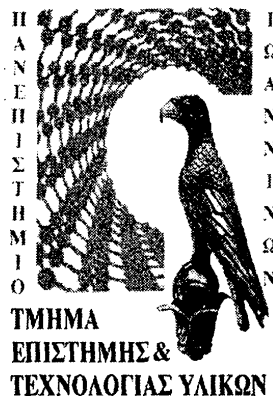


ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Ε. ΘΕΟΔΩΡΑΚΗΣ

Επιστήμονας και Τεχνολόγος Υλικών



30

**ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΠΟΙΚΙΛΗ
ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΜΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ
MONTE CARLO**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ιωάννινα 2007



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
 ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ
 ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ



Συμβουλευτική Επιτροπή:

Απόστολος Αυγερόπουλος (Επικ. Καθηγητής)

Αντώνιος Χαραλαμπίδης (Καθηγητής)

Κωνσταντίνος Βλάχος (Επικ. Καθηγητής)

Εξεταστική Επιτροπή:

Μάριος Κοσμάς (Καθηγητής)

Γεώργιος Φλούδας (Καθηγητής)

Θεόδωρος Θεοδώρου (Καθηγητής)

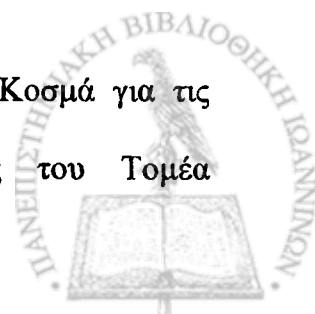
Ιωάννης Οικονόμου (Ερευνητής Α΄)



Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τα πρόσωπα που με βοήθησαν και συνετέλεσαν σημαντικά στην περάτωση του έργου αυτού:

- Την Τριμελή Συμβουλευτική Επιτροπή.
- ✓ Ειδικότερα, τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών (Τ.Ε.Τ.Υ.) του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Π.Ι.) κ. Απόστολο Αυγερόπουλο ως Επιβλέποντα Καθηγητή για την ενθάρρυνσή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής.
- ✓ Τον Συνεπιβλέποντα Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Π.Ι. κ. Κωνσταντίνο Βλάχο για την καθοριστική και συνολική του συμβολή στην εκπόνηση της εργασίας αυτής. Με βοήθησε απόλυτα στο να καταλάβω και να κατανοήσω βασικές έννοιες και αρχές που σχετίζονται με τον ευρύτερο τομέα των υπολογιστικών προσομοιώσεων και μεθόδων στην Επιστήμη των Πολυμερών.
- ✓ Τον Καθηγητή του Τ.Ε.Τ.Υ. του Π.Ι. κ. Αντώνιο Χαραλαμπόπουλο ως καταξιωμένο Επιστήμονα στον θεωρητικό τομέα της Αναλυτικής Επιστήμης των Υλικών που δέχτηκε να είναι μέλος της Συμβουλευτικής μου Επιτροπής.
- Τον Καθηγητή του Universidad Nacional de Educaciòn a Distancia (U.N.E.D.) κ. Juan Jose Freire Gomez (Μαδρίτη, Ισπανία) για τις γνώσεις που μου προσέφερε, τη φιλοξενία στη Μαδρίτη (Ιούλιος 2005) και την ουσιαστική συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής μου.
- Τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Π.Ι. κ. Μάριο Κοσμά για τις χρήσιμες συζητήσεις και τους υπόλοιπους Καθηγητές του Τομέα



Φυσικοχημείας με τους οποίους υπήρξε αλληλεπίδραση. Επίσης, τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Φλούδα του Τμήματος Φυσικής του Π.Ι. για τις εποικοδομητικές συζητήσεις.

- Τους ανθρώπους του Εργαστηρίου Πολυμερών του Τ.Ε.Τ.Υ. και του Εργαστηρίου Αναλυτικής Θεωρίας και Monte Carlo Προσομοιώσεων του Τμήματος Χημείας για τη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μου.
- Τη Γραμματειακή υποστήριξη του Τ.Ε.Τ.Υ. του Π.Ι. για την ταχεία και άρτια εξυπηρέτηση.
- Τους γονείς μου για τη συνολική στήριξη που μου παρείχαν.



Παρουσίαση

Αφιερώνεται στους γονείς μου
Ελευθέριο και Δήμητρα

10000 Friends 1

Επίπεδο 1: Αισθητική, Ηθική και 2

Επίπεδο 2: 3

Επίπεδο 3: 4

Επίπεδο 4: 5

Επίπεδο 5: 6

Επίπεδο 6: 7

Επίπεδο 7: 8

Επίπεδο 8: 9

Επίπεδο 9: 10

Επίπεδο 10: 11

Επίπεδο 11: 12

Επίπεδο 12: 13

Επίπεδο 13: 14

Επίπεδο 14: 15

Επίπεδο 15: 16

Επίπεδο 16: 17

Επίπεδο 17: 18

Επίπεδο 18: 19

Επίπεδο 19: 20

Επίπεδο 20: 21

Επίπεδο 21: 22

Επίπεδο 22: 23

Επίπεδο 23: 24

Επίπεδο 24: 25

Επίπεδο 25: 26

Επίπεδο 26: 27

Επίπεδο 27: 28

Επίπεδο 28: 29

Επίπεδο 29: 30

Επίπεδο 30: 31

Επίπεδο 31: 32

Επίπεδο 32: 33

Επίπεδο 33: 34

Επίπεδο 34: 35

Επίπεδο 35: 36

Επίπεδο 36: 37

Επίπεδο 37: 38

Επίπεδο 38: 39

Επίπεδο 39: 40

Επίπεδο 40: 41

Επίπεδο 41: 42

Επίπεδο 42: 43

Επίπεδο 43: 44

Επίπεδο 44: 45

Επίπεδο 45: 46

Επίπεδο 46: 47

Επίπεδο 47: 48

Επίπεδο 48: 49

Επίπεδο 49: 50

Επίπεδο 50: 51

Επίπεδο 51: 52

Επίπεδο 52: 53

Επίπεδο 53: 54

Επίπεδο 54: 55

Επίπεδο 55: 56

Επίπεδο 56: 57

Επίπεδο 57: 58

Επίπεδο 58: 59

Επίπεδο 59: 60

Επίπεδο 60: 61

Επίπεδο 61: 62

Επίπεδο 62: 63

Επίπεδο 63: 64

Επίπεδο 64: 65

Επίπεδο 65: 66

Επίπεδο 66: 67

Επίπεδο 67: 68

Επίπεδο 68: 69

Επίπεδο 69: 70

Επίπεδο 70: 71

Επίπεδο 71: 72

Επίπεδο 72: 73

Επίπεδο 73: 74

Επίπεδο 74: 75

Επίπεδο 75: 76

Επίπεδο 76: 77

Επίπεδο 77: 78

Επίπεδο 78: 79

Επίπεδο 79: 80

Επίπεδο 80: 81

Επίπεδο 81: 82

Επίπεδο 82: 83

Επίπεδο 83: 84

Επίπεδο 84: 85

Επίπεδο 85: 86

Επίπεδο 86: 87

Επίπεδο 87: 88

Επίπεδο 88: 89

Επίπεδο 89: 90

Επίπεδο 90: 91

Επίπεδο 91: 92

Επίπεδο 92: 93

Επίπεδο 93: 94

Επίπεδο 94: 95

Επίπεδο 95: 96

Επίπεδο 96: 97

Επίπεδο 97: 98

Επίπεδο 98: 99

Επίπεδο 99: 100



Περιεχόμενα

Σελίδα Τίτλου	i
Σελίδα Επταμελούς Επιτροπής	iii
Ευχαριστίες	v
Αφιέρωση	vii
Περιεχόμενα	ix
Αναφορές Δημοσιευμένων Εργασιών	xiii
Πρόλογος	xv

1 Εισαγωγή

1.1 Πολυμερή – Γενικά	1
1.2 Πολυμερή Ποικίλης Αρχιτεκτονικής	2
1.3 Μίγματα Πολυμερών - Μίγματα Πολυμερικών Υμενίων	6
1.4 Μοντέλα Αλυσίδας	8
1.5 Μοντέλο Τυχαίου Περιπάτου (Random Walk)	10
1.6 Μοντέλα Πλέγματος	15
1.7 Θεωρία Flory-Huggins για Συστήματα Πολυμερούς/Πολυμερούς	16
1.7.1 Θερμοδυναμικές Αρχές	16
1.7.2 Η καμπύλη Συνόπαρξης στη Συμμετρική Περίπτωση	19
1.7.3 Μετασταθείς Καταστάσεις και Καμπύλη Ευστάθειας	21
1.7.4 Το Κρίσιμο Σημείο	22
1.7.5 Κρίσιμες Διακυμάνσεις	23
1.8 Renormalization Group Theory για Μίγματα	25
1.9 Προσομοιώσεις	30
1.10 Η Μέθοδος Monte Carlo	31
1.11 Η Δυναμική Μέθοδος Monte Carlo	33
1.12 Κριτήριο Metropolis	35
1.13 Κινήσεις Αλυσίδας στις Προσομοιώσεις Monte Carlo	38
1.14 Μοντέλο Διακόμανσης Δεσμού	42
1.15 Ορισμένες Βασικές Ιδιότητες	48
1.16 Στατιστικά Σφάλματα	53
1.17 Συνοπτική Περιγραφή των Κεφαλαίων	55



2 Επίδραση της Αρχιτεκτονικής της Αλυσίδας στην Αναμιξιμότητα Συμμετρικών Μιγμάτων Πολυμερών Γραμμικών/Γραμμικών κι Αστεροειδών/Αστεροειδών Αλυσίδων

2.1 Εισαγωγή	56
2.2 Μέθοδος Προσομοίωσης	59
2.2.1 Μίγματα Γραμμικών/Γραμμικών Πολυμερών	59
2.2.2 Μίγματα Αστεροειδών/Αστεροειδών Πολυμερών	61
2.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση	64
2.4 Επίλογος	73

3 Δραστική Παράμετρος Αλληλεπίδρασης Πολυμερικών Μιγμάτων Γραμμικών/Αστεροειδών Αλυσίδων και Σύγκριση με τα Μίγματα Γραμμικών/Γραμμικών και Αστεροειδών/Αστεροειδών Αλυσίδων

3.1 Εισαγωγή	75
3.2 Μέθοδος Προσομοίωσης	78
3.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση	79
3.4 Επίλογος	94

4 Προσομοιώσεις Monte Carlo Μιγμάτων Γραμμικών/Αστεροειδών κι Αστεροειδών/Αστεροειδών Πολυμερών με Χημικά Ίδια Μονομερή

4.1 Εισαγωγή	97
4.2 Μέθοδος Προσομοίωσης	101
4.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση	105
4.3.1 Μέσος Αριθμός Ετεροεπαφών ανά Πλεγματικό Σημείο και η Δεύτερη Παράγωγος S της Ελεύθερης Ενέργειας	105
4.3.1.1 Μίγματα ΑστεροειδώνΑ/ΓραμμικώνΒ Αλυσίδων	105
4.3.1.2 Μίγματα ΑστεροειδώνΑ/ΑστεροειδώνΒ Αλυσίδων	113
4.3.2 Ολική Συνάρτηση Σκέδασης	119
4.4 Επίλογος	122
Παράρτημα Α	124

5 Monte Carlo Προσομοιώσεις Μιγμάτων Πολυμερών Γραμμικών/Γραμμικών, Αστεροειδών/Γραμμικών, Αστεροειδών/Αστεροειδών Αλυσίδων σε Λεπτά Υμένια

5.1 Εισαγωγή	126
5.2 Μέθοδος προσομοίωσης	129
5.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση	132
5.4 Επίλογος	161



6 Προσομοιώσεις Μορίων Δενδριτικής Αρχιτεκτονικής. Μια Πρώτη Γνωριμία με τις Ιδιότητες αυτών των Μακρομορίων.	
6.1 Εισαγωγή	163
6.2 Μέθοδος Προσομοίωσης	165
6.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση	166
6.4 Επίλογος	174
7 Σύνοψη των Κυριότερων Συμπερασμάτων	176
Επίλογος	180
Βιβλιογραφία	182
Περίληψη	189
Περίληψη στα Αγγλικά	194
Βιογραφικό Σημείωμα	199



Αναφορές Δημοσιευμένων Εργασιών

Μεγάλο μέρος των κεφαλαίων 2-6 είναι δημοσιευμένα ή υπό δημοσίευση σε διεθνή περιοδικά:

Κεφάλαιο 2

“Effects of the Chain Architecture on the Miscibility of Symmetric Linear/Linear and Star/Star Polymer Blends” by P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J.J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos. *Macromolecules* 39, 4235 (2006).

Κεφάλαιο 3

“Effective Interactions in Linear/Star Polymer Blends and Comparison with that of Linear/Linear and Star/Star Blends” by P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J.J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos. *J Chem Phys* 126, 174904 (2007).

Κεφάλαιο 4

“Effective Interactions in Linear/Star and Star/Star Blends with Chemically Identical Monomers” by P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J.J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos. *J Phys: Cond Matter* 19, 466111 (2007).

Κεφάλαιο 5

“Effective Interactions in Linear/Linear, Linear/Star and Star/Star Film Polymer Blends” by P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J.J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos. *To be submitted*.

Κεφάλαιο 6

“Synthesis, Molecular Characterization and Theoretical Study of first Generation Dendritic Homopolymers of Butadiene and Isoprene with Different Microstructures” by S. Rangou, P.E. Theodorakis, L.N. Gergidis, A. Avgeropoulos, P. Efthymiopoulos, D. Smyrnaios, M. Kosmas, C Vlahos and T. Giannopoulos. *Polymer* 48, 652 (2007).



Πρόλογος

Πάντοτε η επιθυμία της γνώσης και της αναζήτησης για το καινούριο η οποία πηγάζει μέσα από την περιέργεια ήταν και είναι χαρακτηριστικό της ανθρώπινης φύσης. Άλλωστε, καρπός αυτής της επιθυμίας είναι η εξέλιξη και τελικά η ανάπτυξη που υπάρχει ή συντελείται σήμερα σε ανεπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες αντίστοιχα. Αυτός ο καρπός, άλλοτε μεγάλος κι άλλοτε μικρός, κάποιες φορές γλυκός και κάποιες άλλες πικρός. Αυτή η επιθυμία ήταν το κίνητρο για την εκπόνηση αυτής της διατριβής στο Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας των Υλικών.

Η κατανόηση της συμπεριφοράς μιγμάτων πολυμερών είναι πάρα πολύ ενδιαφέρουσα και ταυτόχρονα δύσκολη υπόθεση ακόμη και σε μίγματα πολυμερών δύο συστατικών αποτελούμενα από γραμμικές αλυσίδες. Τα μίγματα πολυμερών παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή μπορούν να παρουσιάζουν επιθυμητές ιδιότητες που προκύπτουν από τον συνδυασμό των ιδιοτήτων των συστατικών τους. Ουσιαστικό ρόλο στις μακροσκοπικές ιδιότητες των μιγμάτων διαδραματίζει η αρχιτεκτονική των πολυμερικών αλυσίδων. Τεχνικές προσομοίωσης, όπως η Monte Carlo, είναι ικανές να δώσουν μια σαφή εικόνα της συμπεριφοράς των πολυμερικών αυτών μιγμάτων.

Ο κύριος σκοπός αυτού του συγγράμματος είναι η κατανόηση της συμπεριφοράς μιγμάτων πολυμερών τα οποία αποτελούνται από αλυσίδες ποικίλης αρχιτεκτονικής. Ειδικότερα, εξετάζεται διεξοδικά η επίδραση της αστεροειδούς αρχιτεκτονικής στην ανάμειξη των συστατικών των μιγμάτων, ενώ στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζεται μια πιθανή επέκταση της παρούσας μελέτης με αλυσίδες δενδριτικής αρχιτεκτονικής.



Γενικά, η μελέτη της επίδρασης της αρχιτεκτονικής σε μίγματα πολυμερών είναι ένα σύγχρονο κεφάλαιο της φυσικοχημείας που θα απασχολήσει σίγουρα στο μέλλον κι άλλες γενιές επιστημόνων. Παρόλα αυτά, πιστεύω ότι ορισμένες από τις πτυχές της συμπεριφοράς μιγμάτων πολυμερών ποικίλης αρχιτεκτονικής, θα φωτιστούν μέσα από το κείμενο και τα σχήματα της διατριβής αυτής.

Παναγιώτης Θεοδωράκης



Κεφάλαιο 1

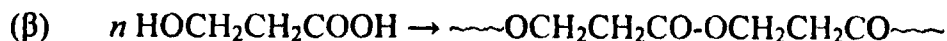
Εισαγωγή

1.1 Πολυμερή – Γενικά

Ένα πολυμερές (polymer) ή μακρομόριο (macromolecule) είναι ένα μεγάλο μόριο «κατασκευασμένο» από την επανάληψη μικρών δομικών μονάδων, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Συνήθως, ο όρος «μακρομόριο» ή «πολυμερές» δίνεται σε μόρια με περισσότερες από δέκα δομικές μονάδες. Τα μόρια με λιγότερες από δέκα δομικές μονάδες ονομάζονται ολιγομερή (oligomers).

Οι ενώσεις από τις οποίες προέρχονται τα πολυμερή λέγονται μονομερή (monomers). Τα μονομερή και οι δομικές μονάδες (repeating units) ή μονομερικά στοιχεία (monomeric units) διαφέρουν είτε στον τρόπο συνδέσεως των ατόμων τους είτε στον αριθμό των ατόμων τους. π.χ.

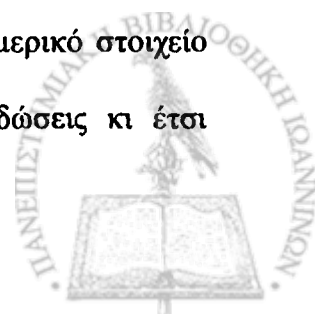




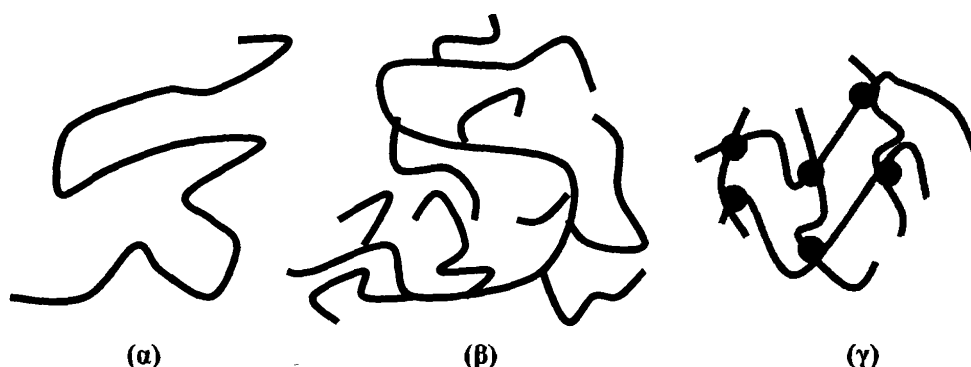
Στο παράδειγμα (α) παρατηρεί κανείς ότι το μονομερές περιέχει σύνδεση των ατόμων άνθρακα με διπλό δεσμό, ενώ τα μονομερικά στοιχεία στο πολυμερές (δομικές μονάδες) περιέχουν σύνδεση των ατόμων άνθρακα με απλό δεσμό. Στο παράδειγμα (β) υπάρχει διαφορά στον αριθμό των ατόμων μεταξύ του μονομερούς και του μονομερικού στοιχείου. Το μονομερές είναι $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, ενώ το μονομερικό στοιχείο ή η δομική μονάδα είναι $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$. Ο αριθμός των μονομερικών στοιχείων του μακρομορίου ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού X . Για το πολυαιθυλένιο ένα τυπικό μήκος αλυσίδας είναι 3 μm για $X \sim 20\,000$.

1.2 Πολυμερή Ποικίλης Αρχιτεκτονικής

Τα πολυμερή μπορούν να χωριστούν σε πολλές κατηγορίες με κριτήρια διαχωρισμού όπως είναι η αρχιτεκτονική τους, οι ιδιότητές τους, κ.α. Η κατηγοριοποίηση των πολυμερών σύμφωνα με την αρχιτεκτονική τους είναι κι αυτή που μας ενδιαφέρει στην παρούσα διατριβή. Τα πολυμερή, ανάλογα με την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας μπορούν να χωριστούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: γραμμικά, διακλαδισμένα και δικτυωμένα. Στα γραμμικά πολυμερή, τα μονομερικά στοιχεία συνδέονται το ένα δίπλα από το άλλο σχηματίζοντας μια συνεχόμενη αλυσίδα χωρίς διασταυρώσεις, όπως φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 1.2.1. Όταν σε μια γραμμική αλυσίδα προστεθούν δομικές μονάδες στο πλάι της αλυσίδας, οι οποίες ενώνονται χημικά με κάποιο μονομερικό στοιχείο στον κορμό της κύριας αλυσίδας, τότε σχηματίζονται διακλαδώσεις κι έτσι

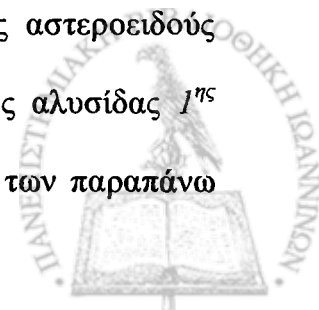


προκύπτουν πολυμερή που ονομάζονται διακλαδισμένα. Κύρια διαφορά αυτών των διακλαδισμένων πολυμερών είναι η αύξηση των άκρων της αλυσίδας, τα οποία είναι ελεύθερα και δεν ενώνονται μεταξύ τους. Στην περίπτωση που μια μακρομοριακή αλυσίδα περιέχει βρόγχο οποιασδήποτε μορφής, τότε το πολυμερές καλείται δικτυωμένο και το σημείο όπου ενώνονται δύο ή περισσότερες αλυσίδες καλείται σημείο διασταύρωσης (cross-linked point). Εξαιτίας αυτών των σημείων διασταύρωσης, τα δικτυωμένα πολυμερή έχουν συνήθως πολύ μεγαλύτερο μοριακό βάρος από τα υπόλοιπα είδη πολυμερών. Γι' αυτόν και για άλλους λόγους, αυτά τα πολυμερή παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες. Η χρήση των δικτυωμένων πολυμερών είναι το ίδιο διαδεδομένη με τα υπόλοιπα πολυμερή.

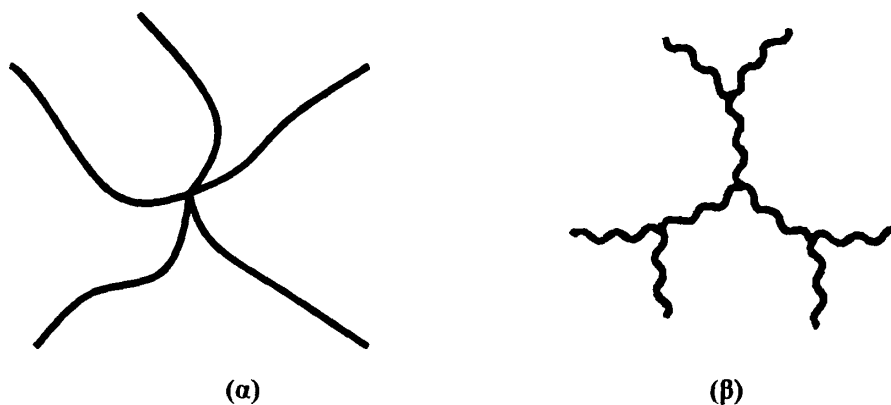


Σχήμα 1.2.1 Σχηματικές αναπαραστάσεις ενός (α) γραμμικού πολυμερούς, (β) διακλαδισμένου πολυμερούς και (γ) δικτυωμένου πολυμερούς. Το σύμβολο • δηλώνει τα σημεία διασταύρωσης, δηλ. το σημείο όπου δύο αλυσίδες ενώνονται μαζί χημικά.

Υπάρχουν πολλές υποπεριπτώσεις διακλαδισμένων πολυμερών. Οι πιο σημαντικές είναι η αστεροειδής αλυσίδα πολυμερούς (star polymer), η ενοφθαλμισμένη (graft polymer), η αλυσίδα σε μορφή Η και τα δενδριτιτικά πολυμερή. Σε αυτή τη διατριβή οι αρχιτεκτονικές που θα μας απασχολήσουν είναι η αστεροειδής και η δενδριτική. Η σχηματική απεικόνιση μιας αστεροειδούς αλυσίδας με 5 κλάδους (functionality $f=5$) και μιας δενδριτικής αλυσίδας 1^{ης} γενιάς με $f=3$ δίνονται στο σχήμα 1.2.2. Το μήκος των κλάδων των παραπάνω

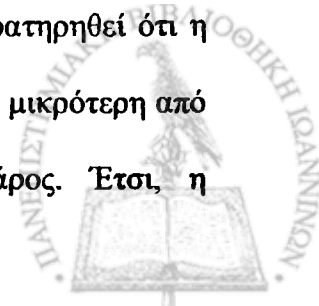


αλυσίδων μπορεί να είναι διαφορετικό που σημαίνει ότι ο κάθε κλάδος μπορεί να έχει διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού. Επιπλέον, ο αριθμός των κλάδων μπορεί να μεταβάλλεται. Έτσι, μπορεί κανείς κάθε φορά να μεταβάλλει τα παραπάνω χαρακτηριστικά των πολυμερικών αλυσίδων επιτυγχάνοντας με αυτόν τον τρόπο διαφορετικές ιδιότητες. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί η παρούσα διατριβή, η οποία πραγματεύεται το ρόλο της αρχιτεκτονικής της πολυμερικής αλυσίδας στην αναμιξιμότητα μιγμάτων πολυμερών ποικίλης αρχιτεκτονικής.



Σχήμα 1.2.2 Σχηματική αναπαράσταση (α) αστεροειδούς πολυμερούς με 5 κλάδους και (β) δένδριτικού πολυμερούς μιας γενεάς με βαθμό διακλάδωσης 3.

Το κύριο χαρακτηριστικό της αστεροειδούς αλυσίδας είναι το ένα και μοναδικό σημείο διασταύρωσης όλων των κλάδων της αλυσίδας. Το γεγονός ότι υπάρχει μια κοινή αρχή αυτών των κλάδων που καλούμε κέντρο του αστεριού και ταυτόχρονα πολλά ελεύθερα άκρα σε μια τέτοια αλυσίδα, δίνει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά σε ένα τέτοιο πολυμερές. Για άπειρα μοριακά βάρη, οι διαφορές αυτές γίνονται αμελητέες, ενώ για μικρά και μεσαία μοριακά βάρη (χρησιμοποιούμενα πολυμερή) οι διαφορές που παρατηρούνται είναι εμφανείς. Ο μεγάλος αριθμός των άκρων, το κινητικά αργό κέντρο της αλυσίδας και η μεγάλη πυκνότητα κοντά στο κέντρο του πολυμερούς προσδίδουν διαφορετικές ιδιότητες συγκρινόμενες με γραμμικές αλυσίδες. Για παράδειγμα, έχει παρατηρηθεί ότι η διάχυση ενός αστεροειδούς πολυμερούς στο διάλυμα είναι αρκετά μικρότερη από αυτή ενός γραμμικού πολυμερούς με το ίδιο μοριακό βάρος. Έτσι, η



αρχιτεκτονική του πολυμερούς έχει τη σημασία της στη συμπεριφορά του ίδιου του μακρομορίου, καθώς παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές σε ιδιότητες όπως είναι η γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration), η απ' άκρο σε άκρο απόσταση (end-to-end distance), το εσωτερικό ιξώδες κ.α., αλλά και του συστήματος στο οποίο ανήκει (π.χ. μίγμα, τήγμα, αραιό διάλυμα, κτλ). Έτσι, η μεταβολή της αρχιτεκτονικής της αλυσίδας αρκεί για να μεταβάλλει σημαντικά τις ιδιότητες ενός πολυμερικού συστήματος.

Η περίπτωση των δενδριτικών πολυμερών αποκλίνει ακόμη περισσότερο από τη συμπεριφορά των γραμμικών αλυσίδων. Τα ελεύθερα άκρα της αλυσίδας είναι ακόμη περισσότερα σε αριθμό από εκείνα που έχει μια αστεροειδής αλυσίδα ίδιου βαθμού διακλάδωσης (functionality). Μαζί με τα άκρα έχουν αυξηθεί και τα κέντρα των γενεών. Στο σχήμα 1.2.2. απεικονίζεται ένα δενδριτικό πολυμερές με βαθμό διακλάδωσης 3, 1^{75} γενεάς. Αυτό το πολυμερές, επομένως, αποτελείται από δύο γενεές, τη μηδενική και την πρώτη. Μια αστεροειδής αλυσίδα είναι μια δενδριτική αλυσίδα μηδενικής γενεάς. Έτσι η δενδριτική αρχιτεκτονική του σχήματος έχει μηδενική γενιά με τρεις κλάδους, η οποία μοιάζει ακριβώς με τη μορφή ενός αστεροειδούς πολυμερούς με 3 κλάδους. Τα άκρα της μηδενικής αυτής γενιάς είναι τα κέντρα από τα οποία εκτείνεται η επόμενη γενιά που είναι η πρώτη και τότε τα θεωρούμενα αστέρια με κέντρα αυτά τα άκρα έχουν επίσης 3 κλάδους. Δηλαδή, δύο κλάδους που έχουν προστεθεί και τον κλάδο που ανήκει στην προηγούμενη (μηδενική) γενιά.

Πειραματικά, η σύνθεση των αστεροειδών πολυμερών με μικρή διασπορά μοριακών βαρών και αριθμού κλάδων είναι μια δύσκολη διαδικασία, όπως είναι και η θεωρητική τους μελέτη. Ακόμη πιο πολύπλοκη είναι η σύνθεση και η



μελέτη πολυμερών δενδριτικής αρχιτεκτονικής, τόσο ομοπολυμερών όσο και συμπολυμερών.

1.3 Μίγματα Πολυμερών – Μίγματα Πολυμερικών Υμενίων

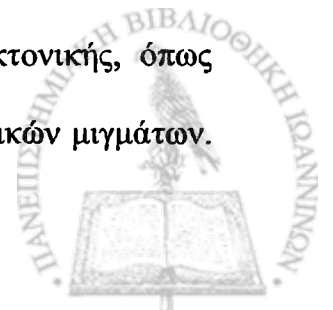
Όταν ένα υλικό αποτελείται από δύο ή περισσότερα συστατικά, με τα συστατικά να διαφέρουν είτε χημικά είτε ως προς την αρχιτεκτονική τους, τότε το υλικό αυτό αποτελεί ένα μίγμα. Όταν ένα μίγμα αποτελείται από ένα ή περισσότερα πολυμερικά συστατικά, τότε το μίγμα είναι ένα μίγμα πολυμερών. Κι εδώ, τα συστατικά του μίγματος μπορεί να διαφέρουν ως προς τη χημική τους σύσταση, την αρχιτεκτονική των πολυμερικών αλυσίδων, κ.α. Όταν τα συστατικά που διαφέρουν τουλάχιστον σε μία από τις παραπάνω ιδιότητες είναι δύο τότε το μίγμα πολυμερών καλείται δυαδικό. Τα μίγματα πολυμερών παρουσιάζουν ξεχωριστό ενδιαφέρον που οφείλεται στο ότι συνδυάζοντας τις ιδιότητες των συστατικών τους είναι υλικά με επιθυμητές ιδιότητες κι επομένως μπορούν να χαρακτηριστούν ως νέα υλικά. Η μελέτη των υλικών αυτών γίνεται σήμερα με πειραματικές^{11-13,87,88} και θεωρητικές μεθόδους,^{1,89} όπως επίσης και με μεθόδους προσομοίωσης.¹⁷⁻²² Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στα μίγματα παρουσιάζει ο καθορισμός του κρίσιμου σημείου, δηλαδή του σημείου στο οποίο σημειώνεται διαχωρισμός φάσεων στο μίγμα. Η καλή ή όχι ανάμειξη των συστατικών ενός μίγματος επηρεάζει τη συνοχή και τις ιδιότητές του. Έτσι, η αναμιξιμότητα των μιγμάτων πολυμερών αποτελεί στοιχείο βασικής έρευνας στην επιστήμη των πολυμερών, στο οποίο σημαντική συνεισφορά έχουν και οι προσομοιώσεις.

Έχει παρατηρηθεί ότι οι ιδιότητες που εμφανίζονται στην επιφάνεια ενός υλικού διαφέρουν από τις αντίστοιχες ιδιότητες στην εσωτερική μάζα



του.^{1,62,63,114,115} Ένας συνεχώς αυξανόμενος αριθμός εφαρμογών στην επιστήμη των υλικών χρησιμοποιεί μίγματα πολυμερών σε γεωμετρία λεπτού υμενίου με σκοπό την εκμετάλλευση πιθανών ιδιοτήτων απορρόφησης στις επιφάνειες του υμενίου, ή τη χρήση τους ως λιπαντικά μέσα και σε επικαλύψεις κατάλληλες για την προστασία ενός άλλου υλικού από διάβρωση, ή ακόμη ως μονωτικά υλικά σε μικροηλεκτρονικές συσκευές.^{63,113-115} Η σημερινή τάση προς τη νανοτεχνολογία έχει δημιουργήσει ένα επιπρόσθετο ενδιαφέρον για τα λεπτά υμένια, δηλαδή για υμένια των οποίων το μήκος είναι συγκρίσιμο ή ακόμη και μικρότερο από το μέγεθος μιας πολυμερικής αλυσίδας σε συνθήκες μάζας. Οι διεπιφανειακές ιδιότητες των πολυμερικών υμενίων αποτελούν ένα σημαντικό πεδίο της εφαρμοσμένης και κύριας έρευνας.⁹⁰⁻⁹⁴ Ακόμη κι αν κάποιος αγνοήσει την πολυπλοκότητα που υπάρχει στην επιφάνεια σε ατομιστική κλίμακα λόγω των αυλακώσεων μεταξύ πολυμερούς και υποστρώματος, την τραχύτητα σε μεσοσκοπική κλίμακα ή τις απορροφούμενες στις επιφάνειες ακαθαρσίες και θεωρήσει τις επιφάνειες ενός υμενίου ως μια λεία επιφάνεια, οι ιδιότητες των πολυμερικών αλυσίδων κοντά στις επιφάνειες του υμενίου αποκλίνουν από τις ιδιότητες μάζας σημαντικά.^{91,92} Αυτές οι αποκλίσεις εξαρτώνται από την αλληλεπίδραση του πολυμερούς με το υπόστρωμα κι από εξωτερικές παραμέτρους όπως είναι το πάχος του πολυμερικού υμενίου, η πίεση και η θερμοκρασία. Έτσι, υπάρχει ένα μεγάλο πλήθος θεωρητικών⁹⁵⁻¹⁴² και πειραματικών¹⁴³⁻¹⁵⁶ μελετών για τις ιδιότητες των λεπτών υμενίων οι οποίες έχουν να κάνουν με την επίδραση των παραπάνω παραμέτρων.

Τα πολυμερικά υμένια μπορεί να αποτελούνται από πολυμερή διαφορετικής σύστασης, όπως επίσης και διαφορετικής αρχιτεκτονικής, όπως συμβαίνει και με μίγματα μάζας. Έτσι, υπάρχουν υμένια πολυμερικών μιγμάτων.

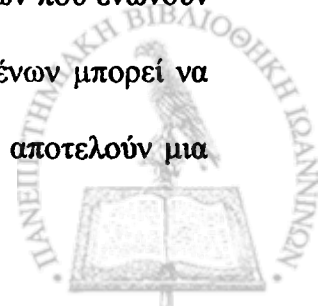


Σε πολύ λεπτά υμένα, η επίδραση της αρχιτεκτονικής συνδυάζεται με την επίδραση που έχει το μικρό πάχος του υμενίου με αποτέλεσμα οι ιδιότητες των πολυμερικών αυτών υλικών να είναι πιο σύνθετες, καθώς αποτελούν συνδυασμό πολλών φαινομένων που δρουν ταυτόχρονα πάνω στο σύστημα.

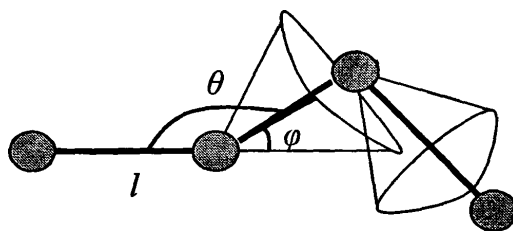
Για τη μελέτη τόσο των μιγμάτων μάζας όσο και των μιγμάτων σε γεωμετρία λεπτών υμενίων, απαιτούνται από θεωρητικής και υπολογιστικής σκοπιάς αποτελεσματικοί τρόποι μοντελοποίησης, οι οποίοι προσεγγίζουν καλύτερα τις πραγματικές ιδιότητες των συστημάτων που είναι επιθυμητή η μελέτη τους. Έτσι, έχουν προταθεί διάφοροι τρόποι μοντελοποίησης των πολυμερικών μακρομορίων με διάφορους τρόπους (μοντέλα αλυσίδας), οι οποίοι εφαρμόζονται σε προσομοιώσεις (Monte Carlo, Μοριακή Δυναμική) και θεωρητικές προσεγγίσεις (Θεωρία Flory-Huggins και Αναλυτική Θεωρία). Αυτές οι μεθοδολογίες περιγράφονται στα βασικά τους σημεία σε επόμενες παραγράφους.

1.4 Μοντέλα Αλυσίδας

Σύμφωνα με την περιγραφή που δίνει η Κλασική Μηχανική, για να περιγράψει κανείς τη διαμόρφωση ενός συστήματος αποτελούμενου από N σωματίδια, είναι απαραίτητο να γνωρίζει τις $3N$ συντεταγμένες που ορίζουν τις θέσεις του κάθε σωματίου. Αν το σύστημα θεωρηθεί ως ένα μακρομόριο N ατόμων, τότε η περιγραφή της διαμόρφωσής του είναι πιο εύκολη και μπορεί να γίνει με χρήση λιγότερων των $3N$ μεταβλητών, εξαιτίας των δεσμών που ενώνουν αυτά τα άτομα μεταξύ τους. Με χρήση καρτεσιανών συντεταγμένων μπορεί να γίνει προσδιορισμός αυτών των δεσμών ανάμεσα στα άτομα που αποτελούν μια



μακρομοριακή αλυσίδα μέσω του μήκους δεσμού l , της γωνίας θ , και της γωνίας εσωτερικής περιστροφής φ (σχήμα 1.4.1).



Σχήμα 1.4.1 Αναπαράσταση μιας αλυσίδας μέσω του μήκους δεσμού l και των γωνιών φ και θ .

Τα εύκαμπτα πολυμερή τα οποία αποτελούνται από δεσμούς που μπορούν να περιγραφούν σύμφωνα με τα παραπάνω, εξαιτίας των αρκετά μεγάλων βαθμών ελευθερίας τους, μπορούν και παίρνουν ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών διαμορφώσεων. Φυσικά, όλες οι δυνατές διαμορφώσεις δεν είναι το ίδιο πιθανές, γιατί αυτές έχουν διαφορετική ενέργεια μεταξύ τους. Σε κάποιες περιπτώσεις, μία από τις δυνατές διαμορφώσεις είναι αρκετά πιο σταθερή σε σύγκριση με τις άλλες με αποτέλεσμα το μακρομόριο να την υιοθετήσει αποκλειστικά. Αυτό συμβαίνει μερικές φορές σε πολυμερή που βρίσκονται στην κρυσταλλική φάση. Αν εξαιρέσει κανείς αυτή την περίπτωση, το μακρομόριο μπορεί να έχει μια οποιαδήποτε διαμόρφωση από το μεγάλο πλήθος των πιθανών διαμορφώσεων. Κατά γενικό κανόνα, οι διαφορές στην ενέργεια μεταξύ των διαφορετικών διαμορφώσεων είναι της τάξης της θερμικής ενέργειας ($k_B T$). Γι' αυτό μια αλυσίδα μπορεί να περάσει εύκολα από τη μια διαμόρφωση στην άλλη διασχίζοντας όλες τις υπόλοιπες δυνατές διαμορφώσεις. Σε μια τέτοια κατάσταση ένα μεγάλο πλήθος από δυνατές διαμορφώσεις εναλλάσσονται. Η ευκαμψία μιας πολυμερικής αλυσίδας προσδιορίζεται από την ικανότητά της να περιστρέφεται γύρω από τους δεσμούς που τη συγκροτούν. Έτσι, τα μακρομόρια που έχουν την



ικανότητα αυτή καλούνται εύκαμπτα, ενώ στην αντίθετη περίπτωση καλούνται άκαμπτα.

Πρακτικά, τα εύκαμπτα πολυμερή μπορούν να περιγραφούν βολικά από μοντέλα που δε βασίζονται σε λεπτομέρειες της χημικής τους δομής, ωστόσο περιγράφουν πολύ καλά τις φυσικές τους ιδιότητες. Παρόλο που φαίνεται λογικό ότι η χημική δομή, η οποία είναι ιδιαίτερη για κάθε πολυμερές, είναι σημαντική στα φυσικοχημικά φαινόμενα, μια πιο γενική φυσική προσέγγιση βασισμένη στην ανάπτυξη γενικών ιδεών πάνω σε νόμους κλίμακας θεωρεί ότι μεγάλο μέρος των βασικών ιδιοτήτων μπορεί να κατανοηθεί από μια γενική προσέγγιση στην οποία οι λεπτομέρειες της αλυσίδας έχουν παραληφθεί. Έτσι, διατυπώνονται σχέσεις απλές και γενικές, οι οποίες είναι κατάλληλες να περιγράψουν πολυάριθμες ομάδες μακρομορίων.¹

Έτσι, προέκυψαν τα διάφορα μοντέλα αλυσίδας που περιγράφουν «χοντροκομμένα» τις πραγματικές πολυμερικές αλυσίδες. Αυτά τα μοντέλα είναι τα λεγόμενα αδρομερή μοντέλα (coarse-grained), τα οποία περιγράφονται πιο κάτω.

1.5 Μοντέλο Τυχαίου Περίπατου (Random walk)

Πρόκειται για ένα πολύ απλό μοντέλο (σχήμα 1.5.1): μια αλυσίδα αποτελούμενη από N διανύσματα, τα οποία έχουν το καθένα μήκος b_0 που μπορεί να έχει οποιαδήποτε κατεύθυνση ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα τμήματα της αλυσίδας.



Η διαμόρφωση μιας τέτοιας αλυσίδας παριστάνεται από N διανύσματα $\{R_n\} \equiv (R_0 \dots R_{N-1})$ που αντιστοιχούν στις θέσεις των κόμβων ή από διανύσματα που περιγράφουν τους δεσμούς μεταξύ τους $\{r_n\} \equiv (r_0 \dots r_{N-1})$, τα οποία είναι

$$r_n = R_n - R_{n-1}, \quad n=1, 2, \dots, N \quad (1.5.1)$$

Επειδή τα διανύσματα r_n είναι ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, η συνάρτηση κατανομής της διαμόρφωσης του πολυμερούς γράφεται ως

$$P(\{r_n\}) = \prod_{n=1}^N P(r_n) = \prod_{n=1}^N \left(\frac{1}{4\pi b_0^2} \delta(|r_n| - b_0) \right) \quad (1.5.2)$$

Όπου δ είναι η συνάρτηση δέλτα του Dirac. Τα $P(r)$ είναι κανονικοποιημένα σύμφωνα με τη σχέση $\int dr P(r) = 1$.

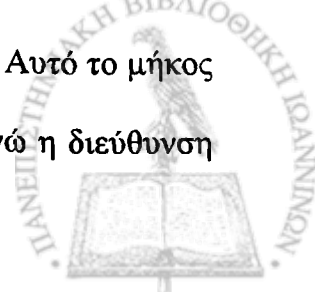
Για τον χαρακτηρισμό της διαμόρφωσης της αλυσίδας μπορεί να χρησιμοποιηθεί το απ' άκρο εις άκρο διάνυσμα της αλυσίδας που δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$R = R_N - R_1 = \sum_{n=1}^N r_n \quad (1.5.3)$$

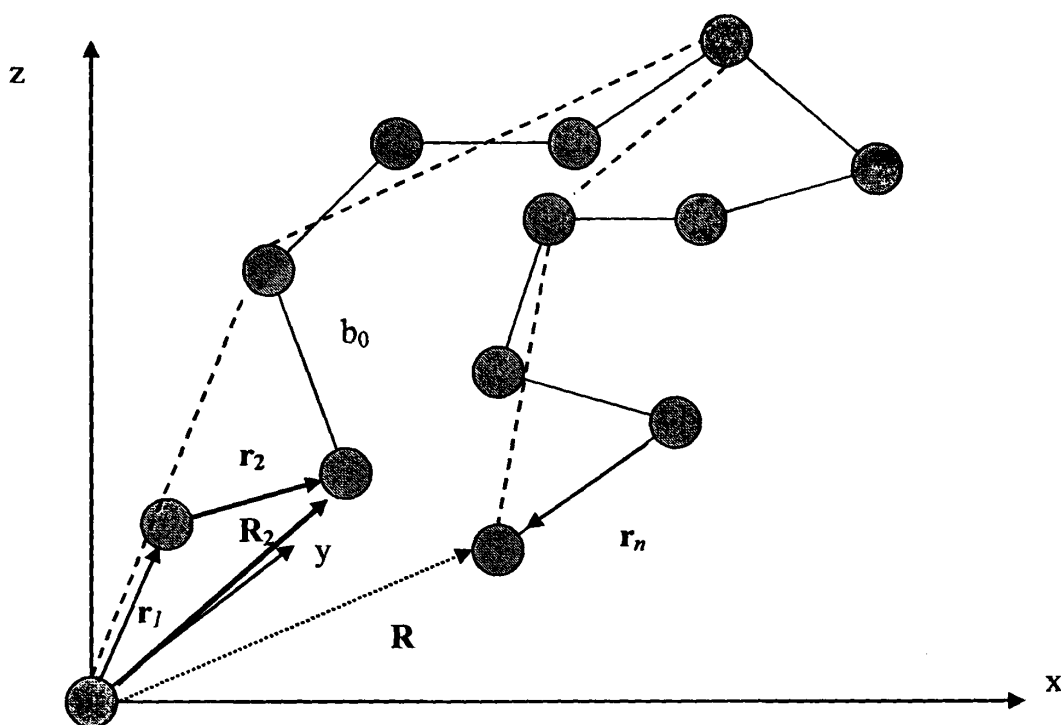
Καθώς τα διανύσματα r_n είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους, ισχύει ότι $\langle r_n \rangle = 0$, κι άρα $\langle R \rangle$ είναι επίσης μηδέν. Ωστόσο η ποσότητα $\langle R^2 \rangle$ έχει μια πεπερασμένη τιμή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα χαρακτηριστικό μήκος.

Άλλες ποσότητες που μπορούν να χαρακτηρίσουν τις διαστάσεις της αλυσίδας είναι το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής ($\langle S^2 \rangle$), το οποίο εκφράζει το μέγεθος του μακρομορίου.

Στην περίπτωση που επιθυμεί κανείς να παραστήσει αλυσίδες αρκετά μεγάλες και εύκαμπτες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα μοντέλο απλό, στο οποίο οι κόμβοι της αλυσίδας ενώνονται από τμήματα με μεταβλητό μήκος. Αυτό το μήκος ακολουθεί μια γκαουσιανή κατανομή γύρω από μια μέση τιμή, ενώ η διεύθυνση



των τμημάτων αυτών είναι ανεξάρτητη. Τα τμήματα αυτά ονομάζονται τμήματα Kuhn και το μέσο μήκος τους, μήκος Kuhn (Kuhn length). Αυτό το μοντέλο της γκαουσιανής αλυσίδας απεικονίζεται στο σχήμα 1.5.1. Η κατανομή Gauss είναι άμεσο αποτέλεσμα της ένωσης συνεχόμενων δομικών μονάδων που αποτελούν κάθε ιδανική αλυσίδα (τυχαίος περίπατος), όπως είναι και η εύκαμπτη αλυσίδα ενός πολυμερούς, που τελικά περιγράφεται μέσα από αυτό το μοντέλο και θεμελιώνεται από το κεντρικό οριακό θεώρημα.³



Σχήμα 1.5.1 Γκαουσιανή αλυσίδα. Κάθε μέλος της αλυσίδας έχει μεταβλητό μήκος και αποτελείται, ωστόσο, από τον ίδιο αριθμό τμημάτων μιας πραγματικής αλυσίδας

Ο αριθμός των πραγματικών δεσμών που αντιστοιχούν σε ένα τμήμα (Kuhn) θεωρούμενο από αυτό το μοντέλο δεν μπορεί να είναι τυχαίος. Γενικά, αυτός εξαρτάται από την ευκαμψία της αλυσίδας. Για παράδειγμα, σε ένα πολυμερές πολύ εύκαμπτο, η περιστροφή γύρω από τους πραγματικούς δεσμούς της αλυσίδας δεν μπορεί να περιορίζεται από επιδράσεις στερεοχημικής



παρεμπόδισης ή άλλες. Έτσι, αρκεί ένας μικρός αριθμός από δομικές μονάδες, ώστε να επιτευχθεί η καθολική απόσταση στα άκρα, η οποία ακολουθεί μια γκαουσιανή κατανομή.

Αυτό το μοντέλο της γκαουσιανής αλυσίδας είναι ένα απλό μοντέλο ευρύτατα χρησιμοποιούμενο, το οποίο δεν περιγράφει την τοπική δομή της κάθε αλυσίδας. Όπως έχει ήδη ειπωθεί, το μήκος δεσμού είναι μεταβλητό γύρω από μια μέση τιμή (Kuhn length) και ακολουθεί μια κατανομή Gauss

$$P(\vec{r}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3r^2}{2b^2}} \quad (1.5.5)$$

κι επομένως $\langle r^2 \rangle = b^2$.

Η συνάρτηση που περιγράφει την κατανομή της απ' άκρου εις άκρο απόστασης μιας διαμόρφωσης της αλυσίδας δίνεται από την ακόλουθη σχέση

$$P(\bar{R}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} e^{-3R^2/2b^2} \quad (1.5.6)$$

Επειδή οι γκαουσιανές αλυσίδες δεν εμφανίζουν συσχέτιση όσον αφορά στην κατεύθυνση, προκύπτει ότι $\langle R^2 \rangle \cong Nb^2$ ή $\langle S^2 \rangle \cong Nb^2/6$, ό,τι δηλαδή ισχύει και για το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου.

Σημαντικό πλεονέκτημα του γκαουσιανού μοντέλου είναι ότι αυτό είναι απλό στη μαθηματική του χρήση. Παρόλο που η γκαουσιανή αλυσίδα δεν μπορεί να περιγράψει τοπικά τη δομή ενός πολυμερούς, μπορεί να περιγράψει ορθά τις ιδιότητες πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους σε διαλύτες Θ , όπου οι εξαιρούμενου όγκου αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων εξουδετερώνονται από τις αντίστοιχες μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη. Στην περίπτωση των καλών διαλυτών, όπου οι εξαιρούμενου όγκου αλληλεπιδράσεις



διογκώνουν την αλυσίδα, το μέσο τετράγωνο της απ' άκρο εις άκρο απόστασης γίνεται ανάλογο του $\langle R^2 \rangle \cong N^{2\nu} b^2$ όπου ν ο κρίσιμος εκθέτης ίσος με $\nu=0.59$.

Το μηχανικό μοντέλο (bead-spring model) που μπορεί να περιγράψει μια γκαουσιανή αλυσίδα (σχήμα 1.5.2) αποτελείται από N κόμβους που ενώνονται με αρμονικούς ταλαντωτές με δυναμική ενέργεια

$$U_0(\{R_n\}) = \frac{3k_B T}{2b^2} \sum_{n=1}^N (R_n - R_{n-1})^2 \quad (1.5.7)$$

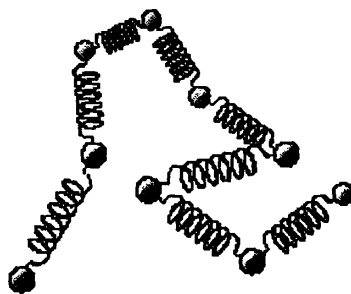
δίνοντας

$$\langle (R_n - R_m)^2 \rangle = |n - m| b^2. \quad (1.5.8)$$

Πολλές φορές οι μεταβλητές n και m χρησιμοποιούνται ως συνεχείς μεταβλητές κι έτσι η ποσότητα $R_n - R_{n-1}$ αντικαθίσταται από τη $\partial R_n / \partial n$ και η συνάρτηση που δίνει την κατανομή της διαμόρφωσης είναι

$$P(R_n) = A e^{-\frac{3}{2b^2} \int_0^N dn \left(\frac{\partial R_n}{\partial n} \right)^2}, \quad (1.5.9)$$

η οποία είναι γνωστή ως κατανομή Wiener στην οποία το A είναι μια σταθερά.

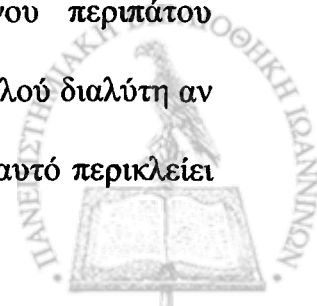


Σχήμα 1.5.2 Το μηχανικό μοντέλο (bead-spring model).

1.6 Μοντέλα Πλέγματος

Τα μοντέλα που περιγράφουν μια εύκαμπτη αλυσίδα κι έχουν αναφερθεί προηγουμένως, μπορούν να περιγραφούν με τέτοιο τρόπο ώστε οι κόμβοι της αλυσίδας να βρίσκονται αντίστοιχα στους κόμβους του πλέγματος και η απόσταση των δεσμών να είναι αντίστοιχα η απόσταση μεταξύ των κόμβων του πλέγματος. Το απλό κυβικό πλέγμα, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί και στην παρούσα διατριβή, είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο και το κύριο πλεονέκτημα του είναι η απλότητα που επιφέρει στους υπολογισμούς και στην υλοποίηση ενός αλγορίθμου. Ένα μοντέλο κοινό για τα πολυμερή σε πλέγμα, το οποίο είναι ικανό να περιγράψει την περιοχή του καλού διαλύτη, είναι ο αυτό-αποκλειόμενος περίπατος (self-avoiding walk). Το κύριο χαρακτηριστικό του μοντέλου αυτού είναι ότι οι θέσεις δυο διαφορετικών κόμβων της αλυσίδας δεν μπορεί να κατέχουν την ίδια θέση στο πλέγμα, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση των πραγματικών πολυμερών. Το μοντέλο του αυτο-αποκλειόμενου περιπάτου περικλείει τις αλληλεπιδράσεις εξαιρούμενου όγκου μεταξύ των δομικών μονάδων του πολυμερούς με έναν απλό και γρήγορο τρόπο, χωρίς να είναι αναγκαίος ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων αυτών μεταξύ των δομικών μονάδων από τη χρήση κάποιου δυναμικού (κι άρα κι υπολογισμών) που να λειτουργεί με τέτοιο τρόπο ώστε μια θέση να μην καταλαμβάνεται από δύο δομικές μονάδες.

Στα μοντέλα πλέγματος (κι όχι μόνο) μπορούν να θεωρηθούν επιπλέον δυναμικά για κόμβους μεταξύ της ίδιας αλυσίδας, όπως και για κόμβους διαφορετικών αλυσίδων. Τα μοντέλα του αυτό-αποκλειόμενου περιπάτου μπορούν να περιγράψουν μια πολυμερική αλυσίδα σε συνθήκες καλού διαλύτη αν το δυναμικό αυτό είναι μηδέν (στην πραγματικότητα το μοντέλο αυτό περικλείει



τις απωστικού τύπου αλληλεπιδράσεις εξαιρούμενου όγκου αντιστοιχώντας σε συνθήκες καλού διαλύτη). Στην περίπτωση που το δυναμικό δεν είναι μηδενικό, αλλά ελκτικό (σε αντίθεση με τις αλληλεπιδράσεις εξαιρούμενου όγκου), τότε διαφορετικές θερμοδυναμικές καταστάσεις μπορεί να περιγραφούν, όπως είναι οι συνθήκες κακού διαλύτη και Θ (τυχαίος περίπατος).

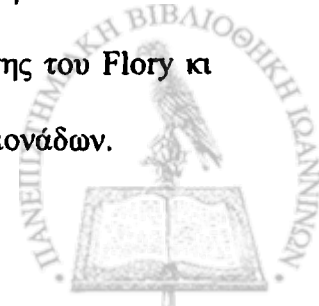
1.7 Θεωρία των Flory-Huggins για Συστήματα Πολυμερούς/ Πολυμερούς.

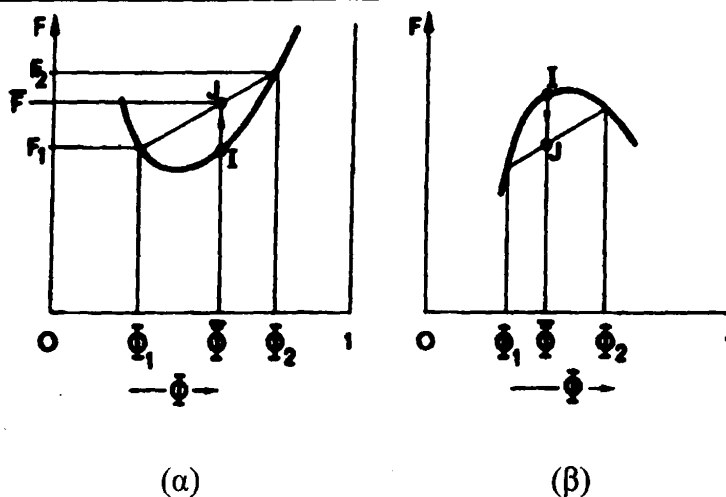
1.7.1 Θερμοδυναμικές Αρχές

Το σημείο εκκίνησης της θεωρίας Flory-Huggins είναι η ελεύθερη ενέργεια για ένα μίγμα δύο πολυμερών τύπου A και B (με βαθμούς πολυμερισμού αντίστοιχα N_A και N_B). Η εξίσωση που εκφράζει την ελεύθερη ενέργεια είναι

$$\left. \frac{F}{k_B T} \right|_{site} = \frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \chi \Phi_A \Phi_B \quad (1.7.1.1)$$

όπου Φ_A , Φ_B είναι τα κλάσματα όγκου των συστατικών A και B, τα οποία συνδέονται με τη σχέση $\Phi_A + \Phi_B = 1$. Στην περίπτωση πολυμερικών μιγμάτων συνηθίζεται η γραφή $\Phi_A = \Phi$ και $\Phi_B = 1 - \Phi$. Οι δύο πρώτοι όροι της εξίσωσης 1.7.1.1 αντιπροσωπεύουν μια εκτίμηση για την εντροπία που σχετίζεται με την κατανομή των αλυσίδων τύπου A και B στο πλέγμα. Αυτή δε διαφέρει από εκείνη που ισχύει για δύο τέλεια αέρια συγκέντρωσης Φ_A/N_A και Φ_B/N_B . Ο τρίτος όρος της εξίσωσης είναι ο ενθαλπικός όρος αλληλεπίδρασης και περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις δομικές μονάδες των δύο διαφορετικού τύπου πολυμερών. Η παράμετρος χ καλείται παράμετρος αλληλεπίδρασης του Flory κι εκφράζει την ένταση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δομικών μονάδων.





Σχήμα 1.7.1.1 Σχηματική αναπαράσταση της ελεύθερης ενέργειας F με τη συγκέντρωση Φ των συστατικών του μίγματος.

Στη συνέχεια περιγράφεται πως μπορεί κανείς να περιγράψει το διαχωρισμό φάσεων μέσω της ελεύθερης ενέργειας $F(\Phi)$. Η σημαντική ιδιότητα είναι η καμπυλότητα της $F(\Phi)$ όπως περιγράφεται από το σχήμα 1.7.1.1.

Ας υποθέσει κάποιος ότι το δείγμα είναι ομοιογενές (μία και μοναδική φάση), με μια συγκεκριμένη συγκέντρωση $\bar{\Phi}$ (σημείο I). Τότε ας προσπαθήσει κανείς να περάσει από τη μια φάση στις δύο φάσεις με συγκεντρώσεις Φ_1 και Φ_2 . Αν τα σχετικά βάρη των δύο φάσεων στα μίγματα είναι f_1 και f_2 τότε

$$\bar{\Phi} = f_1\Phi_1 + f_2\Phi_2 \quad (f_1, f_2 \text{ θετικά}) \quad (1.7.1.2)$$

και προκύπτει μια ελεύθερη ενέργεια

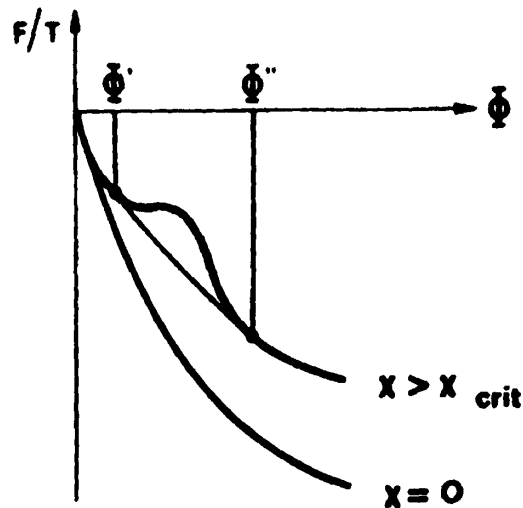
$$\bar{F} = f_1F_1 + f_2F_2 \quad (1.7.1.3)$$

Αυτή αντιστοιχεί στο σημείο J στο σχήμα 1.7.1.1. Η ενεργειακή διαφορά είναι θετική στην περίπτωση (α) και αρνητική στην περίπτωση (β). Έτσι, η περίπτωση (β) του σχήματος 1.7.1.1 επιβάλλει διαχωρισμό φάσης.

Στην περίπτωση (α) κοντά σε μια συγκέντρωση $\bar{\Phi}$ υπάρχει τοπική σταθερότητα, αλλά υπάρχει η πιθανότητα να υπάρχει αστάθεια σε σχέση με έναν άλλο παράγοντα στο διάγραμμα φάσης. Αυτό μπορεί να γίνει εμφανές στις



γραφικές παραστάσεις της ελεύθερης ενέργειας των Flory-Huggins (εξίσωση 1.7.1.1 και σχήμα 1.7.1.2).



Σχήμα 1.7.1.2 Γραφικές παραστάσεις της ελεύθερης ενέργειας Flory-Huggins.

Για $\chi=0$ (ή χ με πολλή μικρή τιμή), η γραφική απεικόνιση της $F(\Phi)$ είναι κυρτοειδής σε ολόκληρο το πεδίο ορισμού της. Οι επιδράσεις λόγω εντροπίας είναι οι κύριες επιδράσεις που υπάρχουν στο μίγμα και ευνοούν την ανάμειξη μέσω της αύξησης της εντροπίας. Παρόλα αυτά, όταν το χ γίνεται μεγαλύτερο από μια κρίσιμη τιμή χ_c (που υπολογίζεται πιο κάτω), τότε μια περιοχή αρνητικής καμπυλότητας υπάρχει. Επαναλαμβάνοντας το επιχείρημα του σχήματος 1.7.1.1 βλέπει κανείς ότι μια φάση υπάρχει μόνο έξω από ένα συγκεκριμένο διάστημα $(\Phi' \Phi'')$, ενώ εσωτερικά του διαστήματος αυτού, το σύστημα χωρίζεται σε δύο φάσεις με συγκεντρώσεις Φ' και Φ'' .

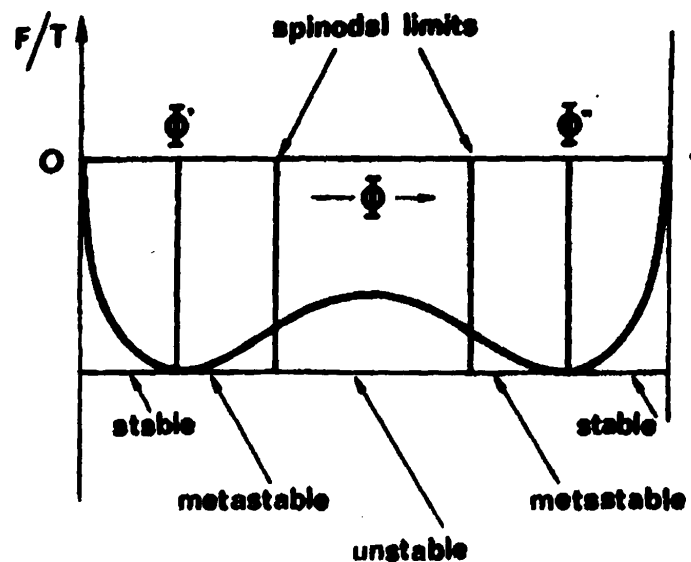
Είναι βολικό να συζητηθούν αυτές οι ιδιότητες με όρους της ποσότητας $\partial F / \partial \Phi = \mu$, όπου μ είναι αυτό που αποκαλείται χημικό δυναμικό ανταλλαγής (exchange chemical potential) ή πιο σύντομα δυναμικό ανταλλαγής. Μία αλλαγή $\Phi \rightarrow \Phi + d\Phi$ αντιπροσωπεύει μία αύξηση στον αριθμό των μονομερών τύπου A



(ίση με $d\Phi$ ανά πλεγματικό σημείο) και μια ισοδύναμη μείωση στα Β μονομερή ($-d\Phi$ ανά πλεγματικό σημείο). Οι δύο συνυπάρχουσες φάσεις στα Φ' και Φ'' έχουν τις ίδιες τιμές μ .

1.7.2 Η Καμπύλη Συνύπαρξης στη Συμμετρική Περίπτωση

Τώρα είναι σε θέση κανείς να υπολογίσει την καμπύλη συνύπαρξης, δηλαδή τις γραφικές παραστάσεις των $\Phi'(\chi)$ και $\Phi''(\chi)$. Αυτό θαδειχθεί για ένα μόνο συγκεκριμένο παράδειγμα που είναι η συμμετρική περίπτωση $N_A=N_B=N$. Τότε ολόκληρο το διάγραμμα της ελεύθερης ενέργειας είναι συμμετρικό γύρω από την τιμή $\Phi=1/2$ και οι εξισώσεις είναι απλοποιημένες. Το δυναμικό ανταλλαγής τότε εξαφανίζεται στο $\Phi=\Phi'$ ή $\Phi=\Phi''$ όπως φαίνεται στο σχήμα 1.7.2.1.



Σχήμα 1.7.2.1 Γραφική παράσταση της ελεύθερης ενέργειας κανονικοποιημένης με τη θερμοκρασία T ως προς το κλάσμα όγκου των συστατικών του μίγματος για τη συμμετρική περίπτωση $N_A=N_B$.

Επιστρέφοντας στην εξίσωση 1.7.1.1 και γράφοντας $\mu=0$ προκύπτει η καμπύλη συνύπαρξης:



$$\frac{1}{N} \ln[\Phi/(1-\Phi)] + \chi(1-2\Phi) = 0. \quad (1.7.2.1)$$

Αυτό μπορεί να γραφεί ως

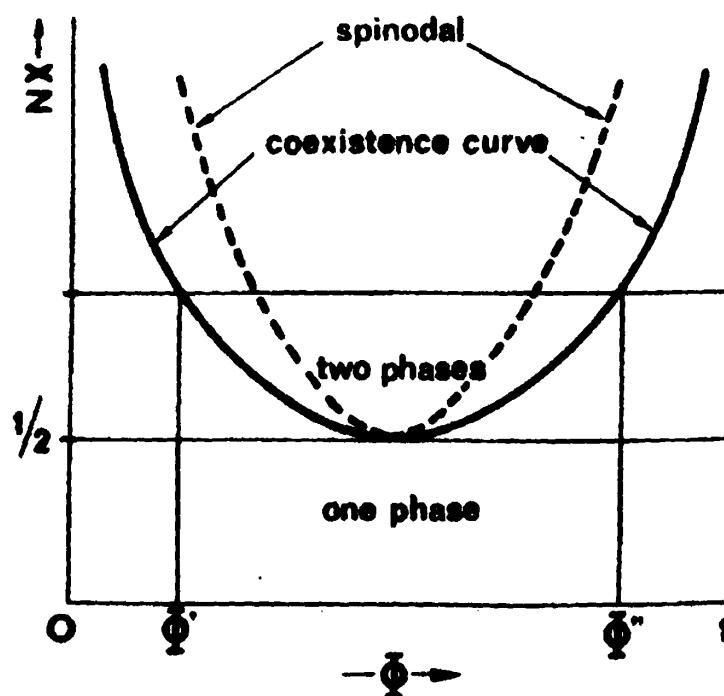
$$\chi = \frac{1}{N} \frac{(-1)}{1-2\Phi} \ln[\Phi/(1-\Phi)] \quad (1.7.2.2)$$

Η καμπύλη συνύπαρξης που προκύπτει, απεικονίζεται στο σχήμα 1.7.2.2.

Διαχωρισμός φάσης προκύπτει μόνο όταν το χ παίρνει τιμές μεγαλύτερες από μια συγκεκριμένη τιμή κατωφλίου:

$$\chi_c = \frac{2}{N} \quad (1.7.2.3)$$

Αυτή η πολύ μικρή τιμή χ_c είναι ένας σημαντικός λόγος για την ασυμβατότητα που παρατηρείται συνήθως μεταξύ των πολυμερών. Σημειώνεται ότι γενικά είναι δύσκολο να προσδιοριστούν τιμές χ μικρότερες από αυτήν της τιμής κατωφλίου.



Σχήμα 1.7.2.2 Καμπύλη συνύπαρξης για ένα συμμετρικό μίγμα ($N_A=N_B$).

1.7.3 Μετασταθείς Καταστάσεις και Καμπύλη Ευστάθειας

Η ισορροπία σε πολυμερικά τήγματα αποτελούμενα από πολυμερικές αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους επέρχεται αργά. Αυτό απλοποιεί συγκεκριμένα πειράματα στα οποία γίνεται σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας και το σύστημα βρίσκεται ξαφνικά από την περιοχή της μιας και μοναδικής φάσης στην περιοχή των δύο φάσεων (για παράδειγμα, μια μεταβολή στη θερμοκρασία επιφέρει μεταβολή στην παράμετρο χ).

Αν εισχωρήσει κανείς περιορισμένα στην περιοχή των δύο φάσεων, ο διαχωρισμός μπορεί να λάβει χώρα μόνο με πυρηνοποίηση μιας σταγόνας της μιας φάσης μέσα στην άλλη. Αυτή είναι μια διαδικασία που ενεργοποιείται θερμικά, η οποία υπονοεί ενέργεια διεπιφάνειας στην επιφάνεια της σταγόνας και είναι αργή. Παρόλα αυτά, αν εισχωρήσει κανείς πιο βαθιά στην περιοχή των δύο φάσεων, φτάνει σε μια κατάσταση όπου η διεπιφανειακή αυτή ενέργεια εξαφανίζεται (κι αλλάζει πρόσημο). Είναι τότε ευνοϊκό για το σύστημα να διαχωριστεί αυθόρμητα σε πολλές μικρές περιοχές. Αυτό το κατώφλι ορίζει αυτό που αποκαλείται καμπύλη ευστάθειας (spinodal) στο επίπεδο των χ , Φ . Όπως έχει αναφερθεί κι από τον K. Binder* η καμπύλη ευστάθειας δεν είναι σίγουρο ότι έχει μια ακριβή πειραματική ερμηνεία.

Αν κοιτάξει κανείς πάλι το σχήμα 1.7.1.1 η αστάθεια προκύπτει όταν η καμπύλη $F(\Phi)$ είναι κοίλη. Η καμπύλη ευστάθειας αντιστοιχεί τότε στα σημεία καμπής του σχήματος 1.7.2.1 και διέπεται από την εξίσωση

$$0 = \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \left(\frac{F}{k_B T} \right) = \frac{1}{N_A \Phi} + \frac{1}{N_B (1 - \Phi)} - 2\chi \quad (1.7.3.1)$$

* Το σχόλιο αυτό αναφέρεται στην αναφορά [1] από τον συγγραφέα του αντίστοιχου βιβλίου και είναι άξιο αναφοράς.



Στην εξίσωση 1.7.3.1 έχει τεθεί $N_A=N_B$, καθώς η γενική φόρμουλα παραμένει απλή. Η γραφική παράσταση της εξίσωσης 1.7.3.1 για τη συμμετρική περίπτωση φαίνεται στο σχήμα 1.7.2.2.

1.7.4 Το Κρίσιμο Σημείο

Το κρίσιμο σημείο αντιστοιχεί πάντα στην ελάχιστη τιμή του χ πάνω στην καμπύλη ευστάθειας. Από την εξίσωση 1.7.3.1 αυτή η τιμή προκύπτει όταν $\Phi=\Phi_c$, όπου Φ_c ικανοποιεί τις παρακάτω σχέσεις

$$-\frac{1}{N_A \Phi_c^2} + \frac{1}{N_B (1-\Phi_c)^2} = 0 \quad (1.7.4.1)$$

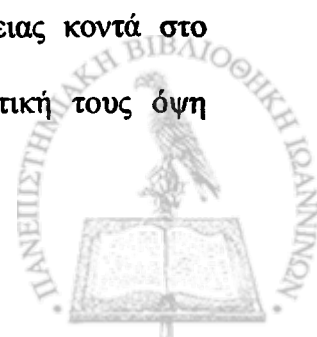
$$\frac{\Phi_c}{1-\Phi_c} = \left(\frac{N_B}{N_A} \right)^{1/2}$$

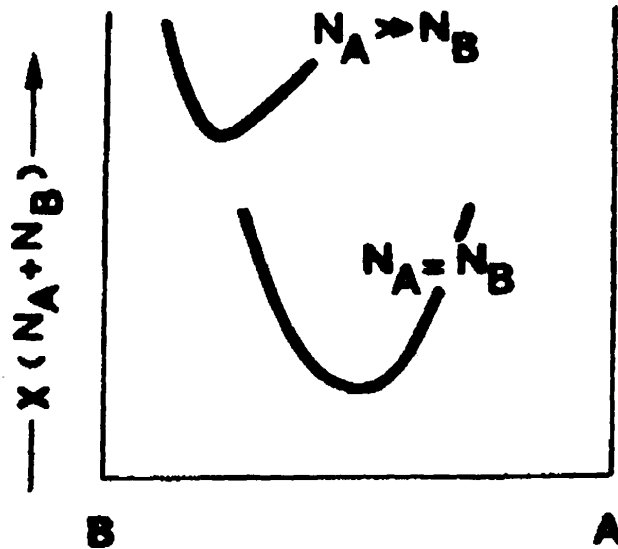
$$\Phi_c = \frac{N_B^{1/2}}{N_A^{1/2} + N_B^{1/2}} \quad (1.7.4.2)$$

Στη συμμετρική περίπτωση $\Phi_c=1/2$. Από την άλλη πλευρά, όταν το N_B γίνει πιο μικρό από το N_A , το κρίσιμο σημείο μετατοπίζεται σε μικρότερες συγκεντρώσεις πολυμερών τύπου Α. (Εν τέλει, όταν $N_B=1$, τότε το πρόβλημα μετατρέπεται σε ένα πρόβλημα πολυμερούς σε διαλύτη). Από την εξίσωση 1.7.3.1 η κρίσιμη τιμή του χ είναι:

$$\chi_c = (N_B^{1/2} + N_A^{1/2})^2 / 2N_A N_B \quad (1.7.4.3)$$

Όταν $N_A=N_B$, χ_c είναι πολύ μικρό και η συμβατότητα των δύο πολυμερών είναι εξαιρετική. Παρόλα αυτά, όταν η περίπτωση είναι μη συμμετρική ($N_B \ll N_A$), τότε το χ_c ($\approx 1/2 N_B$) γίνεται κάπως μεγαλύτερο, και η συμβατότητα είναι συχνή. Σε αυτή τη διατριβή δε θα δοθούν οι πλήρεις καμπύλες ευστάθειας κοντά στο κρίσιμο σημείο για την ασύμμετρη περίπτωση, αλλά η ποιοτική τους όψη απεικονίζεται στο σχήμα 1.7.4.1.





Σχήμα 1.7.4.1 Σχηματική παράσταση της καμπόλης ευστάθειας για την ασύμμετρη περίπτωση $N_A \gg N_B$ και σύγκριση με της συμμετρική περίπτωση $N_A = N_B$. Η απεικόνιση των καμπυλών είναι ποιοτική κι όχι ποσοτική.

1.7.5 Κρίσιμες Διακυμάνσεις

Γυρνώντας σε ένα διάγραμμα φάσεων σαν κι αυτό που φαίνεται στο σχήμα 1.7.2.2 επικεντρωνόμαστε στην περιοχή της ομογενούς φάσης που βρίσκεται κοντά στο κρίσιμο σημείο. Σε αυτό το πεδίο, η τοπική συγκέντρωση Φ έχει αρκετά μεγάλες διακυμάνσεις οι οποίες μπορούν να ανιχνευθούν με πειράματα σκέδασης του φωτός.

Σε ένα πείραμα σκέδασης (χρησιμοποιώντας φως, ακτίνες X, ή νετρόνια) η σημαντική παράμετρος είναι το κυματόνισμα q της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (ίσο με $4\pi\lambda^{-1}\sin\theta/2$, όπου λ το μήκος κύματος και θ η γωνία σκέδασης). Αυτό που μετριέται είναι μια συνάρτηση συσχέτισης μεταξύ της συγκέντρωσης σε δύο σημεία

$$S_{ij}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \langle \Phi_i(\mathbf{r}_1)\Phi_j(\mathbf{r}_2) \rangle - \langle \Phi_i \rangle \langle \Phi_j \rangle \quad (1.7.5.1)$$



όπου οι δείκτες i και j αντιπροσωπεύουν τους διάφορους τύπους πολυμερών (εδώ $i, j=A, B$), και οι αγκύλες δηλώνουν θερμικό μέσο όρο. Σε αυτό το πλεγματοκό μοντέλο, επειδή $\Phi_A + \Phi_B = 1$, υπάρχει μόνο μία ανεξάρτητη συνάρτηση συσχέτισης

$$S_{AA} = S_{BB} = -S_{AB} = S \quad (1.7.5.2)$$

Αυτό που μετριέται είναι ο μετασχηματισμός Fourier

$$S_{col}(\mathbf{q}) = \alpha^{-3} \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) S_{col}(\mathbf{r}) \quad (1.7.5.3)$$

όπου ο παράγοντας α^{-3} έχει εισαχθεί για να κάνει το $S_{col}(\mathbf{q})$ αδιάστατο. Μπορεί να ειπωθεί ότι το $S_{col}(\mathbf{q})$ εκφράζει την ένταση της σκέδασης (για συγκεκριμένο \mathbf{q}) ανά πλεγματοκό σημείο του πλέγματος. Με μια πρώτη ματιά, ο υπολογισμός της συνάρτησης συσχέτισης $S_{col}(\mathbf{r})$ σε ένα πυκνό μίγμα με αλυσίδες που αλληλεπιδρούν ισχυρά είναι δύσκολος. Παρόλα αυτά, είναι απλός, γιατί οι αλυσίδες παραμένουν ιδανικές στην κλίμακα μιας αλυσίδας.

Ο ολοκληρωμένος υπολογισμός των συσχετίσεων υπάρχει στη βιβλιογραφία με τη μέθοδο «τυχαίας φάσης», για την οποία λεπτομέρειες μπορεί κανείς να βρει στην αναφορά [1]. Αυτές οι συσχετίσεις μπορούν να εκφραστούν σε όρους της συνάρτησης Debye $g_D(N, q)$ και για τη σκέδαση από μια ιδανική αλυσίδα N μονομερών μπορεί να καταλήξει κανείς στην παρακάτω εξίσωση

$$S_{col}^{-1}(q) = \frac{1}{\Phi g_D(N_A, q)} + \frac{1}{(1-\Phi)g_D(N_B, q)} - 2\chi. \quad (1.7.5.4)$$

Ακολουθούν οι συνέπειες της εξίσωσης αυτής με λεπτομέρειες.

Για $q=0$, η συνάρτηση Debye $g_D(N, q=0)$ είναι ίση με το N . Τότε η εξίσωση 1.7.5.4 είναι όμοια με την εξίσωση 1.7.3.1 και προκύπτει

$$TS^{-1}(0) = \frac{\partial^2 F}{\partial \Phi^2}, \quad (1.7.5.5)$$



σε συμφωνία με ένα θερμοδυναμικό θεώρημα. Φυσικά τα μικρά q αντιστοιχούν σε μικρές γωνίες σκέδασης. Τότε, η εξίσωση 1.7.5.4 εκφράζει τις αποκλίσεις της έντασης όχι μόνο στο κρίσιμο σημείο, αλλά επίσης σε κάθε σημείο της καμπύλης ευστάθειας. Η σκέδαση του φωτός είναι μια καλή ένδειξη της εγγύτητας της σπινοειδούς περιοχής. Για $q \rightarrow 0$ μπορεί κανείς να προσδιορίσει την καμπύλη ευστάθειας υπολογίζοντας την ποσότητα $1/S_{col}(q)$ από τη σκέδαση, το οποίο είναι πολύ χρήσιμο και χρησιμοποιείται ως κριτήριο στη διατριβή αυτή.

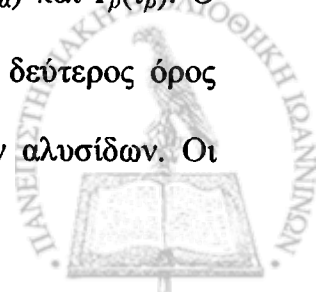
1.8 Renormalization Group Theory για Μίγματα

Σημαντική συνεισφορά στο να ξεπεραστούν αρκετά από τα προβλήματα που προκύπτουν από τη θεωρία Flory-Huggins έχει η αναλυτική θεωρία (Renormalization Group Theory).⁷ Η θεωρία αυτή βασίζεται σε ένα μοριακό μοντέλο αλληλεπιδρώντων γκαουσιανών αλυσίδων. Στο κανονικό σύνολο η χαμιλτονιανή (τύπου Edwards) ενός συστήματος που αποτελείται από δύο διαφορετικά μακρομόρια τύπου A και B σε όγκο V γράφεται.^{23,24}

$$\frac{H}{k_B T} = \frac{1}{2} \sum_{j=A;B} \sum_{\alpha=1}^{n_j} \int_0^{N_j} d\tau_\alpha |d\mathbf{r}_\alpha(\tau_\alpha)/d\tau_\alpha|^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=A;B} \sum_{\alpha,\beta=1}^{n_i, n_j} \int_0^{N_i} d\tau_\alpha \int_0^{N_j} d\tau_\beta \times w_{ij} \delta^d [d\mathbf{r}_\alpha(\tau_\alpha) - d\mathbf{r}_\beta(\tau_\beta)]$$

(1.8.1)

Κάθε μακρομόριο ($1, 2, \dots, n_A$ και $1, 2, \dots, n_B$) αντιπροσωπεύεται από συνεχείς καμπύλες σε d διαστάσεις, των οποίων τα στοιχεία της αλυσίδας σε αποστάσεις τ_α και τ_β κατά μήκος της αλυσίδας είναι στα σημεία στο χώρο $\mathbf{r}_\alpha(\tau_\alpha)$ και $\mathbf{r}_\beta(\tau_\beta)$. Ο πρώτος όρος είναι για τη συνδεσιμότητα των αλυσίδων, ενώ ο δεύτερος όρος σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις μη γειτονικών τμημάτων των αλυσίδων. Οι



δείκτες α και β τρέχουν πάνω στα n_A και n_B μακρομόρια του συστήματος, οι παράμετροι N_i και N_j του μήκους της αλυσίδας παίρνουν τις τιμές N_A ή N_B και οι παράμετροι αποκλειόμενου όγκου w_{ij} παίρνουν τις τιμές w_{AA} , w_{BB} και $w_{AB}=w_{BA}$, όταν οι δείκτες i και j αντιπροσωπεύουν μακρομόρια από μονομερή τύπου A και B. Η συνάρτηση επιμερισμού $\mathfrak{Z} = \int D[\mathbf{r}(\tau)] \exp(-H/k_B T)$ αναπτύσσεται με θεωρία διαταραχών κρατώντας όρους οι οποίοι περιλαμβάνουν ένα βρόγχο, ο οποίος μπορεί να δημιουργείται από δύο μέχρι n_A+n_B αλυσίδες. Λαμβάνοντας υπόψιν τις εξαιρούμενου όγκου αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων παίρνει τη μορφή

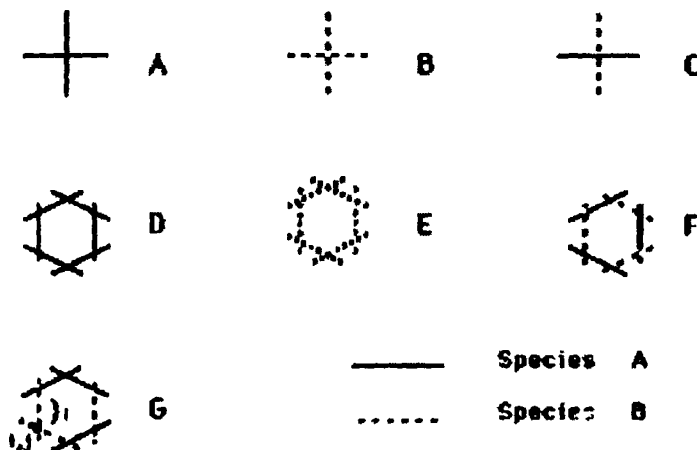
$$\mathfrak{Z} = ZV^{n_A+n_B}, \tag{1.8.2}$$

όπου

$$Z = \left\langle 1 - \frac{1}{2} \sum_{i,j=A,B} \sum_{\alpha,\beta=1}^{n_i, n_j} \int_0^{N_i} d\tau_\alpha \int_0^{N_j} d\tau_\beta w_{ij} \delta^\sigma[\mathbf{r}_\alpha(\tau_\alpha) - \mathbf{r}_\beta(\tau_\beta)] + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \sum_{i,j=A,B} \sum_{\alpha,\beta=1}^{n_i, n_j} \int_0^{N_i} d\tau_\alpha \int_0^{N_j} d\tau_\beta w_{ij} \delta^\sigma[\mathbf{r}_\alpha(\tau_\alpha) - \mathbf{r}_\beta(\tau_\beta)] \right]^2 + \sum_{m=3}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} \dots \right\rangle$$

$\alpha \neq \beta$ όταν $i=j$. (1.8.3)

Διαγραμματικά, οι παραπάνω όροι στη συνάρτηση επιμερισμού δίδονται στο σχήμα 1.8.1. Τα διαγράμματα αυτά λαμβάνουν υπόψιν τις αλληλεπιδράσεις δύο-σωμάτων των τμημάτων όλων των πιθανών συνδυασμών διαφορετικών



Σχήμα 1.8.1 Διαγράμματα αλληλεπιδράσεων στην αναλυτική θεωρία



αλυσίδων σε διάφορες διαμορφώσεις, οι οποίες επιτρέπονται από το γκαουσιανό μοντέλο. Έτσι, μοντελοποιούν τις χαρακτηριστικές συσχετίσεις μεγάλης εμβέλειας των πολυμερικών μορίων, οι οποίες οφείλονται στο γεγονός ότι κάθε πολυμερική αλυσίδα αλληλεπιδρά με πολλές άλλες αλυσίδες, σε αντίθεση με ένα σύστημα μικρών μορίων, όπου ο αριθμός των γειτόνων με τους οποίους υπάρχει αλληλεπίδραση είναι πολύ μικρότερος.^{8,9} Από τη συνάρτηση επιμερισμού, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μπορεί να υπολογιστεί και δίνεται από τη σχέση

$$\frac{\Delta G}{k_B T V / \nu_0} = \frac{\phi}{N} \ln(\phi) + \frac{1-\phi}{rN} \ln(1-\phi) + (w/\nu_0)\phi(1-\phi) + R \quad (1.8.4)$$

με

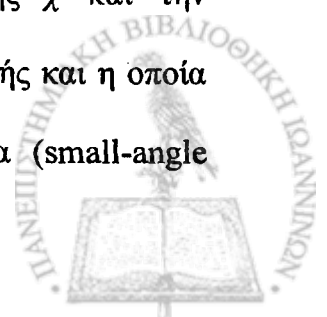
$$R = \left[N^{-d/2} / 4\Gamma(d/2) \right] \int_0^\infty dp p^{d/2-1} \left[\ln(1-k^2) + k^2 \right] \quad (1.8.5)$$

και

$$k = 2(w/\nu_0) \left[\phi(1-\phi) r N^2 J_A J_B \right]^{1/2}. \quad (1.8.6)$$

$V = V_A + V_B = (n_A N_A + n_B N_B) \nu_0$ είναι ο συνολικός όγκος του συστήματος, ν_0 είναι ο όγκος αναφοράς ενός μονομερούς, $w = w_{AB}$, $\phi = V_A/V$ και $1-\phi = V_B/V$ είναι τα κλάσματα όγκου των συστατικών A και B αντίστοιχα, $N = N_A$ και $rN = N_B$ είναι τα μήκη των αλυσίδων και J_A και J_B είναι συναρτήσεις Debye. Οι δύο πρώτοι λογαριθμικοί όροι αντιστοιχούν στη συνδυασμένη εντροπία του συστήματος κι ο τρίτος όρος προέρχεται από τον υπολογισμό ενός διαγράμματος πρώτης τάξης. Ο όρος R προέρχεται από τα διαγράμματα που περιλαμβάνουν ένα βρόγχο.

Αυτή η έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια οδηγεί σε αλγεβρικές συναρτήσεις για τη γενικευμένη Flory-Huggins παράμετρο αλληλεπίδρασης χ και την παράμετρο χ_{eff} , η οποία είναι συσχετισμένη με τον παράγοντα δομής και η οποία μετρείται με πειράματα σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία (small-angle



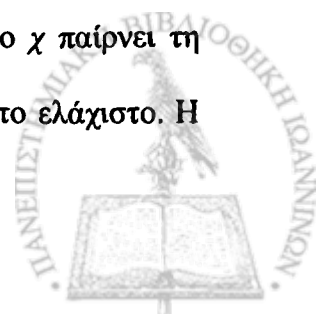
neutron scattering). Η κρίσιμη τιμή του χ για το διαχωρισμό φάσεων φαίνεται να παρουσιάζει μια απόκλιση της τάξης του $1/\sqrt{N}$ από την πρόβλεψη του μέσου πεδίου $\chi_c \sim N^{-1}$, ενώ παίρνει την κλασσική τιμή για μεγάλα N που προβλέπει το πείραμα και η θεωρία.¹⁰⁻¹⁶ Η εξάρτηση του χ και του χ_{eff} από το κλάσμα όγκου ϕ του ενός συστατικού και το μοριακό βάρος της πολυμερικής αλυσίδας N δεν είναι η ίδια. Η συμπεριφορά των χ και χ_{eff} επηρεάζεται από το πόσο κοντά βρίσκεται κανείς στο κρίσιμο σημείο. Η εξάρτηση του χ_{eff} γίνεται εντονότερη καθώς πλησιάζει κανείς στο κρίσιμο σημείο είτε από την περιοχή μιας φάσης είτε από την περιοχή των δύο φάσεων. Όλα τα παραπάνω είναι σε συμφωνία με πειράματα σκέδασης νετρονίων και με προσομοιώσεις Monte Carlo.^{11-13,17-22} Η εξάρτηση του χ_{eff} από το μοριακό βάρος N είναι πλούσια και συνδέεται με την απόσταση από το κρίσιμο σημείο και τη συγκέντρωση των πολυμερών.

Οι εκφράσεις που δίνει η αναλυτική θεωρία για τη συνάρτηση επιμερισμού, την ελεύθερη ενέργεια και τις παραμέτρους χ και χ_{eff} μπορεί κανείς να τις αναζητήσει με μεγάλη λεπτομέρεια στην αναφορά [7]. Ωστόσο, στο υπόλοιπο αυτής της παραγράφου θα δοθούν οι βασικές σχέσεις που περιγράφουν αυτές τις ιδιότητες.

Η αναλυτική θεωρία εκφράζει τη γενικευμένη παράμετρο αλληλεπίδρασης $\chi = w + R(\phi(1-\phi))$ (θέτοντας την έκφραση για το R) με την παρακάτω σχέση

$$\chi = w + \frac{\sqrt{\pi}}{3\phi(1-\phi)N^{3/2}} \left[\frac{32+3c}{4\sqrt{2}} - (\sqrt{2-\sqrt{c}} + \sqrt{2+\sqrt{c}})(4-\sqrt{4-c}) \right], \quad (1.8.7)$$

με $c=4w^2\phi(1-\phi)N^2$. Η παραπάνω εξίσωση δείχνει ότι οι συσχετισμοί των αλυσίδων δίνουν αρνητική συνεισφορά στο χ κι έτσι επιτρέπουν τη μελέτη του χ ως μια συνάρτηση του N , w και ϕ . Ακόμη, για $\phi \rightarrow 0$ ή $\phi \rightarrow 1$, το χ παίρνει τη μέγιστη του τιμή ως συνάρτηση του ϕ , ενώ για $\phi=0.5$ προκύπτει το ελάχιστο. Η



ποσότητα $\Delta\chi/w$ με $\Delta\chi = \chi_{max} - \chi_{min}$ δείχνει το μέγεθος της συνεισφοράς του συσχετισμού των αλυσίδων στο χ . Επιπλέον, το χ στην αναλυτική θεωρία παίρνει τη μορφή $\chi = \alpha \pm \beta/T$, που είναι παρόμοια με αυτό που προτείνει η θεωρία του Flory.²⁶ Αυτή η μορφή του χ χρησιμοποιείται ευρέως για την ερμηνεία πειραματικών ευρημάτων, τόσο για UCST (Upper Critical Solution Temperature) όσο και για LCST (Lower Critical Solution Temperature) συμπεριφορές. Η κρίσιμη τιμή του χ που προκύπτει και προτείνει η αναλυτική θεωρία μετά από συγκεκριμένη μεθοδολογία είναι

$$\chi_c = \frac{2}{N} \left[1 + \frac{2(4\sqrt{2} - 5)\sqrt{\pi}}{3N^{1/2}} \right]. \quad (1.8.8)$$

Η εξίσωση 1.8.8 για μεγάλα N οδηγεί στο αποτέλεσμα των Flory-Huggins για την κρίσιμη παράμετρο αλληλεπίδρασης για συμμετρικό μίγμα $\chi_c = 2/N$, ενώ για πεπερασμένο N είναι μεγαλύτερη από την κλασσική τιμή σε συμφωνία με Monte Carlo προσομοιώσεις.¹⁷

Οι συσχετισμοί των αλυσίδων επηρεάζουν σημαντικά τη δραστική παράμετρο αλληλεπίδρασης χ_{eff} σε πολυμερικά μίγματα, τόσο δευτεριωμένα όσο και μη δευτεριωμένα. Αυτή η επιρροή εκτιμάται από πειράματα SANS (Small-angle Neutron Scattering). Ο μερικός παράγοντας δομής μηδενικής γωνίας στην ισορροπία δίνεται από το αντίστροφο της δεύτερης παραγώγου της ελεύθερης ενέργειας ανάμειξης ως προς τον όγκο.²⁷ Έτσι, εφαρμόζοντας αυτό στην εξίσωση 1.8.4 προκύπτει

$$S^{-1}(0) = \frac{\partial^2 \Delta G / k_B T}{\partial \varphi^2} = \frac{1}{\varphi N} + \frac{1}{(1-\varphi)rN} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} (\varphi(1-\varphi)w/\nu_0 + R). \quad (1.8.9)$$

Από την άλλη πλευρά, το $S(q)$ υπακούει στη εξίσωση²⁸⁻³⁰

$$S^{-1}(q) = \frac{1}{\varphi D(N, q)} + \frac{1}{(1-\varphi)D(rN, q)} - 2\chi_{eff}. \quad (1.8.10)$$



όπου $D(N, q) = 2(q^2 R_g^2 + e^{-q^2 R_g^2} - 1)/q^4 R_g^4$ και $D(rN, q)$ είναι οι συναρτήσεις Debye με $R_g = a(N/6)^{1/2}$ να είναι η ακτίνα περιστροφής των αλυσίδων και a το γκαουσιανό μήκος τμήματος. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι οι συναρτήσεις Debye $D(N, q)$ και $D(rN, q)$ γίνονται N και rN αντίστοιχα όταν $q \rightarrow 0$, προκύπτει

$$\chi_{eff} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} (\varphi(1-\varphi)w/v_0 + R). \quad (1.8.11)$$

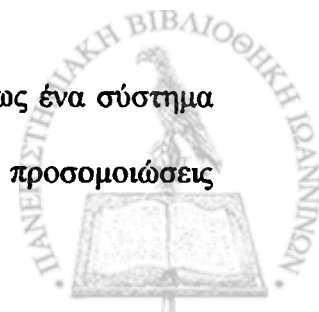
Οι παραπάνω σχέσεις που προτείνονται από την αναλυτική θεωρία εκφράζουν βασικές θερμοδυναμικές ποσότητες σε μίγματα πολυμερών δύο συστατικών. Η ακριβής πορεία παραγωγή τους δίνεται στην αναφορά [7].

Τέλος, σημειώνεται ότι στο κεφάλαιο 4 έχει γίνει η σύγκριση των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από τις προσομοιώσεις Monte Carlo με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την αναλυτική θεωρία και περιγράφηκε στα βασικά της σημεία στην παράγραφο αυτή. Όπως φαίνεται στο κεφάλαιο 4, τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πολύ καλή συμφωνία.

1.9 Προσομοιώσεις

Παρόλο που το πείραμα είναι πολύ σημαντικό στη μελέτη των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς των πολυμερικών συστημάτων, η μικροσκοπική προέλευση πολλών μακροσκοπικών ιδιοτήτων δεν είναι πολύ ξεκάθαρη. Για τέτοιου είδους μελέτες είναι ιδανικές οι προσομοιώσεις, οι οποίες έρχονται να συμπληρώσουν το υπάρχον κενό ανάμεσα στις αναλυτικές και πειραματικές μελέτες αποτελώντας μια άμεση σύνδεση ανάμεσα στο μικροσκοπικό μοντέλο και τις παρατηρούμενες πειραματικά ιδιότητες.

Δεδομένου ότι μια πολυμερική αλυσίδα συμπεριφέρεται ως ένα σύστημα πολλών σωματιδίων με πολλούς βαθμούς ελευθερίας, στις προσομοιώσεις



παράγει ένα μεγάλο αριθμό από διαμορφώσεις. Αυτές οι διαμορφώσεις παράγονται η μία πίσω από την άλλη μέσω τυχαίων σημαντικών αλλαγών στις θέσεις των σωματιδίων (όπως οι προσομοιώσεις Monte Carlo), ή βάσει μιας εξίσωση που περιγράφει την κίνηση του συστήματος (στην περίπτωση της Μοριακής Δυναμικής και της δυναμικής Brownian). Οι ιδιότητες του συστήματος που επιθυμεί κανείς να μελετήσει αποκομίζονται ως μέσες τιμές σε όλες τις διαμορφώσεις που παράγονται κατά την προσομοίωση. Οι αλγόριθμοι τύπου Monte Carlo δεν αντιπροσωπεύουν άμεσα την πραγματική δυναμική συμπεριφορά ενός συστήματος, παρόλα αυτά υπάρχουν σχέσεις που περιγράφουν τη σύνδεση του συστήματος της προσομοίωσης με το πραγματικό σύστημα που είναι επιθυμητό να μελετηθεί.

1.10 Η Μέθοδος Monte Carlo

Οι τεχνικές Monte Carlo είναι μέθοδοι εκτίμησης της τιμής ολοκληρωμάτων σε πολλές διαστάσεις με τη βοήθεια τυχαίων αριθμών. Το γεγονός αυτό τις κάνει ιδανικές για τη χρήση τους στη μελέτη ιδιοτήτων σε μηχανική-στατιστική ισορροπία.³²⁻³⁴ Οι τεχνικές Monte Carlo μπορούν να περιγράψουν τη συμπεριφορά πραγματικών πολυμερών, καθώς επίσης και πολυμερικών μιγμάτων δύο συστατικών, χρησιμοποιώντας κατάλληλες παραμέτρους αλληλεπίδρασης μεταξύ των μονομερικών μονάδων των δύο συστατικών.

Ας θεωρήσει κανείς ένα σύστημα αποτελούμενο από n σωματίδια που καταλαμβάνουν όγκο V σε μια θερμοκρασία T (κανονικό σύνολο) και έχουν



συγκεκριμένες θέσεις $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$, οι οποίες είναι γνωστές. Οι θέσεις αυτές (συντεταγμένες) των σωματιδίων ορίζουν τη μικροσκοπική κατάσταση του συστήματος, και μπορούν να ορίσουν επίσης μία διαμόρφωση ένα σημείο στο χώρο των φάσεων \mathbf{r}^n . Η παρατηρούμενη μέση τιμή μιας ιδιότητας που προκύπτει από τις τιμές $A(\mathbf{r}^n)$ κάθε διαμόρφωσης δίνεται από το παρακάτω ολοκλήρωμα πάνω σε όλες τις πιθανές διαμορφώσεις³²

$$\langle A \rangle = \int_{\Omega_F} A(\mathbf{r}^n) P(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n \quad (1.10.1)$$

όπου $P(\mathbf{r}^n)$ είναι η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας στο χώρο των μεταβλητών $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$ και η οποία δίνεται από την ακόλουθη σχέση

$$P(\mathbf{r}^n) = \frac{e^{-H(\mathbf{r}^n)/k_B T}}{Z} \quad (1.10.2)$$

όπου Z είναι το ολοκλήρωμα (συνάρτηση επιμερισμού)

$$Z = \int_{\Omega_F} e^{-H(\mathbf{r}^n)/k_B T} d\mathbf{r}^n \quad (1.10.3)$$

και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων λαμβάνονται υπόψιν μέσω της χαμιλτονιανής $H(\mathbf{r}^n)$.

Με αυτόν τον τρόπο, η μέση θερμοδυναμική τιμή των παρατηρούμενων ιδιοτήτων $A(\mathbf{r}^n)$ δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Omega_F} A(\mathbf{r}^n) e^{-H(\mathbf{r}^n)/k_B T} d\mathbf{r}^n}{\int_{\Omega_F} e^{-H(\mathbf{r}^n)/k_B T} d\mathbf{r}^n} \quad (1.10.4)$$

όπου k_B είναι η σταθερά του Boltzmann.

Το αποτέλεσμα αυτής της εξίσωσης δίνει αριθμητικά την τιμή των ολοκληρωμάτων του φασικού χώρου, Ω_F , το οποίο είναι δυνατόν να προσδιοριστεί χάρη στις τεχνικές Monte Carlo (οι συνηθισμένες ρουτίνες αριθμητικής ολοκλήρωσης δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν όταν οι διαστάσεις



του χώρου του ολοκληρώματος είναι πάρα πολλές). Έτσι, για τον υπολογισμό αυτών των ολοκληρωμάτων διαλέγει κανείς τυχαία μια σειρά από διαμορφώσεις για το σύστημα που αντιστοιχούν σε διάφορα σημεία στο χώρο των φάσεων. Ένας τέτοιος απλός υπολογισμός με τυχαία δειγματοληψία σημείων στο χώρο των φάσεων αποτελεί μια μέθοδο Monte Carlo, η οποία μπορεί γενικά να περιγραφεί από την εξίσωση 1.10.4.

Δυστυχώς, αυτός ο υπολογισμός είναι αδύνατος να πραγματοποιηθεί άμεσα για δύο λόγους

α) Καταρχήν, ο παράγοντας $e^{-H(\mathbf{r}^n)/k_B T}$ έχει μια γρήγορη διακύμανση με το $H(\mathbf{r}^n)$, ο οποίος δίνει μια απότομη αλλαγή για τις θερμοκρασίες ενδιαφέροντος (στις οποίες $H(\mathbf{r}^n) \approx k_B T$). Γι' αυτό, μόνο ένα μικρό μέρος του χώρου των διαμορφώσεων είναι πραγματικά σημαντικό στον υπολογισμό του μέσου όρου της θερμοδυναμικής ιδιότητας που επιθυμεί κάποιος να προσδιορίσει. Έτσι, δεν επιλέγεται ένα δείγμα διαμορφώσεων με τρόπο εντελώς τυχαίο, αλλά καθορίζεται από μια συγκεκριμένη πιθανότητα $P(\mathbf{r}^n)$ που ορίζει μια μεγάλη ποσότητα διαμορφώσεων που θεωρούνται σημαντικές στον υπολογισμό της μέσης τιμής μιας ιδιότητας.

β) Το δεύτερο πρόβλημα εντοπίζεται στο γεγονός ότι είναι αδύνατο να υπολογίσει κανείς τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $f(\mathbf{r}^n)$, καθώς είναι αδύνατο να είναι γνωστό το ολοκλήρωμα των διαμορφώσεων (συνάρτηση επιμερισμού Z).

1.11 Η Δυναμική Μέθοδος Monte Carlo

Οι δυναμικές μέθοδοι αφορούν στην παραγωγή διαμορφώσεων μέσω μιας στοχαστικής διαδικασίας Markov, η οποία ξεκινά από μια αρχική κατάσταση. Σε



κάθε βήμα του αλγορίθμου προτίθεται κανείς να πραγματοποιήσει μια κίνηση της αλυσίδας ή μιας ομάδας αλυσίδων πηγαίνοντας από μια κατάσταση r_v^n σε μια άλλη r_ξ^n . Αυτό το βήμα από μια κατάσταση σε μια άλλη πραγματοποιείται με βάση κάποιους κανόνες για την κίνηση των αλυσίδων, οι οποίοι έχουν καθοριστεί από πριν. Αν κάποιος δουλεύει με το μοντέλο του αυτο-αποκλειόμενου περιπάτου με ελκτικό δυναμικό, η πιθανότητα της μετάβασης από μια κατάσταση σε μια άλλη δίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις

$$W(r_v^n \rightarrow r_\xi^n) \begin{cases} = e^{-\Delta H/k_B T} & \text{αν } \Delta H > 0 \\ = 1 & \text{αν } \Delta H < 0 \end{cases} \quad (1.11.1)$$

όταν η κίνηση που πραγματοποιείται δεν καταλήγει σε μια μη κατελημμένη πλεγματική θέση και

$$W(r_v^n \rightarrow r_\xi^n) = 0, \quad (1.11.2)$$

όταν η κίνηση καταλήγει σε μια πλεγματική θέση και ΔH είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της παλιάς και νέας κατάστασης της αλυσίδας Markov. Η κίνηση πραγματοποιείται μόνο αν η θέση στο πλέγμα είναι κενή σύμφωνα με το κριτήριο Metropolis που περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο. Σε αυτή τη διατριβή μελετώνται μίγματα πολυμερών σε πλέγμα. Η κίνηση των αλυσίδων γίνεται με διάφορους τρόπους, οι οποίες περιγράφονται κι αυτές σε επόμενη παράγραφο.

Το βήμα Monte Carlo ορίζεται ως ο αριθμός των τοπικών αλλαγών που χρειάζονται για να δοθεί η ευκαιρία να κινηθούν όλες οι αλυσίδες τουλάχιστον μια φορά. Ο χρόνος μετά από k τοπικές κινήσεις είναι $\tau = k/nN$.



1.12 Κριτήριο Metropolis

Η μέθοδος Monte Carlo η οποία προτάθηκε από τον Metropolis και τους συνεργάτες του³⁵ είναι βασισμένη στην δειγματοληψία σημαντικότητας. Σύμφωνα με αυτή, τα σημεία του φασικού χώρου (\mathbf{r}^n) δεν επιλέγονται τελείως τυχαία, αλλά σύμφωνα με μια πιθανότητα $P(\mathbf{r}^n)$. Έτσι, η εξίσωση 1.10.4 μετατρέπεται στην παρακάτω σχέση

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Omega_F} A(\mathbf{r}^n) P(\mathbf{r}^n)^{-1} e^{-H(\mathbf{r}^n)/k_B T} d\mathbf{r}^n}{\int_{\Omega_F} P(\mathbf{r}^n)^{-1} e^{-H(\mathbf{r}^n)/k_B T} d\mathbf{r}^n} \quad (1.12.1)$$

Στην περίπτωση που οι μεταβλητές r_i μπορούν να πάρουν μόνο συγκεκριμένες τιμές (ένα παράδειγμα είναι αλυσίδες σε διακριτό πλέγμα), τα ολοκληρώματα πάνω στον όγκο Ω_F του χώρου των φάσεων μετατρέπονται στα αντίστοιχα αθροίσματα, κι έτσι η σχέση 1.12.1 γίνεται

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\nu=1}^M A(\mathbf{r}^n) P(\mathbf{r}^n)^{-1} e^{-H(\mathbf{r}^n)/k_B T} d\mathbf{r}^n}{\sum_{\nu=1}^M P(\mathbf{r}^n)^{-1} e^{-H(\mathbf{r}^n)/k_B T} d\mathbf{r}^n} \quad (1.12.2)$$

όπου M είναι ο αριθμός των διαμορφώσεων στο χώρο των φάσεων.

Η πιο απλή και λογική επιλογή για την πιθανότητα $P(\mathbf{r}^n)$ είναι

$$P(\mathbf{r}_\nu^n) = P_{eq}(\mathbf{r}_\nu^n) \approx e^{-H(\mathbf{r}_\nu^n)/k_B T} \quad (1.12.3)$$

όπου $P_{eq}(\mathbf{r}^n)$ είναι η κανονική κατανομή του συστήματος. Με αυτή την επιλογή, η εξίσωση 1.11.2 μετατρέπεται σε έναν αριθμητικό μέσο

$$\langle A \rangle \cong \bar{A} = \frac{1}{M} \sum_{\nu=1}^M A(\mathbf{r}_\nu^n) \quad (1.12.4)$$

ή σε μια φόρμα πιο γενική,



$$\langle A \rangle \equiv \bar{A} = \frac{1}{M - M_0} \sum_{\nu=M_0+1}^M A(\mathbf{r}_\nu^n) \quad (1.12.5)$$

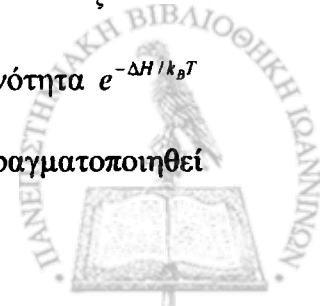
παραλείποντας τις αρχικές M_0 από τις M παραγόμενες διαμορφώσεις, καθώς οι αρχικές διαμορφώσεις δεν είναι αντιπροσωπευτικές της κατανομής ισορροπίας και είναι απαραίτητο να μη ληφθούν υπόψιν για τον υπολογισμό της μέσης τιμής μιας συγκεκριμένης ιδιότητας για μια περίοδο μέχρι το σύστημα να έρθει στην ισορροπία. Χωρίς καμία αμφιβολία, τίθεται ένα πρόβλημα: επειδή η πιθανότητα $P(\mathbf{r}^n)$ δεν είναι γνωστή ρητά στις περιπτώσεις που μας ενδιαφέρουν, η εξίσωση 1.12.5 δεν είναι τελείως βολική. Ο Metropolis και οι συνεργάτες του³⁵ πρότειναν τη χρήση ενός τυχαίου μονοπατιού από σημεία στο φασικό χώρο $\{\mathbf{r}_\nu^n\}$ μέσω μιας διαδικασίας Markov, με τρόπο τέτοιο ώστε

$$\lim_{M \rightarrow \infty} P(\{\mathbf{r}_\nu^n\}) = P_{eq}(\{\mathbf{r}_\nu^n\}) \quad (1.12.6)$$

Αυτή η διαδικασία Markov ορίζει μια συγκεκριμένη πιθανότητα μετάβασης $W(\mathbf{r}_\nu^n \rightarrow \mathbf{r}_\xi^n)$ από ένα σημείο \mathbf{r}_ν^n σε ένα άλλο \mathbf{r}_ξ^n στο χώρο των φάσεων. Έτσι, για κάθε διαμόρφωση \mathbf{r}_ν^n , επιλέγεται ένα σωματίδιο τυχαία και γίνεται προσπάθεια να κινηθεί σε μια καινούρια θέση. Στη συνέχεια υπολογίζεται η ενεργειακή διαφορά του συστήματος που οφείλεται σε αυτή την κίνηση, ΔH , ως η διαφορά ανάμεσα στην τιμή της ενέργειας της καινούριας διαμόρφωσης \mathbf{r}_ξ^n και της τιμής ενέργειας της παλιάς διαμόρφωσης \mathbf{r}_ν^n . Αυτή είναι

$$\Delta H = H(\mathbf{r}_\xi^n) - H(\mathbf{r}_\nu^n) \quad (1.12.7)$$

Αν η ενέργεια του συστήματος μειώνεται, η αλλαγή γίνεται αποδεκτή και το καινούριο σημείο που βρίσκεται το σύστημα στο φασικό χώρο είναι \mathbf{r}_ξ^n . Όταν η ενέργεια αυξάνεται, τότε η κίνηση γίνεται αποδεκτή με μια πιθανότητα $e^{-\Delta H/k_B T}$ και γίνεται μη αποδεκτή με μια πιθανότητα $1 - e^{-\Delta H/k_B T}$. Για να πραγματοποιηθεί

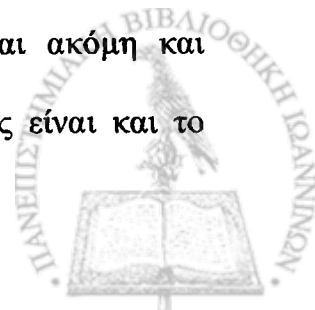


αυτή η επιλογή, γίνεται σύγκριση του παράγοντα $e^{-\Delta H/k_B T}$ με έναν τυχαίο αριθμό που προέρχεται από μια ομοιόμορφη τυχαία κατανομή στο διάστημα $(0,1)$. Αν ο παράγοντας Boltzmann είναι μεγαλύτερος από τον τυχαίο αυτό αριθμό, τότε η κίνηση που πραγματοποιήθηκε γίνεται αποδεκτή και η καινούρια διαμόρφωση είναι αυτή που περιγράφεται από τις μεταβλητές r'_ξ . Σε αντίθετη περίπτωση, η κίνηση δεν είναι αποδεκτή κι έτσι η διαμόρφωση του συστήματος είναι η r''_ν . Κάθε φορά που προκύπτει μια νέα διαμόρφωση, υπολογίζονται οι ιδιότητες που είναι επιθυμητές, A . Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται, επιλέγοντας ένα άλλο σωματίδιο και πραγματοποιώντας μια προσπάθεια για μια νέα κίνηση του σωματιδίου αυτού. Στο πλαίσιο που ακολουθεί δίνεται επιγραμματικά αυτή η επαναληπτική διαδικασία.

Αλγόριθμος Metropolis

- (1) Επιλογή μιας αρχικής κατάστασης για το σύστημα
 - (2) Επιλογή ενός σημείου του πλέγματος που θα μετακινηθεί
 - (3) Υπολογισμός της ενεργειακής διαφοράς ΔH μεταξύ της παλιάς και της καινούριας κατάστασης
 - (4) Δημιουργία ενός τυχαίου αριθμού r μεταξύ 0 και 1 από ομοιόμορφη κατανομή
 - (5) Αν $r < \exp(-\Delta H/k_B T)$, τότε γίνεται δεκτή η νέα κατάσταση
- Επιλογή επόμενου σημείου του πλέγματος και μετάβαση στο βήμα (3)

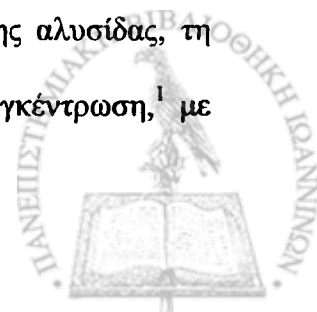
Το κριτήριο αποδοχής ή όχι μιας κατάστασης που χρησιμοποιείται στον αλγόριθμο του Metropolis είναι θεμελιώδες και χρησιμοποιείται ακόμη και σήμερα σε πολλούς άλλους αλγόριθμους, ένας από τους οποίους είναι και το



Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού (Bond Fluctuations Method), το οποίο θα παρουσιαστεί αναλυτικά σε επόμενη παράγραφο.

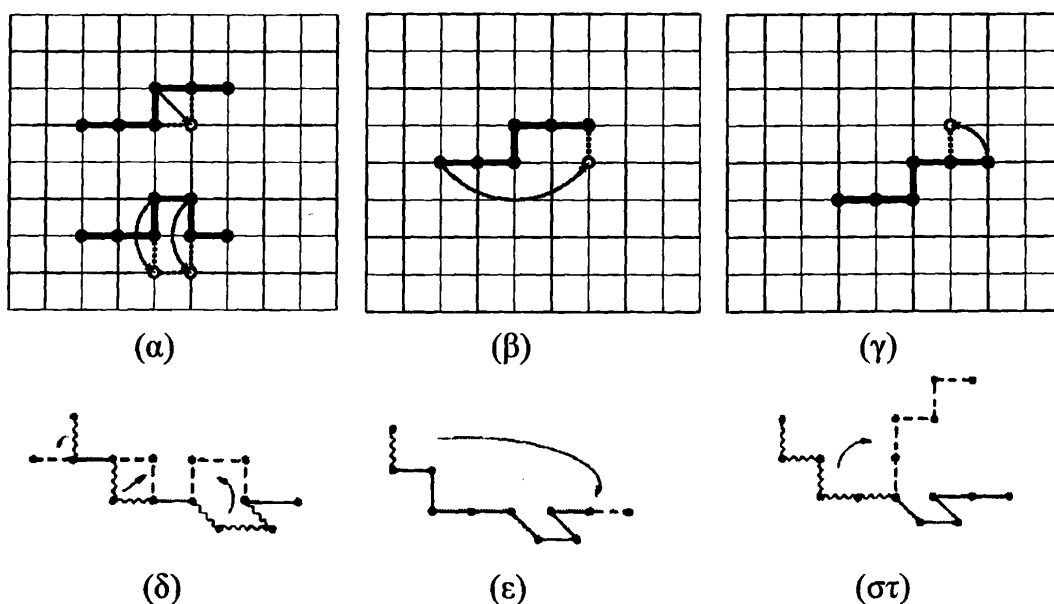
1.13 Κινήσεις Αλυσίδας στις Προσομοιώσεις Monte Carlo

Η προσομοίωση με τη μέθοδο Monte Carlo σε πλέγμα, είναι μια σημαντική αριθμητική διαδικασία που χρησιμοποιείται για την έρευνα της συμπεριφοράς πολυμερικών αλυσίδων,^{31,36-38,39,40} καθώς οι Montroll³⁹ και King⁴⁰ ξεκίνησαν τις πρώτες αυτές έρευνες τη δεκαετία του 50'. Τα πλεονεκτήματα που έχει μια τεχνική Monte Carlo σε μοντέλα πλέγματος στη συνέχεια είναι πολυάριθμα. Από μιας πλευράς, τα μοντέλα πλέγματος επιτρέπουν τους αριθμητικούς υπολογισμούς με τρόπο πολύ πιο γρήγορο σε σχέση με μοντέλα συνεχούς και οι αλληλεπιδράσεις ενός σημείου πάνω στο πλέγμα με τα γειτονικά του σημεία είναι πιο απλές στον προσδιορισμό και στον υπολογισμό τους. Επιπλέον, μπορεί κανείς να σιγουρέψει ότι δεν παράγει σταύρωμα δεσμών στο σύστημα, αν και σε μοντέλα με μεταβλητά μήκη δεσμών, ακόμη και σε πλέγματα, αυτό απαιτεί τη θέσπιση συγκεκριμένων κανόνων.⁴¹ Ένα ακόμη στοιχείο που οδηγεί κάποιον σε τέτοια μοντέλα είναι το γεγονός ότι αναλυτικές θεωρίες βασίζονται σε μοντέλα πλέγματος, όπως η θεωρία των Flory-Huggins για μίγματα πολυμερών που έχει ήδη παρουσιαστεί,²⁶ κι έτσι η προσομοίωση χρησιμεύει ως ένα εργαλείο απευθείας επιβεβαίωσης των προσεγγίσεων που βασίζεται η θεωρία για την ανάπτυξή της.⁴² Από μια γενική άποψη, οι γενικές ιδιότητες των πολυμερών βασίζονται στη διάσταση του χώρου, το μέγεθος της αλυσίδας, τη φύση των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις αλυσίδες και στη συγκέντρωση,¹ με



αποτέλεσμα η επιλογή του κατάλληλου πλέγματος να μπορεί να είναι αυτή που βολεύει καλύτερα.

Ο πιο συχνός τρόπος αναπαράστασης μιας πολυμερικής αλυσίδας είναι αυτός με αλυσίδες αυτό-αποκλειόμενου περιπάτου (SAW), όπου δύο διαφορετικά σημεία της αλυσίδας δεν μπορούν να κατέχουν την ίδια θέση στο χώρο όπως και σε μια πραγματική πολυμερική αλυσίδα δύο μονομερικές μονάδες δεν μπορούν να έχουν την ίδια θέση στο χώρο. Στα μοντέλα πολυμερών, όταν μια αλυσίδα αναπαρασταθεί με SAW, τότε υπάρχουν διάφοροι τρόποι κίνησης αυτής της αλυσίδας που μπορούν να εφαρμοστούν. Υπάρχουν αρκετοί τύποι κινήσεων. Οι βασικότερες είναι η Απλή Κίνηση Πλεγματοκού Σημείου (One-Bead Movement ή Local-Hopping Move) η οποία περιλαμβάνει την κίνηση ενός κόμβου της αλυσίδας, η Κίνηση Ερπυσμού (Reptation Move) η οποία επίσης περιλαμβάνει την κίνηση ενός κόμβου της αλυσίδας, η Κίνηση Pivot που περιλαμβάνει την



Σχήμα 1.13.1 (α) Απλή κίνηση ενός κόμβου της αλυσίδας (πάνω) και κίνηση μανιβέλας (κάτω), (β) κίνηση ερπυσμού (γ) end-bead κίνηση, (δ) οι κινήσεις των περιπτώσεων α, γ στον τρισδιάστατο χώρο (ε) η περίπτωση β στον τρισδιάστατο χώρο και (στ) η κίνηση pivot.



κίνηση πολλών κόμβων μιας αλυσίδας με περιστροφή γύρω από ένα τυχαία επιλεγμένο κόμβο και η Κίνηση Μανιβέλας που στην περίπτωση μιας γραμμικής αλυσίδας περιλαμβάνει την κίνηση 2 κόμβων. Οι βασικοί τύποι κινήσεων και τα ονόματά τους, φαίνονται στο σχήμα 1.13.1.

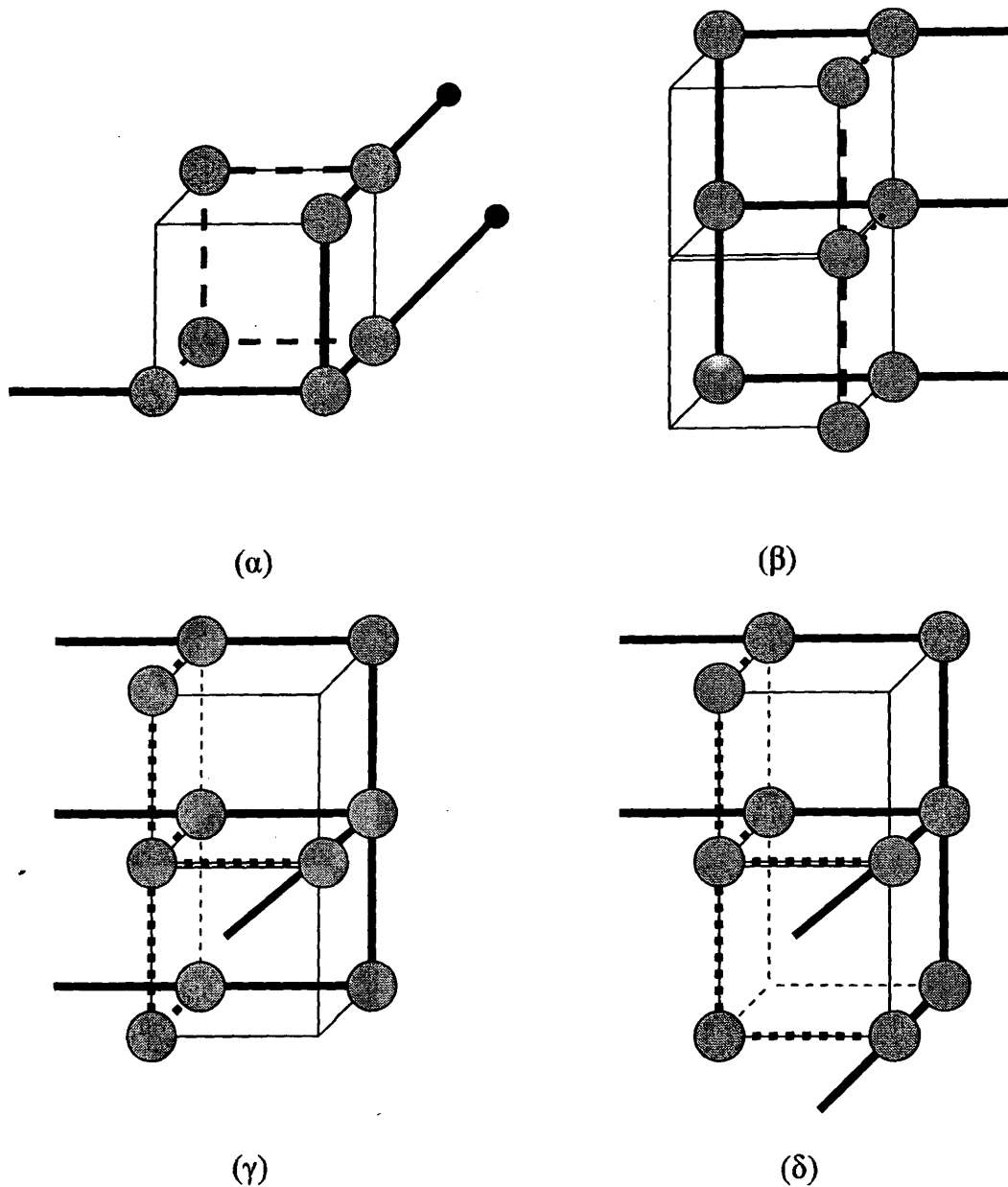
Για την κίνηση των αστεροειδών αλυσίδων απαιτείται ειδική μεθοδολογία όσον αφορά τις κινήσεις που μπορούν να γίνουν για το κέντρο του αστεριού. Έτσι, ένας αλγόριθμος προσομοίωσης για αστέρια πρέπει να τροποποιηθεί με τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι δυνατή η αποτελεσματική κίνηση του αστεριού. Είναι ολοφάνερο ότι η κίνηση του ερπυσμού δεν εφαρμόζεται σε αστεροειδείς αλυσίδες και πρέπει να χρησιμοποιηθούν καινούριες συνεργατικές κινήσεις για την κίνηση του κέντρου της αστεροειδούς αλυσίδας. Αυτές οι συνεργατικές κινήσεις για αστεροειδείς αλυσίδες τριών και τεσσάρων κλάδων μπορεί να είναι:

α) Συνεργατική κίνηση για κέντρο του αστεριού με τρεις κλάδους: απλή κίνηση ενός κόμβου + μανιβέλα, το κέντρο και ο πρώτος κόμβος της αλυσίδας ενός από τους κλάδους κινούνται με τέτοιο τρόπο ώστε το κέντρο να δέχεται μία απλή κίνηση κόμβου, ενώ ο πρώτος κόμβος του άλλου κλάδου να κάνει μια κίνηση μανιβέλας 90° (Σχήμα 1.13.2.α).

β) Συνεργατική κίνηση του κέντρου αστεριού με τρεις κλάδους: διπλή μανιβέλα, το κέντρο του αστεριού και οι πρώτοι κόμβοι των δύο μπράτσων κινούνται ταυτόχρονα ως μια διπλή κίνηση μανιβέλας (Σχήμα 1.13.2.β).

γ) Συνεργατικές κινήσεις του κέντρου αστεριού με τέσσερις κλάδους: Εφαρμόζονται δύο τρόποι κινήσεων του κέντρου, οι οποίοι είναι συνδυασμός δύο κινήσεων μανιβέλας, οι οποίες συνδυάζονται παράλληλα (Σχήμα 1.13.2.γ) και κάθετα (Σχήμα 1.13.2.δ) μεταξύ τους.





Σχήμα 1.13.2 Απεικόνιση των κινήσεων του κεντρικού ατόμου σε αστεροειδείς αλυσίδες με τρεις και τέσσερις κλάδους.

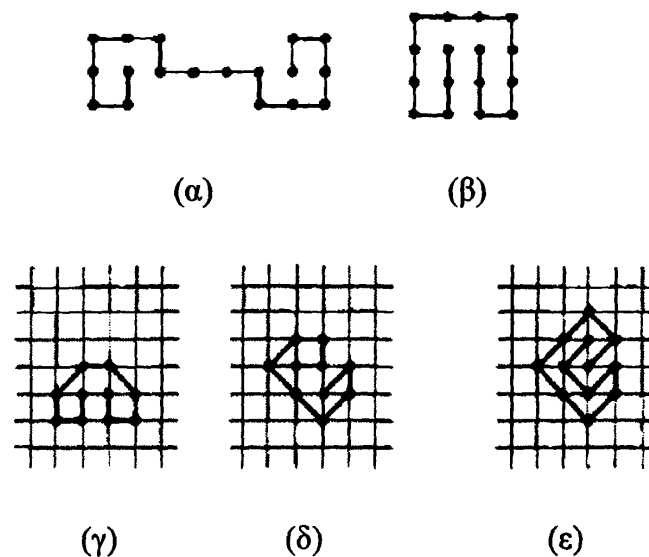
Όπως μπορεί να κατανοήσει κανείς, η μεθοδολογία για αστεροειδείς αλυσίδες με αριθμό κλάδων 3 ή 4 είναι πολύπλοκη και χρονοβόρα και απαιτεί τη δημιουργία ξεχωριστών αλγορίθμων για την κίνηση των αστεροειδών αλυσίδων (κέντρο του αστεριού). Για μεγαλύτερο αριθμό κλάδων η πραγματοποίηση ενός αλγορίθμου είναι ακόμη πιο δύσκολη υπόθεση, αν όχι ανέφικτη. Ας φανταστεί κανείς την περίπτωση που επιθυμείται η κίνηση του κέντρου μιας αστεροειδούς



αλυσίδας με 12 κλάδους. Σε αυτό το πρόβλημα έρχεται να δώσει άμεση και αποτελεσματική λύση ένα μοντέλο μεταβλητού μήκους δεσμών, όπως είναι το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Σε τέτοια μοντέλα, μπορεί να πραγματοποιηθεί κίνηση του κέντρου του αστεριού με απλή κίνηση (One-bead movement), καθώς οι πιθανές κινήσεις του κέντρου του αστεριού πάνω στο πλέγμα είναι πάρα πολλές εξαιτίας του μεταβλητού μήκους δεσμού, όπως περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο.

1.14 Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού

Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιείται σε αυτή τη διατριβή βασίζεται στο Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού (Bond Fluctuation Model). Το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού είναι μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος που



Σχήμα 1.14.1 Προβλήματα που προκύπτουν από τη χρήση μοντέλων που θεωρούν σταθερό μήκος δεσμού. Στην περίπτωση (α), η αλυσίδα δεν μπορεί να κινηθεί περαιτέρω με κίνηση ερπυσμού. Στην περίπτωση (β), η αλυσίδα δεν μπορεί να κινηθεί με απλή κίνηση πλεγματοειδούς σημείου ή ερπυσμού. Για να πραγματοποιηθεί η κίνηση στην περίπτωση αυτή απαιτείται ο συνδυασμός της κίνησης ερπυσμού και του αλγορίθμου Verdie-Stockmayer (P. H. Verdie and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys* 36, 227 (1962)). Ομοίως οι περιπτώσεις (γ), (δ) και (ε).

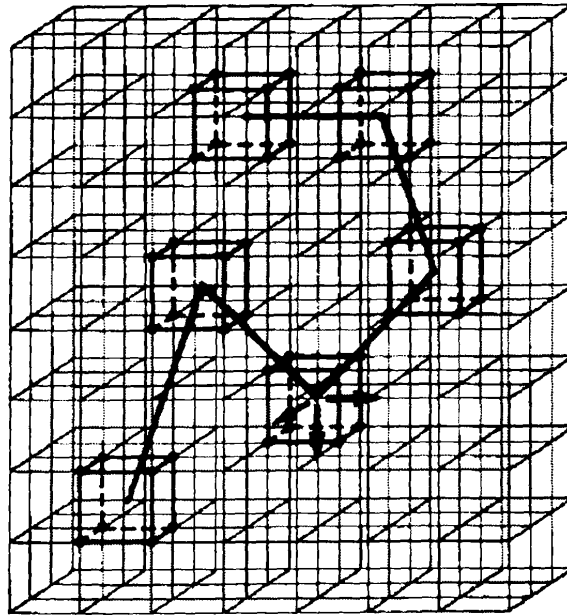


χρησιμοποιείται με επιτυχία στη μελέτη πολυμερικών συστημάτων με αλυσίδες ποικίλης αρχιτεκτονικής. Στο κεφάλαιο αυτό δίνεται η περιγραφή αυτού του μοντέλου, όπως δόθηκε από τους δημιουργούς του, Carmesin και Kremer,⁵⁶ ενώ βασικές λεπτομέρειες για την ακριβή πορεία που ακολουθήθηκε δίνεται σε κάθε κεφάλαιο ξεχωριστά. Η ανάγκη για τη δημιουργία αυτού του μοντέλου οφείλεται στη δυσκολία προηγούμενων μεθόδων⁵⁷⁻⁵⁹ (σχήμα 1.14.1) να ξεπεράσουν ορισμένα προβλήματα που είχαν να κάνουν με τις κινήσεις της αλυσίδας και σημείωσαν οι Hilhorst και Deutsch.⁵⁹ Επιπλέον, αυτοί οι αλγόριθμοι δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την προσομοίωση διακλαδισμένων πολυμερών.⁶⁰ Το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού προέκυψε από την ανάγκη να φτιαχτεί ένας αλγόριθμος που θα διατηρεί σταθερό τον αριθμό των δεσμών και ταυτόχρονα το μήκος των δεσμών να μπορεί να μεταβάλλεται, παρακάμπτοντας με αυτόν τον τρόπο προβλήματα σαν κι αυτά που φαίνονται παραστατικά στο σχήμα 1.14.1 και της κίνησης του κέντρου μιας αστεροειδούς αλυσίδας που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Σε μια Monte Carlo προσομοίωση, ένα μονομερές σημαίνει ένα τμήμα Kuhn (Kuhn's segment). Στις προσομοιώσεις μας, τοποθετούνται n γραμμικά μόρια, το καθένα αποτελούμενο από N μονάδες (στην προσομοίωση επισημαίνεται ότι μπορούν αυτές οι μονάδες να αναφέρονται απλώς με τη λέξη «μονομερή») σε ένα κυβικό πλέγμα μήκους L με περιοδικές συνθήκες. Η απόσταση b μεταξύ γειτονικών πλεγματικών σημείων είναι η μονάδα μήκους του πλέγματος. Κάθε μονάδα βρίσκεται στο κέντρο του μονομερικού κύβου που αποτελείται από 8 πλεγματικά σημεία. Δύο μονομερικοί κύβοι που περιέχουν δύο διαφορετικές μονάδες δεν πρέπει να έχουν μεταξύ τους κοινά πλεγματικά σημεία. Με αυτόν τον τρόπο, το μοντέλο είναι συμβατό με τους περιορισμούς που θέτει η συνθήκη SAW (σχήμα 1.14.2), καθώς οι δεσμοί που



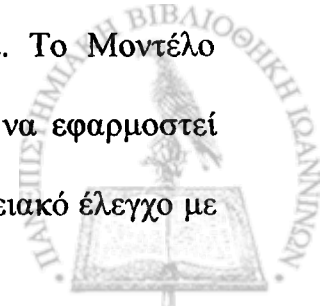
συνδέουν τα μονομερή μπορούν να έχουν μήκος από 2 μέχρι $\sqrt{10}$, αλλά διανύσματα δεσμών του τύπου $(\pm 2, \pm 2, 0)$ αποκλείονται ώστε να αποφεύγεται η οποιοδήποτε διασταύρωση ή μπλέξιμο των δεσμών κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Η τιμή του μήκους του κουτιού προσομοίωσης L πρέπει να είναι τόσο μεγάλη ώστε να εξασφαλίζει τη μη ύπαρξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ της ίδιας αλυσίδας κατά την εφαρμογή των περιοδικών συνθηκών. Η συνθήκη είναι $L \geq 2N^{1/2} + 5\ell$, όπου ℓ εκφράζει το μέσο μήκος δεσμού στο μοντέλο ($\ell=2.72$). Ο αριθμός των αλυσίδων καθορίζεται από τον επιθυμητό αριθμό των πλεγματικών σημείων που επιθυμεί κανείς να καταλαμβάνουν τα μονομερή της αλυσίδας⁹¹ και καθορίζεται από το συνολικό κλάσμα όγκου του πολυμερούς, $\Phi = 8nN / L^3 = 0.5$, το οποίο στην περίπτωση ενός μίγματος αντιστοιχεί στο συνολικό κλάσμα όγκου των συστατικών του. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών που αντιστοιχούν σε αποστάσεις μικρότερες του $\sqrt{10}$ λαμβάνονται υπόψιν. Στην πραγματικότητα, η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης για ένα συγκεκριμένο ζευγάρι μονομερών μπορεί να εξαχθεί από μια ομάδα τιμών, η οποία εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των μονομερών. Το μοντέλο θεωρεί επίσης ενέργειες δεσμού που εξαρτώνται από τα διανύσματα που ενώνουν τα μονομερή.⁹³ Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης εκφράζονται από τρεις (3) ενεργειακές παραμέτρους μεταξύ όμοιων A-A, B-B και ανόμοιων A-B μονομερών $\epsilon'_{AA} / k_B T$, $\epsilon'_{BB} / k_B T$, $\epsilon'_{AB} / k_B T$ και τα κενά πλεγματικά σημεία είναι ουδέτερα μη έχοντας οποιαδήποτε συνεισφορά στη συνολική ενέργεια του συστήματος που μελετάται.



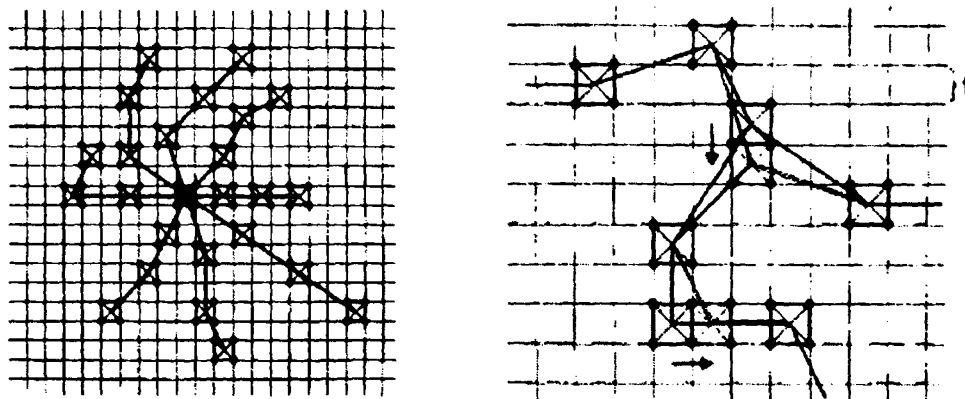


Σχήμα 1.14.2 Μονομερικοί κύβοι στο απλό κυβικό πλέγμα όπως θεωρούνται στο Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Εφαρμογή της συνθήκης SAW.

Η συνολική ενέργεια μιας διαμόρφωσης που είναι συμβατή με τη συνθήκη SAW είναι το άθροισμα των συνεισφορών ενέργειας όλων των ζευγαριών μονομερών που αλληλεπιδρούν και μπορεί να ανήκουν στην ίδια ή διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες. Η τροχιά των διαμορφώσεων εξελίσσεται με κινήσεις ερπυσμού (slithering snake or reptation) ή απλές κινήσεις ενός πλεγματού σημείου της κάθε αλυσίδας στην περίπτωση αλυσίδων πολύπλοκης αρχιτεκτονικής. Η κίνηση του ερπυσμού είναι πολύ αποτελεσματική και οδηγεί πιο γρήγορα στην ισορροπία του συστήματος και είναι κατάλληλη για τη μελέτη των στατικών ιδιοτήτων των πολυμερών. Όμως, με χρήση αυτής της κίνησης δεν μπορούν να μελετηθούν οι δυναμικές ιδιότητες των αλυσίδων καθώς και αλυσίδες με αστεροειδή αρχιτεκτονική. Αν η συνθήκη SAW ικανοποιείται, η διαμόρφωση γίνεται δεκτή ή όχι σύμφωνα με το κριτήριο Metropolis,³⁵ συγκρίνοντας τη συνολική ενέργεια της καινούριας διαμόρφωσης με την παλιά. Το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού στο Κανονικό Στατιστικό Σύνοιο μπορεί να εφαρμοστεί όπως και κάθε άλλος αλγόριθμος, κάνοντας τον απαραίτητο ενεργειακό έλεγχο με



το κριτήριο του Metropolis.³⁵ Στο σχήμα 1.14.3 φαίνεται το πλεονέκτημα του Μοντέλου Διακύμανσης Δεσμού στην περίπτωση αλυσίδας με ένα σημείο



Σχήμα 1.14.3 Τυπικές κινήσεις για μια δισδιάστατη αλυσίδα με ένα σημείο διασταύρωσης. Κανένα πλεγματοειδές σημείο δεν είναι κατειλημμένο με περισσότερα από ένα μονομερές και κάθε μονομερές καταλαμβάνει 4 πλεγματοειδή σημεία. Στην περίπτωση του τρισδιάστατου χώρου καταλαμβάνει 8 πλεγματοειδή σημεία (σχήμα 1.14.2).

διασταύρωσης σε δισδιάστατο πλέγμα, όπως δίνεται από τους δημιουργούς του μοντέλου, Carmesin και Kremer.⁵⁶ Στην περίπτωση αυτή του δισδιάστατου πλέγματος, κάθε μονομερικός κύβος αποτελείται από 4 πλεγματοειδή σημεία. Στο σχήμα 1.14.3 φαίνονται ξεκάθαρα οι πολλές πιθανές θέσεις που μπορεί να κινηθεί το κέντρο της αστεροειδούς αλυσίδας λόγω της μεταβλητότητας του μήκους δεσμού. Στην τρισδιάστατη περίπτωση οι πιθανές θέσεις για να κινηθεί το κέντρο του αστεριού είναι ακόμη περισσότερες. Ειδικότερα, το κέντρο του αστεριού μπορεί να κινηθεί σε 108 πιθανές θέσεις μείον τις θέσεις που είναι κατειλημμένες από άλλες μονάδες. Επομένως, η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί μια κίνηση είναι σημαντικά αυξημένη σε σχέση με ένα μοντέλο που θεωρεί σταθερά μήκη δεσμών μεταξύ των μονομερικών μονάδων.



Όπως προκύπτει από την περιγραφή που παρουσιάστηκε στην παράγραφο αυτή, το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού είναι μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος, η οποία είναι κατάλληλη για τη μελέτη μιγμάτων με αλυσίδες πολύπλοκης αρχιτεκτονικής. Σε μορφή ψευδοκώδικα η περιγραφή της μεθόδου φαίνεται αμέσως πιο κάτω.

- (1) Επιλέγεται μια τυχαία αρχική κατάσταση για το σύστημα
 - (2) Επιλέγεται τυχαία ένα μονομερές
 - (3) Πραγματοποιείται μια κίνηση του μονομερούς τυχαία
 - (4) Γίνεται έλεγχος των δεσμών και της συνθήκης SAW
 - (5) Υπολογίζεται η ενεργειακή διαφορά ΔH της καινούριας κατάστασης (μετά την πραγματοποίηση της κίνησης) με την παλιά (πριν την πραγματοποίηση της κίνησης)
 - (6) Παράγεται ένας τυχαίος αριθμός r μεταξύ του 0 και του 1
 - (7) Αν $r < \exp(-\Delta H/k_B T)$ η κίνηση γίνεται δεκτή κι άρα και η καινούρια κατάσταση
- Επιλέγεται ένα άλλο μονομερές και ακολουθεί το βήμα (3)



1.15 Ορισμένες Βασικές Ιδιότητες

Η τεχνική της σκέδασης του φωτός αποτελεί μια από τις πιο ενδιαφέρουσες μεθόδους της φυσικοχημείας για τη μελέτη πολυμερικών διαλυμάτων, καθώς είναι ικανή να περιγράψει τη διαμόρφωση των αλυσίδων. Ένα πολυμερές σε διάλυμα σκεδάζει τη φωτεινή ακτινοβολία σε όλες τις διευθύνσεις, όταν ο δείκτης διάθλασης (ή διηλεκτρική σταθερά) είναι διαφορετικός από αυτόν του διαλύτη. Στα πειράματα αυτά που αφορούν στη σκέδαση, υπάρχει ένας σημαντικός όγκος διαλύτη που αλληλεπιδρά με την ακτινοβολία. Με αυτόν τον τρόπο, οι διακυμάνσεις των κινήσεων της αλυσίδας παραμένουν στο μέσο όρο.⁴³

Οι διακυμάνσεις που οφείλονται στις αλλαγές που παρατηρούνται στη διαμόρφωση εξαιτίας της θερμικής ενέργειας σε διαλύματα πολυμερών είναι μέγιστης σημασίας. Όταν οι διαστάσεις των σωματιδίων είναι της τάξης του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, λ , μπορεί να γίνει εποικοδομητική συμβολή της ακτινοβολίας από διαφορετικά μέρη του μακρομορίου. Αυτές οι ενδομοριακές συμβολές, οι οποίες είναι μικρές σε μικρά μόρια, είναι εξαιρετικής σημασίας σε μεγάλες αλυσίδες πολυμερών όσον αφορά στην πληροφορία που δίνουν για αυτά τα μακρομόρια.

Στο σχήμα 1.15.1 παρατηρεί κανείς τη γεωμετρία που εξηγεί το φαινόμενο αυτό της σκέδασης της ακτινοβολίας με μια ακτίνα που πέφτει σε διαφορετικά σημεία της αλυσίδας O και P, τα οποία απέχουν απόσταση r_0 . Εξαιτίας της διαφορετικής διαδρομής της ακτινοβολίας, υπάρχει μια διαφορά στη φάση η οποία είναι

$$\varphi_i = \frac{2\pi}{\lambda}(AP + PB) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}_i = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i.$$

(1.15.1)



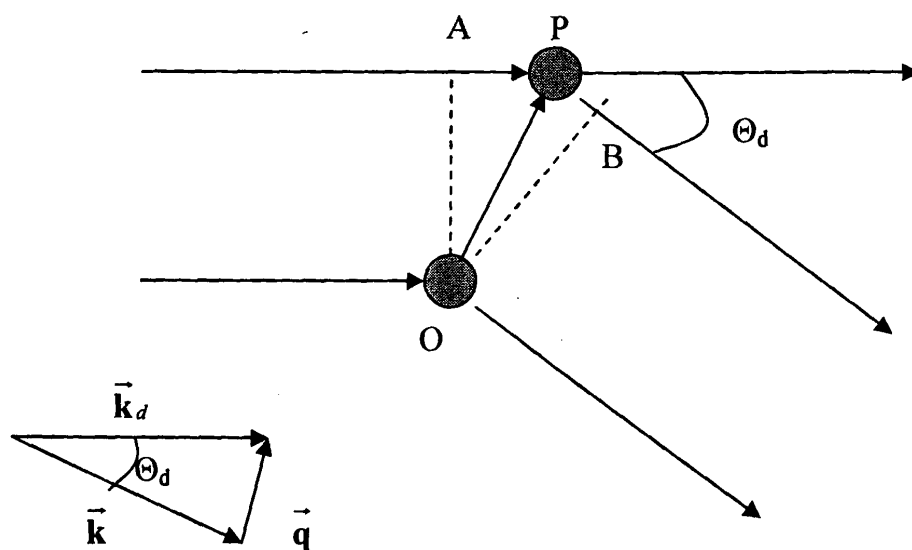
Το κυματόνυσμα \mathbf{q} είναι η διαφορά ανάμεσα στα κυματόνυματα \mathbf{k} της προσπίπτουσας και \mathbf{k}_d της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_d \quad (1.15.2)$$

Καθώς το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας πρακτικά δεν αλλάζει κατά τη σκέδαση (ελαστική σκέδαση) ένας απλός γεωμετρικός υπολογισμός δίνει

$$|\mathbf{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta_d}{2}\right), \quad (1.15.3)$$

όπου θ_d η γωνία σκέδασης. Το διάνυσμα σκέδασης είναι μια παράμετρος που μπορεί να προσδιορίσει τη διαφορά την φάσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από δύο σημεία σκεδαστές που απέχουν απόσταση r_i . Έτσι, αν $|\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i| \ll 1$ οι σκεδαστές σκεδάζουν την ακτινοβολία σε φάση, ενώ δε συμβαίνει το ίδιο όταν $|\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i| \gg 1$. Όταν αναφέρεται κανείς σε σκέδαση από πολυμερικές αλυσίδες, είναι βολικό να θεωρήσει ως στοιχειώδη σκεδαστή ένα τμήμα.⁴⁴ Αν για το μέγεθος του



Σχήμα 1.15.1 Σχηματική αναπαράσταση της σκέδασης του φωτός από δύο δομικές μονάδες σε μια θεωρούμενη πολυμερική αλυσίδα.

τμήματος ℓ ισχύει $q\ell \ll 1$, τότε το γεγονός αυτό αντιστοιχεί στη μη συμβολή της ακτινοβολίας ενδομοριακά. Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός δίνεται από τη σχέση

$$I(q) \approx \left\langle \sum_k \sum_m \sum_i \sum_j \alpha_i^k \alpha_j^m e^{iq \cdot (r_i^k - r_j^m)} \right\rangle, \quad (1.15.4)$$

όπου α_i^k είναι η πολωσιμότητα (polarizability) του τμήματος i της αλυσίδας k και r_i^k είναι το διάνυσμα θέσης αυτού του τμήματος. Σημαντικό είναι να σημειώσει κανείς ότι στην περίπτωση μιγμάτων πολυμερών, η μελέτη γίνεται με σκέδαση νετρονίων και η θεωρία που διέπει τη σκέδαση σε αυτή την περίπτωση είναι η ίδια με αυτή που ισχύει για τη σκέδαση του φωτός. Επομένως, η ανάλυση είναι η ίδια και στις δύο περιπτώσεις. Αυτό που ενδιαφέρει είναι η ολική σκέδαση από τους σκεδαστές. Για τα μίγματα στην προσομοίωση, η ολική συνάρτηση σκέδασης δίνεται από την ακόλουθη σχέση⁹¹

$$S_{col}(q) = L^{-3} \left\langle \left[\sum_i^L f_i \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}_i) \right]^2 + \left[\sum_i^L f_i \sin(\vec{q} \cdot \vec{R}_i) \right]^2 \right\rangle \quad (1.15.5)$$

όπου L είναι το μέγεθος του κουτιού και \vec{R}_i τα διανύσματα θέσης των πλεγματικών σημείων. Αν το i είναι μονάδα του ενός ή του άλλου συστατικού, τότε οι συντελεστές f_i παίρνουν συγκεκριμένες τιμές, ενώ αν το πλεγματικό σημείο i δεν είναι κατειλημμένο από κάποια δομική μονάδα αλυσίδας, τότε $f_i=0$.

Τα διανύσματα \vec{q} πρέπει να είναι συμβατά με το μέγεθος του κουτιού, ήτοι

$$q_k = (2\pi/L)n_k, \quad k=x,y,z, \quad n_k=1,2,\dots \quad (1.15.6)$$

Από θεωρητικής και πειραματικής πλευράς, υπάρχουν δύο θεμελιώδεις ιδιότητες που εκφράζουν τις διαστάσεις ενός πολυμερούς, οι οποίες είναι η απ' άκρο εις άκρος απόσταση και η ακτίνα περιστροφής. Οι ιδιότητες αυτές έχουν



χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή των πολυμερικών αλυσίδων σε επόμενα κεφάλαια που αφορούν στη μελέτη αυτής της διατριβής.

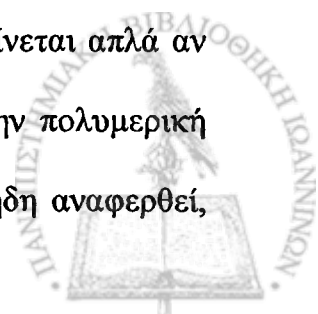
Η απ' άκρο εις άκρο απόσταση R μιας αλυσίδας ορίζεται ως το μέτρο του διανύσματος που ενώνει τα δύο άκρα μιας αλυσίδας. Αυτή η ποσότητα έχει μια ξεκάθαρη σημασία στην περίπτωση των γραμμικών αλυσίδων, ενώ στην περίπτωση των αστεροειδών αλυσίδων σημαντικό ρόλο παίζει το μέσο μήκος του κλάδου των αλυσίδων σε κάθε αλυσίδα. Έτσι, στην περίπτωση των αστεροειδών αλυσίδων θεωρείται μια εναλλακτική ποσότητα που είναι η απόσταση κέντρου-άκρου του κλάδου.

Το μέσο τετράγωνο της απ' άκρο εις άκρο απόστασης υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση

$$\langle R^2 \rangle = \langle (R_N - R_1)^2 \rangle \quad (1.15.7)$$

όπου R_N και R_1 είναι αντίστοιχα τα διανύσματα θέση του τελευταίου και του πρώτου σημείου της αλυσίδας. Στην περίπτωση των αστεροειδών αλυσίδων, το R_N είναι η τελική μονάδα του κάθε κλάδου και R_1 είναι το διάνυσμα θέσης που αντιστοιχεί στο κέντρο του αστεριού. Η απ' άκρο εις άκρο απόσταση προκύπτει από το μέσο όρο όλων των κλάδων σε κάθε αλυσίδα.

Το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής $\langle S^2 \rangle$ μιας πολυμερικής αλυσίδας εκφράζει το μέγεθος της πολυμερικής αλυσίδας και ορίζεται ως η μέση τετραγωνική απόσταση του κάθε τμήματος της αλυσίδας από το κέντρο βάρους της αλυσίδας. Εδώ, αξίζει να σημειωθεί ότι στην επιστήμη των πολυμερών και στη μελέτη πολυμερικών συστημάτων κάθε τμήμα της αλυσίδας θεωρείται ότι έχει την ίδια μάζα, κι έτσι ο προσδιορισμός του κέντρου μάζας γίνεται απλά αν διαιρέσει κανείς με τον αριθμό των τμημάτων που απαρτίζουν την πολυμερική αλυσίδα. Ο προσδιορισμός της ακτίνας περιστροφής, όπως έχει ήδη αναφερθεί,



μπορεί να γίνει και με τεχνικές σκέδασης ακτινοβολίας (φως, νετρόνια, ακτίνες-Χ).

Ο προσδιορισμός του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής για κάθε διαμόρφωση της αλυσίδας δίνεται από την ακόλουθη σχέση

$$\langle S^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_{cm})^2 \right\rangle \quad (1.15.8)$$

όπου N είναι ο αριθμός των δομικών μονάδων της αλυσίδας, \vec{R}_i είναι το διάνυσμα θέσης της κάθε μονάδας i μιας αλυσίδας και \vec{R}_{cm} είναι το διάνυσμα θέσης του κέντρου μάζας της πολυμερικής αλυσίδας. Μπορεί κανείς να υπολογίσει την ακτίνα περιστροφής συγκεκριμένων τμημάτων μιας αλυσίδας (όπως για παράδειγμα ενός μόνο κλάδου σε μια αστεροειδή αλυσίδα).

Για μια αλυσίδα που περιγράφεται από μια γκαουσιανή κατανομή (ιδανική αλυσίδα), ισχύει

$$\langle R^2 \rangle = (N-1)b^2 \quad (1.15.9)$$

όπου b^2 είναι η απόσταση μεταξύ διαδοχικών κόμβων (μονάδων) στην αλυσίδα.

Στην περίπτωση μιας πραγματικής αλυσίδας, οι αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου μεταξύ όλων των αλυσίδων κάνουν το πρόβλημα εξαιρετικά πιο πολύπλοκο. Σε συνθήκες καλού διαλύτη, αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι απωστικές και η αλυσίδα διογκώνεται.^{1,26} Στην περίπτωση του τήγματος οι αλυσίδες συμπεριφέρονται ως ιδανικές (γκαουσιανές).

Η εξάρτηση της απ' άκρο εις άκρο απόστασης με το μοριακό βάρος στο όριο $N \rightarrow \infty$ εκφράζεται από τη σχέση

$$\langle R^2 \rangle \approx N^{2\nu}, \quad (1.15.10)$$



όπου ν είναι ένας εκθέτης για μεγάλα N . Όπως μπορεί κανείς να διαπιστώσει εύκολα παρατηρώντας τη σχέση 1.15.6, αυτός ο εκθέτης για συνθήκες Θ παίρνει την τιμή $\nu=0.5$. Σε συνθήκες καλού διαλύτη $\nu=0.588$, τιμή που αποκομίζεται μέσω της θεωρίας renormalization group.¹ Τέλος, οι συνθήκες κακού διαλύτη κοντά στη θερμοκρασία Θ για μια πολυμερική αλυσίδα περιγράφονται από τον εκθέτη $\nu=1/3$. Σε αυτή την κατάσταση η αλυσίδα έχει μια σφαιροειδή μορφή εξαιτίας της μεγάλης αύξησης των ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων. Τα συστήματα μεγάλης συγκέντρωσης υπακούουν γενικά στην τιμή $\nu=0.5$, ανεξάρτητα από τον διαλύτη ή τη θερμοκρασία.

Στην περίπτωση της ιδανικής αλυσίδας (γκαουσιανής) η σχέση που συνδέει την ακτίνα περιστροφής με την απ' άκρο εις άκρο απόσταση είναι η σχέση 1.4.5 και υπάρχει ο γνωστός συντελεστής αναλογίας $1/6$.

1.16 Στατιστικά σφάλματα

Θεωρείται μια ποσότητα A ότι είναι κατανεμημένη σύμφωνα με μια κατανομή Gauss με μέση τιμή $\langle A \rangle$ και πλάτος σ . Επίσης, θεωρούνται n στατιστικά ανεξάρτητες παρατηρήσεις $\{A_i\}$ της ποσότητας A . Μια ανεξάρτητη εκτίμηση της μέσης τιμής $\langle A \rangle$ αυτής της κατανομής μπορεί να εκφραστεί από την παρακάτω σχέση

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i \quad (1.16.1)$$

και το σφάλμα αυτής της εκτίμησης είναι

$$error = \sigma / \sqrt{n} \quad (1.16.2)$$



Για να υπολογιστεί η απόκλιση σ από τις παρατηρήσεις, θεωρούνται αποκλίσεις $\delta A_i = A_i - \bar{A}$. Έτσι, προκύπτει $\overline{\delta A_i} = 0$ και $\langle \delta A \rangle = 0$. Έτσι, η Μέση Τετραγωνική Απόκλιση είναι

$$\overline{\delta A^2} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\delta A_i)^2 = \overline{A^2} - (\bar{A})^2 \quad (1.16.3)$$

Η Αναμενόμενη Τιμή (Expectation Value) αυτής της ποσότητας σχετίζεται εύκολα με τη διακύμανση $\sigma^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ εκφραζόμενη από τη σχέση

$$\overline{\delta A^2} = \sigma^2 (1 - 1/n). \quad (1.16.4)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 1.16.2 και 1.16.4, μπορεί κανείς να αναγνωρίσει τη συχνή φόρμουλα για τα υπολογιστικά λάθη των μέσων τιμών μη συσχετιζόμενων εκτιμήσεων

$$error = \sqrt{\langle \overline{\delta A^2} \rangle / (n-1)} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\delta A_i)^2 / [n(n-1)]}. \quad (1.16.5)$$

Η εξίσωση 1.16.5 εφαρμόζεται απευθείας σε μεθόδους Monte Carlo απλής δειγματοληψίας. Παρόλα αυτά, η συνήθης φόρμα δειγματοληψία σε Monte Carlo τεχνικές είναι η δειγματοληψία που δίνει σημασία σε κάποιες συγκεκριμένες καταστάσεις (Importance Sampling) και η οποία οδηγεί σε καταστάσεις οι οποίες είναι δυναμικά συσχετισμένες μεταξύ τους κι επομένως και η παρατήρηση μιας συγκεκριμένης ιδιότητας σε αυτές τις περιπτώσεις περιλαμβάνει συσχέτιση μεταξύ των διαδοχικών παρατηρήσεων της παραπάνω ποσότητας $\{A_i\}$. Έτσι η εξίσωση 1.16.5 αντικαθίσταται από την εξίσωση

$$(error)^2 = \frac{\sigma^2}{n} (1 + 2\tau_A / \delta t), \quad (1.16.6)$$

όπου δt είναι το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο παρατηρήσεων A_i, A_{i+1} και τ_A είναι ο χρόνος συσχέτισης (μετρημένος στις ίδιες μονάδες με το δt). Δηλαδή,



μετά από χρόνο t_A , τα αποτελέσματά μπορούν να θεωρηθούν μεταξύ τους ασυσχέτιστα.

1.17 Συνοπτική Περιγραφή των Κεφαλαίων

Στα κεφάλαια που ακολουθούν παρουσιάζονται η ακριβής πορεία που ακολουθήθηκε και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των μιγμάτων πολυμερών με προσομοίωση Monte Carlo.

Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται η μελέτη μιγμάτων ετεροπολυμερών γραμμικών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων με 4, 8 και 12 κλάδους. Στο κεφάλαιο 3 η μελέτη έχει επεκταθεί σε μίγματα γραμμικών/αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων για διαφορετικά κλάσματα όγκου των συστατικών. Στη συνέχεια, στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται η μελέτη μιγμάτων γραμμικών/γραμμικών, γραμμικών/αστεροειδών και αστεροειδών/αστεροειδών χημικά ιδίων πολυμερικών αλυσίδων και γίνεται σύγκριση με θεωρητικά αποτελέσματα. Στο κεφάλαιο 5 πραγματοποιείται η μελέτη μιγμάτων πολυμερών σε λεπτά υμένα, όπου εξετάζεται διεξοδικά η επίδραση του πάχους του τοιχώματος του υμενίου σε συνδυασμό με τα φαινόμενα που οφείλονται στην αρχιτεκτονική των αστεροειδών αλυσίδων. Στο κεφάλαιο αυτό έχουν μελετηθεί μίγματα γραμμικών/γραμμικών, γραμμικών/αστεροειδών και αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων. Τέλος, στο κεφάλαιο 6, παρουσιάζεται η μελέτη που πραγματοποιήθηκε για πολυμερικές αλυσίδες δενδριτικής αρχιτεκτονικής ως μια αρχική προσέγγιση προσομοίωσης μακρομορίων πιο πολύπλοκης αρχιτεκτονικής από την αστεροειδή. Το κείμενο της διατριβής ολοκληρώνεται με τη σύνοψη των κυριότερων συμπερασμάτων.

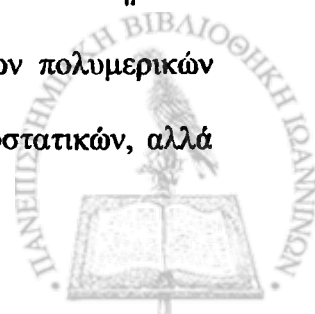


Κεφάλαιο 2

Επίδραση της Αρχιτεκτονικής της Αλυσίδας στην Αναμιξιμότητα Συμμετρικών Μιγμάτων Πολυμερών Γραμμικών/Γραμμικών κι Αστεροειδών/Αστεροειδών Αλυσίδων

2.1 Εισαγωγή

Πολλά πολυμερικά υλικά αποτελούν συστήματα πολλών συστατικών. Κατά την προσπάθεια του σχεδιασμού νέων υλικών που συνδυάζουν ιδιότητες και χαρακτηριστικά των συστατικών τους, μπορεί κανείς να αναμείξει πολυμερή με διαφορετική χημική σύσταση. Το ερώτημα που τίθεται είναι το κατά πόσο είναι μεταξύ τους αναμίξιμα τα συστατικά ενός μίγματος πολυμερών. Γενικά, η ανάμειξη είναι ασυνήθης για πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους. Τα τελευταία χρόνια, έχει παρατηρηθεί ότι η συμπεριφορά των φάσεων τέτοιων συστημάτων μπορεί να αλλάξει, όχι μόνο αλλάζοντας το μοριακό βάρος των πολυμερικών αλυσίδων και την παράμετρο αλληλεπίδρασης χ μεταξύ των συστατικών, αλλά



ακόμη κι απλά με την τροποποίηση της αρχιτεκτονικής των μακρομορίων.⁸⁷⁻⁸⁹

Παράγοντες, όπως η ευκαμψία κι η αρχιτεκτονική των αλυσίδων, μπορούν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά φάσεων του υλικού. Η αντικατάσταση αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων με γραμμικές του ίδιου τύπου και μοριακού βάρους προκαλεί αλλαγές στο διάγραμμα φάσεων εξαιτίας φαινομένων που οφείλονται στη μεγάλη πυκνότητα των αλυσίδων κοντά στο κέντρο του αστεροειδούς πολυμερούς.^{87,88} Τα γειτονικά μόρια, στις γραμμικές και στις αστεροειδείς αλυσίδες, δεν μπορούν να διαπεράσουν τον πυρήνα ενός αστεροειδούς πολυμερούς, καθώς εκεί η πυκνότητα των μονομερικών μονάδων του πολυμερούς είναι μεγάλη. Η έκταση των αλλαγών στο διάγραμμα φάσεων αναμένεται να μεταβάλλεται με τον αριθμό και το μήκος των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων. Πειραματικά, έχει μελετηθεί μίγμα PVME/PS το οποίο παρουσιάζει LCST (Lower Critical Solution Temperature).^{87,88} Ο καθορισμός του σημείου όπου το μίγμα χωρίζεται στα συστατικά του έγινε με μεγάλης γωνίας σκέδαση φωτός (Wide Angle Light Scattering) και με Οπτική Μικροσκοπία (Optical Microscopy). Ο Faust και οι συνεργάτες του⁸⁷ σύγκριναν δείγματα που περιείχαν αστεροειδείς αλυσίδες PS 22 κλάδων αναμιγμένες με γραμμικές PVME με το αντίστοιχο γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων μίγμα με αντίστοιχο μοριακό βάρος για κάθε συστατικό ($M_{w,star}=1,280,000$, $M_{w,liner}=99,000$). Βρέθηκε ότι το κρίσιμο σημείο του μίγματος που περιείχε αστεροειδείς αλυσίδες PS αυξήθηκε κατά $4^{\circ}C$. Ο Russell και η ομάδα του⁸⁸ μελέτησε τα αντίστοιχα μίγματα χρησιμοποιώντας αστέρια με 4 κλάδους, έχοντας μικρότερο μήκος κλάδου ($M_{w,star}=221,000$, $M_{w,liner}=149,000$). Στην περίπτωση τους η διαφορά ήταν περίπου $10^{\circ}C$. Για να περιγράψει κανείς πολυμερικά μίγματα με μη γραμμικές αλυσίδες θα έπρεπε να κάνει πολύπλοκες βελτιώσεις στη θεωρία Flory-Huggins,¹ εξαιτίας των μιας



επαφής αλληλεπιδράσεων που θεωρούνται μεταξύ των αλυσίδων σε αυτό το μοντέλο. Οι Γκαράς και Κοσμάς κατόρθωσαν να εκφράσουν αυτούς τους συσχετισμούς μεταξύ των αλυσίδων μέσα στη θεωρία τους.⁸⁹ Τα διαγράμματα ενός βρόγχου (one loop diagrams) που περιγράφουν τις συσχετίσεις δύο σημείων μεταξύ γκαουσιανών αλυσίδων καθορίστηκαν για την κρίσιμη διάσταση $d=4$. Η συνεισφορά των διαγραμμάτων υψηλότερης τάξης εκτιμήθηκε με επανεκθετοποίηση των αποτελεσμάτων της πρώτης τάξης. Το μοντέλο στάθηκε ικανό να περιγράψει τα πειραματικά ευρήματα.^{87,88} Το κύριο συμπέρασμα της θεωρίας είναι ότι τα πολυμερικά μίγματα γραμμικών/αστεροειδών αλυσίδων είναι πιο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων, και η διαφορά στην αναμιξιμότητα μεταξύ των παραπάνω μιγμάτων μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους της πολυμερικής αλυσίδας. Επιπλέον, βρέθηκε ότι τα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων είναι πιο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων και κρατώντας σταθερό το μοριακό βάρος η αναμιξιμότητα αυξάνει με την αύξηση του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων.

Εξαιτίας της έλλειψης πειραματικών αποτελεσμάτων όσον αφορά στα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών, τα αποτελέσματα της αναλυτικής θεωρίας μπορούν να συγκριθούν με αντίστοιχες μελέτες προσομοίωσης. Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσομοιώσεων Monte Carlo για πολυμερικά μίγματα γραμμικών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων χρησιμοποιώντας το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού.^{16,56,90-94} Όλα τα μίγματα είναι συμμετρικά ως προς τη σύσταση έχοντας τον ίδιο αριθμό A και B τύπου αλυσίδων του ίδιου μήκους και αριθμού κλάδων. Μελετήθηκαν αστέρια με 4, 8 και 12 κλάδους σε ένα απλό κυβικό πλέγμα με συνολικό κλάσμα όγκου των

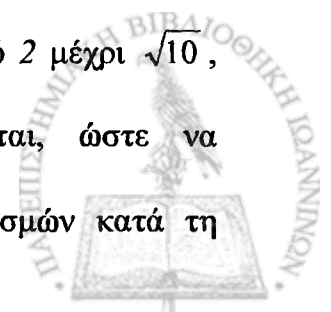


κατειλημμένων πλεγματικών θέσεων $\varphi=0.5$, το οποίο αντιστοιχεί σε πυκνά πολυμερικά μίγματα για αυτόν τον αλγόριθμο.^{16,56,91-93} Υπολογίστηκαν το μέσο τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας, ο λόγος των αποστάσεων των κέντρων μάζας A-A και A-B τύπου αλυσίδων και η συνολική σκέδαση των μιγμάτων. Τα κρίσιμα σημεία που προσδιορίστηκαν από τις τελευταίες ιδιότητες χρησιμοποιήθηκαν για τη σύγκριση με τη θεωρία.⁸⁹

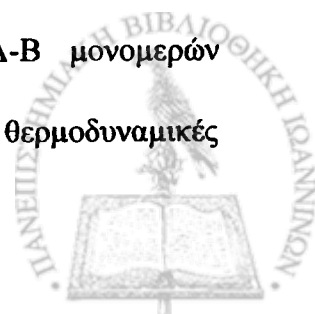
2.2 Μέθοδος Προσομοίωσης

2.2.1 Μίγματα Γραμμικών/Γραμμικών Πολυμερών

Στις προσομοιώσεις μας, τοποθετούνται n γραμμικά μόρια, το καθένα αποτελούμενο από 121 μονάδες (στην προσομοίωση έχει επισημανθεί ότι μπορούν αυτές οι μονάδες να αναφέρονται απλώς με τη λέξη «μονομερή») σε ένα κυβικό πλέγμα μήκους L με περιοδικές συνθήκες. Η απόσταση b μεταξύ γειτονικών πλεγματικών σημείων είναι η μονάδα μήκους του πλέγματος. Κάθε μονάδα μπλοκάρει τα 26 πλεγματικά σημεία που περιέχονται στον στοιχειώδη κύβο με κέντρο το πλεγματικό σημείο που είναι κατειλημένο. Με αυτόν τον τρόπο, το μοντέλο είναι συμβατό με τους περιορισμούς που θέτει η συνθήκη SAW. Αυτή η SAW συνθήκη είναι ισοδύναμη με την περιγραφή που δίνουν οι Carmesin και Kremer⁵⁶ στον αρχικό αλγόριθμο. Η ισοδυναμία είναι φανερή, αν τα 8 πλεγματικά σημεία που αντιστοιχούν σε μη αλληλοεπικαλυπτόμενα μονομερή αντικατασταθούν με κατειλημμένες μονάδες ενός πλεγματικού σημείου. Οι δεσμοί που συνδέουν τα μονομερή μπορούν να έχουν μήκος από 2 μέχρι $\sqrt{10}$, αλλά διανύσματα δεσμών του τύπου $(\pm 2, \pm 2, 0)$ αποκλείονται, ώστε να αποφεύγεται η οποιοδήποτε διασταύρωση ή μπλέξιμο των δεσμών κατά τη



διάρκεια της προσομοίωσης. Η τιμή του μήκους του κουτιού L ($L=124$) πρέπει να είναι τόσο υψηλή ώστε να μας εξασφαλίζει τη μη ύπαρξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ της ίδιας αλυσίδας κατά την εφαρμογή των περιοδικών συνθηκών. Η συνθήκη είναι $L \geq 2N^{1/2} + 5\ell$, όπου ℓ εκφράζει το μέσο μήκος δεσμού που στο μοντέλο μας είναι $\ell=2.72$. Ο αριθμός των αλυσίδων καθορίζεται από τον επιθυμητό αριθμό των πλεγματικών σημείων που επιθυμεί κανείς να καταλαμβάνουν τα μονομερή της αλυσίδας,⁹¹ το οποίο καθορίζεται από το συνολικό κλάσμα όγκου του πολυμερούς, $\Phi = 8nN/L^3 = 0.5$, το οποίο στην περίπτωση ενός μίγματος αντιστοιχεί στο συνολικό κλάσμα όγκου των συστατικών του. Τα μίγματα που μελετήθηκαν είναι δυαδικά. Έτσι, οι μισές από τις αλυσίδες που αντιστοιχούν σε αυτό το κλάσμα όγκου ορίζονται με τυχαίο τρόπο ως πολυμερικές αλυσίδες Α τύπου και οι υπόλοιπες Β τύπου. Με αυτόν τον τρόπο προκύπτει η αρχική διαμόρφωση του συμμετρικού μίγματος γραμμικών/γραμμικών πολυμερών με αλυσίδες τύπου Α και τύπου Β. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών που αντιστοιχούν σε αποστάσεις μικρότερες του $\sqrt{10}$ λαμβάνονται υπόψιν σύμφωνα με τις τιμές που προτείνουν οι Wittkop και οι συνεργάτες του⁹² για το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Σε αυτό το μοντέλο, θεωρούνται αλληλεπιδράσεις σύμφωνα με το αρχικό Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Στην πραγματικότητα, η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης για ένα συγκεκριμένο ζευγάρι μονομερών μπορεί να εξαχθεί από μια ομάδα τιμών, η οποία εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των μονομερών. Το μοντέλο θεωρεί επίσης ενέργειες δεσμού που εξαρτώνται από τα διανύσματα που ενώνουν τα μονομερή.⁹³ Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης εκφράζονται από τρεις (3) ενεργειακές παραμέτρους μεταξύ όμοιων Α-Α, Β-Β και ανόμοιων Α-Β μονομερών $\epsilon'_{AA}/k_B T = 0$, $\epsilon'_{BB}/k_B T = 0$, $\epsilon'_{AB}/k_B T = \epsilon_{AB} > 0$. Αυτές οι θερμοδυναμικές

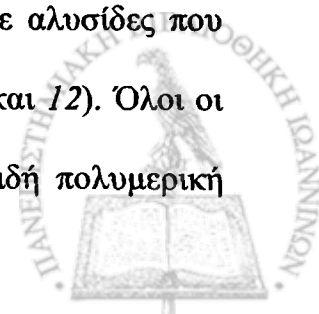


αλληλεπιδράσεις έχουν επιλεγεί με τέτοιο τρόπο ώστε τα μίγματα να υπόκεινται σε διαχωρισμό φάσεων όταν η θερμοκρασία μειώνεται και τα κενά πλεγματικά σημεία να είναι ουδέτερα μη έχοντας οποιαδήποτε συνεισφορά στη συνολική ενέργεια του μίγματος.

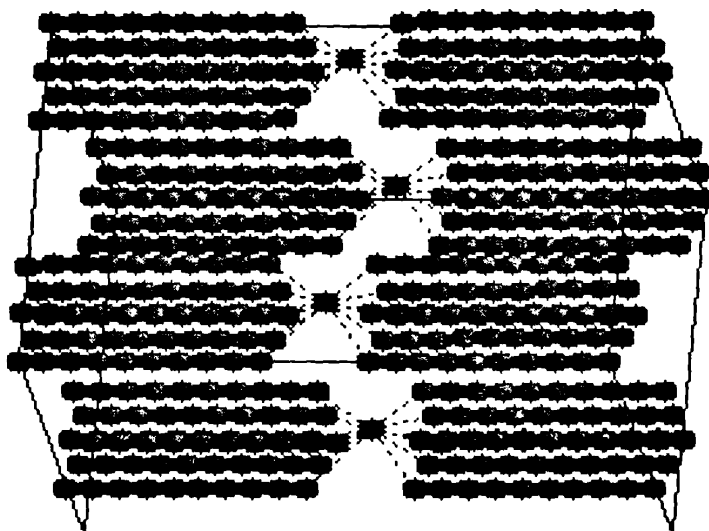
Η συνολική ενέργεια μιας διαμόρφωσης που είναι συμβατή με τη συνθήκη SAW είναι το άθροισμα των συνεισφορών ενέργειας όλων των ζευγαριών μονομερών που αλληλεπιδρούν και μπορεί να ανήκουν στην ίδια ή διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες. Η τροχιά των διαμορφώσεων εξελίσσεται με κινήσεις ερπυσμού (slithering snake or reptation) της κάθε αλυσίδας, κατά την οποία ένα μονομερές αφαιρείται με τυχαία επιλογή από το ένα από τα δύο άκρα μιας αλυσίδας και προστίθεται στο άλλο σε μια τυχαία θέση. Αν η συνθήκη SAW ικανοποιείται, η διαμόρφωση γίνεται δεκτή ή όχι σύμφωνα με το κριτήριο Metropolis, συγκρίνοντας τη συνολική ενέργεια της καινούριας διαμόρφωσης με την παλιά. Τυπικές τροχιές για τα μίγματα γραμμικών/γραμμικών πολυμερών αποτελούνται από 10^7 επιχειρηθείσες προσπάθειες για κίνηση ανά αλυσίδα με σκοπό να φτάσουμε στην ισορροπία ακολουθούμενες από τον ίδιο αριθμό για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων. Αποθηκεύονται οι συντεταγμένες της τροχιάς κάθε 10^3 διαμορφώσεις και υπολογίζονται οι μέσες τιμές των ιδιοτήτων που μας ενδιαφέρουν.

2.2.2 Μίγματα Αστεροειδών/Αστεροειδών Πολυμερών

Χρησιμοποιήθηκε το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού για την προσομοίωση μιγμάτων αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με αλυσίδες που αποτελούνται από διαφορετικό αριθμό κλάδων κάθε φορά (4, 8 και 12). Όλοι οι κλάδοι των αστεριών είναι του ίδιου μήκους σε κάθε αστεροειδή πολυμερική



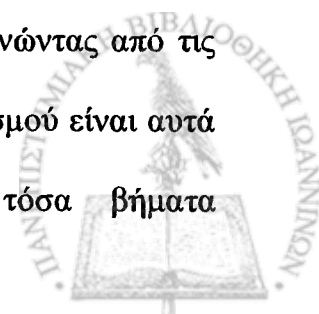
αλυσίδα στο κάθε μίγμα που μελετάται. Όπως και στην περίπτωση των μιγμάτων γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων, ο συνολικός αριθμός μονομερών σε κάθε αλυσίδα είναι 121 και το συνολικό κλάσμα όγκου είναι $\Phi=0.5$. Επειδή οι αστεροειδείς αλυσίδες έχουν πιο μικρές διαστάσεις από τις αντίστοιχες γραμμικές του ίδιου μοριακού βάρους, ήταν δυνατή η χρήση μικρότερου μεγέθους κουτιών προσομοίωσης Monte Carlo, ήτοι $L=84, 72, 56$ για αστέρια με 4, 8 και 12 κλάδους αντίστοιχα. Το να επιτύχει κανείς τη μεγάλη πυκνότητα που αντιστοιχεί σε κλάσμα όγκου $\Phi=0.5$ στην περίπτωση των μιγμάτων αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών είναι πολύ δύσκολο. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό, θεωρείται μια αρχική διαμόρφωση στην οποία τα αστέρια κατέχουν διαδοχικές θέσεις όπως φαίνονται στο σχήμα 2.2.2.1. Οι κλάδοι εκτείνονται σε παράλληλη διάταξη μεταξύ τους, από το γειτονικό στο κέντρο μονομερές μέχρι και το τελευταίο του κλάδου με δεσμούς μήκους $\ell=1$ παραβιάζοντας τη συνθήκη για το ελάχιστο του μήκους δεσμού που είναι συμβατό με το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού.



Σχήμα 2.2.2.1 Η αρχική διαμόρφωση για τα αστεροειδή πολυμερή με 12 κλάδους και $N_A=N_B=121$ σε ένα απλό κυβικό πλέγμα. Μόνο ένα μέρος του κουτιού φαίνεται στο σχήμα.

Σε προηγούμενες εργασίες⁹⁰ ήταν αδύνατο να πραγματοποιηθεί η προσομοίωση συστημάτων με αστεροειδείς αλυσίδες σε τόσο μεγάλη πυκνότητα. Με προηγούμενες τεχνικές η προσομοίωση μπορούσε να φτάσει σε συνολικό κλάσμα όγκου των συστατικών $\Phi < 0.3$. Στην περίπτωση του αστεριού με 12 κλάδους, οι γειτονικές ως προς το κέντρο του αστεριού μονάδες τοποθετούνται σύμφωνα με το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Το ίδιο ισχύει και για τις αστεροειδείς αλυσίδες με 4 και 8 κλάδους στα αντίστοιχα μίγματα. Οι πολυμερικές αλυσίδες τοποθετούνται διαδοχικά μέσα στο κουτί ώσπου να παρθεί η επιθυμητή συγκέντρωση μονομερών. Η ισορροπία μπορεί να προκύψει από αυτή την αρχική διαμόρφωση με στοιχειώδη κίνηση των μονομερών σε γειτονικά πλεγματικά σημεία. Με τέτοια κίνηση πραγματοποιείται με τυχαία επιλογή ενός διανύσματος μέσα από την ομάδα διανυσμάτων $(\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1)$.

Όταν πραγματοποιηθεί η κίνηση, γίνεται έλεγχος στα μήκη των καινούργιων δεσμών ώστε αυτά να είναι συμβατά με εκείνα που επιτρέπει το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Για να διευκολυνθεί η κίνηση της κεντρικής μονάδας των αστεροειδών αλυσίδων, επιτρέπεται το μήκος δεσμού μεταξύ του κεντρικού και των αμέσως γειτονικών του μονομερών στην ίδια αλυσίδα να είναι μεγαλύτερο από αυτό που προβλέπεται στην αρχική μέθοδο. Δηλαδή, το μήκος δεσμού μπορεί να φτάνει την τιμή 5 αντί για $\sqrt{10}$ που ισχύει για τα υπόλοιπα μονομερή μέσα στην ίδια αλυσίδα. Η νέα διαμόρφωση που προκύπτει μετά από την πραγματοποίηση μιας στοιχειώδους κίνησης γίνεται αποδεκτή αν τα κριτήρια SAW και Metropolis πληρούνται. Τυπικά, 10^6 Monte Carlo βήματα (Monte Carlo steps) πραγματοποιούνται για την ισορροπία ανά μονομερές ξεκινώντας από τις αρχικές διαμορφώσεις μέχρι να εξασφαλιστεί ότι όλα τα μήκη δεσμού είναι αυτά που ορίζει το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Άλλα τόσα βήματα



πραγματοποιούνται για την επίτευξη της θερμοδυναμικής ισορροπίας και επιπλέον άλλα τόσα βήματα πραγματοποιούνται για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων που μας ενδιαφέρουν. Κάθε 1000 βήματα Monte Carlo αποθηκεύονται οι συντεταγμένες των διαμορφώσεων της τροχιάς από τις οποίες προκύπτουν οι μέσες τιμές των ιδιοτήτων. Ο ορισμός των αλυσίδων ως τύπου A και B γίνεται σύμφωνα με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω για την περίπτωση των μιγμάτων γραμμικών/γραμμικών πολυμερών.

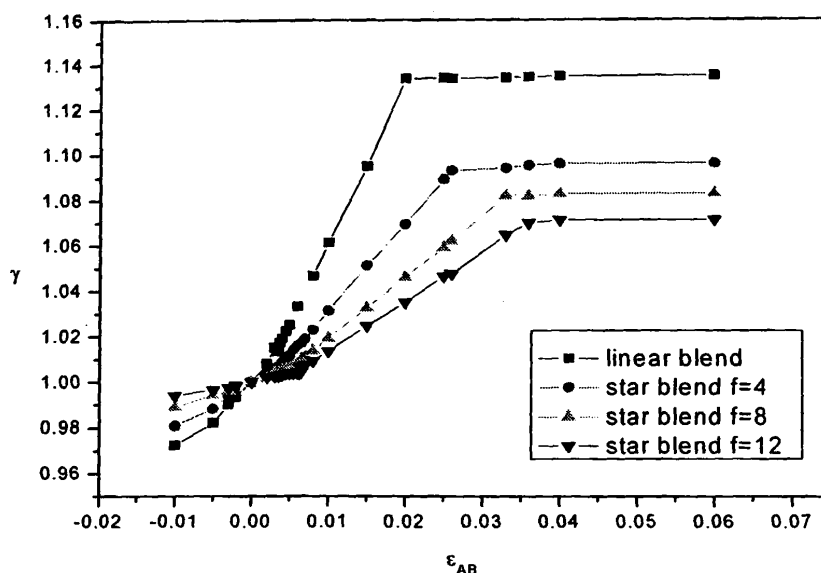
2.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

Η πρώτη ιδιότητα που υπολογίστηκε είναι ο αδιάστατος λόγος

$$\gamma = \frac{\langle R_{AB}^2 \rangle_{centers}^{1/2}}{\langle R_{AA}^2 \rangle_{centers}^{1/2}} \quad (2.3.1)$$

των μέσων αποστάσεων μεταξύ των κέντρων μάζας διαφορετικών αλυσίδων (A-B) και όμοιων αλυσίδων (A-A και B-B). Αυτός ο λόγος παίζει το ρόλο «παραμέτρου τάξεως». Στην περίπτωση μιγμάτων ομοπολυμερών συμμετρικών ως προς τη σύσταση, το μέγεθος και την αρχιτεκτονική, η απουσία απώσεων μεταξύ αλυσίδων τύπου A και B οδηγεί σε τυχαία ανάμειξη των αλυσίδων και ο λόγος γ παίρνει την τιμή 1. Με την εισαγωγή απώσεων μεταξύ των μονομερών τύπου A και B, ο λόγος γ μεγαλώνει, καθώς αυξάνει η απόσταση μεταξύ των αλυσίδων τύπου A και B. Στο θερμοδυναμικό όριο (ο αριθμός των μονομερών γίνεται θεωρητικά άπειρος) το γ γίνεται άπειρο για ένα μίγμα διαχωρισμένο στα συστατικά του. Στο σχήμα 2.3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παραμέτρου τάξεως γ για μίγματα γραμμικών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων για διάφορες θερμοκρασίες ($\epsilon_{AB} \sim 1/T$).



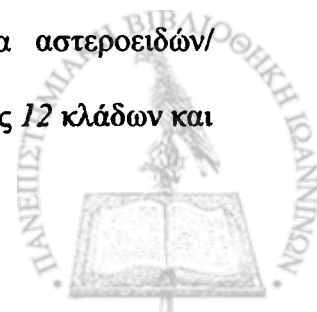


Σχήμα 2.3.1 Η παράμετρος τάξης γ ως συνάρτηση της παραμέτρου αλληλεπίδρασης ϵ_{AB} για μίγμα γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων και για μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με 4, 8 και 12 κλάδους.

Οι προσομοιώσεις ξεκινούν από το μίγμα ομοπολυμερών ($\epsilon_{AB}=0$) και η θερμοκρασία μειώνεται με σταδιακά αυξανόμενο βήμα. Η τελευταία διαμόρφωση κάθε μίγματος είναι η αρχική για την προσομοίωση του επόμενου μίγματος σε μια νέα (χαμηλότερη) θερμοκρασία. Μπορεί να παρατηρηθεί από το σχήμα 2.3.1 ότι η εξάρτηση του γ από τη θερμοκρασία είναι μια σιγμοειδής καμπύλη. Για να φανεί αυτή η εξάρτηση καλύτερα, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον προσομοιώσεις για αρνητικές τιμές της παραμέτρου αλληλεπίδρασης ϵ_{AB} , πράγμα που αντιστοιχεί σε ελκτικό δυναμικό μεταξύ των μονομερών τύπου Α και Β. Σε μια τέτοια περίπτωση, ο λόγος γ παίρνει τιμές μικρότερες της μονάδας. Στο μίγμα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με 12 κλάδους, αυξάνοντας την τιμή της ενεργειακής παραμέτρου αλληλεπίδρασης, η παράμετρος γ αυξάνει γραμμικά μέχρι την τιμή $\epsilon_{AB} = 0.0065$, τιμή που αντιστοιχεί στην κρίσιμη θερμοκρασία του μίγματος, καθώς το μίγμα μας είναι πλήρως συμμετρικό. Περαιτέρω αύξηση της



παραμέτρου ε_{AB} έχει ως αποτέλεσμα το ξαφνικό «σπάσιμο» της συμμετρίας, καθώς το μίγμα μπαίνει στη διφασική περιοχή και ο λόγος γ μεγαλώνει με μεγαλύτερο ρυθμό με την παράμετρο ε_{AB} . Η παράμετρος γ πιάνει πλατό μετά την τιμή $\varepsilon_{AB} = 0.035$ και για τιμές μεγαλύτερες αυτής το μίγμα δεν μπορεί να χωριστεί άλλο, εξαιτίας των γεωμετρικών περιορισμών που προκύπτουν από το μέγεθος L του κουτιού που χρησιμοποιείται στην προσομοίωση. Αν αυξηθεί ο συνολικός όγκος του κουτιού, τότε η τιμή ε_{AB} που πιάνει πλατό ο λόγος γ μεγαλώνει επειδή το μέσο τετράγωνο $\langle R_{AB,centers}^2 \rangle$ μεταξύ των διαφορετικών αλυσίδων τύπου A και B αυξάνει, τείνοντας στο άπειρο για $L \rightarrow \infty$. Η εξάρτηση του γ με τη θερμοκρασία είναι παρόμοια σιγμοειδής και για τα υπόλοιπα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών, όπως και για το μίγμα γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων. Στην περίπτωση του μίγματος αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων με 8 κλάδους, ο λόγος γ ομοίως αυξάνει με το ε_{AB} , παίρνοντας συνεχώς μεγαλύτερες τιμές από το αντίστοιχο μίγμα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων με 12 κλάδους. Αυτό είναι μια ξεκάθαρη ένδειξη ότι το μίγμα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με 12 κλάδους είναι πιο αναμίξιμο από το μίγμα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με 8 κλάδους. Στην περίπτωση που οι κλάδοι του αστεριού είναι 4 παρατηρείται ότι παρομοίως η αναμιξιμότητα των συστατικών του μίγματος μειώνεται περαιτέρω. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο σχήμα 2.3.2 είναι σε συμφωνία με εκείνα που προβλέπει η αναλυτική θεωρία.⁸⁹ Οι κρίσιμες θερμοκρασίες που φαίνονται στο σχήμα 2.3.2 είναι $\varepsilon_{AB} = 0.0036, 0.0045, 0.0054, 0.0064$ για τα μίγματα γραμμικών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων με 4, 8 και 12 κλάδους αντίστοιχα. Η διαφορά της αναμιξιμότητας που παρατηρείται στα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών αποτελούμενα από αστεροειδείς αλυσίδες 12 κλάδων και

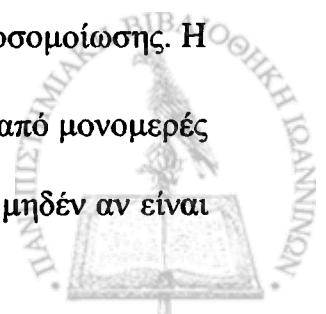


γραμμικών/γραμμικών, τουλάχιστον για κοντές αλυσίδες (121 τμήματα $\sim M_w=39000$ για το PS), είναι σημαντική και μπορεί να παρατηρηθεί και να επαληθευτεί πειραματικά. Μια διαισθητική εξήγηση αυτής της διαφοράς στην αναμιξιμότητα μεταξύ των αστεροειδών και των γραμμικών μιγμάτων είναι η εξής: Στα μίγματα γραμμικών/γραμμικών πολυμερών, οι αλυσίδες διαπερνούν η μία την άλλη εύκολα. Έτσι, όταν η ένταση των απώσεων (η οποία ρυθμίζεται από την παράμετρο αλληλεπίδρασης ϵ_{AB}) αυξηθεί, το μίγμα χωρίζεται σε δύο φάσεις με σκοπό τη μείωση των ετεροεπαφών. Στην περίπτωση του μίγματος αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων με 4 κλάδους, είναι δύσκολο να διαπεράσει η μία αλυσίδα μέσα από την άλλη εξαιτίας των μικρών διαστάσεων της αλυσίδας η οποία οδηγεί σε μικρότερο αριθμό ετεροεπαφών με αποτέλεσμα εν συνεχεία την αύξηση της αναμιξιμότητας. Η αναμιξιμότητα αυξάνει όταν αυξηθεί κι άλλο ο αριθμός των κλάδων της κάθε πολυμερικής αστεροειδούς αλυσίδας, γιατί στην περίπτωση αυτή η αλυσίδα γίνεται ακόμη πιο πυκνή, αποτρέποντας με αυτόν τον τρόπο ακόμη πιο πολλά μονομερή να εισέλθουν στο εσωτερικό της.

Μια πιο ακριβής εκτίμηση των κρίσιμων θερμοκρασιών μπορεί κανείς να πάρει από τον υπολογισμό της ολικής συνάρτησης σκέδασης (Collective Scattering Function) των μιγμάτων. Η ολική συνάρτηση σκέδασης υπολογίζεται από τη σχέση⁹¹

$$S_{col}(q) = 8L^{-3} \left\langle \left[\sum_i^L f_i \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}_i) \right]^2 + \left[\sum_i^L f_i \sin(\vec{q} \cdot \vec{R}_i) \right]^2 \right\rangle \quad (2.3.2)$$

όπου f_i είναι μια παράμετρος που δηλώνει την κατάσταση κατάληψης του πλεγματοκού σημείου που βρίσκεται στη θέση \vec{R}_i στο κουτί της προσομοίωσης. Η f_i παίρνει την τιμή 1 αν το πλεγματοκού σημείο i είναι κατειλημμένο από μονομερές τύπου A, $f_i=-1$ αν είναι κατειλημμένο από μονομερές τύπου B και μηδέν αν είναι

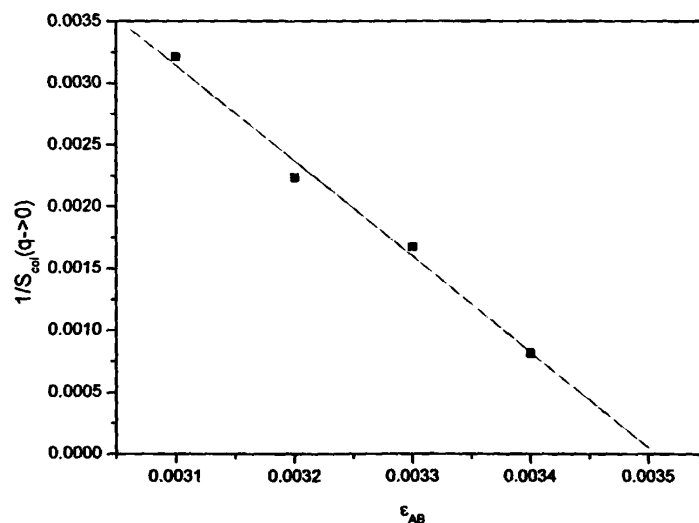


κενό. Για τον υπολογισμό της $S_{col}(q)$, πρέπει να επιβληθούν οι ακόλουθοι περιορισμοί στο q σύμφωνα με τις περιοδικές συνθήκες κι ανάλογα με το μέγεθος του κουτιού προσομοίωσης που χρησιμοποιείται. Έτσι,

$$q_k = (2\pi/L)n_k, k=x,y,z, n_k=1,2,\dots \quad (2.3.3)$$

Σύμφωνα με την Random Phase Approximation,¹ το αντίστροφο της συνάρτησης σκέδασης $[S_{col}(\bar{q})]^{-1}$ στην ομογενή φάση μεταβάλλεται γραμμικά με το q^2 . Οι τιμές του $[S_{col}(q \rightarrow 0)]^{-1}$ που προκύπτουν για $q \rightarrow 0$ είναι μικρές θετικές τιμές. Με την αύξηση των απώσεων μεταξύ των μονομερών διαφορετικού τύπου, ένα συμμετρικό ($N_A=N_B, \Phi_A=\Phi_B$) πολυμερικό μίγμα πλησιάζει την καμπύλη ευστάθειας (spinodal) στο κρίσιμο σημείο και η ποσότητα $S_{col}(q \rightarrow 0)$ αποκλίνει. Το κρίσιμο σημείο μπορεί να προσδιοριστεί από γραφικές παραστάσεις του $[S_{col}(q \rightarrow 0)]^{-1}$ με το ϵ_{AB} θεωρώντας γραμμική εξάρτηση¹⁶ για τις παραπάνω δύο ποσότητες

$$[S_{col}(\bar{q} \rightarrow 0)]^{-1} \sim \epsilon_{AB}. \quad (2.3.4)$$



Σχήμα 2.3.2 Γραφική παράσταση του $1/S_{col}(q \rightarrow 0)$ με την ενεργειακή παράμετρο αλληλεπίδρασης μεταξύ διαφορετικού τύπου μονομερών ϵ_{AB} για το μίγμα γραμμικών/γραμμικών πολυμερών. Το σημείο τομής με τον οριζόντιο άξονα μας δίνει την τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας του μίγματος ($\epsilon_{AB} \sim 1/T$).

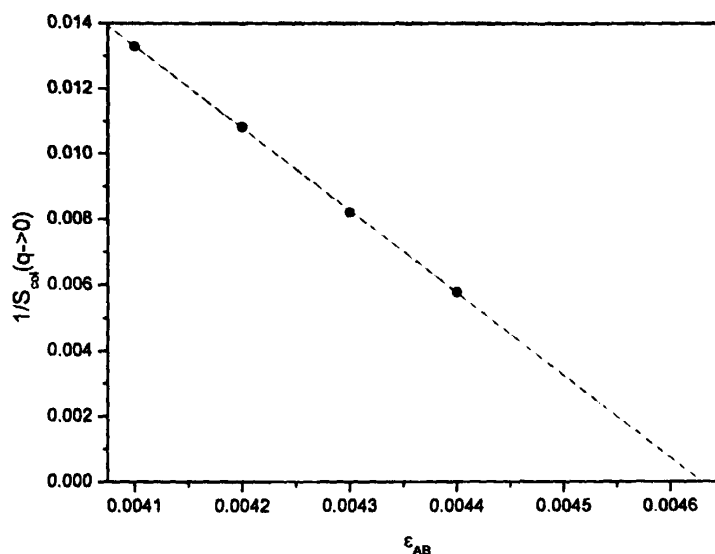


Στα σχήματα 2.3.3-6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν. Για να αποφευχθούν πιθανά φαινόμενα τάξης που μπορεί να εμφανιστούν σε μικρή κλίμακα, λόγω της πυκνότητας του αστεριού κοντά στο κέντρο του, έχουν χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερα διανύσματα q για τις τιμές του $[S_{coi}(q \rightarrow 0)]^{-1}$ στο $q \rightarrow 0$, από εκείνα που χρησιμοποιούνται στα μίγματα γραμμικών/γραμμικών πολυμερών. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις κρίσιμες θερμοκρασίες αντιστοιχούν στις παρακάτω τιμές ε_{AB} : $\varepsilon_{AB} = 0.00352$ για το μίγμα γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων (κοντά στην τιμή 0.0038 που προτείνεται από την εξίσωση $1/\varepsilon_{AB} \approx 2.15N + 1.35$ της αναφοράς 16), και $\varepsilon_{AB} = 0.00463$, 0.00576 και 0.00654 για τα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων με 4, 8 και 12 κλάδους αντίστοιχα. Είναι ολοφάνερο ότι η αύξηση του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων έχει ως αποτέλεσμα τη σχεδόν γραμμική αύξηση της αναμιξιμότητας έως και την περίπτωση του αστεριού με 8 κλάδους, ενώ η αύξηση αυτή είναι λίγο μικρότερη όταν αλλάζει ο αριθμός των κλάδων του αστεριού από 8 σε 12. Αυτές οι τιμές για τις κρίσιμες θερμοκρασίες είναι πολύ κοντά σε αυτές που προέκυψαν από τη γραφική παράσταση του σχήματος 2.3.2 εκφραζόμενες από την παράμετρο τάξης γ ($\varepsilon_{AB} = 0.0036$, 0.0045 , 0.0054 , 0.0064). Έτσι, κατέστη δυνατόν με δύο ακριβείς μεθόδους να δοθεί η επίδραση της αρχιτεκτονικής της πολυμερικής αλυσίδας στην αναμιξιμότητα πολυμερικών μιγμάτων με αλυσίδες διαφορετικής αρχιτεκτονικής.

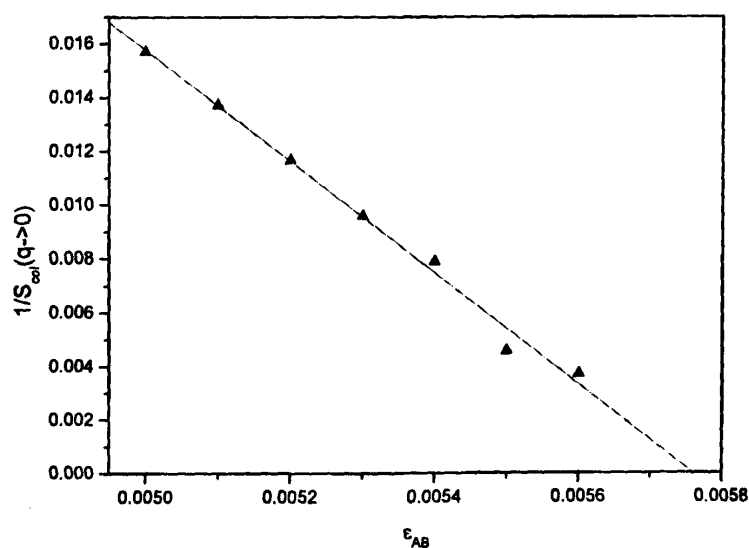
Η τελευταία ιδιότητα που παρουσιάζεται σε αυτή τη μελέτη είναι η γυροσκοπική ακτίνα των πολυμερικών αλυσίδων σε πολυμερικά μίγματα δύο συστατικών. Αναλυτικοί υπολογισμοί,⁹⁵ οι οποίοι έχουν επιβεβαιωθεί από μελέτες MC¹⁷ και πειραματικά αποτελέσματα,^{19,96} δείχνουν ότι οι συσχετισμοί μεταξύ των αλυσίδων παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά των μιγμάτων



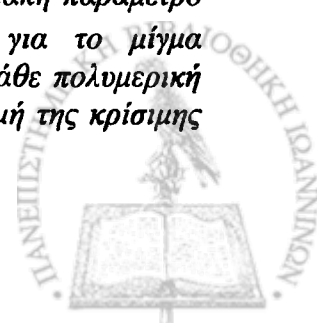
γραμμικών/γραμμικών πολυμερών με απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών διαφορετικού τύπου και ειδικότερα όταν οι αλληλεπιδράσεις αυτές

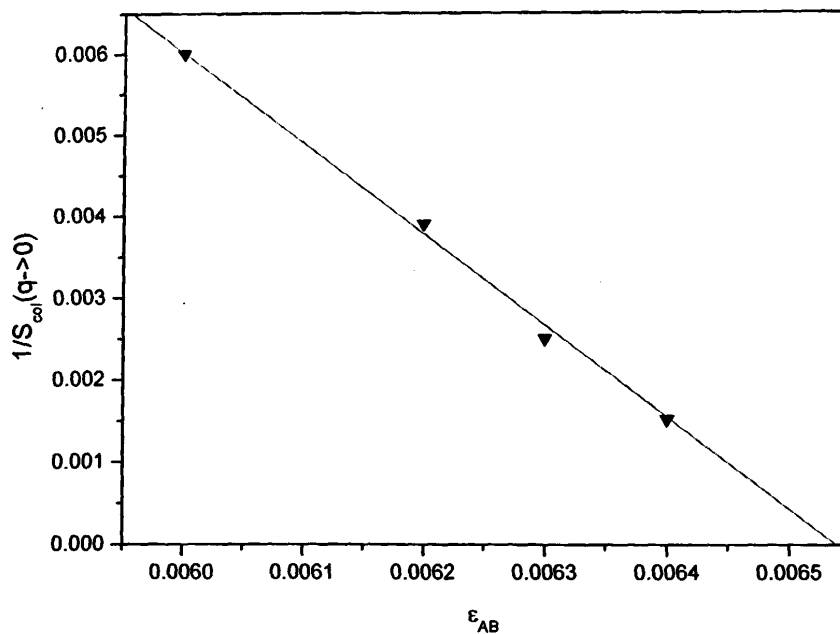


Σχήμα 2.3.3 Γραφική παράσταση του $1/S_{col}(q \rightarrow 0)$ με την ενεργειακή παράμετρο αλληλεπίδρασης μεταξύ διαφορετικού τύπου μονομερών ϵ_{AB} για το μίγμα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με 4 κλάδους αστεριού σε κάθε πολυμερική αλυσίδα. Το σημείο τομής με τον οριζόντιο άξονα μας δίνει την τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας του μίγματος ($\epsilon_{AB} \sim 1/T$).



Σχήμα 2.3.4 Γραφική παράσταση του $1/S_{col}(q \rightarrow 0)$ με την ενεργειακή παράμετρο αλληλεπίδρασης μεταξύ διαφορετικού τύπου μονομερών ϵ_{AB} για το μίγμα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με 8 κλάδους αστεριού σε κάθε πολυμερική αλυσίδα. Το σημείο τομής με τον οριζόντιο άξονα μας δίνει την τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας του μίγματος ($\epsilon_{AB} \sim 1/T$).



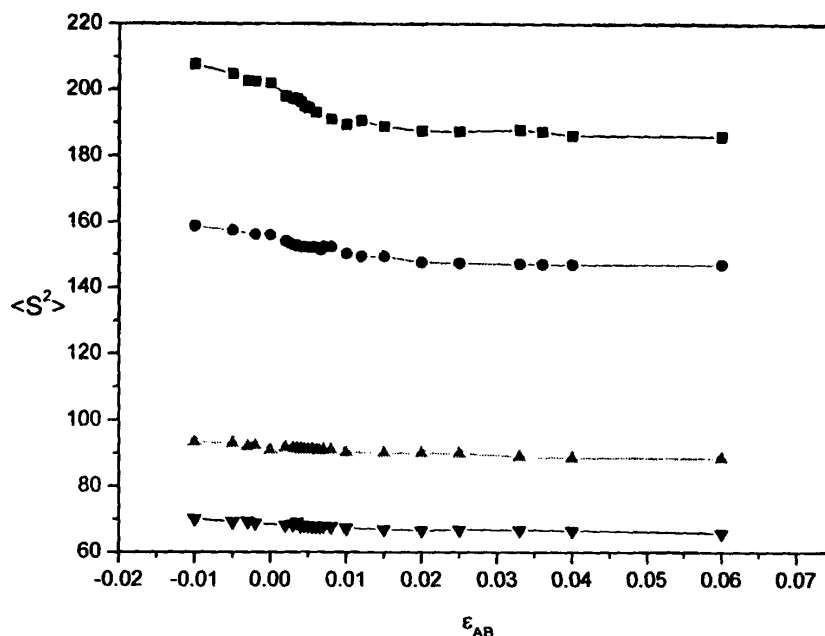


Σχήμα 2.3.5 Γραφική παράσταση του $1/S_{\text{spin}}(q \rightarrow 0)$ με την ενεργειακή παράμετρο αλληλεπίδρασης μεταξύ διαφορετικού τύπου μονομερών ϵ_{AB} για το μίγμα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με 12 κλάδους αστεριού σε κάθε πολυμερική αλυσίδα. Το σημείο τομής με τον οριζόντιο άξονα μας δίνει την τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας του μίγματος ($\epsilon_{AB} \sim 1/T$).

είναι τόσο ισχυρές, ώστε να μπορούν να φέρουν το σύστημα κοντά στην καμπύλη ευστάθειας (spinodal). Το αποτέλεσμα αυτής της συσχέτισης που υπάρχει, είναι να επηρεάζονται οι διαστάσεις του κάθε μακρομορίου ξεχωριστά μέσα στο μίγμα και όταν η ενεργειακή παράμετρος αλληλεπίδρασης είναι τέτοια ώστε να εισάγει απώσεις μεταξύ των μονομερών, έχει παρατηρηθεί μείωση των διαστάσεων της αλυσίδας κάθε μακρομορίου σε σχέση με τις διαστάσεις που έχει η αλυσίδα στην αδιατάρακτη κατάσταση. Αυτή η συρρίκνωση που παρατηρείται στις αλυσίδες γίνεται ολοένα και πιο ισχυρή όσο πλησιάζει κανείς στο σημείο όπου το μίγμα αρχίζει να διαχωρίζεται στα συστατικά του (η αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται όταν η παράμετρος αλληλεπίδρασης ϵ_{AB} είναι τέτοια ώστε να υπάρχει έλξη μεταξύ των μονομερών). Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης



παρουσιάζονται στο σχήμα 2.3.6 και είναι σε πλήρη συμφωνία με προηγούμενα αναλυτικά αποτελέσματα.



Σχήμα 2.3.6 Γραφική παράσταση του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής με την ενεργειακή παράμετρο αλληλεπίδρασης ϵ_{AB} μεταξύ διαφορετικού τύπου μονομερών για μίγματα γραμμικών/γραμμικών (τετράγωνο), αστεροειδών/αστεροειδών με 4 κλάδους (κύκλος), αστεροειδών/αστεροειδών με 8 κλάδους (τρίγωνο) και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με 12 κλάδους (ανάποδο τρίγωνο).

Για το μίγμα γραμμικών/γραμμικών πολυμερών βρέθηκε ότι η πολυμερική αλυσίδα συρρικνώνεται περίπου 8% όταν οι απωστικές αλληλεπιδράσεις αυξάνονται, ενώ για τα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων η επίδραση είναι μικρότερη. Ο λόγος της ακτίνας περιστροφής των αστεροειδών αλυσίδων στο μίγμα προς την ακτίνα περιστροφής που αντιστοιχεί στην αδιατάρακτη κατάσταση

$$\alpha^2 = \frac{\langle S_{star,blend}^2 \rangle}{\langle S_{star,0}^2 \rangle}$$

(2.3.5)



παίρνει τις τιμές 0.94, 0.975, 0.97 για αστεροειδείς αλυσίδες με 4, 8 και 12 κλάδους αντίστοιχα. Καθώς ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων αυξάνει, ο αριθμός των ετεροεπαφών μειώνεται κι έτσι παρατηρείται μικρότερη αλληλεπίδραση, κι επομένως μικρότερη συρρίκνωση των διαστάσεων της αλυσίδας. Παρόλα αυτά, για μοντέλα μεταβλητού μήκους δεσμού, στα οποία ανήκει και το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού, οι παρατηρούμενες αλλαγές στην ακτίνα περιστροφής είναι το αποτέλεσμα ενός πολύπλοκου συνδυασμού αλληλεπιδράσεων μικρής και μεγάλης κλίμακας. Για παράδειγμα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα μεγαλύτερα μήκη δεσμών έχει βρεθεί να ευνοούνται, με αποτέλεσμα η πολυμερική αλυσίδα να εμφανίζει μεγαλύτερες διαστάσεις.⁹²

Θα πρέπει να ειπωθεί, ότι ο αλγόριθμος που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση των συστημάτων που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο αυτό, μπορεί να επεκταθεί σε ασύμμετρα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών, δηλαδή σε μίγματα που να περιέχουν διαφορετικό αριθμό μονομερών τύπου A και B, καθώς και σε μίγματα με διαφορετικό μοριακό βάρος και αριθμό κλάδων των αλυσίδων. Πολυμερικά μίγματα ομοπολυμερών⁹⁷ μπορούν επίσης να μελετηθούν. Η μελέτη τέτοιων μιγμάτων παρουσιάζεται στα κεφάλαια που ακολουθούν.

2.4 Επίλογος

Στη μελέτη που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο αυτό χρησιμοποιήθηκε το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού για τη μελέτη της επίδρασης της αρχιτεκτονικής των πολυμερικών αλυσίδων στην αναμιξιμότητα συμμετρικών μιγμάτων πολυμερών. Ειδικότερα, μίγματα γραμμικών/γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων με $N_A=N_B=121$, $\Phi_A= \Phi_B$ και για πρώτη φορά αστεροειδών/αστεροειδών



πολυμερών με 4, 8 και 12 κλάδους του ίδιου μήκους και μοριακού βάρους προσομοιώθηκαν. Τα κρίσιμα σημεία που υπολογίστηκαν με την παράμετρο τάξης γ και την ολική συνάρτηση σκέδασης με χρήση της θεωρίας RPA, έδειξαν ότι τα μίγματα ετεροπολυμερών αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων είναι πιο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα μίγματα ετεροπολυμερών γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων, τουλάχιστον για κοντές αλυσίδες, όπου τα φαινόμενα αρχιτεκτονικής είναι πιο έντονα. Η αύξηση του αριθμού των κλάδων στις αστεροειδείς αλυσίδες αυξάνει επίσης σημαντικά την αναμιξιμότητα. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μεγάλη πυκνότητα που εμφανίζουν οι αστεροειδείς αλυσίδες πολυμερών κοντά στο κέντρο τους. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μείωση του αριθμού των ετεροεπαφών μεταξύ των μονομερών τύπου A και B, επηρεάζοντας έτσι τις διαστάσεις των αλυσίδων μέσα στο μίγμα. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι υπάρχει μικρότερη μείωση στις διαστάσεις των αλυσίδων σε σχέση με τις αδιατάρακτες διαστάσεις όσο αυξάνει η παράμετρος αλληλεπίδρασης ϵ_{AB} σε σχέση με τη μεταβολή που παρατηρείται σε ένα μίγμα γραμμικών/γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων. Τα αποτελέσματά που προέκυψαν επιβεβαιώνουν πειραματικά και αναλυτικά αποτελέσματα.

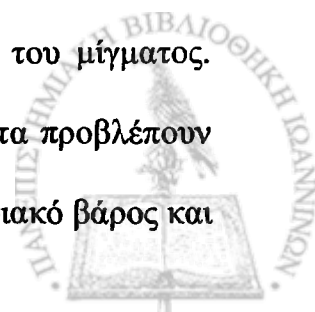


Κεφάλαιο 3

Δραστική Παράμετρος Αλληλεπίδρασης Πολυμερικών Μιγμάτων Γραμμικών/Αστεροειδών Αλυσίδων και Σύγκριση με τα Μίγματα Γραμμικών/Γραμμικών και Αστεροειδών/Αστεροειδών Αλυσίδων

3.1 Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες, τα πολυμερικά μίγματα αποτέλεσαν θέμα εκτενούς μελέτης και ενδιαφέροντος, κυρίως ως αποτέλεσμα των πολύ ενδιαφερουσών εφαρμογών τους ως νέα υλικά. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών της αλυσίδας παίζουν καθοριστικό ρόλο στην σταθερότητα των πολυμερικών μιγμάτων. Η θεωρία Flory-Huggins¹ εξέφρασε αυτές τις αλληλεπιδράσεις με την παράμετρο αλληλεπίδρασης χ , για την οποία αρχικά υπήρχε ή πίστη ότι είχε εξάρτηση μόνο από τη θερμοκρασία T του μίγματος. Παρόλα αυτά, πειραματικά και πρόσφατα θεωρητικά αποτελέσματα προβλέπουν ότι η παράμετρος χ εξαρτάται επίσης από το κλάσμα όγκου, το μοριακό βάρος και

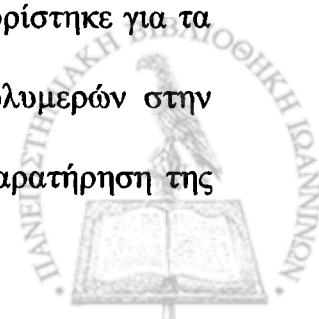


την αρχιτεκτονική της αλυσίδας σε μίγματα πολυμερών.⁹⁸⁻¹⁰⁰ Η εξάρτηση του χ από αυτές τις παραμέτρους εμπεριέχεται μόνο σε πολύπλοκες θεωρίες⁸⁹ και στις προσομοιώσεις Monte Carlo⁹⁴ εκφραζόμενη από τη δραστική παράμετρο αλληλεπίδρασης χ_{eff} . Κάτω από τις ίδιες συνθήκες, για διαφορετικά μίγματα αποτελούμενα από αλυσίδες του ίδιου μοριακού βάρους και σύστασης, μεγαλύτερες τιμές της παραμέτρου χ_{eff} αντιστοιχούν σε μικρότερη αναμιξιμότητα μεταξύ των συστατικών του μίγματος. Στο κεφάλαιο 2, μελετήθηκε εκτενώς η επίδραση της αρχιτεκτονικής της αλυσίδας στην αναμιξιμότητα πολυμερικών μιγμάτων γραμμικών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων.⁹⁵ Χρησιμοποιώντας την ολική συνάρτηση σκέδασης εξήχθη το συμπέρασμα ότι τα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων είναι πιο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικών/γραμμικών πολυμερών, τουλάχιστον για μικρές αλυσίδες. Επιπλέον, βρέθηκε ότι η αύξηση του αριθμού των κλάδων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αναμιξιμότητας σε σημαντικό βαθμό. Αυτό προέρχεται κυρίως από την αύξηση της πυκνότητας στο κέντρο του μακρομορίου. Πειραματικά, μίγματα γραμμικών αλυσίδων PVME και αστεροειδών αλυσίδων PS με 4 ή 22 κλάδους^{87,88} μελετήθηκαν με σκοπό να εκτιμηθεί το αποτέλεσμα της επίδρασης της αρχιτεκτονικής της αλυσίδας. Παρατηρήθηκε⁸⁸ μια διαφορά $\sim 10^\circ\text{C}$ στο κρίσιμο σημείο σε σχέση με το αντίστοιχο μίγμα PVME/PS με γραμμικές αλυσίδες και των δύο συστατικών, όπως έχει ήδη τονιστεί και στο κεφάλαιο 2. Για μεγαλύτερες αλυσίδες⁸⁷ έχει παρατηρηθεί ότι η διαφορά αυτή είναι μικρότερη. Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι υπάρχει διαφορά στην αναμιξιμότητα μεταξύ μιγμάτων γραμμικών/γραμμικών και γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών και μάλιστα στα τελευταία η αναμιξιμότητα είναι μεγαλύτερη. Η συμπεριφορά των μιγμάτων αστεροειδών/αστεροειδών



αλυσίδων δεν έχει μελετηθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορεί κανείς να κάνει άμεσα τη σύγκριση μεταξύ μιγμάτων γραμμικών/γραμμικών, γραμμικών/αστεροειδών και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών. Αντίθετα, η αναλυτική θεωρία⁸⁹ έχει παρουσιάσει λεπτομερή μελέτη της συμπεριφοράς μιγμάτων γραμμικών/γραμμικών, γραμμικών/αστεροειδών και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων. Βρέθηκε ότι τα μίγματα γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών είναι καλύτερα αναμίξιμα από τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.^{87,88} Επιπλέον, βρέθηκε ότι τα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων είναι πιο αναμίξιμα από τα μίγματα γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών, όταν όλες οι αλυσίδες είναι του ίδιου μοριακού βάρους και όσον αφορά τα αστέρια να είναι επιπλέον του ίδιου αριθμού κλάδων. Ακόμη, βρέθηκε ότι η διαφορά στην αναμιξιμότητα μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους των πολυμερικών αλυσίδων μέσα στο μίγμα. Για σταθερό μοριακό βάρος, η αναμιξιμότητα αυξάνει με την αύξηση του αριθμού κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων.

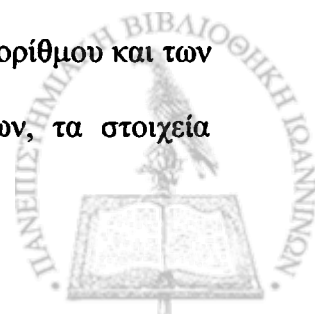
Πιθανή επιβεβαίωση των θεωρητικών αποτελεσμάτων μπορεί να επιτευχθεί με κατάλληλες προσομοιώσεις Monte Carlo ή πειράματα. Σε αυτό το κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκαν εκτενείς μελέτες Monte Carlo για μίγματα γραμμικών/γραμμικών, γραμμικών/αστεροειδών και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών βασισμένες στο Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού.^{56,90-93} Για μίγματα γραμμικών/αστεροειδών αλυσίδων, με όλες τις αλυσίδες του ίδιου μοριακού βάρους, ήτοι 73 και 121, υπολογίστηκε η δραστική παράμετρος αλληλεπίδρασης χ_{eff} στην ομογενή φάση των μιγμάτων. Η ίδια παράμετρος προσδιορίστηκε για τα μίγματα γραμμικών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών στην ίδια θερμοκρασία και για τα ίδια μοριακά βάρη, με στόχο την παρατήρηση της



εξάρτησης της παραμέτρου χ_{eff} από τον αριθμό κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων, το μοριακό βάρος των αλυσίδων, καθώς και από το κλάσμα όγκου και των δύο συστατικών του μίγματος. Μειώνοντας τη θερμοκρασία των μιγμάτων, τα συστήματα που μελετώνται πλησιάζουν στην καμπύλη ευστάθειας (spinodal), η οποία προσδιορίζεται με χρήση της ολικής συνάρτησης σκέδασης. Τέλος, για τα μίγματα γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών, υπολογίζονται οι ακτίνες περιστροφής των πολυμερικών αλυσίδων για ένα εύρος θερμοκρασιών και γίνεται σύγκριση της συμπεριφοράς των γραμμικών και των αστεροειδών αλυσίδων με τις αντίστοιχες που χρησιμοποιήθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο για τα συμμετρικά μίγματα γραμμικών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων. Έτσι, είναι κανείς σε θέση να εκτιμήσει με αρκετή ακρίβεια την επίδραση της αρχιτεκτονικής των πολυμερικών αλυσίδων στην αναμιξιμότητα διαφόρων μιγμάτων πολυμερών.

3.2 Μέθοδος Προσομοίωσης

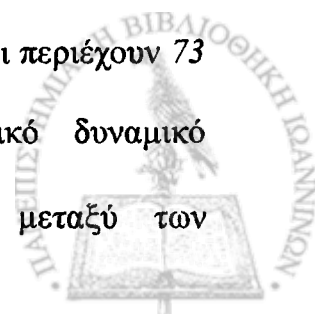
Η μέθοδος προσομοίωσης που ακολουθήθηκε για τα μίγματα γραμμικών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών περιγράφεται λεπτομερώς στο κεφάλαιο 2. Για τη μελέτη των μιγμάτων γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι που περιγράφονται στην περίπτωση των μιγμάτων αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων. Δηλαδή, χρησιμοποιήθηκαν αρχικές διαμορφώσεις αντίστοιχες του σχήματος 2.2.1 τοποθετώντας τις γραμμικές αλυσίδες με τον ίδιο τρόπο που τοποθετήθηκαν και οι αστεροειδείς μέσα στο κουτί προσομοίωσης. Όσον αφορά τη δυναμική του αλγορίθμου και των δειγμάτων που λαμβάνονται για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων, τα στοιχεία



παραμένουν τα ίδια. Όπως και στα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων, στα μίγματα γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών επιτρέπεται στο κέντρο του αστεριού να έχει μεγαλύτερο μήκος δεσμού με τα γειτονικά του μονομερή σε σχέση με αυτό που επιτρέπεται για τα υπόλοιπα μονομερή. Πραγματοποιήθηκε η μελέτη για μίγματα γραμμικών/γραμμικών, αστεροειδών/αστεροειδών και γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών, με αλυσίδες τύπου A και B, όπου τα συστατικά έχουν κλάσμα όγκου $\Phi_A=0.2, 0.35, 0.5, 0.65,$ και 0.80 , ενώ ο χαρακτηρισμός των αλυσίδων ως τύπου A ή B γίνεται με τυχαίο τρόπο σε κάθε περίπτωση. Η μελέτη των μιγμάτων αφορά δύο περιπτώσεις μοριακών βαρών που αντιστοιχούν σε 73 και 121 μονάδες ανά αλυσίδα, ώστε να αξιολογηθεί και η επίδραση του μοριακού βάρους στην αναμιξιμότητα των συστατικών των μιγμάτων. Τέλος, γίνεται η υπενθύμιση ότι το συνολικό κλάσμα όγκου των δύο συστατικών του κάθε μίγματος για όλα τα μίγματα που μελετώνται είναι $\Phi = 8nN/L^3 = 0.5$, τιμή που αντιστοιχεί σε πυκνό σύστημα και είναι το ανώτατο όριο συγκέντρωσης για το μοντέλο προσομοίωσης που χρησιμοποιείται στη μελέτη αυτή.

3.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

θεωρούμε πολυμερικά μίγματα γραμμικώνA/γραμμικώνB, γραμμικώνA/αστεροειδώνB και αστεροειδώνA/αστεροειδώνB αλυσίδων αποτελούμενα από δύο διαφορετικούς τύπους μονομερών A και B με κλάσμα όγκου $\Phi_A = 0.2, 0.35, 0.5, 0.65$ και 0.8 . Όλες οι αλυσίδες στο μίγμα είναι συμμετρικές και περιέχουν 73 μονάδες η καθεμιά. Χρησιμοποιείται ένα ασθενές απωστικό δυναμικό $\epsilon'_{AB}/k_B T=0.003$ για να περιγραφούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των



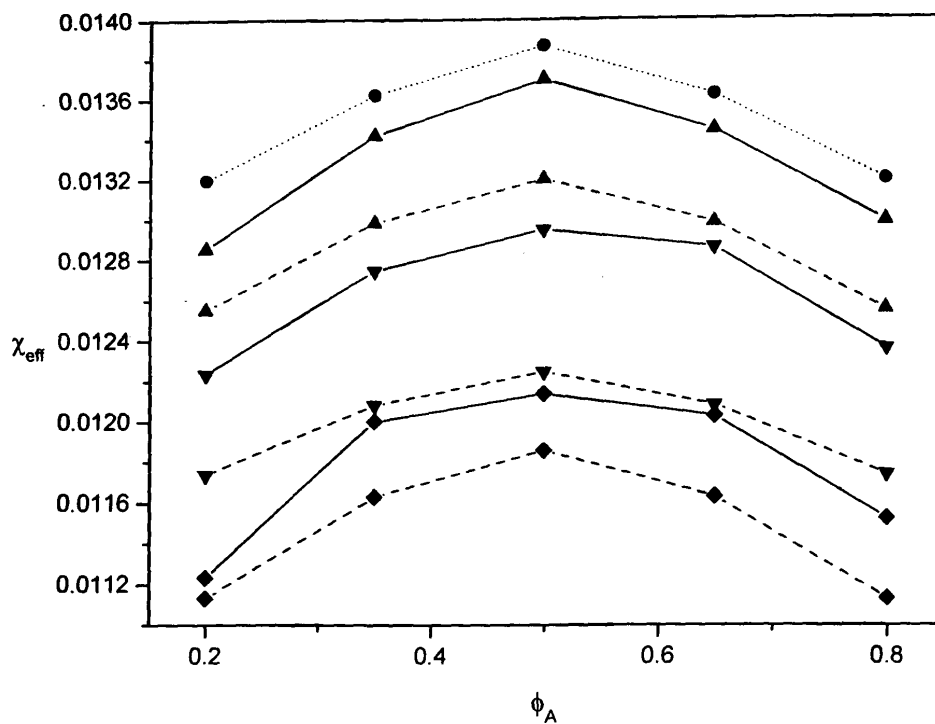
διαφορετικών μονομερών τύπου A και B. Γι' αυτό το δυναμικό όλα τα μίγματα που μελετώνται βρίσκονται στην ομογενή φάση. Η πρώτη ιδιότητα που υπολογίστηκε για τα παραπάνω μίγματα είναι η δραστική παράμετρος αλληλεπίδρασης χ_{eff} . Στο Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού, αυτή η παράμετρος αλληλεπίδρασης δίνεται από την ακόλουθη σχέση⁹⁴

$$\chi_{eff} = \frac{\sum_{r_{AB}} N_{AB}(r_{AB}) E_{AB}(r_{AB}, \epsilon'_{AB})}{N \Phi_A \Phi_B k_B T}, \quad (3.3.1)$$

όπου N_{AB} είναι ο αριθμός ετεροεπαφών που αντιστοιχεί σε κάθε απόσταση r_{AB} μεταξύ διαφορετικού τύπου μονομερών και N είναι ο συνολικός αριθμός των πλεγματικών θέσεων που είναι κατειλημμένες από μονομερή. E_{AB} είναι η ενέργεια των ετεροεπαφών που αντιστοιχεί στην απόσταση r_{AB} . Το άθροισμα του αριθμητή είναι για όλες τις δυνατές αποστάσεις r_{AB} για το οποίο έχουμε αλληλεπιδράσεις οι οποίες προβλέπονται στο Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Φ_A και Φ_B είναι τα κλάσματα όγκου των συστατικών A και B αντίστοιχα σε κάθε μίγμα.

Στο σχήμα 3.3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματά για όλα τα μίγματα ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου των αλυσίδων τύπου A, Φ_A . Παρατηρείται ότι για ορισμένο κλάσμα όγκου Φ_A σταθερό, η παράμετρος χ_{eff} έχει τη μεγαλύτερη τιμή στην περίπτωση του μίγματος γραμμικώνA/γραμμικώνB πολυμερών και τη μικρότερη τιμή για το μίγμα αστεροειδώνA/αστεροειδώνB πολυμερών με αστεροειδείς αλυσίδες 12 κλάδων. Η αντίστοιχη τιμή για το μίγμα γραμμικώνA/αστεροειδώνB αλυσίδων, όπου το αστέρι έχει 12 κλάδους, βρίσκεται μεταξύ των δύο προηγούμενων τιμών που αναφέρθηκαν πιο πάνω, αλλά κοντύτερα στην τιμή που αντιστοιχεί στο μίγμα αστεροειδώνA/αστεροειδώνB πολυμερών. Μειώνοντας τον αριθμό των κλάδων του αστεριού, η παράμετρος χ_{eff} μεγαλώνει

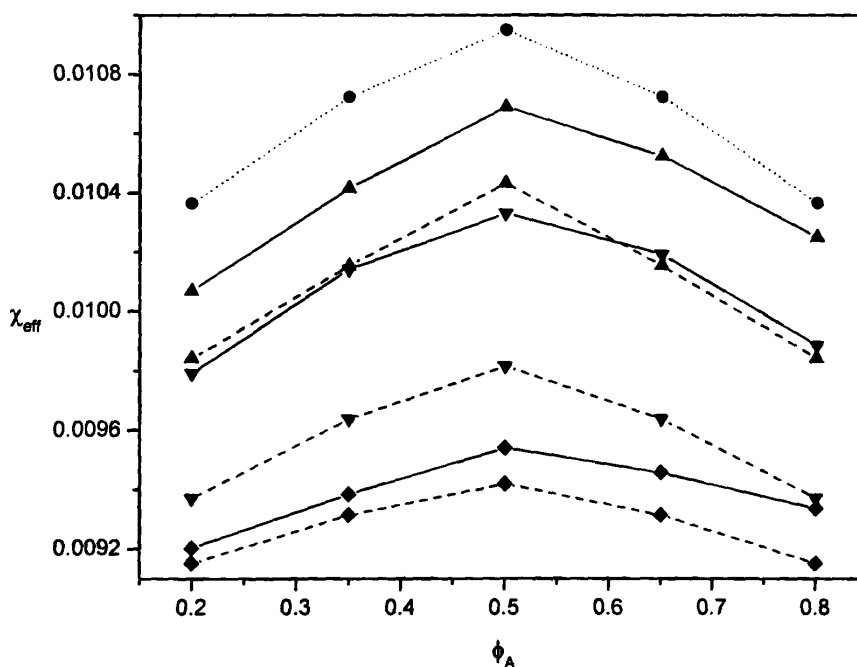




Σχήμα 3.3.1 Γραφική παράσταση της χ_{eff} παραμέτρου αλληλεπίδρασης με το κλάσμα όγκου των μονομερών τύπου A για μίγματα (Γραμμή με τελείες) γραμμικών A /γραμμικών B , (διακεκομμένη γραμμή) αστεροειδών A /αστεροειδών B , και (συμπαγής γραμμή) γραμμικών A /αστεροειδών B πολυμερών. (τρίγωνο) $f=4$, (ανάποδο τρίγωνο) $f=8$, (ρόμβος) $f=12$. Όλες οι αλυσίδες περιέχουν 73 μονάδες. (Όλες οι γραμμές στα σχήματα είναι οδηγοί για τα μάτια μας).

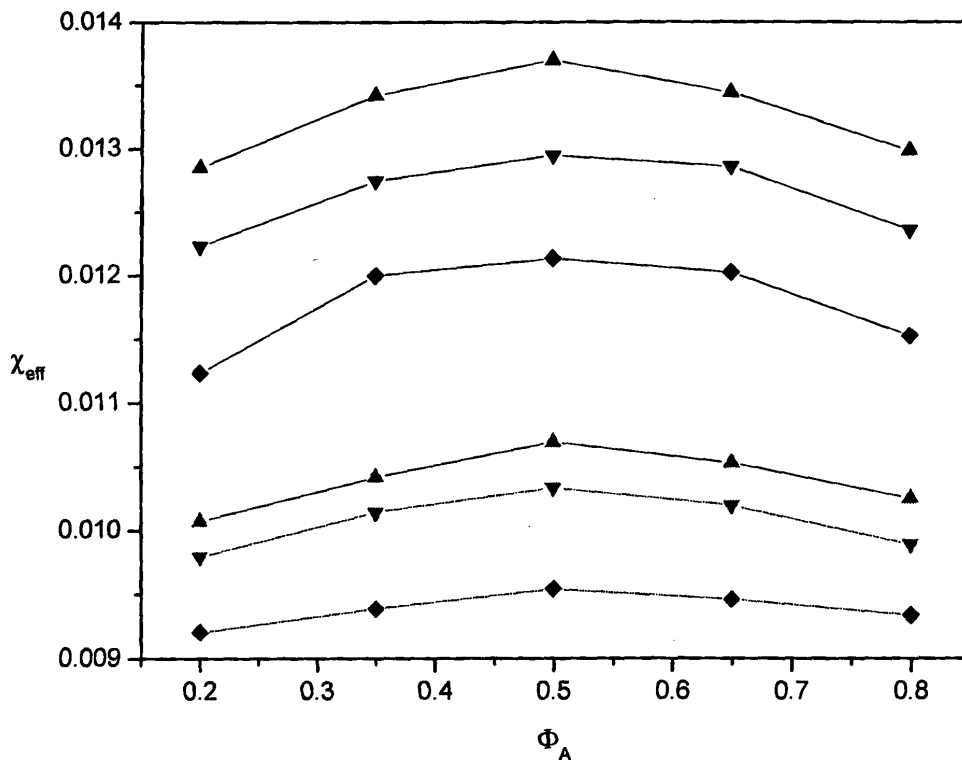
για όλα τα μίγματα, αλλά οι αντίστοιχες τιμές των μιγμάτων γραμμικών A /αστεροειδών B αλυσίδων παραμένουν πάντα μεταξύ των τιμών των μιγμάτων γραμμικών A /γραμμικών B και αστεροειδών A /αστεροειδών B πολυμερών με τον ίδιο αριθμό κλάδων. Παρόλα αυτά, όταν ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων μειώνεται, η παράμετρος χ_{eff} μεγαλώνει πιο πολύ για τα μίγματα γραμμικών A /αστεροειδών B αλυσίδων απ' όσο μεγαλώνει για τα αντίστοιχα μίγματα αστεροειδών A /αστεροειδών B πολυμερών. Η περίπτωση των αστεριών με 4 κλάδους δίνει τιμές κοντά σε αυτές που ισχύουν για τα μίγματα γραμμικών A /γραμμικών B πολυμερικών αλυσίδων. Η εξάρτηση της παραμέτρου χ_{eff} έχει πεπλατυσμένη παραβολική εξάρτηση με το κλάσμα όγκου των συστατικών του

μίγματος. Στην περίπτωση των μιγμάτων γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερικών αλυσίδων και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών, οι καμπύλες που προκύπτουν και απεικονίζονται στο σχήμα 3.3.1 είναι συμμετρικές και η παράμετρος χ_{eff} παίρνει τη μέγιστη τιμή για κλάσμα όγκου $\Phi_A=0.5$, εξαιτίας του ίδιου μοριακού βάρους που έχουν όλες οι αλυσίδες στα μίγματα. Στο σχήμα 3.3.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματά της παραμέτρου χ_{eff} για την περίπτωση μιγμάτων γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων, όπου και οι δύο τύποι πολυμερικών αλυσίδων Α και Β περιέχουν 121 μονομερή ανά αλυσίδα. Μπορεί να παρατηρηθεί και πάλι ότι οι τιμές της παραμέτρου χ_{eff} που προκύπτουν για τα μίγματα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερικών αλυσίδων είναι



Σχήμα 3.3.2 Γραφική παράσταση της χ_{eff} παραμέτρου αλληλεπίδρασης με το κλάσμα όγκου των μονομερών τύπου Α για μίγματα (Γραμμή με τελείες) γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, (διακεκομμένη γραμμή) αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ, και (συμπαγής γραμμή) γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ. (τρίγωνο) $f=4$, (ανάποδο τρίγωνο) $f=8$, (ρόμβος) $f=12$. Όλες οι αλυσίδες περιέχουν 121 μονάδες. (Όλες οι γραμμές στα σχήματα είναι οδηγοί για τα μάτια μας).

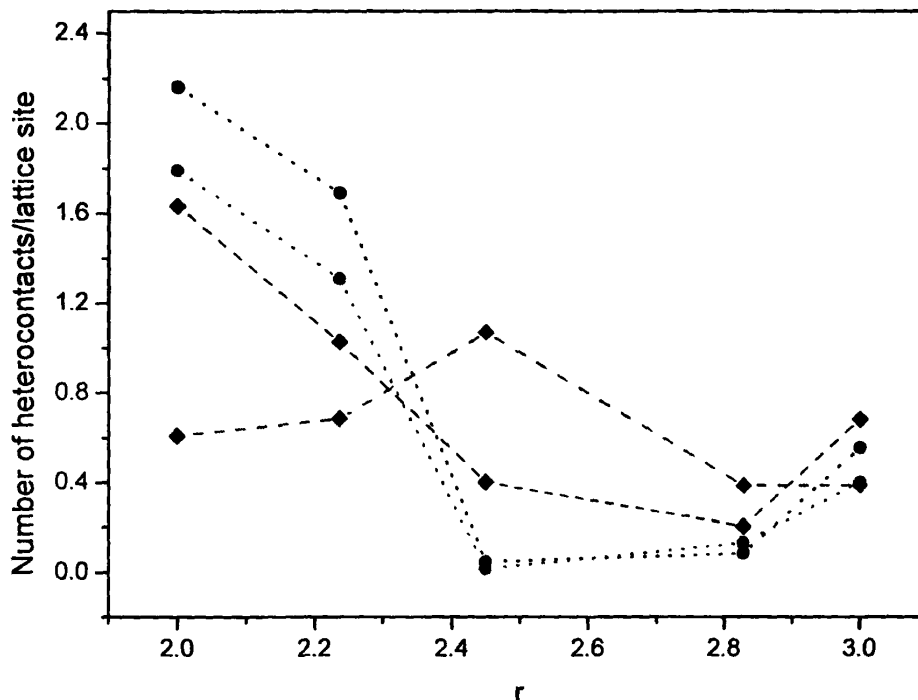
μεταξύ των τιμών που βρέθηκαν για τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων, όπως δηλαδή συμβαίνει και στην προηγούμενη περίπτωση στην οποία οι αλυσίδες αποτελούνται από 73 μονάδες η καθεμιά. Όμως, αν γίνει σύγκριση των τιμών της παραμέτρου χ_{eff} των μιγμάτων γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών (με τον αντίστοιχο αριθμό κλάδων για τις αστεροειδείς αλυσίδες) με αλυσίδες 73 και 121 μονάδων (σχήμα 3.3.3), είναι ολοφάνερο ότι η αύξηση του μοριακού βάρους οδηγεί σε μικρότερες τιμές χ_{eff} . Μια λεπτομερή εξήγηση των παραπάνω αποτελεσμάτων, όσον αφορά στην επίδραση της αρχιτεκτονικής και του μοριακού βάρους, μπορεί να δοθεί αν υπολογιστεί η κατανομή των ετεροεπαφών για κάθε απόσταση r_{AB} μεταξύ του διαφορετικού τύπου μονομερών Α και Β.



Σχήμα 3.3.3 Γραφική παράσταση της παραμέτρου χ_{eff} με το κλάσμα όγκου Φ_A για μίγματα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών. (Τρίγωνο) $f=4$, (ανάποδο τρίγωνο) $f=8$, (ρόμβος) $f=12$. (μαύρη γραμμή) μίγματα με 73 μονάδες σε κάθε αλυσίδα και (γκρι γραμμές) μίγματα με 121 μονάδες ανά αλυσίδα.

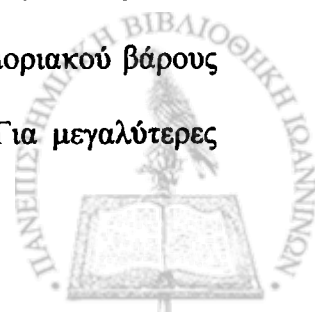


Στο σχήμα 3.3.4 παρουσιάζεται η κατανομή των ετεροεπαφών για συμμετρικά ως προς τη σύσταση μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών με 12 κλάδους για δύο διαφορετικά

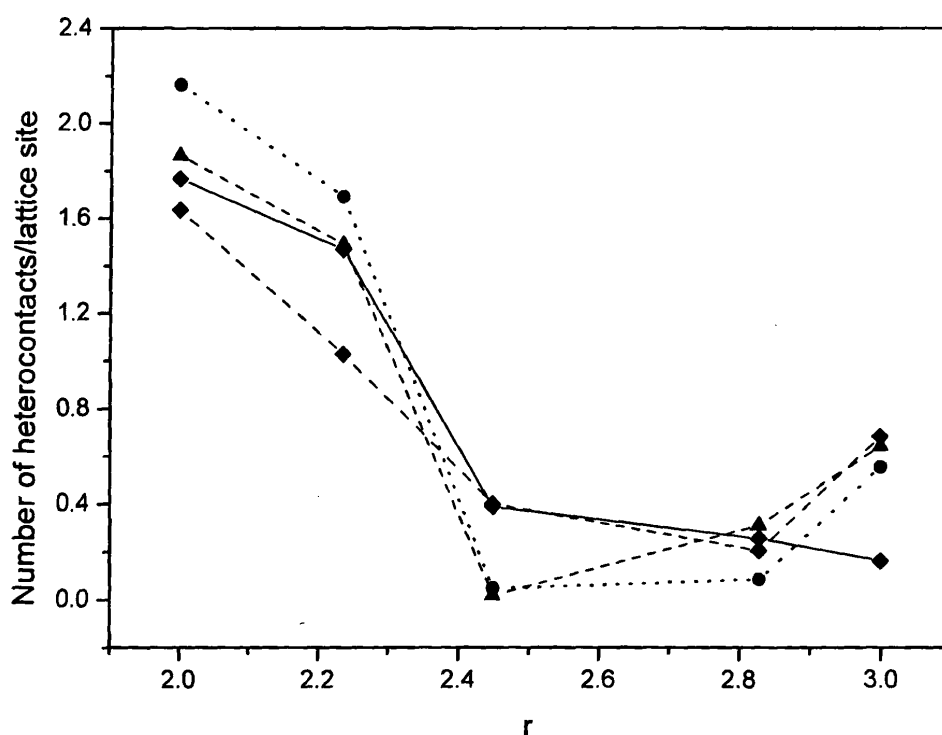


Σχήμα 3.3.4 Γραφική παράσταση του αριθμού των ετεροεπαφών ανά πλεγματική θέση (κατειλημμένες πλεγματικές θέσεις) ως συνάρτηση της απόστασης r_{AB} για μίγματα (γραμμή με τελείες) γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, (γραμμή με παύλες) αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών. (μαύρες γραμμές) μίγματα με 73 μονάδες ανά αλυσίδα και (γκρι γραμμές) μίγματα που περιέχουν 121 μονάδες.

μοριακά βάρη αλυσίδων που αντιστοιχούν σε μονάδες προσομοίωσης 73 και 121, ώστε να γίνει πιο κατανοητή η επίδραση του μοριακού βάρους στην παράμετρο χ_{eff} . Στα μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, είναι εμφανές ότι το μίγμα που έχει το μικρότερο μοριακό βάρος ($N=73$) έχει περισσότερες ετεροεπαφές σε μικρές αποστάσεις r σε σύγκριση με το μίγμα που έχει αλυσίδες με 121 μονάδες. Αυτό κυρίως οφείλεται στο γεγονός ότι οι αλυσίδες του μικρότερου μοριακού βάρους ($N=73$) μπορούν να διατρυπών η μια την άλλη ευκολότερα. Για μεγαλύτερες

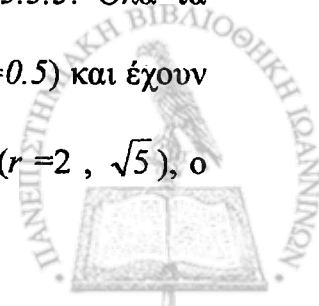


τιμές απόστασης r , παρατηρείται ότι οι διαφορές στον αριθμό των ετεροεπαφών είναι μικρές, επομένως, η κύρια διαφορά στην παράμετρο χ_{eff} προέρχεται από τον αριθμό των δραστικών ετεροεπαφών που αντιστοιχούν σε μικρές αποστάσεις r . Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στην περίπτωση του μίγματος αστεροειδώνA/αστεροειδώνB πολυμερών με 12 κλάδους. Επομένως, το χ_{eff} είναι μεγαλύτερο σε αλυσίδες μικρότερου μοριακού βάρους.



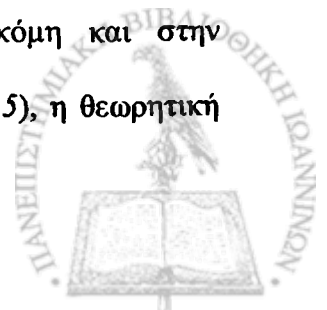
Σχήμα 3.3.5 Γραφική παράσταση του αριθμού των ετεροεπαφών ανά πλεγματική θέση (κατειλημμένες πλεγματικές θέσεις) ως συνάρτηση της απόστασης r_{AB} για μίγματα (γραμμή με τελείες) γραμμικώνA/γραμμικώνB, (γραμμή με πάλλες) αστεροειδών A/αστεροειδώνB και (γραμμή συμπαγής) γραμμικώνA/αστεροειδώνB πολυμερών. (τρίγωνο) $f=4$, (ρόμβος) $f=12$. Όλα τα μίγματα έχουν αλυσίδες με 73 μονάδες.

Η επίδραση της αρχιτεκτονικής της αλυσίδας στον αριθμό των ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο απεικονίζεται στο σχήμα 3.3.5. Όλα τα μίγματα του σχήματος είναι συμμετρικά ως προς τη σύσταση ($\Phi_A=0.5$) και έχουν αλυσίδες αποτελούμενες από 73 μονάδες. Για μικρές αποστάσεις ($r=2, \sqrt{5}$), ο



αριθμός των ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο είναι μεγαλύτερος σε μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ αλυσίδων και μικραίνει συνεχώς στα μίγματα με αστεροειδείς αλυσίδες, καθώς αυξάνει ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων. Για τις μεγαλύτερες αποστάσεις, η σειρά του αριθμού των ετεροεπαφών γίνεται αντίστροφη, με τα μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών να έχουν το μικρότερο αριθμό ετεροεπαφών σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών. Στο μίγμα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων με 12 κλάδους, ο αριθμός των ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο για $r = 2$, $\sqrt{5}$ βρίσκεται ανάμεσα σε εκείνους των μιγμάτων γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων με ίδιο αριθμό κλάδων αστεροειδών αλυσίδων, ενώ για απόσταση $r=3$ λαμβάνεται μια μικρότερη τιμή συγκρινόμενη ακόμη και με τα μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών. Επομένως, οι τιμές του χ_{eff} των μιγμάτων γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων είναι πιο κοντά σε εκείνες των μιγμάτων αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων με 12 κλάδους. Συμπερασματικά, όταν ο αριθμός των κλάδων αυξάνει, η μεγάλη πυκνότητα στο κέντρο (shielding effect) της αστεροειδούς αρχιτεκτονικής, μειώνει τον αριθμό των Α-Β ετεροεπαφών προστατεύοντας τις εσωτερικές μονάδες της αλυσίδας από τις μονάδες του άλλου τύπου, με τελικό αποτέλεσμα τη μείωση του χ_{eff} στα μίγματα των ετεροπολυμερών.

Μειώνοντας τη θερμοκρασία, οι δραστικές αλληλεπιδράσεις μεγαλώνουν και τα μίγματα πλησιάζουν στην καμπύλη ευστάθειας (spinodal). Για μίγματα που αποτελούνται από αλυσίδες του ίδιου μοριακού βάρους, μεγαλύτερες τιμές χ_{eff} σημαίνουν λιγότερο αναμίξιμα μίγματα. Παρόλα αυτά, ακόμη και στην περίπτωση συμμετρικών ως προς τη σύσταση μιγμάτων ($\Phi_A=0.5$), η θεωρητική



σχέση¹ $\chi_{eff} N=2$ δεν είναι ακριβή για να καθορίσει την καμπύλη ευστάθειας (spinodal curve).⁶⁶

Μια πιο ακριβή εκτίμηση για την καμπύλη ευστάθειας (spinodal) μπορεί να προκύψει με υπολογισμούς που βασίζονται στη χρήση της ολικής συνάρτησης σκέδασης των μιγμάτων. Η συνάρτηση αυτή δίνεται από τη σχέση⁹⁵

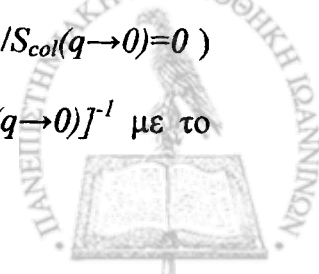
$$S_{col}(q) = 8L^{-3} \left\langle \left[\sum_i^L f_i \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}_i) \right]^2 + \left[\sum_i^L f_i \sin(\vec{q} \cdot \vec{R}_i) \right]^2 \right\rangle \quad (3.3.3)$$

όπου f_i είναι ένας συντελεστής που εκφράζει την κατάσταση κατάληψης των πλεγματικών θέσεων που βρίσκονται σε θέσεις που καθορίζονται από το διάνυσμα \vec{R}_i (συντεταγμένες των πλεγματικών θέσεων στο κουτί). Ο συντελεστής f_i δίνεται από τη σχέση $f_i = 2(1 - \Phi_A)$ αν η πλεγματική θέση i είναι κατειλημμένη από ένα μονομερές τύπου A, $f_i = -2 \Phi_A$ όταν η πλεγματική θέση i είναι κατειλημμένη από μονομερές τύπου B και $f_i = 0$ όταν είναι κενή ή μπλοκαρισμένη. Για συμμετρικά ως προς τη σύσταση μίγματα ($\Phi_A = \Phi_B$), οι παραπάνω συντελεστές παίρνουν τις τιμές που χρησιμοποιήθηκαν στο κεφάλαιο⁹⁵ 2, $f_i = 1, -1, 0$.

Για τον υπολογισμό της $S_{col}(q)$, πρέπει κανείς να λάβει υπόψιν για το κυματόνυσμα q τους ακόλουθους περιορισμούς που προκύπτουν από τις περιοδικές συνθήκες και το μέγεθος του κουτιού προσομοίωσης L . Έτσι, πρέπει

$$q_k = (2\pi / L)n_k, \quad k=x,y,z, \quad n_k=1,2,\dots \quad (3.3.4)$$

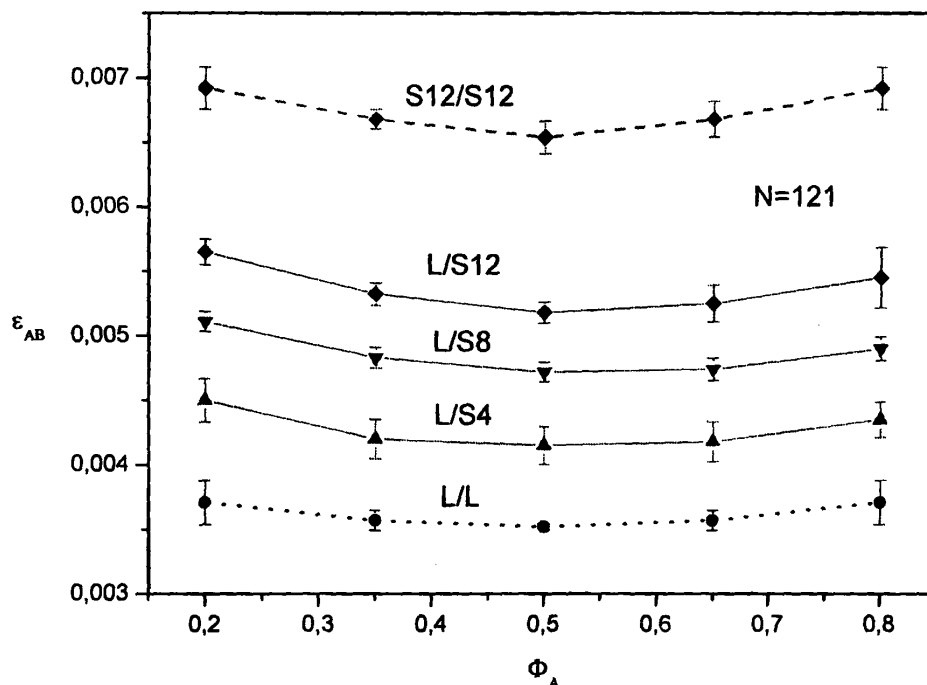
Σύμφωνα με την Random Phase Approximation (RPA),¹ το αντίστροφο της ολικής συνάρτησης σκέδασης $[S_{col}(\vec{q})]^{-1}$ στην ομογενή φάση του μίγματος μεταβάλλεται γραμμικά με το q^2 . Οι τιμές της $[S_{col}(q \rightarrow 0)]^{-1}$ στο $q \rightarrow 0$ είναι μικροί θετικοί αριθμοί. Τα σημεία της καμπύλης ευστάθειας (spinodal) ($1/S_{col}(q \rightarrow 0) = 0$) προσδιορίζονται από γραφικές παραστάσεις της ποσότητας $[S_{col}(q \rightarrow 0)]^{-1}$ με το



ϵ_{AB} , θεωρώντας γραμμική εξάρτηση της ολικής συνάρτησης σκέδασης με τη θερμοκρασία ($\epsilon_{AB} \sim 1/T$)

$$[S_{col}(\bar{q} \rightarrow 0)]^{-1} \sim \epsilon_{AB}. \quad (3.3.5)$$

Στο σχήμα 3.3.6 απεικονίζονται οι καμπύλες ευστάθειας (spinodal curves) μιγμάτων πολυμερών γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων αποτελούμενες από 121 μονάδες και ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων είναι ίσος με $f=4, 8$ και 12 για τα μίγματα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών, ενώ για τα αντίστοιχα μίγματα αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων ο αριθμός των κλάδων των αστεριών είναι $f=12$. Είναι φανερό ότι το μίγμα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών μπαίνει στην περιοχή μη αναμιξιμότητας πρώτο, καθώς η

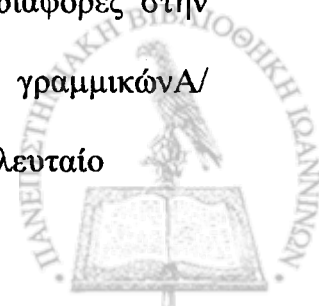


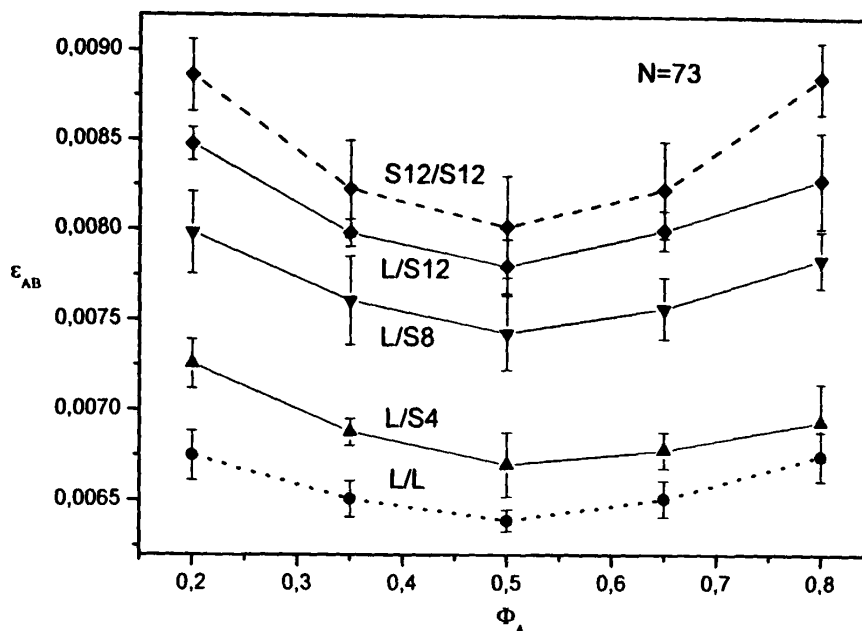
Σχήμα 3.3.6 Το διάγραμμα φάσης για μίγματα (γραμμή με τελείες) γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, (γραμμή με παύλες) αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ και (συμπαγής γραμμή) γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών. (τρίγωνο) $f=4$, (ανάποδο τρίγωνο) $f=8$, (ρόμβος) $f=12$. (μαύρες γραμμές) μίγματα με 73 μονάδες ανά αλυσίδα, (γκρι γραμμές) μίγματα με 121 μονάδες σε κάθε αλυσίδα.



θερμοκρασία μειώνεται. Το μίγμα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών με αστεροειδείς αλυσίδες 4 κλάδων και το ίδιο μοριακό βάρος αλυσίδας παραμένει αναμίξιμο σε αυτή τη θερμοκρασία, συμπέρασμα που είναι σε συμφωνία με πειραματικά⁸⁸ και θεωρητικά⁸⁹ αποτελέσματα. Καθώς μειώνεται η θερμοκρασία ακόμη περισσότερο, τα μίγματα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών είναι πιο αναμίξιμα όσο αυξάνει ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων εξαιτίας της προάσπισης του εσωτερικού της αλυσίδας (shielding effect) λόγω της αστεροειδούς αρχιτεκτονικής, η οποία έχει τελικά ως αποτέλεσμα την ελάττωση του αριθμού των ετερο-αλληλεπιδράσεων. Το μίγμα αστεροειδώνΑ/αστεροειδών Β αλυσίδων με 12 κλάδους είναι το πιο καλά αναμίξιμο μίγμα σε σύγκριση με το αντίστοιχο γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών, συμπέρασμα που είναι σε συμφωνία με προβλέψεις της αναλυτικής θεωρίας.⁸⁹

Στο σχήμα 3.3.7 απεικονίζονται οι καμπύλες ευστάθειας (spinodal lines) για τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών για τις κοντύτερες αλυσίδες, οι οποίες αποτελούνται από 73 μονάδες η καθεμιά. Συμπεραίνεται ότι ανεξάρτητα από το μοριακό βάρος, τα μίγματα των σχημάτων 3.3.6 και 3.3.7 παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά όσον αφορά στην επίδραση που έχει η αρχιτεκτονική της αλυσίδας σε αυτά. Παρόλα αυτά, η διακύμανση των καμπυλών ευστάθειας (spinodal curves) με τη σύσταση (κλάσμα όγκου των αλυσίδων τύπου Α και συνολικό $\Phi=0.5$) είναι πιο εμφανής στην περίπτωση των κοντύτερων αλυσίδων. Ακόμη, συγκρίνοντας τα δύο σχήματα (3.3.6 και 3.3.7), συμπεραίνει κανείς ότι η αύξηση του μοριακού βάρους έχει ως αποτέλεσμα μικρότερες διαφορές στην αναμιξιμότητα μεταξύ των μιγμάτων γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών. Το τελευταίο

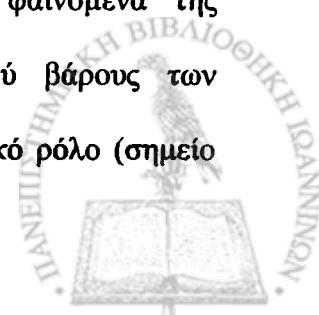




Σχήμα 3.3.7 Το διάγραμμα φάσης για μίγματα (γραμμή με τελείες) γραμμικώνA/γραμμικώνB, (γραμμή με παύλες) αστεροειδώνA/αστεροειδώνB και (συμπαγής γραμμή) γραμμικώνA/αστεροειδώνB πολυμερών. (τρίγωνο) $f=4$, (ανάποδο τρίγωνο) $f=8$, (ρόμβος) $f=12$. (μαύρες γραμμές) μίγματα με 73 μονάδες ανά αλυσίδα, (γκρι γραμμές) μίγματα με 121 μονάδες σε κάθε αλυσίδα.

συμπέρασμα είναι σε συμφωνία με πειραματικά⁸⁷ και θεωρητικά αποτελέσματα.⁸⁹

Αυξάνοντας σημαντικά το μοριακό βάρος των αλυσίδων οι μονομερικές μονάδες «ξεχνούν» την «καταγωγή» τους (δηλ. αν ανήκουν σε μια γραμμική ή αστεροειδή αλυσίδα) και η επίδραση της αρχιτεκτονικής μειώνεται. Απαιτούνται εκτεταμένες προσομοιώσεις για να προσδιορίσει κανείς το μοριακό βάρος για το οποίο οι καμπύλες ευστάθειας (spinodal curves) των μιγμάτων γραμμικώνA/γραμμικώνB, γραμμικώνA/αστεροειδώνB και αστεροειδώνA/αστεροειδώνB πολυμερών συμπίπτουν. Δηλαδή, να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος για το οποίο τα φαινόμενα της αρχιτεκτονικής είναι αμελητέα. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι σε μίγματα με αστεροειδείς αλυσίδες, ακόμη κι αν τα φαινόμενα της αρχιτεκτονικής εξασθενήσουν, λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους των αλυσίδων, το κέντρο του αστεριού συνεχίζει να παίζει σημαντικό ρόλο (σημείο



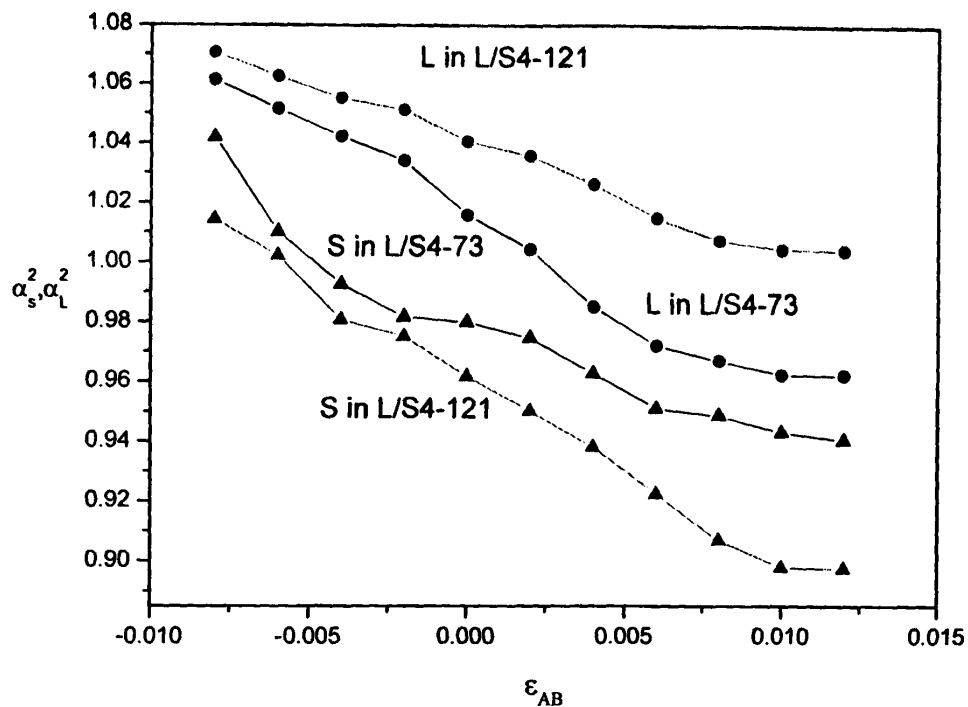
σύνδεσης δύο ή περισσότερων «γραμμικών» αλυσίδων) επηρεάζοντας σε σημαντικό βαθμό τις μακροσκοπικές ιδιότητες του μίγματος.

Οι τελευταίες ιδιότητες που μελετήθηκαν σε αυτό το κεφάλαιο είναι οι παράγοντες διόγκωσης α_L^2 και α_s^2 των ακτινών περιστροφής των γραμμικών και των αστεροειδών αλυσίδων σε δυαδικά μίγματα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών. Για γραμμικές αλυσίδες, ο παράγοντας διόγκωσης α_L^2 δίνεται από τη σχέση

$$\alpha_L^2 = \frac{\langle S_{linear}^2 \rangle}{\langle S_{linear,0}^2 \rangle} \quad (3.3.6)$$

όπου $\langle S_{linear}^2 \rangle$ είναι το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής των γραμμικών αλυσίδων σε ένα μίγμα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων και $\langle S_{linear,0}^2 \rangle$ είναι οι αδιατάρακτες διαστάσεις των γραμμικών αλυσίδων στο τήγμα. Για τις αστεροειδείς αλυσίδες, ο παράγοντας διόγκωσης α_s^2 ορίζεται με παρόμοιο τρόπο. Στο κεφάλαιο 2, μελετώντας συμμετρικά μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών, παρατηρήθηκε ότι οι αλυσίδες συρρικνώνονται σε κάποιο βαθμό όσο αυξάνονται οι απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονάδων διαφορετικού τύπου Α και Β. Αυτή η συρρίκνωση γίνεται πιο εμφανής όταν το μίγμα βρεθεί κοντά στην περιοχή που συμβαίνει ο διαχωρισμός φάσεων, όπου η ακτίνα περιστροφής παίρνει σχετικά μικρές τιμές (η αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται όταν υπάρχουν ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονάδων διαφορετικού τύπου Α και Β). Για τις γραμμικές αλυσίδες η μέγιστη συρρίκνωση ήταν περίπου 8%, ενώ για τις αστεροειδείς αλυσίδες αυτή ήταν μικρότερη ανάλογα με τον αριθμό των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων.⁹⁵ Τα αποτελέσματά μας για συμμετρικά ως προς τη σύσταση μίγματα

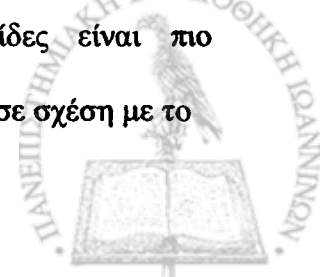


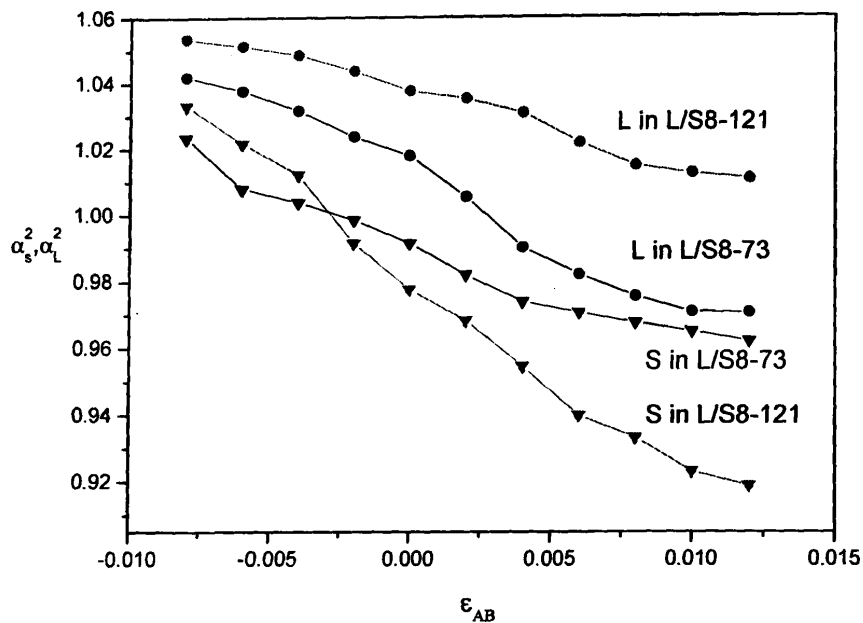


Σχήμα 3.3.8 Γραφική παράσταση του μέσου τετραγώνου των ακτινών περιστροφής γραμμικών (κύκλος) και αστεροειδών αλυσίδων με 4 κλάδους (Τρίγωνο) σε μίγματα γραμμικών/αστεροειδών αλυσίδων με την ενεργειακή παράμετρο αλληλεπίδρασης ϵ_{AB} . (Γκρι γραμμές) αλυσίδες με 121 μονάδες και (μαύρες γραμμές) αλυσίδες με 73 μονάδες σε κάθε αλυσίδα.

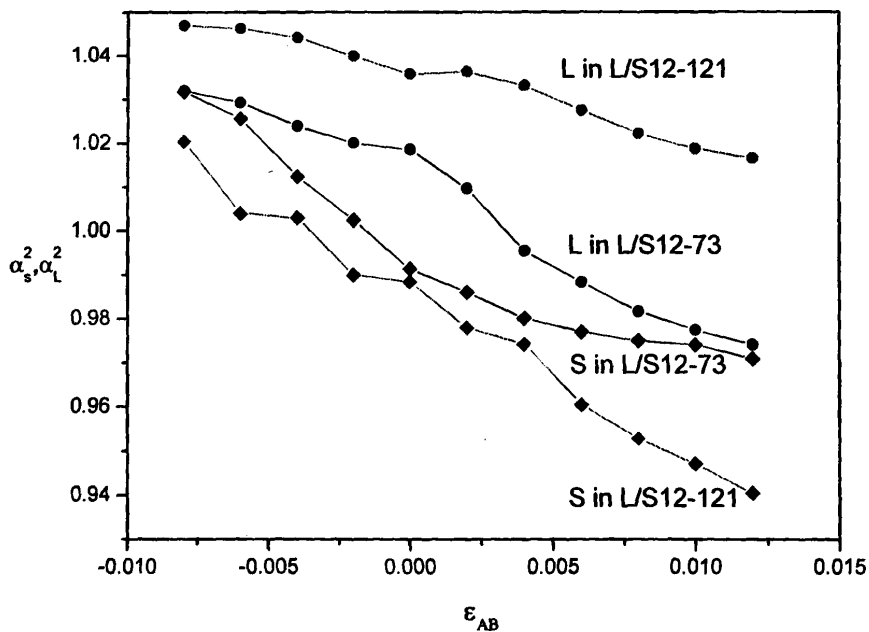
γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών ($\Phi_A = \Phi_B = 0.5$), με αστεροειδείς αλυσίδες αριθμού κλάδων 4, 8 και 12, παρουσιάζονται αντίστοιχα στα σχήματα 3.3.8, 3.3.9 και 3.3.10, όπου παρατηρείται η επίδραση στις πολυμερικές αλυσίδες όπως περιγράφηκε πιο πάνω για τα μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών.

Στην περίπτωση μας, καθώς τα μίγματα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών περιέχουν δύο τύπους αλυσίδων με ασυμμετρία αρχιτεκτονικής, η επίδραση της μείωσης της θερμοκρασίας στις διαστάσεις των αλυσίδων είναι διαφορετική για τις γραμμικές και τις αστεροειδείς αλυσίδες. Στα μίγματα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών, οι γραμμικές αλυσίδες είναι πιο διογκωμένες εξαιτίας των λιγότερων ετεροεπαφών που υπάρχουν σε σχέση με το





Σχήμα 3.3.9 Γραφική παράσταση του μέσου τετραγώνου των ακτινών περιστροφής γραμμικών (κύκλος) και αστεροειδών αλυσίδων με 8 κλάδους (Τρίγωνο) σε μίγματα γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών με την ενεργειακή παράμετρο αλληλεπίδρασης ϵ_{AB} . (Γκρι γραμμές) αλυσίδες με 121 μονάδες και (μαύρες γραμμές) αλυσίδες με 73 μονάδες σε κάθε αλυσίδα.

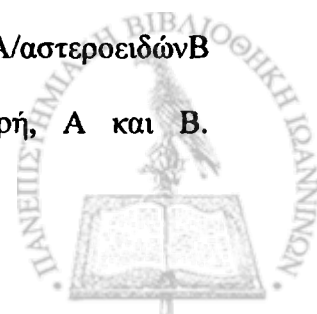


Σχήμα 3.3.10 Γραφική παράσταση του μέσου τετραγώνου των ακτινών περιστροφής γραμμικών (κύκλος) και αστεροειδών αλυσίδων με 12 κλάδους (Τρίγωνο) σε μίγματα γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών με την ενεργειακή παράμετρο αλληλεπίδρασης ϵ_{AB} . (Γκρι γραμμές) αλυσίδες με 121 μονάδες και (μαύρες γραμμές) αλυσίδες με 73 μονάδες σε κάθε αλυσίδα.

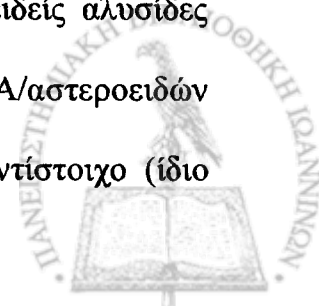
αντίστοιχο μίγμα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ με αλυσίδες του ίδιου μοριακού βάρους. Αντίθετα, σε ένα μίγμα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ, οι αστεροειδείς αλυσίδες συρρικνώνονται περισσότερο σε σχέση με τη συρρίκνωση που παρατηρείται σε ένα μίγμα αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών με αλυσίδες του ίδιου μοριακού βάρους και του ίδιου αριθμού κλάδων. Και σε αυτή την περίπτωση των μιγμάτων γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων, ο αριθμός των ετεροεπαφών μειώνεται, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μικρότερη συρρίκνωση στις αλυσίδες. Ακόμη, φαίνεται ότι η συρρίκνωση ή η διόγκωση είναι πιο εμφανής στην περίπτωση των αλυσίδων με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να τονιστεί και πάλι, ότι για μοντέλα προσομοίωσης με μεταβλητό μήκος δεσμού όπως είναι και το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού, οι παρατηρούμενες αλλαγές στις ακτίνες περιστροφής είναι πολύπλοκος συνδυασμός κοντινών και μακρινών αλληλεπιδράσεων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, για παράδειγμα, οι δεσμοί μεγάλου μήκους έχει βρεθεί ότι ευνοούνται με αποτέλεσμα να παρατηρείται μια επιπλέον διόγκωση στο μέγεθος των αλυσίδων.⁹² Στη μελέτη αυτή που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο αυτό, η πολυπλοκότητα αυτή είναι μεγαλύτερη, εξαιτίας της αρχιτεκτονικής ασυμμετρίας των αλυσίδων των μιγμάτων.

3.4 Επίλογος

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάστηκε η μελέτη των μικροσκοπικών παραμέτρων που ελέγχουν την αναμιξιμότητα σε μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών αποτελούμενα από διαφορετικού τύπου μονομερή, Α και Β.



Χρησιμοποιώντας το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού, κατέστη δυνατή η μελέτη μιγμάτων γραμμικώνΑ/αστεροειδώνB και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνB πολυμερών με αστεροειδείς αλυσίδες αποτελούμενες από 4, 8 και 12 κλάδους, καθώς και τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνB πολυμερών, έχοντας τον ίδιο αριθμό μονομερών όλες οι αλυσίδες τύπου A και B ίσο με 73 ή 121. Βρέθηκε ότι η παράμετρος αλληλεπίδρασης χ_{eff} μεταξύ διαφορετικού τύπου μονομερών A και B έχει μικρότερη τιμή στα μίγματα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνB πολυμερών του ίδιου μοριακού βάρους και μάλιστα τη μικρότερη για τα αντίστοιχα μίγματα αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνB πολυμερών με τον ίδιο αριθμό κλάδων. Αυξάνοντας το μοριακό βάρος των αλυσίδων, η παράμετρος αλληλεπίδρασης χ_{eff} μειώνεται για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν. Μειώνοντας τη θερμοκρασία, τα μίγματά πλησιάζουν στην καμπύλη ευστάθειας -(spinodal), και διαχωρίζονται σε δύο διαφορετικές φάσεις. Βρέθηκε ότι τα μίγματα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνB αλυσίδων είναι πιο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα γραμμικώνΑ/γραμμικώνB πολυμερών, σε συμφωνία με πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα. Αντίστοιχα, παρατηρήθηκε ότι τα μίγματα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνB πολυμερικών αλυσίδων είναι λιγότερο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα μίγματα αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνB πολυμερών, εύρημα που επίσης επιβεβαιώνεται από θεωρητικές μελέτες. Στα μίγματα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνB πολυμερών, οι γραμμικές αλυσίδες έχουν μεγαλύτερες διαστάσεις από τις γραμμικές αλυσίδες που παρατηρούνται στα αντίστοιχα μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνB πολυμερών, εξαιτίας του μικρότερου αριθμού ετεροεπαφών που υπάρχουν. Από την άλλη πλευρά, οι αστεροειδείς αλυσίδες παρουσιάζουν μεγαλύτερες διαστάσεις σε ένα μίγμα αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνB πολυμερών σε σχέση με εκείνες που παρατηρούνται στο αντίστοιχο (ίδιο



μοριακό βάρος και αριθμό κλάδων) μίγμα γραμμικώνΑ/αστεροειδώνB πολυμερικών αλυσίδων.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην παρατήρηση ότι οι αστεροειδείς πολυμερικοί κλάδοι, λόγω της δομής τους, έχουν μεγαλύτερο μέγεθος και συνεπώς μεγαλύτερη μάζα σε σύγκριση με τις γραμμικές αλυσίδες. Ως αποτέλεσμα, η μέτρηση του μέσου μοριακού βάρους με τη μέθοδο των υδρογλυκόλυσεων (ή άλλων μεθόδων που βασίζονται στην υδρόλυση) δίνει μεγαλύτερη τιμή σε σύγκριση με τη μέτρηση που γίνεται με τη μέθοδο των οσμωτικών πιέσεων. Η διαφορά αυτή είναι ανάλογη του αριθμού των κλάδων που υπάρχουν στο μίγμα. Έτσι, αν ο αριθμός των κλάδων είναι μικρός, η διαφορά θα είναι μικρή, ενώ αν είναι μεγάλος, η διαφορά θα είναι μεγάλη. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον προσδιορισμό του αριθμού των κλάδων σε μίγματα πολυμερών που περιλαμβάνουν γραμμικές και αστεροειδείς αλυσίδες.

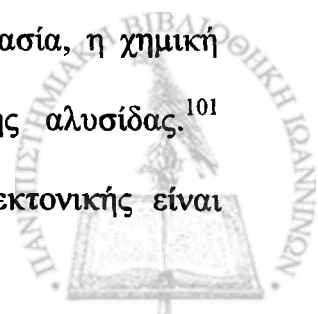


Κεφάλαιο 4

Προσομοιώσεις Monte Carlo Μιγμάτων Γραμμικών/Αστεροειδών κι Αστεροειδών/Αστεροειδών Πολυμερών με Χημικά Ίδια Μονομερή

4.1 Εισαγωγή

Τα μίγματα πολυμερών είναι πολύ σημαντικά στην επιστήμη των πολυμερών επειδή συνδυάζουν τις ιδιότητες των συστατικών τους. Με αυτό τον τρόπο, τα πολυμερικά μίγματα μπορεί να εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες κι έτσι να μπορούν τελικά να θεωρηθούν νέα υλικά που προέρχονται από τα συστατικά τους. Η αναμιξιμότητα των πολυμερικών μιγμάτων έχει παρατηρηθεί ότι εξαρτάται από πολλές παραμέτρους,¹ όπως είναι η θερμοκρασία, η χημική τους σύσταση, το μοριακό βάρος και η αρχιτεκτονική της αλυσίδας.¹⁰¹ Ειδικότερα, η επίδραση του μοριακού βάρους και της αρχιτεκτονικής είναι

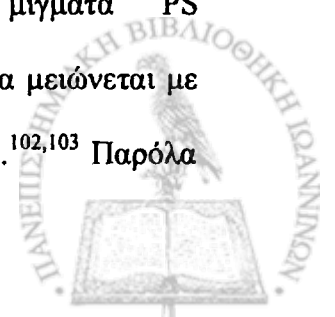


σημαντική σε μίγματα με χημικά ίδια μονομερή όπου η αλληλεπίδραση μεταξύ των δομικών μονάδων θεωρείται ότι είναι η ίδια, καθώς η σύσταση τους είναι η ίδια.^{97, 100,102-106.} Σε αυτά τα μίγματα με χημικά ίδια μονομερή, η ασυμμετρία των διαστάσεων των μακρομορίων και της αρχιτεκτονικής τους μπορεί να εκφραστεί από τις συνολικές θερμοδυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο μονάδων διαφορετικού τύπου μέσω της δραστηκής παραμέτρου αλληλεπίδρασης (effective interaction parameter) χ_{eff} .^{87,88,95}

Πειραματικά, υπάρχει εκτεταμένη βιβλιογραφία που σχετίζεται με μίγματα με χημικά ίδια μονομερή αποτελούμενα από γραμμικές και αστεροειδείς πολυμερικές αλυσίδες.^{56,90,99,100} Η παράμετρος χ_{eff} προκύπτει από την εξίσωση της Random Phase Approximation (RPA)

$$S = \frac{1}{S_{col}(q \rightarrow 0)} = \frac{1}{\Phi_A M_A} + \frac{1}{\Phi_B M_B} - 2\chi_{eff} \quad (4.1.1)$$

όπου S είναι η δεύτερη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας ως προς τα κλάσματα όγκου, $S_{col}(q)$ είναι η ολική συνάρτηση σκέδασης και Φ_A, M_A και Φ_B, M_B είναι το κλάσμα όγκου και το μοριακό βάρος των πολυμερών τύπου A και B αντίστοιχα. Όταν το S είναι θετικό, βρίσκεται κανείς στην περιοχή μιας ομογενούς φάσης. Το όριο $S=0$ (spinodal line) και η αρχή της περιοχής με S αρνητικό χαρακτηρίζουν την εμφάνιση μιας ασταθούς περιοχής και τελικά την εμφάνιση διαφορετικών φάσεων στο μίγμα. Η παράμετρος χ_{eff} εκφράζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων και μεγάλες θετικές τιμές αυτής της παραμέτρου σημαίνουν μεγαλύτερες απώσεις μεταξύ των διαφορετικών πολυμερών, κάνοντας την S μικρότερη πλησιάζοντας το όριο ευστάθειας $S \rightarrow 0$.¹⁷³ Επομένως, μεγαλύτερες τιμές S σημαίνουν πιο αναμίξιμα μίγματα. Για μίγματα PS αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων έχει βρεθεί ότι η αναμιξιμότητα μειώνεται με την αύξηση του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων.^{102,103} Παρόλα



αυτά, σε μίγματα με χημικά ίδια μονομερή αστεροειδών/γραμμικών⁹⁸ αλυσίδων PB, καθώς και σε μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών¹⁰⁴ αλυσίδων με την ίδια χημική σύσταση έχει παρατηρηθεί μια διαφορετική συμπεριφορά. Δηλαδή, η αναμιξιμότητα των μιγμάτων εξαρτάται μη μονότονα από την αύξηση του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων από 4 σε 12.⁹⁸ Η εξάρτηση της αναμιξιμότητας από το κλάσμα όγκου των αστεροειδών αλυσίδων αποτέλεσε επίσης αντικείμενο πειραματικής μελέτης. Για μίγματα PB αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων, παρατηρήθηκε ότι η αναμιξιμότητα των μιγμάτων αυξάνει με την αύξηση του κλάσματος όγκου των αστεροειδών αλυσίδων στο μίγμα.¹⁷¹ Η συμπεριφορά των αντίστοιχων μιγμάτων PS, ωστόσο, έρχεται σε αντίθεση με μια τέτοια συμπεριφορά,¹⁰³ δείχνοντας ότι η αναμιξιμότητα αυξάνεται καθώς το κλάσμα όγκου των αστεροειδών αλυσίδων αυξάνεται.

Η θεωρία^{97,105} προβλέπει τα κριτήρια σταθερότητας για μίγματα αστεροειδών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων με χημικά ίδια μονομερή. Για μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων με ίδιο αριθμό κλάδων και συμμετρικές ή ασύμμετρες αλυσίδες, έχει αποδειχθεί ότι η αναμιξιμότητα μειώνεται μονότονα με την αύξηση του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων. Ακόμη, σε μίγματα αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων έχει βρεθεί ότι η αναμιξιμότητα αυξάνεται με την αύξηση του κλάσματος όγκου των αστεροειδών αλυσίδων.

Η επίδραση της αρχιτεκτονικής της αλυσίδας σε μίγματα με χημικά ίδια μονομερή μπορεί να μελετηθεί με κατάλληλες προσομοιώσεις Monte Carlo. Στη μελέτη που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο αυτό, έχουν πραγματοποιηθεί κυρίως προσομοιώσεις για μίγματα με χημικά ίδια μονομερή αστεροειδών/γραμμικών κι



αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων χρησιμοποιώντας το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού.^{16,56,90-94} Έχει θεωρηθεί μια μεγάλη ποικιλία από μοριακά βάρη και κλάσματα όγκου των συστατικών των μιγμάτων, όπως επίσης κι αστεροειδείς αλυσίδες με διαφορετικό αριθμό κλάδων. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε το απλό κυβικό πλέγμα και το συνολικό κλάσμα όγκου των δύο συστατικών είναι $\Phi=0.5$. Η τιμή αυτή του συνολικού κλάσματος όγκου αντιστοιχεί σε πολύ πυκνά πολυμερικά μίγματα για αυτόν τον αλγόριθμο, όπως και στις μελέτες που παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια.^{16,56} Καθώς η παράμετρος αλληλεπίδρασης για τα μίγματα με χημικά ίδια μονομερή παίρνει πολύ μικρές τιμές ($\sim 10^{-4}$), όπως προβλέπει η θεωρία κι έχει δεχθεί πειραματικά για τέτοια μίγματα, ο υπολογισμός της με εξαγωγή της τιμής της στο $q \rightarrow 0$ χρησιμοποιώντας την ολική συνάρτηση σκέδασης $S_{col}(q)$ είναι δύσκολος στην προσομοίωση. Γι' αυτόν το λόγο υπολογίζεται ο μέσος αριθμός ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο, ο οποίος είναι πιο ενδεικτικός και εκφράζει άμεσα την αναμιξιμότητα των δύο συστατικών του μίγματος. Όταν αυτός ο αριθμός είναι μεγάλος, οι Α και Β μονάδες που ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες βρίσκονται πιο κοντά στο χώρο αυξάνοντας έτσι την αναμιξιμότητα. Αντιθέτως, όταν ο αριθμός των ετεροεπαφών ανά κατειλημμένο πλεγματικό σημείο είναι μικρός, τότε οι μονάδες Α και Β των δύο διαφορετικών συστατικών βρίσκονται πιο μακριά στο χώρο με αποτέλεσμα το μίγμα να είναι λιγότερο αναμιξιμο. Η σύγκριση της αναμιξιμότητας των διαφόρων μιγμάτων είναι, επομένως, πιο εύκολη και η σύγκριση με άλλες θεωρίες και πειράματα είναι εφικτή.



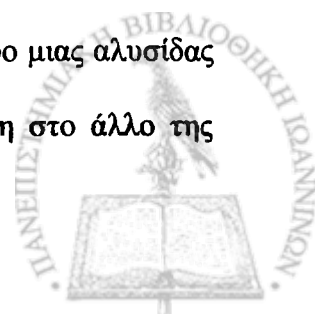
4.2 Μέθοδος Προσομοίωσης

Η μελέτη πραγματοποιείται με χρήση του Μοντέλου Διακύμανσης Δεσμού σε ένα απλό κυβικό πλέγμα μήκους L με περιοδικές συνθήκες. Τα μίγματα που μελετώνται είναι γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων, ενώ στα μίγματα με αστεροειδείς αλυσίδες ο αριθμός των κλάδων f μπορεί να μεταβάλλεται παίρνοντας τις τιμές 4, 6, 8 και 12. Καθώς η μελέτη που παρουσιάζεται σε αυτό το κεφάλαιο αφορά μόνο μίγματα με χημικά ίδια μονομερή, ο καθορισμός των συστατικών ως τύπου Α και Β γίνεται μόνο για τη διάκριση των αλυσίδων ως προς την αρχιτεκτονική ή το μοριακό βάρος σε κάθε μίγμα. Μέσα στο κουτί προσομοίωσης τοποθετούνται n_A και n_B αλυσίδες, οι οποίες περιέχουν M_A και M_B μονάδες αντίστοιχα. Κάθε μονάδα μπλοκάρει τις υπόλοιπες 26 πλεγματικές θέσεις στον μοναδιαίο κύβο, ο οποίος έχει ως κέντρο τη θέση της μονάδας. Έτσι, το μοντέλο είναι σε συμφωνία με τον περιορισμό που προκύπτει για τα SAW πολυμερή. Αυτή η SAW συνθήκη είναι ισοδύναμη με εκείνη που έχει προταθεί από τον Carmesin και του συνεργάτες του.⁵⁶ Οι δεσμοί μεταξύ των μονάδων μπορεί να έχουν μήκος που κυμαίνεται από 2 έως $\sqrt{10}$, ενώ δεσμοί του τύπου $(\pm 2, \pm 2, 0)$ αποκλείονται, ώστε να αποφευχθεί το σταύρωμα (μπλέξιμο) των δεσμών κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Το μήκος του κουτιού L πρέπει να είναι τόσο μεγάλο ώστε να εξασφαλίζεται ότι ο αριθμός των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφορετικών αντιγράφων των ίδιων αλυσίδων να είναι αμελητέος. Συνήθως, για το μήκος του κουτιού L ισχύει η σχέση $L \geq 2R_{\text{gcm}}^2 + 5\lambda$ όπου R_{gcm}^2 είναι η αδιατάρακτη μέση τετραγωνική απόσταση μεταξύ των άκρων της γραμμικής ή της αστεροειδούς αλυσίδας. λ είναι η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγωνικού μήκους των δεσμών ($\lambda=2.72$). Ο αριθμός των αλυσίδων n_A και n_B



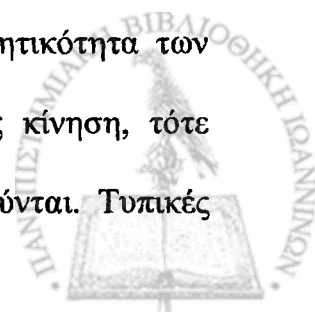
καθορίζεται από τον αριθμό των συνολικών μονάδων τύπου A και B που επιθυμεί κανείς για το μίγμα και το συνολικό κλάσμα όγκου δίνεται από τη σχέση $\Phi = 8(n_A M_A + n_B M_B) / L^3 = 0.5$, το οποίο αντιστοιχεί σε πυκνά μίγματα για αυτόν τον αλγόριθμο. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ μη γειτονικών μονάδων θεωρούνται σύμφωνα με το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού που προτείνεται από τον Wittkor και τους συνεργάτες του.¹⁶² Αυτές οι αλληλεπιδράσεις θα θεωρούνται ως επαφές στα μίγματα που μελετώνται εν συνεχεία και μπορούν να έχουν διαφορετικούς προσανατολισμούς μεταξύ των μονομερικών κύβων που θεωρούνται στο Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Το μοντέλο, επίσης, θεωρεί διαφορετικές ενέργειες δεσμών, οι οποίες εξαρτώνται από το διάνυσμα δεσμού.⁹³ Οι ενέργειες των αλληλεπιδράσεων εκφράζονται από τρεις ενεργειακές παραμέτρους μεταξύ των μονάδων A-A, B-B και A-B αντίστοιχα, οι οποίες είναι $\epsilon'_{AA} / k_B T$, $\epsilon'_{BB} / k_B T$ και $\epsilon'_{AB} / k_B T$. Στη μελέτη που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο αυτό, η οποία αφορά στα μίγματα με χημικά ίδια μονομερή, οι τρεις αυτές ενεργειακές παράμετροι είναι ίσες και αντιπροσωπεύονται από μια και μοναδική τιμή ϵ . Στην πλειονότητα των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης έχουν χρησιμοποιηθεί SAW αλυσίδες ($\epsilon=0$) για τη μελέτη των μιγμάτων με χημικά ίδια μονομερή. Για την εξάρτηση της αναμιξιμότητας με τη θερμοκρασία και τη σύγκριση με τα θεωρητικά αποτελέσματα, έχουν θεωρηθεί επιπλέον θετικές τιμές της παραμέτρου ϵ (απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονάδων), ήτοι $\epsilon=0.001, 0.0015, 0.002, 0.0025$ και 0.003 .

Στα μίγματα γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων, οι διαμορφώσεις των αλυσίδων προκύπτουν από τη χρήση κινήσεων ερπυσμού (slithering snake, reptation), σύμφωνα με την οποία από ένα τυχαία επιλεγμένο άκρο μιας αλυσίδας αφαιρείται μία μονάδα της και προσθίεται σε μια τυχαία θέση στο άλλο της



άκρο. Αν το κριτήριο SAW πληρείται, η νέα διαμόρφωση γίνεται δεκτή ή όχι από τη σύγκριση της ενέργειας που προκύπτει για τη νέα διαμόρφωση μετά την πραγματοποίηση της κίνησης και της παλιάς ενέργειας του συστήματος σύμφωνα με το κριτήριο του Metropolis. Τυπικές τροχιές για μίγματα γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων αποτελούνται από 10^7 βήματα για την ισορροπία του συστήματος. Ο ίδιος αριθμός βημάτων ακολουθεί για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων.

Στις περιπτώσεις των μιγμάτων αστεροειδών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων, είναι δύσκολο να προσεγγίσει κανείς τη μεγάλη πυκνότητα που αντιστοιχεί σε συνολικό κλάσμα όγκου $\Phi=0.5$. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό, οι αρχικές διαμορφώσεις για τις αστεροειδείς αλυσίδες έχουν παραχθεί με τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2. Στα μίγματα αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων, οι γραμμικές αλυσίδες τοποθετούνται με την ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε για τις αστεροειδείς αλυσίδες. Η ισορροπία μπορεί να επιτευχθεί από αυτές τις αρχικές διαμορφώσεις με στοιχειώδης κίνηση των μονάδων των αλυσίδων από την ομάδα διανυσμάτων $(\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1)$. Όταν μία κίνηση μιας μονάδας πραγματοποιηθεί σύμφωνα με αυτά τα διανύσματα, γίνεται αρχικά έλεγχος του μήκους των δεσμών, ώστε αυτά να συμφωνούν με τους περιορισμούς που ισχύουν στο Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Η απόσταση δεσμού μεταξύ της κεντρικής μονάδας του αστεριού και των πρώτων γειτόνων της επιτρέπεται να παίρνει την τιμή 4 αντί για $\sqrt{10}$, η οποία ισχύει για τους δεσμούς μεταξύ όλων των υπολοίπων μονάδων στις αλυσίδες, με σκοπό να αυξηθεί η κινητικότητα των αστεροειδών αλυσίδων. Όταν πραγματοποιηθεί μια στοιχειώδης κίνηση, τότε αυτή γίνεται δεκτή αν τα κριτήρια SAW και Metropolis πληρούνται. Τυπικές



τροχιές για αυτά τα μίγματα αποτελούνται από 10^7 βήματα για την κατάσταση ισορροπίας, ακολουθούμενα από τον ίδιο αριθμό βημάτων για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων. Έχει επιβεβαιωθεί ότι αυτός ο αριθμός βημάτων δίνει έναν σταθερό λόγο αποδεκτών κινήσεων για όλες τις περιπτώσεις. Αποθηκεύονται οι συντεταγμένες της τροχιάς κάθε 10^3 διαμορφώσεις για όλα τα μίγματα που μελετώνται και υπολογίζονται οι μέσες τιμές των ιδιοτήτων από τα λαμβανόμενα δείγματα της προσομοίωσης.

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται για λόγους σύγκρισης και αποτελέσματα της αναλυτικής θεωρίας μέσω της δεύτερης παραγώγου της ελεύθερης ενέργειας S , τα οποία προκύπτουν από την αναφορά [97]. Το αναλυτικό μοντέλο θεωρεί γκαουσιανές αλυσίδες με απωστικές αλληλεπιδράσεις εξαιρούμενου όγκου (excluded volume) μεταξύ δομικών μονάδων που ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες $u > 0$. Χρησιμοποιώντας μια Χαμιλτονιανή τύπου Edwards, η συνάρτηση επιμερισμού και η ελεύθερη ενέργεια του μίγματος προκύπτουν από την άθροιση μιας σειράς από διαγράμματα ενός βρόγχου σε οποιαδήποτε διάσταση d . Η δεύτερη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας ως προς τα κλάσματα όγκου των συστατικών προκύπτει για μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών κι αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων για τιμή $u = u^* = 1/16$ και για $d = 3$.



4.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

4.3.1 Μέσος Αριθμός Ετεροεπαφών ανά Πλεγματοειδές Σημείο και η Δεύτερη Παράγωγος S της Ελεύθερης Ενέργειας.

Για τα μίγματα που μελετήθηκαν στο κεφάλαιο αυτό, η πρώτη ιδιότητα που υπολογίστηκε είναι ο μέσος αριθμός ετεροεπαφών ανά πλεγματοειδές σημείο

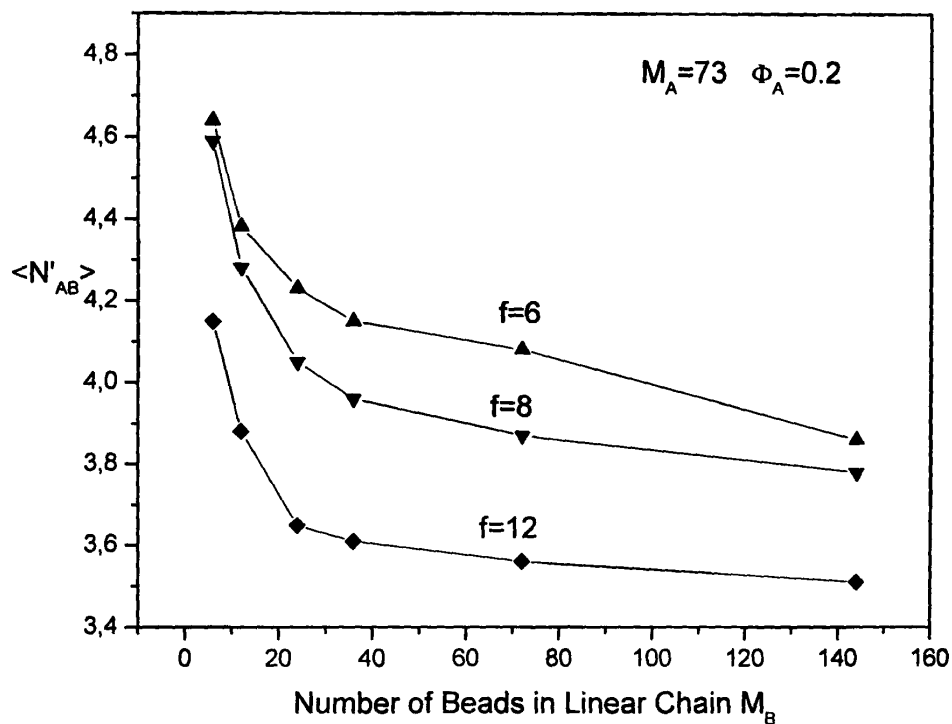
$$\langle N'_{AB} \rangle = \frac{\langle N_{AB} \rangle}{N\Phi_A\Phi_B} \quad (4.3.1)$$

όπου N είναι ο συνολικός αριθμός των κατειλημμένων πλεγματοειδών θέσεων και Φ_A, Φ_B είναι τα κλάσματα όγκου των συστατικών A και B αντίστοιχα. Η χρήση του όρου «ετεροεπαφές» αφορά στον αριθμό των επαφών N_{AB} που προκύπτουν μεταξύ των διαφορετικών μονάδων A και B για αποστάσεις από 2 έως $\sqrt{10}$. Η ιδιότητα $\langle N'_{AB} \rangle$ είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα κι εκφράζει την εγγύς αναμιξιμότητα μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων. Όταν το $\langle N'_{AB} \rangle$ είναι μεγαλύτερο, τα συστατικά των μιγμάτων είναι πιο αναμίξιμα, καθώς αυτά επιτρέπεται να βρίσκονται πιο κοντά.

4.3.1.1 Μίγματα Αστεροειδών/Γραμμικών Αλυσίδων

Η εξάρτηση της αναμιξιμότητας από το μοριακό βάρος των γραμμικών αλυσίδων σε μίγματα αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων παρουσιάζεται στο σχήμα 4.3.1.1.1. Οι αστεροειδείς αλυσίδες του μίγματος περιέχουν 73 μονάδες ανά αλυσίδα, ενώ το μήκος των γραμμικών αλυσίδων μεταβάλλεται από 6 έως 144 μονάδες. Η ποσότητα των αστεροειδών αλυσίδων των υπό μελέτη μιγμάτων είναι σταθερή και αντιστοιχεί σε κλάσμα όγκου $\Phi_A=0.2$. Σημειώνεται ότι η τιμή αυτή χρησιμοποιείται συνήθως σε πειραματικές μελέτες. Ακόμη, έχουν θεωρηθεί μίγματα με αστεροειδείς αλυσίδες με διαφορετικό αριθμό κλάδων, $f=6, 8$ και 12 .

Από τα αποτελέσματα του σχήματος 4.3.1.1 παρατηρείται ότι καθώς αυξάνει το μοριακό βάρος των γραμμικών αλυσίδων των συστατικών των μιγμάτων, η αναμιξιμότητα μεταξύ των γραμμικών και των αστεροειδών αλυσίδων μειώνεται. Αυτή η εξάρτηση είναι πιο έντονη όταν το μοριακό βάρος των γραμμικών αλυσίδων είναι ίσο ή μικρότερο από το αντίστοιχο μοριακό βάρος του κλάδου των αστεροειδών αλυσίδων. Αυτό συμβαίνει επειδή η κοντή γραμμική αλυσίδα

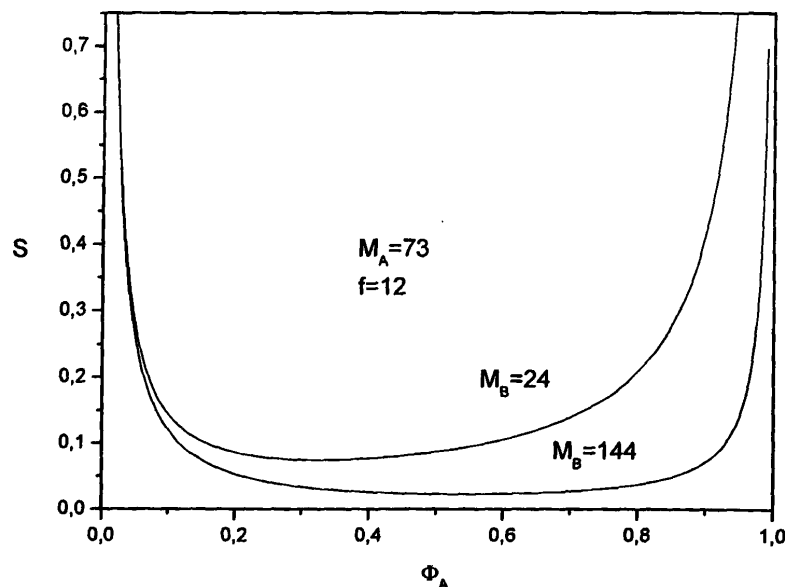


Σχήμα 4.3.1.1 Ο μέσος αριθμός ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο ως συνάρτηση του μοριακού βάρους M_B των γραμμικών αλυσίδων για διαφορετικά μίγματα αστεροειδών Α/γραμμικών Β πολυμερών. $\epsilon=0$.

με μήκος μικρότερο από τον κλάδο του αστεριού μπορεί να εισχωρήσει ευκολότερα στο εσωτερικό της αστεροειδούς αλυσίδας. Αυξάνοντας το μοριακό βάρος της γραμμικής αλυσίδας, ένα μέρος της μένει έξω από το αστεροειδές μακρομόριο, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση στον αριθμό των ετεροεπαφών μεταξύ των γραμμικών και των αστεροειδών αλυσίδων. Έτσι, η



αναμιξιμότητα του μίγματος μειώνεται. Μεγαλύτερη αύξηση του μήκους των γραμμικών αλυσίδων από 30 σε 144 μονάδες, έχει μικρότερη επίπτωση στην αναμιξιμότητα του μίγματος, καθώς οι μονάδες των γραμμικών αλυσίδων βρίσκονται μακριά από τις αστεροειδείς μονάδες. Ειδικότερα, παρατηρείται ότι η αύξηση του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων οδηγεί σε μια πιο μικρή εξάρτηση της αναμιξιμότητας των μιγμάτων με το μοριακό βάρος των γραμμικών αλυσίδων, εξαιτίας του μικρότερου μήκους κλάδου και του μικρότερου μεγέθους που έχουν οι αστεροειδείς αλυσίδες με μεγαλύτερο αριθμό κλάδων. Τα τελευταία συμπεράσματα επιβεβαιώνει κι ο υπολογισμός της ελεύθερης ενέργειας S , ο οποίος προκύπτει από αναλυτικούς υπολογισμούς⁹⁷ για δύο διαφορετικά μίγματα αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων με μοριακά βάρη 24 και 144. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο σχήμα 4.3.1.1.2. Για το μίγμα που περιέχει γραμμικές αλυσίδες με μικρότερο μοριακό βάρος, παρατηρείται ότι η S βρίσκεται υψηλότερα από το αντίστοιχο μίγμα με γραμμικές αλυσίδες μοριακού

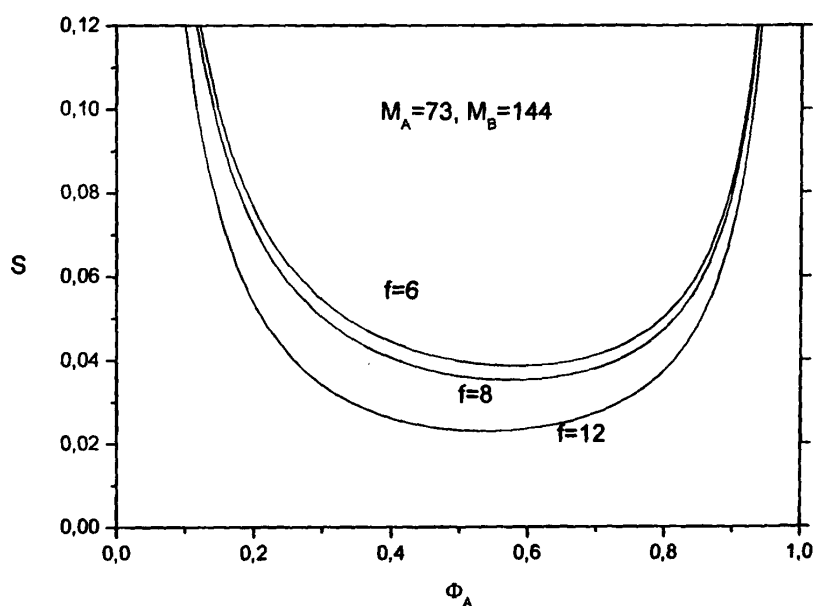


Σχήμα 4.3.1.1.2 Η δεύτερη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας S για διαφορετικά μίγματα αστεροειδών A /γραμμικών B πολυμερών. $u = 1/16$.



βάρους $M_B=144$. Επομένως, το μίγμα με γραμμικές αλυσίδες μοριακού βάρους $M_B=24$ είναι πιο αναμιξιμο από το αντίστοιχο μίγμα με μοριακό βάρος γραμμικών αλυσίδων $M_B=144$.

Η επίδραση του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων σε μίγματα αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων είναι, επίσης, φανερή στο σχήμα 4.3.1.1.1. Βρέθηκε ότι η αύξηση του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων έχει ως αποτέλεσμα την γραμμική μείωση του αριθμού των ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο με αποτέλεσμα λιγότερο αναμιξιμα μίγματα. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της αύξησης του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων που οδηγεί σε πιο συμπαγή μακρομόρια με κοντό μήκος κλάδου με αποτέλεσμα η διείσδυση των γραμμικών αλυσίδων μέσα στις αστεροειδείς να είναι πιο δύσκολη κι έτσι να μειώνεται ο αριθμός των ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο. Τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι ο αριθμός των ετεροεπαφών παρουσιάζει γραμμική συμπεριφορά ως συνάρτηση του αριθμού

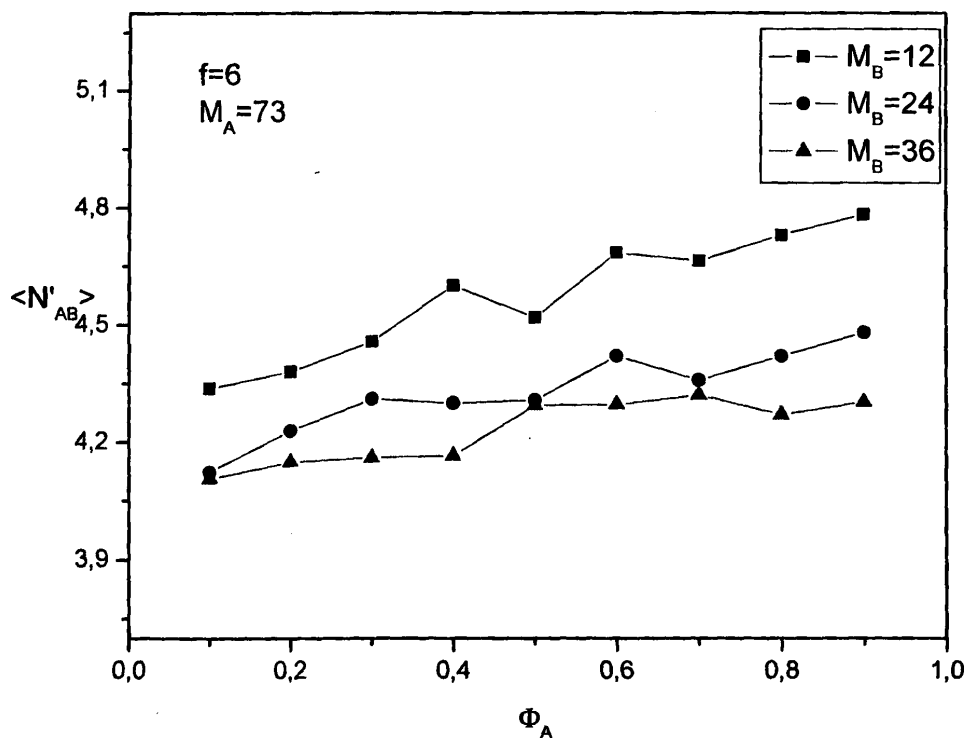


Σχήμα 4.3.1.1.3 Δεύτερη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας S για διαφορετικά μίγματα αστεροειδών A /γραμμικών B πολυμερών. $u = 1/16$.



των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων. Αυτή η μονότονη αύξηση με την αύξηση του αριθμού των κλάδων έχει παρατηρηθεί πειραματικά σε μίγματα PS,^{102,103} ενώ δεν επιβεβαιώνεται από μελέτες που έχουν γίνει σε μίγματα PB.⁹⁸ Η δεύτερη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας S που προέκυψε μέσω της αναλυτικής θεωρίας⁹⁷ και παρουσιάζεται στο σχήμα 4.3.1.1.3 επιβεβαιώνει τα τελευταία συμπεράσματα της προσομοίωσης. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι η αύξηση του αριθμού των κλάδων f των αστεροειδών αλυσίδων έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της αναμιξιμότητας των μιγμάτων.

Στο σχήμα 4.3.1.1.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μέσου αριθμού των ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου των αστεροειδών αλυσίδων Φ_A σε μίγματα αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων. Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για τρία (3) διαφορετικά μοριακά βάρη



Σχήμα 4.3.1.1.4 Μέσος αριθμός ετεροεπαφών ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου των αστεροειδών αλυσίδων Φ_A για διαφορετικά μίγματα αστεροειδών/γραμμικών B πολυμερών. $\epsilon=0$.

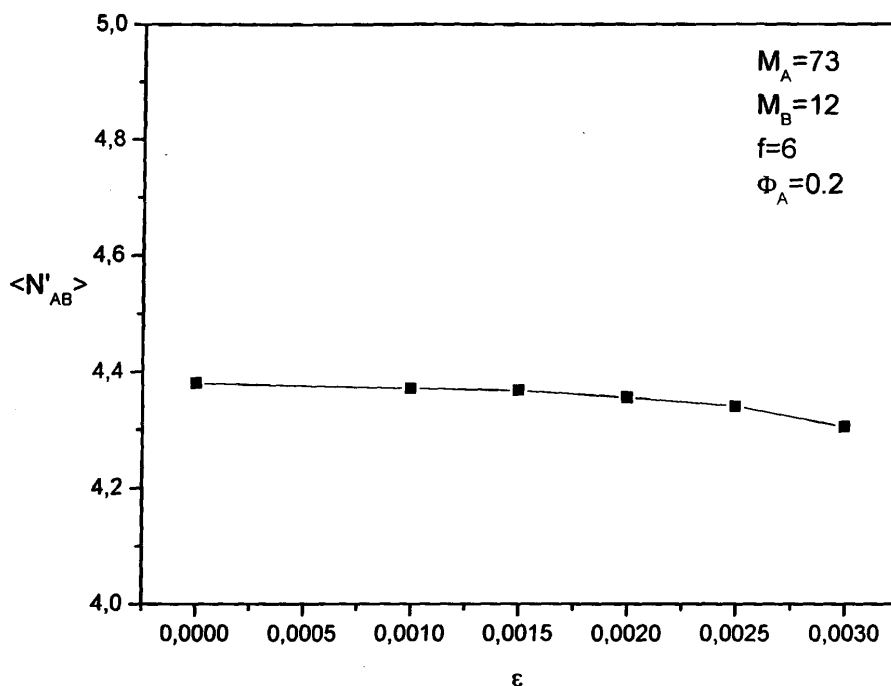


γραμμικών αλυσίδων, ήτοι οι γραμμικές αλυσίδες περιέχουν 12, 24 και 36 μονάδες η καθεμιά. Σε όλα τα μίγματα που μελετήθηκαν στις περιπτώσεις του σχήματος 4.3.1.1.4, οι αστεροειδείς αλυσίδες αποτελούνται από 73 μονάδες και 6 κλάδους. Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του κλάσματος όγκου των αστεροειδών αλυσίδων στα μίγματα οδηγεί στην αύξηση της αναμιξιμότητας των συστατικών για όλα τα μοριακά βάρη γραμμικών αλυσίδων που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις μας. Η αύξηση μάλιστα είναι σημαντική κι έχει επιβεβαιωθεί θεωρητικά⁹⁷ και πειραματικά^{98,103}. Επιπλέον, η αναμιξιμότητα είναι μεγαλύτερη πάντα όταν το μοριακό βάρος των γραμμικών αλυσίδων είναι μικρότερο, συμπέρασμα που επαληθεύεται από τα αποτελέσματα των σχημάτων 4.3.1.1.1 και 4.3.1.1.2 που έχουν ήδη σχολιαστεί λεπτομερώς. Η εξήγηση που μπορεί κανείς να δώσει είναι ότι οι γραμμικές αλυσίδες με δύο ελεύθερα άκρα μπορούν να εισχωρούν καλύτερα σε σχέση με ένα αστεροειδές μακρομόριο, καθώς αυξάνει ο αριθμός των αστεροειδών αλυσίδων, λόγω των μεγαλύτερων διαστάσεων που έχει το γραμμικό μόριο. Έτσι, η αναμιξιμότητα αυξάνεται με την αύξηση του κλάσματος όγκου των αστεροειδών πολυμερών στο μίγμα. Επιπλέον, όσο αυξάνει το μήκος των γραμμικών αλυσίδων, πολλές από τις μονάδες που ανήκουν σε γραμμικές αλυσίδες βρίσκονται μακριά από τις αστεροειδείς αλυσίδες. Έτσι, ο αριθμός των ετεροεπαφών και η αναμιξιμότητα του μίγματος μειώνεται. Η οριακή συμπεριφορά για τον αριθμό των ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο όταν $\Phi_A \rightarrow 0$ ή $\Phi_A \rightarrow 1$ αναμένεται να είναι συναφής με αυτή που προβλέπει η θεωρία (σχήμα 4.3.1.1.2), καθώς ο παράγοντας $\Phi_A \Phi_B$ προσεγγίζει το μηδέν πιο γρήγορα σε σχέση με τον μέσο αριθμό των ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο.

Στο σχήμα 4.3.1.1.5 απεικονίζεται η μεταβολή του μέσου αριθμού των ετεροεπαφών ανά πλεγματική σταθερά ως συνάρτηση του δυναμικού μεταξύ των



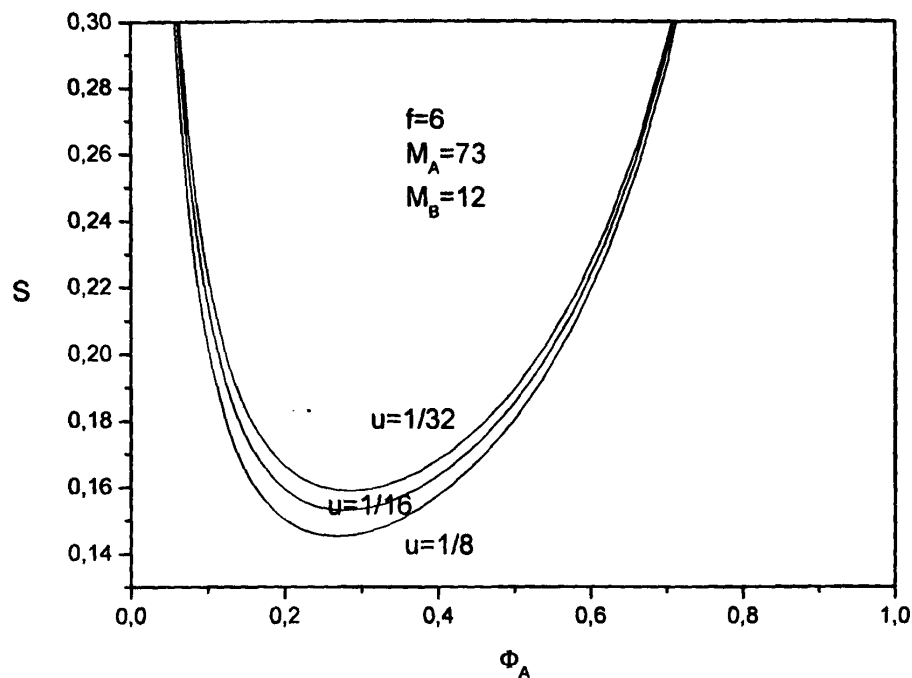
μονάδων του μίγματος. Όπως προκύπτει, η αύξηση του δυναμικού έχει ως αποτέλεσμα τη μικρή ελάττωση της αναμιξιμότητας, η οποία προκύπτει από τη



Σχήμα 4.3.1.1.5 Μέσος αριθμός των ετεροεπαφών ως συνάρτηση της παραμέτρου αλληλεπίδρασης ϵ μίγματος αστεροειδών A /γραμμικών B πολυμερών.

μείωση του αριθμού των ετεροεπαφών. Αυξάνοντας την επίδραση των αλληλεπιδράσεων εξαιρούμενου όγκου, η εισχώρηση των γραμμικών αλυσίδων στις αστεροειδείς είναι πιο δύσκολη, εξαιτίας των αυξημένων απώσεων που τείνουν να μειώσουν την αναμιξιμότητα του μίγματος. Με χρήση της αναλυτικής θεωρίας⁹⁷ επιβεβαιώνει κανείς το παραπάνω αποτέλεσμα, καθώς και σε αυτήν την περίπτωση έχει γίνει υπολογισμός της δεύτερης παραγώγου της ελεύθερης ενέργειας S για διαφορετικές θερμοκρασίες $u=1/32$, $u=1/16$, $u=1/8$ ($u \sim 1/T$). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 4.3.1.1.6. κι επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων. Παρόλα αυτά, δε συνεπάγεται ότι η αύξηση της παραμέτρου αλληλεπίδρασης (δυναμικού) μπορεί να οδηγήσει σε διαχωρισμό

φάσεων σε μίγματα πολυμερών με χημικά ίδια μονομερή. Σε αυτήν την περίπτωση, η αύξηση της αλληλεπίδρασης (μείωση της θερμοκρασίας) επηρεάζει

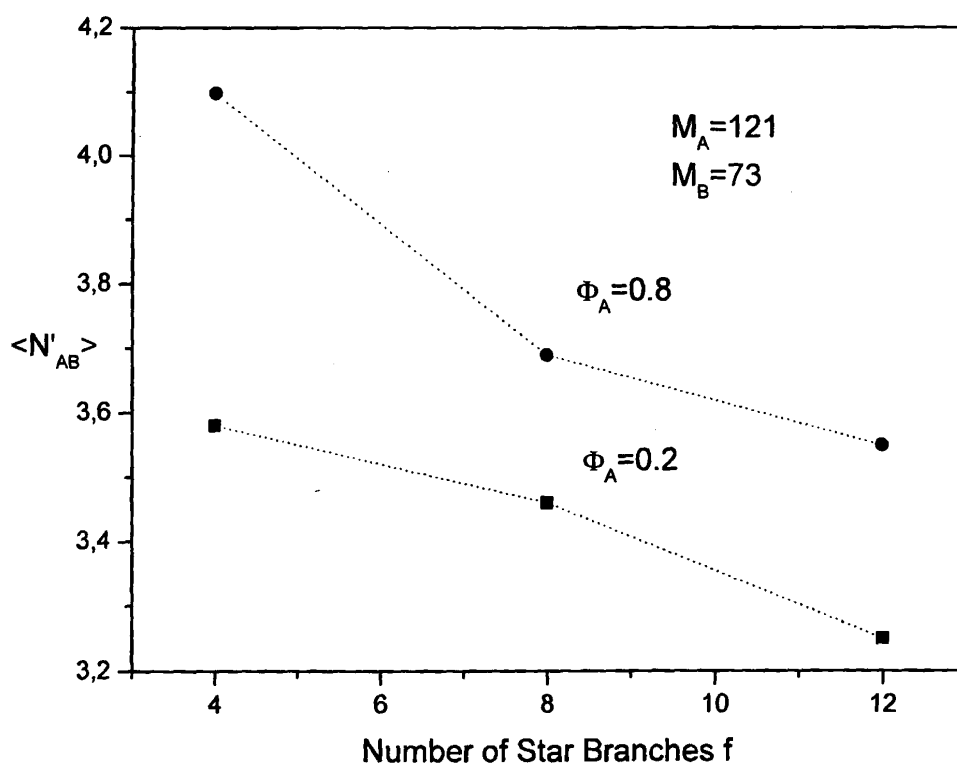


Σχήμα 4.3.1.1.6 Δεύτερη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας S μίγματος αστεροειδών A /γραμμικών B πολυμερών για διάφορες τιμές της παραμέτρου αλληλεπίδρασης u .

όλες τις αλληλεπιδράσεις $A-A$, $B-B$ και $A-B$ σχεδόν με τον ίδιο τρόπο. Επομένως, η παράμετρος Flory χ , η οποία προσεγγιστικά είναι $(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB})$, δεν επηρεάζεται σημαντικά (όπως φαίνεται από το σχήμα 4.3.1.1.5 και το σχήμα 2 της αναφοράς [102]). Επομένως, η επίδραση της θερμοκρασίας δεν είναι σημαντική σε μίγματα με χημικά ίδια μονομερή και τον κύριο ρόλο στην αναμιξιμότητα των μιγμάτων αυτών διαδραματίζουν η ασυμμετρία μεγέθους και αρχιτεκτονικής των πολυμερικών αλυσίδων.

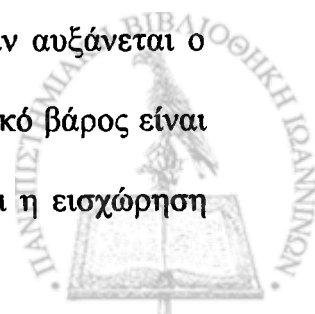
4.3.1.2 Μίγματα ΑστεροειδώνΑ/ΑστεροειδώνΒ Αλυσίδων

Για να μπορέσει κάποιος να εκτιμήσει την εξάρτηση της αναμιξιμότητας από τον αριθμό των κλάδων f και το κλάσμα όγκου Φ_A των αστεροειδών αλυσίδων, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις μιγμάτων αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών με αστεροειδείς αλυσίδες που έχουν αριθμό κλάδων 4, 8 και 12 και αριθμό μονάδων ίσο με $M_A=121$ και $M_B=73$. Στο σχήμα 4.3.1.2.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για δύο διαφορετικά κλάσματα όγκου $\Phi_A=0.2$ και $\Phi_A=0.8$. Και στις δύο περιπτώσεις φαίνεται ότι η αύξηση του αριθμού των



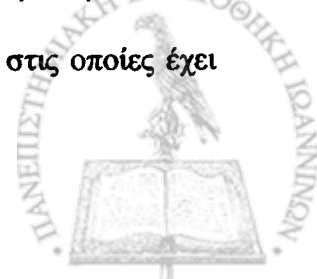
Σχήμα 4.3.1.2.1 Μέσος αριθμός ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο ως συνάρτηση του αριθμού των κλάδων f των αστεριών για διαφορετικά μίγματα αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών. $\epsilon=0$.

κλάδων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αναμιξιμότητας. Όταν αυξάνεται ο αριθμός των κλάδων ενός αστεροειδούς μακρομορίου και το μοριακό βάρος είναι σταθερό, τότε το αστεροειδές μακρομόριο είναι πιο συμπαγές και η εισχώρηση

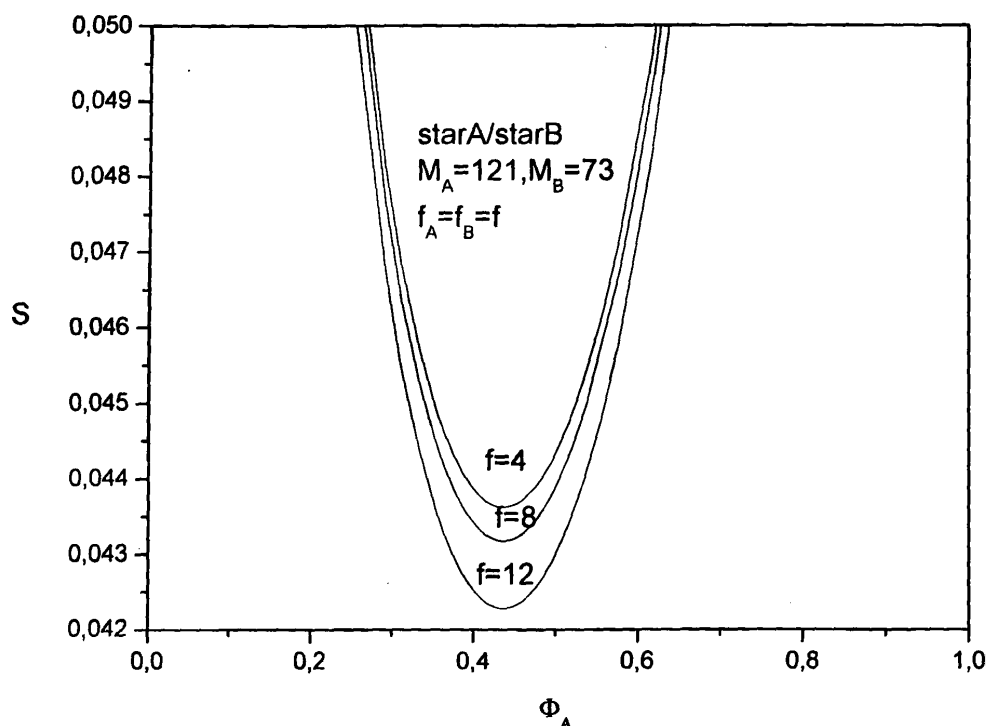


της μιας αστεροειδούς αλυσίδας στην άλλη είναι δυσκολότερη με αποτέλεσμα να μειώνεται ο μέσος αριθμός των ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην περίπτωση των μιγμάτων αστεροειδών/ γραμμικών αλυσίδων καθώς μεταβαλλόταν ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων κι η οποία έχει επιβεβαιωθεί από την αναλυτική θεωρία⁹⁷ και πειραματικά ευρήματα.¹⁰⁴ Παρόλα αυτά, στην περίπτωση των μιγμάτων αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων, αυτή η εξάρτηση δεν είναι τελείως γραμμική, όπως στην περίπτωση των μιγμάτων γραμμικών/αστεροειδών αλυσίδων. Επιπλέον, από το σχήμα 4.3.1.2.1 εξάγει κανείς το συμπέρασμα ότι η αναμιξιμότητα των μιγμάτων είναι μεγαλύτερη, όταν το κλάσμα όγκου των αλυσίδων με $M_A=121$ είναι μεγαλύτερο. Οι αστεροειδείς αλυσίδες με μακρύτερους κλάδους μπορούν κι εισχωρούν καλύτερα σε αστεροειδείς αλυσίδες με κοντούς κλάδους, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο το μέσο αριθμό των ετεροεπαφών και τελικά την αναμιξιμότητα του μίγματος. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα θεωρητικά αποτελέσματα της δεύτερης παραγώγου της ελεύθερης ενέργειας S , τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 4.3.1.2.2. Οι τιμές της S για κλάσμα όγκου $\Phi_A=0.2$ και διαφορετικό αριθμό κλάδων $f=4, 8$ και 12 είναι $0.0589, 0.0584$ και 0.0576 αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές όταν $\Phi_A=0.8$ είναι $0.0798, 0.0793$ και 0.0784 . Αυτή η συμπεριφορά είναι σε συμφωνία με την έννοια του “depletion potential” των Asakura-Oosawa.¹⁰⁷ Το δυναμικό αυτό αυξάνει όταν έχει κανείς λίγες μεγάλες αλυσίδες σε μια «θάλασσα» από μικρές. Οι όροι «μικρές» και «μεγάλες» αναφέρονται στις διαστάσεις των αλυσίδων, οι οποίες συνδέονται άμεσα με το μοριακό βάρος.

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσομοιώσεων μιγμάτων αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών με αλυσίδες στις οποίες έχει



μεταβληθεί το μοριακό τους βάρος, κρατώντας σταθερό το κλάσμα της ασυμμετρίας μεγέθους των αλυσίδων ρ (κλάσμα του μοριακού βάρους της αστεροειδούς αλυσίδας A προς το μοριακό βάρος της αστεροειδούς αλυσίδας B).



Σχήμα 4.3.1.2.2 Δεύτερη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας S για διαφορετικά μίγματα αστεροειδών A/αστεροειδών B πολυμερών. $u = 1/16$.

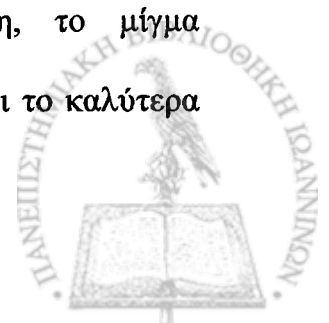
Με αυτόν τον τρόπο, η επίδραση του μεγέθους του μορίου στην αναμιξιμότητα μπορεί να εκτιμηθεί. Ειδικότερα, μελετήθηκαν δύο διαφορετικά μίγματα με αστεροειδείς αλυσίδες με τον ίδιο αριθμό κλάδων και οι δύο, $f=6$. Στην πρώτη περίπτωση, οι αστεροειδείς αλυσίδες αποτελούνται από 37 και 73 μονάδες η καθεμία αντίστοιχα, και στην άλλη αντίστοιχως 73 και 145. Τα παραπάνω δύο μίγματα είναι συμμετρικά ως προς τη σύσταση, δηλαδή $\Phi_A = \Phi_B = 0.5$. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, δείχνουν ότι η αύξηση του μοριακού βάρους των αστεροειδών αλυσίδων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αναμιξιμότητας στο δεύτερο μίγμα, καθώς οι αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν για το μέσο αριθμό

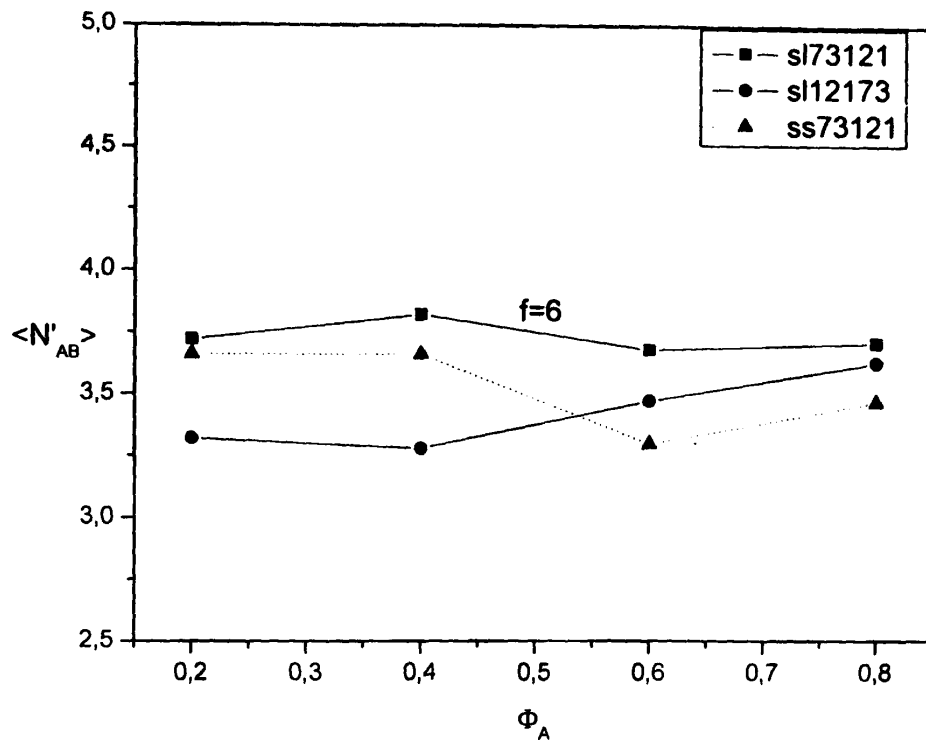
των ετεροεπαφών είναι 4.240 και 3.929. Η αύξηση του μοριακού βάρους του κλάδου (για σταθερό αριθμό κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων f) μειώνει την εισχώρηση μεταξύ των κλάδων των αλυσίδων μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο τον αριθμό των ετεροεπαφών και την αναμιξιμότητα του μίγματος.

Η σύγκριση της αναμιξιμότητας μιγμάτων με χημικά ίδια μονομερή αστεροειδών/αστεροειδών και αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων είναι, επίσης, ενδιαφέρουσα. Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις συμμετρικών ως προς τη σύσταση μιγμάτων αστεροειδώνA/αστεροειδώνB αλυσίδων με $M_A=121$ και $M_B=73$ μονάδες ανά αλυσίδα. Ο αριθμός των κλάδων και των δύο τύπων αλυσίδων A και B είναι ίσος παίρνοντας τις τιμές 4, 8 και 12. Ο μέσος αριθμός των ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο αντίστοιχα για τα παραπάνω μίγματα είναι 4.020, 3.720 και 3.472. Η αντίστοιχη τιμή για το μίγμα γραμμικώνA/γραμμικώνB αλυσίδων είναι 4.050. Επομένως, το μίγμα γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων είναι πιο αναμίξιμο από τα αντίστοιχα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων, λαμβάνοντας φυσικά υπόψιν ότι τα μίγματα είναι συμμετρικά ως προς τη σύσταση. Ακόμη, παρατηρεί κανείς ότι η αύξηση του αριθμού των κλάδων στα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αναμιξιμότητας σε συμφωνία με τη θεωρία και πειραματικά ευρήματα που αφορούν μίγματα PS και PB. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι αστεροειδείς αλυσίδες μπορούν και διαπερνούν η μια την άλλη με μεγαλύτερη ευκολία σε σχέση με τις αντίστοιχες αστεροειδείς αλυσίδες. Στην περίπτωση των αστεροειδών πολυμερών, η επίδραση του πυρήνα του μακρομορίου είναι έντονη μειώνοντας την ικανότητα εισχώρησης της μιας αστεροειδούς αλυσίδας στην άλλη. Επομένως, η αναμιξιμότητα είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση των μιγμάτων γραμμικών/γραμμικών πολυμερών. Γενικά, η



αναμιξιμότητα για τα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών βρίσκεται λίγο-πολύ ανάμεσα σε εκείνη των αντίστοιχων μιγμάτων αστεροειδών/γραμμικών πολυμερών κι επίσης μειώνεται καθώς ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων αυξάνεται.¹⁰⁴ Τα Monte Carlo αποτελέσματά για μίγματα με αστέρια 6 κλάδων επιβεβαιώνουν τα παραπάνω συμπεράσματα. Στο σχήμα 4.3.1.2.3 παρατηρείται ότι μέσος αριθμός των ετεροεπαφών για τα μίγματα αστεροειδώνA/αστεροειδώνB πολυμερών βρίσκεται ανάμεσα σε εκείνο των μιγμάτων αστεροειδών/γραμμικών πολυμερών όταν το κλάσμα όγκου των αστεροειδών αλυσίδων είναι μικρότερο από 0.5. Επιπλέον, στο ίδιο σχήμα φαίνεται ότι το μίγμα αστεροειδώνA/αστεροειδώνB πολυμερών με $M_A=73$ και $M_B=121$ παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το αντίστοιχο μίγμα αστεροειδώνA/γραμμικώνB αλυσίδων με $M_A=73$ και $M_B=121$ όσον αφορά το κλάσμα όγκου των αστεροειδών αλυσίδων Φ_A . Όμως, οι αντίστοιχες τιμές για το μίγμα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών, όσον αφορά στον αριθμό των ετεροεπαφών, είναι πάντα μικρότερες από το παραπάνω αντίστοιχο μίγμα αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων. Το μίγμα αστεροειδώνA/γραμμικώνB πολυμερών με $M_A=121$ και $M_B=73$ παρουσιάζει την ανάποδη συμπεριφορά με το Φ_A , συγκρινόμενο με τα πιο πάνω αντίστοιχα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών κι αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων. Για μικρό κλάσμα όγκου Φ_A (οι αλυσίδες τύπου A είναι πάντοτε αστεροειδείς), το μίγμα αστεροειδώνA/γραμμικώνB αλυσίδων με $M_A=121$ και $M_B=73$ είναι το λιγότερο αναμίξιμο μίγμα. Όμως, για Φ_A μεγαλύτερο του 0.5 γίνεται πιο αναμίξιμο από το αντίστοιχο μίγμα αστεροειδώνA/αστεροειδώνB πολυμερών. Σε κάθε περίπτωση, το μίγμα αστεροειδώνA/γραμμικώνB αλυσίδων με $M_A=73$ και $M_B=121$ είναι το καλύτερα αναμίξιμο μίγμα για όλες τις τιμές του κλάσματος όγκου Φ_A .



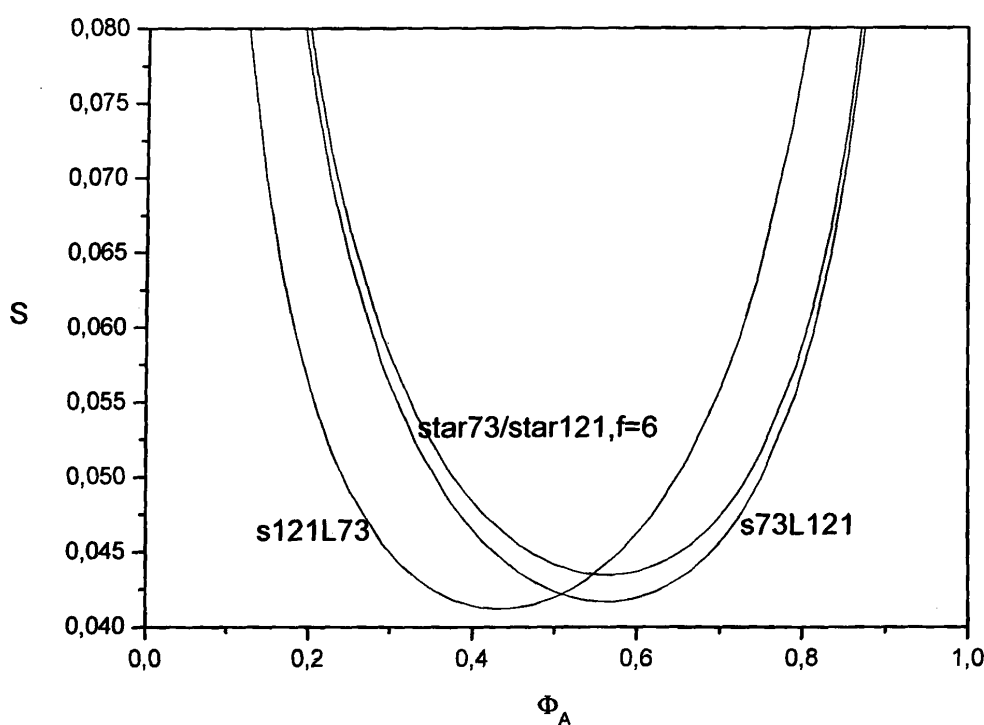


Σχήμα 4.3.1.2.3 Μέσος αριθμός ετεροεπαφών ανά πλεγματικό σημείο για διαφορετικά μίγματα με χημικά ίδια μονομερή αστεροειδώνA/αστεροειδώνB και αστεροειδώνA/γραμμικώνB αλυσίδων. $\varepsilon=0$.

Για τα παραπάνω μίγματα έχει υπολογιστεί και σε αυτή την περίπτωση η παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας S ώστε να μπορεί να γίνει η σύγκριση με την αναλυτική θεωρία. Τα αναλυτικά αυτά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 4.3.1.2.4. Όπως φαίνεται, το μίγμα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το μίγμα αστεροειδώνA/γραμμικώνB αλυσίδων με $M_A=73$ και $M_B=121$, με το κλάσμα όγκου Φ_A των αστεροειδών αλυσίδων και μάλιστα το μίγμα αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων να είναι πάντα πιο αναμιξιμο από το μίγμα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της προσομοίωσής. Παρόλα αυτά, στα αναλυτικά αποτελέσματα η αναμιξιμότητα των μιγμάτων αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων βρίσκεται μεταξύ των αντίστοιχων αστεροειδώνA/γραμμικώνB και



γραμμικώνΑ/αστεροειδώνB πολυμερών για κλάσμα όγκου $\Phi_A > 0.5$, ενώ στα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρατηρείται η αντίθετη συμπεριφορά. Δεν υπάρχει απλή εξήγηση για αυτή τη διαφορά που παρατηρείται μεταξύ της θεωρίας και της προσομοίωσης Monte Carlo, γιατί αυτή είναι ένας πολύπλοκος συνδυασμός των επιδράσεων που προκύπτουν από την αρχιτεκτονική, το κλάσμα όγκου και το μοριακό βάρος των πολυμερικών αλυσίδων.



Σχήμα 4.3.1.2.4 Δεύτερη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας S για διαφορετικά μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών και αστεροειδών/γραμμικών πολυμερών. $u = 1/16$

4.3.2. Ολική Συνάρτηση Σκέδασης

Μελετάται η περίπτωση μιγμάτων γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών μεγάλης ασυμμετρίας μεγέθους με σκοπό να διαπιστωθεί αν υπάρχει πιθανότητα



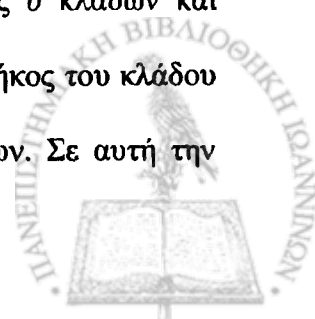
διαχωρισμού φάσεων σε συγκεκριμένα μίγματα. Η ολική συνάρτηση σκέδασης υπολογίζεται από τη σχέση⁹¹

$$S_{col}(q) = 8L^{-3} \left\langle \left[\sum_i^{L^3} f_i \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}_i) \right]^2 + \left[\sum_i^{L^3} f_i \sin(\vec{q} \cdot \vec{R}_i) \right]^2 \right\rangle \quad (4.3.2.1)$$

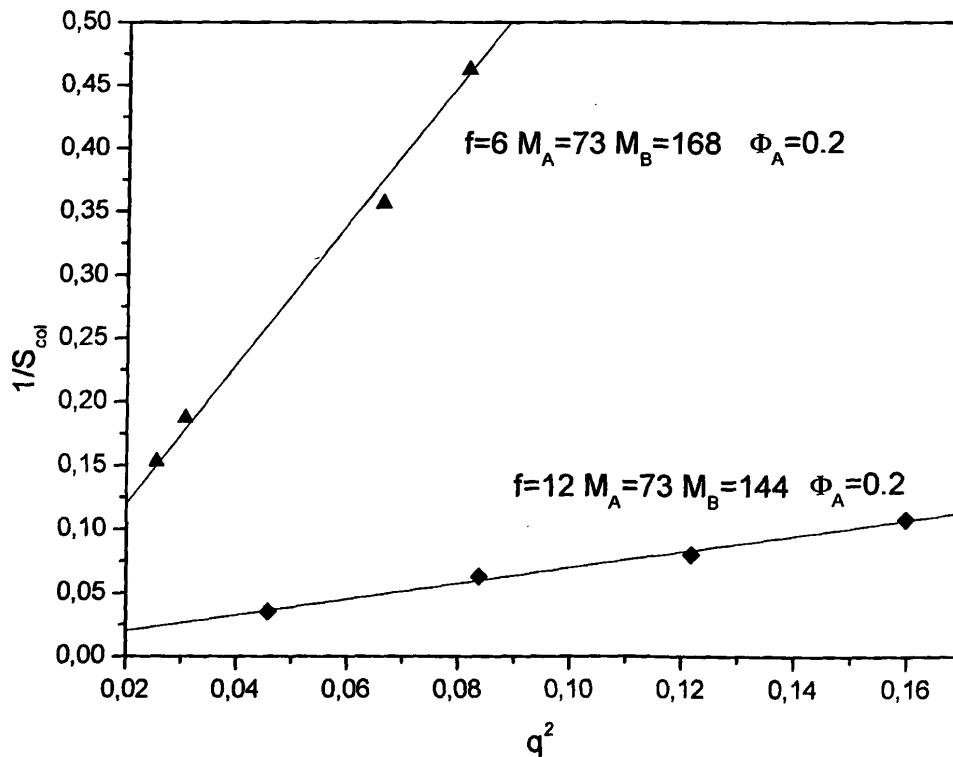
όπου f_i είναι ένας συντελεστής που δηλώνει την κατάσταση κατάληψης ενός πλεγματοειδούς σημείου που βρίσκεται στη θέση \vec{R}_i μέσα στο κουτί της προσομοίωσης. Ο συντελεστής αυτός f_i δίνεται από τη σχέση $f_i = 2(1 - \Phi_A)$ αν το πλεγματοειδές σημείο i είναι κατειλημμένο από μια μονάδα τύπου Α, $f_i = -2\Phi_A$ αν το πλεγματοειδές σημείο είναι κατειλημμένο από μια μονάδα τύπου Β κι επίσης το $f_i = 0$ αν το πλεγματοειδές σημείο i είναι κενό ή μπλοκαρισμένο.^{101,108} Για συμμετρικά ως προς τη σύσταση μίγματα ($\Phi_A = \Phi_B = 0.5$), ο συντελεστής αυτός παίρνει τις τιμές $f_i = 1, -1, 0$ αντίστοιχα που χρησιμοποιήθηκαν στο κεφάλαιο 2. Για τον υπολογισμό της $S_{col}(q)$, θα πρέπει να υπάρχει συμφωνία με τους ακόλουθους περιορισμούς για το q , οι οποίοι προκύπτουν από τις περιοδικές συνθήκες σύμφωνα με το μέγεθος του κουτιού L ,

$$q_k = (2\pi / L)n_k, \quad k=x,y,z, \quad n_k=1,2,\dots \quad (4.3.2.2)$$

Από τη Random Phase Approximation,¹ το αντίστροφο της ολικής συνάρτησης σκέδασης $[S_{col}(\vec{q})]^{-1}$ στην ομογενή περιοχή μεταβάλλεται γραμμικά με την ποσότητα q^2 . Οι εξαγόμενες τιμές της ποσότητας $[S_{col}(q)]^{-1}$ στο $q \rightarrow 0$ είναι μικροί θετικοί αριθμοί και τότε το μίγμα είναι στην ομογενή περιοχή. Όταν οι τιμές που προκύπτουν στο $q \rightarrow 0$ είναι μηδέν ή αρνητικές τότε έχουμε διαχωρισμό φάσεων. Σε μια πειραματική μελέτη,⁹⁸ ενός μόνο μίγματος με χημικά ίδια μονομερή ΡΒ αστεροειδών Α/γραμμικών Β αλυσίδων με αστεροειδείς αλυσίδες 6 κλάδων και κατάλληλες γραμμικές αλυσίδες (14 φορές μακρύτερες από το μήκος του κλάδου των αστεροειδών αλυσίδων) παρατηρήθηκε διαχωρισμός φάσεων. Σε αυτή την



περίπτωση, το κλάσμα όγκου των αστεροειδών αλυσίδων ήταν $\Phi_A=0.2$. Σε αυτό το κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση μίγμάτων αστεροειδών A/ γραμμικών B αλυσίδων με μεγάλη ασυμμετρία μεγέθους αλυσίδας και αρχιτεκτονικής. Οι αστεροειδείς αλυσίδες έχουν 6 κλάδους και 73 μονάδες ανά αλυσίδα, ενώ οι γραμμικές αλυσίδες αποτελούνται από 168 μονάδες. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για ένα ακόμη μίγμα αστεροειδών A/ γραμμικών B πολυμερών. Σε αυτή την περίπτωση οι αστεροειδείς αλυσίδες έχουν 12 κλάδους και 73 μονάδες ανά αλυσίδα. Οι γραμμικές αλυσίδες αποτελούνται από 144 μονάδες. Επομένως, οι γραμμικές αλυσίδες είναι 24 φορές πιο μακριές από τον κάθε κλάδο του αστεριού σε αυτό το μίγμα, πράγμα που δηλώνει αμέσως τη μεγάλη ασυμμετρία μεγέθους μεταξύ των αλυσίδων τύπου A και B.



Σχήμα 4.3.2.1. Γραφική παράσταση του $1/S_{col}$ vs q^2 για διάφορα μίγματα με χημικά ίδια μονομερή αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων. $\epsilon=0.001$.



Στο σχήμα 4.3.2.1 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της ολικής συνάρτησης σκέδασης με το q . Παρατηρεί κανείς ότι η εξαγωγή της ποσότητας $1/S_{col}$ για $q \rightarrow 0$ έχει και στις δύο περιπτώσεις μιγμάτων που μελετήθηκαν θετική τιμή. Επομένως, για αυτά τα μίγματα με χημικά ίδια μονομερικά στοιχεία, συμπεραίνει κανείς ότι δεν υπάρχει διαχωρισμός φάσεων, ακόμη κι όταν ο λόγος ασυμμετρίας ρ είναι αρκετά μεγάλος. Αυτό το αποτέλεσμα αντικρούει πειραματικά ευρήματα. Ωστόσο, οι θεωρητικές μελέτες,^{97,105} οι οποίες δηλώνουν ότι δεν είναι εφικτός ο διαχωρισμός φάσεων σε μίγματα γραμμικών/αστεροειδών αλυσίδων αν ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων είναι μικρότερος από 18, επιβεβαιώνονται τουλάχιστον για αστεροειδείς αλυσίδες με 12 κλάδους.

4.4 Επίλογος

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετήθηκε η επίδραση της αρχιτεκτονικής και της ασυμμετρίας μεγέθους των αλυσίδων στην αναμιξιμότητα μιγμάτων με χημικά ίδια μονομερή αστεροειδών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων με προσομοιώσεις Monte Carlo χρησιμοποιώντας το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο αυτό (παράρτημα Α) είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα της αναλυτικής θεωρίας και με τα πειραματικά αποτελέσματα που έχουν παρουσιαστεί για την περίπτωση μιγμάτων με χημικά ίδια μονομερή PS. Παρόλα αυτά, σε ορισμένες περιπτώσεις τα ευρήματά μας δεν είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στην περίπτωση μιγμάτων PB. Καθώς η μόνη διαφορά μεταξύ των μιγμάτων PS και PB είναι η διαφορετική ένταση των αλληλεπιδράσεων εξαιρούμενου όγκου, η διαφορετική συμπεριφορά που παρατηρείται στα μίγματα



PB δεν μπορεί να αποδοθεί στην ασυμμετρία του μεγέθους ή της αρχιτεκτονικής των μακρομορίων. Οι αλληλεπιδράσεις εξαιρούμενου όγκου μ μεταξύ των μονομερικών μονάδων σε αλυσίδες PB μπορεί να είναι μικρότερες, εξαιτίας της απουσίας των φαινυλικών ομάδων που υπάρχουν στα μακρομόρια PS. Επομένως, η επίδραση διαφόρων παραγόντων κατά το χαρακτηρισμό του μίγματος ως προς την αναμιξιμότητα και διαφορές στα μοριακά βάρη των αλυσίδων PB στα μίγματά τους, μπορούν να εισάγουν μια σημαντική συνεισφορά σε αυτές τις μικρές αλληλεπιδράσεις εξαιρούμενου όγκου, με αποτέλεσμα τη διαφορετική συμπεριφορά που παρατηρείται για τα μίγματα PB πειραματικά. Περισσότερες πειραματικές μελέτες απαιτούνται για να ξεκαθαρίσει που οφείλονται οι παρατηρούμενες διαφορές μεταξύ των μιγμάτων PS και PB.



Παράρτημα Α

Οι παρακάτω πίνακες περιέχουν συγκεντρωμένα τα κύρια συμπεράσματα της μελέτης αυτού του κεφαλαίου.

Μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών

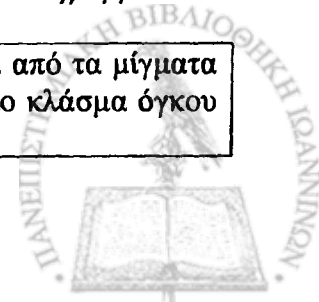
Κλάσμα Όγκου	Ιδιότητα	Αναμιξιμότητα
$\Phi_A=0.2$	Αύξηση του μοριακού βάρους των γραμμικών αλυσίδων ($M_B \leq M_{branch}$)	Μείωση
$\Phi_A=0.2$	Αύξηση του μοριακού βάρους των γραμμικών αλυσίδων ($M_B > M_{branch}$)	Μικρή μείωση
$\Phi_A=0.2$	Αύξηση του αριθμού κλάδων f	Μείωση
	Αύξηση του Φ_A ($M_A > M_B$)	Αύξηση
$\Phi_A=0.2$	Μείωση της θερμοκρασίας	Μικρή μείωση

Μίγματα αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών ($f_A = f_B$)

Κλάσμα όγκου	Ιδιότητα	Αναμιξιμότητα
Οποιοδήποτε Φ_A	Αύξηση του αριθμού κλάδων f ($M_A > M_B$)	Μείωση
Οποιοδήποτε Φ_A	Αύξηση του Φ_A ($M_A > M_B$)	Αύξηση
$\Phi_A=0.5$	Αύξηση του μοριακού βάρους για σταθερό $\rho = M_A / M_B$ (f =σταθερό)	Μείωση

Σύγκριση μεταξύ των μιγμάτων γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών, αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερικών αλυσίδων, αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΒ/γραμμικώνΑ αλυσίδων

Τα μίγματα γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων είναι πιο αναμίξιμα από τα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών και γραμμικών/αστεροειδών για το ίδιο κλάσμα όγκου και συνολικά μοριακά βάρη.



Για $\Phi_A < 0.5$, η αναμιξιμότητα των μιγμάτων αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων βρίσκεται ανάμεσα σε εκείνη των μιγμάτων αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ και γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων. Για $\Phi_A > 0.5$, τα μίγματα αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ ($M_A < M_B$) είναι λιγότερο αναμίξιμα από τα μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ και γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων

Διαχωρισμός φάσεων

Δε βρέθηκε διαχωρισμός φάσης για μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ αλυσίδων με αριθμό κλάδων $f=12$ και μοριακό βάρος γραμμικών αλυσίδων 24 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του κλάδου των αστεροειδών αλυσίδων.

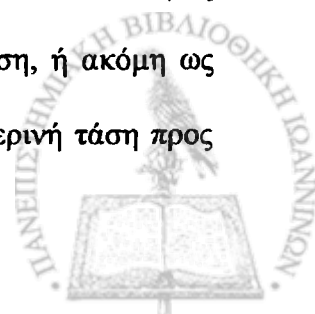


Κεφάλαιο 5

Monte Carlo Προσομοιώσεις Μιγμάτων Πολυμερών Γραμμικών/Γραμμικών, Αστεροειδών/Γραμμικών και Αστεροειδών/Αστεροειδών Αλυσίδων σε Λεπτά Υμένια.

5.1 Εισαγωγή

Πολλά πολυμερικά υλικά είναι συστήματα πολλών συστατικών. Έτσι, αναμιγνύοντας δύο διαφορετικά πολυμερή, μπορεί κανείς να σχεδιάσει ένα νέο υλικό που συνδυάζει τις επιθυμητές ιδιότητες του κάθε συστατικού του ξεχωριστά.^{26,109-112} Ένας συνεχώς αυξανόμενος αριθμός εφαρμογών στην επιστήμη των υλικών χρησιμοποιεί μίγματα πολυμερών σε γεωμετρία λεπτού υμενίου με σκοπό την εκμετάλλευση πιθανών ιδιοτήτων απορρόφησης στις επιφάνειες του υμενίου, ή τη χρήση τους ως λιπαντικά μέσα και σε επικαλύψεις κατάλληλες για την προστασία ενός άλλου υλικού από διάβρωση, ή ακόμη ως μονωτικά υλικά σε μικροηλεκτρονικές συσκευές.^{63,113-115} Η σημερινή τάση προς



τη νανοτεχνολογία έχει δημιουργήσει ένα επιπρόσθετο ενδιαφέρον για τα λεπτά υμένια, δηλαδή για υμένια των οποίων το πάχος είναι συγκρίσιμο ή ακόμη και μικρότερο από το μέγεθος μιας πολυμερικής αλυσίδας σε μάζα. Παρόλα αυτά, ακόμη και στη μάζα, η αναμιξιμότητα των πολυμερών είναι ένα πολύπλοκο πρόβλημα,^{1,26,46,109-112,116} το οποίο γίνεται ακόμη πιο πολύπλοκο όταν αφορά στα πολυμερικά μίγματα σε γεωμετρία λεπτού υμενίου. Αξίζει να σημειώσει κανείς ότι μία πολυμερική αλυσίδα προσκολλημένη σε ένα τοίχωμα ή ακόμη κι ένα τήγμα ομοπολυμερών που αλληλεπιδρά με ένα τοίχωμα αποτελούν ακόμη και σήμερα προβλήματα πρόκληση για το πεδίο της στατιστικής θερμοδυναμικής, εξαιτίας της συνδυασμένης επίδρασης που έχουν στα προβλήματα αυτά οι ενθαλπικές δυνάμεις που προκύπτουν λόγω του τοιχώματος κι οι αλλαγές που συμβαίνουν στην εντροπία του συστήματος λόγω των περιορισμών που θέτει το τοίχωμα στην κίνηση των μορίων.^{1,62,63,114,115} Αυτός ο συνδυασμός των φαινομένων σε πολυμερή λεπτών υμενίων δεν είναι γενικά πλήρως κατανοητός κι αποτελεί ένα από τα πιο πολύπλοκα φαινόμενα στην επιστήμη των πολυμερών, τόσο για θεωρητικές όσο και για πειραματικές προσεγγίσεις. Η πολυπλοκότητα αυτή μάλιστα αυξάνει όταν το πάχος του πολυμερικού υμενίου είναι της τάξης της ακτίνας περιστροφής των πολυμερικών αλυσίδων. Επομένως, η μελέτη πολυμερικών μιγμάτων σε γεωμετρία υμενίων είναι ένα πολύπλοκο πρόβλημα που συνδυάζει την πολυπλοκότητα των πολυμερικών μιγμάτων δύο συστατικών και της γεωμετρίας ενός υμενίου. Ειδικότερα, δεν υπάρχουν προηγούμενες μελέτες που να εξετάζουν το φαινόμενο της αρχιτεκτονικής σε τέτοια προβλήματα. Για το λόγο αυτό η προσέγγιση ενός τέτοιου προβλήματος θα πρέπει να ξεκινά από μια πολύ βασική προσέγγιση, θεωρώντας ότι το τοίχωμα δεν αλληλεπιδρά με κάποιο είδος επιπλέον δυναμικού με τις πολυμερικές αλυσίδες.



Στα κεφάλαια 2 και 3 αποδείχθηκε ότι η αρχιτεκτονική της αλυσίδας επηρεάζει την αναμιξιμότητα μιγμάτων πολυμερών δύο συστατικών. Η χρήση αστεροειδών αλυσίδων στη θέση κάποιων γραμμικών έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη ανάμειξη των συστατικών του μίγματος. Επιπλέον, η αύξηση του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση της αναμιξιμότητας. Όπως έχει σχολιαστεί ήδη επαρκώς, τα συμπεράσματα αυτά υποστηρίζονται πλήρως από αντίστοιχα πειραματικά και θεωρητικά ευρήματα. Στην περίπτωση των υπερ-λεπτών πολυμερικών υμενίων ($R_g < D < 2R_g$), οι διαστάσεις των αλυσίδων αποκλίνουν από τις αντίστοιχες που έχουν στη μάζα (bulk), με αποτέλεσμα να επηρεάζονται τελικώς σε σημαντικό βαθμό κι οι μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού. Ειδικότερα, έχει παρατηρηθεί ότι αυτές οι διαφορές είναι πιο έντονες κοντά στην περιοχή των επιφανειών ενός πολυμερικού υμενίου.^{69,76} Έτσι, στην περίπτωση των πολυμερικών υμενίων, η συνεισφορά της αρχιτεκτονικής της αλυσίδας και του πάχους του υμενίου στην αναμιξιμότητα πολυμερικών μιγμάτων οδηγεί σε πολύ ενδιαφέρουσες συμπεριφορές. Απλώς ο περιορισμός που θέτει το τοίχωμα με κατάργηση των περιοδικών συνθηκών στη μία διεύθυνση μοντελοποιώντας ένα λεπτό πολυμερικό υμένιο, αρκεί για να προκαλέσει την εμφανή απόκλιση από τη συμπεριφορά μάζας ενός μίγματος πολυμερών.

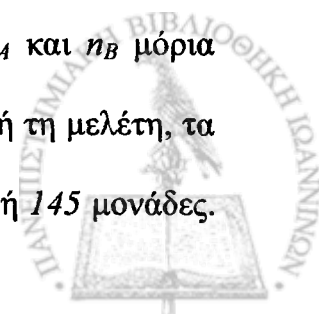
Ο σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η εξέταση της επίδρασης του πάχους του πολυμερικού υμενίου σε συνδυασμό με την επίδραση της αρχιτεκτονικής σε πολυμερικά μίγματα δύο συστατικών σε γεωμετρία λεπτού υμενίου. Ειδικότερα, η επίδραση του πάχους είναι αυτή που ενδιαφέρει περισσότερο. Θεωρούνται μίγματα ετεροπολυμερών γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ κι αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων, ενώ το πάχος των υμενίων



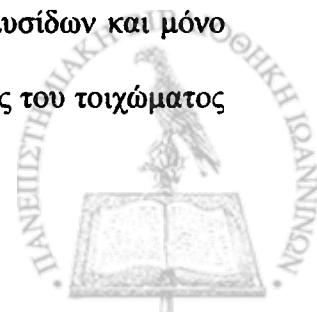
μεταβάλλεται από $4R_g$ έως R_g , όπου R_g είναι η ακτίνα περιστροφής (αδιάταρακτες διαστάσεις) των αλυσίδων στη μάζα πολυμερικού τμήματος. Όλα τα μίγματα που μελετήθηκαν είναι συμμετρικά ως προς τη σύσταση, το μοριακό βάρος και τον αριθμό κλάδων στην περίπτωση των μιγμάτων γραμμικών/αστεροειδών και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών. Έγινε χρήση του Μοντέλου Διακύμανσης Δεσμού (Bond Fluctuation Method) σε απλό κυβικό πλέγμα, όπως και στα κεφάλαια 2-4. Εκτός από τα πολυμερικά υμένια, μελετήθηκαν και οι αντίστοιχες ιδιότητες μάζας για λόγους σύγκρισης. Αρχικά, προσδιορίστηκε η κατανομή των κέντρων μαζών των αλυσίδων στα πολυμερικά υμένια. Επιπλέον, υπολογίστηκαν η δραστική παράμετρος αλληλεπίδρασης χ_{eff} , η ακτίνα περιστροφής και η απ' άκρο εις άκρο απόσταση των πολυμερικών αλυσίδων. Για να κατανοηθεί καλύτερα η επίδραση του πάχους του πολυμερικού υμενίου, υπολογίστηκαν, επίσης, ξεχωριστά οι παράλληλες και οι κάθετες συνιστώσες των παραπάνω γεωμετρικών (στατικών) ιδιοτήτων. Τέλος, υπολογίστηκε η δραστική παράμετρος αλληλεπίδρασης σε κάθε επίπεδο για τον ίδιο λόγο.

5.2 Μέθοδος Προσομοίωσης

Στη μάζα χρησιμοποιήθηκε το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού σε ένα απλό κυβικό πλέγμα μήκους L με περιοδικές συνθήκες για την προσομοίωση πολυμερικών μιγμάτων γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων, για τα οποία οι αστεροειδείς αλυσίδες μπορεί να έχουν 4, 8 ή 12 κλάδους. Τοποθετούνται n_A και n_B μόρια αποτελούμενα καθένα από M_A και M_B μονάδες αντίστοιχα. Σε αυτή τη μελέτη, τα μίγματα είναι συμμετρικά ως προς το μοριακό βάρος $M_A=M_B=97$ ή 145 μονάδες.



Αυτοί οι συγκεκριμένοι αριθμοί χρησιμοποιούνται επειδή μπορούν να διαιρεθούν ακριβώς με το 4, το 8 και το 12, ήτοι τον αριθμό των κλάδων στην περίπτωση των μιγμάτων που έχουν αστεροειδείς αλυσίδες. Επιπλέον, τα μοριακά βάρη που επιλέχθηκαν για τη μελέτη είναι αρκετά μεγάλα για την προσέγγιση της συμπεριφοράς πραγματικών πολυμερικών αλυσίδων και ταυτόχρονα δίνεται η δυνατότητα να μπορεί να παρατηρηθεί η επίδραση της αρχιτεκτονικής στα μίγματα που μελετώνται. Όταν αυξηθεί το μοριακό βάρος, τα φαινόμενα της αρχιτεκτονικής είναι πιο ασθενή. Σε αυτό γίνεται εκτενέστερη αναφορά στο επόμενο κεφάλαιο που αφορά στην περίπτωση δενδριτικής αρχιτεκτονικής πρώτης γενιάς. Στο μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε, εφαρμόστηκε η συνθήκη SAW όπως περιγράφεται στο αυθεντικό μοντέλο⁵⁶ κι έχει περιγραφεί με περισσότερη λεπτομέρεια στο κεφάλαιο 2. Το μοντέλο αυτό προσεγγίζει πολύ καλά τη συμπεριφορά συνεχούς και τις περισσότερες φορές είναι πιο επαρκές από το απλό μοντέλο SAW.⁷⁷ Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, οι αλυσίδες ήδη για $M=10$ ακολουθούν γκαουσιανή στατιστική όπως αναμένεται για τήγματα στις 3 διαστάσεις. Ακόμη, το μήκος του κουτιού L πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο, ώστε η αλληλεπίδραση της αλυσίδας με τον εαυτό της να είναι αμελητέα κατά την εφαρμογή των περιοδικών συνθηκών. Στην περίπτωση των πολυμερικών μιγμάτων υμενίων θεωρείται ένα ορθογώνιο κουτί προσομοίωσης διαστάσεων $L \times L \times D$, όπου D είναι το πάχος του υμενίου. Στη μελέτη που πραγματοποιήθηκε, το πάχος του πολυμερικών υμενίων μεταβάλλεται παίρνοντας τις τιμές $R_g < D < 4R_g$, όπου R_g είναι η ακτίνα περιστροφής των αλυσίδων σε κατάσταση τήγματος. Στην περίπτωση των μιγμάτων αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών, το πάχος του υμενίου είναι αυτό της ακτίνας περιστροφής των γραμμικών αλυσίδων και μόνο για την οριακή περίπτωση $D=R_g$ προκύπτει η περίπτωση το πάχος του τοιχώματος



να είναι ίσο με την ακτίνα περιστροφής των αστεροειδών ή των γραμμικών αλυσίδων, δηλαδή $D=R_{g(linear)}$ και $D=R_{g(star)}$, όπου $R_{g(linear)}$ είναι η ακτίνα περιστροφής των γραμμικών αλυσίδων στο αντίστοιχο μίγμα και $R_{g(star)}$ είναι η ακτίνα περιστροφής των αστεροειδών αλυσίδων. Τα τοιχώματα του υμενίου είναι τοποθετημένα κάθετα στον άξονα z και δε θεωρείται κάποιο επιπλέον δυναμικό αλληλεπίδρασης του τοιχώματος με τα μονομερή. Έτσι, στον άξονα z έχουν καταργηθεί οι περιοδικές συνθήκες, ενώ στους υπόλοιπους άξονες εφαρμόζονται περιοδικές συνθήκες όπως στην περίπτωση των κεφαλαίων 2-4. Ο αριθμός των αλυσίδων n_A και n_B είναι ίσος και το άθροισμά τους τέτοιο ώστε το συνολικό κλάσμα όγκου να είναι $\Phi = 8(n_A M_A + n_B M_B) / L^3 = 0.5$. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε πυκνό σύστημα και είναι η μεγαλύτερη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο μοντέλο αυτό. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονάδων θεωρούνται σύμφωνα με το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού που προτάθηκε από τον Wittkop.⁹² Τα μίγματα περιέχουν δύο συστατικά που αποτελούνται από μονομερή τύπου A και B. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο τύπων εκφράζονται από τρεις ενεργειακές παραμέτρους $\epsilon'_{AA} / k_B T$, $\epsilon'_{BB} / k_B T$ και $\epsilon'_{AB} / k_B T = \epsilon_{AB} = 0.002$. Αυτή η τιμή της παραμέτρου ϵ_{AB} εξασφαλίζει ότι τα μίγματά είναι στην ομογενή περιοχή.

Στην περίπτωση των μιγμάτων γραμμικώνA/γραμμικώνB πολυμερών η δημιουργία του στατιστικού δείγματος διαμορφώσεων πραγματοποιείται με χρήση της κίνησης ερπυσμού σύμφωνα με την οποία μία μονάδα μιας τυχαία επιλεγμένης αλυσίδας αφαιρείται τυχαία από το ένα από τα δύο άκρα της αλυσίδας και τοποθετείται στο άλλο. Αν η συνθήκη SAW ισχύει, η καινούρια θέση της μονάδας που επιλέχθηκε είναι μέσα στις διαστάσεις που υπαγορεύονται από το πάχος του υμενίου και το κριτήριο Metropolis ισχύει, τότε η κίνηση γίνεται δεκτή.

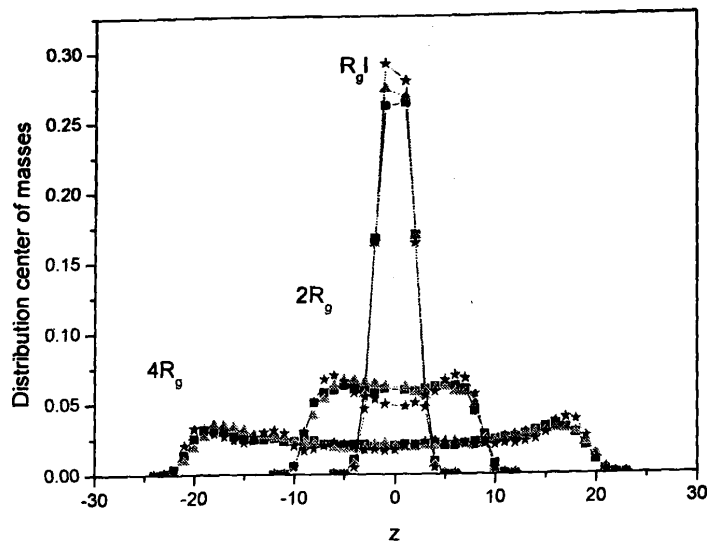


Στην περίπτωση των μιγμάτων γραμμικώνΑ/αστεροειδώνΒ κι αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων είναι δύσκολο να φτάσει κανείς στη συγκέντρωση που απαιτείται, γι' αυτό έχει ακολουθηθεί η ίδια διαδικασία που περιγράφεται στο κεφάλαιο 2. Στην περίπτωση των μιγμάτων αυτών εφαρμόστηκαν απλές τοπικές κινήσεις αλυσίδας όπως περιγράφεται στα προηγούμενα κεφάλαια. Αν οι παραπάνω συνθήκες πληρούνται για τα μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ ισχύουν, τότε μια τέτοια κίνηση που αλλάζει τη διαμόρφωση του συστήματος γίνεται δεκτή. Τόσο στα μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων, ο αριθμός των βημάτων για την επίτευξη της ισορροπίας του συστήματος εξαρτάται από το μίγμα που μελετάται.

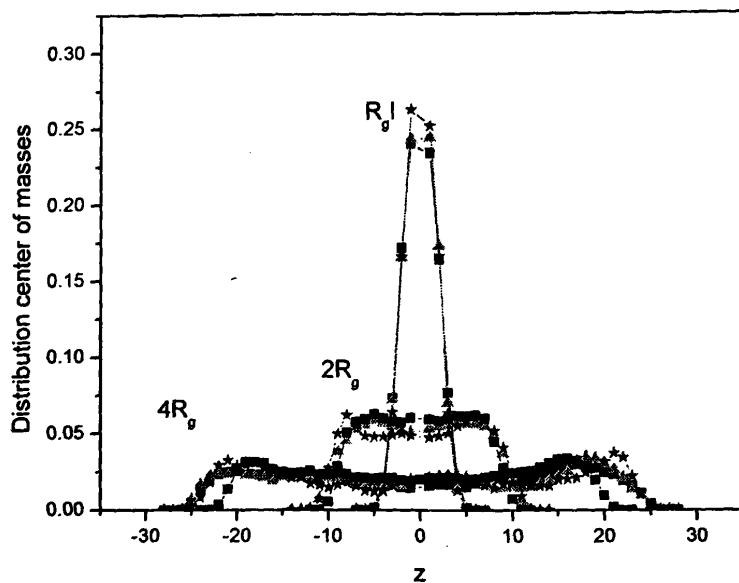
5.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

Θεωρούνται μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών αποτελούμενα από δύο διαφορετικά είδη μονάδων Α και Β, τα οποία είναι συμμετρικά ως προς τη σύσταση $\Phi_A = \Phi_B = 0.5$. Όλες οι αλυσίδες στα μίγματα που μελετήθηκαν είναι συμμετρικές μεταξύ τους και έχουν 97 ή 145 μονάδες αντίστοιχα. Ένα ασθενές δυναμικό $\varepsilon'_{AB} / k_B T = 0.002$ έχει επιλεγεί για να περιγράψει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονάδων διαφορετικού τύπου. Γι' αυτό το δυναμικό, τα μίγματα είναι στην ομογενή φάση. Η πρώτη ιδιότητα που υπολογίστηκε για τα παραπάνω μίγματα είναι η κατανομή των κέντρων μαζών των αλυσίδων. Η ιδιότητα αυτή είναι ικανή να περιγράψει τις διαφορές στην κατανομή των αλυσίδων, οι οποίες οφείλονται στο μοριακό βάρος και στην αρχιτεκτονική.





(α)



(β)

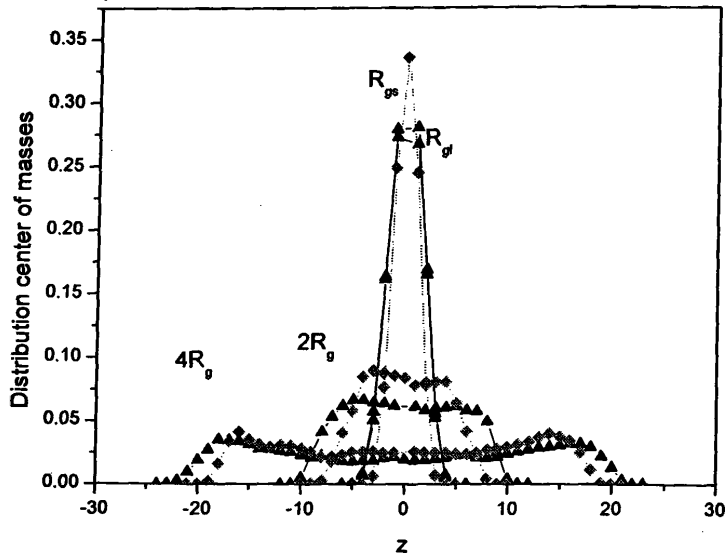
Σχήμα 5.3.1 Κατανομή των κέντρων μαζών για πολυμερικά μίγματα λεπτών υμενίων για διαφορετικά πάχη ($4R_g - R_g$) (α) γραμμικών/γραμμικών (μαύρες γραμμές-τετράγωνο) αλυσίδων, γραμμικών/αστεροειδών αλυσίδων με 4 κλάδους (ανοιχτό γκρι γραμμές-τρίγωνο) και γραμμικών/αστεροειδών αλυσίδων με 8 κλάδους (γκρι γραμμές-αστέρι). Κάθε αλυσίδα έχει 97 μονάδες και τα μίγματα είναι συμμετρικά ως προς τη σύσταση. (β) Ίδιο με το α), αλλά κάθε αλυσίδα αποτελείται από 145 μονάδες.

Στα σχήματα 5.3.1.α και 5.3.1.β απεικονίζεται η κατανομή των κέντρων μαζών των αλυσίδων για διαφορετικά μίγματα γραμμικών/γραμμικών και γραμμικών/αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων για δύο διαφορετικά μοριακά βάρη, όπου οι αστεροειδείς αλυσίδες έχουν 4 ή 8 κλάδους. Καταρχήν, αυτό που μπορεί κανείς να παρατηρήσει, είναι το γεγονός ότι με τη μείωση του πάχους του υμενίου ολοένα και περισσότερα κέντρα μαζών των αλυσίδων κατανέμονται σε πλεγματικά επίπεδα κοντά στο κέντρο του υμενίου. Ειδικά για την περίπτωση που το πάχος του υμενίου είναι της τάξης της γυροσκοπικής ακτίνας των γραμμικών αλυσίδων, η κατανομή εμφανίζει μια έντονη κορυφή. Αυτή η τάση εμφανίζεται και για τις δύο περιπτώσεις μοριακών βαρών και το τελευταίο συμπέρασμα είναι άμεση απόρροια της επίδρασης που έχει το πάχος του υμενίου στην κατανομή των κέντρων μαζών. Η αρχιτεκτονική των αλυσίδων διαφοροποιεί την κατανομή των κέντρων μαζών στα μίγματα των σχημάτων 5.3.1. Γενικά, παρατηρείται ότι τα μίγματα που περιέχουν αστεροειδείς αλυσίδες εμφανίζουν πιο πολλά κέντρα μάζας των αλυσίδων κοντά στα τοιχώματα των υμενίων. Ειδικότερα, όσο αυξάνεται ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων, η ύπαρξη αλυσίδων κοντά στα τοιχώματα είναι ακόμη πιο έντονη. Επομένως, όσο πιο συμπαγείς είναι οι αλυσίδες (αυξάνοντας τον αριθμό των κλάδων για σταθερό μοριακό βάρος) τόσο πιο εύκολα αυτές μπορεί να βρίσκονται κοντά στα τοιχώματα.

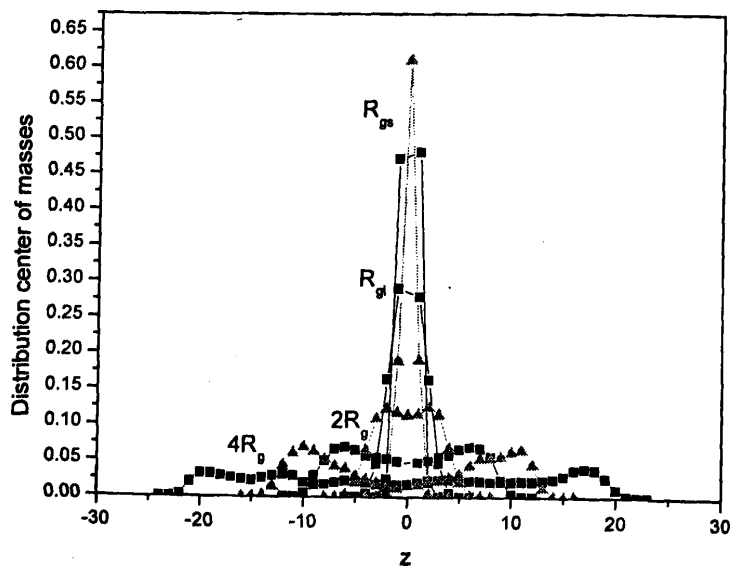
Στα σχήματα 5.3.2 γίνεται η αντίστοιχη σύγκριση για μίγματα γραμμικών/αστεροειδών και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων σε λεπτά υμένια. Τα συμπεράσματα είναι τα ίδια που προέκυψαν και για τα μίγματα που απεικονίζονται στο σχήμα 5.3.1. Όμως, στην περίπτωση των μιγμάτων αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων είναι πιο έντονη η ύπαρξη αλυσίδων κοντά στα τοιχώματα σε σχέση με τα μίγματα γραμμικών/γραμμικών και γραμμικών/



αστεροειδών αλυσίδων, καθώς τα μίγματα στην περίπτωση αυτή αποτελούνται μόνο από αστεροειδείς αλυσίδες. Έτσι, από τα σχήματα 5.3.1 και 5.3.2 είναι ολοφάνερο ότι η ύπαρξη των κορυφών κοντά στα τοιχώματα των υμενίων οφείλεται καθαρά στην ύπαρξη των αστεροειδών αλυσίδων.

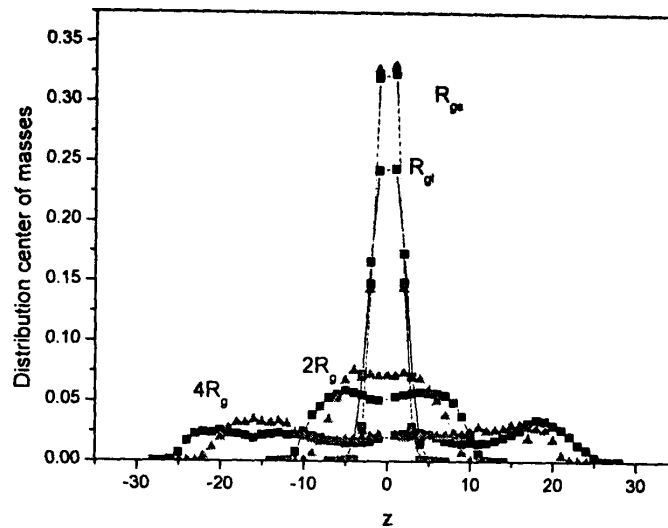


(α)

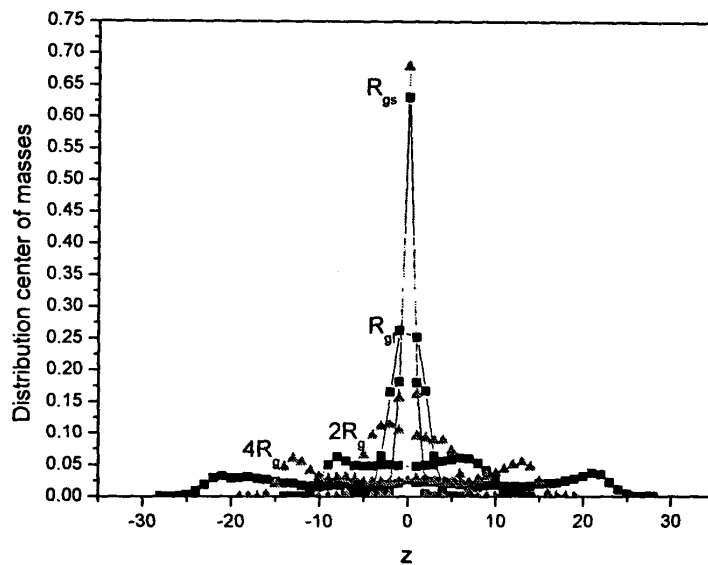


(β)





(γ)

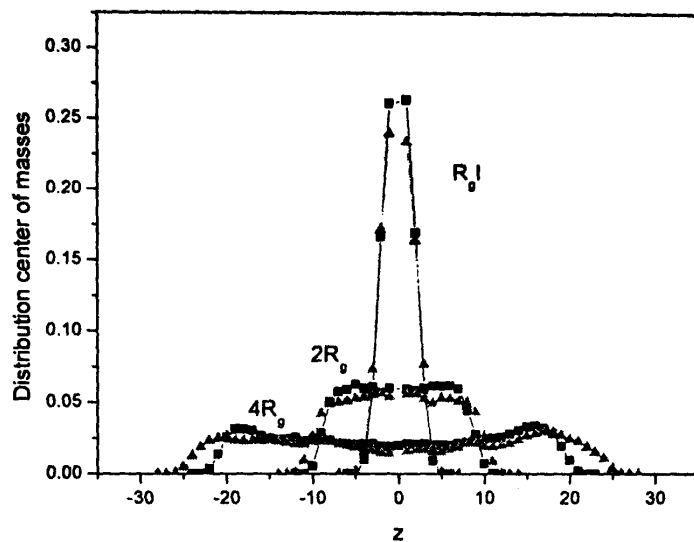


(δ)

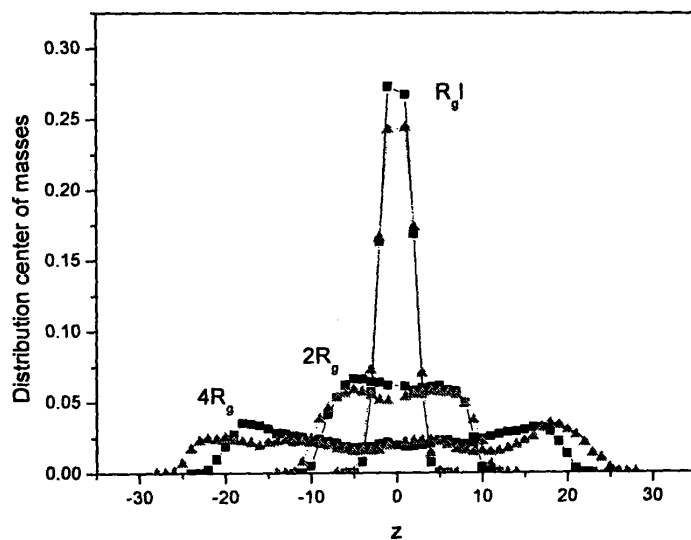
Σχήμα 5.3.2 Κατανομή των κέντρων μαζών για πολυμερικά μίγματα λεπτών υμενίων για διαφορετικά πάχη ($4R_g - R_g$) (α) γραμμικών/αστεροειδών (μαύρες γραμμές) αλυσίδων, αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων με 4 κλάδους (ανοιχτό γκρι γραμμές), (β) γραμμικών/αστεροειδών (μαύρες γραμμές) αλυσίδων, αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων με 8 κλάδους (ανοιχτό γκρι γραμμές). Για τα α), β) κάθε αλυσίδα περιέχει 97 μονάδες. Τα σχήματα γ) και δ) είναι αντίστοιχα των α), β) για αλυσίδες με 145 μονάδες η καθεμιά.

Στα σχήματα 5.3.3 απεικονίζονται οι κατανομές των κέντρων μαζών των πολυμερικών αλυσίδων για διάφορα μίγματα υμενίων. Σε κάθε σχήμα, για διαφορετικά πάχη υμενίων, εξετάζεται η επίδραση του μοριακού βάρους. Από τα σχήματα 5.3.3 παρατηρεί κανείς ότι στα μίγματα που αποτελούνται από αλυσίδες μικρότερου μοριακού βάρους, οι κορυφές είναι πιο έντονες. Στα μίγματα αυτά, επειδή το πάχος του υμενίου είναι μικρότερο, συμβαίνει περισσότερα κέντρα μάζας να κατανέμονται σε λιγότερα πλεγματικά επίπεδα με αποτέλεσμα την εμφάνιση πιο έντονων κορυφών. Επιπλέον, σε μίγματα αποτελούμενα από πολυμερικές αλυσίδες μικρότερου μοριακού βάρους παρατηρεί κανείς ότι στην περίπτωση μιγμάτων με αστεροειδείς αλυσίδες οι κορυφές που παρατηρούνται κοντά στα τοιχώματα των υμενίων είναι πιο έντονες. Αυτό οφείλεται στο ότι οι αλυσίδες μικρότερου μοριακού βάρους είναι πιο συμπαγείς, κι άρα πιο ικανές να βρίσκονται κοντά στην περιοχή των τοιχωμάτων των υμενίων. Αυτό εξηγεί και τα συμπεράσματα των σχημάτων 5.3.1 και 5.3.2 όπου αναφέρθηκε ότι οι αστεροειδείς αλυσίδες, επειδή είναι πιο συμπαγείς από τις γραμμικές, ευθύνονται για την εμφάνιση των πλαϊνών κορυφών. Βέβαια, η πιο έντονη ύπαρξη των κορυφών αυτών για μίγματα αποτελούμενα από αλυσίδες μικρότερου μοριακού βάρους οφείλεται, στην περίπτωσή μας, και στην επιλογή του πάχους του υμενίου, το οποίο έχει έντονη επίδραση στη συμπεριφορά των μιγμάτων που μελετώνται. Τέλος, παρατηρείται ότι τα μίγματα με αστεροειδείς αλυσίδες εμφανίζουν ελάχιστο στο κέντρο του υμενίου, όπως φαίνεται από τα σχήματα 5.3.1-3 κι επομένως οι καμπύλες εμφανίζουν μεγαλύτερες διακυμάνσεις. Οι παρατηρήσεις που προέκυψαν από την κατανομή των κέντρων μαζών των αλυσίδων των διαφόρων μιγμάτων που μελετήθηκαν μπορούν να εξηγηθούν σε βάθος από τις ιδιότητες που παρουσιάζονται στη συνέχεια.



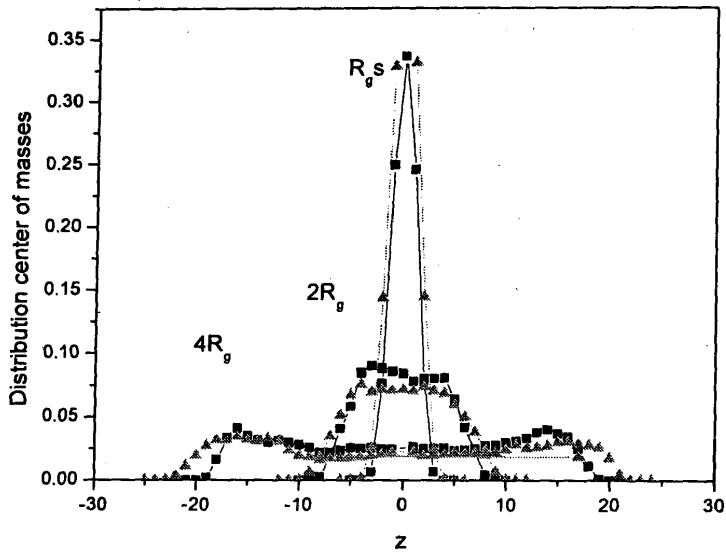


(α)

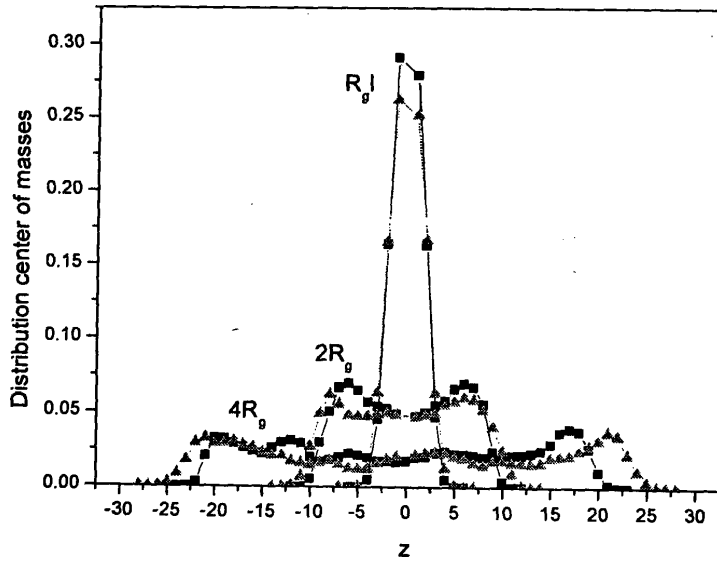


(β)



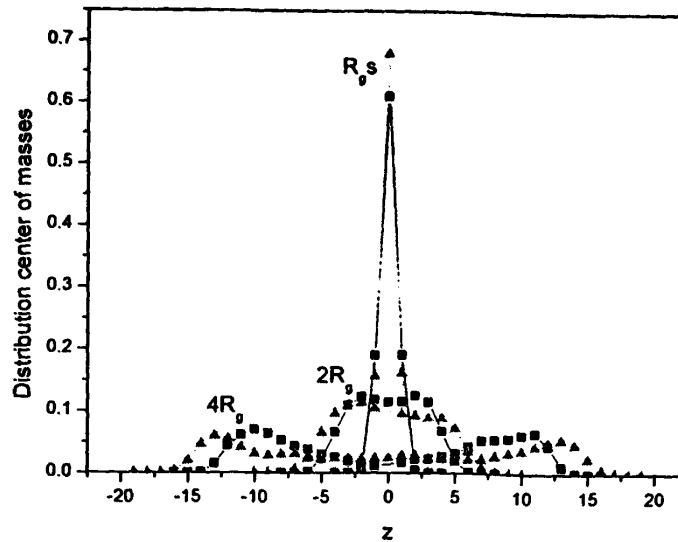


(γ)



(δ)





(ε)

Σχήμα 5.3.3 Κατανομή των κέντρων μαζών για πολυμερικά μίγματα λεπτών υμενίων για διαφορετικά πάχη ($4R_g-R_g$). Οι μαύρες γραμμές σε κάθε σχήμα αντιστοιχούν σε μίγματα με αλυσίδες αποτελούμενες από 97 μονάδες η καθεμιά και οι ανοιχτές γκρι σε μίγματα με αλυσίδες αποτελούμενες από 145 μονάδες. Μίγματα (α) γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων, (β) γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών με 4 κλάδους, (γ) αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με 4 κλάδους, (δ) γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών με 8 κλάδους και (ε) αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων με 8 κλάδους.

Η επόμενη ιδιότητα που μελετήθηκε είναι η δραστική παράμετρος αλληλεπίδρασης χ_{eff} , η οποία στο Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού δίνεται από την ακόλουθη σχέση

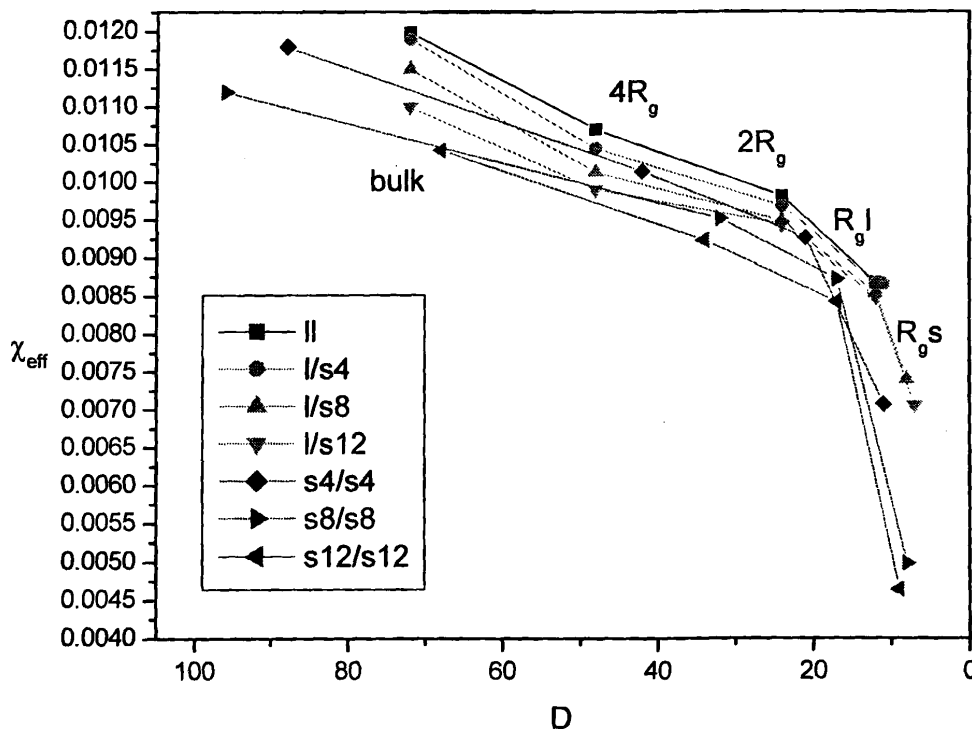
$$\chi_{eff} = \frac{\sum_{r_{AB}} N_{AB}(r_{AB}) E_{AB}(r_{AB}, \epsilon'_{AB})}{N \Phi_A \Phi_B k_B T}, \quad (5.3.1)$$

όπου N_{AB} είναι ο αριθμός των ετεροεπαφών για μια συγκεκριμένη απόσταση r_{AB} μεταξύ διαφορετικών μονάδων A και B, και N είναι ο συνολικός αριθμός των κατειλημμένων πλεγματικών θέσεων στο κουτί προσομοίωσης. Για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, E_{AB} είναι η ενέργεια των ετερο-αλληλεπιδράσεων για συγκεκριμένες αποστάσεις r_{AB} . Το άθροισμα στον αριθμητή είναι για όλες τις



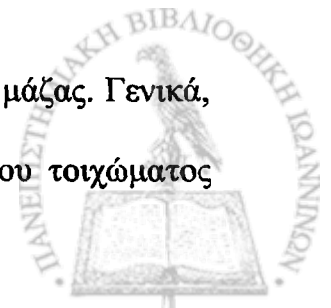
πιθανές αποστάσεις r_{AB} μικρότερες του $\sqrt{10}$ που προβλέπονται στο Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Φ_A και Φ_B είναι τα κλάσματα όγκου των συστατικών A και B στα μίγματα αντίστοιχα.

Στο σχήμα 5.3.4 μπορεί κανείς να παρατηρήσει τη γραφική παράσταση της δραστικής παραμέτρου αλληλεπίδρασης χ_{eff} για διάφορα μίγματα γραμμικώνA/γραμμικώνB, αστεροειδώνA/γραμμικώνB και αστεροειδώνA/αστεροειδώνB αλυσίδων, όπου κάθε αλυσίδα στο μίγμα αποτελείται από 97 μονάδες. Στον οριζόντιο άξονα αντιστοιχούν οι τιμές του πάχους του υμενίου.



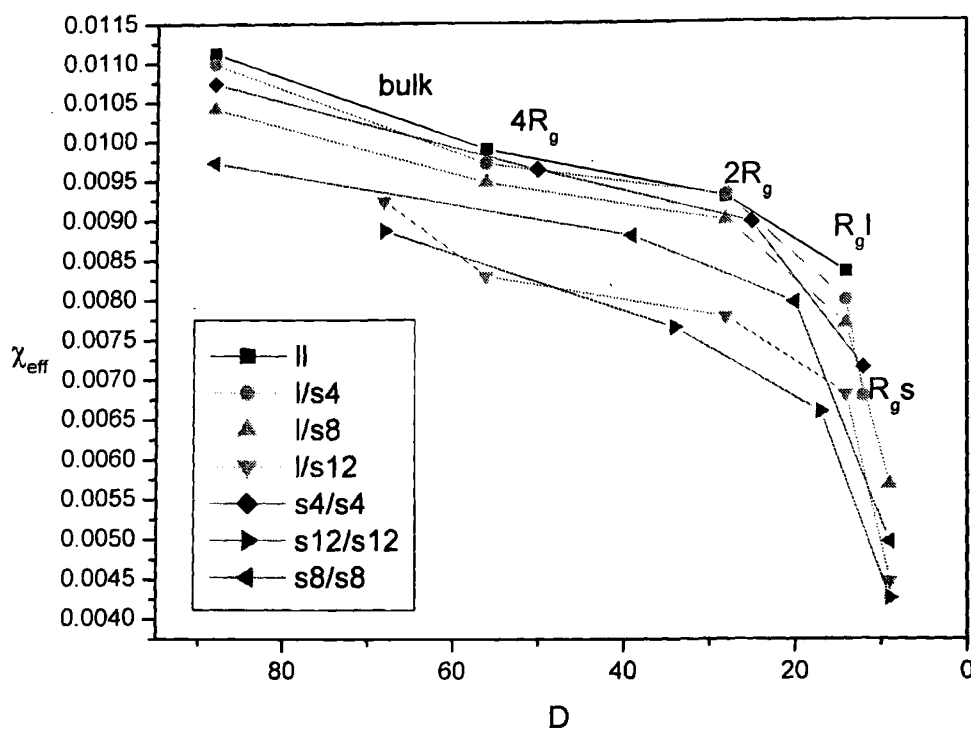
Σχήμα 5.3.4 Δραστική παράμετρος αλληλεπίδρασης χ_{eff} για μίγματα διαφορετικής αρχιτεκτονικής. ll μίγμα γραμμικώνA/γραμμικώνB πολυμερών. l/s4 μίγμα γραμμικώνA/αστεροειδώνB πολυμερών με αλυσίδες 4 κλάδων. Αντίστοιχα δίνονται οι ονομασίες για τα υπόλοιπα μίγματα. Κάθε αλυσίδα αποτελείται από 97 μονάδες.

Οι πρώτες τιμές κάθε καμπύλης αντιστοιχούν στην περίπτωση της μάζας. Γενικά, παρατηρείται ότι η αρχιτεκτονική σε συνδυασμό με το πάχος του τοιχώματος



διαφοροποιεί σημαντικά την τιμή της δραστικής παραμέτρου αλληλεπίδρασης χ_{eff} . Όσον αφορά στην επίδραση της αρχιτεκτονικής σε καθορισμένο κάθε φορά πάχος τοιχώματος, επαληθεύονται τα συμπεράσματα των κεφαλαίων 2 και 3. Δηλαδή, τα μίγματα με αστεροειδείς αλυσίδες είναι πιο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα μίγματα με γραμμικές αλυσίδες. Επιπλέον, παρατηρείται αύξηση της αναμιξιμότητας με την αύξηση του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων. Στο κεφάλαιο αυτό το ενδιαφέρον επικεντρώνεται περισσότερο στην επίδραση του πάχους των τοιχωμάτων στα μίγματα. Αυτό που παρατηρείται, είναι η δραστική μείωση της παραμέτρου αλληλεπίδρασης με τη μείωση του πάχους του υμενίου. Το συμπέρασμα αυτό είναι σε συμφωνία με θεωρητικά,^{73,80} πειραματικά⁸⁴⁻⁸⁶ και άλλα αποτελέσματα προσομοίωσης.^{67-69,74} Επομένως, η αναμιξιμότητα του μίγματος αυξάνεται με τη μείωση του πάχους του υμενίου. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στη μείωση του αριθμού σύνταξης. Κάθε κατειλημμένη θέση στο πλέγμα που ανήκει σε ένα επίπεδο που βρίσκεται στην επιφάνεια του τοιχώματος του υμενίου έχει λιγότερους γείτονες που μπορεί να αλληλεπιδρά, συγκρινόμενη με μια μονάδα που βρίσκεται στο εσωτερικό του υμενίου. Όσο μειώνεται το πάχος του τοιχώματος, το ποσοστό των μονάδων που βρίσκονται σε επίπεδα κοντά στην επιφάνεια σε σχέση με εκείνα που βρίσκονται στο εσωτερικό συνεχώς αυξάνεται, με αποτέλεσμα ο αριθμός σύνταξης κι άρα κι ο αριθμός των αλληλεπιδράσεων να μειώνεται.^{15,16,28,29,117-121} Η μείωση αυτή είναι πιο έντονη στην περίπτωση των πολύ λεπτών υμενίων, όπου το πάχος του τοιχώματος είναι της τάξης της ακτίνας περιστροφής των αλυσίδων. Σε αυτή την περίπτωση λαμβάνουν κι άλλα φαινόμενα χώρα, τα οποία φαίνονται πιο καθαρά από τις διαμορφωτικές ιδιότητες των αλυσίδων.



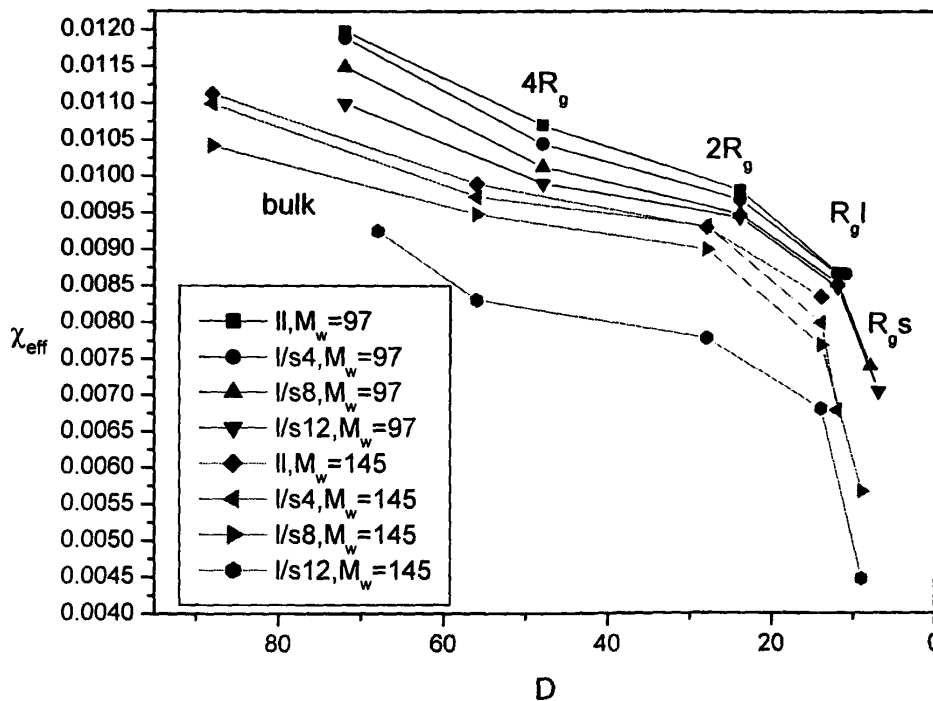


Σχήμα 5.3.5 Δραστική παράμετρος αλληλεπίδρασης χ_{eff} για μίγματα διαφορετικής αρχιτεκτονικής. ll μίγμα γραμμικώνA/γραμμικώνB πολυμερών. l/s4 μίγμα γραμμικώνA/αστεροειδώνB πολυμερών με αλυσίδες 4 κλάδων. Αντίστοιχα δίνονται οι ονομασίες για τα υπόλοιπα μίγματα. Κάθε αλυσίδα αποτελείται από 145 μονάδες.

Στο σχήμα 5.3.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε με αλυσίδες μεγαλύτερου μοριακού βάρους, ήτοι 145 μονάδες ανά αλυσίδα. Παρατηρείται ότι η συμπεριφορά των μιγμάτων ως προς το πάχος του τοιχώματος και την αρχιτεκτονική είναι η ίδια που παρατηρείται και για την περίπτωση του μικρότερου μοριακού βάρους (97 μονάδες). Αξίζει να σημειωθεί ότι και στις δύο περιπτώσεις μοριακών βαρών τα φαινόμενα της αρχιτεκτονικής παραμένουν σημαντικά σε οποιαδήποτε τιμή πάχους τοιχώματος του υμενίου. Σε κάθε περίπτωση όμως, το πάχος του τοιχώματος έχει τη σημαντικότερη επίδραση παίζοντας τον κυριότερο ρόλο στη διαμόρφωση της τελικής τιμής της παραμέτρου αλληλεπίδρασης. Στην περίπτωση των μακρών αλυσίδων, οι μεταβολές στο

πάχος του κουτιού είναι μεγαλύτερες με αποτέλεσμα να είναι πιο έντονες κι οι διαφορές που παρατηρούνται στις τιμές της παραμέτρου αλληλεπίδρασης.

Στα σχήματα 5.3.6 και 5.3.7 παρουσιάζονται οι καμπύλες των σχημάτων 5.3.3 και 5.3.4 με τέτοιο τρόπο, ώστε να καταστεί δυνατή η εκτίμηση της επίδρασης του μοριακού βάρους. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι για τα αντίστοιχα πάχη της τάξεως της ακτίνας περιστροφής, τα μίγματα που περιέχουν αλυσίδες μεγαλύτερου μοριακού βάρους παρουσιάζουν μικρότερη τιμή

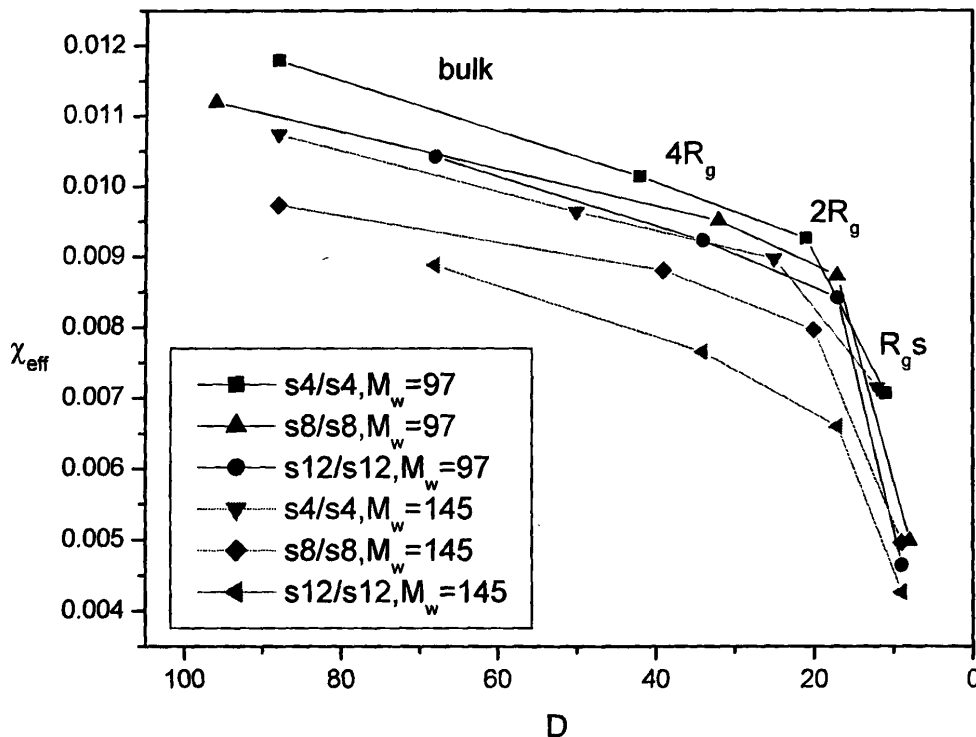


Σχήμα 5.3.6 Δραστική παράμετρος αλληλεπίδρασης χ_{eff} ως συνάρτηση του πάχους του τοιχώματος D του υμενίου για διαφορετικά μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνB και γραμμικώνΑ/αστεροειδώνB πολυμερών για διαφορετικά μοριακά βάρη αλυσίδων που αντιστοιχούν σε 97 και 145 μονάδες ανά αλυσίδα.

της δραστικής παραμέτρου αλληλεπίδρασης χ_{eff} , κάτι που είναι αναμενόμενο κι έχει σχολιαστεί στα κεφάλαια 2 και 3. Ακόμη, παρατηρείται ότι οι διαφορές είναι πολύ μεγαλύτερες στην περίπτωση του σχήματος 5.3.7, όπου απεικονίζονται τα



μίγματα αστεροειδώνA/αστεροειδώνB πολυμερών, επειδή στα μίγματα αυτά το θωρούμενο πάχος του τοιχώματος παρουσιάζει πιο έντονες διακυμάνσεις, εξαιτίας της εντονότερης διαφοράς που έχουν τα μίγματα μεταξύ τους στην τιμή της ακτίνας περιστροφής. Επιπλέον, οι διαφορές είναι εντονότερες, επειδή στα μίγματα αυτά οι αλυσίδες είναι πιο συμπαγείς κι οι αλλαγές στην πυκνότητα είναι πιο έντονες σε μέσες αποστάσεις, εξαιτίας και πάλι των τοιχωμάτων. Τέλος, στην περίπτωση των μιγμάτων αστεροειδώνA/γραμμικώνB πολυμερών, η μείωση του πάχους του τοιχώματος στην τάξη της ακτίνας περιστροφής της αστεροειδούς αλυσίδας, έχει ως αποτέλεσμα τη ραγδαία μείωση της δραστηκής παραμέτρου αλληλεπίδρασης.



Σχήμα 5.3.7 Δραστηκή παράμετρος αλληλεπίδρασης χ_{eff} ως συνάρτηση του πάχους του τοιχώματος D του υμενίου για διαφορετικά μίγματα αστεροειδώνA/αστεροειδώνB πολυμερών για διαφορετικά μοριακά βάρη αλυσίδων που αντιστοιχούν σε 97 και 145 μονάδες ανά αλυσίδα.



Οι τιμές της δραστηκής παραμέτρου αλληλεπίδρασης δείχνουν ότι γενικά υπάρχει σημαντική μείωση σε αυτή με την ελάττωση του πάχους του τοιχώματος του υμενίου, η οποία έχει επιβεβαιωθεί και πειραματικά δείχνοντας ότι η αναμιξιμότητα αυξάνεται σημαντικά κοντά στα τοιχώματα σε συμμετρικά μίγματα πολυμερών δύο συστατικών.⁸³ Μελέτες προσομοιώσεων έχουν δείξει ότι η μεταβολή αυτή στην τιμή της δραστηκής παραμέτρου αλληλεπίδρασης είναι καθολική σε οποιοδήποτε επίπεδο παράλληλο στα τοιχώματα του υμενίου. Όμως, πιο έντονες διαφορές στις ιδιότητες των αλυσίδων και του μίγματος παρατηρούνται στις περιοχές που βρίσκονται κοντά στα τοιχώματα του υμενίου.^{64,69,71,72,77} Οι διαφορές αυτές είναι πιο έντονες στην περίπτωση που το τοίχωμα αλληλεπιδρά με κάποιο δυναμικό με τις δομικές μονάδες των αλυσίδων.^{65,75,78,79,81,82} Για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης του τοιχώματος, μπορεί κανείς να παραστήσει γραφικά την τιμή της παραμέτρου αλληλεπίδρασης ανά πλεγματικό επίπεδο, το οποίο είναι παράλληλο στα τοιχώματα του υμενίου. Έτσι, είναι δυνατή η απεικόνιση των έντονων διακυμάνσεων που παρατηρούνται στην αναμιξιμότητα των μιγμάτων στις περιοχές που απαρτίζονται από τα πλεγματικά επίπεδα που βρίσκονται κοντά στα τοιχώματα των υμενίων.

Η δραστηκή παράμετρος αλληλεπίδρασης $\chi_{eff}(z)$ για κάθε πλεγματικό επίπεδο παράλληλο στα τοιχώματα του υμενίου δίνεται από την παρακάτω σχέση

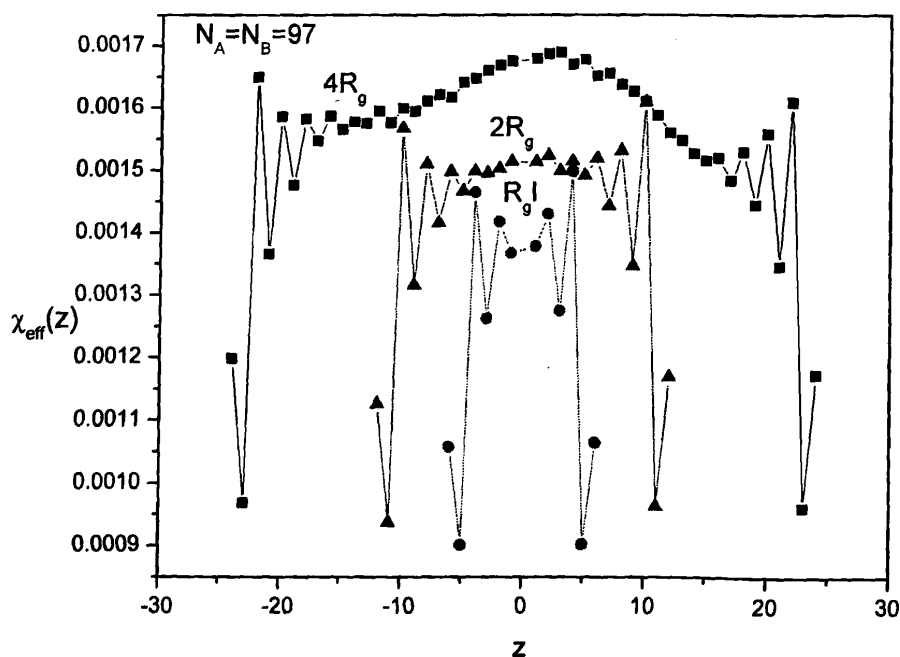
$$\chi_{eff}(z) = \frac{\sum N_{AB}(z) E_{AB}(r_{AB}(z), \epsilon'_{AB})}{N(z) \Phi_A \Phi_B k_B T} \quad (5.3.2)$$

όπου $N_{AB}(z)$ είναι ο αριθμός των ετεροεπαφών για μια συγκεκριμένη απόσταση $r_{AB}(z)$ μεταξύ διαφορετικών μονάδων A και B που ανήκουν στο ίδιο επίπεδο z, και $N(z)$ είναι ο συνολικός αριθμός των κατειλημμένων πλεγματικών θέσεων σε κάθε

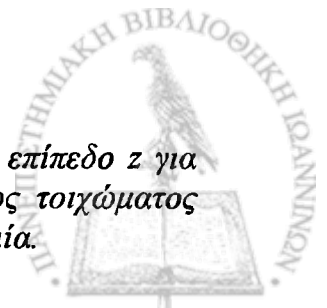


επίπεδο z στο κουτί προσομοίωσης. Για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, E_{AB} είναι η ενέργεια των ετερο-αλληλεπιδράσεων για συγκεκριμένες αποστάσεις $r_{AB}(z)$ για τις οποίες οι μονάδες τύπου A και B έχουν την ίδια συντεταγμένη z . Σημειώνεται ότι ο άξονας z είναι ο άξονας που είναι κάθετος στα τοιχώματα του υμενίου. Το άθροισμα στον αριθμητή είναι για όλες τις πιθανές αποστάσεις $r_{AB}(z)$ μικρότερες του $\sqrt{10}$ που προβλέπονται στο Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Φ_A και Φ_B είναι τα κλάσματα όγκου των συστατικών A και B αντίστοιχα σε κάθε πλεγματικό επίπεδο παράλληλο στα τοιχώματα του υμενίου.

Στο σχήμα 5.3.8 απεικονίζεται η γραφική παράσταση της παραμέτρου $\chi_{eff}(z)$ με τη συντεταγμένη z που βρίσκεται το κάθε επίπεδο για μίγμα γραμμικώνA/γραμμικώνB αλυσίδων για τα τρία διαφορετικά πάχη που θεωρήθηκαν, δηλαδή $4R_g$, $2R_g$ και R_g . Οι αλυσίδες αποτελούνται από 97 μονάδες η καθεμία. Το κέντρο του υμενίου αντιστοιχεί στο σημείο 0 στον οριζόντιο άξονα.



Σχήμα 5.3.8 Δραστική παράμετρος αλληλεπίδρασης $\chi_{eff}(z)$ για κάθε επίπεδο z για διαφορετικά μίγματα γραμμικώνA/γραμμικώνB πολυμερών με πάχος τοιχώματος $4R_g$, $2R_g$ και R_g . Οι αλυσίδες των μιγμάτων έχουν 97 μονάδες η καθεμία.

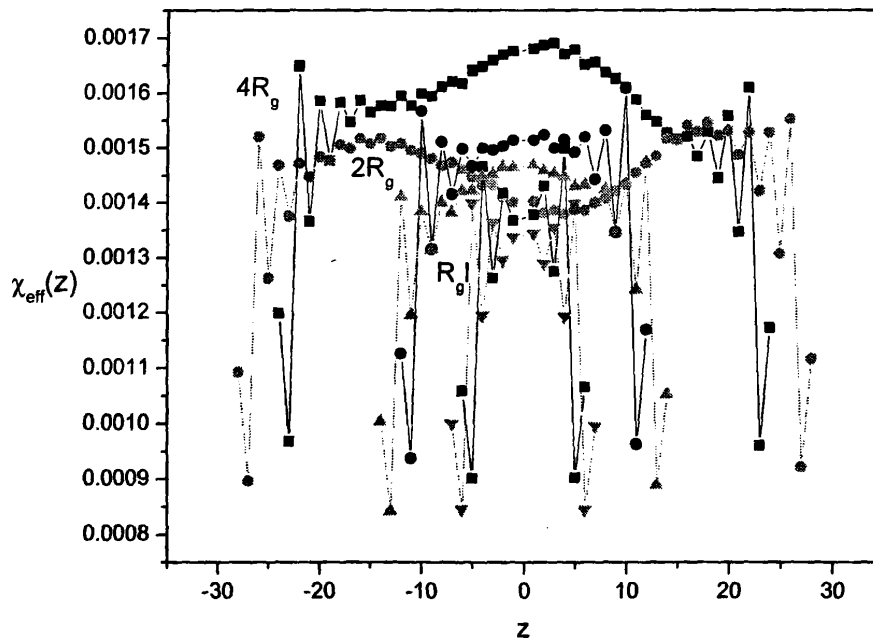


Είναι ολοφάνερο ότι η ελάττωση του πάχους του υμενίου οδηγεί στην μείωση της δραστικής παραμέτρου αλληλεπίδρασης σε κάθε επίπεδο παράλληλο στα τοιχώματα του υμενίου, η οποία οδηγεί και στην συνολική ελάττωση της ολικής παραμέτρου αλληλεπίδρασης. Επιπλέον, για την κάθε καμπύλη ξεχωριστά του σχήματος 5.3.8 παρατηρείται ότι για τα μεγαλύτερα πάχη υμενίου η περιοχή που βρίσκεται στο κέντρο του υμενίου δεν επηρεάζεται σημαντικά ως προς την πυκνότητά της. Παρόλα αυτά, ο αριθμός των ετεροεπαφών σε κάθε επίπεδο μειώνεται καθώς ελαττώνεται το πάχος του υμενίου. Στην περίπτωση του πολεπού υμενίου που αντιστοιχεί σε πάχος R_g παρατηρεί κανείς ότι αυτή η ενδιάμεση περιοχή που υπάρχει για τα άλλα δύο παχύτερα υμένια έχει εξαφανιστεί και οι διακυμάνσεις είναι έντονες σε όλα τα επίπεδα του υμενίου. Οι διακυμάνσεις αυτές είναι ξεκάθαρο ότι προέρχονται από την επίδραση του τοιχώματος του υμενίου και για τα παχύτερα υμένια αυτές είναι, επίσης, έντονες στα επίπεδα που βρίσκονται κοντά στα τοιχώματα των υμενίων. Οι έντονες αυτές διακυμάνσεις κοντά στα τοιχώματα οφείλονται στις διακυμάνσεις της πυκνότητας. Ακολουθώντας πορεία από ένα τοίχωμα προς το κέντρο του υμενίου, μπορεί κανείς να δει ότι η δραστική παράμετρο αλληλεπίδρασης ανά πλεγματοικό επίπεδο, η οποία είναι άμεσα συνδεδεμένη με την πυκνότητα, παίρνει διαδοχικά μέγιστες κι ελάχιστες τιμές. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό από προηγούμενες μελέτες, όπου έγινε χρήση του Μοντέλου Διακύμανσης Δεσμού,^{122,123} όπως ακόμη και από μη πλεγματοικά (off-lattice) μοντέλα.^{70,124-126} Στην περίπτωση, όμως, του Μοντέλου Διακύμανσης Δεσμού, η παραπάνω συμπεριφορά είναι έντονη εξαιτίας των συγκεκριμένων διανυσμάτων που θεωρεί το μοντέλο.

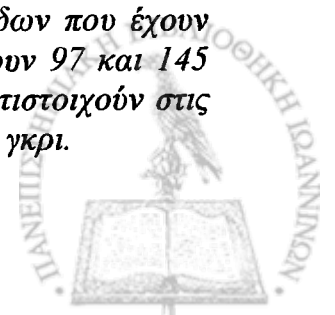
Στο σχήμα 5.3.9 απεικονίζονται μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ αλυσίδων για διαφορετικά πάχη υμενίων με αλυσίδες 97 και 145 μονάδων. Όπως



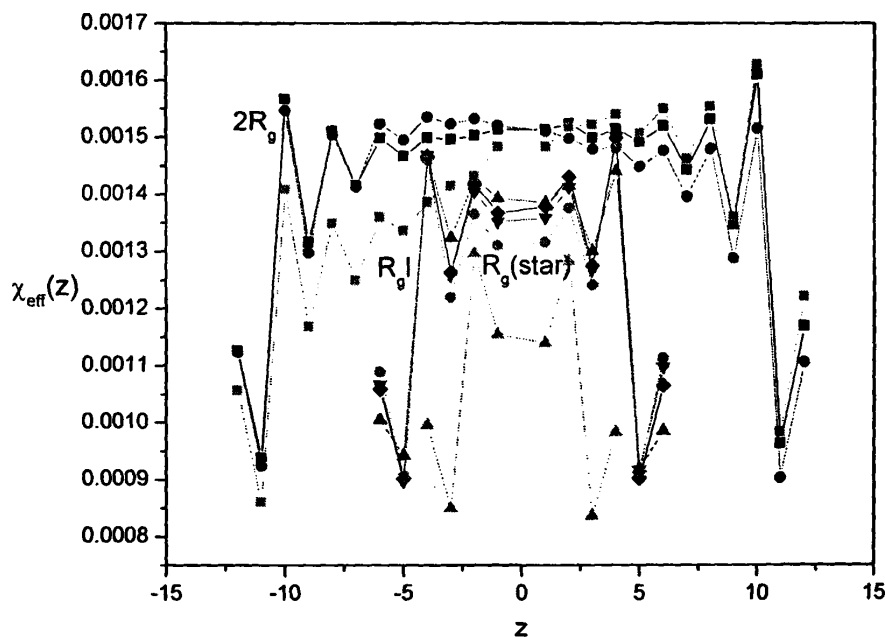
φαίνεται, οι αλυσίδες με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος έχουν και μικρότερες τιμές δραστικής παραμέτρου αλληλεπίδρασης ανά επίπεδο, ενώ οι διακυμάνσεις κοντά στην περιοχή των τοιχωμάτων είναι το ίδιο έντονες και στις δύο περιπτώσεις μοριακών βαρών. Επομένως, αυτό που ευθύνεται για το φαινόμενο των έντονων διακυμάνσεων στην περιοχή των τοιχωμάτων είναι ξεκάθαρα το τοίχωμα του υμενίου σε συνδυασμό με τη μέθοδο μελέτης που χρησιμοποιείται. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι αυτές οι διακυμάνσεις έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της συγκέντρωσης στο εσωτερικό του υμενίου, ώστε πάντα το συνολικό κλάσμα όγκου των συστατικών του μίγματος να είναι $\Phi=0.5$, με αποτέλεσμα το συνολικό φαινόμενο να είναι ακόμη πιο πολύπλοκο. Επομένως, η μετατόπιση που δημιουργείται στο κρίσιμο σημείο είναι εξάρτηση τέτοιου είδους φαινομένων.¹²⁷



Σχήμα 5.3.9 Δραστική παράμετρος αλληλεπίδρασης $\chi_{eff}(z)$ για κάθε επίπεδο z για διαφορετικά μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερικών αλυσίδων που έχουν πάχος τοιχώματος $4R_g$, $2R_g$ και R_g . Οι αλυσίδες των μιγμάτων έχουν 97 και 145 μονάδες η καθεμία. Τα μίγματα με το μικρότερο μοριακό βάρος αντιστοιχούν στις μαύρες γραμμές και τα μίγματα με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος στις γκρι.



Στο σχήμα 5.3.10 απεικονίζονται οι τιμές της δραστηκής παραμέτρου $\chi_{eff}(z)$ για μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών με αστεροειδείς αλυσίδες διαφορετικού αριθμού κλάδων (4 και 8) για διάφορα πάχη υμενίων καθώς και τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ αλυσίδων. Όλες οι αλυσίδες των μιγμάτων αποτελούνται από 97 μονάδες. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι στα μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών η ασυμμετρία των αλυσίδων έχει ως αποτέλεσμα την αντίστοιχη ασυμμετρία στην απεικόνιση των τιμών της $\chi_{eff}(z)$. Η επίδραση της αρχιτεκτονικής της αλυσίδας είναι εμφανής κυρίως στα



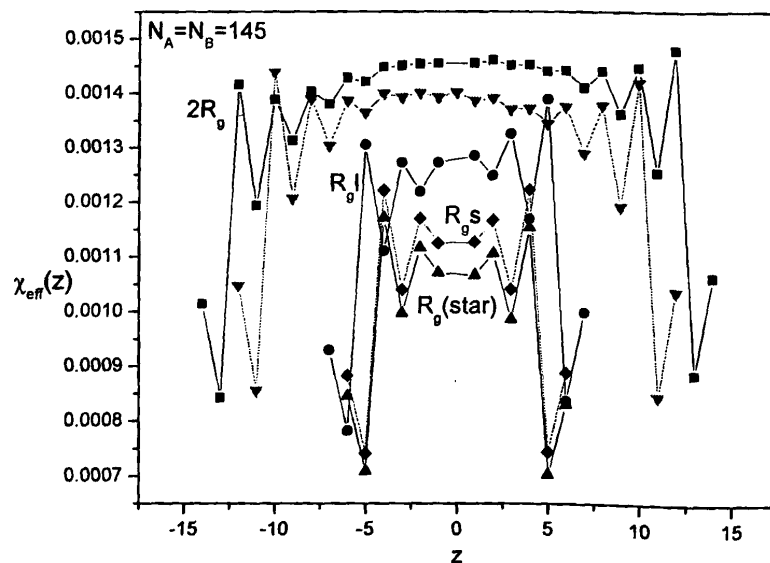
Σχήμα 5.3.10 Δραστηκή παράμετρος αλληλεπίδρασης $\chi_{eff}(z)$ για κάθε επίπεδο z για διαφορετικά μίγματα πολυμερικών αλυσίδων για πάχος υμενίου $2R_g$ και R_g . Οι αλυσίδες των μιγμάτων έχουν 97 μονάδες. Απεικονίζονται μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ (μαύρες γραμμές), αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών με 4 κλάδους (γκρι γραμμές) και αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ αλυσίδων με 8 κλάδους (ανοιχτό γκρι γραμμές).

μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ αλυσίδων με αστεροειδείς αλυσίδες 8 κλάδων, όπου η ασυμμετρία των αλυσίδων είναι μεγαλύτερη. Η αύξηση του αριθμού των κλάδων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της παραμέτρου



αλληλεπίδρασης σε κάθε επίπεδο, εξαιτίας της αύξησης της πυκνότητας που παρουσιάζουν οι αστεροειδείς αλυσίδες κοντά στο κέντρο του μακρομορίου τους. Στην περίπτωση του μίγματος αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών με 8 κλάδους και πάχος υμενίου $R_g(\text{star})$, η επίδραση της αρχιτεκτονικής είναι ακόμα πιο έντονη, καθώς η μεγάλη πυκνότητα στο κέντρο του μορίου σε συνδυασμό με τη διακύμανση της πυκνότητας του μίγματος εξαιτίας των τοιχωμάτων, αυξάνει τη συνολική επίδραση στο μίγμα. Έτσι, τα φαινόμενα είναι πιο έντονα στην περίπτωση πιο συμπαγών αλυσίδων σε συμφωνία με τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τη μελέτη της κατανομής των κέντρων μαζών των μιγμάτων.

Η επίδραση της αρχιτεκτονικής των αλυσίδων στην τιμή της $\chi_{\text{eff}}(z)$ σε κάθε επίπεδο είναι πιο έντονη στην περίπτωση των μιγμάτων αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3.11. Το γεγονός αυτό εξηγεί ότι η επίδραση του πάχους του υμενίου εξαρτάται έντονα από το πόσο



Σχήμα 5.3.11 Δραστική παράμετρος αλληλεπίδρασης $\chi_{\text{eff}}(z)$ για κάθε επίπεδο z για διαφορετικά μίγματα πολυμερών για πάχος υμενίου $2R_g$ και R_g . Οι αλυσίδες των μιγμάτων έχουν 145 μονάδες. Απεικονίζονται μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ (μαύρες γραμμές) και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών με 4 κλάδους (γκρι γραμμές).

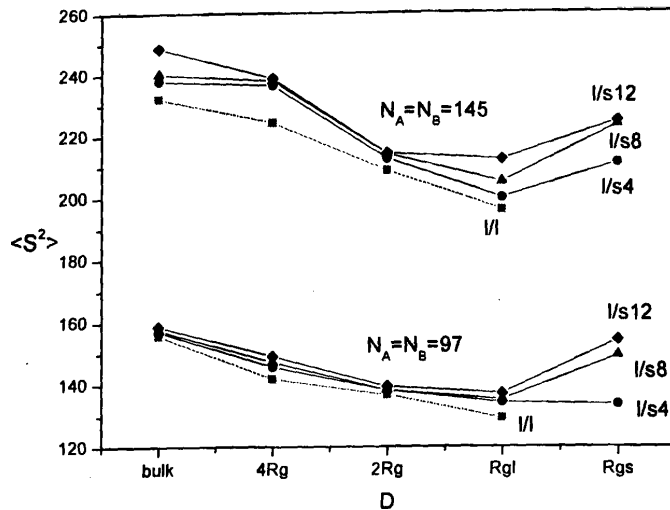
συμπαγείς είναι οι αλυσίδες στο μίγμα. Η προάσπιση του πυρήνα των αστεροειδών μακρομορίων, ειδικά στην περίπτωση μιγμάτων αστεροειδώνA/αστεροειδώνB πολυμερών, κι η μεγάλη πυκνότητα στο κέντρο του αστεριού συνδέονται πολύ έντονα με την επίδραση του τοιχώματος. Αυτή η αλληλεπίδραση γίνεται πολύ πιο έντονη όταν το πάχος του τοιχώματος παίρνει τιμές της τάξης του $R_g(star)$.

Παρόλο που η αρχιτεκτονική επιδρά έντονα στην αναμιξιμότητα των μιγμάτων, παρατηρεί κανείς ότι η επίδραση των τοιχωμάτων είναι πάντοτε ο κύριος παράγοντας που καθορίζει την καλύτερη ή όχι ανάμειξη των συστατικών του μίγματος. Έτσι, τα μίγματα με πάχος τοιχώματος $R_g(star)$ παίρνουν πάντοτε τις πιο μικρές τιμές για την παράμετρο $\chi_{eff}(z)$.

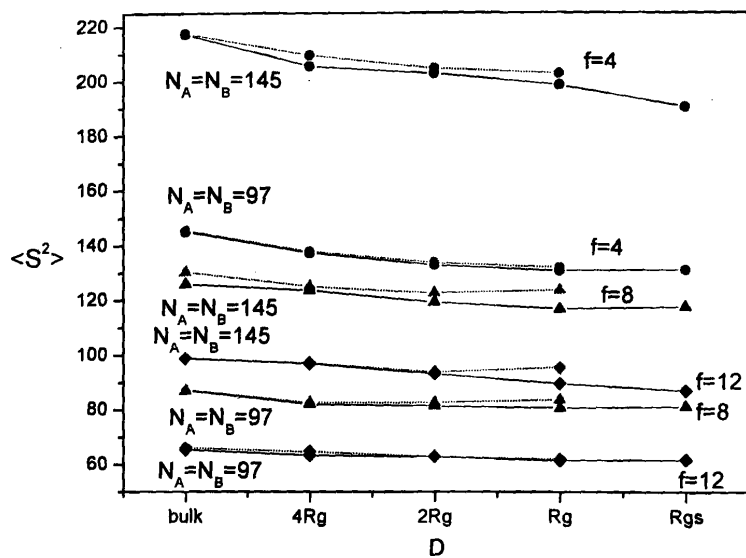
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι διαμορφωτικές ιδιότητες των αλυσίδων στην περίπτωση μιγμάτων λεπτών πολυμερικών υμενίων. Έχει παρατηρηθεί ότι οι ιδιότητες των πολυμερικών αλυσίδων στην περίπτωση αυτή διαφέρουν αρκετά από εκείνες που παρατηρούνται στη περίπτωση της μάζας. Επιπλέον, οι διαμορφωτικές ιδιότητες των αλυσίδων μπορούν σε σημαντικό βαθμό να εξηγήσουν τη μακροσκοπική συμπεριφορά των μιγμάτων. Για τους παραπάνω λόγους είναι σημαντική η κατανόηση και παρουσίαση αυτών των ιδιοτήτων.

Η πρώτη διαμορφωτική ιδιότητα που υπολογίστηκε είναι το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής των αλυσίδων. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στα σχήματα 5.3.12.a για γραμμικές αλυσίδες σε μίγματα γραμμικώνA/γραμμικώνB κι αστεροειδώνA/γραμμικώνB πολυμερών και 5.3.12.β για αστεροειδείς αλυσίδες σε μίγματα αστεροειδώνA/γραμμικώνB κι αστεροειδώνA/αστεροειδώνB πολυμερών.





(α)



(β)

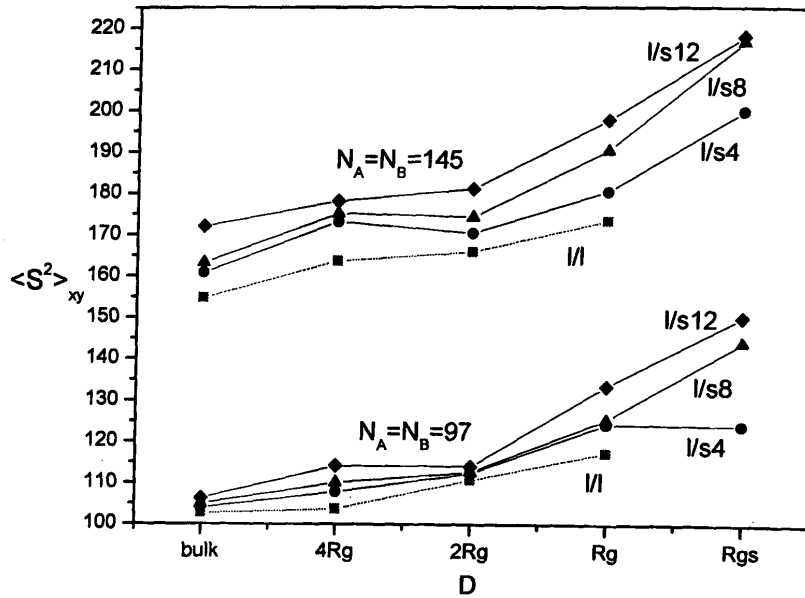
Σχήμα 5.3.12 α) Μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής των γραμμικών αλυσίδων σε μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ (γκρι γραμμές) και αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ αλυσίδων (μαύρες γραμμές). β) Μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής των αστεροειδών αλυσίδων σε μίγματα αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ (γκρι γραμμές) και αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ (μαύρες γραμμές) πολυμερών. Ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στο πάχος του υμενίου.

Οι γραμμικές αλυσίδες, οι οποίες είναι πιο ευέλικτες από τις αντίστοιχες αστεροειδείς, επηρεάζονται περισσότερο από την ύπαρξη των τοιχωμάτων στην

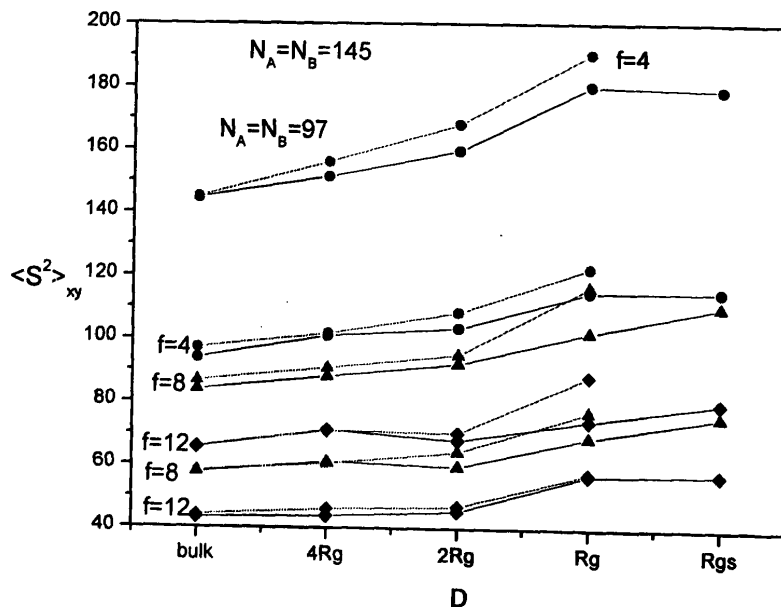
περίπτωση των λεπτών υμενίων. Έτσι η διακύμανση της ακτίνας περιστροφής είναι μεγαλύτερη για τις γραμμικές αλυσίδες. Επιπλέον, οι γραμμικές αλυσίδες είναι λιγότερο συμπαγείς. Αυτό που μπορεί κανείς γενικά να παρατηρήσει είναι ότι η ακτίνα περιστροφής των γραμμικών και των αστεροειδών αλυσίδων σε όλα τα μίγματα μειώνεται με την ελάττωση του πάχους του υμενίου. Ωστόσο, στην περίπτωση των μιγμάτων αστεροειδώνA /γραμμικώνB πολυμερών φαίνεται ότι η ακτίνα περιστροφής των γραμμικών αλυσίδων αυξάνεται όταν το πάχος του υμενίου είναι πολύ λεπτό ($R_g(star)$) σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή που έχει για πάχη $2R_g$ και $R_g(linear)$. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός ότι το υμένιο είναι εξαιρετικά λεπτό και η επίδραση των τοιχωμάτων εξαιρετικά μεγάλη, ικανή να οδηγήσει σε αυτή τη συμπεριφορά. Η επίδραση του πάχους του υμενίου στην ακτίνα περιστροφής των αστεροειδών μιγμάτων είναι μικρότερη σε σχέση με τις γραμμικές αλυσίδες, επειδή και πάλι οι αστεροειδείς αλυσίδες είναι πιο συμπαγείς. Η επίδραση της αρχιτεκτονικής είναι εξίσου σημαντική στη μελέτη. Φαίνεται ότι οι γραμμικές αλυσίδες σε μίγματα αστεροειδώνA/γραμμικώνB πολυμερών είναι πιο διογκωμένες, συγκρινόμενες με τις διαστάσεις που έχουν οι αλυσίδες σε μίγματα γραμμικώνA/γραμμικώνB πολυμερών. Μάλιστα, η διογκωση αυτή είναι πιο αισθητή, καθώς αυξάνει ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων. Δηλαδή, η χρήση αστεροειδών αλυσίδων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των αλληλεπιδράσεων που δέχονται οι γραμμικές αλυσίδες, με αποτέλεσμα να μπορούν αυτές με τη σειρά τους να έχουν μεγαλύτερες διαστάσεις. Αντίθετα, οι αστεροειδείς αλυσίδες σε μίγματα αστεροειδώνA/γραμμικώνB πολυμερών είναι πιο συρρικνωμένες, συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες αλυσίδες σε μίγματα αστεροειδώνA/αστεροειδώνB αλυσίδων.



Για να κατανοήσει κανείς καλύτερα την επίδραση του τοιχώματος του υμενίου στις διαστάσεις των αλυσίδων απαιτείται η ανάλυση της ακτίνας περιστροφής στην κάθετη και στην παράλληλη συνιστώσα της ως προς το επίπεδο του τοιχώματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 5.3.13.α-δ.

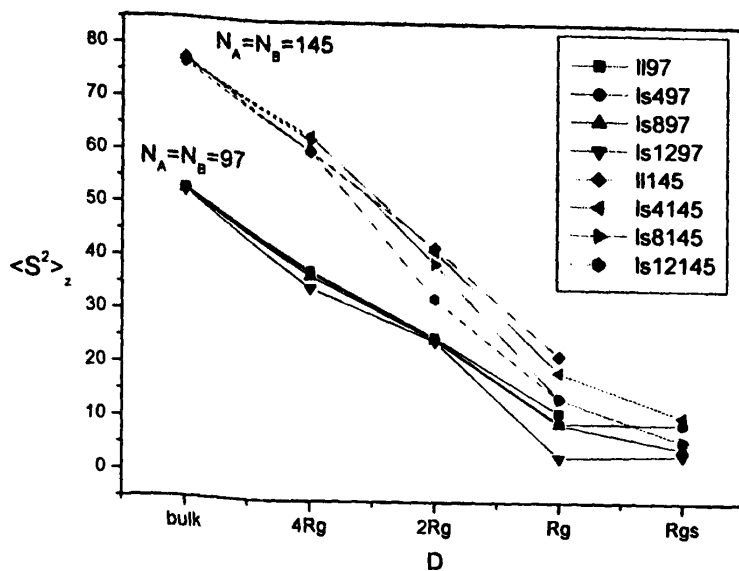


(α)

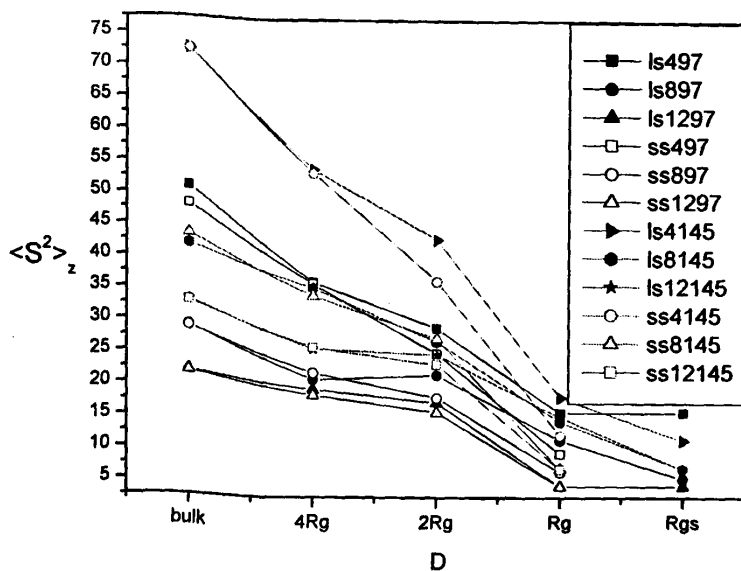


(β)





(γ)



(δ)

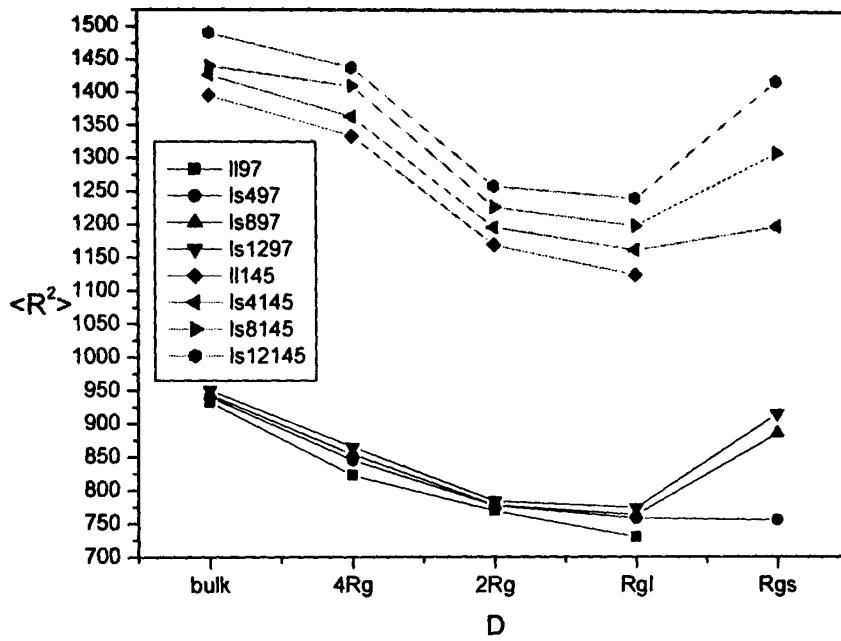
Σχήμα 5.3.13 (α) $\langle S^2 \rangle_{xy}$ των γραμμικών αλυσίδων σε μίγματα γραμμικώνΑ/ γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών. (β) $\langle S^2 \rangle_{xy}$ των αστεροειδών αλυσίδων σε μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών (γκρι γραμμές). (γ) $\langle S^2 \rangle_z$ των γραμμικών αλυσίδων σε μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών. (δ) $\langle S^2 \rangle_z$ των αστεροειδών αλυσίδων σε μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών. Ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στο πάχος του υμενίου.



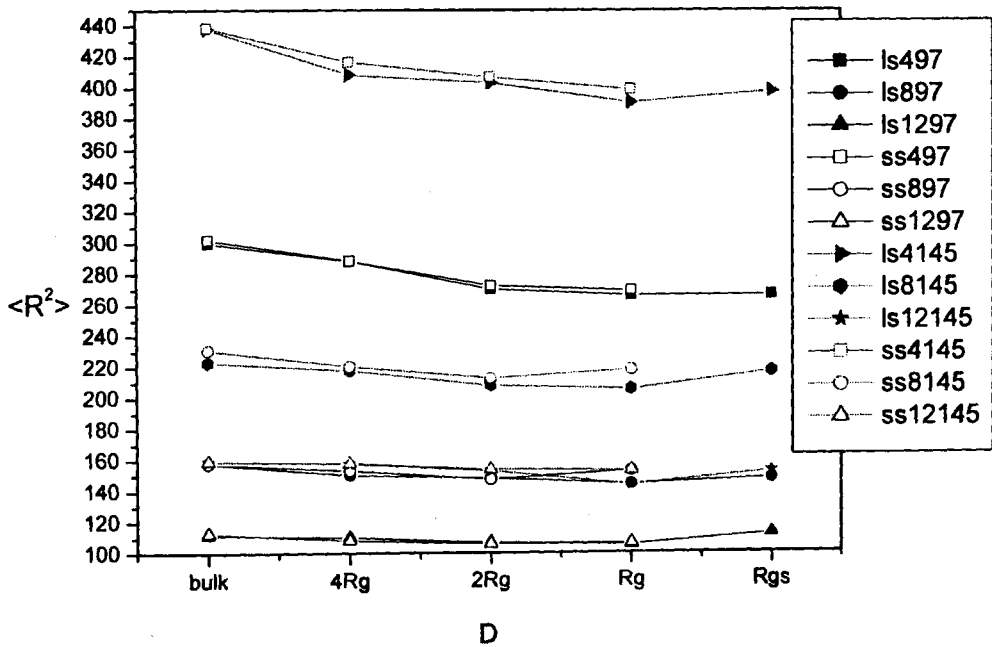
Αυτό που παρατηρεί κανείς είναι ότι το $\langle S^2 \rangle_{xy}$ αυξάνεται μονότονα για όλα τα πολυμερικά μίγματα υμενίων με την μείωση του πάχους του υμενίου σε συμφωνία με μελέτες προσομοίωσης.⁷⁷ Αντίθετα, το $\langle S^2 \rangle_z$ μειώνεται μονότονα, εξαιτίας του περιορισμού του χώρου που θέτουν τα τοιχώματα του υμενίου. Η μείωση του πάχους του υμενίου επιδρά πιο έντονα στο $\langle S^2 \rangle_z$ σε σχέση με το $\langle S^2 \rangle_{xy}$, γιατί η επίδραση του τοιχώματος είναι πιο έντονη στον κάθετο άξονα, κι ειδικά για την περίπτωση του λεπτότατου υμενίου. Η επίδραση της αρχιτεκτονικής των αλυσίδων στην ιδιότητα $\langle S^2 \rangle_{xy}$ είναι ξεκάθαρη και φαίνεται ότι οι αλυσίδες είναι πιο διογκωμένες παράλληλα στο τοίχωμα του υμενίου αν αντικαταστήσει κανείς τις γραμμικές αλυσίδες με αστεροειδείς και μάλιστα η διογκωση αυτή είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνει ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων στην περίπτωση των γραμμικών αλυσίδων σε μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών. Το $\langle S^2 \rangle_{xy}$ για τις αστεροειδείς αλυσίδες παρατηρεί κανείς ότι είναι μικρότερο στην περίπτωση μιγμάτων αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ αλυσίδων σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μίγματα αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών. Για το $\langle S^2 \rangle_z$ τόσο των γραμμικών όσο και των αστεροειδών αλυσίδων η ανάλυση των αποτελεσμάτων ως προς την επίδραση της αρχιτεκτονικής είναι ακόμη πιο δύσκολη. Το πολύ μικρό πάχος του τοιχώματος κάνει πολύ έντονη την επίδραση των τοιχωμάτων στον κάθετο άξονα του υμενίου, η οποία υπερκεράζει την επίδραση της αρχιτεκτονικής στα μίγματα των υμενίων που μελετήθηκαν.

Στη μελέτη που πραγματοποιήθηκε υπολογίστηκαν η απ' άκρο σε άκρο μέση τετραγωνική απόσταση των αλυσίδων όπως κι οι παράλληλες και κάθετες συνιστώσες της ιδιότητας αυτής ως προς το πάχος των υμενίων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.3.14.



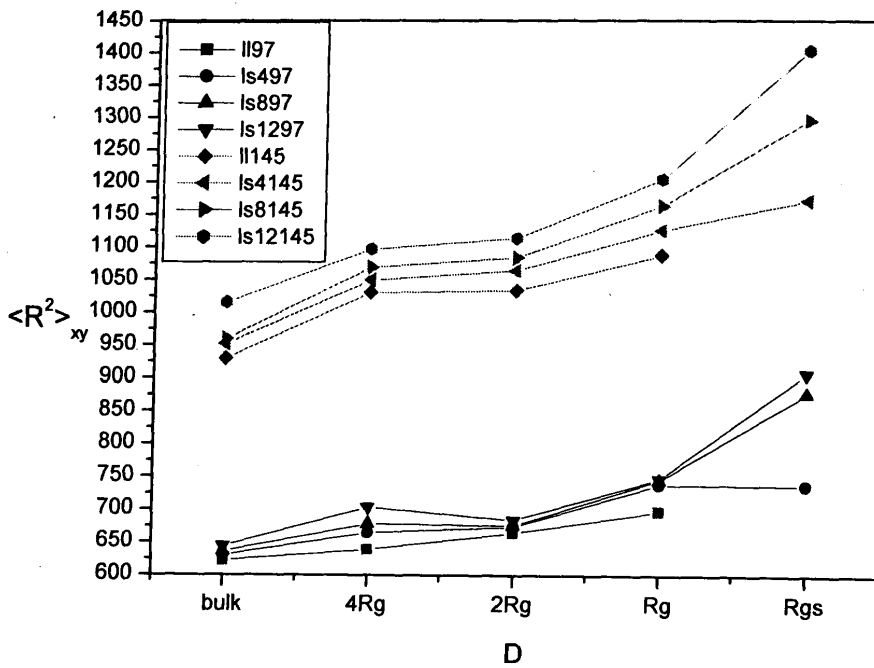


(α)

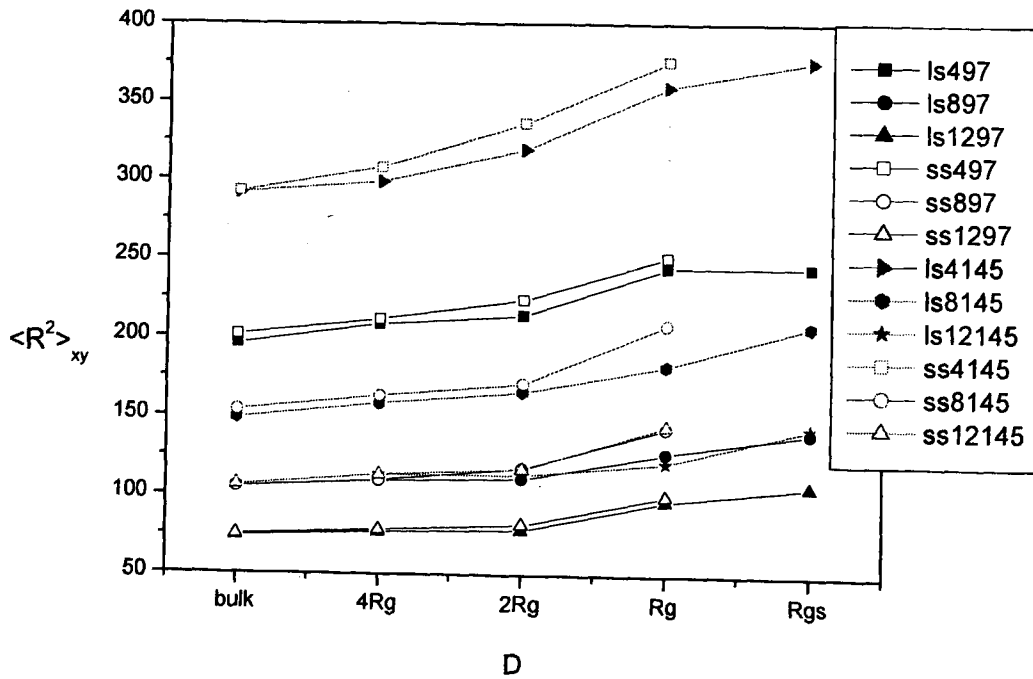


(β)



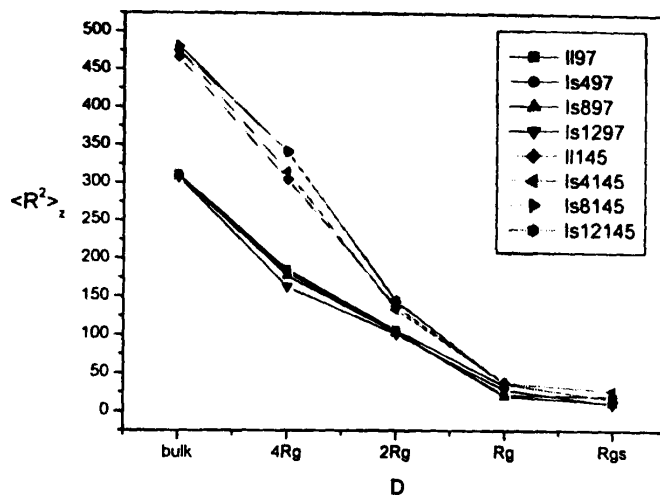


(γ)

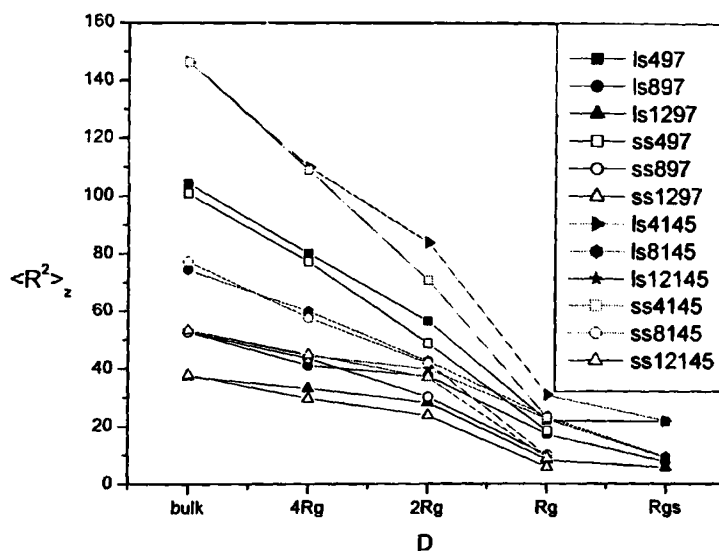


(δ)





(ε)



(στ)

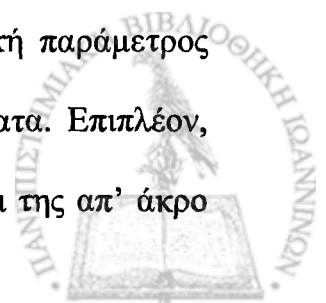
Σχήμα 5.3.14 (α) $\langle R^2 \rangle$ των γραμμικών αλυσίδων σε μίγματα γραμμικώνΑ/ γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών. (β) $\langle R^2 \rangle$ των αστεροειδών αλυσίδων σε μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/ αστεροειδώνΒ πολυμερών. (γ) $\langle R^2 \rangle_{xy}$ των γραμμικών αλυσίδων σε μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών. (δ) $\langle R^2 \rangle_{xy}$ των αστεροειδών αλυσίδων σε μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών. (ε) $\langle R^2 \rangle_z$ των γραμμικών αλυσίδων σε μίγματα γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών.(στ) $\langle R^2 \rangle_z$ των αστεροειδών αλυσίδων σε μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ πολυμερών. Ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στο πάχος του υμενίου.



Η συμπεριφορά της ιδιότητας $\langle R^2 \rangle$ είναι αντίστοιχη εκείνης του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής. Τα συμπεράσματα είναι ταυτόσημα με εκείνα που εξήχθησαν από τον υπολογισμό της ακτίνας περιστροφής. Αξίζει να σημειωθεί ότι και για την ιδιότητα αυτή, τα φαινόμενα της αρχιτεκτονικής δεν έχουν ξεκάθαρη επίδραση στην κάθετη συνιστώσα $\langle R^2 \rangle_z$, επειδή η επίδραση των τοιχωμάτων στις πολυμερικές αλυσίδες είναι πολύ έντονη, λόγω του περιορισμένου χώρου που μπορούν να κινηθούν οι αλυσίδες στον άξονα αυτό. Και στην περίπτωση αυτή, η μείωση της τιμής της κάθετης συνιστώσας της απ' άκρο σε άκρο απόστασης είναι πιο έντονη (σχεδόν γραμμική με το πάχος του τοιχώματος) σε σχέση με την παράλληλη συνιστώσα.

5.4 Επίλογος

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η συμπεριφορά πολυμερικών μιγμάτων δύο συστατικών γραμμικώνΑ/γραμμικώνΒ, αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ και αστεροειδώνΑ/αστεροειδώνΒ αλυσίδων σε λεπτά υμένα κι εξετάστηκε η επίδραση της αρχιτεκτονικής σε συνδυασμό με την ελάττωση του πάχους των υμενίων. Οι πολυμερικές αλυσίδες όλων των μιγμάτων είναι συμμετρικές ως προς το μοριακό βάρος κι αποτελούνται από 97 ή 145 μονάδες. Χρησιμοποιήθηκαν αστεροειδείς αλυσίδες με 4, 8 και 12 κλάδους. Εκτός από τα μίγματα αστεροειδώνΑ/γραμμικώνΒ πολυμερών, όλα τα άλλα μίγματα είναι συμμετρικά ως προς την αρχιτεκτονική των αλυσίδων. Υπολογίστηκε η κατανομή των κέντρων μαζών των αλυσίδων στο κουτί προσομοίωσης. Ακόμη, υπολογίστηκε η συνολική δραστική παράμετρο αλληλεπίδρασης χ_{eff} κι η δραστική παράμετρος αλληλεπίδρασης ανά πλεγματικό επίπεδο $\chi_{eff}(z)$ για όλα τα μίγματα. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής και της απ' άκρο



εις άκρο απόστασης των αλυσίδων κι οι παράλληλες και κάθετες συνιστώσες αυτών των ιδιοτήτων. Παρατηρήθηκε ότι η μείωση του πάχους του υμενίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αναμιξιμότητας των συστατικών των μιγμάτων. Στην περιοχή κοντά στα τοιχώματα οι διακυμάνσεις της πυκνότητας έχουν ως αποτέλεσμα την αντίστοιχη διακύμανση της αναμιξιμότητας των μιγμάτων, όπως έχει παρατηρηθεί σε πλεγματικά και μη πλεγματικά μοντέλα προσομοίωσης. Η επίδραση της αρχιτεκτονικής παραμένει ίδια με εκείνη που παρατηρήθηκε στα κεφάλαια 2 και 3. Ειδικότερα για τα πολύ λεπτά υμένια, η επίδραση της αρχιτεκτονικής είναι αμελητέα στον κάθετο στα τοιχώματα των υμενίων άξονα, ενώ στον παράλληλο άξονα, όπου είναι σε ισχύ οι περιοδικές συνθήκες, η επίδραση της αρχιτεκτονικής είναι σύμφωνη με αυτή που παρατηρήθηκε σε αντίστοιχα μίγματα μάζας. Στην περίπτωση των λεπτότατων υμενίων η επίδραση των τοιχωμάτων των υμενίων επισκιάζει την επίδραση της αρχιτεκτονικής. Ακόμη, η μείωση του πάχους των υμενίων έχει ως αποτέλεσμα τη διόγκωση των αλυσίδων στις παράλληλες συνιστώσες ως προς τα τοιχώματα και τη μείωση στην κάθετη διεύθυνση. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι οι αστεροειδείς αλυσίδες βρίσκονται πιο εύκολα κοντά στα τοιχώματα του υμενίου σε σχέση με τις γραμμικές αλυσίδες, εξαιτίας της μεγαλύτερης συμπαγότητάς τους, η οποία προέρχεται καθαρά από την αρχιτεκτονική τους.

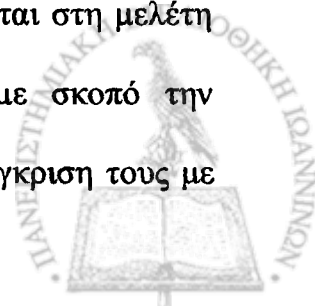


Κεφάλαιο 6

Προσομοιώσεις Μορίων Δενδριτικής Αρχιτεκτονικής. Μια Πρώτη Γνωριμία με τις Ιδιότητες αυτών των Μακρομορίων.

6.1 Εισαγωγή

Τα μίγματα που μελετήθηκαν μέχρι τώρα ήταν γραμμικής κι αστεροειδούς αρχιτεκτονικής. Όπως έχει ήδη καταγραφεί στο κεφάλαιο 1, υπάρχουν κι άλλες ακόμη πιο πολύπλοκες αρχιτεκτονικές πολυμερικών μορίων που συνθέτονται σε προηγμένα εργαστήρια του εσωτερικού και του εξωτερικού. Τέτοια μακρομόρια πολύπλοκης αρχιτεκτονικής με μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον είναι τα δενδριτικά πολυμερή. Μεγάλη συμμετοχή στην κατανόηση των ιδιοτήτων τέτοιων μακρομορίων έχει προσφερθεί από το πεδίο της υπολογιστικής επιστήμης (προσομοιώσεις) των πολυμερών. Το κεφάλαιο αυτό επικεντρώνεται στη μελέτη αυτών των μακρομορίων σε συνθήκες αραιού διαλύματος, με σκοπό την κατανόηση των διαμορφωτικών κυρίως ιδιοτήτων τους και τη σύγκριση τους με



μακρομόρια κοντινών αρχιτεκτονικών, όπως είναι τα πολυμερή αστεροειδούς αρχιτεκτονικής. Έτσι, μετά την κατανόηση των βασικών ιδιοτήτων μπορεί κανείς να προχωρήσει σε προσομοιώσεις ακόμη πιο πολύπλοκων συστημάτων, όπως είναι τα τήγματα και τα μίγματα των πολυμερών.

Η εξέλιξη της συνθετικής χημείας των πολυμερών και οι σύγχρονες εφαρμογές των πολυμερών στη νανοτεχνολογία, οδήγησαν στην ανάγκη σχεδιασμού μακρομορίων πολύπλοκης αρχιτεκτονικής με σκοπό αυτά τα μόρια να συνδυάσουν τις ιδιότητες πιο απλών αρχιτεκτονικών. Μια τέτοια κατηγορία μακρομορίων είναι τα δενδριτικά πολυμερή, τα οποία μπορούν να θεωρηθούν ως ένας νέος τύπος υλικών και τα οποία έχουν πάρα πολλές εφαρμογές. Η ανάπτυξή τους τις τελευταίες δύο δεκαετίες ήταν αλματώδης. Οι δενδριτικές αρχιτεκτονικές χωρίζονται σε υποκατηγορίες.¹²⁸ Η πιο απλή από αυτές είναι τα δενδριτικά πολυμερή “cascade polymers” τα οποία έχουν 0, 1 ή και 2 γενιές.

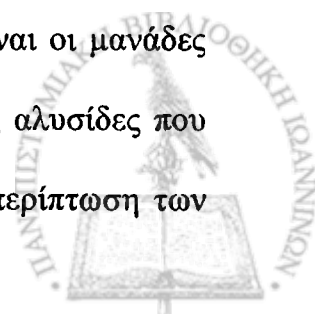
Η συμπεριφορά των διαμορφωτικών ιδιοτήτων πολυμερών δενδριτικής αρχιτεκτονικής έχει μελετηθεί αρκετά με προσομοιώσεις Monte Carlo¹²⁹⁻¹³⁴ κι αναλυτικές μεθόδους.¹³⁵⁻¹³⁷ Το ενδιαφέρον των θεωρητικών μελετών κυρίως επικεντρώθηκε σε τρεις από τις χρήσιμες ιδιότητές τους σε καθημερινές εφαρμογές. Πρώτον, τα δενδριτικά μακρομόρια έχουν μεγάλη επιφάνεια και πολλά άκρα στις αλυσίδες τους σε σχέση με μια γραμμική αλυσίδα, η οποία έχει μόνο δύο. Αυτό οδηγεί σε μεγαλύτερη πυκνότητα ακραίων μονάδων μιας αλυσίδας κι επομένως σε αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα ή γενικότερα δραστηριότητα, ανάλογα με το σκοπό που θα χρησιμοποιηθούν αυτά τα μακρομόρια. Η δεύτερη σημαντική ιδιότητα προέρχεται από τις διακυμάνσεις της πυκνότητας και τις κοιλότητες που σχηματίζονται από τους κλάδους τέτοιων μορίων. Αυτές οι κοιλότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μεταφορά



φορτίων ή και μικρότερων μορίων. Αυτή η δεύτερη ιδιότητα συχνά συνδυάζεται με την τρίτη ιδιότητα που είναι η αυξημένη διαπερατότητα στο εσωτερικό του μακρομορίου. Παρόλα αυτά, οι μελέτες Monte Carlo που έχουν γίνει, περιορίζονται στη μελέτη δενδριμερών με πολύ μικρό μήκος κλάδου και μεγάλο πλήθος γενεών. Αυτά τα μακρομόρια μπορεί να θεωρηθούν ως σκληρές σφαίρες. Στη μελέτη που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο αυτό, μελετώνται οι διαμορφωτικές ιδιότητες πολυμερών δενδριτικής αρχιτεκτονικής πρώτης γενεάς (σχήμα 6.3.1), τα οποία κι αποτελούνται από εύκαμπτους μακρομοριακούς κλάδους. Κύριος στόχος είναι η κατανόηση του πως το μήκος του κλάδου της εσωτερικής ή της εξωτερικής γενιάς κι ο αριθμός των κλάδων του μακρομορίου επηρεάζουν τις ιδιότητες που αναφέρθηκαν πιο πάνω.^{101,138-140} Έτσι, σε αυτή τη μελέτη πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις πλέγματος. Οι διαμορφωτικές ιδιότητες αυτών των δενδριτικών πολυμερών πρώτης γενιάς συγκρίνονται με τις αντίστοιχες ιδιότητες αστεροειδών πολυμερών με σκοπό τη διερεύνηση του πως η πολύπλοκη αρχιτεκτονική επηρεάζει το μέγεθος διαφόρων μερών του δενδριτικού μακρομορίου. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης συγκρίνονται με αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν από προσομοιώσεις με χρήση του αλγόριθμου ρίντσι κι ακόμη αποτελέσματα της θεωρίας Renormalization Group.¹⁴¹

6.2 Μέθοδος Προσομοίωσης

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με χρήση του Μοντέλου Διακύμανσης Δεσμού.⁹² Τοποθετείται ένα ομοπολυμερές πρώτης γενιάς αποτελούμενο από $9N+1$ μονάδες σε ένα απλό κυβικό πλέγμα μήκους L , με N να είναι οι μονάδες που περιέχει ο κάθε κλάδος του δενδριτικού πολυμερούς. Για τις αλυσίδες που προσομοιώθηκαν εφαρμόζονται συνθήκες SAW, όπως και στην περίπτωση των



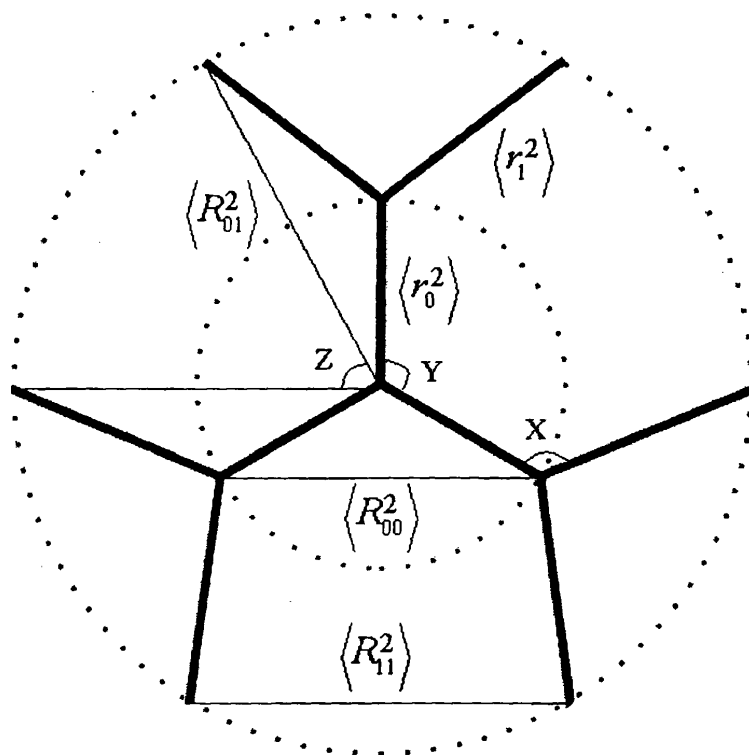
μιγμάτων του κεφαλαίου 4. Για την κίνηση των μονάδων της αλυσίδας εφαρμόστηκε στοιχειώδης κίνηση μονάδας με διανύσματα μετατόπισης $(\pm 1, 0, 0)$, $(0, \pm 1, 0)$ και $(0, 0, \pm 1)$. Ο έλεγχος των δεσμών γίνεται με τρόπο τέτοιο, ώστε τα μήκη κι η κατεύθυνση των δεσμών να είναι συμβατά με το μοντέλο. Για τη βελτίωση της κινητικότητας των δενδριτικών αλυσίδων, επιτρέπονται μεγαλύτερα μήκη δεσμού για την κεντρική μονάδα της μηδενικής γενιάς με τα γειτονικά της. Το ίδιο ισχύει και για τις τελευταίες μονάδες της μηδενική γενιάς με τα γειτονικά της πρώτης γενιάς. Η απόσταση επιτρέπεται να είναι 5 αντί για $\sqrt{10}$ που ισχύει για τις υπόλοιπες μονάδες της δενδριτικής αλυσίδας. Οι νέες διαμορφώσεις γίνονται δεκτές, αν κι η συνθήκη SAW ισχύει. Τυπικές τροχιές αποτελούνται από 5×10^6 Monte Carlo βήματα για την ισορροπία, ακολουθούμενα από τον ίδιο αριθμό βημάτων για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων. Οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις υπολογίζονται από δέκα διαφορετικές προσομοιώσεις που πραγματοποιούνται για κάθε δενδριτικό μακρομόριο.

6.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης των διαμορφωτικών ιδιοτήτων πολυμερών δενδριτικής αρχιτεκτονικής πρώτης γενιάς και βαθμού διακλάδωσης (functionality) 3. Μελετώνται τρία διαφορετικά μακρομόρια με μήκος κλάδων $N=30$, $N=63$ και $N=120$ μονάδες. Οι ιδιότητες που παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον είναι οι γωνίες X , Y και Z , οι απ' άκρο εις άκρο μέσες τετραγωνικές αποστάσεις που απεικονίζονται στο σχήμα 6.3.1 κι η ακτίνα περιστροφής, τόσο της μηδενικής γενιάς όσο και ολόκληρου του δενδριτικού μακρομορίου. Επιπλέον, μελετώνται οι αντίστοιχες ιδιότητες των αντίστοιχων



αστεροειδών αλυσίδων με 3 κλάδους και μήκος ίσο με 30, 60, 63, 120 και 126 μονάδες. Από τις παραπάνω ιδιότητες, ορίζονται αδιάστατοι λόγοι που είναι ανεξάρτητοι από το μήκος Kuhn (Kuhn length) και οι οποίοι παρουσιάζονται στον πίνακα 6.3.1 και 6.3.2. Ακόμη, παρουσιάζονται για λόγους σύγκρισης



Σχήμα 6.3.1 Οι απ' άκρο εις άκρο τετραγωνικές αποστάσεις για ορισμένους συνδυασμούς κλάδων και οι αντίστοιχες γωνίες μεταξύ τους.

αποτελέσματα προσομοιώσεων με χρήση του αλγόριθμου ρίνοτ, και θεωρίας με χρήση της Renormalization Group Theory που υπάρχουν στη βιβλιογραφία.¹⁴¹

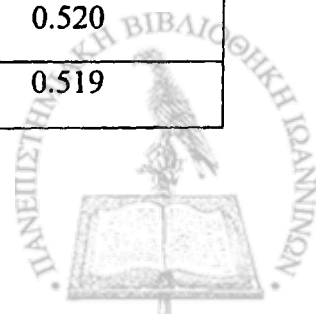
Παρατηρείται ότι τα αναλυτικά αποτελέσματα βρίσκονται ανάμεσα σε εκείνα των προσομοιώσεων Monte Carlo. Ο αλγόριθμος του Μοντέλου Διακύμανσης Δεσμού δείχνει ακόμη πιο μεγάλη έκταση των εσωτερικών κλάδων, ενώ ο αλγόριθμος ρίνοτ βρίσκει ότι οι δύο διαφορετικοί κλάδοι έχουν το ίδιο μήκος. Η ίδια συμπεριφορά μεταξύ της αναλυτικής θεωρίας και των προσομοιώσεων προκύπτει για το λόγο μεταξύ των εσωτερικών κλάδων του δενδρικού πολυμερούς και των κλάδων του αστεροειδούς πολυμερούς με τον ίδιο βαθμό διακλάδωσης



(functionality) και μήκος κλάδου. Οι εσωτερικοί κλάδοι είναι πιο εκτεταμένοι, εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων εξαιρούμενου όγκου που προκύπτουν από την ύπαρξη των εξωτερικών κλάδων. Αυξάνοντας το μήκος του κλάδου, η επιμήκυνση γίνεται μικρότερη (περίπου 2%), σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Renormalization Group. Παρόλα αυτά, στα αποτελέσματα Monte Carlo, η τυπική απόκλιση είναι περίπου 1, 2 ή 5 % (εξαρτάται από τον αλγόριθμο), η οποία διπλασιάζεται κατά τον υπολογισμό των αδιάστατων λόγων που παρατίθενται στον πίνακα 6.3.1. Επομένως, αυτή η συμπεριφορά της μείωσης, που παρατηρείται με την αύξηση του μοριακού βάρους, δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί. Για τους λόγους των ακτινών περιστροφής δεν υπάρχουν αναλυτικά αποτελέσματα. Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων Monte Carlo, δείχνουν ότι η ακτίνα περιστροφής της εσωτερικής γενιάς του δενδριτικού πολυμερούς είναι μεγαλύτερη από την ακτίνα περιστροφής του αστεροειδούς πολυμερούς με το ίδιο μοριακό βάρος. Η διαφορά στην ακτίνα περιστροφής ($\langle S_0^2 \rangle / \langle S_{star(N)}^2 \rangle$) είναι μικρότερη από την επιμήκυνση των κλάδων ($\langle r_0^2 \rangle / \langle R_{star(N)}^2 \rangle$), σύμφωνα και με τους δύο αλγόριθμους προσομοίωσης.

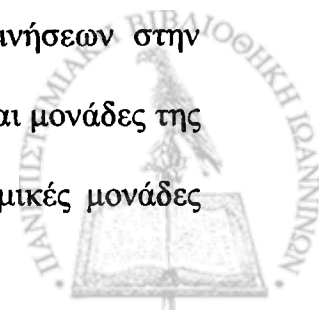
Πίνακας 6.3.1 Αδιάστατοι λόγοι για τη μακροσκοπική κατάσταση καλού διαλύτη.

Branch length N	MC_BFM	MC_Pivot	RG
$\langle r_0^2 \rangle / \langle r_1^2 \rangle$			
30	1.239±0.014	0.987±0.094	1.168
63	1.263±0.038	0.975±0.075	1.158
$\langle r_0^2 \rangle / \langle R_{01}^2 \rangle$			
30	0.502±0.008	0.452±0.038	0.520
63	0.501±0.022	0.452±0.039	0.519



$\langle r_0^2 \rangle / \langle R_{star(N)}^2 \rangle$			
30	1.274±0.018	1.19±0.12	1.179
63	1.241±0.049	1.23±0.13	1.168
$\langle R_{01}^2 \rangle / \langle R_{star(2N)}^2 \rangle$			
30	1.079±0.017	1.173±0.087	1.068
63	1.075±0.040	1.185±0.076	1.064
$\langle S_0^2 \rangle / \langle S_{star(N)}^2 \rangle$			
30	1.100±0.012	1.10±0.12	
63	1.126±0.043	1.13±0.13	
$\langle S_{dendr}^2 \rangle / \langle S_{star(2N)}^2 \rangle$			
30	1.288±0.027	1.362±0.099	
63	1.290±0.054	1.375±0.090	

Η διαφορά που προκύπτει στα αποτελέσματα προσομοίωσης μεταξύ του αλγόριθμου ρινότ και του Μοντέλου Διακύμανσης Δεσμού είναι πιο εμφανής στην εκτίμηση των γωνιών X , Y , και Z που εμφανίζονται στον πίνακα 6.3.2. Για τη γωνία Y (μεταξύ των εσωτερικών κλάδων του δενδριτικού πολυμερούς), ο αλγόριθμος ρινότ δίνει τιμές αρκετά διαφορετικές από αυτές που προκύπτουν από το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού και τη Renormalization Group Theory. Παρόλα αυτά, αυτή η διαφορά δεν παρατηρείται για την αντίστοιχη γωνία Y των αστεροειδών πολυμερών, όπου και οι δύο τεχνικές προσομοίωσης Monte Carlo και η Renormalization Group Theory είναι σε πολύ καλή συμφωνία. Παρόλο που ο αλγόριθμος ρινότ δίνει πολύ καλά αποτελέσματα στη μελέτη αστεροειδών μακρομορίων, έχει κάποια προβλήματα με την αποδοχή των κινήσεων στην περίπτωση των δενδριτικών πολυμερών, και κυρίως όταν επιλέγονται μονάδες της εσωτερικής γενιάς. Η περιστροφή ενός μεγάλου πλήθους από δομικές μονάδες



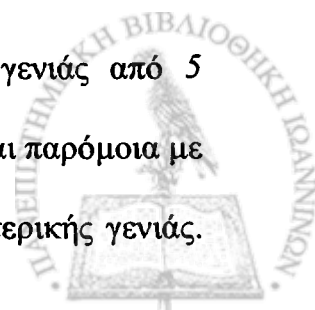
απαιτεί αρκετό ελεύθερο χώρο με αποτέλεσμα τις μεγάλες τιμές των γωνιών Y που παρατηρούνται, επηρεάζοντας με αυτόν τον τρόπο τις υπόλοιπες μακροσκοπικές ιδιότητες. Από την άλλη πλευρά, το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού έχει κάποια προβλήματα με την κινητικότητα των κεντρικών μονάδων των εξωτερικών κλάδων. Η θέση αυτών των μονάδων (οι οποίες είναι οι τελευταίες μονάδες των εσωτερικών κλάδων) επηρεάζει κυρίως τις απ' άκρο εις άκρο τετραγωνικές αποστάσεις των εσωτερικών κλάδων και σε ορισμένο βαθμό, τις υπόλοιπες μέσες τιμές των διαμορφωτικών ιδιοτήτων. Τα αναλυτικά αποτελέσματα πρώτης τάξης έχουν, επίσης, δεχτεί κριτική για υπερεκτίμηση των αλληλεπιδράσεων εξαιρούμενου όγκου, κυρίως κοντά στα κέντρα των αστεροειδών αλυσίδων με $f > 6$, όπου η συγκέντρωση των μονάδων είναι αρκετά μεγάλη. Παρόλα αυτά, για δενδριτικά πολυμερή με βαθμό διακλάδωσης 3 (9 κλάδους) αυτή η υπερεκτίμηση είναι αρκετά μικρή κι αυξάνει μόνο για δενδριτικά μακρομόρια με μεγάλο βαθμό διακλάδωσης (functionality).

Πίνακας 6.3.2 Οι τιμές των γωνιών X , Y και Z για πολυμερή δενδριτικής και αστεροειδούς αρχιτεκτονικής με 3 κλάδους για τη μακροσκοπική κατάσταση καλού διαλύτη.

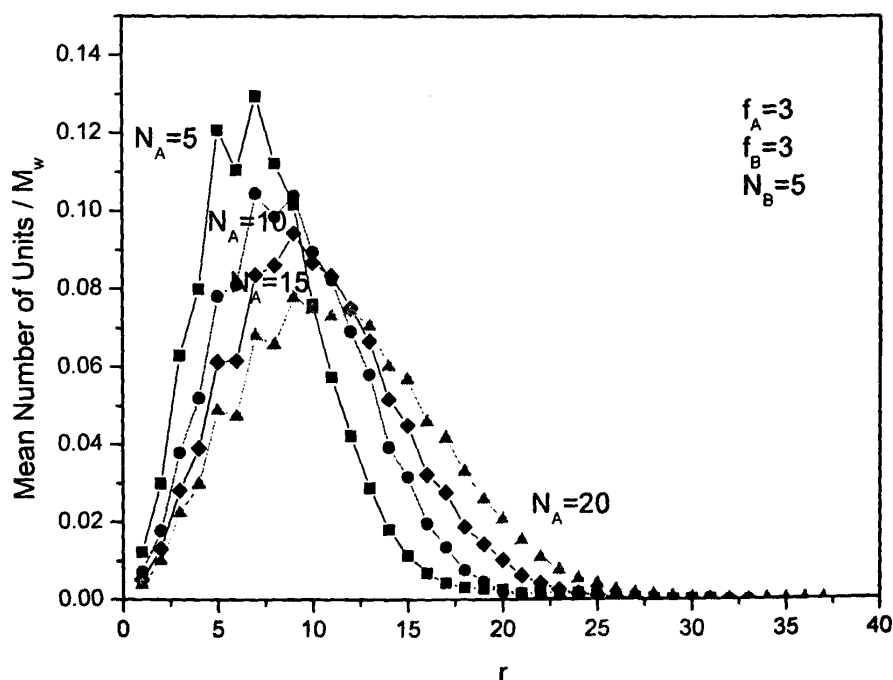
Branch length N	MC_BFM	MC_Pivot	RG
Angle X			
30	1.696±0.006	1.747±0.020	1.607
63	1.665±0.008	1.743±0.017	1.604
Angle Y			
30	1.762±0.007	2.436±0.015	1.620
63	1.778±0.015	2.447±0.015	1.618
Angle Z			
30	1.716±0.008	1.606±0.014	1.601

63	1.719±0.009	1.606±0.006	1.600
Angle Y (star)			
30	1.700±0.007	1.664±0.016	1.593
63	1.682±0.0.01	1.647±0.024	1.592

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το να παρατηρήσει κανείς πως μεταβάλλονται τα προφίλ πυκνότητας δενδριτικών πολυμερών με μικρό μήκος κλάδων με την αύξηση του αριθμού των κλάδων της εσωτερικής ή της εξωτερικής γενιάς, καθώς και με την αύξηση του μοριακού βάρους του κλάδου της εξωτερικής γενιάς. Τα δενδριτικά μόρια που χρησιμοποιούνται γενικά στις προσομοιώσεις και στις θεωρητικές μελέτες έχουν σχετικά μικρούς κλάδους, καθώς είναι γνωστό ότι η επίδραση της αρχιτεκτονικής γίνεται ολοένα και μικρότερη με την αύξηση του μοριακού βάρους του μακρομορίου. Μάλιστα στην περίπτωση που το μοριακό βάρος ενός μακρομορίου γίνεται θεωρητικά άπειρο, τότε η αρχιτεκτονική του μορίου δεν παίζει κανένα ρόλο στις ιδιότητες του μακρομορίου. Στο σχήμα 6.3.2 παρουσιάζονται τα προφίλ πυκνότητας δενδριτικών πολυμερών κανονικοποιημένα με το συνολικό μοριακό βάρος του δενδριμερούς, στα οποία το μοριακό βάρος των κλάδων της εσωτερικής γενιάς μεταβάλλεται από 5 μονάδες ανά κλάδο μέχρι 20. Μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι το δενδριμερές με τους κοντούς κλάδους της εσωτερικής γενιάς έχει μεγαλύτερη πυκνότητα σε μικρές αποστάσεις r από το κέντρο του μακρομορίου, ενώ τα δενδριμερή με μεγαλύτερους κλάδους είναι γενικά πιο διογκωμένα μόρια. Στο σχήμα 6.3.3 παρουσιάζονται τα προφίλ πυκνότητας δενδριτικών μορίων στα οποία μεταβάλλεται το μοριακό βάρος των κλάδων της εξωτερικής γενιάς από 5 μονάδες ανά κλάδο μέχρι 20. Η συμπεριφορά που παρατηρείται είναι παρόμοια με αυτή που υπάρχει όταν μεταβάλλεται το μοριακό βάρος της εσωτερικής γενιάς.

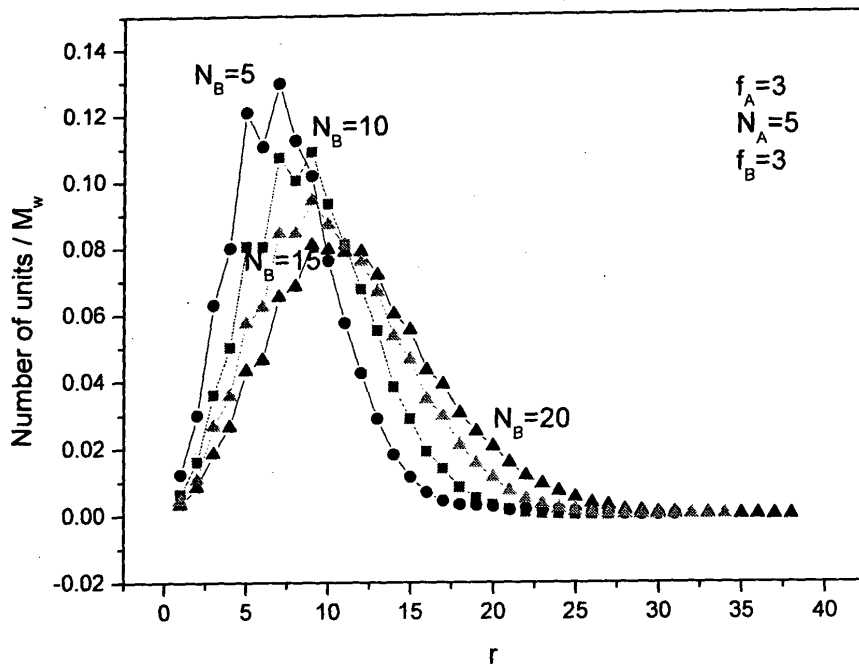


Τέλος, στο σχήμα 6.3.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα δενδριτικών μορίων στα οποία μεταβάλλεται ο αριθμός των κλάδων της εξωτερικής γενιάς. Όπως είναι φανερό, η μεταβολή του αριθμού των κλάδων της εξωτερικής γενιάς έχει ως αποτέλεσμα τη διόγκωση του δενδριτικού μακρομορίου με την αύξηση των κλάδων. Όμως, οι μεταβολές που παρατηρούνται είναι πιο μικρές από τις μεταβολές που προκαλούνται από την αύξηση των μοριακών βαρών της εσωτερικής ή της εξωτερικής γενιάς. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι η αύξηση του βαθμού διακλάδωσης f_B της εξωτερικής γενιάς και η αύξηση των μοριακών βαρών της εσωτερικής ή της εξωτερικής γενιάς έχει ως αποτέλεσμα την διόγκωση των δενδριτικών μακρομορίων. Αυτό, αποδεικνύεται ότι ισχύει τουλάχιστον για τα μακρομόρια που μελετήθηκαν, τα οποία έχουν μικρούς κλάδους. Εξάλλου, τα φαινόμενα αρχιτεκτονικής είναι πιο έντονα σε μόρια μικρών αλυσίδων, περιορίζοντας έτσι το πεδίο τιμών του μοριακού βάρους του κάθε κλάδου.

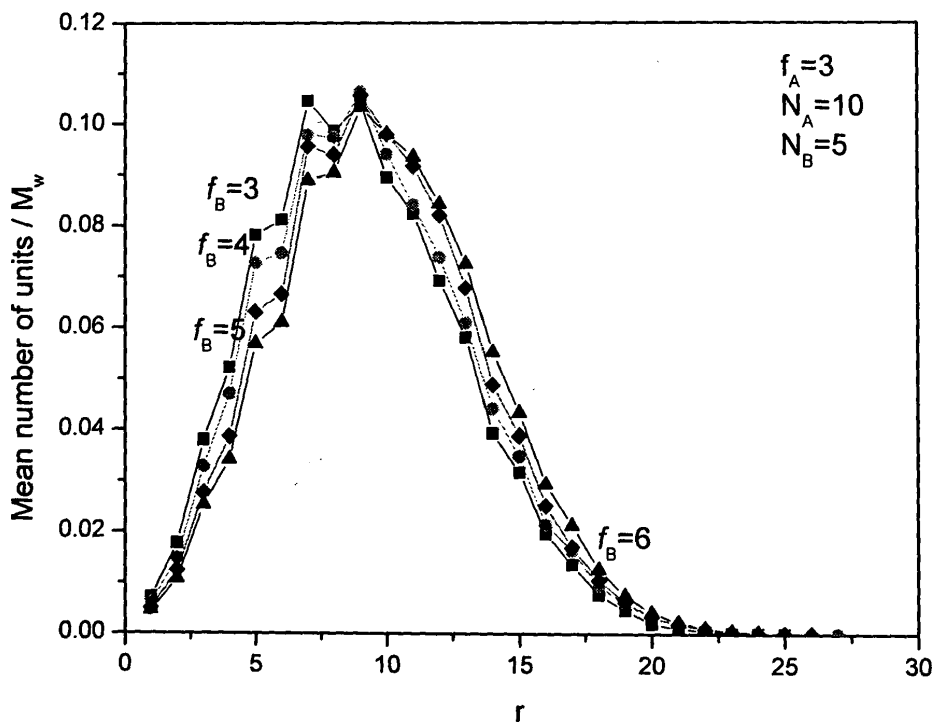


Σχήμα 6.3.2 Προφίλ πυκνότητας. $f_A=3$, $N_A=5, 10, 15, 20$, $f_B=3$, $N_B=5$.





Σχήμα 6.3.3 Προφίλ πυκνότητας. $f_A=3$, $N_A=5$, $f_B=3$, $N_B=5, 10, 15, 20$.

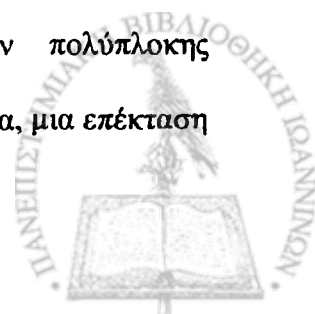


Σχήμα 6.3.4 Προφίλ πυκνότητας. $f_A=3$, $N_A=10$, $f_B=3, 4, 5, 6$, $N_B=5$.



6.4 Επίλογος

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάστηκαν οι διαμορφωτικές ιδιότητες δενδριτικών μακρομορίων με προσομοιώσεις Monte Carlo χρησιμοποιώντας ένα αδρομερές μοντέλο (Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού). Βρέθηκε ότι οι εσωτερικοί κλάδοι του μορίου είναι πιο διογκωμένοι σε σχέση με τους εξωτερικούς κλάδους σε ένα ποσοστό περίπου 25%. Γενικότερα, παρατηρήθηκε ότι οι διαστάσεις ενός μακρομορίου δενδριτικής αρχιτεκτονικής είναι μεγαλύτερες από εκείνες του αντίστοιχου αστεροειδούς πολυμερούς. Τα συμπεράσματά που προήλθαν από τον υπολογισμό κατάλληλων αδιάστατων λόγων, των γωνιών X , Y και Z και των προφίλ πυκνότητας είναι σε συμφωνία με θεωρητικά και πειραματικά ευρήματα. Τα προφίλ πυκνότητας για διάφορους συνδυασμούς μοριακών βαρών και αριθμού κλάδων της εσωτερικής και εξωτερικής γενιάς βοήθησαν στην κατανόηση αυτών των παραμέτρων σε δενδρικά μακρομόρια. Αποδείχθηκε ότι η αύξηση του βαθμού διακλάδωσης (functionality) της εξωτερικής γενιάς κι η αύξηση των μοριακών βαρών της εσωτερικής ή της εξωτερικής γενιάς έχει ως αποτέλεσμα την έκταση των κλάδων των δενδριτικών μακρομορίων. Αυτό ισχύει, τουλάχιστον, για μακρομόρια με μικρούς κλάδους, όπου τα φαινόμενα από την επίδραση της αρχιτεκτονικής της αλυσίδας είναι πιο έντονα. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με αποτελέσματα της Renormalization Group Theory και του αλγόριθμου *pinot* που υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Ειδικότερα, τα αποτελέσματα του Μοντέλου Διακύμανσης Δεσμού είναι σε πλήρη ταύτιση με τα αντίστοιχα της θεωρίας. Η μελέτη αυτή των δενδριτικών μακρομορίων ήταν μια πρώτη γνωριμία με τις διαμορφωτικές ιδιότητές τους (δομή) και τις προγραμματιστικές δυσκολίες που μπορεί κανείς να συναντήσει στη μελέτη μακρομορίων πολύπλοκης αρχιτεκτονικής κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης. Στη συνέχεια, μια επέκταση



της μελέτης αυτών των πολύπλοκων μακρομορίων μπορεί να γίνει σε περιπτώσεις τήγματος ή μίγματος. Τέτοιες μελέτες είναι ακόμη σε αρχικό στάδιο στην επιστήμη των προσομοιώσεων.



Κεφάλαιο 7

Σύνοψη των Κυριότερων Συμπερασμάτων

Σε αυτή τη διατριβή μελετήθηκε η αναμιξιμότητα μιγμάτων πολυμερών δύο συστατικών. Μελετήθηκαν μίγματα ετεροπολυμερών κι ομοπολυμερών. Ο κύριος σκοπός ήταν η μελέτη της επίδραση της αρχιτεκτονικής των αλυσίδων στην αναμιξιμότητα αυτών των μιγμάτων. Έτσι, μελετήθηκαν μίγματα με γραμμικές αλυσίδες, αστεροειδείς αλυσίδες και συνδυασμό των δύο τελευταίων. Ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων ποικίλει. Οι ιδιότητες τέτοιων μιγμάτων μελετήθηκαν και σε μορφολογίες λεπτών υμενίων χωρίς να θεωρηθεί κάποιο επιπρόσθετο δυναμικό αλληλεπιδράσεις των μονομερικών μονάδων με τα τοιχώματα των υμενίων.



Σε μίγματα ετεροπολυμερών βρέθηκε ότι τα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων είναι πιο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικών/αστεροειδών αλυσίδων του ίδιου μοριακού βάρους. Επιπλέον, τα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών βρέθηκαν να είναι πιο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικών/αστεροειδών και γραμμικών/γραμμικών πολυμερών. Όσο αυξάνει ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων, η αναμιξιμότητα των μιγμάτων αυξάνεται. Τα παραπάνω συμπεράσματα ισχύουν για συμμετρικά και ασύμμετρα ως προς τη σύσταση μίγματα. Όσο αυξάνει το μοριακό βάρος των αλυσίδων, η επίδραση της αρχιτεκτονικής της αλυσίδας στην αναμιξιμότητα των μιγμάτων ελαττώνεται. Τα παραπάνω συμπεράσματα συγκρίθηκαν με πειραματικά και θεωρητικά ευρήματα.

Από τη μελέτη των μιγμάτων με χημικά ίδια μονομερή βρέθηκε ότι τα μίγματα γραμμικών/γραμμικών πολυμερών είναι πιο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα γραμμικών/αστεροειδών και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων. Σε μίγματα γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών βρέθηκε ότι η αναμιξιμότητα ελαττώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους των γραμμικών αλυσίδων. Αντίθετα, η αναμιξιμότητα αυξάνεται με την αύξηση του κλάσματος όγκου των αστεροειδών αλυσίδων στο μίγμα. Ακόμη, η αύξηση του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων σε ένα μίγμα αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων έχει ως συνέπεια τη μείωση της αναμιξιμότητας των συστατικών του. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση μιγμάτων αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με αλυσίδες που έχουν τον ίδιο αριθμό κλάδων. Επιπλέον, σε μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων η αύξηση του μοριακού βάρους των αστεριών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αναμιξιμότητας. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων γίνεται με θεωρητικά και πειραματικά αποτελέσματα.



Στη συνέχεια μελετήθηκε η αναμιξιμότητα πολυμερικών μιγμάτων ετεροπολυμερών σε λεπτά υμένια, καθώς και η μεταβολή των διαμορφωτικών ιδιοτήτων των αλυσίδων. Το αντικείμενο μελέτης ήταν η μεταβολή των παραπάνω ιδιοτήτων με το πάχος του υμενίου. Το πάχος του υμενίου κυμαίνεται από μία έως 4 ακτίνες περιστροφής. Παρατηρήθηκε ότι όσο μικραίνει το πάχος του υμενίου, τόσο αυξάνει η αναμιξιμότητα στα μίγματα. Η επίδραση της αρχιτεκτονικής είναι η ίδια με εκείνη που παρατηρείται στη μάζα των μιγμάτων. Ωστόσο, στην περίπτωση των λεπτών υμενίων, αποδεικνύεται ότι τον κύριο ρόλο στη διαμόρφωση των μακροσκοπικών ιδιοτήτων των μορίων διαδραματίζει η επίδραση των τοιχωμάτων, η οποία είναι έντονη κοντά στην περιοχή των τοιχωμάτων. Ειδικότερα για την ανάμειξη των συστατικών των μιγμάτων υμενίων και των διαμορφωτικών ιδιοτήτων των αλυσίδων από τις οποίες αποτελούνται κύριο ρόλο παίζει το πάχος του υμενίου. Η επίδραση της αστεροειδούς αρχιτεκτονικής είναι ισχυρότερα συνδεδεμένη με τις διακυμάνσεις της πυκνότητας που παρατηρείται σε λεπτά υμένια σε σχέση με τις γραμμικές αλυσίδες οι οποίες επηρεάζονται (ως προς τις διαμορφωτικές ιδιότητες) πιο έντονα από την παρουσία των τοιχωμάτων. Το τελευταίο συμπέρασμα επιβεβαιώνεται κι από την κατανομή των κέντρων μαζών των αλυσίδων στο κουτί προσομοίωσης.

Τέλος, μελετήθηκαν οι διαμορφωτικές ιδιότητες μακρομορίων δενδριτικής αρχιτεκτονικής πρώτης γενιάς κι έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων με αποτελέσματα προσομοίωσης (αλγόριθμος *pinot*) και αναλυτικής θεωρίας (Renormalization Group Theory). Αποδείχθηκε ότι τα δενδριτικά πολυμερή έχουν μεγαλύτερες διαστάσεις από τα αντίστοιχα αστεροειδή. Τέλος, η αύξηση του μοριακού βάρους της εσωτερικής ή της εξωτερικής γενιάς έχει ως συνέπεια πιο



διογκωμένα δενδριτικά πολυμερή. Το ίδιο αποτέλεσμα προκαλεί και η αύξηση του βαθμού διακλάδωσης (functionality) της εξωτερικής γενιάς. Η μελέτη της επίδρασης της αρχιτεκτονικής στην αναμιξιμότητα μιγμάτων πολυμερών μπορεί να επεκταθεί σε μίγματα με μακρομόρια δενδριτικής αρχιτεκτονικής, χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις Monte Carlo.

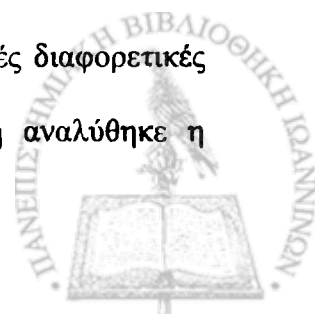


Επίλογος

Η επιστήμη των πολυμερών είναι ένα αχανές πεδίο έρευνας όπως είναι και η ίδια τους η δομή. Οι χιλιάδες συνδυασμοί που μπορούν να γίνουν, δίνουν ένα μεγάλο πλήθος από ιδιότητες με αποτέλεσμα αυτά τα υλικά να καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα των εφαρμογών που υπάρχουν σήμερα στον πλανήτη. Η τελευταία πρόταση δίνει την εξήγηση γιατί τα πολυμερή είναι από τα πιο συνηθισμένα υλικά σήμερα στον κόσμο. Πολύ απλά θα πει κανείς ότι οι χρήσεις τους είναι πραγματικά άπειρες.

Οι προσομοιώσεις στη σημερινή εποχή αποτελούν ένα σύγχρονο εργαλείο της ανθρώπινης νοημοσύνης. Σήμερα έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων προσομοίωσης στη φυσική. Στην ανάπτυξη αυτών των μεθόδων βοήθησαν και οι σύγχρονες πολύ υψηλές δυνατότητες των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Ωστόσο, φαίνεται ότι τόσο οι τεχνικές όσο και οι υπολογιστικές δυνατότητες πλέον κινούνται με μειούμενη αύξηση. Επομένως, σημαντική συνεισφορά στο πεδίο των προσομοιώσεων μπορούν να προσφέρουν κυρίως νέες ιδέες που θα δώσουν νέες μεθόδους προσομοίωσης στη φυσική, οι οποίες θα μπορούν να ξεπεράσουν τα προβλήματα που υπάρχουν και θα βοηθήσουν στην καλύτερη κατανόηση των φυσικών συστημάτων κι άρα της φύσης της ίδιας. Αυτός πιθανώς να είναι κι ο ρόλος της επιστήμης στην ανθρώπινη ζωή πέρα από το γεγονός ότι υπάρχει για να συντελεί τελικά στην πρόοδο και να διευκολύνει τη ζωή του ανθρώπου.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η αξία των αποτελεσμάτων μιας προσομοίωσης δε στηρίζεται καθ'αυτού στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων, καθώς κάθε προσομοίωση στηρίζεται από τη βάση της σε ορισμένες προσεγγίσεις. Η αξία προσδιορίζεται από την κατανόηση του φαινομένου που μελετάται, για την οποία πολλές διαφορετικές μέθοδοι μπορεί να χρησιμοποιηθούν. Στη συγκεκριμένη διατριβή αναλύθηκε η



επίδραση της αρχιτεκτονικής σε μίγματα πολυμερικών αλυσίδων ποικίλης αρχιτεκτονικής με προσομοιώσεις Monte Carlo.

Πέρα από την επιστημονική συμβολή αυτής της διατριβής, ιδιαίτερη θα ήταν η χαρά μου να αποτελέσει ερέθισμα και για άλλους νέους να ασχοληθούν με τη σχέση του ανθρώπου στη φύση, η οποία πλέον στις μέρες μας μπορεί και προσδιορίζεται με τη χρήση υπολογιστικών εργαλείων.



Βιβλιογραφία

- [1] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979).
- [2] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford Science Publications, Oxford, 1986).
- [3] L. H. Larson, *Introduction to Probability Theory and Statistical Inference* (Wiley, New York, 1982).
- [4] R. L. Scott, *J. Chem. Phys.* **17**, 279 (1949).
- [5] H. Tomba, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 1142 (1949).
- [6] A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays* (John Wiley and Sons, New York, 1955).
- [7] G. E. Garas and M. K. Kosmas, *J. Chem. Phys.* **103**, 10790 (1995).
- [8] M. Doi, and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon Press, Oxford, 1986)
- [9] M. K. Kosmas and A. M. Kosmas, *Polymer* **34**, 3115 (1993).
- [10] R. Holyst and T. A. Vilgis, *J. Chem. Phys* **99**, 4835 (1993).
- [11] K. Schweizer and A. Yethiraj, *J. Chem. Phys.* **98**, 9053 (1993).
- [12] A. Yethiraj and K. Schweizer, *J. Chem. Phys.* **98**, 9080 (1993).
- [13] Schweizer, and A. Yethiraj, *J. Chem. Phys.* **102**, 2187 (1995).
- [14] D. Chandler, *Phys. Rev. E* **48**, 2898 (1993).
- [15] M. D. Gehlsen, J. H. Rosedale, F. S. Bates, G. D. Wignall, L. Hansen, and K. Almdal, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2452 (1992).
- [16] H. P. Deutsch and K. Binder, *Macromolecules* **25**, 6214 (1992).
- [17] A. Sariban and K. Binder, *Macromolecules* **21**, 711 (1988).
- [18] C. C. Han, B. J. Bauer, J. C. Clark, Y. Muroga, Y. Matsutsita, M. Okada, Q. Trancong, T. Chang, and I. C. Sanchez, *Polymer* **29**, 2002 (1988).
- [19] R. M. Briber, B. J. Bauer, and B. Hammouda, *J. Chem. Phys* **101**, 2592 (1994).



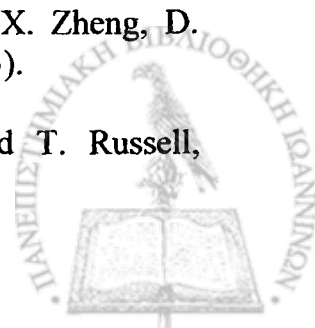
- [20] R. Krishnamoorti, W. W. Graessley, N. P. Balsara, and D. J. Lohse, *J. Chem. Phys.* **100**, 3894 (1994).
- [21] N. P. Balsara, D. J. Lohse, W. W. Graessley, and R. Krishnamoorti, *J. Chem. Phys.* **100**, 3905 (1994).
- [22] S. K. Kumar, *Macromolecules* **27**, 260 (1994).
- [23] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc. London* **85**, 613 (1965).
- [24] K. F. Freed, *Adv. Chem. Phys.* **22**, 1 (1972).
- [25] M. K. Kosmas, *Macromolecules* **22**, 720 (1989).
- [26] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953).
- [27] J. S. Huggins and H. G. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering* (Clarendon, Oxford, 1994).
- [28] P. G. De Gennes, *J. Phys. Lett.* **38**, 441 (1977).
- [29] J. F. Joanny, *J. Phys. A Math. Gen.* **11**, L117 (1978).
- [30] H. Benoit and M. Benmouna, *Macromolecules* **17**, 535 (1984).
- [31] Baumgärtner, *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*, Ed. K. Binder, Springer, Berlin-Heidelberg-New York (1984).
- [32] K. Binder, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Ed. K. Binder (Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1979).
- [33] K. Binder, *Colloid Polymer Science* **266**, 871 (1988).
- [34] A. López Rodríguez, Tesis Doctoral (1991).
- [35] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1632 (1953).
- [36] K. Binder, *Molecular Level Calculations of the Structures and Properties of Non-Crystalline Polymers*, Ed. K. Binder (Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1989).
- [37] K. Kremer and K. Binder, *Computer Phys. Rept.* **7**, 259 (1988).
- [38] A. Baumgärtner, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 419 (1984).
- [39] E. W. Montroll, *J. Chem. Phys.* **18**, 734 (1950).
- [40] G. W. King, *Nat. Bur. Stand. Appl. Math. Ser.* **12**, (1951).



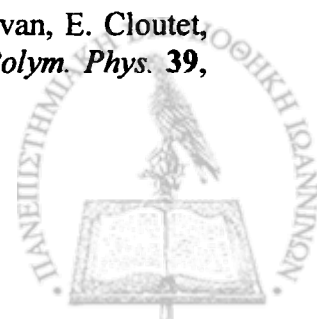
- [41] T. Dotera and A. Hatano, *J. Chem. Phys.* **105**, 8413 (1996).
- [42] A. Sariban and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **86**, 5859 (1987).
- [43] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, (Willey, New York, 1987).
- [44] P. Debye, *J. Chem. Phys.* **51**, 18 (1947).
- [45] M. K. Kosmas, *J. Phys. A: Math. Gen.* **14**, 2779 (1981).
- [46] K. Binder, *Adv. Polymer Sci.* **112**, 181 (1994).
- [47] H. P. Deutsch and K. Binder, *Europhys. Lett.* **17**, 697 (1992).
- [48] A. Sariban and K. Binder, *Macromolecules* **24**, 578 (1991).
- [49] H. Fried and K. Binder, *Europhys. Lett.* **16**, 237 (1991).
- [50] K. Binder and H. Fried, *Macromolecules* **26**, 6878 (1993).
- [51] F. S. Bates, J. H. Rosedale, G. H. Fredrickson, and C. J. Glinka, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2229 (1988).
- [52] K. Almdal, J. H. Rosedale, F. S. Bates, G. D. Wignall, and G. H. Fredrickson, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1112 (1990).
- [53] G. H. Fredrickson and E. Helfand, *J. Chem. Phys.* **87**, 697 (1987).
- [54] T. Ohta and K. Kawasaki, *Macromolecules* **19**, 2621 (1986).
- [55] K. Kawasaki, T. Ohta, and M. Kohrogu, *Macromolecules* **21**, 2972 (1988).
- [56] I. Carmesin and K. Kremer, *Macromolecules* **21**, 2819 (1988).
- [57] D. P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge University Press, UK, 2003).
- [58] A. Baumgärtner and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **71**, 2541 (1979).
- [59] H. J. Hilhorst and J. M. Deutsch, *J. Chem. Phys.* **63**, 5153 (1975).
- [60] K. Kremer and K. Binder, *Comp. Phys. Rept.*, in press
- [61] S. Duane, A. D. Kennedy, B. J. Pendleton, and D. Roweth, *Phys. Lett. B* **195**, 216 (1987).
- [62] G. J. Fleer, M. A. Cohen Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, and B. Vincent. *Polymers at interfaces* (Chapman & Hall, London, 1993).



- [63] I. C. Sanchez, editor. *Physics of polymer surfaces and interfaces* (Butterworth-Heinemann, Boston, 1992).
- [64] T. Pakula, *J. Chem. Phys.* **95**, 4685 (1991).
- [65] K. Binder, D. P. Landau, and A. M. Ferrenberg, *Phys. Rev. E* **51**, 2823 (1995).
- [66] S. K. Kumar and J. D. Weinhold, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1512 (1996).
- [67] Y. Rounault, J. Baschnagel, and K. Binder, *J. Stat. Phys.* **80**, 1009 (1995).
- [68] Y. Rounault, B. Dünweg, J. Baschnagel, and K. Binder, *Polymer* **37**, 297 (1996).
- [69] J. Baschnagel and K. Binder, *Macromolecules* **28**, 6808 (1995).
- [70] M. Müller and L. G. MacDowell, *Macromolecules* **33**, 3902 (2000).
- [71] S. K. Kumar, M. Vacatello, and D. Y. Yoon, *J. Chem. Phys.* **89**, 5206 (1988).
- [72] A. Silberberg, *J. Colloid. Interf. Sc.* **90**, 86 (1982).
- [73] H. Tang, I. Szleifer, and S. K. Kumar, *J. Chem. Phys.* **100**, 5367 (1994).
- [74] S. K. Kumar, H. Tang, and I. Szleifer, *Mol. Phys.* **81**, 867 (1994).
- [75] M. Müller, K. Binder, and E. V. Albano, *Phys. A* **279**, 188 (2000).
- [76] C. Mischler, J. Baschnagel, S. Dasgupta, and K. Binder, *Polymer* **43**, 467 (2002).
- [77] A. Cavallo, M. Müller, and K. Binder, *J. Phys. Chem. B* **109**, 6544 (2005).
- [78] A. Milchev and K. Binder, *Eur. Phys. J. B* **3**, 477 (1998).
- [79] P. K. Lai, *Phys. Rev. E* **49**, 5420 (1994).
- [80] E. Reister, M. Müller, and S. K. Kumar, *Macromolecules* **38**, 5158 (2005).
- [81] A. Werner, M. Müller, F. Schmid, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **110**, 1221 (1998).
- [82] A. Milchev and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **106**, 1978 (1997).
- [83] A. Hariharan, S. K. Kumar, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, X. Zheng, D. Duong, S. A. Schwarz, and T. P. Russel, *J. Chem. Phys.* **99**, 656 (1993).
- [84] R. L. Jones, S. K. Kumar, D. L. Ho, R. M. Briber, and T. Russell, *Macromolecules* **34**, 559 (2001).



- [85] R. L. Jones, A. Indrakanti, R. M. Briber, M. Müller, and S. K. Kumar, *Macromolecules* **37**, 6676 (2004).
- [86] A. Karim, T. M. Slawecki, S. K. Kumar, J. F. Douglas, S. K. Satija, C. C. Han, T. P. Russell, Y. Liu, R. Overney, J. Sokolov, and M. H. Rafailovich, *Macromolecules* **31**, 857 (1998).
- [87] A. B. Faust, P. S. Sremcich, J. W. Gilmer, and J. W. Mays, *Macromolecules* **22**, 1250 (1989).
- [88] T. P. Russell, L. J. Fetters, J. C. Clark, B. J. Bauer, and C. C. Han, *Macromolecules* **23**, 654 (1990).
- [89] G. Garas and M. Kosmas, *Macromolecules* **27**, 6671 (1994).
- [90] A. Di Cecca and J. J. Freire, *Macromolecules* **35**, 2851 (2002).
- [91] A. M. Rubio, M. Storey, J. F. M. Lodge and J. J. Freire, *Macromol. Theory Simul.* **11**, 171 (2002).
- [92] M. Wittkop, S. Kreitmeier and D. Goritz, *J. Chem. Phys.* **104**, 3373 (1996).
- [93] P. Grassberger, *Phys. Rev. E* **56**, 3682 (1997).
- [94] M. Müller and K. Binder, *Macromolecules* **28**, 1825 (1995).
- [95] G. Garas and M. Kosmas, *J. Chem. Phys.* **105**, 4789 (1996).
- [96] K. Paterson, A. Stein, and M Fayer, *Macromolecules* **23**, 111 (1990).
- [97] C. Vlahos and M. Kosmas, *Macromolecules* **37**, 9184 (2004).
- [98] T. D. Martter, M. D. Foster, T. Yoo, S. Xu, G. Lizzaraga, R. P. Quirk, and P. D. Butler, *Macromolecules* **35**, 9763 (2002).
- [99] T. D. Martter, M. D. Foster, K. Ohno, and D. M. Haddleton, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **40**, 1704 (2002).
- [100] M. Kosmas and C. Vlahos, *J. Chem. Phys.* **119**, 4043 (2003).
- [101] P. E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J. J. Freire, M. Kosmas, and C. Vlahos, *Macromolecules* **39** 4235 (2006).
- [102] C. C. Greenberg, M. D. Foster, C. M. Turner, S. Corona-Galvan, E. Cloutet, P. D. Butler, B. Hammouda, and R. P. Quirk, *Polymer* **40**, 4713 (1999).
- [103] C. C. Greenberg, M. D. Foster, C. M. Turner, S. Corona-Galvan, E. Cloutet, R. P. Quirk, P. D. Butler, and C. Hawker, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **39**, 2549 (2001).



- [104] T. D. Martter, M. D. Foster, T. Yoo, S. Xu, G. Lizarraga, and P. Quirk, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **41**, 247 (2003).
- [105] G. H. Fredrickson, A. Liu, and F. S. Bates, *Macromolecules* **27**, 2503 (1994).
- [106] C. Vlahos and M. Kosmas, *Polymer* **44**, 503 (2003).
- [107] S. Asakura and F. Oosawa, *J. Chem. Phys.* **22**, 1255 (1954).
- [108] P. E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J. J. Freire, M. Kosmas, and C. Vlahos *J. Chem. Phys.* **126**, 174904 (2007).
- [109] D. Klempner and K. Frisch, Eds. *Polymer Alloys* (Plenum Press, New York, 1977).
- [110] M. Olabasi, Ed. *Polymer Alloys*; (Plenum Press, New York, 1979)
- [111] D. S. Walsch, J. S. Higgins, and A. Maconnachie, Eds. *Polymer Blends and Mixtures* (Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1985).
- [112] R. W. Cahn, P. H, and E. J. Kramer, Eds. *Material Science and Technology, A Comprehensive Treatment Vol 12* (VCH Publishers: Weinheim 1983).
- [113] S. Wu, *Polymer Interfaces and Adhesion* (Marcel Dekker: New York 1982).
- [114] A. Karim, and S. K. Kumar, Eds. *Polymer Surfaces, Interfaces, and Thin Films* (World Scientific, Singapore, 2000).
- [115] F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, *Polymer Surfaces: From Physics to Technology* (Wiley, Chichester, U.K., 2000).
- [116] G. Strobl, *The Physics of Polymers. Concepts for Understanding their Structures and Behavior* (Springer, Berlin, 1996).
- [117] M. Müller, *Macromol. Theory Simul.* **8**, 343 (1999).
- [118] K. S. Schweizer and A. J. Yethiraj, *J. Chem. Phys.* **98**, 9053 (1993).
- [119] A. Yethiraj and K. S. Schweizer, *J. Chem. Phys.* **98**, 9080 (1993).
- [120] V. L. Ginzburg, *Sov. Phys. Solid State* **1**, 1824 (1960).
- [121] K. Binder, *Phys. Rev. A* **29**, 341 (1984).
- [122] M. Müller and K. Binder, *Macromolecules* **31**, 8323 (1998).
- [123] J. Baschnagel and K. Binder, *Macromol. Theory Simul.* **5**, 417 (1996).
- [124] F. Varnik, J. Baschnagel, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **113**, 4444 (2000).



- [125] M. Müller and L. G. MacDowell, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R609 (2003).
- [126] M. Müller, L. G. MacDowell, and A. Yethiraj, *J. Chem. Phys.* **118**, 2929 (2003).
- [127] M. E. Fisher and H. Nakanishi, *J. Chem. Phys.* **75**, 5857 (1981).
- [128] J. M. Frechet and D. A. Tomalia, *Dendrimers and Other Dendritic Polymers* (Wiley Series in Polymer Science, 2001).
- [129] M. Murat and G. Grest, *Macromolecules* **29**, 1278 (1996).
- [130] Z. Chen and S. Cui, *Macromolecules* **29**, 7943 (1996).
- [131] A. Lyulin, G. Davies, and D. Adolf, *Macromolecules* **33**, 6899 (2000).
- [132] M. Mansfield and M. Jeong, *Macromolecules* **35**, 9794 (2002).
- [133] M. Ballauff and C. Likos, *Angew. Chem. Int. Edit.* **43**, 2998 (2004).
- [134] S. Rathgeber, T. Pakula and V. Urban, *J. Chem. Phys.* **121**, 3840 (2004).
- [135] P.G. de Gennes and H. Hervet, *J. Phys. Lett.* **44**, L351 (1983).
- [136] P. Biswas and B. Cherayil, *J. Chem. Phys.* **100**, 3201 (1994).
- [137] F. Ganazzoli, R. Ferla, and Terragni G, *Macromolecules* **33**, 6611 (2000).
- [138] C. H. Vlahos and M. K. Kosmas, *Polymer* **25**, 1607 (1984).
- [139] A. Rubio, P. Brea, J. Freire, M. Kosmas, and C. Vlahos, *Macromolecules* **33**, 207 (2000).
- [140] M. Kosmas, C. Vlahos, and A. Avgeropoulos, *J. Chem. Phys.* **125**, 094908 (2006).
- [141] S. Rangou, P. E. Theodorakis, L. N. Gergidis, A. Avgeropoulos, P. Eftymiopoulos, D. Smyrnaio, M. Kosmas, C. Vlahos, and Th. Giannopoulos, *Polymer* **48**, 652 (2007).



Μελέτη Μιγμάτων Πολυμερών με Ποικίλη Αρχιτεκτονική με Προσομοίωση Monte Carlo

Περίληψη

Αυτή η διατριβή πραγματεύεται τον ρόλο της αρχιτεκτονικής της πολυμερικής αλυσίδας στην ανάμειξη των συστατικών σε μίγματα πολυμερών. Χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη γραμμικές και αστεροειδείς αλυσίδες πολυμερών σε μίγματα ομοπολυμερών και ετεροπολυμερών. Τέλος, μελετήθηκαν μίγματα λεπτών υμενίων.

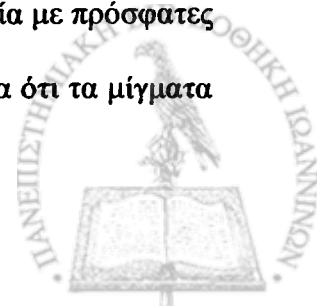
Το Κεφάλαιο 1 αποτελεί μια εισαγωγή σε όλες τις βασικές έννοιες των προσομοιώσεων, καθώς και σε βασικές έννοιες που αφορούν στην επιστήμη των πολυμερών και σχετίζονται άμεσα με την παρούσα διατριβή. Οι παραπάνω έννοιες είναι αναγκαίες για την καλύτερη κατανόηση των κεφαλαίων που ακολουθούν στα οποία γίνεται κυρίως η περιγραφή της ακριβούς πορείας που ακολουθήθηκε και των αποτελεσμάτων. Σκοπός της εισαγωγής δεν είναι η σε βάθος ανάλυση και παρουσίαση των θεμάτων, πράγμα που θα απαιτούσε πολλές σελίδες ξεχωριστά για το κάθε θέμα. Όμως, μπορεί να δώσει τις γενικές βάσεις για την κατανόηση των κεφαλαίων 2-6, καθώς και των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται η μελέτη της επίδραση της αρχιτεκτονικής στην αναμιξιμότητα πολυμερικών μιγμάτων με χρήση του Μοντέλου Διακύμανσης Δεσμού (Bond Fluctuation Model). Εφαρμόζοντας αυτή την τεχνική Monte Carlo σε απλό κυβικό πλέγμα, στάθηκε δυνατή η προσομοίωση συμμετρικών μιγμάτων γραμμικών/γραμμικών πολυμερών και για πρώτη φορά αστεροειδών/αστεροειδών με διαφορετικό αριθμό κλάδων. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνολικό κλάσμα όγκου των δύο συστατικών του μίγματος ίσο με 0.5, το οποίο αντιστοιχεί σε πυκνά πολυμερικά μίγματα για τον αλγόριθμο που χρησιμοποιήθηκε. Ειδικότερα,



μελετήθηκαν μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων με 4, 8 και 12 κλάδους και τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικών αλυσίδων. Όλα τα μίγματα έχουν τον ίδιο αριθμό μονάδων στην αλυσίδα ίσο με 121. Τα κρίσιμα σημεία για τα διαφορετικά μίγματα που μελετήθηκαν, έδειξαν ότι η αναμιξιμότητα των μιγμάτων μεγαλώνει όταν αυξάνει ο αριθμός των κλάδων f των αστεροειδών αλυσίδων. Τα αποτελέσματα που παρήχθησαν είναι σε πλήρη συμφωνία με πρόσφατες μελέτες της αναλυτικής θεωρίας και με πειραματικά αποτελέσματα.

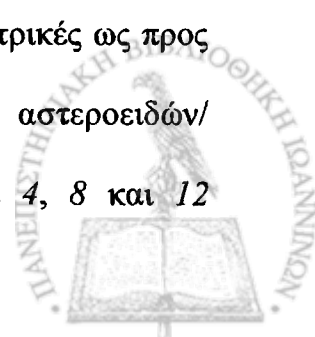
Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται μια λεπτομερής μελέτη των μικροσκοπικών παραμέτρων που ελέγχουν την ανάμειξη δύο συστατικών σε μίγματα πολυμερών. Οι δραστικές αλληλεπιδράσεις μιγμάτων γραμμικών/αστεροειδών αλυσίδων μελετήθηκαν με προσομοιώσεις Monte Carlo και έγινε σύγκριση με τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών, για τα οποία έχει επεκταθεί η μελέτη που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 2. Χρησιμοποιώντας το Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού σε απλό κυβικό πλέγμα, προσομοιώθηκαν συμμετρικά μίγματα γραμμικών/γραμμικών, αστεροειδών/αστεροειδών και για πρώτη φορά γραμμικών/αστεροειδών αλυσίδων χρησιμοποιώντας αστέρια με διαφορετικό αριθμό κλάδων. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνολικό για πυκνά μίγματα πολυμερών κάνοντας χρήση του Μοντέλου Διακύμανσης Δεσμών. Ειδικότερα, μελετήθηκαν μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με 4, 8 και 12 κλάδους και τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικών/γραμμικών και γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών με αλυσίδες που έχουν όλες το ίδιο μοριακό βάρος που αντιστοιχεί σε 73 και 121 μονομερή προσομοίωσης ανά αλυσίδα. Βρήκαμε ότι τα μίγματα γραμμικών/αστεροειδών αλυσίδων είναι πιο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα γραμμικών/γραμμικών πολυμερών, αποτέλεσμα που είναι σε συμφωνία με πρόσφατες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες. Ακόμη, εξήχθη ως συμπέρασμα ότι τα μίγματα



γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών είναι λιγότερο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών αλυσίδων, το οποίο είναι σε συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις.

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται η μελέτη της επίδρασης του μεγέθους και της αρχιτεκτονικής της αλυσίδας στην αναμιξιμότητα μιγμάτων με χημικά ίδια μονομερή με Monte Carlo προσομοιώσεις χρησιμοποιώντας τη Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν μίγματα γραμμικών/γραμμικών, αστεροειδών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων. Τα μίγματα γραμμικών/γραμμικών αλυσίδων βρέθηκε να είναι πιο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών. Για τα μίγματα αστεροειδών/γραμμικών πολυμερών, η αύξηση του κλάσματος όγκου των αστεροειδών αλυσίδων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αναμιξιμότητας των συστατικών του μίγματος. Τόσο για μίγματα αστεροειδών/γραμμικών αλυσίδων όσο και για μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών, η αναμιξιμότητα ελαττώνεται με την αύξηση του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων. Όταν το μοριακό βάρος των γραμμικών αλυσίδων ενός μίγματος αστεροειδών/γραμμικών πολυμερών αυξηθεί, τότε το μίγμα γίνεται λιγότερο αναμίξιμο. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συγκρίνονται με πειραματικά και αναλυτικά ευρήματα.

Το κεφάλαιο 5 αφορά στη μελέτη μιγμάτων δύο συστατικών πολυμερικών υμενίων. Ειδικότερα, μελετούνται μίγματα γραμμικών/γραμμικών, αστεροειδών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν για συνολικό κλάσμα όγκου $\Phi=0.5$ για δύο διαφορετικά μοριακά βάρη αλυσίδων. Οι αλυσίδες σε όλα τα μίγματα είναι συμμετρικές ως προς το μοριακό βάρος. Για τα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών και αστεροειδών/γραμμικών πολυμερών προσομοιώθηκαν αστεροειδείς αλυσίδες με 4, 8 και 12



κλάδους. Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε αφορά στην επίδραση του πάχους του υμενίου σε συνδυασμό με την επίδραση της αρχιτεκτονικής των πολυμερικών αλυσίδων στο μίγμα. Παρατηρήθηκε ότι η επίδραση της αρχιτεκτονικής παραμένει η ίδια που είναι και στην περίπτωση της μάζας. Μικραίνοντας το πάχος των υμενίων η αναμιξιμότητα των μιγμάτων αυξάνει σημαντικά εξαιτίας της μείωσης του αριθμού σύνταξης. Στα επίπεδα που βρίσκονται κοντά στα τοιχώματα των υμενίων παρατηρούνται έντονες διακυμάνσεις της πυκνότητας, οι οποίες αντανακλώνται στην αναμιξιμότητα των μιγμάτων. Οι διακυμάνσεις αυτές είναι πιο σημαντικές όταν το μίγμα περιέχει αστεροειδείς αλυσίδες. Η κύρια επίδραση της αρχιτεκτονικής προέρχεται από την παράλληλη συνιστώσα των ιδιοτήτων που υπολογίστηκαν, καθώς σε αυτά τα επίπεδα διατηρούνται οι περιοδικές συνθήκες. Αντίθετα στον κάθετο άξονα ως προς τα τοιχώματα των υμενίων, τα φαινόμενα που οφείλονται στην επίδραση της αρχιτεκτονικής των αλυσίδων είναι αμελητέα και η επίδραση των τοιχωμάτων λόγω του περιορισμού του χώρου των αλυσίδων παίζει τον καθοριστικό ρόλο στη συμπεριφορά των μακρομοριακών αλυσίδων. Όσο μικραίνει το πάχος του υμενίου, οι αλυσίδες είναι πιο διογκωμένες στις παράλληλες διευθύνσεις. Λόγω του ότι οι αστεροειδείς αλυσίδες είναι πιο συμπαγείς τα φαινόμενα αυτά είναι πιο ασθενή στην περίπτωση των αστεροειδών αλυσίδων. Τέλος, εξαιτίας της συμπαγότητας των αστεροειδών αλυσίδων, οι τελευταίες μπορούν και βρίσκονται πιο κοντά στην περιοχή των τοιχωμάτων των υμενίων.

Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζεται η μελέτη που πραγματοποιήθηκε για μακρομόρια δενδριτικής αρχιτεκτονικής με χρήση προσομοιώσεων Monte Carlo που βασίζονται σε αδρομερή μοντέλα και πιο συγκεκριμένα στη Μοντέλο Διακύμανσης Δεσμού. Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η πρώτη γνωριμία με μακρομόρια πιο πολύπλοκης αρχιτεκτονικής από αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για τις μελέτες των



κεφαλαίων 2-5. Οι διαμορφωτικές ιδιότητες δενδριτικών πολυμερών πρώτης γενιάς υπολογίστηκαν σε αραιά διαλύματα ως μια πρώτη προσέγγιση της κατανόησης ακόμη πιο πολύπλοκων αρχιτεκτονικών. Οι διαμορφωτικές ιδιότητες των δενδριτικών πολυμερών που υπολογίστηκαν συγκρίνονται με τις ιδιότητες αντίστοιχων πολυμερών αστεροειδούς αρχιτεκτονικής. Παρατηρείται ότι το μέγεθος του δενδριτικού πολυμερούς είναι μεγαλύτερο από εκείνο των αντίστοιχων αστεροειδών πολυμερών. Τέλος, παρουσιάστηκαν τα προφίλ πυκνότητας δενδριτικών πολυμερών με μικρούς κλάδους και έγινε σύγκριση για διαφορετικό αριθμό και μοριακά βάρη κλάδων της μηδενικής και της πρώτης γενιάς. Τα αποτελέσματά μας συγκρίνονται με θεωρητικά ευρήματα κι άλλα αποτελέσματα προσομοίωσης που υπάρχουν στη βιβλιογραφία και παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό, ώστε να μπορεί να γίνει άμεσα και πιο εύκολα η σύγκριση.

Στο κεφάλαιο 7 συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των μιγμάτων ποικίλης αρχιτεκτονικής με προσομοιώσεις. Τέλος, παραθέτονται οι προοπτικές επέκτασης της έρευνας στο πεδίο αυτό με μελέτες που αφορούν μακρομόρια πιο πολύπλοκης αρχιτεκτονικής.



Study of Polymer Blends of Variable Architecture via Monte Carlo Simulation

Abstract

This dissertation concerns the role of the chain architecture on the miscibility of polymer blends. In this study, linear and star chains were considered for homopolymer and heteropolymer blend cases. Moreover, blends of thin film geometry were also studied.

Chapter 1 constitutes mainly an introduction of fundamental concepts in simulations, and still fundamental concepts associated with the science of polymers, which are directly connected with this dissertation. The above concepts are necessary for the better understanding of the chapters 2-7, where the exact description and the results are presented and discussed. The main aim of the introduction is not to present thoroughly each subject, because this requires many pages for each section separately. However, this chapter can offer the general basis for the understanding of chapters 2-6, as well of the methods that are used in this study.

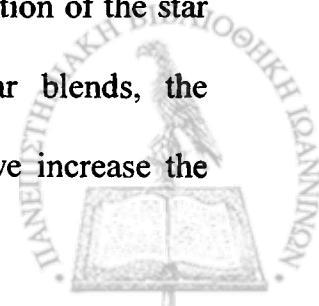
In chapter 2, the effects of chain architecture on the miscibility of polymer blends were studied by means of Monte Carlo simulations. Using the Bond Fluctuation Model on a simple cubic lattice, we were able to simulate symmetric linear/linear and for -the first time- star/star blends with a moderate number of arms. The simulations were made at a volume fraction of occupied lattice sites $\varphi=0.5$, which corresponds to dense polymer mixtures for this algorithm. In particular, we studied star/star blends with four, eight, and twelve arms and the respective linear blends, all having the same total number of units equal to 121. The critical points for



the different blends indicated that the miscibility increased greatly when the number of arms f was increased. Our results are in agreement with recent analytical findings.

In chapter 3, it is presented a detailed study of the microscopic parameters, which control the miscibility in binary linear/star polymer blends. The effective interactions of linear/star polymer blends are studied by means of Monte Carlo simulations and comparison is made with linear/linear and star/star blends, which we also determine. Using the Bond Fluctuation Model on a simple cubic lattice, we are able to simulate symmetric linear/linear, star/star and for the first time linear/star blends with a moderate number of arms. The simulations were performed at a volume fraction of occupied lattice sites $\varphi=0.5$, which corresponds to dense polymer mixtures for this algorithm. In particular, we study star/star blends with 4, 8, and 12 arms and the respective linear/linear blends as well as linear/star blends, all having the same total number of units equal to 73 and 121. We find that linear/star blends are more miscible than the corresponding linear/linear blends, which is in agreement with recent experimental and theoretical results. Respectively, we find that linear/star mixtures are less miscible than star/star blends, a result that is also verified by theoretical findings.

In chapter 4, the effects of chain size and architectural asymmetry on the miscibility of chemically similar blends, differing only in their molecular weight and architecture are studied via Monte Carlo simulation by using the Bond Fluctuation Model. Namely, we consider blends composed of linear/linear, star/linear and star/star chains. We found that Linear/linear blends are more miscible than the corresponding star/star mixtures. In star/linear blends, the increase of the volume fraction of the star chains increases the miscibility. For both star/linear and star/star blends, the miscibility decreases with the increase of star functionality. When we increase the



molecular weight of linear chains of star/linear mixtures the miscibility decreases. Our findings are compared with recent analytical and experimental results.

In chapter 5, it is presented the study of binary polymer blends of thin film geometry. In particular, the case of linear/linear, star/linear and star/star blends are considered. The simulations were performed for a total volume fraction $\Phi=0.5$ and two different molecular weights. The chains in all blends are symmetric according to the molecular weight. In the case of star/star and star/linear blends, star chains have 4, 8 or 12 branches in different blends. This study concerns the estimate of the effect of film thickness in association with the chain architecture on the blends under consideration. It was observed that the effect of the architecture is the same as in the bulk case. Decreasing the film thickness the miscibility of the blends increases substantially due to the decrease of the coordination number. For the lattice layers next to the film walls, intense fluctuations are found, which affect the miscibility of the blends. These fluctuations are more noticeable in blends containing star chains. The main effect of the chain architecture derives from the parallel components of calculated properties since for the layers that are parallel to the wall the periodicity is preserved. Reversely, on the perpendicular to the walls axis of the films, the effect of the chain architecture is negligible and the main effect comes from the walls due to the specific space that the chains are allowed to move at the perpendicular direction. As much as the film thickness decreases, the chains are more extended to the parallel directions according to film walls. Because the star chains are more compact compared to the corresponding linear chains, these effects are less noticeable in the case of star chains. Finally, due to their compactness, star chains can be closer to the film walls and also be affected from the density fluctuations at a lower extent.



Chapter 6 presents the study of dendritic macromolecules using Monte Carlo simulations based on coarse-grained models, namely the Bond Fluctuation Model. The objective of this chapter is the acquaintance with macromolecules of more complex architecture than those used in the studies of chapters 2-5. The structural properties of first generation dendritic polymers were calculated for the solution case in order to acquire a basic understanding of more complex architectures. The structural properties of dendritic polymers are compared with the respective properties of the corresponding star polymers. It is observed that the size of a dendritic polymer is greater than that of the corresponding star polymer. Finally, the density profiles of dendritic polymers with short branches for a variety of different functionalities and molecular weights of zeroth and first generation are presented. Our results are compared with theoretical findings and other simulation results already appeared in the literature and also presented in this chapter in order to make this comparison direct and easy.

Chapter 7 summarizes the main conclusions drawn from the study of blends with chains of variable architecture with computer simulations. Finally, the prospects of a possible future work on the subject of this dissertation are mentioned.





e-mail: stm00021@cc.uoi.gr

web: <http://pc194.chem.uoi.gr/web/people1.html>

Παναγιώτης Ε. Θεοδωράκης

Προσωπικές Πληροφορίες

- Γεννημένος στα Ιωάννινα (16/09/1981). Κάτοικος Ιωαννίνων, Ελλάδα.
- Υπηκοότητα Ελληνική.

Σπουδές

1999 – 2004 Σχολή Επιστημών και Τεχνολογιών. Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών (ΤΕΤΥ), Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (ΠΙ), Ελλάδα (<http://www.materials.uoi.gr>).

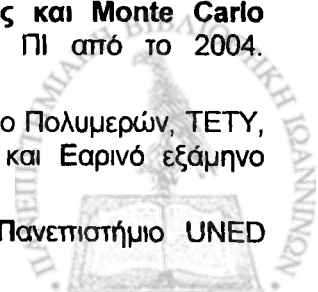
11/2004 – 3/2008 Υποψήφιος Διδάκτορας. ΤΕΤΥ, ΠΙ, Ελλάδα.

Γλώσσες (με πτυχία επέδου Β2-Γ2)

- Ελληνικά (Μητρική Γλώσσα), Αγγλικά, Γαλλικά, Γερμανικά, Ιταλικά, Ισπανικά.

Εμπειρία

- Διατριβή (11/2004 – 11/2007): "Μελέτη Μιγμάτων Πολυμερών με Ποικίλη Αρχιτεκτονική με Προσομοίωση Monte Carlo". Μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: Απóstολος Αυγερόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής του ΤΕΤΥ (Υπεύθυνος Καθηγητής), Αντώνιος Χαραλαμπίδης, Καθηγητής του ΤΕΤΥ (Πρόεδρος ΤΕΤΥ), ΠΙ και Κώστας Βλάχος, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, ΠΙ.
- Διπλωματική Εργασία (2004): "Μελέτη Νανοσωληνών Άνθρακα με θεωρητικές και Υπολογιστικές Μεθόδους". Επιβλέπων: Ευθύμιος Καζίρας, Καθηγητής του Πανεπιστημίου Harvard (Η.Π.Α.).
- Μεταδιδακτορική Υποτροφία (Αρχές του 2008 έως τις αρχές του 2010) Research Project for **Max Planck Fellowship**, Max Planck Institut for Polymer Research (MPI-P), and **Institut für Physik**, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz. Επιβλέπων: **Prof. Dr. Kurt Binder** (<http://www.cond-mat.physik.uni-mainz.de/~binder/>).
- Μέλος του **Εργαστηρίου Πολυμερών** από το 2004, ΤΕΤΥ, ΠΙ. (<http://www.materials.uoi.gr/polymers>).
- Μέλος του **Εργαστηρίου Αναλυτικής Θεωρίας και Monte Carlo Προσομοιώσεων** του Τμήματος Χημείας του ΠΙ από το 2004. (<http://pc194.chem.uoi.gr/web/people1.html>).
- Επικουρική Διδασκαλία (4 εξάμηνα). Εργαστήριο Πολυμερών, ΤΕΤΥ, ΠΙ (Φθινοπωρινό εξάμηνο 2004, Φθινοπωρινό και Εαρινό εξάμηνο 2005-2006, Εαρινό εξάμηνο 2007).
- Επισκέπτης Ερευνητής (Ιούλιος 2005) στο Πανεπιστήμιο UNED



(Universidad Nacional de Educacion a Distancia). (Επιβλέπων: Καθηγητής Freire J. J., Professor (Catedratico) of UNED, Madrid, Spain). (<http://www.uned.es/investigacion/otri/anuario/27.htm>).

**Γλώσσες
Προγραμματισμού
– Γνώσεις Η/Υ**

Fortran 77/90, C/C++, Java, LAM MPI, OpenMP, Php, Bash, Perl, OpenGL, LISP, Javascript, Awk, Postscript, HTML, UML, Unix (Linux), MS Windows, MS Office, AutoCad, Corel, Gnuplot, Mathematica, Matlab, Labview, Microcal Origin, Grace, MolMol, VMD, Rasmol, Accelrys Materials studio, Tinker, xmakemol, XMD, SQL Databases, Tcl, Tk...

**Ερευνητικά
Ενδιαφέροντα**

Υπολογιστική Επιστήμη Υλικών. Μελέτη των ιδιοτήτων των υλικών και σχεδιασμός νέων υλικών με κατάλληλες τεχνικές προσομοίωσης. Αριθμητικές μέθοδοι και προσομοιώσεις σε άλλους επιστημονικούς κλάδους.

Δημοσιεύσεις

- "Effects of the Chain Architecture on the Miscibility of Symmetric Linear/Linear and Star/Star Polymer Blends" by P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J.J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos. *Macromolecules* (2006) 39, 4235.
- "Synthesis, Molecular Characterization and Theoretical Study of First Generation Dendritic Homopolymers of Butadiene and Isoprene with Different Microstructures" by S. Rangou, P.E. Theodorakis, L.N. Gergidis, A. Avgeropoulos, P. Efthymiopoulos, D. Smyrniaios, M. Kosmas, C Vlahos and T. Giannopoulos. *Polymer* (2007) 48, 652.
- "Effective Interactions in Linear/Star Polymer Blends and Comparison with that of Linear/Linear and Star/Star Blends" by P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J.J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos. *J Chem Phys* (2007) 126, 174904.
- "Monte Carlo Simulation of Star/Linear and Star/Star Blends with Chemically Identical Monomers" by P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J.J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos. *J Phys: Cond Matter* (2007) 19, 466111.
- "Association of Endothelial Shear Stress with Plaque Thickness in a Real Three-Dimensional Left Main Coronary Artery Bifurcation Model." by Paparaklis MI, Bourantas CV, Theodorakis PE, Katsouras CS, Fotiadis DI and Michalis LK. *Int J Cardiol.* (2007) 115, 276. Epub 2006 June 9.
- "Coronary Dilatation Ten Weeks after Paclitaxel-Eluting Stent Implantation. No Role of Shear Stress in Lumen Enlargement?" by Paparaklis MI, Bourantas CV, Theodorakis PE, Katsouras CS, Fotiadis DI and Michalis LK. *Heart Vessels* (2007) 22, 268.
- "Effective Interactions in Linear/Linear, Linear/Star and Star/Star Polymer Blend Films" by PE Theodorakis, A Avgeropoulos, JJ Freire, M Kosmas and C Vlahos.

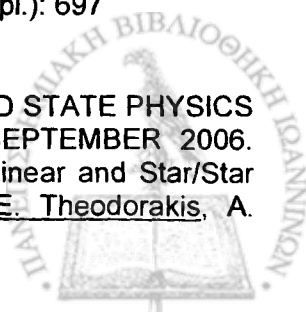
**Εργασίες προς
δημοσίευση**

- "Synthesis and theoretical study of linear and complex morphology Polypeptides."



**Συμμετοχή σε
Συνέδρια -
Δημοσιεύσεις
Συνεδρίων σε
διεθνή περιοδικά με
IF**

- PANHELLENIC CONFERENCE OF SOLID STATE PHYSICS AND MATERIALS SCIENCE. IOANNINA, GREECE, SEPTEMBER 2004. "Structural and Electronic Study of Single-Wall Carbon Nanotubes" by Theodorakis P. E., Lekka C., Kaxiras E. (*poster*).
- 20th PANHELLENIC CONFERENCE OF CHEMISTRY. IOANNINA, GREECE, SEPTEMBER 2005. "Monte-Carlo Simulation Study of Miscibility of Polymer Blends with Variant Architecture" by Theodorakis P. E., Avgeropoulos A., Freire J. J., Kosmas M., Vlahos C. (*poster*)
- PANHELLENIC CARDIOLOGICAL CONGRESS. ATHENS, GREECE, NOVEMBER 2005. "Relationship of In-Stent Restenosis After Percutaneous Coronary Interventions Followed by Beta-Brachytherapy and Shear Stress on the Stent Surface" by Papafaklis MI, Bourantas CV, Theodorakis PE, Katsouras CS, Fotiadis DI, Michalis LK. *Hell J Cardiol* 2005;46:51
- 55TH ANNUAL SCIENTIFIC SESSION OF AMERICAN COLLEGE OF CARDIOLOGY. ATLANTA, USA, MARCH 2006. Papafaklis MI, Bourantas CV, Theodorakis PE, Katsouras CS, Fotiadis DI, Michalis LK. "Relationship of Shear Stress with In-Stent Restenosis: Bare Metal Stenting versus Bare Metal Stenting and Adjunctive Brachytherapy [Abstract]. *J Am Coll Cardiol* 2006; 47: 293A
- XIV INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ATHEROSCLEROSIS. ROME, ITALY, JUNE 2006. Papafaklis MI, Bourantas CV, Theodorakis PE, Katsouras CS, Fotiadis DI, Michalis LK. "Association of Endothelial Shear Stress with the Type of Atherosclerotic Lesions in Angiographically Normal Coronary Arteries [Abstract]. *Atherosclerosis* 2006; 7 (Supplements):265
- 3rd WORKSHOP NANOSCIENCES & NANOTECHNOLOGIES, THESSALONIKI, GREECE, JULY 2006. Michail I. Papafaklis, Christos V. Bourantas, Panagiotis E. Theodorakis, Christos S. Katsouras, Dimitrios I. Fotiadis, Lampros, K. Michalis. "Relationship of Shear Stress with In-stent Restenosis: Bare Metal Stenting versus Bare Metal Stenting and Adjunctive Brachytherapy". (*poster*)
- WORLD CONGRESS OF CARDIOLOGY. BARCELONA, SPAIN, SEPTEMBER 2006. Papafaklis MI, Bourantas CV, Theodorakis PE, Katsouras CS, Fotiadis DI, Michalis LK. "Association of Endothelial Shear Stress with the Type of Atherosclerotic Plaques in Angiographically Normal Coronary Arteries." [Abstract] *Eur Heart J* 2006; 27(Supl.): 697
- XXII PANHELLENIC CONGRESS OF SOLID STATE PHYSICS AND MATERIALS SCIENCE, PATRAS, SEPTEMBER 2006. "Effect of the Chain Architecture in Linear/Linear and Star/Star Symmetric Binary Polymer Blends" by P.E. Theodorakis, A.



Avgeropoulos, J.J. Freire, M. Kosmas και C. Vlahos. **Talk given by P.E. Theodorakis.**

- 18TH ANNUAL SCIENTIFIC SYMPOSIUM OF TRANSCATHETER CARDIOVASCULAR THERAPEUTICS. WASHINGTON, USA, OCTOBER 2006. Papafaklis MI, Bourantas CV, Theodorakis PE, Katsouras CS, Fotiadis DI, Michalis LK. "Shear Stress and Prediction of Neointima Distribution: Sirolimus-Eluting Stent vs Bare Metal Stents [Abstract]. *Am J Cardiol* 2006; 98(8A):174M-175M suppl. S.
- 6th PANHELLENIC CONGRESS OF POLYMERS. PATRAS, GREECE, NOVEMBER 2006. "Effective Interactions in Linear A/Star B Polymer Blends and Comparison with the Corresponding of Linear A/Linear B and Star A/Star B Blends" by P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J.J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos. Talk given by Ass. Prof. C. Vlahos.
- 6th PANHELLENIC CONGRESS OF POLYMERS. PATRAS, GREECE, NOVEMBER 2006. "Simulation Study of First Generation Dendritic Homopolymers and Comparison with Analytical Results" by P.E. Theodorakis, L.N. Gergidis, M. Kosmas and C. Vlahos. (poster)
- PANHELLENIC CARDIOLOGICAL CONGRESS. ATHENS, GREECE, NOVEMBER 2006. Michail I. Papafaklis, Christos V. Bourantas, Panagiotis E. Theodorakis, Christos S. Katsouras, Dimitrios I. Fotiadis, Lampros, K. Michalis. "Association of Plaque Thickness with Endothelial Shear Stress in the Left Main Coronary Artery Bifurcation: In Vivo Study using 3D Reconstruction and Computational Fluid Dynamics." *Hell J Cardiol* 2006; 46 Supplement B: 37
- PANHELLENIC CARDIOLOGICAL CONGRESS. ATHENS, GREECE, NOVEMBER 2006. Michail I. Papafaklis, Christos V. Bourantas, Panagiotis E. Theodorakis, Christos S. Katsouras, Dimitrios I. Fotiadis, Lampros K. Michalis. "Shear Stress and Prediction of Neointima Distribution: Sirolimus-Luting Stents versus Bare Metal Stents." *Hell J Cardiol* 2006; 46 Supplement B: 106
- BRITISH CARDIOVASCULAR SOCIETY. ANNUAL SCIENTIFIC CONFERENCE. JUNE 2007, SECC, GLASGOW. "Association of Plaque Thickness with Endothelial Shear Stress in the Left Main Coronary Artery Bifurcation: In vivo Study using 3D Reconstruction and Computational Fluid Dynamics." By Papafaklis M., Bourantas C., Theodorakis P., Katsouras C., Fotiadis D., Michalis L. *Heart* 93: A93-A93 Suppl. 1 Jun 2007.
- "Photocatalytic Degradation Study of Diclofenac over Aqueous TiO₂ Suspensions" by P. Calza, V.A. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, A. Dimou, E. Pelizzetti and T. Albanis. *Applied Catalysis B: Environmental* 67; 197-205 (2006)

**Αναγνώριση
Συμβολής σε
Δημοσίευση**

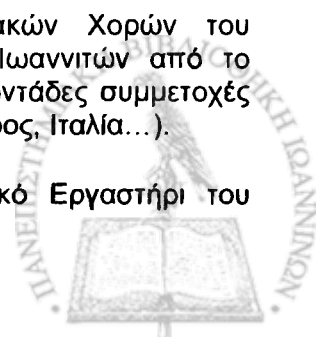


**Συμμετοχή σε
Ερευνητικά
Προγράμματα**

1. Χρηματοδοτούμενο από ΕΠΕΑΕΚ, Ερευνητικό Πρόγραμμα ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ I (Πρόγραμμα "Πυθαγόρας: Ενίσχυση ερευνητικών ομάδων στα πανεπιστήμια") με τίτλο "Experimental and Theoretical Study of Dendritic Polymers". Συμμετοχή: Ιούλιος 2005-Δεκεμβριος 2006.
2. Χρηματοδοτούμενο από ΕΠΕΑΕΚ, Ερευνητικό Πρόγραμμα ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ II (Πρόγραμμα "Πυθαγόρας: Ενίσχυση ερευνητικών ομάδων στα πανεπιστήμια") με τίτλο "Synthesis and Theoretical Study of Linear and Complex Morphology Polyreptides." Συμμετοχή: Απρίλιος 2005-Δεκέμβριος 2007.
3. Χρηματοδοτούμενη από τη "Γενική Γραμματεία Επιστήμης και Τεχνολογίας", πρόταση συνεργασίας Ελλάδα-ΗΠΑ με τίτλο "Structure Formation and Structure-Property Relations in Self-Organized Block Copolymer/Nanoparticle Composite Materials". **Carnegie Mellon (Department of Materials Science & Engineering) – University of Ioannina (Department of Materials Science & Engineering)**. Συμμετοχή: Ιανουάριος 2006-Δεκέμβριος 2007.

**Χόμπι-
Ενδιαφέροντα**

- Μουσικός-μέλος της Φιλαρμονικής Ορχήστρας του Δήμου Ιωαννιτών από το 1995 και Ραβδούχος από το 2004 κι εφεξής. Σολίστας της Φιλαρμονικής Ορχήστρας του Δήμου Ιωαννιτών από το 2003 στο Φλάουτο και στο Πίκολο (Ο πιο νέος σε ηλικία σολίστας που υπήρξε στην ορχήστρα από την ίδρυση της το 1917. Επίσης, oboe, saxophone, και piano). Σολίστας της σουίτας "Homage" του Dinos Konstantinidis για φλάουτο και συμφωνική ορχήστρα που παρουσιάστηκε για πρώτη φορά στην Ελλάδα στο κάστρο της Άρτας (Πατρίδα του Dinos Konstantinidis που ζει στις ΗΠΑ). Συμμετοχή στο διεθνές φεστιβάλ "Mikis Theodorakis" με επιλεγμένη ορχήστρα κι ερμηνευτές τον Δημήτρη Μπάση κ.α. καταξιωμένους. Μέλος της συμφωνικής ορχήστρας "TSAKALOF" και της "Epirotic Symphonic Orchestra" για 4 χρόνια, με συναυλίες στην Ελλάδα και στο εξωτερικό (Γερμανία), καθώς και συνεργασίες με την Όπερα των Τυράννων και της Σόφιας. Συνεργασία με άλλες συμφωνικές ορχήστρες όπως του Δήμου Ιωαννιτών και εκτελεστές της Κρατικής Ορχήστρας Αθηνών. Άλλες μουσικές δραστηριότητες και συμμετοχές.
- Δίπλωμα Μουσικής Διεύθυνσης Φιλαρμονικής Ορχήστρας κι άλλα διπλώματα θεωρίας Μουσικής.
- Μέλος της Ομάδας Πετοσφαίρισης του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (4^η θέση στο Πανελλήνιο Φοιτητικό Πρωτάθλημα Πετοσφαίρισης το 2000, η οποία είναι η καλύτερη θέση που έχει πάρει το ΠΙ). Βασικό μέλος της ομάδας κι ως μεταπτυχιακός φοιτητής και κατάκτηση της 7^{ης} θέσης μεταξύ 36 ιδρυμάτων το 2007.
- Μέλος του Τμήματος Παραδοσιακών Χορών του Πνευματικού Κέντρου του Δήμου Ιωαννιτών από το 1987. Τιμητικά Διπλώματα και εκατοντάδες συμμετοχές σε Διεθνή Χορευτικά Φεστιβάλ (Κύπρος, Ιταλία...).
- Σπουδές Ζωγραφικής στο Εικαστικό Εργαστήριο του Δήμου Ιωαννιτών για 5 έτη.



- 10 συνεχή έτη συμμετοχής (1 μήνας/έτος από το 1990 έως το 1999) σε παιδικές κατασκηνώσεις με επαίνους και διακρίσεις σε διάφορες αθλητικές και πολιτιστικές δραστηριότητες, οι οποίες ενισχύουν την εμπειρία, την απασχόληση, τη συνεργασία, την ομαδικότητα, την προσαρμοστικότητα, τη διαφορετικότητα, την αποτελεσματικότητα και την αγάπη προς το συνάνθρωπο.
- Συμμετοχή σε ερασιτεχνικές παραστάσεις με θεατρικά εργαστήρια στα Ιωάννινα, όπως και σε σχολικές παραστάσεις από το Δημοτικό.
- Άλλες αθλητικές δραστηριότητες (Στίβος, Ενόργανη γυμναστική, Μπάσκετ, Ποδόσφαιρο).
- Μέλος της Ομάδας Πετοσφαίρισης (Βασικός Παίκτης) του Αθλητικού Γυμναστικού Συλλόγου Ιωαννίνων (Α.Γ.Σ.Ι.), σύμφωνα με την Ελληνική Ομοσπονδία Πετοσφαίρισης (Ε.Ο.ΠΕ.).

Σημείωση:

Το ανωτέρω βιογραφικό (μεταφρασμένο στα Αγγλικά) απεστάλη στο Πανεπιστήμιο Johannes-Gutenberg του Mainz κι έγινε δεκτό από τον Καθηγητή K. Binder με την παραχώρηση υποτροφίας 2 ετών (2008-2010) χρηματοδοτούμενη από το Ινστιτούτο Max Planck για την Έρευνα των Πολυμερών.

