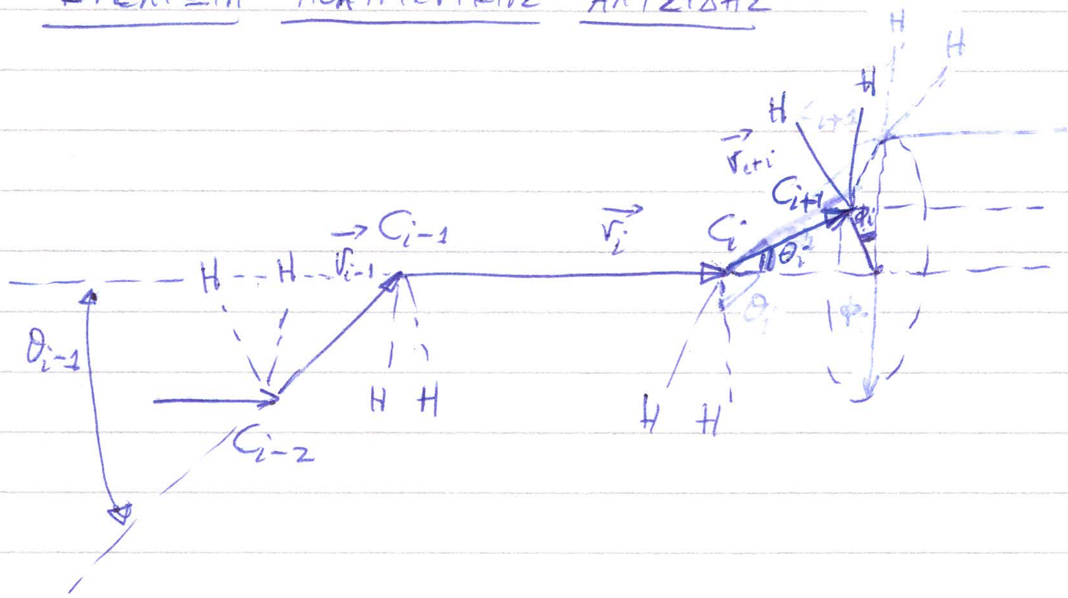
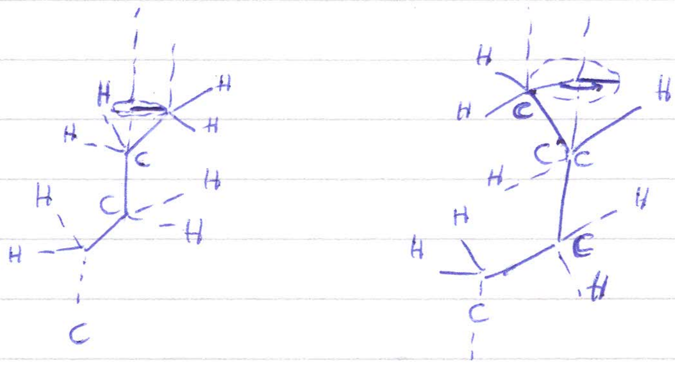
ΕΥΕΛΙΞΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ



Η ευελιξία οφείλεται κυρίως στις γωνίες περιστροφής (torsion angles) φ_i. Γωνία δεσμού $= \theta_i$.

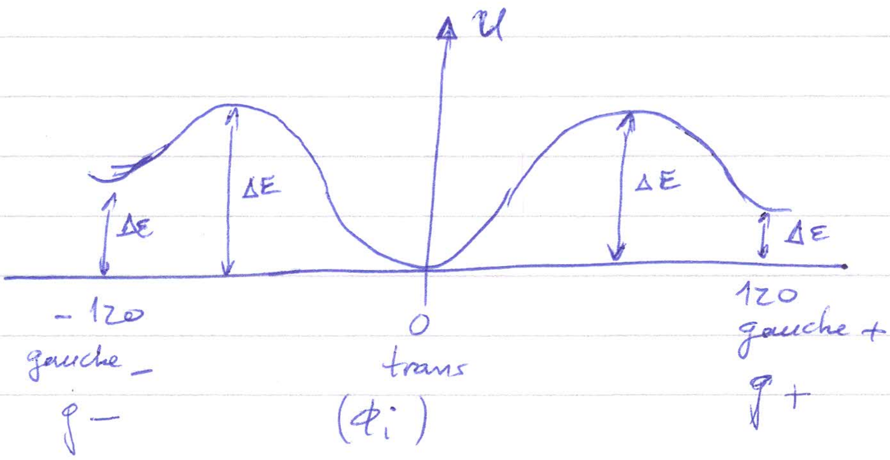
Όταν $\varphi_i = 0 \Rightarrow \vec{r}_{i+1} \parallel \vec{r}_{i-1} \Rightarrow$ κατάσταση trans

Αλλαγές φ_i οδηγούν σε ενεργειακές αλλαγές, (που οφείλονται σε αλλαγές στις απωστικές, συνεπώς και αλληλεπιδράσεις, μεταξύ ατόμων άνθρακα και ατόμων υδρογόνου στη συγκεκριμένη σειρά (αλυσίδα).



gauche$_+$ $\varphi_i = 120°$

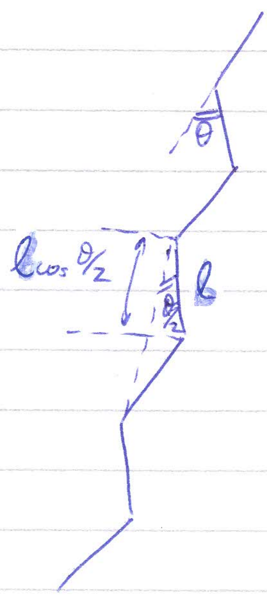
trans $\varphi_i = 0°$



$\Delta\varepsilon$: σχετική πιθανότητα μιας γωνίας ϕ_i να είναι σε gauche σε θερμική ισορροπία (εξαρτάται και από τις γωνίες ϕ_i των γειτονικών μονομερών) — Rotational Isomeric State (Flory).
Για πολυαιθυλένιο, $\Delta\varepsilon = 0.8\,kT$

ΔE : Δυναμική ανακατατάξεων διαμόρφωσης (trans-gauche).

Ενα τμήμα πολυμερικής αλυσίδας με διαδοχικές καταστάσεις trans έχει διαμόρφωση zig-zag (ραβδόμορφη).



Οταν ολες οι ϕ_i της αλυσίδας είναι trans, τότε η μέγιστη απόσταση άκρων-άκρων είναι:

$$R_{max} = N\,l\cos\frac{\theta}{2}$$

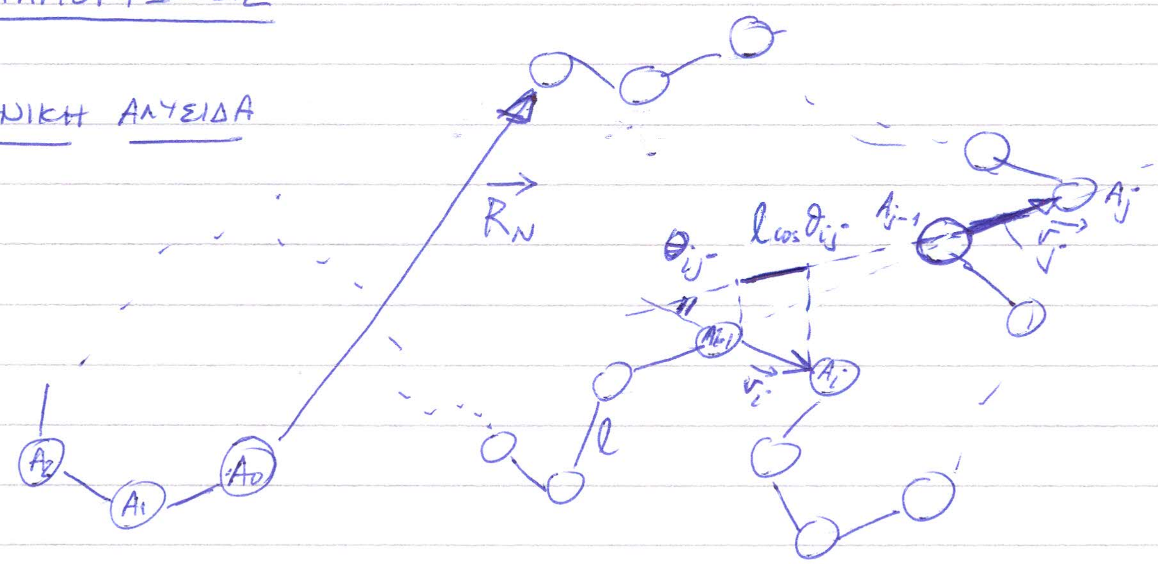
(N= αριθμός δεσμών)

R_{max}= μήκος "περιφέρειας" (contour length)

Οι καταστάσεις gauche προσδίδουν ευελιξία στην αλυσίδα αφού κάθε κατάσταση gauche αλλάζει τη διαμόρφωση zig-zag.
Για μήκος < τμήματος trans, η αλυσίδα είναι ραβδόμορφη. Για μεγαλύτερα μήκη, ~~με~~ παρεμβολή gauche, είναι ευέλικτη.
Συνεχείς trans διαμορφώσεις δεν υπερβαίνουν συνολικά 10 δεσμούς.

ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ

Ιδανική Αλυσίδα



Freely jointed chain model $\quad l = |\vec{r}_i|$

$$\begin{cases} \langle \cos\theta_{ij} \rangle = 0 & i \neq j \\ \cos\theta_{ij} = 1 & i = 1 \end{cases}$$

$$\langle R^2 \rangle = N l^2$$

Σε μία τυπική πραγματική αλυσίδα υπάρχουν συσχετίσεις μεταξύ δεσμών και $\langle \cos\theta_{ij} \rangle \neq 0$ (ιδιαίτερα για γειτονικά μονομερή).
Για μεγάλες αποστάσεις, $\lim_{|i-j|\to\infty} \langle \cos\theta_{ij} \rangle = 0$ (λόγω στερεοχημείας)

Γιά κάθε διάνυσμα δεσμού i, $\quad C_i' \equiv \sum_{j=1}^{N} \langle \cos\theta_{ij} \rangle$
(πεπερασμένος αριθμός)

$$\langle R^2 \rangle \equiv \langle \vec{R}_N^2 \rangle = \langle \vec{R}_N \cdot \vec{R}_N \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{N} \vec{r}_j \right) \right\rangle$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$$

Όλα $l = |\vec{r}_i| \Rightarrow \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j = l^2 \cos\theta_{ij}$

$$\Rightarrow \langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle \cos\theta_{ij} \rangle$$

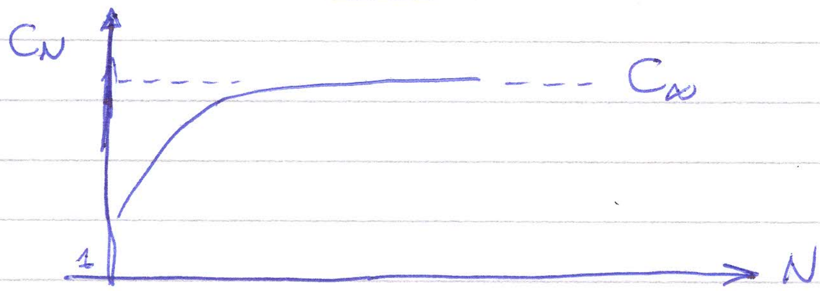
$$\Rightarrow \quad \langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^{N} C_i' = C_N N l^2$$

C_N = Flory characteristic ratio

$$\boxed{C_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} C_i'}$$

Μέσος όρος του C_i' γιά όλους τους δεσμούς της πολυμερικής αλυσίδας

Γιά όλα τα πολυμερή $C_N > 1$



Για (μοντέλα) ιδανικών αλυσίδων αγνοούμε στερικές παρεμποδίσεις ανάμεσα σε μονομερή σε μεγάλες αποστάσεις, συνεπώς:

$$\langle R^2 \rangle = C_\infty N l^2$$

Παράγοντες που επηρεάζουν C_∞: ακαμψία, πλευρικές ομάδες.

Γενικευμένη περιγραφή ιδανικών πολυμερών: Ισοδύναμη Ελεύθερα Προσδεδεμένη Αλυσίδα
Ισοδύναμα

· (equivalent freely jointed chain)

$$\langle R^2 \rangle \longleftrightarrow \langle R^2_{max} \rangle$$

ισοδύναμη αλυσίδα N' δεσμοί μήκους b (kuhn length)

$$N' b = R_{max}$$

κανονική

$$\langle R^2 \rangle = N' b^2 = b R_{max} = C_\infty N l^2$$

Άρα η ισοδύναμη αλυσίδα έχει $N' = \dfrac{R_{max}^2}{C_\infty N l^2}$ ισοδύναμους δεσμούς

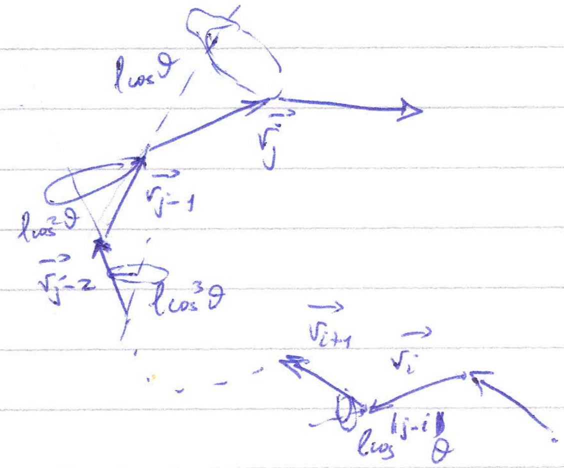
(μονομερή Kuhn) μήκους $b = \dfrac{\langle R^2 \rangle}{R_{max}} = \dfrac{C_\infty N l^2}{R_{max}}$

ή $$\boxed{C_\infty = \frac{\langle R^2 \rangle}{N l^2}}$$

Freely Rotating Chain   Ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα

Όλες οι γωνίες ϕ_i ίδιο πιθανές.

$-\pi < \phi_i \leq \pi$ χωρίς αλλαγές στο $U(\phi_i)$



$$\langle R^2 \rangle = \langle \vec{R}_N \vec{R}_N \rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$$

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 (\cos\theta)^{|j-i|}$$

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = \sum_{i=1}^{N}\left(\sum_{j=1}^{i-1} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle + \langle \vec{r}_i^{\,2} \rangle + \sum_{j=i+1}^{N} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \right)$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \langle \vec{r}_i^{\,2} \rangle + l^2 \sum_{i=1}^{N} \left(\sum_{j=1}^{i-1} (\cos\theta)^{i-j} + \sum_{j=i+1}^{N} (\cos\theta)^{j-i} \right)$$

$$= N l^2 + l^2 \sum_{i=1}^{N} \left(\sum_{k=1}^{i-1} \cos^k\theta + \sum_{k=1}^{N-i} \cos^k\theta \right)$$

$$(\cos\theta)^{|j-i|} = \exp\left[|j-i| \ln(\cos\theta) \right] = \exp\left[-\frac{|j-i|}{s_p} \right]$$

γρήγορη πτώση όταν $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ μεγάλο

$\sim$ persistence length

$$s_p = -\frac{1}{\ln(\cos\theta)}$$

$\Downarrow$ $\Downarrow$ (αντικαθιστώ άπειρες σειρές σε k)

$$\sum_{i=1}^{N} \left(\sum_{k=1}^{i-1} \cos^k\theta + \sum_{k=1}^{n-i} \cos^k\theta \right) \simeq 2 \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{\infty} \cos^k\theta = 2N \sum_{k=1}^{\infty} \cos^k\theta$$

$$= 2N \frac{\cos\theta}{1-\cos\theta}$$

Συνεπώς:
$$\langle R^2 \rangle = Nl^2 + 2Nl^2 \frac{\cos\theta}{1-\cos\theta}$$
$$= Nl^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} = C_\infty N l^2$$

Για πολυμερή με κύρια αλυσίδα αποτελούμενη από μονούς δεσμούς C, έχουν κατά μέσο όρο $\theta = 68^\circ$

$$\Rightarrow \quad C_\infty = \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \simeq 2 \quad \text{και} \quad s_p \simeq 1$$

Η πιό ευέλικτη αλυσίδα είναι η ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα.
$C_\infty > 2$ για ευέλικτα λόγω στερικής παρεμπόδισης.