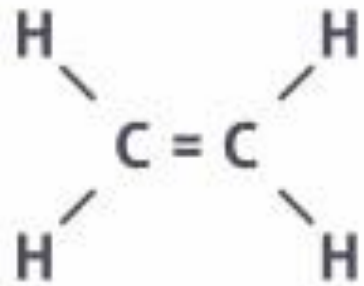


Ξεκινώντας από το πολυαιθυλένιο...

Ethylene

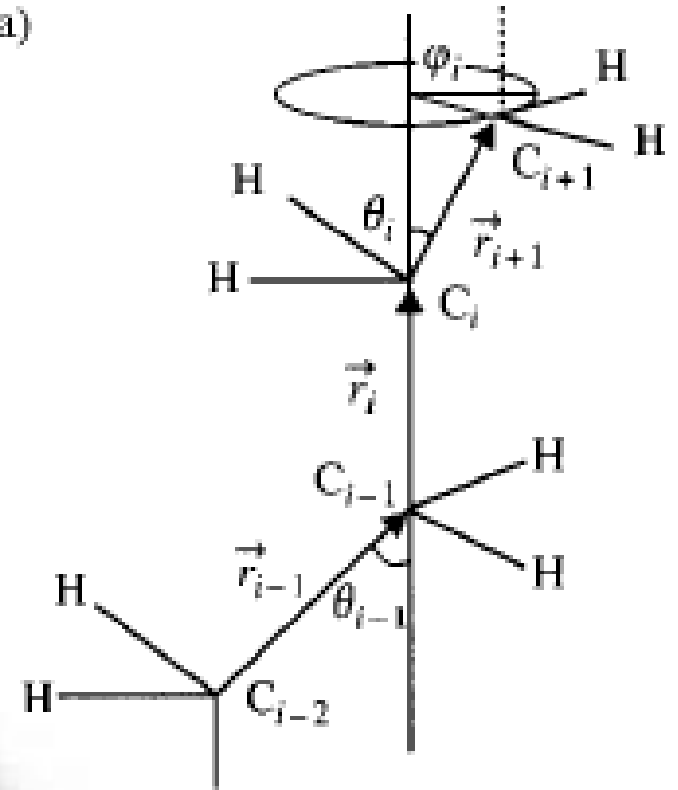


Polyethylene Polymer



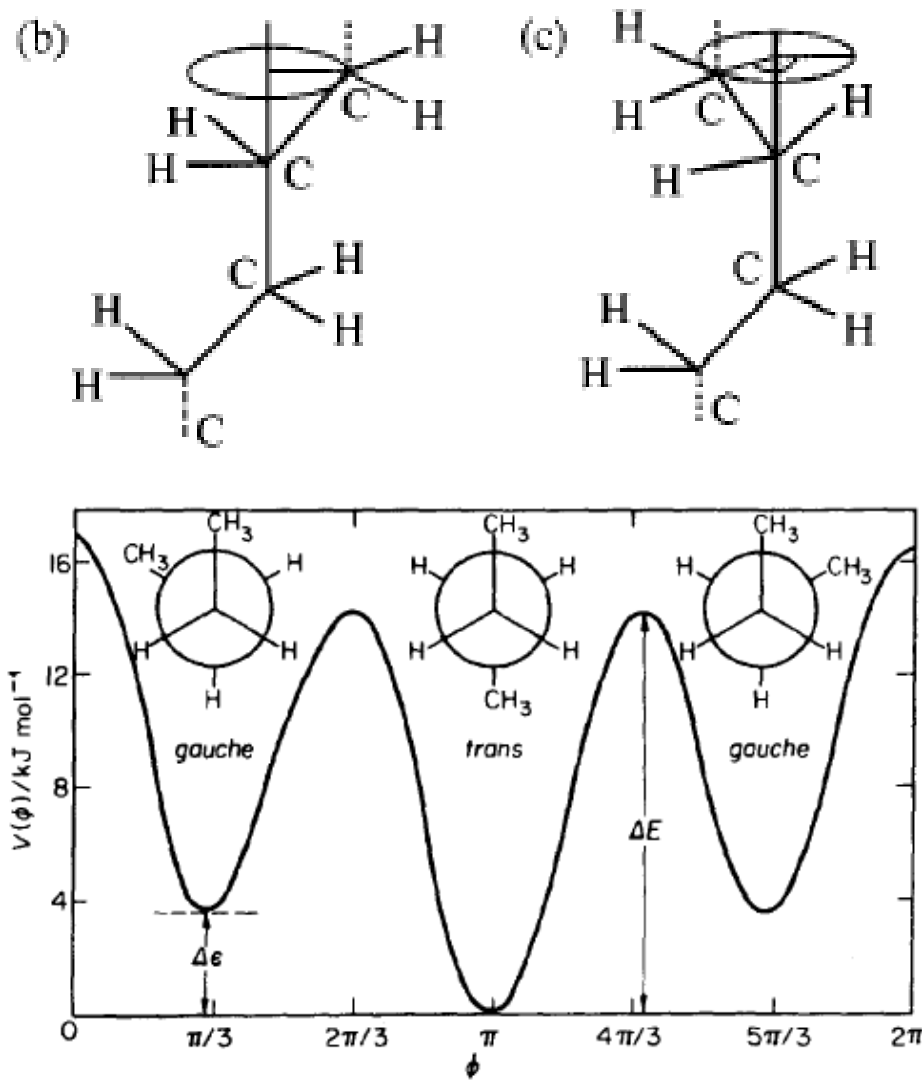
Polyethylene Chain
Carbon
Hydrogen

(a)

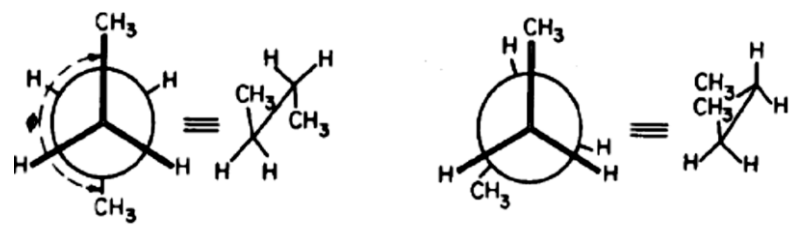


φ : δίδρη γωνία (torsion angle)

Ενέργεια διαμόρφωσης



- Η κατάσταση trans $\varphi=0$ είναι η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας
- Εμφανίζονται δύο ακόμα τοπικά ελάχιστα για $\varphi = \pm 120^\circ$ (g^+, g^-)
- Η διαφορά ενέργειας ΔE gauche-trans εκφράζει τη σχετική πιθανότητα να βρεθεί η δίεδρη γωνία στη gauche κατάσταση (εξαρτάται επίσης από γειτονικές φ_i). Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για το PE, $\Delta E = 0.8kT$.



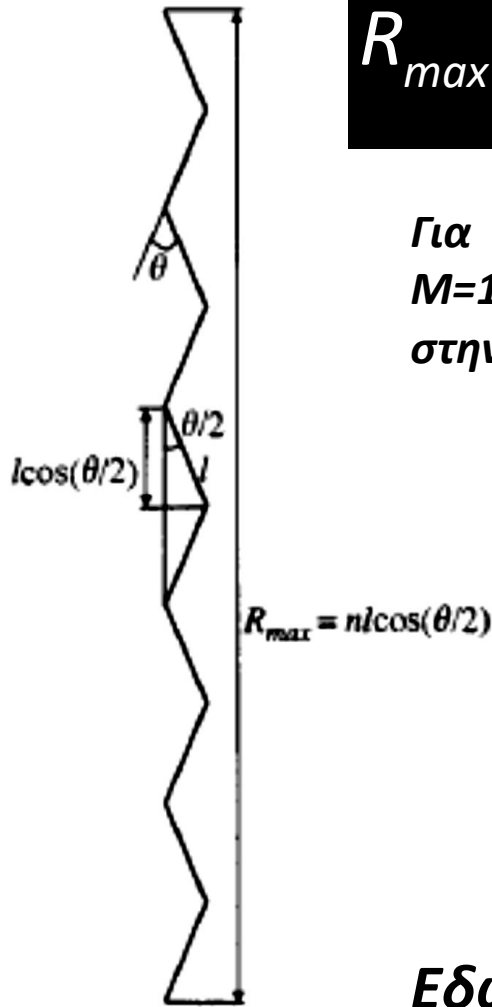
παράσταση κατά *Newman* των δυο διατάξεων, της καλυπτικής (α) και της διαβαθμισμένης (β) για το βουτάνιο

Από άκρο σε άκρο απόσταση (end-to-end distance)

$$R_{max} = nl \cos \frac{\theta}{2}$$

l : το μήκος του δεσμού (συνήθως C-C)
 n : ο αριθμός των δεσμών C-C

Για μακρομόριο πολυαιθυλενίου με μοριακό βάρος $M=140.000$ να υπολογισθεί η από άκρο σε άκρο απόσταση στην ζιγκ-ζαγκ διάταξη. $\rightarrow R=1277nm$



Στην πραγματικότητα τμήματα της αλυσίδας μπορούν να βρίσκονται στην *all-trans* διαμόρφωση που «σπάνε» από μια *gauche* δίεδρη γωνία: ευκαμψία!

Τυπικά λιγότεροι από 10 δεσμούς βρίσκονται στην *trans* κατάσταση κι έτσι τα συνθετικά πολυμερή εμφανίζονται ιδιαίτερα εύκαμπτα.

Εδώ R_{max} = περίγραμμα της αλυσίδας (*contour length*)

n δεσμοί, l μήκος δεσμού, θ γωνία μεταξύ δεσμών

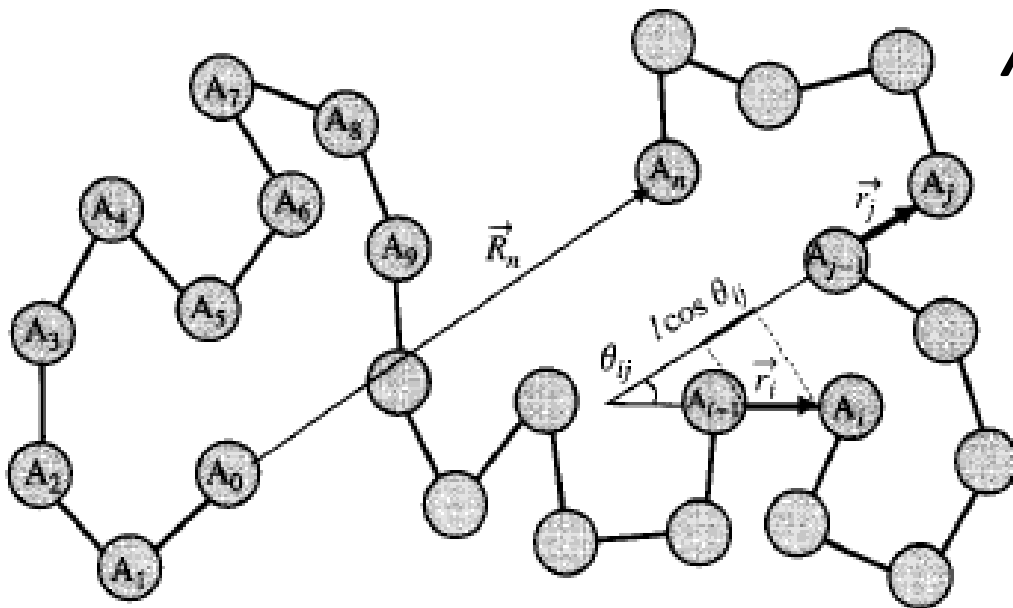
- Οι ιδιότητες των πολυμερών επηρεάζονται σημαντικά από το μέγεθος και το σχήμα των μακρομορίων σε διάλυμα ή σε τήγμα
- Η ευκαμψία και κατ'επέκταση οι διαμορφώσεις του μορίου επηρεάζουν τις διαστάσεις της πολυμερικής αλυσίδας

Ιδανική αλυσίδα :

- Δε λαμβάνονται υπόψη αλληλεπιδράσεις μονομερών που απέχουν κατά μεγάλο αριθμό δεσμών
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μονομερών δεν αποκλείονται
- Αλληλεπιδράσεις που προέρχονται από στερική παρεμπόδιση δε λαμβάνονται υπόψη
- Στην ιδανική αλυσίδα το πολυμερές μπορεί να διασταυρώνεται

Διαμορφώσεις Ιδανικής Αλυσίδας

Από άκρο σε άκρο απόσταση:



$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i$$

- Το άθροισμα όλων των n διανυσμάτων δεσμών
- Κάθε αλυσίδα έχει τη δική της από άκρο σε άκρο απόσταση
- Έχει νόημα να μιλάμε για μέσες τιμές, οι οποίες ορίζονται είτε συνυπολογίζοντας τις διαμορφώσεις ενός συνόλου αλυσίδων, είτε τις διαφορετικές δυνατές διαμορφώσεις μιας αλυσίδας

$$\langle \vec{R}_n \rangle = 0$$

Ισότροπη συλλογή

Μέση τιμή του τετραγώνου της απόστασης:

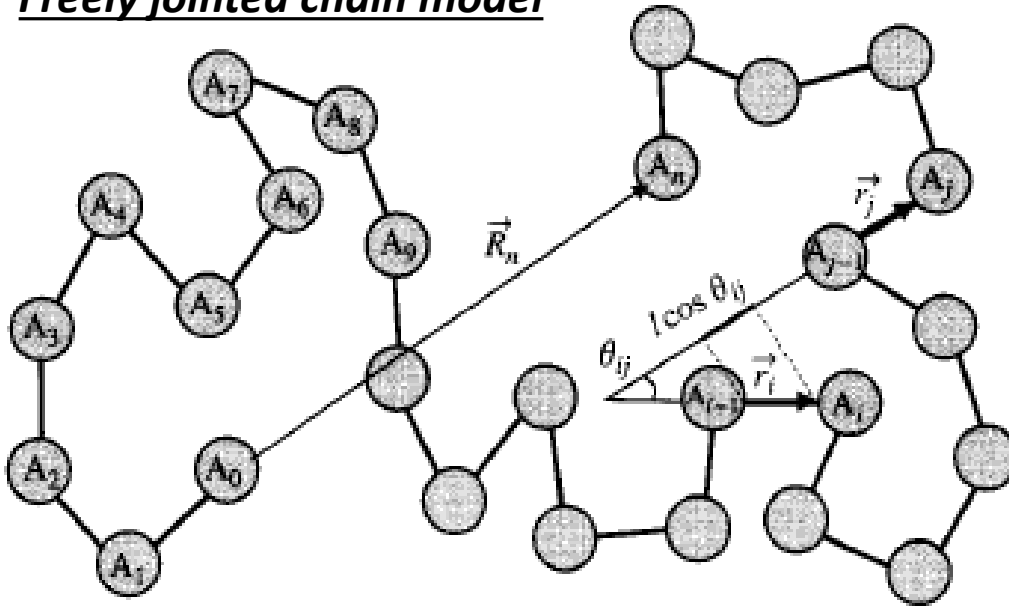
$$\begin{aligned}\langle R^2 \rangle &\equiv \langle \vec{R}_n^2 \rangle = \langle \vec{R}_n \cdot \vec{R}_n \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^n \vec{r}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^n \vec{r}_j \right) \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle.\end{aligned}$$

Η απλούστερη μη μηδενική μέση ποσότητα

$$\begin{aligned}\langle \vec{R}^2 \rangle &= \langle \vec{R}_n \cdot \vec{R}_n \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \\ \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle &= \langle l \cos \theta_{ij} \rangle \Rightarrow \langle \vec{R}^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle\end{aligned}$$

Ιδανική Αλυσίδα-Ελεύθερα συνδεδεμένη αλυσίδα

Freely jointed chain model



- Μήκος δεσμού l .
- Καμία συσχέτιση ανάμεσα στις διευθύνσεις των διαφορετικών διανυσμάτων δεσμών.
- Οι γωνίες θ και φ είναι ελεύθερες να περιστρέφονται

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle$$

0, για $i \neq j$

1, για $i = j$

$$\langle R^2 \rangle = nl^2$$

Καμία συσχέτιση ανάμεσα στις διευθύνσεις των διαφορετικών διανυσμάτων δεσμών

Ελεύθερα συνδεδεμένη αλυσίδα

Ιδανική Αλυσίδα-Ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα

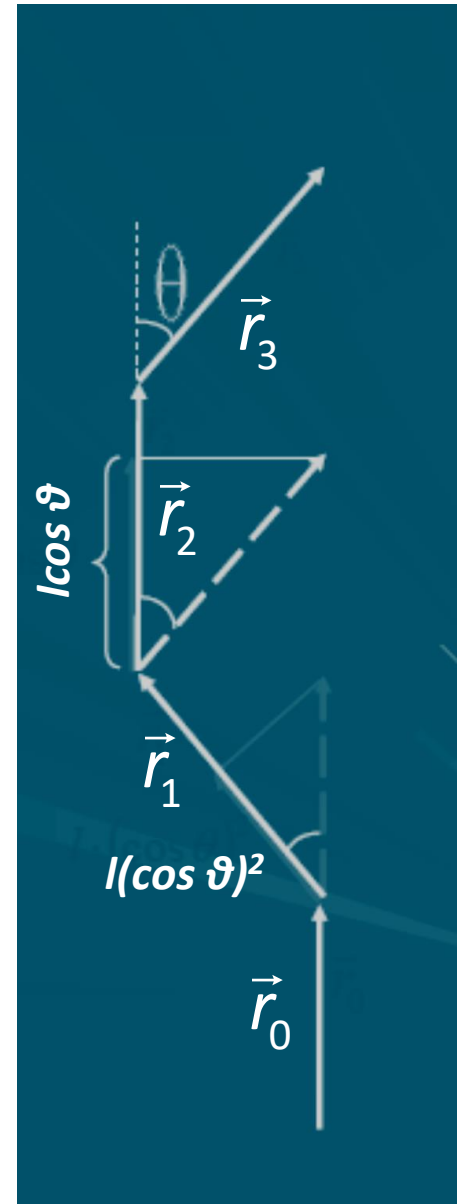
Freely rotating chain model

- Δεσμοί μήκους l και γωνίες δεσμών ϑ σταθερές
- Η γωνίες φ_i είναι ελεύθερες (ανεξάρτητες μεταξύ τους) και ίσης πιθανότητας
- Αγνοούνται οι μεταβολές του δυναμικού $U(\varphi_i)$

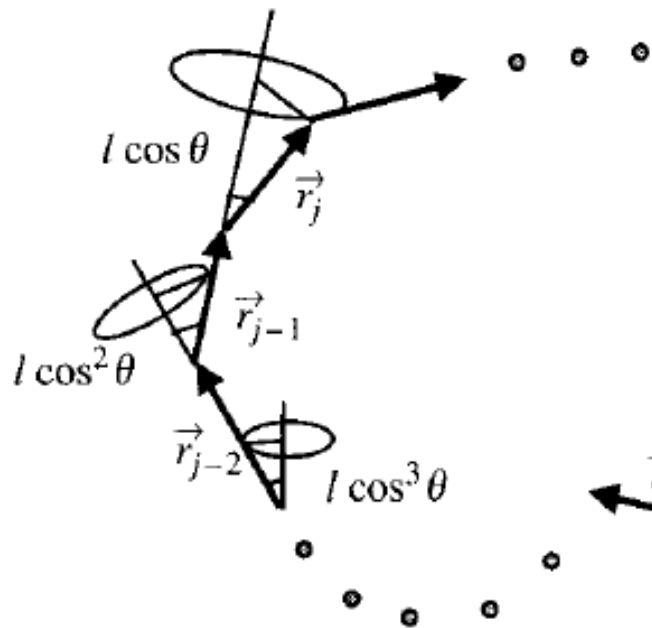
$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \rightarrow \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$$

Ποια είναι η συσχέτιση των \vec{r}_3, \vec{r}_0

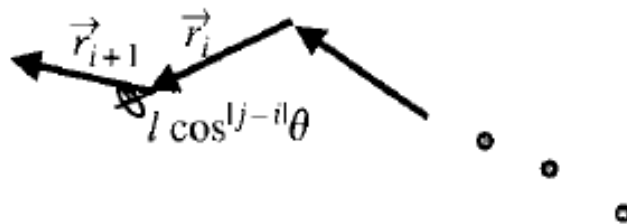
$$\langle \vec{r}_3 \cdot \vec{r}_0 \rangle = l(\cos \theta)^2 \cdot l \cos \theta = l^2 (\cos \theta)^3$$



Ιδανική Αλυσίδα-Ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα



- Η κάθετη συνιστώσα του r_j πάνω στο r_{j-1} είναι αθροιστικά μηδέν, λόγω της ελεύθερης περιστροφής της φ
- Η συσχέτιση του r_j με το r_i μεταφέρεται σταδιακά από στο r_{j-1} , r_{j-2} ΚΟΚ.



Άρα γενικά:

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

και...

Ιδανική Αλυσίδα-Ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα

Άρα:

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\cos \theta)^{|i-j|}$$

Για την περίπτωση που εξετάζεται εδώ (ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα) αποδεικνύεται ότι:

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad \text{με} \quad \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \approx 2, \text{ για } \theta = 68^\circ \text{ (ανθρακικές αλυσίδες)}$$

Στην ελεύθερα συνδεδεμένη αλυσίδα ισχύει:

$$\langle R^2 \rangle = nl^2$$

Η αναλογία με το n και το l^2 παραμένει, μόνο που προστέθηκε μια σταθερά μεγαλύτερη της μονάδας

Ιδανική Αλυσίδα-Ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα

Δείξαμε ότι:

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle$$

Σε ένα τυπικό πολυμερές $\langle \cos \theta_{i,j} \rangle \neq 0$, αφού υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διανυσμάτων των δεσμών ειδικά των γειτονικών.

Στην ιδανική αλυσίδα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μονομερών που βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση αγνοούνται και επομένως:

$$\lim_{|i-j| \rightarrow \infty} \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0.$$

Για κάθε διάνυσμα i το άθροισμα πάνω σε όλα τα διανύσματα j , συγλίνει σε ένα συγκεκριμένο αριθμό :

$$\sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle = C_i$$

Άρα

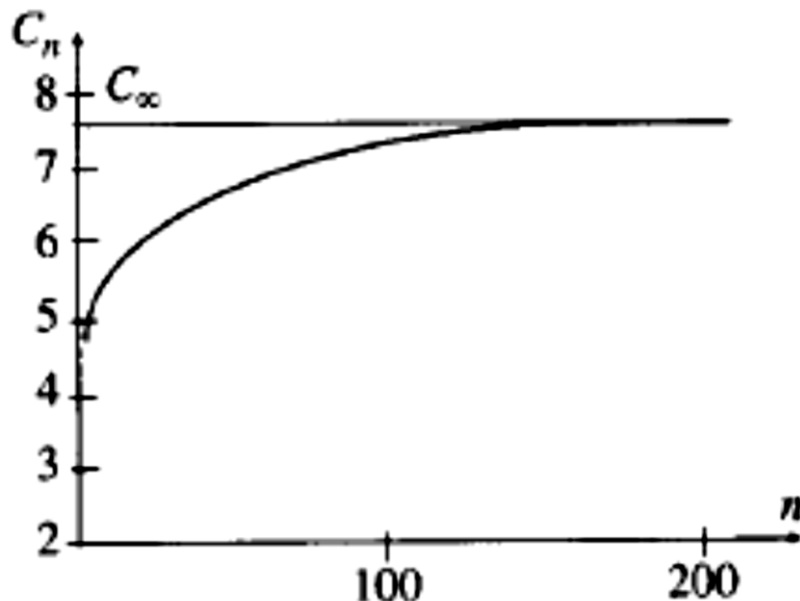
$$\langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n C'_i$$

$$\langle R^2 \rangle = n\ell^2 C_n, \text{ όπου } C_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C'_i$$

Για $n \rightarrow \infty \rightarrow C_n = C_\infty$

C_n είναι ο χαρακτηριστικός λόγος του Flory και σχετίζεται με τις τοπικές αλληλεπιδράσεις (λόγω των σταθερών γωνιών και της στερικής παρεμπόδισης). Όλα τα μοντέλα για την ιδανική αλυσίδα δε λαμβάνουν υπόψη τη στερική παρεμπόδιση ανάμεσα σε μονομερή που απέχουν μεγάλο αριθμό δεσμών. Άρα στην περίπτωση αυτή $C_n \rightarrow C_\infty$: μέτρο της τοπικής δισκαμψίας!

Ιδανική Αλυσίδα-Χαρακτηριστικός λόγος Flory

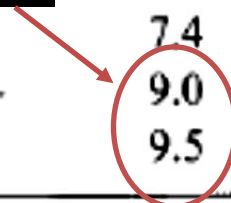


Για μακριές αλυσίδες:

$$\langle R^2 \rangle = C_{\infty} n \ell^2$$

Polymer	Structure	C_{∞}
1,4-Polyisoprene (PI)	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3))-$	4.6
1,4-Polybutadiene (PB)	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)-$	5.3
Polypropylene (PP)	$-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))-$	5.9
Poly(ethylene oxide) (PEO)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$	6.7
Poly(dimethyl siloxane) (PDMS)	$-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2)-$	6.8
Polyethylene (PE)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$	7.4
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	$-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))-$	9.0
Atactic polystyrene (PS)	$-(\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5)-$	9.5

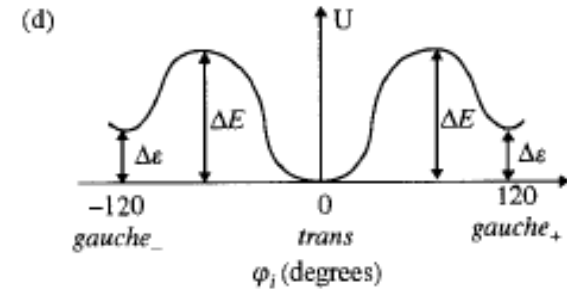
Ογκώδεις υποκαταστάτες, αυξημένη παρεμπόδιση στροφών



Ιδανική Αλυσίδα-Αλυσίδα με περιορισμούς στην περιστροφή

- Δεσμοί μήκους l και γωνίες δεσμών ϑ σταθερές
- Η γωνίες φ_i είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους, αλλά περιορίζονται από το δυναμικό $U(\varphi_i)$
- Δεν αγνοούνται οι μεταβολές του δυναμικού $U(\varphi_i)$
- Η μεταβολές σχετίζονται με διαφορές στις αποστάσεις μεταξύ ατόμων και άρα με τις αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις.
- Πιθανότητα γωνίας φ_i ανάλογη του παράγοντα Boltzmann $e^{-U(\varphi_i)/kT}$
- Οι περισσότερες διέδρες γωνίες είναι σε κατάσταση χαμηλής ενέργειας κοντά στα ελάχιστα, αλλά για συνήθεις θερμοκρασίες επιτρέπονται και καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας.
- Ο παράγοντας Boltzmann εξασφαλίζει οι καταστάσεις αυτές να εμφανίζονται με μικρότερη πιθανότητα

Hindered rotation model



$$\langle R^2 \rangle = C_\infty l^2 n,$$

$$C_\infty = \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right),$$

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi \exp(-U(\varphi)/kT) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp(-U(\varphi)/kT) d\varphi}.$$

Μέση τιμή λαμβάνοντας υπόψη τις αντίστοιχες πιθανότητες από τους παράγοντες Boltzmann $e^{-U(\varphi_i)/kT}$

- Δεσμοί μήκους l και γωνίες δεσμών ϑ σταθερές
- Λαμβάνεται υπόψη το δυναμικό $U(\varphi_i)$
- Οι γωνίες φ_i δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους και η πιθανότητα μιας γωνίας φ_i εξαρτάται από τις τιμές των γειτονικών γωνιών
- Για σχετικά μεγάλο φράγμα *trans-gauche*, $\Delta\varepsilon \gg kT$, η φ_i παίρνει ελάχιστες τιμές (t, g_+, g_-)
- Στο RIS το μόριο μπορεί να βρεθεί σε διακριτές καταστάσεις της δίδερης γωνίας με ελάχιστη $U(\varphi_i)$
- Για πολυμερές με n δεσμούς έχουμε $n-2$ δίδερους γωνίες με καταστάσεις (t, g_+, g_-)
- Το σύνολο των πιθανών καταστάσεων είναι 3^{n-2}
- Π.χ για το πεντάνιο με $n=4$ έχουμε 9 καταστάσεις:

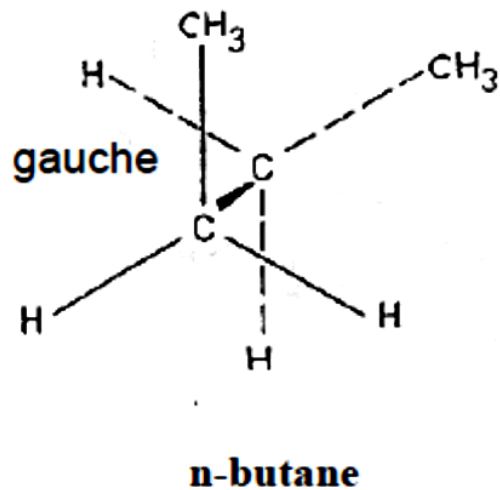
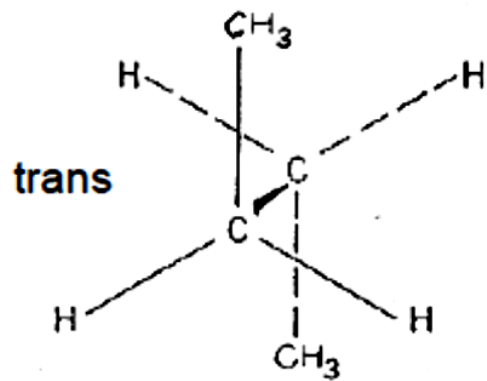
$tt, tg_+, tg_-, g_+t, g_-t, g_+g_+, g_+g_-, g_-g_+, g_-g_-.$

Όχι ισοπίθανες

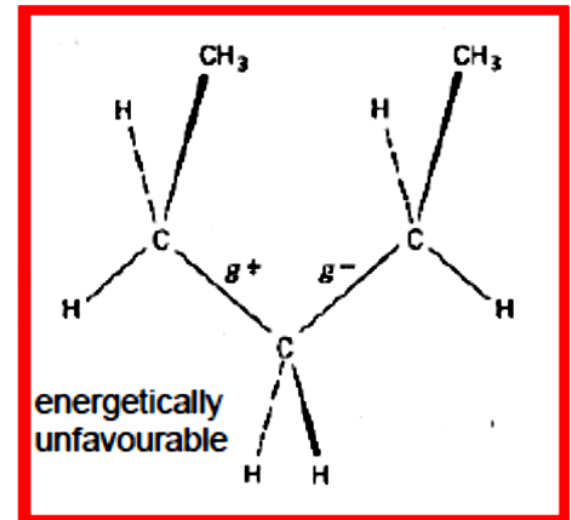
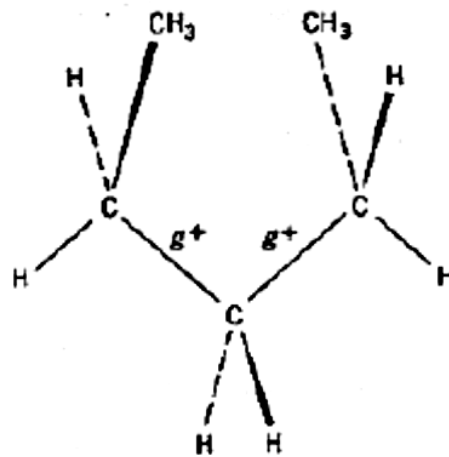
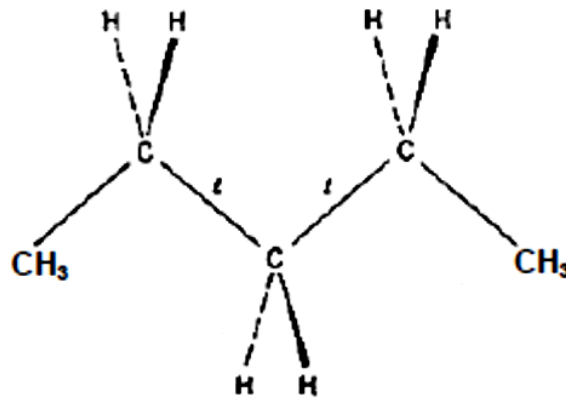
- Οι σχετικές πιθανότητες των καταστάσεων γειτονικών γωνιών λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό του C_∞ (μεγαλύτερο C_∞)

Ιδανική Αλυσίδα-Μοντέλο περιστροφικών ισομερικών καταστάσεων RIS

rotation around single bond:



rotation around two bonds:



Ιδανική Αλυσίδα-Μοντέλα Συνοπτικά

Table 2.2 Assumptions and predictions of ideal chain models: FJC, freely jointed chain; FRC, freely rotating chain; HR, hindered rotation; RIS, rotational isomeric state

Models	FJC	FRC	HR	RIS
Bond length l	Fixed	Fixed	Fixed	Fixed
Bond angle θ	Free	Fixed	Fixed	Fixed
Torsion angle φ	Free	Free	Controlled by $U(\varphi)$	$t, g+, g-$
Next φ independent?	Yes	Yes	Yes	No
C_∞	1	$\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$	$\left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}\right) \left(\frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle}\right)$	Specific

- Κινούμενοι από αριστερά προς τα δεξιά στα μοντέλα λαμβάνεται υπόψη η αλυσίδα σε μεγαλύτερη λεπτομέρεια.
- Οδηγούμαστε έτσι σε πιο ρεαλιστική περιγραφή
- Υπεισέρχονται περισσότεροι περιορισμοί
- Η αλυσίδα γίνεται περισσότερο δύσκαμπτη γεγονός που αντικατοπτρίζεται στην αύξηση του C_∞

Ιδανική Αλυσίδα-Μοντέλα Συνοπτικά

Table 2.2 Experimental and theoretical estimates of the characteristic ratio (C_∞) for polyethylene at 140 °C^a

Method	Comments	C_∞
Experimental value		6.7 ± 0.1
Freely jointed chain		1
Freely rotating chain		2
Independent torsions	$\phi = 60, 180, 300^\circ$	3.4
Independent torsions	$\phi = 67, 180, 293^\circ$	4.3
Interdependent torsions	GG' excluded	9.0
Interdependent torsions	GG' energy = 5.4 kJ Mol ⁻¹	7.5

^aSource: Boyd and Phillips (1993)

Να υπολογισθεί η C_∞ για PE στους 140 °C, θεωρώντας $\theta=70.53^\circ$, $\phi=0, \pm 120^\circ$, $U_t=0$ και $U_g=0.5$ kcal/mol. Δίνεται $k_B=0.001987$ kcal/mol K. ($C_\infty=3.14$)

Ιδανική Αλυσίδα-Στατιστικό στοιχείο Kuhn

Table 2.1 Characteristic ratios, Kuhn lengths, and molar masses of Kuhn monomers for common polymers

Polymer	Structure	C_∞	b (Å)	ρ (g cm ⁻³)	M_0 (g mol ⁻¹)
1,4-Polyisoprene (PI)	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3))-$	4.6	8.2	0.830	113
1,4-Polybutadiene (PB)	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)-$	5.3	9.6	0.826	105
Polypropylene (PP)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3))-$	5.9	11	0.791	180
Poly(ethylene oxide) (PEO)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$	6.7	11	1.064	137
Poly(dimethyl siloxane) (PDMS)	$-(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)-$	6.8	13	0.895	381
Polyethylene (PE)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$	7.4	14	0.784	150
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	$-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))-$	9.0	17	1.13	655
Atactic polystyrene (PS)	$-(\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5)-$	9.5	18	0.969	720

Μια ενοποιημένη περιγραφή όλων των ιδανικών αλυσίδων προκύπτει μέσω της ισοδύναμης ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας. Με άλλα λόγια η ιδανική αλυσίδα μπορεί να θεωρηθεί ως μια ελεύθερα συνδεδεμένη αλυσίδα εφόσον είναι αρκετά μεγάλη σε σχέση με την εμβέλεια των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας.

*Η νέα αλυσίδα αποτελείται από N δεσμούς μήκους b με τους γειτονικούς δεσμούς να μην εμφανίζουν συσχέτιση (non-correlated). → **Ελεύθερα συνδεδεμένη αλυσίδα***

Ιδανική Αλυσίδα-Στατιστικό στοιχείο Kuhn

- Η ισοδύναμη αλυσίδα έχει την ίδια $\langle R^2 \rangle$ και την ίδια μέγιστη από άκρο σε άκρο απόσταση R_{max}
- Αντί για n δεσμούς μήκους l μεταξύ πραγματικών μονομερών (με όλους τους περιορισμούς για τα θ και φ) έχει N ελεύθερα συνδεδεμένους δεσμούς μήκους b (μήκος Kuhn)



$$\left. \begin{aligned} R_{max} &= Nb \\ \langle R^2 \rangle &= nl^2 C_{\infty} = Nb^2 \end{aligned} \right\} \longrightarrow b = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_{max}} = \frac{nl^2 C_{\infty}}{R_{max}}$$

Ιδανική Αλυσίδα-Στατιστικό στοιχείο Kuhn

Table 2.1 Characteristic ratios, Kuhn lengths, and molar masses of Kuhn monomers for common polymers

Polymer	Structure	C_∞	b (Å)	ρ (g cm ⁻³)	M_0 (g mol ⁻¹)
1,4-Polyisoprene (PI)	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3))-$	4.6	8.2	0.830	113
1,4-Polybutadiene (PB)	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)-$	5.3	9.6	0.826	105
Polypropylene (PP)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3))-$	5.9	11	0.791	180
Poly(ethylene oxide) (PEO)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$	6.7	11	1.064	137
Poly(dimethyl siloxane) (PDMS)	$-(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)-$	6.8	13	0.895	381
Polyethylene (PE)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$	7.4	14	0.784	150
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	$-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))-$	9.0	17	1.13	655
Atactic polystyrene (PS)	$-(\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5)-$	9.5	18	0.969	720

Υπολογισμός μήκους Kuhn για το PE $\rightarrow b=14 \text{ \AA}$, $\vartheta=68^\circ$

$$b = \frac{C_\infty n l^2}{R_{\max}} = \frac{C_\infty n l^2}{n l \cos \frac{\theta}{2}}$$

- Αλυσίδες με μεγάλο μήκος Kuhn: άκαμπτες
- Για αλυσίδα με πλήρη ακαμψία: $b=R_{\max}$
- Στον πίνακα M_0 είναι το MB που αντιστοιχεί στο μονομερές Kuhn

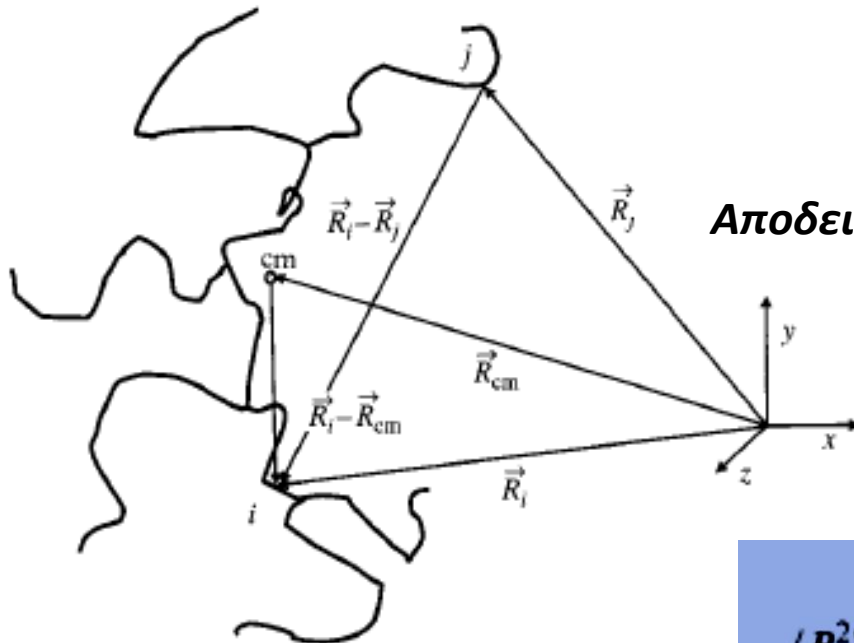
Γυροσκοπική ακτίνα

Η απόσταση από άκρο σε άκρο των μακρομοριακών αλυσίδων είναι δύσκολο να μετρηθεί πειραματικά. Επίσης, σε ειδικές κατηγορίες πολυμερών (χτένες, δενδρομερή, κ.λ.π.) δεν είναι καν δυνατό να οριστεί. Για τους λόγους αυτούς, ένας χρήσιμος τρόπος χαρακτηρισμού των διαστάσεων των μακρομοριακών αλυσίδων είναι μέσω της απόστασης όλων των μονομερών από το κέντρο μάζας.

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_{\text{cm}})^2.$$

Μέση τετραγωνική απόσταση μονομερούς (σε δεδομένη διαμόρφωση) από το κέντρο μάζας της αλυσίδας

Όπου
$$\vec{R}_{\text{cm}} \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{R}_j.$$



Αποδεικνύεται ότι:

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2.$$

Για πολυμερή ή άλλα «αντικείμενα» μεταβλητού σχήματος:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_{\text{cm}})^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \rangle.$$

Γυροσκοπική ακτίνα

Για γραμμική ιδανική αλυσίδα αποδεικνύεται ότι:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{b^2 N}{6} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6}.$$

ενώ για ραβδοειδές πολυμερές:

$$R_g^2 = \frac{N^2 b^2}{12} = \frac{L^2}{12}.$$

Ποια η πυκνότητα πολυμερούς με $M=2.6 \times 10^7 \text{ g/mol}$ και $R_g=450 \text{ \AA}$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M / N_A}{(4/3)\pi R_g^3} = 0.113 \text{ g/cm}^3$$

Διαλύματα Πολυμερών

Τι καθορίζει τη συμπεριφορά σε διάλυμα?

Πραγματική αλυσίδα: Αλληλεπιδράσεις μονομερούς-μονομερούς
+

Αλληλεπιδράσεις μονομερούς-διαλύτη

Καλός διαλύτης: Οι δεύτερες είναι περισσότερο ευνοϊκές από τις πρώτες, διόγκωση της αλυσίδας (που περιορίζεται από την εντροπία)

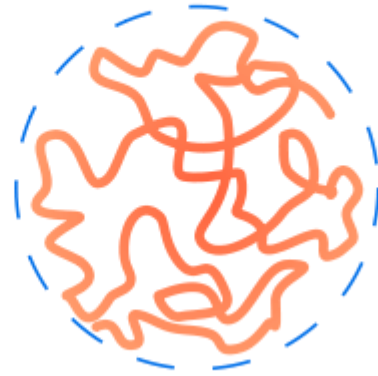
Θ-διαλύτης (θ-θερμοκρασία): Αλληλεπιδράσεις μονομερούς-μονομερούς ισοδύναμες με μονομερούς-διαλύτη → Ιδανική Αλυσίδα. Κάτω από τη θερμοκρασία θ, υπερισχύουν οι απώσεις μονομερούς διαλύτη (διαχωρισμός φάσεων, καθίζηση)

Κακός διαλύτης: Αλληλεπιδράσεις μονομερούς-μονομερούς πιο ευνοϊκές από τις μονομερούς-διαλύτη → Σφαιρικό σχήμα για να ελαχιστοποιήσει τις αλληλεπιδράσεις μονομερούς-διαλύτη

Διαλύματα Πολυμερών



Καλός διαλύτης



Θ -διαλύτης



Κακός διαλύτης

Πως θα προσδιορίζατε την από άκρο σε άκρο απόσταση μιας πολυμερικής αλυσίδας σε τήγμα???

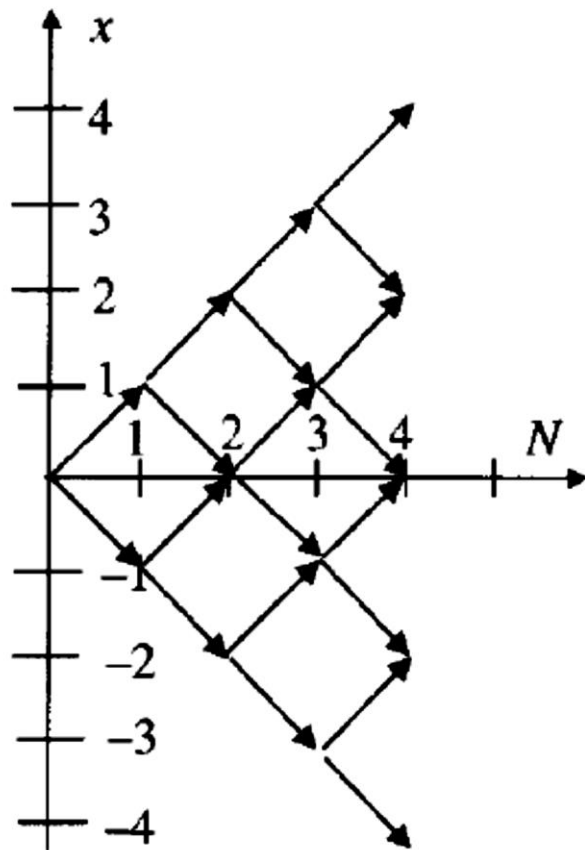
Κατανομή της από άκρο σε άκρο απόστασης-ιδανική αλυσίδα

- *Κάθε δυνατή διαμόρφωση της ιδανικής αλυσίδας μπορεί να θεωρηθεί τυχαίος περίπατος*
- *Τυχαίος περίπατος είναι η διαδρομή που ακολουθεί ένα σωματίδιο πραγματοποιώντας τυχαία βήματα.*
- *Αν τα βήματα είναι συγκεκριμένου μήκους και η κατεύθυνση καθενός είναι ανεξάρτητη από την κατεύθυνση όλων των προηγούμενων η τροχιά που διαγράφει μπορεί να θεωρηθεί ως η διαμόρφωση μιας ιδανικής αλυσίδας.*

Τυχαίος περίπατος σε μια διάσταση:

- *Κίνηση αριστερά ή δεξιά.*
- *Ψάχνουμε τους διαφορετικούς τρόπους (τροχιές) ώστε μετά από N βήματα να βρεθούμε από την αρχή των αξόνων στη θέση x $W(N,x)$.*
- *Ο αριθμός αυτός αντιστοιχεί στον αριθμό των διαμορφώσεων της ιδανικής αλυσίδας, ώστε να βρεθεί το άκρο της στη θέση x .*

Κατανομή της από άκρο σε άκρο απόστασης-ιδανική αλυσίδα



Τυχαίος περίπατος 4-βημάτων

	$N=1$	$N=2$	$N=3$	$N=4$
$x=-4$	0	0	0	1
$x=-3$	0	0	1	0
$x=-2$	0	1	0	4
$x=-1$	1	0	3	0
$x=0$	0	2	0	6
$x=1$	1	0	3	0
$x=2$	0	1	0	4
$x=3$	0	0	1	0
$x=4$	0	0	0	1

Αριθμός τροχιών $W(N,x)$ σε τυχαίο περίπατο N βημάτων ο οποίος οδηγεί στη θέση x

Τυχαίος Περίπατος

$N=1$ $N=2$ $N=3$ $N=4$

$x=-4$	0	0	0	1
$x=-3$	0	0	1	0
$x=-2$	0	1	0	4
$x=-1$	1	0	3	0
$x=0$	0	2	0	6
$x=1$	1	0	3	0
$x=2$	0	1	0	4
$x=3$	0	0	1	0
$x=4$	0	0	0	1

Για N_+ βήματα δεξιά και N_- βήματα αριστερά ισχύει:

$$W(N, x) = \frac{(N_+ + N_-)!}{N_+! N_-!} = \frac{N!}{[(N+x)/2]! [(N-x)/2]!}$$

όπου $N=N_+ + N_-$ και $x=N_+ - N_-$

Άρα:

$$N_+ = (N+x)/2, \quad N_- = (N-x)/2$$

Πιθανότητα να βρεθούμε στη θέση x μετά από N βήματα: $\frac{W(N, x)}{2^N} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{[(N+x)/2]! [(N-x)/2]!}$

όπου 2^N ο συνολικός αριθμός των διαδρομών (ισοπίθανων)

Τυχαίος Περίπατος

Αποδεικνύεται ότι για $x \ll N$ η κατανομή της πιθανότητας είναι:

$$\frac{W(N, x)}{2^N} \cong \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{x^2}{2N}\right) \text{ Κατανομή Gauss}$$

Η μέση τιμή του τετραγώνου της απόστασης:

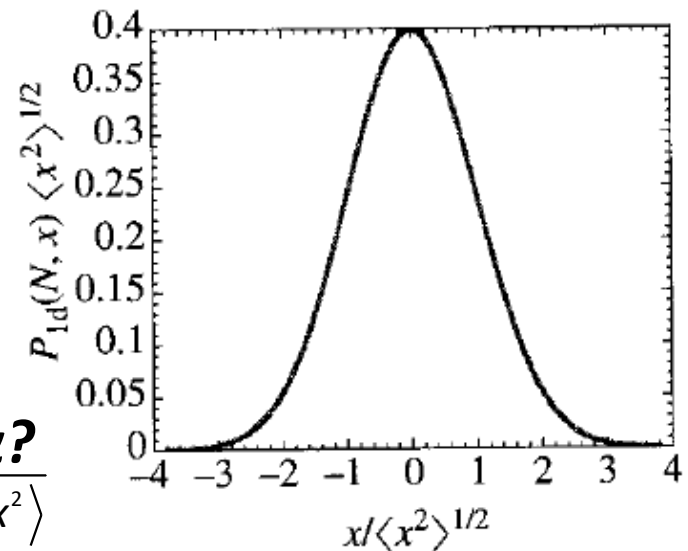
$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P_{1d}(N, x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2N}\right) dx = N$$

Άρα η συνάρτηση κατανομής πιθανότητας είναι:

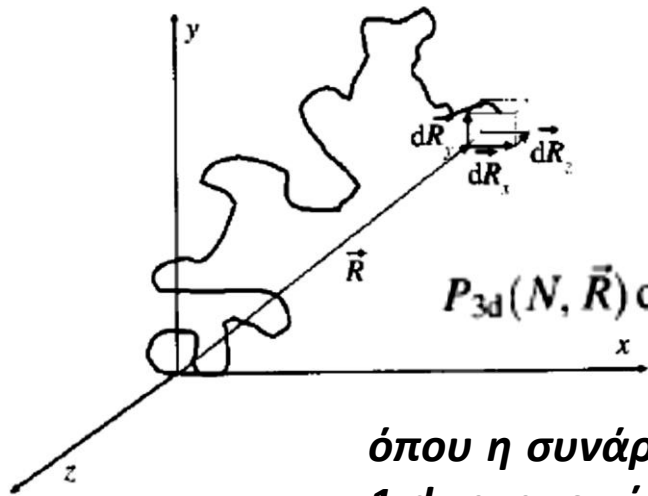
$$P_{1d}(N, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}\right)$$

Ποια είναι η θέση με τη μέγιστη πιθανότητα?

Μέγιστο στο $x=0$ και ταχεία μείωση σε αποστάσεις $x > \sqrt{\langle x^2 \rangle}$



Γενίκευση στις τρεις διάστάσεις



Πιθανότητα περιπάτου να ξεκινάει από την αρχή των αξόνων και να καταλήγει μετά από N βήματα, μήκους b το καθένα εντός του στοιχειώδους όγκου $dR_x dR_y dR_z$ με διάνυσμα θέσης \vec{R} είναι:

$$P_{3d}(N, \vec{R}) dR_x dR_y dR_z = P_{1d}(N, R_x) dR_x P_{1d}(N, R_y) dR_y P_{1d}(N, R_z) dR_z.$$

όπου η συνάρτηση κατανομής πιθανότητας είναι γινόμενο των επιμέρους 1-d κατανομών, αφού αυτές είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους.

Η μέση τετραγωνική απόσταση προκύπτει από τις επιμέρους μέσες τετραγωνικές αποστάσεις των τριων ανεξάρτητων τυχαίων περιπάτων:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle = Nb^2.$$

όπου: $\langle R_x^2 \rangle = \langle R_y^2 \rangle = \langle R_z^2 \rangle = \frac{Nb^2}{3}$ λόγω ισοδυναμίας των τριών αξόνων.

Γενίκευση στις τρεις διάστάσεις

$$\begin{aligned}\text{Άρα: } P_{3d}(N, \vec{R}) &= \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3(R_x^2 + R_y^2 + R_z^2)}{2Nb^2}\right) \\ &= \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\vec{R}^2}{2Nb^2}\right).\end{aligned}$$

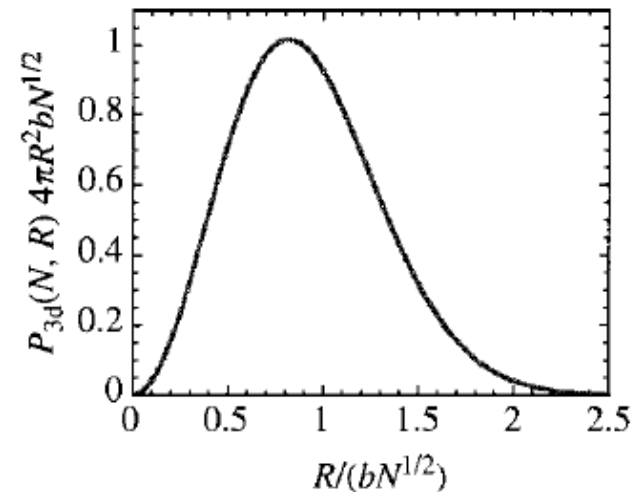
Ποια είναι η θέση με τη μέγιστη πιθανότητα?
Μέγιστο στο $\langle \vec{R} \rangle = 0$

Μας ενδιαφέρει η μέση απόσταση μεταξύ των άκρων της αλυσίδας ανεξάρτητα από την κατεύθυνση του διανύσματος αυτού. Άρα ζητάμε την πιθανότητα το άκρο της αλυσίδας να βρεθεί σε σφαιρικό κέλυφος όγκου $4\pi R^2 dR$ και ακτίνας ανάμεσα στο R και $R+dR$

$$P_{3d}(N, R) 4\pi R^2 dR = 4\pi \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2}\right) R^2 dR$$

Ποια είναι η θέση του μεγίστου? $R=(2N/3)^{1/2}b$

Η προσέγγιση αυτή ισχύει για από άκρο σε άκρο αποστάσεις πολύ μικρότερες από $R_{\max}=Nb$.



Ελεύθερη ενέργεια της ιδανικής αλυσίδας

Εντροπία: $S(N, \vec{R}) = k \ln \Omega(N, \vec{R})$.

όπου $\Omega(N, \vec{R})$ ο αριθμός των διαμορφώσεων της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας με N μονομερή και από άκρο σε άκρο απόσταση \vec{R} .

Η συνάρτηση κατανομής πιθανότητας είναι: $P_{3d}(N, \vec{R}) = \frac{\Omega(N, \vec{R})}{\int \Omega(N, \vec{R}) d\vec{R}}$.

$$S(N, \vec{R}) = k \ln P_{3d}(N, \vec{R}) + k \ln \left[\int \Omega(N, \vec{R}) d\vec{R} \right].$$

και αντίστοιχα η εντροπία: $S(N, \vec{R}) = -\frac{3}{2}k \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + \frac{3}{2}k \ln \left(\frac{3}{2\pi Nb^2} \right) + k \ln \left[\int \Omega(N, \vec{R}) d\vec{R} \right]$.

Οι δύο τελευταίοι όροι εξαρτώνται μόνο από τον αριθμό των μονομερών και επομένως συμβολίζονται ως $S(N, 0)$.

Άρα: $S(N, \vec{R}) = -\frac{3}{2}k \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + S(N, 0)$

Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz της αλυσίδας: $F(N, \vec{R}) = U(N, \vec{R}) - TS(N, \vec{R})$.

Η εσωτερική ενέργεια $U(N, \vec{R})$ της ιδανικής αλυσίδας είναι ανεξάρτητη από την από άκρο σε άκρο απόσταση μιας και τα μονομερή δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Ελαστικότητα εντροπικής φύσης

Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz της αλυσίδας:

$$F(N, \vec{R}) = \frac{3}{2}kT \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + F(N, 0)$$

όπου

$$F(N, 0) = U(N, 0) - TS(N, 0)$$

η ελεύθερη ενέργεια της αλυσίδας με τα δύο άκρα στο ίδιο σημείο (αυτή είναι η περίπτωση για το μεγαλύτερο αριθμό διαμορφώσεων όπως έδειξε η προηγούμενη ανάλυση)

- Ο αριθμός των διαμορφώσεων μειώνεται αυξάνομένης της από άκρο σε άκρο απόσταση, με αποτέλεσμα τη μείωση της εντροπίας και την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας.
- Εντροπική ελαστικότητα της ιδανικής αλυσίδας που ικανοποιεί το νόμο του Hooke.
- Προκειμένου η αλυσίδα να κρατηθεί σε από άκρο σε άκρο απόσταση \vec{R} , απαιτείται δύναμη ανάλογη της απόστασης. Για παράδειγμα για να κρατηθεί η αλυσίδα σε απόσταση R_x στον άξονα x , απαιτείται δύναμη:

$$f_x = \frac{\partial F(N, \vec{R})}{\partial R_x} = \frac{3kT}{Nb^2} R_x. \quad \text{Ή γενικά:} \quad \vec{f} = \frac{3kT}{Nb^2} \vec{R}.$$

Εντροπική σταθερά ελατηρίου της ιδανικής αλυσίδας (entropic spring constant) : $\frac{3kT}{Nb^2}$

- Ελαστικότητα εντροπικής φύσης- σχετίζεται με την ελαστοελαστική συμπεριφορά (rubber elasticity) των πολυμερών