

*Μέθοδοι  
προσδιορισμού Μ.Β.  
και κατανομής τους*

Μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, $\bar{M}_n$	$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$	$\bar{M}_n = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i (W_i / M_i)}$
Μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, $\bar{M}_w$	$\bar{M}_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i}$	$\bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$
$\bar{M}_z$	$\bar{M}_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2}$	
Ιξωμετρικό βάρος, $\bar{M}_v$	$\bar{M}_v = \left( \frac{\sum_i W_i M_i^\alpha}{\sum_i W_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}}$	

# ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ Μ.Β. ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΟΥΣ

*Μέθοδοι προσδιορισμού Μ.Β.*

Α Π Ο Λ Υ Τ Ε Σ	ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΚΡΑΙΩΝ ΟΜΑΔΩΝ	$\bar{M}_n$	$M < 5 \cdot 10^4$
	ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ	$\bar{M}_n$	$2 \cdot 10^4 < M < 10^6$
	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΛΛΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	$\bar{M}_n$	$M < 10^4$
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ ΦΩΤΟΣ	$\bar{M}_w$	$M > 5 \cdot 10^2$
Ξ Χ Ε Τ Ι Κ Ε Σ	ΥΠΕΡΦΥΓΟΚΕΝΤΡΙΣΗ	$\bar{M}_w, \bar{M}_z$	$M > 10^2$
	ΙΞΟΜΕΤΡΙΚΗ	$\bar{M}_v \sim \bar{M}_w$	$M > 10^3$
	ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΔΙΑΠΙΔΥΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΗΚΤΗΣ	ΠΛΗΡΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗ	$M < 10^6$

# ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ

## *Μέθοδος ακραίων ομάδων*

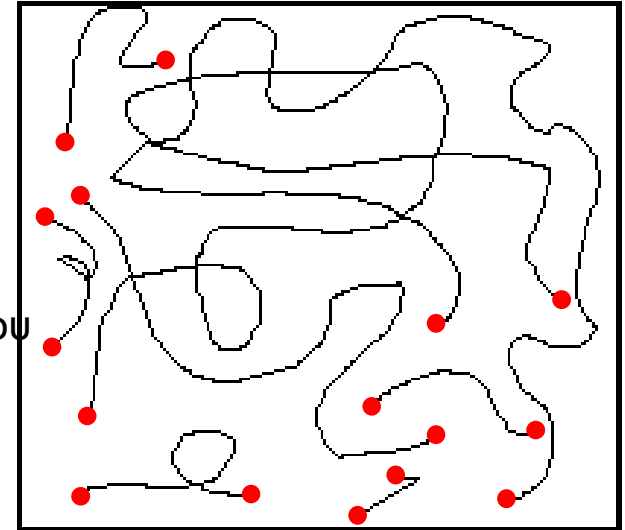
$$\bar{M}_n = \frac{ngE}{a}$$

**n**: ο αριθμός των ομάδων που προσδιορίζονται ανά γραμμομόριο

**g**: το ισοδύναμο βάρος σε γραμμάρια του αντιδραστηρίου

**E**: βάρος πολυμερούς

**a**: ποσότητα του αντιδραστηρίου



### Χαρακτηριστικά

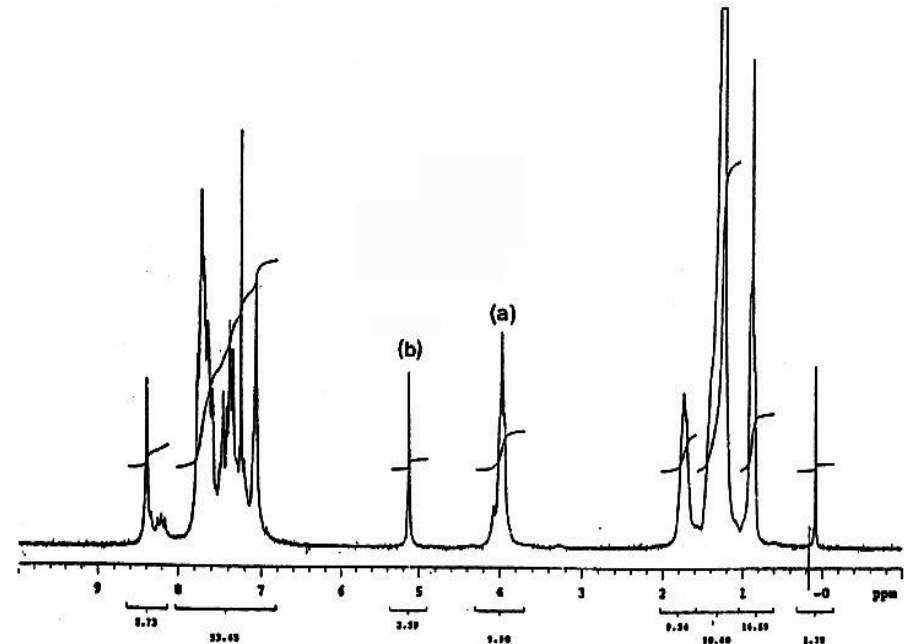
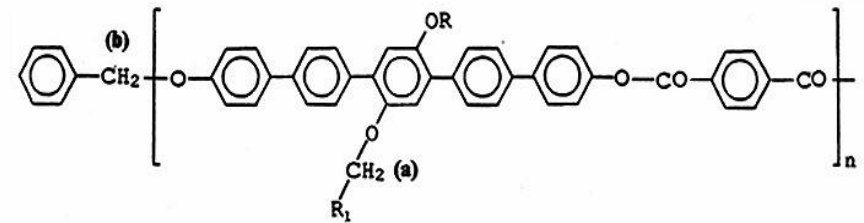
- \* η δυνατότητα να προσδιορίζονται ακραίες ομάδες εξαρτάται από τη φύση των ακραίων ομάδων και το μήκος της αλυσίδας
- \* είναι απαραίτητη εκ των προτέρων η γνώση του αριθμού των ακραίων ομάδων ανά αλυσίδα
- \* εκτός από τιτλοδότηση θα πρέπει να γίνουν μετρήσεις και με NMR και IR
- \* η μέθοδος περιορίζεται για πολυμερή που προέρχονται από σταδιακό πολυμερισμό και για μοριακά βάρη  $M_n$  μέχρι 50.000 g/mol



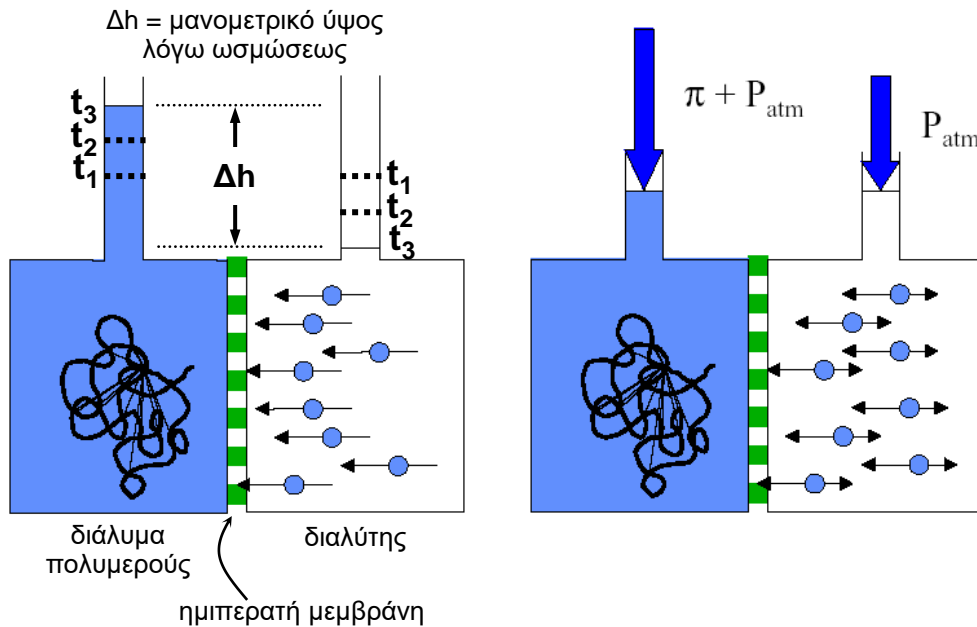
# ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗΣ ΤΟΥ NMR

- Προσδιορισμός βαθμού πολυμερισμού

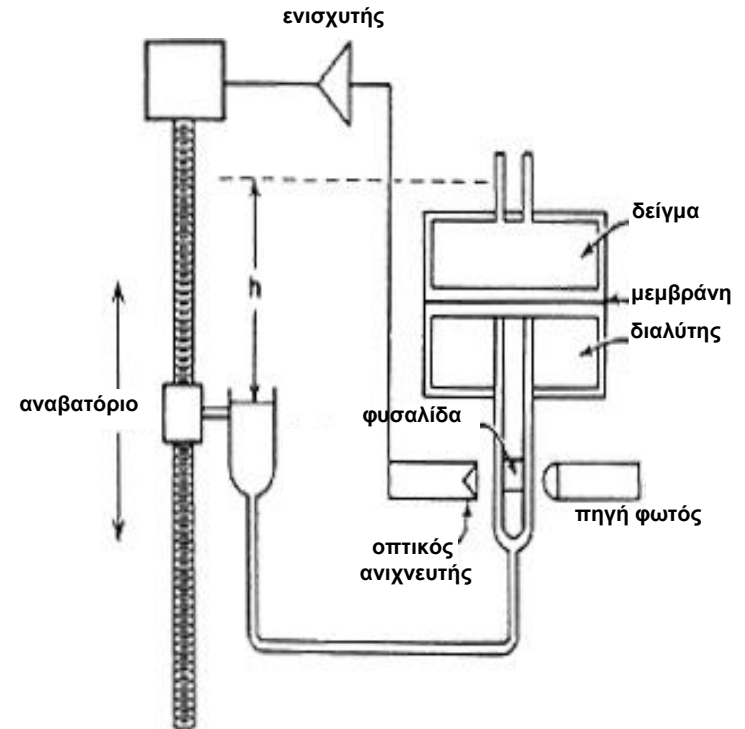
Εδώ βασιζόμενοι σε κορυφές που οφείλονται σε πρωτόνια που υπάρχουν στις ακραίες ομάδες μπορούμε να υπολογίσουμε τον βαθμό πολυμερισμού.



# ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ



## Ωσμωτική μέθοδος



Μεταβολή της ενεργότητας  $\alpha_1$   
του διαλύτη με την πίεση

$$\left( \frac{\partial \ln \alpha_1}{\partial p} \right)_{T, N_1} = \frac{\bar{V}_1}{RT} \approx \frac{V_1}{RT}$$

λόγω μεγάλης  
αραιώσεως

Κατάσταση ισορροπίας

$$\int_{\alpha_1}^1 d \ln \alpha_1 = \int_0^{\pi} \frac{V_1}{RT} dP \quad V_1 = c$$

$$-\ln \alpha_1 = \frac{\pi V_1}{RT}$$

# Ωσμωτική μέθοδος

Σε αραιά διαλύματα:  $\alpha_1 = x_1$  και  $x_1 \approx 1$

$$-\ln \alpha_1 = -\ln x_1 \cong 1 - x_1 = x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \cong \frac{N_2}{N_1}$$

$x_1$ : γραμμομοριακό κλάσμα διαλύτη

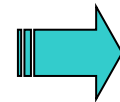
$N_1, N_2$ : αριθμός γραμμομορίων του διαλύτη και του πολυμερούς

$$\frac{\pi V_1}{RT} = \frac{N_2}{N_1}$$

ή

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{N_2}{N_1 V_1}$$

$N_1 V_1 \cong V$   
(όγκος του διαλύματος)



$$\frac{\pi}{RT} = \frac{m/M}{V} = \frac{C}{M}$$

$$N_2 = \frac{m}{M}$$

ή

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

mole/cm<sup>3</sup>

**Εξίσωση van't Hoff**

$\bar{M}_{\omega\sigma\mu.} \rightarrow \bar{M}_n$

82,06 cm<sup>3</sup> · Atm · deg<sup>-1</sup> · mole<sup>-1</sup>

Atm

°K

$$\bar{M}_{\omega\sigma\mu.} = \frac{RTC}{\pi} = \frac{RT(C_1 + C_2 + \dots)}{\pi_1 + \pi_2 + \dots} = \frac{RT \sum_i C_i}{RT \left( \frac{C_1}{M_1} + \frac{C_2}{M_2} + \dots \right)} = \frac{\sum_i C_i}{\sum_i \frac{C_i}{M_i}} = \bar{M}_n$$

# Ωσμωτική μέθοδος

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

Όριο  
απείρου  
αραιώσεως

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\pi}{C} \right) = \frac{RT}{M}$$

Εξίσωση van't Hoff

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

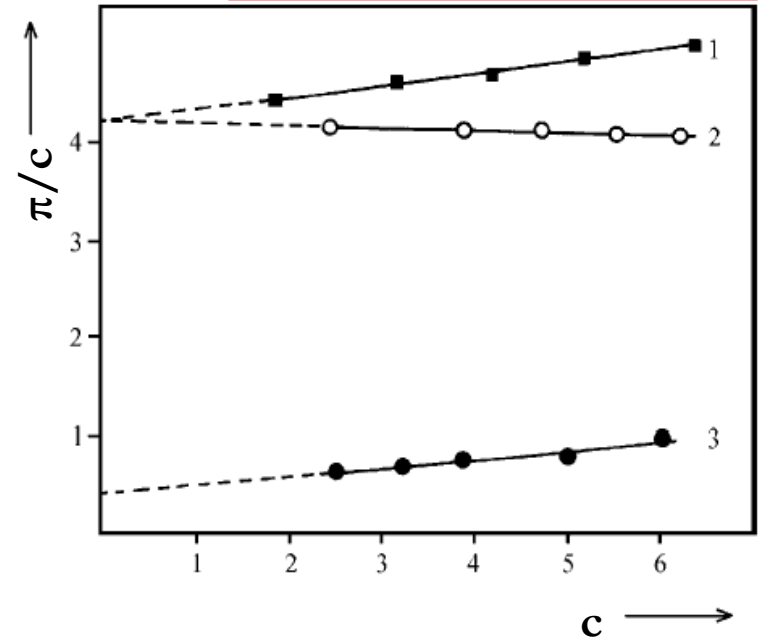
$$(\text{κλίση}) = RTA_2 = RT \frac{\bar{V}^2}{\bar{V}_1} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) RT$$

$\rho_1, \rho_2$ : πυκνότητες του διαλύτη και του πολυμερούς

$M_1$ : μοριακό βάρος του διαλύτη

$\chi$ : παράμετρος αλληλεπίδρασης

1,2 ίδιο  $\bar{M}_n$  διαφορετικός διαλύτης  
1,3 ίδιος διαλύτης διαφορετικό  $\bar{M}_n$

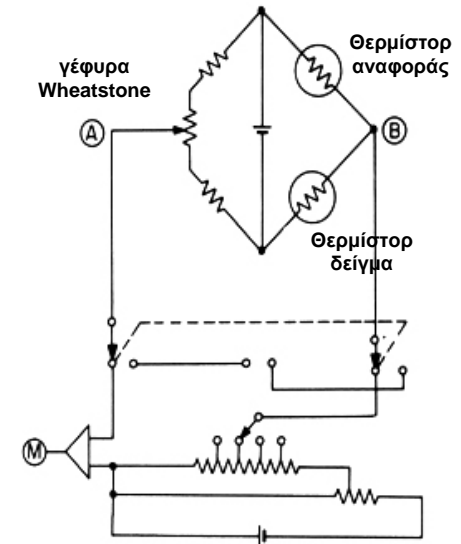
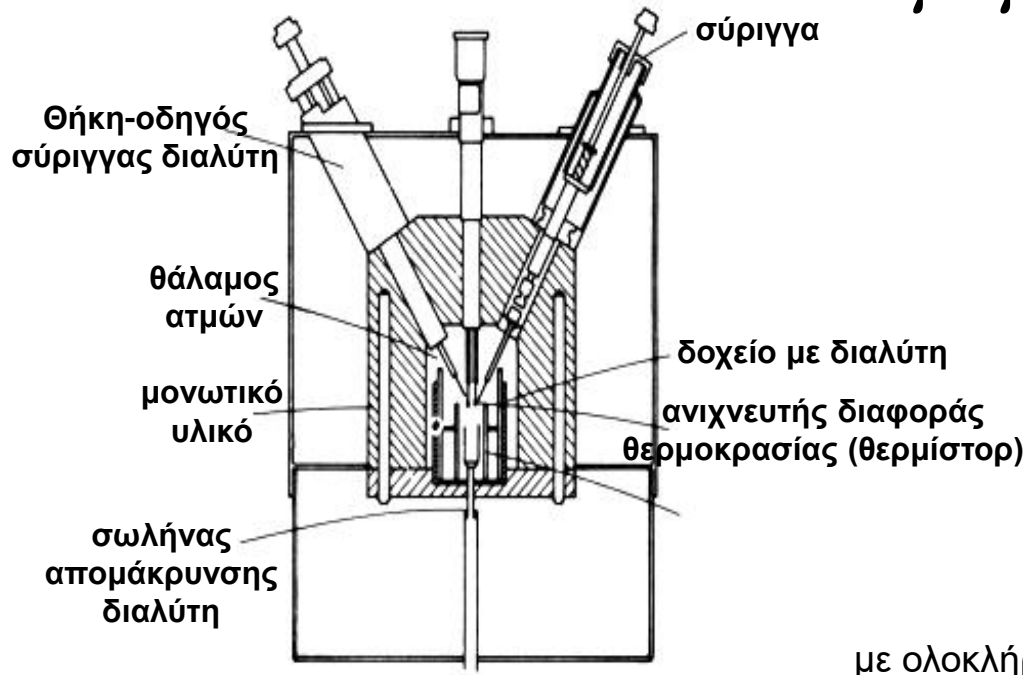


Όρια εφαρμογής της μεθόδου:  $2 \cdot 10^4 \leq \bar{M}_n \leq 10^6$



# ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ

## Ωσμόμετρα τάσης ατμών



$$\Delta p = p_1^\circ - p_1 = p_1^\circ x_2$$

*Νόμος Raoult*

$$\frac{dp}{dT} = p \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

*Εξίσωση Clausius-Clapeyron*

με ολοκλήρωση

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = R \int_{p_1}^{p_1^\circ} \frac{T^2 dp}{\Delta H_v p}$$

Όρια εφαρμογής της μεθόδου:  $300 \leq \bar{M}_n \leq 20.000$

# Ωσμώμετρα τάσης ατμών

$$\Delta T < 0.1^\circ\text{C}$$

$$\Delta p \leq c_1 \Rightarrow \bar{p} \cong p_1^\circ$$

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = R \int_{p_1}^{p_1^\circ} \frac{T^2 dp}{\Delta H_v \bar{p}} \Rightarrow \Delta T = \frac{R \bar{T}^2}{\bar{p} \Delta H_v} \Delta p \Rightarrow \Delta T = \frac{R \bar{T}^2}{\bar{p} \Delta H_v} p_1^\circ x_2 \cong \frac{R \bar{T}^2}{\Delta H_v} x_2$$

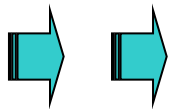
Σε αραιά διαλύματα:

$$x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \cong \frac{N_2}{N_1}$$

Αν  $C_2 \rightarrow \text{g}/1000\text{g}$  Διαλύτη:

$$x_2 = \frac{C_2}{M_2} \frac{M_1}{1000}$$

όπου  $M_2 = \bar{M}_n$  και  $M_1 = M \cdot B_{\text{Διαλύτη}}$



$$\Delta T = \frac{R \bar{T}^2}{\Delta H_v} \frac{C_2}{M_2} \frac{M_1}{1000}$$

Θεωρητική ανύψωση της θερμοκρασίας του διαλύματος λόγω «ωσμώσεως» των ατμών του διαλύτη σε αυτό.

# Ωσμώμετρα τάσης ατμών

$$\frac{R\bar{T}^2}{\Delta\bar{H}_v} = ct = k_1$$

$$\Delta T = k_2 V$$

$$\Delta T = \frac{R\bar{T}^2}{\Delta\bar{H}_v} \frac{C_2}{M_2} \frac{M_1}{1000}$$

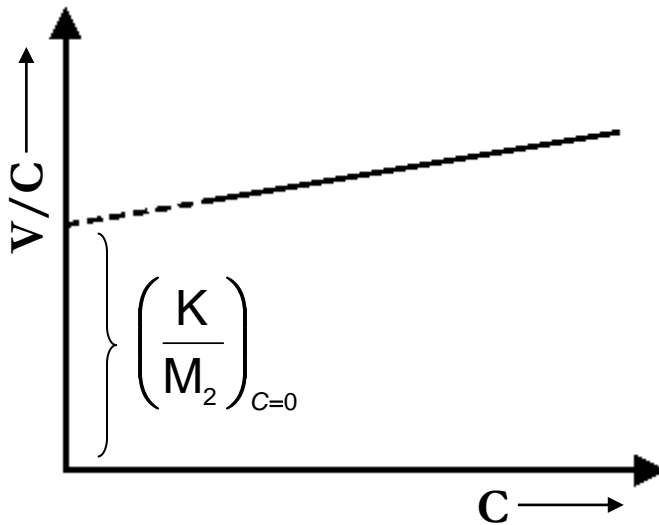


$$k_2 V = k_1 \frac{C_2}{M_2} \frac{M_1}{1000}$$

Για έναν  
ορισμένο  
Διαλύτη

$$\frac{V}{C} = \frac{K}{M_2}$$

όπου  $M_2 = \bar{M}_n$  και  $C=C_2$



# ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ

*Σκέδαση φωτός*

Σκέδαση από σωματίδια μέσης διαμέτρου μικρότερης από  $\lambda/20$

$$\frac{KC}{i_o} = \frac{1}{M_{\text{σκεδ.}}} + \frac{2A_2C}{RT} + \frac{3A_3C^2}{RT} + \dots$$

*P. Debye*

Όπου:

$$K = \frac{4\pi^2 n_o^2}{N_A \lambda_o^4} \left( \frac{n - n_o}{C} \right)^2$$

&

$$i_o = \frac{IR^2}{I_p V}$$

Σφαιρικώς σκεδαζόμενη ακτινοβολία.

$n, n_o$ : δείκτης διάθλασης του διαλύματος, διαλύτη

$\lambda_o$ : μήκος κύματος (στο κενό)

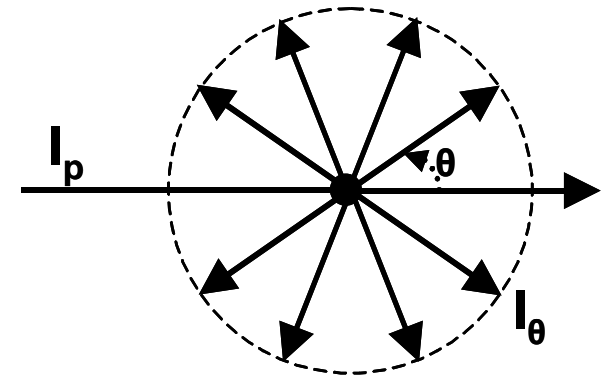
$C$ : η συγκέντρωση σε  $g/cm^3$

$I_p$ : ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας

$V$ : όγκος του διαλύματος

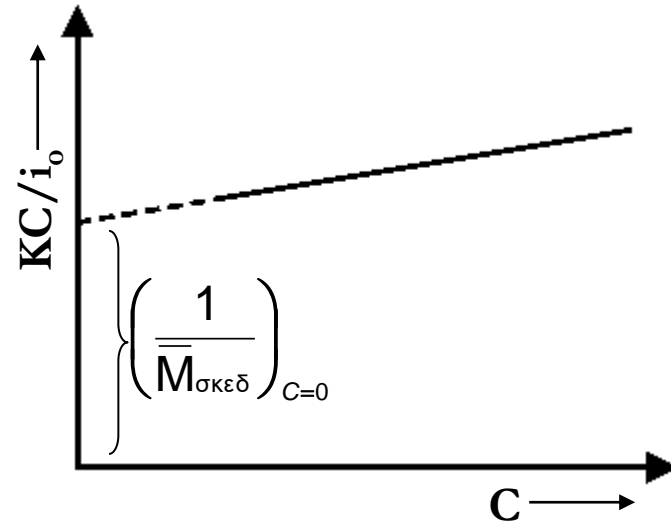
$i_o$ : ένταση της ακτινοβολίας που υπέστη σκέδαση

$i_\theta$ : ένταση της ακτινοβολίας που υπέστη σκέδαση σε γωνία  $\theta$



# Σκέδαση φωτός

$$\frac{KC}{i_o} = \frac{1}{\overline{M}_{\sigma\kappa\epsilon\delta.}} + \frac{2A_2C}{RT}$$



\* εφαρμογή σε ορισμένες πρωτεΐνες, το γλυκογόνο και πολυμερή μικρού μοριακού βάρους σε «πτωχούς» διαλύτες

$$\frac{KC}{i_o} = \frac{1}{\overline{M}_{\sigma\kappa\epsilon\delta.}} + \frac{2A_2C}{RT}$$

Όριο  
απείρου  
αραιώσεως

$$\frac{KC_i}{i_{o,i}} = \frac{1}{M_i}$$

$$i_o = \sum_i i_{o,i} = K \sum_i C_i M_i$$

$$\overline{M}_{\sigma\kappa\epsilon\delta.} = \frac{i_o}{KC} = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \overline{M}_w$$



# ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ

*Σκέδαση φωτός*

Σκέδαση από σωματίδια μέσης διαμέτρου μεγαλύτερης από  $\lambda/20$

$$i_{\theta} = i_0 P_{\theta}$$

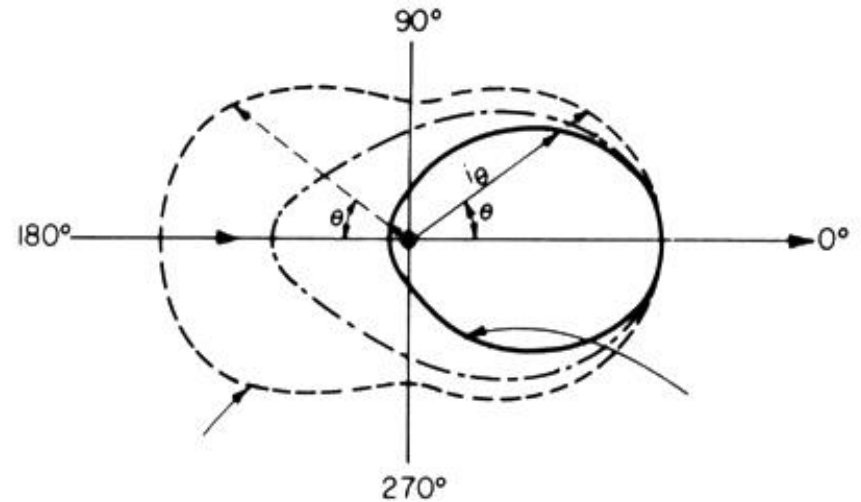
$P_{\theta}$ : συνάρτηση σκεδάσεως

$i_0$ : ανηγμένη ένταση της ακτινοβολίας

$$\frac{KC}{i_{\theta}} = \frac{1}{MP_{\theta}} + \frac{2A_2C}{P_{\theta}RT} + \dots$$

 Zimm

$$\frac{KC}{i_{\theta}} = \frac{1}{MP_{\theta}} + 2A_2C$$



Μεταβολή εντάσεως ακτινοβολίας  $i_{\theta}$   
με τη γωνία παρατήρησης  $\theta$ .

# Σκέδαση φωτός

$$\frac{1}{P_\theta} = 1 + \left( \frac{8\pi^2}{9\lambda^2} \right) \langle R^2 \rangle \left( \sin^2 \frac{\theta}{2} \right)$$

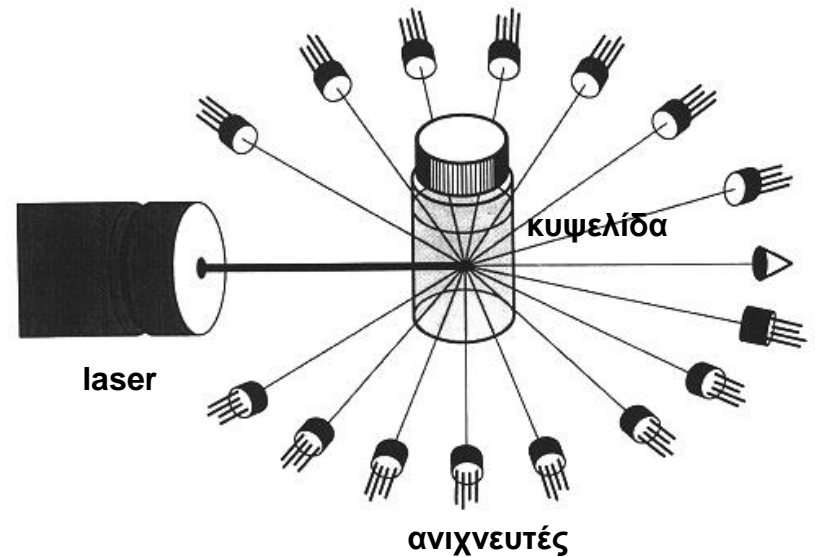
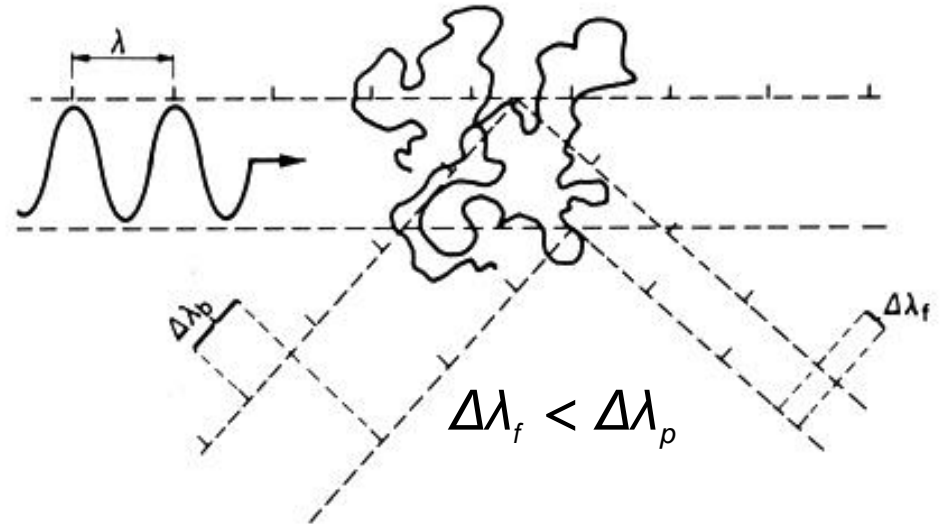
$$\frac{KC}{i_\theta} = \frac{1}{MP_\theta} + 2A_2C$$



$$\frac{KC}{i_\theta} = \frac{1}{M} + S \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{2A_2C}{RT}$$

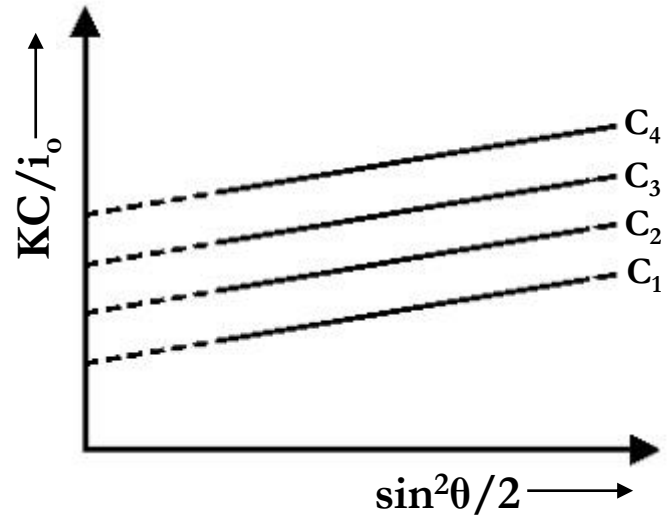
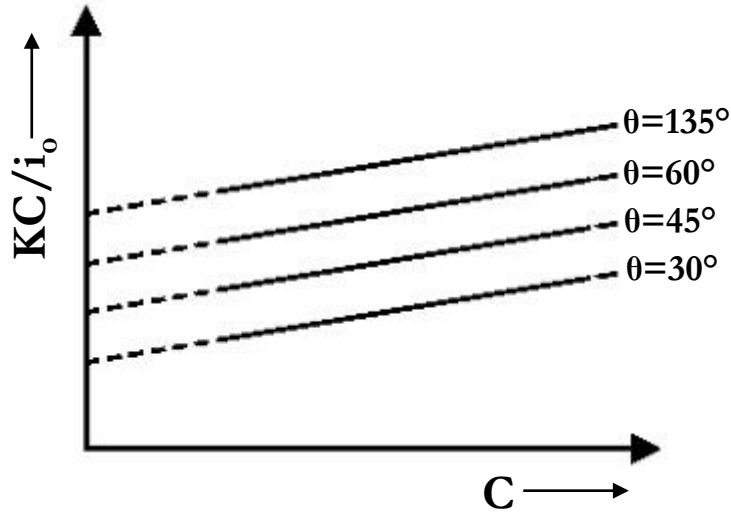
Όπου:

$$S = \frac{1}{M} \frac{8\pi^2}{9\lambda^2} \langle R^2 \rangle$$



# Σκέδαση φωτός

$$\frac{KC}{i_\theta} = \frac{1}{M} + S \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{2A_2C}{RT}$$



$$\left( \frac{KC}{i_\theta} \right)_{C=0} = S \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{1}{M}$$

$$\left( \frac{KC}{i_\theta} \right)_{\sin^2 \frac{\theta}{2}=0} = \frac{1}{M} + \frac{2A_2C}{RT}$$



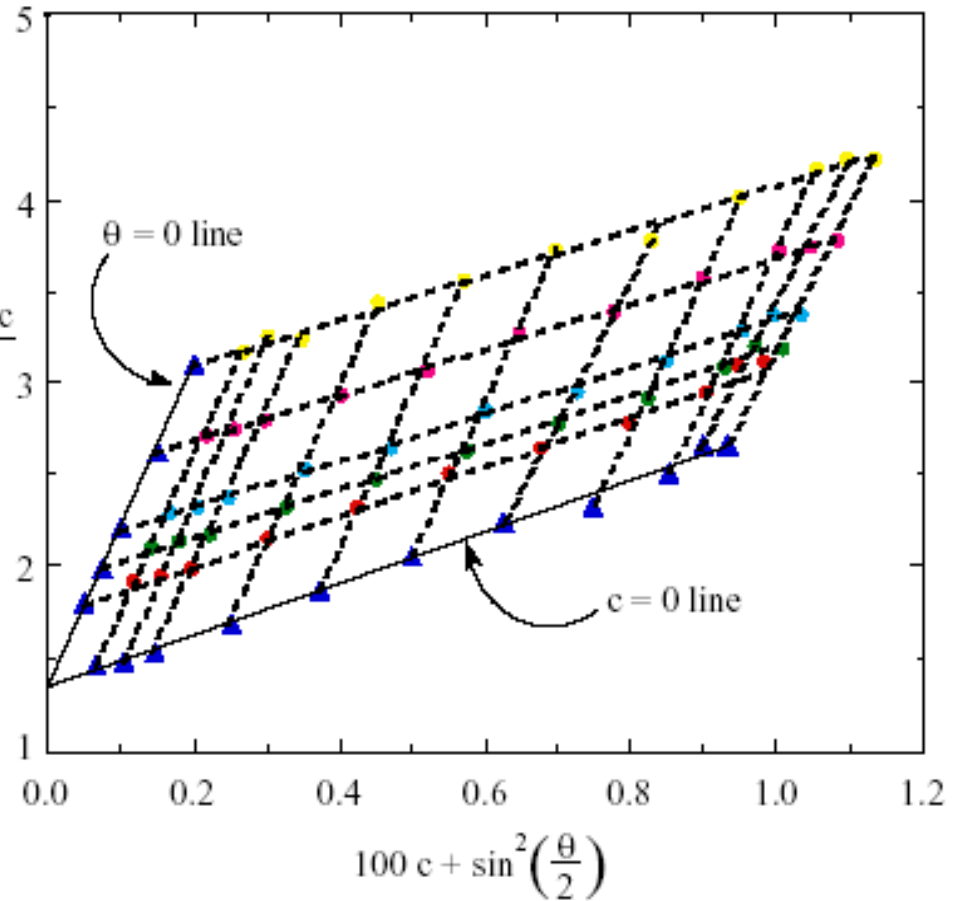
# Zimm Plot

$$\frac{K(1 + \cos^2 \theta)C}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} (1 + 2A_2 C + \dots) \left( 1 + S \sin^2 \frac{\theta}{2} \right)$$

πειραματικά  
μετρούμενα  
μεγέθη

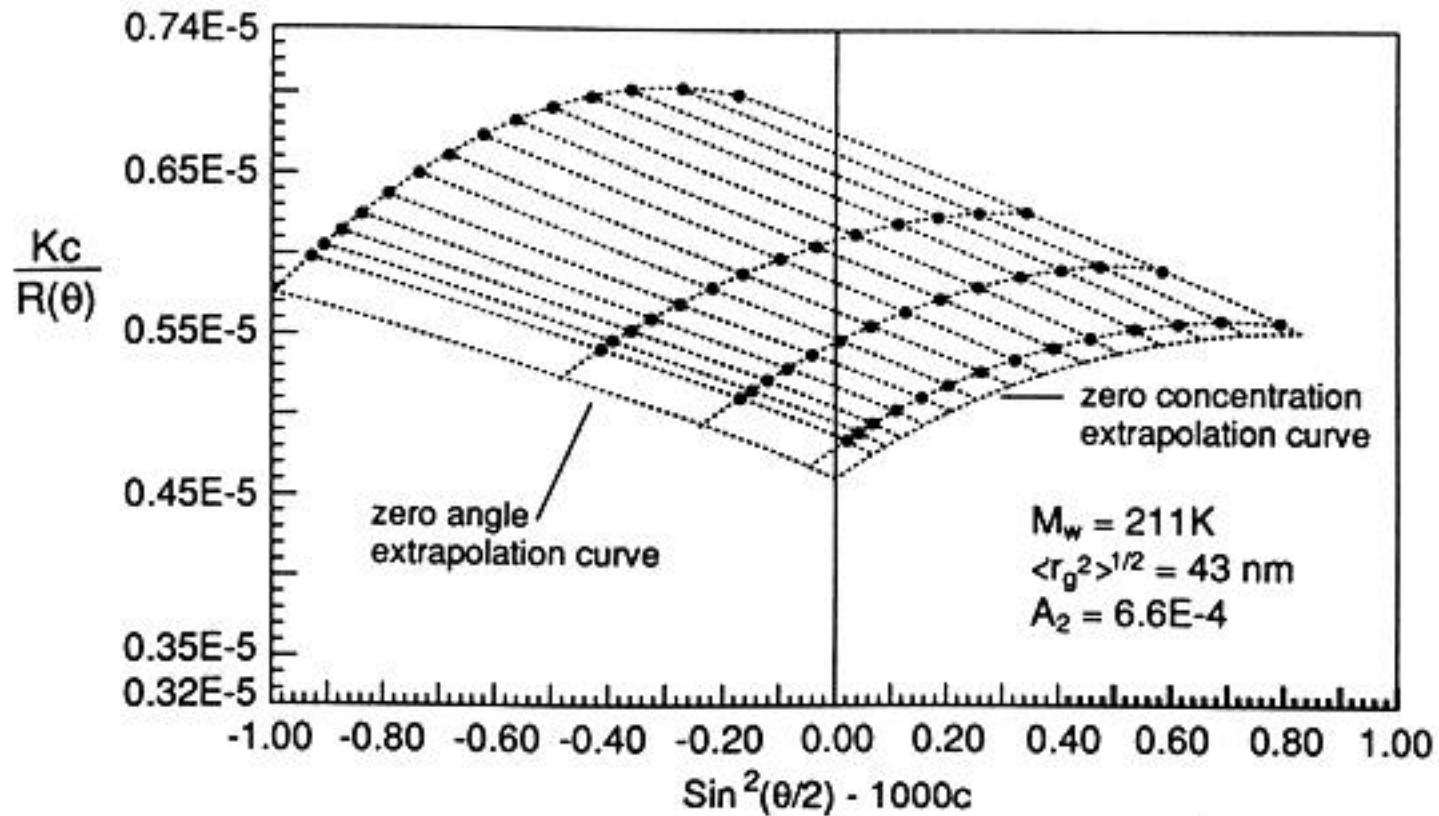
συντελεστές βίριαλ

εξαρτάται από τη  
γωνία παρατήρησης



$$R_\theta = \frac{i_g r^2}{i_o V}$$

*Σταθερά Rayleigh*



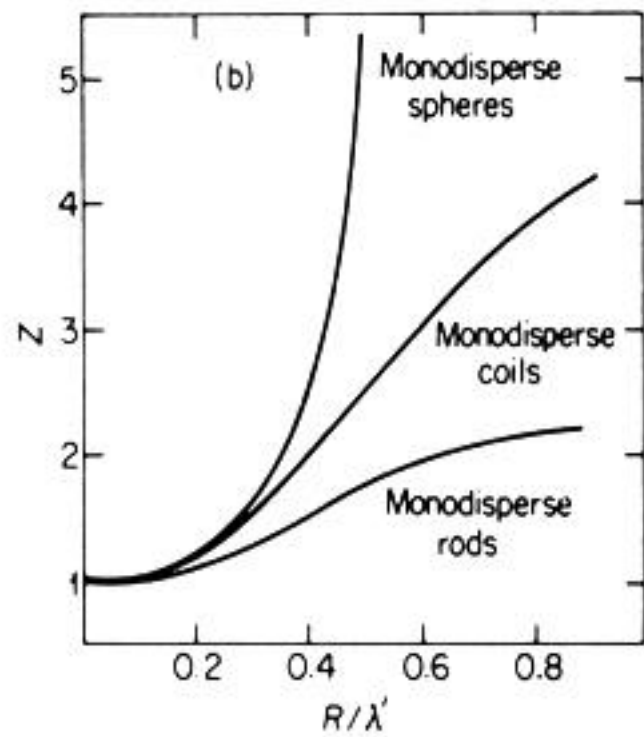
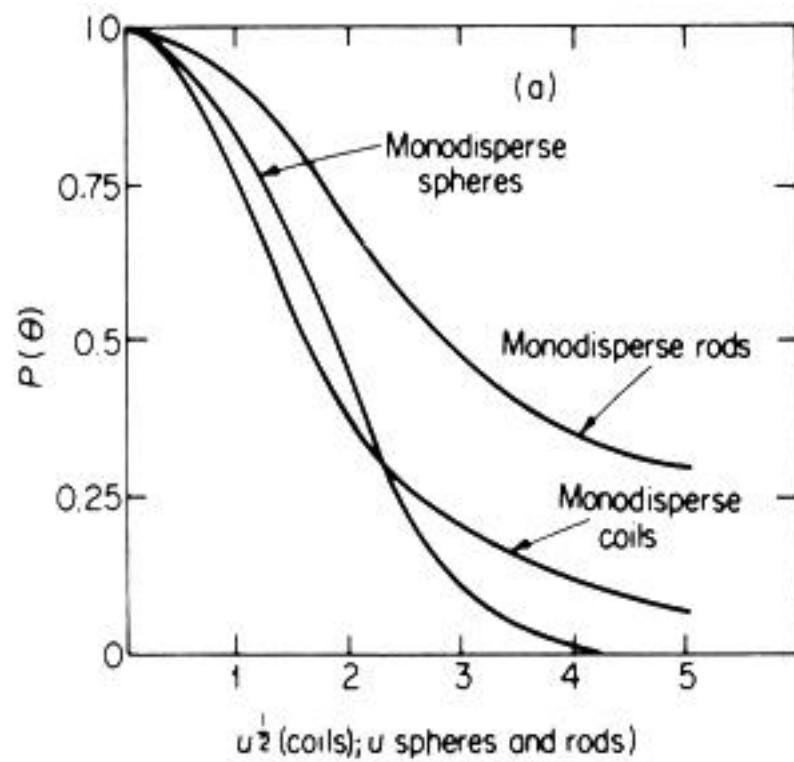
Με αυτή τη μέθοδο βρίσκουμε: \*  $\overline{M}_w \geq 5 \cdot 10^2$

\*  $A_2$

\*  $\langle R^2 \rangle$

Μειονεκτήματα μεθόδου: \* χρήση πολύ καθαρών διαλυμάτων και διαλύτη

\* σχετικά υψηλό κόστος συσκευής



# ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ

*Ιξωδομετρία*

*Mark-Houwink-Sakurada*

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha$$

$[\eta]$ : αληθές ιξώδες

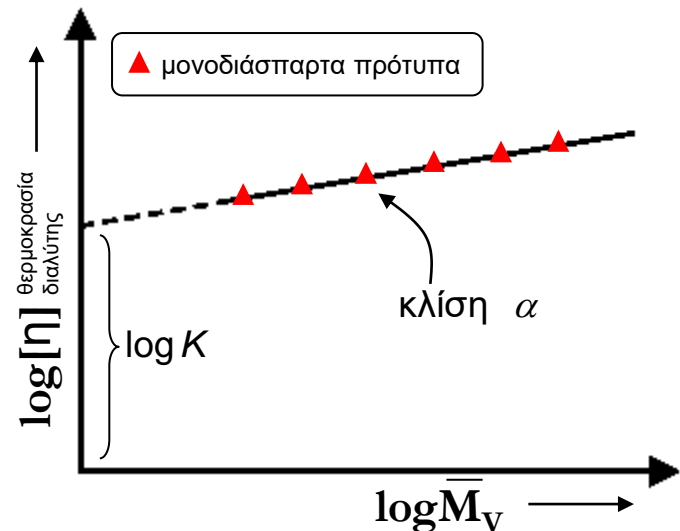
$\bar{M}_v$ : μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος

$K, \alpha$ : σταθερές χαρακτηριστικές του πολυμερούς για ορισμένη θερμοκρασία και διαλύτη

αληθές ιξώδες  $\leftrightarrow$  ειδικό ιξώδες

$$\lim_{\substack{C \rightarrow 0 \\ \sigma \rightarrow 0}} \left[ \frac{\eta_{sp}}{C} \right] = [\eta]$$

$$\log[\eta] = \log K + \alpha \log \bar{M}_v$$

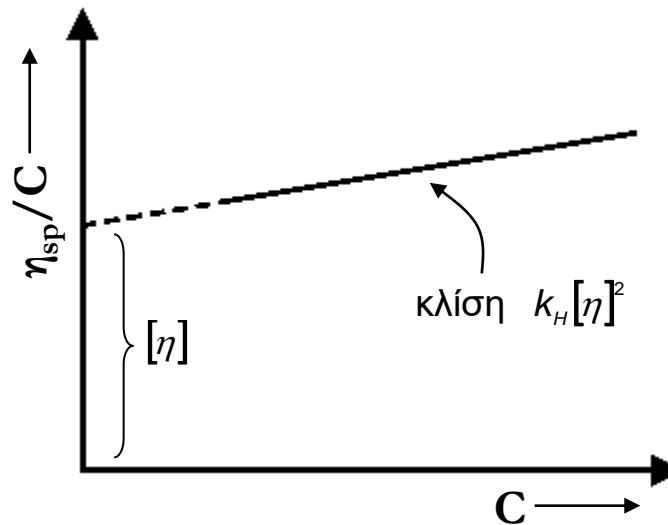


# Ιξωδομετρία

σταθερά Huggins:  
μέτρο αλληλεπίδρασης  
πολυμερούς-διαλύτη

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C$$

*Εξίσωση Huggins*



# Οριακός αριθμός ιξώδους (αληθές ιξώδες) και μοριακό βάρος

$$\eta_r \equiv \frac{\eta}{\eta_o} = 1 + 2,5 \varphi_2$$

$\eta_r$ : σχετικό ιξώδες

$\eta$ : ιξώδες του διαλύματος

$\eta_o$ : ιξώδες του διαλύτη

$\varphi_2$ : κατ' όγκο κλάσμα των σωματιδίων

$$C = m/V_s$$

$$\varphi_2 = m/\rho V_s = C/\rho$$

$$\eta_r = 1 + 2,5 C/\rho \quad \text{ή}$$

$$\frac{\eta_r - 1}{C} = \frac{\eta_{sp}}{C} = 2,5 \frac{1}{\rho}$$

ειδικό ιξώδες

αληθές ιξώδες ή οριακός αριθμός ιξώδους

$$\lim_{\substack{C \rightarrow 0 \\ \sigma \rightarrow 0}} \left( \frac{\eta_{sp}}{C} \right) \equiv [\eta] = \frac{2,5}{\rho}$$

$$\rho = K_\rho M^{-0,5}$$

$$[\eta] = \frac{2,5}{K_\rho} M^{0,5} = KM^{0,5}$$

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

Εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada

Εξίσωση ιξώδους Kuhn

Ισχύει στη θερμοκρασία  $\Theta$

# Ιξωδομετρία

## Εξίσωση Hagen-Poiseuille

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta l} = \frac{\pi r^4 \rho g}{8 \eta} \quad \Delta P = \rho g l$$

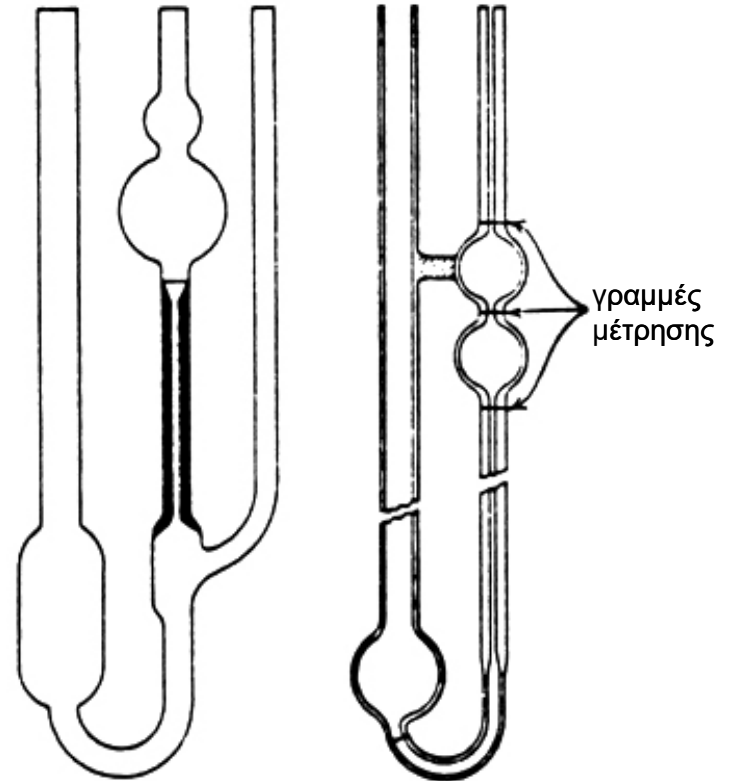
**V/t:** ογκομετρική παροχή

**$\eta$ :** ιξώδες διαλύματος

**r, l:** ακτίνα και μήκος σωλήνα

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{t\rho - t_o\rho_o}{t_o\rho_o} \cong \frac{t - t_o}{t_o}$$

**t, t<sub>o</sub>:** χρόνος εκροής διαλύματος, διαλύτη



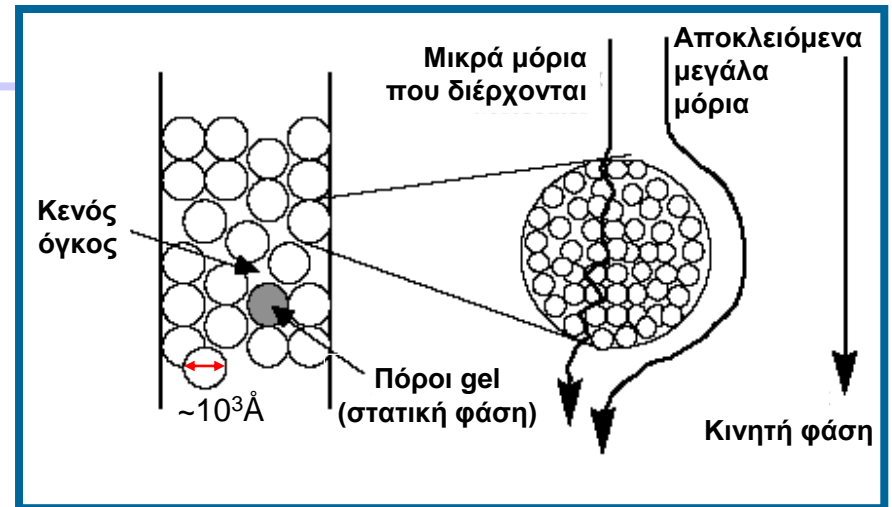
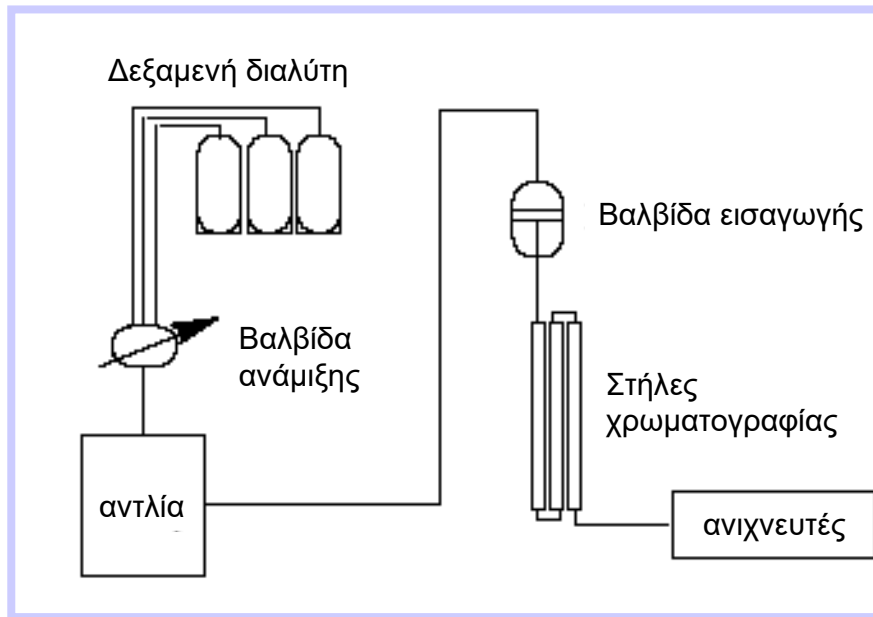
*Ostwald-Fenske*    *Ubbelohde*

Τριχοειδή ιξόμετρα

# ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ

## *Χρωματογραφία διαπιδύσεως μέσω πηκτής* *Gel permeation chromatography, GPC*

Διαχωρισμός μορίων με βάση τον υδροδυναμικό όγκο  $V_r$

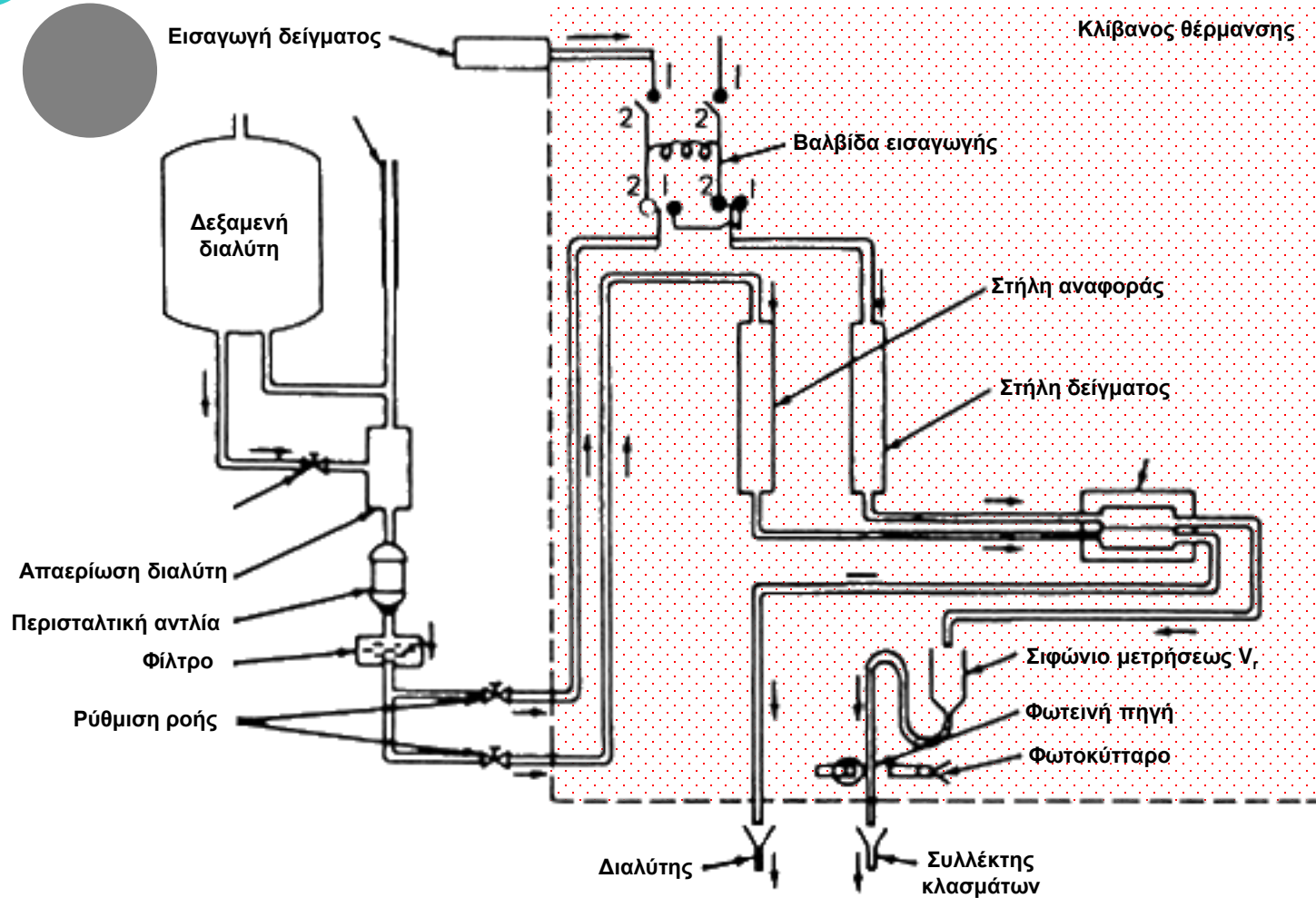


Αδρανή υποστρώματα:  
διασυνδεδεμένα πολυμερή ή πορώδης ύαλος

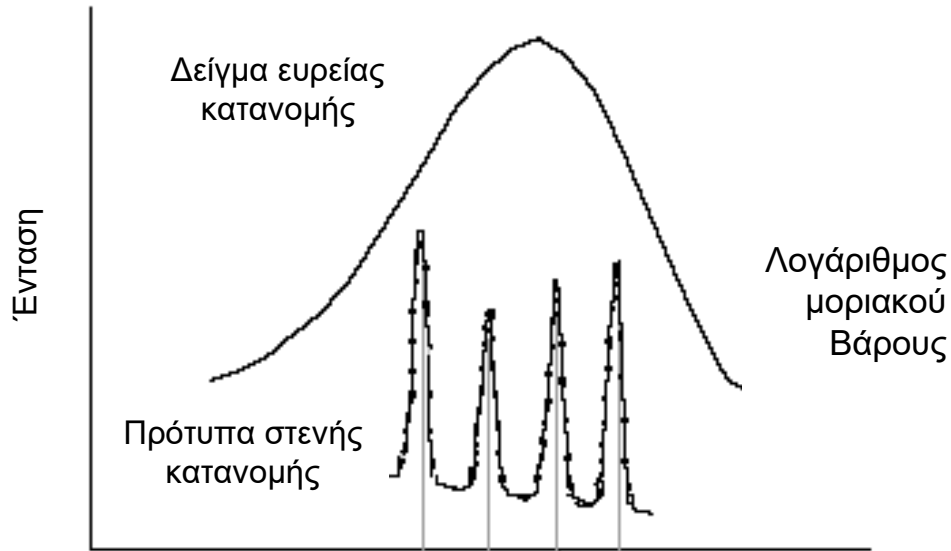
Διάγραμμα συσκευής GPC



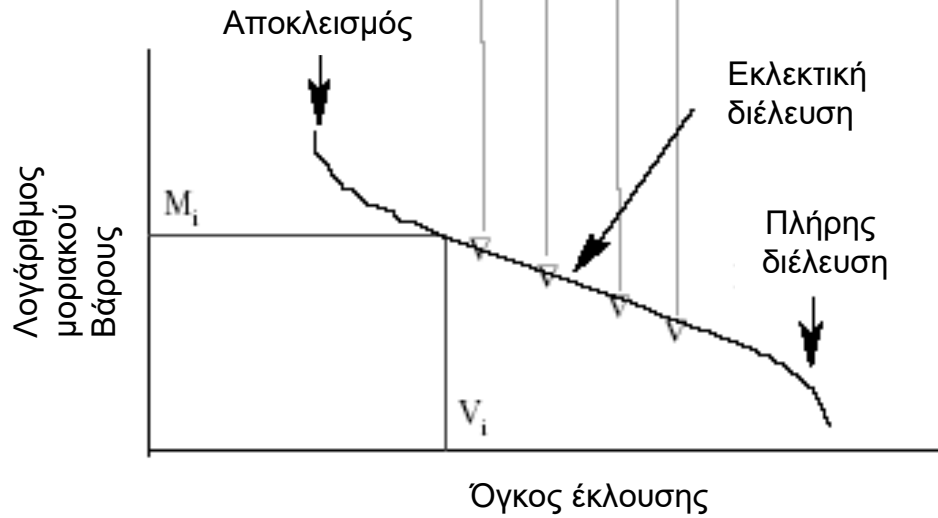
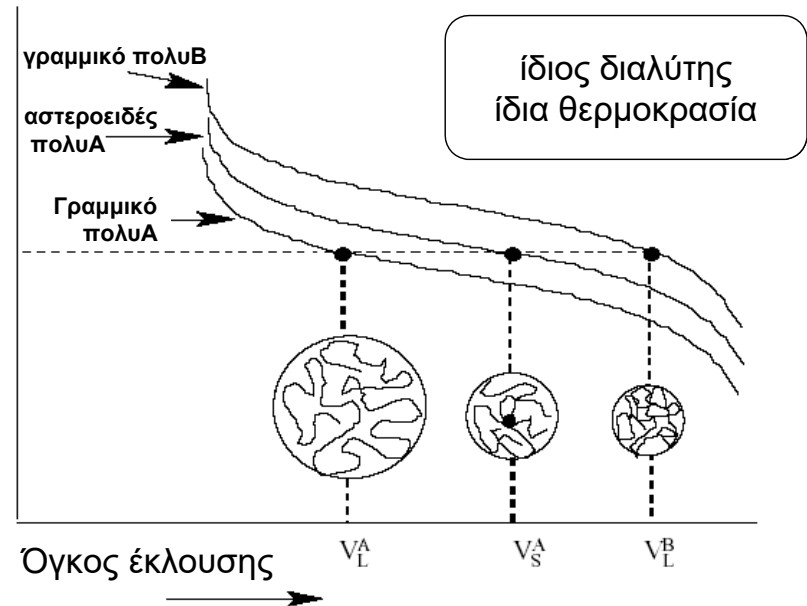
GPC



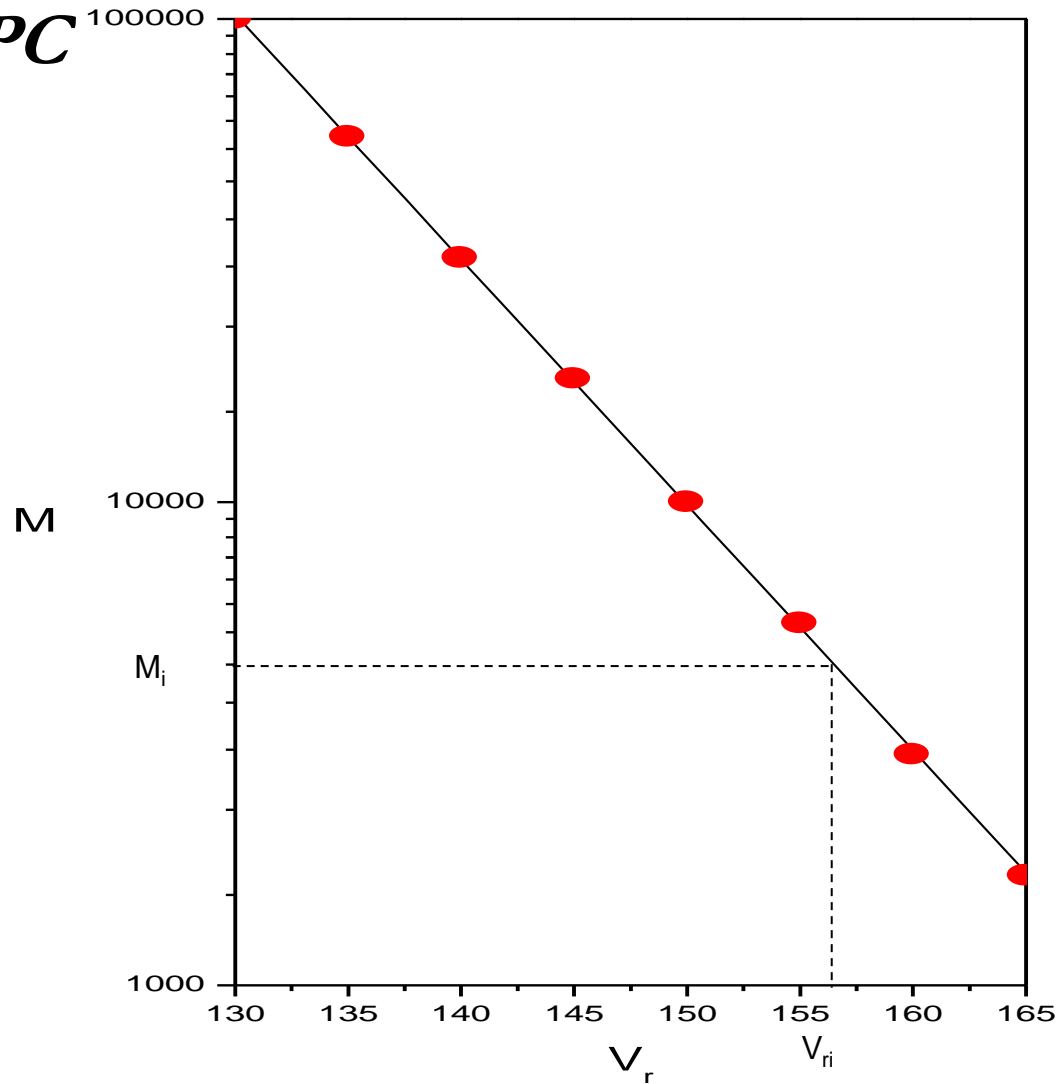
Στοιχεία κατασκευής GPC τύπος Waters Associates



### Καμπύλες βαθμονόμησης



# Βαθμολόγηση GPC



Πρότυπα γραμμικού πολυστυρολίου (στενή κατανομή μοριακών βαρών)

# Βαθμολόγηση GPC

$$[\eta] \cdot M = \Phi \cdot V_r$$

$[\eta]$ : σε  $\text{cm}^3/\text{g}$

$\Phi$ : σταθερά Flory

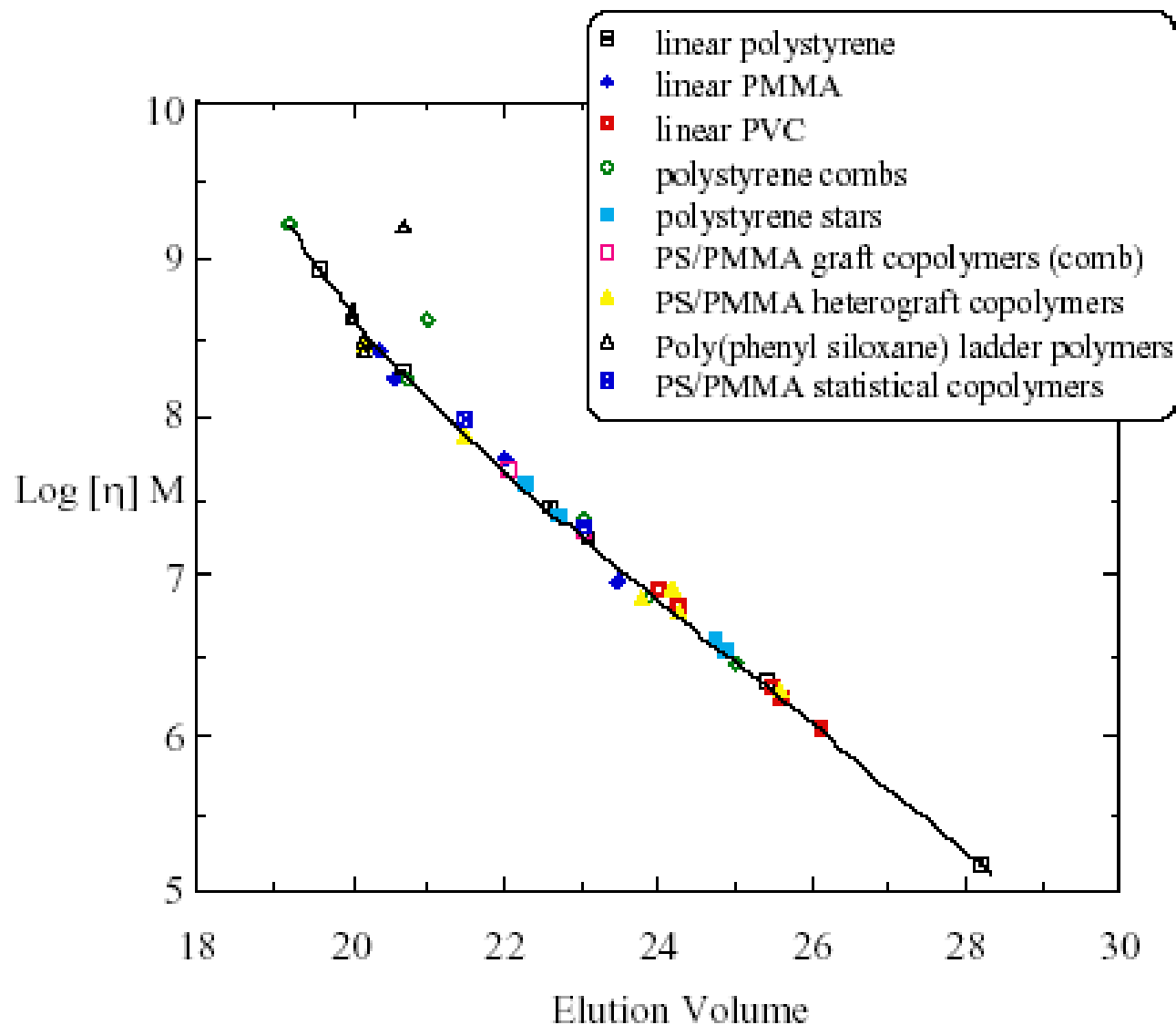
Νέος τύπος μοριακού βάρους

$$[\eta] \cdot M = \bar{M}_{GPC}$$

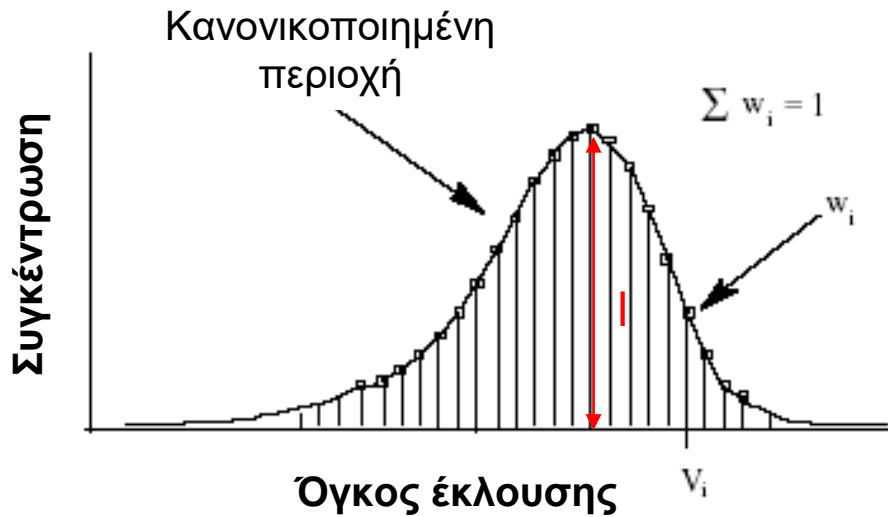
Για γραμμικά πολυμερή

$$\bar{M}_{GPC} = \frac{\sum_i W_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i W_i M_i} \quad \text{Όταν } \alpha=1 \quad \Rightarrow \quad \bar{M}_{GPC} = \bar{M}_Z$$

**«Παγκόσμια» καμπύλη βαθμολόγησης με βάση τον υδροδυναμικό όγκο**



# Βαθμολόγηση GPC



Ένταση  $I \sim$  συγκέντρωσης  $C$

$$C_i = k \cdot I_i$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i C_i}{\sum_i \left( \frac{C_i}{M_i} \right)} = \frac{\sum_i k I_i}{\sum_i \left( \frac{k I_i}{M_i} \right)} = \frac{\sum_i I_i}{\sum_i \left( \frac{I_i}{M_i} \right)}$$

Με βάση την καμπύλη βαθμολόγησης GPC

$$\log M_i = a - b V_{ri}$$

$$M_i = 10^{a - b V_{ri}}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i k I_i M_i}{\sum_i k I_i} = \frac{\sum_i I_i M_i}{\sum_i I_i}$$

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



# ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

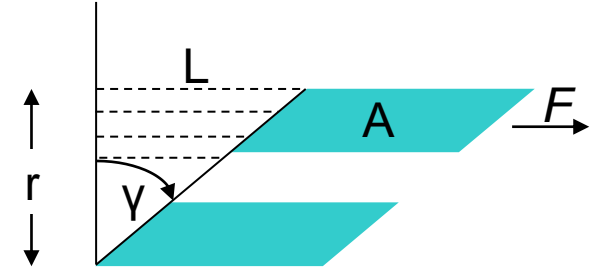
## *Ρεολογία αραιών διαλυμάτων πολυμερών*

$$\frac{F}{A} = \sigma = \eta \frac{du}{dr}$$

$\sigma$ : διατμητική τάση που προκαλεί την ολίσθηση του στρώματος

$du/dr$ : βαθμίδα της (σχετικής) ταχύτητας ως προς την απόσταση

$\eta$ : ιξώδες του υγρού

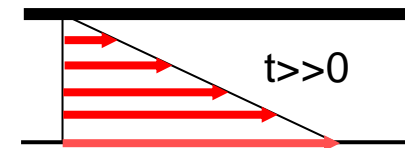
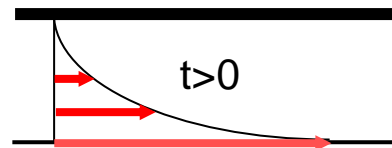
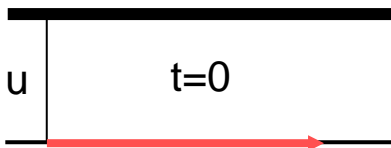


$$\frac{du}{dr} = \frac{d}{dr} \left( \frac{dL}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left( \frac{dL}{dr} \right) \cong \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}$$

$$\frac{dL}{dr} = \tan \gamma \cong \gamma$$



$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$



# Οριακός αριθμός ιξώδους (αληθές ιξώδες) και μοριακό βάρος

$$\eta_r \equiv \frac{\eta}{\eta_o} = 1 + 2,5 \varphi_2$$

$\eta_r$ : σχετικό ιξώδες

$\eta$ : ιξώδες του διαλύματος

$\eta_o$ : ιξώδες του διαλύτη

$\varphi_2$ : κατ' όγκο κλάσμα των σωματιδίων



$$C = m/V_s$$

$$\varphi_2 = m/\rho V_s = C/\rho$$

$$\eta_r = 1 + 2,5 C/\rho \quad \text{ή}$$

$$\frac{\eta_r - 1}{C} = \frac{\eta_{sp}}{C} = 2,5 \frac{1}{\rho}$$

ειδικό ιξώδες

αληθές ιξώδες ή οριακός αριθμός ιξώδους

$$\lim_{\substack{C \rightarrow 0 \\ \sigma \rightarrow 0}} \left( \frac{\eta_{sp}}{C} \right) \equiv [\eta] = \frac{2,5}{\rho}$$

$$\rho = K_\rho M^{-0,5}$$

$$[\eta] = \frac{2,5}{K_\rho} M^{0,5} = KM^{0,5}$$

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

Εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada

Εξίσωση ιξώδους Kuhn

Ισχύει στη θερμοκρασία  $\Theta$



# Οριακός αριθμός ιξώδους (αληθές ιξώδες) και μοριακό βάρος

Για τη διόρθωση των στατιστικώς υπολογιζόμενων μεγεθών, χρησιμοποιείται ο **συντελεστής της μοριακής επεκτατικότητας α**. Ο συντελεστής αυτός ορίζεται από τη σχέση:

$$\alpha^2 = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R_o^2 \rangle} \quad \text{ή} \quad \alpha^2 = \frac{\langle S^2 \rangle}{\langle S_o^2 \rangle}$$



$\langle R_o^2 \rangle$ : μέσες τιμές των τετραγώνων της αποστάσεως των άκρων της αλυσίδας

$\langle S_o^2 \rangle$ : μέσες τιμές των τετραγώνων της αποστάσεως των άκρων της μέσης ακτίνας

$$[\eta] = 1,259 \left( \frac{\pi}{6} \right)^{3/2} N_A \left[ \frac{\langle R_o^2 \rangle}{M} \right]^{3/2} M^{1/2} \alpha^3$$

$$[\eta] = K_\Theta M^{1/2} \alpha^3$$

Σε Θ διαλύτη  $\alpha=1$ , διότι  $\langle R^2 \rangle = \langle R_o^2 \rangle$

$$[\eta]_\Theta = K_\Theta M^{1/2}$$

**Εξίσωση ιξώδους Kuhn**

Οριακός αριθμός ιξώδους (αληθές ιξώδες) και μοριακό βάρος

$$K_{\Theta} = \Phi \left[ \frac{\langle R_o^2 \rangle}{M} \right]^{3/2}$$

Σταθερά Flory

$$\Phi = 1.259(\pi/6)^{3/2} N_A = 2.87 \cdot 10^{23}$$

$$[\eta] = K_{\Theta} M^{1/2} \alpha^3$$



$$[\eta] = \Phi \left[ \frac{\langle R_o^2 \rangle}{M} \right]^{3/2} M^{1/2} \alpha^3 = \Phi \frac{[\langle R_o^2 \rangle]^{3/2}}{M} \alpha^3$$



$$[\eta] = \Phi \left[ \frac{\langle R^2 \rangle}{\alpha^2 M} \right]^{3/2} M^{1/2} \alpha^3 = \Phi \frac{[\langle R^2 \rangle]^{3/2}}{M}$$

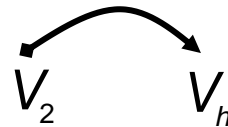
Οριακός αριθμός ιξώδους (αληθές ιξώδες) και μοριακό βάρος

$$\frac{\eta_r - 1}{C} = \frac{\eta_{sp}}{C} = 2,5 \frac{1}{\rho} \Rightarrow \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{2,5\varphi_2}{C} = \frac{2,5CV_2}{CM} = 2,5 \frac{V_2}{M}$$

$$[\eta] = 2,5 \frac{V_2}{M}$$

$$[\eta] = \Phi \frac{[\langle R^2 \rangle]^{3/2}}{M}$$

διαστάσεις όγκου



υδροδυναμικός όγκος

$$\langle S_h^2 \rangle = \frac{\langle R^2 \rangle}{6}$$

# Επίδραση της δομής του μακρομορίου στην τιμή του οριακού αριθμού ιξώδους

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

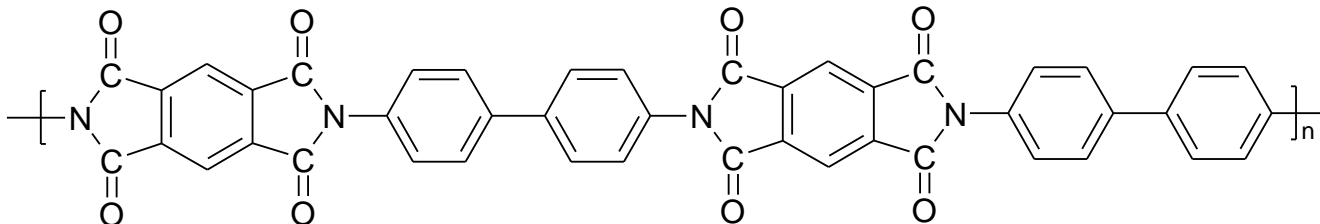
$\alpha$ : δίνει πληροφορίες για το σχήμα του μακρομορίου

$\alpha=0$ : τα μακρομόρια συμπεριφέρονται σαν σφαιρικά σωματίδια

$\alpha=0,5$ : σε  $\theta$  θερμοκρασία (για ορισμένο ζευγάρι πολυμερούς-διαλύτη) επιτυγχάνεται στατιστική διαμόρφωση της μακρομοριακής αλυσίδας

$0,5 < \alpha < 0,7$ : για γραμμικά και εύκαμπτα μακρομόρια με μικρούς πλευρικούς υποκαταστάτες

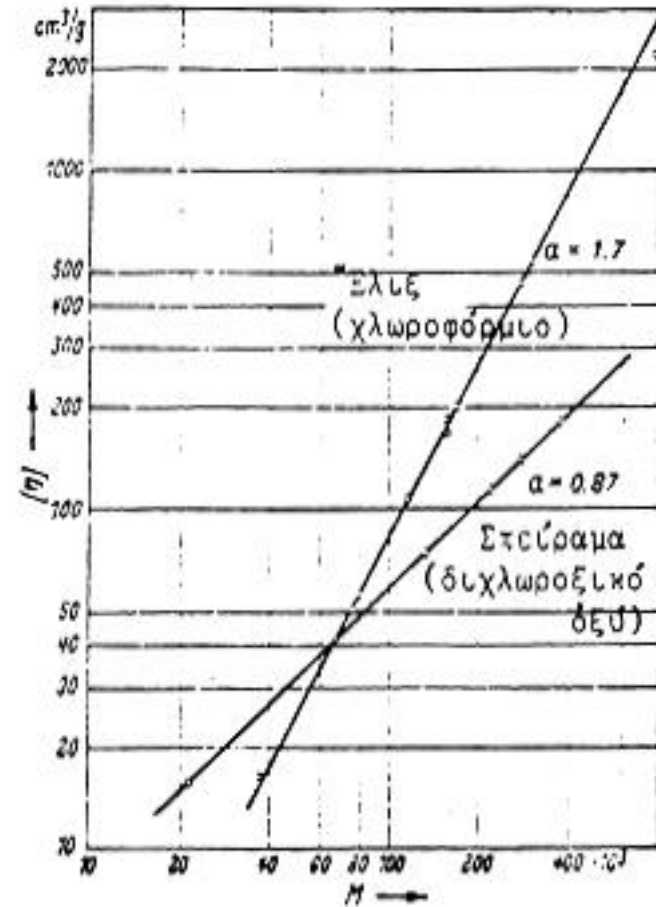
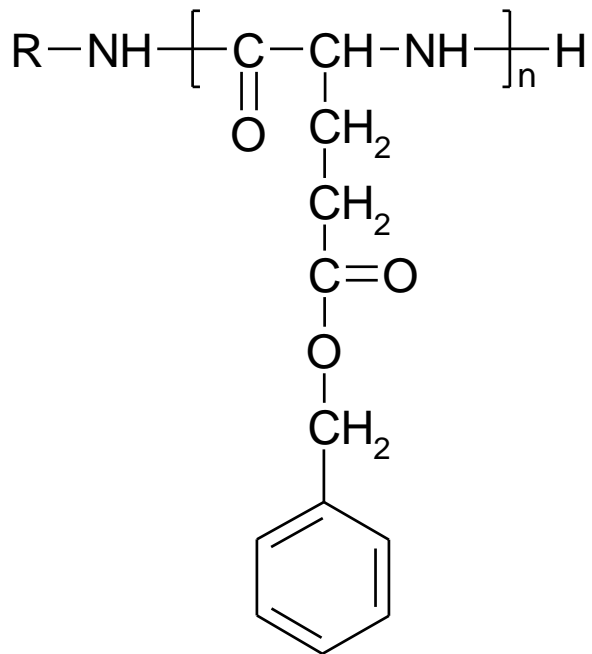
$\alpha > 1$ : για μακρομόρια με αυξημένη δυσκαμψία



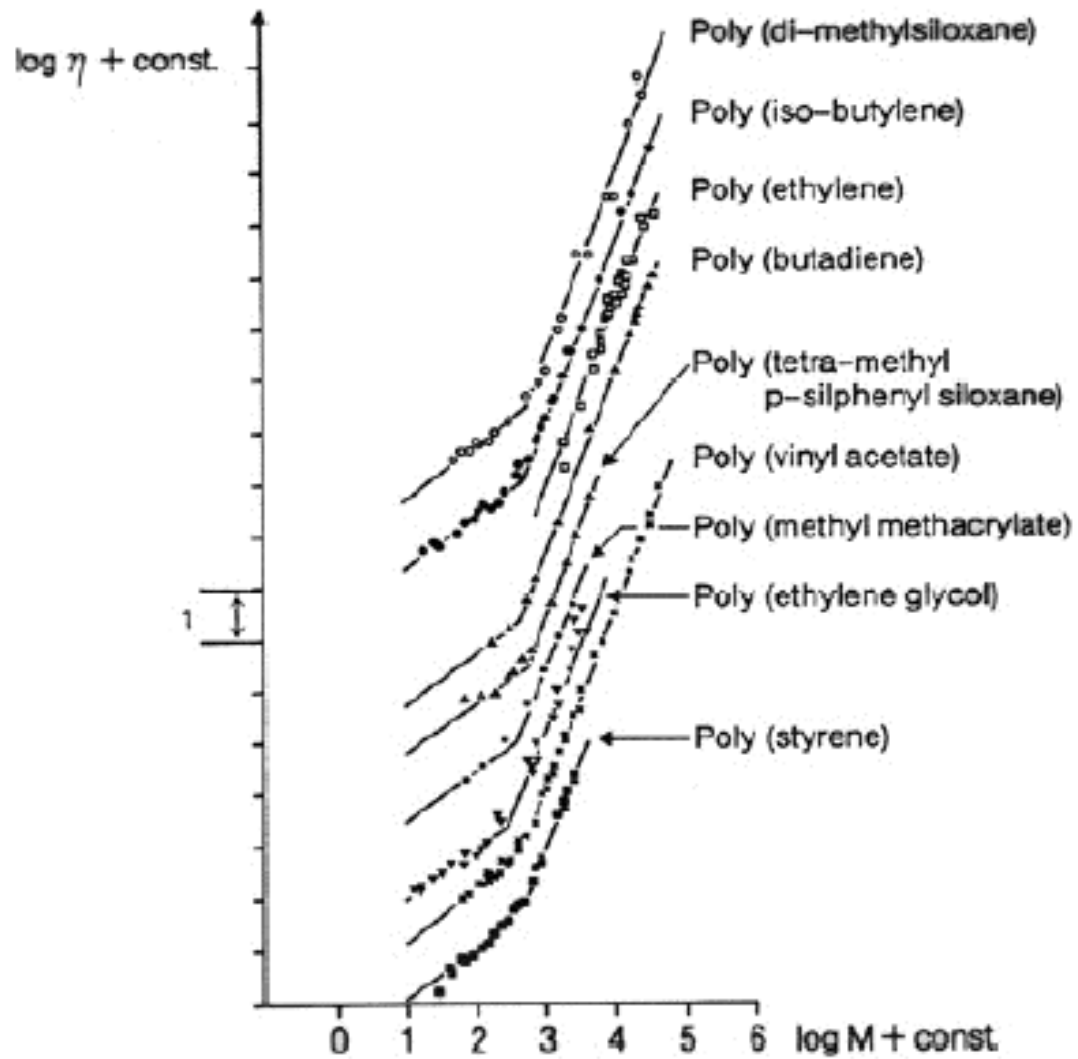
αρωματικό πολυϊμίδιο:  $\alpha \approx 2$

# Επίδραση της δομής του μακρομορίου στην τιμή του οριακού αριθμού ιξώδους

Πολυ(γλουταμινικοί βενζυλεστέρες)

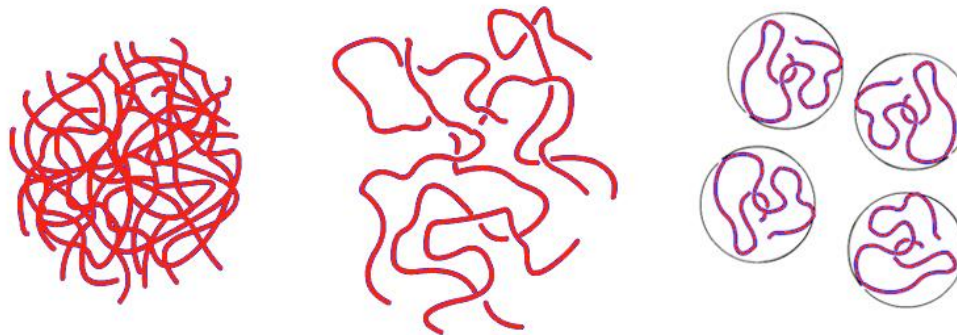


Επίδραση του σχήματος του μακρομορίου στη ρεολογική συμπεριφορά.



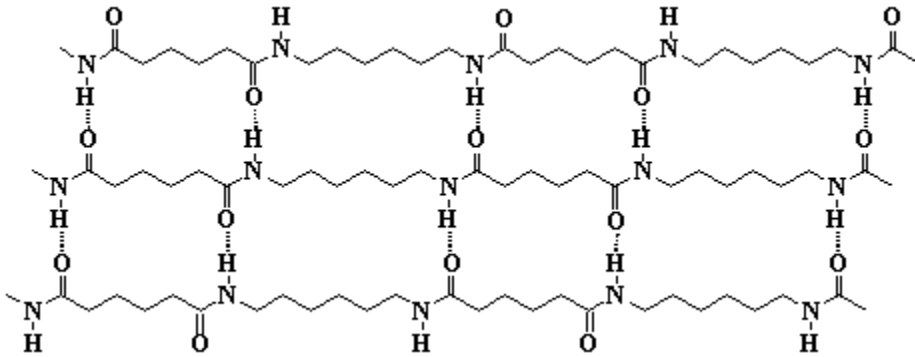
# Επίδραση του διαλύτη και της θερμοκρασίας στην τιμή του οριακού αριθμού ιξώδους

Όσο καλύτερος είναι ο διαλύτης, τόσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός επιδιαλύτωσης και μικρότερος ο βαθμός επισύναψης των τμημάτων της αλυσίδας  $\Rightarrow$  αύξηση του όγκου του συσπειρωμένου μορίου  $\Rightarrow$  αύξηση του ιξώδους.

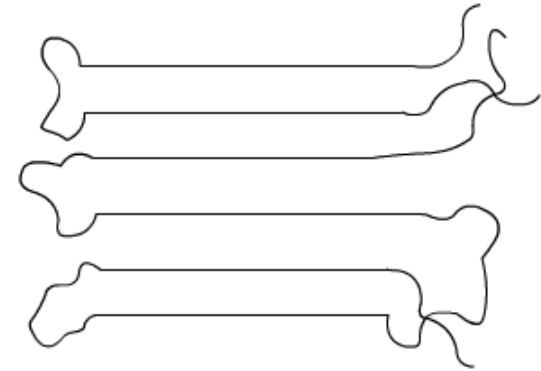


Όσο ασθενέστερος είναι ο διαλύτης, τόσο μικρότερος είναι ο βαθμός επιδιαλύτωσης, το μακρομόριο παραμένει συσπειρωμένο  $\Rightarrow$  μεγάλη πυκνότητα  $\Rightarrow$  μείωση του ιξώδους.

# Επίδραση του διαλύτη και της θερμοκρασίας στην τιμή του οριακού αριθμού ιξώδους



ύπαρξη ισχυρών δευτερευουσών δυνάμεων (π.χ. δ. Η) ⇒ εκλογή ισχυρών διαλυτών



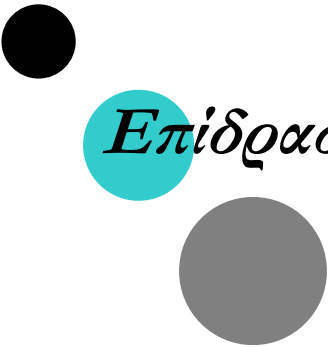
ύπαρξη κρυσταλλικότητας ⇒ εκλογή ισχυρών διαλυτών

Η διαλυτότητα ενός πολυμερούς σε ένα διαλύτη εξαρτάται τόσο από τις φυσικές όσο και από τις χημικές του ιδιότητες.

Μοριακό βάρος, πολικότητα, ύπαρξη διακλαδώσεων, βαθμός διασύνδεσης, κρυσταλλικότητα.

**Όμοια διαλύουν όμοια**





## *Επίδραση του διαλύτη και της θερμοκρασίας στην τιμή του οριακού αριθμού ιξώδους*

Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα (ή όσο μικρότερος είναι ο υδροδυναμικός όγκος) η αύξηση της θερμοκρασίας  
⇒ μεγαλύτερη αύξηση του ιξώδους.

\* Στους καλούς διαλύτες η επίδραση της θερμοκρασίας είναι μικρή.

### **Θ** διαλύτες

Θ διαλύτες ονομάζονται οι διαλύτες στους οποίους  $\alpha=0,5$  στη συνήθη θερμοκρασία ( $0^{\circ}-40^{\circ}\text{C}$ ).

### **Θ** θερμοκρασία **Θ**

Θερμοκρασία Θ (ή ιδανική θερμοκρασία ή θερμοκρασία Flory) ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία τα μακρομόρια είναι ελεύθερα επιδράσεων διαλύτη και τα διαλύματά τους συμπεριφέρονται ως ιδανικά.



## *Ιξωδοστατικά-viscostatic λιπαντικά*

\* Στους καλούς διαλύτες η επίδραση της θερμοκρασίας είναι μικρή σε αντίθεση με τους πτωχούς.

\* Το φαινόμενο αυτό χρησιμοποιείται στην τεχνολογία των λιπαντικών για τη διατήρηση σε αυτά σταθερής τιμής ιξώδους, ανεξάρτητης από τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Έτσι, στο ορυκτέλαιο προστίθενται διάφορα πολυμερή προσθετικά (κυρίως συμπολυμερή ακρυλικού και μεθακρυλικού οξέος), τα οποία παρουσιάζουν **μικρό βαθμό επιδιαλύτωσης** στο λιπαντικό. Καθώς η **θερμοκρασία αυξάνεται ο βαθμός επισύναψης** του διαλύτη στο μακρομόριο **αυξάνει** και έτσι προκαλείται **αύξηση της τιμής του ιξώδους**. Η αύξηση αυτή (με κατάλληλη εκλογή αναλογίας ορυκτελαίου-προσθετικού) αντισταθμίζει την ελάττωση του ιξώδους που προκαλεί στο ορυκτέλαιο η αύξηση της θερμοκρασίας.

\* Τα λιπαντικά στα οποία ο θερμικός συν/στής του ιξώδους του μίγματος ορυκτελαίου/προσθετικού είναι σχεδόν ίσος με μηδέν ονομάζονται **Ιξωδοστατικά-viscostatic λιπαντικά** .

<b>Polymer</b>	<b>Solvent(s)</b>	<b><math>\theta</math> temperature (°C)</b>
<b>Polyethylene</b>	<b>n-Hexane</b>	<b>133</b>
	<b>n-Hexanol / Xylene (70:30)</b>	<b>170</b>
	<b>n-Octane</b>	<b>210</b>
<b>Polypropylene (atactic)</b>	<b>n-Butanol / Carbon Tetrachloride (33:67)</b>	<b>25</b>
	<b>n-Butanol / n-Hexane (32:68)</b>	<b>25</b>
	<b>Cyclohexanone</b>	<b>92</b>
<b>Polystyrene</b>	<b>Benzene / n-Butanol (58:42)</b>	<b>35</b>
	<b>Cyclohexane</b>	<b>34-35</b>
	<b>Cyclohexanol</b>	<b>79-87</b>
<b>Poly (vinyl acetate)</b>	<b>Ethanol</b>	<b>19</b>
	<b>Ethanol / Methanol (40:60)</b>	<b>36</b>
<b>Poly (vinyl alcohol)</b>	<b>Ethanol / Water (41.5-58.5)</b>	<b>25</b>
	<b>Water</b>	<b>97</b>
<b>Poly (vinyl chloride)</b>	<b>Cyclohexanone</b>	<b>22</b>
	<b>Dimethylformamide</b>	<b>36.5</b>
<b>Polyacrylamide</b>	<b>Methanol / Water (2:3)</b>	<b>20</b>
<b>Polymethylmethacrylate</b>	<b>Acetone</b>	<b>-126</b>
	<b>Cyclohexanol</b>	<b>77.6</b>
	<b>Toluene</b>	<b>-65</b>
	<b>Dioxane / Water (85:15)</b>	<b>25</b>





# ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

*Ρεολογία πυκνών διαλυμάτων και τηγμάτων πολυμερών*

**Κατηγορίες μη Νευτώνειων ρευστών:**

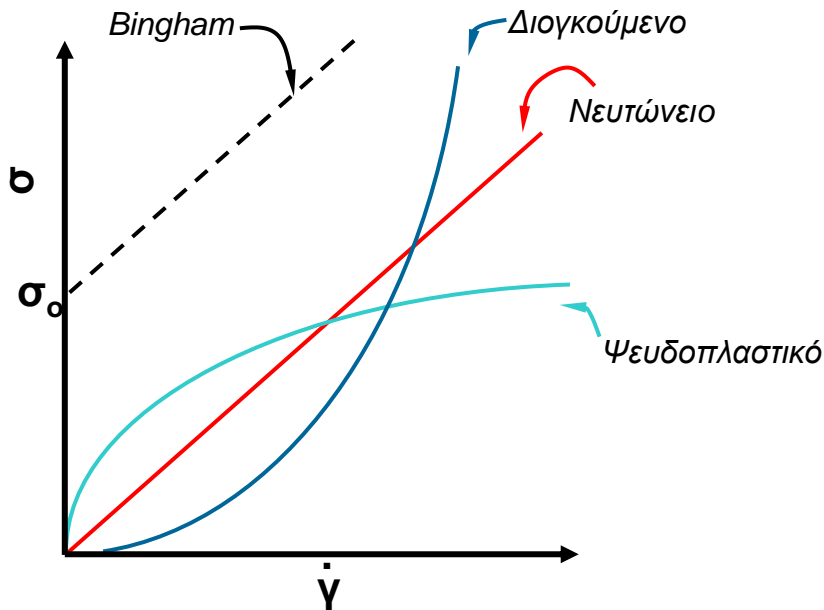
**α.** Τα **χρονικώς ανεξάρτητα ρευστά**, στα οποία η ταχύτητα διάτμησης  $\dot{\gamma}$  είναι συνάρτηση μόνο της διατμητικής τάσης  $\sigma$ .

**β.** Τα **χρονικώς εξαρτημένα ρευστά**, στα οποία η εξάρτηση διατμητικής τάσης  $\sigma$  από την ταχύτητα διάτμησης  $\dot{\gamma}$ , καθορίζεται από το είδος και την προϋστορία της διατμήσής του.

**γ.** Τα **ελαστικο-ιξώδη ρευστά**, τα οποία συμπεριφέρονται με τρόπο ιξώδη και ρέουν, αλλά μετά το τέλος της διάτμησης παρουσιάζουν μια ελαστική επαναφορά.

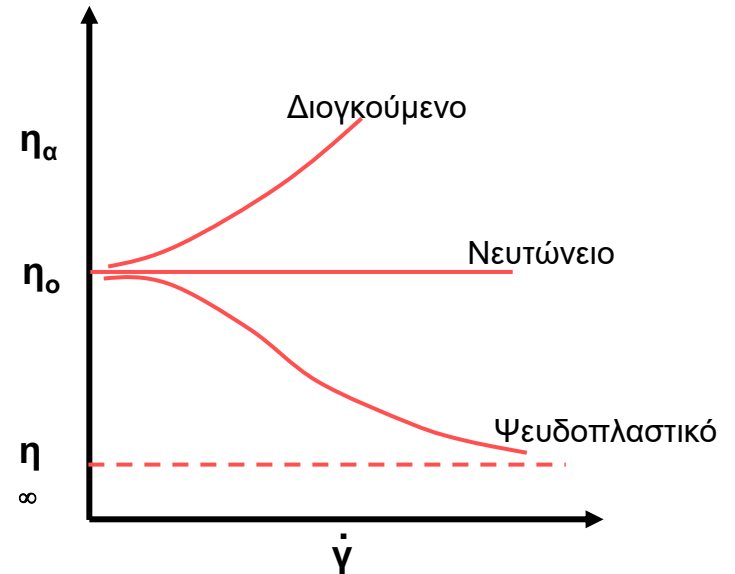
# Χρονικώς ανεξάρτητα ρευστά

$$\sigma = F(\dot{\gamma})$$



Συναρτήσεις  $\sigma$ - $\dot{\gamma}$  σε Νευτώνεια και μη Νευτώνεια, χρονικώς ανεξάρτητα ρευστά.

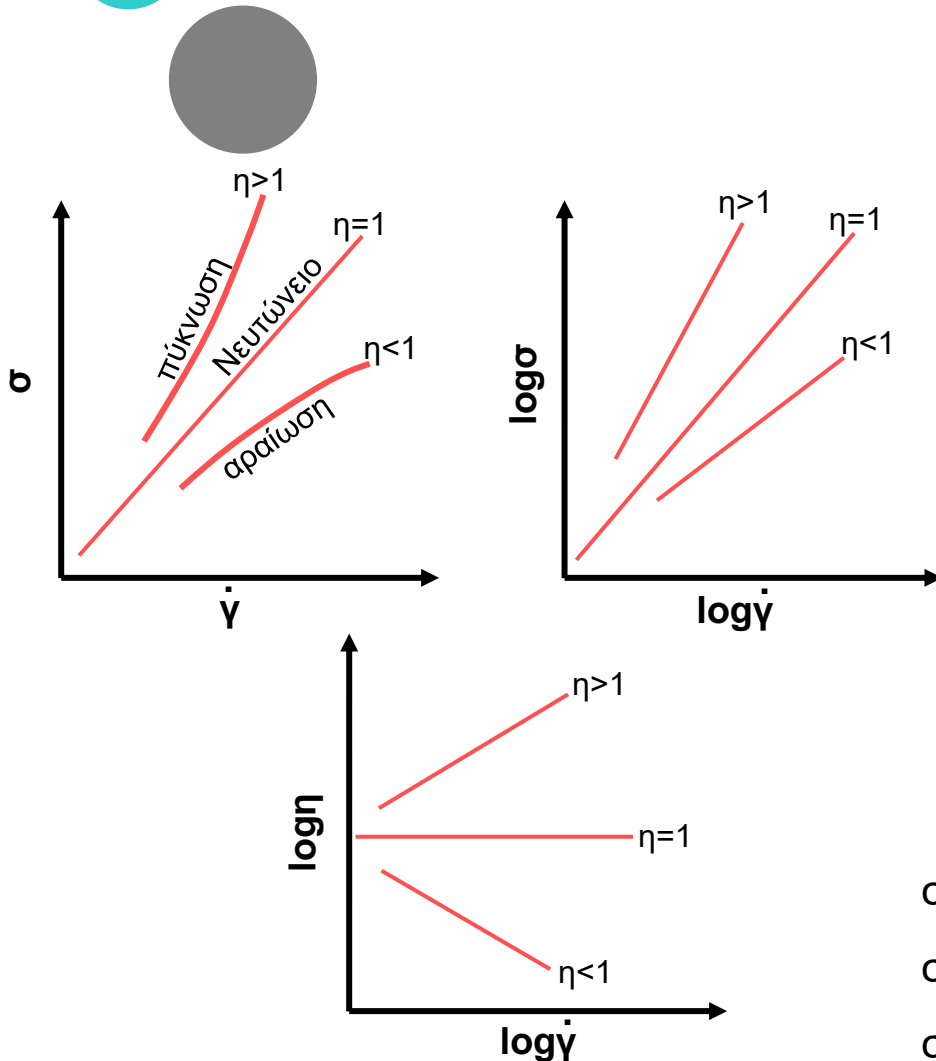
$\eta_\alpha$ : φαινομενικό ιξώδες



Εξάρτηση του φαινομενικού ιξώδους  $\eta_\alpha$  από την ταχύτητα διάτμησης.

Για  $\sigma \geq \sigma_0$ : 
$$(\sigma - \sigma_0) = \eta \dot{\gamma}$$

# Χρονικώς ανεξάρτητα ρευστά



Εκθετικός νόμος.

## Εξίσωση Ostwald-de Waele

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n$$



$$\log \sigma = \log K + n \log \dot{\gamma}$$

**K**: ιδιοσύσταση

**n**: δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς

στα ψευδοπλαστικά,  $d\eta/d\dot{\gamma} < 0$  και  $n < 1$

στα Νευτώνεια,  $d\eta/d\dot{\gamma} = 0$  και  $n = 1$

στα διογκούμενα,  $d\eta/d\dot{\gamma} > 0$  και  $n > 1$

# Χρονικώς ανεξάρτητα ρευστά

$$\eta_{\alpha} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

&

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n$$



$$\eta_{\alpha} = K\dot{\gamma}^{n-1}$$

Στα Νευτώνεια ρευστά  $\eta_{\alpha} = \eta$ .

## Εξίσωση Williamson

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_{\infty}} = \frac{\beta_1}{\beta_0} \dot{\gamma} = B\dot{\gamma}$$

Παράμετρος που συνδέεται με τις σταθερές διασπάσεως και σχηματισμού των συσσωματωμάτων στο κινητικό πρότυπο.

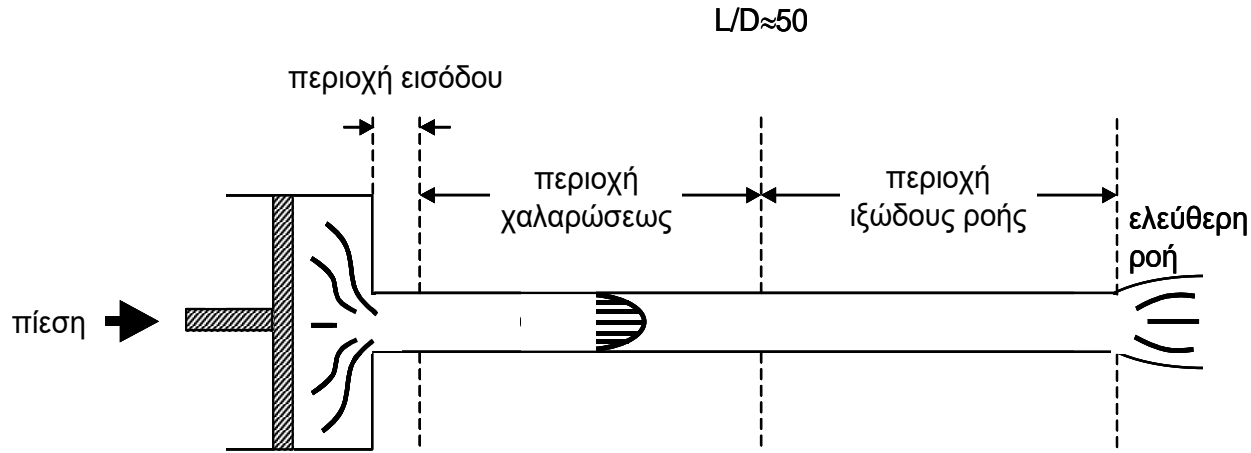
## Μειονεκτήματα εκθετικού νόμου:

- i. Δεν προβλέπει μια ορισμένη οριακή τιμή  $\eta_0$  και το ιξώδες δεν είναι άρτια συνάρτηση της  $\dot{\gamma}$ .
- ii. Το ιξώδες ελαττώνεται απεριόριστα για  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$  και δεν προβλέπεται μία ασυμπτωματική σταθερή τιμή  $\eta_{\infty}$ .
- iii. Οι μονάδες μέτρησης του K εξαρτώνται από την τιμή του εκθέτη n, συνεπώς οι αριθμητικές τιμές του K διαφόρων ρευστών δεν μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους.

## Μειονέκτημα εξίσωσης Williamson:

- i. Το  $\eta$  δεν είναι άρτια συνάρτηση της  $\dot{\gamma}$ .

# Συσκευές μέτρησης ιξώδους σε διαλύματα και τήγματα πολυμερών



Σχηματική απόδοση περιοχών ροής σε τριχοειδές ιξόμετρο.

Σχέση Hagen-Poiseuille

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta L}$$



$$\frac{\Delta P r}{2L} = \eta \frac{4(V/t)}{\pi r^3} = \eta \frac{4q}{\pi r^3}$$

[τάση] =  $\eta$  [sec<sup>-1</sup>]       $\sigma = \eta \dot{\gamma}$

**V/t:** παροχή τήγματος

**r:** ακτίνα τριχοειδούς

**L:** μήκος

**ΔP:** διαφορά πίεσεως στα άκρα του σωλήνα και του ιξώδους ή του τήγματος

**Μη Νευτώνειο ρευστό:** υπολογισμός φαινομενικού ιξώδους

$$\sigma_\alpha = \frac{\Delta P r}{2L} \quad \& \quad \gamma_\alpha = \frac{4q}{\pi r^3}$$



Υπολογισμός της πραγματικής τάσης  $\sigma_w$  και της πραγματικής διάτμησης  $\dot{\gamma}_w$



Υπολογισμός αληθούς τιμής ιξώδους ανεξάρτητα από τη φύση του ρευστού.

$$\sigma_w = \frac{1}{2} r \Delta r_c / L$$

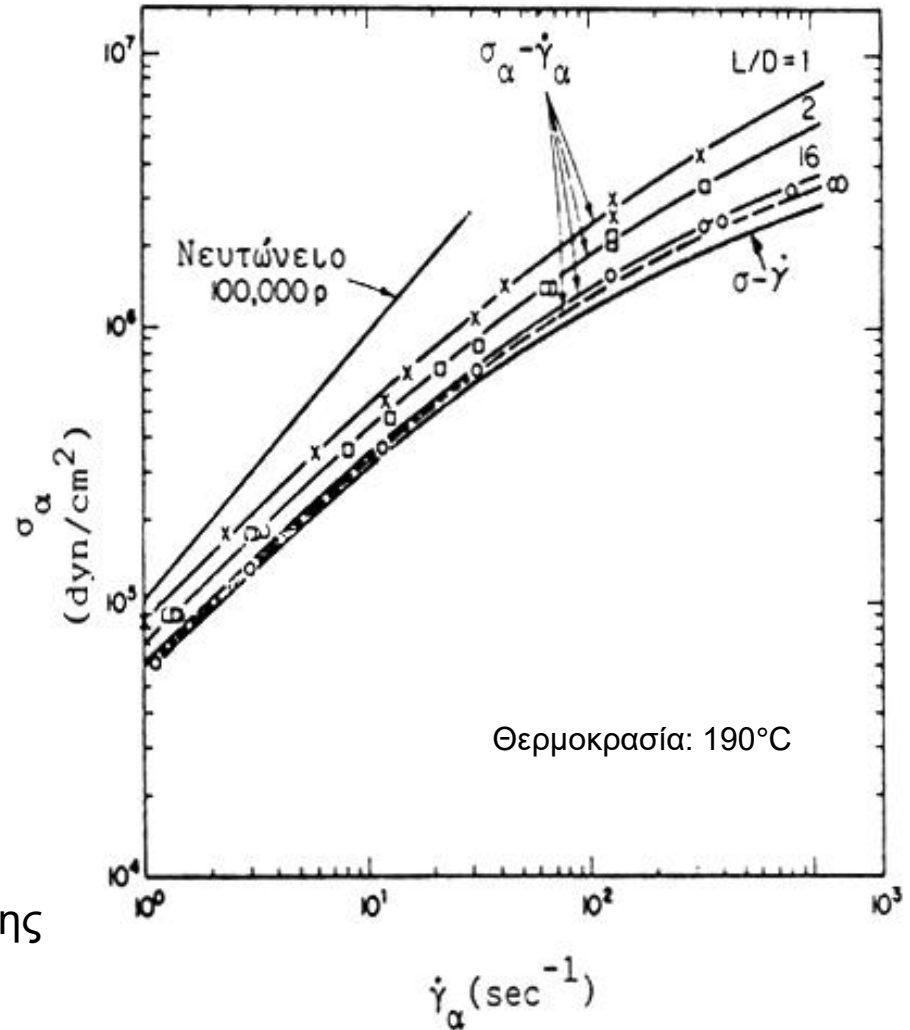
$$\dot{\gamma}_w = \frac{1}{\pi r^3} \left[ 3q + \Delta P_c \frac{dq}{dP} \right]$$

**Εξίσωση Rabinowitsch**

**q:** ογκομετρική παροχή

**dq/dP:** μεταβολή παροχής συναρτήσει της πίεσης

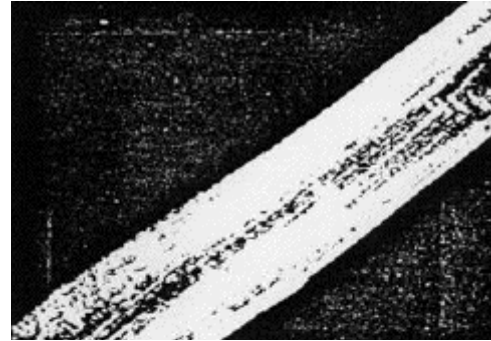
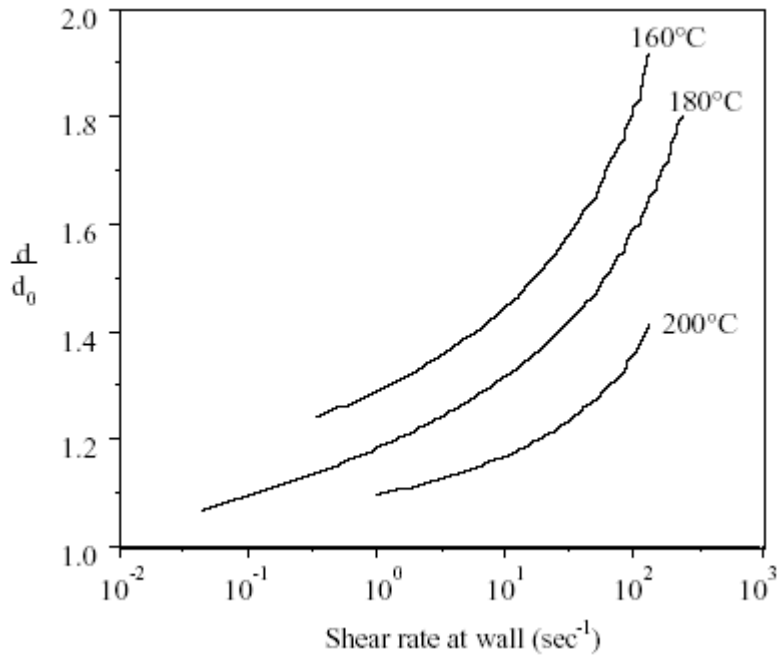
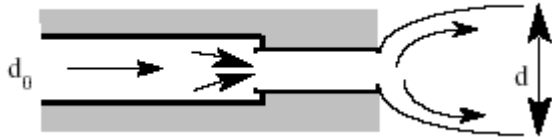
**$\Delta P_c$ :** πραγματική πτώση πίεσης (εφαρμοζόμενη-πτώση πίεσης στην είσοδο)



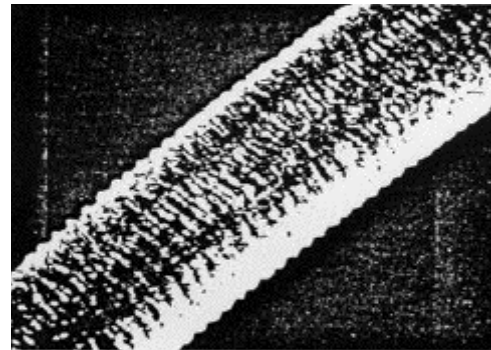
Καμπύλες ροής πολυαιθυλενίου.



$$\delta = \frac{d}{d_o}$$



Σταθερή ροή



Ασταθής ροή  
(υφή δέρματος καρχαρία)



Ασταθής ροή  
(«θραύση» τήγματος)

Τύποι ρεοεκθλιμάτων σε ομαλή και ανώμαλη ροή.

