



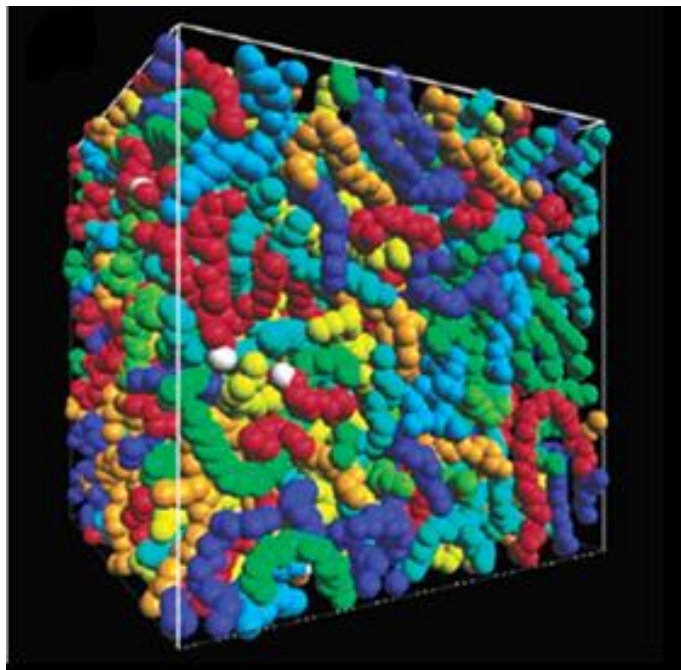
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ
ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΑΤΑΚΤΙΚΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ-ΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ (ΕΡΜ)



Όνοματεπώνυμο Φοιτητή: ΚΟΥΡΝΟΠΟΥΛΟΣ ΣΠΥΡΟΣ

Επιβλέποντες: ΘΕΟΔΩΡΟΥ ΔΩΡΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

Δρ ΤΖΟΥΜΑΝΕΚΑΣ ΧΡΙΣΤΟΣ, Εξωτερικός Συνεργάτης ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέπων της παρούσας εργασίας, Καθ. Δώρο Θεοδώρου, για την ευκαιρία που μου προσέφερε να πραγματοποιήσω τη διπλωματική μου εργασία υπό την επίβλεψή του, καθώς και για την σημαντική υποστήριξη που μου προσέφερε, όποτε και αν αυτό χρειάστηκε. Οι εντυπώσεις και οι εμπειρίες που απέκτησα μέσα από αυτή τη συνεργασία θα είναι εφελτήριο για την οποιαδήποτε πορεία έχω στο υπόλοιπο μια σταδιοδρομίας που μόλις ξεκινάει.

Επίσης οφείλω μία ιδιαίτερη μνεία στον μεταδιδακτορικό ερευνητή Χρίστο Τζουμανέκα, ο οποίος συνυπέβλεψε αυτή την εργασία. Χωρίς την δική του διαρκή υποστήριξη και την μεθοδικότητά του δεν θα ήταν εφικτή η πραγματοποίηση της. Τον ευχαριστώ πολύ για όλα τα παραπάνω, αλλά και για την πληθώρα ενδιαφερόντων συζητήσεων/αντιπαραθέσεων που πολλές φορές ξεπερνούσαν τα πλαίσια της παρούσας τελικής εκδοχής που παραδίδεται.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Βασίλη Γεωργίλα, υποψήφιο διδάκτορα, και Στέφανο Ανωγειανάκη, μεταδιδακτορικό ερευνητή, για την άψογη συνεργασία και τις συμβουλές τους. Η συμβολή τους ήταν πολύ σημαντική ειδικά τους πρώτους μήνες της παρουσίας μου στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω κάποια λόγια για όλους εκείνους, συναδέλφους ΧΜ και μη, που με συντρόφευσαν στα χρόνια των σπουδών μου. Από τις καθημερινές μάχες έως τα συλλογικά διαβάσματα που περάσαμε μαζί, είμαι ευγνώμων για το ταξίδι. Δεν θα μπορούσα να μην ξεχωρίσω τον Στέφανο Κωνσταντινόπουλο, που στη δεκαετή φιλία μας ήταν εκείνος που με τράβηξε μπροστά σε δύσκολες στιγμές, καθώς και τον Νίκο Λεμονή που μου δίδαξε πως ένας άνθρωπος μπορεί μόνιμα να ξεπερνά τον εαυτό του και να βελτιώνει όχι μόνο εκείνον, αλλά και τους γύρω του.

Πίνακας Περιεχομένων

Κατάλογος σχημάτων και πινάκων.	3
Περίληψη.	5
Abstract	6
ΚΕΦ 1: Εισαγωγικά Στοιχεία Θεωρίας	7
1.1 Πολυμερικά υλικά – Δομή και χημική σύσταση.	7
1.1.1 Μοριακό βάρος	7
1.1.2 Μοριακή δομή πολυμερικών μορίων.	8
1.1.3 Μακρομοριακή αρχιτεκτονική.	10
1.1.4 Σταυροδεσμοί και ελαστικότητα ελαστομερών	11
1.2 Μοντέλο ιδανικής πολυμερικής αλυσίδας	13
1.2.1 Ευκαμψία πολυμερικών αλυσίδων – Γωνίες δεσμών	13
1.2.2 Μοντέλο ελεύθερης περιστροφής	14
1.2.3 Χαρακτηριστικός λόγος Flory.	17
1.2.4 Χαρακτηριστικό μήκος $Kuhn$	18
1.2.5 Γυροσκοπική Ακτίνα	19
1.3 Διαπλοκές σε πολυμερικά τμήματα	22
1.3.1 Μοντέλο σωλήνα Edwards	23
1.4 Ιδιότητες τμημάτων πολυμερών	25
1.4.1 Ιξωδοελαστικά ρευστά	25
1.4.2 Μέτρο διάτμησης πολυμερικού τμήματος	26
ΚΕΦ 2: Συμπολυμερή αιθυλενίου-προπυλενίου	28
2.1 Στοιχεία θεωρίας ελαστομερών για συμπολυμερή αιθυλενίου-προπυλενίου	28
2.1.1 Θεωρία ελαστομερών	28
2.1.2 Βουλκανισμός	29
2.1.3 Συμπολυμερή αιθυλενίου-προπυλενίου (EPM)	31
2.1.4 Βιομηχανική σύνθεση EPM.	32
2.2 Πρακτική χρήση EPM.	36
2.2.1 Πρακτικές εφαρμογές.	36
2.2.2 Συμπεράσματα	38

ΚΕΦ 3: Προσομοιώσεις Monte Carlo.....	40
3.1 Προσομοιώσεις πολυμερικών συστημάτων.....	40
3.1.1 Μοντελοποίηση πολυμερικών μορίων - Απαιτήσεις.....	40
3.1.2 Αλγόριθμος Metropolis Monte Carlo	41
3.1.3 Αλυσίδα Markov	43
3.1.4 Συνθήκες εργοδικότητας και ισορροπίας	43
3.2 Μοριακό μοντέλο.....	44
3.2.1 Διατομικές αλληλεπιδράσεις	45
3.2.2 Περιοδικές συνοριακές συνθήκες	46
3.3 Αλγόριθμος προσομοίωσης.....	48
3.3.1 Εφαρμογή του αλγορίθμου.....	49
3.4 Παρουσίαση κινήσεων αλγορίθμου.....	50
3.4.1 Ερπυσμός	51
3.4.2 Μεροληψία απεικονίσεων κλάδων (br-CBMC).....	51
3.4.3 Μεροληψία απεικονίσεων άκρων (E-CBMC).....	51
3.4.4 Κίνηση συντονισμένης περιστροφής (SCB-CONROT).....	52
3.4.5 Γεφύρωση άκρω αλυσίδων (SCB-EB).....	53
3.4.6 Περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας.....	54
3.4.7 Μετακίνηση κλάδου (Branch point move ή Branch Point Slithering-BPS)	54
3.5 Συμπεράσματα	55
ΚΕΦ 4: Αποτελέσματα προσομοιώσεων	57
4.1 Δείγματα και αποτελέσματα προσομοίωσης Monte Carlo	57
4.1.1 Αρχικά δείγματα.....	57
4.1.2 Αποτελέσματα για χαρακτηριστικό λόγο C_∞	58
4.1.3 Συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF)	61
4.2 Αλγόριθμος CReTA.....	63
4.2.1 Εφαρμογή του CReTA.....	63
4.2.2 Υπολογισμός μοριακού βάρους διαπλοκών (M_e)	64
4.3 Μοντέλο μήκους πάκτωσης	66
4.4 Συμπεράσματα	68

ΣΕΛΙΔΑ	ΣΧΗΜΑΤΑ
8	1.1 Παράδειγμα διαφορετικών στερεοϊσομερών πολυπροπυλενίου
10	1.2 Σχηματική αναπαράσταση μακρομοριακών αρχιτεκτονικών
11	1.3 Σχηματική αναπαράσταση πολυμερικού δικτύου
13	1.4 Γωνίες στρέψης στο πολυαιθυλένιο
14	1.5 Σχηματική αναπαράσταση αλυσίδας με μήκος περιγράμματος R_{max}
15	1.6 Σχηματική αναπαράσταση εύκαμπτης αλυσίδας
17	1.7 Χαρακτηριστικός λόγος Flory συναρτήσει του αριθμού δεσμών n
19	1.8 Σχηματική αναπαράσταση γυροσκοπικής ακτίνας
19	1.9 Σχηματική αναπαράσταση διανυσμάτων θέσης \vec{R}_{cm}, \vec{R}_i
22	1.10 Σχηματική αναπαράσταση του θεωρήματος Kramer
22	1.11 Σχηματική αναπαράσταση διαπλοκής μεταξύ δύο αλυσίδων
24	1.12 Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου σωλήνα Edwards. Σύγκριση με το μήκος Kuhn (b) και παρουσίαση του N_e (μονομερή Kuhn ανά a_{pp})
30	2.1 Σχηματική αναπαράσταση βουλκανισμού
31	2.2 Η δομή του EPM
33	2.3 Πολυμερική αλυσίδα EPDM
47	3.1 Σχηματική αναπαράσταση περιοδικών οριακών συνθηκών σε δύο διαστάσεις
49	3.2 Σχηματική αναπαράσταση της γένεσης και του χτισίματος των πολυμερικών αλυσίδων
51	3.3 Κίνηση br-CBMC
52	3.4 Κίνηση E-CBMC
53	3.5 Κίνηση συντονισμένης περιστροφής
53	3.6 Κίνηση γεφύρωσης άκρων αλυσίδας
54	3.7 Περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας
55	3.8 Μετακίνηση κλάδου
59	4.1 Δυσκαμψία εξισορροπημένων δειγμάτων
60	4.2 Σύγκριση της θεωρίας περιστροφικών ισομερών καταστάσεων με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης
61	4.3 Συνάρτηση ακτινικής κατανομής
62	4.4 Συγκριτική παράθεση της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για το σύνολο των ατόμων του συστήματος
62	4.5 Συγκριτική παράθεση της συνάρτησης ακτινικής κατανομής μόνο για τα σκελετικά άτομα των αλυσίδων
64	4.6 Σχηματική αναπαράσταση (a) του αρχικού πολυμερικού τμήματος, (b) του αδροποιημένου αντίστοιχου συστήματος
67	4.7 Σύγκριση του μοντέλου μήκους πάκτωσης με την προσομοίωση για το μοριακό βάρος διαπλοκών
68	4.8 Μέτρο διάτμησης συναρτήσει της περιεκτικότητας σε προπυλένιο

ΣΕΛΙΔΑ

ΕΙΚΟΝΕΣ

36	2.1 Μονωτική επίστρωση στέγης με EPM
37	2.2 Διατομή μονωτικού ελαστικού EPM, για προστασία από τις καιρικές συνθήκες. Φαίνεται η σπογγώδης δομή του και τμήματα με πιο πυκνή φάση
37	2.3 Λάστιχα κήπου
37	2.4 Ιμάντας
38	2.5 Πρόσθετα σε έλαια κινητήρων εσωτερικής καύσης

ΣΕΛΙΔΑ

ΠΙΝΑΚΕΣ

35	2.1 Ιδιότητες βιομηχανικού μή σταυροδεσμευμένου EPM
35	2.2 Ιδιότητες βιομηχανικού σταυροδεσμευμένου EPM
57	4.1 Αρχικά δείγματα
59	4.2 Χαρακτηριστική σταθερά C_{∞}
65	4.3 Μοριακό βάρος διαπλοκών που αποδίδει η προσομοίωση
67	4.4 Μοριακό βάρος διαπλοκών βάση του μοντέλου μήκους πάκτωσης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ελαστομερή αιθυλενίου-προπυλενίου (EPM) είναι από τα πιο ευέλικτα και ταχύτατα αναπτυσσόμενα συνθετικά πολυμερή. Τα επόμενα χρόνια αναμένεται η χρήση τους σε ολοένα και πιο απαιτητικές εφαρμογές της αυτοκινητοβιομηχανίας, των κατασκευών και σύγχρονων μηχανικών εξαρτημάτων.

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η δημιουργία αντιπροσωπευτικών δειγμάτων συμπολυμερών αιθυλενίου-προπυλενίου, σε μορφή τήγματος, μέσω ατομιστικών υπολογιστικών προσομοιώσεων. Τα τήγματα αυτά αποτελούν την πρώτη ύλη για τη δημιουργία ελαστομερών EPM μέσω της διαδικασίας του 'βουλκανισμού'.

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Monte Carlo μεταβλητής συνδετικότητας. Δημιουργήθηκαν εξισσοροπημένα τήγματα EPM μεγάλου μοριακού βάρους, με περιεκτικότητα 10% και 30% σε προπυλένιο, καθώς και ένα αντίστοιχο δείγμα καθαρού πολυαιθυλενίου (PE) για να εξετάσουμε την επίδραση της προσθήκης προπυλενίου στο καθαρό PE.

Εξετάστηκαν οι δομικές ιδιότητες των δειγμάτων και έγινε σύγκριση με αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, όπου ήταν δυνατόν. Βρίσκουμε ότι η πυκνότητα και ο χαρακτηριστικός λόγος Flory των δειγμάτων μας είναι σε συμφωνία με αντίστοιχα μοντέλα πρόβλεψής τους. Επίσης, η μικροδομή των δειγμάτων είναι η αναμενόμενη, όπως και οι τοπικές μεταβολές που προκύπτουν από την αύξηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο του συμπολυμερούς EPM. Υπολογίζοντας το μοριακό βάρος μεταξύ διαπλοκών, Me, από το οποίο εξαρτάται το μέτρο διάτμησης των τμημάτων μεγάλου μοριακού βάρους, βρίσκουμε ότι στα δείγματα EPM οι πολυμερικές αλυσίδες είναι περισσότερο διαπλεγμένες από ότι θα περίμενε κάποιος με βάση φαινομενολογικά μοντέλα της διαπλεξιμότητας πολυμερικών τμημάτων.

ABSTRACT

Ethylene-propylene (EPM) elastomers continue to be one of the most widely used and fastest growing synthetic rubbers. In the next few years their usage is expected to expand in demanding automotive applications, construction and modern mechanical components.

The goal of this thesis is the generation of representative computational samples of EPM copolymer melts, by employing atomistic simulations. EPM melts are the raw materials from which EPM elastomers are made through the vulcanization process.

To this end, we have performed connectivity-altering Monte Carlo simulations. We have generated equilibrated samples of large molecular weight EPM, with 10% and 30% propylene content, as well as pure Polyethylene samples, in order to examine the effect of adding propylene to PE.

We have studied the structural properties of the samples and we have compared against literature results, wherever possible. We find that the estimated density and characteristic ratio of our samples are in agreement with corresponding estimates from experiments and theory. Moreover, the local structure of the samples as well as local variations due to increase of propylene content show the expected trends. By estimating the entanglement molecular weight, M_e , that controls the shear modulus of long chain polymer melts, we find that in our EPM samples the chains are more entangled than expected according to phenomenological models of the degree of entanglement in melts, and in view of the experimental value of the molar mass between entanglements, M_e , in pure Polypropylene.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1.1 Πολυμερικά υλικά – Δομή και χημική σύσταση

Η λέξη πολυμερές ετυμολογικά σημαίνει «πολλά μέρη» και αναφέρεται σε μόρια τα οποία αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα δομικά στοιχεία, που ονομάζονται μονομερή. Ο συγκεκριμένος ορισμός είναι ασαφής διότι δεν διασαφηνίζει περαιτέρω τη φύση της δομικής μονάδας που ορίζεται ως μονομερές. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο ορίζονται δύο είδη μονομερούς: (α) η χημική δομική μονάδα ενός μορίου, (β) το μονομερές $Kuhn$, το οποίο ορίζεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο 1.2.4.

1.1.1 Μοριακό βάρος

Το σύνολο ενός μορίου πολυμερούς, ή αλλιώς πολυμερικής αλυσίδας, δημιουργείται μέσω της διαδικασίας του πολυμερισμού, μέσω του οποίου οι βασικές χημικές δομικές μονάδες του μορίου συνδέονται μέσω δεσμών με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων μορίων.

Ο αριθμός των μονομερών σε μια αλυσίδα ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού (n) και το μοριακό βάρος του τελικού μορίου είναι ίσο με:

$$M = n \cdot M_{mon} \quad (1.1)$$

Όπου:

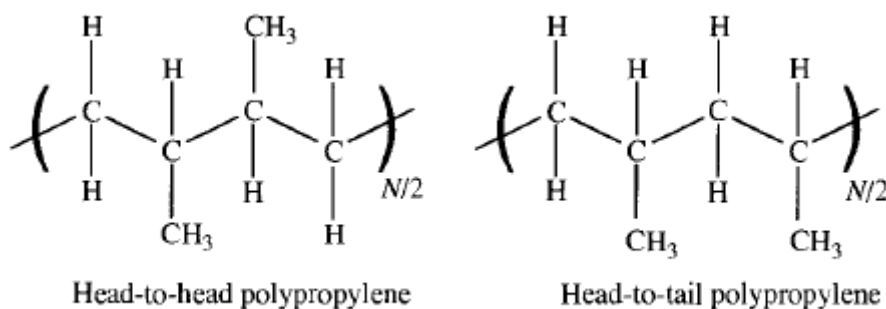
M_{mon} : Το μοριακό βάρος του μονομερούς

M : Το μοριακό βάρος του μορίου

1.1.2 Μοριακή δομή πολυμερικών μορίων

Οι ιδιότητες ενός πολυμερούς επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες. Από τους πιο σημαντικούς είναι η χημική «ταυτότητα» των μονομερών από τα οποία αποτελείται, καθώς και η μικροδομή της αλυσίδας, δηλαδή η οργάνωση των δομικών μονάδων στο χώρο που καθορίζεται από τον τρόπο ανάπτυξης της αλυσίδας κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού.

Αρχικά εξετάζεται η περίπτωση της στερεοϊσομέρειας ενός πολυμερούς. Για παράδειγμα σε ένα μόριο πολυπροπυλενίου ένα μονομερές μπορεί να τοποθετηθεί είτε με το σκελετικό άνθρακά του που φέρει το μεθύλιο να ενώνεται απ' ευθείας με τον αντίστοιχο άνθρακα του προηγούμενου μονομερούς (head-to-tail polypropylene), είτε με το μεθυλένιό του να ενώνεται με το μεθυλιοφόρο σκελετικό άνθρακα του προηγούμενου μονομερούς (head-to-head polypropylene). Στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου η πιο πιθανή κατάσταση είναι η δεύτερη, αλλά σε περίπτωση που παρατηρηθεί η πρώτη οι ιδιότητες του υλικού αλλάζουν σημαντικά.



Σχήμα 1.1 : Παράδειγμα διαφορετικών στερεοϊσομερών πολυπροπυλενίου

Τα πολυμερικά μόρια δεν αποτελούνται πάντα από ένα είδος μονομερούς. Για αυτό το λόγο διακρίνονται σε ομοπολυμερή και συμπολυμερή.

Τα ομοπολυμερή έχουν το χαρακτηριστικό ότι αποτελούνται από ένα μόνον είδος μονομερούς. Παρ' όλα αυτά μπορούν να διαφέρουν όσον αφορά τη στερεοϊσομέρεια και την αρχιτεκτονική τους.

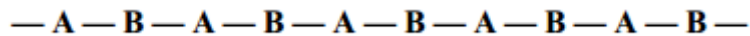


Αντίθετα, τα συμπολυμερή αποτελούνται από διαφορετικά είδη μονομερών τα οποία είτε τοποθετούνται είτε με τυχαίο τρόπο κατά μήκος των αλυσίδων, είτε διατάσσονται με κάποιου τύπου κανονικότητα. Αναλυτικά παρουσιάζονται τα διάφορα είδη συμπολυμερών:

- Τυχαίο συμπολυμερές (random copolymer). Χαρακτηρίζεται από μικρά ομοπολυμερή τμήματα και οι δομικές μονάδες που το αποτελούν τοποθετούνται τυχαία.



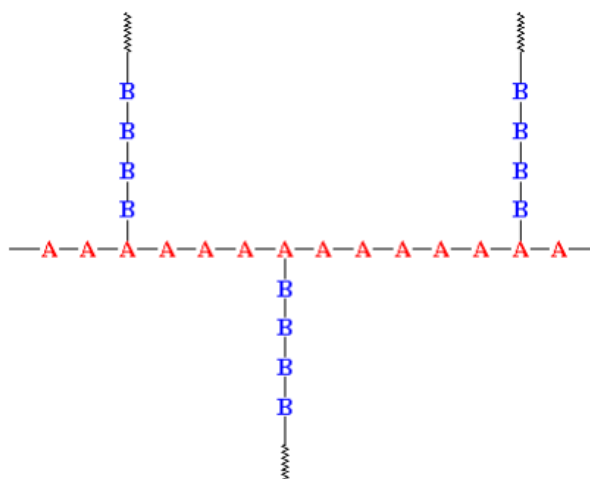
- Εναλλασσόμενο συμπολυμερές (alternating copolymer). Δύο δομικές μονάδες ακολουθούν μια περιοδική διάταξη σε όλο το μήκος του μορίου.



- Αδρομερές συμπολυμερές (block copolymer). Αποτελεί συνένωση ομοπολυμερών και εμφανίζει ξεχωριστά «αδρά» τμήματα.



- Ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές (graft copolymer). Παρουσιάζει ένα ομοπολυμερή κορμό με προσαρτημένα ομοπολυμερή τμήματα που αποτελούνται από διαφορετικό είδος μονομερούς.

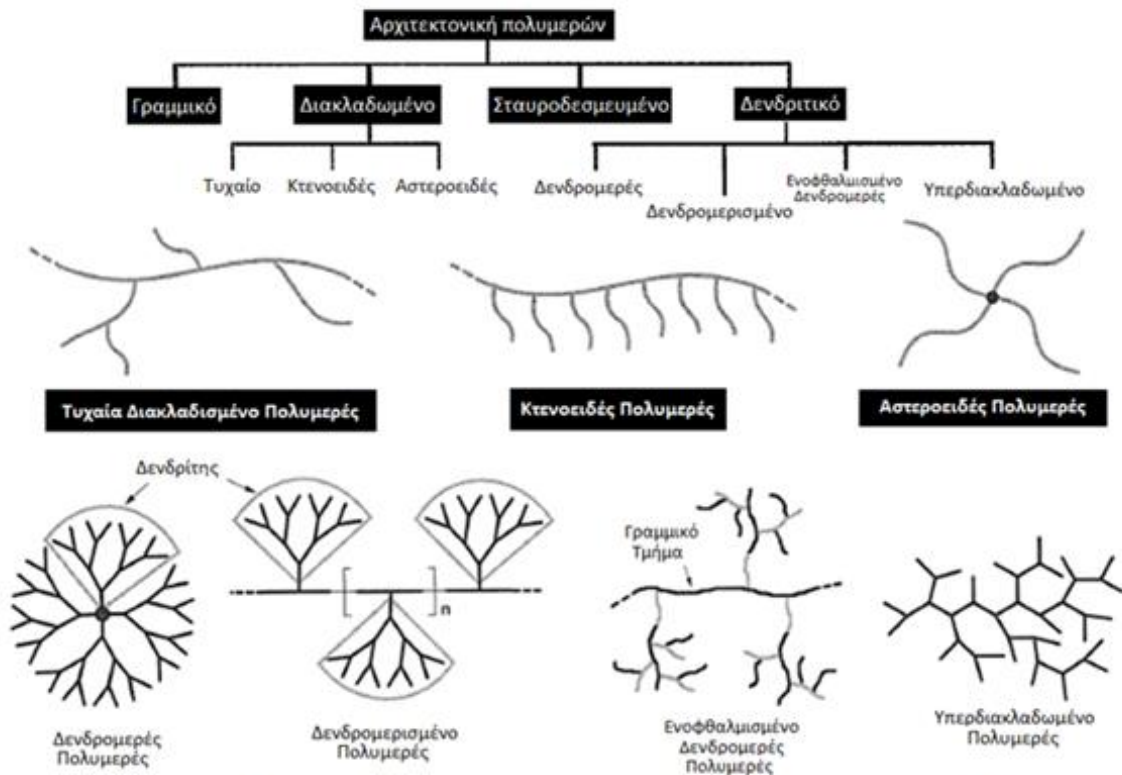


1.1.3 Μακρομοριακή αρχιτεκτονική

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της μικροδομής ενός πολυμερούς είναι η αρχιτεκτονική του, η οποία σχετίζεται με τον τρόπο διακλάδωσης που αναπτύσσεται και οδηγεί σε αποκλίσεις από την αυστηρά γραμμική αλυσίδα. Οι διακλαδώσεις μπορούν να εμφανισθούν τυχαία κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού, ή μπορούν να σχεδιαστούν αντιδράσεις έτσι ώστε να παραχθούν αλυσίδες με συγκεκριμένη αρχιτεκτονική.

Η αρχιτεκτονική ενός πολυμερούς επηρεάζει πολλές από τις φυσικές του ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένων του ιξώδους του τήγματος, της διαλυτότητα σε διάφορους διαλύτες, της θερμοκρασία μετάπτωσης υάλου κ.α. [1]

Οι διάφοροι τύποι μακρομοριακών αρχιτεκτονικών παρουσιάζονται στο σχήμα 1.2

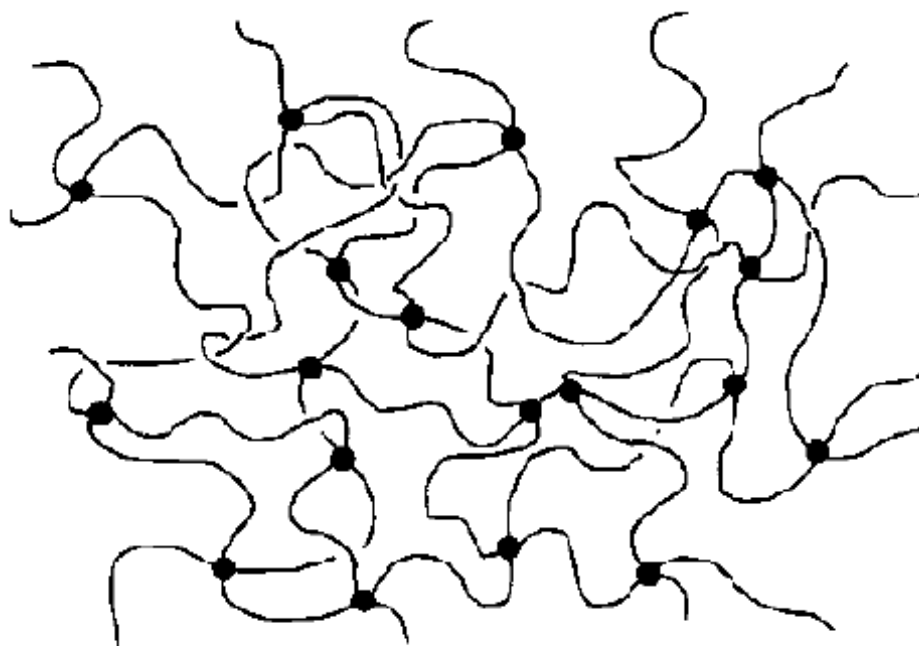


Σχήμα 1.2 Σχηματική αναπαράσταση μακρομοριακών αρχιτεκτονικών

1.1.4 Σταυροδεσμοί και ελαστικότητα ελαστομερών

Μια ιδιαίτερη αρχιτεκτονική πολυμερικών μορίων οφείλεται στη χημική διασύνδεση, δηλαδή τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των αλυσίδων. Η ύπαρξη σταυροδεσμών τείνει να αυξήσει το σημείο τήξης και τη σκληρότητα. Τα ελαστικά αυτοκινήτων, για παράδειγμα, παρουσιάζουν σταυροειδείς δεσμούς, ώστε να μειωθεί η διαρροή του αέρα από το ελαστικό και να αυξηθεί η αντοχή τους.

Ένα μόριο πολυμερούς με υψηλό βαθμό διασταύρωσης ονομάζεται πολυμερικό δίκτυο. Μια επαρκώς υψηλή παρουσία σταυροδεσμών σε ένα σύστημα αλυσίδων μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ενός άπειρου δικτύου, στο οποίο κάθε αλυσίδα έχει το ένα ή και τα δύο άκρα της συνδεδεμένα σε σταυροδεσμούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3 : Σχηματική αναπαράσταση πολυμερικού δικτύου

Τα πολυμερικά δίκτυα είναι μοναδικά στην ικανότητά τους να παραμορφώνονται αναστρέψιμα προς αρκετές φορές το μέγεθος τους. Η

τεράστια παραμορφωσιμότητα των δικτύων προκύπτει από την εντροπική ελαστικότητα των πολυμερών αλυσίδων που απαρτίζουν το δίκτυο.

Το απλούστερο μοντέλο που συλλαμβάνει την ιδέα της ελαστικότητας των πολυμερικών δικτύων είναι το μοντέλο του ομογενώς παραμορφούμενου δικτύου (affine network model) που προτάθηκε αρχικά από τον Kuhn [20]. Η κύρια υπόθεση αφορά την πραγματοποίηση ομογενούς παραμόρφωσης στο σύνολο του δικτύου, δηλαδή η σχετική παραμόρφωση της κάθε αλυσίδας είναι η ίδια με την μακροσκοπική σχετική παραμόρφωση που επιβάλλεται σε ολόκληρο το σύστημα.

Ένα φυσικό μέγεθος που χαρακτηρίζει την ελαστική συμπεριφορά των ελαστομερών είναι το μέτρο διάτμησης (ή μέτρο ελαστικότητας) G_o . Το G_o μπορεί να προκύψει, κατά καλή προσέγγιση, για ένα οποιοδήποτε πολυμερικό δίκτυο από την παρακάτω σχέση [20]:

$$G_o = \frac{\rho RT}{M_s} = \nu kT \quad (1.2)$$

Όπου:

ρ : πυκνότητα του υλικού

R : σταθερά των ιδανικών αερίων

M_s : μοριακό βάρος ελαστικά ενεργών υποαλυσίδων (δεν έχουν ελεύθερα άκρα) του δικτύου

T : η θερμοκρασία του συστήματος

ν : η αριθμητική πυκνότητα ελαστικά ενεργών υποαλυσίδων

k : η σταθερά Boltzman

Το μέτρο ελαστικότητας του δικτύου αυξάνεται με τη θερμοκρασία, διότι έχει εντροπική προέλευση. Ως μέγεθος μπορεί να αντιστοιχισθεί με την πίεση ενός ιδανικού αερίου ($p = nkT/V$). Τέλος το G_o αυξάνει γραμμικά με την πυκνότητα των σταυροδεσμών. Αυτό φαίνεται από τη σχέση (1.2) που δείχνει

ότι το μέτρο ελαστικότητας επί τον όγκο ενός πολυμερικού δικτύου είναι kT ανά υποαλυσίδα.

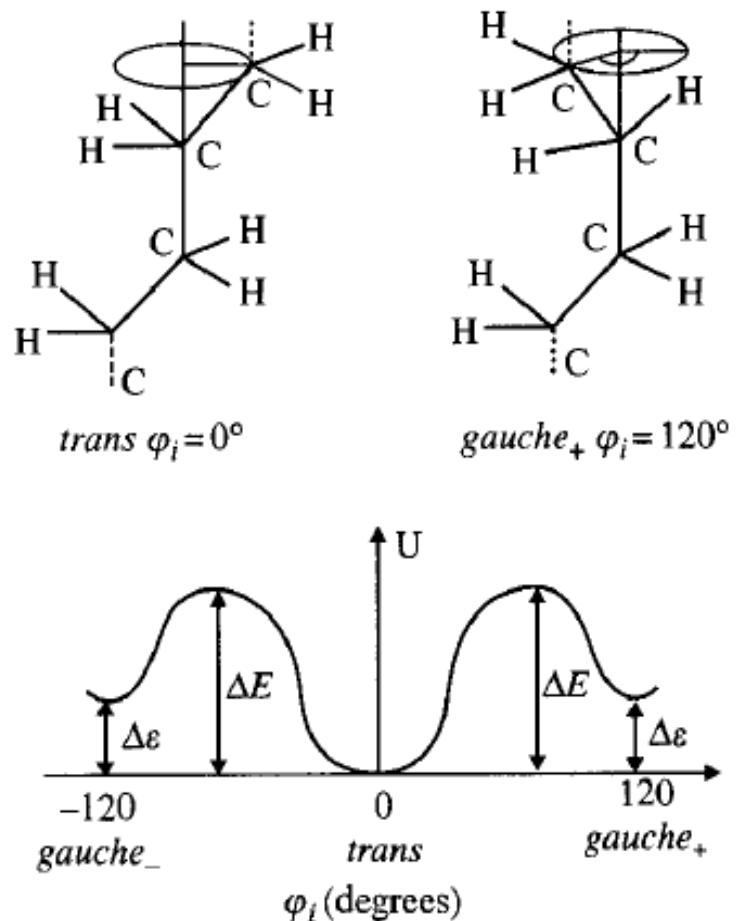
1.1 Μοντέλο ιδανικής πολυμερικής αλυσίδας

Ένα σύστημα πολυμερικών αλυσίδων ονομάζεται ιδανικό εάν δε λαμβάνει υπόψιν του τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών που βρίσκονται μακριά μεταξύ τους πάνω στο σώμα μιας αλυσίδας, άσχετα με τη θέση που έχουν στην πραγματικότητα στο χώρο. Η παραδοχή ιδανικών αλυσίδων ποτέ δεν μπορεί να περιγράψει ένα σύστημα πλήρως, αλλά έχει διαπιστωθεί ότι υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις όπου το μοντέλο μπορεί να περιγράψει αποτελεσματικά την πραγματικότητα.

1.2.1 Ευκαμψία πολυμερικών αλυσίδων – Γωνίες δεσμών

Για την ανάλυση της δομής των αλυσίδων θα χρησιμοποιηθεί ως παράδειγμα το πολυαιθυλένιο. Στο συγκεκριμένο πολυμερές το μήκος δεσμού που σχηματίζεται ανάμεσα στα άτομα είναι περίπου $l = 1,54 \text{ \AA}$ και η γωνία μεταξύ γειτονικών δεσμών υπολογίζεται $\theta = 68^\circ$. Παρά τις δονήσεις των ατόμων τα παραπάνω μεγέθη δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις και μπορούν να θεωρηθούν σταθερά.

Η ευκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων οφείλεται κυρίως στην



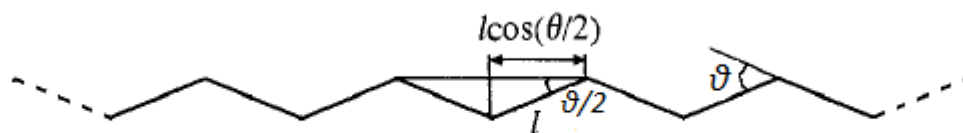
Σχήμα 1.4: Γωνίες στρέψης στο πολυαιθυλένιο

ποικιλία διαμορφώσεων που αντιστοιχούν σε διαφορετικές γωνίες στρέψης των δεσμών που συνδέουν κάθε νέο μονομερές στο μακρομόριο. Για αυτό το λόγο τα μόρια με αυτό το χαρακτηριστικό παρακάτω αναφέρονται ως εύκαμπτα.

Στην θέση μηδενικής στρέψης γωνίας (trans) παρατηρείται ελάχιστο δυναμικής ενέργειας λόγω των αποστάσεων που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων υδρογόνου και άνθρακα κατά μήκος τεσσάρων διαδοχικών ομάδων CH_2 . Παρ' όλα αυτά για γωνία στρέψης $\theta = 120^\circ$ παρατηρούνται ακόμα δύο τοπικά ελάχιστα (gauche-plus, gauche-minus) με διαφορά ενέργειας από την trans κατάσταση $\Delta\varepsilon$. Η πιθανότητα στρέψης σε κατάσταση g+ ή g- καθορίζεται κυρίως από το μέγεθος της διαφοράς $\Delta\varepsilon$, αλλά και από τις γωνίες στρέψης των γειτονικών μονομερών. Τέλος από το σχήμα 1.4 είναι φανερό ότι το $\Delta\varepsilon$ αποτελεί το φράγμα ενέργειας μεταξύ της μετάπτωσης από μια θέση gauche σε μία trans.

Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση μιας αλυσίδας πολυαιθυλενίου, η οποία παρουσιάζει σε όλο το μήκος της μηδενική γωνία στρέψης για κάθε νέο μονομερές. Είναι φανερό ότι μια τέτοια υποθετική αλυσίδα θα έχει το μέγιστο δυνατό μήκος (R_{max}), που υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τον αριθμό των μονομερών n με το μήκος ενός μονομερούς. Κατά συνέπεια:

$$R_{max} = nl \cos \frac{\theta}{2} \quad (1.3)$$



Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση αλυσίδας με μήκος R_{max}

1.2.2 Μοντέλο ελεύθερης περιστροφής

Έστω ένα εύκαμπτο πολυμερικό μόριο με $n+1$ άτομα A_i ($0 \leq i \leq n$) κατά μήκος της ραχοκοκκαλιά της αλυσίδας. Αρχικά ορίζεται το διάνυσμα \vec{r}_i , το οποίο

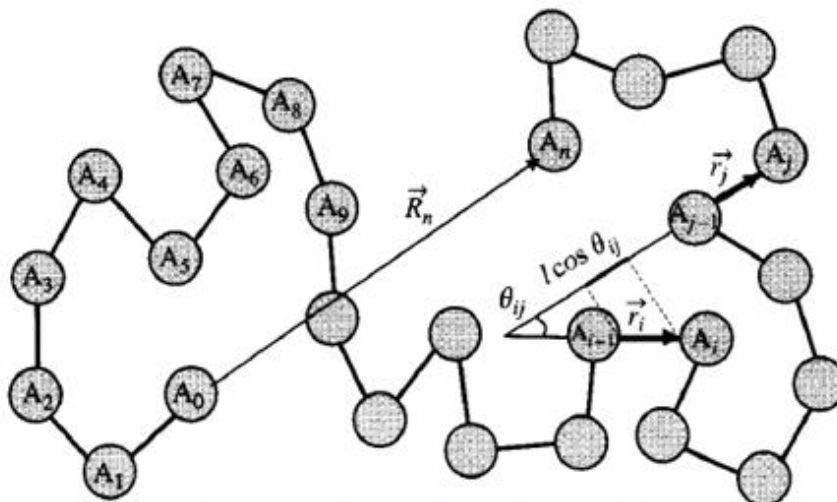
κατευθύνεται από το άτομο A_{i-1} στο A_i . Με την παραδοχή ότι η αλυσίδα είναι ιδανική οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο ατόμων A_i, A_j θεωρούνται αμελητέες υπό την προϋπόθεση ότι παρεμβάλλονται ανάμεσά τους αρκετά άτομα ώστε $|i - j| \gg 1$.

Με βάση τα παραπάνω το διάνυσμα που ενώνει τα δύο άκρα της πολυμερικής αλυσίδας δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \quad (1.4)$$

Κάθε αλυσίδα λοιπόν θα παρουσιάζει διαφορετικό \vec{R}_n , καθώς θα παρουσιάζει και ένα μοναδικό συνδυασμό διανυσμάτων δεσμών \vec{r}_i , των οποίων η κατανομή όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.2.1 εξαρτάται από τα ενεργειακά ελάχιστα που παρουσιάζει κάθε πολυμερές στις θέσεις στρέψης ενός μονομερούς σε σχέση με το προηγούμενο. Γενικά ο μέσος όρος του \vec{R}_n σε ισότροπες συνθήκες για το σύνολο των δυνατών καταστάσεων μιας πολυμερικής αλυσίδας είναι μηδενικός. Αυτό συμβαίνει διότι για μια ιδανική αλυσίδα θεωρείται ότι δεν υπάρχει μια κατεύθυνση στην οποία τείνει να στραφεί η αλυσίδα, καθώς οι αλληλεπιδράσεις μακρινών μεταξύ τους ατόμων είναι αμελητέες.

$$\langle \vec{R}_n \rangle = 0 \quad (1.5)$$



Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση εύκαμπτης αλυσίδας

Το απλούστερο μη μηδενικό μέγεθος που μπορεί να υπολογιστεί για το σύνολο των δυνατών διαμορφώσεων μιας αλυσίδας είναι η μέση τετραγωνική απ' άκρο εις άκρο απόστασης $\langle R^2 \rangle$. Αυτό συμβαίνει διότι:

$$\langle R^2 \rangle = \langle R_n^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^n \vec{r}_i \right) \left(\sum_{j=1}^n \vec{r}_j \right) \right\rangle = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \quad (1.6)$$

Αν το μήκος δεσμού θεωρηθεί σταθερό και ίσο με l , τότε το $\langle R^2 \rangle$ μπορεί να γραφτεί ως μία σχέση του $\cos(\theta_{ij})$, όπου θ_{ij} η γωνία μεταξύ των διανυσμάτων \vec{r}_i και \vec{r}_j .

$$\langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (1.7)$$

Μπορεί να δειχθεί ότι, για οποιαδήποτε εύκαμπτη πολυμερική αλυσίδα, κάτι που σημαίνει ότι οι κατευθύνσεις δύο δεσμών είναι ανεξάρτητες όταν οι δεσμοί απέχουν πολύ μεταξύ τους κατά μήκος της αλυσίδας.

Η βασική παραδοχή του μοντέλου ελεύθερης περιστροφής είναι ότι όλοι οι δεσμοί έχουν ανεξάρτητες κατευθύνσεις, και άρα $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0, i \neq j$, ενώ για την περίπτωση που $i = j$ το $\cos \theta_{ij}$ είναι ίσο με μονάδα. Με βάση το ότι η τελευταία συνθήκη προκύπτει για n όρους του αθροίσματος η σχέση (1.7) απλοποιείται στη μορφή (1.9).

$$\langle (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \rangle = \sum_{k=i+1}^j \sum_{k'=i+1}^j \langle \vec{r}_k \cdot \vec{r}_{k'} \rangle = \sum_{k=i+1}^j (\vec{r}_k)^2 \quad (1.8)$$

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \quad (1.9)$$

$$\lim_{|i-j| \rightarrow \infty} \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0 \quad (1.10)$$

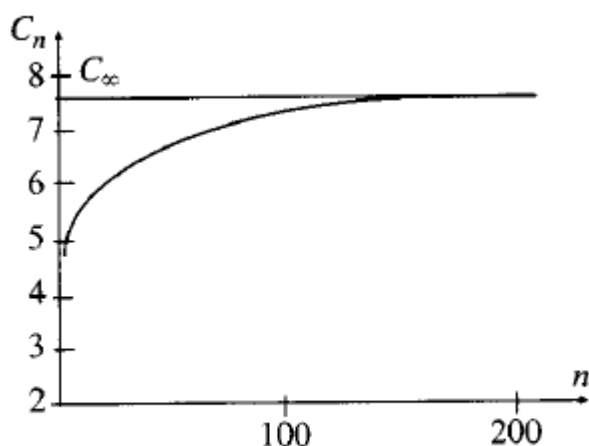
1.2.3 Χαρακτηριστικός λόγος του Flory

Στην περίπτωση πραγματικών πολυμερικών αλυσίδων όσο μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού παρουσιάζει ένα μόριο τόσο πιο πολύ προσομοιάζει στο μοντέλο μιας αλυσίδας χωρίς περιορισμούς στη θέση στρέψης κάθε νέου μονομερούς. Στην περίπτωση όμως ενός μικρότερου κομματιού μιας αλυσίδας ή απλά μιας μικρής σε μέγεθος αλυσίδας δεν ισχύει η παραδοχή (1.9) και η σχέση (1.10) γράφεται συναρτήσει μιας σταθεράς $C'_i = \langle \cos \theta_{ij} \rangle$.

$$\langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n C'_i = C_n n l^2 \quad (1.11)$$

Όταν το n απαριθμεί χημικούς δεσμούς κατά μήκος του σκελετού της αλυσίδας, η σταθερά C_n ονομάζεται χαρακτηριστικός λόγος Flory και ορίζεται ως ο μέσος όρος των επιμέρους σταθερών C'_i , που αντιστοιχούν στην γωνία θ_{ij} , την οποία σχηματίζουν μεταξύ τους κάθε επιμέρους ζεύγος δεσμών i, j .

Μια αλυσίδα απείρου μήκους παρουσιάζει $C_n = C_\infty$. Στην πράξη C_∞ παρατηρείται και για αλυσίδες με μεγάλο βαθμό πολυμερισμού, παρ' όλα αυτά στις άκρες των πολυμερικών αλυσίδων, που δεν έχει αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό ο σκελετός του μορίου, που δεν έχει αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό ο σκελετός του μορίου, προκύπτουν τιμές C'_i μικρότερες από C_∞ με αποτέλεσμα τη μικρότερη τιμή του χαρακτηριστικού λόγου



Σχήμα 1.7: Χαρακτηριστικός λόγος Flory συναρτήσει του αριθμού δεσμών n

Γενικά όλα τα πολυμερή παρουσιάζουν χαρακτηριστικό λόγο C_n μεγαλύτερη από τη μονάδα και αυτό οφείλεται αφενός στα ελάχιστα δυναμικής ενέργειας λόγω της σχετικής θέσης των ατόμων (βλ. παράγραφο 1.2.1), αφετέρου σε στερεοχημική παρεμπόδιση. Για μακρινά μεταξύ τους άτομα κατά μήκος της ραχοκοκκαλιάς του μορίου ο δεύτερος παράγοντας έχει αμελητέα συνεισφορά και κατά συνέπεια ο χαρακτηριστικός λόγος σταθεροποιείται στην τιμή C_∞ για μεγάλο αριθμό n δεσμών. Τελικά για μεγάλες αλυσίδες η μέση τετραγωνική απ' άκρο σε άκρο απόσταση δίνεται από τη σχέση:

$$\langle R^2 \rangle = C_\infty n l^2 \quad (1.12)$$

1.2.4 Χαρακτηριστικό μήκος Kuhn

Για οποιοδήποτε αλυσωτό πολυμερικό μόριο μπορεί να οριστεί μια ισοδύναμη αλυσίδα της οποίας τα μονομερή αποτελούνται από ολόκληρα τμήματα του αρχικού μορίου και ακολουθούν το μοντέλο της πλήρως ελεύθερης περιστροφής σε σχέση με την κατεύθυνση του προηγούμενου, δηλαδή το συνημίτονο γωνία περιστροφής θ είναι ομοιόμορφα καταταμημένο στο $[-1, 1)$. Το καινούργιο μόριο αντιστοιχίζεται σε N μονομερή με σταθερό μήκος b , το οποίο και ονομάζεται χαρακτηριστικό μήκος Kuhn. Παρ' όλα αυτά διατηρεί το ίδιο μήκος περιγράμματος και την ίδια απ' άκρο σε άκρο απόσταση και κατά συνέπεια παραμένει σταθερό το τετράγωνο της απ' άκρο σε άκρο απόστασης $\langle R^2 \rangle$.

Με βάση τα παραπάνω ο αριθμός των μονομερών Kuhn (N) και το αντίστοιχο χαρακτηριστικό μήκος (b) προκύπτουν από τις παρακάτω σχέσεις:

$$N = \frac{R_{max}^2}{C_\infty n l^2} \quad (1.13)$$

$$b = \frac{C_\infty n l^2}{R_{max}} \quad (1.14)$$

1.2.5 Γυροσκοπική Ακτίνα

Η απ' άκρο σε άκρο απόσταση είναι ένα μέγεθος που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό του μεγέθους γραμμικών μορίων. Αντίθετα, για ένα διακλαδισμένο ή δακτυλιοειδές μόριο, για να είναι δυνατή η αξιολόγηση του μεγέθους του μετράται η γυροσκοπική του ακτίνα R_g , η οποία μπορεί να υπολογιστεί για οποιαδήποτε αρχιτεκτονική ακολουθεί το πολυμερές. Η γυροσκοπική ακτίνα ορίζεται ως εξής:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_{cm})^2 \quad (1.15)$$

Όπου,

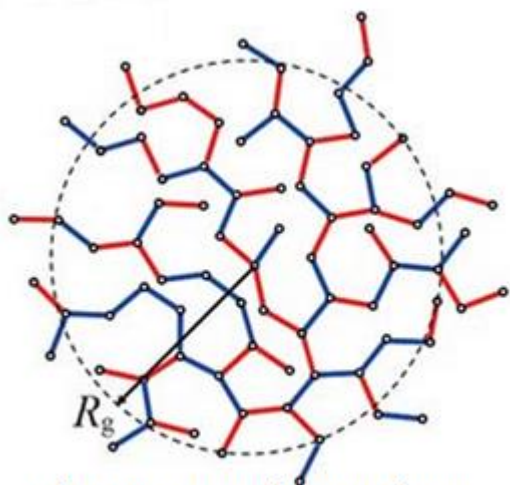
N : βαθμός πολυμερισμού

\vec{R}_i : διάνυσμα θέσης μονομερούς i

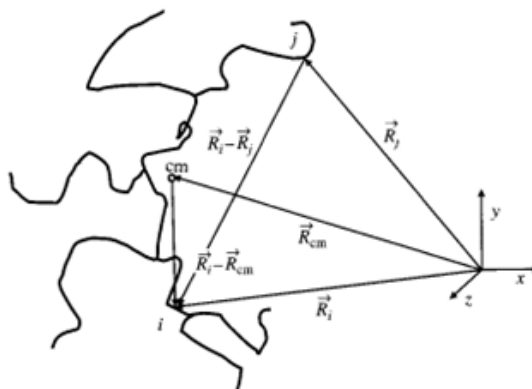
\vec{R}_{cm} : διάνυσμα θέσης του κέντρου βάρους του μορίου

Με την παραδοχή ότι όλα τα μονομερή παρουσιάζουν την ίδια μάζα το διάνυσμα του κέντρου βάρους αποτελεί τη συνισταμένη όλων των διανυσμάτων θέσης $j=1, N$.

$$\vec{R}_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{R}_j \quad (1.16)$$



Σχήμα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση γυροσκοπικής ακτίνας



Σχήμα 1.9: Σχηματική αναπαράσταση διανυσμάτων θέσης \vec{R}_{cm} , \vec{R}_i

Αν αντικατασταθεί η (1.16) στην (1.15) προκύπτει η σχέση (1.17):

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \quad (1.17)$$

Η παραπάνω σχέση μπορεί να αναλυθεί περισσότερο με βάση την αρχιτεκτονική του εκάστοτε μορίου που μελετάται. Παρακάτω παρατίθεται η ανάλυση της (1.17) για την περίπτωση διακλαδωμένου μορίου, το οποίο έχει άκρα που δεν συνδέονται μεταξύ τους.

Αρχικά η μέση γυροσκοπική ακτίνα δίνεται από τη σχέση:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \rangle \quad (1.18)$$

Έστω το διάνυσμα δεσμού \vec{r}_k που αντιστοιχεί στο μονομερές Kuhn k . Η διαφορά των διανυσμάτων θέσης δύο μονομερών i, j αποτελεί το άθροισμα των επιμέρους \vec{r}_k για τους δεσμούς που παρεμβάλονται μεταξύ αυτών κατά μήκος της ραχοκοκκαλιάς της αλυσίδας.

$$\vec{R}_i - \vec{R}_j = \sum_{k=i+1}^j \vec{r}_k \quad (1.19)$$

Με την παραδοχή ότι ισχύει η παραδοχή ελεύθερης περιστροφής, αφού η ανάλυση γίνεται με βάση μια ισοδύναμη αλυσίδα με N μονομερή Kuhn και χαρακτηριστικό μήκος b , ισχύει ότι: $\langle \vec{r}_k \cdot \vec{r}_{k'} \rangle = 0$ αν $k \neq k'$. Κατά συνέπεια προκύπτει η εξίσωση (1.8):

$$\langle (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \rangle = \sum_{k=i+1}^j \sum_{k'=i+1}^j \langle \vec{r}_k \cdot \vec{r}_{k'} \rangle = \sum_{k=i+1}^j (\vec{r}_k)^2 \quad (1.8)$$

Για κάθε ζεύγος μονομερών i, j υπάρχει μία μοναδική γραμμική διαδρομή η οποία συνεισφέρει b^2 στο διπλό άθροισμα της εξίσωσης (1.17). Η συνεισφορά του συνόλου των διαδρομών είναι ίση με το γινόμενο του b^2 επί τον αριθμό των διαδρομών-νημάτων που παρεμβάλλονται ανάμεσα στις θέσεις i, j . Για παράδειγμα έστω το πολυμερικό σύστημα του σχήματος 1.10 και το μονομερές K_{ih} k , το οποίο διαχωρίζει το μόριο σε δύο δενδροειδή τμήματα με το κάτω μέρος να έχει N_1 και το άνω αντίστοιχα $N - N_1$ μονομερή. Το μονομερές i θα μπορούσε να είναι οποιοδήποτε από τα μονομερή του άνω κομματιού και αντίστοιχα το ίδιο ισχύει και για το μονομερές j . Συνεπώς, το μονομερές k διασχίζεται από $N_1(N - N_1)$ διαδρομές από το i προς το j και η σχέση (1.18) μπορεί να μετατραπεί στη μορφή:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{b^2}{N^2} \sum_{k=1}^N N_{1(k)} [N - N_{1(k)}] \quad (1.20)$$

Όμως σύμφωνα με το θεώρημα Kramer [20] το άθροισμα της εξίσωσης (1.20) αποτελεί το μέσο όρο $\langle N_1(N - N_1) \rangle$ και κατά συνέπεια η συγκεκριμένη σχέση μπορεί να γραφτεί τελικά με τη μορφή:

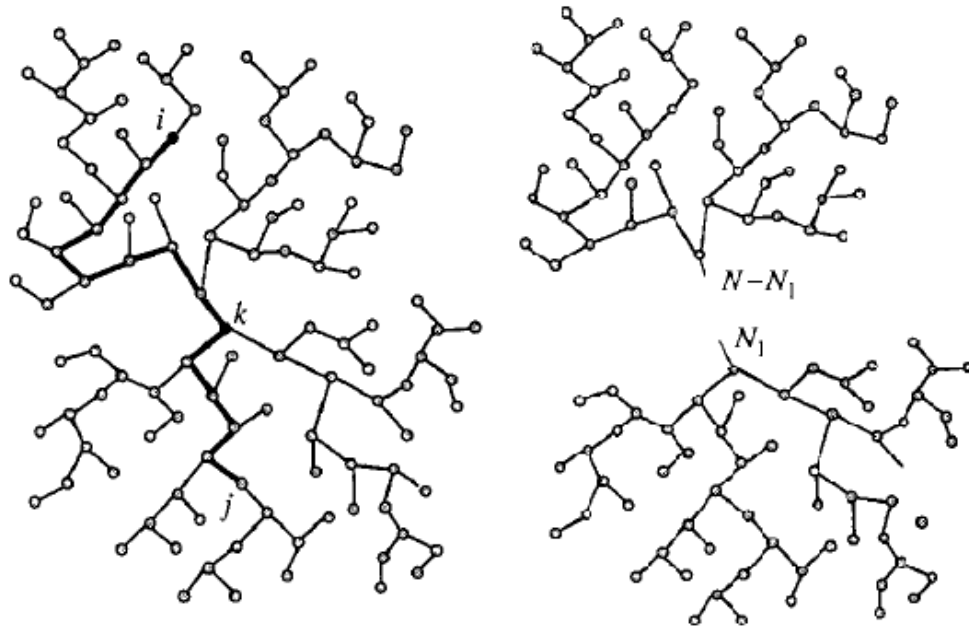
$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{b^2}{N} \langle N_1(N - N_1) \rangle \quad (1.21)$$

Ο μέσος όρος της παραπάνω εξίσωσης υπολογίζεται εύκολα:

$$\langle N_1(N - N_1) \rangle = \frac{1}{N} \int_0^N N_1(N - N_1) dN_1 = \frac{N^2}{6} \quad (1.22)$$

Εν τέλει ο μέσος όρος του τετραγώνου της γυροσκοπική ακτίνας για ένα διακλαδισμένο μόριο προκύπτει ίδιος με μιας απλής γραμμικής αλυσίδας, έτσι μπορεί να γραφτεί η εξίσωση (1.23) με το δεύτερο μέλος της να αναφέρεται σε γραμμικό μόριο.

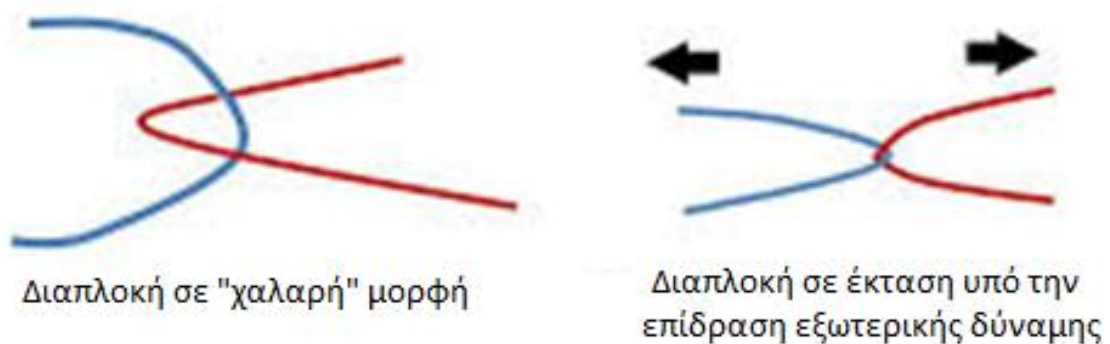
$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{b^2 N}{6} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6} \quad (1.23)$$



Σχήμα 1.10: Σχηματική αναπαράσταση του Θεωρήματος Kramer

1.2 Διαπλοκές σε πολυμερικά τήγματα

Η κατανόηση των μοριακών μηχανισμών σε ένα τήγμα ή ακόμα και σταυροδεσμευμένο δίκτυο δεν είναι δυνατή διάμεσου του μοντέλου ιδανικής αλυσίδας. Οι διαπλοκές (σχήμα 1.11) που σχηματίζονται σε ένα τέτοιο σύστημα μέσω αλληλεπιδράσεων μεταξύ γειτονικών αλυσίδων δεν μπορούν να αναλυθούν με κάποιο μοντέλο και για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αναπτύχθηκε μια έμμεση προσέγγιση που ονομάζεται το μοντέλο σωλήνα Edwards [2].



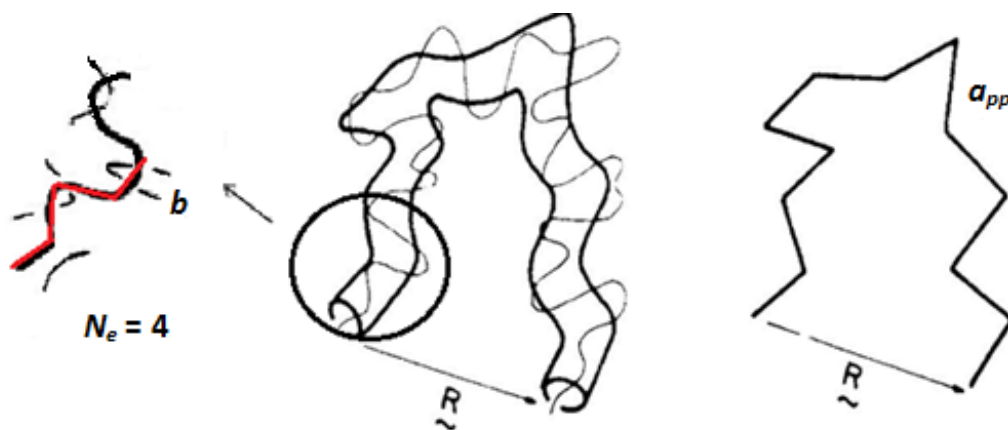
Σχήμα 1.11: Σχηματική αναπαράσταση διαπλοκής μεταξύ δύο αλυσίδων

1.3.1 Μοντέλο σωλήνα Edwards

Ο Edwards στο μοντέλο του, αντί να λάβει υπόψη του τις διαμοριακές δυνάμεις και τις στερεοχημικές παρεμποδίσεις που σε ένα τήγμα καθορίζουν στην πραγματικότητα το τρόπο κίνησης μιας πολυμερικής αλυσίδας, έκανε την παραδοχή ότι κάθε μακρομόριο, μέσα σε αυτές τις συνθήκες, δεν μπορεί παρά να κινηθεί μπρος-πίσω έρποντας κατά μήκος ενός πρωταρχικού (πρωτογενούς) δρόμου, και μή μπορώντας να ξεπεράσει κάποια όρια τα οποία τίθενται από τις περιβάλλουσες αλυσίδες. Τα όρια αυτά σχηματίζουν ένα σωληνοειδή χώρο στον οποίο είναι δυνατό να κινηθεί η θεωρούμενη αλυσίδα, καθώς περιορίζεται από τις διαπλοκές του συστήματος που ορίζουν εν τέλει και τη διάμετρο αυτού του «σωλήνα».

Σύμφωνα με το μοντέλο, κάθε μονομερές τείνει να βρίσκεται επί του κεντρικού άξονα του σωλήνα, δηλαδή στον πρωτογενή δρόμο, αλλά λόγω θερμικών διακυμάνσεων μπορεί να φτάσει μέχρι και τα όρια αυτού τα οποία ορίζονται από τη διάμετρό του a . Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.11, ο πρωτογενής δρόμος μπορεί να θεωρηθεί ως τυχαίος περίπατος τμημάτων μεγέθους a_{pp} , τα οποία ακολουθούν ένα τυχαίο περίπατο στο εσωτερικό του συστήματος. Σύμφωνα με το μοντέλο ένα μόριο μπορεί να χωριστεί συνολικά σε N/N_e τμήματα και η διάμετρος του σωλήνα μπορεί να θεωρηθεί ότι αντιστοιχεί στην απ' άκρο σε άκρο απόσταση ενός νήματος διαπλοκών (δηλαδή ενός τμήματος της αλυσίδας μεταξύ δύο διαδοχικών διαπλοκών) που απαρτίζεται από N_e τμήματα Kuhn. Σε αυτή την εικόνα η αλυσίδα ανάγεται στον αντίστοιχο πρωτογενή της δρόμο που ορίζεται ως ο άξονας του φαινομενικού σωλήνα ο οποίος περιορίζει την κίνησή της πλευρικά. Επιπλέον το σωληνοειδές μοντέλο θεωρεί το μήκος βήματος του πρωτογενούς δρόμου ίσο με την διάμετρο του σωλήνα, η οποία αφού είναι η απ' άκρο σε άκρο απόσταση ενός τμήματος της αλυσίδας με N_e τμήματα Kuhn δίνεται από την σχέση:

$$a \approx a_{pp}^2 N_e \quad (1.24)$$



Σχήμα 1.12: Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου σωλήνα Edwards. Σύγκριση με το μήκος Kuhn (b) και παρουσίαση του N_e (μονομερή Kuhn ανά a_{pp})

Με βάση αυτή τη παραδοχή μπορούν να γραφτούν δύο ισοδύναμες εκφράσεις για την απ' άκρο σε άκρο απόσταση του μορίου:

$$R^2 \approx a^2 \frac{N}{N_e} \approx a_{pp}^2 N \quad (1.25)$$

Επίσης είναι δυνατό να υπολογιστεί και η μέση τιμή του μήκους των πρωταρχικών δρόμων ενός συστήματος $\langle L \rangle$, καθώς αποτελεί το γινόμενο της διαμέτρου του σωλήνα με το μέσο όρο διαπλοκών ανά αλυσίδα N/N_e .

$$\langle L \rangle = a \frac{N}{N_e} = a_{pp}^2 \frac{N}{a} = a_{pp} \frac{N}{\sqrt{N_e}} \quad (1.26)$$

Επιπρόσθετα σημαντική παράμετρος του συστήματος είναι το μέσο μοριακό βάρος διαπλοκών που προκύπτει μέσω του αριθμού μονομερών ανά τμήμα σωλήνα και του μοριακού βάρους M_o που αντιστοιχεί στο κάθε ένα από αυτά.

$$M_e = M_o N_e \quad (1.27)$$

1.3 Ιδιότητες τμημάτων πολυμερών

Τα τμήματα πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους δεν αποτελούν κλασσικά νευτωνικά ρευστά, αλλά αντίθετα παρουσιάζουν «ιξωδοελαστικές» ιδιότητες. Η ρεολογική τους συμπεριφορά δεν εξαρτάται μόνο από τον τοπικό ρυθμό διάτμησης, αλλά και από τη διάρκεια εφαρμογής της διατμητικής τάσης στο ρευστό. Έτσι, το φαινομενικό ιξώδες ενός τέτοιου ρευστού μεταβάλλεται με το χρόνο ακόμα και αν η διάτμησή του γίνεται με σταθερό ρυθμό.

1.4.1 Ιξωδοελαστικά ρευστά

Γενικά ιξωδοελαστικά ρευστά ονομάζονται τα υλικά σώματα τα οποία, εκτός από χαρακτηριστικά ρευστών, εμφανίζουν και χαρακτηριστικά ελαστικών στερεών σωμάτων. Κατά την πειραματική μελέτη έχουν παρατηρηθεί ασυνήθιστα φαινόμενα σε σχέση με την ρεολογική τους συμπεριφορά. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το φαινόμενο Weissenberg, που αναφέρεται στην αναρρίχηση του ρευστού σε ένα τυχαίο περιστρεφόμενο άξονα εντός του σώματος του τμήματος.

Αναλυτικά τα ιξωδοελαστικά ρευστά με την επιβολή μιας διατμητικής τάσης αντιδρούν με σταδιακή παραμόρφωση ορισμένου μεγέθους, στη συνέχεια παραμορφώνονται συνεχώς όσο διαρκεί η τάση που τους επιβάλλεται και τελικά όταν αυτή αρθεί εμφανίζουν τάση να επιστρέψουν στην αρχική τους μορφή, χωρίς όμως να επανέρχονται πλήρως.

Για τη μελέτη των ιξωδοελαστικών ρευστών έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά μοντέλα (Maxwell, Kelvin κ.ά.) [3]. Τα πιο βασικά χρησιμοποιούν αβαρή ελατήρια και εμβολοφόρους αποσβεστήρες ως μηχανικά ανάλογα του συστήματος. Σε αυτή την περίπτωση ο νόμος του Hooke μετασχηματίζεται κατάλληλα στην εξής μορφή:

$$\sigma = G\gamma \quad (1.28)$$

Όπου:

σ : η διατμητική τάση

G : το μέτρο διάτμησης (εξαρτάται από το υλικό)

γ : η γωνία παραμόρφωσης

Για ένα ιξωδοελαστικό ρευστό το ελατήριο του μηχανικού αναλόγου περιγράφει την ελαστική του συμπεριφορά και ο αποσβεστήρας την επίδραση του ιξώδους, δηλαδή την αντίσταση στη ροή. Συγκεκριμένα η επίδραση αυτή περιγράφεται από τη σχέση (1.29).

$$\sigma = \mu \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (1.29)$$

Όπου:

μ : το δυναμικό ιξώδες του συστατικού του αποσβεστήρα

$d\varepsilon/dt$: ο ρυθμός παραμόρφωσης

1.4.2 Μέτρο διάτμησης πολυμερικού τήγματος

Όταν ένα σύστημα με πολλές διαπλοκές εξετάζεται πειραματικά ως προς το μέτρο διάτμησης εμφανίζει την χαρακτηριστική ιδιότητα να διατηρεί σε κάποιες συχνότητες, ή σε κάποιο χαρακτηριστικό εύρος χρόνου, μια σταθερή τιμή G_e για αυτό. Με βάση τα παραπάνω και βασικές γνώσεις για τις ιδιότητες του πολυμερικού τήγματος που εξετάζεται η τιμή του μέτρου διάτμησης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση (1.29), η οποία προκύπτει από την αντίστοιχη (1.2) με την αντικατάσταση της πυκνότητας υποαλυσίδων ενός δικτύου από την πυκνότητα υποαλυσίδων μεταξύ των διαπλοκών M_e . Σε αυτή την εικόνα ένα τήγμα παρουσιάζει ελαστική απόκριση γιατί οι διαπλοκές δρουν ως σταυροδεσμοί για μικρούς χρόνους, έως ότου ‘λυθούν’ λόγω επιβαλλόμενης παραμόρφωσης ή/και θερμικής διάχυσης.

$$G_e = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (1.30)$$

όπου,

ρ : πυκνότητα υλικού

R : σταθερά των τελείων αερίων

T : θερμοκρασία συστήματος

Βιβλιογραφία

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polymer>
- [2] VL Vandoolaeghe, S Kutter, EM Terentjev, *Two Tube Models of Rubber Elasticity*, Wiley InterScience (2006)
- [3] Α. Παπαϊωάννου, *Νευτωνικά και μη Νευτωνικά Ρευστά*, Μηχανική των Ρευστών, Αθήνα, Εκδόσεις Κοράλι, pp. 256-258 (2002)
- [20] Rubinstein M., Colby R.H., *Polymer Physics*, Oxford (2003)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ-ΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

2.1 Στοιχεία θεωρίας ελαστομερών για συμπολυμερή αιθυλενίου-προπυλενίου

Το «ελαστομερές» είναι μια φανταχτερή λέξη, ενώ δε σημαίνει κάτι άλλο παρά «λάστιχο» και πολυμερές. Η πιο σημαντική ιδιότητα των ελαστομερών, από την οποία προέρχεται και το όνομα τους, είναι η ικανότητά τους να υποβάλλονται σε μεγάλες ελαστικές παραμορφώσεις, δηλαδή μπορούν να επιμηκυνθούν πολλές φορές σε σχέση με το αρχικό τους μήκος και να «αναπηδήσουν» πίσω στην αρχική τους κατάσταση, χωρίς να υποστούν μόνιμη παραμόρφωση. Μερικά από τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται συχνότερα ως ελαστομερή είναι το πολυ-ισοπρένιο ή φυσικό καουτσούκ, το πολυβουταδιένιο, το πολυϊσοβουτυλένιο και οι πολυουρεθάνες.

2.1.1 Θεωρία ελαστομερών

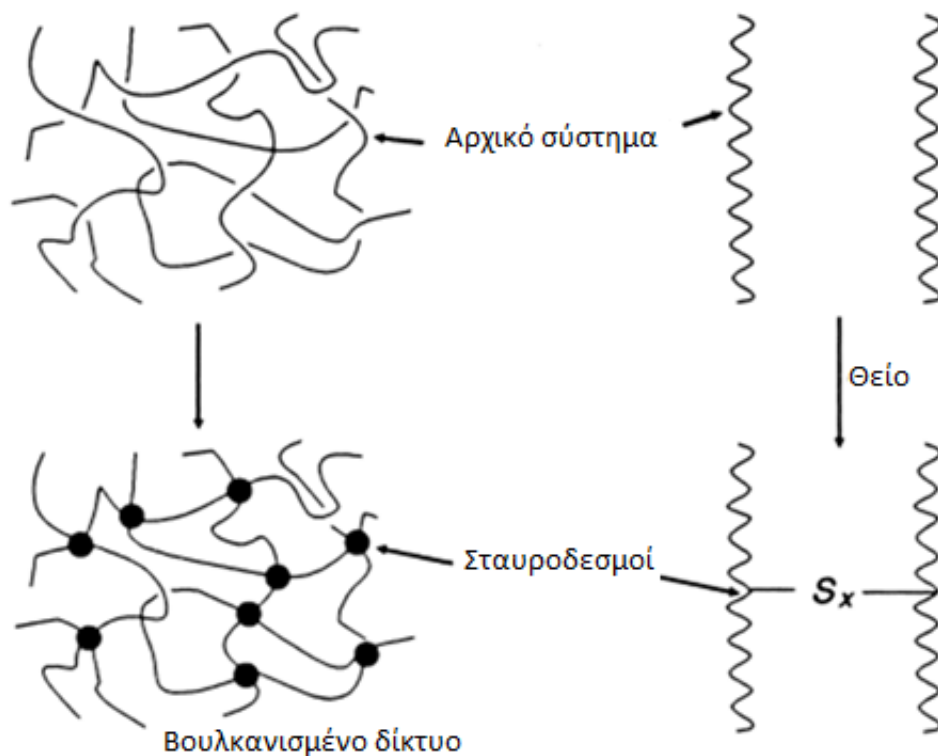
Τα ελαστομερή είναι πολυμερή με ιξωδοελαστικότητα, χαρακτηρίζονται, δηλαδή, τόσο από μια τιμή ιξώδους όσο και από μια αντίστοιχη για την ελαστικότητά τους. Εμφανίζουν πολύ ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις, ενώ έχουν, γενικά, χαμηλό μέτρο ελαστικότητας Young και υψηλή αντοχή στην αστοχία. Τα ελαστομερή είναι άμορφα πολυμερή, που απαντώνται πάνω από τη θερμοκρασία μετάπτωσης υάλου, έτσι ώστε να είναι δυνατή μια κάποια αξιοσημείωτη επιμήκυνση. Σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, είναι σχετικά μαλακά (Μέτρο ελαστικότητας Young $E \sim 1-3 \text{ MPa}$) και παραμορφώσιμα [4].

Τα ελαστομερή είναι συνήθως θερμοσκληρυνόμενα (απαιτούν βουλκανισμό), υλικά αλλά μπορεί, επίσης, να είναι θερμοπλαστικά. Οι μακριές αλυσίδες των ελαστομερών σχηματίζουν σταυροδεσμούς είτε κατά την ανάπτυξή τους (στο στάδιο του πολυμερισμού), είτε με σταυροδέσμευση ενός πολυμερικού τμήματος. Η ελαστικότητα προέρχεται από την ικανότητα των αλυσίδων ενός δικτύου να αναδιατάσσονται προς διανομή μιας εφαρμοζόμενης τάσης. Η παρουσία σταυροδεσμών εξασφαλίζει ότι το ελαστομερές θα επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση. Χωρίς τους σταυροδεσμούς η εφαρμοζόμενη καταπόνηση θα οδηγούσε σε μόνιμη παραμόρφωση, καθώς θα παρατηρούνταν μειωμένη έως καθόλου ελαστική συμπεριφορά.

2.1.2 Βουλκανισμός

Ο βουλκανισμός είναι μια διαδικασία παραγωγής ενός χημικά συνδεδεμένου δικτύου με την εισαγωγή σταυροειδών δεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Ένας σταυροδεσμός δύναται να είναι μια μικρή αλυσίδα από άτομα θείου, ένα απλό άτομο θείου, ένας δεσμός απευθείας μεταξύ των ατόμων άνθρακα των αλυσίδων, μία πολυσθενής οργανική ρίζα, ένα ιοντικό σύμπλεγμα, ή ένα πολυσθενές μεταλλικό ιόν. Η σταυροδέσμευση διεξάγεται συνήθως με θέρμανση ενός πολυμερικού τμήματος, το οποίο αναμειγνύεται με διάφορους παράγοντες βουλκανισμού, σε ένα καλούπι υπό πίεση. Στο σχήμα 2.1 γίνεται μία σχηματική παρουσίαση του βουλκανισμού με άτομα θείου.

Η συγκεκριμένη διεργασία αυξάνει την αντίσταση σε παραμόρφωση του υλικού ενώ μειώνει επίσης την ποσότητα της παραμένουσας παραμόρφωσης μετά από την επίδραση μεγάλης εξωτερικής τάσης. Έτσι, μέσω της σταυροδέσμευσης ενός πολυμερικού μείγματος γράμμικών αλυσίδων αυξάνεται η ελαστικότητα, ενώ μειώνεται η πλαστικότητα του.



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση του βουλκανισμού

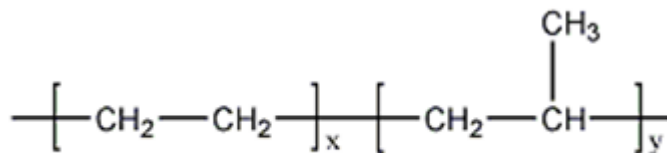
Παρά το γεγονός ότι ο βουλκανισμός ελαστικού έχει πραγματοποιηθεί από περίπου το 1500 π.Χ. [21], η σύγχρονη διεργασία δεν είχε αναπτυχθεί μέχρι τον 19^ο αιώνα. Σήμερα υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία μεθόδων βουλκανισμού. Η οικονομικότερη μέθοδος χρησιμοποιεί υψηλή πίεση και η θερμοκρασία για την ανάπτυξη των σταυροδεσμών του δικτύου. Μία τυπική θερμοκρασία βουλκανισμού για ένα ελαστικό επιβατηγού οχήματος είναι 10 λεπτά στους 170 °C. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί την τεχνική που είναι γνωστή ως χύτευση με συμπίεση, κατά την οποία το «λαστιχένιο» αντικείμενο προορίζεται να υιοθετήσει το σχήμα του καλουπιού. Άλλες μέθοδοι, για παράδειγμα κατασκευής προφίλ πορτών αυτοκινήτου, χρησιμοποιούν βουλκανισμό ζεστού αέρα ή θερμαινόμενο με μικροκύματα βουλκανισμό (και οι δύο είναι συνεχείς διεργασίες).

Για την ανάπτυξη ενός πολυμερικού δικτύου χρησιμοποιούνται μίγματα ενώσεων. Για ένα τυπικό ελαστομερές ένα τέτοιο «πακέτο» σκλήρυνσης

αποτελείται συνήθως από θείο, μαζί με μια ποικιλία ενώσεων που τροποποιούν την κινητική της δημιουργίας σταυροδεσμών και σταθεροποιεί το τελικό προϊόν. Αυτά τα πρόσθετα περιλαμβάνουν επιταχυντές, ενεργοποιητές, όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου και στεατικό οξύ και αντιαποικοδομητικά. Οι επιταχυντές και οι ενεργοποιητές είναι καταλύτες. Ένα πρόσθετο επίπεδο ελέγχου επιτυγχάνεται με παράγοντες επιβράδυνσης που αναστέλλουν το βουλκανισμό, μέχρι κάποιο βέλτιστο χρόνο ή θερμοκρασία. Ειδικές ουσίες χρησιμοποιούνται για την πρόληψη της υποβάθμισης του βουλκανισμένου προϊόντος από τη θερμότητα, το οξυγόνο και το όζον.

2.1.3 Συμπολυμερή Αιθυλενίου-Προπυλενίου (EPM)

Τα ελαστομερή αιθυλενίου-προπυλενίου αναφέρονται συνήθως ως EPM (σχήμα 2.2). Το E αναφέρεται στο αιθυλένιο, το P στο προπυλένιο και το M παραπέμπει στην κατάταξη σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D-1418 στην κατηγορία M, που περιλαμβάνει ελαστικά που έχουν κορεσμένη αλυσίδα τύπου πολυαιθυλενίου [6]. Το EPM είναι συνθετικό ελαστομερές και σχετίζεται στενά με το EPDM (τριπολυμερές αιθυλενίου, προπυλενίου και διενίου όπου το τελευταίο χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη σταυροδεσμών). Από τότε που άρχισε να παράγεται, το 1960, η παραγωγή του αυξήθηκε σε 870 τόνους ετησίως, κυρίως λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας πολυμερών που επιτρέπει το στοχευμένο σχεδιασμό ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή.



Σχήμα 2.2: Η δομή του EPM

Το EPM αποτελεί ένα πολύτιμο ελαστομερές λόγω των χρήσιμων χημικών και φυσικών του ιδιοτήτων. Λόγω της κορεσμένης ραχοκοκκαλιάς των αλυσίδων του είναι ανθεκτικό στην θερμότητα, στην οξείδωση, στο όζον και στις

καιρικές συνθήκες, ενώ επίσης δεν είναι καθόλου επιρρεπές σε απώλεια χρώματος. Ως μη-πολική ένωση, το EPM είναι μονωτικό υλικό και είναι αδιάλυτο σε πολλούς πολικούς διαλύτες, τόσο πρωτικούς όσο και απρωτικούς. Επιπρόσθετα το άμορφο EPM είναι εύκαμπτο σε χαμηλές θερμοκρασίες διότι παρουσιάζει σημείο υαλώδους μετάπτωσης γύρω στους $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Μέσω βουλκανισμού με επιλογή ορισμένων ενώσεων θείου το EPM μπορεί να παραμείνει ανθεκτικό μέχρι υψηλές θερμοκρασίες έως και $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Σημειώνεται ότι με σκλήρυνση μέσω υπεροξειδίου η θερμοκρασία χρήσης του μπορεί να φτάσει και ακόμα τους $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Τέλος τα συγκεκριμένα πολυμερή ανταποκρίνονται καλά σε υψηλή φόρτωση πληρωτικών και πλαστικοποιητικών προσθέτων, παρέχοντας οικονομικές ενώσεις. Μπορούν να αναπτύξουν πολύ καλές ιδιότητες εφελκυσμού και αντοχής σε σχισμό, εξαιρετική αντοχή στην τριβή, ακόμα και επιβράδυνση φλόγας.

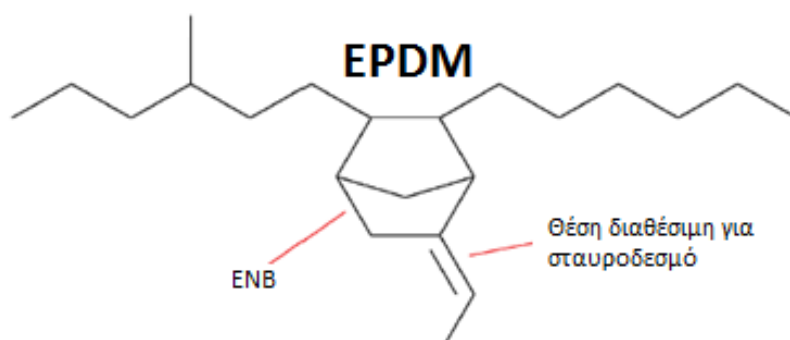
2.1.4 Βιομηχανική σύνθεση EPM

Τα ελαστικά αιθυλενίου -προπυλενίου χρησιμοποιούν τις ίδιες χημικές δομικές μονάδες ή μονομερή, όπως και τα θερμοπλαστικά πολυμερή πολυαιθυλένιο (PE) και πολυπροπυλένιο (PP). Τα μονομερή του αιθυλενίου και του προπυλενίου συνδυάζονται με τυχαίο τρόπο για να παράγουν ελαστικά και σταθερά πολυμερή. Μπορεί να παραχθεί μια ευρεία οικογένεια ελαστομερών αιθυλενίου-προπυλενίου, κυμαινόμενη από άμορφες και μη κρυσταλλικές σε ημικρυσταλλικές δομές, ανάλογα με τη σύνθεση του πολυμερούς και τον τρόπο συνδυασμού των μονομερών. Αυτά τα πολυμερή παράγονται, επίσης, σε ένα εξαιρετικά ευρύ φάσμα ιξώδους Mooney (ή μοριακών βαρών).

Τα μονομερή του αιθυλενίου και του προπυλενίου συνδυάζονται για να σχηματίσουν ένα χημικώς κορεσμένο, σταθερό σκελετό του πολυμερούς. Ένα τρίτο, μή συζευγμένο μονομερές διενίου τριπολυμερίζεται με ελεγχόμενο

τρόπο για να διατηρηθεί ο χημικώς κορεσμένος σκελετός και να δημιουργηθεί ένας ακόρεστος κλάδος, καθιστώντας τον διαθέσιμο για βουλκανισμό ή χημική τροποποίηση του πολυμερούς. Τα τριπολυμερή συμβολίζονται ως EPDM, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο.

Τα τρία πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα διένια που προστίθενται στα συμπολυμερή αιθυλενίου προπυλενίου είναι το αιθυλιδένιο και το νορβορνένιο (ENB), ακολουθούμενα από το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD). Τα τρία πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα διένια, που προστίθενται στα συμπολυμερή αιθυλενίου προπυλενίου, είναι το 5-αιθυλιδενο νορβορνένιο 2 (ENB), ακολουθούμενα από το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD). Κάθε διένιο παρουσιάζει διαφορετικό δυναμικό αντίδρασης προς σχηματισμό σταυροδεσμού και κατά συνέπεια χρησιμοποιούνται κατάλληλα για τον στοχευμένο σχεδιασμό των ιδιοτήτων του τελικού ελαστομερούς.



Σχήμα 2.3: Πολυμερική αλυσίδα EPDM

Εξειδικευμένοι καταλύτες χρησιμοποιούνται για τον πολυμερισμό των μονομερών σε προσχεδιασμένες αρχιτεκτονικές πολυμερούς. Η χρήση περιλαμβάνει κυρίως μια οικογένεια καταλυτών, που αναφέρονται ως καταλύτες Zeigler – Natta. Βελτιώσεις σε καταλύτες και μεθόδους έχουν παράσχει αύξηση της παραγωγικότητας, διατηρώντας παράλληλα τις ελεγχόμενες δομές του πολυμερούς. Πιο πρόσφατα μια νέα οικογένεια καταλυτών, που αναφέρονται ως καταλύτες μεταλλοκενίου, έχουν αναπτυχθεί και έχουν εμπορική χρήση.

Υπάρχουν τρεις μεγάλες βιομηχανικές διαδικασίες παραγωγής ελαστικών αιθυλενίου-προπυλενίου: σε διάλυμα, σε εναιώρημα (ιλύ), και σε αέρια φάση.

Η διεργασία πολυμερισμού διαλύματος είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη και είναι εξαιρετικά ευπροσάρμοστη στην κατασκευή ενός ευρέος φάσματος πολυμερών. Τα συστήματα αιθυλενίου, προπυλενίου και καταλύτη πολυμερίζονται σε περίσσεια διαλύτη υδρογονάνθρακα. Σταθεροποιητές και έλαια, εφόσον χρησιμοποιούνται, προστίθενται άμεσα μετά τον πολυμερισμό. Στη συνέχεια ο διαλύτης και τα μονομερή που δεν αντέδρασαν εκπλένονται με θερμό νερό ή ατμό, ή πραγματοποιείται μηχανική απομάκρυνση. Το πολυμερές, το οποίο είναι σε μορφή ψίχας, ξηραίνεται με αφυδάτωση σε σίτες, μηχανικές πρέσες ή φούρνους ξήρανσης. Η ψίχα διαμορφώνεται σε τυλιγμένα δέματα ή εξωθείται σε σφαιρίδια. Λόγω του υψηλού ιξώδους, τα παραγόμενα πολυμερή πωλούνται ως ελαφρά συμπαγοποιημένα, ή ως εύθρυπτα δέματα, ή ως σφαιρίδια.

Η διεργασία εναιωρήματος (ή ιλύος) είναι μια τροποποίηση του χύδην πολυμερισμού. Το σύστημα των μονομερών και του καταλύτη εγχέεται στον αντιδραστήρα, ο οποίος είναι πληρωμένος με προπυλένιο. Ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα αμέσως, σχηματίζοντας ψίχουλα του πολυμερούς, που δεν είναι διαλυτά στο προπυλένιο. Ο πολυμερισμός εναιωρήματος μειώνει την ανάγκη για διαλύτη, ενώ βοηθά στον έλεγχο της θερμοκρασίας και στον χειρισμό του προϊόντος. Η μέθοδος δεν περιορίζεται από το ιξώδες του διαλύματος, οπότε πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους μπορεί να παραχθεί χωρίς ζημία στην παραγωγή. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με εκτόνωση του προπυλενίου και του μονομερούς των τριών συστατικών, ενώ ακολουθούν η διαμόρφωση και η συσκευασία.

Η τεχνολογία πολυμερισμού αέριας φάσης αναπτύχθηκε πρόσφατα για την κατασκευή ελαστικών αιθυλενίου - προπυλενίου. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από μια κατακόρυφη ρευστοποιημένη κλίνη. Τα μονομερή και

άζωτο σε αέρια μορφή μαζί με καταλύτη τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα και το στερεό προϊόν απομακρύνεται περιοδικά. Η θερμότητα που παράγεται από τη αντίδραση απομακρύνεται μέσω της χρήσης του φέροντος αερίου, που χρησιμεύει, επίσης, για τη ρευστοποίηση της κλίνης πολυμερούς. Διαλύτες δεν χρησιμοποιούνται, εξαλείφοντας έτσι την ανάγκη για διαδικασίες απογύμνωσης του διαλύτη, πλύσης και ξήρανσής του. Η μέθοδος δεν περιορίζεται από το ιξώδες του διαλύματος, οπότε πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους μπορεί να παραχθεί χωρίς ζημία στην παραγωγικότητα, όπως και στην προαναφερθείσα μέθοδο του εναιωρήματος. Κατά τη διεργασία είναι αναγκαία η συνεχής έγχυση ενός σημαντικού ποσού αιθάλης, που χρησιμοποιείται ως ενίσχυση, για την αποφυγή φαινομένων συσσωμάτωσης των κόκκων του πολυμερούς, αλλά και κατακάθισης αυτών στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Τα προϊόντα κατασκευάζονται σε μορφή κόκκων για να καταστεί δυνατή η ταχεία ανάμειξή τους.

Παρακάτω παρουσιάζονται δύο πίνακες που περιέχουν τις βασικές ιδιότητες του βιομηχανικά παραγόμενου EPM [4][6]:

Πίνακας 2.1: Ιδιότητες βιομηχανικού μη σταυροδεσμευμένου EPM

Ιδιότητα	EPM
Ιξώδες Mooney στους 125 °C	5-200 MU
κ.β. περιεκτικότητα σε αιθυλένιο	45-80
κ.β. περιεκτικότητα σε διένιο	0-15
Ειδικό βάρος	0,855-0,880

Πίνακας 2.2: Ιδιότητες βιομηχανικού σταυροδεσμευμένου EPM

Ιδιότητα	EPM
Σκληρότητα (ξηρή σκληρομέτρηση)	30A-95A
Αντοχή σε εφελκυσμό	7-21
Ποσοστό επιμήκυνσης	100-600 %
Μόνιμη παραμόρφωση μετά από επιβολή σταθερής παραμόρφωσης	20-60 %

2.2 Πρακτική χρήση EPM

Το συμπολυμερές αιθυλενίου-προπυλενίου (EPM) αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο ελαστομερές, χάρη στις χημικές και φυσικές του ιδιότητες. Βρίσκει εφαρμογές σε ένα ευρύ φάσμα τομέων, λόγω των πολλών διαφορετικών τρόπων σχεδιασμού της δομής του.

2.2.1 Πρακτικές εφαρμογές

Το EPM έχει ένα μεγάλο αριθμό χρήσεων, λόγω των πολλών τρόπων με τους οποίους μπορεί να σχεδιαστεί και να συντεθεί.



Εικόνα 2.1: Μονωτική επίστρωση στέγης με EPM

- ✓ Χρησιμοποιείται ως υλικό σε μεμβράνες επίστρωσης στέγης, εξαιτίας των μονωτικών χαρακτηριστικών που παρουσιάζει. Σήμερα βρίσκει εφαρμογή ως εναλλακτική επιλογή της επίστρωσης με άσφαλτο, δίνοντας πιο άμεσα, οικονομικότερα και «καθαρά» αποτελέσματα.

- ✓ Στην αυτοκινητοβιομηχανία βρίσκει εφαρμογές σε ελαστικά που χρησιμεύουν για προστασία και μόνωση από τις καιρικές συνθήκες, καθώς, επίσης, και σε ελαστικά κανάλια περιφερειακά των τζαμιών των οχημάτων.

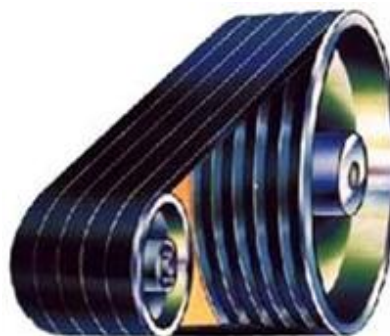
- ✓ Τα πολυμερή αιθυλενίου προπυλενίου βρίσκουν και καθημερινές πρακτικές εφαρμογές, με τη μαζική χρήση τους σε λάστιχα και σωλήνες κήπου, αλλά και σε άλλες οικιακές συσκευές. Η ποικιλία τους σε είδη και η οικονομικότητά τους τα καθιστά ιδανικά για αυτού του είδους τη χρήση.
- ✓ Σημαντική είναι η συνεισφορά του EPM στην κατασκευή προϊόντων μηχανολογικού εξοπλισμού, όπου χρησιμοποιούνται λόγω της εξαιρετικής τους θερμικής αντοχής και αντίστασης στη φθορά, με τις μηχανολογικές ζώνες και τους ιμάντες να είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες εφαρμογές.



Εικόνα 2.2: Διατομή μονωτικού ελαστικού EPM, για προστασία από τις καιρικές συνθήκες. Φαίνεται η σπογγώδης δομή του και τμήματα με πιο πυκνή φάση

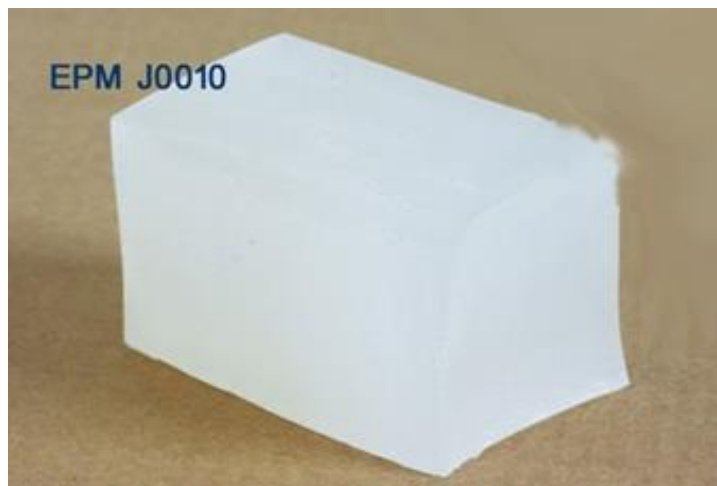


Εικόνα 2.3: Λάστιχα κήπου



Εικόνα 2.4: Ιμάντας

- ✓ Μια πολύ ενδιαφέρουσα χρήση των παραγώγων από τα EPM είναι αυτή ως πρόσθετων στην ανάμειξη μεσαίας, υψηλής και μέσης ποιότητας ελαίων, για κινητήρα εσωτερικής καύσης. Το προϊόν είναι λευκό, διαφανές και κολλοειδές, ενώ απαντάται στη στερεή κατάσταση σε κανονική θερμοκρασία. Χαρακτηρίζεται από καλή σταθερότητα στη διάτμηση, θερμική σταθερότητα στην οξείδωση και καλή συμβατότητα με όλα τα λειτουργικά πρόσθετα και ταπεινωτικά του σημείου ροής. Βοηθά στη βελτίωση των ιδιοτήτων του λαδιού σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ διαλύεται εύκολα στα έλαια.



Εικόνα 2.5: Πρόσθετα σε έλαια κινητήρων εσωτερικής κάυσης

Άλλες εφαρμογές αφορούν καλοριφέρ, ελαστικά με χρήση σε μηχανές και κινητήρες. Η χρήση του EPM είναι ακόμη πιο διαδεδομένη ως μονωτής για καλώδια υψηλής τάσης, δεδομένου ότι αναπτύσσει μονωτικά χαρακτηριστικά, καλύτερα από αυτά των παραδοσιακών καλωδίων, επιτρέποντας τη χρήση καλωδίων μικρότερου εμβαδού διατομής για την ίδια ικανότητα μεταφοράς φορτίου. Τα καλώδια αυτά είναι ευέλικτα και κατάλληλα για εφαρμογές, όπου απαιτείται η τακτική κίνηση αυτών, όπως στην εξορυκτική βιομηχανία.

2.2.2 Συμπεράσματα

Τα ελαστομερή αιθυλενίου-προπυλενίου είναι από τα πιο ευέλικτα, ταχύτατα αναπτυσσόμενα και ενδιαφέροντα συνθετικά πολυμερή. Αναμένεται η χρήση τους σε ολοένα και πιο απαιτητικές εφαρμογές της αυτοκινητοβιομηχανίας, των κατασκευών, και των προϊόντων. Οι τρέχουσες και αναδυόμενες προηγμένες τεχνολογίες πολυμερισμού και καταλυτών παρέχουν, επίσης, τη δυνατότητα σχεδιασμού πολυμερών EPM που θα μπορέσουν να καλύψουν τις απαιτήσεις σχετικά με την ποιότητα των προϊόντων, την ομοιομορφία και την απόδοση.

Βιβλιογραφία

- [4] <http://en.wikipedia.org/wiki/Elastomer>
- [5] AY Coran, *Chapter 7: Vulcanization*, The Science and Technology of Rubber, Elsevier Academic Press, 2005
- [6] http://en.wikipedia.org/wiki/EPDM_rubber
- [21] <http://web.mit.edu/org/m/materialculture/www/rubberprocessing.html>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ MONTE CARLO

3.1 Προσομοιώσεις πολυμερικών συστημάτων

Η κατανόηση και η πρόβλεψη των σχέσεων δομής-ιδιοτήτων των υλικών αποτελεί κεντρικό στόχο για την επιστήμη, δεδομένου ότι μια τέτοια διαδικασία αποτελεί βάση για ταχύ και οικονομικό σχεδιασμό υλικών με επιθυμητές ιδιότητες. Τα τελευταία χρόνια οι υπολογιστικές προσομοιώσεις που βασίζονται στην ανάπτυξη μοριακών μοντέλων έχουν αναδειχθεί σε ένα ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη συστημάτων μακρομορίων όσον αφορά τα δομικά, δυναμικά και τοπολογικά χαρακτηριστικά τους.

3.1.1 Μοντελοποίηση πολυμερικών μορίων - Απαιτήσεις

Η επιτυχής πραγματοποίηση τέτοιων μελετών είναι μια αρκετά μεγάλη πρόκληση λόγω του μεγάλου εύρους στις κλίμακες του χώρου και του χρόνου που χρειάζονται για την περιγραφή τόσο της δομής των μορίων, όσο και των κινήσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα σύστημα μακρομορίων. Το πρόβλημα γίνεται ακόμη δυσχερέστερο όταν το μοριακό βάρος των συστατικών υπερβαίνει το μοριακό βάρος μεταξύ διαπλοκών του συστήματος.

Χαρακτηριστική περίπτωση όπου συμβαίνει αυτό είναι τα πολυμερή υλικά. Οι ενδομοριακές τους αλληλεπιδράσεις παρουσιάζουν χαρακτηριστικά σε κλίμακα μήκους ενός χημικού δεσμού. Επιπλέον το χαρακτηριστικό μήκος Kuhn για ένα τυπικό τυχαία κουλουριασμένο συνθετικό πολυμερές αντιστοιχεί σε περίπου 10 Å, αλλά μπορεί να γίνει έως μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερο για

τα πιο άκαμπτα μόρια. Τέλος η γυροσκοπική ακτίνα (R_g) μιας τυχαίας αλυσίδας είναι της τάξεως των 100 Å για μόρια με τυπικό μοριακό βάρος [8].

Το εύρος της κλίμακας των χρόνων κίνησης στα μοριακά συστήματα πολυμερών είναι ακόμα μεγαλύτερο. Χαρακτηριστικό είναι ότι οι μοριακές δονήσεις έχουν περίοδο ταλάντωσης της τάξης 10^{-14} sec, ενώ η στρέψη ενός δεσμού από μια περιστροφική ισομερή κατάσταση σε μια άλλη μπορεί να υπερβαίνει τα 10^{-11} sec. Επιπρόσθετα αρκεί να αναφέρουμε την διαφορά που παρουσιάζει ο μέγιστος χρόνος χαλάρωσης ενός τήγματος, δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου μια αλυσίδα μέσα στο τήγμα να διαχυθεί κατά απόσταση παρόμοια με το μέγεθός της και έτσι να «ξεχάσει» την πρότερη διαμόρφωσή της, σε σχέση με ό,τι αναφέρθηκε. Χαρακτηριστικά, σε ένα τήγμα C_{800} πολυαιθυλενίου στους 450 K αυτός υπολογίζεται σε 3 μs [8].

3.1.2 Αλγόριθμος Metropolis Monte Carlo

Οι προσομοιώσεις μέσω μοριακής δυναμικής (MD) είναι ο πιο βολικός τρόπος να προσεγγιστεί το πρόβλημα της σύνδεσης μακροσκοπικών ιδιοτήτων – μοριακής σύστασης. Ακόμα όμως και σε υπερσύγχρονους υπολογιστές με παράλληλη επεξεργασία η παρακολούθηση της χρονικής εξέλιξης ενός πολυμερικού συστήματος σε ατομιστική λεπτομέρεια είναι αρκετά πολύπλοκη για κλίμακα μήκους μεγαλύτερη από 100 Å και χρόνου μερικών εκατοντάδων ns. Όσον αφορά την κλίμακα μήκους σε τέτοιου τύπου προσομοιώσεις, αυτή μπορεί να αυξηθεί αρκετά με το «σπάσιμο» του χώρου σε μικρότερα κομμάτια που τρέχουν παράλληλα σε περισσότερες από μία υπολογιστικές μονάδες. Παρ' όλα αυτά, για ρεαλιστικά συστήματα που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές και έχουν και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, η κλίμακα του χρόνου δημιουργεί ένα δυσεπίλυτο πρόβλημα για τη λύση του οποίου απαιτείται τελείως διαφορετική προσέγγιση.

Σημειώνεται ότι χωρίς τη συνδρομή αλγορίθμων MC ένα πολυμερικό μοριακό σύστημα είναι πολύ δύσκολο να εξισορροπήσει μέσω προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής όσο αυξάνεται ο αριθμός και η μάζα των αλυσίδων του δείγματος (συγκεκριμένα για αλκάνια το ανώτερο όριο είναι περίπου το C_{120}). Σε αυτήν την κατεύθυνση, στα πλαίσια της έρευνας στον κλάδο την προσομοίωσης πολυμερών, έχουν αναπτυχθεί και συνεχίζουν να αναπτύσσονται αλγόριθμοι που χρησιμοποιούν μεθόδους Monte Carlo (MC). Μέθόδους MC γενικά ονομάζουμε μια ευρεία κατηγορία υπολογιστικών αλγορίθμων που μέσω τεχνικών τυχαίας δειγματοληψίας προσεγγίζουν τη λύση πολύπλοκων μαθηματικών προβλημάτων. Παρ' όλα αυτά μέσω απλής δειγματοληψίας οι παραπάνω αλγόριθμοι δεν θα έβρισκαν πρακτική εφαρμογή και κατά συνέπεια το μεγάλο του πλεονέκτημα έγκειται στο ότι ενσωματώνουν τεχνικές στοχαστικής δειγματοληψίας, που εξασφαλίζουν ότι οι απεικονίσεις που εμφανίζονται συχνότερα είναι αυτές με τη μεγαλύτερη πιθανότητα εμφάνισης στην κατάσταση ισορροπίας του συστήματος, δηλαδή πρόκειται για δειγματοληψία κατά σημασία (biased sampling).

Στην περίπτωση της ανάπτυξης ενός πολυμερικού συστήματος αρχικά τοποθετούνται με τυχαίο τρόπο τα μόρια εντός ενός περιορισμένου χώρου (συνήθως σε ένα κυβικό κουτί) και στη συνέχεια εφαρμόζονται μέσω ενός αλγορίθμου MC αλλαγές ή κινήσεις που αναδιατάσσουν το σύστημα. Τα δεδομένα εισόδου του πειράματος αποτελούν η μοριακή γεωμετρία, το δυναμικό αλληλεπίδρασης και οι εξωτερικοί μακροσκοπικοί περιορισμοί (π.χ. πίεση, P , θερμοκρασία, T), ενώ τα δεδομένα εξόδου αποτελούν η μικροσκοπική μοριακή δομή και οι μακροσκοπικές ιδιότητες του δείγματος υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται στατιστική επεξεργασία ενός μεγάλου πλήθους ασυσχέτιστων μεταξύ τους απεικονίσεων του συστήματος, οι οποίες έχουν προκύψει από την αρχική τυχαία κατάσταση μέσω διαδοχικών κινήσεων, οι οποίες επιλέγονται όπως προαναφέρθηκε με διαδικασία επιλεγμένης δειγματοληψίας.

3.1.3 Αλυσίδα Markov

Οι συγκεκριμένες ακολουθίες απεικονίσεων θεωρούμε ότι αποτελούν μια ψευδοτροχιά του συστήματος το οποίο μελετάμε. Σύμφωνα με τη θεωρία των στοχαστικών ανελίξεων Markov η συγκεκριμένη αλυσίδα αποτελείται από διαδοχικές καταστάσεις, οι οποίες προκύπτουν η κάθε μία από την προηγούμενη χωρίς να έχει επίδραση οποιαδήποτε άλλη παλαιότερη κατάσταση του συστήματος. Επιπρόσθετα κάθε απεικόνιση δεν είναι τυχαία αλλά ανήκει σε ένα πεπερασμένο (αλλά συνήθως τεράστιο) σύνολο, το χώρο των καταστάσεων (state space).

Όσον αφορά τη μετάβαση από μια απεικόνιση στην επόμενη, αυτή γίνεται με τη διαδικασία της επιλεγμένης δειγματοληψίας ανάμεσα σε διάφορες τυχαίες κινήσεις. Η πιθανότητα αποδοχής μίας κίνησης από μια κατάσταση m σε μια κατάσταση n του συστήματος, P_{nm} , προκύπτει από τη σχέση [9]:

$$P_{nm} = a(m \rightarrow n)P_{acc}(m \rightarrow n) \quad m \neq n \quad (3.1)$$

όπου $a(m \rightarrow n)$ η πιθανότητα να επιχειρηθεί η κίνηση (attempt probability) και $P_{acc}(m \rightarrow n)$ η πιθανότητα αποδοχής της κίνησης (acceptance probability). Γενικά μια κίνηση $m \rightarrow n$ πραγματοποιείται αν η κατάσταση n είναι πιο πιθανή από την m , ενώ σε αντίθετη περίπτωση η κίνηση γίνεται κάποιες φορές αποδεκτή, ανάλογα με το λόγο των πιθανοτήτων της κατανομής ισορροπίας των δύο καταστάσεων.

3.1.4 Συνθήκες εργοδικότητας και ισορροπίας

Είναι σημαντικό να παρατηρήσουμε ότι ένας αλγόριθμος MC δεν συγκλίνει πάντα. Για να είναι δυνατή η σύγκληση θα πρέπει να ικανοποιείται η *συνθήκη εργοδικότητας* του συστήματος, δηλαδή ότι από την αρχική κατάσταση μέχρι την κατάσταση ισορροπίας το σύστημα είναι δυνατό να περάσει από όλες τις

συμβιβαστές με τους μακροσκοπικούς περιορισμούς ενδιάμεσες καταστάσεις. Για να είναι λοιπόν ένα σύστημα εργοδικό θα πρέπει ανάμεσα σε δύο τυχαίες καταστάσεις m , n να είναι δυνατή η μετάβαση από τη μία στην άλλη μέσα από ένα πεπερασμένο αριθμό κινήσεων [10].

Υπάρχει όμως ακόμα μία συνθήκη που θα πρέπει να ικανοποιείται για να έχουμε έναν αποτελεσματικό αλγόριθμο, η *συνθήκη ισορροπίας*. Σύμφωνα με αυτή τη συνθήκη το σύστημα που μελετάμε μετά από ένα ικανό αριθμό κινήσεων καταλήγει σε ισορροπία. Από εκεί και πέρα οι πιθανότητες μετάβασης από μια τυχαία κατάσταση σε μια άλλη εξισώνονται και έχουν ακριβώς την ίδια πιθανότητα αποδοχής, ανεξάρτητα από τη φορά με την οποία πραγματοποιούνται.

Θα μπορούσε κάποιος να υποστηρίξει ότι για μερικές ιδιότητες (για παράδειγμα τη διαπερατότητα από μικρά μόρια) δεν απαιτείται πραγματική εξισορρόπηση σε όλες τις κλίμακες μήκους. Αυτό δεν ισχύει διότι η εξισορρόπηση του συνολικού συστήματος μπορεί να επηρεάσει τοπικά τη διαμόρφωση, έστω και με ανεπαίσθητο τρόπο. Ακόμη, για κάποιες σημαντικές ιδιότητες όπως το ιξώδες και η αυτοδιάχυση των αλυσίδων του πολυμερούς στο εσωτερικό του συστήματος απαιτείται καθολική εξισορρόπηση για να μπορεί να γίνει ασφαλής πρόβλεψη των ιδιοτήτων του υλικού.

3.2 Μοριακό μοντέλο

Το μοριακό μοντέλο που χρησιμοποιήσαμε για την προσομοίωση του συστήματος υιοθετεί την αναπαράσταση ενοποιημένων ατόμων (united atom model), σύμφωνα με την οποία κάθε άνθρακας μαζί με τα υδρογόνα του αποτελεί ένα ενιαίο ανεξάρτητο σφαιρικό κέντρο αλληλεπίδρασης. Η συγκεκριμένη παραδοχή μειώνει αρκετά τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος, διότι πλέον δεν προσομοιώνονται κινήσεις που αφορούν μόνο τα άτομα του υδρογόνου ή του άνθρακα, αλλά κατά κάποιο τρόπο τις ενοποιεί σε

ένα κέντρο αλληλεπίδρασης που πλέον θα αναφέρεται ως άτομο ή μονομερές. Παρ' όλα αυτά το μοντέλο μας δεν καθίσταται σημαντικά αδροποιημένο, παραμένει δηλαδή ατομιστικό, διότι οι αλληλεπιδράσεις που μελετώνται δεν αφορούν ολόκληρα τμήματα των αλυσίδων, αλλά τα σκελετικά άτομα άνθρακα.

3.2.1 Διατομικές αλληλεπιδράσεις

Για την κατασκευή του συστήματος που θα μελετήσουμε οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων μεταξύ τους προκύπτουν από το μοντέλο TraPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria) [9]. Οι αλληλεπιδράσεις ατόμων που είτε ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες, είτε απέχουν περισσότερο από τρεις δεσμούς στην ίδια αλυσίδα, περιγράφονται από το δυναμικό Lennard-Jones,

$$U_{LJ(r)} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.2)$$

όπου r είναι η απόσταση του κέντρου των ατόμων, σ η διάμετρος κρούσης και ε το βάθος του πηγαδιού. Σημειώνεται ότι οι παράμετροι ε και σ δεν είναι ίδιες για όλα τα μονομερή, καθώς κάποιες αντιστοιχούν σε μεθυλένια και κάποιες άλλες σε μεθύλια, παρ' όλα αυτά για λόγους απλοποίησης του προβλήματος γίνεται η παραδοχή ότι δεν γίνεται διάκριση για το δυναμικό αλληλεπίδρασης ανάλογα με το είδος του ατόμου. Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων δεν επηρεάζεται σημαντικά διότι, εκτός του ότι το επιπλέον άτομο υδρογόνου έχει αμελητέα συνεισφορά, η πλειοψηφία των αλληλεπιδράσεων αφορά αποκλειστικά μεθυλένια.

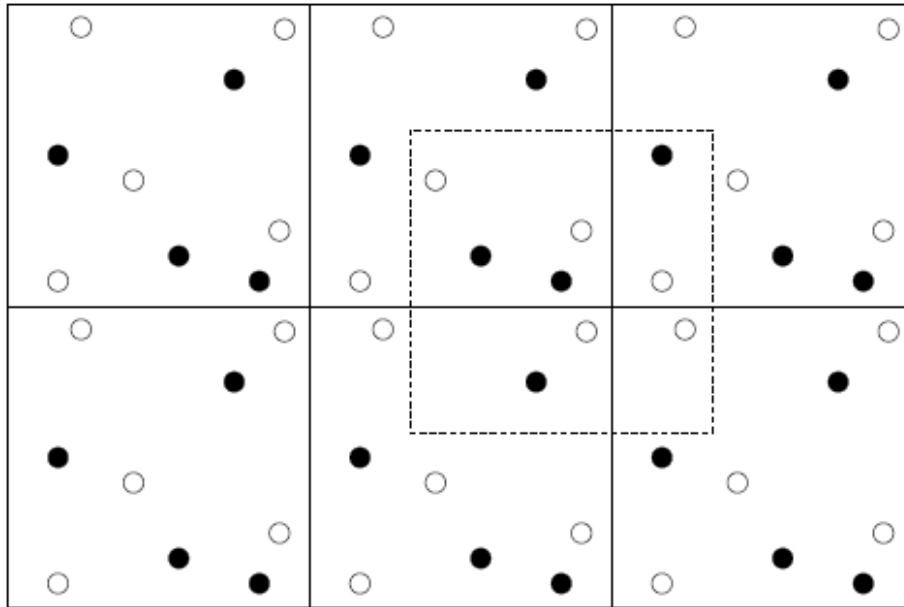
Για τον υπολογισμό του μήκους των δεσμών (l) γίνεται η παραδοχή ότι δύο άτομα παρουσιάζουν μεταξύ τους σταθερή απόσταση l_0 . Αντίθετα, σε ό,τι αφορά τη γωνία (θ) μεταξύ δύο διαδοχικών δεσμών, θεωρούμε ότι αυτή ταλαντώνεται γύρω από μια τιμή ισορροπίας θ_0 και υπόκειται στο δυναμικό κάμψης (bending potential) των Van der Ploeg και Berendsen [9]. Τέλος, οι

δίεδρες γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των επιπέδων που ορίζουν τρία διαδοχικά άτομα C περιγράφονται από το δυναμικό στρέψης όπως το περιγράφει το μοντέλο TraPPE [9].

3.2.2 Περιοδικές συνοριακές συνθήκες

Στις μοριακές προσομοιώσεις ο αριθμός των δομικών μονάδων του συστήματος είναι πάντα πεπερασμένος. Στην περίπτωση που γίνεται μελέτη ενός πολύ μικρού σε μέγεθος συστήματος, το οποίο περιορίζεται επίσης από ελεύθερες επιφάνειες, π.χ. ενός ελεύθερου νανοκρυστάλλου, το σύστημα θα ήταν δυνατόν να προσομοιωθεί χωρίς περαιτέρω παραδοχές. Πολύ συχνά, όμως, μας ενδιαφέρουν οι ιδιότητες ενός μικρού στοιχείου όγκου κάποιου υλικού, το οποίο περιέχει ένα τεράστιο αριθμό δομικών μονάδων, της τάξης του αριθμού του Avogadro. Για τη μελέτη αυτών των ιδιοτήτων, μέσω προσομοιώσεων ενός προτύπου συστήματος με κατά πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερο αριθμό δομικών μονάδων, πρέπει το κατ' ανάγκη πεπερασμένο σύστημα να είναι εμβαπτισμένο σε ένα άπειρο 'μέσο', και να είναι επίσης ελεύθερο επιφανειών. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω των Περιοδικών Συνοριακών Συνθηκών (ΠΣΣ), που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1.

Ως χώρος προσομοίωσης ορίζεται ένα δεδομένο συμμετρικό σχήμα. Στις τρεις διαστάσεις είναι συνήθως ένας κύβος του οποίου οι έδρες αποτελούν κατά κάποιο τρόπο οιονεί επιφάνειες. Στη συνέχεια, ενώνοντας προς όλες τις κατευθύνσεις το κουτί προσομοίωσης με τον εαυτό του, δημιουργείται ένα σύστημα από το οποίο μπορούν να εξαχθούν δεδομένα για τις μακροσκοπικές ιδιότητες που μελετώνται. Η συγκεκριμένη μέθοδος γίνεται μέσω της παραδοχής ότι η απεικόνιση ενός συστήματος με περιοδικές συνοριακές συνθήκες μπορεί να αποδώσει τη συνολική εικόνα που θα παρουσίαζε ένα στοιχείο όγκου του πραγματικού συστήματος με παρόμοιο (μικρό) μέγεθος.



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση περιοδικών οριακών συνθηκών σε δύο διαστάσεις

Παρατηρείται ότι σε ένα τέτοιο σύστημα όταν ένας πολυμερικός κλάδος εξέρχεται για παράδειγμα από το πάνω μέρος του κουτιού προσομοίωσης θα πρέπει να συνεχίζει στο κάτω μέρος, κ.ο.κ. Κατά συνέπεια, κάθε μόριο δεν αλληλεπιδρά μόνο με μόρια εντός του ίδιου κουτιού, αλλά με όλα τα μόρια τα οποία βρίσκονται εντός της ακτίνας αλληλεπίδρασης του, ανεξάρτητα της θέσης τους σε άλλο παράλληλο σύστημα.

Τέλος, παρά το ότι μέσω των ΠΣΣ είναι δυνατή η μελέτη ιδιοτήτων όγκου μέσω προσομοιώσεων συστημάτων με σχετικά μικρό αριθμό δομικών μονάδων, δεν είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων για φαινόμενα που εκτυλίσσονται σε κλίμακες μήκους μεγαλύτερες της ακμής του ‘κυβικού κουτιού’ προσομοίωσης. Για παράδειγμα, το μέγεθος του κουτιού προσομοίωσης είναι πιθανό να καθιστά ένα σύστημα μη εργοδικό λόγω του ότι δεν μπορεί να υποστηρίξει διακυμάνσεις που εμπλέκουν δονήσεις με μήκος κύματος μεγαλύτερο από το μήκος της ακμής του. Στις περισσότερες περιπτώσεις, όμως, οι διακυμάνσεις σε αυτό το επίπεδο δεν επηρεάζουν τις ιδιότητες υπό μελέτη, και άρα το σφάλμα λόγω παράλειψής τους είναι μικρό.

Αυτό είναι δυνατόν να αποδειχθεί επαναλαμβάνοντας αρκετές φορές την ανάλυση των αποτελεσμάτων με διαφορετικές διαστάσεις για το σύστημα [10].

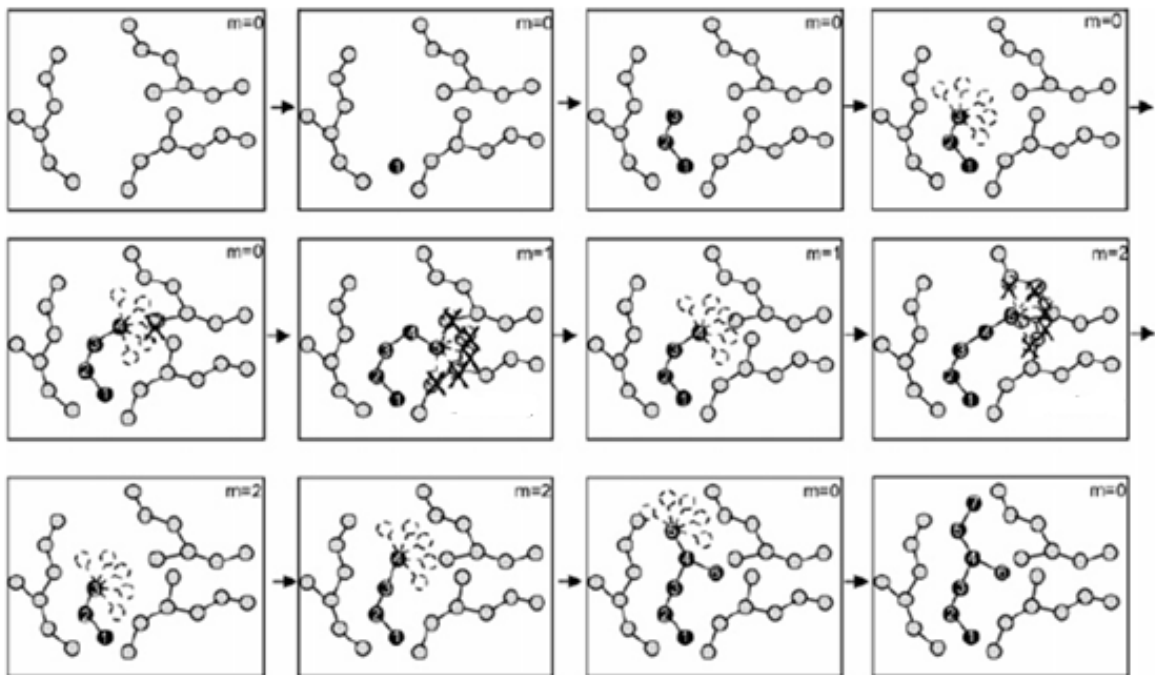
3.3 Αλγόριθμος προσομοίωσης

Πριν εφαρμοστεί ο αλγόριθμος MC που θα χρησιμοποιηθεί για την εξισορρόπηση του μοριακού συστήματος, είναι πρώτα απ' όλα απαραίτητο να δημιουργηθεί το αρχικό δείγμα το οποίο θα λειτουργήσει ως σημείο έναρξης της διαδικασίας MC.

Το αρχικό μας σύστημα αναπτύσσεται από έναν αλγόριθμο που για δεδομένη πυκνότητα ακολουθεί σε ένα χώρο ορισμένων διαστάσεων μια τυχαία διαδρομή δοκιμής και σφάλματος. Πολύ σημαντικό για την ορθή ανάπτυξη των πολυμερικών αλυσίδων είναι το να προκαθοριστούν οι κατανομές για τις γωνίες δεσμών και τις γωνίες στρέψης ανάμεσα στα άτομα που τοποθετούνται στο κουτί.

Αναλυτικά, με την έναρξη της προσομοίωσης εισάγεται το πρώτο μονομερές (ενοποιημένο άτομο) στο κουτί. Στη συνέχεια τοποθετούνται το δεύτερο και το τρίτο μονομερές χρησιμοποιώντας τυχαίες γωνίες στρέψης, και λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς που υπαγορεύονται από το σταθερό μήκος του δεσμού και το δυναμικό κάμψης μεταξύ μια συστοιχίας τριών αλληλοσυνδεδεμένων μονομερών. Στην περίπτωση που εντοπιστεί επικάλυψη με άλλο μόριο που έχει ήδη δημιουργηθεί, τα τρία μονομερή αφαιρούνται και επανατοποθετούνται με ένα διαφορετικό τυχαίο τρόπο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι μια λύση να γίνει αποδεκτή. Εφόσον τα πρώτα άτομα μιας αλυσίδας έχουν οριστεί ο αλγόριθμος αρχίζει και τοποθετεί μονομερή και χτίζει το υπόλοιπο μόριο με βάση το μοριακό βάρος που έχει καθοριστεί από την αρχή της προσομοίωσης. Για τη δημιουργία του επόμενου δεσμού δημιουργούνται k τυχαία δοκιμαστικά άτομα σε διαφορετικές κατευθύνσεις (στη συγκεκριμένη εργασία $k=8$) και, αφού ελεγχθούν με βάση τα κριτήρια

που χρησιμοποιήθηκαν και πριν, επιλέγεται τυχαία ένα ανάμεσα στις δυνατές επιλογές. Αν καμία από τις 8 πιθανές επιλογές δεν είναι δυνατή τότε ακυρώνεται και η προηγούμενη, ο αλγόριθμος πηγαίνει ένα βήμα πίσω, και επιλέγεται μια καινούργια τυχαία διεύθυνση για να συνεχιστεί η αλυσίδα. Όσον αφορά τους κλάδους των μονομερών (εφόσον υπάρχουν), αυτοί χτίζονται ταυτόχρονα με τα μονομερή στα οποία απαντούν. Η παραπάνω διαδικασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση της γένεσης και του χτισίματος των πολυμερικών αλυσίδων

3.3.1 Εφαρμογή του αλγορίθμου

Η παρούσα μελέτη αφορά την ανάπτυξη μοριακών μοντέλων EPM (συμπολυμερών αιθυλενίου-προπυλενίου) με τη μέθοδο MC. Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί συνδυασμό μια σειράς κινήσεων, που παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω, στο εξής ποσοστό: ερπυσμός (5%), διαμόρφωση κλάδων (3%), διαμόρφωση άκρου (12%), συντονισμένη περιστροφή (15%), γεφύρωση μέσω άκρου (50%), αναστροφή μονομερούς (5%), μετακίνηση θέσης κλάδου (10%).

Χρησιμοποιήθηκε το ημιμέγα κανονικό στατιστικό σύνολο ($NnPT\mu^*$) για τη διατήρηση σταθερών αριθμού αλυσίδων (N), μονομερών (n), θερμοκρασίας (T) και προφίλ σχετικών χημικών δυναμικών (μ^*). Η μικροδομή του τελικού συστήματος ελέγχθηκε μέσα από τον ορισμό ορίων στις τιμές των κλάδων ανά αλυσίδα $[B(1 - \Delta_B), B(1 + \Delta_B)]$ και ατόμων άνθρακα μεταξύ διαδοχικών κλάδων $[S(1 - \Delta_S), S(1 + \Delta_S)]$, όπου B και S είναι η μέση επιθυμητή τιμή για τα δύο αντίστοιχα μεγέθη και Δ_B, Δ_S τα εύρη τους.

Με βάση και όσα αναλύθηκαν παραπάνω για το πώς παράγεται από μια προηγούμενη κατάσταση η επόμενη σε μια αλυσίδα Markov, για κάθε κίνηση που ενσωματώνεται στον αλγόριθμο MC πρέπει να υπολογιστεί και μία πιθανότητα P_{acc} αποδοχής της. Αυτή προκύπτει είτε ίση με τη μονάδα για την περίπτωση που η νέα κατάσταση είναι πιο πιθανή από την προηγούμενη, είτε σε κάθε άλλη περίπτωση από τη σχέση 2.3 [7].

$$acc(m \rightarrow n) = \frac{\alpha(n \rightarrow m)}{\alpha(m \rightarrow n)} e^{-\beta(U_{(n)}^{tot} - U_{(m)}^{tot})} \quad (2.3)$$

Όπου

β : αντίστροφη θερμική ενέργεια ($1/k_B T$)

$U_{(m)}^{tot}$: δυναμική ενέργεια της αρχικής κατάστασης

$U_{(n)}^{tot}$: δυναμική ενέργεια της τελικής κατάστασης

Οι πιθανότητες εγχειρήματος μετάβασης από μια κατάσταση σε μία άλλη έχουν εισαχθεί στην παράγραφο 3.1.3

3.4 Παρουσίαση κινήσεων αλγορίθμου

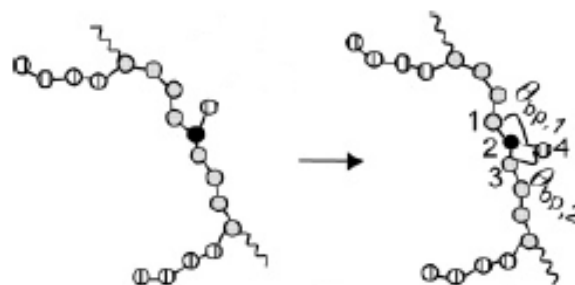
Στη συνέχεια παρατίθενται περιγραφές για τις κινήσεις που χρησιμοποιούνται από τον αλγόριθμο, χωρίς ανάπτυξη αναλυτικών εξισώσεων για τον υπολογισμό των επιμέρους ενεργειών για τον υπολογισμό του P_{acc} . Οι αναλυτικές εκφράσεις μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία [7][11][12]):

3.4.1 Ερπυσμός

Για αυτή την κίνηση επιλέγεται η άκρη μια τυχαίας αλυσίδας και μεταφέρεται στο άλλο άκρο της επιβάλλοντας μια τυχαία γωνία στρέψης δεσμού. Για να διατηρηθεί σταθερός ο αριθμός των κλάδων που εμφανίζει το μόριο ελέγχεται αν ο αριθμός των ατόμων που παρεμβάλλονται ανάμεσα στην άκρη της και την κοντινότερη αλυσίδα βρίσκεται εντός των ορίων $S(1 - \Delta_S)$ και $S(1 + \Delta_S)$. Αν η παραπάνω συνθήκη δεν ισχύει τότε η κίνηση απορρίπτεται.

3.4.2 Μεροληψία απεικονίσεων κλάδων (br-CBMC)

Μέσω της συγκεκριμένης κίνησης επιτυγχάνεται η εξισορρόπηση των κλάδων των πολυμερικών αλυσίδων. Στην περίπτωση που υπάρχει κλάδος της αλυσίδας στο δρόμο που επεξεργάζεται ο αλγόριθμος, αυτός αναδομείται με την ίδια μέθοδο που οικοδομείται και ο σκελετός του μορίου. Μια σχηματική παρουσίαση της συγκεκριμένης κίνησης παρουσιάζεται στο σχήμα 3.4. Για το EPM οι κλάδοι είναι όλοι μεθύλια.

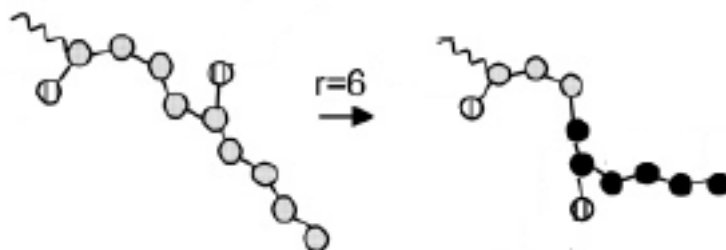


Σχήμα 3.3: Κίνηση br-CBMC

3.4.3 Μεροληψία απεικονίσεων άκρων (E-CBMC)

Η συγκεκριμένη κίνηση αναδομεί ένα ολόκληρο κομμάτι της πολυμερικής αλυσίδας με διαφορετικό προσανατολισμό, από ένα άκρο μέχρι ένα τυχαίο αριθμό r μονομερών. Στην περίπτωση που υπάρχει κλάδος της αλυσίδας στο δρόμο που επεξεργάζεται ο αλγόριθμος, αυτός αναδομείται με την ίδια μέθοδο

που οικοδομείται και η ραχοκοκκαλιά του μορίου. Μια σχηματική παρουσίαση της συγκεκριμένης κίνησης παρουσιάζεται στο σχήμα 3.4.



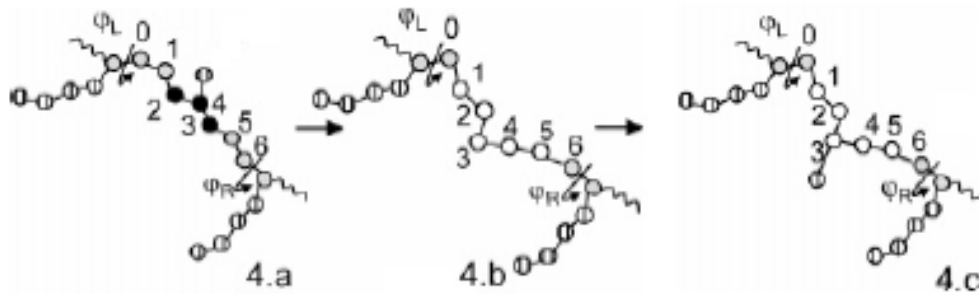
Σχήμα 3.4: Κίνηση E-CBMC

3.4.4 Κίνηση συντονισμένης περιστροφής (SCB-CONROT)

Για την πραγματοποίηση της εν λόγω κίνησης αναδομείται μια εσωτερική αλληλουχία μονομερών της πολυμερικής αλυσίδας λύνοντας το πρόβλημα της αναγεφύρωσης του μορίου είτε αλγεβρικά είτε αναλυτικά. Παρ' όλα αυτά για μακρομόρια που φέρουν κλάδους (π.χ. EPM) είναι απαραίτητη η επανατοποθέτησή τους σε διαφορετικές θέσεις για να μπορεί να διατηρείται η αρχιτεκτονική της αλυσίδας.

- a) Επιλέγεται τυχαία ένα μονομερές και με βάση αυτό ορίζεται το διάστημα της αλυσίδας που θα αφαιρεθεί.
- b) Ακολουθεί περιστροφή των δίεδρων γωνιών φ_R και φ_L και κατά συνέπεια η μετακίνηση των ατόμων 1 και 5 από τις αρχικές τους θέσεις. Ως αποτέλεσμα της συγκεκριμένης κίνησης οι δεσμοί 1-2 και 4-5 σπάνε και η αναγεφύρωση του μορίου πραγματοποιείται μέσα από μια αναλυτική μέθοδο επίλυσης.
- c) Σε περίπτωση που στο τμήμα που αναδομήθηκε υπήρχαν κλάδοι, αυτοί επανατοποθετούνται σύμφωνα με την κίνηση br-CBMC.

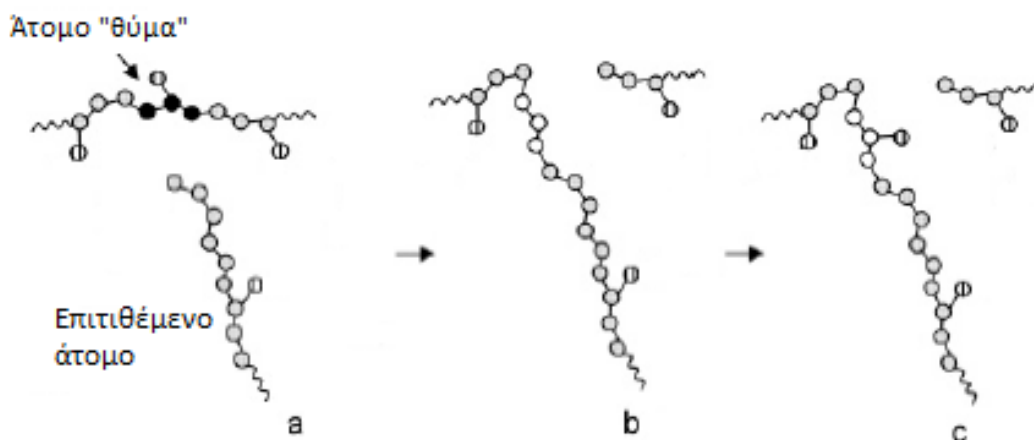
d) Τέλος η κίνηση γίνεται δεκτή ή απορρίπτεται με βάση τα κριτήρια αποδοχής.



Σχήμα 3.5: Κίνηση συντονισμένης περιστροφής

3.4.5 Γεφύρωση άκρων αλυσίδων (SCB-EB)

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6 η συγκεκριμένη κίνηση γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά ένα άτομο που βρίσκεται στο άκρο μιας αλυσίδας επιτίθεται σε ένα άλλο που ανήκει στο σκελετό του ίδιου ή άλλου μορίου, με την προϋπόθεση να μή συνδέεται με κάποιο κλάδο. Όταν ολοκληρωθεί η αλλαγή της διάταξης του μορίου το επιτιθέμενο άτομο γίνεται κομμάτι του σκελετού, χωρίς να συνδέεται με κάποιο κλάδο, και με αυτό τον τρόπο καθίσταται η κίνηση αντιστρεπτή. Η γεφύρωση μέσω άκρου είναι η μόνη κίνηση που χρησιμοποιείται για την εξισορρόπηση του συστήματος η οποία αλλάζει το αριθμό των κλάδων σε μία αλυσίδα.

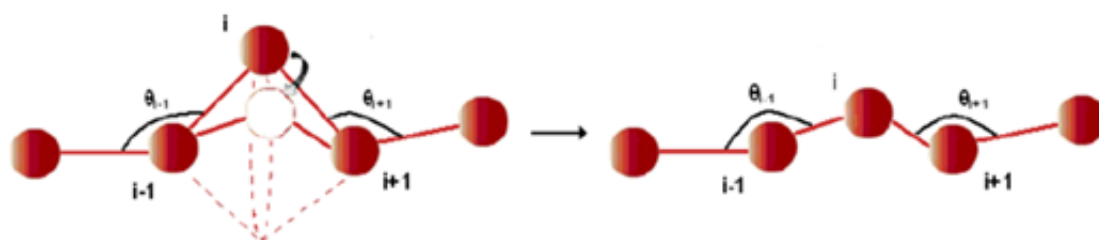


Σχήμα 3.6: Κίνηση γεφύρωσης άκρων αλυσίδας

3.4.6 Περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας

Η εν λόγω κίνηση πραγματοποιείται με την επιλογή ενός τυχαίου μονομερούς (i) μιας αλυσίδας και την τυχαία περιστροφή του πάνω στο άξονα που σχηματίζεται από τα μονομερή ($i+1$), ($i-1$). Εφαρμόζεται ένα ανώτατο όριο στο πόσο μεγάλη μπορεί να είναι αυτή η περιστροφή, της τάξης του $\Delta\phi=10^\circ$.

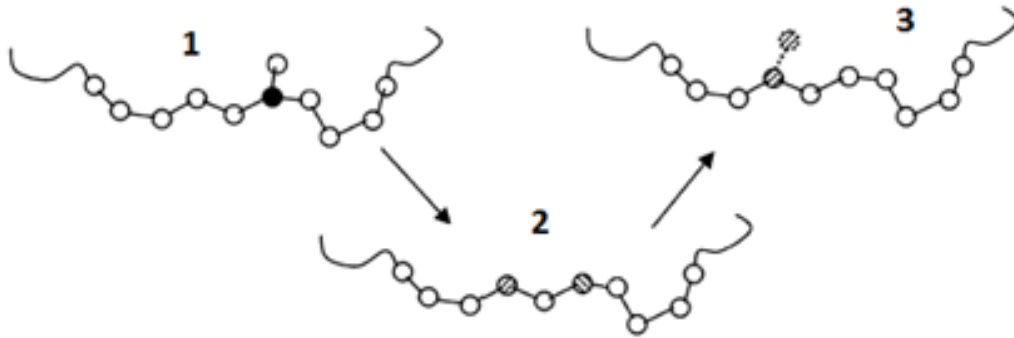
Αφού ολοκληρωθεί η κίνηση γίνεται έλεγχος επικάλυψης και αν έχει αρνητικό αποτέλεσμα ακολουθεί η αποδοχή ή όχι με βάση τη νέα κατάσταση [11].



Σχήμα 3.7: Περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας

3.4.7 Μετακίνηση κλάδου (Branch point move ή Branch Point Slithering - BPS)

Η μετακίνηση ενός κλάδου βασίζεται στη ιδέα ότι αυτός μπορεί να ολισθήσει πάνω στη ραχοκοκκαλιά του μορίου στο οποίο ανήκει. Ο κύριος περιορισμός για αυτήν την ολίσθηση είναι η διατήρηση της κατανομής μάζας των κλάδων του συστήματος, διότι κατά τα άλλα επιτυγχάνεται χαλάρωση με τη παράλληλη βοηθητική χρήση άλλων κινήσεων (πχ περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας, CONROT) [12]. Αφού επιλεγθεί το σημείο που θα γίνει η μεταφορά το μονομερές του κλάδου τοποθετείται από την αρχή με ένα νέο προσανατολισμό, σύμφωνα με την κίνηση br-CBMC.



Σχήμα 3.8: Μετακίνηση κλάδου

3.5 Συμπεράσματα

Οι παραπάνω κινήσεις, αθροιστικά, αποτελούν τον αλγόριθμο που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα μελέτη για την εξισορρόπηση των δειγμάτων EPM που κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο του τυχαίου περιπάτου. Σε αντίθεση με τη μέθοδο MD πλέον είναι δυνατό να αναπτυχθούν υπολογιστικά μοριακά μοντέλα πολυμερικών αλυσίδων ώστε να μελετηθεί η σύνδεση μακροσκοπικών ιδιοτήτων και μοριακής δομής.

Σημαντικό ρόλο στην επιτάχυνση της διαδικασίας έχουν οι κινήσεις αναγεφύρωσης, (Σχήμα 3.6) καθώς παρά τη δυσκολία τους να δημιουργήσουν αποδεκτές αναδιατάξεις, όταν αυτό συμβαίνει αλλάζει πάρα πολύ η τοπολογία του συστήματος με αποτέλεσμα να γίνονται μεγαλύτερα βήματα προς την εξισορρόπηση του.

Τέλος, όσον αφορά τους κλάδους μιας αλυσίδας, αυτοί κατέχουν σημαντικό ρόλο στην γρήγορη ή όχι εξισορρόπηση του μοντέλου. Αυτό συμβαίνει διότι η παρουσία τους αλλάζει την κατανομή trans/gauche ατομικών δεσμών εις βάρος της trans διαμόρφωσης, με αποτέλεσμα οι αλυσίδες να αναδιπλώνονται σε μικρότερο χώρο με την αύξηση του αριθμού μονομερών προπυλενίου που ανήκουν σε αυτήν. Ως αποτέλεσμα, η πιθανότητα αποδοχής κινήσεων γεφύρωσης γίνεται πιο δύσκολη λόγω της δυσκολίας προσέγγισης και

διείσδυσης της εν λόγω αλυσίδας από γειτονικές της. Κατά συνέπεια η αύξηση μονομερών προπυλενίου δρα ανασταλτικά στην εξισορρόπηση συστημάτων EPM μέσω προσομοιώσεων Monte Carlo.

Βιβλιογραφία

- [7] J Ramos, LD Peristeras, DN Theodorou, *Monte Carlo Simulation of Short Chain Branched Polyolefins in the Molten State*, *Macromolecules* 40, pp. 9640-9650 (2007)
- [8] DN Theodorou, *Understanding and predicting structure–property relations in polymeric materials through molecular simulations*, *Molecular Physics* 102, pp. 147-166 (2004)
- [9] Α Μόρφης, *Υπολογιστικά αποτελεσματικές μοριακές προσομοιώσεις πολυμερικών τηγμάτων*, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο (2012)
- [10] C Tzoumanekas, *Monte Carlo Simulations of Silicon-Germanium Alloys*, Phd Thesis, University of Crete Heraklion, Department of Physics, 2003
- [11] VG Mavrantzas, DN Theodorou, *Atomistic Simulation of Polymer Melt Elasticity: Calculation of the Free Energy of an Oriented Polymer Melt*, *Macromolecules* 31, pp. 6310-6332 (1998)
- [12] LD Peristeras, IG Economou, DN Theodorou, *Structure and Volumetric Properties of Linear and Triarm Star Polyethylenes from Atomistic Monte Carlo Simulation Using New Internal Rearrangement Moves*, *Macromolecules* 38 (2005)
- [19] NC Karayiannis, VG Mavrantzas, DN Theodorou, *A Novel Monte Carlo Scheme for the Rapid Equilibration of Atomistic Model Polymer Systems of Precisely Defined Molecular Architecture*, *Physical Review Letters* 88 (2002)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ

4.1 Δείγματα και αποτελέσματα προσομοίωσης Monte Carlo

Με βάση τη διαδικασία που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για δείγματα ατακτικού συμπολυμερούς αιθυλενίου-προυπυλενίου (atactic EPM).

4.1.1 Τελικά δείγματα

Τα αρχικά EPM δείγματα έχουν περιεκτικότητα σε μονομερές προπυλενίου 10% και 30%. Πέρα από αυτά αναλύσαμε και ένα δείγμα καθαρού πολυαιθυλενίου (PE) για σύγκριση. Παρακάτω δίνονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά των τελικών δειγμάτων μετά το πέρας της προσομοίωσης:

Πίνακας 4.1: Τελικά δείγματα			
	PE	EPM10	EPM30
N	1000	1000	1000
NBr	0	50	143
Sp	-	19	6
a%	0	10	28,6
Density (gr/cm³)	0,773	0,775	0,780
M_w (gr/mol)	14000	14750	16145
PI	1,083	1,083	1,083

Όπου,

N : Μέσος βαθμός πολυμερισμού του σκελετου κάθε αλυσίδας σε αριθμό ενοποιημένων ατόμων του μοντέλλου μας

N_{Br} : Μέσος αριθμός κλάδων μεθυλίου ανά μόριο

S_p : Μέσος αριθμός μονομερών που παρεμβάλλονται ανά κλάδο

$a\%$: Περιεκτικότητα σε μονομερές προπυλενίου

Density : Πυκνότητα δείγματος

M_w : Μέσο μοριακό βάρος αλυσίδων

PI : Διασπορά μάζας πολυμερούς

4.1.2 Αποτελέσματα για το χαρακτηριστικό λόγο C_∞

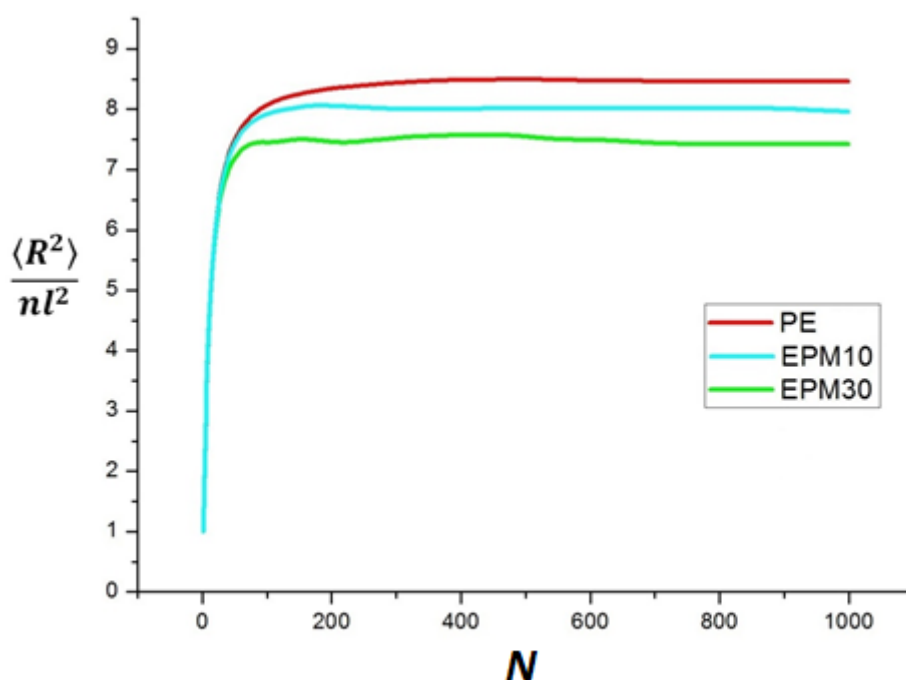
Ο αλγόριθμος μεταβλητής συνδετικότητας MC χρησιμοποιήθηκε στα δείγματα σε κύκλους εφαρμογής πεπερασμένων κινήσεων μέχρι να εξισορροπήσουν. Σημειώνεται ότι έγινε η παραδοχή ότι τα δείγματα εξισορροπούν όταν παρατηρείται για μεγάλο βαθμό πολυμερισμού N σταθερή τιμή του C_∞ και με την προϋπόθεση ότι η τιμή αυτή είναι αντίστοιχη με της βιβλιογραφίας και των πειραματικών αποτελεσμάτων που υπάρχουν καταγεγραμμένα.

Τα εξισορροπημένα δείγματα θα πρέπει να εμφανίζουν πτωτική τάση στην τιμή του χαρακτηριστικού λόγου λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης μονομερούς προπυλενίου στη ραχοκοκκαλιά των μακρομορίων, καθώς επίσης αυτή να βρίσκεται ανάμεσα στην τιμή που παρουσιάζει το πολυαιθυλένιο ($\cong 8,5$) και το πολυπροπυλένιο ($\cong 6,5$). Εύκολα επαληθεύεται η παραπάνω συνθήκη αν παρατεθούν συγκριτικά τα αποτελέσματα:

Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τα τρία δείγματα που μελετήθηκαν. Είναι φανερό ότι και τα τρία δείγματα έχουν εξισορροπήσει, καθώς για μεγάλα N παρουσιάζουν σχετικά σταθερή τιμή, η οποία αντιστοιχεί στην τιμή του χαρακτηριστικού λόγου C_∞ και παρουσιάζεται στον πίνακα 4.2 μαζί με μια προσέγγιση για τον αριθμό ατόμων N_∞ που είναι

αρκετός για να σταθεροποιηθεί η τιμή C_n στην τιμή του χαρακτηριστικού λόγου.

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικός λόγος C_∞			
	PE	EPM10	EPM30
C_∞	8,46	8,01	7,42
N_∞	200	130	75



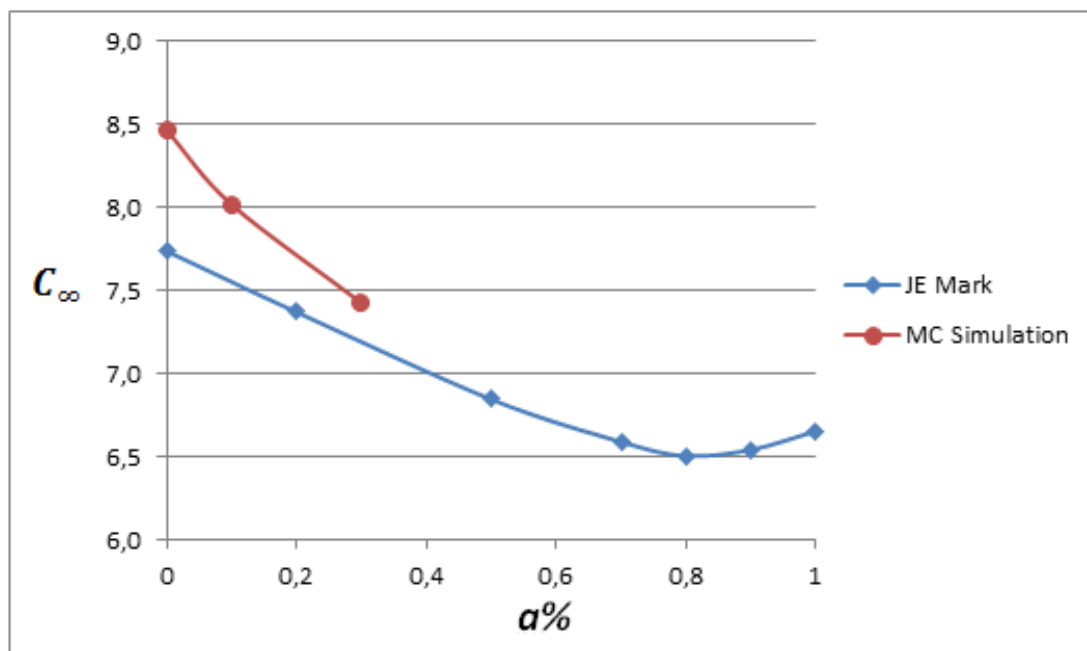
Σχήμα 4.1: Δυσκαμψία εξισορροπημένων δειγμάτων

Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε προπυλένιο, η τιμή του C_n παρουσιάζει τάση να σταθεροποιείται για όλο και μικρότερο αριθμό σκελετικών ατόμων. Αυτό συμβαίνει διότι οι κλάδοι μεθυλίου κάνουν τα EPM πιο εύκαμπτα και κατά συνέπεια αρκούν όλο και λιγότερα άτομα για τη σταθεροποίηση στην τιμή του χαρακτηριστικού λόγου.

Η πρώτη υπολογιστική προσέγγιση του χαρακτηριστικού λόγου ενός πολυμερούς έγινε με την θεωρία περιστροφικών ισομερών καταστάσεων (rotational isomeric state theory). Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί μια

στατιστική προσέγγιση του προβλήματος και βασίζεται στην απόδοση πιθανοτήτων για κάθε ζεύγος γωνιών στρέψης διαδοχικών δεσμών στη ραχοκοκκαλιά της αλυσίδας.

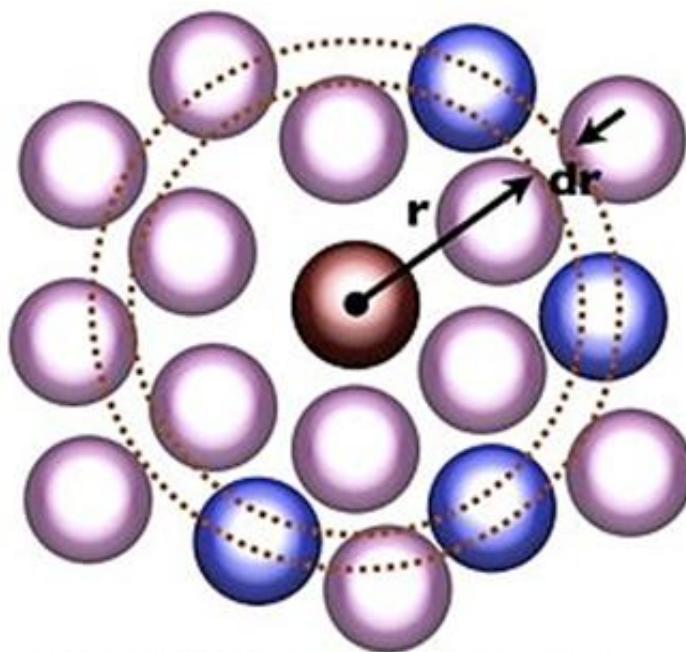
Παρακάτω παρατίθενται συγκριτικά τα αποτελέσματα για το χαρακτηριστικό λόγο Flory από την υπολογιστική προσομοίωση MC και οι αντίστοιχες προβλέψεις του μοντέλου, στην εφαρμογή του για EPM από τον J.E. Mark [13]. Από το διάγραμμα είναι φανερό ότι και οι δύο σειρές αποτελεσμάτων παρουσιάζουν παρόμοια τάση μείωσης του C_{∞} με την θεωρία περιστρεφόμενων ισομερών καταστάσεων να αποδίδει χαμηλότερες τιμές, που είναι δικαιολογημένο καθώς το μοντέλο αυτό συνήθως αστοχεί προς την απόδοση τιμών που αντιστοιχούν σε πιο δύσκαμπτα μόρια.



Σχήμα 4.2: Σύγκριση της θεωρίας περιστρεφόμενων ισομερών καταστάσεων με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης

4.1.4 Συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF)

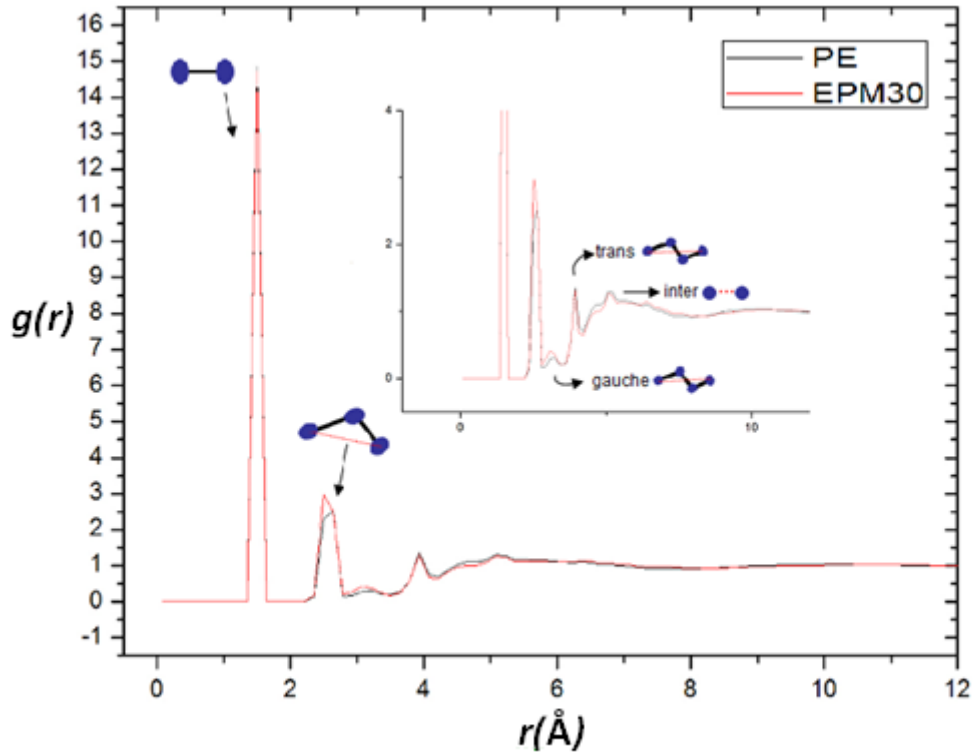
Στη στατιστική μηχανική η συνάρτηση ακτινικής κατανομής $g(r)$ σε ένα σύστημα σωματιδίων, στην προκειμένη περίπτωση των ενοποιημένων «ατόμων» του μοντέλου μας, περιγράφει την μεταβολή της σωματιδιακής πυκνότητας συναρτήσει της απόστασης από ένα σωματίδιο αναφοράς. Σε απλούς όρους, αποτελεί ένα μέτρο της πιθανότητας της εύρεσης ενός



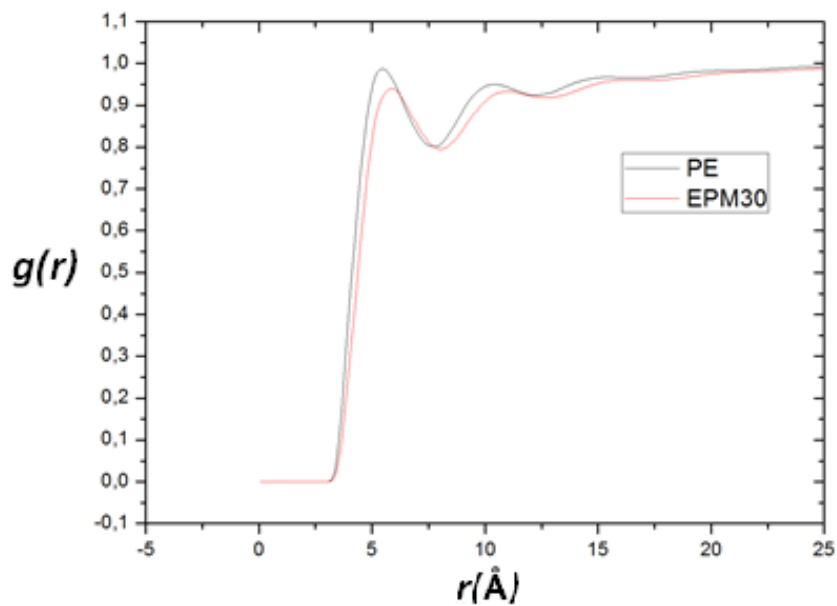
Σχήμα 4.3 Συνάρτηση ακτινικής κατανομής

σωματιδίου σε απόσταση r από ένα οποιοδήποτε άλλο σωματίδιο. Ο γενικός αλγόριθμος υπολογισμού του $g(r)$ περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του αριθμού των σωματιδίων που βρίσκονται σε απόσταση μεταξύ r και $r + dr$ από ένα σωματίδιο. Στο σχήμα 4.2 δίνεται μια αναπαράσταση [14] αυτής της διαδικασίας, όπου το κόκκινο σωματίδιο είναι το σημείο αναφοράς και τα μπλε σωματίδια είναι αυτά που είναι μέσα στο δαχτυλίδι που ορίζει τη στοιχειώδη απόσταση όπου αναζητείται η πυκνότητα σωματιδίων (ή κέντρων αλληλεπίδρασης). Για ένα πρότυπο σύστημα προσομοίωσης η RDF υπολογίζεται με προσδιορισμό της απόστασης όλων των σωματιδίων μεταξύ τους και το συνδυασμό αυτής της πληροφορίας σε ένα ιστόγραμμα. Σημειώνεται ότι σε μεγάλη απόσταση από ένα τυχαίο σημείο αναφοράς η σωματιδιακή πυκνότητα σταθεροποιείται στην τιμή $\rho = N/V$, δηλαδή τη μέση τιμή της πυκνότητας των σωματιδίων στο σύστημα και, εξ ορισμού, η $g(r)$ προσεγγίζει την τιμή 1.

Στα σχήματα 4.3 και 4.4 παρουσιάζονται συγκριτικά οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις για δύο από τα τρία δείγματα.



Σχήμα 4.4: Συγκριτική παράθεση της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για το σύνολο των ατόμων του συστήματος



Σχήμα 4.5: Συγκριτική παράθεση της συνάρτησης ακτινικής κατανομής μόνο για τα σκελετικά άτομα των αλυσίδων

Στα τελικά αποτελέσματα για τη συνάρτηση ακτινικής κατανομής παρατηρείται σειρά κορυφών που μπορούν να αντιστοιχισθούν με τις ατομικές συσχετίσεις του συστήματος. Συγκεκριμένα στο σχήμα 4.3 μπορούν κατά σειρά να εντοπιστούν το μήκος δεσμού, η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών ατόμων που διαμορφώνεται από τις δίεδρες γωνίες των μορίων, οι στεροϊσομερείς διαμορφώσεις *gauche* και *trans*, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ απομακρυσμένων ατόμων (είτε της ίδιας, είτε διαφορετικής αλυσίδας). Τέλος, από τη συγκριτική παράθεση των αποτελεσμάτων για το PE και το EPM30, στο Σχήμα 4.5 είναι φανερό ότι οι σκελετοί των αλυσίδων έρχονται σε σχετικά μεγαλύτερες αποστάσεις λόγω των μονομερών προπυλενίου. Επιπλέον, στο Σχήμα 4.4 παρατηρούμε υψηλότερη παρουσία δίεδρων γωνιών *gauche*, η οποία είναι συμβατή με το μικρότερο C_{∞} του EPM30.

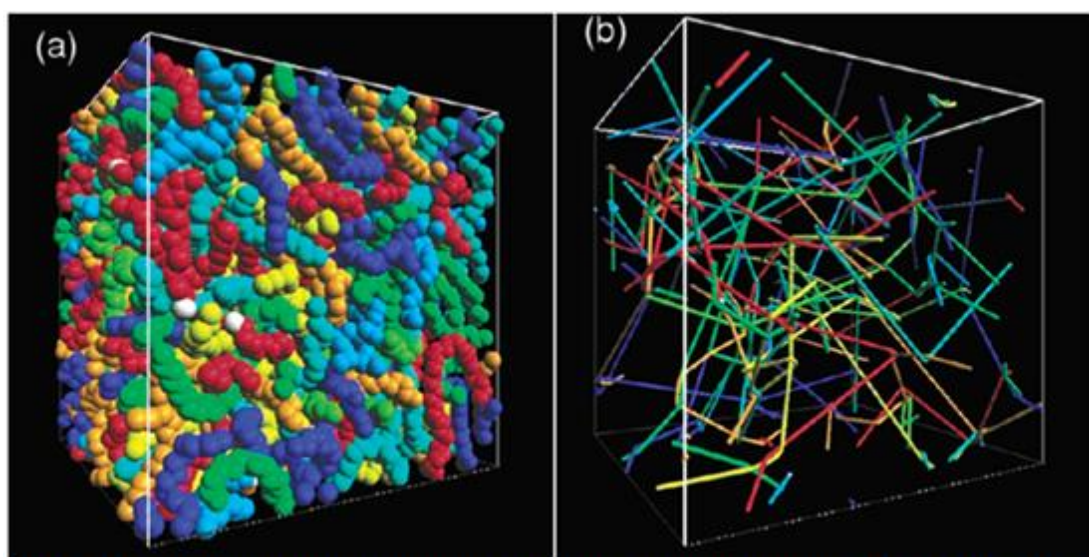
4.2 Αλγόριθμος CReTA

Όπως αναλύθηκε στο υποκεφάλαιο 1.3 τα πολυμερικά μακρομόρια λόγω του μεγέθους τους δημιουργούν διαπλοκές μεταξύ [16] τους. Για να είναι δυνατή η περιγραφή των ιδιοτήτων ενός υλικού που χαρακτηρίζεται από τέτοιου τύπου εσωτερική διάθρωση έχουν αναπτυχθεί μια σειρά μοντέλων μέσου πεδίου που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των διαπλεγμένων αλυσίδων. Ένα τέτοιο μοντέλο είναι το σωληνοειδές μοντέλο του Edwards, το οποίο προβλέπει μεγάλης κλίμακας κίνηση των αλυσίδων μόνο κατά τον άξονα ενός υποθετικού σωλήνα. Ο άξονας αυτός ορίζει τον πρωτογενή δρόμο μιας αλυσίδας (Primitive Path (PP)).

4.2.1 Εφαρμογή του CReTA

Ο αλγόριθμος CReTA με δεδομένα εισόδου ένα υπολογιστικό δείγμα πολυμερούς μειώνει σταδιακά το σκελετικό μήκος των αλυσίδων (οι κλάδοι των αλυσίδων αφαιρούνται πριν από την εφαρμογή του αλγορίθμου), διατηρώντας τα άκρα τους σταθερά, μέχρι το σημείο που είναι αδύνατο να

συνεχίσει λόγω της παρεμπόδισης από τις διαπλοκές του συστήματος [15]. Η συγκεκριμένη διαδικασία καταλήγει σε αδροποιημένες αναπαραστάσεις των μακρομορίων με ίδια όμως τοπολογία όπως η αρχική, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6. Το τελικό σύστημα αποτελείται από ευθύγραμμα τμήματα (entanglement strands), τα οποία συναντώνται σε κόμβους, οι οποίοι αντιπροσωπεύουν τις διαπλοκές. Τέλος σημειώνεται ότι υπάρχει η δυνατότητα αντιστοίχισης του μήκους των ευθύγραμμων τμημάτων σε αριθμό ενοποιημένων ατόμων, έτσι ώστε να είναι εύκολη η σύνδεση του τελικού αδροποιημένου συστήματος με την αρχική δομή του πολυμερικού τμήματος.



Σχήμα 4.6: Σχηματική αναπαράσταση (a) του αρχικού πολυμερικού τμήματος, (b) του αδροποιημένου αντίστοιχου συστήματος

4.2.3 Υπολογισμός Μοριακού Βάρους Διαπλοκών (M_e)

Με δεδομένα τα αποτελέσματα για τα μήκη των πρωτογενών δρόμων L_{pp} κάθε αλυσίδας, όπως προκύπτουν μετά την επεξεργασία των αρχικών συστημάτων από το CRETA, προκύπτει για κάθε σύστημα το μέσο μήκος πρωταρχικού δρόμου $\langle L_{pp} \rangle$. Με βάση αυτό μπορεί να δειχθεί ότι το μοριακό βάρος διαπλοκών εκπεφρασμένο σε σκελετικά (ενοποιημένα) άτομα της πολυμερικής αλυσίδας δίνεται από τον τύπο [18]:

$$N_e = N \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle L_{pp} \rangle^2} \quad (4.1)$$

Όπου:

N : ο μέσος αριθμός σκελετικών (ενοποιημένων) ατόμων ανά αλυσίδα

$\langle R^2 \rangle$: η μέση τετραγωνική απ' άκρο σε άκρο απόσταση

$\langle L_{pp} \rangle$: το μέσος μήκος των πρωτογενών δρόμων

Στη συνέχεια πολλαπλασιάζοντας με το μέσο μοριακό βάρος των πολυμερικών αλυσίδων προκύπτει το μοριακό βάρος μεταξύ διαπλοκών, M_e .

$$M_e = \frac{N_e}{N} M_w \quad (4.2)$$

Αναλυτικά για κάθε δείγμα:

Πίνακας 4.3: Μοριακό βάρος διαπλοκών που αποδίδει η προσομοίωση					
	$\langle R^2 \rangle$ (Å ²)	$\langle L_{pp} \rangle$ (Å)	N	N_e	M_e (gr/mol)
PE	2,027E+04	509	1000	79	1093,504
EPM 10	1,903E+04	497	1000	77,7	1137,125
EPM 30	1,754E+04	486	1000	74,5	1200,87

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα εύκολα γίνεται η παρατήρηση ότι το μοριακό βάρος διαπλοκών ακολουθεί την αναμενόμενη από την εμπειρία ανοδική τάση με αύξηση της περιεκτικότητας των αλυσίδων σε προπυλένιο. Παρακάτω θα γίνει σύγκριση των τιμών που εξαγάγαμε από τις προσομοιώσεις μας με αυτές που προκύπτουν με βάση το μοντέλο μήκους πάκτωσης (packing length).

4.3 Μοντέλο Μήκους Πάκτωσης

Όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 1 το μονομερές $Kuhn$ αποτελεί το μονομερές μιας ελεύθερα περιστρεφόμενης αλυσίδας που είναι ισοδύναμη τοπολογικά με την αρχική. Με βάση αυτό ισχύει η σχέση:

$$R^2 \approx a^2 \frac{N}{N_e} \approx b^2 N \quad (1.24)$$

Το μοριακό βάρος για ένα τέτοιο μονομερές είναι ίσο με $M_o = M/N$ και ο όγκος που αυτό καταλαμβάνει προκύπτει από την πυκνότητα, $v_o = M_o/\rho N_A$. Το μήκος πάκτωσης ορίζεται ως ο λόγος του όγκου που καταλαμβάνουν τα τμήματα μιας αλυσίδας προς την μέση τετραγωνική απ' άκρο σε άκρο απόσταση της. Με βάση τα παραπάνω εξάγεται η παρακάτω σχέση [18] που αποτελείται από γνωστές μεταβλητές για να χρησιμοποιηθεί στους υπολογισμούς.

$$p = \frac{M}{\rho \langle R^2 \rangle N_A} \quad (4.3)$$

Όπου:

- M : το μοριακό βάρος της αλυσίδας
- ρ : η πυκνότητα του υλικού
- $\langle R^2 \rangle$: η μέση τετραγωνική απ' άκρο σε άκρο απόσταση
- N_A : ο αριθμός Avogadro

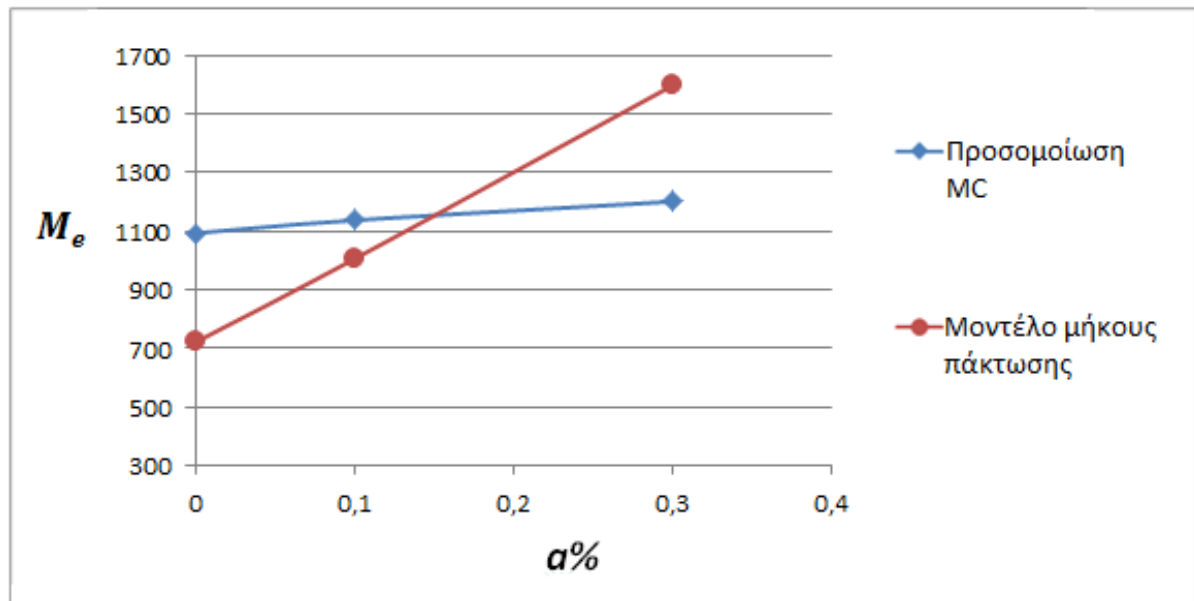
Τελικά το μοριακό βάρος διαπλοκών (M_e) μπορεί να προσεγγιστεί από τη παρακάτω σχέση [18]:

$$M_e = 200 \rho p^3 N_A e^{T/635} \quad (4.4)$$

Όπου T η θερμοκρασία του συστήματος σε Kelvin, στη συγκεκριμένη περίπτωση στα πλαίσια της προσομοίωσης η συγκεκριμένη παράμετρος φτάνει τους 450 K. Κατά συνέπεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα για τα τρία δείγματα που μελετήθηκαν:

Πίνακας 4.3: Μοριακό βάρος διαπλοκών βάση του μοντέλου μήκους πάκτωσης				
	$\langle R^2 \rangle$ (\AA^2)	ρ (mol/cm ³)	p (\AA)	M_e (gr/mol)
PE	2,027E+04	0,773	1,562	720,43
EPM 10	1,903E+04	0,7753	2,05	1005,05
EPM 30	1,754E+04	0,780	2,46	1595,53

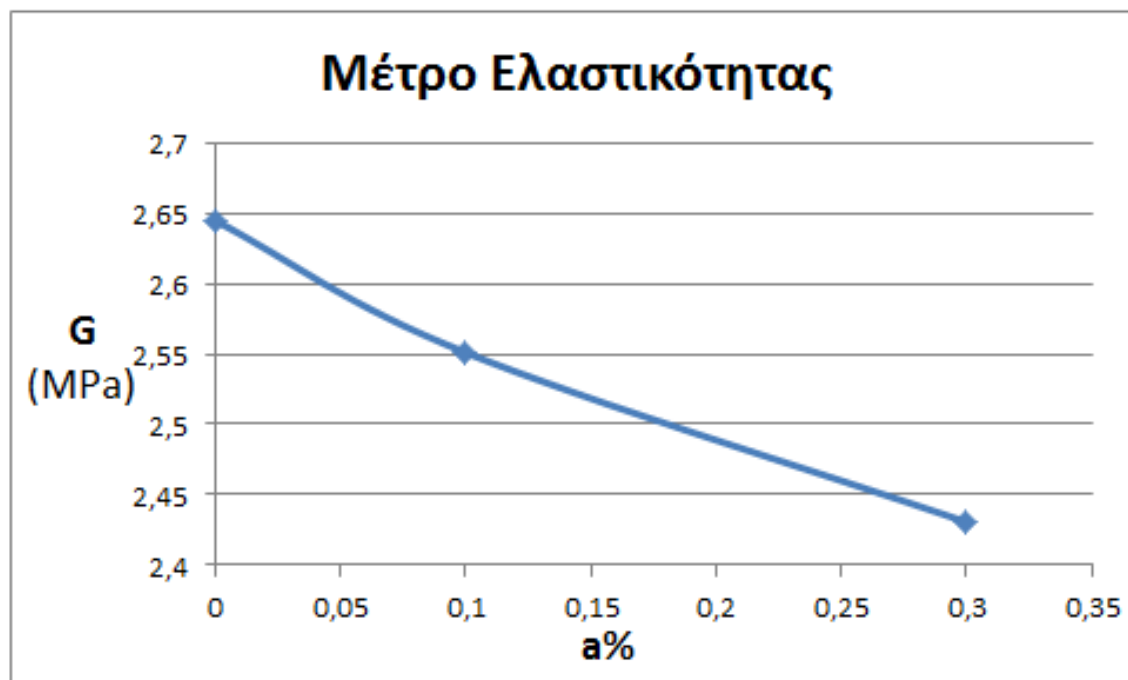
Η τάση των αποτελεσμάτων για το μοριακό βάρος διαπλοκών που αποδίδει το μοντέλο μήκους πάκτωσης είναι ίδια με την αντίστοιχη που παρατηρήθηκε και στην προσομοίωση. Παρ' όλα αυτά οι τιμές που εξάχθηκαν για τα δείγματα EPM απέχουν αρκετά από τις εκτιμήσεις μας, με πολύ μεγαλύτερη τάση αύξησης όσο μεταβάλλεται η περιεκτικότητα σε μονομερές προπυλενίου. Παρακάτω παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα και για τις δύο περιπτώσεις. Βλέπουμε ότι υπάρχουν αποκλίσεις, με καλύτερη συμφωνία για τα τμήματα EPM-10.



Σχήμα 4.7: Σύγκριση του μοντέλου μήκους πάκτωσης με την προσομοίωση για το μοριακό βάρος διαπλοκών

Τελικά με βάση το μοριακό βάρος διαπλοκών είναι δυνατό να υπολογιστεί το μέτρο ελαστικότητας που παρουσιάζει το τήγμα, το οποίο παρουσιάζει πολύ μικρή μεταβολή λόγω της πολύ μικρής αύξησης του M_e , όπως αυτή προκύπτει από τις προσομοιώσεις μας.

$$G_e = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (1.30)$$



Σχήμα 4.8: Μέτρο διάτμησης συναρτήσει της περιεκτικότητας σε προπυλένιο

4.4 Συμπεράσματα

Εξετάσθηκαν οι δομικές ιδιότητες των δειγμάτων και έγινε σύγκριση με αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, όπου ήταν δυνατόν. Βρίσκουμε ότι τα υπολογιστικά μας δείγματα παρουσιάζουν συμφωνία με αντίστοιχες εκτιμήσεις της πυκνότητας και του χαρακτηριστικού λόγου Flory. Επίσης, η μικροδομή των δειγμάτων είναι η αναμενόμενη, όπως και οι μεταβολές που προκύπτουν από την αύξηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο του συμπολυμερούς EPM.

Το μοριακό βάρος διαπλοκών για τα δύο πρώτα δείγματα υπολογίστηκε υψηλότερο της πρόβλεψης του μοντέλου, ενώ για το EPM30 χαμηλότερο. Σημειώνεται ότι η πειραματική εκτίμηση της τιμής του M_e για το πολυαιθυλένιο είναι 860-1000 gr/mol [22], δηλαδή πιο κοντά στην τιμή που αποδίδεται μέσω της προσομοίωσης.

Το μοντέλο μήκους πάκτωσης είναι ένα καθαρά φαινομενολογικό μοντέλο, και οι προβλέψεις του έχουν σημαντικές αποκλίσεις από τις πειραματικές τιμές για αρκετά πολυμερή. Μιας και οι προσομοιώσεις που παρουσιάστηκαν εδώ αποτελούν, απ' όσο γνωρίζουμε, τις πρώτες προσπάθειες για τη δημιουργία υπολογιστικών τηγμάτων EPM στη διεθνή βιβλιογραφία, οι αποκλίσεις αυτές και η σημαντικότητα τους θα διερευνηθούν σε επόμενο στάδιο μελέτης.

Βιβλιογραφία

- [13] JE Mark, *On the Configurational Statistics of Ethylene-Propylene Copolymers*, The Journal of Chemical Physics 57, pp. 2541-2548 (1972)
- [14] http://en.wikipedia.org/wiki/Radial_distribution_function
- [15] C Tzoumanekas, DN Theodorou, *Topological Analysis of Linear Polymer Melts: A Statistical Approach*, Macromolecules 39, pp. 4592-4604 (2006)
- [16] S Milner, *Predicting the Tube Diameter in Melts and Solutions*, Macromolecules 38, pp. 4929-4939 (2005)
- [17] LJ Fetters, DJ Lohse, D Richter, A Witten, A Zirkelt, *Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties*, Macromolecules 27, pp. 4639-4647 (1994)
- [18] LJ Fetters, DJ Lohsey, RH Colbyz, *Chapter 25: Chain Dimensions and Entanglement Spacings*, Physical Properties of Polymers Handbook, pp 445-452 (2007)
- [22] LJ Fetters, DJ Lohsey, WW Graessley, *Chain Dimensions and Entanglement Spacings in Dense Macromolecular Systems*, Polymer Physics 37, pp 1023-1033 (1999)