορες ενέργειες E. Η κατανομή αυτή ονομάζεται κατανομή Boltzmann και εκφράζεται από τη σχέση :

$$P(E) \propto e^{\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} \tag{3.2}$$

Όπου η σταθερά k_B ονομάζεται σταθερά Boltzmann και είναι μια σταθερά της φύσης που συνδέει τη θερμοκρασία με την ενέργεια του συστήματος. Ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, υπάρχει πιθανότητα ένα σύστημα να μεταβεί σε κατάσταση υψηλότερης ενέργειας. Οπότε, υπάρχει πιθανότητα το σύστημα να μεταβεί από μία κατάσταση τοπικού ενεργειακού ελαχίστου σε μία κατάσταση με υψηλότερη ενέργεια προκειμένου να καταφθάσει σε μια κατάσταση με ακόμα χαμηλότερη ενέργεια από αυτή του προηγούμενου τοπικού ελαχίστου. Η νέα κατάσταση αυτή μάλιστα θα μπορούσε να αποτελεί μία κατάσταση όπου η ενέργεια εμφανίζει ολικό ελάχιστο.

Το 1953 ο Metropolis και συνεργάτες [5] ήταν οι πρώτοι που εισήγαγαν τις αρχές αυτές σε αριθμητικούς υπολογισμούς. Παρουσίασαν έναν απλό αλγόριθμο που είναι ικανός να παρέχει μια ικανοποιητική προσομοίωση μιας συλλογής ατόμων που βρίσκονται σε ισορροπία σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Σε κάθε βήμα του αλγορίθμου αποδίδεται σε ένα άτομο μια μικρή τυχαία μετατόπιση Η μετατόπιση αυτή οδηγεί στη μεταβολή της ενέργειας του συστήματος κατά ΔE. Αν $\Delta E \leq 0$, η μετατόπιση γίνεται αποδεκτή, καθώς οδηγεί σε κατάσταση με μικρότερη ενέργεια. Αν $\Delta E > 0$, υπάρχει πιθανότητα $P(\Delta E)$ να γίνει αποδεκτή η μετατόπιση. Η πιθανότητα αυτή εκφράζεται από τη σχέση :

$$P(\Delta E) = e^{(-\frac{\Delta E}{k_B T})} \tag{3.3}$$

Υπολογιστικά, επιλέγεται ένας τυχαίος αριθμός στο διάστημα $(0,1)$ και αν ο αριθμός αυτός είναι μικρότερος από τη πιθανότητα $P(\Delta E)$, η μετατόπιση είναι αποδεκτή. Με τη προσθήκη της πιθανότητας $P(\Delta E)$ το σύστημα ανάγεται σε σύστημα με κατανομή Boltzmann.

Προκειμένου να αξιοποιηθεί ο αλγόριθμος αυτός για συστήματα εκτός των θερμοδυναμικών, θα πρέπει κανείς να παρέχει τα εξής στοιχεία :

1) Περιγραφή πιθανών διαμορφώσεων του συστήματος
2) Μια γεννήτρια τυχαίων αλλαγών στη διαμόρφωση
3) Μία αντικειμενική συνάρτηση (ανάλογη της ενέργειας E) και η ελαχιστοποίησή της να αποτελεί το κύριο στόχο της διαδικασίας
4) Μία παράμετρο ελέγχου (ανάλογη με τη θερμοκρασία T) και ένα πρόγραμμα ανόπτησης, με το οποίο θα μειώνεται σταδιακά η παράμετρος της θερμοκρασίας.

Οπότε είναι εμφανές ότι ο αλγόριθμος της προσομοιωμένης ανόπτησης είναι ανάλογος με τη τεχνική της ανόπτησης των μετάλλων, όπου μειώνεται η θερμοκρασία με αργό ρυθμό και διαφέρει από κλασσικές διαδικασίες επαναληπτικής βελτιστοποίησης, όπως ο αλγόριθμος K-means. Ο αλγόριθμος είναι ιδιαίτερα ευέλικτος και με τη χρήση του είναι δυνατή η μελέτη πολλών και διάφορων συστημάτων που να εμφανίζουν πολλά τοπικά ελάχιστα. Για την αποτελεσματική εφαρμογή του απαιτείται ο κατάλληλος προσδιορισμός των βασικών στοιχείων,

όπως για παράδειγμα η κατάλληλη επιλογή του εύρους μεταβολής της παραμέτρου ελέγχου και ο κατάλληλος ορισμός της αντικειμενικής συνάρτησης.

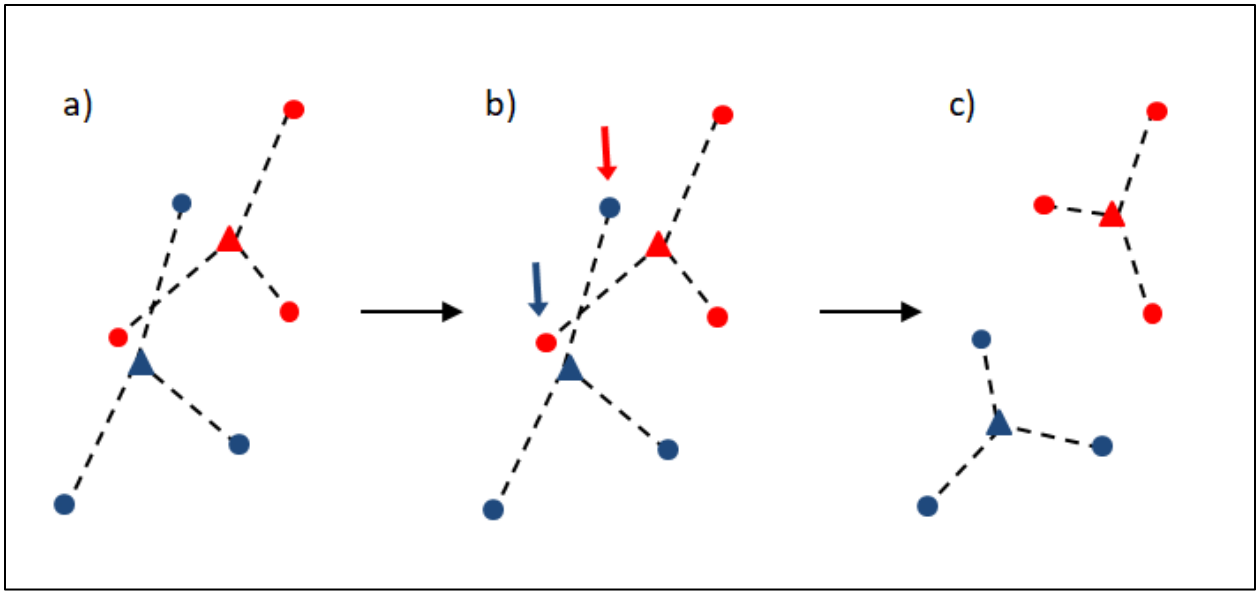
3.4 Ανάπτυξη αλγόριθμου για σταυροδέσμευση

Για την ομαδοποίηση των άκρων θα χρειαστεί μια διαδικασία που να οργανώνει τα άκρα σε συγκεκριμένο αριθμό ομάδων που θα ισούνται με το αριθμό των σταυροδεσμών N_{C} και η κάθε ομάδα θα αποτελείται από συγκεκριμένο αριθμό άκρων N_{F}. Η ομαδοποίηση αποσκοπεί στην ελαχιστοποίηση των αποστάσεων των άκρων εντός των ομάδων, τα οποία θα συνδεθούν μεταξύ τους με σταυροδεσμό. Με την προσθήκη των σταυροδεσμών, το δείγμα θα πρέπει να εξισορροπηθεί για να γίνει αντιπροσωπευτικό και αναμένεται να μεταβληθεί η διαμόρφωση, καθώς τα άκρα των υποαλυσίδων του νεοσύστατου δικτύου που είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους θα έρθουν πιο κοντά μεταξύ τους και οι πολυμερικές υποαλυσίδες μετακινούνται. Οι μετακινήσεις μπορούν να προκαλέσουν αισθητές μεταβολές στη διαμόρφωση του υλικού και οι τελικές ιδιότητες να διαφέρουν από τις αναμενόμενες. Με την ελαχιστοποίηση των αποστάσεων μειώνονται και οι μεταβολές στη διαμόρφωση, οπότε μειώνεται και η πιθανότητα να μεταβληθούν αισθητά οι μηχανικές ιδιότητες του τελικού δικτύου.

Ο αλγόριθμος για την ομαδοποίηση των άκρων βασίζεται στη μέθοδο της **προσομοιωμένης ανόπτησης (simulated annealing)**. Για το σχεδιασμό της μεθόδου έχουν αντληθεί και στοιχεία από τον αλγόριθμο K-means. Τα σημεία στα οποία θα προστεθούν οι σταυροδεσμοί καθορίζονται από τα **βαρύκεντρα** των άκρων της κάθε ομάδας. Προφανώς, οι αποστάσεις από τα βαρύκεντρα θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερες και θα πρέπει να ενσωματωθούν στην αντικειμενική συνάρτηση του προβλήματος.

Ως πρόβλημα προσομοιωμένης ανόπτησης, το πρόβλημα της ομαδοποίησης των άκρων καταστρώνεται ως εξής :

1) **Διαμόρφωση.** Αν ο συνολικός αριθμός των υποαλυσίδων είναι n_{ch}, τότε ο αριθμός των συνολικών άκρων θα είναι $2n_{\mathrm{ch}}$. Τα άκρα οργανώνονται σε ομάδες. Ο αριθμός των ομάδων είναι N_{C} (ίσος με τον αριθμό των σταυροδεσμών). Κάθε άκρο ανήκει σε μια και μόνο ομάδα, όλες οι ομάδες αποτελούνται από τον ίδιο αριθμό άκρων N_{F}, δηλαδή τη δραστικότητα του σταυροδεσμού. Οπότε ισχύει η σχέση $N_{\mathrm{C}} = \frac{2n_{\mathrm{ch}}}{N_{\mathrm{F}}}$. Κάθε άκρο χαρακτηρίζεται από ένα διάνυσμα θέσης και με βάση αυτά υπολογίζονται τα βαρύκεντρα των άκρων της κάθε ομάδας. Στην αρχή τα άκρα ομαδοποιούνται τυχαία.
2) **Ανακατατάξεις.** Για τη μεταβολή της διαμόρφωσης έχει οριστεί μία βασική κίνηση. Η κίνηση αυτή είναι η ανταλλαγή άκρων μεταξύ διαφορετικών ομάδων. Ουσιαστικά, επιλέγονται τυχαία οι δύο ομάδες μεταξύ των οποίων θα επιτευχθεί η αλλαγή. Στη συνέχεια, επιλέγονται τυχαία ένα άκρο από κάθε ομάδα για την ανταλλαγή. Μετά την ανταλλαγή προσδιορίζεται οι θέσεις των βαρύκεντρων των νέων ομάδων. Ουσιαστικά μεταβάλλεται η ομαδοποίηση, τα άκρα παραμένουν στάσιμα.



Σχήμα 3-3: Σχηματική αναπαράσταση των ανακατατάξεων. Κάθε ομάδα έχει διαφορετικό χρώμα. Τα άκρα συμβολίζονται με κυκλικά σημεία και τα βαρύκεντρα της κάθε ομάδας συμβολίζονται με τριγωνικά. Όπου a) οι ομάδες πριν την ανακατάταξη, b) τα βέλη επιδεικνύουν τα σημεία από κάθε ομάδα που επιλέγονται τυχαία για ανταλλαγή και c) Οι νέες ομάδες μετά την ανταλλαγή, με τα νέα βαρύκεντρα που προσδιορίστηκαν.

3) **Αντικειμενική συνάρτηση ενέργειας.** Το πρόβλημα είναι πρωτότυπο και δεν υπάρχει τυποποιημένη αντικειμενική συνάρτηση. Η αντικειμενική συνάρτηση που κατασκευάστηκε για την επίλυση του προβλήματος έχει τη παρακάτω μορφή :

$$U = A_{\mathrm{U}} \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{C}}} \bar{r}^{(i)} + B_{\mathrm{U}} \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{C}}} \sigma^{(i)} \tag{3.3}$$

Όπου A_{U}, B_{U} αποτελούν συντελεστές βαρύτητας για τους οποίους ισχύει $A_{\mathrm{U}} + B_{\mathrm{U}} = 1$. Οι συντελεστές αυτοί αποτελούν παραμέτρους εισόδου για την εφαρμογή του αλγορίθμου.

Το $\bar{r}^{(i)}$ είναι η μέση τιμή των αποστάσεων των άκρων από το βαρύκεντρο σε μία ομάδα i και περιγράφεται από τη σχέση :

$$\bar{r}^{(i)} = \frac{1}{N_{\mathrm{F}}} \sum_{j=1}^{N_{\mathrm{F}}} r_j^{(i)} \tag{3.4}$$

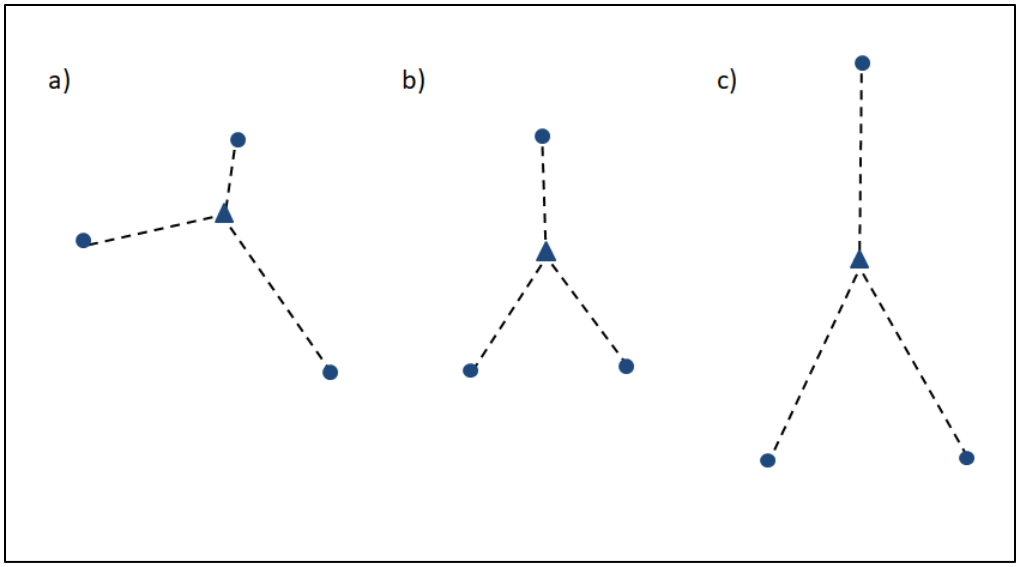
Όπου $r_j^{(i)}$ η απόσταση του άκρου j, που βρίσκεται στην ομάδα i από το βαρύκεντρο της ομάδας i.

Το $\sigma^{(i)}$ αποτελεί την απόκλιση των αποστάσεων $r_j^{(i)}$από τη μέση τιμή $\bar{r}^{(i)}$ με βάση τη σχέση :

$$\sigma^{(i)} = \sqrt[n_{\mathrm{SA}}]{\frac{1}{N_{\mathrm{F}}} \sum_{j=1}^{N_{\mathrm{F}}} \left| r_j^{(i)} - \bar{r}^{(i)} \right|^{n_{SA}}} \tag{3.5}$$

Όπου n_{SA} μία παράμετρος που εισάγεται από το χρήστη. Συνήθως, λαμβάνει τις τιμές 1 ή 2. Ανάλογα με τη τιμή του n_{SA} το $\sigma^{(i)}$ λαμβάνει τη μορφή της απόλυτης απόκλισης ($n_{\mathrm{SA}} = 1$) ή της μέσης τυπικής απόκλισης ($n_{\mathrm{SA}} = 2$). Με τη παράμετρο αυτή προσδίδεται ευελιξία στον αλγόριθμο και παρέχεται η δυνατότητα εξέτασης των δύο μορφών των αποκλίσεων για την εύρεση της καλύτερης που μπορεί να αξιοποιηθεί για το πρόβλημα.

Με τη συνάρτηση (3.3) γίνεται απόπειρα να ελαχιστοποιηθούν οι αποστάσεις των άκρων από τα βαρύκεντρα τις ομάδας τους. Με τη προσθήκη της απόλυτης απόκλισης και των συντελεστών βαρύτητας αποδίδεται περαιτέρω ευελιξία στη διαδικασία. Με τη προσθήκη του $\sigma^{(i)}$ μπορούν να αποφευχθούν καταστάσεις όπου η $\bar{r}^{(i)}$ είναι σχετικά χαμηλή, αλλά μέσα στην ομάδα που σχηματίσθηκε υπάρχουν σημεία που αποκλίνουν από τη μέση τιμή, και αντίστοιχα από το βαρύκεντρο (Σχήμα 3-4,a). Παράλληλα δίνεται μεγαλύτερη βαρύτητα σε ίσες αποστάσεις από το βαρύκεντρο (Σχήμα 3-4,b). Όμως οι ίσες αποστάσεις δεν εξασφαλίζουν από μόνες τους καλύτερη λύση στο πρόβλημα, καθώς οι ίσες αποστάσεις μπορεί να είναι σχετικά μεγάλες. Δίνοντας στο $\sigma^{(i)}$ μεγάλη σχετικά βαρύτητα B_{U} αναμένεται να εμφανίζονται πολλές από αυτές τις περιπτώσεις (Σχήμα 3-4,c). Οι τιμές των παραμέτρων A_{U}, B_{U} και n_{SA} καθορίζονται από το χρήστη και απαιτείται πειραματισμός για την επιλογή των κατάλληλων τιμών για την επίλυση του προβλήματος.



Σχήμα 3-4: Σχηματική απεικόνιση διαφορετικών πιθανών ομάδων. Τα άκρα συμβολίζονται με κυκλικά σημεία και τα βαρύκεντρα της κάθε ομάδας συμβολίζονται με τριγωνικά. Όπου a) και b) εμφανίζουν παρόμοιες μέσες αποστάσεις $\bar{\boldsymbol{r}}^{(\boldsymbol{i})}$, αλλά είναι διαφορετικό το $\boldsymbol{\sigma}^{(i)}$ και c) εμφανίζει μεγαλύτερο $\bar{\boldsymbol{r}}^{(\boldsymbol{i})}$, αλλά το $\boldsymbol{\sigma}^{(i)}$ έχει χαμηλή τιμή.

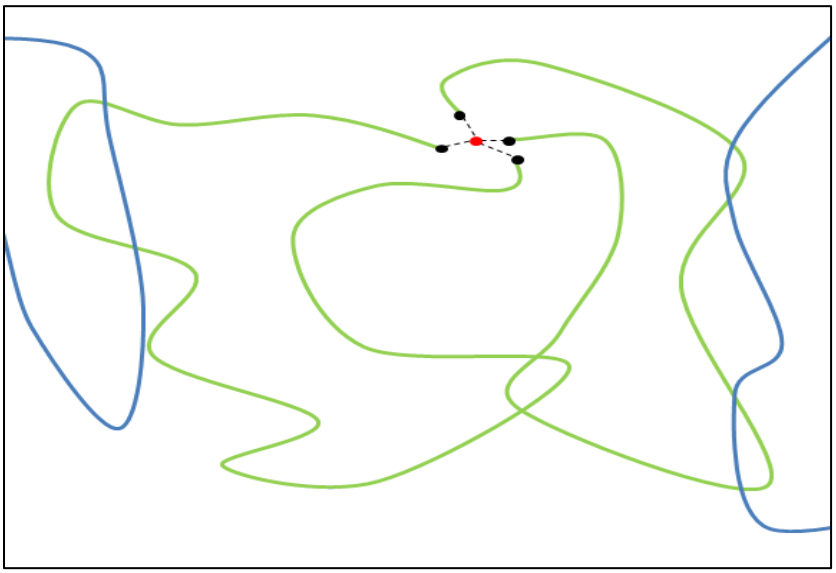
4) **Παράμετρος ελέγχου και πρόγραμμα ανόπτησης.** Για τη παράμετρο ελέγχου θα επιλεγεί μια παράμετρος T_{SA} και θα έχει το ψευδώνυμο «θερμοκρασία». Η παράμετρος T_{SA} δεν αντιστοιχεί στο φυσικό μέγεθος και εφαρμόζεται ως παράμετρος ελέγχου μόνο για την ένταξη της πιθανότητας στο πρόβλημα. Η πιθανότητα $P(\Delta U)$ συνδέεται με τη θερμοκρασία T_{SA} με τη σχέση :

$$P(\Delta U) = e^{(-\frac{\Delta U}{T_{SA}})} \tag{3.6}$$

Όπου ΔU είναι η μεταβολή της τιμής της αντικειμενικής συνάρτησης του προβλήματος μετά από μία ανταλλαγή άκρων (ανακατάταξη).

Το πρόγραμμα ανόπτησης είναι απλό. Αρχικά πραγματοποιείται ένας συγκεκριμένος αριθμός ανακατατάξεων (N_{Att}) σε μια δεδομένη αρχική θερμοκρασία $T_{\mathrm{SA},0}$. Στη συνέχεια η θερμοκρασία μειώνεται διαδοχικά κατά ΔT_{SA}. Σε κάθε διαδοχική τιμή της θερμοκρασίας T_{SA} πραγματοποιούνται N_{Att} ανακατατάξεις (ίδιος αριθμός ανακατατάξεων σε κάθε τιμή θερμοκρασίας T_{SA}. Η επαναληπτική αυτή διαδικασία τερματίζεται όταν μετά τη μείωση προκύπτει $T_{\mathrm{SA}} \leq 0$ και επιλέγεται η κατάσταση στην οποία έχει προκύψει η χαμηλότερη τιμή της συνάρτησης (3.3). Σε περίπτωση που επιλεγεί $\Delta T_{\mathrm{SA}} = 0$, η τιμή της T_{SA} παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της επαναληπτικής διαδικασίας, οπότε πραγματοποιούνται συνολικά N_{Att} ανακατατάξεις. Οι παράμετροι N_{Att}, ΔT_{SA} , η αρχική $T_{\mathrm{SA},0}$ καθορίζονται από το χρήστη. Για την επιλογή των κατάλληλων τιμών των παραμέτρων απαιτείται πειραματισμός.

Τα παραπάνω βασικά στοιχεία περιγράφουν τη βασική δομή και λειτουργία του αλγορίθμου. Σε αυτή τη διαδικασία έχει προστεθεί και **ένας βασικός περιορισμός**. Στην ίδια ομάδα δεν περιλαμβάνονται άκρα που ανήκουν στην **ίδια υποαλυσίδα**, αποφεύγοντας έτσι το σχηματισμό βρόχων (loops). Στόχος είναι η δημιουργία ενός τέλειου δικτύου, οπότε δεν πρέπει να εμφανίζονται ελεύθερα άκρα και βρόχοι. Επιπλέον, με τη χρήση του περιορισμού αυτού μπορεί να αποφευχθεί η περίπτωση να ομαδοποιηθούν τέσσερα άκρα που ανήκουν ανά δύο σε ίδια υποαλυσίδα. Το μόριο που θα προκύψει από τη σύνδεση αυτή δεν συνδέεται χημικά με το υπόλοιπο δίκτυο και το δείγμα που θα παραχθεί δεν θα είναι ένα ενιαίο δίκτυο (Σχήμα 3-5)



Σχήμα 3-5: Παράδειγμα της περίπτωσης όπου τέσσερα άκρα που ανήκουν ανά δύο σε ίδια υποαλυσίδα. Οι πολυμερικές αλυσίδες αναπαρίστανται από τις μπλε και πράσινες γραμμές. Οι μπλε γραμμές αποτελούν μέρος του δικτύου, οι πράσινες γραμμές συνδέονται μεταξύ τους και είναι εκτός του δικτύου. Τα μαύρα σημεία είναι τα άκρα των υποαλυσίδων. Το κόκκινο σημείο αποτελεί τον σταυροδεσμό.

Ο αλγόριθμός που κατασκευάστηκε προσπαθεί να ελαχιστοποιήσει τις αποστάσεις των άκρων των υποαλυσίδων από τις θέσεις των σταυροδεσμών, που είναι κοινές με τα βαρύκεντρα των ομάδων. Το πρόβλημα αυτό ενδέχεται να περιέχει **πολλά τοπικά ελάχιστα** και δεν είναι γνωστό αν υπάρχει κάποια κατάσταση με ολικό ελάχιστο που να απέχει πολύ από τα τοπικά ελάχιστα. Επίσης, δεν είναι γνωστό αν η τελική κατάσταση με την ελάχιστη ενέργεια θα είναι ικανοποιητική για το στάδιο της εξισορρόπησης και πόσο θα απέχουν οι τελικές ιδιότητες σε σχέση με τις προσδοκώμενες. Σε κάθε περίπτωση, θα γίνει απόπειρα να βρεθεί μια κατάσταση που να είναι **όσο το δυνατόν κατάλληλη** για το πρόβλημα και να **αποφευχθούν οι μεγάλες αποστάσεις** από τα βαρύκεντρα. Για τη κατάλληλη εφαρμογή του αλγορίθμου θα ελεγχθούν διάφορες τιμές παραμέτρων προκειμένου να βρεθούν οι κατάλληλες τιμές για την επίλυση του προβλήματος.

Αφού επιλεχθούν οι θέσεις ανανεώνονται τα χαρακτηριστικά του συστήματος προσθέτοντας στα βαρύκεντρα έναν σταυροδεσμό, συνδέοντας τα άκρα των αλυσίδων που επιλέχθηκαν. Οπότε στις θέσεις των βαρύκεντρων στο σύστημα τοποθετούνται οι δομικές μονάδες C-H για $N_{\mathrm{F}} = 3$ και C για $N_{\mathrm{F}} = 4$. Μετά από τη προσθήκη αυτή, το δείγμα θα αποτελεί ένα ενιαίο δίκτυο, όμως οι αποστάσεις των δεσμών δεν θα είναι αντιπροσωπευτικές. Για να γίνουν αντιπροσωπευτικές θα πρέπει να μειωθούν οι αποστάσεις ατές με τη μετακίνηση των υποαλυσίδων του δικτύου. Οι τελικές αποστάσεις θα πρέπει να είναι περίπου 1.54 Å. Ο τρόπος με τον οποίο επιτυγχάνεται αυτό και τα αποτελέσματα της μετακίνησης αυτής θα συζητηθούν στο κεφάλαιο 4. Προς το παρόν θα εξετασθούν τα αποτελέσματα της ομαδοποίησης.

3.5 Έλεγχος παραμέτρων και τελικά αποτελέσματα

Κατά την κατασκευή του αλγορίθμου προσομοιωμένης ανόπτησης για τη σταυροδέσμευση ορίστηκαν διάφορες παράμετροι που αξιοποιούνται για την επίλυση του προβλήματος. Για την επιλογή των κατάλληλων τιμών των παραμέτρων απαιτείται να πειραματιστεί κανείς με διάφορους συνδυασμούς των παραμέτρων. Δεν πραγματοποιήθηκε πλήρης παραμετρική ανάλυση, αλλά εξετάσθηκαν αρκετοί συνδυασμοί για τη κατάλληλη επίλυση του προβλήματος. Αρχικά, θα συζητηθεί η επιλογή των παραμέτρων N_{Att}, ΔT_{SA} και η αρχική $T_{\mathrm{SA},0}$. Ο αριθμός των επαναλήψεων N_{Att} απαιτεί μεγάλες τιμές και συνδέεται με τα χαρακτηριστικά μεγέθη του προβλήματος, δηλαδή με το πλήθος των άκρων $2n_{\mathrm{ch}}$ και το πλήθος των σταυροδεσμών N_{C}. Για την επίλυση του προβλήματος έχουν επιλεγεί τιμές στη τάξη των 10^6 επαναλήψεων, όπου σε αυτές τις τιμές παρουσιάζεται ελαχιστοποίηση της συνάρτησης.

Για τον έλεγχο, χρησιμοποιήθηκε το δείγμα στο οποίο πρόκειται να προστεθούν οι σταυροδεσμοί. Το δείγμα αυτό παράχθηκε από τον αλγόριθμο κοπής και το αρχικό εξισορροπημένο δείγμα PE που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 2. Οι παράμετροι κοπής του δείγματος φαίνονται στο παρακάτω πίνακα.

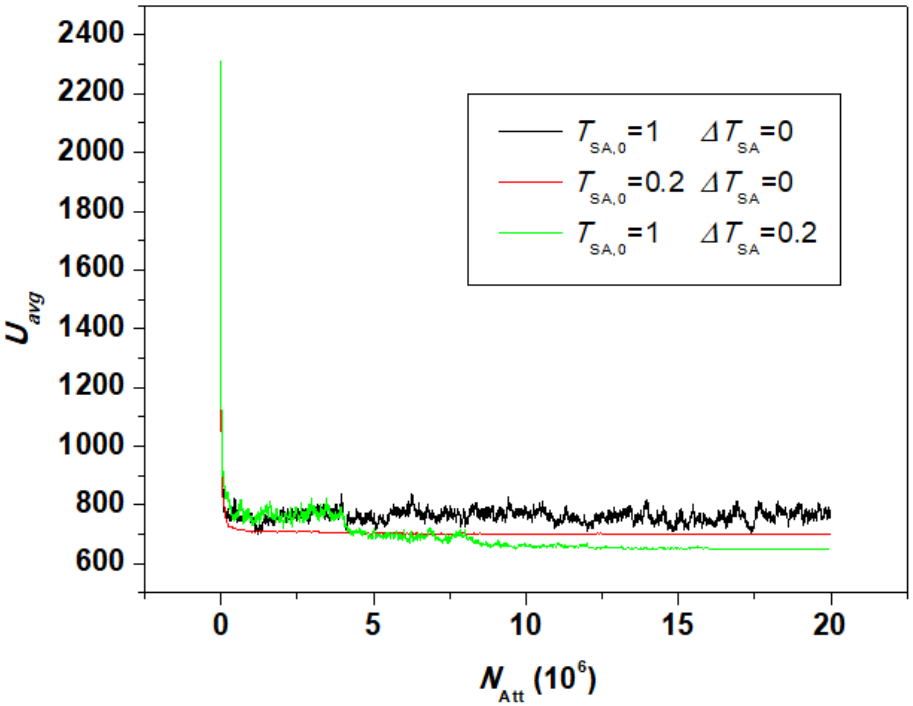
Πίνακας 3-1: Χαρακτηριστικά αρχικού δείγματος και παράμετροι κοπής του για παραγωγή δείγματος με $\boldsymbol{p_{\mathrm{ch,a}} = 0.75}$

Χαρακτηριστικά αρχικού δείγματος	
Αριθμός ατόμων	50000
Αριθμός αλυσίδων	50
Μέσο μήκος αλυσίδων	1000
Εύρος μήκους αλυσίδων	± 500
Παράμετροι κοπής	
Ποσοστό κοντών $p_{\mathrm{ch,a}}$	0.75
Δραστικότητα N_{F}	3
Μήκος κοντών N_{a}	120

Όριο ανοχής κοντών ΔN_{a}	± 15
Μήκος μακριών N_{b}	960
Όριο ανοχής μακριών ΔN_{b}	± 100

Το δείγμα αυτό, αφού παράχθηκε, εξισορροπήθηκε (περισσότερες λεπτομέρειες για την εξισορρόπηση στο κεφάλαιο 4) και με βάση αυτό το δείγμα έγιναν πολλές δοκιμές του αλγόριθμου προσομοιωμένης ανόπτησης για τη σταυροδέσμευση. Τα παρακάτω αποτελέσματα αναφέρονται σε αυτό το δείγμα.

Ένας σημαντικός έλεγχος για τη μέθοδο είναι η επιρροή των παραμέτρων $T_{\mathrm{SA},0}$, ΔT_{SA} στα τελικά αποτελέσματα. Εξετάσθηκαν διάφοροι συνδυασμοί, ενδεικτικά θα παρουσιασθούν τρεις, όπου στους δύο η θερμοκρασία παραμένει σταθερή και στον τρίτο η θερμοκρασία μεταβάλλεται με σταθερό βήμα. Οι υπόλοιπες παράμετροι και συνολικές επαναλήψεις για ανακατατάξεις είναι ίδιες, προκειμένου τα διαγράμματα να είναι συγκρίσιμα.



Σχήμα 3-6: Διάγραμμα της μέσης τιμής $\boldsymbol{U}$ ανά $\mathbf{10^3 N_{Att}}$ για τρία διαφορετικά προγράμματα ανόπτησης.

Από το Σχήμα 3-6 είναι εμφανές ότι το πρόγραμμα ανόπτησης με τη μεταβαλλόμενη παράμετρο θερμοκρασίας είναι το πιο αποδοτικό, καθώς καταφθάνει σε χαμηλότερες τιμές της U. Σε όλες τις καμπύλες φαίνεται να υπάρχει έντονη μείωση στις αρχικές κατανομές. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς στις αρχικές ανακατανομές υπάρχουν πολλές περιπτώσεις όπου ισχύει

$\Delta U \leq 0$ και οι ανακατανομές είναι επιτυχείς. Μετά από την έντονη μείωση, οι τιμή της U δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα όταν $T_{\mathrm{SA}} = \mathrm{const}$, ενώ με τη μείωση της T_{SA} είναι εμφανές ότι η U μεταβαίνει σε χαμηλότερες τιμές. Εξετάσθηκαν και άλλες τιμές, ιδίως μεγαλύτερες για την $T_{\mathrm{SA},0}$, όπως $T_{\mathrm{SA},0} = 10,\ \Delta T_{\mathrm{SA}} = 0.2$ ή $T_{\mathrm{SA},0} = 5,\ \Delta T_{\mathrm{SA}} = 0.2$. Το πρόγραμμα ανόπτησης με $T_{\mathrm{SA},0} = 1,\ \Delta T_{\mathrm{SA}} = 0.2$ έχει εμφανίσει τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα.

Για τις παραμέτρους A_{U}, B_{U} και n_{SA} έχουν εξεταστεί διάφοροι συνδυασμοί. Για τη σύγκριση των παραμέτρων αυτών δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τιμή της U, γιατί οι παράμετροι αυτοί ανήκουν στον τύπο υπολογισμού της. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκαν άλλα στατιστικά. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η ολική μέση τιμή των αποστάσεων $\bar{r}$ για την οποία ισχύει :

$$\bar{r} = \frac{1}{N_{\mathrm{C}}} \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{C}}} \bar{r}^{(i)} \tag{3.7}$$

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε το $\bar{\sigma}$, για το οποίο ισχύει :

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{N_{\mathrm{C}}} \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{C}}} \bar{\sigma}^{(i)} \tag{3.8}$$

Αξιοποιήθηκε και η μέγιστη απόσταση από το βαρύκεντρο $r_{\max}$. Οι κύριοι συνδυασμοί που εξετάστηκαν φαίνονται παρακάτω :

Πίνακας 3-2: Στατιστικά μεγέθη για διάφορα ζεύγη τιμών $\boldsymbol{A_U}$, $\boldsymbol{B_U}$ για $\boldsymbol{n_{\mathrm{SA}} = 1}$. Όλα τα μεγέθη, εκτός από τους συντελεστές βαρύτητας μετρούνται σε Å

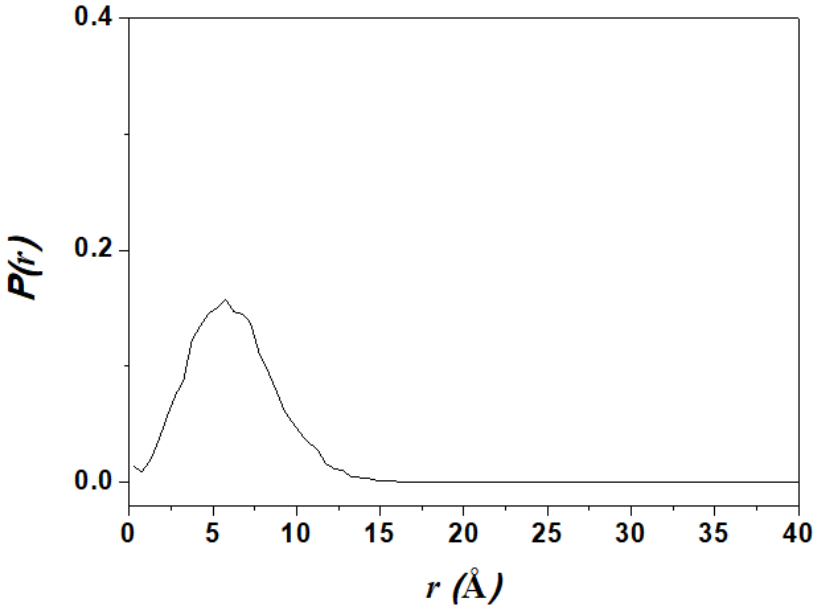
A_U	B_U	$\bar{r}$	$\bar{\sigma}$	$r_{\max}$
1	0	7.77	1.76	17.80
0.8	0.2	7.72	1.63	16.44
0.5	0.5	8.17	1.38	20.19
0.2	0.8	10.04	0.83	22.11
0	1	29.86	0.47	43.27

Ο Πίνακας 3-2 περιέχει τιμές μόνο για $n_{\mathrm{SA}} = 1$. Μετά από πειραματισμούς δεν παρουσιάστηκε σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο τιμών του n_{SA}, οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε τιμή του. Αντίθετα, οι παράμετροι A_{U} και B_{U} επηρεάζουν έντονα τη λύση του

προβλήματος, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 3-1. Καλύτερα αποτελέσματα αποδίδονται για $A_{\mathrm{U}} = 0.8$ και $B_{\mathrm{U}} = 0.2$. Οπότε θα αξιοποιηθούν κυρίως αυτές οι τιμές.

Αξιοποιώντας τις παραμέτρους που επιλέχθηκαν, εφαρμόζεται ο αλγόριθμος στο δείγμα γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων PE που εξισορροπήθηκε για να προστεθούν και οι σταυροδεσμοί (Περισσότερες λεπτομέρειες για την εξισορρόπηση στο κεφάλαιο 4). Όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3-7, η κατανομή των αποστάσεων από το βαρύκεντρο είναι σχεδόν συμμετρική με μέση τιμή περίπου στα 7Å. Υπάρχουν πολλά άκρα που εμφανίζουν απόσταση μεγαλύτερη από τη μέση και η ύπαρξή τους ενδέχεται να επηρεάσει τις τελικές ιδιότητες του σχηματιζόμενου δικτύου και ειδικά αν λάβει κανείς υπόψη ότι τα μήκη δεσμών είναι περίπου 1.54 Å.

Η κατάσταση αυτή ήταν η βέλτιστη που μπορούσε να εντοπισθεί με τη χρήση του αλγορίθμου. Είναι πολύ πιθανό το σύστημα που μελετήθηκε να είναι κατά τέτοιο τρόπο διαμορφωμένο στο χώρο ώστε να μην είναι δυνατό να εξαλειφθούν πλήρως οι μεγάλες αποστάσεις. Η κατασκευή λοιπόν του αλγόριθμου προσομοιωμένης ανόπτησης για την ομαδοποίηση κρίνεται επιτυχής. Η εξισορρόπηση του δικτύου και οι ιδιότητες που το χαρακτηρίζουν θα εξετασθούν στο επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 3-7: Η κανονικοποιημένη κατανομή των αποστάσεων $\boldsymbol{r}$ για το εξισορροπημένο δείγμα PE με $\boldsymbol{p_{\mathrm{ch,a}} = 0.75}$

Οπότε κατασκευάστηκε **επιτυχώς ένας αλγόριθμος προσομοιωμένης ανόπτησης για ομαδοποίηση άκρων**. Ενδεικτικά, σε ένα υπολογιστικό σύστημα με επεξεργαστή Intel® Core™ i3-6006U με ταχύτητα 2.00 GHz, όπου ο αλγόριθμος τρέχει σειριακά σε έναν πυρήνα, η σταυροδέσμευση ενός μόνο δείγματος με $20 \cdot 10^6$ επαναλήψεις απαιτεί περίπου 5 min. Τα άκρα δεν απέχουν τις ιδανικές αποστάσεις από το βαρύκεντρο και πολλά άκρα απέχουν μεγάλες

αποστάσεις από το βαρύκεντρο και αναμένεται να μετακινηθούν αρκετά οι αλυσίδες. Τα άκρα μπορεί να είναι διευθετημένα κατά τέτοιον τρόπο ώστε πάντα να υπάρχουν μεγάλες αποστάσεις. Σε αυτήν την περίπτωση ακόμα και η βελτίωση του αλγορίθμου για την ομαδοποίηση δεν θα απάλειφε τις μεγάλες αποστάσεις. Επιπλέον, ο αλγόριθμος δεν είναι ικανός να παράγει δίκτυα όπου οι σταυροδεσμοί να περιέχουν παραπάνω από μία τιμή δραστικότητας N_F. Μία τιμή N_F είναι αρκετή για την αξιολόγηση της μεθόδου. Ο κώδικας εφαρμόστηκε για να ομαδοποιήσει άκρα γραμμικών αλυσίδων πολυαιθυλενίου και στη συνέχεια να τα συνδέσει μεταξύ τους με σταυροδεσμούς. Ωστόσο η κεντρική μεθοδολογία της ομαδοποίησης θα ήταν εφικτό να επεκταθεί για τη λύση άλλων προβλημάτων, ή να αποπειραθεί κανείς να συνδέσει αλυσίδες εκτός του πολυαιθυλενίου.

Βιβλιογραφία

(1) Tan, P.; Steinbach, M.; Kumar, V. *Introduction To Data Mining*; 2nd ed.; Pearson: Dorling Kindersley, 2015

(2) Wu, J. *Advances In K-Means Clustering*; Springer: Berlin, 2012

(3) W.; Teukolsky, S.; Vetterling, W.; Flannery, B. *Numerical Recipes In FORTRAN*; Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1992; pp. 436-438.

(4) Kirkpatrick, S.; Gelatt, C.; Vecchi, M. Optimization By Simulated Annealing. *Science* 1983, *220*, 671-680.

(5) Metropolis, N.; Rosenbluth, A.; Rosenbluth, M.; Teller, A.; Teller, E. Equation Of State Calculations By Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics* 1953, *21*, 1087-1092.

4. Μηχανική και Δομική Αξιολόγηση των Σχηματισθέντων Δυαδικών Δειγμάτων

4.1 Εισαγωγή

Με την αξιοποίηση των αλγορίθμων κοπής και σταυροδέσμευσης που περιγράφηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια είναι δυνατή η δημιουργία νέων δειγμάτων. Τα δείγματα που παράγονται μετά από την εφαρμογή των αλγορίθμων δεν είναι αντιπροσωπευτικά. Προκειμένου να γίνουν αντιπροσωπευτικά απαιτείται εξισορρόπηση μέσω **μοριακής δυναμικής** για τα τήγματα που παράγονται. Για το δίκτυο εφαρμόζεται **ενεργειακή ελαχιστοποίηση** προκειμένου να μειωθούν τα μήκη των δεσμών και στη συνέχεια εξισορροπείται μέσω μοριακής δυναμικής. Για την ενεργειακή ελαχιστοποίηση και την εξισορρόπηση αξιοποιείται ο προσομοιωτής μοριακής δυναμικής **LAMMPS** (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [1, 2]. Μετά από τις προσομοιώσεις εξετάζονται διάφορες δομικές ιδιότητες των δυαδικών δειγμάτων και συγκρίνονται με άλλων εξισορροπημένων δειγμάτων.

Με τον αλγόριθμο κοπής κυρίως παράχθηκαν και μελετήθηκαν τρία δείγματα. Τα δύο πρώτα δείγματα έχουν κοινό μέγεθος κοντών αλυσίδων και θα αξιοποιηθούν κυρίως για τη μελέτη της εξισορρόπησης των δυαδικών τηγμάτων. Το πρώτο δείγμα έχει κλάσμα κοντών υποαλυσίδων $p_{\mathrm{ch,a}} = 0.9$ με μήκος κοντών $N_{\mathrm{a}} = 80$ και το δεύτερο έχει $p_{\mathrm{ch,a}} = 1$ με $N_{\mathrm{a}} = 80$, δηλαδή το δεύτερο είναι μονοδιάσπαρτο (τα δείγματα αυτά περιγράφηκαν και στο Κεφάλαιο 2). Τα δύο δείγματα παράχθηκαν από κοινό εξισορροπημένο πολυδιάσπαρτο δείγμα πολυαιθυλένιου (PE). Το μονοδιάσπαρτο δείγμα και οι κοντές αλυσίδες από το δυαδικό τήγμα αναμένεται να εμφανίζουν κοινές δομικές ιδιότητες σε κατάσταση ισορροπίας.

Το τρίτο δείγμα που παράχθηκε από τον αλγόριθμο κοπής έχει $p_{\mathrm{ch,a}} = 0.75$ με $N_{\mathrm{a}} = 120$ και θα αξιοποιηθεί κυρίως για την παραγωγή και τη μελέτη ενός ελαστομερικού δικτύου (Το δείγμα αυτό περιγράφηκε και στο Κεφάλαιο 3). Ο λόγος για τον οποίο αξιοποιείται αυτό το δείγμα είναι ότι ενώνοντας τα άκρα με σταυροδεσμούς που όλοι εμφανίζουν $N_F = 3$ προκύπτει δείγμα με αριθμό σταυροδεσμών $N_C = 100$. Ίδιο αριθμό σταυροδεσμών παρουσιάζει και ένα τυχαία συνδεδεμένο δίκτυο (Randomly Linked Network), το οποίο παράχθηκε μέσω της διαδικασίας end-grafting [3]. Τα δύο παραγόμενα δίκτυα είναι συγκρίσιμα γιατί παράχθηκαν από κοινό δείγμα πολυαιθυλενίου, έχουν περίπου των ίδιο αριθμό ατόμων (στο δυαδικό δείγμα προσθέτονται οι σταυροδεσμοί, οπότε διαθέτει 100 δομικές μονάδες C-H παραπάνω) και διαθέτουν κοινό αριθμό σταυροδεσμών. Οπότε, η κύρια διαφορά των δύο δικτύων φαίνεται να είναι η κατανομή μηκών, χαρακτηριστικό σημαντικό για τη μελέτη της επίδρασης της διαφορετικής αρχιτεκτονικής στις τελικές ιδιότητες των υλικών.

Το δίκτυο που παράγεται επίσης συγκρίνεται με το δυαδικό τήγμα από το οποίο προέκυψε πριν το στάδιο της σταυροδέσμευσης. Η σύγκριση αυτή είναι σημαντική για να εξετασθεί η μετακίνηση και η μεταβολή της διαμόρφωσης στο χώρο των πολυμερικών αλυσίδων του δικτύου σε σχέση με τη διαμόρφωση που είχαν οι αλυσίδες. Στο Κεφάλαιο 3 τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αρκετές από τις αποστάσεις μεταξύ των άκρων και σταυροδεσμών ήταν σχετικά μεγάλες, οπότε ενδέχεται να υπάρχει μεταβολή στη διαμόρφωση. Είναι σημαντικό να εξετασθεί κατά πόσο οι μεταβολές αυτές είναι ικανές να επηρεάσουν τις τελικές ιδιότητες του δικτύου.

4.2 Δομικές Ιδιότητες

Για την εξισορρόπηση των δειγμάτων θα εξετασθούν ορισμένες δομικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, θα εξετασθούν :

1) Η απ' άκρου εις άκρον απόσταση $\langle R \rangle$ (end to end distance)
2) Ο χαρακτηριστικός λόγος Flory C_n (Characteristic Ratio)
3) η γυροσκοπική ακτίνα R_{g} (radius of gyration) (η οποία ορίσθηκε στο κεφάλαιο 2)
4) η ακτινική συνάρτηση κατανομής $g(r)$ (radial distribution function)

Τα τρία δείγματα που εμφανίζουν παραπλήσιο μήκος κοντών αλυσίδων αναμένεται να εμφανίζουν και παρόμοιες ιδιότητες. Επιπλέον με τις δομικές ιδιότητες είναι δυνατό να αξιολογηθεί η μετακίνηση των αλυσίδων στο χώρο με τη σταυροδέσμευση.

4.2.1 Η απ' άκρου εις άκρον απόσταση

Ας θεωρηθεί ένα πολυμερές που αποτελείται από $n+1$ δομικές μονάδες A_i $(0 \leq i \leq n)$. Το διάνυσμα $\mathbf{r}_i$ έχει κατεύθυνση από τη μονάδα A_{i-1} μέχρι τη μονάδα A_i [4]. Οι δομικές μονάδες μπορούν να περιέχουν μόνο όμοια άτομα (όπως στο πολυαιθυλένιο) ή να αποτελούνται από δύο ή περισσότερα άτομα, π.χ. Si και O για το πολυ-διμεθυλο-σιλοξάνιο. Ένα πολυμερές βρίσκεται στην ιδανική του κατάσταση αν δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών A_i και A_j, τα οποία απέχουν μεταξύ τους κατά ένα ικανό αριθμό δεσμών κατά μήκος της αλυσίδας τέτοιο ώστε να ισχύει $i-j \gg 1$.
Το από άκρο εις άκρο διάνυσμα ορίζεται ως το άθροισμα των n συνδετικών διανυσμάτων της αλυσίδας μεταξύ διαδοχικών σκελετικών μονάδων :

$$\mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{r}_i \tag{4.1}$$

Διαφορετικές αλυσίδες αποτελούνται από διανύσματα $\vec{r}_i$ με διαφορετικές διευθύνσεις και ως εκ τούτου από διαφορετικές απ' άκρου εις άκρον αποστάσεις. Η μέση τιμή των από άκρον εις άκρο διανυσμάτων για μια **ισότροπη συλλογή αλυσίδων** με n άτομα η καθεμιά είναι προφανώς μηδέν, δηλαδή: $\langle \mathbf{R}_n \rangle = 0$. Η μέση τιμή συλλογής $\langle \quad \rangle$ (ensemble average) υποδηλώνει ότι η

μέση τιμή υπολογίζεται για όλες τις πιθανές καταστάσεις του συστήματος (είτε θεωρώντας ότι έχουμε πολλές διαφορετικές αλυσίδες είτε πολλές διαφορετικές διαμορφώσεις της ίδιας αλυσίδας). Σε αυτή την ειδική περίπτωση που μελετάμε, η μέση τιμή υπολογίζεται πάνω σε ένα σύνολο αλυσίδων, καθεμία από τις οποίες αποτελείται από n συνδετικά διανύσματα που μπορούν να πάρουν όλες τις πιθανές κατευθύνσεις. Αφού λοιπόν δεν υπάρχει κάποια προτιμώμενη κατεύθυνση σε αυτό το σύνολο, το μέσο από άκρον σε άκρο διάνυσμα είναι μηδέν. Η πιο απλή μη μηδενική μέση τιμή είναι η μέση τετραγωνική από άκρου εις άκρο απόσταση :

$$\langle R^2 \rangle = \langle \mathbf{R}_n{}^2 \rangle = \langle \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{R}_n \rangle = \langle \left(\sum_{i=1}^{n} \mathbf{r}_i \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} \mathbf{r}_i \right) \rangle = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle \tag{4.2}$$

Αν όλα τα συνδετικά διανύσματα έχουν το ίδιο μήκος $l = |\mathbf{r}_i|$ το εσωτερικό γινόμενο υπολογίζεται ως:

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j = cos\theta_{ij} \tag{4.3}$$

Όπου θ_{ij} η γωνία μεταξύ των δομικών μονάδων i και j.

Η μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρον απόσταση γίνεται έτσι ένα διπλό άθροισμα συνημίτονων:

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = l^2 \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \langle cos\theta_{ij} \rangle \tag{4.4}$$

4.2.2 Χαρακτηριστικός Λόγος Flory

Ένα ακόμα μοντέλο πολυμερικών αλυσίδων που είναι ιδιαίτερα απλό είναι αυτό της **ελεύθερα αρθρωτής αλυσίδας (EAA, freely jointed chain)** με σταθερό μήκος δεσμού $l = |\mathbf{r}_i|$ και καθόλου αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων διανυσμάτων, $\langle cos\theta_{ij} \rangle = 0, i \neq j$. Έτσι, η σχέση (4.4) μπορεί να λάβει τη μορφή :

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \tag{4.5}$$

Σε μια ιδανική αλυσίδα δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μονομερών που βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση κατά μήκος του σκελετού της αλυσίδας (chain's contour). Αυτό υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των διευθύνσεων των συνδετικών διανυσμάτων, δηλαδή:

$$\lim_{|i-j| \to \infty} \langle cos\theta_{ij} \rangle = 0 \tag{4.6}$$

Μπορεί να αποδειχθεί ότι για κάθε συνδετικό διάνυσμα i το άθροισμα πάνω σε όλα τα άλλα j συνδετικά διανύσματα συγκλίνει σε ένα πεπερασμένο αριθμό, τον C_i':

$$C_i' = \sum_{j=1}^{n} \langle cos\theta_{ij} \rangle \tag{4.7}$$

Επομένως συνδέοντας τις σχέσεις (4.7) και (4.4) προκύπτει :

$$\langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \langle cos\theta_{ij} \rangle = l^2 \sum_{i=1}^{n} C_i' = C_n n l^2 \tag{4.8}$$

Όπου η σταθερά C_n ονομάζεται **χαρακτηριστικός λόγος του Flory (Flory's characteristic ratio)**. Η σταθερά αυτή χαρακτηρίζεται από τη παρακάτω σχέση :

$$C_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} C_i' \tag{4.9}$$

Ο χαρακτηριστικός λόγος είναι μεγαλύτερος της μονάδας για όλα τα πολυμερή και για πολύ μεγάλες αλυσίδες ($n \to \infty$) συγκλίνει στη τιμή C_∞. Έτσι για πολύ μεγάλες αλυσίδες η μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρον απόσταση θα δίνεται από τη σχέση :

$$\langle R^2 \rangle \cong C_\infty n l^2 \tag{4.10}$$

Πολυμερή με διαφορετική χημική δομή χαρακτηρίζονται από διαφορετικό C_∞, το οποίο αποτελεί ένα μέτρο ευλυγισίας της πολυμερικής αλυσίδας. Μέσω του C_∞ η μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρον απόσταση $\langle R^2 \rangle$ μίας αλυσίδας με n δεσμούς υπολογίζεται ως η απόσταση ενός τυχαίου περιπάτου n βημάτων μήκους l, επαυξημένη κατά τον παράγοντα C_∞ που καθορίζεται από την ιδιαίτερη χημική δομή της κάθε αλυσίδας. [4]

4.2.3 Γυροσκοπική ακτίνα

Η γυροσκοπική ακτίνα ορίστηκε στο Κεφάλαιο 2. Ωστόσο, υπάρχει μια σημαντική σχέση που συνδυάζει την απ' άκρου σε άκρον απόσταση $\langle R^2 \rangle$ με τη γυροσκοπική ακτίνα R_g:

$$\langle R^2 \rangle = \frac{R_g^2}{6} \tag{4.11}$$

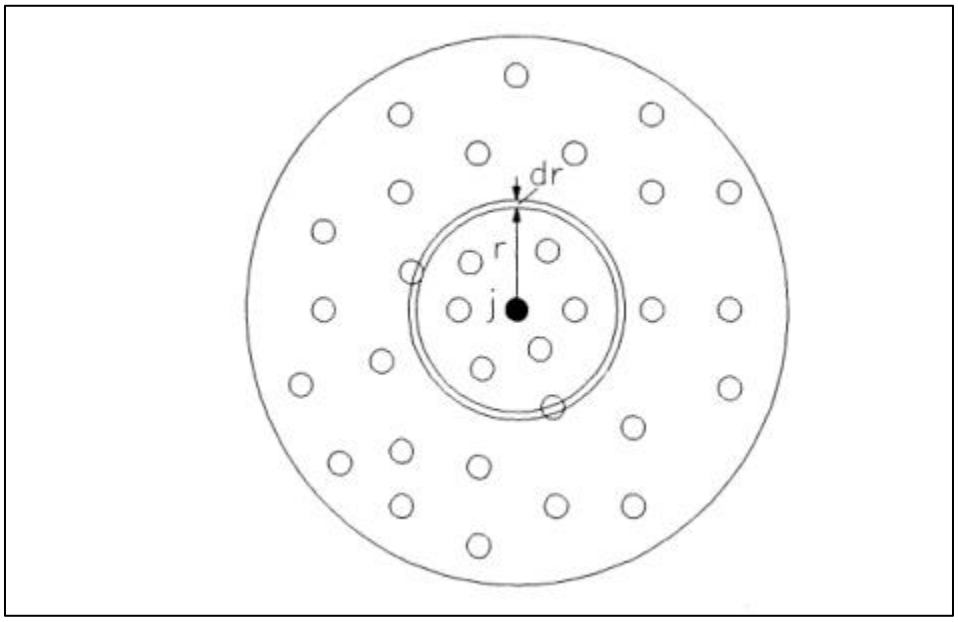
Η παραπάνω σχέση ισχύει για το μοντέλο της **γραμμικής ιδανικής πολυμερικής αλυσίδας**. Καθώς, οι αλυσίδες πολυαιθυλενίου είναι γραμμικές και θα μπορούσαν να θεωρηθούν ιδανικές, η παραπάνω σχέση είναι χρήσιμη για τη δομική αξιολόγηση των δειγμάτων. Ωστόσο, για αλυσίδες με μικρά μήκη ενδέχεται να υπάρχουν αποκλίσεις από τη παραπάνω σχέση (3.11) [4]

4.2.4 Ακτινική συνάρτηση κατανομής

Μία από της βασικές δομικές ιδιότητες που αξιοποιούνται στις μοριακές προσομοιώσεις είναι η **συνάρτηση ακτινικής κατανομής** $g(r)$ **(radial distribution function)** [5]. Η συνάρτηση αυτή αποδίδει τη πιθανότητα εύρεσης ενός ζεύγους ατόμων σε απόσταση r μεταξύ τους, σε σχέση με την πιθανότητα που αναμένεται για μια εντελώς τυχαία κατανομή σε ίδια πυκνότητα. Ένας ορισμός του $g(r)$ που λαμβάνει υπόψη τη μέση τιμή συλλογής μεταξύ των ζευγών δίνεται παρακάτω :

$$g(r) = \frac{V}{N^2}\langle \sum_{i} \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \rangle \tag{4.12}$$

όπου V ο όγκος και N ο αριθμός των ατόμων του συστήματος. Η μορφή αυτή της συνάρτησης αξιοποιείται πολύ στον τομέα των μοριακών προσομοιώσεων και πρακτικά η συνάρτηση δ αντικαθίσταται από μία συνάρτηση που είναι μη μηδενική σε ένα μικρό εύρος αποστάσεων και παράγεται ένα ιστόγραμμα όλων των αποστάσεων ζευγών που ανήκουν σε αυτό το εύρος.



Σχήμα 4-1: Σχηματική αναπαράσταση ενός υγρού για τον προσδιορισμό της ακτινικής συνάρτησης κατανομής. [6]

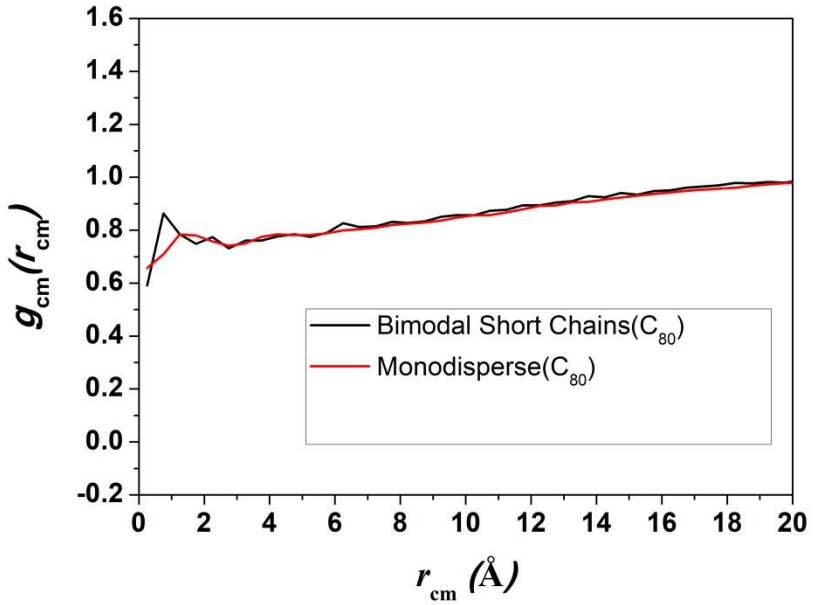
4.3 Δομική αξιολόγηση δυαδικών τηγμάτων

Έχοντας ορίσει τις δομικές ιδιότητες θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα μετά από την εξισορρόπηση. Πρώτα θα μελετηθεί η εξισορρόπηση των δυαδικών πολυμερικών τηγμάτων που προκύπτουν από τον αλγόριθμο κοπής που περιγράφηκε εκτενώς στο Κεφάλαιο 2. Συγκεκριμένα θα μελετηθεί η εξισορρόπηση του δυαδικού δείγματος με $p_{\mathrm{ch,a}} = 0.9$ και $N_{\mathrm{a}} = 80$. Το δείγμα αυτό συγκρίνεται με ένα μονοδιάπαρτο δείγμα που προέκυψε από τον αλγόριθμο κοπής με $p_{\mathrm{ch,a}} = 1$ και $N_{\mathrm{a}} = 80$. Τα δύο δείγματα παράχθηκαν από κοινό εξισορροπημένο πολυδιάσπαρτο δείγμα πολυαιθυλενίου (PE). Οι κοντές αλυσίδες και των δύο δειγμάτων μετά την εξισορρόπηση αναμένεται να παρουσιάζουν κοινές ιδιότητες. Για τις μακριές αλυσίδες πρόκειται να προσδιοριστούν τα $\langle R^2 \rangle$ και R_{g}^2 . Στις εξισορροπημένες μακριές πολυμερικές αλυσίδες θα πρέπει να ισχύει η εξίσωση 4.11. Τα δύο δείγματα που περιγράφηκαν παραπάνω εξισορροπήθηκαν μέσω του προσομοιωτή μοριακής δυναμικής LAMMPS. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε **ισοβαρές-ισόθερμο σύνολο (isobaric-isothermic ensemble)**. Οι κύριοι παράμετροι της προσομοίωσης αναφέρονται στον Πίνακα 4-1.

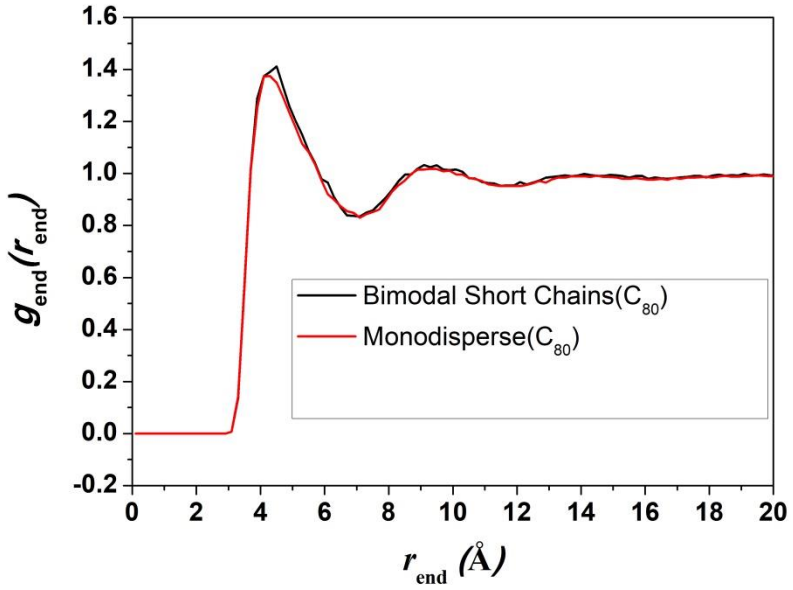
Πίνακας 4-1: Παράμετροι προσομοίωσης μοριακής δυναμικής (MD) για την εξισορρόπηση των δύο δειγμάτων (δυαδικό και μονοδιάσπαρτο με κοινό μέγεθος κοντών αλυσίδων).

Παράμετροι Προσομοίωσης MD	
Θερμοκρασία T	450 K
Πίεση p	1 atm
Σύζευξη πίεσης	Ισοτροπική
Χρόνος προσομοίωσης	300 ns
Πεδίο Δυνάμεων	TraPPE
Θερμοστάτης-Βαροστάτης	Nosé-Hoover
Παράμετρος απόσβεσης θερμοκρασίας T_{damp}	10
Παράμετρος απόσβεσης πίεσης p_{damp}	1000
Χρονικό βήμα (timestep)	4 fs
Χρονικό βήμα υπολογισμού δεσμικών αλληλεπιδράσεων	1 fs
Χρονικό βήμα υπολογισμού γωνιών δεσμών	1 fs
Χρονικό βήμα υπολογισμού δίεδρων	2 fs
Χρονικό βήμα υπολογισμού μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων	4 fs

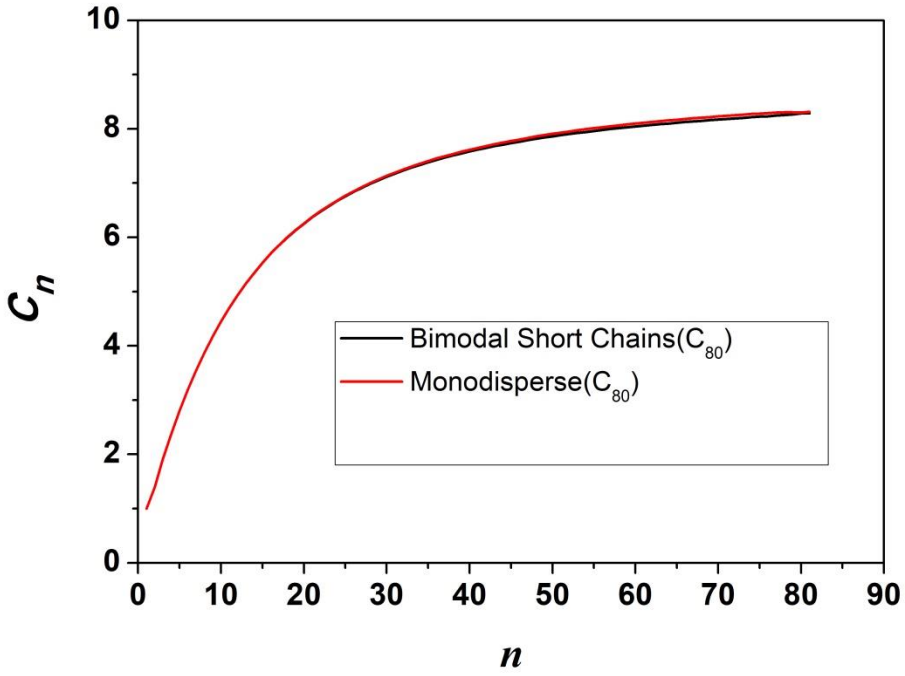
Από την εκτέλεση των προσομοιώσεων προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα.



Σχήμα 4-2: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής των κεντρών μάζας των κοντών αλυσίδων των δύο δειγμάτων (δυαδικό και μονοδιάσπαρτο με κοινό μέγεθος κοντών αλυσίδων).



Σχήμα 4-3: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής των άκρων των κοντών αλυσίδων των δύο δειγμάτων (δυαδικό και μονοδιάσπαρτο με κοινό μέγεθος κοντών αλυσίδων). Δεν λαμβάνονται υπόψη τα ζεύγη άκρων που ανήκουν στην ίδια αλυσίδα



Σχήμα 4-4: Χαρακτηριστικός λόγος Flory των κοντών αλυσίδων των δύο δειγμάτων (δυαδικό και μονοδιάσπαρτο με κοινό μέγεθος κοντών αλυσίδων).

Πίνακας 4-2: Οι τιμές των $\langle \boldsymbol{R^2} \rangle$, $\boldsymbol{R_g^2}$ καθώς και του λόγου $\langle \boldsymbol{R^2} \rangle / \boldsymbol{R_g^2}$ των πολυμερικών αλυσίδων των δύο δειγμάτων (δυαδικό και μονοδιάσπαρτο με κοινό μέγεθος κοντών αλυσίδων).

Πολυμερικές Αλυσίδες	$\langle R^2 \rangle$	R_g^2	$\langle R^2 \rangle / R_g^2$
Μακριές Αλυσίδες Δυαδικού Τήγματος (C_{800})	16973.75	2834.03	5.99
Κοντές Αλυσίδες Δυαδικού Τήγματος (C_{80})	1540.73	225.83	6.82
Αλυσίδες Μονοδιάσπαρτου Τήγματος (C_{80})	1556.83	227.36	6.85

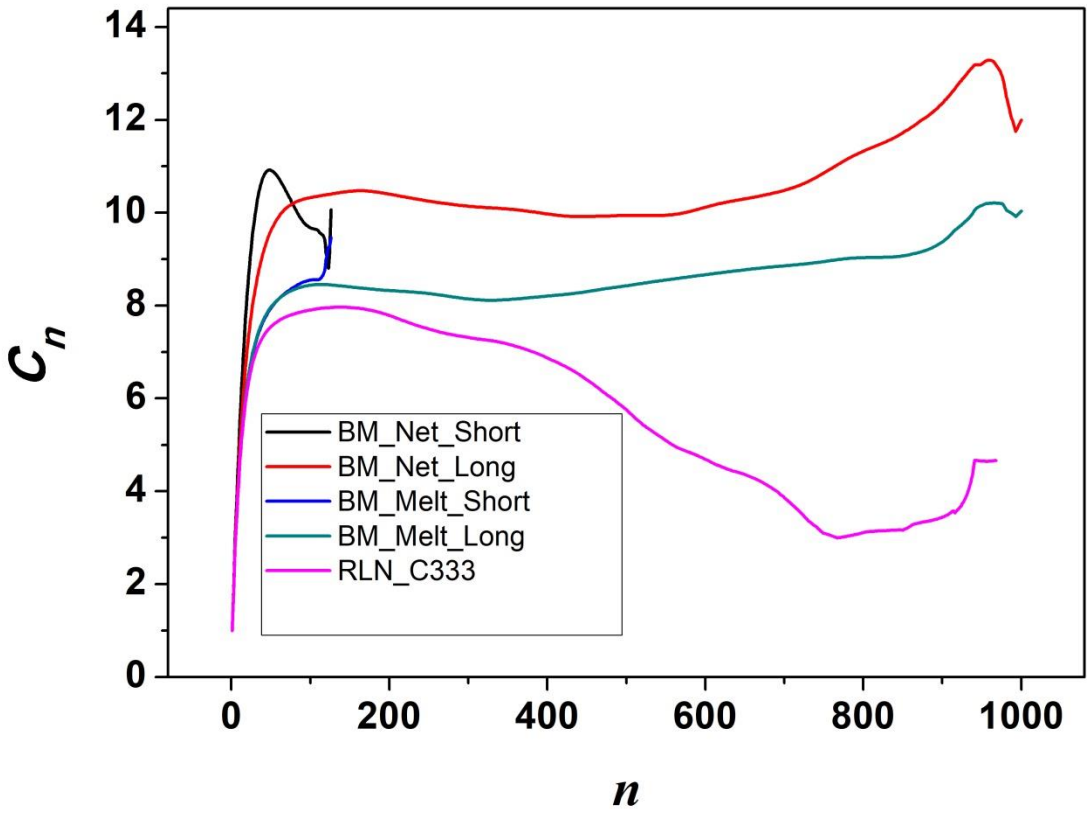
Από τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (Σχήματα 4-2, 4-3) και το χαρακτηριστικό λόγο του Flory (Σχήμα 4-4) είναι εμφανές ότι οι κοντές αλυσίδες των δύο δειγμάτων εμφανίζουν κοινές δομικές ιδιότητες, όπως ήταν αναμενόμενο. Μάλιστα, η συνάρτηση ακτινικής κατανομής των άκρων των κοντών αλυσίδων (Σχήμα 4-3) έχει την αναμενόμενη μορφή, που είναι παρόμοια με την συνάρτηση ακτινικής κατανομής για ένα υγρό. Οι χαρακτηριστικοί λόγοι των κοντών αλυσίδων των δύο δειγμάτων (Σχήμα 4-4) επίσης εμφανίζουν την αναμενόμενη μορφή, όπου η τιμή του χαρακτηριστικού λόγου C_n σταθεροποιείται στις μεγάλες τιμές του n. Από τον Πίνακα 4-2 επίσης φαίνονται οι κοινές ιδιότητες των κοντών αλυσίδων των δύο δειγμάτων. Υπάρχει μια

μικρή απόκλιση από την Σχέση (4.11) κατά την οποία ισχύει $\langle R^2 \rangle / R_g^2 = 6$ για τις κοντές αλυσίδες, ωστόσο η εξίσωση αυτή ικανοποιείται πλήρως για τη περίπτωση των μακριών αλυσίδων. Οι αποκλίσεις αυτές στη περίπτωση των κοντών αλυσίδων είναι αναμενόμενη. Από τα παραπάνω δεδομένα είναι εμφανές ότι οι αλυσίδες των τηγμάτων έχουν **εξισορροπηθεί.** Οπότε η μεθοδολογία για την παραγωγή ενός δυαδικού τήγματος είναι επιτυχής.

4.4 Δομική Αξιολόγηση Δυαδικού δικτύου

Αφού παραχθεί ένα εξισορροπημένο δυαδικό τήγμα ακολουθείται σταυροδέσμευση των άκρων των υποαλυσίδων, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3. Μετά την εφαρμογή του αλγορίθμου της σταυροδέσμευσης, τα μήκη των δεσμών δεν είναι αντιπροσωπευτικά. Προκειμένου το δίκτυο να γίνει αντιπροσωπευτικό εφαρμόζεται ένας αλγόριθμος ενεργειακής ελαχιστοποίησης μέσα από το προσομοιωτή μοριακής δυναμικής **LAMMPS** (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). Ο αλγόριθμος ενεργειακής ελαχιστοποίησης που εφαρμόστηκε είναι ο αλγόριθμος συζυγών κατευθύνσεων, CG [7, 8]. Στη συνέχεια το δείγμα εξισορροπήθηκε με μοριακή δυναμική. Οι παράμετροι είναι κοινές με τον Πίνακα 4-1 με τη μόνη διαφορά ότι ο χρόνος προσομοίωσης είναι 50 ns.

Το δίκτυο που παράχθηκε εμφανίζει $p_{\mathrm{ch,a}} = 0.75$ με $N_{\mathrm{a}} = 120$. Οι μακριές αλυσίδες του δείγματος αυτού εμφανίζουν μέσο μήκος $N_{\mathrm{b}} = 960$. Για τη δομική αξιολόγηση του δικτύου θα συγκριθούν οι δομικές ιδιότητές του με τις δομικές ιδιότητες του εξισορροπημένου δυαδικού τήγματος μέσα από το οποίο παράχθηκε. Επίσης, θα συγκριθούν και με τις δομικές ιδιότητες ενός τυχαία συνδεδεμένου δίκτυου (RLN). Το μέσο μέγεθος των υποαλυσίδων του τυχαία συνδεδεμένου δίκτυου είναι C_{333}. Οι δομικές ιδιότητες που μελετήθηκαν είναι ο χαρακτηριστικό λόγος Flory και τα $\langle R^2 \rangle$, R_g^2.



Σχήμα 4-5: Χαρακτηριστικός λόγος Flory των πολυμερικών αλυσίδων και υποαλυσίδων των τριών δειγμάτων (δυαδικό τήγμα, δυαδικό δίκτυο και τυχαία δεσμευμένο δίκτυο).

Πίνακας 4-3: Οι τιμές των $\langle \boldsymbol{R^2} \rangle$, $\boldsymbol{R_g^2}$ καθώς και του λόγου $\langle \boldsymbol{R^2} \rangle / \boldsymbol{R_g^2}$ των πολυμερικών αλυσίδων των τριών δειγμάτων (δυαδικό τήγμα, δυαδικό δίκτυο και τυχαία δεσμευμένο δίκτυο).

Πολυμερικές Αλυσίδες	$\langle R^2 \rangle$	R_g^2	$\langle R^2 \rangle / R_g^2$
Μακριές Αλυσίδες Δυαδικού Δικτύου (C_{960})	28986.79	3823.44	7.58
Μακριές Αλυσίδες Δυαδικού Τήγματος (C_{960})	19230.63	3215.13	5.98
Κοντές Αλυσίδες Δυαδικού Δικτύου (C_{120})	2762.91	468.53	5.90
Κοντές Αλυσίδες Δυαδικού Τήγματος (C_{120})	2428.94	372.18	6.53
Αλυσίδες Τυχαία Συνδεδεμένου Δικτύου (C_{333})	5994.17	1000.68	5.99

Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι εμφανές ότι έχουν **μεταβληθεί έντονα οι διαμορφώσεις** των αλυσίδων στο δυαδικό δίκτυο, τόσο από το Σχήμα 4-5 όσο και από τον Πίνακα 4-3. Οι

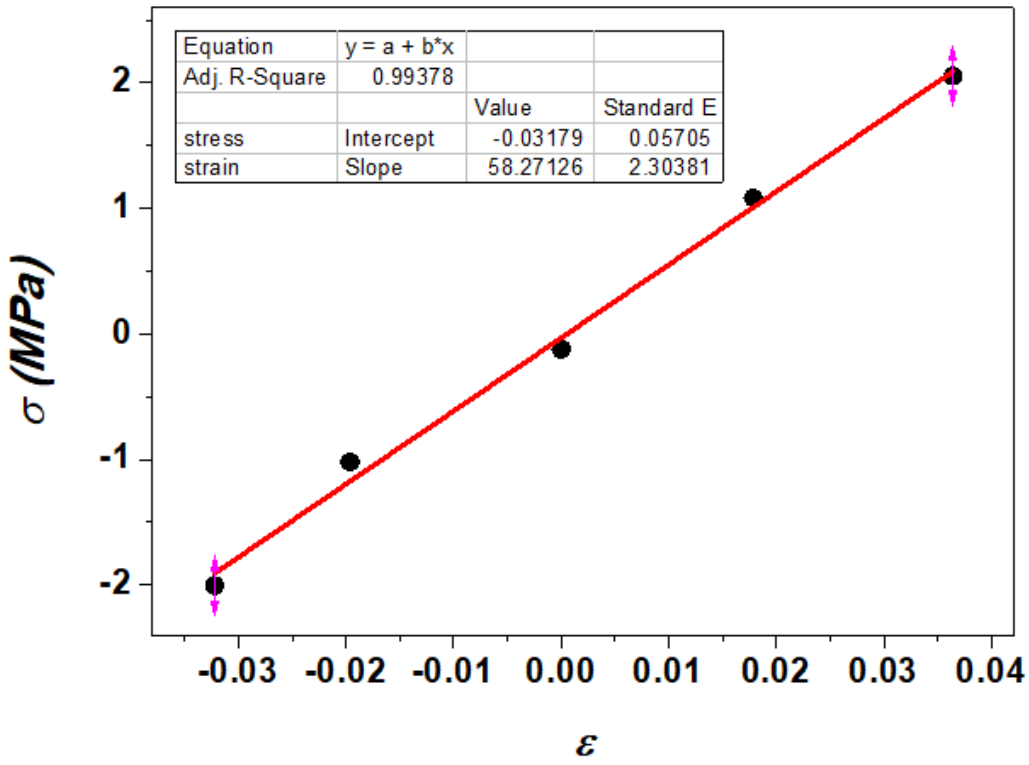
αλυσίδες του τήγματος εμφανίζουν παρόμοια τιμή του χαρακτηριστικού λόγου C_n μέχρι $n \approx 100$, όπου n ο αριθμός των χημικών δεσμών μεταξύ των δομικών μονάδων των υποαλυσίδων ή των αλυσίδων και η τιμή του C_n σε αυτό το σημείο προσεγγίζει τις τιμές C_n του Σχήματος 4-4. Αυτό είναι σημαντικό καθώς και τα δυο δυαδικά δείγματα, αν και παρουσιάζουν διαφορετική κατανομή μηκών αλυσίδων, αποτελούνται από το ίδιο πολυμερές. Παρόμοιες τιμές C_n προφανώς εμφανίζει και το RLN. Ο λόγος για τον οποίο οι τιμές C_n του Σχήματος 4-5 δεν εμφανίζουν τις ίδιες ομοιόμορφες καμπύλες του Σχήματος 4-4 είναι ότι οι κατανομές μηκών δεν εμφανίζουν τόσο καλή στατιστική.

Οι πολυμερικές αλυσίδες του δικτύου εμφανίζουν αισθητά μεγαλύτερες τιμές C_n και μάλιστα κατά 2 μονάδες σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Αυτό υποδεικνύει την **έντονη έκταση** των αλυσίδων μετά τη σταυροδέσμευση τους. Η έντονη έκταση φαίνεται και από τον Πίνακα 4-3, όπου οι τιμές $\langle \boldsymbol{R^2} \rangle$, $\boldsymbol{R_g^2}$ παρουσιάζουν έντονη διαφορά μεταξύ του δικτύου και του τήγματος. Οι εκτεταμένες αλυσίδες ενδέχεται να επηρεάσουν έντονα και τις τελικές ιδιότητες του υλικού.

4.5 Μηχανική Αξιολόγηση του Δυαδικού Δικτύου

Για τη μηχανική αξιολόγηση του παραγόμενου δικτύου πρόκειται να προσδιοριστεί το μέτρο του Young (Young's Modulus) και να προσδιοριστεί η καμπύλη τάσης παραμόρφωσης. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αντίστοιχα του RLN. **Τα δύο παραγόμενα δίκτυα είναι συγκρίσιμα** γιατί παράχθηκαν από κοινό δείγμα πολυαιθυλενίου, έχουν περίπου των ίδιο αριθμό ατόμων (στο δυαδικό δείγμα προσθέτονται οι σταυροδεσμοί, οπότε διαθέτει 100 δομικές μονάδες C-H παραπάνω) και διαθέτουν κοινό αριθμό σταυροδεσμών. Στηρίζοντας στη θεωρία, το δυαδικό δίκτυο θα πρέπει να παρουσιάζει βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με το τυχαία δεσμευμένο. Ωστόσο, οι εκτεταμένες αλυσίδες που παρουσιάζει το παραγόμενο δίκτυο από τη μεθοδολογία αυτή ενδέχεται να επηρεάσουν τη μηχανική συμπεριφορά του υλικού και να **αποκλίνει από τη συμπεριφορά ενός τυπικού δυαδικού ελαστομερούς**.

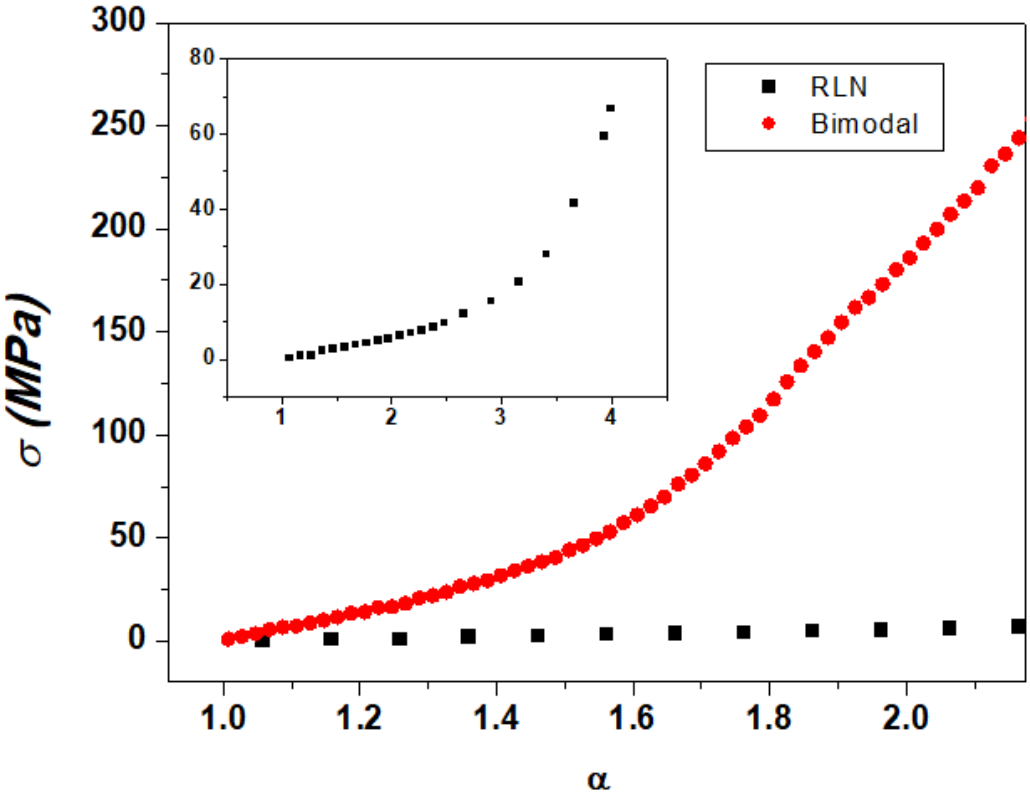
Για το προσδιορισμό του μέτρου του Young πραγματοποιούνται προσομοιώσεις σε **ισοβαρές-ισόθερμο σύνολο** σε διάφορες τιμές πιέσεων. Οι πιέσεις στον άξονα y και z είναι συζευγμένες και ίσες με $1\,\mathrm{atm}$. Οπότε μεταβάλλεται η πίεση p στον άξονα x του κουτιού προσομοίωσης. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν πέντε προσομοιώσεις σε διαφορετικές πιέσεις για $50\,\mathrm{ns}$. Οι υπόλοιπες παράμετροι είναι κοινές με αυτές του Πίνακα 4-1. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων και ο υπολογισμός του μέτρου του Young απεικονίζονται στο παρακάτω Σχήμα 4-6.



Σχήμα 4-6: Διάγραμμα πραγματικής τάσης $\boldsymbol{\sigma}$ συναρτήση της ανηγμένης παραμορφωσης $\boldsymbol{\varepsilon}$ για τον προσδιορισμό του μέτρου του Young για το παραγόμενο δυαδικό δίκτυο.

Από το παραπάνω διάγραμμα εκτιμάται ότι το μέτρο ελαστικότητας είναι $E = 58.27$ MPa. Η τιμή αυτή είναι πολύ μεγάλη για ένα ελαστομερές. Το μέτρο ελαστικότητας του τυχαία συνδεδεμένου δικτύου είχε εκτιμηθεί 7.45 MPa, οπότε ένα ελαστομερές που παράγεται από το ίδιο δείγμα με τον ίδιο αριθμό σταυροδεσμών αναμένεται να εμφανίζει παρόμοιο μέτρο ελαστικότητας. Προφανώς, αυτό οφείλεται στη δομή του δυαδικού δικτύου, όπου εμφανίζονται προεκτεταμένες αλυσίδες.

Επιπλέον, παρουσιάζονται αποτελέσματα και από την επιμήκυνση του δυαδικού δικτύου για το σχεδιασμό της καμπύλης στάσης παραμόρφωσης. Για την επιμήκυνση πραγματοποιούνται προσομοιώσεις όπου μεταβάλλεται σταδιακά η διάσταση x του κουτιού. Η προσομοίωση διήρκεσε 300 ns με ρυθμό παραμόρφωσης $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0.01\ \mathrm{ns}^{-1}$. Ο ρυθμός αυτός είναι μικρότερος από $1/\tau_{\mathrm{R}}$, όπου τ_{R} ο μέγιστος χρόνος χαλάρωσης του συστήματος. Ο χρόνος αυτός έχει εκτιμηθεί μέσω υπολογισμού της μέσης τετραγωνικής απόκλισης (mean square displacement, MSD). Επιπλέον, η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης συγκρίνεται με τη καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης του τυχαία δεσμευμένου δικτύου. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 4-7.



Σχήμα 4-7: Πειραματικά δεδομένα για το σχεδιασμό της καμπύλης τάσης-επιμήκυνσης για τα δυο δείγματα (δυαδικό και τυχαία συνδεδεμένο)**.** Για τιμές επιμήκυνσης ***α*** μεγαλύτερες από αυτές που απεικονίζονται υπήρχε έντονη μεταβολή της ενέργειας του δυαδικού συστήματος. Τα σημεία αυτά είναι αντιπροσωπευτικά του υπολογιστικού πειράματος επιμήκυνσης. Το ελαστομερές δίκτυο RLN ήταν ικανό να επιμηκυνθεί σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό, όπως είναι αναμενόμενο από ένα ελαστομερές.

Από το Σχήμα 4.7 είναι ακόμα πιο εμφανές ότι το δίκτυο που παράχθηκε είναι **ιδιαίτερα δύσκαμπτο,** καθώς για το διπλασιασμό του μήκος του απαιτήθηκε τάση 250 MPa, τάξεις ανώτερη από την τάση που απαιτήθηκε για την επιμήκυνση του ελαστομερούς RLN.

Από όλα τα παραπάνω αποτελέσματα είναι εμφανές ότι το δίκτυο που δημιουργήθηκε **δεν συμπεριφέρεται ως ελαστομερές**. Αν ανακαλέσει κανείς τις μοριακές απαιτήσεις για ένα ελαστομερές (Κεφάλαιο 1) θα πρέπει οι πολυμερικές αλυσίδες να είναι μακριές και ευέλικτες για την υψηλή παραμορφωσιμότητα.. Στο δυαδικό δίκτυο οι αλυσίδες είναι έντονα προεκτεταμένες, όπως φαίνεται και από τη δομική αξιολόγηση του υλικού, και δεν είναι ικανές να παραμορφωθούν περαιτέρω. Ως αποτέλεσμα, το δίκτυο που παράχθηκε, παρόλο που διαθέτει ένα κατάλληλο αριθμό σταυροδεσμών και τα μήκη των υποαλυσίδων είναι αρκετά μεγάλα, λόγω της διευθέτησης των υποαλυσίδων στο χώρο, είναι ιδιαίτερα δύσκαμπτο και δεν αποτελεί ένα ελαστομερές.

Βιβλιογραφία

(1) https://lammps.sandia.gov/

(2) Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms For Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics* 1995, *117*, 1-19.

(3) Anogiannakis S.D.; Tzoumanekas C.; Theodorou, D.N. Microscopic Description of Entanglements in Polyethylene Networks and Melts: Strong, Weak, Pairwise, and Collective Attributes. *Macromolecules* 2012, *45*, 9475-9492.

(4) Rubinstein, M.; Colby, R. *Polymer Physics*; Oxford University Press: Oxford, 2003

(5) Allen, M.; Tildesley, D. *Computer Simulation Of Liquids*; Clarendon Pr: Oxford, 1997.

(6) Tassios, D. *Applied Chemical Engineering Thermodynamics*; Springer Berlin / Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013.

(7) Polak, E.; Ribière, G. Note Sur La Convergence De Méthodes De Directions Conjuguées. *Revue française d'informatique et de recherche opérationnelle. Série rouge* 1969, *3*, 35-43.

(8) Zhang, L.; Zhou, W.; Li, D. A Descent Modified Polak–Ribière–Polyak Conjugate Gradient Method And Its Global Convergence. *IMA Journal of Numerical Analysis* 2006, *26*, 629-640.

5. Συμπεράσματα-Μελλοντικοί Στόχοι

Κανονικά ένα δυαδικό δίκτυο παρουσιάζει βελτιωμένες τελικές ιδιότητες. Δυστυχώς, το γεγονός αυτό δεν ήταν εφικτό να παρουσιαστεί με αποτελέσματα στην παρούσα εργασία. Με τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε εξασφαλίζεται η δικόρυφη κατανομή μηκών των υποαλυσίδων, αλλά δεν εξασφαλίζεται η μικρή διαταραχή διαμόρφωσής τους. Η μεθοδολογία οδήγησε σε ένα δίκτυο πολυαιθυλενίου με έντονα προεκτεταμένες αλυσίδες. Από το αποτέλεσμα αυτό μπορεί κανείς να αντιληφθεί σε πόσο μεγάλο βαθμό **μπορεί να επηρεάσει η δομή και η αρχιτεκτονική ενός υλικού τις τελικές ιδιότητες του**. Λόγω της διευθέτησης των αλυσίδων στο χώρο, όχι μόνο το τελικό δυαδικό δίκτυο δεν παρουσίαζε βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με ένα τυχαία συνδεδεμένο δίκτυο, αλλά **δεν συμπεριφερόταν ως ελαστομερές.** Αξίζει να σημειωθεί ωστόσο ότι, παρόλο που το τελικό δίκτυο δεν είναι αντιπροσωπευτικό ενός τυπικού δυαδικού ελαστομερικού δικτύου, τα δυαδικά τήγματα που παράχθηκαν είναι **αντιπροσωπευτικά** πραγματικών τηγμάτων.

Μέσα από την εργασία αυτή παράχθηκαν δύο βασικοί αλγόριθμοι: ένας για κοπή αλυσίδων και ένας για ομαδοποίηση και σταυροδέσμευση. Ο αλγόριθμος κοπής μπορεί να αποτελέσει ένα χρήσιμο εργαλείο για την επεξεργασία και τη παραγωγή νέων δειγμάτων. Ο αλγόριθμος για τη σταυροδέσμευση είναι ικανός να εντοπίσει άκρα αλυσίδων όσο το δυνατόν πιο κοντά και να τα σταυροδεσμεύσει και αποτελεί μια μορφή μονοβάθμιας (single-step) προσέγγισης που έχει εφαρμοστεί για τη παραγωγή ρητινών. Οι αλγόριθμοι αυτοί έχουν εφαρμοστεί και κατασκευαστεί για τη περίπτωση δείγματος γραμμικού πολυαιθυλενίου. Ωστόσο, η κεντρική διαδικασία θα μπορούσε να επεκταθεί και σε δείγματα άλλων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων. Επίσης, οι αλγόριθμοι μπορούν να βελτιωθούν με διάφορους τρόπους, όπως π.χ. να λαμβάνεται υπόψη παραπάνω από μια τιμή δραστικότητας για τη παραγωγή δειγμάτων. Βέβαια, ιδιαίτερη σημασία μπορεί να αποδοθεί στην επεξεργασία της μεθοδολογίας προκειμένου να είναι δυνατή η παραγωγή ενός ρεαλιστικού δυαδικού δικτύου. Σημαντικό είναι επίσης να τονίσουμε οτι οι αλγόριθμοι που επινοήθηκαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την δημιουργία αλληλοδιεισδυόντων δικτύων (interpenetrating networks).

Στη διαδικασία το πρόβλημα παρουσιάστηκε στο στάδιο της ενεργειακής ελαχιστοποίησης για τη διόρθωση των μηκών των δεσμών. Οπότε μία πιθανή προσέγγιση για τη λύση του προβλήματος θα μπορούσε να αποτελεί **η επεξεργασία της διαδικασίας της ενεργειακής ελαχιστοποίησης.** Για την ενεργειακή ελαχιστοποίηση μπορεί να αξιοποιηθεί μια διαδικασία παρόμοια με αυτή που εφαρμόστηκε από τους Theodorou and Suter (1985) [1]. Η διαδικασία αυτή αποτελείται από τρία βασικά στάδια:

1. Εφαρμόζεται αρχικά για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις δυναμικό μαλακής σφαίρας, οι ατομικές ακτίνες έχουν το μισό τους μέγεθος και δεν υπάρχουν περιορισμοί στην περιστροφή.

2. Εφαρμόζεται δυναμικό μαλακής σφαίρας, αλλά οι ατομικές ακτίνες έχουν το κανονικό τους μέγεθος και υπάρχουν περιορισμοί στην περιστροφή.
3. Τέλος, εφαρμόζονται όλες οι αλληλεπιδράσεις (πλήρες δυναμικό)

Με τη διαδικασία αυτή το σύστημα «αισθάνεται» αρχικά μόνο τις κύριες απωθητικές αλληλεπιδράσεις, διατηρώντας το χρόνο υπολογισμού μικρό. Στο δεύτερο βήμα επιτυγχάνονται οι περισσότερες επαναλήψεις για επίτευξη ενεργειακού ελαχίστου. Στο τρίτο βήμα λαμβάνονται υπόψη και οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις και τότε το σύστημα εμφανίζει ένα τελικό ενεργειακό ελάχιστο. Ουσιαστικά, θα πρέπει να μεταβληθούν οι παράμετροι του συστήματος και του δυναμικού που εφαρμόζεται για την ενεργειακή ελαχιστοποίηση.

Μία **άλλη προσέγγιση** για την επίλυση του προβλήματος περιλαμβάνει **τη τροποποίηση της βασικής μεθοδολογίας**. Η προσέγγιση αυτή στηρίζεται στον αλγόριθμο end-grafting [2] για την παραγωγή δικτύων, όπου με τη χρήση του κώδικα αυτού εξασφαλίζεται ότι η τελική διαμόρφωση δεν μεταβάλλεται σε μεγάλο βαθμό. Με τον αλγόριθμο αυτό δεν δεσμεύονται μόνο άκρα αλυσίδων μεταξύ τους, αλλά μπορούν να δεσμευθούν άκρα αλυσίδων με το κύριο μέρος άλλων αλυσίδων. Όμως, θα χρειαστούν τροποποιήσεις προκειμένου να δημιουργηθεί ένα δυαδικό δείγμα. Θα μπορούσε να αξιοποιηθεί και να τροποποιηθεί ο αλγόριθμος κοπής προκειμένου το πολυδιάσπαρτο δείγμα να κόβεται σε μακριές αλυσίδες και αλυσίδες με μήκος πολλαπλάσιο από το μήκος στόχο των κοντών. Δηλαδή, αν ο στόχος είναι να παραχθεί ένα δείγμα με μήκη N_{a} (κοντών υποαλυσίδων) και N_{b} (μακριών υποαλυσίδων), τότε αρχικά θα μπορούσε να κοπεί ένα πολυδιάσπαρτο δείγμα σε δείγμα με μήκη $2N_{\mathrm{a}}$ και N_{b}. Μετά για τη σταυροδέσμευση θα πρέπει κάθε αλυσίδα με μήκος $2N_{\mathrm{a}}$ να έχει σταυροδεσμό στο κέντρο και στα άκρα της και οι μακριές αλυσίδες να δεσμεύονται μόνο στα άκρα. Δεν είναι βέβαιο όμως ότι θα επιτευχθεί η επιθυμητή κατανομή με την εφαρμογή του end-grafting.

Προφανώς, η δεύτερη προσέγγιση είναι πιο χρονοβόρα και απαιτητική σε σχέση με τη πρώτη. Τα κατάλληλα βήματα θα ήταν να επιχειρηθεί να βελτιστοποιηθεί αρχικά η διαδικασία κατά την οποία διορθώνονται τα μήκη των δεσμών, όπου και παρουσιάζεται το κύριο πρόβλημα της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε. Αν αυτό αποτύχει θα πρέπει να αναθεωρηθεί η βασική μεθοδολογία για τη δημιουργία ενός δυαδικού ελαστομερούς.

Βιβλιογραφία

(1) Theodorou, D.N.; Suter, U. Detailed Molecular Structure Of A Vinyl Polymer Glass. *Macromolecules* 1985, *18*, 1467-1478.
(2) Anogiannakis S.D.; Tzoumanekas C.; Theodorou, D.N. Microscopic Description of Entanglements in Polyethylene Networks and Melts: Strong, Weak, Pairwise, and Collective Attributes. *Macromolecules* 2012, *45*, 9475-9492.