Ασκήσεις – Μέρος Ε: Πολυμερή

Θέμα 1 : Ιαν 2018 (παρόμοια με Ιούνιο 2018)

Μία αλυσίδα πολυεστέρα έχει συνολικό μοριακό βάρος M=85000 g/mol, μοριακό βάρος μονομερούς M_0=420 g/mol και μέγιστο μήκος κορμού αλυσίδας L=400 nm. Η στατιστικά ανεξάρτητη μονάδα της ισοδύναμης αλυσίδας του Kuhn (μήκος Kuhn, l_{eff}) αποτελείται από 3 μονομερή.

(α) Υπολογίστε την μέση απόσταση ανάμεσα στα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας σε Θ και σε καλό διαλύτη.

(β) Υπολογίστε την ιδία απόσταση σε Θ και σε καλό διαλύτη, θεωρώντας ότι η αλυσίδα είναι εξαιρετικά εύκαμπτη και προσεγγιστικά το μονομερές μπορεί να θεωρηθεί ως η στατιστικά ανεξάρτητη μονάδα (l_{eff} = b).

(γ) Υπολογίστε την συγκέντρωση αλληλεπικάλυψης, c* (σε g/cm^3) σε Θ-διαλύτη για τις περιπτώσεις (α) και (β) και εξηγείστε ποιοτικά την διαφορά τους. Συγκρίνεται με τα αποτελέσματα του (α) και εξηγείστε ποιος υπολογισμός δίνει σωστότερο αποτέλεσμα σε πραγματικές αλυσίδες.

α) Βαθμός πολυμερισμού: $n=\frac{M}{M_0}=\frac{85000\ \mathrm{g/mol}}{420\ \mathrm{g/mol}}=202.4$

$N_{eff}=\frac{n}{3}=67.46$

L = 400 nm = $N_{eff}\,l_{eff}$ → $l_{eff}=\frac{L}{N_{eff}}=\frac{400}{67.46}=5.93\ nm$

για Θ – διαλύτη: $\langle R_N\rangle = N_{eff}^{1/2}\ l_{eff} = 8.21 * 5.93 = 48.71\ nm$

$$\langle R_G\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}\langle R_N\rangle = 19.9\ nm$$

$$c^* = \frac{M/N_A}{(4/3)\pi R_g^3} = \frac{\frac{85x10^3}{6{,}022\cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3}*3{,}14*(19.9*10^{-7})^3} = 0.00427\ g/cm^3$$

για καλό – διαλύτη: $\langle R_N\rangle = N_{eff}^{3/5}\ l_{eff} = 12.51 * 5.93 = 74.2\ nm$

$$\langle \mathrm{R_G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \langle \mathrm{R_N} \rangle \quad = 30.29\, nm$$

c* $= \frac{M/N_A}{(4/3)\pi R_g^3} = \frac{\frac{85x10^3}{6{,}022\cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3}*3{,}14*(30.29*10^{-7})^3} = 0.00121\, g/cm^3$

β) L = 400 nm = n*b → b = $\frac{L}{n} = \frac{400}{202} = 1.98\, nm$

Αν το μονομερές θεωρηθεί η στατιστικά ανεξάρτητη μονάδα,

για Θ – διαλύτη: $\langle \mathrm{R_N} \rangle = n^{1/2} b = 14.22 * 1.98 = 28.17\, nm$

$$\langle \mathrm{R_G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \langle \mathrm{R_N} \rangle \quad = 11.49\, nm$$

c* $= \frac{M/N_A}{(4/3)\pi R_g^3} = \frac{\frac{85x10^3}{6{,}022\cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3}*3{,}14*(11.49*10^{-7})^3} = 0.0221\, g/cm^3$

για καλό διαλύτη: $\langle \mathrm{R_N} \rangle = n^{3/5} \mathrm{b} = 24.19 * 1.98 = 47.9\, nm$

$$\langle \mathrm{R_G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \langle \mathrm{R_N} \rangle \quad = 19.55\, nm$$

c* $= \frac{M/N_A}{(4/3)\pi R_g^3} = \frac{\frac{85x10^3}{6{,}022\cdot 10^{23}}}{\frac{4}{3}*3{,}14*(19.55*10^{-7})^3} = 0.0045\, g/cm^3$

γ) Το $\langle \mathrm{R_G} \rangle$ στην (β) περίπτωση είναι μικρότερο από ότι στην (α) (τόσο σε Θ όσο και σε καλό διαλύτη) αφού η αλυσίδα θεωρείται πιο εύκαμπτη , με την χρήση του μονομερούς ως στατιστικά ανεξάρτητη μονάδα. Έτσι και το c* στην (β) περίπτωση είναι σημαντικά μεγαλύτερο από ότι στην (α).

Η σωστότερη προσέγγιση για το υπολογισμό του μεγέθους μια πραγματικής αλυσίδας και άρα και του c* είναι η μέσω της χρήσης της ισοδύναμης αλυσίδας του Kuhn (δηλαδή των N_{eff} και l_{eff})

Θέμα 2: Σεπτ. 2008

Η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης για ένα διάλυμα πολυμερικών αλυσίδων με αριθμό μονομερών N στο μοντέλο του Flory μπορεί να γραφεί ως:

$$\frac{\Delta G_m}{n_o k_B T} = \frac{\varphi}{N} ln\varphi + (1-\varphi) ln(1-\varphi) - x\varphi^2$$

όπου φ είναι το κλάσμα όγκου του πολυμερούς.

α) Δώστε την φυσική σημασία του κάθε όρου και του συντελεστή χ. Υπολογίστε την εξίσωση που περιγράφει την γραμμή αστάθειας (spinodal) και στην συνέχεια το κλάσμα όγκου, ϕ_c , και το χ_c στο κρίσιμο σημείο και ζωγραφίστε το αντίστοιχο διάγραμμα φάσης.

β) Έστω b είναι το μέγεθος του μονομερούς. Πόσες φόρες μικρότερο είναι το ϕ_c από το κλάσμα όγκου στην συγκέντρωση αλληλεπικάλυψης, φ* ;

(α) $\frac{\varphi}{N} ln\varphi$: Όρος ιδανικού αερίου

$\frac{1}{2}\varphi^2(1-2x)$: Αλληλεπίδραση μεταξύ 2 μονομερών (2^{ος} όρος συντελεστή Virial)

$\frac{1}{6}\varphi^3$: Αλληλεπίδραση μεταξύ 3 μονομερών (3^{ος} όρος συντελεστή Virial)

χ: παράγοντας Flory

Γραμμή αστάθειας Spinodal → $\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} = 0 \rightarrow \frac{1}{N\Phi} + \frac{1}{1-\Phi} - 2x = 0 \rightarrow$

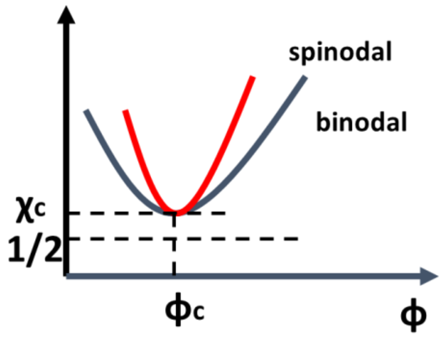
$$x = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{N\Phi} + \frac{1}{1-\Phi}\right)$$

Ακρότατο : $\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \Phi^3} = 0 \rightarrow \frac{\partial x}{\partial \Phi} = 0 \rightarrow$ **ϕ_c =** $\frac{1}{\sqrt{N}+1} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$

N: Αριθμός μονομερών ανά αλυσίδα

Βάζοντας το ϕ_c στην σχέση που δίνει την spinodal παίρνουμε

$\chi_c = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{N}} + 1\right)^2 \sim \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N}}$



(β) $\phi^* \cong \frac{Nb^3}{\frac{4}{3}\pi R_G^3} = \frac{3Nb^3 b^{3/2}}{4\pi(N^{1/2}b)^3} = \frac{3\times 6^{3/2}}{4\pi} \times N^{-1/2}$

Αρα έχουμε $\frac{\Phi_c}{\Phi^*} = \frac{\frac{1}{\sqrt{N}}}{\frac{3\times 6^{3/2}}{4\pi}\times\frac{1}{\sqrt{N}}} = 0.285$

Θέμα 3 (ΠΡΟΟΔΟΣ 2014)

(α) Περιγράψετε συνοπτικά τις διαφορετικές καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα ευέλικτο ομοπολυμερές και εξηγήστε.
(β) πως οργανώνονται στο χώρο τα ραβδωτά πολυμερή; Εξηγήστε.
(γ) Δίδεται διάλυμα πολυμερούς με N=100. Υπολογίστε το κρίσιμο κλάσμα όγκου και τη κρίσιμη τιμή του παράγοντα αλληλεπίδρασης Flory-Huggins. Σχεδιάστε ποιοτικά την εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας ανάμειξης (σε μονάδες k_BT) από το κλάσμα όγκου για χ=0.15 και χ=0.65.

(α)

(1) Διαλύματα: **Αραιό** διάλυμα – Ημι-αραιό διάλυμα - Πυκνό διάλυμα

c<c* c=c* c>c*

(2) Τήγμα (απουσία διαλύτη) – Συγκέντρωση πολυμερούς δηλαδή = 1 (100%)

(3) Κρυσταλλική ή Ημικρυσταλλική φάση – Υαλώδης κατάσταση

(β) Ραβδωτά πολυμερή:
Αραιή φάση: με τυχαίο προσανατολισμό

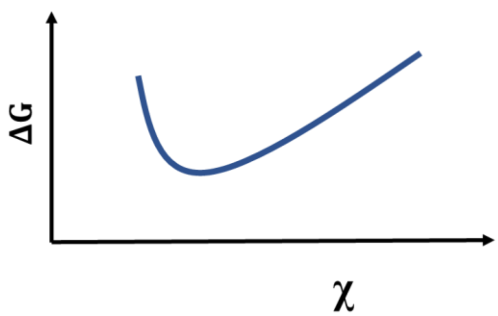
Ημι-αραιή : Μετάβαση από την ισότροπη φάση σε ανισότροπη (υγροκρυσταλλικη) φάση όπου οι αλυσίδες είναι προσανατολισμένες.
Υγροκρυσταλλικες φάσεις: Νεματική, Σμεκτική,

(γ)

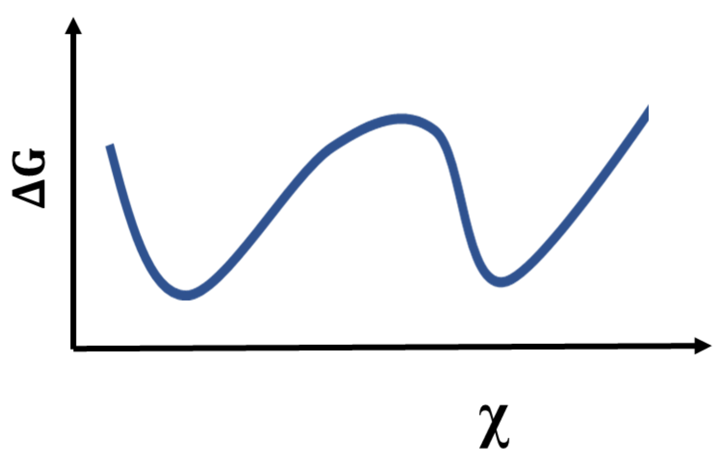
$\chi_c = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}+1\right)^2 \sim \frac{1}{2}+\frac{1}{\sqrt{N}}$ => $\chi_c = 1/2 + 1/10 = 0.6$

$\phi_c = \frac{1}{\sqrt{N}+1} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ => $\phi_c = 1/11 \sim 0.1$

Για **χ=0.15 είναι < χ_c**, άρα το διάλυμα είναι στην **ομογενή** κατάσταση



ενώ **για χ=0.65 > χ_c** άρα το διάλυμα θα διαχωριστεί σε 2 φάσεις.



Θέμα 1 (ΠΡΟΟΔΟΣ 2010)

α) Εξηγείστε την διαφορά, σε μοριακό επίπεδο, της ελαστικότητας ενός μεταλλικού κρυστάλλου και ενός πολυμερικού ελαστομερούς .
β) Ποιό είναι το μέτρο ελαστικότητας, Ε, μιας γκαουσιανής αλυσίδας (με συνάρτηση πιθανότητας $P_N(R) = A\ exp(-3R^2/2Ll)$;
γ) Εξηγήστε το φαινόμενο Gouch-Joule με βάση την συναρτησιακή μορφή του Ε.
δ) Αν για ένα ελαστομερές η τάση εφελκυσμού, σ, δίνεται από την σχέση: $\sigma=3k_BT\nu(\Delta x/x)$ όπου ν η πυκνότητα των δεσμών και (Δx/x) το ποσοστό της τελικής επιμήκυνσης υπολογίστε το μέτρο ελαστικότητας Young, Ε. Δίνεται η πυκνότητα του ελαστομερούς: $1.2 g/cm^3$, η θερμοκρασία 25^oC και το μέσο μοριακό βάρος των πολυμερικών τμημάτων ανάμεσα στους δεσμούς, M_x=500g/mol.

α) Σε ένα πολυμερικό ελαστικό η ελαστική απόκριση οφείλεται σε καθαρά εντροπικούς λόγους (εντροπική ελαστικότητα). Μια πολυμερική αλυσίδα μπορεί να παρουσιάζει λιγότερες διαμορφώσεις εξαιτίας της παραμόρφωσης με αποτέλεσμα την μείωση της εντροπίας της.

Κάτι τέτοιο δεν συναντάται σε ένα κρυσταλλικό στερεό καθώς με αλλαγή της απόστασης ισορροπίας των ατόμων της αλυσίδας, η εσωτερική ενέργεια του κρυστάλλου μεταβάλλεται (ενεργειακή ελαστικότητα).

β) Οι σχέσεις $P_N(R)$ και $W_N(R)$ βρίσκονται στη θεωρία των σημειώσεων.

$$\boldsymbol{P_N(R) = Aexp\left(\frac{3R^2}{2Ll}\right)}$$

$$\boldsymbol{S = k_B ln(w)}$$

Για να βρεθεί το αποτέλεσμα της σχέσης ln(w) εφαρμόζουμε τις ιδιότητες των λογαρίθμων.

$$\boldsymbol{ln(w) = ln\big(P_N(R)\big) + ln(\sigma\tau\alpha\theta\varepsilon\rho ά\varsigma) \rightarrow ln(w) = ln(\sigma\tau\alpha\theta\varepsilon\rho ά\varsigma) + ln(A) - \frac{3R^2}{2Ll}}$$

Το ln(A) αποτελεί μια σταθερά άρα η σχέση καταλήγει να είναι:

$$\boldsymbol{S = -k_B \frac{3R^2}{2Ll} + \sigma\tau\alpha\theta\varepsilon\rho ά}$$

$$\boldsymbol{F = U - TS}$$

Στον τύπο της ελεύθερης ενέργειας για μία ιδανική αλυσίδα η ενθαλπική συνεισφορά είναι μηδεν (U=0), συνεπώς:

$$\boldsymbol{F = -TS \rightarrow F = k_B \frac{3T}{2Ll} R^2 + \sigma\tau\alpha\theta\varepsilon\rho ά}$$

Η δύναμη προκύπτει από την παραγώγιση της ενέργειας ως προς την ακτίνα, άρα:

$\boldsymbol{\bar{f} = \frac{\partial F}{\partial R} = k_B \frac{3T}{2Ll} \cdot 2R \rightarrow \bar{f} = k_B \frac{3T}{Ll} \cdot R}$

Από το Νόμο του Hooke (f= kx) δύναμη ανάλογη της απόστασης προκύπτει ότι

$\boldsymbol{E = k_B \frac{3T}{Ll}}$ το μέτρο ελαστικότητας.

γ) Από το φαινόμενο Gouch-Joule έχουμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας σε μια λωρίδα εκτεταμένου ελαστομερούς υπό σταθερό **σ** οδηγεί στη μείωση του μήκους της.

E=3$\boldsymbol{k_B}$Tv

Η θερμοκρασία είναι ανάλογη του μέτρου ελαστικότητας με αποτέλεσα το ελαστομερές να γίνεται πιο δύσκαμπτο (μεγαλύτερο Ε) με την αύξηση της θερμοκρασίας. Κρατώντας το σ σταθερό έχω:

$\boldsymbol{\sigma = E\left(\frac{\Delta x}{x}\right) = 3k_B T v \left(\frac{\Delta x}{x}\right)}$**=**σταθερό , όπου $\frac{\Delta x}{x}$ το ποσοστό της παραμόρφωσης.

Για να κρατηθεί σταθερό το σ καθώς αυξάνεται το Ε το $\frac{\Delta x}{x}$ πρέπει να μειώνεται.

δ) Για τάση εφελκυσμού σ :

σ =3k_B Tν ($\frac{\Delta x}{x}$) **(1)**

και σ=F/A = E ($\frac{\Delta x}{x}$) **(2)**

Από σχέσεις (1) και (2) → **E=3k_B Tν**

η πυκνότητα δεσμών ν ισούται με :

$$\rho = \frac{M_x}{N_A} \cdot \nu \rightarrow \nu = \frac{N_A \cdot \rho}{M_x}$$

Αντικαθιστώντας, προκύπτει ότι

E=1.78 10^7 Pa. (J/m^3 = N/m^2 = Pa)

Θέμα 2 (ΠΡΟΟΔΟΣ 2016)

Έχουμε ένα κομμάτι ελαστομερούς με μήκος 10 cm και κυκλική διατομή με ακτίνα 0.5 cm. Η δύναμη που πρέπει να ασκήσουμε για να το εκτείνουμε κατά 0.2 cm σε θερμοκρασία T=25^{o} C είναι F= 187 N. Η πυκνότητα του ελαστομερους είναι 1.05 g/ml.
α) Υπολογίστε το μέσο μοριακό βάρος των πολυμερικών αλυσίδων ανάμεσα στους δεσμούς.
β) Υπολογίστε πόσο θα αλλάξει το συνολικό μήκος του ελαστομερούς υπό την επίδραση της ίδιας δύναμης, αν αυξήσουμε την θερμοκρασία σε T=50^{o}C.
k_B=1.38 *10^{-23} Joule/βαθμό K

α) $\nu \frac{M_X}{N_A} = \rho$ **(1)**

$E=3k_BT\nu$ (2)

$$\sigma = E\left(\frac{\Delta x}{x}\right) = 3k_BT\nu\left(\frac{\Delta x}{x}\right) \qquad (3)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \rightarrow \sigma = \frac{F}{\pi r^2} = 238\ \frac{N}{cm^2} = 2.38 \cdot 10^6\ Pa \qquad (4)$$

Η (3) μέσω της (4) γίνεται: $E = \frac{\sigma}{\left(\frac{\Delta x}{x}\right)} = \frac{2.38 \cdot 10^6\ Pa}{(0.2/10)} = 1.19 \cdot 10^8\ Pa$ **(5)**

Η (2) μέσω της (5) γίνεται:

$$\nu = \frac{E}{3k_BT} = \frac{1.19 \cdot 10^8}{3 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23}\ 298}\frac{Pa}{Joule} = 9.64 \cdot 10^{27}\ /m^3 = 9.64 \cdot 10^{21}/cm^3$$

(6)

Η (1) μέσω της (6) γίνεται: $M_x = \frac{\rho N_A}{\nu} = 65.6\ g/mol$

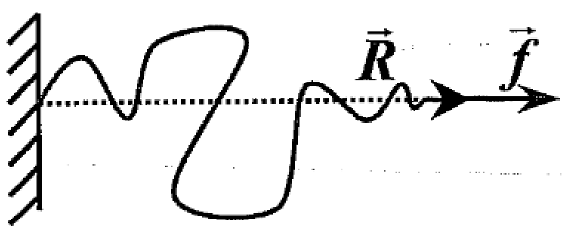
β) $\left(\frac{\Delta x}{x}\right)' = \frac{T}{T'}\left(\frac{\Delta x}{x}\right) = \frac{298}{338}0.02 => \Delta x' = 0.176\ cm$

Δηλαδή η παραμόρφωση του ελαστομερούς σε μεγαλυτερη θερμοκρασια θα μειωθεί (νόμος Gouch-Joule)

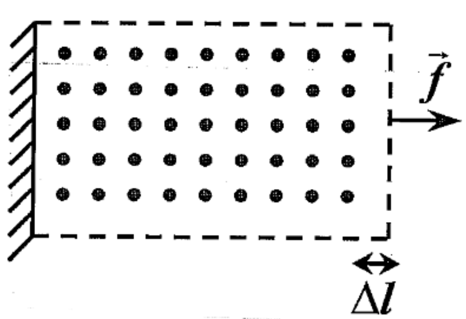
Θέμα 3 (ΠΡΟΟΔΟΣ 2009)

α) Εξηγείστε γιατί τα πολυμερικά ελαστομερή παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη ελαστικότητα από μοριακά συστήματα όπως μέταλλα κεραμικά κλπ. Ποιά η διαφορά ανάμεσα στο φυσικό καουτσούκ και τα ελαστικά αυτοκινήτων;
β) Ποιό είναι το μέτρο ελαστικότητας, Ε, μιας ιδανικής αλυσίδας με συνολικό μήκος L και μήκος ευκαμψίας *l* (με πιθανότητα τα άκρα της να βρίσκονται σε απόσταση R, $P_N(R) = A\exp(-3R^2/2Ll)$);
γ) Αν για ένα ελαστομερές η τάση εφελκυσμού, σ, δίνεται από την σχέση: $\sigma=3k_BT\nu(\Delta x/x)$ όπου ν η πυκνότητα των δεσμών και (Δx/x) το ποσοστό της τελικής επιμήκυνσης υπολογίστε το μέτρο ελαστικότητας Young, E. Δίνεται η πυκνότητα του ελαστομερούς: 1.05g/cm^3 , η θερμοκρασία 30^{o}C και το μέσο μοριακό βάρος των πολυμερικών τμημάτων ανάμεσα στους δεσμούς, M_x=1000g/mol.
k_B=1.38 *10^{-23} Joule/βαθμό K

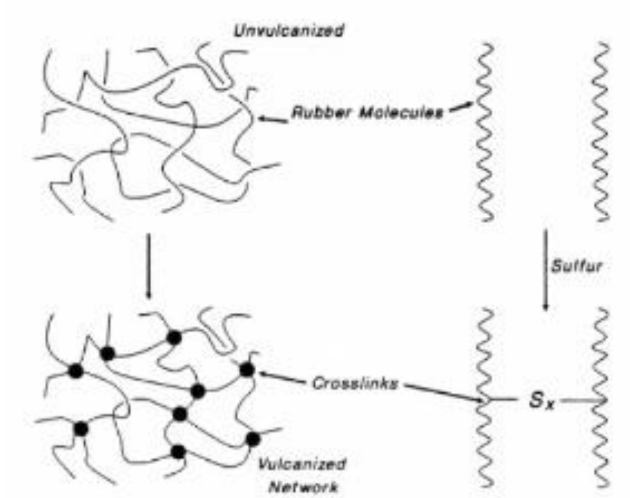
α) Σε ένα **πολυμερικό ελαστικό** η ελαστική απόκριση οφείλεται σε καθαρά εντροπικούς λόγους (εντροπική ελαστικότητα). Μια πολυμερική αλυσίδα παρουσιάζει λιγότερες διαμορφώσεις εξαιτίας της παραμόρφωσης με αποτέλεσμα την μείωση της εντροπίας της.



Αντίθετα σε ένα **κρυσταλλικό στερεό** (πχ μέταλλα) η παραμόρφωση οδηγεί σε αλλαγή της απόστασης ισορροπίας των ατόμων της αλυσίδας και άρα η εσωτερική ενέργεια του κρυστάλλου μεταβάλλεται (ενεργειακή ελαστικότητα).



Το φυσικό καουτσούκ είναι πολυμερές που προέρχεται από δένδρα του Αμαζονίου και δημιουργεί ελαστικό φυσικό πύκτωμα έπειτα από ήπια διεργασία και ξήρανση. Λόγο της μικρής ελαστικότητάς του χρησιμοποιείται από τους ιθαγενείς στην κατασκευή πελμάτων υποδημάτων. Στην περίπτωση που το φυσικό καουτσουκ αναμειχθεί με θείο και θερμανθεί (βουλκανισμός) προκύπτουν χημικοί δεσμοί μεταξύ των πολυμερών κάνοντάς το, ελαστομερές (όπως τα ελαστικά αυτοκινήτων) που δεν χάνει την ελαστικότητά του σε χαμηλές θερμοκρασίες και να μη λιώνει σε υψηλές θερμοκρασίες .



β) Οι σχέσεις των $P_N(R)$ και $W_N(R)$ βρίσκονται στη θεωρία των σημειώσεων.

$$\boldsymbol{P_N(R) = Aexp\left(\frac{3R^2}{2Ll}\right)}$$

$$\boldsymbol{S = k_B ln(w)}$$

Για να βρεθεί το αποτέλεσμα της σχέσης ln(w) εφαρμόζουμε τις ιδιότητες των λογαρίθμων.

$$ln(w) = ln\big(P_N(R)\big) + ln(\sigma\tau\alpha\theta\varepsilon\rho\acute{\alpha}\varsigma) \rightarrow ln(w) = ln(\sigma\tau\alpha\theta\varepsilon\rho\acute{\alpha}\varsigma) + ln(A) - \frac{3R^2}{2Ll}$$

Το ln(A) αποτελεί μια σταθερά άρα η σχέση καταλήγει να είναι:

$$\boldsymbol{S = -k_B \frac{3R^2}{2Ll} + \sigma\tau\alpha\theta\varepsilon\rho}\acute{\alpha}$$

$$F = U - TS$$

Στον τύπο της ελεύθερης ενέργειας για μία ιδανική αλυσίδα η ενθαλπική συνεισφορά είναι μηδέν (U=0), συνεπώς:

$$F = -TS \rightarrow F = k_B \frac{3T}{2Ll} R^2 + \sigma\tau\alpha\theta\varepsilon\rho ά$$

Η δύναμη προκύπτει από την παραγώγιση της ενέργειας ως προς την ακτίνα, άρα:

$$\bar{f} = \frac{\partial F}{\partial R} = k_B \frac{3T}{2Ll} \cdot 2R \rightarrow \bar{f} = k_B \frac{3T}{Ll} \cdot R$$

Από το Νόμο του Hooke (f= kx) δύναμη ανάλογη της απόστασης προκύπτει το μέτρο ελαστικότητας.

$$E = k_B \frac{3T}{Ll}$$

γ) Για τάση εφελκυσμού σ :

σ =3k_BTν $\left(\frac{\Delta x}{x}\right)$ **(1)**

και σ = $\frac{F}{A}$ **= E** $\left(\frac{\Delta x}{x}\right)$ **(2)**

Από σχέσεις (1) και (2) → **E=3k_BTν**, η πυκνότητα δεσμών ν ισούται με :

$$\rho = \frac{M_x}{N_A} \cdot \nu \rightarrow \nu = \frac{N_A \cdot \rho}{M_x}$$

Αντικαθιστώντας, προκύπτει ότι:

$$\mathbf{E} = 7.93 \frac{\mathrm{J}}{cm^3} = 7.93 \cdot 10^6\ Pa$$ (J/m^3 = N/m^2 = Pa)