

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΕΣ ΑΛΥΣΙΔΕΣ

Επίδραση αλληλεπιδράσεων μονομερών στη διαμόρφωση αλυσίδας.
 Αυτό απαιτεί εκτίμηση των επαφών μονομερών-μονομερών.
 Θεωρία μέσου πεδίου (mean field) για ιδανική αλυσίδα σε χώρο d -διαστάσεων: Αλυσίδα είναι ιδανικό κέριο N μονομερών σε όγκο διαβροχής του πολυμερικού κουβαριού $\sim R^d$.
 Πιθανότητα επαφής δύο μονομερών (άλλων πολυμερών) είναι τό γόορθε όγκο ϵ επικάλυψης (επικλής) ϕ^* :

$$\phi^* = b^d \frac{N}{R^d}$$

\uparrow όγκος μονομερών \leftarrow κριθμητική πυκνότητα μονομερών στα όγκο διαβροχής

Στατιστική Gauss σε κάθε διάσταση $\Rightarrow R = bN^{1/2}$

$$\Rightarrow \phi^* \approx N^{1-d/2}$$

Δηλαδή για μεγάλες αλυσίδες έχουμε μικρή συζμένηρωση επικάλυψης

Σε 3 διαστάσεις $\phi^* \approx N^{-1/2} \ll 1$.

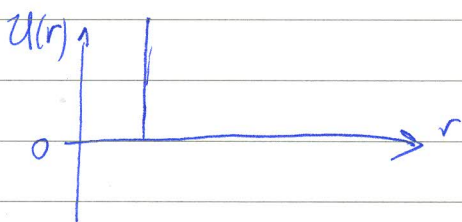
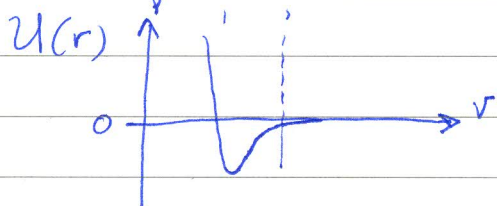
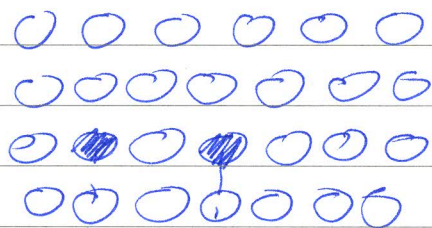
Αριθμός επαφών μονομερών-μονομερών: $N\phi^* \approx N^{2-d/2}$

Για $d > 4 \Rightarrow$ μικρός αριθμός \Rightarrow πάντα ιδανική αλυσίδα.

Για $d = 3$ (πραγματικά παράματα) $\Rightarrow N\phi^* = N^{1/2} \gg 1$

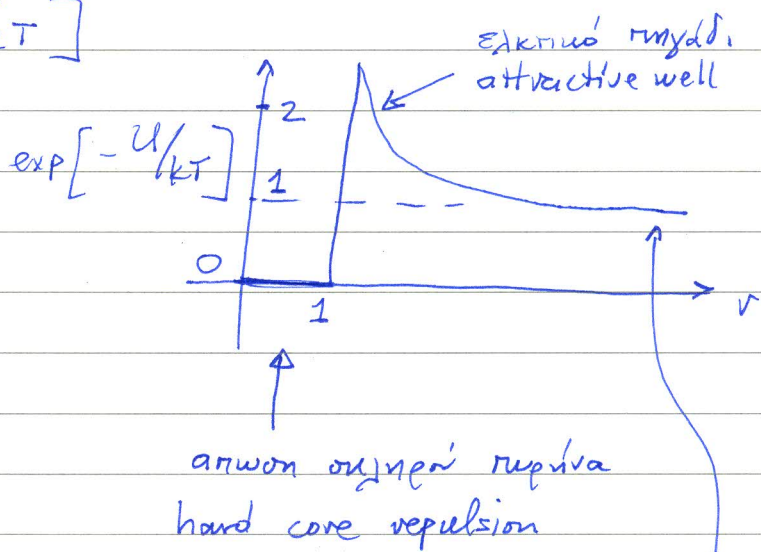
Συνεπώς, υπάροχων επαφές \Rightarrow επηρεάζεται η διαμόρφωση.

Ζητούμενο: αλληλεπίδραση μονομερών-μονομερών σε σχέση με μονομερές-διαβροχής (ποσοτικά).



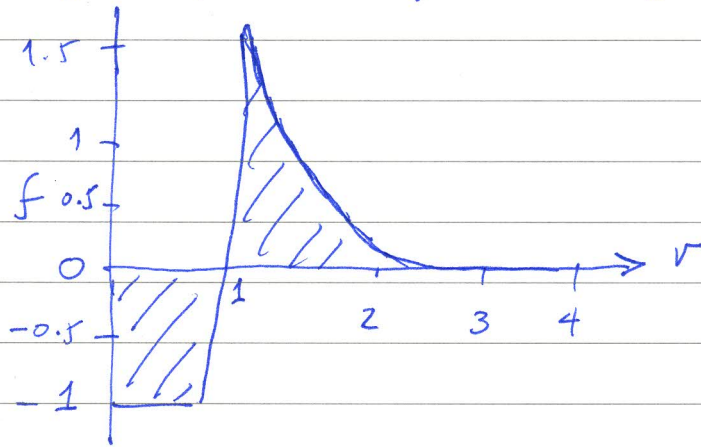
Πιθανότητα εύρεσης μονομερώ σε απόσταση r σε διάλυση θερμοκρασίας T είναι ανάλογη των παράγοντα Boltzmann

$$\exp[-U(r)/kT]$$



μεγάλες αποστάσεις
χωρίς απαντητικό πυρήνα
μεγάλης εύρους
long range interactions

Συνάρτηση f-Mayer : $f(r) = \exp\left[-\frac{U(r)}{kT}\right] - 1$



Ορισμός εξαιρουμένου όγκου (excluded volume) v :

$$v = - \int f(r) d^3r = \int (1 - \exp[-U(r)/kT]) d^3r$$

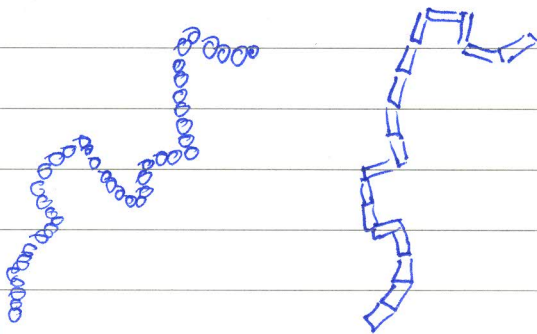
Παρεχόμενες των αλληλεπιδράσεων 2 σωματίων. (μεταξύ 2 μονομερών).

$r < 1$ $v > 0$ repulsion

$r > 1$ attraction $v < 0$

Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση (net) $\Rightarrow v = 0$

Μη-σφαιρικά μονομερή



Kuhn
 \square d διάμετρος
 \leftrightarrow b Kuhn

επέμβαση πορμερή $\frac{b}{d} \approx 2-3$

PE $d \approx 0.5 \text{ nm}$
 PS 0.8 nm

Χαμηλές συγκεντρώσεις, ελεύθερη ενέργεια κλάσσης, F_{int} : κλαστική

Πυκνότητα $\frac{F_{int}}{V} = \frac{kT}{2} [v c_n^2 + w c_n^3 + \dots]$

↑ κλαστική πυκνότητα κλαστική

v: excluded volume

w: three-body interaction coefficient

$$\frac{F_{int}}{V} \approx kT \left[v \left(\frac{N}{R^3}\right)^2 + w \left(\frac{N}{R^3}\right)^3 + \dots \right]$$

Αναλογία

Από θερμοδυναμική: Οσμωτική πίεση $\Pi = c \frac{RT}{M}$

Κλαστική πυκνότητα $(c \frac{M_{av}}{M})$ $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M}$

$$= \frac{RT}{c} \sum_i \frac{c_i}{M_i} = \frac{RT}{M_n}$$

$$\Pi = RT \left[\frac{c}{M_n} + \sum_{i,j} A_{ij} c_i c_j + \dots \right]$$

$$= RT \left[\frac{c}{M_n} + A_{2,w} c^2 + \dots \right]$$

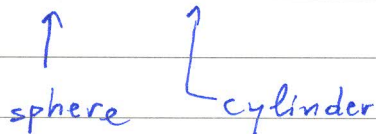
$$A_{2,w} \equiv \frac{1}{c^2} \sum_{i,j} A_{ij} c_i c_j = \sum_{i,j} A_{ij} w_i w_j \quad w_i = \frac{c_i}{c}$$

Όταν $U(r) = \text{δυναμικό σφαιρικών σφαιρών} \Rightarrow$ οσμωτική διαίρεση.

$$\text{Τότε, } \begin{cases} v = d^3 \\ w = d^6 \end{cases}$$

Αντίληψη η σφαίρα διαμέτρου d ή $N = n \frac{d}{6}$ κέντρα


$$\Rightarrow v_s n^2 = v_c N^2 \quad w_s n^3 = w_c N^3$$



Αυτό οδηγεί σε $v_c \approx v_s \left(\frac{\eta}{N}\right)^2 \approx v_s \left(\frac{b}{d}\right)^2 \approx b^2 d$

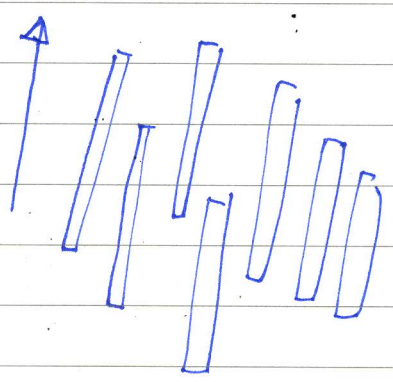
$w_c \approx w_s \left(\frac{\eta}{N}\right)^3 \approx w_s \left(\frac{b}{d}\right)^3 \approx b^3 d^3$

Συμπέρασμα: Ο εφαιρέτος όγκος ασύμμετρων αντικειμένων (πχ μακρές ράβδοι) είναι πολύ μεγαλύτερος από τον σφαιρικό όγκο τους:

Σφαιρικός όγκος $v_0 = d^3$ 

Εφαιρέτος: $v_c = b^2 d \gg v_0$

$\frac{v_c}{v_0} = \frac{b}{d} > 1 \Rightarrow$ ο εφαιρέτος όγκος οδηγεί σε υψηλή υδροκυσταλλική τάση (Onsager) σε μεγάλες συγκεντρώσεις.



~~Θεωρούμε~~ Θεωρούμε εφαιρέτο όγκο σε επίπεδο ενός μοριακού κύβου.

ΑΘΕΡΜΙΚΟΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ:

Αύξηση συγκέντρωσης σφαιρών $v \neq v(T)$ σε υψηλές T $v = b^2 d$

πχ ΡΒ σε cyclohexane

ΚΑΛΟΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ:

Έξω μοριακής-μοριακής ζύγο ισχυρότερη από μοριακής-διαλύτη λόγω δυναμικών διασποράς (van der Waals).

Η ταυινή έλξη δημιουργεί ένα μικρό θετικό μηγδαί δυναμισμό $u(r) < 0 \Rightarrow$ μικρότερος εξαερετός όγκος

$$0 < v < b^2 d$$

πχ PS σε βενζόλιο

ΔΙΑΛΥΤΗΣ ΘΗΤΑ (Θ): Στι θερμοκρασία $\Theta \Rightarrow$ αλληλοαναγράφεται έλξη και άτωση $\Rightarrow v = 0$

Ιδανική διαμόρφωση αλυσίδας (δεν υπάρχει ενεργειακό κόστος για την επαφή μονομερών-μονομερών).

πχ PS σε κυκλοεξάνο στις $34.5^\circ C$.

ΚΑΚΟΙ / ΑΣΘΕΝΕΙΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ: $T < \Theta$ υπεριοχύνει το θετικό μηγδαί $u(r) < 0 \Rightarrow -b^2 d < v < 0$

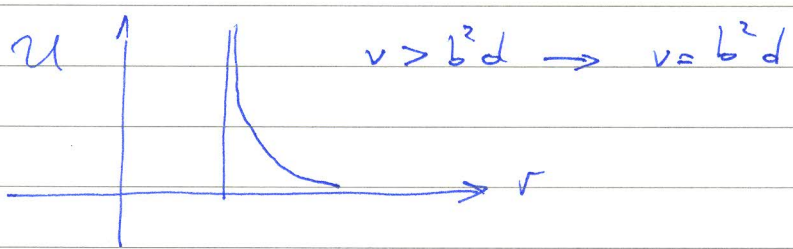
πχ PS σε αιθανόλη ή δεκάνιο

ΜΗ-ΔΙΑΛΥΤΗΣ: Ορισμή περίπτωση κακού διαλύτη.

$$v \approx -b^2 d$$

πχ PS σε νερό

$u(r) < 0$ και σε υψηλές T



Θεωρία Flory : Πολυμερές σε καλό διαλύμα

Διαμόρφωση αλυσίδας: Ισοζύγιο ατακτικής ενέργειας ("φούσκωμα") και κινητικής εντροπίας (παραμόρφωση).

- $R > R_0 = N^{1/2} b$
- Ομοιόμορφη κατανομή μονομερών στον όγκο R^3
- Όχι ανανεώσιμους/αυτοκαταρρέουσες μεταβολές.

Ενέργεια ~~για~~ μεταμόρφωσης ελαστικού όγκου $\sim kT / \text{"εξάτμιση"}$
 ενός μονομερούς $\sim kT / \frac{R^3}{VN}$
 $\sim \underline{\underline{kTvN/R^3}}$

πιθανότητα δεύτερου μονομερούς να είναι στον ελαστικό όγκο v ενός δεδομένου μονομερούς $= v \left(\frac{N}{R^3} \right)$

$\therefore F_{int} \approx kTv \frac{N^2}{R^3}$ (για όλα τα N μονομερή)

Εντροπική συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια γραμμικής αλυσίδας

$F_{ent} \approx kT \frac{R^2}{Nb^2}$ (ενέργεια για την έκταση αλυσίδας)

Συνολική ενέργεια:

$F = F_{int} + F_{ent} \approx kT \left(v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Nb^2} \right)$

Ελάχιστη ενέργεια:

$\frac{\partial F}{\partial R} = 0 \Rightarrow$ optimum μέγεθος αλυσίδας R_F
 ↑ Flory

$$-3v \frac{N^2}{R_F^4} + 2 \frac{R_F}{Nb^2} = 0 \Rightarrow R_F^5 \approx v b^2 N^3$$

$$\underline{R_F \approx v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5}}$$

$$\underline{R_F \gg R_0}$$

Λόγος διόγκωσης (swelling ratio) $\frac{R_F}{bN^{1/2}} = \left(\frac{v}{b^3} N^{1/2}\right)^{1/5} \left[\left(\frac{v}{b^3} N^{1/2}\right) > 1\right]$

Σε ισογία διαμόρφωσης, $F_{int}(R_0) = kT v \frac{N^2}{N^{3/2} b^3}$
 $= kT v \frac{N^{1/2}}{b^3} < kT$ (πρέπει)

⇒ δεν υπάρχει διόγκωση

Διόγκωση συμβαίνει όταν η παράμετρος κλιμακωτικής αλλαγής

$$\xi \equiv \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{v}{b^3} N^{1/2} \approx \frac{F_{int}(R_0)}{kT} \approx \frac{v}{b^3} N^{1/2}$$

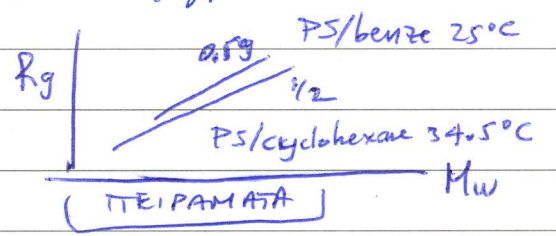
Αεριομέτρησι: Η θεωρία Flory υπερκρίνει και τις δύο ενεργειακές συνεισφορές και τερματίζει οδήγει στο σωστό κριτήριο (αίχμηρο με προσομοιώσεις).

Σημαντικό συμπέρασμα: $R \sim N^{\nu}$ (οχι εξαρτητός όγκος)

Διογκωμένο αμύδα $\nu = 3/5$ (στην πραγματικότητα $\nu = 0.59$)

Ισογία $\nu = 1/2$

Γεωμετρία fractal $D = \frac{1}{\nu}$



Πραγματική αμύδα: Διόγκωση self-avoiding walk (αυτο-αποφεύγων περπάτητος).

Διακλαδωμένα πολυμερή

Αραιό διάλυμα : Μοναδιαίο μακρομόριο

Λόγος Μεγεθών (size ratio) $g = \frac{R_g^2}{(R_g^2)_{lin}}$

Λόγος σπειροειδών $a = \frac{A_z}{(A_z)_{lin}}$

Λόγος εσωτερικού γινώδους $g' = \frac{[\eta]}{[\eta]_{lin}}$

Λόγος υδροδυναμικής αντίστασης: $h = \frac{R_h}{(R_h)_{lin}}$