

## ΑΣΚΗΣΕΙΣ - Μέρος Γ: Πολυμερή

### ΑΣΚΗΣΗ 1

α) Υπολογίστε το  $\langle R_g \rangle$  μιας αλυσίδας πολυστυρενίου με βαθμό πολυμερισμού 25000 σε :

i) Κατάσταση τήγματος,

ii) Σε αραιή συγκέντρωση σε διάλυμα με 2<sup>ο</sup> συντελεστή virial,  $B > 0$  και

iii) Σε αραιή συγκέντρωση σε διάλυμα με 2<sup>ο</sup> συντελεστή virial,  $B < 0$ .

β) Υπολογίστε επίσης το ισοδύναμο μήκος του  $Kuhn$ ,  $l_{eff}$ , το χαρακτηριστικό μήκος ευκαμψίας (persistence length),  $l$  και τον συντελεστή επεκτασιμότητας,  $\alpha$ , στην περίπτωση που αντιστοιχεί σε καλό διαλύτη.

γ) Πόσα γραμμάρια πολυμερούς πρέπει να προσθέσουμε σε 1g τολουολίου (καλός διαλύτης) ώστε να προκύψει διάλυμα με συγκέντρωση ίση με την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης;

Το μήκος του μονομερούς είναι  $b = 0.67 \text{ nm}$ .

Η πυκνότητα του τολουολίου είναι  $\rho = 0.867 \text{ g/cm}^3$ .

α) Το μονομερές του πολυστυρενίου έχει μοριακό βάρος  $M_0 = 104 \text{ g/mol}$ .

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

Με δεδομένο το βαθμό πολυμερισμού βρίσκουμε το ΜΕΣΟ μοριακό βάρος της αλυσίδας με  $n = 25000$ .

$$M = n M_0 = 2.600.000 \text{ g/mol} \text{ ή } 2.600 \text{ kg/mol}.$$

i) Σε κατάσταση τήγματος η αλυσίδα έχει την ιδανική διαμόρφωση της.

Δηλαδή Συγκέντρωση πολυμερούς: 100 %.

Αν θεωρήσω ότι το μονομερές με μήκος  $b = 0.67 \text{ nm}$  είναι η στατιστικά ανεξάρτητη μονάδα της αλυσίδας μπορώ να υπολογίσω προσεγγιστικά το μέσο μέγεθος της με το μοντέλο της ιδανικής αλυσίδας.

$$R_N^2 = n \cdot b^2 = 25000 \cdot 0.67^2 = 25000 \cdot 0.4489 = 11222.5$$

$$R_N = 105.93 \text{ nm}$$

$$R_g = \frac{R_N}{\sqrt{6}} = \frac{105.93}{\sqrt{6}} = 43.2 \text{ nm}$$

ii) Αντίστοιχα για  $B > 0 \rightarrow$  καλός διαλύτης.

Συνεπώς,

$$R_N^2 = n^{6/5} \cdot b^2 = 25000^{6/5} \cdot 0.57^2 = 189464.57 \cdot 0.4489 = 85050.6 \text{ nm}^2$$

$$R_N = 291.63 \text{ nm}$$

$$R_g = \frac{291.63}{\sqrt{6}} = 119 \text{ nm}$$

iii) Για  $B < 0 \rightarrow$  κακός διαλύτης

$$R_N^2 = n^{2/3} \cdot b^2 = 25000^{2/3} \cdot 0.57^2 = 854.98 \cdot 0.449 = 383.8 \text{ nm}^2$$

$$R_N = 19.59 \text{ nm}$$

$$R_g = \frac{19.59}{\sqrt{6}} = 7.99 \text{ nm}$$

Και στις τρεις παραπάνω περιπτώσεις η χρήση του μήκους μονομερούς  $b$  ως στατιστικά ανεξάρτητης μονάδας ιδανικής αλυσίδας, είναι προσεγγιστική αφού δεν έχουμε στοιχεία για να υπολογίσουμε το μήκος του  $Kuhn$ , ( $l_{eff}$ ), για την αλυσίδα αυτή.

**β)** Στην περίπτωση ii) μπορούμε να υπολογίσουμε το συντελεστή επεκτασιμότητας,  $\alpha$ , που μας δίνει πόσο μεγαλύτερο είναι το  $R_N$  από αυτό της ιδανικής αλυσίδας.

$$\alpha = \frac{R_N}{R_N^0} = \frac{R_N}{n^{1/2} \cdot b} = \frac{119}{43.2} = 2.75$$

Αν στην περίπτωση (ii) εφαρμόσω το μοντέλο της ισοδύναμης αλυσίδας του  $Kuhn$ , με μήκος του  $Kuhn$ ,  $l_{eff}$  θα έχω

$$R_N^2 = L \cdot l_{eff} = (n \cdot b) \cdot l_{eff} \Rightarrow l_{eff} = 119^2 / (25000 \cdot 0.67) \text{ nm} = 5.07 \text{ nm}$$

$$\text{Και μήκος ευκαμψίας, } l_0 = \frac{l_{eff}}{2} = \frac{5.07}{2} = 2.53 \text{ nm}$$

Το  $l_{eff}$  (και  $l_0$ ) που βρίσκουμε έτσι δείχνουν πόσο μεγαλύτερη θα ήταν η στατιστικά ανεξάρτητη μονάδα από αυτή που χρησιμοποιήσαμε ( $b$ ) για υπολογίσαμε το  $R_N$  σε συνθήκες καλού διαλύτη ( $B > 0$ ), αν εφαρμόζαμε πάνω της το μοντέλο της ιδανικής αλυσίδας.

**γ)** Η συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης είναι για καλό διαλύτη (τολουόλιο)

$$c^* = \frac{M/N_A}{(4/3)\pi R_g^3} = 0.61 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

όπου  $c^*/\rho$  (ώστε να έχουμε τις αντίστοιχες μονάδες)

$$0.61 \cdot \frac{10^{-3}}{\rho} \text{ g/g} = 0.704 \cdot 10^{-3} \text{ g/g} .$$

έχω διαιρέσει με την πυκνότητα του διαλύτη γιατί το διάλυμα είναι πολύ αραιό συνεπώς μπορώ να πω προσεγγιστικά ότι η πυκνότητα του είναι αυτή του τολουολίου.

Άρα σε 1g τολουολίου πρέπει να προσθέσω  $x$  g PS

$$\text{ώστε } \frac{x}{x+1} = c^* \Rightarrow x = 0.7044 \cdot 10^{-3} \text{ g PS}$$

## ΑΣΚΗΣΗ 2

Σε μια αλυσίδα πολυαιθυλενίου το μήκος του δεσμού C-C είναι 0.154nm και η γωνία  $\theta=104^\circ$ . Αν το μήκος του Κuhn είναι  $l_{eff} = 1.4 \text{ nm}$  να υπολογίσετε την γυροσκοπική ακτίνα,  $R_g$ , αν το μοριακό βάρος είναι  $5 \times 10^5 \text{ g/mol}$ .

→ Μοριακό βάρος **μονομερούς**:  $M_{0(C_2H_4)_n} = 28 \text{ gr/mol}$ ,  $d=0.154 \text{ nm}$

→ Βαθμός πολυμερισμού:  $n = \frac{M}{M_0} = \frac{5 \cdot 10^5}{28} = 17857$

$$\langle R_N^2 \rangle = N_{eff} l_{eff}^2 = \frac{L}{l_{eff}} l_{eff}^2 = L l_{eff}$$

$$L = nb$$

$$b = 2d \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = 0.242 \text{ nm}$$

$$\rightarrow \sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = 77.8 \text{ nm}$$

$$R_g = \frac{77.8}{\sqrt{6}} = 31.76 \text{ nm}$$

## ΑΣΚΗΣΗ 3

Θέλουμε να παρασκευάσουμε ένα διάλυμα πολυστυρενίου μοριακού βάρους  $M=3 \times 10^6 \text{ g/mol}$  με συγκέντρωση  $c=0.2c^*$  σε θερμοκρασία  $\Theta$ , όπου  $c^*$  η συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης.

α) Πόσο βάρος πολυστυρενίου πρέπει να προσθέσουμε σε 1g κυκλοεξανίου;

β) Σε θερμοκρασία  $T=60^\circ\text{C}$  το παραπάνω διάλυμα είναι στην αραιή ή την ημι-αραιή κατάσταση.

Θεωρήστε ότι σε θερμοκρασία  $\Theta$  το μήκος Κuhn  $l_{eff} = 1.8 \text{ nm}$ .

Επίσης δίνεται το μήκος του μονομερούς  $b=0.257 \text{ nm}$ , η πυκνότητα του κυκλοεξανίου,  $\rho=0.78 \text{ g/cm}^3$  και η θερμοκρασία  $\Theta$ ,  $T_\Theta=34^\circ\text{C}$ .

α) Βαθμός πολυμερισμού:

$$n = \frac{M}{M_0} = \frac{3 \times 10^6}{104} = 28846 \text{ \# μονομερών.}$$

Μήκος αλυσίδας:  $L = nb = 28846 \times 0.257 = 7413.46 \text{ nm}$

Για  $T = T_{\theta}$

$$\langle R_N^2 \rangle = L \cdot l_{eff} = 7413.46 \times 1.8 = 13344.2 \text{ nm}^2 \Rightarrow R_N = 115.5 \text{ nm}$$

Συνεπώς,

$$R_g = \frac{R_N}{\sqrt{6}} = 47.16 \text{ nm}$$

Η συγκέντρωση αλληλεπικάλυψης δίνεται από την σχέση:

$$c_{\theta}^* = \frac{M/N_A}{4/3\pi R_{g\theta}^3} = \frac{\frac{3 \times 10^6}{6.022 \cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (47.16 \cdot 10^{-7})^3} = 1.13 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$$

Θέλουμε όμως την συγκέντρωση σε g/g.  $\rightarrow$  διαιρούμε με την πυκνότητα του διαλύτη  $\rho$  (**0.78 g/cm<sup>3</sup>**), θεωρώντας ότι το αραιό διάλυμα έχει πυκνότητα ίδια με αυτή του διαλύτη.

$$c_{\theta}^* / \rho = 0.0145 \text{ (g/g)}.$$

αφού θέλουμε πολυμερικό διάλυμα με συγκέντρωση  $c = 0.2c^*$ .

Άρα σε 1g διαλύτη θα βάλουμε x g PS ώστε να είναι:

$$\frac{x}{x+1} = 0.2 \times 0.0145 \Rightarrow x = 2.94 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

**β)** Για  $T > T_{\theta}$  έχω καλό διαλύτη συνεπώς:

$$N_{eff} = \frac{L}{l_{eff}} = \frac{7413.46}{1.8} = 4118.58$$

$$R_N = N_{eff}^{3/5} \cdot l_{eff} = 265.5 \text{ nm}$$

$$R_g = \frac{R_N}{\sqrt{6}} = 108.4 \text{ nm}$$

$$c^* = c_{\theta}^* \left( \frac{R_{g\theta}^3}{R_g^3} \right) = 0.08c_{\theta}^* = 1.2 \cdot 10^{-3} \left( \frac{\text{g}}{\text{g}} \right),$$

όπου  $c_{\theta}^*$  και  $R_{g\theta}$  αυτά που βρήκαμε παραπάνω (α).

Συνεπώς η συγκέντρωση που είχαμε φτιάξει στην (α) και ήταν  $c = 0.2c_{\theta}^*$  στην αραιή περιοχή για  $\theta$  κατάσταση, με την αύξηση της  $T$  και την μετάβαση σε καλό διαλύτη είναι μεγαλύτερη από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης σε καλό διαλύτη και άρα το διάλυμα είναι πλέον στην ημι-αραιή κατάσταση ( $c = 0.2c_{\theta}^* > c^* = 0.08c_{\theta}^*$ )

#### ΑΣΚΗΣΗ 4

Διαλύουμε 0.5 g πολυβουταδιένιο με μοριακό βάρος,  $M_w = 2 \times 10^5 \text{ g/mol}$  σε 20 g κυκλοεξανίου, σε θερμοκρασία  $T = 25^\circ\text{C}$ . Η γυροσκοπική ακτίνα του πολυβουταδιενίου υπό αυτές τις συνθήκες δίνεται από τον τύπο  $\langle R_g^2 \rangle = 2.55 \cdot 10^{-4} M_w^{1.18}$  (σε  $\text{nm}^2$ ).

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

β) Υπολογίστε αν το διάλυμα που προκύπτει είναι αραιό ή ημιαραιό.

γ) Αν το μοριακό βάρος του μονομερούς είναι  $M_0 = 54 \text{ g/mol}$  και το μήκος μονομερούς  $b = 0.25 \text{ nm}$  ποιά είναι το μήκος ευκαμψίας,  $l_0$  και το μήκος Κuhn,  $l_{eff}$ , του πολυβουταδιενίου υπό αυτές τις συνθήκες;

Δίνεται η πυκνότητα του κυκλοεξανίου είναι  $\rho = 0.78 \text{ g/ml}$

α) Γνωρίζουμε από την θεωρία ότι σε περίπτωση καλού διαλύτη για 'μεγάλες' πολυμερικές αλυσίδες ( $N \gg 1$ ) το  $R_g$ , είναι ανάλογο του  $(M_w)^v$  με  $v = 0.6$ . Εδώ έχουμε  $v = 1.18 / 2 \sim 0.6$ . Άρα έχουμε καλό διαλύτη.

$$\beta) c = \frac{\text{μάζα πολυβουταδιενίου}}{\text{μάζα κυκλοεξανίου}} = \frac{0.5}{20+0.5} = \frac{0.5}{20.5} = 0.0244 \text{ g/g}$$

$$R_g^2 = 2.55 \cdot 10^{-4} * 2 \times 10^5^{5*1.18} = 5.1 * 10^{1.9} = 5.1 * 79.43 = 405.1 \text{ nm}^2$$
$$R_g = 21.4 \text{ nm}$$

Οπότε  $c^*$ ,

$$c^* = \frac{M/N_A}{(4/3)\pi R_g^3} = \frac{\frac{2 \cdot 10^5}{6.022 \cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3} * 3.14 * (21.4 * 10^{-7})^3} = \frac{0.996 * 10^3}{12.56 * (21.4)^3} = \frac{0.996 * 10^3}{12.56 * 9800.34}$$
$$= \frac{0.996 * 10^3}{123092.3} = 0.00812 * 0.996 = 0.00809 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Άρα } c^*/\rho = 0.00809/0.78 = 0.01037 \text{ g/g}$$

και άρα το διάλυμα είναι ημι-αραιό αφού  $c > c^*$ .

γ)

$$R_N = R_g * \sqrt{6} = 21.4 * \sqrt{6} = 52.41 \text{ nm}$$

$$\text{Από : } \langle R_N^2 \rangle = N_{eff}^{6/5} l_{eff}^2 = \frac{L^{6/5}}{l_{eff}^{6/5}} l_{eff}^2 = L^{6/5} l_{eff}^{4/5}$$

$$l_{eff}^{4/5} = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{L^{6/5}} = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{(nb)^{6/5}} = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{\left(\frac{M}{M_0}b\right)^{6/5}} = \frac{52.41^2}{\left(\frac{M}{M_0}b\right)^{6/5}} = \frac{2746.8}{\left(\frac{2 \cdot 10^5}{54} \cdot 0.25\right)^{6/5}}$$

$$\Rightarrow l_{eff} = 0.707 \text{ nm}$$

μήκος Kuhn:  $l_{eff} = 0.707$

μήκος ευκαμψίας:  $l_0 = \frac{l_{eff}}{2} = \frac{0.707}{2} = 0.354 \text{ nm}$

### ΑΣΚΗΣΗ 5

Σε 100g κυκλοεξανίου σε θερμοκρασία  $T_1=60^\circ\text{C}$  προσθέτουμε 0.5g πολυστυρενίου με μοριακό βάρος  $M=8 \times 10^5 \text{ g/mol}$ . Υπολογίστε αν το διάλυμα πολυμερούς που προκύπτει είναι στην αραιή ή την ημιαραιή κατάσταση. Τι συμβαίνει αν μειώσουμε την θερμοκρασία σε  $T_2=34^\circ\text{C}$ . Δίνεται το μήκος μονομερούς 0.3nm, η πυκνότητα του κυκλοεξανίου,  $\rho=0.78 \text{ g/cm}^3$  και η θερμοκρασία  $\Theta$ ,  $T_\Theta=34^\circ\text{C}$ .

Η συγκέντρωση του διαλύματος είναι:

$$c = \frac{\text{μάζα πολυστυρενίου}}{\text{μάζα κυκλοεξανίου}} = \frac{0.5}{100 + 0.5} = \frac{0.5}{100.5} = 4.975 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$$

Για να βρεθεί η συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης:

$$n = \frac{M}{M_0} = \frac{800000}{104} = 7692.3$$

→ Εδώ και στα 2 ερωτήματα δεχόμαστε προσεγγιστικά ότι το μονομερές (με μήκος b) είναι η στατιστικά ανεξάρτητη μονάδα στο μοντέλο της ιδανικής αλυσίδας, αφού δεν μας δίνονται άλλα δεδομένα που επιτρέπουν τον υπολογισμό των στοιχείων της ισοδύναμης αλυσίδας του Kuhn.

Για  $T_1=60^\circ\text{C}$  ( $>T_\Theta$ ) έχουμε καλό διαλύτη, άρα:

$$R_{N(\text{καλός διαλύτης})} = n^{3/5} \cdot b = 7692.3^{3/5} \cdot 0.3 = 64.38 \text{ nm}$$

$$R_g = \frac{R_N}{\sqrt{6}} = \frac{64.38}{\sqrt{6}} = 26.28 \text{ nm}$$

$$c_1^* = \frac{M/N_A}{4/3\pi R_g^3} = \frac{\frac{8 \cdot 10^5}{6.022 \cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (26.28 \cdot 10^{-7})^3} = 1.74 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$$

για να συγκρίνω τα δύο μεγέθη πρέπει να έχουν τις ίδιες μονάδες, άρα διαιρώ με την πυκνότητα του κυκλοεξανίου για να έχω g/g

$$c_1^* \text{ (σε g/g)} = c^* \text{ (σε g/cm}^3) / \rho = 2.23 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}$$

Αφού  $c < c_1^*$  το διάλυμα είναι αραιό.

Σε  $T_2$  έχουμε  $\Theta$  – διαλύτη, και άρα είναι:

$$R_g = \frac{R_N}{\sqrt{6}} = \frac{n^{1/2} \cdot b}{\sqrt{6}} = \frac{7692.3^{1/2} \cdot 0.3}{\sqrt{6}} = 10.9 \text{ nm}$$

και η συγκέντρωση αλληλεπικάλυψης τώρα είναι:

$$c_2^* = \frac{M/N_A}{4/3\pi R_g^3} = 0.25 \text{ g/cm}^3 \rightarrow \text{ή } 0.326 \text{ g/g}$$

Αφού  $c < c_2^*$  το διάλυμα είναι πάλι στην αραιή κατάσταση.