



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**Μεσοσκοπικές Προσομοιώσεις της Δυναμικής Τηγμάτων
Αστεροειδούς Πολυαιθυλενίου**

Αλέξανδρος Φ. Φίλιππας

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Θεόδωρος (Δώρος) Θεοδώρου, Καθηγητής ΕΜΠ

Διπλωματική Εργασία,

Αθήνα, Ιούνιος 2019

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	iii
Ευχαριστίες	v
Περίληψη	vi
ABSTRACT	vii
1 Εισαγωγή	1
1.1 Εφαρμογές.....	2
1.2 Πειραματικές παρατηρήσεις και θεωρητικές εκτιμήσεις ως προς τη δυναμική πολυμερικών τμημάτων	2
1.3 Μοντελοποίηση πολυμερικών τμημάτων στη μεσοκλίμακα	4
1.4 Σκοπός.....	5
2 Θεωρητικό μέρος	6
2.1 Δυναμική Brown	6
2.2 Διαμορφώσεις – Χαρακτηριστικά μεγέθους αλυσίδων	8
2.3 Ρεολογία.....	9
2.4 Μέση τετραγωνική μετατόπιση.....	10
2.5 Μοντέλο Rouse	11
2.6 Μοντέλο έρπυσης.....	12
2.7 Δυναμική αστεροειδών πολυμερών	13
2.8 Θεωρητικές εκτιμήσεις για τη δυναμική των αστεροειδών πολυμερών	14
3 Μεθοδολογία	16
3.1 Μεσοσκοπικό Μοντέλο.....	16
3.2 Ολοκλήρωση εξισώσεων Langevin.....	21
3.3 Ροή υπό σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης	22
3.4 Κινητική Προσομοίωση Monte Carlo	23
3.5 Παραμετροποίηση ολισθαινόντων ελατηρίων	27
3.6 Αρχικές Απεικονίσεις.....	28
4 Αποτελέσματα	30

4.1	Γυροσκοπική Ακτίνα.....	31
4.2	Μέση τετραγωνική μετατόπιση.....	32
4.3	Διαχυτότητα	35
4.4	Μέτρο χαλάρωσης τάσεων.....	37
4.5	Ιξώδες.....	39
5	Συμπεράσματα.....	42
6	Ανάπτυξη λογισμικού και μεθοδολογίας.....	44
	Βιβλιογραφία.....	45

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή μου Δώρο Θεοδώρου για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω υπό την επίβλεψη και σε συνεργασία με την ερευνητική του ομάδα τη διπλωματική μου εργασία. Μέσω του θέματος που μου ανέθεσε, απέκτησα πολλές γνώσεις πάνω στη φυσική των πολυμερών και στον τομέα της υπολογιστικής μηχανικής αλλά και επιστημονική ωριμότητα. Τον ευχαριστώ, επίσης, για την προθυμία του να μου δώσει τη συμβουλή του οποτεδήποτε την αναζήτησα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον Δρ. Άρη Σγούρο για την συνεχή του στήριξη και βοήθεια καθ'όλη τη διάρκεια της παρουσίας μου στο εργαστήριο. Οι γνώσεις και η εμπειρία του υπήρξαν καθοριστικές σε όλα τα στάδια της διπλωματικής μου εργασίας. Ευχαριστώ επίσης τον Δρ. Γρηγόρη Μεγαριώτη του οποίου η εμπειρία στο αντικείμενο που μελετούσα υπήρξε πολύ βοηθητική.

Κλείνοντας τον κύκλο των σπουδών μου θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την ανιδιοτελή στήριξη που μου παρείχαν.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της δυναμικής και της ρεολογίας αστεροειδών αλυσίδων πολυαιθυλενίου σε κατάσταση τήγματος. Τα συστήματα μελετήθηκαν σε μεσοσκοπικό επίπεδο με χρήση του κώδικα EMSIPON (Engine for Mesoscopic Simulations of Polymer Networks). Ο κώδικας είναι σχεδιασμένος να πραγματοποιεί προσομοιώσεις δυναμικής κατά Brown σε αλυσίδες υπερατόμων. Τα μοριακά βάρη που μελετήθηκαν βρίσκονται στην περιοχή όπου οι αλυσίδες θεωρούνται διαπλεγμένες. Οι διαπλοκές αναπαρίστανται με ελατήρια τα οποία ολισθαίνουν κατά μήκος του κορμού των αλυσίδων που συνδέουν. Η συμπεριφορά των ελατηρίων αυτών στην περιοχή του σημείου διακλάδωσης είναι καθοριστική για την αναπαραγωγή της πειραματικά παρατηρούμενης δυναμικής. Γι' αυτό τον λόγο εξετάζονται δύο διαφορετικές προσεγγίσεις ως προς τους κανόνες μεταπήδησης των ολισθαινόντων ελατηρίων στα σημεία διακλάδωσης. Κατόπιν δημιουργίας εξισορροπημένων αρχικών διαμορφώσεων, τα συστήματα υποβλήθηκαν σε προσομοιώσεις ισορροπίας στο κανονικό στατιστικό σύνολο. Μέσω της αυτοσυσχέτισης των στιγμιαίων τάσεων που καταγράφηκαν από τις προσομοιώσεις εξήχθη το μέτρο χαλάρωσης τάσεων και, με ολοκλήρωσή του, το ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης. Από την επεξεργασία των τροχιών των υπερατόμων εξήχθησαν η μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων συναρτήσει του χρόνου και, από την κλίση της τελευταίας σε μεγάλους χρόνους, ο συντελεστής αυτοδιάχυσης. Επιπλέον, υπολογίστηκε η μέση τετραγωνική μετατόπιση του σημείου διακλάδωσης των αλυσίδων, καθώς και των μέσων και των άκρων των κλάδων τους, συναρτήσει του χρόνου. Τέλος, εκτιμήθηκε η γυροσκοπική ακτίνα και έγινε σύγκριση με τη θεωρητικά προβλεπόμενη. Από τις προσομοιώσεις εκτός ισορροπίας υπολογίστηκε εκ νέου το ιξώδες μηδενικού και πεπερασμένου ρυθμού διάτμησης υποβάλλοντας τα συστήματα σε διαφορετικούς ρυθμούς διατμητικής παραμόρφωσης και εκτιμώντας τη μέση τιμή διατμητικής τάσης. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για το μη προσπελάσιμο σημείο διακλάδωσης είναι σε αρκετά καλή συμφωνία με το πείραμα.

ABSTRACT

The target of the present diploma thesis is the characterization of the dynamical, rheological and conformational properties of polyethylene star chains in the melt state. These systems were simulated at a mesoscopic level using the EMSIPON code (Engine for Mesoscopic Simulations of Polymer Networks). The aforementioned code is designed to carry out Brownian Dynamics simulations of chains consisting of coarse-grained beads. The molecular weights of the chosen systems correspond to the entangled regime of polyethylene. In this model, the topological constraints are represented by slip-springs; dynamic entropic springs which slide along the contours of the chains. The behavior of the slip-springs when approaching the branch point is pivotal for the reproduction of the experimentally observed dynamics. For this reason, two different approaches are tested in this work. Upon creating equilibrated initial configurations, the systems were subjected to equilibrium simulations in the canonical statistical ensemble. From the time evolution of stresses throughout the simulation, the shear relaxation modulus was extracted and, through integration, the zero shear viscosity. From the beads' trajectories, the mean square displacement of the center of mass of the chains was obtained as a function of time. The self-diffusion coefficient was extracted from long-time slope of the latter (Fickian regime). Furthermore, the mean square displacement with time of the branch points, the mid points and the end points of the arms were extracted. The radius of gyration was also calculated and compared against theoretical prediction. In addition, the shear-viscosity was estimated through non-equilibrium Couette flow simulations, by subjecting the systems to different shear rates and estimating the plateau value the shear stress upon reaching a steady state. The simulation results for the non-accessible branch point are in favorable agreement with the experiment.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ετήσια παραγωγή συνθετικών πολυμερών ανέρχεται σε αρκετά εκατομμύρια τόννους και αυξάνεται διαρκώς. Πριν διατεθούν στην αγορά με τη μορφή των κοινών πλαστικών ή ελαστικών, η χημική κατεργασία και μορφοποίησή τους λαμβάνει χώρα στην κατάσταση τήγματος. Κατά συνέπεια, η κατανόηση της ρεολογίας τους είναι καθοριστική για την βελτιστοποίηση των διεργασιών αυτών. Ωστόσο, η ρεολογία των πολυμερικών τηγμάτων διέπεται από εξαιρετικά περίπλοκα φαινόμενα. Τα εν λόγω φαινόμενα εκπηγάζουν από το ασυνήθιστα ευρύ φάσμα διεργασιών χαλάρωσης που χαρακτηρίζει τη δυναμική των πολυμερικών αλυσίδων. Οι μηχανισμοί χαλάρωσης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την αρχιτεκτονική των αλυσίδων και την κατανομή των μοριακών βαρών τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το γεγονός ότι ένα γραμμικό μόριο και ένα διακλαδωμένο ίδιου μοριακού βάρους εμφανίζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς τη δυναμική τους. Η κατανόηση της συσχέτισης μεταξύ των χαρακτηριστικών των διακλαδώσεων και της δυναμικής ενός πολυμερούς είναι ένα ενεργό πεδίο έρευνας στη φυσική των πολυμερών.

Σε θερμοκρασίες υψηλότερες του σημείου τήξης και υαλώδους μετάπτωσης τα πολυμερή χαρακτηρίζονται ως ιξωδοελαστικά υλικά. Η απόκρισή τους σε παραμόρφωση εμφανίζει χαρακτηριστικά τόσο ελαστικών στερεών όσο και ιξωδών υγρών. Προκειμένου να εκτιμηθεί η συμπεριφορά των ιξωδοελαστικών υλικών έχουν αναπτυχθεί μηχανικά ανάλογα που τα προσομοιάζουν. Εντούτοις, τα πραγματικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα δεν μπορούν να περιγραφούν από απλά μακροσκοπικά μοντέλα.¹

Η ανάγκη για βελτιστοποίηση των διεργασιών μορφοποίησης πολυμερών καθιστά τις υπολογιστικές προσομοιώσεις πολύτιμο εργαλείο. Μακροσκοπικές προσομοιώσεις πραγματοποιούνται σε βιομηχανικό επίπεδο, ωστόσο, η σύνδεση της μοριακής δομής με την απόκριση δεν γίνεται το ίδιο αποτελεσματικά. Οι λεπτομερείς προσομοιώσεις μοριακής

δυναμικής είναι αρκετά χρονοβόρες οι προσομοιώσεις γίνονται σε κλίμακες χρόνου και χώρου που συνταντώνται στην πράξη.

1.1 Εφαρμογές

Τα διακλαδωμένα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε πολλές πρακτικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, τις τελευταίες δεκαετίες, τα αστεροειδή πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως χορήγηση φαρμάκων, μεταφορά γονιδίων, ιατρικές συσκευές, αντιμικροβιακά βιοϋλικά. Τα συγκεκριμένα πολυμερή επιδεικνύουν αρκετά ελκυστικές φυσικοχημικές ιδιότητες, χαμηλό ιξώδες σε διαλύματα και δυνατότητα δημιουργίας καψουλών. Επιπλέον, τα γραμμικά πολυμερή τα οποία μορφοποιούνται σε κατάσταση τήγματος συνήθως εμφανίζουν ένα μικρό ποσοστό διακλαδώσεων, είτε στοχευμένα είτε λόγω αδυναμίας αποφυγής της δημιουργίας διακλαδώσεων κατά τη σύνθεση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE, VLDPE).

1.2 Πειραματικές παρατηρήσεις και θεωρητικές εκτιμήσεις ως προς τη δυναμική πολυμερικών τηγμάτων

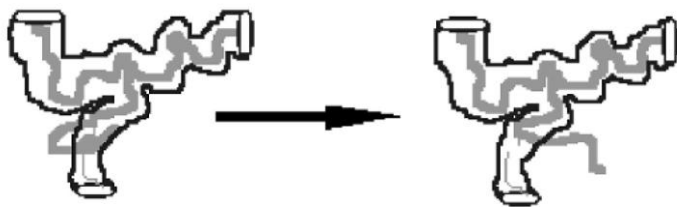
Η πολυπλοκότητα των πολυμερικών συστημάτων φαίνεται χαρακτηριστικά στις εξαρτήσεις που παρουσιάζουν οι ιδιότητές τους από το μοριακό βάρος των αλυσίδων. Τυπική περίπτωση αποτελεί η εξάρτηση του ιξώδους των γραμμικών αλυσίδων από το μοριακό βάρος. Για χαμηλά μοριακά βάρη, κάτω από μία κρίσιμη τιμή, το ιξώδες αυξάνει γραμμικά με το μοριακό βάρος, ενώ πάνω από την κρίσιμη τιμή το ιξώδες είναι ανάλογο του μοριακού βάρους εις την δύναμη 3.4.² Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης εμφανίζει τρεις διαφορετικές περιοχές ως προς την εξάρτησή του από το μοριακό βάρος. Αρχικά σε μικρά μοριακά βάρη ακολουθεί μία φθίνουσα τάση της μορφής $D \sim M^{-b}$ με $b > 1$. Η εξάρτηση αυτή οφείλεται στο μεγαλύτερο ελεύθερο όγκο που προσδίδουν τα άκρα των αλυσίδων για μοριακή κίνηση σε σχέση με τα εσωτερικά τμήματα. Για ενδιάμεσα μοριακά βάρη, εντοπίζεται μια περιοχή στην οποία η δυναμική περιγράφεται από το μοντέλο Rouse και $D \sim M^{-2}$. Σε μεγάλα μοριακά βάρη ο συντελεστής διάχυσης φθίνει απότομα με το μοριακό βάρος και στην περίπτωση του πολυαιθυλενίου είναι ανάλογος του $M^{-2.3}$.³

Η ιδιαιτερότητα των εν λόγω εξαρτήσεων στην περιοχή μεγάλων μοριακών βαρών έχει αποδοθεί στην ύπαρξη των “διαπλοκών” (entanglements). Οι διαπλοκές συνιστούν τους τοπολογικούς περιορισμούς που υφίστανται οι αλυσίδες λόγω των γειτόνων τους, έχοντας ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση της διάχυσής τους. Το πιο επιτυχημένο και λεπτομερές μοριακό μοντέλο για διαπλεγμένες αλυσίδες αποτελεί το μοντέλο του σωλήνα (tube model), το οποίο αναπτύχθηκε από τους Doi και Edwards,⁴ και βασίστηκε στην υπόθεση έρπυσης ή αλλιώς οφιοειδούς κίνησης (reptation) του de Gennes.⁵ Η βασική θεώρηση του μοντέλου είναι ότι οι αλυσίδες περιορίζονται από τους γείτονές τους σε μία σωληνοειδή περιοχή, εντός της οποίας η κίνηση κάθετα ως προς το σκελετό της αλυσίδας είναι πολύ πιο δύσκολη απ’ ό,τι η κίνηση κατά μήκος της αλυσίδας. Η αναλυτική λύση του μοντέλου προβλέπει εξάρτηση του ιξώδους ανάλογη προς την τρίτη δύναμη του μοριακού βάρους. Παρότι, ποιοτικά, το μοντέλο του σωλήνα επιτυγχάνει να ερμηνεύσει τις πειραματικές παρατηρήσεις σε ικανοποιητικό βαθμό, αποτυγχάνει στις ποσοτικές προβλέψεις.

Συγκεκριμένα, οι πειραματικοί νόμοι κλίμακας (στην περίπτωση του γραμμικού πολυαιθυλενίου, $D \sim M^{-2.3}$, $\eta \sim M^{3.4}$) παρουσιάζουν ισχυρότερες εξαρτήσεις από εκείνες που προβλέπονται από το μοντέλο της έρπυσης.⁶ Ένας προφανής υπαίτιος γι’ αυτήν την αμεσότερη χαλάρωση είναι το γεγονός ότι το μοντέλο έρπυσης αναπτύχθηκε για μία αλυσίδα που κινείται σε μια διάταξη σταθερών εμποδίων. Επεξηγηματικά, τα εμπόδια αποτελούν έναν τρόπο περιγραφής των διαπλοκών με άλλες αλυσίδες και, επειδή όλες οι αλυσίδες κινούνται, ορισμένες διαπλοκές θα πρέπει να εξαφανίζονται καθώς η υπό θεώρηση αλυσίδα έρπει. Ο προκείμενος μηχανισμός είναι γνωστός ως απελευθέρωση περιορισμών (constraint release),⁷ και επειδή επιταχύνει τη χαλάρωση των αλυσίδων θα μπορούσε να εξηγήσει γιατί το ιξώδες είναι χαμηλότερο και ο συντελεστής αυτοδιάχυσης υψηλότερος σε σύγκριση με την απλή έρπυση. Μια δεύτερη διόρθωση, γνωστή με τον όρο «διακυμάνσεις του μήκους περιγράμματος της αλυσίδας» (Contour Length Fluctuations),⁷ μπορεί να αναπαραγάγει αρκετά ικανοποιητικά τις πειραματικές εξαρτήσεις των η και D . Η διαδικασία αυτή περιγράφει τις πιθανές διακυμάνσεις του μήκους του σωλήνα γύρω από τη μέση τιμή του.

Μια απλή μεταβολή στην αρχιτεκτονική του πολυμερούς, όπως η προσθήκη ενός κλάδου σε μία γραμμική αλυσίδα που οδηγεί στη δημιουργία ενός αστεροειδούς πολυμερούς, αλλάζει άρδην τη δυναμική του. Σε ένα αστεροειδές πολυμερές με f κλάδους ($f \geq 3$), η έρπυση είναι ισχυρά παρεμποδισμένη καθότι προϋποθέτει την ανάσυρση $f-1$ κλάδων μέσα σε έναν

σωλήνα, μια διαδικασία εξαιρετικά ασύμφορη εντροπικά. Το σημείο διακλάδωσης παραμένει εντοπισμένο σε μία περιοχή διαστάσεων της τάξης της διαμέτρου του σωλήνα, μέχρις ότου κάποιος κλάδος να αναδιαταχθεί είτε μέσω διακύμανσης του μήκους περιγράμματος είτε μέσω απελευθέρωσης περιορισμών. Η αναδιάταξη του κλάδου (βλέπε **Σχήμα 1.1**) συνίσταται στην επαναδιαγραφή του πρωτογενούς δρόμου από το ελεύθερο άκρο του εν λόγω κλάδου μέχρι την αφετηρία του στο σημείο διακλάδωσης. Κάθε φορά που το ελεύθερο άκρο διεισδύει μέχρι το σημείο διακλάδωσης, διαφεύγει από τον αρχικό σωλήνα και δημιουργεί έναν καινούριο.⁸ Παρότι οι θεωρίες που βασίζονται στο μοντέλο του σωλήνα παρέχουν σε ικανοποιητικό βαθμό ημιποσοτικές προβλέψεις για τη δυναμική και ρεολογική απόκριση των διαφόρων διακλαδωμένων πολυμερών, αδυνατούν να δώσουν μια ολοκληρωμένη εικόνα για την επίδραση του σημείου διακλάδωσης.



Σχήμα 1.1. Αναδιάταξη κλάδου.⁹

1.3 Μοντελοποίηση πολυμερικών τμημάτων στη μεσοκλίμακα

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί αρκετές μεθοδολογίες στις οποίες μέσω προσομοιώσεων επιχειρείται να συσχετιστεί η μικροσκοπική εικόνα με τις μακροσκοπικά παρατηρούμενες δυναμικές και ρεολογικές ιδιότητες. Τα μοντέλα των ολισθαινόντων συνδέσμων (slip-link) και των ολισθαινόντων ελατηρίων (slip-spring) έχουν σημειώσει ιδιαίτερη επιτυχία στην κατεύθυνση αυτή.¹⁰⁻¹² Η ιδιαιτερότητά τους εντοπίζεται στη διαφορετική αντιμετώπιση των τοπολογικών περιορισμών. Οι διαπλοκές θεωρούνται αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε ζεύγη αλυσίδων και αναπαρίστανται ως προσωρινοί δεσμοί που μπορούν να δημιουργηθούν ή να καταστραφούν υπακούοντας συγκεκριμένους κανόνες. Τα μοντέλα αυτά αναπαράγουν αρκετά καλά τις πειραματικές παρατηρήσεις και, έχοντας ξεκινήσει

από τα γραμμικά πολυμερή, επεκτείνονται και προς τα διακλαδωμένα. Ωστόσο, η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί σε διακλαδωμένα πολυμερή είναι περιορισμένη.

1.4 Σκοπός

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής είναι η επέκταση του υπολογιστικού κώδικα EMSIPON, ο οποίος αναπτύχθηκε από την ερευνητική ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών,^{13,14} ώστε να μπορεί να προσομοιώνει διακλαδωμένα πολυμερή. Η μελέτη επικεντρώνεται στα συμμετρικά αστεροειδή πολυμερή τριών βραχιόνων ως το απλούστερο σύστημα που συναντάται στα διακλαδωμένα συστήματα με απότερο στόχο την προσομοίωση γενικών αρχιτεκτονικών διακλαδωμένων. Οι περισσότερες εφαρμογές στις οποίες συναντώνται διακλαδωμένα συστήματα είναι σε μορφή διαλυμάτων. Η προσομοίωση διαλυμάτων πραγματοποιείται ορθότερα λαμβάνοντας υπόψη της υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις (Dissipative Particle Dynamics) και ήδη ο κώδικας επεκτείνεται προς αυτήν την κατεύθυνση. Χρησιμοποιώντας τις προσεγγίσεις που προκύπτουν από την παρούσα εργασία και λόγω κοινών χαρακτηριστικών που εμφανίζουν τήγματα και διαλύματα, θα είναι δυνατόν να προσομοιωθούν διαλύματα διακλαδωμένων πολυμερών που συναντώνται στην πράξη.

Συστήματα διαφορετικών μοριακών βαρών υποβάλλονται σε μεσοσκοπικές προσομοιώσεις Δυναμικής Brown για χρονικά διαστήματα κατάλληλα για την εξαγωγή δομικών, δυναμικών και ρεολογικών ιδιοτήτων. Επιπλέον, πραγματοποιούνται προσομοιώσεις εκτός ισορροπίας υπό σταθερό ρυθμό διατμητικής παραμόρφωσης. Από τις προαναφερθείσες προσομοιώσεις εξάγεται ο συντελεστής αυτοδιάχυσης, το ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης, το μέτρο χαλάρωσης τάσεων και η γυροσκοπική ακτίνα, εξετάζονται οι εξαρτήσεις τους από το μοριακό βάρος και συγκρίνονται με το πείραμα. Οι ιδιότητες μελετώνται με δύο διαφορετικές προσεγγίσεις όσον αφορά τη συμπεριφορά του σημείου διακλάδωσης, προκειμένου να αξιολογηθούν οι κανόνες που χρησιμοποιούνται στο μεσοσκοπικό μοντέλο.

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Δυναμική Brown

Οι συμβατικές μέθοδοι προσομοίωσης, όπως η Μοριακή Δυναμική και η Monte Carlo,¹⁵ παρότι είναι πολύ καλώς δομημένες και υλοποιούνται μέσω πολύ αποτελεσματικών αλγορίθμων που έχουν αναπτυχθεί και ακόμα αναπτύσσονται γι' αυτό το σκοπό, έχουν περιορισμένη χρησιμότητα για προσομοίωση συστημάτων σε μεγάλους χρόνους. Με τα διαθέσιμα υπολογιστικά μέσα, μία προσομοίωση μοριακής δυναμικής μπορεί να φτάσει μέχρι και χρόνους της τάξης του μs , με αποτέλεσμα μόνο φαινόμενα με χαρακτηριστικούς χρόνους βραχύτερους από μs να μπορούν να μελετηθούν. Προκειμένου να εξετασθούν φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερη κλίμακα χρόνου και χώρου, έχουν επινοηθεί πολυάριθμες μέθοδοι αδροποίησης (coarse-graining) της μοριακής αναπαράστασης, καθώς και στρατηγικές προσομοιώσεων σε πολλαπλές κλίμακες. Συγκεκριμένα, σε συστήματα που εμφανίζουν βαθμούς ελευθερίας με ένα ευρύ φάσμα χαρακτηριστικών χρόνων, όπου ενδιαφέρουν κυρίως οι διαδικασίες βραδείας μεταβολής, επιχειρείται οι ταχέως μεταβαλλόμενοι βαθμοί ελευθερίας να αντιμετωπιστούν κατά ένα συλλογικό τρόπο, χάνοντας εν μέρει σε λεπτομερή περιγραφή, κερδίζοντας όμως σε υπολογιστικό χρόνο. Μία τέτοια προσέγγιση επιτυγχάνεται θεωρώντας ότι το σύστημα περιγράφεται από τη δυναμική Brown. Ο πρώτος που ουσιαστικά κατέστρωσε μαθηματικά την κίνηση Brown ήταν ο Einstein, το 1905. Με την προκειμένη μέθοδο, αν μπορεί να ταυτοποιηθεί ένα υποσύνολο ταχέως κινουμένων σωματιδίων ενός συστήματος των οποίων οι λεπτομέρειες κίνησης είναι ελάσσονος σημασίας, η επίπτωση του υποσυνόλου αυτού πάνω στους υπόλοιπους βαθμούς ελευθερίας μπορεί να περιγραφεί συλλογικά. Επί παραδείγματι, σε ένα διάλυμα ενός μακρομορίου, τα μόρια του διαλύτη αντιμετωπίζονται ως ένα «λουτρό», μία δεξαμενή θερμότητας, το οποίο αλληλεπιδρά με τους αργούς βαθμούς ελευθερίας, που

περιγράφουν τη θέση, τον προσανατολισμό και τη διαμόρφωση του μακρομορίου. Ωστόσο, οι κρούσεις τους και οι αλληλεπιδράσεις τους με τα υπόλοιπα σωματίδια είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη και να περιγραφούν με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη αξιοπιστία. Αυτό σημαίνει ότι στις εξισώσεις κίνησης των μελετώμενων σωματιδίων πρέπει να συμπεριληφθούν τόσο οι συστηματικές δυνάμεις που δέχονται από το περιβάλλον τους, όσο και οι τυχαίες-ασυσχέτιστες δυνάμεις και δυνάμεις τριβής που τους ασκούνται από το «λουτρό». Το πεδίο αυτό καλείται δυναμική Langevin, από την οποία προκύπτει η δυναμική Brown υπό ορισμένες προϋποθέσεις. Στη δυναμική Langevin, για την περιγραφή της κίνησης ενός νανοσωματιδίου κινούμενου ελεύθερα μέσα σε ένα διαλύτη προστίθεται μια δύναμη τριβής, ανάλογη της ταχύτητας, που ασκείται στο σωματίδιο προκειμένου να αναπαραστήσει την απώλεια κινητικής ενέργειας που επιφέρει η ύπαρξη του «λουτρού». Η απολεσθείσα ενέργεια λόγω τριβής αντισταθμίζεται από μία τυχαία δύναμη η οποία προσθέτει κινητική ενέργεια στο σωματίδιο.¹⁶

Στην απλούστερη περίπτωση, η τυχαία δύναμη έχει χαρακτηριστικά λευκού θορύβου και η δύναμη τριβής είναι ανάλογη της στιγμιαίας ταχύτητας του σωματιδίου. Η εξίσωση κίνησης του σωματιδίου μετασχηματίζεται στη στοχαστική διαφορική εξίσωση:

$$m\dot{\mathbf{v}}(t) = \mathbf{F}(\{\mathbf{r}(t)\}) - \zeta \mathbf{v}(t) + \mathbf{R}(t) \quad 2.1$$

όπου \mathbf{F} η συστηματική δύναμη και ζ ο συντελεστής τριβής.

Η τυχαία δύναμη, $\mathbf{R}(t)$, είναι μία στοχαστική συνάρτηση γνωστή μόνο μέσω των στατιστικών της ιδιοτήτων:

$$\langle R_\alpha(0) \cdot R_\beta(t) \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{\alpha\beta} \delta(t) \quad 2.2$$

$$\langle R_\alpha(t) \rangle = 0 \quad 2.3$$

$$\langle v_\alpha(0) \cdot R_\beta(t) \rangle = 0 \quad 2.4$$

$$\langle r_\alpha(0) \cdot R_\beta(t) \rangle = 0 \quad 2.5$$

όπου $\langle \dots \rangle$ συμβολίζει τη μέση τιμή στατιστικού συνόλου ομοειδών σωματιδίων, α και β δείκτες διευθύνσεων (1, 2, 3 για x, y, z).

2.2 Διαμορφώσεις – Χαρακτηριστικά μεγέθους αλυσίδων

Η τρισδιάστατη δομή που υιοθετούν οι πολυμερικές αλυσίδες στο χώρο επηρεάζουν καθοριστικά τις ιδιότητες τους. Η χημεία του πολυμερούς, δηλαδή το μονομερές από το οποίο προέκυψε, καθώς και οι αντιδράσεις πολυμερισμού δημιουργούν ένα μακρομόριο με συγκεκριμένη συνδεσμολογία, περιορισμούς κίνησης, περιστροφής και κάμψης. Οι διαμορφώσεις που θα λάβουν οι πολυμερικές αλυσίδες στο χώρο εξαρτώνται από τα προαναφερόμενα χαρακτηριστικά τους. Ωστόσο, οι συνδυασμοί που μπορούν να προκύψουν σε μία αλυσίδα είναι πρακτικά άπειροι, οπότε οι δομικές ιδιότητες των αλυσίδων χαρακτηρίζονται μέσω στατιστικών προσεγγίσεων.

Δύο βασικά στατιστικά μεγέθη που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη μελέτη των διαμορφώσεων των πολυμερικών αλυσίδων είναι η μέση τιμή της απ' άκρου εις άκρον αποστάσεως και η γυροσκοπική ακτίνα. Μια γραμμική αλυσίδα $n+1$ ατόμων περιέχει n δεσμούς μήκους b . Οι δεσμοί αυτοί μπορεί να είναι είτε πραγματικοί ομοιοπολικοί δεσμοί, είτε «ισοδύναμοι δεσμοί» που χρησιμοποιούνται για μία προσεγγιστική περιγραφή του μακρομορίου. Το ίδιο ισχύει και για τα άτομα. Εάν αυθαίρετως επιλεγθεί το ένα άκρο ως αρχή τον αξόνων, ο κάθε δεσμός μπορεί να αντιπροσωπευθεί από ένα διάνυσμα, \mathbf{b}_i , με $i=1,2,3,\dots,n$. Το στιγμιαίο από άκρου εις άκρον διάνυσμα, \mathbf{R} , είναι το άθροισμα των διανυσματικών δεσμών²:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^n \mathbf{b}_i \quad 2.6$$

Κάθε μεμονωμένη αλυσίδα θα έχει διαφορετικά διανύσματα δεσμών και, κατ' επέκταση, διαφορετικά από άκρου εις άκρον διανύσματα. Λαμβάνοντας μέση τιμή πάνω σε όλες τις διαμορφώσεις μίας αλυσίδας ή τη μέση τιμή ενός συνόλου ομοίων αλυσίδων (μέση τιμή στατιστικού συνόλου) προκύπτει :

$$\langle \mathbf{R} \rangle = 0 \quad 2.7$$

Για μία αλυσίδα ελεύθερων συνδέσμων, δηλαδή μία αλυσίδα στην οποία όλα τα μήκη δεσμών είναι σταθερά και ίσα με b και οι διαδοχικές κατευθύνσεις δεσμών είναι πλήρως ασυσχέτιστες μεταξύ τους, ισχύει:²

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = nb^2 \quad 2.8$$

Παρότι το μέγεθος γραμμικών πολυμερών μπορεί να χαρακτηριστεί από την από άκρου εις άκρον απόσταση, δεν ισχύει το ίδιο και για διακλαδωμένα πολυμερή. Στις διακλαδωμένες αλυσίδες δεν μπορεί να ορισθεί από άκρου εις άκρον απόσταση, λόγω των πολλών άκρων τους. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται ένα άλλο χαρακτηριστικό μέγεθος των αλυσίδων, η γυροσκοπική ακτίνα. Το μέσο τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας ορίζεται ως το μέσο τετράγωνο των αποστάσεων μεταξύ των μονομερών και του κέντρου μάζας του πολυμερούς σε μία δεδομένη διαμόρφωση:²

$$R_g^2 = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{CM})^2 \quad 2.9$$

Ωστόσο, στον υπολογισμό της γυροσκοπικής ακτίνας χρησιμοποιείται κυρίως η ισοδύναμη σχέση:

$$R_g^2 = \frac{1}{(n+1)^2} \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)^2 \quad 2.10$$

Η γυροσκοπική ακτίνα για μία γραμμική αλυσίδα n ελευθέρων συνδέσμων προκύπτει:

$$R_g^2 = \frac{nb^2}{6} \quad 2.11$$

Αντίστοιχα, για ένα συμμετρικό αστεροειδές πολυμερές με f κλάδους και n_{arm} αριθμό ισοδύναμων δεσμών ανά κλάδο:¹⁷

$$R_g^2 = \frac{n_{arm}b^2}{6} \left(3 - \frac{2}{f} \right) \quad 2.12$$

2.3 Ρεολογία

Οι γραμμικές ρεολογικές ιδιότητες ενός τήγματος μπορούν να χαρακτηρισθούν από το μέτρο χαλάρωσης τάσεων. Το μέτρο χαλάρωσης τάσεων $G(t)$ ορίζεται ως ο λόγος της εναπομένουσας τάσης στο υλικό σε χρόνο t , όταν αυτό υποβληθεί σε βηματική διατμητική παραμόρφωση γ τη χρονική στιγμή $t = 0$, προς το μέγεθος αυτής της παραμόρφωσης:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} \quad 2.13$$

Τα υλικά επιδεικνύουν γραμμική απόκριση για μικρές τιμές εφαρμοζόμενης παραμόρφωσης. Στη γραμμική περιοχή το μέτρο χαλάρωσης τάσεων είναι ανεξάρτητο από το μέγεθος της παραμόρφωσης και ισχύει η αρχή της υπέρθεσης του Boltzmann:¹⁸

$$\sigma(t) = \sum_i G(t-t_i)\Delta\gamma_i \quad 2.14$$

Δηλαδή η εναπομένουσα τάση στο υλικό τη χρονική στιγμή t είναι αποτέλεσμα μικρών παραμορφώσεων που εφαρμόστηκαν στο παρελθόν σε χρονικές στιγμές t_i . Η σχέση 2.14 μπορεί να μετασχηματισθεί αξιοποιώντας τον ορισμό του ρυθμού παραμόρφωσης:

$$\sigma(t) = \sum_i G(t-t_i)\dot{\gamma}_i\Delta t \quad 2.15$$

Αν το ιστορικό παραμόρφωσης μπορεί να περιγραφεί από μία παραγωγίσιμη συνάρτηση του χρόνου, τότε το άθροισμα στη 2.15 αντικαθίσταται από ολοκλήρωμα σε όλους τους παρελθόντες χρόνους:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\dot{\gamma}(t')dt' \quad 2.16$$

Για σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης:

$$\sigma(t) = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^t G(t-t')dt' = \dot{\gamma} \int_0^{\infty} G(s)ds \quad 2.17$$

Χρησιμοποιώντας τον νόμο του Νεύτωνα για το διατμητικό ιξώδες:

$$\eta = \int_0^{\infty} G(s)ds \quad 2.18$$

2.4 Μέση τετραγωνική μετατόπιση

Η μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD – Mean Square Displacement) είναι μία ποσότητα που χρησιμοποιείται για να εκτιμηθεί η διάχυση σωματιδίων. Η μέση τετραγωνική μετατόπιση ενός σωματιδίου i με διάνυσμα θέσης $\mathbf{R}_i(t)$ σε μία αλυσίδα δίνεται από

$$g_1(i, t) = \langle (\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(0))^2 \rangle \quad 2.19$$

Η μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας δίνεται από

$$g_3(t) = \langle (\mathbf{R}_{\text{CM}}(t) - \mathbf{R}_{\text{CM}}(0))^2 \rangle \quad 2.20$$

Από την κλίση των δύο αυτών ποσοτήτων σε μεγάλους χρόνους μπορεί να εκτιμηθεί ο συντελεστής διάχυσης, είτε υπολογιστικά είτε πειραματικά.

2.5 Μοντέλο Rouse

Το μοντέλο Rouse παρέχει αναλυτικές εκφράσεις για όλες τις παρατηρήσιμες δυναμικές ιδιότητες γραμμικών αλυσίδων.⁴ Η αλυσίδα αντιμετωπίζεται ως ένα σύνολο $n+1$ υπερατόμων, μεγέθους περίπου ενός τμήματος Kuhn, συνδεδεμένων με n εντροπικά ελατήρια. Τα υπεράτομα θεωρούνται σωματίδια Brown και η εξίσωση κίνησής τους είναι η εξίσωση Langevin:¹⁹

$$\zeta \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{3k_B T}{b_K^2} (\mathbf{r}_{i+1} - 2\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_{i-1}) + \mathbf{R}_i(t) \quad 2.21$$

όπου b_K , το μήκος ενός χαρακτηριστικού τμήματος Kuhn. Οι τροχιές διαμορφώνουν ένα σύστημα συζευγμένων στοχαστικών διαφορικών εξισώσεων, από τη λύση του οποίου προκύπτουν οι χαρακτηριστικοί χρόνοι των κινήσεων υποτμημάτων της αλυσίδας. Το φάσμα των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης δίνεται από την παρακάτω σχέση:⁴

$$\tau_p = \frac{\zeta b_K}{12k_B T} \sin^{-2} \left(\frac{\pi p}{2(n+1)} \right) \quad 2.22$$

Ο μέγιστος χρόνος χαλάρωσης, ο οποίος στη βιβλιογραφία συναντάται και ως χρόνος χαλάρωσης Rouse τ_R , είναι:²

$$\tau_R \approx \frac{\zeta b_K^2 (n+1)^2}{3\pi^2 k_B T} \quad 2.23$$

Επιπλέον, συχνά χρησιμοποιείται και ο χρόνος χαλάρωσης τμήματος Kuhn, τ_0 , ίσος με:

$$\tau_0 \approx \frac{\zeta b_K^2}{3\pi^2 k_B T} \quad 2.24$$

Από τη σχέση 2.23 είναι εμφανές ότι ο μέγιστος χρόνος χαλάρωσης της αλυσίδας αυξάνει αναλογικά με το τετράγωνο του μήκους της.

Από το μοντέλο Rouse προκύπτει, μεταξύ άλλων, η μέση τετραγωνική μετατόπιση του κάθε υπερατόμου, καθώς και το μέτρο χαλάρωσης τάσεων. Και στις δύο περιπτώσεις διακρίνονται τρεις περιοχές:

$$g_1(t) \sim \begin{cases} t^{1/2}, & \tau_0 < t < \tau_R \\ t, & t > \tau_R \end{cases} \quad 2.24$$

$$G(t) \sim \begin{cases} t^{-1/2}, & \tau_0 < t < \tau_R \\ \frac{1}{n} \exp\left(-\frac{2t}{\tau_R}\right), & t > \tau_R \end{cases} \quad 2.25$$

2.6 Μοντέλο έρπυσης

Η υπόθεση έρπυσης θεωρεί ότι η αλυσίδα είναι εγκλωβισμένη σε ένα δίκτυο εμποδίων από το οποίο ξεφεύγει έρποντας κατά μήκος του περιγράμματός της. Οι περιβάλλουσες αλυσίδες δημιουργούν ένα νοητό σωλήνα κατά μήκος του οποίου η αλυσίδα μπορεί και κινείται. Η διάμετρος του σωλήνα, a , αντιστοιχεί στο μήκος του απ' άκρου εις άκρον διανύσματος μίας διαπλοκής:

$$a \approx bN_e^{1/2} \quad 2.26$$

Ο χρόνος μέσα στον οποίο ένα τμήμα με N_e μονομερή κινείται σε απόσταση ίση με τη διάμετρο του σωλήνα συμβολίζεται με τ_e και είναι περίπου ίσος με:⁴

$$\tau_e \approx \frac{a^4 \zeta}{k_B T b_K^2} \quad 2.27$$

Ο χρόνος τ_e αντιστοιχεί στο χρόνο που για πρώτη φορά τμήματα της αλυσίδας αισθάνονται την ύπαρξη περιορισμών στην κίνησή τους από το περιβάλλον τους.

Οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες των διαπλεγμένων αλυσίδων και η δυναμική τους σε μεγάλους χρόνους εξαρτάται άμεσα από τον μέγιστο χρόνο χαλάρωσής τους, ο οποίος ισούται με:⁴

$$\tau_D = \frac{(n+1)^3 \zeta b_K}{\pi^2 k_B T a^2} \quad 2.28$$

και αντιστοιχεί στο χρόνο που η πρωτογενής αλυσίδα χρειάζεται για να εξαλείψει τελείως τον αρχικό σωλήνα και να διαγράψει ένα νέο.

Η μέση τετραγωνική μετατόπιση των τμημάτων σε χρόνους μικρότερους του τ_e προσομοιάζει την κίνηση Rouse σε μικρούς χρόνους $\tau_e \ll \tau_R$. Για ενδιάμεσους χρόνους $\tau_e < t < \tau_R$, η κίνηση της αλυσίδας είναι αντίστοιχη με αυτήν για χρόνους μικρότερους του τ_e με τη διαφορά ότι

μπορεί να κινηθεί μόνο κατά μήκος του σωλήνα και, συνεπώς, γίνεται βραδύτερη. Όταν $t > \tau_R$, η αλυσίδα κινείται κατά Rouse πάνω στον πρωτογενή δρόμο μέχρι τον χρόνο τ_D όπου και η αλυσίδα έχει πια διαχυθεί έξω από τον αρχικό σωλήνα και ακολουθεί απλή διαχυτική συμπεριφορά.⁴ Συνοψίζοντας:

$$g_i(t) \sim t^{1/2} \quad t < \tau_e \quad 2.29$$

$$g_i(t) \sim t^{1/4} \quad \tau_e < t < \tau_R \quad 2.30$$

$$g_i(t) \sim t^{1/2} \quad \tau_R < t < \tau_D \quad 2.31$$

$$g_i(t) \sim t \quad t > \tau_D \quad 2.32$$

2.7 Δυναμική αστεροειδών πολυμερών

Όπως αναφέρθηκε, η ύπαρξη διακλαδώσεων επιβραδύνει τη δυναμική των αλυσίδων. Τα αστεροειδή πολυμερή παρουσιάζουν πολύ διαφορετικές εξαρτήσεις ιδιοτήτων από το μοριακό βάρος σε σύγκριση με τα αντίστοιχα γραμμικά. Αντί για την $M^{3.4}$ εξάρτηση που εμφανίζουν τα γραμμικά πολυμερή, στα αστεροειδή παρατηρείται μία εκθετική αύξηση του ιξώδους με το μοριακό βάρος.²⁰ Από πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί σε διαφορετικά πολυμερή,⁸ έχει εξαχθεί το συμπέρασμα ότι δεν είναι ακριβώς το συνολικό μοριακό βάρος με το οποίο αυξάνει εκθετικά το ιξώδες, αλλά το μοριακό βάρος των κλάδων (arm). Συγκεκριμένα, η συμπεριφορά που παρατηρείται είναι της μορφής:

$$\eta \sim \exp\left(\nu' \frac{M_{\text{arm}}}{M_e}\right) \quad 2.33$$

Όπου ν' παράμετρος που εκτιμάται πειραματικά.

Μια ακόμα αξιοσημείωτη παρατήρηση είναι ότι το ιξώδες δεν παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από τον αριθμό των κλάδων σε ένα αστεροειδές πολυμερές.⁸ Το ιξώδες των αστεροειδών πολυμερών είναι πάντοτε μεγαλύτερο από το ιξώδες ενός γραμμικού με μοριακό βάρος ίσο με δύο φορές το μοριακό βάρος ενός κλάδου. Ωστόσο, όταν συγκριθεί με ένα γραμμικό πολυμερές ίδιου μοριακού βάρους, το αστεροειδές έχει μικρότερο ιξώδες. Αυτό προκύπτει διότι το αστεροειδές πολυμερές είναι πιο συνεκτικό και δεν μπορεί να αποκτήσει τον ίδιο αριθμό διαπλοκών με το γραμμικό. Βέβαια, το ιξώδες του αστεροειδούς λόγω της εκθετικής αύξησης που επιδεικνύει, ξεπερνά αυτό του γραμμικού για κάποια τιμή του μοριακού βάρους⁸.

Η διαχυτότητα σε αστεροειδή πολυμερή δίνει, αντίστοιχα με το ιξώδες, μια διαφορετική και πιο ισχυρή εξάρτηση από το μοριακό βάρος σε σχέση με τα γραμμικά. Η κεντρική ιδέα είναι η ίδια, δηλαδή η εκθετικής φύσεως εξάρτηση από το μοριακό βάρος των κλάδων συναντάται και στη διαχυτότητα με απλώς ορισμένες διαφορές στις παραμέτρους:

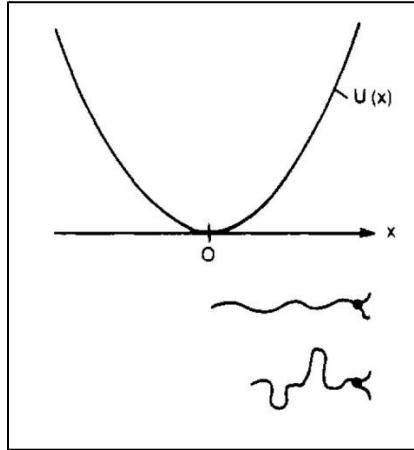
$$D \sim \exp\left(-\nu \frac{M_{\text{arm}}}{M_e}\right) \quad 2.34$$

2.8 Θεωρητικές εκτιμήσεις για τη δυναμική των αστεροειδών πολυμερών

Η παρεμπόδιση της έρπυσης στα αστεροειδή πολυμερή αφήνει το σημείο διακλάδωσης εντοπισμένο σε μία νοητή σφαίρα διαμέτρου ίσης με τη διάμετρο του σωλήνα. Προϋπόθεση για να κινηθεί είναι κάποιος εκ των κλάδων να χαλαρώσει είτε μέσω διακύμανσης του μήκους περιγράμματος (CLF) είτε μέσω απελευθέρωσης περιορισμών (CR).²¹ Στα αστεροειδή πολυμερή η διακύμανση του μήκους περιγράμματος καλείται «ανάσυρση κλάδου» (arm retraction). Κατά την ανάσυρση, το άκρο του κλάδου διεισδύει κατά μήκος του πρωτογενούς δρόμου του κλάδου προς το σημείο διακλάδωσης, προκειμένου να απελευθερώσει τον κλάδο από τον αρχικό σωλήνα και, απομακρυνόμενο, να δημιουργήσει έναν νέο σωλήνα. Οι Pearson και Helfand²² παρουσίασαν μία θεωρία ανάσυρσης κλάδου η οποία αντιμετωπίζει την ανάσυρση ως μία θερμικά ενεργοποιούμενη διεργασία σε ένα παραβολικό πηγάδι δυναμικού. Το δυναμικό είχε μία έκφραση της μορφής:

$$U(s) = \nu k_B T (M / M_e) s^2 \quad 2.35$$

όπου το s συμβολίζει το ποσοστό του πρωτογενούς δρόμου που έχει χαλαρώσει.



Σχήμα 2.1. Κλάδος αστεροειδούς σε δύο πιθανές θέσεις στον πρωτογενή δρόμο του. Η πιθανότητα διείσδυσης μια απόσταση x μειώνεται εκθετικά με τη δυναμική ενέργεια.²²

Η θεωρία τους προέβλεπε την εκθετική αύξηση του ιξώδους που παρατηρείται πειραματικά. Εντούτοις, ο όρος ν στο δυναμικό που προέκυπτε αναλυτικά με βάση τον μηχανισμό CLF αδυνατούσε να αναπαραγάγει σωστά το πείραμα.

Αργότερα, προτάθηκε ότι η αστοχία της παραπάνω θεώρησης οφειλόταν στην απουσία του μηχανισμού CR.²³ Κατ' επέκταση, εισήχθη η έννοια της διαστολής του σωλήνα (tube dilation).²⁴ Η βασική ιδέα ήταν ότι τα εξωτερικά τμήματα του κλάδου που έχουν χαλαρώσει λειτουργούν σαν διαλύτης για τα εσωτερικά τμήματα που δεν έχουν χαλαρώσει ακόμα. Κατ' αυτόν τον τρόπο, ο κλάδος διεισδύει ευκολότερα σε έναν πλέον διογκωμένο σωλήνα.

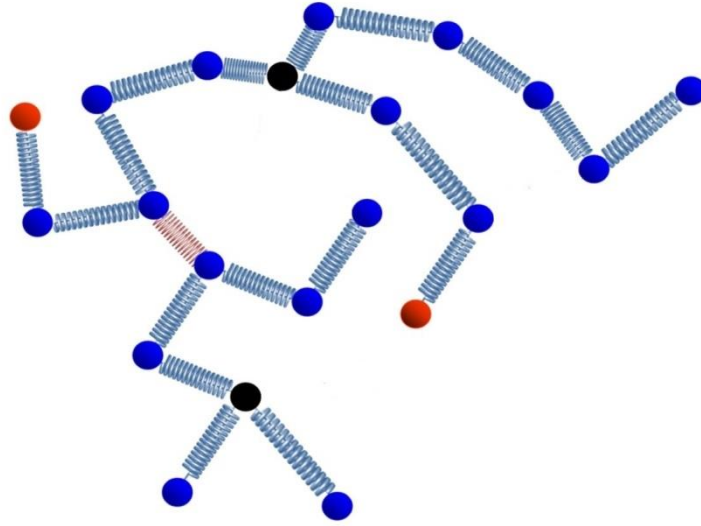
Οι Milner και McLeish²³ ανέπτυξαν μία μεθοδολογία για τον υπολογισμό του χρόνου πρώτης διέλευσης του άκρου από το σημείο διακλάδωσης λύνοντας το πρόβλημα του Kramers στο οποίο ένα υπεράτομο είναι συνδεδεμένο με το σημείο διακλάδωσης με αρμονικό ελατήριο. Η λύση έδωσε τον προεκθετικό παράγοντα στη σχέση για το χρόνο χαλάρωσης:

$$\tau(s) = \frac{\pi^{5/2}}{\sqrt{6}} \tau_e \left(\frac{M_{\text{arm}}}{M_e} \right)^{3/2} \exp(U_{\text{eff}}(s)) \quad 2.36$$

3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Μεσοσκοπικό Μοντέλο

Οι υπολογισμοί της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγιναν κάνοντας χρήση του αδροποιημένου μοντέλου για το πολυαιθυλένιο, όπως αυτό παρουσιάζεται στις αναφορές ¹³ και ¹⁴. Στην αδροποιημένη αναπαράσταση του πολυαιθυλενίου του μοντέλου αυτού, τμήματα 52 ατόμων άνθρακα (περίπου πέντε στατιστικά τμήματα Kuhn πολυαιθυλενίου) αναπαρίστανται συλλογικά από ένα υπεράτομο. Διαδοχικά υπεράτομα που ανήκουν σε μία αλυσίδα συνδέονται με ενδομοριακά ελατήρια τα οποία περιγράφουν την—κυρίως εντροπικής φύσης—ελαστικότητα των πολυμερών, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.1**. Για τις γωνίες μεταξύ μόνιμων ελατηρίων έχει χρησιμοποιηθεί ένα ασθενές δυναμικό κάμψης προκειμένου να αναπαράγει τις κατανομές γωνιών που προέκυψαν από λεπτομερέστερες ατομιστικές προσομοιώσεις. Η περιγραφή των διαπλοκών επιτυγχάνεται με ολισθαίνοντα ελατήρια. Στην κάθε αλυσίδα υπάρχουν τρεις τύποι υπερατόμων: ακραία, εσωτερικά και σημεία διακλάδωσης.



Σχήμα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση μεσοσκοπικού μοντέλου για αστεροειδή πολυμερή. Τα υπεράτομα στα άκρα της αλυσίδας φαίνονται με κόκκινο χρώμα, τα εσωτερικά με μπλε και τα σημεία διακλάδωσης με μαύρο. Τα μπλε ελατήρια είναι τα δεσμικά ενώ τα κόκκινα τα ολισθαίνοντα.¹³

Θερμοδυναμικά, οι αλληλεπιδράσεις στο μεσοσκοπικό μοντέλο περιγράφονται από μια ελεύθερη ενέργεια Helmholtz περίσσειας. Για σύστημα n πολυμερικών αλυσίδων σε όγκο V και θερμοκρασία T :

$$A(\{\mathbf{r}_{ij}\}, \{\rho(\mathbf{r})\}, T) = A_{\text{cg chains}}^{\text{ig}}(n, V, T) + A^{\text{ex}}(\{\mathbf{r}_{ij}\}, \{\rho(\mathbf{r})\}, T) \quad 3.1$$

όπου $A_{\text{cg chains}}^{\text{ig}}$ η συνεισφορά του ιδανικού αερίου αδροποιημένων αλυσίδων και A^{ex} ο όρος περίσσειας που περιλαμβάνει τις ακόλουθες συνεισφορές:

$$A^{\text{ex}}(\{\mathbf{r}_{ij}\}, \{\rho(\mathbf{r})\}, T) = A_{\text{b}}(\{\mathbf{r}_{ij}\}, T) + A_{\text{ent}}(\{\mathbf{r}_{ij}\}, T) + A_{\text{nb}}^{\text{ex}}(\{\rho(\mathbf{r})\}, T) \quad 3.2$$

όπου \mathbf{r}_{ij} το διάνυσμα που συνδέει τα υπεράτομα i και j , $\{\mathbf{r}_{ij}\}$ το σύνολο όλων αυτών των διανυσμάτων στο σύστημα, και $\{\rho(\mathbf{r})\}$ το πεδίο τοπικών πυκνοτήτων του συστήματος. Ο όρος $A_{\text{b}} = A_{\text{strand}} + A_{\text{angle}}$ περιλαμβάνει την ελεύθερη ενέργεια όλων των δεσμικών ελατηρίων, A_{strand} , και την ελεύθερη ενέργεια λόγω του δυναμικού κάμψης των ισοδύναμων γωνιών, A_{angle} . Η συνάρτηση $A_{\text{nb}}^{\text{ex}}$ αντιπροσωπεύει την ελεύθερη ενέργεια περίσσειας του πραγματικού ρευστού αδροποιημένων αλυσίδων με ένα ιδανικό αέριο μη αλληλεπιδρωσών αδροποιημένων αλυσίδων. Ο όρος αυτός περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση των Sanchez-Lacombe,²⁵ χρησιμοποιώντας παραμέτρους για γραμμικό μονοδιάσπαρτο πολυαιθυλένιο.

Στα ελατήρια που αναπαριστούν τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υπερatóμων, η δύναμη επιδεικνύει εξάρτηση από την επιμήκυνση που περιγράφεται ικανοποιητικά από μια αντίστροφη συνάρτηση Langevin. Κατόπιν ολοκλήρωσης των εκφράσεων για τη δύναμη προκύπτει η ελεύθερη ενέργεια συναρτήσει της επιμήκυνσης:

$$x_{\text{ext}} = \begin{cases} \frac{r}{r_{\text{max}}}, & r = |\mathbf{r}| \leq r_{\text{tol}} \\ \frac{r_{\text{tol}}}{r_{\text{max}}}, & r = |\mathbf{r}| \geq r_{\text{tol}} \end{cases} \quad 3.3$$

$$A_{\text{strand}} = -\int \mathbf{F}_{\text{strand}} \cdot d\mathbf{r} = \begin{cases} \frac{\lambda_{\text{strand}}}{3} r_{\text{max}}^2 U_{301}(x_{\text{ext}}), & r \leq r_{\text{tol}} \\ \frac{\lambda_{\text{strand}}}{6} r^2 \frac{L_{301}^{-1}(x_{\text{ext}})}{x_{\text{ext}}} + B_s, & r \geq r_{\text{tol}} \end{cases} \quad 3.4$$

$$B_s = \frac{\lambda_{\text{strand}}}{3} r_{\text{max}}^2 \left[U_{301}(x_{\text{ext}}) - \frac{1}{2} x_{\text{ext}} L_{301}^{-1}(x_{\text{ext}}) \right] \quad 3.5$$

όπου $r_{\text{max}} = 55 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{strand}} = 7.2 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ το μέγιστο μήκος του ελατηρίου και η αρχική κλίση της δύναμης ως προς την απόσταση αντίστοιχα. Η συνάρτηση $L_{301}^{-1}(x)$ είναι μία προσέγγιση της αντίστροφης Langevin και η $U_{301}(x)$ το ολοκλήρωμά ως προς x και περιγράφεται με την προσέγγιση του Kröger.^{14,26}

Η ελεύθερη ενέργεια που αντιστοιχεί στην κάμψη των γωνιών περιγράφεται από ένα αρμονικό δυναμικό της μορφής:

$$A_{\text{angle}} = k_a (\theta - \pi)^2 \quad 3.6$$

όπου $k_a = 0.2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$.¹⁴

Η ύπαρξη των διαπλοκών αποδίδεται με ολισθαίνοντα ελατήρια που συνδέουν υπεράτομα διαφορετικών αλυσίδων. Η εξάρτηση της δύναμης που ασκείται από τα ελατήρια συναρτήσει της απόστασης προσομοιάζει αυτή των ελατηρίων πεπερασμένης επεκτασιμότητας FENE:²⁷

$$\mathbf{F}_{\text{ss}} = -\mathbf{r} \frac{\lambda_{\text{ss}}}{C_{\text{ss}}(r)} \quad 3.7$$

$$C_{ss}(r) = \begin{cases} 1 - \frac{r^2}{r_{\max,ss}^2}, & r \leq r_{\text{tol},ss} \\ 1 - \frac{r_{\text{tol},ss}^2}{r_{\max,ss}^2}, & r \geq r_{\text{tol},ss} \end{cases} \quad 3.8$$

$$A_{ss}(r) = -\int \mathbf{F}_{ss} \cdot d\mathbf{r} = \begin{cases} -0.5\lambda_{ss} r_{\max,ss}^2 \ln[C_{ss}(r)], & r \leq r_{\text{tol},ss} \\ 0.5 \frac{\lambda_{ss} r^2}{C_{ss}(r_{\text{tol},ss})} + B_{ss}, & r \geq r_{\text{tol},ss} \end{cases} \quad 3.9$$

$$B_{ss} = -0.5\lambda_{ss} r_{\max,ss}^2 \left[\frac{[1 - C_{ss}(r_{\text{tol},ss})]}{C_{ss}(r_{\text{tol},ss})} + \ln C_{ss}(r_{\text{tol},ss}) \right] \quad 3.10$$

όπου $r_{\max,ss} = 100 \text{ \AA}$ είναι η κατά προσέγγιση μέγιστη έκταση που μπορεί να φτάσει το ελατήριο και $\lambda_{ss} = 5.15 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ είναι η κλίση της δύναμης ως προς την απόσταση στο όριο των μικρών παραμορφώσεων. Οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων εκτιμήθηκαν έτσι ώστε η διασπορά των μηκών των ελατηρίων να είναι ίση με το τετράγωνο της διαμέτρου του σωλήνα για το πολυαιθυλένιο. Η ολική συνεισφορά των ολισθαινόντων ελατηρίων στην ελεύθερη ενέργεια υπολογίζεται ως:¹⁴

$$A_{\text{ent}}(\{\mathbf{r}_{ij}\}, T) = A_{\text{ent}}(\{r_{ij}\}) = \sum_{i=0}^{N_{ss}-1} \sum_{j=i}^{N_{ss}} A_{ss}(r_{ij}) \quad 3.11$$

Ιδανικά, η A_{ent} πρέπει να είναι αρκετά μικρή, διαφορετικά θα επηρεαστούν οι διαμορφώσεις των αλυσίδων. Στην πράξη αυτό υλοποιείται με την προσθήκη ενός αντισταθμιστικού δυναμικού της μορφής:²⁸

$$A_{\text{CP}} = z_{\text{activ}} k_B T \sum_{i>j} \exp\left(-\frac{A_{ss}(\mathbf{r}_{ij})}{k_B T}\right) \quad 3.12$$

Ωστόσο, οι Sgouros et al.¹⁴ αναφέρουν ότι ο υπολογισμός τους αντισταθμιστικού δυναμικού είναι χρονοβόρος και σε συγκεκριμένες περιπτώσεις μπορεί να αμεληθεί χωρίς σημαντικές επιπτώσεις. Στην παρούσα εργασία δεν χρησιμοποιείται το αντισταθμιστικό δυναμικό διότι οι προσομοιώσεις επικεντρώνονται στην δυναμική του συστήματος, η οποία δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από αυτό.

Η ελεύθερη ενέργεια περίσσειας λόγω των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων $A_{\text{nb}}^{\text{ex}}$ προκύπτει ολοκληρώνοντας την πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας περίσσειας (ενέργεια Helmholtz ανά μονάδα όγκου):

$$A_{\text{nb}}^{\text{ex}}(\rho(\mathbf{r}), T) = \int_{\mathcal{D}} a_{\text{vol}}^{\text{ex}}(\rho(\mathbf{r}), T) d^3 r \quad 3.13$$

Η τοπική μαζική πυκνότητα $\rho(\mathbf{r})$ υπολογίζεται με τη βοήθεια ενός νοητού πλέγματος το οποίο διαμερίζει το κουτί προσομοίωσης σε ορθογώνια κελιά. Η πυκνότητα υπολογίζεται στο κάθε κελί και κατόπιν, για να υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια, το ολοκλήρωμα της 3.13 αντικαθίσταται από άθροισμα σε όλα τα κελιά:

$$A_{\text{nb}}^{\text{ex}} \approx \sum_{k=1}^{N_{\text{cells}}} V_{\text{cell},k}^{\text{acc}} a_{\text{vol}}^{\text{ex}}(\rho_{\text{cell},k}, T) \quad 3.14$$

όπου $V_{\text{cell},k}^{\text{acc}}$ είναι ο προσβάσιμος όγκος του κελιού k . Δεδομένης μίας καταστατικής εξίσωσης $P = P(\rho_{\text{mol}}, T)$ για την πίεση σε σχέση με τη μοριακή πυκνότητα και τη θερμοκρασία, προκύπτει η πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας για το σύστημα: ^{13,29}

$$a_{\text{vol}}(\rho_{\text{mol}}, T) = \rho_{\text{mol}} k_B T \left[\ln \left(\frac{\rho_{\text{mol}} \prod_i \Lambda_i^3}{Z_{\text{intra}}} \right) - 1 \right] + \rho_{\text{mol}} k_B T \int_0^{\rho_{\text{mol}}} \frac{1}{\rho'_{\text{mol}}} \left(\frac{P}{\rho'_{\text{mol}} k_B T} - 1 \right) d\rho'_{\text{mol}} \quad 3.15$$

Η περίσσεια ελεύθερης ενέργειας προκύπτει αφαιρώντας από την $a_{\text{vol}}(\rho_{\text{mol}}, T)$ την ελεύθερη ενέργεια ενός ιδανικού αερίου αλυσίδων υπερατόμων της ίδιας μοριακής πυκνότητας:

$$a_{\text{vol, cg chains}}^{\text{ig}}(\rho_{\text{mol}}, T) = \rho_{\text{mol}} k_B T \left[\ln \left(\frac{\rho_{\text{mol}} \Lambda_{\text{bead}}^{3n_{\text{beads/chain}}}}{Z_{\text{intra, cg chain}}^{\text{ig}}} \right) - 1 \right] \quad 3.16$$

$$a_{\text{vol}}^{\text{ex}}(\rho, T) = \rho \frac{RT}{M} \ln \left(\frac{Z_{\text{intra, cg chain}}^{\text{ig}} \prod_i \Lambda_i^3}{Z_{\text{intra}} \Lambda_{\text{bead}}^{3n_{\text{beads/chain}}}} \right) + \rho \frac{RT}{M} \int_0^{\rho} \frac{1}{\rho'} \left(\frac{PM}{\rho' RT} - 1 \right) d\rho' \quad 3.17$$

Με χρήση της καταστατικής εξίσωσης Sanchez-Lacombe:

$$\tilde{\rho} + \tilde{P} + \tilde{T} [\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - 1/r) \tilde{\rho}] = 0 \quad 3.18$$

προκύπτει:

$$a_{\text{vol}}^{\text{ex}}(\rho, T) = -P^* \tilde{\rho}^2 + P^* \tilde{T} (1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho}) + P^* \tilde{T} \tilde{\rho} \left\{ 1 + \frac{1}{r} \ln \left(\frac{Z_{\text{intra, cg chain}}^{\text{ig}} \prod_i \Lambda_i^3}{Z_{\text{intra}} \Lambda_{\text{bead}}^{3n_{\text{beads/chain}}}} \right) \right\} \quad 3.19$$

Οι ανηγμένες μεταβλητές που εμφανίζονται στην καταστατική εξίσωση υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}, \quad \tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*}, \quad r = \frac{MP^*}{\rho^* RT^*} \quad 3.20$$

όπου T, P και ρ είναι η θερμοκρασία, η πίεση και η μαζική πυκνότητα του συστήματος. Οι παράμετροι T^*, P^*, ρ^* καθορίζονται από τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας, τον όγκο, τη μάζα του κάθε τμήματος όπως αυτά προκύπτουν από την κατάστρωση της καταστατικής εξίσωσης. Το μοριακό βάρος της κάθε αλυσίδας συμβολίζεται με M .

Οι προσομοιώσεις πραγματοποιούνται στο κανονικό στατιστικό σύνολο ως προς τις πολυμερικές αλυσίδες και κατά συνέπεια η συνολική μάζα του συστήματος παραμένει σταθερή. Κατά την ολοκλήρωση της πυκνότητας ελεύθερης ενέργειας περίσσειας του συστήματος αριθμητικά, ο τελευταίος όρος της εξίσωσης 3.20 γίνεται:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{N_{\text{cells}}} V_{\text{cell},k}^{\text{acc}} \tilde{T} \frac{\rho_{\text{cell},k}}{\rho^*} \left\{ 1 + \frac{1}{r} \ln \left(\frac{Z_{\text{intra, cg chain}}^{\text{ig}} \prod_i \Lambda_i^3}{Z_{\text{intra}} \Lambda_{\text{bead}}^{3n_{\text{beads/chain}}}} \right) \right\} &= \frac{\tilde{T}}{\rho^*} \left\{ 1 + \frac{1}{r} \ln \left(\frac{Z_{\text{intra, cg chain}}^{\text{ig}} \prod_i \Lambda_i^3}{Z_{\text{intra}} \Lambda_{\text{bead}}^{3n_{\text{beads/chain}}}} \right) \right\} \sum_{k=1}^{N_{\text{cells}}} V_{\text{cell},k}^{\text{acc}} \rho_{\text{cell},k} \\ &= \frac{\tilde{T}}{\rho^*} \left\{ 1 + \frac{1}{r} \ln \left(\frac{Z_{\text{intra, cg chain}}^{\text{ig}} \prod_i \Lambda_i^3}{Z_{\text{intra}} \Lambda_{\text{bead}}^{3n_{\text{beads/chain}}}} \right) \right\} nM \end{aligned} \quad 3.21$$

Συνεπώς ο όρος αυτός συνεισφέρει μία σταθερά, ανεξάρτητη της αδροποίησης του συστήματος. Κατά την παραγωγή της ελεύθερης ενέργειας για τον υπολογισμό των δυνάμεων που ασκούνται, ο όρος αυτός μηδενίζεται και τελικά δεν επηρεάζει τις εξισώσεις κίνησης των υπερατόμων.

3.2 Ολοκλήρωση εξισώσεων Langevin

Το σύστημα που προσομοιώνεται είναι ένα πολυμερές το οποίο αναπαρίσταται από «χάντρες» και ελατήρια. Η κάθε χάντρα θεωρείται σωματίδιο Brown που υφίσταται τις τυχαίες δυνάμεις,

τις δυνάμεις τριβής και τις συστηματικές δυνάμεις. Προκειμένου να παρακολουθηθεί η εξέλιξη του συστήματος σε μεγάλους χρόνους είναι απαραίτητη η ολοκλήρωση των εξισώσεων Langevin με μεγάλο βήμα ολοκλήρωσης. Για μεγάλα βήματα στο χρόνο οι ταχύτητες μπορούν να θεωρηθούν θερμικά εξισορροπημένες, δηλαδή κατανεμημένες κατά Maxwell-Boltzmann. Συνεπώς, ο αδρανειακός όρος στην εξ. 2.1 είναι αμελητέος σε σχέση με τον όρο τριβής και η εξίσωση Langevin μεταπίπτει στην εξίσωση θέσεων Langevin:¹⁵

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = \frac{1}{\zeta} \mathbf{F}(\{\mathbf{r}(t)\}) + \xi(t) \quad 3.22$$

όπου $\xi(t)$ μια στοχαστική ανέλιξη ταχύτητας. Η αριθμητική ολοκλήρωση της εξίσωσης θέσεων Langevin πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας μόνο τυχαίες μετατοπίσεις $\Delta \mathbf{r}^G$, των οποίων οι συνιστώσες δειγματοληπτούνται από τρεις ανεξάρτητες γκαουσιανές κατανομές με μηδενικό μέσο όρο και διασπορά $\langle (\Delta r_i^G)^2 \rangle = 2 \frac{k_B T}{\zeta} \Delta t$. Τελικά, οι θέσεις ενημερώνονται με τον ακόλουθο τρόπο:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{1}{\zeta} \left[F_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \dot{F}_i(t) (\Delta t)^2 \right] + R_i(\Delta t) \quad 3.23$$

Η σταθερά ζ είναι ο συντελεστής τριβής της κάθε χάντρας η οποία αποτελείται από 52 μονομερή μεθυλενίου. Ο συντελεστής τριβής του μεθυλενίου έχει εκτιμηθεί πειραματικά να είναι $\zeta_{\text{exp}} \approx 4.13 \times 10^{-13}$ kg/s και, κατά συνέπεια, $\zeta = N \zeta_{\text{exp}} = 1.58 \times 10^{-11}$ kg/s. Επιπλέον, το βήμα ολοκλήρωσης για τις προσομοιώσεις ισορροπίας επιλέχθηκε 50 ps.¹⁴

3.3 Ροή υπό σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης

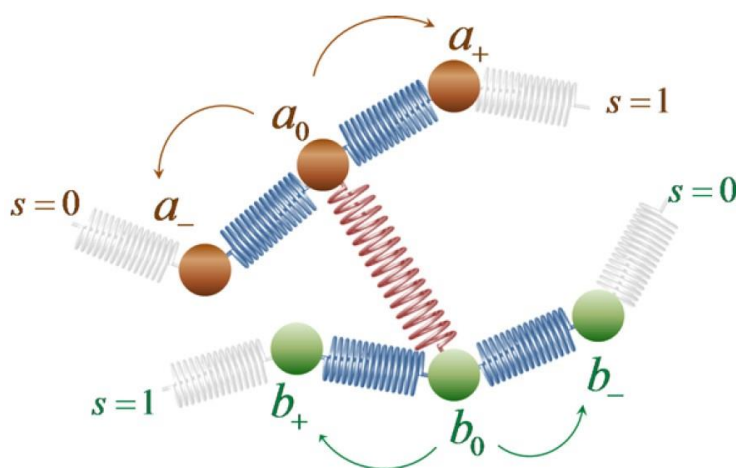
Οι προσομοιώσεις υπό σταθερό ρυθμό διατμητικής παραμόρφωσης πραγματοποιήθηκαν εφαρμόζοντας τις συνοριακές συνθήκες Lees-Edwards κατά μήκος της διεύθυνσης y .^{14,30} Για δεδομένο ρυθμό παραμόρφωσης $\dot{\gamma}$, οι θέσεις των σωματιδίων ενημερώνονται σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:

$$r'_i(t + \Delta t) = \left\{ \begin{array}{ll} r_i(t + \Delta t) & , i = y, z \\ r_i(t + \Delta t) + \frac{r_y(t) + r_y(t + \Delta t)}{2} \dot{\gamma} \Delta t & , i = x \end{array} \right\} \quad 3.24$$

3.4 Κινητική Προσομοίωση Monte Carlo

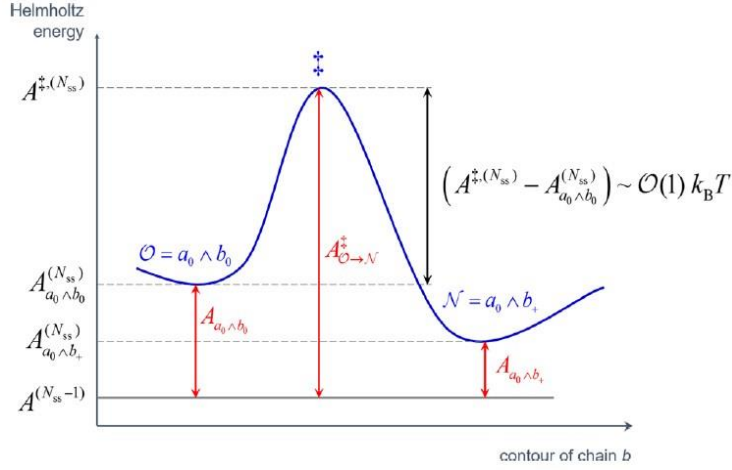
Το δίκτυο των διαπλοκών που περιορίζει την κάθε αλυσίδα σε ένα σωλήνα σύμφωνα με τη θεωρία των M. Doi, Edwards, αναπαρίσταται από ένα σύνολο ολισθαινόντων ελατηρίων που συνδέουν υπεράτομα γειτονικών αλυσίδων. Η εξέλιξη της συνδεσμολογίας των ολισθαινόντων ελατηρίων στο χρόνο περιγράφεται από ένα σχήμα κινητικής προσομοίωσης Monte Carlo (kMC). Η κίνηση τους κατά μήκος των περιγραμμάτων των αλυσίδων που συνδέουν αντιμετωπίζεται σαν μία διαδοχή σπάνιων μεταβάσεων πάνω σε μία υπερεπιφάνεια ελεύθερης ενέργειας. Σε κάθε βήμα του αλγορίθμου kMC ελέγχονται οι πιθανότητες μετάβασης όλων των ελατηρίων. Κάθε άκρο ενός ελατηρίου μπορεί να πραγματοποιήσει άλμα προς οποιοδήποτε παρακείμενο υπεράτομο κατά μήκος της αλυσίδας στην οποία ανήκει. Επιπλέον, στα ακραία υπεράτομα μιας αλυσίδας τα ολισθαίνοντα ελατήρια μπορούν να καταστραφούν και να δημιουργηθούν. Οι σταθερές ρυθμού των μεταβάσεων αυτών μπορούν να περιγραφούν από μία απλή μορφή της Θεωρίας Μεταβατικής Κατάστασης:

$$k_{\text{hopping}} = \nu_0 \exp\left(-\frac{A^{\ddagger(N_{ss})} - A_{a_0 \wedge b_0}^{(N_{ss})}}{k_B T}\right) \quad 3.25$$



Σχήμα 3.2. Μεταπήδηση ολισθαίνοντος ελατηρίου κατά μήκος δύο διαφορετικών αλυσίδων.¹³

όπου $A^{\ddagger,(N_{ss})}$ η ελεύθερη ενέργεια του συνόλου των ελατηρίων με το υπό εξέταση ελατήριο στην μεταβατική κατάσταση και $A_{a_0 \wedge b_0}^{(N_{ss})}$ η ελεύθερη ενέργεια του συνόλου των ελατηρίων με το ίδιο ελατήριο στο αρχικό ελάχιστο, $O \equiv a_0 \wedge b_0$.



Σχήμα 3.3. Σχηματική αναπαράσταση του φράγματος ελεύθερης ενέργειας που χωρίζει δύο καταστάσεις.¹³

Στις δύο αυτές διαμορφώσεις η συνδεσμολογία των υπολοίπων $(N_{ss} - 1)$ ελατηρίων δεν μεταβάλλεται και, κατά συνέπεια, οι δύο όροι μπορούν να γραφούν:

$$A^{\ddagger,(N_{ss})} = A^{(N_{ss}-1)} + A_{O \rightarrow N}^{\ddagger} \quad 3.26$$

$$A_{a_0 \wedge b_0}^{(N_{ss})} = A^{(N_{ss}-1)} + A_{a_0 \wedge b_0}^{\ddagger} \quad 3.27$$

Κατ' αυτόν τον τρόπο, η σχέση 3.25 μετασχηματίζεται στην:

$$k_{\text{hopping}} = \nu_0 \exp\left(-\frac{A_{O \rightarrow N}^{\ddagger} - A_{a_0 \wedge b_0}^{\ddagger}}{k_B T}\right) \quad 3.28$$

Ενσωματώνοντας τον όρο ελεύθερης ενέργειας της μεταβατικής κατάστασης στον προεκθετικό παράγοντα προκύπτει:

$$k_{\text{hopping}} = \nu_{\text{hop}} \exp\left(\frac{A_{a_0 \wedge b_0}^{\ddagger}}{k_B T}\right) \quad 3.29$$

$$\nu_{\text{hop}} = \nu_0 \exp\left(-\frac{A_{O \rightarrow N}^{\ddagger}}{k_B T}\right) \quad 3.30$$

Το ν_{hop} προσδιορίστηκε από τους Sgouros et al.,¹⁴ όπου μέσω μιας διαδικασίας παραμετροποίησης με βάση τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες που προέκυψαν από ατομιστικές προσομοιώσεις κατέληξαν στην τιμή $\nu_{\text{hop}} = 5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Η ίδια τιμή χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία.

Οι Vogiatzis et al.¹³ ανέπτυξαν δύο μεθόδους για την προσομοίωση με ολισθαίνοντα ελατήρια. Η πρώτη διατηρεί το συνολικό αριθμό των ελατηρίων σταθερό, δημιουργώντας ένα ελατήριο κάθε φορά που κάποιο καταστρέφεται. Στη δεύτερη μέθοδο, το χημικό δυναμικό των ελατηρίων παραμένει σταθερό και, συνεπώς, η προσομοίωση πραγματοποιείται με μεταβαλλόμενο αριθμό ολισθαίνοντων ελατηρίων στο μέγα κανονικό στατιστικό σύνολο.

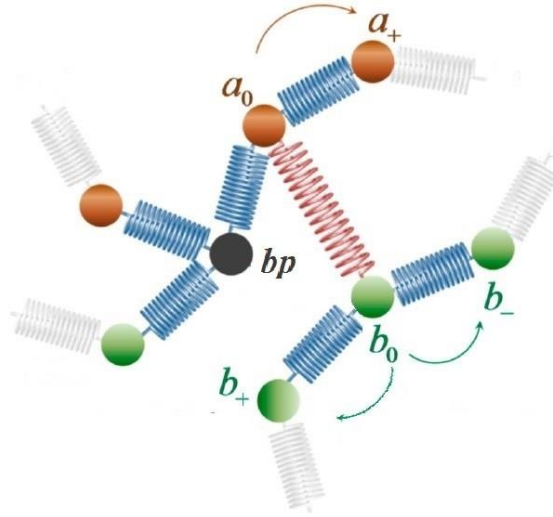
Η δημιουργία των ελατηρίων ακολουθεί το σχήμα που χρησιμοποίησαν οι Sgouros et al.¹⁴ με κατάλληλη τροποποίηση ώστε να δημιουργούνται ελατήρια σε όλα τα άκρα αλυσίδων. Συγκεκριμένα, ο αρχικός κώδικας ήταν προσανατολισμένος στον έλεγχο μόνο των δύο άκρων μιας γραμμικής αλυσίδας.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ο αλγόριθμος αυτός επεκτάθηκε ώστε να είναι συμβατός με διακλαδωμένα πολυμερή και να επιτρέπει τη δημιουργία διαπλοκών σε όλα τα ελεύθερα άκρα μιας αλυσίδας, οποιασδήποτε γεωμετρίας (διακλαδωμένα, αστεροειδή και δενδροειδή πολυμερή). Έτσι, ο νέος αλγόριθμος εξετάζει όλα τα άκρα αλυσίδων στο σύστημα και σε καθένα από αυτά επιχειρεί να σχηματίσει ολισθαίνον ελατήριο αν η προκαθορισμένη πιθανότητα επιλογής:

$$P_{\text{form},i} = \nu_{\text{hop}} z_{\text{activ}} n_{\text{cand},i} \Delta t_{\text{kMC}} \quad 3.31$$

όπου Δt_{kMC} είναι τα χρονικά διαστήματα ανά τα οποία καλείται το σχήμα kMC, $n_{\text{cand},i}$ είναι ο αριθμός υποψηφίων γειτονικών υπερatóμων για δημιουργία ελατηρίου και z_{activ} είναι η ενεργότητα των ολισθαίνοντων ελατηρίων. Το Δt_{kMC} έχει επιλεγεί να είναι 10 βήματα ολοκλήρωσης των εξισώσεων κίνησης, καθώς έχει ελεγχθεί¹⁴ ότι ο μέσος χρόνος μεταπήδησης είναι αρκετά μεγαλύτερος από το βήμα της προσομοίωσης.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ελατήρια τα οποία είναι συνδεδεμένα σε υπεράτομα που δεν είναι άκρα αλυσίδας ή κλάδου έχουν ίδια πιθανότητα να κινηθούν προς οποιοδήποτε παρακείμενο υπεράτομο. Ωστόσο, δεν είναι ξεκάθαρο αν αυτό πρέπει να συμβαίνει όταν το γειτονικό υπεράτομο είναι σημείο διακλάδωσης. Στην παρούσα εργασία ακολουθούνται δύο προσεγγίσεις.



Σχήμα 3.4. Σχηματική αναπαράσταση των πιθανών μεταβάσεων ενός ελατηρίου δίπλα σε σημείο διακλάδωσης.

Στην πρώτη, το σημείο διακλάδωσης αποκλείεται από τους υποψήφιους υποδοχείς για άκρο ελατηρίου, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.4**. Επεξηγηματικά, αυτό ισοδυναμεί με θεώρηση εξαιρετικά υψηλού φράγματος ελεύθερης ενέργειας για τη συγκεκριμένη μετάβαση, τόσο ώστε να θεωρείται ότι δεν συμβαίνει ποτέ :

$$k_{a_0 \wedge b_0 \rightarrow bp \wedge b_0} = \nu_0 \exp\left(-\frac{A_{a_0 \wedge b_0 \rightarrow bp \wedge b_0}^\ddagger}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{A_{a_0 \wedge b_0}}{k_B T}\right) \approx 0 \quad 3.32$$

Στη δεύτερη προσέγγιση, όταν ένα άκρο ελατηρίου προσεγγίζει το σημείο διακλάδωσης μπορεί να κινηθεί προς αυτό με την με την ίδια σταθερά ρυθμού, k_{hop} , με την οποία θα κινούνταν προς οποιοδήποτε άλλο υπεράτομο. Αντίστοιχα, όταν ένα άκρο ελατηρίου βρεθεί συνδεδεμένο με το σημείο διακλάδωσης, όλες οι μεταβάσεις προς τα παρακείμενα υπεράτομα συμβαίνουν η κάθε μία με τη σταθερά ρυθμού k_{hop} . Κατά συνέπεια, η πιθανότητα να παραμείνει άκρο ελατηρίου σε σημείο διακλάδωσης μετά παρέλευση χρόνου Δt_{kMC} είναι:

$$P_{\text{remain,branch}} = 1 - N_{\text{arms/chain}} k_{\text{hop}} \Delta t_{\text{kMC}} \quad 3.33$$

όπου $N_{\text{arms/chain}}$ ο αριθμός διακλαδώσεων, ενώ σε ένα οποιοδήποτε υπεράτομο εκτός του σημείου διακλάδωσης είναι:

$$P_{\text{remain,}\neq\text{branch}} = 1 - 2k_{\text{hop}} \Delta t_{\text{kMC}} \quad 3.34$$

Παρόλα αυτά, στην ισορροπία ο αριθμός διαπλοκών στα σημεία διακλάδωσης είναι ίδιος με αυτόν στα υπόλοιπα σημεία της αλυσίδας καθώς η κάθε διακλάδωση συνδέεται με $N_{\text{arms/chain}}$ τμήματα αλυσίδων, στο κάθε ένα από τα οποία τα ολισθαίνοντα ελατήρια μεταπίπτουν στην διακλάδωση με πιθανότητα $k_{\text{hop}} \Delta t_{\text{kMC}}$.

3.5 Παραμετροποίηση ολισθαίνοντων ελατηρίων

Σε ένα σύστημα γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων ο μέσος αριθμός των συνολικών ολισθαίνοντων ελατηρίων είναι:¹⁴

$$\langle N_{\text{SS}} \rangle = N_{\text{chains}} \frac{z_{\text{ES}} - 1}{2} \quad 3.35$$

όπου N_{chains} ο συνολικός αριθμός αλυσίδων στο σύστημα και z_{ES} ο μέσος αριθμός των διαπλεγμένων τμημάτων σε μία γραμμική αλυσίδα. Ο αριθμός των διαπλεγμένων τμημάτων σε μία γραμμική αλυσίδα είναι ο λόγος του αριθμού των μονομερών σε μία αλυσίδα προς το μέσο αριθμό μονομερών μεταξύ τοπολογικών περιορισμών:

$$z_{\text{ES}} = \frac{N_{\text{monomers/chain}}}{N_{\text{ES}}} = \frac{M}{M_e} \quad 3.36$$

Εάν z_{ES} ο αριθμός των διαπλεγμένων τμημάτων σε μία γραμμική αλυσίδα, τότε ο αντίστοιχος αριθμός τοπολογικών περιορισμών στην ίδια αλυσίδα θα είναι $z_{\text{ES}} - 1$. Η διαίρεση με το 2 στην εξίσωση 3.35 απαιτείται διότι κάθε διαπλοκή αποτελεί τοπολογικό περιορισμό σε δύο διαφορετικές αλυσίδες.

Με την ίδια προσέγγιση μπορεί να εκτιμηθεί και ο μέσος αριθμός ολισθαίνοντων ελατηρίων για ένα αστεροειδές πολυμερές. Συγκεκριμένα, ο κάθε κλάδος του αστεροειδούς θεωρείται ως ένα γραμμικό πολυμερές με $z_{\text{ES/arm}} - 1$ μέσο αριθμό τοπολογικών περιορισμών. Κατά συνέπεια, ο μέσος αριθμός ολισθαίνοντων ελατηρίων θα υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\langle N_{\text{SS}} \rangle = N_{\text{chains}} \frac{N_{\text{arms/chain}} (z_{\text{ES/arm}} - 1)}{2} \quad 3.37$$

Σημειώνεται ότι η περίπτωση ύπαρξης ενδομοριακών ολισθαίνοντων ελατηρίων δεν λαμβάνεται υπόψη.

Για το γραμμικό πολυαιθυλένιο το μοριακό βάρος διαπλοκής έχει εκτιμηθεί πειραματικά $M_e = 1150 \text{ g/mol}$ ^{14,31,32}. Όπως αναλύεται στις δημοσιεύσεις των Sgouros et al.¹⁴ και Vogiatzis et al.¹³, το κάθε ολισθαίνον ελατήριο δεν αντιστοιχεί σε έναν τοπολογικό περιορισμό σύμφωνα με τη θεωρία του σωλήνα, με τα αποτελέσματά τους να το επιβεβαιώνουν. Οι ιδιότητες που εξάγονται από το μεσοσκοπικό μοντέλο είναι σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα για $M_e < M_{e, \text{exp}}$, $M_e \approx (2/3)M_{e, \text{exp}}$.

Στα αστεροειδή πολυμερή που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, το μοριακό βάρος των διαπλοκών M_e δεν ήταν γνωστό από πειραματικά δεδομένα ή από άλλες προσομοιώσεις. Το μοριακό βάρος μεταξύ διαπλοκών καθορίζει τον αριθμό των διαπλεγμένων τμημάτων και τελικά το συνολικό αριθμό ολισθαινόντων ελατηρίων στο σύστημα, σύμφωνα με τη σχέση 3.37. Για μία προσομοίωση που πραγματοποιείται με κυμαινόμενο αριθμό ολισθαινόντων ελατηρίων (Παράγραφος 3.4), ο μέσος αριθμός ελατηρίων που θα προκύψει στο σύστημα ρυθμίζεται μέσω της ενεργότητας z_{activ} . Αξιοποιώντας το γεγονός αυτό, επιλέχθηκε ένα σύστημα για το οποίο υπήρχαν πειραματικά δεδομένα για τον συντελεστή αυτοδιάχυσης και πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για διαφορετικά z_{activ} και, κατά συνέπεια, διαφορετικό συνολικό αριθμό ολισθαινόντων ελατηρίων.²⁰ Το σύστημα που αναπαρήγαγε ικανοποιητικά τον πειραματικό συντελεστή αυτοδιάχυσης χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση του μοριακού βάρους διαπλοκών των αστεροειδών πολυμερών, το οποίο προέκυψε $M_e = 488 \text{ g/mol}$. Στις προσομοιώσεις για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους διαπλοκής επιλέχθηκε το σημείο διακλάδωσης να είναι μη προσπελάσιμο από ολισθαίνοντα ελατήρια (βλέπε ενότητα 3.4). Με βάση την τιμή αυτή υπολογίστηκε ο συνολικός αριθμός ελατηρίων για τα συστήματα που μελετήθηκαν και, στη συνέχεια, η αντίστοιχη ενεργότητα. Στα συστήματα όπου το σημείο διακλάδωσης είναι προσπελάσιμο (βλέπε ενότητα 3.4) χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος αριθμός συνολικών ολισθαινόντων ελατηρίων με κατάλληλη επιλογή της ενεργότητας.

3.6 Αρχικές Απεικονίσεις

Για την εξαγωγή χρήσιμων ιδιοτήτων των υπό μελέτη συστημάτων απαιτείται η πραγματοποίηση προσομοιώσεων με αφετηρία εξισορροπημένες διαμορφώσεις. Το πρώτο βήμα προς αυτήν την κατεύθυνση ήταν η τοποθέτηση των αλυσίδων στο κουτί προσομοίωσης σε θέσεις ενός νοητού πλέγματος. Με απενεργοποιημένες τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις καθώς και το σχήμα για τη δημιουργία των ολισθαινόντων ελατηρίων, οι αλυσίδες κινούνται ως

αλυσίδες Rouse χωρίς ουσιαστικά να αντιλαμβάνονται η μία την ύπαρξη της άλλης. Ο χρόνος των προσομοιώσεων εκτιμάται με βάση το χρόνο χαλάρωσης που προβλέπει το μοντέλο Rouse. Για τα γραμμικά ο χρόνος αυτός είναι γνωστός αναλυτικά, ενώ για τα διακλαδωμένα χρησιμοποιείται ο χρόνος χαλάρωσης γραμμικών αλυσίδων ιδίου συνολικού μοριακού βάρους.⁴ Στο δεύτερο στάδιο, με ενεργοποιημένο το σχήμα για τη δημιουργία των ολισθαινόντων ελατηρίων και των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων, οι αλυσίδες αφήνονται να εξισορροπήσουν για χρόνους πολλαπλάσιους του τ_D γραμμικών αλυσίδων μοριακού βάρους ίσου με $2M_{arm}$. Στο στάδιο αυτό παρακολουθείται η εξέλιξη του συστήματος και όταν η ενέργεια, οι τάσεις και τα ολισθαίνοντα ελατήρια εξισορροπήσουν γύρω από μία μέση τιμή σε ικανοποιητικό βαθμό, εκκινούνται οι προσομοιώσεις από τις οποίες θα υπολογιστούν οι ιδιότητες. Από το ίδιο στάδιο εξισορρόπησης πραγματοποιούνται και οι προσομοιώσεις υπό σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της διπλωματικής προσομοιώθηκαν 4 συστήματα συμμετρικού αστεροειδούς πολυαιθυλενίου με τρία παρακλάδια. Το μέγεθος του κουτιού της προσομοίωσης επιλέχθηκε έτσι ώστε η ακμή του να είναι τουλάχιστον 4 γυροσκοπικές ακτίνες της αλυσίδας, έτσι ώστε να εξαλειφθούν φαινόμενα που οφείλονται στον περιορισμένο όγκο του κουτιού προσομοίωσης. Το βήμα της προσομοίωσης ορίστηκε στα 50 ps και του αλγορίθμου Monte Carlo στα 10 βήματα προσομοίωσης (500 ps). Τα 4 συστήματα μελετήθηκαν και με τις δύο προσεγγίσεις σχετικά με το σημείο διακλάδωσης (βλέπε ενότητα 3.4). Το μοριακό βάρος διαπλοκών M_e που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτό που προέκυψε με τη διαδικασία που περιγράφηκε στην ενότητα 3.5.

Συγκεκριμένα:

1. 898 αλυσίδες 19 υπερατόμων η καθεμία και 6 υπερατόμων ανά κλάδο. Το μοριακό βάρος του συστήματος αυτού είναι $M_{6bpa} = 13858 \text{ g/mol}$ (6bpa : 6 beads per arm). Ο μέσος αριθμός ολισθαινόντων ελατηρίων υπολογίστηκε από τη σχέση 3.37 σε 10723. Για την περίπτωση του μη προσπελάσιμου σημείου διακλάδωσης η ενεργότητα των ελατηρίων βρέθηκε 0.01330, ενώ για αυτήν του προσπελάσιμου 0.01282.
2. 682 αλυσίδες 25 υπερατόμων η καθεμία και 8 υπερατόμων ανά κλάδο. Το μοριακό βάρος του συστήματος αυτού είναι $M_{8bpa} = 18234 \text{ g/mol}$. Ο μέσος αριθμός ολισθαινόντων ελατηρίων υπολογίστηκε από την σχέση 3.37 σε 11200. Για την περίπτωση του μη προσπελάσιμου σημείου διακλάδωσης η ενεργότητα των ελατηρίων βρέθηκε 0.01389 ενώ για αυτήν του προσπελάσιμου 0.01290.
3. 550 αλυσίδες 31 υπερατόμων η καθεμία και 10 υπερατόμων ανά κλάδο. Το μοριακό βάρος του συστήματος αυτού είναι $M_{10bpa} = 22610 \text{ g/mol}$. Ο μέσος αριθμός ολισθαινόντων ελατηρίων υπολογίστηκε από την σχέση 3.37 σε 11496. Για την

περίπτωση του μη προσπελάσιμου σημείου διακλάδωσης η ενεργότητα των ελατηρίων βρέθηκε 0.01426 ενώ για αυτήν του προσπελάσιμου 0.01326.

4. 461 αλυσίδες 37 υπερατόμων η καθεμία και 12 υπερατόμων ανά κλάδο. Το μοριακό βάρος του συστήματος αυτού είναι $M_{12\text{bpa}} = 26986 \text{ g/mol}$. Ο μέσος αριθμός ολισθαινόντων ελατηρίων υπολογίστηκε από την σχέση 3.37 σε 11701. Για την περίπτωση του μη προσπελάσιμου σημείου διακλάδωσης η ενεργότητα των ελατηρίων βρέθηκε 0.01452 ενώ για αυτήν του προσπελάσιμου 0.01365.

Οι προσομοιώσεις στην ισορροπία πραγματοποιήθηκαν στο κανονικό στατιστικό σύνολο, δηλαδή σε σταθερή θερμοκρασία 450 K, όγκο και αριθμό αλυσίδων (NVT). Για συντομία, οι προσομοιώσεις στις οποίες χρησιμοποιήθηκε μη προσπελάσιμο σημείο διακλάδωσης θα αναφέρονται ως Type 3 ενώ αυτές με προσπελάσιμο Type 2.

4.1 Γυροσκοπική Ακτίνα

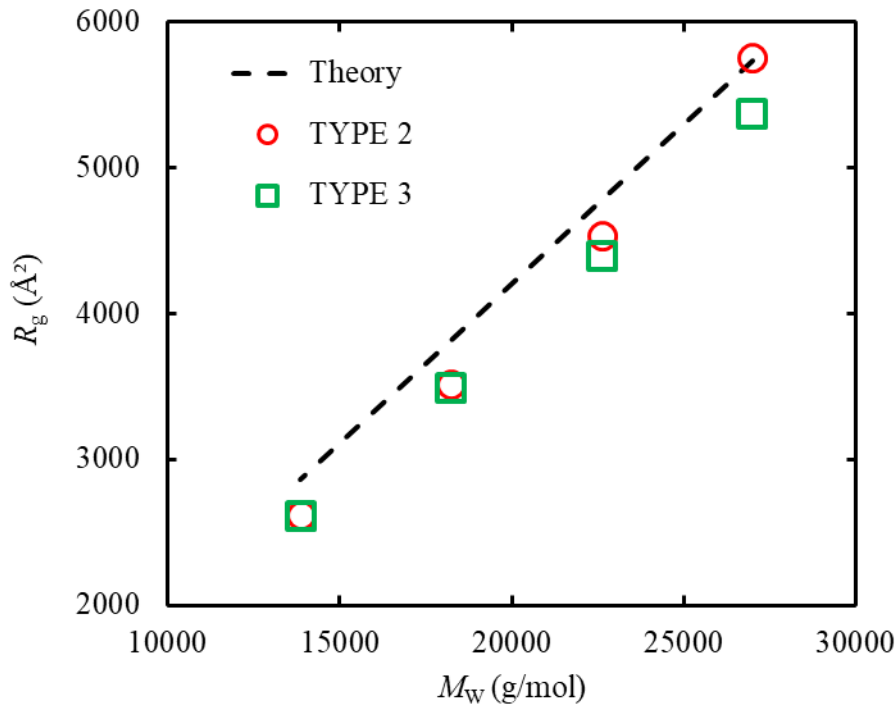
Η γυροσκοπική ακτίνα που προβλέπεται από τη θεωρία σύμφωνα με την σχέση 2.12 για συμμετρικά αστεροειδή πολυμερή με 3 κλάδους ισούται με:

$$R_g^2 = \frac{7}{18} n_{\text{arm}} b^2 \quad 4.1$$

Από τις τροχιές των υπερατόμων στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν, η γυροσκοπική ακτίνα υπολογίστηκε σύμφωνα με την σχέση 2.10. Η θεωρητική τιμή της υπολογίζεται χρησιμοποιώντας για το πολυαιθυλένιο χαρακτηριστικό λόγο 8.5 και μήκος τμήματος Kuhn 14.5 \AA .¹⁴ Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση η γυροσκοπική ακτίνα αναμένεται να αυξάνεται γραμμικά με το μήκος των κλάδων.

Από το **Σχήμα 4.1** η κλίση των σημείων για το μοντέλο με μη προσπελάσιμα από τα ολισθαίνοντα ελατήρια σημεία διακλάδωσης φαίνεται να είναι σε καλύτερη συμφωνία με τη θεωρητική σε σχέση με το μοντέλο με τα προσπελάσιμα σημεία διακλάδωσης. Ωστόσο, παρατηρείται μία μικρή ποσοτική απόκλιση μεταξύ των τετραγώνων των γυροσκοπικών ακτινών, με τη θεωρητική να είναι λίγο μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της προσομοίωσης και για τα δύο μοντέλα. Η απόκλιση αυτή οφείλεται κατ'αρχάς στο γεγονός ότι στην μεσοσκοπική αναπαράσταση των αλυσίδων, λόγω της αδροποίησης τους, οι αποστάσεις μεταξύ των ακραίων χανδρών των αλυσίδων δεν αντιστοιχούν σε πραγματικές απ'άκρου σε άκρο αποστάσεις. Συγκεκριμένα, η κάθε μεσοσκοπική χάνδρα αναπαριστά κέντρα C_{52} , οπότε το κάθε άκρο της

αλυσίδας είναι κοντύτερο κατά 26 CH₂. Ένας άλλος παράγοντας θα μπορούσε να είναι η παράβλεψη του αντισταθμιστικού δυναμικού (Παράγραφος 3.1), καθώς έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία των ολισθαινόντων ελατηρίων διαταράσσει ελαφρώς τη διαμόρφωση των αλυσίδων.¹⁴



Σχήμα 4.1. Γυροσκοπική ακτίνα συμμετρικών αστεροειδών πολυμερών με τρεις κλάδους σε κατάσταση τήγματος. Η διακεκομμένη γραμμή αναπαριστά τις θεωρητικές τιμές, τα τετράγωνα αναπαριστούν τις τιμές που προέκυψαν από την προσομοίωση για μη προσπελάσιμο σημείο διακλάδωσης και οι κύκλοι τις τιμές που προέκυψαν από την προσομοίωση για προσπελάσιμο σημείο διακλάδωσης.

4.2 Μέση τετραγωνική μετατόπιση

Η χρονική εξέλιξη της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης των μονομερών και του κέντρου μάζας παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη μικροσκοπική δυναμική του συστήματος. Το μοντέλο του σωλήνα προβλέπει για το κέντρο μάζας:

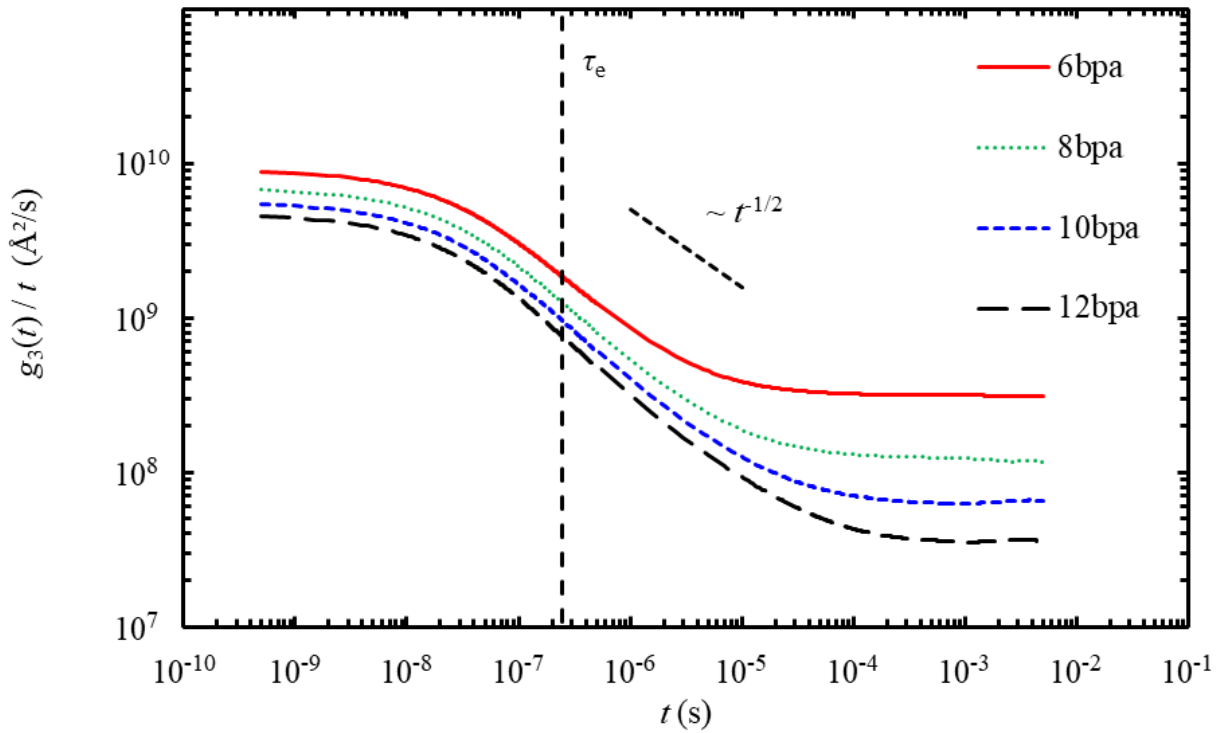
$$g_3(t) \sim t^{1/2} \quad \tau_e < t < \tau_R \quad 4.2$$

$$g_3(t) \sim t \quad t > \tau_R \quad 4.3$$

Οι χρόνοι Rouse στους οποίους γίνεται η μετάβαση προς τη γραμμική περιοχή είναι οι χρόνοι Rouse γραμμικών αλυσίδων με μοριακό βάρος ίσο με αυτό του κλάδου:

Πίνακας 4.1. Χρόνοι χαλάρωσης Rouse για το κάθε μοριακό βάρος διακλάδωσης.

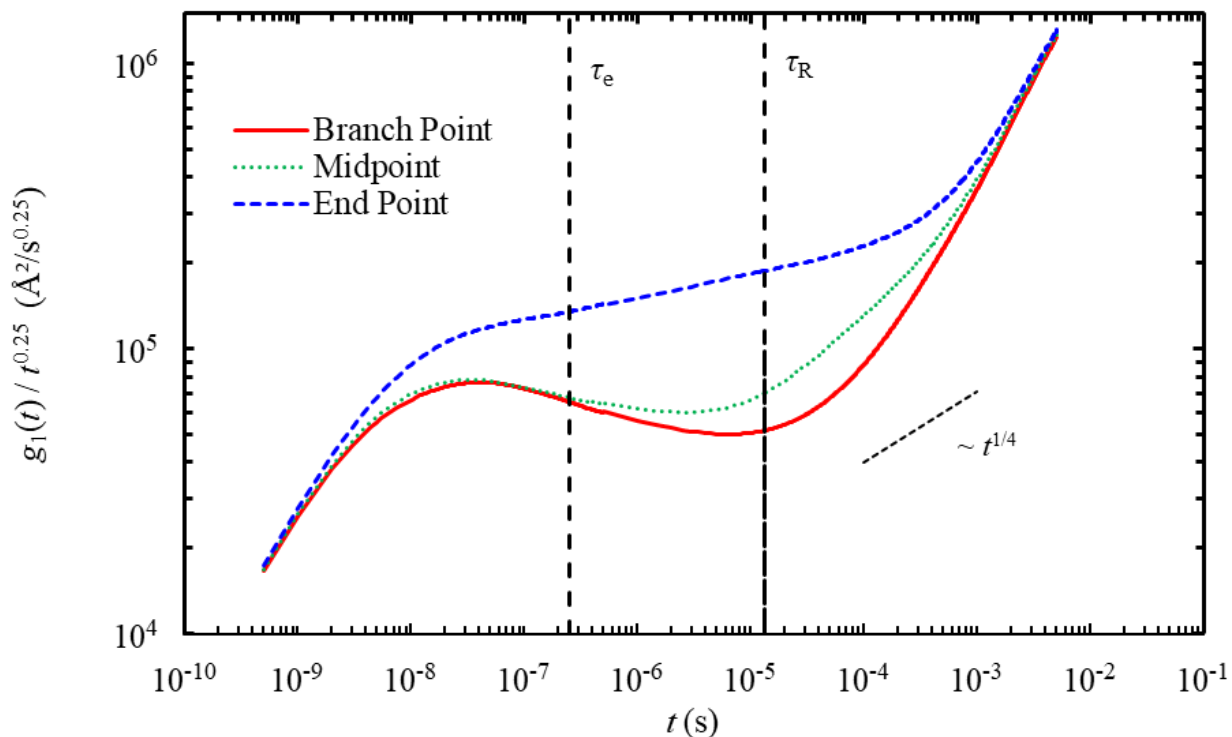
Υπεράτομα ανά κλάδο	τ_R (s)
6bpa	4.75×10^{-6}
8bpa	8.44×10^{-6}
10bpa	1.32×10^{-5}
12bpa	1.90×10^{-5}



Σχήμα 4.2. Μέση τετραγωνική μετατόπιση κέντρου μάζας διαιρεμένη με το χρόνο για τα συστήματα που μελετήθηκαν.

Στο **Σχήμα 4.2** φαίνεται η μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αστεροειδών και συγκρίνεται με τις προβλέψεις του μοντέλου του σωλήνα. Από τα αποτελέσματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι το κέντρο μάζας του αστεροειδούς πολυμερούς έχει αντίστοιχη δυναμική στο χρόνο με το κέντρο μάζας μιας γραμμικής αλυσίδας με μοριακό βάρος το βάρος του κλάδου.

Η μέση τετραγωνική μετατόπιση των μονομερών στις διαπλεγμένες αλυσίδες δίνεται από τις εξισώσεις 2.29-2.32. Στο **Σχήμα 4.3** φαίνεται πως, αν ξεκινήσουμε από το σημείο διακλάδωσης και κινηθούμε προς το άκρο του κλάδου, η συμπεριφορά των υπερατόμων αλλάζει. Προκειμένου η κλιμάκωση της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης με το χρόνο να γίνει ευκολότερα αντιληπτή, σαν τεταγμένη χρησιμοποιείται ο λόγος $g_1(t)/t^{1/4}$. Το σημείο διακλάδωσης, σε χρόνους μικρότερους του χρόνου Rouse της αλυσίδας και μεγαλύτερους του χρόνου χαλάρωσης διαπλοκής, παρουσιάζει βραδύτερη δυναμική από αυτή που προβλέπει το μοντέλο του σωλήνα σε αυτό το χρονικό διάστημα. Στους ίδιους χρόνους, το μεσαίο υπεράτομο κινείται ελάχιστα πιο γρήγορα από το σημείο διακλάδωσης αλλά και πάλι, πιο αργά απ' ό,τι προβλέπει το μοντέλο του σωλήνα. Η διάχυση του άκρου σε χρόνους μεγαλύτερους του τ_e είναι ταχύτερη της κίνησης Rouse σε σωλήνα αλλά συνεχίζεται χωρίς να επιταχυνθεί για μεγαλύτερους χρόνους. Το μεσαίο υπεράτομο και το σημείο διακλάδωσης, μετά τον χρόνο Rouse της αλυσίδας, αλλάζουν την κλιμάκωση τους με το χρόνο και προσεγγίζουν αυτόν της σχέσης 2.31. Παρατηρώντας το διάγραμμα, αναμένεται κάποια υπεράτομα ανάμεσα στο μέσον του κλάδου και του άκρου του να υπακούουν ακριβώς το μοντέλο του σωλήνα. Η συνολική εικόνα παραπέμπει στην θεώρηση του McLeish²⁴ για τη δυναμική διαστολή του σωλήνα. Με την πάροδο του χρόνου ο σωλήνας που περιορίζει τον κλάδο σταδιακά διαστέλλεται.



Σχήμα 4.3. Μέση τετραγωνική μετατόπιση του σημείου διακλάδωσης, του μεσαίου υπερατόμου ενός κλάδου και του άκρου κλάδου. Το μοριακό βάρος ανά αλυσίδα στο σύστημα αυτό είναι 22611 g/mol.

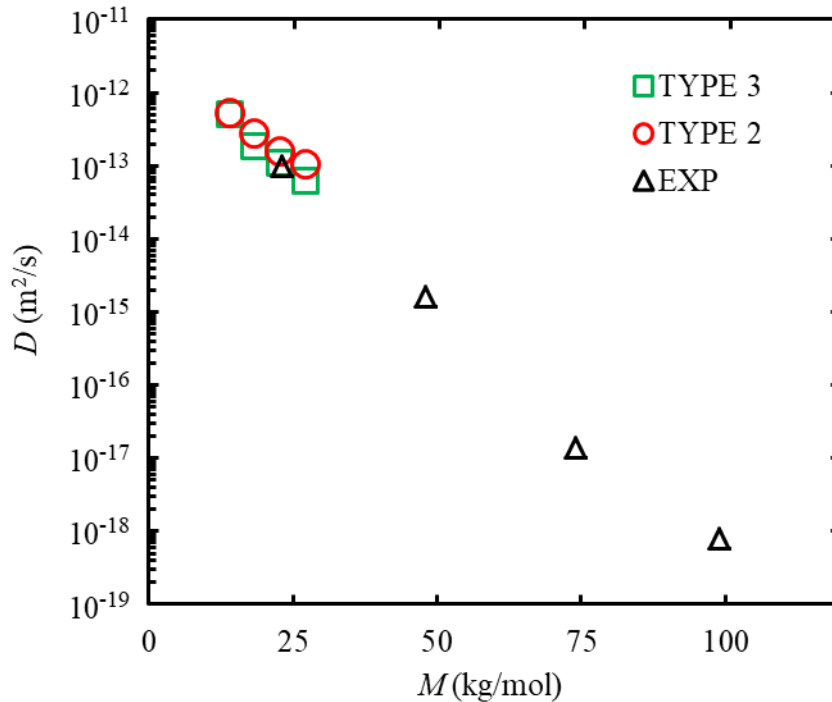
Τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψαν θεωρώντας το σημείο διακλάδωσης μη προσπελάσιμο. Για προσπελάσιμο σημείο διακλάδωσης τα αποτελέσματα είναι ίδια με μια μικρή διαφοροποίηση στη δυναμική του σημείου διακλάδωσης η οποία δεν αλλάζει τη γενική εικόνα.

4.3 Διαχυτότητα

Η πιο άμεση μέθοδος για την εκτίμηση του συντελεστή αυτοδιάχυσης ενός μορίου είναι να παρακολουθήσει κανείς τη μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας του σε μεγάλους χρόνους:

$$D_{\text{CM}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N_{\text{chain}}} \frac{\left\langle \sum_{i=1}^{N_{\text{chain}}} (\mathbf{R}_{\text{CM},i}(t) - \mathbf{R}_{\text{CM},i}(0))^2 \right\rangle}{6t} \quad 4.4$$

Στο Σχήμα 4.4 φαίνονται τα αποτελέσματα για το συντελεστή αυτοδιάχυσης και η σύγκριση τους με τα πειραματικά.³³ Η εκθετική μείωση σε συνάρτηση με το μοριακό βάρος που παρατηρείται πειραματικά αναπαράγεται αρκετά καλά από τις προσομοιώσεις.



Σχήμα 4.4. Τα πράσινα τετράγωνα και οι κόκκινοι κύκλοι αντιστοιχούν στο συντελεστή αυτοδιάχυσης που προέκυψε από τις προσομοιώσεις των Type 3 και Type 2 συστημάτων, αντίστοιχα. Τα μαύρα τρίγωνα αντιστοιχούν στο συντελεστή αυτοδιάχυσης που μετρήθηκε πειραματικά.³³

Τα αποτελέσματα για το μη προσπελάσιμο σημείο διακλάδωσης αναπαραγάγουν καλύτερα τα πειραματικά ποσοτικά αλλά και ως προς την εκθετική τάση. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει ότι το μη προσπελάσιμο σημείο διακλάδωσης προσομοιάζει καλύτερα στο πραγματικό φαινόμενο.

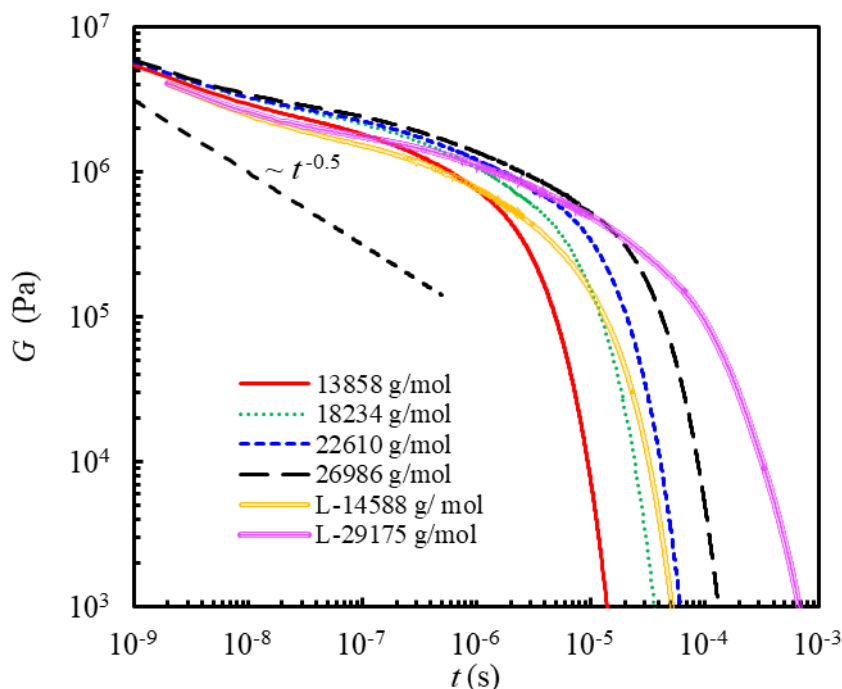
Σύμφωνα με τον Mcleish,⁸ η διάχυση του σημείου διακλάδωσης κατά μήκος του σωλήνα οποιουδήποτε παρακείμενου κλάδου προϋποθέτει ανύσχυση $f-2$ κλάδων. Η κίνηση του άκρου ενός κλάδου κατά μήκος του πρωτογενούς του δρόμου μέχρι το σημείο διακλάδωσης, δημιουργώντας μη διαπλεγμένους βρόχους, είναι ένα συμβάν του οποίου η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί μειώνεται εκθετικά με το μοριακό βάρος του κλάδου. Ένας μη διαπλεγμένος βρόχος στο μεσοσκοπικό μοντέλο μπορεί να θεωρηθεί ένας κλάδος χωρίς ολισθαίνοντα ελατήρια. Στα μοριακά βάρη που μελετώνται αυτό συμβαίνει με πάρα πολύ μικρή πιθανότητα και κατ' επέκταση η επιλογή του μη προσπελάσιμου σημείου διακλάδωσης φαίνεται η πιο λογική επιλογή.

4.4 Μέτρο χαλάρωσης τάσεων

Το μέτρο χαλάρωσης τάσεων (shear relaxation modulus) $G(t)$ υπολογίστηκε από τις προσομοιώσεις ισορροπίας από τον τανυστή των τάσεων χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο multiple tau-correlator των Ramírez et al.:^{13,29,34}

$$G(t) = \frac{V}{3k_B T} \left[\langle \tau^{xy}(t_0+t)\tau^{xy}(t_0) \rangle + \langle \tau^{xz}(t_0+t)\tau^{xz}(t_0) \rangle + \langle \tau^{yz}(t_0+t)\tau^{yz}(t_0) \rangle \right] \quad 4.5$$

Το μέτρο χαλάρωσης τάσεων υπολογίζεται από τα μη διαγώνια στοιχεία του τανυστή των τάσεων. Οι συνιστώσες του τανυστή των τάσεων έχουν συνεισφορές από τα ελατήρια των δεσμών, τα ολισθαίνοντα ελατήρια και τις γωνίες. Οι διαγώνιες συνιστώσες του έχουν επιπλέον συνεισφορά από τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Λόγω των έντονων διακυμάνσεων του $G(t)$ σε μεγάλους χρόνους, τα αποτελέσματα προσαρμόζονται σε εκθετικές συναρτήσεις, οι οποίες αποσβέννουνται σύμφωνα με το μοντέλο Maxwell.^{13,29}



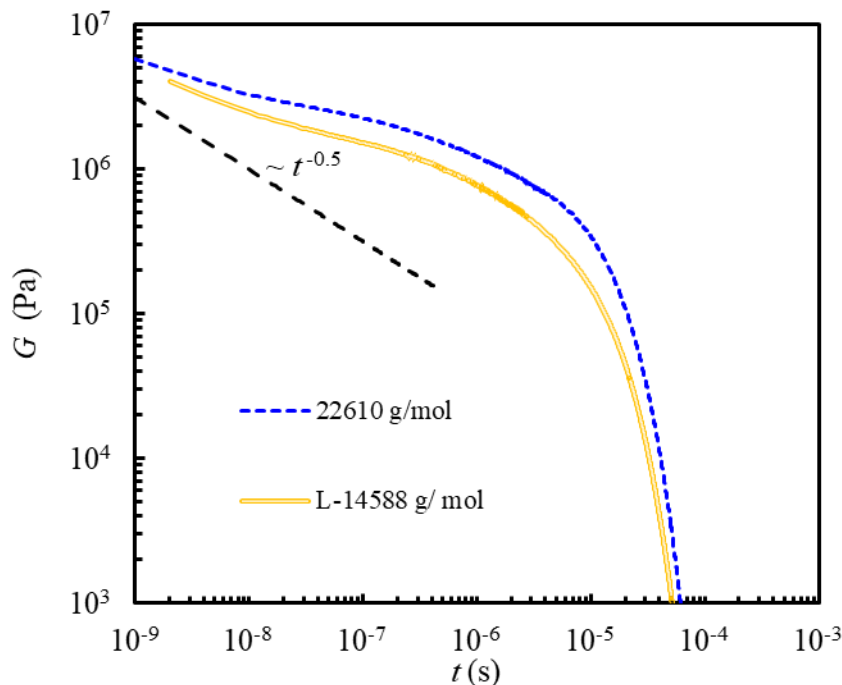
Σχήμα 4.5. Μέτρο χαλάρωσης τάσεων για τα 4 συστήματα που προσομοιώθηκαν με μη προσπελάσιμο σημείο διακλάδωσης και για δύο συστήματα γραμμικών πολυμερών από την αναφορά¹⁴.

Από το **Σχήμα 4.5** παρατηρείται ότι γραμμικές και αστεροειδείς αλυσίδες παρόμοιων μοριακών βαρών εμφανίζουν σημαντικές διαφορές. Στα συστήματα που μελετήθηκαν, οι γραμμικές

αλυσίδες εμφανίζουν μεγαλύτερους χρόνους τερματικής χαλάρωσης από τις αστεροειδείς ίδιου μοριακού βάρους. Επιπλέον, και τα δύο γραμμικά συστήματα εμφανίζουν χαμηλότερο ελαστικό πλατώ απ' όλα τα αστεροειδή. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο μικρότερο μοριακό βάρος διαπλοκών που χρησιμοποιήθηκε για τα αστεροειδή συστήματα. Η σχέση που προκύπτει από τη θεωρία ελαστικότητας ελαστομερών είναι:²

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \quad 4.6$$

Με βάση την σχέση αυτή, η μείωση του ελαστικού πλατώ είναι ανάλογη της αύξησης του μοριακού βάρους των διαπλοκών. Επιπλέον μία αξιοσημείωτη παρατήρηση προκύπτει από το **Σχήμα 4.6**. Ένα γραμμικό με μοριακό βάρος περίπου 2/3 ενός συμμετρικού αστεροειδούς επιδεικνύει αντίστοιχη χρονική εξάρτηση του μέτρου χαλάρωσης τάσεων. Επιπροσθέτως, στο **Σχήμα 4.5** φαίνεται ότι σε μικρούς χρόνους το μέτρο χαλάρωσης τάσεων φθίνει με μικρότερο ρυθμό από αυτόν που προβλέπει το μοντέλο Rouse στην εξ. 2.25.

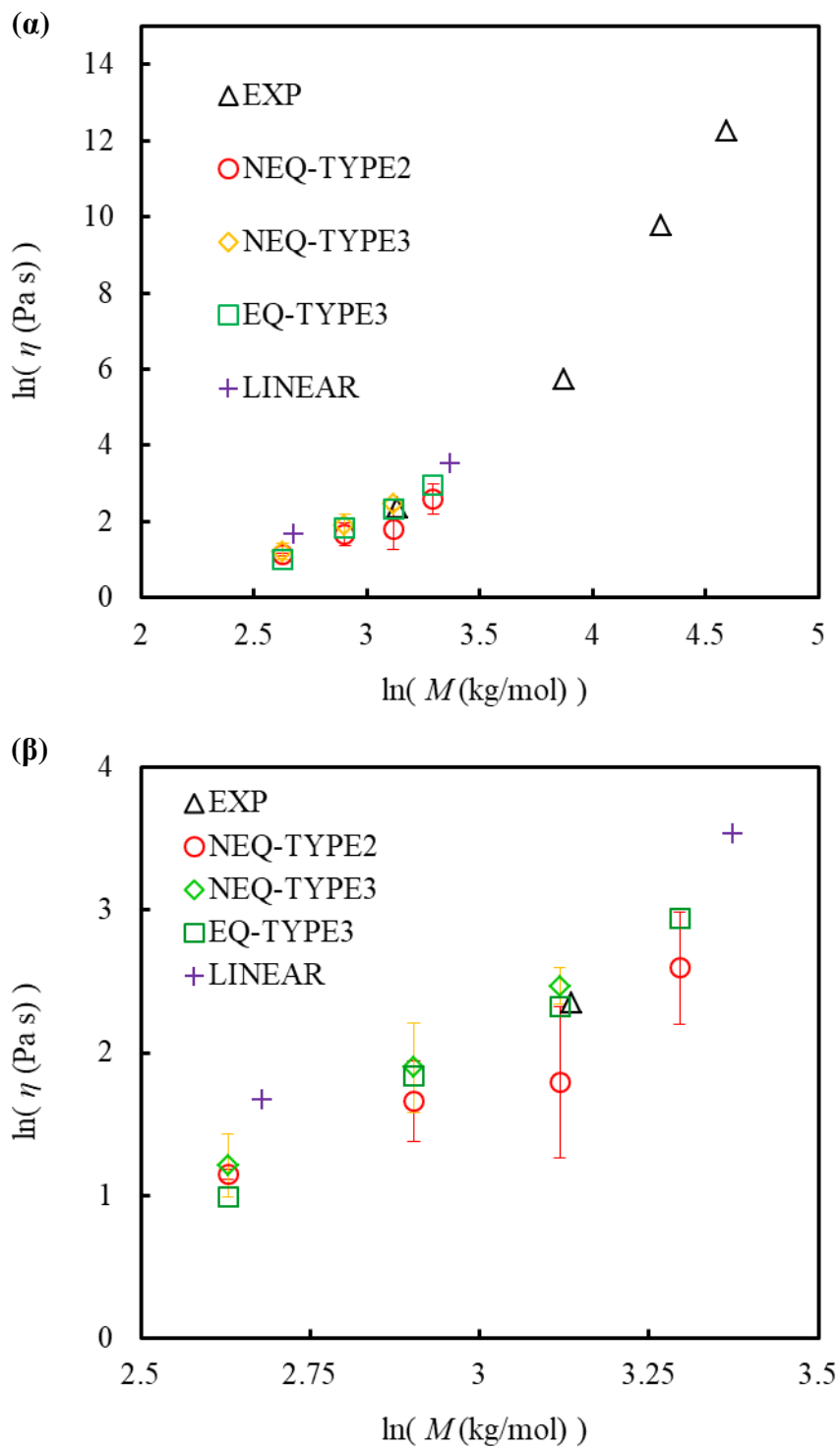


Σχήμα 4.6. Σύγκριση ενός αστεροειδούς πολυμερούς με ένα γραμμικό¹⁴ το οποίο έχει μοριακό βάρος ίσο με περίπου το μοριακό βάρος δύο κλάδων του.

4.5 Ιξώδες

Για τις προσομοιώσεις με μη προσπελάσιμο σημείο διακλάδωσης το ιξώδες υπολογίζεται από τη σχέση 2.18. Τα αποτελέσματα από τον κώδικα EMSIPON φαίνονται στο **Σχήμα 4.7** και συγκρίνονται με τα πειραματικά. Τόσο οι τιμές όσο και η εκθετική τάση ως προς το μοριακό βάρος, επιδεικνύουν αρκετά καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.³³ Το ιξώδες για τα συστήματα με μη προσπελάσιμο σημείο διακλάδωσης υπολογίστηκε με δύο διαφορετικές προσεγγίσεις: i) με ολοκλήρωση του μέτρου χαλάρωσης τάσεων καθώς και ii) με προσομοιώσεις εκτός ισορροπίας, υπό σταθερή διατμητική παραμόρφωση. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο **Σχήμα 4.7** και είναι ίσα μέσα στα όρια του σφάλματος.

Εφόσον τα αποτελέσματα από τις δύο μεθόδους συμφωνούν, ο υπολογισμός του ιξώδους στα συστήματα με το προσπελάσιμο σημείο διακλάδωσης πραγματοποιήθηκε με προσομοιώσεις εκτός ισορροπίας, καθώς με αυτόν τον τρόπο μπορεί να εκτιμηθεί ορθότερα το σφάλμα. Το ιξώδες στα συστήματα αυτά φαίνεται να είναι μικρότερο σε σχέση με τα συστήματα με το μη προσπελάσιμο. Επιπλέον, παρατηρείται πως αυξάνεται ασθενέστερα με το μοριακό βάρος σε σχέση τόσο με τα πειραματικά όσο και με τα συστήματα με το μη προσπελάσιμο σημείο διακλάδωσης.



Σχήμα 4.7. (α) Ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης υπολογισμένο με ολοκλήρωση του μέτρου χαλάρωσης τάσεων.³³ (β) Αναπαράσταση των αποτελεσμάτων του (α) με εστίαση στην περιοχή των μικρών μοριακών βαρών.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εκπονήθηκαν μεσοσκοπικές προσομοιώσεις αδροποιημένων αστεροειδών πολυμερών με απώτερο στόχο το σχεδιασμό μιας μεθοδολογίας η οποία θα επιτρέπει την εκτίμηση των ιδιοτήτων των υλικών αυτών σε πολύ μεγάλες κλίμακες χώρου και χρόνου, οι οποίες συνάδουν με αντίστοιχα βιομηχανικά συστήματα και διεργασίες. Συγκεκριμένα έγιναν προσομοιώσεις σε μονοδιάσπαρτα αστεροειδή πολυμερικά τήγματα πολυαιθυλενίου τριών κλάδων, μέσω της δυναμικής Brown σε συνδυασμό με το μοντέλο των ολισθαινόντων ελατηρίων τα οποία περιγράφουν τους τοπολογικούς περιορισμούς πολυμερικών αλυσίδων μεγάλου μοριακού βάρους. Οι προσομοιώσεις αυτές έγιναν μέσω της χρήσης του κώδικα EMSIPON ο οποίος αναπτύχθηκε στο εργαστήριο Τεχνικής και Επιστήμης των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών και επεκτάθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία για μη γραμμικές μοριακές αρχιτεκτονικές. Τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν από τις προσομοιώσεις αυτές αφορούν την δομή και την ρεολογία των συστημάτων αυτών και είναι σε πολύ καλή ποιοτική και ποσοτική συμφωνία με αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις στην ίδια κλίμακα μοριακών βαρών.

Μέσω των προσομοιώσεων εξετάστηκαν δύο διαφορετικά αριθμητικά σχήματα που αφορούν την κινητική των αλυσίδων στα σημεία διακλάδωσης: το σχήμα με τα προσπελάσιμα και το σχήμα με τα μη προσπελάσιμα σημεία διακλάδωσης. Οι βέλτιστες προβλέψεις επιτυγχάνονται με την επιλογή του μη προσπελάσιμου σημείου διακλάδωσης, τόσο για τον συντελεστή αυτοδιάχυσης όσο και για το ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης. Επιπλέον, η μέση τετραγωνική μετατόπιση υπερατόμων κατά μήκος του κλάδου ανέδειξε ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά συγκρινόμενη με το μοντέλο Rouse και το μοντέλο του σωλήνα. Το μέτρο χαλάρωσης τάσεων των αστεροειδών προσομοιάζει αυτό των γραμμικών αλυσίδων μοριακού βάρους ίσου με το μοριακό βάρος δύο κλάδων του. Ωστόσο, από τις προσομοιώσεις προέκυψε ότι τα αστεροειδή έχουν κατά τι υψηλότερο ελαστικό πλατώ. Το γεγονός αυτό δεν είναι

απαραίτητα πραγματικό, διότι στις προσομοιώσεις των αστεροειδών χρησιμοποιήθηκε μικρότερο μοριακό βάρος μεταξύ διαπλοκών. Επιπροσθέτως, οι δομή των αλυσίδων έρχεται σε εξαιρετική συμφωνία με θεωρητικές εκτιμήσεις, με το τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας να είναι ανάλογο του μοριακού βάρους των κλάδων.

Ο κώδικας στην παρούσα του μορφή, μπορεί να προσομοιώνει αστεροειδή πολυμερή περισσότερων κλάδων καθώς και οποιαδήποτε δομή διακλαδισμένων πολυμερών με περισσότερα σημεία διακλάδωσης και μήκη κλάδων, καθώς και μίγματα διακλαδισμένων-γραμμικών, στην ισορροπία και σε κατάσταση σταθερής διατμητικής παραμόρφωσης.

6 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ

Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά τα βασικά μεθοδολογικά επιτεύγματα καθώς και το λογισμικό που αναπτύχθηκε για την υλοποίηση των στόχων της εργασίας:

- Δημιουργία προγράμματος σε Python για την δημιουργία αρχικών διαμορφώσεων διακλαδωμένων αλυσίδων
- Κατάστρωση μιας στρατηγικής για την εξισορρόπηση αρχικών διαμορφώσεων
- Επέκταση του αλγορίθμου κινητικής προσομοίωσης Monte Carlo προκειμένου να προσομοιωθούν διακλαδωμένα συστήματα
- Ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας για αντιστοίχιση των διαπλοκών σε ολισθαίνοντα ελατήρια για διακλαδωμένα συστήματα.

Ο συνδυασμός των παραπάνω επιτρέπει στον πακέτο μεσοσκοπικών προσομοιώσεων EMSIPON την προσομοίωση πολυμερικών αλυσίδων διαφόρων αρχιτεκτονικών (διακλαδωμένα, αστεροειδή και δενδριτικά πολυμερή) για δεδομένη αρχική απεικόνιση η οποία μπορεί να προκύψει με κατάλληλη τροποποίηση του προγράμματος δημιουργίας αρχικών διαμορφώσεων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Hiemenz, C. P.; Lodge, P. T. *Χημεία Πολυμερών*; ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ, 2014.
- (2) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*. <https://doi.org/10.1145/2024288.2024304>.
- (3) Harmandaris, V. A.; Mavrantzas, V. G.; Theodorou, D. N.; Kröger, M.; Ramírez, J.; Ottinger, H. C.; Vlassopoulos, D. Crossover from the Rouse to the Entangled Polymer Melt Regime: Signals from Long, Detailed Atomistic Molecular Dynamics Simulations, Supported by Rheological Experiments. *Macromolecules* **2003**. <https://doi.org/10.1021/ma020009g>.
- (4) Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press. Oxford **1986**. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80106-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80106-9).
- (5) De Gennes, P. G. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *J. Chem. Phys.* **1971**, 55 (2), 572–579. <https://doi.org/10.1063/1.1675789>.
- (6) Colby, R. H.; Fetters, L. J.; Graessley, W. W. Melt Viscosity-Molecular Weight Relationship for Linear Polymers. *Macromolecules* **1987**. <https://doi.org/10.1021/ma00175a030>.
- (7) Doi, M. Explanation for the 3.4 Power Law of Viscosity Fo Polymeric Liquids on the Basis of the Tube Model. *J. Polym. Sci.* **1981**, 19, 265–273.
- (8) Mcleish, T. C. B. Advances in Physics Tube Theory of Entangled Polymer Dynamics. *Adv. Phys.* **2002**, 51 (6), 1379–1527. <https://doi.org/10.1080/00018730210153216>.
- (9) McLeish, T. C. B. Long Chain Branching: Theory and Experiments on Model Materials. *Chem. Eng. Res. Des.* **2000**, 78 (1), 12–32. <https://doi.org/10.1205/026387600527031>.

- (10) Hua, C. C.; Schieber, J. D. Segment Connectivity, Chain-Length Breathing, Segmental Stretch, and Constraint Release in Reptation Models. I. Theory and Single-Step Strain Predictions. *J. Chem. Phys.* **2002**, *109* (22), 10018–10027. <https://doi.org/10.1063/1.477670>.
- (11) Masubuchi, Y. Simulating the Flow of Entangled Polymers. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2014**, *5* (1), 11–33. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060713-040401>.
- (12) E., L. A. Single-Chain Slip-Link Model of Entangled Polymers: Simultaneous Description of Neutron Spin-Echo, Rheology, and Diffusion. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6128.
- (13) Vogiatzis, G. G.; Megariotis, G.; Theodorou, D. N. Equation of State Based Slip Spring Model for Entangled Polymer Dynamics. *Macromolecules* **2017**, *50* (7), 3004–3029. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01705>.
- (14) Sgouros, A. P.; Megariotis, G.; Theodorou, D. N. Slip-Spring Model for the Linear and Nonlinear Viscoelastic Properties of Molten Polyethylene Derived from Atomistic Simulations. *Macromolecules* **2017**, *50* (11), 4524–4541. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00694>.
- (15) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids: Second Edition*; 2017. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.001.0001>.
- (16) Θεοδώρου, Ν. Δ. *Μοριακή Προσωμοίωση Των Υλικών*.
- (17) Zimm, B. H.; Stockmayer, W. H. The Dimensions of Chain Molecules Containing Branches and Rings. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17* (12), 1301–1314. <https://doi.org/10.1063/1.1747157>.
- (18) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; 1980.
- (19) Rouse, P. E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (7), 1272–1280. <https://doi.org/10.1063/1.1699180>.
- (20) Fetters, L. J.; Kiss, A. D.; Pearson, D. S.; Quack, G. F.; Vitus, F. J. Rheological Behavior of Star-Shaped Polymers. *Macromolecules* **1993**. <https://doi.org/10.1021/ma00056a015>.
- (21) Likhtman, A. E.; McLeish, T. C. B. Quantitative Theory for Linear Dynamics of Linear Entangled Polymers. *Macromolecules* **2002**, *35* (16), 6332–6343. <https://doi.org/10.1021/ma0200219>.

- (22) Pearson, D. S.; Helfand, E. Viscoelastic Properties of Star-Shaped Polymers. *Macromolecules* **1984**, *17* (4), 888–895. <https://doi.org/10.1021/ma00134a060>.
- (23) Milner, S. T.; McLeish, T. C. B. Parameter-Free Theory for Stress Relaxation in Star Polymer Melts. *Macromolecules* **1997**, *30* (7), 2159–2166. <https://doi.org/10.1021/ma961559f>.
- (24) Ball, R. C.; McLeish, T. C. B. Dynamic Dilution and the Viscosity of Star-Polymer Melts. *Macromolecules* **2005**. <https://doi.org/10.1021/ma00194a066>.
- (25) Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H. An Elementary Molecular Theory of Classical Fluids. Pure Fluids. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80* (21), 2352–2362. <https://doi.org/10.1021/j100562a008>.
- (26) Kröger, M. Simple, Admissible, and Accurate Approximants of the Inverse Langevin and Brillouin Functions, Relevant for Strong Polymer Deformations and Flows. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **2015**. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2015.05.007>.
- (27) Kremer, K.; Grest, G. S. Dynamics of Entangled Linear Polymer Melts: A Molecular-Dynamics Simulation. *J. Chem. Phys.* **1990**. <https://doi.org/10.1063/1.458541>.
- (28) Chappa, V. C.; Morse, D. C.; Zippelius, A.; Müller, M. Translationally Invariant Slip-Spring Model for Entangled Polymer Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **2012**. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.148302>.
- (29) Megariotis, G.; Vogiatzis, G. G.; Sgouros, A. P.; Theodorou, D. N. Slip Spring-Based Mesoscopic Simulations of Polymer Networks : Methodology and The. *Polymers (Basel)*. **2018**, No. Md. <https://doi.org/10.3390/polym10101156>.
- (30) Lees, A. W.; Edwards, S. F. The Computer Study of Transport Processes under Extreme Conditions. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1972**. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/15/006>.
- (31) Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Colby, R. H. Chain Dimensions and Entanglement Spacings. In *Physical Properties of Polymers Handbook*; 2007. https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_25.
- (32) Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Milner, S. T.; Graessley, W. W. Packing Length Influence in Linear Polymer Melts on the Entanglement, Critical, and Reptation Molecular Weights. *Macromolecules* **1999**. <https://doi.org/10.1021/ma990620o>.

- (33) Bartels, R. C.; Crist, B.; Fetters, L. J.; Graessley, W. W. Self-Diffusion in Branched Polymer Melts. *Macromolecules* **1986**, *19* (3), 785–793. <https://doi.org/10.1021/ma00201a028>.
- (34) Ramírez, J.; Sukumaran, S. K.; Vorselaars, B.; Likhtman, A. E. Efficient on the Fly Calculation of Time Correlation Functions in Computer Simulations. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133* (15). <https://doi.org/10.1063/1.3491098>.

