



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

ΣΤΕΦΑΝΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΘΕΜΑ:

**“Υπολογιστική μελέτη της σπηλαίωσης τυχαία σταυροδεσμευμένων δικτύων
πολυαιθυλενίου”**

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή :

Δ. Ν. ΘΕΟΔΩΡΟΥ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ , ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π

Χ. ΣΑΡΙΜΒΕΗΣ , ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	4
Περίληψη.....	6
Κατάλογος Σχημάτων.....	10
Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή.....	14
1.1 Πολυμερή.....	14
1.2 Ελαστομερή.....	15
1.3 Πολυαιθυλένιο.....	16
1.4 Στόχος της εργασίας.....	18
Κεφάλαιο 2 : Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	19
2.1 Σπηλαίωση - Πυρηνοποίηση.....	19
2.1.1 Θερμοδυναμική και σπηλαίωση.....	19
2.1.2 Πυρηνοποίηση.....	21
2.1.3 Σπηλαίωση και εμφάνιση του φαινομένου στην πράξη.....	23
2.2 Μοριακές Προσομοιώσεις.....	23
2.2.1 Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής.....	23
2.2.2 Περιοδικές οριακές συνθήκες.....	25
2.2.3 LAMMPS.....	26
2.3 Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις.....	27
2.3.1 Αναπαράσταση ενοποιημένων ατόμων - TraPPE.....	27
2.3.2 Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.....	28
2.3.3 Δεσμικές αλληλεπιδράσεις.....	31
2.4 Μηχανικές ιδιότητες ελαστομερών.....	35

2.4.1 Το μέτρο ελαστικότητας του Young (Young's Modulus).....	35
2.4.2 Μελέτη φαινομένου σπηλαίωσης από A.N Gent.....	37
2.4.3 Συναρτήσεις της ενέργειας παραμόρφωσης.	42
2.4.4 Πειράματα Creton σε μαλακά συγκολλητικά υλικά.....	44
Κεφάλαιο 3 : Υπολογιστικό Μέρος.....	47
3.1 Δημιουργία Δικτύου.....	47
3.2 Ιδιότητες Δικτύου.....	49
3.3 Προσομοιώσεις Μηχανικής Παραμόρφωσης και Σπηλαίωσης.....	54
Κεφάλαιο 4 : Συμπεράσματα	64
Βιβλιογραφία.....	66

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2011-2012 στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και συγκεκριμένα στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του τομέα III: Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών υπό την επίβλεψη του καθηγητή ΕΜΠ κυρίου Δ. Ν. Θεοδώρου.

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου κ. Δώρο Θεοδώρου τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το θέμα της παρούσας εργασίας όσο και για τη σημαντική βοήθεια και τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδωσε όποτε παρέστη ανάγκη.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες προς τον καθηγητή Κ. Χαριτίδη και αναπληρωτή καθηγητή Χ. Σαρίμβη που με τίμησαν με την παρουσία τους στην επιτροπή εξέτασης της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον μεταδιδακτορικό ερευνητή κ. Χρίστο Τζουμανέκα και το διδακτορικό ερευνητή κ. Αθανάσιο Μοροζίνη καθώς η βοήθειά τους ήταν πολύτιμη τόσο κατά την εκπόνηση της εργασίας όσο και κατά την συγγραφή της.

Τέλος αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την ψυχολογική υποστήριξη που μου πρόσφεραν καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διπλωματική εργασία αυτή αφορά την υπολογιστική μελέτη της σπηλαιώσης τυχαία σταυροδεσμευμένων δικτύων πολυαιθυλενίου. Η υπολογιστική διαδικασία μπορεί να χωριστεί σε δύο σκέλη. Πρώτον, στη δημιουργία ενός τυχαία σταυροδεσμευμένου δείγματος πολυαιθυλενίου και δεύτερον στην υπολογιστική μελέτη της σπηλαιώσης του δείγματος αυτού.

Το δείγμα το οποίο πραγματεύεται η διπλωματική εργασία, προκύπτει από την σταυροδέσμευση τμήματος πολυαιθυλενίου, αποτελούμενου από 16 αλυσίδες, όπου η κάθε μια εν συνεχεία αποτελείται από 500 μονομερή. Κάνοντας χρήση του προγράμματος Polysoft, το οποίο αναπτύχθηκε από τους C. Tzoumanekas και A.K. Morozinis [25], επιλέγουμε το σύστημά μας να περιέχει τέσσερις σταυροδεσμούς ανά αρχική αλυσίδα. Έτσι προκύπτει ένα τυχαία σταυροδεσμευμένο σύστημα πολυαιθυλενίου με 80 υπο-αλυσίδες. Εν συνεχεία συγκρίνοντας το δείγμα μας με τα υπολογιστικά αποτελέσματα των Kurt Kremer και G.S Grest πάνω στα τυχαία σταυροδεσμευμένα δίκτυα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι έχουμε δημιουργήσει ένα τέτοιο δίκτυο.

Κατόπιν της δημιουργίας του δικτύου αυτού, ξεκινάει η υπολογιστική μελέτη της σπηλαιώσης αυτού. Αρχικά, υπολογίζουμε το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος (E). Ο υπολογισμός αυτός είναι σημαντικός για την μελέτη της σπηλαιώσης ώστε να διαπιστώσουμε αν τα αποτελέσματα συμφωνούν με την θεωρία του A.N Gent, η οποία προβλέπει ότι το φαινόμενο της σπηλαιώσης συμβαίνει όταν ασκηθεί υδροστατική τάση στο δείγμα μεγαλύτερη από $5E/6$. Στη συνέχεια εκτελούμε προσομοιώσεις NPT μοριακής δυναμικής, κατά τις οποίες υποβάλουμε το δείγμα σε ολοένα αυξανόμενη υδροστατική τάση μέχρι το σημείο όπου παρατηρείται μια απότομη αύξηση στον ειδικό όγκο (φαινόμενο σπηλαιώσης). Στη συνέχεια, ξεκινάμε από την σπηλαιωμένη κατάσταση και πορευόμαστε ανάποδα τρέχοντας προσομοίωση NPT υπο συνεχώς ελαττούμενη τάση από την τάση που παρατηρήθηκε το φαινόμενο της σπηλαιώσης ως την ατμοσφαιρική πίεση, για να μελετήσουμε το σημείο στο οποίο κλείνει η κοιλότητα. Πάλι κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης παρατηρούμε μια απότομη μείωση στον ειδικό όγκο του συστήματος. Κατά την φόρτιση αλλά και την εκφόρτιση του συστήματος διενεργούμε προσομοιώσεις με βήμα 1 MPa στις περιοχές όπου παρατηρούνται μεγάλες αυξομειώσεις του ειδικού όγκου ώστε να μπορέσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια να εντοπίσουμε το σημείο στο οποίο κλείνει ή εμφανίζεται η κοιλότητα.

Σημαντικά αποτελέσματα από την υπολογιστική μας εργασία είναι τα εξής: Στα τυχαία σταυροδεσμευμένα δίκτυα η συμπεριφορά της πίεσης συναρτήσει του ειδικού όγκου κατά την ισόθερμη υδροστατική φόρτιση και εκφόρτιση θυμίζει ένα βρόχο van der Waals. Η σπηλαίωση, αυξανόμενης της υδροστατικής τάσης υπό σταθερή θερμοκρασία, παρατηρείται σε μια αρνητική πίεση P_{cav} παραπλήσια της πίεσης που αντιστοιχεί στο όριο μηχανικής ευστάθειας που υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση του υλικού. Από την άλλη μεριά, η τιμή της υδροστατικής τάσης $-P_{cl}$, στην οποία παρατηρείται αυθόρμητο κλείσιμο των κοιλιοτήτων που έχουν δημιουργηθεί μέσω σπηλαίωσης καθώς ελαττώνεται η τάση στο σπηλαιωμένο υλικό, είναι πολύ μικρότερη της $-P_{cav}$ και παρόμοια προς το μέτρο ελαστικότητας E του υλικού. Η τάση $-P_{cl}$ είναι πολύ κοντά σ' αυτήν που προβλέπεται από τη μακροσκοπική θεωρία του Gent.

SUMMARY

This thesis describes a computational study of cavitation in randomly crosslinked polyethylene networks. The computational procedure can be divided in two parts. Firstly, in the creation of a randomly crosslinked polyethylene sample and secondly in the computational study of cavitation in that sample.

A computational sample was created by random crosslinking of a well-equilibrated polyethylene melt represented by a periodic simulation box containing 16 chains, each chain consisting of 500 monomers. We have used the Polysoft software, developed by C. Tzoumanekas and A.K. Morozinis[25], to generate a system containing four crosslinks per initial linear chain. In this way, a randomly crosslinked polyethylene system consisting of 80 subchains in the primary simulation box has been obtained. By comparing our sample with the computational results of Kremer and Grest on randomly crosslinked networks, we have deduced that the topology and subchain length distribution in the network we have generated are reasonable.

In the second part of the thesis, having created the randomly crosslinked network, we have carried out a computational study of cavitation. Initially we have computed the Young's modulus of the sample (E). This computation is quite important for studying cavitation, in order to test whether our results comply with A.N. Gent's theory, which predicts that the cavitation phenomenon occurs when the sample is subjected to hydrostatic tension greater than $5E/6$. Subsequently, we have conducted molecular dynamics simulations in the NPT ensemble, in which the sample was submitted isothermally to an increasing hydrostatic tension until a sudden increase in the specific volume was observed, signaling cavitation. Beginning from the cavitated state, we have moved backwards, running simulations in the NPT ensemble under decreasing tension until atmospheric pressure was reached, in order to study the point where the cavity closes. During the latter unloading simulation run we observed a sudden decrease in the specific volume of the system, signaling closure of the cavity. We have repeated the loading and unloading simulations in the regions where we observed the sudden increase and decrease of the specific volume, varying the stress in steps of 1 MPa, in order to determine the points of initial emergence and closure of the cavity with greater accuracy.

Important results from our computational work include the following: In randomly crosslinked networks, the behavior of pressure as a function of specific volume in the course of isothermal hydrostatic loading and unloading is reminiscent of

a van der Waals loop. When increasing the hydrostatic tension under constant temperature, we observe that cavitation occurs at a negative pressure level P_{cav} which is close to the pressure corresponding to the limit of mechanical stability, as calculated from an equation of state of the material. On the other hand, the value of the hydrostatic tension $-P_{\text{cl}}$, at which spontaneous closure of the cavities in a cavitated sample is observed upon unloading is much lower than $-P_{\text{cav}}$ and commensurate with the elastic modulus of the sample. Moreover, the value of $-P_{\text{cl}}$ is quite close to the one predicted by Gent's macroscopic theory.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 1: Διάγραμμα φάσης [9]
- Σχήμα 2: Περιοδικές οριακές συνθήκες σε δυο διαστάσεις με το πρωτεύων κελί περικυκλωμένο από τα εικονικά κελιά. Τα μόρια τα οποία φεύγουν από το κελί θα αντικαθίστανται από τα εικονικά, τα οποία θα εισέρχονται από την αντίθετη μεριά.
- Σχήμα 3 : Διάγραμμα που απεικονίζει το Lenard - Jones δυναμικό.
- Σχήμα 4: Δύναμη δεσμού μεταξύ δύο ατόμων.
- Σχήμα 5: Δυνάμεις μεταξύ τριών ατόμων.
- Σχήμα 6: Δυνάμεις στρέψης μεταξύ τεσσάρων ατόμων.
- Σχήμα 7: Διάγραμμα μονοαξονικής επιμήκυνσης με την παραμόρφωση :
$$\epsilon_{xx} = \frac{L_x - L_{x0}}{L_{x0}}.$$
- Σχήμα 8: Διάγραμμα πειραματικώς προσδιορισμένων σχέσεων φορτίου επιμήκυνσης για σταυροδεσμευμένους ελαστομερές κυλίνδρους. Τα πάχη των κυλίνδρων από τα αριστερά στα δεξιά : 0.056 , 0.143 , 0.183 , 0.320 , 0.365 , 0.565 , 0.980 cm και διαμέτρου 2.0 cm [19]
- Σχήμα 9: (α) Διάλυση αερίου σε ελαστομερές κάτω από πίεση $P (>P_c)$ [21].
- Σχήμα 10: (β) Απελευθέρωση της ασκούμενης πίεσης και εμφάνιση φυσαλίδων στο ελαστομερές [21].
- Σχήμα 11: Διάγραμμα κρίσιμη πίεσης, P_c – αρχική ακτίνα τρύπας , r_0 από τα πειράματα σπηλαιώσης ελαστομερών του Gent [20].

- Σχήμα 12: (α) Σχέδιο σφαιρικής κοιλότητας όπου η πίεση δρα στο εσωτερικό της κοιλότητας το οποίο ισοδυναμεί με (β) την πίεση να δρα αρνητικά και τριαξονικά εκτός της κοιλότητας [13].
- Σχήμα 13: Διάγραμμα σχέσης ανάμεσα στην πίεση διόγκωσης P και στο λόγο διαστολής λ μιας σφαιρικής κοιλότητας σε ένα σφαιρικό κέλυφος πολύ μεγάλης εξωτερικής ακτίνας [21].
- Σχήμα 14: Καμπύλη τάσης – επιμήκυνσης η οποία δείχνει τη μέγιστη τάση σ_{\max} , τη μέγιστη επιμήκυνση ε_{\max} και την ενέργεια συγκόλλησης ανά μονάδα όγκου W_{adh} (γκρίζα περιοχή). Οι φωτογραφίες δείχνουν τα διάφορα στάδια της διεργασίας απώλειας συγκόλλησης (debonding) [22].
- Σχήμα 15: (α) Έστω δύο αλυσίδες του C500. Το κόκκινο σημείο είναι ένα τυχαίο σημείο στο τρισδιάστατο κουτί του οποίου οι συντεταγμένες παράγονται από τον κώδικα με τη βοήθεια μιας γεννήτριας τυχαίων αριθμών που παράγει τις συντεταγμένες.
- Σχήμα 16: (β) Μόλις τοποθετηθεί αυτό το τυχαίο σημείο εντοπίζονται τα δυο κοντινότερα άτομα άνθρακα σε δυο αλυσίδες. Στο σχήμα φαίνονται με χρώμα ανοιχτο γαλάζιο.
- Σχήμα 17: (γ) Στη συνέχεια τα κοντινότερα αυτά άτομα άνθρακα αφαιρούνται και το τυχαίο σημείο δημιουργεί ένα τετράεδρο με τα τέσσερα άτομα άνθρακα που είναι διπλανά των αφαιρουμένων. Στη συνέχεια για να εξισορροπήσει η δομή (τεντωμένοι δεσμοί, λάθος γωνίες κλπ) εκτελείται προσομοίωση MD και καταλήγει στη μορφή του Σχήματος 18.
- Σχήμα 18: Τελική μορφή του τυχαίως σταυροδεσμευμένου C500.
- Σχήμα 19: Λογαριθμικό διάγραμμα της πιθανότητας να βρεθούν αλυσίδες μήκους L στο δείγμα σε συνάρτηση με το μήκος αυτών για 0.5 έως 6 σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα και για $N = 200$ [23].

- Σχήμα 20: Λογαριθμικό διάγραμμα της πιθανότητας να βρεθούν υπο-αλυσίδες μήκους L στο δείγμα σε συνάρτηση με το μήκος αυτών για 0.5 έως 4 σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα και για $N = 50$ [23].
- Σχήμα 21: Διάγραμμα κατανομής του μήκους N^* των υπο-αλυσίδων που βρίσκονται μεταξύ δυο σταυροδεσμών σε συνάρτηση με το μήκος αυτών.
- Σχήμα 22: Διάγραμμα κατανομής του μήκους N^* (σε άτομα άνθρακα) των υπο-αλυσίδων που βρίσκονται μεταξύ δύο σταυροδεσμών για συστήματα με τρεις, τέσσερις και έξι σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα.
- Σχήμα 23: Διάγραμμα κατανομών του $p(N_s)$, $p(N^*)$, $p(N_D)$ συναρτήσει του N .
- Σχήμα 24 : Διάγραμμα τάσης – επιμήκυνσης.
- Σχήμα 25: Συγκριτικό διάγραμμα του E και του ειδικού όγκου, V_{sp} , συναρτήσει των σταυροδεσμών ανά αλυσίδα για συστήματα τριών τεσσάρων και έξι σταυροδεσμών ανά αλυσίδα.
- Σχήμα 26: Γραφική παράσταση της χρονικής εξάρτησης του μέτρου διάτμησης ενός τυπικού πολυμερικού τήγματος υπό βηματική διατμητική παραμόρφωση (step strain). Η διακεκομμένη καμπύλη αντιστοιχεί σε μικρές αλυσίδες ενώ η διακεκομμένη προέκταση της περιοχής του πλατώ αντιστοιχεί στη συμπεριφορά των ελαστομερών. [24]
- Σχήμα 27: Διάγραμμα πίεσης – ειδικού όγκου του συστήματος Cross4/Chain (σημεία) στο οποίο έχει προσαρμοστεί η καταστατική εξίσωση Sanchez – Lacombe (γραμμή) από την οποία προκύπτει το όριο ευστάθειας του συστήματος.
- Σχήμα 28 : Διάγραμμα πίεσης συναρτήσει του ειδικού όγκου για σύστημα με τέσσερις σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα. Τα κλειστά τετράγωνα αντιστοιχούν στο τμήμα της φόρτωσης του συστήματος (αυξανόμενη υδροστατική πίεση). Τα ανοιχτά τετράγωνα αντιστοιχούν στο τμήμα της εκφόρτωσης του συστήματος (μειούμενη υδροστατική τάση), η οποία οδηγεί στο κλείσιμο της κοιλότητας.

Τα δυο σημεία στα οποία συμπίπτουν τα ανοιχτά και κλειστά τετράγωνα είναι το σημείο όπου παρατηρείται η σπηλαιώση σε $P_{cav} = -42.56\text{MPa}$ και το σημείο στο οποίο κλείνει η κοιλότητα $P_{cl} = -3.04\text{MPa}$.

- Σχήμα 29: Συγκριτικό διάγραμμα πίεσης P συναρτήσει ειδικού όγκου V_{sp} υπό σταθερή θερμοκρασία για συστήματα με τρεις, τέσσερις και έξι σταυροδεσμούς ανά αρχική αλυσίδα. Τα κλειστά τετράγωνα αντιστοιχούν στο τμήμα της φόρτισης του συστήματος (αυξανόμενη υδροστατική πίεση). Τα ανοιχτά τετράγωνα αντιστοιχούν στο τμήμα της εκφόρτισης του συστήματος (μειούμενη τάση) ,η οποία οδηγεί στο κλείσιμο της κοιλότητας. Το βήμα που χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστούν οι παραπάνω πιέσεις στις προσομοιώσεις ήταν 0.5MPa .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Εισαγωγή

1.1 Πολυμερή

Τα πολυμερή αποτελούνται από πολύ μεγάλα μόρια τα οποία περιέχουν χιλιάδες έως εκατομμύρια άτομα με μοριακά βάρη εκατοντάδων χιλιάδων g/mol ή περισσότερο. Μπορούν να συντεθούν από αντιδράσεις πολυμερισμού ή συμπολυμερισμού από μία ευρεία ποικιλία από μονομερή. Αυτά τα μόρια μπορεί να έχουν απλή τοπολογία της μορφής γραμμικών αλυσίδων, πιο κοινή για συνθετικά πολυμερή, αλλά και πιο σύνθετες τοπολογίες όπως δακτύλιοι, ελικοειδή σχήματα η μεγάλα δίκτυα. Ένα μακροσκοπικό κομμάτι, όπως το λάστιχο ενός αυτοκινήτου, είναι ένα δίκτυο αποτελούμενο από μόρια σταυροδεσμικών πολυμερών. Μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μόριο φτιαγμένο από μικρότερα μονομερή, το καθένα από τα οποία περιέχει δεκάδες έως εκατοντάδες άτομα.[1,4]

Η μεγάλη ποικιλία από χημικές συστάσεις και μοριακές αρχιτεκτονικές στα πολυμερή υλικά είναι υπεύθυνη για τη μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων που εκδηλώνουν. Ένας αξιολογικός αριθμός από σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές βασίζονται στις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών. Η πιο αξιοσημείωτη από αυτές είναι η ελαστικότητα, η ιδιότητα ενός υλικού να παραμορφώνεται αρκετές φορές χωρίς να σπάει και να επιστρέφει στο αρχικό του σχήμα και μέγεθος όταν η τάση παύει να υπάρχει. Επίσης σημαντικά είναι η σκληρότητα και η ολκιμότητα στα ημικρυσταλλικά και τα υαλώδη πολυμερή και η αντοχή των ημικρυσταλλικών και υγροκρυσταλλικών πολυμερών. Αυτές οι ιδιότητες, συνδυασμένες με το μικρό ειδικό βάρος και την επεξεργασιμότητα, έχουν αποτελέσει βάση για ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών. Οι ρεολογικές ιδιότητες των πολυμερών είναι το κλειδί στο σχεδιασμό διεργασιών όπως η εκβολή, όπου μορφοποιούνται προϊόντα για χρήση στην καθημερινή μας ζωή και σε προχωρημένες τεχνολογίες. Οι ιδιότητες διαπερατότητας των πολυμερών είναι σημαντικές στο σχεδιασμό μεμβρανών για διάλυση αίματος (blood dialysis) και βιομηχανικούς διαχωρισμούς αερίων. Οι επιφανειακές ιδιότητες

των πολυμερών και των συμπολυμερών είναι κρίσιμες στην ευρεία χρήση τους ως συγκολλητικών ουσιών, επικαλύψεων με ελεγχόμενη διαβρεξιμότητα (wettability) και βιοσυμβατών υλικών, καθώς και ως συστατικών γαλακτωμάτων και αιωρημάτων. Οι οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των πολυμερών είναι σημαντικές σε κοινά προϊόντα όπως τα παράθυρα από πλεξιγκλάς και η διαφανής ταινία συσκευασίας, καθώς και σε πιο προηγμένες εφαρμογές όπως οι πολυμερικές δίοδοι που εκπέμπουν φως και οπτικοί διακόπτες.[1,4]

1.2 Ελαστομερή

Τα ελαστομερή είναι πολυμερή που εμφανίζουν ελαστική απόκριση σε μεγάλες παραμορφώσεις. Γενικά έχουν μικρό μέτρο Young και υψηλό λόγο επιμήκυνσης σε σύγκριση με άλλα υλικά. Ο όρος ελαστομερές ο οποίος εξάγεται από το «ελαστικό πολυμερές» και χρησιμοποιείται εδώ εναλλακτικά προς τον όρο rubber, αν και ο δεύτερος προτιμάται όταν αναφερόμαστε σε βουλκανισμένα πολυμερή. Καθένα από τα μονομερή τα οποία συνδέονται για να σχηματίσουν το πολυμερές, αποτελούνται συνήθως από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Τα ελαστομερή είναι άμορφα πολυμερή τα οποία βρίσκονται πάνω από την θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης. Σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, τα ελαστικά είναι σχετικά μαλακά και παραμορφώσιμα.

Τα ελαστομερή είναι συνήθως θερμοπλαστικά. Οι μακριές πολυμερικές αλυσίδες σχηματίζουν σταυροδεσμούς κατά την διάρκεια της σταυροδέσμευσης όπως για παράδειγμα κατά την διάρκεια του βουλκανισμού. Η ελαστικότητα προκύπτει από την ιδιότητα των αλυσίδων να αναδιατάσσονται ώστε να κατανέμουν την τάση που τους ασκείται. Οι ομοιοπολικοί σταυροδεσμοί εξασφαλίζουν ότι το ελαστομερές θα επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση όταν η τάση πάψει να ασκείται. Ως αποτέλεσμα αυτής της ελαστικότητας, τα ελαστομερή μπορούν να επιμηκυνθούν από 5% έως 700% του αρχικού τους μήκους, ανάλογα πάντα από τι υλικό είναι το ελαστομερές. Οι επιδράσεις της θερμοκρασίας είναι παρούσες στην ελαστικότητα ενός πολυμερούς. Ελαστομερή τα οποία ψύχθηκαν σε μια υαλώδη ή κρυσταλλική φάση θα έχουν λιγότερο κινητικές αλυσίδες και συνεπώς μικρότερη ελαστικότητα, σε σύγκριση με αυτά που είναι εντελώς άμορφα και παραμορφώνονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από αυτή της υαλώδους μετάβασης τους.

Η ελαστικότητα των ελαστομερών (rubber elasticity) είναι μια μοναδική ιδιότητα που επιδεικνύουν τα ελαστομερή. Αυτά τα υλικά μπορούν να υποβληθούν σε μεγάλες παραμορφώσεις (έως και 10 φορές το αρχικό τους μήκος) κάτω από τάση χωρίς να υποστούν ρήξη. Επιπρόσθετα, όταν η δύναμη που τα παραμορφώνει πάψει να ασκείται, ξαναγυρνάνε αμέσως στην αρχική τους κατάσταση. Η παρουσία αλυσίδων μεγάλου μήκους είναι απαραίτητη συνθήκη αλλά δεν αρκεί από μόνη της. Επίσης χρειάζονται μεγάλη ευκαμψία στις αλυσίδες, σταθερή δομή αλυσίδας και ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων.

Το 1839, η εταιρεία Goodyear ανακάλυψε ότι το φυσικό καουτσούκ επεξεργασμένο με θείο (βουλκανισμός) παρουσιάζει ελαστικές ιδιότητες. Στον βουλκανισμό, οι αλυσίδες ενώνονται από σταυροδεσμούς θείου ώστε να σχηματίσουν ένα δίκτυο το οποίο θα έχει την δυνατότητα να επανέρχεται μετά από παραμόρφωση την οποία θα έχει υποστεί. Ο Gough, το 1805, είχε ήδη αναφέρει τις σημαντικές θερμοελαστικές ιδιότητες του φυσικού καουτσούκ οι οποίες είναι ότι 1) ένα κομμάτι ελαστομερούς υπό τάση συρρικνώνεται με την θέρμανση και 2) η θερμοκρασία του ελαστομερούς αυξάνεται κατά τη διάρκεια της αδιαβατικής εκτόνωσης. Αυτές οι πρώτες παρατηρήσεις έδωσαν έναυσμα για τη θερμοδυναμική ανάλυση της θερμοελαστικότητας από τον Kelvin, υποστηριγμένο από ένα σύνολο πειραμάτων, πάνω στο βουλκανισμένο φυσικό καουτσούκ, τα οποία διεξήχθησαν από τον Joule. Το 1932, οι Meyer, von Susich και Valko ήταν οι πρώτοι που απέδωσαν την υψηλή ελαστικότητα στην τάση του παραμορφωμένου μορίου να επανέλθει στην αρχική του τυχαία μορφή.[5 ,6 ,7]

Η υψηλή ελαστική παραμόρφωση είναι μια ιδιότητα την οποία βρίσκουμε αποκλειστικά σε υλικά αποτελούμενα από μακριές μακρομοριακές αλυσίδες με ένα μεγάλο αριθμό από αποδεκτές διαμορφώσεις. Πολυμερικές ουσίες οι οποίες δεν είναι ούτε υαλώδεις ούτε κρυσταλλικές είναι ικανές να παρουσιάσουν αυτή την ιδιότητα αν οι αλυσίδες τους είναι σταυροδεσμευμένες μαζί σε ένα σταθερό δίκτυο και αν οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις αλυσίδες είναι ασθενείς. Ένα υαλώδες πολυμερές μπορεί να κατέχει τον ίδιο αριθμό διαμορφώσεων όπως μια ταινία καουτσούκ.

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία ελαστομερών. Διαφέρουν ως προς τη μικροδόμη και μακροδομή των αλυσίδων τους και ως προς τη διεργασία δημιουργίας σταυροδεσμών η οποία χρησιμοποιείται για να παρασκευαστούν. Προκειμένου να εκπληρωθούν συγκεκριμένες απαιτήσεις για εφαρμογές, τα ελαστομερή αναμειγνύονται με διάφορα υλικά πριν την επεξεργασία τους. [5 ,6 ,7]

1.3 Πολυαιθυλένιο

Το πολυαιθυλένιο συντέθηκε για πρώτη φορά από τον Γερμανό χημικό Hans von Pechmann, ο οποίος το παρασκεύασε κατά τύχη το 1898 καθώς θέρμαινε διαζομεθάνιο. Από τότε μέχρι σήμερα το πολυαιθυλένιο έχει βρει εφαρμογή σε χιλιάδες αντικείμενα της καθημερινότητας, αλλά και σε πιο εξεζητημένες χρήσεις. Τα χαρακτηριστικά του πολυαιθυλενίου είναι ότι έχει πολύ μικρό ειδικό βάρος, μάλιστα από τα μικρότερα σε σχέση με τα άλλα πλαστικά. Επίσης έχει πολύ καλές μονωτικές ιδιότητες και είναι χημικά σταθερό. Όσον αφορά τις μηχανικές του ιδιότητες είναι σκληρό και εύκαμπτο. Επίσης είναι θερμοπλαστικό πολυμερές, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η μορφοποίησή του εν θερμώ και συνεπώς να λαμβάνει διάφορα σχήματα, ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται. Κάποιες από τις χρήσεις του πολυαιθυλενίου στην καθημερινότητα είναι οι εξής: κατασκευή πλαστικών σακουλών, δοχεία αποθήκευσης χημικών, γεωργικές χρήσεις όπως στα θερμοκήπια, μονωτικό σε καλώδια. Επίσης έχει και ειδικότερες χρήσεις σε ασπίδες προστασίας από τη ραδιενέργεια σε ατομικούς αντιδραστήρες, σε υποβρύχια και χιλιάδες άλλες εφαρμογές.

Η πρώτη βιομηχανικά πρακτική σύνθεση του πολυαιθυλενίου ανακαλύφθηκε πάλι κατά τύχη το 1933 από τους Eric Fawcett και Reginald Gibson στην ICI στο Northwich της Αγγλίας. Με την εφαρμογή εξαιρετικά υψηλής πίεσης (αρκετές εκατοντάδες ατμόσφαιρες) σε ένα μίγμα αιθυλενίου και βενζαλδεϋδης παράχθηκε και πάλι ένα λευκό κηρώδες υλικό. Επειδή η αντίδραση είχε ξεκινήσει από ίχνη μόλυνσης με οξυγόνο της συσκευής τους, το πείραμα ήταν στην αρχή δύσκολο να αναπαραχθεί. Το 1935 ένας άλλος χημικός της ICI, ο Michael Perrin, ανέπτυξε αυτήν την τυχαία παρατήρηση σε μια αναπαραγωγίσιμη σύνθεση υψηλής πίεσεως για το πολυαιθυλένιο, η οποία έγινε βάση για το βιομηχανικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (low-density polyethylene, LDPE) του οποίου η παραγωγή ξεκίνησε το 1939. [2,3,8]

Η παραγωγή του πολυαιθυλενίου συντελείται με πολυμερισμό αέριου αιθυλενίου και εφαρμόζοντας διάφορες τεχνικές όπως την χαμηλής πίεσης, υψηλής πίεσης ή καταλυτικά. Από την τεχνική σύνθεσης καθορίζεται και ο τύπος πολυαιθυλενίου το οποίο παρασκευάζεται. Η κατηγοριοποίηση των τύπων του πολυαιθυλενίου γίνεται με βάση την πυκνότητά τους. Έτσι προκύπτουν διάφοροι τύποι πολυαιθυλενίου, όπως το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE), το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), το υπερ-υψηλής πυκνότητας (UHDPE), και το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE). Το εύρος των

εφαρμογών που βρίσκει το πολυαιθυλένιο καθιστά εμφανή τη μεγάλη σημασία του. Αυτή η αυξημένη εμπορική σημασία σε συνδυασμό με τις πάρα πολλές δυνατότητες που έχουμε κατά την παρασκευή αυτού κάνει τουλάχιστον προφανείς τους λόγους για τους οποίους υπάρχει τεράστιο ενδιαφέρον για βιομηχανική και ακαδημαϊκή έρευνα γύρω από το υλικό και τις ιδιότητές του. Ακόμα πολύ μεγάλη σημασία έχει ο προσδιορισμός εκείνων των μοριακών χαρακτηριστικών τα οποία είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση συγκεκριμένων ιδιοτήτων αλλά και ο τρόπος με τον οποίο μπορούμε να ελέγξουμε τα συγκεκριμένα μοριακά χαρακτηριστικά ώστε να έχουμε προϊόν με τις επιθυμητές ιδιότητες.[2,3,8]

Προκειμένου να μετατραπεί σε χρήσιμα προϊόντα το πολυαιθυλένιο υφίσταται σχεδόν πάντα μορφοποίηση με τις συνήθεις εν θερμώ τεχνικές ,για παράδειγμα με την τεχνική της εκβολής. Στις συνθήκες της μορφοποίησης το πολυαιθυλένιο βρίσκεται σε μορφή τήγματος και αφού του δοθεί το επιθυμητό σχήμα ψύχεται. Πολλές φορές κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης και ενώ το υλικό είναι τηγμένο δημιουργούνται φυσαλίδες στη μάζα του οι οποίες παραμένουν στο τελικό προϊόν. Αυτό είναι ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο, καθώς μεταβάλλονται οι ιδιότητες του υλικού και κυρίως οι μηχανικές με αποτέλεσμα να μην μπορούμε να εκμεταλλευτούμε άριστα τις ιδιότητες του υλικού. [2,3,8]

1.4 Στόχος της εργασίας

Στόχος της εργασίας αυτής είναι η μελέτη του φαινομένου της σπηλαιώσης σε τυχαία σταυροδεσμευμένο δείγμα και συγκεκριμένα σε δείγμα πολυαιθυλενίου με τέσσερις σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα με χρήση μοριακών προσομοιώσεων MD (Molecular Dynamics) και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με άλλα τυχαία σταυροδεσμευμένα δίκτυα. Επίσης εξετάζεται κατά πόσο είναι δυνατό να σχεδιαστεί ένα πολυμερές με μικρό μέτρο ελαστικότητας.

Η εργασία θα έχει την ακόλουθη διάρθρωση. Αρχικά θα παρουσιαστούν τα βασικά στοιχεία της κλασσικής θεωρίας η οποία σχετίζεται με την περιγραφή του φαινομένου της σπηλαιώσης. Θα ακολουθήσει περιγραφή των εργαλείων που χρησιμοποιήθηκαν, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα σε συνδυασμό με την πειραματική διαδικασία και τέλος τα συμπεράσματα.

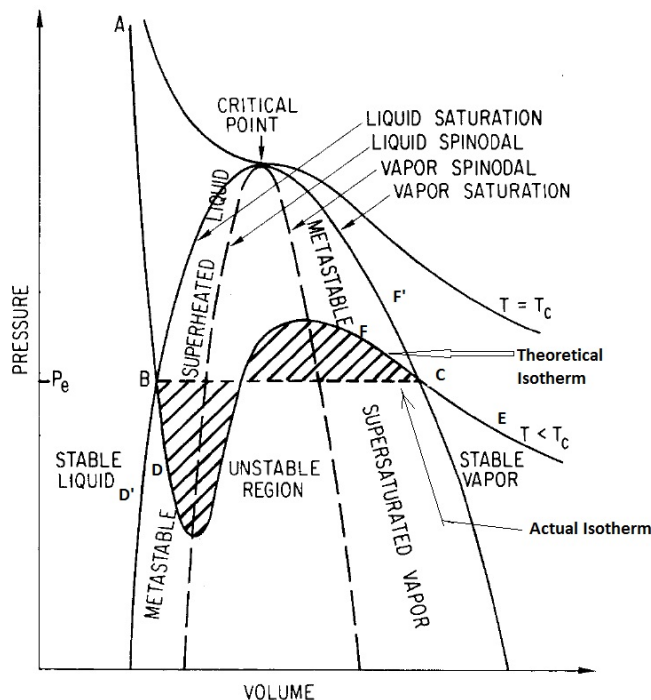
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Σπηλαιώση – Πυρηνοποίηση

2.1.1 Θερμοδυναμική και Σπηλαιώση.

Η περιγραφή των καταστάσεων της ύλης από τη θερμοδυναμική γίνεται μέσω των διαγραμμάτων φάσης. Ένα τυπικό διάγραμμα φάσης ρευστού με άξονες πίεση P και όγκο V φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 1. Τα τμήματα A-B, C-E που φαίνονται πάνω στην ισόθερμη είναι τμήματα ευσταθούς ισορροπίας μιας φάσης και πιο συγκεκριμένα στα A και B έχουμε υγρό, ενώ στα C, E έχουμε ατμό. Η γραμμή κορεσμένου ατμού/υγρού ή binodal οριοθετεί την περιοχή όπου έχουμε ισορροπία δύο φάσεων (εντός της binodal) σε σχέση με την περιοχή όπου μια μόνο φάση είναι ευσταθής. Πάνω στην binodal το υγρό και ο ατμός αντιπροσωπεύουν τις δύο οριακές καταστάσεις (κορεσμένο υγρό B, κορεσμένος ατμός C), σε κάθε μια από τις οποίες το σύστημα μπορεί να οδηγηθεί με αφετηρία την άλλη μέσω ασταθών και μετασταθών καταστάσεων μιας φάσης με διαδοχικές ισόθερμες εκτονώσεις κατά τον τρόπο που προβλέπεται από τις θεωρητικές ισόθερμες καμπύλες που υπολογίζονται βάσει μιας καταστατικής εξίσωσης. Σε ένα φυσικό σύστημα μακροσκοπικής έκτασης στην πραγματικότητα, επειδή ακριβώς αυτές οι ενδιάμεσες καταστάσεις είναι ασταθείς και μετασταθείς, δεν έχουμε την πορεία που προβλέπεται από την θεωρητική ισόθερμη αλλά έχουμε μια ευθεία οριζόντια γραμμή που ενώνει το κορεσμένο υγρό και τον κορεσμένο ατμό (στα οποία οι πιέσεις είναι ίδιες, δηλαδή ισχύει $P_g = P_l$, ίση με την τάση ατμών στην επικρατούσα θερμοκρασία), μέσω της οποίας οδηγείται το σύστημα απ' την μια κατάσταση στην άλλη. Καθώς κινούμαστε κατά μήκος της οριζόντιας γραμμής BC, το σύστημα σε ευσταθή ισορροπία αποτελεί φυσικό μείγμα κορεσμένου ατμού και κορεσμένου υγρού, με το κλάσμα που είναι ατμός να γίνεται όλο και μεγαλύτερο και το κλάσμα που είναι υγρό να γίνεται όλο και μικρότερο. Η ισορροπία αυτή μεταξύ των δύο φάσεων δεν αποκαθίσταται πάντα αμέσως μόλις φτάσουμε στο σημείο B. Πάνω στη συνδετική γραμμή BC έχουμε διαχωρισμό της

μιας ασταθούς/μετασταθούς φάσης (που προβλέπεται από τη θεωρητική ισόθερμη για τον ίδιο όγκο του συστήματος) σε δυο ομογενείς φάσεις σε ισορροπία.



Σχήμα 2: Διάγραμμα φάσης.[9]

Η οριζόντια αυτή γραμμή που ενώνει τις δυο κορεσμένες καταστάσεις B και C μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας τις συνθήκες ισορροπίας των δυο φάσεων ($T_g = T_l$, $\mu_g = \mu_l$, $P_g = P_l$ για οριζόντια διεπιφάνεια υγρού-ατμού) και την κατασκευή με χρήση ίσων εμβαδών του Maxwell πάνω στην ισόθερμη. Στην περίπτωση που έχουμε σφαιρική διεπιφάνεια να χωρίζει τις φάσεις υγρού και ατμού, τότε η συνθήκη για την μηχανική ισορροπία αλλάζει και παίρνει μορφή :

$$P_g - P_l = \frac{2\gamma}{r} \quad (1)$$

Όπου “ γ ” είναι η επιφανειακή τάση και “ r ” η ακτίνα της σφαίρας στην οποία ανήκει η διεπιφάνεια.

Η καμπύλη η οποία ενώνει μεταξύ τους όλα τα ελάχιστα και όλα τα μέγιστα των ισόθερμων για διάφορες θερμοκρασίες ονομάζεται spinodal. Αποτελείται από δυο κλάδους: αυτόν των ελαχίστων (liquid spinodal) και αυτόν των μέγιστων (vapor

spinodal), οι οποίοι συναντώνται στο κρίσιμο σημείο. Στην περιοχή μεταξύ των δύο κλάδων της spinodal το σύστημα είναι ασταθές, ενώ η περιοχή μεταξύ της binodal και της spinodal ορίζει καταστάσεις στις οποίες το σύστημα είναι μετασταθές. Στην πραγματικότητα το σύστημα είναι αδύνατο να βρεθεί ως μια φάση στην ασταθή περιοχή. Μετασταθείς καταστάσεις μπορούν να παρατηρηθούν, αλλά μόνο αν ληφθεί ιδιαίτερη προσοχή. Αυτό διότι, εκτονώνοντας το υγρό ισόθερμα, όταν αυτό φτάσει στο σημείο κορεσμού του (-σημείο B πάνω στη binodal) υπάρχει μεγάλη πιθανότητα ακαθαρσίες που υπάρχουν μέσα στο υγρό ή διεπιφάνειες με το δοχείο στο οποίο περιέχεται να οδηγήσουν σε ετερογενή πυρηνοποίηση και το σύστημα να σχηματίσει κορεσμένο ατμό (σημείο C της binodal). Έτσι το σύστημα θα καταστεί διφασικό, κινούμενο πάνω στην οριζόντια ευθεία BC καθώς συνεχίζεται η εκτόνωση πέραν του B. Αν, αντίθετα, έχουμε ένα πολύ καθαρό εργαστηριακό δείγμα το οποίο εκτονώνεται ισόθερμα, τότε είναι πιθανό να μην υπάρχουν πυρήνες αρκετοί ή αρκετά μεγάλοι ώστε να πραγματοποιηθεί η εμφάνιση της αέριας φάσης (φαινόμενο της σπηλαιώσης). Τότε το σύστημα θα ακολουθήσει τη θεωρητική ισόθερμη στη μετασταθή περιοχή. Το σύστημα μπορεί, όμως, να βρίσκεται σε αυτή την περιοχή μόνο μέχρις ότου φτάσει στη spinodal (όριο μηχανικής ευστάθειας). Αν ξεπεράσει το όριο αυτό (ελάχιστο στην ισόθερμη που προβλέπεται από την καταστατική εξίσωση), τότε θα πραγματοποιηθεί αναγκαστικά το φαινόμενο της σπηλαιώσης.[9]

2.1.2 Πυρηνοποίηση

Ο όρος πυρηνοποίηση για την περιγραφή του φαινομένου του σχηματισμού τοπικών περιοχών ευσταθούς φάσης εντός μια περιοχής μετασταθούς φάσης [11].

Η κλασική θεωρία της πυρηνοποίησης δέχεται ότι, καθώς πλησιάζουμε την καμπύλη κορεσμού στο διάγραμμα φάσεων, οι στατιστικές διακυμάνσεις της τοπικής πυκνότητας (οι οποίες συμβαίνουν σε όλα τα συστήματα, ευσταθή και μετεσταθή) γίνονται όλο και πιο σημαντικές και πιο μεγάλες. Οι τοπικές δε περιοχές ευσταθούς φάσης εντός της μετασταθούς φάσης που αναφέρονται παραπάνω προέρχονται από αυτές τις διακυμάνσεις. Όμως, στην περιοχή της καμπύλης κορεσμού, οι διακυμάνσεις του όγκου δεν είναι ικανές να δημιουργήσουν αρκετά μεγάλους πυρήνες, εκτός και αν υπάρχουν εξωτερικές ακαθαρσίες, οπότε έχουμε και το φαινόμενο της ετερογενούς πυρηνοποίησης.[10,9]

Η κλασική θεωρία της πυρηνοποίησης προβλέπει την απαραίτητη ενέργεια Gibbs για τη δημιουργία πυρήνα ευσταθούς φάσης (αερίου) εντός της μετασταθούς

φάσης (υγρού). Η ενέργεια Gibbs αυτή για τη δημιουργία σφαιρικού πυρήνα ακτίνας r είναι:

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (P_g - P_l) + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma \quad (2)$$

όπου ο πρώτος όρος μετά την ισότητα εκπροσωπεί το μηχανικό έργο το οποίο εκτελείται από το σύστημα για τη μετατόπιση υγρού όσου ο όγκος της φυσαλίδας και ο δεύτερος όρος αναπαριστά την ενέργεια για τον σχηματισμό διεπιφάνειας.

Η παραπάνω σχέση εμφανίζει μέγιστο. Πιο συγκεκριμένα ο όρος που είναι ανάλογος προς το r^2 , αυξάνει πιο γρήγορα από τον όρο, ο οποίος είναι ανάλογος προς το r^3 για μικρά r . Για τα μεγάλα r συμβαίνει το αντίθετο. Έτσι, αν λάβουμε υπόψη ότι αυτοί οι όροι έχουν αντίθετο πρόσημο, δημιουργείται τελικά ένα μέγιστο για το $\Delta G(r)$ σε κάποιο r το οποίο ονομάζεται κρίσιμη ακτίνα r_c . Το φυσικό νόημα της κρίσιμης ακτίνας είναι ότι, αν δημιουργηθεί ένας πυρήνας (νέας ευσταθούς φάσης) με ακτίνα μικρότερη από την κρίσιμη, τότε ο πυρήνας δεν αναπτύσσεται και εξαφανίζεται επανερχόμενος στην μετασταθή φάση στην οποία δημιουργήθηκε. Αυτό συμβαίνει γιατί περαιτέρω ανάπτυξη του πυρήνα θα οδηγούσε σε αύξηση της ενέργειας Gibbs. Αντίθετα, πυρήνες με ακτίνα μεγαλύτερη ή ίση της r_c αναπτύσσονται σε νέα φάση (ευσταθή φάση για τις δεδομένες συνθήκες) με ταυτόχρονη ελάττωση της ενέργειας Gibbs. Παραγωγίζοντας τη σχέση (2) μπορούμε να υπολογίσουμε την r_c στο σημείο μηδενισμού της παραγώγου. Έτσι προκύπτει για το r_c :

$$P_s - P_l = \frac{2\gamma}{r_c} \quad (3)$$

Στην παραπάνω σχέση το P_g αντικαταστάθηκε από το P_s γιατί απ' αυτήν την οριακή κατάσταση και μετά το αέριο θα βρίσκεται στην τάση ατμών, P_s , για την δεδομένη θερμοκρασία (όπως προβλέπει η θερμοδυναμική).

Λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση μεταξύ των δύο φάσεων στην ισορροπία:

$$\Delta G^{eq}(r) = -\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \frac{2\gamma}{r} + 4\pi \gamma r^2 \leftrightarrow \Delta G^{eq}(r) = \frac{4}{3} \pi \gamma r^2 \quad \forall r \geq r_c \quad (4)$$

Εκτεταμένη απόδειξη αυτής αλλά και των παρακάτω σχέσεων υπάρχει στη βιβλιογραφία.[11] Η σχέση 2.1 δείξαμε ότι ισχύει και για πυρήνες με ακτίνα ίση της κρίσιμης. Έτσι και η παραπάνω σχέση ισχύει για πυρήνες με ακτίνες μεγαλύτερες ή ίσες της κρίσιμης. Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε την ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για τον σχηματισμό φυσαλίδων ικανών να αναπτυχθούν.

2.1.3 Σπηλαίωση και εμφάνιση του φαινομένου στην πράξη.

Αντιμετωπίζοντας συνολικά όλα τα παραπάνω στοιχεία μπορούμε να δώσουμε τον παρακάτω ορισμό για την σπηλαίωση:

Με τον όρο σπηλαίωση περιγράφεται γενικά το φαινόμενο της δημιουργίας και ανάπτυξης φυσαλίδων (ή αλλιώς κοιλοτήτων) σε ένα υλικό. [12]

Στην πράξη οι φυσαλίδες μπορούν να δημιουργηθούν εξ αρχής από το φαινόμενο της πυρηνοποίησης ή για διάφορους λόγους να προϋπάρχουν στο υλικό και με την επίδραση διαφόρων παραγόντων να διασταλούν και να γίνουν ορατές. Οι κοιλότητες αυτές μπορεί να αιωρούνται μέσα στο υλικό, μπορεί όμως να είναι και παγιδευμένες σε μικρές οπές ή να βρίσκονται σταθερές πάνω στην επιφάνεια του υλικού. Η διαστολή των μικροσκοπικών φυσαλίδων που δημιουργήθηκαν ή που προϋπήρχαν μπορεί να συμβεί είτε με μείωση της πίεσης είτε με αύξηση της θερμοκρασίας .

Μια κατηγοριοποίηση με βάση τον τρόπο, με τον οποίο παράγονται οι φυσαλίδες και συμβαίνει το φαινόμενο της σπηλαίωσης στην πράξη όταν δεν έχουμε εσκεμμένη μείωση της πίεσης παρουσιάζεται από τον F.R Young. Ο Young ξεχωρίζει το φαινόμενο της δημιουργίας της σπηλαίωσης με τα εξής κριτήρια: εφαρμογή τάσης και απόδοση ενέργειας. [12]

2.2 Μοριακές προσομοιώσεις

2.2.1 Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής

Οι προσομοιώσεις σε ηλεκτρονικό υπολογιστή είναι ένα μοντέρνο και συνάμα πολύ δυνατό εργαλείο για την επίλυση επιστημονικών προβλημάτων καθώς αριθμητικά πειράματα μπορούν να πραγματοποιηθούν για νέα υλικά χωρίς να χρειάζεται να τα συνθέσεις. Ένας από τους στόχους των προσομοιώσεων είναι να αναπαραχθεί το πείραμα ώστε να αποσαφηνιστούν οι αόρατες μικροσκοπικές

λεπτομέρειες. Οι προσομοιώσεις μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σαν ένα χρήσιμο εργαλείο για προβλέψεις ιδιοτήτων.

Στη μοριακή δυναμική οι εξισώσεις του Νεύτωνα που περιγράφουν την θέση και την ορμή, λύνονται για ένα μεγάλο αριθμό σωματιδίων χρησιμοποιώντας αρκετές φορές τις περιοδικές οριακές συνθήκες. Οι εξισώσεις κίνησης για αυτά τα σωματίδια που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω ενδομοριακών και διαμοριακών δυναμικών μπορούν να λυθούν με ακρίβεια χρησιμοποιώντας διάφορες αριθμητικές μεθόδους ολοκλήρωσης όπως την μέθοδο Verlet. Η μοριακή δυναμική εκτιμά αποτελεσματικά διάφορες ρυθμιστικές ιδιότητες και δυναμικές ποσότητες που δεν μπορούν να υπολογιστούν από την Monte Carlo.

Πραγματοποιούμε προσομοιώσεις σε υπολογιστές με την ελπίδα να καταλάβουμε τις ιδιότητες συγκροτημάτων μορίων με βάση τη δομή και τις μικροσκοπικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Αυτό λειτουργεί σαν συμπλήρωμα στα συμβατικά πειράματα, επιτρέποντάς μας να μάθουμε κάτι καινούργιο, το οποίο δεν μπορεί να βρεθεί με άλλους τρόπους. Οι δύο κύριες οικογένειες τεχνικών προσομοίωσης είναι η Μοριακή Δυναμική (MD) και η Monte Carlo (MC). Επιπρόσθετα υπάρχει μια τεράστια ποικιλία από υβριδικές τεχνικές προσομοίωσης που συνδυάζουν στοιχεία και από τις δύο τεχνικές (MD και MC). Το προφανές πλεονέκτημα της MD σε σχέση με την MC είναι ότι παρέχει πρόσβαση στις δυναμικές ιδιότητες του συστήματος όπως συντελεστές μεταφοράς, χρόνο-εξαρτώμενες αποκρίσεις σε διαταραχές, ρεολογικές ιδιότητες και φάσματα.

Οι προσομοιώσεις σε υπολογιστή δρουν ως μια γέφυρα ανάμεσα σε μικροσκοπικές κλίμακες χρόνου και μήκους και στο μακροσκοπικό κόσμο του εργαστηρίου. Οι προσομοιώσεις μας παρέχουν μια προσέγγιση για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων και μπορούμε να καταλήξουμε σε ακριβείς προβλέψεις για την πλειοψηφία των ιδιοτήτων. Οι προβλέψεις είναι ακριβείς με την έννοια ότι μπορούμε να τις κάνουμε όσο ακριβείς θέλουμε, αλλά υπόκεινται πάντα στους περιορισμούς που επιβάλλονται από τους υπολογιστικούς πόρους που διαθέτουμε. Οι προσομοιώσεις παίζουν το ρόλο της γέφυρας και υπό μια ακόμα έννοια: μεταξύ θεωρίας και πειραμάτων. Είναι δυνατό να ελέγξουμε τις προβλέψεις μιας θεωρίας με το να πραγματοποιήσουμε μια προσομοίωση χρησιμοποιώντας το ίδιο μοντέλο. Το μοντέλο αυτό μπορεί να ελεγχθεί με τη σύγκρισή του με πειραματικά αποτελέσματα. Μπορούμε επίσης να πραγματοποιήσουμε προσομοιώσεις σε υπολογιστή υπό ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που είναι πολύ δύσκολο έως αδύνατο να πραγματοποιηθούν στο εργαστήριο.[14]

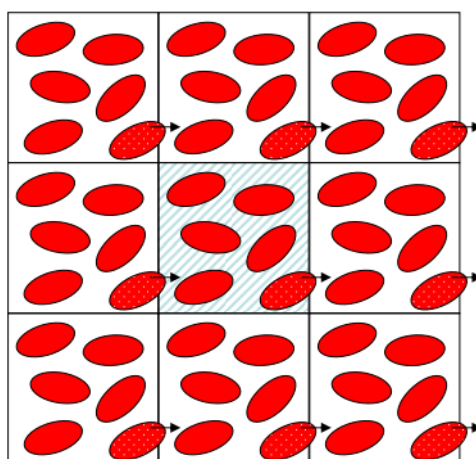
Τελικά μπορεί να θέλουμε να κάνουμε άμεσες συγκρίσεις με πειραματικές μετρήσεις οι οποίες έχουν γίνει σε συγκεκριμένα υλικά. Γι' αυτό το σκοπό, ένα καλό μοντέλο μοριακών αλληλεπιδράσεων είναι πολύ σημαντικό. Ο στόχος της επονομαζόμενης *ab-initio* μοριακής δυναμικής είναι να μειωθούν οι προσαρμοσμένες παράμετροι που επικαλούμαστε στο ελάχιστο. Από την άλλη, μπορεί να ενδιαφερόμαστε σε φαινόμενα γενικής φύσης ή απλά να διακρίνουμε τις καλές από τις ανακριβείς θεωρίες. Όταν πρόκειται για στόχους αυτής της φύσης, δεν είναι απαραίτητο να έχουμε ένα τέλεια ρεαλιστικό μοντέλο αλλά ένα που περιέχει την απαραίτητη και ουσιώδη φυσική μπορεί να είναι αρκετά κατάλληλο. [14]

2.2.2 Περιοδικές οριακές συνθήκες

Μια μοριακή προσομοίωση πραγματοποιείται συνήθως σε ένα μικρό αριθμό μορίων (από μερικές εκατοντάδες έως μερικές χιλιάδες) που αποτελούν το σύστημα που μελετάμε. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της περιορισμένης υπολογιστικής δυνατότητας την οποία διαθέτουμε, αλλά και χάριν απλότητας. Αν τοποθετηθεί ένας τέτοιος αριθμός μορίων σε ένα κουτί, τότε μεγάλο μέρος αυτών, θα βρίσκεται πολύ κοντά στα τοιχώματα αυτού του κουτιού. Σε αυτά τα μόρια θα ασκούνται πολύ διαφορετικές δυνάμεις και λόγω της μεγάλης ποσόστωσής τους θα επηρεάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να μας ενδιαφέρει η συμπεριφορά των σωματιδίων κοντά στα τοιχώματα και οι διεπιφανειακές ιδιότητες. Τότε εκτελούμε προσομοιώσεις παρουσία των τοιχωμάτων. Συνήθως, όμως, ο στόχος μας είναι να μελετήσουμε τις ιδιότητες του καθαρού συστήματος, ελεύθερου από τις επιπτώσεις των τοιχωμάτων. Τότε εφαρμόζουμε ένα τέχνασμα που ονομάζεται περιοδικές οριακές συνθήκες.

Τα σωματίδια τοποθετούνται σε έναν όγκο V (συνήθως σχήματος κύβου ή ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου), ο οποίος ονομάζεται πρωτεύον κουτί ή κελί προσομοίωσης. Το σύστημα που μελετάμε θεωρούμε ότι αποτελείται από το πρωτεύον κουτί περικυκλωμένο από αντίγραφα του (είδωλά του), έτσι ώστε να αναπαριστά ένα μακροσκοπικό δείγμα. Τα εικονικά κουτιά δεν έχουν μόνο το ίδιο μέγεθος και σχήμα με το πρωτεύον αλλά περιέχουν και σωματίδια που είναι είδωλα των σωματιδίων του πρωτεύοντος κουτιού. Τα κελιά χωρίζονται με ανοιχτά όρια ώστε τα σωματίδια να μπορούν ελεύθερα να εξέλθουν ή να εισέλθουν σε οποιοδήποτε κελί. Όταν τα σωματίδια εξέρχονται του πρωτεύοντος κουτιού, οι εικόνες τους εισέρχονται στο κουτί από την απέναντι πλευρά από την οποία έφυγαν. Ο αριθμός των εικονικών

κελιών που χρειάζονται εξαρτάται από την ακτίνα αποκοπής (cut off radius). Αυτή χρησιμοποιείται για να επιταχύνει τους υπολογισμούς, έτσι ώστε ζευγάρια σωματιδίων των οποίων η απόσταση είναι μεγαλύτερη από την ακτίνα αποκοπής έχουν μηδενική ενέργεια αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Με μικρό cut-off, μόνο τα εικονικά κουτιά που είναι γειτονικά με το πρωτεύον κουτί χρειάζεται να θεωρηθούν στον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων. Για τετράγωνα πρωτεύοντα κουτιά σε δύο διαστάσεις, υπάρχουν οχτώ γειτονικά εικονικά κουτιά, ενώ για κύβους στις τρεις διαστάσεις, ο αριθμός των γειτονικών εικόνων είναι 26. [14,15]



Σχήμα 2: Περιοδικές οριακές συνθήκες σε δυο διαστάσεις με το πρωτεύον κελί περικυκλωμένο από τα εικονικά κελιά. Τα μόρια τα οποία φεύγουν από το κελί θα αντικαθίστανται από τα εικονικά, τα οποία θα εισέρχονται από την αντίθετη μεριά.

2.2.3 LAMMPS

Το LAMMPS (Large scale atomic/molecular Massively Parallel Simulator) αναπτύχθηκε αρχικά υπό την αιγίδα του Υπουργείου Ενέργειας των Η.Π.Α. Είναι ένας κλασικός κώδικας που χρησιμοποιείται στη μοριακή δυναμική και, όπως υπονοεί το όνομα του, είναι σχεδιασμένος να τρέχει πολύ καλά σε υπολογιστές που κάνουν χρήση παράλληλης αρχιτεκτονικής. Το LAMMPS μπορεί να μοντελοποιήσει συστήματα με μόνο λίγα σωματίδια έως εκατομμύρια. Επίσης είναι σχεδιασμένο με

τέτοιο τρόπο ώστε να είναι εύκολο να τροποποιηθεί ή να επεκταθεί, όπως με νέα πεδία δυνάμεων, τύπους ατόμων, οριακές συνθήκες, κλπ.

Σε μια γενική εικόνα το LAMMPS ενσωματώνει τις εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα για ένα σύνολο ατόμων, μορίων ή και μακροσκοπικών σωματιδίων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω δυνάμεων μικρής ή μεγάλης εμβέλειας με μια ποικιλία αρχικών και οριακών συνθηκών. Για υπολογιστική αποτελεσματικότητα το LAMMPS χρησιμοποιεί λίστες γειτόνων για να παρακολουθεί τα κοντινά σωματίδια. [16]

2.3 Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

2.3.1 Αναπαράσταση ενοποιημένων ατόμων - TraPPE

Ένα ενοποιημένο άτομο είναι ένα σωματίδιο το οποίο συμπεριλαμβάνει ένα αριθμό ατόμων και μπορεί προσεγγιστικά εκπροσωπήσει τις μοριακές μηχανικές ιδιότητες του συνόλου των ατόμων αυτών, σε μια κλίμακα μεγέθους μεγαλύτερη από την ατομική κλίμακα. Το ονομάζουμε επίσης και ψευδο-άτομο. Το μοντέλο του ενοποιημένου ατόμου είναι μια καλή προσέγγιση για να προσομοιωθούν μοριακά συστήματα στα οποία η διαμοριακή (intermolecular) κίνηση είναι πολύ πιο σημαντική από την ενδομοριακή (intramolecular) κίνηση.

Η ερευνητική ομάδα του J. Ilja Siepmann στο Πανεπιστήμιο της Minnesota ανέπτυξε το πεδίο δυνάμεων TraPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria), το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στην ακαδημαϊκή κοινότητα και στη βιομηχανία. Ο όρος transferable υπονοεί ότι οι παράμετροι του πεδίου δύναμης για ένα δεδομένο χώρο αλληλεπίδρασης θα πρέπει να μπορούν να μεταφερθούν ανάμεσα σε διαφορετικά μόρια και το πεδίο δύναμης θα πρέπει να είναι μεταφέρσιμο σε διαφορετικά καταστατικά σημεία (πχ, πίεσης, θερμοκρασίας, σύνθεσης) και σε διαφορετικές ιδιότητες (πχ, θερμοδυναμικές, δομικές ή μεταφοράς). Η μορφή του TraPPE που επικαλούμαστε εδώ αναφέρεται σε αναπαράσταση ενοποιημένων ατόμων, γι αυτό και χαρακτηρίζεται ως TraPPE-UA. [17]

2.3.2 Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

Φανταστείτε δυο λαστιχένιες μπάλες οι οποίες χωρίζονται από μια μεγάλη απόσταση. Και τα δυο αντικείμενα είναι αρκετά μακριά ώστε να μην αλληλεπιδρούν. Μπορούμε να φέρουμε και τις δύο μπάλες πιο κοντά με ελάχιστη ενέργεια ώστε να αρχίσουν να αλληλεπιδρούν. Μετά το σημείο που επέρχεται η επαφή των σφαιρών γίνεται ολοένα και πιο δύσκολο να μειώσουμε τη μεταξύ τους απόσταση. Ο λόγος είναι ότι θα πρέπει να παρέχουμε ολοένα και μεγαλύτερα ποσά ενέργειας επειδή όσο η μια σφαίρα εισέρχεται στον χώρο της άλλης, οι απωστικές δυνάμεις γίνονται μεγαλύτερες από τις ελκτικές.

Αυτό το σενάριο είναι πολύ παρόμοιο με το τι συμβαίνει σε ουδέτερα άτομα και μόρια και περιγράφεται από το δυναμικό Lennard-Jones.

Η συνάρτηση Lennard-Jones είναι μια διάσημη εμπειρική εξίσωση στην μοριακή δυναμική. Είναι μια προσεγγιστική συνάρτηση η οποία περιγράφει την ενέργεια αλληλεπίδρασης δύο ατόμων σε συνάρτηση της απόστασης των κέντρων τους. Η απλότητα και η ακρίβεια την κάνουν κατάλληλη για προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Η μορφή της είναι ως εξής:

$$U_{ij}^{LJ} = k\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^m \right] \quad (5)$$

Στην οποία το r είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων, το ‘ ε ’ είναι η ενεργειακή σταθερά και το ‘ σ ’ είναι η διάμετρος κρούσης ενός από τα άτομα. Ένα γράφημα της συνάρτησης αυτής δείχνει κάποια σημαντικά χαρακτηριστικά.

Αυτό το μοντέλο προσπαθεί συμπεριλάβει και τις κοντινής εμβέλειας, απωθητικές δυνάμεις λόγω αλληλεπικάλυψης και τις μεγαλύτερης εμβέλειας ελκτικές δυνάμεις διασποράς. Οι μικρής εμβέλειας απωθητικές δυνάμεις αποτρέπουν την ουσία από το να καταρρεύσει από μόνη της, ενώ οι μεγαλύτερης εμβέλειας ελκτικές δυνάμεις περιορίζουν την αποσύνθεση της ουσίας. Η εμβέλεια και η ένταση αυτών των δυνάμεων καθορίζονται από τις τιμές του n και του m . Η τιμή του m την διαλέγουμε ίση με 6, επειδή στη θεωρία του London (London, 1930) ο όρος για την ενέργεια διασποράς μεταβάλλεται για την απόσταση r σαν $1/r^6$. Η τιμή του εκθέτη

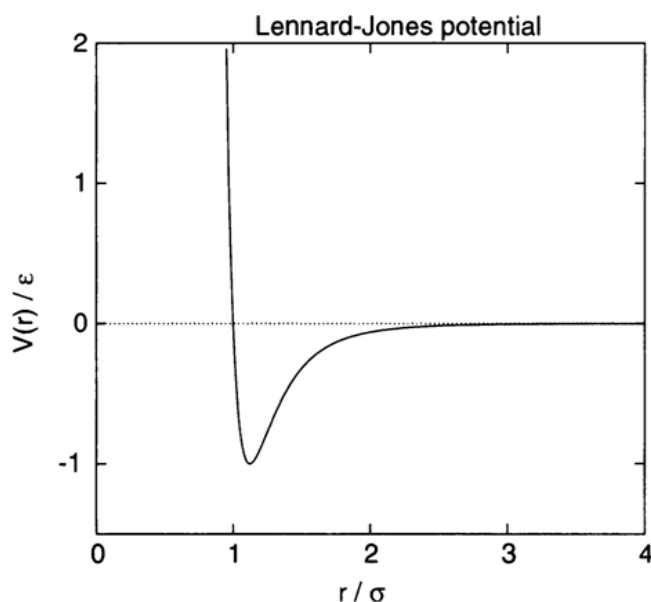
των απωστικών αλληλεπιδράσεων n έχει τεθεί ίση με $n = 2m = 12$. Σε μια προσομοίωση, οι αλληλεπιδράσεις των ζευγών πέρα από την απόσταση αποκοπής r_c συνήθως λαμβάνονται υπόψη στις προσομοιώσεις με τη λεγόμενη «διόρθωση ουράς»

(tail correction). Εναλλακτικά μπορεί να γίνει άθροιση των αλληλεπιδράσεων μέχρι άπειρη απόσταση χρησιμοποιώντας τη χωρική περιοδικότητα του συστήματος-μοντέλου με τη μέθοδο άθροισης Ewald (Ewald summation). Έτσι, το δυναμικό LJ που πρακτικά χρησιμοποιείται στις προσομοιώσεις στην παρούσα εργασία, στα πλαίσια του πεδίου δυνάμεων TraPPE, είναι το δυναμικό Lenard Jones 12 – 6:

$$U_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \text{ για } r_{ij} \leq r_c \quad (6)$$

$$U_{ij}^{LJ} = 0 \text{ για } r_{ij} > r_c$$

Το r_c συνήθως διαλέγεται να είναι 2.3σ , στο οποίο η $U = -0.163\varepsilon$, οπότε όταν $r_{ij} = r_c$ το άτομο j συνεισφέρει ελάχιστα στη δύναμη που ασκείται στο άτομο i .



Σχήμα 3 : Διάγραμμα που απεικονίζει το Lenard - Jones δυναμικό

Με το άθροισμα Ewald (Ewald summation) μπορούμε να υπολογίσουμε μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις παρουσία μεγάλων χωρικών διακυμάνσεων πυκνότητας, όπως εκεί όπου παρατηρείται η σπηλαίωση και προκύπτουν οι ανομοιογένειες στο υλικό με την εμφάνισή της. Όσο αφορά τη μέθοδο tail correction, για αποστάσεις μεγαλύτερες του r_c (cutoff range), θεωρεί πως η πυκνότητα των ατόμων είναι σταθερή και η πιθανότητα να βρεθούν άτομα είναι η ίδια για οποιαδήποτε απόσταση μεγαλύτερη του r_c . Επομένως ενώ για αποστάσεις μικρότερες του r_c η δυναμική

ενέργεια υπολογίζεται για κάθε άτομο i , για αποστάσεις μεγαλύτερες του r_c υπολογίζεται η συνεισφορά στη δυναμική ενέργεια του όλου συστήματος μέσω ολοκλήρωσης.

pseudo-atom	PRF		TraPPE-UA	
	ϵ/k_B [K]	σ [Å]	ϵ/k_B [K]	σ [Å]
CH ₄	140	4.10	148	3.73
CH ₃	96	4.02	98	3.75
CH ₂	57	3.72	46	3.95
CH	36	3.36	10	4.68
C	9	2.44	0.5	6.4

Πίνακας 1 : Σύγκριση των Lennard-Jones παραμέτρων για το PRF και το TraPPE-UA πεδία δυνάμεων.[17]

Οι παράμετροι του πεδίου TraPPE-UA (united atom) που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση σταυροδεσμευμένων πολυαιθυλενίων στην παρούσα διπλωματική εργασία φαίνονται στον Πίνακα 1.

Για το κέντρο αλληλεπίδρασης μεθυλενίου, CH₂, που είναι και το πιο άφθονο στο σύστημά μας η παράμετρος σ (διάμετρος κρούσης) έχει την τιμή 3.95 Å και η παράμετρος $\frac{\epsilon}{k_B}$ (βάθος φρέατος δυναμικού διαιρεμένο με τη σταθερά Boltzmann k_B) έχει την τιμή 46 K .

Σε μικρή απόσταση των κέντρων αλληλεπίδρασης η δυναμική ενέργεια είναι πολύ μεγάλη και θετική, το οποίο αποκαλύπτει ότι αυτή είναι μια μη ευνοϊκή απεικόνιση των κέντρων, όπου τα δυο κέντρα επικαλύπτουν το ένα το άλλο. Σε μεγάλη απόσταση, η δυναμική ενέργεια είναι μικρή και αρνητική. Αυτό δηλώνει ότι σε αυτές τις αποστάσεις το ζευγάρι των κέντρων δέχεται μια σταθεροποιητική επιρροή. Συγκεκριμένα αυτό αντιστοιχεί στην ενέργεια διασποράς London, η οποία προκαλείται από ένα είδος ηλεκτρικής έλξης που είναι γνωστή ως αλληλεπίδραση στιγμιαίου δίπολου-δίπολου. Σε ένα διαχωρισμό ακριβώς στο ‘ σ ’, η ενέργεια είναι στο ελάχιστο. Αυτό είναι το σημείο που το ζευγάρι ατόμων είναι σταθερό και θα παραμείνει σε αυτή τη θέση μέχρι κάποια εξωτερική επιρροή το επηρεάσει.[14,4]

Αλληλεπιδράσεις μεταξύ κέντρων διαφορετικού είδους ακολουθούν τον κανόνα ανάμειξης Lorentz - Berthelot. [15]

2.3.3 Δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

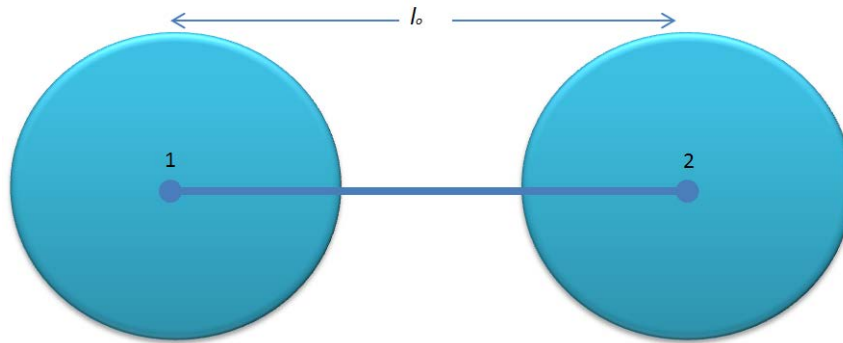
Παρακάτω παρατίθενται τα είδη των συνεισφορών στην ενδομοριακή ενέργεια από ζεύγη (δυναμικό έκτασης δεσμών, stretch), τριάδες (δυναμικό κάμψης γωνιών, bend) και τετράδες (δυναμικό στρέψης, torsion) κέντρων αλληλεπίδρασης κατά μήκος των αλυσίδων. Κάθε άτομο μιας αλυσίδας υπόκειται και στα τρία είδη συνεισφορών που περιγράφονται παρακάτω.

bend	θ_0	k_θ/k_B [K]		
$\text{CH}_x-(\text{CH}_2)-\text{CH}_y$	114	62 500		
$\text{CH}_x-(\text{CH})-\text{CH}_y$	112	62 500		
$\text{CH}_x-(\text{C})-\text{CH}_y$	109.47	62 500		
torsion	c_0/k_B [K]	c_1/k_B [K]	c_2/k_B [K]	c_3/k_B [K]
$\text{CH}_x-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-\text{CH}_y$	0	335.03	-68.19	791.32
$\text{CH}_x-(\text{CH}_2)-(\text{CH})-\text{CH}_y$	-251.06	428.73	-111.85	441.27
$\text{CH}_x-(\text{CH}_2)-(\text{C})-\text{CH}_y$	0	0	0	461.29
$\text{CH}_x-(\text{CH})-(\text{CH})-\text{CH}_y$	-251.06	428.73	-111.85	441.27

Πίνακας 2: Δεσμικές παράμετροι για το πεδίο δυνάμεων TraPPE-UA.[17]

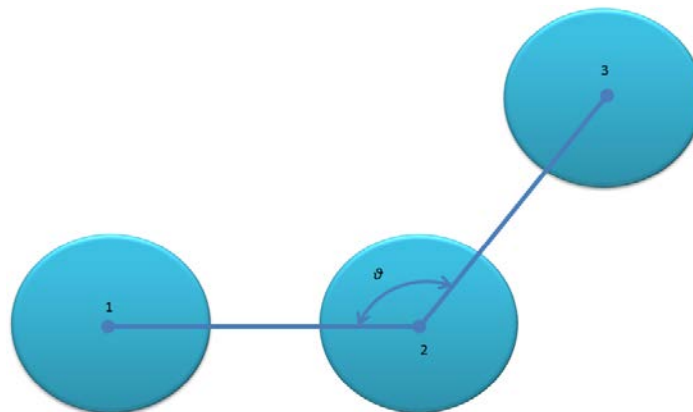
- Η δύναμη του δεσμού μεταξύ δύο ατόμων είναι απλού αρμονικού ταλαντωτή και περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση.

$$U = \frac{k_l}{2} (l - l_0^2) \quad (7), \text{ όπου } k_l \text{ η σταθερά ελατηρίου με } \frac{k_l}{k_B} = 96500 \text{ K και } l_0 = 1.54 \text{ \AA}$$



Σχήμα 4: Δύναμη δεσμού μεταξύ δύο ατόμων

- Οι δυνάμεις μεταξύ τριών ατόμων της γωνίας είναι αρμονικού ταλαντωτή και για το σύστημά μας περιγράφονται από την παρακάτω εξίσωση.

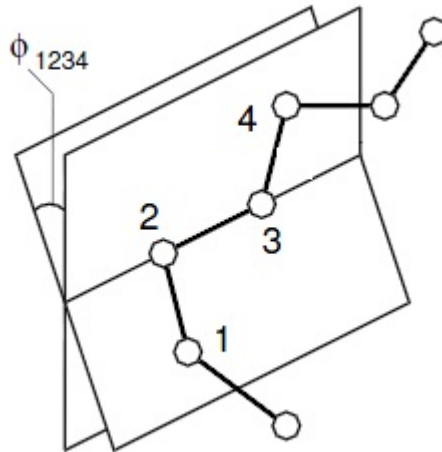


Σχήμα 5: Δυνάμεις μεταξύ τριών ατόμων.

$$U_{bend}(\theta) = \frac{k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2}{2} \quad (8) \quad , \quad \frac{k_{\theta}}{k_B} = 62500 \text{ K}$$

Να σημειωθεί πως παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα οι γωνίες των δεσμών διακυμαίνονται γύρω από μια γωνία ισορροπίας η οποία έχει την τιμή $\theta_0 = 114^\circ$ ή $\theta_0 = 109.47^\circ$. Η διαφορά σε αυτές τις τιμές εξαρτάται από το αν στο σημείο που υπολογίζουμε το δυναμικό υπάρχει σταυροδεσμός η όχι.

- Οι δυνάμεις μεταξύ τεσσάρων ατόμων είναι στροφικού αρμονικού ταλαντωτή



Σχήμα 6: Δυνάμεις στρέψης μεταξύ τεσσάρων ατόμων.

Όσο αφορά τις διεδρες γωνίες περιστροφής γίνεται χρήση του δυναμικού στρέψης:

$$u = c_0 + c_1(1 + \cos \varphi) + c_2(1 - \cos 2\varphi) + c_3(1 + \cos 3\varphi) \quad (9)$$

Πάλι ανάλογα του αν εξετάζουμε σημείο σταυροδέσμωσης ή όχι οι τιμές των παραμέτρων διαφοροποιούνται και προκύπτουν από τον παραπάνω πίνακα για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Επειδή όμως το LAMMPS δεν κάνει χρήση της παραπάνω σχέσης αλλά αυτής :

$$u = \sum_1^5 [A_n \cos \varphi]^{(n-1)} \quad (10)$$

Κάνουμε χρήση της παρακάτω μετατροπής στις σταθερές C_0, C_1, C_2, C_3 :

$$A_1 = C_0 + C_1 + C_2 + C_3$$

$$A_2 = C_1 - 3C_3$$

$$A_3 = -2C_2$$

$$A_4 = 4C_3$$

$$A_5 = 0$$

Τέλος ακολουθεί ένας συγκεντρωτικός πίνακας με τις παραμέτρους από το TraPPE-UA που αφορούν το υπό εξέταση σύστημα για τις δεσμικές όσο και για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

Είδος αλληλεπίδρασης	Περιγραφή από TraPPE-UA
Μη δεσμικές δυνάμεις	<p>Δυναμικό LJ</p> $\frac{\varepsilon_{CH_2}}{k_B} = 46 \text{ K} \quad \sigma = 3.95 \text{ \AA}$ $\frac{\varepsilon_{CH_3}}{k_B} = 98 \text{ K} \quad \sigma = 3.75 \text{ \AA}$ $\frac{\varepsilon_C}{k_B} = 0.5 \text{ K} \quad \sigma = 6.4 \text{ \AA}$
Μήκη δεσμών	<p>Δυναμικό απλού αρμονικού ταλαντωτή</p> $U = \frac{k_l}{2} (l - l_0^2) \quad \frac{k_l}{k_B} = 96500 \text{ K}$ $l_0 = 1.54 \text{ \AA}$
Κάμψη γωνίας δεσμών	<p>Δυναμικό Van der Ploeg & Berendsen</p> $U_{bend(\theta)} = \frac{k_\theta (\theta - \theta_0)^2}{2}$ <p>Σε περίπτωση που δεν έχουμε σταυροδεσμό:</p> $\theta_0 = 114^\circ \quad \frac{k_\theta}{k_B} = 62500 \text{ K}$ <p>Σε περίπτωση σταυροδεσμού:</p> $\theta_0 = 109.47^\circ \quad \frac{k_\theta}{k_B} = 62500 \text{ K}$

Στρέψη δίδρων γωνιών	Δυναμικό στρέψης
	$u = c_0 + c_1(1 + \cos \varphi) + c_2(1 - \cos 2\varphi) + c_3(1 + \cos 3\varphi)$
	Σε περίπτωση σταυροδεσμού:
	$\frac{C_0}{k_B} = 0K, \frac{C_1}{k_B} = 0K, \frac{C_2}{k_B} = 0K,$
	$\frac{C_3}{k_B} = 461.29K$
	Σε περίπτωση που δεν έχουμε σταυροδεσμό:
	$\frac{C_0}{k_B} = 0K, \frac{C_1}{k_B} = 335,03K, \frac{C_2}{k_B} = -68,19K$
	$\frac{C_3}{k_B} = 791,32K$

Πίνακας 3: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων και σχέσεων που χρησιμοποιήθηκαν στη διπλωματική εργασία.

2.4 Μηχανικές ιδιότητες ελαστομερών

2.4.1 Το μέτρο ελαστικότητας του Young (Young's modulus)

Το μέτρο ελαστικότητας του Young είναι μέτρο της ακαμψίας ενός ελαστικού υλικού και χρησιμοποιείται στο μηχανικό χαρακτηρισμό υλικών. Ορίζεται ως ο λόγος της μονοαξονικής τάσης προς τη μονοαξονική επιμήκυνση στα όρια τάσης στα οποία ισχύει ο νόμος του Hooke. Στη μηχανική του στερεού (solid mechanics), η κλίση της καμπύλης τάσης-επιμήκυνσης σε οποιοδήποτε σημείο ονομάζεται tangent modulus. Το tangent modulus του γραμμικού μέρους μιας καμπύλης τάσης-επιμήκυνσης ονομάζεται μέτρο ελαστικότητας του Young. Μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά από την κλίση μιας τάσης-επιμήκυνσης καμπύλης η οποία έχει δημιουργηθεί με δοκιμές εφελκυσμού πάνω σε ένα δείγμα του υλικού για μικρές παραμορφώσεις.

Συνήθως το μέτρο Young ονομάζεται και απλά μέτρο ελαστικότητας, επειδή είναι το πιο κοινό μέτρο ελαστικότητας που χρησιμοποιείται. Υπάρχουν και άλλα μέτρα, όπως το μέτρο όγκου (bulk modulus) και το μέτρο διάτμησης (shear modulus).

Το μέτρο ελαστικότητας του Young είναι ο λόγος της τάσης η οποία έχει μονάδες πίεσης και της επιμήκυνσης η οποία είναι αδιάστατη. Επομένως το μέτρο του Young έχει μονάδες πίεσης.

Το μέτρο του Young υπολογίζει την αλλαγή στις διαστάσεις μίας ράβδου η οποία είναι φτιαγμένη από ένα ισοτροπικό ελαστικό υλικό κάτω από εφελκυστικά ή θλιπτικά φορτία. Για παράδειγμα, προβλέπει πόσο ένα υλικό επιμηκύνεται όταν του ασκείται εφελκυστική τάση ή πόσο βραχύνεται όταν συμπιέζεται κατά μια διάσταση. Κάποιοι υπολογισμοί παραμόρφωσης χρειάζονται και άλλες ιδιότητες των υλικών, όπως το μέτρο διάτμησης ή το λόγο του Poisson και την πυκνότητα.

Για πολλά υλικά το μέτρο του Young είναι πρακτικά σταθερό για ένα εύρος παραμορφώσεων. Αυτά τα υλικά ονομάζονται γραμμικά και υπακούουν στο νόμο του Hooke. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι το ατσάλι, τα ανθρακονήματα και το γυαλί.[14,18,19]

Το μέτρο του Young, E , το υπολογίζουμε από την κλίση στο διάγραμμα $\sigma(\varepsilon)$ στη γραμμική περιοχή αυτού η οποία αντιστοιχεί σε μικρές παραμορφώσεις.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0} = \frac{FL_0}{A_0\Delta L} \quad (11)$$

Όπου:

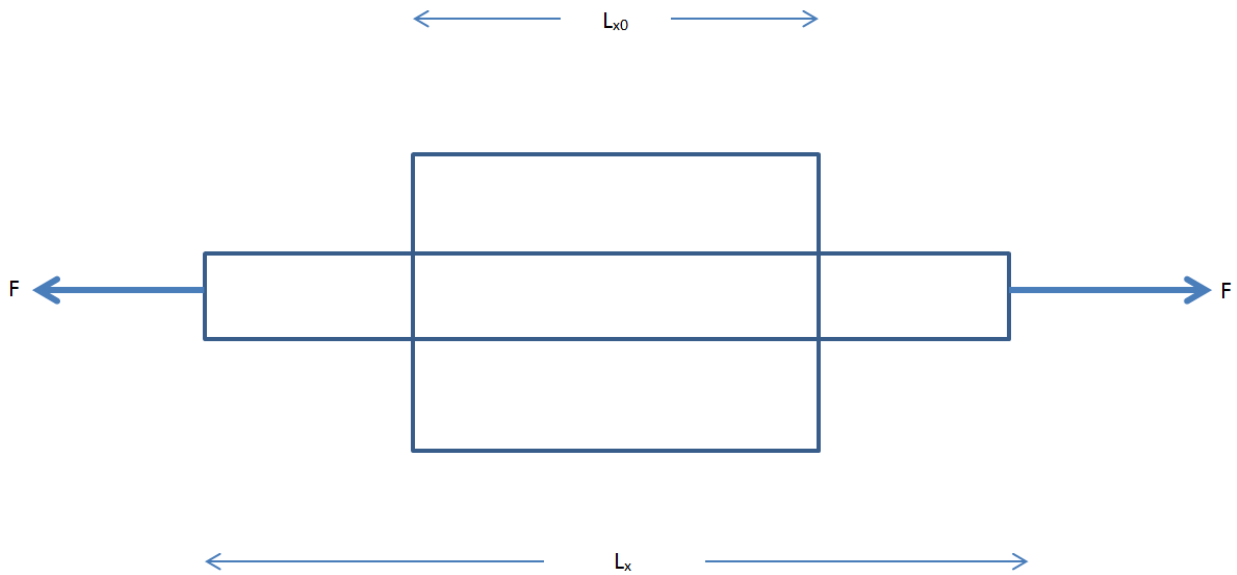
E : το μέτρο του Young

F : η δύναμη που ασκείται στο δοκίμιο

A_0 : η επιφάνεια μέσω της οποίας ασκείται η δύναμη

ΔL : το πόσο αλλάζει το μήκος του δοκιμίου

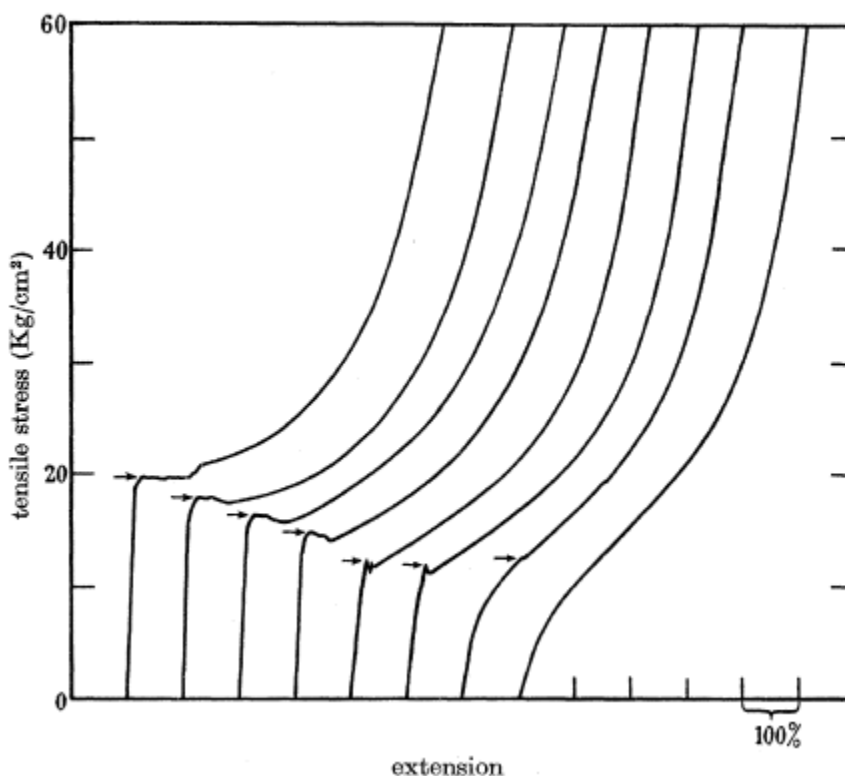
L_0 : το αρχικό μήκος του δοκιμίου



Σχήμα 7: Διάγραμμα μονοαξονικής επιμήκυνσης με την παραμόρφωση : $\epsilon_{xx} = \frac{L_x - L_{x0}}{L_{x0}}$

2.4.2 Μελέτη φαινομένου σπηλαίωσης από A.N Gent

Κατά την διάρκεια πειραμάτων τα οποία πραγματοποίησαν οι A.N Gent και P.B Lindley διερευνώντας την αντοχή σταυροδεσμευμένων ελαστομερικών κυλίνδρων σε εφελκυσμό, παρατήρησαν ένα ασυνήθιστο φαινόμενο. Η αστοχία που παρατηρήθηκε συνίστατο, σε ξαφνική εμφάνιση εσωτερικών ατελειών σε ένα καλώς προσδιορισμένο και σχετικά χαμηλό εφελκυστικό φορτίο. Το διάγραμμα το οποίο προέκυψε για την εφαρμοζόμενη εφελκυστική τάση σε συνάρτηση με την επιμήκυνση, από τα πειραματικά δεδομένα του Gent είναι το παρακάτω:



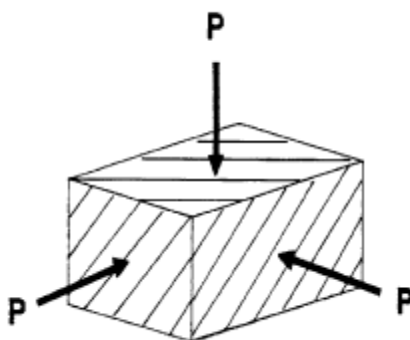
Σχήμα 8: Διάγραμμα πειραματικώς προσδιορισμένων σχέσεων φορτίου επιμήκυνσης για σταυροδεσμευμένους ελαστομερής κυλίνδρους. Τα πάχη των κυλίνδρων από τα αριστερά στα δεξιά : 0.056 , 0.143 , 0.183 , 0.320 , 0.365 , 0.565 , 0.980 cm και διαμέτρου 2.0 cm [19].

Το σημείο στο οποίο συμβαίνει η αστοχία φαίνεται καθαρά από την ασυνέχεια στο παραπάνω διάγραμμα εφελκυστικής τάσης – επιμήκυνσης. Όσο αυξανόταν το πάχος του δείγματος, ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι οι ασυνέχειες γίνονταν όλο και λιγότερο εμφανείς, αν και παρατηρήθηκαν μικρές διακυμάνσεις στο μετρούμενο φορτίο όταν υπερβαίνονταν μια κρίσιμη τιμή φορτίου, οι οποίες διακυμάνσεις δεν φαίνονται στις συγκεκριμένες καμπύλες. Η μέγιστη, επομένως, τιμή του εφελκυστικού φορτίου πριν την πρώτη διακύμανση, η οποία είχε εύρος από μια πτώση σε μια μικρή στιγμιαία παύση, έχει θεωρηθεί ως το χαρακτηριστικό φορτίο θραύσης (characteristic cracking load). Αυτός ο ορισμός παρήγαγε ξεκάθαρες αναπαραγωγίσιμες τιμές η οποίες φαίνονται στο παραπάνω διάγραμμα από τα βελάκια. Ένας αριθμός από δείγματα ανοίχτηκαν μετά από την επιβολή διαφόρων εφελκυστικών φορτίων. Δεν υπήρχε κανένα σημάδι ελαττωμάτων για φορτία μικρότερα από το φορτίο θραύσης που ορίστηκε παραπάνω, ενώ για φορτία που το ξεπερνούσαν έστω και για λίγο, βρέθηκαν καλώς ορισμένες ρωγμές [19].

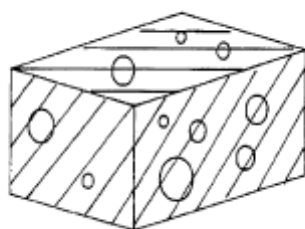
Σε ένα άλλο πείραμα των Gent και Tompkins εξετάζεται πειραματικά ο σχηματισμός και η ανάπτυξη φυσαλίδων σε σταυροδεσμευμένα ελαστομερή. Μια κρίσιμη προϋπόθεση για τον σχηματισμό φυσαλίδων η οποία ισχύει στις περισσότερες

περιπτώσεις είναι ότι η πίεση που ασκείται πρέπει να ξεπερνά την τιμή του $5G/2$, όπου G είναι το μέτρο διάτμησης του ελαστομερούς και επίσης ισχύει ότι $G = E/3$.

Οι φυσαλίδες εμφανίζονται στο εσωτερικό των ελαστομερών κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Για παράδειγμα, όταν ένα αέριο έχει διαλυθεί σε ένα ελαστομερές κάτω από αρκούντως υψηλή πίεση και η πίεση αυτή αρθεί, το αέριο βγαίνει από το διάλυμα εσωτερικά με την μορφή φυσαλίδων όπως δείχνουν και τα παρακάτω σχήματα. [20]



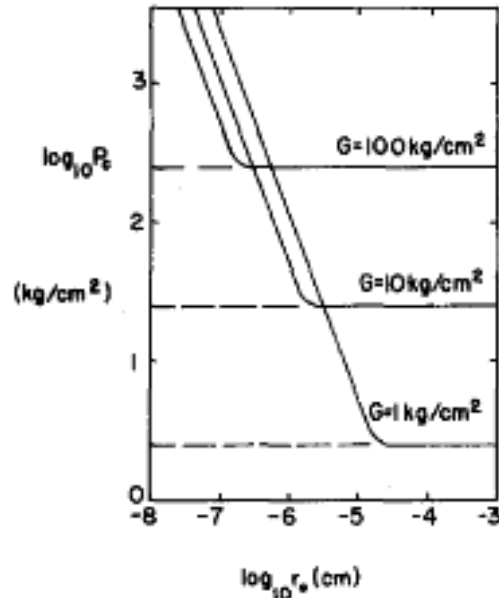
Σχήμα 9: (α) Διάλυση αερίου σε ελαστομερές κάτω από πίεση $P (>P_c)$ [21].



Σχήμα 10: (β) Απελευθέρωση της ασκούμενης πίεσης και εμφάνιση φυσαλίδων στο ελαστομερές [21].

Επίσης με τα πειράματά τους έδειξαν ότι υπάρχει σχέση ανάμεσα στην αρχική ακτίνα της τρύπας και την κρίσιμη πίεση που πρέπει να ασκηθεί για την διόγκωση

αυτής όπως φαίνεται από το παρακάτω διάγραμμα. Καθώς μειώνεται η αρχική ακτίνα της τρύπας αντίστοιχα αυξάνεται και η τιμή της κρίσιμης πίεσης που απαιτείται για τη διόγκωση αυτής. Όπως θα εξηγηθεί και παρακάτω η αρχική ακτίνα της κοιλότητας έχει σημασία στο μέγεθος της ασκούμενης πίεσης που απαιτείται για την διόγκωσή της.



Σχήμα 11: Διάγραμμα κρίσιμη πίεσης, P_c – αρχική ακτίνα τρύπας, r_0 από τα πειράματα σπηλαιώσης ελαστομερών του Gent [20].

Ο Gent είχε βρει πως αν μια σφαιρική κοιλότητα σε ένα ελαστομερές στερεό υπόκειται σε εσωτερική πίεση, θα διασταλεί με τρόπο μη-γραμμικό. Για ένα υλικό το οποίο υπακούει στην απλή μοριακή θεωρία για την ελαστικότητα των ελαστομερών (neo-Hookean solid), η σχέση ανάμεσα στην πίεση P και το λόγο διαστολής (expansion ratio) λ της ακτίνας της κοιλότητας είναι:

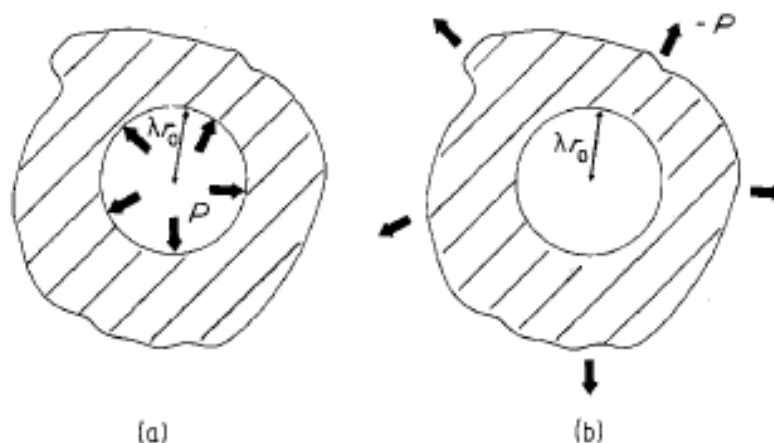
$$\frac{P}{E} = \frac{(5 - 4\lambda^{-1} - \lambda^{-4})}{6} + \frac{\gamma}{r_0 G} \quad (12)$$

Όπου E είναι το μέτρο Young για την ελαστικότητα του ελαστομερούς σε μικρές εφελκυστικές επιμηκύνσεις (tensile strains), G το μέτρο διάτμησης, γ την επιφανειακή τάση και r_0 την αρχική ακτίνα της κοιλότητας. Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης αντιπροσωπεύει την επιφανειακή τάση. Αυτή η σχέση είναι ένας καλός οδηγός και για υλικά τα οποία δείχνουν μια πιο σύνθετη ελαστική συμπεριφορά. Επίσης αυτή η σχέση προβλέπει ότι για μια κρίσιμη πίεση P_c , στην τιμή $5E/6$, μια

προϋπάρχουσα κοιλότητα ακτίνας πολύ μεγαλύτερης του γ/G θα διασταλεί στο άπειρο. Πρακτικά, θα ανοίξει σε σημείο που θα δημιουργήσει μια εσωτερική ρωγμή όταν επιτευχθεί ο μέγιστος βαθμός που το ελαστομερές μπορεί να εφελκυστεί.

Ας εξεταστεί η υπόθεση ότι τα ελαστομερή στερεά υλικά περιέχουν μικρές κοιλότητες οι οποίες αναπτύσσονται σε εσωτερικές ρωγμές με την ελαστική διαστολή. Στη θεώρηση μας θα παραλείψουμε το δεύτερο όρο της εξίσωσης (12), υποθέτοντας ότι η αρχική ακτίνα της κοιλότητας είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να μην παίζει σημαντικό ρόλο η επιφανειακή τάση.

Όταν ελαστομερή υλικά είναι υπερκορεσμένα σε διαλυμένα αέρια σε υψηλή πίεση και η πίεση υπερκορεσμού (super saturation pressure) ξεπερνάει την τιμή του $5E/6$, τότε ξεκινούν να γίνονται ορατές φυσαλίδες στο εσωτερικό. Κάθε φυσαλίδα αντιστοιχεί και σε μια εσωτερική ρωγμή. Όταν εφαρμόζεται στο ελαστομερές μια τοπική διασταλτική τάση (τριαξονική τάση ή αρνητική υδροστατική πίεση) με μέτρο $5E/6$ στο ελαστομερές, τότε εμφανίζονται μεγάλες εσωτερικές ρωγμές. Για ασυμπίεστα υλικά όπως τα ελαστομερή, μια διασταλτική τάση που δρα από απόσταση ισοδυναμεί με πίεση της ίδιας τάξης η οποία δρα εκ των έσω της κοιλότητας.



Σχήμα 12: (α) Σχέδιο σφαιρικής κοιλότητας όπου η πίεση δρα στο εσωτερικό της κοιλότητας το οποίο ισοδυναμεί με (β) την πίεση να δρα αρνητικά και τριαξονικά εκτός της κοιλότητας. [13]

Ωστόσο, όταν ο όγκος του υλικού, το οποίο υπόκειται σε διασταλτική τάση είναι μικρός, η κρίσιμη τιμή της πίεσης είναι μεγαλύτερη του $5E/6$ και γενικά όταν ασκείται τάση μεγαλύτερη από αυτή, εμφανίζονται περισσότερες ρωγμές. Αυτό σημαίνει ότι τα ελαστομερή στερεά περιέχουν κοιλότητες με ένα μεγάλο εύρος μεγεθών, με τις μικρότερες να χρειάζονται μεγαλύτερη πίεση ή τάση από την τιμή του

$5E/6$ για να αναπτυχθούν σε ορατές φυσαλίδες ή ρωγμές και με μόνο τις πιο μεγάλες από αυτές τις κοιλότητες να ανοίγουν σε πίεση $5E/6$. [21,13]

2.4.3 Συναρτήσεις της ενέργειας παραμόρφωσης (Strain energy functions)

Οι συναρτήσεις της ενέργειας παραμόρφωσης (strain energy functions) είναι σχέσεις ανάμεσα στην πυκνότητα της ενέργειας Helmholtz παραμόρφωσης W ανά μονάδα αρχικού όγκου και της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης. Συνήθως βασίζονται σε υποθέσεις ασυμπίεστότητας στο συνεχές υλικό, ισοτροπίας στη μη παραμορφωμένη κατάσταση και σε αντιστρεπτές σχέσεις τάσης – επιμήκυνσης, δηλαδή υποθέσεις τέλει ελαστικότητας.[21]

Η πρώτη σχέση για το W , που της δόθηκε ο όρος neo-Hookean από τον Rivlin εξ' αιτίας της απλότητάς της είναι:

$$W = \left(\frac{G}{2}\right)J_1 \quad (13)$$

Όπου G είναι ένας ελαστικός συντελεστής ίσος με το μέτρο διάτμησης σε μικρές επιμηκύνσεις και το J_1 είναι ένα βαθμωτό μέτρο επιμήκυνσης

$$J_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 \quad (14)$$

Όπου $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ είναι οι λόγοι επιμήκυνσης (οι λόγοι δηλαδή των τεντωμένων προς τα μη τεντωμένα μήκη). Η δεύτερη σχέση για το W , η οποία είναι γνωστή ως μορφή Mooney – Rivlin είναι

$$W = C_1J_1 + C_2J_2 \quad (15)$$

Όπου C_1, C_2 είναι ελαστικοί συντελεστές και ισχύει ότι $G = 2(C_1 + C_2)$ και το J_2 είναι ένα δεύτερο συμμετρικό μέτρο παραμόρφωσης, ανεξάρτητο του J_1 :

$$J_2 = \lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2} - 3 \quad (16)$$

Τα ελαστομερή επιδεικνύουν σκλήρυνση με την παραμόρφωση (strain hardening) σε μεγάλες παραμορφώσεις, πιθανόν γιατί τα μακριά ελαστικά μοριακά στελέχη που αποτελούν το υλικό δεν μπορούν να τεντωθούν επ' άοριστον. Οι παραπάνω συναρτήσεις δεν έχουν αυτή την ιδιότητα και συνεπώς δεν μπορούν να περιγράψουν τη συμπεριφορά των ελαστομερών σε μεγάλες παραμορφώσεις. Γι αυτό χρησιμοποιείται μια εμπειρική εξίσωση του Gent (η απόδειξή της στη βιβλιογραφία

[21]) όπου μπορεί να συμπεριλάβει και την παραπάνω περίπτωση (14) ως όριο για τις μικρές παραμορφώσεις :

$$W = - C_1 J_m \ln \left(1 - \frac{J_1}{J_m} \right) + C_2' \ln \left(\frac{J_2+3}{3} \right) \quad (17)$$

Στην εξίσωση (16), J_m είναι η μέγιστη δυνατή τιμή για το μέτρο της επιμήκυνσης, η οποία αντιστοιχεί σε ένα μέγιστο δυνατό λόγο επιμήκυνσης για τα στελέχη του δικτύου. Οι σταθερές C_1 , C_2' σχετίζονται με το μέτρο διάτμησης για μικρές παραμορφώσεις μέσω της σχέσης:

$$G = 2(C_1 + C_2) = 2 \left[C_1 + \left(\frac{C_2'}{3} \right) \right] \quad (18)$$

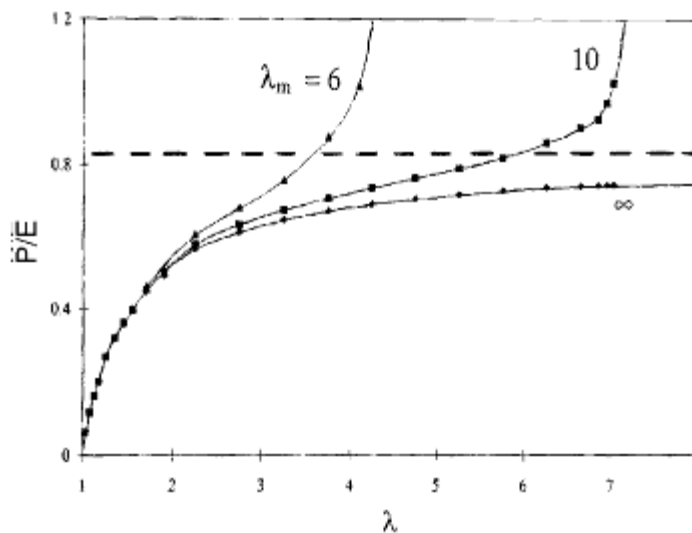
Σε μελέτη που πραγματοποίησε ο A.N Gent στη διόγκωση ενός σφαιρικού κελύφους με παχύ τοίχωμα κατέληξε στην εξής διαφορική εξίσωση για την πίεση (απόδειξη αυτής στην βιβλιογραφία) [21] :

$$\frac{dP}{d\lambda_r} = - \frac{4C_1(\lambda_r^{-2} + \lambda_r^{-5})}{\left[1 - \left(\frac{J_1}{J_m} \right) \right]} - 4C_2' \frac{(1 + \lambda_r^3)}{\lambda_r(2 + \lambda_r^6)} \quad (19)$$

όπου λ_r είναι ο λόγος επιμήκυνσης σε μια ακτινική απόσταση r και το J_1 δίνεται από τον τύπο :

$$J_1 = 2\lambda_r^2 + \lambda_r^{-4} - 3 \quad (20)$$

Ολοκληρώνοντας με χρήση σφαιρικών συμμετριών την παραπάνω διαφορική εξίσωση με συνοριακές συνθήκες ότι $P = 0$ στη μακρινή εξωτερική επιφάνεια όπου το $r \rightarrow \infty$ και το $\lambda_r = 1$ προκύπτουν τα αποτελέσματα του παρακάτω διαγράμματος.



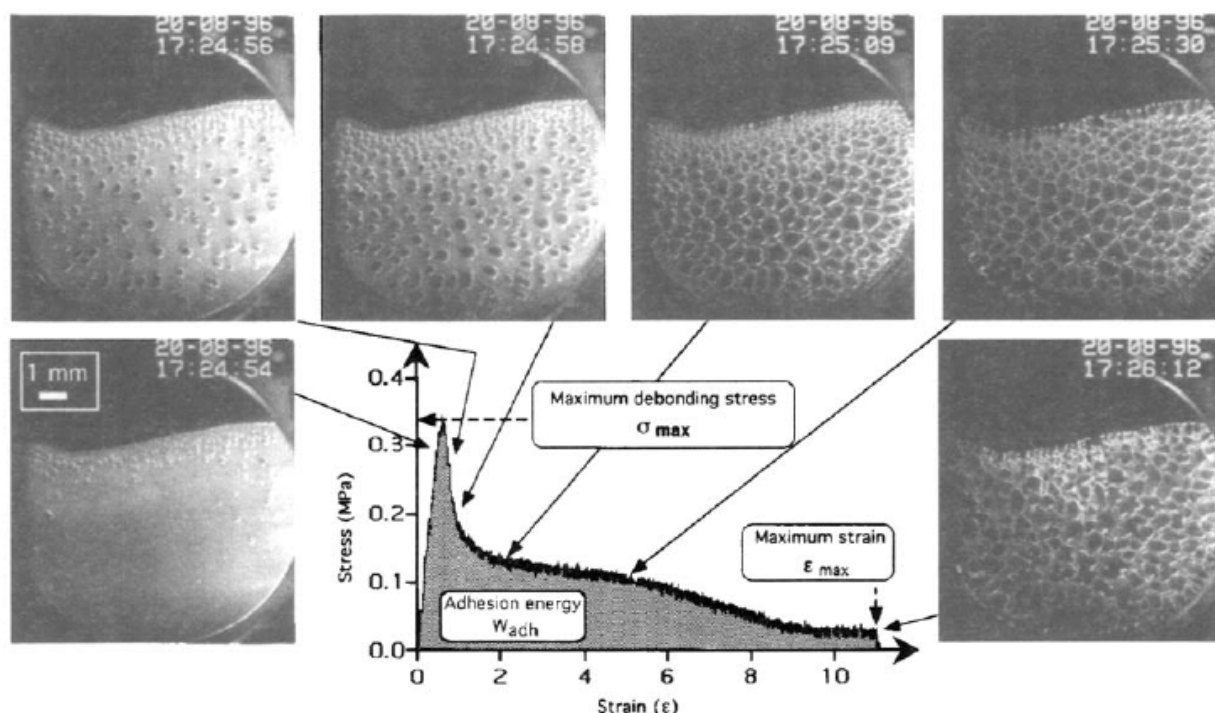
Σχήμα 13: Διάγραμμα σχέσης ανάμεσα στην πίεση διόγκωσης P και στο λόγο διαστολής λ μιας σφαιρικής κοιλότητας σε ένα σφαιρικό κέλυφος πολύ μεγάλης εξωτερικής ακτίνας [21]

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι οποιαδήποτε μικρή κοιλότητα θα επεκταθεί πολύ σε μια πίεση διόγκωσης της τάξεως του $5C_1$, περίπου δηλαδή σε πίεση $5E/6$. Πρακτικά όλα τα ελαστομερή υλικά έχουν βρεθεί πως αναπτύσσουν εσωτερικές ρωγμές όταν είναι υπερκορεσμένα σε αέρια σε πιέσεις περίπου ίσες με E ή ισοδύναμα, όταν υπόκεινται σε υδροστατικές τάσεις αυτής της τάξης. Να σημειωθεί ότι η αρχική ακτίνα της σφαιρικής κοιλότητας δεν εμφανίζεται στην παραπάνω εξίσωση, που περιλαμβάνει μόνο το λόγο επιμήκυνσης (extension ratio) λ των διαστάσεων της κοιλότητας. Επομένως, κοιλότητες όλων των μεγεθών προβλέπεται ότι θα διογκωθούν κατά το ίδιο ποσό. Ωστόσο, επιδράσεις επιφανειακής τάσης τείνουν να σταθεροποιούν τις μικρές κοιλότητες και χρειάζονται μεγαλύτερες πιέσεις για να τις διογκώσουν. [21]

2.4.4 Πειράματα Creton σε μαλακά συγκολλητικά υλικά ευαίσθητα στην πίεση (pressure sensitive adhesives - PSA).

Στα πειράματα που διεξήγαγε ο Constantino Creton στην ESPCI Paris, ανέλυσε την καμπύλη τάσης – επιμήκυνσης, η οποία είναι απαραίτητη για την ποσοτική εκτίμηση των επιδόσεων των PSA. Τη μέτρηση της καμπύλης αυτής (βλ. σχήμα 14) συνδύασε με την παρατήρηση μέσω βίντεο, της διεργασίας απώλειας της συνάφειας (debonding) μέσω του συγκολλητικού.

Μια τυπική σειρά από φωτογραφίες παρατίθεται στο παρακάτω σχήμα για ένα δείγμα το οποίο εξετάστηκε σε θερμοκρασία 25 °C και με ένα ρυθμό απομάκρυνσης των επιφανειών (καθετήρα και υποστρώματος) που συνδέονται μέσω του συγκολλητικού υλικού ίσο προς 10 $\mu\text{m/s}$. Για κάθε φωτογραφία παρατίθεται ταυτόχρονα και η θέση του υλικού στο διάγραμμα τάσης- επιμήκυνσης. Η ανοιχτή γκρίζα περιοχή στις φωτογραφίες δείχνει το τμήμα της επιφάνειας του καθετήρα (probe) που έρχεται σε επαφή με το στρώμα συγκολλητικού (film). Η διεύθυνση παρατήρησης είναι κάθετη προς το επίπεδο του στρώματος. [22]



Σχήμα 14: Καμπύλη τάσης – επιμήκυνσης η οποία δείχνει τη μέγιστη τάση σ_{\max} , τη μέγιστη επιμήκυνση ϵ_{\max} και την ενέργεια συγκόλλησης ανά μονάδα όγκου W_{adh} (γκρίζα περιοχή). Οι φωτογραφίες δείχνουν τα διάφορα στάδια της διεργασίας απώλειας συγκόλλησης (debonding)[22].

Τα στάδια της διεργασίας αποδέσμευσης (debonding) είναι τα εξής :

1. Ομογενής παραμόρφωση του στρώματος συγκολλητικού υπό τάση. Η δύναμη αυξάνεται πολύ γρήγορα σε σχέση με την παραμόρφωση και σε αυτό το σημείο δεν υπάρχουν ακόμα ορατές τρύπες. Αυτό το στάδιο δεν φαίνεται στις φωτογραφίες του σχήματος. Αντιστοιχεί στην αρχική περίπου γραμμική αύξηση της εφελκυστικής τάσης στο διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης.

2. Παρατηρείται πυρηνοποίηση και γρήγορη ανάπτυξη μακροσκοπικών φυσαλίδων. Οι φυσαλίδες πυρηνοποιούνται πρώτα στην περιοχή που ήρθε πρώτα σε επαφή με τον καθετήρα και μετά σχετικά ομογενώς σε όλη την επιφάνεια επαφής. Η πυρηνοποίηση φαίνεται από την πρώτη ως την τρίτη εικόνα από αριστερά.

3. Στο επόμενο στάδιο παρατηρείται πιο αργή ανάπτυξη των φυσαλίδων, μέχρις ότου ολοκληρωθεί η αρχική επιφάνεια επαφής καταλαμβάνεται από τις φυσαλίδες. Όπως παρατηρείται από κάτω από την γυάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα (υπόστρωμα) η δομή των φυσαλίδων μοιάζει με αφρό. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου η τάση μειώνεται σταδιακά και σταθεροποιείται. Αυτό φαίνεται στις δύο κεντρικές φωτογραφίες στο πάνω μέρος του σχήματος 14.

4. Δεν υπάρχει περαιτέρω ορατή αλλαγή στην εικόνα του συστήματος όπως παρατηρείται από κάτω από την αντικειμενοφόρο πλάκα. Καθώς η παραμόρφωση αυξάνει, τα τοιχώματα που χωρίζουν τα κελιά του αφρού που έχει σχηματισθεί μέσα στο συγκολλητικό επιμηκύνονται στην κατεύθυνση εφαρμογής της τάσης χωρίς να σπάνε. Η τιμή της ονομαστικής τάσης (δύναμη δια αρχικής επιφάνειας επαφής) διατηρείται περίπου σταθερή. Οι δύο φωτογραφίες στο άνω δεξιά μέρος του Σχήματος 14 δείχνουν την αρχική και τελική εικόνα αυτού του σταδίου.

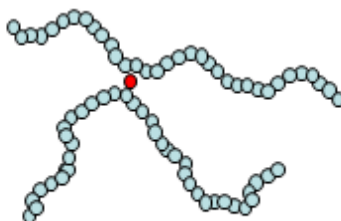
5. Ο αέρας διαπερνάει τις κοιλότητες και τα τοιχώματα ανάμεσα στα κελιά σπάνε σχηματίζοντας μεμονωμένα ινίδια τα οποία επιμηκύνονται τελικά από τον καθετήρα (αστοχία συνάφειας – adhesive failure) ή σπάνε (αστοχία συνοχής – cohesive failure). Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου η ονομαστική τάση μειώνεται αργά προς το μηδέν. Η κάτω δεξιά εικόνα του Σχήματος 14 είναι χαρακτηριστική του τέλους αυτού του σταδίου.[22]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Υπολογιστικό μέρος

3.1 Δημιουργία Δικτύου

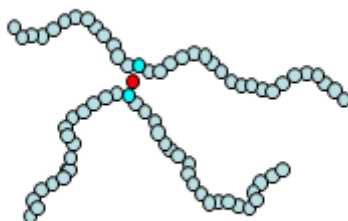
Στην εργασία αυτή διερευνήσαμε τη συμπεριφορά τυχαία σταυροδεσμευμένου πολυαιθυλενίου με την μέθοδο μοριακών προσομοιώσεων Molecular Dynamics. Το σύστημά μας ξεκινάει από 16 αλυσίδες πολυαιθυλενίου σε μορφή τήγματος, κάθε μια από τις οποίες αποτελείται από 500 μονομερή. Μετά τη σταυροδέσμευσή τους προκύπτουν 80 υπο-αλυσίδες. Λέγοντας εδώ μονομερή δεν εννοούμε το μονομερές όπως ορίζεται στην χημεία των πολυμερών αλλά ένα μεθυλένιο CH_2 , αν πρόκειται για το εσωτερικό της αλυσίδας, είτε ένα μεθύλιο CH_3 , αν πρόκειται για τα άκρα της αλυσίδας, ή για απλό άνθρακα αν πρόκειται για σημείο σταυροδεσμού. Δημιουργήθηκε με τέτοιο τρόπο, κάνοντας χρήση του προγράμματος Polysoft το οποίο αναπτύχθηκε από τους A.K Morozinis και C. Tzoumanekas, ώστε κάθε αρχική αλυσίδα να έχει πάντα 4 σταυροδεσμούς. Η διαδικασία που ακολουθεί το Polysoft είναι η εξής.

Βήμα 1:



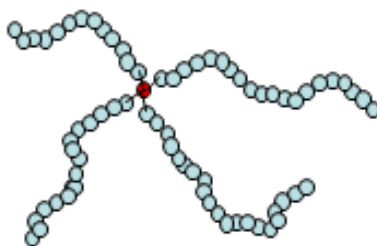
Σχήμα 15: (α) Έστω δύο αλυσίδες του C500. Το κόκκινο σημείο είναι ένα τυχαίο σημείο στο τρισδιάστατο κουτί του οποίου οι συντεταγμένες παράγονται από τον κώδικα με τη βοήθεια μιας γεννήτριας τυχαίων αριθμών που παράγει τις συντεταγμένες.

Βήμα 2 :



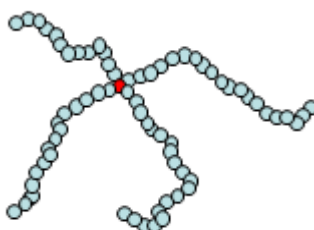
Σχήμα 16: (β) Μόλις τοποθετηθεί αυτό το τυχαίο σημείο εντοπίζονται τα δυο κοντινότερα άτομα άνθρακα σε δυο αλυσίδες. Στο σχήμα φαίνονται με χρώμα ανοιχτο γαλάζιο.

Βήμα 3:



Σχήμα 17: (γ) Στη συνέχεια τα κοντινότερα αυτά άτομα άνθρακα αφαιρούνται και το τυχαίο σημείο δημιουργεί ένα τετράεδρο με τα τέσσερα άτομα άνθρακα που είναι διπλανά των αφαιρουμένων. Στη συνέχεια για να εξισορροπήσει η δομή (τεντωμένοι δεσμοί, λάθος γωνίες κλπ) εκτελείται προσομοίωση MD και καταλήγει στη μορφή του Σχήματος 18.

Βήμα 4:



Σχήμα 18: Τελική μορφή του τυχαίως σταυροδεσμευμένου C500.

Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για τους υπόλοιπους σταυροδεσμούς ανάλογα το πόσους θέλουμε να έχουμε ανά αλυσίδα στο σύστημά μας. Το Polysoft επίσης κάνει έλεγχο αν οι αλυσίδες έχουν συμπληρώσει τον επιθυμητό αριθμό σταυροδεσμών.

3.2 Ιδιότητες Δικτύου

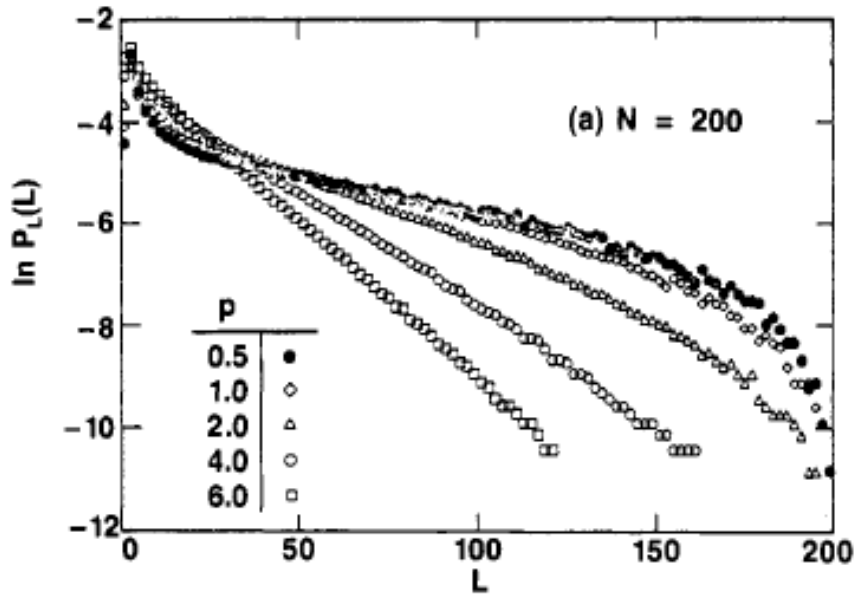
Οι Kremer και Grest στο Max-Planck-Institut für Polymerforschung στο Mainz, έχουν κατασκευάσει τυχαία σταυροδεσμευμένα δίκτυα χρησιμοποιώντας αδροποιημένα μοντέλα πολυμερών και ασχολήθηκε με τις στατιστικές τους ιδιότητες [23]. Μιας και το δίκτυο που πραγματεύεται η διπλωματική εργασία είναι φτιαγμένο με τέτοιο τρόπο ώστε να έχει τέσσερις σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα, δεν θα ασχοληθούμε με την κατανομή των σταυροδεσμών ανά αλυσίδα αλλά με την κατανομή του μήκους N (σε άτομα άνθρακα) των υπο-αλυσίδων ανάμεσα στους σταυροδεσμούς. Για μια τελείως τυχαία διαδικασία η κατανομή αναμένεται να είναι μια απλή εκθετική συνάρτηση $\sim \exp(-N/N^*)$ με το N^* να δίνεται από το μέσο μήκος $\langle N^* \rangle$. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται τα αποτελέσματα για το μήκος των υπο-αλυσίδων N_s , για το μήκος των υπο-αλυσίδων ανάμεσα σε δύο σταυροδεσμούς, N^* , και το μήκος των υπο-αλυσίδων με ένα ελεύθερο άκρο, N_D , και οι αντίστοιχες μέσες τιμές τους για συστήματα με αυξανόμενο αριθμό σταυροδεσμών ανά αλυσίδα. Οι Kremer και Grest παρατήρησαν ότι για μικρό αριθμό σταυροδεσμών ανά αλυσίδα, οι επιδράσεις των ενδομοριακών επαφών είναι ιδιαίτερα σημαντικές και ότι το N^* δεν συμπίπτει με την αντίστοιχη μέση τιμή. Αντίθετα για μεγαλύτερο αριθμό σταυροδεσμών ανά αλυσίδα η κατανομή διέπεται από την εκθετική σχέση σχεδόν σε όλο το εύρος των δεδομένων και το N^* τείνει να συμπέσει ολοένα και περισσότερο με την αντίστοιχη μέση τιμή του. Το ίδιο παρατηρούμε πως συμβαίνει και με τα μήκη των υπο-αλυσίδων και τα μήκη των υπο-αλυσίδων με ένα ελεύθερο άκρο. Οι παρατηρήσεις των Kremer και Grest, όπως φαίνεται από τον παρακάτω πίνακα και διαγραμματικά, επιβεβαιώνουν τα πειραματικά αποτελέσματα που έχουν προκύψει για το σύστημα με τους τέσσερις σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα το οποίο πραγματεύεται η διπλωματική εργασία. Συνδυάζοντας και τα αποτελέσματα από τα συστήματα των C. Tzoumanekas, A.K. Morozinis και D.N Theodorou [25], για συστήματα με τρεις, έξι και δώδεκα σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα, βλέπουμε ότι όντως αυξανόμενης της πυκνότητας των σταυροδεσμών οι τιμές των N^* , N_s , N_D τείνουν να συμπέσουν με τις

αντίστοιχες μέσες τιμές τους επομένως επιβεβαιώνονται και τα υπόλοιπα συστήματα από τη θεωρία των Kremer και Grest για τα τυχαία σταυροδεσμευμένα δίκτυα. [23]

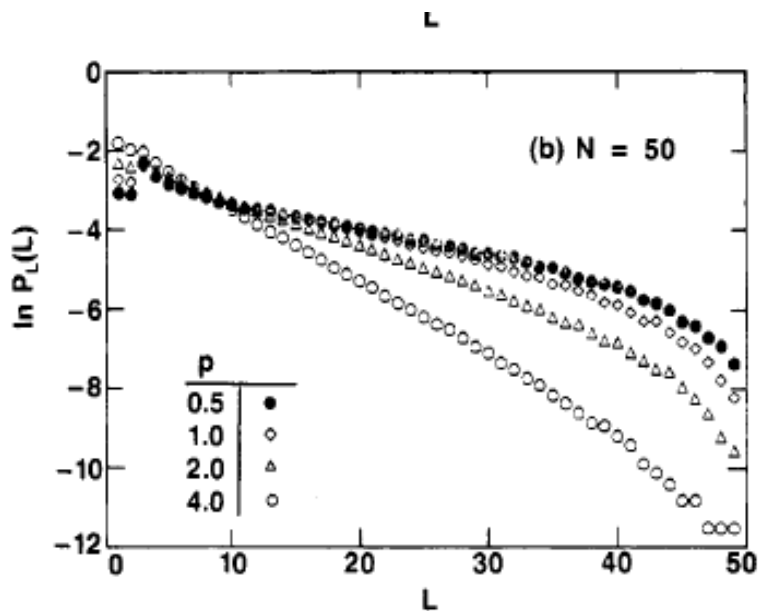
	$\langle N_S \rangle$	N_S	$\langle N^* \rangle$	N^*	$\langle N_D \rangle$	N_D
Cross 3 / Chain	124.82	153.55	124.81	154.92	124.82	152.21
Cross 4 / Chain	99.83	117.94	100.66	119.64	98.59	115.43
Cross 6 / Chain	71.31	81.44	71.74	82.64	70.24	78.43
Cross 12 / Chain	38.46	40.88	38.60	41.17	37.66	39.28

Πίνακας 3: Οι τιμές του μήκους των υπο-αλυσίδων, N_S , του μήκους της υπο-αλυσίδας ανάμεσα σε δυο σταυροδεσμούς, N^* , και του μήκους υπο-αλυσίδας με ένα ελεύθερο άκρο, N_D , και οι αντίστοιχες μέσες τιμές τους για συστήματα με τρεις, τέσσερις, έξι και δώδεκα σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα. Οι τιμές των N_S , N^* και N_D έχουν προκύψει από την προσαρμογή καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα.

Οι Kremer και Grest, στα υπολογιστικά πειράματά που έκαναν πάνω σε τυχαία σταυροδεσμευμένα πολυμερή, κατέληξαν στα παρακάτω διαγράμματα τα οποία και τα χαρακτηρίζουν. Όπως προαναφέρθηκε για μικρές πυκνότητες σταυροδεσμών παρατηρούμε πως η κατανομή δεν ακολουθεί την εκθετική σχέση που προβλέπεται από τη θεωρία, αλλά όσο μεγαλώνει η πυκνότητα σταυροδεσμών, ρ , παρατηρούμε πως η εκθετική σχέση ακολουθείται σε όλο σχεδόν το εύρος των δεδομένων. [23]

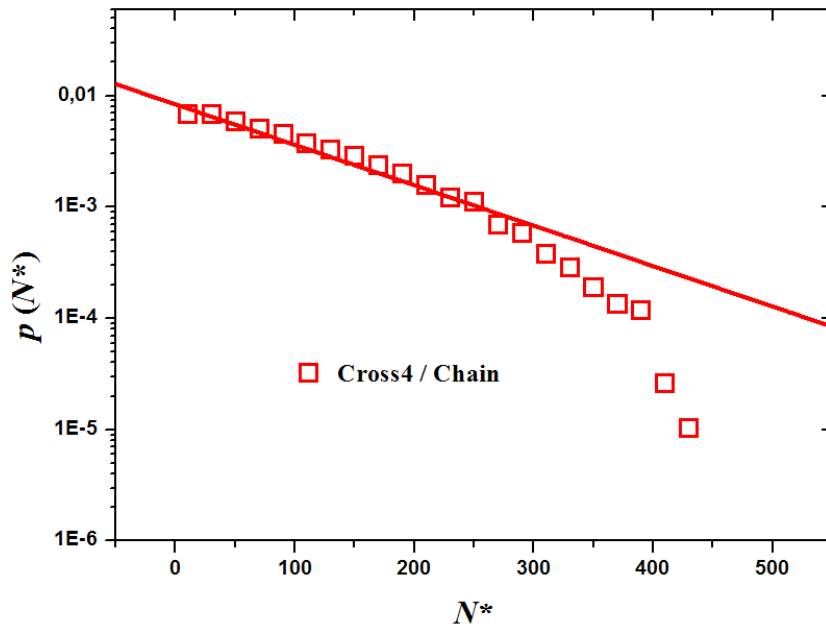


Σχήμα 19: Λογαριθμικό διάγραμμα της πιθανότητας να βρεθούν αλυσίδες μήκους L στο δείγμα σε συνάρτηση με το μήκος αυτών για 0.5 έως 6 σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα και για $N = 200$. [26]



Σχήμα 20: Λογαριθμικό διάγραμμα της πιθανότητας να βρεθούν υπο-αλυσίδες μήκους L στο δείγμα σε συνάρτηση με το μήκος αυτών για 0.5 έως 4 σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα και για $N = 50$. [26]

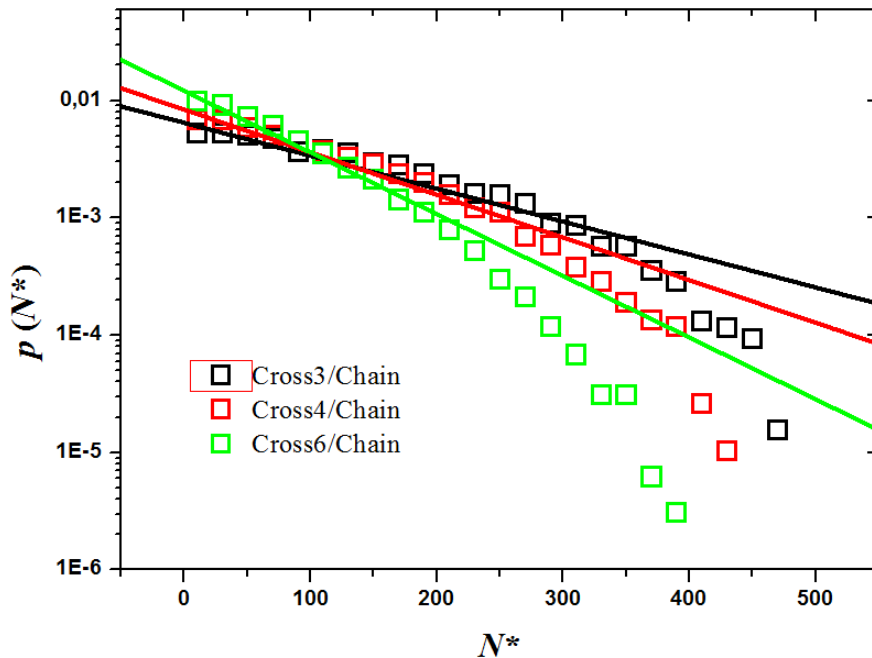
Να σημειωθεί πως τα L , L^* , $\langle L \rangle$ που χρησιμοποιούν οι Kremer και Grest στα διαγράμματά τους και στη βιβλιογραφία είναι τα αντίστοιχα N , N^* , $\langle N \rangle$ που προέκυψαν από την διπλωματική εργασία. Το διάγραμμα για το σύστημά μας, για τους τέσσερις σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα είναι το παρακάτω.



Σχήμα 21: Διάγραμμα κατανομής του μήκους N^* των υπο-αλυσίδων που βρίσκονται μεταξύ δυο σταυροδεσμών σε συνάρτηση με το μήκος αυτών.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε πως, όσο μικρότερο είναι το μήκος των υπο-αλυσίδων ανάμεσα σε δύο σταυροδεσμούς τόσο μεγαλύτερη πιθανότητα υπάρχει να προκύψουν. Επίσης παρατηρούμε πως υπάρχει σχεδόν μια εκθετική (γραμμική σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα) μείωση της πιθανότητας αυτής με την αύξηση του μήκους, επομένως τα δεδομένα μας για αραιά σταυροδεσμευμένα συστήματα ακολουθούν την απλή εκθετική που προβλέπει η θεωρία. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μας με των Kremer και Grest παρατηρούμε την ομοιότητα στα διαγράμματα πιθανοτήτων επομένως τα αποτελέσματα μας επαληθεύονται. Έχουμε, λοιπόν, ισχυρές ενδείξεις ότι έχουμε όντως δημιουργήσει ένα τυχαία σταυροδεσμευμένο δίκτυο.

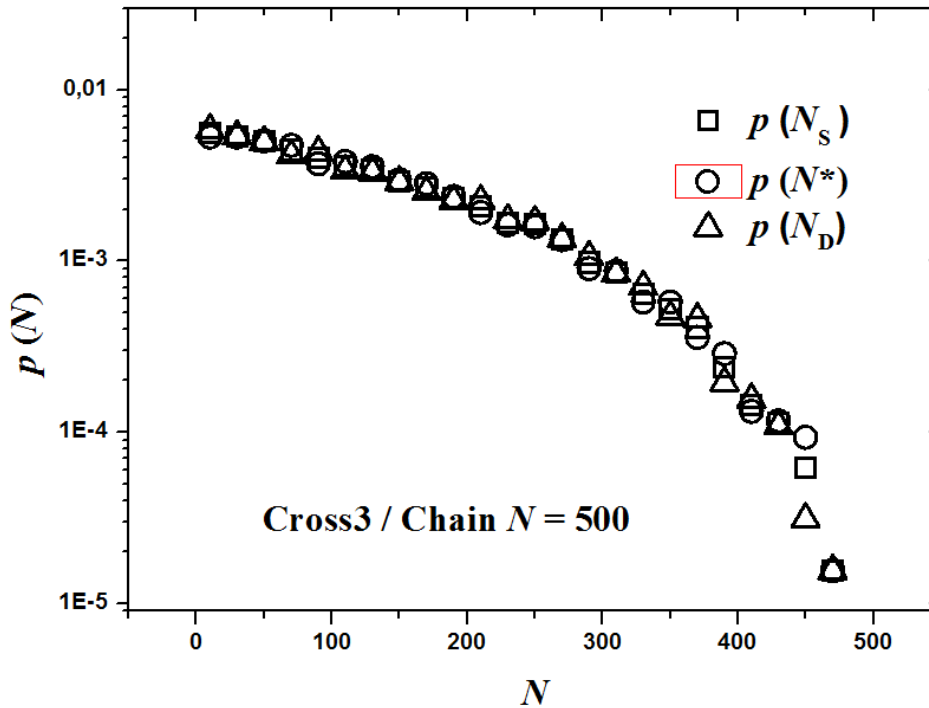
Στο παρακάτω διάγραμμα παρατίθενται συνολικά τα αποτελέσματα για το σύστημά μας συγκριτικά με τα συστήματα με τρεις και έξι σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα των C. Tzoumanekas, A.K. Morozinis και D.N Theodorou [25].



Σχήμα 22: Διάγραμμα κατανομής του μήκους N^* (σε άτομα άνθρακα) των υπο-αλυσίδων που βρίσκονται μεταξύ δύο σταυροδεσμών για συστήματα με τρεις ,τέσσερις και έξι σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα.

Στο παραπάνω διάγραμμα μπορούμε να κάνουμε τις εξής παρατηρήσεις. Αφενός βλέπουμε πως και τα αποτελέσματα και για τα άλλα δυο συστήματα συμφωνούν με αυτά των Kremer και Grest. Επίσης παρατηρούμε ότι για μικρά μήκη N^* είναι πιο πιθανή η ύπαρξη υπο-αλυσίδας μήκους N^* στο σύστημα με 6 σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα από ότι στα υπόλοιπα και για N^* περίπου ίσο με 100 οι πιθανότητες ύπαρξης των υπο-αλυσίδων μήκους N^* στα τρία συστήματα (Cross3/chain , Cross4/chain , Cross6/chain) είναι περίπου ίσες. Από την άλλη μεριά , για πολύ μεγάλα N^* (> 400) ενώ υπάρχει μια μικρή πιθανότητα να υπάρχουν υπο-αλυσίδες μήκους N^* στο σύστημα Cross3/chain, η πιθανότητα να υπάρχουν στο Cross4/chain μειώνεται πολύ και στο Cross6/chain είναι σχεδόν μηδενική. Αυτό είναι λογικό ως συμπέρασμα, μιας και έχουμε δεδομένο αριθμό μονομερών και οι σταυροδεσμοί αυξάνονται.

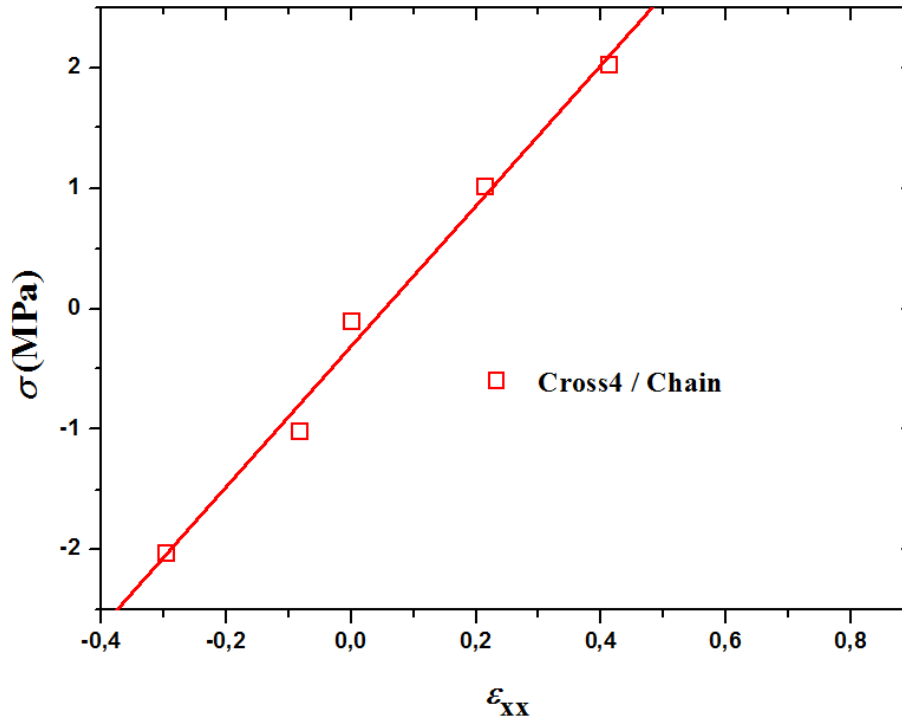
Στο παρακάτω διάγραμμα για το Cross3/Chain σύστημα φαίνεται πως η απλή εκθετική διέπει και το μήκος των στελεχών καθώς και των ελεύθερων άκρων πέραν του μήκους των υποαλυσίδων.



Σχήμα 23: Διάγραμμα κατανομών του $p(N_s)$, $p(N^*)$, $p(N_D)$ συναρτήσει του N .

3.3 Προσομοιώσεις μηχανικής παραμόρφωσης και σπηλαίωσης

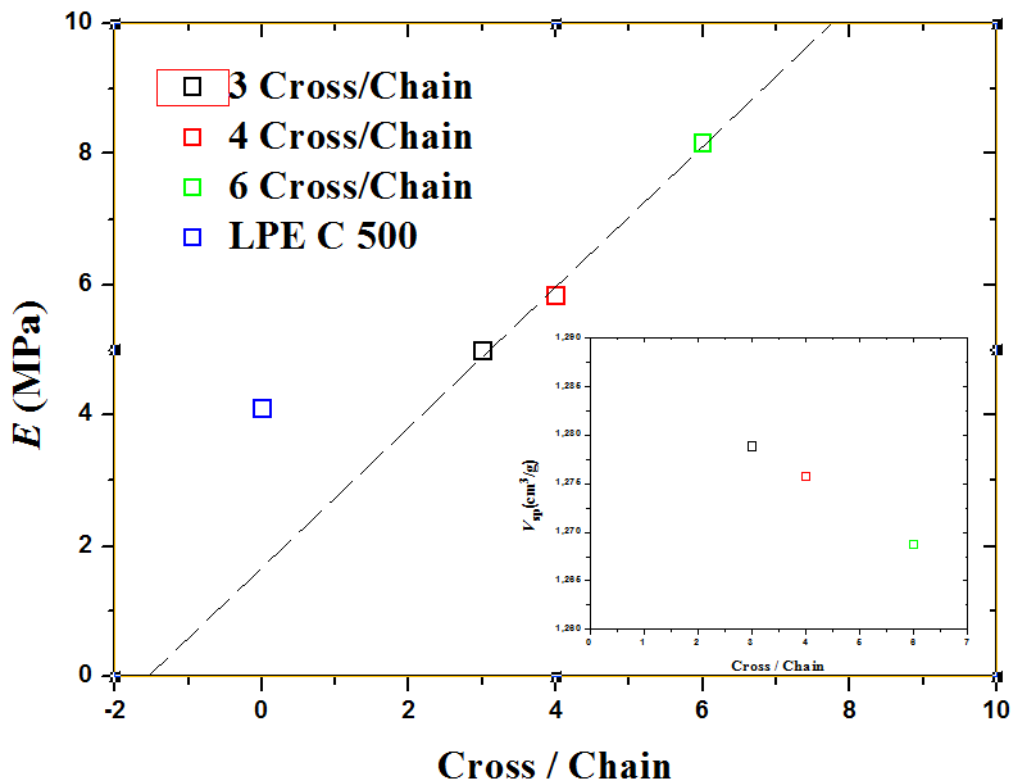
Στη συνέχεια, μετά την δημιουργία του δείγματός μας αφήνουμε το σύστημα να εξισορροπήσει πραγματοποιώντας μια προσομοίωση NPT MD υπό πίεση 0.1 MPa και χρονική διάρκεια 1 ns. Αφού έχει εξισορροπηθεί το σύστημα στη συνέχεια εκτελούμε προσομοιώσεις στις πιέσεις: 0.1 MPa, 1.01 MPa, -1.01 MPa, 2.03 MPa και -2.03MPa οι οποίες πιέσεις εφαρμόζονται κατά τη διεύθυνση x με τις p_{yy} και p_{zz} (πιέσεις κατά την διεύθυνση των αξόνων y και z αντίστοιχα) να είναι ίσες με 0.1 MPa. Με την επεξεργασία των αποτελεσμάτων από τις προσομοιώσεις αυτές προκύπτει το διάγραμμα τάσης – επιμήκυνσης που φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 24 : Διάγραμμα τάσης – επιμήκυνσης.

Προσαρμόζοντας στα πειραματικά μας σημεία μια ευθεία από την κλίση αυτής μπορούμε να υπολογίσουμε το μέτρο Young του συστήματός μας, καθώς, για τις μικρές τάσεις που επιλέξαμε, ισχύει η σχέση $E = \sigma/\epsilon$. Το E προκύπτει ότι ισούται με 5,83 MPa. Με τον ίδιο τρόπο προκύπτει για τα συστήματα των τριών και έξι σταυροδεσμών ανά αλυσίδα με τα οποία ασχολήθηκε ο A.K Morozinis, ότι το E που προέκυψε για το Cross3/Chain είναι 4,98 MPa και για το Cross6/Chain είναι 8,16 MPa.

Με το συνδυασμό των δεδομένων και για τα τρία συστήματα προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα το οποίο μας δείχνει την συσχέτιση ανάμεσα στο μέτρο του Young, E , και τον αριθμό των σταυροδεσμών ανά αλυσίδα.

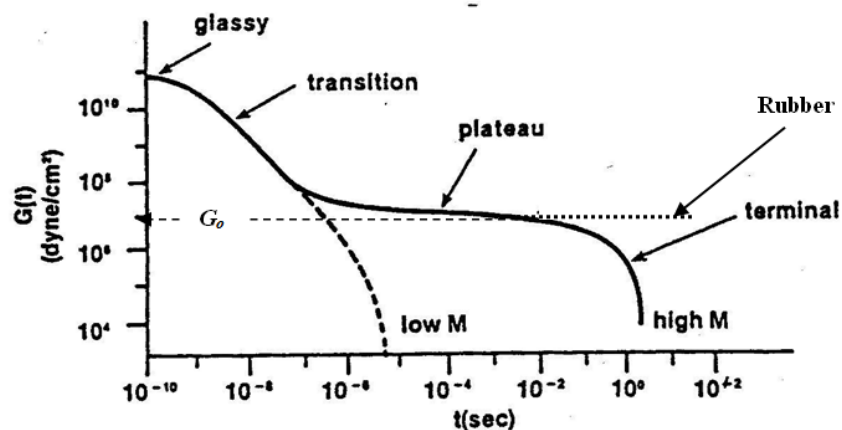


Σχήμα 25: Συγκριτικό διάγραμμα του E και του ειδικού όγκου, V_{sp} , συναρτήσεως των σταυροδεσμών ανά αλυσίδα για συστήματα τριών τεσσάρων και έξι σταυροδεσμών ανά αλυσίδα.

Σε αυτό το διάγραμμα παρατηρείται μια γραμμική σχέση όσο αφορά το μέτρο του Young και τους σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνονται αντίστοιχα αυξάνεται και το E , το οποίο άλλωστε είναι φυσικό μιας και το υλικό γίνεται πιο δύσκαμπτο με την αύξηση των σταυροδεσμών. Η ίδια γραμμικότητα παρατηρείται και στον ειδικό όγκο, δηλαδή, όσο αυξάνονται οι σταυροδεσμοί αυξάνεται και η πυκνότητα του δείγματος. Από το παραπάνω διάγραμμα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι υπάρχει μια γραμμική συσχέτιση του E και του V_{sp} με τους σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα για τα συγκεκριμένα συστήματα.

Όσο αφορά το LPE C500, αν εφαρμοστεί μία βηματική διατμητική παραμόρφωση (step strain) σε ένα πολυμερικό τήγμα και απεικονίσουμε το μέτρο διάτμησης G ως προς το χρόνο μπορούμε να διακρίνουμε ανάμεσα σε τέσσερις ζώνες – περιοχές. Αυτές είναι: η **υαλώδης** περιοχή (**glassy**), η **μεταβατική** περιοχή (**transition**), η περιοχή **πλατώ** (**plateau zone**) [24] καθώς και η **τερματική** περιοχή (**terminal**) όπως αυτές απεικονίζονται στο Σχήμα 26. Για πολύ μικρούς χρόνους η απόκριση του υλικού αντιστοιχεί στην υαλώδη περιοχή. Το μέτρο G_g για την υαλώδη

περιοχή είναι μεγάλο, της τάξεως των 10^{10} dynes/cm². Το μέτρο διάτμησης ξεκινά να μειώνεται για κάποιο εύρος χρόνων όπου οι αλυσίδες αρχίζουν να χαλαρώνουν τοπικά, ενώ συνεχίζει να μειώνεται καθώς η χαλάρωση των αλυσίδων προχωρεί. Για αλυσίδες μικρού μήκους δεν υπάρχουν διαπλοκές και η χαλάρωση των αλυσίδων γίνεται ανεμπόδιστα, με αποτέλεσμα το μέτρο διάτμησης να μειώνεται ήπια και ανεπηρέαστα προς το μηδέν [24]. Για μεγάλες αλυσίδες αντίθετα ο ρυθμός χαλάρωσης μειώνεται αισθητά και το μέτρο του $G(t)$ παραμένει σχετικά σταθερό σε μία μεγάλη περιοχή χαρακτηριστικών χρόνων, την ενδιάμεση ζώνη ή περιοχή πλατώ, πριν αρχίσει να πέφτει προοδευτικά προς το μηδέν. Η περιοχή αυτή εμφανίζεται λόγω της παρουσίας διαπλοκών, οι οποίες ουσιαστικά δημιουργούν ένα περιβάλλον μακρομοριακού δικτύου το οποίο εξελίσσεται δυναμικά μέσω της κίνησης των μεμονωμένων αλυσίδων που το συνιστούν. Ωστόσο, σε ένα τέτοιο περιβάλλον μεμονωμένες αλυσίδες κινούνται πιο δύσκολα, με αποτέλεσμα η χαλάρωση των παραμορφωμένων αλυσίδων (λόγω της διάτμησης), να γίνεται πιο αργά. Όσο δε αυξάνει το μήκος των αλυσίδων τόσο περισσότερο διαπλέκονται με άλλες αλυσίδες, με αποτέλεσμα η χαλάρωση των αλυσίδων να προχωρεί όλο και πιο αργά και η περιοχή του πλατώ να επεκτείνεται προς μεγαλύτερους χαρακτηριστικούς χρόνους. Παρόλα αυτά, μετά από κάποιο ικανό χρονικό διάστημα, που εξαρτάται από το μήκος των αλυσίδων, η χαλάρωση των διαμορφώσεων είναι πια εφικτή, και στην τερματική περιοχή που ακολουθεί την περιοχή του πλατώ, το μέτρο διάτμησης πέφτει πια προοδευτικά προς το μηδέν.



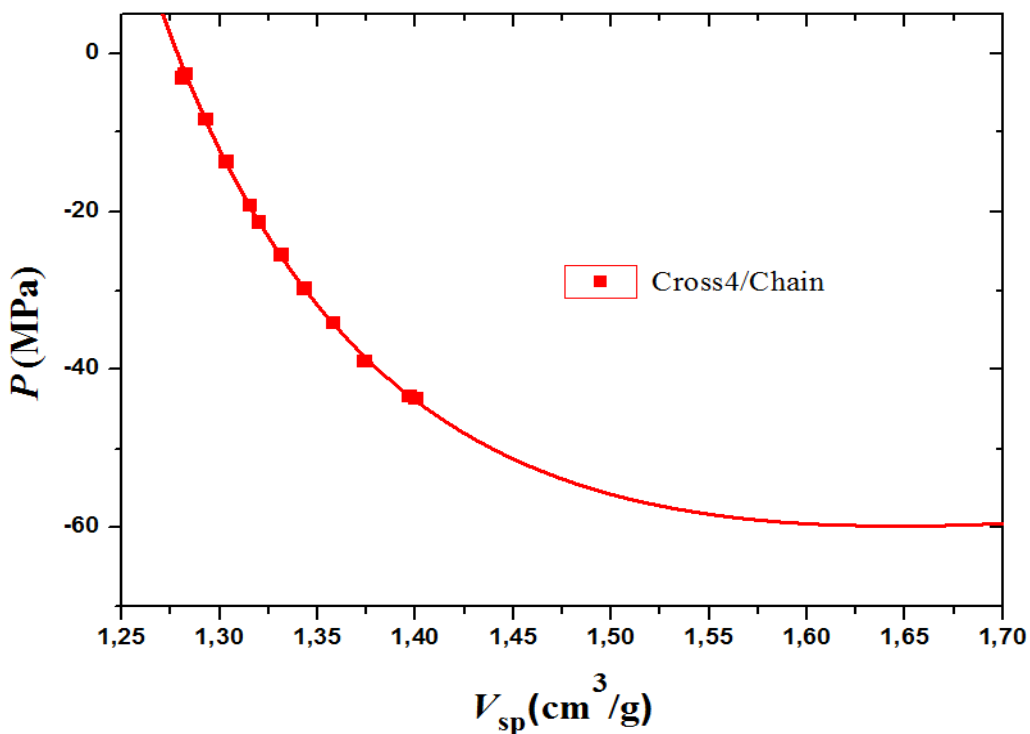
Σχήμα 26: Γραφική παράσταση της χρονικής εξάρτησης του μέτρου διάτμησης ενός τυπικού πολυμερικού τήγματος υπό βηματική διατμητική παραμόρφωση (step strain). Η διακεκομμένη καμπύλη αντιστοιχεί σε μικρές αλυσίδες ενώ η διακεκομμένη προέκταση της περιοχής του πλατώ αντιστοιχεί στη συμπεριφορά των ελαστομερών. [24]

Στο παραπάνω σχήμα πρέπει να επισημάνουμε μια από τις βασικές διαφορές των πολυμερικών τηγμάτων και των ελαστομερών, όπως θα εμφανιζόταν στην χρονική εξέλιξη του $G(t)$. Παρατηρούμε ότι, στην περίπτωση που έχουμε ένα ελαστομερές η περιοχή του πλατώ συνεχίζεται για άπειρο χρονικό διάστημα χωρίς να κάνει την εμφάνισή της η τερματική περιοχή. Οι σταυροδεσμοί στα ελαστομερή δεν επιτρέπουν διαχυτική κίνηση των υποαλυσίδων του δικτύου και αυτός είναι ο λόγος που δεν παρατηρείται περαιτέρω χαλάρωση των αλυσίδων και ακόλουθη πτώση του μέτρου διάτμησης για μεγάλους χαρακτηριστικούς χρόνους. Επομένως το μέτρο ελαστικότητας ενός πολυμερικού τήγματος προκύπτει από το μέτρο πλατώ (plateau modulus) μιας και στην περιοχή πλατώ, η απόκριση ενός πολυμερικού τήγματος είναι όμοια με αυτήν ενός ελαστομερούς, δηλαδή το τήγμα συμπεριφέρεται ως ένα δίκτυο διαπλοκών. Το εύρος της περιοχής του πλατώ αυξάνεται με το μήκος των αλυσίδων αλλά το μέτρο του G_0 είναι ανεξάρτητο από το μήκος των αλυσίδων. [24]

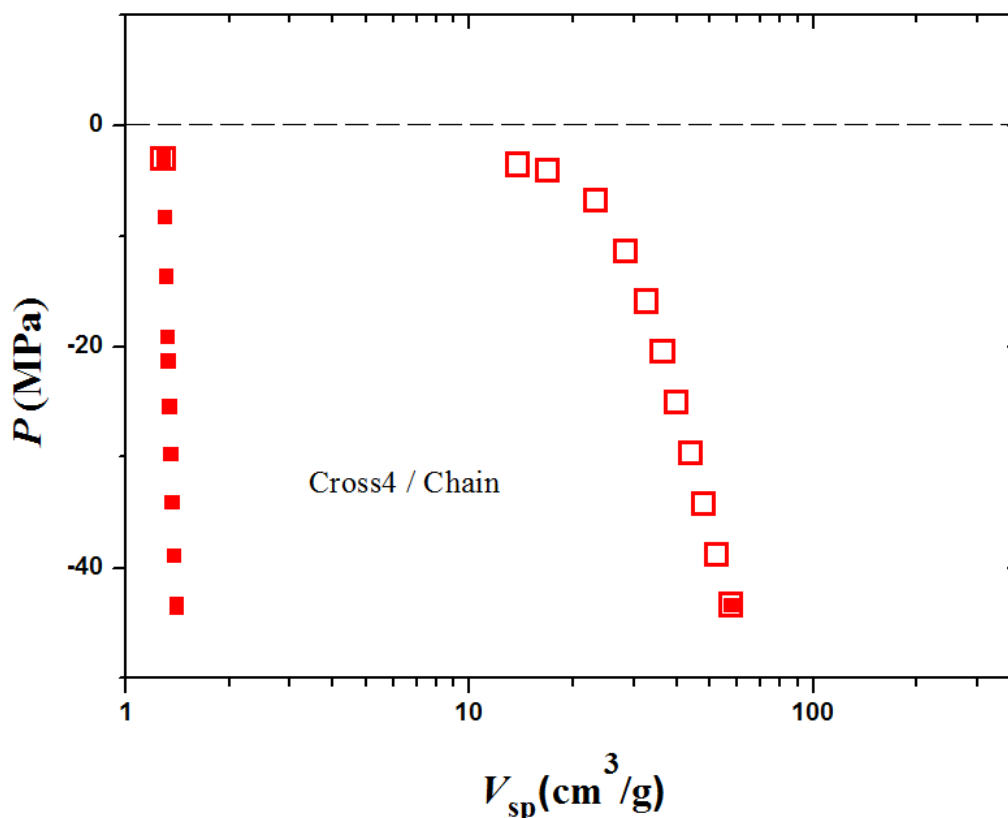
Στη συνέχεια αφού έχει υπολογιστεί και μελετηθεί το μέτρο του Young του συστήματος, ώστε να συνδεθεί με την πίεση στην οποία προκύπτει η σπηλαιώση κατά τον A.N Gent, ξεκινάει η μελέτη του φαινομένου αυτού. Για να ερευνησουμε σε ποια πίεση πραγματοποιείται αυτό το φαινόμενο υποβάλλουμε το υπολογιστικό δείγμα σε πειράματα υδροστατικής έκτασης ($p_{xx}=p_{yy}=p_{zz}$). Η πίεση που ασκείται αρχικά είναι 0.1 MPa και μειώνεται γραμμικά με το χρόνο μέχρι τα -45.6 MPa μέσα σε συνολικό διάστημα 8 ns. Σε κάποια τιμή της αρνητικής πίεσης (τάσης) παρατηρούμε από τα δεδομένα (και όπως θα φανεί από τα διαγράμματα) μια απότομη αύξηση του όγκου. Για να εντοπίσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια το σημείο στο οποίο συντελείται αυτή η απότομη αύξηση όγκου (σπηλαιώση) διενεργούμε προσομοιώσεις NPT με βήμα 1 MPa ώστε να μπορέσουμε να βρούμε την τιμή της πίεσης στην οποία παρουσιάζεται η σπηλαιώση. Σε κάθε τιμή της πίεσης το σύστημα διατηρείται επί χρόνο 4 ns. Στη συνέχεια, ξεκινάμε από την σπηλαιωμένη κατάσταση και πορευόμαστε ανάποδα τρέχοντας μια προσομοίωση NPT από τα -45.6 MPa έως 0.1 MPa για να μελετήσουμε το σημείο στο οποίο κλείνει η τρύπα. Πάλι κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης παρατηρούμε μια απότομη μείωση στον όγκο του συστήματος και διενεργούμε προσομοιώσεις με βήμα πάλι 1 MPa ώστε να μπορέσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια να εντοπίσουμε το σημείο στο οποίο κλείνει η κοιλότητα. Από τις παραπάνω προσομοιώσεις προκύπτουν τα διαγράμματα πίεσης όγκου ($P-V$).

- Διάγραμμα πίεσης – ειδικού όγκου

Στο παρακάτω διάγραμμα αναπαριστούμε γραφικά τα δεδομένα $P - V$ τα οποία προκύπτουν από τριαξονική παραμόρφωση του συστήματος. Στο διάγραμμα αυτό έχουν προκύψει δυο διαφορετικοί κλάδοι, ένας για την φόρτωση του συστήματος με τάση και ένας για την εκφόρτωση. Στη φόρτωση του συστήματος, αυξάνομαι την εφελκυστική τάση (αρνητική πίεση), μέχρι που το σύστημα εκδηλώνει το φαινόμενο της σπηλαίωσης. Αυτό συμβαίνει σε πίεση, $P_{cav} = -42.56\text{MPa}$ όπου ταυτόχρονα παρατηρείται και ταυτόχρονη αύξηση του ειδικού όγκου. Με την προσαρμογή των δεδομένων στην καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe μπορούμε να εκτιμήσουμε το όριο ευστάθειας του συστήματος, το οποίο προκύπτει να έχει την τιμή $P_s = -59.78\text{MPa}$.



Σχήμα 27: Διάγραμμα πίεσης – ειδικού όγκου του συστήματος Cross4/Chain (σημεία) στο οποίο έχει προσαρμοστεί η καταστατική εξίσωση Sanchez – Lacombe (γραμμή) από την οποία προκύπτει το όριο ευστάθειας του συστήματος.



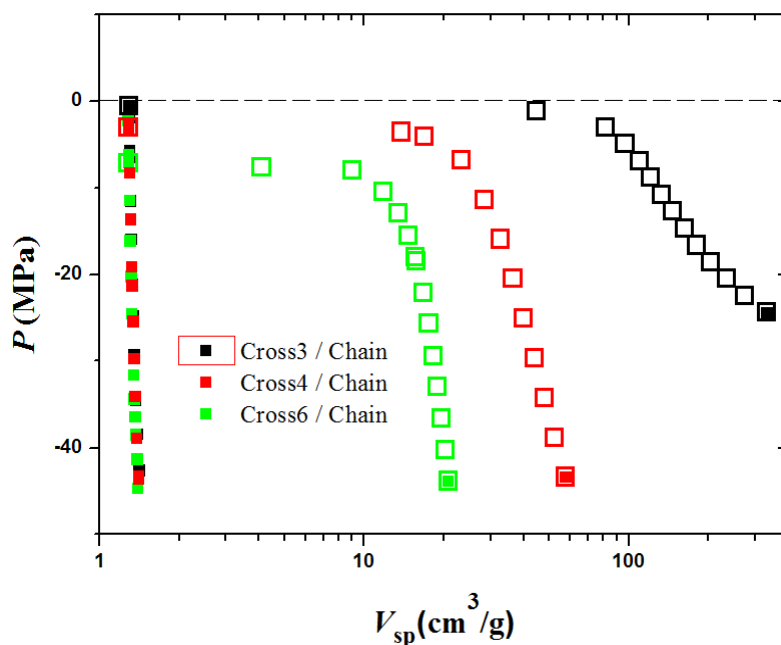
Σχήμα 28 : Διάγραμμα πίεσης συναρτήσεως του ειδικού όγκου για σύστημα με τέσσερις σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα. Τα κλειστά τετράγωνα αντιστοιχούν στο τμήμα της φόρτωσης του συστήματος (αυξανόμενη υδροστατική πίεση). Τα ανοιχτά τετράγωνα αντιστοιχούν στο τμήμα της εκφόρτωσης του συστήματος (μειούμενη υδροστατική τάση) ,η οποία οδηγεί στο κλείσιμο της κοιλότητας. Τα δυο σημεία στα οποία συμπίπτουν τα ανοιχτά και κλειστά τετράγωνα είναι το σημείο όπου παρατηρείται η σπηλαίωση σε $P_{cav} = -42.56\text{MPa}$ και το σημείο στο οποίο κλείνει η κοιλότητα $P_{cl} = -3.04\text{MPa}$

Επίσης παρατηρούμε από το παραπάνω διάγραμμα ότι το φαινόμενο της σπηλαίωσης εμφανίζεται πριν το σύστημα φτάσει στο όριο ευστάθειας του. Καθώς πλησιάζει προς αυτό του το όριο, το σύστημα είναι στη μετασταθή περιοχή και οι διακυμάνσεις της πυκνότητας το οδηγούν σε μια θερμοδυναμικά ευσταθή κατάσταση πολύ μεγαλύτερου όγκου μέσω της σπηλαίωσης.

Με την εκφόρτιση του συστήματος, ξεκινάμε από την σπηλαιωμένη κατάσταση και μειώνουμε την εφελκυστική τάση μέχρι το σημείο στο οποίο η κοιλότητα ,που είχε ανοίξει κατά τη φόρτιση του συστήματος, κλείσει. Το σύστημα γυρίζει σε ένα καταστατικό σημείο το οποίο βρίσκεται στο τμήμα φόρτισης της ισοθέρμου και αντιστοιχεί στη πίεση $P_{cl} = -3.04\text{MPa}$. Τα δύο τμήματα θυμίζουν ένα βρόχο

υστέρησης Van der Waals, ο οποίος περιγράφεται στην εισαγωγή στη θερμοδυναμική εξήγηση της σπηλαίωσης (Σχήμα 1).

Παρακάτω παρατίθεται το συγκριτικό διάγραμμα $P - V$ για συστήματα με τρεις και έξι σταυροδεσμούς, που μελετήθηκαν από τον A.K Morozinis [25], ώστε να γίνει σύγκριση με το σύστημά μας των τεσσάρων σταυροδεσμών ανά αλυσίδα.



Σχήμα 29: Συγκριτικό διάγραμμα πίεσης P συναρτήσει ειδικού όγκου V_{sp} υπό σταθερή θερμοκρασία για συστήματα με τρεις, τέσσερις και έξι σταυροδεσμούς ανά αρχική αλυσίδα. Τα κλειστά τετράγωνα αντιστοιχούν στο τμήμα της φόρτισης του συστήματος (αυξανόμενη υδροστατική πίεση). Τα ανοιχτά τετράγωνα αντιστοιχούν στο τμήμα της εκφόρτισης του συστήματος (μειούμενη τάση), η οποία οδηγεί στο κλείσιμο της κοιλότητας. Το βήμα που χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστούν οι παραπάνω πιέσεις στις προσομοιώσεις ήταν 0.5 MPa.

	P_s	P_{cav}	P_{cl}	P_{cl}/E
Cross3/Chain	-54.65 MPa	-42.56 MPa	-0.51 MPa	0,1
Cross4/Chain	-59.78 MPa	-43.57 MPa	-3.04 MPa	0,52
Cross6/Chain	-60.58 MPa	-44.58 MPa	-7.09 MPa	0,87

Πίνακας 4: Πίνακας με τις τιμές των P_{cl}/E , P_s , P_{cav} , P_{cl} για συστήματα με τρεις, τέσσερις και έξι σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα.

Στο παραπάνω διάγραμμα και πίνακα βλέπουμε συνολικά και τα τρία συστήματα. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η πυκνότητα σταυροδεσμών τόσο μειώνεται η διόγκωση (αύξηση ειδικού όγκου) κατά την εκδήλωση του φαινομένου της σπηλαίωσης. Αυτό είναι και λογικό, καθ' ότι όσο αυξάνονται οι σταυροδεσμοί αυξάνεται και η αντίσταση του συστήματος στην παραμόρφωση. Επίσης όπως και στην περίπτωση του συστήματος για τρεις σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα και τα υπόλοιπα συστήματα εκδηλώνουν το φαινόμενο της σπηλαίωσης πριν φτάσουν στο όριο σταθερότητάς τους.

Εστιάζουμε τώρα την προσοχή μας στην P_{cl} . Η $-P_{cl} > 0$ είναι η ελάχιστη υδροστατική τάση υπό την οποία μια προϋπάρχουσα κοιλότητα μπορεί να επιζήσει (δηλ. να παραμένει ανοιχτή) στο υλικό. Για υδροστατικές τάσεις μικρότερες της $-P_{cl}$ η προϋπάρχουσα κοιλότητα κλείνει αυθόρμητα και το υλικό επιστρέφει απότομα στην ομογενή κατάσταση. Είναι πολύ ενδιαφέρον ότι η $-P_{cl}$ είναι παρόμοια προς την τιμή $5E/6$ που προβλέπεται από τη θεωρία του Gent. Από τον Πίνακα 4 είναι φανερό ότι στο σύστημα Cross6/Chain η τιμή $-P_{cl}$ πλησιάζει πολύ στην $5E/6$. Όσο μειώνεται η πυκνότητα των σταυροδεσμών, τόσο ο λόγος του $-P_{cl}$ προς το E μειώνεται. Αυτό

συμβαίνει επειδή, κατά τη συντέλεση της σπηλαίωσης, όπου αυξάνεται πολύ ο ειδικός όγκος του συστήματος οι διαπλοκές μεταξύ των αλυσίδων λύνονται και τα ελεύθερα άκρα μαζεύονται. Όσο μειώνεται η πυκνότητα των σταυροδεσμών τόσο πιο έντονο γίνεται αυτό το φαινόμενο το οποίο έχει άμεσες επιδράσεις στο μέτρο ελαστικότητας του συστήματος, με αποτέλεσμα να πέφτει η τιμή του E . Είναι, δηλαδή σαν να έχουμε δύο διαφορετικά υλικά, όσο αφορά την ελαστικότητα, πριν και μετά την εκδήλωση της σπηλαίωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : Συμπεράσματα

- Στα τυχαίως σταυροδεσμευμένα δίκτυα η κατανομή μηκών υποαλυσίδων μεταξύ σταυροδεσμών ακολουθεί μια απλή εκθετική σχέση, με την προϋπόθεση ότι η πυκνότητα των σταυροδεσμών είναι αρκούντως χαμηλή. Παρεκκλίσεις από αυτή την εκθετική σχέση (που εμφανίζεται ως γραμμική σε ημιλογαριθμικές συντεταγμένες) παρατηρούνται για μεγάλα μήκη υποαλυσίδων και οφείλονται εν μέρει σε κακή στατιστική των δεδομένων.
- Η εκθετική αυτή σχέση δεν αφορά μόνο το μήκος των υπό-αλυσίδων (N^*) αλλά όπως είδαμε από το Σχήμα 16 και τα μήκη των ελεύθερων άκρων (N_D) και των στελεχών (N_s).
- Όσο αυξάνονται οι σταυροδεσμοί ανά αλυσίδα βλέπουμε ότι μειώνεται η πιθανότητα να συναντήσουμε μεγάλα μήκη υπό-αλυσίδων ($N^* > 300$) Λογικό είναι επομένως, ότι με δεδομένο και σταθερό αριθμό μονομερών τα οποία αποτελούν το σύστημά μας, όσο μειώνεται η πυκνότητα των σταυροδεσμών να έχουμε μεγαλύτερες πιθανότητες να συναντήσουμε μεγαλύτερα μήκη υπο-αλυσίδων σε αντίθεση με μεγαλύτερες πυκνότητες.
- Συμπεραίνουμε ότι για τα συγκεκριμένα συστήματα τα οποία πραγματεύτηκε η διπλωματική εργασία υπάρχει μια σύνδεση του μέτρου ελαστικότητας με τον αριθμό σταυροδεσμών ανά αλυσίδα, η οποία είναι γραμμική. Η ίδια γραμμική σχέση ισχύει και στον ειδικό όγκο των συστημάτων (Σχήμα 25).
- Τα συστήματα υπόκεινται σε σπηλαίωση σε πιέσεις P_{cav} λιγότερο αρνητικές από αυτές που αντιστοιχούν στα όρια ευστάθειάς τους P_s , όπως εκτιμώνται από μια καταστατική εξίσωση προεκβάλλοντας τις ισόθερμες που λαμβάνονται από την προσομοίωση. Καθώς τα συστήματα προσεγγίζουν το όριο ευστάθειας οι διακυμάνσεις πυκνότητάς τους αυξάνουν, μέχρι να γίνουν τόσο μεγάλες ώστε να τα οδηγήσουν, μέσω της σπηλαίωσης, σε μια μεγαλύτερου όγκου και θερμοδυναμικά ευσταθέστερη κατάσταση.

- Η καταστατική εξίσωση Sanchez - Lacombe περιγράφει ικανοποιητικά τον ομογενή κλάδο των ισόθερμων, πριν από τη σπηλαιώση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί το όριο ευστάθειας ενός σταυροδεσμευμένου δικτύου ως το σημείο όπου η ισόθερμος καμπύλη της πίεσης συναρτήσει του ειδικού όγκου εμφανίζει μηδενική κλίση (Σχήμα 27) .
- Παρατηρούμε πώς τα διαγράμματα $P - V$ που προκύπτουν κατά την επιβολή υδροστατικής τάσης θυμίζουν πολύ ένα βρόχο Van der Waals (Σχήμα 1). Από το βρόχο αυτό μπορούν να προσδιορισθούν οι χαρακτηριστικές τάσεις $-P_{cav}$ (τάση σπηλαιώσης) και $-P_{cl}$ (τάση κλεισμού) .
- Η τιμή της υδροστατικής τάσης $-P_{cl}$, στην οποία παρατηρείται αυθόρμητο κλείσιμο των κοιλοτήτων που έχουν δημιουργηθεί μέσω σπηλαιώσης καθώς ελαττώνεται η τάση στο σπηλαιωμένο υλικό, είναι πολύ μικρότερη της $-P_{cav}$ και παρόμοια προς το μέτρο ελαστικότητας Young του υλικού. Για το σύστημα Cross6/Chain ο λόγος $-P_{cl}/E$ είναι πολύ κοντά στην τιμή 5/6 που προβλέπεται από τη θεωρία του Gent ως η κρίσιμη υδροστατική τάση πέραν της οποίας μια προϋπάρχουσα σφαιρική κοιλότητα σε ένα neo-Hookean υλικό θα αρχίσει να μεγαλώνει χωρίς όρια. Για συστήματα με λιγότερους σταυροδεσμούς ανά αλυσίδα παρατηρείται όλο και μεγαλύτερη απόκλιση του λόγος $-P_{cl}/E$ από την τιμή 5/6 προς τα κάτω, όσο οι σταυροδεσμοί ανά αλυσίδα γίνονται λιγότεροι. Εξήγηση γι' αυτό το φαινόμενο παρέχει η παρατήρηση ότι, με την εμφάνιση της σπηλαιώσης και την απότομη αύξηση του όγκου που τη συνοδεύει, λύνονται διαπλοκές μεταξύ των αλυσίδων και τα ελεύθερα άκρα μαζεύονται, με αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργού μέτρου ελαστικότητας του συστήματος (Πίνακας 4, Σχήμα 29)

Βιβλιογραφία

- 1) <http://en.wikipedia.org/wiki/Polymer>
- 2) Bill Fry , William Fry, Phillip Barhouse , ‘Working with Polyethelene’ ,*SME* (1999)
- 3) Andrew J. Peacock , ‘Handbook of Polyethelene : Structures ,Properties and Applications’ , *Marcel Dekker Inc.* (2000)
- 4) M. Kotelyanski and D.N Theodorou (Eds), ‘Simulation Methods for Polymers’, *Marcel Dekker: New York* (2004)
- 5) <http://en.wikipedia.org/wiki/Elastomer>
- 6) J. P. Queslel, J. E. Mark, ‘Rubberlike Elasticity’, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd ed. Ed. R. A. Meyers, San Diego: Academic Press (2002).
- 7) Alan N. Gent, ‘Engineering with Rubber, How to Design Rubber Components’, 2nd ed. , *Hansel Publishers*, Munich (2001).
- 8) <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>
- 9) M. Blander , J. L. Katz, ‘Bubble Nucleation in Liquids’, *AIChE Journal*, **21**, 833, (1975).
- 10) R. I. Denecour, A. N. Gent, ‘Bubble Formation in Vulcanized Rubbers’, *Journal of Polymer Science*, **6**, 1853 (1968).
- 11) Hanna Vehkmaki, ‘Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems’ , *Springer* (2006).
- 12) F. Ronald Young , ‘Cavitation’ , *Imperial College Press* (1999).
- 13) A. N. Gent, C. Wang, ‘Fracture mechanics and cavitation in rubber-like solids’, *Defense Technical Information Center* (1991).
- 14) M. P. Allen, ‘ Introduction to Molecular Dynamics Simulation’ , *NIC Series*, (2004).
- 15) M.P Allen , D.J Tildesday, ‘Computer Simulation of liquids’, *Clarendon Press Oxford* (1987).
- 16) <http://lammmps.sandia.gov/doc/Manual.html>
- 17) M. G. Martin and J. I. Siepmann , ‘Novel Configurational-Bias Monte Carlo Method for Branched Molecules. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 2. United-Atom Description of Branched Alkanes’, *J. Phys. Chem. B*, **21**, 4508 (1999).
- 18) http://en.wikipedia.org/wiki/Youngs_modulus
- 19) N. Gent, P. B. Lindley, ‘Internal Rupture of Bonded Rubber Cylinders in Tension , Proceedings of the Royal Society of London’ , *Mathematical and Physical Sciences*, **249**, 195 (1959).

- 20) A. N. Gent, A. Tompkins, 'Nucleation and Growth of Gas Bubbles in Elastomers', *Journal of applied physics*, **40**, 2520, (1969).
- 21) A.N. Gent, 'Elastic instabilities in rubber', *International Journal of Non-Linear Mechanics*, **40**, 165 (2005).
- 22) H. Lakrout, P. Sergot & C. Creton, 'Direct Observation of Cavitation and Fibrillation in a Probe Tack Experiment on Model Acrylic Pressure-Sensitive-Adhesives', *The Journal of Adhesion*, **69**, 307 (1999).
- 23) G. S. Grest, K. Kremer, 'Statistical Properties of Random Cross-Linked Rubbers', *Macromolecules*, **23**, 4994 (1990)
- 24) J.E. Mark, 'Physical Properties of Polymers', *American Chemical Society*, Washington DC, 1993.
- 25) D.N. Theodorou ,C. Tzoumanekas, A. K. Morozinis ,In Preparation.