



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

## ΥΛΙΚΑ ΙΙ: Πολυμερή και Κολλοειδή

**ΕΤΥ-243**

*Γιώργος Πετεκίδης*  
*email: georgp@iesl.forth.gr,*  
*τηλ.: 2810 391490,*  
*Δ-109, ΙΤΕ*

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ

## Εισαγωγή στην Χαλαρή Ύλη (Soft Matter)

Διάφορα συστήματα χαλαρής ύλης:

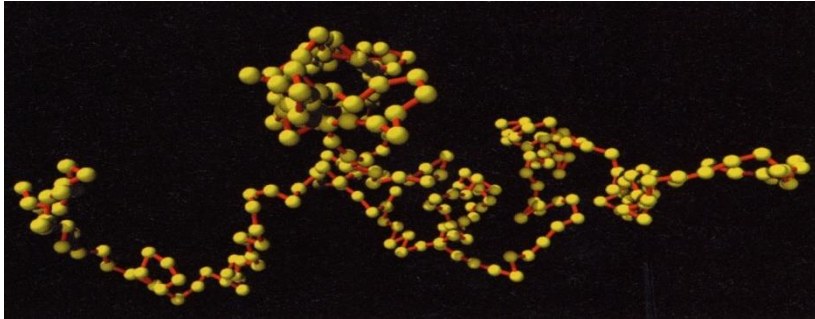
Πολυμερή, Κολλοειδή, Βιοϋλικά, Τασιενεργά, Υγροί κρύσταλλοι, Γαλακτώματα, Αφροί

## Πολυμερή

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

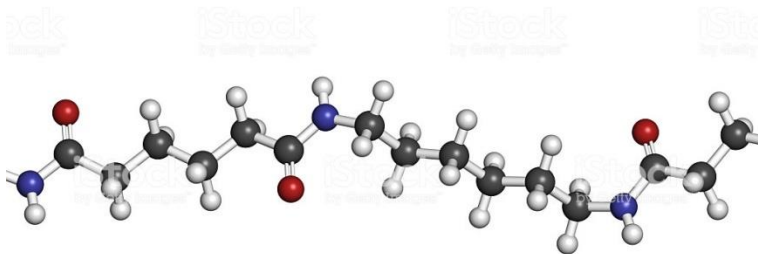
## Κολλοειδή

8. Εισαγωγή, Τύποι κολλοειδών συστημάτων
9. Δυνάμεις αλληλεπιδράσεις, Σταθεροποίηση κολλοειδών
10. Πυκνά αιωρήματα κολλοειδών, Κρύσταλλοι κολλοειδών
11. Μίγματα κολλοειδών – πολυμερών, Συσσωματώματα, Πηκτώματα



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- Εισαγωγή
- Ονοματολογία Πολυμερών, ταξινόμηση και στοιχεία σύνθεσης πολυμερών
- Χαρακτηρισμός πολυμερών, διαμόρφωση μακρομοριακών αλυσίδων, μοριακό βάρος, γυροσκοπική ακτίνα
- Διαλύματα, περιοχές συγκεντρώσεων, αλληλεπιδράσεις
- Ισορροπία φάσεων
- Άμορφα και κρυσταλλικά πολυμερή,
- Ελαστομερή,
- Πολυμερικά μείγματα και συνπολυμερή.



# ΠΟΛΥΜΕΡΗ

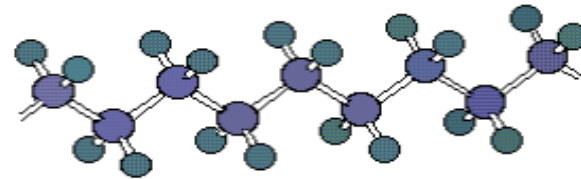
Πολλά ... - ... Μερή



Τα πολυμερή είναι πολύ μεγάλα μόρια (**Μακρομόρια**) που αποτελούνται από πολλές επαναλαμβανόμενες μονάδες (μονομερή)

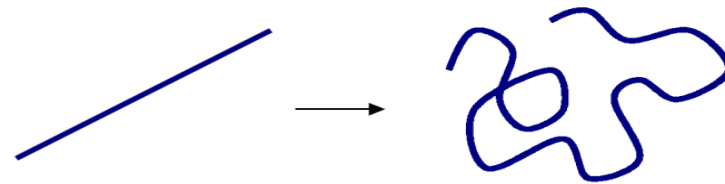
## Ομοπολυμερή:

Πχ. πολυαιθυλένιο:

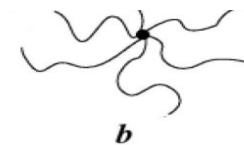
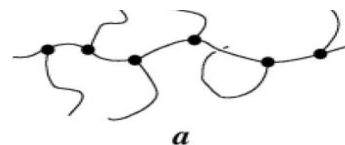


Διαμόρφωση γραμμικής αλυσίδας

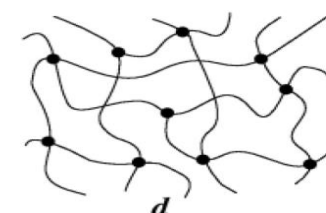
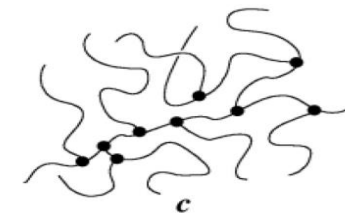
Άκαμπτη -> Εύκαμπτη



Η μακρομοριακή αλυσίδα μπορεί να έχει πιο πολύπλοκη γεωμετρία



Διακλαδωμένα πολυμερή

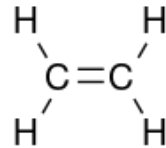




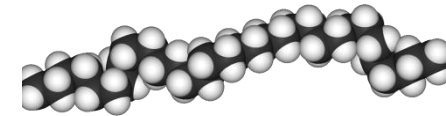
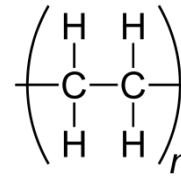
Ονοματολογία Πολυμερών – Ταξινόμηση

Πολυμερές: Πολλά μέρη ή Πολλά Μονομερή (ή Μακρομόρια)

π.χ. : Αιθυλένιο



Πολυαιθυλένιο



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).

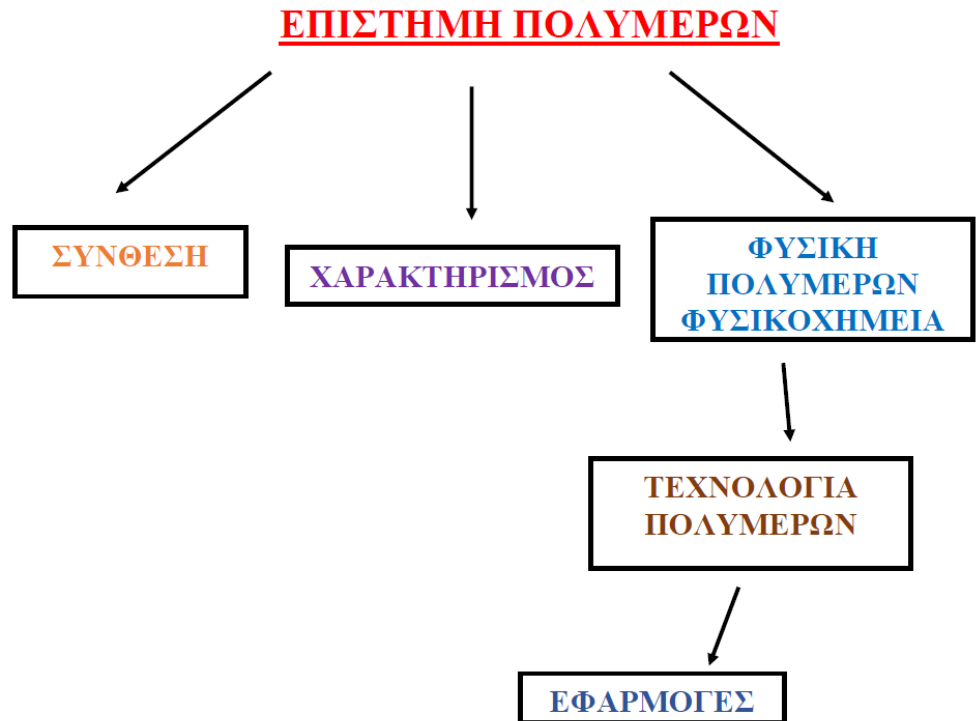
Τα φυσικά πολυμερή έχουν συχνά πολύ μεγαλύτερη n (π.χ. στο DNA έχουμε  $n \approx 10^9 - 10^{10}$ )

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



ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ:

Πλαστικά  
Ελαστομερή  
Ίνες  
Επικαλυπτικά  
Συγκολλητικά  
Οπτοηλεκτρονικά





Μοριακές δομές που συναντούμε συχνά σε πολυμερή

$C_nH_{2n+2}$  : Παραφίνες (Αλκάνια)

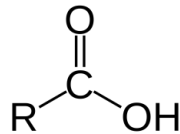
π.χ. Μεθάνιο  $CH_4$

Αιθάνιο  $C_2H_6$

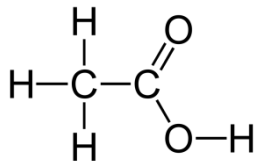
Αιθέρες  $R-O-R'$

π.χ. Διμεθυλαιθέρας:  $CH_3OCH_3$

Οξέα



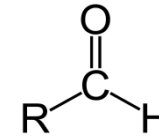
π.χ. Αιθανοϊκό οξύ (οξικό οξύ)



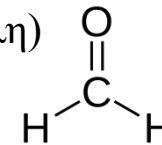
Αλκοόλες  $R-OH$

π.χ. Μεθυλική αλκοόλη (Μεθανόλη):  $CH_3OH$

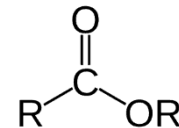
Αλδεΐδες



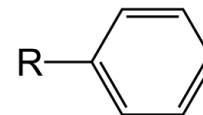
π.χ. Φορμαλδεΐδη (μεθανάλη)



Εστέρες



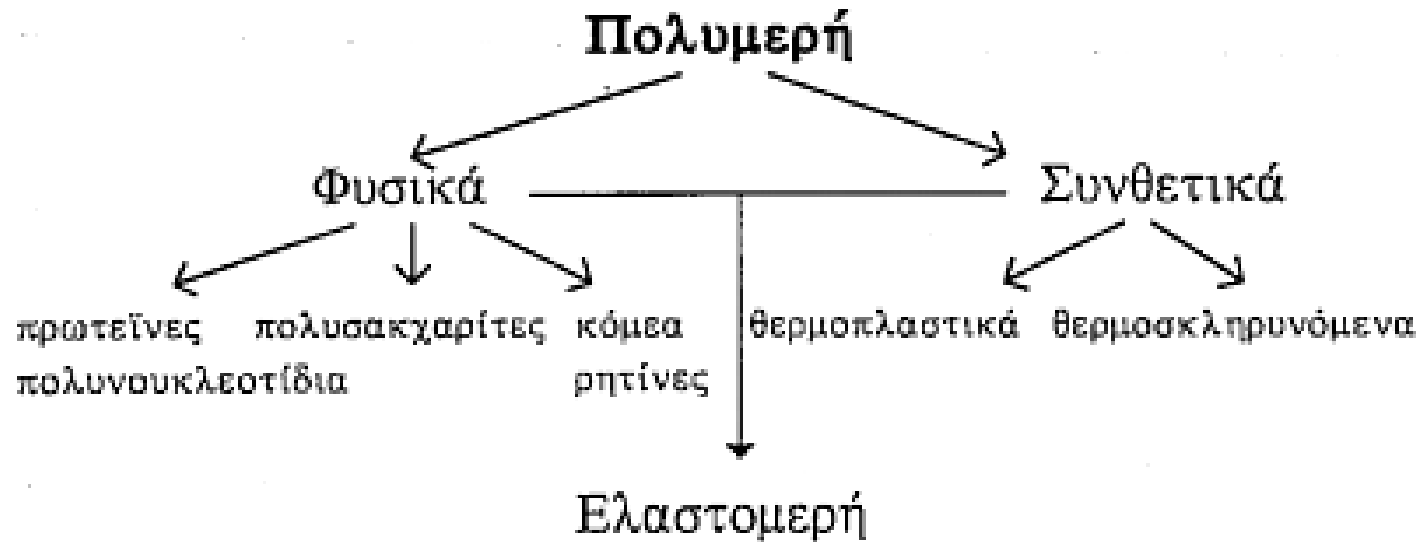
Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες





**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)	$-(CH_2CH_2)_n-$	πολυαιθυλένιο PE
πολυ(προπυλένιο)	$-(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-CH_2)_n-$	πολυπροπυλένιο PP
πολυ(1,1 διμεθυλο αιθυλένιο)	$-(\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-CH_2)_n-$	πολυισοβουτυλένιο
πολυ(1-μεθυλο-1 βουτένιο)	$-(\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=CHCH_2CH_2)_n-$	πολυισοπρένιο PI
πολυ(1-βουτένιο)	$-(CH=CHCH_2CH_2)_n-$	πολυβουταδιένιο PB
πολυ(1-φαινυλοαι- θυλένιο)	$-(\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-CH_2)_n-$	πολυστυρόλιο ή πολυστυρένιο PS
πολυ(1-κυανοαιθυ- λένιο)	$-(\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-CH_2)_n-$	πολυακρυλονιτρίλιο
πολυ(1-υδροξυαιθυ- λένιο)	$-(\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-CH_2)_n-$	πολυ(βινυλική αλκοόλη)
πολυ(1-χλωροαιθυ- λένιο)	$-(\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-CH_2)_n-$	πολυ(βινυλο χλωρίδιο) (PVC)



ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ

ΟΝΟΜΑ (IUPAC)	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΚΟΙΝΟ ΟΝΟΜΑ
------------------	------------------	-------------

πολυ(1-(μεθοξυκαρβονυλο) αιθυλένιο)	$\text{---}(\text{CH}-\text{CH}_2)_n\text{---}$ COOCH <sub>3</sub>	πολυ(ακρυλικός μεθυλεστέρας)
πολυ(1-(μεθοξυκαρβονυλο)-1 μεθυλοαιθυλένιο)	$\text{---}(\text{C}-\text{CH}_2)_n\text{---}$ CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (Plexiglas) PMMA
πολυ(οξομεθυλένιο)	$\text{---}(\text{OCH}_2)_n\text{---}$	πολυφορμαλδεΐδη
πολυ(οξοαιθυλένιο)	$\text{---}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{---}$	πολυαιθυλενοξειδίο
πολυ(οξοφαινυλένιο)	$\text{---}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_n\text{---}$	πολυφαινυλενοξειδίο
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(ιμινο εξαμεθυλενο ιμινο αδιπυλίο)	$\text{---}(\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO})_n\text{---}$	πολυ(εξαμεθυλενο-αδιπαιμίδιο)
πολυ(διφθορομεθυλένιο)	$\text{---}(\text{C}-\text{C})_n\text{---}$ F F F F	πολυ(τετραφθορο αιθυλένιο) (Teflon) PTFE
πολυ((2-προπυλο-1,3-διοξάνιο-4,6-δύλο)-μεθυλένιο)	$\text{---}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2-\text{CH}_2)_n\text{---}$ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	πολυ(βινυλο βουτυράλη)
πολυ(1-ακετοξυαιθυλένιο)	$\text{---}(\text{CH}-\text{CH}_2)_n\text{---}$ OOCCH <sub>3</sub>	πολυ(οξικός βινυλεστέρας)
πολυ(1,1 διφθοροαιθυλένιο)	$\text{---}(\text{C}-\text{CH}_2)_n\text{---}$ F F	πολυ(βινυλιδενο φθορίδιο)

Τα συσταδικά 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-

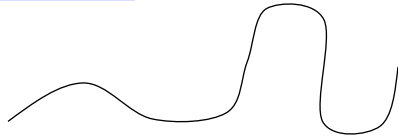
π.χ. πολύ(αιθυλένιο-CO-προπυλένιο) ή συμπολυμερές αιθυλένιο/προπυλένιο.



**ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

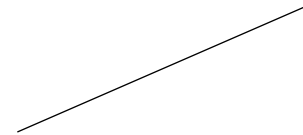
Με βάση την γεωμετρία της αλυσίδας τους.

➤ **ΓΡΑΜΜΙΚΑ (linear)**



Εύκαμπτα

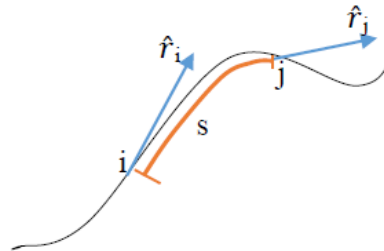
ή



Δύσκαμπτα (Ραβδωτά)

Το μέγεθος που καθορίζει την ευκαμψία της αλυσίδας ονομάζεται «μήκος ευκαμψίας» (persistence length):  $l_0$  και ορίζεται από την σχέση:

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



όπου  $s$  η 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

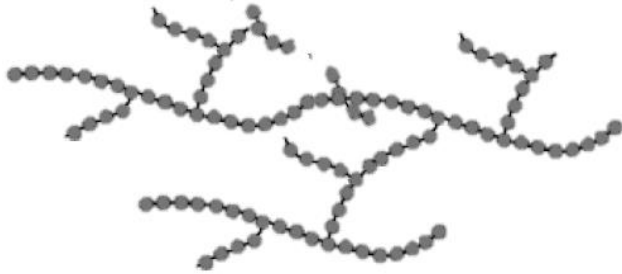


ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

➤ ΔΙΑΚΛΑΔΙΣΜΕΝΑ (Branched)

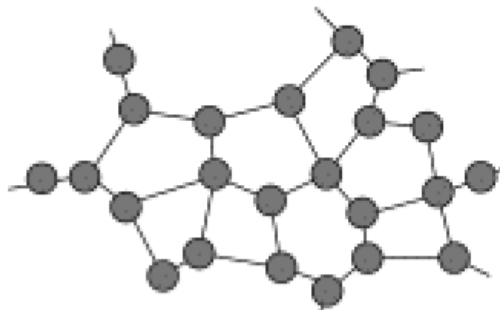
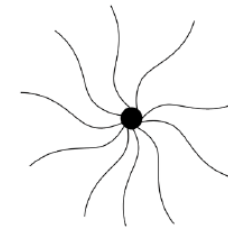


«Κτενοειδή» (Comb branched)



«Τυχαία διακλαδισμένα» (Randomly branched)

«Αστεροειδή» (Star Polymers)



Πολυμερικό δίκτυο (Network)

Χημικό Πύκτωμα (Chemical gel)



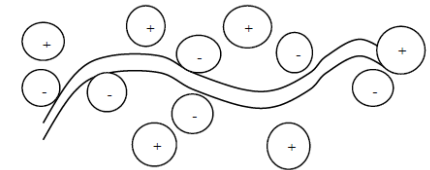
## ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

### ➤ Με βάση τα ηλεκτρικά φορτία τους

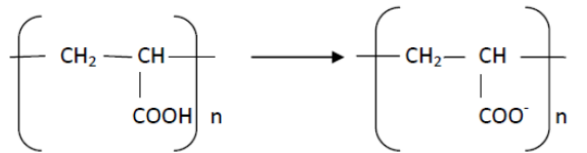
#### ΟΥΔΕΤΕΡΑ

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.

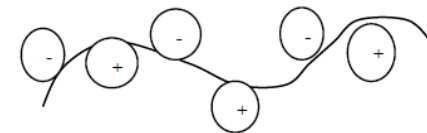


π.χ. πολυακρυλικά και πολυμεθακρυλικά οξέα,  
DNA, πρωτεΐνες κ.λπ.



#### Πολυαμφολύτες

Μακρομόρια που περιέχουν τόσο θετικό  
όσο και αρνητικά μονομερή





**Ουδέτερα  
Φορτισμένα (Ιονομερή, Πολυηλεκτρολήτες)**

Χαρακτηριστικά (είδος)

Γραμμικό, ευέλικτο ομοπολυμερές

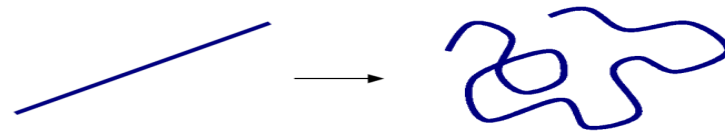
Ταυτοποίηση (Χαρακτηρισμός)

Χημική δομή

Μοριακό Βάρος

Μήκος

Ενέργεια (μέτρο μηχανικής αντοχής)





## ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

➤ Με βάση το είδος και την διαδοχή των μονομερών:

### ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ( Homopolymers)

Αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων. π.χ.  $\dots -A-A-A-A-\dots$  ή  $(A)_n$

### ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ή ΕΤΕΡΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ( Copolymers or Heteropolymers)

Αποτελούνται από δύο ή περισσότερα είδη μονομερών

#### **Κατηγορίες συμπολυμερών:**

- Συσταδικά ή αδρομερή (Block copolymers)

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

π.χ.  $\dots -A-A-A-B-B-B-\dots$

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

- Τυχαία ή στατικά (Random copolymers)

Όταν οι δομικές μονάδες κατανέμονται τυχαία.

π.χ.  $\dots -A-B-B-A-B-A-A-A-\dots$

- Εναλλασσόμενα (alternating copolymers)

Όταν δύο δομικές μονάδες εναλλάσσονται με απόλυτη κανονικότητα.

π.χ.  $\dots -A-B-A-B-A-B-A-\dots$

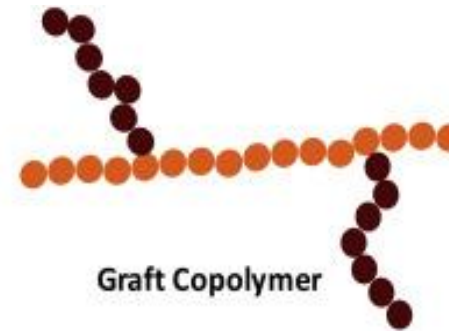
- Ενοφθαλμισμένα (graft copolymers)

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





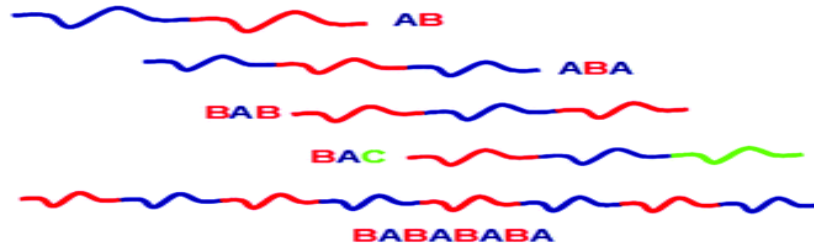
Κατηγορίες συμπολυμερών:





## Συμπολυμερή:

Συσταδικά ή τυχαία (Block copolymers and random copolymers)



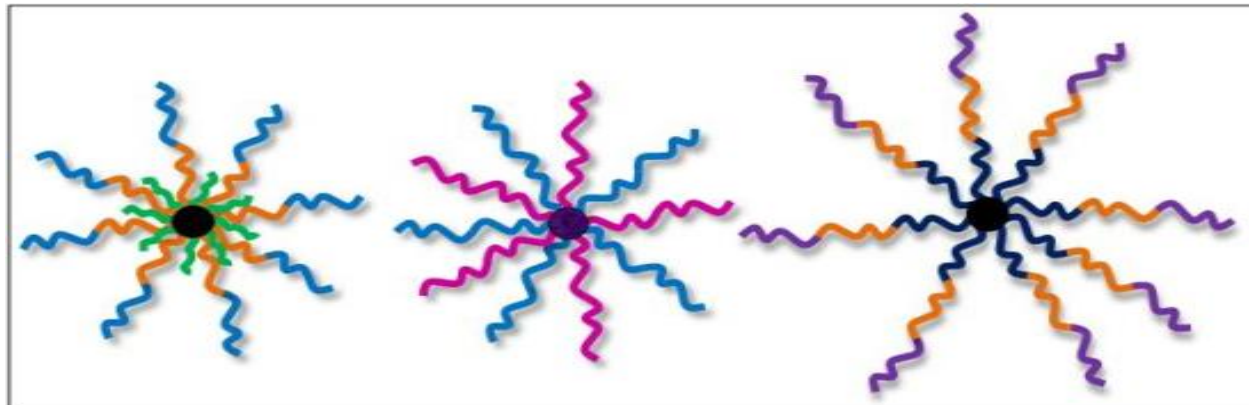
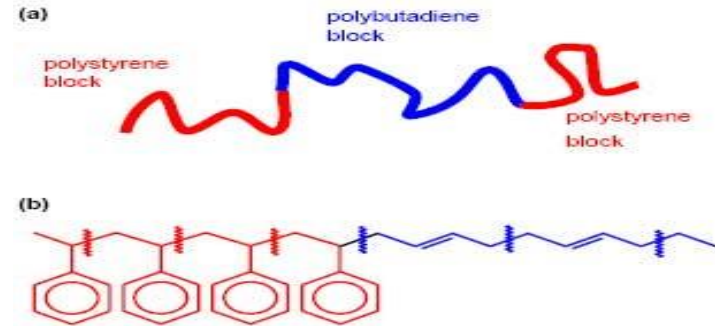
**Block Copolymers**



**Gradient Copolymers**

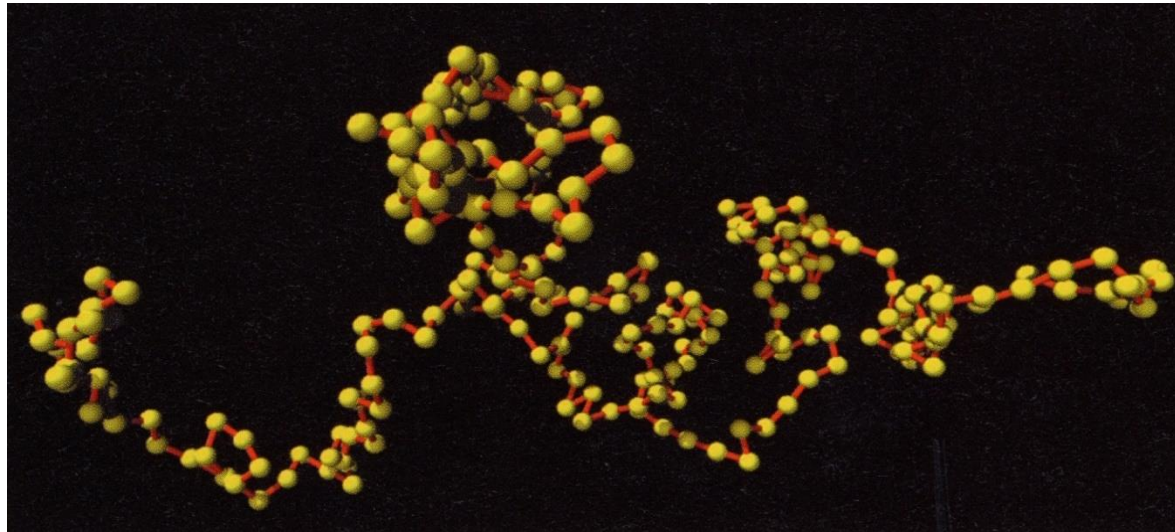


**Random Copolymers**





## Πολυμερική Αλυσίδα



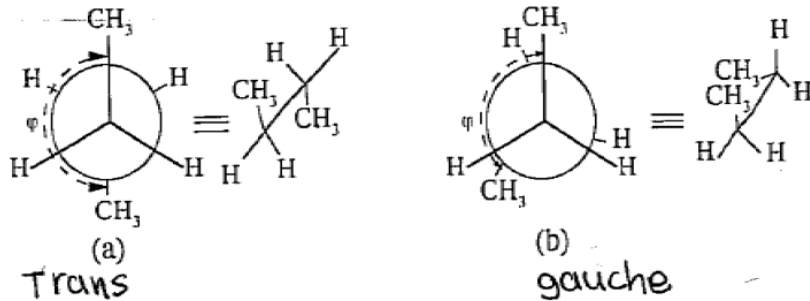
- Διαμορφώσεις γραμμικής πολυμερικής αλυσίδας σε 3 διαστάσεις (3D) (computer simulation)
- Απόσταση ανάμεσα στα άκρα  $\propto$  (αριθμός μονομερών) <sup>$\nu$</sup>  (εκθέτης  $\nu \Rightarrow$  ποιότητα διαλύτη)



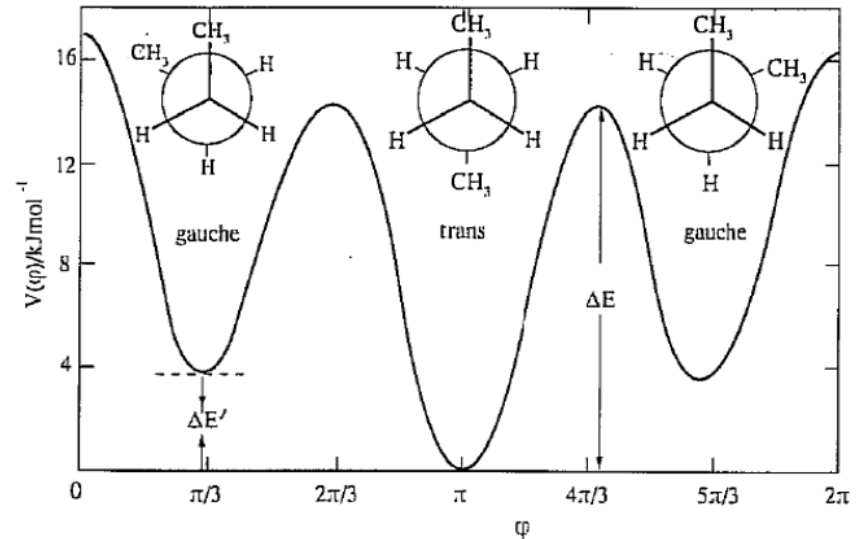
## ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ

### 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  $\varphi$ .



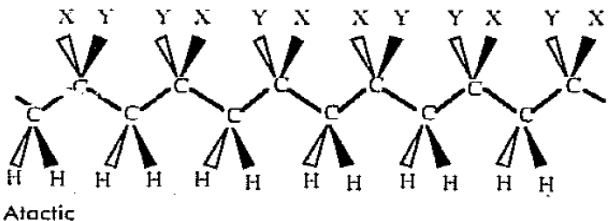
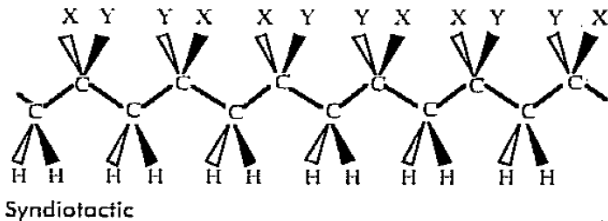
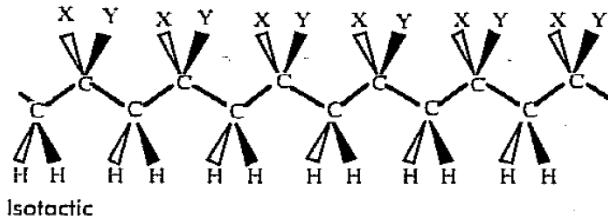
## ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ

### 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: π.χ. στο πολυπροπυλένιο  $-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$   
 $\text{CH}_3$

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



### Ισοτακτικό (Isotactic)

Οι ίδιοι υποκαταστάτες

X ή Y βρίσκονται στην ίδια πλευρά της αλυσίδας.

### Συνδιοτακτικό (Syndiotactic)

Οι ίδιοι υποκαταστάτες βρίσκονται σε διαφορετική πλευρά της αλυσίδας.

### Ατακτικό (Atactic)

Οι υποκαταστάτες εναλλάσσονται άτακτα.

**Υπάρχει στενή σχέση μεταξύ της στερεοκανονικότητας και της κρυσταλλικότητας. Τα ατακτικά πολυμερή με ογκώδεις πλευρικούς υποκαταστάτες δεν κρυσταλλώνονται (πχ. πολυστυρενιο)**



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

## ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

### ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

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

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

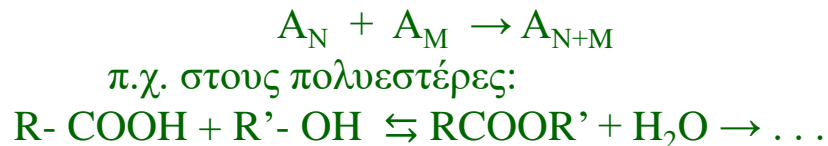
*Πολυμερισμός συμπύκνωσης (ή σταδιακός)  
(Polycondensation or step polymerisation)*

Ένα πολυμερές σχηματίζεται με συνένωση πολλών μορίων μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης.

**Πολυμερισμός προσθήκης:**



**Πολυμερισμός συμπύκνωσης :**

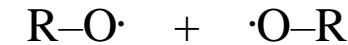
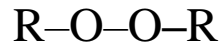




**ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

**ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ**

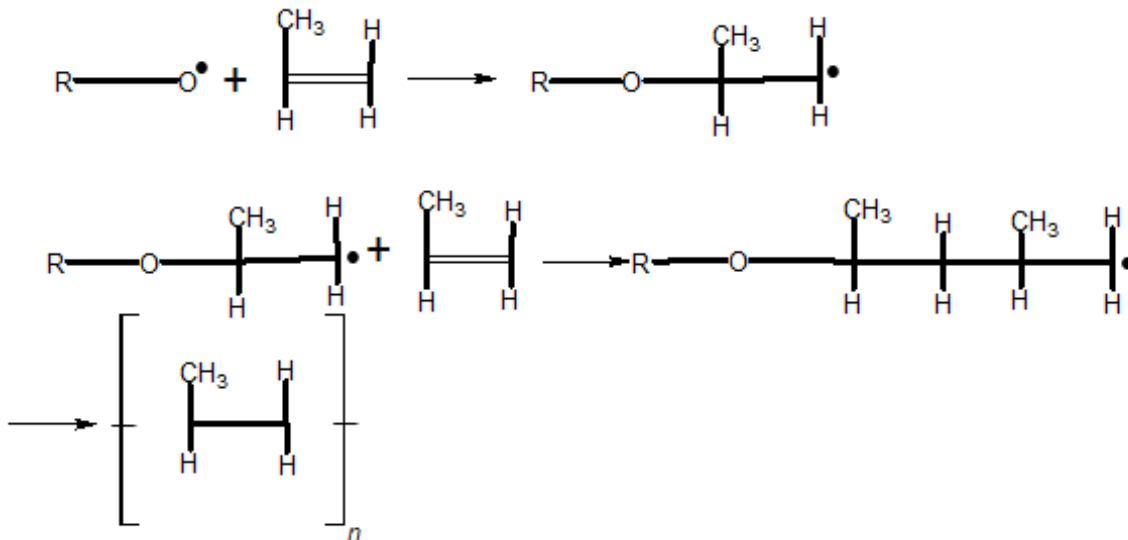
Συνήθως ο πολυμερισμός προκαλείται μέσω ενός καταλύτη έναρξης, δηλαδή μιας ουσίας που παράγει ελεύθερες ρίζες. π.χ. Οργανικά υπεροξειδία (ενώσεις με ομάδα - O - O - )



θέρμανση

οξυγόνο με ασύζευκτο ηλεκτρόνιο

**Πολυμερισμός πολυπροπυλενίου**



Τα μονομερή πρέπει να έχουν τουλάχιστον ένα διπλό ή τριπλό δεσμό. Με τον πολυμερισμό έχουμε αναδιάρθρωση δεσμών. Δεν παράγονται υποπροϊόντα



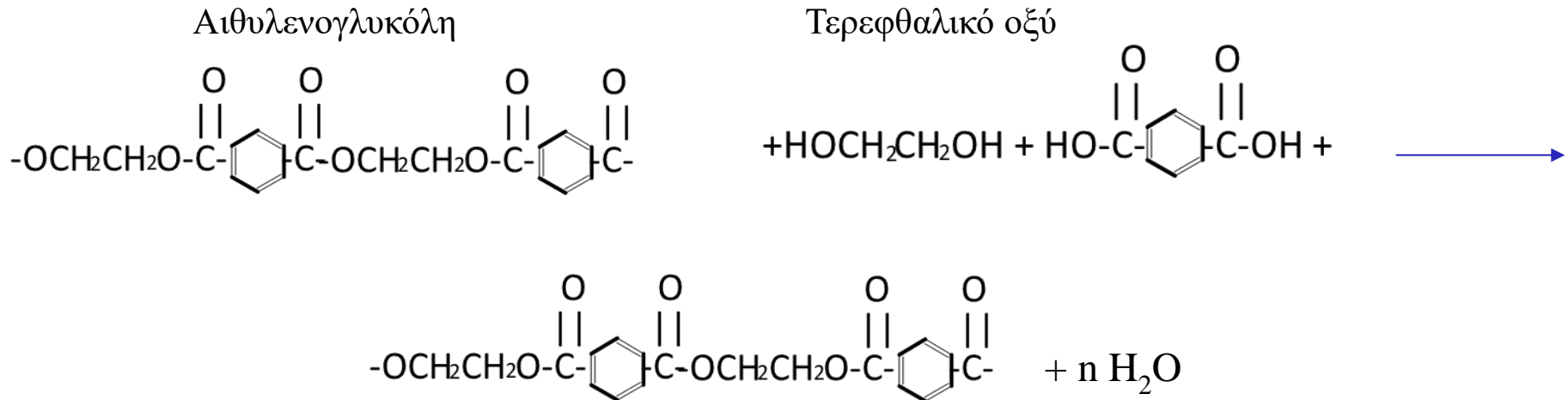


## ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

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



**Dacron (Πολυεστέρας)**





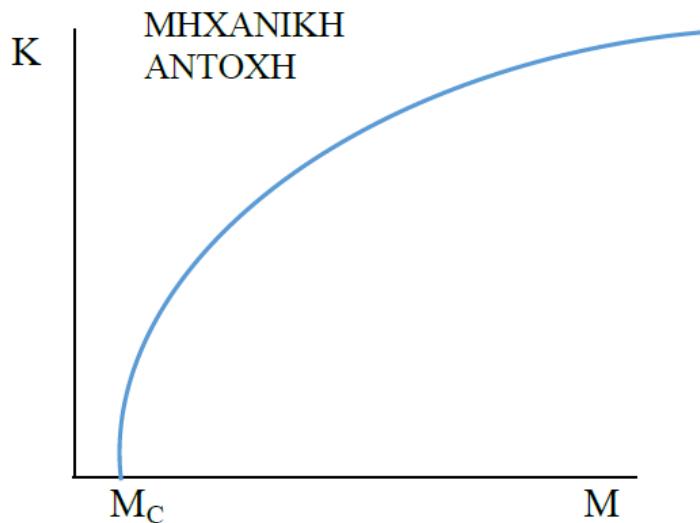
## Διαφορές και ομοιότητες μεθόδων πολυμερισμού

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 :  $M_c = 400$ ,  $K=150$

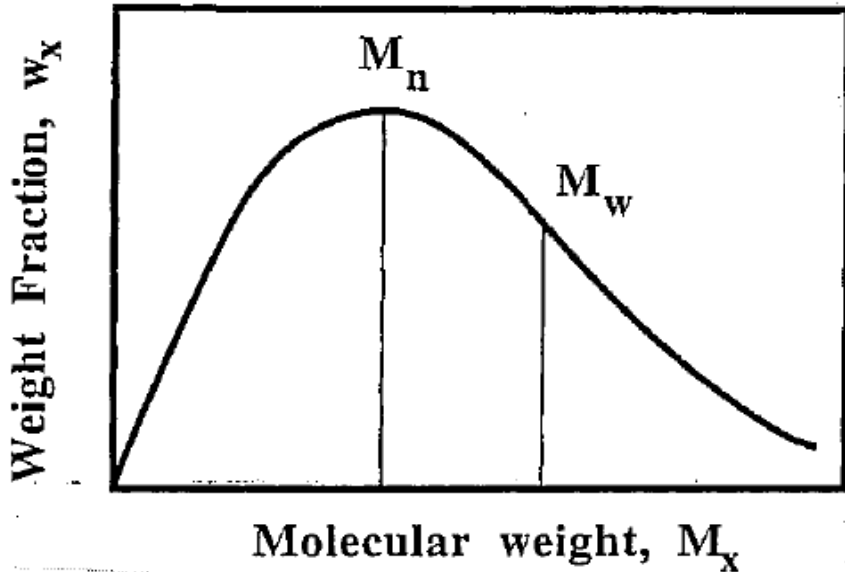
Βινυλικά Πολυμερή :  $M_c = 100$ ,  $K=400$  κλπ.

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 ωσμωτικής πίεσης, κρυσκοπία, 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)

Πολυδιασπορά:  $p = \frac{M_w}{M_n}$ , Μετρά το εύρος της κατανομής των μοριακών βαρών.

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

### Προβλήματα:

1) 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 g/mol και 10000 g/mol.

Απάντηση: Επειδή έχουμε **ανάμειξη ίσων βαρών** ισχύει ότι :  $w_1 = w_2 \Rightarrow n_1 M_1 = n_2 M_2$

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

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

2) Υπολογίστε το μέσο κατά αριθμό,  $M_n$  και κατά βάρος,  $M_w$ , μοριακό βάρος για όμοιο σύστημα που προέρχεται από την ανάμειξη ίσων mole των ίδιων πολυμερών.

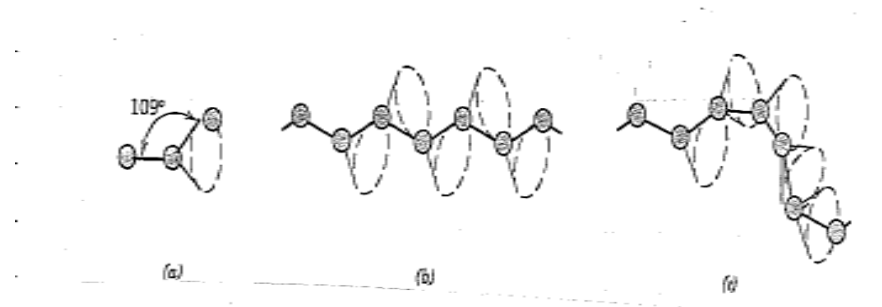


## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

**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)



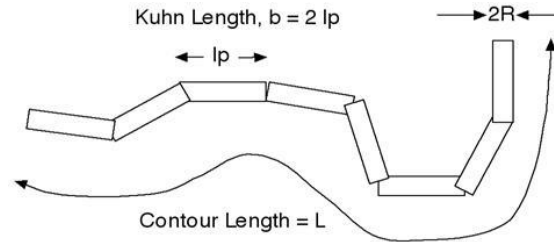
$\rightarrow$  Για  $T \neq 0$  στην αλυσίδα παρουσιάζονται και *gauche* διαμορφώσεις με αυξημένη ενέργεια  $\Delta E$ . Η πιθανότητα η αλυσίδα να βρεθεί σε τέτοια κατάσταση δίνεται από τον παράγοντα Boltzmann

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

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



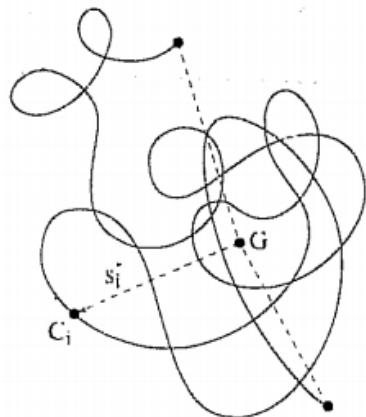
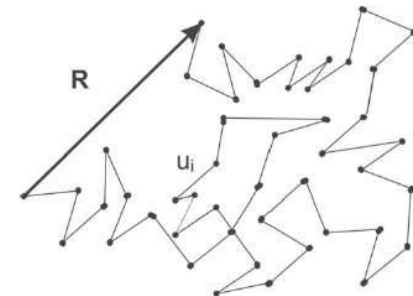
- Χαρακτηριστικά μεγέθη που περιγράφουν την στατιστική διαμόρφωση του πολυμερούς είναι:



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

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

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



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:

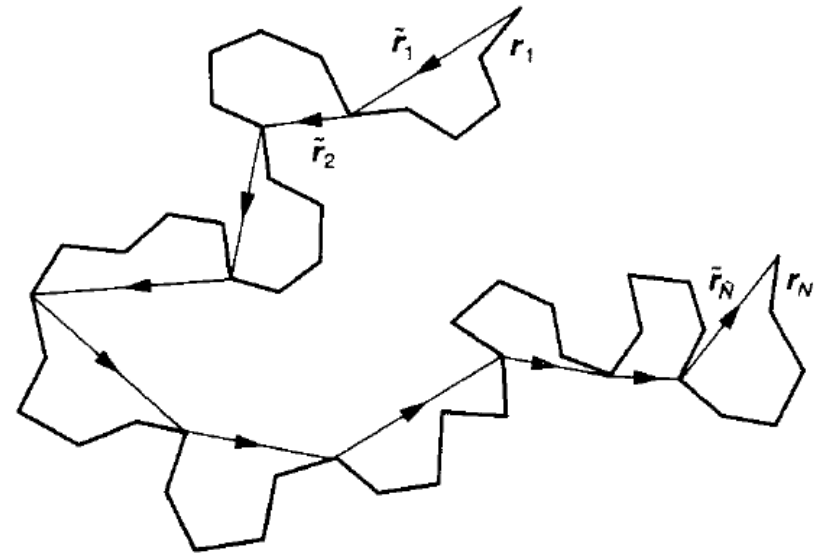
$$\vec{R}_N = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$$

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  $\overline{R_{N-1}}$ .





Χαρακτηριστικό μέγεθος: Μέση απόσταση ανάμεσα στα άκρα μιας αλυσίδας

Συνέχεια....

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:

$$\langle \overline{R}_N^2 \rangle = \langle |\overline{R}_{N-1}|^2 \rangle + l^2$$

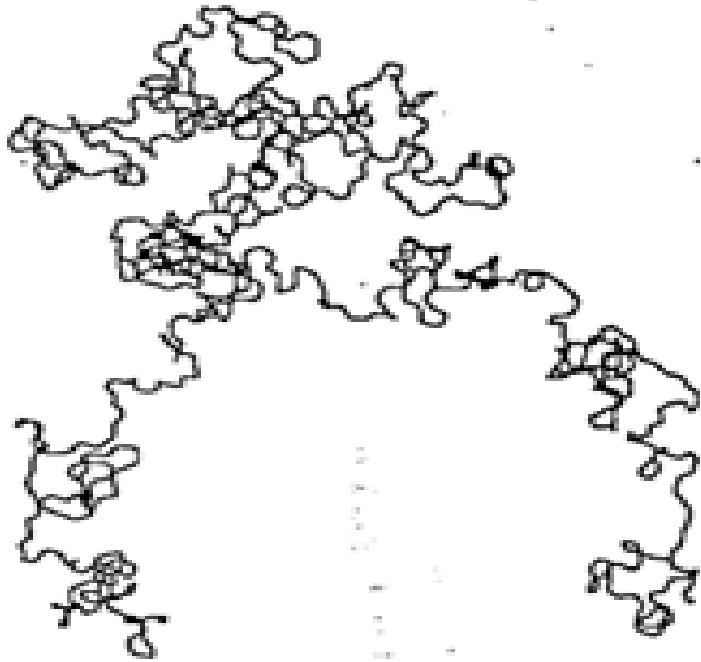
Αν λοιπόν σε μια αλυσίδα προσθέσουμε ένα ακόμα στοιχείο η αλυσίδα που προκύπτει έχει  $\langle \overline{R}_N^2 \rangle$  αυξημένο κατά  $l^2$ . Συνεπώς, επαγωγικά, για μια αλυσίδα με N στοιχεία έχουμε:

$$\begin{aligned} \langle \overline{R}_N^2 \rangle &= N \times l^2 = L \times l \\ &\quad \text{ή} \\ \langle \overline{R}_N^2 \rangle^{1/2} &= N^{1/2} \times l = L^{1/2} \times l^{1/2} \end{aligned}$$

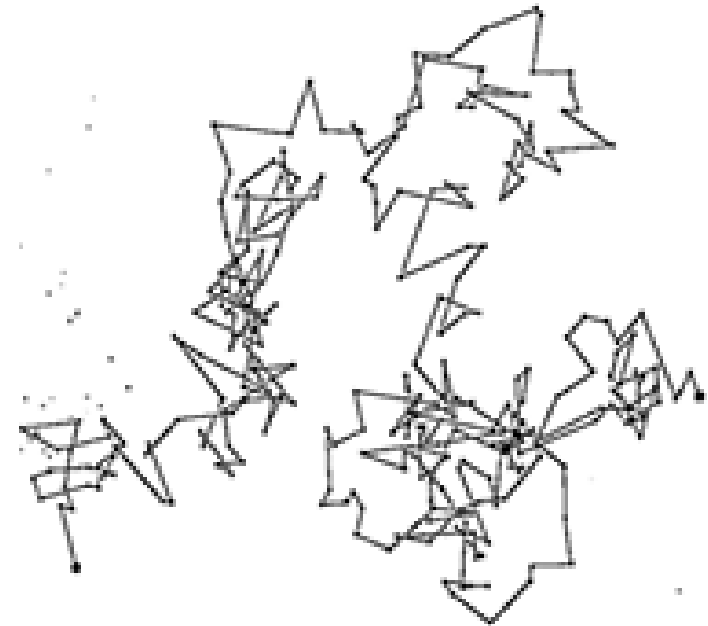
Αποτέλεσμα για ιδανική αλυσίδα:  $\langle \overline{R}_N^2 \rangle = Nl^2 = Ll$



## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ



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

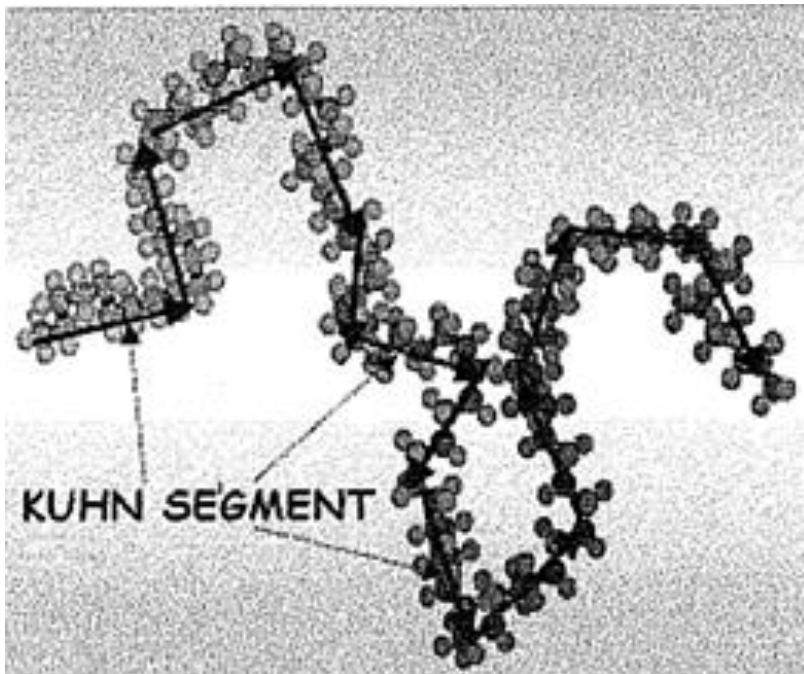


The random flight observed by Perrin. Reproduced with permission from J. Perrin, *Atoms*, English translation by D.L. Hammick, Constable and Company, London, 1916.



## 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.



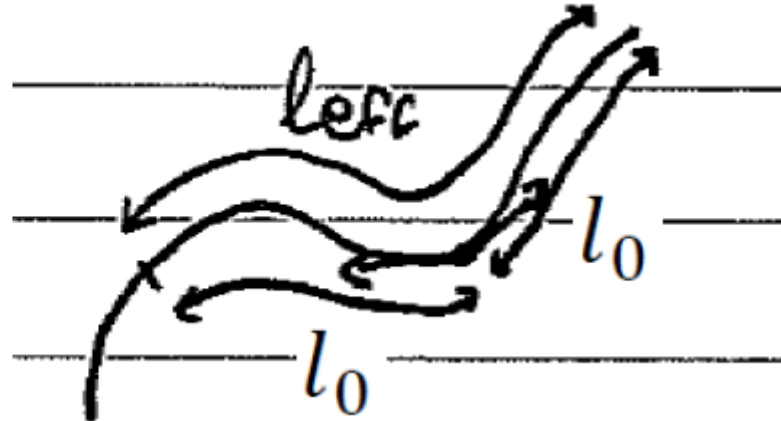
## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

Μήκος Ευκαμψίας,  $l_0$  και μήκος Kuhn  $l_{eff}$  (Persistence length and Kuhn segment)

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

$l_0$ : 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.



ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

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)

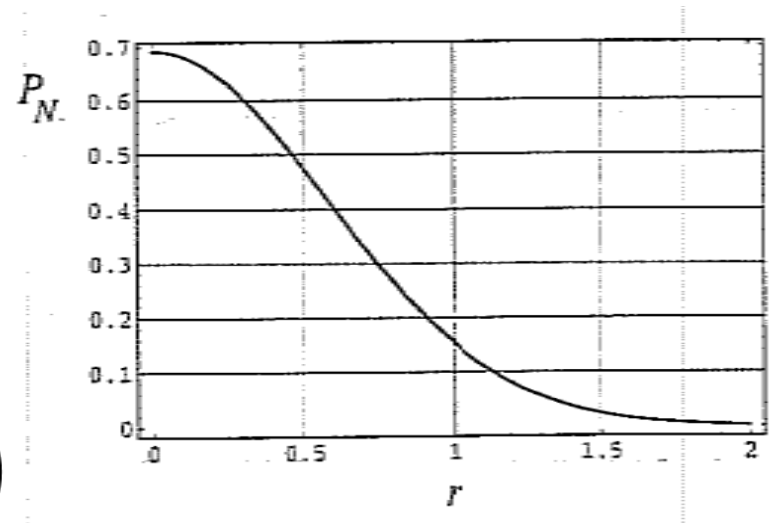
**Απάντηση:**  $P_N(\vec{R}) = A \exp\left(-\frac{3\vec{R}^2}{2Nl^2}\right)$  , **A: σταθερά**

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

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

Έτσι ώστε,

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





## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

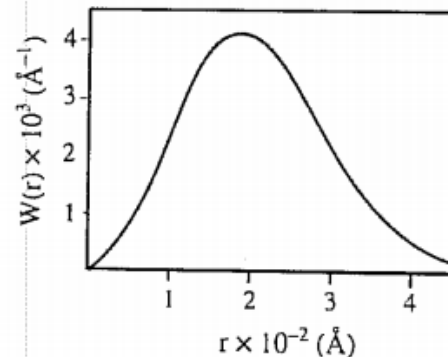
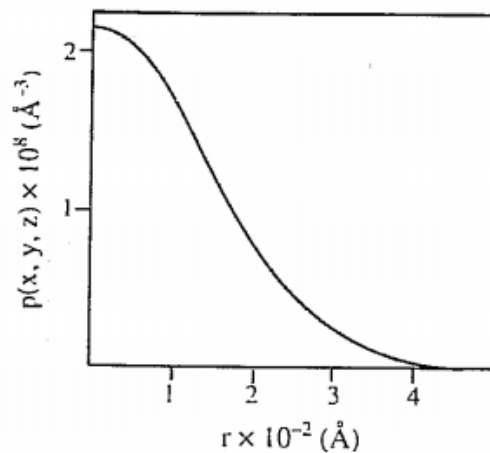
### Γκαουσιανή αλυσίδα

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:

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

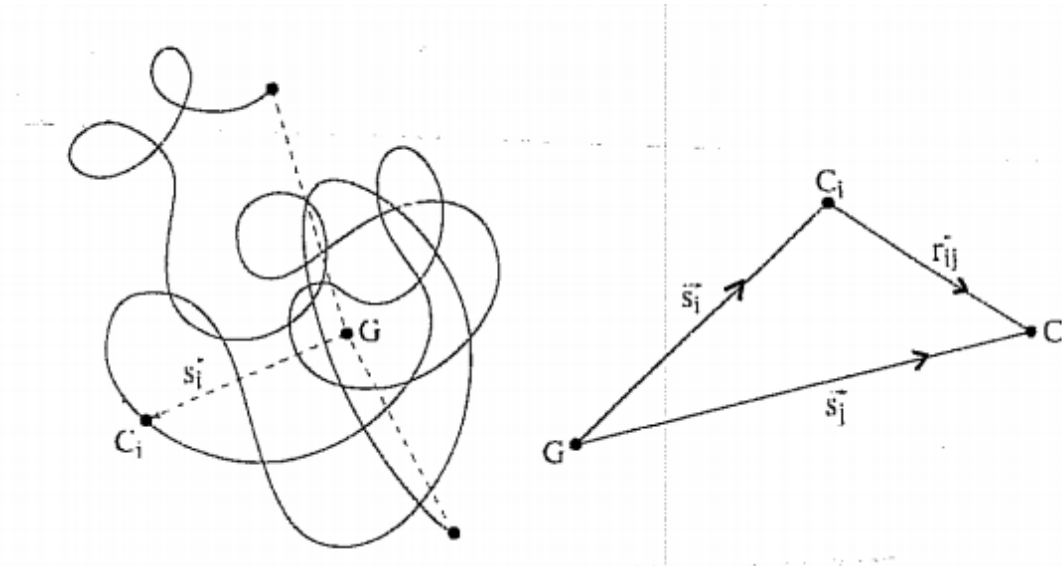




ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

Γυροσκοπική ακτίνα  $R_g$

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



$G$ : κέντρο βάρους της αλυσίδας  
 $\vec{s}_i$ : το διάνυσμα που συνδέει το κέντρο βάρους με την μονάδα  $i$

Κέντρο Βάρους:  $\sum_i^N m_i \vec{s}_i = 0$

Γυροσκοπική Ακτίνα:

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

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



Γυροσκοπική ακτίνα

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

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.

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





## Γυροσκοπική ακτινα... συνέχεια

Για γραμμική αλυσίδα, αν πάμε από το άθροισμα σε ολοκλήρωμα

$$\sum_{j=1}^N S_j \rightarrow \int_0^N S(u) du \quad \text{και} \quad \sum_{i>j}^N S_i \rightarrow \int_u^N S(v) dv$$

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

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

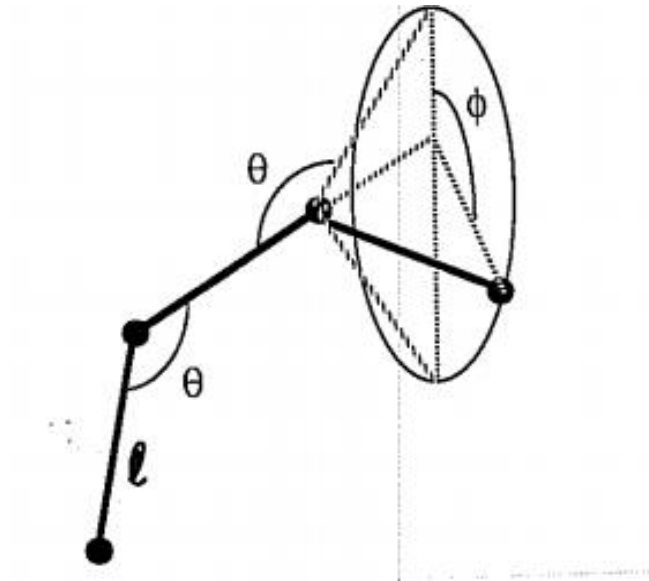
$$\text{Τελικά, } \langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{6} N l^2 = \frac{1}{6} \langle R_N^2 \rangle \quad \text{για } N \rightarrow \infty$$



ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

**Μοντέλο freely rotating chain**

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



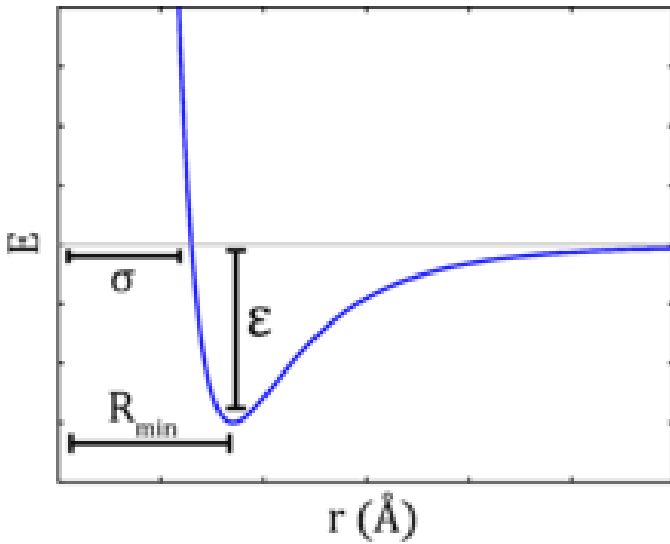
$$\langle R_N^2 \rangle = N \cdot l^2 \cdot \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \cong 2Nl^2$$

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



## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

### 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  $\epsilon = 0.1 \text{ eV}$

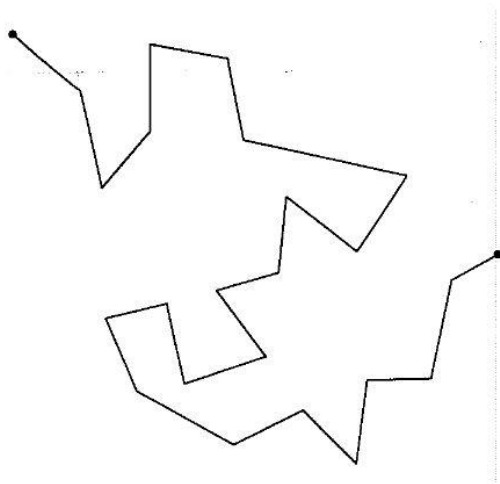
Θερμική Ενέργεια (θερμοκρασία δωματίου)  $kT \sim 0.03 \text{ eV}$

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).

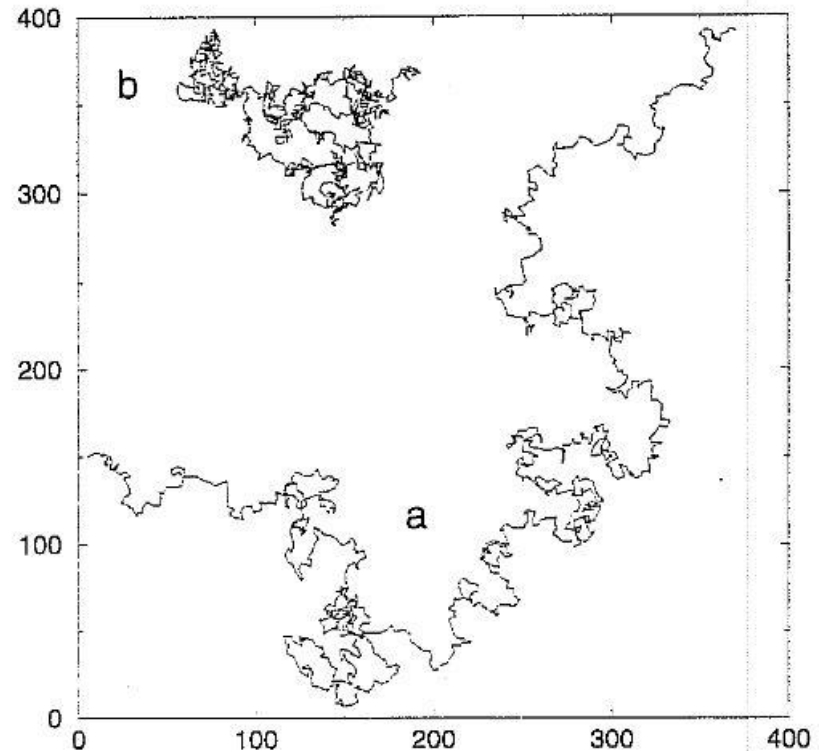
Αν η  $\epsilon$  είναι μικρότερη από την θερμική ενέργεια  $kT$  η υπάρχει απωστική αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μονομερή της αλυσίδας, το μέγεθος της θα είναι αυξημένο σε σχέση με αυτό της ιδανικής αλυσίδας.



## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ



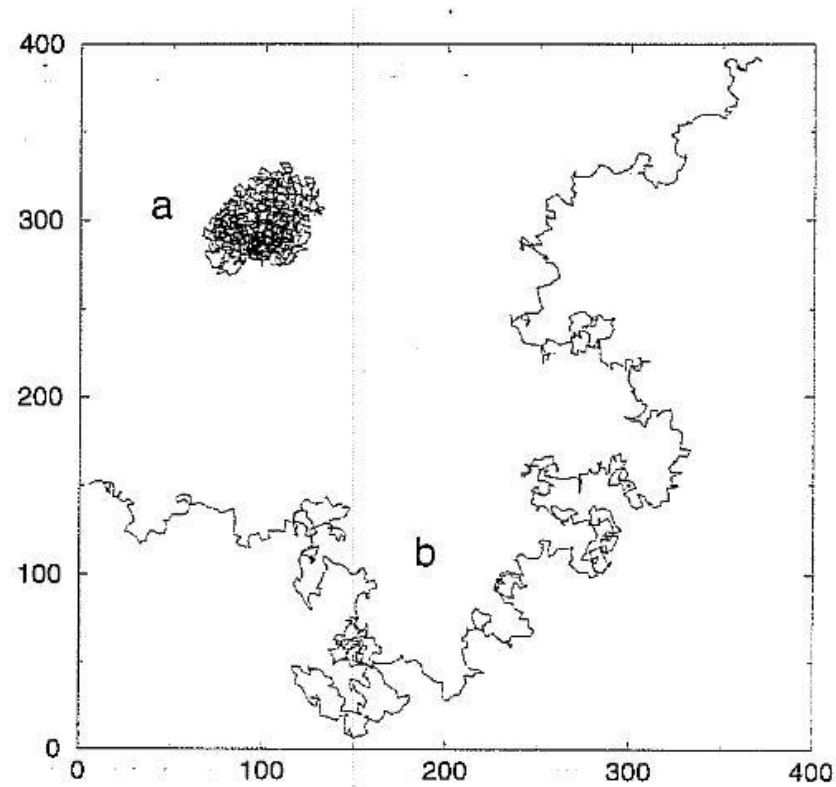
A self-avoiding path in two dimensions



( $\alpha$ ) A typical Gaussian conformation of a polymer of 1000 monomers that is self-avoiding in three-dimensional space. Each segment length is  $l$ . Although in three dimensions a self-avoiding chain never crosses itself on the plane two-dimensional projection crossings are possible. ( $\beta$ ) A typical Gaussian conformation for the same chain is shown for comparison. Από S. Buldyrev.



## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ



(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



## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

### 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):**

$$a^2 = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{\langle R_N^2 \rangle_\theta} \quad \text{οπου } \langle R_N^2 \rangle_\theta = Nl^2$$

### 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 εξαιρετικού όγκου έτσι ώστε η αλυσίδα να αποκτά την αδιατάρακτη (ιδανική) διάσταση της.



ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ – Ποιότητα Διαλύτη

ΚΑΛΟΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ ( $\alpha > 1$ )

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

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  $l_{eff}$

## Ερωτήσεις αυτοαξιολόγησης

- Τι είναι πολυμερές, και ποια τα χαρακτηριστικά του;
- Πως μετράμε το μέγεθος μιας πολυμερικής αλυσίδας;
- Ποιες είναι οι βασικές εφαρμογές των πολυμερών
- Ποιες είναι οι βασικές κατηγορίες πολυμερών με βάση την γεωμετρία τους, τα φορτία τους και την χημική τους ομοιογένεια;
- Δώστε μερικά βασικά παραδείγματα κοινών πολυμερών
- Ποιες είναι βασικές τεχνικές σύνθεσης πολυμερικών αλυσίδων, και ποια τα χαρακτηριστικά τους;
- Τι είναι γεωμετρικός και τι στερεο-ισομερισμός, και πως επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των πολυμερών;
- Τι είναι η κατανομή μοριακών βαρών και πως υπολογίζουμε μέσα μοριακά βάρη; Τι είναι η πολυδιασπορα;
- Ποιο είναι το μοντέλο της ιδανικής αλυσίδας; Πως υπολογίζουμε στο μοντέλο αυτό την μέση απόσταση ανάμεσα στα άκρα μιας αλυσίδας;
- Πώς εφαρμόζεται αυτό το μοντέλο σε πραγματικές πολυμερικές αλυσίδες;
- Τι είναι η ισοδύναμη αλυσίδα του Kuhn και πως χρησιμοποιείται;
- Τι άλλα μοντέλα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για να υπολογίσουμε το μέγεθος μιας αλυσίδας;
- Τι είναι η γυροσκοπική ακτίνα και πως συνδέεται με την απόσταση ανάμεσα στα άκρα μιας αλυσίδας;
- Πως επηρεάζει ο διαλύτης το μέγεθος μιας αλυσίδας;
- Τι είναι  $\Theta$  διαλύτης;
- Πως υπολογίζεται το μέγεθος μιας αλυσίδας σε καλό, κακό και  $\Theta$ -διαλύτη;