



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

"Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις"

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

**Υπολογιστική Μελέτη της Επίδρασης της Τακτικότητας στις
Διαμορφώσεις Αδιατάρακτων Αλυσίδων Πολυπροπυλενίου και
Συμπολυμερών Αιθυλενίου – Προπυλενίου**

Μεταπτυχιακή Εργασία της
Θεοδώρας Β. Αργυροπούλου

Επιβλέπων

Δώρος Ν. Θεοδώρου

Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ

Φεβρουάριος 2018



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF
ATHENS

SCHOOL OF APPLIED MATHEMATICS AND PHYSICAL
SCIENCES

"Microsystems and Nanodevices"

Interdepartmental Program of Graduate Studies

**Computational study of the effects of tacticity on the conformational
properties of unperturbed chains of polypropylene homopolymers and
ethylene – propylene copolymers**

Master's thesis of

Theodora V. Argyropoulou

Supervisor

Doros N. Theodorou

Professor, School of Chemical Engineering, NTUA

ATHENS

February 2018

“Αυτός που ξέρει όλες τις απαντήσεις, δεν έχει ερωτηθεί όλες τις ερωτήσεις”

Κομφούκιος

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στην ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις», υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δώρου Ν. Θεοδώρου και την συνεπίβλεψη των Διδάκτορα Στέφανου Ανωγιαννάκη και Υποψηφίου Διδάκτορα Παναγιώτη – Νικόλαου Τζούνη.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Δώρο Ν. Θεοδώρου για την ευκαιρία που μου προσέφερε και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντάς μου αυτή την εργασία. Τον ευχαριστώ που με δέχτηκε στην ερευνητική του ομάδα καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγησή του, σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στο Δρα Στέφανο Ανωγιαννάκη για την αμέριστη βοήθεια και καθοδήγησή του. Οι παρατηρήσεις του και όσα μου δίδαξε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής, τόσο στο θεωρητικό όσο και στο υπολογιστικό μέρος αυτής, ήταν καταλυτικές. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υπ. Δρα Παναγιώτη – Νικόλαο Τζούνη, ο οποίος με καθοδήγησε εξίσου στην πορεία της μεταπτυχιακής εργασίας σε όλα τα μέρη που απαρτίζουν αυτήν και κυρίως στην επίλυση τυχόν αποριών μου. Τους ευχαριστώ για τις πολύωρες συζητήσεις, τις συμβουλές τους, τον πολύτιμο χρόνο τους, τη συνεργασία και τη στήριξή τους, μα προπαντός για την κατανόηση και την υπομονή τους. Τέλος, με βοήθησαν να διαμορφώσω έναν ερευνητικό χαρακτήρα και να διευρύνω τις επιστημονικές μου γνώσεις.

Ευχαριστώ, επίσης, και όλα τα μέλη της ομάδας Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, για τη συνεργασία τους και το ευχάριστο περιβάλλον, αλλά περισσότερο το Βασίλη Γεωργιά, ο οποίος με βοήθησε σε ένα μέρος του υπολογιστικού υλικού, αλλά και για τις χρήσιμες συμβουλές του και την ευχάριστη παρέα του. Πέρα από τους συνεργάτες του εργαστηρίου επιθυμώ να δώσω ευχαριστίες στο συμφοιτητή μου Παναγιώτη Πετρή για τον ενάμιση χρόνο της κοινής μας πορείας στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών και τη συντροφιά του.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους γονείς μου, Βασίλη και Βαρβάρα, τα αδέρφια μου και τη γιαγιά μου για την αγάπη τους και την στήριξή που μου δείχνουν τόσα χρόνια που χωρίς αυτούς δε θα είχα φτάσει έως εδώ. Να ευχαριστήσω τους φίλους μου, Σπύρο Γιώργα, για την ενθάρρυνσή του και τις πολύωρες συζητήσεις που είχαμε, την Αλκμήνη Φαφούτη και τον Κωνσταντίνο Σαμπάνη για τη στήριξη που μου παρείχαν με κάθε τρόπο.

Τέλος, να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον καθηγητή Κωνσταντίνο Χαριτίδη και τον καθηγητή Απόστολο Κυρίτση για τη συμμετοχή τους και τον χρόνο τους στην εξέταση της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες	7
Αρκτικόλεξο και Συμβολισμοί.....	11
Ευρετήριο Σχημάτων	15
Ευρετήριο Πινάκων	19
Περίληψη	21
Abstract.....	23
1. Πολυμερή.....	25
1.1. Ιστορική Αναδρομή	25
1.2. Η βιομηχανία των πολυμερών	26
1.3. Μοριακή δομή.....	28
1.3.1. Ταξινόμηση με βάση τη μοριακή δομή και την αρχιτεκτονική	29
1.3.2. Ταξινόμηση με βάση τη σύνθεση	30
1.3.3. Ταξινόμηση με βάση τη μοριακή διαμόρφωση	31
1.4. Πολυολεφίνες.....	34
1.4.1. Πολυαιθυλένιο	35
1.4.2. Πολυπροπυλένιο	37
1.4.3. Συμπολυμερή αιθυλενίου – προπυλενίου	38
2. Διαμορφώσεις πολυμερών	41
2.1. Αδιατάρακτη αλυσίδα.....	41
2.2. Διαμορφώσεις ιδανικής αλυσίδας.....	43
2.3. Κατανομή διέδρων γωνιών	45
2.4. Χαρακτηριστικά Μεγέθη	49
2.4.1. Χαρακτηριστικός λόγος Flory	49
2.4.2. Χαρακτηριστικό μήκος Kuhn	51
3. Επίδραση της τακτικότητας	53
3.1. Επίδραση της τακτικότητας στις ιδιότητες	55
3.2. Επίδραση της τακτικότητας στις διαμορφώσεις	58
4. Μοριακές Προσομοιώσεις	61
4.1. Ιστορική Αναδρομή	62
4.2. Προσομοιώσεις πολυμερικών συστημάτων.....	63
4.3. Αλγόριθμος Monte Carlo	63

4.4.	Συστάδες υπολογιστών	66
5.	Συστήματα που Μελετήθηκαν	67
5.1.	Πολυαιθυλένιο	67
5.2.	Πολυπροπυλένιο	68
5.3.	Συσταδικό συμπολυμερές αιθυλενίου – προπυλενίου, PE –b – PP	69
5.4.	Στατιστικό συμπολυμερές αιθυλενίου – προπυλενίου, EPM και εναλλασσόμενο <i>alt</i> – PEP	70
6.	Μεθοδολογία.....	73
6.1.	Προσομοίωση Monte Carlo μεμονωμένης αλυσίδας.....	73
6.2.	Τύποι αλληλεπιδράσεων	76
6.2.1.	Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.....	76
6.2.2.	Δεσμικές αλληλεπιδράσεις.....	77
6.3.	Διαδικασία εξαγωγής χαρακτηριστικού λόγου του Flory	78
7.	Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων	81
7.1.	Πολυαιθυλένιο και Πολυπροπυλένιο.....	81
7.2.	Συσταδικό συμπολυμερές PE- <i>b</i> -PP	90
7.3.	Στατιστικά συμπολυμερή EPM και εναλλασσόμενο <i>alt</i> – PEP	97
	Επίλογος.....	103
	Συμπεράσματα	103
	Μελλοντικές προτάσεις	104
	Παράρτημα Α.....	105
	Παράρτημα Β	106
	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	107

Αρκτικόλεξο και Συμβολισμοί

A_i	Συντελεστής της σειράς του δυναμικού διέδρων γωνιών [kcal mol^{-1}]
ϵ	Βάθος δυναμικού πηγαδιού Lennard–Jones [kcal mol^{-1}]
$\Delta\varphi$	Μεταβολή γωνίας MC περιστροφικής κίνησης τμήματος αλυσίδας [deg]
$\Delta\omega$	Μεταβολή γωνίας MC περιστροφικής κίνησης μεμονωμένου σκελετικού ατόμου αλυσίδας [deg]
Δn_{pair}	Αριθμός βάθους γειτονικών μονομερών
θ	Γωνία δεσμού μιας αλυσίδας [deg]
θ_0	Γωνία δεσμού μιας αλυσίδας στην ισορροπία [deg]
κ	Συντελεστής θερμοκρασιακής εξάρτησης [K^{-1}]
σ	Διάμετρος κρούσης δυναμικού Lennard–Jones [\AA]
φ	Διέδρη γωνία μιας αλυσίδας [deg]
φ	Περιεκτικότητα σε προπυλένιο
φ_{PP}	Γραμμομοριακό κλάσμα σκελετικών δεσμών PP
$a - \text{PP}$	Atactic polypropylene, ατακτικό πολυπροπυλένιο
$alt - \text{PEP}$	Alternating Poly(ethylene propylene), Εναλασσόμενο συμπολυμερές αιθυλενίου – προπυλενίου
b	Μήκος Kuhn [\AA]
C_n	Χαρακτηριστικός λόγος του Flory μιας αλυσίδας
C_∞	Οριακή τιμή χαρακτηριστικού λόγου του Flory μιας αλυσίδας
C_∞^{block}	Οριακή τιμή χαρακτηριστικού λόγου του Flory μιας αλυσίδας συσταδικού συμπολυμερούς
Δr	Μεταβολή θέσης σε κίνηση Monte Carlo μεμονωμένου ατόμου αλυσίδας
EPM	Ethylene – Propylene Monomer, Στατιστικό συμπολυμερές αιθυλενίου - προπυλενίου

f_2, f_3, f_4, f_5	Αριθμός δυάδων, τριάδων, τετράδων και πεντάδων μονομερών προπυλενίου
g	Κατάσταση <i>gauche</i>
\bar{g}	Κατάσταση <i>gauche bar</i>
$i - PP$	Ισοτακτικό πολυπροπυλένιο
k_B	Σταθερά Boltzmann [$J K^{-1}$]
k_{bend}	Σταθερά αρμονικού δυναμικού κάμψης [$kcal mol^{-1} deg^{-2}$]
k_{bond}	Σταθερά αρμονικού δυναμικού δεσμού [$kcal mol^{-1} \text{Å}^{-2}$]
l	Μήκος δεσμού [Å]
l_0	Μήκος δεσμού στην ισορροπία [Å]
m	meso δυάδα
M	Μοριακό βάρος πολυμερικής αλυσίδα
MAPS	Materials and Process Simulation (amorphous builder of Scienomics)
MC	Monte Carlo
MD	Molecular Dynamics
n	Αριθμός σκελετικών δεσμών
N	Αριθμός ατόμων μιας αλυσίδα
$\langle n_g^{max} \rangle$	Μέσος μέγιστος αριθμός αλληλουχιών <i>gauche</i> διαμορφώσεων
NMR	Nuclear magnetic resonance spectroscopy, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού
$\langle n_t^{max} \rangle$	Μέσος μέγιστος αριθμός αλληλουχιών <i>trans</i> διαμορφώσεων
P	Κανονικοποιημένη κατανομή διέδρων γωνιών
p_g	Ποσοστό διέδρων καταστάσεων <i>gauche</i>
p_t	Ποσοστό διέδρων καταστάσεων <i>trans</i>
p_{gg}	Ποσοστό εύρεσης αλληλουχίας διαμορφώσεων <i>gg</i> σε μια αλυσίδα
p_{tg}	Ποσοστό εύρεσης αλληλουχίας διαμορφώσεων <i>tg</i> σε μια αλυσίδα
p_{tt}	Ποσοστό εύρεσης αλληλουχίας διαμορφώσεων <i>tt</i> σε μια αλυσίδα
PE	Polyethylene, πολυαιθυλένιο

PE – b – PP	Συσταδικό συμπολυμερές αιθυλενίου – προπυλενίου
ρ_m	Πιθανότητα μεσομορφικών δυάδων σε μια αλυσίδα
PMMA	Poly(methyl methacrylate), πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)
PP	Polypropylene, πολυπροπυλένιο
PS	Polystyrene, πολυστυρένιο
r	Racemo δυάδα
r	Διατομική απόσταση [\AA]
\mathbf{r}	Διάνυσμα θέσης [\AA]
\mathbf{R}	Απ' άκρο εις άκρον διάνυσμα μιας αλυσίδας
$\langle \mathbf{R}^2 \rangle$	Μέση τιμή τετραγωνικού απ' άκρο εις άκρον διάνυσμα μιας αλυσίδας [\AA^2]
RCP	Random Copolymers, Στατιστικά συμπολυμερή
RIS	Rotational Isomeric State
SANS	Small Angle Neutron Scattering
s – PP	Syndiotactic polypropylene, συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο
t	Κατάσταση <i>trans</i>
T	Θερμοκρασία [K]
TraPPE – UA	Transferable Potential for Phase Equilibria – United Atom
\mathbf{u}	Διάνυσμα ταχύτητας [\AA s^{-1}]
U_{bend}	Δυναμικό κάμψης [kcal mol^{-1}]
U_{bond}	Δυναμικό δεσμού [kcal mol^{-1}]
$U_{\text{L-J}}$	Δυναμικό Lennard – Jones [kcal mol^{-1}]
U_{torsion}	Δυναμικό γωνιών στρέψης [kcal mol^{-1}]
WFP	Κλάσμα βάρους προπυλενίου

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 1. (a): Παραγωγή πλαστικών (σε τόνους) παγκοσμίως και στην Ευρώπη, μεμονωμένα από το 1950 έως και το 2016. Η στατιστική αυτή χρησιμοποιεί πολλές εκδόσεις ετησίων αναφορών. Πηγή: https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/ (b): Ποσοστό παραγωγής πολυμερών ανά χώρα ή ήπειρο το 2015. Πηγή: https://committee.iso.org	27
Σχήμα 2. (a): Ποσοστιαία παγκόσμια απαίτηση πολυμερών ανά είδος, το 2015, (b): Ποσοστιαία παγκόσμια απαίτηση των θερμοπλαστικών, το 2015. Πηγή: https://committee.iso.org	27
Σχήμα 3. Μοριακές δομές: (a) μεθανίου (CH_4), (b) αιθανίου (C_2H_6), (c) προπανίου (C_3H_8), (d) βουτανίου (C_4H_{10}) και (e) ατομιστική απεικόνιση μίας αλυσίδας εικοσαμερούς πολυαιθυλενίου (PE)	29
Σχήμα 4. Ταξινόμηση ομοπολυμερών με βάση τη μοριακή τους αρχιτεκτονική: (a) γραμμικό (linear), (b) διακλαδισμένο (branched), (c) διακλαδισμένο σε σχήμα δικτύου (crosslinked), (d) διακλαδισμένο σε σχήμα σκάλας (ladder), (e) διακλαδισμένο σε σχήμα αστεριού (star), και (f) κυκλικό (ring).	30
Σχήμα 5. Ταξινόμηση συμπολυμερών: (a) στατιστικά, (b) εναλλασσόμενα, (c) συσταδικά, (d) εμβολιασμένα. Τα δύο διαφορετικά είδη μονομερών ομάδων φαίνονται με μαύρους και κόκκινους κύκλους.	31
Σχήμα 6. Αναπαράσταση των απεικονίσεων κεφαλής-ουράς, κεφαλής-κεφαλής και ουράς-ουράς (από πάνω προς τα κάτω) για ένα πολυβινυλικό πολυμερές.....	32
Σχήμα 7. (a) Απεικόνιση χειρομορφίας ενός αμινικού οξέος. Πηγή: https://en.wikipedia.org/wiki/Chirality , (b) Μεσομορφική και ρακεμική δομή ενός βινυλικού πολυμερούς, με γκρι σφαίρες: CH, CH_2 , με μπλε σφαίρες: υποκαταστάτης R (π.χ., CH_3).	33
Σχήμα 8. Μοριακή απεικόνιση με σφαίρες του πολυπροπυλενίου σε <i>all-trans</i> διαμόρφωση. (a) ισοτακτικό (<i>DDDD</i> - ή <i>LLLL</i> -), (b) συνδιοτακτικό (<i>LDLDL</i> -), και (c) ατακτικό PP (<i>DLDDL</i>). Πηγή: http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polypropene.html	33
Σχήμα 9. Εξάρτηση της πυκνότητας (ή της κρυσταλλικότητας) συναρτήσει της περιεκτικότητας σε προπυλένιο στα συμπολυμερή αιθυλενίου – προπυλενίου. Οι λεζάντες πάνω στο γράφημα δείχνουν τις σημαντικότερες κατηγορίες προϊόντων πολυολεφινών.	35
Σχήμα 10. (a) Μοριακή δομή PE με σφαίρες σε <i>all-trans</i> διαμόρφωση, (b): Ταξινόμηση PE ανάλογα με τη δομή του. Πηγή: https://www.ptonline.com	36
Σχήμα 11. Στατιστική πίτα με τις χρήσεις του PP, 2016 [14].....	38
Σχήμα 12.(a) Δομή του PE- <i>b</i> -PP, (b) Δομή του <i>alt</i> – PEP.	39
Σχήμα 13. Η διαμόρφωση μιας πολυμερκής αλυσίδας, όπου αναδεικνύεται η ευκαμψία	43
Σχήμα 14. Απεικόνιση διέδρης γωνίας	46
Σχήμα 15. Προσομοίωση MD κατανομής διέδρης γωνίας ϕ_i των τηγμάτων <i>i</i> -PP, <i>s</i> -PP, και <i>a</i> -PP. Η προσομοίωση έγινε σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία $T = 650$ K. Οι περιστροφικές ισομερικές καταστάσεις <i>trans</i> (<i>t</i> , <i>t*</i>) και <i>gauche</i> (<i>g</i> , <i>g*</i> , <i>g</i>) φαίνονται στο διάγραμμα. [55]. Οι <i>t*</i> και <i>g*</i> δεν είναι ευδιάκριτες στο σχήμα.	47

Σχήμα 16. Διαμόρφωση <i>all – trans</i> (μορφή zig-zag) μιας κοντής αλυσίδας PE με 8 σκελετικούς δεσμούς	48
Σχήμα 17.(a) Διέδρα γωνία σκελετού PP, (b) Δομές PP κατά Newman. Φαίνονται οι χαρακτηριστικές διαμορφώσεις: <i>t</i> , <i>g</i> και <i>g'</i>	48
Σχήμα 18. Χαρακτηριστικός λόγος Flory του πολυαιθυλενίου συναρτήσει του αριθμού των σκελετικών δεσμών του. Είναι ευκρινής η σύγκλιση σε μια σταθερή τιμή, C_{∞} , για μεγάλα μήκη πολυμερικών αλυσίδων [73].	50
Σχήμα 19. Παράδειγμα φάσματος ^{13}C –NMR πολυπροπυλενίου	54
Σχήμα 20. Η κρυσταλλικότητα του PP συναρτήσει της ισοτακτικότητας. Κρυσταλλικότητα υπολογισμένη από τη μέθοδο DSC και ισοτακτικότητα από το φασματοσκοπία IR [23]. Η κρυσταλλικότητα του <i>s</i> -PP δε διακρίνεται σε αυτό το διάγραμμα.	56
Σχήμα 21.(a): Διαπερατότητα αερίων N_2 , O_2 , CO_2 στο PMMA συναρτήσει του κλάσματος συνδιοτακτικών δυάδων (Το 0.0 παραπέμπει στο <i>i</i> -PMMA, ενώ το 1.0 στο <i>s</i> -PMMA) [34]. (b): Πυκνότητα των <i>i</i> – PP και <i>s</i> -PP στους 323 K συναρτήσει της πίεσης. Οι ανοιχτοί κύκλοι αναφέρονται σε πειραματικές τιμές του <i>i</i> – PP και τα ανοιχτά διαμάντια σε πειραματικές μετρήσεις του <i>s</i> -PP στους 323 K, επίσης (MC προσομοίωση) [27].	57
Σχήμα 22.(a): Ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης, η_0 , συναρτήσει μέσου μοριακού βάρους, M_w , στους 280° C για διάφορες τακτικότητες PS [39]. (b): Προφίλ βιοδιάσπασης BOD υμενίων καθαρού PVA σε νερό ποταμιού για διάφορες τακτικότητες. Το α – PVA-5C είναι ατακτικό PVA μικρότερου μοριακού βάρους από το α -PVA.[25].....	58
Σχήμα 23. Συσχέτιση επιστημονικών μεθόδων. Πηγή: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Molecular_simulation_process.svg	61
Σχήμα 24. Δομή PE με σφαίρες στο επίπεδο σε <i>all – trans</i> διαμόρφωση. Με μπλε σφαίρα αναπαρίσταται το ενοποιημένο άτομο CH_2	68
Σχήμα 25. Δομή <i>i</i> –PP με σφαίρες σε <i>all – trans</i> διαμόρφωση στο επίπεδο. Με μπλε σφαίρα αναπαρίσταται το ενοποιημένο άτομο CH_2 , με γκρι το CH και το με κόκκινο το CH_3	68
Σχήμα 26. Δομή <i>s</i> -PP με σφαίρες σε <i>all – trans</i> διαμόρφωση στο επίπεδο. Με μπλε σφαίρα αναπαρίσταται το ενοποιημένο άτομο CH_2 , με γκρι το CH και το με κόκκινο το CH_3	69
Σχήμα 27. Δομή <i>a</i> -PP με σφαίρες σε <i>all – trans</i> διαμόρφωση στο επίπεδο. Με μπλε σφαίρα αναπαρίσταται το ενοποιημένο άτομο CH_2 , με γκρι το CH και το με κόκκινο το CH_3	69
Σχήμα 28. Δομή του PE – <i>b</i> – PP με σφαίρες σε <i>all – trans</i> διαμόρφωση στο επίπεδο. Με μπλε σφαίρα αναπαρίσταται το ενοποιημένο άτομο CH_2 , με γκρι το CH και το με κόκκινο το CH_3 . Το πολυπροπυλένιο ακολουθεί το πολυαιθυλένιο.	70
Σχήμα 29. Δομή του EPM με σφαίρες σε <i>all – trans</i> διαμόρφωση στο επίπεδο. Με μπλε σφαίρα αναπαρίσταται το ενοποιημένο άτομο CH_2 , με γκρι το CH και το με κόκκινο το CH_3 . Τα μονομερή των προπυλενίων κατανέμονται τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας.	71
Σχήμα 30. Δομή του <i>alt</i> -PEP με σφαίρες σε <i>all – trans</i> διαμόρφωση στο επίπεδο. Με μπλε σφαίρα αναπαρίσταται το ενοποιημένο άτομο CH_2 , με γκρι το CH και το με κόκκινο το CH_3 . Τα μονομερή των αιθυλενίων και των προπυλενίων τοποθετούνται εναλλάξ μεταξύ τους.	71

Σχήμα 31. Διάγραμμα ροής του αλγορίθμου Metropolis Monte Carlo [73].....	74
Σχήμα 32. Οι τρεις βασικές κινήσεις του Monte Carlo στον σκελετό μιας αδιατάρακτης αλυσίδας. (α) αρχική διαμόρφωση της αλυσίδας, (β) κίνηση μετατόπισης ενός μεμονωμένου ατόμου, (γ) περιστροφική κίνηση ατόμου και (δ) περιστροφική κίνηση σκέλους.	75
Σχήμα 33.	76
Σχήμα 34. Δεσμικές αλληλεπιδράσεις (α) δεσμού, (β) γωνίας, και (c) δίδερης γωνίας.....	77
Σχήμα 35. Σχηματική αναπαράσταση (α) τοπικών και (β) μη τοπικών αλληλεπιδράσεων μίας πολυμερικής αλυσίδας [73].	79
Σχήμα 36. Σχηματική αναπαράσταση ενός τμήματος μιας αλυσίδας α -PP. Με κόκκινους διακεκομμένους κύκλους φαίνονται οι ομάδες με τις οποίες η ομάδα i επιτρέπεται να αλληλεπιδράσει για $\Delta n_{\text{pair}} = 2$	80
Σχήμα 37. Διάγραμμα χαρακτηριστικού λόγου του Flory, C_n , συναρτήσει του αριθμού των σκελετικών δεσμών, n , των πολυμερικών αλυσίδων PE, s -PP, α -PP και i -PP στους 450K.	82
Σχήμα 38. Χαρακτηριστικός λόγος Flory, C_∞ , συναρτήσει του κλάσματος meso δυάδων, p_m , για τις αλυσίδες PP. Τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων Monte Carlo, και οι κόκκινοι κύκλοι στις τιμές των πειραματικών μετρήσεων των Fetters και συνεργατών [75]-[78]. Οι πορτοκαλί, πράσινη, και μπλε καμπύλες αντιστοιχούν στους υπολογισμούς RIS των Suter και Flory [51], Alfonso και συνεργατών [54] και Allegra και συνεργατών [53], αντίστοιχα. Στο ένθετο διάγραμμα αναπαρίσταται η συμπεριφορά του στατιστικού μήκους Kuhn, b , συναρτήσει του κλάσματος των meso δυάδων, p_m . Τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων Monte Carlo, ενώ οι κόκκινοι κύκλοι αντιστοιχούν στις τιμές των πειραματικών μετρήσεων των Fetters και συνεργατών [78].	83
Σχήμα 39. Προβολή PP κατά Newmann. Φαίνονται οι χαρακτηριστικές διαμορφώσεις (α) <i>gauche bar</i> (\bar{g}), (β) <i>trans</i> (t) και (c) <i>gauche</i> (g).....	84
Σχήμα 40. Κανονικοποιημένη κατανομή δίδερων γωνιών της σκελετικής αλυσίδας του PP για διάφορες πιθανότητες σε μεσομορφικές δυάδες $p_m = 0, 0.1, \dots, 1$. Διακρίνονται οι καταστάσεις <i>trans</i> (t), <i>gauche</i> (g) και <i>gauche</i> - (g^-). Στο ένθετο διάγραμμα είναι η μεγέθυνση των κορυφών g^-	85
Σχήμα 41. Ποσοστιαίες μέσες τιμές των <i>trans</i> , p_t και <i>gauche</i> , p_g καταστάσεων συναρτήσεων p_m , με μαύρο και κόκκινο χρώμα (καμπύλες και σύμβολα), αντίστοιχα.	86
Σχήμα 42. Ποσοστιαίες μέσες τιμές των δυάδων tt (p_{tt}), gg (p_{gg}) και tg (p_{tg}) συναρτήσει του p_m . Στο ένθετο σχήμα, είναι η μεγέθυνση του p_{gg} συναρτήσει του p_m	86
Σχήμα 44.	89
Σχήμα 45. Συντελεστής θερμοκρασιακής εξάρτησης, κ , συναρτήσει του κλάσματος meso δυάδων, p_m , σε μια σειρά αλυσίδων του PP. Με μαύρο τετράγωνα υποδεικνύονται τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις Monte Carlo, και οι κόκκινοι κύκλοι αντιστοιχούν στις τιμές των πειραματικών μετρήσεων από SANS των Fetters και συνεργατών [78]. Οι χρωματιστές καμπύλες αντιστοιχούν σε εκτιμήσεις διάφορων θεωρητικών μοντέλων RIS: Η ροζ καμπύλη σε αυτές του Mark [56], η καφέ σε αυτά των Biskup και Cantow [50], η πορτοκαλί σε αυτά των Suter και Flory [51], η μπλε στον Allegra και συνεργατών [53] και η πράσινη σε αυτά του Alfonso και των συνεργατών [54].	90

Σχήμα 46. Σχηματική αναπαράσταση από άκρου εις άκρου διανυσμάτων σε μια αδιατάρακτη αλυσίδα PE-*b*-PP που αποτελείται από 500 μονάδες αιθυλενίου και 500 προπυλενίου, που σημειώνονται με κυανό και μπλε χρώμα, αντίστοιχα. Το κυανό διάνυσμα αντιστοιχεί στο απ' άκρου εις άκρου διάνυσμα του μπλοκ του PE, \mathbf{R}_{PE} , το μπλε διάνυσμα στο από άκρο σε άκρο διάνυσμα του μπλοκ του PP, \mathbf{R}_{PP} , και τελικά το μαύρο διάνυσμα αντιστοιχεί στο από άκρο σε άκρο διάνυσμα \mathbf{R}_{block} ολόκληρης της αλυσίδας PE-*b*-PP..... 91

Σχήμα 47. Χαρακτηριστικός λόγος, C_∞ , σε συνάρτηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, ϕ_{PP} , για αλυσίδες συμπολυμερούς PE-*b*-PP με συνδιοτακτικό μπλοκ PP, δηλαδή όλες οι δυάδες είναι ρακεμικές, $p_m = 0$. Τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν στα αποτελέσματα της προσομοίωσης, στην εκτιμώμενη τιμή του C_∞ , ενώ οι κόκκινοι κύκλοι στις εκτιμώμενες τιμές σύμφωνα με το C_n και η μπλε καμπύλη (γραμμή) σύμφωνα με τις εκτιμώμενες του C_∞ που υπολογίζεται από το καθαρό PE και το PP. Στα ένθετα διαγράμματα παρουσιάζουμε τις τιμές του $\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle / (nl^2)$ για κάθε μπλοκ σε συνάρτηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, ϕ_{PP} 92

Σχήμα 48. Χαρακτηριστικός λόγος, C_∞ , σε συνάρτηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, ϕ_{PP} , για αλυσίδες συμπολυμερούς PE-*b*-PP με ατακτικό PP, δηλαδή $p_m = 0.5$. Τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν στα αποτελέσματα της προσομοίωσης, στην εκτιμώμενη τιμή του C_∞ , ενώ οι κόκκινοι κύκλοι στις εκτιμώμενες τιμές σύμφωνα με το C_n και η μπλε καμπύλη (γραμμή) σύμφωνα με τις εκτιμώμενες του C_∞ που υπολογίζεται από το καθαρό PE και το PP. Στα ένθετα διαγράμματα παρουσιάζουμε τις τιμές του $\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle / (nl^2)$ για κάθε μπλοκ σε συνάρτηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, ϕ_{PP} 93

Σχήμα 50. Οι τιμές $\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle / (nl^2)$ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, ϕ_{PP} , για PE-*b*-PP με ισοτακτικό PP μπλοκ για διαφορετικά μοριακά βάρη. Τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν στην αλυσίδα που αποτελείται από 250 επαναλαμβανόμενες μονάδες PE και PP, οι κόκκινοι κύκλοι στην αλυσίδα που αποτελείται από 500 επαναλαμβανόμενες μονάδες PE και PP, τα πράσινα τρίγωνα στην αλυσίδα που αποτελείται από 750 επαναλαμβανόμενες μονάδες PE και PP και τέλος, τα μπλε αντίστροφα τρίγωνα στην αλυσίδα που αποτελείται από 1000 επαναλαμβανόμενες μονάδες 96

Σχήμα 52. Κλάσμα PP δυάδων, τριάδων, τετράδων και πεντάδων, f_2, f_3, f_4 , και f_5 , αντίστοιχα, κατά μήκος μιας αλυσίδας EPM συναρτήσει της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, ϕ 99

Σχήμα 53. Ημιλογαριθμικό διάγραμμα των αδιατάρακτων διαστάσεων αλυσίδας των PE, *alt*-PEP και *a*-PP συναρτήσει του κλάσματος βάρους του προπυλενίου. Με μαύρο είναι τα αποτελέσματα από την προσομοίωση της μελέτης μας στους 348 K (τετράγωνα) και 413 K (τρίγωνα). Με κόκκινο είναι οι πειραματικές μετρήσεις του Fetters [75], [85] στους 348 K (αστερίσκοι) και 413 K (κύκλοι). 101

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1. Βασικές ιδιότητες πολυολεφινών [13]	35
Πίνακας 2. Συστήματα που μελετήθηκαν.	72
Πίνακας 3. Σύνοψη της χημικής σύνθεσης των αλυσίδων EPM και <i>alt</i> – PEP που μελετήθηκαν.	100
Πίνακας 4. Προσαρμογή των πειραματικών μετρήσεων του Fetters[75], [85] και των προσομοιώσεων αυτής της μελέτης στους 348 και 413 K.	101

Περίληψη

Το πολυαιθυλένιο, (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP) είναι τα πολυμερή με τις μεγαλύτερες απαιτήσεις στην αγορά, λόγω των χαρακτηριστικών τους και της ευρείας χρήσης τους στην καθημερινότητά μας. Η σημασία τους εγείρει τη βιομηχανία και την ακαδημαϊκή κοινότητα στην αναζήτηση και την βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Τα συμπολυμερή του PE και του PP αξίζουν εξίσου την προσοχή μας. Οι ιδιότητες, που καθορίζουν ως επί τον πλείστον τις υπόλοιπες, είναι αυτές των διαμορφώσεων, και πιο συγκεκριμένα η δυσκαμψία, η οποία εκφράζεται με το χαρακτηριστικό λόγο του Flory και το μήκος Kuhn. Η χειρομορφία των πολυμερών είναι ένα γνώρισμα αυτών που επιδρά στις διαμορφώσεις, άρα και στις διαστάσεις τους. Η τακτικότητα είναι ένα μέγεθος που εκφράζει την χειρομορφία και γενικά τη στερεοχημική απεικόνιση των πολυμερικών αλυσίδων. Συνεπώς, μια πληθώρα συστημάτων αδιατάρακτων αλυσίδων του χειρόμορφου ομοπολυμερούς PP, και των συμπολυμερών PE-*b*-PP και EPM, μελετήθηκαν για διάφορες τακτικότητες, ενώ τα συμπολυμερή και για διάφορες περιεκτικότητες σε προπυλένιο, με σκοπό την εύρεση της επίδρασης της τακτικότητας στις διαμορφώσεις αυτών. Για λόγους σύγκρισης, δουλέψαμε με δύο επιπλέον αλυσίδες, του καθαρού PE και του *alt*-PEP. Κατασκευάσαμε αρχικές διαμορφώσεις με το λογισμικό MAPS, που μας έδωσε αλυσίδες με ισοτακτική δομή και με έναν αλγόριθμο περιστρέψαμε τους υποκαταστάτες των μεθυλίων κατάλληλα, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τακτικότητα. Το μέσο που χρησιμοποιήσαμε είναι προσομοιώσεις σε ατομιστικό επίπεδο και συγκεκριμένα ο αλγόριθμος Monte Carlo μίας αδιατάρακτης αλυσίδας, στον οποίο εφαρμόστηκε το μοριακό μοντέλο των ενοποιημένων ατόμων και το πεδίο αλληλεπιδράσεων TraPPE. Τέλος, έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων μας με θεωρητικά μοντέλα Περιστροφικών Ισομερικών Καταστάσεων (RIS) αλλά και με τα μέχρι στιγμής πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για την εξαγωγή των συμπερασμάτων. Σε ορισμένα συστήματα έγινε και μικροσκοπική ανάλυση ώστε να δοθεί η φυσική επεξήγηση των αποτελεσμάτων.

Λέξεις Κλειδιά: Τακτικότητα, Διαμορφώσεις, Χαρακτηριστικός λόγος του Flory, Αλγόριθμος MC μεμονωμένης αδιατάρακτης πολυμερικής αλυσίδας, PP, PE-*b*-PP, EPM, *alt*-PEP

Abstract

Polyethylene (PE) and polypropylene (PP) are the polymers in highest demand in the market because of their characteristics and their wide use in our everyday life. Their importance stimulates industry and the academic community to investigate and improve their properties. Also, the copolymers of PE and PP deserve our attention. Key properties, which mostly determine all the rest, are the conformational properties, and in particular the stiffness, which is expressed by Flory's characteristic ratio and Kuhn's length. The chirality of the polymers is a feature that affects the conformational properties, hence their dimensions. Tacticity expresses the chirality and generally the stereochemical representation of the polymer chains. Consequently, a plethora of systems of unperturbed chains of chiral homopolymers PP, PE-*b*-PP and EPM copolymers have been studied for various tacticities, while copolymers have been tested for various propylene content, in order to find out the stiffness effect on their conformational properties. For comparison purposes, we have worked with two additional chains, pure PE and *alt*-PEP. We constructed initial configurations with MAPS software, which generates chains with an isotactic structure, and we rotated the methyl group branches of these initial configurations with a home-built algorithm, in order to achieve the desired tacticity. Subsequently, we have worked with computer simulation at the atomistic level, and more specifically with a single chain MC algorithm, in which we used the United Atom model and we applied a TraPPE force field. Finally, we compared our results with RIS theoretical models, as well as with experimental data that are available in the bibliography. In some systems, microscopic analysis was important to be performed, in order for a physical explanation of the results to be given.

KeyWords: Tacticity effect, Conformational Properties, Flory's Characteristic Ratio, single unperturbed chain MC algorithm, PP, PE-*b*-PP, EPM, *alt*-PEP

1. Πολυμερή

1.1. Ιστορική Αναδρομή

Η ενασχόληση με την επιστήμη των πολυμερών εμφανίζεται για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1830, στη δουλειά των Braconnot και Schönbein [1]. Η δουλειά βασίστηκε στην ανάπτυξη προϊόντων νέων ημι-συνθετικών υλικών, όπως η ζελατίνη και ο οξικός εστέρας της κυτταρίνης, βασιζόμενος στο φυσικό πολυμερές της κυτταρίνης.

Μεταξύ πολλών μελετών του, ο Berzelius ήταν ο πρώτος που έδωσε τον όρο «πολυμερές» το 1833 [2] και στα μέσα του 1840 ο Liedershorff και ο Hayward [1] ανακάλυψαν ξεχωριστά ο καθένας τον βουλκανισμό του φυσικού καουτσούκ (με προσθήκη θείου και θέρμανση). Αυτή ήταν μια σημαντική ανακάλυψη, διότι προέκυψαν προϊόντα όπως αδιάβροχα αντικείμενα και η πρώτη εμπορευματοποίηση του βουλκανισμένου καουτσούκ. Με το πέρασμα του χρόνου έγιναν οι πρώτες προσπάθειες για τη σύνθεση τεχνητού υφάσματος από κυτταρίνη και του ρεγιόν βισκόζης^α, ως συστατικού του μεταξιού από τον Chardonnet [3] αλλά και του πρώτου συνθετικού πολυμερούς, αποτελούμενου από θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης, γνωστή και ως βακελίτης (Bakelite), από τον Baekeland [4].

Η φύση των πολυμερών μελετήθηκε αρχικά από τον Graham το 1861 [1], η οποία προσδιορίστηκε ως κολλοειδής. Ο ίδιος πρότεινε ότι τα πολυμερή ήταν συσσωματώματα μορίων, τα οποία έχουν μικρές μοριακές μάζες και συνδέονται με άγνωστες ενδομοριακές δυνάμεις. Παρ' όλη την ανάπτυξη της σύνθεσης των πολυμερών, η μοριακή προσέγγιση αυτών ήρθε από τον Staudinger [5] το 1922 διατυπώνοντας ότι τα πολυμερή αποτελούνται από μακριές αλυσίδες ατόμων τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Αυτή η πρόταση έγινε δεκτή μετά από τριάντα, περίπου, χρόνια από την επιστημονική κοινότητα, η οποία τον βράβευσε με το Βραβείο Nobel το 1953.

Η ανάπτυξη των πολυμερών σημειώθηκε έντονα την εποχή του δεύτερου Παγκόσμιου Πολέμου. Η ελλειψη των φυσικών πολυμερών, όπως του μεταξιού και του καουτσούκ, προκάλεσε την ανάπτυξη των συνθετικών πολυμερών, όπως του nylon [6], του συνθετικού καουτσούκ [7] και του πολυστυρενίου

^αΤο ρεγιόν βισκόζης (viscose rayon) είναι ένα είδος ίνας αναγεννημένης κυτταρίνης. Είναι δομικά παρόμοιο με το βαμβάκι αλλά μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία φυτών όπως η σόγια, το μπαμπού και το ζαχαροκάλαμο.

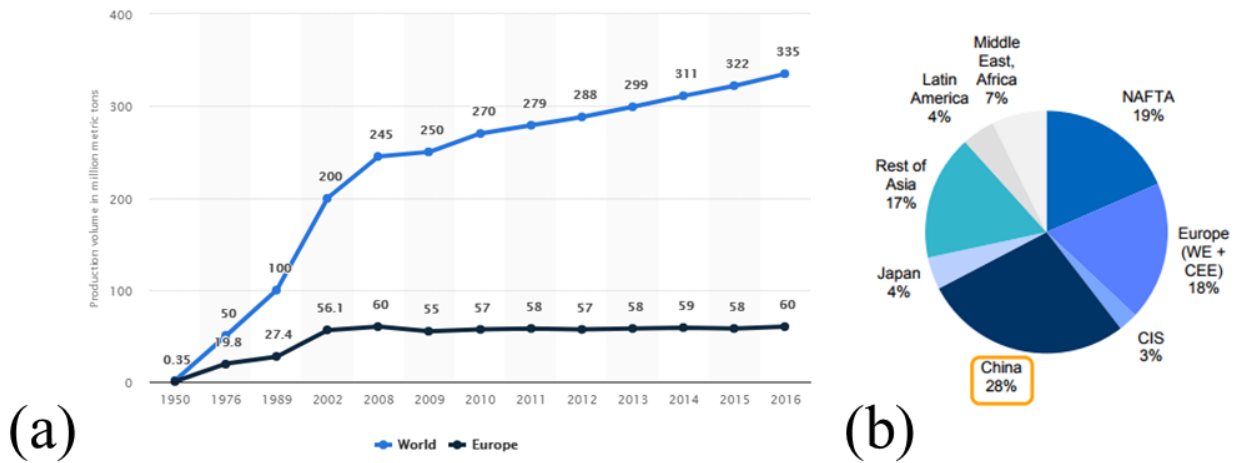
(PS) [8]. Ο Carothers μέσω της εταιρείας DuPont συνέθεσε το nylon το 1938, το οποίο είχε μεγάλη απήχηση σε εφαρμογές κυρίως σε προϊόντα ύφανσης. Το πολυστερένιο, γνωστό και ως Styrofoam την εποχή του 1930, χρησιμοποιήθηκε αργότερα ως βασικό υλικό σε βιντεοκασέτες, σε μέσα αποθήκευσης και σε θερμικά μονωτικά υλικά. Το πολυαιθυλένιο (PE) αναπτύχθηκε το 1941 έχοντας παραγωγή της τάξης των δισεκατομμυρίων κιλών ετησίως, και χρησιμοποιήθηκε ευρέως ως μέσο αποθήκευσης, καθώς και σε σωληνώσεις και παιχνίδια. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας πολυμερών τα χρόνια που ακολούθησαν δημιούργησε εξελιγμένα πολυμερή όπως το Kevlar και το Teflon. Το 1946 ο Mark, ως πρωτοπόρος στο πεδίο της επιστήμης των πολυμερών [9], ίδρυσε το Ινστιτούτο Έρευνας Πολυμερών, τις πρώτες εγκαταστάσεις για την έρευνα και ανάπτυξη των πολυμερών στις Η.Π.Α.

1.2. Η βιομηχανία των πολυμερών

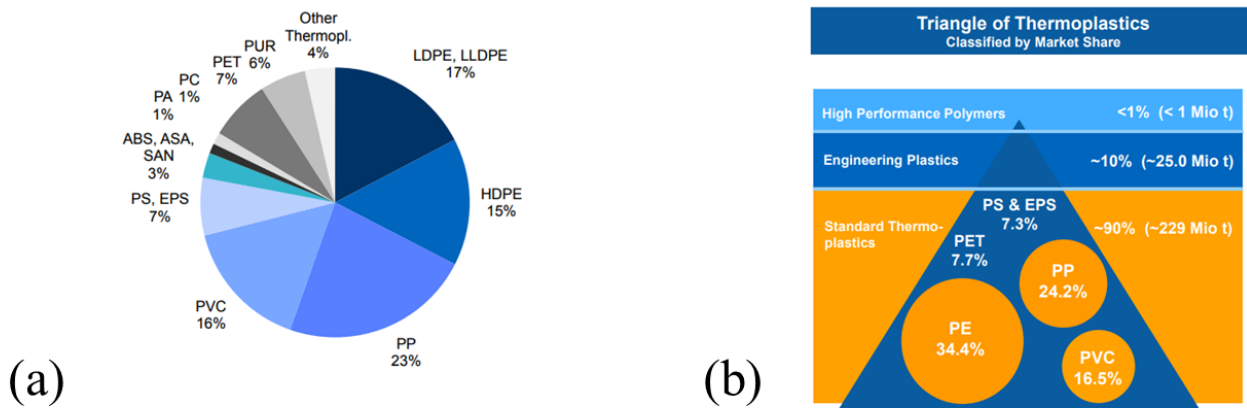
Τα πολυμερή έχουν ευρεία χρήση στην καθημερινότητά μας, αντικαθιστώντας υλικά όπως το ξύλο, τα μέταλλα και το γυαλί. Η παρασκευή τους απαιτεί τέσσερα βασικά στάδια: την απόκτηση της πρώτης ύλης, τη σύνθεση του βασικού πολυμερούς, την ανάμειξη του πολυμερούς με άλλες χημικές ενώσεις, και τέλος τη χύτευση και τη διαμόρφωση τους.

Το 2016 η παγκόσμια παραγωγή των πολυμερών έφτασε τα 335 εκατομμύρια τόνους, με τους 60 από αυτούς να παράγονται στην Ευρώπη (Σχ. 1, (a)). Παρ' όλα αυτά, η Κίνα παραμένει η πρώτη χώρα σε παραγωγή πολυμερών στον κόσμο (Σχ. 1, (b)), έχοντας το ένα τέταρτο της παγκόσμιας παραγωγής. Τα παρακάτω σχήματα περιλαμβάνουν πολυμερή, όπως θερμοπλαστικά και πολυουρεθάνες, θερμοσκληρυνόμενα, κολλώδη και φιλμ, ίνες πολυπροπυλενίου (PP). Στη στατιστική αυτή δεν συμπεριλαμβάνονται πολυμερή όπως PET, PA και πολυακρυλικά υφάσματα.

Στο παρακάτω διάγραμμα πίτας (Σχ. 2, (a)) αναδεικνύονται οι απαιτήσεις των πολυμερών σε παγκόσμια κλίμακα (269 εκατομμύρια τόνοι), για το 2015. Αυτή τη στιγμή, δηλαδή, οι πολυολεφίνες (PE, PP) υπολογίζονται σε ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 55% επί της παγκόσμιας παραγωγής και ακολουθεί το PVC με 16.5%. Πιο συγκεκριμένα, από τα θερμοπλαστικά, τα οποία αφορούν τα μεγαλύτερα ποσοστά, τα συμβατικά πλαστικά καλύπτουν το 90% επί του συνολικού (Σχ. 2, (b)), Από τα τελευταία, μεγάλη απαίτηση έχει το PE φτάνοντας το 34.4 % και το PP το 24.2% επί του συνολικού. Τέλος, πολυμερή όπως τα ABS, SAN, PET, τήγματα, POM, PC, PA, δηλαδή με ιδιαίτερες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες (Engineering Polymers) διατηρούν ένα μικρό αλλά σημαντικό ποσοστό, 10% των απαιτήσεων, ενώ τα πιο εξεζητημένα πολυμερή (High Performance Polymers) αγγίζουν ένα ποσοστό της τάξης του 1%.



Σχήμα 1. (a): Παραγωγή πλαστικών (σε τόνους) παγκοσμίως και στην Ευρώπη, μεμονωμένα από το 1950 έως και το 2016. Η στατιστική αυτή χρησιμοποιεί πολλές εκδόσεις ετησίων αναφορών. Πηγή: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> (b): Ποσοστό παραγωγής πολυμερών ανά χώρα ή ήπειρο το 2015. Πηγή: <https://committee.iso.org>



Σχήμα 2. (a): Ποσοστιαία παγκόσμια απαίτηση πολυμερών ανά είδος, το 2015, (b): Ποσοστιαία παγκόσμια απαίτηση των θερμοπλαστικών, το 2015. Πηγή: <https://committee.iso.org>

Οι εφαρμογές των πολυμερών συγκαταλέγονται στις συσκευασίες υπό τη μορφή φιλμ, στα καλούπια στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην κατασκευή σύνθετων υλικών (ως μήτρες και ως ίνες) σε τμήματα αεροσκαφών, στα αφρώδη υλικά, ως μονωτικά υλικά, στην ύφανση υφασμάτων, στα ελαστικά, στις σωληνώσεις, στα χρώματα και στις βαφές και σε πολλές άλλες εφαρμογές. Τα τελευταία χρόνια, τα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή στη μικροηλεκτρονική για την κατασκευή ημιαγωγικών διατάξεων αλλά και σε διηλεκτρικές επιφάνειες στα πολύπλοκα στρώματα των ημιαγωγών καθώς και στην κατασκευή εξελιγμένων μικροτσιπ για χρήση στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Σημαντική εφαρμογή των

πολυμερών είναι στην βιοϊατρική, όπου πολλά βιοϋλικά όπως οι τεχνητές βαλβίδες της καρδιάς, τα τεχνητά αγγεία, και άλλα κατασκευάζονται από Dacron, Teflon, πολυουρεθάνες, κ.ά.

Αυτή η πληθώρα χρήσεων που έχουν τα πολυμερή και όλη αυτή η απήχηση που έχει η επιστήμη και η τεχνολογία πολυμερών στη ζωή μας δεν είναι καθόλου τυχαία. Τα υλικά αυτά από μόνα τους διαθέτουν διακεκριμένες ιδιότητες, που είτε μόνα τους είτε με ανάμιξη αυτών με άλλα υλικά, έχουν αντικαταστήσει, όπως προαναφέρθηκε, τα μέταλλα, το γυαλί και το ξύλο, προσφέροντας έτσι βελτιωμένα προϊόντα ως προς τα χαρακτηριστικά τους. Μερικά από τα πλεονεκτήματα των πολυμερών είναι τα ακόλουθα:

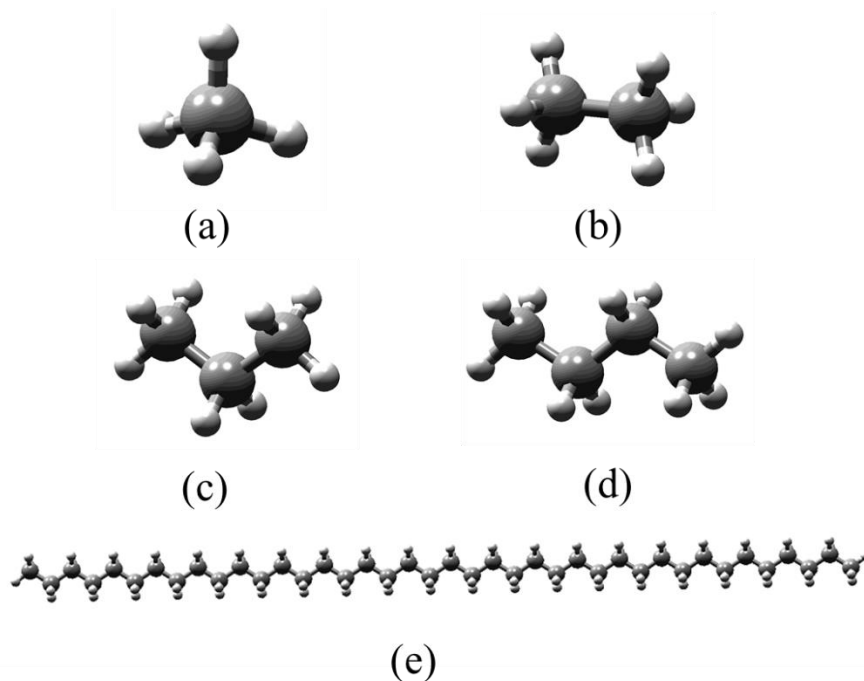
- α. Έχουν ανθεκτικότητα στα περισσότερα χημικά.
- β. Είναι θερμικοί και ηλεκτρικοί μονωτές.
- γ. Είναι ελαφριά.
- δ. Μπορούν να υποστούν επεξεργασία με ποικίλους τρόπους.
- ε. Διαθέτουν απεριόριστο εύρος χαρακτηριστικών και χρωμάτων, μιμούμενα άλλα υλικά.
- στ. Η σύνθεσή τους προέρχεται και από ανανεώσιμες πηγές, εκτός από το πετρέλαιο.
- ζ. Έχουν μοναδικές ιδιότητες για την εφαρμογή αυτών σε βιοϋλικά
- η. Είναι φθηνά.

Ως μειονεκτήματα μπορούν να θεωρηθούν η δύσκολη βιοαποικοδόμησή τους, το χαμηλό σημείο τήξεώς τους και ότι είναι εύφλεκτα υλικά.

1.3. Μοριακή δομή

Όπως προαναφέρθηκε, ο Berzelius ήταν αυτός που έδωσε πρώτος τον όρο «πολυμερές». Προερχόμενα από τις ελληνικές λέξεις 'πολύ' και 'μέρος', τα πολυμερή είναι μια ομάδα χημικών προϊόντων, τα οποία αποτελούνται από πολλά όμοια μικρότερα μόρια. Αυτά συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς και έτσι συνθέτουν μακριές αλυσίδες μορίων, τα λεγόμενα μακρομόρια. Η διαδικασία παρασκευής πολυμερών ονομάζεται πολυμερισμός. Στο Σχήμα 3 φαίνεται πώς αλλάζει η μοριακή δομή αλλά και η διευθέτηση στο χώρο καθώς 'αυξάνονται' τα άτομα C και H.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι πολυμερών: φυσικά (π.χ. μαλλί, μετάξι, ξύλο, βαμβάκι), ημισυνθετικά (π.χ. πολυμερή κυτταρίνης), βιοπολυμερή (π.χ. DNA, πρωτεΐνες) και συνθετικά πολυμερή. Όσον αφορά τα συνθετικά, τα περισσότερα μονομερή ανήκουν στην μεγάλη κατηγορία των οργανικών προϊόντων (υδρογονανθράκων) και συνήθως προέρχονται από πετροχημικές πηγές (αργό πετρέλαιο ή φυσικό αέριο).

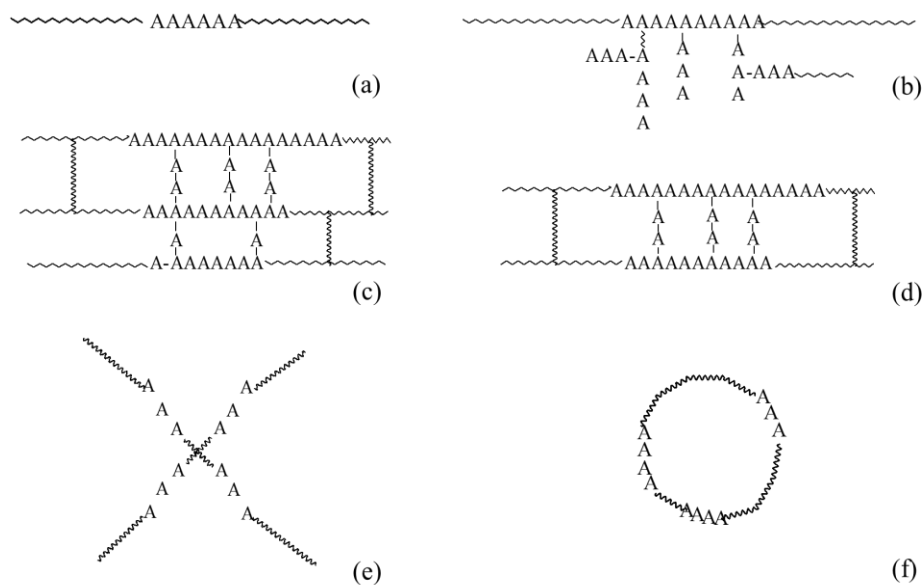


Σχήμα 3. Μοριακές δομές: (a) μεθανίου (CH₄), (b) αιθανίου (C₂H₆), (c) προπανίου (C₃H₈), (d) βουτανίου (C₄H₁₀) και (e) ατομιστική απεικόνιση μίας αλυσίδας εικοσαμερούς πολυαιθυλενίου (PE)

1.3.1. Ταξινόμηση με βάση τη μοριακή δομή και την αρχιτεκτονική

Τα μακρομόρια μπορούν να ταξινομηθούν ως προς τη δομή τους σε γραμμικά, διακλαδισμένα και διασταυρωμένα. Τα *γραμμικά* πολυμερή, και τα πιο απλά, αποτελούνται από τα μονομερή τους «τοποθετημένα» όλα σε μια αλυσίδα (Σχ. 4, (a)). Γι' αυτό και είναι όλα πακτωμένα πολύ κοντά το ένα με το άλλο και χαρακτηρίζονται από ευκαμψία, υψηλές πυκνότητες, υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό και υψηλά σημεία τήξεως, όπως το HDPE (PE υψηλής πυκνότητας), το PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο), τα nylon, το Teflon και το πολυστυρένιο (PS).

Από την άλλη, *διακλαδισμένα* πολυμερή έχουμε όταν μια χημική ομάδα του μονομερούς δε συμμετέχει στον ομοιοπολικό δεσμό της σύνθεσης του μακρομορίου αλλά παραμένει σε κλάδο του πολυμερούς (Σχ. 4, (b)). Αυτοί οι κλάδοι είναι γνωστοί και ως πλευρικές αλυσίδες και μπορεί να είναι μεγάλες ομάδες επαναλαμβανόμενων δομών που συνδέονται με την κύρια αλυσίδα, όπως το LDPE (PE χαμηλής πυκνότητας) και το LLDPE (γραμμικό PE χαμηλής πυκνότητας).



Σχήμα 4. Ταξινόμηση ομοπολυμερών με βάση τη μοριακή τους αρχιτεκτονική: (a) γραμμικό (linear), (b) διακλαδισμένο (branched), (c) διακλαδισμένο σε σχήμα δικτύου (crosslinked), (d) διακλαδισμένο σε σχήμα σκάλας (ladder), (e) διακλαδισμένο σε σχήμα αστεριού (star), και (f) κυκλικό (ring).

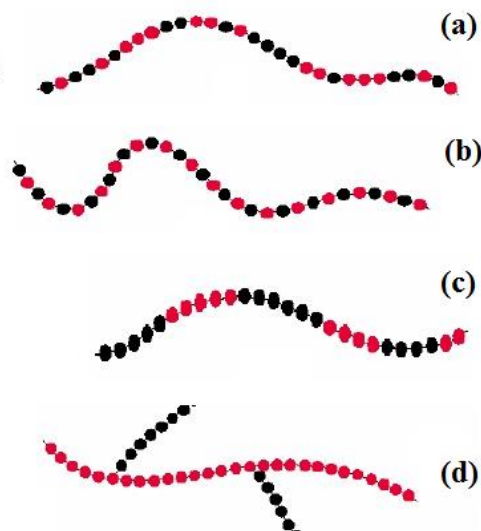
Ιδιαίτερης σημασίας είναι τα *διασταυρωμένα* (διακλαδισμένα σε σχήμα δικτύου) πολυμερή (Σχ.4,(c)). Αυτά αποτελούνται από μακριές αλυσίδες, είτε γραμμικές είτε διακλαδισμένες, με τις γειτονικές πλευρικές ομάδες να σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ τους. Λόγω της διασταύρωσης και των ισχυρών δεσμών που διαθέτουν αυτά τα μακρομόρια είναι πιο σταθερά, πιο δύσκαμπτα και ανθεκτικότερα υλικά. Ένα παράδειγμα διασταυρωμένου πολυμερούς είναι ο βακελίτης, ενώ διασταυρωμένα πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως στα σύνθετα υλικά, στα αφρώδη υλικά και στους μονωτές των ηλεκτρονικών συσκευών.

1.3.2. Ταξινόμηση με βάση τη σύνθεση

Τα παραπάνω μακρομόρια, αν αμελήσουμε τα σημεία διακλαδώσεως, δημιουργούνται από την επανάληψη του ίδιου μονομερούς και ονομάζονται *ομοπολυμερή*, π.χ. το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο, το PVC, το Nylon 6. Εάν όμως η αλυσίδα του μακρομορίου αποτελείται από περισσότερα από ένα μονομερή (συνήθως από δύο) το μακρομόριο ονομάζεται *συμπολυμερές*, όπως το Nylon 6,6 (εξαμεθυλοδιαμίνη και αδιπικό οξύ) και το EPM (αιθυλένιο και προπυλένιο). Τα συμπολυμερή, ακολούθως, διακρίνονται με βάση τη σχετική θέση των δύο μονομερών τους σε στατιστικά, εναλλασσόμενα, συσταδικά και εμβολιασμένα (Σχ. 5).

Στα *στατιστικά* συμπολυμερή (ή αλλιώς τυχαία) τα μονομερή στοιχεία (έστω A και B) τοποθετούνται τυχαία κατά μήκος μιας γραμμικής αλυσίδας. Στα *εναλλασσόμενα* συμπολυμερή τα

μονομερή A και B εναλλάσσονται μεταξύ τους, δηλαδή εναλλάσσεται η αλληλουχία A-B. Στα *συσταδικά* (ή κατά συστάδες) συμπολυμερή το καθαρό πολυμερές A ακολουθεί το καθαρό πολυμερές B. Τέλος, στα εμβολιασμένα έχουμε τα μονομερή που αποτελούν την κεντρική αλυσίδα (σκελετό) και τα μονομερή που ανήκουν στις πλευρικές αλυσίδες.



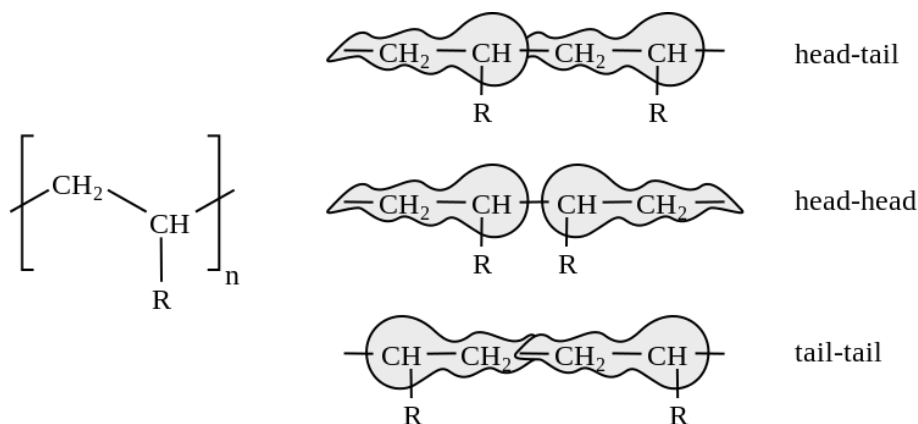
Σχήμα 5. Ταξινόμηση συμπολυμερών: (a) στατιστικά, (b) εναλλασσόμενα, (c) συσταδικά, (d) εμβολιασμένα. Τα δύο διαφορετικά είδη μονομερών ομάδων φαίνονται με μαύρους και κόκκινους κύκλους.

1.3.3. Ταξινόμηση με βάση τη μοριακή διαμόρφωση

Η ισομέρεια, ως είναι γνωστόν, οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο διάταξης των ατόμων του μορίου στο επίπεδο (συντακτική ισομέρεια) ή το χώρο (στερεοϊσομέρεια). Στα πολυμερή που έχουν ένα ή περισσότερα πλευρικά άτομα ή ομάδες ατόμων, συνδεδεμένα με την κύρια αλυσίδα, η κανονικότητα και συμμετρία της πλευρικής ομάδας μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητές τους.

Όσον αφορά τη συντακτική ισομέρεια, ιδιαίτερης σημασίας είναι η *ισομέρεια θέσης*, δηλαδή η διαφορετική θέση μιας χαρακτηριστικής ομάδας ή ενός πολλαπλού δεσμού στα μόρια των υποκαταστημένων βινυλομονομερών του τύπου $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ [12]. Εάν το άτομο του C του διπλού δεσμού που φέρει τον υποκαταστάτη R χαρακτηριστεί ως «κεφαλή» (*head*) και το άλλο άτομο C ως «ουρά» (*tail*), τότε μπορούν να προκύψουν πολλές διαφορετικές απεικονίσεις του πολυμερούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6. Σε όλα τα συνήθη μακρομόρια, τα περισσότερα μονομερή συνδέονται μεταξύ τους με τη διαμόρφωση *κεφαλής – ουράς* και σπανιότερα με τη διαμόρφωση *κεφαλής – κεφαλής* και *ουράς – ουράς*. Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο της στερεοχημικής παρεμπόδισης και στη μεγαλύτερη δυνατότητα

σταθεροποίησης αυτής της δομής λόγω του συντονισμού του υποκαταστάτη R και του μονήρους ηλεκτρονίου. Εφ' όσον, λοιπόν, όλοι οι υποκαταστάτες είναι πιο ογκώδεις από το άτομο του H, οι ελεύθερες ρίζες προτιμούν να «προσβάλλουν» το λιγότερο υποκαταστημένο άτομο C του αλκενίου. Αυτή η ταξινόμηση με βάση την απεικόνιση στο επίπεδο (παρ' όλο που οι λόγοι αφορούν τον χώρο) δεν είναι μέρος της τακτικότητας που θα συζητηθεί παρακάτω.



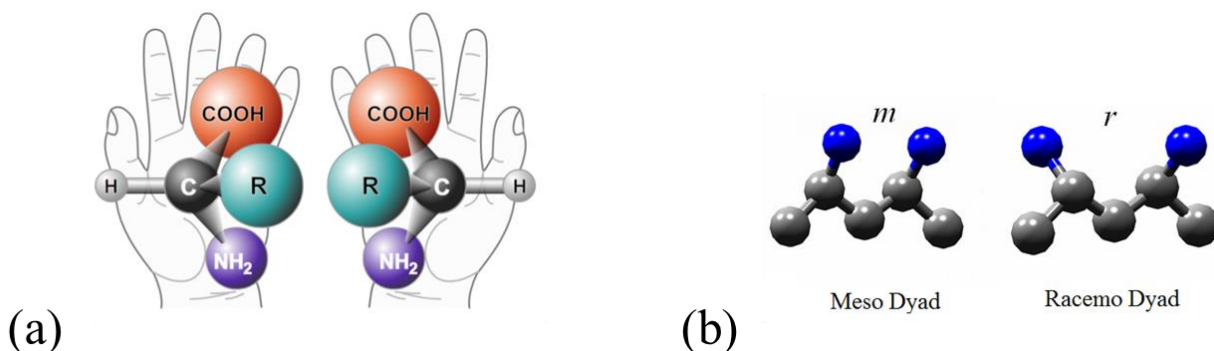
Σχήμα 6. Αναπαράσταση των απεικονίσεων κεφαλής-ουράς, κεφαλής-κεφαλής και ουράς-ουράς (από πάνω προς τα κάτω) για ένα πολυβινυλικό πολυμερές.

Με τον όρο στερεοϊσομέρεια εννοούμε, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τη διαφορετική διεύθυνση των ατόμων ή των υποκαταστατών του μακρομορίου στο χώρο, δηλαδή τη διαφορετική στερεοχημική απεικόνιση. Αυτή διακρίνεται σε γεωμετρική ισομέρεια, δηλαδή διαφορετική διεύθυνση των υποκαταστατών ενός διπλού δεσμού (*cis* και *trans*) και σε στερεοκανονικότητα. Η τελευταία θα μας απασχολήσει σε μεγάλο βαθμό στην παρούσα εργασία.

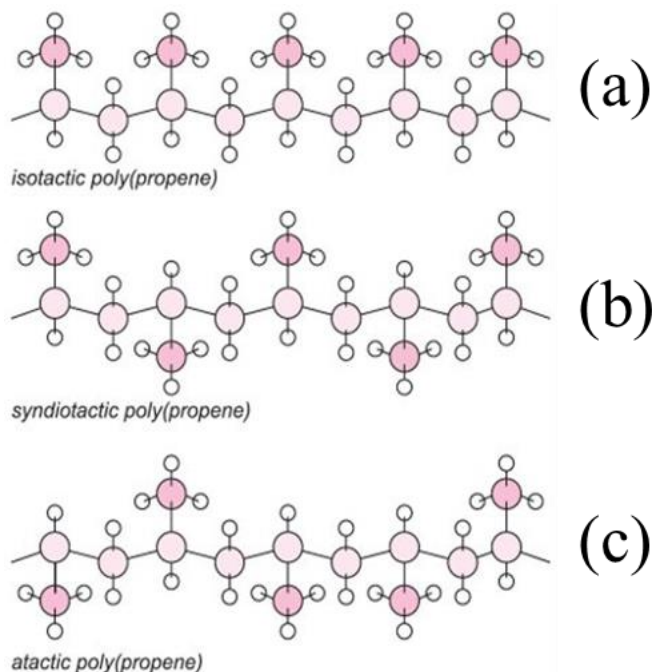
Η στερεοκανονικότητα, γνωστή και ως τακτικότητα (αυτός ο όρος θα χρησιμοποιηθεί στα παρακάτω κεφάλαια), περιγράφει την κανονικότητα των πλευρικών ομάδων ως προς τον κορμό της κύριας αλυσίδας. Πηγάζει από την τετραεδρική φύση των ατόμων C. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7. (a) οι δύο απεικονίσεις έχουν σχέση ειδώλου προς αντικείμενο, χωρίς όμως οι κατοπτρικές εικόνες αυτών των μορίων να συμπίπτουν ως προς τις στερεοαπεικονίσεις τους. Αυτές οι ενώσεις ονομάζονται *χειρόμορφες*. Πειραματικά, πολυμερή αποτελούμενα από αλληλουχίες των ίδιων χειρόμορφων μονομερών, διαφορετικής, όμως, στεροχημικής απεικόνισης, μπορούν να διακριθούν με τεχνικές φασματοσκοπίας NMR, η οποία είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στις αλλαγές δομής. Η διαφορετική τακτικότητα, όπως θα περίμενε κανείς, μπορεί να επιφέρει σε ένα πολυμερές διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, όπως θα συζητηθεί στο Κεφάλαιο 3.

Δύο γειτονικά δομικά μονομερή σε ένα βινυλικό πολυμερές συνιστούν μια δυάδα (Σχήμα 7, (b)). Αν η δυάδα αυτή, στη διαμόρφωση *trans-trans*, έχει τους υποκαταστάτες προς την ίδια πλευρά του

επιπέδου των ανθράκων, τότε ονομάζεται μεσομορφική (meso, *m*). Μια meso δυάδα παρουσιάζει επίπεδο συμμετρίας. Αντίθετα, αν στη διαμόρφωση trans-trans οι δύο υποκαταστάτες βρίσκονται σε διαφορετικές πλευρές του επιπέδου των ανθράκων, η δυάδα καλείται ρακεμική (racemo, *r*). Ένα πολυμερές, όμως, μπορεί να συνίσταται από μεσομορφική και ρακεμική δομή μαζί, δηλαδή να έχει μια τυχαία αλληλουχία από αυτές τις δομές, π.χ. *mmmmrrmmrrr*... Το ποσοστό των meso δυάδων θα συμβολίζεται με p_m και λαμβάνει τιμές από 0 έως 100% (ή 0 έως 1).



Σχήμα 7. (a) Απεικόνιση χειρομορφίας ενός αμινικού οξέος. Πηγή: <https://en.wikipedia.org/wiki/Chirality>, (b) Μεσομορφική και ρακεμική δομή ενός βινυλικού πολυμερούς, με γκρι σφαίρες: CH, CH₂, με μπλε σφαίρες: υποκαταστάτης R (π.χ., CH₃).



Σχήμα 8. Μοριακή απεικόνιση με σφαίρες του πολυπροπυλενίου σε *all-trans* διαμόρφωση. (a) ισοτακτικό (DDDDD- ή LLLLL-), (b) συνδιοτακτικό (LDL DL-), και (c) ατακτικό PP (DLDDL).
Πηγή: <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polypropene.html>

Εάν με *D*- και *L*- χαρακτηριστούν αυθαίρετα οι δομές με τους υποκαταστάτες πάνω ή κάτω από το επίπεδο που ορίζει ο σκελετός της αλυσίδας, αντίστοιχα, στην all-trans διαμόρφωση, τότε τα χειρόμορφα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν σε ισοτακτικά, συνδιοτακτικά και ατακτικά (Σχ. 8). Στα *ισοτακτικά* (isotactic) πολυμερή, οι πλευρικές ομάδες βρίσκονται στην ίδια πλευρά ως προς την ραχοκοκαλιά (την κύρια αλυσίδα) του πολυμερούς, άρα αποτελούνται από 100% meso δυάδες ($p_m = 1$) ή οι δομικές μονάδες έχουν όλες τη δομή *D*- ή όλες τη δομή *L*-. Τέτοια πολυμερή είναι συνήθως ημικρυσταλλικά και σχηματίζουν ελικοειδείς διαμορφώσεις. Αντιθέτως, στα *συνδιοτακτικά* πολυμερή, οι υποκαταστάτες εναλλάσσουν τις θέσεις τους κατά μήκος της αλυσίδας και ως εκ τούτου αποτελούνται από 100% racemo δυάδες ή αλλιώς δεν εμπεριέχουν καμία meso δυάδα ($p_m = 0$), ενώ στα *ατακτικά* η κατανομή των υποκαταστατών είναι τυχαία και το ποσοστό σε meso δυάδες, p_m κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1.

1.4. Πολυολεφίνες

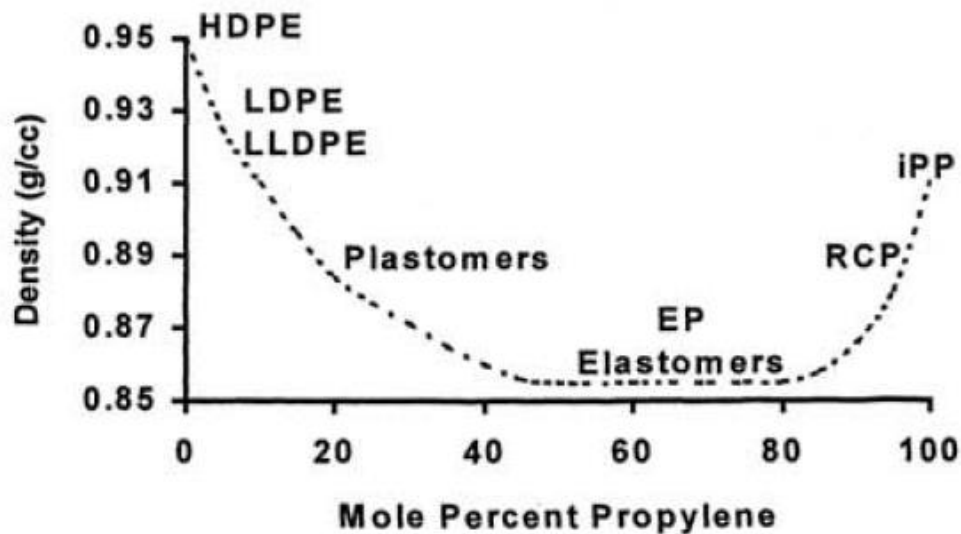
Οι πολυολεφίνες είναι μακράν η μεγαλύτερη τάξη συνθετικών πολυμερών που παρασκευάζονται και χρησιμοποιούνται σήμερα. Αυτό οφείλεται στο ότι τα μονομερή τους είναι μόρια απλής χημικής δομής και έτσι αποτελούν μία φθηνή και άφθονη πηγή. Αυτό επιφέρει χαμηλό κόστος παραγωγής, ενώ, μεταξύ άλλων, είναι πολύ ελαφριά και έχουν αρκετά υψηλή χημική αντοχή. Ο συνδυασμός όλων αυτών έχει οδηγήσει στον τεράστιο αριθμό τρόπων, με τους οποίους οι πολυολεφίνες αυτή τη στιγμή χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση και την εξέλιξη των υλικών.

Οι πολυολεφίνες ορίζονται ως τα πολυμερή των ολεφινών, δηλαδή των αλκενίων. Σ' αυτές κυριαρχούν το αιθυλένιο και το προπυλένιο, καθώς και τα 1-βουτένιο, 1-εξένιο, 1-οκτένιο, ισοβουτυλένιο κ.α. Η μικρή πυκνότητά τους στη θερμοκρασία δωματίου [13] (είτε σε άμορφη είτε σε κρυσταλλική φάση) τα καθιστά ως τα ελαφρύτερα υλικά για κάποια εφαρμογή μεταξύ όλων. Ακόμη, επειδή είναι πλήρως κορεσμένα, οι αλληλεπιδράσεις τους είναι ασθενείς van der Waals, με αποτέλεσμα να έχουν μεγάλη χημική αντοχή σε πολλούς διαλύτες. Η έλλειψη διπλών δεσμών σημαίνει ότι δεν είναι δραστικά υλικά και αντέχουν σε οξειδωτικά περιβάλλοντα. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται κάποιες από τις ιδιότητές τους.

Μία ιδιαίτερης σημασίας παράμετρος, που διαχωρίζει τις διάφορες πολυολεφίνες, είναι η κρυσταλλικότητα, η οποία βασίζεται στην κανονικότητα των χημικών δομών των αλυσίδων. Στο Σχήμα 9 φαίνεται πώς η πυκνότητα, μεταβάλλεται για τα συμπολυμερή αιθυλενίου – προπυλενίου μεταξύ (των ομοπολυμερών) του πολυαιθυλενίου και του προπυλενίου.

Πίνακας 1. Βασικές ιδιότητες πολυολεφινών [13]

Χημική δομή	Ιδιότητα	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Πλήρως κορεσμένα	Χαμηλή χημική δραστηριότητα	Σταθερά σε οξείδωση	Δυσκολή χημική τροποποίηση
VanderWaals αλληλεπιδράσεις	Χαμηλή θερμοκρασία κρυστάλλωσης	Εύκολη διαχείριση, ανακυκλώνονται	Χαμηλές θερμοκρασίες στη χρήση
Υδρογονάνθρακες	Χαμηλή πυκνότητα	Ελαφριά	Εύφλεκτα
Μονομερή οι ολεφίνες	Ευρεία διαθεσιμότητα, πολυμερίζονται με πολλά μέσα	Χαμηλό κόστος, μεγάλοι όγκοι	Διακυμάνσεις στην αγοραία τιμή τους



Σχήμα 9. Εξάρτηση της πυκνότητας (ή της κρυσταλλικότητας) συναρτήσει της περιεκτικότητας σε προπυλένιο στα συμπολυμερή αιθυλενίου – προπυλενίου. Οι λεζάντες πάνω στο γράφημα δείχνουν τις σημαντικότερες κατηγορίες προϊόντων πολυολεφινών.

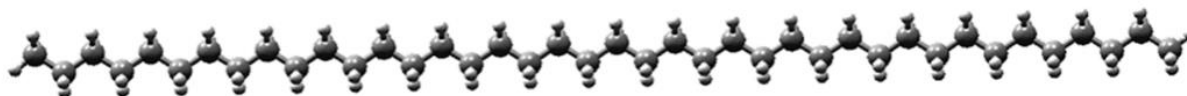
1.4.1. Πολυαιθυλένιο

Το πολυαιθυλένιο (PE) είναι το πιο απλό δομικά πολυμερές (Σχ. 10,(a)), που έχει τη μεγαλύτερη παραγωγή ευρέως (Κεφ. 1.2) και που όλοι ερχόμαστε σε επαφή μαζί του καθημερινά. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ως μονωτικό υλικό καλωδίων, ενώ σήμερα η δυναμική του καλύπτει ένα τεράστιο εύρος χρήσεων. Μπορούν να παραχθούν προϊόντα από μαλακό έως και σκληρό και άκαμπτο PE σε σωληνώσεις, συσκευασίες και παιχνίδια.

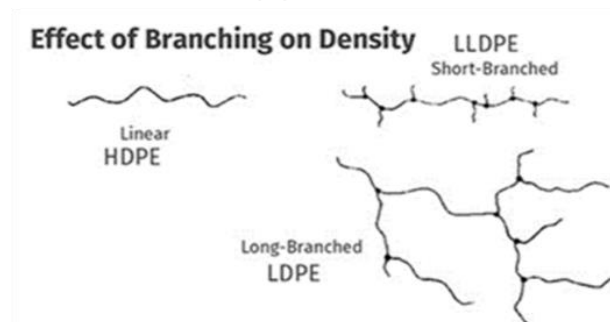
Ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των προϊόντων, διακρίνονται διάφοροι τύποι PE. Το LDPE (PE χαμηλής πυκνότητας) είναι ένα μαλακό και εύκαμπτο PE λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε διακλαδώσεις (σε αντίθεση με το όνομά του). Στην ουσία είναι μακριές γραμμικές αλυσίδες (Σχ. 10, (b)), οι οποίες ενώνονται με μακρείς κλάδους και βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στην παραγωγή υμενίων.

Η αμέσως επόμενη κατηγορία PE είναι τα HDPE (PE υψηλής πυκνότητας). Αποτελούνται από μακριές γραμμικές αλυσίδες PE οι οποίες είναι πιθανόν να περιέχουν και κάποιους μικρούς κλάδους (Σχ. 10, (a)). Έτσι καθίστανται περισσότερο κρυσταλλικά από τα LDPE, άρα και περισσότερο άκαμπτα και σκληρά μιας και οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν την ικανότητα να πακτώνονται πιο σφιχτά. Τα HDPE χρησιμοποιούνται ως καλούπια, ως δοχεία τροφίμων και ροφημάτων, καθώς και ως μπουκάλια απορρυπαντικών και λιπαντικών. Η εφαρμογή τους, όμως, δε σταματά εκεί, μιας και οι σωληνώσεις διανομής νερού και αποβλήτων σήμερα κατασκευάζονται κατά κόρον από HDPE. Άλλοι κλάδοι όπου βρίσκουν εφαρμογή τα HDPE είναι τα βιοϋλικά, όπως τα πρόσθετα και τα ιατρικά νήματα, καθώς και τα ιστοπλοϊκά πανιά και τα αλεξίσφαιρα γιλέκα.

Τέλος, η δομή του LLDPE (γραμμικό PE χαμηλής πυκνότητας) ομοιάζει με αυτήν του LDPE, μόνο που τα κλαδιά είναι μικρότερα (Σχ. 10, (b)), και γι' αυτό είναι περισσότερο εύκαμπτο. Το LLDPE αναμιγνύεται με άλλες μορφές LDPE και χρησιμοποιείται ως υμένιο, γεγονός που του προσδίδει μεγαλύτερη ευκαμψία, ευπλασία και αντοχή στον εφελκυσμό. Ακόμη, μπορεί να χαρακτηριστεί ως μαλακό, ενώ έχει τη δυνατότητα να μη σκίζεται και να μην τρυπιέται.



(a)



(b)

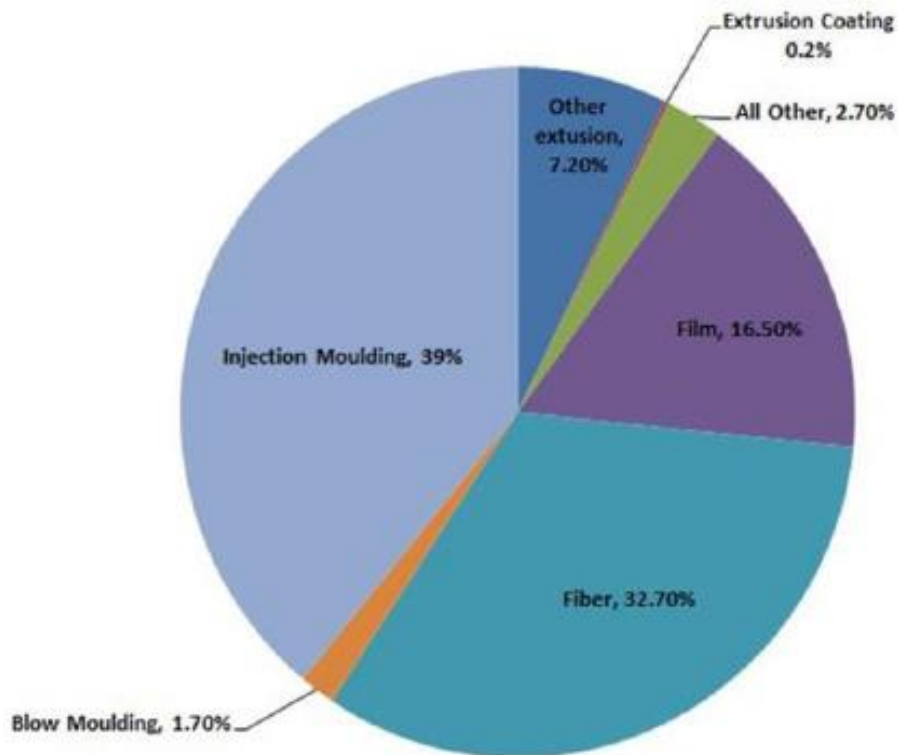
Σχήμα 10. (a) Μοριακή δομή PE με σφαίρες σε all-trans διαμόρφωση, (b): Ταξινόμηση PE ανάλογα με τη δομή του. Πηγή: <https://www.ptonline.com>

1.4.2. Πολυπροπυλένιο

Όπως είδαμε στο Κεφ. 1.3.3 το πολυπροπυλένιο (PP), ανάλογα με τον πολυμερισμό του προπυλενίου από τον οποίο προέκυψε, εμφανίζεται ως ισοτακτικό (*i*-PP), συνδιοτακτικό (*s*-PP) ή ατακτικό (*a*-PP) μακρομόριο (Σχ. 8). Τα προσανατολισμένα-προς-την-ίδια-κατεύθυνση μεθύλια (πλευρικοί κλάδοι) προκαλούν στην αλυσίδα μια ελικοειδή δομή στο χώρο. Αυτό το γεγονός αναγκάζει το *i*-PP να κρυσταλλώνεται σε ένα σκληρό και άκαμπτο υλικό (βαθμός κρυστάλλωσης 40 – 60 %), το οποίο τήκεται στους 440 Κ. Το *s*-PP είναι κι αυτό κρυσταλλικό, με βραδύτερο ρυθμό κρυστάλλωσης αλλά στην ίδια έκταση με το *i*-PP. Το *a*-PP έχει εντελώς τυχαία δομή και γι' αυτό δεν κρυσταλλώνεται.

Το PP παρουσιάζει ευθραυστότητα ως ομοπολυμερές, μεγαλύτερη ανθεκτικότητα υπό την επιβολή θερμότητας από ό,τι το PE και μικρή αντοχή στην οξειδωση. Παράμετροι όπως, βαθμός κρυστάλλωσης, το εύρος θερμοκρασιών τήξης, η αντοχή σε εφελκυσμό, η ακαμψία και η σκληρότητα αυξάνονται με την ενίσχυση της ισοτακτικής φύσης του PP. Εν αντιθέσει προς το PE, το PP μπορεί, με κατάλληλη επεξεργασία, να εμφανίζεται διαφανές (τα ατακτικά PP). Το *i*-PP μπορεί να εμφανίζεται διαφανές με κατάλληλη χημική τροποποίηση, αναμιγνύοντας το συνήθως με κρυσταλλίτες, που προσδίδουν στο υλικό διαφάνεια. Άλλα χαρακτηριστικά του είναι: μικρή πυκνότητα (ελαφρύ), θερμομονωτικότητα, χημική αδράνεια και ευκολία στην ανακύκλωση.

Όπως προαναφέρθηκε, το PP έχει αξιόλογες ιδιότητες, καθιστώντας το ικανό να αντικαταστήσει το γυαλί, τα μέταλλα, το χαρτί και άλλα υλικά. Έτσι, λοιπόν, το PP χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία υμενίων για την παραγωγή συσκευασιών και στη βιομηχανία νημάτων για την παραγωγή σχοινιών, χαλιών και υφασμάτων επίπλων (Σχ. 11). Σημαντική εφαρμογή βρίσκει στις πάνες μιας χρήσης και στο νοσοκομειακό ρουχισμό. Επίσης το PP χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες αυτοκινήτων (στα καλούπια διάφορων τμημάτων), στην παραγωγή σωληνώσεων αλλά και στη παραγωγή σύνθετων υλικών. Τέλος, το *a*-PP βρίσκει χρήσεις στις ασφάλτους των στεγών αλλά και στις κόλλες.



Σχήμα 11. Στατιστική πίτα με τις χρήσεις του PP, 2016 [14].

1.4.3. Συμπολυμερή αιθυλενίου – προπυλενίου

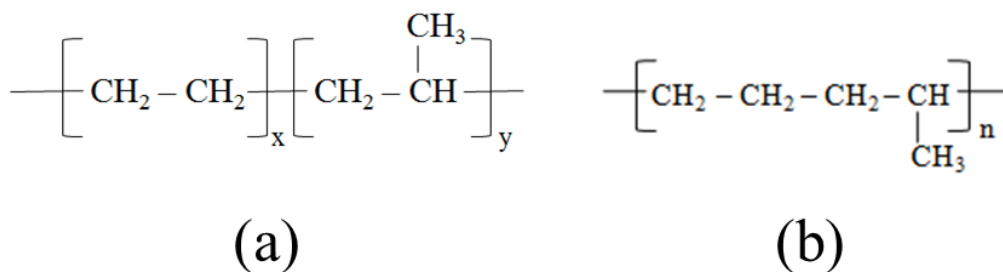
Τα κυριότερα είδη των συμπολυμερών περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 1.3.2. Στη συγκεκριμένη ενότητα θα αναφερθούμε στα συμπολυμερή αιθυλενίου – προπυλενίου που θα μελετηθούν και παρακάτω. Ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες: τα τυχαία (ή στατιστικά) συμπολυμερή, γνωστά και ως EPM (ελαστομερή αιθυλενίου – προπυλενίου, το M παραπέμπει στο πρότυπο ASTM D – 1418 στην κατηγορία M, που περιλαμβάνει ελαστικά που έχουν κορεσμένη αλυσίδα τύπου PE), τα συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers), γνωστά με τον τύπο PE-*b*-PP και τα εναλλασσόμενα συμπολυμερή, *alt-PEP* (πολυ(αιθυλεν – προπυλένιο)). Τα τελευταία περιέχουν ισόποσα μονομερή αιθυλενίου και προπυλενίου. Γενικά, ο συνδυασμός αυτών των μονομερών (PE και PP) δεν παρουσιάζει έντονη κρυστάλλωση και γι' αυτό θεωρούνται άμορφα υλικά, στην κλάση των ελαστομερών. Παρ' όλη την ευρεία χρήση τους, αντιμετωπίζουν μεγάλα προβλήματα με τη διασταύρωση μεταξύ των μονομερών τους.

Τα EPM αφορούν ελαστομερή υλικά με αξιόλογα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά [15]. Παρουσιάζουν μικρή κρυσταλλικότητα και σημείο τήξεως κι έτσι τα παραγόμενα προϊόντα είναι εύκαμπτα. Λογω του κορεσμένου σκελετού των αλυσίδων εμφανίζουν ανθεκτικότητα στην οξείδωση, στη θερμότητα, στο όζον και σε έντονες καιρικές συνθήκες. Αποτελούν καλά μονωτικά υλικά, διότι είναι

μη πολικές ενώσεις, και συνεπώς είναι αδιάλυτα σε πολικούς διαλύτες (αντοχή στη διάβρωση). Μπορούν, τέλος, να αναπτύξουν πολύ καλές ιδιότητες εφελκυσμού και αντοχής στην τριβή και στο να τρυπηθούν.

Τα EPM, λόγω μιας πληθώρας τρόπων με τους οποίους μπορούν να συντεθούν, είναι διαθέσιμα για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Σημαντικότερες χρήσεις αφορούν ιατρικά προϊόντα, όπως σακούλες, φιαλίδια και άλλα είδη δοχείων αλλά και είδη συσκευασιών, όπως μπουκάλια και κουτιά CD και video. Χρησιμοποιούνται ως υλικά σε υμένια επίστρωσης στέγης, λόγω των μονωτικών χαρακτηριστικών τους, και εφαρμόζονται ως εναλλακτική επιλογή της επίστρωσης με άσφαλτο. Βρίσκουν εφαρμογές σε ελαστικά κατάλληλα για τη μόνωση από τις καιρικές συνθήκες στην βιομηχανία αυτοκινήτων, αλλά και σε άλλα μέρη των αυτοκινήτων. Λόγω των μηχανικών τους ιδιοτήτων, τα EPM δίνουν προϊόντα μαζικής χρήσης, όπως λάστιχα και σωλήνες, ενώ λόγω της θερμικής τους αντοχής χρησιμοποιούνται στην ενίσχυση του μηχανολογικού εξοπλισμού, όπως μάντες.

Τα συσταδικά συμπολυμερή (PE – *b* – PP) έχουν μικρότερη κρυσταλλικότητα και μεγαλύτερη ευκαμμία από τα EPM, χαρακτηριστικά που προσδίδουν στα υλικά αυτά καλύτερες ιδιότητες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Είναι σκληρά υλικά και λιγότερο εύθραυστα από τα EPM. Συνεπώς, αυτά τα πολυμερή είναι κατάλληλα για την παραγωγή κιβωτίων, σωληνώσεων, επίπλων και παιχνιδιών, όπου η σκληρότητα απαιτείται. Από την άλλη, τα χαρακτηριστικά των *alt* – PEP ομοιάζουν αρκετά με αυτά του PP.



Σχήμα 12.(a) Δομή του PE–*b*–PP, (b) Δομή του *alt* – PEP.

2. Διαμορφώσεις πολυμερών

Η δομή ενός μακρομορίου μπορεί να λάβει διάφορες επιμέρους μορφές, εξαιτίας της δυνατότητας περιστροφής των απλών δεσμών του σκελετού, χωρίς να αλλάζει η σχετική θέση των υποκαταστατών στο χώρο, δηλαδή η απεικόνιση. Αυτές οι διαφορετικές μορφές απεικόνισης του πολυμερούς, ονομάζονται *διαμορφώσεις* (conformations) και η σταθερότητά τους επηρεάζεται και εξαρτάται αποκλειστικά από την απεικόνιση. Κάθε μακρομόριο τείνει να λάβει εκείνη τη διαμόρφωση, στην οποία οι στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων είναι οι ελάχιστες.

Για να περιγράψουμε τα πολυμερή και να εκτιμήσουμε τις φυσικές τους ιδιότητες, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι μια πολυμερική αλυσίδα είναι εύκαμπτη. Κάποιοι παράγοντες που προσδιορίζουν την ευκαμψία μιας αλυσίδας είναι η εσωτερική περιστροφή, η έκταση που μπορεί να λάβει η αλυσίδα στο χώρο, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών, οι αλληλεπιδράσεις φορτίου κ.ά. Ο κυριότερος παράγοντας από αυτούς είναι η εσωτερική (μοριακή) περιστροφή (στρέψη γύρω από σκελετικούς δεσμούς). Αυτή μπορεί να γίνει κατανοητή με το μοντέλο της ιδανικής αλυσίδας. Ως ιδανική αλυσίδα θεωρείται μία αρκετά μακριά αλυσίδα στην οποία αμελούνται οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας μεταξύ τοπολογικά απομακρυσμένων δομικών μονάδων [16]. Η ιδανική αλυσίδα, παρ' όλα αυτά δεν είναι ρεαλιστική, όπως οι πραγματικές αλυσίδες, στις οποίες εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών της αλυσίδας αλλά και με τον εκάστοτε διαλύτη.

2.1. Αδιατάρακτη αλυσίδα

Οι δομικές μονάδες ενός μακρομορίου καταλαμβάνουν κάποιο όγκο στο χώρο. Μεταξύ των αλυσίδων ή των τμημάτων τους υπάρχουν αλληλεπιδράσεις. Αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας ή τοπικές αλληλεπιδράσεις (short-range or local interactions) είναι αυτές που οφείλονται σε γειτονικές δομικές μονάδες κατά μήκος μιας αλυσίδας και μπορεί να είναι φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης, όταν υπάρχουν γειτονικές ογκώδεις ομάδες, ή ηλεκτροστατικής φύσης αν υπάρχουν φορτισμένες ή πολωμένες γειτονικές ομάδες. Οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας ή μη τοπικές αλληλεπιδράσεις (long-range or non local interactions) περιλαμβάνουν ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις μεταξύ τμημάτων

της ίδιας μακρομοριακής αλυσίδας, τα οποία βρίσκονται αρκετά μακριά μεταξύ τους κατά μήκος του περιγράμματος (είναι τοπολογικά απομακρυσμένα), αλλά λόγω της κίνησης του μακρομορίου μπορεί να βρεθούν κοντά το ένα στο άλλο.

Οι σημαντικότερες από τις αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας είναι αυτές που εκδηλώνονται μεταξύ τοπολογικά απομακρυσμένων τμημάτων μέσα σε ένα διαλύτη (solvent-mediated non local interactions). Όταν ο διαλύτης είναι καλός για το πολυμερές, οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι απωστικές και ονομάζονται αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου (excluded volume interactions). Οδηγούν σε αύξηση των διαστάσεων (διόγκωση, swelling) της αλυσίδας.

Αν θεωρήσουμε ότι οι μή τοπικές αλληλεπιδράσεις είναι αμελητέες, οι διαστάσεις που προκύπτουν αποκαλούνται αδιατάρακτες (*unperturbed dimensions*) και υπαγορεύονται από τη χημική σύσταση για κάθε πολυμερικό υλικό.

Μέσα σε ένα καλό διαλύτη, σε υψηλές θερμοκρασίες, οι αλυσίδες διογκώνονται λόγω των απωστικών αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, η ποιότητα του διαλύτη χειροτερεύει και οι μέσω του διαλύτη εκδηλούμενες μη τοπικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τμημάτων της αλυσίδας γίνονται λιγότερο απωστικές. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες υπερισχύουν οι έλξεις στις μη τοπικές αλληλεπιδράσεις, ο διαλύτης γίνεται κακός και τα τμήματα της αλυσίδας συσσωματώνονται προκειμένου να τον αποφύγουν (collapse). Σε μια ενδιάμεση θερμοκρασία, τη λεγόμενη θερμοκρασία θ [17], οι αλυσίδες προσλαμβάνουν διαμορφώσεις που είναι πρακτικά αδιατάρακτες, διότι οι ελκτικές και απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών αλληλοαναιρούνται.

Όσο ευνοϊκότερες είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερικών τμημάτων και μορίων του διαλύτη, τόσο καλύτερος είναι ο διαλύτης για το συγκεκριμένο πολυμερές και τόσο περισσότερο διογκώνει τις αλυσίδες του, δηλαδή αυξάνει τις διαστάσεις τους. Όταν ο διαλύτης δεν αλληλεπιδρά ευνοϊκά με το πολυμερές, εκδιώκεται από αυτό με αποτέλεσμα τη συρρίκνωση του μακρομορίου. Στη θερμοκρασία θ η τάση των μονομερικών τμημάτων να αποφεύγουν το ένα το άλλο, καθώς δεν μπορούν να καταλαμβάνουν το ίδιο σημείο στο χώρο, εξισορροπείται από την τάση τους να συσσωματώνονται αποφεύγοντας το διαλύτη. Τότε, κατά καλή προσέγγιση, λέμε ότι δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ του διαλύτη και της αλυσίδας. Οι προσδιοριζόμενες διαστάσεις υπαγορεύονται από τις τοπικές αλληλεπιδράσεις και πλησιάζουν τις θεωρητικά προβλεπόμενες *αδιατάρακτες* διαστάσεις. Για ένα αραιό διάλυμα, σε οποιονδήποτε διαλύτη, έχει παρατηρηθεί ότι, με τη σωστή επιλογή της θερμοκρασίας, οι διαμορφώσεις της αλυσίδας μπορούν να θεωρηθούν ως αδιατάρακτες και τότε η κατάσταση αυτή αναφέρεται ως συνθήκη- θ .

Σε ένα τήγμα πολυμερούς, απουσία διαλύτη, οι αλυσίδες συμπεριφέρονται ως αδιατάρακτες. Τα τμήματα δεν έχουν τίποτε να κερδίσουν αποφεύγοντας τις μη τοπικές αλληλεπιδράσεις με άλλα τμήματα

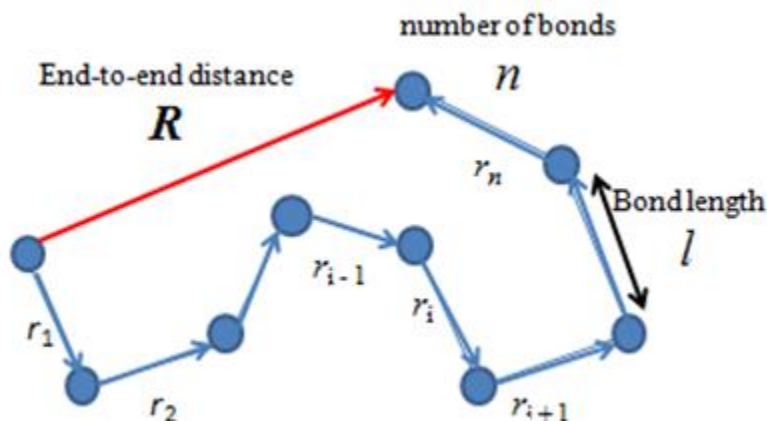
της ίδιας αλυσίδας μέσω διόγκωσης της αλυσίδας, αφού μια τέτοια διόγκωση θα τα φέρει κοντά σε τμήματα των περιβαλλουσών αλυσίδων, με τα οποία έχουν απαράλλακτες αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου. Στο τήγμα, δηλαδή, έχουμε μια εξισορρόπηση ενδομοριακών και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου. Έτσι, μια αλυσίδα μέσα στο τήγμα υιοθετεί τις αδιατάρακτες διαστάσεις της (υπόθεση αδιατάρακτων αλυσίδων του Flory, Flory's random coil hypothesis) [86].

Υπό κάποιες συνθήκες, δηλαδή (διάλυμα υπό συνθήκες θ , τήγμα) οι διαστάσεις μιας αλυσίδας μπορούν να θεωρηθούν ως αδιατάρακτες. Υπ' αυτές τις συνθήκες τα μακρομόρια λαμβάνουν τη μορφή μιας τυχαία αναδιπλωμένης αλυσίδας (random coil) που οι διαστάσεις της καθορίζονται μόνο από τη χημική δομή τους (από τη δυναμική ενέργεια των τοπικών αλληλεπιδράσεων, η οποία σχετίζεται με τις γωνίες περιστροφής γύρω από γειτονικούς δεσμούς) και δεν επηρεάζονται ή επηρεάζουν τα μόρια του διαλύτη, εάν υπάρχουν. Ο διαλύτης στη θερμοκρασία θ ονομάζεται ιδανικός διαλύτης ή διαλύτης θ .

2.2. Διαμορφώσεις ιδανικής αλυσίδας

Μία μέθοδος για να εκφράσουμε την ευκαμψία μιας πολυμερικής αλυσίδας είναι ο υπολογισμός ενός μεγέθους, όπως το απ' άκρο εις άκρον διάνυσμα της αλυσίδας. Το μέγεθος αυτό ορίζεται ως το διάνυσμα που ενώνει τα δύο άκρα της αλυσίδας και συμβολίζεται με \mathbf{R} . Θεωρώντας ως \mathbf{r}_i το διάνυσμα που ενώνει δύο μονομερή του κορμού της αλυσίδας (Σχ. 13) και n τον αριθμό των δεσμών κατά μήκος του σκελετού της αλυσίδας, τότε το \mathbf{R} μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \dots + \mathbf{r}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \quad (1)$$



Σχήμα 13. Η διαμόρφωση μιας πολυμερικής αλυσίδας, όπου αναδεικνύεται η ευκαμψία

Για ένα μεγάλο αριθμό αλυσίδων η μέση τιμή των απ' άκρου εις ακρον διανυσμάτων, είναι μηδέν, $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$, γι' αυτό και είναι καλύτερο να υπολογίζουμε τη μέση τιμή του τετραγώνου αυτής της ποσότητας, $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$.

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

Αν όλα διανύσματα των δεσμών έχουν το ίδιο μήκος δεσμού $l = |\mathbf{r}_i|$, τότε, το εσωτερικό γινόμενο μπορεί να εκφρασθεί συναρτήσει της γωνίας των διανυσμάτων μεταξύ τους:

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j = l^2 \cos \theta_{ij} \quad (3)$$

Άρα η εξίσωση (2) μετασχηματίζεται στην ακόλουθη:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (4)$$

Το πιο απλό μοντέλο ιδανικών πολυμερικών αλυσίδων είναι το μοντέλο αλυσίδας ελεύθερα αρθρωτών συνδέσμων (*freely-jointed chain model*). Σε αυτό το μοντέλο, όλοι οι δεσμοί έχουν ανεξάρτητες κατευθύνσεις και επομένως $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$, για κάθε $i \neq j$. Στο διπλό άθροισμα των γωνιών της εξίσωσης (4) επιζούν μόνο n μη μηδενικοί όροι, δηλαδή $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 1$ για κάθε $i = j$. Άρα σε αυτό το μοντέλο η (4) μπορεί να γίνει:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = nl^2 \quad (5)$$

Στην πραγματικότητα όμως, υπάρχουν συσχετίσεις ως προς την κατεύθυνση των δεσμών και έτσι $\langle \cos \theta_{ij} \rangle \neq 0$. Για μία ιδανική αλυσίδα, παρ' όλα αυτά, οι μη τοπικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μονομερών αμελούνται και οι μη τοπικές εξασθενούν και τελικά μηδενίζονται καθώς αυξάνει η τοπολογική απόσταση κατά μήκος του περιγράμματος. Αυτό σημαίνει ότι, αν οι δεσμοί i και j βρίσκονται αρκετά μακριά κατά μήκος του περιγράμματος, θα ισχύει $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$ θα ισχύει για και άρα:

$$\lim_{|i-j| \rightarrow \infty} \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0 \quad (6)$$

2.3. Κατανομή δίδρων γωνιών

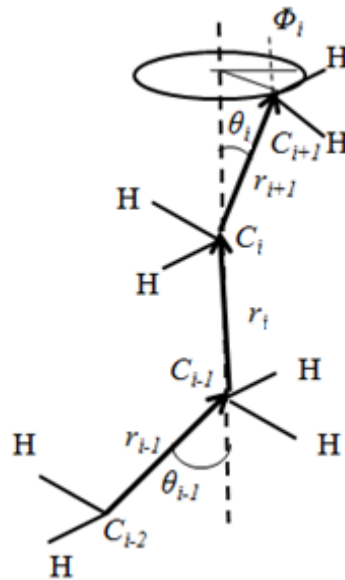
Όταν δύο άτομα που δε συνδέονται απ' ευθείας με χημικό δεσμό πλησιάσουν μεταξύ τους, τότε μια στιγμιαία ασύμμετρη κατανομή των ηλεκτρονίων σε σχέση με τους πυρήνες στο ένα άτομο επάγει ένα διαχωρισμό φορτίων (στιγμιαία διπολική ροπή, ισχυρά συσχετισμένη με τη στιγμιαία διπολική ροπή του πρώτου ατόμου) στο άλλο. Τα αντίθετα φορτία έλκονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις van der Waals (που χαρακτηρίζονται ως δυνάμεις London ή διασποράς). Παράλληλα με τις ελκτικές αναπτύσσονται και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ηλεκτρονίων των ατόμων λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli, που είναι κυρίαρχες σε μικρές αποστάσεις. Αυτό προσδίδει στο σύστημα μια δυναμική ενέργεια (Κεφ. 6), η οποία σε πολύ μεγάλες αποστάσεις τείνει να μηδενιστεί (να μην υπάρχει αλληλεπίδραση), ενώ όσο μειώνεται η απόσταση των ατόμων, εμφανίζονται οι ελκτικές δυνάμεις και η δυναμική ενέργεια λαμβάνει αρνητικές τιμές. Σε μια απόσταση r_0 οι ελκτικές εξισορροπούνται με τις απωστικές και εν συνεχεία σε πολύ μικρότερες υπερσχύουν οι απωστικές και η δυναμική ενέργεια γίνεται θετική. Όταν υπερσχύουν οι απωστικές δυνάμεις, λέμε ότι εμφανίζεται στερεοχημική παρεμπόδιση των ατόμων.

Όταν τα άτομα σε μια δομή που υπόκειται σε στερεοχημική παρεμπόδιση λάβουν τις πιο απομακρυσμένες θέσεις μεταξύ τους, τότε η δυναμική ενέργεια είναι ελάχιστη από όλες τις δυνατές διαμορφώσεις που μπορεί να λάβει η δομή. Η διαμόρφωση αυτή χαρακτηρίζεται ως διαβαθμισμένη (staggered) και είναι πλέον η πιο σταθερή, διότι εξασφαλίζεται το ελάχιστο μέγεθος απωστικών αλληλεπιδράσεων.

Ο κύριος λόγος που μια πολυμερική αλυσίδα εμφανίζει ευκαμψία είναι η μεταβολή των γωνιών στρέψης, ή αλλιώς δίδρων γωνιών, που προαναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2.3. Σύμφωνα με το Σχήμα 14, για να περιγραφεί αυτή η μεταβολή, πρέπει να ορισθεί ένα επίπεδο. Αυτό το επίπεδο αποτελείται από τρία γειτονικά άτομα άνθρακα C_{i-2} , C_{i-1} και C_i . Το διάνυσμα του δεσμού \mathbf{r}_i μεταξύ των ατόμων C_{i-1} και C_i ορίζει τον άξονα περιστροφής του διανύσματος του δεσμού r_{i+1} μεταξύ των C_i και C_{i+1} με μια σταθερή γωνία δεσμού θ_i . Όταν η δίδρη γωνία, φ_i , γίνει ίση με π (180°), δηλαδή όταν τα \mathbf{r}_{i+1} και \mathbf{r}_{i-1} είναι παράλληλα, τότε έχουμε μία *trans* κατάσταση (*t*), δηλαδή τα άτομα C_{i-2} , C_{i+1} και C_i βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

Στο πολυπροπυλένιο, η περιστροφική ισομερική κατάσταση (rotational isomeric state) *trans* μίας γωνίας φ αποτελεί τη διαμόρφωση με την ελάχιστη ενέργεια. Η μεταβολή των δίδρων γωνιών οδηγεί στη μεταβολή της ενέργειας, λόγω των μετατοπίσεων των ατόμων άρα και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Τα δύο επιπλέον ελάχιστα που παρατηρούνται στο ενεργειακό διάγραμμα (Σχ.15) αφορούν τις περιστροφικές ισομερικές καταστάσεις *gauche* (*g*) και *gauche bar* (\bar{g}). Ωστόσο, επιτυχή μοντέλα RIS

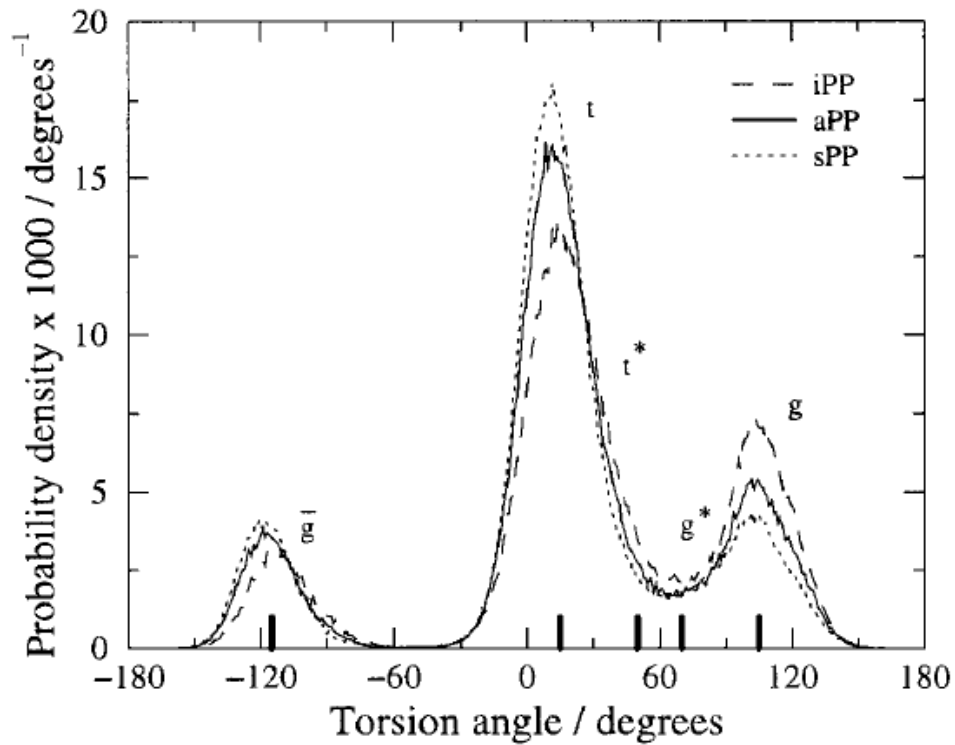
(για παράδειγμα αυτό των Suter και Flory [51]) εισάγουν ότι οι προαναφερθείσες καταστάσεις είναι πέντε για το προπυλένιο, δηλαδή υπάρχουν οι t^* και g^* ακόμα. (Σχ. 17)



Σχήμα 14. Απεικόνιση διεδρης γωνίας

Η πιθανότητα ενός μορίου να λάβει μια διαμόρφωση που χαρακτηρίζεται από τη γωνία στρέψης φ και τη δυναμική ενέργεια $U(\varphi)$ εκφράζεται με την εξίσωση κατά Boltzmann:

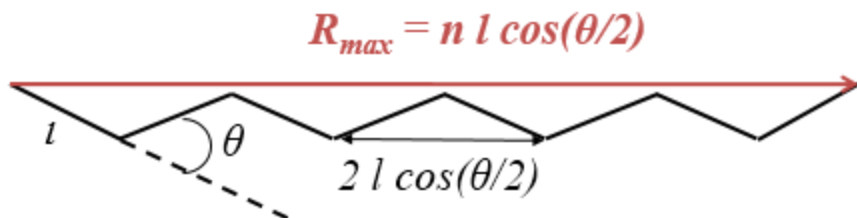
$$P(\varphi) = \exp\left(-U(\varphi)/k_B T\right) \quad (7)$$



Σχήμα 15. Προσομοίωση MD κατανομής δίερης γωνίας φ_i των τηγμάτων *i*-PP, *s*-PP, και *a*-PP. Η προσομοίωση έγινε σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία $T = 650$ K. Οι περιστροφικές ισομερικές καταστάσεις *trans* (*t*, *t*^{*}) και *gauche* (\bar{g} , *g*^{*}, *g*) φαίνονται στο διάγραμμα. [55]. Οι *t*^{*} και *g*^{*} δεν είναι ευδιάκριτες στο σχήμα.

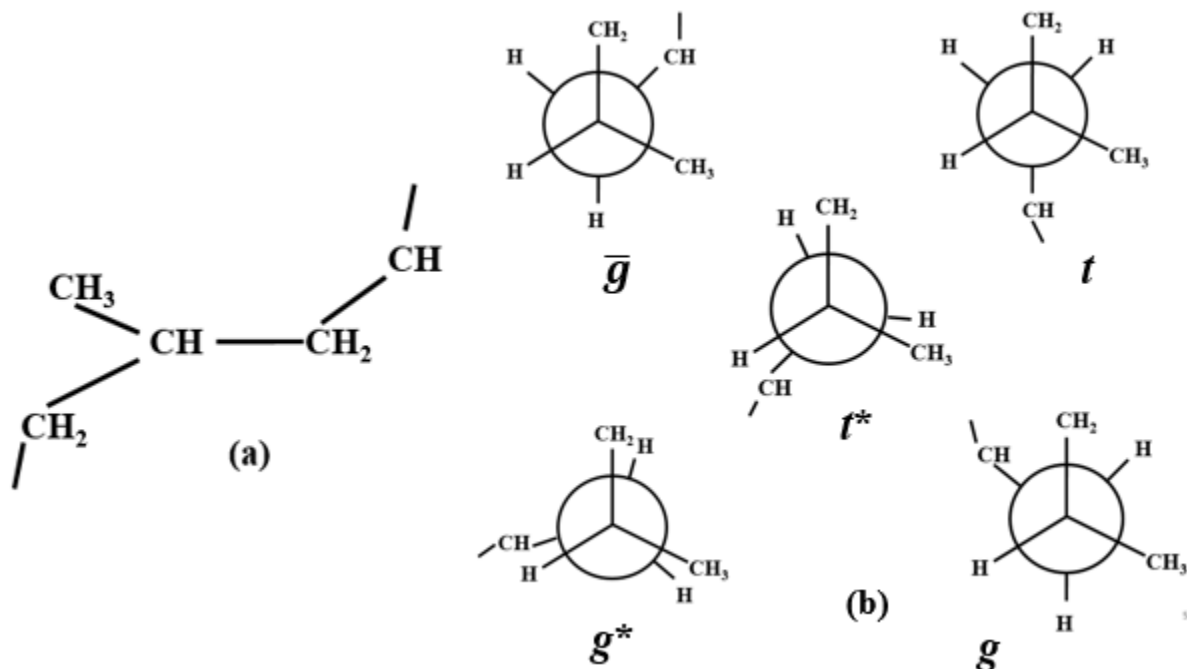
Τέλος, σε δομές με περισσότερους δεσμούς, όπως εδώ στα πολυμερή, μας ενδιαφέρουν οι αλληλουχίες αυτών των περιστροφικών ισομερικών καταστάσεων (*t*, *g*, \bar{g}), και πιο συγκεκριμένα ποιές αλληλουχίες εμφανίζουν τοπικά ελάχιστα της δυναμικής ενέργειας. Για παράδειγμα στο πολυαιθυλένιο στην κρυσταλλική κατάσταση, το οποίο δεν έχει κάποιον υποκαταστάτη, η διαμόρφωση που έχει τη μικρότερη παρεμπόδιση είναι η *tttt*... Αυτή η διαμόρφωση ονομάζεται *all-trans* ή πλήρως εκτεταμένη και έχει τη μορφή *zig-zag* (Σχ. 16). Μια αλυσίδα η οποία είναι πλήρως εκτεταμένη, δηλαδή όλες οι δίδρες γωνίες της είναι τέτοιες ώστε να έχουμε μία διαμόρφωση *all-trans*, έχει το μεγαλύτερο απ' άκρου εις άκρον διάνυσμα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 16.

$$\mathbf{R}_{max} = n l \cos(\theta/2) \quad (8)$$



Σχήμα 16. Διαμόρφωση *all-trans* (μορφή zig-zag) μιας κοντής αλυσίδας PE με 8 σκελετικούς δεσμούς

Για τις πολυβινυλικές αλυσίδες με έναν υποκαταστάτη υπάρχουν επίσης οι τρεις ίδιες σταθερές περιστροφικές ισομερικές καταστάσεις, αλλά το ενεργειακό διάγραμμα δε θα είναι όμοιο με αυτό του PE (Σχ. 17) λόγω της παρουσίας του υποκαταστάτη, π.χ. CH₃. Οι διαμορφώσεις *g* και \bar{g} έχουν διαφορετική ενέργεια, διότι τα μονομερή είναι ασύμμετρα, άρα και το διάγραμμα δυναμικής ενέργειας θα είναι ασύμμετρο. Στα πολυμερή αυτά, έχει βρεθεί, ότι η πλήρως εκτεταμένη zig-zag διαμόρφωση δεν έχει τη χαμηλότερη ενέργεια, όπως συμβαίνει στο PE.



Σχήμα 17.(a) Διέδρη γωνία σκελετού PP, (b) Δομές PP κατά Newman. Φαίνονται οι χαρακτηριστικές διαμορφώσεις: *t*, *g* και \bar{g}

Στα ισοτακτικά πολυμερή, η διαμόρφωση χαμηλότερης ενέργειας είναι αυτή στην οποία εναλλάσσονται οι καταστάσεις *t* και *g*, εξασφαλίζοντας έτσι τη μέγιστη απόσταση των υποκαταστατών. Τέτοιες (*tg*)(*tg*)(*tg*)(*tg*)... επαναλαμβανόμενες σειρές δημιουργούν μια έλικα **3₁**, δηλαδή μια έλικα η οποία

κάνει μια στροφή ανά τρεις μονομερείς μονάδες. Όταν ο υποκαταστάτης γίνεται περισσότερο ογκώδης, παρατηρείται μια απόκλιση από την αυστηρή εναλλαγή tg και παράγεται έλικα 7_1 , με επτά μονομερείς μονάδες σε δύο στροφές. Αντιθέτως, στα συνδιοτακτικά πολυμερή οι διαμορφώσεις χαμηλότερης ενέργειας είναι οι $(tt)(gg)(tt)(gg)\dots$ ή $(tt)(g\bar{g})(tt)(g\bar{g})\dots$, δημιουργώντας έτσι μια έλικα 2_1 .

Ο Volkenstein, το 1963, έκανε την παραδοχή αντικατάστασης της συνεχούς αυτής συνάρτησης από έναν αριθμό ελαχίστων ενεργειών, δηλαδή περιορίσε τον αριθμό των διαθέσιμων γωνιών Φ μόνο σ' αυτές με την ελάχιστη ενέργεια. Η *Θεωρία των Περιστροφικών Ισομερικών Καταστάσεων*, (Rotational Isomeric State Theory), όπως ονομάζεται, υποδεικνύει ότι ο κάθε σκελετικός δεσμός απαντάται σ' ένα ορισμένο αριθμό περιστροφικών ισομερών καταστάσεων (μοντέλο RIS) και το μακρομόριο θεωρείται ένα μίγμα ισορροπίας αυτών των περιστροφικών ισομερών. Συγκεκριμένα για το δεσμό C – C έχουμε τρεις διαβαθμισμένες καταστάσεις (t, g, \bar{g}). Η πιθανότητα να βρεθεί σε μία από αυτές είναι:

$$P(\Phi) = g_i \exp\left(-\frac{\Delta U_i}{kT}\right) \quad \text{και} \quad P(\Phi) = 0, \quad \text{αλλού} \quad (9)$$

όπου g_i ένας συντελεστής βαρύτητας ή η πολλαπλότητα των καταστάσεων i του δεσμού και ΔU_i η διαφορά ενέργειας μεταξύ της i κατάστασης και αυτής για την οποία $\Phi = 180^\circ$ (*trans*).

2.4. Χαρακτηριστικά Μεγέθη

2.4.1. Χαρακτηριστικός λόγος Flory

Για πραγματικές πολυμερικές αλυσίδες, όπου δεν ισχύει ο περιορισμός όσον αφορά την περιστροφή της θέσης των μονομερών, δηλαδή δεν ισχύει η σχέση (5), για κάθε διάνυσμα δεσμού i , το άθροισμα πάνω στα υπόλοιπα διανύσματα δεσμών j συγκλίνει σε έναν πεπερασμένο αριθμό, που συμβολίζεται ως C'_i :

$$C'_i \equiv \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (10)$$

Η σχέση (4) αντικαθιστώντας σε αυτήν την (10) γίνεται:

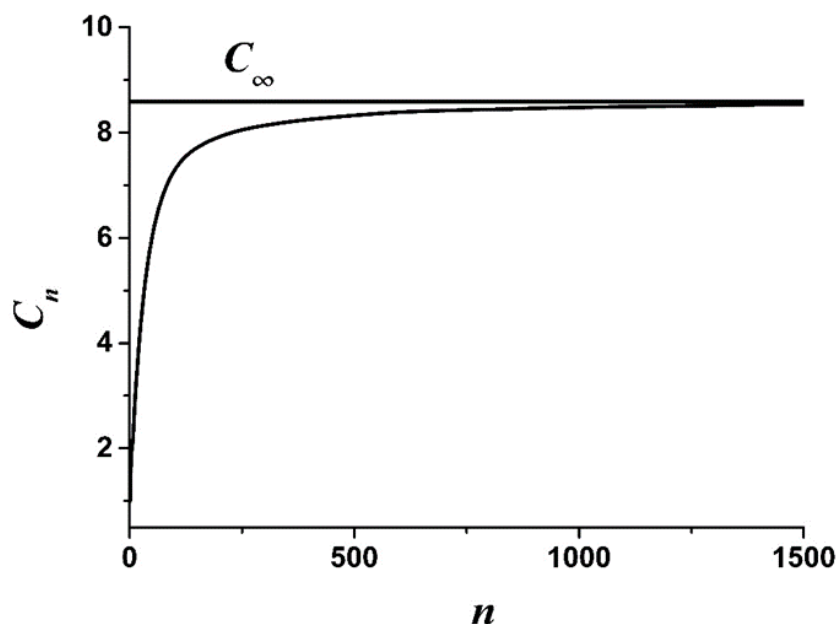
$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n C'_i = n C_n l^2 \quad (11)$$

όπου C_n είναι ο χαρακτηριστικός λόγος του Flory και αποτελεί τη μέση τιμή των C'_i όλων των δεσμών της κύριας πολυμερικής αλυσίδας, δηλαδή:

$$C_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C'_i \quad (12)$$

Μια μακριά αλυσίδα ($n \rightarrow \infty$), απείρου μήκους, εμφανίζει ένα πλατώ (συγκλιση σε έναν σταθερό αριθμό), δηλαδή $C_n \rightarrow C_\infty$ (Σχ. 18). Με λίγα λόγια, το C_n εκφράζει την δυσκαμψία μιας πολυμερικής αλυσίδας. Τελικά για αρκετά μακριές αλυσίδες η μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρον απόσταση δίνεται από τη σχέση:

$$\langle R^2 \rangle = C_\infty n l^2 \quad (13)$$



Σχήμα 18. Χαρακτηριστικός λόγος Flory του πολυαιθυλενίου συναρτήσει του αριθμού των σκελετικών δεσμών του. Είναι ευκρινής η σύγκλιση σε μια σταθερή τιμή, C_∞ , για μεγάλα μήκη πολυμερικών αλυσίδων [73].

Λόγω των ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας (εξαιτίας των θέσεων που παίρνουν τα άτομα) αλλά και λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης, όλα τα πολυμερή παρουσιάζουν $C_n > 1$.

2.4.2. Χαρακτηριστικό μήκος Kuhn

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό μέγεθος που μπορεί να περιγράψει τις διαμορφώσεις μιας πολυμερικής αλυσίδας υπό αδιατάρακτες συνθήκες και καθορίζεται από τη χημική τους σύσταση είναι το χαρακτηριστικό μήκος Kuhn. Αυτό το μήκος αντιστοιχεί σε μία ισοδύναμη αλυσίδα με ελευθέρους συνδέσμους (freely jointed chain) που έχει το ίδιο μήκος περιγράμματος και την ίδια μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρο απόσταση όπως η πραγματική αδιατάρακτη αλυσίδα. Η ισοδύναμη αλυσίδα ελευθέρων συνδέσμων αποτελείται από N δεσμούς σταθερού μήκους b που ονομάζεται μήκος Kuhn. Συνεπώς:

$$\mathbf{R}_{\max} = Nb \quad (14)$$

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nb^2 = b\mathbf{R}_{\max} \quad (15)$$

Όμως με τη σχέση (13) δείξαμε ότι:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = C_{\infty} n l^2 = b\mathbf{R}_{\max} \rightarrow b = \frac{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}{\mathbf{R}_{\max}} = \frac{C_{\infty} n l^2}{n l \cos(\theta/2)} = \frac{C_{\infty} l}{\cos(\theta/2)} \quad (16)$$

και τελικά ο αριθμός των ισοδύναμων δεσμών (μονομερή Kuhn) είναι:

$$N = \frac{(\mathbf{R}_{\max})^2}{\langle \mathbf{R}^2 \rangle} = n \frac{\mathbf{R}_{\max}}{C_{\infty} n l^2} \quad (17)$$

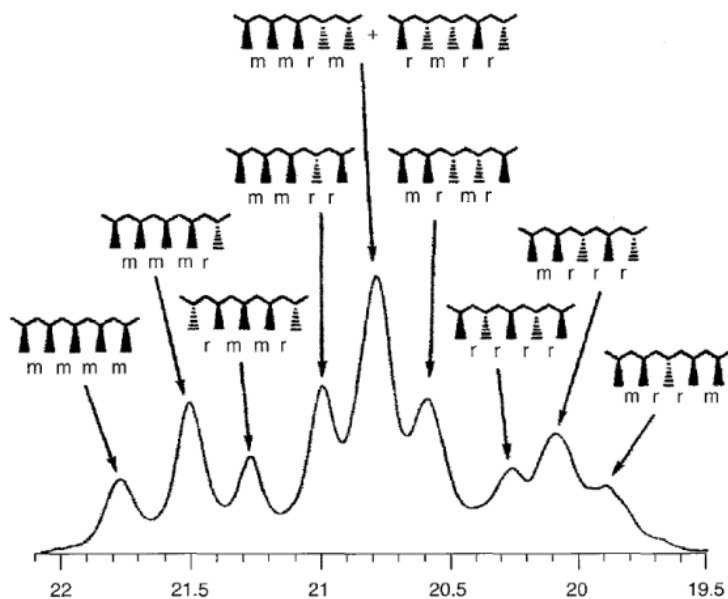
Είναι σημαντικό, όμως, να κατανοήσουμε, ότι το χαρακτηριστικό μήκος Kuhn δεν έχει καμία σχέση με τη φυσική απεικόνιση της αλυσίδας και δεν είναι ένα φυσικό μέγεθος της πραγματικής αλυσίδας και των μονομερών της. Ακόμη, πρέπει να γίνει αντιληπτό ότι δε δίνει καμία νέα πληροφορία για το C_{∞} . Παρατηρούμε από την εκφραση (16), ότι το b είναι ανάλογο του C_{∞} , δηλαδή δεν είναι ένα μέγεθος που μετράει πόσο εύκαμπτη είναι μια πολυμερική αλυσίδα. Για παράδειγμα, το b του πολυστυρενίου είναι 6.7 Å και του πολυισοπρενίου είναι 6.5 Å. Αυτά τα δύο διαφέρουν κατά πολύ λίγο, παρ' όλα αυτά το πολυισοπρένιο θεωρείται ένα εύκαμπτο πολυμερές ενώ το πολυστυρένιο ένα σχετικά άκαμπτο υλικό.

3. Επίδραση της τακτικότητας

Στο Κεφάλαιο 1 εισαγάγαμε τον ορισμό της τακτικότητας και περιγράψαμε πώς τα χειρόμορφα μόρια μπορούν να λάβουν διάφορες στερεοχημικές απεικονίσεις. Αυτές οι απεικονίσεις επηρεάζουν αρκετά τα χαρακτηριστικά των πολυμερικών αλυσίδων. Η τακτικότητα, είναι μια παράμετρος που επηρεάζει τις ιδιότητες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψή τους.

Η τακτικότητα καθορίζεται σχεδόν αποκλειστικά από τον καταλύτη που θα χρησιμοποιηθεί κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού ενώ επηρεάζεται και σε μικρό βαθμό και από τη θερμοκρασία T . Τα ατακτικά πολυμερή συντίθενται συνήθως με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών, ο οποίος σε ορισμένες περιπτώσεις δίνει και συνδιοτακτικές δομές. Τα ισοτακτικά και τα συνδιοτακτικά κατασκευάζονται με ανιοντικούς ή στερεοειδικούς καταλύτες.

Η τακτικότητα μπορεί να μετρηθεί απευθείας με τη χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών IR και NMR πρωτονίων ή την ^{13}C -NMR. Αυτή η τεχνική καθιστά δυνατή την ποσοτικοποίηση της κατανομής της τακτικότητας συγκρίνοντας τα εμβαδά των κορυφών ή αναλύοντας όλες τις μικροκορυφές του φάσματος για δυάδες (r, m), τριάδες (mm, rm+mr, rr), τετράδες κ.ο.κ. (Σχ. 17). Η ευαισθησία της ^{13}C -NMR φτάνει μέχρι και επτάδες για τις πολυβινυλικές ενώσεις [18]. Αν δεν είναι εφικτή η μικροανάλυση, τότε οδηγούμαστε σε στοχαστικές αναλύσεις, π.χ. Bernoullian ή Markovian και έτσι από την κατανομή αυτή φτάνουμε στην ποσοτικοποίηση της τακτικότητας (της ισοτακτικότητας, πιο συγκεκριμένα).



Σχήμα 19. Παράδειγμα φάσματος ^{13}C -NMR πολυπροπυλενίου

Μπορούμε να εκφράσουμε την τακτικότητα ως ένα μέγεθος που θα υποδεικνύει προς ποια κατεύθυνση προσανατολίζονται όλες οι πλευρικές ομάδες σε σχέση με τον σκελετό της αλυσίδας. Συχνά ο τύπος της κάθε δυάδας είναι ανεξάρτητος από την προηγούμενή της, δηλαδή σε έναν υποθετικό πολυμερισμό η εύρεση μιας δυάδας *m* ή *r* ανάγεται στην κατανομή Bernoulli. Έτσι, η όλη κατανομή στερεοχημικών απεικονίσεων εξαρτάται μόνον από την πιθανότητα εύρεσης meso δυάδων στην αλυσίδα, p_m . Συνεπώς, η πιθανότητα εύρεσης racemo δυάδων στην αλυσίδα θα είναι p_r και ισχύει:

$$p_m + p_r = 1 \quad (18)$$

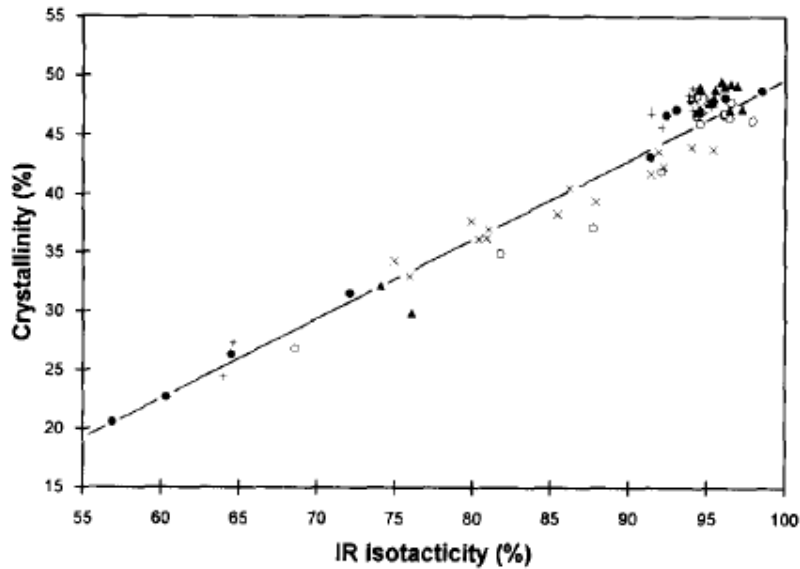
Οι δύο ακραίες καταστάσεις ως προς την στερεοϊσομέρεια είναι το ισοτακτικό πολυμερές και το συνδιοτακτικό. Στην πρώτη περίπτωση όλες οι πλευρικές ομάδες είναι προσανατολισμένες προς την ίδια πλευρά ως προς την ραχοκοκκαλιά της αλυσίδας, άρα $p_m = 1$ και $p_r = 0$. Αντιθέτως, στις συνδιοτακτικές αλυσίδες οι υποκαταστάτες εναλλάσσουν τις θέσεις τους κατά μήκος της αλυσίδας και ο χαρακτήρας όλων των δυάδων είναι ρακεμικός, άρα $p_m = 0$ και $p_r = 1$. Οι «ενδιάμεσες» απεικονίσεις αφορούν τις ατακτικές αλυσίδες και οι δυάδες των μονομερών του σκελετού θα υποτεθεί εδώ ότι ακολουθούν κατανομή Bernoulli.

3.1. Επίδραση της τακτικότητας στις ιδιότητες

Η δυνατότητα σύνθεσης των πολυμερών με ποικίλους τρόπους έχει φέρει στο προσκήνιο αρκετά νέα υλικά που εμφανίζουν νέες ιδιότητες. Από την ίδια πρώτη ύλη, λοιπόν, αλλά με διαφορετικό πολυμερισμό (διαφορετικούς καταλύτες και συνθήκες) είναι εφικτό να κατασκευαστούν πολυμερή με την ίδιο συντακτικό τύπο αλλά διαφορετική μορφολογία και διαμόρφωση στο χώρο.

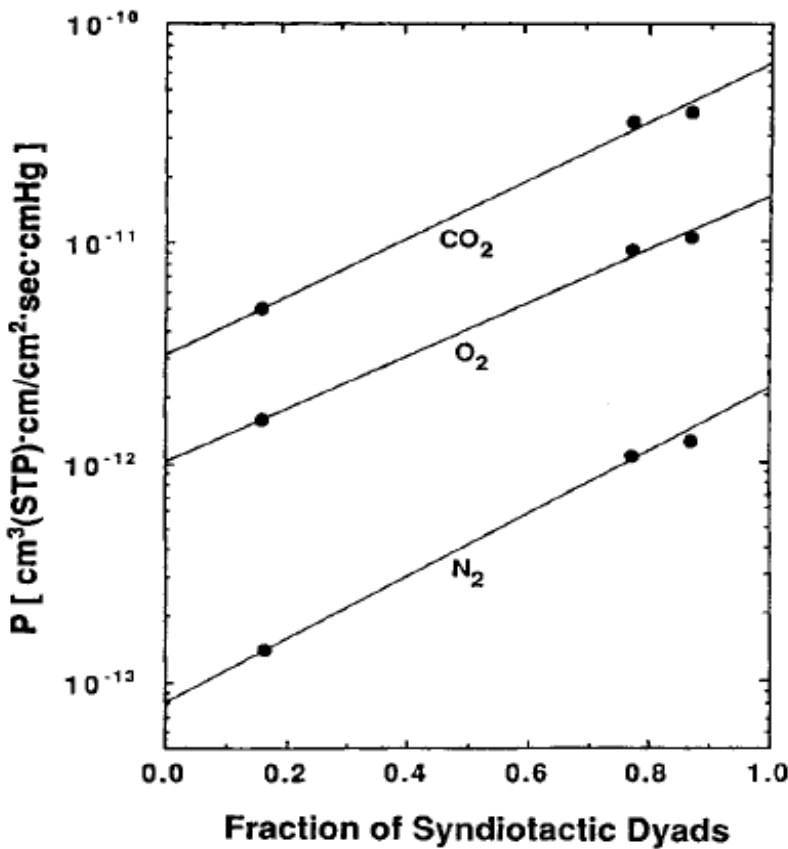
Όπως συζητήθηκε και στο Κεφάλαιο 1, η στερεοκανονικότητα στις πολυμερικές αλυσίδες είναι εξαιρετικά σημαντική για τον καθορισμό των χαρακτηριστικών τους, αφού ο τρόπος με τον οποίο τοποθετούνται οι υποκαταστάτες ως προς το επίπεδο αλλάζει. Γενικά κάθε μακρομόριο τείνει να αποκτήσει εκείνη τη διαμόρφωση στην οποία οι διάφορες στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων ή των ομάδων του είναι ελάχιστες. Με τη μεταβολή των διαμορφώσεων υπεισέρχεται μεταβολή στο σχήμα και στο μέγεθος του πολυμερούς. Ως εκ τούτου, αλλάζουν μακροσκοπικά οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, όπως είναι η κρυσταλλικότητα, η ευκαμψία, η θερμοκρασία τήξης, η διαλυτότητα και άλλες.

Η κρυσταλλικότητα είναι μια ιδιότητα η οποία καθορίζεται κατά κόρον από την τακτικότητα των πολυμερικών αλυσίδων. Από την τακτικότητα επηρεάζονται, επίσης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η θερμοκρασία τήξεως, η ενθαλπία κρυστάλλωσης, ο βαθμός κρυστάλλωσης, κ.ο.κ. Γενικά, ένα πολυμερές καθώς πλησιάζει την ισοτακτική διαμόρφωση, όπου έχουμε μακρύτερες δομές ελίκων, εμφανίζει μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα [19]-[26],[35]. Το *i*-PMMA, για παράδειγμα, εμφανίζει μικρότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , όπως και θερμοκρασία τήξης, T_m , από το *a*-PMMA, ενώ ο βαθμός κρυστάλλωσης είναι υψηλότερος. Το *s*-PMMA, παρουσιάζει μεγαλύτερο T_g από το *i*-PMMA (397 K και 315 K, αντίστοιχα [21]), όμως δε δείχνει να έχει πολύ μεγαλύτερο T_g από το *a*-PMMA. Στο PP, φαίνεται (Σχ. 20) να αυξάνει η κρυσταλλικότητα (ή βαθμός κρυστάλλωσης) μονότονα συναρτήσει της ισοτακτικότητας (της πιθανότητας εύρεσης meso δυάδων), παρ'όλο που το *i*-PP και το *s*-PP παραμένουν αρκετά κρυσταλλικά.[23].

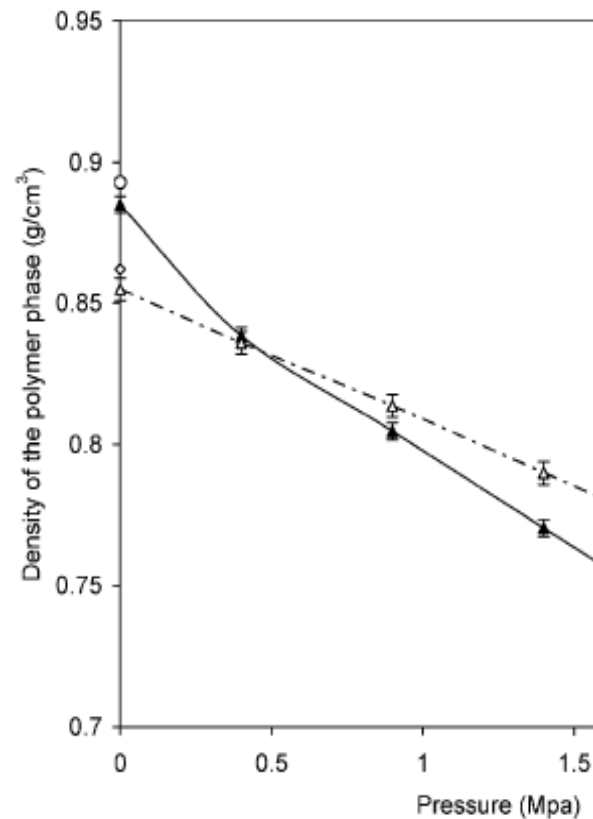


Σχήμα 20. Η κρυσταλλικότητα του PP συναρτήσεως της ισοτακτικότητας. Κρυσταλλικότητα υπολογισμένη από τη μέθοδο DSC και ισοτακτικότητα από το φασματοσκοπία IR [23]. Η κρυσταλλικότητα του *s*-PP δε διακρίνεται σε αυτό το διάγραμμα.

Η τακτικότητα επιδρά και στις θερμοδυναμικές ιδιοτητες, όπως στην πυκνότητα, τη διαλυτότητα και την αναμιξιμότητα με άλλα πολυμερή ή διαλύτες [27]-[33], τη διαπερατότητα διαφόρων αερίων στις πολυμερικές αλυσίδες [34],[35], την υδροφοβία [36] και τη διάχυση [37]. Για παράδειγμα, η τακτικότητα του PMMA έχει μεγάλη επίδραση στη διαπερατότητα διαφόρων αερίων, όπως το CO₂, το O₂ και το N₂ σε αυτό (Σχ. 21, (a)). Το *i*-PMMA έχει βρεθεί να είναι σημαντικά λιγότερο διαπερατό σε αυτά τα αέρια από ότι το *s*-PMMA [34]. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο μικρότερο ελεύθερο όγκο του *i*-PMMA. Μικρότερη διαπερατότητα σημαίνει και μικρότερη κινητικότητα των αερίων σε αυτό, άρα μικρότερη διαλυτότητα ή/και και μικρότερους συντελεστές διάχυσης. Ακόμη, από το Σχήμα 21 (b), το συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι για πίεση $p > 0.5$ MPa η πυκνότητα του *s*-PP στους 323 K είναι μεγαλύτερη από αυτή του *i*-PP [27].



(a)

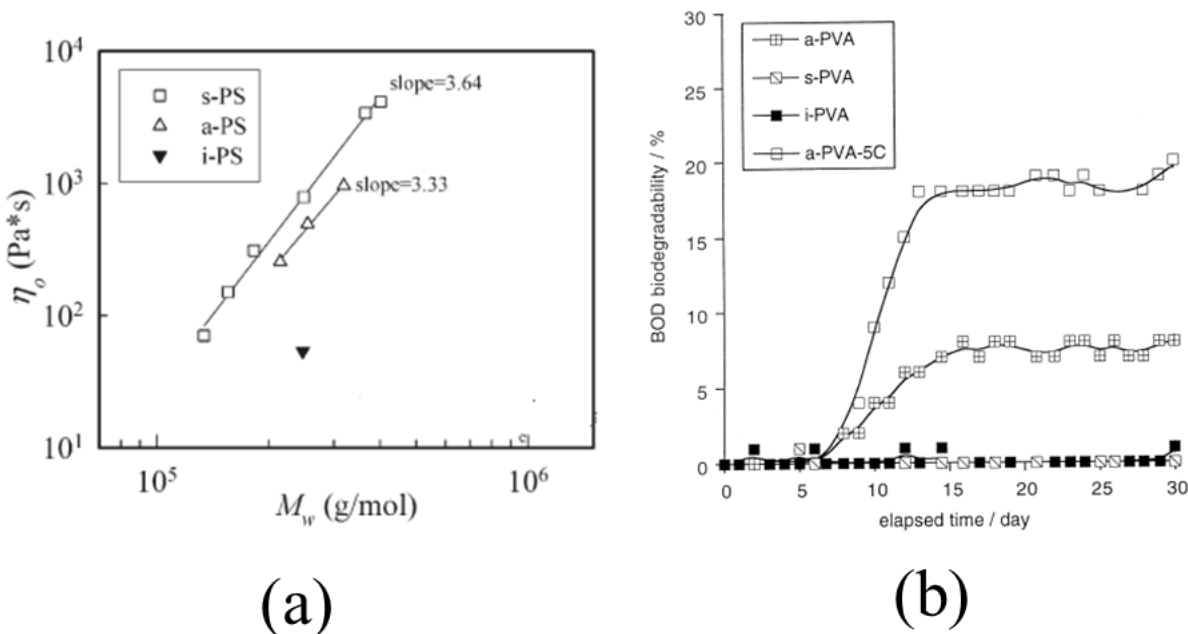


(b)

Σχήμα 21.(a): Διαπερατότητα αερίων N_2 , O_2 , CO_2 στο PMMA συναρτήσει του κλάσματος συνδιοτακτικών δυάδων (Το 0.0 παραπέμπει στο i -PMMA, ενώ το 1.0 στο s -PMMA) [34]. (b): Πυκνότητα των i -PP και s -PP στους 323 K συναρτήσει της πίεσης. Οι ανοιχτοί κύκλοι αναφέρονται σε πειραματικές τιμές του i -PP και τα ανοιχτά διαμάντια σε πειραματικές μετρήσεις του s -PP στους 323 K, επίσης (MC προσομοίωση) [27].

Άλλες φυσικές ιδιότητες που επηρεάζονται από την τακτικότητα είναι οι μηχανικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένων των ρεολογικών (ιξώδες, μέτρο ελαστικότητας, μέτρο αποθήκευσης (storage modulus), μέτρο απωλειών (loss modulus), διατμητικές τάσεις, persistence length) [38] – [41], οι διηλεκτρικές ιδιότητες, π.χ. το i -PMMA έχει μικρότερη διηλεκτρική σταθερά από PMMAδ ιαφορετικής τακτικότητας [42], η θερμική σταθερότητα [43], η οξείδωση [44] και τέλος οι βιολογικές τους ιδιότητες (βιοδιάσπαση, drug delivery) [25], [45]. Στο Σχήμα 22 (a) παρουσιάζεται η εξάρτηση του ιξώδους μηδενικού ρυθμού διατμησης, η_0 , από το μέσο μοριακό βάρος, M , του πολυστυρενίου για τρεις τακτικότητες. Διαπιστώνεται ότι για μία συγκεκριμένη τιμή μέσου μοριακού βάρους, το ιξώδες αυξάνεται όσο η τακτικότητα πλησιάζει τη συνδιοατακτική δομή (790, 490 και 60 Pa·s για τα s -PS, a -

PS και *i*-PS, αντίστοιχα). Τέλος, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 22 (b) η βιοδιάσπαση του *a*-PVA (ή αλλιώς η διαλυτότητα του στο νερό) αυξάνεται με το χρόνο, ενώ παραμένει αμετάβλητη στο *i*-PVA και στο *s*-PVA.



Σχήμα 22.(a): Ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης, η_0 , συναρτήσει μέσου μοριακού βάρους, M_w , στους 280°C για διάφορες τακτικότητες PS [39]. (b): Προφίλ βιοδιάσπασης BOD υμενίων καθαρού PVA σε νερό ποταμιού για διάφορες τακτικότητες. Το α -PVA-5C είναι ατακτικό PVA μικρότερου μοριακού βάρους από το α -PVA.[25]

3.2. Επίδραση της τακτικότητας στις διαμορφώσεις

Η συνεισφορά της τακτικότητας στις διαμορφώσεις των πολυμερών είναι εξαιρετικά μεγάλη, καθώς το φαινόμενο είναι στερεοχημικό και έχει επίδραση στις διαστάσεις των αλυσίδων, άρα και στο χαρακτηριστικό λόγο, C_∞ . Ο Wu [46] κατάφερε μέσα από γεωμετρικές μεθόδους (θεωρητικά) να υπολογίσει το C_∞ πολλών πολυμερικών αλυσίδων και συγκρίνοντάς τα με πειραματικά έφτασε σε μια καλή προσέγγιση. Ο ίδιος μελέτησε την επίδραση της τακτικότητας στο PMMA, ενώ έχει μελετηθεί και η επίδραση της τακτικότητας του PS από τους Harmandaris και τους συνεργάτες του [47] με τη μέθοδο Coarse-Grain (CG) και του poly(L-lactide) και του poly(DL-lactide) από τους Sasanuma και τους συνεργάτες του [48] με τη μέθοδο RIS.

Η διαμόρφωση των μακρομορίων μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά με διάφορους τρόπους. Κάποιοι απ'αυτούς είναι η περίθλαση με ακτίνες X, όταν τα πολυμερή βρίσκονται σε στερεά

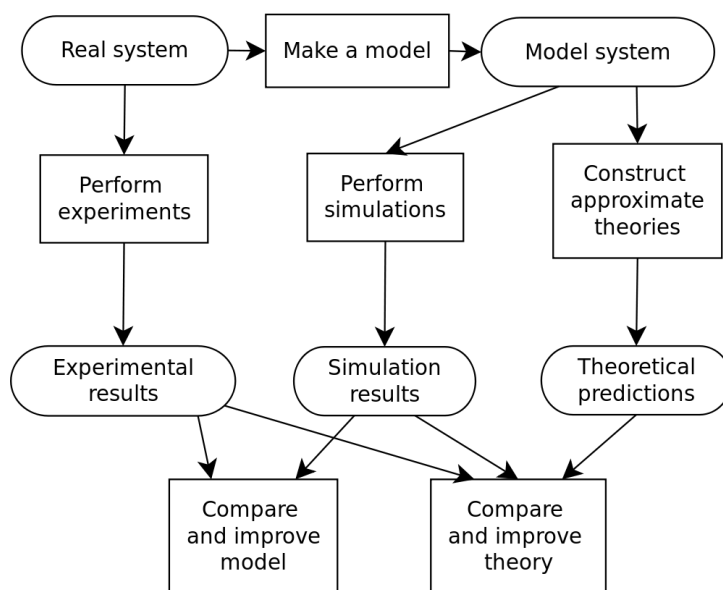
κρυσταλλική κατάσταση, η σκέδαση νετρονίων μικράς γωνίας (SANS) για πολυμερή που είναι σε άμορφη στερεά κατάσταση και η σκέδαση του φωτός για αραιά διαλύματα πολυμερών.

Το πολυπροπυλένιο είναι από τα πολυμερή που έχουν μελετηθεί στο παρελθόν τόσο πειραματικά αλλά και θεωρητικά και υπολογιστικά. Αυτό οφείλεται στην πολύ απλή δομή του και στην απλή σύνθεσή του. Η τακτικότητα του PP έχει μελετηθεί επίσης για την επίδραση της στις διαστάσεις των αλυσίδων του και στις διαμορφώσεις γενικά (αλλά και για τις θερμοδυναμικές του ιδιότητες), είτε με μετρήσεις SANS [49] είτε θεωρητικά με το μοντέλο RIS [50]-[53] (Κεφ. 2) και τη θεωρία PRISM [54] είτε με προσομοιώσεις [55],[79], ως καθαρό συστατικό ή ως μείγμα με άλλα πολυμερή ή ως στοιχείο συμπολυμερούς [56].

Ο κύριος στόχος της παρούσας εργασίας, είναι η μελέτη της επίδρασης της τακτικότητας αδιατάρακτων αλυσίδων πολυπροπυλενίου είτε ως καθαρών πολυμερών είτε ως συμπολυμερών αιθυλενίου – προπυλενίου μέσω ατομιστικών προσομοιώσεων. Θα πραγματοποιηθεί σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα προαναφερθέντα θεωρητικά μοντέλα αλλά και με πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

4. Μοριακές Προσομοιώσεις

Ουπολογιστικές προσομοιώσεις αναπαράγουν τη συμπεριφορά ενός συστήματος χρησιμοποιώντας ένα μαθηματικό μοντέλο. Βρίσκουν χρήση σε πολλά επιστημονικά πεδία, όπως στη φυσική και τη μηχανική, τη χημεία και τη βιολογία, την αστροφυσική, την πρόγνωση του καιρού, στα οικονομικά, στην ψυχολογία και τις κοινωνικές επιστήμες. Οι προσομοιώσεις μπορούν να βελτιώσουν την τεχνολογία και να βοηθήσουν στην εκτίμηση αναλυτικών λύσεων πολύπλοκων συστημάτων. Επί της ουσίας, οι υπολογιστικές προσομοιώσεις είναι υπολογιστικά προγράμματα είτε μικρής κλίμακας που εκτελούνται για μικρό χρονικό διάστημα ή/και σχεδόν στιγμιαία είτε μεγάλης κλίμακας που η εκτέλεσή τους διαρκεί από μερικές ώρες ως και μέρες.



Σχήμα 23. Συσχέτιση επιστημονικών μεθόδων. Πηγή: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Molecular_simulation_process.svg

Τα αποτελέσματα μιας προσομοίωσης καλούνται να έρθουν σε σύγκριση με τα αποτελέσματα ή καλύτερα με τις υποθέσεις και προβλέψεις μιας θεωρίας βασισμένης στο ίδιο μοντέλο. Αν καταλήξουμε

στο ότι θεωρία και προσομοίωση διαφωνούν, τότε η θεωρία είναι ελαττωματική. Έτσι, σε αυτήν την περίπτωση, η υπολογιστική προσομοίωση παίζει το ρόλο του πειράματος προς σύγκριση με τη θεωρία. Αυτή η μέθοδος, δηλαδή ο έλεγχος των θεωριών πριν την εφαρμογή τους στα πραγματικά πειράματα, καλείται υπολογιστικό πείραμα και έχει αλλάξει ραγδαία τον τρόπο με τον οποίον θεμελιώνονται οι νέες θεωρίες. Ως εκ τούτου, στο σύγχρονο κόσμο είναι πολύ σπάνιο μια θεωρία να εφαρμόζεται χωρίς προηγουμένως να έχει ελεγχθεί υπολογιστικά με τη βοήθεια των προσομοιώσεων.

Η πιο διαδεδομένη εφαρμογή της υπολογιστικής προσομοίωσης είναι η πρόβλεψη των ιδιοτήτων των υλικών. Η ανάγκη για τέτοιου είδους προσομοιώσεις έγκειται στο γεγονός ότι κάποια πειράματα δεν δύνανται να πραγματοποιηθούν σε αντίξοες συνθήκες εργαστηρίου (π.χ. ένα σύστημα στους 10,000 K), δηλαδή οι συνθήκες του πειράματος είναι δύσκολο να αναπαραχθούν. Ακόμη, είναι δυνατόν να προσομοιωθούν συστήματα, εννοώντας υλικά, τα οποία δεν έχουν συντεθεί ακόμα και με αυτόν τον τρόπο οδηγούμαστε στην πρόβλεψη ιδιοτήτων νέων υλικών.

4.1. Ιστορική Αναδρομή

Η υπολογιστική προσομοίωση ξεκίνησε αρχικά ως ένα εργαλείο των ηλεκτρονικών υπολογιστών που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια του Β΄ Παγκόσμιου Πολέμου. Αυτού του είδους οι υπολογιστές κατασκευάστηκαν με σκοπό την επεξεργασία πολύπλοκων υπολογισμών στην ανάπτυξη πυρηνικών όπλων και την αποκωδικοποίηση. Στις αρχές της δεκαετίας του 1950, οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές έγιναν μερικώς διαθέσιμοι [57] για μη στρατιωτική χρήση και τότε ήταν η απαρχή της υπολογιστικής προσομοίωσης. Θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ανακάλυψη, αλλά άλλαξε μόνο την περιγραφή των φυσικών νόμων και όχι την αντίληψη αυτών.

Εν όψει των προηγούμενων, όταν οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές έγιναν διαθέσιμοι στην ερευνητική κοινότητα, οι αριθμητικές προσομοιώσεις πυκνών υγρών ήταν από τα πρώτα προβλήματα μελέτης. Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη προσομοίωση υγρού διηχτήθη από τους Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller και Teller [58], που εργάστηκαν στον υπολογιστή MANIAC στο Los Alamos, εισάγοντας τη μέθοδο Metropolis Monte Carlo (MC). Η εργασία αυτή δημοσιεύθηκε το 1953. Το όνομα *προσομοίωση Monte Carlo* δόθηκε από τους Metropolis και Ulam [59], επειδή αυτή η μέθοδος έκανε χρήση πολλών τυχαίων αριθμών. Σχεδόν ταυτόχρονα, οι Fermi, Pasta και Ulam [60] μελέτησαν τη δυναμική ενός μη αρμονικού μονοδιάστατου κρυστάλλου.

Η πρώτη προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής (MD) γίνεται από τους Alder και Wainwright το 1957 [61], οι οποίοι μελέτησαν τη δυναμική ενός στατιστικού συνόλου σκληρών σφαιρών. Η πρώτη προσομοίωση MD ενός μοντέλου για πραγματικά υλικά αναφέρεται το 1960 από τον Vineyard και τους συνεργάτες του [62], οι οποίοι προσομοίωσαν την καταστροφή ενός κρυστάλλου Cu απο ραδιενέργεια. Η

πρώτη προσομοίωση MD πραγματικού υγρού (Ag) σημειώνεται το 1964 από τον Rahman [63]. Μετά από αυτά, οι υπολογιστές έγιναν όλο και περισσότερο διαθέσιμοι εκτός κυβερνητικών εργαστηρίων των ΗΠΑ και συνεπώς, υπήρχε μεγαλύτερη ανάπτυξη αυτών. Περισσότερες μεθοδολογίες πάνω στις προσομοιώσεις αναπτύχθηκαν από τότε, όμως οι βασικοί αλγόριθμοι, MC και MD, δεν έχουν αλλάξει ιδιαίτερα από το 1950.

Σήμερα, πλέον, οι προσομοιώσεις χρησιμοποιούνται ευρέως έχοντας ξεπεράσει κάθε φανταστική επιδίωξη του παρελθόντος. Για παράδειγμα, μια προσομοίωση μιας μάχης, όπου μια δύναμη εισβάλλει στην άλλη αφορούσε τη μοντελοποίηση 66.239 τανκ, φορητών και άλλων οχημάτων σε προσομοιωμένο έδαφος γύρω από το Κουβέιτ, χρησιμοποιώντας πολλαπλούς υπερυπολογιστές στο Πρόγραμμα Εκσυγχρονισμού Υπολογιστών Υψηλών Επιδόσεων DoD [64]. Άλλα παράδειγματα είναι η παραμόρφωση ενός υλικού αποτελούμενο από 1 δις άτομα [65], μια ολοκληρωμένη προσομοίωση του κύκλου ζωής του *Mycoplasma genitalium* το 2012 [66] και το πρότζεκτ Blue Brain, στο οποίο δημιουργήθηκε για πρώτη φορά υπολογιστική προσομοίωση ολόκληρου του ανθρώπινου εγκεφάλου σε μοριακό επίπεδο, το 2005.

4.2. Προσομοιώσεις πολυμερικών συστημάτων

Όπως είπαμε και πριν, με την προσομοίωση μπορούμε να συνδέσουμε την θεωρία και το πείραμα, δηλαδή να συνδέσουμε τη μικροσκοπική κατάσταση με τη μακροσκοπική φύση των υλικών. Οι μοριακές προσομοιώσεις μπορούν να διαδραματίσουν πρωταρχικό ρόλο στο σχεδιασμό και τη μελέτη των υλικών, προβλέποντας τη μοριακή τους δομή, τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά τους περιγράφοντας το σύστημα. Αυτό είναι δυνατόν με τη χρήση της γεωμετρίας των μορίων, των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων (forcefield) και των μακροσκοπικών περιορισμών που επιβάλλονται στο σύστημα.

Τα συστήματα των μακρομορίων είναι αρκετά πολύπλοκα λόγω της δομής των μορίων τους και των κινήσεών τους σε αυτά τα συστήματα. Οι ενδομοριακές τους αλληλεπιδράσεις παρουσιάζουν χαρακτηριστικά σε κλίμακα μήκους ενός χημικού δεσμού (Å), ενώ οι μοριακές δονήσεις έχουν περίοδο ταλάντωσης της τάξης 10^{-14} s, ενώ η στρέψη ενός δεσμού από μια περιστροφική ισομερή κατάσταση σε μια άλλη μπορεί να υπερβαίνει τα 10^{-11} s. Μια πολυμερική αλυσίδα, λοιπόν, μπορεί να περιγραφεί από διάφορους τύπους αλληλεπιδράσεων, οι οποίες θα περιγραφούν και στο Κεφάλαιο 6.

4.3. Αλγόριθμος Monte Carlo

Όπως αναφέρθηκε και στην ιστορική αναδρομή των προσομοιώσεων, οι βασικές μέθοδοι είναι αυτές που πρωτοδημιουργήθηκαν τη δεκαετία του 1950 – 1960. Αυτές είναι η Monte Carlo και η Μοριακή Δυναμική. Η πρώτη αφορά μία στοχαστική τεχνική που βασίζεται στην τυχαιότητα και η δεύτερη στον υπολογισμό μεγεθών εξαρτημένων από τον χρόνο.

Ο αλγόριθμος Monte Carlo (MC) αποτελεί μία στοχαστική μέθοδο λόγω της χρήσης τυχαίων αριθμών. Το κύριο ζήτημα αυτής της μεθόδου στον κλάδο των υλικών είναι η προσομοίωση ενός θερμοδυναμικού συστήματος, η οποία αλλάζει καταστάσεις θερμοδυναμικά, μέχρις ότου φτάσει το σύστημα σε θερμοδυναμική ισορροπία. Στις προσομοιώσεις MC, οι θερμοδυναμικές ιδιότητες εκτιμώνται από ένα στατιστικό δείγμα ενός μεγάλου αριθμού απεικονίσεων του συστήματος. Το μεγάλο του πλεονέκτημα έγκειται στο ότι μπορεί να ενσωματώνει 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 (importance sampling).

Σε αντίθεση με τη Μοριακή Δυναμική, ο MC δε χρησιμοποιεί δυναμικά μεγέθη (αν και έχουν αναπτυχθεί και «δυναμικές» παραλλαγές MC αλγορίθμων). Για τη μέθοδο MC χρειάζεται, λοιπόν, μία Χαμιλτονιανή, που για τις περισσότερες περιπτώσεις αποτελείται μόνο από τη δυναμική ενέργεια π.χ. η $U(\{\mathbf{r}_i\})$ η οποία εξαρτάται από την κατάσταση του συστήματος, δηλαδή τις θέσεις των σωματιδίων.

$$H = H(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (19)$$

Σε κάθε βήμα του αλγορίθμου επιχειρείται κάποια κίνηση. Οποιαδήποτε αλλαγή θέσης ενός σωματιδίου ή περισσότερων σωματιδίων συνεπάγεται και αλλαγή στην ενέργεια. Επομένως υπολογίζεται η νέα ενέργεια του συστήματος και εξετάζεται αν ικανοποιείται το κριτήριο *Metropolis*. Με βάση το κριτήριο αυτό ελέγχεται αν η ενέργεια της νέας κατάστασης είναι χαμηλότερη από αυτήν της προηγούμενης. Αν είναι όντως χαμηλότερη τότε το κριτήριο ικανοποιείται και η κίνηση γίνεται αποδεκτή, διαφορετικά γίνεται αποδεκτή με μια μικρή πιθανότητα της τάξης $\exp(-\beta\Delta U)$, όπου $\beta = 1/k_B T$ και k_B η σταθερά Boltzmann.

Οι περισσότεροι αλγόριθμοι MC έχουν σκοπό, όπως είπαμε, τον υπολογισμό της συνάρτησης επιμερισμού στο κανονικό στατιστικό σύνολο ή στο NpT στατιστικό σύνολο. Για να υπολογιστεί αυτό, θα πρέπει να ισχύει και η συνθήκη ισορροπίας:

$$K(a \rightarrow b) = K(b \rightarrow a) \quad (20)$$

Το $K(a \rightarrow b)$ υποδηλώνει την πιθανότητα να παρατηρηθεί μετάβαση από μία κατάσταση a σε μια κατάσταση b σε ένα βήμα της προσομοίωσης. Πρέπει να είναι βέβαιο δηλαδή ότι η μετάβαση είναι αντιστρέψιμο γεγονός. Η πιθανότητα μετάβασης εκφράζεται και με τον παρακάτω τρόπο:

$$K(a \rightarrow b) = p(a) q(b, a) p_{acc}(b, a) \quad (21)$$

όπου $p(a)$ είναι η πιθανότητα το σύστημα να βρίσκεται στην κατάσταση a , $q(b, a)$ είναι η πιθανότητα εγχειρήματος μιας κίνησης από την κατάσταση a προς την κατάσταση b και $p_{acc}(b, a)$ είναι η πιθανότητα αποδοχής της επιχειρηθείσας κίνησης.

Στην περίπτωση της μελέτης ενός πολυμερικού συστήματος αρχικά έχουμε την τοποθέτηση των μορίων με τυχαίο τρόπο (εντός ενός περιορισμένου χώρου). Στη συνέχεια εφαρμόζονται μέσω ενός αλγορίθμου MC αλλαγές ή κινήσεις που αναδιατάσσουν το σύστημα. Τα δεδομένα εισόδου της προσομοίωσης αποτελούν η μοριακή γεωμετρία, το δυναμικό αλληλεπίδρασης και οι εξωτερικές μακροσκοπικές συνθήκες, όπως πίεση, P , θερμοκρασία, T , ενώ τα δεδομένα εξόδου αποτελούν η μικροσκοπική μοριακή δομή και οι μακροσκοπικές ιδιότητες του δείγματος. Για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται στατιστική επεξεργασία ενός μεγάλου πλήθους απεικονίσεων του συστήματος, οι οποίες έχουν προκύψει από την αρχική τυχαία κατάσταση μέσω διαδοχικών κινήσεων, όπως περιγράφηκαν παραπάνω.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι να διαχειριστεί κάποιος τον αλγόριθμο MC ώστε να μελετήσει κάποιο σύστημα. Παρ'όλη την πληθώρα, όλες οι μέθοδοι λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο. Υπολογιστικά, η ακαμψία (υπολογισμός C_∞) των πολυμερών συνήθως εξάγεται από ατομιστικές προσομοιώσεις είτε τηγμάτων πολυμερών είτε απλών αδιατάρακτων αλυσίδων. Όλες οι αλληλεπιδράσεις, δεσμικές και μη, τοπικές και μη, ενδομοριακές και διαμοριακές, συμπεριλαμβάνονται σε περιπτώσεις προσομοιώσεων πολυμερικών τηγμάτων.

Οι προσομοιώσεις Metropolis Monte Carlo σε συνδυασμό με το μοντέλο RIS, ή αλλιώς προσομοιώσεις περιστροφικών ισομερικών καταστάσεων Metropolis Monte Carlo (RMMC), έχουν χρησιμοποιηθεί για τη δειγματοληψία των διαμορφώσεων αδιατάρακτων αλυσίδων [67],[68]. Οι τυπικές κινήσεις που χρησιμοποιούνται σε τέτοιες προσομοιώσεις είναι περιστροφές τυχαίων δεσμών κατά μήκος του σκελετού της αλυσίδας, οι οποίες γίνονται δεκτές ή απορρίπτονται με το κριτήριο επιλογής του Metropolis, που αναφέρθηκε και παραπάνω [58]. Λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις τοπικές αλληλεπιδράσεις, η διαμόρφωση μιας αλυσίδας πολυμερούς τελικά εξισορροπείται και εκτιμώνται οι διαστάσεις της αλυσίδας και η ακαμψία της αλυσίδας.

Οι προσομοιώσεις αδιατάρακτων αλυσίδων είναι πολύ λιγότερο απαιτητικές υπολογιστικά από αυτές των πολυμερικών τηγμάτων και επομένως είναι ευκολότερες στη χρήση. Η μεγαλύτερη δυσκολία που υπεισέρχεται στις προσομοιώσεις αδιατάρακτων αλυσίδων είναι ο ορισμός των "τοπικών"

αλληλεπιδράσεων, δηλαδή, πώς μπορούν να αναπαρασταθούν και να προσομοιωθούν οι αλυσίδες ως αδιατάρακτες. Τέλος, στις προσομοιώσεις RMMC αδιατάρακτων αλυσίδων, όλα τα μήκη δεσμών και οι γωνίες δεσμών μιας αλυσίδας διατηρούνται σταθερά. Έτσι, σε αυτές τις προσομοιώσεις (RMMC) δεν μπορούν να εφαρμοστούν πεδία αλληλεπίδρασης που περιλαμβάνουν έκταση δεσμών ή παραμόρφωση γωνιών δεσμών.

Τα συστήματα των πολυμερών, όπως περιγράψαμε, παρουσιάζουν μια μεγάλη δυσκολία στη μελέτη τους, λόγω της πολυπλοκότητας στη δομή τους, η οποία επηρεάζει άμεσα τις μακροσκοπικές τους ιδιότητες. Γι' αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο να χρησιμοποιηθούν αντί προσομοιώσεων MC πολυμερικών τηγμάτων, προσομοιώσεις **MC μεμονωμένων αλυσίδων** (single chain MC). Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να εκτιμηθούν διαφορές ιδιότητες, όπως ο χαρακτηριστικός λόγος Flory και το μήκος Kuhn.

4.4. Συστάδες υπολογιστών

Μία συστάδα υπολογιστών (clusters) είναι ένας τύπος παράλληλου/κατανεμημένου συστήματος, που περιέχει μια συλλογή από ενδοσυνδεδεμένων αυτόνομων υπολογιστών που εργαζονται συνεργατικά μαζί, σαν ένα σύστημα. Τα clusters συνδέονται μεταξύ τους μέσω τοπικών δικτύων (local area networks). Κάθε cluster περιλαμβάνει κόμβους υπολογιστών (nodes), με κάθε κόμβο (τον υπολογιστή να χρησιμοποιείται ως διακομιστής) να εκτελεί δική του εργασία σε ένα λειτουργικό σύστημα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, όλοι οι κόμβοι αποτελούνται από το ίδιο hardware, παρουσιάζοντας τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Ένα ή πολλά συστήματα επεξεργαστών με μνήμη I/O και OS
- Γενικά δυο ή περισσότερα nodes συνδέονται μεταξύ τους μέσω LAN
- Εμφανίζονται σαν ένας σύστημα στους χρήστες
- Παρέχουν ένα αποδοτικό τρόπο σε κόστος

Μέσω των clusters μπορούμε να επιτυγχάνουμε υψηλή απόδοση σε συνδυασμό με υψηλής ποιότητας αρχιτεκτονική, όταν χρειαζόμαστε υψηλή υπολογιστική ισχύ. Ακόμη, είναι συνήθως πολύ πιο οικονομικοί από τους μεμονωμένους υπολογιστές αντίστοιχης ταχύτητας. Στην προσομοίωση υλικών, άρα και των πολυμερών χρησιμοποιούνται εκτενώς συστάδες υπολογιστών.

Στη συγκεκριμένη εργασία οι προσομοιώσεις MC πραγματοποιήθηκαν σε συστάδες υπολογιστών, οι οποίες είναι της εταιρείας Dell. Για τη διεξαγωγή των προσομοιώσεων χρησιμοποιήθηκε η συστάδα υπολογιστών της Ομάδας Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών (CoMSE) και έχει το όνομα Glass.

5. Συστήματα που Μελετήθηκαν

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφέρουμε διεξοδικά ποια συστήματα πολυμερών μελετήθηκαν. Όπως υποδείξαμε και στο Κεφάλαιο 1, οι πολυολεφίνες, και πιο συγκεκριμένα το PE και το PP, είναι πολύ σημαντικές για τη βελτίωση της ζωής μας και αυτό έχει ανταπόκριση τόσο στη ζήτηση αλλά και στην ακαδημαϊκή κοινότητα. Σε αυτήν την εργασία, λοιπόν, ασχοληθήκαμε με το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP) και τα συμπολυμερή αυτών των δύο είτε σε συσταδική μορφή (PE-*b*-PP) είτε ως τυχαίο συμπολυμερές (EPM) σε διάφορες συνθέσεις. Το κοινό σε όλα είναι πως σε κάθε σύστημα αναπτύξαμε μία πολυμερική αλυσίδα (αδιατάρακτη) 500 μονομερών με διαμόρφωση κεφαλής – ουράς (*head – to – tail*).

5.1. Πολυαιθυλένιο

Το πρώτο σύστημα που εξετάστηκε είναι μια γραμμική αλυσίδα πολυαιθυλενίου (PE). Χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα που κατασκευάζει μοριακά μοντέλα, το MAPS (Materials and Process Simulation), το οποίο αναπτύχθηκε από την εταιρεία Scienomics [69], κατασκευάσαμε την αρχική διαμόρφωση μίας αλυσίδας PE, η οποία αποτελείται από 500 μονομερή. Το πεδίο δυνάμεων που εφαρμόστηκε είναι το Transferrable Potential for Phase Equilibria United Atom (TraPPE – UA) [70] (Κεφ. 6), στο οποίο κάθε άτομο άνθρακα και τα υδρογόνα που συνδέονται με αυτό αποτελούν ένα ενιαίο ανεξάρτητο σφαιρικό κέντρο αλληλεπίδρασης^α. Η αλυσίδα που προσομοιώθηκε, αποτελείται από 1000 αδροποιημένα άτομα, από τα οποία τα 2 είναι τύπου CH₃ (τοποθετημένα στην αρχή και το τέλος) και τα υπολοιπα 998 είναι τύπου CH₂. Συνολικά στην αλυσίδα εμπεριέχονται $n = 499$ δεσμοί. Οι παράμετροι του πεδίου δυνάμεων, με το οποίο εργασθήκαμε, αναπτύχθηκαν από τον Curro και τον Grest [71],[72], σε μία ελαφρώς τροποποιημένη έκδοση του TraPPE-UA, στην οποία χρησιμοποιείται ένα δυναμικό αρμονικού ελατηρίου για κάθε σκελετικό δεσμό, αντί για σταθερά μήκη δεσμών.

^αΑυτό το μοριακό μοντέλο μειώνει αρκετά τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος, γιατί δεν προσομοιώνονται κινήσεις που αφορούν μόνο τα άτομα του υδρογόνου ή του άνθρακα. Παρ' όλα αυτά, η υπόθεση αυτή δεν καθιστά το μοντέλο

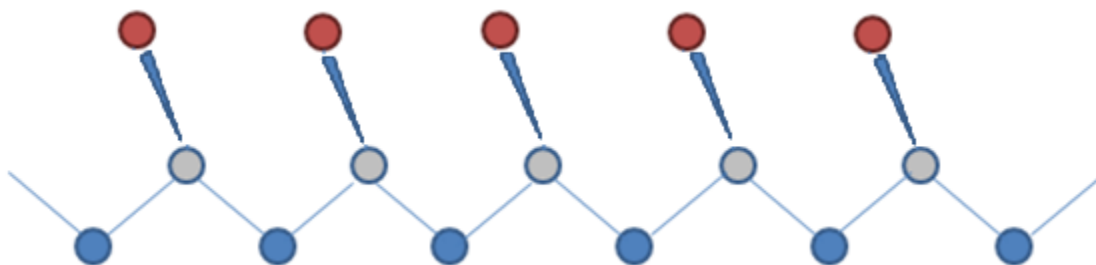
αδροποιημένο, αλλά παραμένει ατομιστικό, διότι οι αλληλεπιδράσεις που μελετώνται δεν αφορούν ολόκληρα τμήματα των αλυσίδων, αλλά τα σκελετικά άτομα άνθρακα.



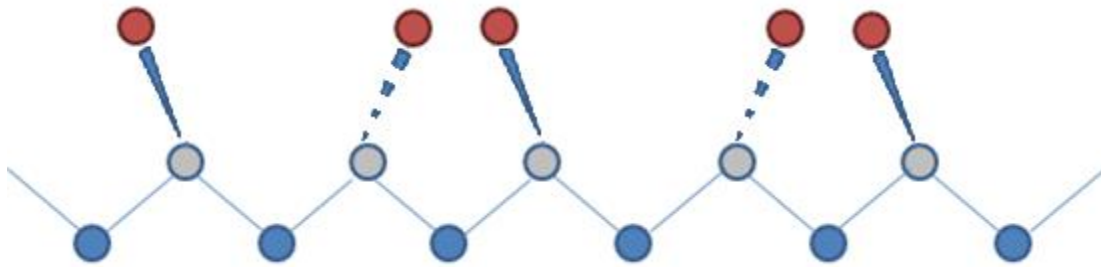
Σχήμα 24. Δομή PE με σφαίρες στο επίπεδο σε *all-trans* διαμόρφωση. Με μπλε σφαίρα αναπαρίσταται το ενοποιημένο άτομο CH₂

5.2. Πολυπροπυλένιο

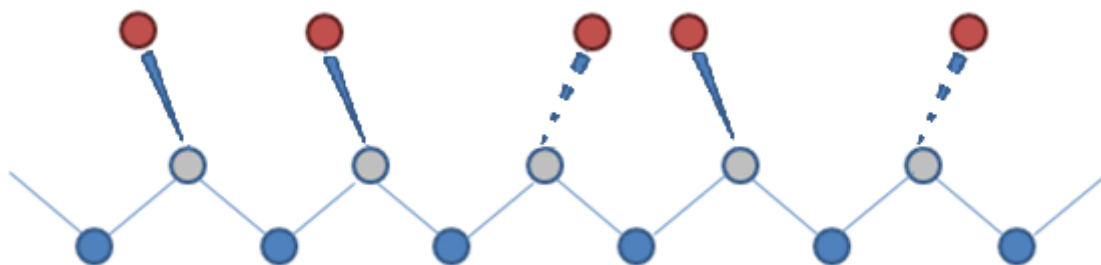
Μία σειρά από αλυσίδες PP μελετήθηκαν. Ως προς τη στερεοχημική τους απεικόνιση, οι αλυσίδες ακολουθούσαν στατιστική Bernoulli, με διαφορετική πιθανότητα *meso* δυάδων, p_m . Πιο συγκεκριμένα, ξεκινώντας από μία ισοτακτική αλυσίδα PP (*i*-PP), η οποία δημιουργήθηκε από το MAPS [69] και έχει $p_m = 1$, περιστρέψαμε τους κλάδους της (τις μεθυλικές ομάδες) ώστε να κατασκευάσουμε δέκα νέες αλυσίδες με την πιθανότητα εύρεσης *meso* δυάδων να έχει εύρος $p_m = 0.0 - 0.9$, με βήμα 0.1. Τα $p_m = 0.0$ και $p_m = 0.5$ αντιστοιχούν σε συνδιοτακτικό PP (*s*-PP) και ατακτικό (*a*-PP), αντίστοιχα. Το πεδίο αλληλεπιδράσεων που εφαρμόστηκε είναι αυτό των ενοποιημένων ατόμων [71],[72], δηλαδή το ίδιο που χρησιμοποιήθηκε και στο PE. Στο κάθε σύστημα προσομοιώθηκε μία αλυσίδα PP, η οποία αποτελείται από 500 μονομερή. Η κάθε αλυσίδα αποτελείται από 1501 ενοποιημένα άτομα, από τα οποία τα 1001 ανήκουν στο σκελετό της αλυσίδας, συμπεριλαμβάνοντας δύο τερματικά μεθύλια (500 CH, 499 CH₂ και 2 CH₃) ενώ τα υπόλοιπα 500 αντιστοιχούν στους κλάδους των μονομερών (CH₃). Συνολικά στον κύριο κορμό της αλυσίδας υπάρχουν $n = 500$ δεσμοί.



Σχήμα 25. Δομή *i*-PP με σφαίρες σε *all-trans* διαμόρφωση στο επίπεδο. Με μπλε σφαίρα αναπαρίσταται το ενοποιημένο άτομο CH₂, με γκρι το CH και το με κόκκινο το CH₃.



Σχήμα 26. Δομή *s*-PP με σφαίρες σε *all-trans* διαμόρφωση στο επίπεδο. Με μπλε σφαίρα αναπαρίσταται το ενοποιημένο άτομο CH₂, με γκρι το CH και το με κόκκινο το CH₃.



Σχήμα 27. Δομή *a*-PP με σφαίρες σε *all-trans* διαμόρφωση στο επίπεδο. Με μπλε σφαίρα αναπαρίσταται το ενοποιημένο άτομο CH₂, με γκρι το CH και το με κόκκινο το CH₃.

5.3. Συσταδικό συμπολυμερές αιθυλενίου – προπυλενίου, PE *-b-* PP

Επιπλέον, εξετάστηκαν συστήματα δισυσταδικών συμπολυμερών (diblock copolymers) αιθυλενίου και προπυλενίου, PE *-b-* PP. Δημιουργήθηκαν 3 σειρές τέτοιων αλυσίδων συμπολυμερών, όπου η κάθε σειρά αποτελείται από 9 αλυσίδες PE *-b-* PP με $\varphi_{\text{block}} = 0.1 - 0.9$ κατά mol σε μονομερή PP, με βήμα 0.1. Στην πρώτη σειρά όλες οι δυάδες που εμφανίζονται στη συστάδα του PP είναι μεσομορφικές, στη δεύτερη σειρά όλες οι δυάδες είναι ρακεμικές, ενώ στην τρίτη εμφανίζονται μεσομορφικές δυάδες με πιθανότητα $p_m = 0.5$ (και $p_r = 0.5$). Όλες οι αλληλουχίες τακτικότητας ακολουθούν κατανομή Bernoulli. Το πεδίο που εφαρμόστηκε και εδώ είναι όμοιο με αυτό του PE και του PP [71], [72]. Όλα τα συστήματα αποτελούνται, λοιπόν, από $n = 1000$ συνολικά σκελετικούς δεσμούς. Λεπτομέρειες των συστάσεων αυτών των συστημάτων φαίνονται συνοπτικά στον Πίνακα 2. Παράμετροι σ' αυτήν την κατηγορία συστημάτων είναι, όπως είπαμε, η τακτικότητα αλλά και η περιεκτικότητα κάθε αλυσίδας σε προπυλένιο, φ_{PP} .

$$\varphi_{PP} = \frac{n_{PP}}{n_{PE} + n_{PP}} \quad (22)$$

όπου n_{PP} είναι ο αριθμός των συνολικών δεσμών του πολυπροπυλενίου στο συμπολυμερές και n_{PE} ο αριθμός των συνολικών δεσμών του πολυαιθυλενίου στο συμπολυμερές.

Όπως αναδεικνύεται και στον Πίνακα 2 σε κάθε σύστημα προσομοιώθηκε μία αλυσίδα συσταδικού συμπολυμερούς, η οποία αποτελείται από ένα σταθερό αριθμό ατόμων στον κορμό (1001), ενώ ο αριθμός των κλάδων μεταβάλλεται από 50 έως 450. Για λόγους σύγκρισης, προσομοιώθηκαν 27 επιπλέον συστήματα, μεταβλητού μήκους αλυσίδας. Πιο συγκεκριμένα, 9 συστήματα με 250 μονομερή ισοτακτικού PE $-b-PP$ με μεταβλητή περιεκτικότητα σε προπυλένιο, φ_{PP} (0.1 – 0.9, με βήμα 0.1), 9 συστήματα 750 μονομερών ισοτακτικού PE $-b-PP$ για διάφορα φ_{PP} και τέλος, 9 συστήματα ισοτακτικού PE $-b-PP$ 1000 μονομερών για διάφορα φ_{PP} .



Σχήμα 28. Δομή του PE $-b-PP$ με σφαίρες σε *all-trans* διαμόρφωση στο επίπεδο. Με μπλε σφαίρα αναπαρίστανται το ενοποιημένο άτομο CH_2 , με γκρι το CH και το με κόκκινο το CH_3 . Το πολυπροπυλένιο ακολουθεί το πολυαιθυλένιο.

5.4. Στατιστικό συμπολυμερές αιθυλενίου – προπυλενίου, EPM και εναλλασσόμενο *alt*-PEP

Με παρόμοιο τρόπο με τα συσταδικά, μελετήθηκαν πέντε σειρές στατιστικών συμπολυμερών, EPM, όπου η κάθε μία αποτελείται από 9 αλυσίδες με περιεκτικότητα σε μονομερή προπυλενίου μονομερή $\varphi_{EPM} = 0.1 - 0.9$ κατά mol με βήμα 0.1. Η κάθε σειρά αναφέρεται σε μια διαφορετική φαινομενική τακτικότητα, δηλαδή $p_m = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$. Στα στατιστικά συμπολυμερή έχουμε μονομερή προπυλενίου διασπαρμένα ανάμεσα στα μονομερή αιθυλενίου τυχαία στην αλυσίδα με τυχαίο τρόπο, τόσα ώστε να πετυχαίνεται η επιθυμητή περιεκτικότητα, φ_{EPM} . Με τον όρο φαινομενική τακτικότητα εννοούμε, ότι ως τακτικότητα ορίζεται εκείνη που θα είχε η αλυσίδα αν δεν μεσολαβούσαν τα άτομα αιθυλενίου μεταξύ αυτών των προπυλενίων. Κάθε σύστημα αποτελείται από μία αλυσίδα EPM με 500 συνολικά μονομερή, και με τυχαίο τρόπο κατανέμονται σε αυτήν τα προπυλένια. Άρα το μόνο σταθερό μέγεθος εδώ είναι ο αριθμός των δεσμών στο σκελετό, το οποίο ανέρχεται σε $n = 1000$. Ένα τελευταίο σύστημα που εξετάστηκε είναι μία αλυσίδα εναλλασσόμενου PEP ($\varphi_{PP} = 0.5$) για συγκριτικούς

σκοπούς, δηλαδή 250 μονομερή αιθυλενίου και 250 μονομερή προπυλενίου. Οι συνολικοί δεσμοί που εμφανίζονται στο σκελετό της τελευταίας αλυσίδας είναι 1000, ενώ τα συνολικά άτομα είναι 1251 (1001 στο σκελετό). Για ακόμη μια φορά, το πεδίο αλληλεπιδράσεων που εφαρμόστηκε για όλες τις αλυσίδες είναι το TraPPE-UA [71], [72]. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται ο αριθμός των διαφόρων ενοποιημένων ατόμων.



Σχήμα 29. Δομή του EPM με σφαίρες σε *all-trans* διαμόρφωση στο επίπεδο. Με μπλε σφαίρα αναπαρίσταται το ενοποιημένο άτομο CH_2 , με γκρι το CH και το με κόκκινο το CH_3 . Τα μονομερή των προπυλενίων κατανέμονται τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας.



Σχήμα 30. Δομή του *alt-PEP* με σφαίρες σε *all-trans* διαμόρφωση στο επίπεδο. Με μπλε σφαίρα αναπαρίσταται το ενοποιημένο άτομο CH_2 , με γκρι το CH και το με κόκκινο το CH_3 . Τα μονομερή των αιθυλενίων και των προπυλενίων τοποθετούνται εναλλάξ μεταξύ τους.

Πίνακας 2. Συστήματα που μελετήθηκαν.

Αλυσίδα	$N_{\text{mon}}^{\text{PE}}$	$N_{\text{mon}}^{\text{PP}}$	N_{atoms}	$N_{\text{branches}}^{(a)}$	$N_{\text{backatoms}}$									
					CH	CH ₂	CH ₃							
PE	500	–	1000	–	–	998	2							
PP^(β)	–	500	1501	500	500	499	2							
PE – b – PP^{(β), (γ)}														
ϕ_{PP}														
0.1								450	50	1051	50	50	949	2
0.2								400	100	1101	100	100	899	2
0.3								350	150	1151	150	150	849	2
0.4								300	200	1201	200	200	799	2
0.5								250	250	1251	250	250	749	2
0.6								200	300	1301	300	300	699	2
0.7								150	350	1351	350	350	649	2
0.8								100	400	1401	400	400	599	2
0.9	50	450	1451	450	450	549	2							
EPMs^(β)														
ϕ														
0.1								450	50	1051	50	50	949	2
0.2								400	100	1101	100	100	899	2
0.3								350	150	1151	150	150	849	2
0.4								300	200	1201	200	200	799	2
0.5								250	250	1251	250	250	749	2
0.6								200	300	1301	300	300	699	2
0.7								150	350	1351	350	350	649	2
0.8								100	400	1401	400	400	599	2
0.9	50	450	1451	450	450	549	2							
alt – PEP	$\phi = 0.5$	500	1251	250	250	499	2							

^(α) Ο αριθμός των κλάδων, N_{branches} ισούται με τον αριθμό των CH₃, δηλαδή τον αριθμό των ατόμων στους κλάδους.

^(β) Για διαφορετικές τακτικότητες ο αριθμός των ατόμων δεν αλλάζει, παρά μόνο οι σχετικές τους θέσεις.

^(γ) Τα επιπλέον συστήματα των PE – b – PP με το μεταβλητό μήκος αλυσίδας που προσομοιώθηκαν είχαν $N_{\text{mon}} = 250, 750$ και 1000.

6. Μεθοδολογία

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της τακτικότητας στις διαμορφώσεις (χαρακτηριστικός λόγος Flory, μήκος Kuhn) αδιατάρακτων αλυσίδων χειρόμορφων πολυμερών και κάποιων συμπολυμερών (συσταδικών και στατιστικών) για διάφορες πειριεκτικότητες. Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή είναι ο Metropolis Monte Carlo για αδιατάρακτες αλυσίδες, ο οποίος δημιουργήθηκε και εφαρμόστηκε επιτυχώς σε διάφορα πολυμερή από τους Tzounis και συνεργάτες [73] και θα περιγραφεί στο πρώτο μέρος αυτού του κεφαλαίου. Θα ακολουθήσει η περιγραφή του πεδίου δυνάμεων που εφαρμόστηκε. Στο τελευταίο κομμάτι της μεθοδολογίας, θα περιγραφεί τι εννοούμε με τον όρο «τοπικές» αλληλεπιδράσεις και πώς αυτό συσχετίζεται με τη δυσκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων.

6.1. Προσομοίωση Monte Carlo μεμονωμένης αλυσίδας

Αναλύοντας το διάγραμμα ροής (Σχ. 31) του αλγορίθμου που αναπτύχθηκε από τους Tzounis και συνεργάτες [73], ξεκινάμε από μια αρχική διαμόρφωση μίας αδιατάρακτης αλυσίδας, η οποία όπως προαναφέραμε δημιουργείται με τη βοήθεια του MAPS [69], και καταλήγουμε σε μία τελική (εξισορροπημένη) αλυσίδα, εξίσου αδιατάρακτη, μετά από κάποια βήματα. Η αρχική διαμόρφωση υποβάλλεται σε τυχαίες κινήσεις Monte Carlo, οι οποίες αναλύονται παρακάτω. Κάθε φορά που επιχειρείται μια κίνηση υπολογίζεται η νέα ενέργεια του συστήματος, U , και στη συνέχεια η διαφορά της από την ενέργεια πριν γίνει η κίνηση, ΔU , και εν τέλει χρησιμοποιείται το κριτήριο αποδοχής του Metropolis [58] και αποφασίζεται αν η νέα διαμόρφωση θα γίνει αποδεκτή ή όχι.

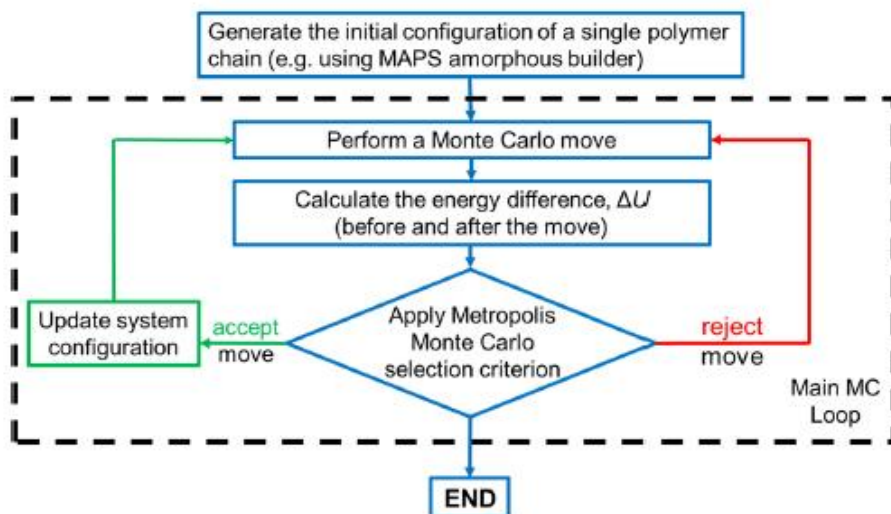
$$\Delta U = U^{old} - U^{new} \quad (23)$$

$$\text{Κριτήριο αποδοχής Metropolis:} \quad \Delta U < 0 \quad (24.a)$$

$$\Delta U > 0 \quad \text{με} \quad \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) > \xi \quad (24.β)$$

Όπου ζ ένας τυχαίος αριθμός στο $[0,1)$, k_B η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία σε Kelvin.

Ακολούθως, συνεχίζει ο αλγόριθμος στην επόμενη επανάληψη. Τελικά, δημιουργείται ένα εξισορροπημένο δείγμα αδιατάρακτων αλυσίδων, από τις οποίες μπορούμε να εκτιμήσουμε τις ιδιότητες διαμόρφωσης της αλυσίδας, όπως ο χαρακτηριστικός λόγος του Flory, το μήκος Kuhn και άλλα.



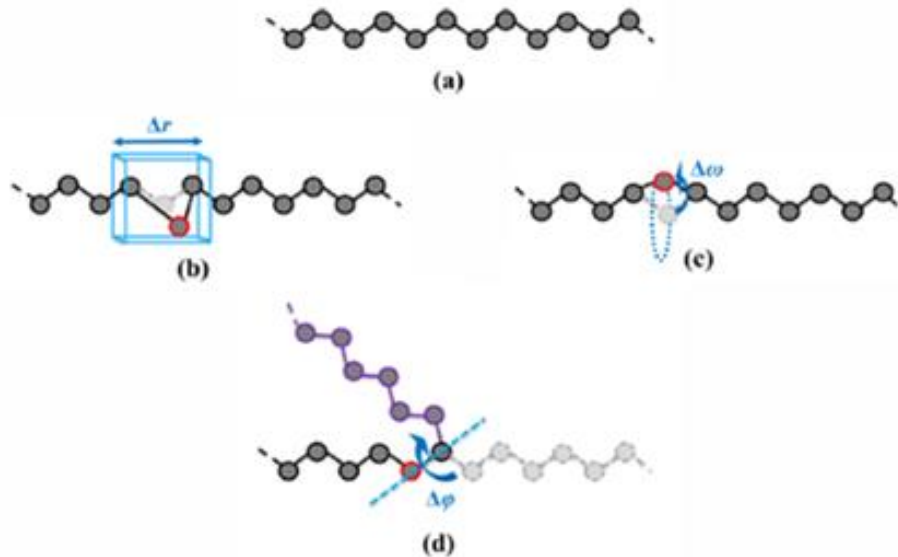
Σχήμα 31. Διάγραμμα ροής του αλγορίθμου Metropolis Monte Carlo [73].

Στο Σχήμα 32, παρουσιάζουμε τις τρεις βασικές κινήσεις MC που εκτελούμε κατά την εξισορρόπηση μίας αδιατάρακτης αλυσίδας με τον αλγόριθμό. Επιπλέον, τα πεδία αλληλεπίδρασης που εφαρμόζουμε είναι πλήρως εύκαμπτα (flexible), πράγμα που σημαίνει ότι δεν υπάρχουν γεωμετρικοί περιορισμοί που επιβάλλονται στο «τέντωμα» του δεσμού, στην κάμψη του δεσμού ή στη στρέψη γύρω από τους δεσμούς.

Η πρώτη κίνηση (Σχ. 32 (b)), η οποία εφαρμόζεται σε πλήρως εύκαμπτα μοντέλα, είναι η κίνηση μετατόπισης ατόμου (*single atom displacement move*), όπου ένα άτομο της αλυσίδας επιλέγεται τυχαία και μετατοπίζεται σε μια νέα θέση η οποία επίσης επιλέγεται τυχαία εντός ενός κύβου ακμής Δr . Το μήκος ακμής του κύβου έχει επίδραση στις νέες διαμορφώσεις γιατί για υψηλότερες τιμές Δr οδηγούν σε μεγαλύτερες μετατοπίσεις ατόμων, οι οποίες είναι πιο δύσκολο να γίνουν αποδεκτές, και έτσι τα ποσοστά αποδοχής για τη μετακίνηση είναι χαμηλότερα. Οι κινήσεις που προκαλούν αλλαγές στη χειρομορφία (την τακτικότητα) μιας αλυσίδας απορρίπτονται αυτόματα. Σε αυτή τη μελέτη ορίσαμε $\Delta r = 0.5 \text{ \AA}$.

Η δεύτερη κίνηση (Σχ. 32, (c)) ονομάζεται περιστροφική κίνηση ατόμου (*flip atom move*). Μπορεί να εφαρμοσθείμε πεδία δυνάμεων που περιλαμβάνουν σταθερά ή μεταβλητά μήκη δεσμών. Σε αυτήν την κίνηση επιλέγεται τυχαία ένα άτομο του σκελετού, προς το οποίο δεν συνδέονται κλάδοι, και περιστρέφεται γύρω από τον άξονα ο οποίος συνδέει το προηγούμενο και το επόμενο άτομο του

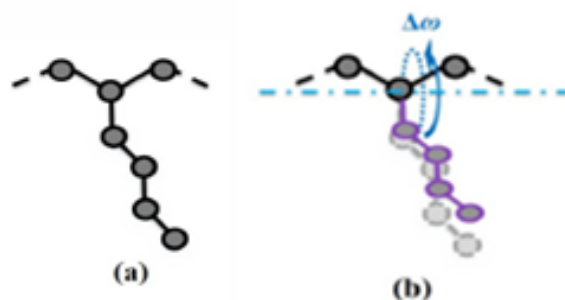
σκελετού κατά μια τυχαία επιλεγμένη γωνία $\Delta\omega$, με $-10^\circ \leq \Delta\omega \leq 10^\circ$. Κατά τη διάρκεια αυτής της μετακίνησης όλα τα μήκη δεσμών διατηρούνται σταθερά και έτσι η ενέργεια έκτασης δεσμών της αλυσίδας δεν μεταβάλλεται.



Σχήμα 32. Οι τρεις βασικές κινήσεις του Monte Carlo στον σκελετό μιας αδιατάρακτης αλυσίδας. (α) αρχική διαμόρφωση της αλυσίδας, (β) κίνηση μετατόπισης ενός μεμονωμένου ατόμου, (γ) περιστροφική κίνηση ατόμου και (δ) περιστροφική κίνηση σκέλους.

Η τρίτη και η πιο αποτελεσματική και δραστική κίνηση που εκτελείται είναι η περιστροφική κίνηση (*rotate strand* ή *pivot move*). Σε αυτήν την κίνηση επιλέγεται τυχαία ένας δεσμός του σκελετού και το τμήμα της αλυσίδας που ακολουθεί ή προηγείται του επιλεγμένου δεσμού (τυχαία επιλογή) περιστρέφεται γύρω από τον δεσμό κατά μία τυχαία επιλεγμένη γωνία $\Delta\phi$, με $-180^\circ \leq \Delta\phi \leq 180^\circ$. Κατά τη διάρκεια αυτής της κίνησης δεν μεταβάλλονται τα μήκη ή οι γωνίες των δεσμών. Κατά τον τρόπο αυτό, κατά τη διάρκεια της περιστροφής τόσο η έκταση του δεσμού όσο και οι ενέργειες κάμψης της γωνίας δεσμού παραμένουν αμετάβλητες.

Η τελευταία κίνηση (Σχ. 33, (b)) που επιλέχθηκε είναι η περιστροφική κίνηση κλάδων (*flip branch move*), στην οποία επιλέγεται τυχαία ένας κλάδος της αλυσίδας και περιστρέφεται γύρω από τον άξονα, ο οποίος ορίζεται από τα δύο άτομα σκελετού που πλαισιώνουν το άτομο του σκελετού στο οποίο συνδέεται ο κλάδος κατά $\Delta\omega$, με $-10^\circ \leq \Delta\omega \leq 10^\circ$. Μετά τη κίνηση, ελέγχεται πάντα η «γεωμετρία» των κλάδων και οι σχετικές τους θέσεις για να διασφαλιστεί ότι δεν έχει μεταβληθεί η χειρομορφία του ατόμου του σκελετού που φέρει τον κλάδο. Οποιαδήποτε αλλαγή στη χειρομορφία οδηγεί στην αυτόματη απόρριψη της κίνησης.



Σχήμα 33. Κίνηση Monte Carlo των κλάδων μιας αδιατάρακτης αλυσίδας (a) αρχική διαμόρφωση της αλυσίδας, (b) περιστροφική κίνηση κλάδου

6.2. Τύποι αλληλεπιδράσεων

Οι ενδομοριακές και οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ενός συστήματος είναι ιδιαίτερα σημαντικές σε μια προσομοίωση. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις συνιστούν το πεδίο δυνάμεων (force field). Η συνολική δυναμική ενέργεια του συστήματος U , υπολογίζεται ως το άθροισμα δεσμικών και των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων του συστήματος.

$$U(\mathbf{r}_N) = U_{\text{bonded}} + U_{\text{non-bonded}} \quad (25)$$

Όπου \mathbf{r}_N είναι το διάνυσμα των θέσεων όλων των ατόμων και N είναι ο συνολικός αριθμός των ατόμων.

6.2.1. Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις

Οι αλληλεπιδράσεις ατόμων που απέχουν περισσότερο από τρεις δεσμούς κατά μήκος μιας αλυσίδας, περιγράφονται από το δυναμικό Lennard – Jones (Εξ. 26). Κάθε ενοποιημένο άτομο αναπαρίσταται από σφαιρικό κέντρο αλληλεπίδρασης και οι μεταξύ τους αποστάσεις είναι r_{ij} .

$$U_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4 \varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (26)$$

όπου οι παράμετροι ε και σ δίνονται από τον Πίνακα 1 στο Παράρτημα Α.2. Οι παράμετροι για τα ζεύγη διαφορετικών τύπων ατόμων εκφράζονται συναρτήσει αυτών που αφορούν ίδιου τύπου άτομα από τους κανόνες Lorentz – Berthelot παρακάτω:

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2} \quad (27)$$

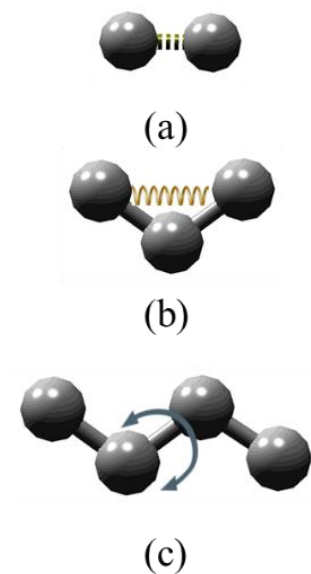
$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (28)$$

Άρα στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις ανήκει το δυναμικό Lennard – Jones, $U_{LJ}(r_{ij})$.

6.2.2. Δεσμικές αλληλεπιδράσεις

Μεταξύ των ψευδοατόμων (TraPPE-UA) έχουμε τρεις δεσμικές αλληλεπιδράσεις (Σχ. 34) για τις οποίες έχουμε και τα αντίστοιχα δυναμικά:

$$U_{\text{bonded}} = U_{\text{bond}}(l) + U_{\text{bend}}(\theta) + U_{\text{torsion}}(\varphi) \quad (29)$$



Σχήμα 34. Δεσμικές αλληλεπιδράσεις (a) δεσμού, (b) γωνίας, και (c) δίδερης γωνίας

Η Εξίσωση (30) εκφράζει το δυναμικό έκτασης δεσμού (bond stretching potential). Στις προσομοιώσεις χρησιμοποιούμε εύκαμπτους δεσμούς, που υπόκεινται σε ένα δυναμικό έκτασης και έχουν τη δυνατότητα να παραμορφωθούν, με τη μορφή:

$$U_{\text{bond}}(l) = \frac{1}{2}k_b(l - l_0)^2 \quad (30)$$

όπου l είναι το μήκος δεσμού, l_0 είναι το μήκος δεσμού σε κατάσταση ισορροπίας και k_b είναι η σταθερά ελατηρίου του αρμονικού ταλαντωτή. Επίσης, έχουμε το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων που οφείλεται στην κάμψη των γωνιών των δεσμών (angle bending potential). Αυτό δημιουργείται μεταξύ γωνιών που σχηματίζονται από δύο συνεχόμενους δεσμούς. Και αυτό το δυναμικό παρίσταται ως δυναμικό απλού αρμονικού ταλαντωτή:

$$U_{\text{bend}}(\theta) = \frac{1}{2}k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \quad (31)$$

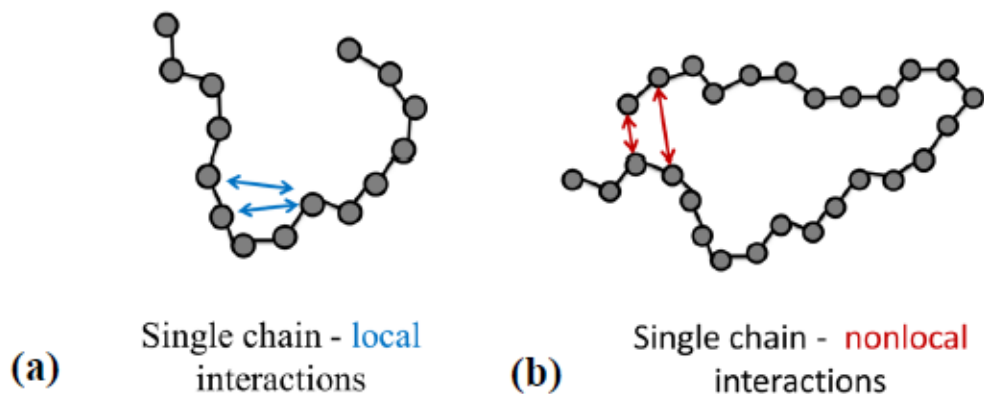
όπου $(\pi - \theta)$ είναι η γωνία του δεσμού, $(\pi - \theta_0)$ είναι η γωνία δεσμού στην κατάσταση ισορροπίας και k_{θ} είναι η σταθερά ελατηρίου του αρμονικού ταλαντωτή. Τέλος, σημαντικό για την διάκριση των διαμορφώσεων *trans* και *gauche*, το δυναμικό της γωνίας στρέψης (torsional angle potential) περιγράφεται για τέσσερα συνεχόμενα άτομα που συνιστούν μια δίεδρη γωνία, και συγκεκριμένα από τα δύο επίπεδα τριών συνεχόμενων δεσμών:

$$U_{\text{torsion}}(\varphi) = \sum_{n=1,5} A_n \cos^{n-1}(\varphi) \quad (32)$$

όπου φ είναι η γωνία στρέψης μεταξύ των δύο επιπέδων και A_n , $n = 1, 2, \dots, 5$ είναι οι σταθερές της σειράς για το δυναμικό διέδρων. Το δυναμικό της γωνίας στρέψης στην Εξίσωση (36) είναι υπό τη μορφή πολυαρμονικού ταλαντωτή (mutliharmonic style). Η κατάσταση *trans* αντιστοιχεί σε $\varphi = \pi$. Οι παράμετροι των δυναμικών δίνονται στον Πίνακα 2 του Παραρτήματος Α.3.

6.3. Διαδικασία εξαγωγής χαρακτηριστικού λόγου του Flory

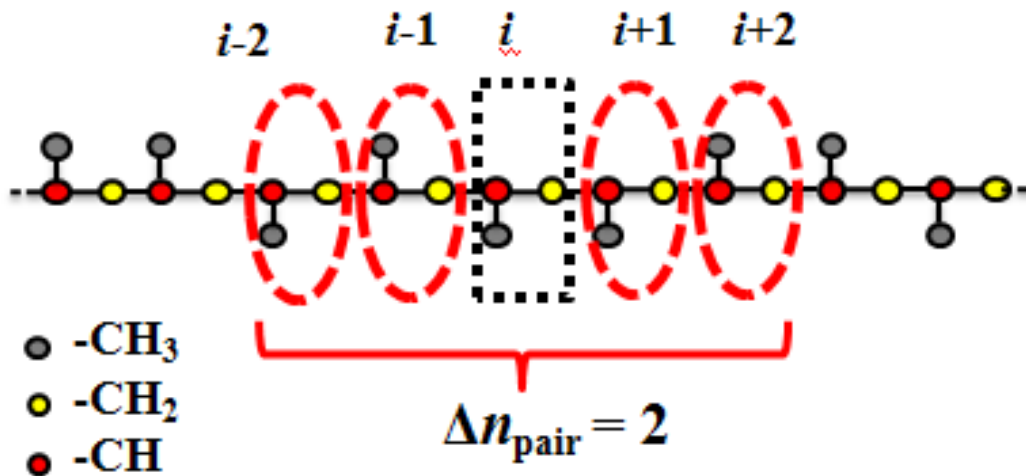
Θα πρέπει να καθορίσουμε τι συνιστά τις τοπικές αλληλεπιδράσεις για να εκτιμήσουμε το χαρακτηριστικό λόγο του Flory. Το Σχήμα 35 αναπαριστά τη διαφορά μεταξύ τοπικών και μη τοπικών αλληλεπιδράσεων. Εξορισμού, μια αδιατάρακτη αλυσίδα υπόκειται μόνο σε τοπικές αλληλεπιδράσεις. Οι Destrée και συνεργάτες [74] κατέληξαν ότι για ένα διάλυμα σε συνθήκες θ_0 χαρακτηριστικός λόγος Flory θα τείνει σε μια πεπερασμένη τιμή για την οποία θα ισχύει $\langle \mathbf{R}^2 \rangle \sim n^1$. Για αυτήν την τιμή, η αλυσίδα μπορεί να θεωρηθεί αδιατάρακτη και επομένως υπόκειται μόνο σε "τοπικές" αλληλεπιδράσεις.



Σχήμα 35. Σχηματική αναπαράσταση (a) τοπικών και (b) μη τοπικών αλληλεπιδράσεων μίας πολυμερικής αλυσίδας [73].

Για να εξασφαλιστεί, παρ'όλα αυτά, ότι οι πολυμερικές αλυσίδες είναι πράγματι αδιατάρακτες, θα πρέπει να ορίσουμε ποιες από τις αλληλεπιδράσεις μπορούν να θεωρηθούν ως τοπικές. Ο αλγόριθμος των Tzoupiis και των συνεργατών [73] παρέχει μια μεθοδολογία και ένα απλό κριτήριο για τον προσδιορισμό της βέλτιστης εμβέλειας των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μέσα στην οποία όλες οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να θεωρηθούν ως «τοπικές». Αυτή η εμβέλεια υπολογίζεται με τη συστηματική μεταβολή της μέγιστης τοπολογικής απόστασης των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων μιας αλυσίδας, Δn_{pair} , μεταξύ των οποίων είναι ενεργές οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, έως ότου μεγιστοποιηθεί η ακαμψία της αλυσίδας (εκπεφρασμένη μέσω του χαρακτηριστικού λόγου του Flory, C_{∞}).

Πιο αναλυτικά, αυτή η παράμετρος, όπως είπαμε, αντιστοιχεί στη μέγιστη τοπολογική απόσταση κατά μήκος του σκελετού μεταξύ επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων για τις οποίες οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις (οι van der Waals) είναι ενεργές. Τα άτομα μιας δεδομένης ομάδας i αλληλεπιδρούν με όλα τα άτομα ομάδων που ανήκουν στο εύρος $j \in [i - \Delta n_{\text{pair}}, i + \Delta n_{\text{pair}}]$ κατά μήκος της αλυσίδας. Στο Σχήμα 34 απεικονίζεται σχηματικά ο ορισμός του Δn_{pair} για το α -PP, όπου με κόκκινους διακεκομμένους κύκλους σημειώνονται οι ομάδες με τις οποίες το μονομερές (γενικότερα, μια ουδέτερη ομάδα της αλυσίδας [73]) i επιτρέπεται να αλληλεπιδράσει για $\Delta n_{\text{pair}} = 2$. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή Δn_{pair} , τόσο μεγαλύτερο το εύρος των μη τοπικών αλληλεπιδράσεων που λαμβάνονται υπόψη.



Σχήμα 36. Σχηματική αναπαράσταση ενός τμήματος μιας αλυσίδας α -PP. Με κόκκινους διακεκομμένους κύκλους φαίνονται οι ομάδες με τις οποίες η ομάδα i επιτρέπεται να αλληλεπιδράσει για $\Delta n_{\text{pair}} = 2$.

Ο Tzounis και συνεργάτες [73], εξέτασαν την εξάρτηση του C_∞ από το Δn_{pair} και κατέληξαν ότι το κατάλληλο (βέλτιστο) Δn_{pair} είναι αυτό που μεγιστοποιεί την ακαμψία (C_∞). Αυτό, βέβαια, αποτελεί εμπειρικό κριτήριο. Σε αυτήν τη μελέτη θα ακολουθήσουμε την ίδια μέθοδο και διαδικασία για την εξαγωγή του C_∞ .

Όπως προαναφέρθηκε στα Συστήματα που μελετήθηκαν (Κεφ. 5), ξεκινάμε από μια αρχική διαμόρφωση μιας αλυσίδας, η οποία έχει κατασκευαστεί από το MAPS, και εισάγεται στον αλγόριθμο του MC. Παρόλα αυτά οι επιθυμητές πιθανότητες εύρεσης meso δυάδων, p_m , στις αλυσίδες των ομοπολυμερών αλλά και των συμπολυμερών, επετεύχθησαν εφαρμόζοντας έναν αλγόριθμο που αλλάζει τις παραγόμενες διαμορφώσεις περιστρέφοντας τα κλαδιά των μεθυλίων. Η περιστροφή γίνεται κατά τέτοιο τρόπο (Bernoulli) ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή p_m .

7. Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα παρουσιάσουμε και θα συζητήσουμε τα αποτελέσματα της μελέτης μας σχετικά με την επίδραση της τακτικότητας στις διαμορφώσεις των αλυσίδων ομοπολυμερών PP και συμπολυμερών PE-*b*-PP και EPM για διάφορες συστάσεις PP.

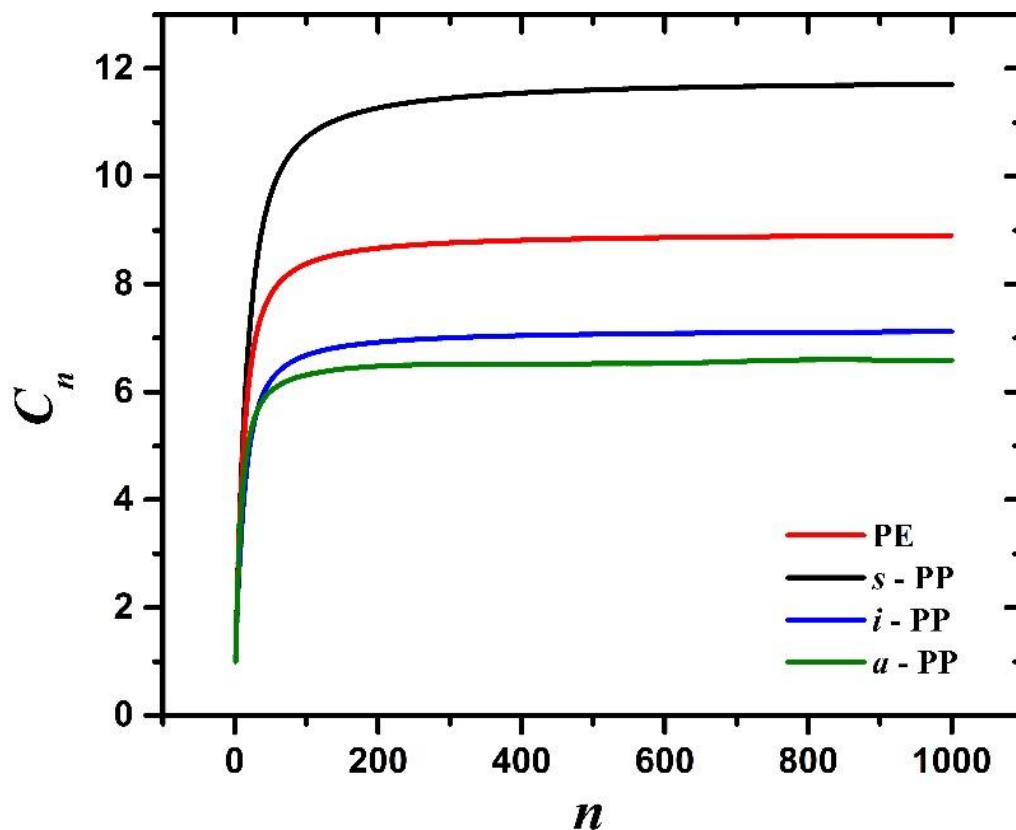
7.1. Πολυαιθυλένιο και Πολυπροπυλένιο

Τα πρώτα συστήματα που μελετήθηκαν αποτελούνται από μια γραμμική αλυσίδα PE και μια σειρά από αλυσίδες PP με πιθανότητα εύρεσης meso δυνάδων $p_m = 0, 0.1, 0.2, \dots 1.0$. Οπότε, για κάθε σύστημα πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις MC αδιατάρακτων αλυσίδων, υπό σταθερή θερμοκρασία $T = 450$ K εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο με τις τυχαίες κινήσεις MC που περιγράψαμε στο Κεφάλαιο 6, για περίπου 1 δισεκατομμύριο βήματα MC. Για το κάθε σύστημα πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για διάφορες τιμές Δn_{pair} , έτσι ώστε να βρεθεί πού μεγιστοποιείται ο χαρακτηριστικός λόγος του Flory.

Στο Σχήμα 37 φαίνεται η εξάρτηση του χαρακτηριστικού λόγου του Flory, C_n , από τον αριθμό των δεσμών του σκελετού, n , για μια αλυσίδα PE και τρεις αλυσίδες PP με τρεις διαφορετικές τακτικότητες: μία αλυσίδα ισοτακτικού PP ($p_m = 1$), μία συνδιοτακτικού PP ($p_m = 0$) και μία ατακτικού PP ($p_m = 0.5$). Οι καμπύλες των PE, *i*-PP και *a*-PP, αντιστοιχούν σε τιμή $\Delta n_{\text{pair}} = 2$, ενώ η τιμή του *s*-PP αντιστοιχεί σε $\Delta n_{\text{pair}} = 3$. Είναι φανερό ότι, καθώς το $n \rightarrow \infty$, δηλαδή για μακριές αλυσίδες, αποκαθίσταται η κλιμάκωση $\langle \mathbf{R}^2 \rangle \sim n$ και το C_n πιάνει ένα πλατώ, το λεγόμενο C_∞ .

Από το ίδιο σχήμα παρατηρούμε ότι η πιο δύσκαμπτη αλυσίδα είναι αυτή του *s*-PP με $C_\infty = 11.71$, ενώ οι αλυσίδες των *i*-PP και *a*-PP έχουν 7.12 και 6.59, αντίστοιχα. Οι εκτιμήσεις αυτές ως προς την δυσκαμψία των αλυσίδων του PP συμφωνούν, ποιοτικά, με πειραματικές μετρήσεις (SANS) [75]-[78], στις οποίες το *s*-PP είναι αρκετά πιο δύσκαμπτο ($C_\infty = 9.12$) από τα *i*-PP και *a*-PP ($C_\infty = 6.2$ και $C_\infty = 6.0$, αντίστοιχα). Επίσης, η δυσκαμψία του *i*-PP είναι παρόμοια με αυτήν του *a*-PP. Από την άλλη, ποσοτικά, όλες οι τιμές του C_∞ είναι υπερεκτιμημένες σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα και ειδικότερα αυτή του *s*-PP. Η απόκλιση αυτή κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στο πεδίο δυνάμεων (TraPPE – UA) που εφαρμόζουμε και ειδικότερα στο δυναμικό των διέδρων, που έχει έντονη επίδραση στη δυσκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων. Στη μελέτη του Tzounis των συνεργατών [73], η δυσκαμψία

του *i*-PP με τον ίδιο MC αλγόριθμο και την ίδια θερμοκρασίας ($T = 450 \text{ K}$), αλλά διαφορετικό πεδίο δυνάμεων (ένα υβριδικό μοντέλο που είχε προταθεί από τους Logotheti και Theodorou [79]), εκτιμήθηκε $C_\infty = 5.9$ [73] δηλαδή μικρότερη από αυτή που υπολογίστηκε στη μελέτη μας, αλλά πιο κοντά στην πειραματική τιμή. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να δικαιολογηθεί η υπερεκτιμημένη δυσκαμψία λόγω του πεδίου TraPPE – UA.

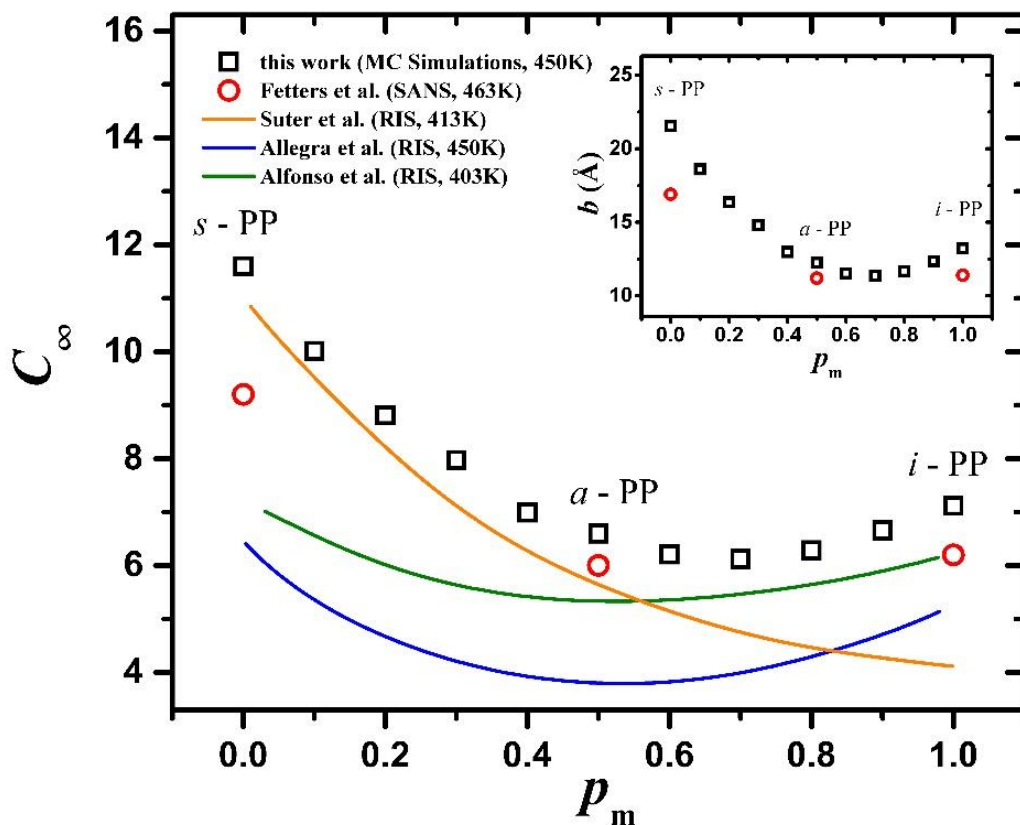


Σχήμα 37. Διάγραμμα χαρακτηριστικού λόγου του Flory, C_n , συναρτήσει του αριθμού των σκελετικών δεσμών, n , των πολυμερικών αλυσίδων PE, *s*-PP, *a*-PP και *i*-PP στους 450K.

Για λόγους σύγκρισης, υπολογίσαμε και τη δυσκαμψία μιας αδιατάρακτης αλυσίδας PE, εφαρμόζοντας το ίδιο πεδίο δυνάμεων. Η κόκκινη καμπύλη στο Σχήμα 37 αντιστοιχεί στην αλυσίδα του PE και βρίσκεται ανάμεσα σε αυτήν του *s*-PP (μαύρη) και του *i*-PP (μπλε). Η τιμή του C_∞ εκτιμάται λίγο υψηλότερα στην μελέτη μας ($C_\infty = 8.9$) από αυτήν των Tzounis και συνεργατών [73] ($C_\infty = 8.2$). Ο λόγος εδώ είναι ο ίδιος με πριν, δηλαδή η χρήση διαφορετικού πεδίου αλληλεπίδρασης, του λεγόμενου ανισοτροπικού μοντέλου ενοποιημένων ατόμων (AUA), παρά τη χρήση του ίδιου αλγορίθμου MC. Αυτή η υψηλή εκτίμηση του χαρακτηριστικού λόγου του Flory, λοιπόν, για την αλυσίδα του PE εφαρμόζοντας το TraPPE-UA έχει ληφθεί υπ' όψιν και έχει συζητηθεί εκτενώς στην βιβλιογραφία [72], [80], [81] και

πρόσφατα από τους Ramos και συνεργάτες [82], ο οποίος έχει συλλέξει διάφορες εκτιμήσεις φυσικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για το PE μέσω προσομοιώσεων.

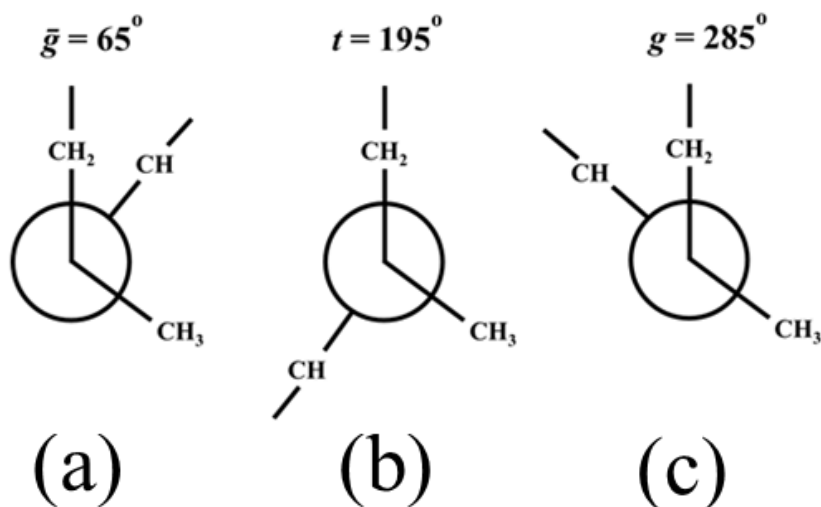
Για να διερευνήσουμε πώς επηρεάζει η τακτικότητα, λοιπόν, την δυσκαμψία των αλυσίδων PP, κατασκευάζουμε το Σχήμα 38, το οποίο δείχνει την εξάρτηση του C_∞ από το κλάσμα meso δυνάδων κατά μήκος της αλυσίδας, p_m . Είναι φανερό πως η εξάρτηση του C_∞ από το p_m δεν είναι μονότονη και εμφανίζεται ένα ελάχιστο για $p_m = 0.7$. Την ίδια ακριβώς μη μονότονη συμπεριφορά παρατηρούμε και στο ένθετο διάγραμμα του Σχήματος 38, όπου το μήκος Kuhn, b , (ανάλογο του C_∞) εκφράζεται συναρτήσει του κλάσματος meso δυνάδων p_m .



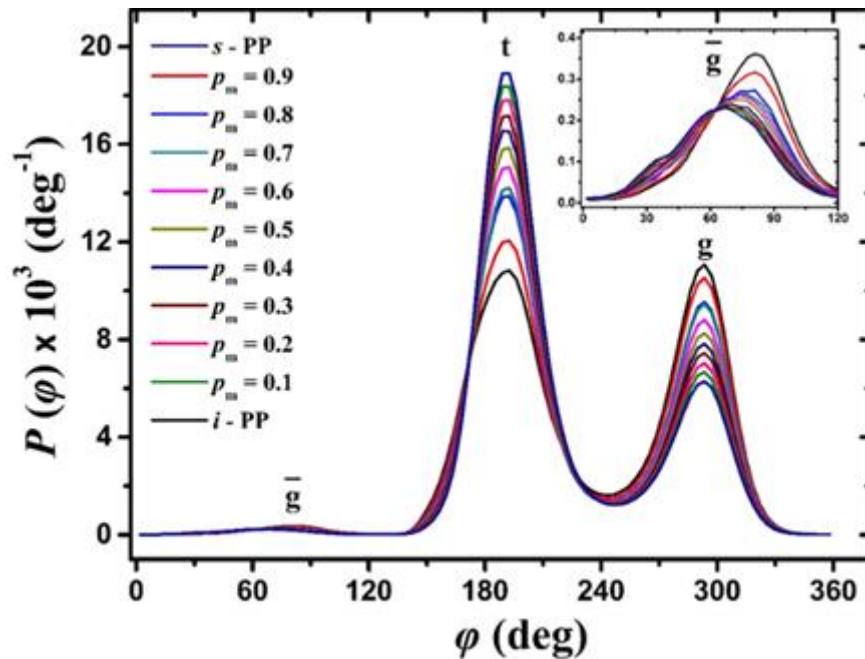
Σχήμα 38. Χαρακτηριστικός λόγος Flory, C_∞ , συναρτήσεως του κλάσματος meso δυνάδων, p_m , για τις αλυσίδες PP. Τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων Monte Carlo, και οι κόκκινοι κύκλοι στις τιμές των πειραματικών μετρήσεων των Fetters και συνεργατών [75]-[78]. Οι πορτοκαλί, πράσινη, και μπλε καμπύλες αντιστοιχούν στους υπολογισμούς RIS των Suter και Flory [51], Alfonso και συνεργατών [54] και Allegra και συνεργατών [53], αντίστοιχα. Στο ένθετο διάγραμμα αναπαρίσταται η συμπεριφορά του στατιστικού μήκους Kuhn, b , συναρτήσεως του κλάσματος των meso δυνάδων, p_m . Τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων Monte Carlo, ενώ οι κόκκινοι κύκλοι αντιστοιχούν στις τιμές των πειραματικών μετρήσεων των Fetters και συνεργατών [78].

Λόγω της έλλειψης πειραματικών μετρήσεων για το C_∞ για διάφορα p_m , εκτός από εκείνα για $p_m = 0, 0.5$ και 1.0 , που σημειώνονται στο Σχήμα 38 με κόκκινους κύκλους, επιλέγουμε να συγκρίνουμε τις εκτιμήσεις μας με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από θεωρητικούς υπολογισμούς με βάση το μοντέλο περιστροφικών ισομερικών καταστάσεων (RIS) [83], που επισημαίνονται με χρωματιστές γραμμές. Από τη σύγκριση, λοιπόν, έχουμε παρόμοια συμπεριφορά ποιοτικά, δηλαδή οι καμπύλες που προκύπτουν από τη μελέτη των Allegra και συνεργατών [53] και Alfonso και συνεργατών [54] είναι μη μονότονη και συνοδεύονται από ένα ελάχιστο του C_∞ και οι δύο, για $p_m = 0.45$ και 0.57 , αντίστοιχα. Παρ' όλα αυτά, οι Suter και Flory [51] προβλέπουν μια σχεδόν μονότονη μείωση του C_∞ όσο αυξάνεται το p_m . Αξιοσημειώτο είναι ότι για $p_m \leq 0.5$ οι εκτιμήσεις μας για το C_∞ είναι σε καλή συμφωνία με τις τιμές που υπολογίζονται στη μελέτη των Suter και Flory, ενώ για $p_m > 0.5$ αποκλίνουν, όντας σε καλή συμφωνία με αυτές που υπολογίζονται στο έργο των Alfonso και συνεργατών [54].

Στις προηγούμενες θεωρητικές και πειραματικές δουλειές [53],[54], παρ' όλο που γίνεται αναφορά στη μη μονότονη συμπεριφορά της δυσκαμψίας, δεν δίνεται κάποια φυσική εξήγηση γι' αυτήν. Γι' αυτόν το λόγο, εργασθήκαμε προς την κατεύθυνση αυτή αναλύοντας τις διαμορφώσεις των αδιατάκτων αλυσίδων PP που προσομοιώσαμε προηγουμένως, μέσω των αλληλουχιών των διέδρων καταστάσεων του σκελετού των αλυσίδων. Η ανάλυση αυτή θα μπορέσει να μας δώσει μια μικροσκοπική εικόνα και μια ερμηνεία της μη μονότονης συμπεριφοράς που αναφέραμε.

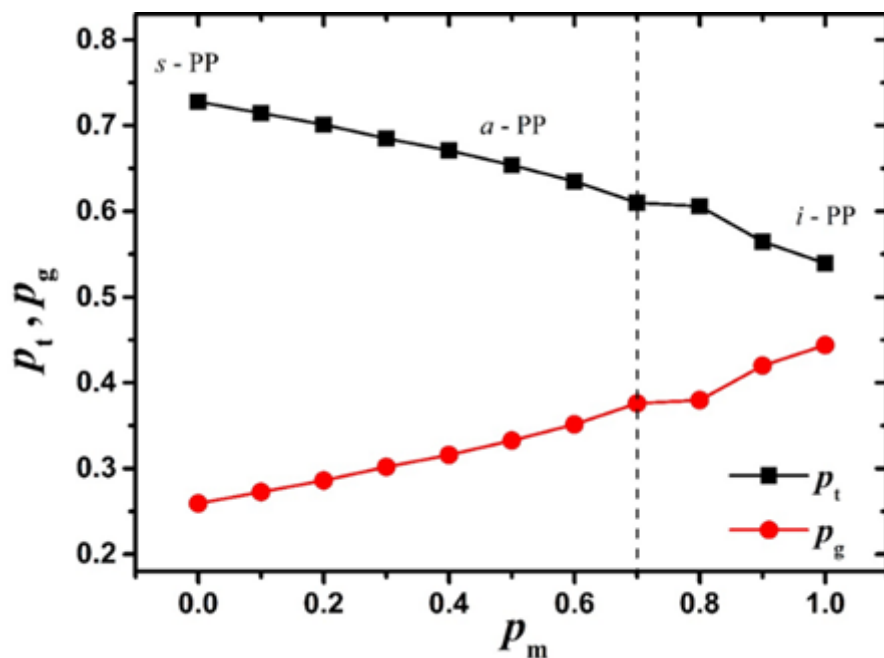


Σχήμα 39. Προβολή PP κατά Newmann. Φαίνονται οι χαρακτηριστικές διαμορφώσεις (a) *gauche bar* (\bar{g}), (b) *trans* (t) και (c) *gauche* (g)

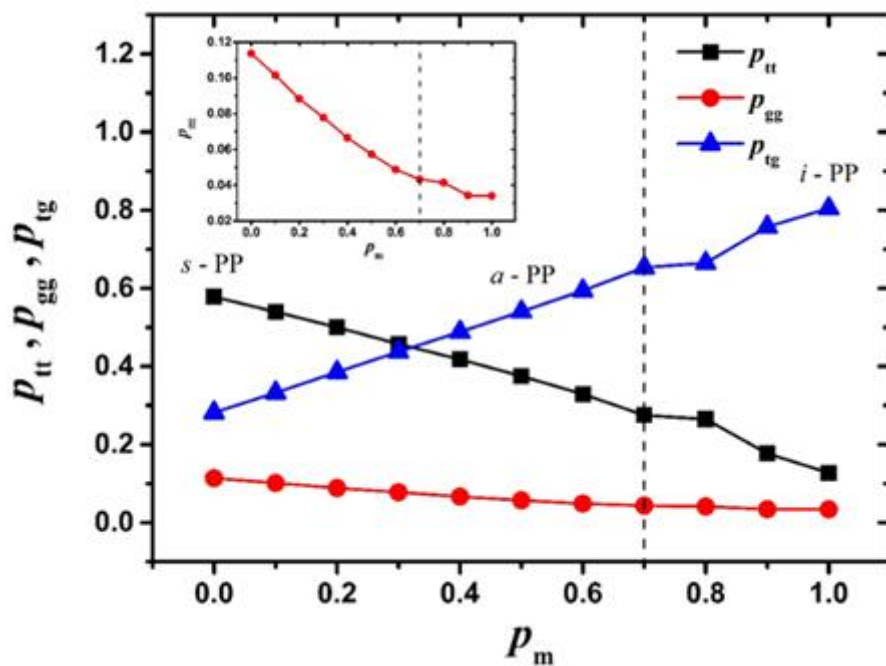


Σχήμα 40. Κανονικοποιημένη κατανομή διεδρων γωνιών της σκελετικής αλυσίδας του PP για διάφορες πιθανότητες σε μεσομορφικές δυάδες $p_m = 0, 0.1, \dots, 1$. Διακρίνονται οι καταστάσεις *trans* (*t*), *gauche* (*g*) και *gauche* – (\bar{g}). Στο ένθετο διάγραμμα είναι η μεγέθυνση των κορυφών \bar{g} .

Αρχικά εξάγουμε τις κανονικοποιημένες κατανομές των διεδρων γωνιών κατά μήκος του σκελετού των αλυσίδων PP, όπως φαίνονται στο Σχήμα 40, και αναγνωρίζουμε τις τρεις καταστάσεις διεδρων, *trans* (*t*), *gauche* (*g*) και *gauche bar* (\bar{g}) (Σχ. 39). Παρατηρούμε ότι, καθώς το p_m μειώνεται (καθώς κατευθυνόμαστε από το *i*-PP προς το *s*-PP) αυξάνεται η πιθανότητα εμφάνισης της *trans* κατάστασης, ενώ η πιθανότητα εμφάνισης της *gauche* (*g*) μειώνεται, υποδεικνύοντας ότι οι αλυσίδες PP γίνονται πιο δύσκαμπτες, δηλαδή έχουν μεγαλύτερο χαρακτηριστικό λόγο C_∞ . Αντιθέτως, οι πιθανότητες σε *gauche bar* καταστάσεις είναι πολύ μικρές, σχεδόν αμελητέες, εξαιτίας του γεγονότος ότι οι καταστάσεις αυτές είναι εξαιρετικά μη προτιμητέες (Κεφ. 2).

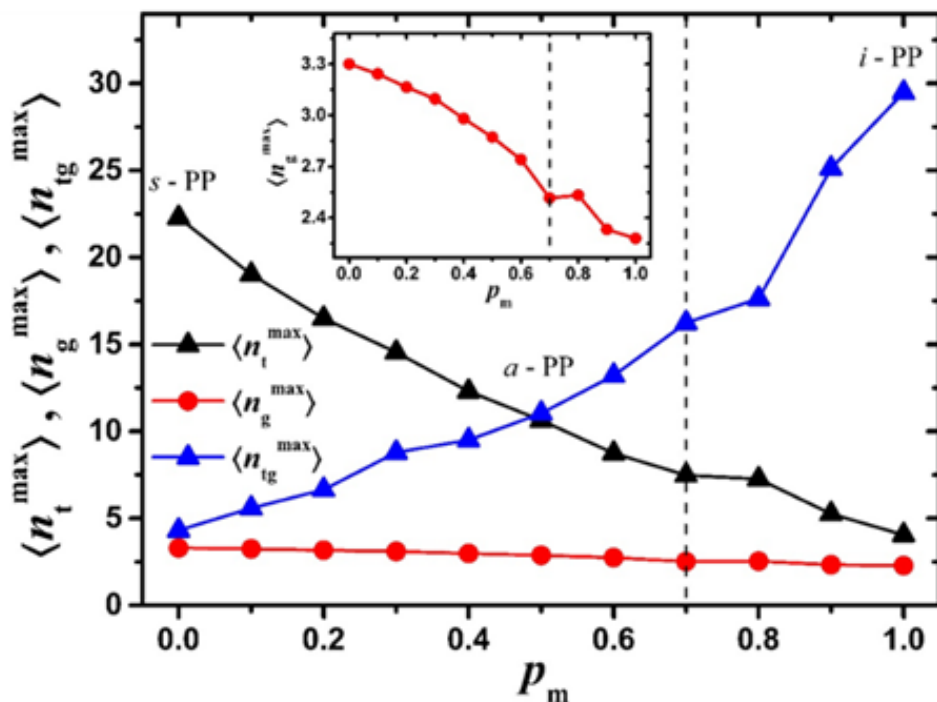


Σχήμα 41. Ποσοστιαίες μέσες τιμές των *trans*, p_t και *gauche*, p_g καταστάσεων συναρτήσεων p_m , με μάρνο και κόκκινο χρώμα (καμπύλες και σύμβολα), αντίστοιχα.



Σχήμα 42. Ποσοστιαίες μέσες τιμές των δυάδων *tt* (p_{tt}), *gg* (p_{gg}) και *tg* (p_{tg}) συναρτήσεως του p_m . Στο ένεθετο σχήμα, είναι η μεγέθυνση του p_{gg} συναρτήσεως του p_m .

Δυστυχώς, όμως, δεν έχουμε καμία ένδειξη μή μονότονης συμπεριφοράς όπως αυτή που υποδείξαμε στο Σχήμα 38. Για αυτό, συνεχίζουμε την ανάλυση μας με τον υπολογισμό, στο Σχήμα 41, των μέσων ποσοστιαίων τιμών των διέδρων καταστάσεων *trans*, p_t , και *gauche*, p_g , ως συναρτήσεων του p_m . Παρατηρούμε ότι, καθώς το p_m αυξάνει (καθώς κατευθυνόμαστε από το *s*-PP προς το *i*-PP), το ποσοστό p_t μειώνεται και το p_g αυξάνεται. Αυτή η συμπεριφορά ακολουθεί τις κατανομές του Σχήματος 40. Βέβαια, στο $p_m = 0.7$ (βλέπετε διακεκομμένη κατακόρυφη γραμμή), που αντιστοιχεί στην πιθανότητα με την ελάχιστη δυσκαμψία στο Σχήμα 38, παρατηρούμε μικρή αλλαγή στην κλίση και των δύο καμπύλων. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στο Σχήμα 42, όπου εμφανίζονται τα ποσοστά των δυάδων *tt*, *gg* και *tg*, p_{tt} , p_{gg} και p_{tg} , αντιστοίχως, συναρτήσεως του p_m . Δηλαδή, στο $p_m = 0.7$ παρατηρείται μια «επιβράδυνση» στις καμπύλες $p_{tt}(p_m)$, $p_{gg}(p_m)$ και $p_{tg}(p_m)$, οι οποίες συμβολίζονται με μαύρο, κόκκινο και μπλε χρώμα (καμπύλες και σύμβολα), αντίστοιχα.



Σχήμα 43. Μέση τιμή στο μέγιστο μήκος, εκφρασμένη σε αριθμό διέδρων καταστάσεων, των αλληλουχιών *all-trans* $\langle n_t^{\max} \rangle$, *all-gauche* $\langle n_g^{\max} \rangle$ και *all-trans-gauche* $\langle n_{tg}^{\max} \rangle$ κατά μήκος του σκελετού των αλυσίδων PP συναρτήσεως του p_m . Στο ένθετο σχήμα είναι η μεγέθυνση του $\langle n_g^{\max} \rangle$ συναρτήσεως του p_m .

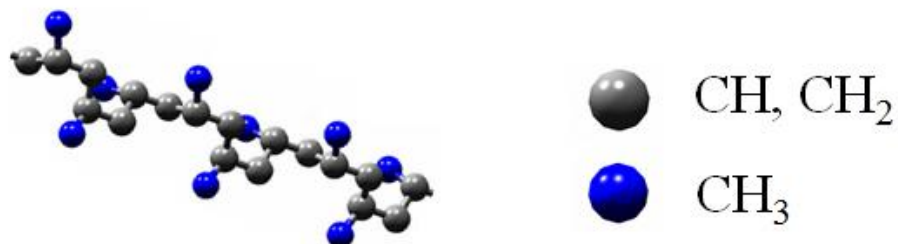
Τελικά, στο Σχήμα 43 σχεδιάζουμε το διάγραμμα με τα μέσα μέγιστα μήκη τμημάτων αλυσίδων, εκφρασμένα σε αριθμό διαδοχικών σκελετικών δεσμών, που απαντώνται σε καταστάσεις *all-trans*

(*tttt...*), *all-gauche* (*ggggg...*) και *all-trans-gauche* (*tgtgtg...*), $\langle n_t^{\max} \rangle$, $\langle n_g^{\max} \rangle$, $\langle n_{tg}^{\max} \rangle$, αντιστοίχως, συναρτήσει του p_m . Όπως αναμενόταν, μεταβαίνοντας από το *s*-PP προς το *i*-PP (αυξάνοντας, δηλαδή, το p_m) το $\langle n_t^{\max} \rangle$ μειώνεται, δηλαδή οι αλληλουχίες *all-trans* συρρικνώνονται, οδηγώντας σε λιγότερο δύσκαμπτες διαμορφώσεις PP. Επιπλέον, καθώς το p_m αυξάνει, το $\langle n_g^{\max} \rangle$ μειώνεται, δηλαδή οι ακολουθίες *all-gauche* γίνονται κοντύτερες, αν και οι αλληλουχίες *ggggg...* δεν είναι ευνοϊκές, λόγω των χαμηλών τιμών του $\langle n_g^{\max} \rangle$. Και σε αυτό το διάγραμμα, παρ' όλα αυτά, στο σημείο $p_m = 0.7$, παρατηρούνται παρόμοιες «επιβραδύνσεις» με εκείνες που παρατηρήσαμε στα Σχήματα 41 και 42. Ωστόσο, οι επιβραδύνσεις που εμφανίζονται σε όλα τα γραφήματα, και παρατηρήσαμε μέχρι στιγμής είναι μόνο ενδείξεις ότι επιτελείται μια αλλαγή στη διαμόρφωση των αλυσίδων PP κοντά στο $p_m = 0.7$ και δεν παρέχουν κάποια πραγματική φυσική σημασία.

Μια ποσότητα που θα βοηθήσει στη διερεύνηση της φυσικής σημασίας και στον εντοπισμό της προέλευσης της ελάχιστης δυσκαμψίας που φαίνεται στο Σχήμα 38, είναι η $\langle n_{tg}^{\max} \rangle$ που απεικονίζεται με μπλε καμπύλη στο Σχήμα 43 και αναφέρεται στο μέγιστο μήκος των αλληλουχιών *tgtgtg...* κατά μήκος του σκελετού των αλυσίδων PP. Αυτές οι αλληλουχίες αντιστοιχούν σε ελικοειδείς διαμορφώσεις αλυσίδας PP (Κεφ. 2). Παρατηρούμε ότι τα μήκη των ελικοειδών αλληλουχιών αυξάνονται σταδιακά με αύξηση του p_m , αλλά στο $p_m = 0.8$ (μετά το $p_m = 0.7$, όπου παρατηρείται το ελάχιστο της δυσκαμψίας στο Σχήμα 38) υπάρχει μια απότομη αλλαγή στην κλίση του $\langle n_{tg}^{\max} \rangle$ υποδεικνύοντας ότι υπάρχουν αρκετά μεγάλα τμήματα με ελικοειδείς διαμορφώσεις κατά μήκος της σκελετικής αλυσίδας του PP, που τείνουν να αυξήσουν την δυσκαμψία των αλυσίδων.

Συνδυάζοντας την τελευταία μικροσκοπική εικόνα με το γεγονός ότι οι αλληλουχίες *all-trans* γίνονται βραχύτερες (και επίσης μειώνονται τόσο το p_t αλλά και το p_{tt}) όσο αυξάνεται το p_m , μπορούμε να καταλήξουμε στο ότι υπάρχουν δύο μηχανισμοί που δρουν μαζί και ανταγωνιστικά και καθορίζουν πώς η τακτικότητα επηρεάζει τη δυσκαμψία του PP. Στον πρώτο μηχανισμό, μεταβαίνοντας από το *s*-PP στο *i*-PP, οι αλληλουχίες *all-trans* καθώς και οι καταστάσεις *trans*, μειώνονται, οδηγώντας σε λιγότερο δύσκαμπτες διαμορφώσεις. Ωστόσο, ταυτόχρονα, όλο και περισσότερες ελικοειδείς διαμορφώσεις (*tgtgtg...*) (Σχ. 44) εμφανίζονται με αυξανόμενα μήκη, τείνοντας να αυξήσουν τη δυσκαμψία των αλυσίδων. Ο πρώτος μηχανισμός κυριαρχεί μέχρι το $p_m \leq 0.7$ προκαλώντας στο C_∞ μείωση καθώς αυξάνει το p_m (βλ. Σχήμα 38). Ο δεύτερος μηχανισμός ξεκινάει όταν το $p_m > 0.7$ προκαλώντας αύξηση στο C_∞ με αυξανόμενο p_m . Το σημείο στο οποίο ξεκινούν οι δύο διαδικασίες να ανταγωνίζονται η μία την άλλη, πιστεύουμε ότι εξαρτάται από το πεδίο δυνάμεων (Κεφ. 6) που εφαρμόζουμε για να περιγράψουμε τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων PP. Στα μοντέλα RIS των Alfonso και συνεργατών [54] και Allegra και

συνεργατών [53] η δεύτερη διαδικασία αρχίζει να δρα μεταγενέστερα (σε μικρότερο p_m) από ό,τι στην εκτίμησή μας. Τέλος, στο μοντέλο RIS των Suter και Flory [51] η δεύτερη διαδικασία δεν είναι ικανή να προκαλέσει αξιοσημείωτη αλλαγή στην δυσκαμψία, ενώ η πρώτη διαδικασία κυριαρχεί για όλες τις τιμές p_m .

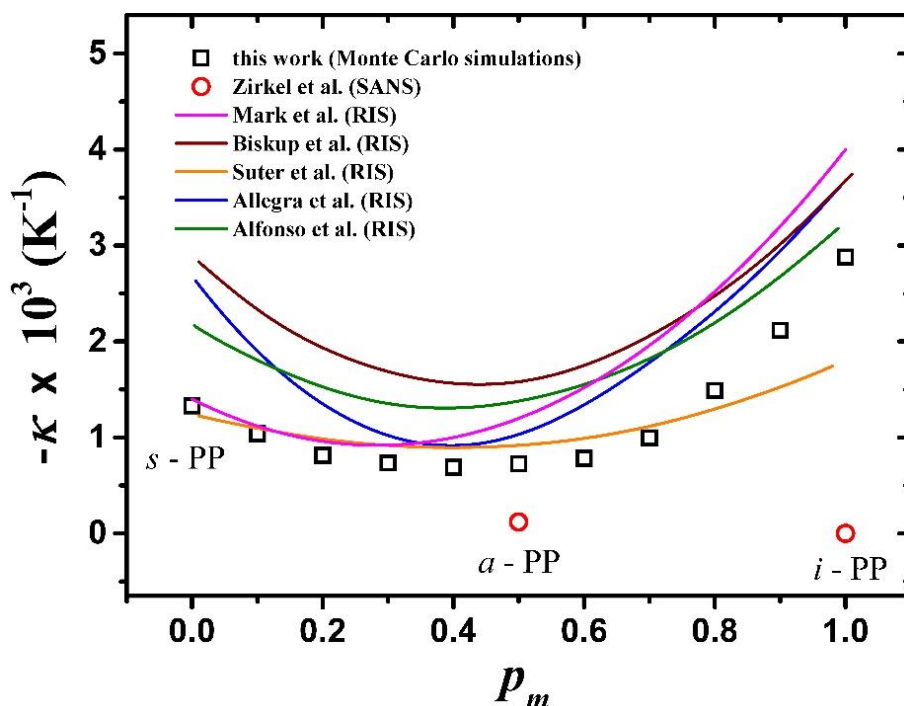


Σχήμα 44. Η ελικοειδής διαμόρφωση του PP. Φαίνεται χαρακτηριστικά ότι τη συνιστούν αλληλουχίες *tgtgtg* ... (σχεδιασμένη στο MAPS [69])

Η ανάλυση του PP κλείνει με τον υπολογισμό του συντελεστή θερμοκρασιακής εξάρτησης, κ :

$$\kappa = \frac{d \ln(C_\infty)}{dT} \quad (33)$$

Στο Σχήμα 45 φαίνεται η εξάρτηση του κ συναρτήσει του p_m (με μαύρα τετράγωνα). Η συμπεριφορά είναι και πάλι μη μονότονη και συνοδεύεται από ένα ελάχιστο στο $p_m = 0.40$, περίπου. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματά μας με τους υπολογισμούς διάφορων μοντέλων RIS (που σημειώνονται με χρωματιστές καμπύλες), παρατηρείται μια ελάχιστη τιμή κ σε ένα εύρος $p_m = 0.30 - 0.50$, η οποία είναι σε καλή συμφωνία με τις εκτιμήσεις μας. Ωστόσο, οι δικές μας τιμές είναι μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες προβλέψεις του RIS, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στο πεδίο TraPPE-UA που εφαρμόζουμε. Αντιθέτως, οι πειραματικές μετρήσεις με τη χρήση του SANS δεν προδίδουν καμία ιδιαίτερη εξάρτηση της θερμοκρασίας από το C_∞ ($\kappa = 0$) ούτε για το α -PP ούτε για το i -PP. Δυστυχώς δεν βρήκαμε πειραματικά αποτελέσματα του κ για άλλες τακτικότητες του PP.

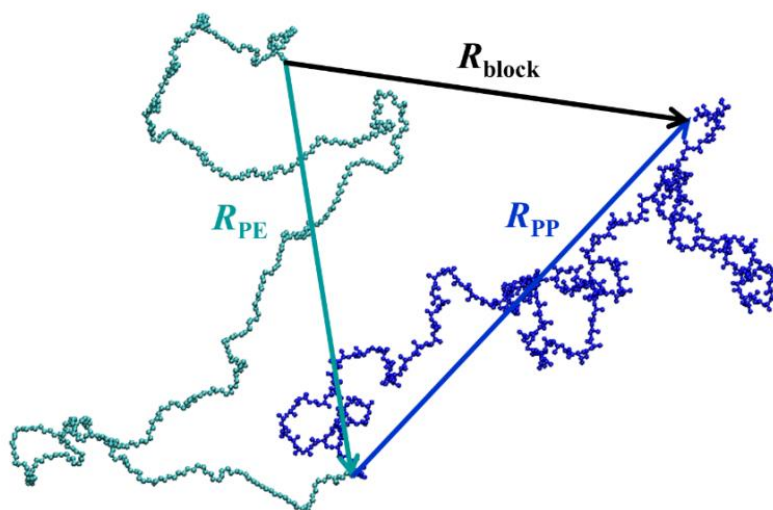


Σχήμα 45. Συντελεστής θερμοκρασιακής εξάρτησης, κ , συναρτήσεως του κλάσματος meso δυάδων, p_m , σε μια σειρά αλυσίδων του PP. Με μαύρο τετράγωνο υποδεικνύονται τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις Monte Carlo, και οι κόκκινοι κύκλοι αντιστοιχούν στις τιμές των πειραματικών μετρήσεων από SANS των Fetters και συνεργατών [78]. Οι χρωματιστές καμπύλες αντιστοιχούν σε εκτιμήσεις διάφορων θεωρητικών μοντέλων RIS: Η ροζ καμπύλη σε αυτές του Mark [56], η καφέ σε αυτά των Biskup και Cantow [50], η πορτοκαλί σε αυτά των Suter και Flory [51], η μπλε στον Allegra και συνεργατών [53] και η πράσινη σε αυτά του Alfonso και των συνεργατών [54].

7.2. Συσταδικό συμπολυμερές PE-*b*-PP

Σε αυτή την ενότητα μελετάμε την επίδραση της τακτικότητας των αλυσίδων συμπολυμερούς PE-*b*-PP με διάφορες περιεκτικότητες σε προπυλένιο. Στο Σχήμα 46 παρουσιάζεται μια «απλή» τρισδιάστατη απεικόνιση της αλυσίδας PE-*b*-PP με δύο συστάδες (blocks), που αποτελείται από 500 μονάδες αιθυλενίου και 500 προπυλενίου ($\phi_{\text{block}} = 0.5$), όπου τα μπλοκ PE και PP επισημαίνονται με κυανό και μπλε χρώμα, αντίστοιχα. Όπως περιγράψαμε στο Κεφάλαιο 5, κατασκευάζουμε τρεις σειρές αλυσίδων PE-*b*-PP με $p_m = 0, 0.5$ και 1.0 . Κάθε σειρά αποτελείται από εννέα αλυσίδες PE-*b*-PP με $\phi_{\text{block}} = 0.1, 0.2, \dots, 0.9$. Συνολικά, δηλαδή, έχουμε 27 αλυσίδες PE-*b*-PP με διάφορες τιμές σε ϕ_{block} και p_m . Σταθερό μέγεθος στην ανάλυση αυτή είναι ο αριθμός των δεσμών κατά μήκος του σκελετού των αλυσίδων, δηλαδή $n = 1000$. Για κάθε σύστημα εκτελούμε προσομοιώσεις MC αδιατάρακτων αλυσίδων, σε σταθερή θερμοκρασία $T = 450$ K, εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο που περιγράψαμε στην ενότητα της Μεθοδολογίας (Κεφ. 6), για περίπου 1 δισεκατομμύριο βήματα MC. Εδώ χρησιμοποιούμε για κάθε

μπλοκ τη βέλτιστη τιμή Δn_{pair} που εκτιμήσαμε από τις προσομοιώσεις των αντίστοιχων ομοπολυμερών PE και PP που περιγράψαμε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο (7.1).



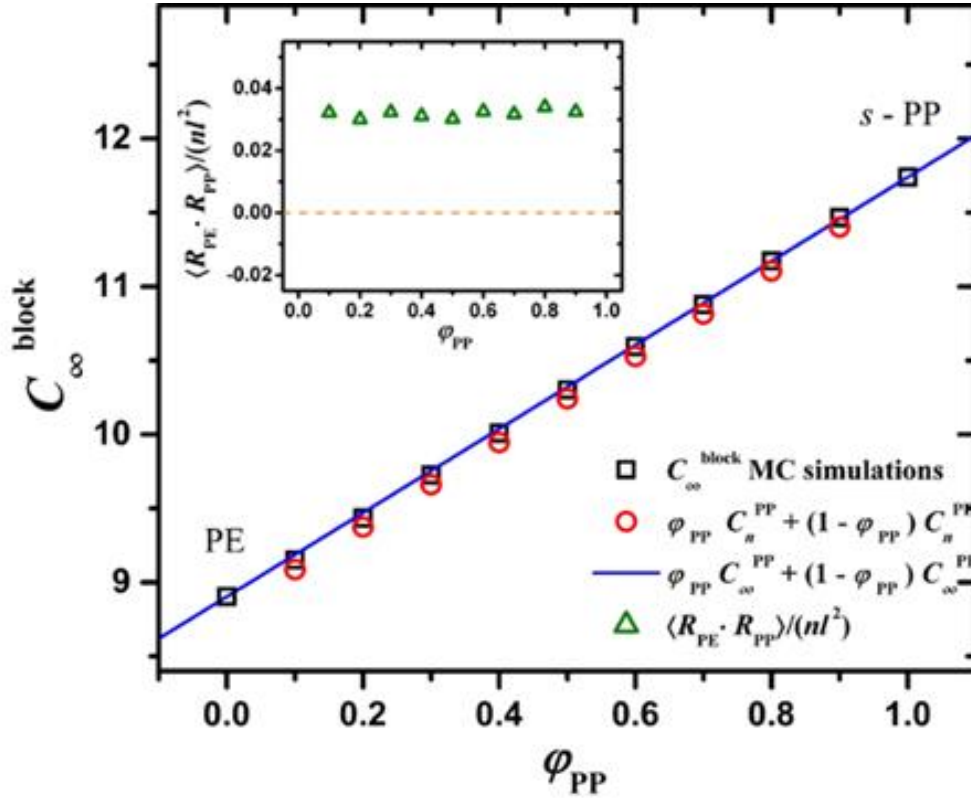
Σχήμα 46. Σχηματική αναπαράσταση από άκρου εις άκρον διανυσμάτων σε μια αδιατάρακτη αλυσίδα PE-*b*-PP που αποτελείται από 500 μονάδες αιθυλενίου και 500 προπυλενίου, που σημειώνονται με κυανό και μπλε χρώμα, αντίστοιχα. Το κυανό διάνυσμα αντιστοιχεί στο απ' άκρου εις άκρον διάνυσμα του μπλοκ του PE, \mathbf{R}_{PE} , το μπλε διάνυσμα στο από άκρο σε άκρο διάνυσμα του μπλοκ του PP, \mathbf{R}_{PP} , και τελικά το μαύρο διάνυσμα αντιστοιχεί στο από άκρο σε άκρο διάνυσμα $\mathbf{R}_{\text{block}}$ ολόκληρης της αλυσίδας PE-*b*-PP.

Στο Σχήμα 47, 48 και 49, κατασκευάζουμε το διάγραμμα του χαρακτηριστικού λόγου του συσταδικού συμπολυμερούς, C_n^{block} , που υπολογίσαμε από την προσομοίωσή μας, με μαύρα τετράγωνα, ως συνάρτηση του φ_{PP} για $p_m = 0, 0.5$ και 1.0 , αντίστοιχα. όπως είπαμε το φ_{PP} αντιστοιχεί στο μοριακό κλάσμα των δεσμών στο σκελετό που ανήκουν στο μπλοκ του PP (Κεφ. 5)

$$\varphi_{\text{PP}} = \frac{n_{\text{PP}}}{n_{\text{PP}} + n_{\text{PE}}}$$

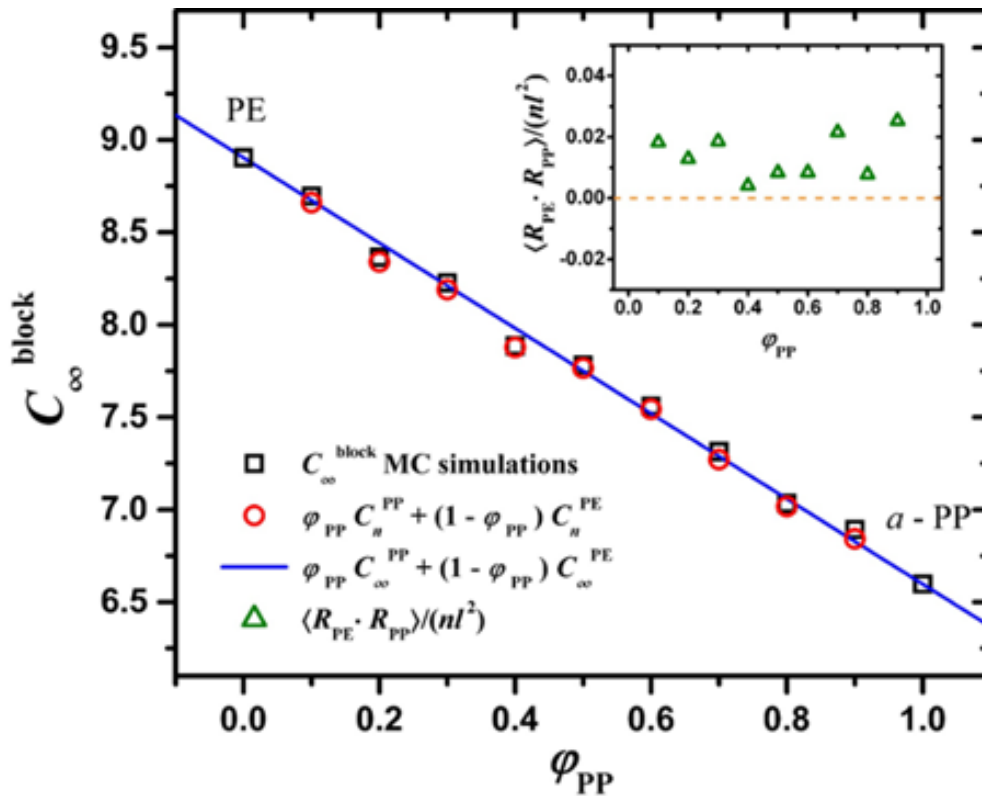
όπου n_{PP} και n_{PE} είναι ο αριθμός των σκελετικών δεσμών στα μπλοκ PP και του PE, αντίστοιχως, με $n = n_{\text{PP}} + n_{\text{PE}}$ να είναι ο συνολικός αριθμός των σκελετικών δεσμών. Στο ίδιο διάγραμμα έχουμε προσθέσει τις εκτιμώμενες τιμές του C_∞ του PE, ($\varphi_{\text{PP}} = 0$) και του *s*-PP, *a*-PP ή *i*-PP, ($\varphi_{\text{PP}} = 1$) που αντιστοιχούν σε $p_m = 0, 0.5$ και 1.0 , αντίστοιχα. Πρέπει να σημειώσουμε ότι για $\varphi_{\text{PP}} = 0$, όπου $n_{\text{PE}} = n$, ο χαρακτηριστικός λόγος του μπλοκ PE είναι $C_{n_{\text{PE}}}^{\text{PE}} = C_\infty^{\text{PE}}$. Επιπλέον, για $\varphi_{\text{PP}} = 1$, όπου, ο χαρακτηριστικός λόγος του μπλοκ PP είναι $C_{n_{\text{PP}}}^{\text{PP}} = C_\infty^{\text{PP}}$ (και για τις τρεις τακτικότητες). Ωστόσο, όπως θα συζητήσουμε

και παρακάτω, για $0 < \phi_{PP} < 1$, ο χαρακτηριστικός λόγος των μπλοκ PE και PP θα είναι $C_{n_{PE}}^{PE} < C_{\infty}^{PE}$ και $C_{n_{PP}}^{PP} < C_{\infty}^{PP}$, αντίστοιχα, διότι τα μπλοκ των PE και PP δεν είναι αρκετά μεγάλου μήκους και τα αντίστοιχα $C_{n_{PE}}^{PE}$ και $C_{n_{PP}}^{PP}$ δε θα έχουν πιάσει πλατώ (σε συνάρτηση με τον αριθμό των σκελετικών δεσμών n).

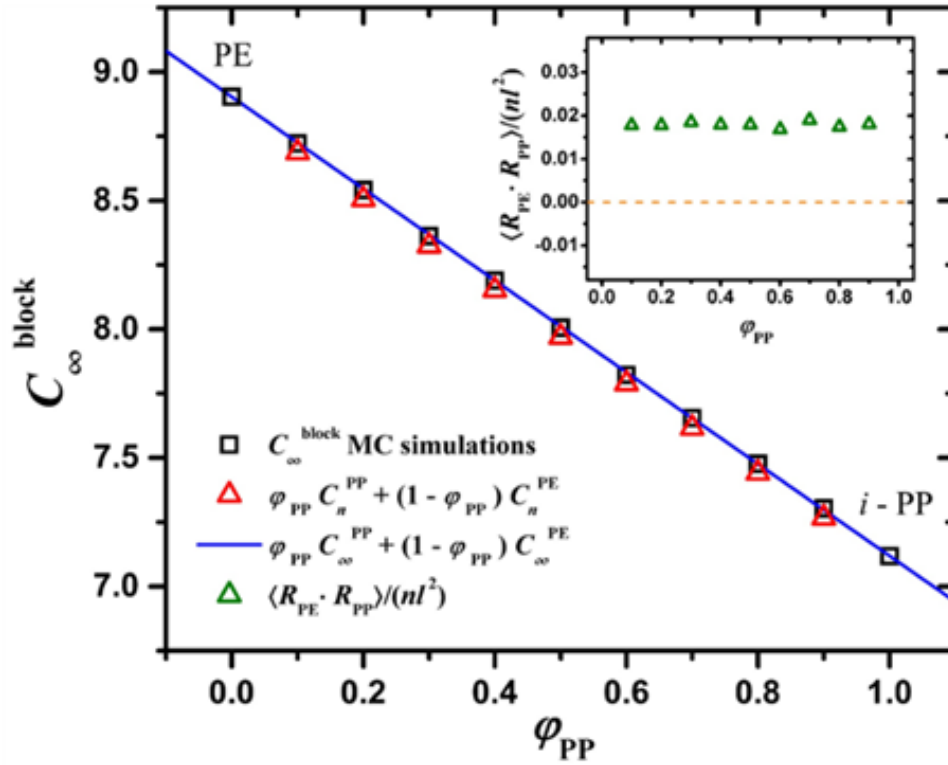


Σχήμα 47. Χαρακτηριστικός λόγος, C_{∞} , σε συνάρτηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, ϕ_{PP} , για αλυσίδες συμπολυμερούς PE-*b*-PP με συνδιοτακτικό μπλοκ PP, δηλαδή όλες οι δυνάδες είναι ρακεμικές, $\rho_m = 0$. Τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν στα αποτελέσματα της προσομοίωσης, στην εκτιμώμενη τιμή του C_{∞} , ενώ οι κόκκινοι κύκλοι στις εκτιμώμενες τιμές σύμφωνα με το C_n και η μπλε καμπύλη (γραμμή) σύμφωνα με τις εκτιμώμενες του C_{∞} που υπολογίζεται από το καθαρό PE και το PP. Στα ένθετα διαγράμματα παρουσιάζουμε τις τιμές του $\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle / (nl^2)$ για κάθε μπλοκ σε συνάρτηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, ϕ_{PP} .

Από τα Σχήματα 47, 48 και 49 παρατηρούμε μια μονότονη αύξηση ή μείωση του C_n^{block} ως συνάρτηση του ϕ_{PP} , ανάλογα με το αν το C_{∞}^{PE} είναι μικρότερο ή μεγαλύτερο από τα C_{∞}^{s-PP} , C_{∞}^{a-PP} , ή C_{∞}^{i-PP} . Για παράδειγμα στο Σχήμα 47, $C_{\infty}^{PE} < C_{\infty}^{s-PP}$ και έτσι το C_n^{block} αυξάνει μονότονα με το ϕ_{PP} .



Σχήμα 48. Χαρακτηριστικός λόγος, C_{∞} , σα συνάρτηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, ϕ_{PP} , για αλυσίδες συμπολυμερούς PE-*b*-PP με ατακτικό PP, δηλαδή $p_m = 0.5$. Τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν στα αποτελέσματα της προσομοίωσης, στην εκτιμώμενη τιμή του C_{∞} , ενώ οι κόκκινοι κύκλοι στις εκτιμώμενες τιμές σύμφωνα με το C_n και η μπλε καμπύλη (γραμμή) σύμφωνα με τις εκτιμώμενες του C_{∞} που υπολογίζεται από το καθαρό PE και το PP. Στα ένθετα διαγράμματα παρουσιάζουμε τις τιμές του $\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle / (nl^2)$ για κάθε μπλοκ σα συνάρτηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, ϕ_{PP}



Σχήμα 49. Χαρακτηριστικός λόγος, C_∞ , σε συνάρτηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, φ_{PP} , για αλυσίδες συμπολυμερούς PE-*b*-PP με ισοτακτικό PP, δηλαδή $p_m = 1.0$. Τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν στα αποτελέσματα της προσομοίωσης, στην εκτιμώμενη τιμή του C_∞ , ενώ οι κόκκινοι κύκλοι στις εκτιμώμενες τιμές σύμφωνα με το C_n και η μπλε καμπύλη (γραμμή) σύμφωνα με τις εκτιμώμενες του C_∞ που υπολογίζεται από το καθαρό PE και το PP. Στα ένθετα διαγράμματα παρουσιάζουμε τις τιμές του $\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle / (nl^2)$ για κάθε μπλοκ σε συνάρτηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, φ_{PP}

Ένα άλλο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των Σχημάτων 47, 48 και 49 είναι ότι οι καμπύλες του C_n^{block} (με τα μαύρα τετράγωνα) φαίνεται να έχουν μια σχεδόν γραμμική συμπεριφορά. Προκειμένου να εξεταστεί αυτό το αποτέλεσμα και να βρεθεί ενδεχομένως ένα μοντέλο για να το περιγράψουμε, ξεκινάμε από τον ίδιο τον ορισμό του χαρακτηριστικού λόγου του Flory, C_n^{block} , για μια αλυσίδα συμπολυμερούς PE-*b*-PP, η οποία αποτελείται από συνολικά $n = n_{PP} + n_{PE}$ σκελετικούς δεσμούς.

$$C_n^{\text{block}} = \frac{\langle \mathbf{R}_{\text{block}}^2 \rangle}{nl^2} = \frac{\langle (\mathbf{R}_{PE} + \mathbf{R}_{PP})^2 \rangle}{nl^2} = \frac{\langle \mathbf{R}_{PE}^2 \rangle + \langle \mathbf{R}_{PP}^2 \rangle + 2\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle}{nl^2} \quad (34)$$

όπου l είναι το μέσο μήκος δεσμού των σκελετικών ατόμων, το οποίο εδώ είναι το ίδιο και στα δύο μπλοκ του PE και του PP και \mathbf{R}_{PE} , \mathbf{R}_{PP} είναι τα απ' άκρον εις άκρον διανύσματα των μπλοκ του PE και

του PP (Σχ. 46). Οι επιμέρους χαρακτηριστικοί λόγοι των μπλοκ του PE και του PP, $C_{n_{PE}}^{PE}$ and $C_{n_{PP}}^{PP}$, είναι:

$$C_{n_{PE}}^{PE} = \frac{\langle \mathbf{R}_{PE}^2 \rangle}{n_{PE} l^2} \quad \text{και} \quad C_{n_{PP}}^{PP} = \frac{\langle \mathbf{R}_{PP}^2 \rangle}{n_{PP} l^2} \quad (35)$$

αντίστοιχα. Επίσης, ισχύει:

$$\varphi_{PE} = 1 - \varphi_{PP} \quad (36)$$

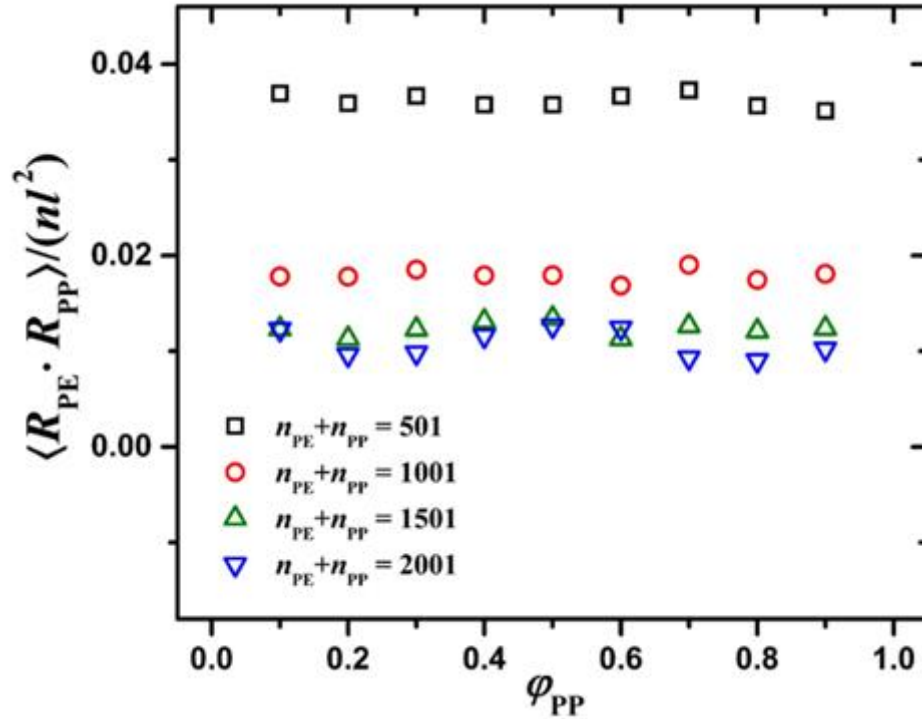
και ακολούθως η (34) μπορεί να γραφεί ως:

$$\begin{aligned} C_n^{\text{block}} &= \frac{\langle \mathbf{R}_{PE}^2 \rangle}{n l^2} + \frac{\langle \mathbf{R}_{PP}^2 \rangle}{n l^2} + 2 \frac{\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle}{n l^2} = \varphi_{PE} C_{n_{PE}}^{PE} + \varphi_{PP} C_{n_{PP}}^{PP} + 2 \frac{\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle}{n l^2} = \\ &= (1 - \varphi_{PP}) C_{n_{PE}}^{PE} + \varphi_{PP} C_{n_{PP}}^{PP} + 2 \frac{\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle}{n l^2} \quad (37) \end{aligned}$$

Αν υποθέσουμε ότι τα διανύσματα απ' άκρου εις άκρον των μπλοκ PE και PP δεν συσχετίζονται μεταξύ τους, δηλαδή $\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle = 0$, τότε η δυσκαμψία της αλυσίδας PE-*b*-PP δίνεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$C_n^{\text{block}} = (1 - \varphi_{PP}) C_{n_{PE}}^{PE} + \varphi_{PP} C_{n_{PP}}^{PP} \quad (38)$$

Στα Σχήματα 47, 48 και 49 κατασκευάζουμε το διάγραμμα με κόκκινους κύκλους του αθροίσματος $(1 - \varphi_{PP}) C_{n_{PE}}^{PE} + \varphi_{PP} C_{n_{PP}}^{PP}$ ως συνάρτηση του φ_{PP} . Μπορούμε να επισημάνουμε ότι τα $C_{n_{PE}}^{PE}$ και $C_{n_{PP}}^{PP}$ αντιστοιχούν στους χαρακτηριστικούς λόγους των μπλοκ του PE και του PP τα οποία αποτελούνται από n_{PE} και n_{PP} σκελετικούς δεσμούς, αντίστοιχα, και όχι από τα (πλατώ) C_{∞}^{PE} και C_{∞}^{PP} , αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι οι εκτιμήσεις μας για το C_n^{block} , με τα μαύρα τετράγωνα,, αποκλίνουν ελαφρώς από αυτά με τους κόκκινους κύκλους που αντιστοιχούν στην εξίσωση (38). Η απόκλιση προέρχεται από το γεγονός ότι $\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle \neq 0$ και επομένως τα απ' άκρου εις άκρον διανύσματα των επιμέρους μπλοκ δεν είναι πλήρως ασυσχέτιστα. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται από τα ένθετα διαγράμματα των Σχημάτων 47, 48 και 49 όπου απεικονίζεται με πράσινα τρίγωνα το $\frac{\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle}{n l^2}$ συναρτήσει του φ_{PP} και είναι φανερό ότι $\frac{\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle}{n l^2} > 0$.



Σχήμα 50. Οι τιμές $\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle / (nl^2)$ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, ϕ_{PP} , για PE-*b*-PP με ισοτακτικό PP μπλοκ για διαφορετικά μοριακά βάρη. Τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν στην αλυσίδα που αποτελείται από 250 επαναλαμβανόμενες μονάδες PE και PP, οι κόκκινοι κύκλοι στην αλυσίδα που αποτελείται από 500 επαναλαμβανόμενες μονάδες PE και PP, τα πράσινα τρίγωνα στην αλυσίδα που αποτελείται από 750 επαναλαμβανόμενες μονάδες PE και PP και τέλος, τα μπλε αντίστροφα τρίγωνα στην αλυσίδα που αποτελείται από 1000 επαναλαμβανόμενες μονάδες

Προκειμένου να εξεταστεί εάν το τελευταίο οφείλεται στο μικρό μέγεθος των συστημάτων που προσομοιώνουμε, πραγματοποιήσαμε επιπρόσθετες MC προσομοιώσεις σε συστήματα με σκελετικούς δεσμούς $n = n_{PE} + n_{PP} = 501, 1501$ και 2001 . Στο Σχήμα 50 παρατηρούμε ότι, καθώς αυξάνουμε το n , το $\langle \mathbf{R}_{PE} \cdot \mathbf{R}_{PP} \rangle \rightarrow 0$, αποδεικνύοντας ότι οι διανύσματα απ' άκρουειζάκρον για πολύ μακριά μπλοκ PE και PP γίνονται ασυσχέτιστα και καταλήγουμε στην παρακάτω εξίσωση:

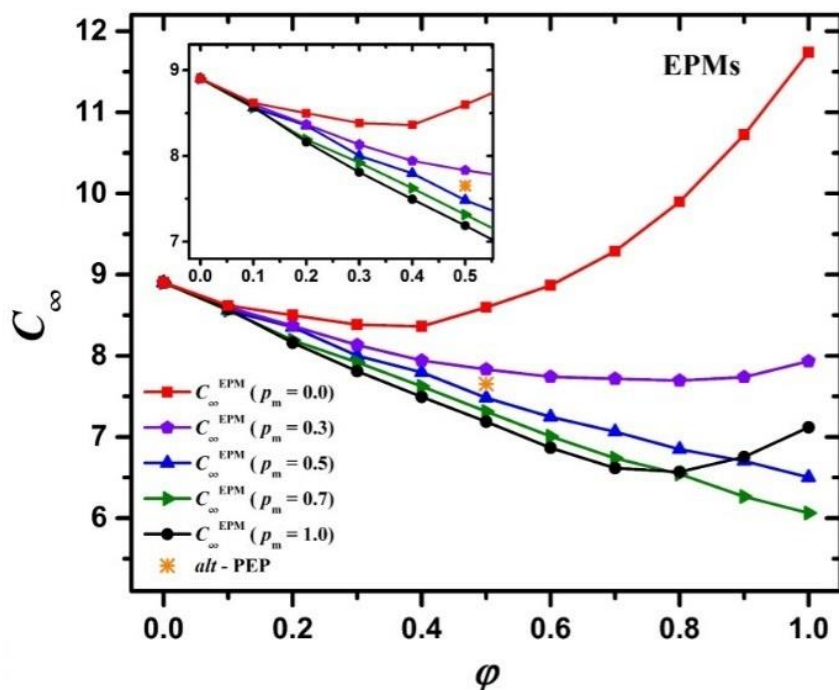
$$C_{\infty}^{\text{block}} = (1 - \phi_{PP})C_{\infty}^{\text{PE}} + \phi_{PP}C_{\infty}^{\text{PP}} \quad (39)$$

Στο Σχήμα 47, 48 και 49 συμπληρώνουμε την καμπύλη που προκύπτει από την εξίσωση (44), η οποία εν τέλει αντιστοιχεί στις προβλέψεις του $C_{\infty}^{\text{block}}$ για τα συστήματα των συσταδικών συμπολυμερών PE-*b*-PP.

7.3. Στατιστικά συμπολυμερή EPM και εναλασσόμενο *alt* – PEP

Τα τελευταία συστήματα που μελετήσαμε αποτελούνται από πέντε σειρές αλυσίδων στατιστικών συμπολυμερών αιθυλενίου – προπυλενίου, EPM, με $p_m = 0, 0.3, 0.5, 0.7$ και 1.0 καθώς και μια αλυσίδα εναλασσόμενου συμπολυμερούς αιθυλενίου-προπυλενίου, *alt*-PEP. Κάθε σειρά EPM αποτελείται από 9 αλυσίδες EPM με γραμμομοριακά κλάσματα μονομερών προπυλενίου, $\varphi = 0.1, 0.2, \dots, 0.9$. Όλες οι αλυσίδες EPM και *alt*- PEP έχουν το ίδιο μήκος σκελετού όπως και στα συσταδικά συμπολυμερή προηγουμένως, δηλαδή $n = 1000$. Αρχικά δημιουργείται μια σειρά αλυσίδων EPM με $\varphi = 0.1, 0.2, \dots, 0.9$ και $p_m = 1$ δημιουργείται, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα MAPS [69]. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας έναν αλγόριθμο που αναπτύξαμε, δημιουργήσαμε τις υπόλοιπες τέσσερις σειρές EPM με $p_m = 0, 0.3, 0.5$ και 0.7 , απλά περιστρέφοντας τους κλάδους των μεθυλίων των μονομερών του προπυλενίου μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή τακτικότητα. Η ακολουθία των μονομερών του αιθυλενίου και του προπυλενίου, για δεδομένο φ είναι η ίδια για όλα τα p_m . Πραγματοποιήθηκαν, λοιπόν, κι εδώ MC προσομοιώσεις αδιατάρακτων αλυσίδων σε όλα τα συστήματα EPM και *alt* - PEP για περίπου 1 δισεκατομμύριο βήματα, για διάφορες τιμές Δn_{pair} , προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες, που μεγιστοποιούν τη δυσκαμψία των αλυσίδων.

Οι χαρακτηριστικοί λόγοι C_n όλων των αλυσίδων φθάνουν σε ένα πλατώ για υψηλά n από το οποίο μπορούμε να εκτιμήσουμε την τιμή C_∞ . Στο Σχήμα 51 παρουσιάζεται η εξάρτηση του C_∞ για τις πέντε σειρές αλυσίδων EPM συναρτήσει του φ (χρωματιστές καμπύλες και σύμβολα), ενώ παράλληλα σημειώνεται η τιμή του C_∞ για το *alt* - PEP ($\varphi = 0.5$) με έναν πορτοκαλί αστερίσκο. Έχουν προστεθεί, επίσης, για λόγους σύγκρισης, οι τιμές του C_∞ του PE ($\varphi = 0.0$) και των καθαρών ομοπολυμερών PP ($\varphi = 1.0$) για όλες τις τακτικότητες. Παρατηρούμε ότι, για όλες τις τακτικότητες, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε προπυλένιο, το C_∞ μειώνεται, δηλαδή οι αλυσίδες γίνονται λιγότερο δύσκαμπτες. Η μείωση του C_∞ είναι μονότονη για $p_m = 0.5$ και 0.7 , ενώ για $p_m = 0, 0.3$ και 1.0 εμφανίζεται ένα ελάχιστο και στη συνέχεια το C_∞ αλλάζει τη συμπεριφορά του και αυξάνεται μέχρι να φτάσει στην τιμή του C_∞ της αντίστοιχης αλυσίδας καθαρού πολυμερούς PP. Παρ' όλα αυτά, το ελάχιστο C_∞ δεν παρουσιάζεται στο ίδιο φ για τις τακτικότητες.

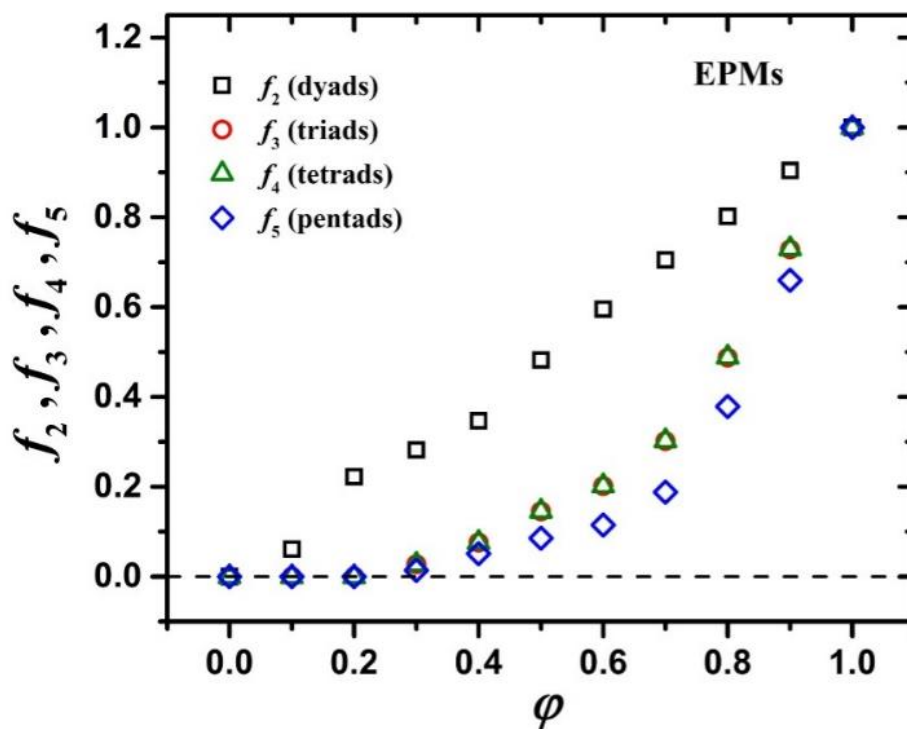


Σχήμα 51. Χαρακτηριστικός λόγος, C_{∞} , για διάφορες αλυσίδες EPM συναρτήσει της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, ϕ . Το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί στο σύστημα με ρακεμικές δυνάδες ($p_m=0$), το μαύρο στο σύστημα, όπου όλες οι δυνάδες PP είναι μεσομορφικές ($p_m=1$), το μωβ, το μπλε και το πράσινο στα συστήματα με $p_m=0.3, 0.5$ και 0.7 , αντίστοιχα. Ο πορτοκαλί αστερίσκος αναφέρεται στο σύστημα με την αλυσίδα *alt-PEP* ($p_m=0.5$).

Για $p_m = 0$ το ελάχιστο εμφανίζεται περίπου στο $\phi = 0.4$, ενώ για $p_m = 0.3$ και 1.0 , εμφανίζεται περίπου στο $\phi = 0.8$. Η μη μονότονη συμπεριφορά του C_{∞} συναρτήσει της σύστασης του προπυλενίου αλυσίδων EPM έχει παρατηρηθεί και στη μελέτη του Mark [84], όπου έχουν γίνει υπολογισμοί με το θεωρητικό μοντέλο RIS διαφόρων σειρών με αλυσίδες EPM με $p_m = 0, 0.5$ και 1.0 . Για $p_m = 0$, ο Mark παρατηρεί ένα ελάχιστο στη δυσκαμψία, και συγκεκριμένα στο $\phi = 0.5$, κοντά με τις εκτιμήσεις μας, ενώ για $p_m = 1$, προβλέπει ότι το ελάχιστο σημειώνεται στο $\phi = 0.6$, δηλαδή λίγο χαμηλότερα από τη δική μας πρόβλεψη ($\phi = 0.8$). Παρ' όλα αυτά, στη μελέτη μας δεν παρατηρούμε ελάχιστο στο C_{∞} για $p_m = 0.5$, ενώ ο Mark προβλέπει ελάχιστο περίπου στο $\phi = 0.8$. Ακόμη, η τιμή της δυσκαμψίας του *alt-PEP* βρίσκεται μεταξύ των C_{∞} για $p_m = 0.3$ και $p_m = 0.5$.

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό του Σχήματος 51 είναι ότι για χαμηλή περιεκτικότητα σε προπυλένιο όλες οι καμπύλες φαίνεται να έχουν την ίδια αρνητική κλίση μέχρι το $\phi = 0.2$, όπου οι καμπύλες αρχίζουν να διαχωρίζονται η μία από την άλλη. Αυτό υποδεικνύει ότι για $\phi > 0.2$ τα μονομερή του προπυλενίου αρχίζουν να επιδρούν στη δυσκαμψία, όσο το C_{∞} προσεγγίζει την αντίστοιχη τιμή C_{∞}^{PP} . Για να διερευνήσουμε περαιτέρω αυτό το αποτέλεσμα, αναπαριστούμε στο Σχήμα 52 τα κλάσματα των δυνάδων, τριάδων, τετράδων και πεντάδων PP κατά μήκος των αλυσίδων EPM, f_2, f_3, f_4, f_5 , αντίστοιχα,

συναρτήσει του φ για μία διαμόρφωση i -PP. Οι αλληλουχίες f_2, f_3, f_4, f_5 θα είναι το ίδιο ακριβώς και για τις υπόλοιπες τακτικότητες, μιας και το μόνο που αλλάζει είναι η σχετική θέση των πλευρικών ομάδων (μεθυλικών κλάδων) με το σκελετό της αλυσίδας. Προσαρμογή σε αυτά τα σημεία (fit) δεν είναι σωστό να γίνει, διότι η ανάλυση δεν είναι εμπειρισταωμένη (στατιστικά). Θα ήταν δυνατή αν είχαμε «γεννήσει» και άλλες τέτοιες διαμορφώσεις και υπολογίζαμε το μέσο όρο αυτών. Παρατηρούμε ότι, ενώ το f_2 (μαύρα τετράγωνα) αυξάνει μονότονα, τα f_3, f_4, f_5 (κόκκινοι κύκλοι, πράσινα τρίγωνα και μπλε ρόμβοι, αντίστοιχα) είναι πρακτικά μηδέν για $\varphi \leq 0.2$ (βλ. και Πίνακα 3). Ωστόσο, για $\varphi > 0.2$, τα f_3, f_4, f_5 αυξάνονται μονότονα. Αυτό σημαίνει ότι μέχρι $\varphi = 0.2$ δεν υπάρχουν μακριές αλληλουχίες PP κατά μήκος του σκελετού των αλυσίδων EPM, αλλά μόνο μεμονωμένες διάσπαρτες δυάδες PP. Αλλά, για $\varphi > 0.2$ ακολουθίες PP εμφανίζονται επηρεάζοντας τη δυσκαμψία των αλυσίδων EPM, ανάλογα με την τακτικότητα που παρουσιάζουν οι ακολουθίες αυτές κατά μήκος της αλυσίδας των EPM.



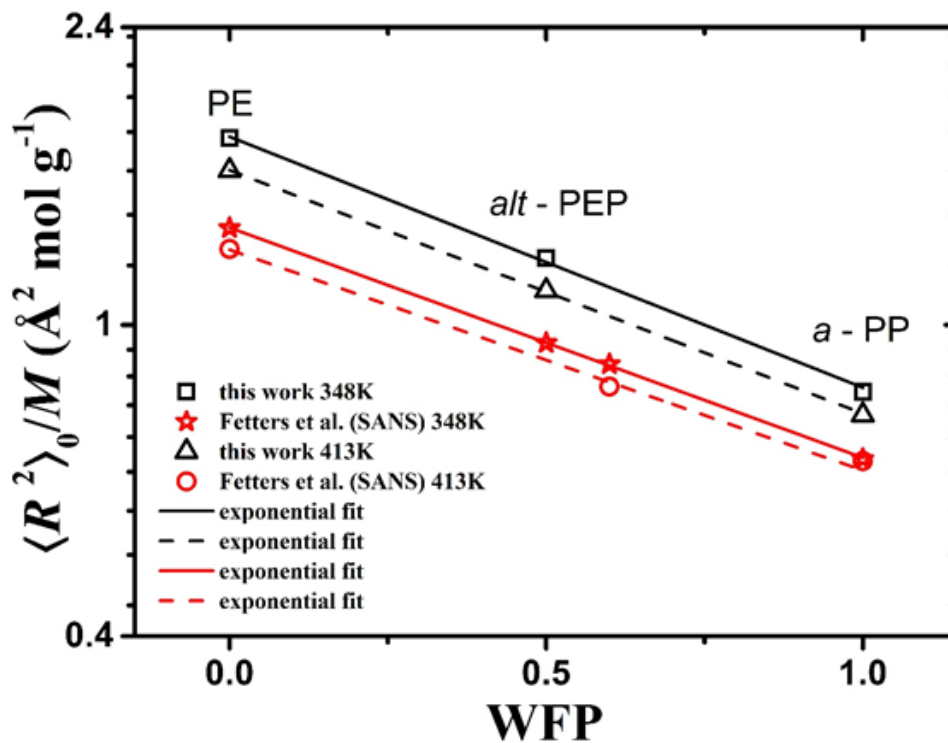
Σχήμα 52. Κλάσμα PP δυάδων, τριάδων, τετράδων και πεντάδων, f_2, f_3, f_4 , και f_5 , αντίστοιχα, κατά μήκος μιας αλυσίδας EPM συναρτήσει της περιεκτικότητας σε προπυλένιο, φ

Πίνακας 3. Σύνοψη της χημικής σύνθεσης των αλυσίδων EPM και *alt*-PEP που μελετήθηκαν.

Σύστημα	ϕ	Συνολικός αριθμός ατόμων	Αριθμός κλαδιών μεθυλίου	Αριθμός δυάδων PP	Αριθμός τριάδων PP	Αριθμός τετράδων PP	Αριθμός πεντάδων PP
EPM	0.1	1051	50	3	0	0	0
EPM	0.2	1101	100	22	2	0	0
EPM	0.3	1151	150	42	12	4	2
EPM	0.4	1201	200	69	26	15	10
EPM	0.5	1251	250	120	61	36	21
EPM	0.6	1301	300	178	101	60	34
EPM	0.7	1351	350	246	163	105	65
EPM	0.8	1401	400	320	250	194	150
EPM	0.9	1451	450	406	364	327	295
<i>alt</i> -PEP	0.5	1251	250	0	0	0	0

Στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζουμε μια σύνοψη της χημικής σύνθεσης των αλυσίδων EPM και *alt*-PEP, που μελετήσαμε, μαζί με τους αντίστοιχους αριθμούς των δυάδων, τριάδων, τετράδων και πεντάδων PP που εμφανίζονται κατά μήκος του σκελετού των αλυσίδων EPM. Στο σκελετό της αλυσίδας του *alt*-PEP δεν υπάρχουν εξ ορισμού δυάδες, τριάδες, τετράδες και πεντάδες PP.

Τέλος, στο παρακάτω ημιλογαριθμικό διάγραμμα (Σχ. 53) αναπαρίσταται το $\langle R^2 \rangle_0 / M$, όπου M , είναι το μοριακό βάρος των αλυσίδων, συναρτήσει του κλάσματος βάρους του προπυλενίου (W_{PP}). Με βάση τις αναλύσεις που περιγράψαμε στο παρόν κεφάλαιο, ισχύει ότι για $M_{PE} < M_{alt-PEP} < M_{a-PP}$ τα $C_{\infty}^{PE} > C_{\infty}^{alt-PEP} > C_{\infty}^{a-PP}$. Έτσι δικαιολογείται η μείωση του όρου $\langle R^2 \rangle_0 / M$ με το κλάσμα βάρους σε προπυλένιο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 53, η πτώση είναι σχεδόν εκθετική.



Σχήμα 53. Ημιλογαριθμικό διάγραμμα των αδιατάρακτων διαστάσεων αλυσίδας των PE, *alt*-PEP και *a*-PP συναρτήσει του κλάσματος βάρους του προπυλενίου. Με μαύρο είναι τα αποτελέσματα από την προσομοίωση της μελέτης μας στους 348 K (τετράγωνα) και 413 K (τρίγωνα). Με κόκκινο είναι οι πειραματικές μετρήσεις του Fetters [75], [85] στους 348 K (αστερίσκοι) και 413 K (κύκλοι).

Από προσαρμογή (μαύρες και κόκκινες γραμμές) εξήχθησαν οι παρακάτω συσχετίσεις του $\langle R^2 \rangle_0 / M$ με τη σύσταση της αλυσίδας σε PP, όπως φαίνονται και στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Προσαρμογή των πειραματικών μετρήσεων του Fetters[75], [85] και των προσομοιώσεων αυτής της μελέτης στους 348 και 413 K.

Προσομοίωση Monte Carlo στους 348K	$\frac{\langle R^2 \rangle_0}{M} = 1.739 \exp(-0.73796 x)$
Προσομοίωση Monte Carlo στους 413K	$\frac{\langle R^2 \rangle_0}{M} = 1.576 \exp(-0.71581 x)$
Πειραματικά στους 348K	$\frac{\langle R^2 \rangle_0}{M} = 1.33 \exp(-0.67641 x)$
Πειραματικά στους 413 K	$\frac{\langle R^2 \rangle_0}{M} = 1.247 \exp(-0.64912 x)$

Επίλογος

Συμπεράσματα

Η τακτικότητα είναι ένα στερεοχημικό χαρακτηριστικό των πολυμερικών αλυσίδων και έχει επίδραση στις διαμορφώσεις αλλά και σε άλλες ιδιότητες τους. Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν μία σειρά συστημάτων PP καθώς και συμπολυμερών αιθυλενίου-προπυλενίου. Σκοπός της ήταν η υπολογιστική μελέτη της επίδρασης της τακτικότητας στις διαμορφώσεις μιας αδιατάρακτης πολυμερικής αλυσίδας, και πιο συγκεκριμένα στο μέτρο της δυσκαμψίας των πολυμερικών αλυσίδων. Γι' αυτό, επιδιώχθηκε η εξέταση αλυσίδων PP, συσταδικού συμπολυμερούς PE-*b*-PP και στατιστικού συμπολυμερούς EPM, σταθερού σκελετικού μήκους ($n = 1000$), με διάφορες τακτικότητες, $p_m = 0.0 - 1.0$. Για λόγους σύγκρισης μελετήθηκαν και μια αλυσίδα PE και μια *alt*-PEP. Η υπολογιστική μελέτη έγινε με τη χρήση αλγορίθμου MC μεμονωμένης αδιατάρακτης αλυσίδας περίπου 1 δισεκατομμυρίου MC βημάτων, ενώ το πεδίο αλληλεπιδράσεων που εφαρμόστηκε είναι το TraPPE-UA.

Από τις εκτιμήσεις μας, φαίνεται πως η δυσκαμψία των αλυσίδων PP επηρεάζεται έντονα από την τακτικότητα, και δεν έχει μονότονη συμπεριφορά συναρτήσει της πιθανότητας σε meso δυάδες. Το *s*-PP βρέθηκε να παρουσιάζει μεγαλύτερη δυσκαμψία από το *i*-PP, και συνεπώς αυτή η μη μονότονη συμπεριφορά συνοδεύεται από μια ελάχιστη τιμή δυσκαμψίας κοντά στο $p_m = 0.7$. Η φυσική σημασία αυτού του φαινομένου έγκειται σε δύο ανταγωνιστικούς μηχανισμούς. Καθώς κινούμαστε από το *s*-PP στο *i*-PP, μειώνεται το ποσοστό των *all-trans* διαμορφώσεων, γεγονός που μειώνει τη δυσκαμψία των αλυσίδων, αλλά από ένα σημείο και μετά αυξάνεται ο αριθμός των αλληλουχιών *tggtg...*, δηλαδή ενισχύονται οι ελικοειδείς διαμορφώσεις γεγονός που αυξάνει τη δυσκαμψία των αλυσίδων. Από τη σύγκριση με τη βιβλιογραφία, καταλήγουμε πως τα σημεία που εμφανίζουν ελάχιστο ποικίλλουν ανάλογα με το πεδίο αλληλεπιδράσεων που εφαρμόζεται. Η μη μονότονη συμπεριφορά παρουσιάζεται και στο συντελεστή θερμοκρασιακής εξάρτησης συναρτήσει του p_m .

Ακόμη, εξετάσαμε συσταδικά συμπολυμερή PE-*b*-PP, με τρεις διαφορετικές τακτικότητες του τμήματος PP, $p_m = 0.0, 0.5, 1.0$. Η μελέτη αυτών των συμπολυμερών έδειξε ότι η δυσκαμψία των αλυσίδων παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση από το μοριακό κλάσμα των σκελετικών δεσμών του PP, ϕ_{PP} , και μπορεί να προβλεφθεί γνωρίζοντας τους χαρακτηριστικούς λόγους των επιμέρους συστάδων στην καθαρή τους φύση (ομοπολυμερή PE, PP). Η εκτίμηση αυτή μπορεί να γίνει μόνο αν το συμπολυμερές διαθέτει και τα δύο του τμήματα πολύ μακριά ($n \rightarrow \infty$), στα οποία τα απ' άκρου εις άκρον διανύσματα θα είναι ασυσχέτιστα μεταξύ τους σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$C_{\infty}^{\text{block}} = (1 - \varphi_{\text{PP}})C_{\infty}^{\text{PE}} + \varphi_{\text{PP}} C_{\infty}^{\text{PP}} \quad (40)$$

Η εξίσωση (40) ισχύει και για τις τρεις τακτικότητες των τμημάτων PP.

Τέλος, μία σειρά από αλυσίδες συμπολυμερών EPM μελετήθηκαν για διάφορες περιεκτικότητες προπυλενίου, φ , όπου παράμετρος κι εδώ ήταν η τακτικότητα των επαναλαμβανόμενων μονάδων PP, $p_m = 0, 0.3, 0.5$ και 0.7 . Τα ευρήματα της μελέτης αυτής είναι ότι, καθώς μεταβαίνουμε από το ομοπολυμερές PE στο ομοπολυμερές PP, η δυσκαμψία του συμπολυμερούς ελαττώνεται μονότονα έως ένα σημείο, ($\varphi = 0.2$), όπου οι αλληλουχίες προπυλενίου είναι ελάχιστες, και στη συνέχεια αλλάζει συμπεριφορά, ανάλογα με τη δυσκαμψία του καθαρού ομοπολυμερούς του PP. Αυτή η αλλαγή οφείλεται στην επίδραση των επιμέρους μονομερών του προπυλενίου μετατρέποντας τις αλυσίδες των EPM σε περισσότερο εύκαμπτες ή δύσκαμπτες, ανάλογα με την τακτικότητα των αλληλουχιών PP.

Μελλοντικές προτάσεις

Όσον αφορά τις μελλοντικές προτάσεις για έρευνα μπορούν να πραγματοποιηθούν προσομοιώσεις, εκτός από την εκτίμηση των διαστάσεων των αλυσίδων, εκτίμησης και άλλων ιδιοτήτων των πολυμερών, όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , ο συντελεστής αυτοδιάχυσης, D_{eff} και άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες.

Με τον ίδιο τρόπο, μπορεί να γίνει μελέτη της επίδρασης της τακτικότητας στις διαμορφώσεις πιο πολύπλοκων συστημάτων, όπως άλλα ομοπολυμερή και συμπολυμερή. Για παράδειγμα το πολυστυρένιο (PS), ο πολυμεθυλικός μεθυλεστέρας (PMMA), το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και άλλα.

Παράρτημα Α

Οι διάφορες κινήσεις που κάνει μια αλυσίδα, με βάση τον αλγόριθμο MC που χρησιμοποιήσαμε, δεν είναι ακριβώς τυχαίες αλλά συμβαίνουν με συγκεκριμένη πιθανότητα η κάθε μια.

Πίνακας Α.1. Πιθανότητα κινήσεων MC αλγορίθμου στην παρούσα εργασία

Επιτρεπτές Κινήσεις	Πιθανότητα επιβολής κινήσεων	
	PE	PP, PE- <i>b</i> -PP, EPM, <i>alt</i> -PEP
Μετατόπιση ατόμου	0.10	0.10
Περιστροφή ατόμου	0.10	0.10
Περιστροφή τμήματος αλυσίδας	0.80	0.70
Περιστροφή κλάδου	-	0.10

Οι παράμετροι του πεδίου αλληλεπιδράσεων του μοριακού μοντέλου TraPPE-UA που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία έχουν προέλθει από τους Curro και Grest [71], [72] και παρουσιάζονται στους παρακάτω Πίνακες.

Πίνακας Α.2. Παράμετροι δυναμικού Lennard – Jones για τα ενοποιημένα άτομα [71], [72]

Άτομο αλληλεπίδρασης	σ [Å]	ϵ [kcal mol ⁻¹]
CH	4.68	0.0198
CH ₂	3.95	0.0912
CH ₃	3.73	0.1944

Πίνακας Α.3. Παράμετροι δεσμικών αλληλεπιδράσεων [71], [72]

Παράμετροι δυναμικού δεσμού	l_0 [Å]		k_B [kcal mol ⁻¹ Å ⁻²]		
CH _x – CH _y	1.54		900.00		
Παράμετροι δυναμικού στρέψης	$\pi - \theta_0$ [deg]		k_θ [kcal mol ⁻¹ deg ⁻²]		
CH _x – CH – CH _y	112.00		123.75		
CH _x – CH ₂ – CH _y	114.00		123.75		
Παράμετροι δυναμικού διέδρων	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
	[kcal mol ⁻¹]	[kcal mol ⁻¹]	[kcal mol ⁻¹]	[kcal mol ⁻¹]	[kcal mol ⁻¹]
CH _x –CH–CH ₂ –CH _y	0.785	– 1.779	0.445	3.500	0.000
CH _x –CH ₂ –CH ₂ –CH _y	2.007	– 4.012	0.271	6.290	0.000

Παράρτημα Β

Τα διάφορα Δn_{pair} που επιλέχθηκαν για την εκτίμηση του C_{∞} στις αλυσίδες του PP φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, ενώ για το PE επιλέχθηκε το $\Delta n_{\text{pair}} = 2$.

Πίνακας Β.1. Τα Δn_{pair} που επιλέχθηκαν για τον υπολογισμό του τελικού C_{∞} του PP.

ρ_m	Δn_{pair}
0	2
0.1	2
0.2	2
0.3	2
0.4	2
0.5	2
0.6	2
0.7	3
0.8	3
0.9	3
1.0	3

Βιβλιογραφικές αναφορές

[1] Seymour, R. B.; Mark, H. F.; Pauling, L.; Fisher, C. H.; Stahl, G. A.; Sperling, L. H.; Marvel, C. S.; Carraher, C. E. Jr. *Pioneers in Polymer Science*, *Kluwer Academic Publishers*. 1sted, 1989, Ch. 1.

[2] Morawetz, H.; *Polymers: The Origins and Growth of a Science*, Dovers Publications, INC. 2nd ed., 2002, Chapt. 1.

[3] Lewin, M.; Pearce, E. M. *Handbook of Fiber Chemistry*, International Fiber Science and Technology Series, *Marcel Dekker, Inc*, 2nd ed., 1998, Chapt. 10

[4]<https://archive.is/20120722150229/http://portal.acs.org/portal/PublicWebSite/education/whatis/chemistry/landmarks/bakelite/index.htm>

[5]<https://archive.is/20130112094150/http://portal.acs.org/portal/PublicWebSite/education/whatis/chemistry/landmarks/staudingerpolymerscience/index.htm>

[6]<https://archive.is/20130223153201/http://portal.acs.org/portal/PublicWebSite/education/whatis/chemistry/landmarks/carotherspolymers/index.htm>

[7]<https://archive.is/20130223103632/http://portal.acs.org/portal/PublicWebSite/education/whatis/chemistry/landmarks/syntheticrubber/index.htm>

[8] Russel C. A., *Chemistry Society and Environment*, The Royal Society of Chemistry, 2000, Chapt. 9.

[9]<https://archive.is/20130112192725/http://portal.acs.org/portal/PublicWebSite/education/whatis/chemistry/landmarks/polymerresearchinstitute/index.html>

[10] <https://www.statista.com/>

[11] Ντόντος, Α.Ν. *Συνθετικά Μακρομόρια*, Βασική θεώρηση. *Εκδόσεις Κωσταράκη*. 2013, Κεφ. 7.

[12] Καραγιαννίδης, Γ. Π.; Σιδέρη Ε. Δ. *Χημεία Πολυμερών*. Εκδόσεις Ζήτη, 2006, Κεφ. 2

[13] Craver, C. D.; Carraher, C.E. Jr. *Applied Polymer Science 21st Century*. *ELSEVIER*, 1sted, 2000, Ch. 6

[14] Maddah, H. A. *Polypropylene as a Promising Plastic: A Review*. *American Journal of Polymer Science*. 2016, 6, 1 – 11.

[15] Qi, L. *The Application of Ethylene Propylene Rubber Production Technology Research*, International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering, *Atlantic Press*. 2015, 1610 – 1613

[16] Hu, W. *Polymer Physics: A Molecular Approach*. *Springer*. 2013, Ch. 2

[17] Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*, *Oxford University Press*. 2003, Ch. 2

[18] Mark, J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook*, *Springer*. 2nd ed., 2007, Ch. 4

- [19] Natta, G. Properties of Isotactic, Atactic and Stereoblock Homopolymers, Random and Block Copolymers of α – Olefins. *J. Polymers Science*. 1959, XXXIV, 531 – 549.
- [20]Thompson, E. V. Dependence of Glass Transition Temperature of Poly(methyl Methacrylate) on Tacticity and Molecular Weight. *J. Polymers Science*. 1966, 4, 199 – 208
- [21] Biros, J.; Larina, T.; Trekoval, J.; Pouchly, J. Dependence of Glass Transition Temperature of Poly(methyl methacrylate) on their tacticity. *Colloid & Polym. Sci.* 1982, 260, 27 – 30.
- [22]Mijangos, C.; Martinez, G.; Millan, J.; Dependence of Glass Transition Temperature T_g of tacticity of poly(vinyl chloride). A preliminary study by differential scanning calorimetry. *Macrom. Chem.* 1988, 189, 567 – 572.
- [23]Paukkeri, R.; Lehtinen, A. Thermal behavior of polypropylene fractions: 1. Influence of tacticity and molecular weight on crystallization and melting behavior. *Polymer*. 1993, 34, 4075 – 4082.
- [24]Grohens, Y.; Brogly, M.; Labbe, C.; David, M. O.; Schultz, J. Glass Transition of Stereoregular Poly(methyl methacrylate) at Interfaces. *Langmuir*. 1998, 14, 2929 – 2932.
- [25]Ikejima, T.; Yoshie, N.; Inoue, Y. Influence of tacticity and molecular weight of poly(vinyl alcohol) on crystallization and biodegradation of poly(3-hydroxybutyric acid)/poly(vinyl alcohol) blend films. *Polymer Degradation and Stability*. 1999, 66, 263 – 270.
- [26] Choi, D.; White, J. L. Crystallization and Orientation Development in Fiber and Film Processing of Polypropylenes of Varying Stereoregular Form and Tacticity. *Polymer Engineering and Science*. 2004, 44, 220 – 222.
- [27] Abu-Sharkh, B. F. Influence of tacticity on solubility of propene monomer in isotactic and syndiotactic polypropylene. *Polymer*. 2004, 45, 6383 – 6389.
- [28] Shih, H. Y.; Faa Kuo, W.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K. Tacticity Effects on the Miscibility Behavior of Poly(methyl methacrylate)/ Poly(ethylene oxide – b – imethylsiloxane – b – ethyleneoxide) Blends. *J. Polymer Research*. 1995, 2, 147 – 154.
- [29] Beaucage, G.; Stein, R. S. Tacticity Effects on Polymer Blend Miscibility. 3. Neutron Scattering Analysis. *Macromolecules*, 1993, 26, 1617 – 1626.
- [30]Vorenkamp, E. J.; Brinke, G.; Meijer, J. G.; Jager, H.; Challa, G. Influence of the tacticity of poly(methylmethacrylate) on the miscibility with poly(vinyl chloride). *Polymer*. 1985, 26, 1725 – 1732.
- [31] Hsu, W. P. Effect of Tacticity of Poly(methyl methacrylate) on the Miscibility with Poly(vinyl pyrrolidone). *J. Applied Polymer Science*. 2001, 81, 3190–3197.
- [32] Maier, R. D.; Thomann, R.; Kressler, J. R. G.; Mülhaupt, R. H., Rudolf, R. The Influence of Stereoregularity on the Miscibility of Poly(propylene)s, *J. Polymer Science, B*. 1996, 1135 – 1147.

- [33] Jones, T. D.; Chaffin, K. A.; Bates, F. S.; Annis, B. K.; Hagaman, E. W.; Kim, M. H.; Wignall, G. D.; Fan, W.; Waymouth, R. Effect of Tacticity on Coil Dimensions and Thermodynamic Properties of Polypropylene. *Macromolecules*. 2002, 35, 5061 – 5068.
- [34] Min, K. E.; Paul, D. R. Effect of Tacticity on Permeation Properties of Poly(methyl methacrylate). *J. Polymer Science: B*. 1988, 26, 1021 – 1033.
- [35] Tung, K. L.; Lu, K. T. Effect of tacticity of PMMA on gas transport through membranes: MD and MC simulation studies. *J. of Membrane Science*. 2006, 272, 37–49.
- [36] Katsumoto, Y.; Kubosaki, N.; Miyata, T. Molecular Approach To Understand the Tacticity Effects on the Hydrophilicity of Poly(N-isopropylacrylamide): Solubility of Dimer Model Compounds in Water. *J. Phys. Chem. B*. 2010, 114, 13312–13318.
- [37] Meerwall, E.; Waheed, N.; Mattice, W. L. Effect of Stereochemistry on Diffusion of Polypropylene Melts: Comparison of Simulation and Experiment. *Macromolecules*. 2009, 42, 8864–8869.
- [38] Lyoo, W. S.; Kim, C.; Shikha, W.; Rheological and Rheo – Optical Properties of HighMolecular Weight Syndiotactic and Atactic Polyvinylalcohol Solutions. *Polymer Engineering and Science*. 1997, 37, 1259 – 1265.
- [39] Huang, C. H.; Chen, Y. C.; Hsiao, T. J.; Tsai, J. C.; Wang, C. Effect of Tacticity on Viscoelastic Properties of Polystyrene. *Macromolecules*. 2011, 44, 6155–6161.
- [40] Chile, L. E.; Mehrkhodavandi, P.; Hatzikiriakos, S. G. A Comparison of the Rheological and Mechanical Properties of Isotactic, Syndiotactic, and Heterotactic Poly(lactide). *Macromolecules*. 2016, 49, 909 – 919.
- [41] Wu, Y.; Wang, Q.; Du, L.; Mitra, K.; Ray, B.; Yan, Z. C.; Du, B.; Stadler, F. J. Effect of tacticity and molecular weight on the rheological properties of poly(N – isopropylacrylamide) gels in benzyl alcohol. *J. Rheology*. 2017, 61, 1345-1357.
- [42] Park, J. H.; Hwang, D. K.; Lee, J.; Im, S.; Kim, S. Studies on poly(methyl methacrylate) dielectric layer for field effect transistor: Influence of polymer tacticity. *Thin Solid Films*. 2007. 515, 4041–4044.
- [43] Chen, K.; Harris, K.; Vyazovkin, S. Tacticity as a factor contributing to the thermal stability of polystyrene. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2007, 208, 2525 – 2532.
- [44] Nakatani, H.; Suzuki, S.; Tanaka, T.; Terano, M. New kinetic aspects on the mechanism of thermal oxidativedegradation of polypropylenes with various tacticities. *Polymer*. 2005, 46, 12366–12371.
- [45] Izzo, L.; Griffiths, P. C.; Nilmini, R.; King, S. M.; Wallom, K. L.; Ferguson, E. L., Duncan R. Impact of polymer tacticity on the physic – chemicalbehaviour of polymers proposed as therapeutics. *International J. of Pharmaceutics*. 2011, 408, 213 – 222.

- [46] Wu, S. Predicting Chain Conformation and Entanglement of Polymers From Chemical Structure. *Polymer Engineering And Science*. 1992, 32, 823-830
- [47] Fritz, D.; Harmandaris, V. A.; Kremer, K.; van der Vegt, N. F. A. Coarse-Grained Polymer Melts Based on Isolated Atomistic Chains: Simulation of Polystyrene of Different Tacticities. *Macromolecules*. 2009, 42, 7579-7588.
- [48] Sasanuma, D.; Touge, D. Configurational statistics of poly(L-lactide) and poly(DL-lactide) chains. *Polymer*. 2014, 55, 1901-1911.
- [49] Boyd, R. H.; Breitling, S. M. Conformational Properties of Polypropylene. *Macromolecules* 1972, 5, 279-286.
- [50] Biskup, U.; Cantow, H.-J. Calculations on the Unperturbed Dimensions of Polypropylenes. *Macromolecules* 1972, 5, 546-550.
- [51] Suter, U. W.; Flory, P. J. Conformational Energy and Configurational Statistics of polypropylene. *Macromolecules* 1975, 8, 765-776.
- [52] Allegra, G.; Brückner, S. Copolymer Chain Statistics. The Pseudo-Stereochemical Equilibrium Approach within the Continuum of Rotational States. The Unperturbed Dimensions of Atactic Polypropylene. *Macromolecules*. 1976, 10, 106-113.
- [53] Alfonso, G. C.; Yan, D.; Zhou, Z. Configurational-Conformational Statistics of atactic Polypropylene. *Polymer* 1993, 34, 2830-2835.
- [54] Wasekaran, J. J.; Currot, J. G.; Honeycutt, J. D. Theory for the Phase Behavior of Polyolefin Blends: Application to the Polyethylene / Isotactic Polypropylene Blend. *Macromolecules*. 1996, 28, 6843-6853.
- [55] Antoniadis, S. J.; Samara, C. T.; Theodorou, D. N. Effect of Tacticity on the Molecular Dynamics of Polypropylene Melts. *Macromolecules*. 1999, 35, 5061-5068.
- [56] Mark, J. E. On the Configurational Statistics of Ethylene-Propylene Copolymers, *J. Chem. Phys.* 1972, 57, 2541-2548.
- [57] Frenkel, D.; Smit, B. Understanding Molecular Simulation, From Algorithms to Applications. *Academic Press*. 2002, Ch. 1
- [58] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. N.; Teller, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.* 1953, 21, 1087 – 1092.
- [59] Metropolis, N. The beginning of the Monte Carlo method. *Los Alamos Science*. 1987, 12, 125 – 130.
- [60] Fermi, E.; Pasta, J. G.; Ulam, S. M. Studies of non-linear problems. LASL Report LA – 1940, 1955

[61] Alder, B. J.; Wainwright, T. E. Molecular dynamics by electronic computers. *Proc. of the Int. Symp. On Statistical Mechanical Theory of Transport Processes (Brussels, 1956)*, 97 – 131. Interscience, Wiley, New York, 1958.

[62] Gibson, J. B.; Goland, A. N.; Milgram, M.; Vineyard, G. H. Dynamics of radiation damage. *Phys. Rev.* 1960, 120, 1229 – 1253.

[63] Vineyard, G. H. Autobiographical remarks of G. H. Vineyard. In P.C. Gehlen, J. R Beeler, and R. I. Jaffe, editors, *Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects*. Pages: xiii-xvi. Plenum, New York, 1972.

[64] "Researchers stage largest Military Simulation ever", Wayback Machine., Jet Propulsion Laboratory, 1997.

[65] "Largest computational biology simulation mimics life's most essential nanomachine" Nancy Ambrosiano, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, at the Wayback Machine. 2007.

[66] "Mission to build a simulated brain begins" at the Wayback Machine. 2005.

[67] Subramanian, V.; Asirvatham, P. S.; Balakrishnan, R.; Ramasami, T. Molecular mechanics studies on polypropylene and polymethylmethacrylate polymers. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 342, 603 – 609.

[68] Honeycutt, J. D. A general simulation method for computing conformational properties of single polymer chains. *Comput. Theor. Polym. Sci.* 1998, 8, 1–8.

[69] Scienomics, MAPS platform: version 3.4.1, France, 2014

[70] Wick, D. C.; Martin, G. C.; Siepmann, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes. *J. Phys. Chem.* 2000, 104, 8008-8016.

[71] Pütz, M.; Curro, J. G.; Grest, G. S. Self-consistent integral equation theory of polyolefins: comparison to molecular dynamics simulations and x-ray scattering. *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 2847-2860.

[72] Heine, D.; Wu, D. T.; Curro, J. G.; Grest, G. S. Role of intramolecular energy on polyolefin miscibility: Isotactic polypropylene/polyethylene blends. *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 914-924.

[73] Tzounis, P. N.; Anogiannakis, S. D. Theodorou, D. N. General Methodology for Estimating the Stiffness of Polymer Chains from Their Chemical Constitution: A Single Unperturbed Chain Monte Carlo Algorithm. *Macromolecules.* 2017, 50, 4575 – 4587.

[74] Destrée, M.; Lyulin, A.; Ryckaert, J.-P. Monte Carlo Prediction of the Structure Factor of Polyethylene. *Macromolecules.* 1996, 29, 1721-1727.

[75] Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Richter, D. J.; Witten, T. A.; Zirkel, A. Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties. *Macromolecules.* 1994, 27, 4639-4647.

[76] Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Garcia-Franco, C. A.; Brant, P.; Richter, D. Prediction of Melt State Poly(α -olefin) Rheological Properties: The Unsuspected Role of the Average Molecular Weight per Backbone Bond. *Macromolecules*. 2002, 35, 10096-10101.

[77] Zirkel, A.; Urban, V.; Richter, D.; Fetters, L. J.; Huang, J. S.; Kampmann, R.; Hadjichristidis, N. Small-Angle Neutron Scattering Evaluation of the Temperature Dependence of Atactic Polypropylene and Poly(1-butene) Chain Dimensions in the Melt. *Macromolecules* 1992, 25, 6148-6155.

[78] Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Colby, R. H. Chain dimensions and entanglement spacing. In *Physical Properties of Polymers Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer: New York, 2007; pp 447-454.

[79] Logotheti, G. E.; Theodorou, D. N. Segmental and Chain Dynamics of Isotactic Polypropylene Melts. *Macromolecules*, 2007, 40, 2235-2245.

[80] Uhlherr, A.; Doxastakis, M.; Mavrantzas, V. G.; Theodorou, D. N.; Leak, S. J.; Adam, N. E.; Nyberg, P. E. Atomic structure of a high polymer melt. *Europhys. Lett.* 2002, 57, 506-511.

[81] Martins, J. A.; Micaelo, N. M. Short-Range Order in Polyethylene Melts: Identification and Characterization. *Macromolecules* 2013, 46, 7977-7988.

[82] Ramos, J.; Vega, J. F.; Martínez-Salazar, J. Predicting experimental results for polyethylene by computer simulation. *Eur. Polym. J.* 2018, 99, 298-331.

[83] Helfer, C. A.; Mattice, W. L. The Rotational Isomeric State Model. In *Physical Properties of Polymers Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer: New York, 2007; pp 43-57.

[84] Mark, J. E. On the Configurational Statistics of Ethylene-Propylene Copolymers, *J. Chem. Phys.* 1972, 57, 2541-2548.

[85] Fetters, L. J.; Lee, J. H.; Mathers, R. T.; Hustad, P. D.; Coates, G. W.; Archers, L. A.; Rucker, S. P.; Lohse, D. J. Influence of Syndiotactic Propylene Units on the Rheological Parameters of Poly(ethylene-propylene) Copolymers. *Macromolecules* 2005, 38, 10061-10066.

[86] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953, Ch. XII