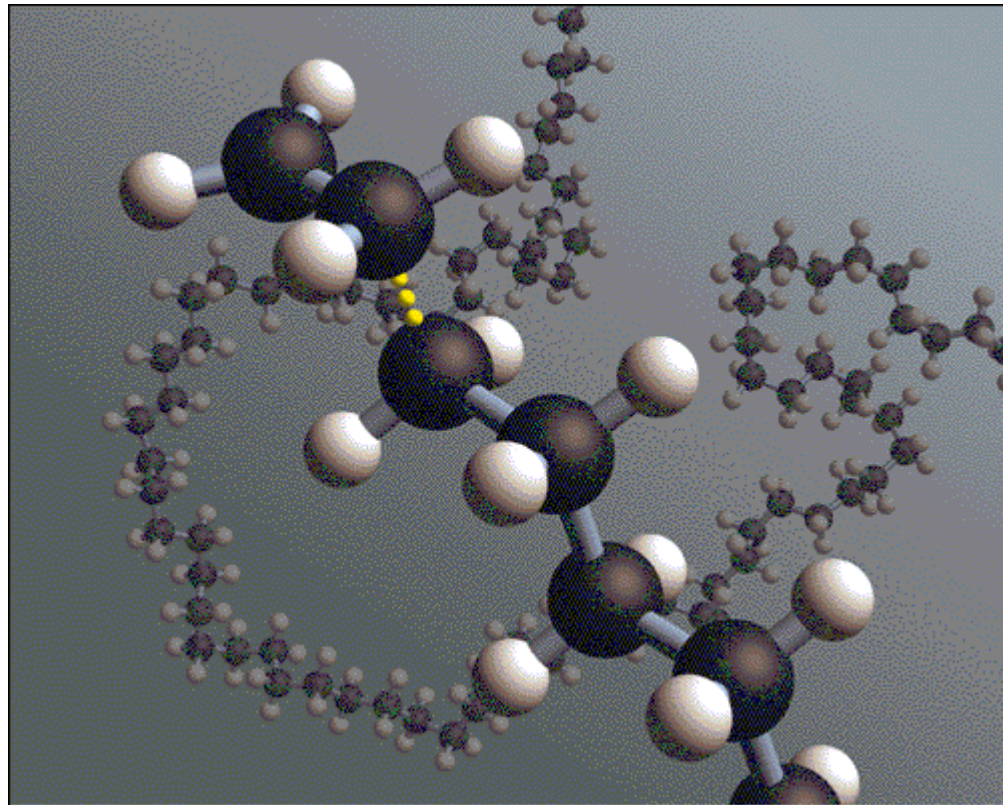


Μοριακός Χαρακτηρισμός Πολυμερών



Μοριακό Βάρος Πολυμερών

Υψηλά όχι ακριβή M_B λόγω τυχαιότητας πολυμερισμού



Μίγμα αλυσίδων με διαφορετικό μήκος

Μέσο M_B ή κατανομή M_B

Βαθμός Πολυμερισμού (DP) = $M_{B_{\text{πολυμερούς}}} / M_{B_{\text{μονομερούς}}}$

Μέσα Μοριακά Βάρη

1. Κατά Αριθμό $\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i f_i M_i$

Μέτρηση με αθροιστικές ιδιότητες π.χ. Ωσμωτική πίεση, ανύψωση Σ.Ζ., ταπείνωση Σ.Τ.

2. Κατά βάρος $\bar{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$

Μέτρηση με σκέδαση φωτός

Κατανομή ή συντελεστής πολυδιασποράς

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad I \geq 1$$

$I = 1$ μονοδιάσπαρτα πολυμερή
(π.χ. Πρωτεΐνες)

Μέσα Μοριακά Βάρη (συνέχεια)

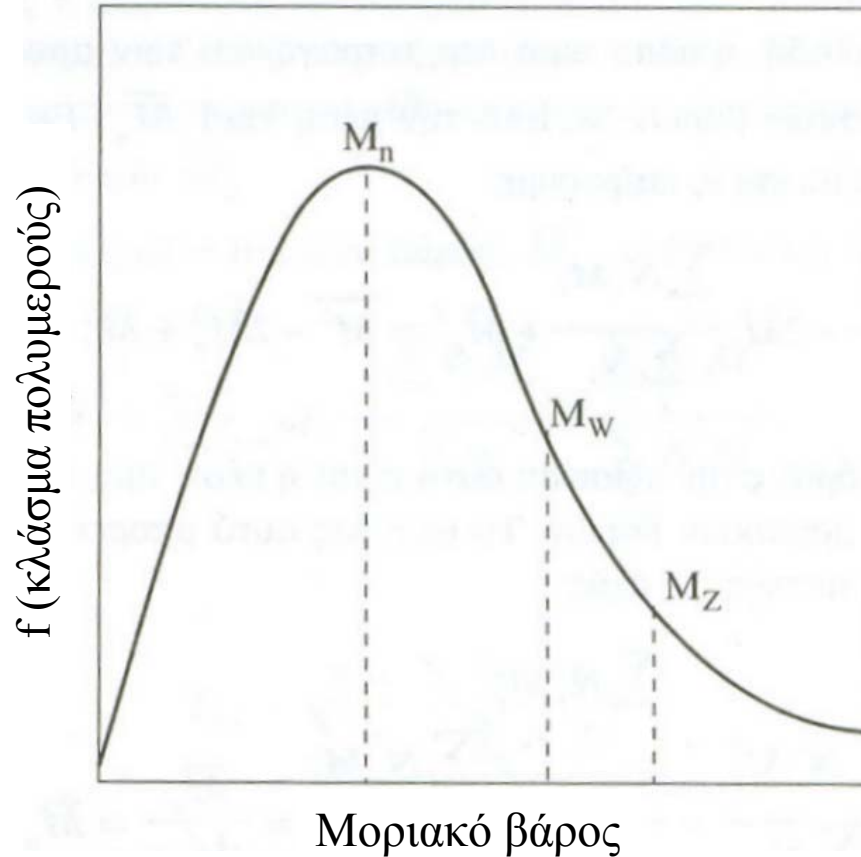
3. Κατά z $\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$ $\bar{M}_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3}$

Μέτρηση με υπερφυγοκέντρηση
Περιγράφει μηχανικές ιδιότητες

4. Κατά ιξώδες $\bar{M}_v = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}$

a : σταθερά πολυμερούς για ορισμένη θερμοκρασία και διαλύτη
Προσδιορίζεται με μέτρηση ιξώδους

Κατανομή Μοριακού Βάρους



$$M_n \leq M_v \leq M_w \leq M_z \leq M_{z+1}$$

Μοριακά Βάρη

Μοριακό βάρος \longleftrightarrow Ιδιότητες

Πολυμερισμός προσθήκης: 10^5 - 10^6 g/mol

Πολυμερισμός συμπύκνωσης: 15.000-20.000

Δυσκολίες Μέτρησης Μοριακού Βάρους

- Μη πτητικές ενώσεις
- Συχνά αδιάλυτες σε διαλύτες
- Μη ομοιογενή μοριακά βάρη

Διαλυτότητα Πολυμερών

Κινητική και θερμοδυναμική διαδικασία

Στάδια:

- 1) Διόγκωση πολυμερούς στο διαλύτη (κινητικό στάδιο)
- 2) Σπάσιμο του τήγματος και διάλυση (όχι διασταυρωμένα)

Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα:

- Διασπορά πολυμερούς
- Ανάδευση
- Μοριακό βάρος
- Χημική δομή
- Κρυσταλλικότητα
- Διασταυρώσεις
- Χρόνος
- Θερμοκρασία

Παράμετροι διαλυτότητας

«Όμοια διαλύουν όμοια»

$$\Delta H^m = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2$$

$$\delta = \left(\frac{E}{V} \right)^{1/2}$$

$E =$ ενέργεια εξάτμισης
(Για πολυμερή από πίνακες)

Π.χ.

Αιθυλοβενζόλιο διαλύτης για πολυστυρένιο

Μέθοδοι Προσδιορισμού Μοριακού Βάρους Πολυμερών

Απόλυτες

- Ανάλυση ακραίων ομάδων
- Ωσμωμετρία μεμβράνης
- Στατική σκέδαση φωτός
- Υπερφυγοκέντρωση

Σχετικές ή Δευτερεύουσες

Σύγκριση με πρότυπα

- Ιξωδομετρία
- Χρωματογραφία

Ανάλυση Ακραίων Ομάδων

Ανάλυση μοριακών βάρων < 25,000

Προβλήματα: Διαλυτότητα
Όριο ανίχνευσης
Μηχανισμός τερματισμού

Πολυμερή συμπύκωσης: -COOH, -NH₂, -OH
Προσδιορισμός με ογκομέτρηση

$$\text{moles πολυμερους/g} = \frac{\text{moles -COOH (-OH)}}{\text{βαρος δειγματος}}$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\text{moles πολυμερους/g}}$$

Πολυμερή προσθήκης: Ομάδες εκκινητή ή μέσου τερματισμού

Προσθετικές Ιδιότητες

Θερμοδυναμική $\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln \frac{P_s}{P_s^0}$

Νόμος Raoult (για αραιά δ/τα)

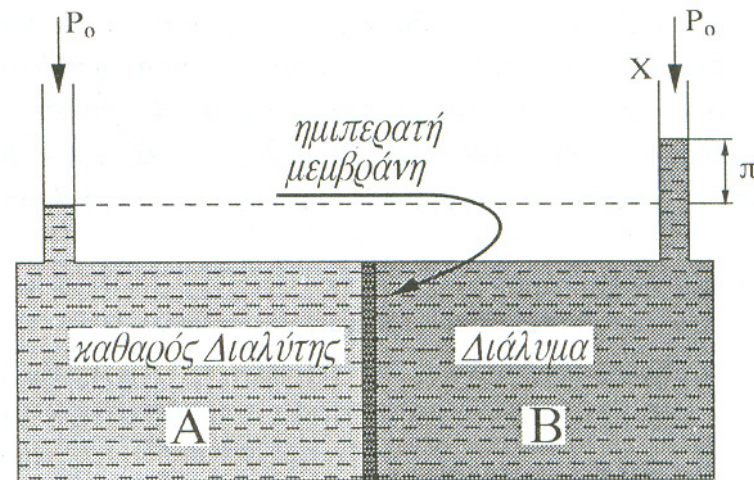
$$\frac{P_s}{P_s^0} = X_s$$

Προσθετικές ιδιότητες
και μοριακό βάρος

$$\Delta y_i = K_i \frac{c}{M_n}$$

Ωσμωμετρία Μεμβράνης (Θεωρία)

Ανάλυση μοριακών
βάρων 3×10^4 έως 1×10^6

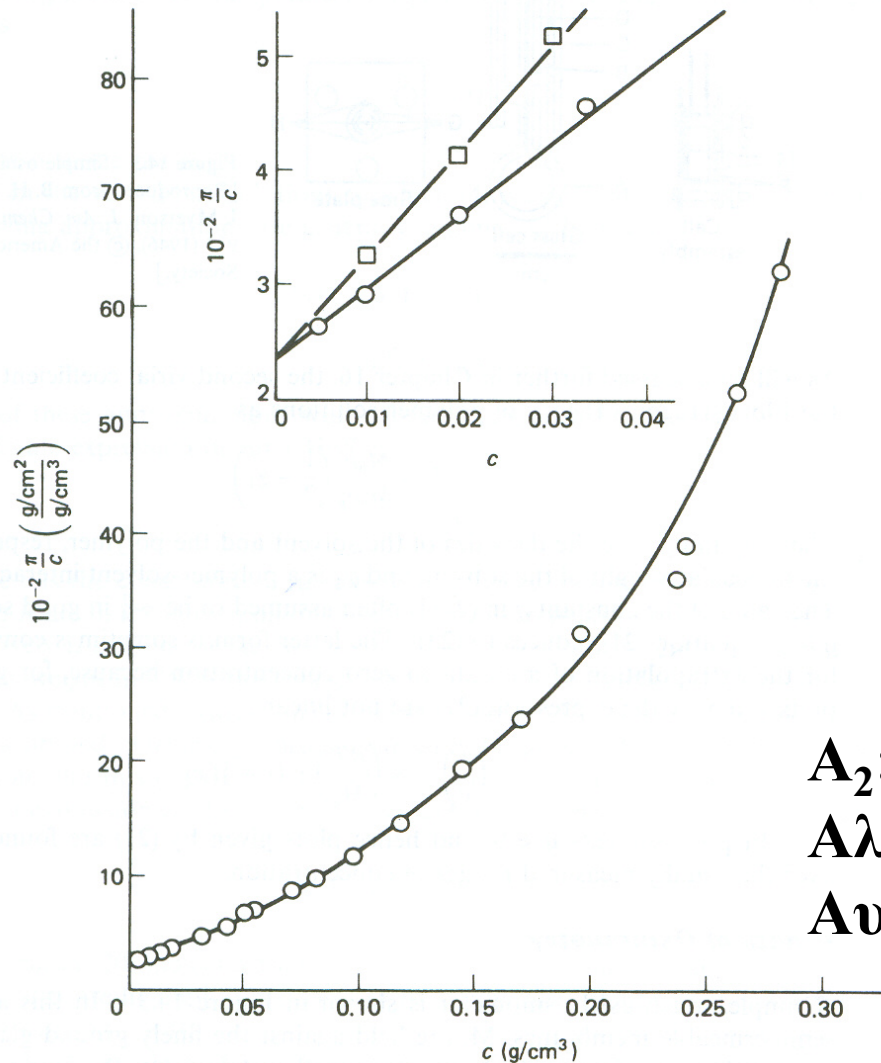


Εξίσωση Van't Hoff

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{Mn} \quad \eta \quad \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{c} \right) = \frac{RT}{Mn} \Rightarrow \left(\frac{\pi}{c} \right) = \frac{RT}{Mn} (1 + \Gamma c + \dots)$$

Ωσμωμετρία Μεμβράνης (πειραματικά)

Μέτρηση π για διάφορες c όπου $\pi = \rho_{\text{solution}} * g * \Delta h$



Τεταγμένη για $c \rightarrow 0 = \frac{RT}{M_n}$

Κλίση = $\frac{RT}{M_n} * A_2$

A_2 : second virial coefficient

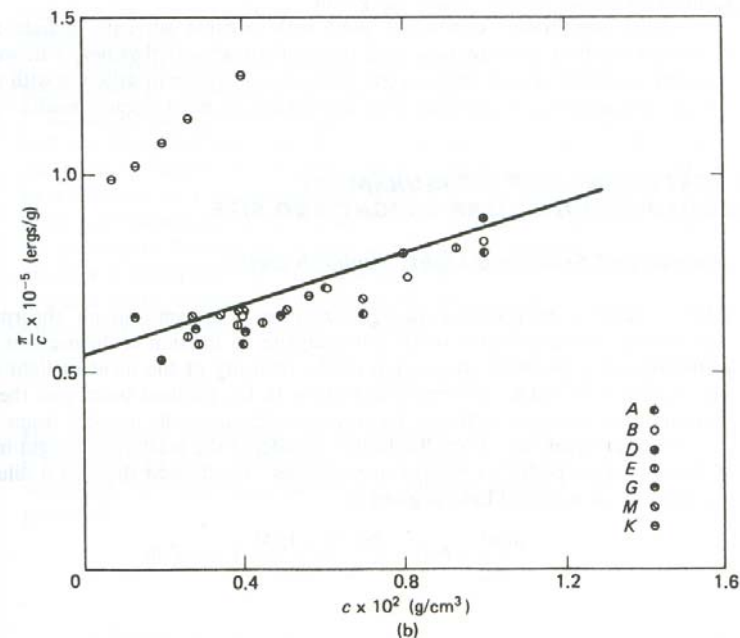
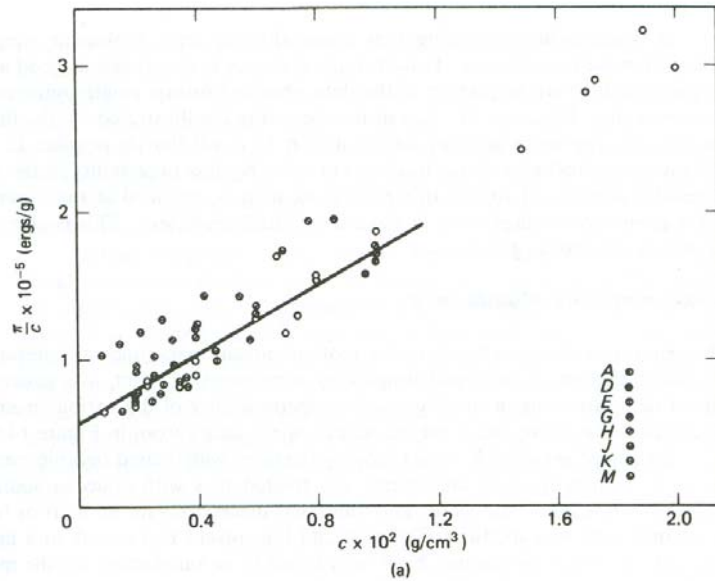
Αλληλεπίδρασεις πολυμερούς-διαλύτη

Αυξάνεται με T και με μείωση M_n

Ωσμωμετρία Μεμβράνης (Ακρίβεια)

Αποτελέσματα από 8 εργαστήρια

Ημιπερατές μεμβράνες κυτταρίνης



Πρόβλημα
Μεταφορά μικρών μορίων
διαμέσου της μεμβράνης

Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry*, 2nd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.

Σκέδαση Φωτός

M. Faraday: κολλειοειδή χρυσού

Rayleigh (1871): Λόγος Rayleigh για αέρια

$$R(\theta) = \frac{i(\theta) * r^2}{I_o} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} \frac{(n-1)^2 M}{c} (1 + \cos^2 \theta)$$

Ισότροπο μικρό αιωρούμενο σωματίδιο

Einstein: Σκέδαση φωτός από υγρά λόγω διακυμάνσεις πυκνότητας

$$R(\theta) = \frac{i(\theta) * r^2}{I_o} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} \frac{RT}{\beta} n^2 \left(\frac{dn}{dp} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta)$$

Σκέδαση Φωτός σε Διαλύματα

Peter Debye 1944

Σκέδαση φωτός σε διαλύματα λόγω διακυμάνσεων c

$$\begin{aligned} R(\theta) &= \frac{i(\theta) * r^2}{I_o} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} * n_o^2 * \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 * M * c * (1 + \cos^2 \theta) \\ &= K * M * c * (1 + \cos^2 \theta) \\ \Rightarrow \frac{K * c}{R(\theta)} (1 + \cos^2 \theta) &= \frac{1}{M} \end{aligned}$$

Για αραιά διαλύματα και μικρά μόρια

Σκέδαση Φωτός σε Διαλύματα (συνέχεια)

Σκέδαση από διαλυμένη ουσία:

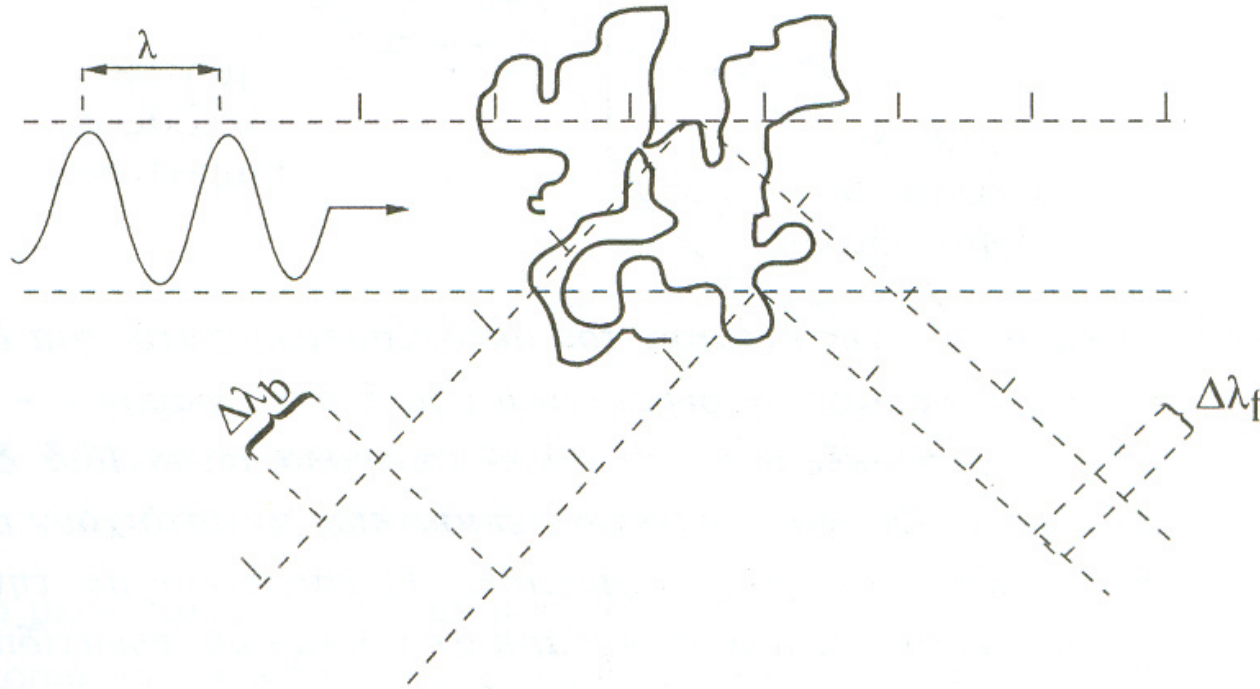
$$R(\theta) = R(\theta)_{\text{διαλύματος}} - R(\theta)_{\text{διαλύτη}}$$

Έτσι:

$$R(\theta) = \frac{i(\theta) * r^2}{I_o} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} n_o^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 M c (1 + \cos^2 \theta) \left[\frac{RT}{\left(\frac{d\pi}{dc} \right)_T} \right]$$
$$\Rightarrow \frac{K c}{R(\theta)} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M} + 2A_2 c$$

Για αραιά διαλύματα και μικρά μόρια

Σκέδαση Φωτός από Μεγάλα Σωματίδια



Εξασθένηση έντασης από κύματα εκτός φάσης (Συμβολή)
Εξασθένηση = 0 σε $\theta=0$

$$P(\theta) = I_{\theta}/I_{\theta \text{ χωρίς συμβολή}} \text{ (εξαρτάται από } R_g \text{)}$$

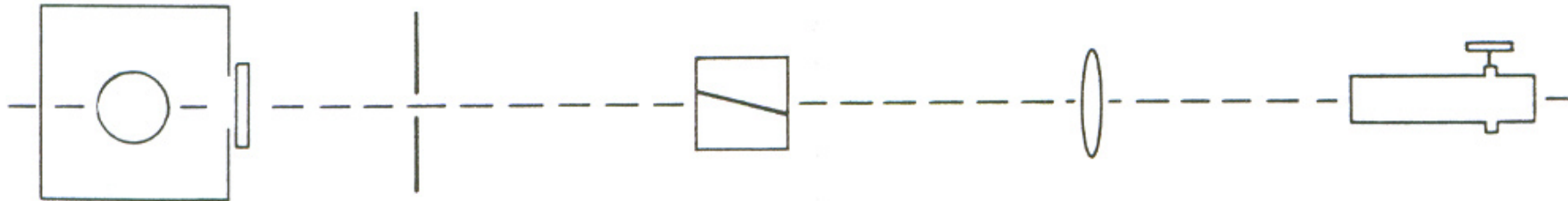
Σκέδαση Φωτός από Μεγάλα Σωματίδια

$$\frac{K c}{R(\theta)} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{\overline{M_w} P(\theta)} + 2A_2 c$$

Για αραιά διαλύματα και μικρές γωνίες

$$\frac{1}{\overline{M_w}} = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \theta \rightarrow 0}} \frac{K c}{R(\theta)} (1 + \cos^2 \theta)$$

Μεταβολή dn/dc (πειραματικά)



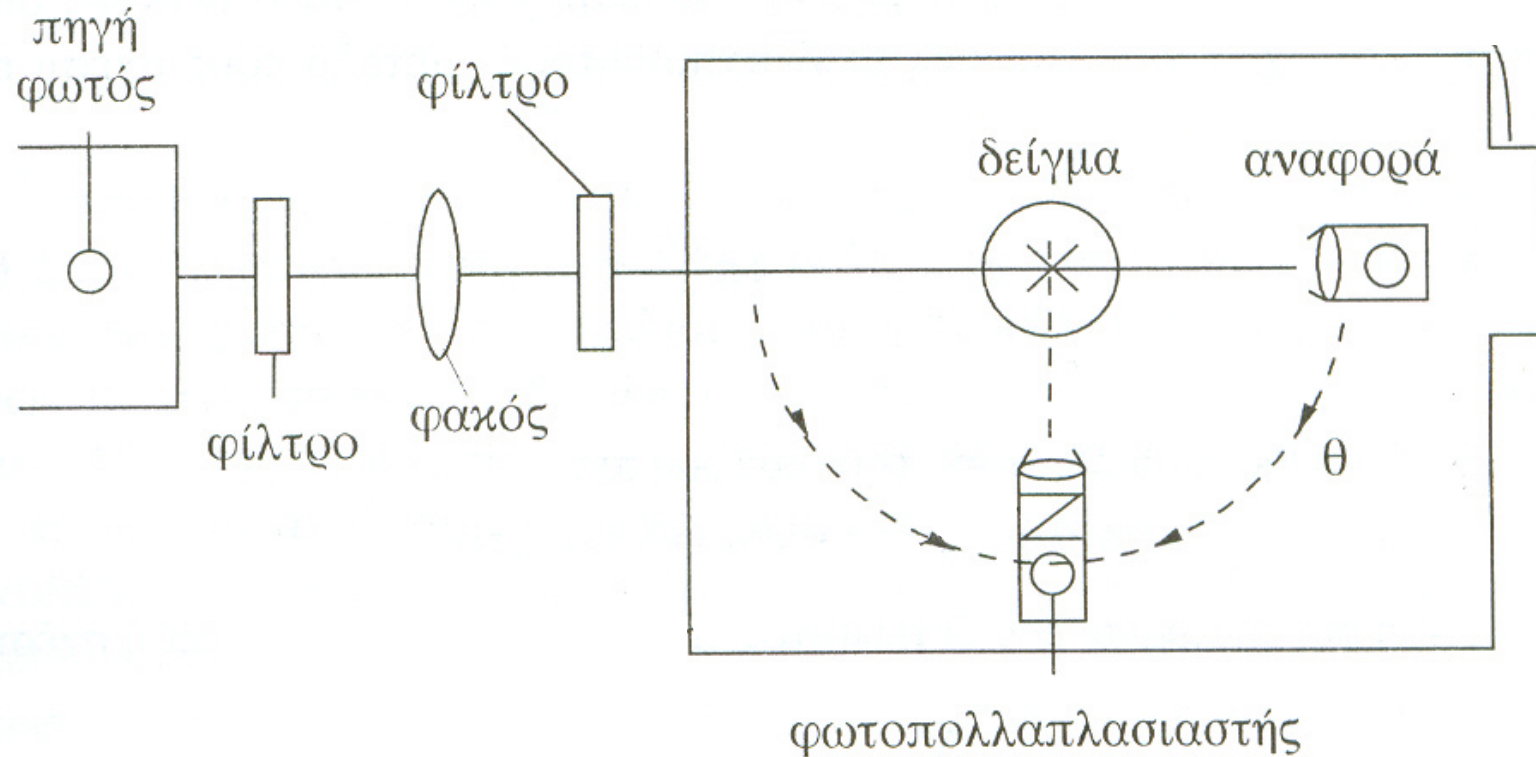
Πηγή φωτός
Λάμπα υδραργύρου

κυψελίδα

Μέτρηση μετατόπισης κατεύθυνσης ακτινοβολίας ως
συνάρτηση της συγκέντρωσης σε χαμηλά c (γραμμική περιοχή)

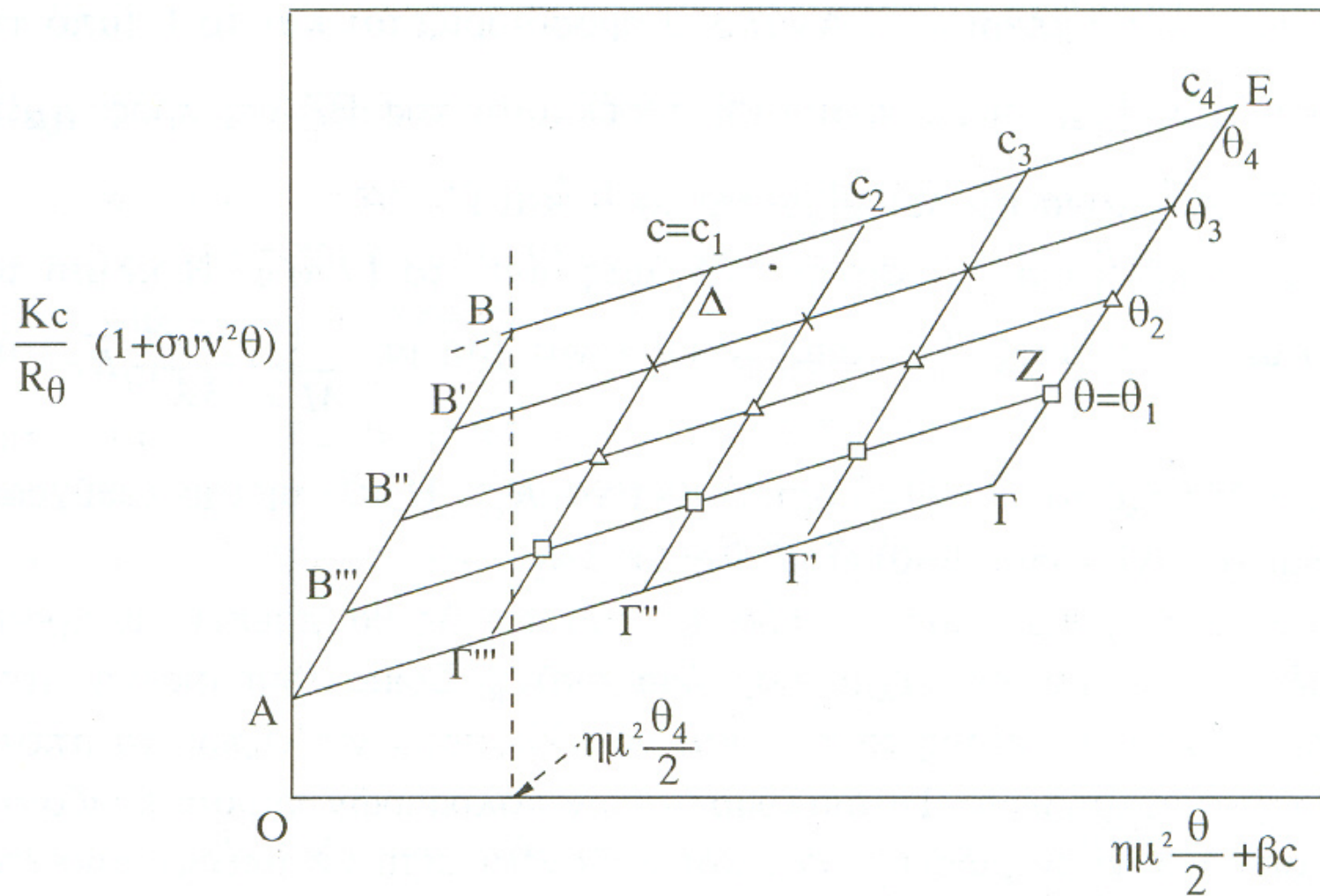
Προέκταση σε $c=0$ δίνει dn/dc

Στατική Σκέδαση Φωτός (πειραματικά)



Μέτρηση πολλών μικρών συγκεντρώσεων σε μικρές γωνίες

Zimm Plot



Υπολογισμός $K c / \Delta R(\theta)$, $\eta \mu^2(\theta/2)$

Υπολογισμοί

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda_s^2} \bar{R}_g^{-2} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

αρα

$$\frac{K c}{R(\theta)} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda_s^2} \bar{R}_g^{-2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) + 2A_2 c$$

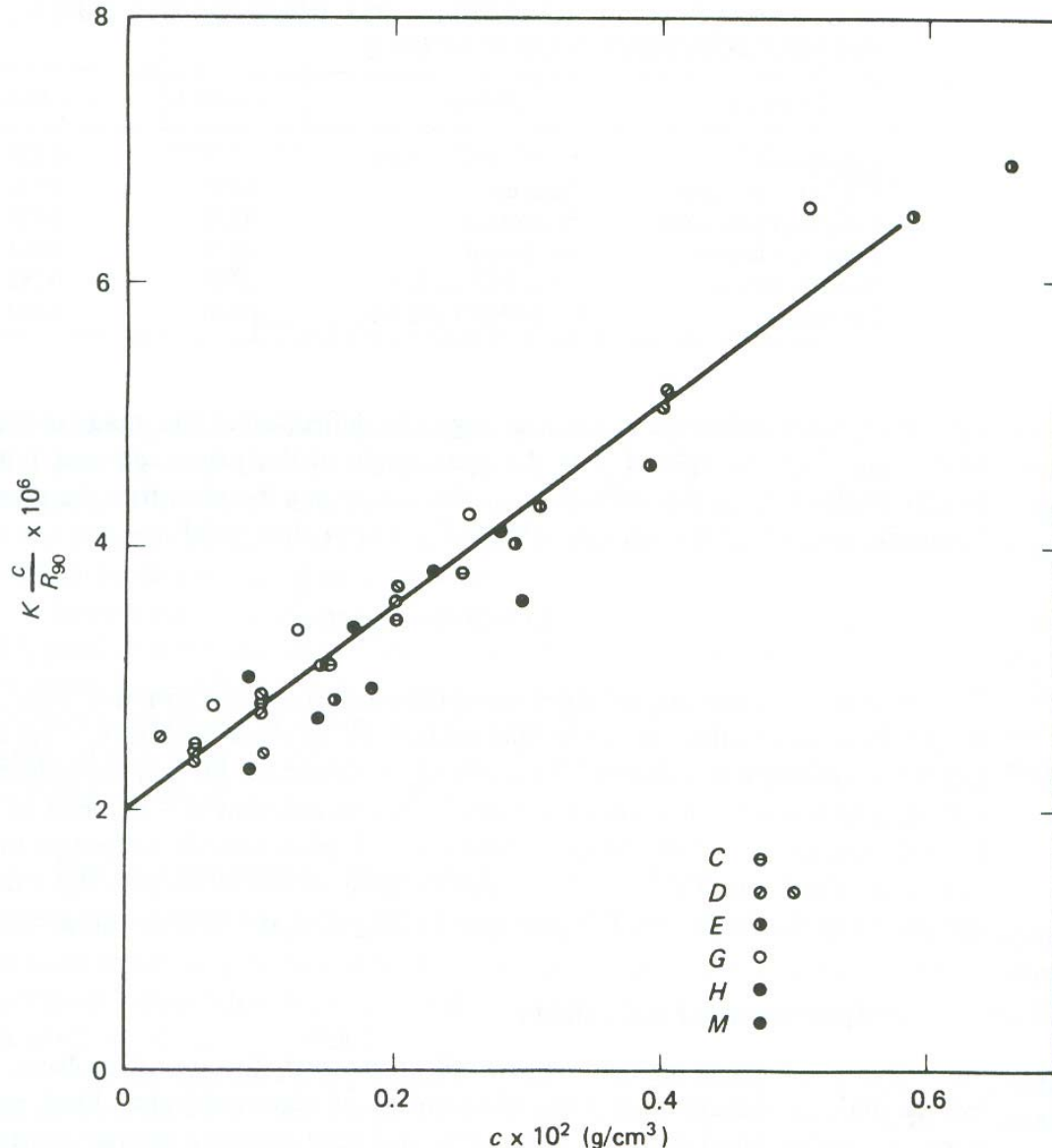
Ευθεία για θ ως συνάρτηση της c και για c ως συνάρτηση της θ

A) Για $c \rightarrow 0$ και $\theta \rightarrow 0$, $\frac{K c}{R(\theta)} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M_w}$

B) Για $c \rightarrow 0$, $\frac{1}{M_w} \frac{16\pi^2}{3\lambda_s^2} \bar{R}_g^{-2} = \text{Κλίση}$

Γ) Για $\theta \rightarrow 0$, $2A_2 = \text{Κλίση}$

Στατική Σκέδαση Φωτός (ακρίβεια)



Καλύτερη από Ωσμωμετρία

Ανάλυση M_w 10 K – 10 M

Προβλήματα

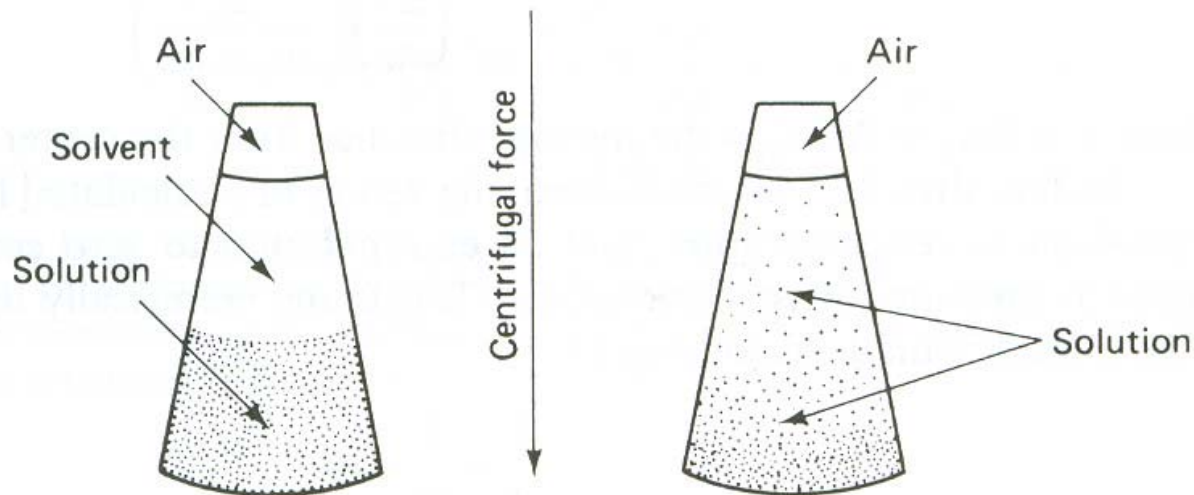
α) Πολύ καθαρά δείγματα

**β) Απαραίτητη η διαφορά n
διαλύτη – πολυμερούς**

**γ) Πολύ ευαίσθητη σε
μεταβολές dn/dc**

Υπερφυγοκέντρηση

Κατανομή σωματιδίων με βάση το μέγεθος κάθετα στον άξονα περιστροφής
(~ 80,000 rpm)



Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry, 2nd ed.*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.

Για Βιολογικά μακρομόρια – Υψηλό Κόστος