

ΜΕΛΕΤΗ γ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΟΡΦΗΣ ΙΣΟΤΑΚΤΙΚΟΥ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

N. A. Ρωμανός¹, Δ. Ν. Θεοδώρου^{1,*}

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(* doros@chemeng.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (i-PP) είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές το οποίο, λόγω των ιδιοτήτων του, χρησιμοποιείται σε μια πληθώρα προϊόντων σε καθημερινή βάση. Μεταξύ των προϊόντων τα οποία παράγονται από το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο είναι σάκοι συσκευασίας, χειρουργικές μάσκες, ποδιές, φίλτρα αέρα, συσκευασίες τροφίμων κ.ά.. Είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό απέναντι σε διαλύτες, εφελκυσμό και φθορές καθιστώντας το ιδανικό υλικό μεταφοράς φορτίων, αυτοκινητοβιομηχανίας και προστασίας κατά της υπεριώδους ακτινοβολίας. Η κατανόηση των ιδιοτήτων του υλικού σε μοριακό επίπεδο, η οποία απορρέει κυρίως από την κρυσταλλική δομή, θα ενισχύσει την προσπάθεια για την κατασκευή υλικών με συγκεκριμένες τεχνολογικές προδιαγραφές που θα εκτείνονται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

Στην παρούσα εργασία θα παρουσιαστούν ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ) σε ολιγομερείς αλυσίδες ισοτακτικού πολυπροπυλενίου γ μορφής στις οποίες μελετάται η περιστροφή των αλυσίδων (rotator phase) σε περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών. Η περιστροφή των αλυσίδων αποτελεί μεγάλης σημασίας φαινόμενο για τα πολυμερή. Παρατηρείται στο στάδιο λίγο πριν την τήξη του υλικού. Η παρατήρηση του φαινομένου σε μοριακό επίπεδο θα δώσει μια πιο ακριβή εικόνα για τη μεταβολή των κρυσταλλικών μορφών του ισοτακτικού πολυπροπυλενίου και ιδιαιτέρως της γ μορφής σε σχέση με τις πιο σταθερές μορφές του, α1 και α2. Επιπροσθέτως θα συμβάλει στην κατανόηση της συμπεριφοράς της εν λόγω μορφής στην αλλαγή φάσης από στερεό σε υγρό και του μηχανισμού που συνοδεύει το φαινόμενο αυτό στα πολυμερικά υλικά.

Η κρυσταλλική δομή του ισοτακτικού πολυπροπυλενίου απαντάται σε 4 διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές: την α, τη β, τη γ και μια σημηκτική, η τελευταία εκ των οποίων αποτελεί συνδυασμό όλων των προηγούμενων. Η γ κρυσταλλική μορφή απαρτίζεται από αριστερόστροφες και δεξιόστροφες αλυσίδες με προσανατολισμούς ονομαζόμενους 'up' και 'down', η διάταξη των οποίων είναι πιο περίπλοκη τόσο στον αριθμό των αλυσίδων της μοναδιαίας κυψελίδας όσο και στον μεταξύ τους προσανατολισμό. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να ελεγχθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες η σταθερότητα της δομής, αρκετά κάτω της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και θερμοκρασίας τήξης ενός πραγματικού υλικού, καθώς επίσης και το φαινόμενο της περιστροφής των αλυσίδων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η κρυστάλλωση παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις βιομηχανικές διεργασίες ημικρυσταλλικών πολυμερών, επηρεάζοντας τόσο τις ρεολογικές ιδιότητες των πολυμερικών τηγμάτων όσο και των διαλυμάτων πολυμερών επιδρώντας τόσο στις μηχανικές όσο και στις ιδιότητες φραγμού των στερεών υλικών. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή αποτελούνται από δύο φάσεις: την κρυσταλλική και την άμορφη. Η μορφολογία η οποία αναπτύσσεται στα πολυμερή κατά την κρυστάλλωσή τους από το τηγμα μπορεί να περιγραφεί ως εναλλασσόμενες μορφές κρυσταλλικών φυλλιδίων (lamellae) με άμορφες περιοχές. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή, όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο (PP) παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην καθημερινή ζωή. Οι φυσικές ιδιότητες των πολυμερών αυτών εξαρτώνται από την περίπλοκη μορφολογία τους, η οποία χαρακτηρίζεται

από ιεραρχία δομών και οι οποίες με τη σειρά τους διαμορφώνονται τόσο από τη χημική σύσταση όσο και τις συνθήκες επεξεργασίας στις οποίες υποβάλλονται τα εν λόγω υλικά. Η κρυστάλλωση των πολυμερών, λόγω του ότι λαμβάνει χώρα κάτω από ποικίλες συνθήκες, την κάνει πολύ πιο δύσκολη στη μελέτη, εν αντιθέσει με τη συμπεριφορά του τήγματος υπό συνθήκες ηρεμίας^[1].

Το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο αποτελείται από ένα ρακεμικό μίγμα χειρόμορφων αλυσίδων^[2]. Αυτές περιλαμβάνουν αριστερόστροφες και δεξιόστροφες έλικες, οι οποίες συνυπάρχουν στην ίδια αναλογία στην κρυσταλλική δομή. Οι ιδιότητες εξαρτώνται από τη διεργασία κρυστάλλωσης, η οποία μπορεί να παραγάγει 4 διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές^[3]: την α, τη β, τη γ και μια σμηκτική, η οποία αποτελεί συνδυασμό των τριών άλλων δομών. Όλες οι μορφές χαρακτηρίζονται από μια 3-διπλούμενη ελικοειδή δομή με βήμα 0.65 nm. Η α μορφή διακρίνεται περαιτέρω στις α1 και α2 μορφές, με την τελευταία να είναι η πιο σταθερή εκ των δύο. Η εργασία αυτή εστιάστηκε στην γ μορφή η οποία περιέχει 12 αλυσίδες στη μοναδιαία κυψελίδα που παρουσιάζουν τόσο την “άνω” όσο και την “κάτω” διαμόρφωση^[4]. Αυτό που κάνει την εν λόγω μορφή ιδιαίτερη είναι το ότι ο βαθμός πολυμερισμού στη μοναδιαία κυψελίδα δεν είναι σταθερός, ενώ επίσης οι αλυσίδες μεταξύ τους ανήκουν σε στρώματα τα οποία δεν αντιπαραβάλλονται εν παραλλήλω, αλλά υπό γωνία.

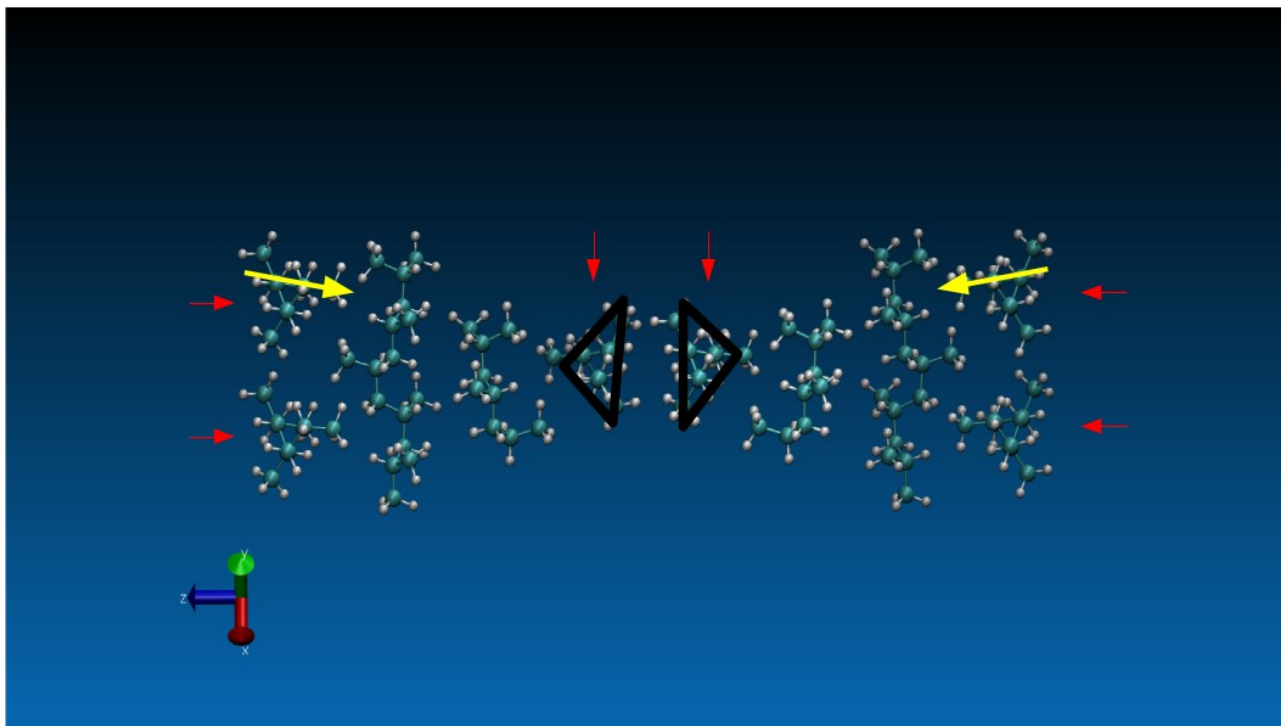
Στην παρούσα εργασία θα παρουσιαστούν αποτελέσματα μοριακών προσομοιώσεων τα οποία εστιάζονται στη μελέτη του φαινομένου περιστροφής των αλυσίδων, το οποίο επηρεάζει την τελική διευθέτησή τους κάτι το οποίο με τη σειρά του επηρεάζει τις τελικές ιδιότητες του υλικού. Θα παρουσιαστούν αποτελέσματα σε χαμηλές θερμοκρασίες οι οποίες θα λαμβάνουν υπόψη τόσο το σύστημα ως όλο όσο και για κάθε είδους αλυσίδα ξεχωριστά.

ΠΡΟΓΕΝΕΣΤΕΡΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Το φαινόμενο της περιστροφής μπορεί να περιγραφεί ως κρυσταλλικά φυλλίδια (lamellae) τα οποία έχουν έλλειψη τάξης μεγάλης εμβέλειας στον περιστροφικό βαθμό ελευθερίας των μορίων περί του μεγαλύτερου άξονά τους^[5]. Η μελέτη του φαινομένου έχει εστιαστεί ως επί το πλείστον στα αλκάνια και πιο συγκεκριμένα στα κανονικά αλκάνια και το πολυαιθυλένιο^[5,6]. Όσον αφορά στο ισοτακτικό πολυπροπυλένιο ενδεικτικά παρατίθενται η εργασία που εξετάζει ολιγομερή της α μορφής^[7]. Στην παρούσα εργασία λαμβάνουν χώρα προσομοιώσεις ΜΔ, οι οποίες εξετάζουν τις αλυσίδες όσον αφορά στην περιστροφή τους σε χαμηλές θερμοκρασίες.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στην παρούσα εργασία το αντικείμενο μελέτης της κρυσταλλικής δομής είναι η γ μορφή του ισοτακτικού πολυπροπυλενίου. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ένα σύνολο ατομικών συντεταγμένων της μοναδιαίας κυψελίδας του iPP^[4] με σταθερές $a = 8,54 \text{ \AA}$, $b = 9,93 \text{ \AA}$ και $c = 42,41 \text{ \AA}$ και γωνίες $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Μία μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από 16 3-διπλούμενα κομμάτια αλυσίδας, όπου το καθένα συνεισφέρει 9 άτομα άνθρακα (6 σκελετικά και 3 τα οποία ανήκουν στις πλευρικές ομάδες μεθυλίου) και ανήκει στο space group F2dd. Εκ των 16 3-διπλούμενων κομματιών, τα 4 αποτελούν προέκταση 4 αντίστοιχων κομματιών, ως εκ τούτου οι αλυσίδες στη μοναδιαία κυψελίδα είναι 12. Η διάταξη των αλυσίδων στη μοναδιαία κυψελίδα ακολουθεί τη σειρά **Rdw, Ldw, Rdw, Ldw**, όπου με L υποδεικνύεται η αριστερόστροφη αλυσίδα, με R η δεξιόστροφη και με up to να έχει μια αλυσίδα προσανατολισμό άνω και dw to να έχει μια αλυσίδα προσανατολισμό κάτω (σχήμα 1 - αλυσίδες με κόκκινα βέλη). Από τα άτομα άνθρακα κατασκευάστηκαν τα υδρογόνα με τη βοήθεια του προγράμματος μοριακής απεικόνισης rymol^[8].



Σχήμα 1: Μοναδιαία κυψελίδα γ κρυσταλλικού ισοτακτικού πολυπροπυλενίου 12 αλυσίδων.

Στο σχήμα 1 απεικονίζεται η μοναδιαία κυψελίδα 12 αλυσίδων η οποία χρησιμοποιήθηκε ως βάση για την κατασκευή του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε στις προσομοιώσεις. Το σύστημα παρατηρείται κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα c των ακριανών και μεσαίων αλυσίδων οι οποίες επισημαίνονται με τα κόκκινα βέλη. Με τρίγωνα απεικονίζονται οι αριστερόστροφες και δεξιόστροφες αλυσίδες, ενώ τα κίτρινα βέλη υποδεικνύουν τον κάτω προσανατολισμό. Οι διευθύνσεις x και y και z παρουσιάζονται στο κάτω αριστερά τμήμα του σχήματος.

Για τους υπολογισμούς μοριακής δυναμικής χρησιμοποιήθηκε ένα πλήρως εύκαμπτο πεδίο δυνάμεων, το οποίο επιτρέπει την έκταση των δεσμών, την κάμψη των γωνιών δεσμών, και τη μεταβολή των δίεδρων γωνιών με το χρόνο. Για την προέλευση του εν λόγω πεδίου δυνάμεων καθώς και την εξέλιξη και πλήρη περιγραφή του ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει σε αυτές τις εργασίες ^[7,9-12].

Για τη διεξαγωγή των υπολογιστικών προσομοιώσεων χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό πακέτο GROMACS ^[13] έκδοσης 4.6.5 σε επεξεργαστή i5 των 4 επεξεργαστών συνολικά, στα 2.8 GHz και 8GB RAM.

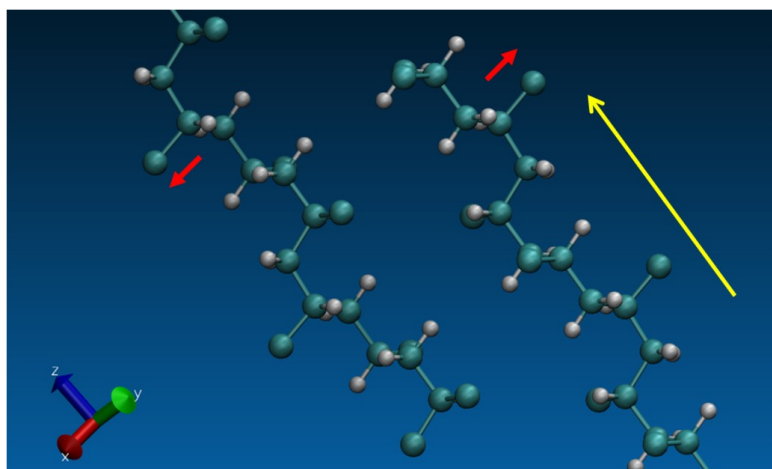
Στις προσομοιώσεις, οι αρχικές ταχύτητες όλων των ατόμων δημιουργήθηκαν από την κατανομή Maxwell-Boltzmann στην επιθυμητή θερμοκρασία και οι εξισώσεις κίνησης ολοκληρώθηκαν με τον αλγόριθμο Verlet leapfrog με βήμα ολοκλήρωσης 1fs. Για την ενεργειακή ελαχιστοποίηση χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος τάχισης καθόδου (steepest descent). Οι μοριακές προσομοιώσεις διεξάχθηκαν στο ισόθερμο ισοβαρές (NPT) στατιστικό σύνολο, υπό σταθερή πίεση 1 bar και φάσμα θερμοκρασιών από 150 ως 250K. Το κύριο κουτί προσομοίωσης περιείχε 144 αλυσίδες εκ των οποίων οι 48 αποτελούνταν από ένα βήμα 0,65nm και οι υπόλοιπες από δύο βήματα. Ο συνολικός πραγματικός χρόνος προσομοίωσης ανερχόταν από μερικά λεπτά μέχρι λίγες ώρες.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Για τον υπολογισμό του φαινομένου της περιστροφής των αλυσίδων υπό διάφορες συνθήκες χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (autocorrelation function) η οποία για ένα διάνυσμα \mathbf{p} δίνεται από τη σχέση:

$$C_p = \langle \mathbf{p}(t') \cdot \mathbf{p}(t'+t) \rangle_t \quad (1)$$

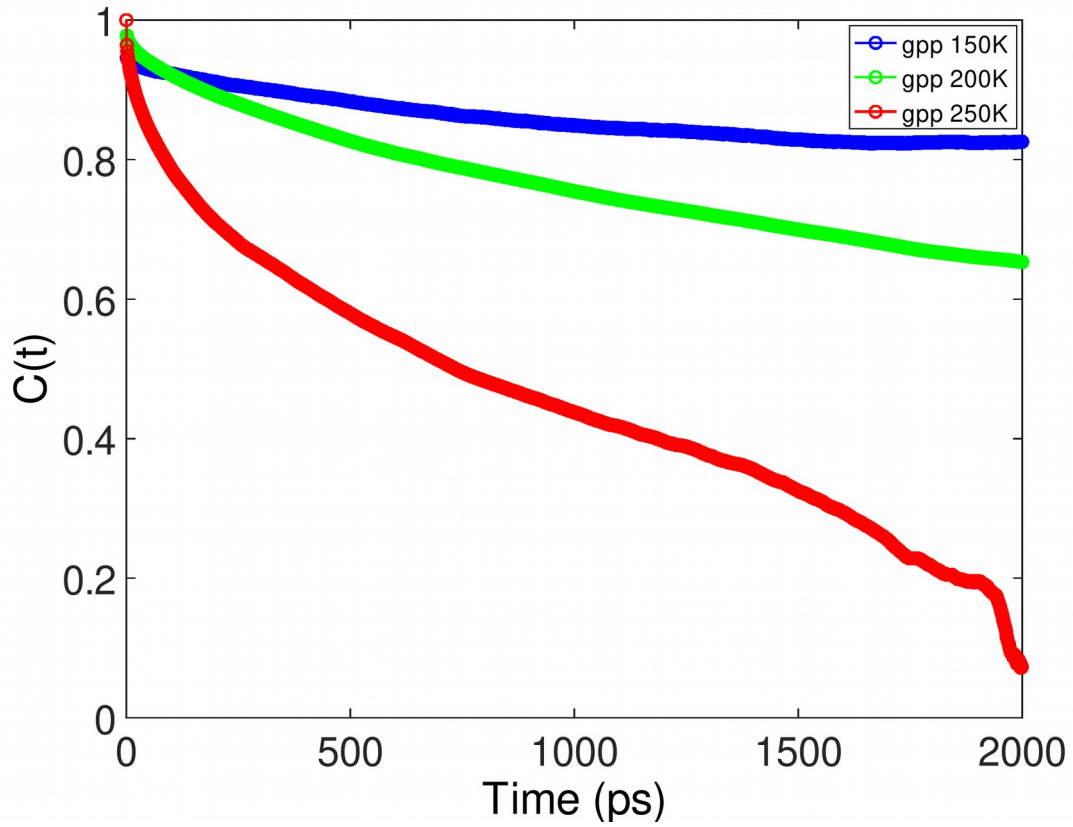
παίρνοντας το μέσο όρο για όλα τα t' . Στη συγκεκριμένη εργασία ως \mathbf{p} λαμβάνεται ο μίσχος του μεθυλίου, δηλ. το διάνυσμα το οποίο συνδέει ένα άτομο άνθρακα της κύριας αλυσίδας με το συνδεδεμένο προς αυτό πλευρικό άτομο άνθρακα της μεθυλομάδας (Σχήμα 2). Αν κατά τον υπολογισμό αυτής της παράστασης προκύπτει ότι το αποτέλεσμα είναι κοντά στη μονάδα, αυτό σημαίνει ότι η αλυσίδα δεν έχει τάσεις περιστροφής και άρα διατηρεί τον αρχικό της προσανατολισμό. Αν το αποτέλεσμα της ανωτέρω παράστασης μηδενίζεται, αυτό σημαίνει ότι οι αλυσίδες χάνουν τον αρχικό τους προσανατολισμό και περιστρέφονται γύρω από τον άξονά τους.



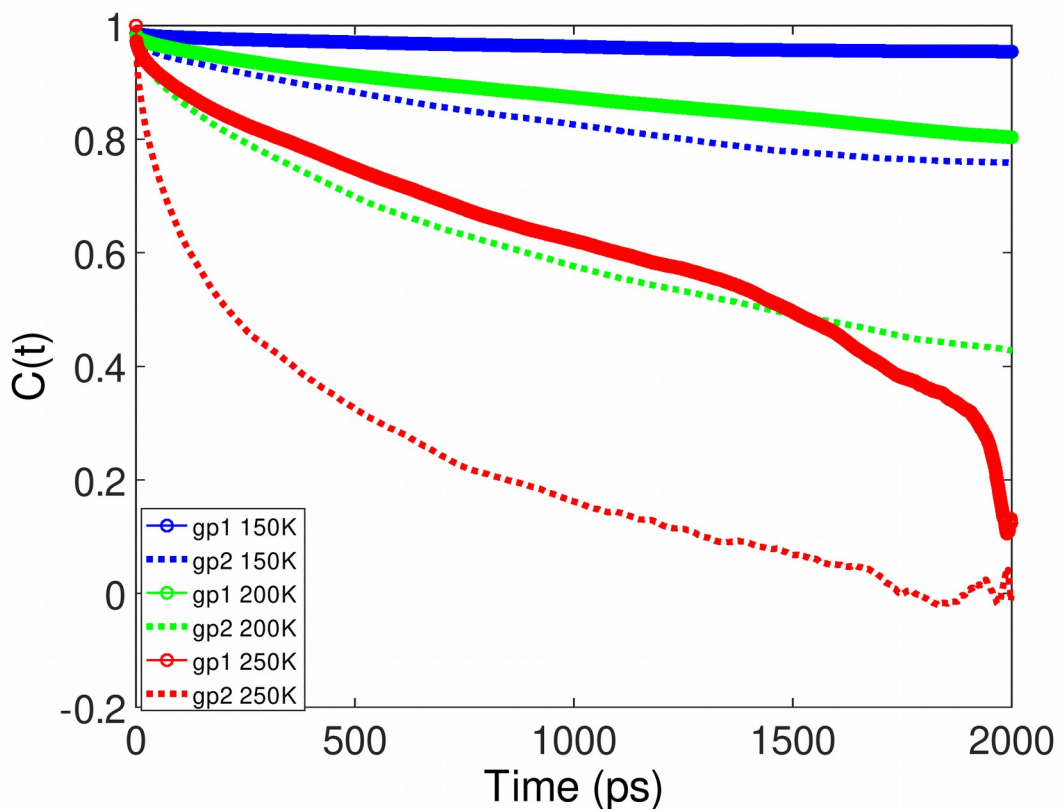
Σχήμα 2: Διάνυσμα αναφοράς (κόκκινο χρώμα) βάσει του οποίου υπολογίστηκε η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης περιστροφής. Με κίτρινο χρώμα απεικονίζεται ο άξονας της αλυσίδας (διάνυσμα \mathbf{c}).

Τα αποτελέσματα της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης δίνονται στα παρακάτω σχήματα. Στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες δεν παρατηρείται ιδιαίτερη μεταβολή του συντελεστή αυτοσυσχέτισης πέρα από τα πρώτα βήματα προσομοίωσης και αυτό οφείλεται στο ότι η αρχική δομή προέρχεται από ενεργειακή ελαχιστοποίηση. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται ο συνολικός συντελεστής αυτοσυσχέτισης τόσο για τις μικρότερου μήκους αλυσίδες όσο και για τις μεγαλύτερες. Καθώς το σύστημα εξισορροπεί, ο συντελεστής αυτοσυσχέτισης παραμένει σχεδόν αμετάβλητος για τη θερμοκρασία των 150K, ενώ υφίσταται μείωση από τους 200K και άνω. Μάλιστα στους 250K πλέον το σύστημα φαίνεται να έχει χάσει τη μνήμη του μιας και η τιμή του συντελεστή αυτοσυσχέτισης μειώνεται διαρκώς μέχρι που τείνει στο μηδέν.

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τα δύο είδη αλυσίδων ξεχωριστά. Ο αναγνώστης μπορεί να διακρίνει ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι μικρότερες αλυσίδες αποτελούν τον κύριο παράγοντα αποσταθεροποίησης της δομής, καθόσον οι τιμές του συντελεστή αυτοσυσχέτισης είναι μικρότερες, εν αντιθέσει με των μεγαλύτερων αλυσίδων στις ίδιες θερμοκρασίες, πράγμα που αναμένεται μιας και οι κρυσταλλικές δομές επηρεάζονται από τη θερμοκρασία με τέτοιο τρόπο ώστε το σημείο τήξεως να είναι συνάρτηση του μήκους της αλυσίδας, και μάλιστα αυξανόμενου του τελευταίου να αυξάνει το σημείο τήξεως ^[14].



Σχήμα 3: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης περιστροφής γ κρυσταλλικής φάσης 150-250K.



Σχήμα 4: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για τα μικρά και μεγάλα κομμάτια αλυσίδας

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε ο συντελεστής αυτοσυσχέτισης ολιγομερών γ φάσης ισοτακτικού πολυπροπυλενίου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Παρατηρήθηκε ότι το σύστημα χάνει τη μνήμη του σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 150K και μάλιστα κυρίως λόγω της παρουσίας των κομματιών εκείνων που έχουν μήκος όσο ενός βήματος κομματιού της κρυσταλλικής φάσης, εναντιθέσει με τα κομμάτια μήκους δύο βημάτων τα οποία είναι και πιο σταθερά. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τη βιβλιογραφία η οποία παρουσιάζει το σημείο τήξεως της κρυσταλλικής μορφής ως συνάρτηση του μήκους της κρυσταλλικής αλυσίδας.

Η μελέτη αυτού του φαινομένου έρχεται να συμπληρώσει τη μελέτη που έχει προηγηθεί και να βοηθήσει περαιτέρω στην κατανόηση του μηχανισμού κρυστάλλωσης των ημικρυσταλλικών πολυμερών και τελικά στο σχεδιασμό υλικών με τις επιθυμητές ιδιότητες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] T. Yamamoto. J. Chem. Phys. 125 (2006) 064902.
- [2] B. Lotz. Eur. Phys. J. E. 3 (2000) 185-194.
- [3] S. Brückner, S. Meille, V. Petraccone, B. Pirozzi. Prog. Polym. Sci. 16 (1991) 361-404.
- [4] D. R. Ferro, S. Brückner, S. V. Meille, M. Ragazzi. Macromolecules 25 (1992) 5231-5235.
- [5] E. B. Sirota, A. B. Herhold. Polymer 41 (2000) 8781-8789.
- [6] N. Wentzel, S.T. Millner. J. Chem. Phys. 132 (2010) 044901.
- [7] N. Romanos, D. Theodorou. Macromolecules 49 (2016) 4663-4673.
- [8] The PyMOL Molecular Graphics System, Version 2.1.0 Schrödinger, LLC.
- [9] G. Logotheti, D. Theodorou. Macromolecules 40 (2007) 2235-2245.
- [10] D. Theodorou, U. Suter. Macromolecules 18 (1985) 1467-1478.
- [11] M. Sylvester, S. Yip, A. Argon. Computer Simulation of Polymers. Prentice - Hall Englewood Cliffs NJ (1991) 105-121.
- [12] St. Antoniadis, T. Samara, D. Theodorou. Macromolecules 32 (1999) 8635—8644.
- [13] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, E. Lindahl. J. Chem. Theory Comput. 4 (2008) 435-447.
- [14] P. Pino, P. Chioni, J. Wei. J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 6189-6191.