Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Διπλωματική εργασία

# Μοριακή Προσομοίωση για τη Μελέτη των Μικροσκοπικών Μηχανισμών και την Πρόβλεψη Ιδιοτήτων του Πολυ(φθοριούχου βινυλιδενίου) και των Μιγμάτων του με το Διοξείδιο του Άνθρακα

Αργυροπούλου Αικατερίνη

2022

Επιβλέπων καθηγητής:

Καθ. Θεόδωρος Θεοδώρου, Καθηγητής,

Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

#### Διπλωματική Εργασία

Μοριακή προσομοίωση για τη μελέτη των μικροσκοπικών μηχανισμών και την πρόβλεψη ιδιοτήτων του πολυ(φθοριούχου βινυλιδενίου) και μιγμάτων του με το διοξείδιο του άνθρακα

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Αικατερίνη Αργυροπούλου, Προπτυχιακή Φοιτήτρια

AM: 05116003

#### Ακαδημαϊκός Υπεύθυνος:

Καθηγητής Θεόδωρος Θεοδώρου, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών,

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

#### Επιστημονική Υπεύθυνη:

Δρ. Νίκη Βέργαδου, Ερευνήτρια Γ, Εργαστήριο Μοριακής Θερμοδυναμικής και Μοντελοποίησης Υλικών, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος»

#### Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Καθ. Θεόδωρος Θεοδώρου Καθ. Γεώργιος Παπαδόπουλος Καθ. Μαγδαληνή Κροκίδα

Ημερομηνία Εξέτασης:

04/07/2022

#### **Diploma thesis**

Molecular Simulation for the Study of the Microscopic Mechanisms and the Prediction of Properties of Polyvinylidene Fluoride and its Mixtures with Carbon Dioxide

National Technical University of Athens

School of Chemical Engineering

Aikaterini Argyropoulou, Undergraduate Student

Student ID: 05116003

#### Academic Supervisor:

Professor Doros N.Theodorou, Department of Materials Science and Engineering, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Greece

#### Scientific Supervisor:

Dr. Niki Vergadou, Molecular Thermodynamics and Modeling of Materials Laboratory, Institute of Nanoscience and Nanotechnology, National Center for Scientific Research "Demokritos", Athens, Greece

#### **Examining Committee:**

Prof. Doros N. Theodorou Prof. Georgios Papadopoulos Prof. Magdalini Krokida

Date of Examination:

04/07/2022

## Ευχαριστήριο σημείωμα

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μοριακής Θερμοδυναμικής και Μοντελοποίησης Υλικών, στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» υπό την επίβλεψη της Δρος Νίκης Βέργαδου, Ερευνήτριας Γ'.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη Δρα Νίκη Βέργαδου για την ανεκτίμητη καθοδήγηση και αδιάκοπη συμπαράσταση της κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς και για τη πληθώρα γνώσεων πάνω στο αντικείμενο που μοιράστηκε μαζί μου. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον καθηγητή Δώρο Θεοδώρου για την δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα αντικείμενο τόσο ενδιαφέρον όπως οι μοριακές προσομοιώσεις και την εμπιστοσύνη που έδειξε για την διεκπεραίωση της. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα Ματρώνα

Καταλήγοντας θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και του φίλους μου για τη συνεχή τους στήριξη και ενθάρρυνση καθόλα τα χρόνια των σπουδών μου.

# Περίληψη

Το πολυ(φθοριούχο βινυλιδένιο) ή PVDF είναι ένα φθοροπολυμερές με δομική μονάδα (-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), το οποίο ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών και ημικρυσταλλικών πολυμερών. Λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του, όπως η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, η υδροφοβικότητα και η καλή μηχανική αντοχή, έχει βρει πληθώρα εφαρμογών τα τελευταία χρόνια. Μια από τις σημαντικές εφαρμογές είναι η χρήση του ως υλικό για κατασκευή μεμβρανών διαχωρισμού, καθώς διαθέτει μεγάλο ελεύθερο όγκο και υψηλή διαπερατότητα αερίων. Για την καλύτερη κατανόηση της σχέσης μεταξύ μικροσκοπικής δομής και μακροσκοπικών ιδιοτήτων, ώστε να γίνει εφικτός ο σχεδιασμός υλικών σε μοριακό επίπεδο, οι μοριακές προσομοιώσεις αποτελούν ένα πολύτιμο και απαραίτητο εργαλείο.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε το PVDF μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Εφαρμόστηκε ένα υπάρχον πεδίο δυνάμεων, το οποίο είχε ήδη βελτιστοποιηθεί και επαληθευτεί για το PVDF και οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν με χρήση του λογισμικού LAMMPS. Υπολογίστηκαν θερμοδυναμικές, δομικές και δυναμικές ιδιότητες των συστημάτων, καθώς και η επίδραση της παρουσίας και της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> σε αυτές. Για το καθαρό PVDF πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις σε τρία διαφορετικά μοριακά βάρη. Το σύστημα 40 αλυσίδων του 50μερούς μελετήθηκε σε τρεις θερμοκρασίες 493K, 450K και 400K ως καθαρό πολυμερές και ως μίγμα με CO<sub>2</sub> σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις  $x_{CO2} = 0,0055$ , 0,0092, 0,0249, 0,0400, 0,0601 g<sub>CO2</sub>/g<sub>PVDF</sub>.

Για τα μίγματα PVDF και CO<sub>2</sub> εξήχθησαν οι ισόθερμες ρόφησης μέσω μιας μεθόδου πολλαπλών σταδίων που περιλάμβανε προσομοιώσεις στο στατιστικό σύνολο  $N_1N_2PT$  και ενθέσεις σωματιδίων Widom. Μέσω των ενθέσεων Widom υπολογιζεται το χημικό δυναμικό περίσσειας και μέσω αυτού η τάση διαφυγής του CO<sub>2</sub> και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να υπάρξει σύγκλιση της πίεσης.

Η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στο σύστημα πολυμερούς - CO<sub>2</sub> επηρεάζει σημαντικά τις θερμοδυναμικές ιδιότητες, επιφέροντας διόγκωση (swelling) της μήτρας του πολυμερούς. Στην περιοχή θερμοδυναμικών καταστάσεων που μελετήθηκαν, η πυκνότητα του συστήματος μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub>, ενώ ο όγκος αυξάνεται μέχρι και 9,5% για τη μεγαλύτερη συγκέντρωση xco2 =0,0601 g<sub>CO2</sub>/g<sub>PVDF</sub>, με το ποσοστό τα αύξησης να επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Οι δομικές ιδιότητες όπως η μέση γυροσκοπική ακτίνα των αλυσίδων του πολυμερούς και οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής δεν επηρεάζονται σημαντικά από την ύπαρξη χαμηλών συγκεντρώσεων CO<sub>2</sub> στο σύστημα, ενώ παρατηρείται αύξηση της έντασης των κορυφών στις υψηλότερες συγκεντρώσεις, χωρίς όμως να υπάρχει μετατόπιση των κορυφών. Τέλος, ο συντελεστής αυτοδιάχυσης του CO<sub>2</sub> αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub>, με την αύξηση αυτή να είναι μεγαλύτερη στις υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης της αυτοδιάχυσης είναι μικρότερη στις υψηλότερες συγκεντρώσεις του CO<sub>2</sub>.

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μοριακής Θερμοδυναμικής και Μοντελοποίησης Υλικών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών "Δημόκριτος" υπό την επίβλεψη της Δρος Νίκης Βέργαδου, Ερευνήτριας Γ'.

## Abstract

Polyvinylidene fluoride or PVDF is a fluoropolymer with (-CH<sub>2</sub> -CF<sub>2</sub>-) as a monomeric unit, and belongs to the family of thermoplastic and semicrystalline polymers. Due to an important combination of properties such as thermal and chemical stability, hydrophobicity and good mechanical strength, PVDF has been selected for use in several applications in the recent years. One important application is its use as a material for constructing membranes for gas separations due to it has large free volume and high gas permeability. Molecular simulations are a powerful and efficient means for understanding the connection between microscopic structure and macroscopic properties which is necessary to enable design new materials on molecular level.

The present diploma thesis focused on the computational study of PVDF via molecular dynamics simulations. An existing force field that has been optimized and validated for PVDF was used and molecular dynamics simulations were conducted using the LAMMPS software. Thermodynamic, volumetric, structural, dynamic and permeability properties were calculated and the effect of CO<sub>2</sub> presence and concentration on the above properties was investigated. PVDF was studied in the pure state at three different molecular weights at 493K. The PVDF system of 40 chains of 50mer PVDF was studied at three different temperatures 493K, 450K and 400K both in pure and in mixture with CO<sub>2</sub> at five different concentrations ( $x_{CO2} = 0,0055, 0,0092, 0,0249, 0,0400, 0,0601 g_{CO2}/g_{PVDF}$ ).

Sorption isotherms were calculated for the mixture of PVDF and CO<sub>2</sub> through an iterative multi-stage scheme that involved a sequence of simulations in the NPT statistical ensemble and Widom particles insertions. Through Widom particle insertions the excess chemical potential and thereby, the fugacity of CO<sub>2</sub> was calculated and the scheme was repeated for each system until convergence was reached and the correct pressure was determined in each case.

The concentration of  $CO_2$  in the polymer- $CO_2$  mixtures significantly affects the thermodynamic properties, causing a swelling of the polymer matrix. Over the range of thermodynamic states studied, the density of the system decreases linearly with increasing  $CO_2$  concentration, with the volume exhibiting an increase up to 9.5% for

the highest concentration ( $x_{CO2} = 0.0601 \text{ g}_{CO2}/\text{g}_{PVDF}$ ). Structural properties such as the mean radius of gyration of the polymer chains and the radial distribution functions (RDF) are not significantly affected by the changes in the temperature or the presence of CO<sub>2</sub> in the system at low concentrations, while an increase in the intensity of the RDF peaks in observed in the case of the higher CO<sub>2</sub> contents. Finally, the self-diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> increases significantly with an increase of its concentration in the system, with this increase being more pronounced at higher temperatures. The activation energy of self-diffusion decreases as CO<sub>2</sub> concentration increases.

The diploma thesis was held at the Molecular Thermodynamics and Modeling of Materials Laboratory of the Institute of Nanoscience and Nanotechnology at the National Center of Scientific Research "Demokritos" under the supervision of Dr. Niki Vergadou.

# Πίνακας Περιεχομένων

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	11
1.1 Πολυμερή	11
1.1.1 Φθοροπολυμερή	13
1.2 PVDF	14
1.3 Μέθοδοι πολυμερισμού του PVDF	15
1.4 Στερεοϊσομέρεια και Κρυσταλλικές μορφές	20
1.5 Εφαρμογές	23
1.6 Μεμβράνες και Διαδικασία Διαχωρισμού	24
1.7 Μοριακή Προσομοίωση	27
1.8 Στόχος και Δομή της Εργασίας	28
Κεφάλαιο 2: Βασικά Θέματα Μοριακών Προσομοιώσειων	30
2.1 Εισαγωγή	30
2.2 Μοντελοποίηση	31
2.2.1 Ατομιστικά και Αδροποιημένα μοντέλα	32
2.3 Περιοδικές Οριακές Συνθήκες	33
2.4 Στατιστική Μηχανική και Στατιστικά σύνολα	35
2.5. Μέθοδος Μοριακής Δυναμικής	36
2.5.1. Ελαχιστοποίηση ενέργειας	40
2.5.2. Κλασικά Δυναμικά αλληλεπίδρασης	40
2.5.3. Επίλυση των εξισώσεων κίνησης μέσω αριθμητικής ολοκλήρωσης	43
2.6 Μέθοδοι Υπολογισμού Ρόφησης	45
Κεφάλαιο 3: Μεθοδολογία	47
3.1 Πεδίο δυνάμεων	47
3.2 Δημιουργία Αρχικών Δομών	50
3.2.1 Καθαρό πολυμερές	50
3.3.2 Μίγμα πολυμερούς – CO₂	52
3.3 Προσομοίωση	54

3.3.1 Καθαρό πολυμερές	54
3.3.2 Μίγμα πολυμερούς - CO2	54
3.4 Διαδικασία Προσομοιώσεων για τον Υπολογισμού Ισόθερμων Ρόφησης	56
3.5 Λεπτομέρειες προσομοιώσεων	57
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα	58
4.1. Θερμοδυναμικές ιδιότητες	58
4.1.1. Πυκνότητα	58
4.1.2. Μεταβολή όγκου	63
4.2 Σταθερές Henry	66
4.3. Ισόθερμες ρόφησης	69
4.4. Δομικές ιδιότητες	71
4.4.1 Γυροσκοπική ακτίνα	71
4.3.2 Συνάρτηση ακτινικής κατανομής	74
4.5. Συντελεστής αυτοδιάχυσης CO₂	82
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα και Μελλοντικά σχέδια	86
Βιβλιογραφία	88

## Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

## 1.1 Πολυμερή

Τις τελευταίες δεκαετίες τα πλαστικά, τα οποία είναι πολυμερικά υλικά, βρίσκουν όλο και περισσότερες εφαρμογές και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας μας λόγω σημαντικών χαρακτηριστικών τους όπως χαμηλή πυκνότητα, αντοχή, εύκολη διαμόρφωση του σχήματος και χαμηλού κόστους.

Τα πολυμερή είναι μακρομόρια, δηλαδή πρόκειται για χημικές ενώσεις που αποτελούνται από ακολουθίες ομάδων ατόμων (δομική μονάδα) συνδεδεμένες μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό. Η δημιουργία των μακρομορίων επιτυγχάνεται με αλλεπάλληλες χημικές αντιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα τη σύνδεση των μονομερών, μέσω της διαδικασίας του πολυμερισμού.

Ένα πολυμερές ονομάζεται ομοπολυμερές, αν αποτελείται από μόνο ένα είδος δομικής μονάδας ή συμπολυμερές, αν αποτελείται από παραπάνω από ένα είδη δομικής μονάδας [1], [2].



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση ομοπολυμερών και συμπολυμερών, όπου Α και Β αναπαριστούν διαφορετικές δομικές μονάδες [1].

Τα πολυμερικά μόρια μπορούν να έχουν τη μορφή μεμονωμένων και μακριών αλυσίδων (γραμμικών, κυκλικών ή διακλαδωμένων) ή διασταυρωμένων μορίων που σχηματίζουν αραιά ή πυκνά πλέγματα [3].



Εικόνα 2: Κατάταξη των πολυμερών με βάση τη μορφή της δομής του μακρομορίου (όπως γραμμικά, κυκλικά, διακλαδισμένα, διασταυρωμένα) [2]

Τα πολυμερή μπορεί να εμφανίζουν παντού ακανόνιστη διαμόρφωση, δηλαδή να είναι πλήρως άμορφα, είτε να περιλαμβάνουν περιοχές όπου οι αλυσίδες διατάσσονται σε αναγνωρίσιμες δομές (κρυσταλλικές περιοχές) και ως αποτέλεσμα να είναι ημικρυσταλλικά. Καθώς τα ημικρυσταλλικά πολυμερή περιέχουν άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές, έχουν σημείο τήξης *T*<sub>m</sub>, το οποίο αντιστοιχεί στην τήξη των κρυσταλλικών περιοχών, αλλά και σημείο υαλώδους μετάπτωσης *T*<sub>g</sub>, το οποίο χαρακτηρίζει τις άμορφες περιοχές και αντιστοιχεί στη θερμοκρασία κάτω από την οποία το πολυμερές συμπεριφέρεται σαν γυαλί, δηλαδή είναι άκαμπτο και παραμένει «παγιδευμένο» στη δομή στην οποία κατέληξε κατά την ψύξη του [1], [2].



Εικόνα 3: Μορφολογία ημικρυσταλλικού πολυμερούς [1]

Ακόμη, τα πολυμερή κατηγοριοποιούνται σε α) θερμοπλαστικά, β) ελαστομερή και γ) θερμοσκληρυνόμενα. Τα θερμοπλαστικά είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερή και μπορούν να είναι άμορφα ή ημικρυσταλλικά. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή τήκονται, εφόσον θερμανθούν πάνω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, γεγονός που καθιστά εύκολη τη μορφοποίηση τους, ενώ ο κύκλος μορφοποίησης (τήξη - πήξη) είναι μια αντιστρέψιμη διαδικασία. Τα ελαστομερή είναι διασταυρωμένα πολυμερή με δομή αραιού πλέγματος και χαρακτηρίζονται από μεγάλη ικανότητα παραμόρφωσης, αλλά και δυνατότητα επαναφοράς στην αρχική τους κατάσταση μετά από παύση της ασκούμενης τάσης. Τα θερμοσκληρυνόμενα είναι πολυμερή, τα οποία σχηματίζουν δομές πυκνού πλέγματος κατά τη θερμική επεξεργασία τους. Ως αποτέλεσμα δεν μπορούν να τηχθούν ή να διαλυθούν, καθιστώντας έτσι τη διαδικασία μορφοποίησής τους μη αντιστρέψιμη, σε αντίθεση με τα θερμοπλαστικά. Λόγω της περιορισμένης κινητικότητας των αλυσίδων, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι συνήθως σκληρότερα και πιο εύθραυστα σε σχέση με τις άλλες κατηγορίες πολυμερών [1]–[3].

#### 1.1.1 Φθοροπολυμερή

Το φθοροπολυμερή είναι μια κατηγορία πολυμερών που έχουν συγκεντρώσει ιδιαίτερη προσοχή και έχουν βρει πληθώρα εφαρμογών λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους. Αυτές οφείλονται κυρίως στην παρουσία των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών C-F στον σκελετό της ανθρακικής αλυσίδας με ενέργεια δεσμού 485 kJ/mol και την υψηλή ηλεκτραρνητικότητα του φθορίου. Ως αποτέλεσμα των χαρακτηριστικών αυτών, τα φθοροπολυμερή παρουσιάζουν υψηλή θερμική σταθερότητα και χημική αδράνεια, χαμηλό συντελεστή τριβής και χαμηλή επιφανειακή ενέργεια. Ακόμη, εμφανίζουν ισχυρά υδρόφοβη συμπεριφορά, γεγονός που τα καθιστά ιδανικά για την κατασκευή μεμβρανών για εφαρμογές απόσταξης. Παρότι τα υπερφθοριωμένα πολυμερή παρουσιάζουν βρει περισσότερες εφαρμογές, λόγω χαμηλότερου κόστους και καλύτερης μηχανικής αντοχής [4]–[6].

#### **1.2 PVDF**

Το πολυ(φθοριούχο βινυλιδένιο) ή PVDF, είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα φθοροπολυμερή με δομική μονάδα (-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-) και αποτελείται από 59,4% w/w φθόριο και 3% w/w υδρογόνο [7]. Ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών και ημικρυσταλλικών πολυμερών, ενώ μπορεί να κρυσταλλωθεί σε διαφορετικές μορφές, οι οποίες αναλύονται στο Κεφάλαιο 1.4. Διαθέτει τα χαρακτηριστικά των φθοροπολυμερών που προαναφέρθηκαν, δηλαδή υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, υδροφοβικότητα και επιπρόσθετα καλή μηχανική αντοχή. Οι ιδιότητες του, όπως εν γένει και σε όλα τα πολυμερικά συστήματα, εξαρτώνται και από το μοριακό βάρος, την κατανομή αυτού, τις ατέλειες στη δομή της αλυσίδας, το βαθμό κρυσταλλικότητας και το είδος κρυσταλλικής μορφής [4], [5].

Η θερμοκρασία τήξης (*T*<sub>m</sub>) των εμπορικά διαθέσιμων PVDF κυμαίνεται κατά μέσο όρο στους 150-192 °C, ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T<sub>g</sub>) μεταξύ -40 και - 30°C. Οι συγκεκριμένες τιμές επηρεάζονται από το μοριακό βάρος των αλυσίδων και τον βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς [5], [7], [8]. Παρά τη θερμική σταθερότητα σε σχέση με υδρογονανθρακικά πολυμερή, η οποία οφείλεται στην μεγάλη ενέργεια διάστασης του δεσμού C-F, το PVDF κάτω από υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να υποστεί θερμική αποδόμηση. Πιο συγκεκριμένα, μέσω μιας αντίδρασης αφυδραλογόνωσης χάνει ένα μόριο υδροφθορίου, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζεται είτε ένα διπλός δεσμός μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα της ίδιας αλυσίδας είτε απλός δεσμός μεταξύ ανθράκων διαφορετικών αλυσίδων (διασταύρωση)[7].



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού αφυδραλογόνωσης του PVDF με σχηματισμό διπλού δεσμού εντός της αλυσίδας (a) ή διασταύρωση δύο γειτονικών αλυσίδων (b) [7]

Το PVDF θεωρείται γενικά ως ένα χημικά αδρανές πολυμερές, με εξαίρεση την πυρηνόφιλη υποκατάσταση στην οποία μπορεί να υποβληθεί, όταν έρθει σε επαφή με ισχυρές βάσεις, εστέρες ή κετόνες.

Η πυκνότητα του πολυμερούς διαφέρει μεταξύ άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών, αλλά η τυπική πυκνότητα σε εμπορικά διαθέσιμα PVDF για βαθμό κρυσταλλικότητας της τάξης του 40% είναι 1,75-1,78 gr/cm<sup>3</sup>. Τέλος, η πυκνότητα του τήγματος σε θερμοκρασία 230 °C και πίεση 1 bar κυμαίνεται από 1,45-1,48 g/cm<sup>3</sup> [5], [7].

#### 1.3 Μέθοδοι πολυμερισμού του PVDF

Το PVDF έχει το 1,1-διφθοροαιθένιο ως μονομερές και είναι ένα πολυμερές προσθήκης, καθώς δημιουργείται μέσα από αντιδράσεις προσθήκης στο διπλό δεσμό του μονομερούς του. Λόγω του παραπάνω χαρακτηριστικού του, ανήκει στην κατηγορία πολυμερών τα οποία παράγονται με αλυσωτό πολυμερισμό [7]. Ο αλυσωτός πολυμερισμός, σε αντίθεση με το σταδιακό πολυμερισμό, στον οποίο τα μοναδικά αντιδρώντα είναι τα μονομερή, απαιτεί την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου, το οποίο μπορεί να είναι μια ελεύθερη ρίζα, ένα κατιόν ή ένα ανιόν. Στην περίπτωση του PVDF το ενεργό κέντρο είναι οι ελεύθερες ρίζες. Ο αλυσωτός πολυμερισμός συντελείται σε τρία στάδια: α) έναρξη, β) πρόοδο και γ) τερματισμό [1], [3].



Εικόνα 5: Πολυμερισμός του PVDF [9]

Κατά την έναρξη (διέγερση), οι εκκινητές, οι οποίοι είναι συνήθως ενώσεις με κάποιον ασθενή δεσμό, υφίστανται διάσπαση, δίνοντας τις αρχικές ελεύθερες ρίζες. Οι πιο διαδεδομένοι εκκινητές είναι οργανικά υπεροξείδια, όπως το βενζοϋλοϋπεροξείδιο (BPO), ή αζω-ενώσεις (azo compounds), όπως το αζω-ισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN), και υφίστανται θερμική διάσπαση, αλλά υπάρχουν και εκκινητές οι οποίοι διασπώνται υπό την επίδραση ακτινοβολίας, φωτοχημικών ή οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων[10].



Εικόνα 6: Θερμική διάσπαση των εκκινητών AIBN (A) και DBPO (B) [10]

Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη του μονομερούς στην ελεύθερη ρίζα και το ενεργό κέντρο διαδίδεται με τη συνεχή προσθήκη μονομερών με αποτέλεσμα την δημιουργία ενεργών μακροριζών. Ο χρόνος ζωής των αυξανόμενων μακροριζών είναι μερικά δευτερόλεπτα, αλλά μέσα σε αυτό το χρόνο μπορούν να προστεθούν σε αυτές χιλιάδες μονομερή. Η πρόοδος της αντίδρασης συνεχίζεται μέχρι να αλληλοεξουδετερωθούν δύο ελεύθερες ρίζες πολυμερούς μέσω αντίδρασης τερματισμού. Οι δύο πιθανές εκδοχές τερματισμού είναι να υπάρξει τερματισμός με συνένωση (αντίδραση συνδυασμού), κατά την οποία δυο ρίζες πολυμερούς αντιδρούν μεταξύ τους και δίνουν ένα μακρομόριο με τυχαίο βαθμό πολυμερισμού, ή να υπάρξει τερματισμός με ανακατανομή (αντίδραση διαφοροποιήσεως), κατά τον οποίο οι δυο ρίζες πολυμερούς δίνουν δυο μακρομόρια, το ένα εκ των οποίων έχει ακόρεστη ακραία ομάδα[1].

Η γενική μορφή των τριών σταδίων του αλυσωτού πολυμερισμού παρουσιάζεται παρακάτω:

Έναρξη:

 $| \rightarrow 2 | \bullet$ 

 $I \, \bullet + \, M \ \to R_1 \bullet$ 

Πρόοδος:

 $R_n {\scriptstyle \bullet} + M \ \rightarrow R_{n+1} {\scriptstyle \bullet}$ 

Τερματισμός:

Τερματισμός με συνένωση:

 $R_n \bullet + R_m \bullet \to D_{n+m}$ 

Τερματισμός με ανακατανομή:

 $R_n \bullet + R_m \bullet \to D_n + D_m$ 

Οι τεχνικές πολυμερισμού οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο για την παραγωγή του PVDF είναι ο πολυμερισμός αιωρήματος ή γαλακτώματος με εκκινητές, οι οποίοι προσφέρουν στο σύστημα τις απαραίτητες ελεύθερες ρίζες για την έναρξη

της αλυσωτής αντίδρασης[2]. Και στις δύο περιπτώσεις πολυμερισμού, αιωρήματος ή γαλακτώματος, ο πολυμερισμός συντελείται σε διφασικό σύστημα υγρών.

Στην περίπτωση του πολυμερισμού αιωρήματος το μονομερές ή τα μονομερή βρίσκονται στη διεσπαρμένη φάση υπό μορφή σταγονιδίων, ενώ η φάση διασποράς, η οποία πρέπει να μην είναι διαλύτης ούτε του μονομερούς ούτε του πολυμερούς, είναι συνήθως το νερό. Οι εκκινητές που θα χρησιμοποιηθούν χρειάζεται να είναι διαλυτοί στο μονομερές. Τα σταγονίδια μονομερών λειτουργούν ως μικροί αντιδραστήρες, στους οποίους γίνεται πολυμερισμός με χαρακτηριστικά πολυμερισμού μάζας. Ο πολυμερισμός γίνεται υπό συνεχή μηχανική ανάδευση, καθώς και με τη παρουσία σταθεροποιητών. Καθώς προοδεύει η αντίδραση και τα μονομερή μετατρέπονται σε πολυμερές, το ιξώδες των σταγονιδίων της διεσπαρμένης φάσης αυξάνεται σταδιακά και τελικά σχηματίζονται στερεές σφαίρες πολυμερούς. Τα συγκεκριμένα σφαιρίδια πολυμερούς έχουν διάμετρο της τάξης των μικρομέτρων. Καθώς η διεσπαρμένη φάση είναι στερεή, είναι ιδιαίτερα εύκολο, σε σχέση με άλλες τεχνικές πολυμερισμού να διαχωριστεί από την υδατική φάση στο τέλος της αντίδρασης, ώστε να ληφθεί το τελικό προϊόν του πολυμερούς. Άλλα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής, που την έχουν καθιερώσει ως πλέον συνηθέστερη για την παραγωγή θερμοπλαστικών πολυμερών, είναι η δυνατότητα ελέγχου της αύξησης της θερμότητας και του ιξώδους, καθώς το νερό δρα ως μέσο μεταφοράς θερμότητας, αλλά και ως συνεχής φάση ορίζει το ιξώδες του συστήματος με αποτέλεσμα αυτό να παραμένει σχεδόν σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού. Τέλος, το νερό ως φάση διασποράς είναι πιο οικονομικό και φιλικό προς το περιβάλλον σε σχέση με οργανικούς διαλύτες[10].



Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση του πολυμερισμού εναιωρήματος [11]

Σε αντίθεση, στον πολυμερισμό γαλακτώματος το μονομερές (μη υδατοδιαλυτό) διασπείρεται στην υδατική φάση σε μορφή γαλακτώματος. Εκτός από τις δύο φάσεις, δηλαδή το μονομερές (διεσπαρμένη φάση) και το μέσο διασποράς (συνήθως νερό), απαραίτητη για τον πολυμερισμό γαλακτώματος είναι η ύπαρξη υδατοδιαλυτών εκκινητών αλλά και γαλακτωματοποιητών σε συγκέντρωση μεγαλύτερη της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλιοποίησης (Cmc).

Ο προτεινόμενος μηχανισμός για τον πολυμερισμό γαλακτώματος γίνεται σε στάδια. Αρχικά, το μονομερές σχηματίζει σχετικά μεγάλα σταγονίδια της τάξης δεκάδων μικρομέτρων με τη βοήθεια των γαλακτωματοποιητών, ενώ η περίσσεια αυτού σχηματίζει μικκύλια στην υδατική φάση. Καθώς οι εκκινητές δεν είναι διαλυτοί στο μονομερές, ο πολυμερισμός ξεκινάει στην υδατική φάση όταν οι ελεύθερες ρίζες έρχονται σε επαφή με τα ίχνη μονομερούς που βρίσκονται σε αυτή. Τα ενεργά ολιγομερή που σχηματίζονται, λόγω της μη διαλυτότητάς τους στο νερό, διαχέονται στο εσωτερικό των μικυλλίων. Οι ελεύθερες ρίζες εισέρχονται στα μικύλλια και όχι στα μεγάλου μεγέθους σταγονίδια μονομερούς, καθώς το εμβαδόν επιφάνειας των μικκυλίων είναι μεγαλύτερο. Με την πρόοδο του πολυμερισμού, η συγκέντρωση των μονομερών στο εσωτερικό των μικκυλίων μειώνεται και ως αποτέλεσμα υπάρχει συνεχής διάχυση μονομερούς από τα σταγονίδια μονομερών προς τα μικκύλια. Σε αυτό το στάδιο τα μικκύλια έχουν μετατραπεί σε σωματίδια πολυμερούς που μπορούν να φτάσουν το μέγεθος μερικών εκατοντάδων νανομέτρων, ενώ τελικά τα σταγονίδια μονομερών εξαντλούνται και ο πολυμερισμός λήγει με την αντίδραση της ενεργής μακρορίζας με άλλη ελεύθερη ρίζα. Και σε αυτή την περίπτωση η υδατική φάση δρα ως μέσο μεταφοράς θερμότητας, διευκολύνοντας τον έλεγχο της θερμοκρασίας. Η συγκεκριμένη μέθοδος προσφέρει έλεγχο του μοριακού βάρους του σχηματιζόμενου πολυμερούς και προτιμάται για τη γρήγορη παραγωγή πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους. Τέλος, το πολυμερές που προκύπτει από αυτήν μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς περαιτέρω επεξεργασία [10][12].



Εικόνα 8:Σχηματική αναπαράσταση του πολυμερισμού γαλακτώματος. Οι ελεύθερες ρίζες συμβολίζονται με αστερίσκους. Τα ολιγομερή που φέρουν τις ελεύθερες ρίζες και σχηματίστηκαν στο στάδιο 1 εισέρχονται εντός των μικκυλίων στο στάδιο 2. Το μονομερές καταναλώνεται με την πρόοδο του πολυμερισμού στο στάδιο 3 και τελικά λαμβάνονται πολυμερικά προϊόντα, σταθεροποιημένα σε μικκύλια (στάδιο 4) [10]

#### 1.4 Στερεοϊσομέρεια και Κρυσταλλικές μορφές

Το PVDF ανήκει στην κατηγορία των ημικρυσταλλικών πολυμερών με βαθμό κρυσταλλικότητας που κυμαίνεται ανάμεσα σε 35% και 70%, ανάλογα με τις συνθήκες παραγωγής του. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας, αλλά και η μορφή της κρυσταλλικής φάσης, επηρεάζουν άμεσα τις ιδιότητές του. Μερικές από τις παραμέτρους που επηρεάζουν την κρυστάλλωση του πολυμερούς είναι ο ρυθμός ψύξης, το μοριακό βάρος των αλυσίδων, η στερεο-κανονικότητα και η μέθοδος πολυμερισμού [7]. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας μπορεί να προσδιοριστεί με μεθόδους όπως η περίθλαση ακτίνων X, η ηλεκτρονική μικροσκοπία, η μέτρηση ειδικού όγκου, η μέθοδος NMR και η μέτρηση της ενθαλπίας τήξης (DSC)[13].

Όπως συμβαίνει συχνά στα κρυσταλλικά πολυμερή, οι κρυσταλλικές περιοχές του PVDF έχουν πολυμορφική συμπεριφορά, δηλαδή μπορεί να παρουσιάζουν διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές. Πιο συγκεκριμένα, παρά την απλή χημική του δομή το PVDF, και ανάλογα με τον τρόπο που διατάσσονται οι αλυσίδες στην μοναδιαία κυψελίδα και τη διαμόρφωσή τους, εμφανίζει τουλάχιστον 5 διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές, την α, β, γ, δ και ε (μορφή ΙΙ, Ι, ΙΙΙ, ΙV και V αντίστοιχα) [6], [14], [15].

Η αλυσίδα του πολυμερούς μπορεί να λάβει τρεις διαφορετικές διατάξεις:

 i) την TTTT (all-trans) ή ισοτακτική διάταξη, όπου όλοι οι όμοιοι υποκαταστάτες (F ή H) τοποθετούνται στην ίδια πλευρά της αλυσίδας. Η συγκεκριμένη διάταξη εμφανίζεται στις αλυσίδες της β κρυσταλλικής φάσης.

ii) την TGTG' (trans -gauche) ή συνδυοτακτική διάταξη, όπου οι υποκαταστάτες F και
Η τοποθετούνται εναλλάξ στην κάθε πλευρά της αλυσίδας. Η συγκεκριμένη διάταξη
εμφανίζεται στις αλυσίδες της α και δ κρυσταλλικής φάσης.

iii)την T<sub>3</sub>GT<sub>3</sub>G', όπου οι όμοιοι υποκαταστάτες τοποθετούνται δύο φορές από τη μία πλευρά της αλυσίδας και δύο φορές από την άλλη. Η συγκεκριμένη διάταξη εμφανίζεται στις αλυσίδες της γ και ε κρυσταλλικής φάσης.



Εικόνα 9: Οι τρεις διαφορετικές διατάξεις του PVDF: a) TGTG' b) TTTT c) T<sub>3</sub>GT<sub>3</sub>G'. Στο σχήμα τα άτομα άνθρακα, υδρογόνου και φθορίου αναπαρίστανται με μαύρες, άσπρες και γκρι σφαίρες αντίστοιχα [6]

Ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο θα αναδιπλωθούν (packed) οι αλυσίδες κατά την κρυστάλλωση, οι επιμέρους διπολικές ροπές των αλυσίδων μπορεί να δώσουν μηδενική συνισταμένη διπολική ροπή, όπως στην περίπτωση της α-φάσης, ή να προστεθούν δίνοντας μη μηδενική συνισταμένη, όπως στις περιπτώσεις των β, γ και δ φάσεων[5], [6], [16].

Η μη πολικήα-φάση είναι η συνηθέστερη κρυσταλλική μορφή, καθώς είναι η θερμοδυναμικά πλέον σταθερότερη και μπορεί να σχηματιστεί από τήγμα του πολυμερούς με ψύξη σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας τήξης και υψηλότερη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης  $T_g < T_c < T_m$ . Η μορφολογία που ακολουθείται στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι αυτή της σφαιρουλιτικής ανάπτυξης, κατά την οποία οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται ακτινωτά από τα κέντρα πυρήνωσης. Ακόμη η α -φάση μπορεί να δημιουργηθεί με κρυστάλλωση από αραιά ή πυκνά διαλύματα του PVDF με εξάτμιση του διαλύτη. Οι γ, δ και ε φάσεις είναι σπανιότερες και θεωρούνται πολικές μορφές της α-φάσης.

Η β-φάση, με ορθορομβική μοναδιαία κυψελίδα, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αυθόρμητη ηλεκτρική πόλωση σε σχέση με τις υπόλοιπες πολικές φάσεις και επομένως είναι αυτή που συγκεντρώνει την μεγαλύτερη προσοχή για σιδηρο-, πυροκαι πιεζο -ηλεκτρικές εφαρμογές, όπως αισθητήρες. Η β-φάση συνήθως εξάγεται με συνδυασμό διαφόρων μεθόδων επεξεργασίας της α-φάσης, όπως η έλαση (drawing) και η πόλωση, που έχουν ως σκοπό τον προσανατολισμό των μακροαλυσίδων της κρυσταλλικής φάσης. Η έλαση, κατά την οποία το πολυμερές υποβάλλεται σε μηχανική επιμήκυνση, πρέπει να γίνει σε θερμοκρασία μικρότερη των 100°C, ώστε να επιτευχθεί η μετατροπή της α-φάσης σε β, γι' αυτό συνήθως προτιμάται η ψυχρή έλαση, η οποία μπορεί να επιτύχει μετατροπή μέχρι 80%. Ακόμη, οι κρύσταλλοι μπορούν να λάβουν τον κατάλληλο προσανατολισμό υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου με τουλάχιστον 50-60 MV/m. Μια ακόμη μέθοδος, η οποία συνδυάζει την έκταση (stretching) και την ηλεκτρική πόλωση και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή νανοϊνών PVDF με β-κρυσταλλική φάση, είναι η ηλεκτροστατική ινοποίηση [5], [6], [15].

Τέλος, ο συμπολυμερισμός του 1,1-διφθοροαιθενίου (VDF) με το τριφθοροαιθυλένιο (TrFE) δίνει το συμπολυμερές poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)

(P(VDFTrFE)), για την αλυσίδα του οποίου η all-trans (TTTT) διάταξη είναι η σταθερότερη. Συνεπώς το παραπάνω συμπολυμερές μπορεί να δώσει την πολική βκρυσταλλική φάση με ψύξη τήγματος και χωρίς να χρειάζονται μεταεπεξεργασίες έλασης και πόλωσης[5].

### 1.5 Εφαρμογές

Τα φθοροπολυμερή γενικότερα, καθώς και το PVDF ειδικότερα, έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον και έχουν βρει πληθώρα εφαρμογών λόγω των ελκυστικών τους χαρακτηριστικών. Πιο συγκεκριμένα, η υψηλή θερμική αντοχή τους και η χημική αδράνεια σε σχέση με άλλα πολυμερή, οι οποίες οφείλονται στον ισχυρό δεσμό C-F, τα καθιστά ιδανικά για χρήση σε διεργασίες όπου απαιτείται υψηλή θερμοκρασία ή/και επαφή με δραστικές ουσίες, όπως ισχυρά οξέα [4].

Το PVDF λόγω της πολυμορφικότητάς του, ως ημικρυσταλλικό πολυμερές, εμφανίζει διαφορετικές ιδιότητες ανάλογα με την κρυσταλλική μορφή στην οποία βρίσκεται. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η β-φάση, η οποία παρουσιάζει αξιοσημείωτη αυθόρμητη πολική ροπή για πολυμερές και μεγάλη διηλεκτρική σταθερά. Ως αποτέλεσμα, η β-φάση του PVDF μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πιεζοηλεκτρικές εφαρμογές, αλλά και πυρο- και σιδηρο- ηλεκτρικές εφαρμογές. Ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό αλληλεπιδρά με τις αλλαγές στο περιβάλλον του και μπορεί να μετατρέψει τη ηλεκτρική, και το αντίστροφο. Αντίστοιχη συμπεριφορά μηχανική ενέργεια σε παρουσιάζουν τα πυροηλεκτρικά υλικά, τα οποία μπορούν να μετατρέψουν τη θερμότητα σε ηλεκτρική ενέργεια και το αντίστροφο. Τέλος, η πολική ροπή των σιδηροηλεκτρικών υλικών μπορεί να μεταβληθεί με την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Τα παραπάνω υλικά, και κατά συνέπεια το PVDF που διαθέτει τις συγκεκριμένες ιδιότητες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκτός από την κατασκευή αισθητήρων, σε βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως την ελεγχόμενη χορήγηση φαρμάκων, τη μηχανική των ιστών (tissue engineering), τα συστήματα μικρορευστομηχανικής, τους τεχνητούς ενεργοποιητές μυών και σε ιατρικά όργανα [4]–[7], [16], [17].

Ακόμη το PVDF ως άμορφο υαλοποιήσιμο πολυμερές μπορεί να βρει εφαρμογή στην κατασκευή μεμβρανών για διαχωρισμό συστατικών. Τα χαρακτηριστικά που καθιστούν το PVDF αλλά και άλλα φθοριωμένα και υπερφθοριωμένα πολυμερή ιδανικά για την κατασκευή μεμβρανών είναι η υψηλή διαπερατότητα σε αέρια και

μεγάλος ελεύθερος όγκος. Λόγω της ισχυρής υδροφοβικότητάς του μπορούν να κατασκευαστούν πορώδεις μεμβράνες[4].

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα του PVDF σε σχέση με τα υπερφθοριωμένα πολυμερή είναι η αυξημένη μηχανική του αντοχή, που έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί να δεχθεί μεγαλύτερες πιέσεις κατά τις διεργασίες διαχωρισμού [5].

### 1.6 Μεμβράνες και Διαδικασία Διαχωρισμού

Οι μεμβράνες είναι υλικά φραγμού που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό μορίων, υγρών ή αερίων συστημάτων με πληθώρα εφαρμογών, όπως υπερδιήθηση, μικροδιήθηση, νανοδιήθηση, ηλεκτροδιάλυση, αντίστροφη ώσμωση, απόσταξη μεμβρανών, κυψέλες καυσίμων κ.α.

Η ανάπτυξη νέων υλικών για κατασκευή μεμβρανών αλλά και η βελτίωση των ιδιοτήτων τους των υπάρχοντων υλικών είναι πιο επίκαιρη από ποτέ, καθώς οι μεμβράνες μπορούν να μειώσουν σημαντικό το αντίκτυπο πολλώνδιεργασιών στο περιβάλλον, αντικαθιστώντας άλλες, λιγότερο φιλικές προς το περιβάλλον, τεχνικές διαχωρισμού [6], [7]. Οι διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες είναι μια φιλική προς το περιβάλλον επιλογή, καθώς δεν απαιτεί τη χρήση επιπλέον χημικών αντιδρώντων (π.χ. διαλύτες) και έχει χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, στην επίλυση του οποίου μπορούν συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό οι μεμβράνες είναι ο διαχωρισμός του CO<sub>2</sub>, το οποίο είναι ένα από τα αέρια που συμβάλλουν στα φαινόμενα του θερμοκηπίου, από τα καυσαέρια μιας διεργασίας [16].

Μια τυπική μεμβράνη διαχωρισμού αερίων ή υγρών με βάση τα πολυμερή αποτελείται συχνά από πολλά στρώματα, εκ των οποίων το μεγαλύτερο πάχος έχει το υποστηρικτικό στρώμα. Το συγκεκριμένο στρώμα είναι μικροπορώδες, έχει υψηλή διαπερατότητα και προσδίδει μηχανική αντοχή στην μεμβράνη. Μεταξύ του υποστηρικτικού στρώματος και του εκλεκτικού στρώματος παρεμβάλλεται το στρώμα συλλογής, το οποίο βοηθάει ώστε τα δύο στρώματα να γίνουν πιο συμβατά. Το εκλεκτικό στρώμα είναι συνήθως πολυμερές, ενώ το πάχος του κυμαίνεται από 0,1-1 μm. Τέλος προστίθεται ένα προστατευτικό στρώμα, ώστε να αποφευχθούν φθορές

του εκλεκτικού στρώματος. Η τελική διαχωριστική συμπεριφορά της μεμβράνης εξαρτάται από τις ιδιότητες του εκλεκτικού στρώματος[18].



Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση της δομής μια σύνθετης μεμβράνης διαχωρισμού [18]

Το μοντέλο το οποίο περιγράφει τη διέλευση των αερίων και υγρών δια μέσου μιας μεμβράνης είναι αυτό της «διάλυσης-διάχυσης» (solution-diffusion mechanism), σύμφωνα με το οποίο, τα μόρια αερίου προσροφώνται στην πλευρά υπερπίεσης της μεμβράνης, διαλύονται σε αυτήν, διαχέονται μέσω της μεμβράνης ακολουθώντας τη βαθμίδα συγκέντρωσης και τέλος εκροφώνται από την πλευρά υποπίεσης.

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαλυτότητα και διαχυτότητα του κάθε χημικού είδους στο εκλεκτικό στρώμα της μεμβράνης και συνεπώς αυτές θα καθορίσουν κατά πόσο είναι κατάλληλο ένα υλικό για την κατασκευή μιας μεμβράνης.

Δυο μεγέθη που είναι σημαντικά για την επιλογή υλικών για μεμβράνες είναι η διαπερατότητα και η εκλεκτικότητα. Ο συντελεστής διαπερατότητας ή διαπερατότητα  $P_i = D_i S_i$  ορίζεται ως γινόμενο του συντελεστή διαχυτότητας  $D_i$  και διαλυτότητας  $S_i$ και εκφράζεται σε μονάδες barrer (1 barrer=  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup>(STP)cm/(cm<sup>2</sup>cmHg)). Αντίστοιχα, η ιδανική εκλεκτικότητα  $a_{1/2}$ , η οποία εκφράζει την διαχωριστική ικανότητα της μεμβράνης ορίζεται ως ο λόγος  $P_1/P_2$ , όπου  $P_1$ ,  $P_2$  είναι η διαπερατότητα των συστατικών 1 και 2, αντίστοιχα [18]–[20].

Στα υαλώδη πολυμερή συχνά η εκλεκτικότητα καθορίζεται κυρίως από το λόγο διαχυτοτήτων, ενώ στα ελαστικά πολυμερή ο λόγος διαλυτοτήτων μπορεί να είναι πιο σημαντικός[18].

Για την επιλογή του κατάλληλου πολυμερικού υλικού για το διαχωρισμό ενός μίγματος, ιδανικά θα θέλαμε αυτό να έχει τόσο υψηλή διαπερατότητα όσο και εκλεκτικότητα στο συστατικό που θέλουμε να διαχωρίσουμε, όμως τα συγκεκριμένα μεγέθη στην γενική περίπτωση έχουν αντίστροφη σχέση. Δηλαδή ένα υλικό, το οποίο έχει υψηλή διαπερατότητα, έχει συνήθως μειωμένη εκλεκτικότητα και το αντίστροφο[16], [19], [21]. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά περιγράφεται από το όριο Robeson, το οποίο βασίζεται στον συσχετισμό μεταξύ διαπερατότητας και εκλεκτικότητας για ένα ζεύγος αερίων:  $P_i = k a_{i/j}^n$ , όπου n είναι η κλίση του διαγράμματος  $log(P_i) - log(a_{i/j})$ . Το συγκεκριμένο όριο αποτελεί κριτήριο για την επιλογή υλικών για κατασκευή μεμβρανών, καθώς αυτά πρέπει να βρίσκονται κοντά ή να ξεπερνούν το όριο για να κριθούν ότι έχουν κατάλληλες επιδόσεις σε συγκεκριμένους διαχωρισμούς. Παρ' όλα αυτά, η υπέρβαση του ορίου αποτελεί μόνο ένδειξη καταλληλότητας (αναγκαία αλλά όχι ικανή συνθήκη), αφού τα συγκεκριμένα διαγράμματα περιέχουν πληροφορίες μόνο για καθαρά αέρια και δεν λαμβάνουν υπόψη τα μίγματα αερίων και την ύπαρξη φαινομένων όπως η πλαστικοποίηση, τα οποία μειώνουν την εκλεκτικότητα[21].



Εικόνα 11: Όρια Robeson για το διαχωρισμό μιγμάτων Η<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (αριστερά) και CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (αριστερά) [21]

### 1.7 Μοριακή Προσομοίωση

Οι μοριακές προσομοιώσεις αποτελούν ένα χρήσιμο εργαλείο μέσω του οποίου μπορούμε να κατανοήσουμε τους μοριακούς μηχανισμούς, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την μακροσκοπική συμπεριφορά των υλικών. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να αναδειχθεί η σχέση μεταξύ δομής και μακροσκοπικής συμπεριφοράς και να προβλεφθούν οι ιδιότητες, κάνοντας εφικτό το σχεδιασμό νέων υλικών σε μοριακό επίπεδο. Μέσω της μοριακής προσομοίωσης των υλικών μπορούν να δοθούν λύσεις σε σύγχρονα τεχνολιγκά προβλήματα, σχεδιάζοντας υλικά τα οποία διαθέτουν συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες [20], [22]. Εξαίρεση δεν αποτελούν ούτε τα πολυμερή με ελεγχόμενη διαπερατότητα, τα οποία μπορούν να βρουν σημαντική εφαρμογή ως μέσα φραγμού και υλικά συσκευασιών και ως μεμβράνες, στο διαχωρισμό αερίων ή άλλων μορίων, στον καθαρισμό νερού και αέρα και στην ιατρική [19], [20]. Μεγάλης σημασίας είναι και τα συστήματα πολυμερών – CO<sub>2</sub>, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή στην κατασκευή μεμβρανών για τη δέσμευση CO2. Επιπρόσθετα το CO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται για την ένταξη προσθέτων, όπως βαφές, αντιβακτηριδιακές και αντιοξειδωτικές ουσίες στη μήτρα του πολυμερούς καθώς και ως πλαστικοποιητής (plasticizer) ή μέσο διόγκωσης (swelling agent) των πολυμερών για την κατασκευή εύπλαστων υλικών [23].

Οι μοριακές προσομοιώσεις, προκειμένου να μπορούν να προβλέψουν ιδιότητες των υλικών, χρειάζονται την ύπαρξη πεδίων δυνάμεων, τα οποία να περιγράφουν με ακρίβεια τις αλληλεπιδράσεις στα υπό μελέτη συστήματα. Για την προσομοίωση πολύπλοκων χημικών συστημάτων, όπως είναι τα πολυμερή, πολύ μεγάλη πρόκληση αποτελεί το μεγάλο εύρος κλιμάκων χρόνου και οι μεγάλοι χρόνοι χαλάρωσης των μακρομορίων, λόγω των οποίων απαιτούνται μεγάλοι υπολογιστικοί χρόνοι. Για την προσομοίωση των πολυμερικών συστημάτων, ιδιαίτερα στην περίπτωση μεγάλων μοριακών βαρών ή και πολύπλοκης χημικής σύστασης, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη και η εφαρμογή ιεραρχικών μεθόδων πολλαπλών κλιμάκων μήκους και χρόνου [19], [20], [22].

Εφαρμόζοντας κατάλληλη μεθοδολογία, με την μοριακή προσομοίωση μπορούν, να μελετηθούν η ρόφηση και η κινητική της διάχυσης αερίων σε ένα πολυμερές, καθιστώντας έτσι δυνατή την πρόβλεψη της διαπερατότητάς του. Όπως προαναφέρθηκε, η διαπερατότητα εξαρτάται από ένα θερμοδυναμικό παράγοντα, τη

διαλυτότητα, και ένα κινητικό παράγοντα, τη διαχυτότητα. Η διαλυτότητα μπορεί να προβλεφθεί μέσω της μεθόδου Widom, για την οποία περισσότερες πληροφορίες δίνονται στο Κεφάλαιο 2.6, ή προσομοιώσεων της πολυμερικής και αέριας φάσης σε ισορροπία σε ένα υβριδικό (μεγαλοκανονικά και ισόθερμο-ισοβαρές) στατιστικό σύνολο [19]. Η διαχυτότητα μπορεί να προβλεφθεί υπολογίζοντας τη μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD) των μορίων του αερίου συναρτήσει του χρόνου. Για τη πρόβλεψη της συγκεκριμένης δυναμικής ιδιότητας, η κατάλληλη μέθοδος μοριακής προσομοίωσης είναι η Μοριακή Δυναμική, καθώς με τη μέθοδο Monte Carlo δεν μπορούν να προβλεφθούν δυναμικές ιδιότητες. Παρόλα αυτά η διάχυση σε άμορφα πολυμερή σε χαμηλή θερμοκρασία μπορεί να είναι μια ιδιαίτερα αργή διαδικασία, καθώς το μόριο αερίου λόγω χαμηλής κινητικής ενέργειας τείνει να "παγιδεύεται" σε σημεία ελεύθερου όγκου του πολυμερούς, τα οποία είναι τοπικά ελάχιστα δυναμικής ενέργειας, και σπάνια βρίσκει την ενέργεια ενεργοποίησης ώστε να μεταπηδήσει σε άλλες περιοχές ελεύθερου όγκου. Σε αυτές τις περιπτώσεις για να μελετηθεί το φαινόμενο της δάαχυσης, θα απαιτούνταν ιδιαίτερα μεγάλοι χρόνοι προσομοίωσης, οι οποίοι μερικές φορές δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν με τη Μοριακή Δυναμική και απαιτούν την επίκληση ειδικών τεχνικών ανάλυσης και προσομοίωσης σπανίων συμβάντων [19], [20], [22].

## 1.8 Στόχος και Δομή της Εργασίας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται το πολυμερές PVDF και τα μίγματά του με CO<sub>2</sub> μέσω μοριακών προσομοιώσεων. Εφαρμόστηκαν κυρίως μέθοδοι Μοριακής Δυναμικής και μία μέθοδος πολλαπλών βημάτων με χρήση της μεθόδου Widom για τον προσδιορισμό των πιέσεων και την εξαγωγή των ισοθέρμων ρόφησης. Μελετήθηκαν οι θερμοδυναμικές και δομικές ιδιότητες του καθαρού PVDF σε διαφορετικά μοριακά βάρη και θερμοκρασίες, αλλά και η επίδραση του CO<sub>2</sub> στις ιδιότητες αυτές. Επίσης, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ρόφησης και της διαχυτότητας του CO<sub>2</sub> στο PVDF μέχρι υψηλές πιέσεις.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη αναφορά στα βασικά στοιχεία των Μοριακών Προσομοιώσεων με έμφαση στη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής και περιγραφή μεθόδων για τον υπολογισμό της ρόφησης και την εξαγωγή ισοθέρμων ρόφησης.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των προσομοιώσεων, από την κατασκευή των αρχικών δομών και το πεδίο δυνάμεων, μέχρι τις λεπτομέρειες εφαρμογής των μεθόδων για τον προσδιορισμό των ισόθερμων ρόφησης. Τέλος, στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων, ενώ το πέμπτο κεφάλαιο περιγράφονται τα συμπεράσματα και οι μελλοντικές προοπτικές προς έρευνα.

## Κεφάλαιο 2: Βασικά Θέματα Μοριακών Προσομοιώσεων

## 2.1 Εισαγωγή

Η μοριακή προσομοίωση εφαρμόζεται όλο και περισσότερο για τη μελέτη των υλικών, συμβάλλοντας ενεργά στο σχεδιασμό νέων υλικών και επιτρέποντας την πρόβλεψη ενός μεγάλου εύρους σημαντικών ιδιοτήτων. Μέσω της χρήσης προσομοιώσεων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ένα σύστημα, που κυμαίνεται σε πολυπλοκότητα από έναν μικρό αριθμό ατόμων έως μια σύνθετη πρωτεΐνη, μπορεί να μελετηθεί για την καλύτερη κατανόηση της μικροσκοπικής δομής του, καθώς και για την εξαγωγή των μακροσκοπικών του ιδιοτήτων. Τα δομικά και θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά του συστήματος αλλά και ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων μπορούν να προβλεφθούν και η δυναμική συμπεριφορά των ατόμων να παρατηρηθεί μέσω της στατιστικής μηχανικής. Προκειμένου οι μοριακές προσομοιώσεις πολύπλοκων χημικών συστημάτων να δώσουν αξιοποιήσιμα αποτελέσματα από τα οποία μπορούν εξαχθούν μακροσκοπικές ιδιότητες, απαιτείται μεγάλη υπολογιστική ισχύς, ιδιαίτερα για τη μελέτη πολύπλοκων μοριακών συστημάτων και φαινομένων σε μεγάλες κλίμακες μήκους και χρόνου. Συνεπώς οι εξελίξεις των μοριακών προσομοιώσεων συνδέονται στενά με τη πρόοδο της επιστήμης των υπολογιστών [19], [20], [22].

Ανάλογα με την κλίμακα μήκους και χρόνου των φαινομένων που μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε, χρησιμοποιούνται διαφορετικές υπολογιστικές μέθοδοι, όπως φαίνεται στην Εικόνα 12. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι κλασικών μοριακών προσομοιώσεων είναι η Μοριακή Δυναμική και η Monte Carlo [20].

![](_page_30_Figure_0.jpeg)

Εικόνα 12:Μέθοδοι μοριακών προσομοιώσεων σε διαφορετικές κλίμακες μεγέθους και χρόνου [20]

Η Μοριακή Δυναμική είναι μια ντετερμινιστική μέθοδος που παρακολουθεί την χρονική εξέλιξη ενός συστήματος μέσω της επίλυσης των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα. Η μέθοδος Monte Carlo βασίζεται στην εφαρμογή επαναλαμβανόμενης τυχαίας δειγματοληψίας, χωρίς να επιτρέπει τη διερεύνηση των δυναμικών χαρακτηριστικών του συστήματος. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε κυρίως η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής [24], [25].

### 2.2 Μοντελοποίηση

Για την προσομοίωση ενός συστήματος είναι απαραίτητο να προηγηθεί η μοριακή μοντελοποίηση, η οποία ορίζει το επίπεδο περιγραφής του συστήματος, καθώς και ο καθορισμός τις μοριακές και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Ανάλογα με το πρόβλημα υπό μελέτη, ένα φυσικό σύστημα μπορεί να μοντελοποιηθεί σε διαφορετικά επίπεδα λεπτομέρειας. Μια καλή πρακτική είναι κατά την ανάπτυξη νέων μοντέλων αυτά να επαληθεύονται μέσα από σύγκριση με αντίστοιχα πειράματα, ώστε να ελεγχθεί κατά πόσο το μοντέλο που επιλέχθηκε αντιπροσωπεύει με ακρίβεια το φυσικό πρόβλημα [25], [26].

#### 2.2.1 Ατομιστικά και Αδροποιημένα μοντέλα

Το σύστημα προς προσομοίωση μπορεί να αναπαρασταθεί σε διαφορετικά επίπεδα λεπτομέρειας. Τρεις συνήθεις τύποι μοντέλων που υπάρχουν στις κλασικές προσομοιώσεις είναι τα πλήρως ατομιστικά (all-atom ή Explicit Atom (EA)), τα μοντέλα ενοποιημένων ατόμων (United Atoms (UA)) και τα αδροποιημένα μοντέλα (Coarsegrained (CG)). Τα τελευταία αποτελούν μια κατηγορία μοντέλου που μπορεί να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ανάλογα με το βαθμό αδροποίησης που επιλέγεται [27], [28].

Στα πλήρως ατομιστικά μοντέλα κάθε άτομο αποτελεί ένα ξεχωριστό κέντρο αλληλεπίδρασης (interaction site), ενώ στα μοντέλα ενοποιημένων ατόμων κάθε άνθρακας ομαδοποιείται με τα υδρογόνα, με τα οποία είναι συνδεδεμένος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται ο αριθμός των κέντρων αλληλεπίδρασης και κατά συνέπεια των βαθμών ελευθερίας του συστήματος, μειώνοντας τον απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο. Ακόμη μεγαλύτερη μείωση των βαθμών ελευθερίας επιτυγχάνεται στα αδροποιημένα μοντέλα, όπου πολλά άτομα, ένα μονομερές ή ακόμη και μια αλυσίδα μπορούν να ενοποιηθούν σχηματίζοντας ένα κέντρο αλληλεπίδρασης.

Στην Εικόνα 13 φαίνεται χαρακτηριστικό παράδειγμα πλήρως ατομιστικού μοντέλου του λιπιδίου DMPC σε σύγκριση με ένα αδροποιημένο. Στην πλήρως ατομιστική αναπαράσταση καθένα από τα 118 άτομα του λιπιδίου θεωρείται ως ξεχωριστό κέντρο αλληλεπίδρασης, ενώ στο αδροποιημένο μοντέλο τα άτομα ομαδοποιούνται σε 10 κέντρα, μειώνοντας σημαντικά τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος και τον υπολογιστικό χρόνο που απαιτείται για την προσομοίωση του λιπιδίου [28].

![](_page_32_Picture_0.jpeg)

Εικόνα 13: Σύγκριση ατομιστικού και αδροποιημένου μοντέλου για το λιπίδιο DPMC [28]

Τα ατομιστικά μοντέλα οδηγούν σε ακριβέστερη προσέγγιση των πραγματικών συστημάτων, ενώ τα αδροποιημένα, με την απλουστευμένη αναπαράσταση του συστήματος, γίνονται απαραίτητα στις περιπτώσεις πολύπλοκων συστημάτων ή προσομοιώσεων μεγάλης χρονικής διάρκειας, καθώς μειώνουν τον υπολογιστικό χρόνο και επιτρέπουν τη διερεύνηση κλιμάκων χρόνου και μήκους που δεν θα ήταν προσβάσιμες αλλιώς [22].

Σε κάθε περίπτωση, χρειάζεται να εκτιμηθεί η αναγκαιότητα ακρίβειας έναντι υπολογιστικού χρόνου ώστε να επιλεχθεί η καταλληλότερη μέθοδος (ατομιστική ή αδροποιημένη προσέγγιση). Πολλές φορές η αδροποιημένες προσομοιώσεις αποτελούν ένα ενδιάμεσο βήμα για την δημιουργία ρεαλιστικών αρχικών δομών και ακολουθούνται από επιστροφή στην ατομιστική αναπαράσταση όταν μελετώνται ιδιότητες για τις οποίες η λεπτομερής περιγραφή είναι απαρίατητη.

## 2.3 Περιοδικές Οριακές Συνθήκες

Παρότι οι μοριακές προσομοιώσεις έχουν προχωρήσει από την προσομοίωση μερικών δεκάδων ατόμων σε συστήματα της τάξης των δισεκατομμυρίων ατόμων, αυτό είναι αρκετό μόνο για την αναπαράσταση συστημάτων όπως μια σταγόνα υγρού ή ενός μικροκρύσταλλου. Στην περίπτωση που θέλουμε να προσομοιώσουμε μεγαλύτερα συστήματα και δεν μας ενδιαφέρει η ύπαρξη περιοριστικών «τοίχων» θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν περιοδικές οριακές συνθήκες ώστε να μπορέσουμε να θεωρήσουμε ότι οι δυνάμεις που δέχονται τα άτομα είναι ίδιες με αυτές που θα δέχονταν αν βρίσκονταν σε ένα μακροσκοπικό σύστημα. Οι περιοδικές οριακές

συνθήκες εξυπηρετούν την αναπαράσταση ενός άπειρου συστήματος μέσω της χρήσης ενός σχετικά μικρού τμήματος του συστήματος αυτού.

Αντίγραφα της κυψελίδας (κουτί προσομοίωσης) μέσα στην οποία τοποθετούνται τα άτομα προς προσομοίωση δημιουργούνται προς κάθε κατεύθυνση, σχηματίζοντας ένα περιοδικό άπειρο πλέγμα. Η τριδιάστατη κυψελίδα που χρησιμοποιείται μπορεί να λάβει διάφορες μορφές, όπως κύβος, εξαγωνικό πρίσμα, κόλουρο οκτάεδρο, ή ρομβικό δωδεκάεδρο. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη κυψελίδα είναι ο κύβος, καθώς έχει την απλούστερη γεωμετρική δομή. Πολλές φορές η κυβική κυψελίδα αναφέρεται και ως "το κουτί της προσομοίωσης".

Ως αποτέλεσμα των περιοδικών οριακών συνθηκών, ο αριθμός των ατόμων του κάθε "κουτιού" παραμένει σταθερός, καθώς στην περίπτωση που ένα άτομο εξέλθει από το κουτί, η εικόνα του αντίστοιχου ατοόου του γειτονικού κουτιού θα εισέλθει από την ακριβώς αντίθετη κατεύθυνση[24]–[26].

Στις δύο διαστάσεις ένα κουτί θα έχει 8 γειτονικά κουτιά, όπως απεικονίζεται στη Εικόνα 14, ενώ στις 3 διαστάσεις 26 γειτονικά κουτιά [25].

![](_page_33_Figure_4.jpeg)

Εικόνα 14: Αναπαράσταση των περιοδικών οριακών συνθηκών στις 2 διαστάσεις [25]

## 2.4 Στατιστική Μηχανική και Στατιστικά σύνολα

Μοριακές προσομοιώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των μακροσκοπικών χαρακτηριστικών ενός συστήματος. Η στατιστική μηχανική, η οποία προσφέρει την ουσιαστική θεωρητική βάση, επιτρέπει τη σύνδεση μεταξύ των μικροσκοπικών χαρακτηριστικών και των μακροσκοπικών ιδιοτήτων ενός φυσικού συστήματος με πολλούς βαθμούς ελευθερίας.

Αν υποθέσουμε ότι θέλουμε να προσομοιώσουμε ένα σύστημα *N* σωματιδίων στις 3 διαστάσεις, τότε το σύνολο των δυνατών συντεταγμένων και ορμών κάθε σωματιδίου ορίζει ένα χώρο φάσεων με 6*N* διαστάσεις, 3*N* διαστάσεις για τις συντεταγμένες και 3*N* διαστάσεις για τις ορμές. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι κάθε σημείο του χώρου φάσεων, το οποίο ορίζει και μια μικροκατάσταση του συστήματος σε μια κλασική περιγραφή, είναι πιθανό να απαντηθεί.

Ένα πλήθος σημείων στο χώρο φάσεων, το οποίο συνοδεύεται από μια συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας, ορίζει ένα στατιστικό σύνολο. Η εργοδική υπόθεση στην περίπτωση της μοριακής δυναμικής είναι πως μπορούμε να μελετήσουμε τη μέση συμπεριφορά ενός συστήματος μέσω της χρονικής εξέλιξης των μικροκαταστάσεών του. Μια μοριακή προσομοίωση λαμβάνει χώρα σε ένα στατιστικό σύνολο, καθώς όλες οι απεικονίσεις του συστήματος κατά την διάρκεια μιας προσομοίωσης ανήκουν στο ίδιο στατιστικό σύνολο. Η γραμμή που ενώνει όλα τα διαδοχικά σημεία του χώρου φάσεων που προκύπτουν από την προσομοίωση ονομάζεται τροχιά και επιτρέπει τη δυναμική μελέτη του συστήματος.

Τα στατιστικά σύνολα που χρησιμοποιούνται στις μοριακές προσομοιώσεις υπακούουν σε μακροσκοπικούς περιορισμούς, δηλαδή όλα τα σημεία του στατιστικού συνόλου έχουν κάποιες κοινές μακροσκοπικές ιδιότητες, ενώ οι μικροσκοπικές τους καταστάσεις (δηλαδή συντεταγμένες, ορμές) διαφέρουν.

Τέσσερα στατιστικά σύνολα που χρησιμοποιούνται συχνά στις μοριακές προσομοιώσεις είναι τα παρακάτω, ενώ οι αναφερόμενες μακροσκοπικές ιδιότητες είναι αυτές που παραμένουν σταθερές σε κάθε ένα από αυτά:

- Μικροκανονικό NVE: Στο συγκεκριμένο στατιστικό σύνολο όλα τα σημεία του χώρου φάσεων έχουν σταθερό αριθμό ατόμων Ν, όγκο V και ενέργεια του συστήματος Ε.
- Κανονικό -NVT: Στο συγκεκριμένο στατιστικό σύνολο όλα τα σημεία του χώρου φάσεων έχουν σταθερό αριθμό ατόμων Ν, όγκο V και θερμοκρασία Τ. Για την επίτευξη της σταθερής θερμοκρασίας κατά την διάρκεια μια μοριακής προσομοίωσης MD απαιτείται η χρήση ενός αλγορίθμου-θερμοστάτη.
- Ισοθερμικό- ισοβαρές -NPT: Στο συγκεκριμένο στατιστικό σύνολο όλα τα σημεία του χώρου φάσεων έχουν σταθερό αριθμό ατόμων Ν, πίεση Ρ και θερμοκρασία Τ. Για την επίτευξη της σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης κατά την διάρκεια μια μοριακής προσομοίωσης MD απαιτείται η χρήση ενός αλγορίθμου-θερμοστάτη και ενός βαροστάτη.
- Μέγα-κανονικό μVT: Στο συγκεκριμένο στατιστικό σύνολο όλα τα σημεία του χώρου φάσεων έχουν σταθερό χημικό δυναμικό μ, όγκο V και θερμοκρασία T
  [25], [26].

### 2.5. Μέθοδος Μοριακής Δυναμικής

Η προσομοίωση μοριακής δυναμικής (MD), που αναπτύχθηκε για πρώτη φορά στα τέλη της δεκαετίας του '50 [29], έχει προχωρήσει από την προσομοίωση δεκάδων ατόμων σε συστήματα της τάξης των δισεκατομμυρίων ατόμων [30][31]. Αυτή η αξιοσημείωτη βελτίωση είναι σε μεγάλο βαθμό συνέπεια της χρήσης υπολογιστών υψηλής απόδοσης (HPC) και της απλότητας του βασικού αλγορίθμου MD. Ακόμη οι αλγοριθμικές εξελίξεις, που περιλαμβάνουν, την παραλληλοποίηση ή τη χρήση
μονάδων γραφικής επεξεργασίας (GPU), έχουν βελτιώσει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση των προσομοιώσεων MD.

Η Μοριακή Δυναμική προσομοιώνει την εξέλιξητου συστήματος μέσα στο χρόνο, προκειμένου να εκτιμηθούν τα δομικά χαρακτηριστικά του συστήματος, οι θερμοδυναμικές και δυναμικές και άλλες ιδιότητες του. Το γεγονός πως η Μοριακή Δυναμική δίνει πληροφορίες για τις δυναμικές ιδιότητες του συστήματος αποτελεί και βασικό πλεονέκτημά της έναντι της μεθόδου Monte Carlo.

Πιο συγκεκριμένα, για ένα σύστημα Ν ατόμων, η Μοριακή Δυναμική ως ντετερμινιστική μέθοδος χρησιμοποιεί το δεύτερο νόμο του Νεύτωνα, ώστε να υπολογίσει σε κάθε βήμα τις δυνάμεις που ασκούνται σε κάθε ένα από τα *Ν* άτομα και εξ αυτών τις νέες ταχύτητες και θέσεις τους. Στην αρχή της προσομοίωσης, οι συνιστώσες ταχύτητας των ατόμων της αρχικής δομής δίνονται χρησιμοποιώντας μια κανονική κατανομή που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη θερμοκρασία [24]–[26].

Καθώς η ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης γίνεται αριθμητικά, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα χρονικό βήμα μικρότερο από τις ταχύτερες κινήσεις των μορίων για να αποφευχθεί η αστάθεια. Αυτό προσδιορίζεται συχνά μεταξύ 1 και 2 fs για ατομιστικές προσομοιώσεις και είναι το κύριο σημείο συμφόρησης της διαδικασίας προσομοίωσης [24]. Για την προσομοίωση πολλών υλικών είναι απαραίτητη η επιβολή και μικρότερων βημάτων ολοκλήρωσης π.χ. 0.5 fs.

Ανά ένα συγκεκριμένο αριθμό βημάτων, τον οποίο επιλέγει ο χρήστης, υπολογίζονται ορισμένα χαρακτηριστικά του συστήματος όπως συνολική, κινητική, δυναμική ενέργεια, πίεση και θερμοκρασία. Οι ιδιότητες αυτές θα πρέπει να εκφράζονται ως συναρτήσεις των θέσεων και των ταχυτήτων των σωματιδίων, τα οποία και είναι γνωστά, ώστε να μπορούν να υπολογιστούν. Για παράδειγμα, για ένα σύστημα με προσθετικές κατά ζεύγη αλληλεπιδράσεις, η πίεση και η θερμοκρασία μπορούν να υπολογιστούνσται και η θερμοκρασία μπορούν να υπολογιστούν.

$$PV = Nk_BT + \frac{1}{3} \langle \sum_{i} \sum_{i>j} r_{ij} \left. \frac{d\varphi}{dr} \right|_{r_{ij}} \rangle$$

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \langle E_{\rm kin} \rangle = \frac{2}{3Nk_B} \langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \rangle$$

, όπου P είναι η πίεση, T η θερμοκρασία, V ο όγκος του κουτιού προσομοίωσης, N ο αριθμός ατόμων σε αυτό,  $k_{\rm B}$  η σταθερά Boltzmann,  $m_i$  οι μάζες των ατόμων,  $v_i$  οι ταχύτητες,  $E_{\rm kin}$  η κινητική ενέργεια,  $r_{ij}$  οι αποστάσεις και  $\varphi$  το δυναμικό αλληλεπίδρασης ζεύγους [26].

Ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε το σύστημα να έχει προλάβει να φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας, ώστε να μπορούν να εξαχθούν στη συνέχεια οι μακροσκοπικές ιδιότητες που αντιστοιχούν στην ισορροπία μέσω της στατιστικής μηχανικής. Ως αποτέλεσμα της προσομοίωσης της Μοριακής Δυναμικής λαμβάνεται μια τροχιά, η οποία καταγράφει πώς αλλάζουν οι θέσεις και οι ταχύτητες των σωματιδίων συναρτήσει του χρόνου [25].

Ο βασικός αλγόριθμος της Μοριακής Δυναμικής περιγράφεται στην Εικόνα 15.



Εικόνα 15: Διάγραμμα ροής του βασικού αλγορίθμου Μοριακής Δυναμικής

### 2.5.1. Ελαχιστοποίηση ενέργειας

Αφού κατασκευαστεί η αρχική δομή του συστήματος, υπάρχει περίπτωση τα άτομα να βρίσκονται σε μη ευνοϊκές θέσεις (π.χ. πολύ κοντά μεταξύ τους) με αποτέλεσμα το σύστημα να έχει αυξημένη ενέργεια. Γι' αυτό το λόγο πριν ξεκινήσει η προσομοίωση, συνήθως προηγείται μια "χαλάρωση" του συστήματος σε τοπικό επίπεδο, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ενέργειά του . Πιο συγκεκριμένα, οι θέσεις των ατόμων προσαρμόζονται και η συνολική ενέργεια του συστήματος υπολογίζεται σε κάθε βήμα μέχρι η μεταβολή της να γίνει μικρότερη από μια κρίσιμη τιμή την οποία ορίζει ο χρήστης. Η αντικειμενική συνάρτηση, η οποία πρέπει να ελαχιστοποιηθεί είναι αυτή της συνολικής ενέργειας του συστήματος *Ν* ατόμων συναρτήσει των συντεταγμένων

#### 2.5.2. Κλασικά Δυναμικά αλληλεπίδρασης

Οι δυνάμεις που δρουν σε κάθε άτομο υπολογίζονται με παραγώγιση του πεδίου δυνάμεων *U*, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$F_i = -\nabla_{r_i} U$$

Συνεπώς προϋπόθεση για να υπολογιστούν οι δυνάμεις που ασκούνται σε κάθε άτομο είναι να έχει οριστεί το πεδίο δυνάμεων. Σε αντίθεση με τα κβαντομηχανικά μοντέλα, τα κλασικά πεδία δυνάμεων που χρησιμοποιούνται στις κλασικές μοριακές προσομοιώσεις αγνοούν τις κινήσεις των ηλεκτρονίων και η ενέργεια του συστήματος υπολογίζεται ως συνάρτηση των θέσεων των πυρήνων των ατόμων. Η συγκεκριμένη παραδοχή μειώνει κατά πολύ τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος και κατά συνέπεια και τον υπολογιστικό χρόνο. Με την παραδοχή αυτή αγνοείται η κίνηση των ηλεκτρονίων και δεν μπορούν να μελετηθούν φαινόμενα που έχουν σχέση με την ηλεκτρονιακή κατανομή, για τα οποία θα πρέπει να επιλεχθεί αναγκαστικά ένα κβαντομηχανικό μοντέλο. Η θεωρητική βάση, η οποία και καθιστά εφικτή τη παραδοχή αυτή είναι η προσέγγιση Born-Oppenheimer, η οποία υποθέτει πως οι τροχιές των ηλεκτρονίων και των ατόμων ενός μορίου μπορούν να μελετηθούν ξεχωριστά. Τα κλασικά πεδία δυνάμεων που χρησιμοποιούνται έχουν συνήθως τη μορφή αθροίσματος επιμέρους συνεισφορών ενδομοριακών και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Στην παρακάτω σχέση παρατίθεται μια τυπική μορφή ενός πεδίου δυνάμεων, οι σταθερές του οποίου τροποποιούνται ανάλογα με το σύστημα που προσομοιώνεται:

$$U = U_{\text{bond}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{dihedral}} + U_{\text{improper}} + U_{\text{VDW}} + U_{\text{electrostatic}}$$

Οι αλληλεπιδράσεις οι οποίες θεωρούμε ότι συνεισφέρουν στο πεδίο δυνάμεων και φαίνονται ως όροι στο παραπάνω άθροισμα είναι οι παρακάτω:

### Δεσμικές αλληλεπιδράσεις:

- Έκταση δεσμών bond stretch
- Έκταση γωνιών -angle bend
- Στρέψη δίεδρων γωνιών dihedral/ bond rotation (torsion)
- Μη κανονικές δίεδρες γωνίες -impropers

Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις:

- Van der Waals
- Ηλεκτροστατικές



Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση των δεσμικών συνεισφορών του πεδίου δυνάμεων: έκταση δεσμών, κάμψη γωνιών, στρέψη δίεδρων γωνιώνκαι μη κανονικές δίεδρεςγωνίες.

Το δυναμικό κάθε μιας από τις παραπάνω αλληλεπιδράσεις μπορεί να περιγράφει ή να προσεγγιστεί με διάφορους τρόπους και κάποιες συνήθεις εκφράσεις είναι οι παρακάτω:  Αρμονικό δυναμικό - Νόμος του Hooke για τις εκτάσεις δεσμών, γωνιών και μη κανονικών διαμορφώσεων της μορφής

$$U_{\text{bond}} = k_l (l - l_o)^2$$
$$U_{\text{angle}} = k_\theta (\theta - \theta_o)^2$$
$$U_{\text{improper}} = k_\psi (\psi - \psi_o)^2$$

, όπου  $l, l_o$  τα μήκη δεσμού και δεσμού ισορροπίας,  $\theta, \theta_o$  η γωνία δεσμού και γωνία ισορροπίας,  $\psi, \psi_o$  η μη κανονική δίεδρη γωνία και τιμή της στην ισορροπία και  $k_l, k_\theta, k_\psi$  οι σταθερές των δυναμικών.



Εικόνα 17: Σύγκριση ενός απλού αρμονικού δυναμικού (νόμος του Hooke) με το δυναμικό Morse [25]

Στην εικόνα 17 συγκρίνονται το αρμονικό δυναμικό με το δυναμικό Morse, το οποίο προσεγγίζει με μεγάλη ακρίβεια τη δυναμική ενέργεια ενός δεσμού. Παρατηρούμε πως το αρμονικό δυναμικό δίνει ακριβείς τιμές μόνο στην περιοχή κοντά στο σημείο ισορροπίας. Στις προσομοιώσεις της Μοριακής Δυναμικής δεν υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις από το σημείο ισορροπίας, οπότε και προτιμάται η προσέγγιση του αρμονικού δυναμικού λόγω της απλότητάς του.

Περιοδική ημιτονοειδής συνάρτηση για τη στρέψη δίεδρων γωνιών

$$U_{dihedral} = k_x \left(1 + \cos(n\chi - \delta)\right)$$

 Δυναμικό Lennard Jones 12-6 για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις Van der Waals.

Το  $\varepsilon_{ij}$  είναι το "βάθος του πηγαδιού" του δυναμικού και είναι μέτρο για το πόσο ισχυρή είναι η έλξη μεταξύ δύο ατόμων. Η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων στην οποία το δυναμικό μηδενίζεται συμβολίζεται με  $\sigma_{ij}$ . Το δυναμικό παρουσιάζει ελάχιστο,  $U_{min} = -\varepsilon$ , όταν  $r = 2^{1/6}\sigma$ . Ο όρος  $r^{-12}$  περιγράφει την άπωση των ατόμων όταν έρθουν πολύ κοντά το ένα στο άλλο, και βασίζεται στην αρχή του Pauli. Ο όρος  $r^{-6}$  κυριαρχεί στις μεγάλες αποστάσεις, όταν δηλαδή τα 2 άτομα απομακρυνθούν το ένα από το άλλο και βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις Van der Waals. [32]

$$U_{VDW} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6} \right]$$

Νόμος του Coulomb για τις μη δεσμικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

$$U_{electrostatic} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$

, όπου *q<sub>i</sub>*, *q<sub>j</sub>* τα ηλεκτρικά φορτία των ατόμων *i* και *j*, *r<sub>ij</sub>* η απόσταση μεταξύ των ατόμων *i* και *j* και *ε*<sub>0</sub> η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού χώρου.

Η απλότητα της αναπαράστασης του πεδίου δυνάμεων είναι ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα, το οποίο επιτρέπει γρήγορο υπολογισμό των δυνάμεων σε κάθε βήμα της προσομοίωσης στην περίπτωση της μοριακής δυναμικής [25], [26].

2.5.3. Επίλυση των εξισώσεων κίνησης μέσω αριθμητικής ολοκλήρωσης

Αφού υπολογιστούν οι συνιστάμενες δυνάμεις που δρουν σε κάθε άτομο του συστήματος, διαφορίζοντας το πεδίο δυνάμεων *U*, μπορεί να γίνει αριθμητική

ολοκλήρωση του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα προς υπολογισμό των διανυσμάτων θέσης του κάθε ατόμου.

Ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα για κάθε άτομο μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\boldsymbol{F_i} = m_i \boldsymbol{a_i} = m_i \frac{d^2 \boldsymbol{r_i}}{dt^2}$$

όπου  $F_i$  είναι η δύναμη που εφαρμόζεται στο σωματιδίου *i*, το διάνυσμα θέσης του είναι  $r_i$ , η επιτάχυνση του είναι  $a_i$  και επίσης η μάζα του είναι  $m_i$ .

Η ορμή, **p**<sub>i</sub> σε κάθε σωματίδιο δίνεται από την σχέση:

$$\dot{r_i} = \frac{p_i}{m_i}$$

Για ένα σύστημα με *N* άτομα και 3 διαστάσεις, δημιουργείται ένα σύστημα 3*N* διαφορικών εξισώσεων δευτέρου βαθμού ως προς το διάνυσμα θέσης *r<sub>i</sub>*. Για την επίλυση του συγκεκριμένου συστήματος επιλέγεται η μέθοδος της αριθμητικής ολοκλήρωσης, η οποία προτιμάται στις προσομοιώσεις λόγω της ευκολίας χρήσης της και της ταχύτητας της. Προσοχή πρέπει να δοθεί στο βήμα ολοκλήρωσης που θα επιλεγεί, ώστε να επιτευχθεί ο καλύτερος δυνατός συμβιβασμός μεταξύ ακρίβειας, ευστάθειας των προσομοιώσεων και χρόνου υπολογισμού.

Η συχνότερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος αριθμητικής ολοκλήρωσης στις μοριακές προσομοιώσεις, η οποία χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία, είναι ο αλγόριθμος Verlet. Στην ουσία πρόκειται για τη μέθοδο κεντρικής πεπερασμένης διαφοράς εφαρμοσμένη στη εξίσωση κίνησης του Νεύτωνα. Τα αναπτύγματα Taylor του διανύσματος θέσης  $r(t + \Delta t)$ και  $r(t - \Delta t)$  αποκόπτονται από τον τρίτο όρο τους και μετά δίνοντας τη σχέση, όπου  $\Delta t$  είναι το βήμα ολοκλήρωσης :

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \Delta t^2 a(t)$$

Οι ταχύτητες μπορούν να υπολογιστούν από την παρακάτω σχέση:

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

Η μέθοδος της κεντρικής πεπερασμένης διαφοράς επιλέγεται καθώς το σφάλμα αποκοπής (truncation error) στον υπολογισμό των θέσεων είναι ανάλογο της τετάρτης δύναμης του βήματος ολοκλήρωσης, ενώ σε μεθόδους όπως αυτή της προς τα εμπρός ή προς τα πίσω πεπερασμένης διαφοράς το σφάλμα αποκοπής είναι ανάλογο της τρίτης δύναμης του βήματος ολοκλήρωσης. Η ακρίβεια, η ευστάθεια, η ευκολία στη χρήση και η ευρεία εφαρμογή είναι όλα πλεονεκτήματα του αλγορίθμου Verlet [24], [26].

## 2.6 Μέθοδοι Υπολογισμού Ρόφησης

Η Μέθοδος Widom είναι μια μέθοδος υπολογισμού του χημικού δυναμικού περίσσειας καθαρών συστημάτων ή μιγμάτων. Πρόκειται για μια σειρά τυχαίων ενθέσεων μορίων στο σύστημα που μελετάται. Ως χημικό δυναμικό περίσσειας μ<sup>ex</sup> του χημικού είδους *i* ορίζεται η διαφορά μεταξύ του πραγματικού χημικού δυναμικού και του χημικού δυναμικού που θα είχε το χημικό είδος *i* ως καθαρό ιδανικό αέριο στην ίδια θερμοκρασία και χωρική πυκνότητα [19].

Κάθε φορά εντίθεται δοκιμαστικάμόνο ένα μόριο του συστατικού, το οποίο αλληλεπιδρά με τα προϋπάρχοντα («πραγματικά») μόρια. Επίσης το μόριο που εντίθεται αναφέρεται και ως «δοκιμαστικό σωματίδιο» καθώς προστίθεται στο σύστημα αλλά χρησιμοποιείται μόνο για τον προσδιορισμό των αλληλεπιδράσεων στην εκάστοτε ένθεση και στην συνέχεια αφαιρείται. Μέσω της μεταβολής της ενέργειας του συστήματος ως συνεπεία της προσθήκης του δοκιμαστικού σωματιδίου, μπορεί να υπολογιστεί το χημικό δυναμικό περίσσειας σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο στο κανονικό στατιστικό σύνολο *NVT*:

$$\mu^{\rm ex} = -RT \ln \langle \exp\left(-\Delta U_{\rm test}^{\rm inter}/k_{\rm B}T\right) \rangle$$

Για το NPT στατιστικό σύνολο:

$$\mu^{\rm ex} = -RT \ln \frac{\langle V \exp{(-\frac{\Delta U_{\rm test}^{\rm inter}}{k_{\rm B}T})} \rangle}{\langle V \rangle}$$

όπου  $k_{\rm B}$  είναι η σταθερά του Boltzmann, *Τ* η θερμοκρασία και Δ $U_{
m test}^{
m inter}$  είναι η μεταβολή στην διαμοριακή ενέργεια του συστήματος λόγω της προσθήκης του «δοκιμαστικού» σωματιδίου [26].

Μέσω του χημικού δυναμικού περίσσειας μ<sup>ex</sup> μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά Henry (για τα καθαρά συστήματα) και η τάση διαφυγής (fugacity), σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους:

$$H_{i} = \lim_{w_{i} \to 0} \frac{f_{i}}{w_{i}} = \frac{\rho RT}{M_{i}} \lim_{x_{i} \to 0} \left[ \exp\left(\frac{\mu_{i}^{\text{ex}}}{RT}\right) \right]$$

όπου *ρ* είναι η μαζική πυκνότητα του συστήματος, *R* η παγκόσμια σταθερά αερίων, *M<sub>i</sub>* το μοριακό βάρος του δοκιμαστικού σωματιδίου και *f<sub>i</sub>* η πτητικότητα (τάση διαφυγής), η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$f_i = N_i k_B T \frac{1}{\langle V \rangle} \exp\left(\frac{\mu_i^{\text{ex}}}{RT}\right)$$

όπου  $N_i$  ο αριθμός των μορίων του αερίου i στο πολυμερές,  $k_{\rm B}$  η σταθερά Boltzmann, και T και  $\langle V \rangle$  η μέση θερμοκρασία και ο μέσος όγκος, αντίστοιχα, στο NPT στατιστικό σύνολο.

# Κεφάλαιο 3: Μεθοδολογία

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη συστημάτων καθαρού PVDF για τρία διαφορετικά μοριακά βάρη. Πιο συγκεκριμένα, τα συστήματα που μελετήθηκαν ήταν: α) 40 αλυσίδες 50-μερούς PVDF β) 30 αλυσίδες 35-μερούς PVDF και 120 αλυσίδες 20-μερούς PVDF. Επίσης, για το σύστημα 40 αλυσίδων 50-μερούς PVDF πραγματοποιήθηκε μελέτη των μιγμάτων του με CO<sub>2</sub> σε σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> (x=0,0055, 0,0092, 0,0249, 0,0400, 0,0601 g<sub>CO2</sub>/g<sub>PVDF</sub>) και σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.

## 3.1 Πεδίο δυνάμεων

Το πεδίο δυνάμεων που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση των συστημάτων PVDF βασίζεται από την εργασία των Lachet et al (2015) με κάποιες τροποποιήσεις στα φορτία των τελικών ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ότι γειτονικές ομάδες ατόμων έχουν μηδενικό συνολικό φορτίο. Το συγκεκριμένο πεδίο δυνάμεων είναι πλήρως ατομιστικό και πρόκειται για τροποποιήση του πεδίου δυνάμεων του Byutner, το οποίο αναπτύχθηκε το 2000 μέσω κβαντομηχανικών υπολογισμών σε ολιγομερή PVDF. Η ακρίβεια του δυναμικού πεδίου των Lachet et al. είχε δοκιμαστεί και επαληθευτεί σε διάφορα φθοροπολυμερή όπως το μόριο PFB (1,1,1,3,3 -πενταφθοροβουτάνιο) για το οποίο υπάρχουν πλήθος πειραματικών δεδομένω, δίνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μια βελτιστοποίηση στην χρήση του μετά από ανάλυση της εξάρτησης της πυκνότητας από το μοριακό βάρος και επιλέχθηκε κατάλληλα ο συντελεστής κλιμάκωσης των 1-4 αλληλεπιδράσεων Coulomb (βλ. εδάφιο 4.1.1).

Το συγκεκριμένο πεδίο αποτελεί άθροισμα των παρακάτω συνεισφορών:

$$U = U_{\text{bond}} + U_{\text{bend}} + U_{\text{torsional}} + U_{\text{VDW}} + U_{\text{elec}}$$

Η συνεισφορά των εκτάσεων και κάμψεων των δεσμών εκφράζεται με αρμονικό δυναμικό όπως φαίνεται από τους παρακάτω τύπους:

$$U_{\text{bond}}(r) = k_{\text{bond}}(r - r_0)^2$$
$$U_{\text{bend}}(\theta) = k_{\text{angle}}(\theta - \theta_0)^2$$

, όπου  $k_{\rm B}$  είναι η σταθερά του Boltzmann,  $k_{\rm bond}$  και  $k_{\rm angle}$  οι σταθερές έκτασης και κάμψης των δεσμών, r και  $\theta$  το μήκος και η γωνία δεσμών και  $r_0$  και  $\theta_0$  οι αντίστοιχες τιμές ισορροπίας[33].

Η συνεισφορά της στρέψης δεσμών δίνεται από την παρακάτω περιοδική-ημιτονοειδή συνάρτηση:

$$U_{\text{torsional}}(\varphi) = \sum_{n} k_n [1 + \cos(n\varphi + 180^\circ)] = \sum_{n} k_n [1 - \cos(n\varphi)]$$

, όπου  $k_n$  είναι η σταθερά της στρέψης δεσμών, n η πολλαπλότητα και  $\varphi$  είναι η δίεδρη γωνία που προκύπτει από τα άτομα που χωρίζονται από τρεις διαδοχικούς δεσμούς [33], [34].

Δεσμός	<b>r</b> <sub>0</sub> (Å)	$k_{\rm bond}~(kcal/mol)/{\rm \AA}^2)$	
C-C	1,534	308,9	
C-H	1,085	327,6	
C-F	1,357	499,3	
Γωνία	$\theta_0(deg)$	$k_{angle} (kcal/mol)/rad^2)$	
C-C-F	107,74	90,0	
F-C-F	105,27	120,0	
C-C-C	118,24	80,3	
С-С-Н	108,45	42,9	
C-C-F	109,27	38,5	
Δίεδρη		k <sub>n</sub> (kcal/mol)	
	k <sub>1</sub> =0,395	k <sub>2</sub> =0,72	
С-С-С-С	k <sub>3</sub> =-0,38	k <sub>4</sub> =-0,205	
	k <sub>5</sub> =0,425	k <sub>6</sub> =-0,025	
F-C-C-C	k <sub>1</sub> =0,2934	k <sub>2</sub> =0,6832	

Πίνακας 1: Παράμετροι δυναμικών των δεσμικών αλληλεπιδράσεων [33], [34]

k <sub>3</sub> =0,216	k <sub>4</sub> =-0,178
k <sub>5</sub> =0,3656	k <sub>6</sub> =0,0397

Τέλος, οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο ατόμων *i* και *j* εκφράζονται ως εξής:

 Οι μη ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Van der Waals εκφράζονται μέσω ενός δυναμικού Lennard Jones 12-6:

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

, όπου ε<sub>ij</sub> το βάθος του πηγαδιού LJ, r<sub>ij</sub> και σ<sub>ij</sub> η απόσταση μεταξύ των ατόμων *i* και *j* και η απόσταση στην οποία το δυναμικό LJ μηδενίζεται

• Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται μέσω του νόμου Coulomb:

$$U_{elec} = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$

όπου  $q_i$ ,  $q_j$  τα ηλεκτρικά φορτία των ατόμων βάθος i και j,  $r_{ij}$  η απόσταση μεταξύ των ατόμων i και j και  $\varepsilon_0$  η απόλυτη διηλεκτρική σταθερά του κενού.

Δεσμός	ε(kcal/mol)	<b>σ</b> (Å)	<i>q</i> ( <i>e</i> )
C/CF <sub>3</sub>	0,0660	3,500	+0,849750
C/CF <sub>2</sub>	0,0660	3,500	+0,765000
C/CH₃	0,0660	3,500	-0,677625
C/CH <sub>2</sub>	0,0660	3,500	-0,650250
Н	0,0300	2,500	+0,225875

Πίνακας 2: Παράμετροι δυναμικών των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων [33]

F	0,0598	2,983	-0,283250
---	--------	-------	-----------

Για την προσομοίωση του CO<sub>2</sub> επιλέχθηκε το μοντέλο EPM2 [35].

## 3.2 Δημιουργία Αρχικών Δομών

### 3.2.1 Καθαρό πολυμερές

Οι αρχικές δομές του PVDF δημιουργήθηκαν στο πρόγραμμα MAPS με την βοήθεια του Polymer builder και του Amorphous builder (D. N. Theodorou and U.W. Suter Macromolecules, (1985) 18(7), 1467)[36], όπου μπορούν να κατασκευαστούν άμορφες δομών καθαρών συστημάτων ή μιγμάτων. Κατά την διάρκεια όλων των προσομοιώσεων της παρούσας εργασίας θεωρήσαμε άμορφο πολυμερές ακόμα και για θερμοκρασίες κάτω από το  $T_m$ , καθώς η διάχυση των αερίων, η οποία και μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε, συμβαίνει αποκλειστικά στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς.

Πιο συγκεκριμένα, ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

- Κατασκευή αλυσίδας πολυμερούς PVDF στο Polymer Builder, επιλέγοντας την δομική μονάδα του PVDF και τον αριθμό μονομερών της αλυσίδας
- Εφαρμογή του δυναμικού πεδίου της επιλογής μας (Κεφ. 3.1) στην αλυσίδα
   PVDF

Κατασκευή του συστήματος και τοποθέτησή του στο "κουτί" της προσομοίωσης
 με την χρήση του Amorphous builder, επιλέγοντας το πλήθος αλυσίδων και την
 θερμοκρασία του συστήματος.



Εικόνα 18: Αρχική δομή συστήματος 40 αλυσίδων 50μερούς PVDF, η οποία κατασκευάστηκε στο Amorphous Builder του MAPS. Ο κύβος απεικονίζει το κουτί προσομοίωσης.

Όσον αφορά τα καθαρά πολυμερή, τα 3 συστήματα PVDF με διαφορετικό μοριακό βάρος αλυσίδας το καθένα, μελετήθηκαν στους 493K, δηλαδή ως τήγματα πολυμερούς. Οι πληροφορίες για τα συστήματα αυτά δίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Σύστηματα PVDF	διαφορετικού μοριακού	βάρους, τα	οποία μ	ελετήθηκαν
στην παρούσα εργασία στους	493K			

Αριθμός αλυσίδων	Αριθμός μονομερών αλυσίδας	Μοριακό βάρος αλυσίδας (g/mol)	Αριθμός ατόμων συστήματος
40	50	3222	12.080
30	35	2261	6.360
120	20	1301	14.640

Το σύστημα που επιλέχθηκε για να μελετηθεί στις υπόλοιπες θερμοκρασίες (450K, 400K και 350K) και ως μίγμα PVDF-CO<sup>2</sup> ήταν αυτό των 40 αλυσίδων 50μερούς PVDF.

Οι αρχικές δομές του καθαρού πολυμερούς 40x50mer PVDF για τους 493K και 450K δημιουργήθηκαν στο MAPS σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία, ενώ οι αρχικές δομές στους 400K και 350K λήφθηκαν με ψύξη μέσω LAMMPS των ισορροπημένων τροχιών καθαρού PVDF των 450K και 400K, αντίστοιχα.

Για την ψύξη του συστήματος δοκιμάστηκαν διαφορετικοί ρυθμοί ψύξεως, 10 K/ns, 5 K/ns και 1 K/ns και τελικά επιλέχθηκε ο ρυθμός 5 K/ns, καθώς δεν υπήρχαν αξιοσημείωτες αποκλίσεις στην πυκνότητα των συστημάτων που προέκυψαν από τους τρεις διαφορετικούς ρυθμούς ψύξεως.

### 3.3.2 Μίγμα πολυμερούς - CO2

Το σύστημα των 40 αλυσίδων 50μερούς PVDF μελετήθηκε στις τρεις θερμοκρασίες 493K, 450K και 400K ως καθαρό πολυμερές και ως μίγμα με CO<sub>2</sub> σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Το πλήθος των μορίων CO<sub>2</sub> και οι συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε μονάδες g<sub>CO2</sub>/g πολυμερούς δίνονται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4: Μίγματα 40x50mer PVDF και CO<sub>2</sub> σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, τα οποία μελετήθηκαν στου 493K, 450K και 400K.

Αριθμὀς μορίων CO₂	Συγκέντρωση CO <sub>2</sub> (g <sub>CO2</sub> /g <sub>πολυμ</sub> )	Αριθμός ατόμων συστήματος
16	0,0055	12.128
27	0,0092	12.161
73	0,0249	12.299
117	0,0400	12.431
176	0,0601	12.608

Η συγκέντρωση του CO2 υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$x_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{m_{PVDF}} = \frac{n_{CO_2} \cdot Mr_{CO_2}}{n_{PVDF} \cdot Mr_{PVDF}} = \frac{N_{CO_2} \cdot Mr_{CO_2}}{N_{PVDF} \cdot Mr_{PVDF}}$$

Οι αρχικές δομές για τα μίγματα PVDF-CO<sub>2</sub> στις τρεις μικρότερες συγκεντρώσεις (16, 27 και 73 μόρια CO<sub>2</sub>) κατασκευάστηκαν στο MAPS, με προσθήκη των μορίων CO<sub>2</sub> στις ισορροπημένες τροχιές καθαρού PVDF. Αφού υπολογίστηκαν οι πυκνότητες των εν λόγω συστημάτων από τις ισορροπημένες τροχιές ΝΡΤ, κατασκευάστηκε διάγραμμα της πυκνότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> σε κάθε θερμοκρασία και έτσι μπόρεσε να μια αρχική εκτίμηση της πυκνότητας των μιγμάτων μεγαλύτερων συγκεντρώσεων μέσω γραμμικής προεκβολής.

Οι αρχικές αυτές εκτιμήσεις της πυκνότητας χρησιμοποιήθηκαν κατά την κατασκευή μιγμάτων PVDF - CO<sub>2</sub> μεγαλύτερων συγκεντρώσεων στο Amorphous builder του MAPS με στόχο η εκκίνηση των προσομοιώσεων να γίνει από ένα σημείο που να είναι σχετικά κοντά στην αναμενόμενη ισορροπία και να μειωθεί ο χρόνος της προσομοίωσης στα πρώτα στάδια.



Εικόνα 19: Αρχική δομή συστήματος 40 αλυσίδων 50μερούς PVDF και 176 μορίων CO<sub>2</sub>, η οποία κατασκευάστηκε στο Amorphous Builder του MAPS. Το άσπρο κουτί αντιπροσωπεύει το κουτί προσομοίωσης

## 3.3 Προσομοίωση

### 3.3.1 Καθαρό πολυμερές

Αφού κατασκευάστηκαν οι αρχικές δομές, κάθε σύστημα καθαρού πολυμερούς υποβλήθηκε στην παρακάτω ακολουθία προσομοιώσεων στο λογισμικό μοριακής προσομοίωσης LAMMPS με βήμα προσομοίωσης 1fs:

- 1) Ελαχιστοποίηση ενέργειας για χαλάρωση της αρχικής δομής
- Προσομοίωση στο στατιστικό σύνολο NVT για 2 ns για περαιτέρω χαλάρωση του συστήματος
- Προσομοίωση στο στατιστικό σύνολο NPT για 20ns στους 493K και 25 ns στις χαμηλότερες θερμοκρασίες με P=1 atm
- 4) Προσομοίωση στο στατιστικό σύνολο *NVT* για 20ns
- 5) Προσομοίωση στο στατιστικό σύνολο NVE για 30ns

### 3.3.2 Μίγμα πολυμερούς - CO2

Αφού κατασκευάστηκαν οι αρχικές δομές, κάθε σύστημα μίγματος πολυμερούς – CO<sub>2</sub> υποβλήθηκε στην παρακάτω ακολουθία προσομοιώσεων στο λογισμικό μοριακής προσομοίωσης LAMMPS με βήμα προσομοίωσης 1fs :

- 1) Ελαχιστοποίηση ενέργειας για χαλάρωση της αρχικής δομής
- Προσομοίωση στο στατιστικό σύνολο NVT για 2 ns για περαιτέρω χαλάρωση του συστήματος
- Προσομοίωση στο στατιστικό σύνολο NPT για 20ns στους 493K και 25 ns στις χαμηλότερες θερμοκρασίες σε τυχαία τιμή πίεσης
- 4) Ενθέσεις Widom, από τις οποίες υπολογίζεται η τάση διαφυγής του CO<sub>2</sub>
   (fugacity) (Περισσότερες πληροφορίες στο εδάφιο 3.4).

Η τάση διαφυγής που υπολογίζεται για το CO<sub>2</sub> στο PVDF μπορεί να θεωρηθεί ότι ισούται με την τάση διαφυγής του CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση, λόγω ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων. Ακόμη το PVDF ως πολυμερές μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει μηδενική πτητικότητα, οπότε η αέρια φάση είναι καθαρό CO<sub>2</sub>. Με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης Peng- Robinson για την καθαρή αέρια φάση CO<sub>2</sub> υπολογίζεται η συνολική πίεση ισορροπίας του συστήματος που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη τάση διαφυγής του CO<sub>2</sub>.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

, όπου P είναι η πίεση, T η θερμοκρασία,  $V_m$  ο γραμμομοριακός όγκος, R η παγκόσμια σταθερά αερίων και  $a, \alpha, b$  οι παράμετροι τις εξίσωσης οι οποίες ορίζονται από τις παρακάτω σχέσεις:

a=0,45724 
$$\frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$
  
b=0,07780  $\frac{RT_c}{P_c}$ 

$$\alpha = \left(1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2) \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}\right)\right)^2$$

, όπου ω = 0,2236 είναι ο ακεντρικός παράγοντας,  $T_c$ =304,21K και  $P_c$ =7,383MPa η θερμοκρασία και πίεση του κρίσιμου σημείου αντίστοιχα για το CO<sub>2</sub>

Καθώς πρέπει να υπάρχει συνέπεια μεταξύ της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> και της πίεσης ισορροπίας, ελέγχεται αν η πίεση που υπολογίστηκα συγκλίνει ή όχι με την πίεση, η οποία χρησιμοποιήθηκε στο βήμα 3.

Εάν υπάρχει σύγκλιση της υπολογισμένης πίεσης με αυτή που χρησιμοποιήθηκε στο βήμα 3, τότε προχωράμε στο βήμα 5. Διαφορετικά επιστρέφουμε στο βήμα 3, σταθεροποιώντας την πίεση γύρω από την τιμή που υπολογίστηκε από την τάση διαφυγής στο βήμα 4, μέχρι η τιμή της πίεσης που χρησιμοποιείται στην προσομοίωση *NPT* να συγκλίνει με αυτήν που υπολογίζεται μέσω των ενθέσεων Widom.

- 5) Προσομοίωση στο στατιστικό σύνολο NVT για 20ns
- 6) Προσομοίωση στο στατιστικό σύνολο NVE για 30ns [23]

# 3.4 Διαδικασία Προσομοιώσεων για τον Υπολογισμού Ισόθερμων Ρόφησης

Για τον υπολογισμό των ισόθερμων ρόφησης χρησιμοποιήθηκε μία μέθοδος πολλαπλών σταδίων που αποτελούνταν από διαδοχικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής σε συνδυασμό με την εφαρμογή της μεθόδου ενθέσεων Widom [23]. Τα βασικά θεωρητικά στοιχεία της μεθόδου Widom αναφέρονται στο Κεφάλαιο 2.6.

Για την επίτευξη συνέπειας μεταξύ της συγκέντρωσης του αερίου και της πίεσης ισορροπίας, εφαρμόστηκε το εξής επαναληπτικό σχήμα: πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις στο *NPT* στατιστικό σύνολο για 20 ή 25 ns, ανάλογα με τη θερμοκρασία με σημείο εκκίνησης μια εκτιμώμενη πίεση. Ακολούθησαν ενθέσεις Widom στο ισορροπημένο κομμάτι της τροχιάς, μέσω των οποίων υπολογίστηκε το χημικό δυναμικό περίσσειας και στη συνέχεια η τάση διαφυγής για το CO<sub>2</sub> σύμφωνα με τον τύπο:

$$f_{\rm CO_2} = N_{\rm CO_2} k_B T \frac{1}{\langle V \rangle} \exp\left(\frac{\mu_{\rm CO_2}^{\rm ex}}{RT}\right)$$

Η τάση διαφυγής που υπολογίζεται για το CO<sub>2</sub> στο PVDF μπορεί να θεωρηθεί ότι ισούται με την τάση διαφυγής του CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση, λόγω ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων. Ακόμη το PVDF ως πολυμερές μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει μηδενική πτητικότητα οπότε η αέρια φάση είναι καθαρό CO<sub>2</sub>.

Η συνολική πίεση που αντιστοιχεί στην τάση διαφυγής του CO<sub>2</sub> υπολογίστηκε με τη χρήση της καταστατικής πίεσης Peng-Robinson. Αυτή η νέα τιμή πίεσης χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση μιας νέας προσομοίωσης στο NPT στατιστικό σύνολο και η διαδικασία επαναλήφθηκε μέχρι να υπάρξει σύγκλισή της πίεσης [23]. Κατά τον υπολογισμό των ισόθερμων ρόφησης για κάθε σύστημα χρειάστηκαν στην γενική περίπτωση το πολύ δύο επαναλήψεις του παραπάνω σχήματος για να επιτευχθεί σύγκλιση στη πίεση.

Ο αριθμός ενθέσεων που χρειάζεται να πραγματοποιηθεί σε κάθε σύστημα ώστε να έχουμε στατιστικά σημαντικά αποτελέσματα εξαρτάται από την πυκνότητα του συστήματος. Κατά κύριο λόγο τα πυκνότερα συστήματα χρειάζονται περισσότερες ενθέσεις, καθώς αυξάνονται οι πιθανότητες το μόριο που εντίθεται να βρεθεί σε μη κενό χώρο. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν 10<sup>3</sup> ενθέσεις ανά στιγμιότυπο της τροχιάς, στο ισορροπημένο κομμάτι της, το οποίο συνήθως αποτελούταν από 4x10<sup>3</sup> στιγμιότυπα. Για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry έγιναν ενθέσεις στην τροχιά που προέκυψε από προσομοίωση στο στατιστικό σύνολο NVT. Για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής του CO<sub>2</sub> στα μίγματα πολυμερούς- CO<sub>2</sub> έγιναν ενθέσεις στην τροχιά που προέκυψε από προσομοίωση στο στατιστικό σύνολο *NPT* [20], [23].

## 3.5 Λεπτομέρειες προσομοιώσεων

Η διεξαγωγή των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό LAMMPS. Εφαρμόστηκε απόσταση αποκοπής (cut off distance) για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις στα 12 Å και διόρθωση (tail correction) για van der Waals για τις μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις, ενώ για τις ηλεκτροστατικές μακριάς εμβέλειας εφαρμόστηκε η μέθοδος particle-mesh Ewald. Οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων του ίδιου μορίου λήφθηκαν υπόψη μόνο για ζεύγη ατόμων τα οποία χωρίζονται από 3 δεσμούς και πάνω. Οι συντελεστής κλιμάκωσης των 1-4 αλληλεπιδράσεων επιλέχθηκαν να είναι 1 για τις Van der Waals (λήφθηκαν υπόψη πλήρθηκαν υπόψη πλήρθηκαν υπόψη πλήρθηκαν ο αλγόριθμος rRESPA για την εφαρμογή πολλαπλού βήματος ολοκλήρωσης για την επιτάχυνση των προσομοιώσεων και ο αλγόριθμος Verlet για την αριθμητική ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης. Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις υπολογίστηκαν κάθε 1 fs, ενώ οι μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις αλληλεπιδράσεις των 2.

Οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν στον υπερυπολογιστή HPC – ARIS του GRNET χρησιμοποιώντας 3 nodes, δηλαδή σύνολο 60 πυρήνες CPU. Για την προσομοίωση 1ns των παραπάνω συστημάτων με τη χρήση 3 nodes χρειάζονται 2,5 ώρες. Οι ενθέσεις Widom εκτελέστηκαν στους υπολογιστές του εργαστηρίου Μοριακής Θερμοδυναμικής και Μοντελοποίησης Υλικών στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

# Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα

# 4.1. Θερμοδυναμικές ιδιότητες

## 4.1.1. Πυκνότητα

Η μέση πυκνότητα των συστημάτων υπολογίστηκε από το ισορροπημένο κομμάτι της τροχιάς των προσομοιώσεων στο NPT στατιστικό σύνολο. Το σφάλμα προσδιορίστηκε υπολογίζοντας μέσες τιμές κατά τμήματα (block averaging) από δειγματοληψία σε *N*<sub>b</sub>=3 ανεξάρτητα τμήματα της τροχιάς. Το σφάλμα υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_{\rm b}-1} \sum_{i=1}^{N_{\rm b}} (A_i - \langle A \rangle)^2$$

όπου *A<sub>i</sub>* η μέση τιμή της μετρούμενης ιδιότητας στο τμήμα *i*, 〈*A*〉 η μέση τιμή της μετρούμενης ιδιότητας στο σύνολο των τμημάτων και *N<sub>b</sub>* ο αριθμός των τμημάτων (blocks).

Η πυκνότητα των συστημάτων 40 αλυσίδων 50μερούς υπολογίστηκε σε τέσσερις θερμοκρασίες (493, 450, 400 και 350K) για το καθαρό πολυμερές και σε τρεις θερμοκρασίες για τα συστήματα μείγματος πολυμερούς – CO<sub>2</sub> πέντε διαφορετικών συγκεντρώσεων. Για το καθαρό πολυμερές, πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης του μοριακού βάρους στην πυκνότητα και δοκιμάστηκαν διαφορετικές τιμές για το πόσο θα λαμβάνονται υπόψη, οι 1-4 αλληλεπιδράσεις στο σύστημα (Εικόνα 20). Με βάση την ανάλυση αυτή, επιλέχθηκε για τις 1-4 αλληλεπιδράσεις Coulomb να συμπεριλαμβάνονται κατά 0.80, μιας σε αυτή την περίπτωση είχαμε την καλύτερη συμφωνία με την υπάρχουσα πειραματική μέτρηση.



Εικόνα 20: Πυκνότητα συστήματος ως συνάρτηση του μοριακού βάρους, για διαφορετικούς συντελεστές κλιμάκωσης των 1-4 αλληλεπιδράσεων Coulomb (a) για τους 450Κ (επάνω) και (β) για τους 493Κ (κάτω). Με το κόκκινο σύμβολο (αστέρι) δίνεται η πειραματική τιμή στην εκάστοτε θερμοκρασία.

Στον Πίνακα 5 και στην εικόνα 21 δίνονται οι τιμές που υπολογίστηκαν για τις τρεις θερμοκρασίες (493, 450, και 400K) και διαφορετικές συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> μαζί με τα σφάλματα τους. Όπως φαίνεται από το μέγεθος των σφαλμάτων η μεταβολή της πυκνότητας κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων ήταν μικρή, δηλαδή δεν υπήρχε μεγάλη αυξομείωση του όγκου. Παρατηρούμε πως η πυκνότητα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σε συνδυασμό με την αύξηση της κινητικότητας των αλυσίδων. Επίσης, με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> παρατηρείται μείωση της πυκνότητας με γραμμικό τρόπο, όπως έχει παρατηρηθεί σε άλλες εργασίες [23], [37] τόσο υπολογιστικά όσο και πειραματικά. Στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν, η πυκνότητα μειώνεται γραμμικά συναρτήσει της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> και

	Θερμοκρασία Τ(K)	Συγκέντρωση CO2 xco2 (gco2/gπολυμ)	Πυκνότητα ρ (g/cm³)
	100	0	1,422 ± 0,001
		0,0055	1,4175± 0,0007
		0,0092	1,414± 0,001
	493	0,0249	1,4014± 0,0004
		0,0400	1,3896± 0,0004
		0,0601	1,376± 0,001
		0	1,471± 0,001
		0,0055	1,461± 0,001
	450	0,0092	1,46± 0,002
	450	0,0249	1,45± 0,001
		0,0400	1,4391± 0.0008
		0,0601	1,4241± 0,0009
		0	1,5247± 0,0005
		0,0055	1,52± 0,002
	400	0,0092	1,5176± 0,0008
		0,0249	1,5026± 0,0009
		0,0400	1,4937± 0.0008

Πίνακας 5: Τιμές πυκνότητας συστημάτων 40 αλυσίδων 50μερούς PVDF για διαφορετικές θερμοκρασίες κα
συγκεντρώσεις CO2





Εικόνα 21: Τιμές πυκνότητας συστημάτων 40 αλυσίδων 50-μερούς PVDF για διαφορετικές θερμοκρασίες ως συνάρτηση της συγκεντρώσης του CO<sub>2</sub>.

Στην εικόνα 22, τα αποτελέσματα πυκνοτήτων της παρούσας εργασίας συγκρίνονται με πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα προσομοιώσεων καθαρού PVDF άλλων εργασιών. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα των Zoller and Walsh [38], η πυκνότητα του καθαρού PVDF εμφανίζει γραμμική συμπεριφορά συναρτήσει της θερμοκρασίας για  $T > T_m$ , δηλαδή όσο είναι τήγμα άμορφου πολυμερούς. Στο σημείο τήξεως  $T_m$  παρατηρείται πειραματικά σημείο καμπής της καμπύλης πυκνότητας. Τα αποτελέσματα προσομοιώσεων των Lachet et al. [33] είναι για σύστημα 15 αλυσίδων 35μερούς PVDF στην προσομοίωση του οποίου χρησιμοποιήθηκε το ίδιο πεδίο δυνάμεων με την παρούσα εργασία.



Εικόνα 22: Συγκριτικό διάγραμμα πυκνοτήτων-θερμοκρασίας. Τα ανοιχτά σύμβολα αντιστοιχούν σε πειραματικές μετρήσεις και τα πληρωμένα σε τιμές προσομοίωσης. Η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει τις πειραματικές πυκνότητες στην φάση τήγματος με προεκβολή σε θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία τήξης του PVDF.

Οι δομές του καθαρού PVDF στις θερμοκρασίες 400K και 350K δημιουργήθηκαν με ψύξη ισορροπημένων τροχιών των 450K και 400K αντίστοιχα και διερευνήθηκε η επίδραση του ρυθμού ψύξης στην πυκνότητα του συστήματος. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα στον Πίνακα 6 και στην Εικόνα 23, για το εύρος των ρυθμών ψύξης που εφαρμόστηκαν, δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή την πυκνότητα του συστήματος καθώς οι διαφορές της πυκνότητας εμπίπτουν στην περιοχή του εκτιμώμενου σφάλματος.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα πυκνότητας του καθαρού PVDF (40 αλυσίδες 50μερούς) στους 400K και 350K για τους διαφορετικούς ρυθμού ψύξης από τους οποίους προέκυψαν οι αρχικές δομές

	Πυκνότητα - ρ (g/cm <sup>3)</sup>	
Ρυθμός ψύξης (K/ns)	400K	350K

15 K/ns	1,5234 ± 0,0008	1,5758 ± 0,0009
5 K/ns	1,5247 ± 0,0005	1,574± 0,002
1 K/ns	1,525 ± 0,002	-



Εικόνα 23: Αποτελέσματα πυκνότητας του καθαρού PVDF (40 αλυσίδες 50μερούς) στους 400K και 350K για τους διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης από τους οποίους προέκυψαν οι αρχικές δομές και στους 450K και 493K, όπου οι αρχικές δομές κατασκευάστηκαν στο Amorphous builder του MAPS

#### 4.1.2. Μεταβολή όγκου

Ο όγκος των συστημάτων υπολογίστηκε επίσης από το ισορροπημένο κομμάτι της τροχιάς των προσομοιώσεων στο NPT στατιστικό σύνολο και το σφάλμα υπολογίστηκε με τη μέθοδο του block averaging. Η ποσοστιαία μεταβολή του όγκου των συστημάτων 40 αλυσίδων 50μερούς PVDF στις τρεις θερμοκρασίες και πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> υπολογίστηκε σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\frac{\Delta V}{V_{pure}} = \frac{V - V_{pure}}{V_{pure}} \times 100\%$$

όπου *V* είναι ο όγκος του συστήματος και *V<sub>pure</sub>* ο όγκος του καθαρού πολυμερούς στην ίδια θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 7.

Παρατηρείται αύξηση του όγκου καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στο σύστημα. Η αύξηση του όγκου της μήτρας του πολυμερούς ονομάζεται διόγκωση που προκαλείται από την παρουσία του CO<sub>2</sub> μέσα στην πολυμερική μήτρα (CO<sub>2</sub>-induced swelling).

Θερμοκρασία Τ(K)	Συγκέντρωση CO <sub>2</sub> xco2 (gco2/gπολυμ)	Όγκος V (ų)	ΔV/V <sub>pure</sub> %
	0	150560 ± 81	0,00%
	0,0055	151796 ± 112	0,82%
402	0,0092	152774 ± 95	1,47%
493	0,0249	156547 ± 75	3,98%
	0,0400	160085 ± 49	6,33%
	0,0601	164914 ± 182	9,53%
	0	145486 ± 63	0,00%
	0,0055	147194 ± 46	1,17%
450	0,0092	147916 ± 51	1,67%
450	0,0249	151297 ± 87	3,99%
	0,0400	154709 ± 74	6,34%
	0,0601	159297 ± 112	9,49%
	0	140351 ± 50	0,00%
	0,0055	141442 ± 143	0,78%
400	0,0092	142308 ± 75	1,39%
	0,0249	145971 ± 86	4,00%
	0,0400	148993 ± 76	6,16%

Πίνακας 7: Αποτελέσματα όγκου και μεταβολής όγκου για τις διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις

0,0601	153628 ± 90	9,46%	
--------	-------------	-------	--

Στην Εικόνα 24 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή του όγκου σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στο σύστημα. Παρατηρούμε ότι, στην περιοχή των συγκεντρώσεων που εργαστήκαμε, η μεταβολή του όγκου παρουσιάζει γραμμική αύξηση ως προς τη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub>. Επίσης, δεν υπάρχει επίδραση της θερμοκρασίας στην ποσοστιαία μεταβολή του όγκου που παρατηρείται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub>. Στην Εικόνα 25 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή του όγκου σε συνάρτηση με τη πίεση του συστήματος, όπου παρατηρείται επίσης γραμμική αύξηση. Το ποσοστό διόγκωσης αυξάνει συστηματικά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και σε αντίστοιχες μελέτες για το ατακτικό πολυστυρένιο [23] και στις προσομοιώσεις συστημάτων PVDF και CO<sub>2</sub> των Lachet et.al. [33].



Εικόνα 24: Διάγραμμα ποσοστιαίας μεταβολής του όγκου σε συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες



Εικόνα 25: Διάγραμμα ποσοστιαίας μεταβολής του όγκου σε συνάρτηση με την πίεση για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες

# 4.2 Σταθερές Henry

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3.4, οι σταθερές του Henry για το CO<sub>2</sub> υπολογίστηκαν πραγματοποιώντας ενθέσεις δοκιμαστικών σωματιδίων κατά Widom στις τροχιές καθαρού πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα οι ενθέσεις έγιναν στο εξισορροπημένο κομμάτι των τροχιών που προέκυψαν από προσομοίωση στο στατιστικό σύνολο *NVT*. Το εκθετικό της διαφοράς της δυναμικής ενέργειας του συστήματος με την ένθεση των σωματιδίων ισορροπεί μετά από περίπου 10<sup>6</sup> ενθέσεις. Στη πλειοψηφία των συστημάτων, καθαρών και μιγμάτων, πραγματοποιήθηκαν 4x10<sup>6</sup> ενθέσεις, άρα μπόρεσε να εξαχθεί το σφάλμα των αποτελεσμάτων με την μέθοδο block averaging χωρίζοντας τη τροχιά σε τρία τμήματα. Στην Εικόνα 26 παρουσιάζεται η τρέχουσα μέση τιμή για εκθετικό της μεταβολής της διαμοριακής ενέργειας κατά την ένθεση δοκιμαστικών σωματιδίων  $\langle \exp(-\Delta U/(k_{\rm B}T) \rangle$ ως συνάρτηση του αριθμού των ενθέσεων.



Εικόνα 26: Τρέχουσα μέση τιμή για το εκθετικό της μεταβολής της διαμοριακής ενέργειας κατά την προσθήκη δοκιμαστικού σωματιδίου ως συνάρτηση του αριθμού των ενθέσεων στους 450K σε μίγμα 40αλυσίδων 50μερούς PVDF και CO<sub>2</sub> με συγκέντρωση x<sub>CO2</sub>=0,06

Τα αποτελέσματα για το σύστημα των 40 αλυσίδων 50μερούς σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 8 και στην Εικόνα 27, ενώ τα αποτελέσματα για τρία συστήματα PVDF διαφορετικού μοριακού βάρους στου 493K παρουσιάζονται στον Πίνακα 9 και εικόνα 28. Παρατηρείται πως η σταθερά Henry αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ μεγαλύτερες τιμές σταθεράς Henry παρατηρούνται στα συστήματα με μεγαλύτερο μοριακό βάρος αλυσίδας.

Т(К)	H(MPa)
493K	254,7 ± 0,4
450K	207,5 ± 5,3
400K	137,4 ± 3,9

Πίνακας 8: Αποτελέσματα σταθερών Henry για καθαρό PVDF (40 αλυσίδων 50μερούς) σε τρεις θερμοκρασίες



Εικόνα 27: Αποτελέσματα σταθερών Henry για καθαρό PVDF (40 αλυσίδων 50μερούς) σε τρεις θερμοκρασίες

Πίνακας 9: Αποτελέσματο	ι σταθερών	Henry για καθαρό	PVDF διαφορετικού	ΜW στους 493h
-------------------------	------------	------------------	-------------------	---------------

Σύστημα PVDF	MW <sub>chain</sub> (g/mol)	H(MPa)
40 αλυσίδες 50μερούς	3221,71	254,7 ± 0,4
30 αλυσίδες 35μερούς	2261,2	234,4 ± 3,7
120 αλυσίδες 20μερούς	1300,7	223,2 ± 8,6



Εικόνα 28: Αποτελέσματα σταθερών Henry για καθαρό PVDF διαφορετικού MW στους 493K

## 4.3. Ισόθερμες ρόφησης

Οι ισόθερμες ρόφησης υπολογίστηκαν για το σύστημα των 40 αλυσίδων 50-μερούς PVDF μέσω του επαναληπτικού σχήματος προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής στο στατιστικό σύνολο N<sub>1</sub>N<sub>2</sub>PT και ενθέσεων Widom που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3.3.2, ώστε να προσδιοριστεί η σωστή πίεση διεξαγωγής προσομοιώσεων για τα μίγματα πολυμερούς-αερίου σε συμφωνία με την τάση διαφυγής του CO2 που προβλέπει ο υπολογισμός. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 10 και οι ισόθερμες ρόφησης στην Εικόνα 29. Παρατηρείται πως η πίεση ισορροπίας αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO2 στο μίγμα πολυμερούς, όπως αναμένεται. Η συγκεκριμένη αύξηση είναι γραμμική στην συγκεκριμένη περιοχή συγκεντρώσεων, το οποίο είναι σύνηθες για την ρόφηση αερίων μικρού μοριακού βάρους σε ελαστομερή πολυμερή [23]. Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας, μεγαλύτερες τιμές πιέσεων ισορροπίας υπολογίστηκαν για μεγαλύτερες θερμοκρασίες σε συστήματα ίδιων συγκεντρώσεων CO2. Η κλίση της ισόθερμης ρόφησης γίνεται μεγαλύτερη καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, δηλαδή η διαλυτότητα μειώνεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πειραματικά δεδομένα για ισόθερμες ρόφησης CO<sub>2</sub> στο PVDF δεν βρέθηκαν να υπάρχουν στην βιβλιογραφία. Στην Εικόνα 30 η ισόθερμη ρόφησης για τους 493K συγκρίνεται με τα αποτελέσματα μοριακών προσομοιώσεων των Lachet et.al., οι οποίοι μελέτησαν για ένα μικρότερο σύστημα 15 αλυσίδων PVDF επίσης μικρότερου μοριακού βάρους (35-μερών αλυσίδων) για τις οποίες χρησιμοποιήθηκε παρόμοιο πεδίο δυνάμεων. Στη συγκεκριμένη εργασία διεξήχθησαν προσομοιώσεις Monte Carlo σε ωσμωτικό στατιστικό σύνολο για τον υπολογισμό της ισόθερμης ρόφησης. Η συγκεκριμένη μέθοδος, όμως, δεν δίνει τη δυνατότητα να εξαχθούν δυναμικές ιδιότητες, το οποίο είναι εφικτό με τις μεθόδους μοριακής δυναμικής που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία. Οι δύο ισόθερμες είναι σε καλή συμφωνία λαμβάνοντας υπόψιν τις διαφορές των συστημάτων και των μεθόδων.

	P (atm)		
Συγκέντρωση CO <sub>2</sub> x <sub>CO2</sub> (gco2/g <sub>πολυμ</sub> )	493K	450K	400K
0,0055	15 ± 1,0	12,3 ± 0,1	10,2± 0,2
0,0092	26 ± 1	21,5 ± 0,1	16,9 ± 0,8
0,0249	73 ± 3,6	60,1 ± 3,4	37 ± 3
0,0400	110 ± 4	96,7 ± 3,9	64 ± 6
0,0601	168 ± 6	149 ± 9	96 ± 6

Πίνακας 10: Πίνακας τιμών πίεσης για τα μίγματα 40 αλυσίδων 50μερούς PVDF και CO<sub>2</sub> σε τρεις θερμοκρασίες και πέντε συγκεντρώσεις



Εικόνα 29: Ισόθερμες ρόφησης για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες



Εικόνα 30: Σύγκριση ισόθερμων ρόφησης αυτής της εργασίας και προσομοίωσης των Lachet et.al. στους 493Κ

## 4.4. Δομικές ιδιότητες

#### 4.4.1 Γυροσκοπική ακτίνα

Η μέση γυροσκοπική ακτίνα  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  ορίζεται ως η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου της απόστασης των ατόμων της αλυσίδας από το κέντρο βάρους της:

$$\langle R_{\rm g}^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{m_{\rm tot}} \sum_{i=1}^N m_i (r_i - r_{\rm cm})^2}$$

όπου  $m_{tot}$  είναι η μάζα της αλυσίδας,  $r_{cm}$  είναι η θέση του κέντρου μάζας της αλυσίδας και  $r_i$ ,  $m_i$  η θέση και η μάζα των ατόμων της αλυσίδας, αντίστοιχα.

Στο πίνακα 11 και στις Εικόνες 31-34 παρουσιάζεται η μέση γυροσκοπική ακτίνα  $\langle R_{\rm g}^2 
angle^{1/2}$  σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του CO<sub>2</sub>. Παρότι με την αύξηση

συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> παρατηρείται διόγκωση του πολυμερούς, όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 4.1.2, η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> και η θερμοκρασία δεν έχουν σημαντική επίδραση στην τιμή της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας των πολυμερικών αλυσίδων. Λαμβάνοντας υπόψιν τα σφάλματα στις υπολογισμένες τιμές, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  παραμένει σχετικά σταθερή στις τρεις θερμοκρασίες, ιδιαίτερα στο καθαρό πολυμερές και στην χαμηλή συγκέντρωση, και για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υπό μελέτη, παρατηρείται με μια μικρή αυξητική τάση καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, που είναι πια φανερή για τους 400Κ.

	$\langle R_g^2 \rangle^{\frac{1}{2}} (\text{\AA}^3)$		
Συγκέντρωση CO <sub>2</sub> x <sub>CO2</sub> (gco2/g <sub>πολυμ</sub> )	493K	450K	400K
0	18,2 ± 2,6	17,8 ± 1,0	17,4 ± 1,4
0,0055	17,2 ± 2,6	16,9 ± 2,0	17 ± 1,5
0,0092	16,9 ± 2,6	16,5 ± 2,2	17,5 ± 1,4
0,0249	16,9 ± 2,8	17,7 ± 1,6	18,2 ± 2,0
0,0400	17,0 ± 3,0	17,8 ± 1,9	18,8 ± 1,8
0,0601	16,9 ± 3,3	17,4 ± 3,4	18,5 ± 1,9

Πίνακας 11:Αποτελέσματα μέσης γυροσκοπικής ακτίνας για τα μίγματα 40 αλυσίδων 50μερούς PVDF και CO<sub>2</sub> σε τρεις θερμοκρασίες και πέντε συγκεντρώσεις


Εικόνα 31: Διάγραμμα μέσης γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της συγκέντρωσης για τα μίγματα 40 αλυσίδων 50μερούς PVDF και CO<sub>2</sub> στους 493K



Εικόνα 32 :Διάγραμμα μέσης γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της συγκέντρωσης για τα μίγματα 40 αλυσίδων 50μερούς PVDF και CO<sub>2</sub> στους 450K



Εικόνα 33:Διάγραμμα μέσης γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της συγκέντρωσης για τα μίγματα 40 αλυσίδων 50μερούς PVDF και CO<sub>2</sub> στους 400K



Εικόνα 34: Διάγραμμα μέσης γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της συγκέντρωσης για τα μίγματα 40 αλυσίδων 50μερούς PVDF και CO<sub>2</sub> σε τρεις θερμοκρασίες

## 4.3.2 Συνάρτηση ακτινικής κατανομής

Η συνάρτηση της ακτινικής κατανομής g(r) μπορεί να δώσει μια ποσοτική περιγραφή για τη δομή του συστήματος. Εφόσον το σύστημα είναι ισότροπο, δηλαδή οι ιδιότητες του είναι ίδιες προς όλες τις κατευθύνσεις, η συνάρτηση ακτινικής κατανομής είναι συνάρτηση μόνο της απόστασης r μεταξύ των κέντρων αλληλεπίδρασης. Ορίζεται από τον παρακάτω τύπο

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i}^{N} \sum_{j \neq i}^{N} \delta[r - r_{ij}] \rangle$$

όπου ρ είναι η αριθμητική πυκνότητα, Ν ο αριθμός των κέντρων αλληλεπίδρασης και r<sub>ij</sub> η απόσταση μεταξύ τους και τα (...) εκφράζουν χρονική μέση τιμή.

Στις μικρές αποστάσεις η *g*(*r*) λαμβάνει μηδενική τιμή λόγω ισχυρών απωστικών δυνάμεων και αυτή η περιοχή ονομάζεται ως περιοχή αποκλειόμενου όγκου. Σε μεγάλες αποστάσεις η *g*(*r*) λαμβάνει ασυμπτωτική τιμή ίση με 1, λόγω απουσίας

τάξης στα άμορφα υλικά. Στην περίπτωση των μοριακών συστημάτων, οι πρώτες κορυφές οφείλονται κυρίως σε ενδομοριακές συνεισφορές, ενώ στις κορυφές μεγαλύτερων αποστάσεων συνεισφέρουν και άτομα γειτονικών αλυσίδων.

Στην Εικόνα 35 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη C-H, C-F και C-C. Όσο αναφορά την ένταση των κορυφών, τα ζεύγη C-H και C-C έχουν παρόμοια ένταση ενώ για το C-F παρουσιάζεται μικρότερη ένταση. Παρατηρούμε ότι η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στις τιμές των δεσμών ισορροπίας για το κάθε ζεύγος ατόμων. Η πρώτη κορυφή εμφανίζεται σε απόσταση 1,05 Å ,1,3 Å και 1,48Å για τα ζεύγη C-H, C-F και C-C αντίστοιχα. Εκτός από την πρώτη κορυφή (shortrange) εμφανίζονται ακόμη δύο κορυφές μικρότερης έντασης (long-range), οι οποίες είναι κατά αντιστοιχία με την πρώτη κορυφή για τα διαφορετικά ζεύγη C-H, C-F και C-C. Στις Εικόνες 36-37, 38-39 και 40-41 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του CO2 στην ακτινική κατανομή των ζευγών C-H, C-F και C-C, αντίστοιχα για την θερμοκρασία των 400Κ. Παρατηρείται πως η συγκέντρωση δεν μεταβάλλει τη θέση των κορυφών και για τις μικρές συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> η συνάρτηση ακτινικής κατανομής είναι πρακτικά αμετάβλητη. Στις μεγαλύτερες δύο συγκεντρώσεις παρατηρείται αύξηση της έντασης της πρώτης κορυφής αλλά και των επόμενων κορυφών. Ανάλογη επίδραση έχει και η θερμοκρασία, όπου χωρίς να μεταβάλλεται η θέση των κορυφών, η ένταση τους αυξάνεται στις μικρότερες θερμοκρασίες. Σε όλες τις περιπτώσεις οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής τείνουν στην μονάδα στις μεγάλες αποστάσεις.





Εικόνα 35:Συνάρτηση ακτινικής κατανομής C-H,C-C, C-F στους 400K για xCO2=0.06

Εικόνα 36:Συνάρτηση ακτινικής κατανομής C-Η στους 400Κ για διαφορετικές συγκεντρώσεις CO2



Εικόνα 37:Συνάρτηση ακτινικής κατανομής C-Η στους 400Κ για διαφορετικές συγκεντρώσεις CO2



Εικόνα 38:Συνάρτηση ακτινικής κατανομής C-F στους 400Κ για διαφορετικές συγκεντρώσεις CO2



Εικόνα 39:Συνάρτηση ακτινικής κατανομής C-F στους 400Κ για διαφορετικές συγκεντρώσεις CO2



Εικόνα 40:Συνάρτηση ακτινικής κατανομής C-C στους 400Κ για διαφορετικές συγκεντρώσεις CO2



Εικόνα 41:Συνάρτηση ακτινικής κατανομής C-C στους 400Κ για διαφορετικές συγκεντρώσεις CO2

Τέλος, στις Εικόνες 42 – 43 παρουσιάζονται οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής μεταξύ των ατόμων του CO2 καθώς και μεταξύ των ατόμων του CO2 και των σκελετικών ανθράκων των αλυσίδων του PVDF. Όσον αφορά τα άτομα του CO2 παρατηρούμε στην Εικόνα 42 ότι το ζεύγος C-O εμφανίζει έντονη κορυφή στην απόσταση 1,1Å, η οποία απόσταση ισούται με το μήκος δεσμού C-O. Ακόμη έντονη κορυφή παρατηρείται για το ζεύγος Ο-Ο στη απόσταση 2,25Å, η οποία είναι και η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων Ο του ίδιου μορίου CO2. Οι υπόλοιπες κορυφές που εμφανίζονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις είναι μικρότερης έντασης και άρα αφορούν ζεύγη ατόμων που βρίσκονται σε διαφορετικά μόρια CO2. Στην εικόνα 43 παρατηρούμε ότι οι εντονότερες κορυφές για τα ζεύγη C(πολυμερούς) - C(CO<sub>2</sub>) και C(πολυμερούς) - O(CO<sub>2</sub>) παρατηρούνται μεταξύ των αποστάσεων 4-5 Å. Η προσέγγιση των ατόμων C(F) – O(CO<sub>2</sub>) πιθανώς οφείλεται σε ελκτική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση καθώς οι άνθρακες C(F) είναι θετικά φορτισμένοι λόγω ηλεκτραρνητικότητας των F και τα οξυγόνα είναι αρνητικά φορτισμένα. Επίσης η πλευρική κορυφή για τα άτομα C(H) – O(CO<sub>2</sub>) πιθανώς να οφείλεται στο μικρό μέγεθος των υποκαταστατών Η. Στις Εικόνες 44 και 45 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub>, αντίστοιχα, στις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής μεταξύ ανθράκων του πολυμερούς και ατόμων του CO<sub>2</sub>. Παρατηρείται πως και σε αυτήν την περίπτωση ούτε η θερμοκρασία ούτε η συγκέντρωση μεταβάλλουν τη θέση των κορυφών, αλλά επηρεάζουν την ένταση τους. Πιο συγκεκριμένα εντονότερες κορυφές παρουσιάζονται στην χαμηλότερη θερμοκρασία και στη χαμηλότερη συγκέντρωση. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί πως οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τις μικρότερες συγκεντρώσεις CO2 είναι λιγότερο ομαλές λόγω χειρότερης στατιστικής. Τέλος στη Εικόνα 46 παρουσιάζονται συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη Η και F με τα άτομα CO<sub>2</sub>. Παρατηρούμε πλευρικές κορυφές για τα ζεύγη H-O(CO<sub>2</sub>) και H-C(CO<sub>2</sub>), με την πλευρική κορυφή του ζεύγους H-O(CO<sub>2</sub>) να εμφανίζεται σε μικρότερη απόσταση, πιθανόν λόγω ελκτικών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (θετικά φορτισμένο Η- αρνητικά φορτισμένο Ο).



Εικόνα 42: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής των ατόμων του CO2 στους 400Κ για xCO2=0.06



Εικόνα 43: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής ζευγών ατόμων του CO<sub>2</sub> με άνθρακες της ραχοκοκαλιάς του πολυμερούς στους 400Κ για xCO<sub>2</sub>=0.06



Εικόνα 44:Συνάρτηση ακτινικής κατανομής ζευγών ατόμων C(F)-O(CO2) για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες



Εικόνα 45 :Συνάρτηση ακτινικής κατανομής ζευγών ατόμων C(F)-C(CO<sub>2</sub>)για πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις



Εικόνα 46: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής ζευγών ατόμων του CO<sub>2</sub> με Η και F του πολυμερούς στους 400K για xCO<sub>2</sub>=0.06

## 4.5. Συντελεστής αυτοδιάχυσης CO2

Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης του CO<sub>2</sub> μπορεί να υπολογιστεί μέσω της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (Mean Squared Displacement-MSD) των μορίων CO<sub>2</sub> στις τροχιές προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής στο NVE στατιστικό συνόλο. Η MSD ορίζεται ως  $\langle (R_i(t) - R_i(t_0))^2 \rangle$ , όπου  $R_i(t)$  είναι η θέση του κέντρου μάζας CO<sub>2</sub> την χρονική στιγμή t και  $R_i(t_0)$  η αρχική θέση. Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης του CO<sub>2</sub> υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση Einstein στην Fickian περιοχή (στην Fickian περιοχή, η κλίση του διαγράμματος log(MSD) συναρτήσει log(t) είναι ίση με την μονάδα):

$$D_{\text{CO}_2,\text{self}} = \lim_{t \to \infty} \frac{\langle \left(R_i(t) - R_i(t_0)\right)^2 \rangle}{2dt} = \frac{1}{6} \lim_{t \to \infty} \frac{\langle \left(R_i(t) - R_i(t_0)\right)^2 \rangle}{t}$$

όπου *d* είναι η διαστατικότητα του συστήματος και στην συγκεκριμένη εργασία ισχύει *d*=3.

Τα αποτελέσματα του συντελεστή αυτοδιάχυσης  $D_{CO_2,self}$  δίνονται στον Πίνακα 12 και την Εικόνα 47. Για *T*=400K και x<sub>CO2</sub>=0,0055, δηλαδή στη χαμηλότερη συγκέντρωση, ο συντελεστής αυτοδιάχυσης υπολογίστηκε από τρεις διαφορετικές προσομοιώσεις που προήλθαν από ανεξάρτητες αρχικές δομές ώστε να γίνει μια εκτίμηση του σφάλματος. Η μέση τιμή του  $D_{CO_2,self}$  για τα τρία συστήματα ήταν 0,19 ×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s και η τυπική απόκλιση των τιμών ήταν 0,03×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s. Το σφάλμα αυτό αντιστοιχεί στο σύστημα χαμηλότερης θερμοκρασίας και χαμηλότερης συγκέντρωσης και μπορούμε επομένως να θεωρήσουμε ότι το σφάλμα για τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις υπολογισμένες τιμές θα είναι μικρότερο από αυτό .

Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης είναι μεγαλύτερος στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες και αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub>, όπως αναμένεται. Καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, αυξάνεται και η κλίση της ευθείας, δηλαδή η αύξηση της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> έχει μεγαλύτερη επίδραση στη τιμή του συντελεστή διάχυσης.

	D <sub>CO2,self</sub> (×10 <sup>-9</sup> m²/s)		
хсо2 (gco2/gπoλυμ)	T=493K	T=450K	T=400K
0,0055	1,80	0,76	0,17
0,0092	2,03	0,91	0,20
0,0249	2,44	1,07	0,36
0,0400	2,76	1,29	0,45
0,0601	3,31	1,79	0,69

Πίνακας 12: Αποτελέσματα συντελεστή αυτοδιάχυσης CO2 στις διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις



Εικόνα 47: Διάγραμμα συντελεστή αυτοδιάχυσης CO₂ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση για διαφορετικές θερμοκρασίες

Με βάση των νόμο του Arrhenius:

$$D = D_o e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

όπου *E<sub>a</sub>* η ενέργεια ενεργοποίησης, *R* η παγκόσμια σταθερά αερίων και *T* η θερμοκρασία, υπολογιστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης για την αυτοδιάχυσης του CO<sub>2</sub>, μέσω της κλίσης του λογαριθμικού διαγράμματος του συντελεστή αυτοδιάχυσης σε συνάρτηση με το 1/*T*. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 13 και την Εικόνα 49 και παρατηρούμε πως η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στο σύστημα.



Εικόνα 48: Λογαριθμικό διάγραμμα του συντελεστή αυτοδιάχυσης σε συνάρτηση με το λόγο 1/Τ για διαφορετικές συγκεντρώσεις

Συγκέντρωση CO2 xco2 (gco2/gπολυμ)	Ενέργεια Ενεργοποίησης Ea (kJ/mol)	
0,0055	41,8	
0,0092	41,2	
0,0249	33,7	
0,0400	31,9	
0,0601	27,7	

Πίνακας 13: Αποτελέσματα Ενέργειας Ενεργοποίησης της αυτοδιάχυσης του CO2 για διαφορετικές συγκεντρώσεις



Εικόνα 49: Διάγραμμα Ενέργειας Ενεργοποίησης της αυτοδιάχυσης του CO2 σε συνάρτηση της συγκέντρωσης

## Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα και Μελλοντικά σχέδια

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε το PVDF τόσο ως καθαρό πολυμερές όσο και ως μίγμα με CO<sub>2</sub> μέσω μοριακών προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Το καθαρό PVDF μελετήθηκε σε τρία διαφορετικά μοριακά βάρη και υπολογίστηκαν οι σταθερές Henry μέσω μεγάλου αριθμού ενθέσεων Widom μέσα σε εξισορροπημένες επικονίσεις των πολυμερικών συστημάτων. Ο ρυθμός ψύξης που εφαρμόστηκε για την κατασκευή αρχικών δομών στις χαμηλότερες θερμοκρασίες δεν είχε κάποια επίδραση στη πυκνότητα των συστημάτων. Για τα συστήματα 40 αλυσίδων 50μερούς PVDF πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 493Κ, 450Κ και 400Κ και σε μίγματα με CO2 σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις CO2 (xco2=0,0055, 0,0092, 0,0249, 0,0400 και 0,0601 gco2/gpol) Για την μελέτη των μιγμάτων PVDF-CO2 εφαρμόστηκε μιας μέθοδος πολλαπλών βημάτων, η οποία αποτελούταν από διεξαγωγή ακολουθίας προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο και δοκιμαστικών ενθέσεων σωματιδίων κατά Widom μέχρι να επιτευχθεί σύγκλιση στην πίεση προκειμένου να υπολογιστούν οι ισόθερμες ρόφησης του CO<sub>2</sub> στις τρεις θερμοκρασίες 493K, 450K και 400K. Σε όλες τις περιπτώσεις μελετήθηκαν οι θερμοδυναμικές, δομικές και δυναμικές ιδιότητες και η επίδραση της παρουσίας και της συγκέντρωσης του CO2

Η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στο μίγμα πολυμερούς- CO<sub>2</sub> επηρεάζει τις θερμοδυναμικές ιδιότητες, προκαλώντας μείωση της πυκνότητας και αντίστοιχα αύξηση του όγκου. Και οι δυο ποσότητες μεταβάλλονται γραμμικά σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στο συγκεκριμένο εύρος συνθηκών. Ο ρυθμός μείωσης της πυκνότητας και η ποσοστιαία μεταβολή του όγκου δεν επηρεάζονται από την θερμοκρασία.

Η σταθερά Henry, η οποία σχετίζεται με τη διαλυτότητα του αέριου CO<sub>2</sub> στο πολυμερές σε άπειρη αραίωση, υπολογίστηκε να έχει μεγαλύτερη τιμή στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες και στα συστήματα PVDF με μεγαλύτερο μοριακό βάρος αλυσίδας. Οι ισόθερμες ρόφησης του CO<sub>2</sub> έδειξαν γραμμική αύξηση τις πίεσης ισορροπίας του συστήματος σε συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub>. Η κλίση της ισόθερμης xco<sub>2</sub>-P ήταν μεγαλύτερη στην περίπτωση της χαμηλότερης θερμοκρασίας, 400K, για την οποία και το CO<sub>2</sub> εμφανίζει και τη μεγαλύτερη διαλυτότητα. Πολύ μικρή ήταν η επίδραση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> στις δομικές ιδιότητες των συστημάτων. Η γυροσκοπική ακτίνα των αλυσίδων PVDF παρέμεινε πρακτικά σταθερή στις διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις. Οι θέσεις των κορυφών των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής δεν μεταβλήθηκαν στις διαφορετικές θερμοκρασίες και στις χαμηλές συγκεντρώσεις, αλλά οι κορυφές είχαν μεγαλύτερη ένταση στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> και στη μικρότερη θερμοκρασία.

Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης του CO<sub>2</sub> προσδιορίστηκε υπολογίζοντας τη μέση τετραγωνική μετατόπιση του CO<sub>2</sub> και χρησιμοποιώντας την εξίσωση Einstein. Οι τιμές του συντελεστή αυτοδιάχυσης υπολογίστηκαν μεγαλύτερες στις υψηλές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις. Τέλος, υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία είναι περίπου 42 kJ/mol σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση και υπολογίστηκε να μειώνεται καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στο σύστημα.

Ενδιαφέρον για μελλοντικές έρευνες έχει η μελέτη της ρόφησης άλλων αερίων, όπως N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> στο PVDF, καθώς και η ανάπτυξη και εφαρμογή υπολογιστικών μεθόδων για την πρόβλεψη της ρόφησης μιγμάτων αερίων μέσα στην πολυμερική μήτρα. Ακόμη, ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη σύνθετων υλικών, όπως μίγματα PVDF με ιοντικά υγρά, και η διερεύνηση των ιδιοτήτων διαχωρισμού των υλικών αυτών ως προς την ρόφηση αερίων και την μελέτη της επίδρασης της παρουσίας του ιοντικού υγρού στις ιδιότητες διαπερατότητας του πολυμερικού υλικού.

## Βιβλιογραφία

- [1] Σ. Βουγιούκα, Σημειώσεις του μαθήματος Μηχανική Πολυμερών. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτέχνειο, 2021.
- [2] R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to Polymers, Third Edition*, vol. Chapter 1. 2011.
- [3] Κ. Γ. Μπέλτσιος, Πολυμερή Ι. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτέχνειο, 2021.
- [4] Y. Yampolskii, N. Belov, and A. Alentiev, "Perfluorinated polymers as materials of membranes for gas and vapor separation," *J. Memb. Sci.*, vol. 598, no. December 2019, p. 117779, 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2019.117779.
- [5] V. F. Cardoso, D. M. Correia, C. Ribeiro, M. M. Fernandes, and S. Lanceros-Méndez,
  "Fluorinated polymers as smart materials for advanced biomedical applications,"
  *Polymers*, vol. 10, no. 2. 2018. doi: 10.3390/polym10020161.
- Z. Cui, E. Drioli, and Y. M. Lee, "Recent progress in fluoropolymers for membranes," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 164–198, 2014, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.008.
- [7] F. Liu, N. A. Hashim, Y. Liu, M. R. M. Abed, and K. Li, "Progress in the production and modification of PVDF membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 375, no. 1–2, pp. 1–27, 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.03.014.
- [8] W. Ma, J. Zhang, and X. Wang, "Formation of poly(vinylidene fluoride) crystalline phases from tetrahydrofuran/N, N-dimethylformamide mixed solvent," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 398–401, 2008, doi: 10.1007/s10853-007-2211-8.
- [9] "POLYVINYLIDENE DIFLUORIDE (PVDF): PROPERTIES AND APPLICATIONS." http://polymerdatabase.com/Polymer Brands/PVDF.html (accessed Jun. 17, 2022).
- [10] L. A. Camacho-Cruz, M. A. Velazco-Medel, and E. Bucio, "Aqueous polymerizations," in Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science, 2020. doi: 10.1016/b978-0-12-819542-0.00009-9.
- [11] S. Zhu and A. Hamielec, "Polymerization Kinetic Modeling and Macromolecular Reaction Engineering," in *Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 Volume Set*, vol. 4, 2012. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00127-8.
- [12] J. Wang, Y. Y. Yuan, and J. Z. Du, "Polyphosphoesters: Controlled Ring-Opening Polymerization and Biological Applications," in *Polymer Science: A Comprehensive*

Reference, 10 Volume Set, vol. 4, 2012. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00299-5.

- [13] T. Lei, P. Zhu, X. Cai, L. Yang, and F. Yang, "Electrospinning of PVDF nanofibrous membranes with controllable crystalline phases," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 120, no. 1, pp. 5–10, 2015, doi: 10.1007/s00339-015-9197-x.
- [14] R. Gregorio, "Determination of the α, β, and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 4, pp. 3272–3279, 2006, doi: 10.1002/app.23137.
- [15] W. A. Yee, M. Kotaki, Y. Liu, and X. Lu, "Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers," *Polymer (Guildf).*, vol. 48, no. 2, pp. 512–521, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2006.11.036.
- [16] H. Z. Chen, P. Li, and T. S. Chung, "PVDF/ionic liquid polymer blends with superior separation performance for removing CO 2 from hydrogen and flue gas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 16, pp. 11796–11804, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.05.111.
- [17] A. Mansourizadeh and A. F. Ismail, "Preparation and characterization of porous PVDF hollow fiber membranes for CO2 absorption: Effect of different non-solvent additives in the polymer dope," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 5, no. 4, 2011, doi: 10.1016/j.ijggc.2011.03.009.
- M. Galizia, W. S. Chi, Z. P. Smith, T. C. Merkel, R. W. Baker, and B. D. Freeman,
  "50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and
  Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities," *Macromolecules*, vol.
  50, no. 20, pp. 7809–7843, 2017, doi: 10.1021/acs.macromol.7b01718.
- [19] D. N. Theodorou, "Principles of Molecular Simulation of Gas Transport in Polymers," in *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, 2006. doi: 10.1002/047002903X.ch2.
- [20] N. Vergadou and D. N. Theodorou, "Molecular modeling investigations of sorption and diffusion of small molecules in Glassy polymers," *Membranes (Basel).*, vol. 9, no. 8, 2019, doi: 10.3390/membranes9080098.
- [21] L. M. Robeson, "The upper bound revisited," *J. Memb. Sci.*, vol. 320, no. 1–2, pp. 390–400, 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.04.030.
- [22] D. N. Theodorou, "Hierarchical modelling of polymeric materials," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 21, pp. 5697–5714, 2007, doi: 10.1016/j.ces.2007.04.048.

- [23] E. Ricci, N. Vergadou, G. G. Vogiatzis, M. G. De Angelis, and D. N. Theodorou, "Molecular Simulations and Mechanistic Analysis of the Effect of CO2Sorption on Thermodynamics, Structure, and Local Dynamics of Molten Atactic Polystyrene," *Macromolecules*, vol. 53, no. 10, pp. 3669–3689, 2020, doi: 10.1021/acs.macromol.0c00323.
- [24] D. Frenkel, B. Smit, J. Tobochnik, S. R. McKay, and W. Christian, Understanding Molecular Simulation, vol. 11, no. 4. 1997. doi: 10.1063/1.4822570.
- [25] A. R. Leach, Moleculer Modelling: Principles and Applications. 2001. [Online]. Available: http://catalogue.pearsoned.ca/educator/product/Molecular-Modelling-Principles-and-Applications/9780582382107.page%0Ahttp://test1.bicpu.edu.in/binf/512c.pdf
- [26] R. Scott, M. P. Allen, and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids.*, vol. 57, no. 195. 1991. doi: 10.2307/2938686.
- [27] C. Chen *et al.*, "A comparison of united atom, explicit atom, and coarse-grained simulation models for poly(ethylene oxide)," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 23, 2006, doi: 10.1063/1.2204035.
- [28] A. Lyubartsev, A. Mirzoev, L. Chen, and A. Laaksonen, "Systematic coarse-graining of molecular models by the Newton inversion method," *Faraday Discuss.*, vol. 144, 2009, doi: 10.1039/b901511f.
- [29] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Phase transition for a hard sphere system," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 27, no. 5. 1957. doi: 10.1063/1.1743957.
- [30] N. Njegomir, "Scientists create first billion-atom biomolecular simulation," Los Alamos National Laboratory, 2019. https://phys.org/news/2019-04-scientists-billion-atombiomolecular-simulation.html (accessed Jun. 27, 2022).
- [31] R. Brandman, Y. Brandman, and V. S. Pande, "A-site residues move independently from P-site residues in all-atom molecular dynamics simulations of the 70S bacterial ribosome," *PLoS One*, vol. 7, no. 1, 2012, doi: 10.1371/journal.pone.0029377.
- [32] X. Wang, S. Ramírez-Hinestrosa, J. Dobnikar, and D. Frenkel, "The Lennard-Jones potential: When (not) to use it," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 19, 2020, doi: 10.1039/c9cp05445f.
- [33] V. Lachet, J. M. Teuler, and B. Rousseau, "Classical force field for hydrofluorocarbon molecular simulations. Application to the study of gas solubility in poly(vinylidene

fluoride)," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, no. 1, pp. 140–151, 2015, doi: 10.1021/jp506895p.

- [34] O. G. Byutner and G. D. Smith, "Quantum chemistry based force field for simulations of poly(vinylidene fluoride)," *Macromolecules*, vol. 33, no. 11, 2000, doi: 10.1021/ma9918295.
- [35] J. G. Harris and K. H. Yung, "Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 31, 1995, doi: 10.1021/j100031a034.
- [36] D. N. Theodorou and U. W. Suter, "Detailed Molecular Structure of a Vinyl Polymer Glass," *Macromolecules*, vol. 18, no. 7, pp. 1467–1478, 1985, doi: 10.1021/ma00149a018.
- [37] S. Matteucci, Y. Yampolskii, B. D. Freeman, and I. Pinnau, "Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers," in *Materials Science of Membranes for Gas* and Vapor Separation, 2006. doi: 10.1002/047002903X.ch1.
- [38] P. Zoller and D. J. Walsh, "Standard pressure-volume-temperature data for polymers," IEEE Electr. Insul. Mag., vol. 12, no. 5, 1996, doi: 10.1109/MEI.1996.537197.