

Διαστάσεις και Ευκαμψία Μακρομοριακών Αλυσίδων

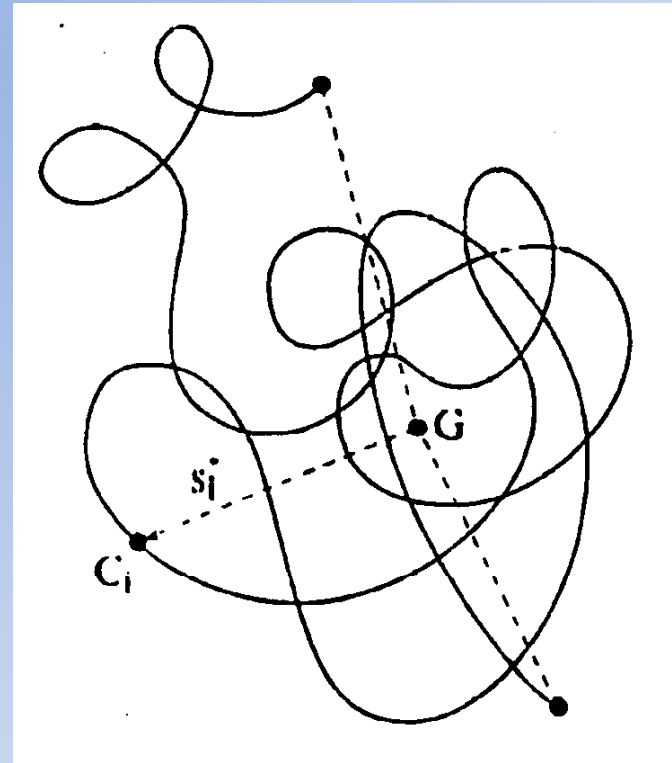
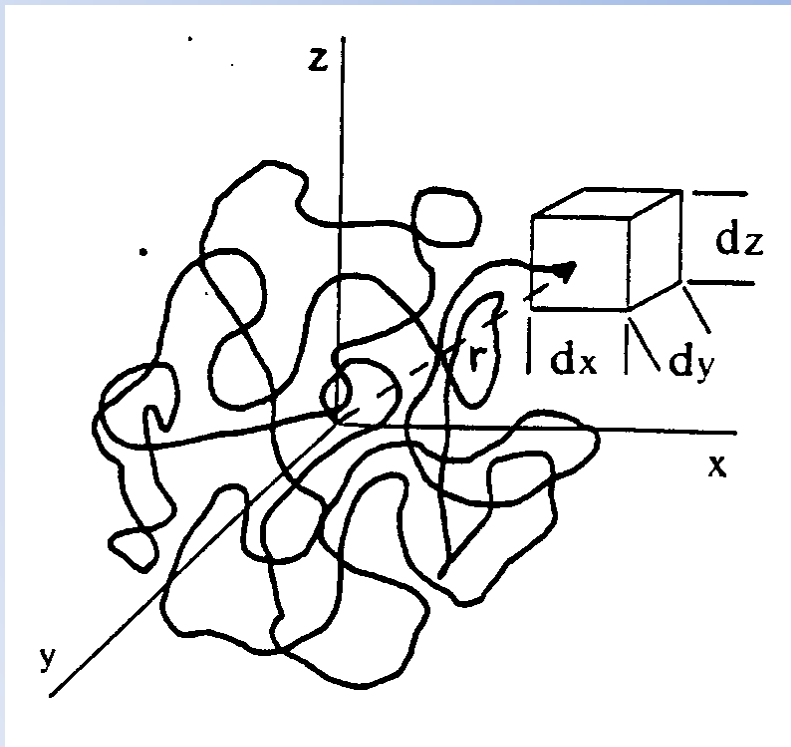
Διαστάσεις και Ευκαμψία Μακρομοριακών Αλυσίδων

Μέσες διαστάσεις μακρομορίων

• απόσταση από άκρο σε άκρο (end-to-end distance), $\langle r^2 \rangle^{1/2}$

• μέση γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration) $\langle s^2 \rangle^{1/2}$

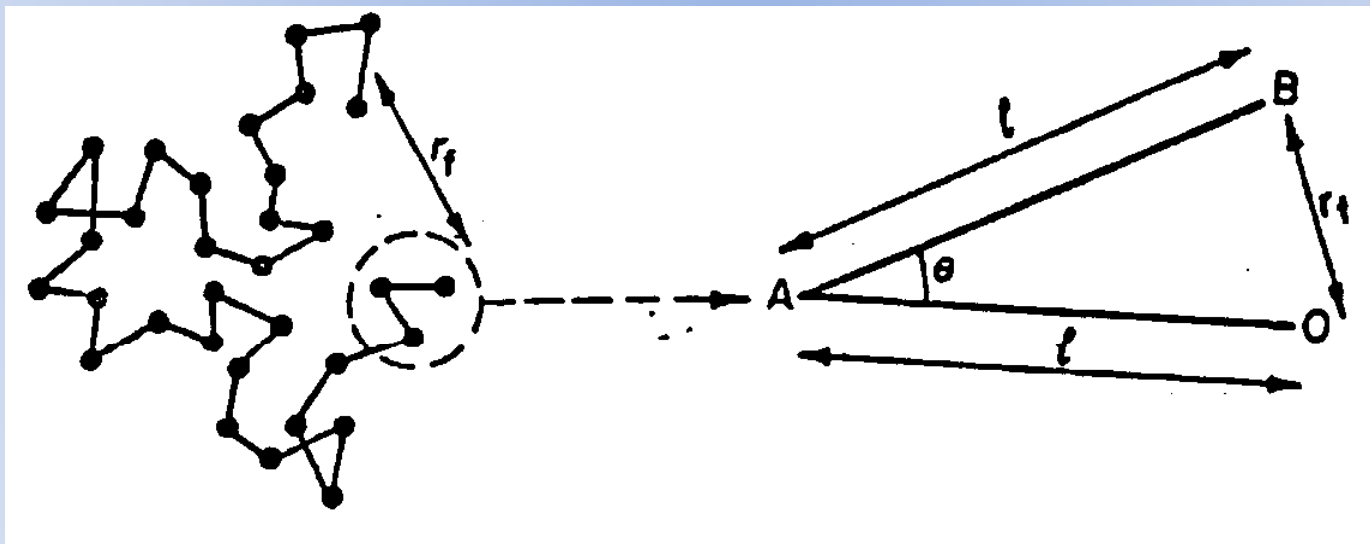
$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{6} \langle s^2 \rangle^{1/2}$$



Θεωρητικός προσδιορισμός των μακρομοριακών διαστάσεων

μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας
(freely jointed chain model)

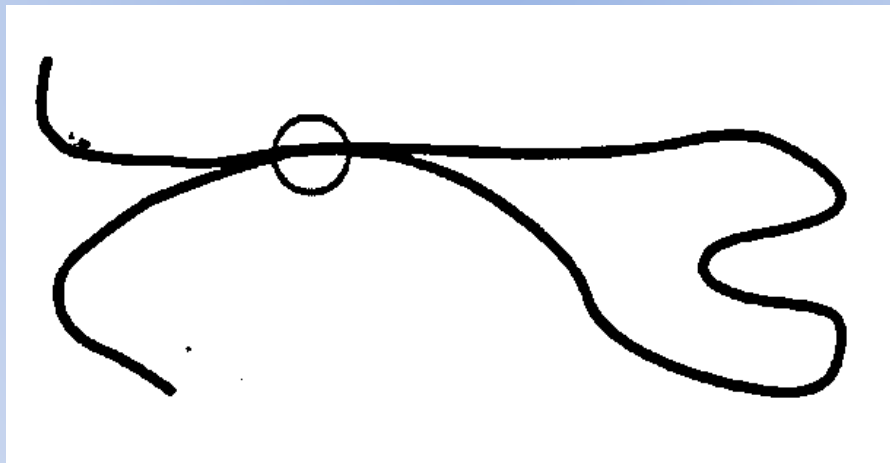
$$r_f^2 = nl^2$$



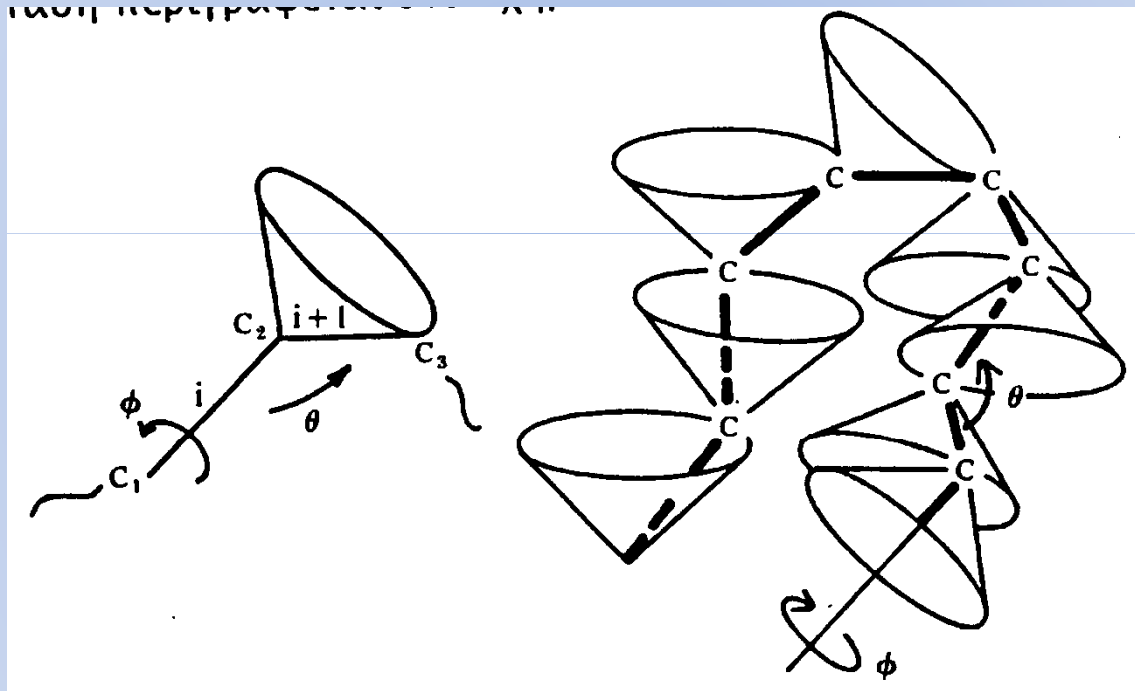
Θεωρητικός προσδιορισμός των μακρομοριακών διαστάσεων

Αλληλεπιδράσεις

- μικρής εμβέλειας (short range interactions)
- μεγάλης εμβέλειας (long range interactions)

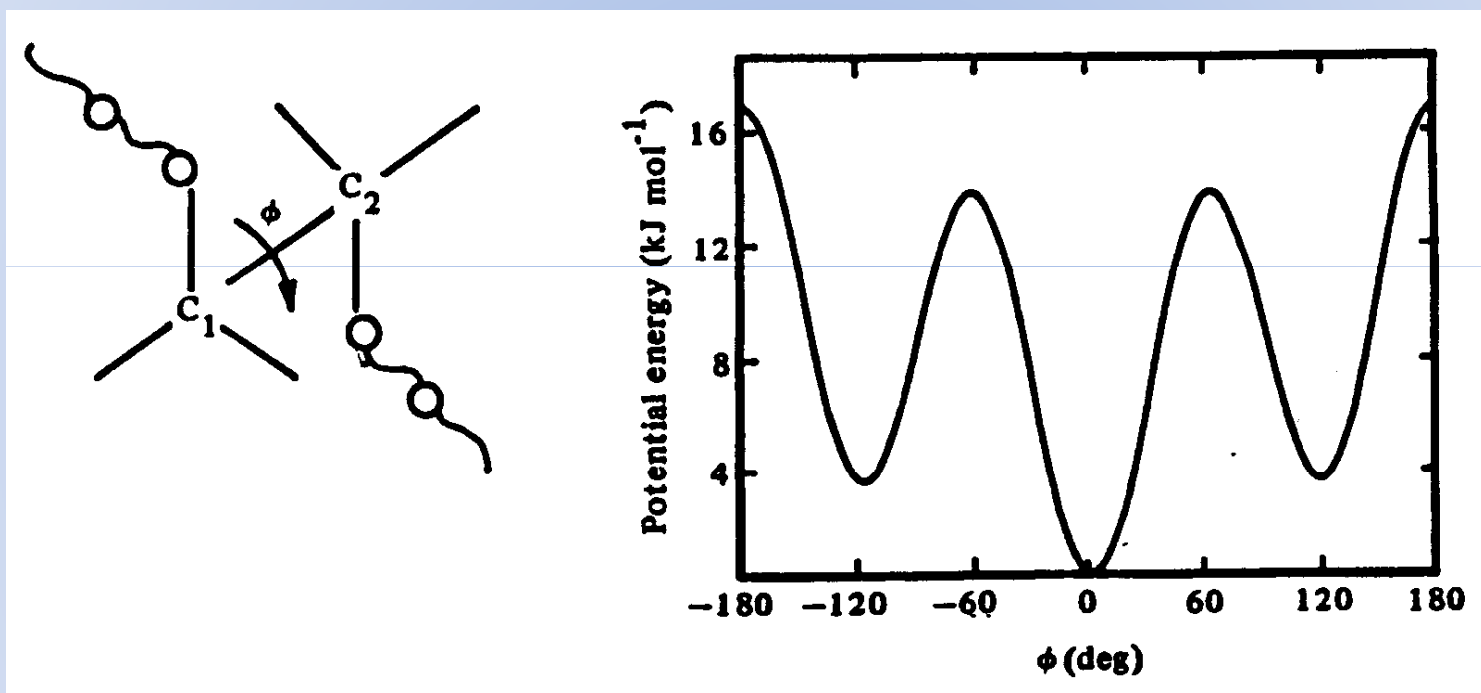


Θεωρητικός προσδιορισμός των μακρομοριακών διαστάσεων



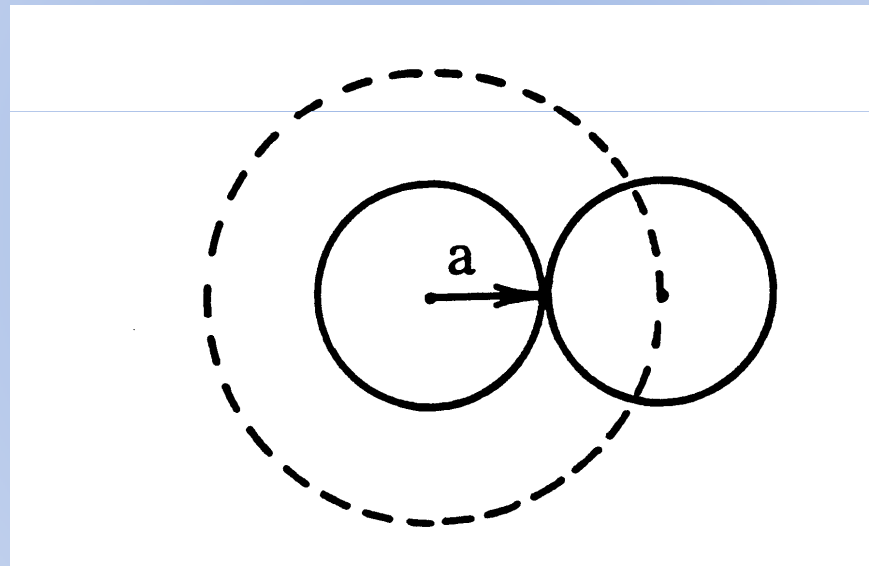
$$\langle \overline{r^2} \rangle_{of} = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}$$

Θεωρητικός προσδιορισμός των μακρομοριακών διαστάσεων

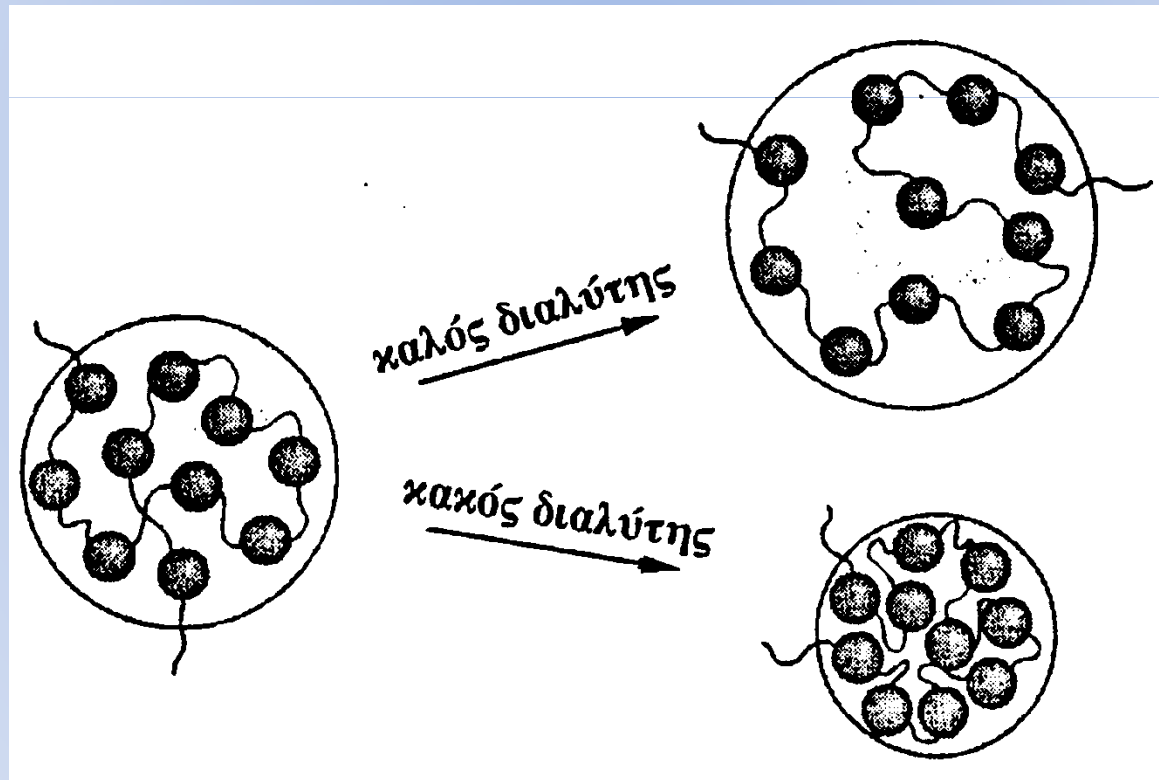


$$\langle \overline{r^2} \rangle_0 = nl^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \left(\frac{1 - \langle \cos \phi \rangle}{1 + \langle \cos \phi \rangle} \right)$$

Αποκλειόμενος όγκος



Επίδραση καλού και κακού διαλύτη στις διαστάσεις της μακρομοριακής αλυσίδας



Ευκαμψία μακρομορίου

Παράγοντας διαμόρφωσης (conformation factor), σ

$$\sigma = \frac{\langle r^2 \rangle_0^{1/2}}{\langle r^2 \rangle_{of}^{1/2}}$$

Χαρακτηριστικά παραδείγματα:

α) πολυπροπυλένιο, PP

πολυβουτυλένιο-1, PB $\sigma_{PP} < \sigma_{PB}$

β) πολυστυρένιο, PS

πολυ(βινυλοναφθαλίνιο) PVN $\sigma_{PS} < \sigma_{PVN}$

γ) πολυστυρένιο, PS

πολυ(βινυλοκυκλοεξάνιο) PVCH $\sigma_{PVCH} < \sigma_{PS}$

Χαρακτηριστικός λόγος (Characteristic ratio), C_∞

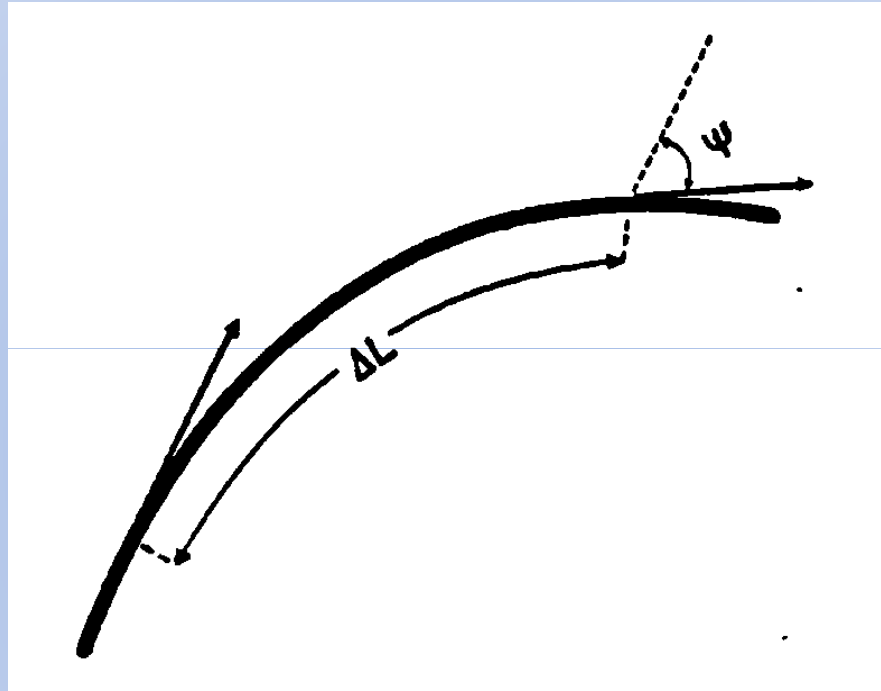
$$C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nM} \cdot \frac{m}{l^2}$$

n ο αριθμός των δεσμών της κύριας αλυσίδας ($n=2$ για βινυλικά πολυμερή), l το μήκος των δεσμών αυτών, M το μοριακό βάρος του πολυμερούς και m το μοριακό βάρος ανά δεσμό κύριας αλυσίδας

για τετραεδρικό άτομο άνθρακα κύριας αλυσίδας οι παράμετροι C_∞ και σ συνδέονται με τη σχέση:

$$C_\infty = 2 \sigma^2$$

Μοντέλο της σκληροειδούς αλυσίδας (work like chain model)



μήκος μνήμης (persistence length) q

$$q = \lim_{\substack{\Delta L \rightarrow 0 \\ \Psi \rightarrow 0}} \left(\frac{\Delta L}{1 - \cos \Psi} \right)$$

$$C_{\infty} = \frac{2q}{l} - 1$$

Συντελεστής επέκτασης (expansion factor), α

$$\alpha = \frac{\langle r^2 \rangle^{1/2}}{\langle r^2 \rangle_o^{1/2}}$$