



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών
Σχολή Χημικών Μηχανικών

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΣΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

ΙΟΥΛΙΑ Ι. ΤΖΟΥΒΑΔΑΚΗ

Επιβλέπων: Καθηγητής Θεόδωρος Ν. Θεοδώρου

Αθήνα, Οκτώβριος 2012

Ευχαριστίες:

Οφείλω να ευχαριστήσω εκ βάθους καρδίας:

Τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος αυτού, για την καθοδήγησή του στην εκπόνηση της παρούσης εργασίας, καθώς και για το γεγονός ότι είναι ένας εξαιρετικός δάσκαλος και επιστήμονας που εμπνέει τους ανθρώπους που τον περιβάλλουν.

Τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Γεώργιο Βογιατζή, βαθύ γνώστη του αντικειμένου και ψυχή του εργαστηρίου, καθοδηγητή μου σε πολλά θέματα υπολογιστικής τεχνικής, για την πολύτιμη βοήθειά του και την πολύ καλή συνεργασία μας.

Τα μέλη της ομάδας Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών για την ειλικρινή τους συμπαράσταση κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσης Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας.

Πίνακας Περιεχομένων

Μέρος Α: Θεωρητικά Στοιχεία

Κεφάλαιο 1ο

1.1.	Σύνθετα και Νανοσύνθετα υλικά.....	5
1.2.	Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.....	6
1.3.	Η σημασία της διασποράς του υλικού πληρώσεως στην μήτρα.....	8
1.4.	Πειραματικές μέθοδοι για το χαρακτηρισμό των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών.....	8
1.5.	Νανοσύνθετα υλικά ελαστομερών πολυμερικών μητρών.....	9
1.6.	Βασικές αρχές που διέπουν τα ελαστικά των οχημάτων.....	13

Κεφάλαιο 2ο

2.1.	Θεωρία Μακρομορίων.....	16
2.2.	Βασικά μεγέθη μελέτης και χαρακτηρισμού των πολυμερικών αλυσίδων.....	17
2.3.	Η προσέγγιση των ιδανικών πολυμερικών αλυσίδων.....	20

Κεφάλαιο 3ο

3.1.	Θεωρία αδροποιημένων μοντέλων προσομοίωσης (coarse-grained simulation models).....	23
3.2.	Μελέτη πολυμερικών νανοσυνθέτων μέσω υπολογιστικών προσομοιώσεων.....	24
3.3.	Μεθοδολογία προσομοίωσης Monte Carlo.....	25

Κεφάλαιο 4ο

4.1.	Παράγοντες που επηρεάζουν τη διασπορά των νανοσωματιδίων στη μήτρα.....	33
4.2.	Μέθοδοι για την επίτευξη της βέλτιστης διασποράς των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα.....	38

Μέρος Β: Περιγραφή του μοντέλου, παρουσίαση των χαρακτηριστικών του προσομοιούμενου συστήματος και των αποτελεσμάτων της υπολογιστικής μελέτης.

Κεφάλαιο 5ο

5.1	Γενικά στοιχεία του συστήματος προσομοίωσης.....	41
5.2.	Αναπαράσταση του συστήματος προσομοίωσης.....	41
5.3	Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχείων της Πολυμερικής μήτρας.....	43
5.4.	Αλληλεπιδράσεις μεταξύ Νανοσωματιδίων και Πολυμερικής μήτρας.....	46
5.5.	Αλληλεπιδράσεις μεταξύ Νανοσωματιδίων εντός της Πολυμερικής μήτρας.....	50
5.6.	Συνολικές αλληλεπιδράσεις του συστήματος.....	50
5.7.	Διαδικασία ολοκλήρωσης δυνάμεων van der Waals κατά Hamaker.....	51
5.8.	Μελέτη της αλληλεπίδρασης δύο σωματιδίων μέσω του δυναμικού Lennard- Jones.....	57

Κεφάλαιο 6ο

6.1	Χαρακτηριστικά του συστήματος Προσομοίωσης.....	60
6.1.1.	Υλικό πλήρωσεως: Νανοσωματίδια πυριτίας (SiO ₂).....	60
6.1.2.	Πολυμερική μήτρα.....	60
6.1.2.1.	Ισοπρένιο (Isoprene).....	60
6.1.2.2.	Πολυισοπρένιο (Polyisoprene).....	60
6.2.	Δεδομένα και υπολογισμοί που αφορούν την πολυμερική μήτρα.....	63
6.2.1.	Υπολογισμός παραμέτρων στο μεσοσκοπικό επίπεδο.....	63
6.2.2.	Υπολογισμός ακτίνας μεσοσκοπικού σφαιρικού κέντρου αλληλεπίδρασης.....	65
6.2.3.	Υπολογισμός της παραμέτρου συμπίεστότητας k_0	65
6.3.	Υπολογισμός παραμέτρων αλληλεπίδρασης των στοιχείων του συστήματος.....	66
6.3.1.	Υπολογισμός των κέντρων αλληλεπίδρασης του μονομερούς ισοπρενίου.....	66
6.3.2.	Υπολογισμός σταθερών Hamaker.....	66

Κεφάλαιο 7ο

Μέρος 1^ο

<i>Διερεύνηση της αποτελεσματικής εξισορρόπησης και των χαρακτηριστικών της δομής, των προσομοιούμενων συστημάτων και έλεγχος της απόδοσης του υπολογιστικού μοντέλου.....</i>		70
i.	Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων..... Center-of-mass Mean Square Displacement-MSD-	70
ii.	Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού απ' άκρο σε άκρο διανύσματος..... End-to-end vector Autocorrelation Function -ACF-	72
iii.	Διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών Intermolecular Pair Distribution Function	83
iv.	Παράγων δομής Structure Factor	85

Μέρος 2^ο

<i>Μελέτη της αλληλεπίδρασης δύο νανοσωματιδίων πυριτίας εντός πολυμερικού τμήματος Πολυισοπρενίου.....</i>		96
Συμπεράσματα		110
Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών των προσομοιωμένων συστημάτων.....		112
Παράμετροι προσομοιωμένου συστήματος.....		113
Αναφορές – Βιβλιογραφία.....		115

Περίληψη:

Τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, παρουσιάζουν ιδιαίτερο επιστημονικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η διασπορά σφαιρικών νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα προσδίδει πλήθος βελτιωμένων ιδιοτήτων, καθώς η τελική μακροδομή ωφελείται από τις μοναδικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των νανοδομών που εσωκλείει. Στην παρούσα υπολογιστική μελέτη προσομοιώνεται σύστημα νανοσύνθετου υλικού πολυμερικής μήτρας πολυισοπρενίου (cis-1,4-Polyisoprene), στην οποία διασπείρονται, σφαιρικά νανοσωματίδια πυριτίας (SiO_2). Αρχικά πραγματοποιείται έλεγχος του υπολογιστικού μοντέλου, όσον αφορά την ικανότητα της αποδοτικής εξισορρόπησης του συστήματος και την αναπαραγωγή των ιδιοτήτων δομής, για καθαρό πολυμερικό τήγμα καθώς και για σύστημα πολυμερούς παρουσία νανοσωματιδίων. Στη συνέχεια μελετάται η αλληλεπίδραση δύο νανοσωματιδίων πυριτίας εντός του πολυμερικού τήγματος πολυισοπρενίου, συναρτήσει της απόστασης των κέντρων τους.

Abstract:

Polymer matrix Nanocomposite materials (PNCs) are of great scientific and industrial interest. The dispersion of spherical nanoparticles in a polymer matrix results in improved properties, as the final macro-structures, benefit from the unique physical and mechanical properties of the nanostructures enclosed. Throughout the present computational study, a polymer nanocomposite material is simulated, consisting of a Polyisoprene (cis-1, 4-Polyisoprene) matrix and spherical silica (SiO_2) nanoparticles as filler. At first, the validity and computational efficiency of the computational model are studied. More specifically, the model's ability is tested, in properly simulating the system and in predicting structural properties for the pure polymer melt and for the nanocomposite material consisting of polymer melt and silica nanoparticles. Furthermore the interaction of two silica nanoparticles, embedded in the molten polyisoprene melt is studied as a function of their center-to-center-distance.

1.1. Σύνθετα και Νανοσύνθετα υλικά.

Ως σύνθετο υλικό, θεωρείται κάθε πολυφασικό υλικό το οποίο επιδεικνύει ένα μεγάλο ποσοστό από τις ιδιότητες των επιμέρους φάσεων, ούτως ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερος συνδυασμός των ιδιοτήτων τους (Αρχή της συνδυασμένης δράσης). Σε ένα σύνθετο υλικό συνυπάρχουν δύο ή και περισσότερα είδη υλικών (δύο ή περισσότερες φάσεις), όπως για παράδειγμα, μεταλλική, κεραμική είτε πολυμερική μήτρα (συνεχής φάση) (matrix), με έγκλεισμα της μορφής κόκκων, ινών ή επιφανειών (ασυνεχής ή διεσπαρμένη φάση) (fillers). Ένας τέτοιος συνδυασμός, είναι δυνατό να προσφέρει νέες επιθυμητές ιδιότητες, ενώ ταυτόχρονα να διατηρεί, κάποιες από τις ήδη υπάρχουσες φυσικές ιδιότητες των πρωτογενών υλικών. Είναι επίσης δυνατόν, να επιλέγονται ή να απορρίπτονται ιδιότητες, μέσω τις κατευθυνόμενης μεταβολής των αναλογιών ή του τρόπου σύνδεσης των διαφορετικών υλικών. Τα σύνθετα υλικά, κατασκευάζονται με μηχανικό τρόπο και αποτελούνται από δύο ή περισσότερα υλικά με διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, συνδεδεμένα μεταξύ τους μακροσκοπικά ή μικροσκοπικά, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα πολυφασικό σύστημα, που έχει μεν φυσικές ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των αρχικών υλικών, αλλά μπορεί και διατηρεί και κάποιες από τις αρχικές φυσικές ιδιότητες. Τα δομικά αυτά υλικά του σύνθετου υλικού, παραμένουν διακριτά σε μακροσκοπικό αλλά και μικροσκοπικό επίπεδο (νανοσύνθετα).

Τα σύνθετα υλικά, διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: στα σύνθετα υλικά με ενίσχυση κόκκων, τα σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών και στα πολύστρωτα σύνθετα υλικά ή σύνθετα τύπου σάντουιτς. Μία ειδική περίπτωση των συνθέτων υλικών, αποτελούν τα νανοσύνθετα υλικά (Nanocomposite materials). Ως νανοσύνθετο υλικό, ορίζεται ένα σύνθετο υλικό, του οποίου κάποιο από τα συστατικά, έχει τουλάχιστον μία διάστασή του στη νανοκλίμακα [1]. Ο σκοπός και το ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νανοσυνθέτων υλικών έγκειται στην εύρεση μεθόδων δημιουργίας μακροδομών, που θα ωφελούνται από τις μοναδικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των νανοδομών που εσωκλείουν. Το τελικό νανοσύνθετο υλικό που προκύπτει, παρουσιάζει πλήθος βελτιωμένων ιδιοτήτων, φυσικών και μηχανικών, όπως, η αυξημένη μηχανική αντοχή και η χημική και θερμική σταθερότητα. Επίσης, ένα βασικό πλεονέκτημα των νανοσύνθετων υλικών, έναντι των σύνθετων υλικών, αποτελεί το γεγονός ότι, η βελτίωση των ιδιοτήτων επιτυγχάνεται με πολύ μικρές περιεκτικότητες σε εγκλείσματα, σε αντίθεση με τα μακροσύνθετα, όπου ο συμβιβασμός μεταξύ προηγμένων ιδιοτήτων και εύκολης μορφοποίησης, ή ακόμα και της υποβάθμισης κάποιων άλλων ιδιοτήτων, είναι αναπόφευκτος. Ακόμα, ο βασικός λόγος που κατά γενική ομολογία, κάνει τα νανοσύνθετα υλικά να ξεχωρίζουν, σε σχέση με τα παραδοσιακά σύνθετα υλικά, είναι η εξαιρετικά μεγάλη διαφάνεια, μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος.

Αν και οι όροι νανοϋλικό και νανοσύνθετο, αντιπροσωπεύουν νέα πεδία στην επιστήμη των υλικών, στην πραγματικότητα τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται εδώ και αιώνες και υπάρχουν στη φύση. Φυσικά υλικά, όπως τα κόκκαλα, τα οποία αποτελούν σύνθετα υλικά της ανθεκτικής και μαλακής πρωτεΐνης κολλαγόνου ως ενίσχυσης και του σκληρού και εύθραυστου απατίτη ως μήτρας, αποτελούν πολύ καλά παραδείγματα της επιτυχημένης εφαρμογής αυτής της ιδέας, προσφέροντας άριστες μηχανικές ιδιότητες, σε σχέση με αυτές των συστατικών τους. Τα νανοσύνθετα υλικά, όπως και τα υπόλοιπα σύνθετα υλικά, συνήθως αποτελούνται από δύο συστατικά, την μήτρα και το υλικό ενίσχυσης, το οποίο φιλοξενείται στο εσωτερικό της. Το υλικό της ενίσχυσης (reinforcement) ή υλικό πλήρωσης (filler) στα νανοσύνθετα υλικά έχει διαστάσεις στη νανοκλίμακα.

Τα υλικά της ενίσχυσης, μπορεί να έχουν τη μορφή κόκκων, ινών, φύλλων ή και τρισδιάστατων πλεγμάτων. Συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως τόσο στην έρευνα όσο και στη βιομηχανία είναι η Αιθάλη και η Πυριτία, υλικά τα οποία, συνήθως χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά, εντός μήτρας ελαστομερών πολυμερικών υλικών. Αποτελούνται από σφαιρικά σωματίδια (διαστάσεων 10-90 nm) και συσσωματώνονται σε μόνιμες μεγαλύτερες δομές (20-200 σωματιδίων).

Επίσης χρησιμοποιούνται κεραμικά νανοσωματίδια που παρασκευάζονται, επί τόπου στην πολυμερική μήτρα με τεχνικές Sol-Gel¹ (Πυριτία, Αλούμινα, Τιτανία). Ακόμα γίνεται χρήση Φυλλόμορφων πηλών ως υλικού ενίσχυσης. Οι Φυλλόμορφοι πηλοί είναι φυσικά ή τεχνητά υλικά και αποτελούνται από φύλλα πάχους περί το 1nm, που διατάσσονται σε στοιβάδες με κατιόντα Na⁺ στα διάκενά τους. Χρησιμοποιούνται στα νανοςύνθετα υλικά αφού τροποποιηθούν, ώστε οι στοιβές να διαχωριστούν σε μεμονωμένα στρώματα. Οι Φυλλόμορφοι πηλοί συμβάλλουν, λόγω του μικρού πάχους και της μεγάλης τους επιφάνειας, στη βελτίωση των ιδιοτήτων του τελικού σύνθετου υλικού.

Επιπροσθέτως, χρησιμοποιούνται Φουλερένια² και POSS (Polyhedral oligomeric silsesquioxane). Τα Φουλερένια, αποτελούνται συνήθως από εξήντα άτομα άνθρακα που σχηματίζουν μία δομή διαμέτρου 0,78nm, ενώ το POSS έχει τη μορφή κύβου, με άτομα πυριτίου στις κορυφές και άτομα οξυγόνου, στα μέσα των ακμών. Χρησιμοποιούνται αντίστοιχα, σε εφαρμογές οπτικοηλεκτρονικής και βελτίωσης της μηχανικής αντοχής. Τέλος υπάρχει η εφαρμογή Νανοςωλήνων Άνθρακα, υπό μορφή εγκλεισμάτων σε πολυμερικές μήτρες, διότι παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.

1.2. Νανοςύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.

Τα πολυμερικά υλικά διακρίνονται στα φυσικά και στα συνθετικά πολυμερή. Τα φυσικά πολυμερή απαντώνται στη φύση (ξύλο, βαμβάκι), ενώ τα συνθετικά παράγονται από τον άνθρωπο.

Τα πολυμερή ως φυσικές ή τεχνητά παρασκευασμένες ύλες αποτελούνται από μόρια μεγάλων διαστάσεων και μεγάλου μοριακού βάρους, τα μακρομόρια. Ο σχηματισμός ενός πολυμερικού μορίου, πραγματοποιείται με πολυμερισμό δομικών μονάδων του αντίστοιχου μονομερούς, μέσω των διαφόρων μεθόδων πολυμερισμού [3]. Τα πολυμερικά ρευστά υπόκεινται στην κατηγορία των σύνθετων ρευστών και μαζί με διαλύματα πολυμερών, ανήκουν στην εκτεταμένη οικογένεια των συστημάτων εύπλαστης συμπυκνωμένης ύλης (Soft-condensed matter). Τα πολυμερή, συνδυάζουν πλήθος πλεονεκτημάτων, όπως το ότι μπορούν να μορφοποιηθούν εύκολα και να δώσουν προϊόντα πολύπλοκης γεωμετρίας, διαθέτουν διαφάνεια, οπότε μπορούν να αντικαταστήσουν το γυαλί, έχουν χαμηλή πυκνότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες και αρκετά χαμηλό κόστος.

Τα συστήματα στα οποία έχει κυρίως εστιαστεί η προσοχή μας, είναι τα πολυμερικά νανοςύνθετα υλικά (Polymer nanocomposite materials -PNCs-). Τα πολυμερικά νανοςύνθετα υλικά αποτελούνται από πολυμερική μήτρα, η οποία είναι συνεχής και περιβάλλει τη διεσπαρμένη φάση, η οποία αποτελεί το υλικό ενίσχυσης του νανοςυνθέτου. Το υλικό ενίσχυσης αποτελείται είτε από σφαιρικά είτε από διαφόρων δομών νανοσωματίδια, όπως για παράδειγμα ραβδοειδή νανοσωματίδια, νανοκύβους κ.ο.κ. Επίσης, έχουν μελετηθεί, πυκνά πολυμερικά τήγματα και μεγάλης συγκέντρωσης διαλύματα, στα οποία τοποθετούνται σφαιρικά νανοσωματίδια, τα οποία έχουν στην επιφάνεια τους εμφυτευμένες αλυσίδες. Επιπροσθέτως, μελετώνται μίγματα χημικά συνδυασμένων ομοπολυμερών με υλικά πλήρωσης που περιλαμβάνουν στην επιφάνειά τους ψήκτρες.

Ένας από τους πρωταρχικούς λόγους για τους οποίους προστίθενται υλικά εντός της πολυμερικής μήτρας, στοχεύει στη βελτίωση της μηχανικής επίδοσης του πολυμερικού νανοςύνθετου υλικού. Για παράδειγμα, η προσθήκη υλικών πλήρωσης υψηλού μέτρου ελαστικότητας (high-modulus fillers), αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή του πολυμερούς.

¹ Η τεχνική λύματος - πηκτής (Sol-Gel) χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με μεθόδους πολυμερισμού, για την παραγωγή των νανοςυνθετων υλικών. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο επιτυγχάνεται πολύ καλή διασπορά των νανοςωματιδίων, συγκριτικά με τεχνικές απλής ανάμιξης [2] [3].

² Το 1985, οι Kroto, Smalley και Curl ανακάλυψαν μία νέα δομή του άνθρακα, το φουλερένιο (fullerene). Σε αυτή τη δομή κάθε άτομο C συνδέεται με άλλα τρία γειτονικά δίνοντας μια σχεδόν σφαιρική δομή. Ακριβέστερα, πρόκειται για ένα πολύεδρο που απαρτίζεται από 60 άτομα άνθρακα, έχοντας 32 έδρες, εκ των οποίων οι 12 είναι πενταγωνικές και οι υπόλοιπες εξαγωνικές [4].

Ο διεπιφανειακός όγκος, αποτελεί επίσης μια παράμετρο που τελικά επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του νανοσύνθετου υλικού. Οι διεπιφανειακές περιοχές μπορούν να έχουν διαφορετικές ιδιότητες από αυτές του καθαρού πολυμερούς, κάτι που δείχνει ότι ολόκληρο το νανοσύνθετο στην πραγματικότητα μπορεί να συμπεριφέρεται σαν μια διεπιφανειακή περιοχή. Με άλλα λόγια, οι ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας του νανοσυνθέτου διαφέρουν από αυτές του καθαρού πολυμερούς, ως προς το βαθμό πολυμερισμού, τη μορφολογία των πολυμερικών αλυσίδων, το βαθμό κρυσταλλικότητας κ.ο.κ.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων στο πολυμερικό τήγμα μεταβάλλει και τη φασική συμπεριφορά των νανοσυνθέτων υλικών και προκαλεί μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g του πολυμερούς στο οποίο έγινε η διασπορά τους [5]. Παρατηρήθηκε μεταβολή της T_g που οδηγούσε σε αύξησή της, όπως επίσης διαπιστώθηκαν και περιπτώσεις μείωσης της T_g με την προσθήκη νανοσωματιδίων. Είτε πρόκειται για αύξηση, είτε για μείωση της τιμής της T_g , το καθαυτό γεγονός της μεταβολής της, αποδίδεται κυρίως στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και του νανοσωματιδίου. Επομένως οι μεταβολές που θα παρατηρηθούν στις τιμές της T_g εξαρτώνται από τη φύση των νανοσωματιδίων που θα εισαχθούν στην πολυμερική μήτρα και από τη φύση του ίδιου του πολυμερούς και έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για διάφορα υλικά πληρώσεως και πολυμερικές μήτρες, αντίστοιχα [6]. Επίσης δύναται να παρατηρηθεί μια αρχική αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, η οποία μπορεί στη συνέχεια να ακολουθηθεί από μείωση της T_g με μεγαλύτερη προσθήκη υλικού πληρώσεως, όπως και αντίθετα δύναται να παρουσιαστεί αρχικά μείωση της τιμής της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης η οποία ακολουθείται από αύξησή της T_g με προσθήκη περισσότερου υλικού πληρώσεως. Επίσης υπάρχει και η σπανιότερη περίπτωση, η προσθήκη νανοσωματιδίων να μην επιφέρει κάποια αξιοσημείωτη αλλαγή στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς [3].

Ο ισχυρός ρόλος που παίζουν οι διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις κατά τη διαδικασία παραγωγής μπορεί να μεταβάλλει τη μικροδομή της μήτρας, πράγμα που επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου. Ειδικότερα, οι ιδιότητες των νανοσυνθέτων υλικών που προκύπτουν από τη διασπορά κolloειδών σωματιδίων εντός πολυμερικών τμημάτων μοριακού βάρους μεταξύ των τιμών 10-100 kg/mol παρουσιάζουν μεγάλη εξάρτηση από τις ιδιότητες της διεπιφάνειας πολυμερούς- υλικού ενίσχυσης [7]. Εξ άλλου, η παρουσία των νανοσωματιδίων ενισχύει την επιλεκτικότητα και τη διαπερατότητα των υαλωδών άμορφων μεμβρανών και μπορεί να οδηγήσει σε νέες ηλεκτρο-οπτικές ιδιότητες στο τελικό νανοσύνθετο υλικό [5].

Η μικροδομή του νανοσυνθέτου πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη όταν αξιολογείται η συμπεριφορά συνθέτων πολυμερικής μήτρας-νανοσωματιδίων [8]. Η μεγάλη διεπιφανειακή περιοχή των πολυμερικών νανοσυνθέτων υλικών, λόγω της ύπαρξης της επιπλέον επιφάνειας που οφείλεται στην προσθήκη νανοσωματιδίων εντός της πολυμερικής μήτρας, παρέχει τη δυνατότητα να μεταβληθούν οι ιδιότητες της μήτρας με μοναδικό τρόπο. Ως προς αυτό τα νανοσύνθετα εμφανίζουν μεγάλα πλεονεκτήματα έναντι των συνήθων συνθέτων. Τα συνήθη σύνθετα υλικά (composites), οι βελτιώσεις αυτές επιτυγχάνονται, με κόστος την ουσιαστική μείωση της ιδιότητας της ευπλαστότητας του υλικού και, μερικές φορές, της αντοχής του στην κρούση, εξαιτίας των συγκεντρώσεων τάσης που προκαλούνται από το υλικό πλήρωσης (filler) που προστίθεται στην πολυμερική μήτρα [9]. Επίσης, όταν διασπείρονται μικρά σωμάτια, για παράδειγμα νανοσωματίδια, σε ένα χαμηλού ιξώδους μέσο, όπως είναι η πολυμερική μήτρα, λαμβάνουν χώρα μηχανισμοί διάχυσης. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων, καθώς και η αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων με την πολυμερική μήτρα, διαδραματίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των ιδιοτήτων του τελικού πολυμερικού νανοσυνθέτου υλικού.

Η διαθεσιμότητα ποσοτικοποιήσιμων δομικών συσχετισμών για τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά θα παράσχει τα θεμέλια για την ανάπτυξη μικροσκοπικών θεωριών πρόβλεψης και μελέτης της δυναμικής στις αντίστοιχες κλίμακες μήκους, περιλαμβάνοντας ερωτήματα σχετικά με την ιξωδοελαστικότητα, τη συμπεριφορά στην υαλώδη κατάσταση, τη φυσική γήρανση του υλικού και τη διασπορά του υλικού πρόσμιξης στη μήτρα [10].

1.3. Η σημασία της διασποράς του υλικού πληρώσεως στη μήτρα.

Μια πρωταρχική δυσκολία στην παραγωγή πολυμερικών νανοσυνθέτων υλικών, είναι η επίτευξη καλής διασποράς του υλικού ενίσχυσης, δηλαδή των νανοσωματιδίων, στην πολυμερική μήτρα. Στην περίπτωση που δεν επιτευχθεί καλή διασπορά, τα συσσωματώματα που δημιουργούνται ως αποτέλεσμα της μη καλής κατανομής δρουν συνήθως ως ατέλειες, γεγονός που περιορίζει τη μηχανική συμπεριφορά του συνθέτου. Επίσης τα συσσωματώματα αυτά επηρεάζουν και τις φυσικές ιδιότητες του συνθέτου, όπως για παράδειγμα την οπτική διεπιφάνεια. Επομένως, το πρόβλημα της εξασφάλισης μιας ευσταθούς διασποράς των νανοσωματιδίων, αποτελεί έναν από τους κεντρικούς στόχους στη μελέτη και τη σύνθεση των νανοςύνθετων υλικών. Τα καλά διεσπαρμένα στην μήτρα νανοσωματίδια μπορούν να βελτιώσουν την αντοχή και την ενέργεια θραύσης του υλικού, καθώς και να διατηρήσουν ή ακόμα και να βελτιώσουν την ευπλαστότητά του (ολκιμότητα), καθώς το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων δεν προκαλεί μεγάλες συγκεντρώσεις τάσης [9].

Έχει αποδειχθεί [11] ότι η περιοχή της επιφάνειας του νανοσωματιδίου που βρίσκεται σε επαφή με την πολυμερική μήτρα διαδραματίζει καίριο ρόλο στις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το τελικό νανοςύνθετο υλικό. Επομένως, το ποσοστό της επιφάνειας του νανοσωματιδίου που βρίσκεται σε επαφή με το πολυμερές έχει άμεση εξάρτηση από τη διασπορά των νανοσωματιδίων στο πολυμερικό τήγμα, υπογραμμίζοντας την εξαιρετική σημασία της. Επίσης, έχει μελετηθεί ο τρόπος σύμφωνα με τον οποίο, η ρεολογία του νανοςύνθετου υλικού (nanocomposite rheology), εξαρτάται από την κατάσταση ισορροπίας της συσσωμάτωσης [12]. Διαπιστώθηκε ότι το διατμητικό ιξώδες για τις διεσπαρμένες διαμορφώσεις είναι μεγαλύτερο, συγκρινόμενο με εκείνο των συσσωματωμένων διαμορφώσεων, σε αντίθεση με τις προβλέψεις που βασίζονται σε μακροσκοπικές διασπορές κολλοειδών σωματιδίων.

1.4. Πειραματικές μέθοδοι για το χαρακτηρισμό των πολυμερικών νανοςύνθετων υλικών.

Τα πειραματικά εργαλεία χαρακτηρισμού, είναι κρίσιμα για την κατανόηση των βασικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των PNCs. Οι συνήθως χρησιμοποιούμενες τεχνικές είναι η περίθλαση ακτίνων X υπό ευρείες γωνίες, Wide-Angle X-ray diffraction (WAXD), τεχνική που χρησιμοποιείται και για τον καθορισμό της κρυσταλλικής δομής των πολυμερών. Λόγω της ευκολίας και της διαθεσιμότητας της, η WAXD είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη τεχνική, για την εξέταση της δομής των νανοςύνθετων υλικών. Στα τελευταία περιλαμβάνονται υλικά σχηματιζόμενα από φυλλώδη πυριτικά ορυκτά, όπως η άργιλλος, μεταξύ των φύλλων των οποίων εισχωρούν πολυμερικές αλυσίδες (intercalation) προκαλώντας τελικά αποφολίδωση και διασπορά των φύλλων στην πολυμερική μήτρα (exfoliation).

Επίσης ευρέως χρησιμοποιούμενες, είναι και τεχνικές σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες, Small-Angle X-ray Scattering (SAXS), οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με το σχήμα και το μέγεθος των μακρομορίων, τις χαρακτηριστικές αποστάσεις των μερικώς διατεταγμένων υλικών, το μέγεθος πόρων κλπ. Οι μέθοδοι SAXS δύνανται να παρέχουν δομικές πληροφορίες που αφορούν κλίμακες μήκους μεταξύ 5 και 25 nm, σε επαναλαμβανόμενες αποστάσεις, σε μερικώς διατεταγμένα συστήματα μεγαλύτερα των 150 nm.

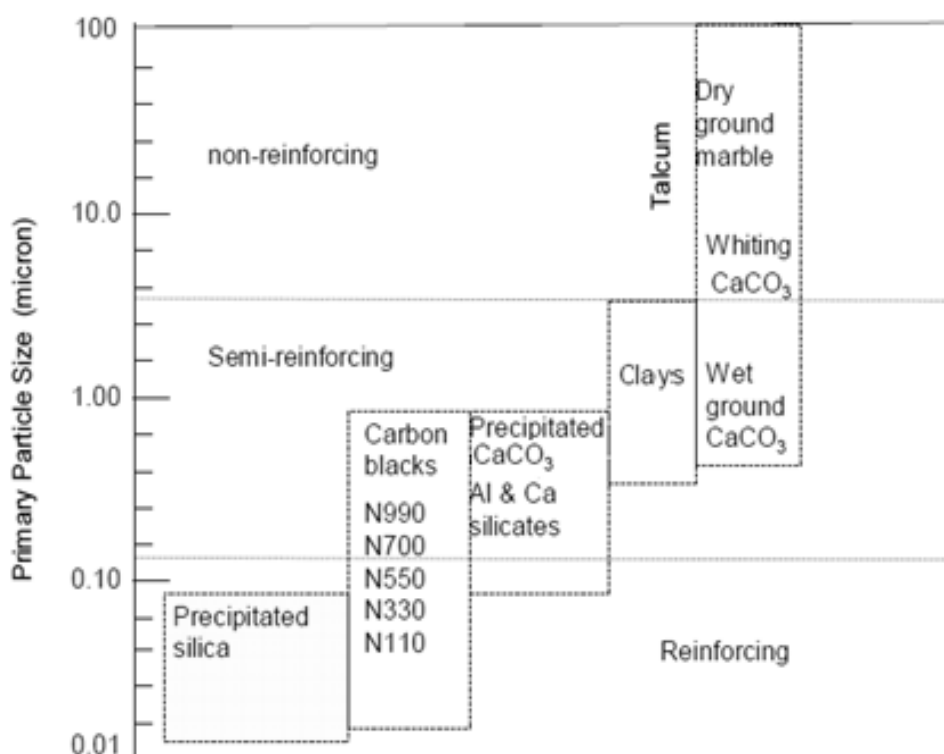
Η φασματοσκοπία κατά Raman έχει αποδειχθεί χρήσιμη για τον έλεγχο των ιδιοτήτων νανοϋλικών βασισμένων σε άνθρακα. Οι μέθοδοι ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης [13], Scanning Electron Microscopy (SEM) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, Transmission Electron Microscopy (TEM), παρέχουν εικόνες των χαρακτηριστικών γνωρισμάτων επιφανειών και λεπτών στρωμάτων που λαμβάνονται από ένα δείγμα. Τα στοιχεία που παρέχονται από τη μέθοδο TEM ουσιαστικά συμπληρώνουν την βάση δεδομένων των μεθόδων WAXD. Αφ' ενός το TEM επιτρέπει μια ποιοτική κατανόηση της εσωτερικής δομής (χωρική κατανομή των διαφόρων φάσεων) και απόψεις των ατελειών δομής μέσω της άμεσης απεικόνισης, σε μερικές περιπτώσεις των μεμονωμένων ατόμων.

Μια κοντινή παρατήρηση του μικρογραφήματος των προαναφερθέντων φυλλωδών υλικών στην υψηλότερη ενίσχυση αποκαλύπτει ότι κάθε σκοτεινή γραμμή αντιστοιχεί συχνά σε ένα στρώμα αργίλλου. Το TEM και το SEM, χρησιμοποιούνται επίσης για να χαρακτηρίσουν νανοσωματίδια, τη διασπορά ινών και την κατανομή τους. Εντούτοις, υπάρχει μια άλλη ευρεία κατηγορία μεθόδων μικροσκοπίας η μέθοδος μικροσκοπίας σάρωσης με καθετήρα, Scanning Probe Microscopy (SPM), περίφημος εκπρόσωπος της οποίας είναι η μέθοδος μικροσκοπίας σάρωσης φαινομένου σήραγγος, scanning tunneling microscope (STM). Το STM χρησιμοποιεί την αλληλεπίδραση μεταξύ μιας αιχμηρής ακίδας και μιας επιφάνειας για να λάβει μια εικόνα της επιφάνειας. Η αιχμηρή ακίδα κρατιέται αρκετά κοντά στην επιφάνεια (περίπου 0.5 nm), έτσι ώστε ηλεκτρόνια μπορούν να περάσουν μεταξύ της επιφάνειας και της ακίδας μέσα από το κενό λόγω φαινομένου σήραγγος. Αυτή η μέθοδος παρέχει δομικές και ηλεκτρονικές πληροφορίες για την επιφάνεια σε ατομικό επίπεδο. Η εφεύρεση του STM ενέπνευσε την ανάπτυξη άλλων μικροσκοπιών, όπως η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων, Atomic Force Microscopy (AFM). Το AFM χρησιμοποιεί μια αιχμηρή ακίδα που ανιχνεύει την επιφάνεια του δείγματος. Ελάχιστες μετακινήσεις της ακίδας κάθετα προς την επιφάνεια γίνονται αισθητές, συνήθως οπτικά, παρέχοντας μια εικόνα της τοπογραφίας της επιφάνειας. Εν αντιθέσει προς την STM, η AFM μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για μη αγωγίμες επιφάνειες.

Για το θερμικό χαρακτηρισμό και για να μελετηθούν, συμπεριφορές σκλήρυνσης των PNCs, καθώς και για τον υπολογισμό των σταθερών Hamaker που χαρακτηρίζουν τα προς μελέτη συστήματα, οι συνήθως χρησιμοποιημένες τεχνικές βασίζονται στη θερμιδομετρία. Συναντώνται οι τεχνικές της θερμιδομετρίας διαφορικής σάρωσης Differential Scanning Calorimetry (DSC), του θερμοζυγού, Thermogravimetric Analyzer (TGA), της θερμομηχανικής ανάλυσης, Thermomechanical Analysis (TMA), της δυναμική μηχανικής ανάλυσης, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) κ.ο.κ [14].

1.5. Νανოსύνθετα υλικά ελαστομερών πολυμερικών μητρών.

Τα ελαστομερή, αποτελούν πολυμερικά υλικά που χαρακτηρίζονται από ιδιότητες ελαστικότητας σε μεγάλες παραμορφώσεις, επιδεικνύοντας ικανότητα να επιμηκύνονται υπό εφαρμοζόμενη δύναμη και να επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση μετά την άρση της δύναμης αυτής. Προσφέρουν επομένως το πλεονέκτημα, ότι σχηματίζουν εύκολα περίπλοκες δομές και σχήματα και επιπροσθέτως δύνανται να χειραγωγούνται χημικά ώστε να διαμορφώνονται οι ιδιότητές τους, όπως για παράδειγμα, η αντοχή στον εφελκυσμό (tensile Strength) και η σκληρότητα (stiffness - elastic modulus)[15]. Τα υλικά πληρώσεως μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τη χημική σύνθεση και την επιρροή τους στις ιδιότητες του καουτσούκ. Η επίδραση των υλικών πληρώσεως στις ιδιότητες του καουτσούκ συνήθως ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες: τη μη ενίσχυση (non-reinforcement), δηλαδή δεν επηρεάζουν καθόλου τις ιδιότητες του καουτσούκ, την ημι-ενίσχυση (semi-reinforcement) και τέλος την ενίσχυση (reinforcement), όπου η εισαγωγή υλικού πληρώσεως έχει σημαντική επίδραση στο καουτσούκ. Η ταξινόμηση των υλικών πληρώσεως εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των σωματιδίων του υλικού πλήρωσης [16].



Εικ. 1.1. Κατάταξη των υλικών πλήρωσης, όσον αφορά την αποτελεσματικότητά τους στην ενίσχυση του ελαστικού, με γνώμονα το μέγεθος του πρωτογενούς νανοσωματιδίου [17].

Τα ιζήματα άμορφης πυριτίας, έχουν χρησιμοποιηθεί ως υλικό πλήρωσης σε μήτρα πολυισοπρενίου για δεκαετίες. Ωστόσο, η πυριτία ως υλικό πλήρωσης εξακολουθεί να παρουσιάζει έναν αριθμό δυσκολιών, που οφείλονται στις διαφορές της πολικότητας μεταξύ αυτής και του πολυμερούς του πολυισοπρενίου. Η επιφάνεια της πυριτίας είναι ιδιαίτερα υδρόφιλη και πολική, λόγω της παρουσίας του υδροξυλικών ομάδων στην επιφάνεια της και, κατά συνέπεια, σχηματίζεται ένα ισχυρό δίκτυο πυριτίας-πυριτίας εντός της πολυμερικής μήτρας του πολυισοπρενίου.

Ένα από τα προβλήματα που σχετίζονται με τη μεγάλη διαφορά πολικότητας μεταξύ του πυριτίου και του πολυισοπρενίου, είναι η τάση του διοξειδίου του πυριτίου για εκ νέου συσσωμάτωση μετά την ανάμειξη, παρά τη χρήση του σιλανίου ως παράγοντα ζεύξης (coupling agent). Η αλληλεπίδραση του διοξειδίου του πυριτίου με το πολυμερές διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση της συσσωμάτωσης του υλικού πλήρωσης. Το δεσμευμένο ελαστικό³ (Bound Rubber) είναι μια από τις άμεσες ενδείξεις της αλληλεπίδρασης του υλικού πλήρωσης και του πολυμερούς.

Ειδικά στην περίπτωση των υλικών πλήρωσης που βασίζονται σε ενώσεις πυριτίας, λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ τους, το πολυμερές παρουσιάζεται εν μέρει παγιδευμένο, εντός του δευτερεύοντος δικτύου που σχηματίζουν τα διοξείδια του πυριτίου, γεγονός το οποίο οδηγεί σε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Επιπλέον, η τάση του ελαστικού για δέσμευση εντός του δικτύου της πυριτίας, παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς εντείνεται η αλληλεπίδραση του παράγοντα σύζευξης του σιλανίου, με την πυριτία και το πολυμερές.

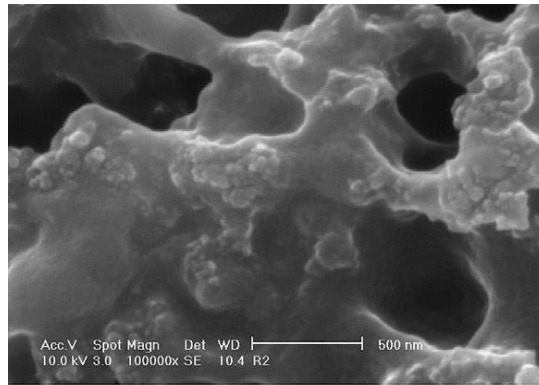
³ Η ποσότητα του πολυμερούς, που δεν μπορεί να διαλυθεί περαιτέρω, μετά την ανάμειξη του Πολυισοπρενίου και του υλικού πλήρωσης, πριν την δημιουργία των σταυροδεσμών.

Οι παράγοντες ζεύξης αποτελούν χημικές ουσίες ικανές να αντιδράσουν τόσο με το υλικό ενίσχυσης, όσο και με τη μήτρα του σύνθετου υλικού. Σκοπός αποτελεί η εξασφάλιση ισχυρότερου δεσμού στη διεπιφάνεια του υλικού πλήρωσης και της μήτρας. Ο παράγοντας ζεύξης δρα ως διασύνδεση μεταξύ του υλικού της μήτρας και του υλικού ενίσχυσης για το σχηματισμό μια χημικής γέφυρας μεταξύ τους.

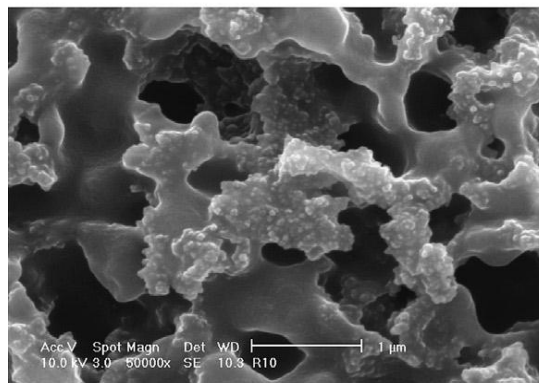
Ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος παράγοντας ζεύξης στα νανοσύνθετα υλικά είναι το σιλάνιο (Silane) (SiH_4). Στόχος της επεξεργασίας με σιλάνιο είναι ο σχηματισμός δεσμών σε ολόκληρη τη διεπαφή μεταξύ των οργανικών και των ανόργανων συστατικών των νανοσύνθετων υλικών. Οι υδροξυλομάδες (hydroxyl-groups)($-\text{OH}$) που περιέχονται σε κάποια ανόργανα συστατικά αντιδρούν και αντικαθιστούν τις αλκοξυ-ομάδες (alkoxy-groups)($-\text{OR}$) του σιλανίου και τελικά σχηματίζουν ομοιοπολικό δεσμό $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$.

Η σιλανίωση (silanization), όπως ονομάζεται η αντίδραση μεταξύ της πυριτίας (Silica or silicon dioxide)(SiO_2) και του σιλανίου, αντιστοιχεί ουσιαστικά στην αντίδραση των αλκοξυ-ομάδων ($-\text{OR}$) του σιλανίου με τις ομάδες της σιλανόλης (Silanol) (SiH_3OH) που βρίσκονται στην επιφάνεια της πυριτίας και πιο συγκεκριμένα με τις υδροξυλομάδες ($-\text{OH}$) που σχηματίζουν δεσμό με το πυρίτιο (Silicon) (Si).

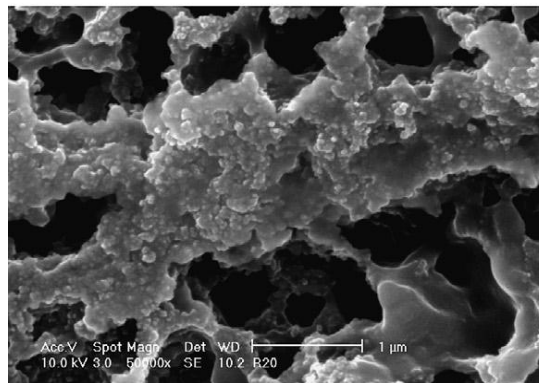
Η σύζευξη μεταξύ σιλανίου και πολυμερούς πραγματοποιείται κατά τη διαδικασία του βουλκανισμού. Η παρουσία έστω και στοιχειώδους ποσότητας θείου (Sulfur) (S), ενεργοποιεί τις πολυ-σουλφιδικές ομάδες (poly-sulfide) του σιλανίου, καθώς το σιλάνιο μπορεί να λειτουργήσει όχι μόνο ως δότης αλλά και ως δέκτης θείου κατά την επεξεργασία του ελαστικού. Τελικά με την παρουσία μιας σταθερής στοιχειώδους ποσότητας θείου, η συνολική πυκνότητα των σταυροδεσμών στην πολυμερική μήτρα αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του σιλανίου, καθώς η σύζευξη πυριτίας-ελαστικού (silica-rubber coupling) στα διάφορα σημεία της διεπαφής τους λειτουργεί ως σημείο σταυροδεσμού, και τελικά πραγματοποιείται ο σχηματισμός δεσμών σε ολόκληρη τη διεπαφή μεταξύ του πολυμερούς και του υλικού πλήρωσης του νανοσύνθετου υλικού [17].



a

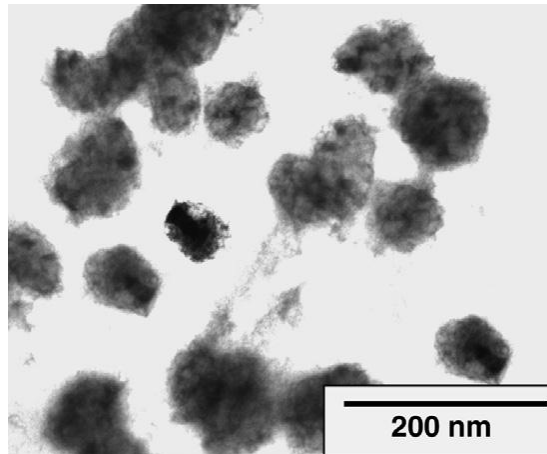


b



c

Εικ. 1.2 Εικόνες πειραματικής μελέτης νανοσύνθετου υλικού πολυισοπρενίου/πυριτίας (NR/SiO₂) με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) για τις ακόλουθες περιπτώσεις, (a) 1.0 wt% SiO₂, (b) 4.0 wt% SiO₂ and (c) 8.5 wt% SiO₂. Η διάμετρος των νανοσωματιδίων πυριτίας ανέρχεται στα 14nm. Στην εικόνα είναι εμφανή ως σφαιρικοί, ανοιχτότερου γκριζου σχηματισμοί, συσσωματώματα του υλικού πληρώσεως. Για μικρή περιεκτικότητα του υλικού πλήρωσης (a) τα μεμονωμένα σφαιρικά συσσωματώματα των νανοσωματιδίων ακτίνας περίπου 37,5nm, διανέμονται ικανοποιητικά στο υλικό της μήτρας. Η προσθήκη επιπλέον υλικού πλήρωσης (b) προκαλεί αύξηση της πυκνότητας των συσσωματωμάτων πυριτίας (μέση ακτίνα συσσωματώματος περίπου 42,5nm). Εμφανίζεται εκ νέου συσσωμάτωση του υλικού πληρώσεως, σε περιοχές όπου δεν προηγήθηκε ικανοποιητική ανάμειξη. Όσο αυξάνεται η προστιθέμενη ποσότητα υλικού πληρώσεως, τόσο αυξάνεται και η συσσωμάτωση στις περισσότερες περιοχές της μήτρας. Τελικά τα συσσωματώματα του υλικού πληρώσεως κυριαρχούν του υλικού της μήτρας (c) με αποτέλεσμα την έντονα πορώδη δομή που διακρίνεται στην εικόνα [18].



Εικ. 1.3. Εικόνα πειραματικής μελέτης νανοσύνθετου υλικού πολυισοπρενίου/πυριτίας (NR/SiO₂) με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (TEM). Τα νανοσωματίδια πυριτίας έχουν διάμετρο 14nm. Στην εικόνα παρουσιάζεται η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων της πυριτίας σε στερεά σφαιρικά συσσωματώματα διαμέτρου κατά μέσο όρο 60nm τα οποία διακρίνονται ως σκοτεινές κηλίδες [18].

1.6. Βασικές αρχές που διέπουν τα ελαστικά των οχημάτων.

Τα ελαστικά (tyres) θεωρούνται ιδιαίτερα υψηλής σχεδίασης σύνθετα υλικά. Υπάρχουν περισσότερα από δεκαοχτώ συστατικά και περισσότερες από δώδεκα διαφορετικές συνθέσεις ελαστικού (rubber) σε ένα απλό λάστιχο επιβατικού αυτοκινήτου. Κάθε λάστιχο που παρασκευάζεται οφείλει να ικανοποιεί κάποιες συγκεκριμένες προϋποθέσεις οι οποίες αποκαλούνται και «τρίγωνο απόδοσης» (performance triangle)[19]. Σε κάθε πέλμα ελαστικού (tyre tread) επιχειρείται αύξηση της πρόσφυσης (traction) του ελαστικού με το οδόστρωμα, μείωση της επικείμενης φθοράς του ελαστικού και επίσης μείωση της αντίστασης κύλισης (rolling resistance), η οποία εκτιμάται σε J / m και ορίζεται ως η κατανάλωση ενέργειας ανά μονάδα απόστασης κατά τη διάρκεια της οδήγησης [17]. Η αντίσταση κύλισης ουσιαστικά αποτελεί την ενέργεια που διαχέεται στο περιβάλλον με την μορφή θερμότητας, καθώς το λάστιχο παραμορφώνεται κατά την επαφή του με το οδόστρωμα. Η μείωση της αντίστασης κύλισης συνεπάγεται και τη μείωση της κατανάλωσης καυσίμου, που απαιτείται για την κίνηση του οχήματος, επομένως οδηγεί στην εξοικονόμηση ενέργειας και στη μείωση των περιβαλλοντικών ρύπων. Οι προαναφερθείσες ιδιότητες, ορίζουν το «τρίγωνο απόδοσης» του ελαστικού. Παρόλα αυτά, τα επιθυμητά αυτά χαρακτηριστικά έρχονται συνήθως σε αντίθεση μεταξύ τους. Για παράδειγμα για καλή πρόσφυση του ελαστικού με το οδόστρωμα απαιτείται υψηλός συντελεστής τριβής μεταξύ του ελαστικού και του οδοστρώματος. Αντίθετα, για την επίτευξη της μείωσης της αντίστασης κύλισης, είναι επιθυμητός ένας μικρός συντελεστής τριβής μεταξύ των δύο επιφανειών, ελαστικού και οδοστρώματος. Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων οι νέες έρευνες που αφορούν την κατασκευή ελαστικών, εστιάζουν στη μείωση της επίδρασης της αντίστασης κύλισης, ενισχύοντας την αποδοτικότητα του ελαστικού με ελαφρύτερες κατασκευές, βελτίωση στη σχεδίαση του πέλματος του ελαστικού (tread design), καθώς και στην αναζήτηση καινοτομικών υλικών και νέων κατασκευαστικών διαδικασιών [19].

Το πρώτο ελαστικό που κατασκευάστηκε αποτελούταν από ένα στερεό φύλλο καουτσούκ, καλυπτόμενο με ύφασμα. Αργότερα εισάχθηκε και αναπτύχθηκε από τον André Michelin η έννοια του ελαστικού το οποίο θα ήταν γεμισμένο αέρα, αλλά απαιτήθηκε αρκετός χρόνος μέχρι να λυθεί το πρόβλημα των μέχρι τότε επίπεδων ελαστικών. Τέλος, η εταιρία του J.B. Dunlop κατάφερε να εισαγάγει τα επίσωτρα με πεπιεσμένο αέρα, για τα ελαστικά των οχημάτων [17].

Τα σύγχρονα ελαστικά αποτελούν μια σταυροδεσμευμένη πολυμερική μήτρα (cross-linked polymer matrix), η οποία περιλαμβάνει μια μεγάλη ποικιλία από πολυμερή, συμπεριλαμβανομένου του φυσικού

πολυισοπρενίου (natural rubber), γνωστού και ως καουτσούκ, και του τεχνητού πολυισοπρενίου (cis-1,4-Polyisoprene), καθώς και πολυβουταδενίου (polybutadiene). Επίσης συναντώνται και μείγματα των προαναφερθέντων ομοπολυμερών, συνδυασμοί πολυστυρενίου-πολυβουταδενίου (poly[styrene-butadiene]) και συνδυασμοί πολυισοπρενίου-πολυισοβουτυλενίου (poly[isoprene-isobutylene]) καθώς και συμπολυμερή προερχόμενα από συνδυασμούς των μονομερών του βουταδενίου και του ισοπρενίου. Παρόλα αυτά, διαπιστώθηκε ότι το καουτσούκ, όπως και τα υπόλοιπα απλά η σύνθετα πολυμερή, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε καθαρή μορφή, λόγω ανεπαρκών μηχανικών ιδιοτήτων. Ως εκ τούτου, τα πολυμερή και τα συμπολυμερή αυτά, αναμειγνύονται με ενισχυτικά πληρωτικά στοιχεία (reinforcing fillers) όπως η ανθρακική αιθάλη (carbon black) και η πυριτία (silica), με θείο (sulfur) το οποίο αποτελεί τον παράγοντα σταυροδέσμησης (crosslinking agent), αντιοξειδωτικά (antioxidants) και έλαια επεξεργασίας (processing oils). Υλικά πληρώσεως εφαρμόζονται με σκοπό τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών, που αποτελούν την πολυμερική μήτρα [19].

Τα υλικά πληρώσεως που χρησιμοποιούνται χαρακτηρίζονται από τις ενισχυτικές ιδιότητες που διαθέτουν, ανάλογα με την διαδραστική επιφάνεια και το μέγεθος που έχουν τα σωματίδια των υλικών πληρώσεως που εισάγονται. Οι ανθρακικές αιθάλες έχουν κατά κόρον χρησιμοποιηθεί ως ευπροσάρμοστο ενισχυτικό μέσο πληρώσεως από τις αρχές του 1900. Η τελευταία μεγάλη εξέλιξη στην τεχνολογία του καουτσούκ, ήταν η αντικατάσταση της ανθρακικής αιθάλης (carbon black), από πυριτία (silica) ως υλικού ενίσχυσης. Η αντικατάσταση αυτή έφερε το πλεονέκτημα της μειωμένης αντίστασης κύλισης των ελαστικών, γεγονός που συνεπάγεται τη μείωση της κατανάλωσης καυσίμου των οχημάτων. Ίζημα πυριτίας εξάχθηκε για πρώτη φορά το 1948, από το Τμήμα Χημείας στην Κολομβία της εταιρίας Pittsburgh Plate Glass Co [20]. Αρκετά ιζήματα πυριτίας, εξήχθησαν και αναπτύχθηκαν κατά την επόμενη δεκαετία, ωστόσο, οι ενισχυτικές τους ιδιότητες, ήταν σχετικά χαμηλές σε σύγκριση με αυτές που επέφερε η χρήση της ανθρακικής αιθάλης. Στα τέλη της δεκαετίας του '60, η χρήση σιλανίου ως παράγοντα ζεύξης (3-mercaptopropyltrimethoxy silane) εφαρμόστηκε σε ενισχυμένο με πυριτία καουτσούκ, με στόχο την βελτίωση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης. Παρόλα αυτά το συγκεκριμένο υλικό, παρουσίασε προβλήματα κατά τη διαδικασία του βουλκανισμού και συγκεκριμένα μια τάση για πρόωρο βουλκανισμό σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά. Ως εκ τούτου, νέα είδη σιλανίων, εισήχθησαν, όπως το silanebis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide (TESPT), το 1972 [21-23]. Αυτό το νέο σύστημα σιλανίου οδήγησε στην επίτευξη καλύτερης απόδοσης των χειμερινών ελαστικών το 1974. Το 1992 η εταιρία Michelin εισήγαγε ένα περισσότερο οικολογικό ελαστικό μέσω της καινοτομίας της "πράσινης τεχνολογίας ελαστικών" ("green tyre technology"), χρησιμοποιώντας πυριτία (silica), ως υλικό πληρώσεως, αντί της παραδοσιακής χρήσης της ανθρακικής αιθάλης (carbon black), καθώς επίσης, πραγματοποιήθηκε και η εισαγωγή διλειτουργικού σιλανίου (bifunctional silane). Κατά τη ανάμιξη τα σιλάνια αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια της πυριτίας μέσω των αλκοξυομάδων τους και ενισχύουν τη διασπορά της πυριτίας που αποτελεί το υλικό πληρώσεως.

Με το βουλκανισμό του υλικού, το θείο (sulfur) που περιλαμβάνεται στη σύνθεση, δημιουργεί χημικό δεσμό μεταξύ της πυριτίας και του πολυμερούς. Η συγκεκριμένη τεχνολογία συμβάλλει στην εξοικονόμηση καυσίμων των οχημάτων κατά 3-4% σε σύγκριση με τα ελαστικά που περιλαμβάνουν στη σύστασή τους ενώσεις με αιθάλη του άνθρακα, ποσοστό, που αντιστοιχεί σε μείωση της αντίστασης κύλισης του ελαστικού κατά 20% περίπου. Τα περιβαλλοντικά και οικονομικά πλεονεκτήματα της τεχνολογίας της ενίσχυσης με πυριτία είναι εξαιρετικά σημαντικά, ακόμη κι αν η διαδικασίες παραγωγής περιλαμβάνουν πολλά προβλήματα, όπως υψηλότερο κόστος και δυσκολίες στην επεξεργασία [17]. Επίσης, η εταιρία Goodyear, εισήγαγε πέγμα ελαστικού με πυριτία ως υλικό ενίσχυσης και πολυμερική μήτρα, η οποία είχε επιπλέον την ιδιότητα άμεσης αλληλεπίδρασης με το υλικό πληρώσεως, πέραν της παρουσίας του σιλανίου ως συνδετικού παράγοντα. Το πληρωτικό υλικό ενίσχυσης (reinforcing filler), το οποίο μπορεί να καταλαμβάνει και περισσότερο από το 40% του ελαστικού, έχει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην αποδοτικότητα του ελαστικού, και κατ' επέκταση, στην αντίστασης κύλισης. Επίσης, το γεγονός ότι τα ενισχυμένα με πυριτία ελαστικά παρέχουν καλή πρόσφυση του λάστιχου στο δρόμο είναι ιδιαίτερα σημαντικό, ιδιαίτερα όσον αφορά λάστιχα τα οποία προορίζονται για αγωνιστικά οχήματα.

Ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η πρόσφυση του ελαστικού στο οδόστρωμα είναι εξαιρετικά δύσκολο να μετρηθεί εργαστηριακά. Όταν απαιτείται η πρόβλεψη της απόδοσης νέων συνθετικών ελαστικών, πραγματοποιούνται μετρήσεις που αφορούν ρεολογικές ιδιότητες, υπό μεγάλο εύρος εξωτερικών συνθηκών, θερμοκρασίας, συχνότητας, πίεσης, με σκοπό την κάλυψη όλου του εύρους των συνθηκών που θα μπορούσαν να αντιμετωπιστούν στην πραγματικότητα. Επιπλέον δίνεται η δυνατότητα μελέτης νέων υλικών κάτω από τις πιο ακραίες συνθήκες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, επιτρέπουν την πρόβλεψη της απόδοσης και της ανθεκτικότητας του ελαστικού υπό τις δεδομένες συνθήκες για τη θερμοκρασία της ασφάλτου, τη μάζα και την ταχύτητα του οχήματος, με ικανοποιητική ακρίβεια.

Σημαντικό ρόλο, όμως, στην απόδοση ενός ελαστικού (tyre), διαδραματίζει και η αποτελεσματική διασπορά του υλικού πληρώσεως που εισάγεται στη μήτρα. Η αποτελεσματική διασπορά του υλικού πληρώσεως στην μήτρα του ελαστικού συνεπάγεται την ενίσχυση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και του υλικού πληρώσεως, επομένως βελτιώνεται η ελαστική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού και μειώνεται η αντίσταση κύλισης του λάστιχου. Στην περίπτωση μη καλής διασποράς του υλικού πληρώσεως, παρατηρούνται σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχείων του υλικού πληρώσεως. Η ενέργεια που απαιτείται για την παρεμπόδιση αυτών των αλληλεπιδράσεων, καθώς το λάστιχο παραμορφώνεται και αλλάζει σχήμα κατά την επαφή του με το οδόστρωμα, αποτελεί ουσιαστικά ενεργειακή ζημία.

Η απόρριψη των φθαρμένων ελαστικών αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα, καθώς δεν έχει βρεθεί αποτελεσματικός τρόπος εκμετάλλευσης ή ανακύκλωσής τους. Η μέχρι στιγμής μέθοδος που χρησιμοποιείται για την αξιοποίηση των παλαιών ελαστικών είναι η πυρόλυση και τα προϊόντα που προκύπτουν μέσω αυτής είναι εύφλεκτα αέρια, που στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε εργοστασιακές μονάδες, πλούσια σε άνθρακα στερεά κατάλοιπα, με ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του καθαρού πετρελαίου και των υγρών υδρογονανθράκων, οι οποίοι μπορούν να αναβαθμιστούν σε πρόσθετες ύλες για την παραγωγή βιοπετρελαίου κίνησης [19]. Ένας από τους κεντρικούς στόχους των εταιριών κατασκευής ελαστικών, αποτελεί η ανάπτυξη βιώσιμων, μη πετροχημικών υλικών, ως πρώτης ύλη για την παραγωγή ελαστικών, τα οποία θα πληρούν τα κριτήρια για ικανοποιητική απόδοση, με σεβασμό προς το περιβάλλον.

2.1 Θεωρία Μακρομορίων.

Τα Μακρομόρια, είναι μόρια υψηλού μοριακού βάρους, που σχηματίζονται από την αλληλουχία πολλών επιμέρους επαναλαμβανόμενων μονάδων, οι οποίες καλούνται μονομερή και ουσιαστικά αποτελούνται από ενώσεις χαμηλότερου μοριακού βάρους.

Οι χημικοί δεσμοί στα μακρομόρια σε καμία περίπτωση δεν διαφέρουν σε σχέση με αυτούς των μονομερικών ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους. Εφαρμόζονται οι ίδιοι κανόνες για τα χημικά στοιχεία όσον αφορά στα μήκη των δεσμών, για παράδειγμα C-C, C-H, C-O, που είναι ίδια με αυτά που απαιτώνται στους αντίστοιχους δεσμούς στα μονομερή μόρια, εντός των ορίων των πειραματικών μετρήσεων. Τα αποτελέσματα των παραπάνω παρατηρήσεων οδηγούν στο συμπέρασμα ότι πρώτον, η χημεία των μακρομορίων είναι όμοια με αυτήν των χαμηλών μοριακών ουσιών. Δεύτερον, η χημική βάση για τις ιδιαίτερες ιδιότητες των μακρομορίων, τόσο των φυσικών όσο και των τεχνητών, οι οποίες τους προσδίδουν την δυνατότητα για πολλές εφαρμογές και λειτουργίες, δεν θα πρέπει να αναζητηθεί στις ιδιαιτερότητες των χημικών δεσμών, αλλά στη μακρομοριακή τους συγκρότηση και συγκεκριμένα στα χαρακτηριστικά και τη χωρική διαμόρφωσή τους. Διαπιστώνεται ότι, η χωρική διαμόρφωση αυτών των μακρίων μορίων, έχει στενή συνάφεια με τις ιδιότητες που έχουν τα υλικά, τα οποία αποτελούνται από αυτά τα μόρια. Στην περίπτωση μακρομορίων μεγάλου μοριακού βάρους υπάρχει πληθώρα τέτοιων διαθέσιμων διαμορφώσεων. Το φαινόμενο της ελαστικότητας του καουτσούκ (rubber elasticity), υδροδυναμικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες πολυμερικών διαλυμάτων, καθώς και διάφορες οπτικές ιδιότητες, είναι μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα που αντανakλούν τη διαμόρφωση στο χώρο ενός μακρομορίου, καθώς και το ρόλο που παίζει για τις ιδιότητες του υλικού [24].

Τα πολυμερή αποτελούν μια κατηγορία μακρομορίων. Το απλούστερο μοντέλο διαμόρφωσης ενός πολυμερούς έχει μορφή αλυσίδας, η οποία ονομάζεται πολυμερική αλυσίδα (polymer chain) και εμφανίζεται ως μία επαναλαμβανόμενη αλληλουχία των μονομερών στοιχείων που την αποτελούν. Ο αριθμός των επαναλήψεων του μονομερούς, ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού (degree of polymerization) και επηρεάζει τόσο τις φυσικές όσο και τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών. Αν τα μονομερή που αποτελούν το πολυμερές είναι ενός τύπου, το μακρομόριο ονομάζεται ομοπολυμερές, ενώ αν το αποτελούν διάφοροι τύποι μονομερών ονομάζεται συμπολυμερές. Οι δεσμοί που συγκρατούν τα μονομερή μεταξύ τους είναι ομοιοπολικοί και καθορίζουν τη θερμική και χημική σταθερότητα. Οι πολυμερικές αλυσίδες, με τη σειρά τους, συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις τύπου Van der Waals ή δεσμούς υδρογόνου. Οι ασθενείς αυτές αλληλεπιδράσεις είναι υπεύθυνες για τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς (π.χ. ιξώδες, ελαστικότητα, διαλυτότητα κ.ά.). Απουσία διαλύτη, τα μακρομόρια μπορούν να σχηματίσουν ένα κύριο σώμα υγρής κατάστασης (bulk liquid state). Με τον ίδιο τρόπο, τα πολυμερή σχηματίζουν ένα κύριο σώμα υγρής κατάστασης, το οποίο καλείται πολυμερικό τήγμα (polymer melt). Τα πολυμερικά τήγματα αποτελούν καθαρά πολυμερικά υγρά, και χαρακτηρίζονται από θερμοκρασία υψηλότερη από τις αντίστοιχες θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάβασης. Στην περίπτωση που ένα πολυμερικό τήγμα ψυχθεί μπορεί να μετατραπεί είτε σε ημικρυσταλλικό στερεό σε θερμοκρασία κάτω από την θερμοκρασία τήξης T_m είτε να μετατραπεί σε πολυμερικό γυαλί σε θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g . Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από την T_g , οι αλυσίδες μεταξύ των σταυροδεσμών σε ένα πολυμερικό τήγμα, μπορούν να κινηθούν τοπικά και για αυτό το λόγο τα πολυμερικά τήγματα με θερμοκρασία υψηλότερη της αντίστοιχης T_g καλούνται στερεά εύπλαστης ύλης (soft matter solids).

Παράδειγμα αυτής της ιδιαίτερης κατηγορίας πολυμερικών τημάτων αποτελούν τα ελαστομερή (Rubbers, elastomers), τα οποία είναι σταυροδεσμευμένα πολυμερικά δίκτυα με τιμές T_g χαμηλότερες από την θερμοκρασία δωματίου, όπως είναι το βουλκανισμένο φυσικό ελαστικό (vulcanized natural rubber) γνωστό και ως σταυροδεσμευμένο πολυισοπρένιο (cross linked Polyisoprene). Επίσης, στις

αλυσίδες ενός πολυμερικού τήγματος, εκδηλώνονται αλληλεπιδράσεις τόσο μεταξύ των μονομερών που τις αποτελούν, όσο και μεταξύ αυτών και του περιβάλλοντός τους (π.χ. του διαλύτη στον οποίο βρίσκονται αν πρόκειται για διαλύματα). Στις χαμηλές θερμοκρασίες, οι πραγματικές αλυσίδες, εντός διαλύτη, μπορεί να βρεθούν υπό πυκνή διαμόρφωση (collapsed conformation) εξαιτίας της επικράτησης των ελκτικών, έναντι των απωστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μονομερών της αλυσίδας. Στις υψηλές θερμοκρασίες οι αλυσίδες τείνουν να διογκωθούν (swelling) εξαιτίας επικράτησης απωστικών ενεργών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μονομερών τους.

Σε μια ενδιάμεση θερμοκρασία, που καλείται θερμοκρασία θ (θ -temperature) οι απωστικές και οι ελκτικές συνεισφορές στην αλληλεπίδραση μεταξύ των μονομερών (μονομερούς-μονομερούς) της αλυσίδας αλληλοαναιρούνται [25][26]. Σε έναν καλό διαλύτη, στην περίπτωση που το πολυμερικό μόριο, αποτελείται ουσιαστικά από γραμμικής δομής αλυσίδα πεπερασμένου μήκους, η τάση για διόγκωση καθορίζεται μόνο από την ποσότητα του διαλύτη που είναι διαθέσιμη, καθώς το ίδιο το πολυμερές δύναται να διαλυθεί ολοκληρωτικά. Εάν, όμως, το πολυμερές διαθέτει δομή συνεχούς δικτύου, όπως για παράδειγμα το βουλκανισμένο καουτσούκ, η ποσότητα του προσροφημένου υγρού διαλύτη φτάνει σε ένα ανώτατο όριο, πάνω από το οποίο, δεν μπορεί να συνεχιστεί το φαινόμενο της διόγκωσης των αλυσίδων. Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των σταυροδεσμών, τόσο ασθενέστερο είναι το φαινόμενο της διόγκωσης των αλυσίδων, όταν βρίσκονται σε δεδομένη ποσότητα διαλύτη [27].

2.2 Βασικά μεγέθη μελέτης και χαρακτηρισμού των πολυμερικών αλυσίδων -Εισαγωγή στη θεωρία πολυμερικών αλυσίδων- .

Μια βασική παράμετρος που περιγράφει τη φυσική μιας πολυμερικής αλυσίδας, είναι η απ' άκρο εις άκρο απόστασή της (end-to end-distance) R_N . Για μια εύκαμπτη πολυμερική αλυσίδα, η οποία αποτελείται από N μονομερή A_i , θεωρείται r_i το διάνυσμα του δεσμού για το άτομο A_{i-1} και το άτομο A_i . Το διάνυσμα της απ' άκρο εις άκρο απόστασης θα είναι το άθροισμα όλων των N διανυσμάτων της αλυσίδας $R_N = \sum_{i=1}^N r_i$ (2.1). Ο μέσος όρος του διανύσματος της απ' άκρο εις άκρο απόστασης μιας

ισοτροπικής συλλογής αλυσίδων με N σκελετικούς δεσμούς ατόμων, είναι μηδέν, δηλαδή $\langle R_N \rangle = 0$ (Το σύμβολο $\langle \rangle$ δηλώνει μέσο όρο σε όλες τις πιθανές καταστάσεις του συστήματος, είτε για περίπτωση που αφορά πολλές αλυσίδες, είτε αφορά πολλές διαφορετικές διαμορφώσεις της ίδιας αλυσίδας).

Η πολυμερική αλυσίδα σε πλήρη έκταση θεωρείται ότι έχει μήκος L . Στην περίπτωση που όλες οι γωνίες περιστροφής (torsion angles) της αλυσίδας, είναι σε κατάσταση trans (trans state), δηλαδή έχουν διαμόρφωση zig-zag, τότε θεωρείται ότι η αλυσίδα έχει τη μεγαλύτερη δυνατή τιμή της απ' άκρο εις άκρο απόστασής της. Στην περίπτωση αυτή, η μέγιστη απ' άκρο εις άκρο απόσταση, καθορίζεται από τον αριθμό των σκελετικών δεσμών N και από το προβλεπόμενο μήκος $l \sin \frac{\theta}{2}$ κατά μήκος του περιγράμματος και καλείται συνολικό μήκος περιγράμματος (contour length):

$$L = R_{Nmax} = Nl \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.2),$$

όπου η παράμετρος θ αποτελεί τη γωνία σκελετικών δεσμών της αλυσίδας. Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον, παρουσιάζει η μέση τετραγωνική απ' άκρο εις άκρο απόστασή της $\langle R_N^2 \rangle$. Εκτιμάται ότι η τιμή της μέσης τετραγωνικής απ' άκρο εις άκρο απόστασης $\langle R_N^2 \rangle$ ενός τυπικού πολυμερούς, αποτελούμενου από απλούς δεσμούς άνθρακα κατά μήκος της σκελετικής δομής του (backbone), είναι ανάλογη του μοριακού βάρους της σκελετικής δομής του πολυμερούς μετρούμενου συνήθως σε g/mol [28].

Επίσης, για την περίπτωση πολύ μακριών αλυσίδων, θα ισχύει ότι η μέση τετραγωνική απ' άκρο εις άκρο απόστασή της αλυσίδας, θα ισούται με $\langle R_N^2 \rangle = C_\infty N l^2$ (2.3), όπου l αποτελεί το μήκος του σκελετικού δεσμού, δηλαδή το σταθερό μήκος του διανύσματος r_i του δεσμού μεταξύ των μονομερών. Ο όρος C_∞ είναι ένα μέτρο της δυσκαμψίας του πολυμερούς.

Αποδεικνύεται ότι για κάθε διάνυσμα δεσμού i (bond vector i), το άθροισμα πάνω σε όλα τα άλλα διανύσματα δεσμού j , συγκλίνει σε έναν πεπερασμένο αριθμό, ο οποίος συμβολίζεται με C' [25][26].

Επομένως η μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρο απόσταση θα είναι:

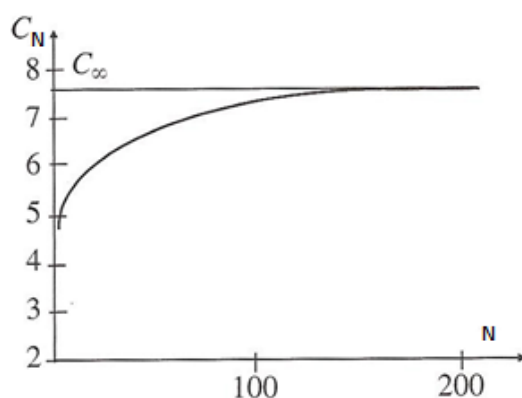
$$\langle R_N^2 \rangle = N l^2 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C'_i = C_N N l^2 \quad (2.4),$$

όπου ο συντελεστής C_N καλείται χαρακτηριστικός λόγος του Flory (Flory's characteristic ratio) και αποτελεί τη μέση τιμή της σταθεράς C'_i όλων των μέσων δεσμών του πολυμερούς,

$$C_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C'_i \quad (2.5)$$

Οι τιμές του συντελεστή C_N είναι, για όλα τα πολυμερή, μεγαλύτερες της μονάδας. Φυσική προέλευση αυτών των τοπικών συσχετίσεων μεταξύ των διανυσμάτων των δεσμών αποτελούν οι περιορισμοί στις γωνίες των δεσμών, (δυναμικό κάμψης γωνιών δεσμών) και στις δίεδρες γωνίες στρέψης γύρω από τους δεσμούς, (δυναμικό στρέψης γωνιών δεσμών). Επίσης οι τοπικές μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων που χωρίζονται από ολιγάριθμους δεσμούς κατά μήκος των αλυσίδων, η στερεοχημική παρεμπόδιση (Steric hindrance ή Steric resistance).

Στην περίπτωση άπειρης αλυσίδας, (όπου $N \rightarrow \infty$), η τιμή της σταθεράς C_N συμβολίζεται τελικά ως C_∞ . Με τη βοήθεια της παραμέτρου C_∞ μπορεί να εξαχθεί ένας νόμος κλιμάκωσης (scaling law), ο οποίος συνδέει το μέγεθος της αλυσίδας του πολυμερούς στο χώρο με τον βαθμό του πολυμερισμού. Αποδεικνύεται ότι εάν διπλασιαστεί ο βαθμός πολυμερισμού, τότε το μέγεθος της αλυσίδας του πολυμερούς, αυξάνεται κατά έναν παράγοντα $2^{1/2}$ [25,26].



Εικ. 2.1 Ο χαρακτηριστικός λόγος του Flory (Flory's characteristic ratio) C_N , συγκλίνει στην τιμή C_∞ , για πολύ μακριές αλυσίδες [26].

Η αριθμητική τιμή του χαρακτηριστικού λόγου του Flory εξαρτάται από την τοπική δυσκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας, με τυπικές τιμές μεταξύ 7-9 για πολλά εύκαμπτα πολυμερή.

Το μέγεθος των αλυσίδων γραμμικής δομής, μπορεί να χαρακτηριστεί ικανοποιητικά από την μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρο απόσταση. Παρόλα αυτά, για διακλαδισμένα πολυμερή και πολυμερή με μορφή σπείρας, το μέγεθος αυτό δεν μπορεί να καθοριστεί ικανοποιητικά. Ένα πολυμερές οποιασδήποτε αρχιτεκτονικής μπορεί παρόλα αυτά, να χαρακτηριστεί ικανοποιητικά με την εισαγωγή της έννοιας της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας. Η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration) $\langle R_g^2 \rangle$, της αλυσίδας, ορίζεται ως ο μέσος όρος του τετραγώνου της απόστασης μεταξύ των μονομερών της δεδομένης απεικόνισης (\mathbf{r}_i) από το κέντρο μάζας της αλυσίδας (\mathbf{r}_{cm}) και

ορίζεται μαθηματικά από την σχέση $\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm})^2$ (2.6), όπου N ο αριθμός των ατόμων

(μονομερών), ίσης μάζας, και \mathbf{r}_{cm} το διάνυσμα που προσδιορίζει τις συντεταγμένες του κέντρου μάζας της αλυσίδας και υπολογίζεται από τη σχέση $\mathbf{r}_{cm} = \frac{1}{N}$ (2.7).

Σε ένα τήγμα η εξάρτηση τόσο της μέσης τετραγωνικής απ' άκρου εις άκρο απόστασης $\langle R_N^2 \rangle$ όσο και της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας $\langle R_g^2 \rangle$ από το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας είναι γραμμική, γεγονός που υποδεικνύει ότι το σύστημα των αλυσίδων που αποτελούν το τήγμα είναι ορθά εξισορροπημένο στο επίπεδο του συνόλου των αλυσίδων του τήγματος. Επίσης, συνεπάγεται ότι δεν παρουσιάζονται διακυμάνσεις στις διαστάσεις και τα χαρακτηριστικά των αλυσίδων, που οφείλονται στις πεπερασμένες διαστάσεις του κουτιού προσομοίωσης.

Στην περίπτωση αδιατάρακτης αλυσίδας (unperturbed chain), όπου οι διαμορφώσεις στο χώρο είναι αποτέλεσμα μόνο της εσωτερικής χημείας, δηλαδή διέπονται αποκλειστικά από τοπικές (local) αλληλεπιδράσεις, (οι δυνάμεις έλξης και άπωσης μεταξύ του μακρομορίου και των μορίων του διαλύτη (θ -solvent) ή του τήγματος στο οποίο βρίσκεται, αλληλοαναιρούνται) το πολυμερές αποκτά αδιατάρακτες διαστάσεις (unperturbed dimensions) και τότε θα ισχύει η αναλογία:

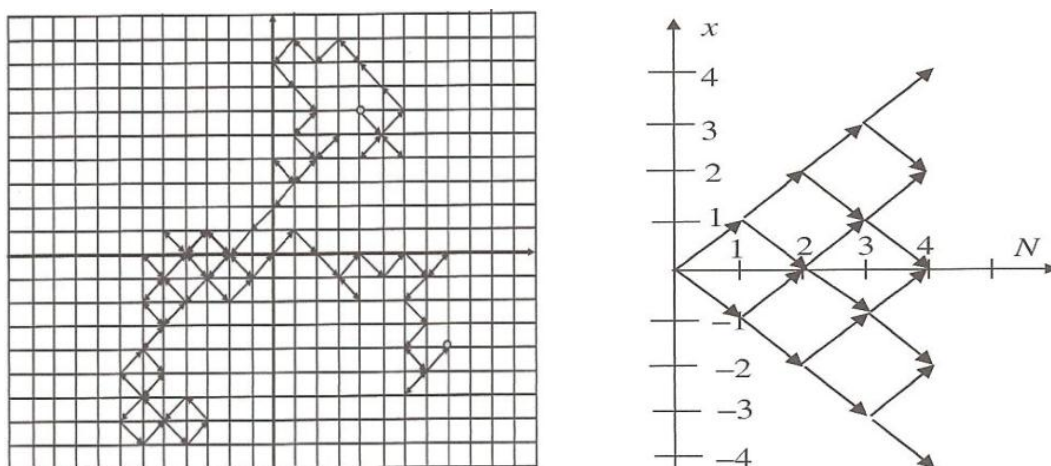
$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{6} \quad (2.8)$$

για γραμμικές αλυσίδες, που συνδέει τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα με τη μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρο απόστασή της αλυσίδας. Συνεπώς, εκτιμάται ότι η κλίση της καμπύλης της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας $\langle R_g^2 \rangle$ συναρτήσεως της παραμέτρου N της αλυσίδας, θα είναι το $\frac{1}{6}$ της αντίστοιχης καμπύλης της μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρο απόσταση $\langle R_N^2 \rangle$ [25][26].

Η σημασία της κατανόησης της χωρικής οργάνωσης των πολυμερικών αλυσίδων έγινε φανερή, θεωρώντας τις πολυμερικές αλυσίδες, ως ομοιοπολικά συνδεδεμένα μόρια Ανεξάρτητα από την κλίμακα μήκους και την ανάλυση που επιλέγεται, μια ιδανική (αδιατάρακτη) αλυσίδα πάντα παρουσιάζει την ίδια εσωτερική δομή, αυτήν για την οποία όλα τα εσωτερικά διανύσματα μήκους είναι κατανεμημένα ακολουθώντας κατανομή Gauss. Μια αλλαγή στην κλίμακα μεγέθους, αφήνει τα χαρακτηριστικά της δομής ανεπηρέαστα. Το γεγονός αυτό, αποτελεί μια σημαντική βασική ιδιότητα των πολυμερικών αλυσίδων, την αυτοομοιότητάς τους (self-similarity). Η αυτοομοιότητα αποτελεί βασική ιδιότητα των μορφοκλασματικών αντικειμένων (fractal objects) και οι πολυμερικές αλυσίδες πραγματικά αποτελούν χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτών. Οι βραβευθέντες με Nobel P.J. Flory και Pierre-Gilles de Gennes, ήταν εκείνοι που ουσιαστικά ανέδειξαν το μορφοκλασματικό χαρακτήρα των πολυμερικών αλυσίδων. Το ανώτατο όριο της ιδιότητας της αυτοομοιότητας είναι το συνολικό μέγεθος της πολυμερικής αλυσίδας.

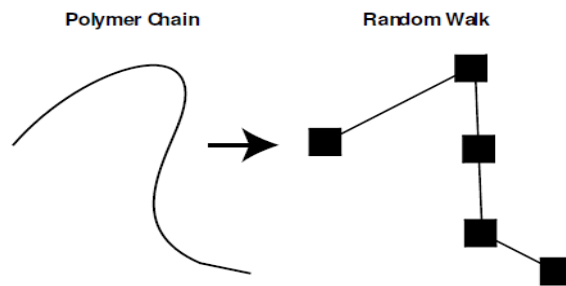
2.3 Η προσέγγιση των ιδανικών πολυμερικών αλυσίδων.

Οι πρώτες προσπάθειες για τη μαθηματική περιγραφή της χωρικής οργάνωσης των πολυμερικών αλυσίδων, πραγματοποιήθηκαν από τους W. Kuhn, E. H. Guth και Mark. Η πολυπλοκότητα της γεωμετρίας των δεσμών και των γωνιών περιστροφής αμελήθηκαν, χρησιμοποιώντας το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου, η θεωρία του οποίου είχε ήδη αναπτυχθεί από το λόρδο Rayleigh. Το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου (random walk), ή μοντέλο της τυχαίας διαδρομής (random flight model), όπως συχνά αναφέρεται, περιγράφει μία αλληλουχία μετακινήσεων r_1, r_2, \dots, r_i που πραγματοποιεί ένα σωματίδιο. Τα χαρακτηριστικά που διέπουν κάθε μια από αυτές τις μετατοπίσεις, είναι ανεξάρτητα από τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά των προηγούμενων μετατοπίσεων. Ένα σωματίδιο το οποίο εκτελεί τυχαία βήματα (random steps), ορίζει τελικά έναν τυχαίο περίπατο. Εάν το μήκος του κάθε βήματος είναι σταθερό και η κατεύθυνση του κάθε βήματος είναι ανεξάρτητη από όλα τα προηγούμενα βήματα, η τροχιά αυτού του τυχαίου περιπάτου ορίζει ουσιαστικά μια διαμόρφωση. Εάν θεωρηθεί ένας συγκεκριμένος τυχαίος περίπατος σε ένα πλέγμα, όπου το κάθε βήμα χαρακτηρίζεται από ανεξάρτητες καρτεσιανές συντεταγμένες, με τιμές 1 ή -1, τότε η προβολή αυτού του σε τρεις διαστάσεις τυχαίου περιπάτου, σε κάθε έναν από τους άξονες των καρτεσιανών συντεταγμένων, δίνει ως αποτέλεσμα έναν ανεξάρτητο μονοδιάστατο ή διδιάστατο τυχαίο περίπατο με σταθερό μήκος για κάθε βήμα.



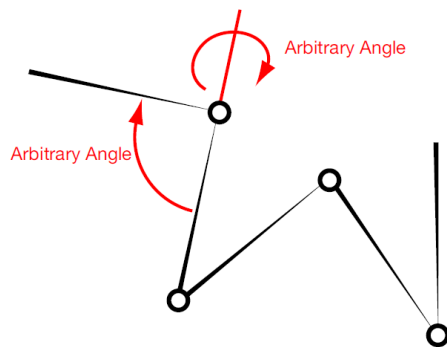
Εικ. 2.2 Στο σχήμα απεικονίζονται ένας τυχαίος περίπατος δύο διαστάσεων, σε ένα τετραγωνικό πλέγμα, με την κατεύθυνση του κάθε βήματος να επιλέγεται με τυχαίο τρόπο από τέσσερις πιθανές διαγωνίους. [26] και ένας μονοδιάστατος τυχαίος περίπατος, ο οποίος μπορεί να παρομοιαστεί με το «βηματισμό του μεθυσμένου» με απεικόνιση όλων των δυνατών διαδρομών, έως και για εκτέλεση τέσσερων βήματων ($N=4$)[26].

Επομένως κάθε δυνατή διαμόρφωση μιας αλυσίδας, μπορεί να χαρτογραφηθεί σε έναν τυχαίο περίπατο (random walk). Οι σκελετικοί δεσμοί της μοριακής αλυσίδας παρομοιάζονται με τα βήματα ενός τυχαίου περιπάτου σε τρεις διαστάσεις. Οι περιορισμοί που επιβάλλονται από τις γωνίες των δεσμών και τα εμπόδια στην περιστροφή, επενεργούν μόνο στο να καθορίσουν το μήκος βήματος του τυχαίου περιπάτου σ' αυτήν την κλίμακα μήκους της αδροποιημένης περιγραφής. Ουσιαστικά, αν θεωρήσουμε χημικώς λεπτομερή τμήματα αρκετά μεγάλου μήκους κατά μήκος της αλυσίδας, που το καθένα να περιέχει αρκετούς χημικούς δεσμούς, αυτά δεν επηρεάζουν το ένα το άλλο και επομένως ο προσανατολισμός τους δεν παρουσιάζει συσχετίσεις κατά μήκος του σκελετού της αλυσίδας. Η παραπάνω προσέγγιση, οδήγησε τελικά στην εισαγωγή της έννοιας της ιδανικής αλυσίδας.



Εικ. 2.3 Μετάβαση από την συνεχή περιγραφή της πολυμερικής αλυσίδας στην περιγραφή πλέγματος μέσω της θεωρίας της τυχαίας διαδρομής [26].

Η διαμόρφωση των αλυσίδων χωρίς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών, τα οποία αποτελούν συνδυαζόμενα το σύνολο του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας, ακόμα και όταν αυτά πλησιάζουν πολύ κοντά το ένα στο άλλο, αποτελεί ουσιαστικά το μοντέλο της ιδανικής αλυσίδας (ideal chain). Ένα από τα απλούστερα μοντέλα μιας ιδανικής πολυμερικής αλυσίδας, που αποτελεί μια απλή, μονοπαραμετρική περιγραφή όλων των ιδανικών πολυμερικών αλυσίδων, είναι αυτό της ισοδύναμης ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας (equivalent freely jointed chain model).



Εικ. 2.4 Το απλούστερο μοντέλο διαμόρφωσης της ιδανικής αλυσίδας αντιμετωπίζει το μόριο ως μια αλυσίδα αποτελούμενη από επιμέρους άκαμπτες υπομονάδες-μονομερή (segments) που έχουν τη μορφή ευθυγράμμων τμημάτων, ενωμένες μεταξύ τους με δεσμούς που μπορούν να παρομοιαστούν με αρθρώσεις.

Στην προσέγγιση αυτή, η ισοδύναμη αλυσίδα έχει το ίδιο μέσο τετράγωνο της απ' άκρου εις άκρο απόστασης με την αδιατάρακτη πραγματική αλυσίδα $\langle R_N^2 \rangle$, δηλαδή με το πραγματικό πολυμερές. Επίσης απαιτείται η πραγματική και η ιδανική αλυσίδα να έχουν το ίδιο μήκος σε πλήρη έκταση L . Η αναπαράσταση ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας, ορίζει ότι η πολυμερική αλυσίδα αποτελείται από μία αλληλουχία από n επαναλαμβανόμενες άκαμπτες υπομονάδες (segments) που έχουν τη μορφή ευθυγράμμων τμημάτων σταθερού μήκους $b = |r_i|$ και τα οποία είναι ενωμένα μεταξύ τους, σε σημεία τα οποία μπορούν να παρομοιαστούν με αρθρώσεις [25,26].

Η αλυσίδα αποτελείται από n στατιστικά τμήματα. Γενικά το n είναι αρκετά μικρότερο από τον αριθμό χημικών δεσμών N κατά μήκος του σκελετού. Το μέγεθος b αποτελεί το ενεργό μήκος του δεσμού στην αδροποιημένη αναπαράσταση και ονομάζεται μήκος Kuhn (Kuhn length). Το μήκος Kuhn μπορεί να αποτελέσει ένα μέτρο για το στατιστικό μήκος σύνδεσης [29]. Επίσης το μήκος Kuhn, χαρακτηρίζει την ακαμψία ενός δεδομένου πολυμερούς. Πιο άκαμπτες αλυσίδες έχουν μεγαλύτερες τιμές μήκους Kuhn, ενώ για τελείως άκαμπτες αλυσίδες ισχύει ότι $b = R_{max}$. Επίσης το μήκος Kuhn, συνδέεται με το μήκος εμμονής l_p (persistence length), μέσω της σχέσης $b = 2l_p$. Το μήκος εμμονής,

ορίζεται ως η προβολή του απ' άκρο σε άκρο διανύσματος πάνω στον πρώτο σκελετικό δεσμό της αλυσίδας και αποτελεί επίσης μέτρο της ακαμψίας της αλυσίδας.

Για το μήκος σε πλήρη έκταση, της ισοδύναμης ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας, σύμφωνα με τις προϋποθέσεις για αντιστοιχία μεταξύ πραγματικής και ιδανικής αλυσίδας, θα πρέπει να ισχύει $L_{ideal} = L_{real}$ και επομένως θα ισχύει η σχέση:

$$R_{max} = L_{ideal} = L_{real} \Rightarrow nb = Nl \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.9)$$

Επίσης, η ισοδύναμη ιδανική αλυσίδα, έχει το ίδιο μέσο τετράγωνο της απ' άκρου εις άκρο απόστασης με τη μη διαταραγμένη πραγματική αλυσίδα, δηλαδή θα πρέπει να ισχύει ότι: $\langle R_n^2 \rangle_{(ideal)} = \langle R_N^2 \rangle_{(real)}$
Επομένως συνεπάγεται ότι [30]:

$$\langle R_n^2 \rangle_{(ideal)} = \langle R_N^2 \rangle_{(real)} \rightarrow nb^2 = C_{\infty} Nl^2 \Rightarrow b = \frac{C_{\infty} l}{\sin \frac{\theta}{2}} = \frac{\langle R^2 \rangle}{L} \quad (2.10)$$

Επιπροσθέτως, η ισοδύναμη ιδανική ελεύθερα συνδεδεμένη αλυσίδα, θα πρέπει να αποτελείται από

$$n = \frac{Nl}{b} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{ή} \quad n = \frac{R_{max}^2}{C_{\infty} Nl^2} = \frac{L^2}{\langle R^2 \rangle} \quad (2.11)$$

ισοδύναμους δεσμούς, οι οποίοι ονομάζονται τμήματα Kuhn (Kuhn segments) μήκους b [25,26].

3.1 Θεωρία αδροποιημένων μοντέλων προσομοίωσης (coarse-grained simulation models).

Η υπολογιστική μελέτη άμορφων πολυμερών είναι περισσότερο πολύπλοκη συγκρινόμενη με τη μελέτη απλών υγρών συστημάτων, αφενός λόγω της ιδιαίτερης αρχιτεκτονικής τους και αφετέρου της ίδιας της δομής τους, η οποία πολύ συχνά παρουσιάζει έλλειψη συμμετρίας [31].

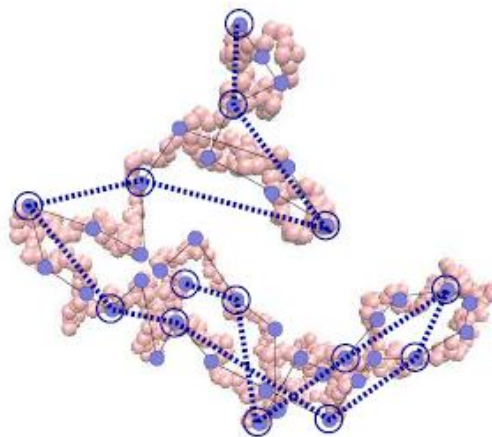
Εδώ θα αναφερθούμε στη μελέτη άμορφων πολυμερών σε τρία κύρια επίπεδα: σε ατομιστική προσέγγιση (atomistic), σε επίπεδο προσέγγισης Μέσου Πεδίου⁴ (Mean Field approximation) και σε διάφορους βαθμούς αδροποιημένης προσέγγισης (coarse-grained) [32].

Ένα αδροποιημένο μοντέλο προσομοίωσης (coarse-grained simulation model) εξαλείφει τους μικροσκοπικούς βαθμούς ελευθερίας και παρουσιάζει το πολυμερές με μια απλοποιημένη δομή. Σε κάθε επίπεδο αδροποίησης η κατάσταση του συστήματος καθορίζεται από ένα σύνολο κατάλληλων μεταβλητών και τα φυσικά μεγέθη που περιγράφουν το σύστημα σε κλίμακες μήκους μικρότερες από την προσομοιούμενη θεωρούνται ότι έχουν απορροφηθεί πλήρως από τις μεταβλητές αυτές. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται μείωση των βαθμών ελευθερίας και των μεταβλητών του συστήματος προσομοίωσης και επομένως οι προσομοιώσεις των αδροποιημένων συστημάτων εκτελούνται ταχύτερα και με μικρότερο υπολογιστικό κόστος σε σχέση με το αρχικό, λεπτομερές, ατομιστικό μοντέλο, επιτρέποντας με αυτή την προσέγγιση τη μελέτη μεγαλύτερων συστημάτων.

Ένα καλό αδροποιημένο μοντέλο οφείλει να παρουσιάζει ικανότητα διάκρισης της επίδρασης της χημικής σύστασης στις ιδιότητες ενδιαφέροντος. Επίσης μια από τις βασικές ιδέες των αδροποιημένων προσεγγίσεων είναι ο διαχωρισμός του συστήματος σε γρήγορες και πιο αργές μεταβλητές, όπου οι γρήγοροι βαθμοί ελευθερίας δεν αποτελούν πρώτο ενδιαφέρον της μελέτης. Επομένως ένα μοντέλο μπορεί να καταρτιστεί, περιέχοντας μόνο τους αργούς βαθμούς ελευθερίας [33][34].

Εκ των προτέρων, μπορούν να διακριθούν δύο βασικές κατηγορίες αδροποιημένων μοντέλων. Αυτά τα οποία σχεδιάστηκαν για ένα συγκεκριμένο πολυμερές και αντικατοπτρίζουν, ως ένα βαθμό, τις υποκείμενες ατομιστικές λεπτομέρειες και σε εκείνα, τα οποία διατηρούν τα πιο βασικά χαρακτηριστικά της πολυμερικής αλυσίδας, όπως τη συνδεσιμότητα της αλυσίδας (chain connectivity), τις μικρής κλίμακας αλληλεπιδράσεις λόγω αποκλειόμενου όγκου (short-range excluded-volume interactions), κ.ο.κ.

⁴ Η Θεωρία Μέσου πεδίου (Mean Field Theory -MFT-), αποτελεί μια μέθοδο για την ανάλυση φυσικών συστημάτων με πολλούς βαθμούς ελευθερίας. Η κατάστροψη της στατιστικής μηχανικής ισορροπίας για ένα σύστημα πολλών σωμάτων με πολλαπλές αλληλεπιδράσεις, είναι γενικά πολύ δύσκολο να επιλυθεί ακριβώς, εκτός από εξαιρετικά απλές περιπτώσεις. Το συνολικό σύστημα πολλών σωμάτων αντικαθίσταται από ένα σύστημα ενός σώματος που να υπόκειται σε ένα κατάλληλα επιλεγμένο εξωτερικό πεδίο που αντιπροσωπεύει συλλογικά τα υπόλοιπα σώματα. Το εξωτερικό αυτό πεδίο, υποκαθιστά την αλληλεπίδραση όλων των άλλων σωματιδίων σε ένα αυθαίρετο σωματίδιο. Αναπόφευκτα, η απλοποιημένη αυτή κατάσταση αμελεί συσχετίσεις μεταξύ των σωματιδίων από κάποιο επίπεδο (ζευγών, τριάδων, ...) και πέρα. Θεωρίες Μέσου Πεδίου υπάρχουν πολλές. Παραδείγματα αποτελούν οι προσεγγίσεις Bragg-Williams και Bethe-Peierls για το μοντέλο Ising και τα μοντέλα πλέγματος διμερών υγρών μειγμάτων, η θεωρία διαλυμάτων πολυμερών των Flory και Huggins κλπ. Το πεδίο που αναπαριστά συλλογικά τα σωματίδια προσδιορίζεται συνήθως κατά αυτό-συνεπή τρόπο (Self-Consistent Field). Θεωρίες μέσου πεδίου έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επιστήμη των πολυμερών. Οι πολυμερικές αλυσίδες περιγράφονται ως τυχαίες διαδρομές που εξελίσσονται μέσα σε ένα εξαρτώμενο από τη θέση πεδίο χημικού δυναμικού, το οποίο με τη σειρά του εξαρτάται κατά ένα αυτό-συνεπή τρόπο από τις θέσεις των μονομερών.



Εικ. 3.1. Μεσοσκοπική αδροποιημένη αναπαράσταση πολυμερικού μορίου. Οι διακεκομμένες γραμμές ορίζουν τη μορφή της αλυσίδας που υπακούει στο αδροποιημένο μοντέλο .

Οι αλυσίδες του πολυμερούς αναπαρίστανται ως ομάδες υπερατόμων (superatoms), συνδεδεμένων μεταξύ τους με ενεργούς δεσμούς (effective bonds). Τα αδροποιημένα ενδομοριακά δυναμικά καθορίζονται από παραμέτρους όπως τα ενεργά μήκη δεσμών και οι αντίστοιχες γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των δεσμών αυτών. Επιπλέον, τα μη δεσμικά δυναμικά μεταξύ των υπερατόμων, οφείλουν να προσδιοριστούν με τέτοιο τρόπο ώστε το αδροποιημένο μοντέλο να αναπαράγει όσο το δυνατόν καλύτερα τις δομικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες του αυθεντικού ατομιστικού μοντέλου. Τα υπεράτομα ορίζονται έτσι ώστε να διευκολύνεται η δραστική μείωση του αριθμού των βαθμών ελευθερίας, σε σχέση με το λεπτομερή ατομιστική αναπαράσταση, ενώ παράλληλα να εξασφαλίζεται εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου με διατήρηση των σημαντικών πληροφοριών για τη χημική δομή του πολυμερούς[35].

Τα αδροποιημένα μοντέλα είναι κατάλληλα για τη διερεύνηση γενικών και καθολικών ιδιοτήτων των πολυμερικών συστημάτων, τα οποία κυρίως εμφανίζονται στα όρια των μακρών αλυσίδων. Γενικά εξασφαλίζουν μεγάλη οικονομία υπολογιστικού χρόνου σε σχέση με τα ομόλογα λεπτομερή ατομιστικά [33]. Υπάρχει επιπλέον η δυνατότητα, η γενική διαδικασία, να χωριστεί σε δύο επιμέρους επίπεδα. Σε πρώτο επίπεδο χρησιμοποιείται το αδροποιημένο μοντέλο για εξισορρόπηση και για τον προσδιορισμό μεγάλης κλίμακας ιδιοτήτων. Στη συνέχεια ατομιστικές λεπτομέρειες μπορούν να επανατοποθετηθούν, με στόχο να επιτραπεί μια πλήρης σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα [36][37]. Επομένως, λόγω της πρακτικότητας τους και των πλεονεκτημάτων που επιφέρουν στις υπολογιστικές μελέτες των πολυμερών, οι αδροποιημένες προσεγγίσεις τυγχάνουν σημαντικής προσοχής τις τελευταίες δεκαετίες [37].

3.2. Μελέτη πολυμερικών νανοσυνθέτων μέσω υπολογιστικών προσομοιώσεων.

Οι υπολογιστικές μελέτες αποτελούν ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο, που επιτρέπει την εις βάθος, ποσοτική διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων στη νανοκλίμακα, σε συστήματα νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας. Για τη μελέτη των πολυμερικών νανοσυνθέτων υλικών, επιστρατεύονται υπολογιστικές μελέτες που χρησιμοποιούν είτε τις αρχές της μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics simulations-MD), είτε τις αρχές των προσομοιώσεων Monte Carlo (Monte Carlo simulations-MC). Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής χρησιμοποιούνται κυρίως για τη μελέτη των λεπτομερειών της διαμόρφωσης των πολυμερικών αλυσίδων, της κίνησης, σε μικρούς χρόνους, των νανοσωματιδίων του υλικού πληρώσεως εντός της πολυμερικής μήτρας, των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και νανοσωματιδίων καθώς και των μοριακών κινήσεων που επηρεάζουν την υαλώδη μετάπτωση και τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες του υλικού. Παρόλα αυτά, οι συγκεκριμένες μέθοδοι, είναι κατάλληλες κυρίως για περιπτώσεις με κοντές πολυμερικές αλυσίδες ($N < 20$) και μικρής διαμέτρου νανοσωματίδια. Για την περίπτωση μελέτης συστημάτων που αποτελούνται από μακριές πολυμερικές αλυσίδες και

υλικό πλήρωσης που αποτελείται από σχετικά μεγάλης διαμέτρου νανοσωματίδια, καταλληλότερες κρίνονται οι υπολογιστικές μελέτες μέσω προσομοιώσεων Monte Carlo με χρήση αδροποιημένων μοντέλων [38]. Οι μεθοδολογίες Monte Carlo, έχουν το πλεονέκτημα ότι επιτυγχάνουν εξισορρόπηση, σε μεγάλο εύρος κλιμάκων μήκους και χρόνου. Εφαρμόζοντας αφύσικες κινήσεις στα πλαίσια των μεθοδολογιών Monte Carlo, επιτυγχάνεται ταχύτερη και αποτελεσματικότερη διερεύνηση του χώρου απεικονίσεων του συστήματος και τελική εξισορρόπηση της δομής του, ώστε να μπορούν να εκτιμηθούν αξιόπιστα οι ιδιότητές του. Βασική προϋπόθεση για την εφαρμογή των μεθοδολογιών Monte Carlo είναι η εργοδικότητα του συστήματος, ενώ αξιόπιστες μέσες τιμές μεγεθών, μπορούν να εξαχθούν, μόνο μέσω τροχιών (trajectories) που αποτελούνται από πολλά εκατομμύρια στοιχειωδών βημάτων Monte Carlo (Monte Carlo steps) ενός μεγάλου αριθμού σωματιδίων. Ο χρόνος εξέλιξης των τροχιών αυτών, ο οποίος αποτελεί ουσιαστικά τον υπολογιστικό χρόνο της προσομοίωσης, θα πρέπει να είναι επαρκής, ώστε να δοθεί η δυνατότητα στο σύστημα να εξισορροπήσει μέσα στο διαθέσιμο υπολογιστικό χώρο.

Οι υπολογιστικές μελέτες που χρησιμοποιούν τη μεθοδολογία των προσομοιώσεων Monte Carlo, θεωρούνται ιδιαίτερα κατάλληλες για τον καθορισμό των διαμορφώσεων των μακρινών πολυμερικών αλυσίδων, υπό συνθήκες που αντανακλούν την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας τους. Στις περισσότερες περιπτώσεις υπολογιστικής μελέτης με τη μεθοδολογία των προσομοιώσεων Monte Carlo, τα νανοσωματίδια τίθενται σε καθορισμένες θέσεις στο χώρο προσομοίωσης, καθώς είναι εξαιρετικά δύσκολο και από άποψη υπολογιστικού κόστους για σωματίδια μεγάλης διαμέτρου να μετακινηθούν. Ακόμα και μια μικρή αλλαγή στη θέση των νανοσωματιδίων οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της συνολικής ενέργειας του συστήματος, με αποτέλεσμα, την απόρριψη των περισσότερων δοκιμαστικών κινήσεων που αφορούν την κίνηση των νανοσωματιδίων [38]. Σε μερικούς αλγορίθμους η κίνηση των νανοσωματιδίων συνοδεύεται από ρήξη στις περιβάλλουσες αλυσίδες, τεμαχίζοντας κάποιους δεσμούς μεταξύ των μονομερών. Υπάρχει περίπτωση, ιδιαίτερα σε συστήματα που περιλαμβάνουν μεγάλης διαμέτρου νανοσωματίδια, να είναι ιδιαίτερα δύσκολη έως ακατόρθωτη, η επαναγεφύρωση και επανασύνδεση των μονομερών του πολυμερούς που αποσυνδέθηκαν.

Οι περισσότερες προσομοιώσεις Monte Carlo εστιάζουν κυρίως στη μελέτη της εξισορρόπησης της πολυμερικής δομής [39-41]. Επιπροσθέτως, παρέχεται η δυνατότητα, μελέτης της δύναμης αλληλεπίδρασης μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και της επιφάνειας των νανοσωματιδίων καθώς και της διερεύνησης της κατάστασης ισορροπίας του συστήματος και της διασποράς των νανοσωματιδίων του υλικού πλήρωσης, στο πολυμερικό τήγμα [38].

3.3. Μεθοδολογία προσομοίωσης Monte Carlo.

Η μεθοδολογία Monte Carlo, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μελέτη συστημάτων με μεγάλο αριθμό βαθμών ελευθερίας, όπως για παράδειγμα υγρά ή ισχυρά συνεκτικά στερεά [42]. Η χρήση αυτών των μεθοδολογιών είναι ευρέως διαδεδομένη σε περιπτώσεις όπου λαμβάνουν χώρα μοντελοποιήσεις φαινομένων με σημαντική αβεβαιότητα και τυχαιότητα στη φύση τους (uncertainty and randomness). Γενικά η μέθοδος Monte Carlo, δύναται να παρέχει ποσοτικές ή ημιποσοτικές προβλέψεις, για τη δομή, τις θερμοδυναμικές ιδιότητες, διαγράμματα φάσης και ελεύθερες ενέργειες για συστήματα άμεσου τεχνολογικού ενδιαφέροντος, που βασίζονται σε λεπτομερή είτε σε αδροποιημένα μοριακά μοντέλα. Ως εκ τούτου, οι ποικίλες εφαρμογές των προσομοιώσεων Monte Carlo χρησιμοποιούνται ευρέως στον τομέα της υπολογιστικής φυσικής και σε άλλους σχετικούς τομείς και κυμαίνονται από κβαντικού επιπέδου υπολογισμούς, έως υπολογισμούς που αφορούν αεροδυναμικές εφαρμογές. Η χρήση μεθόδων Monte Carlo, για την μοντελοποίηση φυσικών προβλημάτων, διευκολύνει την διερεύνηση πιο περίπλοκων συστημάτων σε μικρότερη χρονική κλίμακα. Μια προσομοίωση Monte Carlo χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό θερμοδυναμικών μεγεθών, στον $6N$ διαστάσεων χώρο φάσεων ($6N$ -dimensional phase space), μέσω της συνάρτησης μερισμού του συστήματος⁵.

⁵ Για παράδειγμα η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz, σχετίζεται με την συνάρτηση μερισμού του κανονικού συνόλου μέσω της σχέσης $A = -k_B T \ln Q_{NVT}$.

Σε μια κλασική στατιστικομηχανική θεώρηση η συνάρτηση μερισμού Q στο κανονικό σύνολο⁶ (canonical ensemble), για σύστημα N σωματιδίων μάζας m που καταλαμβάνουν όγκο V υπό θερμοκρασία T μπορεί να γραφεί ως:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \iint dp^N dr^N \exp\left[-\frac{H(p^N, r^N)}{k_B T}\right] \quad (3.1)$$

Ο παράγοντας $N!$ εξασφαλίζει τη μη διακριτότητα ομοίων σωματιδίων μεταξύ του, που απαιτείται σε μια σωστή κβαντομηχανική θεώρηση. Η συνάρτηση $H(p^N, r^N)$ αποτελεί την Χαμιλτονιανή που αντιστοιχεί στην συνολική ενέργεια του συστήματος. Η Χαμιλτονιανή παρουσιάζει εξάρτηση από τις $3N$ συντεταγμένες θέσης (positions) καθώς και τις $3N$ συνιστώσες ορμών (momenta), των σωματιδίων του συστήματος (μια θέση και μια ορμή για κάθε σωματίδιο του συστήματος για κάθε μια από τις τρεις διαστάσεις).

Η Χαμιλτονιανή, εκφράζεται ως το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας του συστήματος.

$$H(p^N, r^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m} + \mathcal{V}(r^N) \quad (3.2)$$

Η εξίσωση για τη συνάρτηση μερισμού, μπορεί να διαχωριστεί και να εκφραστεί ως:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dp^N \exp\left[-\frac{|p^2|}{2mk_B T}\right] \int dr^N \exp\left[-\frac{\mathcal{V}(r^N)}{k_B T}\right] \quad (3.3)$$

Ο διαχωρισμός αυτός είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μόνο στην περίπτωση στην οποία η συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας, είναι ανεξάρτητη από τις ταχύτητες του συστήματος.

Το ολοκλήρωμα των ορμών μπορεί να υπολογιστεί άμεσα:

$$\int dp^N \exp\left[-\frac{|p^2|}{2mk_B T}\right] = (2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}} \quad (3.4)$$

Και επομένως η συνάρτηση μερισμού θα γράφεται ως:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \int dr^N \exp\left[-\frac{\mathcal{V}(r^N)}{k_B T}\right] \quad (3.5)$$

Το ολοκλήρωμα των θέσεων συχνά συναντάται ως Z_{NVT} :

$$Z_{NVT} = \int dr^N \exp\left[-\frac{\mathcal{V}(r^N)}{k_B T}\right] \quad (3.6)$$

⁶ Σύνολο σταθερού αριθμού σωματιδίων, όγκου και θερμοκρασίας (N,V,T).

Τελικά θα ισχύει ότι:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Z_{NVT} \quad (3.7)$$

Επομένως, η δυνατότητα της διερεύνησης του χώρο φάσεων των απεικονίσεων, επάγεται την εξαγωγή πληροφοριών, που αφορούν θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος. Για παράδειγμα, η μέση δυναμική ενέργεια του συστήματος, μπορεί να προσδιοριστεί με τον υπολογισμό του ολοκληρώματος:

$$\langle \mathcal{V}(r^N) \rangle = \int dr^N \mathcal{V}(r^N) p(r^N) \quad (3.8)$$

το οποίο αποτελεί ένα πολυδιάστατο ολοκλήρωμα πάνω σε $3N$ βαθμούς ελευθερίας, των N σωματιδίων του συστήματος και $p(r^N)$ είναι η πυκνότητα πιθανότητας λήψης της απεικόνισης r^N που θα δίνεται από τη σχέση:

$$p(r^N) = \frac{\exp \left[- \frac{\mathcal{V}(r^N)}{T k_B} \right]}{Z} \quad (3.9)$$

όπου Z_{NVT} η συνάρτηση του ολοκληρώματος των θέσεων [43].

Μια προσομοίωση που υπόκειται στη μέθοδο Monte Carlo, δημιουργεί απεικονίσεις ενός συστήματος, κάνοντας τυχαίες μεταβολές στις θέσεις των σωματιδίων που το αποτελούν, συμπεριλαμβανομένου και του προσανατολισμού τους. Ο πολυδιάστατος χώρος που δειγματοληπτείται, αποτελεί τον χώρο απεικονίσεων, ο οποίος, βαθμονομείται από τις γενικευμένες συντεταγμένες των μορίων που αποτελούν το σύστημα, συν κάποιες μακροσκοπικές εκτεταμένες μεταβλητές στις οποίες επιτρέπεται να διακυμαίνονται. Πάνω στο χώρο απεικονίσεων είναι ορισμένη η πυκνότητα πιθανότητας p^{eq} , η οποία ορίζεται από ένα σύνολο σε κατάσταση ισορροπίας (equilibrium ensemble).

Η έννοια της μεθόδου Monte Carlo στις υπολογιστικές εργασίες, ισοδυναμεί ουσιαστικά με την εφαρμογή κάποιου είδους τυχαίας δειγματοληψίας (random sampling). Με μεθοδολογίες τις Monte Carlo, η δειγματοληψία για ένα μεγάλο και περίπλοκο σύστημα μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω ενός αριθμού τυχαίων απεικονίσεων (με την αρωγή αλγορίθμου γεννήτριας τυχαίων αριθμών⁷) οι οποίες μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή του συστήματος ως συνόλου. Η μέθοδος αυτή παράγει τυχαίες απεικονίσεις και χρησιμοποιεί ειδικά κριτήρια για την αποδοχή ή την απόρριψη της απεικόνισης, που κάθε φορά δημιουργείται. Τα κριτήρια αυτά εξασφαλίζουν ότι, η πιθανότητα λήψης μιας συγκεκριμένης απεικόνισης είναι ανάλογη προς τον παράγοντα Boltzmann:

$$\exp \{ - \mathcal{V}(r^N) / T k_B \} \quad (3.10)$$

⁷ Μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών (random number generator), στην βάση της κάθε προσομοίωσης Monte Carlo, είναι απαραίτητη όχι μόνο για τη δημιουργία νέων απεικονίσεων, αλλά επίσης για την αποδοχή ή την απόρριψη μιας δεδομένης κίνησης. Οι αριθμοί που παράγονται από μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών, δεν είναι στην πραγματικότητα πραγματικά τυχαίοι. Η ίδια αλληλουχία αριθμών, να μπορεί να αναπαραχθεί κατά την εκτέλεση της προσομοίωσης, κάτω από τις ίδιες αρχικές συνθήκες. Λόγω του γεγονότος αυτού, οι αλληλουχίες των αριθμών, συχνά αναφέρονται ως «ψευδο-τυχαίοι» αριθμοί ('pseudo-random' numbers), καθώς διαθέτουν τις στατιστικές ιδιότητες των «πραγματικών» αλληλουχιών των τυχαίων αριθμών.

όπου, η παράμετρος της δυναμικής ενέργειας, υπολογίζεται μέσω τη συνάρτησης της δυναμικής ενέργειας⁸. Απεικονίσεις με χαμηλότερη ενέργεια παράγονται επομένως με μεγαλύτερη πιθανότητα σε σχέση με τις απεικονίσεις υψηλότερης ενέργειας.

Για κάθε απεικόνιση που γίνεται αποδεκτή, υπολογίζονται οι τιμές των επιθυμητών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και στη συνέχεια, μετά το πέρας των υπολογισμών, εκτιμάται ο μέσος όρος, των τιμών αυτών των ιδιοτήτων, με βάση το σύνολο των τιμών M που επιμέρους υπολογίστηκαν και βάση της σχέσης (ενδεικτικά για ένα μέγεθος A) $\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(r^N)$ (3.11) [43].

Μεταβολές στις απεικονίσεις, λαμβάνουν χώρα σε πολύ διαφορετικές κλίμακες, οι οποίες κυμαίνονται, από την τοπική κλίμακα ενός δεσμού, έως τη γενική κλίμακα της συνολικής αλυσίδας [31]. Αυτός ο διαχωρισμός της κλίμακας μήκους, περιλαμβάνει απλοποιήσεις αλλά και δυσκολίες. Οι απλοποιήσεις προκύπτουν σε μεγάλες κλίμακες, όπου η αλυσίδα παρουσιάζει καθολική συμπεριφορά. Αυτό σημαίνει ιδιότητες ανεξάρτητες από χημικές λεπτομέρειες [37]. Αυτές οι ιδιότητες μπορούν να μελετηθούν με απλοποιημένα, αδροποιημένα μοντέλα.

Οι προσομοιώσεις Metropolis Monte Carlo⁹, βασίζονται στο γεγονός ότι το προς μελέτη σύστημα είναι στοχαστικό και οι ιδιότητες του δεν έχουν εξάρτηση από το ιστορικό της τροχιάς και των καταστάσεων που παράχθηκαν.

Σε γενικές γραμμές, μια προσομοίωση Metropolis Monte Carlo, θα ενεργήσει ξεκινώντας από μια αρχική απεικόνιση των μορίων ενός συστήματος. Με αφετηρία αυτήν την απεικόνιση επιχειρείται μια κίνηση Monte Carlo, η οποία μεταβάλλει την απεικόνιση των μορίων. Αυτή η κίνηση γίνεται δεκτή ή απορρίπτεται, με βάση ένα κριτήριο αποδοχής (acceptance criterion), το οποίο, εγγυάται ότι οι απεικονίσεις δειγματοληπτούνται στην προσομοίωση σύμφωνα με την κατανομή στατιστικού συνόλου (ensemble distribution), της στατιστικής μηχανικής ισορροπίας που δειγματοληπτείται και επίσης ότι οι απεικονίσεις, δειγματοληπτούνται με το σωστό στατιστικό βάρος. Αναλυτικότερα, οι απεικονίσεις του συστήματος που δειγματοληπτούνται, διαμορφώνουν μια αλυσίδα Markov (Markov chain). Κάθε μια από αυτές τις απεικονίσεις παράγεται από την άμεσα προηγούμενη της απεικόνιση μέσω ενός βήματος Monte Carlo (Monte Carlo step). Επομένως κάθε απεικόνιση που προκύπτει, δεν έχει καμία εξάρτηση από τις υπόλοιπες προηγούμενες απεικονίσεις αλλά μόνο από την άμεσα προηγούμενη της.

⁸ Στις προσομοιώσεις Monte Carlo, κάθε νέα απεικόνιση του συστήματος, μπορεί να παραχθεί με την τυχαία μετακίνηση ενός τυχαίου ατόμου ή μορίου. Η ενέργεια στην νέα απεικόνιση υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση δυναμικής ενέργειας του συστήματος. Εάν η ενέργεια της νέας απεικόνισης, είναι χαμηλότερη από την ενέργεια της άμεσα προηγούμενης απεικόνισης, τότε η νέα αυτή απεικόνιση γίνεται αποδεκτή. Σε περίπτωση που η ενέργειά της είναι υψηλότερη από την ενέργεια της προηγούμενης της απεικόνισης, τότε υπολογίζεται, ο παράγοντας Boltzmann της διαφοράς στην ενέργεια:

$$\exp\left\{\frac{-\mathcal{V}_{\text{new}}(r^N) - \mathcal{V}_{\text{old}}(r^N)}{k_B T}\right\}$$

Παράγεται ένας ψευδοτυχαίος αριθμός παράγεται με τιμή μεταξύ 0 και 1 και συγκρίνεται με την τιμή του παράγοντα Boltzmann. Εάν η τιμή του τυχαίου αυτού αριθμού, είναι μεγαλύτερη της τιμής του παράγοντα Boltzmann, τότε η κίνηση θεωρείται απορριπτέα και η προηγούμενη απεικόνιση, διατηρείται για την επόμενη επανάληψη. Στην αντίθετη περίπτωση, η κίνηση γίνεται αποδεκτή και η νέα απεικόνιση αποτελεί πλέον την επόμενη κατάσταση στο σύστημα[43].

⁹ Το 1953, ο Metropolis και οι συνεργάτες του Rosenbluth, Rosenbluth, Teller και Teller [44] εισήγαγαν μια νέα στοχαστική μέθοδο, η οποία, στόχευε στη δειγματοληψία σημείων εντός ενός πολυδιάστατου χώρου, σύμφωνα με μια προβλεπόμενη κατανομή πιθανοτήτων, ορισμένη πάνω στο χώρο αυτό. Η στοχαστική αυτή μέθοδος έτυχε ευρείας εφαρμογής σε πολλά επιστημονικά πεδία και αποδείχτηκε ιδιαίτερα χρήσιμη σε περιπτώσεις που αφορούν στην πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, με βάση τις αρχές της στατιστικής μηχανικής. Η εφαρμογή μιας στοχαστικής δειγματοληψίας, που ως αποτέλεσμα δίνει ένα «αντιπροσωπευτικό» σύνολο σε θερμοδυναμική ισορροπία, αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη προσέγγιση στις προσομοιώσεις πολυμερικών συστημάτων.

Ο παράγοντας που συνδέει δύο διαδοχικές απεικονίσεις είναι, η αντίστοιχη διαφορά στην ενέργεια τους. Αυτή η διαφορά στην ενέργεια αποτελεί το μοναδικό κριτήριο για την αποδοχή ή την απόρριψη της νέας απεικόνισης που δημιουργείται κάθε φορά [37]. Κάθε ένα βήμα Monte Carlo που πραγματοποιείται ουσιαστικά εκτελείται σε δύο στάδια. Αρχικά, επιχειρείται μια στοιχειώδης κίνηση, από την παρούσα κατάσταση i σε μια καινούργια κατάσταση j με πιθανότητα $\pi(i \rightarrow j)$. Σημαντική ιδιότητα της στοχαστικής μήτρας των πιθανοτήτων των κινήσεων που επιχειρούνται, σύμφωνα με τον αρχικό αλγόριθμο Metropolis είναι το γεγονός ότι είναι συμμετρική, δηλαδή ικανοποιείται η συνθήκη:

$$\pi(i \rightarrow j) = \pi(j \rightarrow i) \quad (3.12)$$

Μια ποικιλία από κινήσεις πραγματοποιούνται και σχηματίζουν κάθε φορά τη νέα απεικόνιση. Στη συνέχεια οι κινήσεις αυτές γίνονται δεκτές ή απορρίπτονται, σύμφωνα με το κριτήριο επιλογής του Metropolis (Metropolis selection criterion) [44].

Το κριτήριο Metropolis ουσιαστικά αποτελεί τον πυρήνα όλων των αλγορίθμων Monte Carlo αλγορίθμων. Ενσωματώνει τη λεπτομερή ισορροπία, που εγγυάται ότι η προσομοίωση, ανεξάρτητα από την αρχική απεικόνιση, θα συγκλίνει στην κανονική κατανομή ισορροπίας, μέσα από το σύνολο των επιλεγμένων κινήσεων Monte Carlo, που οδηγούν σε εργοδική δειγματοληψία [33].

Το κριτήριο αποδοχής Metropolis εκφράζεται από τη σχέση:

$$P_{accept}(i \rightarrow j) = \min\left[1, \frac{p^{eq}(j)}{p^{eq}(i)}\right] \quad (3.13)$$

Όπου $p^{eq}(i)$ και $p^{eq}(j)$ οι αντίστοιχες πιθανότητες των απεικονίσεων πριν και μετά την πραγματοποίηση της κίνησης. Οι κινήσεις είναι επομένως δεκτές, εφόσον παράγουν μια πιο πιθανή απεικόνιση [44]. Απεικονίσεις χαμηλότερης ενέργειας γίνονται πάντα αποδεκτές, ενώ τυχαία επιλέγονται και κάποιες απεικονίσεις υψηλότερης ενέργειας. Σε περίπτωση που η κίνηση απορριφθεί, η απεικόνιση i θα διατηρηθεί για το τρέχον βήμα.

Με τις παραπάνω επιλογές, οι πιθανότητες μετάβασης $P(i \rightarrow j) = \pi(i \rightarrow j) P_{accept}(i \rightarrow j)$ από μια κατάσταση i σε μια διαφορετική κατάσταση j σε ένα βήμα ικανοποιούν τη συνθήκη $p^{eq}(i)P(i \rightarrow j) = p^{eq}(j)P(j \rightarrow i)$ (3.14).

Ως συνέπεια αυτού, η παραγόμενη αλυσίδα απεικονίσεων Markov ουσιαστικά δειγματοληπτεί την κατανομή πιθανότητας p^{eq} . Στο παραγωγικό στάδιο μιας προσομοίωσης Monte Carlo, όλες οι ιδιότητες που εξαρτώνται από την απεικόνιση του συστήματος κυμαίνονται γύρω από κάποιες σταθερές μέσες τιμές, αντιπροσωπευτικές της θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Σε αυτό το στάδιο, κάθε κατάσταση i δειγματοληπτείται με συχνότητα ανάλογη της πυκνότητας πιθανότητας της $p^{eq}(i)$, εν ισορροπία (importance sampling)¹⁰ [45]. Μετά την αποδοχή ή την απόρριψη μιας κίνησης, μπορεί να υπολογιστεί η τιμή της ιδιότητας του συστήματος που ενδιαφέρει και μετά από την εκτέλεση πολλών τέτοιων κινήσεων, μπορεί να ληφθεί μια ακριβής μέση τιμή της ιδιότητας αυτής. Με την εφαρμογή της στατιστικής μηχανικής, είναι δυνατός ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων σε ισορροπία, ενός συστήματος. Η σημαντική και απαραίτητη συνθήκη για τις προσομοιώσεις Monte Carlo, όπως ήδη προαναφέρθηκε, είναι, ότι το σχήμα δειγματοληψίας που χρησιμοποιείται, πρέπει να είναι εργοδικό (ergodic) δηλαδή, κάθε προσβάσιμο σημείο του χώρου απεικονίσεων πρέπει να μπορεί να προσεγγιστεί από οποιαδήποτε άλλο σημείο του χώρου απεικονίσεων, σε έναν πεπερασμένο αριθμό κινήσεων Monte Carlo.

¹⁰ Δίνεται η δυνατότητα υπολογισμού της δυναμικής ενέργειας κάθε απεικόνισης του συστήματος, καθώς και οι τιμές άλλων ιδιοτήτων του συστήματος που πηγάζουν από τη θέση των ατόμων που αποτελούν το σύστημα.

Ένα πλεονέκτημα της προσομοίωσης Monte Carlo είναι η εξαιρετική της ευελιξία, καθώς επιτρέπει την πραγματοποίηση «μη φυσικών» κινήσεων (unphysical moves) στον χώρο διαμόρφωσης. Τέτοιες κινήσεις μπορεί να αντιστοιχούν σε μετασχηματισμούς, οι οποίοι λαμβάνουν χώρα μόνο μετά από πολύ μεγάλους χρόνους σε προσομοιώσεις τύπου Molecular Dynamics (MD) [46]. Αυτές οι μη φυσικές κινήσεις εξυπηρετούν στη γρήγορη εξισορρόπηση του συστήματος και στην παραγωγή στατιστικά ανεξάρτητων απεικονίσεων ισορροπίας, για τη μελέτη των δομικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος.

Για την ειδική περίπτωση προσομοιώσεων μορίων τύπου αλυσίδας, όπως για παράδειγμα τα αλκάνια και τα πολυμερή, η μέθοδος Monte Carlo έχει το επιπλέον πλεονέκτημα ότι είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν απλές, αλλά πολύ γρήγορα εκτελέσιμες προσομοιώσεις, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν. Οι κινήσεις Monte Carlo, δεν περιορίζονται μόνο στο να είναι τοπικές. Μπορούν να προσαρμόζονται ώστε να τροποποιούν μεγάλα τμήματα της αλυσίδας. Ενώ οι τοπικές κινήσεις (local moves) επιτρέπουν την εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με τη φυσική δυναμική του πολυμερούς (physical polymer dynamics) μέσω προσομοιώσεων Monte Carlo, ο κύριος στόχος των μη τοπικών κινήσεων (non-local moves) είναι η επιτάχυνση της χαλάρωσης (relaxation) των πολυμερών [33].

Παρόλα αυτά, οι υπάρχουσες μέθοδοι Monte Carlo, για την δειγματοληψία απεικονίσεων για μόρια τύπου αλυσίδας, παρουσιάζουν κάποια μειονεκτήματα που περιορίζουν τη χρήση τους. Για προσομοιώσεις που αφορούν πολυμερή, το βασικό και κρίσιμο πρόβλημα είναι η επίτευξη της εξισορρόπησης στη διαμόρφωση, δηλαδή μια κατάσταση στην οποία διαφορετικές απεικονίσεις των αλυσίδων εμφανίζονται με το σωστό στατιστικό βάρος. Το πόσο γρήγορα μπορεί να επιτευχθεί αυτή η κατάσταση ισορροπίας εξαρτάται από τη φύση των δοκιμαστικών κινήσεων (trial moves), που εφαρμόζονται κατά την προσομοίωση [46]. Στόχος των κινήσεων αυτών, είναι η ανακατανομή στο χώρο των πολυμερικών αλυσίδων, χωρίς να επηρεαστεί η ενδομοριακή συνδεσιμότητα. Η αποδοχή ή η απόρριψη των δοκιμαστικών κινήσεων που επιχειρούνται, καθορίζεται από την απαίτηση να οδηγούν σε μικρότερες διακυμάνσεις της συνολικής πυκνότητας.

Για το σκοπό αυτό στην εργασία αυτή χρησιμοποιούνται πέντε διαμοριακές κινήσεις (intermolecular moves), οι οποίες αντιμετωπίζουν τις αλυσίδες ως άκαμπτα σώματα.

Αντιστροφή αλυσίδας περί το κέντρο μάζας (inversion): Στην κίνηση αυτή πραγματοποιείται αντιστροφή στοιχείου προς στοιχείο με κέντρο συμμετρίας το κέντρο μάζας μιας τυχαία επιλεγμένης αλυσίδας.

Κατοπτρισμός σε τυχαίο επίπεδο (reflection): Μετά την τυχαία επιλογή της αλυσίδας η οποία πρόκειται να κατοπτριστεί, επιλέγεται επίσης με τυχαίο τρόπο ένα τυχαίο μοναδιαίο διάνυσμα στον τρισδιάστατο χώρο, το οποίο θα αποτελέσει το χαρακτηριστικό κάθετο διάνυσμα του επιπέδου ως προς το οποίο θα γίνει ο κατοπτρισμός. Το επίπεδο κατασκευάζεται έτσι ώστε να διέρχεται από το κέντρο μάζας της αλυσίδας. Το επίπεδο αυτό εισάγεται σε έναν πίνακα κατοπτρισμού συντεταγμένων, ο οποίος εφαρμόζεται στις συντεταγμένες των στατιστικών στοιχείων που αποτελούν την αλυσίδα που τυχαία επιλέχθηκε να υποστεί κατοπτρισμό.

Τυχαία μετατόπιση αλυσίδας (translation): Στην κίνηση αυτή κάθε στοιχείο μιας τυχαία επιλεγμένης αλυσίδας υφίσταται μετατόπιση κατά διάνυσμα μέτρου $|\mathbf{r}_u|$ και διεύθυνσης \mathbf{r}_u . Το διάνυσμα \mathbf{r}_u δημιουργείται τυχαία στην τρισδιάστατη μοναδιαία σφαίρα [47] για κάθε αλυσίδα που τυχαία επιλέγεται να υποστεί μετατόπιση. Το μέτρο του διανύσματος $|\mathbf{r}_u|$ ουσιαστικά, δημιουργείται ως το γινόμενο ενός τυχαίου αριθμού επί τη μέγιστη δυνατή μετατόπιση.

Τυχαία περιστροφή αλυσίδας (rotation): Στην κίνηση αυτή μια τυχαία επιλεγμένη αλυσίδα, περιστρέφεται, με μετατροπή των συντεταγμένων των στατιστικών στοιχείων που την αποτελούν, έτσι ώστε η αρχή του συστήματος συντεταγμένων να τοποθετηθεί στο κέντρο μάζας της αλυσίδας.

Πραγματοποιείται τυχαία επιλογή μιας τετράδας, στη μοναδιαία τετραδιάστατη σφαίρα [47] του χώρου των τετράδων (quaternions) [48], η οποία ορίζει τον τρόπο περιστροφής συντεταγμένων περί τυχαίο άξονα στο χώρο, ο οποίος διέρχεται από την αρχή του συστήματος συντεταγμένων και τυχαίας γωνίας περιστροφής. Η πληροφορία από την τετράδα απεικονίζεται στον τρισδιάστατο πίνακα περιστροφής, ο οποίος πολλαπλασιάζει τις συντεταγμένες των στατιστικών στοιχείων που αποτελούν την αλυσίδα, ώστε να γίνει η περιστροφή τους στο χώρο. Τέλος για την ολοκλήρωση της κίνησης το κέντρο μάζας επαναφέρεται στην αρχική του θέση, με άλλον έναν μετασχηματισμό των συντεταγμένων της αλυσίδας.

Εναλλαγή δύο αλυσίδων (exchange): Στην κίνηση αυτή δύο τυχαία επιλεγμένες αλυσίδες, μετατοπίζονται αμοιβαία, ώστε να συμπέσουν οι συντεταγμένες του κέντρου μάζας της πρώτης με τις συντεταγμένες του κέντρου μάζας της δεύτερης και αντιστρόφως. Κατά την κίνηση αυτή, οι προσανατολισμοί των αλυσίδων μένουν αμετάβλητοι.

Οι δοκιμαστικές απεικονίσεις, δημιουργούνται με τυχαίες τροποποιήσεις των θέσεων των μονομερών. Για την επίτευξη αυτών των τροποποιήσεων χρησιμοποιούνται οι πέντε προαναφερθείσες κινήσεις που εξυπηρετούν στο στάδιο εξισορρόπησης της πυκνότητας, καθώς και τέσσερις επιπρόσθετες ενδομοριακές κινήσεις (intramolecular moves).

Μια νέα διαμόρφωση της αλυσίδας μπορεί να επιτευχθεί με κίνηση περιστροφής τμήματος της αλυσίδας (pivot move). Στην κίνηση αυτή, επιτυγχάνεται μια νέα διαμόρφωση της αλυσίδας, περιστρέφοντας ένα τμήμα της αλυσίδας γύρω από ένα τυχαία επιλεγμένο δεσμό [49], κατά μια τυχαία επιλεγμένη γωνία. Η αποδοχή ή η απόρριψη της κίνησης πραγματοποιείται με το τυπικό κριτήριο αποδοχή Metropolis. Οι κινήσεις ρινोट θεωρούνται ριζικές. Για τα μοντέλα πλέγματος μιας αλυσίδας, οι κινήσεις πρέπει να τροποποιηθούν, ώστε να διαφυλάσσεται η δομή του πλέγματος [50]. Οι κινήσεις ρινोट, παρουσιάζονται εξαιρετικά αποτελεσματικές για περιπτώσεις μεγάλων αλυσίδων, λόγω της ικανότητάς τους για αναδιάταξη συγκεκριμένου τμήματος της αλυσίδας.

Επίσης μια νέα διαμόρφωση της αλυσίδας μπορεί να πραγματοποιηθεί με κίνηση αλλαγής γωνιών δεσμού σε μια αλυσίδα (flip move). Κατά την κίνηση αυτή επιλέγεται τυχαία ένα εσωτερικό στατιστικό στοιχείο μιας αλυσίδας και στη συνέχεια περιστρέφεται κατά μια μικρή τυχαία γωνία, γύρω από τον άξονα που ενώνει τα δύο παρακείμενά του τμήματα στην ίδια αλυσίδα. Η συγκεκριμένη κίνηση χρησιμοποιείται για την εκτέλεση μικρών μετατοπίσεων [51].

Μια επίσης σημαντική κίνηση που οδηγεί σε νέα διαμόρφωση της αλυσίδας, αποτελεί η περιστροφή άκρου αλυσίδας (end rotation). Στην κίνηση αυτή επιλέγεται τυχαία το ένα από τα δύο άκρα, μιας επίσης τυχαία επιλεγμένης αλυσίδας του πολυμερούς. Το ακραίο αυτό στατιστικό στοιχείο μετακινείται κατά μια τυχαία στερεά γωνία στη σφαίρα που έχει ως κέντρο το αμέσως προηγούμενο στατιστικό στοιχείο (το προτελευταίο σε περίπτωση που επιλέχτηκε να περιστραφεί το τελευταίο στατιστικό στοιχείο της αλυσίδας και το δεύτερο στην περίπτωση που υπόκειται σε περιστροφή το πρώτο στατιστικό στοιχείο της αλυσίδας και ακτίνα ίση με το μήκος Kuhn).

Τέλος μπορεί να πραγματοποιηθεί μετακίνηση ενός από τα δύο ακραία στατιστικά στοιχεία μιας αλυσίδας στο άλλο άκρο της (reptation). Η κίνηση αυτή, επιβάλλει στην πολυμερική αλυσίδα να κινηθεί κατά μήκος του περιγράμματός της με τρόπο παρόμοιο με αυτόν του φιδιού (slithering snake). Επιλέγεται τυχαία μια αλυσίδα του πολυμερικού τμήματος και στη συνέχεια επιλέγεται τυχαία ένα από τα δύο άκρα της, που ορίζεται ως η αρχή (head) της αλυσίδας. Η κίνηση πραγματοποιείται, απομακρύνοντας ένα μονομερές από το τέλος (tail) της αλυσίδας και στη συνέχεια προσθέτοντας ένα νέο μονομερές στην αρχή της αλυσίδας. Πριν την επικόλληση του νέου τμήματος, έχει προηγηθεί ακόμα μια τυχαία επιλογή μεταξύ των ελεύθερων διαθέσιμων περιοχών που θα μπορεί να καταλάβει η καινούργια αυτή αρχή της αλυσίδας. Συνεπώς, όταν η αρχή της αλυσίδας, βρεθεί σε νέα θέση, όλα τα προηγούμενα τμήματα προωθούνται επίσης κατά μια θέση κατά μήκος της διαδρομής που ορίζει η αρχική διαμόρφωση της αλυσίδας, αφήνοντας τελικά κενή την τελευταία θέση, όπου πριν την εκτέλεση της κίνησης βρισκόταν το τελευταίο μονομερές της αλυσίδας. Ουσιαστικά η πολυμερική

αλυσίδα μπορεί πλέον να μετακινείται και να μεταβάλλει το σχήμα της, καθώς η αρχή της μετατοπίζεται με τυχαίο τρόπο σε κάθε βήμα και η υπόλοιπη αλυσίδα επίσης προωθείται, έχοντας ως βάση το προηγούμενο περίγραμμα. Η κίνηση γίνεται δεκτή ή απορρίπτεται με βάση το γνωστό κριτήριο αποδοχής. Σε περίπτωση που η κίνηση τελικά απορριφθεί, η αρχική διαμόρφωση μπορεί να επανακτηθεί με μια απλή αντιμετάθεση της αρχής και του τέλους της αλυσίδας [52]. Η κίνηση reptation συνήθως προκαλεί μεγάλες αλλαγές στην διαμόρφωση του συστήματος. Σε περίπτωση που το ποσοστό της κίνησης reptation είναι πολύ υψηλό, διαπιστώθηκε ότι η δύναμη αλληλεπίδρασης πολυμερούς-νανοσωματιδίου παρουσιάζει μεγάλο στατιστικό θόρυβο [38].

Παρόλα αυτά, οι δοκιμαστικές κινήσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω δεν είναι πάντα αποτελεσματικές για όλες τις αλυσίδες, αλλά μόνο για τις μικρότερου μήκους αλυσίδες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ακόμα και η μικρότερη περιστροφική μετατόπιση γύρω από ένα δεσμό, μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη εκτόπιση, σε απομακρυσμένα τμήματα της ίδιας αλυσίδας. Ως συνέπεια αυτού, κάθε απόπειρα για δημιουργία μιας ουσιαστικής αλλαγής στη διαμόρφωση μέσω τέτοιων δοκιμαστικών κινήσεων, είναι πιθανό να έχει ως αποτέλεσμα μια δια - ή ενδομοριακή επικάλυψη [46].

Η δυνατότητα κίνησης του νανοσωματιδίου στο πολυμερικό τήγμα κατά έναν μικροσκοπικά αντιστρεπτό τρόπο επιτυγχάνεται με την εισαγωγή της κίνησης Particle Configurational Bias Monte Carlo. Απλή μετατόπιση του νανοσωματιδίου μέσα στο πολυμερικό τήγμα, θα οδηγούσε σε αποτυχία της κίνησης, καθώς η διαφορά ενέργειας θα ήταν απαγορευτική. Η προσέγγιση στον αποκλειόμενο όγκο των πολυμερικών τμημάτων, θα είχε ως αποτέλεσμα η συνεισφορά της ενέργειας πολυμερούς-νανοσωματιδίου να οδηγηθεί σε μεγάλες θετικές τιμές. Για το λόγο αυτό, ταυτόχρονα με τη μετατόπιση του νανοσωματιδίου επιχειρείται ανακατασκευή των γειτονικών του πολυμερικών τμημάτων, κατά τρόπο τέτοιο ώστε να αναδιαταχτούν γύρω από αυτό, χωρίς όμως να επικαλύπτονται με αυτό. Η ανακατασκευή γίνεται μέσα σε ένα σφαιρικό όγκο ο οποίος έχει το κέντρο του στο μισό του διανύσματος κατά το οποίο μετατοπίστηκε το σωματίδιο και ακτίνα τέτοια ώστε να περικλείει πλήρως το σωματίδιο στην παλιά και τη νέα του θέση. Κατά την ανακατασκευή των πολυμερικών τμημάτων, χρησιμοποιείται κατάλληλο μεροληπτικό δυναμικό, ώστε η ένθεσή τους να πραγματοποιείται στον ελεύθερο όγκο γύρω από τη νέα θέση του νανοσωματιδίου. Η κίνηση επιχειρείται και από τη νέα στην παλιά απεικόνιση, ώστε να υπολογιστούν τα βάρη Rosenbluth, τα οποία λαμβάνονται υπόψη στο κριτήριο αποδοχής Metropolis. Η νέα θέση ελέγχεται για πιθανή αλληλοεπικάλυψη με τα υπόλοιπα νανοσωματίδια. Σε περίπτωση που υπάρχει αλληλοεπικάλυψη η κίνηση δεν είναι έγκυρη και απορρίπτεται. Σε αντίθετη περίπτωση η κίνηση θεωρείται έγκυρη και ακολουθεί καθορισμός μέσω του αλγορίθμου της νέας ενεργού περιοχής του νανοσωματιδίου [53].

4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διασπορά των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα.

Ο σωστός χαρακτηρισμός των νανοσυνθέτων υλικών, είναι ιδιαίτερα πολύπλοκος, καθώς οι φυσικώς σχετικές κλίμακες μήκους, ποικίλουν από μακροσκοπικές σε μοριακές διαστάσεις. Η μελέτη των πολυμερικών νανοσυνθέτων υλικών, περιλαμβάνει τη μελέτη της χωρικής δομής του μίγματος, τη διασπορά των νανοσωματιδίων που αποτελούν το υλικό πλήρωσης, τις μεταπτώσεις φάσεων, τη δομή γέλης (gel) ή δικτύου, καθώς και τις μηχανικές και ρεολογικές ιδιότητες του πολυμερικού νανοσύνθετου υλικού [54]. Οι αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη νανοκλίμακα, διαδραματίζουν τελικά πολύ σημαντικό ρόλο στη δομή του υλικού και καθορίζουν τις μακροσκοπικές του ιδιότητες.

Η διασπορά οργανικών ή ανόργανων νανοσωματιδίων, σφαιρικών, ραβδοειδών, ή φυλλόμορφων, εντός πολυμερικής μήτρας, προσφέρει στο τελικό πολυμερικό νανοσύνθετο υλικό, εξαιρετική μηχανική ενίσχυση, βελτίωση στις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, καθώς και επιβράδυνση της ευφλεκτότητας του υλικού. Παρόλα αυτά, ένα βασικό εμπόδιο στην ανάπτυξη υψηλής απόδοσης πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών (PNCs), είναι η επίτευξη καλής διασποράς των νανοσωματιδίων, η οποία τις περισσότερες φορές, παρεμποδίζεται εξ αιτίας των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ίδιων των νανοσωματιδίων και ταυτόχρονα την ασθενή διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων και του πολυμερούς της μήτρας. Τα σωματίδια με διαστάσεις στην κλίμακα των νανομέτρων τείνουν να συσσωματωθούν, γεγονός το οποίο ακυρώνει οποιοδήποτε πλεονέκτημα πηγάζει από το μέγεθός τους. Επίσης, σε πολλά συστήματα η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων πραγματοποιείται μέσω μιας εγγενώς μη αντιστρεπτής διαδικασίας, δηλαδή όταν η συσσωμάτωση πραγματοποιηθεί, είναι μη αναστρέψιμη.

Η ικανοποιητική διασπορά των νανοσωματιδίων του υλικού πλήρωσης εντός της πολυμερικής μήτρας, αποτελεί μια απαιτητική διεργασία, γεγονός που αποκαλύπτεται τόσο από θεωρητικές, όσο και από πειραματικές μελέτες. Η συνήθης συμπεριφορά των υπό μελέτη συστημάτων, περιγράφεται από την τάση για συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων του υλικού πλήρωσης, καθώς έτσι ελαχιστοποιείται η ενέργεια του συνολικού συστήματος. Καθώς η συσπείρωση των νανοσωματιδίων, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητες των νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών, αποτελεί μεγάλη πρόκληση η πλήρης κατανόηση της μικροσκοπικής διασποράς των νανοσωματιδίων στα πολυμερικά νανοσύνθετα και κρίνεται απαραίτητη η διασαφήνιση των μηχανισμών αυτο-συγκέντρωσης των υψηλής συμμετρίας νανοσωματιδίων σε συσσωμάτωμα (clustering) υπό συνθήκες ισορροπίας. Για την επίλυση των προβλημάτων αυτών έχουν πραγματοποιηθεί ποικίλες πειραματικές και θεωρητικές έρευνες καθώς και εντατικές μελέτες στηριζόμενες σε υπολογιστικές προσομοιώσεις [55]. Η συνθετότητα στη δομική και τη φασική συμπεριφορά, που παρουσιάζεται στην ανάμειξη πολυμερικών τμημάτων με σφαιρικά νανοσωματίδια, προκύπτει κυρίως λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των εντροπικών φαινομένων που σχετίζονται με αιτίες όπως η διαφοροποίηση που υπάρχει στις κλίμακες μήκους, τη γεωμετρία και τη διαμόρφωση καθώς και στις ενθαππικές επιπτώσεις των διαμοριακών, συχνά ελκτικών αλληλεπιδράσεων. Η φασική συμπεριφορά παρουσιάζει ιδιαίτερη ευαισθησία στη δυναμική και χωρική κλίμακα των άμεσων όσο και των δευτερευουσών ελκτικών αλληλεπιδράσεων.

Η παρουσία ισχυρής ελκτικής συμπεριφοράς μεταξύ των νανοσωματιδίων σε επαφή, σε περιπτώσεις όπου μεσολαβούν και πολυμερικά στοιχεία (νανοσωματίδια εντός τήγματος), δείχνουν ότι τα καθαρά κοινής σύστασης μείγματα (athermal mixtures), μακροσκοπικά υπόκεινται σε διαχωρισμό φάσεων στην ισορροπία. Διαφαίνεται ότι απαιτούνται ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχείων του πολυμερούς και των νανοσωματιδίων για την επίτευξη κάποιου βαθμού αναμειξιμότητας και διασποράς των νανοσωματιδίων στο τήγμα [56]. Επομένως η αλληλεπίδραση μεταξύ των

νανοσωματιδίων του υλικού πληρώσεως και της περιβάλλουσας πολυμερικής μήτρας αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα που ελέγχει την κατάσταση της διασποράς του υλικού πληρώσεως.

Έχει εκτιμηθεί [12] ότι η συσσωμάτωση προκύπτει για περιπτώσεις αρκούντως ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των νανοσωματιδίων και των μονομερών του πολυμερούς και ιδιαίτερα ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων.

Μέσω πειραματικών μελετών και μόνο αποτελεί εξαιρετικά δύσκολο έργο η αποσαφήνιση των συνεισφορών που προέρχονται από τους διάφορους φυσικούς παράγοντες, όπως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ νανοσωματιδίων, τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ νανοσωματιδίου και πολυμερικού τήγματος, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχείων του ίδιου του πολυμερούς, η μεταφορική εντροπία και η εντροπία διαμόρφωσης των αλυσίδων. Ως εκ τούτου, εξαιρετικά δύσκολη είναι και άμεση ποσοτικοποίηση του ρόλου, που διαδραματίζει η κάθε μια από αυτές τις συνεισφορές, στη συσσωμάτωση των στοιχείων του υλικού πληρώσεως.

Μέσω υπολογιστικών μελετών μοριακής δυναμικής, οι Starr και οι συνεργάτες [57] ασχολήθηκαν με την αποσαφήνιση της επίδρασης διαφόρων παραγόντων, που δύνανται να επηρεάσουν την διασπορά των νανοσωματιδίων εντός πολυμερικού τήγματος. Οι Fermiglia και συνεργάτες [58], εισήγαγαν ένα πολλαπλής κλίμακας μοριακό μοντέλο, για τη διερεύνηση της διασποράς των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα. Επίσης διερευνήθηκε η αλληλεπίδραση δύο νανοσωματιδίων εντός πολυμερικού τήγματος μέσω της μελέτης του δυναμικού μέσης δύναμης (PMF) [59].

Σύμφωνα με τις θεωρητικές έρευνες, η διασπορά των νανοσωματιδίων γίνεται επιπρόσθετα περίπλοκη λόγω ενεργειακών επιδράσεων [60]. Σε αρκετές περιπτώσεις πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών, ιδιαίτερα σε εκείνες που περιλαμβάνουν ανόργανα νανοσωματίδια, εμφανίζεται μια καθαρή ενεργειακή έλξη μεταξύ των νανοσωματιδίων ως συνέπεια της μεγαλύτερης διηλεκτρικής σταθεράς τους, αποτέλεσμα των καθαρών ελκτικών δυνάμεων τύπου London (London dispersion forces -LDF-), που αναπτύσσονται μεταξύ των νανοσωματιδίων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές, ποσοτικοποιούνται μέσω της σταθεράς Hamaker για ένα συγκεκριμένο ζεύγος νανοσωματιδίου-πολυμερούς και είναι ιδιαίτερα ισχυρές, εντός ενός μικρού εύρους και εξασθενούν γρήγορα όσο αυξάνεται η απόσταση διαχωρισμού [61]. Επιπρόσθετη έλξη μεταξύ των νανοσωματιδίων, παρουσιάζεται στις περιπτώσεις όπου συμμετέχουν πολικά και μαγνητικά νανοσωματίδια.

Επίσης η δυσκολία στην ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων στο πολυμερικό τήγμα έγκειται και στις εντροπικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των νανοσωματιδίων. Το εντροπικό κέρδος για το πολυμερές που σχετίζεται με τη συσσωμάτωση νανοσωματιδίων οδηγεί στο διαχωρισμό φάσεων. Σύμφωνα με τον Mackay [62], η συσσωμάτωση ή η διασπορά του υλικού πληρώσεως στην πολυμερική μήτρα κρίνεται από μια ισορροπία μεταξύ των ενθαλπικών και των εντροπικών μεταβολών που δημιουργεί η ένθεση των νανοσωματιδίων. Από την καλή διασπορά στην τοπική γεφύρωση των νανοσωματιδίων του υλικού πληρώσεως, η ενθαλπία του συστήματος παραμένει σχεδόν αμετάβλητη, υποδεικνύοντας ότι η συνολική διαδικασία κυριαρχείται περισσότερο από τους εντροπικούς παράγοντες, παρά από ενθαλπικές παραμέτρους και οι εντροπικές αλληλεπιδράσεις, είναι αυτές που υπαγορεύουν τελικά τη δομή του νανοσύνθετου υλικού [55].

Ο ζωτικής σημασίας ρόλος του εντροπικού παράγοντα, στην διασπορά των νανοσωματιδίων αποκαλύφθηκε και σε μελέτες περιπτώσεων νανοσωματιδίων σταυροδεσμευμένου πολυστυρενίου (cross-linked polystyrene -PS), που αναμείχθηκαν με τις γραμμικές αλυσίδες του πολυστυρενίου [63]. Μια μοναδική πολυμερική αλυσίδα τείνει να προσροφήσει μερικά νανοσωματίδια, για την αποφυγή υπερβολικής μεταβολής της συνολικής εντροπίας της. Για μικρότερου μεγέθους νανοσωματίδια το πολυμερές δύναται να φιλοξενήσει στη μάζα του το υλικό πληρώσεως χωρίς μεγάλη εντροπική ποινή. Επίσης λόγω μεγαλύτερου συντελεστή διάχυσης, τα μικρότερα νανοσωματίδια, απαιτούν λιγότερο χρόνο για να φτάσουν στην ισορροπία της συσσωμάτωσης. Ακόμα, διαπιστώνεται ότι η διαδικασία συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με αυτήν την παρατήρηση, μπορεί να δικαιολογηθεί η συμπεριφορά των πολυμερικών

νανοσύνθετων υλικών, σε χαμηλές θερμοκρασίες (glassy PNCs), όπου η διασπορά του υλικού πληρώσεως, δεν είναι πάντα καλή και ταυτόχρονα ο ρυθμός της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων αυξάνεται. Επιπροσθέτως διαπιστώνεται το γεγονός ότι η διασπορά των νανοσωματιδίων, φτάνει εύκολα στην κατάσταση ισορροπίας κατά τη διάρκεια διαδικασιών που πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες (υψηλότερες της θερμοκρασίας τήξης). Επίσης, ο βαθμός της συσσωμάτωσης αγγίζει το ελάχιστο σε περιπτώσεις μη ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερικής μήτρας και υλικού πληρώσεως και σε αυτήν την περίπτωση εξασφαλίζεται καλή διασπορά των νανοσωματιδίων [55].

Η αύξηση του κλάσματος όγκου των νανοσωματιδίων του υλικού πληρώσεως παρουσιάζει σημαντική επίδραση στη δομή της πολυμερικής μήτρας, προκαλώντας αναδιοργάνωση, στα πλαίσια μιας κλίμακας μήκους ανάλογη με την διάμετρο του νανοσωματιδίου. Οι περιοδικές διακυμάνσεις πυκνότητας που χαρακτηρίζουν αυτήν την αναδιοργάνωση δύνανται να επεκταθούν έως και κάποιες διαμέτρους νανοσωματιδίων. Οι διεπιφανειακές συσχετίσεις ανταποκρίνονται στην αύξηση του κλάσματος όγκου του νανοσωματιδίου, καταστέλλοντας το στρώμα επαφής του πολυμερούς. Επίσης η αύξηση του κλάσματος όγκου των νανοσωματιδίων ουσιαστικά μεταβάλλει τη συσσωμάτωση του υλικού πληρώσεως, προκαλώντας μια μετάβαση από έναν υψηλής γεφύρωσης είτε στερεοχημικά σταθεροποιημένο τύπο οργάνωσης, σε μια πιο διάχυτη στοιβασία, που παρουσιάζει χαρακτήρα ρευστού (liquid-like packing) και χαρακτηρίζεται από την συσπείρωση πολλών νανοσωματιδίων [64]. Η συσπείρωση των νανοσωματιδίων σε διαλύματα και πολυμερικά τήγματα, εξαρτάται αισθητά από τη ισχύ και την κατευθυντικότητα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των νανοσωματιδίων που λαμβάνουν χώρα, όπως επίσης και από τη μοριακή γεωμετρία και τις αλληλεπιδράσεις των ρευστών της μήτρας[60].

Η μελέτη της δύναμης αλληλεπίδρασης, μεταξύ δύο παράλληλων τοιχωμάτων στο χώρο μεταξύ των οποίων υπάρχει ιστροπικό πολυμερικό μέσο (repulsive-wall method) (διαμορφώσεις αυστηρά περιορισμένες μεταξύ συγκεκριμένων επιφανειών, όπως θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν και οι επιφάνειες των νανοσωματιδίων και έχουν τον ρόλο των παγιωμένων ορίων), μέσω προσομοιώσεων Monte Carlo [65], αποκάλυψε ότι κύριο ρόλο στον καθορισμό των πολυμερικών δομών διαδραματίζει επίσης και ο παράγοντας της καμπυλότητας, που χαρακτηρίζει την επιφάνεια των σφαιρικών νανοσωματιδίων του υλικού πληρώσεως. Οι πολυμερικές αλυσίδες πλησίον της επιφάνειας των νανοσωματιδίων, παρουσιάζονται συνήθως διατεταγμένες σε πυκνά στρώματα (densely packed) και ταξινομημένα κελύφη και επίσης παρουσιάζουν προτίμηση ως προς τον προσανατολισμό τους, παράλληλα με την επιφάνεια του νανοσωματιδίου [38][66]. Όταν τα στοιχεία του πολυμερούς έλκονται από την επιφάνεια του νανοσωματιδίου, η πυκνότητα των πολυμερικών στοιχείων πλησίον της επιφάνειας του νανοσωματιδίου συχνά παρουσιάζεται πολύ υψηλότερη από εκείνη των στοιχείων του κύριου όγκου πολυμερούς του συστήματος και η δυναμική των όλων των πολυμερικών αλυσίδων ως συνόλου, επιβραδύνεται αισθητά [38].

Παρατηρήθηκε επίσης ότι, όταν δύο νανοσωματίδια πλησιάζουν σε πολύ κοντινή απόσταση μεταξύ τους, λαμβάνουν χώρα κάποια επιπρόσθετα περιοριστικά φαινόμενα, όπως έκταση και αναπροσανατολισμός των πολυμερικών στοιχείων και επίσης, αύξηση της γεφύρωσης των νανοσωματιδίων μέσω πολυμερικών στοιχείων. Στις περιπτώσεις αυτές, ιδιότητες όπως ο μέσος προσανατολισμός των δεσμών και το ποσοστό του επιφανειακού εμπλουτισμού με άκρα πολυμερικών αλυσίδων παρουσιάστηκε να κυμαίνεται ως συνάρτηση της καμπυλότητας της επιφάνειας των νανοσωματιδίων του υλικού πληρώσεως.

Οι Zhang και Archer [38], μελέτησαν σύστημα που αποτελείτο από σφαιρικά σωματίδια εντός πολυμερικής μήτρας, μακριών πολυμερικών αλυσίδων, υψηλής συνάφειας με την επιφάνεια των σωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η αλληλεπίδραση μεταξύ πολυμερούς και υλικού πληρώσεως, μέσω της καμπύλης που εξάγεται από τη σχέση της δύναμης αλληλεπίδρασης και της απόστασης μεταξύ ενός ζεύγους νανοσωματιδίων, τα οποία προσεγγίζουν το ένα το άλλο εντός ενός ιστροπικού πολυμερικού μέσου. Για το δυναμικό αλληλεπίδρασης, μεταξύ πολυμερούς-νανοσωματιδίου, για ένα ζεύγος νανοσωματιδίων, συναρτήσε της απόστασης μεταξύ τους,

διαπιστώθηκε ότι επιδεικνύει ένα προφίλ αποσβεννύμενης ταλάντωσης, η οποία είναι αποτέλεσμα των διακυμάνσεων της πυκνότητας του πολυμερούς στην ακτινική διεύθυνση που περιβάλλει τα σωματίδια του υλικού πληρώσεως. Επίσης διαπιστώθηκε ένας στερεοχημικός απωστικός παράγοντας, που προέρχεται από τον περιορισμό του πολυμερούς μεταξύ των επιφανειών των νανοσωματιδίων όταν αυτά προσεγγίζουν το ένα το άλλο. Στην περίπτωση που αφαιρεθεί η ταλαντωτική συνιστώσα, η μέση τιμή της δύναμης αλληλεπίδρασης έχει θετική τιμή, κάτι που φανερώνει ότι τα φαινόμενα στερεοχημικής άπωσης, είναι ισχυρότερα από εκείνα της ελκτικής γεφύρωσης. Το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερούς και νανοσωματιδίου και το δυναμικό van der Waals μεταξύ των νανοσωματιδίων, καθορίζουν την κατάσταση ισορροπίας της δομής των νανοσωματιδίων. Στην μελέτη αυτή παρατηρήθηκε επιπλέον και τάση για συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων του υλικού πληρώσεως σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας καθώς και ο σχηματισμός ενός πλήρους αναπτυγμένου δικτύου πολυμερούς-νανοσωματιδίων. Παρόλα αυτά, διαπιστώθηκε επιπροσθέτως ότι, εάν υπάρχει υψηλή συνάφεια μεταξύ πολυμερούς και νανοσωματιδίου, τα νανοσωματίδια δεν έρχονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους όταν συσσωματώνονται. Αντ'αυτού, έλκονται μεταξύ τους έως ένα ελάχιστο του δυναμικού, όπου οι δυνάμεις van der Waals εξισορροπούνται από τη μέση δύναμη αλληλεπίδρασης πολυμερούς-νανοσωματιδίου. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι το νανοσωματίδιο είναι διαρκώς «προστατευμένο» από ένα σαν κέλυφος σύνολο πολυμερικών στοιχείων [38].

Οι Asakura και Oosawa [67][68], έδειξαν για πρώτη φορά αναλυτικά ότι τα κολλοειδή σωματίδια που βρίσκονται εντός ενός πολυμερούς, εμφανίζουν μια ελκτική αλληλεπίδραση εξάντλησης, εντός μιας κλίμακας σχεδόν όσο δύο φορές η γυροσκοπική ακτίνα των μακρομορίων. Φαινόμενα εξάντλησης μεταξύ κολλοειδών σωματιδίων, που προκαλούνται λόγω της παρουσίας μακρομορίων, έχουν υπάρξει αντικείμενο μελέτης ποικίλων προσεγγίσεων, από θεωρητικές μελέτες, υπολογιστικές προσομοιώσεις και πειραματικές έρευνες [59]. Για τα πολυμερικά τήγματα και τα πυκνά πολυμερικά διαλύματα, εν αντιθέσει με τα αραιά και ημι-αραιά πολυμερικά διαλύματα, η αλληλεπίδραση εξάντλησης, εμφανίζεται διακυμαινόμενη και περιλαμβάνει ελκτικές και απωστικές συνιστώσες που επηρεάζονται από τις συσχετίσεις των τοπικών συσσωματωμάτων των μονομερών. Παρατηρήθηκε ότι ο ρόλος της γυροσκοπικής ακτίνας των μακρομορίων, δεν αποτελεί το σημαντικότερο παράγοντα, ενώ αντίθετα η διάμετρος του σφαιρικού νανοσωματιδίου και συγκεκριμένα το κλάσμα D/d , της διαμέτρου του νανοσωματιδίου προς το μέγεθος του τμήματος του πολυμερούς, είναι εξαιρετικά υψηλής σημασίας. Σε συνθήκες κατάστασης τήγματος, η δύναμη εξάντλησης είναι εξαιρετικά μεγάλη και ισχυρά ελκτική, στην επαφή και σε μικρής εμβέλειας αποστάσεις, όμως ακολουθείται από ένα εξαιρετικά απωστικό φραγμό [54]. Αντίθετα, στις μελέτες του Mackay [62], διαπιστώθηκε ότι μια θερμοδυναμικά ευσταθής διασπορά των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα μπορεί να ενισχυθεί μόνο όταν η γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration) των γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων είναι μεγαλύτερη από την ακτίνα του νανοσωματιδίου. Τα διεσπαρμένα νανοσωματίδια διογκώνουν τις γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες καταλήγοντας σε αύξηση της γυροσκοπικής ακτίνας με αύξηση του κλάσματος όγκου των νανοσωματιδίων.

Η Balazs και οι συνεργάτες της [69][70] ανέπτυξαν μια στρατηγική, για τη διασπορά φύλλων αργίλλου, σε πολυμερική μήτρα χρησιμοποιώντας τη θεωρία του αυτό-συνεπούς πεδίου (self-consistent field theory) και τη θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας (density functional theory). Θεωρήθηκε μικρό κλάσμα όγκου από χημικά τροποποιημένες κατά το ένα άκρο (end-functionalized) πολυμερικές αλυσίδες στο πολυμερικό νανοσύνθετο υλικό, έτσι ώστε το σύνολο πολυμερούς/αργίλλου να έλκεται από τα φύλλα της αργίλλου, ενώ οι εναπομένουσες αλυσίδες, ήταν πανομοιότυπες με τις πολυμερικές αλυσίδες του καθαρού πολυμερούς.

Έχουν ήδη πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες σχετικά με την επίδραση των φαινομένων εξάντλησης στη μελέτη της συμπεριφοράς μιγμάτων πολυμερών και κολλοειδών σωματιδίων [67][68][71].

Μέσω μελέτης της V.Kalra και των συνεργατών της [72], αποδείχθηκε ότι μηχανικές τάσεις, όπως για παράδειγμα η διάτμηση, μπορεί να προκαλέσουν κατάρρευση των συσσωματωμάτων που σχηματίζουν τα νανοσωματίδια του υλικού πληρώσεως (rupture-like deformation) και επίσης, μεταγενέστερα διαχωρισμό και διάχυση (diffusion) των νανοσωματιδίων. Η μελέτη αυτή, παρέχει ένα

πρώτο βήμα για την κατανόηση της επίδρασης της διατμητικής ροής στην εξασφάλιση κατάστασης καλής διασποράς του υλικού πληρώσεως στη μήτρα, ακόμη και σε περιπτώσεις όπου οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων είναι ιδιαίτερα ισχυρές. Οι επιπτώσεις της διατμητικής τάσης, εξαρτώνται κυρίως από τη χρονική κλίμακα στην οποία εκδηλώνεται η δράση της διατμητικής τάσης, σε σχέση με την χρονική κλίμακα στην οποία εκδηλώνεται η διάχυση των νανοσωματιδίων σε ένα δεδομένο σύστημα, όπου οι παράμετροι στις οποίες εστιάστηκε η προσοχή ήταν ο ρυθμός διάχυσης και το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Παρατηρήθηκε ότι το φαινόμενο της διατμητικής ροής εξαρτάται ισχυρά από το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας και δύναται να μεταβάλλει σημαντικά την κινητική των συσσωματωμάτων των νανοσωματιδίων και να προκαλέσει αύξηση της χρονικής κλίμακας της συσσωμάτωσης, μέχρι και περισσότερο από δύο τάξεις μεγέθους. Το φαινόμενο της διάτμησης έχει δύο πτυχές, οι οποίες μπορούν να συνοψιστούν ως, πρώτον, τη στιγμιαία αύξηση της διαμοριακής απόστασης, η οποία οφείλεται στην τοπική παραμόρφωση που προκαλεί η διατμητική τάση, και δεύτερον η επίδρασή της στους συντελεστές διάχυσης των νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι, όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός της διάτμησης τόσο βραδύτερη εμφανίζεται η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων.

Μια οριακή συμπεριφορά παρουσιάζεται στα κοινής σύστασης συστήματα (athermal mixtures), με κυρίαρχο παράγοντα την εντροπία, είναι ότι η περιοδική έλξη εξάντλησης ευνοεί την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων. Μια άλλη οριακή συμπεριφορά, είναι εκείνη που καθορίζεται από ενθαλπικούς παράγοντες, όπου η ισχυρή προσρόφηση μεταξύ των στοιχείων του πολυμερούς και του υλικού πληρώσεως ευνοούν μικρούς και καλά καθορισμένους διαχωρισμούς μεταξύ των νανοσωματιδίων. Μεταξύ αυτών των δύο ακραίων περιπτώσεων παρουσιάζεται και μια άλλη διακυβευόμενη κατάσταση οργάνωσης, στην οποία, το πολυμερές κερδίζει αρκετή ενέργεια για να συσχετιστεί με κάποιο από τα νανοσωματίδια του υλικού πληρώσεως, όμως το κέρδος αυτό της ενέργειας δεν είναι αρκετό ώστε να επιτραπεί η γεφύρωση με περισσότερα του ενός από τα νανοσωματίδια του υλικού πληρώσεως. Στην περίπτωση αυτή το νανοσωματίδιο παρουσιάζεται να περιβάλλεται από ένα θερμοδυναμικά σταθερό, πυκνό πολυμερικό στρώμα, πάχους της τάξης μερικών διαμέτρων μονομερών του πολυμερούς, το οποίο σταθεροποιεί στερεοχημικά το υλικό πρόσμιξης εντός της πολυμερικής μήτρας[10][56].

Στα πολυμερικά νανოსύνθετα υλικά, το μήκος περιγράμματος των πολυμερικών αλυσίδων είναι συνήθως επαρκώς μεγάλο, ώστε μια και μόνο αλυσίδα να είναι ικανή για τη γεφύρωση περισσότερων του ενός νανοσωματιδίων. Σε πολλές περιπτώσεις η δύναμη προσρόφησης των δεσμευτικών πολυμερικών στοιχείων, είναι τόσο ισχυρή, ώστε η σύνδεση να μπορεί να θεωρηθεί μόνιμη εντός της χρονικής κλίμακας των συνήθων ρεολογικών ελέγχων που πραγματοποιούνται για τη μελέτη του νανოსύνθετου υλικού. Αυτές οι πολυμερικές γεφυρώσεις δημιουργούν τελικά συστήματα όπου τα νανοσωματίδια επέχουν θέση σταυροδεσμών (cross-link nanoparticles). Οι σταυροδεσμοί αυτοί δημιουργούν ένα φυσικό δίκτυο πολυμερούς και νανοσωματιδίων, το οποίο παρουσιάζει συμπεριφορά ελαστικού (entangled rubber elasticity theory), όταν η χρονική κλίμακα μελέτης είναι μικρότερη από το χρόνο προσρόφησης των δεσμευμένων πολυμερικών στοιχείων. Μακροσκοπικά, το γεγονός αυτό, συνεισφέρει στην εξασφάλιση επιπρόσθετης ενίσχυσης (reinforcement) στο νανοςύνθετο υλικό. Λόγω της δικτύωσης του υλικού πληρώσεως που έχει σχηματιστεί μέσω της πολυμερικής γεφύρωσης, το μέτρο ελαστικότητας (elastic modulus), ενισχύεται και η χαλάρωση τάσεων (stress relaxation) επιβραδύνεται σημαντικά σε σύγκριση με του καθαρού πολυμερούς. Καθώς τα νανοσωματίδια είναι σταυροδεσμευμένα μέσω πολυμερικών γεφυρώσεων, είναι προφανές ότι το δίκτυο αυτό που σχηματίστηκε δεν είναι μόνιμο, και τελικά η χαλάρωση τάσεων θα εμφανιστεί, μετά την διάσπαση και την αναμόρφωση των πολυμερικών γεφυρώσεων μέσω εκρόφησης και επαναρόφησης[38][73].

Μέσω του μοντέλου PRISM¹¹ (polymer reference interaction site model), ο Schweizer και οι συνεργάτες του, διαπίστωσαν ότι για τα υλικά πληρώσεως που διαθέτουν δομή σκληρής σφαίρας

¹¹ Το Polymer Reference Interaction Site Model (PRISM) εφαρμόζεται για τη διερεύνηση της δομής, των ενεργών αλληλεπιδράσεων και της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς, μιγμάτων ενός είτε δύο νανοσωματιδίων, εντός

(hard-sphere fillers), υπάρχουν τέσσερις γενικές κατηγορίες οργάνωσης των νανοσωματιδίων, όταν μεσολαβούν και πολυμερικά στοιχεία, δηλαδή όταν τα νανοσωματίδια βρίσκονται εντός της πολυμερικής μήτρας, οι οποίες πραγματοποιούνται ανάλογα με την ισχύ και τη χωρική εμβέλεια, των μεταξύ των νανοσωματιδίων αλληλεπιδράσεων.

Η πρώτη κατηγορία αφορά τη συσσωμάτωση επαφής, που προκύπτει από την έλξη λόγω εξάντλησης (contact depletion aggregation), μια δεύτερη κατηγορία, αποτελεί η ισχυρή γεφύρωση σε επίπεδο τμημάτων (segmental-level tight particle bridging), η οποία μπορεί να είναι είτε ισχυρή είτε ασθενής και σε αυτήν το πολυμερές ουσιαστικά μοιράζεται μεταξύ των νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα να προκύπτει μια δομή τύπου δικτύου. Επίσης, παρατηρείται οργάνωση που οφείλεται στη στερεοχημική σταθεροποίηση (steric stabilization), δηλαδή διακριτά, θερμοδυναμικά σταθερά, δεσμευμένα στρώματα πολυμερούς, που απωθούνται εντός καλού διαλύτη. Η στερεοχημική σταθεροποίηση αποτελεί μια κατάσταση οργάνωσης, στην οποία εμφανίζεται προσρόφηση μεταξύ πολυμερούς και υλικού πληρώσεως, όμως, οι πλησιέστερες επιφάνειες των προσροφημένων στρωμάτων πολυμερούς στα νανοσωματίδια, διατηρούν την επιμέρους ταυτότητά τους και αντιστέκονται τόσο στις αλληλοδιεισδύσεις, όσο και στο ενδεχόμενο εκτόπισής τους. Τελικά σε περιπτώσεις αρκετά υψηλής ελκτικής δύναμης μεταξύ νανοσωματιδίων και πολυμερούς, αυτή η κατάσταση οργάνωσης γίνεται λιγότερο προτιμητέα, σε σχέση ιδίως με μια περισσότερο ταξινομημένη συσπείρωση μέσω γεφύρωσης, η οποία είναι περισσότερο προτιμητέα από άποψη συνεκτικότητας, όμως κοστίζει σε επιπρόσθετη εντροπία. Τέλος υπάρχει και η οργάνωση τύπου «τηλε-γεφύρωσης» (“telebridging”), όπου διακριτά προσροφημένα στρώματα, συνυπάρχουν με μεγαλύτερης εμβέλειας γεφύρωση.

Οι άμεσες αλληλεπιδράσεις van der Waals μεταξύ των νανοσωματιδίων πριμοδοτούν τη συσσωμάτωση επαφής και επομένως ανταγωνίζονται την επίδραση της ισχυρής πολυμερικής διαμεσολάβησης. Καθώς η ισχύς των άμεσων αλληλεπιδράσεων αυξάνεται, η γενικότερη σταθερή διαμόρφωση γεφύρωσης μη επαφής, σταδιακά αποσταθεροποιείται και αντικαθίσταται από συσσωμάτωση επαφής ως η προτιμώμενη κατάσταση συσσωμάτωσης. Παρόλα αυτά οι γεφυρωμένες καταστάσεις συχνά παραμένουν ως μετασταθή τοπικά ελάχιστα. Τα συστήματα στερεοχημικής σταθεροποίησης επηρεάζονται πολύ λιγότερο από τις άμεσες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων του υλικού πληρώσεως εξαιτίας της θερμοδυναμικής σταθερότητας των διακριτών δεσμευμένων πολυμερικών στρωμάτων [56].

4.2. Μέθοδοι για την επίτευξη της βέλτιστης διασποράς των νανοσωματιδίων στη μήτρα.

Συχνά απαιτείται αξιολόγηση προσπάθειας, για την αποφυγή της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων και την εξασφάλιση της ομοιογενούς διασποράς τους, στο πολυμερικό υλικό. Τυπικά θα πρέπει να τροποποιηθεί η επιφάνεια του νανοσωματιδίου ούτως ώστε να ενισχυθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ του πολυμερούς και του υλικού πληρώσεως και ταυτόχρονα να ελαττωθεί η έλξη μεταξύ των νανοσωματιδίων. Έχουν αναπτυχθεί προηγμένες τεχνικές σύνθεσης για τη ρύθμιση της χημική φύσης της επιφάνειας και να ελεγχτεί η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων [74][75].

Η χημικά τροποποιημένη επιφάνεια, σε συνδυασμό με τον έλεγχο και άλλων δευτερευουσών παραμέτρων, όπως ο λόγος του μεγέθους του νανοσωματιδίου προς την γυροσκοπική ακτίνα της πολυμερικής μήτρας, η αναλογία και το κλάσμα όγκου των νανοσωματιδίων, θα καθορίσουν τελικά την ενεργό αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων και την κατάσταση της διασποράς τους στην πολυμερική μήτρα.

Παρόλα αυτά θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή πριν την τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωματιδίων, καθώς υπάρχει περίπτωση να αλλοιωθούν είτε και να αναιρεθούν ιδιότητες που πιθανώς να διαθέτει το υλικό πλήρωσης, όπως ηλεκτρικές, μαγνητικές ή καταλυτικές ιδιότητες.

πυκνού πολυμερικού τήγματος. Στη συγκεκριμένη μέθοδο λαμβάνονται υπόψη η επίδραση του μεγέθους των νανοσωματιδίων που εισάγονται στο τήγμα, του βαθμού πολυμερισμού του πολυμερούς της μήτρας καθώς και η πυκνότητα του πολυμερούς [54].

Χαρακτηριστικό παράδειγμα, αποτελούν τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στην ανάπτυξη χαμηλού κόστους, εμπορεύσιμων, βιώσιμων στοιχείων καυσίμου (fuel cells), όπου η τροποποίηση της επιφάνειάς τους διαταράσσει τις λειτουργίες τους. Επομένως η ανάπτυξη τεχνικών τροποποίησης της επιφάνειας των νανοσωματιδίων, έτσι ώστε να ελέγχεται η ορθή διασπορά τους στην πολυμερική μήτρα, χωρίς όμως να αλλοιώνονται τα ιδιαίτερα και αξιοποιήσιμα χαρακτηριστικά και ιδιότητες των υλικών πληρώσεως αποτελεί μια από τις προκλήσεις στον τομέα των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών[72].

Διάφορες ερευνητικές προσπάθειες, εστίασαν στην αντιμετώπιση των προβλημάτων που αφορούν στη διασπορά των νανοσωματιδίων εντός της μήτρας. Σε πολλές περιπτώσεις, η εξασφάλιση θερμοδυναμικά σταθερής διασποράς των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα, απαιτεί την εισαγωγή επιπρόσθετων αλληλεπιδράσεων, οι οποίες οδηγούν σε ικανοποιητική άπωση των νανοσωματιδίων και υπέρβαση των εντροπικών και ενεργειακών δυνάμεων που ευνοούν το διαχωρισμό φάσεων.

Μια ευρέως διαδεδομένη προσέγγιση, που εφαρμόζεται κυρίως σε μεγαλύτερου μεγέθους κολλοειδή σωματίδια, στηρίζεται στην τροποποίηση της επιφάνειας του νανοσωματιδίου με εμφύτευση (grafting) πολυμερούς, συνήθως ίδιας φύσης με το πολυμερές που αποτελεί την μήτρα. Επομένως, χρησιμοποιούνται σωματίδια με πυκνές στρώσεις προσδεμένου πολυμερούς, εμφυτευμένου στην επιφάνειά των νανοσωματιδίων, μοριακού βάρους ίσου ή μεγαλύτερου από αυτό του πολυμερούς που αποτελεί τη μήτρα όπως καθιερώθηκε μέσω της έρευνας των Borukhoh και Leibler [76].

Οι εμφυτευμένες αυτές πολυμερικές διατάξεις (polymer brush) απωθούν τις αντίστοιχες εμφυτευμένες πολυμερικές απολήξεις των υπόλοιπων νανοσωματιδίων. Επομένως, με αυτόν τον τρόπο αποκτάται ένας βαθμός ελέγχου στην διασπορά των νανοσωματιδίων εντός της πολυμερικής μήτρας και αποφεύγεται η συσσωμάτωσή τους. Επίσης, με τη συγκεκριμένη μέθοδο, παρατηρήθηκε ότι δύναται να επιτευχθεί θερμοδυναμικά σταθερή διασπορά των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα.

Παρόλα αυτά η χρήση εμφυτευμένων αλυσίδων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, μπορεί να επιφέρει αρκετές δυσλειτουργίες, όπως τη δραματική σε πολλές περιπτώσεις, αύξηση του ενεργού όγκου του νανοσωματιδίου, όταν η γυροσκοπική ακτίνα της εμφυτευμένης αλυσίδας, είναι συγκρίσιμη ή και μεγαλύτερη από την ακτίνα του ίδιου του σωματιδίου. Αυτή η αύξηση του ενεργού μεγέθους του νανοσωματιδίου μειώνει την εφικτή συγκέντρωση νανοσωματιδίων στο νανοσύνθετο υλικό και επηρεάζει αισθητά τον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν τα νανοσωματίδια με άλλες νανοδομές, κάτι που παρατηρείται κυρίως στα συμπολυμερή (block copolymers) και στα μη αναμειξιμα κράματα (immiscible blends)[77][78]. Παρόλα αυτά, μέσω της εφαρμογής της θεωρίας μέσου πεδίου, οι Harton και Kumar [79], διαπίστωσαν ότι η αναμειξιμότητα του ομοπολυμερικού τήγματος της μήτρας με νανοσωματίδια τα οποία είχαν στην επιφάνειά τους εμφυτευμένες αλυσίδες συγγενούς φύσης με τις αλυσίδες του τήγματος, βελτιώθηκε σημαντικά με τη μείωση της ακτίνας του νανοσωματιδίου και την αύξηση του μήκους των εμφυτευμένων στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου αλυσίδων. Επίσης και πειραματικά αποτελέσματα [77][80][81], υποδεικνύουν ότι η χρήση μακρύτερων εμφυτευμένων αλυσίδων συμβατών με τις αλυσίδες που αποτελούν την πολυμερική μήτρα, στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων του υλικού πληρώσεως, αποτελεί βασικό παράγοντα για την καλή διασπορά των νανοσωματιδίων.

Για συστήματα που χαρακτηρίζονται από σχετικά μεγάλες σταθερές Hamaker, για συστήματα, που περιλαμβάνουν επίσης και μαγνητικές αλληλεπιδράσεις ή για συστήματα όπου εκδηλώνονται αλληλεπιδράσεις μεταξύ νανοσωματιδίων μεγάλου μεγέθους, οι εμφυτευμένες αλυσίδες δεν είναι αποτελεσματικές στην εξασφάλιση ικανοποιητικής διασποράς των νανοσωματιδίων. Η εμφύτευση της επιφάνειας των νανοσωματιδίων με πυκνές πολυμερικές ψήκτρες, δύναται να οδηγήσει σε διασπορά των νανοσωματιδίων εντός της πολυμερικής μήτρας όταν το μήκος της εμφυτευμένης αλυσίδας είναι συγκρίσιμο με αυτό των αλυσίδων της πολυμερικής μήτρας. Σε χαμηλότερες πυκνότητες εμφύτευσης, όπου οι αλυσίδες της μήτρας είναι ικανές να διεισδύουν στην επιφάνεια των

νανοσωματιδίων ως αποτέλεσμα της επίδρασης της καμπυλότητας (curvature effects), η αλληλεπίδραση της πολυμερικής μήτρας και των εμφυτευμένων στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου ψηκτρών είναι κατά πολύ μεγάλο ποσοστό λιγότερο δυσμενείς και τελικά καθορίζουν την καθαρή άπωση μεταξύ των εμφυτευμένων ψηκτρών (η οποία οδηγεί στην διασπορά) και την άπωση μεταξύ των ψηκτρών και της πολυμερικής μήτρας (που οδηγεί στην συσσωμάτωση), ακόμα και σε περιπτώσεις όπου οι αλυσίδες της μήτρας είναι κατά πολύ μακρύτερες από τις εμφυτευμένες. Παρόλα αυτά, οι εμφυτευμένες αλυσίδες οφείλουν να είναι ικανοποιητικά μακριές, ώστε να εξασφαλιστεί ισχυρή άπωση μεταξύ νανοσωματιδίων η οποία θέτει τα νανοσωματίδια σε αρκετά μεγάλη απόσταση, τέτοια ώστε οι άμεσες ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων, όπως οι αλληλεπιδράσεις κατά Hamaker καθώς και οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, να είναι ασθενείς.

Μια ακόμη λύση, θα ήταν η προσθήκη εμφυτευμένων αλυσίδων διαφόρων μηκών. Στη συγκεκριμένη τακτική, οι κοντύτερες εμφυτευμένες ψήκτρες θα λειτουργούσαν ως φραγμός στην άμεση επαφή δύο νανοσωματιδίων. Τα νανοσωματίδια αυτά τελικά θα συσσωματώνονταν σε πολυμερικές μήτρες αποτελούμενες από μακριές πολυμερικές αλυσίδες, σαν αποτέλεσμα των αυτο-φοβικών αλληλεπιδράσεων με την πολυμερική μήτρα. Αυτό θα μπορούσε να αποτραπεί με την ταυτόχρονη προσθήκη και μακριών, αραιά εμφυτευμένων αλυσίδων, στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, η οποία θα λειτουργούσε ως προληπτικό μέτρο, για την εξασφάλιση της άπωσης μεταξύ των εμφυτευμένων ψηκτρών, ενώ παράλληλα, παρουσιάζονται στο ελάχιστο αυτο-φοβικά φαινόμενα λόγω της αραιής εμφύτευσης των αλυσίδων [82].

5.1. Γενικά στοιχεία του συστήματος προσομοίωσης.

Τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά, αποτελούνται από σύστημα πολυμερικής μήτρας, εντός της οποίας διασπείρονται νανοσωματίδια, τα οποία αποτελούν ουσιαστικά το υλικό ενίσχυσης. Στην παρούσα εργασία προσομοιώνεται νανοσύνθετο υλικό, αποτελούμενο από νανοσωματίδια πυριτίας (SiO_2), εντός πολυμερικής μήτρας πολυισοπρενίου (*cis*-1,4-Polyisoprene).

Το σύστημα μελετάται σε μεσοσκοπικό επίπεδο. Στόχος του παρόντος αδροποιημένου μοντέλου είναι, να παράσχει μια περιγραφή των ιδιοτήτων, της δομής και των αλληλεπιδράσεων των νανοσωματιδίων εντός του πολυμερικού τήγματος συναρτήσει παραμέτρων όπως η ακτίνα των νανοσωματιδίων, η θερμοκρασία του συστήματος και το αδροποιημένο δυναμικό αλληλεπίδρασης. Οι πολυμερικές αλυσίδες του τήγματος κατασκευάζονται σύμφωνα με το πρότυπο της τυχαίας συνδεδεμένης αλυσίδας. Οι δύο παράμετροι στις οποίες στηρίζεται το πρότυπο αυτό είναι το μήκος των στατιστικών στοιχείων b και το πλήθος των στατιστικών στοιχείων κατά μήκος μιας αλυσίδας. Η μελέτη πραγματοποιείται σε κλίμακα μήκους μεγαλύτερη του μήκους $Kuhn$ b όπου η πολυμερική αλυσίδα περιγράφεται ως μια αλληλουχία ελεύθερα συνδεδεμένων στοιχείων.

Οι βασικές παράμετροι του μοντέλου του μελετώμενου συστήματος είναι η συνδεδετικότητα των αλυσίδων, η συμπίεστικότητα του τήγματος καθώς και τα δυναμικά ζευγών των αλληλεπιδράσεων van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ των τμημάτων του πολυμερικού τήγματος, μεταξύ των τμημάτων του πολυμερούς και των νανοσωματιδίων και μεταξύ των νανοσωματιδίων. Εισάγεται μια αδροποιημένη Χαμιλτονιανή, στην οποία όλες οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις περιγράφονται μέσω δυναμικών τύπου Hamaker, τα οποία λαμβάνονται με χωρική ολοκλήρωση των, μη δεσμικών δυναμικών (τύπου Lennard-Jones) ατομιστικού επιπέδου. Η τιμή για τη σταθερά Hamaker που αφορά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων της πυριτίας [83][84], καθώς και η τιμή της σταθεράς Hamaker που αφορά την πολυμερική μήτρα του πολυισοπρενίου, ελέγχονται βάσει πειραματικών αποτελεσμάτων [85-87].

5.2. Αναπαράσταση του συστήματος προσομοίωσης.

Το συνολικό σύστημα αποτελείται από ένα κυβικό κουτί προσομοίωσης (simulation box), ακμής L και σταθερού συνολικού όγκου V ($V = L^3$)¹². Οι προσομοιώσεις εκτελούνται υπό δεδομένη θερμοκρασία T και όγκο V . Ο συνολικός όγκος του κουτιού της προσομοίωσης, διακριτοποιείται σε N_{cells} ισομεγέθη κυβικά κελιά μήκους ακμής ΔL , όπου $\hat{\rho}_m$ η τοπική πυκνότητα στο κελί¹³ m . Η παράμετρος διακριτοποίησης του κουτιού της προσομοίωσης, ΔL ουσιαστικά καθορίζει το επίπεδο ανάλυσης της προσομοίωσης του προς μελέτη αδροποιημένου συστήματος και οφείλει να είναι μεγαλύτερη από τη μέση απόσταση μεταξύ δύο δεσμών μιας πολυμερικής αλυσίδας του τήγματος.

¹² Έχοντας επιλέξει τον τρόπο αναπαράστασης των ατόμων και το είδος των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα τους, στη συνέχεια οι αλυσίδες του πολυμερούς γεμίζουν το κυβικό κουτί της προσομοίωσης. Δίνεται ιδιαίτερη προσοχή, τόσο στη διακριτοποίηση του κουτιού προσομοίωσης, όσο και το μέγεθός του, το οποίο οφείλει να είναι επαρκώς μεγάλο, ώστε να μην επηρεάζονται τα αποτελέσματα από το πεπερασμένο μέγεθος του συστήματος (finite system-size effects). Τελικά, το μέγεθος του κουτιού προσομοίωσης, ώστε να μην εμφανίζονται μη πραγματικές (artificial) αλληλεπιδράσεις, καθορίζεται από τις διαστάσεις των πολυμερικών αλυσίδων μέσα σε αυτό.

¹³ Μια τρισδιάστατη μελέτη που στοχεύει στον προσδιορισμό πληθώρας στατικών ιδιοτήτων, θα καλύπτει δικαιολογημένα μεγάλη κλίμακα μήκους. Τέτοιου είδους προσομοιώσεις απαιτούν πολύ μεγάλους υπολογιστικούς χρόνους. Για το λόγο αυτό, ο μεγάλος αριθμός βαθμών ελευθερίας των αλυσίδων του πολυμερούς μπορεί να ελαττωθεί σε σημαντικά μικρότερες τιμές με διακριτοποίηση και διαμόρφωση του χώρου της προσομοίωσης.

Εντός του κουτιού προσομοίωσης, τα κ νανοσωματίδια του νανοσύνθετου υλικού, αναπαρίστανται ως αδιαπέρατες σφαίρες, δεδομένης πυκνότητας και συγκεκριμένης ακτίνας r για κάθε προσομοίωση, της τάξης των 2-10nm. Τα νανοσωματίδια βρίσκονται εντός πολυμερικής μήτρας πολυισοπρενίου, η οποία αποτελείται από αλυσίδες ίσου βαθμού πολυμερισμού (μονοδιάσπαρτο). Οι συντεταγμένες των νανοσωματιδίων και οι συντεταγμένες των τμημάτων του πολυμερικού τήγματος αποτελούν τους βαθμούς ελευθερίας του μοντέλου.

Η παρουσία των νανοσωματιδίων εντός του κουτιού προσομοίωσης ουσιαστικά περιορίζει τον διαθέσιμο όγκο των πολυμερικών αλυσίδων, εφόσον από το συνολικό όγκο του κουτιού προσομοίωσης, θα αφαιρείται πλέον ο όγκος που καταλαμβάνεται από τα νανοσωματίδια, ο οποίος

είναι $V_{Nanoparticles} = \sum_{\kappa=1}^{n_n} \frac{4}{3}\pi r_{\kappa}^3$ και επομένως ο διαθέσιμος όγκος εντός του χώρου προσομοίωσης για το πολυμερικό τήγμα, θα είναι:

$$V_{Polymer} = V - V_{Nanoparticles} = V - \sum_{\kappa=1}^{n_n} \frac{4}{3}\pi r_{\kappa}^3 \quad (5.1)$$

Με την παράμετρο n_n συμβολίζεται ο συνολικός αριθμός των νανοσωματιδίων, ακτίνας r . Το πολυμερικό τήγμα, αποτελείται από n_p πολυμερικές αλυσίδες για τις οποίες θεωρείται ότι υπακούουν στο μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας. Κάθε μια από τις αλυσίδες αυτές αποτελείται από N τμήματα, σταθερού μήκους, ίσο με το μήκος $Kuhn$ b του πολυισοπρενίου. Κάθε στατιστικό στοιχείο μίας αλυσίδας αναπαριστά μία ομάδα πραγματικών μονομερών. Η γεωμετρία του μορίου στη μεσοσκοπική κλίμακα μήκους, περιγράφεται ως μία αλληλουχία ελεύθερα συνδεδεμένων τμημάτων $Kuhn$. Καθώς το μόριο παρουσιάζει γραμμική αρχιτεκτονική, δύναται να χαρακτηριστεί πλήρως από τη μέση τετραγωνική απόσταση.

Οι πολυμερικές αλυσίδες δεν παρουσιάζουν άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ τους, αλλά συμμετέχουν ως σύνολο, στις διακυμάνσεις πυκνότητας του τήγματος. Οι προσομοιώσεις εκτελούνται με χρήση της μεθοδολογίας Monte Carlo και των αντίστοιχων αλγορίθμων που έχουν αναπτυχθεί βάσει αυτής, στα πλαίσια της προσέγγισης του αδροποιημένου μοντέλου [49][88]. Στα πλαίσια της προσέγγισης αυτής, το πολυμερικό τήγμα μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από το μήκος $Kuhn$ b και την αντίστροφη συμπίεστικότητα κ_o . Το ισοδύναμο μήκος $Kuhn$, θεωρείται η παράμετρος η οποία, έχει απορροφήσει όλες τις λεπτομέρειες της δομής των αλυσίδων. Οι αλυσίδες του τήγματος εξισορροπούνται σε συγκεκριμένες θέσεις μέσω της διαδικασίας της προσομοίωσης Monte Carlo.

Ο υπολογιστικός σχεδιασμός του πολυμερικού τήγματος εντός του κουτιού προσομοίωσης, περιλαμβάνει την κατασκευή της αρχικής απεικόνισης, ένα στάδιο ελαχιστοποίησης των διακυμάνσεων πυκνότητας, καθώς και την εξισορρόπηση Monte Carlo.

Η δημιουργία της αρχικής απεικόνισης, συνίσταται αρχικά, στην εισαγωγή των νανοσωματιδίων σε τυχαία επιλεγμένες θέσεις, αποφεύγοντας όμως, την αλληλοεπικάλυψη και στη συνέχεια, η πολυμερική μήτρα χτίζεται γύρω από τα νανοσωματίδια, πληρώνοντας το διαθέσιμο χώρο του κουτιού προσομοίωσης. Οι πολυμερικές αλυσίδες αναπτύσσονται κατά τμήματα, ως τυχαίο περίπατο στον τρισδιάστατο χώρο, μήκους βηματισμού b . Επιλέγεται τυχαία η θέση του αρχικού στοιχείου κάθε αλυσίδας και στη συνέχεια επιλέγεται, με τυχαίο τρόπο, ένα τρισδιάστατο διάνυσμα, με αρχή τη θέση του πρώτου στατιστικού στοιχείου και πέρας ομοιόμορφα κατανομημένο στην επιφάνεια μοναδιαίας σφαίρας. Οι συντεταγμένες του δεύτερου στατιστικού στοιχείου τοποθετούνται στην κατεύθυνση που ορίζει το διάνυσμα αυτό και σε απόσταση ίση με το μήκος $Kuhn$ b του πολυμερούς από το προηγούμενο στατιστικό στοιχείο.

Στην περίπτωση που, κατά την ανάπτυξη της αλυσίδας, παρουσιαστούν φαινόμενα αλληλεπικάλυψης είτε παρεμπόδισης της ανάπτυξης της διαμόρφωσης λόγω της παρουσίας νανοσωματιδίου, χρησιμοποιείται ένας γεωμετρικός αλγόριθμος, ο οποίος οδηγεί την προσθήκη νέων τμημάτων και επομένως την ανάπτυξη της διαμόρφωσης σε περιοχές ελεύθερου όγκου. Η εξισορρόπηση της συνολικής διαμόρφωσης πραγματοποιείται μέσω του κώδικα Monte Carlo και η εξέλιξη των απεικονίσεων προσλαμβάνει την κατανομή ισορροπίας μέσω των δοκιμαστικών κινήσεων (trial moves) Monte Carlo και του κριτηρίου αποδοχής Metropolis.

Η δειγματοληψία Monte Carlo αντιστοιχεί στο ολοκλήρωμα απεικονίσεων:

$$Z = \frac{1}{n_p!} \int \prod_{j=1}^{n_p} D[\mathbf{r}_j(s)] P_o[\mathbf{r}_j(s)] \prod_{\kappa=1}^{n_n} d^3\mathbf{R}_\kappa \times \exp\left(-\beta H_{np}\{\mathbf{R}_\kappa, \mathbf{r}_j(s)\} - \beta H_{pp}\{\hat{\rho}(\mathbf{r})\} - \beta H_{nn}\{\mathbf{R}_\kappa\}\right) \quad (5.2)$$

Στην παραπάνω σχέση με n_p δηλώνεται ο συνολικός αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων και το παραγοντικό $\frac{1}{n_p!}$ εκφράζει τη μη διακρισσιμότητα των πολυμερικών μορίων. Επίσης με n_n εκφράζεται ο συνολικός αριθμός των νανοσωματιδίων. Επίσης ισχύει ότι $\beta = \frac{1}{k_B T}$ όπου k_B είναι η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία.

Με τον παράγοντα $\mathbf{r}_j(s)$ συμβολίζονται οι διαμορφώσεις των πολυμερικών αλυσίδων, δηλαδή, οι χωρικές συντεταγμένες που αφορούν τις αλυσίδες, πιο συγκεκριμένα προσδιορίζεται η θέση για κάθε $s=0,1,2,\dots,N$ τμήμα (segment) για κάθε $j=1,2,\dots,n_p$ αλυσίδα του πολυμερικού τήγματος. Με \mathbf{R}_κ συμβολίζεται η θέση του κέντρου μάζας των νανοσωματιδίων και τα $\kappa=1,2,\dots,n_n$ νανοσωματίδια του συστήματος.

Ο όρος $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ αποτελεί την τοπική συνάρτηση αριθμητικής πυκνότητας, των μονομερών του πολυμερούς. Το ολοκλήρωμα $\int D[\mathbf{r}_j(s)] = \int \prod_s d^3\mathbf{r}_j(s)$, αθροίζεται πάνω σε όλες τις διαμορφώσεις του μορίου j . Η παράμετρος $P_o[\mathbf{r}_j(s)]$ επιβάλλει τη συνδετικότητα των τμημάτων κατά μήκος των ελεύθερα συνδεδεμένων αλυσίδων (freely jointed chains) και ουσιαστικά αποτελεί το ενδομοριακό κομμάτι του ολοκληρώματος απεικονίσεων.

Οι Χαμιλτονιανές που εμφανίζονται στον εκθετικό όρο, εκφράζουν τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων (pp), καθώς και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ νανοσωματιδίων (nn) και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς-νανοσωματιδίων (np).

5.3. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχείων της Πολυμερικής μήτρας.

Η ελεύθερη ενέργεια της πολυμερικής μήτρας, δύναται να αναλυθεί σε δύο επιμέρους συνεισφορές, στις συνεισφορές των δεσμικών αλληλεπιδράσεων και στις συνεισφορές μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

Η συνεισφορά που προέρχεται από τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις, περιγράφεται από μια Χαμιλτονιανή, η οποία αποτελεί ουσιαστικά διακριτοποίηση της προτεινόμενης από τον Edwards για μια αλυσίδα που ακολουθεί την κατανομή Gauss. Σύμφωνα με το καθιερωμένο μοντέλο για τα πολυμερή, που εισήχθη από τον Edwards το 1965 [89], ένα διάλυμα που αποτελείται από n_p γραμμικά

μονοδιάσπαρτα ομοπολυμερή, αντιμετωπίζεται ως ένα αδροποιημένο πολυμερικό σύστημα, στο οποίο η στατιστική μηχανική των αλυσίδων περιγράφεται από το Γκαουσιανό μοντέλο. Κατ' αναλογία εδώ, θεωρώντας ότι οι αλυσίδες του πολυμερικού τήγματος, ακολουθούν το μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας και διακρίνονται σε N στατιστικά στοιχεία, με σταθερό μήκος δεσμού, ίσο με το μήκος $Kuhn$ b που χαρακτηρίζει το πολυμερές, ο παράγων μέσα στη συνάρτηση μερισμού που περιγράφει τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις, θα είναι της μορφής:

$$\prod_{j=1}^{n_p} P_o[\mathbf{r}_j(s)] = \prod_{j=1}^{n_p} \prod_{s=0}^N \delta[|\mathbf{r}_j(s) - \mathbf{r}_j(s-1)| - b] \quad (5.3)$$

Με $\mathbf{r}_j(s)$ συμβολίζονται οι χωρικές συντεταγμένες που αφορούν τις αλυσίδες, πιο συγκεκριμένα προσδιορίζεται η θέση για κάθε $s=0,1,2,\dots,N$ τμήμα (segment) για κάθε $j=1,2,\dots,n_p$ αλυσίδα του πολυμερικού τήγματος. Η συνεισφορά από τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι σταθερή εφόσον η συνδετικότητα των τμημάτων υπακούει στην απαίτηση ενός σταθερού τμήματος $Kuhn$ σε όλες τα αλυσίδες. Επομένως, δεν λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό των ενεργειακών μεταβολών της πολυμερικής μήτρας.

Η συνεισφορά που προέρχεται από τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, μεταξύ των στατιστικών στοιχείων, εξαρτάται από την κανονικοποιημένη συνάρτηση αριθμητικής τοπικής πυκνότητας $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ των στατιστικών στοιχείων στη θέση \mathbf{r} . Για την επίτευξη της εκτίμησης της συνάρτησης αυτής στα διάφορα σημεία του συστήματος, κρίνεται αναγκαία η διακριτοποίηση του χώρου του συστήματος, έτσι ώστε να εισαχθεί ακόμα μια κλίμακα μήκους ΔL για το πολυμερικό τήγμα, χαρακτηριστικής διάστασης, βάσει της οποίας θα πραγματοποιείται η εκτίμηση της τοπικής αριθμητικής πυκνότητας. Όπως προαναφέρθηκε, ο συνολικός όγκος του κουτιού της προσομοίωσης, διακριτοποιείται σε m ισομεγέθη κυβικά κελιά μήκους ακμής ΔL , όπου η διάσταση ΔL , αποτελεί ουσιαστικά την παράμετρο διακριτοποίησης του κουτιού και καθορίζει το επίπεδο ανάλυσης της προσομοίωσης. Η χαρακτηριστική αυτή διάσταση, οφείλει να είναι μεγαλύτερη από τη μέση απόσταση μεταξύ δύο δεσμών μιας πολυμερικής αλυσίδας του τήγματος και αρκετά μεγαλύτερη από την κλίμακα μήκους b που υιοθετήθηκε από το ίδιο το μοντέλο της προσομοίωσης. Η παράμετρος $\hat{\rho}_m$ αποτελεί την τοπική πυκνότητα του προς μελέτη αδροποιημένου συστήματος στο m κελί, του οποίου το κέντρο έχει συντεταγμένες \mathbf{k}_m . Η τοπική πυκνότητα $\hat{\rho}_m$ εκφράζεται από τη σχέση:

$$\hat{\rho}_m(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{Polymer}} \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{s=0}^N \prod[\mathbf{r}_j(s), \mathbf{k}_m] \left[1 - \frac{1}{2}(\delta_{s_0} + \delta_{s_N}) \right] \quad (5.4)$$

Οι τελευταίοι όροι της σχέσης, που εμπεριέχουν τη συνάρτηση δ του Kronecker, αποδίδουν στα ακραία τμήματα ($s=0, N$) μιας αλυσίδας βάρος ίσο προς το ήμισυ του βάρους των εσωτερικών τμημάτων. Μπορούν να παραλειφθούν σε περίπτωση μακρών αλυσίδων.

Η παράμετρος $V_{Polymer}$ εκφράζει τον διαθέσιμο στις πολυμερικές αλυσίδες, όγκο κάθε κελιού m του κουτιού προσομοίωσης. Όταν στο σύστημα είναι παρόντα και σφαιρικά νανοσωματίδια θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η τροποποίηση του διαθέσιμου για το πολυμερές, όγκου $V_{Polymer}$ εντός του κουτιού προσομοίωσης, ο οποίος περιορίζεται λόγω του όγκου που καταλαμβάνουν τα νανοσωματίδια. Αυτό ισχύει και στο επίπεδο της διακριτοποίησης του κάθε κελιού. Εντός του κυβικού πλέγματος, υπεισέρχεται περιορισμός λόγω του όγκου της τομής του k -οστού νανοσωματιδίου σφαιρικής συμμετρίας, με το m -οστό κελί.

Ο υπολογισμός του όγκου της τομής του κ -οστού νανοσωματιδίου που περιέχεται στο κελί του πλέγματος m έχει πραγματοποιηθεί, μέσω αλγορίθμου που επιτρέπει τον αναλυτικό υπολογισμό του όγκου και της επιφάνειας ενός στερεού σώματος, το οποίο σχηματίζεται από ένα σύνολο τεμνόμενων σφαιρών και περιορίζεται από ένα σύνολο τυχαία προσανατολισμένων επιπέδων [90]. Η τομή πολλών σφαιρών με πολλά επίπεδα, διασπάται σε ένα σύνολο επιμέρους προβλημάτων, που αφορούν την τομή μιας σφαίρας με ένα σύνολο επιπέδων. Μέσω των αρχών της αναλυτικής γεωμετρίας μπορούν να υπολογιστούν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του στερεού σώματος που προκύπτει από την τομή αυτή. Επομένως για την περίπτωση της ύπαρξης νανοσωματιδίων στο σύστημα, απαιτείται υπολογισμός της τομής σφαιρών με τα έξι επίπεδα που ορίζουν την κυβική γεωμετρία του κελιού του κυβικού πλέγματος. Η κατανομή της μάζας σε όλο το μήκος του στατιστικού στοιχείου θεωρείται ότι είναι ομοιόμορφη, γεγονός που οφείλεται στον τρόπο με τον οποίο η συνολική μάζα της ισοδύναμης αλυσίδας αποδίδεται στα διαφορετικά στατιστικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται. Πιο συγκεκριμένα, στα ενδιάμεσα στατιστικά στοιχεία της αλυσίδας αποδίδεται μάζα που αντιστοιχεί σε ένα στατιστικό στοιχείο ενώ στο πρώτο και στο τελευταίο στατιστικό στοιχείο, η μάζα που αποδίδεται είναι αυτή που αντιστοιχεί σε μισό μήκος Kuhn.

Η συνάρτηση $\prod[\mathbf{r}_j(s), \mathbf{k}_m]$ περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η αντιστοίχιση ενός στατιστικού στοιχείου με συντεταγμένες $\mathbf{r}_j(s)$ στα κέντρα των κελιών του κυβικού πλέγματος. Παράμετροι εισόδου της συνάρτησης αποτελούν οι συντεταγμένες $\mathbf{r}_j(s)$ και οι συντεταγμένες του κέντρου του κελιού \mathbf{k}_m . Η τιμή της συνάρτησης εξαρτάται επίσης από τη χαρακτηριστική διάσταση των κελιών ΔL .

Μια πολύ απλή, αλλά ικανοποιητική επιλογή για τη συνάρτηση \prod είναι η εξής:

$$\prod[\mathbf{r}_j(s), \mathbf{k}_m] = 1 \text{ όταν } |\mathbf{r}_j(s) - \mathbf{k}_m| \leq \frac{\Delta L}{2}$$

$$\prod[\mathbf{r}_j(s), \mathbf{k}_m] = 0 \text{ για κάθε άλλη περίπτωση.}$$

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στατιστικών στοιχείων των αλυσίδων της πολυμερικής μήτρας, διακρίνονται στη μικρής εμβέλειας σκληρή άπωση (harsh repulsion), η οποία καθορίζει την τοπική δομή του ρευστού, και σε δυνάμεις έλξης van der Waals.

Για τον υπολογισμό της συνεισφοράς των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-πολυμερούς χρησιμοποιείται η προσέγγιση του Helfand, σύμφωνα με την οποία σε ένα πυκνό πολυμερικό τήγμα η σκληρή άπωση (harsh repulsion) και οι έλξεις van der Waals περιορίζουν τις διακυμάνσεις της πυκνότητας σε μικροσκοπικό επίπεδο σε μια στενή περιοχή γύρω από τη μέση τιμή της [91-93]. Χρησιμοποιείται, λοιπόν, ένα συναρτησιακό για την ελεύθερη ενέργεια ως συνάρτηση της τοπικής πυκνότητας, που εξαρτάται τετραγωνικά από την πυκνότητα.

Επομένως θα ισχύει η σχέση:

$$H_{pp} \{ \hat{\rho}(\mathbf{r}) \} = \frac{\rho_o k_B T}{N} \int_V d^3 \mathbf{r} \left(\frac{\kappa_o N}{2} [\hat{\rho}(\mathbf{r}) - 1]^2 \right) \quad (5.5)$$

Η παράμετρος $\rho_o = \frac{n_p N}{V_{Polymer}}$ είναι η πυκνότητα των στατιστικών στοιχείων της πολυμερικής μήτρας

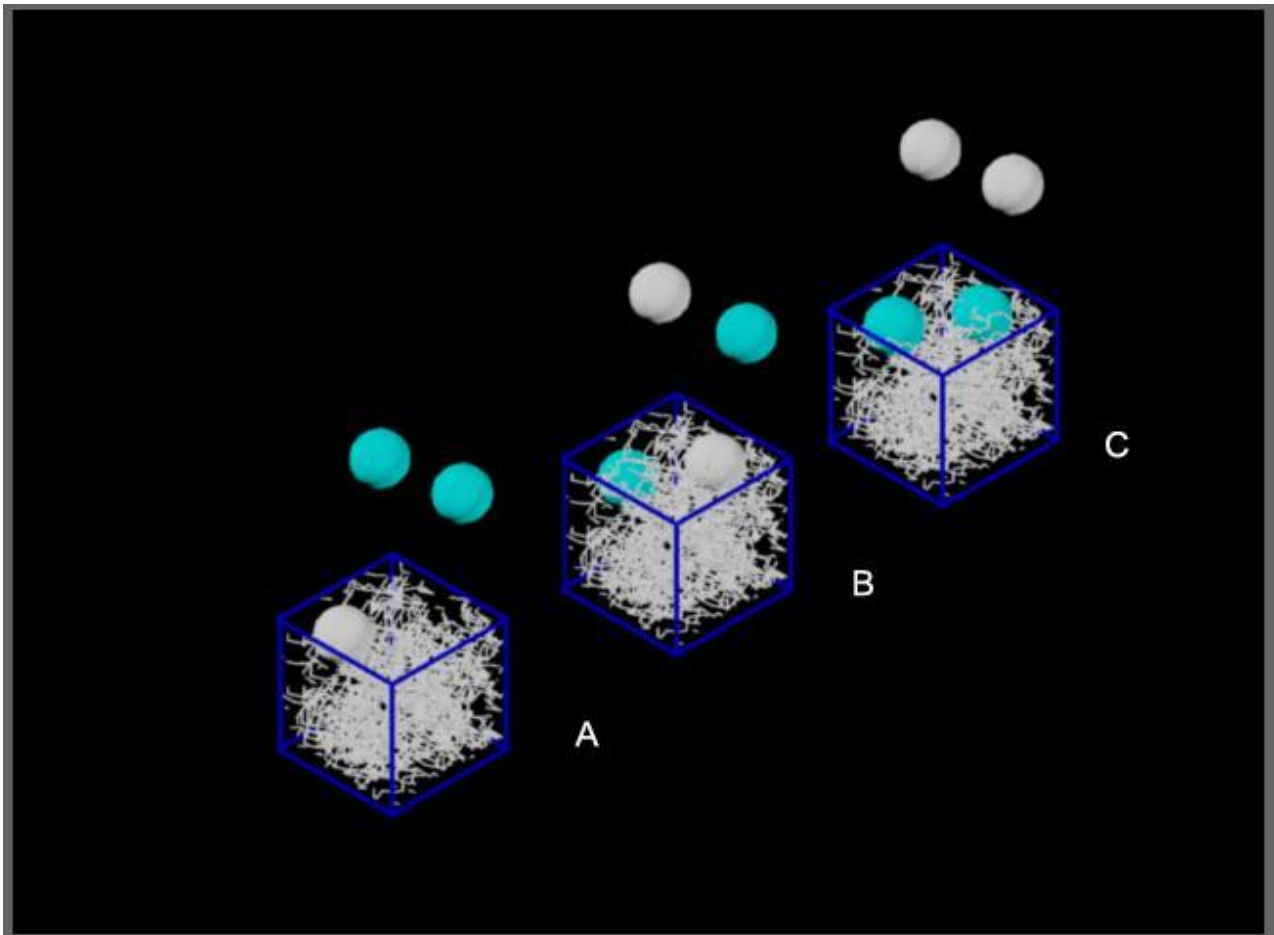
ανά μονάδα διαθέσιμου όγκου. Η παράμετρος της αντίστροφης συμπιεστότητας κ_o από την άλλη μεριά, αποτελεί μέτρο της αντίστροφης συμπιεστότητας του τήγματος και εκφράζεται μέσω της

σχέσης $\kappa_o = \frac{1}{k_B T \kappa_T \rho_o} [\text{segments}]^{-1}$, όπου k_B η σταθερά του Boltzmann και κ_T η ισόθερμη συμπιεστότητα του τήγματος, η οποία προκύπτει άμεσα από τη μεταβολή του όγκου ως προς τη μεταβολή της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία, δηλαδή ισχύει ότι $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ [bar]⁻¹. Η τιμή της παραμέτρου κ_o ορίζεται βάσει πειραματικών μετρήσεων ισόθερμης συμπιεστότητας και είναι καθοριστική για την περιγραφή του συστήματος.

5.4. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ Νανοσωματιδίων και Πολυμερικής μήτρας.

Το καθαρό πολυμερικό τήγμα απουσία νανοσωματιδίων αποτελεί την κατάσταση αναφοράς για το πολυμερές που είναι παρόν στο συνολικό σύστημα του νανοσύνθετου υλικού. Επομένως, οποιαδήποτε αλληλεπίδραση που προκύπτει λόγω προσθήκης στοιχείων στο καθαρό σύστημα του πολυμερικού τήγματος θα πρέπει να τροποποιείται κατάλληλα, ώστε από αυτήν να αφαιρεθεί η ενέργεια της πολυμερικής μήτρας σε καθαρή μορφή.

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ ενός νανοσωματιδίου, που βρίσκεται εντός της πολυμερικής μήτρας, και των στατιστικών στοιχείων του πολυμερούς πραγματοποιείται σε δύο επιμέρους βήματα. Αρχικά θεωρείται η αφαίρεση ενός σφαιρικού όγκου πολυμερούς, ακτίνας ίσης προς την ακτίνα του νανοσωματιδίου, από το πολυμερικό τήγμα και στη συνέχεια η τοποθέτηση στον κενό χώρο που δημιουργήθηκε ενός νανοσωματιδίου, ίδιου όγκου με αυτόν που αφαιρέθηκε. Παρόμοια διαδικασία εκτελείται και στην περίπτωση εισαγωγής δύο ή και περισσότερων νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα. Στην περίπτωση αυτή, απαιτείται η αφαίρεση ενός επιπλέον σφαιρικού όγκου πολυμερούς ακτίνας ίσης με την ακτίνα του νανοσωματιδίου που πρόκειται κάθε φορά να εισαχθεί στο σύστημα. και πραγματοποιείται η προσθήκη του επιπλέον νανοσωματιδίου στον κενό χώρο που προήλθε από την αφαίρεση του πολυμερούς. Ουσιαστικά, με αυτή τη μέθοδο, αφαιρείται η αλληλεπίδραση των στατιστικών στοιχείων, όγκου ίσου με τον όγκο των νανοσωματιδίων, με τα στατιστικά στοιχεία της περιβάλλουσας πολυμερικής μήτρας από την ενέργεια αλληλεπίδρασης η οποία αναπτύσσεται μεταξύ ενός στατιστικού στοιχείου και ενός νανοσωματιδίου.



Εικ. 5.1. Σχηματική αναπαράσταση της εισαγωγής δύο νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα σε τρία διαφορετικά στάδια. Σε πρώτο στάδιο (A), ένας σφαιρικός όγκος πολυμερούς αφαιρείται από το τήγμα. Σε δεύτερο στάδιο (B), το πρώτο σφαιρικό νανοσωματίδιο, τοποθετείται στη θέση του όγκου του πολυμερούς που αφαιρέθηκε από το τήγμα. Στο τελικό στάδιο (C), ένας ακόμα όγκος πολυμερικού τήγματος αφαιρείται και αντικαθίσταται από έναν ισοδύναμο όγκου νανοσωματίδιο.

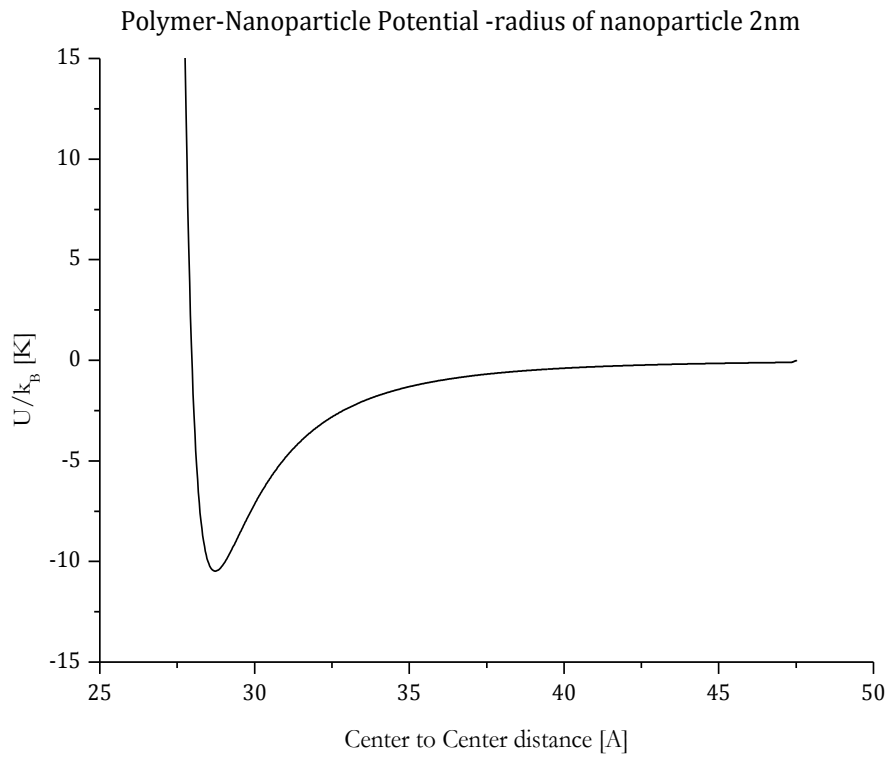
Για να βρεθεί ένα νανοσωματίδιο σε άπειρη απόσταση από την πολυμερική μήτρα, εντός αυτής, θα πρέπει να προσφερθεί ενέργεια U_{np} ίση προς την ενέργεια αλληλεπίδρασης ανάμεσα στο νανοσωματίδιο και στα περιβάλλοντα στατιστικά στοιχεία, καθώς επίσης να υπάρξει απώλεια ενέργειας $U_{pp}^{equivalent-p}$ ώστε να απομακρυνθούν από το τήγμα ίσου όγκου με αυτόν του νανοσωματιδίου στατιστικά στοιχεία πολυμερούς.

Επομένως, σύμφωνα με τον προαναφερθέντα συλλογισμό, η φαινόμενη (effective) αλληλεπίδραση μεταξύ ενός στατιστικού στοιχείου και ενός νανοσωματιδίου θα εκφράζεται από τη σχέση:

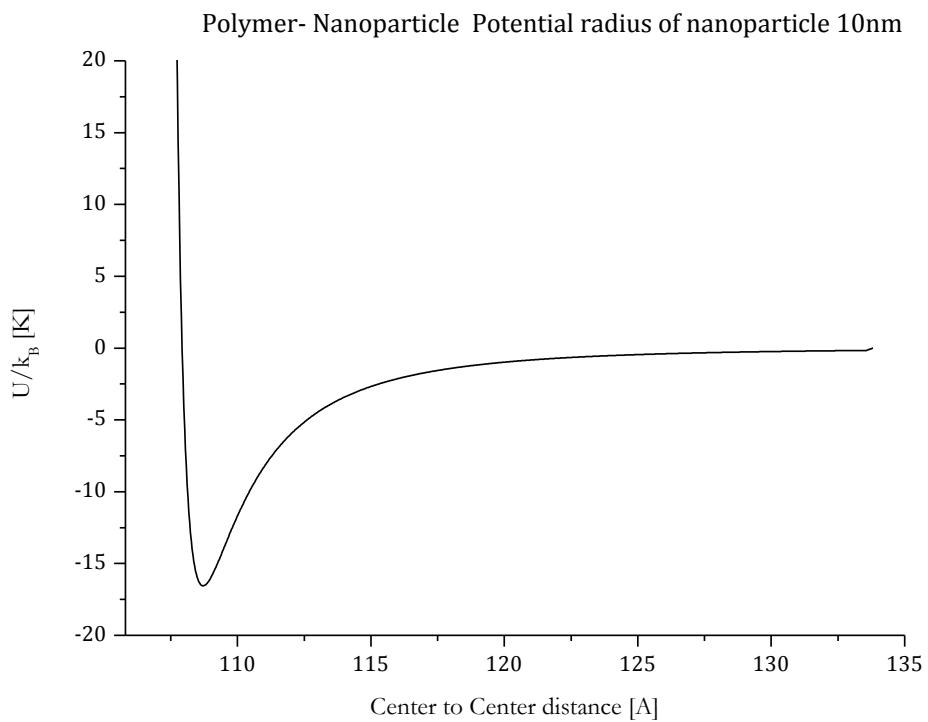
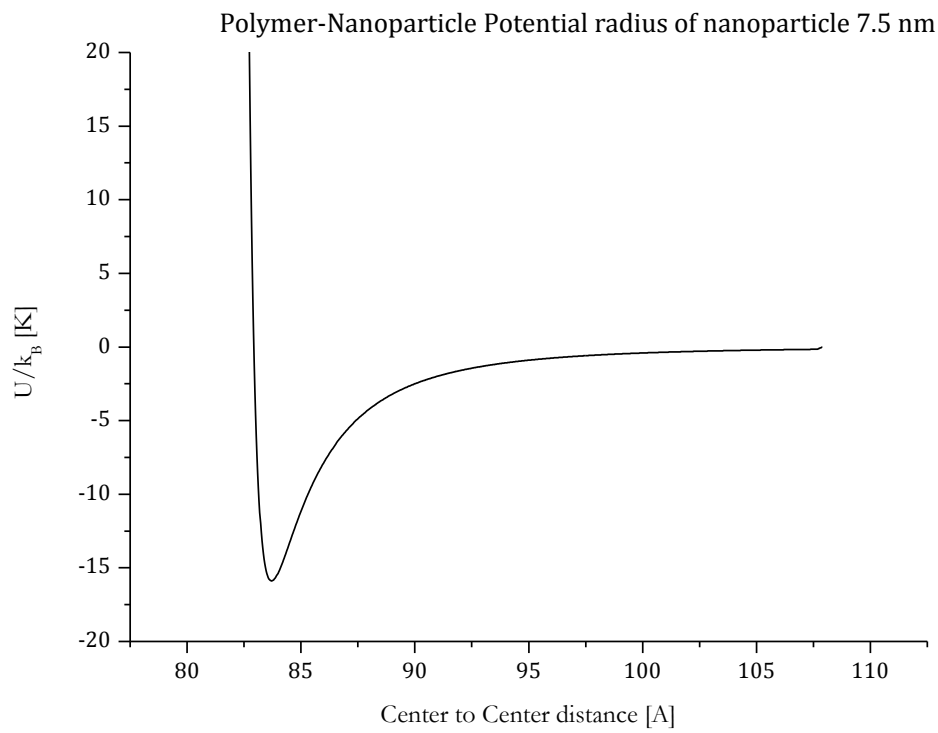
$$U_{np}^{eff} = U_{np} - U_{pp}^{equivalent-p} \quad (5.6)$$

Τα στατιστικά στοιχεία της πολυμερικής μήτρας, θεωρούνται ότι αλληλεπιδρούν με τα νανοσωματίδια ως σφαιρικά κέντρα αλληλεπίδρασης, τα οποία θεωρούνται ως «ισοδύναμα πολυμερικά σωματίδια» συγκεκριμένης φύσης και ακτίνας r_b . Η ακτίνα αυτή επιλέχτηκε ώστε ο όγκος της αντίστοιχης

σφαίρας $\frac{4}{3}\pi r_b^3$, να ισοδυναμεί με τον όγκο στον οποίο περιέχεται αριθμός ατομιστικών κέντρων αλληλεπίδρασης ίσος με τον αριθμό ατομιστικών κέντρων αλληλεπίδρασης ανά μήκος Kuhn.



(α)



Εικ. 5.2. Δυναμικό αλληλεπίδρασης νανοσωματιδίου-Πολυμερούς. Άξονας x: Απόσταση μεταξύ κέντρων [Å], Άξονας y: U/k_B [K]. Ακτίνα νανοσωματιδίου (α) 2nm, (β)7,5 nm, (γ)10 nm.

5.5. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ Νανοσωματιδίων εντός της Πολυμερικής μήτρας.

Στην περίπτωση αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο νανοσωματιδίων, ως κατάσταση αναφοράς, θεωρούνται δύο νανοσωματίδια σε άπειρη απόσταση μεταξύ τους, στην οποία, η ενέργεια αλληλεπίδρασής τους είναι μηδενική. Επίσης σε άπειρη απόσταση από τα νανοσωματίδια βρίσκεται και ο όγκος του πολυμερικού τήγματος εντός του οποίου πρόκειται να τοποθετηθούν.

Επομένως, δύο αρχικά συστήματα, αυτό του καθαρού πολυμερικού τήγματος και αυτό των δύο νανοσωματιδίων σε άπειρη απόσταση, συνδυάζονται, ώστε να προκύψει το σύνθετο σύστημα που αποτελείται από δύο νανοσωματίδια εντός πολυμερικής μήτρας σε ικανή απόσταση αλληλεπίδρασης μεταξύ τους.

Για να πραγματοποιηθεί αυτό το σύνθετο σύστημα, θα πρέπει τα νανοσωματίδια να πλησιάσουν από την αρχικά άπειρη απόσταση μη αλληλεπίδρασης σε απόσταση όπου αναπτύσσουν ενέργεια αλληλεπίδρασης U_{nn} η οποία εξαρτάται μόνο από τη φύση των νανοσωματιδίων.

Στην συνέχεια αφαιρούνται από την πολυμερική μήτρα όγκοι στατιστικών στοιχείων ίσοι προς τους όγκους των νανοσωματιδίων. Κατά τη διαδικασία αυτή αφαιρείται ενέργεια, που αντιστοιχεί στην ενέργεια που αναπτύσσεται μεταξύ των στατιστικών στοιχείων του πολυμερούς που αφαιρέθηκε, με το υπόλοιπο πολυμερικό τήγμα. Ουσιαστικά πρόκειται για την ενέργεια που εκφράζει το τμήμα της τελικής ενέργειας που οφείλεται στα στατιστικά στοιχεία πολυμερούς που αφαιρούνται από το τήγμα και συμβολίζεται με $U_{np}^{equivalent-n}$.

Όμως ανάμεσα στους δύο όγκους πολυμερούς υπήρχε μεταξύ τους αλληλεπίδραση στην κατάσταση αναφοράς του πολυμερικού τήγματος η οποία συμβολίζεται με $U_{pp}^{equivalent-n}$.

Τελικά, σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία, η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο νανοσωματιδίων που βρίσκονται εντός πολυμερικής μήτρας θα συνοψίζεται από τη σχέση:

$$U_{nn}^{eff} = U_{nn} - 2U_{np}^{equivalent-n} + U_{pp}^{equivalent-n} \quad (5.7)$$

Δυναμικά ζευγών περιγράφουν την ενεργή αλληλεπίδραση μεταξύ τμήματος του πολυμερούς και νανοσωματιδίου U_{np}^{eff} καθώς και την αντίστοιχη μεταξύ νανοσωματιδίων U_{nn}^{eff} .

5.6. Συνολικές αλληλεπιδράσεις του συστήματος:

Στην συνολική Χαμιλτονιανή, λαμβάνεται υπόψη το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων για όλα τα δυνατά ζεύγη, νανοσωματιδίων και στατιστικών στοιχείων του πολυμερούς και για ζεύγη νανοσωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα για τη συμβολή $H_{np}(\{\mathbf{r}_j(s), \mathbf{R}_\kappa\})$ στη Χαμιλτονιανή που εκφράζει την αλληλεπίδραση μεταξύ των τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων του τήγματος και των νανοσωματιδίων θα ισχύει ότι:

$$H_{np} = \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{\kappa=1}^{n_n} U_{np}^{eff}(\mathbf{r}_j(s) - \mathbf{R}_\kappa) \quad (5.8)$$

Και για τη συμβολή $H_{nn}(\{\mathbf{R}_\kappa\})$ για ζεύγη διαφορετικών νανοσωματιδίων θα ισχύει ότι:

$$H_{nn} = \sum_{\kappa=1}^{n_n-1} \sum_{\omega=\kappa+1}^{n_n} U_{nn}^{eff}(\mathbf{R}_\kappa - \mathbf{R}_\omega) \quad (5.9)$$

Επομένως η Χαμιλτονιανή, που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις των στοιχείων του συνολικού συστήματος εκφράζεται μέσω της σχέσης:

$$H(\{\mathbf{r}_j(s), \mathbf{R}_\kappa\}) = H_{pp}(\hat{\rho}(\mathbf{r})) + H_{np}(\{\mathbf{r}_j(s), \mathbf{R}_\kappa\}) + H_m(\{\mathbf{R}_\kappa\}) \quad (5.10)$$

Με \mathbf{R}_κ συμβολίζεται η θέση του κέντρου μάζας των νανοσωματιδίων, με $\mathbf{r}_j(s)$ οι χωρικές συντεταγμένες που αφορούν τις αλυσίδες, πιο συγκεκριμένα προσδιορίζεται η θέση για κάθε s τμήμα (segment) για κάθε j αλυσίδα του πολυμερικού τήγματος.

Ο όρος H_{pp} αντιστοιχεί στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και ισχύει ότι :

$$H_{pp}(\hat{\rho}(\mathbf{r})) = \frac{k_B T \kappa_o (\Delta L)^3}{2\rho_o} \sum_{m=1}^{N_{cells}} (\hat{\rho}_m - \rho_o)^2 \quad (5.11)$$

Με k_B συμβολίζεται η σταθερά Boltzmann και με T η δεδομένη θερμοκρασία υπό την οποία μελετάται το σύστημα. Με $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ συμβολίζεται η στιγμιαία τοπική πυκνότητα σε μια θέση στο χώρο που περιγράφεται με το διάνυσμα \mathbf{r} και ρ_o η μέση πυκνότητα του πολυμερικού τήγματος, δηλαδή ο όρος H_{pp} αποτελεί συναρτησιακό της τοπικής πυκνότητας ενός πολυμερικού τήγματος. Έχοντας θέσει διακριτοποίηση του συνολικού όγκου του συστήματος V , σε ισομεγέθη κυβικά κελιά μήκους ακμής ΔL θεωρείται ως $\hat{\rho}_m$ η τοπική πυκνότητα στο κελί m . Όπως προαναφέρθηκε, η παράμετρος κ_o

προκύπτει από την ισόθερμη συμπίεστικότητα του τήγματος $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ [bar]⁻¹ και συγκεκριμένα

από την έκφραση $\kappa_o = \frac{1}{k_B T \kappa_T \rho_o}$ [segments]⁻¹.

Ο όρος $H_{np}(\{\mathbf{r}_j(s), \mathbf{R}_\kappa\})$ εκφράζει την αλληλεπίδραση μεταξύ των τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων του τήγματος και των νανοσωματιδίων και τέλος ο όρος $H_m(\{\mathbf{R}_\kappa\})$ εκφράζει το σύνολο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαφορετικών νανοσωματιδίων.

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές εξαρτώνται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων και των πολυμερικών αλυσίδων του συστήματος, καθώς και από τη φύση και τις ιδιότητες των ατόμων από τα οποία αποτελούνται.

5.7. Διαδικασία ολοκλήρωσης δυνάμεων van der Waals κατά Hamaker.

Οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα νανοσωματίδια καθώς και οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα νανοσωματίδια και την πολυμερική μήτρα, προτυποποιούνται μέσω ολοκληρωμένου στον όγκο δυναμικού αλληλεπίδρασης ζευγών.

Στα αδροποιημένα μοντέλα, τα δυναμικά που περιγράφουν αλληλεπιδράσεις της μορφής U_{nn}^{eff} και U_{np}^{eff} προκύπτουν με βάση τη θεωρία Hamaker. Η ύπαρξη ακριβών ατομικών δυναμικών που επιτρέπουν την περιγραφή τέτοιων αλληλεπιδράσεων αποτελεί σημαντικό εργαλείο. Η ανάγκη εισαγωγής εμπειρικά ρυθμιζόμενων παραμέτρων είναι ελάχιστη. Κάθε αλληλεπιδρών στοιχείο, αντιμετωπίζεται ως μια συλλογή από άτομα που αλληλεπιδρούν μόνο με διαφορετικά είδη ατόμων.

Πιο συγκεκριμένα το δυναμικό που αναπτύσσεται μεταξύ δύο σωμάτων, τα οποία αποτελούνται από κατανομή κέντρων αλληλεπίδρασης στον όγκο τους, που εδώ θεωρείται ομοιόμορφη και όπως προκύπτει από τη γενικότερη σχέση για το δυναμικό μεταξύ δύο σωμάτων τελικά θα ισχύει:

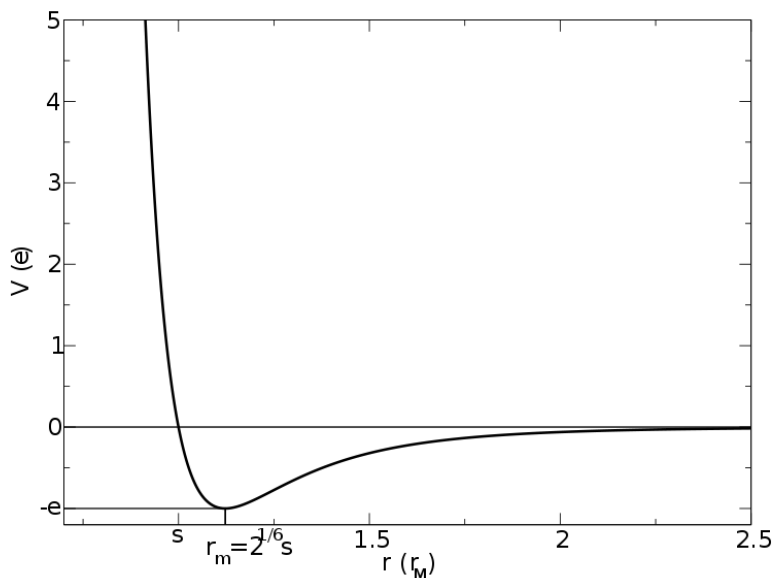
$$V(\mathbf{r}_{12}) = \int_{V_1} \int_{V_2} \rho_1(\mathbf{r}_1) \rho_2(\mathbf{r}_2) U_{L-J}(\mathbf{r}_{12}) dV_1 dV_2 \quad (5.12)$$

Ως $\rho_1(\mathbf{r}_1)$ και $\rho_2(\mathbf{r}_2)$ συμβολίζονται οι πυκνότητες των κέντρων αλληλεπίδρασης συναρτήσει της θέσης, η παράμετρος \mathbf{r}_{12} εκφράζει την απόσταση ανάμεσα στα κέντρα αλληλεπίδρασης των δύο σωμάτων και dV_1, dV_2 αποτελούν τους στοιχειώδεις όγκους των αλληλεπιδρώντων σωμάτων.

Οι μικρής εμβέλειας, ελκτικές και απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο σωμάτων, αναπαρίστανται μέσω του δυναμικού Lennard-Jones (μη δεσμική ενέργεια ζεύγους Lennard-Jones) [94]. Το δυναμικό Lennard-Jones (Lennard-Jones Potential), αποτελεί μαθηματική προσέγγιση, η οποία απεικονίζει την ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο μη δεσμικών σωματιδίων, συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού τους. Η εξίσωση λαμβάνει υπόψη τις διαφορές μεταξύ ελκτικών δυνάμεων (διπόλου-διπόλου, αλληλεπιδράσεις κατά London κ.ο.κ) και απωστικών δυνάμεων.

Επομένως, ως δυναμικό αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα δύο σώματα θεωρείται το δυναμικό Lennard-Jones $U_{L-J}(r_{12})$ [95].

$$U_{L-J}(r_{12}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^6 \right] \quad (5.13)$$



Εικ. 5.3. Αναπαράσταση του δυναμικού Lennard-Jones. Περιγραφή της ελκτικής και της απωστικής συμπεριφοράς μεταξύ δύο σωματιδίων.

Όπου $U_{L-J}(r_{12})$ αποτελεί το δυναμικό μεταξύ των δύο σωματιδίων. Η παράμετρος r αποτελεί την απόσταση διαχωρισμού μεταξύ των δύο σωματιδίων, μετρούμενη από το κέντρο του ενός σωματιδίου έως το κέντρο του άλλου σωματιδίου.

Οι παράμετροι Lennard-Jones ϵ και σ αποτελούν παραμέτρους ενέργειας και απόστασης αντίστοιχα, και είναι διαφορετικές για διαφορετικής φύσης αλληλεπιδρώντα σώματα. Η παράμετρος ϵ αντιστοιχεί στο βάθος πηγαδιού, το οποίο αποτελεί επίσης και μέτρο της έλξης μεταξύ των δύο σωματιδίων. Όσο βαθύτερο είναι το πηγάδι, τόσο ισχυρότερη είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο σωματιδίων. Η παράμετρος σ είναι η διάμετρος κρούσης, δηλαδή αποτελεί την απόσταση στην οποία το δυναμικό μεταξύ των δύο σωματιδίων είναι μηδέν. Επίσης παρέχει εκτίμηση του πόσο κοντά μπορούν να φτάσουν τα δύο αλληλεπιδρώντα μη δεσμικά σωματίδια. Το ελάχιστο του δυναμικού παρατηρείται σε απόσταση $2^{1/6}\sigma$. Για όμοια σωματίδια, η απόσταση αυτή είναι γνωστή και ως διάμετρος van der Waals. Σύμφωνα με τη μορφή του δυναμικού Lennard-Jones, κάθε τιμή της απόστασης r μεγαλύτερη της διαμέτρου κρούσεως σ θα αποδώσει αρνητικό μη δεσμικό δυναμικό και κάθε τιμή της απόστασης r μικρότερη της παραμέτρου σ θα αποδώσει ένα θετικό μη δεσμικό δυναμικό.

Ο όρος $\left(\frac{\sigma}{r_{12}}\right)$ αποτελεί τον αδιάστατο λόγο της ενεργής διαμέτρου των σωμάτων

και της απόστασης μεταξύ αυτών. Πιο συγκεκριμένα, ο ελκτικός όρος $\left(\frac{\sigma}{r_{12}}\right)^6$ έχει φυσική ως προέλευση

τις αλληλεπιδράσεις διασποράς London μεταξύ μη πολικών σωματιδίων, καθώς και τη μέση τιμή ως προς όλους τους προσανατολισμούς των αλληλεπιδράσεων διπόλου-επαγόμενου διπόλου (Debye) και διπόλου-διπόλου (Keesom). Θεωρητική ανάλυση όλων αυτών των αλληλεπιδράσεων, που χαρακτηρίζονται συλλογικά ως ελκτικές αλληλεπιδράσεις van der Waals, οδηγεί σε ένα ελκτικό δυναμικό ανάλογο της αντίστροφης έκτης δύναμης της απόστασης.

Ο όρος $\left(\frac{\sigma}{r_{12}}\right)^{12}$ από την άλλη μεριά, εκφράζει την άπωση σε μικρές αποστάσεις λόγω της

απαγορευτικής αρχής του Pauli μεταξύ ηλεκτρονίων συμπληρωμένων στιβάδων των αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Εμφανίζει πολύ ισχυρότερη εξάρτηση από την απόσταση από ό,τι ο ελκτικός όρος. Η συγκεκριμένη μορφή που έχει επιλεγεί (αντίστροφη δωδέκατη δύναμη) είναι βολική, αλλά δεν έχει ισχυρή θεωρητική βάση.

Επομένως θα ισχύει $U_{L-J}(r_{12}) = U_A(r_{12}) + U_R(r_{12})$ (5.14) όπου με $U_A(r_{12})$ συμβολίζεται η ελκτική συνεισφορά του δυναμικού Lennard-Jones και αντίστοιχα ο όρος $U_R(r_{12})$ αποτελεί την απωστική συνεισφορά του δυναμικού Lennard-Jones [95].

Οι παράμετροι του δυναμικού Lennard-Jones χαρακτηρίζουν ζεύγη κέντρων αλληλεπίδρασης. Για ζεύγη ανόμοιων κέντρων αλληλεπίδρασης i και j , οι παράμετροι ϵ και σ , υπολογίζονται συνήθως από το συνδυαστικό κανόνα (mixing rule) των Lorentz και Berthelot. Ο συνδυαστικός κανόνας Lorentz-Berthelot (L-B) [96-99], δίνει εκτίμηση των παραμέτρων ϵ και σ του δυναμικού αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο διαφορετικών σωμάτων i , j όπου $i \neq j$ συνδυάζοντας τις ανάλογες παραμέτρους του δυναμικού, για δύο ζεύγη σωμάτων, με το κάθε ζεύγος να αποτελείται από ίδια σώματα, δηλαδή για συνδυασμούς τύπου i, i και j, j .

Σύμφωνα με τον κανόνα (L-B) ισχύει ότι:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad \text{και} \quad \sigma_{ij} = \frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{2} \quad (5.15)$$

Η παραμετροποίηση της δυναμικής ενέργειας, δηλαδή η απόδοση τιμών στις σταθερές ε και σ βασίζεται κυρίως σε βέλτιστες προσαρμογές σε πειραματικά δεδομένα για τις δομικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες ολιγομερών αναλόγων, υπό διάφορες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είτε σε φασματοσκοπικά δεδομένα και ab initio υπολογισμούς [100].

Επιμέρους μελέτη του ελκτικού και του απωστικού όρου του δυναμικού Lennard-Jones, πραγματοποιήθηκε από τον Hamaker και επιτεύχθηκε επίσης και αναλυτικός υπολογισμός του για δύο σφαίρες συγκεκριμένων ακτίνων a_1 και a_2 όγκου $V = \frac{4}{3}\pi a_\kappa^3, (\kappa=1,2)$ σε απόσταση $r_{12} = (a_1 + a_2) + (h_{12} > 0)$.

Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη που εξηγεί την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο σφαιρών, είτε μιας σφαίρας και μιας επιφάνειας, παρουσιάστηκε για πρώτη φορά από τον Hamaker το 1937 [101].

Το δυναμικό ανάμεσα σε δύο σφαιρικές κατανομές κέντρων αλληλεπίδρασης, αναλύεται σε ελκτική και απωστική συμπεριφορά, κάθε μια από τις οποίες αποτελεί γινόμενο της αντίστοιχης σταθεράς του Hamaker. Επομένως, οι αλληλεπιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ των νανοσωματιδίων και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ νανοσωματιδίων και ισοδύναμης πολυμερικής σφαίρας, καθορίζονται από τα αποτέλεσμα των ελκτικών και απωστικών δυνάμεων.

Η κύρια μέθοδος, για τον υπολογισμό της ελκτικής δύναμης, μεταξύ δύο μακροσκοπικών σωματιδίων, έχει ως σημείο εκκίνησης την μέθοδο Hamaker, η οποία ουσιαστικά ολοκληρώνει την αλληλεπίδραση μεταξύ μορίων του ενός μακροσκοπικού σωματιδίου με μόρια του άλλου.

Τελικά η έλξη μεταξύ των μακροσκοπικών σωματιδίων αποτελεί το άθροισμα των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς. Ο όρος που περιγράφει το δυναμικό αλληλεπίδρασης περιλαμβάνει τη σταθερά Hamaker (Hamaker constant).

Η σταθερά Hamaker A_{12} [J] είναι χαρακτηριστική της φύσης των νανοσωματιδίων του υλικού πληρώσεως και του μέσου στο οποίο βρίσκεται, δηλαδή του πολυμερούς της μήτρας. Δύναται να υπολογιστεί πειραματικά μέσω της εξάρτησης του μήκους κύματος από το δείκτη διάθλασης και επιτρέπει την περιγραφή του δυναμικού αλληλεπίδρασης σωματιδίων, ποικίλου σχήματος με κατάλληλες εξισώσεις [102] [103-105].

Ο όρος $U_A(r)$ για δύο σφαίρες ακτίνων a_1 και a_2 δίνεται σε κλειστή μορφή για το δυναμικό Lennard-Jones [95]:

$$U_A(r_{12}) = A_{12} G_A(r_{12}) \quad (5.16)$$

$$G_A(r_{12}) = -\frac{1}{6} \left[\frac{2a_1 a_2}{r_{12}^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1 a_2}{r_{12}^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \left(\frac{r_{12}^2 - (a_1 + a_2)^2}{r_{12}^2 - (a_1 - a_2)^2} \right) \right] \quad (5.17)$$

Ακολουθώντας παρόμοια λογική, για την απωστική συνεισφορά του δυναμικού Lennard-Jones $U_R(r_{12})$, θα ισχύει η σχέση [95]:

$$U_R(r_{12}) = A_{12}\sigma^6 G_R(r_{12}) \quad (5.18)$$

$$G_R(r_{12}) = \frac{1}{37800r_{12}} \left[\frac{r_{12}^2 - 7r_{12}(a_1 + a_2) + 6(a_1^2 + 7a_1a_2 + a_2^2)}{(r_{12} - a_1 - a_2)^7} + \frac{r_{12}^2 + 7r_{12}(a_1 + a_2) + 6(a_1^2 + 7a_1a_2 + a_2^2)}{(r_{12} + a_1 + a_2)^7} - \frac{r_{12}^2 + 7r_{12}(a_1 - a_2) + 6(a_1^2 - 7a_1a_2 + a_2^2)}{(r_{12} + a_1 - a_2)^7} - \frac{r_{12}^2 - 7r_{12}(a_1 + a_2) + 6(a_1^2 - 7a_1a_2 + a_2^2)}{(r_{12} - a_1 + a_2)^7} \right] \quad (5.19)$$

Η εισαγωγή ενός ολοκληρωμένου δυναμικού Lennard-Jones, για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε δύο στοιχεία του συστήματος, πραγματοποιείται μέσω της ακριβούς σύστασης των αλληλεπιδρώντων στοιχείων.

Για περιπτώσεις ζευγών ανόμοιων ειδών κέντρων αλληλεπίδρασης, παραδείγματος χάρι το κέντρο αλληλεπίδρασης ν και το κέντρο αλληλεπίδρασης μ , η σταθερά του Hamaker $A_{\nu-\mu}$ [J] δύναται να εκτιμηθεί με δύο τρόπους.

Στη πρώτη προσέγγιση υπολογίζονται οι επιμέρους σταθερές Hamaker για το κάθε ένα κέντρο αλληλεπίδρασης. Για τους υπολογισμούς αυτούς εισάγονται στη σχέση $A_\nu = 4\pi^2 \varepsilon_{L-J\nu} \rho_\nu^2 \sigma_{L-J\nu}^6$ [J] για κέντρο αλληλεπίδρασης ν οι αντίστοιχες παράμετροι του δυναμικού Lennard-Jones ε και σ καθώς επίσης και η αντίστοιχη πυκνότητα του κέντρου αλληλεπίδρασης Lennard-Jones ρ (Κέντρα L-J / \AA^3). Ομοίως για το μ κέντρο αλληλεπίδρασης όπου $A_\mu = 4\pi^2 \varepsilon_{L-J\mu} \rho_\mu^2 \sigma_{L-J\mu}^6$ [J] εισάγονται οι αντίστοιχες παράμετροι ε , σ και ρ που χαρακτηρίζουν το συγκεκριμένο είδος κέντρου αλληλεπίδρασης. Στη συνέχεια με βάση τη λογική του συνδυαστικό κανόνα (mixing rule) των Lorentz και Berthelot, προκύπτει η συνδυαστική σταθερά Hamaker $A_{\nu-\mu}$ [J] των κέντρων αλληλεπίδρασης μέσω της σχέσης $A_{\nu-\mu} = \sqrt{A_\nu \cdot A_\mu}$.

Στη δεύτερη προσέγγιση υπολογίζεται απ' ευθείας η συνδυαστική σταθερά Hamaker $A_{\nu-\mu}$ [J] μέσω της σχέσης $A_{\nu-\mu} = 4\pi^2 \varepsilon_{\nu-\mu} \cdot \sigma_{\nu-\mu}^6 \cdot \rho_\nu \cdot \rho_\mu$ όπου οι παράμετροι $\varepsilon_{\nu-\mu}$ και $\sigma_{\nu-\mu}$ υπολογίζονται συνδυαστικό κανόνα (mixing rule) των Lorentz και Berthelot και ρ_ν , ρ_μ αποτελούν τις πυκνότητες των αντίστοιχων ειδών κέντρων αλληλεπίδρασης.

Στην παρούσα υπολογιστική μελέτη, το ενδιαφέρον εστιάζεται σε δύο περιπτώσεις που αφορούν την περιγραφή της αλληλεπίδρασης των νανοσωματιδίων. Την Ενεργή (Effective) σταθερά Hamaker, καθώς και την «Υπό Κενό» (Vacuum) σταθερά Hamaker.

Η περίπτωση της Ενεργής (Effective) σταθεράς Hamaker, αφορά την αλληλεπίδραση van der Waals, των νανοσωματιδίων, με περιβάλλον μέσο το πολυμερές.

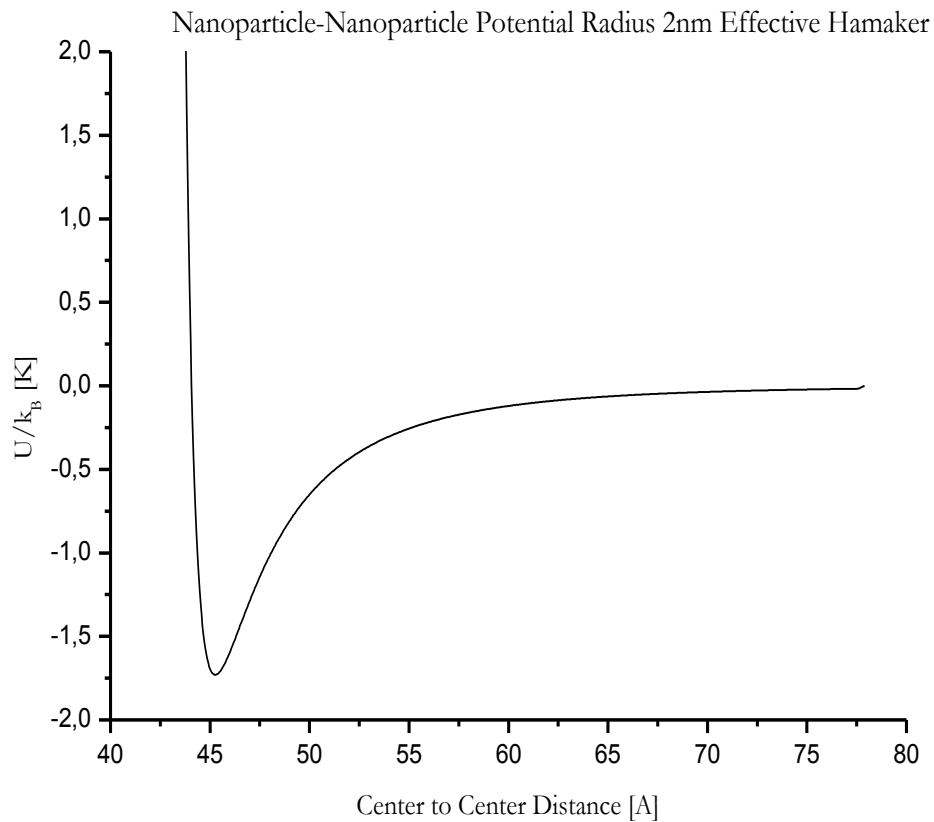
Για την περίπτωση αυτή, ισχύει ότι:

$$U_{nn \text{ \AA}tr}^{eff} = U_{nn \text{ \AA}tr} - 2U_{np \text{ \AA}tr} + U_{pp \text{ \AA}tr} \quad (5.20)$$

$$U_{nn \text{ \AA}ep}^{eff} = U_{nn \text{ \AA}ep} - 2U_{np \text{ \AA}ep} + U_{pp \text{ \AA}ep} \quad (5.21)$$

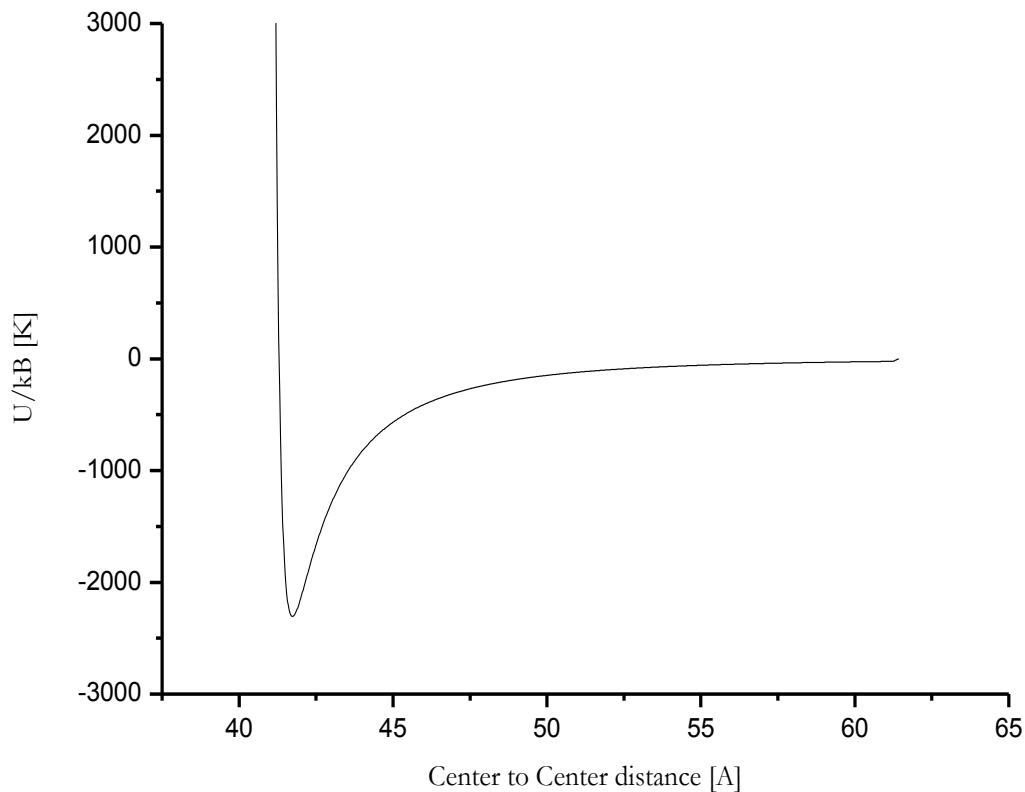
Η «Υπό Κενό» (Vacuum) σταθερά Hamaker αφορά την περίπτωση όπου τα δύο νανοσωματίδια συμπεριφέρονται ως σκληρές σφαίρες και ουσιαστικά περιγράφει αλληλεπίδραση van der Waals των νανοσωματιδίων, χωρίς την ύπαρξη περιβάλλοντος μέσου.

Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιούνται απ' ευθείας τα δυναμικά $U_{m\text{attr}}$ και $U_{m\text{rep}}$.



Εικ. 5.4. Δυναμικό αλληλεπίδρασης, μεταξύ δυο νανοσωματιδίων πυριτίας ακτίνας 2nm, για περίπτωση εφαρμογής Effective Hamaker.

Nanoparticle-Nanoparticle Potential radius 2nm Vacuum Hamaker



Εικ. 5.5. Δυναμικό αλληλεπίδρασης, μεταξύ δυο νανοσωματιδίων πυριτίας ακτίνας 2nm για περίπτωση εφαρμογής Vacuum Hamaker.

Σημειώνεται ότι, λόγω της αλληλοαναίρεσης (screening) των αλληλεπιδράσεων, που εμπεριέχονται στην Ενεργή (Effective) Hamaker, τελικά θα ισχύει ότι:

$$|U_m| \gg |U_m^{eff}| \quad (5.22)$$

γεγονός που διαφάνεται και από τα διαγράμματα του δυναμικού αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο νανοσωματιδίων. Διαπιστώνεται ότι το πηγάδι δυναμικού είναι πολύ βαθύτερο για την αλληλεπίδραση «Υπό κενό» (Vacuum) σταθεράς Hamaker επομένως τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάση να έλθουν σε επαφή. Το να έλθουν σε επαφή τα δύο νανοσωματίδια αποτελεί κέρδος για το σύστημα κάτι που συνεπάγεται χαμηλότερη ενθαλπία και έκλυση θερμότητας.

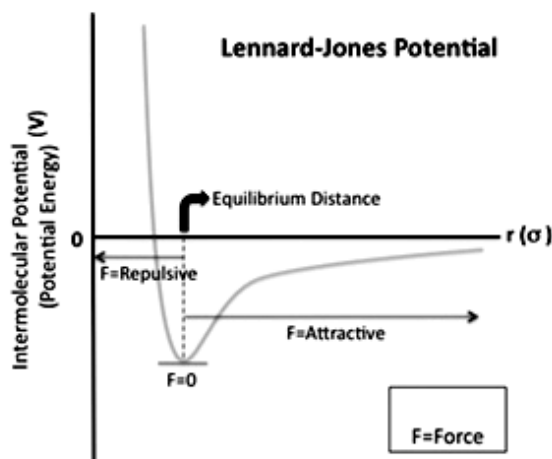
5.8. Μελέτη της αλληλεπίδρασης δύο σωματιδίων μέσω της θεωρίας Lennard-Jones.

Όταν δυο σωματίδια βρίσκονται σε άπειρη απόσταση μεταξύ τους, η πιθανότητα, αυτά να πλησιάσουν το ένα το άλλο και να αλληλεπιδράσουν, είναι ελάχιστη και μπορεί να θεωρηθεί και μηδενική. Παρόλα αυτά, καθώς η απόσταση διαχωρισμού μεταξύ των σωματιδίων μειώνεται, η αλληλεπίδρασή τους αυξάνεται. Τα σωματίδια πλησιάζουν το ένα το άλλο, έως ότου να φτάσουν σε μια περιοχή, όπου τα δύο σωματίδια δεσμεύουν ουσιαστικά το ένα το άλλο και η μεταξύ τους δεσμική ενέργεια αλληλεπίδρασης παίρνει σημαντικά αρνητικές τιμές (συγκρίσιμες ή μεγαλύτερες κατ' απόλυτη τιμή με τη θερμική ενέργεια $k_B T$ υπό την επικρατούσα θερμοκρασία). Ενώ τα σωματίδια είναι δεσμευμένα το ένα λόγω της παρουσίας του άλλου, η από κέντρο σε κέντρο απόστασή τους, θα συνεχίσει να

ελαττώνεται, έως ότου το σύστημα των σωματιδίων, φτάσει σε μια κατάσταση ισορροπίας, η οποία, καθορίζεται από την απόσταση διαχωρισμού εκεί όπου επιτυγχάνεται η ελάχιστη δυναμική ενέργεια.

Εάν επιβληθεί στα δυο σωματίδια, να πλησιάσουν το ένα το άλλο σε απόσταση μικρότερη της απόστασης στην οποία αποκαταστάθηκε η ισορροπία, τα σωματίδια παρουσιάζουν απωστική συμπεριφορά. Η μη δεσμική δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης τους αυξάνεται γρήγορα καθώς η απόσταση διαχωρισμού μεταξύ των σωματιδίων, μειώνεται κάτω από την απόσταση που καθορίζει η κατάσταση ισορροπίας. Η σταθερότητα που χαρακτηρίζει μια διάταξη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, είναι επίσης συνάρτηση της απόστασης διαχωρισμού. Καθώς η απόσταση διαχωρισμού των δύο σωματιδίων μειώνεται κάτω από την απόσταση όπου έχει επιτευχθεί η κατάσταση ισορροπίας, η δυναμική ενέργεια αυξανόμενη πλησιάζει όλο και περισσότερο στο να πάρει θετικές τιμές, επομένως παρουσιάζεται απωστική συμπεριφορά και συνέχεια, η δυναμική ενέργεια λαμβάνει ολοένα και μεγαλύτερες, θετικές πλέον, τιμές. Μεγάλες τιμές της δυναμικής ενέργειας, αποδεικνύονται δυσμενείς, καθώς υποδηλώνουν αλληλοεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών. Αντίθετα, σε μεγάλες αποστάσεις διαχωρισμού, η δυναμική ενέργεια, παρουσιάζει αρνητικές τιμές και τελικά προσεγγίζει το μηδέν, καθώς η απόσταση διαχωρισμού αυξάνεται τείνοντας στο άπειρο. Στην περίπτωση αυτή οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των δύο σωματιδίων είναι ελκτικές, μέχρις ότου τα σωματίδια, να θεωρούνται σε άπειρη απόσταση το ένα από το άλλο και επομένως δεν υπάρχει πλέον καμία αλληλεπίδραση μεταξύ τους.

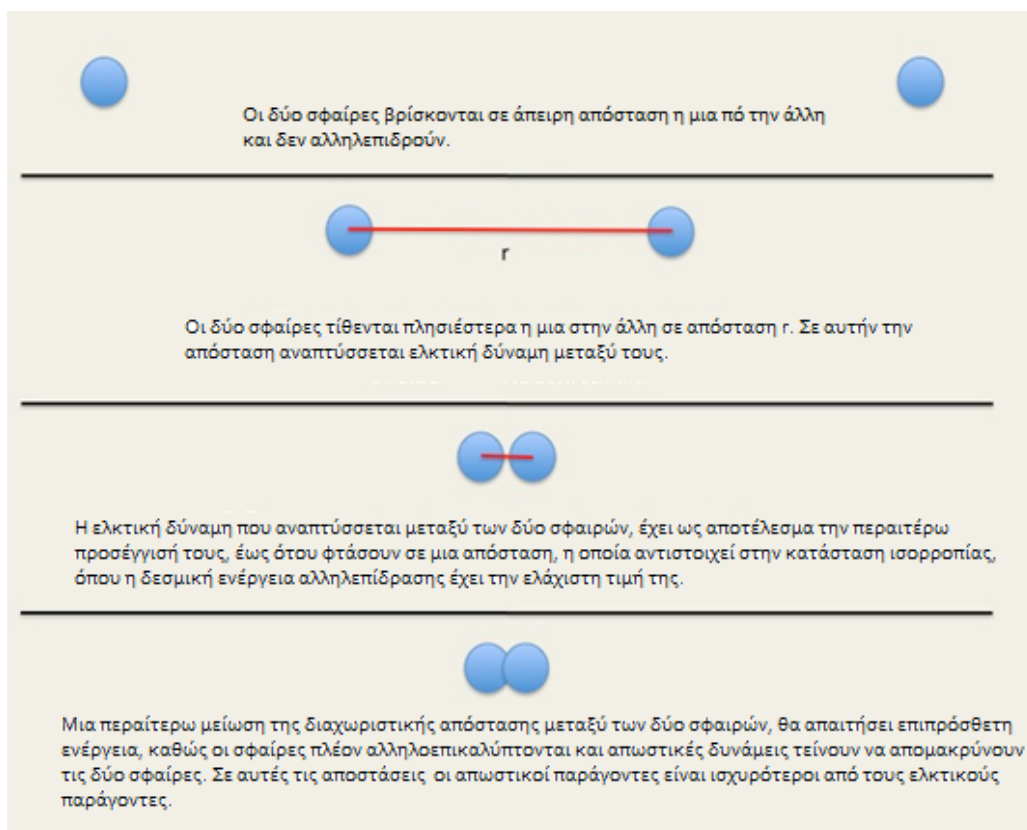
Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι σε πολύ μεγάλες αποστάσεις, για το ζεύγος των σωματιδίων, λαμβάνει χώρα μια μικρή δύναμη σταθεροποίησης (stabilizing force). Εν τέλει καθώς η απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων φτάσει σε μια απόσταση λίγο μεγαλύτερη από την τιμή της παραμέτρου σ , η δυναμική ενέργεια, λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της και η δύναμη που αναπτύσσεται μεταξύ των δύο σωματιδίων είναι μηδενική, επομένως υπάρχει κατάσταση ισορροπίας. Σε αυτή την περίπτωση το ζεύγος των σωματιδίων, παρουσιάζει τη μέγιστη σταθερότητα και πρόκειται να παραμείνει σε αυτήν την κατάσταση, μέχρις ότου κάποια εξωτερική δύναμη επιδράσει πάνω στο σύστημα των σωματιδίων.



Εικ. 5.6. Μεταξύ των δυο σωματιδίων θα αναπτυχθεί μια απωστική δύναμη η οποία θα δράσει στο σύστημα των σωματιδίων, όταν η απόσταση διαχωρισμού των δύο σωματιδίων, r λαμβάνει τιμές μικρότερες από την τιμή σε ισορροπία. Επίσης, μεταξύ των δυο σωματιδίων θα αναπτυχθούν ελκτικές δυνάμεις σε περιπτώσεις όπου η απόσταση διαχωρισμού των δύο σωματιδίων r έχει τιμές μεγαλύτερες από τις τιμές της απόστασης διαχωρισμού την τιμή που αντιστοιχεί σε ισορροπία. Τέλος όταν η απόσταση διαχωρισμού των δύο σωματιδίων r , ταυτίζεται με την απόσταση διαχωρισμού στην κατάσταση ισορροπίας (ελάχιστο καμπύλης δυναμικής ενέργειας) τότε δεν θα επιδρά καμία δύναμη σε καθένα από τα σωματίδια.

Στις προσομοιώσεις μας θεωρούνται δύο σωματίδια πυριτίας, τα οποία τίθενται αρχικά σε μια μεγάλη απόσταση μεταξύ τους και η απόσταση διαχωρισμού τους είναι τέτοια που δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Για να επιτευχθεί έναρξη της αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο σωματιδίων, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί μείωση της μεταξύ τους απόστασης έως ότου τα δύο σωματίδια αρχίσουν να αλληλεπιδρούν.

Εάν το δυναμικό μέσης δυνάμεως μεταξύ των σωματιδίων, περιλαμβανομένων ενθαλπικών και εντροπικών συνεισφορών είναι ελκτικό, τα δύο σωματίδια θα πλησιάζουν ολοένα και περισσότερο το ένα το άλλο, μέχρι να προσεγγίσουν το ένα το άλλο και να έρθουν σε επαφή (ελάχιστο του δυναμικού μέσης δύναμης). Από το σημείο αυτό και μετά, γίνεται ολοένα και περισσότερο δύσκολο να μειωθεί περαιτέρω η μεταξύ τους απόσταση. Για να πλησιάσουν τα σωματίδια περισσότερο, απαιτείται η προσθήκη στο σύστημα όλο και μεγαλύτερου ποσού ενέργειας, καθώς σταδιακά, όσο τα σωματίδια αρχίζουν να εισβάλλουν το ένα στο χώρο του άλλου, απωθούνται και στο σημείο αυτό η δύναμη άπωσης είναι εξαιρετικά μεγάλη.



Εικ. 5.7. Περιγραφή της ελκτική και της απωστικής συμπεριφοράς που εκδηλώνεται από δύο σωματίδια ως συνάρτηση της από κέντρο εις κέντρο απόστασης διαχωρισμού τους r . Αρχικά τα δύο σωματίδια θεωρούνται σε άπειρη απόσταση το ένα από το άλλο όπου δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση μεταξύ τους και στη συνέχεια μειώνεται ολοένα η μεταξύ τους απόσταση, όπου αρχίζει να αναπτύσσεται ελκτική δύναμη μεταξύ τους. Τέλος η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων μειώνεται σε τέτοιο βαθμό ώστε τα σωματίδια να βρεθούν σε επαφή και εμφανίζονται εκ νέου απωστικοί παράγοντες που είναι ισχυρότεροι από τους ελκτικούς παράγοντες.

6.1. Χαρακτηριστικά του συστήματος Προσομοίωσης.

6.1.1 Υλικό πληρώσεως: Νανোসωματίδια πυριτίας (SiO₂):

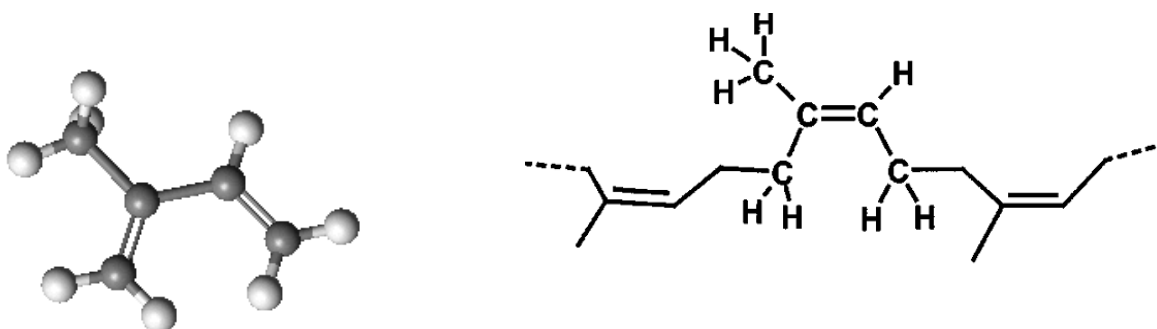
Η άμορφη πυριτία, αποτελεί ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό πληρώσεως, με μικρό μέγεθος σωματιδίων και ταξινομείται στις κατηγορίες της ημι-ενίσχυσης και της ενίσχυσης του σύνθετου υλικού, όπως και η ανθρακική αιθάλη. Η πυριτία αποτελεί μια χημική ένωση διοξειδίου του πυριτίου, και αποτελεί συστατικό πολλών ορυκτών τύπου SiO₂.

Η πυριτία συναντάται ως φυσικό συστατικό, είτε απομονωμένη σε μορφή κρυσταλλική ή άμορφη, είτε σε ενώσεις με άλλα στοιχεία (Αλουμίνιο Al, Σίδηρος Fe, Μαγνήσιο Mg, Ασβέστιο Ca, Κάλιο K). Η Πυριτία, όπως και η Αιθάλη, χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα, ως ενισχυτικά μέσα σε ελαστομερή. Συνήθως αποτελούνται από σφαιρικά σωματίδια (διαστάσεων 10-90 nm) και συσσωματώνονται σε μόνιμες μεγαλύτερες δομές (20-200 σωματιδίων-clustering-).

6.1.2. Πολυμερική μήτρα:

6.1.2.1 Ισοπρένιο (C₅H₈)

Το Ισοπρένιο (C₅H₈), είναι το μονομερές του φυσικού ελαστικού (Natural Rubber) ή καουτσούκ και επίσης, αποτελεί ένα κοινό μοτίβο δομής, σε μια μεγάλη ποικιλία από άλλα φυσικά συστατικά, τα οποία ονομάζονται συλλογικά Isoprenoids. Ο μοριακός τύπος των Isoprenoids, αποτελεί ουσιαστικά, πολλαπλάσιο του αντίστοιχου μοριακού τύπου του ισοπρενίου και έχει την ακόλουθη μορφή (C₅H₈)_n (κανόνας ισοπρενίου).



Εικ. 6.1. Σχηματική αναπαράσταση της δομής του μονομερούς ισοπρενίου και του πολύ (1,4-trans-ισοπρενίου) [106].

6.1.2.2. Πολυισοπρένιο (Polyisoprene) $-\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\right]_n-$

Το Πολυισοπρένιο ανήκει στην οικογένεια των ελαστομερών υλικών (Elastomer materials), τα οποία αποτελούν γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Αποτελεί πολυμερές του μονομερούς του ισοπρενίου. Το Πολυισοπρένιο έχει φυσική προέλευση, καθώς παράγεται από τον κορμό τροπικών φυτών, των καουτσουκόδεντρων, και είναι κυρίως γνωστό ως φυσικό καουτσούκ ή Natural Rubber.

Η ιστορία του φυσικού καουτσούκ (NR), ξεκινάει από ένα ρευστό, γνωστό ως λατέξ, το οποίο χρησιμοποιούσαν οι κάτοικοι της Αϊτής για την αδιαβροχοποίηση του ιματισμού [107]. Το ρευστό αυτό αποτελούσε προϊόν ενός τοπικού δέντρου, εξαγόταν ως υγρό από τον κορμό του δέντρου και στη συνέχεια είχε την τάση συμπυκνώνεται. Το δέντρο από το οποίο, προέρχεται το λατέξ, ονομαζόταν «Caa-o-chu», που σημαίνει το δέντρο που δακρύζει [108]. Το φυσικό καουτσούκ, παρουσιάστηκε για πρώτη φορά στον επιστημονικό κόσμο το 1736 στην Ακαδημία των Επιστημών στο Παρίσι. Το

Πολυισοπρένιο, δύναται επίσης, να έχει βιομηχανική προέλευση. Το συνθετικό καουτσούκ, έχει τις ίδιες χημικές και φυσικές ιδιότητες με το φυσικό καουτσούκ, αλλά παρασκευάζεται τεχνικά με διάφορες πρώτες ύλες. Στην περίπτωση αυτή, συναντάται με την ονομασία cis-1,4-Polyisoprene.

Η σημαντική εξάρτηση των φυσικών ιδιοτήτων από τη δομή (γεωμετρία) του ισομερισμού, διαφαίνεται καθαρά στην περίπτωση του Πολυισοπρενίου. Το Πολυισοπρένιο, φυσικής ή τεχνητής προέλευσης, εμφανίζει πολύ ενδιαφέρουσες και εκμεταλλεύσιμες από τη βιομηχανία ιδιότητες.

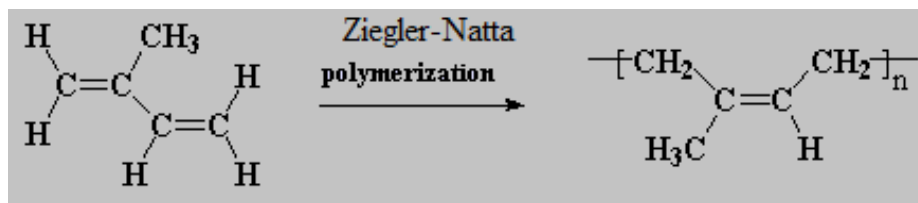
Οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τις αλυσίδες του πολυισοπρενίου υπολογίζονται από τις cis- και trans- στερεοκανονικές απεικονίσεις του πολυμερούς. Οι ιδιότητες του cis-Polyisoprene (cis-PIP), σε αντίθεση με τις ιδιότητες του trans-Polyisoprene (trans-PIP), δεν παρουσιάζουν εξάρτηση από τα στατιστικά βάρη αλλά επηρεάζονται ιδιαίτερα από γεωμετρικές παραμέτρους, όπως για παράδειγμα από τις γωνίες περιστροφής των δεσμών φ [109].

Παρουσιάζοντας μικρό βαθμό συμμετρίας και κατ' επέκταση κρυσταλλικότητας, είναι πιο εύκαμπτο και συμπεριφέρεται ως ελαστικό, καθώς το αποτέλεσμα του μεγάλου βαθμού συμμετρίας και της ισορροπημένης δομής της πολυμερικής αλυσίδας, συνεπάγεται υπό κανονικές συνθήκες, μεγάλη σταθερότητα και ελάχιστη ευκαμψία. Επομένως παρουσιάζει μεγάλη ελαστικότητα (και πιο συγκεκριμένα υπερελαστικότητα) καθώς κατά τον εφελκυσμό, όπως τα περισσότερα ελαστομερή, μπορεί να επιδέχεται πολύ μεγάλη επιμήκυνση και κατά την αποφόρτιση ταχύτατη πλήρη επαναφορά, ιδιότητα που διατηρείται σε ευρεία κλίμακα θερμοκρασίας και περιβαλλοντικών συνθηκών, δηλαδή, παρουσιάζει μεγάλη ευκαμψία ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης εμφανίζει εξαιρετική αντοχή στην τριβή. Παρόλα αυτά δεν παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες και την ηλιακή ακτινοβολία, ενώ παράλληλα έχει μικρή αντοχή στο όζον, το οξυγόνο και τους διαλύτες. Οι χρήσιμες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα ελαστικά σύνθετα υλικά, εμφανίζονται κυρίως με τη χρήση πολυμερών υψηλού πολυμερισμού, ως υλικό της μήτρας και για θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g του πολυμερούς [110].

Την πιο σημαντική καινοτομία στην τεχνολογία του καουτσούκ, αποτέλεσε η τεχνική του βουλκανισμού, όνομα εμπνευσμένο από τον ρωμαϊκό Θεό της φωτιάς, Vulcan (Ήφαιστο). Αυτή η διαδικασία ανακαλύφθηκε από Charles Goodyear και παραμένει μία από τις βασικές διαδικασίες στον τομέα της τεχνολογίας καουτσούκ [108]. Μετά την εφαρμογή των τεχνικών του βουλκανισμού, η ζήτηση του καουτσούκ αυξήθηκε εξαιρετικά γρήγορα, λόγω της εφεύρεση και την ανάπτυξης των αυτοκινήτων. Ουσιαστικά η τεχνολογία παραγωγής και βελτιστοποίησης των ελαστικών των αυτοκινήτων, ήταν το βασικό κίνητρο που τελικά οδήγησε και συνέβαλε στην ανάπτυξη της τεχνολογίας του καουτσούκ και στη μελέτη των ιδιοτήτων του υλικού αυτού. Για παράδειγμα η πρόσφυση του ελαστικού απαιτεί υψηλή εφραπτομένη απωλειών ($\tan\delta$) σε χαμηλότερη θερμοκρασία, γεγονός που απαιτεί μειωμένες ελαστικές ιδιότητες του καουτσούκ. Η αντοχή στη φθορά του ελαστικού αφορά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g των ενώσεων του πέλματος του ελαστικού και τη διασπορά του υλικού ενίσχυσης. Επομένως η χρήση ενός πολυμερούς όπως το καουτσούκ με σχετικά χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να βελτιώσει την αντοχή του ελαστικού στη φθορά.

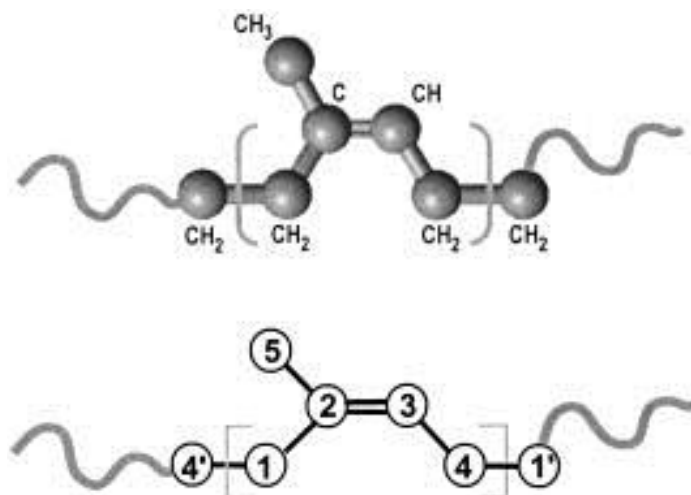
Το πολυισοπρένιο αποτελεί ένα γραμμικό πολυμερές μονομερών ισοπρενίου (2-methyl-1,3butadiene). Ο σχηματισμός του πολυισοπρενίου, πραγματοποιείται, με πολυμερισμό δομικών μονάδων ισοπρενίου, με την μέθοδο των Karl Ziegler και Giulio Natta (Ziegler- Natta catalyst)¹⁴.

¹⁴ Ο πολυμερισμός Ziegler-Natta (ZN) ανήκει στους πολυμερισμούς ετερογενούς κατάλυσης, όπου ο καταλύτης φέρεται μέσα στο μίγμα αντίδρασης με τη μορφή στερεάς διάσπαρτης φάσης. Ο πολυμερισμός Ziegler-Natta αποτελεί πολύ χρήσιμο τρόπο παραγωγής πολυμερών από μονομερή υδρογονανθράκων όπως το αιθυλένιο και το προπυλένιο. Παρέχεται δε η δυνατότητα παρασκευής πολυμερών με συγκεκριμένη στερεοταξική διεύθεση (τακτικότητα) που δεν είναι εφικτή με άλλο τρόπο (π.χ. γραμμικό μη διακλαδωμένο πολυαιθυλένιο και ισοτακτικό πολυπροπυλένιο). Το όνομά του οφείλεται στους Karl Ziegler και Giulio Natta (βραβείο Νόμπελ 1963), που επινόησαν τους αντίστοιχους καταλύτες. Οι καταλύτες Ziegler-Natta είναι συστήματα αποτελούμενα από αλκύλια μετάλλων των ομάδων I και III και αλογονίδια ή και άλλα παράγωγα πολυσθενών μετάλλων των ομάδων IV-VIII. Επειδή είναι πολύ ευαίσθητοι έναντι του ύδατος, εφαρμόζονται υπό άνυδρες συνθήκες.

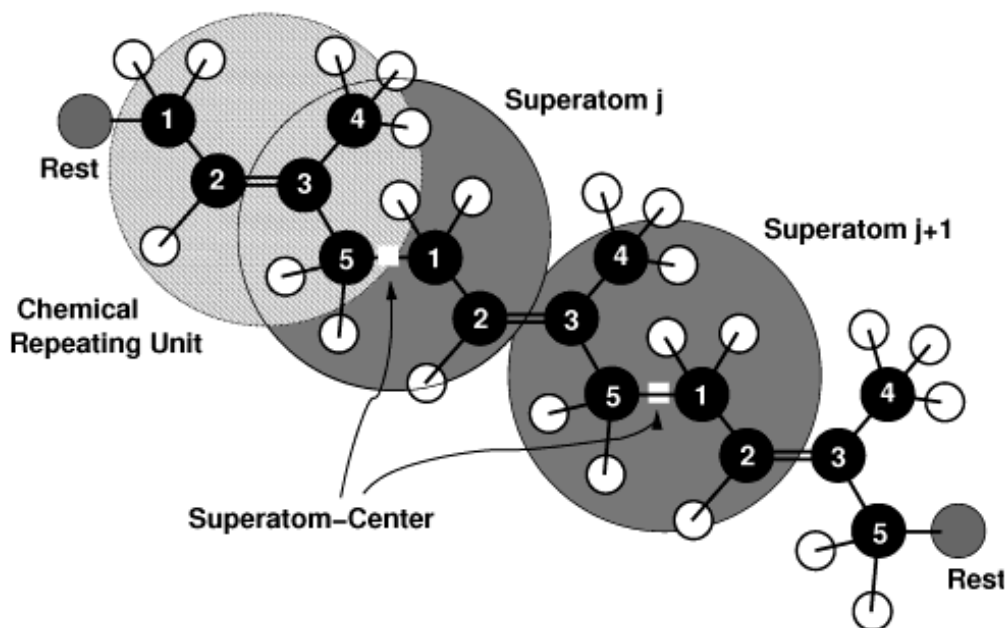


Εικ. 6.2. πολυμερισμός Ziegler-Natta (ZN)

Το μόριο του cis-1,4-Polyisoprene αποτελείται από ποικίλες αλυσίδες, οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω ασθενών αλληλεπιδράσεων van der Waals και η δομή του είναι τέτοια (coiled structure), που του επιτρέπει να τεντωθεί σαν ελατήριο, παρουσιάζοντας εξαιρετικές ελαστικές ιδιότητες.



Εικ. 6.3. Ενιαίο ατομικό μοντέλο πολυισοπρενίου. Πέντε διαφορετικοί τύποι ατόμων άνθρακα υπάρχουν στο μονομερές και συμβολίζονται ως a, b, c, d, e ενώ υπάρχουν και τέσσερις διαφορετικοί τύποι δεσμών C-H που ορίζονται σύμφωνα με τον τύπο του ατόμου άνθρακα. Σε κάθε ένα από τα πέντε κέντρα του μονομερούς, αποδίδεται ένα διαφορετικό μοριακό δυναμικό αλληλεπίδρασης. Η αρίθμηση των ατόμων που παρουσιάζεται στο σχήμα χρησιμοποιείται για να περιγραφούν η γωνίες των δεσμών καθώς και οι τιμές του μήκους των δεσμών.



Εικ. 6.4. Χαρτογράφηση της αναπαράστασης του cis-1,4-πολυ-(ισοπρενίου) από το ατομικό στο μεσοσκοπικό επίπεδο. Κάθε επαναλαμβανόμενη χημική μονάδα εκπροσωπείται από ένα υπερ-άτομο, στα πλαίσια του αδροποιημένου μοντέλου προσομοίωσης [111].

6.2. Δεδομένα και υπολογισμοί που αφορούν την πολυμερική μήτρα.

6.2.1 Υπολογισμός παραμέτρων στο μεσοσκοπικό επίπεδο.

Το μοριακό βάρος του πολυμερούς του πολυισοπρενίου, είναι αποτέλεσμα του μοριακού βάρους των επιμέρους επαναλαμβανόμενων στοιχείων που το αποτελούν, δηλαδή του μοριακού βάρους του μονομερούς του ισοπρενίου καθώς και του βαθμού του πολυμερισμού.

Το μονομερές ισοπρενίου έχει μοριακό βάρος $M_{r_{isoprene}} = 68,12 \text{ g/mol}$ [112]. Όσον αφορά τους σκελετικούς δεσμούς l του μονομερούς του ισοπρενίου, ο απλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα έχει μήκος περίπου $1,54\text{\AA}$ ενώ ο διπλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα έχει μήκος $1,33\text{\AA}$ [111]. Επίσης η γωνία ανάμεσα σε δύο απλούς διαδοχικούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα εκτιμώνται μεταξύ των τιμών $112,7^\circ$ - $115,4^\circ$ [111]. Επομένως σε καλή προσέγγιση η μέση γωνία μεταξύ των απλών διαδοχικών δεσμών άνθρακα-άνθρακα για το μονομερές του ισοπρενίου θεωρείται $\theta \cong 114^\circ$ Το μέτρο δυσκαμψίας του πολυμερούς του πολυισοπρενίου θεωρώντας ως αναφορά το μήκος του απλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα του ισοπρενίου είναι $C_n \cong C_\infty$ (stiffness) $\cong 5$ [113].

Μια πραγματική αλυσίδα πολυισοπρενίου έχει μέση απ' άκρο εις άκρο απόσταση ίση με:

$$\langle R_N^2 \rangle = C_\infty N l^2$$

όπου N ο αριθμός των απλών σκελετικών δεσμών άνθρακα-άνθρακα, l το μήκος του απλού σκελετικού δεσμού και C_∞ το μέτρο της δυσκαμψίας του πολυμερούς.

Το μήκος της πραγματικής αλυσίδας σε πλήρη έκταση είναι:

$$L = R_{N_{max}} = N l \sin \frac{\theta}{2}$$

όπου θ η γωνία ανάμεσα σε δύο απλούς διαδοχικούς σκελετικούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα.

Τα μεγέθη αυτά σύμφωνα με την αντιστοίχιση του Kuhn θα πρέπει να είναι ίσα ανάμεσα στην πραγματική και την ισοδύναμη αλυσίδα τυχαίας διαδρομής.

Συνεπώς θα ισχύει ότι:

$$L_{ideal} = L_{real} \Rightarrow nb = Nl \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

και

$$\langle R_n^2 \rangle_{(ideal)} = \langle R_N^2 \rangle_{(real)} \Rightarrow nb^2 = C_\infty Nl^2$$

Επομένως από την αντιστοίχιση μεταξύ της πραγματικής αλυσίδας του πολυισοπρενίου και της ιδανικής ισοδύναμης αλυσίδας, προκύπτει ότι το μήκος του στατιστικού στοιχείου της ισοδύναμης αλυσίδας, δηλαδή το μήκος $Kuhn$ είναι $b=0,92nm$ τιμή που σε καλή προσέγγιση συμφωνεί με την αντίστοιχη του Hanson[114]. Το μήκος $Kuhn$ αποτελεί το ελάχιστο μήκος για το οποίο η ιδανική αλυσίδα θεωρείται ότι υπακούει στο μοντέλο του τυχαίου περιπάτου. Στην παρούσα εργασία εισάγεται μεγαλύτερος βαθμός αδροποίησης των στατιστικών στοιχείων της ιδανικής αλυσίδας με στόχο την αποτελεσματικότερη σύγκριση των μεγεθών που αφορούν το πολυμερές με την ακτίνα των νανοσωματιδίων που εντάσσονται στο τήγμα. Πιο συγκεκριμένα, το μήκος $Kuhn$ θεωρείται $b=1,2nm$ και η ισοδυναμία ανάμεσα στην πραγματική αλυσίδα πολυισοπρενίου και την ισοδύναμη ιδανική αλυσίδα ανέρχεται στα περίπου 5 μονομερή ισοπρενίου ανά τμήμα $Kuhn$. Η εισαγωγή μεγαλύτερης αδροποίησης των αλυσίδων του πολυμερούς δεν επιφέρει τελικά καμία αλλοίωση στις παραδοχές του μοντέλου που ακολουθείται.

Γνωρίζοντας ότι $\rho_{PI} = 0,93g/cm^3$ [115] η πυκνότητα του πολυισοπρενίου που αντιστοιχεί στην υψηλή θερμοκρασία του τήγματος, οι μονομερικές ομάδες ανά μονάδα όγκου θα είναι:

$$\rho_{\{monomers\}} = \frac{\rho_{PI}}{Mr_{isoprene}} = 0,013652 \text{ mol/cm}^3 = 13.652 \text{ mol/m}^3$$

Ένα μακροσκοπικό σύστημα πολυισοπρενίου, περιέχει $N_A = 6,0221415 \cdot 10^{23}$ μονομερικές ομάδες ανά mol. Επομένως μπορεί να πραγματοποιηθεί ο υπολογισμός της αριθμητικής πυκνότητας μονομερικών ομάδων ισοπρενίου, η οποία θα εκφράζει τον αριθμό των πραγματικών μονομερών ισοπρενίου ανά nm^3 και χρησιμοποιείται ως βάση για τους υπολογισμούς πυκνότητας στο μεσοσκοπικό επίπεδο.

$$\begin{aligned} \rho_{n\{monomers\}} &= N_A \cdot \rho_{\{monomers\}} = 82.214,27 \cdot 10^{23} \frac{\text{monomers}}{\text{m}^3} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \rho_{n\{monomers\}} = 82.214,27 \cdot 10^{-4} \frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \rho_{n\{monomers\}} = 8,221427 \frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \rho_{n\{monomers\}} = 8,2 \frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3} = 8,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{monomers}}{\text{\AA}^3} \\ &\Rightarrow \rho_{n\{monomers\}} = \rho_n = 1,64 \cdot 10^{-3} \frac{\text{segments}}{\text{\AA}^3} \end{aligned}$$

6.2.2 Υπολογισμός ακτίνας μεσοσκοπικού σφαιρικού κέντρου αλληλεπίδρασης r_b :

Τα στατιστικά στοιχεία της πολυμερικής μήτρας, θεωρούνται ότι αλληλεπιδρούν με τα νανοσωματίδια, ως σημειακά κέντρα αλληλεπίδρασης. Σε κάθε σημειακό κέντρο αλληλεπίδρασης, συμπυκνώνεται το σύνολο των πραγματικών κέντρων αλληλεπίδρασης, του αριθμού των μονομερών, που αντιστοιχούν στο στατιστικό στοιχείο της πραγματικής αλυσίδας, με αποτέλεσμα τα κέντρα αλληλεπίδρασης να θεωρούνται ως «ισοδύναμα πολυμερικά σωματίδια» συγκεκριμένης φύσης και ακτίνας.

Για την επιμέρους εφαρμογή της θεωρίας του Hamaker, θεωρείται σφαίρα αλληλεπίδρασης ακτίνας r_b ενός μεσοσκοπικού σφαιρικού κέντρου αλληλεπίδρασης, τέτοια ώστε η πυκνότητα των κέντρων αλληλεπίδρασης στη σφαίρα, να είναι ίση με την πυκνότητα κέντρων αλληλεπίδρασης στο τήγμα.

Η ακτίνα αυτή επιλέχτηκε ώστε ο όγκος της αντίστοιχης σφαίρας $\frac{4}{3}\pi r_b^3$, να ισοδυναμεί με τον όγκο ανά μήκος $Kuhn$ του καθαρού πολυμερούς, όπως υπολογίστηκε από τη μάζα που αντιστοιχεί σε ένα μήκος $Kuhn$ και την πειραματική εκτίμηση της πυκνότητας μάζας.

Τελικά υπολογίζεται η ακτίνα του $Kuhn$ segment r_b , ώστε η πυκνότητα των κέντρων αλληλεπίδρασης να είναι ίση με $\rho_n = 8,2 \frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3}$.

$$\rho_{sph} = 8,2 \frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3} = \frac{5}{\left(\frac{4}{3}\pi r_b^3\right)} \frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3} \Rightarrow r_b = 5,26 \text{ \AA}$$

6.2.3. Υπολογισμός της παραμέτρου συμπιεστότητας κ_o :

Η παράμετρος κ_o εισάγει την περιγραφή της συμπιεστότητας στο μεσοσκοπικό μοντέλο. Για 5 μονομερή ανά $Kuhn$ segment και μήκος $Kuhn$ $b = 1,2 \text{ nm}$,

$$\rho_n = 8,2 \frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3} \Rightarrow \rho_n = 82.214,27 \cdot 10^{23} \frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3}, \quad \kappa_\tau = 5 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1} \text{ }^{15} [116],$$

$$\kappa_B = 1,38064 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 1,38064 \cdot 10^{-23} \frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{K}} \text{ και θερμοκρασία } T = 500\text{K}$$

Επομένως σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα υπολογίζεται η μακροσκοπικά παρατηρούμενη συμπιεστότητα του μεσοσκοπικού μοντέλου:

$$\kappa_o = \frac{1}{\kappa_\tau \cdot \rho_n \cdot \kappa_B T} = 35,239 [\text{monomers}]^{-1} = 176,195 [\text{segments}]^{-1}$$

¹⁵ (1 bar = $1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$)

6.3. Υπολογισμός παραμέτρων Αλληλεπίδρασης των στοιχείων του συστήματος:

6.3.1. Υπολογισμός των κέντρων αλληλεπίδρασης του μονομερούς ισοπρενίου.

Παράμετροι δυναμικού αλληλεπίδρασης L-J κέντρων αλληλεπίδρασης:

Πίνακας 6.1. Κέντρα αλληλεπίδρασης του μονομερούς του ισοπρενίου.

	C_{sp2}	C_{sp3}	H
(A)	0	1	2
(B)	0	1	3
(Γ)	1	0	0
(Δ)	1	0	1
(E)	0	1	2
Συνολικά	2	3	8

Δηλαδή, για το μονομερές του ισοπρενίου θα ισχύει ότι υπάρχουν :

$$2 \text{ κέντρα } L-J \text{ του είδους } C_{sp2} \rightarrow 10 \text{ κέντρα } L-J \text{ είδους } \frac{"C_{sp2}"}{\text{segment}}$$

$$3 \text{ κέντρα } L-J \text{ του είδους } C_{sp3} \rightarrow 15 \text{ κέντρα } L-J \text{ είδους } \frac{"C_{sp3}"}{\text{segment}}$$

$$8 \text{ κέντρα } L-J \text{ του είδους } H \rightarrow 40 \text{ κέντρα } L-J \text{ είδους } \frac{"H"}{\text{segment}}$$

Για το μονομερές του ισοπρενίου ισχύει ότι $\rho_n = 8,2 \frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3}$ και 5 μονομερή ανά Kuhn segment, επομένως:

$$\rho_{C_{sp2}}^{melt} = 2 \cdot \left(\frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3} \right) = 2 \rho_n = 2 \cdot 8,2 \left(\frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3} \right) = 16,4 \frac{\text{κέντρα } L-J}{\text{nm}^3}$$

$$\rho_{C_{sp3}}^{melt} = 3 \cdot \left(\frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3} \right) = 3 \cdot \rho_n = 3 \cdot 8,2 \left(\frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3} \right) = 24,6 \frac{\text{κέντρα } L-J}{\text{nm}^3}$$

$$\rho_H^{melt} = 8 \cdot \left(\frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3} \right) = 8 \cdot \rho_n = 8 \cdot 8,2 \left(\frac{\text{monomers}}{\text{nm}^3} \right) = 65,6 \frac{\text{κέντρα } L-J}{\text{nm}^3}$$

6.3.2. Υπολογισμός σταθερών Hamaker.

Για την περίπτωση αλληλεπίδρασης μεταξύ νανοσωματιδίων i και j , η εισαγωγή των παραμέτρων Lennard-Jones είναι άμεση. Στην περίπτωση αλληλεπίδρασης νανοσωματιδίου-νανοσωματιδίου όπου εμπλέκονται όμοια κέντρα αλληλεπίδρασης και πιο συγκεκριμένα του οξυγόνου της πυριτίας εισάγεται η σταθερά $A_{ij} = 4\pi^2 \varepsilon_{L-J_{ij}} \rho^2 \sigma_{L-J_{ij}}^6 [J]$ όπου $\varepsilon_{L-J_{ij}}$ και $\sigma_{L-J_{ij}}$ οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που περιγράφουν το δυναμικό που αναπτύσσεται ανάμεσα στα κέντρα αλληλεπίδρασης των

νανοσωματιδίων και ρ η πυκνότητα που χαρακτηρίζει το συγκεκριμένο είδος κέντρου αλληλεπίδρασης, δηλαδή του οξυγόνου της πυριτίας.

Στην περίπτωση που στην αλληλεπίδραση συμμετέχουν και πολυμερικά στοιχεία, πρέπει να εισαχθούν στο ολοκληρωμένο δυναμικό, οι παράμετροι αλληλεπίδρασης των πραγματικών μονομερών από τα οποία συνίσταται, καθώς κάθε μονομερές είναι πιθανό να αποτελείται από περισσότερα του ενός κέντρα αλληλεπίδρασης.

Πίνακας 6.2. Αριθμητικές τιμές των παραμέτρων ϵ και σ και της πυκνότητας των κέντρων αλληλεπίδρασης L-J.

Είδος κέντρου αλληλεπίδρασης	ϵ (J) [111]	σ (Å) [111]	$\rho_{melt} \left(\frac{\text{ΚέντραL-J}}{\text{Å}^3} \right)$
"C _{sp2} "	$5.197 \cdot 10^{-22}$	3,21	$16,4 \cdot 10^{-3}$
"C _{sp3} "	$5.197 \cdot 10^{-22}$	3,11	$24,6 \cdot 10^{-3}$
"H"	$3.635 \cdot 10^{-22}$	2,4	$65,6 \cdot 10^{-3}$

Πίνακας 6.3. Στοιχεία για το οξυγόνο της πυριτίας [117-119].

ϵ_o (J)	$3,1755 \cdot 10^{-21}$
σ_o (Å)	3
$\rho_{melt-ox} \left(\frac{\text{ΚέντραL-J}}{\text{Å}^3} \right)$	$2,68 \cdot 10^{-2}$

Για τα νανοσωματίδια πυριτίας, η πυκνότητα κέντρων αλληλεπίδρασης οξυγόνου στο νανοσωματίδιο [117][118], καθώς και οι παράμετροι Lennard-Jones των κέντρων αλληλεπίδρασης των ατόμων του οξυγόνου [118][119], παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα. Θεωρείται ότι, η αλληλεπίδραση της πυριτίας με τα πολυμερικά μόρια στηρίζεται αποκλειστικά στην αλληλεπίδραση των ατόμων του οξυγόνου. Τα άτομα του πυριτίου δεν συμμετέχουν καθόλου στις αλληλεπιδράσεις [120].

Πίνακας 6.4. Αποτελέσματα των υπολογισμών των σταθερών Hamaker των κέντρων αλληλεπίδρασης του μονομερούς του ισοπρενίου και του οξυγόνου της πυριτίας.

Σταθερές Hamaker των κέντρων αλληλεπίδρασης του μονομερούς του ισοπρενίου και του οξυγόνου της πυριτίας	
$A_{C_{sp2}} = 4\pi^2 \epsilon_{C_{sp2}} \left(\rho_{C_{sp2}} \cdot \sigma_{C_{sp2}}^3 \right)^2 = 0,603099 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{C_{sp3}} = 4\pi^2 \epsilon_{C_{sp3}} \left(\rho_{C_{sp3}} \cdot \sigma_{C_{sp3}}^3 \right)^2 = 1,1222 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
$A_H = 4\pi^2 \epsilon_H \left(\rho_H \cdot \sigma_H^3 \right)^2 = 1,17895 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_O = 4\pi^2 \epsilon_o \left(\rho_o \cdot \sigma_o^3 \right)^2 = 6,5573 \cdot 10^{-20} \text{ J}$

Πίνακας 6.5. Αποτελέσματα των υπολογισμών των συνδυαστικών σταθερών Hamaker των κέντρων αλληλεπίδρασης του μονομερούς του ισοπρενίου.

Συνδυαστικές σταθερές Hamaker, των κέντρων αλληλεπίδρασης του μονομερούς του ισοπρενίου.	
$A_{C_{sp2}-C_{sp3}} = \sqrt{A_{C_{sp2}} \cdot A_{C_{sp3}}} = 0,82267 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{C_{sp2}-H} = \sqrt{A_{C_{sp2}} \cdot A_H} = 0,84322 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
$A_{C_{sp3}-H} = \sqrt{A_{C_{sp3}} \cdot A_H} = 1,15023 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{C_{sp2}-C_{sp2}} = \sqrt{A_{C_{sp2}} \cdot A_{C_{sp2}}} = A_{C_{sp2}} = 0,603099 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
$A_{C_{sp3}-C_{sp3}} = \sqrt{A_{C_{sp3}} \cdot A_{C_{sp3}}} = A_{C_{sp3}} = 1,1222 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{H-H} = \sqrt{A_H \cdot A_H} = A_H = 1,17895 \cdot 10^{-20} \text{ J}$

Πίνακας 6.6. Αποτελέσματα των υπολογισμών των συνδυαστικών σταθερών Hamaker των κέντρων αλληλεπίδρασης του μονομερούς του ισοπρενίου και του οξυγόνου της Πυριτίας.

Συνδυαστικές σταθερές Hamaker, των κέντρων αλληλεπίδρασης του μονομερούς του ισοπρενίου και του οξυγόνου της Πυριτίας.	
$A_{O-C_{sp^2}} = \sqrt{A_O \cdot A_{C_{sp^2}}} = 1,199 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{O-H} = \sqrt{A_O \cdot A_H} = 2,7804 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
$A_{O-C_{sp^3}} = \sqrt{A_O \cdot A_{C_{sp^3}}} = 2,7126 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{O-O} = \sqrt{A_O \cdot A_O} = A_O = 6,5573 \cdot 10^{-20} \text{ J}$

Και τελικά από το σύνολο των υπολογισμών προκύπτει ότι:

Η σταθερά Hamaker των κέντρων αλληλεπίδρασης του οξυγόνου της πυριτίας, υπολογίζεται ίση με $A_{O-O} = 6,5573 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 6,56 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ αριθμητική τιμή που σε καλή προσέγγιση συμπίπτει, με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές $A_{O-O}^{experimental} = 6,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ [84][121][122].

Επίσης για το πολυμερικό τήγμα του Πολυισοπρενίου, προκύπτει ότι: $A_{PI} = 5,72 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ και το αποτέλεσμα αυτό, συμφωνεί σε καλή προσέγγιση με την αντίστοιχη τιμή που εκτιμάται πειραματικά για το Πολυισοπρένιο $A_{PI}^{experimental} = 5,99 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ [85-87].

Αποτελέσματα Υπολογιστικής Μελέτης:**Σύνοψη:**

Στόχος του παρόντος αδροποιημένου μοντέλου, είναι η περιγραφή της δομής, καθώς και των αλληλεπιδράσεων των νανοσωματιδίων εντός του πολυμερικού τήγματος σε μεσοσκοπική κλίμακα μήκους. Η μελέτη πραγματοποιείται μέσω δειγματοληψίας Monte Carlo, με γνώμονα τις παραμέτρους που αφορούν την ακτίνα των νανοσωματιδίων, τον ενεργό όγκο τους, την αρχική απόστασή τους και τη θερμοκρασία του συστήματος.

Στο πρώτο υπολογιστικό μέρος της μεταπτυχιακής εργασίας μελετάται η περίπτωση συστήματος, καθαρού πολυμερικού τήγματος, μη σταυροδεσμευμένου Πολυισοπρενίου, απουσία νανοσωματιδίων, με σκοπό την εξακρίβωση της αποτελεσματικής εξισορρόπησης του συστήματος. Στο στάδιο αυτό, εκτελούνται προσομοιώσεις για καθαρό τήγμα, μοριακού βάρους από 10.000 g/mol έως 100.000 g/mol. Επίσης πραγματοποιούνται προσομοιώσεις για περιπτώσεις συστημάτων που περιέχουν ένα νανοσωματίδιο εντός της πολυμερικής μήτρας, με στόχο τη μελέτη της δομής του πολυμερικού τήγματος πλησίον του νανοσωματιδίου. Οι προσομοιώσεις αυτές διεξάγονται για ένα εύρος μοριακών βαρών του πολυμερικού τήγματος, μεταξύ των τιμών 10.000 g/mol έως 100.000 g/mol και η ακτίνα του νανοσωματιδίου επιλέγεται ίση με 7,5 και 10nm, καθώς αυτές οι τιμές ακτίνας νανοσωματιδίων παρουσιάζουν βιομηχανικό ενδιαφέρον. Μελετώνται ακόμα και συστήματα πολυμερούς μοριακού βάρους 50.000 g/mol, στα οποία πραγματοποιείται προσθήκη πέντε, δέκα και δεκαπέντε νανοσωματιδίων ακτίνας 7,5nm, με στόχο την μελέτη της ορθής εξισορρόπησης του συστήματος.

Στο δεύτερο μέρος της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιούνται προσομοιώσεις, που αφορούν σύστημα πολυμερικού τήγματος παρουσία δύο νανοσωματιδίων. Νανοσωματίδια ακτίνας 2nm, εισάγονται σε πολυμερικό τήγμα μοριακού βάρους 50.000g/mol και η μεταξύ τους από κέντρο σε κέντρο απόσταση ορίζεται από τα 4,02nm, όπου τα δύο νανοσωματίδια θεωρούνται ότι βρίσκονται σε επαφή, έως τα 4,7nm. Η θερμοκρασία του συστήματος τίθεται σταθερή στους 500K. Στην περίπτωση αυτή στόχο αποτελεί η μελέτη της αλληλεπίδρασης των δύο νανοσωματιδίων εντός του πολυμερικού τήγματος. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται η συμπεριφορά των νανοσωματιδίων εντός της πολυμερικής μήτρας και ειδικότερα η τάση τους προς συσσωμάτωση ή απομάκρυνση του ενός από το άλλο. Οι προσομοιώσεις για τα παραπάνω συστήματα, εκτελούνται σε δύο εκδοχές της παραμέτρου Hamaker. Σε πρώτη περίπτωση, οι προσομοιώσεις πραγματοποιούνται με την Ενεργή (Effective) σταθερά Hamaker και στη δεύτερη περίπτωση με την «Υπό κενό» (Vacuum) σταθερά Hamaker.

Μέρος πρώτο:

Διερεύνηση της αποτελεσματικής εξισορρόπησης και των χαρακτηριστικών της δομής, των προσομοιωμένων συστημάτων και έλεγχος της απόδοσης του υπολογιστικού μοντέλου.

Αρχικά για καθαρό πολυμερικό τήγμα, για τα επιλεγμένα μοριακά βάρη που προσομοιώνονται, παρουσιάζονται το διάγραμμα της Μέσης Τετραγωνικής Μετατόπισης του Κέντρου Μάζας των αλυσίδων (Center-of-Mass Mean Square Displacement –MSD-), καθώς και το διάγραμμα που αφορά τη Διαμοριακή Συνάρτηση Κατανομής Ζευγών, μεταξύ των πολυμερικών τμημάτων $g_{inter}(r)$, η οποία χαρακτηρίζει τη μοριακή στοιβασία (molecular packing), του προσομοιούμενου συστήματος.

Επίσης, παρουσιάζεται το διάγραμμα της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (Autocorrelation Function – ACF-), συναρτήσει του αριθμού των απεικονίσεων της προσομοίωσης, δηλαδή το πόσο γρήγορα ένα μοναδιαίο διάνυσμα προσανατολισμένο παράλληλα με το απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα της αλυσίδας αποσυσχετίζεται. Το διάγραμμα της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης, πραγματοποιείται έχοντας ως κριτήριο σύγκρισης το μοριακό βάρος των συστημάτων που αφορούν καθαρό Πολυμερικό τήγμα.

Για τα συστήματα με προσθήκη ενός ή περισσότερων νανοσωματιδίων εντός του τήγματος σε πρώτο στάδιο προετοιμάζονται αντίστοιχα διαγράμματα με αυτά του συστήματος καθαρού πολυμερούς που στοχεύουν στην επαλήθευση και στην εξασφάλιση της αποτελεσματικής εξισορρόπησης του συστήματος, δηλαδή διαγράμματα που αφορούν στη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (autocorrelation function –ACF-) συναρτήσει του αριθμού των απεικονίσεων της προσομοίωσης. Επιπροσθέτως, στη συγκεκριμένη περίπτωση προσθήκης νανοσωματιδίων εντός της πολυμερικής μήτρας εξάγεται και το διάγραμμα της συνάρτησης του δυναμικού αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερικού τήγματος και νανοσωματιδίου.

Επίσης, για όλα τα προαναφερθέντα συστήματα, που αφορούν συστήματα καθαρού Πολυμερούς και συστήματα Πολυισοπρενίου με προσθήκη ενός ή περισσότερων νανοσωματιδίων πυριτίας, εξάγεται το αντίστοιχο διάγραμμα του Παράγοντα Δομής (Structure factor), το οποίο παρέχει πληροφορίες, για την εσωτερική δομή των πολυμερικών συστημάτων που προσομοιώθηκαν.

Επεξεργασία αποτελεσμάτων προσομοίωσης:

i. Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων (Center-of-mass mean square displacement–MSD-):

Η μέση τετραγωνική μετατόπιση των κέντρων μάζας των αλυσίδων συναρτήσει του αριθμού των απεικονίσεων της προσομοίωσης $\langle [\mathbf{r}_{cm}(i_{cor}) - \mathbf{r}_{cm}(0)]^2 \rangle$ εκφράζεται μέσω της σχέσης:

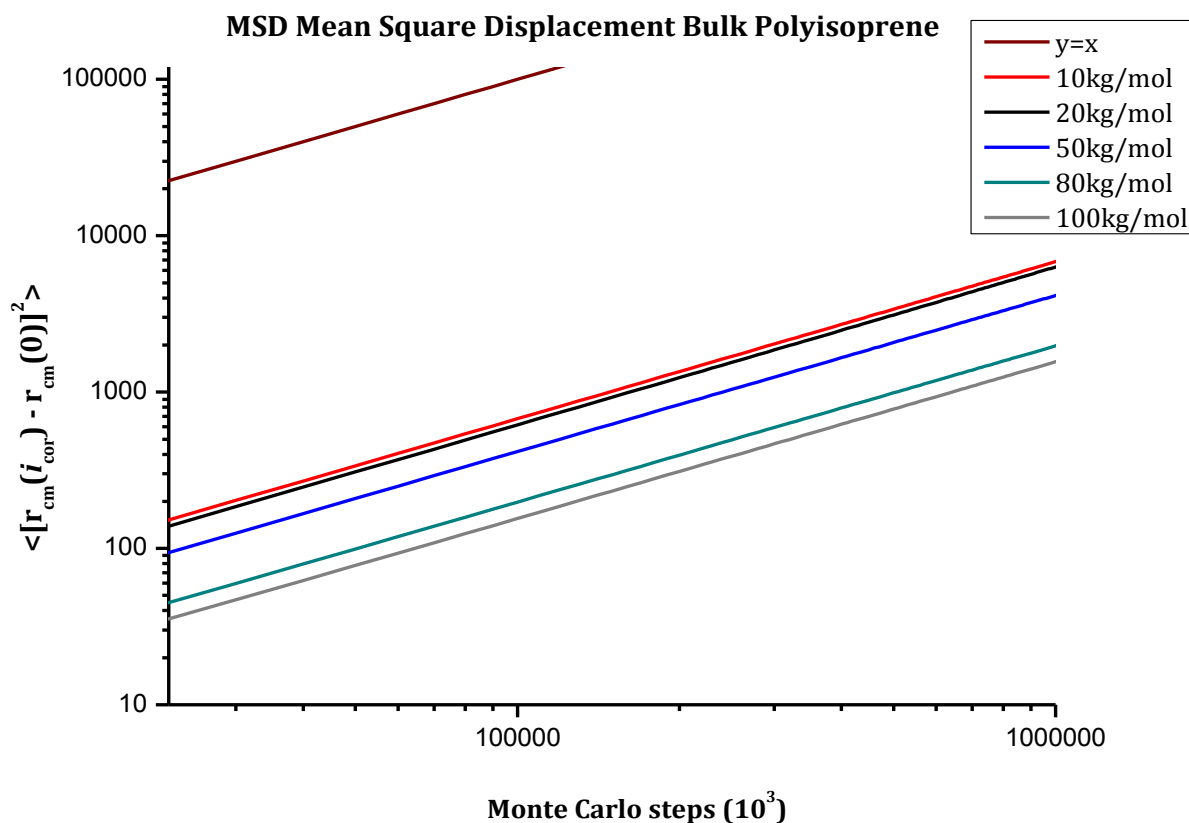
$$MSD = \frac{\sum_{j=1}^{n_p} [\mathbf{r}_{cm}(i_{cor}) - \mathbf{r}_{cm}(0)]^2}{n_p} \quad (7.1)$$

και επιδεικνύει την ικανότητα εξισορρόπησης χαρακτηριστικών, μεγάλης κλίμακας μήκους της πολυμερικής μήτρας.

Σχεδιάζεται το διάγραμμα της μέση τετραγωνικής μετατόπισης των κέντρων μάζας των αλυσίδων, για την περίπτωση Καθαρού Πολυμερικού Τήγματος Πολυισοπρενίου, για τα προσομοιούμενα μοριακά βάρη, μεταξύ 10.000g/mol και 100.000g/mol.

Πίνακας 7.1 Χαρακτηριστικά, συστήματος Καθαρού Πολυισοπρενίου.

Καθαρό τήγμα Πολυισοπρενίου. Διάσταση Κυβικού Κουτιού 60nm, Αριθμός Κελιών Διακριτοποίησης 24, Θερμοκρασία 500K.		
Μοριακό βάρος συστήματος	Αριθμός αλυσίδων τήγματος	Kuhn segments/chain
10.000g/mol	11.808	30
20.000g/mol	5.904	60
50.000g/mol	2.410	147
80.000g/mol	1.508	235
100.000g/mol	1.205	294



Εικ.7.1 Μέση τετραγωνική μετατόπιση των κέντρων μάζας των αλυσίδων σύστημα καθαρού Πολυισοπρενίου. Διάσταση κυβικού κουτιού 60nm, αριθμός κελιών διακριτοποίησης 24, θερμοκρασία 500K.

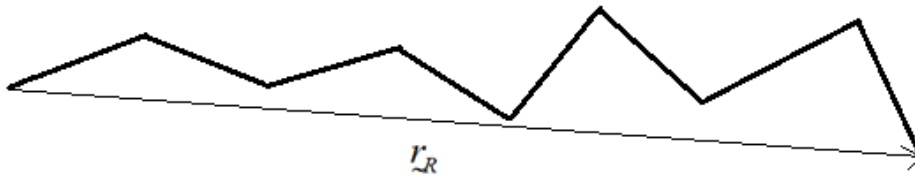
Παρατηρείται ότι η κλίση της καμπύλης της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης των κέντρων μάζας των αλυσίδων, είναι ίδια για όλα τα μοριακά βάρη καθαρού Πολυισοπρενίου που προσομοιώνονται. Όταν οι αλυσίδες του πολυμερικού τήγματος, βρίσκονται σε διαχυτική περιοχή, η συνάρτηση της μέσης τετραγωνικής απόστασης των κέντρων μάζας των αλυσίδων αυξάνεται γραμμικά ως προς το χρόνο και η κλίση της καμπύλης της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης των κέντρων μάζας των αλυσίδων, ισούται με τη μονάδα. Επομένως, διαπιστώνεται ότι όλα τα μοριακά βάρη που προσομοιώνονται, βρίσκονται στη διαχυτική περιοχή. Επιπροσθέτως, παρατηρείται ότι, για μικρότερα μοριακά βάρη καθαρού πολυμερούς, η ευθεία της συνάρτησης της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης βρίσκεται υψηλότερα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συστήματα μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Τα μικρότερα συστήματα τείνουν να διαχέονται ταχύτερα σε σχέση με τα μεγαλύτερα συστήματα. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά στο μοριακό βάρος, τόσο μεγαλύτερη εμφανίζεται και η διαφορά στη διάχυση.

ii. **Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού απ'άκρο σε άκρο διανύσματος (end-to-end vector autocorrelation function -ACF-):**

Μια συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (end-to-end autocorrelation function), αποκαλύπτει το πόσο γρήγορα αποσυσχετίζεται, η τιμή ενός μετρούμενου μεγέθους της προσομοίωσης σε μια απεικόνιση δειγματοληψίας i_{cor} [49]. Παράδειγμα, μπορεί να αποτελέσει η περίπτωση ενός μοναδιαίου

διανύσματος \mathbf{u}_R , $\mathbf{u}_R = \frac{\mathbf{r}_R}{\|\mathbf{r}_R\|}$ προσανατολισμένου παράλληλα με το από άκρο εις άκρο διάνυσμα της

αλυσίδας και πως αυτό αποσυσχετίζεται ως συνάρτηση του αριθμού των απεικονίσεων (δηλ. συναρτήσει του αριθμού των βημάτων Monte Carlo -MC-) της προσομοίωσης. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης αυτή περιγράφεται από τη σχέση $A(i_{cor}) = \langle \mathbf{u}_R(i_{cor}) \cdot \mathbf{u}_R(0) \rangle$ (7.2).



Εικ. 7.2. Το από άκρο εις άκρο διάνυσμα της αλυσίδας.

Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης συγκρίνει μια τυχαία, τρέχουσα απεικόνιση με την αρχική απεικόνιση του συστήματος. Ουσιαστικά αποτελεί το μέτρο της ταχύτητας με την οποία το προσομοιούμενο σύστημα απομακρύνεται από την αρχική απεικόνιση και αποτελεί ένα από τα κριτήρια για την επιβεβαίωση της υπολογιστικής απόδοσης του αλγορίθμου, στην εξισορρόπηση, των υπό μελέτη συστημάτων. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης ενός συστήματος, μπορεί να αποδοθεί γραφικά συναρτήσει του αριθμού των απεικονίσεων i_{cor} της προσομοίωσης. Ο ρυθμός με τον οποίο φθίνει η συνάρτηση $A(i_{cor}) = \langle \mathbf{u}_R(i_{cor}) \cdot \mathbf{u}_R(0) \rangle$ προς το μηδέν αποτελεί ένα μέτρο της ταχύτητας με την οποία το προσομοιωμένο σύστημα, απομακρύνεται από την αρχική του απεικόνιση. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των απεικονίσεων, δηλαδή όσο αυξάνονται τα εκτελούμενα βήματα Monte Carlo, τόσο μειώνεται η συσχέτιση ανάμεσα στην αρχική και την τρέχουσα απεικόνιση. Το σύστημα, χάνει όλο και περισσότερες πληροφορίες για την αρχική του απεικόνιση, έως ότου επιτευχθεί πλήρης αποσυσχέτιση της τελευταίας απεικόνισης από την αρχική. Η σωστή εξισορρόπηση του κάθε προς μελέτη συστήματος εξασφαλίζεται με την πτώση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης στο μηδέν (πλήρης αποσυσχέτιση).

Το πόσο γρήγορα μπορεί να επιτευχθεί αυτή η κατάσταση ισορροπίας εξαρτάται από τη φύση των δοκιμαστικών κινήσεων (trial moves), που εφαρμόζονται κατά την προσομοίωση. Για την εξισορρόπηση των προσομοιούμενων συστημάτων χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός κινήσεων Monte Carlo. Συγκεκριμένα εφαρμόζονται πέντε διαμοριακές κινήσεις (intermolecular moves), οι οποίες αντιμετωπίζουν τις αλυσίδες ως άκαμπτα σώματα με στόχο την ανακατανομή στο χώρο των πολυμερικών αλυσίδων, χωρίς να επηρεαστεί η ενδομοριακή συνδεσιμότητα. Επίσης εφαρμόζονται και τέσσερις ενδομοριακές κινήσεις (intramolecular moves) που διαμορφώνουν την εσωτερική μορφή των αλυσίδων.

Πίνακας 7.2. Ποσοστά αποδοχής κινήσεων Monte Carlo που επιχειρήθηκαν.

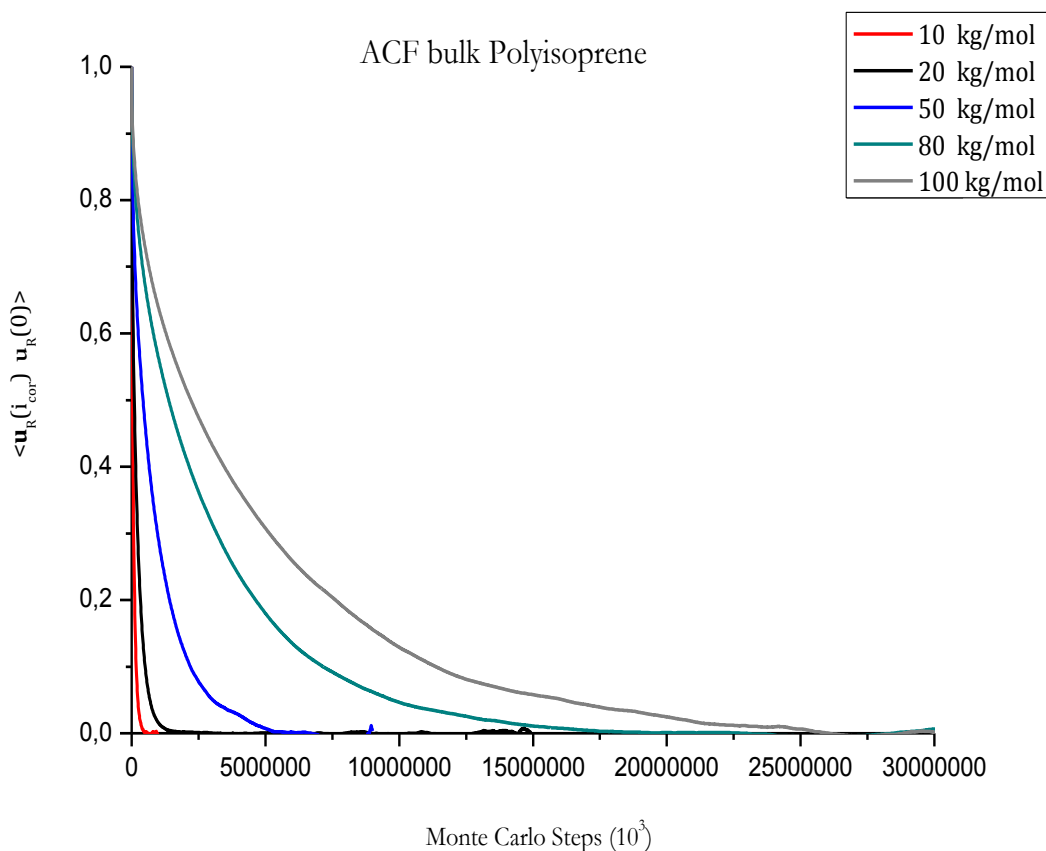
Acceptance rates (%)			
MC move	Pure PI	PI plus silica nanoparticle	
		r=7,5nm	r=10nm
Rigid Translation	$3,96 \cdot 10^{-2}$	$3,67 \cdot 10^{-2}$	$3,61 \cdot 10^{-2}$
Exchange	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$
Reflection	$9,33 \cdot 10^{-5}$	$7,08 \cdot 10^{-6}$	$6,22 \cdot 10^{-6}$
Rigid Rotation	$7,79 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$	$1,61 \cdot 10^{-6}$
Rigid Inversion	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-6}$
Flip	54,25	49,85	47,14
End Rotation	46,40	44,04	42,31
Reptation	23,61	23,28	22,75
Pivot	1,29	1,23	1,20

Αρχικά παρουσιάζεται το διάγραμμα της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού του απ'άκρο εις άκρο διανύσματος, για σύστημα καθαρού Πολυισοπρενίου, με το μοριακό βάρος του πολυμερούς του προσομοιωμένου συστήματος να αποτελεί το γνώμονα σύγκρισης των καμπύλων που προκύπτουν.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης, για συστήματα Πολυμερικού τήγματος με προσθήκη ενός νανοσωματιδίου εντός της πολυμερικής μήτρας. Πραγματοποιείται, όπως και στην περίπτωση του καθαρού Πολυισοπρενίου, σύγκριση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων, όσον αφορά τις καμπύλες της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης, με βάση το μοριακό βάρος που χαρακτηρίζει το κάθε σύστημα, για τις αντίστοιχες περιπτώσεις που αφορούν την ακτίνα του προστιθέμενου νανοσωματιδίου. Στην περίπτωση αυτή πραγματοποιείται επιπλέον σχολιασμός των μεταβολών στις καμπύλες της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης που επιφέρει η παρουσία του νανοσωματιδίου εντός της μήτρας και η εξάρτηση αυτών των μεταβολών, από την ακτίνα του νανοσωματιδίου, που εισάχθηκε στο κάθε προσομοιωμένο σύστημα. Επίσης μελετώνται και περιπτώσεις διαφοροποίησης στον αριθμό των κελιών διακριτοποίησης του κυβικού κουτιού της προσομοίωσης, καθώς και της θερμοκρασίας του συστήματος για σύγκριση και διαπίστωση της σημασίας που διαδραματίζουν οι παράμετροι αυτές στην εξισορρόπηση των προσομοιωμένων συστημάτων.

Τέλος, ακολουθεί το διάγραμμα αυτοσυσχέτισης για συστήματα μοριακού βάρους 50.000g/mol για συστήματα με προσθήκη πέντε, δέκα και δεκαπέντε, δεδομένης ακτίνας, νανοσωματιδίων πυριτίας και σχολιάζεται η επίδραση που επιφέρει ο αριθμός των νανοσωματιδίων που εισάγονται στο πολυμερικό τήγμα για δεδομένο μοριακό βάρος του πολυμερούς και ακτίνα νανοσωματιδίου.

Σύστημα καθαρού πολυισοπρενίου (βλ. Πίνακας 7.1):



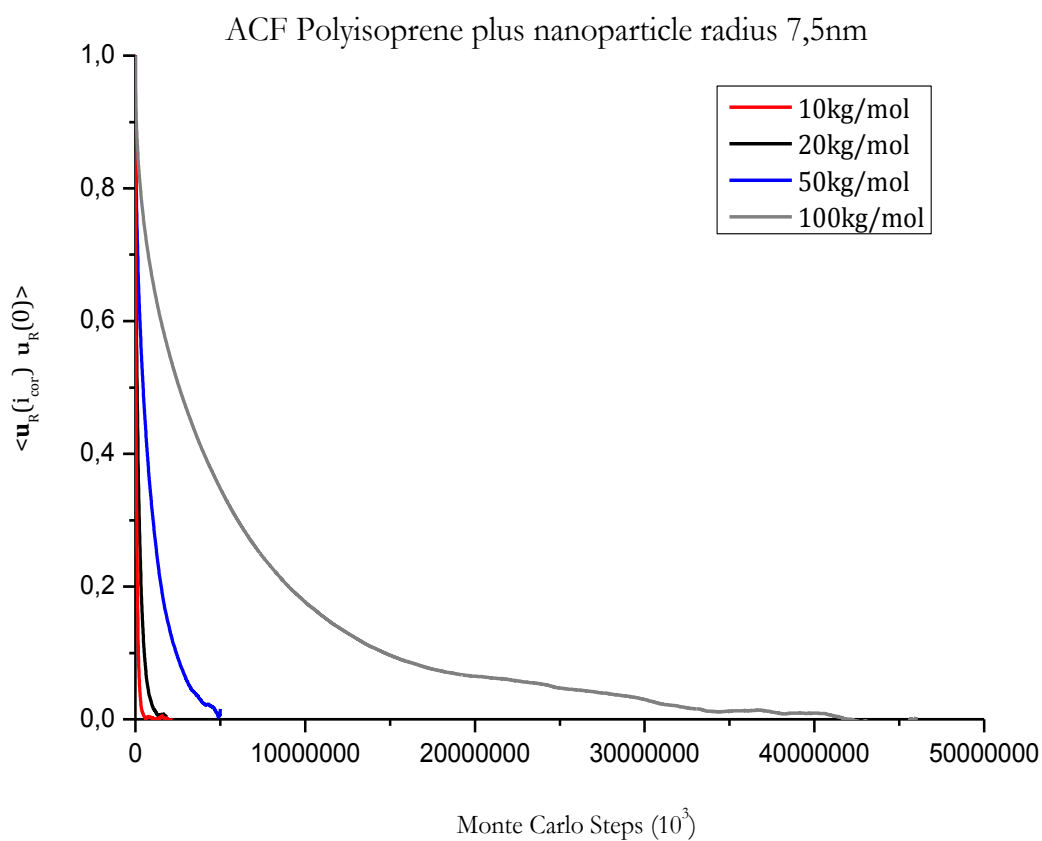
Εικ.7.3. Διάγραμμα Συνάρτησης Αυτοσυσχέτισης, προσανατολισμού του απ'άκρο εις άκρο διανύσματος για σύστημα καθαρού Πολυισοπρενίου. Διάσταση κυβικού κουτιού 60nm. Αριθμός κελιών διακριτοποίησης 24, θερμοκρασία 500K.

Η ταχύτητα με την οποία απομακρύνεται ένα σύστημα από την αρχική απεικόνιση, εξαρτάται από το μέγεθος του συστήματος, δηλαδή από το πλήθος των βαθμών ελευθερίας που χαρακτηρίζουν το σύστημα. Τα μεγαλύτερα συστήματα, τα οποία χαρακτηρίζονται από περισσότερους βαθμούς ελευθερίας απαιτούν και μεγαλύτερο πλήθος απεικονίσεων, έτσι ώστε να χάσει τελικά το σύστημα τη μνήμη της αρχικής του απεικόνισης. Η φθίνουσα συμπεριφορά της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης συναρτήσεως των βημάτων Monte Carlo, διαφέρει, με γνώμονα το μοριακό βάρος των αλυσίδων του πολυμερούς. Παρατηρείται ότι τα συστήματα μικρότερου μοριακού βάρους, παρουσιάζουν ταχύτερο ρυθμό εξισορρόπησης, επιτυγχάνοντας, πλήρη αποσυσχέτιση από την αρχική απεικόνιση, ταχύτερα σε σχέση με τα συστήματα μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Το γεγονός αυτό, οφείλεται στο υψηλό ποσοστό αποδοχής των κινήσεων Monte Carlo (rigid moves), που αντιμετωπίζουν τις αλυσίδες ως στερεά σώματα, στα μικρότερα συστήματα. Για μικρότερα συστήματα, οι κινήσεις αυτές, οδηγούν σε μικρή μεταβολή των διακυμάνσεων της πυκνότητας, χωρίς να επηρεάζεται δραματικά η συνολική ενέργεια του συστήματος. Σε περιπτώσεις μελέτης μεγαλύτερων μορίων οι κινήσεις αυτού του είδους έχουν μικρότερη πιθανότητα αποδοχής, εξαιτίας της τάσης τους για δημιουργία μεγαλύτερων διακυμάνσεων στην πυκνότητα, καθώς την ίδια στιγμή, μεταβάλλεται η θέση ενός μεγάλου αριθμού στατιστικών στοιχείων των αλυσίδων του πολυμερούς. Επομένως, ο όγκος του συστήματος προσομοίωσης, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα της εξισορρόπησης καθώς, συστήματα τα οποία αντιστοιχούν σε μικρότερους υπολογιστικούς όγκους παρουσιάζουν σχετικά γρηγορότερη τάση απομάκρυνσης από την αρχική απεικόνιση, επιτυγχάνοντας συντομότερα την κατάσταση πλήρους αποσυσχέτισης.

Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται προσομοιώσεις για συστήματα Πολυισοπρενίου με προσθήκη ενός νανοσωματιδίου πυριτίας και εν συνεχεία εξάγονται τα διαγράμματα της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης, προσανατολισμού του απ'άκρο εις άκρο διανύσματος, για τα αντίστοιχα συστήματα Πολυισοπρενίου με προσθήκη ενός νανοσωματιδίου ακτίνας 7,5nm και 10nm, με κριτήριο σύγκρισης το Μοριακό Βάρος (g/mol) του πολυμερούς.

Πίνακας 7.3. Χαρακτηριστικά, συστήματος Τήγματος Πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίου 7,5nm.

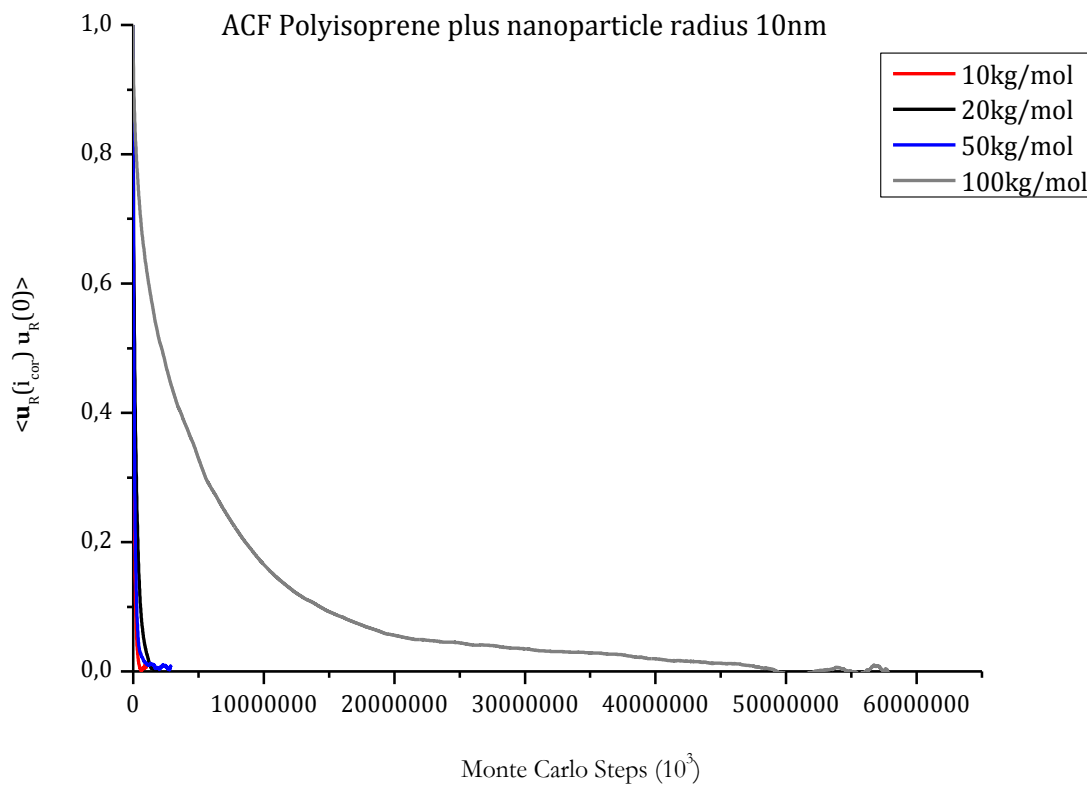
Τήγμα Πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 7,5nm.		
Διάσταση κυβικού κουτιού 60nm, αριθμός κελιών διακριτοποίησης 24, θερμοκρασία 500K.		
Μοριακό βάρος συστήματος	Αριθμός αλυσίδων τήγματος	Kuhn segments
10.000g/mol	11.712	30
20.000g/mol	5.955	60
50.000g/mol	2.391	147
100.000g/mol	1.196	294



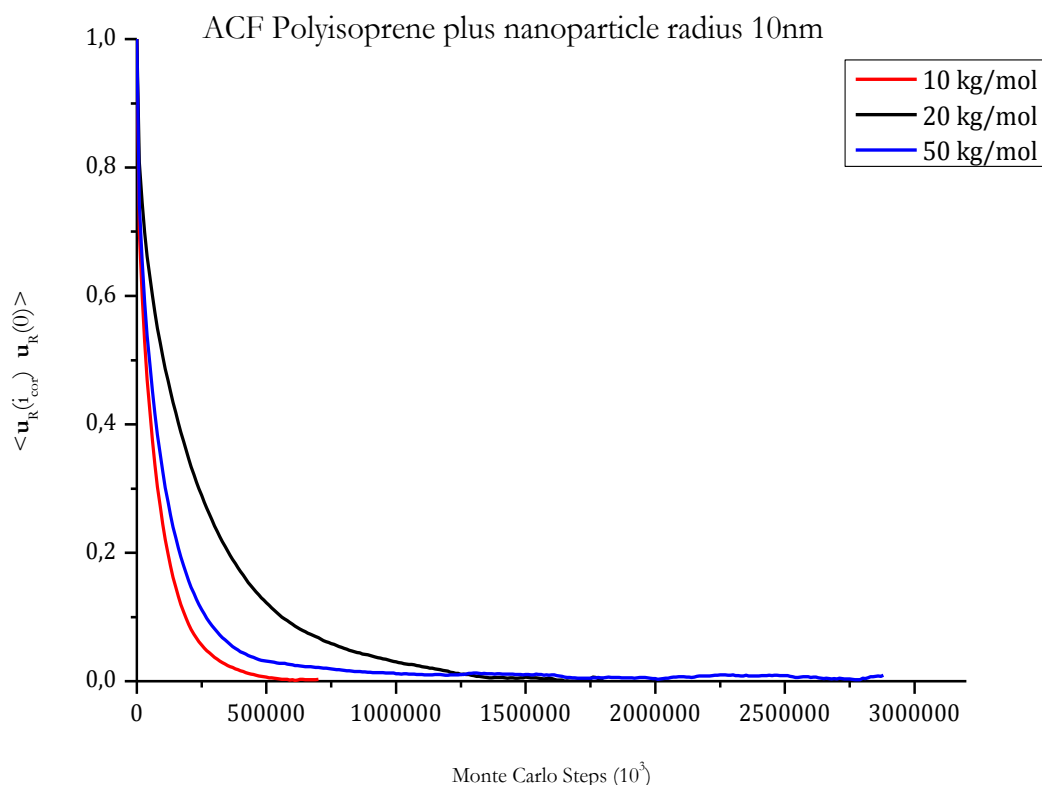
Εικ.7.4. Διάγραμμα Συνάρτησης Αυτοσυσχέτισης, προσανατολισμού του απ'άκρο εις άκρο διανύσματος για σύστημα Πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 7,5nm. Διάσταση κυβικού κουτιού 60nm Αριθμός κελιών διακριτοποίησης 24, θερμοκρασία 500K.

Πίνακας 7.4. Χαρακτηριστικά, συστήματος Τήγματος Πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίου 10nm.

Τήγμα Πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 10nm. Διάσταση κυβικού κουτιού 60nm, αριθμός κελιών διακριτοποίησης 24, θερμοκρασία 500K.		
Μοριακό βάρος συστήματος	Αριθμός αλυσίδων τήγματος	Kuhn segments
10.000g/mol	11.580	30
20.000g/mol	5.790	60
50.000g/mol	2.364	147
100.000g/mol	1.182	294



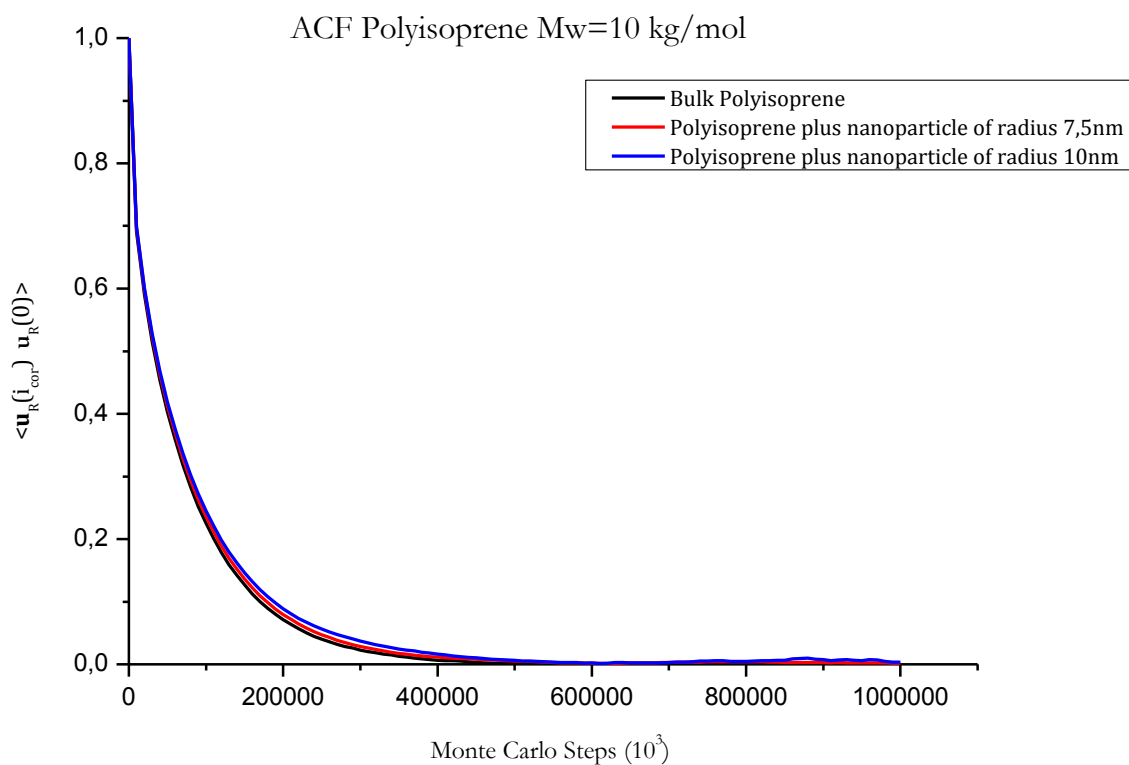
Εικ.7.5. Διάγραμμα Συνάρτησης Αυτοσυσχέτισης, προσανατολισμού του απ'άκρο εις άκρο διανύσματος για σύστημα Πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 10nm. Διάσταση κυβικού κουτιού 60nm, αριθμός κελιών διακριτοποίησης 24, θερμοκρασία 500K.



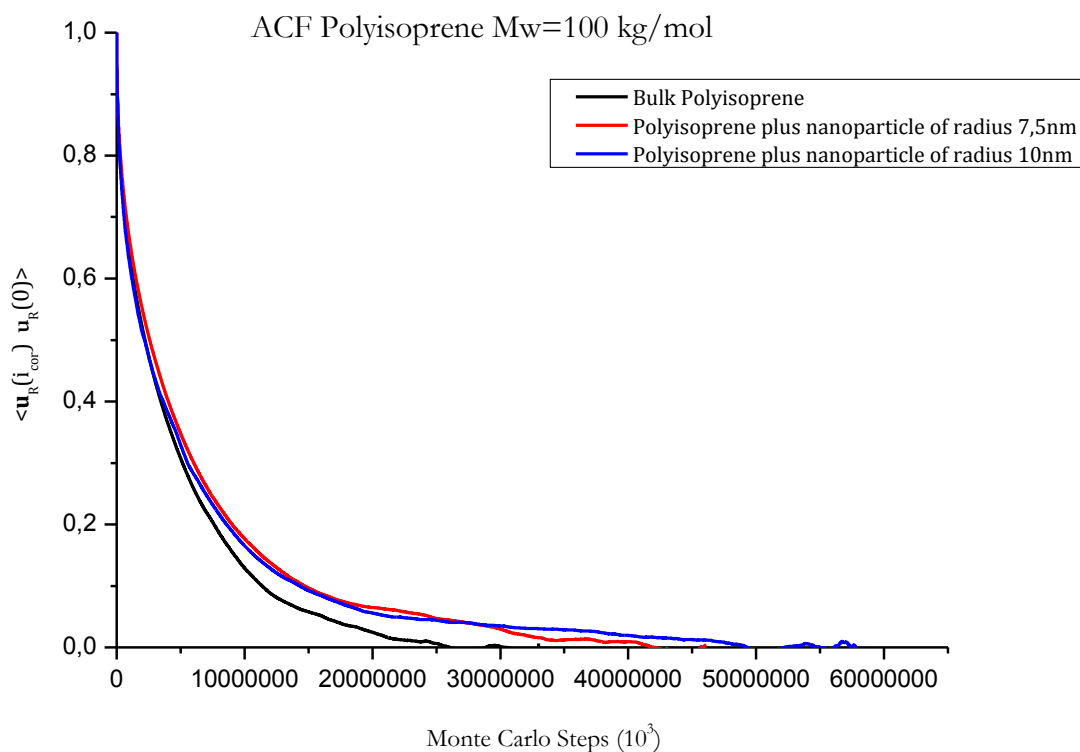
Εικ.7.6. Λεπτομέρεια Διαγράμματος Συνάρτησης Αυτοσυσχέτισης, προσανατολισμού του απ'άκρο εις άκρο διανύσματος για σύστημα Πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 10nm. Διάσταση κυβικού κουτιού 60nm, αριθμός κελιών διακριτοποίησης 24, θερμοκρασία 500K.

Στα διαγράμματα της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού του απ'άκρο εις άκρο διανύσματος για συστήματα Πολυισοπρενίου με προσθήκη ενός νανοσωματιδίου ακτίνας 7,5nm και 10nm αντίστοιχα, με κριτήριο σύγκριση το Μοριακό Βάρος (kg/mol) του πολυμερούς που προσομοιώθηκε κάθε φορά, παρατηρείται ότι: τα συστήματα μικρότερου μοριακού βάρους, παρουσιάζουν μεγαλύτερο ρυθμό εξισορρόπησης και τείνουν να επιτυγχάνουν συντομότερα πλήρη αποσυσχέτιση από την αρχική απεικόνιση. Αντίθετα για τις πολύ μεγάλες αλυσίδες η αποσυσχέτιση είναι βραδύτερη. Επίσης διαπιστώνεται ότι η παρουσία νανοσωματιδίου στο πολυμερικό τήγμα αποτελεί παράγοντα επιβράδυνσης της αποσυσχέτισης. Επιπροσθέτως, όσο μεγαλύτερη είναι η ακτίνα του νανοσωματιδίου που προστίθεται στο τήγμα, τόσο εντονότερη παρουσιάζεται η επιβράδυνση της αποσυσχέτισης. Ειδικότερα σε περιπτώσεις πολύ μεγάλων αλυσίδων (100kg/mol) η αποσυσχέτιση εμφανίζεται εξαιρετικά βραδεία. Σε αυτήν την περίπτωση η επιβράδυνση της αποσυσχέτισης είναι εντονότερη καθώς οφείλεται στο συνδυασμό δυο παραγόντων. Αφενός στη μικρότερη πιθανότητα αποδοχής των κινήσεων Monte Carlo που χαρακτηρίζει τα μεγάλα συστήματα και αφετέρου στην παράμετρος του αποκλειόμενου όγκου λόγω της παρουσίας του νανοσωματιδίου, η οποία οδηγεί σε αποτυχία το μεγαλύτερο ποσοστό από τις τυχαίες κινήσεις που επιχειρούνται και προκαλεί τελικά επιβράδυνση της πορείας του συστήματος στο χώρο των απεικονίσεων.

Ακολουθως πραγματοποιούνται, διαγράμματα της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης, προσανατολισμού του απ'άκρο εις άκρο διανύσματος, για συστήματα Καθαρού Πολυισοπρενίου, Πολυισοπρενίου με προσθήκη ενός νανοσωματιδίου ακτίνας 7,5nm και 10nm αντίστοιχα. Τα διαγράμματα εξάγονται για τα προσομοιούμενα συστήματα με το μικρότερο και το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, δηλαδή για τα συστήματα με μοριακά βάρη 10.000g/mol και 100.000g/mol, με κριτήρια σύγκρισης την παρουσία ή μη νανοσωματιδίου στο τήγμα και την επίδραση του μεγέθους του εισαγόμενου νανοσωματιδίου, στην ταχύτητα αποσυσχέτισης των προσομοιωμένων συστημάτων.



Εικ.7.7. Διάγραμμα Συνάρτησης Αυτοσυσχέτισης, προσανατολισμού του απ'άκρο εις άκρο διανύσματος για συστήματα καθαρού Πολυισοπρενίου 10kg/mol, Πολυισοπρενίου 10kg/mol με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 7,5nm και Πολυισοπρενίου 10kg/mol με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 10nm. Διάσταση κυβικού κουτιού 60nm, αριθμός κελιών διακριτοποίησης 24 και θερμοκρασία 500K.



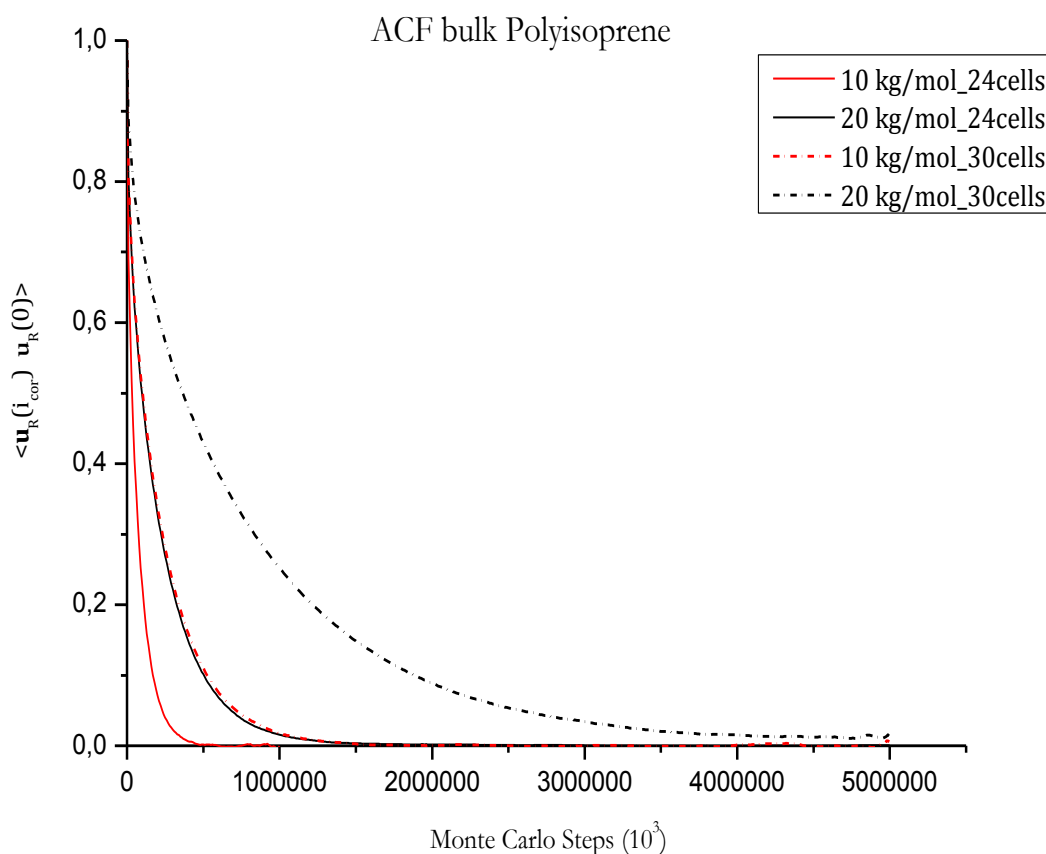
Εικ.7.8. Διάγραμμα Συνάρτησης Αυτοσυσχέτισης, προσανατολισμού του απ'άκρο εις άκρο διανύσματος για συστήματα καθαρού Πολυισοπρενίου 100kg/mol, Πολυισοπρενίου 100kg/mol με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 7,5nm και Πολυισοπρενίου 100kg/mol με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 10nm. Διάσταση κυβικού κουτιού 60nm, αριθμός κελιών διακριτοποίησης 24 και θερμοκρασία 500K.

Παρατηρείται ότι, και για τα δύο συστήματα με τις δύο ακραίες τιμές μοριακού βάρους του πολυμερούς, που προσομοιώνονται, η ταχύτητα της εξισορρόπησης του συστήματος, εξαρτάται, από το μέγεθος του νανοσωματιδίου που εντίθεται σε αυτό. Η εξισορρόπηση του συστήματος πραγματοποιείται γρηγορότερα στην περίπτωση καθαρού πολυμερικού τήγματος και ακολουθεί η καμπύλη της μικρότερης ακτίνας νανοσωματιδίου των 7,5nm και τέλος η καμπύλη του συστήματος που εμπεριέχει το μεγαλύτερης ακτίνας νανοσωματίδιο πυριτίας, ακτίνας 10nm το οποίο απαιτεί το μεγαλύτερο αριθμό απεικονίσεων για την επίτευξη της πλήρους αποσυσχέτισης από την αρχική απεικόνιση και επομένως την εκτέλεση των περισσότερων βημάτων Monte Carlo για να επιτευχθεί η εξισορρόπηση. Αυτό συμβαίνει λόγω του γεγονότος ότι το νανοσωματίδιο μεγαλύτερου όγκου εισάγει εντονότερα τον παράγοντα του αποκλειόμενου όγκου στο σύστημα, με αποτέλεσμα να οδηγείται σε αποτυχία μεγαλύτερο ποσοστό από τις τυχαίες κινήσεις που επιχειρούνται. Εξαιτίας του μεγαλύτερου αποκλειόμενου όγκου, η πιθανότητα οι αλυσίδες να οδηγηθούν σε απαγορευμένη περιοχή είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα συστήματα που περιλαμβάνουν μικρότερης ακτίνας νανοσωματίδιο. Η παράμετρος του αποκλειόμενου όγκου, προκαλεί τελικά επιβράδυνση της πορείας του συστήματος στο χώρο των απεικονίσεων, και ως εκ τούτου, απαιτείται μεγαλύτερος αριθμός απεικονίσεων, γεγονός που συνεπάγεται περισσότερα βήματα Monte Carlo της προσομοίωσης, ώστε να χαθεί ολοκληρωτικά η μνήμη της αρχικής απεικόνισης.

Σχεδιάζεται επίσης, το διάγραμμα της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης για σύστημα ίδιων διαστάσεων κυβικού κουτιού προσομοίωσης, καθώς και υπό ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες, με διαφοροποίηση του αριθμού των κελιών διακριτοποίησης του κουτιού προσομοίωσης (30 κελιά) και σύγκριση των αποτελεσμάτων, σε σχέση με την περίπτωση συστημάτων, με τον συνήθη χρησιμοποιούμενο αριθμό κελιών διακριτοποίησης (24 κελιά).

Πίνακας 7.5. Χαρακτηριστικά, συστήματος Καθαρού Πολυισοπρενίου, με διαφοροποίηση του αριθμού των κελιών διακριτοποίησης του κουτιού προσομοίωσης.

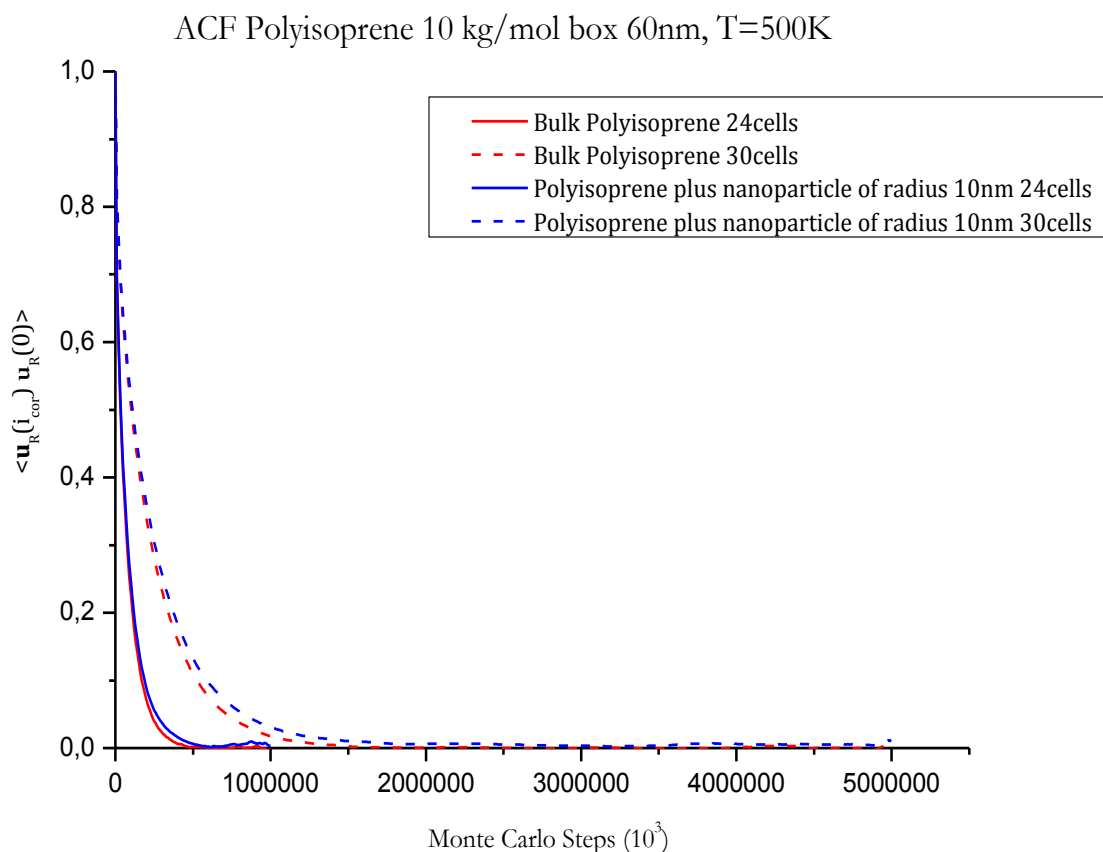
Καθαρό τήγμα Πολυισοπρενίου.		
Διάσταση κυβικού κουτιού 60nm, αριθμός κελιών διακριτοποίησης 30, θερμοκρασία 500K.		
Μοριακό βάρος συστήματος	Αριθμός αλυσίδων τήγματος	Kuhn segments
10.000g/mol	11.808	30
20.000g/mol	5.904	60



Εικ.7.9. Διάγραμμα Συνάρτησης Αυτοσυσχέτισης, προσανατολισμού του απ'άκρο εις άκρο διανύσματος για σύστημα καθαρού Πολυισοπρενίου για συστήματα 10kg/mol και 20kg/mol. Διάσταση κυβικού κουτιού 60nm, θερμοκρασία 500K, αριθμός κελιών διακριτοποίησης 24 και 30 αντίστοιχα.

Πίνακας 7.6. Χαρακτηριστικά, συστήματος τήγματος Πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 10nm, με διαφοροποίηση του αριθμού των κελιών διακριτοποίησης του κουτιού προσομοίωσης.

Τήγμα Πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 10nm. Διάσταση κυβικού κουτιού 60nm, αριθμός κελιών διακριτοποίησης 30, θερμοκρασία 500K.		
Μοριακό βάρος συστήματος	Αριθμός αλυσίδων τήγματος	Kuhn segments
10.000g/mol	11.580	30



Εικ.7.10. Διάγραμμα Συνάρτησης Αυτοσυσχέτισης, προσανατολισμού του απ'άκρο εις άκρο διανύσματος για συστήματα καθαρού Πολυισοπρενίου 10kg/mol και Πολυισοπρενίου 10kg/mol με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 10nm. Συστήματα διάστασης κυβικού κουτιού 60nm, θερμοκρασίας 500K και αριθμού κελιών διακριτοποίησης 24 και 30 αντίστοιχα.

Συμπεραίνεται ότι, όταν εφαρμόζεται μεγαλύτερη διακριτοποίηση του χώρου προσομοίωσης, με διαίρεση του κυβικού κουτιού προσομοίωσης σε περισσότερα κελιά, για το καθαρό πολυμερές η χρήση λεπτομερέστερης διακριτοποίησης επιβραδύνει σημαντικά την αποσυσχέτιση. Παρουσία του νανοσωματιδίου η αποσυσχέτιση επιβραδύνεται σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, αλλά η επιβράδυνση που επιφέρει η πιο λεπτομερής διακριτοποίηση είναι μεγαλύτερη.

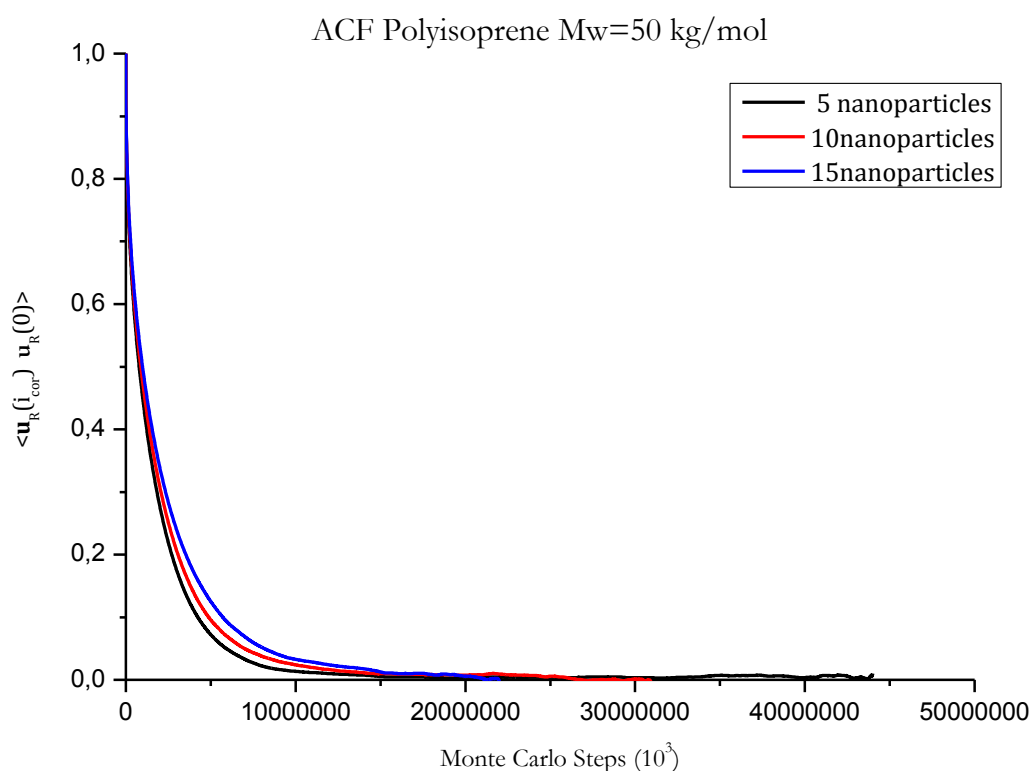
Η αύξηση του αριθμού των κελιών διακριτοποίησης του κουτιού προσομοίωσης, εισάγει επιπρόσθετη ευαισθησία στο σύστημα και μεγαλύτερες διαφορές ενέργειας σε κάθε κίνηση και περιορισμούς στην αποδοχή των κινήσεων των πολυμερικών αλυσίδων. Το γεγονός αυτό, συνεπάγεται μικρότερο ποσοστό αποδεκτών κινήσεων και επομένως αυξάνεται ο αριθμός των κινήσεων που πραγματοποιούνται συνολικά. Τα μεγαλύτερης διακριτοποίησης συστήματα, απαιτούν την πραγματοποίηση περισσότερων βημάτων Monte Carlo, για να καταλήξουν σε πλήρη αποσυσχέτιση από την αρχική τους απεικόνιση.

Συστήματα με περισσότερα από ένα νανοσωματίδια:

Εν συνεχεία, ακολουθεί το διάγραμμα αυτοσυσχέτισης για συστήματα μοριακού βάρους 50.000g/mol, με προσθήκη πέντε, δέκα και δεκαπέντε, δεδομένης ακτίνας, νανοσωματιδίων πυριτίας με γνώμονα σύγκρισης, τον αριθμό των νανοσωματιδίων που εισάγονται στο πολυμερικό τήγμα για δεδομένο μοριακό βάρος του πολυμερούς και ακτίνα νανοσωματιδίου.

Πίνακας 7.7. Χαρακτηριστικά, συστήματος τήγματος Πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίων πυριτίας ακτίνας 7,5nm.

Τήγμα Πολυισοπρενίου μοριακού βάρους 50kg/mol με προσθήκη νανοσωματιδίων πυριτίας ακτίνας 7,5nm.	
Διάσταση κυβικού κουτιού 80nm, αριθμός κελιών διακριτοποίησης 24, θερμοκρασία 500K.	
Σύστημα Πολυισοπρενίου με προσθήκη:	Αριθμός αλυσίδων τήγματος
5 νανοσωματιδίων	5.614
10 νανοσωματιδίων	5.515
15 νανοσωματιδίων	5.423



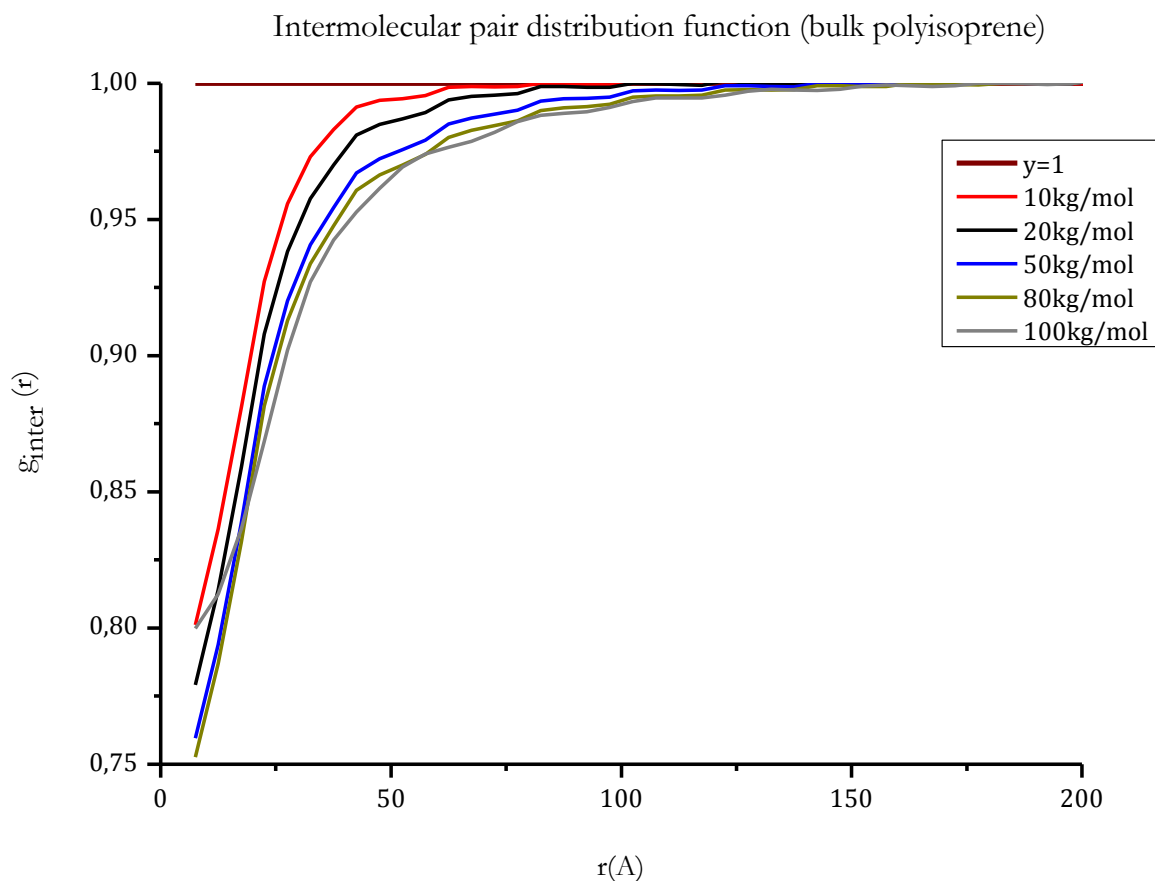
Εικ.7.11. Διάγραμμα Συνάρτησης Αυτοσυσχέτισης, προσανατολισμού του απ'άκρο εις άκρο διανύσματος για σύστημα Πολυισοπρενίου μοριακού βάρους 50kg/mol, με προσθήκη πέντε, δέκα και δεκαπέντε νανοσωματιδίων πυριτίας αντίστοιχα, ακτίνας 7,5nm. Διάσταση κυβικού κουτιού 80nm, αριθμός κελιών διακριτοποίησης 24, θερμοκρασία 500K.

Η προσθήκη περισσότερων του ενός νανοσωματιδίων στο τήγμα επιφέρει αλλαγές στη ταχύτητα εξισορρόπησης του συστήματος. Τα νανοσωματίδια που εισάγονται στο τήγμα χαρακτηρίζονται από ίδιου μεγέθους ακτίνα, η οποία ανέρχεται στα 7,5nm. Διαπιστώνεται ότι για το σύστημα το οποίο περιλαμβάνει το μικρότερο αριθμό νανοσωματιδίων (5 νανοσωματίδια πυριτίας), επιτυγχάνεται εξισορρόπηση ταχύτερα, σε σχέση με τα συστήματα που περιλαμβάνουν δέκα και δεκαπέντε νανοσωματίδια αντίστοιχα. Συμπεραίνεται ότι, όσο αυξάνεται ο αριθμός των νανοσωματιδίων που

εισάγονται στο τήγμα, τόσο μεγαλύτερος αριθμός βημάτων Monte Carlo απαιτείται για την επίτευξη της πλήρους αποσυσχέτισης. Επίσης το μέγεθος της γυροσκοπικής ακτίνας των αλυσίδων συγκρινόμενο με τη μέση απόσταση των νανοσωματιδίων που περιέχονται στο τήγμα, δύναται επίσης να επηρεάσει την ταχύτητα αποσυσχέτισης του συστήματος. Σε περίπτωση που η γυροσκοπική ακτίνα των αλυσίδων είναι πολύ μεγάλη, κάθε κίνηση μιας αλυσίδας θα έχει μεγάλη πιθανότητα να οδηγήσει σε αλληλοεπικαλύψεις με πολλά νανοσωματίδια με αποτέλεσμα μικρότερο ποσοστό αποδεκτών κινήσεων και τελικά σημαντική επιβράδυνση της αποσυσχέτισης.

iii. Διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών $g_{inter}(r)$ (Intermolecular pair distribution function):

Η διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών μεταξύ πολυμερικών τμημάτων $g_{inter}(r)$ (Intermolecular pair distribution function), χαρακτηρίζει τη στοιβαξη των μορίων (molecular packing) του προσομοιωμένου συστήματος. Μια από τις σημαντικότερες πτυχές της δομής στα πολυμερικά τήγματα, είναι το φαινόμενο της οπής συσχέτισης «correlation hole», το οποίο αφορά μια περιοχή όπου όλα τα τμήματα που περιέχονται στη δεδομένη αυτή περιοχή, ανήκουν στην ίδια και μόνο αλυσίδα και δεν παρατηρείται εντοπισμός τμημάτων διαφορετικών αλυσίδων. Επομένως, εμφανίζεται μια περιοχή μηδενισμού της διαμοριακής συνάρτησης κατανομής. Το φαινόμενο της οπής συσχέτισης απορρέει από την πολύ μικρή συμπιεστότητα που χαρακτηρίζει τα πυκνά πολυμερικά υλικά. Σε καθεστώς μικρών αποστάσεων, οι γειτονικές αλυσίδες δεν εισχωρούν η μία στην άλλη και τα κέντρα μάζας τους δεν πλησιάζουν πολύ κοντά το ένα στο άλλο. Αντίθετα, παρατηρώντας μια συγκεκριμένη πολυμερική αλυσίδα, διαπιστώνεται ότι τα μονομερή που ανήκουν σε γειτονικές της αλυσίδες, απομακρύνονται από τον όγκο της συγκεκριμένης αλυσίδας αναφοράς και αυτό δημιουργεί μια οπή συσχέτισης στην διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών. Για την περίπτωση του καθαρού πολυμερούς, μελετάται η διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών μεταξύ των πολυμερικών τμημάτων $g_{inter}(r)$ για διάφορα μοριακά βάρη των αλυσίδων 10.000 g/mol έως 100.000 g/mol.



Εικ. 7.12. Διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών συστήματος καθαρού Πολυισοπρενίου.

Η διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών για όλα τα μοριακά βάρη των προσομοιωμένων αλυσίδων συγκλίνει στην μονάδα σε μεγάλες αποστάσεις. Διαπιστώνεται ότι, καθώς πληθαίνει ο αριθμός των τμημάτων (segments), που αποτελούν την κάθε πολυμερική αλυσίδα του τήγματος, αντίστοιχα αυξάνεται και το μήκος στο οποίο δεν συναντώνται τμήματα διαφορετικών αλυσίδων, δηλαδή το φαινόμενο οπής συσχέτισης παρουσιάζεται εντονότερο.

Επίσης διαπιστώνεται ότι για αλυσίδες μεγαλύτερων μοριακών βαρών, που αποτελούνται δηλαδή από περισσότερα τμήματα, το φαινόμενο της οπής συσχέτισης εμφανίζεται για μεγαλύτερες αποστάσεις. Η καμπύλη του $g_{inter}(r)$, η οποία είναι ενδεικτική της απόστασης μεταξύ γειτονικών αλυσίδων του τήγματος, εμφανίζεται μετατοπισμένη προς τα δεξιά για αλυσίδες μεγαλύτερων μοριακών βαρών.

Σημειώνεται ότι η περιοχή στη οποία δεν συναντώνται τμήματα άλλων αλυσίδων εμφανίζεται μεγαλύτερη από αυτή που εκτιμάται από αντίστοιχες ατομιστικές προσομοιώσεις, λόγω του αδροποιημένου μοντέλου που χρησιμοποιείται στην παρούσα υπολογιστική μελέτη. Η κλίμακα μήκους του αδροποιημένου μοντέλου αναπαράγει ικανοποιητικά τα δομικά χαρακτηριστικά του τήγματος.

iv. Παράγων δομής:

Η στατική δομή των υλικών και οι πληροφορίες για την εσωτερική δομή των πολυμερικών συστημάτων παρέχονται από πειράματα σκέδασης (scattering experiments), όπου χρησιμοποιούνται κυρίως ακτίνες X και νετρόνια. Δείγμα υλικού βομβαρδίζεται με δέσμη ακτίνων ή σωματίδια, τα οποία σκεδάζονται προς διάφορες κατευθύνσεις στον χώρο. Η ένταση της σκέδασης δεδομένου του μήκους κύματος καθορίζεται από την αντίθεση (διαφορά στη διατομή σκέδασης μεταξύ διαφορετικών σημείων μέσα στο υλικό) και από τη συμφωνία (coherence) της επανεκπεμπόμενης ακτινοβολίας από τα διάφορα σημεία του υλικού (σκεδαστές). Επομένως η σκέδαση εξαρτάται από τη μορφή και τη φύση των εμποδίων που συνάντησαν τα σωματίδια κατά την πρόσκρουσή τους στο υλικό.

Τα πειράματα σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες -SANS- (Small Angle Neutron Scattering) αποτελούν ιδανικό εργαλείο για τη διερεύνηση των δομικών ιδιοτήτων των πολυμερών και άλλων υλικών. Ειδικότερα η μελέτη της προσαρμογής μιας μεμονωμένης αλυσίδας στο πολυμερικό τήγμα αποτελεί παράδειγμα των πειραματικών μελετών μέσω πειραμάτων SANS. Στην περίπτωση αυτή η βάση των πειραμάτων SANS βρίσκεται στην εκμετάλλευση της διαφορετικής διατομής σκέδασης του υδρογόνου (hydrogen) και του δευτέρου (deuterium) για τη δημιουργία αντίθεσης μεταξύ μεμονωμένων αλυσίδων και της περιβάλλουσας πολυμερικής μήτρας. Ένας μικρός αριθμός ισοτοπικών σημασμένων (labeled) αλυσίδων διασπείρεται σε μήτρα μη σημασμένων πολυμερικών αλυσίδων. Οι σημασμένες αλυσίδες είναι πανομοιότυπες με τις αλυσίδες της μήτρας σε αρχιτεκτονική και σε μοριακό βάρος. Η μόνη τους διαφορά είναι το γεγονός ότι αποτελούνται από άνθρακα και δευτέριο, ενώ οι αλυσίδες της μήτρας αποτελούνται από άνθρακα και υδρογόνο. Τα πειράματα SANS επιβεβαιώνουν την σχέση μεταξύ της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας και του μήκους της αλυσίδας, και επίσης την εγκυρότητα του μοντέλου του τυχαίου περιπάτου στα πολυμερή [123].

Η μέτρηση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ή της σκέδασης των σωματιδίων περιγράφει την μικροδομή του υλικού στον αντίστροφο χώρο, (reciprocal space) ή χώρο κυματανυσμάτων. Τα μεγέθη που συσχετίζουν τη σκέδαση της ακτινοβολίας ή των σωματιδίων με τη δομή του υλικού είναι ο στατικός παράγοντας δομής $S(k)$ και ο ανηγμένος στατικός παράγοντας δομής $P(k)$. Τα μεγέθη αυτά μπορούν να υπολογιστούν υπολογιστικά μέσω προσομοίωσης, καθώς και πειραματικά. Η πειραματική εκτίμηση λαμβάνει χώρα βάση της αναλογίας της σκεδαζόμενης προς τη διερχόμενη ακτινοβολία για διάφορες γωνίες. Στην υπολογιστική μελέτη ο στατικός παράγοντας δομής εκφράζεται στον αντίστροφο χώρο ή χώρο των συχνοτήτων ως μετασχηματισμός Fourier της τοπικής συνάρτησης συσχέτισης πυκνότητας σωματιδίων [124]. Ο ανηγμένος στατικός παράγοντας δομής $P(k)$ προκύπτει από τη διαίρεση του στατικού παράγοντα δομής με τον αριθμό των στατιστικών στοιχείων που περιέχονται ανά μελετώμενη αλυσίδα. Σε ένα ιστροπικό υλικό ο στατικός παράγοντας δομής εξαρτάται μόνο από το μέτρο του κυματανύσματος k , καθώς στις διάφορες διευθύνσεις δεν υπάρχει καμία διαφοροποίηση υλικού. Επομένως η μελέτη του στατικού παράγοντα δομής ενδείκνυται για την επιβεβαίωση της ιστροπίας ενός πολυμερικού υλικού. Ο παράγοντας δομής επιτρέπει τη σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τις θεωρητικές προβλέψεις [125].

Η πυκνότητα των δομικών μονάδων ενός υλικού σε μικροσκοπικό επίπεδο είτε ενός συστήματος N σωματιδίων εβρισκόμενα σε θέσεις \mathbf{r} εντός όγκου V ορίζεται ως $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ (7.3) και η τοπική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της πυκνότητας σωματιδίων (particle autocorrelation function) εκφράζεται ως $\langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle$, για δύο διαφορετικές θέσεις \mathbf{r} και \mathbf{r}' . Λόγω των στατιστικών διακυμάνσεων η πυκνότητα των σωματιδίων δεν είναι τοπικά ομοιόμορφη, αλλά διακυμαίνεται γύρω από τη μέση τιμή της ρ_0 . Επομένως εξαρτάται από το διάνυσμα θέσης \mathbf{r} που εκλέγεται κάτι που συνεπάγεται εξάρτηση από τη θέση του κελιού σύμφωνα με το οποίο θα γίνει η μέτρηση της πυκνότητας. Ο στατικός παράγοντας δομής αποτελεί την πληροφορία που αφορά την εξάρτηση των συναρτήσεων αυτών από το μήκος του χώρου παρατήρησης ή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας

παρατήρησης. Για σύστημα παρατήρησης περιοδικών οριακών συνθηκών η τιμές του κυματανύσματος \mathbf{k} είναι κβαντισμένες και παίρνουν τιμές:

- $\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{L_m}\right) \cdot [n_x, n_y, n_z]$ όπου $n_x = 0, 1, 2, \dots$
 $n_y = 0, 1, 2, \dots$ και L_m το μήκος του κελιού σκέδασης,
 $n_z = 0, 1, 2, \dots$
- $\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ όπου λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και θ η γωνία σκέδασης.

Ο στατικός παράγοντας δομής ορίζεται από τη σχέση $S(\mathbf{k}) = \left\langle \frac{1}{N} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\rangle = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle$ (7.4) όπου $\rho_{\mathbf{k}}$ αποτελεί ένα στοιχείο του μετασχηματισμού Fourier της πυκνότητας, δηλαδή θα ισχύει ότι:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} = \sum_{i=0}^N \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) \quad (7.5)$$

Επειδή ισχύει εξ ορισμού ότι $\rho_{-\mathbf{k}} = (\rho_{\mathbf{k}})^*$ συνεπάγεται ότι ο στατικός παράγοντας δομής $S(\mathbf{k})$ προκύπτει ως ο μέσος όρος πάνω στις αλυσίδες του συστήματος, του αθροίσματος του εσωτερικού γινομένου της θέσης επί το κυματάνυσμα για όλα τα στατιστικά στοιχεία κάθε αλυσίδας στο χώρο της προσομοίωσης:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{N} \langle |\rho_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \left\langle \left| \sum_{i=1}^N \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) \right|^2 \right\rangle \quad (7.6)$$

Όταν οι διαστάσεις ενός πολυμερικού μορίου είναι της τάξης των νανομέτρων η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται αποκλειστικά από τη γωνία σκέδασης θ . Συνεπώς για τον παράγοντα δομής μιας υπό μελέτη πολυμερικής αλυσίδας n στατιστικών στοιχείων θα ισχύει ότι:

$$S(\theta) = S(\mathbf{k}) - 1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \frac{\sin(\mathbf{k} r_{ij})}{(\mathbf{k} r_{ij})} \right\rangle \quad (7.7)$$

όπου r_{ij} η απόσταση ζευγών των στατιστικών στοιχείων της πολυμερικής αλυσίδας.

Οι προσομοιώσεις εκτελούνται για αλυσίδες που ακολουθούν το πρότυπο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας (freely jointed chain model). Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, η πολυμερική αλυσίδα περιγράφεται ως τυχαία διαδρομή σταθερού βηματισμού στον τρισδιάστατο χώρο. Η λογική του προαναφερθέντος προτύπου περιγράφεται ιδανικά από την κατανομή Rayleigh. Ο τυχαίος περίπατος πραγματοποιείται εντός των ορίων ενός κύκλου ακτίνας b όπου το κάθε στατιστικό στοιχείο της αλυσίδας χτίζεται με αρχή το κέντρο του κύκλου και πέρασ ένα σημείο που ανήκει υποχρεωτικά στο γεωμετρικό τόπο των σημείων της περιφέρειας του κύκλου. Κατά συνέπεια το μήκος του ισοδύναμου δεσμού των στατιστικών στοιχείων της ιδανικής αλυσίδας θα είναι σταθερό, και θα έχει υποχρεωτικά τιμή ίση με b που αποτελεί το μήκος Kuhn της ιδανικής αλυσίδας.

Στην περίπτωση αυτή ο παράγοντας δομής θα εκφράζεται από τη σχέση [126]:

$$P(k) = \frac{2}{n^2} \left[\frac{n}{1 - \frac{\sin(kb)}{kb}} - \frac{n}{2} - \frac{1 - \frac{\sin(kb)^n}{kb}}{\frac{\sin(kb)^2}{kb}} \cdot \frac{\sin(kb)}{kb} \right] \quad (7.8)$$

Για μικρό πλήθος στατιστικών στοιχείων οι πολυμερικές αλυσίδες συμπεριφέρονται σύμφωνα με το μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας και ακολουθούν τις διαμορφώσεις του προτύπου τυχαίας διαδρομής. Όσο το πλήθος των στατιστικών στοιχείων αυξάνεται, οι διαμορφώσεις των ισοδύναμων αλυσίδων τείνουν στις διαμορφώσεις των αλυσίδων τύπου Gauss (Gaussian chain model) και προσεγγίζουν την ασυμπτωτική συμπεριφορά της εξίσωσης Debye.

Το πρότυπο των αλυσίδων Gauss στηρίζεται στην παρατήρηση του Debye για τη συνάρτηση δομής ιδανικής αλυσίδας (Debye Structure Function), σύμφωνα με την οποία οι τυχαία ελισσόμενες στο χώρο αλυσίδες σχηματίζουν μια κανονική κατανομή Gauss των στατιστικών στοιχείων γύρω από το κέντρο μάζας τους. Ο τυχαίος περίπατος πραγματοποιείται εντός των ορίων μιας κατανομής Gauss όπου το κάθε στατιστικό στοιχείο της αλυσίδας χτίζεται με αρχή το κέντρο της κατανομής επί του άξονα x, και πέρασ οποιοδήποτε σημείο ανήκει στο γεωμετρικό τόπο των σημείων που αποτελούν την καμπύλη της κατανομής Gauss. Ως εκ τούτου, το μήκος του ισοδύναμου δεσμού των στατιστικών στοιχείων της ιδανικής αλυσίδας δεν θα είναι σταθερό, αλλά η τιμή του έχει διακύμανση η οποία είναι μια συνάρτηση Gauss μέσω της τιμής του μήκους του ισοδύναμου δεσμού. Η φθίνουσα συνάρτηση κατά Debye για αλυσίδες που ακολουθούν την κατανομή Gauss εκφράζεται μέσω τη σχέσης [123]:

$$P(k) = \frac{I(k)}{I(0)} = \frac{S(k)}{n} = 1 - \frac{k^2}{3} \frac{1}{n^2} \left\langle \sum_{1 \leq i} \sum_{j \leq n} r_{ij}^2 \right\rangle \quad (7.9)$$

Όμως σύμφωνα με θεώρημα του Lagrange ισχύει ότι για μια συλλογή στοιχείων n ίσης μάζας, τα οποία βρίσκονται σε θέσεις r_i όπου $1 \leq i \leq n$ η ποσότητα $\frac{1}{n^2} \left\langle \sum_{1 \leq i} \sum_{j \leq n} r_{ij}^2 \right\rangle$ με $r_{ij} \equiv |r_j - r_i|$ ισούται ουσιαστικά με το τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας R_g^2 των στοιχείων αυτών.

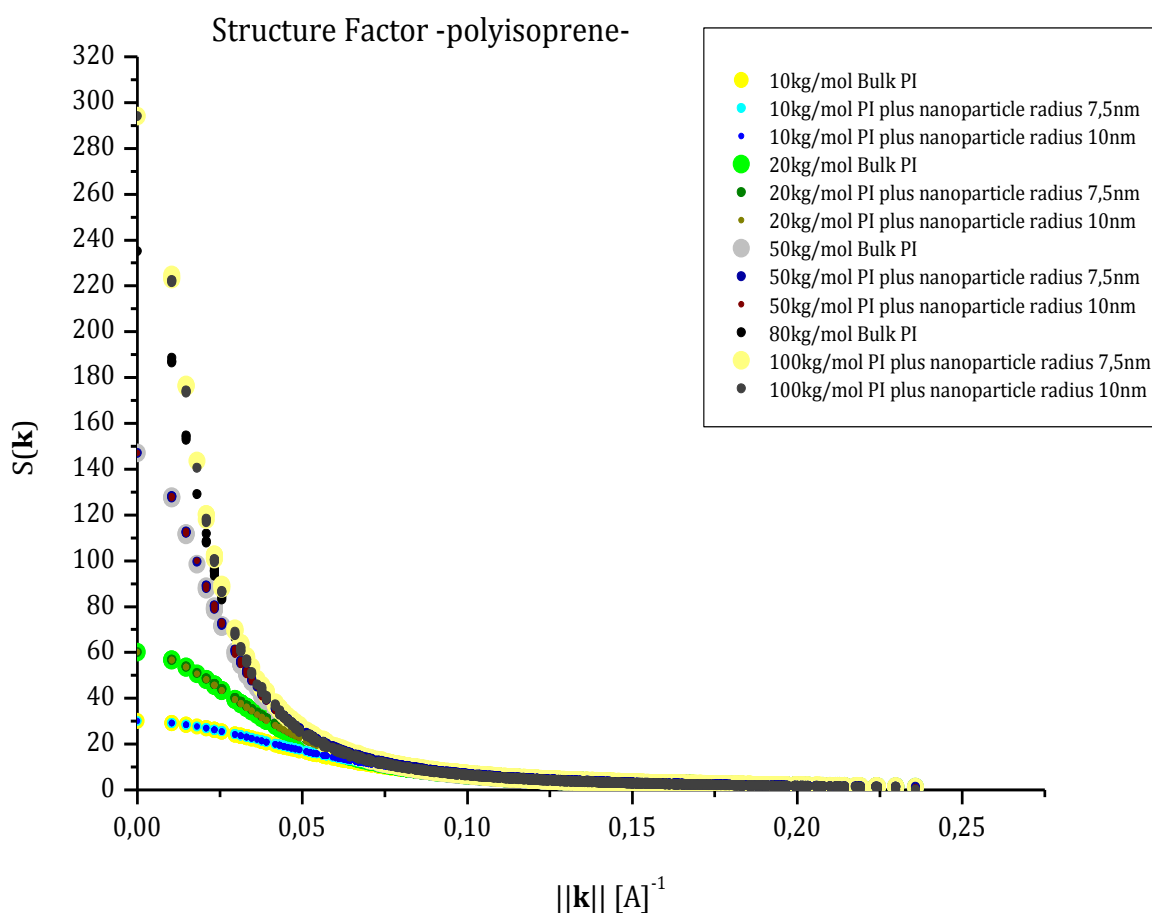
Συνεπώς για την προσέγγιση Debye τελικά θα ισχύει ότι:

$$P(k) = \frac{I(k)}{I(0)} = \frac{S(k)}{n} = 1 - \frac{k^2}{3} \langle R_g^2 \rangle \quad (7.10)$$

Για μεγάλες τιμές του πλήθους των βημάτων της τυχαίας διαδρομής και επομένως για μεγάλο πλήθος στατιστικών στοιχείων, τόσο η περιγραφή σταθερού βηματισμού κατά Rayleigh όσο και η περιγραφή με βηματισμό σύμφωνα με την κατανομή Gauss οδηγούν στην ίδια έκφραση για τη συνάρτηση πιθανότητας και τη συμπεριφορά του παράγοντα δομής με πολύ καλή προσέγγιση.

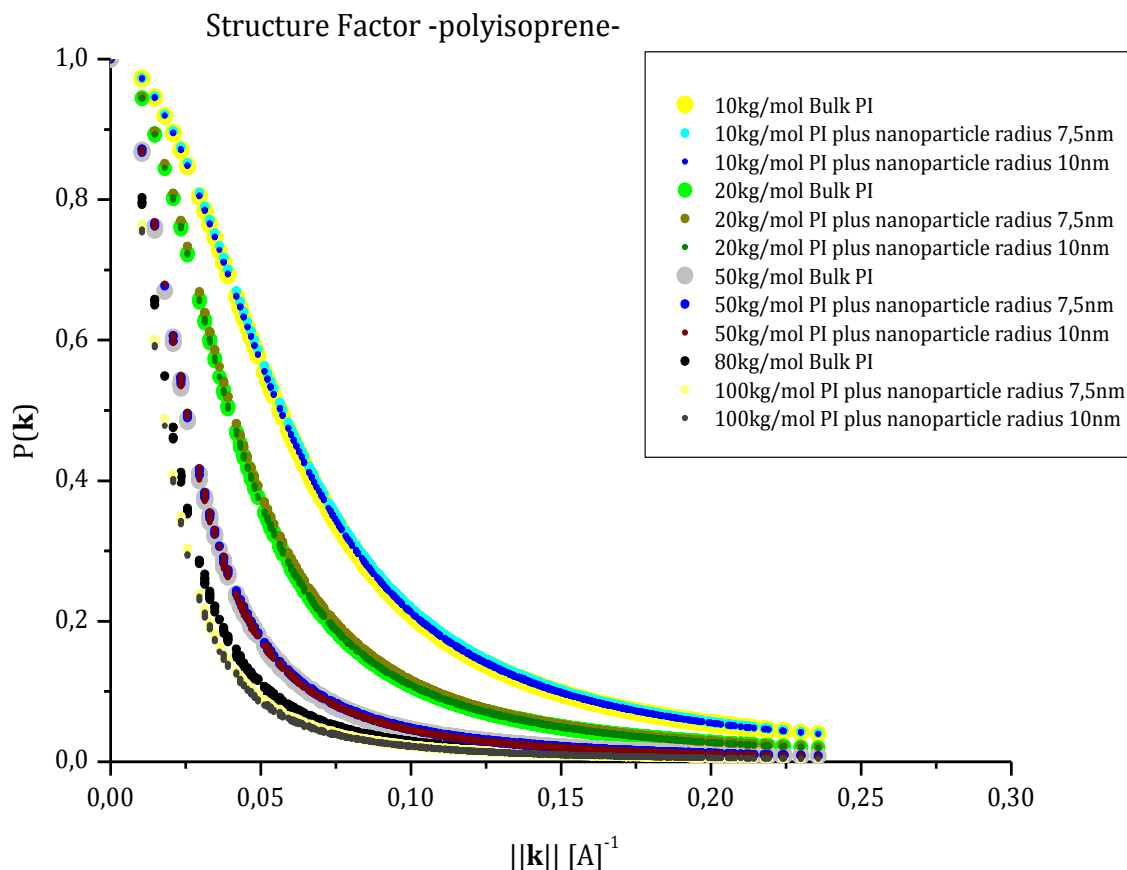
Παρουσιάζεται σε κοινό διάγραμμα ο στατικός παράγοντας δομής $S(\mathbf{k})$ που προκύπτει μέσω της υπολογιστικής μελέτης για τα μοριακά βάρη, συστημάτων καθαρού πολυισοπρενίου τήγματος πολυισοπρενίου καθώς και για περιπτώσεις συστημάτων πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 7,5nm και 10nm αντίστοιχα.

Διαπιστώνεται ότι για $\|\mathbf{k}\| \rightarrow 0$ ο στατικός παράγοντας δομής λαμβάνει τιμή ίση με το πλήθος των στατιστικών στοιχείων των αλυσίδων ανάλογα με το μοριακό βάρος του κάθε συστήματος. Παρατηρείται φθίνουσα πορεία του παράγοντα δομής με την αύξηση της τιμής του κυματανύσματος και τελικά ο μηδενισμός του παράγοντα δομής για μεγαλύτερες τιμές του κυματανύσματος. Επίσης η μορφή της καμπύλης του παράγοντα δομής, δεν υπόκειται σε καμία σημαντική μεταβολή, λόγω της ένθεσης νανοσωματιδίου ανεξαρτήτως ακτίνας στο τήγμα.



Εικ. 7.13. Στατικός παράγοντας δομής συστήματος καθαρού πολυισοπρενίου και συστημάτων πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 7,5nm και 10nm αντίστοιχα.

Επίσης παρουσιάζεται σε κοινό διάγραμμα ο ανηγμένος στατικός παράγοντας δομής $P(\mathbf{k})$ που προκύπτει μέσω της υπολογιστικής μελέτης για τα μοριακά βάρη, συστημάτων καθαρού πολυμερικού τήγματος πολυισοπρενίου καθώς και για περιπτώσεις συστημάτων πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 7,5nm και 10nm αντίστοιχα.



Εικ. 7.14. Ανηγμένος στατικός παράγοντας δομής συστήματος καθαρού πολυισοπρενίου και συστημάτων πολυισοπρενίου με προσθήκη νανοσωματιδίου πυριτίας ακτίνας 7,5nm και 10nm αντίστοιχα.

Για τιμή του μέτρου του κυματανύσματος $\|\mathbf{k}\| \rightarrow 0$ ο ανηγμένος στατικός παράγοντας δομής λαμβάνει τιμή $P(\mathbf{k})=1$. Παρατηρείται μια γνησίως φθίνουσα πορεία του παράγοντα δομής με την αύξηση της τιμής του κυματανύσματος και τελικά ο ασυμπτωτικός μηδενισμός του παράγοντα δομής για μεγάλες τιμές του κυματανύσματος. Συμπεραίνεται ακόμα, ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών που περιέχονται στην αλυσίδα ο παράγοντας δομής παρουσιάζει ταχύτερη πτώση.

Επίσης διαπιστώνεται, ότι η μορφή της καμπύλης του παράγοντα δομής, δεν υπόκειται σε καμία σημαντική μεταβολή, λόγω της ύπαρξης του νανοσωματιδίου, ανεξαρτήτως ακτίνας. Οι τιμές που προκύπτουν, στην περίπτωση συστημάτων πολυμερούς με προθήκη νανοσωματιδίου, σχεδόν ταυτίζονται με εκείνες του καθαρού πολυμερικού τήγματος για τα αντίστοιχα μοριακά βάρη. Μια αμελητέας σημασίας διαφοροποίηση που τυχόν παρατηρείται για μικρές τιμές του κυματανύσματος μπορεί να αποδοθεί στην ελάχιστη ρήξη της ισοτροπίας του πολυμερούς που προκλήθηκε από την ένθεση του νανοσωματιδίου στο τήγμα. Επειδή η διατάραξη αυτή παρατηρείται σε μεγάλες χωρικές κλίμακες, το γεγονός αυτό αντανακλάται σε μικρές τιμές του μέτρου του κυματανύσματος. Για μεγάλες τιμές του κυματανύσματος, δηλαδή για μικρές χωρικές κλίμακες, οι τιμές του παράγοντα δομής για τα αντίστοιχα μοριακού βάρους προσομοιούμενα συστήματα ταυτίζονται.

Όπως προαναφέρθηκε, όσο αυξάνεται το πλήθος των στατιστικών στοιχείων οι διαμορφώσεις των ισοδύναμων αλυσίδων τείνουν στις διαμορφώσεις των αλυσίδων τύπου Gauss και προσεγγίζουν την ασυμπτωτική συμπεριφορά της εξίσωσης Debye. Διαπιστώνεται ότι τα προσομοιούμενα συστήματα υπακούουν στο μοντέλο διαμορφώσεων τύπου Gauss γεγονός που επιβεβαιώνεται από την γνησίως φθίνουσα πορεία, και τελικά τον ασυμπτωτικό μηδενισμό, του παράγοντα δομής με την αύξηση του κυματανύσματος, συμπεριφορά που συναντάται στον αντίστοιχο παράγοντα δομής του μοντέλου των διαμορφώσεων των αλυσίδων τύπου Gauss.

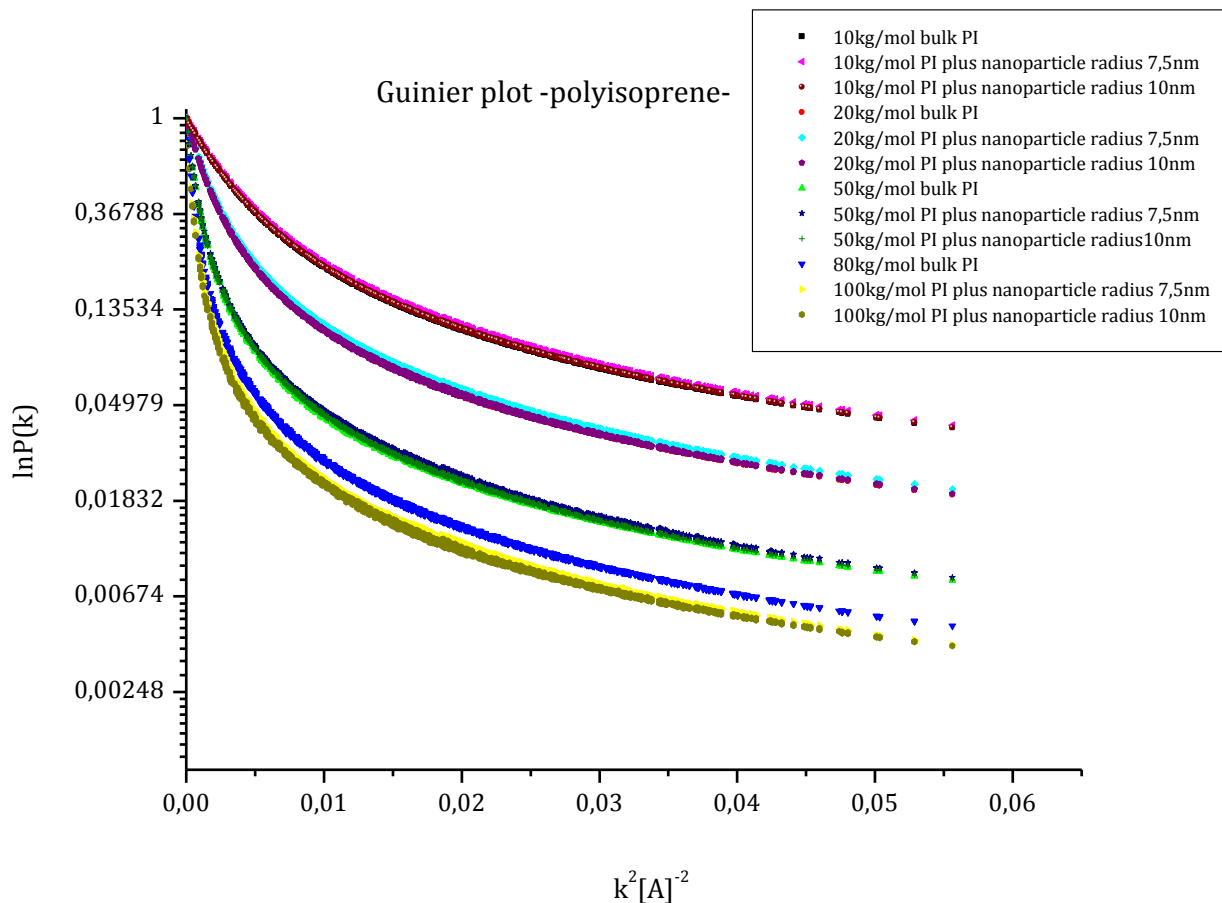
Η ανάλυση Guinier εστιάζεται στο γραμμικό τμήμα των δεδομένων της έντασης της σκέδασης για μικρές τιμές του κυματανύσματος. Επιτρέπει την απευθείας εκτίμηση της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας $\langle R_g^2 \rangle$ η οποία περιγράφει την κατανομή μάζας του μακρομορίου γύρω από το κέντρο μάζας του. Σύμφωνα με την προσέγγιση του Guinier θα ισχύει ότι [123]:

$$P(k) = \frac{I(k)}{I(0)} = \frac{S(k)}{n} = 1 - \frac{k^2}{3} \langle R_g^2 \rangle \quad (7.11)$$

Επομένως η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα $\langle R_g^2 \rangle$ μιας υπό μελέτη αλυσίδας εντός πολυμερικού τήγματος μπορεί να εκτιμηθεί από την εξάρτηση της έντασης της σκέδασης των σωματιδίων η της ακτινοβολίας από το κυματανύσμα k για μικρές τιμές του κυματανύσματος.

Η προσέγγιση του Guinier είναι πιο αποτελεσματική στο διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου της μετρούμενης έντασης ως συνάρτηση του τετραγώνου του κυματανύσματος k . Η κλίση της καμπύλης

$\ln P(k)$ ως προς τον άξονα x που αντιστοιχεί στο τετράγωνο του κυματανύσματος k ισούται με $-\frac{\langle R_g^2 \rangle}{3}$ και επομένως με αυτόν τον τρόπο δύναται να εκτιμηθεί η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα.



Εικ. 7.15. Διάγραμμα Guinier αποτελεσμάτων της υπολογιστικής μελέτης για την εκτίμηση της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας υπό μελέτη αλυσίδα εντός του τήγματος πολυισοπρενίου.

Η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα δύναται να υπολογιστεί θεωρητικά σε καλή προσέγγιση μέσω της σχέσης $\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle R_n^2 \rangle}{6}$. Επομένως γνωρίζοντας ότι $\langle R_n^2 \rangle = nb^2$ όπου στα πλαίσια της αδροποιημένης προσέγγισης $b = 1,2\text{nm}$ προκύπτει:

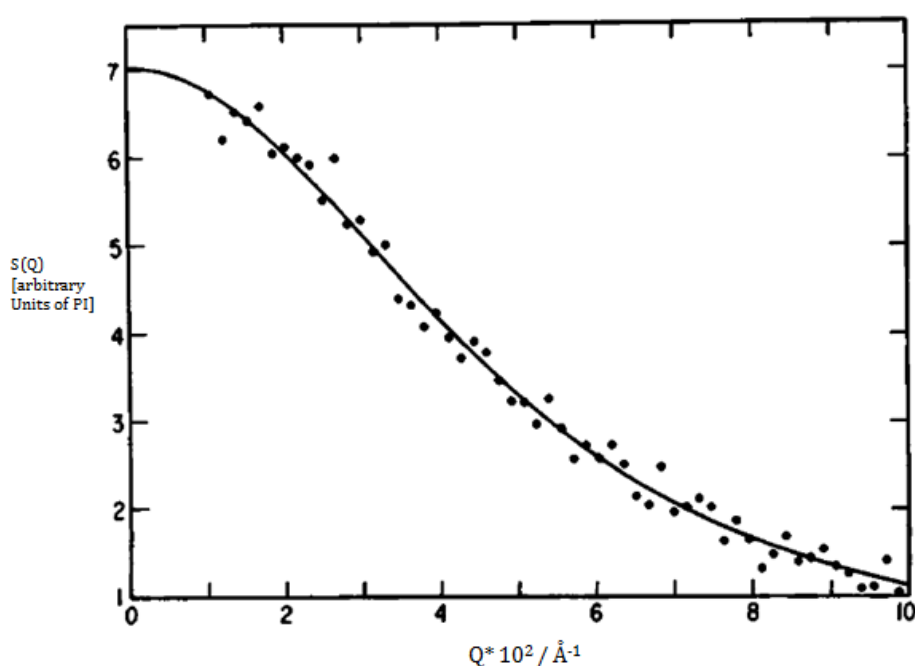
Πίνακας 7.8. Θεωρητικός υπολογισμός μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας.

Μοριακό βάρος	Τμήματα Kuhn/αλυσίδα	$\langle R_n^2 \rangle$ (nm ²)	$\langle R_g^2 \rangle$ (nm ²)	$\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}$ (Å)
10.000g/mol	30	43	7,2	27
20.000g/mol	60	86	14,4	38
50.000g/mol	147	212	35,3	60
80.000g/mol	235	338	56	75
100.000g/mol	294	423	70,6	84

Η πειραματική έρευνα των A. Akcasu, G. Summerfield και των συνεργατών τους [127] εστιάζει στη μελέτη του παράγοντα δομής μοναδικής αλυσίδας για δείγμα καθαρού πολυισοπρενίου μοριακού βάρους 10.000g/mol μέσω πειραμάτων σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες -SANS- (Small Angle Neutron Scattering).

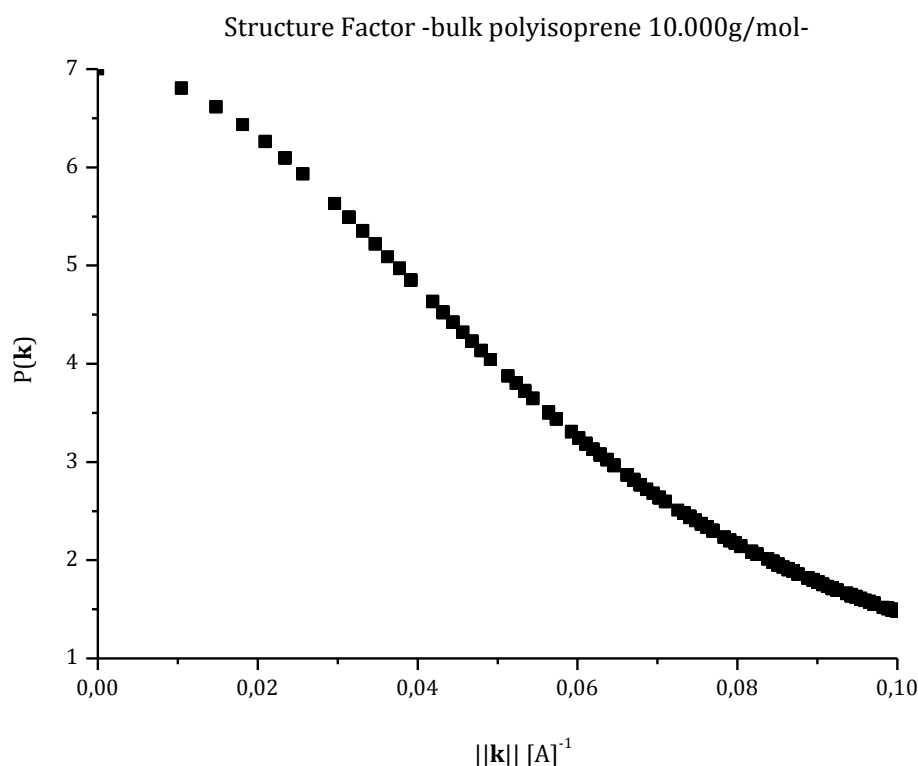
Τα αποτελέσματα της πειραματικής αυτής μελέτης συνοψίζονται στις ακόλουθες εικόνες. Οι πειραματικές τιμές συμβολίζονται με σημεία ενώ η συνεχής και οι διακεκομμένες καμπύλες αποτελούν υπολογιστικές προσεγγίσεις της κατανομής Debye για αλυσίδες που ακολουθούν την κατανομή Gauss για διάφορες τιμές της γυροσκοπικής ακτίνας R_g .

Στην πρώτη εικόνα η συνεχής καμπύλη της κατανομής Debye φαίνεται να προσεγγίζει ικανοποιητικά το σύνολο των πειραματικών τιμών, για τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας $R_g = 34\text{\AA}$.



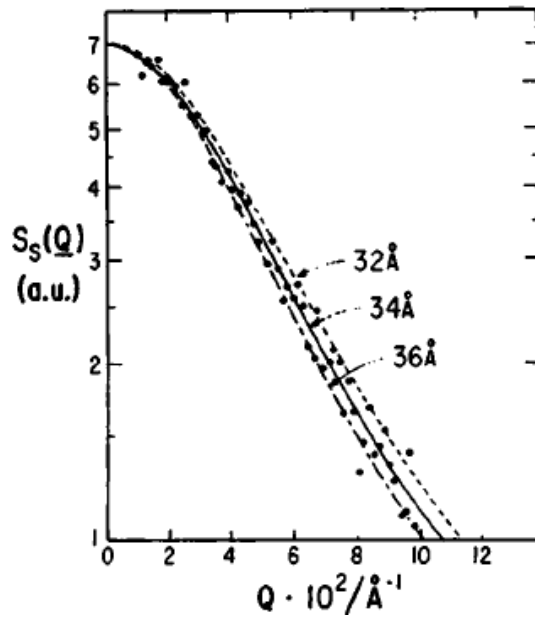
Εικ. 7.16. Πειραματικά αποτελέσματα μελέτης του παράγοντα δομής καθαρού πολυισοπρενίου μοριακού βάρους 10.000g/mol μέσω πειραμάτων σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες -SANS- (small angle neutron scattering). Ο παράγοντας δομής συμβολίζεται ως $S(Q)$. Τα σημεία που εμφανίζονται στο διάγραμμα αποτελούν τις πειραματικά μετρούμενες τιμές και η συνεχής καμπύλη αποτελεί την προσέγγιση κατά Debye για $R_g = 34\text{\AA}$ και επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι οι διαμορφώσεις των αλυσίδων αποτελούν ουσιαστικά διαμορφώσεις αλυσίδων τύπου Gauss [127].

Ακολουθώς παρουσιάζεται το διάγραμμα του ανηγμένου στατικού παράγοντα δομής καθαρού πολυισοπρενίου μοριακού βάρους 10.000g/mol σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την υπολογιστική μελέτη. Διαπιστώνεται ότι το διάγραμμα που προκύπτει βάσει των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης προσεγγίζει ικανοποιητικά το αντίστοιχο διάγραμμα των πειραματικών μετρήσεων σε όμοια κλίμακα μέτρησης.



Εικ. 7.17. Διάγραμμα του ανηγμένου παράγοντα δομής καθαρού πολυισοπρενίου μοριακού βάρους 10.000g/mol σύμφωνα με τα αποτελέσματα της υπολογιστική μελέτης. Η γυροσκοπική ακτίνα υπολογίζεται $R_g = 27 \pm 2,7 \text{ \AA}$.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα Zimm (Zimm plot) των πειραματικών δεδομένων για $QR_g < 1$, δηλαδή υπόκειται στην περιοχή Guinier, το οποίο για το συγκεκριμένο μοριακό βάρος δίνει εκτίμηση της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυισοπρενίου $R_g = 33 \pm 4 \text{ \AA}$. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρουσιάζονται επίσης οι καμπύλες της κατανομής Debye που προκύπτουν για διάφορες τιμές της γυροσκοπικής ακτίνας R_g και πραγματοποιείται σύγκριση του πειραματικά εκτιμώμενου παράγοντα δομής καθαρού πολυισοπρενίου μοριακού βάρους 10.000g/mol με τις αντίστοιχες εκτιμήσεις του προτύπου Debye. Η καλύτερη προσέγγιση (fitting) μέσω αυτής της μεθόδου εκτιμάται ότι είναι για τιμή γυροσκοπικής ακτίνας $R_g = 33,9 \pm 0,8 \text{ \AA}$.



Εικ. 7.18. Σύγκριση του πειραματικά εκτιμώμενου παράγοντα δομής καθαρού πολυισοπρενίου μοριακού βάρους 10.000g/mol με τις αντίστοιχες εκτιμήσεις του προτύπου Debye για τυχαία ελίσσόμενες στο χώρο αλυσίδες που σχηματίζουν μια κανονική κατανομή Gauss. Οι εκτιμήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν τιμές της γυροσκοπικής ακτίνας R_g και η καλύτερη προσέγγιση εκτιμάται ότι είναι για $R_g = 33,9 \pm 0,8 \text{ \AA}$ [127].

Σε σύγκριση με την πειραματική μελέτη που προαναφέρθηκε διαπιστώνεται ότι η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυισοπρενίου για μοριακό βάρος 10.000 g/mol που υπολογίζεται θεωρητικά στα πλαίσια του αδροποιημένου μοντέλου και εκτιμάται $R_g \cong 27 \pm 2,7 \text{ \AA}$ συμφωνεί σε καλή προσέγγιση με την αντίστοιχη πειραματικά εκτιμώμενη τιμή του πολυισοπρενίου $R_g = 33 \pm 4 \text{ \AA}$ για το ίδιο μοριακό βάρος.

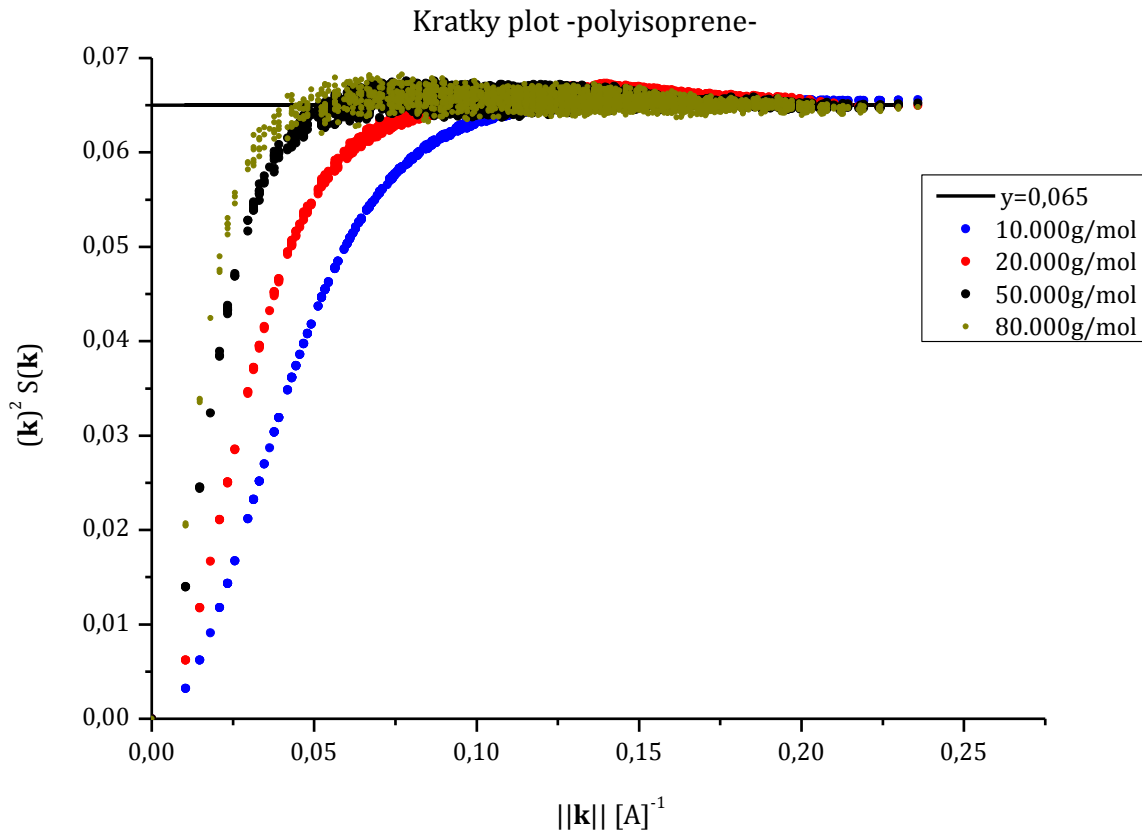
Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την ικανότητα του παρόντος αδροποιημένου υπολογιστικού μοντέλου στη διατήρηση των δομικών χαρακτηριστικών του προσομοιούμενου συστήματος.

Σε ένα γράφημα Kratky (Kratky plot) αναπαρίσταται γραφικά το μέγεθος $(\mathbf{k})^2 \cdot S(\mathbf{k})$ σαν συνάρτηση του μέτρου του κυματανύσματος $\|\mathbf{k}\|$. Στο γράφημα Kratky εμφανίζεται ένα οριζόντιο τμήμα το οποίο αποτελεί χαρακτηριστικό του πολυμερικού τμήματος του πολυισοπρενίου. Πιο συγκεκριμένα το ευθύγραμμο αυτό τμήμα παρέχει πληροφορίες για τη δομή της αλυσίδας καθώς συνδέεται άμεσα με το μήκος του ισοδύναμου δεσμού ανάμεσα στα στατιστικά στοιχεία της ιδανικής αλυσίδας b .

Η τιμή του μεγέθους του κάθετου άξονα του διαγράμματος αντιστοιχεί σε:

$$(\mathbf{k})^2 \cdot S(\mathbf{k}) = \frac{12n}{\langle R_n^2 \rangle} = \frac{12}{b^2} \quad (7.12)$$

καθώς για αλυσίδες που ακολουθούν το πρότυπο των ελεύθερα συνδεδεμένων αλυσίδων ισχύει $\langle R_n^2 \rangle_{(ideal)} = \langle R_N^2 \rangle_{(real)} \rightarrow nb^2$. Επομένως με δεδομένες τις τιμές του παράγοντα δομής δύναται να ελεγχτεί η τιμή του ισοδύναμου δεσμού μεταξύ των στατιστικών στοιχείων της αλυσίδας.



Εικ. 7.19. Γράφημα Kratky για διαμορφώσεις πολυμερικής αλυσίδας που υπακούει στο μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας. Το διάγραμμα πραγματοποιείται με βάση τα αποτελέσματα της υπολογιστικής μελέτης για σύστημα καθαρού πολυισοπρενίου.

Παρατηρείται ότι για τα υπό μελέτη προσομοιούμενα συστήματα η τιμή $(\mathbf{k})^2 \cdot S(\mathbf{k}) = \frac{12}{b^2}$ που προκύπτει γραφικά εκτιμάται $\cong 0,065$. Σύμφωνα με το θεωρητικό υπολογισμό για μήκος ισοδύναμου δεσμού ανάμεσα στα στατιστικά στοιχεία της ιδανικής αλυσίδας $b = 1,2 \text{ nm}$ εκτιμάται ότι $\frac{12}{b^2} = 0,084$.

Διαπιστώνεται, ότι τελικά η γραφικά εκτιμώμενη τιμή της σχέσης $\frac{12}{b^2}$ προκύπτει λίγο μικρότερη από την αντίστοιχη θεωρητικά προβλεπόμενη. Ως εκ τούτου στη μέση τετραγωνική από άκρο εις άκρο απόσταση $\langle R_n^2 \rangle$ σύμφωνα με τα δεδομένα που προκύπτουν από το γράφημα Kratky θα αποδίδονται μεγαλύτερες τιμές από τις αντίστοιχες θεωρητικά εκτιμώμενες. Η ελάχιστη αυτή διαφορά που εμφανίζεται στις δύο εκτιμώμενες τιμές για της σχέση $(\mathbf{k})^2 \cdot S(\mathbf{k}) = \frac{12}{b^2}$ οφείλεται στο γεγονός ότι οι προσομοιώσεις εκτελούνται με βάση το μοντέλο της κατανομής Rayleigh ενώ, το πρότυπο σύμφωνα με το οποίο πραγματοποιείται η μελέτη των αποτελεσμάτων βασίζεται στην κατανομή Debye, δηλαδή, αλυσίδες που ακολουθούν την κατανομή Gauss.

Μέρος δεύτερο:

Μελέτη της αλληλεπίδρασης δύο νανοσωματιδίων πυριτίας εντός πολυμερικού τήγματος Πολυισοπρενίου.

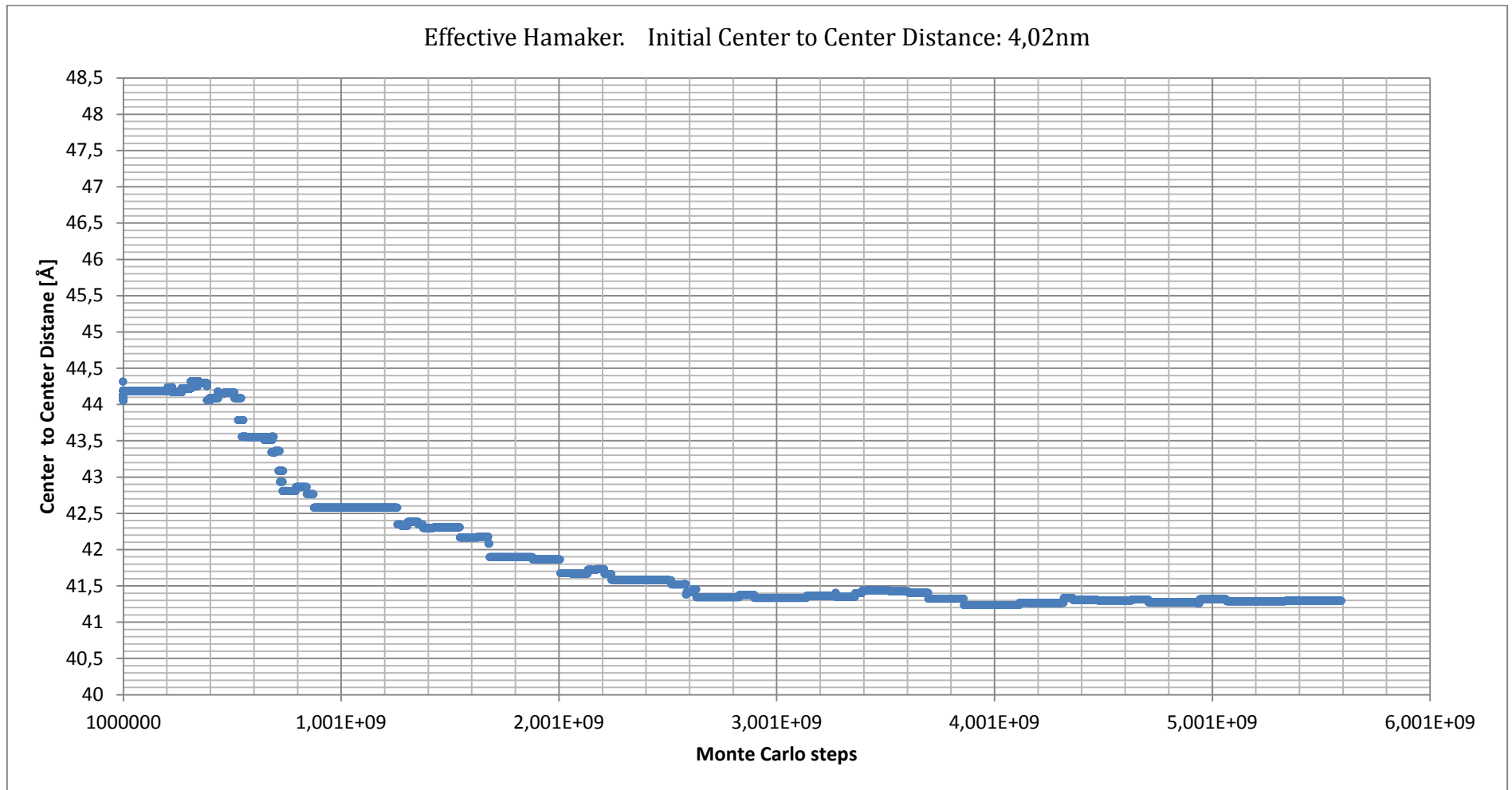
Στο τμήμα αυτό της μεταπτυχιακής εργασίας, πραγματοποιείται η υπολογιστική μελέτη, της διακύμανσης της απόστασης, μεταξύ των κέντρων δυο νανοσωματιδίων συγκεκριμένης ακτίνας, που βρίσκονται εντός πολυμερικού τήγματος Πολυισοπρενίου, συναρτήσει του υπολογιστικού χρόνου, ο οποίος αντιστοιχεί στα βήματα Monte Carlo (Monte Carlo steps) της προσομοίωσης.

Αρχικά μελετάται σύστημα το οποίο αποτελείται από δύο νανοσωματίδια πυριτίας (SiO_2), ακτίνας 2nm έκαστο, τα οποία βρίσκονται, εντός πολυμερικής μήτρας Πολυισοπρενίου, μοριακού βάρους 50.000 g/mol, που αντιστοιχεί σε 147 τμήματα Kuhn (Kuhn segments). Ο αντίστοιχος αριθμός αλυσίδων του πολυμερούς, με εισαγωγή δύο νανοσωματιδίων ακτίνας 2nm εντός του πολυμερικού τήγματος, ανέρχεται στις 2.410 αλυσίδες. Το κυβικό κουτί του συστήματος προσομοίωσης, χαρακτηρίζεται από μήκος ακμής της τάξης των 60nm και η διακριτοποίηση του κουτιού προσομοίωσης ανέρχεται στα 25 κελιά. Η θερμοκρασία του συστήματος, είναι σταθερή σε όλη τη διάρκεια των προσομοιώσεων, ορισμένη στα 500 K και η παράμετρος της αντίστροφης συμπιεστότητας τίθεται $\kappa_0=176$ [segments]⁻¹ για όλα τα προσομοιούμενα συστήματα.

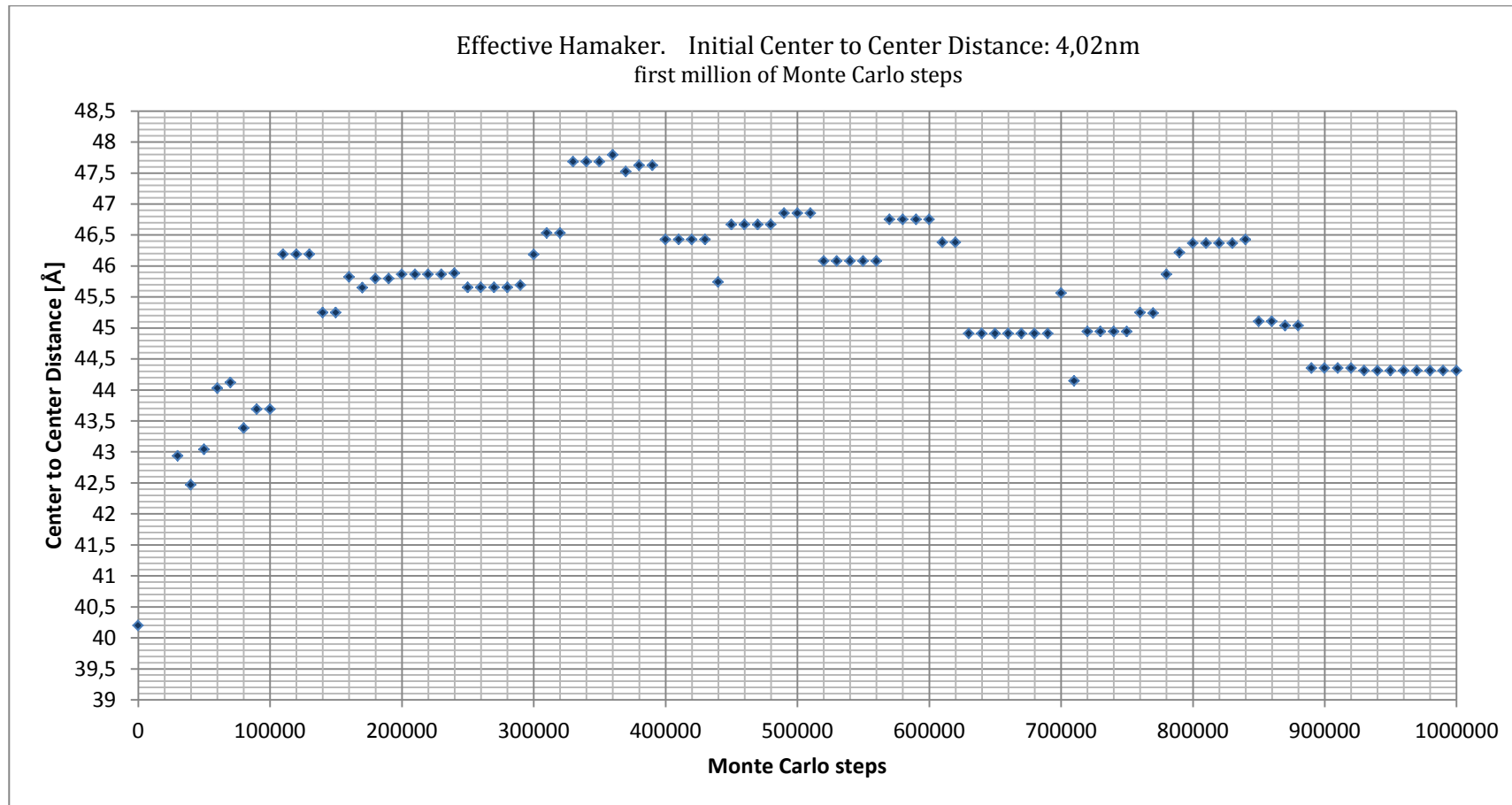
Η συλλογή των στατιστικών στοιχείων στην παραγωγική φάση της διαδικασίας της προσομοίωσης, δηλαδή το παραγωγικό τρέξιμο (production run), πραγματοποιείται ως διαδοχή μικρότερων runs διάρκειας 1.000.000 βημάτων Monte Carlo. Η καταγραφή των δεδομένων, που αφορούν την απόσταση μεταξύ των κέντρων των νανοσωματιδίων (Center to Center distance [\AA]), πραγματοποιείται με ρυθμό ανά 1.000 κινήσεις νανοσωματιδίων (rate of particle moves = 1.000). Τα ποσοστά αποδοχής των κινήσεων Particle Configurational Bias που επιχειρούνται και αφορούν την κίνηση των νανοσωματιδίων εντός του τήγματος, κυμαίνονται αναλόγως το σύστημα εντός του εύρους $7 \cdot 10^{-2} \%$ - $1,25 \cdot 10^{-3} \%$. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιούνται για δύο περιπτώσεις, που αφορούν την αρχική από κέντρο εις κέντρο απόσταση, στην οποία τέθηκαν τα δύο νανοσωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, διεξάγονται προσομοιώσεις για δύο νανοσωματίδια, θεωρούμενα αρχικά σε επαφή, δηλαδή, η από κέντρο εις κέντρο απόστασή τους ανέρχεται στα 4,02nm. Επίσης, πραγματοποιούνται προσομοιώσεις που αφορούν σύστημα πολυμερούς με προσθήκη δύο νανοσωματιδίων ακτίνας 2nm με αρχική από κέντρο εις κέντρο απόσταση 4,7nm, δηλαδή οι επιφάνειες των νανοσωματιδίων βρίσκονται αρχικά σε απόσταση 0,7nm η μία από την άλλη.

Ο μέγιστος αριθμός βημάτων Monte Carlo, για τον οποίο διεξάγονται οι προσομοιώσεις, ανέρχεται στα 8 δισεκατομμύρια βήματα. Ο πραγματικός χρόνος διεξαγωγής της υπολογιστικής μελέτης, που αφορά εξ ολοκλήρου τις προσομοιώσεις των συστημάτων της αλληλεπίδρασης των δύο νανοσωματιδίων εντός της πολυμερικής μήτρας, εκτιμάται στους 7,5 μήνες. Για την διεξαγωγή των προσομοιώσεων χρησιμοποιούνται τα ακόλουθα υπολογιστικά συστήματα μεγάλης υπολογιστικής ισχύος, παροχή του εργαστηρίου της ομάδας υπολογιστικής επιστήμης και τεχνικής των υλικών, της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π: 147.102.85.156: Intel Xeon E5620 με ταχύτητα ρολογιού 2.40 GHz, μνήμη RAM 16 GBs και 147.102.85.49: Intel Xeon E5520 με ταχύτητα ρολογιού 2.27 GHz, μνήμη RAM 8 GBs. Επίσης χρησιμοποιείται φορητό υπολογιστικό σύστημα τετρα-πύρινου επεξεργαστή με μνήμη 16GBs και επιτραπέζιος Υπολογιστής δι-πύρινος με 8GBs μνήμη και δίσκο χωρητικότητας 500GBs, εφοδιασμένο με σύστημα συσσωρευτών σε περίπτωση διακοπής ρεύματος. Το λειτουργικό περιβάλλον είναι κυρίως Linux Ubuntu, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται και τα Windows 7.

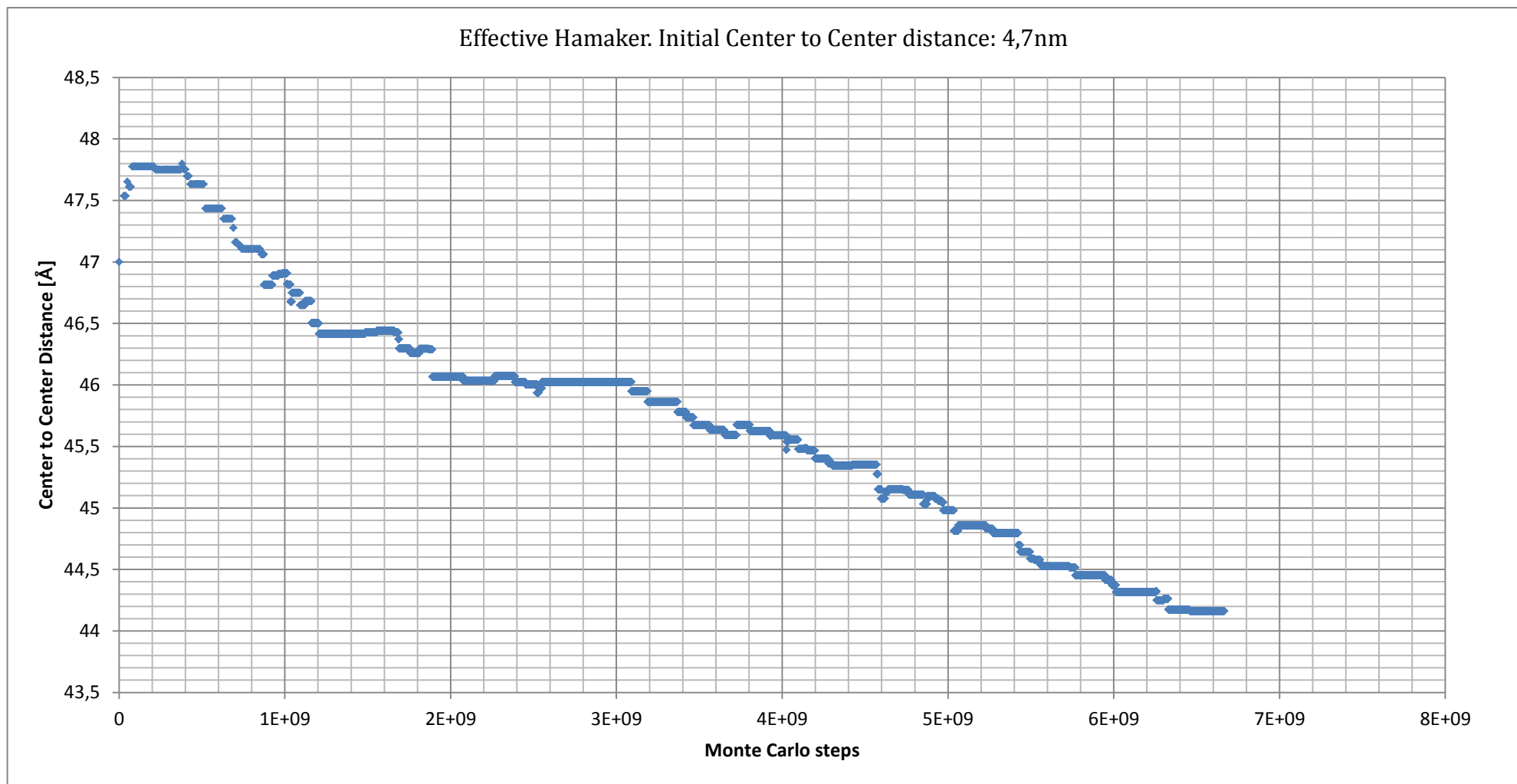
Ακολούθως παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προκύπτουν από τα αποτελέσματα των προαναφερθεισών προσομοιώσεων, που απεικονίζουν τη διακύμανση, της από κέντρο εις κέντρο απόστασης, μεταξύ των δύο νανοσωματιδίων πυριτίας, εντός της πολυμερικής μήτρας Πολυισοπρενίου, για τις περιπτώσεις Ενεργής (Effective) Hamaker και «Υπό κενό» (Vacuum) Hamaker:



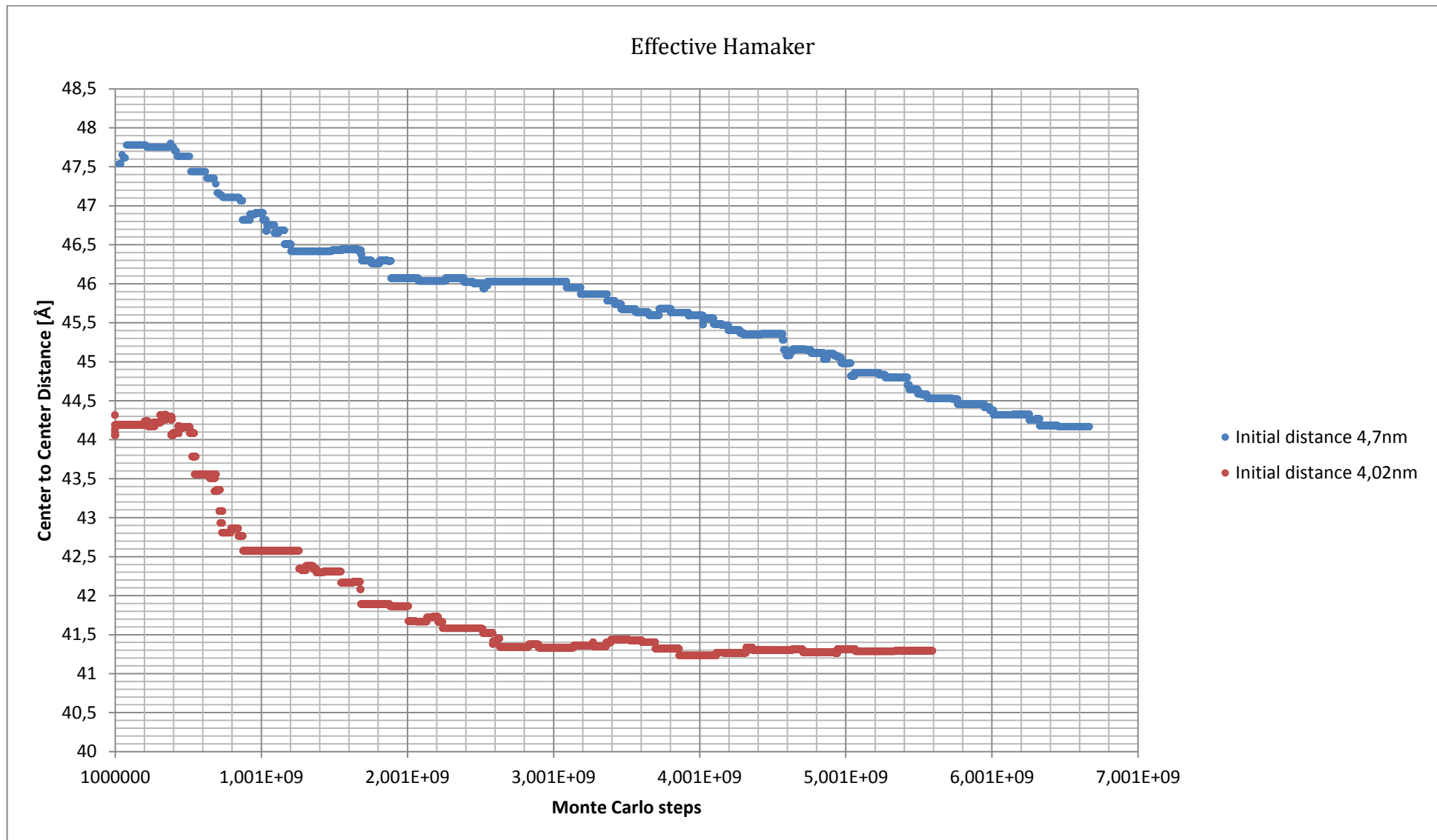
Εικ. 7.20. Διάγραμμα της από κέντρο εις κέντρο απόστασης μεταξύ δυο νανοσωματιδίων Πυριτίας ακτίνας 2nm, αρχικά ευρισκόμενων σε επαφή, συναρτήσεως των βημάτων Monte Carlo της προσομοίωσης για περίπτωση Ενεργής (Effective) σταθεράς Hamaker.



Εικ. 7.21. Διάγραμμα της από κέντρο εις κέντρο απόστασης μεταξύ δυο νανοσωματιδίων Πυριτίας ακτίνας 2nm, αρχικά ευρισκόμενων σε επαφή, συναρτήσει των βημάτων Monte Carlo της προσομοίωσης για περίπτωση Ενεργής (Effective) σταθεράς Hamaker για το πρώτο εκατομμύριο βημάτων Monte Carlo της προσομοίωσης.



Εικ. 7.22. Διάγραμμα της από κέντρο εις κέντρο απόστασης μεταξύ δυο νανοσωματιδίων Πυριτίας ακτίνας 2nm, αρχικά ευρισκόμενων σε απόσταση 4,7nm συναρτήσει των βημάτων Monte Carlo της προσομοίωσης για περίπτωση Ενεργής (Effective) σταθεράς Hamaker.



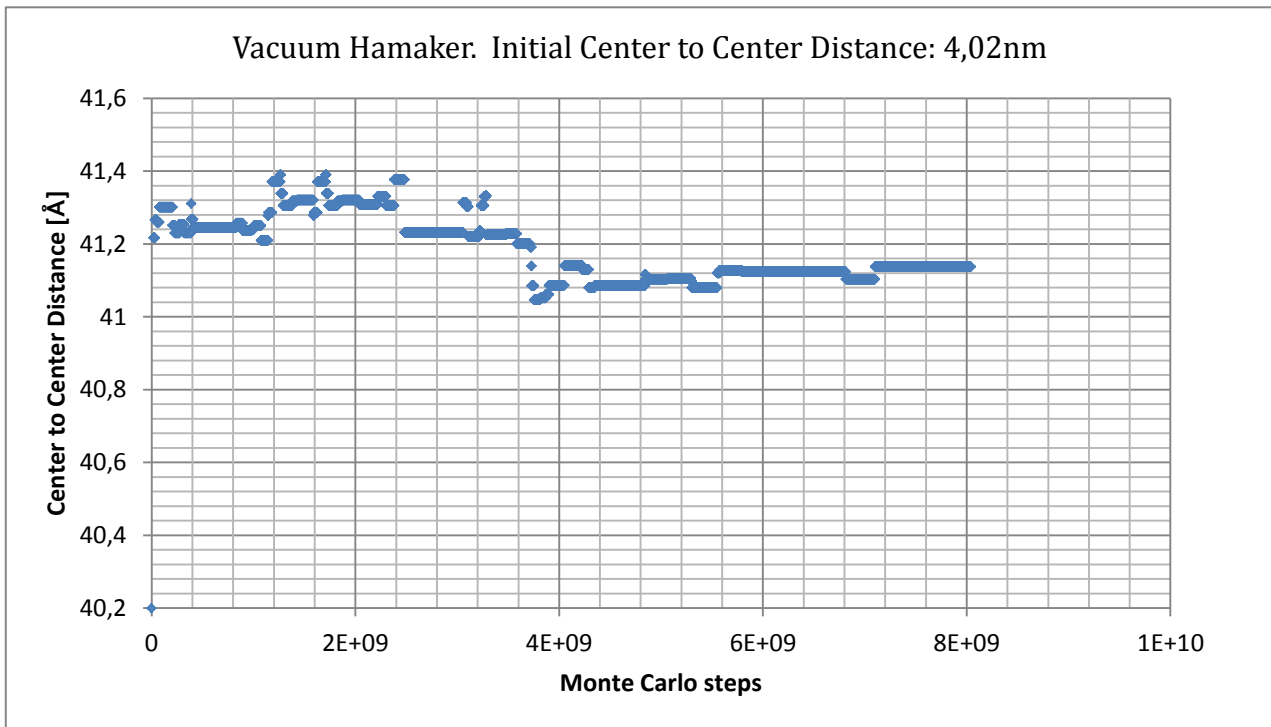
Εικ. 7.23. Συγκριτικό διάγραμμα της από κέντρο εις κέντρο απόστασης μεταξύ δυο νανοσωματιδίων Πυριτίας ακτίνας 2nm συναρτήσει των βημάτων Monte Carlo της προσομοίωσης για την περίπτωση Ενεργής (Effective) σταθεράς Hamaker για αρχική απόσταση μεταξύ των κέντρων των νανοσωματιδίων 4,02nm και 4,7nm αντίστοιχα.

Αρχικά, τα δύο νανοσωματίδια πυριτίας ακτίνας 2nm, τίθενται σε απόσταση 4,02nm από κέντρο σε κέντρο, δηλαδή θεωρούνται ότι βρίσκονται σε επαφή. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της υπολογιστικής μελέτης, τα δύο νανοσωματίδια, εκδηλώνουν αρχικά έντονη απωστική συμπεριφορά, καθώς, η μεταξύ τους απόσταση παρουσιάζει μεν έντονες διακυμάνσεις, ωστόσο εμφανίζει ως γενική τάση, την απομάκρυνση των δύο νανοσωματιδίων το ένα από το άλλο, γεγονός το οποίο διαφαίνεται ιδιαίτερα, στο πρώτο εκατομμύριο βημάτων Monte Carlo της προσομοίωσης (Εικ. 7.21.).

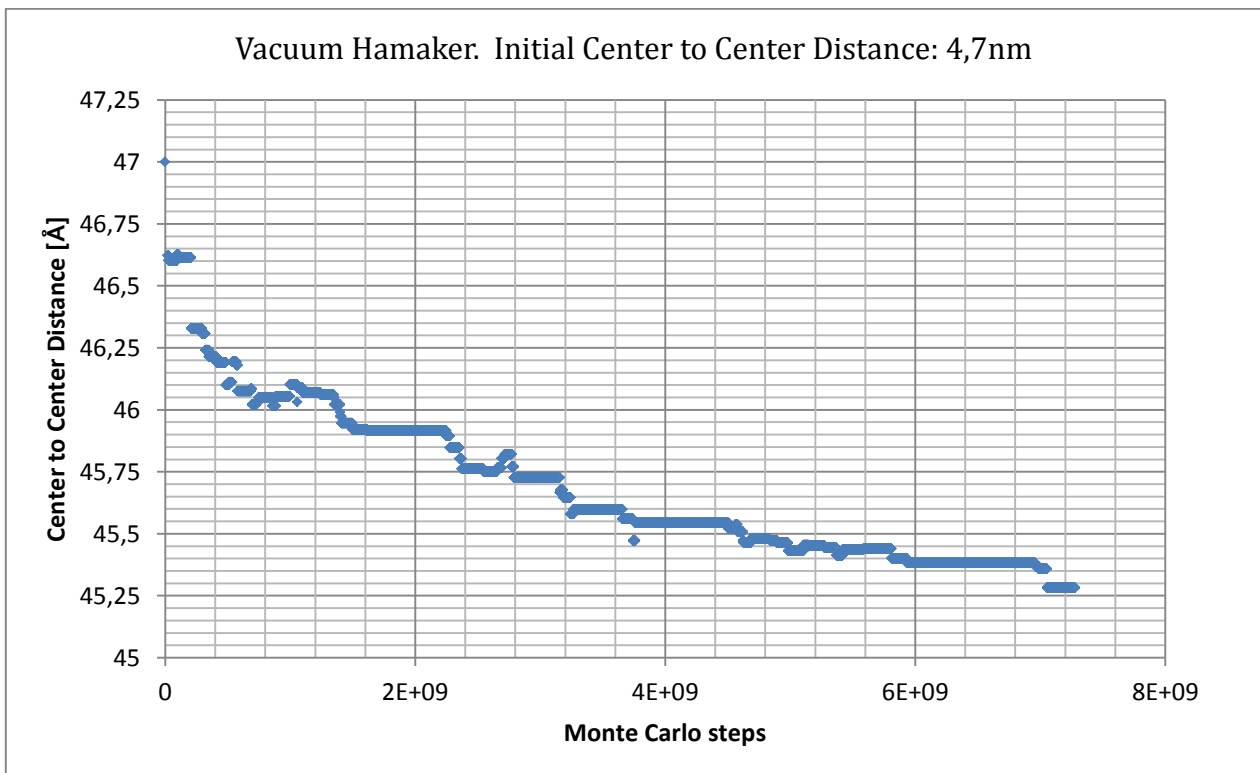
Στην συνέχεια (Εικ. 7.20.), παρατηρείται ότι, για από κέντρο εις κέντρο απόσταση περίπου ίση με 4,42 nm, η απόσταση μεταξύ των δύο νανοσωματιδίων, παραμένει σταθερή και στη συνέχεια μετά από μια μικρή, σχεδόν αμελητέα αύξηση, αγγίζοντας τα 4,44nm, εμφανίζει σταδιακή μείωση, για όλο τον υπόλοιπο υπολογιστικό χρόνο της προσομοίωσης, γεγονός που αποκαλύπτει μια κυμαινόμενη μεν, αλλά προφανή, ελκτική συμπεριφορά μεταξύ των δύο νανοσωματιδίων. Μετά την διεξαγωγή της προσομοίωσης η από κέντρο εις κέντρο απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων ανέρχεται στα 4,129nm. Η προσομοίωση, διεξάγεται για υπολογιστικό χρόνο περίπου 5,6 δισεκατομμυρίων βημάτων Monte Carlo. Στο διάστημα αυτό η από κέντρο εις κέντρο απόσταση μεταξύ των δύο νανοσωματιδίων, εμφανίζεται διαρκώς μειούμενη. Παρουσιάζει κάποια διαστήματα σταθερότητας, με την τιμή της από κέντρο εις κέντρο απόστασης, που αντιστοιχεί κάθε φορά στα διαστήματα αυτά να εμφανίζεται ολοένα μειούμενη, με την αύξηση των βημάτων Monte Carlo.

Ακολούθως, τα δύο νανοσωματίδια πυριτίας ακτίνας 2nm ορίζονται σε από κέντρο εις κέντρο απόσταση ίση με 4,7nm (Εικ. 7.22.). Τα δύο νανοσωματίδια, παρουσιάζουν αρχικά άπωση, μικρότερης έντασης συγκρινόμενη με την άπωση που παρουσιάζεται στην περίπτωση όπου τα νανοσωματίδια τίθενται αρχικά σε επαφή. Πιο συγκεκριμένα, η από κέντρο εις κέντρο απόστασή τους αυξάνεται στο πρώτο εκατομμύριο βημάτων Monte Carlo, με μέγιστο τα 4,77nm και στη συνέχεια εμφανίζεται μειούμενη για όλο τον υπόλοιπο υπολογιστικό χρόνο της προσομοίωσης ο οποίος ανέρχεται περίπου στα 6,5 δισεκατομμύρια βήματα Monte Carlo. Μετά την διεξαγωγή της προσομοίωσης η από κέντρο εις κέντρο απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων ανέρχεται στα 4,416nm.

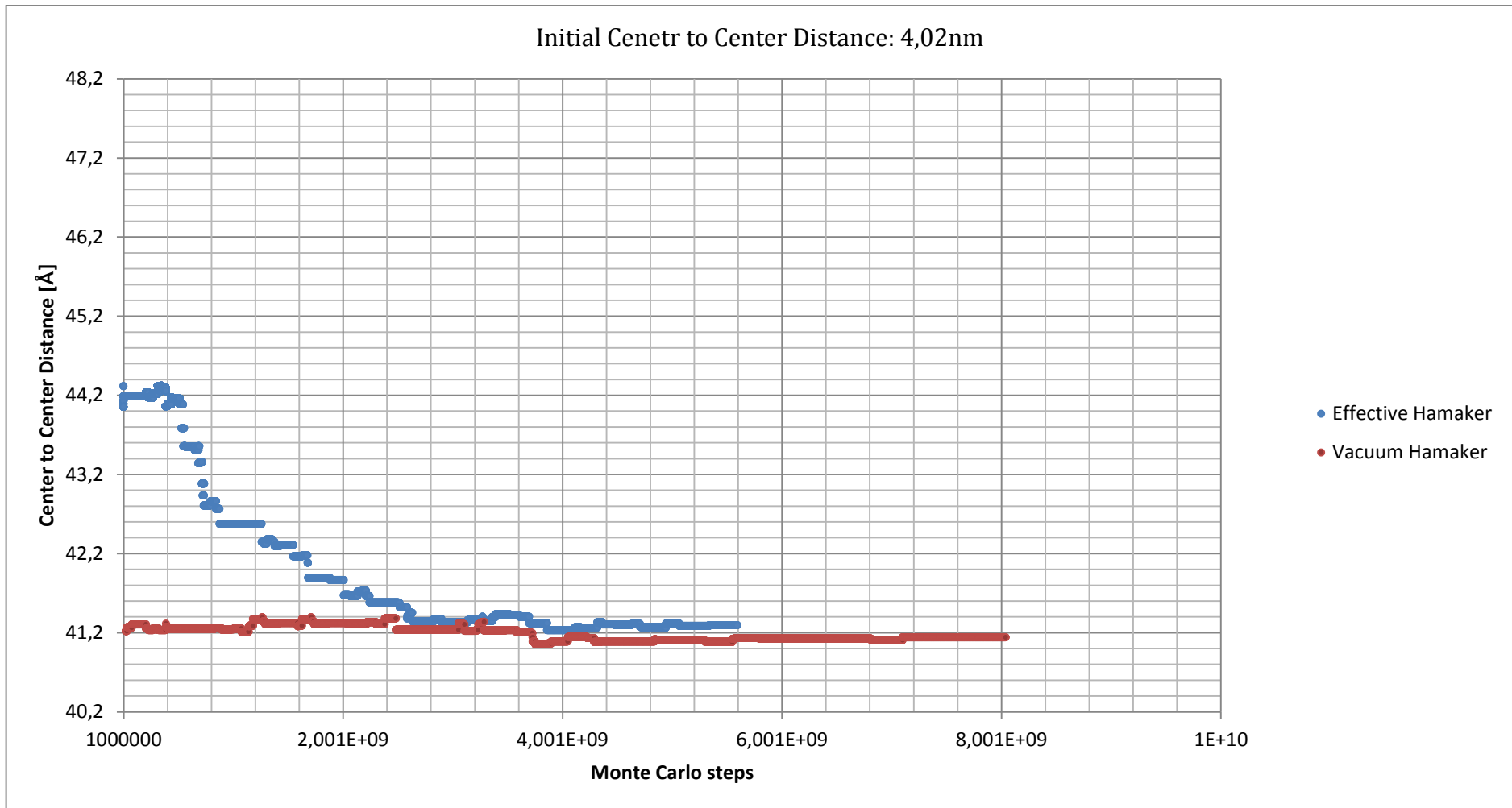
Αντίστοιχες προσομοιώσεις, διεξάγονται και για περίπτωση της «Υπό κενό» (Vacuum) Hamaker και τα διαγράμματα που προκύπτουν βάση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων, φαίνονται ακολούθως:



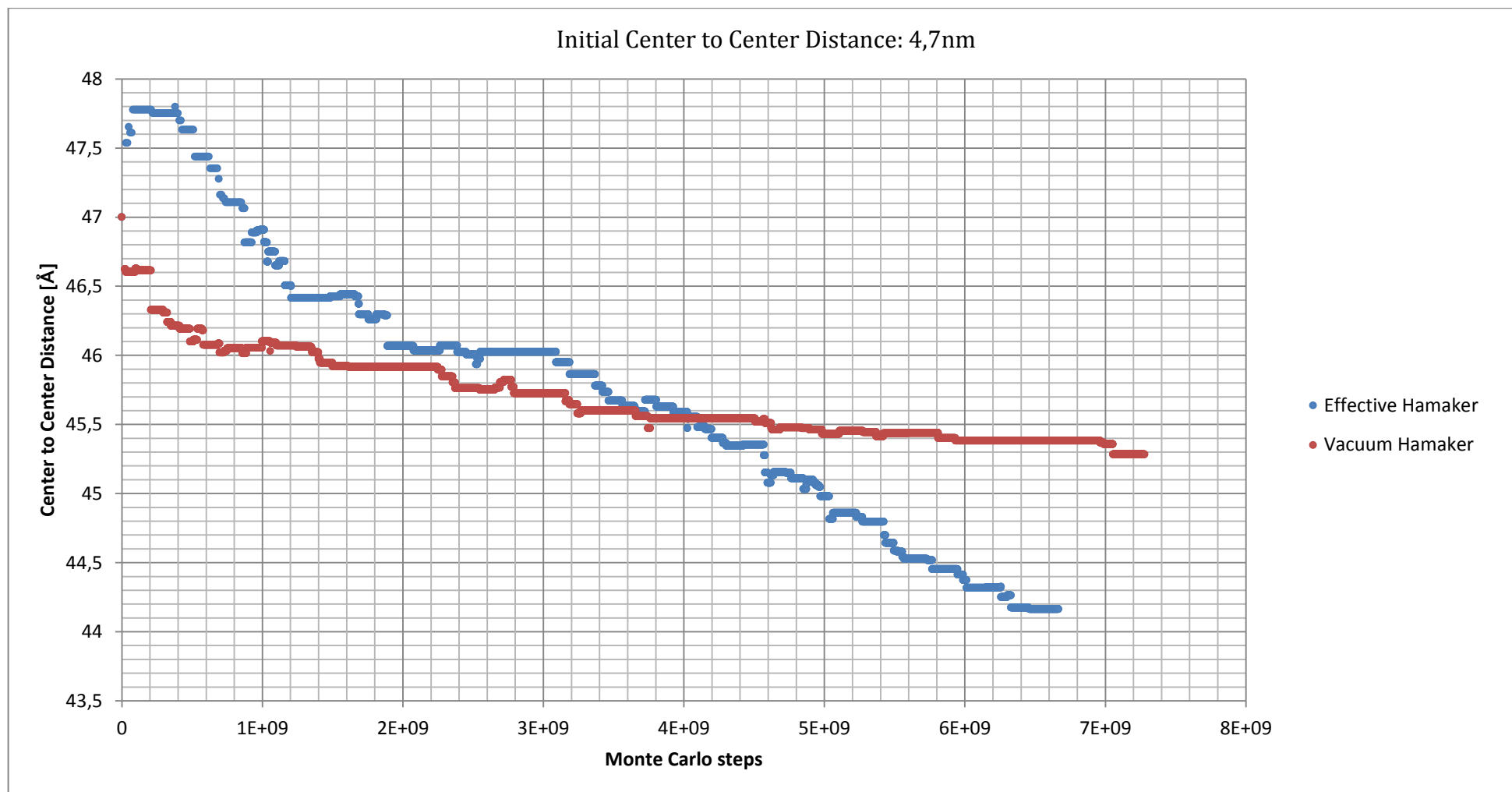
Εικ. 7.24. Διάγραμμα της από κέντρο εις κέντρο απόστασης μεταξύ δυο νανοσωματιδίων Πυριτίας ακτίνας 2nm, αρχικά ευρισκόμενων σε επαφή, συναρτήσεως των βημάτων Monte Carlo της προσομοίωσης για περίπτωση «Υπό κενό» (Vacuum) σταθεράς Hamaker.



Εικ. 7.25. Διάγραμμα της από κέντρο εις κέντρο απόστασης μεταξύ δυο νανοσωματιδίων Πυριτίας ακτίνας 2nm, με κέντρα αρχικά ορισμένα σε απόσταση 4,7nm, συναρτήσεως των βημάτων Monte Carlo της προσομοίωσης για περίπτωση «Υπό κενό» (Vacuum) σταθεράς Hamaker.



Εικ. 7.26. Συγκριτικό διάγραμμα της από κέντρο εις κέντρο απόστασης μεταξύ δυο νανοσωματιδίων Πυριτίας ακτίνας 2nm, με κέντρα, αρχικά ορισμένα σε απόσταση 4,02nm, συναρτήσει των βημάτων Monte Carlo της προσομοίωσης για τις δύο περιπτώσεις «Υπό κενό» (Vacuum) σταθεράς Hamaker και Ενεργής (Effective) σταθεράς Hamaker αντίστοιχα.



Εικ. 7.27. Συγκριτικό διάγραμμα της από κέντρο εις κέντρο απόστασης μεταξύ δυο νανοσωματιδίων Πυριτίας ακτίνας 2nm, με κέντρα, αρχικά ορισμένα σε απόσταση 4,7nm, συναρτήσει των βημάτων Monte Carlo της προσομοίωσης για τις δύο περιπτώσεις «Υπό κενό» (Vacuum) σταθεράς Hamaker και Ενεργής (Effective) σταθεράς Hamaker αντίστοιχα.

Εν συνέχεια, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά διαγράμματα, που αποσκοπούν, στη σύγκριση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων, για τις περιπτώσεις Ενεργής (Effective) σταθεράς Hamaker και «Υπό κενό» (Vacuum) σταθεράς Hamaker.

Το συνολικό θέμα της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, στηρίζεται στον ανταγωνισμό των ενθαλπικών και των εντροπικών παραγόντων (entropy-enthalpy interplay). Για την επίτευξη αύξησης της εντροπίας, οι πολυμερικές αλυσίδες, ωθούν τα νανοσωματίδια ώστε να εξασφαλιστεί ελεύθερος όγκος για την εξάπλωσή τους, προκειμένου αυτές, να καταλάβουν όσο το δυνατόν περισσότερο από το διαθέσιμο χώρο. Εντούτοις, οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις δεν το επιτρέπουν. Επομένως, το πολυμερές, παρουσιάζει την τάση να παραμερίσει τα νανοσωματίδια που εμπεριέχονται στη μήτρα. Η τελική θέση, όμως των νανοσωματιδίων εξαρτάται από την αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Επομένως, η τιμή του δυναμικού αλληλεπίδρασης αποτελεί τη βασική παράμετρο, η οποία μετατοπίζει την ισορροπία ενθαλπικών και εντροπικών δυνάμεων σε διαφορετική απόσταση.

Αναπαρίστανται γραφικά τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, που αφορούν νανοσωματίδια ακτίνας 2nm, τα οποία τίθενται αρχικά σε επαφή, δηλαδή για από κέντρο εις κέντρο απόσταση του είναι 4,02nm (Εικ. 7.26.). Το διάγραμμα που προκύπτει, αφορά τη διακύμανση της από κέντρο εις κέντρο απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων, συναρτήσεως των βημάτων Monte Carlo της προσομοίωσης, με έναρξη από το πρώτο εκατομμύριο βημάτων Monte Carlo, για τις δύο περιπτώσεις της παραμέτρου Hamaker.

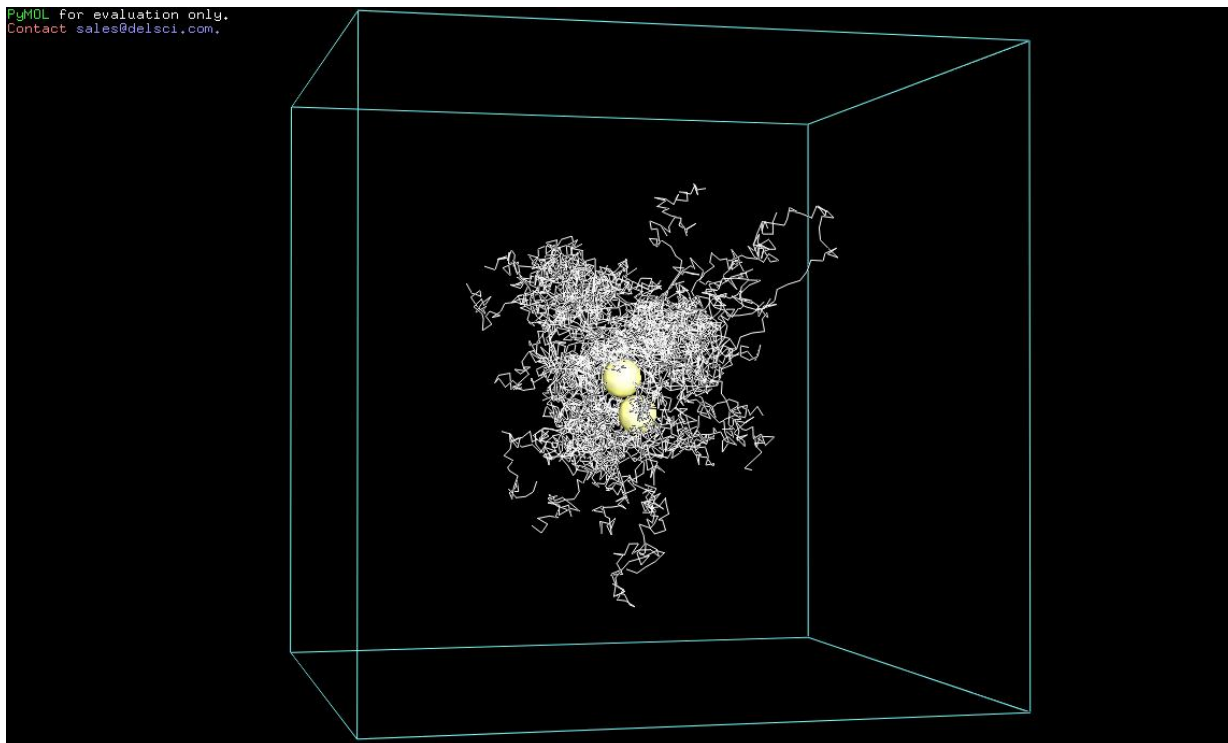
Διαπιστώνεται ότι οι τιμές της από κέντρο εις κέντρο απόστασης των νανοσωματιδίων, για την περίπτωση Ενεργής σταθεράς Hamaker, παρουσιάζονται υψηλότερες, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές, για την περίπτωση δυναμικού μεταξύ νανοσωματιδίων, όπου εμπλέκεται η «Υπό κενό» σταθερά Hamaker. Επίσης, για την περίπτωση Ενεργής σταθεράς Hamaker, τα νανοσωματίδια, παρουσιάζουν εντονότερη άπωση αρχικά και στη συνέχεια πιο ισχυρή τάση για συσσωμάτωση, η οποία φαίνεται να πραγματοποιείται αρκετά νωρίτερα από την περίπτωση δυναμικού αλληλεπίδρασης με Υπό κενό Hamaker. Στην περίπτωση δυναμικού αλληλεπίδρασης με «Υπό κενό» σταθερά Hamaker, η από κέντρο εις κέντρο απόσταση των νανοσωματιδίων, δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές και η όλη διακύμανση της περιορίζεται εντός του εύρους των 4,113-4,104 nm.

Στη συνέχεια, μελετάται η περίπτωση, όπου η από κέντρο εις κέντρο απόσταση των δύο νανοσωματιδίων τίθεται στα 4,7nm, για Ενεργή και για «Υπό κενό» σταθερά Hamaker. Ομοίως με την περίπτωση των δύο νανοσωματιδίων ευρισκόμενων αρχικά σε επαφή, οι τιμές της από κέντρο εις κέντρο απόστασης των νανοσωματιδίων για την Ενεργή σταθερά Hamaker παρουσιάζονται υψηλότερες από τις αντίστοιχες για την περίπτωση «Υπό κενό» σταθεράς Hamaker, μέχρι την απόσταση 4,55nm. Στο σημείο αυτό, οι δύο καμπύλες τέμνονται και στη συνέχεια, η καμπύλη που αφορά την Ενεργή σταθερά Hamaker χαρακτηρίζεται από μικρότερες τιμές της από κέντρο εις κέντρο απόστασης. Επίσης σημειώνεται ότι η κλίση της καμπύλης που αντιστοιχεί στην περίπτωση δυναμικού αλληλεπίδρασης με Ενεργή σταθερά Hamaker, είναι σαφώς πιο απότομη, δηλώνοντας ισχυρότερη τάση για συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων.

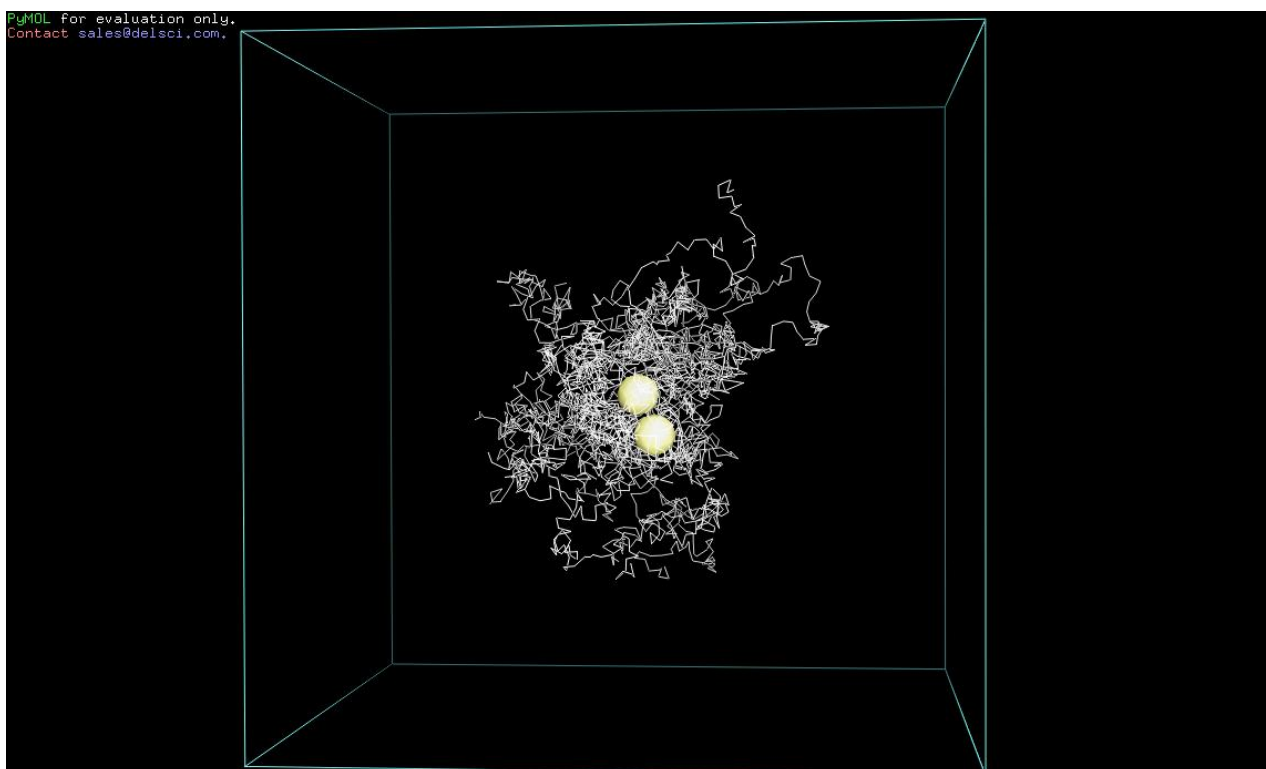
Παρουσιάζεται επίσης η αρχική και η τελική μοριακή απεικόνιση των συστημάτων που προσομοιώνονται για Ενεργή (Effective) σταθερά Hamaker και αφορούν την αλληλεπίδραση δύο νανοσωματιδίων Πυριτίας ακτίνας 2nm εντός πολυμερικής μήτρας Πολυισοπρενίου.

Η μοριακή απεικόνιση της αρχικής και της τελικής κατάστασης του συστήματος, οδηγεί στην εξαγωγή ενδιαφερόντων συμπερασμάτων. Παρατηρείται ότι η τελική κατάσταση, που προκύπτει μετά το πέρας της προσομοίωσης, είναι ανεξάρτητη της αρχικής κατάστασης του συστήματος. Διαπιστώνεται, επίσης, η απουσία πολυμερικών αλυσίδων μεταξύ των δύο νανοσωματιδίων, τόσο στην περίπτωση της αρχικής όσο και της τελικής απεικόνισης των προσομοιωμένων συστημάτων.

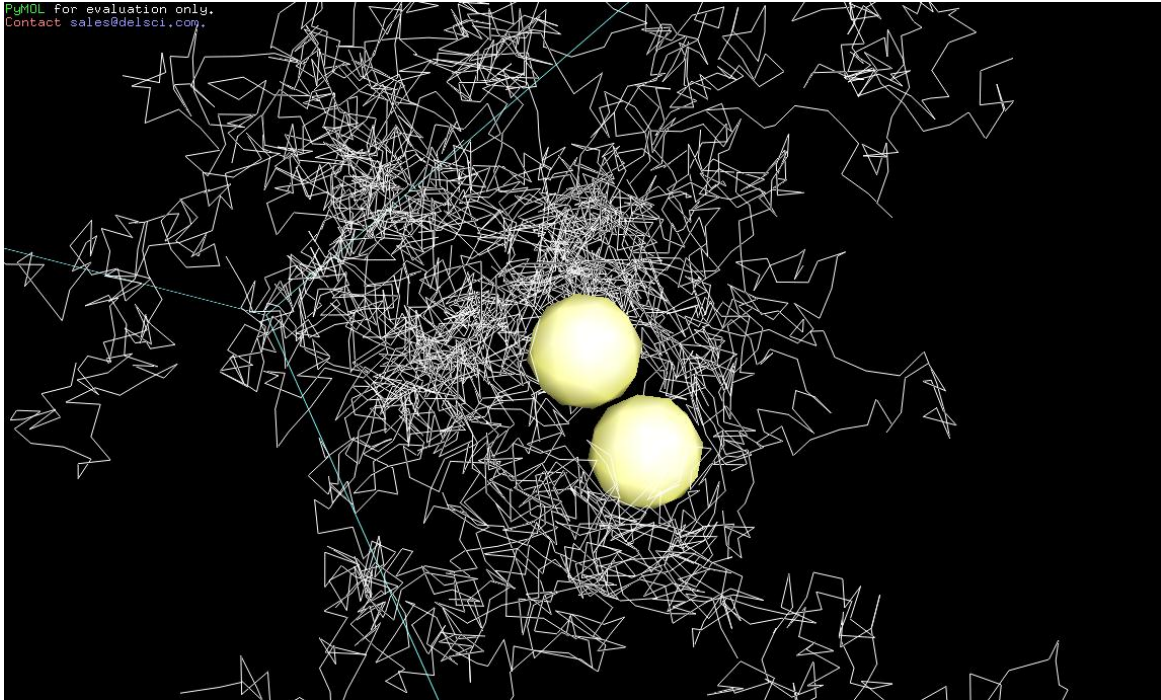
Ακολουθούν οι αρχικές και τελικές μοριακές απεικονίσεις των προσομοιούμενων συστημάτων. Σημειώνεται ότι έχουν παραλειφθεί αλυσίδες του τήγματος που βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση από τα νανοσωματίδια, για να γίνουν καλύτερα ορατά τα νανοσωματίδια.



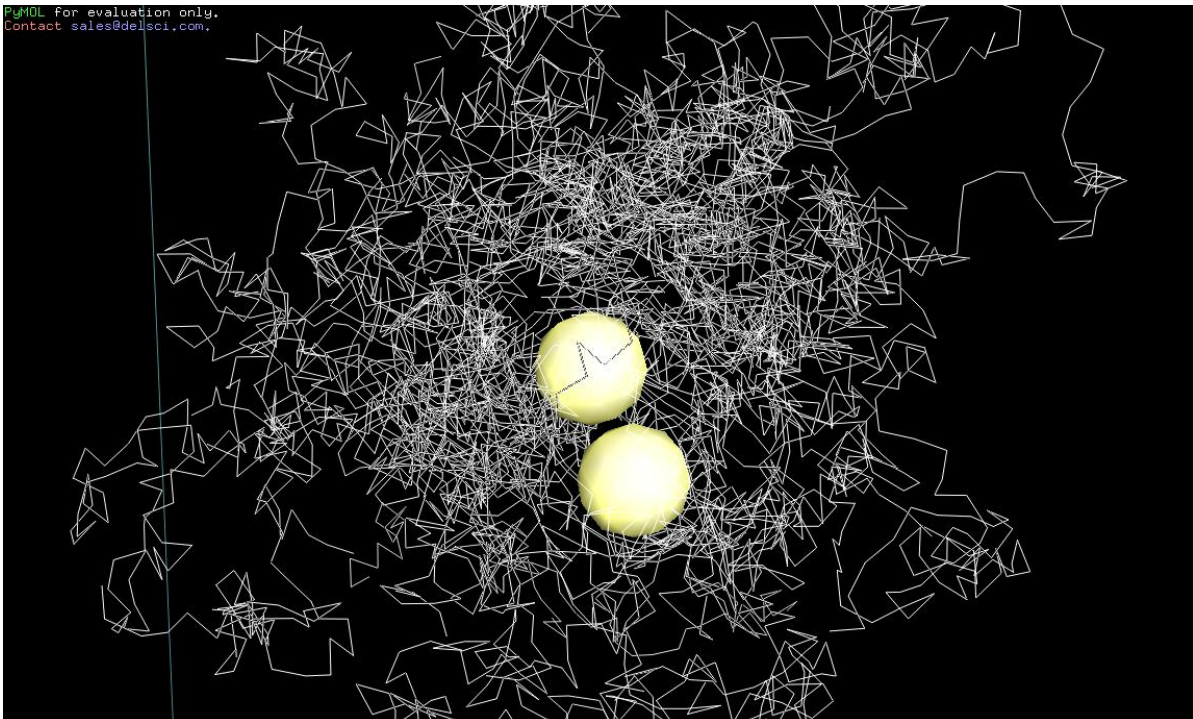
Εικ. 7.28. Αρχική μοριακή απεικόνιση, του συστήματος που περιλαμβάνει δύο νανοσωματίδια Πυριτίας ακτίνας 2nm ευρισκόμενα εντός πολυμερικής μήτρας Πολυισοπρενίου. Η αρχική από κέντρο εις κέντρο απόσταση τίθεται στα 4,02nm.



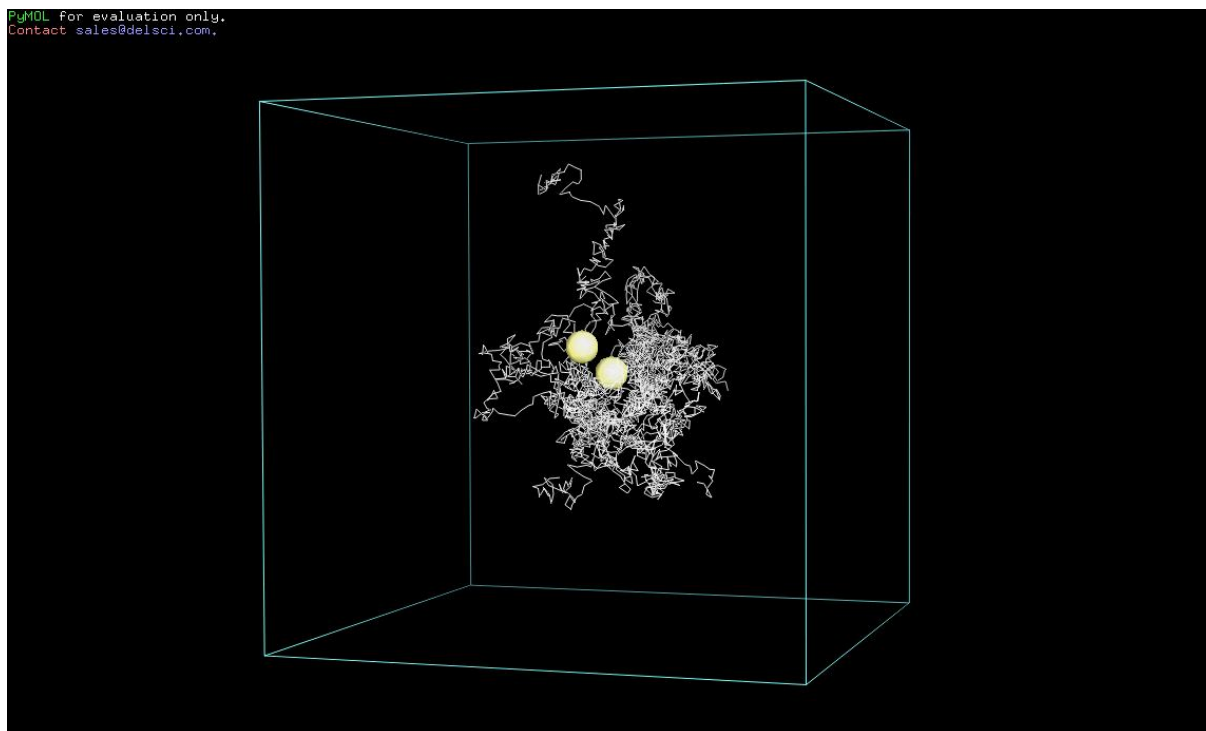
Εικ. 7.29. Τελική μοριακή απεικόνιση του συστήματος που περιλαμβάνει δύο νανοσωματίδια Πυριτίας ακτίνας 2nm ευρισκόμενα εντός πολυμερικής μήτρας Πολυισοπρενίου. Αρχικά, η από κέντρο εις κέντρο απόσταση στο σύστημα τίθεται στα 4,02nm και μετά την διεξαγωγή της προσομοίωσης ανέρχεται στα 4,129nm.



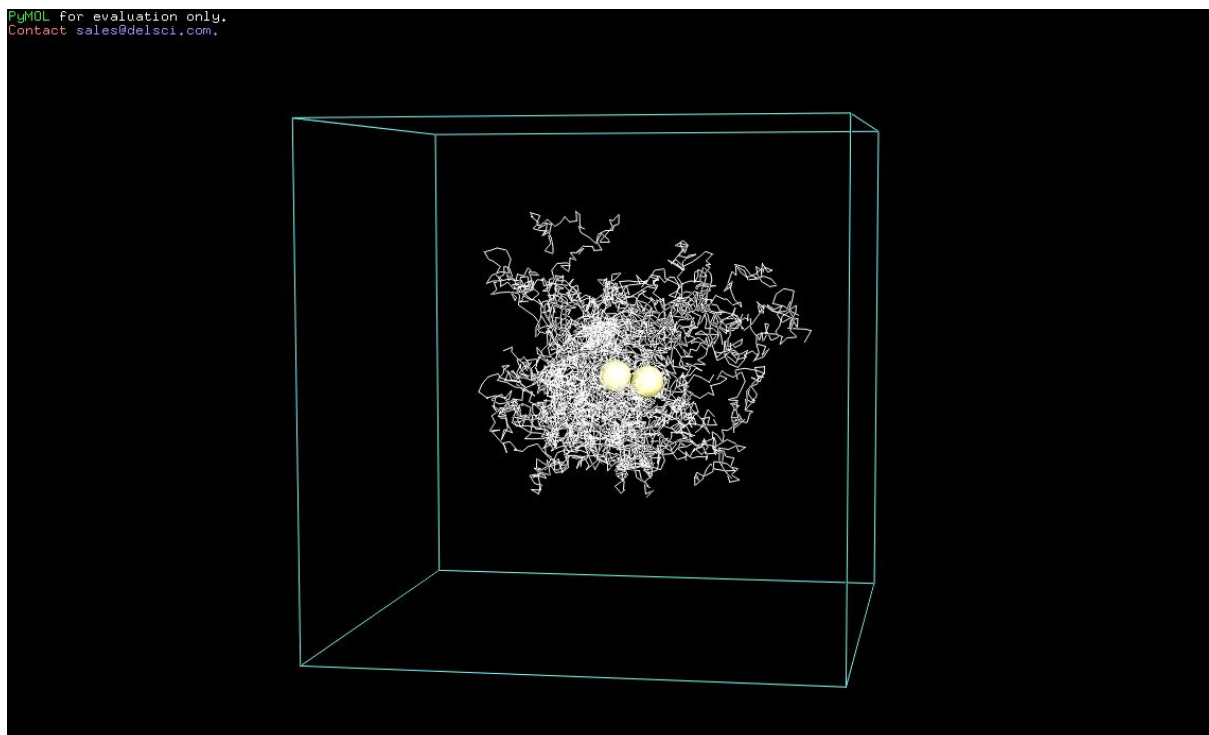
Εικ. 7.30. Μεγέθυνση της αρχικής μοριακής απεικόνισης, του συστήματος που περιλαμβάνει δύο νανοσωματίδια Πυριτίας ακτίνας 2nm ευρισκόμενα εντός πολυμερικής μήτρας Πολυισοπρενίου. Η αρχική από κέντρο εις κέντρο απόσταση τίθεται στα 4,02nm.



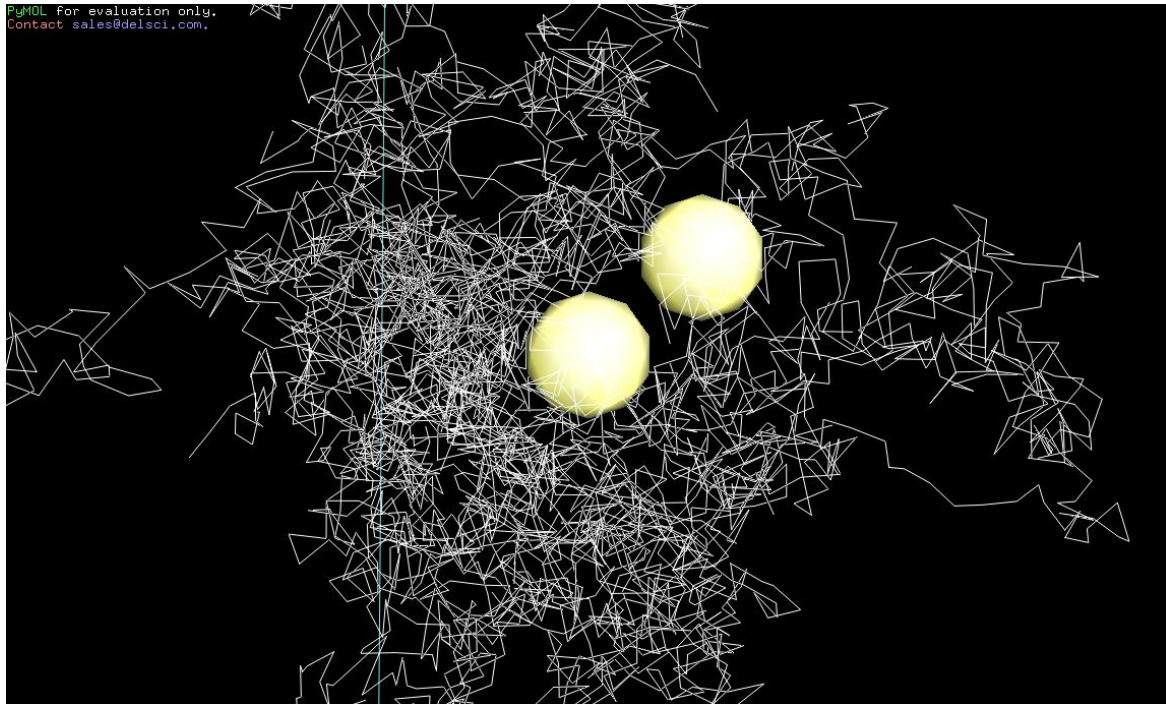
Εικ. 7.31. Μεγέθυνση της τελικής μοριακής απεικόνισης του συστήματος που περιλαμβάνει δύο νανοσωματίδια Πυριτίας ακτίνας 2nm ευρισκόμενα εντός πολυμερικής μήτρας Πολυισοπρενίου. Αρχικά, η από κέντρο εις κέντρο απόσταση στο σύστημα τίθεται στα 4,02nm και μετά την διεξαγωγή της προσομοίωσης ανέρχεται στα 4,129nm.



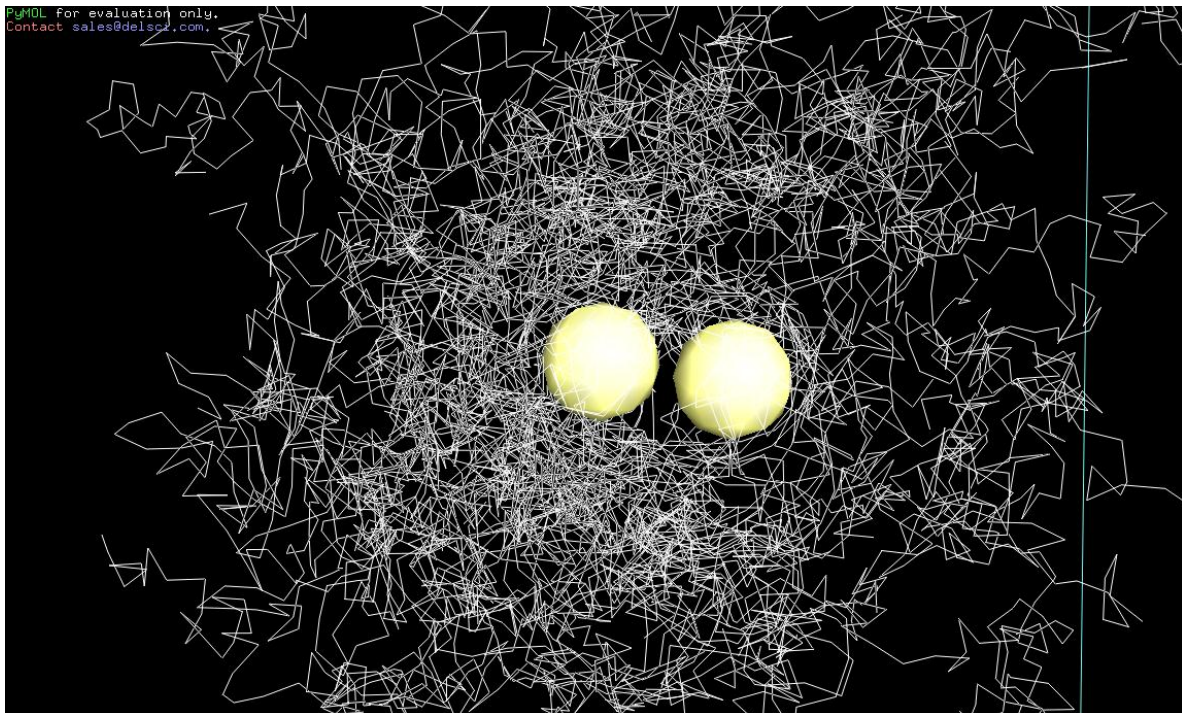
Εικ. 7.32. Αρχική μοριακή απεικόνιση, του συστήματος που περιλαμβάνει δύο νανοσωματίδια Πυριτίας ακτίνας 2nm ευρισκόμενα εντός πολυμερικής μήτρας Πολυισοπρενίου. Η αρχική από κέντρο εις κέντρο απόσταση τίθεται στα 4,7nm.



Εικ. 7.33. Τελική μοριακή απεικόνιση του συστήματος που περιλαμβάνει δύο νανοσωματίδια Πυριτίας ακτίνας 2nm, ευρισκόμενα εντός πολυμερικής μήτρας Πολυισοπρενίου. Αρχικά, η από κέντρο εις κέντρο απόσταση στο σύστημα τίθεται στα 4,7nm και μετά την διεξαγωγή της προσομοίωσης ανέρχεται στα 4,416nm.



Εικ. 7.34. Μεγέθυνση της αρχικής μοριακής απεικόνισης, του συστήματος που περιλαμβάνει δύο νανοσωματίδια Πυριτίας ακτίνας 2nm ευρισκόμενα εντός πολυμερικής μήτρας Πολυισοπρενίου. Η αρχική από κέντρο εις κέντρο απόσταση τίθεται στα 4,7nm.



Εικ. 7.35. Μεγέθυνση της τελικής μοριακής απεικόνισης του συστήματος που περιλαμβάνει δύο νανοσωματίδια Πυριτίας ακτίνας 2nm, ευρισκόμενα εντός πολυμερικής μήτρας Πολυισοπρενίου. Αρχικά, η από κέντρο εις κέντρο απόσταση στο σύστημα τίθεται στα 4,7nm και μετά την διεξαγωγή της προσομοίωσης ανέρχεται στα 4,416nm.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Διαπιστώνεται, μέσω των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τις διεξαγόμενες προσομοιώσεις, η επιτυχία του παρόντος υπολογιστικού μοντέλου, στην ορθή εξισορρόπηση των συστημάτων Καθαρού Πολυισοπρενίου, καθώς και συστημάτων Μήτρας Πολυισοπρενίου με προσθήκη ενός ή περισσότερων νανοσωματιδίων πυριτίας ακτίνων 2nm-10nm για μοριακά βάρη Πολυμερούς εντός του εύρους 10.000-100.000g/mol.

Το παρόν αδροποιημένο υπολογιστικό μοντέλο, στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθοδολογίας Monte Carlo. Η εφαρμογή της μεθοδολογίας Monte Carlo, βασιζόμενη στην αρχή της αμερόληπτης δειγματοληψίας, πραγματοποιείται μέσω ενός αριθμού τυχαίων απεικονίσεων, οι οποίες στη συνέχεια, χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του συστήματος ως συνόλου.

Οι αλυσίδες χτίζονται μέσω τυχαίου περιπάτου και το μήκος $Kuhn$ θεωρείται η παράμετρος που απορροφά όλες τις λεπτομέρειες της δομής τους. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μελέτη του παράγοντα δομής, για τα προσομοιούμενα συστήματα, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι δεν παρουσιάζεται κάποια αλλοίωση των στατιστικών των αλυσίδων και επίσης επιβεβαιώνουν την ικανότητα διατήρησης των χαρακτηριστικών του συστήματος. Επομένως, το παρόν υπολογιστικό μοντέλο, δύναται να αναπαράγει με επιτυχία τα δομικά χαρακτηριστικά του τήγματος, καθώς επίσης, να εξισορροπήσει σύνθετα πολυμερικά συστήματα, καθιστώντας εφικτή τη μελέτη των διαταραχών που επιφέρει η ένθεση νανοσωματιδίων σε αυτά.

- Η ταχύτητα, με την οποία απομακρύνεται ένα σύστημα από την αρχική απεικόνιση, εξαρτάται από το μέγεθός του. Για τα συστήματα Καθαρού Πολυισοπρενίου, ομοίως και για συστήματα Πολυισοπρενίου παρουσία ενός νανοσωματιδίου Πυριτίας ακτίνας 7,5nm και 10nm αντίστοιχα, συμπεραίνεται ότι: Τα συστήματα μικρότερου μοριακού βάρους, παρουσιάζουν ταχύτερη εξισορρόπηση και πλήρη αποσυσχέτιση από την αρχική απεικόνιση. Τα συστήματα μεγαλύτερου μοριακού βάρους απαιτούν την πραγματοποίηση περισσότερων βημάτων Monte Carlo, για να εξασφαλιστεί η ορθή τους εξισορρόπηση.

Επιπροσθέτως, η διακριτοποίηση του χώρου προσομοίωσης, στην συγκεκριμένη περίπτωση του κυβικού κουτιού προσομοίωσης, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα εξισορρόπησης του συστήματος καθώς: Τα συστήματα με το μικρότερο αριθμό κελιών διακριτοποίησης, επιτυγχάνουν ταχύτερα εξισορρόπηση και τελικά απομακρύνονται γρηγορότερα από τη μνήμη της αρχικής τους απεικόνισης.

Η ύπαρξη ενός ή περισσότερων νανοσωματιδίων στο πολυμερικό τήγμα, αποτελεί παράγοντα, που επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα επίτευξης της εξισορρόπησης του συνολικού προσομοιωμένου συστήματος: Τα συστήματα Καθαρού Πολυισοπρενίου παρουσιάζουν ταχύτερη εξισορρόπηση σε σχέση με τα συστήματα στα οποία εμπεριέχεται νανοσωματίδιο.

Η νέα παράμετρος που εμπλέκεται στην περίπτωση προσθήκης νανοσωματιδίου στο τήγμα, αφορά τον μη προσβάσιμο από τις αλυσίδες, όγκο που καταλαμβάνεται από το νανοσωματίδιο που εισάγεται στο πολυμερικό τήγμα. Ο αποκλειόμενος αυτός όγκος επιφέρει επιπρόσθετους περιορισμούς οι οποίοι, οδηγούν συχνά το σύστημα σε αποτυχία, καθώς οποιαδήποτε τυχαία κίνηση που οδηγεί κάποιο στοιχείο του πολυμερούς εντός όγκου, δεσμευμένου από την ύπαρξη νανοσωματιδίου, αποτυγχάνει. Επομένως, σε περιπτώσεις προσθήκης ενός νανοσωματιδίου εντός του πολυμερικού τήγματος, το σύνολο αυτών των αποτυχημένων κινήσεων που επιχειρήθηκαν έχουν ως συνέπεια την επιβράδυνση της πορείας του συστήματος στον χώρο των απεικονίσεων και μεγαλύτερους υπολογιστικούς χρόνους για την επίτευξη της εξισορρόπησης.

Επίσης, η ταχύτητα της εξισορρόπησης ενός συστήματος, εξαρτάται από το μέγεθος του νανοσωματιδίου που εντίθεται σε αυτό: Η εξισορρόπηση του συστήματος πραγματοποιείται γρηγορότερα για το μικρότερης ακτίνας νανοσωματιδίου των 7,5nm. Το σύστημα που περιλαμβάνει το μεγαλύτερης ακτίνας νανοσωματίδιο, ακτίνας 10nm, απαιτεί την εκτέλεση περισσότερων βημάτων Monte Carlo για την επίτευξη εξισορρόπησης.

Για προσθήκη περισσότερων του ενός νανοσωματιδίων στο τήγμα, συμπεραίνεται ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των νανοσωματιδίων που εισάγονται στο τήγμα, τόσο αυξάνεται και ο απαιτούμενος αριθμός βημάτων Monte Carlo για την επίτευξη της πλήρους αποσυσχέτισης από την αρχική απεικόνιση και την εξασφάλιση πλήρους εξισορρόπησης.

- Από την υπολογιστική μελέτη που αφορά την αλληλεπίδραση δύο νανοσωματιδίων Πυριτίας ακτίνας 2nm εντός πολυμερικής μήτρας Πολυισοπρενίου, εξάγονται ως συμπεράσματα τα εξής:

Τα νανοσωματίδια τίθενται σε διαφορετική αρχική από κέντρο εις κέντρο απόσταση. Η διακύμανση της από κέντρο εις κέντρο απόστασης των νανοσωματιδίων ακολουθεί διαφορετική και ανεξάρτητη τροχιά για κάθε επιμέρους μελετώμενο σύστημα. Από τη μελέτη της εξέλιξης της τροχιάς που διαγράφει η διακύμανση της από κέντρο εις κέντρο απόστασης των νανοσωματιδίων, διαπιστώνεται σαφής τάση μείωσης της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων, καθ' όλο τον υπολογιστικό χρόνο της προσομοίωσης, προσεγγίζοντας, για κάποια συστήματα, την απόσταση όπου τα νανοσωματίδια θεωρούνται σε επαφή. Η τελική κατάσταση, είναι ανεξάρτητη της αρχικής κατάστασης, γεγονός που διαφαίνεται από τις αρχικές και τελικές μοριακές απεικονίσεις των προσομοιωμένων συστημάτων. Τα υπό μελέτη συστήματα είναι στοχαστικά και οι τελικές ιδιότητές τους, δεν παρουσιάζουν εξάρτηση από το ιστορικό της τροχιάς και των καταστάσεων που παράχθηκαν

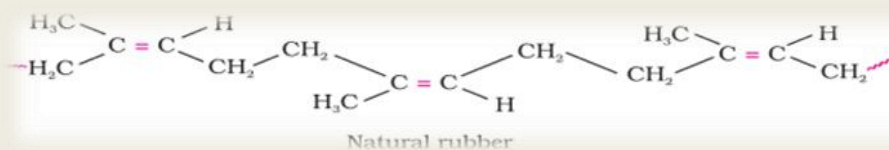
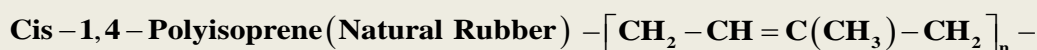
Για την περίπτωση όπου η από κέντρο εις κέντρο απόστασή των νανοσωματιδία τίθεται αρχικά στα 4,02nm, τα νανοσωματίδια εκδηλώνουν αρχικά έντονη απωστική συμπεριφορά. Στην συνέχεια η μεταξύ τους απόσταση, ελαττώνεται για όλο τον υπόλοιπο υπολογιστικό χρόνο της προσομοίωσης, προσεγγίζοντας την απόσταση όπου τα δύο νανοσωματίδια θεωρούνται σε επαφή.

Ομοίως, στην περίπτωση όπου τα νανοσωματίδια τίθενται αρχικά σε από κέντρο εις κέντρο απόσταση ίση με 4,7nm, τα δύο νανοσωματίδια, μετά από μια ελάχιστη εκδήλωση άπωσης μεταξύ τους, εμφανίζουν τελικά μια σταθερή πορεία σε ολόένα και μικρότερες τιμές της από κέντρο εις κέντρο απόστασης, συναρτήσεως των βημάτων Monte Carlo, γεγονός που επισημαίνει την ελκτική συμπεριφορά των δύο νανοσωματιδίων και την τάση τους για συσσωμάτωση.

Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών των προσομοιωμένων συστημάτων:

Προσομοιωμένο σύστημα		Αριθμός αλυσίδων συστήματος	Μήκος ακμής κυβικού κουτιού προσομοίωσης	Θερμοκρασία συστήματος/ αριθμός κελιών διακριτοποίησης κουτιού προσομοίωσης
Μοριακό βάρος	Σύσταση			
10.000g/mol 30 Kuhn segments/chain	Bulk PI	11.808	600 Å	500K/24cells
	Bulk PI	11.808	600 Å	500K/30cells
	Nanoparticle radius 10nm	11.580	600 Å	500K/24cells
	Nanoparticle radius 10nm	11.580	600 Å	500K/30cells
	Nanoparticle radius 7,5nm	11.712	600 Å	500K/24cells
20.000g/mol 60 Kuhn segments/chain	Bulk PI	5.904	600 Å	500K/24cells
	Bulk PI	5.904	600 Å	500K/30cells
	Nanoparticle radius 10nm	5.790	600 Å	500K/24cells
	Nanoparticle radius 7,5nm	5.955	600 Å	500K/24cells
	Nanoparticle radius 7,5nm	5.955	600 Å	800K/24cells
50.000g/mol 147 Kuhn segments/chain	Bulk PI	2.410	600 Å	500K/24cells
	Nanoparticle radius 10nm	2.364	600 Å	500K/24cells
	Nanoparticle radius 10nm	2.364	600 Å	800K/24cells
	Nanoparticle radius 10nm	5.666	800 Å	800K/24cells
	Nanoparticle radius 7,5nm	2.391	600 Å	500K/24cells
	2 Nanoparticles radius 2nm	2.410	600 Å	500K/25cells
	5 Nanoparticles radius 7,5nm	5.614	800 Å	500K/24cells
	10 Nanoparticles radius 7,5nm	5.515	800 Å	500K/24cells
	15 Nanoparticles radius 7,5nm	5.423	800 Å	500K/24cells
	80.000g/mol 235 Kuhn segments/chain	Bulk PI	1.508	600 Å
100.000g/mol 294 Kuhn segments/chain	Bulk PI	1.205	600 Å	500K/24cells
	Nanoparticle radius 10nm	1.182	600 Å	500K/24cells
	Nanoparticle radius 7,5nm	1.196	600 Å	500K/24cells

Παράμετροι προσομοιωμένου συστήματος:



Μήκος Kuhn Πολυισοπρενίου b [114]	0,92nm
Αδροποιημένη προσέγγιση μήκους Kuhn b	1,2nm
Μονομερή Ισοπρενίου/αδροποιημένο μήκος Kuhn	5
T	500K
Ισόθερμη συμπίεστικότητα κ_T [116]	$5 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$
Αντίστροφη συμπίεστικότητα κ_0	$35,239[\text{monomers}]^{-1} = 176,195[\text{segments}]^{-1}$
C_∞ (stiffness) [116]	5
Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g [128]	200K
Πυκνότητα στο μεσοσκοπικό επίπεδο ρ_n	$8,2 \text{ monomers}/\text{nm}^3 = 1,64 \text{ segments}/\text{nm}^3$
Πυκνότητα τήγματος Πολυισοπρενίου ρ_{pl} [108]	$0,93 \cdot 10^3 \text{ kg}/\text{mol}$
Μοριακό βάρος μονομερούς του Ισοπρενίου $M_{r_{\text{isoprene}}}$ [112]	68,12 g/mol
Μήκη σκελετικών δεσμών του μονομερούς του Ισοπρενίου l [111]	Απλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα: 1,54Å Διπλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα: 1,33Å
Ακτίνα μεσοσκοπικού σφαιρικού κέντρου αλληλεπίδρασης r_b	5,26Å

Αριθμός κέντρων αλληλεπίδρασης /segment	ε (J)	σ (Å) [111]	$\rho(\text{melt})$ (Κέντρα L-J /Å ³)
10 κέντρα L-J είδους "C _{sp2} "	$5.197 \cdot 10^{-22}$	3,21	$16,4 \cdot 10^{-3}$
15 κέντρα L-J είδους "C _{sp3} "	$5.197 \cdot 10^{-22}$	3,11	$24,6 \cdot 10^{-3}$
40 κέντρα L-J είδους "H"	$3.635 \cdot 10^{-22}$	2,4	$65,6 \cdot 10^{-3}$

Στοιχεία για το οξυγόνο της πυριτίας SiO₂[117][118]:

ε_0 οξυγόνου της πυριτίας	$3,1755 \cdot 10^{-21} \text{ J}$
σ_0 οξυγόνου της πυριτίας	3 Å
ρ_{ox}	$2,68 \cdot 10^{-2} \text{ Κέντρα L-J} / \text{Å}^3$

Σταθερές Hamaker [101] όπως προέκυψαν από εφαρμογή της σχέσης $4\pi^2\epsilon_0\rho_2\sigma^6$ και του συνδυαστικού κανόνα (mixing rule) των Lorentz και Berthelot (L-B) [95-97]:		
$A_{C_{sp_2}} = 0,603099 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{C_{sp_2}-C_{sp_3}} = 0,82267 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{C_{sp_3}-C_{sp_3}} = 1,1222 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
$A_{C_{sp_3}} = 1,1222 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{C_{sp_2}-H} = 0,84322 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{O-H} = 2,7804 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
$A_H = 41,17895 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{C_{sp_3}-H} = 1,15023 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{O-O} = 6,5573 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
$A_O = 6,5573 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{O-C_{sp_2}} = 1,199 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$A_{O-C_{sp_3}} = 2,7126 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
$A_{C_{sp_2}-C_{sp_2}} = 0,603099 \cdot 10^{-20} \text{ J}$		
Σταθερές Hamaker		
	Αποτελέσματα Προσομοίωσης	Πειραματικά Αποτελέσματα
Νανοσωματίδιο πυριτίας (οξυγόνα πυριτίας) A_{O-O}	$6,56 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$6,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ [83][84][129]
Πολυμερικό τήγμα A_{PI}	$5,72 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$5,99 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ [85-87]
Φυσικές ιδιότητες Πολυισοπρενίου		
Αντοχή στον εφελκυσμό (tensile strength TS) [130]	21,8 MPa (2900 psi)	
Μέτρο ελαστικότητας (Modulus) [130]	3.9 MPa (at 300% strain)	
Επιμήκυνση (Elongation)	300-700%	
Ηλεκτρική αντίσταση (Electric resistivity)	$10^7-10^9 \text{ Ohm}\cdot\text{m}$	
Διηλεκτρική σταθερά (Dielectric constant)	2.7	
Ενέργειας συνοχής (Cohesive energy -density-)	60 – 67 cal/cm	

ΑΝΑΦΟΡΕΣ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ajayan, P.M.; Redlich, P.; Riihle, M. *J. Microsc.-Oxford*, **1997**, *185*, 275-282.
- [2] Sperling, L. H. *Introduction to physical polymer science*, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2006.
- [3] Zou, H.; Wu, S.; Shen, J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 9.
- [4] Kroto, H.W.; Heath J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. *Nature*, **1985**, *318*, 162.
- [5] Schmidt, G.; Malwitz, M. M. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **2003**, *8* 103–108.
- [6] Paul, D.R.; Robeson, L.M. *Polymer*, **2008**, *49*, 3187–3204.
- [7] Gurovich, D.; Macosko, C.W.; Tirrell, M. *Rubber Chem. Technol.* **2004**, *77(1)*, 1-12.
- [8] Τρακάκης, Γ. *Μηχανικές ιδιότητες ναοσυνθέτων υλικών*, Εργασία Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2010.
- [9] Ajayan, P.M.; Schadler, L.S.; Braun, P.V. *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, 2003.
- [10] Ohira, A.; Swager, T. M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 19-25.
- [11] Vaia, R. A.; Giannelis, E. P. *MRS Bull.* **2001**, *26*, 394.
- [12] Starr, F. W.; Douglas, J. F.; Glotzer, S. C. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3.
- [13] Méndez-Vilas, A.; Díaz, J. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, Formatex, 2007
- [14] Hussain, F.; Hojjati, *Journal of Composite Materials*, **2006**, *40*, 17.
- [15] Fong, N.; Simmons, A.; Poole-Warren, L. *Elastomeric Nanocomposites for Biomedical Applications, Recent Advances in Elastomeric Nanocomposites, Advanced Structured Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011.
- [16] Blume, A.; Uhrlandt, S. *Am. Chem. Soc., Rubber Div. Meeting*, Akron, Ohio, 2000.
- [17] Satoshi M. *Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber: New Insight into The Time- And Temperature-Dependence of Silica Rubber Interaction* Ph.D. thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009.
- [18] Peng Z. et al. *Composites Science and Technology*, **2007**, *67*, 3130–3139.
- [19] Case, F. *Chemistry World*, Oct.**2011**, 52-55.
- [20] Luginsland, H.D. *Educational symposium of the Rubber Division, American Chemical Society*, Savannah, Georgia, April 29 – May 1, 2002.
- [21] Thum, F.; Wolff, S. *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **1975**, *28*, 733.
- [22] Wolff, S. *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **1981**, *34*, 280.
- [23] Wolff, S. *Rubber Chem. Technol.* **1996**, *69*, 325.
- [24] Flory, P. *Spatial Configuration of Macromolecular Chains, Nobel Lecture*, Department of Chemistry Stanford University, Stanford, California, 1974.
- [25] Rubinstein, M; Colby, R. *Polymer Physics*, Oxford University Press, Oxford, 2003.
- [26] Strobl, G. *The Physics of Polymers*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [27] Flory, P.J.; Rehner, J. *Annals of the New York Academy of Sciences, High Polymers*, **1943**, *44*, 419 – 429.
- [28] Milner, S. T. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 11.
- [29] Heermann, S. *Macromolecule, general properties of macromolecules*, Heidelberg University, 2008.
- [30] Flory, P.J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, John Wiley, 1969.
- [31] Binder, K. *Monte Carlo and Molecular Dynamics simulations in polymer science*, Oxford: Oxford University Press, 1995.
- [32] Gasser, R.P.H.; Richards, W.G. *An introduction to statistical thermodynamics*, River Edge: World Scientific, 1995.
- [33] Baschnagel, J.; Wittmer, J.P.; Meyer, H. *Monte Carlo Simulation of Polymers: Coarse-Grained Models, Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins, Lecture notes*, 2004.
- [34] Bach, A.; Almdal, K.; Rasmussen, H.; Hassager, O. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 14.

- [35] Theodorou, D.N. *Equilibration and Coarse-Graining Methods for Polymers, Lect. Notes Phys. Computer Simulations in Condensed Matter Systems: From Materials to Chemical Biology V.2*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [36] Muller F. *ChemPhysChem*. **2002**,*3*,754.
- [37] Baschnagel, J.; Binder, K.; Doruker, P.; Gusev, A. A.; Hahn, O.; Kremer, K.; Mattice, W. L.; Muller, F.; Murat, M.; Paul, W.; Santos, S.; Suter, U. W.; Tries, V. *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *152*, 41-156.
- [38] Zhang, Q.; Archer, L.A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 21
- [39] Vacatello, M. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1946-1952.
- [40] Vacatello, M. *Macromol.Theory.Simul.* **2002**, *11*,757.
- [41] Picu R. C.; Ozmusul, M. S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 11239.
- [42] Tao, P. *An Introduction to computational physics*, Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [43] Leach, A. R. *Molecular Modeling, Principles and Applications*, Pearson Education Limited, 2001.
- [44] Metropolis, N.; Rosenbluth, A.W.; Rosenbluth, A.H.; Teller A.H.; Teller, E. *J. Chem Phys*, **1953**, *21*, 1087.
- [45] Theodorou, D. N. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 3047–3058.
- [46] Siepmann, J. I.; Frenkel, D. *Mol. Phys.* **1992**, *75*, 59-70.
- [47] Marsaglia, G. *Ann. Math. Stat.* **1972**,*43*, 645-646.
- [48] Karney, C.F. *J.Mol.Graph.Model.***2006**, *25*, 595.
- [49] Allen, M. P.; Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, 1987.
- [50] Kotelyanskii, M.; Theodorou, D.N. *Simulation Methods for Polymers*, Marcel Dekker: New York, 2004.
- [51] Uhlherr, A.; Leakb, S. J.; Adam, N.E. , Nyberg, P. E.; Doxastakis M.; Mavrantzas, V.G.; Theodorou, D.N. *Comput. Phys. Commun*, **2002**, *144*, 1–22.
- [52] Wall, F. T.; Mandel, F. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4592.
- [53] Βογιατζής, Γ.Γ. *Δομή και φασική συμπεριφορά νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας όπως προβλέπονται από μεσοσκοπικές προσομοιώσεις βασισμένες στη θεωρία αυτοσυνεπούς πεδίου, εν εξελίξει Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.*
- [54] Desai, T. G.; Koshy, R.; Keblinski, P. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121(14)*, 6986.
- [55] Liu, J.; Gao, Y.; Cao, D.; Zhang, L.; Guo, Z. *Langmuir* **2011**, *27*, 7926–7933.
- [56] Hooper, J.B.; Schweizer, K.S.; *Macromolecules*, **2005**, *38*, 8858-8869.
- [57] Starr, F. W.; Douglas, J. F.; Glotzer, S. C. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 1777.
- [58] Fermeglia, M.; Pricl, S. *Multiscale Molecular Modeling of Dispersion of Nanoparticles in Polymer Systems of Industrial Interest: Iutam Symposium on Modeling Nanomaterials and Nanosystems*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2009, p 261.
- [59] Doxastakis, M.; Chen, Y.-L.; de Pablo, J. J. *J. Chem. Phys.* **2005**,*123*, 034901.
- [60] Rahedi, A. J.; Douglas, J. F.; Starr, F. W. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 024902.
- [61] Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersions*; Cambridge University Press: New York, 1989; pp 129-158.
- [62] Mackay, M. E.; Tuteja, A.; Duxbury, P. M.; Hawker, C. J.; Van Horn, B.; Guan, Z. B.; Chen, G. H.; Krishnan, R. S. *Science*, **2006**, *311*, 1740.
- [63] Pomposo, J. A.; de Luzuriaga, A. R.; Etxeberria, A.; Rodriguez, J. *Phys.Chem.Chem.Phys.***2008**,*10*, 650.
- [64] Hooper, J.B.; Schweizer, K.S.; *Macromolecules*, **2007**, *40*, 6998-7008.
- [65] Dickman, R.; Hong, D. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4650
- [66] Voyiatzis, G.G.; Voyiatzis, E.; Theodorou, D.N. *European Polymer Journal*, **2011**, *47*,699-712.
- [67] Asakura, S.; Oosawa, F. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1255.
- [68] Asakura, S.; Oosawa, F. *J. Polym.Sci.***1958**, *33*, 183.
- [69] Balazs, A.C.; Singh, C.; Zhulina, E. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 8370–8381.
- [70] Ginzburg, V.; Balazs, A. C. *Adv. Mater.* Weinheim, Ger.**2000**, *12*, 1805.
- [71] Mao, Y. *J. Phys II France*, **1995**, *5*, 1761-1766.
- [72] Kalra, V.; Escobedo, F.; Joo, Y. L. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*,024901.
- [73] Horigome, M.; Otsubo, Y. *Langmuir*, **2002**, *18*, 1968.

- [74] Watson, K. J.; Zhu, J.; Nguyen, S. T.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (2), 462–463.
- [75] Skaff, H.; Ilker, M.F.; Coughlin, E.B.; Emrick, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124* (20), 5729–5733.
- [76] Borukhov, I.; Leibler, L. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 5171–5182.
- [77] Xu, C.; Ohno, K.; Ladmiral, V.; Composto, R. *J. Polymer*, **2008**, *49*, 3568–3577.
- [78] Chiu, J. J.; Kim, B. J.; Kremer, E. J.; Pine, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5036–5037.
- [79] Harton, S. E.; Kumar, S. K. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2008**, *46*, 351.
- [80] Lan, Q.; Francis, L. F.; Bates, F. S. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2007**, *45*, 2284.
- [81] Wang, X. R.; Foltz, V. J.; Rackaitis, M.; Bohm, G. G. A. *Polymer*, **2008**, *49*, 5683.
- [82] Smith, G.D.; Bedrov, D. *Langmuir*, **2009**, *25*(19), 11239–11243.
- [83] Lennart, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1997**, *70*, 125–169.
- [84] Senden, T.J.; Drummond, J. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1995**, *94*, 29–51.
- [85] Hough, D.; White, L.R. *Advances in Colloid and Interface Science*, **1980**, *14*, 3–41.
- [86] Morrison, G. R.; Hedmark, H. *Colloid Polym. Sci.* **1994**, *272*, 375–384.
- [87] Fotland, P.; Askvik, K. M. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2008**, *324*, 22–27.
- [88] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation- from Algorithms to Applications*, Academic Press: San Diego, CA, 2002.
- [89] Edwards, S.F. *Proc. Phys. Soc.* **1965**, *85*, 613.
- [90] Dodd, L.R.; Theodorou, D. N. *Mol. Phys.* **1991**, *72*, 1313.
- [91] Helfand, E.; Tagami, Y. *Polymer Letters*, **1971**, *9*, 741.
- [92] Helfand, E.; Tagami, Y. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3592.
- [93] Helfand, E.; Tagami, Y. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 1812.
- [94] Henderson, D.; Duh, D.M.; Chu, X.; Wasan, D. *Journal of colloid and interface science*, **1997**, *185*, 265–268.
- [95] Everaers, R.; Ejtehadi, M.R. *Phys. Rev. E.* **2003**, *67*, 041710.
- [96] White, A. *Intermolecular Potentials of Mixed Systems: Testing the Lorentz-Berthelot Mixing Rules with Ab Initio Calculations*, DSTO Technical Report, DSTO-TR-1016, 2000.
- [97] Harmandaris, V.A.; Doxastakis, M.; Mavrantzas, V.G.; Theodorou, D.N. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1.
- [98] Good, R. J.; Hope, C. J. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 540.
- [99] Good, R.J.; Hope, C. J. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 111.
- [100] Καραγιάννης, Ν.Χ. *Πρόβλεψη των ιδιοτήτων πολυμερικών υλικών μέσω ιεραρχικών μεθοδολογιών μοντελοποίησης*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2002
- [101] Hamaker, H. *Physica (Amsterdam)*, **1937**, *4*, 1058.
- [102] French, R. H.; Muellejans, H.; Jones, D. J.; Duscher, G.; Cannon, R. M.; Ruehle, M. *Acta Materialia*, **1998**, *46*(7), 2271–2287.
- [103] Osmond, D.W.J.; Vincent, B.; Waite, A. J. *Colloid Interface Sci.* **1973**, *42*, 262.
- [104] Vincent, B. *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *42*, 270.
- [105] Regdon, I.; Dekany, I. *Colloid Polym Sci.* **2003**, *281*, 845–851.
- [106] Doxastakis, M.; Theodorou, D.N.; Fytas, G.; Kremer, F.; Faller, R.; Muller-Plathe, F.; Hadjichristidis, N. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 13.
- [107] Brydson, J.A. *Rubbery Materials and their Compounds*, Elsevier Science Publishers: Essex, 1988.
- [108] Mark, H.F. *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers: Munich, 1996.
- [109] Abe, Y.; Flory, P. J. *Macromolecules*, **1971**, *4*, 2.
- [110] Ghosh, P. *Polymer Science Fundamentals of Polymer Science, Basic Concepts*, Polymer Study Centre, Kolkata, 2006
- [111] Faller, R.; Reith, D. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 5406–5414.
- [112] Dai, L. *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*, (5), 645–651
- [113] Krishnamoorti, R.; Graessley, W. W.; Zirkel, A.; Richter, D.; Hadjichristidis, N.; Fetters, J. L.; Lohse, J. D. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2002**, *40*, 1768–1776
- [114] Hanson, D.E. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 064906.

- [115] Mark, J.E. *Physical Properties of Polymers Handbook*, Springer, 2007.
- [116] Zhang, R. *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press: Oxford, 1999.
- [117] Miyahara, M.; Kanda, H.; Yoshioka, T.; Okazaki, M. *Langmuir*, **2000**, *16*, 4293
- [118] Kanda, J.; Makino, H. *Adsorption*, **2008**, *14*, 485–491.
- [119] Bródka, A.; Zerda, T. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 6319.
- [120] June, R.L.; Bell, A.T.; Theodorou, D.N. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1508.
- [121] Bergstrom, L. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1997**, *70*, 125-169.
- [122] Lefevre, G.; Jolivet, A. *Calculation of Hamaker constants applied to the deposition of metallic oxide particles at high temperature*, Proceedings of International conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning 8, Schlading, Austria, 2009.
- [123] Theodorou, D.N. *Applied Molecular theory for engineers, Molecular Simulation of Materials*, lecture notes, 2004.
- [124] Hsu, J.P. *Interfacial forces and fields: Theory and applications*, CRC, 1999.
- [125] Meyer, H.; Schulmann, N. J.; Zabel, E.; Wittmer, J.P. *Computer Physics Communications* , **2011**, *182*, 1949–1953.
- [126] Burchard, W.; Kajiwara, K. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **1970**, *316*, 185.
- [127] Akcasu, A. Z.; Summerfield, G. C.; Jahshan S. N ; KIM, C.Y. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1980**, *18*, 863-869.
- [128] Adachi, K.; Hirano, H. *Macromolecules*, **1998**, *31 (12)*, 3958–3962.
- [129] Butt, H.-J.; Graf, K.; Kappl, M., *Physics and Chemistry of interfaces*, Wiley-VCH, 2003.
- [130] Kongsinlark, A.; Garry, L.; Rempel, B.; Prasassarakich, P. *J. Chem. Eng.* **2012**, *193*, 215–226.