<u>Ασκήσεις - Μέρος Β: Πολυμερή</u>

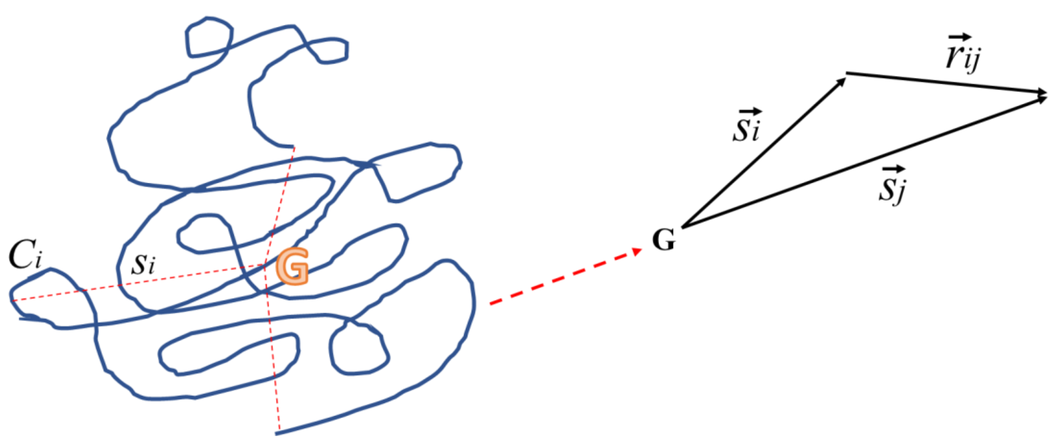
ΑΣΚΗΣΗ 1 (Θεωρητικές ασκήσεις σημειώσεων)

Επίλυση ολοκληρωμάτων της παρακάτω απόδειξης:

‘Αποδείξτε ότι για μια γκαουσιανή αλυσίδα η γυροσκοπική ακτίνα ορίζεται από την σχέση:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R_N^2 \rangle$$

Η γυροσκοπική ακτίνα ορίζεται ως η απόσταση των στοιχειωδών μονάδων i,j μιας πολυμερικής αλυσίδας από το κέντρο βάρους της.’



Σχηματική παράσταση του κέντρου βάρους μιας μακρομοριακής διαμόρφωσης.

Η σχέση ανάμεσα στα διανύσματα $\overline{s_\iota}$ και $\overline{r_{\iota,J}}$ που συνδέουν το κέντρο βάρους G με τα διανύσματα i,j .

όπου, $\langle {R_G}^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_j \langle {r_{ij}}^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i>j} \sum_j \langle {r_{ij}}^2 \rangle$

και r_{ij} η απόσταση μεταξύ των άκρων μιας αλυσίδας με $|j - i\ |$ δομικές μονάδες.

$\langle r_{ij}{}^2 \rangle = |j-i| l^2$

Για γραμμική αλυσίδα, αν πάμε από το άθροισμα σε ολοκλήρωμα

$\sum_{j=1}^{N} S_j \to \int_0^N S(u)du \quad και \quad \sum_{i>j}^{N} S_i \to \int_u^N S(v)dv$

Καταλήγουμε στην παρακάτω σχέση:

$$\langle R_G{}^2 \rangle = \frac{1}{N^2}\int_0^N \int_u^N \langle (S(u)-S(v))^2 \rangle du dv = \frac{1}{N^2}\int_0^N \int_u^N (v-u) l^2 dv du$$

Και έπειτα

είτε (Α) μέσω αλλαγής μεταβλητών με **v'=v-u** και **u'=N-u**

είτε (Β) αναλύοντας τα ολοκληρώματα:

$$\langle R_G{}^2 \rangle = \frac{1}{N^2}\int_0^N \int_u^N (v-u) l^2 dv du$$

Με την (Β) μέθοδο, αρχικά λύνουμε το ολοκλήρωμα:

$\int_u^N (v-u) l^2 dv = \int_u^N v l^2 dv - \int_u^N u l^2 dv = l^2(\frac{1}{2}N^2 - \frac{1}{2}u^2) - ul^2(N-u)$

$= \frac{1}{2} l^2 N^2 - \frac{1}{2} l^2 u^2 - Nul^2 + u^2 l^2$

$$\frac{1}{N^2}\int_0^N (\frac{1}{2} l^2 N^2 + \frac{1}{2} l^2 u^2 - Nul^2 \;)du$$

$$\frac{1}{N^2}\left(\frac{1}{2} N N^2 l^2 + \frac{1}{6} l^2 N^3 - \frac{1}{2} l^2 N^2 N\right) = \frac{1}{N^2}\frac{1}{6} l^2 N^3 = \frac{1}{6} N l^2$$

Τελικά, $\boldsymbol{\langle R_G{}^2 \rangle = \frac{1}{6} N l^2 = \frac{1}{6}\langle R_N{}^2 \rangle}$ **, (για** $\boldsymbol{N \to \infty}$ **)**

Θέμα 1ο , Σεπτέμβριος 2013

Για να χαρακτηρίσουμε ένα πολυμερές με πειραματικές τεχνικές όπως σκέδαση φωτός πρέπει να προβούμε σε μετρήσεις σε διαλύματα στην αραιή περιοχή.
α) Για ένα πολυμερές πολυστυρενίου με μοριακού βάρους $M=5x10^6$ g/mol ποια θεωρείται ότι είναι η ανώτατη συγκέντρωση στην οποία μπορούμε να κάνουμε τέτοιες μετρήσεις χαρακτηρισμού, σε διάλυμα κυκλοεξανιου σε θερμοκρασία Θ (34 ^oC);
Σε αυτή την θερμοκρασία το μήκος Kuhn είναι l_{eff}= 1.8 nm.
Δίνεται επίσης το μήκος του μονομερούς b = 0.257nm.
β) Ποια είναι η αντίστοιχη ανωτάτη συγκέντρωση σε θερμοκρασία T=60 ^oC;
Οι συγκεντρώσεις να δοθούν σε g/cm^3

α) Η αραιή περιοχή είναι για c<c*. Άρα μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση που μπορούμε να κάνουμε τέτοιες μετρήσεις είναι σε c=c*.
Το πολυστυρένιο έχει μοριακό βάρος μονομερούς $M_o = 104\frac{g}{mol}$. Η συγκέντρωση αλληλεπικάλυψης δίνεται από τον τύπο : $\boldsymbol{c^* = \frac{\frac{M}{N_A}}{\frac{4}{3}\cdot\pi\cdot R_g^3}}$. Επίσης βρισκόμαστε σε θερμοκρασία Θ, επομένως σε Θ διαλύτη, για τον οποίο ισχύει το μοντέλο της ιδανικής αλυσίδας για την ισοδύναμη αλυσίδα του Kuhn. Άρα, $R_N = {N_{eff}}^{\frac{1}{2}} \cdot l_{eff}$.

$$\frac{l_{eff}}{b} = 7$$
$$N = \frac{M}{M_o} = \frac{5\cdot10^6}{104} = 48077$$
$$N_{eff} = \frac{N}{7} = \frac{48077}{7} = 6868\ (αριθμός\ μονομερών\ Kuhn)$$
$$R_N = {N_{eff}}^{\frac{1}{2}} \cdot l_{eff} = 149\ nm$$

Η σχέση που συνδέει την γυροσκοπική ακτίνα με την μέση απόσταση στα άκρα της αλυσίδας είναι : $R_g = \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot R_N \Rightarrow R_g = 60.9\ nm$

$$c^* = \frac{\frac{5\cdot10^6}{6{,}02\cdot10^{23}}}{\frac{4}{3}\pi\cdot(60.9\cdot10^{-7})^3}\frac{g}{cm^3} = 8.77\ \cdot\ 10^{-3}\frac{g}{cm^3} \Rightarrow$$
$$\boldsymbol{c^* = 0.00877\frac{g}{cm^3}}$$

β) Για $T = 60°C > \Theta$, έχουμε καλό διαλύτη. Για τον καλό διαλύτη ισχύει για την ισοδύναμη αλυσίδα του Kuhn

$$R_N = {N_{eff}}^{\frac{3}{5}} \cdot l_{eff} = \cdots 360\ nm$$

Η σχέση που συνδέει την γυροσκοπική ακτίνα με την μέση απόσταση στα άκρα της αλυσίδας είναι:

$$R_g = \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot R_N \Rightarrow R_g = 147\ nm$$

και άρα:

$$c^* = \frac{\frac{5 \cdot 10^6}{6{,}02 \cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (147 \cdot 10^{-7})^3} \frac{g}{cm^3} == 6.2 \cdot 10^{-4} \frac{g}{cm^3} \Rightarrow$$

$$\boldsymbol{c^* = 6.2 * 10^{-4} \frac{g}{cm^3}}$$

Θέμα 1, Ιούνιος 2010

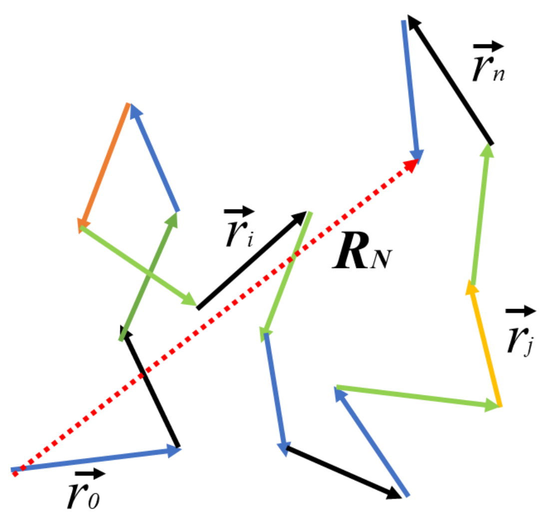
Η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μονομερών μιας αλυσίδας ανά μονάδα όγκου σε ένα αραιό διάλυμα είναι $U/V = k_B\, T\, (n^2\, B + n^3\, C + ...)$ με $n=N/V$, την πυκνότητα μονομερών και B, C τον 2ο και 3ο συντελεστής virial αντίστοιχα. Για $T \geq \Theta$, $B \sim \upsilon\tau$, με υ τον όγκο του μονομερούς και $\tau=(T-\Theta)/T$. Επίσης, η πιθανότητα μία αλυσίδα να έχει απόσταση ανάμεσα στα άκρα της, R, είναι $W \sim P_N\,(R) = A \exp(-3R^2/2Nl^2)$ όπου A σταθερά, N ο αριθμός και l το μήκος των στατιστικά ανεξάρτητων μονάδων. Υπολογίστε την εξάρτηση της μέσης απόστασης ανάμεσα στα άκρα μιας πολυμερικής αλυσίδας, $R_N = \sqrt{< R_N^2 >}$ από τον αριθμό των στατιστικά ανεξάρτητων μονάδων, N, σε

α) καλό διαλύτη,

β) Θ-διαλύτη και

γ) κακό διαλύτη

(θεωρήστε ότι η στατιστικά ανεξάρτητη μονάδα είναι περίπου ίση με ένα μονομερές).



σχήμα 1: Αλυσίδα τυχαίου περιπάτου (random walk)

(α)

$$\left.\begin{array}{l} \mathbf{U/V = k_B\, T\,(n^2\, B + n^3\, C + \ldots)} \\ \quad \mathbf{n = N/V} \\ \quad \mathbf{B \sim \upsilon\tau} \end{array}\right\} \qquad \boldsymbol{U = k_B T \frac{N^2}{V} \upsilon\tau + k_B T \frac{N^3}{V^2} C + \cdots}$$

Όπου n → αριθμητική πυκνότητα

υ→ όγκος του μονομερούς

Ο $2^{ος}$ ορος ($\sim\varphi^3$)είναι πολύ μικρότερος από τον $1^{ο}$ ($\sim\varphi^2$) και αρά προσεγγιστικά μπορούμε να κρατήσουμε μόνο τον $1^{ο}$ όρο..

$S= k_B \ln W = - k_B \left(\frac{3R^2}{2Nl^2}\right) + \sigma\tau\alpha\theta.$ (όπου σταθερά ~ lnA)

$F = U - TS = k_B T \frac{N^2}{V} B + k_B T \left(\frac{3R^2}{2Nl^2}\right) + \ \sigma\tau\alpha\theta.$

Αφού έχουμε καλό διαλύτη $\mathbf{T > \Theta \rightarrow B = \upsilon\tau = \upsilon\left(\frac{(T-\Theta)}{T}\right)}$

$F(R) = k_B T \frac{N^2}{V} \upsilon\tau + k_B T \left(\frac{3R^2}{2Nl^2}\right) + \ (\sigma\tau\alpha\theta.)$

Επίσης $V=(4/3)\pi R^3$

$$F(R) = k_B T \frac{3N^2}{4\pi R^3} \upsilon\tau + k_B T \left(\frac{3R^2}{2Nl^2}\right) + \ (\sigma\tau\alpha\theta.)$$

Άρα:

$\frac{\partial F}{\partial R} = 0 \Rightarrow \ -\frac{9N^2}{4\pi R^4} k_B T \upsilon\tau + \frac{6R}{2Nl^2} k_B T = 0 \rightarrow$

$\rightarrow \frac{3R}{Nl^2} = \ \upsilon\tau \ \frac{9N^2}{4\pi R^4}$

⇨ $\boldsymbol{R = (3/4\pi) N^{3/5} l^{2/5} \upsilon^{1/5} \tau^{1/5} \Rightarrow R \propto N^{3/5}\ l}$

αφού $\upsilon \sim (4/3)\pi l^3$

(β) Για Θ- διαλύτη η αλυσίδα ακολουθεί το μοντέλο της ιδανικής αλυσίδας. Η απόδειξη υπάρχει στις σημειώσεις (θεωρία).

(γ) Για κακό διαλύτη η αλυσίδα συρικνώνεται σε μια σφαίρα ακτίνας R με κλάσμα όγκου στο εσωτερικό της φ=1 (δεν έχει καθόλου διαλύτη)

Άρα ο συνολικος όγκος της πολυμερικης αλυσίδας που είναι ογκος που καταλαμβάνουν τα N μονομερη είναι

$V_{πολ}=Nυ = (4/3)\ π\ R^3 \quad => \quad R = (3Nυ/4π)^{1/3} \quad => \quad R = (3N\ [(4/3)π l^3]\ /\ 4π)^{1/3}$

- ⇨ $R\sim N^{1/3}\ l$

$$\boldsymbol{R \propto N^{1/3} l}$$

Θέμα 2, Ιούνιος 2010

Η γυροσκοπική ακτίνα του πολύ-βουταδιενίου σε τολουόλιο δίνεται από τον τύπο $<R_g^2>=2.55\ 10^{-4}\ M_w^{\ 1.18}$ (σε nm^2).

α) Τι ποιότητας διαλύτης είναι το τολουόλιο για το πολυβουταδιένιο;

β) Υπολογίστε πόσα γραμμάρια πολύ-βουταδιενίου με μοριακό βάρος, M_w $=7x10^5$ g/mol πρέπει να προσθέσετε σε 100 γραμμάρια τολουλίου ώστε να προκύψει διάλυμα με δεκαπλάσια συγκέντρωση από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης;

γ) Αν το μοριακό βάρος του μονομερούς είναι M_0=54g/mol και το μήκος μονομερούς 0.25nm ποιό είναι το ισοδύναμο μήκος Kuhn, l_{eff}, του πολυβουταδιενίου;

Δίνεται ότι, η πυκνότητα του τολουολίου είναι ρ=0.867 g/ml

(α) Γνωρίζουμε από την θεωρία για καλό διαλύτη , R_g ~ R_N ~ $N^{3/5}$. Άρα και η σχέση του R_g από το M_w (που είναι ανάλογο του N) είναι $<R_g^2> \propto M_w^{\ 6/5}$. Το 1.18 είναι περίπου ίσο με το 6/5 =1.2.

Άρα εδώ το τολουόλιο είναι καλός διαλύτης για το PB.

(β) Δεδομένο: Θέλουμε να παρασκευάσουμε διάλυμα με c = 10c*

$$\sqrt{< \mathrm{R_g}^2 >} = \sqrt{2012.6\, nm^2} = 44.86 \text{ nm}$$

$$\mathbf{c^*} = \frac{M/N_A}{{}^4/_3\pi R_G^3} = 0.00307\ g\ /\ cm^3$$

$$\mathbf{c = 10c^*} = 10 \times 0.00307 = 0.0307\ g\ /\ cm^3$$

$$\frac{c}{\rho} = \frac{0.0307\ g/cm^3}{0.867\ g/cm^3} \times 100\% = 3.54\%\ (\text{g/g})$$

Άρα πρέπει να προσθέσουμε x g πολύ-βουταδιενίου ώστε

x/(100+x) = 0.0354 => x = (100+x)*0.0354 =3.54 +0.0354*x → 0.9646*x = 3.54 →

x =3.669 g

(γ) L=N b

L= $\frac{\boldsymbol{M}}{\boldsymbol{M_o}}\ \boldsymbol{b} = \frac{7\times10^5}{54} \times 0.25$ **=** 3240.7 nm

$$\langle \boldsymbol{R_G} \rangle = \frac{\langle \boldsymbol{R_N} \rangle}{\sqrt{\boldsymbol{6}}} \rightarrow \langle R_N^2 \rangle = \langle R_G^2 \rangle \times 6 = 2012.6 \times 6 \rightarrow \langle R_N^2 \rangle = 12075.6\, nm^2$$

$$\langle \boldsymbol{R_N^2} \rangle = \boldsymbol{N_{eff}^{6/5}} l_{eff}^2 = L^{6/5} l_{eff}^{4/5} \rightarrow l_{eff}^{4/5} = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{L^{6/5}} \rightarrow l_{eff} = 0.73\, nm$$