



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Ενότητα : Ιξωδομετρία

Διδάσκων : Κων/νος Τσιτσιλιάνης, Καθηγητής
Ουρανία Κούλη, Ε.ΔΙ.Π.

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Σκοπός

Η εξοικείωση των φοιτητών με την πειραματική τεχνική της ιξωδομετρίας σε αραιά διαλύματα πολυμερών, μέσω του προσδιορισμού του εσωτερικού ιξώδους $[\eta]$, της μοριακής μάζας M και των διαστάσεων ενός πολυμερικού δείγματος πολυστυρενίου σε διαλύτη τολουόλιο.

Εισαγωγή

- Οι διαταραχές που προκαλούνται στην ροή ενός ρευστού από την παρουσία μακρομορίων διαλυμένων σ' αυτό, προκαλούν αύξηση του ιξώδους του συστήματος.
- Όσο μεγαλύτερος είναι ο υδροδυναμικός όγκος (ο όγκος που καταλαμβάνουν τα μακρομόρια όταν βρίσκονται σε διάλυμα) τόσο σημαντικότερη είναι η επίδραση στο ιξώδες.

Ιξώδες μακρομορίων

Το σχετικό ιξώδες των διαλυμάτων προσδιορίζεται συγκρίνοντας τον χρόνο ροής t , διαλύματος (δμ) ορισμένου όγκου δια μέσου ενός τριχοειδούς με τον χρόνο ροής, t_0 , ίσου όγκου καθαρού διαλύτη.

σχετικό ιξώδες $\eta_{rel} = \eta/\eta_0$, όπου η ιξώδες δμ. και η_0 ιξώδες διαλύτη. Για δμ. επαρκώς αραιά ισούται με t/t_0 (1)

ειδικό ιξώδες $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = (\eta_{rel} - 1) = (t/t_0) - 1$ (2)

ανηγμένο ιξώδες $\eta_{red} = \eta_{sp} / c$ όπου c εκφρασμένη σε ml/g (3)

συμφυές ιξώδες $\eta_{inh} = (\ln \eta_{rel}) / c$ (4)

✓ για αραιά διαλύματα τα μεγέθη αυτά είναι συνήθως γραμμικές συναρτήσεις της συγκέντρωσης

Εσωτερικό ιξώδες μακρομορίων

εσωτερικό ιξώδες

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$$

(5)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\ln \eta_{rel}) / c$$

(6)

✓ το εσωτερικό εξαρτάται από το μέγεθος και την μορφή των διαλυμένων μακρομορίων

Εμπειρικές σχέσεις Huggins και Kraemer

Οι σχέσεις αυτές περιγράφουν την εξάρτηση του ανηγμένου ιξώδους η_{sp}/c και του συμφυσούς ιξώδους $(\ln \eta_{rel})/c$ από τη συγκέντρωση του μακρομοριακού διαλύματος.

Huggins
$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_1 [\eta]^2 c, \quad (7)$$

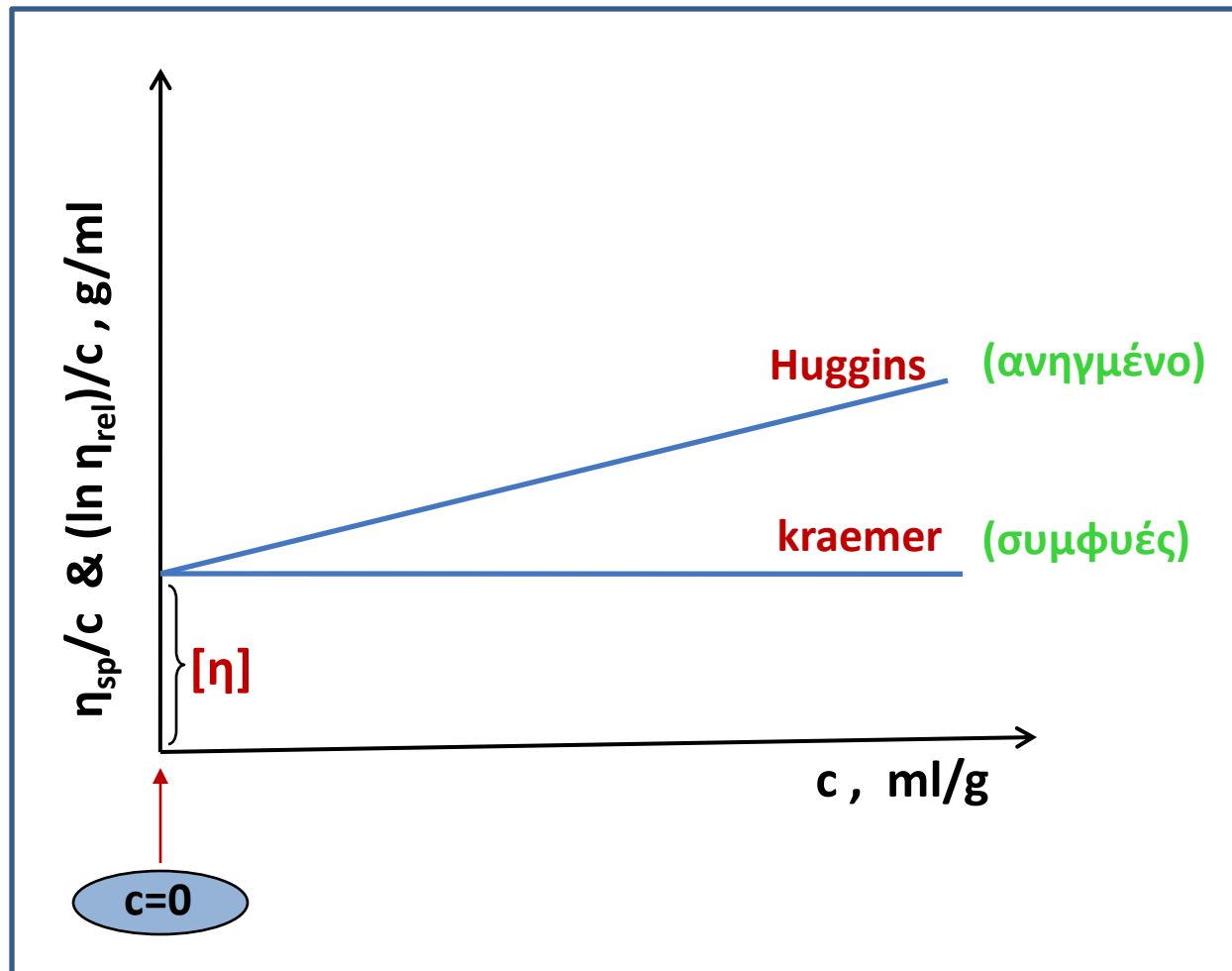
$$0.3(\text{καλός διαλύτης}) < k_1 < 0.7(\text{κακός διαλύτης})$$

Kraemer
$$(\ln \eta_{rel})/c = [\eta] + k_2 [\eta]^2 c, \quad (8)$$

$$k_2 < 0, \quad |k_2| < |k_1|$$

✓ εφαρμόζονται σε αραιά διαλύματα γραμμικών μη πολικών μακρομορίων

Για έναν καλύτερο έλεγχο της τεταγμένης επί την αρχή, $[\eta]$, φέρουμε συγχρόνως στο ίδιο διάγραμμα το η_{sp}/c και το $(\ln \eta_{rel})/c$ συναρτήσει του c , η οποία πρέπει να είναι κοινή και στις δύο καμπύλες.



Σχέση μεταξύ του εσωτερικού ιξώδους και της μοριακής μάζας

Mark-Houwink-Sakurada (MHS)

$$[\eta] = K M^a$$

(9)

K , a : παράμετροι χαρακτηριστικές ενός συστήματος πολυμερούς-διαλύτη, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Υπολογίζονται από τη μελέτη μιας ομόλογης σειράς πολυμερών γνωστής μοριακής μάζας και πολύ στενής κατανομής. Για τα εύκαμπτα γραμμικά πολυμερή ισχύει :

$$0,5(\text{ διαλύτη } \theta) < a < 0,8(\text{ καλό διαλύτη})$$

περιορισμοί της MHS : το πολυμερές να είναι γραμμικό και όχι διακλαδισμένο, οι μετρήσεις να γίνονται στον ίδιο διαλύτη και στην ίδια θερμοκρασία που προσδιορίσθηκαν τα K και a .

Αντιπροσωπευτικές τιμές των K και a για τη σχέση εσωτερικού ιξώδους-μοριακού βάρους

Πολυμερές	Διαλύτης	T, °C	$K \times 10^2$	a
Πολυστυρένιο	βενζόλιο	25	0,2	0,74
Πολυστυρένιο	τολουόλιο	25	0,86	0,74
Πολυστυρένιο	κυκλοεξάνιο	35(θ)	7,6	0,50
Πολυβινυλική αλκοόλη	νερό	30	6,6	0,64
Πολυμεθακρυλικός μεθυλ/ρας	βενζόλιο	25	0,55	0,76
Πολυακρυλονιτρίλιο	διμεθυλοφορμαμίδιο	25	2,4	0,75

Σχέση Fox-Flory

Η θεωρία των Fox και Flory δείχνει ότι το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$, είναι ανάλογο προς τον λόγο του υδροδυναμικού όγκου του μακρομορίου προς την μοριακή του μάζα.

$$[\eta] = \Phi (\overline{r^2})^{3/2} / M$$

ή

$$[\eta] = \Phi (\overline{R^2})^{3/2} / M$$

(10)

$\overline{r^2}$: μέσο τετράγωνο της απόστασης των άκρων της αλυσίδας
 $\overline{R^2}$: γυροσκοπική ακτίνα

$$\overline{r^2} = 6\overline{R^2}$$

Φ : παγκόσμια σταθερά, η οποία για τα εύκαμπτα πολυμερή παίρνει την τιμή $2,6 \times 10^{23}$, όταν το εσωτερικό ιξώδες εκφράζεται σε ml/g.

$$\Phi = \Phi \times 6^{3/2}$$

Διαστάσεις μακρομοριακών αλυσίδων σε διάλυμα

Εξάρτηση από την ποιότητα του διαλύτη

συνθήκες θ

η αλυσίδα λαμβάνει τις αδιατάρακτες διαστάσεις, R_{θ}

συνθήκες καλού
διαλύτη

αύξηση των διαστάσεων της αλυσίδας, λόγω ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων μονομερών στοιχείων και μορίων διαλύτη που επιτρέπουν την διόγκωση του πολυμερικού θήσανου (coil). Η αλυσίδα καταλαμβάνει μεγαλύτερο υδροδυναμικό όγκο από εκείνον στη θ θερμοκρασία, που ονομάζεται εξαιρετός όγκος ($R > R_{\theta}$).

συνθήκες κακού
διαλύτη

όταν ο διαλύτης χειροτερεύει π.χ. σε $T < \theta$, τότε υπερσχύουν οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ μονομερών στοιχείων και μορίων διαλύτη και η αλυσίδα συρικνώνεται ($R < R_{\theta}$). Το πολυμερές καθιζάνει.

θ θερμοκρασία : η θερμοκρασία που ορίζεται για κάθε ζεύγος πολυμερούς-διαλύτη όπου παρατηρείται το όριο διαλυτότητας για αλυσίδες απείρου μοριακού βάρους.

Συντελεστής μοριακής επεκτατικότητας

$$\alpha^2 = \frac{\overline{R^2}}{\overline{R_\theta^2}} \quad (11) \quad \overline{R^2}, \overline{R_\theta^2} \text{ η γυροσκοπική ακτίνα σε καλό και σε } \theta \text{ διαλύτη αντίστοιχα}$$

➤ Για τους καλούς ή ισχυρούς διαλύτες των πολυμερών ισχύει $\alpha > 1$

- η εξίσωση MHS σε θερμοκρασία θ :

$$[\eta_\theta] = K_\theta M^{1/2} \quad (12)$$

- η εξίσωση Fox-Flory γίνεται :

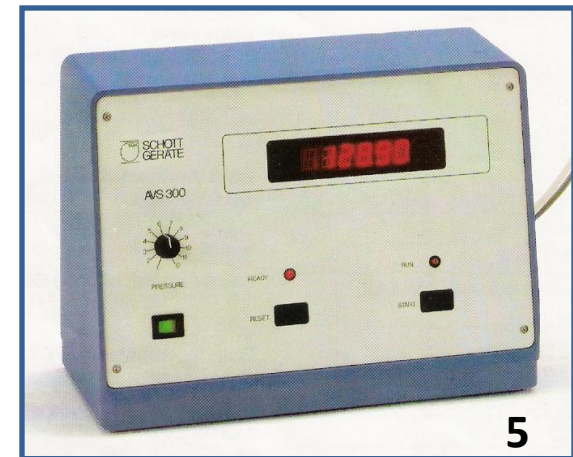
$$\ln [\eta_\theta] = \Phi' \left(\frac{\overline{R_\theta^2}}{M} \right)^{3/2} \quad (13)$$

- Από τις 12 και 13 προκύπτει :

$$K_\theta = \Phi' \left(\frac{\overline{R_\theta^2}}{M} \right)^{3/2} \quad (14) \quad K_\theta \text{ η παράμετρος αδιατάρακτων διαστάσεων}$$

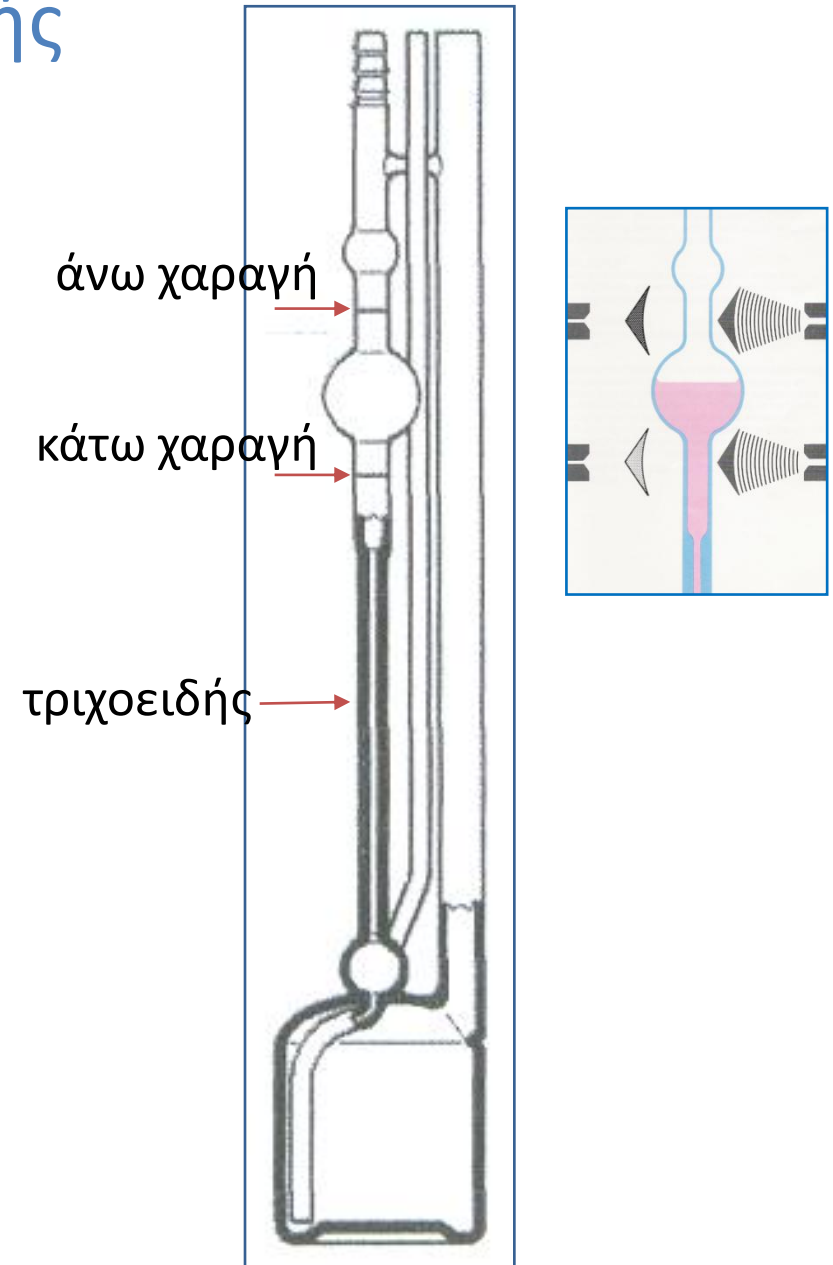
Πειραματική διάταξη

1. γυάλινο τριχοειδές ιξωδόμετρο Ubbelohde (λειτουργεί ανεξάρτητα από τον όγκο του υγρού και επιτρέπει την επί τόπου δηλ. εντός του ιξωδομέτρου παρασκευή των διαλυμάτων με διαδοχικές αραιώσεις του αρχικού διαλύματος).
2. βάση ιξωδομέτρου
3. λουτρό σταθερής θερμοκρασίας με τη βοήθεια
4. θερμοστάτη
5. αυτόματο χρονόμετρο (τα φωτοκύτταρα που υπάρχουν στη βάση του ιξωδομέτρου ενεργοποιούν ένα ηλεκτρονικό χρονόμετρο).



Τυπική μέτρηση χρόνου ροής

- φέρεται το υγρό πέρα από την άνω χαραγή και αφήνεται σε ελεύθερη ροή υπό την επίδραση της βαρύτητας
- το χρονόμετρο ενεργοποιείται και αρχίζει να μετρά μόλις ο μηνίσκος του υγρού περάσει την άνω χαραγή
- το χρονόμετρο ενεργοποιείται και σταματά να μετρά μόλις ο μηνίσκος του υγρού περάσει την κάτω χαραγή



Πειραματική διαδικασία

Προφυλάξεις για λήψη ακριβών αποτελεσμάτων

1. Το λουτρό σταθερής θερμοκρασίας να λειτουργεί σωστά.
2. Το ιξωδόμετρο πρέπει να είναι καθαρό και κάθετα τοποθετημένο.
3. Τα διαλύματα να διηθούνται πριν από τη χρήση τους για την απομάκρυνση τυχόν σωματιδίων.
4. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην μέτρηση του χρόνου ροής του διαλύτη, αφού ο διαλύτης είναι ο διαιρέτης για τον υπολογισμό του ιξώδους.
5. Ο συνδιασμός διαλύτη-ιξωδομέτρου θα πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε ο χρόνος ροής να υπερβαίνει τα 100 sec για να ελαχιστοποιηθεί η ανάγκη για διορθώσεις.

Προετοιμασία δείγματος

- Διαλύεται ένα δείγμα πολυστυρενίου γνωστής συγκέντρωσης c (g/ml) σε διαλύτη τολουόλιο. Το σχετικό ιξώδες του πιο πυκνού διαλύματος (του αρχικού) δεν πρέπει να υπερβαίνει την τιμή 1,8 γιατί τότε δεν ισχύει η γραμμική εξάρτηση του ανηγμένου ιξώδους από την συγκέντρωση, εξίσωση του Huggins .

Μετρήσεις

➤ Οι μετρήσεις θα γίνουν στους 25 C σε υδρόλουτρο σταθερής θερμοκρασία 0,02 C. Αυτό που ενδιαφέρει περισσότερο δεν είναι τόσο να γνωρίζουμε με ακρίβεια την θερμοκρασία των μετρήσεων, αλλά να κάνουμε όλες τις μετρήσεις στην ίδια θερμοκρασία, επειδή το απόλυτο ιξώδες είναι πολύ ευαίσθητο σε μία μικρή αλλαγή της θερμοκρασίας.

- Οι μετρήσεις θα γίνουν :
- αρχίζοντας με τον διαλύτη
 - θα συνεχιστούν με το αρχικό διάλυμα συγκέντρωσης c ,
 - θα ακολουθήσουν διαδοχικές αραιώσεις, προσθέτοντας κατάλληλη ποσότητα διαλύτη, ώστε στο ιξωδόμετρο να έχουμε διαλύματα με συγκέντρωση $5c/6$, $2c/3$, $c/2$, $c/3$ και $c/4$.

- Πριν από κάθε μέτρηση θα περιμένουμε για 5 περίπου λεπτά την αποκατάσταση θερμικής ισορροπίας και μετά θα κάνουμε τέσσερες ή πέντε προσδιορισμούς του χρόνου ροής με επαναληψιμότητα της τάξεως του 0,2%.
- Στο τέλος θα ξεπλύνουμε το ιξωδόμετρο μερικές φορές με καθαρό διαλύτη και θα προσδιορίσουμε άλλη μία φορά το χρόνο ροής του διαλύτη.

Επεξεργασία αποτελεσμάτων

1) Φτιάχνουμε πρώτα ένα πίνακα των μεγεθών c , n_r , n_{sp} , n_{sp}/c και $\ln n_r/c$. Σύρουμε στο ίδιο σχεδιάγραμμα τις καμπύλες του n_{sp}/c και του $(\ln n_r)/c$ συναρτήσει του c . Από την κοινή και στις δύο καμπύλες τεταγμένη επί την αρχή προσδιορίζουμε το $[\eta]$, και από τις κλίσεις, τις σταθερές k_1 (Huggins) και k_2 (Kraemer). Συγκρίνουμε με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

2) Με βάση την τιμή του $[\eta]$, θα υπολογίσουμε την μέση ιξωδομετρική μοριακή μάζα, M_n , του μελετώμενου πολυμερούς. Θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση των MHS για το σύστημα πολυστυρένιο-τολουόλιο στους 25 C.

3) Με βάση τις τιμές των $[\eta]$ και M_n , θα υπολογίσουμε την τιμή της \bar{R}^2 και \bar{R}_θ^2 . Δίνεται η τιμή της παραμέτρου $K_\theta = 0,08 \text{ ml/g}$ για το σύστημα πολυστυρένιο- τολουόλιο στους 25 C.

4) Υπολογίζεται ο βαθμός επεκτατικότητας α .

5) Αν το μοριακό βάρος του δείγματος είναι μικρότερο από 100.000 συνιστάται η χρήση της εξίσωσης

$$[\eta]^{-1} = -11,6 \times 10^{-3} + 11,1 M \nu^{-1/2} \quad (15)$$

που ισχύει για το σύστημα πολυστυρένιο-τολουόλιο στους 25 C και έχει προταθεί από τους A.Dondos και H.Benoit.

Εφαρμογές

Η ιξωδομετρία είναι μια απλή , φθηνή και εύχρηστη τεχνική για τον έλεγχο του μοριακού βάρους των πολυμερών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών αντικειμένων καθώς και άλλων προϊόντων.

Βιβλιογραφία

1. «Συνθετικά Μακρομόρια, Βασική Θεώρηση», Α.Ντόντος, Εκδ. Κωσταράκης, Αθήνα, 2012.

ΤΕΛΟΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιον Πατρών, Καθηγητής, Κωνσταντίνος Τσιτσιλιάνης . «Εργαστήριο Πολυμερών». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2158/>

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως Μη Εμπορική ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.