



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

---

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**Μελέτη της Επίδρασης της Τακτικότητας και των Διακλαδώσεων  
στο Σχήμα και την Δυσκαμψία των Πολυμερικών Αλυσίδων με  
Χρήση Προσομοιώσεων Monte Carlo**

Διπλωματική Εργασία του

Σιγάλα Νικόλαου

Επιβλέπων

Δώρος Ν. Θεοδώρου

Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ

Ιούνιος 2019



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY  
OF ATHENS

---

SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING

**Tacticity and Branching Effect on the Shape and Stiffness of  
Polymer Chains via Monte Carlo Simulations**

Diploma thesis of

Sigalas Nikolaos

Supervisor

Doros N. Theodorou

Professor, School of Chemical Engineering, NTUA

ATHENS

June 2019

## Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες .....	1
Περίληψη .....	2
Abstract .....	3
1. Τα πολυμερή .....	4
1.1. Η έννοια του πολυμερούς .....	4
1.2. Η παραγωγή και η χρήση των πολυμερών .....	5
1.2.1. Πολυαιθυλένιο .....	5
1.2.2. Πολυπροπυλένιο .....	5
1.2.3. Πολυμερή βραχέων κλάδων (SCBs) .....	6
2. Διαμορφώσεις πολυμερικών αλυσίδων .....	7
2.1. Μηχανισμοί ευκαμψίας πολυμερικών αλυσίδων .....	7
2.2. Βασικές έννοιες.....	8
2.2.1. Απ' άκρου εις άκρον απόσταση .....	8
2.2.2. Χαρακτηριστικός λόγος Flory $C_{\infty}$ .....	11
2.2.3. Γυροσκοπική ακτίνα.....	11
2.2.4. Μήκος Kuhn $b$ .....	12
2.2.4. Σχέση $\langle r^2 \rangle$ & $\langle R_g^2 \rangle$ (Debye) .....	14
2.3. Μοντέλα ιδανικών αλυσίδων.....	15
2.3.1. Αλυσίδα ελεύθερων συνδέσμων (Freely jointed chain).....	15
2.3.2. Ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα (Freely rotating chain).....	16
2.3.3. Παρεμποδισμένη περιστρεφόμενη αλυσίδα (Hindered rotation model).....	17

2.3.4. Μοντέλο Περιτροφικών Ισομερικών Καταστάσεων (Rotational isomeric state model).....	18
3. Σχήματα πολυμερικών αλυσίδων .....	20
3.1. Τανυστής γυροσκοπικής ακτίνας.....	20
4. Μοριακές προσομοιώσεις-μέθοδος Monte Carlo .....	24
4.1. Ιστορική αναδρομή .....	24
4.2. Η μέθοδος Monte Carlo .....	24
4.3. Αλυσίδες Markov.....	26
4.4. Η εφαρμογή της μεθόδου σε πολυμερικές αλυσίδες (Metropolis Monte Carlo) .....	28
4.4 Αλγόριθμος Monte Carlo μεμονωμένων αδιατάρακτων αλυσίδων .....	30
4.4.1. Μεμονωμένες αδιατάρακτες αλυσίδες .....	30
4.4.2. Κινήσεις Monte Carlo.....	31
4.4.3.Μεθοδολογία .....	35
4.5. Περιγραφή του πεδίου δυνάμεων TraPPE-UA .....	36
5. Υπό μελέτη συστήματα.....	40
5.1. Τακτικότητα.....	40
5.2. Πολυαιθυλένιο (PE).....	41
5.3. Πολυπροπυλένιο (PP).....	42
5.4. Αδρομερές συμπολυμερές αιθυλενίου-προπυλενίου (PE-b-PP).....	43
5.5. Διακλαδωμένα πολυμερή (SCBs).....	44
6. Αποτελέσματα και Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	46
6.1 Αλυσίδες πολυπροπυλενίου διαφορετικής τακτικότητας.....	46

6.2. Αλυσίδες πολυπροπυλενίου διαφορετικού μήκους.....	54
6.3. Συστήματα αδρομερών συμπολυμερών πολυαιθυλενίου-πολυπροπυλενίου (PE-b-PP) .....	57
6.4. Συστήματα αλυσίδων πολυολεφινών βραχέων κάδων (SCBs) .....	67
Συμπεράσματα .....	71
Μελλοντικές προτάσεις .....	72
Παράρτημα Α.....	73
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	75
Σύνδεσμοι.....	76

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών (COMSE), της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η διπλωματική εργασία αποτελεί, αναμφίβολα, για κάθε φοιτητή, μια πρώτη επαφή με την επιστημονική έρευνα. Ειδικότερα, όταν η ερευνητική ομάδα με την οποία θα συνεργαστεί ο φοιτητής έχει μεράκι και ενδιαφέρον για το επιστημονικό γίνεσθαι, του δίνει το ερέθισμα να ασχοληθεί εκτενέστερα.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ.Δώρο Θεοδώρου, πρωτίστως για την αποδοχή του και την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στην ομάδα του, και, περαιτέρω, γιατί αποτελεί με την στάση του, ως ερευνητής και καθηγητής, παράδειγμα για εμάς τους νέους Χημικούς Μηχανικούς.

Στην συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω, ιδιαίτερα, τον Δρα Στέφανο Ανωγιαννάκη, για όλη αυτήν περίοδο που με καθοδήγησε και με συμβούλεψε, ώστε να φέρω εις πέρας την εργασία μου, όπως και τον Δρα Νικόλαο Τζούνη, για την πολύτιμη βοήθεια του.

Ακόμα, θα ήθελα να εκφράσω και την εκτίμηση μου για τον Δρα Παναγιώτη Κολοκάθη, για τις ενδιαφέρουσες συζητήσεις και τον Παναγιώτη Πετρή, για την βοήθεια του σε ό,τι γνώριζε.

Τέλος, με αυτήν εδώ την εργασία κλείνει, σίγουρα, ένα σημαντικό κεφάλαιο στην έως τώρα πορεία μου. Ευελπιστώ, ωστόσο, λαμβάνοντας ελπίδα από τους ανθρώπους μου και έχοντας ως παράδειγμα ερευνητές σαν και αυτούς με τους οποίους είχα την τύχη να συνεργαστώ, το τέλος αυτό να αποτελέσει την αρχή για ένα μεγαλύτερο βήμα.

## Περίληψη

Τα πολυμερή είναι υλικά που παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία μοριακής αρχιτεκτονικής και διαμορφώσεων, προσφέροντας πληθώρα ιδιοτήτων. Σε αυτά τα πολύπλοκα μοριακά «οικοδομήματα», καθοριστικό ρόλο έχει η στερεοχημεία των πολυμερικών αλυσίδων. Ορισμένες από τις σημαντικότερες παραμέτρους στη στερεοχημεία, είναι η τακτικότητα και οι διακλαδώσεις των αλυσίδων. Στην συγκεκριμένη εργασία, λοιπόν, πρόκειται να μελετηθούν η επίδραση της τακτικότητας στις διαμορφώσεις και στις διαστάσεις συγκεκριμένων πολυμερικών συστημάτων, όπως και η επίδραση διαφορετικής έκτασης διακλαδώσεων στην δυσκαμψία των αλυσίδων. Λόγω της πολυπλοκότητας των συγκεκριμένων υλικών, όπως αναφέρθηκε, οι μοριακές προσομοιώσεις των πολυμερικών συστημάτων είναι αρκετά χρονοβόρες. Οι κύριες μέθοδοι μοριακών προσομοιώσεων είναι η μέθοδος Μοριακής Δυναμικής (MD) και η μέθοδος Monte Carlo. Ωστόσο, εφαρμόζοντας την υπόθεση του Flory, είναι εφικτό να μοντελοποιηθεί μονάχα μια αλυσίδα και να προκύψουν συμπεράσματα για ολόκληρο το πολυμερές. Συγκεκριμένα, η μελέτη βασίστηκε στη χρήση αλγορίθμου Monte Carlo για μεμονωμένες αδιατάρακτες αλυσίδες, ο οποίος αναπτύχθηκε από τους Tzounis et al.[9]. Για την εξέταση της επίδρασης της τακτικότητας, τα συστήματα που μελετήθηκαν ήταν πολυπροπυλένιο διαφορετικής τακτικότητας και διαφορετικού μήκους αλυσίδας, πολυαιθυλένιο, κυρίως για λόγους σύγκρισης και αδρομερή συμπολυμερή αιθυλενίου-προπυλενίου, με διαφορετικό γραμμομοριακό κλάσμα σε πολυπροπυλένιο. Από τη μελέτη βρέθηκε, ότι παρόλο που η έκταση των πολυμερικών αλυσίδων του ομοπολυμερούς προπυλενίου και του συμπολυμερούς αιθυλενίου-προπυλενίου μεταβάλλεται, το σχήμα των αλυσίδων δεν επηρεάζεται από την τακτικότητα. Επιπλέον, αναφορικά με την επίδραση των διακλαδώσεων, μελετήθηκαν συστήματα συμπολυμερών αιθενίου και υψηλότερων α-ολεφινών, όπως είναι το 1-βουτένιο, 1-εξένιο, 1-οκτένιο κ.α. Σε αυτή την περίπτωση, η δυσκαμψία των αλυσίδων μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της περιεκτικότητας των κλάδων.

## Abstract

Polymers exhibit a variety of molecular architectures and configurations, resulting in different characteristics. Concerning these complex molecular structures, stereochemistry of polymer chains plays a decisive role. Key parameters of stereochemistry are tacticity and branching of a chain. The main methods of molecular simulations are the method of Molecular Dynamics (MD) and the Monte Carlo method. If Flory's unperturbed coil hypothesis is applied, a single unperturbed chain can be efficiently simulated, leading to conclusions for the whole amorphous polymer. In this diploma thesis the effect of tacticity on the conformation and the shape of specific polymer systems has been studied, as well as the effect of branching on the stiffness of polymer chains. More specifically, this study is based on a single unperturbed chain Monte Carlo algorithm that was developed by Tzounis et al. [9]. In order to examine tacticity effect, the systems studied were polypropylene chains varying in tacticity and chain length, polyethylene, mainly for comparison, and polyethylene-polypropylene copolymers with different polypropylene content. Although, the unperturbed dimensions of the polymer systems exhibit a dependence on tacticity, the shape of polypropylene and PE-b-PP polymer chains is independent. Moreover, as far as the branching effect is concerned, short chain branched copolymers of ethene and higher  $\alpha$ -olefins, such as 1-butene, 1-hexene, etc., have been studied. In these short chain branched copolymers, decreasing the backbone volume fraction  $\varphi$ , the stiffness is linearly decreasing.



## 1. Τα πολυμερή

### 1.1. Η έννοια του πολυμερούς

Προκειμένου να κατανοηθεί η έννοια του πολυμερούς είναι σκόπιμο να εξεταστεί η ετυμολογία και η σημασιολογία του. Ο όρος πολυμερές προέρχεται από τις λέξεις «πολύ» και «μέρος». Αναφέρεται σε ένα υλικό, επομένως, που δομικά αποτελείται από πολλές βασικές μονάδες. Αυτές οι μονάδες ονομάζονται μονομερή. Τα μονομερή ενώνονται μεταξύ τους σε μια επαναλαμβανόμενη σειρά, σχηματίζοντας, έτσι, μεγάλου μήκους αλυσίδες. Αυτές οι αλυσίδες διασταυρώνονται, περιπλέκονται, στρέφονται γύρω από τον εαυτό τους, χαρίζοντας στο πολυμερές μοναδικές ιδιότητες. Μπορούν, όμως, όλες οι αλυσίδες να χαρακτηριστούν ως πολυμερή; Οι αλυσίδες χρειάζεται να έχουν κάποιο συγκεκριμένο μήκος, ώστε να παρουσιάζουν τις επιθυμητές ιδιότητες. Αν και δεν υπάρχει συγκεκριμένο όριο μονομερών στην αλυσίδα ώστε να χαρακτηριστεί πολυμερές κάποιο υλικό, ένας αριθμός της τάξεως των 20 μονομερών δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως τέτοιο, ενώ τα συνήθη πολυμερή έχουν χιλιάδες μονομερή στις αλυσίδες τους. Ο τρόπος σχηματισμού αυτών των αλυσίδων, επομένως, έχει βαρύνουσα σημασία για την εξέταση της φυσικής των πολυμερών.

Τα μονομερή που συμμετέχουν στην αλυσίδα σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ τους. Με αυτό τον τρόπο προσδίδουν μια αξιοσημείωτη σταθερότητα στο πολυμερικό σύστημα, το οποίο απαντάται, κυρίως, σε στερεά μορφή. Θα μπορούσε να γίνεται λόγος για αέρια ή για υγρά πολυμερή; Προφανώς, σε ενεργειακή κατάσταση τέτοια ώστε τα μόρια να είναι ελάχιστα συζευγμένα μεταξύ τους, μια πολυμερική αλυσίδα δεν θα μπορούσε να σχηματιστεί. Εκτός από την στερεά τους μορφή, τα πολυμερή μπορούν να υπάρξουν και ως διαλύματα με την χρήση του κατάλληλου διαλύτη (σε αυτήν την περίπτωση η αλυσίδα διατηρεί την μορφή της, καθώς ο διαλύτης παρεισδύει ανάμεσα στις αλυσίδες και δεν διαλύει τους ομοιοπολικούς δεσμούς), ενώ απαντώνται σε μια άλλη ιδιαίτερη μορφή η οποία ονομάζεται πολυμερικό τήγμα. Όπως αναφέρθηκε, τα πολυμερή δεν μπορούν να υπάρξουν σε καθαρά

υγρή μορφή, αλλά σε μια ιξωδοελαστική κατάσταση, που επιτυγχάνεται με θέρμανση του πολυμερούς, κατά την οποία υπερνικείται ένα ποσοστό των δευτερευόντων δεσμών και όχι οι ομοιοπολικοί δεσμοί. Το τήγμα χαρακτηρίζεται από μεγάλο ιξώδες και παρουσιάζει ανάλογη ρεολογική συμπεριφορά. Επίσης, δεν μπορούν όλα τα πολυμερή να εμφανιστούν και ως τήγματα. Συγκεκριμένα, πολυμερή με υψηλά ποσοστά σταυροδεσμών (Θερμοσκληρυμένα) κατά την θέρμανση τους αποσυντίθενται.

Τα πολυμερή, λοιπόν, χάριν της δομής τους και της πολυπλοκότητας των διαμορφώσεων τους, μπορούν να δημιουργήσουν μια τεράστια γκάμα υλικών. Από τα πιο δημοφιλή πολυμερή, είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο, το PVC, το πολυστυρένιο κ.α., ενώ μέσω της ενδεδειγμένης έρευνας παράγονται, συνεχώς, καινούρια πολυμερή με πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες.

## **1.2. Η παραγωγή και η χρήση των πολυμερών**

### **1.2.1. Πολυαιθυλένιο**

Το πολυαιθυλένιο είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πολυμερές. Είναι αρκετά ανθεκτικό και χρησιμοποιείται σε σακούλες, μπουκάλια, παιχνίδια κ.α. Απαντάται σε δύο βασικούς τύπους, το γραμμικό και το διακλαδωμένο πολυαιθυλένιο. Το γραμμικό μακρομόριο είναι, απλώς, μια ευθύγραμμη εκτεταμένη πολυμερική αλυσίδα. Από την άλλη, το διακλαδωμένο πολυπροπυλένιο ομοιάζει με το γραμμικό, με τη διαφορά ότι σε ορισμένους σκελετικούς άνθρακες πρόσκεινται πολυμερικοί κλάδοι. Αυτοί οι κλάδοι, ωστόσο, προκαλούν μεγαλύτερη ευκαμψία στο πολυμερές.

Το διακλαδωμένο πολυμερές παράγεται μέσω του βινυλικού πολυμερισμού ελεύθερων ριζών. Από την άλλη, το γραμμικό πολυμερές παράγεται μέσω μιας πολυπλοκότερης διαδικασίας, του πολυμερισμού Ziegler-Natta.

### **1.2.2. Πολυπροπυλένιο**

Το πολυπροπυλένιο είναι ένα από τα πιο πολυχρηστικά υλικά. Χρησιμοποιείται και ως πλαστικό, αλλά και ως ίνα. Ως πλαστικό χρησιμοποιείται στην βιομηχανία τροφίμων, καθώς αντέχει θερμοκρασίες και ως 160° C. Ως ίνα χρησιμοποιείται, κατά κόρον, για επίστρωση εξωτερικών ή εσωτερικών διαπέδων, εφόσον είναι εύκολο να χρωματιστεί και, επιπλέον, δεν απορροφά νερό.

Για την παραγωγή του πολυπροπυλενίου χρησιμοποιείται είτε ο πολυμερισμός Ziegler-Natta είτε ο πολυμερισμός με καταλύτη μεταλλοκαίνιο. Συγκεκριμένα, μέσω του πολυμερισμού με καταλύτη μεταλλοκαίνιο, είναι εφικτό να παραχθούν πολυπροπυλένια διαφορετικής τακτικότητας. Η τακτικότητα είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα, καθώς επηρεάζει την δυσκαμψία του πολυμερούς. Το πιο κοινό χρησιμοποιούμενο είδος πολυπροπυλενίου είναι το ισοτακτικό, καθώς είναι πιο ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ το ατακτικό πολυπροπυλένιο είναι πιο εύκαμπτο και μαλακό υλικό. Συνήθως, ωστόσο, είναι και η παραγωγή συμπολυμερούς ατακτικού και ισοτακτικού πολυπροπυλενίου, το οποίο χρησιμοποιείται ως ελαστομερές.

### **1.2.3. Πολυμερή βραχέων κλάδων (SCBs)**

Τα πολυμερή βραχέων κλάδων περιλαμβάνουν μια μεγάλη κατηγορία πολυμερών. Σχηματίζονται, ουσιαστικά, ως συμπολυμερή αιθενίου και μιας υψηλότερης α-ολεφίνης, όπως είναι το 1-βουτένιο, έχοντας μεγάλη ποικιλία σε περιεκτικότητα και μήκος κλάδων. Η α-ολεφίνη, πρακτικά, λειτουργεί ως «ατέλεια» στην γραμμικότητα του πολυαιθυλενίου, προκαλώντας μείωση της κρυσταλλικότητας και του σημείου τήξης. Ελέγχοντας την περιεκτικότητα, επομένως, σε α-ολεφίνη, οι φυσικές ιδιότητες του υλικού μπορούν να προσαρμοστούν πάνω στις απαιτούμενες ανάγκες. Τα πολυμερή αυτά χρησιμοποιούνται, συνήθως, ως ρητίνες. [7]

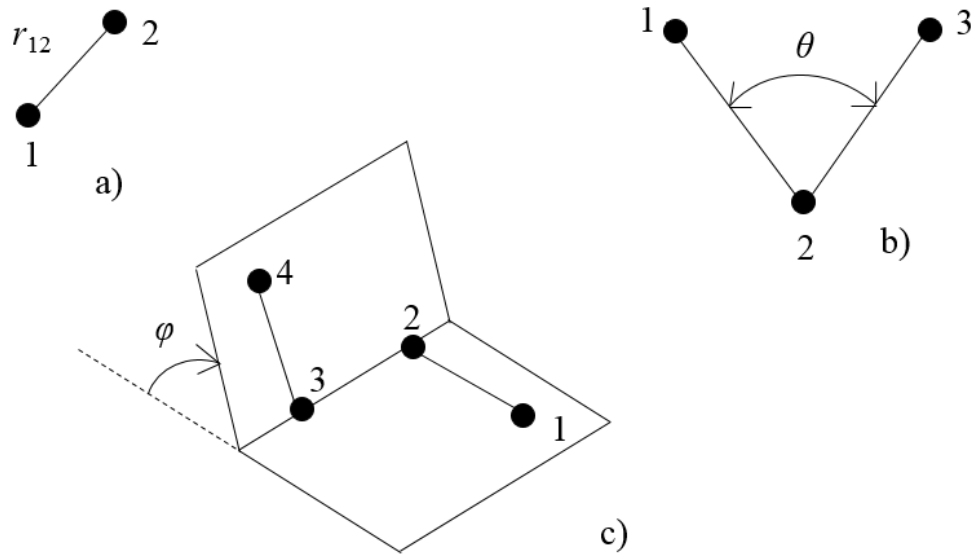
Συνήθεις τρόποι παραγωγής είναι, είτε ο πολυμερισμός ελεύθερων ριζών υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία, είτε ο συμπολυμερισμός με κάποια α-ολεφίνη, όπως αναφέρθηκε.

## 2. Διαμορφώσεις πολυμερικών αλυσίδων

### 2.1. Μηχανισμοί ευκαμψίας πολυμερικών αλυσίδων

Τα άτομα των αλυσίδων κινούνται με διάφορους τρόπους, προσφέροντας στο πολυμερές ευκαμψία. Αρχικά, τα άτομα μεταβάλλουν το μήκος των ομοιοπολικών τους δεσμών. Τα μήκη των δεσμών π παρουσιάζουν διακυμάνσεις, όχι όμως σε μεγάλα ποσοστά, καθώς μια μικρή αυξομείωση προκαλεί μεγάλη μεταβολή στην ενέργεια (σχήμα 2.1,a). Έπειτα, η γωνία που σχηματίζουν δυο διαδοχικοί δεσμοί μπορεί να μεταβληθεί και αυτή, αν και συνήθως θεωρείται σταθερή σε μία κίνηση κάμψης(σχήμα 2.1,b). Ο κύριος μηχανισμός που προσδίδει ευκαμψία στις αλυσίδες είναι η αλλαγή των γωνιών στρέψης (δίεδρων γωνιών). Για να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός της γωνίας στρέψης ας θεωρηθεί ένα παράδειγμα.

Έστω τέσσερα άτομα  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  και  $a_4$ , τα οποία είναι διατεταγμένα στο ίδιο επίπεδο. Το  $a_4$  έχει τη δυνατότητα να στρέφεται γύρω από τον άξονα που σχηματίζουν τα  $a_2$  και  $a_3$ . Κατά την στρέψη του το  $a_4$ , δημιουργεί ένα νέο επίπεδο το οποίο σχηματίζει γωνία  $\varphi$  με το επίπεδο των  $a_1, a_2$  και  $a_3$ (σχήμα 2.1,c). Η γωνία που παρουσιάζεται η χαμηλότερη ενέργεια, είναι η  $\varphi=0$  (trans). Τα επόμενα χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα παρουσιάζονται στις γωνίες  $\varphi=120^\circ$  &  $\varphi=-120^\circ$  (gauche). Αυτός ο μηχανισμός είναι που προσφέρει ευκαμψία στο πολυμερές, το οποίο κατά την στρέψη του καταλαμβάνει διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα.



Σχήμα 2.1/Κινήσεις ατόμων πολυμερικής αλυσίδας

## 2.2. Βασικές έννοιες

Είναι χρήσιμο να εισαχθούν δύο διανύσματα που θα βοηθήσουν στην ανάλυση των πολυμερικών αλυσίδων. Αυτά είναι το διάνυσμα θέσης του κάθε ατόμου της αλυσίδας, αδροποιημένου ή μη,  $\vec{R}_i$  και το διάνυσμα δεσμών μεταξύ των ατόμων  $\vec{l}_i = \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}$ . Επιπλέον, οι αλυσίδες που μελετώνται δεν υπόκεινται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ των απομακρυσμένων ατόμων τους, είναι, δηλαδή, ιδανικές αλυσίδες. Σε πραγματικές συνθήκες, η ιδανική αλυσίδα είναι μια εξιδανίκευση που μπορεί, ωστόσο, υπό ορισμένες προϋποθέσεις, να παρατηρηθεί.

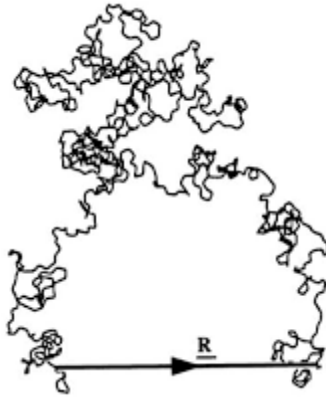
### 2.2.1. Απ' άκρου εις άκρον απόσταση

Ένα από τα βασικά μεγέθη των πολυμερικών αλυσίδων είναι η απ' άκρο εις άκρο απόσταση, η οποία ορίζεται ως:

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i = \vec{R}_N - \vec{R}_1 \quad (2.1)$$

Διαφορετικές διαμορφώσεις αλυσίδων θα έχουν διαφορετική απ' άκρου εις άκρο απόσταση. Λόγω της ποικιλίας των διαμορφώσεων των πολυμερών, λαμβάνονται στατιστικά δείγματα από ένα πλήθος διαμορφώσεων. Συγκεκριμένα, ορίζεται ως μέση απ' άκρου εις άκρο απόσταση ο μέσος όρος από όλες τις πιθανές διαμορφώσεις που μπορεί να λάβει η αλυσίδα:

$$\langle \vec{r} \rangle = 0 \quad (2.2)$$



Σχήμα 2.2./Απ' άκρου εις άκρο απόσταση

Η μηδενική τιμή της μέσης τιμής φανερώνει ότι δεν υπάρχει κάποια προτίμηση στον τρόπο που θα διαμορφωθεί η αλυσίδα [1]. Για να αποφευχθεί ο μηδενισμός της μέσης τιμής, λαμβάνεται το τετράγωνο της μέσης απ' άκρου εις άκρο απόστασης:

$$\langle r^2 \rangle = \langle \vec{l}_i^2 \rangle = \langle \vec{l}_i \vec{l}_i \rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \right) \left( \sum_{j=1}^N \vec{l}_j \right) \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{l}_j \vec{l}_i \right\rangle \quad (2.3)$$

Όμως, λόγω του ότι  $\vec{l}_i \vec{l}_j = |\vec{l}_i| |\vec{l}_j| \cos \theta_{ij}$  και αν θεωρηθεί σταθερό το μήκος των δεσμών και ίσο με 1, τότε:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{l}_i \vec{l}_j \right\rangle = l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (2.4)$$

όπου  $\cos \theta_{ij}$  η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των δεσμών  $l_i$  και  $l_j$ .

Εάν  $i=j$ , τότε  $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 1$ , συνεπώς υπάρχουν  $N$  συνεισφορές στα άθροισμα. Άρα:

$$\langle r^2 \rangle = Nl^2 \quad (2.5)$$

Για  $i \neq j$ ,  $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$  για απομακρυσμένα άτομα, εφόσον δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις. Ωστόσο, μεταξύ γειτονικών ατόμων οι αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικές. Για ένα άτομο  $i$ , το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων του, με κάθε άτομο  $j$ , συγκλίνει σε μια τιμή  $C_i$ :

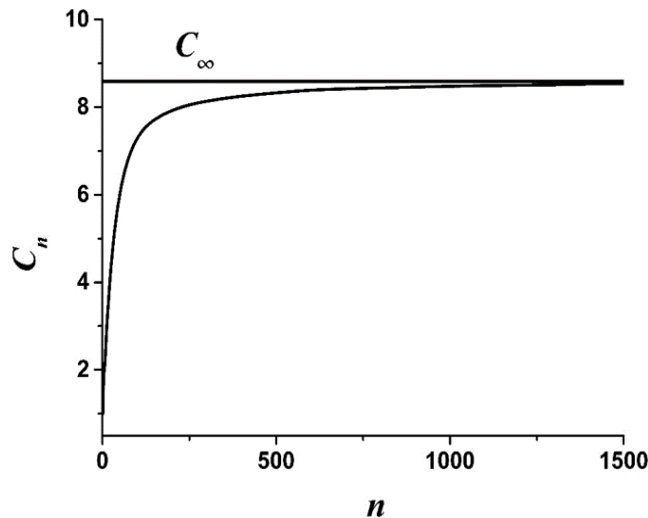
$$C_i = \sum_{j=1}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (2.6)$$

Εισάγεται, έτσι, ένας νέος παράγοντας  $C_n$  ο οποίος ονομάζεται χαρακτηριστικός λόγος Flory και ορίζεται ως η μέση τιμή των παραπάνω συγκλινοσών τιμών για κάθε άτομο  $i$ :

$$C_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N C_i \quad (2.7)$$

Για αλυσίδες πολύ μεγάλου μήκους, ο παράγοντας  $C_i$  σταθεροποιείται και είναι ίδιος για όλα τα άτομα και εκφράζεται ως  $C_\infty$  και επομένως  $C_n \approx C_\infty$  (σχήμα 2.3.). Τελικά:

$$\langle r^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N C_i = C_n n l^2 \approx C_\infty n l^2 \quad (2.8)$$



Σχήμα 2.3/Διάγραμμα χαρακτηριστικού λόγου του Flory  $C_n$  ως προς το μήκος της αλυσίδας  $n$

### 2.2.2. Χαρακτηριστικός λόγος Flory $C_\infty$

Ο χαρακτηριστικός λόγος του Flory είναι ένα μέτρο που εκφράζει τη δύσκαμπια μιας πολυμερικής αλυσίδας. Όσο πιο δύσκαμπτο είναι ένα πολυμερές, τόσο μεγαλύτερο είναι το  $C_\infty$ . Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό εάν ληφθεί υπόψη ότι το  $C_\infty$  προσμετρά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές εκφράζονται είτε μέσω ελκτικών-απωστικών δυνάμεων είτε μέσω φαινομένων στερεοχημικής παρεμπόδισης. Εάν, θεωρητικά, αυτές οι αλληλεπιδράσεις μεγιστοποιούνταν, η πολυμερική αλυσίδα θα εμφάνιζε μια all-trans διαμόρφωση. Από την άλλη, για το θεωρητικό μοντέλο των ελεύθερων συνδέσμων της αλυσίδας, ο χαρακτηριστικός λόγος λαμβάνεται  $C_\infty = 1$ , καθώς θεωρείται ότι τα άτομα δεν αλληλεπιδρούν και επομένως διαφορετικά διανύσματα δεσμών δεν εμφανίζουν μεταξύ τους συσχέτιση. Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας τιμών του  $C_\infty$  για μια πληθώρα πολυμερών:

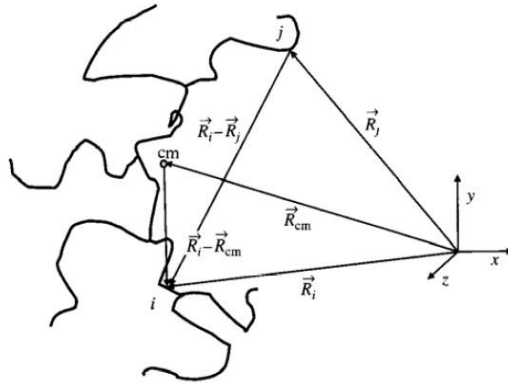
ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ(C°)	$C_\infty$
PS(atactic)	Κυκλοεξάνιο	34.8	10.2
PE	Διφαινυλομεθάνιο	142	6.8
$P_M$ MA(isotactic)	Ακετονιτρίλιο	27.6	9.3
$P_M$ MA(syndiotactic)	n-βουτυλοχλωρίδιο	35	7.2
Polyoxyethylene	Υδατικό διάλυμα $K_2SO_4$	35	4.0

### 2.2.3. Γυροσκοπική ακτίνα

Η απ' άκρου εις άκρο απόσταση είναι ένα μέγεθος που περιγράφει ικανοποιητικά τις διαστάσεις μιας γραμμικής αλυσίδας. Ωστόσο, πολυμερή που παρουσιάζουν πολύπλοκες διαμορφώσεις, όπως είναι τα διακλαδωμένα πολυμερή, δεν μπορούν να περιγραφούν ικανοποιητικά. Για αυτό, εισάγεται η έννοια της γυροσκοπικής ακτίνας (σχήμα 2.4.). Συγκεκριμένα, το μέγεθος που χρησιμοποιείται είναι η τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, η οποία εκφράζεται ως ο μέσος όρος των τετραγώνων των αποστάσεων των ατόμων από το κέντρο μάζας του πολυμερούς:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{R}_i - \bar{R}_{cm})^2 \quad (2.9)$$





Σχήμα 2.4/Γυρισκοπική ακτίνα

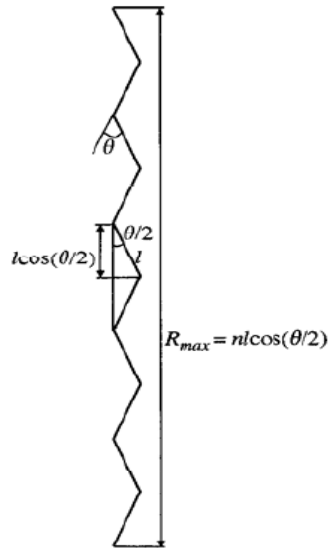
Στο μοντέλο της ιδανικής αλυσίδας, το κάθε άτομο συνεισφέρει ισόποσα την κατανομή του βάρους, επομένως:

$$\vec{R}_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{R}_i \quad (2.10)$$

## 2.2.4. Μήκος Kuhn b

Μια άλλη χρήσιμη οπτική, είναι αυτή του Kuhn. Το μοντέλο της αλυσίδας των ελεύθερων συνδέσμων είναι εύχρηστο μοντέλο, το οποίο όμως δεν λαμβάνει υπόψη τις τοπικές αλληλεπιδράσεις. Έτσι, ο Kuhn ανέπτυξε ένα ισοδύναμο μοντέλο ελεύθερων συνδέσμων για να αναπαραστήσει κάθε ιδανική αλυσίδα, για την οποία  $\cos \theta_{ij} \neq 0$  ( $i \neq j$ ). Αυτό το ισοδύναμο μοντέλο έχει  $N_b$  ανεξάρτητα μεταξύ τους τμήματα με μήκος  $b$  (μήκος Kuhn). Επιπλέον, τα μεγέθη  $\langle r^2 \rangle$  και  $r_{max}$  (σχήμα 2.5.) ταυτίζονται με τα μεγέθη της ιδανικής αλυσίδας. Το  $r_{max}$  ισούται με:

$$r_{max} = Nl \cos \frac{\theta}{2} = N_b b \quad (2.11)$$



Σχήμα 2.5./ All-trans κατάσταση

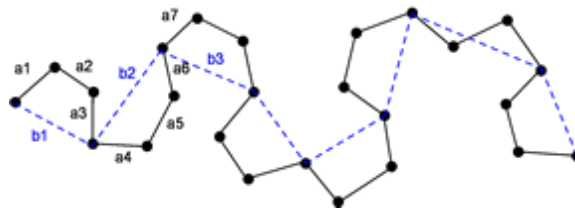
Η γωνία μεταξύ των δεσμών θεωρείται σταθερή, συνεπώς  $\theta_{ij} = \theta$ . Εφόσον τα  $N$  τμήματα της αλυσίδας είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους, τότε:

$$\langle r^2 \rangle = N_b b^2 = b r_{\max} = N l^2 C_\infty \quad (2.12)$$

Τελικά:

$$b = \frac{\langle r^2 \rangle}{r_{\max}} = \frac{C_\infty l}{\cos \frac{\theta}{2}} \quad (2.13)$$

$$N_b = \frac{n \cos^2 \left( \frac{\theta}{2} \right)}{C_\infty} \quad (2.14)$$



Σχήμα 2.6./Αναπαράσταση τμημάτων Kuhn

## 2.2.4. Σχέση $\langle r^2 \rangle$ & $\langle R_g^2 \rangle$ (Debye)

Από την ανάλυση της σχέσης του τετραγώνου της γυροσκοπικής ακτίνας προκύπτει [1]:

$$\begin{aligned} R_g^2 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{R}_i - \bar{R}_{cm})^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{R}_i^2 - 2\bar{R}_i \bar{R}_{cm} + \bar{R}_{cm}^2) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \bar{R}_i^2 - 2\bar{R}_i \left( \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \bar{R}_j \right) + \left( \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \bar{R}_j \right)^2 \right) = \\ &= \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N \bar{R}_i^2 - \sum_{i=1}^N 2\bar{R}_i \left( \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \bar{R}_j \right) + \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \bar{R}_j \right) \left( \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \bar{R}_j \right) \right) = \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N \bar{R}_i^2 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \bar{R}_i \bar{R}_j \right) \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow R_g^2 = \frac{1}{N^2} \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\bar{R}_i^2 - \bar{R}_i \bar{R}_j) \right) \end{aligned}$$

Η σειρά των δεικτών  $i, j$  δεν επηρεάζει το άθροισμα, συνεπώς η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφεί εναλλακτικά:

$$\begin{aligned} R_g^2 &= \frac{1}{N^2} \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\bar{R}_i^2 - \bar{R}_i \bar{R}_j) \right) = \frac{1}{2N^2} \left( \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\bar{R}_i^2 - \bar{R}_i \bar{R}_j) \right) + \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\bar{R}_j^2 - \bar{R}_i \bar{R}_j) \right) \right) \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\bar{R}_i^2 - 2\bar{R}_i \bar{R}_j + \bar{R}_j^2) \right) = \frac{1}{2N^2} \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\bar{R}_i - \bar{R}_j)^2 \right) \end{aligned}$$

Για τα πολυμερή, τα οποία αποτελούν στατιστικά σύνολα και τα διανύσματα των ατόμων τους παρουσιάζουν διακυμάνσεις, υπολογίζεται η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα ως:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (\bar{R}_i - \bar{R}_j)^2 \rangle \right)$$

Επειδή κάθε ζευγάρι προσμετρείται δύο φορές, η  $\langle R_g^2 \rangle$  μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N \langle (\bar{R}_i - \bar{R}_j)^2 \rangle \right) \quad (2.15)$$

Για μια ιδανική αλυσίδα μπορεί να υπολογιστεί η  $\langle R_g^2 \rangle$  μετατρέποντας του διακριτούς δείκτες  $i, j$  σε συνεχείς μεταβλητές  $x, y$  και αντίστοιχα τα άθροισμα σε ολοκληρώματα.

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \int_0^N \int_x^N \langle (\bar{R}_x - \bar{R}_y)^2 \rangle dx dy \quad (2.16)$$

Για μια ιδανική γραμμική πολυμερική αλυσίδα, η οποία έχει  $N$  ανεξάρτητα τμήματα με μήκος  $b$ , η μέση τιμή της απ' άκρου εις άκρο απόσταση μπορεί να γραφεί ως  $\langle (\overline{R}_x - \overline{R}_y)^2 \rangle = (x - y)b^2$ . Η διαφορά  $(x - y)$  εκφράζει το τμήμα της αλυσίδας το οποίο είναι ανεξάρτητο από τα υπόλοιπα. Επομένως:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \int_0^N \int_x^N \langle (\overline{R}_x - \overline{R}_y)^2 \rangle dx dy = \frac{1}{N^2} \int_0^N \int_x^N (x - y)b^2 dx dy = \frac{b^2}{N^2} \int_0^N \int_x^N (x - y) dx dy,$$

όπου  $\int_0^N \int_x^N (x - y) dx dy = \frac{N^3}{6}$ . Τελικά:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{b^2 N}{6} = \frac{\langle r^2 \rangle}{6} \quad (2.17)$$

Η παραπάνω σχέση μετασχηματίζεται βάσει του σχήματος της ιδανικής πολυμερικής αλυσίδας.

## 2.3. Μοντέλα ιδανικών αλυσίδων

Πληθώρα μοντέλων έχουν αναπτυχθεί για να περιγράψουν τις πολυμερικές αλυσίδες. Μια μεγάλη κατηγορία είναι αυτή των ιδανικών αλυσίδων. Αν και οι πραγματικές αλυσίδες υπόκεινται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ απομακρυσμένων ατόμων, οι ιδανικές αλυσίδες αγνοούν τις αλληλεπιδράσεις αυτές. Περαιτέρω, χαρακτηριστικό των μοντέλων αυτών είναι η διαφορετική επιτρεπτότητα στις γωνίες στρέψης και γωνίες δεσμών.

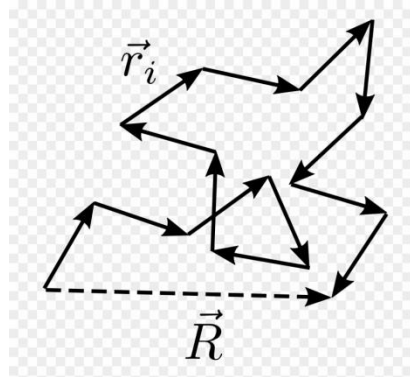
### 2.3.1. Αλυσίδα ελεύθερων συνδέσμων (Freely jointed chain)

Η ιδανική αλυσίδα ελεύθερων συνδέσμων θεωρεί σταθερό το μήκος των δεσμών μεταξύ των ατόμων και ίσο με  $|l_i| = l$ . Περαιτέρω, η διεύθυνση του κάθε δεσμού δεν έχει καμία συσχέτιση με οποιοδήποτε

δεσμό. Ο κάθε δεσμός, δηλαδή, αναπτύσσεται σε τυχαίες διευθύνσεις και ισχύει  $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$ . Συνεπώς, η μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρο απόσταση για το συγκεκριμένο μοντέλο είναι:

$$\langle r^2 \rangle = Nl^2$$

Γενικότερα, η ιδανική αλυσίδα θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ένας τυχαίος περίπατος με μήκος βήματος 1.



Σχήμα 2.7/Τυχαίος περίπατος

### 2.3.2. Ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα (Freely rotating chain)

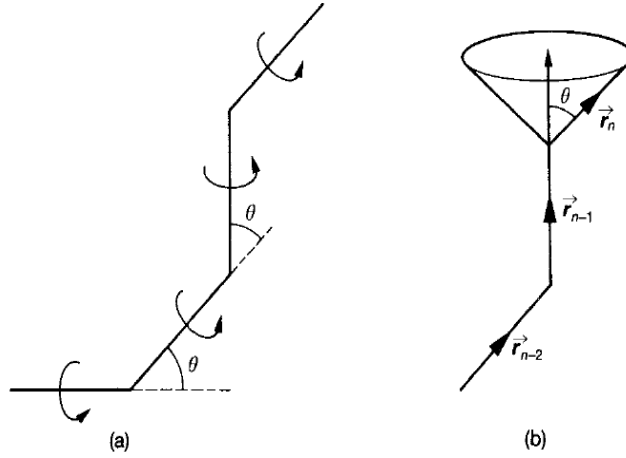
Το μοντέλο της ιδανικής ελεύθερα περιστρεφόμενης αλυσίδας περιγράφει πολυμερικά συστήματα τα οποία έχουν σταθερό μήκος δεσμού  $l$  και σταθερή γωνία δεσμού  $\theta$ . Η ευκαμψία του πολυμερούς προκύπτει από την ελευθερία κίνησης της γωνίας στρέψης από  $-\pi \leq \varphi_i \leq \pi$ . Συνεπώς, όλες οι πιθανές διαμορφώσεις λόγω στρέψης είναι ισοπίθανες και δεν υπάρχουν διακυμάνσεις του δυναμικού στρέψης. Όσον αφορά τη μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρο απόσταση, είναι σημαντικό να βρεθεί η συσχέτιση μεταξύ του εκάστοτε διανύσματος δεσμού  $\langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle$ . Η μοναδική συσχέτιση ενός διανύσματος δεσμού  $\vec{l}_i$  με το προηγούμενο του  $\vec{l}_{i-1}$ , είναι η προβολή του στον άξονα του  $(i-1)$ , η οποία εκφράζεται ως  $l \cos \theta$ . Αντίστοιχα, η προβολή στον άξονα  $(i-2)$  θα είναι  $l \cos^2 \theta$ . Τελικά προκύπτει:

$$\langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle = l^2 (\cos \theta)^{|i-j|}$$

$$\begin{aligned}
\langle r^2 \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\cos \theta)^{|i-j|} = l^2 \left( N + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (\cos \theta)^{|i-j|} \right) \\
&= l^2 \left( N + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=1}^N (\cos \theta)^k \right) = l^2 \left( N + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{N-k} (\cos \theta)^k \right) = \\
&= l^2 \left( N + 2N \sum_{k=1}^{N-1} (\cos \theta)^k - 2 \sum_{k=1}^{N-1} k (\cos \theta)^k \right) = Nl^2 \left( \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} + 2 \cos \theta \frac{1 - \cos \theta^N}{N(1 + \cos \theta)^2} \right)
\end{aligned}$$

Για  $N \gg 1$ :

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} Nl^2 \quad (2.18)$$



Σχήμα 2.8/Μοντέλο ελεύθερα περιστρεφόμενης αλυσίδας

### 2.3.3. Παρεμποδισμένη περιστρεφόμενη αλυσίδα (Hindered rotation model)

Όμοια με το μοντέλο της ελεύθερα περιστρεφόμενης αλυσίδας, το μοντέλο της παρεμποδισμένης περιστρεφόμενης αλυσίδας θεωρεί σταθερό το μήκος δεσμού, σταθερή τη γωνία δεσμού και ανεξάρτητες μεταξύ τους τις γωνίες στρέψης. Ωστόσο, η γωνία στρέψης περιορίζεται από ένα δυναμικό στρέψης  $U(\phi_i)$  και η πιθανότητα μιας συγκεκριμένης διαμόρφωσης είναι ανάλογη του παράγοντα Boltzmann

$\exp\left(-\frac{U(\phi_i)}{kT}\right)$ . Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια μιας κατάστασης υπό συγκεκριμένη γωνία στρέψης,

τόσο δυσκολότερο είναι να καταληφθεί. Σε συνήθεις θερμοκρασίες υπάρχουν ορισμένα “πηγάδια” δυναμικού, ελάχιστες ενεργειακές καταστάσεις, όπου “προτιμάει” να βρίσκεται η πολυμερική αλυσίδα.

Οι αλληλεπιδράσεις στην παρεμποδισμένη περιστρεφόμενη αλυσίδα μπορούν να εκφραστούν μέσω του χαρακτηριστικού λόγου του Flory ως εξής:

$$C_{\infty} = \left( \frac{1 + \cos(\pi - \theta)}{1 - \cos(\pi - \theta)} \right) \left( \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right) = \left( \frac{1 - \cos(\theta)}{1 + \cos(\theta)} \right) \left( \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right) \quad (2.19)$$

όπου  $\langle \cos \varphi \rangle$  είναι το μέσο συνημίτονο της γωνίας στρέψης υπό δυναμικό  $U(\varphi_i)$  και υπολογίζεται:

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi \exp\left(-\frac{U(\varphi)}{kT}\right) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{U(\varphi)}{kT}\right) d\varphi} \quad (2.20)$$

### 2.3.4. Μοντέλο Περιστροφικών Ισομερικών Καταστάσεων (Rotational isomeric state model)

Το μοντέλο περιστροφικών ισομερικών καταστάσεων ομοιάζει με το μοντέλο της παρεμποδισμένης περιστρεφόμενης αλυσίδας, με τη βασική διαφορά, ωστόσο, ότι οι καταστάσεις που μπορεί να καταλάβει η αλυσίδα λόγω στρέψης είναι διακριτές στο διάστημα  $(0, 2\pi)$ . Συγκεκριμένα, υπό συνθήκες  $U(\varphi_i) = kT$ , όπου το φράγμα δυναμικού είναι σημαντικό, η ενεργειακή κατάσταση που μπορεί να βρεθεί ένα άτομο της πολυμερικής αλυσίδας κατά την στρέψη του, είναι μία από τις ελάχιστες, δηλαδή μία από τις *trans*, *gauche+* ή *gauche-*. Σημαντικό, επίσης, είναι και το γεγονός ότι η *trans* κατάσταση είναι πιο πιθανή από τις άλλες δύο ενώ αν μια αλληλουχία καταστάσεων λόγω στρέψης λαμβάνει τις τιμές *g+g-*, τότε παρατηρούνται φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης. Συνεπώς, μειώνεται η πιθανότητα εμφάνισης της συγκεκριμένης αλληλουχίας. Άρα, το συγκεκριμένο μοντέλο δεν προσμετρά μονάχα του περιορισμούς λόγω δυναμικού στη γωνία στρέψης του κάθε ατόμου, αλλά και τους στερεοχημικούς περιορισμούς μεταξύ των ατόμων. Αναλυτικότερα, αν θεωρηθούν δυάδες ατόμων μιας πολυμερικής αλυσίδας τότε οι πιθανές καταστάσεις που μπορεί να καταλάβουν είναι:

*tg+*, *tg-*, *tt*, *g+t*, *g+g+*, *g+g-*, *g-t*, *g-g+*, *g-g-*

Η κάθε κατάσταση έχει διαφορετική πιθανότητα κατάληψης, συνεπώς με αυτόν τον τρόπο προσμετρούνται οι διάφορες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών καταστάσεων στρέψης. Τέλος, ο

χαρακτηριστικός λόγος Flory του συγκεκριμένου μοντέλου προκύπτει για κάθε πολυμερική αλυσίδα ειδικά.[1]



## 3. Σχήματα πολυμερικών αλυσίδων

### 3.1. Τανυστής γυροσκοπικής ακτίνας

Οι ιδιότητες διαμόρφωσης των πολυμερών και τα διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κάθε πολυμερικής αλυσίδας έχουν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο από φυσική, αλλά και από χημική άποψη [2]. Μια εύκαμπτη πολυμερική αλυσίδα μπορεί να λάβει ένα πολύ μεγάλο αριθμό διαμορφώσεων και σχημάτων λόγω του πλήθους βαθμών ελευθερίας που παρουσιάζει. Πως μπορεί, όμως, να περιγραφεί ένα «μέσο σχήμα» για κάποια πολυμερική αλυσίδα; Ένα πολύ χρήσιμο μαθηματικό εργαλείο που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των σχημάτων των πολυμερών, είναι ο τανυστής γυροσκοπικής ακτίνας. Ο τανυστής αυτός προέκυψε μέσα από μια αποτελεσματική μεθοδολογία όπου με την εφαρμογή πινάκων μετασχηματισμών γινόταν ακριβής υπολογισμός χαρακτηριστικών μεγεθών των πολυμερικών αλυσίδων, όπως είναι τα  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle R_g^2 \rangle$  κ.α. Η μεθοδολογία του πίνακα μετασχηματισμού επινοήθηκε, αρχικά, από τους Kramer και Wannier για άλλους σκοπούς, ενώ εφαρμόστηκε σε μοντέλα περιστρεφόμενης αλυσίδας ισομερικών καταστάσεων στα τέλη της δεκαετίας του 1950' [3].

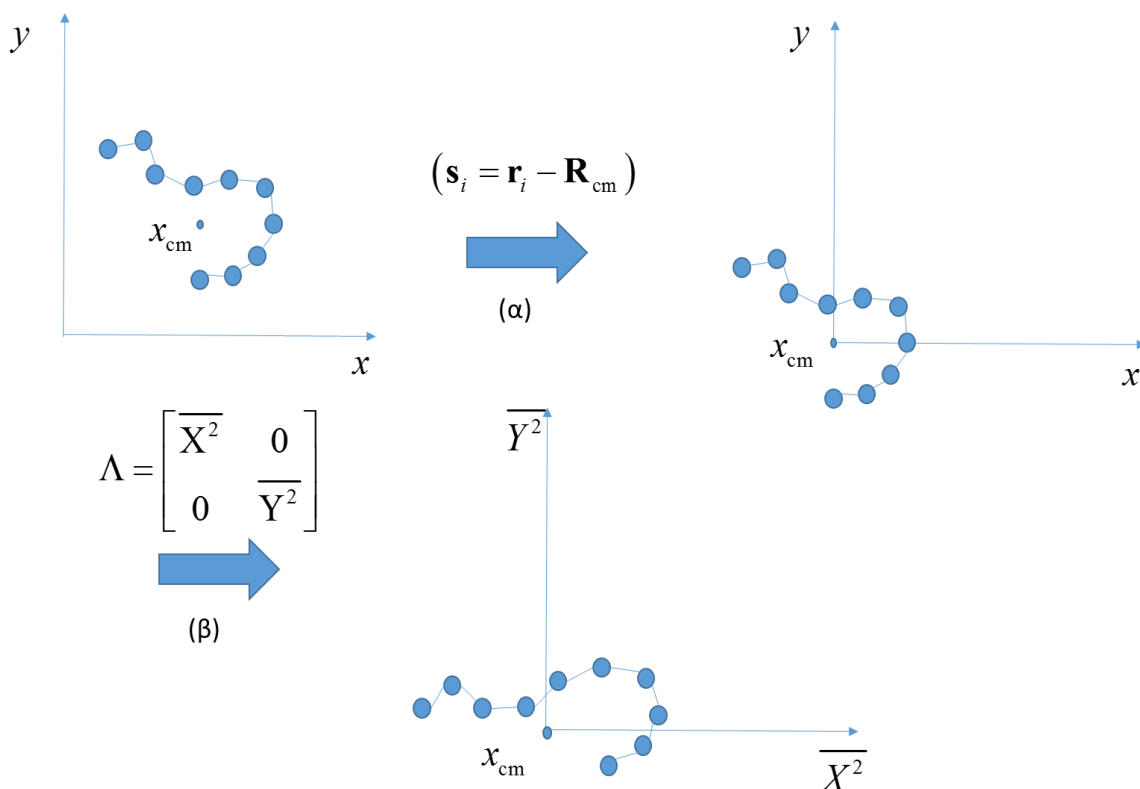
Αρχικά, ας θεωρηθεί μια πολυμερική αλυσίδα με  $n+1$  σκελετικά άτομα. Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου  $i$ , στο χώρο, στο καρτεσιανό σύστημα, δίνονται από το διάνυσμα  $\vec{r}_i(x_i, y_i, z_i)$ . Σε πρώτο στάδιο, είναι σημαντικό η αλυσίδα να μεταφερθεί σε ένα νέο σύστημα αναφοράς όπου ως αρχή των αξόνων θα ορίζεται το κέντρο μάζας της αλυσίδας. Το κέντρο μάζας μια αλυσίδας  $n+1$  ατόμων ορίζεται ως εξής:

$$\vec{R}_{cm} = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n \vec{r}_i \quad (3.1)$$

Δημιουργείται, έτσι, ένα νέο διάνυσμα  $\vec{s}_i$  για κάθε άτομο, όπου λαμβάνεται από τη διαφορά της θέσης του ατόμου από το κέντρο μάζας της αλυσίδας:

$$\vec{s}_i = \vec{r}_i - \vec{R}_{cm} \quad (3.2)$$

Έτσι, πραγματοποιείται ο παρακάτω μετασχηματισμός:



Σχήμα 3.1./ (α) εύρεση κέντρου μάζας αλυσίδας, (β) κύριοι άξονες της αλυσίδας  $x'$  και  $y'$

Με δεδομένο το διάνυσμα  $\vec{s}_i$  για κάθε άτομο μπορεί να κατασκευαστεί ο πίνακας του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως εξής:

$$\underline{\underline{S}} = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n \vec{s}_i \vec{s}_i^T = \overline{\vec{s}_i \vec{s}_i^T} = \begin{bmatrix} \overline{x^2} & \overline{xy} & \overline{xz} \\ \overline{xy} & \overline{y^2} & \overline{yz} \\ \overline{xz} & \overline{yz} & \overline{z^2} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

Η μπάρα πάνω από τα μεγέθη υποδηλώνει ότι λαμβάνεται ο μέσος όρος για όλα τα σκελετικά άτομα. Ο πίνακας είναι λειτουργικός αν συμπεριληφθούν και τα μη σκελετικά άτομα. Ο γυροσκοπικός τένσορας

εκφράζει μια μέση «προτίμηση» κατεύθυνσης της αλυσίδας. Για να βρεθούν οι κύριοι άξονες του συστήματος, ο πίνακας διαγωνοποιείται (συμμετρικός). Από την διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές  $\bar{\lambda} = (\bar{X}^2, \bar{Y}^2, \bar{Z}^2)$ , όπου  $\bar{X}^2 \geq \bar{Y}^2 \geq \bar{Z}^2$ . Ο τένσορας παίρνει την μορφή  $\underline{\underline{E}}^{-1} \underline{\underline{S}} \underline{\underline{E}} = \underline{\underline{\Lambda}}$ , όπου:

$$\underline{\underline{\Lambda}} = \begin{bmatrix} \bar{X}^2 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{Y}^2 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{Z}^2 \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

,  $\underline{\underline{E}}$  ο πίνακας των ιδιοδιανυσμάτων.

Με μετατοπισμένο το σύστημα στους κύριους άξονες, μπορεί να υπολογιστεί η τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα ως το άθροισμα των ιδιοτιμών του πίνακα  $\underline{\underline{S}}$ :

$$R_g^2 = I_1 = \bar{X}^2 + \bar{Y}^2 + \bar{Z}^2 \quad (3.5)$$

όπου  $I_1, I_2, I_3$  οι μήτρες του τανυστή  $\underline{\underline{S}}$

Επιπλέον, μπορούν να οριστούν περαιτέρω μεγέθη βάσει τους κύριους άξονες, για την αποτελεσματική περιγραφή τους σχήματος της αλυσίδας. Τα μεγέθη αυτά είναι:

- Η ασφαιρικότητα  $b$  μιας αλυσίδας

$$b = \bar{X}^2 - \frac{1}{2}(\bar{Y}^2 + \bar{Z}^2) \quad (3.6)$$

- Η ακυλινδρικήτητα  $c$  μιας αλυσίδας

$$c = \bar{Y}^2 - \bar{Z}^2 \quad (3.7)$$

- Η σχετική ανισοτροπία  $k^2$  μιας αλυσίδας

$$k^2 = 1 - \frac{3I_2}{I_1^2} = \frac{(b^2 + \frac{3}{4}c^2)}{R_g^4} \quad (3.8)$$

Αναλυτικότερα, για σχήματα τετραεδρικής ή υψηλότερης συμμετρίας, η ασφαιρικότητα είναι  $b=0$ , ενώ για σχήματα κυλινδρικής συμμετρίας, η ακυλινδρικότητα είναι  $c=0$ . Η σχετική ανισοτροπία μπορεί να λάβει τιμές από 0 μέχρι 1. Για μια γραμμική διάταξη πολυμερούς, η σχετική ανισοτροπία είναι  $\kappa^2=1$ . Για μια συμμετρική επίπεδη διάταξη, όπως για παράδειγμα είναι κάποια άτομα τοποθετημένα στις κορυφές ενός κανονικού πολυγώνου, ισχύει  $\kappa^2=1/4$ . Ενώ για σχήματα τετραεδρικής ή υψηλότερης συμμετρίας,  $\kappa^2=0$ . Τέλος, για χάριν ευκολίας, τα μεγέθη ασφαιρικότητα  $b$  και ακυλινδρικότητα  $c$  διαιρούνται δια του τετραγώνου της γυροσκοπικής ακτίνας  $Rg^2$ , προκειμένου να αναχθούν στο διάστημα 0-1.

Παρά την περιγραφική αποτελεσματικότητα, τα παραπάνω μεγέθη αφορούν μονάχα μία διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας. Για να είναι ικανοποιητική η στατιστική και να διεξαχθεί το μέσο σχήμα της αλυσίδας, χρειάζεται να ληφθεί ο μέσος όρος από όλες τις πιθανές διαμορφώσεις της αλυσίδας στο σύστημα των κύριων αξόνων. Έτσι, τα μέσα μεγέθη υπολογισμένα για όλες τις διαμορφώσεις της αλυσίδας εκφράζονται ως:

$$\langle R_g^2 \rangle_0, \langle b \rangle_0, \langle c \rangle_0, \langle \kappa^2 \rangle_0$$

όπου ο δείκτης 0 υποδηλώνει ότι οι υπολογισμοί γίνονται σε σύνολα όπου είναι αδιατάρακτα σε φαινόμενα αποκλειόμενου όγκου. [4].

Τέλος, υπολογίζονται οι πρώτες τρεις μήτρες αναλλοίωτες του ταυυστή  $S$ :

$$I_1 = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = tr(S) \quad (3.9)$$

$$I_2 = \lambda_1\lambda_2 + \lambda_2\lambda_3 + \lambda_1\lambda_3 \quad (3.10)$$

$$I_3 = \lambda_1\lambda_2\lambda_3 \quad (3.11)$$

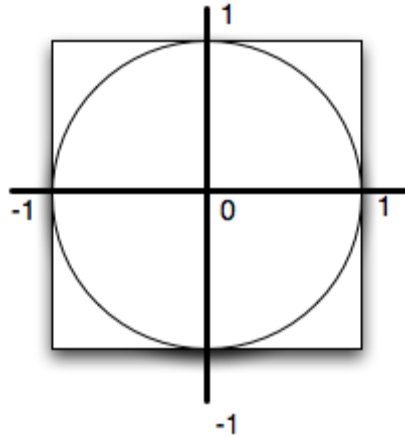
## 4. Μοριακές προσομοιώσεις-μέθοδος Monte Carlo

### 4.1. Ιστορική αναδρομή

Η μέθοδος Monte Carlo κατέχει μια ιδιαίτερη θέση στην ιστορία των μοριακών προσομοιώσεων, καθώς ήταν η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για να πραγματοποιηθεί προσομοίωση σε μοριακό σύστημα. Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκε αρχικά από τους von Neumann, Ulam και Metropolis και εφαρμόστηκε πρώτη φορά στο Εθνικό Εργαστήριο του Los Alamos, στο Νέο Μέξικο, στα τέλη της δεκαετίας του 1940. Λόγω του ότι η μέθοδος χρησιμοποιεί εκτεταμένα τυχαίους αριθμούς, το όνομα της εμπνεύστηκε τυχαία από την πρωτεύουσα του Monaco, Monte Carlo, γνωστή τότε για τα casinos [5]. Οι στατιστικοί, από τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα, εφάρμοζαν μοντέλα δειγματοληψίας για να λύσουν μαθηματικά προβλήματα. Ωστόσο, η συγκεκριμένη μέθοδος πρότεινε ότι τέτοιου είδους προβλήματα μπορούν να λυθούν μέσω μιας αναλογίας πιθανότητας, η οποία βρίσκεται από ένα στοχαστικό πείραμα δειγματοληψίας.

### 4.2. Η μέθοδος Monte Carlo

Η Monte Carlo, επομένως, είναι μια στοχαστική μέθοδος που με την χρήση μιας γεννήτριας τυχαίων αριθμών επιτυγχάνει την λύση μαθηματικών και φυσικών προβλημάτων. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα κατανόησης της μεθόδου, είναι η χρήση της για την εύρεση του αριθμού  $\pi$ . Αυτό μπορεί να επιτευχθεί εάν βρεθεί το εμβαδόν ενός μοναδιαίου κύκλου. Αναλυτικότερα, ένας κύκλος ακτίνας 1, τοποθετείται στην αρχή των αξόνων και εγγράφεται σε ένα τετράγωνο (σχήμα 4.1.).



Σχήμα 4.1./Μοναδιαίος κύκλος εγγεγραμμένος σε τετράγωνο πλευράς 1

Μια σειρά δοκιμών τυχαίων σημείων παράγεται στο θετικό τεταρτημόριο. Σε κάθε δοκιμή επιλέγονται αυθαίρετα οι συντεταγμένες του σημείου και πραγματοποιείται έλεγχος, για το αν η απόσταση του τυχαίου σημείου είναι μικρότερη ή ίση από 1. Εάν ισχύει η προηγούμενη ανισότητα, τότε το σημείο είναι εντός του κύκλου και η δοκιμή προσμετρείται ως επιτυχία. Ύστερα από ένα μεγάλο αριθμό δοκιμών το εμβαδόν του ημικυκλίου θα ισούται με:

$$\frac{E_{\eta\mu\kappa.}}{E_{\tau\epsilon\tau\rho.}} = \frac{\tau_{\epsilon\pi\iota\tau.}}{\tau_{\delta\omicron\kappa.}}$$

Τελικά για ολόκληρο τον κύκλο θα ισχύει:

$$\pi = \frac{4E_{\eta\mu\kappa.}}{E_{\tau\epsilon\tau\rho.}} = \frac{4\tau_{\epsilon\pi\iota\tau.}}{\tau_{\delta\omicron\kappa.}}$$

Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των δοκιμών, τόσο μεγαλύτερη είναι η ακρίβεια υπολογισμού του  $\pi$ . Η μέθοδος μπορεί να επεκταθεί για υπολογισμό ολοκληρωμάτων οποιασδήποτε καμπύλης, ενώ σημαντική είναι η συνεισφορά της μεθόδου στους υπολογισμούς για φυσικά συστήματα, όπως θα εξηγηθεί παρακάτω.

### 4.3. Αλυσίδες Markov

Μια αλυσίδα Markov είναι μια ακολουθία δοκιμών, ένα πείραμα τύχης δηλαδή, όπου:

- Κάθε δοκιμή λαμβάνει τιμές από ένα πεπερασμένο σύνολο (χώρος καταστάσεων)
- Κάθε δοκιμή εξαρτάται μονάχα από την προηγούμενή της

Στις αλυσίδες Markov το σημαντικότερο μέγεθος το οποίο ποσοτικοποιεί αυτήν την εξάρτηση από τη αμέσως προηγούμενη κατάσταση είναι η πιθανότητα μεταπτώσεως  $P_{nm}$ . Η πιθανότητα μεταπτώσεως  $P_{nm}$  είναι η πιθανότητα μια δοκιμή να οδηγηθεί στην κατάσταση  $n$ , εάν η αμέσως προηγούμενη δοκιμή είχε οδηγήσει στην κατάσταση  $m$ .

Δεδομένου των τιμών όλων των πιθανών συνδυασμών μεταπτώσεως από τη μία κατάσταση στην άλλη, μπορεί να σχηματιστεί ένας πίνακας μεταπτώσεως  $\mathbf{P}$ , ο οποίος να περιέχει όλες αυτές τις τιμές. Ο πίνακας αυτός περιγράφει, ουσιαστικά, την δυναμική του κάθε συστήματος που μπορεί να αναπαρασταθεί με μια ακολουθία Markov. [6]

Γενικότερα, τα συστήματα που περιγράφονται από μια ακολουθία Markov, υπακούουν στην σχέση:

$$\underline{u}_{k+1} = \underline{\mathbf{P}}\underline{u}_k \quad (4.1)$$

, όπου τα ανύσματα  $\underline{u}_{k+1}$  και  $\underline{u}_k$  περιγράφουν τις καταστάσεις  $(k+1)$  και  $k$ .

Για παράδειγμα, ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να αφορά την μετανάστευση από μια πολιτεία σε μια άλλη (Massachusetts, California).

$$\begin{bmatrix} u_{cal} \\ u_{Mass} \end{bmatrix}_{t=k+1} = \begin{bmatrix} 0.9 & 0.2 \\ 0.1 & 0.8 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{cal} \\ u_{Mass} \end{bmatrix}_{t=k} \quad (4.2)$$

, όπου  $u_{cal}$  και  $u_{Mass}$  ο σχετικός πληθυσμός της κάθε πολιτείας συγκεκριμένη χρονική στιγμή, εκπεφρασμένος ως κλάσμα του συνόλου των κατοίκων στις δύο πολιτείες.

Στο συγκεκριμένο σύστημα υπάρχει πιθανότητα 90% ένα άτομο να μείνει στην California και 10% να φύγει από την California, ενώ υπάρχει 80% πιθανότητα ένα άτομο να μείνει στην Massachusetts και 20% να φύγει. Γίνεται, συνεπώς, φανερό πόσο χρήσιμη είναι μια τέτοιου είδους περιγραφή.

Περαιτέρω, είναι σημαντικό να μελετηθεί πώς εξελίσσονται τα συστήματα Markov στον χρόνο. Ας θεωρηθεί ένας αντίστοιχος πίνακας  $\mathbf{P}$ , διαστάσεων  $n \times n$ . Κάθε τέτοιος πίνακας ονομάζεται στοχαστικός και χαρακτηριστικό του είναι ότι το άθροισμα των στοιχείων του σε κάθε στήλη ισούται με 1. Ο πίνακας

$\mathbf{P}$  έχει  $n$  ανεξάρτητα ιδιοδιανύσματα  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$ . Άρα, τα ιδιοδιανύσματα αυτά καλύπτουν ολόκληρο τον  $\mathbb{R}^n$  χώρο. Συνεπώς, οποιοδήποτε διάνυσμα  $\mathbf{u}_0$ , μπορεί να περιγραφεί ως:

$$\underline{\mathbf{u}}_0 = c_1 \underline{\mathbf{x}}_1 + c_2 \underline{\mathbf{x}}_2 + \dots + c_n \underline{\mathbf{x}}_n \quad (4.3)$$

Όμως, από την σχέση (4.1) ισχύει:

$$\underline{\mathbf{u}}_1 = c_1 \underline{\mathbf{P}}\underline{\mathbf{x}}_1 + c_2 \underline{\mathbf{P}}\underline{\mathbf{x}}_2 + \dots + c_n \underline{\mathbf{P}}\underline{\mathbf{x}}_n \quad (4.4)$$

Τα  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$  είναι ιδιοδιανύσματα του πίνακα  $\mathbf{P}$ :

$$\underline{\mathbf{P}}\underline{\mathbf{x}} = \lambda \underline{\mathbf{x}} \quad (4.5)$$

Τελικά:

$$\underline{\mathbf{u}}_1 = c_1 \lambda_1 \underline{\mathbf{x}}_1 + c_2 \lambda_2 \underline{\mathbf{x}}_2 + \dots + c_n \lambda_n \underline{\mathbf{x}}_n \quad (4.6)$$

&

$$\underline{\mathbf{u}}_k = c_1 \lambda_1^k \underline{\mathbf{x}}_1 + c_2 \lambda_2^k \underline{\mathbf{x}}_2 + \dots + c_n \lambda_n^k \underline{\mathbf{x}}_n \quad (4.7)$$

Ένας πίνακας Markov έχει πάντα μια ιδιοτιμή ίση με 1, ενώ οι υπόλοιπες είναι μικρότερες από 1, λόγω του ότι το άθροισμα της κάθε στήλης ισούται με 1. Συνεπώς, για  $k \rightarrow \infty$  :

$$c_n \lambda_n^k \underline{\mathbf{x}}_n = \begin{cases} c_n \underline{\mathbf{x}}_n, & \lambda = 1 \\ \mathbf{0}, & \lambda < 1 \end{cases} \quad (4.8)$$

Άρα, το σύστημα εξισορροπεί:

$$\underline{\mathbf{u}}_k = c_1 \underline{\mathbf{x}}_1 \quad (4.9)$$

, όπου το  $\mathbf{x}_1$  είναι το ιδιοδιάνυσμα για ιδιοτιμή  $\lambda_1=1$ . [7]

Προκύπτει μια οριακή κατανομή, επομένως,  $\mathbf{\Pi}$  η οποία ισούται με:

$$\underline{\mathbf{\Pi}} = \underline{\mathbf{u}}_k, \quad k \rightarrow \infty \quad (4.10)$$

Τέλος, μπορεί να γραφεί η συνθήκη μόνιμης κατάστασης:

$$\underline{\mathbf{P}}\underline{\mathbf{\Pi}} = \underline{\mathbf{\Pi}} \quad (4.11)$$

Η εξίσωση (4.11) αναλύεται για κάθε  $n$  σε:



$$\sum_m P_{nm} \Pi_m = \Pi_n \Rightarrow \sum_{m \neq n} P_{nm} \Pi_m = \Pi_n (1 - P_{nn}) \quad (4.12)$$

Από τα παραπάνω, διεξάγεται το συμπέρασμα ότι σε συνθήκη μόνιμης κατάστασης, η συνολική πιθανότητα εξόδου από κάθε κατάσταση είναι ίση προς τη συνολική πιθανότητα εισόδου προς την κατάσταση αυτή από άλλες καταστάσεις.

## 4.4. Η εφαρμογή της μεθόδου σε πολυμερικές αλυσίδες (Metropolis Monte Carlo)

Οι πολυμερικές αλυσίδες είναι συστήματα τα οποία μπορούν να λάβουν μια τεράστια ποικιλία διαμορφώσεων (καταστάσεων). Για διάφορα δυναμικά συστήματα, όπως είναι και οι αλυσίδες, για την αναπαράσταση των πιθανών καταστάσεων που μπορεί να λάβουν δύναται να χρησιμοποιείται ο χώρος των φάσεων (phase space). Ο χώρος των φάσεων, ουσιαστικά, είναι ένας χώρος όπου αναπαρίστανται όλες οι πιθανές καταστάσεις που μπορεί να λάβει ένα σύστημα. Κάθε πιθανή κατάσταση αντιστοιχεί σε ένα σημείο στο χώρο αυτό. Συνεπώς, εάν μπορούσε να βρεθεί ένας τρόπος να «εξερευνηθούν» οι χώροι αυτοί, θα μπορούσαν να διεξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για τις ιδιότητες του συστήματος. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω των μοριακών προσομοιώσεων.

Συγκεκριμένα, βάσει της στατιστικής μηχανικής, για να διεξαχθούν μακροσκοπικά αποτελέσματα χρειάζεται να ληφθούν οι μέσες τιμές από ένα μεγάλο σύνολο των μικροσκοπικών διαμορφώσεων που λαμβάνει ένα σύστημα, όταν αυτό είναι σε ισορροπία. Ένα σύστημα στην ισορροπία, υπακούει στην συνθήκη μόνιμης κατάστασης, συνεπώς παρουσιάζει μια οριακή κατανομή  $\Pi_m$ , όπου η κατανομή αυτή εκφράζει την πιθανότητα κάθε κατάστασης να καταληφθεί. Άρα, το πρόβλημα ανάγεται στο να παραχθεί μια τέτοια ακολουθία καταστάσεων  $m_1, m_2, \dots, m_n$ , που να υπακούει στην κατανομή ισορροπίας. Από αυτήν την ακολουθία μπορεί να ευρεθεί η μέση τιμή οποιασδήποτε ιδιότητας ως εξής:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F(m_i) \quad (4.13)$$

Για να δημιουργηθεί αυτή η ακολουθία, λοιπόν, οι πολυμερικές αλυσίδες θεωρούνται ότι αντιπροσωπεύουν αλυσίδες Markov. Αναλυτικότερα:

- Κάθε κατάσταση στην ισορροπία έχει συγκεκριμένη πιθανότητα να καταληφθεί [13], η οποία δίνεται από τον τύπο:

$$\Pi(q_i) = \frac{1}{Q} \exp(-\beta V(q_i))$$

όπου  $\beta$ : η σταθερά Boltzmann

$V(q)$ : το δυναμικό της κατάστασης λόγω της θέσης του

$Q$ : συνάρτηση μερισμού απεικονίσεων

$$Q = \int \exp(-\beta V(q)) dq$$

- Κάθε κατάσταση προκύπτει από την αμέσως προηγούμενης της
- Ένα σύνολο καταστάσεων ορίζει μια κατανομή πιθανότητας.
- Από μια τυχαία κατανομή, το σύστημα εξελίσσεται στη κατανομή πιθανότητας της ισορροπίας του ύστερα από ένα μεγάλο αριθμό βημάτων:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(\vec{q}, t) = P_{eq}(\vec{q})$$

- Η πιθανότητα εγχειρήματος μετάβασης από μια κατάσταση  $m$  σε μια κατάσταση  $n$ , ορίζεται ως  $C_{nm}$
- Ο πίνακας μεταπτώσεως κατασκευάζεται ως εξής:

Για  $n \neq m$ :

$$P_{nm} = \begin{cases} C_{nm}, & \Pi_n \geq \Pi_m \\ C_{nm} \frac{\Pi_n}{\Pi_m}, & \Pi_n < \Pi_m \end{cases} \quad (4.14)$$

Για  $n=m$ :

$$P_{mm} = 1 - \sum_{n \neq m} P_{nm} \quad (4.15)$$

- Για να επιλεγεί εάν μια κατάσταση (διαμόρφωση) θα γίνει αποδεκτή ή όχι, εφαρμόζεται το κριτήριο Metropolis Monte Carlo. Συγκεκριμένα:
  - Επιλέγεται μια στοιχειώδης κίνηση που οδηγεί από την κατάσταση  $m$  προς μια τυχαία κατάσταση  $n$ , με πιθανότητα  $C_{nm}$ .
  - Συγκρίνονται οι πιθανότητες  $\Pi_n$  και  $\Pi_m$ .
  - Εάν  $\Pi_n \geq \Pi_m$ , τότε η κίνηση γίνεται αποδεκτή και η κατάσταση  $n$  λαμβάνεται ως η νέα κατάσταση του συστήματος.

- Εάν  $\Pi_n < \Pi_m$ , τότε δημιουργείται ένας τυχαίος αριθμός  $\chi$  από το 0 έως το 1 και συγκρίνεται με τον λόγο  $\Pi_n / \Pi_m$ . Εάν  $\chi < \Pi_n / \Pi_m$ , τότε η κίνηση γίνεται αποδεκτή. Ειδάλλως, απορρίπτεται και η κατάσταση  $m$  παραμένει ως η τωρινή κατάσταση
- Η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι να παραχθεί ένας ικανός αριθμός δειγμάτων

Τελικά, από την παραπάνω διαδικασία παράγεται ένα τυχαίο σύνολο διαμορφώσεων, το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία και μπορεί να διεξαχθούν οι μέσες τιμές για ορισμένες ιδιότητες του συστήματος.

## 4.4 Αλγόριθμος Monte Carlo μεμονωμένων αδιατάρακτων αλυσίδων

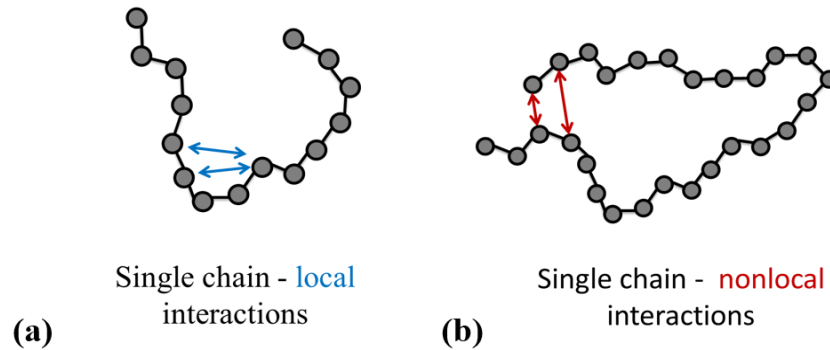
### 4.4.1. Μεμονωμένες αδιατάρακτες αλυσίδες

Μέχρι τώρα, έχει θεωρηθεί το ιδανικό μοντέλο της πολυμερικής αλυσίδας, όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των απομακρυσμένων μονομερών θεωρούνται αμελητέες και λαμβάνονται υπόψη μόνο οι τοπικές αλληλεπιδράσεις. Η έννοια της τοπικής αλληλεπίδρασης, ωστόσο, είναι κάπως συγκεχυμένη. Είναι σημαντικό να εκτιμώνται με σαφήνεια οι περιπτώσεις όπου οι απομακρυσμένες αλληλεπιδράσεις θεωρούνται αμελητέες.

Οι περισσότερες μελέτες εξετάζουν συστήματα που αφορούν πολυμερικά τήγματα ή διαλύματα. Εκτενέστερα, σε ένα διάλυμα πολυμερούς παρατηρείται πλήθος διαπλοκών, αλληλεπιδράσεων και στερεοχημικών παρεμποδίσεων. Για παράδειγμα, όταν δύο μονομερή πλησιάζουν μεταξύ τους, λόγω του ότι δεν μπορούν να καταλαμβάνουν τον ίδιο χώρο, εμφανίζουν μια απωστική τάση (φαινόμενο αποκλειόμενου όγκου) [6]. Παράλληλα, εάν ο διαλύτης του πολυμερούς είναι καλός, τα μονομερικά τμήματα προτιμούν να περιβάλλονται από μόρια διαλύτη, συνεπώς εμφανίζουν έντονα απωστικές αλληλεπιδράσεις, ενώ αν ο διαλύτης είναι κακός, προτιμούν να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους εμφανίζοντας ελκτική τάση. Επομένως, διακρίνεται στην πραγματικότητα πόσο σημαντικές μπορούν να αποβούν τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις στις ιδιότητες του πολυμερούς. Ωστόσο, υπό κάποιες συγκεκριμένες συνθήκες (θερμοκρασία, διαλύτης) οι ελκτικές και οι απωστικές αλληλεπιδράσεις εξισορροπούν και το πολυμερές υπόκειται, κατά το πλείστον, σε τοπικές αλληλεπιδράσεις. Αυτές οι συνθήκες ονομάζονται Θ-συνθήκες.

Από την παραπάνω θεώρηση και εξετάζοντας πολυμερικά διαλύματα σε συνθήκες Θ, είναι εφικτό να προσομοιωθεί μονάχα μια αλυσίδα, εφόσον για τον υπολογισμό του δυναμικού της κάθε αλυσίδας λαμβάνονται υπόψη μόνο οι τοπικές αλληλεπιδράσεις. Η μεθοδολογία που θα αναπτυχθεί παρακάτω

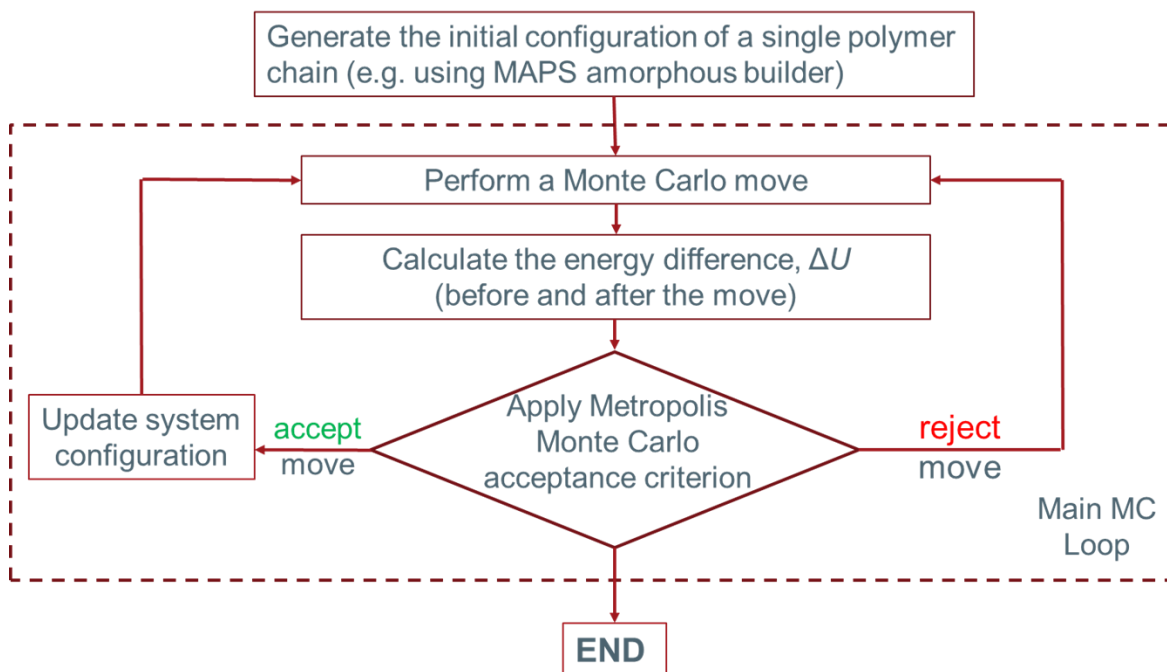
εξετάζει ακριβώς την έκταση για την οποία οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τμημάτων της αλυσίδας μπορούν να χαρακτηριστούν ως τοπικές (σχήμα 4.2.).



Σχήμα 4.2./ (a) Τοπικές αλληλεπιδράσεις, (b) Μη τοπικές αλληλεπιδράσεις

#### 4.4.2. Κινήσεις Monte Carlo

Η μεθοδολογία είναι βασισμένη στον αλγόριθμο Metropolis Monte Carlo, όπου από μια αρχική διαμόρφωση εφαρμόζοντας δοκιμαστικές κινήσεις και εφαρμόζοντας το κριτήριο Metropolis που περιγράφηκε παραπάνω, αυτές οι κινήσεις είτε απορρίπτονται είτε γίνονται αποδεκτές και δημιουργείται μια νέα διαμόρφωση (σχήμα 4.2.). Η αρχική διαμόρφωση δημιουργείται μέσω του λογισμικού MAPS. Το σύστημα έπειτα από πλήθος κινήσεων εξισορροπεί και στην ισορροπία λαμβάνεται ένα σύνολο διαμορφώσεων στο οποίο γίνεται στατιστική ανάλυση. Είναι σημαντικό, επομένως, να εξεταστούν οι δοκιμαστικές κινήσεις αυτές μιας και αποτελούν την βάση του αλγορίθμου.



Σχήμα 4.3./Διάγραμμα ροής αλγορίθμου Metropolis Monte Carlo

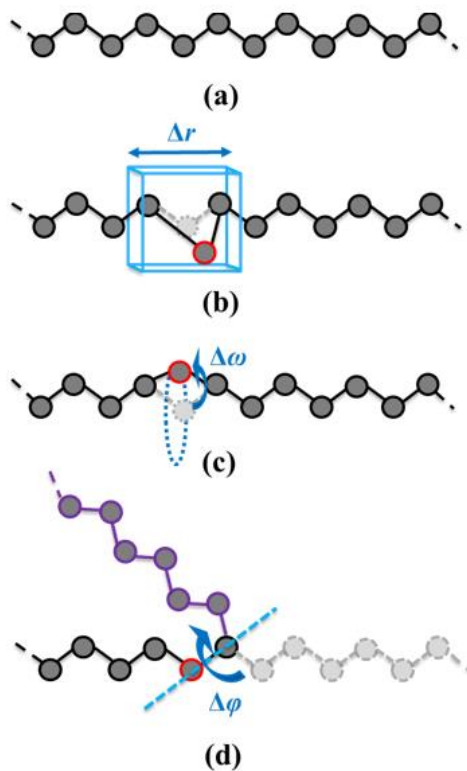
Οι βασικές δοκιμαστικές κινήσεις που εφαρμόζονται σε κάθε αλυσίδα είναι τρεις. Αυτές είναι η μετατόπιση ενός ατόμου, η περιστροφή ενός ατόμου και η τελευταία είναι η περιστροφή γύρω από έναν δεσμό. Επίσης, τα πεδία δυνάμεων που εφαρμόζονται είναι πλήρως ευέλικτα που σημαίνει ότι δεν επιβάλλονται περιορισμοί στην έκταση του δεσμού, στην κάμψη του δεσμού και στη στρέψη γύρω από τους δεσμούς. Ο αλγόριθμος, ωστόσο, έχει σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να εφαρμόζεται και σε πλήρως ευέλικτα μοντέλα, αλλά και σε μοντέλα όπου τα μήκη των δεσμών του σκελετού της αλυσίδας, διατηρούνται σταθερά.

Η πρώτη κίνηση αφορά πλήρως ευέλικτα μοντέλα και είναι η κίνηση μετατόπισης ενός ατόμου (σχήμα 4.4.(b)). Συγκεκριμένα, ένα άτομο επιλέγεται τυχαία και μετατοπίζεται σε μια καινούρια θέση μέσα σε ένα κουτί ακμής  $\Delta r$ . Το κουτί έχει ως κέντρο την αρχική θέση του ατόμου και το  $\Delta r$  επιλέγεται τυχαία. Πολύ μεγάλα  $\Delta r$  οδηγούν σε μεγάλες μετατοπίσεις, οι οποίες είναι πιο δύσκολο να γίνουν αποδεκτές. Για τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν, επιλέχθηκε  $\Delta r = 0.5 \text{ \AA}$ .

Η δεύτερη κίνηση, αφορά πλήρως ευέλικτα μοντέλα αλλά και μοντέλα με σταθερό μήκος δεσμού και είναι η κίνηση περιστροφής ενός ατόμου (σχήμα 4.4.(c)). Ένα τυχαία επιλεγμένο άτομο της σκελετικής αλυσίδας, στο οποίο δεν πρόσκεινται κλάδοι, στρέφεται γύρω από τον άξονα που σχηματίζεται από το αμέσως προηγούμενο και το αμέσως επόμενο άτομο της σκελετικής αλυσίδας. Η γωνία στρέψης  $\Delta\omega$

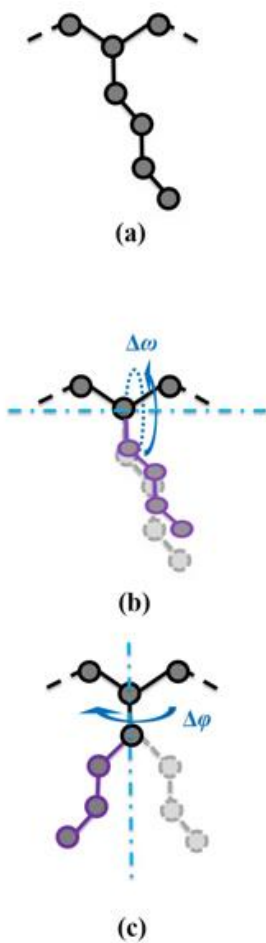
επιλέγεται αυθαίρετα μέσα στα όρια  $-10^\circ \leq \Delta\omega \leq 10^\circ$ . Κατά τη διάρκεια αυτής της κίνησης, οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων παραμένουν σταθεροί, συνεπώς δεν υπάρχει κάποια μεταβολή στην ενέργεια έκτασης του δεσμού.

Η τρίτη κίνηση είναι η κίνηση περιστροφής γύρω από έναν δεσμό (σχήμα 4.4.(d)). Σε αυτήν την κίνηση, ένας σκελετικός δεσμός επιλέγεται τυχαία και το τμήμα της αλυσίδας που είναι είτε πριν είτε μετά τον δεσμό στρέφεται γύρω από τον άξονα του δεσμού κατά γωνία  $\Delta\phi$ . Η γωνία  $\Delta\phi$  εκτείνεται στο διάστημα  $-180^\circ \leq \Delta\phi \leq 180^\circ$  και επιλέγεται αυθαίρετα. Επιπρόσθετα, οι γωνίες και τα μήκη δεσμών διατηρούνται σταθερά, συνεπώς δεν υπάρχει μεταβολή στις ενέργειες έκτασης δεσμού και περιστροφής ατόμου. Η κίνηση αυτή, όπως γίνεται αντιληπτό, μεταβάλλει σημαντικά την διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας, συνεπώς είναι η σημαντικότερη εκ των τριών.



Σχήμα 4.4./ (a) Αρχική διαμόρφωση αλυσίδας, (b) Κίνηση μετατόπισης ατόμου, (c) Κίνηση περιστροφής ατόμου, (d) κίνηση περιστροφής ατόμου γύρω από δεσμό

Οι κινήσεις που περιγράφηκαν παραπάνω, είναι οι τρεις βασικές κινήσεις που εφαρμόζονται και στα γραμμικά και στα διακλαδωμένα πολυμερή. Για τα διακλαδωμένα πολυμερή, συγκεκριμένα, έχουν προστεθεί δύο επιπλέον κινήσεις. Η πρώτη είναι η κίνηση περιστροφής κλάδου (σχήμα 4.5.(b)). Σε αυτήν την κίνηση ένας κλάδος επιλέγεται τυχαία και περιστρέφεται κατά  $\Delta\omega$  γύρω από τον άξονα που σχηματίζεται από το πρώτο άτομο του κλάδου και το άτομο του σκελετού με το οποίο συνδέεται. Η γωνία  $\Delta\omega$  επιλέγεται από μια ομοιόμορφη κατανομή στο διάστημα  $-10^\circ \leq \Delta\omega \leq 10^\circ$ . Σε περίπτωση που η κίνηση αλλάξει την χειρομορφία του σκελετικού ατόμου, τότε δεν γίνεται αποδεκτή. Η δεύτερη και τελευταία κίνηση είναι η κίνηση στρέψης ενός κλάδου (σχήμα 4.5.(c)). Ένας κλάδος επιλέγεται τυχαία και ένα τμήμα του κλάδου αυτού στρέφεται γύρω από έναν τυχαία επιλεγμένο δεσμό κατά μήκος του κλάδου. Αυτές οι δύο κινήσεις μπορούν αποτελεσματικά να χαλαρώσουν τις διαμορφώσεις των κλάδων για κάθε διακλαδωμένο πολυμερές. [9]



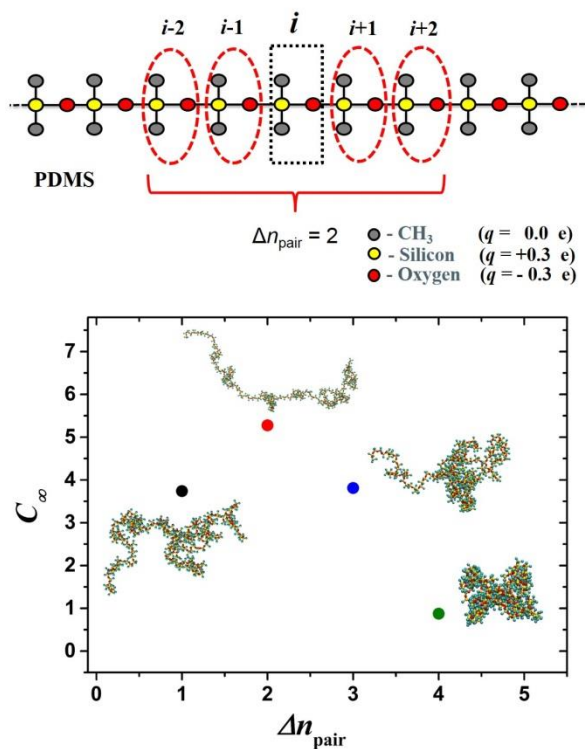
Σχήμα 4.5./ (a) Αρχική διαμόρφωση κλάδου,

(b) Κίνηση περιστροφής κλάδου (c) κίνηση στρέψης κλάδου

### 4.4.3.Μεθοδολογία

Στο αλγόριθμο Monte Carlo μεμονωμένης αλυσίδας αναπτύσσεται μια γενική μεθοδολογία για την πρόβλεψη των διαστάσεων οποιασδήποτε πολυμερικής αλυσίδας. Για να επιτευχθεί η προσομοίωση μονάχα μιας αλυσίδας και να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα για ολόκληρο το πολυμερικό σύστημα, ήταν απαραίτητο να μελετηθεί ο τρόπος μεταβολής της εμβέλειας των τοπικών δεσμικών αλληλεπιδράσεων, οι οποίες είναι αυτές που προσομοιάζουν το περιβάλλον της αλυσίδας, αν αυτό βρισκόταν σε πολυμερικό τήγμα σε συνθήκες  $\Theta$ .

Για να ποσοτικοποιηθεί η έκταση των τοπικών αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιείται μια παράμετρος  $\Delta n_{\text{pair}}$ . Αυτή η παράμετρος αντιστοιχεί στην μέγιστη απόσταση μεταξύ των μονομερών της αλυσίδας για την οποία οι τοπικές αλληλεπιδράσεις λαμβάνονται υπόψη στη προσομοίωση. Για να υπολογιστεί η βέλτιστη τιμή της παραμέτρου  $\Delta n_{\text{pair}}$ , πραγματοποιούνται μοριακές προσομοιώσεις με τη μέθοδο Metropolis Monte Carlo και υπολογίζεται ο χαρακτηριστικός λόγος της κάθε αλυσίδας. Διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $\Delta n_{\text{pair}}$  οδηγούν σε διαφορετικές εκτιμήσεις του χαρακτηριστικού λόγου  $C_n$ . Ως βέλτιστη τιμή της παραμέτρου θεωρείται αυτή όπου η αλυσίδα παρουσιάζει την μεγαλύτερη δυσκαμψία (σχήμα 4.6.) [9].



Σχήμα 4.6./ Διάγραμμα  $C_{\infty}$  ως προς  $\Delta n_{\text{pair}}$



Λαμβάνοντας την μέγιστη τιμή, ορίζεται ένα εύρος αλληλεπιδρώντων μονομερών. Το συγκεκριμένο εύρος έχει διαστάσεις  $[i-\Delta n_{\text{pair}}, i+\Delta n_{\text{pair}}]$ . Γνωρίζοντας το εύρος των αλληλεπιδράσεων του κάθε ατόμου, μπορεί να υπολογιστεί η δυναμική ενέργεια για κάθε διαμόρφωση της αλυσίδας

## 4.5. Περιγραφή του πεδίου δυνάμεων TraPPE-UA

Βασική ιδέα πάνω στις μοριακές προσομοιώσεις είναι ο τρόπος με τον οποίο αλληλεπιδρούν τα άτομα μεταξύ τους. Αυτό εκφράζεται μέσω του επιβαλλόμενου πεδίου δυνάμεων, μιας συνάρτησης δηλαδή δυναμικής ενέργειας, που περιέχει τις δεσμικές και μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από τις μεταβολές του μήκους του χημικού δεσμού και της γωνίας του από την κατάσταση ισορροπίας, όπως επίσης και από την γωνία στρέψης. Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μοντελοποιούνται ως ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και δυνάμεις διασποράς London. Τα κέντρα των φορτίων ταυτίζονται με τα κέντρα των πυρήνων, ενώ για να ληφθούν υπόψη οι επιδράσεις από την κίνηση των ηλεκτρονίων (κβαντικές αλληλεπιδράσεις) απαιτείται περαιτέρω υπολογιστικό κόστος και πολυπλοκότητα υπολογισμών.

Για να οριστεί ένα πεδίο δυνάμεων δεν αρκεί μόνο να οριστεί η συναρτησιακή του μορφή, αλλά και οι παράμετροί του. Δύο πεδία δυνάμεων μπορεί να χρησιμοποιούν μια ταυτόσημη συναρτησιακή μορφή, αλλά να έχουν τελείως διαφορετικές παραμέτρους, συνεπώς να έχουν διαφορετικές συνεισφορές για τις δεσμικές και μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Βασικό χαρακτηριστικό του κάθε πεδίου δυνάμεων είναι να είναι μεταβιβάσιμο (transferability). Αυτό σημαίνει ότι το ίδιο σύνολο παραμέτρων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσομοιωθούν μια σειρά από όμοια μόρια, παραδείγματος χάριν όλα τα ν-αλκάνια. Περαιτέρω, είναι σκόπιμο να σημειωθεί ότι τα πεδία δυνάμεων είναι εμπειρικά. Δεν υπάρχει "σωστή" μορφή για κάποιο πεδίο δυνάμεων. Αυτή που είναι πιο λειτουργική και δίνει αποτελέσματα πιο κοντά στην πραγματικότητα συνήθως χρησιμοποιείται. Με το πέρασμα των χρόνων έχει προκύψει ένα πλήθος από πεδία δυνάμεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα είναι το TRaPPE.

Το πεδίο TRaPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria) αποτελεί μια συλλογή πεδίων δυνάμεων σε συναρτησιακές μορφές, έτσι ώστε να μπορεί να προσομοιώνει μια ευρεία γκάμα πολύπλοκων χημικών συστημάτων. Το πεδίο που χρησιμοποιήθηκε για την συγκεκριμένη μελέτη είναι το TraPPE-UA(united atom). Οι συναρτησιακές μορφές του TRaPPE αφορούν τα μοντέλα που χρησιμοποιεί για να υπολογίσει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων, ανάλογα τον τρόπο που αυτά διευθετούνται στο χώρο αλλά και σε σχέση με τα άλλα άτομα. [\*1]

Οι συναρτησιακές μορφές είναι οι εξής:

#### ΕΚΤΑΣΗ ΚΑΙ ΚΑΜΨΗ ΔΕΣΜΟΥ

Όλες οι αλκυλομάδες θεωρούνται ως ημι-εύκαμπτες, με σταθερό μήκος δεσμού και δυνατότητα κάμψης του δεσμού. Για μονάδες, επομένως, που ενώνονται με δύο δεσμούς και παρουσιάζουν ένα αρμονικό δυναμικό κάμψης, μπορεί να γραφεί ο τύπος:

$$u_{bend}(\theta) = \frac{k_{\theta}}{2}(\theta - \theta_{eq})^2 \quad (4.16)$$

$\theta$ : γωνία δεσμού

$\theta_{eq}$ : γωνία ισορροπίας δεσμού

$k_{\theta}$ : σταθερά

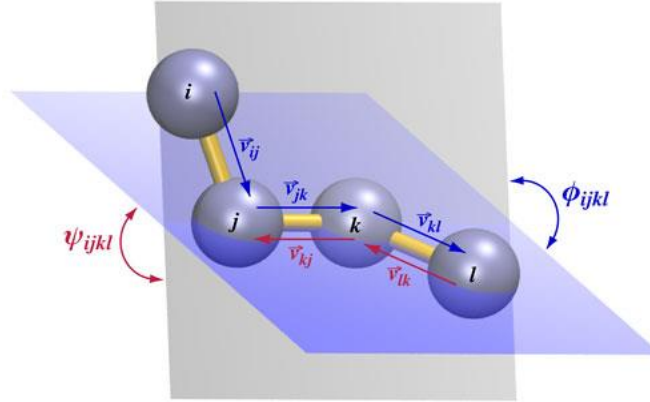
#### ΔΙΕΔΡΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Για να υπολογιστεί το δυναμικό στρέψης, το TRaPPE χρησιμοποιεί μια πληθώρα συναρτήσεων, κυρίως βασισμένες σε συνημιτονικές σχέσεις. Συνήθης μορφή που χρησιμοποιείται είναι:

$$u_{torsion}(\varphi) = c_o + \sum_{i=1}^6 c_i \cos(i\varphi) \quad (4.17)$$

$C_i$ : σταθερά

$\varphi$ : γωνία στρέψης



Σχήμα 4.7./Γωνία στέψης

### ΜΗ ΔΕΣΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Για την αναπαράσταση των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιείται ένα απλό δυναμικό το οποίο απαρτίζεται από κουλομπικούς όρους και όρους του δυναμικού Lennard-Jones 12-6.

$$u_{NB}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (4.18)$$

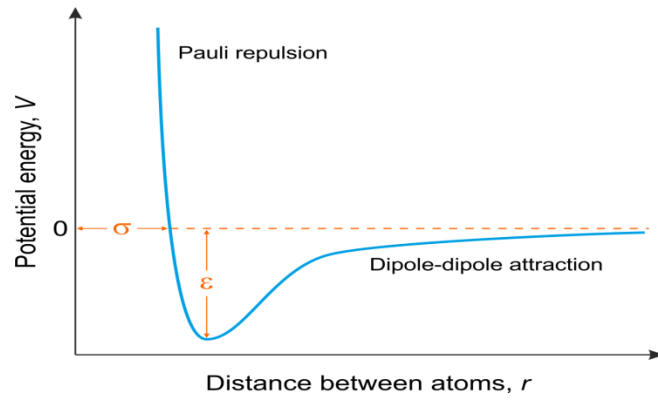
$\epsilon_0$ : βάθος πηγαδιού Lennard-Jones

$\sigma_{ij}$ : η απόσταση στην οποία το διατομικό δυναμικό Lennard-Jones μηδενίζεται

$r_{ij}$ : η διατομική απόσταση

$q_i, q_j$ : το φορτίο του εκάστοτε ατόμου

$\epsilon_0$ : η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού

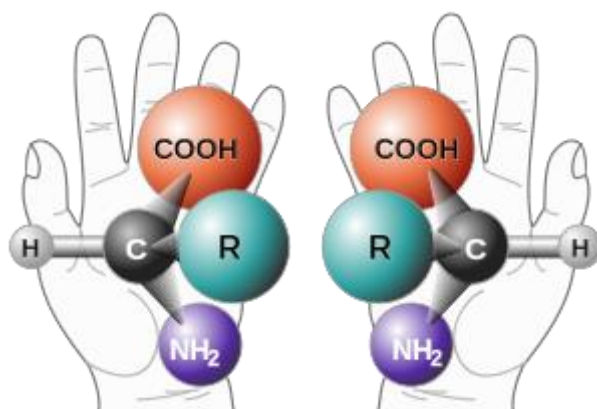


Σχήμα 4.8./ Δυναμικό Lennard-Jones

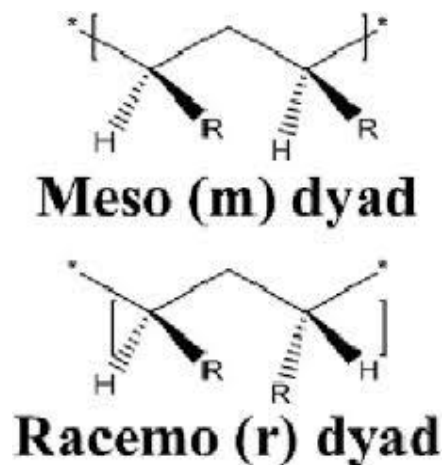
## 5. Υπό μελέτη συστήματα

### 5.1. Τακτικότητα

Η τακτικότητα ορίζεται από τη σχετική στεreoχημεία παρακείμενων χειρόμορφων κέντρων σε ένα μακρομόριο. Η τακτικότητα είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα για τα μακρομόρια τα οποία εμφανίζουν χειρόμορφα κέντρα. Χειρόμορφα κέντρα ονομάζονται δύο κέντρα τα οποία έχουν σχέση ειδώλου προς αντικείμενο [Σχήμα 5.1]. Για παράδειγμα, ο βαθμός στον οποίο ένα πολυμερές χαρακτηρίζεται είτε ως δύσκαμπτο και κρυσταλλικό, είτε ως ευέλικτο και άμορφο, καθορίζεται σημαντικά από την τακτικότητά του. Ένα τακτικό μακρομόριο, σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC, είναι το μακρομόριο του οποίου οι επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες είναι ταυτόσημες. Επιπλέον ένα χρήσιμο μέγεθος για τον χαρακτηρισμό της τακτικότητας, είναι οι δυάδες. Μια δυάδα συγκροτείται από δύο παρακείμενες δομικές μονάδες. Αν μια δυάδα αποτελείται από δύο όμοιες δομικές μονάδες, τότε καλείται meso. Ειδιάλλως, αν οι μονάδες είναι σε αντίθετη κατεύθυνση, καλείται racemo (σχήμα 5.2).



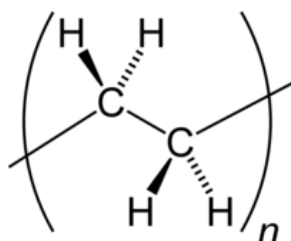
Σχήμα 5.1./Χειρόμορφα κέντρα



*Σχήμα 5.2./Meso & Racemo δνάδα*

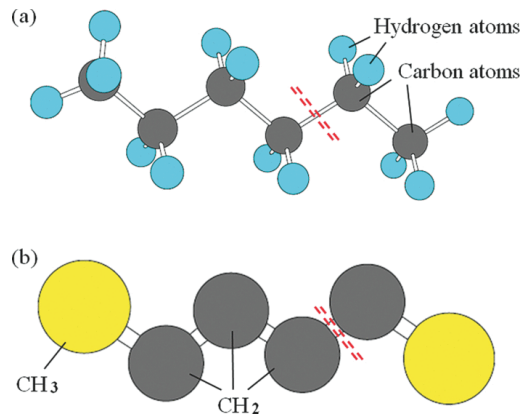
## 5.2. Πολυαιθυλένιο (PE)

Το πρώτο σύστημα που μελετήθηκε ήταν μια γραμμική αλυσίδα πολυαιθυλενίου 500 μονομερών (1000 ατόμων). (σχήμα 5.3.)



*Σχήμα 5.3/ Μονομερές πολυαιθυλενίου*

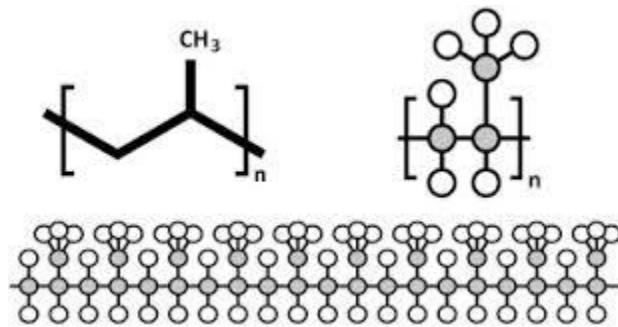
Η αρχική διαμόρφωση δημιουργήθηκε από το λειτουργικό πακέτο MAPS, το οποίο αναπτύχθηκε από την εταιρία Scienomics, και χρησιμοποιείται για την κατασκευή μοριακών μοντέλων. Το πεδίο δυνάμεων που εφαρμόστηκε είναι το TraPPE-UA (Transferable Potential for Phase Equilibria United Atom), το οποίο λειτουργεί για αδροποιημένα συστήματα (united atoms). Στα αδροποιημένα συστήματα, ο άνθρακας με τα υδρογόνα με τα οποία συνδέεται θεωρούνται ενοποιημένο σύστημα και αλληλεπιδρούν ως ενιαίο κέντρο (σχήμα 5.4.). Τα ενοποιημένα άτομα που εμφανίζονται στην γραμμική αλυσίδα του πολυαιθυλενίου είναι το μεθύλιο  $\text{CH}_3$  στις άκρες του και το  $\text{CH}_2$  στο κύριο σκέλος της αλυσίδας.



Σχήμα 5.4./Ενοποιημένο άτομο

### 5.3. Πολυπροπυλένιο (PP)

Μια σειρά από πολυπροπυλένια διαφορετικής τακτικότητας και διαφορετικού μήκους αλυσίδας μελετήθηκαν. Το πολυπροπυλένιο είναι ένα διακλαδωμένο πολυμερές με βραχείς κλάδους. (σχήμα 5.5.)



Σχήμα 5.5./Μονομερές πολυπροπυλενίου

Βάσει της στερεοχημείας των κλάδων, το πολυπροπυλένιο διακρίνεται σε ισοτακτικό, ατακτικό και συνδιοτακτικό. Για να ποσοτικοποιηθεί η τακτικότητα υπολογίζεται το ποσοστό δυάδων κατά Bernoulli, με πιθανότητα εμφάνισης meso δυάδας  $p_m$ . Επομένως, για  $p_m=1$  το πολυπροπυλένιο χαρακτηρίζεται ως ισοτακτικό, για  $p_m=0$  ως συνδιοτακτικό και για  $p_m=0.5$  ως ατακτικό. Τα συστήματα που μελετήθηκαν παρουσίαζαν διαφορετικές τακτικότητες από  $p_m=0$  μέχρι  $p_m=1$  με βήμα 0.1 και κατασκευάστηκαν από το λογισμικό MAPS. Συγκεκριμένα, δημιουργήθηκε μια αρχική διαμόρφωση ισοτακτικού πολυπροπυλενίου

στο MAPS και στρέφοντας τους κλάδους της συγκεκριμένης διαμόρφωσης, προέκυψαν τα εκάστοτε συστήματα με συγκεκριμένη πιθανότητα εμφάνισης των meso δυάδων. Επίσης, μελετήθηκε μια σειρά πολυπροπυλενίων για δύο τακτικότητες, ισοτακτικό και συνδιοτακτικό, με αριθμό μονομερών  $x=10, 26, 50, 100, 200, 300, 400, 500$ . Το πεδίο δυνάμεων που εφαρμόστηκε είναι το TraPPE-UA. Στο πολυπροπυλένιο, εμφανίζεται επιπλέον το ενοποιημένο άτομο CH, ενώ τα ενοποιημένα μεθύλια δεν εμφανίζονται μόνο στις άκρες της αλυσίδας αλλά και στους κλάδους. Αναλυτικότερα, μια αλυσίδα πολυπροπυλενίου 500 μονομερών αποτελείται από 1501 ενοποιημένα άτομα, από τα οποία τα 1500 ανήκουν στα μονομερή, ενώ ένα ενοποιημένο μεθύλιο τοποθετείται, ανεξάρτητα, στην αρχή της αλυσίδας και λειτουργεί ως «αφετηρία».

## 5.4. Αδρομερές συμπολυμερές αιθυλενίου-προπυλενίου (PE-b-PP)

Επιπλέον, μελετήθηκαν συμπολυμερή πολυπροπυλενίου και πολυαιθυλενίου (PE-b-PP) αλυσίδας μήκους 500 μονομερών, διαφορετικής τακτικότητας και διαφορετικής περιεκτικότητας μονομερών πολυπροπυλενίου. Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα του πολυπροπυλενίου εκφράστηκε ως το γραμμομοριακό κλάσμα  $x_{pp}$  των σκελετικών δεσμών των μονομερών του πολυπροπυλενίου:

$$x_{pp} = \frac{n_{pp}}{n_{pp} + n_{pe}} \quad (5.1)$$

όπου  $n_{pp}$  και  $n_{pe}$  οι αριθμοί των σκελετικών δεσμών των μονομερών του πολυπροπυλενίου και του πολυαιθυλενίου αντίστοιχα.

Δημιουργήθηκαν 3 σειρές συμπολυμερικών αλυσίδων, με περιεκτικότητα σε meso δυάδες  $p_m=0,0.5$  και 1, όπου η κάθε σειρά αποτελούνταν από 9 διαφορετικά συστήματα αλυσίδων με  $x_{pp}=0.1, 0.2, 0.3, \dots, 0.8, 0.9$ . Όλες οι δυάδες ακολουθούσαν κατανομή Bernoulli. Όλες οι PE-b-PP αλυσίδες είχαν το ίδιο σκελετικό μήκος με τα προηγούμενα συστήματα PP και PE, δηλαδή 1000 ατόμων στο κύριο σκέλος της αλυσίδας. Οι αρχικές διαμορφώσεις κατασκευάστηκαν από το λογισμικό MAPS. Το πεδίο δυνάμεων που εφαρμόστηκε είναι το ίδιο όπως στα προηγούμενα συστήματα, δηλαδή το TraPPE-UA. Τα ενοποιημένα άτομα που παρουσιάζονται σε αυτές της αλυσίδες είναι τα CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> και CH, ενώ στην αρχή της



αλυσίδας τοποθετείται, όπως στο PP, ένα ενοποιημένο μεθύλιο το οποίο δεν ανήκει στο βασικό σκελετό της αλυσίδας.

## 5.5. Διακλαδωμένα πολυμερή (SCBs)

Τέλος, μελετήθηκαν συμπολυμερή διαφορετικού μήκους βραχέων κλάδων, τα οποία αποτελούνταν από μονομερή αιθενίου και μονομερή υψηλότερων  $\alpha$ -ολεφινών (SCBs), όπως είναι το 1-βουτένιο, 1-εξένιο, 1-οκτένιο και 1-δεκένιο. Για όλα τα συστήματα το μέσο μήκος του σκελετού της αλυσίδας ήταν 1000 ανθρακικά άτομα (500 μονομερή). Λόγω ευκολίας στην περιγραφή, για την πληθώρα των SCBs συστημάτων, χρησιμοποιήθηκε ο συμβολισμός  $PEX_n$ , όπου το X υποδηλώνει το είδος του συν-μονομερούς  $-X=B$ , H, O, D για 1-βουτένιο ( $B=2$ ), 1-εξένιο ( $B=4$ ), 1-οκτένιο ( $B=6$ ) και 1-δεκένιο ( $B=10$ ) αντίστοιχα, όπου το B είναι το μήκος ατόμων κλάδου. Ο ακέραιος αριθμός n υποδεικνύει το μέσο αριθμό συν-μονομερικών SCB σκελετικών ατόμων στην πολυμερική αλυσίδα [14]. Επί παραδείγματι, το σύστημα PEB038, με μήκος κλάδου 2 ανθρακικά άτομα, έχει 38 μονομερή στα 500 μονομερή ολόκληρης της αλυσίδας. Κάθε μονομερές έχει 2 σκελετικά άτομα, από τα οποία στο ένα εκ των δύο πρόσκειται ένας κλάδος. Συνεπώς, το συγκεκριμένο σύστημα έχει 19 κλάδους. Επιπλέον, εισάγεται ένα χρήσιμο μέγεθος  $\phi$  για την μελέτη των SCBs, το οποίο εκφράζει τον λόγο του όγκου του σκελετού της αλυσίδας προς το συνολικό όγκο που καταλαμβάνει η αλυσίδα:

$$\phi = \frac{V_{bb}}{V_{ch}} \quad (5.2)$$

Δεδομένου του κλάσματος των γραμμομορίων x του συν-μονομερούς SCB, το  $\phi$  μπορεί να εκφραστεί και ως:

$$\phi = \frac{1}{1 + xB/2} \quad (5.3)$$

Συνολικά, τα συστήματα που μελετήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω:

system	$\phi$
PEB038	0.963
PEB198	0.835
PEB398	0.715
PEH038	0.929
PEH120	0.806

---

PEH198	0.716
PEH298	0.627
PEH398	0.557
PEO038	0.898
PEO118	0.739
PEO198	0.627
PEO298	0.528
PED038	0.868
PED120	0.676
PED198	0.558

---

Όλες οι αρχικές διαμορφώσεις παρήχθησαν από το λογισμικό MAPS. Σε όλα τα συστήματα το πεδίο δυνάμεων που εφαρμόστηκε είναι το TraPPE-UA. Επιπλέον, τα ενοποιημένα άτομα που αποτελούσαν τα συμπολυμερή SCBs ήταν τα CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> και CH.

## 6. Αποτελέσματα και Συζήτηση αποτελεσμάτων

### 6.1 Αλυσίδες πολυπροπυλενίου διαφορετικής τακτικότητας

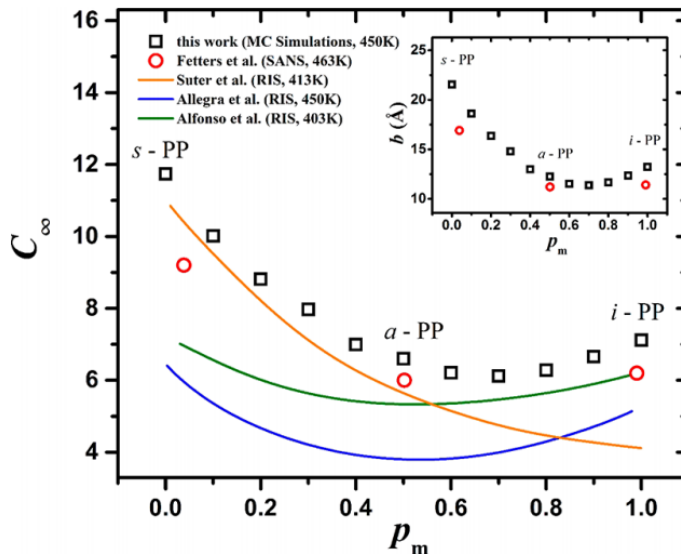
Αρχικά, μελετήθηκαν ένα σύστημα πολυαιθυλενίου και μια σειρά συστημάτων πολυπροπυλενίου μήκους αλυσίδας 500 μονομερών (1501 άτομα), διαφορετικής πιθανότητας εύρεσης των meso δυάδων, για  $p_m=0, 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1$ . Το σύστημα πολυαιθυλενίου εξετάστηκε για λόγους σύγκρισης. Για κάθε σύστημα πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με τον αλγόριθμο Monte Carlo μεμονωμένων αδιατάρακτων αλυσίδων που αναπτύχθηκε από τους TZounis et al. [9]. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν για 1 δισεκατομμύριο βήματα, σε θερμοκρασία 450K. Για το κάθε σύστημα επιλέχθηκε το βέλτιστο  $\Delta n_{\text{pair}}$ .

Το βέλτιστο  $\Delta n_{\text{pair}}$  για ένα σύστημα βρίσκεται στο σημείο όπου μεγιστοποιείται ο χαρακτηριστικός λόγος του Flory [9]. Από την έρευνα που έγινε από τους TZounis et al. [10], για την επίδραση της τακτικότητας στην δυσκαμψία του πολυμερούς προέκυψε το βέλτιστο  $\Delta n_{\text{pair}}$  για κάθε σύστημα. Ειδικότερα:

system	$p_m$	$\Delta n_{\text{pair}}$	system	$p_m$	$\Delta n_{\text{pair}}$	system	$p_m$	$\Delta n_{\text{pair}}$
PE	N/A	2	PP	0.3	2	PP	0.7	3
PP	0.0	2	PP	0.4	2	PP	0.8	3
PP	0.1	2	PP	0.5	2	PP	0.9	3
PP	0.2	2	PP	0.6	2	PP	1	3

Περαιτέρω, από τη μελέτη των TZounis et al. [9], παρατηρήθηκε ότι μειώνοντας το ποσοστό εύρεσης των meso δυάδων  $p_m$ , η δυσκαμψία του πολυμερούς μικραίνει μέχρι ένα συγκεκριμένο σημείο όπου

εμφανίζει ελάχιστο. Το ελάχιστο παρατηρείται στο σημείο  $p_m=0.7$ . Για  $p_m > 0.7$  η δυσκαμψία αυξάνεται μέχρι το σημείο  $p_m=1$  (σχήμα 6.1.).



Σχήμα 6.1./Διάγραμμα χαρακτηριστικού λόγου  $C_\infty$  ως προς  $p_m$  [10]

Αναφορικά με τα ποσοστά επιλογής των κινήσεων Monte Carlo, λόγω της αποτελεσματικότητας της, η κίνηση περιστροφής γύρω από ένα δεσμό κατείχε το μεγαλύτερο ποσοστό, ενώ η κίνηση περιστροφής κλάδου για το πολυπροπυλένιο είχε μηδενική πιθανότητα (για να πραγματοποιηθεί η συγκεκριμένη κίνηση χρειάζονται τουλάχιστον 2 άτομα άνθρακα στον κλάδο).

### Ποσοστά κινήσεων PE

Ποσοστό (%)	Κίνηση
10	κίνηση μετατόπισης ατόμου
10	κίνηση περιστροφής ατόμου
80	Κίνηση περιστροφής γύρω από ένα δεσμό
0	Κίνηση στρέψης κλάδου
0	Κίνηση περιστροφής κλάδου

## Ποσοστά Κινήσεων PP

Ποσοστό (%)	Κίνηση
10	κίνηση μετατόπισης ατόμου
10	κίνηση περιστροφής ατόμου
70	Κίνηση περιστροφής γύρω από ένα δεσμό
10	Κίνηση στρέψης κλάδου
0	Κίνηση περιστροφής κλάδου

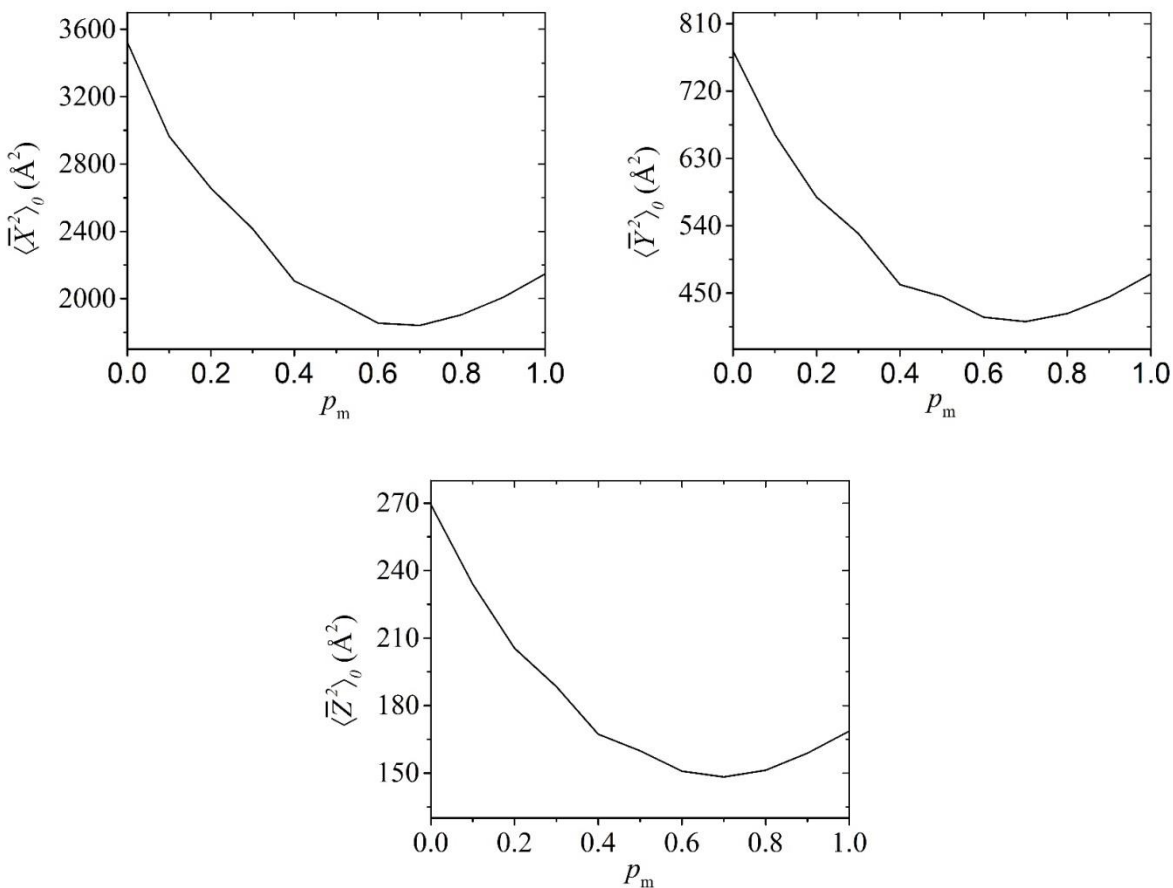
Με τα παραπάνω δεδομένα προσομοιώθηκαν το πολυαιθυλένιο και τα συστήματα πολυπροπυλενίου. Από τις προσομοιώσεις προέκυψε ένα πλήθος διαμορφώσεων της εκάστοτε αλυσίδας. Η αρχική περίοδος των προσομοιώσεων ήταν περίοδος εξισορρόπησης και δεν λήφθηκε υπόψη. Η περίοδος εξισορρόπησης επεκτάθηκε μέχρις ότου η δυναμική ενέργεια του συστήματος δεν παρουσίαζε κάποια συστηματική μεταβολή με το χρόνο προσομοίωσης, αλλά απλώς διακυμανόταν τυχαία γύρω από σταθερές τιμές [6].

Βάσει των εξισορροπημένων τροχιών, προέκυψαν τα μεγέθη για τον χαρακτηρισμό του σχήματος των αλυσίδων. Εκτενέστερα, δημιουργήθηκε κώδικας σε Fortran, ο οποίος διάβαζε τις τροχιές των αλυσίδων, υπολόγιζε τα χαρακτηριστικά μεγέθη  $\langle r^2 \rangle_o$  και  $\langle R_g^2 \rangle_o$ , και κατασκεύαζε τον τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας. Από την διαγωνοποίηση του τανυστή, υπολογίζονταν οι ιδιοτιμές, από τις οποίες προέκυπταν τα μεγέθη μέση γυροσκοπική τετραγωνική ακτίνα  $\langle R_g^2 \rangle_{o_{\text{tensor}}}$ , μέση ασφαιρικότητα  $\langle b \rangle_o$ , μέση ακυλινδρικήτητα  $\langle c \rangle_o$  και μέση ανισοτροπία  $\langle \kappa^2 \rangle_o$ .

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν οι εξής έλεγχοι για την ορθή λειτουργία του κώδικα και για την εξισορρόπηση της αλυσίδας:

- Εάν  $\frac{\langle r^2 \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o} \approx 6$ , τότε η αλυσίδα ακολουθεί το πρότυπο της ιδανικής πολυμερικής αλυσίδας, η οποία έχει  $N$  ανεξάρτητα τμήματα με μήκος Kuhn  $b$  (Gaussian value).
- Εάν  $\langle R_g^2 \rangle_o \approx \langle R_g^2 \rangle_{o_{\text{tensor}}}$ , τότε ο υπολογισμός της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας βάσει ορισμού ταυτίζεται με τον υπολογισμό μέσω ιδιοτιμών του πίνακα  $S$

Για να διερευνηθεί, λοιπόν πως επηρεάζει η τακτικότητα το σχήμα των αλυσίδων πολυπροπυλενίου, κατασκευάστηκε, σε πρώτο επίπεδο, διάγραμμα το οποίο δείχνει την εξάρτηση των ιδιοτιμών  $\langle X^2 \rangle, \langle Y^2 \rangle, \langle Z^2 \rangle$  από την πιθανότητα εύρεσης των μέσο δυάδων  $p_m$  (σχήμα 6.2.).



Σχήμα 6.2./Διαγράμμα ιδιοτιμών τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας

ως προς  $p_m$  για αλυσίδα πολυπροπυλενίου

Λόγω έλλειψης δεδομένων μελέτης των ιδιοτιμών του γυροσκοπικού τένσορα αλυσίδας πολυπροπυλενίου για διαφορετική πιθανότητα  $p_m$ , συγκρίθηκαν μόνο οι ιδιοτιμές για πολυπροπυλένιο τακτικότητας  $p_m=0$ ,  $p_m=0.5$  και  $p_m=1$  με αυτές που προέκυψαν από τη μελέτη των Θεοδώρου και Suter,

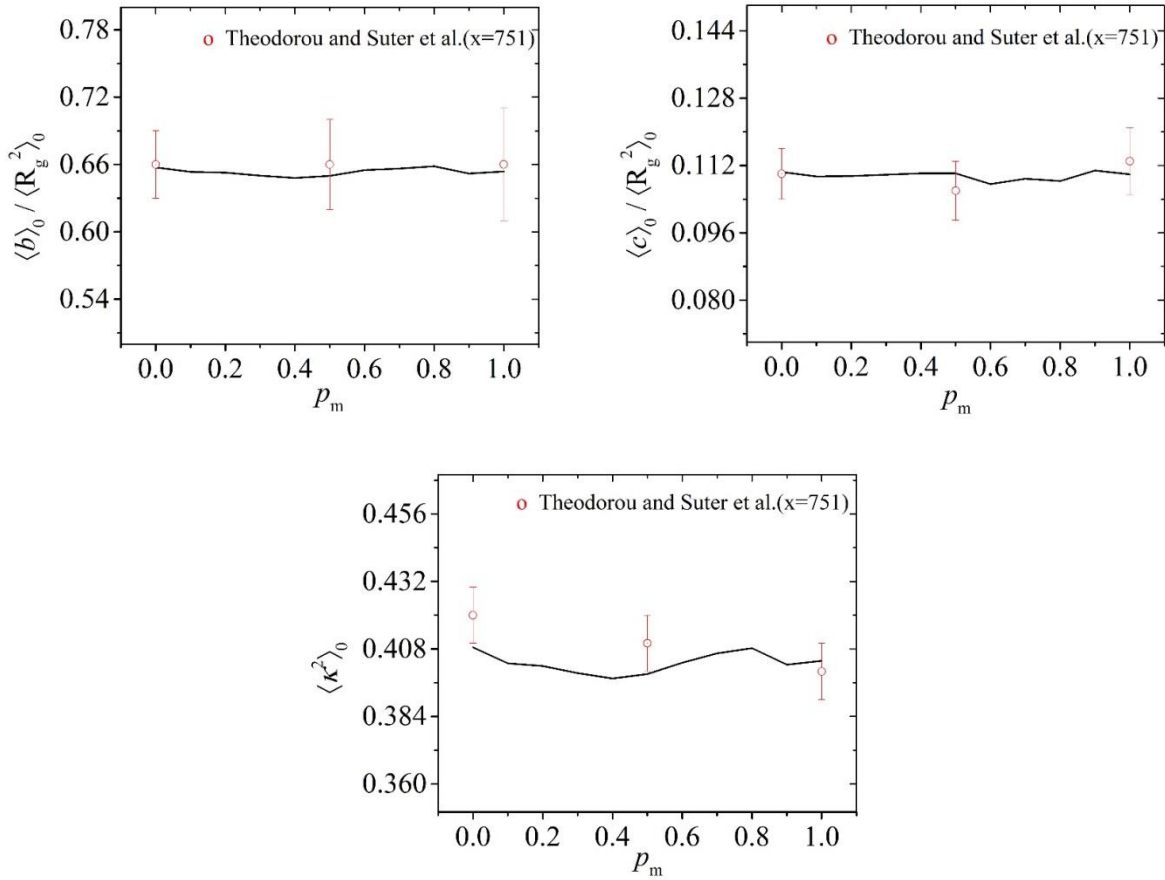
σε πολυμερικό τήγμα πολυπροπυλενίου, για θερμοκρασία 250K [4]. Για να γίνει η σύγκριση, οι ιδιοτιμές ανάχθηκαν με την τιμή του  $\langle R_g^2 \rangle_o$ . Οι τιμές ήταν σε πλήρη συμφωνία.

Αναλύοντας τα διαγράμματα, παρατηρείται ότι η εξάρτηση των ιδιοτιμών ως προς το  $p_m$  δεν είναι μονότονη. Αντιθέτως, παρουσιάζεται ελάχιστο για  $p_m=0.7$ . Παρεμφερή συμπεριφορά, παρατηρείτε και στο σχήμα εξάρτησης του χαρακτηριστικού λόγου  $C_\infty$  από το  $p_m$ , όπως και στην εξάρτηση του μήκους Kuhn από το  $p_m$ , αντίστοιχα. Οι ιδιοτιμές αποτελούν τους κύριους άξονες κατεύθυνσης της πολυμερικής αλυσίδας. Συνεπώς, εκφράζουν την έκταση της αλυσίδας στον τρισδιάστατο χώρο. Ο χαρακτηριστικός λόγος  $C_\infty$  εκφράζει την δυσκαμψία της αλυσίδας και όσο πιο δύσκαμπτη είναι μια αλυσίδα, τόσο πιο εκτεταμένη είναι. Για αυτό το λόγο, οι ιδιοτιμές έχουν αντίστοιχη συμπεριφορά με το  $C_\infty$ . Η δυσκαμψία της αλυσίδας μέχρι το  $p_m=0.7$  μειώνεται, συνεπώς οι διαστάσεις της αλυσίδας μικραίνουν, και μετά από το ελάχιστο σημείο, η δυσκαμψία της αλυσίδας μεγαλώνει, δηλαδή η αλυσίδα εκτείνεται. Η πιο εκτεταμένη αλυσίδα παρατηρήθηκε για συνδυαστικό πολυπροπυλένιο με ιδιοτιμές

$\langle X^2 \rangle_o = 3523.600 (\text{Å})^2$ ,  $\langle Y^2 \rangle_o = 773.530 (\text{Å})^2$ ,  $\langle Z^2 \rangle_o = 269.256 (\text{Å})^2$ . Από την άλλη, στο ελάχιστο σημείο  $p_m=0.7$ ,  $\langle X^2 \rangle_o = 1840.803 (\text{Å})^2$ ,  $\langle Y^2 \rangle_o = 411.927 (\text{Å})^2$ ,  $\langle Z^2 \rangle_o = 148.297 (\text{Å})^2$ , ενώ συγκρίνοντας το με το πολυαιθυλένιο, το πολυαιθυλένιο είχε την μικρότερη έκταση  $\langle X^2 \rangle_o = 1318.915 (\text{Å})^2$ ,  $\langle Y^2 \rangle_o = 286.342 (\text{Å})^2$ ,  $\langle Z^2 \rangle_o = 98.148 (\text{Å})^2$ .

Μια προσέγγιση για τη φυσική ερμηνεία του φαινομένου προήλθε από τη μελέτη των TZounis et al.[10]. Το φαινόμενο βασίζεται σε δύο κύριους μηχανισμούς: τον πληθυσμό των αλληλουχιών trans καταστάσεων και την ανάπτυξη ελικοειδών διαμορφώσεων. Σε πρώτο στάδιο, καθώς αυξάνεται το  $p_m$ , ο πληθυσμός των αλληλουχιών trans καταστάσεων μειώνεται, οδηγώντας σε λιγότερο δύσκαμπτο πολυμερές. Από την άλλη, ταυτόχρονα με την συγκεκριμένη μείωση, εμφανίζονται όλο και περισσότερες μακρύτερες ελικοειδής διαμορφώσεις (tgtgt...), αυξάνοντας την δυσκαμψία. Ο πρώτος μηχανισμός επικρατεί για  $p_m \leq 0.7$ , προκαλώντας μείωση του  $C_\infty$ , ενώ ο δεύτερος επικρατεί για  $p_m > 0.7$ , προκαλώντας αύξηση του  $C_\infty$ .

Σε δεύτερο επίπεδο, κατασκευάστηκε τα διάγραμμα των μεγεθών  $\frac{\langle b \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o}$ ,  $\frac{\langle c \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o}$ ,  $\langle \kappa^2 \rangle_o$  συναρτήσεϊ του  $p_m$  (σχήμα 6.3.).



Σχήμα 6.3./Διάγραμμα μέσων μεγεθών του σχήματος πολυμερικής

αλυσίδας πολυπροπυλενίου ως προς  $p_m$

Με κόκκινο χρώμα στα διαγράμματα, παρουσιάζονται οι εκτιμήσεις των μεγεθών από την ίδια προαναφερθείσα μελέτη των Θεοδώρου και Suter, τα οποία συμπίπτουν ικανοποιητικά. Οι τιμές των

$\frac{\langle b \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o}$ ,  $\frac{\langle c \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o}$ ,  $\langle k^2 \rangle_o$  μεταβάλλονται ελάχιστα, έως και αμελητέα, με την αύξηση του  $p_m$ , οδηγώντας

στο συμπέρασμα ότι είναι ανεξάρτητα από την μεταβολή του  $p_m$ . Επομένως, η μέση τιμή για κάθε μέγεθος από  $p_m=0$  έως  $p_m=1$  με βήμα 0.1, υπολογίστηκε:

$$\frac{\langle b \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o} = 0.654 \pm 0.003, \quad \frac{\langle c \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o} = 0.110 \pm 0.001, \quad \langle k^2 \rangle_o = 0.403 \pm 0.004$$



Η ανηγμένη μέση ασφαιρικότητα είναι μεγαλύτερη από 0.5, -για τιμή ασφαιρικότητας 0, το σχήμα είναι σφαιρικό- δηλαδή δεν υπάρχει συμμετρία στους τρεις κύριους άξονες που σχηματίζονται από τις ιδιοτιμές. Από την άλλη, η τιμή της ανοιγμένης μέσης ακυλινδρικότητας φανερώνει ότι οι αλυσίδες παρουσιάζουν, μερικώς, κυλινδρική συμμετρία ως προς τους κύριους άξονες των ιδιοτιμών  $\langle \overline{Y^2} \rangle$  και  $\langle \overline{Z^2} \rangle$ . Τέλος, οι αλυσίδες δεν είναι ισότροπες ως προς τους τρεις άξονες, απομακρύνοντας την τιμή της μέσης σχετικής ανισοτροπίας από το 0 (η τιμή 0 υποδηλώνει ότι το σχήμα είναι ισότροπο και στους τρεις άξονες). Συγκεκριμένα, η κάθε αλυσίδα τείνει να πάρει το σχήμα ενός τυχαίου περιπάτου με τρεις διαφορετικούς κύριους άξονες. Για ένα τυχαίο περίπατο, η αναλογία των κύριων αξόνων ενός τυχαίου περιπάτου μελετήθηκε από τους Rudnick και Gaspari [15]:

$$\frac{\langle \overline{X^2} \rangle^*}{\langle \overline{Z^2} \rangle} = 11.8, \frac{\langle \overline{Y^2} \rangle^*}{\langle \overline{Z^2} \rangle} = 2.69$$

Για τις αλυσίδες πολυπροπυλενίου διαφορετικής τακτικότητας που μελετήθηκαν, οι παραπάνω λόγοι υπολογίστηκαν:

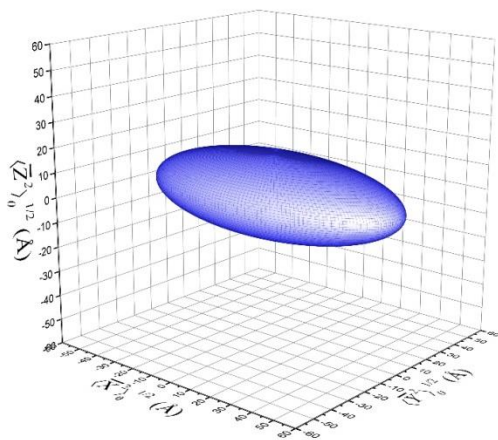
$$\frac{\langle \overline{X^2} \rangle}{\langle \overline{Z^2} \rangle} = 12.64 \pm 0.23, \frac{\langle \overline{Y^2} \rangle}{\langle \overline{Z^2} \rangle} = 2.80 \pm 0.03$$

Οι υπολογισμένοι λόγοι των κύριων αξόνων είναι σε καλή συμφωνία με τους λόγους των κύριων αξόνων του τυχαίου περιπάτου.

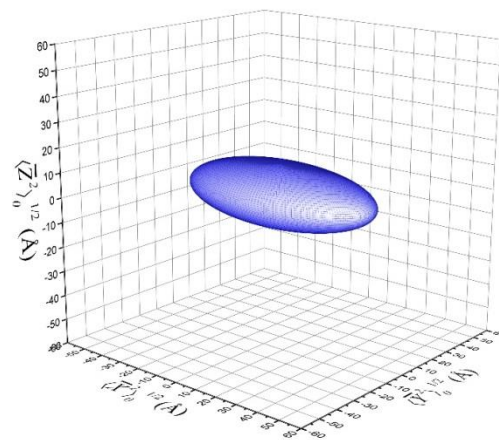
Για να παρουσιαστεί, σαφέστερα, η επίδραση ή μη του  $p_m$  στο σχήμα των αλυσίδων, οι αλυσίδες αναπαραστάθηκαν σε τρισδιάστατο ελλειψοειδές γράφημα (σχήμα 6.4.). Τα γραφήματα αφορούν αλυσίδες πολυπροπυλενίου με  $p_m=0, 0.5, 0.7$  και 1. Η εξίσωση ενός ελλειψοειδούς είναι:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

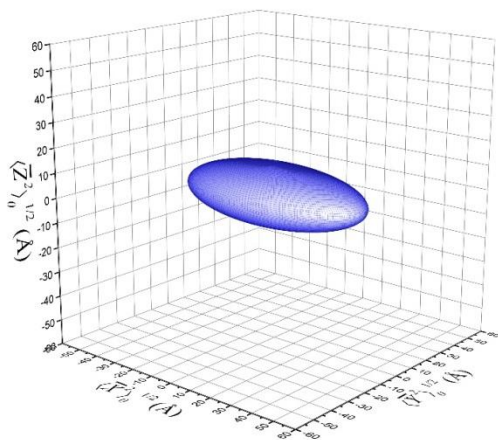
Ως κύριοι άξονες a,b, c του ελλειψοειδούς, χρησιμοποιήθηκαν οι τετραγωνικές ρίζες των ιδιοτιμών  $\langle \overline{X^2} \rangle_o, \langle \overline{Y^2} \rangle_o, \langle \overline{Z^2} \rangle_o$  των πολυμερικών αλυσίδων, αντίστοιχα.



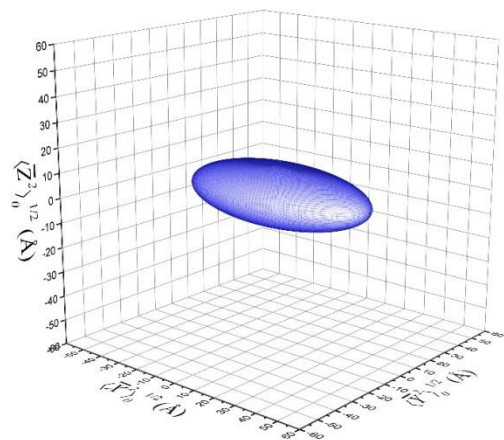
$p_m=0$



$p_m=0.5$



$p_m=0.7$



$p_m=0.7$

Σχήμα 6.4./Ελλειψοειδή πολυμερικής αλυσίδα πολυπροπυλενίου

με κύριους άξονες τις ιδιοτιμές του γυροσκοπικού τένσορα

Από τα τρισδιάστατα διαγράμματα, παρατηρείται ότι παρόλο που αυξομειώνεται το μέγεθος έκτασης της αλυσίδα, το σχήμα παραμένει ίδιο, έχοντας μια «σαπωνοειδή» μορφή. Το μικρότερο ελλειψοειδές παρατηρείται για  $p_m=0.7$ . Τελικά, ενώ το μέγεθος των αλυσίδων μεταβάλλεται, το σχήμα των αλυσίδων είναι ανεξάρτητο από την τακτικότητα για μεγάλου μήκους αλυσίδες.

## 6.2. Αλυσίδες πολυπροπυλενίου διαφορετικού μήκους

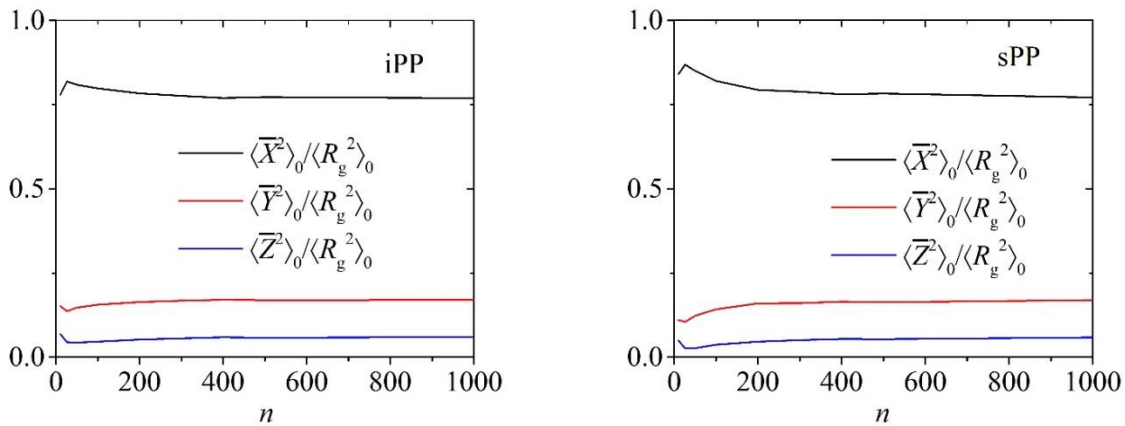
Για να διερευνηθεί πως επηρεάζει το μέγεθος των αλυσίδων την διάταξη τους στο χώρο, μελετήθηκαν αλυσίδες πολυπροπυλενίου διαφορετικού βαθμού πολυμερισμού. Ειδικότερα, μελετήθηκε μια σειρά πολυπροπυλενίων για δύο τακτικότητες, ισοτακτικό και συνδιοτακτικό, με αριθμό μονομερών  $n=10, 26, 50, 100, 200, 300, 400, 500$ . Εξετάστηκε η εξάρτηση των ιδιοτιμών δια τη μέση τετραγωνική γυρσκοπική

ακτίνα  $\frac{\langle \bar{X}^2 \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o}, \frac{\langle \bar{Y}^2 \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o}, \frac{\langle \bar{Z}^2 \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o}$ , από τον αριθμό των μονομερών του πολυμερούς  $n$ , όπως και η

εξάρτηση από το  $n$  των μεγεθών μέση ασφαιρικότητα και μέση ακυλινδρικότητα δια μέση τετραγωνική

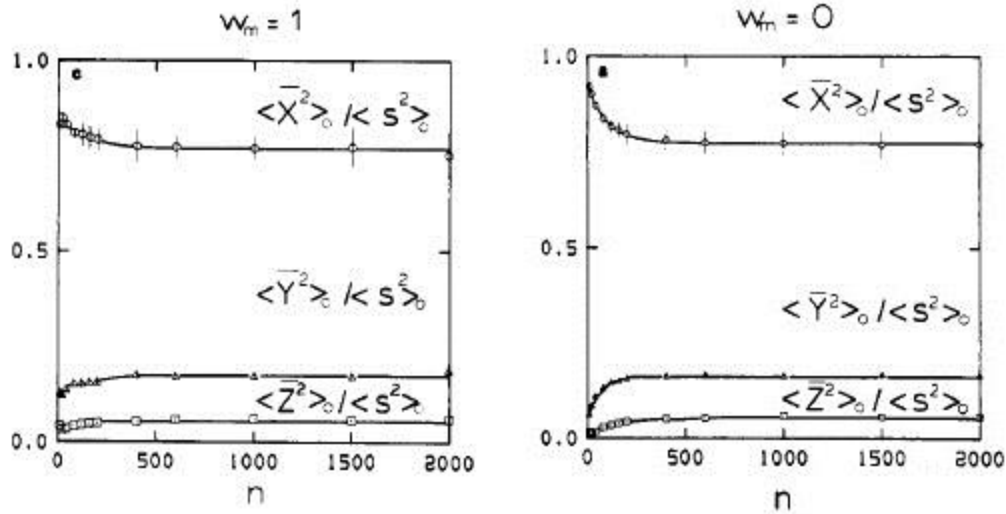
γυρσκοπική ακτίνα, και μέση σχετική ανισοτροπία  $\frac{\langle b \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o}, \frac{\langle c \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o}, \langle k^2 \rangle_o$ . Οι τιμές συγκρίθηκαν με τις

εκτιμώμενες τιμές από τη μελέτη των Θεοδώρου και Suter [3]. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα:



Διάγραμμα 6.5./ Διάγραμμα ιδιοτιμών τανυστή γυρσκοπικής ακτίνας

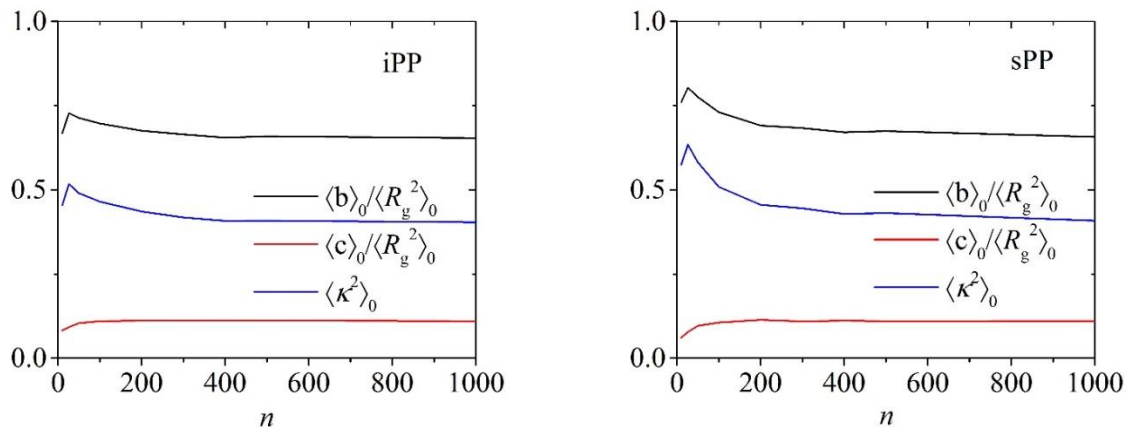
ως μήκος αλυσίδας πολυπροπυλενίου  $n$



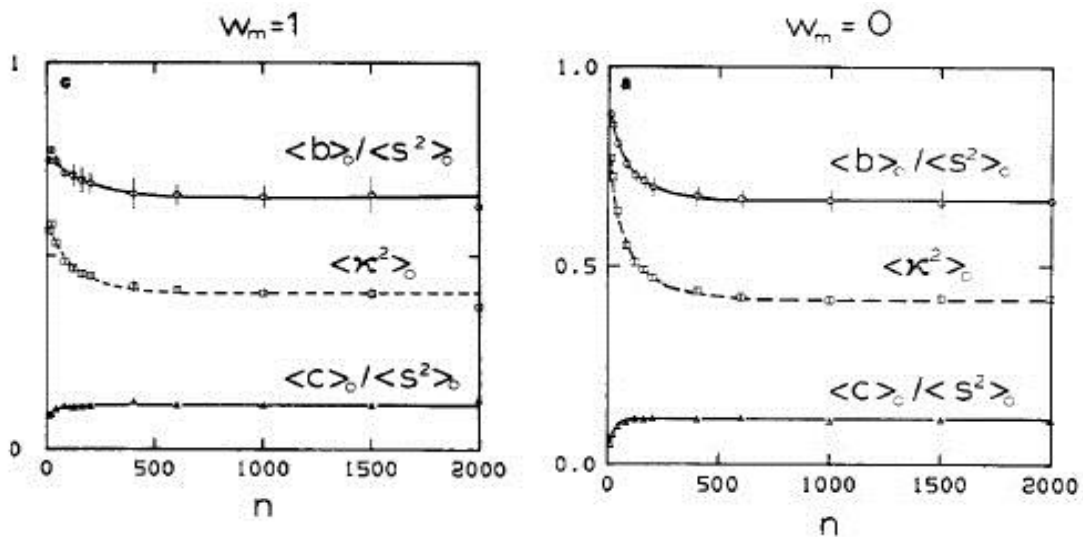
Διάγραμμα 6.6./ Διάγραμμα ιδιοτιμών τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας  
 ως μήκος αλυσίδας πολυπροπυλενίου  $n$  που προέκυψε  
 από την μελέτη των Theodorou και Suter

Μπορεί να παρατηρηθεί ότι σε κάθε περίπτωση, για το ισοτακτικό και το συνδιοτακτικό, η έκταση των αλυσίδων στο κύριο άξονα  $\langle \bar{X}^2 \rangle$  μειώνεται, ενώ στους κύριους άξονες  $\langle \bar{Y}^2 \rangle$  και  $\langle \bar{Z}^2 \rangle$  αυξάνεται με την αύξηση του μήκους αλυσίδας. Για  $n=600$  για το ισοτακτικό, η μεταβολή των κύριων αξόνων φτάνει σε μια οριακή τιμή. Το συνδιοτακτικό, ωστόσο, δεν φαίνεται να έχει σταθεροποιηθεί πλήρως και παρατηρείται μια μικρή πτωτική τάση στο σημείο  $n=1000$ . Οι τιμές για  $n=500$  υπολογίστηκαν για το ισοτακτικό ως:

$$\frac{\langle \bar{X}^2 \rangle_0}{\langle R_g^2 \rangle} = 0.77, \frac{\langle \bar{Y}^2 \rangle_0}{\langle R_g^2 \rangle} = 0.17, \frac{\langle \bar{Z}^2 \rangle_0}{\langle R_g^2 \rangle} = 0.06$$



Διάγραμμα 6.7./ Διάγραμμα μέσων μέτρων σχήματος αλυσίδας  
 ως προς το μήκος αλυσίδας πολυπροπυλενίου  $n$



Διάγραμμα 6.8./ Διαγράμμα μέσων μεγεθών σχήματος αλυσίδας  
 ως προς το μήκος αλυσίδας πολυπροπυλενίου  $n$   
 που προέκυψε από την μελέτη των Theodorou και Suter

Όσον αφορά τα μεγέθη χαρακτηρισμού του σχήματος της αλυσίδας, η μέση ακυλινδρικήτητα των βραχειών αλυσίδων είναι πολύ κοντά στο 0, υποδεικνύοντας ότι έχουν ικανοποιητική κυλινδρική συμμετρία. Αυξανόμενου του μήκους της αλυσίδας, η κυλινδρική αυτή συμμετρία διαταράσσεται, ενώ οι αλυσίδες φαίνεται να αποκτούν μεγαλύτερη σφαιρικήτητα, καθώς η μέση ασφαιρικήτητα μειώνεται. Η καμπύλη της μέσης σχετικής ανισοτροπίας, έχει και αυτή μια πτωτική τάση, αρχικά. Οι μεταβολές για το

συνδιοτακτικό πολυμερές είναι πιο απότομες. Η καμπύλη για το ισοτακτικό συγκλίνει σε μια οριακή τιμή για μεγάλο  $n$ . Η καμπύλη για το συνδιοτακτικό δεν συγκλίνει απόλυτα, λόγω μη επαρκούς μήκους αλυσίδας, ενώ παρουσιάζεται μια μικρή πτώση για μεγάλο  $n$ . Η οριακή τιμή του κάθε μεγέθους για το ισοτακτικό πολυμερές είναι:

$$\frac{\langle b \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o} = 0.654, \quad \frac{\langle c \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o} = 0.111, \quad \langle k^2 \rangle_o = 0.406$$

### 6.3. Συστήματα αδρομερών συμπολυμερών πολυαιθυλενίου- πολυπροπυλενίου (PE-b-PP)

Όπως αναφέρθηκε, μελετήθηκαν αλυσίδες αδρομερούς συμπολυμερούς PE-b-PP τακτικότητας  $p_m=0, 0.5, 1$  για μια σειρά από διαφορετικά κλάσματα mol των σκελετικών τμημάτων του πολυπροπυλενίου  $x_{pp}=0.1, 0.2, \dots, 0.9$ . Οι προσομοιώσεις διεξάχθηκαν για 1 εκατομύριο βήματα, σε θερμοκρασία 450K. Σε κάθε σύστημα, για κάθε τμήμα PE και κάθε τμήμα PP διαφορετικής τακτικότητας, χρησιμοποιήθηκε το βέλτιστο  $\Delta n_{\text{pair}}$ , το οποίο προέκυψε από τους προηγούμενους υπολογισμούς. Από την μελέτη που έγινε από τους TZounis et al. [9] στα ίδια συστήματα για την εξάρτηση της δυσκαμψίας των συμπολυμερών από το  $x_{pp}$ , προέκυψε μια γραμμική σχέση για το  $C_\infty(x_{pp})$ :

$$C_\infty^{PE-b-PP} = (1 - x_{pp})C_\infty^{PE} + x_{pp}C_\infty^{PP} \quad (6.1)$$

Η βασική σχέση του χαρακτηριστικού λόγου  $C_\infty$  ενός συμπολυμερούς είναι:

$$C_n^{PE-b-PP} = (1 - x_{pp})C_{n_{PE}}^{PE} + x_{pp}C_{n_{PP}}^{PP} + 2 \frac{\langle R_{PE} \cdot R_{PP} \rangle}{nl^2} \quad (6.2)$$

,όπου  $R_{PE}$ : απ' άκρο εις άκρο απόσταση του PE

$R_{PP}$ : απ' άκρο εις άκρο απόσταση του PP

$C_{nPP}$ : χαρακτηριστικός λόγος Flory για τμήμα PP που αποτελείται από  $n_{PP}$  σκελετικούς δεσμούς

$C_{nPE}$ : χαρακτηριστικός λόγος Flory για τμήμα PE που αποτελείται από  $n_{PE}$  σκελετικούς δεσμούς

Είναι σημαντικό ότι για  $x_{PP}=0$ ,  $C_{nPE}^{PE} = C_{\infty}^{PE}$ , και για  $x_{PP}=1$ ,  $C_{nPP}^{PP} = C_{\infty}^{PP}$ . Ωστόσο, αυτή η ισότητα δεν ισχύει για τα ενδιάμεσα  $x_{PP}$ , εφόσον τα τμήματα των αλυσίδων δεν είναι αρκετά μακριά ώστε το  $C_n$  να έχει πιάσει τη μέγιστη τιμή του. Παρ'όλα αυτά, για πολύ μακριές αλυσίδες, η ισότητα είναι έγκυρη για όλες τις τιμές του  $x_{PP}$ . Επιπλέον, αν θεωρηθεί ότι τα  $R_{PE}$  και  $R_{PP}$  είναι ασυσχέτιστα, τότε  $\langle R_{PE} R_{PP} \rangle = 0$ . Ομοίως, και αυτή η ισότητα ισχύει για μακριές αλυσίδες, ειδικά παρατηρείται μια μικρή αύξηση του  $\langle R_{PE} R_{PP} \rangle > 0$ . Τελικά, η (1.33) καταλήγει στην (1.32).

Περαιτέρω, για να διερευνηθεί η εξάρτηση του σχήματος των συμπολυμερών από το  $x_{PP}$ , κατασκευάστηκε ο τανυστής γυροσκοπικής ακτίνας  $S$ , για όλα τα συστήματα PE-b-PP. Υπολογίστηκαν

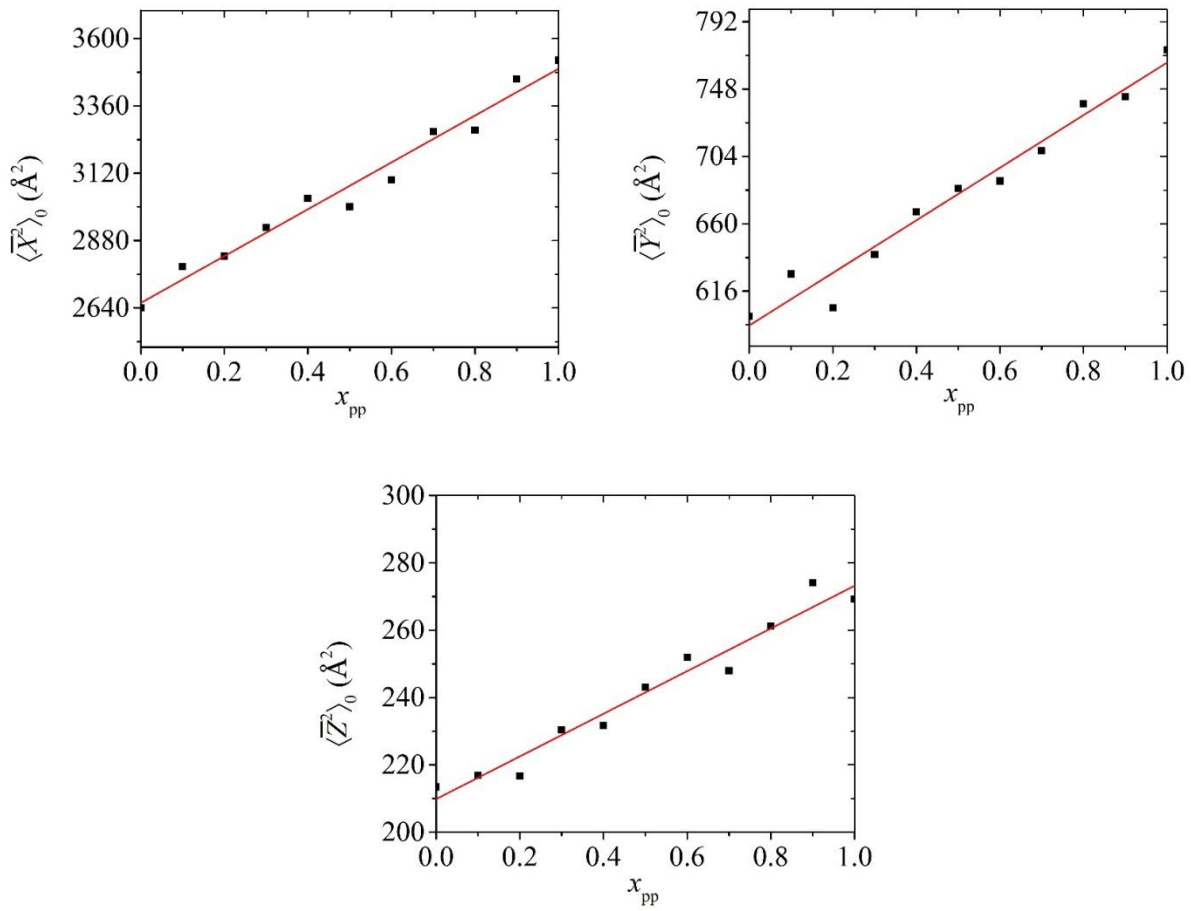
οι ιδιοτιμές του πίνακα  $\langle X^2 \rangle_o, \langle Y^2 \rangle_o, \langle Z^2 \rangle_o$  και η μέση ασφαιρικότητα δια τη μέση τετραγωνική

γυροσκοπική ακτίνα  $\frac{\langle b \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o}$ , η μέση ακυλινδρικότητα δια τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα

$\frac{\langle c \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o}$  και η μέση σχετική ανισοτροπία  $\langle \kappa^2 \rangle_o$ . Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα των

παραπάνω μεγεθών συναρτήσει του  $x_{PP}$ , για τις τρεις διαφορετικές τακτικότητες.

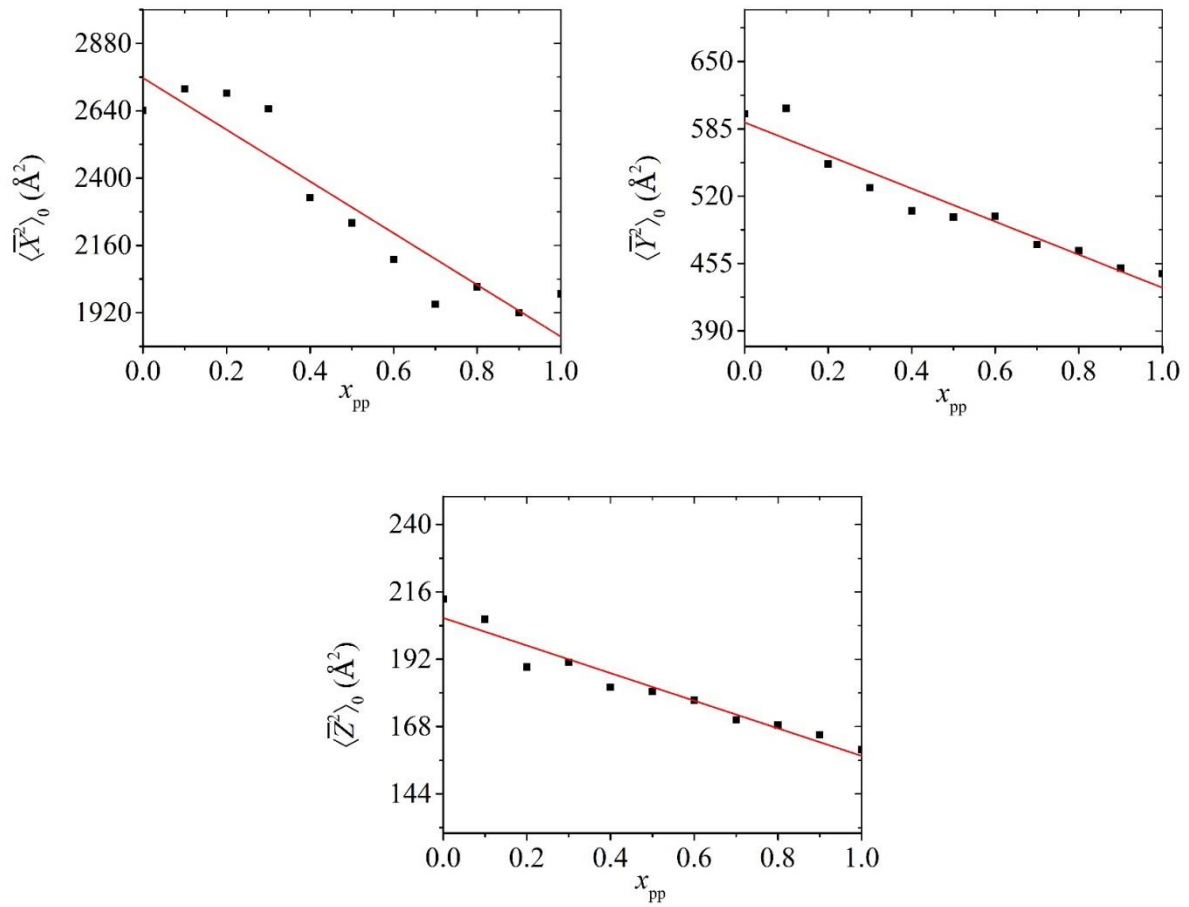
## Συνδιοτακτικό



Σχήμα 6.9./ Διάγραμμα ιδιοτιμών τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας PE-b-PP ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα σκελετικών δεσμών συνδιοτακτικού πολυπροπυλενίου  $x_{pp}$

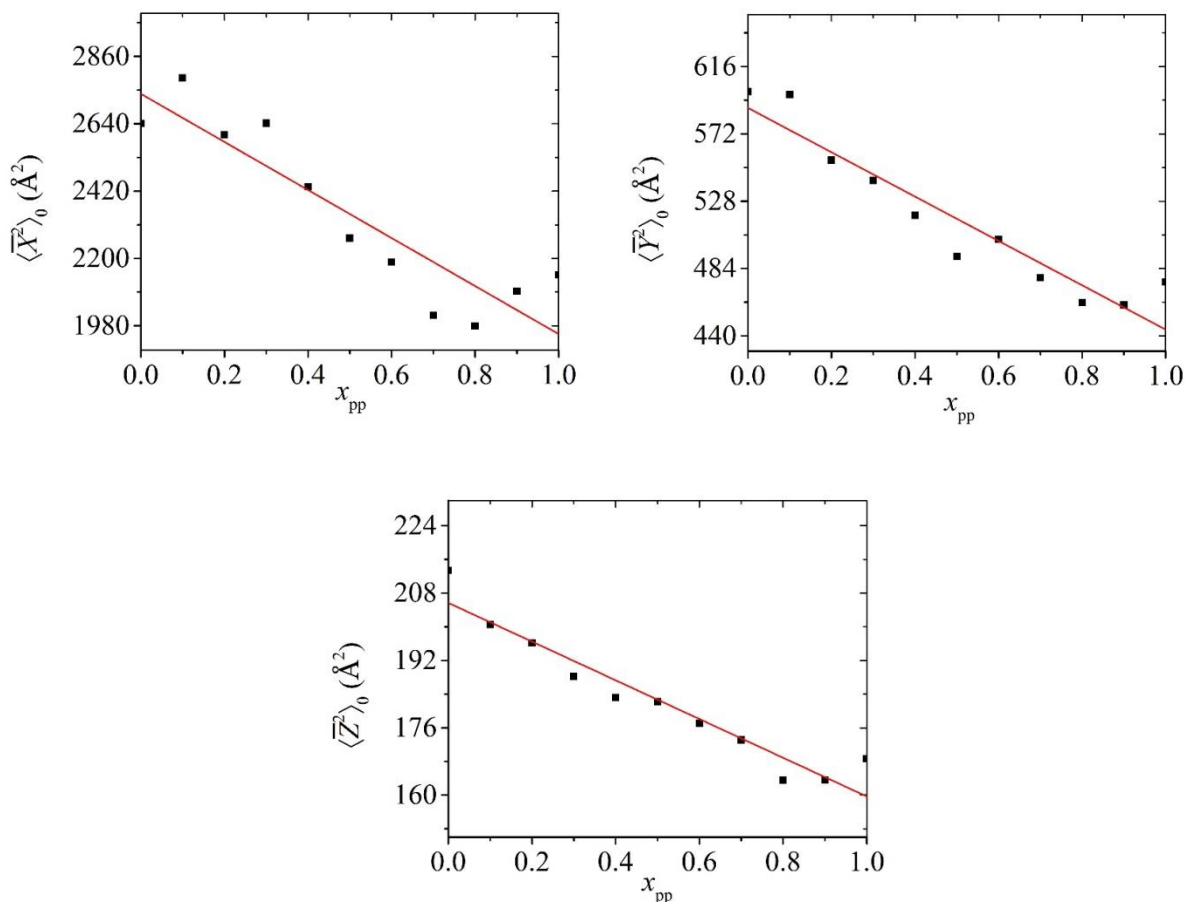


## Ατακτικό



Σχήμα 6.10./ Διάγραμμα ιδιοτιμών ταυστή γυροσκοπικής ακτίνας PE-b-PP ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα σκελετικών δεσμών ατακτικού πολυπροπυλενίου  $x_{pp}$

## Ισοτακτικό

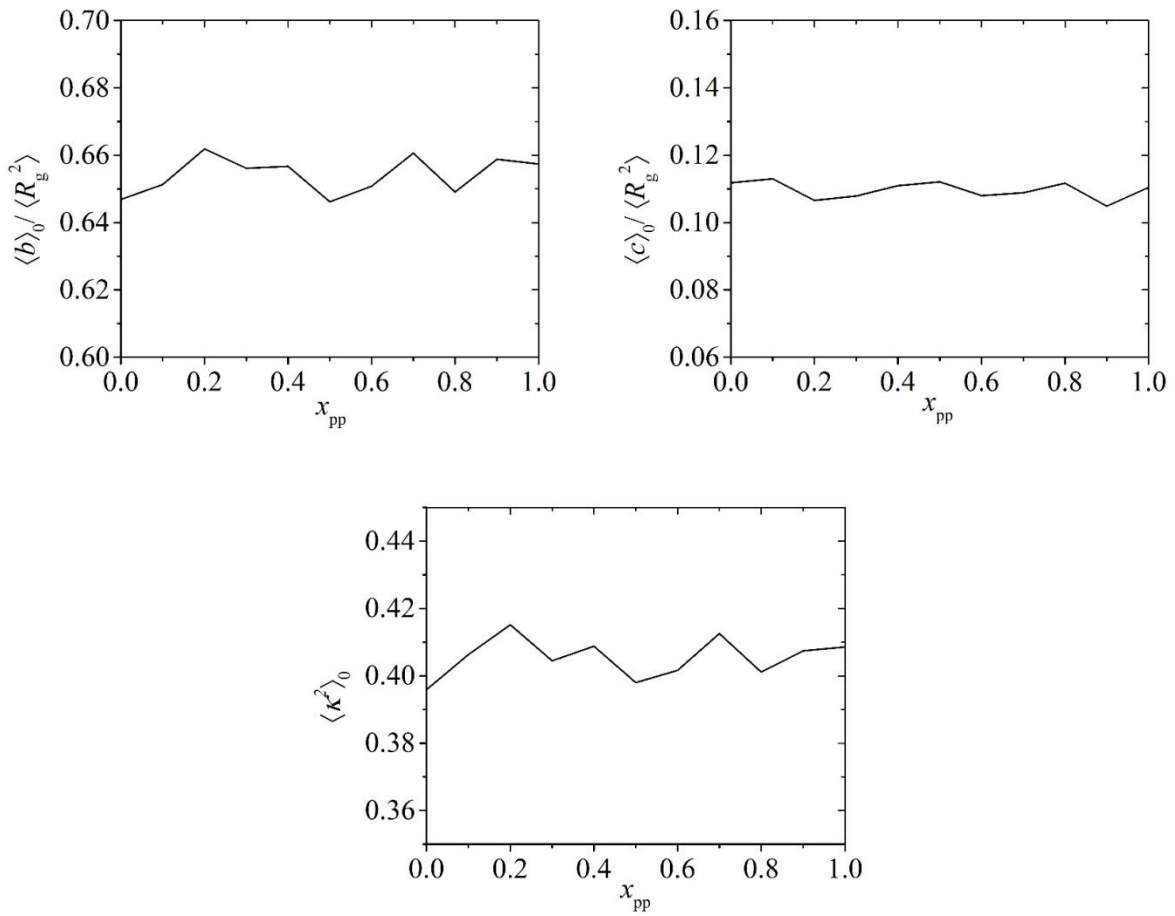


Σχήμα 6.11./ Διάγραμμα ιδιοτιμών ταυστή γυροσκοπικής ακτίνας PE-b-PP ως προς το

γραμμομοριακό κλάσμα σκελετικών δεσμών ισοτακτικού πολυπροπυλενίου  $x_{pp}$

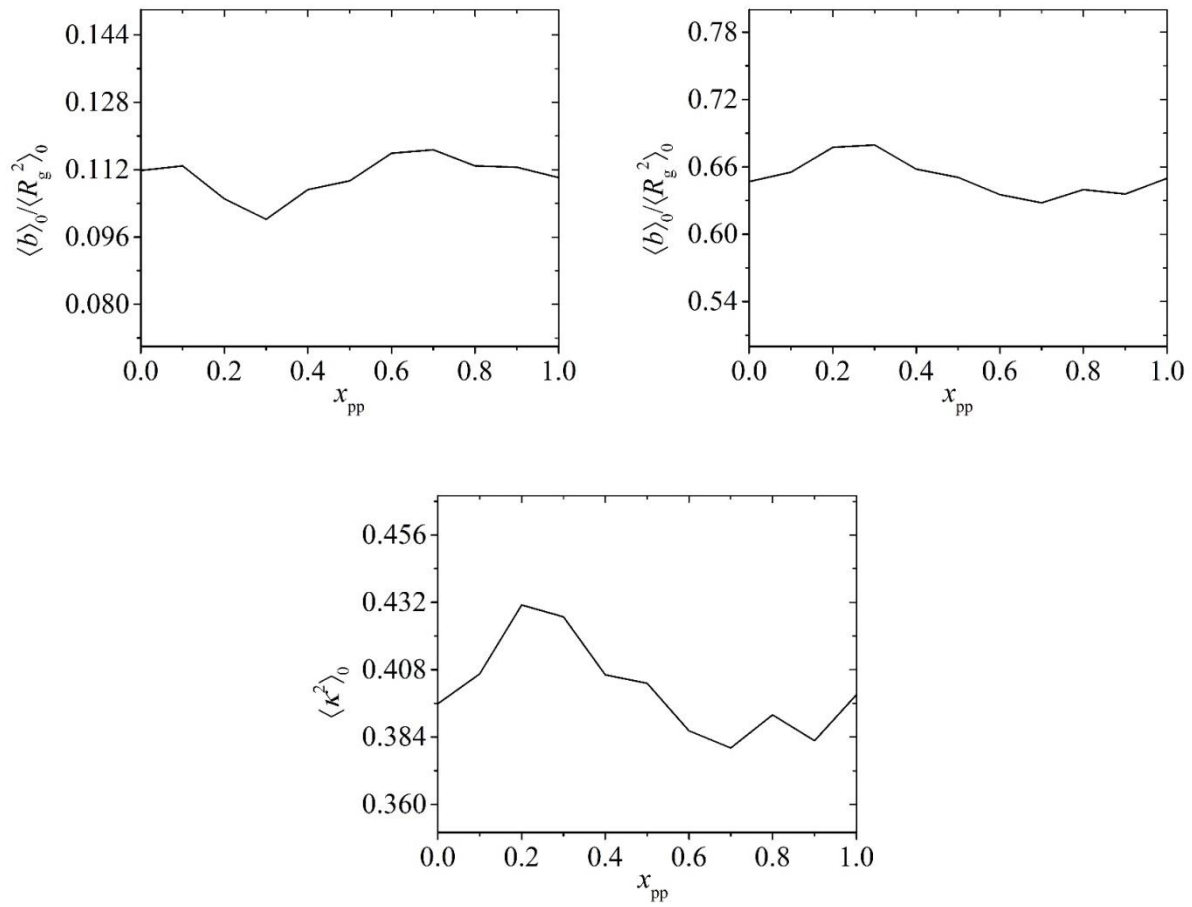
Αρχικά, παρατηρείται μια μονότονη αύξηση ή μείωση της έκτασης της αλυσίδας, ανάλογα εάν η έκταση της εκάστοτε αλυσίδας πολυπροπυλενίου συγκεκριμένης τακτικότητας είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη από την έκταση της αλυσίδας πολυαιθυλενίου. Αναλυτικότερα, για συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο ( $p_m=0$ ), οι ιδιοτιμές παρουσιάζουν μια γραμμική αύξηση από  $x_{pp}=0$  (αμιγώς PP) σε  $x_{pp}=1$  (αμιγώς PE). Η ίδια μονότονη εξάρτηση παρατηρείται και για το  $C_\infty$  του συνδιοτακτικού πολυπροπυλενίου, λόγω του ότι η έκταση και η δυσκαμψία είναι άμεσα αλληλοεξαρτώμενα μεγέθη. Αντίθετα, το ατακτικό ( $p_m=0.5$ ) και ισοτακτικό ( $p_m=1$ ) πολυπροπυλένιο, παρουσιάζουν μια γραμμική μείωση αυξανόμενου του  $x_{pp}$ . Άρα, το μέγεθος της αλυσίδας συναρτήσε του  $x_{pp}$ , είτε μειώνεται είτε αυξάνεται γραμμικά, εξαρτώμενο από την τακτικότητα του πολυπροπυλενίου.

## Συνδιατακτικό



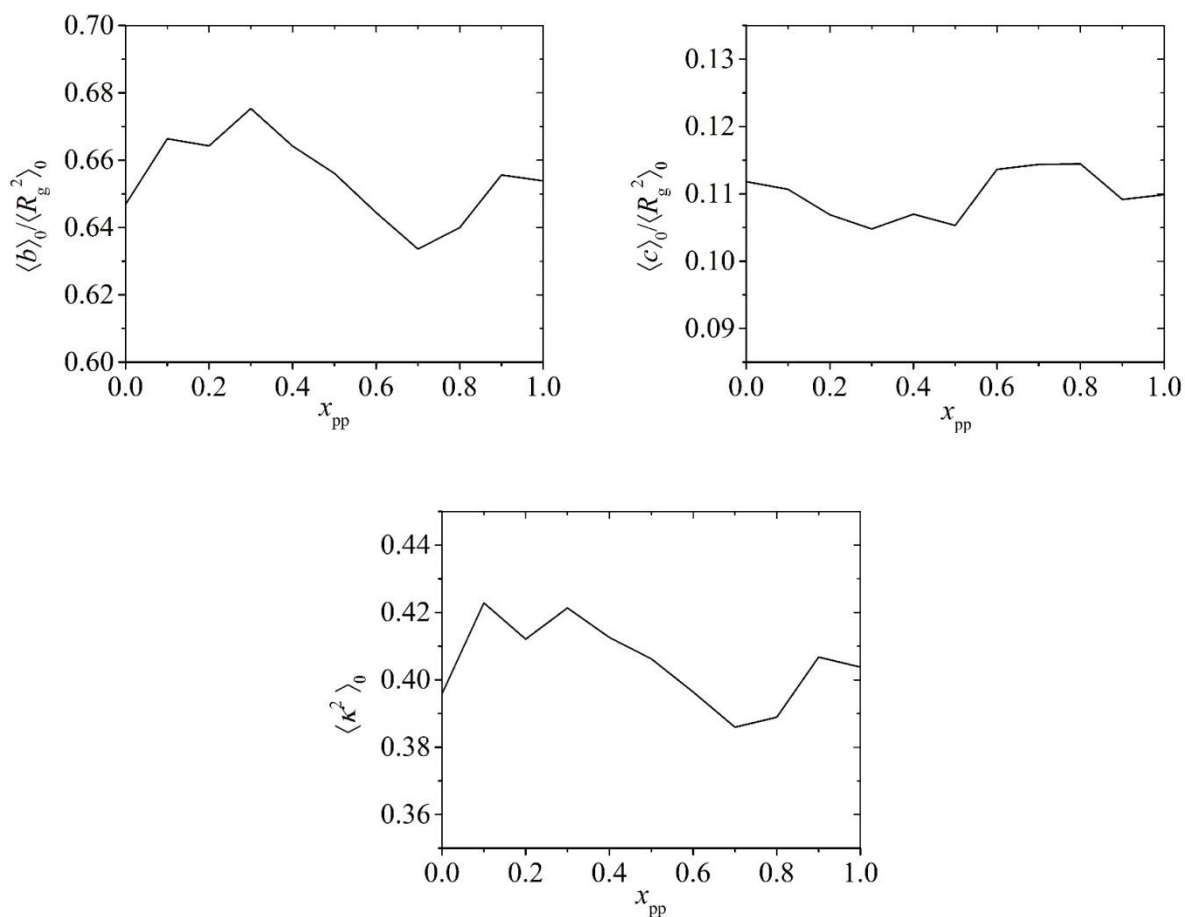
Σχήμα 6.12./ Διάγραμμα μέσων μεγεθών σχήματος αλυσίδας PE-b-PP ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα σκελετικών δεσμών συνδιατακτικού πολυπροπυλενίου  $x_{pp}$

## Ατακτικό



Σχήμα 6.13./ Διάγραμμα μέσων μεγεθών σχήματος αλυσίδας PE-b-PP ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα σκελετικών δεσμών ατακτικού πολυπροπυλενίου  $x_{pp}$

## Ισοτακτικό



Σχήμα 6.14./ Διάγραμμα μέσων μεγεθών σχήματος αλυσίδας PE-b-PP ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα σκελετικών δεσμών ισοτακτικού πολυπροπυλενίου  $x_{pp}$

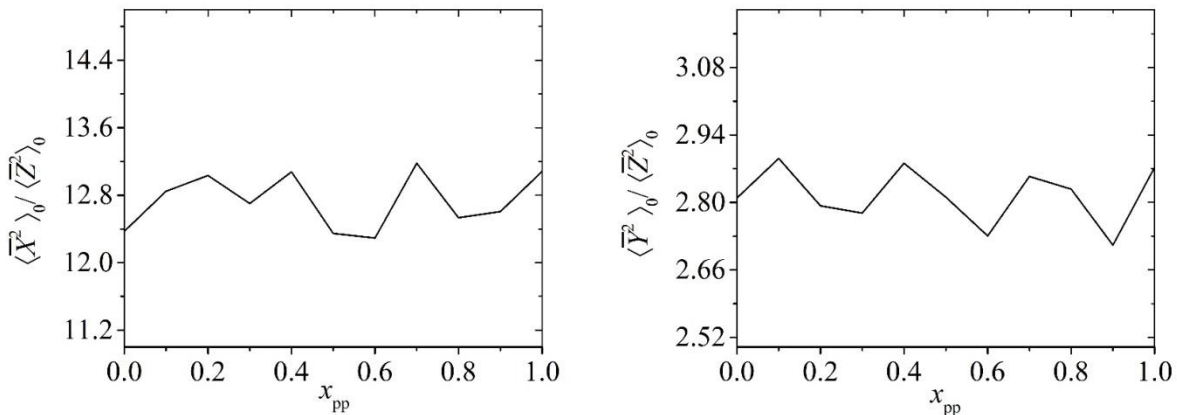
Αναφορικά με τα μεγέθη που χαρακτηρίζουν το σχήμα της αλυσίδας, παρατηρείται μια διακύμανση στις τιμές τους, καθώς μεταβαλλέται το  $x_{pp}$ . Για να μελετηθεί, εάν η διακύμανση είναι σημαντική και συνεπώς εάν υπάρχει εξάρτηση, υπολογίστηκαν αναλυτικά οι μέσες τιμές και οι τυπική απόκλιση για κάθε τακτικότητα ξεχωριστά:

	$P_m=0$	$P_m=0.5$	$P_m=1$
$\langle b^2 \rangle_0 / \langle R_g^2 \rangle_0$	$0.66 \pm 0.01$	$0.65 \pm 0.02$	$0.66 \pm 0.01$
$\langle c^2 \rangle_0 / \langle R_g^2 \rangle_0$	$0.11 \pm 0.002$	$0.111 \pm 0.005$	$0.11 \pm 0.004$
$\langle k^2 \rangle_0$	$0.41 \pm 0.01$	$0.4 \pm 0.02$	$0.41 \pm 0.01$

Και για τις τρεις τακτικότητες τα μεγέθη είναι παραπλήσια, όπως ήταν αναμενόμενο, εφόσον το σχήμα της αλυσίδας είναι ανεξάρτητο από την τακτικότητα. Επιπλέον, το  $\frac{\langle b^2 \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o}$  για το συνδιοτακτικό, για όλο το φάσμα των τιμών του  $x_{pp}$ , παρουσιάζεται μια διακύμανση της τάξεως του  $\pm 0,01$  γύρω από την τιμή 0.66. Η διακύμανση αυτή είναι αμελητέα. Ομοίως, το  $\frac{\langle c^2 \rangle_o}{\langle R_g^2 \rangle_o}$  και το  $\langle \kappa^2 \rangle_o$  παρουσιάζουν διακυμάνσεις  $\pm 0,002$  και  $\pm 0,01$ , αντίστοιχα, οι οποίες θεωρούνται αμελητέες. Το ισοτακτικό και ατακτικό παρουσιάζουν αντίστοιχη συμπεριφορά, οι τιμές των χαρακτηριστικών μεγεθών τους θεωρούνται σταθερές με την αύξηση του  $x_{pp}$ . Συνεπώς, το σχήμα αλυσίδων διαφορετικής τακτικότητας συμπολυμερών πολυαιθυλενίου-πολυπροπυλενίου (PE-b-PP) είναι ανεξάρτητο από το κλάσμα ποσότητας ουσίας των σκελετικών τμημάτων του πολυπροπυλενίου  $x_{pp}$ .

Τέλος, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα των λόγων των ιδιοτιμών  $\frac{\langle X^2 \rangle}{\langle Z^2 \rangle}$  και  $\frac{\langle Y^2 \rangle}{\langle Z^2 \rangle}$ .

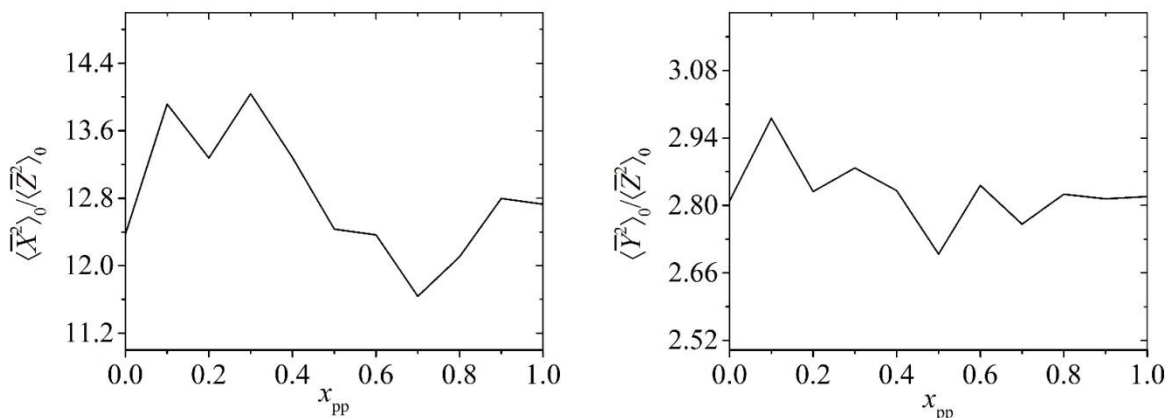
### Συνδιοτακτικό



Σχήμα 6.15./ Διάγραμμα κλάσματος ιδιοτιμών ταυστή γυροσκοπικής ακτίνας PE-b-PP

γραμμομοριακό κλάσμα σκελετικών δεσμών συνδιοτακτικού πολυπροπυλενίου  $x_{pp}$

## Ισοτακτικό



Σχήμα 6.16./ Διάγραμμα κλάσματος ιδιοτιμών τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας PE-b-PP

γραμμομοριακό κλάσμα σκελετικών δεσμών ισοτακτικού πολυπροπυλενίου  $x_{pp}$

Τα μεγέθη  $\frac{\langle \bar{X}^2 \rangle}{\langle \bar{Z}^2 \rangle}$  και  $\frac{\langle \bar{Y}^2 \rangle}{\langle \bar{Z}^2 \rangle}$  κυμαίνονται γύρω από μια σταθερή τιμή με διακύμανσεις  $\pm 0.8$  και  $\pm 0.1$ ,

αντίστοιχα. Οι σταθερές τιμές ταυτίζονται για το ισοτακτικό και συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο και υπολογίστηκαν:

$$\frac{\langle \bar{X}^2 \rangle}{\langle \bar{Z}^2 \rangle} = 12.6, \frac{\langle \bar{Y}^2 \rangle}{\langle \bar{Z}^2 \rangle} = 2.8$$

Οι παραπάνω τιμές είναι σε καλή συμφωνία με τους αντίστοιχους λόγους ιδιοτιμών αλυσίδα τυχαίου περιπάτου, από την μελέτη που έγινε από τους Rudnick και Gaspari[15], οι οποίες είναι:

$$\frac{\langle \bar{X}^2 \rangle^*}{\langle \bar{Z}^2 \rangle^*} = 11.8, \frac{\langle \bar{Y}^2 \rangle^*}{\langle \bar{Z}^2 \rangle^*} = 2.69$$

Συνεπώς, το συμπολυμερές PE-b-PP προσομοιάζει με την αλυσίδα τυχαίου περιπάτου, ειδικότερα για μεγάλο μήκος αλυσίδα.

## 6.4. Συστήματα αλυσίδων πολυολεφινών βραχέων κλάδων (SCBs)

Τέλος, μελετήθηκε μια σειρά από διαφορετικά συστήματα συμπολυμερών πολυαιθυλενίου και πολυολεφινών βραχέων κλάδων. Επίσης, μελετήθηκε αλυσίδα πολυαιθυλενίου, για λόγους σύγκρισης. Οι προσομοιώσεις διεξάχθηκαν για 1 εκατομμύριο βήματα Monte Carlo, σε θερμοκρασία 450K. Για κάθε σύστημα, υπολογίστηκε η δυσκαμψία για ένα εύρος  $\Delta n_{\text{pair}}$  από 2 έως 5. Το βέλτιστο  $\Delta n_{\text{pair}}$  για όλα τα συστήματα προέκυψε ίσο με 2. Επιπλέον, καθώς το μήκος των κλαδιών ήταν επαρκές, εισήχθη με ποσοστό 10%, η κίνηση στρέψης κλάδου:

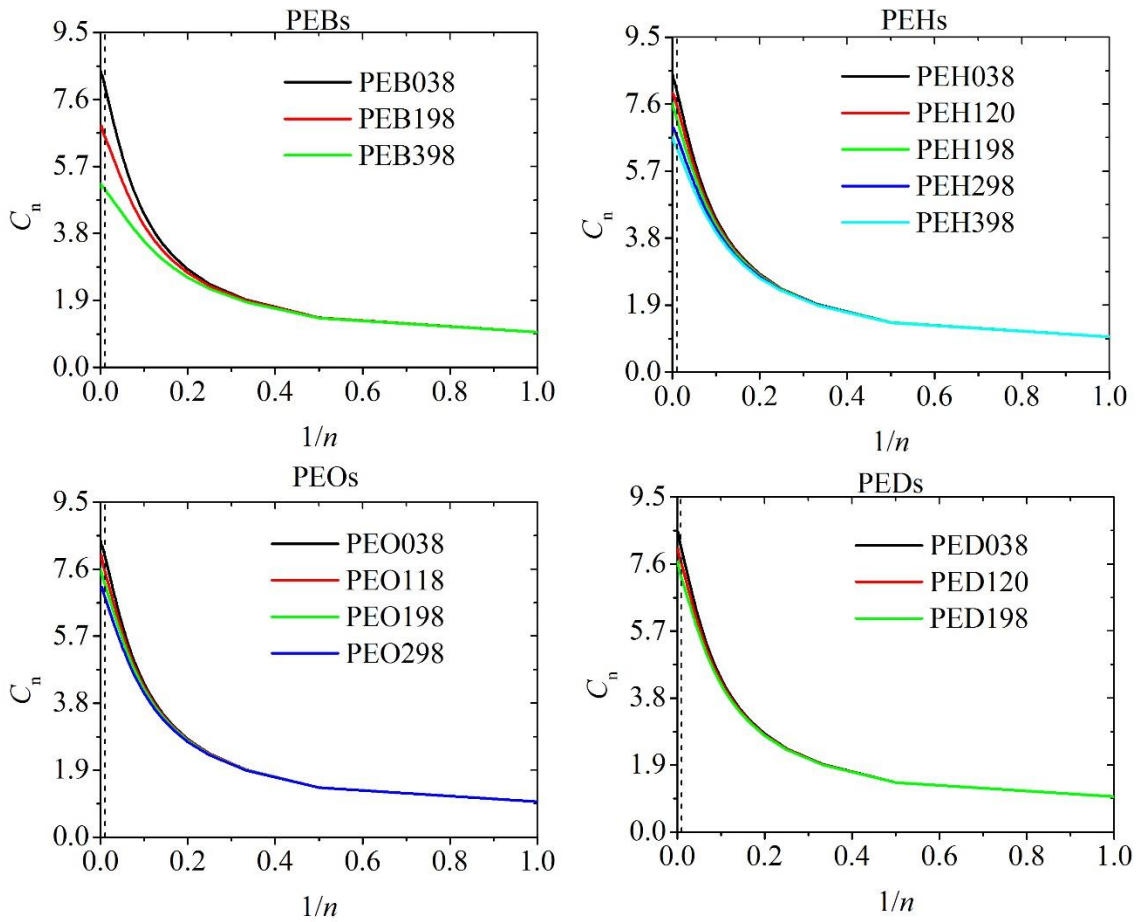
Ποσοστό (%)	Κίνηση
10	Κίνηση μετατόπισης ατόμου
10	Κίνηση περιστροφής ατόμου
60	Κίνηση περιστροφής γύρω από ένα δεσμό
10	Κίνηση στρέψης κλάδου
10	Κίνηση περιστροφής κλάδου

Στην συγκεκριμένη μελέτη, διερευνήθηκε η συμπεριφορά της δυσκαμψίας των SCBs, για διαφορετική συγκέντρωση και είδος α-ολεφίνης. Για τον σκοπό αυτό, κατασκευάστηκε το διάγραμμα του χαρακτηριστικού λόγου  $C_{\infty}$  συναρτήσει του κλάσματος του όγκου του σκελετού της αλυσίδας ως προς το συνολικό όγκο του πολυμερούς  $\phi$ .

Εκτενέστερα, σε πρώτο επίπεδο, τροποποιήθηκε ο κώδικας Monte Carlo για μεμονωμένες αδιατάρακτες αλυσίδες, σε Fortran, των TZounis et al.[9]. Ο τροποποιημένος κώδικας, μπορούσε να διαβάσει την αρχική διαμόρφωση του κάθε συστήματος SCBs, ανεξαρτήτου μήκους κλάδου, και να υπολογίσει τον χαρακτηριστικό λόγο του Flory  $C_{\infty}$ . Βάσει του κώδικα, για κάθε αλυσίδα προέκυψε ένα σύνολο διαμορφώσεων και υπολογίστηκε το  $C_{\infty}$  για κάθε διαμόρφωση.

Εν συνεχεία, από τα αποτελέσματα αυτά κατασκευάστηκε το διάγραμμα του  $C_{\infty}$  συναρτήσει του  $1/n$ , όπου  $n$  το μήκος της αλυσίδας. (σχήμα 6.17).





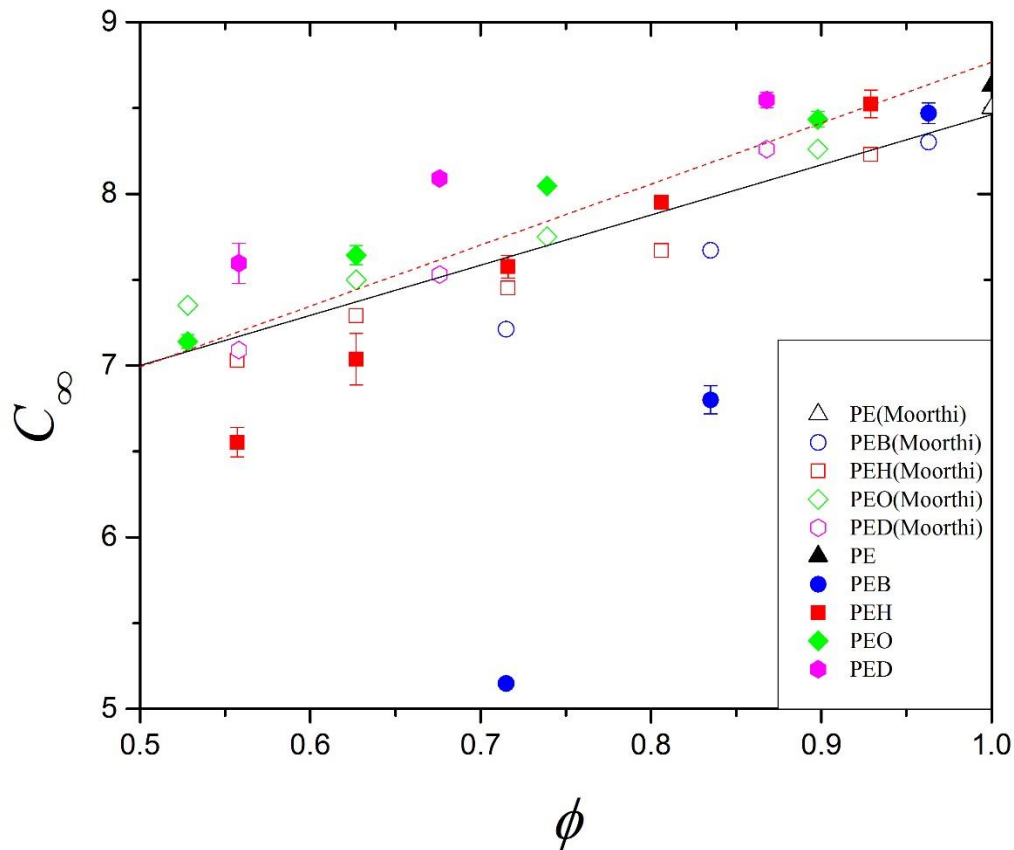
Σχήμα 6.17./Διαγράμματα χαρακτηριστικού λόγου του Flory  $C_\infty$

ως προς τον αντίστροφο αριθμό των βημάτων Monte Carlo

Από τα διαγράμματα, ο χαρακτηριστικός λόγος σταθεροποιείται για  $1/n$  από 0.01 έως 0 (διακεκομμένη γραμμή), όπου η καμπύλη έχει την μορφή ευθύγραμμου τμήματος. Σε αυτό το διάστημα, προσαρμόστηκε βέλτιστη ευθεία, με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Η αποτέμνουσα της ευθείας αντιστοιχεί στη μέση τιμή του  $C_\infty$  για κάθε εξισοροπημένο σύστημα.

Επιπλέον, για καλύτερη στατιστική μελέτη, για κάθε σύστημα μελετήθηκαν 3 διαφορετικές αρχικές διαμορφώσεις, διεξήχθη το  $\langle C_\infty \rangle$ , όπως περιγράφηκε, και λήφθηκε ο μέσος όρος εκ των τριών αρχικών διαμορφώσεων.

Τελικώς, βάσει του τύπου (5.3.) υπολογίστηκε το  $\phi$  και κατασκευάστηκε το διάγραμμα  $C_\infty(\phi)$  (σχήμα 6.18). Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα της μελέτης των Moorthi et al. σε κατάσταση τήγματος[14].



Σχήμα 6.18/Διάγραμμα χαρακτηριστικού λόγου του Flory ως

προς το συναρτήσει του κλάσματος του όγκου του σκελετού της αλυσίδας

ως προς το συνολικό όγκο του πολυμερούς  $\phi$

Αρχικά, παρατηρείται ότι τα σημεία, εκτός από εκείνα για τα συστήματα PEB198 και PEB398, είναι σε πολύ καλή συμφωνία με εκείνα της προαναφερθείσας μελέτης. Σε γενικό επίπεδο, όσο μειώνεται το  $\phi$ , όσο αυξάνεται δηλαδή η περιεκτικότητα σε κλάδους, τόσο η δυσκαμψία της αλυσίδας μικραίνει. Για να διερευνηθεί, περαιτέρω, μια πιθανή εξάρτηση του  $C_\infty$  από το  $\phi$ , προσαρμόστηκε βέλτιστη γραμμή τάσης στα πειραματικά δεδομένα, μην λαμβάνοντας υπόψη, ωστόσο, τα συστήματα PEB198 και PEB398, λόγω σημαντικής απόκλισης. Γραμμή τάσης προσαρμόστηκε και στα πειραματικά σημεία της έρευνα των Moorthi et al.[14], η οποία δεν αποκλίνει σημαντικά. Η γραμμή τάσης παρουσιάζει τυπικό σφάλμα  $\pm 0.4$ , υποδεικνύοντας πως τα πειραματικά σημεία προσαρμόζονται ικανοποιητικά σε μια κοινή ευθεία. Για

πολύ μεγάλα  $\phi$  ( $\phi > 0.9$ ), ωστόσο, ο χαρακτηριστικός λόγος δεν μεταβάλλεται σημαντικά. φανερώνοντας ότι για μικρή περιεκτικότητα κλάδων, η δυσκαμψία της αλυσίδας και, συνεπώς, η έκταση της, εφόσον είναι άμεσα αλληλοεξαρτώμενες έννοιες, είναι ανεξάρτητες από το  $\phi$ . Αυτό μπορεί να οφείλεται στην απουσία των παράπλευρων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κλάδων, εφόσον για μεγάλα  $\phi$  οι κλάδοι που πρόσκεινται σε σκελετικά άτομα είναι ελάχιστοι. Συμπερασματικά, ο χαρακτηριστικός λόγος του Flory  $C_\infty$  παρουσιάζει μια γραμμική εξάρτηση από την περιεκτικότητα σε κλάδους των συγκεκριμένων πολυμερικών αλυσίδων που μελετήθηκαν.

## Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν ατομιστικές προσομοιώσεις σε συστήματα ομοπολυμερών προπυλενίου και αδρομερών συμπολυμερών αιθυλενίου-προπυλενίου προκειμένου να μελετηθεί η εξάρτηση των αδιατάρακτων διαστάσεων και του σχήματος των αλυσίδων από τη μεταβολή της τακτικότητας, όπως και από την περιεκτικότητα σε πολυπροπυλένιο στα συμπολυμερή συστήματα. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της περιεκτικότητας σε κλάδους στη δυσκαμψία συμπολυμερών α-ολεφινών. Τα πρώτα συστήματα που μελετήθηκαν ήταν ομοπολυμερή προπυλενίου με διαφορετική πιθανότητα εύρεσης meso δυάδων pm και διαφορετικού μήκους αλυσίδας. Βρέθηκε ότι η έκταση των αλυσίδων, η οποία εκφράστηκε μέσω των ιδιοτιμών του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας, παρουσιάζει μια μη μονότονη συμπεριφορά με ελάχιστο για  $pm=0.7$ . Η συμπεριφορά αυτή είναι σε συμφωνία με τη εξάρτηση της δυσκαμψίας από την τακτικότητα από την μελέτη των Tzounis et al.[10]. Αντίθετα, το σχήμα των αλυσίδων, το οποίο ποσοτικοποιήθηκε μέσω των μεγεθών ασφαιρικότητα, ακυλινδρικήτητα και ανισοτροπία, είναι ανεξάρτητο από την τακτικότητα και ομοιάζει με το σχήμα μιας «μπάρας σαπουνιού». Η έκταση και το σχήμα των αλυσίδων είναι ανεξάρτητο από το μήκος των αλυσίδων για αλυσίδες με μακρύς σκελετούς. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση της τακτικότητας και της περιεκτικότητας σε πολυπροπυλένιο στην έκταση και στο σχήμα συμπολυμερών αιθυλενίου - προπυλενίου. Οι ιδιοτιμές του συμπολυμερούς παρουσιάζουν γραμμική εξάρτηση από το γραμμομοριακό κλάσμα των μονομερών του πολυπροπυλενίου xPP, για όλες τις τακτικότητες που εξετάστηκαν, ενώ το σχήμα των αλυσίδων παραμένει σταθερό. Επιπλέον, και οι αλυσίδες πολυπροπυλενίου και οι αλυσίδες πολυαιθυλενίου-πολυπροπυλενίου για μεγάλο μήκος σκελετού ακολουθούν τυχαίο περίπατο. Τέλος, μελετήθηκε η εξάρτηση της δυσκαμψίας συμπολυμερών αιθενίου και υψηλότερων α-ολεφινών από τη περιεκτικότητα σε κλάδους. Η δυσκαμψία των συμπολυμερών εξαρτάται γραμμικά από το λόγο του όγκου που καταλαμβάνει ο σκελετός της αλυσίδας προς το συνολικό όγκο της αλυσίδας φ. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται το φ, μειώνεται δηλαδή η περιεκτικότητα σε κλάδους, αυξάνεται η δυσκαμψία, ενώ για  $\phi > 0.9$  η δυσκαμψία δεν μεταβάλλεται. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα της μελέτης σε πολυμερικά τήγματα των Moorthi et al. και ήταν σε πολύ καλή συμφωνία για συμπολυμερή μακρινών κλάδων[14].

## Μελλοντικές προτάσεις

Αναφορικά με την μελέτη που έγινε για τα συστήματα των διακλαδωμένων πολυμερών SCBs, θα μπορούσε να διεξαχθεί περαιτέρω διερεύνηση για την τροποποίηση του κώδικα Monte Carlo μεμονωμένων αλυσίδων των TZounis et al.[9]. Συγκεκριμένα, ο κώδικας υπολόγιζε τις τοπικές αλληλεπιδράσεις βάσει της μεταβλητής  $\Delta n_{\text{pair}}$ . Ωστόσο, το  $\Delta n_{\text{pair}}$  αναφερόταν σε εύρος αλληλεπιδρώντων μονομερών και όχι ατόμων. Ορισμένα συστήματα πολυολεφινών, για μακρείς κλάδους, υπερεκτιμούσαν, συνεπώς, τις τοπικές αλληλεπιδράσεις με αποτέλεσμα να μην είναι απόλυτα ακριβείς οι υπολογισμοί. Ο συγκεκριμένος κώδικας έχει το πλεονέκτημα των ταχέων υπολογισμών, καθώς μελετά μεμονωμένες αλυσίδες και όχι τήγματα. Μια μελέτη σχετικά με τον κώδικα, θα έδινε την δυνατότητα, όχι μόνο ταχέων υπολογισμών, αλλά και μεγαλύτερης ακρίβειας στα συστήματα των διακλαδωμένων πολυμερών που αποτελούν καίριο πεδίο έρευνας.

## Παράρτημα Α

### Υπολογισμός των παραμέτρων του δυναμικού TraPPE-UA

Οι παράμετροι υπολογίστηκαν βάσει της μελέτης που έγινε από του Martin και Siepmann [10]. Αρχικά, υπολογίστηκαν οι παράμετροι για αλληλεπιδράσεις Lennard-Jones. Οι παράμετροι για τα ανόμοια αλληλεπιδρώντα άτομα υπολογίστηκαν σύμφωνα με τους συνδυαστικούς κανόνες Lorentz-Berthelot:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω:

Pseudo-atoms	$\varepsilon/k_B$ [K]	$\varepsilon/k_B$ [kcal/mol]	$\sigma$ [Å]
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	98	0.1947	3.75
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	46	0.0914	3.95
CH-CH	10	0.01987	4.68
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	67.142	0.1334	3.85
CH <sub>3</sub> -CH	31.305	0.0621	4.215
CH <sub>2</sub> -CH	21.448	0.0426	4.315

Για την έκταση και κάμψη δεσμού οι παράμετροι λήφθηκαν αυτούσιοι:

Stretch	$r_0$ [Å]
CH <sub>x</sub> -CH <sub>y</sub>	1.54

Bend	$\theta_0$	$k_\theta/k_B$
CH <sub>x</sub> -(CH <sub>2</sub> )-CH <sub>y</sub>	114	62500
CH <sub>x</sub> -(CH)-CH <sub>y</sub>	112	62500

Αναφορικά, με τις γωνίες στρέψης, τα δεδομένα δίνονταν για την OPLS μορφή δυναμικού:

$$u_{tors} = c_0 + c_1 [1 + \cos \varphi] + c_2 [1 - \cos(2\varphi)] + c_3 [1 + \cos(3\varphi)]$$

Η παραπάνω μορφή μετασχηματίστηκε στην εξής:

$$u_{tors} = A_0 + A_1 \cos \varphi + A_2 \cos^2 \varphi + A_3 \cos^3 \varphi,$$

$$A_0 = c_0 + c_1 + 2c_2 + c_3$$

$$A_1 = c_1 - 3c_3$$

$$A_2 = -2c_2$$

$$A_3 = 4c_3$$

Τελικά, υπολογίστηκαν οι παρακάτω παράμετροι:

torsion	$A_0/k_B$ [[kcal/mol]]	$A_1/k_B$ [[kcal/mol]]	$A_2/k_B$ [[kcal/mol]]	$A_3/k_B$ [[kcal/mol]]
$\text{CH}_x\text{-(CH}_2\text{)-(CH)-CH}_y$	0.78500	-1.77900	0.44500	3.50800
$\text{CH}_x\text{-(CH}_2\text{)-(CH}_2\text{)-CH}_y$	2.00681	-4.01161	0.27099	6.28942

## Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Rubinstein, M.; Colby, R. H. Polymer Physics, Oxford University Press. 2003
- [2] Arkin, H. ; Janke, W. ; Gyration tensor based analysis of the shapes of polymer chains in an attractive spherical cage, The Journal of Chemical Physics, 2013.
- [3] Mattice, W. ; Suter W. S.; Conformational theory of large molecules, Wiley-Interscience, New York, 1994
- [4] Theodorou, D. N. ; Suter, U. W.; Shape of unperturbed linear polymers: polypropylene. Macromolecules, 1985
- [5] Kotelyanskii, M. ; Theodorou, D. N. ; Simulation methods for polymers, CRC Press, 2004
- [6] Theodorou, D. N. ; Σύνδεση μικροσκοπικών-μακροσκοπικών ιδιοτήτων μέσω H/Y, Σημειώσεις Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα, 2004
- [7] Cheremisinoff, N., P.; Handbook of Polymer Science and Technology; CRC Press, 1989
- [8] Strang G. ; Introduction to linear algebra, Springer, 1993
- [9] 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
- [10] Tzounis, P., N.; Argyropoulou, D., V.; Anogiannakis, S. D. ; Theodorou, D. N. ; Tacticity Effect on the Conformational Properties of Polypropylene and Poly(ethylene-propylene) Copolymers. Macromolecules, 2018
- [11] Martin, M. G. ; Siepmann, J. I. ; Novel Configurational-Bias Monte Carlo Method for Branched Molecules. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 2. United-Atom Description of Branched Alkanes. The Journal of Physical Chemistry, 1999
- [12] Θεοδώρου Δ., Ν.; Σημειώσεις παραδόσεων «Επιστήμης πολυμερών»
- [13] Swendsen R., H.; An introduction to statistical mechanics and thermodynamics, Oxford graduate texts, 2012
- [14] Moorthi, K.; Kamio, K.; Ramos, J.; Theodorou, D. N.; Monte Carlo Simulation of Short Chain Branched Polyolefins: Structure and Properties. Macromolecules, 2012



[15] Rudnick, J.; Gaspari, G.; *The Shapes of Random Walk.*, *Science*, 1987

## Σύνδεσμοι

[\*1] <http://chem-siepmann.oit.umn.edu>