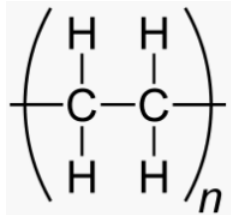


ΑΣΚΗΣΕΙΣ (1η ομάδα πολυμερών)

Ασκήσεις Σημειώσεων

ΑΣΚΗΣΗ 1

Ποιος είναι ο βαθμός πολυμερισμού μιας αλυσίδας πολυαιθυλενίου με μοριακό βάρος $M=14000$ g/mol; Για το ίδιο μοριακό βάρος ποιος είναι ο βαθμός πολυμερισμού μιας αλυσίδας πολύ-στυρενίου;

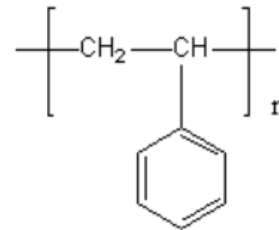


$$M_W = 14000 \text{ g/mol } M_0 = ? , N = ? \text{ Ar}_C = 12 \text{ g/mol}, \text{ Ar}_H = 1 \text{ g/mol}.$$

$$\text{Για PE: } M_0 = 2 * \text{Ar}_{(C)} + 4 * \text{Ar}_{(H)} = 2*12 + 4*1 = 28 \text{ g/mol}.$$

$$N = \frac{M}{M_0} = \frac{14000}{28} = 500$$

b) Αντίστοιχα για το PS, με δομική μονάδα:



$$\text{Για PS: } M_0 = 8 * \text{Ar}_{(C)} + 8 * \text{Ar}_{(H)} = 8*12 + 8*1 = 104 \text{ g/mol}.$$

$$M_{0(C_8H_8)_n} = 104 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$$

$$N = \frac{M}{M_0} = \frac{14000}{104} \approx 135$$

ΑΣΚΗΣΗ 2

Υπολογίστε την πολύ-διασπορά ενός μείγματος πολυμερών που προέρχεται από την ανάμειξη **ίσων βαρών** 2 ομοιογενών δειγμάτων με μοριακά βάρη 10000 g/mol και 100000 g/mol.

$$P = ? \quad P = M_w/M_n \rightarrow M_w, M_n = ?$$

$$\text{Μέσο μοριακό βάρος (κατά αριθμό): } M_n = \frac{\sum_{x=1} n_x M_x}{\sum_{x=1} n_x}$$

$$M_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = \quad [n_1 M_1 = n_2 M_2 \rightarrow n_2 = \frac{n_1 M_1}{M_2} : n_2 \text{ αριθμός mole αλυσίδας 2}]$$

$$= \frac{2n_1 M_1}{n_1 + n_1 \frac{M_1}{M_2}} = \frac{2M_1}{\frac{M_1}{M_2} + 1} = \frac{20000}{\frac{10000}{100000} + 1} \approx 18182 \text{ g/mol}$$

$$\text{Μέσο μοριακό βάρος (κατά βάρος): } M_w = \frac{\sum_{x=1} n_x M_x^2}{\sum_{x=1} n_x M_x}$$

$$M_w = \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{n_1 M_1 (M_1 + M_2)}{2n_1 M_1} = \frac{M_1 + M_2}{2} = \frac{110000}{2} = 55000 \text{ g/mol}$$

$$\text{Άρα, } P = \frac{M_w}{M_n} = \frac{55000}{18182} \approx 3.02$$

b) Τι θα άλλαζε στην περίπτωση που είχαμε ίσο αριθμό μακρομορίων?

Ίδιος αριθμός μακρομορίων $\rightarrow n_1 = n_2 = N$.

$$M_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = \frac{N(M_1 + M_2)}{2N} = \frac{(M_1 + M_2)}{2} = 55000 \text{ g/mol}$$

$$M_w = \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{N(M_1^2 + M_2^2)}{N(M_1 + M_2)} = \frac{(M_1^2 + M_2^2)}{(M_1 + M_2)} = 91800 \text{ g/mol}$$

$$P = \frac{M_w}{M_n} = \frac{91800}{55000} \approx 1.67$$

c) Υπολογίστε το συντελεστή πολυδιασποράς, πολυμερούς που περιέχει 15 και 42 mol μορίων μοριακού βάρους 3×10^1 και 10^2 g/mol αντίστοιχα.

$$P = ? \quad P = M_w/M_n \rightarrow M_w, M_n = ?$$

$$M_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = \frac{15 \cdot 3 \cdot 10^1 + 42 \cdot 10^2}{15 + 42} = \frac{450 + 4200}{57} = 83.33 \text{ g/mol}$$

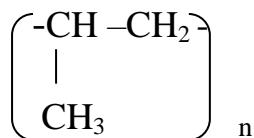
$$M_w = \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{15 \cdot 9 \cdot 10^2 + 42 \cdot 10^4}{15 \cdot 3 \cdot 10^1 + 42 \cdot 10^2} = \frac{13500 + 420000}{450 + 4200} =$$

$$\frac{433,500}{4750} = 91.26 \text{ g/mol}$$

$$P = 1.095$$

ΑΣΚΗΣΗ 3

Το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος ενός δείγματος πολυπροπυλενίου είναι 1000000 g/mol. Ποιος είναι ο μέσος κατά αριθμό βαθμός πολυμερισμού;



Μοριακό βάρος μον/ρους: $M_0 = 42 \text{ g/mol}$

$$\text{Βαθμός πολ/σμου: } N = \frac{M}{M_0} = \frac{1000000}{42} \approx 23810$$

b) στην περίπτωση όπου γνωρίζαμε ότι $P = 2.7$. Ποιος θα ήταν μέσος κατά βάρος βαθμός πολυμερισμού.?

$$P = \frac{M_w}{M_n} \rightarrow M_w = M_n * P = 2700000 \text{ g/mol}$$

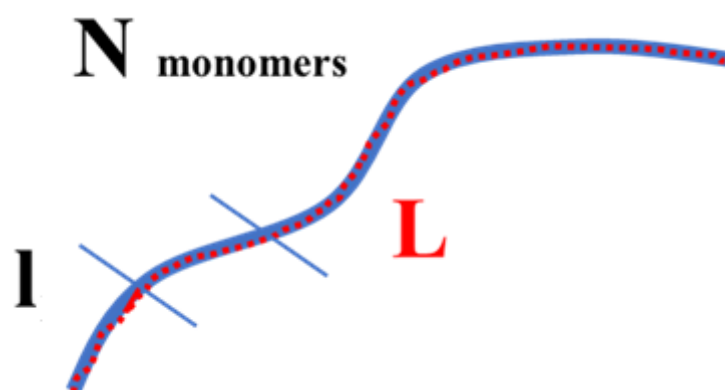
$$N = \frac{M}{M_0} = \frac{2700000}{42} \approx 64285$$

ΑΣΚΗΣΗ 4

Για μια γραμμική αλυσίδα πολυαιθυλενίου με μοριακό βάρος 128940 g/mol υπολογίστε:

- Το συνολικό μήκος της αλυσίδας (Contour length), L .
- Την τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου της απόστασης ανάμεσα στα άκρα της αλυσίδας, $\sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = R_N$, σύμφωνα με το μοντέλο της αλυσίδας με σκελετό ατόμων ελευθέρως περιστρεφόμενων επί της βάσης του κώνου σθένους (valence angle model).
- Το $R_N = \sqrt{\langle R_N^2 \rangle}$ σύμφωνα με το μοντέλο της ιδανικής (Γκαουσιανής) αλυσίδας.

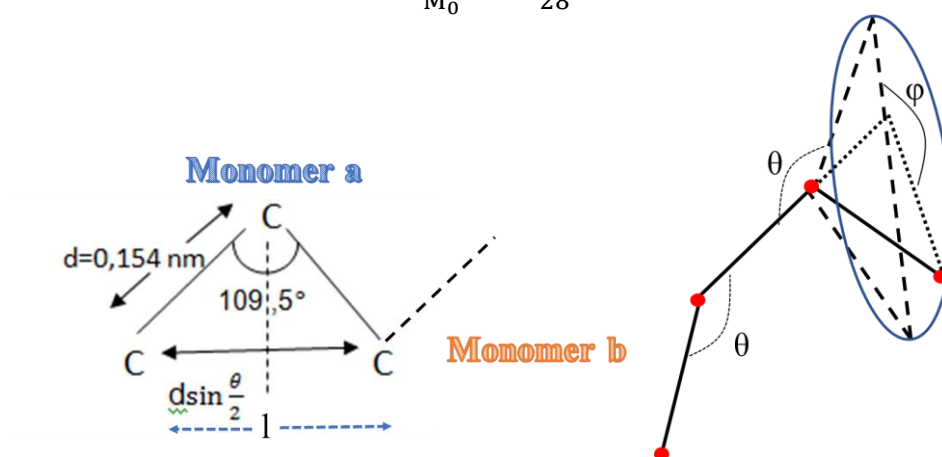
Δίνεται ότι: το μήκος του δεσμού C – C είναι 0.154 nm και η γωνία δύο διαδοχικών δεσμών 109.5°.



α) Πολυαιθυλένιο: $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n-$

→ Μοριακό βάρος μονομερούς: $M_{0(\text{C}_2\text{H}_4)_n} = 28 \text{ g/mol}$

→ Βαθμός πολυμερισμού: $N = \frac{M}{M_0} = \frac{128940}{28} = 4580$ (αριθμός μονομερών)



Tip: Από τριγωνομετρικές ταυτότητες: $\eta\mu(\varphi) = \frac{\text{απέναντι κάθετη}}{\text{υποτείνουσα}}$

→ $l = 2d \sin \frac{\theta}{2} = 2 * 0.154 * 0.8166 = 0.251 \text{ nm}$

Συνεπώς, $L = N \cdot l = 4580 \cdot 0.251 = 1150 \text{ nm}$

β) see slides, polymers A, page 33.

$$\langle R_N^2 \rangle = nd^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \approx 2nd^2 \approx 2 * (2 * 4580) * 0.154^2 \approx 435 \text{ nm}^2$$

$$\rightarrow \sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = 20.9 \text{ nm}$$

όπου, $n = 2 * N$ (αριθμός δεσμών)

γ)

Οπότε:

$$\langle R_N^2 \rangle = Nl^2 = 4580 * 0.251^2 = 288.54 \text{ nm}^2$$

$$\sqrt{\langle R_N^2 \rangle} \approx 17 \text{ nm}$$

ΑΣΚΗΣΗ 5

Υπολογίστε την συγκέντρωση αλληλεπικάλυψης για μία αλυσίδα με μοριακό βάρος $M=100000 \text{ g/mol}$ και μοριακό βάρος μονομερούς $M_0=20 \text{ g/mol}$. Το μήκος του μονομερούς είναι $l=0.5 \text{ nm}$.

Χρησιμοποιήστε:

α) Το μοντέλο της ιδανικής αλυσίδας και

β) Την υπόθεση ότι η αλυσίδα είναι εντελώς άκαμπτη δηλαδή ραβδωτή.

Η συγκέντρωση να δοθεί σε g/ml .

Στην (β) περίπτωση χρησιμοποιήστε για όγκο αλληλεπικάλυψης το:

1) L^3 και

2) $\frac{4}{3}\pi R_g^3$ όπου $\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{12}L^2$

α)

$$c^* = \frac{M_W}{V * N_A} = \frac{M_W}{\frac{4}{3}\pi R_g^3} * \frac{1}{N_A}$$

Με δεδομένο ότι η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι το μονομερές υπολογίζουμε τον βαθμό πολυμερισμού.

$$\text{Βαθμός πολυμερισμού: } N = \frac{M}{M_0} = \frac{100000}{20} = 5000$$

$$\langle R_N^2 \rangle = Nl^2 = 5000 \cdot (0.5)^2 = 1250 \text{ nm}^2$$

$$\sqrt{\langle R_N^2 \rangle} \approx 35.4 \text{ nm}$$

$$\rightarrow R_g = \frac{1}{\sqrt{6}} R_N = 14.43 \text{ nm}$$

$$c^* = \frac{\frac{M_W}{N_A}}{\frac{4}{3}\pi R_g^3} = \frac{\frac{100000}{6.022 \cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (14.43 \cdot 10^{-7})^3} = 0.013 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 0.013 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

1 cubic centimeter = 0.001 L = 1 ml.

β1)

$$L = N \cdot l = 5000 \cdot 0.5 = 2500 \text{ nm}$$

$$c^* = \frac{\frac{M}{N_A}}{L^3} = \frac{\frac{100000}{6.022 \cdot 10^{23}}}{(2500 \cdot 10^{-7})^3} = 1.06 \cdot 10^{-8} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1.06 \cdot 10^{-8} \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

β2)

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{12} L^2 \Rightarrow R_g = \frac{L}{\sqrt{12}} = 721 \text{ nm}$$

$$c^* = \frac{\frac{M}{N_A}}{\frac{4}{3}\pi R_g^3} = \frac{\frac{100000}{6.022 \cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (721 \cdot 10^{-7})^3} \approx 1.06 \cdot 10^{-7} \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

ΑΣΚΗΣΗ 6

Για μία αλυσίδα πολυστυρενίου με βαθμό πολυμερισμού $N=10^4$ υπολογίστε την τετραγωνική ρίζα της μέσης τιμής του τετραγώνου της απόστασης ανάμεσα στα άκρα $R_N = \sqrt{\langle R_N^2 \rangle}$ για :

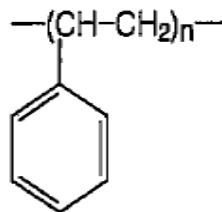
α) Κατάσταση τήγματος .

β) Αραιό διάλυμα σε καλό διαλύτη $\chi=0$

Το μέγεθος του μονομερούς είναι 0.67nm.

Ποιος είναι ο συντελεστής επεκτασιμότητας την (β) περίπτωση;

α) Πολυστυρένιο:



Mw μονομερούς: $M_{0(C_8H_8)_n} = 104 \frac{g}{mol}$, Βαθμός πολ/σμού: $N = 10^4$

Παραδοχή: Θεωρώντας ότι το μονομερές l μπαίνει τελείως τυχαία το ένα μετά το άλλο, εφαρμόζεται το μοντέλο της ιδανικής αλυσίδας διότι είναι τήγμα. (Στην πραγματικότητα, αν μπορούσα να τα υπολογίσω, θα έβαζα n_{eff} , l_{eff} .

$$\sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = N^{\frac{1}{2}} \cdot l = 10^{4^{\frac{1}{2}}} \cdot 0.67 = 67 \text{ nm}$$

β) Αφού πρόκειται για καλό διαλύτη, σύμφωνα με την παραπάνω παραδοχή ισχύει:

$$\sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = N^{\frac{3}{5}} \cdot l = 10^{4^{\frac{3}{5}}} \cdot 0.67 = 168 \text{ nm}$$

Για τον συντελεστή επεκτασιμότητας: $\alpha = \frac{\sqrt{\langle R_N^2 \rangle}}{\sqrt{\langle R_N^2 \rangle}_0}$

$$\alpha = \frac{\sqrt{\langle R_N^2 \rangle}}{\sqrt{\langle R_N^2 \rangle}_0} = \frac{168}{67} = 2.507$$

ΑΣΚΗΣΗ 7

Αν μία αλυσίδα έχει μοριακό βάρος $M_w=100000$ g/mol και το μονομερές έχει μοριακό βάρος $m_0=25$ g/mol και μήκος $b=0.4$ nm. Υπολογίστε το χαρακτηριστικό ισοδύναμο μήκος $Kuhn$ l_{eff} και το μήκος ευκαμψίας l_0 αν το μέγεθος της αλυσίδας είναι $R_N = \sqrt{\langle R^2 \rangle} = 90$ nm

$$N_{eff} \cdot l_{eff} = N \cdot b = L \quad (1)$$

$$\langle R_N^2 \rangle = N_{eff} l_{eff}^2 = L \cdot l_{eff} \quad (2)$$

$$N = \frac{M}{M_0} = \frac{100000}{25} = 4000$$

$$L = N \cdot b = 4000 \cdot 0.4 = 1600 \text{ nm}$$

$$\langle R_N^2 \rangle = N_{eff} l_{eff}^2 \longrightarrow \langle R_N^2 \rangle = L \cdot l_{eff} \Rightarrow$$

$$l_{eff} = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{L} = \frac{90^2}{1600} \approx 5.06 \text{ nm}$$

$$\text{Μήκος ευκαμψίας: } l_0 = \frac{l_{eff}}{2} \approx 2.53 \text{ nm}$$

ΑΣΚΗΣΗ 9

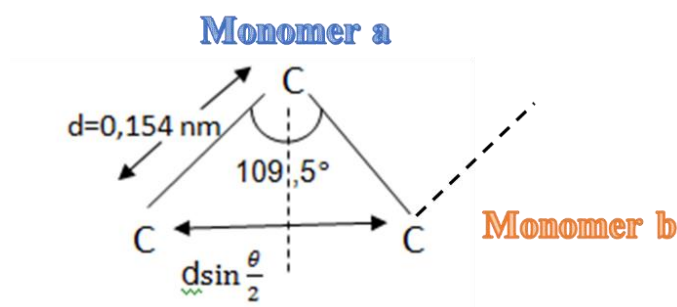
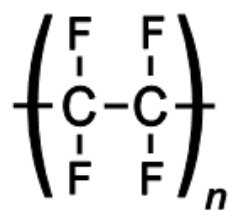
Υπολογίστε για μία γραμμική αλυσίδα πολυτετρα-φθορο-αιθυλενίου (PTFE) τον μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος

α) για μια αλυσίδα με συνολικό μήκος $L=1258$ nm και

β) για $R_N=20$ nm

PTFE: $(-CF_2-CF_2-)$ και μοριακό βάρος $F=19$ g/mol, C-C: 0.154 nm και $\theta = 109.5^\circ$.

α)



Μοριακό βάρος μονομερούς: $M_0=4 \cdot 19 + 2 \cdot 12 = 100$ g/mol

Μήκος μονομερούς: $l = 2d \sin \frac{\theta}{2} = 0,251$ nm

$$N = \frac{L}{l} = \frac{1258}{0.251} \approx 5012$$

$$M_n = N \cdot M_0 = 5012 \cdot 100 = 501200 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

β)

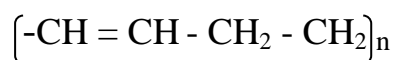
$$\sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = 20 \text{ nm} = \sqrt{n \left(d^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right)} \approx \sqrt{2nd^2} = \sqrt{4Nd^2} = 2d\sqrt{N} \Rightarrow$$

$$2d\sqrt{N} = 20 \Rightarrow N = \left(\frac{20}{2 \cdot 0.154} \right)^2 \Rightarrow N \approx 4216$$

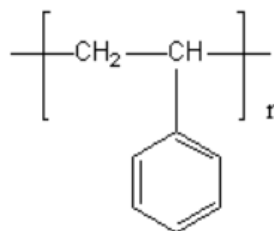
$$M_n = N \cdot M_0 = 634900 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

ΑΣΚΗΣΗ 10

Υπολογίστε τον μέσο αριθμό μονομερών στυρενίου και βουταδιενίου σε ένα εναλλασσόμενο συμπολυμερες στυρενιου-βουταδιενιου με μέσο μοριακό βάρος 1350000 g/mol.



$$M_0 = 54 \text{ g/mol PB}$$



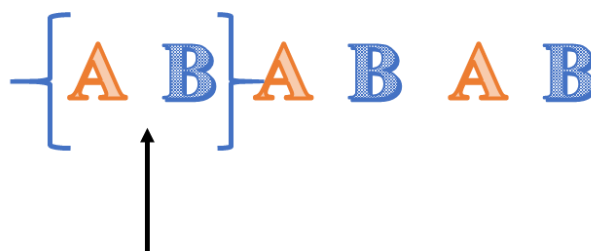
$$M_0 = 104 \text{ g/mol PS}$$

Για PS: $M_0 = 8 * A_{r(C)} + 8 * A_{r(H)} = 8*12 + 8*1 = 104 \text{ g/mol}$.

Για PB: $M_0 = 4 * A_{r(C)} + 6 * A_{r(H)} = 4*12 + 6*1 = 54 \text{ g/mol}$.

Αφού είναι εναλλασσόμενο άρα θα έχουμε 50 % μονομερή PS και 50% PB.

Πολυμερές της μορφής:



Δομική Μονάδα

Συνεπώς, μοριακό βάρος μονομερούς είναι το **άθροισμα** των εκάστοτε μονομερών.

$$\text{Βαθμός πολ/σμου : } N = \frac{M}{M_0} = \frac{1350000}{(54+104)} \approx 8544$$

ΑΣΚΗΣΗ 11

Ένα τυχαίο συμπολυμερές πολύ (ισοβουτυλένιο-ισοπρένιο) έχει μοριακό βάρος 200000 g/mol και βαθμό πολυμερισμού 3000. Υπολογίστε το ποσοστό ισοβουτυλενίου και ισοπρενίου που έχουμε στο συμπολυμερές αυτό.

$$M_w = 200000 \text{ g/mol PIB - PI}, \quad N = 3000$$

Μοριακό βάρος Isobutylene: $M_0 = 56 \text{ g/mol}$

Μοριακό βάρος Isoprene: $M_0 = 68 \text{ g/mol}$

ΕΡΩΤΗΣΗ: Ποσοστό! $\rightarrow f_{PI} + f_{PIB} = 1 \rightarrow f_{PI} = 1 - f_{PIB}$ (1)

$$M_0(\text{overall}) = M_0 * f_{PI} + M_0 * f_{PIB} = 68 * f_{PI} + 56 * f_{PIB} = (1) \rightarrow$$

$$M_0(\text{overall}) = 68 * (1 - f_{PIB}) + 56 * f_{PIB} = 68 - 68f_{PIB} + 56 * f_{PIB} \\ = 68 - 12 * f_{PIB} .$$

Γενικά ισχύει ότι, $\frac{M}{N} = M_0 = M_0(\text{overall}) = 68 - 12 * f_{PIB}$

$$\frac{200000}{3000} = 68 - 12 * f_{PIB} \rightarrow 66.67 = 68 - 12 * f_{PIB}$$

$$\rightarrow f_{PIB} = 0.112$$

και μέσω της (1)

$$f_{PI} = 0.888$$