Ασκήσεις – Μέρος Δ: Πολυμερή

1. Ένα ευέλικτο πολυμερές αποτελείται από 864 μονομερή, έκαστο μάζας 100 g/mol, και έχει μήκος ευκαμψίας 0.9 nm και μέγιστο μήκος κορμού αλυσίδας 216 nm. Προσθέτουμε 8 mg πολυμερούς σε 10 mg διαλύτη (πυκνότητας 0.87 g/cm3) σε θερμοκρασία θήτα.

(α) Το δημιουργούμενο διάλυμα είναι αραιό, ημι-αραιό ή πυκνό και γιατί;

(β) Θα αλλάξει το αποτέλεσμα αν βρισκόμαστε σε θερμοκρασίες $T<T_\Theta$ και $T<<T_\Theta$, ναι ή όχι και πως;

(γ) Εξηγήστε πως αλλάζει το αποτέλεσμα (α) αν το πολυμερές αυτό ήταν μία ιδανική ράβδος και εκτιμήστε το αποτέλεσμα.

(α) Το διαλυμα που φτιαξαμε έχει

$$c = \frac{\mu\acute{\alpha}\zeta\alpha\ \pi o\lambda\upsilon\mu\varepsilon\rho o\acute{\upsilon}\varsigma}{\mu\acute{\alpha}\zeta\alpha\ o\lambda\iota\kappa\acute{\eta}} = \frac{8}{10+8} = \frac{8}{18} = 0.44\, g/g$$

$M = n\, M_0 = 864*100 = 86400$ g/mol

$l_{eff} = 2*l_0 = 2*0.9 = 1.8$ nm

L = 216 nm = $N_{eff}\, l_{eff}$ → $N_{eff} = \frac{L}{l_{eff}} = \frac{216}{1.8} = 120$

Για $T = T_\Theta$

$$\langle R_N \rangle = N_{eff}^{1/2} l_{eff} = 10.95 * 1.8\, nm = 19.7\, nm$$

$$\langle R_G \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \langle R_N \rangle \quad = 8.04\, nm$$

$$c^* = \frac{M/N_A}{(4/3)\pi R_g^3} = \frac{\frac{8.64x10^4}{6{,}022\cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3}*3{,}14*(8.04*10^{-7})^3} = 0.065\, g/cm^3$$

και c*/ρ σε g/g διαλύματος

$$6.5 \cdot \frac{10^{-2}}{\rho} \quad g/g = 7.47 \cdot 10^{-2} \quad g/g$$

Οπότε c >> c*, συνεπώς βρισκόμαστε στην πυκνή περιοχή.

β) Για χαμηλότερες θερμοκρασίες από Θ

$$\langle \mathbf{R_N} \rangle = \boldsymbol{N_{eff}^{1/3}} \;\; \mathbf{l}_{\boldsymbol{eff}} = \mathbf{4.85 * 1.8 = 8.74}\, \boldsymbol{nm}$$

$$\langle \mathbf{R_G} \rangle = \frac{\mathbf{1}}{\sqrt{\mathbf{6}}} \langle \mathbf{R_N} \rangle \quad = \mathbf{3.56}\, \boldsymbol{nm}$$

c* = $\frac{M/N_A}{(4/3)\pi R_g^3} = \frac{\frac{8.64x10^4}{6{,}022\cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3}*3{,}14*(3{,}56*10^{-7})^3} = \mathbf{0.759}\, \boldsymbol{g/cm^3}$

$$\mathbf{75.9} \cdot \frac{\mathbf{10^{-2}}}{\boldsymbol{\rho}} \;\; \boldsymbol{g/g} = \mathbf{87.5} \cdot \mathbf{10^{-2}} \;\; \boldsymbol{g/g}$$

c < c* συνεπώς πλέον βρισκόμαστε στην αραιή περιοχή.

γ) Ο όγκος που καταλαμβάνει μια ράβδος ώστε να μην αλληλεπιδρά με μια γειτονική της είναι L^3**, όπου L =** $N_{eff}\mathrm{l}_{eff}$ **= 120*1.8 = 216 nm (στην περίπτωση μας δίνεται – μπορούμε επίσης να εξάγουμε το μήκος μονομερούς b)**

c* = $\frac{M/N_A}{L^3} = \frac{\frac{8.64x10^4}{6{,}022\cdot 10^{23}}}{(216*10^{-7})^3} = \mathbf{1.42} * \mathbf{10^{-5}}\, \boldsymbol{g/cm^3}$

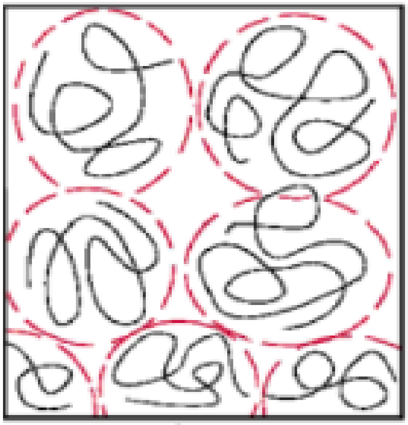
$$\mathbf{1.42} \cdot \frac{\mathbf{10^{-5}}}{\boldsymbol{\rho}} \;\; \boldsymbol{g/g} = \mathbf{1.61} \cdot \mathbf{10^{-5}} \;\; \boldsymbol{g/g}$$

‘Άρα c* << c οπότε βρισκόμαστε στην πυκνή περιοχή.

2. (α) Πώς ορίζεται η συγκέντρωση αλληλεπικάλυψης ενός διαλύματος πολυμερών; Σχεδιάστε ένα πολυμερικό διάλυμα με συγκέντρωση c=c*.
(β) Υπολογίστε την συγκέντρωση αλληλεπικάλυψης, c* (σε g/cm^3), σε ένα διάλυμα πολυμερών με μοριακό βάρος, M=5x10^6 g/mol, μοριακό βάρος μονομερούς, M_0=28 g/mol και μήκος μονομερούς 0.25nm σε θερμοκρασία για i) T=Θ και ii) T>Θ.

(α) $c^* = \frac{M/N_A}{V} = \frac{M/N_A}{(4/3)\pi R_g^3}$

Για c = c* →



(β) $c^* = \frac{M/N_A}{(4/3)\pi R_g^3} = \frac{\frac{5x10^6}{6{,}022\cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3}*3{,}14*(R_g)^3} = \dots\ g/cm^3$

n= M/M_0 = 178571

$$R_{N(\Theta\ \delta\iota\alpha\lambda\acute{\upsilon}\tau\eta\varsigma)} = n^{1/2}\cdot b = (17.8*10^4)^{\frac{1}{2}}\cdot 0.25 = 4.22*100*0.25 = 105.5\ nm$$

$$R_g = \frac{R_N}{\sqrt{6}} = \frac{105.5}{\sqrt{6}} = 43\ nm$$

$$c^* = \frac{M/N_A}{4/3\pi R_g^3} = \frac{\frac{5*10^6}{6{,}022\cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3}*3{,}14*(43*10^{-7})^3} = 0.0247\ g/cm^3$$

Στην περίπτωση T > T_Θ

$$R_{N(\kappa\alpha\lambda\acute{o}\varsigma\ \delta\iota\alpha\lambda\acute{\upsilon}\tau\eta\varsigma)} = n^{3/5}\cdot b = (17.8*10^4)^{\frac{3}{5}}\cdot 0.25 = 1413.36*0.25 = 353.34\ nm$$

$$R_g = \frac{R_N}{\sqrt{6}} = \frac{353.34}{\sqrt{6}} = 144.22\ nm$$

$$c^* = \frac{M/N_A}{4/3\pi R_g^3} = \frac{\frac{5*10^6}{6{,}022\cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3}*3{,}14*(144.22*10^{-7})^3} = 6.55*10^{-4}\ g/cm^3$$

3. Υπολογίστε την συγκέντρωση αλληλεπικάλυψης, c* (σε g/cm^3), για μια αλυσίδα πολυαιθυλενίου με μοριακό βάρος, M = 4x10^5 g/mol σε καλό διαλύτη. Δίνεται ότι το μήκος του δεσμού άνθρακα - άνθρακα (-C-C-) είναι 0.154 nm και γωνία δυο διαδοχικών δεσμών 109.5^o .

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

$N = \frac{4*10^5}{28} = 14300$

Συνεπώς, **L= N · l =** 14300·0,251 =3589.3 nm

Απουσία άλλων δεδομένων θεωρώ το μονομερές ως την στατιστικά ανεξάρτητη μονάδα (άρα ίσο με το l_{eff}) και άρα σε καλό διαλύτη έχουμε:

$\langle R_N \rangle = N^{3/5} l = 311.31 * 0.251 = 78.14$ nm

$$R_g = \frac{R_N}{\sqrt{6}} = \frac{78.14}{\sqrt{6}} = 31.89\ nm$$

$$c^* = \frac{M/N_A}{4/3\pi R_g^3} = \frac{\frac{4*10^5}{6{,}022\cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3}*3{,}14*(31.89*10^{-7})^3} = 4.88*10^{-3}\ g/cm^3$$

4. Υπολογίστε το μέτρο ελαστικότητας Young, E, για ένα ελαστομερές με μοριακό βάρος ανάμεσα στους δεσμούς (cross links) M_X=500 g/mol, πυκνότητα ρ=1 g/cm^3 σε θερμοκρασία T=400 ^{0}K. Αν θεωρήσουμε την σχέση μεταξύ του μέτρου Young E και του μέτρου διάτμησης G, E = 2G(1 +V_P), με κλάσμα Poison V_p = 0.5, υπολογίστε και το μέτρο διάτμησης G.

Γνωρίζουμε ότι , $E = 3\nu k_B T$

όπου ν αριθμητική πυκνότητα των αλυσίδων ανάμεσα στους δεσμούς $[\frac{\#}{όγκο}]$

Και $E = 2G(1 + V_P) \rightarrow 3\nu k_B T = 2G(1 + 0.5) = 3G$

$\Rightarrow$ $G = \nu k_B T$ (1)

Όπου $k_B T$ η θερμική ενέργεια [J].

Η πυκνότητα είναι: $\rho = (M_x \nu)/N_A \rightarrow \nu = (N_a \rho)/M_x$ (2)

Συνεπώς το μέτρο διάτμησης G:

(1) + (2) καταλήγουμε ότι:

$$G = \frac{\rho\, k_B\, T}{M_x} N_A \quad = \frac{\rho k_B T}{M_x} N_A = 6.65*10^6 \text{ Pa}$$

Και αντίστοιχα το μέτρο ελαστικότητας:

$$E = \frac{3\rho k_B T}{M_x} N_A = 1.99*10^7 \text{ Pa}$$

5. Η πυκνότητα και η επι της εκατό κρυσταλλικότητα για δύο δείγματα πολυτετραφθοροαιθυλενίου είναι:

ρ (g/cm^3)	Κρυσταλλικότητα (%)
2.144	51.3
2.215	74.2

α) Υπολογίστε την πυκνότητα της καθαρής κρυσταλλικής και άμορφης κατάστασης.
β) Υπολογίστε το ποσοστό κρυσταλλικότητας για ένα δείγμα με πυκνότητα 2.26 g/cm^3.

α) γενικός τύπος: % κρυστ. = $\frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} * 100$

Δείγμα Α

51.3 = $\frac{\rho_c(\rho_s - p_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} * 100$ = $\frac{\rho_c(2.144 - \rho_a)}{2.144(\rho_c - \rho_a)} * 100$

Δείγμα Β

74.2 = $\frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} * 100$ = $\frac{\rho_c(2.215 - \rho_a)}{2.215(\rho_c - \rho_a)} * 100$

Διαιρούμε κατά μέλη

$$\frac{51.3}{74.2} = \frac{\rho_c(2.144 - \rho_a)2.215(\rho_c - \rho_a)}{2.144(\rho_c - \rho_a)\,\rho_c\,(2.215 - \rho_a)} = \frac{2.215(2.144 - \rho_a)}{2.144(2.215 - \rho_a)}$$

$\rightarrow$0.691 = 1.033$\frac{(2.144 - \rho_a)}{(2.215 - \rho_a)}$

0.6688(2.215 - ρ_a) = 2.144 – ρ_a

$\rightarrow$ **ρ_a = 1.9988 (πυκνότητα άμορφης κατάστασης)**

$$\frac{51.3}{100} = \frac{\rho_c(2.144 - 1.9988)}{2.144(\rho_c - 1.9988)}$$

Λύνοντας ως προς ρ_c:

$\rightarrow$ **ρ_c = 2.303 (πυκνότητα κρυσταλλικής κατάστασης)**

β)

%κρυστ. = $\frac{\rho_c(\rho_{s\,-}\,\rho_a)}{\rho_s(\rho_c-\,\rho_a)} * \mathbf{100}$

➔ %κρυστ. = $\frac{\mathbf{2.303(2.26\,_{-}\,1.9988)}}{\mathbf{2.26(2.303-1.998)}} * \mathbf{100}$ = 0.8749*100

ή % κρυστ.= 87.49%