



# ΠΟΛΥΜΕΡΗ

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή
2. Ονοματολογία Πολυμερών, ταξινόμηση και στοιχεία σύνθεσης πολυμερών
3. Χαρακτηρισμός πολυμερών, διαμόρφωση μακρομοριακών αλυσίδων, μοριακό βάρος, γυροσκοπική ακτίνα
4. Διαλύματα, περιοχές συγκεντρώσεων, αλληλεπιδράσεις
5. Ισορροπία φάσεων
6. Άμορφα και κρυσταλλικά πολυμερή, ελαστομερή, πολυμερικά μείγματα και συνπολυμερή

# ΠΟΛΥΜΕΡΗ

- **Ονοματολογία Πολυμερών – Ταξινόμηση**

– **Πολυμερές: Πολλά μέρη ή Πολλά Μονομερή (ή Μακρομόρια)**

Οι δομικές μονάδες, τα μονομερή, συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς

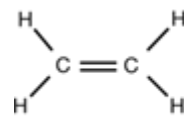
**Ο Βαθμός Πολυμερισμού N:**

είναι  $\approx 10^2 - 10^4$

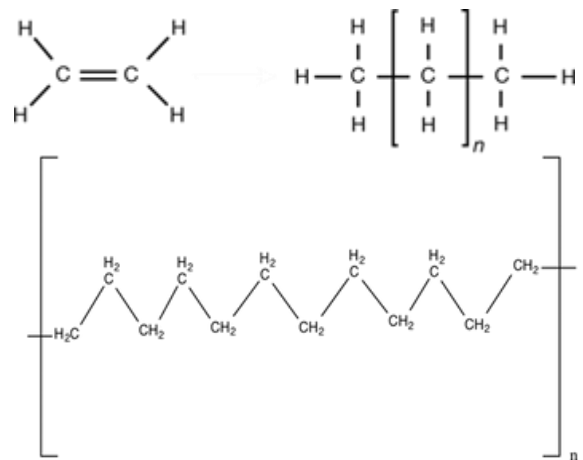
(ή και μεγαλύτερος) σε συνθετικά πολυμερή (εργαστηριακά ή βιομηχανικά).

Τα φυσικά πολυμερή έχουν συχνά πολύ μεγαλύτερη n (π.χ. στο DNA έχουμε  $n \approx 10^9 - 10^{10}$ )

Αιθυλένιο



Πολυαιθυλένιο



---

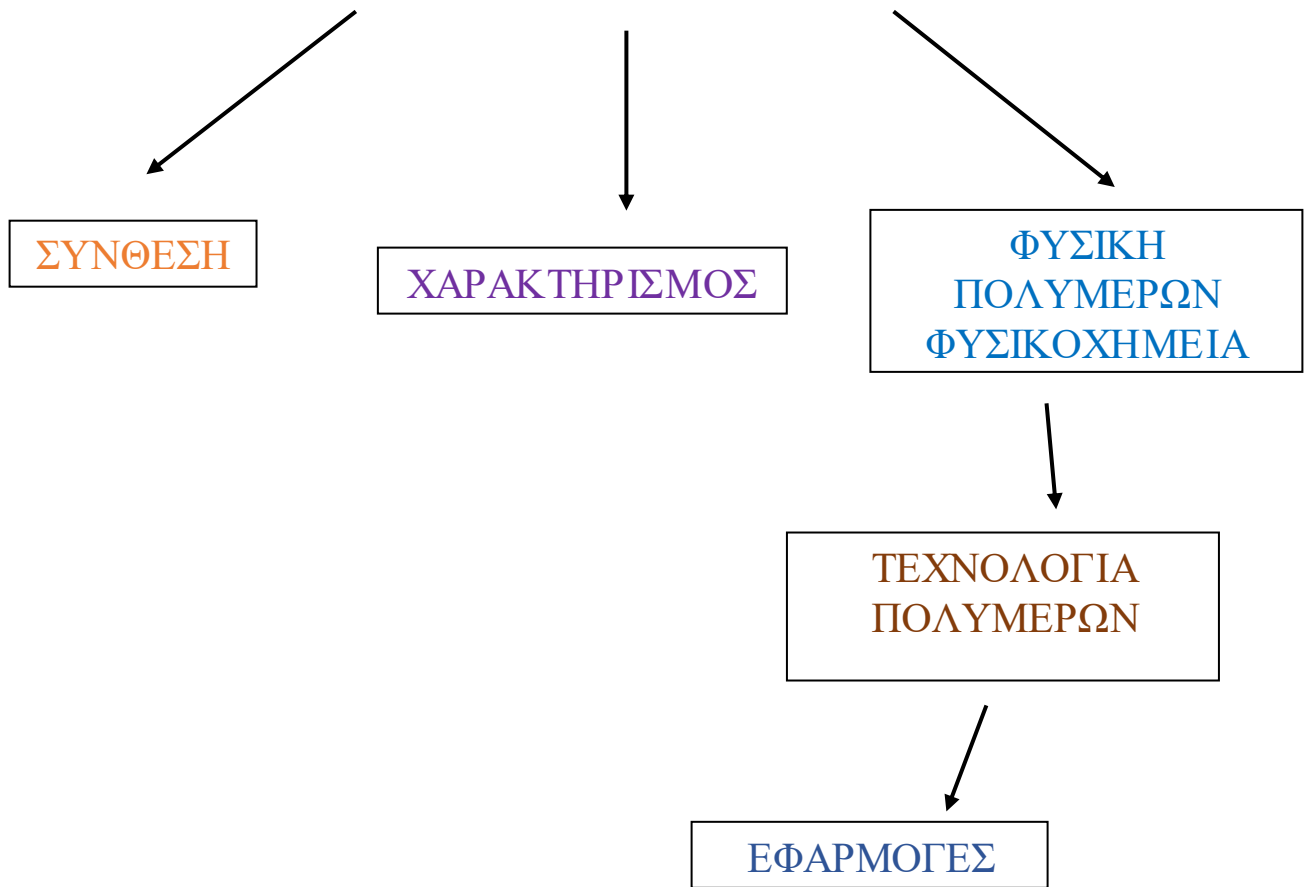
**ΠΡΟΒΛΗΜΑ:** Αν μία μακρομοριακή αλυσίδα πολυαιθυλενίου έχει μοριακό βάρος,  $M=500.000 \text{ gr/mol}$ . Ποιος είναι ο Βαθμός Πολυμερισμού;

---

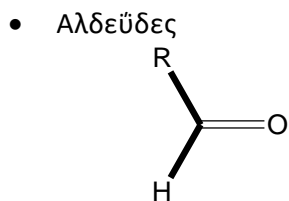
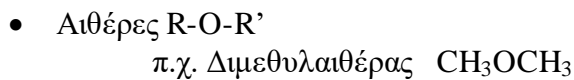
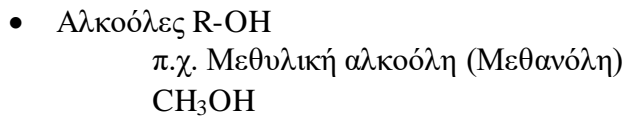
- **ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

1. Πλαστικά
2. Ελαστομερή
3. Ίνες
4. Επικαλυπτικά
5. Συγκολλητικά
6. Οπτοηλεκτρονικά

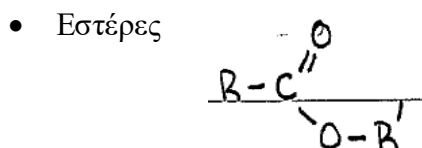
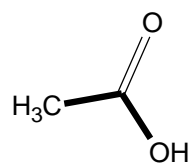
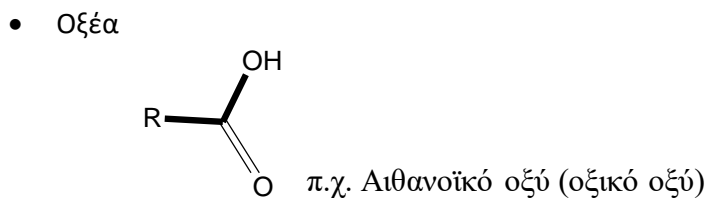
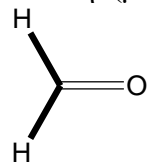
# ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ



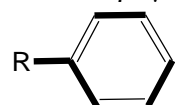
• Μοριακές δομές που συναντούμε συχνά σε πολυμερή



π.χ. Φορμαλδεΐδη (μεθανόλη)

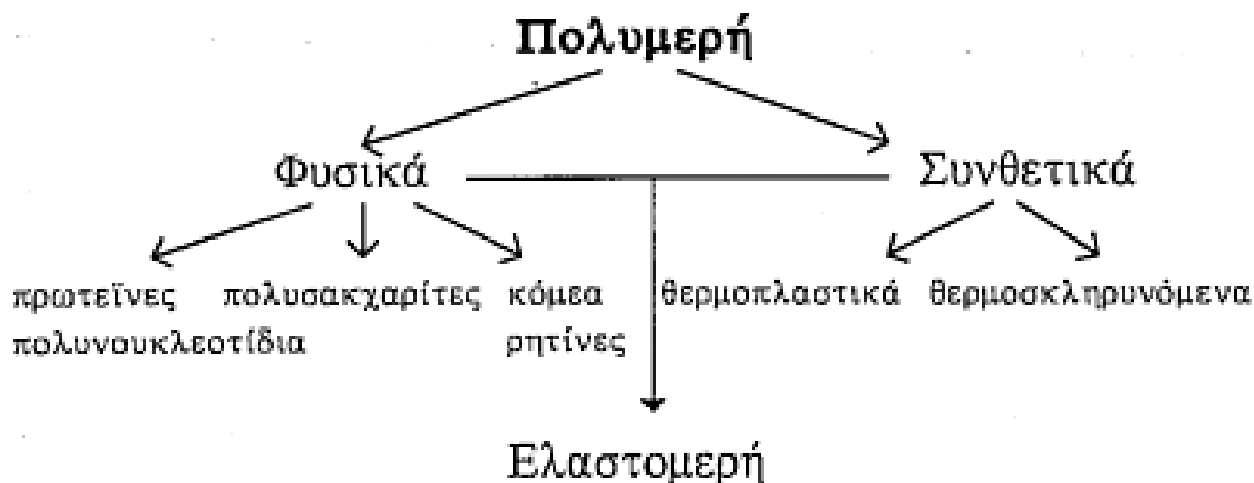


• Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες



## ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ:

Ένας εύχρηστος τρόπος κατάταξης των πολυμερών είναι ο ακόλουθος:

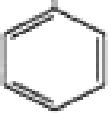


## ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ – ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Πολυμερές	Μονομερές	Χρήσεις
Πολυαιθυλένιο	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Φιάλες, πλαστικοί σωλήνες
Πολυπροπυλένιο	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	Φιάλες, τάπητες, υφάσματα
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Teflon®)	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Μη κολλητικές επιφάνειες τηγανιών
Πολυ(βινυλοχλωρίδιο) (PVC)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	Πλαστικοί σωλήνες, πλακίδια δαπέδου
Πολυακρυλονιτρίλιο (Orlon®, Acrilan®)	$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	Τάπητες, υφαντουργικές ίνες
Πολυστυρένιο	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	Μονωτικό αφρώδες πλαστικό, κύπελλα

## ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ:

**ΠΙΝΑΚΑΣ Ι:** Ονοματολογία ορισμένων κοινών πολυμερών

ΟΝΟΜΑ (IUPAC)	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΚΟΙΝΟ ΟΝΟΜΑ
πολυ(μεθυλένιο)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$	πολυαιθυλένιο PE
πολυ(προπυλένιο)	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$   CH <sub>3</sub>	πολυπροπυλένιο PP
πολυ(1,1 διμεθυλο αιθυλένιο)	CH <sub>3</sub>   $-(\text{C}-\text{CH}_2)_n-$   CH <sub>3</sub>	πολυισοβουτυλένιο
πολυ(1-μεθυλο-1 βουτένιο)	$-(\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2)_n-$   CH <sub>3</sub>	πολυισοπρένιο PI
πολυ(1-βουτένιο)	$-(\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2)_n-$	πολυβουταδιένιο PB
πολυ(1-φαινυλοαι- θυλένιο)	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$   	πολυστυρόλιο ή πολυστυρένιο  PS
πολυ(1-κυανοαιθυ- λένιο)	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$   CN	πολυακρυλονιτρίλιο
πολυ(1-υδροξυαιθυ- λένιο)	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$   OH	πολυ(βινυλική αλκοόλη)
πολυ(1-χλωροαιθυ- λένιο)	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$   Cl	πολυ(βινυλο χλωρίδιο) (PVC)
πολυ(1-ακετοξυαι- θυλένιο)	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$   OOCCH <sub>3</sub>	πολυ(οξικός βινυλεστέρας)
πολυ(1,1 διφθοροαι- θυλένιο)	F   $-(\text{C}-\text{CH}_2)_n$   F	πολυ(βινυλιδενο φθορίδιο)

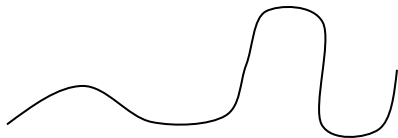
πολυ(1-(μεθοξυκαρβονυλο) αιθυλένιο)	$\text{---}(\text{CH}-\text{CH}_2)_n\text{---}$ $\text{COOCH}_3$	πολυ(ακρυλικός μεθυλεστέρας)
πολυ(1-(μεθοξυκαρβονυλο)-1 μεθυλοαιθυλένιο)	$\text{---}(\text{C}-\text{CH}_2)_n\text{---}$ $\text{CH}_3$ $\text{COOCH}_3$	πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (Plexiglas) PMMA
πολυ(οξομεθυλένιο)	$\text{---}(\text{OCH}_2)_n\text{---}$	πολυφορμαλδεϋδη
πολυ(οξοαιθυλένιο)	$\text{---}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{---}$	πολυαιθυλενοξείδιο
πολυ(οξοφαινυλένιο)	$\text{---}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_n\text{---}$	πολυφαινυλενοξείδιο
πολυ(οξοαιθυλενο οξοτερεφθαλοϋλίο)	$\text{---}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO})_n\text{---}$	πολυ (τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)
πολυ(ιμνο εξαμεθυλενο ιμνο αδιποϋλίο)	$\text{---}(\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO})_n\text{---}$	πολυ(εξαμεθυλενο-αδιπαμίδιο)
πολυ(διφθορομεθυλένιο)	$\text{---}(\text{C}-\text{C})_n\text{---}$ $\text{F} \quad \text{F}$ $\text{F} \quad \text{F}$	πολυ(τετραφθορο αιθυλένιο) (Teflon) PTFE
πολυ((2-προπυλο-1,3-διοξάνιο-4,6-δύλο)-μεθυλένιο)	$\text{---}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2-\text{CH}_2)_n\text{---}$ $\text{C}_3\text{H}_7$	πολυ(βινυλο βουτυράλη)

Τα συστατικά και τα εναλλασσόμενα συμπολυμερή ονομάζονται με την παρεμβολή του -CO- ανάμεσα στα ονόματα των μονομερών. Τα συσταδικά συμπολυμερή με την παρεμβολή του -b- και τα ενοφθαλμισμένα με την παρεμβολή του -g-  
π.χ. πολύ(αιθυλένιο-CO-προπυλένιο) ή συμπολυμερές αιθυλένιο/προπυλένιο.

## ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

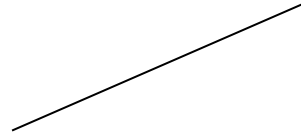
Με βάση την γεωμετρία της αλυσίδας τους.

### ΓΡΑΜΜΙΚΑ



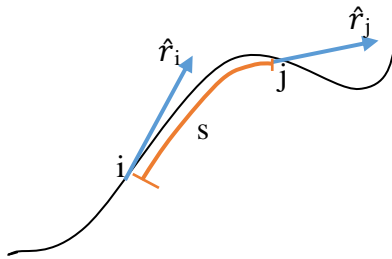
Εύκαμπτα

ή



Δύσκαμπτα (Ραβδωτά)

Το μέγεθος που καθορίζει την ευκαμψία του λέγεται  
«Μήκος ευκαμψίας» (persistence length):  $l_0$



$$\langle \hat{r}_i \cdot \hat{r}_j \rangle = \langle \cos\theta_{ij} \rangle = \exp\left(-\frac{s}{l_0}\right)$$

$s$ : απόσταση ανάμεσα στα σημεία  $i$  και  $j$   
κατά μήκος της αλυσίδας

- Το μήκος ευκαμψίας,  $l_0$ , υποδεικνύει τότε η αλυσίδα «χάνει» την μνήμη της αρχικής της διεύθυνσης.
- $\langle \dots \rangle$  : μέση τιμή πάνω σε όλες τις πιθανές διαμορφώσεις και σε όλα τα ζευγάρια  $i, j$ .
- Μεγάλο  $l_0$ : Δύσκαμπτη αλυσίδα ( $l_0 \geq L$ )
- $l_0 \rightarrow \infty$ : Ραβδωτή αλυσίδα ( $l_0 \gg L$ )
- Μικρό  $l_0$ : Εύκαμπτη αλυσίδα ( $l_0 \ll L$ )

Όπου  $L$  το συνολικό μήκος της αλυσίδας

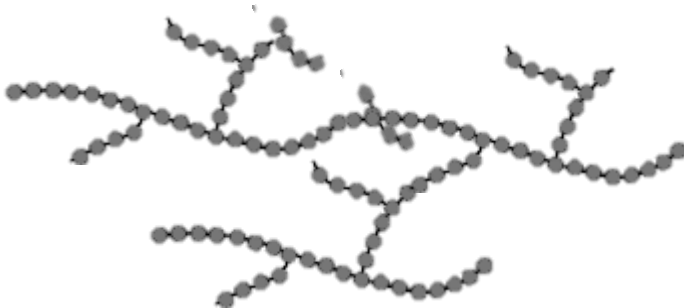


## ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

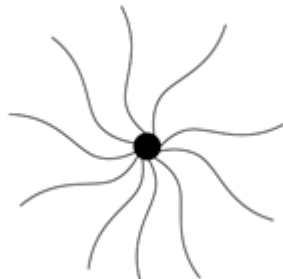
- ΔΙΑΚΛΑΔΙΣΜΕΝΑ (Branched)



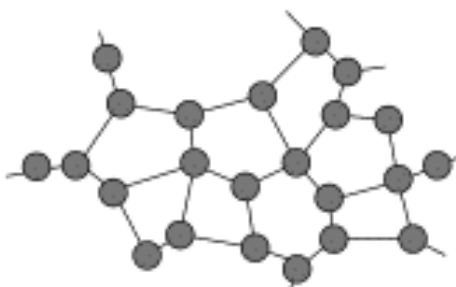
«Κτενοειδή» (Comb branched)



«Τυχαία διακλαδισμένα»  
(Randomly branched)



«Αστεροειδή» (Star Polymers)



Πολυμερικό δίκτυο (Network)



Χημικό Πύκτωμα (Chemical gel)

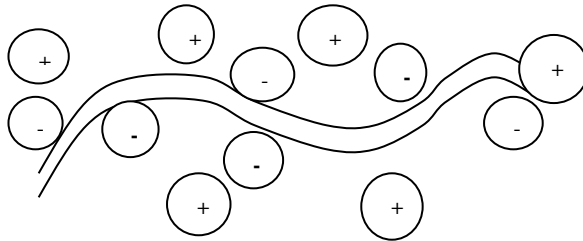
## ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

- ΟΥΔΕΤΕΡΑ

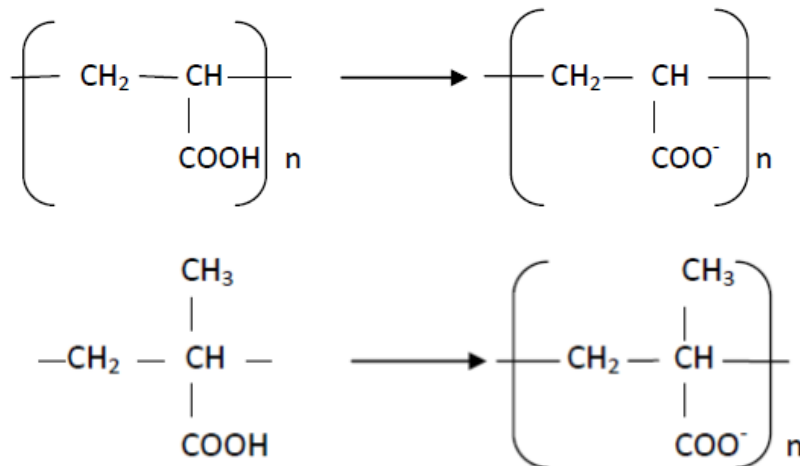
Τα περισσότερα πολυμερή δεν έχουν φορτία (είναι ουδέτερα)  
Αυτά συνήθως διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες.

- ΦΟΡΤΙΣΜΕΝΑ (ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ)

Κάποια πολυμερή όταν διαλύονται, συνήθως σε νερό, χάνουν ιόντα από κάποιες δομικές μονάδες τους και έτσι αποκτούν φορτία κατά μήκος της αλυσίδας. Τα ιόντα αποσπώνται συνήθως μετά από προσθήκη κάποιου αλκαλίου (π.χ. NaOH). Το συνολικό διάλυμα είναι ουδέτερο.

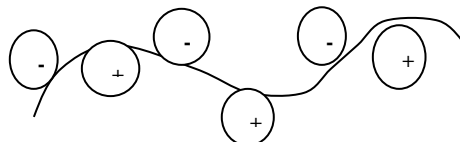


π.χ. πολυακρυλικά και πολυμεθακρυλικά οξέα, DNA, πρωτεΐνες κ.λπ.



- Πολυαμφολύτες

Μακρομόρια που περιέχουν τόσο θετικά όσο και αρνητικά μονομερή



## ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Με βάση το είδος και την διαδοχή των μονομερών:

– ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ( Homopolymers)

Αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων.



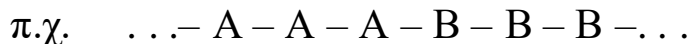
– ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ( Copolymers )  
(ή ΕΤΕΡΟΠΟΛΥΜΕΡΗ)

Αποτελούνται από δύο ή περισσότερα είδη μονομερών

### Κατηγορίες συμπολυμερών:

- Συσταδικά ή αδρομερή (Block copolymers)

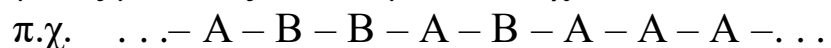
Όταν είναι γραμμικά και αποτελούνται από εναλλασσόμενες συστάδες (blocks) ομοπολυμερών.



Έχουμε δυσυσταδικά (diblock), τρισυσταδικα (triblock) κλπ. Ανάλογα με τον αριθμό συστάδων.

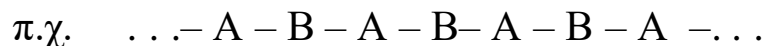
- Τυχαία ή στατικά (Random copolymers)

Όταν οι δομικές μονάδες κατανέμονται τυχαία.



- Εναλλασσόμενα (alternating copolymers)

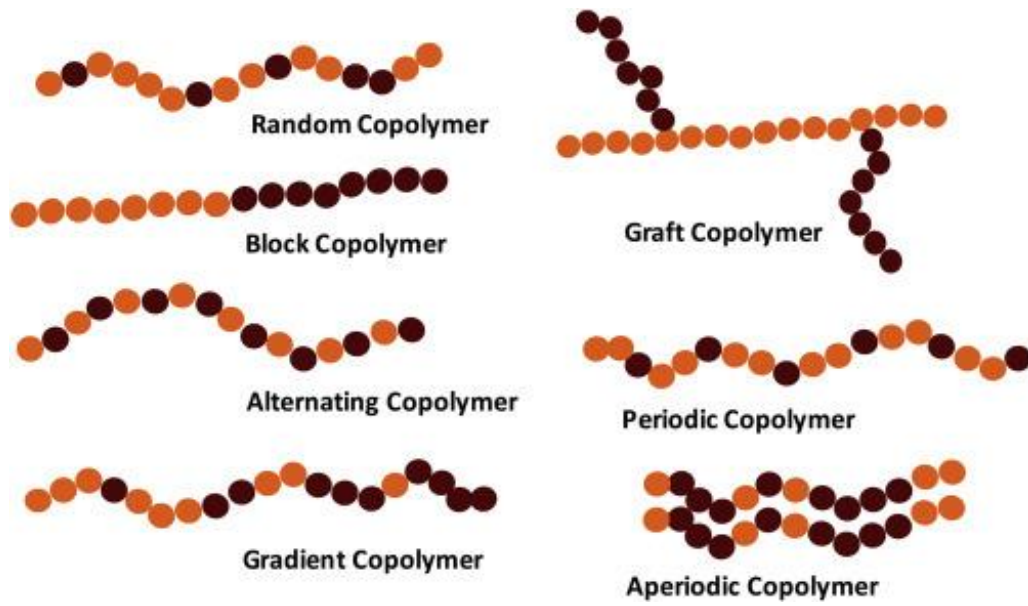
Όταν δύο δομικές μονάδες εναλλάσσονται με απόλυτη κανονικότητα.



- Ενοφθαλμισμένα (graft copolymers)

Όταν κατά μήκος ενός ομοπολυμερούς «ενοφθαλμίζονται» ως διακλαδώσεις συστάδες ενός άλλου ομοπολυμερούς.

## Τύποι συμπολυμερών:

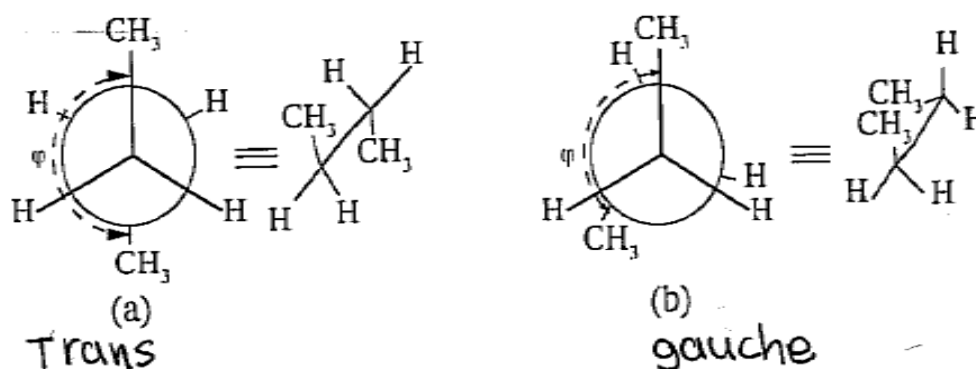


Εικόνα 1: Μερικοί τύποι Συμπολυμερών

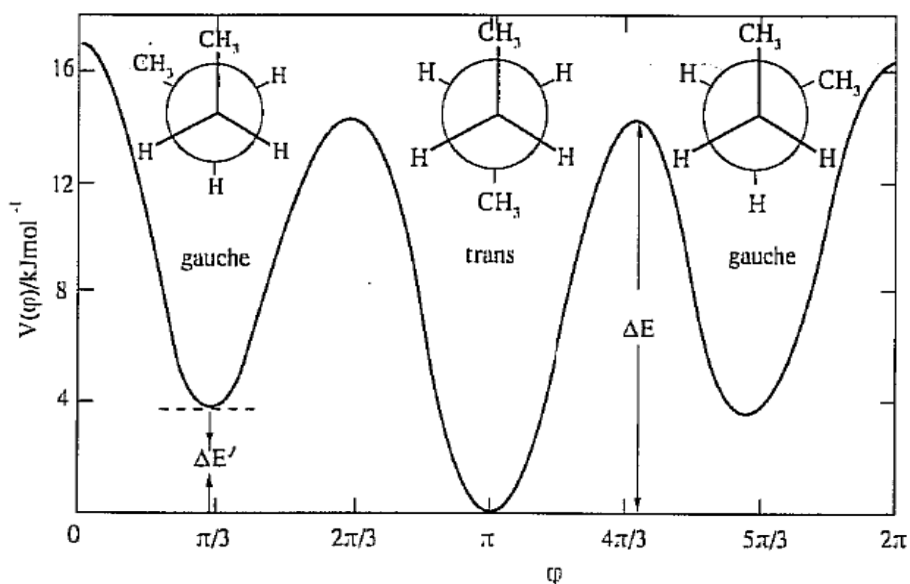
## ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ

### ▪ ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΟΣ ΙΣΟΜΕΡΙΣΜΟΣ

Σε ένα απλό μόριο όπως το κανονικό βουτάνιο  $CH_3CH_2CH_2CH_3$  υπάρχουν δύο πιθανές διαμορφώσεις, των  $CH_3$  και  $H,H$  που συνδέονται με τα άτομα άνθρακα 2 και 3, περί τον δεσμό που τα ενώνει.



Εικόνα 5: Οι προβολές κατά Newman του κ-βουτανίου. α) διαμόρφωση trans. β) Εκλειπτική διαμόρφωση.

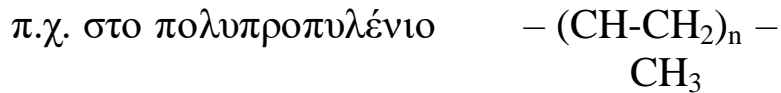


Εικόνα 6: Η δυναμική ενέργεια  $V(\varphi)$  του κ-βουτανίου σαν συνάρτηση της γωνίας περιστροφής  $\varphi$ .

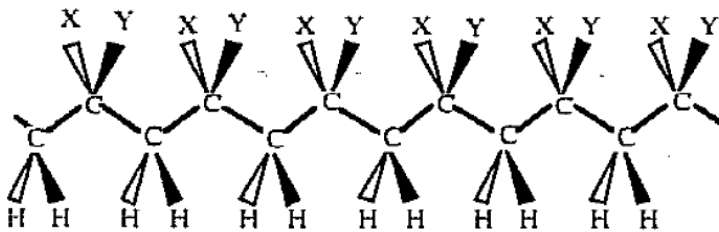
## ▪ ΣΤΕΡΕΟ-ΙΣΟΜΕΡΙΣΜΟΣ

Αν ένα πολυμερές έχει περισσότερες από μία χημικές μονάδες ενωμένες στα άτομα άνθρακα του κορμού της αλυσίδας μπορούν να προκύψουν περισσότερες από μία διευθετήσεις σε τρεις διαστάσεις.

Στερεοκανονικότητα πολυμερών:



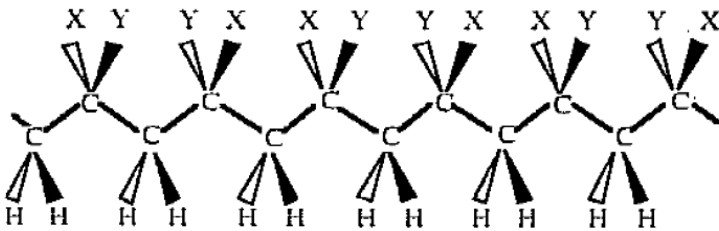
Αν  $X \equiv \text{H}$  και  $Y \equiv \text{CH}_3$



Isotactic

### Ισοτακτικό

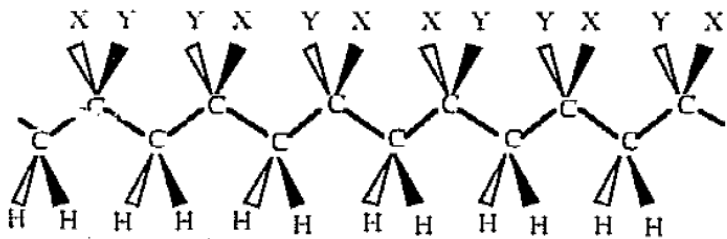
Οι ίδιοι υποκαταστάτες X ή Y βρίσκονται στην ίδια πλευρά της αλυσίδας.



Syndiotactic

### Συνδιοτακτικό

Οι ίδιοι υποκαταστάτες βρίσκονται σε διαφορετική πλευρά της αλυσίδας.



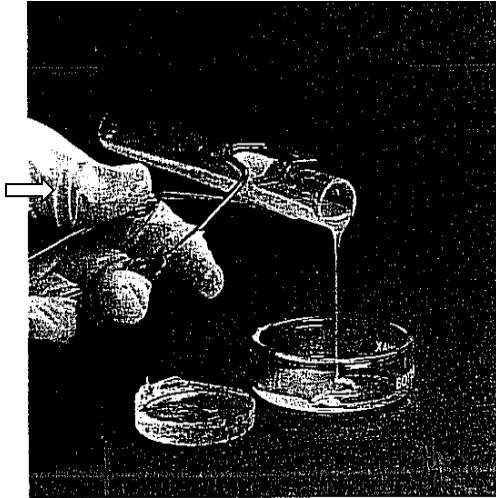
Atactic

### Ατακτικό

Οι υποκαταστάτες εναλλάσσονται άτακτα.

**Υπάρχει στενή σχέση μεταξύ της στερεοκανονικότητας και της κρυσταλλικότητας. Άτακτικά πολυμερή με ογκώδεις υποκαταστάτες δεν κρυσταλλώνονται.**

# ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ



**Παρασκευή πολυστυρενίου.**  
Όταν θερμαίνουμε στυρένιο,  $C_6H_5CH=CH_2$ , μαζί με μικρή ποσότητα βενζοϋλο-υπεροξειδίου,  $ROOR$  ( $R = C_6H_5CO-$ ), λαμβάνουμε ένα πικνόρρευστο υγρό. Μετά από λίγο, το υγρό αυτό στερεοποιείται προς ένα σκληρό πλαστικό (το δείγμα που βλέπουμε αριστερά).

## ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

- Πολυμερισμός προσθήκης(ή αλυσιδωτός) (addition or chain polymerisation)

Ένα πολυμερές σχηματίζεται με συνένωση πολλών ίδιων μορίων μέσω αντιδράσεων προσθήκης.

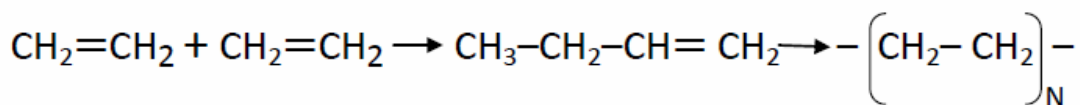
- Πολυμερισμός συμπύκνωσης(ή σταδιακός) (Polycondensation or step polymerisation)

Ένα πολυμερές σχηματίζεται με συνένωση πολλών μορίων μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης.

## Πολυμερισμός προσθήκης:



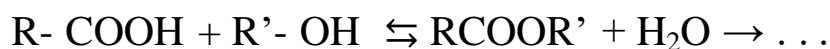
π.χ. πολυαιθυλένιο



## Πολυμερισμός συμπύκνωσης :



π.χ. στους πολυεστέρες:







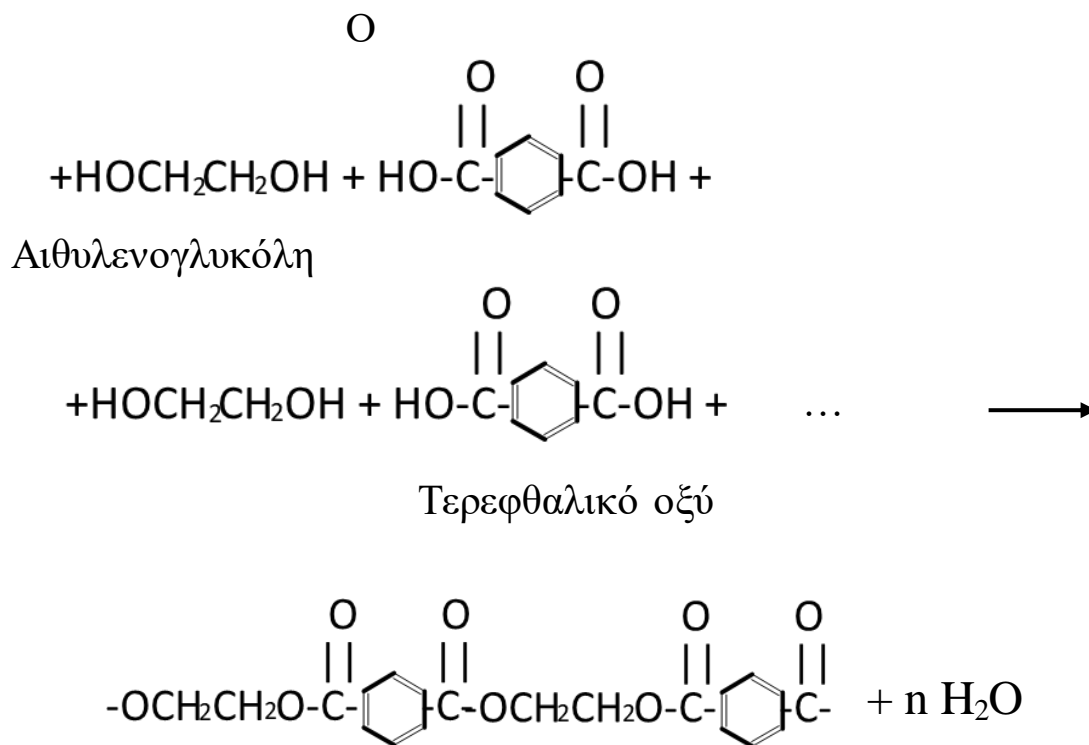
## B. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ

Συντελείται με αντίδραση δύο χαρακτηριστικών ομάδων και σχηματισμό μιας νέας δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στα μονομερή.

π.χ. Πολυστεροποίηση: έχουμε αντίδραση μεταξύ των

χαρακτηριστικών μονάδων:

-COOH (καρβοξυλομάδα) και -OH (υδροξείδιο) και παραγωγή της δομικής μονάδας  $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-O-}$  (εστερική ομάδα) με απομάκρυνση ενός μορίου νερού.



**Dacron (Πολυεστέρας)**

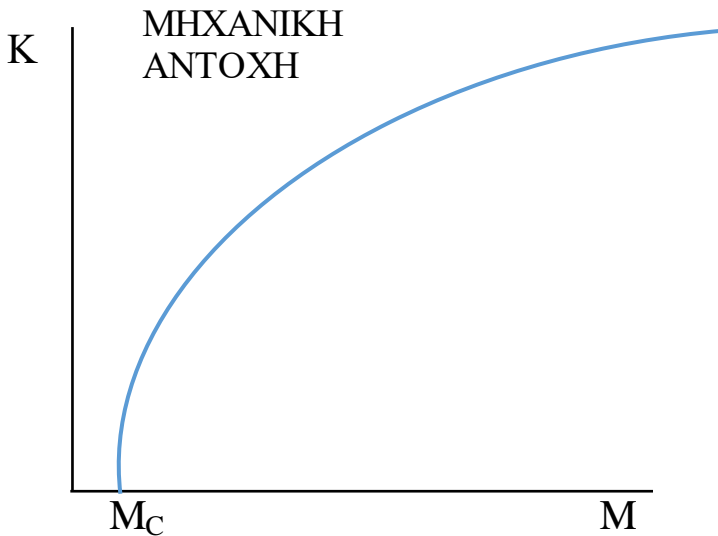
## Διαφορές και ομοιότητες πολυμερισμού

Προσθήκης	Συμπύκνωσης
Η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι ίδια με τα μονομερή.	Η επαναλαμβανόμενη μονάδα προκύπτει από δύο μονομερή που συνδυάζονται.
Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες προστίθενται η μία μετά την άλλη.	Οποιοσδήποτε δύο δομικές μονάδες είναι παρούσες μπορούν να συνδυαστούν.
Η συγκέντρωση των μονομερών μειώνεται σταθερά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.	Τα μονομερή εξαφανίζονται πολύ σύντομα από την έναρξη της αντίδρασης.
Μεγάλα μοριακά βάρη, $M_w$ , σχηματίζονται αμέσως. Το μοριακό βάρος δεν αλλάζει πολύ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.	Το μοριακό βάρος μεγαλώνει σταθερά καθώς προχωρά η αντίδραση.
Μεγάλος χρόνος αντίδρασης ⇒ Υψηλή απόδοση Μικρή αλλαγή στο $M_w$	Σε κάθε στάδιο της αντίδρασης όλα τα μοριακά βάρη είναι παρόντα.

## ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ

- Πολλές από τις ιδιότητες των πολυμερικών συστημάτων είναι συνέπεια του μεγάλου μοριακού βάρους τους.

π.χ. Οι μηχανικές ιδιότητες εξαρτώνται σημαντικά από το μοριακό βάρος,



- Υπάρχει ένα κρίσιμο ΜΒ,  $M_c$ , κάτω από το οποίο δεν υπάρχει μηχανική αντοχή.
- Για μεγάλα ΜΒ ή μηχανική αντοχή είναι σταθερή, Κ.

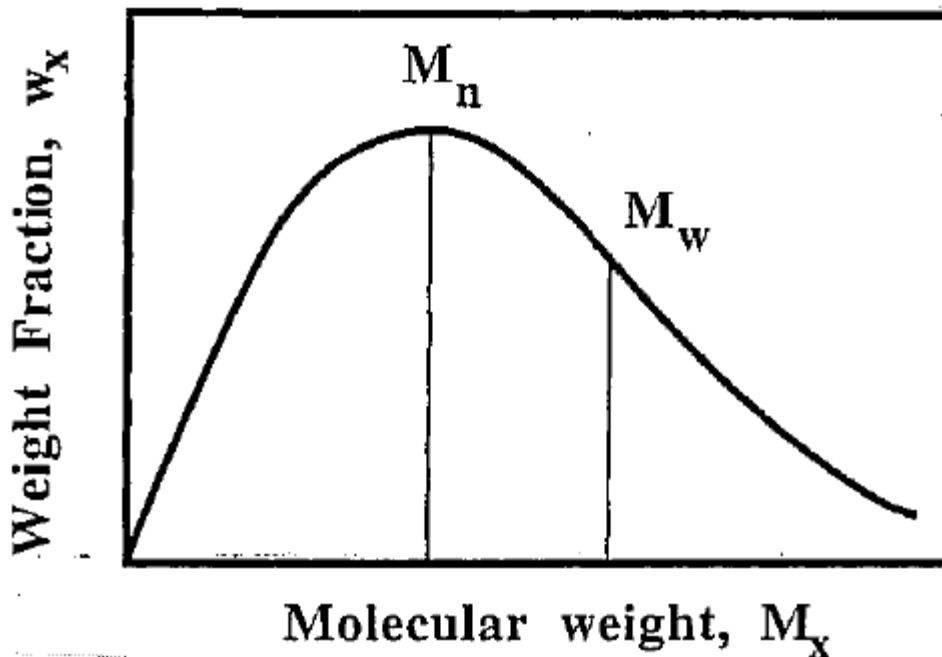
π.χ.

Πολυαμίδια :  $M_c = 400$ ,  $K=150$   
Βινυλικά Πολυμερή :  $M_c = 100, =400$  κλπ.

- Βασικό χαρακτηριστικό όλων των πολυμερών είναι ότι έχουν μια κατανομή Μοριακών Βαρών (δηλαδή ανομοιογένεια στο μέγεθος της μακρομοριακής αλυσίδας)

**Μέτρο αυτής της ανομοιογένειας είναι η «Πολυδιασπορά» (Polydispersity).**

## ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ (Molecular Weight Distribution)



Κατά βάρος κλάσμα των μορίων με μέγεθος  $x$  και μοριακό βάρος  $M_x$

$$w_x = \frac{n_x M_x}{\sum_{x=1} n_x M_x}$$

ΜΕΣΑ ΜΟΡΙΑΚΑ ΒΑΡΗ:

- Μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό,  $M_n$   
(Number – average molecular weight)

$$M_n = \frac{\sum_{x=1} n_x M_x}{\sum_{x=1} n_x}$$

$n_x$  : αριθμός mole αλυσίδων του τύπου  $x$  με μοριακό βάρος  $M_x$

Το  $M_n$  μετράτε με τεχνικές οσμωτικής πίεσης, κρυοσκοπία, ζεοσκοπία.

- Μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος,  $M_w$   
(Weight Average Molecular weight)

$$M_w = \frac{\sum_{x=1} n_x M_x^2}{\sum_{x=1} n_x M_x} = \sum_{x=1} w_x M_x$$

Το  $M_w$  μετράτε με στατική σκέδαση φωτός (static light scattering)

## ΠΟΛΥΔΙΑΣΠΟΡΑ (Polydispersity)

Μετρά το εύρος της κατανομής των μοριακών βαρών.

- Πολυδιασπορά :  $\rho = \frac{M_w}{M_n}$
  - Μοριακή ανομοιογένεια :  $\frac{M_w}{M_n} - 1$
- 

### Πρόβλημα:

Υπολογίστε το μέσο κατά αριθμό,  $M_n$  και κατά βάρος,  $M_w$ , μοριακό βάρος για ένα σύστημα που προέρχεται από την ανάμειξη ίσων βαρών 2 ομοιογενών δειγμάτων του ίδιου πολυμερούς με μοριακά βάρη 1000 και 10000.

Απάντηση :

Επειδή έχουμε **ανάμειξη ίσων βαρών** ισχύει ότι :

$$w_1 = w_2 \Rightarrow n_1 M_1 = n_2 M_2$$

$$M_w = \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{n_1 M_1 (M_1 + M_2)}{2 n_1 M_1} = \frac{M_1 + M_2}{2} = 5500 \text{ g/mol}$$

$$M_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = \frac{2 n_1 M_1}{n_1 + n_1 \frac{M_1}{M_2}} = \frac{2 M_1}{\frac{M_1}{M_2} + 1} = \frac{2000}{\frac{1000}{10000} + 1} \approx 1818 \text{ g/mol}$$

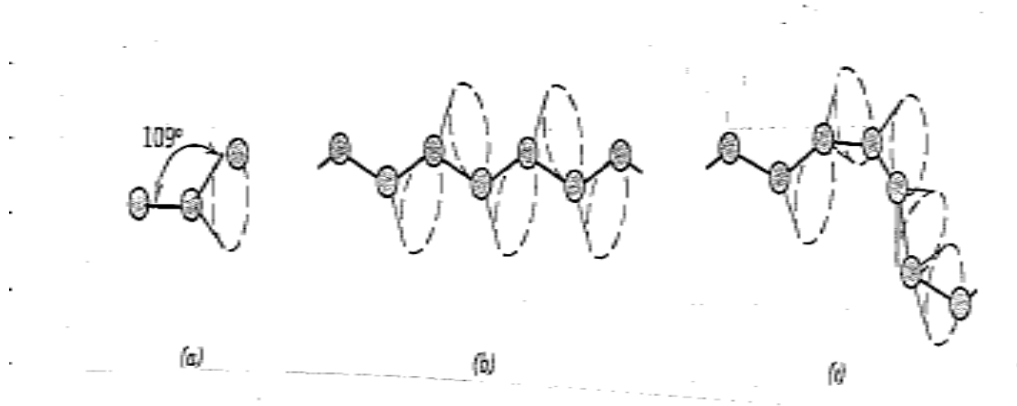
## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

### Μακρομοριακή αλυσίδα:

- Αποτελείται από  $N$  μονομερή, με  $N \gg 1$
- Τα μονομερή συνδέονται μεταξύ τους  $\rightarrow$  Η εντροπία είναι πολύ μειωμένη σε σχέση με την κατάσταση όπου τα μονομερή είναι ελεύθερα.
- Οι αλυσίδες είναι γενικά εύκαμπτες.

Σε μακρομόρια με trans και gauche καταστάσεις η ευκαμψία της αλυσίδας οφείλεται στην τυχαία εναλλαγή των καταστάσεων αυτών.

$\rightarrow$  Σε θερμοκρασία  $T=0$  η αλυσίδα θα βρισκόταν σε διαμόρφωση ελάχιστης ενέργειας  $\leftrightarrow$  όλο trans ( zig-zag)



$\rightarrow$  Για  $T \neq 0$  στην αλυσίδα παρουσιάζονται και gauche διαμορφώσεις με αυξημένη ενέργεια  $\Delta E$ .

Η πιθανότητα η αλυσίδα να βρεθεί σε τέτοια κατάσταση δίνεται από τον παράγοντα Boltzmann

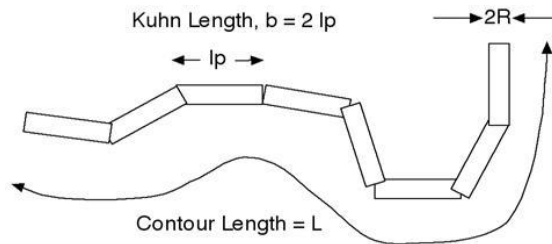
$$P(\Delta E) \sim e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$\rightarrow$  Λόγω θερμικών κινήσεων υπάρχει ένας τεράστιος αριθμός πιθανών διαμορφώσεων μιας μακρομοριακής αλυσίδας ( με  $N \gg 1$ ).

## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

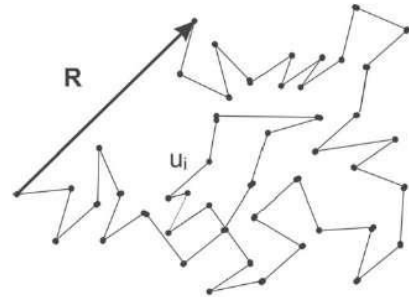
- Χαρακτηριστικά μεγέθη που περιγράφουν την στατιστική διαμόρφωση του πολυμερούς είναι:

- i. Το μήκος της αλυσίδας (contour length),  $L$ , μετριέται κατά μήκος του κορμού της μακρομοριακής αλυσίδας.

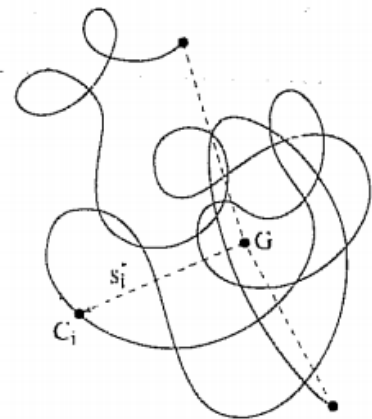


- ii. Η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου της απόστασης μεταξύ των άκρων της αλυσίδας (root-mean-square end-to-end distance)

$$R_N \equiv \langle R_N^2 \rangle^{1/2}$$



- iii. Η μέση γυροσκοπική ακτίνα  $R_G$  (radius of gyration): είναι η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου της απόστασης των δομικών μονάδων (μονομερών) της αλυσίδας από το κέντρο βάρους της.

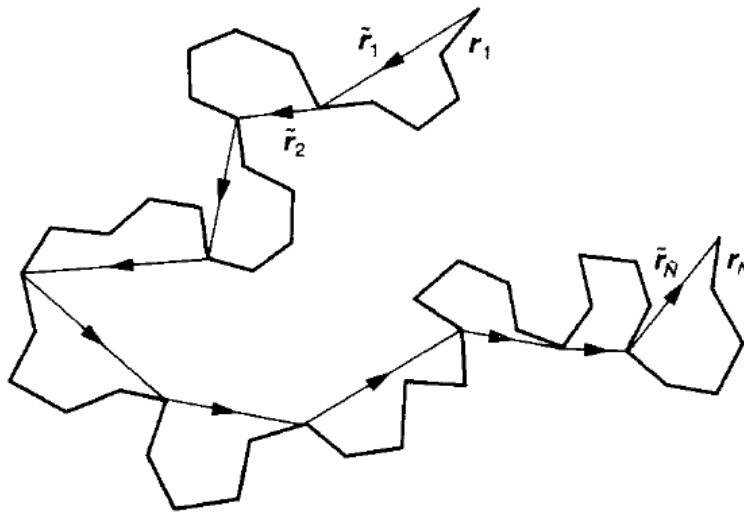


## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

- Διαστάσεις αλυσίδας (Πόσο μεγάλη είναι μια πολυμερική αλυσίδα;)

- ΜΟΝΤΕΛΟ : ΙΔΑΝΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

Αλυσίδα με ελευθέρως συνδεδεμένα μεταξύ τους δομικά στοιχεία (αλυσίδα τυχαίου περιπάτου) (freely jointed chain – random walk chain)



Έστω αλυσίδα που αποτελείται από  $N$  μονάδες που συνδέονται μεταξύ τους σε τυχαίες διευθύνσεις.

$\vec{r}_i$ : το διάνυσμα της  $i$  μονάδας

Όλες οι μονάδες έχουν το ίδιο μέγεθος,  $|\vec{r}_i| = l$

Τότε το διάνυσμα που ενώνει τα άκρα της αλυσίδας είναι:

$$\vec{R}_N = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$$

- Επειδή έχουμε άπειρες πιθανές διαμορφώσεις πρέπει να πάρουμε ένα μέσο όρο.
- Έχουμε:  $\langle \vec{R}_N \rangle = \mathbf{0}$

Επειδή η πιθανότητα να βρούμε  $\vec{R}_N$  και  $-\vec{R}_N$  είναι ακριβώς η ίδια.

$\langle \rangle$  : Μέση τιμή όλων των πιθανών διαμορφώσεων.



- **Χαρακτηριστικό μέγεθος: Μέση απόσταση ανάμεσα στα άκρα μιας αλυσίδας**

$$R_N = \sqrt{\langle \overline{R_N^2} \rangle} = N^{1/2} \cdot l$$

ΑΠΟΔΕΙΞΗ:

$$\langle \overline{R_N^2} \rangle = \langle \overline{R_N} \cdot \overline{R_N} \rangle = \langle |\overline{R_N}|^2 \rangle$$

Γράφουμε:

$$\overline{R_N} = \sum_{i=1}^N \overline{r_i} = \sum_{i=1}^{N-1} \overline{r_i} + \overline{r_N} = \overline{R_{N-1}} + \overline{r_N}$$

Άρα,

$$\begin{aligned} \overline{R_N^2} &= \overline{R_{N-1}}^2 + 2 \cdot \overline{R_{N-1}} \cdot \overline{r_N} + \overline{r_N}^2 = \\ &= \overline{R_{N-1}}^2 + 2 \cdot |\overline{R_{N-1}}| \cdot l \cdot \cos \theta_N + l^2 \end{aligned}$$

Όπου  $\theta_N$  η γωνία ανάμεσα στα  $\overline{r_N}$  και  $\overline{R_{N-1}}$ .

Η γωνία  $\theta_N$  μπορεί να πάρει τυχαίες τιμές γιατί σε μια αλυσίδα με ελεύθερα συνδεδεμένα στοιχεία η διεύθυνση  $\overline{r_N}$  είναι τελείως ανεξάρτητη από το  $\overline{r_{N-1}}$  άρα και από την  $\overline{R_{N-1}}$ . Άρα  $\langle \cos \theta_N \rangle = 0$   
Έτσι έχουμε:

$$\langle \overline{R_N^2} \rangle = \langle |\overline{R_{N-1}}|^2 \rangle + l^2$$

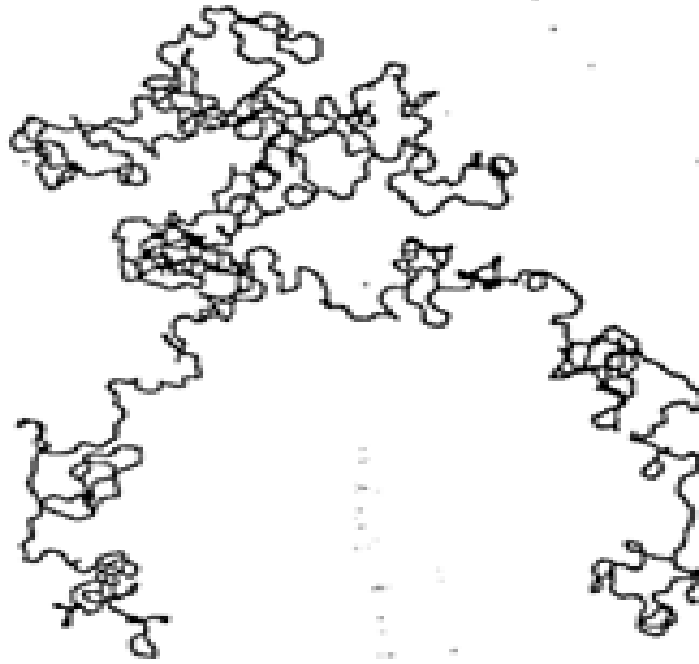
Αν λοιπόν σε μια αλυσίδα προσθέσουμε ένα ακόμα στοιχείο η αλυσίδα που προκύπτει έχει  $\langle \overline{R_N^2} \rangle$  αυξημένο κατά  $l^2$ . Συνεπώς, επαγωγικά, για μια αλυσίδα με  $N$  στοιχεία έχουμε:

$$\langle \overline{R_N^2} \rangle = N \times l^2 = L \times l$$

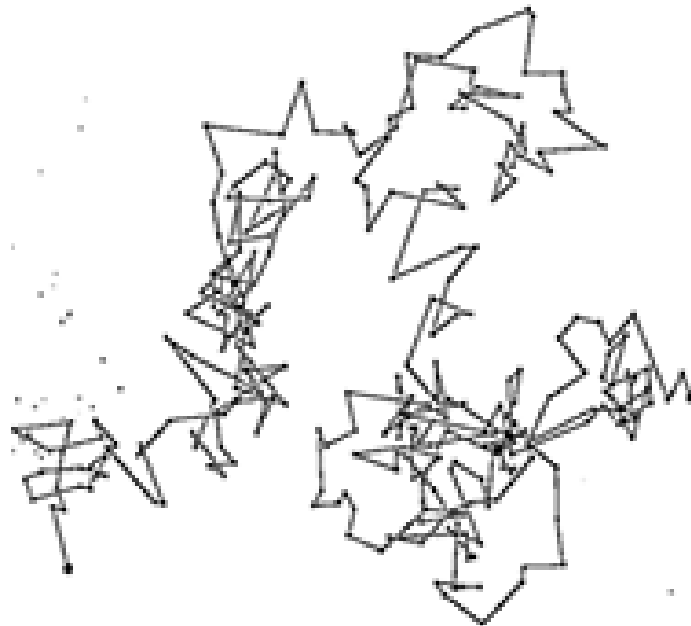
ή

$$\langle \overline{R_N^2} \rangle^{1/2} = N^{1/2} \times l = L^{1/2} \times l^{1/2}$$

Αποτέλεσμα για ιδανική αλυσίδα:  $\langle \overline{R_N^2} \rangle = Nl^2 = Ll$



- Διαμόρφωση μιας αλυσίδας πολυαιθυλενίου 1000 ζευγών. Από L.R.G Treloar, The Physics of Rubber Elasticity, Third Edition, Clarendon Press, Oxford 1975.



- The random flight observed by Perrin. Reproduced with permission from J. Perrin, Atoms, English translation by D.L. Hammick, Constable and Company, London, 1916.

## • ΜΟΝΤΕΛΟ του Kuhn (Ισοδύναμη αλυσίδα του Kuhn)

–Για κάθε πολυμερική αλυσίδα (εύκαμπτη ή δύσκαμπτη) μπορούμε να ορίσουμε ένα χαρακτηριστικό μήκος,  $l_{eff}$ , τέτοιο ώστε διαδοχικά μέρη της αλυσίδας, μήκους  $l_{eff}$ , να θεωρούνται ανεξάρτητα.

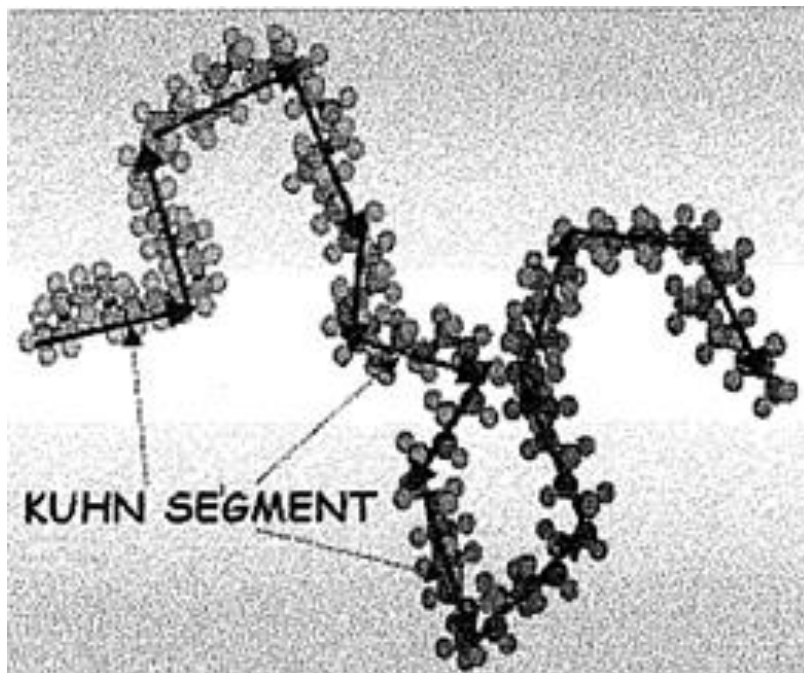
→ Για  $L < l_{eff}$  η αλυσίδα είναι δύσκαμπτη

→ Για  $L > l_{eff}$  η αλυσίδα είναι εύκαμπτη

Τότε έχουμε  $N_{eff} = \frac{L}{l_{eff}}$ , όπου  $N_{eff}$  είναι ο αριθμός των μερών Kuhn που αποτελούν την αλυσίδα. Έτσι,

$$R_N^2 = \langle \overline{R_N^2} \rangle = N_{eff} \times l_{eff}^2 = \frac{L}{l_{eff}} \times l_{eff}^2 = L \times l_{eff}$$

Αυτή η σχέση,  $l_{eff} = \frac{R_N^2}{L}$  αποτελεί και τον ορισμό του ισοδύναμου μήκους του Kuhn,  $l_{eff}$ . Το στατιστικό στοιχείο Kuhn είναι εκείνο το μήκος της αλυσίδας στο οποίο διατηρείται σε σημαντικό βαθμό η αρχική διεύθυνση των μονομερών, ενώ μετά από αυτό το μήκος η αλυσίδα παρουσιάζει σημαντική κάμψη.



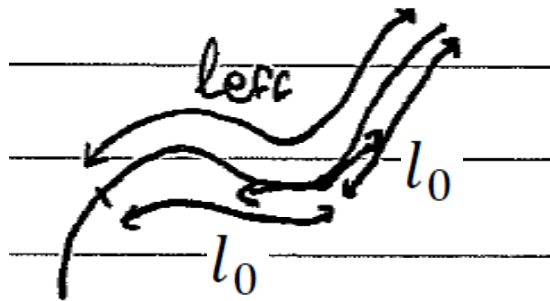
- **Μήκος Ευκαμψίας και μήκος Kuhn (Persistence length and Kuhn segment)**

Το μήκος του Kuhn είναι περίπου διπλάσιο του μήκους ευκαμψίας  $l_0$  που ορίζεται από την σχέση  $\langle \cos\theta(s) \rangle = \exp\left(-s/l_0\right)$ ,

$l_0$ : μήκος πέρα από το οποίο χάνεται η «μνήμη» του αρχικού προσανατολισμού.

Αυτό ισχύει προς δυο κατευθύνσεις πάνω στην αλυσίδα.

Άρα έχουμε:  $l_{eff} \approx 2l_0$



Η ισοδύναμη αλυσίδα ακολουθεί στατιστική Gauss

Σύμφωνα με τη στατιστική κατανομή αν ένα φαινόμενο είναι πράγματι τυχαίο, τότε η οριακή κατανομή που θα προκύψει μετά από άπειρες προσπάθειες θα είναι η κανονική κατανομή ή κατανομή Gauss.

## Γκαουσιανή κατανομή

→ Τι σημαίνει ότι το μέγεθος της αλυσίδας δίνεται από την σχέση ,  
 $\sqrt{\langle R^2 \rangle} = N^{1/2} \times l$  ;

→ Ποια είναι η πιθανότητα να βρούμε μια αλυσίδα με μέγεθος  
 $R \sim L = N \times l$  ;

→ Πόσες διαμορφώσεις υπάρχουν με το ίδιο  $\vec{R}$  ; (Την ίδια απόσταση ανάμεσα στην αρχή και το τέλος της αλυσίδας)

Απάντηση

$$P_N(\vec{R}) = A \exp\left(-\frac{3\vec{R}^2}{2Nl^2}\right) \quad , \quad A: \text{σταθερά}$$

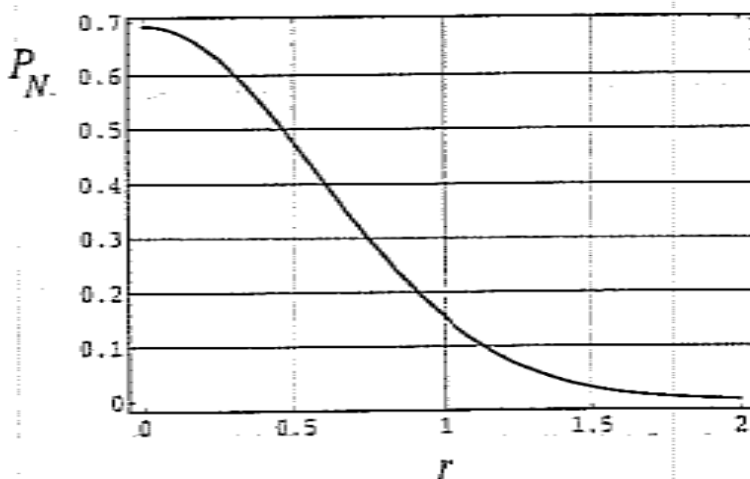


FIGURE 5.3  
The dependence of  $P_N$   
on  $r = R_0 / (lN^{1/2})$   
given by equation  
(5.18).

Αν  $P_N(\vec{R})$  είναι η πιθανότητα να βρούμε μια διαμόρφωση με  
συγκεκριμένο  $\vec{R}$  έχουμε

$$A = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2}\right)^{3/2} \implies P_N(\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nl^2}\right)$$

Έτσι ώστε,

$$\int P_N(\vec{R}) dR = \int_0^{\infty} P_N(R) 4\pi R^2 dR = 1$$

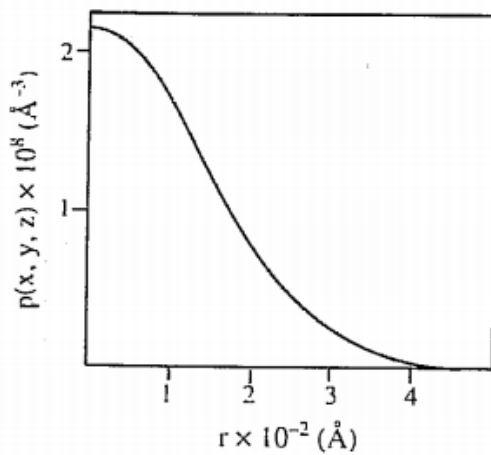
- Γκαουσιανή αλυσίδα

Η πιθανότητα να βρεθεί το άκρο της αλυσίδας στο σφαιρικό κέλυφος με εσωτερική ακτίνα  $R$  και εξωτερική  $R + dR$  (όταν το άλλο άκρο της είναι στην αρχή των αξόνων) έχουμε:

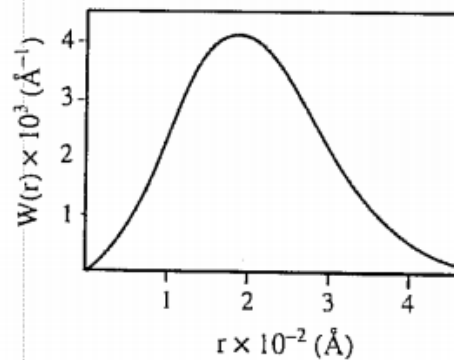
$$w_N(R)dR = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nl^2}\right) \times 4\pi R^2 dR$$

Άρα η ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι:

$$w_N(R) = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nl^2}\right) \times 4\pi R^2$$



(α)

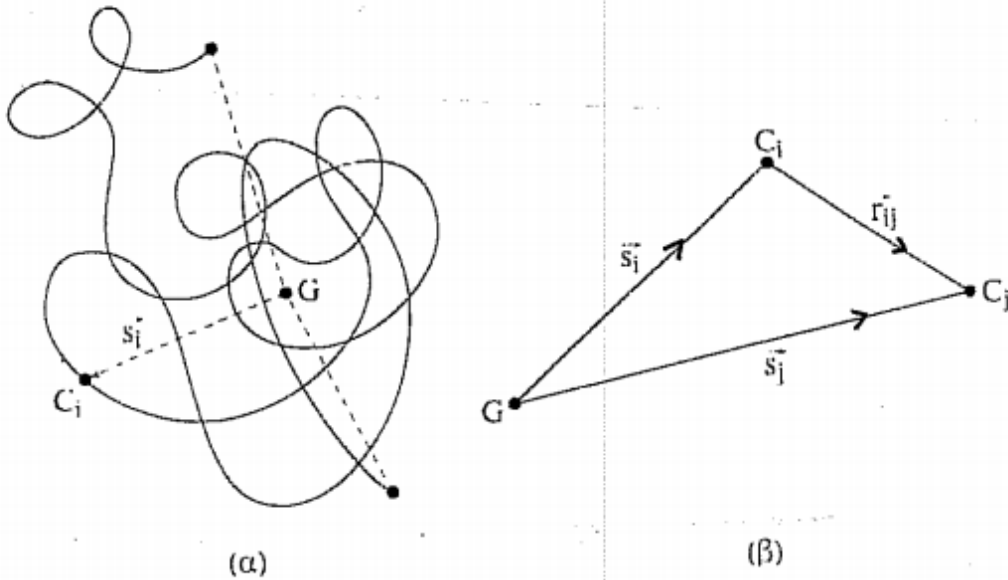


(β)

Εικόνα 3. a) Η συνάρτηση κανονικής κατανομής  $\rho(x,y,z)$ . Η συνάρτηση είναι συμμετρική περί το κέντρο των αξόνων. b) Η ακτινική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας,  $w(r)$ .

## Γυροσκοπική ακτίνα $R_g$

Η γυροσκοπική ακτίνα ορίζεται ως η μέση απόσταση των στοιχειωδών μονάδων  $i$  μιας πολυμερικής αλυσίδας από το κέντρο βάρους της.



Εικόνα 7. α) Σχηματική παράσταση του κέντρου βάρους μιας μακρομοριακής διαμόρφωσης. β) Η σχέση μεταξύ των ανυσμάτων  $\vec{S}_i$  και  $\vec{r}_{ij}$ .

$G$ : κέντρο βάρους της αλυσίδας

$\vec{S}_i$ : το διάνυσμα που συνδέει το κέντρο βάρους με την μονάδα  $i$

Κέντρο Βάρους:

$$\sum_i^N m_i S_i = 0$$

### Γυροσκοπική Ακτίνα:

$$R_G = \sqrt{\langle R_G^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i \langle S_i^2 \rangle}$$

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R_N^2 \rangle \quad N \rightarrow \infty$$

### ΑΠΟΔΕΙΞΗ:

$R_G^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (S_i)^2 \bar{r}_{ij} = \bar{S}_i - \bar{S}_j$  : διάνυσμα που συνδέει τα μονομερή  $i$  και  $j$  (με  $i$  και  $j=1$  έως  $N$ )

$$\sum_i \sum_j (r_{ij})^2 = \sum_i \sum_j [S_i^2 + S_j^2 - 2 \cdot \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j]$$

Όμως,  $\sum_{i=1}^N \bar{S}_i = 0$  (αν  $m_i = m$  όλα τα μονομερή είναι ίδια)

Άρα,

$$\sum_i \sum_j (r_{ij})^2 = \sum_i \sum_j [S_i^2 + S_j^2] = 2N \sum_j S_j^2$$

$$\text{Και, } \langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_j \langle r_{ij}^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i>j} \sum_j \langle r_{ij}^2 \rangle$$

Όπου  $r_{ij}$  η απόσταση μεταξύ των άκρων μιας αλυσίδας με  $|j - i|$  δομικές μονάδες.

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = |j - i|l^2$$

Για γραμμική αλυσίδα, αν πάμε από το άθροισμα σε ολοκλήρωμα  $\sum_{j=1}^N S_j \rightarrow \int_0^N S(u) du$  και  $\sum_{i>j} S_i \rightarrow \int_u^N S(v) dv$

$$\begin{aligned} \langle R_G^2 \rangle &= \frac{1}{N^2} \int_0^N \int_u^N \langle (S(u) - S(v))^2 \rangle dudv \\ &= \frac{1}{N^2} \int_0^N \int_u^N (v - u)l^2 dudv \end{aligned}$$

.... αλλαγή μεταβλητής  $v'=v-u$ ,  $u'=N-u$ , ....

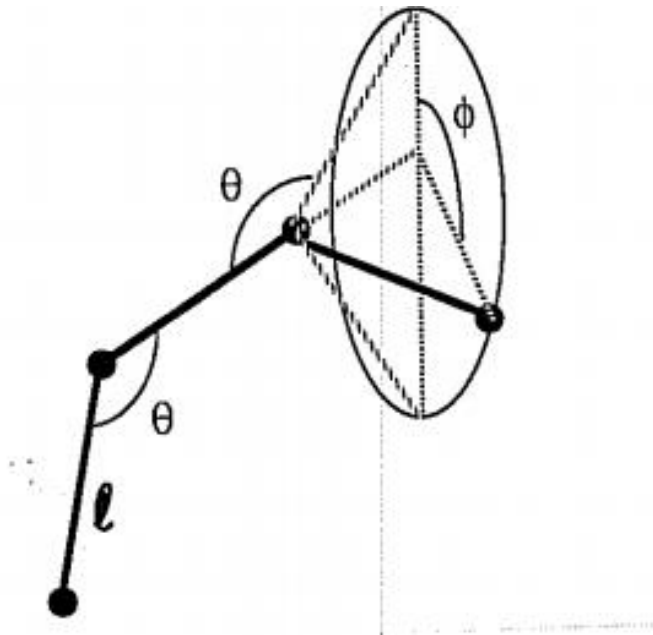
$$\text{Τελικά, } \langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{6} Nl^2 = \frac{1}{6} \langle R_N^2 \rangle \quad \text{για } N \rightarrow \infty$$



## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΑΩΝ

- Μοντέλο freely rotating chain

(Αλυσίδα με σκελετό ατόμων ελευθέρως περιστρεφόμενων επί της βάσης του κώνου σθένους)

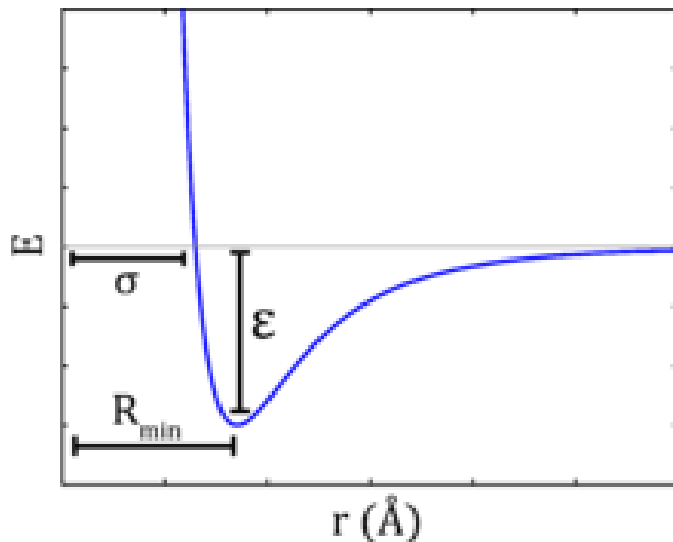


$$\langle R_N^2 \rangle = N \cdot l^2 \cdot \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \cong 2Nl^2$$

$$R_G \cong \frac{N^{1/2}l}{\sqrt{6}} \sqrt{\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}}$$

## ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΕΞΑΙΡΕΤΕΟΥ ΟΓΚΟΥ (Excluded volume and long-range interactions)

- Πόσο ρεαλιστικό είναι το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου;
- Πως επηρεάζουν οι αλληλεπιδράσεις το μέγεθος μιας αλυσίδας;



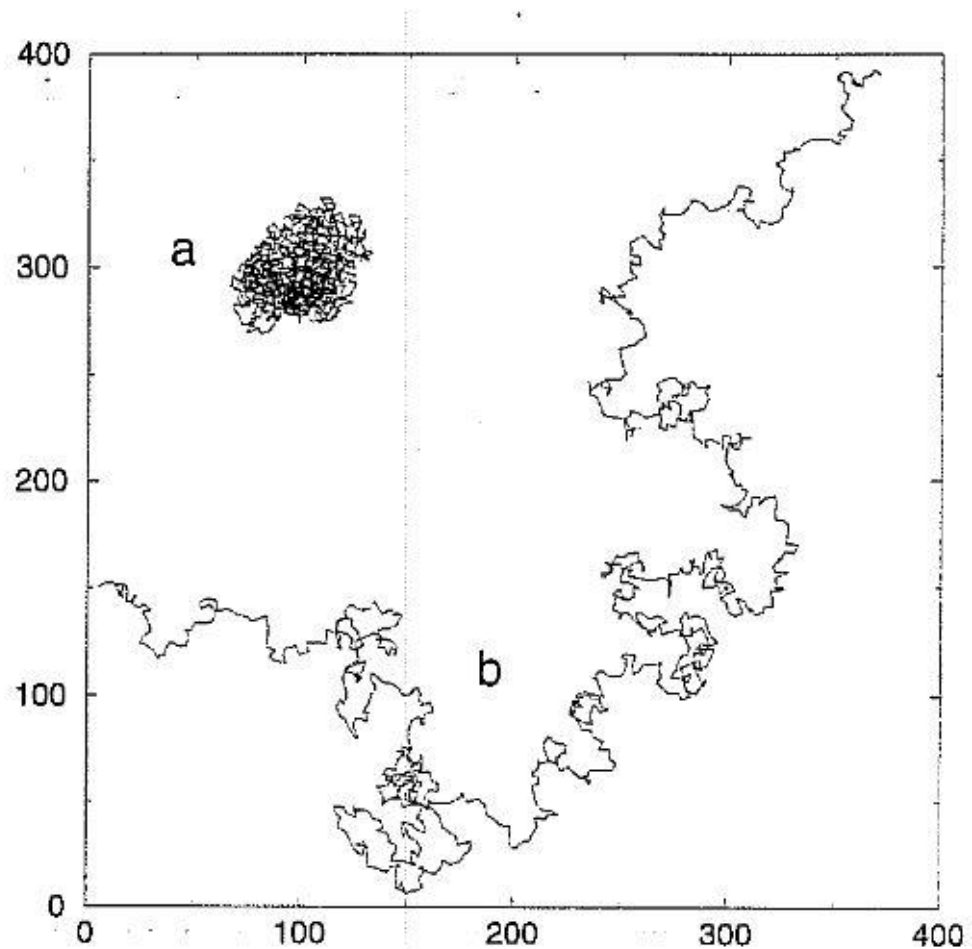
- Ομοιοπολικοί δεσμοί  $\epsilon_0 = 5 \text{ eV}$
- Ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ μονομερών - διαλύτη ή μονομερών-μονομερών  $\epsilon = 0.1 \text{ eV}$
- Θερμική Ενέργεια (θερμοκρασία δωματίου)  $kT \sim 0.03 \text{ eV}$

Αν η  $\epsilon$  (μεταξύ μονομερών-μονομερών) είναι αρκετά μεγαλύτερη από την θερμική ενέργεια  $kT$ , υπερισχύει το ελκτικό μέρος του δυναμικού. Η έλξη ανάμεσα στα μονομερή θα προκαλέσει μείωση του μεγέθους της αλυσίδας (σε σχέση με το μέγεθος ιδανικής αλυσίδας).

Αν η  $\epsilon$  είναι μικρότερη από την θερμική ενέργεια  $kT$  η υπάρχει απωστική αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μονομερή της αλυσίδας, το μέγεθος της θα είναι αυξημένο σε σχέση με αυτο της ιδανικής αλυσίδας.



## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΑΩΝ



Εικόνα 4: (α) A typical conformation of a polymer globule (in the top left corner). (β) A polymer coil (with excluded volume). Both have been generated computationally for the polymer of 1000 segments, of the length 1 each. Από S. Buldyrev

## ΕΞΑΙΡΕΤΕΟΣ ΟΓΚΟΣ - Ποιότητα Διαλύτη

- Αν έχουμε αλληλεπίδραση σκληρής σφαίρας ανάμεσα στα μονομερές δεν μπορεί να καταληφθεί από ένα άλλο. Άρα το μέγεθος της αλυσίδας θα είναι μεγαλύτερο απ αυτό της ιδανικής αλυσίδας.
- Συντελεστής επεκτατικότητας (swelling coefficient):

$$a^2 = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{\langle R_N^2 \rangle_\theta}$$

$$\text{Όπου } \langle R_N^2 \rangle_\theta = Nl^2$$

- Εξάρτηση από τον διαλύτη και την θερμοκρασία.

➤ «ΚΑΛΟΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ»:  $\alpha > 1$  (good solvent)

Οι ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις πολυμερούς- διαλύτη είναι να αυξήσουν τις διαστάσεις των αλυσίδων.

➤ «ΚΑΚΟΣ ή ΦΤΩΧΟΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ»:  $\alpha < 1$  (bad solvent)

Οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς τείνουν να μειώσουν το μέγεθος της αλυσίδας.

➤ «ΔΙΑΛΥΤΗΣ ΘΗΤΑ»  $\alpha = 1$  (theta solvent)

Σε μια κατάλληλη θερμοκρασία (θερμοκρασία θήτα) οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών μιας αλυσίδας σε κακό διαλύτη αντισταθμίζουν πλήρως τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης εξαιρετέου όγκου έτσι ώστε η αλυσίδα να αποκτά την αδιατάρακτη (ιδανική) διάσταση της.

## ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ – Ποιότητα Διαλύτη

- ΚΑΛΟΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ ( $\alpha > 1$ )

$$\text{Απόσταση μεταξύ άκρων } R_N \equiv \sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = N^{3/5} l$$

$$\text{Γυροσκοπική Ακτίνα } R_G = a(R_G)_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} N^{3/5} l$$

- ΘΗΤΑ ΔΙΑΛΥΤΗΣ ( $\alpha = 1$ )

$$R_N \equiv \sqrt{\langle R_N^2 \rangle_\theta} = N^{1/2} l$$

$$R_G = \frac{1}{\sqrt{6}} N^{1/2} l \quad \text{για } N \gg 1$$

- ΚΑΚΟΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ ( $\alpha < 1$ )

$$R = \sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = N^{1/3} l$$

$$R_G = a(R_G)_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} N^{1/3} l$$

Για πραγματικές αλυσίδες χρησιμοποιούμε τα παραπάνω στα πλαίσια της ισοδύναμης Αλυσίδας του Kuhn με  $N_{eff}$  και  $l_{eff}$