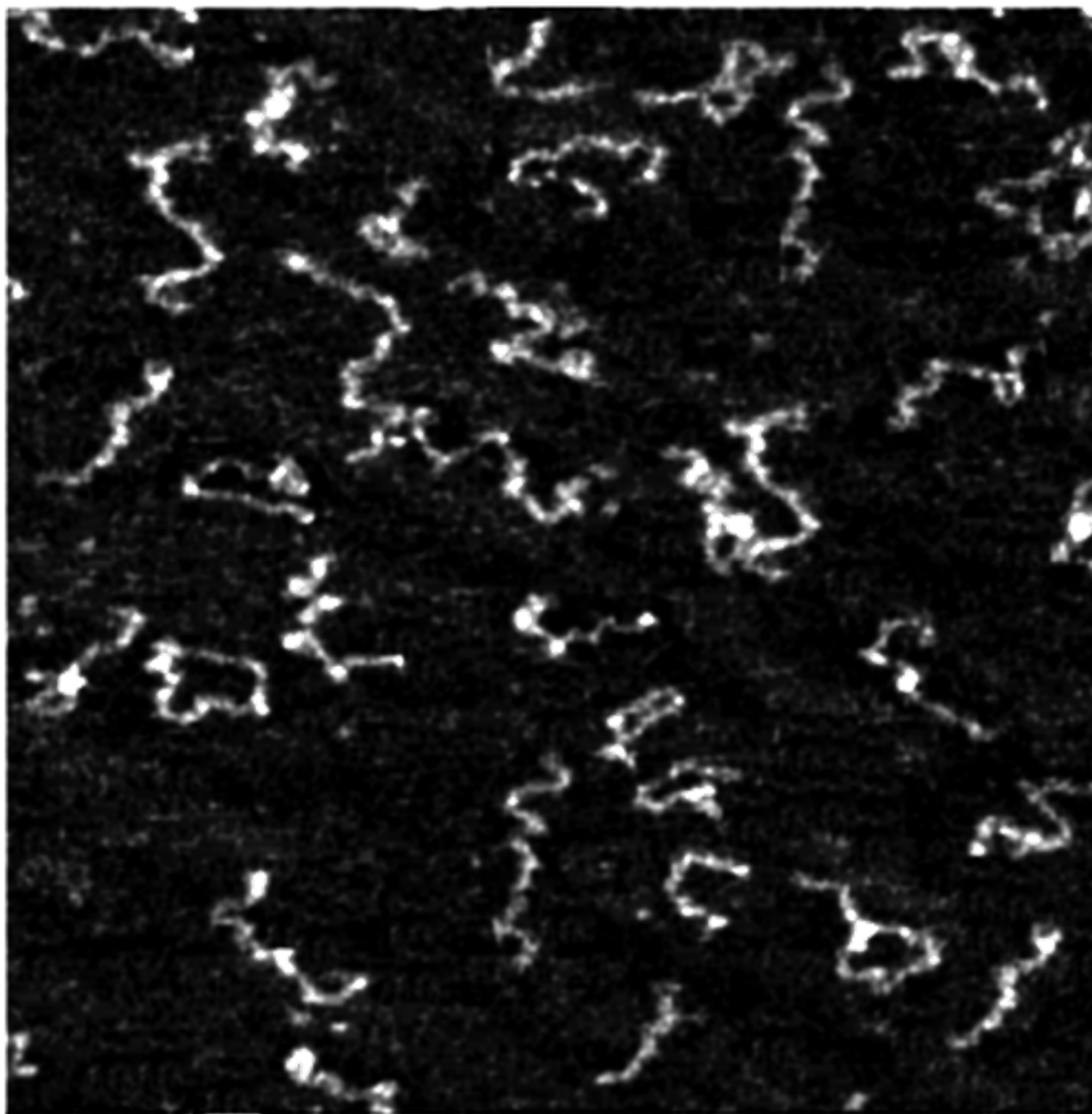


*Ιδιότητες
Μακρομορίου*

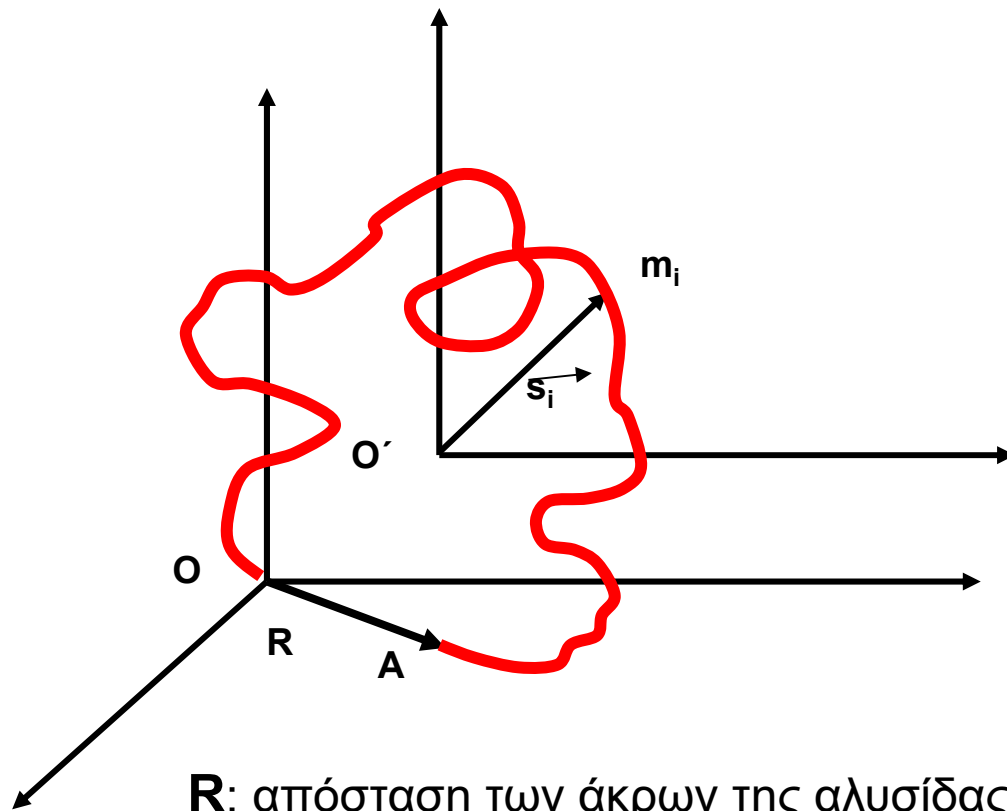


AFM image (500×500 nm²; Z range 2 nm) of P2VP, $M_n = 59$ kg/mol adsorbed on mica at pH 2.0.



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΟΥ

Γεωμετρικές Διαστάσεις Μακρομορίων



R: απόσταση των άκρων της αλυσίδας
S_i: μέση γυροσκοπική ακτίνα





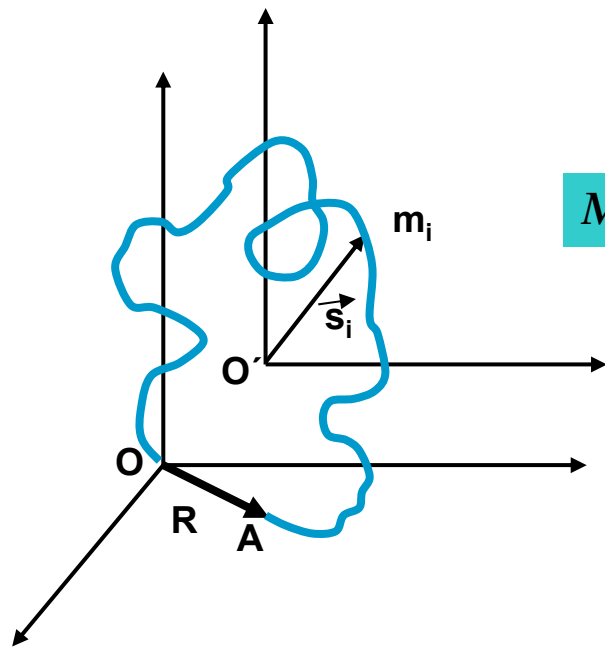
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΟΥ

Υπολογισμός Γεωμετρικών Διαστάσεων

Μακρομορίων

R: απόσταση των άκρων της αλυσίδας

S_i: μέση γυροσκοπική ακτίνα



Μέσο τετράγωνο της απόστασης των άκρων αλυσίδας

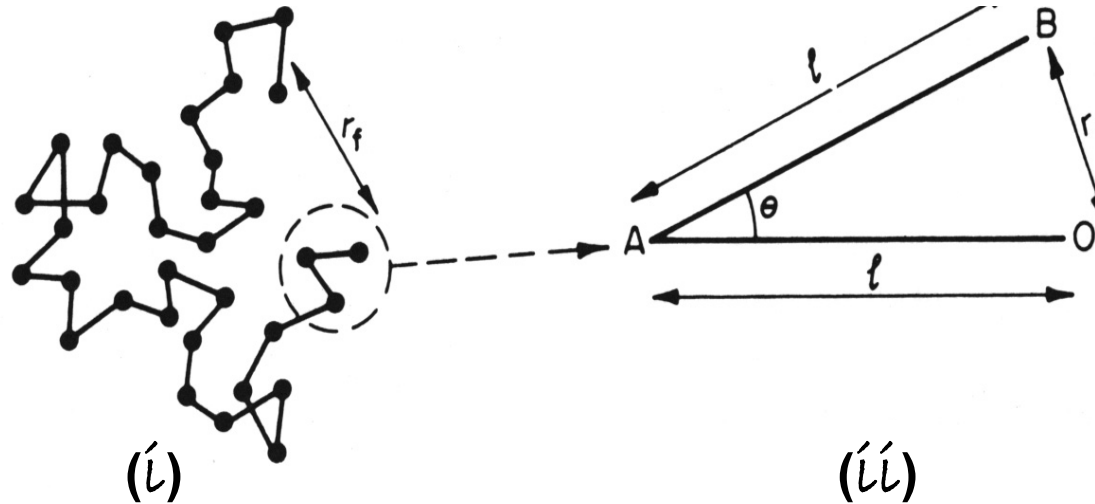
$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q r_j^2$$

r_j: η απόσταση των άκρων της αλυσίδας του **j** μακρομορίου

$$\vec{r}_j = \sum_{i=1}^N \vec{\alpha}_i$$

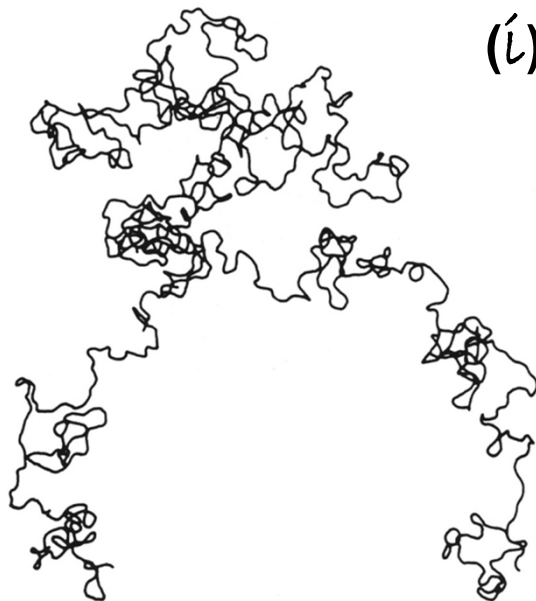
Αν η αλυσος αποτελείται από N δεσμούς και σε κάθε δεσμό αντιστοιχεί άνυσμα αι τότε με διανυσματική πρόσθεση όλων των δεσμών N θα προκύψει η απόσταση των άκρων της αλύσου.

$$\vec{r}_j = \sum_{i=1}^N \vec{\alpha}_i$$



(i) Τυχαία διαμόρφωση αλυσίδας 32 δεσμών C-C μήκους l .

(ii) Πρόσθεση ανυσμάτων.



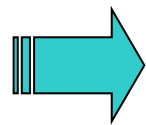
Τυχαία διαμόρφωση αλυσίδας πολυαιθυλενίου που περιλαμβάνει 1000 δεσμούς C-C ελεύθερους να περιστρέφονται.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΟΥ

Μέση απόσταση των άκρων αλυσίδας

$$\vec{r}_j = \sum_{i=1}^N \vec{\alpha}_i$$

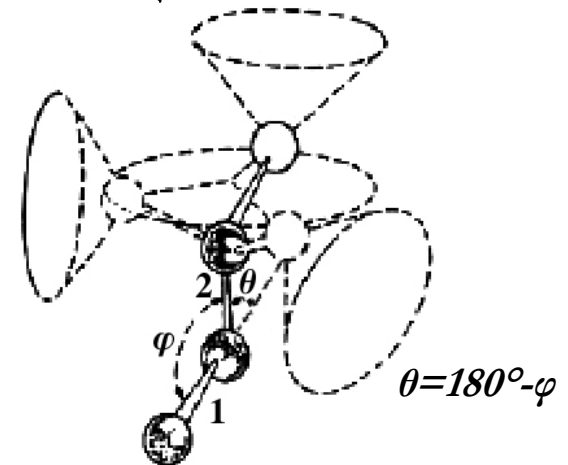
$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q r_j^2$$



$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q \left(\sum_{i=1}^N \vec{\alpha}_i \right)_j^2$$



$$\langle R^2 \rangle = N\alpha^2 + \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q (\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_2 + \vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_3 + \dots + \vec{\alpha}_{N-1} \cdot \vec{\alpha}_N)_j$$



Η εξίσωση αυτή είναι γενική και ισχύει για κάθε γραμμική αλυσίδα που αποτελείται από N δεσμούς. Η επίλυσή της είναι δυνατή αν οι όροι $\vec{\alpha}_{N-1} \cdot \vec{\alpha}_N$ μπορούν να υπολογιστούν. Αν δηλαδή είναι γνωστή η γωνία $\Theta = 180^\circ - \varphi$ ή μία μέση τιμή της.

1. ΠΡΟΤΥΠΟ ΕΛΕΥΘΕΡΑ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΖΟΜΕΝΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ

Αν η γωνία $\varphi=0^\circ-180^\circ$ η μέση τιμή της προβολής του ενός δεσμού στον άλλον θα είναι ίση με μηδέν

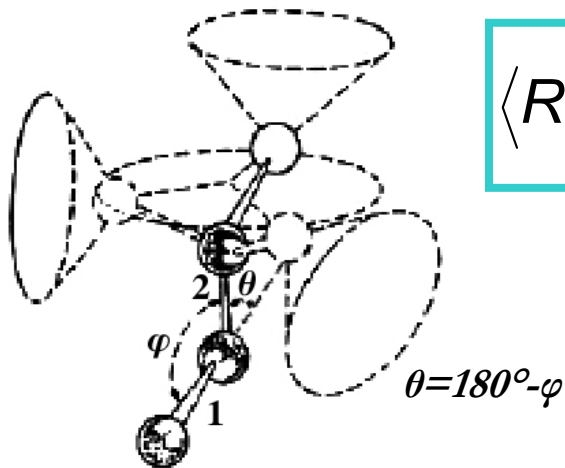
$$R^2 = N\alpha^2$$

Το πρότυπο αυτό ισχύει για ευλύγιστη αλυσίδα με $N \geq 100$

2. ΕΛΕΥΘΕΡΑ ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΗ ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

Αν $\varphi=109^\circ 30'$

$$\langle R^2 \rangle = (\text{σταθερά}) N\alpha^2$$



$$\langle R^2 \rangle = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} N\alpha^2$$

Τετραεδρική αλυσίδα:
 $\cos \theta = \cos [180^\circ - (109^\circ 30')] = 1/3$

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



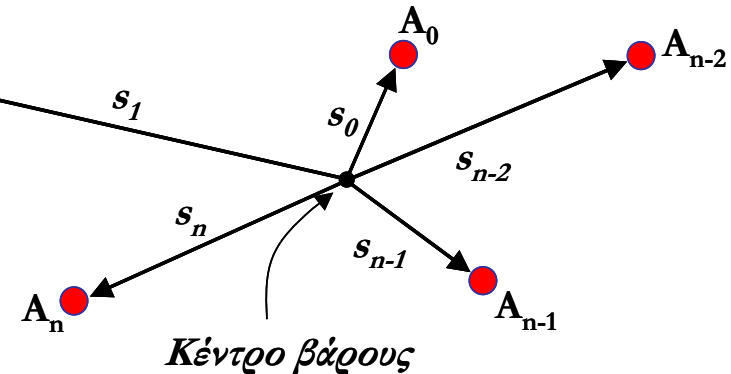
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΟΥ

Μέση ακτίνα μακρομορίου (ή μέση γυροσκοπική ακτίνα)

S: μέση απόσταση της μάζας του μορίου από το κέντρο βάρους του

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{M} \left\langle \sum_{i=1}^N m \vec{s}_i^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{s}_i^2 \right\rangle$$

N: ο αριθμός των δεσμών των αλυσίδων σε καθένα των οποίων αντιστοιχεί μάζα m και απέχει απόσταση \vec{s}_i από το κέντρο της μάζας O' του μακρομορίου



$$\langle R^2 \rangle = (\text{σταθερά}) N \alpha^2$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{N \alpha^2}{6}$$

$$\langle s_i^2 \rangle = \frac{N \alpha^2}{3} [u^3 + (1-u)^3]$$

➡
Για $i=N$

$$\langle s_i^2 \rangle^{1/2} = \frac{R}{3^{1/2}}$$

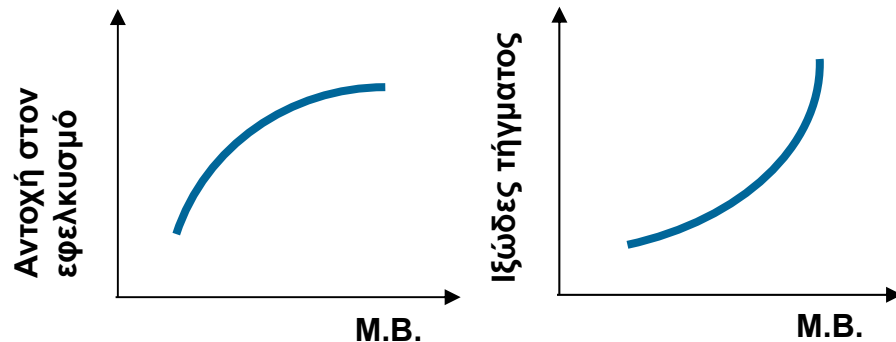
$u \equiv \frac{i}{N}$ και **i**: ο αύξων αριθμός της σειρά που καταλαμβάνει ο δεσμός στην αλυσίδα



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΟΥ

Μοριακά βάρη μακρομορίων και κατανομή τους

Γιατί είναι σημαντικό να γνωρίζουμε το M.B.?



Έστω **100** moles μονομερούς που πολυμεριζόμενα δίνουν **5** αλυσίδες (ή 5 moles αλυσίδων). Τότε ο βαθμός πολυμερισμού θα ήταν **20** ($100/5$) και αν το M.B. του μονομερούς ήταν **100** το μέσο M.B. του πολυμερούς θα ήταν **2.000**. Αυτό όμως δεν λέει κάτι για την κατανομή. Θα μπορούσαμε κάλλιστα να είχαμε **1** αλυσίδα με **96** δομικές μονάδες και **4** μονομερή που δεν πολυμερίστηκαν ή αλλιώς αλυσίδες με **18,19,20,21** και **22** δομικές μονάδες.



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΟΥ

Μοριακά βάρη μακρομορίων και κατανομή τους

Είδη μέσων μοριακών βαρών

* μέσο Μ.Β. κατά αριθμό \bar{M}_n

Σημασία στις περιπτώσεις υπολογισμού στοιχειομετρίας στη σύνθεση πολυμερών

* μέσο Μ.Β. κατά βάρος \bar{M}_w

Χρησιμοποιείται σε ορισμένες περιπτώσεις συσχέτισμού μεγέθους μορίων με τις ιδιότητες τους

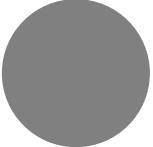
* μέσα Μ.Β., \bar{M}_z και \bar{M}_v

Χρησιμοποιείται στη θεωρία και στα πειραματικά εξαγόμενα της υπερφυγοκέντρισης διαλυμάτων πολυμερών

Μέσο ιξωμετρικό βάρος


 \overline{M}_n

ΜΕΣΟ ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ ΚΑΤΑ ΑΡΙΘΜΟ


$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i M_i$$

$$W_i = n_i M_i$$



$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i \left(\frac{W_i}{M_i} \right)} = \frac{\sum_i C_i}{\sum_i \left(\frac{C_i}{M_i} \right)} = \frac{C}{\sum_i \left(\frac{C_i}{M_i} \right)}$$

n_i : αριθμός μακρομορίων του είδους i
που χαρακτηρίζεται από μοριακό βάρος M_i

x_i : μοριακό κλάσμα

$$\overline{DP}_n = \frac{n_o}{n} = \frac{\sum_i n_i i}{\sum_i n_i}$$

Μέσος κατά αριθμό βαθμός πολυμερισμού

n_o : ολικός αριθμός μονομερών στο δείγμα

n : αριθμός μακρομορίων στο δείγμα

n_i : αριθμός μακρομορίων βαθμού
πολυμερισμού i

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i (mi)}{\sum_i n_i} = m \frac{\sum_i n_i i}{\sum_i n_i}$$



$$\overline{M}_n = m \overline{DP}_n$$

m : μοριακό βάρος του μονομερούς
στοιχείου στην αλυσίδα



ΜΕΣΟ ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ ΚΑΤΑ ΒΑΡΟΣ

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i C_i M_i}{C}$$

$$W_i = n_i m_i$$

w_i : κλάσμα βάρους του είδους i

$$\overline{DP}_w = \frac{\sum_i W_i i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i W_i i}{W}$$

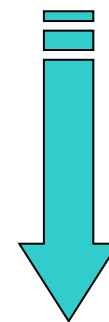
Μέσος κατά βάρος βαθμός πολυμερισμού

n_o : ολικός αριθμός μονομερών στο δείγμα

n : αριθμός μακρομορίων στο δείγμα

n_i : αριθμός μακρομορίων βαθμού πολυμερισμού i

$$\overline{DP}_w = \frac{\sum_i (n_i m_i) i}{\sum_i n_i m_i} = \frac{\sum_i n_i i^2}{\sum_i n_i i}$$





ΜΕΣΑ ΜΟΡΙΑΚΑ ΒΑΡΗ \bar{M}_z ΚΑΙ \bar{M}_v

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2}$$

Χρησιμοποιείται στη θεωρία και στα πειραματικά εξαγόμενα της υπερφυγοκέντρισης διαλυμάτων πολυμερών

Μέσο ιξωμετρικό βάρος

$$[\eta] = KM^\alpha$$

K, α: πειραματικά προσδιοριζόμενες σταθερές



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΟΥ

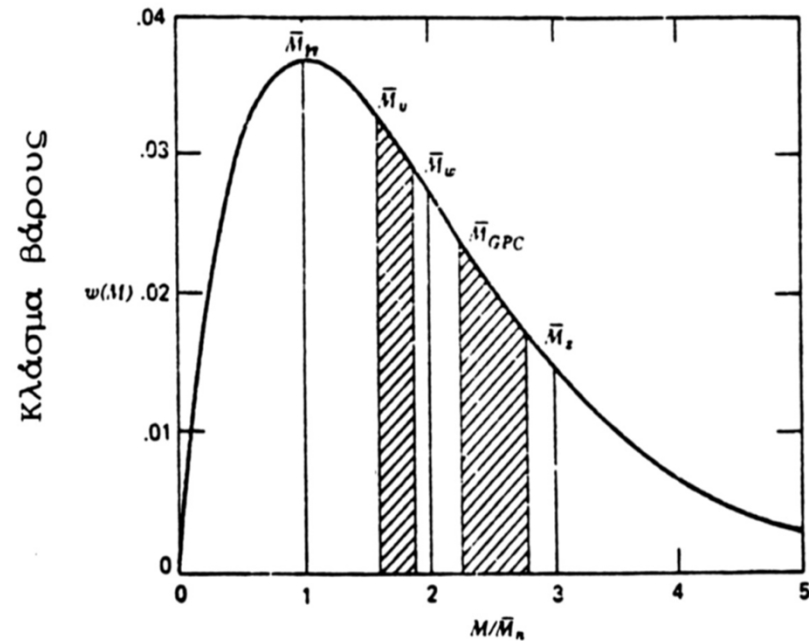
Μοριακά βάρη μακρομορίων και κατανομή τους

Ισχύει:

$$\overline{M}_n \leq \overline{M}_v \leq \overline{M}_w \leq \overline{M}_z$$

Δείκτης μοριακής διασποράς

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$



*Κατανομή μοριακών βαρών και θέσεις
διαφόρων μέσων μοριακών βαρών*



Εύρεση Μοριακών βαρών μακρομορίων

Παράδειγμα

Έστω ότι αναμιγνύονται δυο ομογενή δείγματα με $M=10000$ και $M=200000$ και σε αναλογίες 50-50% και 40-60%, αντίστοιχα, (α) κατ' αριθμό και (β) κατά βάρος, Να υπολογιστούν οι τιμές \bar{M}_n και \bar{M}_w του μίγματος.

Νά υπολογιστούν οι τιμές \bar{M}_n και \bar{M}_w του μίγματος.

Λύση

(α) Οι εξ. (2-27) και (2-31) δίνουν για την αναλογία, 50% με $M=10000$ και 50% με $M=200000$,

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{(0,5) n (10000) + (0,5) n (200000)}{0,5n + 0,5n} =$$
$$= 105000 \text{ (όπου } n = \text{συνολικός αριθμός μορίων του δείγματος).}$$
$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{(0,5) n (10000)^2 + (0,5) n (200000)^2}{(0,5) n (10000) + (0,5) n (200000)} =$$
$$= 190952$$



Εύρεση Μοριακών βαρών μακρομορίων

(β) Για την ανάμιξη κατά βάρος 50-50%, οι έξ. (2-28) και (2-31) δίνουν,

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i (W_i/M_i)} = \frac{0,50W + 0,50W}{\frac{0,50W}{10000} + \frac{0,50W}{200000}} = 19048$$

(όπου, W= τό συνολικό βάρος του δείγματος)

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{(0,5) W (10000) + (0,5) W (200000)}{0,5W + 0,5W} = 105000$$



Εύρεση Μοριακών βαρών μακρομορίων

τήν αναλογία μίξεως 40-60% στην οποία η αναλογία τῶν Μ.Β. μικροτέρου μεγέθους είναι μειωμένη. Τά αποτελέσματα συνοψίζονται στον κατωτέρω πίνακα.

Ἀναλογία %	Ἀνάμιξη κατ'ἀριθμό \bar{M}_n	\bar{M}_w	Ἀνάμιξη κατὰ βάρος \bar{M}_n	\bar{M}_w
50-50	105000	190952	19048	105000
40-60	124000	193871	23256	124000
Μεταβολή %	15	1,5	18	15

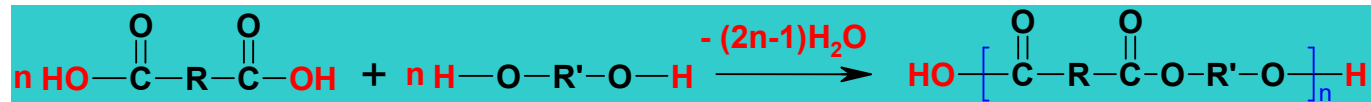
Ἀπό τά ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι ἡ τιμή τοῦ \bar{M}_w ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπό τό ποσοστό σέ ἀριθμό τῶν μεγάλου Μ.Β. μακρομορίων καί πολύ λίγο ἀπό τήν ἀριθμητική ἀναλογία τῶν μικροῦ Μ.Β. μορίων. Τό \bar{M}_n ἐξ'ἄλλου, ἐπηρε-



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΟΥ

Κατανομές μοριακών βαρών

* Κατανομή σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης



$$-\frac{dN}{dt} = k' N^2 \quad k' = [\text{καταλύτης}] k$$

Με ολοκλήρωση δίνει:



$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = k' t \Rightarrow \frac{N_0}{N} - 1 = k' t N_0 \Rightarrow \frac{N_0}{N} = 1 + k' t N_0$$

N , N_0 : οι συγκεντρώσεις των όξινων ή υδροξυλικών ομάδων που δεν έχουν αντιδράσει σε χρόνο t και 0 αντίστοιχα

* Κατανομή σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης

Αν p : κλάσμα δραστικών ομάδων που αντέδρασαν σε χρόνο t τότε:

$$p = \frac{N_o - N}{N_o} = \frac{n_o - n}{n_o} \Rightarrow p = 1 - \frac{n}{n_o} \Rightarrow \frac{n}{n_o} = 1 - p \Rightarrow \frac{n_o}{n} = \frac{N_o}{N} = \frac{1}{1-p}$$

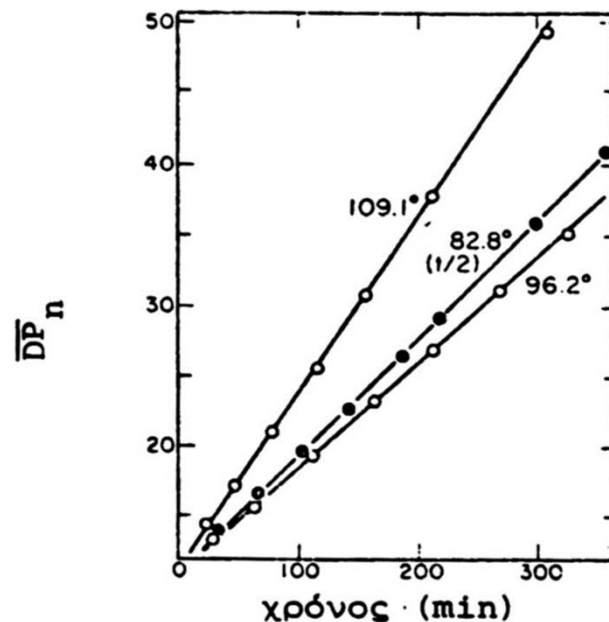
$$\downarrow \frac{N_o}{N} = 1 + k't N_o$$

$$\frac{1}{1-p} = 1 + N_o k' t$$



$$\overline{DP}_n = \frac{n_o}{n} = \frac{1}{1-p} = 1 + k't N_o$$

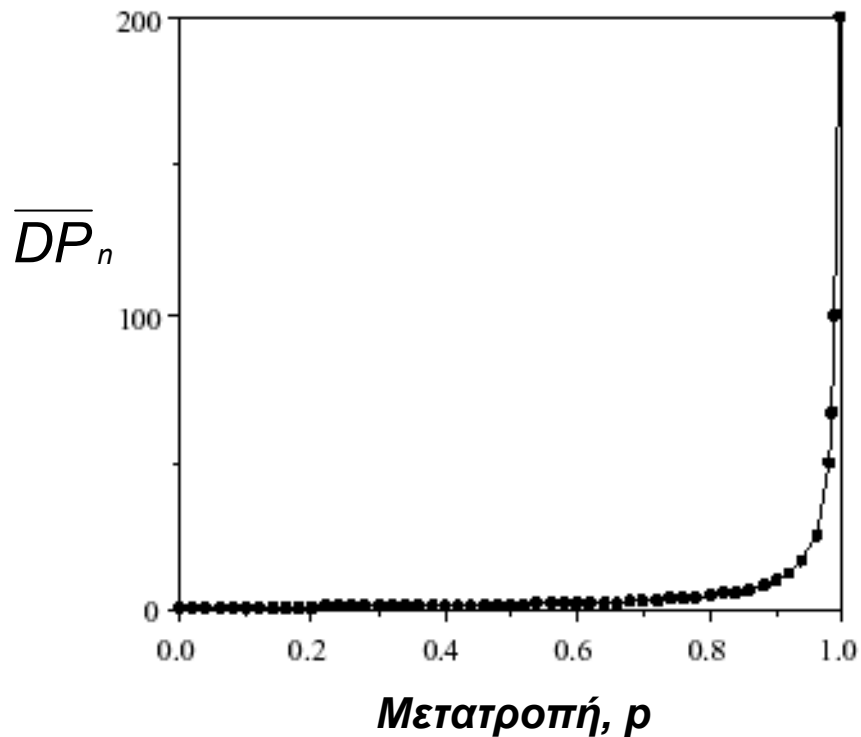
p : ποσοστό ή κλάσμα μετατροπής



Αντίδραση $\text{HO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$
 με $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ παρουσία
 π-τολουολοσουλφονικού οξέος

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-p}$$

$$\overline{M}_n = m\overline{DP}_n$$



* Μεγάλα M.B. επιτυγχάνονται μόνο σε μεγάλες τιμές μετατροπής.

* Για την περίπτωση αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης για την παραγωγή $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$ ισχύει:

$p=0.9$	$\overline{DP}_n=10$	$\overline{M}_n=1.310 \text{ g.mol}^{-1}$
$p=0.95$	$\overline{DP}_n=50$	$\overline{M}_n=6.550 \text{ g.mol}^{-1}$
$p=0.99$	$\overline{DP}_n=100$	$\overline{M}_n=13.100 \text{ g.mol}^{-1}$
$p=0.999$	$\overline{DP}_n=1000$	$\overline{M}_n=131.000 \text{ g.mol}^{-1}$

Αν δεν υπάρχει στοιχειομετρία τότε:

$$\overline{DP}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

$$r = \frac{N_A}{N_B}$$

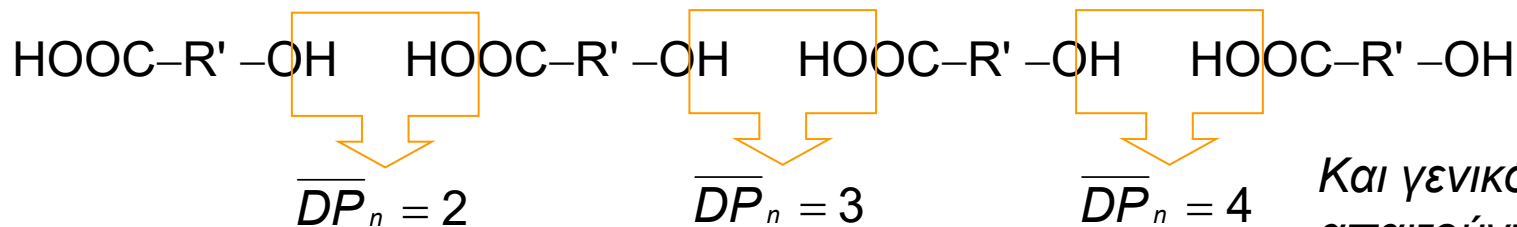
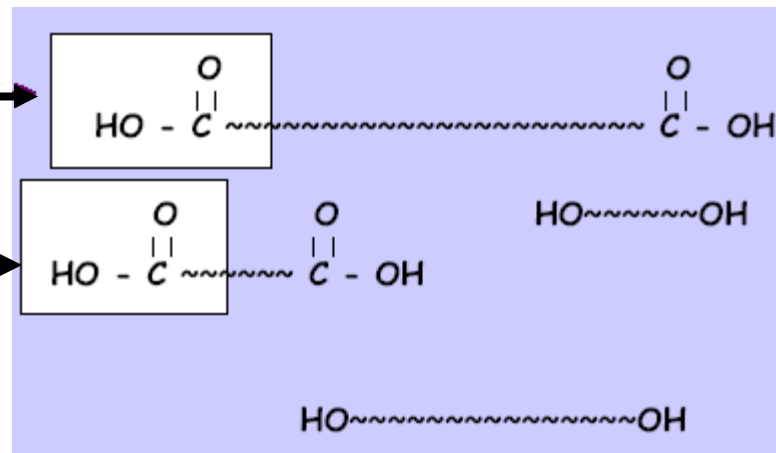
* Έτσι προκειμένου να πάρουμε \overline{M}_n πάνω από $20.000 \text{ g.mol}^{-1}$ θέλουμε ποσοστά μετατροπής πάνω από 99.5%.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ Μ.Β.

Η δραστηριότητα μιας ομάδας είναι ανεξάρτητη του μήκους της αλυσίδας που ανήκει

Flory

Αυτό το μόριο αντιδρά τόσο εύκολα όσο αυτό



Και γενικότερα για $\overline{DP}_n = i$ απαιτούνται $i-1$ αντιδράσεις

Έτσι, για να σχηματιστεί ένα μακρομόριο με βαθμό πολυμερισμού i πρέπει:

ί. να αντιδράσουν $i-1$ δραστικές ομάδες

ίί. να μην έχει αντιδράσει μια δραστική ομάδα

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ Μ.Β.

Αν p : πιθανότητα να αντιδράσει μια δραστική ομάδα
 $(1-p)$: πιθανότητα να μην έχει αντιδράσει μια δραστική ομάδα

Η πιθανότητα σχηματισμού του μακρομορίου με βαθμό πολυμερισμού i είναι:

$$P(i) = p^{i-1}(1-p)$$

Η πιθανότητα να βρούμε στη μονάδα όγκου n_i μακρομόρια βαθμού πολυμερισμού i είναι:

$$P(i) = \frac{n_i}{n} \Rightarrow n_i = np^{i-1}(1-p)$$

Ισχύει $n = n_0(1-p)$



$$n_i = n_0(1-p)^2 p^{i-1} \quad \text{ή} \quad x_i = (1-p)p^{i-1}$$

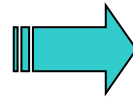
n : αριθμός μορίων ανά μονάδα όγκου που δεν έχουν αντιδράσει

n_i : η αριθμητική κατανομή των προϊόντων πολυσυμπύκνωσης
ή η πιθανότητα εύρεσης μακρομορίων με $\overline{DP}_n=i$ συναρτήσεϊ του p

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ Μ.Β.

$$W_i = n_i \cdot m_i$$

$$n_i = n_o (1-p)^2 p^{i-1}$$



$$W_i = n_o m_i (1-p)^2 p^{i-1}$$

ή

$$\frac{W_i}{W} = w_i = i(1-p)^2 p^{i-1}$$

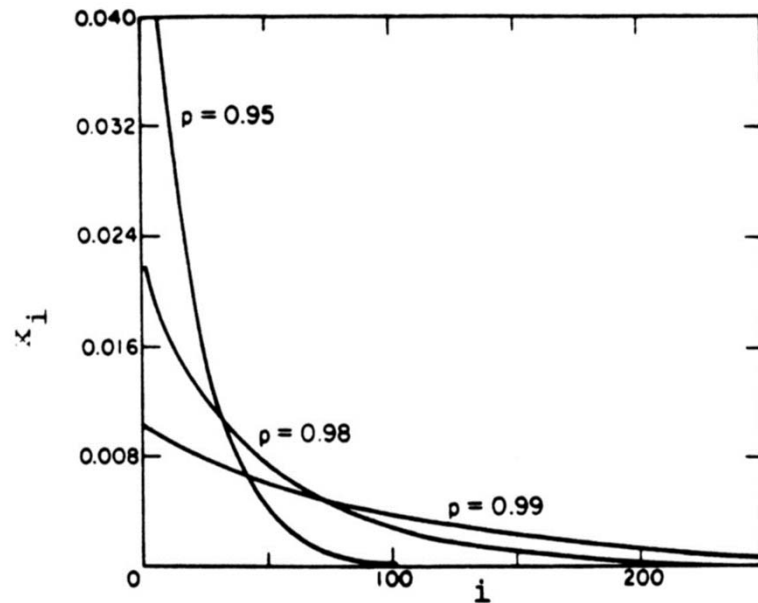
$$i_{\max} = -\frac{1}{\ln p}$$

W_i : το βάρος μακρομορίων βαθμού πολυμερισμού i ανά μονάδα όγκου

w_i : η κατά βάρος κατανομή

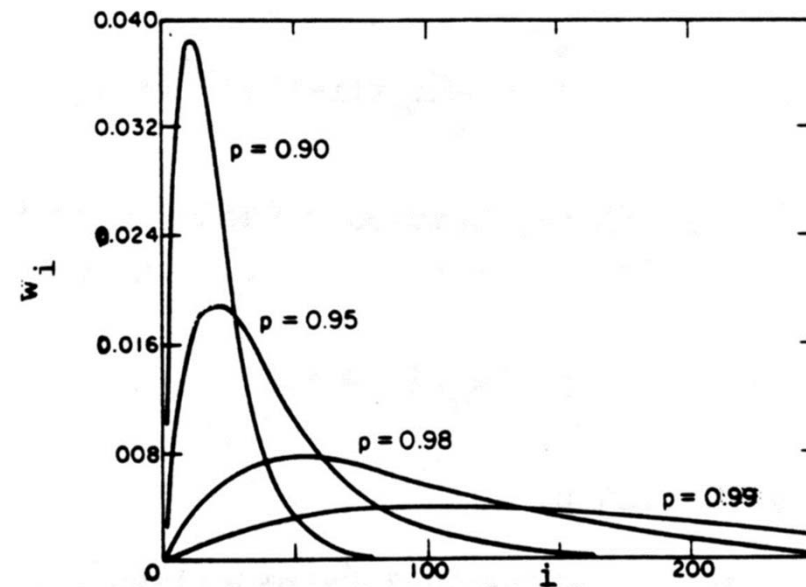
$W = n_o m$: ολικό βάρος

$$x_i = (1 - p)p^{i-1}$$



Πιθανότητα κατανομής προϊόντων πολυσυμπύκνωσης γραμμικού αμινοξέος

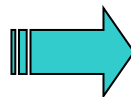
$$w_i = i(1 - p)^2 p^{i-1}$$



Κατανομή κατά βάρος προϊόντων πολυσυμπύκνωσης γραμμικού αμινοξέος

Κατανομή σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + p$$



$$p \rightarrow 1 \Rightarrow \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \cong 2$$



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΟΥ

Κατανομές μοριακών βαρών

* Κατανομή σε αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού

Όταν η περάτωση γίνεται με ανακατανομή τότε:

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + p$$

Όταν η περάτωση γίνεται με συνένωση τότε:

$$n_i = \frac{1}{2} n_o (i-1) p^{i-2} (1-p)^3$$

Για $p \cong 1$:

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \cong 1,5$$

$$W_i = \frac{1}{2} m n_o i (i-1) p^{i-2} (1-p)^3$$

Για τυχαία τιμή p :

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{3p^2 - 6p + 3 - (1-p)^3}{2(1-p)^2}$$



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΟΥ

Κατανομές μοριακών βαρών

* Κατανομή σε ανιονικές αντιδράσεις

$$\overline{DP}_n = \frac{\mu}{n} = \frac{\mu}{N_\varepsilon}$$

μ : αρχικός αριθμός μονομερών
 N_ε : αριθμός ενεργών μορίων εκκινητή

$$n_i = (N_\varepsilon) \frac{\nu^{i-1}}{(i-1)!} e^{-\nu}$$

n_i : κατά αριθμό κατανομή
 ν : καταναλωθέντα μονομερή ανά μόριο εκκινητή από χρόνο 0 έως t

Η κατά βάρος κατανομή είναι:

$$W_i = \frac{\nu}{\nu+1} e^{-\nu} \frac{i \nu^{i-2}}{(i-1)!}$$

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + \frac{\nu}{(\nu+1)^2}$$

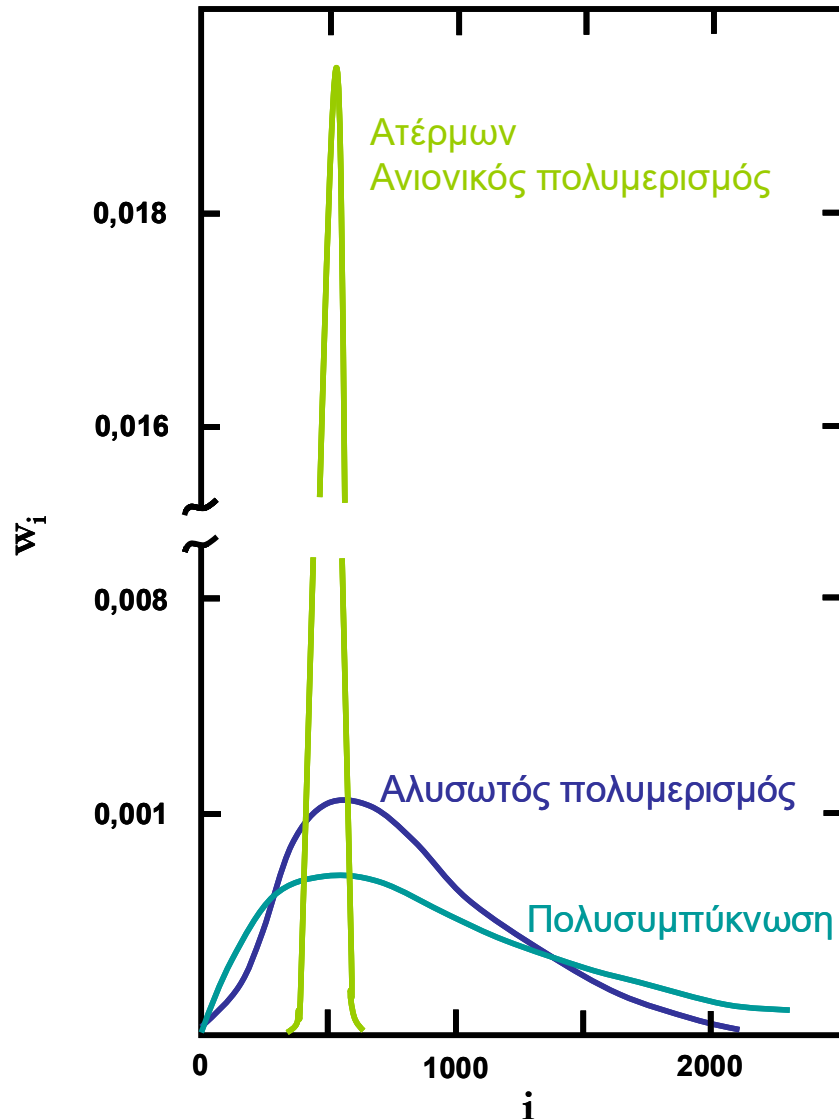
Για μεγάλα M.B.



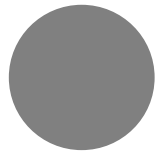
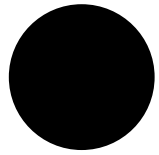
$$\frac{1}{\nu} \rightarrow 0$$

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1$$

Δείκτες διασποράς ορισμένων
κατηγοριών πολυμερών



Πολυμερές	$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
Ομογενές, ορισμένα βιολογικά πολυμερή	1,000
Πολυμερή από ατέρμονα ανιονικό πολυμερισμό	1,01-1,05
Πολυμερή αλυσωτού πολυμερισμού, περάτωση με συνένωση	1,5
Πολυμερή αλυσωτού πολυμερισμού, περάτωση με ανακατανομή	2,0
Πολυμερή πολυσυμπύκνωσης	2,0
Βινυλοπαράγωγα υψηλού ποσοστού μετατροπής	2-5
Πολυμερή με αυτοεπιτάχυνση	5-10
Στερεοκανονικά πολυμερή	8-30
Διακλαδισμένα πολυμερή	20-50



*Ιδιότητες Διαλυμάτων
και Τηγμάτων
Πολυμερών*



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΗΓΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Θερμοδυναμικές ιδιότητες διαλυμάτων μακρομορίων

Νόμος ιδανικών διαλυμάτων Raoult

$$\alpha_1 = x_1$$

Όπου:

$$\alpha_1 = \frac{P_1}{P_1^\circ}$$

&

$$x_1 = \frac{N_1}{(N_1 + N_2)}$$

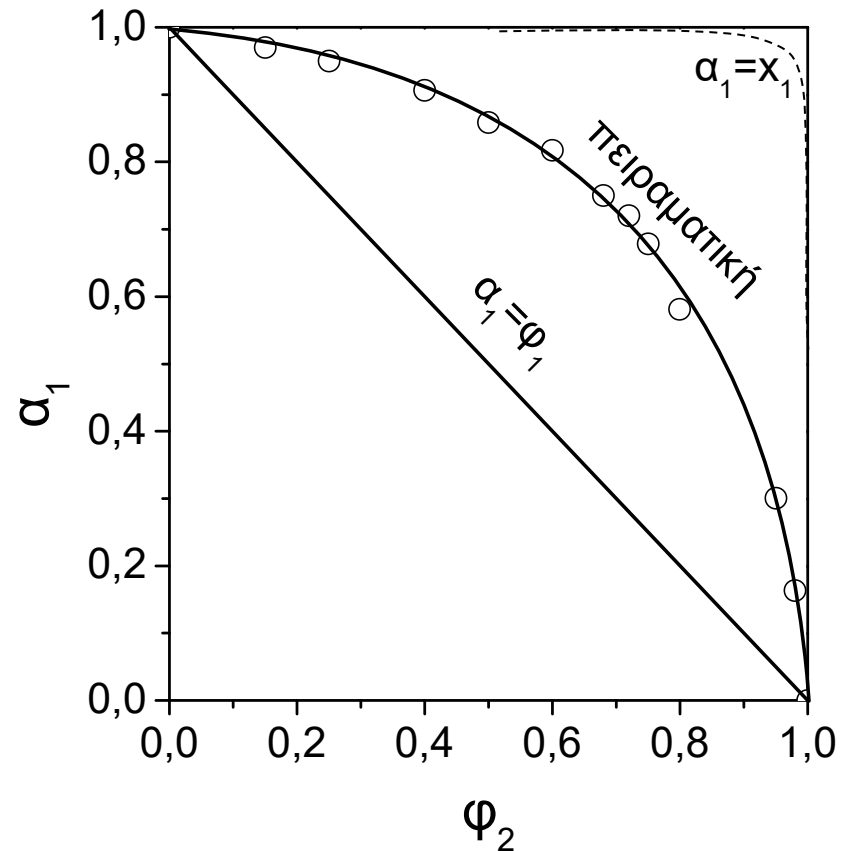
P_1, P_1° : τάση ατμών διαλύματος, διαλύτη

N_1, N_2 : αριθμός γραμμομορίων διαλύτη, διαλυμένης ουσίας

Διαλύματα πολυμερών $N_2 \ll N_1, x_1 \cong 1$

$$\varphi_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

$$\alpha_1 = \varphi_1$$



Μεταβολή της ενεργότητας βενζολίου σε διάλυμα με ελαστικό με $M=280000$.



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΗΓΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Θερμοδυναμικές ιδιότητες διαλυμάτων μακρομορίων

Επειδή η **Θεωρία των Ιδανικών Διαλυμάτων** δεν επαρκεί για την ποσοτική περιγραφή των ιδιοτήτων πολυμερών διαλυμάτων, χρησιμοποιούνται νέα πρότυπα από τα οποία βάσει των αρχών της **Στατιστικής Θερμοδυναμικής** θα εξαχθούν σχέσεις που αποδίδουν ακριβέστερα την μακρομοριακή συμπεριφορά των διαλυμάτων πολυμερών.

Εξίσωση Boltzmann

Περιγράφει τη μετάβαση από τη μικροσκοπική εικόνα ενός συστήματος στη μακροσκοπική του συμπεριφορά.

$$S = k \ln \Omega$$

S: η εντροπία του συστήματος σε μία κατάσταση

Ω: η πιθανότητα ενός αθροίσματος μορίων ή ατόμων να βρεθεί στην κατάσταση αυτή

k: σταθερά Boltzmann, $1,38 \times 10^{-16} \text{erg} \cdot \text{deg}^{-1}$



ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ

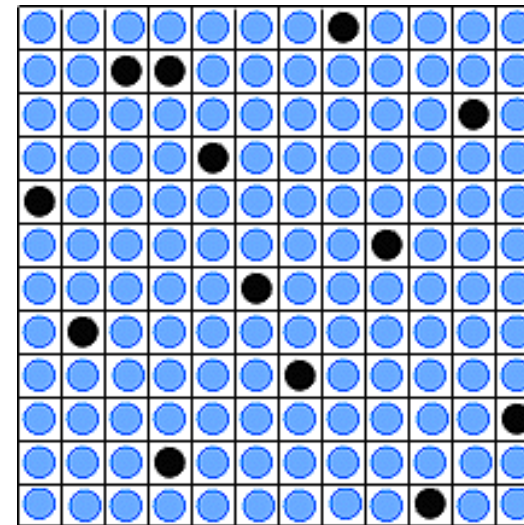
$$\Omega_m = \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}$$

Ω : ο αριθμός των διακριτών τρόπων με τους οποίους τα μόρια 1 και 2 μπορούν να διευθετηθούν στο πλέγμα.

$$\Delta S_m = -k(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$n_1 + n_2 = 1$$

Ιδανικά διαλύματα

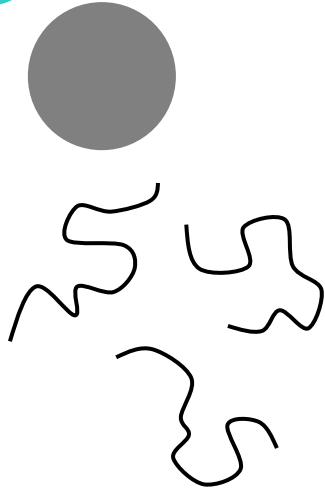


● Μόριο 1

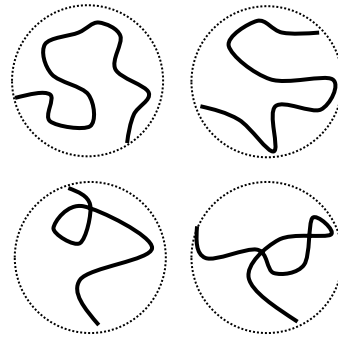
● Μόριο 2

- * Οι αλληλεπιδράσεις των μορίων των συστατικών 1 και 2 δε διαφέρουν.
- * Τα μόρια 1 και 2 έχουν παρόμοιο μέγεθος.
- * Σαν συνέπεια των προηγούμενων κατά την ανάμιξη δε συμβαίνει θερμικό αποτέλεσμα, $\Delta H_m = 0$, ούτε παρατηρείται μεταβολή του όγκου.

Περιοχές συγκέντρωσης μακρομοριακών διαλυμάτων



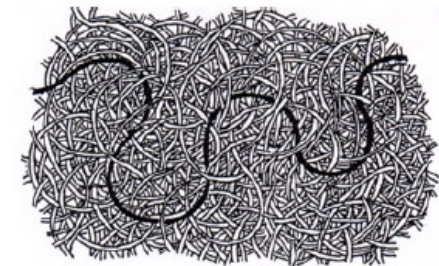
Αραιό: οι εν διαλύσει πολυμερικές αλυσίδες συμπεριφέρονται σαν ανεξάρτητες οντότητες.



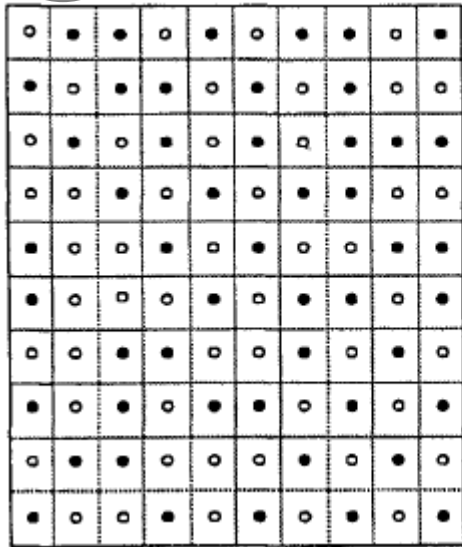
Περιοχή μεταπτώσεως (από αραιό σε ημιαραιό-transition region): αλληλεπιδράσεις μεταξύ μακρομορίων αρχίζουν να γίνονται σημαντικές. Ισοδύναμες σφαίρες μακρομορίων εφάπτονται.



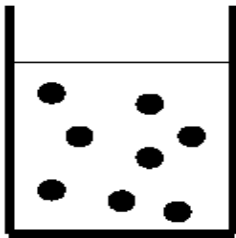
Περιοχή ημιαραιού και πυκνού διαλύματος: τα μακρομόρια διαπερνούν το ένα το άλλο. (Τελική οριακή κατάσταση: τήγμα)



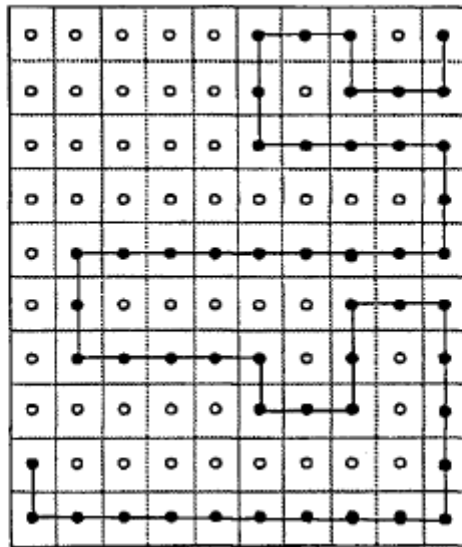
Θεωρία «υγρού πλέγματος» (Flory-Huggins)



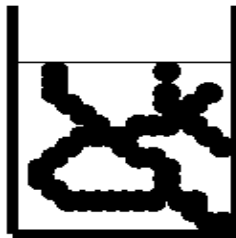
Μικρού μοριακού
βάρους συστατικά



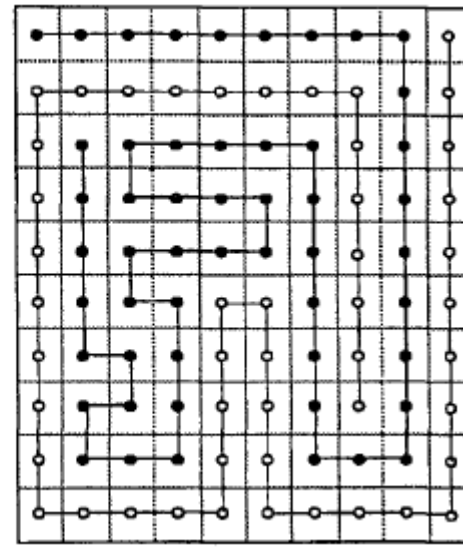
Σ. πλούσιο σε πολυμερές
Α. πλούσιο σε διαλύτη



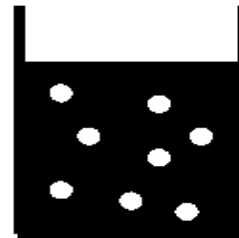
Διάλυμα πολυμερούς



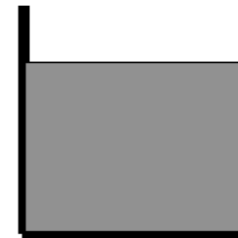
Ασυνεχής
μορφολογία



Πολυμερικό μίγμα



Σ. πλούσιο σε διαλύτη
Α. πλούσιο σε πολυμερές



Ομογενές
μίγμα



ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ

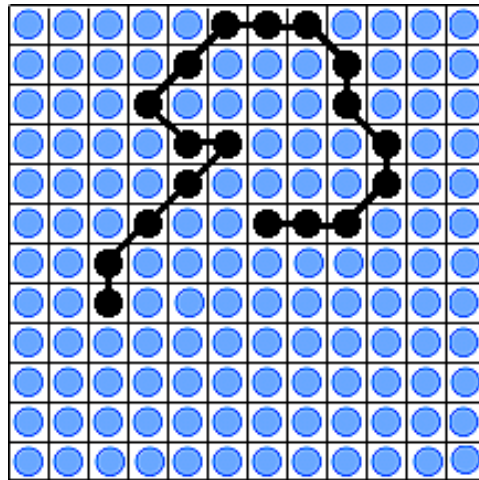
Θεωρία «υγρού πλέγματος» (Flory-Huggins)

- π** * Τόσο το καθαρό πολυμερές όσο και ο διαλύτης θεωρούνται ασυμπίεστα. Δε λαμβάνει χώρα μεταβολή του όγκου κατά την ανάμιξη $\Delta V_{\text{mix}} = 0$.
- α** * Το σύστημα θεωρείται αθερμικό $\Delta H_m = 0$ όταν οι αλληλεπιδράσεις μορίων διαλύτη και μονομερικών τμημάτων είναι παρόμοιες. Η δομή του διαλύματος καθορίζεται αποκλειστικά από γεωμετρικούς περιορισμούς που επιβάλλει η διάταξη των μορίων στο πλέγμα και όχι από ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών.
- ρ**
- α**
- δ** * Οι αλυσίδες διαπερνούν η μία την άλλη έτσι ώστε η σύσταση του διαλύματος να είναι ομοιόμορφη. Το διάλυμα βρίσκεται στην ημιαραιή περιοχή $\Phi_2 > 0,005$.
- ο** * Η αλυσίδα του πολυμερούς αποτελείται από x τμήματα που διευθετούνται σε μία διαδοχή.
- χ**
- ε** * Το μέγεθος των θέσεων των μορίων του διαλύτη και των τμημάτων της αλυσίδας είναι το ίδιο.
- ς** * Το καθαρό πολυμερές και ο καθαρός διαλύτης λαμβάνονται ως καταστάσεις αναφοράς.



ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ

Θεωρία «υγρού πλέγματος» (*Flory-Huggins*)



● μόριο διαλύτη ● τμήμα πολυμερικής αλυσίδας

Σκοπός είναι να βρεθεί η εντροπία ΔS_m^* διαμορφώσεως που προκύπτει από τις πολλές δυνατότητες διατάξεως του πολυμερούς και των μορίων του διαλύτη στο πλέγμα.

Για να γίνει αυτό πρέπει να βρεθεί η τιμή του μεγέθους Ω που δίνει τον αριθμό των δυνατών διατάξεων του μακρομορίου στο πλέγμα.

$$n_o = n_1 + \chi n_2$$

$$\chi = \frac{V_2}{V_1}$$

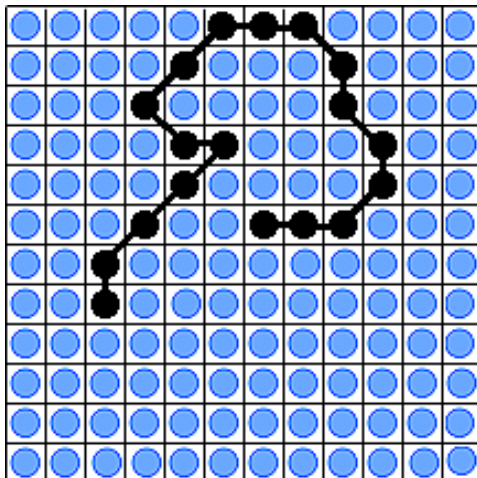
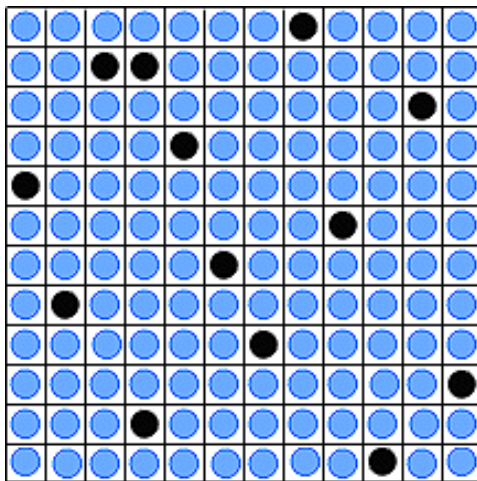
n_o : αριθμός θέσεων (κυψελίδων) πλέγματος

n_1 : αριθμός των μορίων διαλύτη

n_2 : αριθμός των μορίων του πολυμερούς

χ : βαθμός πολυμερισμού

Θεωρία «υγρού πλέγματος» (Flory-Huggins)



● μόριο διαλύτη ● τμήμα πολυμερικής αλυσίδας

Έστω ότι έχουν τοποθετηθεί i μακρομόρια. Η τοποθέτηση της αλυσίδας του $i + 1$ μακρομορίου θα γίνει ως εξής:

1 ^ο Τμήμα	$n_o - ix$
2 ^ο Τμήμα	$z(1 - f_i)$
3 ^ο Τμήμα	$(z - 1)(1 - f_i)$
»	»
»	»
x	$(z - 1)(1 - f_i)$

$$f_i = \frac{\text{(αριθμός κατεχόμενων θέσεων)}}{\text{(συνολικός αριθμός θέσεων)}} = \frac{ix + 1}{n_o} \approx \frac{ix}{n_o}$$

Θεωρία «υγρού πλέγματος» (Flory-Huggins)

Έτσι για τα x τμήματα της $i + 1$ αλυσίδας ο αριθμός των δυνατών τρόπων τοποθέτησής τους είναι:

$$v_{i+1} = (n_o - ix) \cdot z (1-f_i)(z-1) (1-f_i) \cdot (z-1) (1-f_i) \dots$$



$$v_{i+1} = (n_o - ix) \cdot z \cdot (z-1)^{x-2} (1-f_i)^{x-1}$$



$$1-f_i = (n_o - ix) / n_o$$

$$v_{i+1} = (n_o - ix)^x \left(\frac{z-1}{n_o} \right)^{x-1}$$

Θεωρία «υγρού πλέγματος» (Flory-Huggins)

Όταν έχουμε n_2 μακρομόρια και αυτά μπορούν να διακρίνονται μεταξύ τους, ο αριθμός των δυνατών τοποθετήσεων στο πλέγμα θα δινόταν από το γινόμενο των τοποθετήσεων καθενός από τα μακρομόρια:



$$\Omega_{\text{διατάξεις}} = \prod_{i=1}^{n_2} \nu_i$$

Από αυτές τις διατάξεις πρέπει να αφαιρεθούν εκείνες στις οποίες η διαμόρφωση στο χώρο είναι παρόμοια:



$$\Omega_{\text{διαμορφώσεως}} = \frac{1}{n_2!} \prod_{i=1}^{n_2} \nu_i$$

Αριθμός Ω των διακριτών τρόπων με τους οποίους οι n_2 αλυσίδες (που αποτελούνται από χ τμήματα) μπορούν να διευθετηθούν στο πλέγμα.

Θεωρία «υγρού πλέγματος» (Flory-Huggins)

Η εντροπία S_c του μίγματος τελείως διαμορφωμένου πολυμερούς + διαλύτη δίνεται από τον τύπο:



$$S_c = k \ln \Omega_{\text{διαμορφώσεως}} + 0 = k \ln \frac{1}{n_2!} \prod_{i=1}^{n_2} v_i$$

$$v_{i+1} = (n_o - ix)^x \left(\frac{z-1}{n_o} \right)^{x-1}$$

$$S_c = -k \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_o} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_o} - n_2 (x-1) \ln \frac{z-1}{e} \right]$$

Η εντροπία αποπροσανατολισμού $S_{\alpha\pi}$ άμορφου πολυμερούς αντιστοιχεί στην αυξημένη εντροπία της μη οργανωμένης άμορφης κατάστασης δηλ. άμορφο πολυμερές χωρίς καθόλου διαλύτη $n_1=0$

$$\begin{matrix} n_o = n_1 + xn_2 \\ n_1 = 0 \end{matrix} \implies \frac{n_2}{n_o} = \frac{1}{x}$$

$$S_{\alpha\pi} = -k \left[n_2 \ln \frac{1}{x} - n_2 (x-1) \ln \frac{z-1}{e} \right]$$

Θεωρία «υγρού πλέγματος» (Flory-Huggins)

Εντροπία αναμίξεως λόγω διαμορφώσεως

ΔS_m^* = (εντροπία μίγματος άμορφου πολυμερούς και διαλύτη στο υγρό πλέγμα) - (εντροπία άμορφου πολυμερούς) - (εντροπία διαλύτη) = $S_c - S_{\alpha\pi} - 0$

$$\Delta S_m^* = S_c - S_{\alpha\pi} - 0$$



$$\Delta S_m^* = -k \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_o} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_o} - n_2(x-1) \ln \frac{z-1}{e} \right] + k \left[n_2 \ln \frac{1}{x} - n_2(x-1) \ln \frac{z-1}{e} \right] - 0$$



$$\Delta S_m^* = -kn_1 \ln \frac{n_1}{n_o} - kn_2 \ln \frac{n_2}{n_o} + kn_2(x-1) \ln \frac{z-1}{e} + kn_2 \ln \frac{1}{x} - kn_2(x-1) \ln \frac{z-1}{e}$$



$$\Delta S_m^* = -kn_1 \ln \frac{n_1}{n_o} - kn_2 \ln \frac{n_2}{n_o} - kn_2 \ln x$$



$$\Delta S_m^* = -k \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_o} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_o} \right)$$

Θεωρία «υγρού πλέγματος» (Flory-Huggins)

$$\Delta S_m^* = -k \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_o} + n_2 \ln \frac{x n_2}{n_o} \right)$$



$$\Delta S_m^{*M} = -k(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2)$$



**Μοριακή διασπορά
(μακρομόρια διαφόρου μήκους)**

$$\Delta S_m^{*M} = -R(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2)$$

$$\Delta S_m = -k(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

ιδανικά διαλύματα

$$\Delta S_m^* = -k(n_1 \ln \varphi_1 + \sum_i n_i \ln \varphi_i)$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m = 0 - T\Delta S_m$$



$$\Delta G_m^M = RT(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2)$$

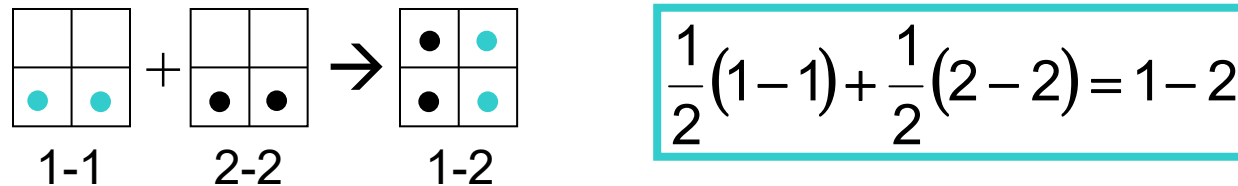
όπου:
$$\varphi_i = \frac{n_i x_i}{n_1 + \sum_i x_i n_i}$$

x_i : βαθμός πολυμερισμού

n_i : αριθμός μακρομορίων του είδους i

Θεωρία «υγρού πλέγματος» (Flory-Huggins)

Μας ενδιαφέρουν οι διαφορές ΔH_m και ΔG_m που οφείλονται στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των συστατικών του διαλύματος.



Αν ω_{11} , ω_{22} , και ω_{12} οι αντίστοιχες ενέργειες αλληλεπίδρασης, η διαφορά ενέργειας που συνοδεύει την ανάμιξη δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta\omega_{12} = \omega_{12} - \frac{1}{2} (\omega_{11} + \omega_{22})$$

Έτσι πρέπει να υπολογιστεί ο αριθμός n_{12} των επαφών τύπου 1-2 καθώς:

$$\Delta H_m = n_{12} \Delta\omega_{12}$$



ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ

Κανονικά διαλύματα πολυμερών

Για ένα μόνο μόριο αριθμός των επαφών
θα δίνεται από τη σχέση:
(ολικός αριθμός επαφών) (πιθανότητα
γεινίασης διαλύτη) = $(z-2) \chi \varphi_1$
Έτσι για n_2 μακρομόρια:

$$n_{12} = (z-2) \chi n_2 \varphi_1 = (z-2) \chi n_2 n_1 / n_o$$

$$\Delta H_m = n_{12} \Delta \omega_{12}$$

$$\Delta H_m = (z-2) \chi \Delta \omega_{12} n_2 n_1 / n_o$$

$$\Delta H_m^M = RT \chi \varphi_2 N_1$$

$$\text{Επειδή } \varphi_2 = n_2 \chi / n_o$$

$$\Delta H_m = (z-2) \Delta \omega_{12} \varphi_2 n_1$$

$$\Delta H_m = kT \chi \varphi_2 n_1$$



$$\chi = (z-2) \Delta \omega_{12} / kT$$

Παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory

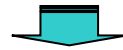
Αν $\chi < 0,5$ καλός διαλύτης
 $\chi > 0,5$ κακός-«πτωχός» διαλύτης
 $\chi = 0$ Θ-διαλύτης

Κανονικά διαλύματα πολυμερών

$$\Delta H_m^M = RT\chi\phi_2 N_1$$

&

$$\Delta S_m^M = -R(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$



$$\Delta G_m^M = \Delta H_m^M - T\Delta S_m^M = RT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + \chi N_1 \phi_2)$$

$$\Delta\mu_1 \equiv \left(\frac{\partial \Delta G_m^M}{\partial N_1} \right)_{P,T,N_2}$$

$$\Delta\mu_2 \equiv \left(\frac{\partial \Delta G_m^M}{\partial N_2} \right)_{P,T,N_1}$$

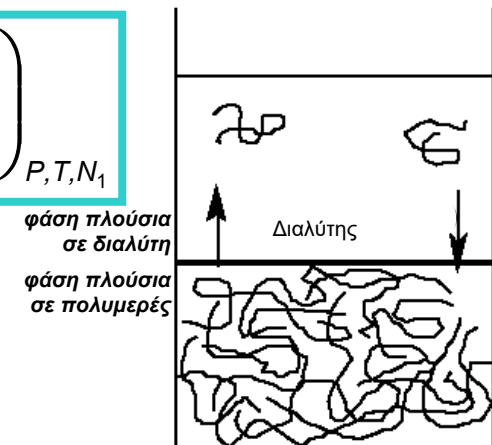
$$\mu_1 - \mu_1^\circ = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\phi_2 + \chi \phi_2^2 \right]$$

Για μεγάλες τιμές χ

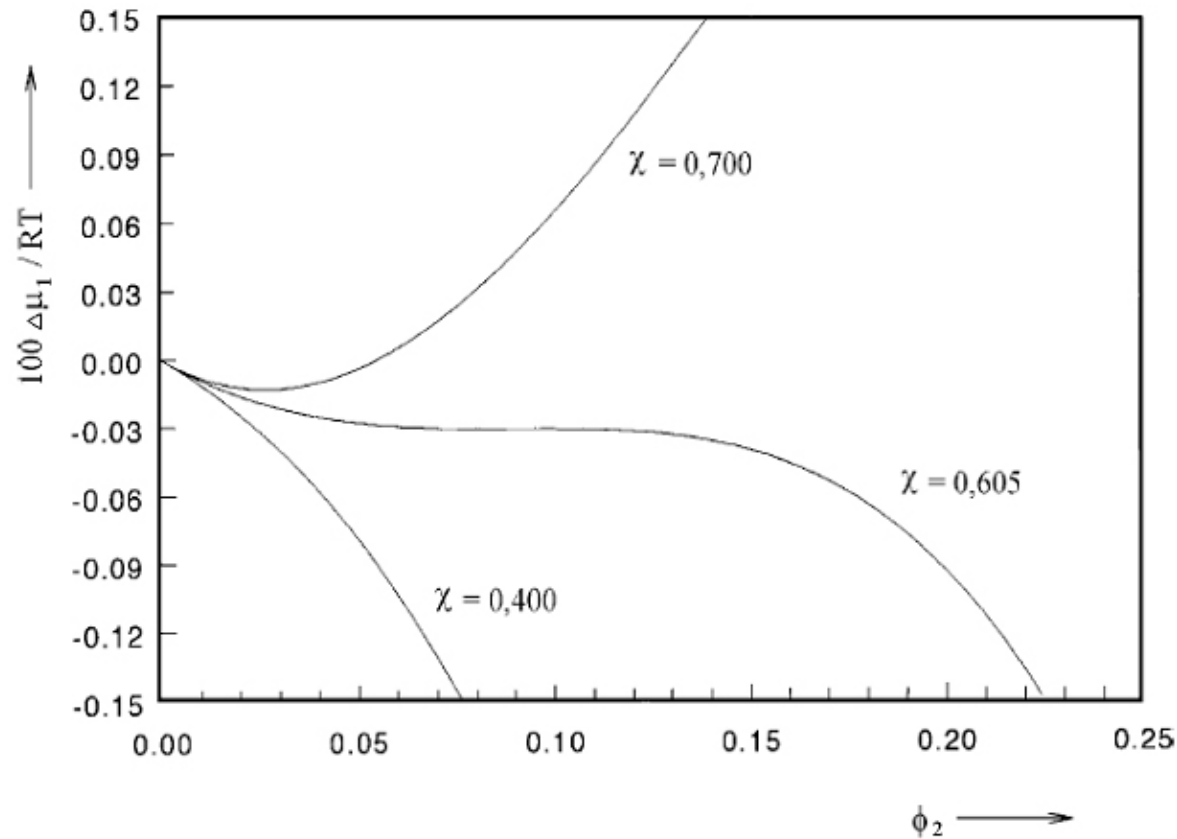


$$\mu_1 - \mu_1^\circ = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right]$$

$$\mu_2 - \mu_2^\circ = RT \left[\ln \phi_2 + (1 - \phi_2)(1 - x) + x\chi(1 - \phi_2)^2 \right]$$



$$\mu_1 - \mu_1^\circ = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right]$$



Εξάρτηση του χημικού δυναμικού του διαλύτη από τη συγκέντρωση του πολυμερούς για διάφορες τιμές χ .



Κανονικά διαλύματα πολυμερών

Ενεργότητα διαλύτη a_1

$$\ln a_1 = \frac{(\mu_1 - \mu_1^\circ)}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_2 + \chi\varphi_2^2$$

Ωσμωτική πίεση διαλύματος

$$\pi = \frac{-(\mu_1 - \mu_1^\circ)}{\bar{V}_1}$$

π : ωσμωτική πίεση
 \bar{V}_1 : μερικός γραμμομοριακός όγκος

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_2 + \chi\varphi_2^2 \right]$$

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\frac{\varphi_2}{x} + \left(\frac{1}{2} - \chi\right)\varphi_2^2 + \frac{\varphi_2^3}{3} + \dots \right]$$

$$\varphi_2 = C\bar{V} \quad \& \quad x = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1}$$

$$\frac{\varphi_2}{x\bar{V}_1} = \frac{C\bar{V}}{x\bar{V}_1} = \frac{C}{M}$$

$$\frac{\pi}{C} = RT \left[\frac{1}{M} + \frac{\bar{V}^2}{\bar{V}_1} \left(\frac{1}{2} - \chi\right)C + \frac{\bar{V}^3}{3\bar{V}_1} C^2 + \dots \right]$$

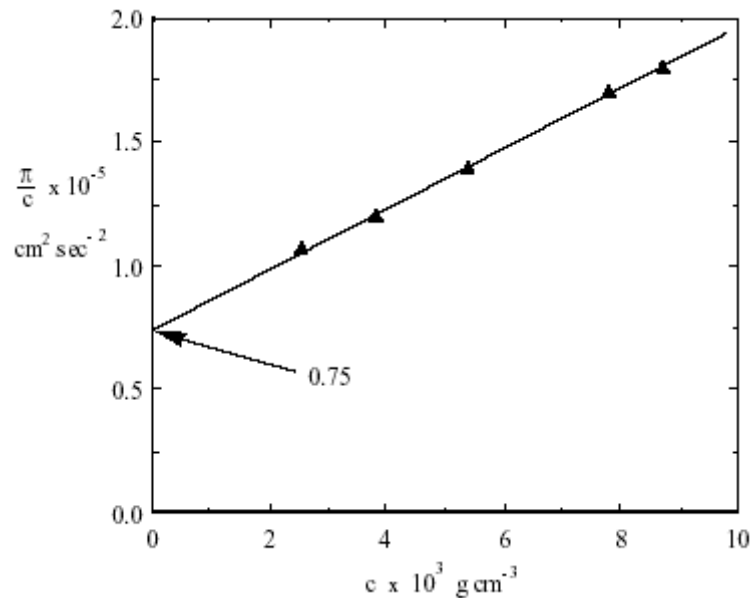
$$\frac{\pi}{C} = RT \left[\frac{1}{M} + A_2 C + A_3 C^2 + \dots \right]$$

Ιδανικά διαλύματα

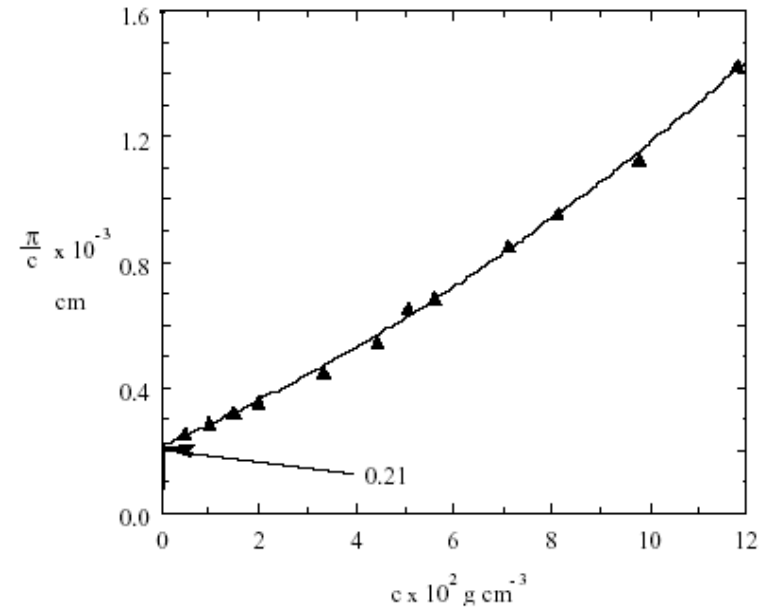
$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M}$$

Κανονικά διαλύματα

$$\frac{\pi}{C} = RT \left[\frac{1}{M} + A_2 C + A_3 C^2 + \dots \right]$$



Γραφική παράσταση του π/c έναντι του c για το πολυστυρόλιο σε τολουόλιο.



Γραφική παράσταση του π/c έναντι του c για το πολυισοβουτυλένιο σε χλωροβενζόλιο.

