



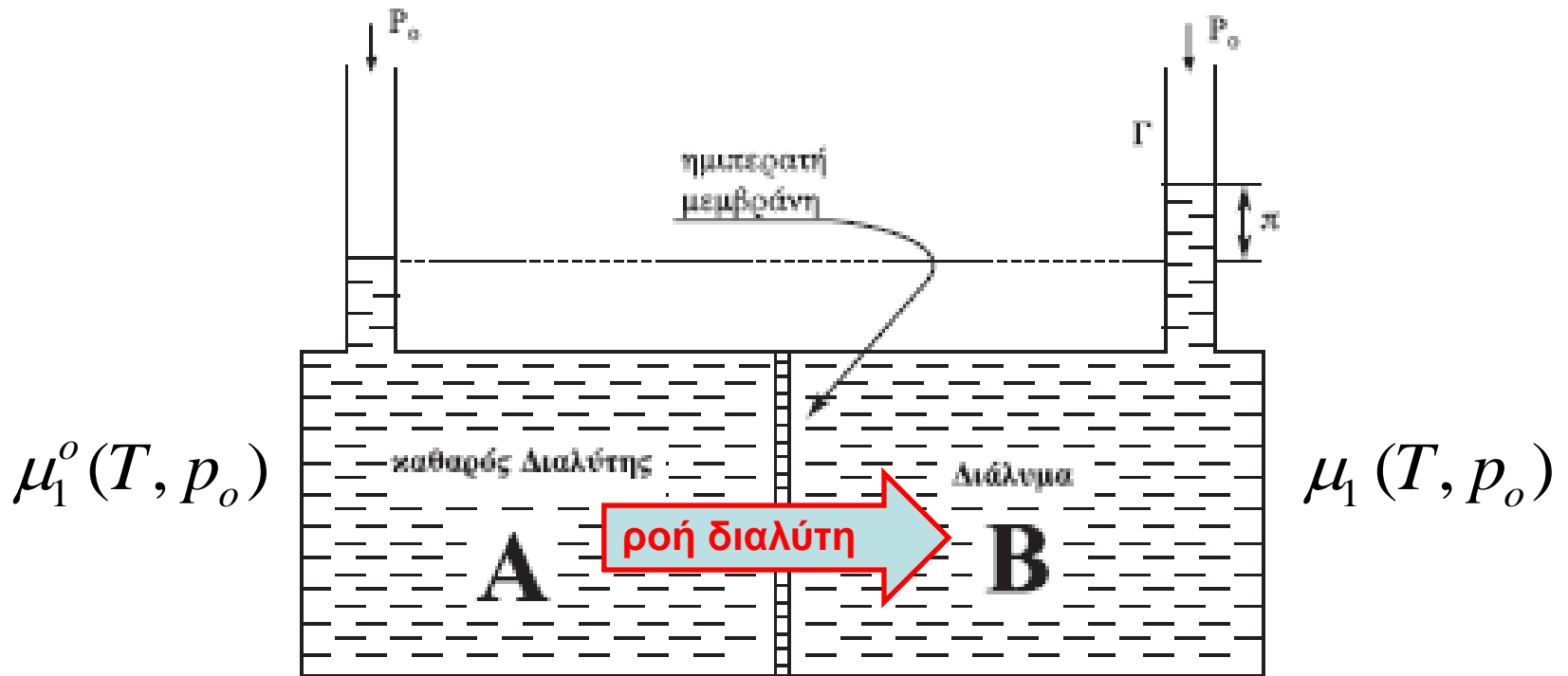
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Ενότητα : Αραιά μακρομοριακά διαλύματα και μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ προσδιορισμός μοριακού βάρους



Η δημιουργούμενη **Ωσμωτική πίεση, π** , στην **ισορροπία** αντιδρά στην επιπλέον μεταφορά διαλύτη

στην ισορροπία

Καθαρός διαλύτης $\mu_1^o(T, p_o) = \mu_1(T, p_o + \Pi)$ Διάλυμα πολυμερούς

$$\mu_1^o = \mu_1 + \int_{P_0}^{P_0 + \pi} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T dP$$

\bar{V}_1

Μερικός γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη κατά προσέγγιση σταθερός για την μικρή μεταβολή της π

$$\mu_1^o = \mu_1 + \pi \bar{V}_1$$

$$\pi \bar{V}_1 = -(\mu_1 - \mu_1^o) = -\Delta\mu_1$$

$$\Delta\mu_1 = RT \ln a_1 = RT \ln \gamma_1 x_1$$

Για $(\gamma_1 = 1)$ $\Delta\mu_1 = RT \ln x_1$

πολύ αραιό
διάλυμα

$$\Delta\mu_1 = RT \ln x_1 = RT \ln(1 - x_2)$$

$\ln(1-x_2) = -(x_2 + 1/2 x_2^2 + \dots)$ $\ln(1 - x_2) = -x_2$ $\Delta\mu_1 = -RTx_2$

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

$$N_1 \bar{v}_1 = V$$

$$\pi \bar{v}_1 = RTx_2$$

$$\pi = \frac{N_2}{V} RT$$

$$\pi = \frac{RT}{M_2} c_2$$

$$\pi \bar{v}_1 = -\Delta\mu_1$$

$$c_2 = \frac{N_2 M_2}{V}$$

Στα αραιά διαλύματα, λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της συγκέντρωσης παίρνουμε ανάπτυγμα virial

$$-\ln(1-x_2) = x_2 + \frac{1}{2} x_2^2 + \dots$$

$$\bar{\pi} \bar{v}_1 = -RT \ln(1-x_2)$$

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{x_2}{v_1} + \beta_2 x_2^2 + \beta_3 x_2^3 + \dots$$

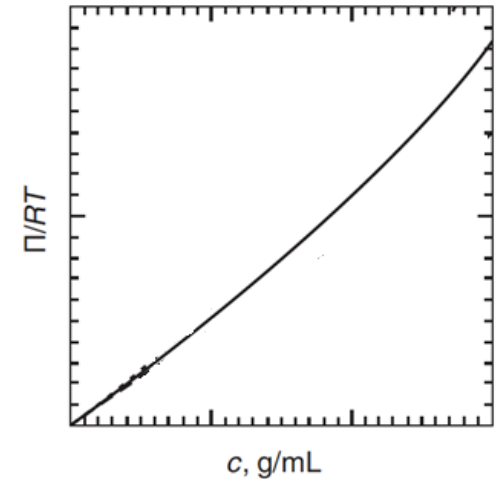
$$\frac{\pi}{RT} = \frac{x_2}{v_1} = \frac{c_2}{M}$$

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{c_2}{M_2} + A_2 c_2^2 + A_3 c_2^3 + \dots$$

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

$$N_1 \bar{v}_1 = V$$

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left(\frac{1}{M_2} + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \dots \right)$$



A_2, A_3 : συντελεστές virial

άπειρη
αραίωση
→

$$\left(\frac{\pi}{c_2} \right)_0 = \frac{RT}{M_2}$$

Ποιο μέσο MB λαμβάνεται από την οσμωτική πίεση ?

$$F = KM^a$$

$$\pi = \frac{RT}{M_2} c_2 \rightarrow \pi = RTcM^{-1}$$

$$F = \pi, \alpha = -1$$

$$M_{\text{πειρ.}} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^{a+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \right)^{1/a}$$

$$M_{\text{πειρ.}} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^0}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \right)^{-1}$$

$$M_{\text{πειρ.}} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i}$$

$$M_{\text{πειρ.}} = M_n$$


εναλλακτικά

Αθροιστική
ιδιότητα

$$\pi = \frac{RT}{M} c = RT \sum \frac{c_i}{M_i}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{RTc} \right) = \frac{1}{c} \sum \frac{c_i}{M_i} = \frac{\sum c_i / M_i}{\sum c_i}$$

$$\frac{\sum c_i / M_i}{\sum c_i} = \frac{\sum n_i M_i / M_i V N_{av}}{\sum n_i M_i / V N_{av}} = \frac{\sum n_i}{\sum n_i M_i}$$


$$c_i = \frac{n_i M_i}{V N_{av}}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{RTc} \right) = \frac{1}{M} = \frac{\sum n_i}{\sum n_i M_i} = \frac{1}{M_n}$$

Οσμωτική πίεση-θεωρία Flory-Huggins

$$\Delta\mu_1 = RT \left\{ \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 \left(1 - \frac{1}{x} \right) + \chi \phi_2^2 \right\}$$

$$\ln(1 - \phi_2) = -\phi_2 - \frac{1}{2} \phi_2^2 - \dots$$

Μπορούμε να απαλλαχτούμε από τους λογάριθμους

$$\bar{\pi} V_1 = -\Delta\mu_1 \quad \Delta\mu_1 = -RT \left[\frac{\phi_2}{x} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \phi_2^2 + \frac{1}{3} \phi_2^3 + \dots \right]$$

$$\bar{\pi} V_1 = RT \left[\frac{\phi_2}{x} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \phi_2^2 + \dots \right]$$

d_2 πυκνότητα πολυμερούς

$$\phi_2 = c_2 V_2^0 / M_2$$

$$\phi_2 = c_2 V_1^0 x / M_2$$

$$\phi_2 / x = c_2 V_1^0 / M_2$$

$$c_2 = \phi_2 d_2$$

$$d_2 = M_2 / x V_1^0$$

$$x = \frac{V_2^0}{V_1^0} \quad \bar{V}_1 = V_1^0$$

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left[\frac{1}{M_n} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{1}{d_2^2 V_1^0} c_2 + \dots \right]$$

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \dots \right)$$

Ο δεύτερος συντελεστής virial είναι ανάλογος του $\frac{1}{2} - \chi$

Από την σχέση

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \dots \right) \quad \left(\frac{\pi}{c_2} \right)_0 = \frac{RT}{M_n} \text{ πολύ αραιά διαλύματα}$$

$$\Gamma_2 = A_2 M_n$$

$$\frac{\pi}{c_2} = \left(\frac{\pi}{c_2} \right)_0 \left(1 + \Gamma_2 c_2 + \Gamma_3 c_2^2 + \dots \right)$$

$$\frac{\pi}{c_2} = \left(\frac{\pi}{c_2} \right)_0 \left(1 + \Gamma_2 c_2 + g \Gamma_2^2 c_2^2 + \dots \right)$$

$$\frac{\pi}{c_2} = \left(\frac{\pi}{c_2} \right)_0 \left(1 + \frac{\Gamma_2}{2} c_2 \right)^2$$

$$\Gamma_3 = g \Gamma_2^2$$

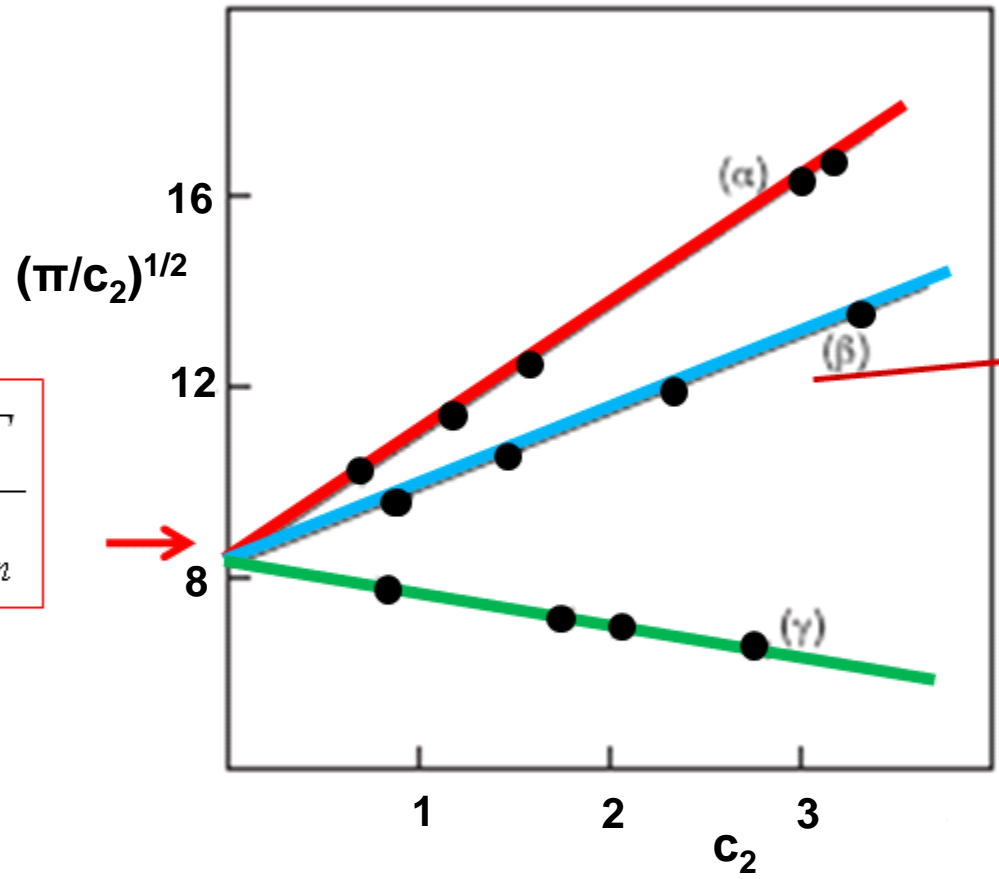
$$g = 0.25 = 1/4 \quad (\alpha + \beta)^2$$

$$\left(\frac{\pi}{c_2} \right)^{1/2} = \left(\frac{\pi}{c_2} \right)_0^{1/2} \left(1 + \frac{\Gamma_2}{2} c_2 \right)$$

$$\left(\frac{\pi}{c_2} \right)^{1/2} \text{ Έναντι } c_2 \text{ είναι σχέση γραμμική}$$

$$\left(\frac{\pi}{c_2}\right)^{1/2} = \left(\frac{\pi}{c_2}\right)_0^{1/2} \left(1 + \frac{\Gamma_2}{2} c_2\right)$$

$$\left(\frac{\pi}{c_2}\right)_0 = \frac{RT}{M_n}$$



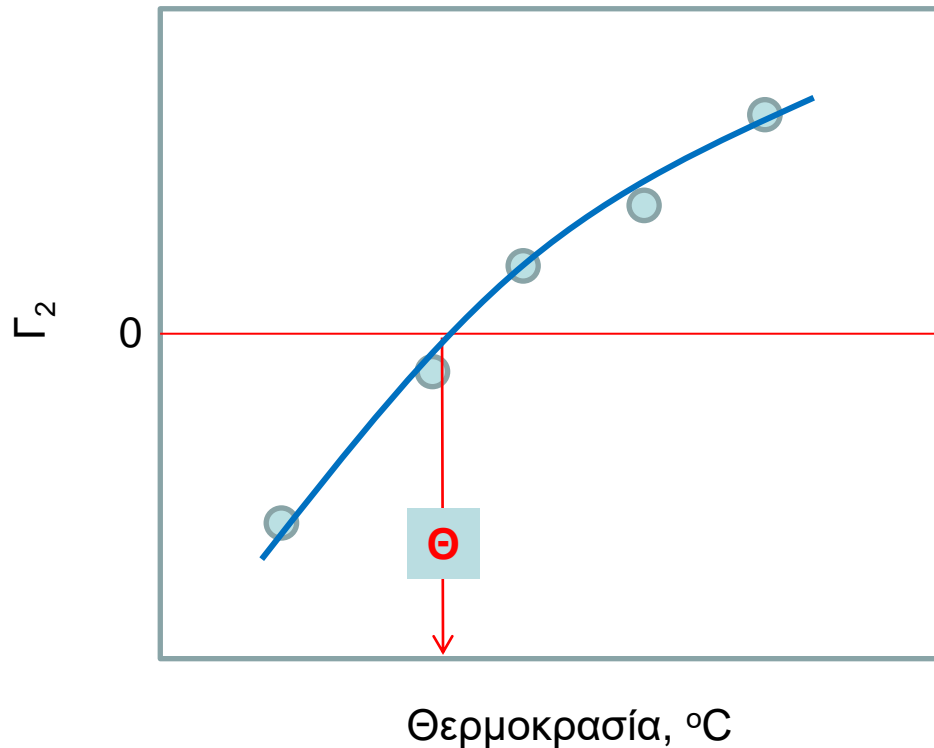
$$\Gamma_2 \sim \frac{1}{2} - \chi$$

Η κλίση
σχετίζεται με
την ποιότητα
του διαλύτη

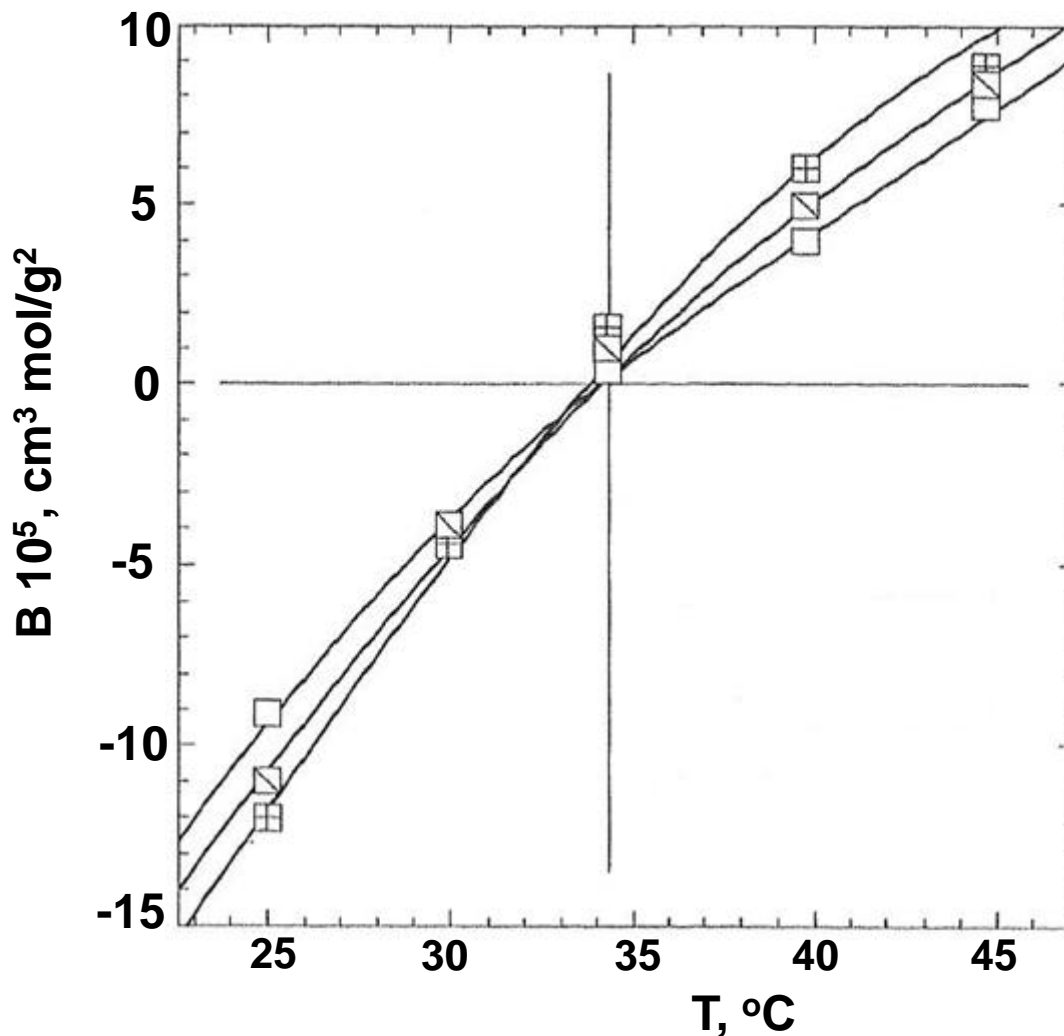
Μεταβολή του μεγέθους $(\pi/c_2)^{1/2}$ συναρτήσει της συγκέντρωσης c_2 για ένα διάλυμα πολύ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες στην ίδια θερμοκρασία : (α) **τολουόλιο**, (β) **ακετόνη**, (γ) **ακετονιτρίλιο**

ένα άλλος ορισμός της Θ θερμοκρασίας:
Είναι η θερμοκρασία που ο δεύτερος συντελεστής virial μηδενίζεται

Συνεπώς Η Θ θερμοκρασία μπορεί να προσδιοριστεί
από μετρήσεις οσμωμετρίας (Γ_2) σε διαφορετικές θερμοκρασίες



Εξάρτηση του δεύτερου συντελεστή virial B συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορα MB



$$A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{1}{d_2^2 V_1^0}$$

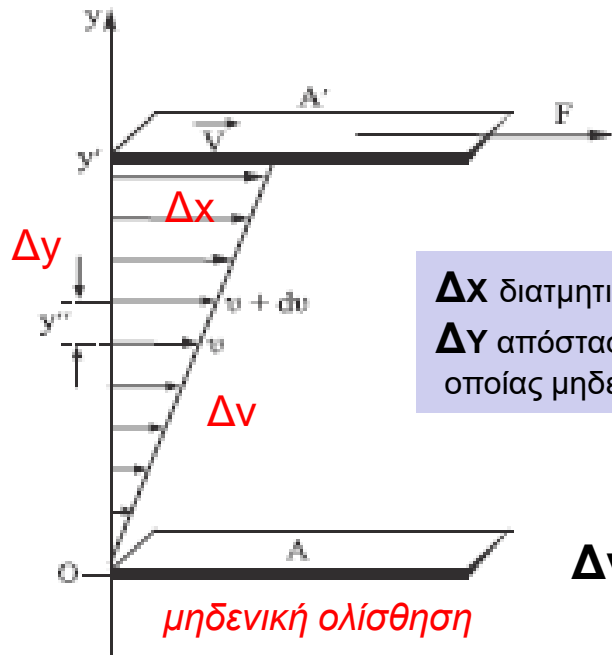
$$d_2 = M_2 / x V_1^0$$

ανεξάρτητος MB

Η θεωρητική πρόβλεψη
δεν επιβεβαιώνεται
πειραματικά

Ιξώδες μακρομοριακών διαλυμάτων

Βασικές σχέσεις και προσδιορισμός εσωτερικού ιξώδους



Δx διατμητική μετατόπιση
 Δy απόσταση κατά μήκος της οποίας μηδενίζεται η Δx

Η δημιουργούμενη βαθμίδα ταχυτήτων $\Delta v / \Delta y$ (μονάδες αντίστροφου χρόνου) στις διαδοχικές επιφάνειες του υγρού είναι ομοιόμορφη

$$\Delta v = \Delta x / \Delta t$$

$$\Delta v / \Delta y = \Delta x / (\Delta y \Delta t) \quad \Delta x / \Delta y = \gamma \text{ διατμητική παραμόρφωση}$$

Shear strain

Παραδοχές:
 στάσιμη κατάσταση
 Μηδενική ολίσθηση

$$\Delta v / \Delta y = \dot{\gamma} = \dot{\gamma} = dv/dy \text{ ρυθμός διάτμησης}$$

Shear rate

$$F/S = \sigma \text{ διατμητική τάση}$$

Shear stress

Για υγρά υψηλότερου ιξώδους απαιτείται μεγαλύτερη
διατμητική δύναμη για να έχουμε την ίδια βαθμίδα ταχύτητας

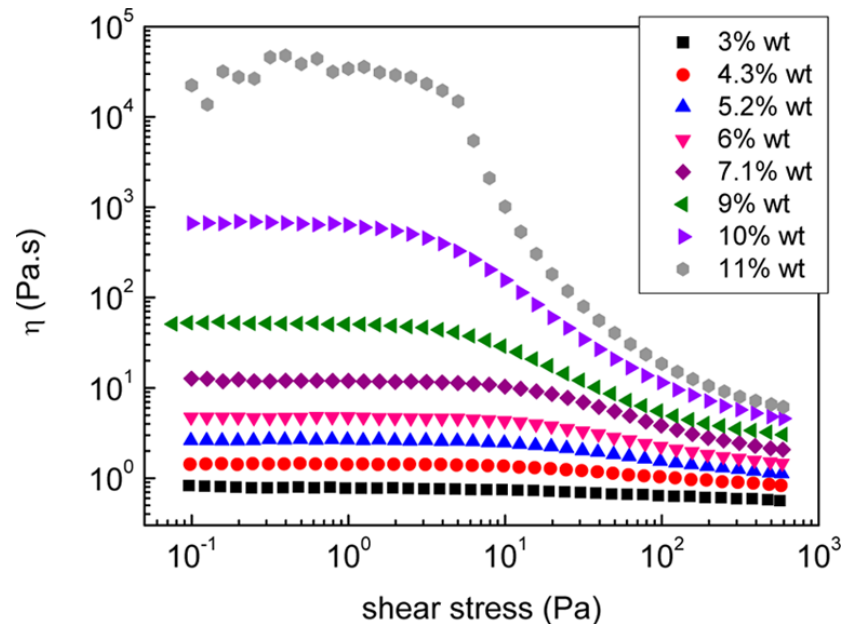
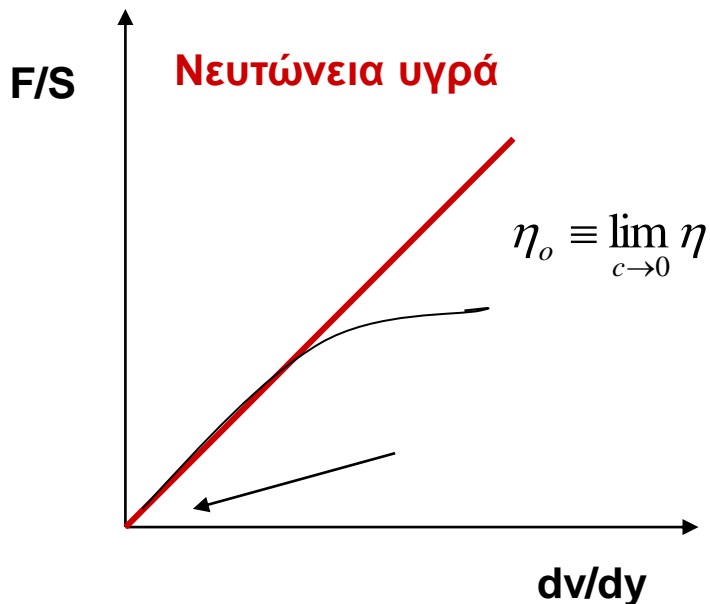
σχέση αναλογικότητας

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dy} \rightarrow \sigma = \eta \dot{\gamma}$$

ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ ΝΕΥΤΩΝΑ

Ο συντελεστής αναλογίας είναι ίσος με το
ιξώδες του υγρού. Η ποσότητα η ονομάζεται
επίσης **συντελεστής ιξώδους** ή **απόλυτο
ιξώδες**.

Μονάδες (η)
 $\text{g cm s}^{-2}/\text{cm}^2 = (\eta) \text{ s}^{-1}$
 $(\eta) = \text{g/cm s} = 1\text{P (poise) (cgs)}$
 $\text{kg/m s} = 1 \text{ Pa s (Pascal second) (SI)}$
 $1 \text{ Pa s} = 10 \text{ P} = 10^3 \text{ cP}$
 Νερό: $1 \text{ cP} = 10^{-2} \text{ P} = 10^{-3} \text{ Pa s}$



ΙΞΩΔΗΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ

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

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{\Delta v}{\Delta y} \quad \frac{F}{S} \frac{\Delta v}{\Delta y} = \eta \left(\frac{\Delta v}{\Delta y} \right)^2 = \eta \dot{\gamma}^2$$

είναι $\Delta v = \Delta x / \Delta t$

τότε $F(\Delta v / \Delta y) = F(\Delta x / \Delta t) / \Delta y$

και $\frac{F}{S} \frac{\Delta v}{\Delta y}$ γίνεται $\frac{F \Delta x}{S \Delta y \Delta t}$

\downarrow \downarrow \downarrow
 ΔE ΔV $\Delta E / \Delta V \Delta t$

Καταναλισκομένη ενέργεια ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου του υγρού, το οποίο βρίσκεται σε ροή.

Ορίζοντας την μεταβολή της καταναλισκομένης ενέργειας ανά μονάδα όγκου Δw

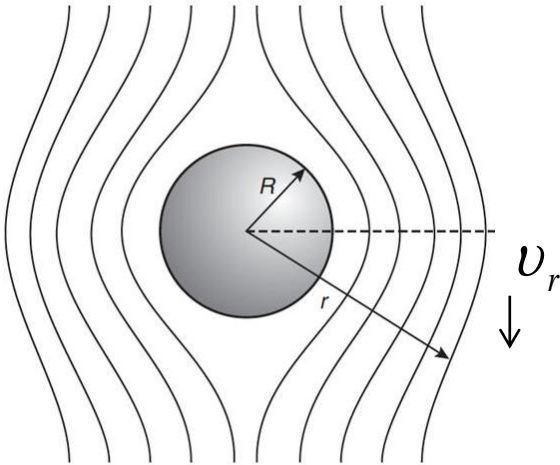
$$\frac{F}{S} \frac{\Delta v}{\Delta y} = \eta \left(\frac{\Delta v}{\Delta y} \right)^2 \quad \rightarrow \quad \frac{\Delta w}{\Delta t} = \eta \dot{\gamma}^2 \quad \quad E = \frac{dw}{dt} = \eta \dot{\gamma}^2$$

$\Delta w = \Delta E / \Delta V$

Οι δυνάμεις που προκαλούν την ροή μεταδίδουν κινητική ενέργεια στα μόρια η οποία καταναλώνεται μέσα στο υγρό σαν θερμότητα σε μεγάλους ρυθμούς διάτμησης η αύξηση της θερμοκρασίας είναι μετρήσιμη και αποτελεί ζήτημα για τις μετρήσεις.

Εντός υγρού διεσπαρμένα σωματίδια

Αύξηση της τιμής του ιξώδους του υγρού
λόγω δυνάμεων τριβής



$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dy}$$

$$F = \eta \frac{dv}{dr} S$$

$$\sim R^2$$

$$\frac{dv}{dr} \sim \frac{v_r}{R}$$

Η δύναμη που αντιτίθεται στην σχετική κίνηση της σφαίρας ως προς το υγρό είναι ανάλογη του $\eta(v_r/R)(R^2)$

Νόμος του Stokes

$$F = 6\pi\eta_0 R v_r$$

$$F = \xi v_r$$

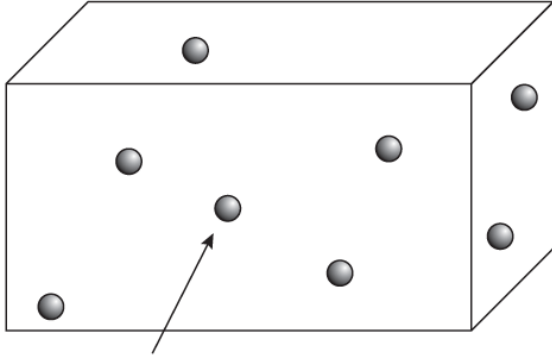
v_r : σχετική ταχύτητα μεταξύ σωματιδίου και υγρού

ξ : **συντελεστής τριβής**

συμπαγή σφαίρα
ακτίνας R

$$\xi = 6\pi\eta_0 R$$

Ο συντελεστής τριβής εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων και από τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά του υγρού



ϕ , Όγκος που καταλαμβάνουν οι σφαίρες

Ιξώδες αιωρημάτων των σφαιρικών σωματιδίων Einstein

Σχετικό ιξώδες $\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_r = 1 + 2,5\phi_2 + \dots$

Στρωτή ροή

Η σχετική αύξηση του ιξώδους $(\eta - \eta_0)/\eta_0$ ονομάζεται **ειδικό ιξώδες**

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{sp} = 2,5\phi_2$$

Η αύξηση του ιξώδους του υγρού δεν εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων αλλά μόνο από την ποσότητά τους

Όταν το αιώρημα των σωματιδίων δεν είναι αρκετά αραιό, εκδηλώνονται υδροδυναμικές διαταραχές **Simha**

$$\eta_{sp} = 2,5\phi_2 + 12,6\phi_2^2$$

$$\phi_2 = v_2 c_2 / m_2$$

όπου v_2 είναι ο όγκος ενός mol πολυμερούς

c: g/ml

Ανηγμένο ιξώδες

$$\frac{\eta_{sp}}{c_2} = 2,5 \frac{v_2}{m_2} + 12,6 \left(\frac{v_2}{m_2} \right)^2 c_2$$

Εσωτερικό ιξώδες
Οριακός δείκτης ιξώδους

$$[\eta] = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c_2} = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c_2}$$

Το όριο του ανηγμένου ιξώδους (η_{sp}/c_2) όταν η αραιώση του διαλύματος ως προς το πολυμερές, γίνεται άπειρη, δηλαδή όταν **δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ μακρομοριακών αλυσίδων**.

Ποσοτική εφαρμογή των θεωριών του **Einstein** και του **Simha** αποδεικνύεται αδύνατος στην περίπτωση των μακρομορίων

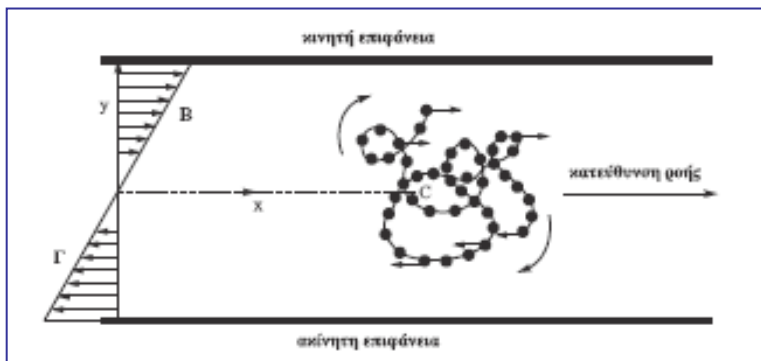
$$\eta_{sp} = 2,5\phi_2 + 12,6\phi_2^2$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c_2} = 2,5 \frac{\phi_2}{c_2}$$

$$\phi_2 = c_2 u_2 / M_2$$

$$[\eta] = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c_2} = 2,5 \frac{u_2}{M_2}$$

η απομάκρυνση των προσδιορισμένων τιμών του ιξώδους των πολυμερών από τις προβλεπόμενες τιμές της θεωρίας του Einstein είναι πάρα πολύ μεγάλη όταν μελετάμε γραμμικά συνθετικά μακρομόρια όπως το πολυστυρένιο, αντίθετα δε ορισμένα συμπαγή μακρομόρια, όπως **οι πρωτεΐνες, επιβεβαιώνουν τη θεωρία του Einstein**



Η μακρομοριακή αλυσίδα δεν κατέχει τον όγκο ο οποίος αντιστοιχεί σε μία πλήρως «συμπυκνωμένη» δομή (αντίστοιχη με τα σωματίδια της θεωρίας του Einstein της ίδιας μάζας), αλλά καταλαμβάνει έναν κατά πολύ μεγαλύτερο όγκο, ο οποίος καλείται **υδροδυναμικός όγκος**.

$$\phi_2 = (c_2/M_2) \times N_{av} \times V_h$$

$$\eta = \eta_0 + \alpha c + \beta c^2 + \dots$$

Ανάπτυξη virial
όπως στην οσμωτική πίεση

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha' c + \beta' c^2 + \dots) = \eta_0(1 + [\eta]c + k_H[\eta]^2 c^2 + \dots)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$$

ανάλογη με την
σχέση **Einstein**

Όπου α' βάλουμε $[\eta]$

k_H συντελεστής Huggins
2ος συντελεστής virial

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi + \dots)$$

$$\varphi = \frac{c}{M} N_{av} V_h$$

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \frac{V_h}{M} N_{av} c + \dots \right)$$

$$[\eta] = \frac{5}{2} \frac{V_h}{M} N_{av}$$

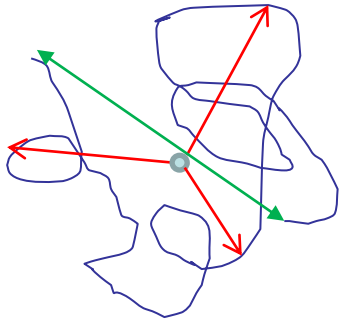
Το εσωτερικό ιξώδες είναι ανάλογο
του υδροδυναμικού όγκου του
μακρομορίου

$$V_h \sim \frac{4\pi}{3} R_g^3$$

Το μακρομόριο συμπεριφέρεται υδροδυναμικά
σαν συμπαγής σφαίρα ακτίνας R_g (γυροσκοπική ακτίνα)

Γυροσκοπική ακτίνα

Μέση απόσταση μονομερών από το κέντρο μάζας



$$\langle s^2 \rangle = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle s_i^2 \rangle \right\}$$

$$R_g = \langle s^2 \rangle^{1/2}$$

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

άκρου εις άκρον απόσταση
της αλυσίδας (\mathbf{r})

$$V_h \sim \frac{4\pi}{3} R_g^3$$



$$[\eta] = \frac{5}{2} \frac{V_h}{M} N_{av}$$

$$[\eta] \approx \frac{5}{2} \frac{N_{av}}{M} \frac{4\pi}{3} R_g^3 = \frac{20\pi N_{av}}{6} \frac{R_g^3}{M}$$

σταθερά

$$[\eta] = \Phi' \frac{R_g^3}{M}$$

Το εσωτερικό ιξώδες είναι ανάλογο των
διαστάσεων της μακρομοριακής αλυσίδας

Θεωρία των Fox και Flory

Θεωρία εξαιρετέου όγκου

Σε έναν καλό ή ισχυρό διαλύτη του πολυμερούς ο **εξαιρετέος όγκος** οφείλεται και στις ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μονομερών στοιχείων και μορίων διαλύτη οι οποίες «διαστέλλουν» την αλυσίδα.

Συντελεστής μοριακής επεκτατικότητας

$$\alpha^2 = \frac{\overline{r^2}}{r_\theta^2} \qquad \alpha^2 = \frac{\overline{R^2}}{R_\theta^2}$$

ΑΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ
όταν $\alpha=1$ (Θ θερμοκρασία)

$$(\overline{r^2} = \alpha^2 r_\theta^2)$$

$\alpha < 1$



$\alpha = 1$



$\alpha > 1$



$$[\eta] \sim \frac{R_g^3}{M} \sim \frac{M^{3\nu}}{M} \sim M^{3\nu-1}$$

$R \sim M^\nu$

$\nu = 1/3$

$\nu = 1/2$

$\nu = 3/5$

Kirkwood και Riseman [υδροδυναμική θεωρία, μακρομόρια πλήρως διαπερατά από τον διαλύτη]

$$\text{Σε καλό διαλύτη } [\eta] = 1,588 \left(\frac{\pi}{6} \right)^{3/2} N_A \left(\frac{\overline{r^2}}{M} \right)^{3/2} M^{1/2}$$

$$[\eta] = \Phi' \frac{R_g^3}{M}$$

ανάλογη σχέση

$$(\overline{r^2} = \alpha^2 r_\theta^2)$$

$$[\eta]_{cc/gr} = 1,588 \left(\frac{\pi}{6} \right)^{3/2} N_A \left(\frac{\overline{r_\theta^2}}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} \alpha^3$$

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

Μήκος αλυσίδας / μονάδα μάζας

$$[\eta]_{cc/gr} = K_\theta M^{1/2} \alpha^3$$

παράμετρος αδιατάρακτων διαστάσεων

$$K_\theta = 1,588 \left(\frac{\pi}{6} \right)^{3/2} N_A \left(\overline{r_\theta^2} / M \right)^{3/2}$$

$$\Phi = 1,588 \left(\frac{\pi}{6} \right)^{3/2} N_A = 3,62 \cdot 10^{23}$$

σταθερά του Flory
2,8 · 10²³

$$K_\theta = \Phi \left(\frac{\overline{r_\theta^2}}{M} \right)^{3/2}$$

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

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

$$[\eta] = \Phi \frac{\left(\overline{r_\theta^2}\right)^{3/2}}{M} \alpha^3$$

$$\overline{r_\theta^2} = 6\overline{R_\theta^2}$$

$$[\eta]_{\text{cc/gr}} = K_\theta M^{1/2} \alpha^3$$

$$[\eta] \sim \frac{R_g^3}{M} \sim \frac{M^{3\nu}}{M} \sim M^{3\nu-1}$$

$\nu=1/2$

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

Εντός ενός διαλύτη θ

Σχέση συντελεστής επεκτατικότητας με τη θερμοκρασία θ

$$\alpha^5 - \alpha^3 = K \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) M^{1/2}$$

$$\alpha^2 = \frac{\overline{R}^2}{R_\theta^2}$$

$$\alpha_\eta^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \quad (14-83) \quad \alpha_\eta^3 = \alpha^{2,43}$$

Ιξωδομετρικός συντελεστής επεκτατικότητας

Stockmayer-Fixman-Burchard

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0,51\Phi B M^{1/2}$$



Έχει μέσα την χ

$$K_\theta = \Phi \left(\frac{\overline{r_\theta^2}}{M} \right)^{3/2}$$

Νευτώνια ροή σε τριχοειδή σωλήνα

ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΞΩΔΟΥΣ

Η ταχύτητα ροής V (Poiseuille) $V = \frac{\rho g L + p}{4L\eta} (R^2 - r^2)$
 Σε απόσταση r

υπό πίεση p

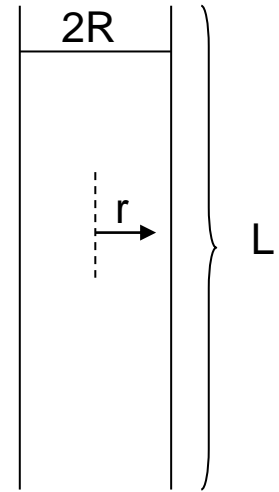
Ο όγκος του υγρού Q
 στη μονάδα του χρόνου

$$V = \frac{p}{4L\eta} (R^2 - r^2)$$

Ταχ. Ροής \times διατομή
 V $2\pi r dr$

$$Q = 2\pi \int_0^R V r dr = \frac{\pi R^4 p}{8L\eta}$$

$\rho g L$ p
 \downarrow \downarrow



Ογκος υγρού σε t

$$Q_t = \frac{\pi R^4 p}{8L\eta} t$$

υπό το βάρος
 του υγρού

Εξίσωση Poiseuille

$$\eta = \frac{\pi R^4}{8LQ_t} p t$$

$$\eta = \frac{g \pi R^4}{8Q_t} \rho t$$

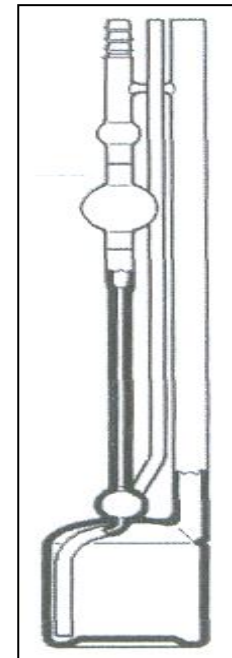
Για συγκεκριμένο ιξωδόμετρο

$$\eta = K p t$$

$$\eta = K \rho t$$

$$\eta/\eta_0 = t/t_0 \quad (\eta - \eta_0)/\eta_0$$

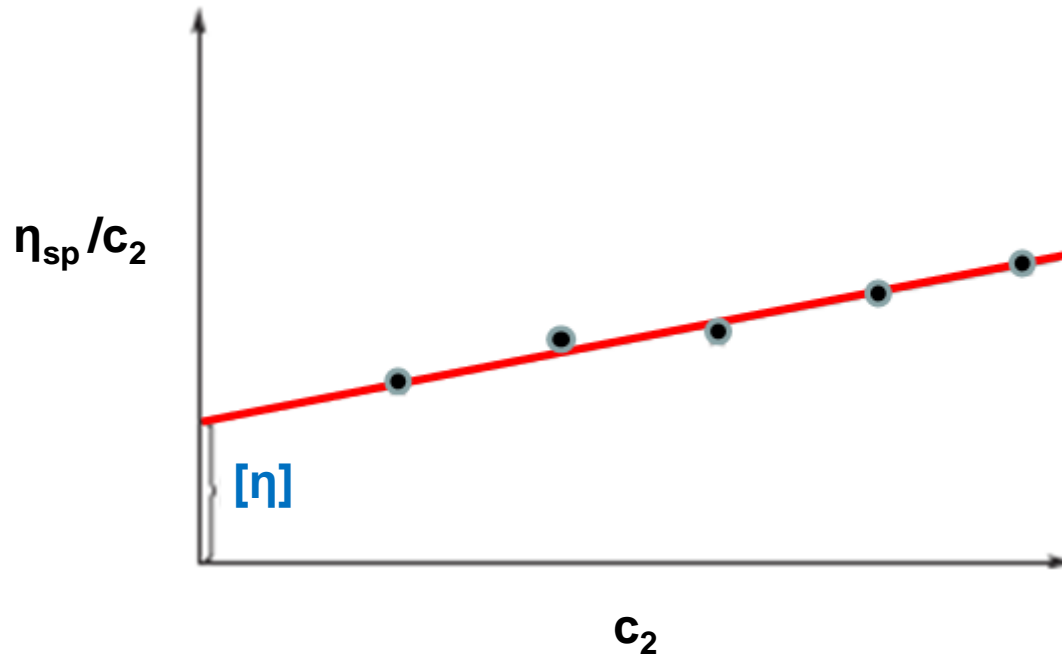
η/ρ κινηματικό
 ιξώδες



Εξίσωση του Huggins

k' (k_H) συντελεστής Huggins

$$\frac{\eta_{sp}}{c_2} = [\eta] + k'[\eta]^2 c_2$$



Το εσωτερικό ιξώδες προσδιορίζεται με σειρά μετρήσεων του σχετικού ιξώδους η_r διαφορετικών συγκεντρώσεων πολυμερούς σε κατάλληλο εύρος c ώστε $1,1 < \eta_r < 2$

Σχέση ιξώδους και μοριακής μάζας μακρομορίων

Staudinger $[\eta] = KM$

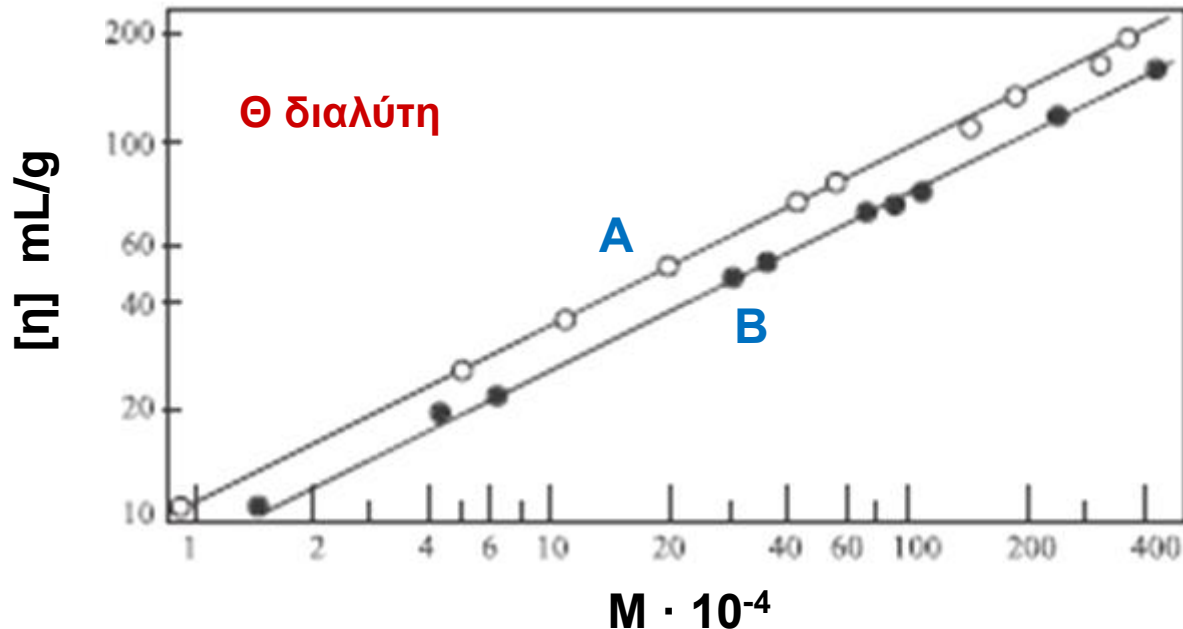
α 0,5-0,8

Mark, Houwink, Sakurada (εξίσωση **MHS**)

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

$$[\eta] \sim M^{3\nu-1}$$

Σε $T=\Theta$: $\nu=1/2$
Και άρα $\alpha=1/2$

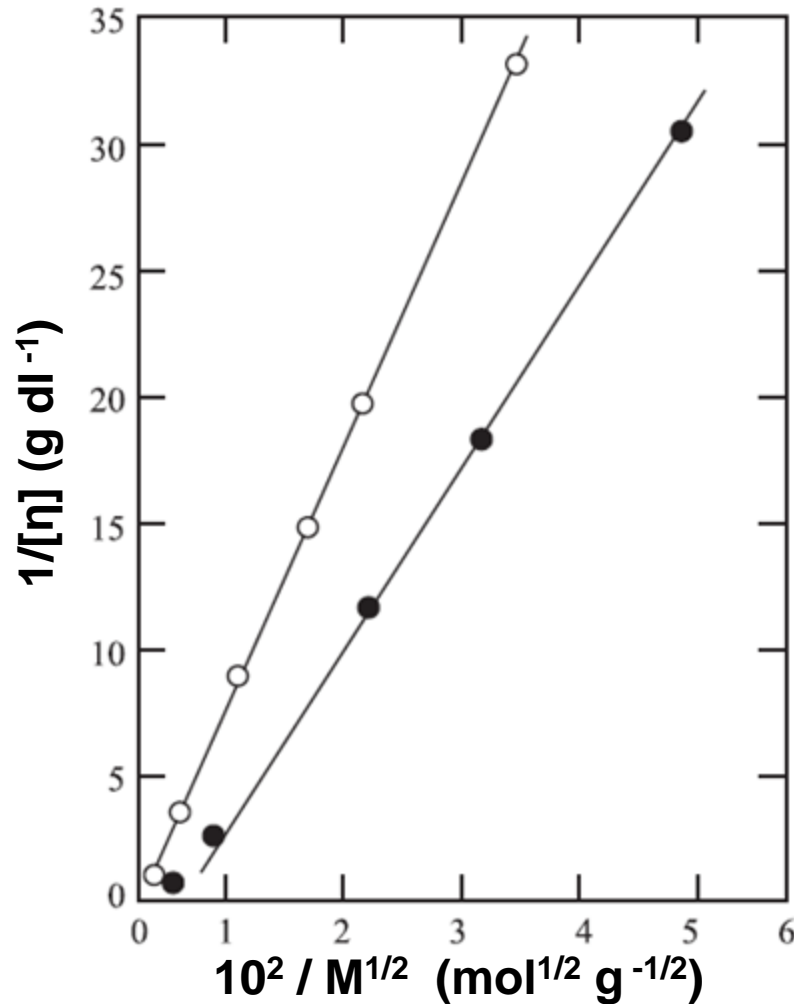


Μεταβολή του $\log[\eta]$ συναρτήσει του $\log M$ για δύο συστήματα πολυμερές- διαλύτη στη Θ θερμοκρασία:
 A) Πολυστυρένιο-κυκλοεξάνιο στους 34°C
 B) Πολυϊσοβουτυλένιο-βενζόλιο στους 24°C

Ποιο μέσο MB
λαμβάνεται από την
ιξωδομετρία?



$$M_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^{a+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \right)^{1/a}$$



Dondos Benoit

$$\frac{1}{[\eta]} = -A_2 + \frac{A_1}{M^{1/2}}$$

Εφαρμογή της εξίσωσης Dondos Benoit στο σύστημα πολυστυρένιο-τετραϋδροφουράνιο(●) και πολυβουταδιένιο-τετραϋδροφουράνιο(○)

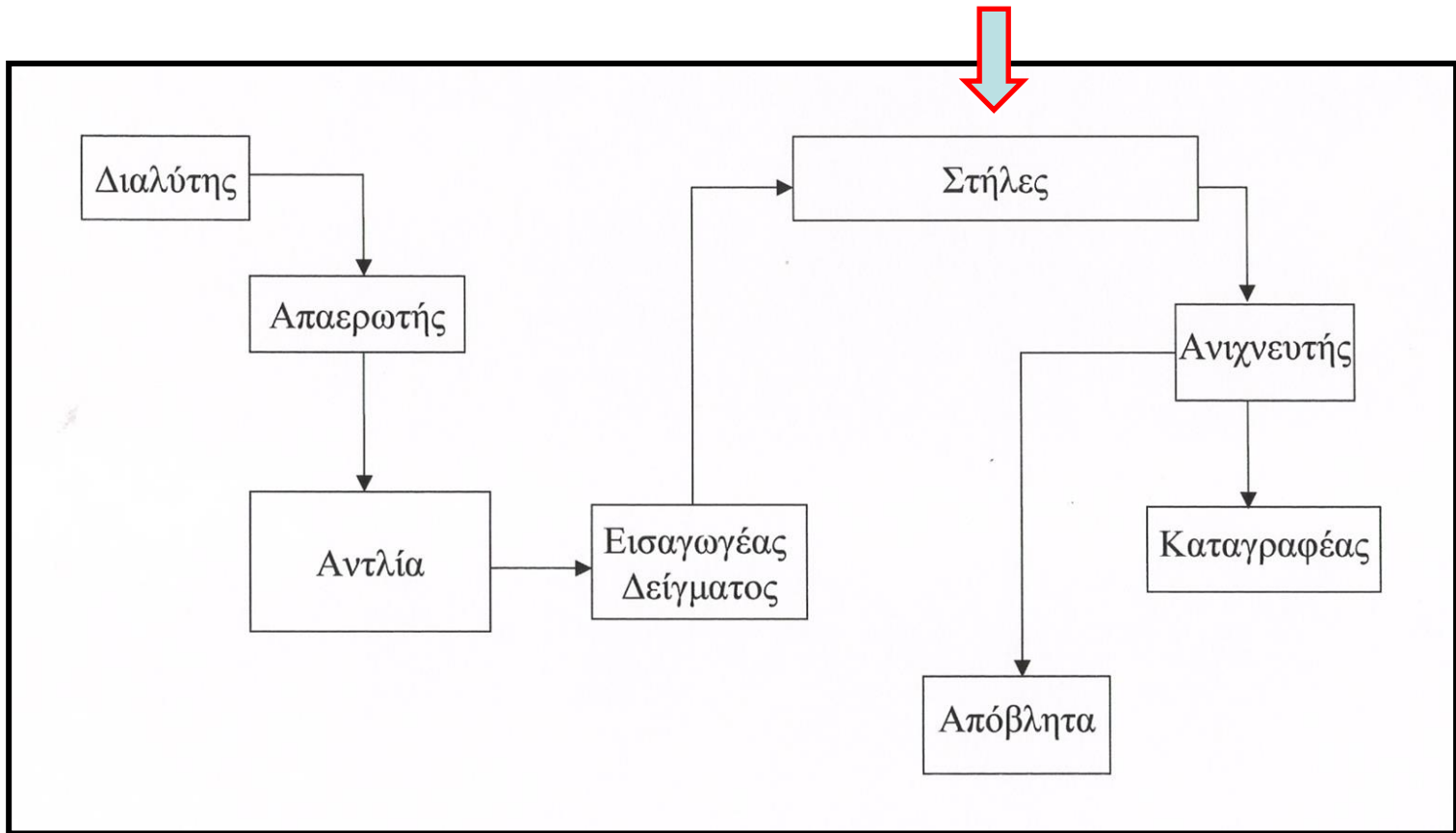
Χρωματογραφία διά μέσου πηκτώματος
Gel Permeation Chromatography GPC

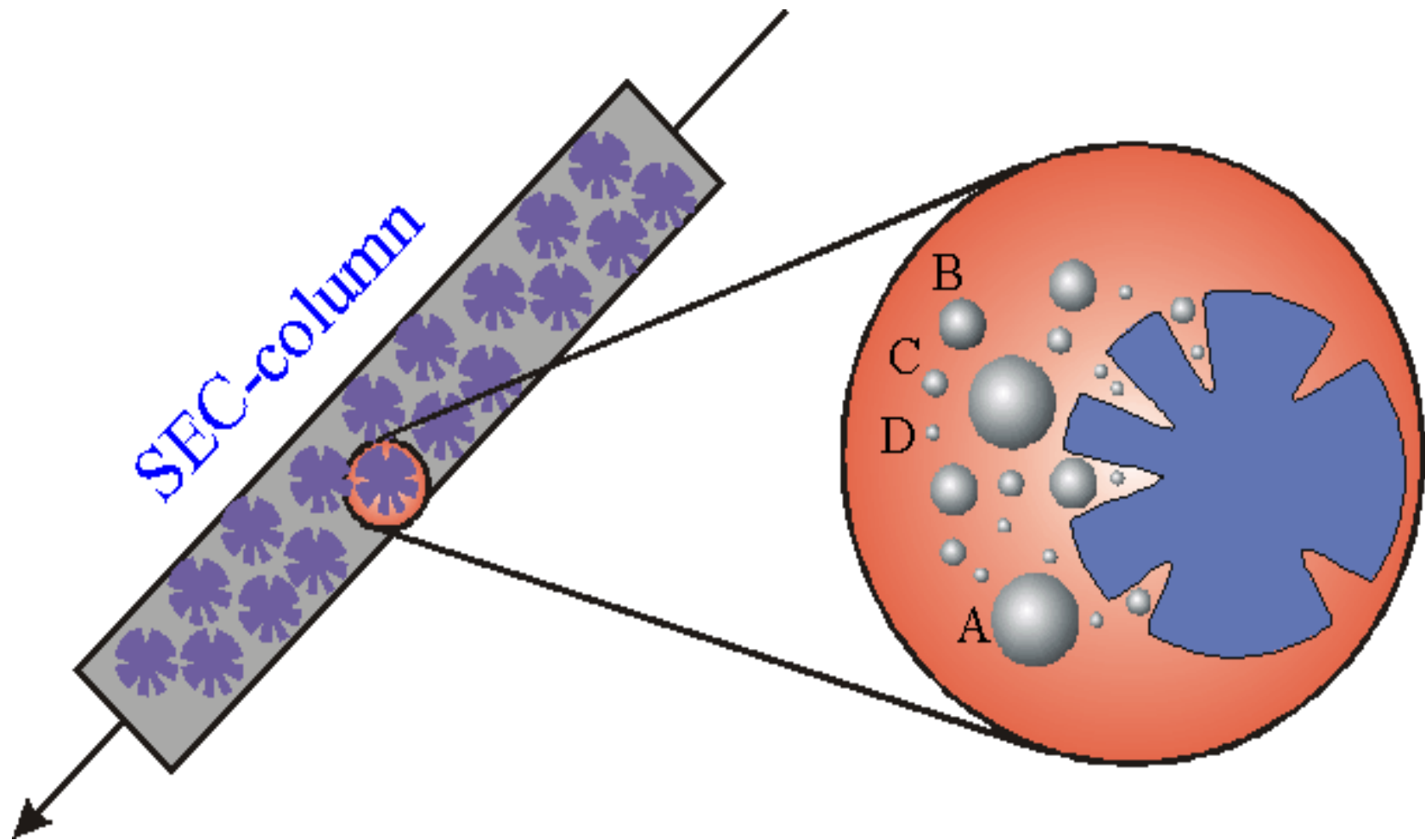
Χρωματογραφία στερεοχημικού αποκλεισμού
Steric Exclusion Chromatography SEC

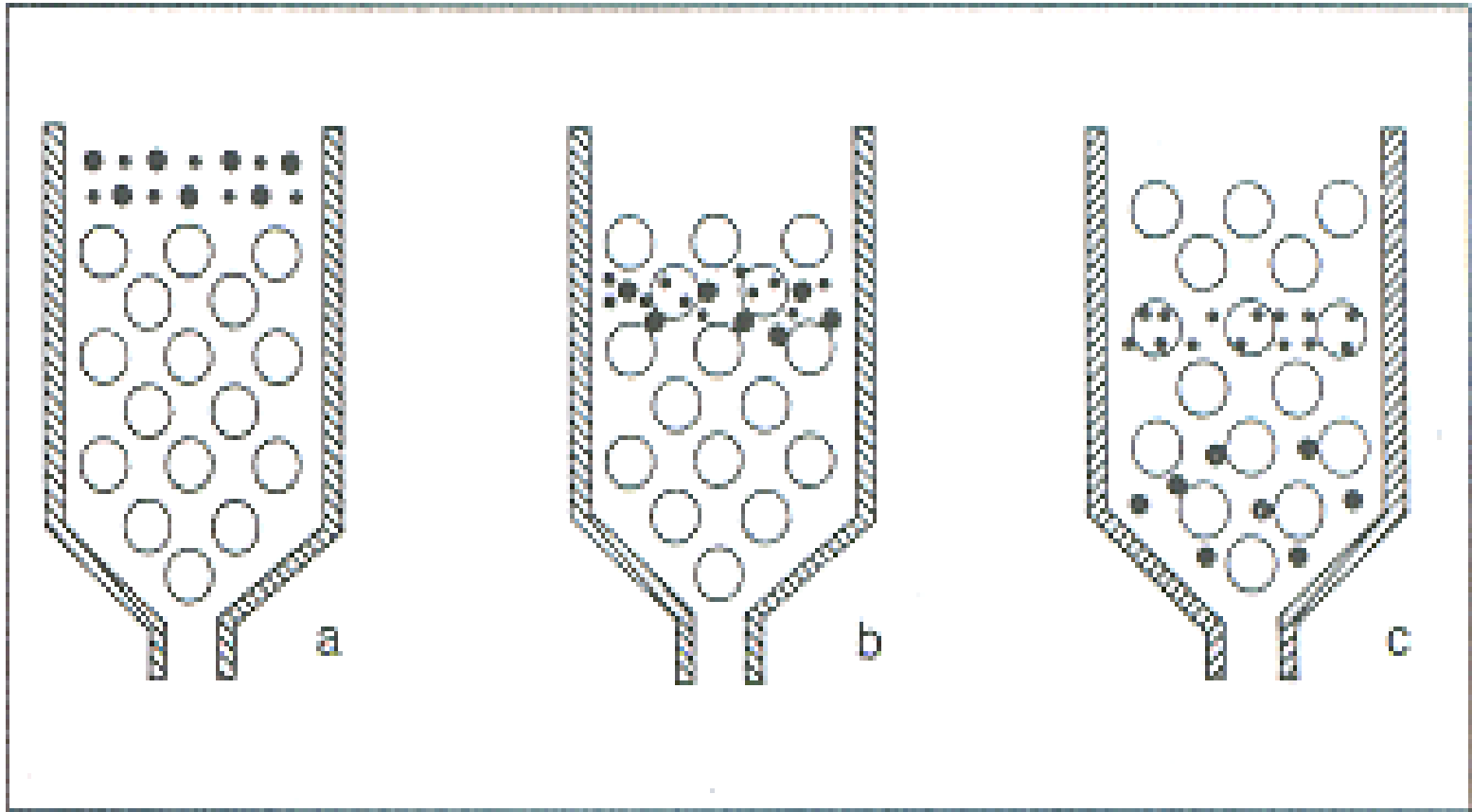
Είναι είδος
Υγρής χρωματογραφίας υψηλής αποδόσεως HPLC

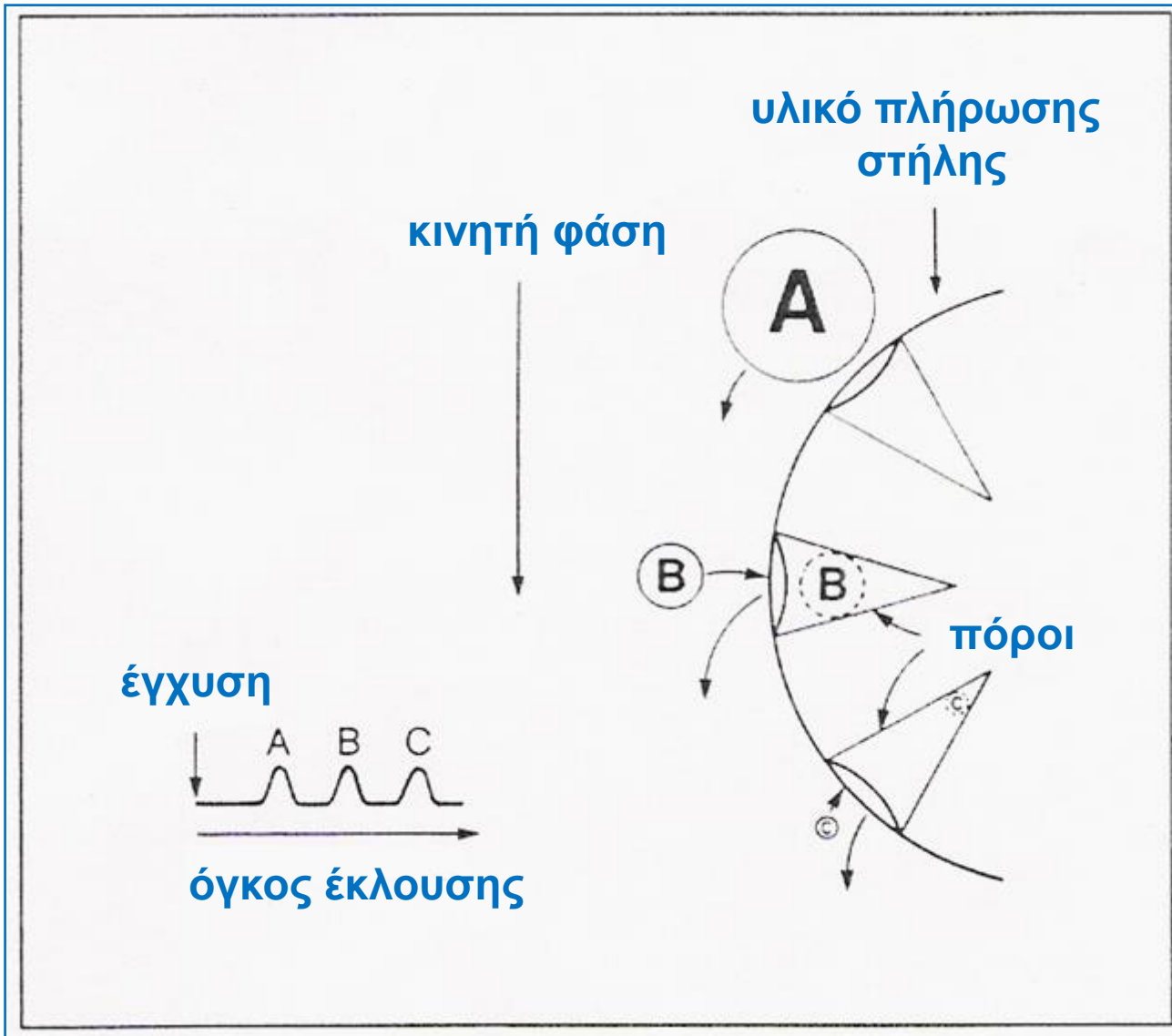
Κινητική φάση υγρό
Ακίνητη φάση υγρό στο εσωτερικό των πόρων

Ο διαχωρισμός γίνεται με βάση το μέγεθος των μορίων









Όγκος έκλουσης

$$V_R = V_0 + K V_i$$

V_0 Όγκος διακένων
 V_i Όγκος πόρων

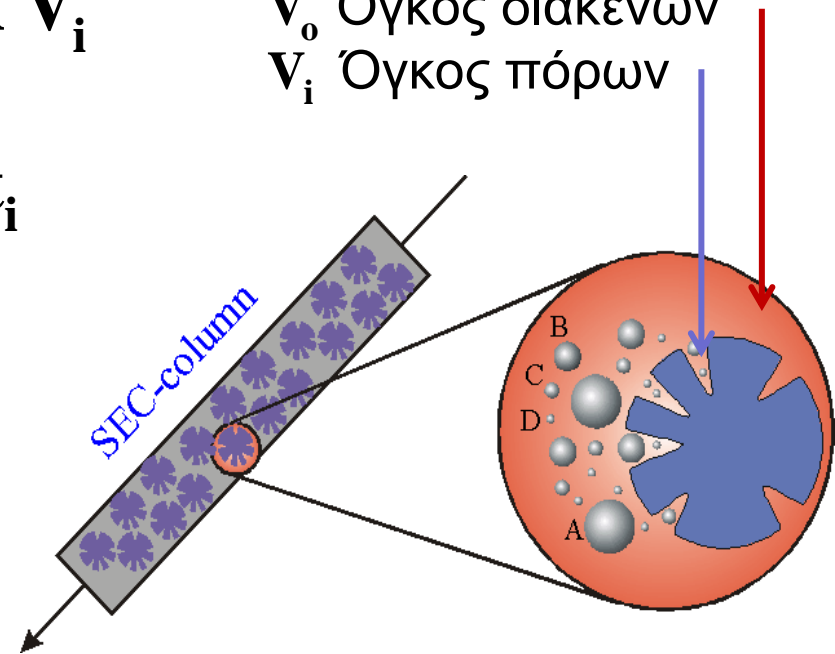
Χρόνος έκλουσης

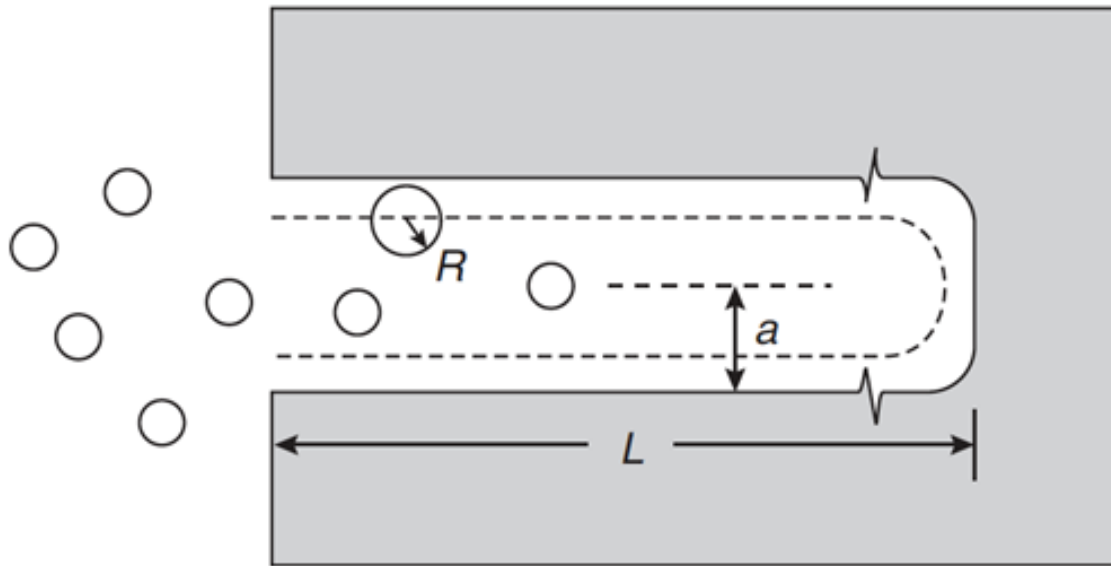
$$t_R = t_0 + K t_i$$

Σταθερή
παροχή

$$\frac{V}{t}$$

1 ml/ min



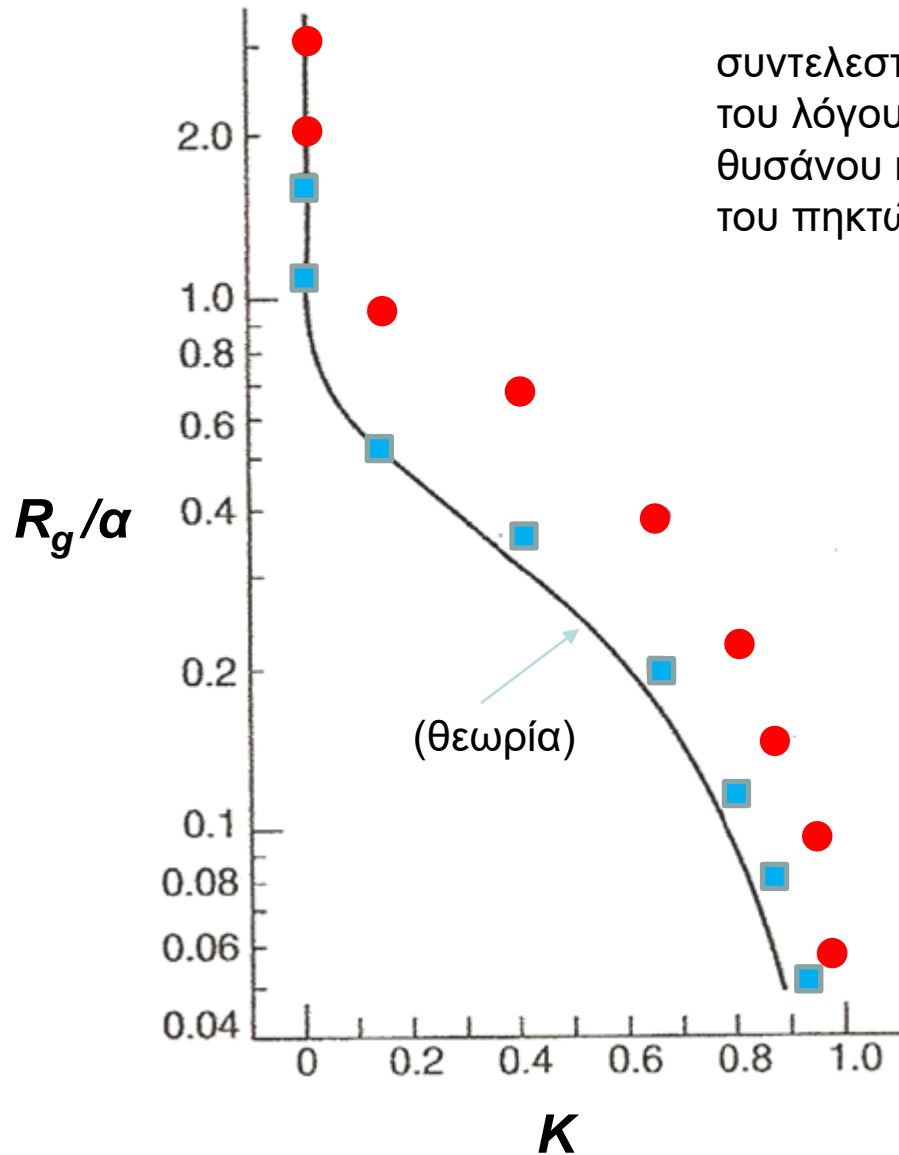


$$K = \frac{\pi(\alpha - R)^2 L}{\pi \alpha^2 L} = \frac{(\alpha - R)^2}{\alpha^2} = \left(1 - \frac{R}{\alpha}\right)^2$$

Προσβάσιμος όγκος

συντελεστής κατανομής συναρτήσει του λόγου της ακτίνας του πολυμερικού θυσάνου και της ακτίνας των πόρων, α , του πηκτώματος

$$K = (1 - R_g/\alpha)^2$$



● Πειράματα διείσδυσης υδραργύρου

■ Πειράματα προσρόφησης αερίου

$$0 \leq K \leq 1$$

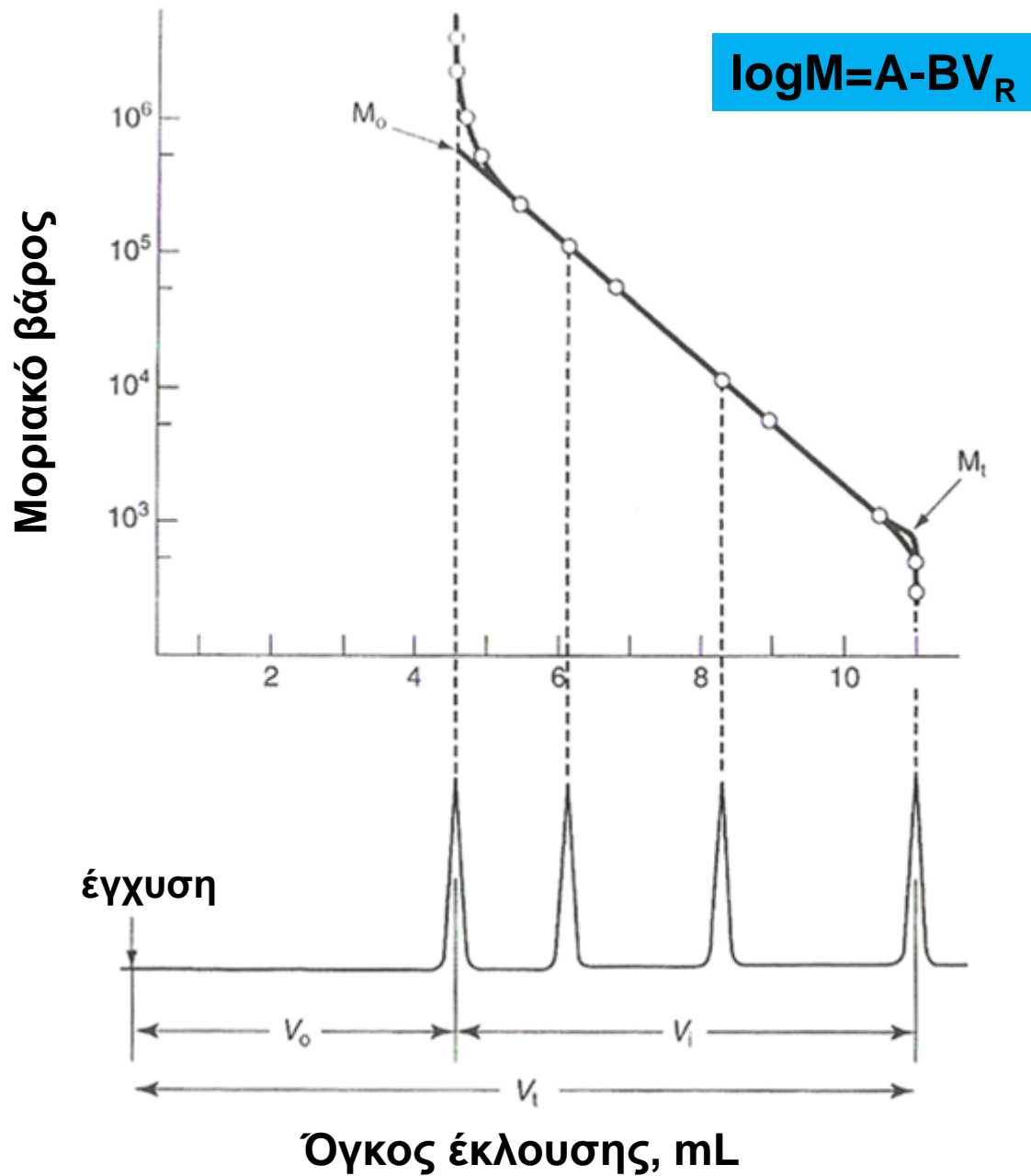
ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ εκκλούόμενων μακρομορίων

*Ανιχνευτής RI
δείκτη διάθλασης*

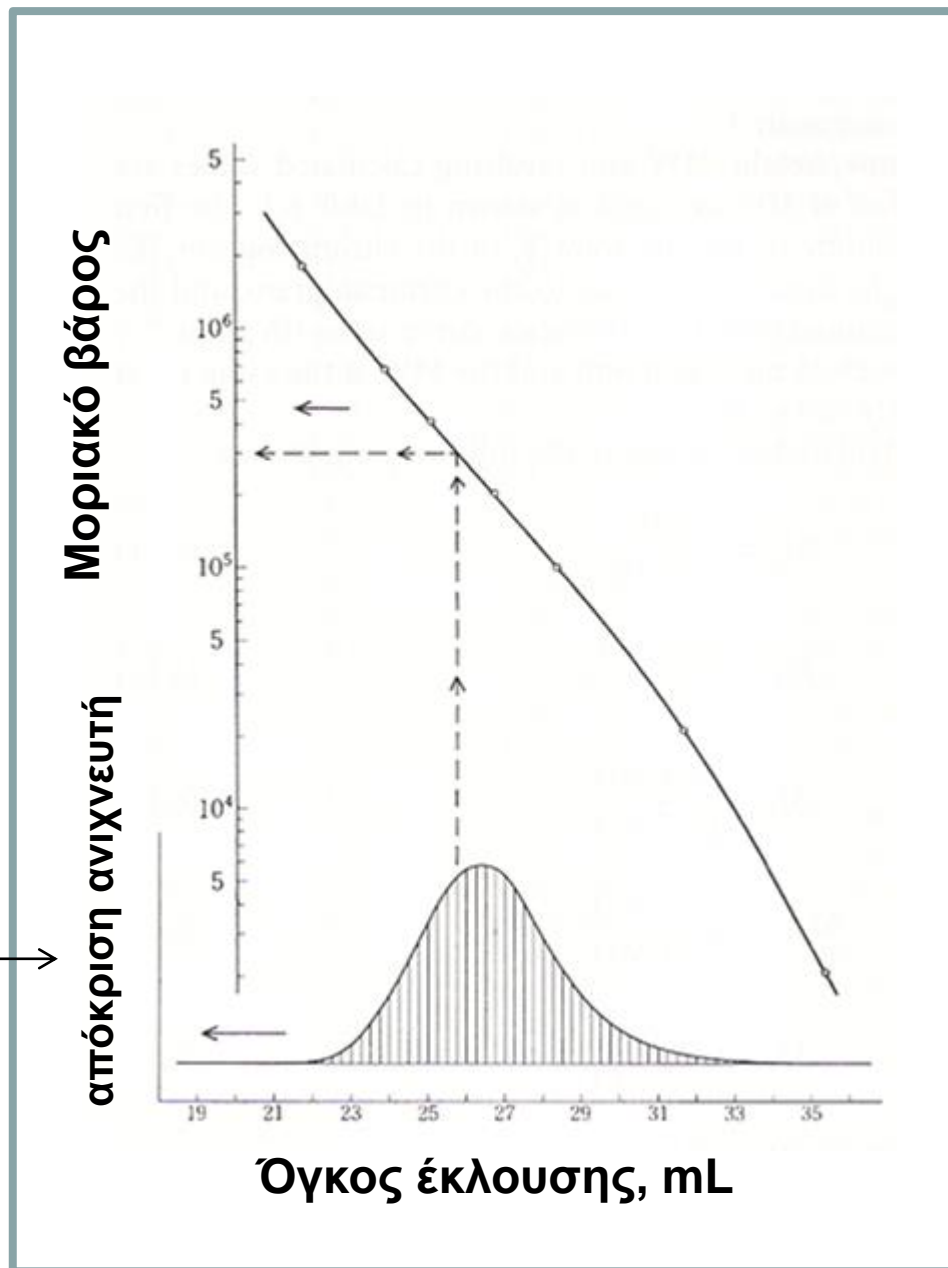
$$n(c) = n_s + (dn/dc)c + \dots$$

Ανιχνευτής UV-Vis

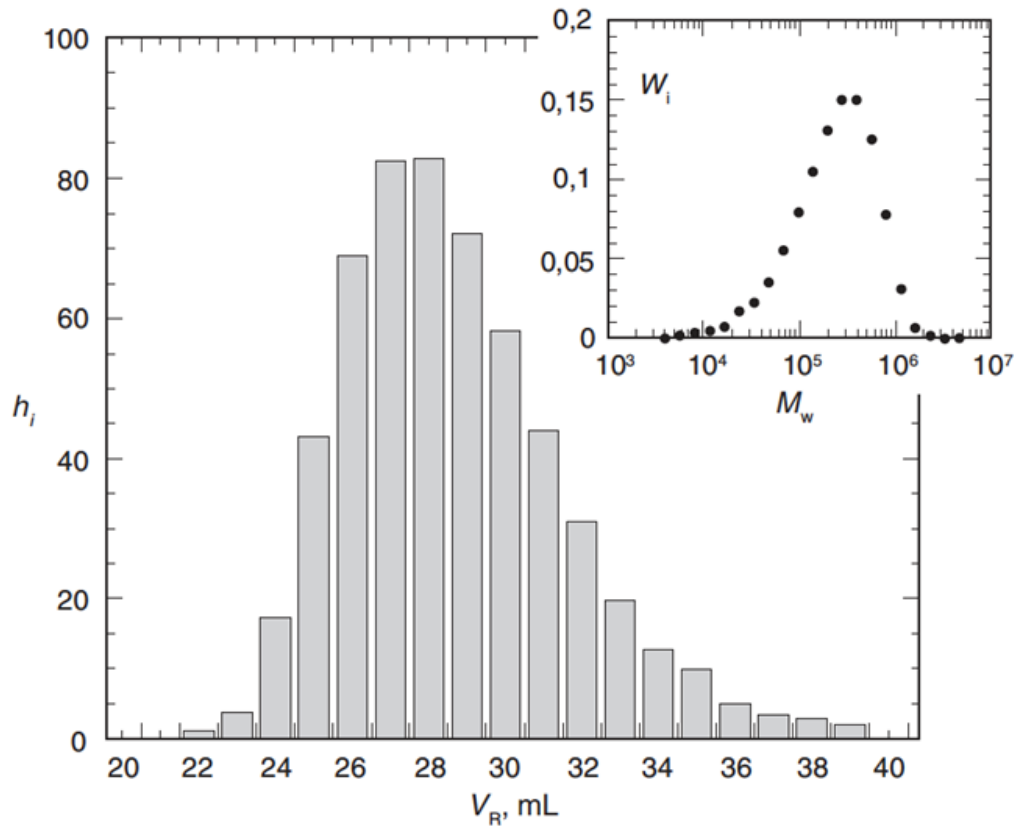
$$A = \epsilon bc$$



Ανάλογη του
μοριακού βάρους



$$h_i \sim c_i \sim m_i$$



$$M_w = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{m_i}{m} M_i \quad M_n = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{n_i}{n} M_i \quad M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{m_i}{M_i}}$$

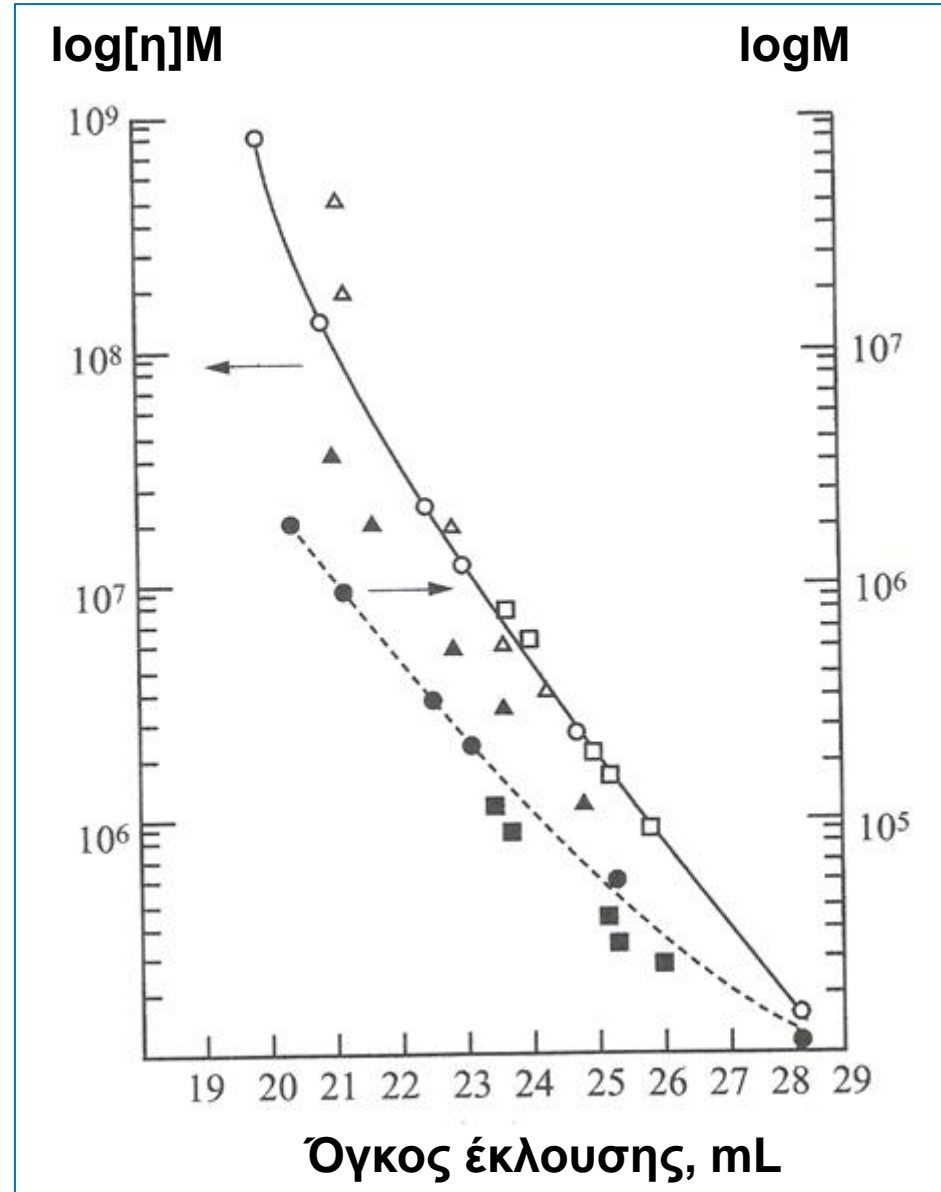
Παγκόσμια βαθμονόμηση

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

$$[\eta] \sim \frac{V_h}{M}$$

$[\eta]M \sim V_h$
ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ
ΟΓΚΟΣ

- ● : PS γραμμικό
- ■ : γραμμικό PVC
- △ ▲ : PS μορφολογία κτένας



Σύνοψη κεφαλαίου

- Στο κεφάλαιο αυτό μελετώνται οι βασικές αρχές τριών τεχνικών χαρακτηρισμού των πολυμερών σε αραιά διαλύματα: Οσμωμετρία, Ιξωδομετρία και χρωματογραφία πηκτώματος (GPC) η αποκλεισμού μεγεθών (SEC).
- Εξάγεται η σχέση της Οσμωτικής πίεσης διαλύματος πολυμερούς με το Μοριακό βάρος. Με βάση την θερμοδυναμική, δείχνεται πως οι μετρήσεις οσμωτικής πίεσης σε αραιά διαλύματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του M_n και του δεύτερου συντελεστή virial, B . Ο τελευταίος δίνει άμεσες πληροφορίες για την ποιότητα του διαλύτη: $B > 0$ καλός διαλύτης, $B=0$ Θ διαλύτης, $B < 0$ κακός διαλύτης.
- Η σχέση ανάμεσα στο εσωτερικό ιξώδες και το μοριακό βάρος μπορεί να εκφραστεί κυρίως από την εξίσωση Mark-Houwink $[\eta] = kM^a$, όπου οι παράμετροι k και a σταθερές που για μεγάλο αριθμό συστημάτων βρίσκονται στο *Polymer Handbook*. Παρουσιάζονται οι μέθοδοι προσδιορισμού του εσωτερικού ιξώδους του πολυμερούς, $[\eta]$, και οι σχέσεις του με τον συντελεστή μοριακής επεκτατικότητας, α , τον υδροδυναμικό όγκο, V_h και την γυροσκοπική ακτίνα R_g (Θεωρία Fox Flory)
- Η τεχνική της SEC είναι μία τεχνική για τον χαρακτηρισμό των μέσων μοριακών βαρών και της κατανομής, του μοριακού βάρους των πολυμερών. Ο διαχωρισμός βασίζεται στο διαφορετικό μέγεθος των μακρομορίων στο διάλυμα όπως αυτό εκφράζεται από τον υδροδυναμικό τους όγκο, V_h .
- Ο όγκος έκλυσης των μακρομορίων είναι αντιστρόφως ανάλογος του V_h (η του μοριακού βάρους για μια ομόλογη σειρά).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

$$\Phi_2 = c_2 V_1^o x / M_2 \quad \frac{\pi \bar{v}_1}{RT} = \frac{\Phi_2}{x} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \Phi_2^z + \dots$$

$$V_2^o = V_1^o x$$

$$\frac{\pi \bar{v}_1}{RT} = \frac{c_2 V_1^o}{M_2} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \Phi_2^2 + \dots$$

$$\bar{v}_1 = V_1^o, \quad \frac{\pi}{RT c_2} = \frac{1}{M_2} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{\Phi_2^2}{c_2 V_1^o} + \dots$$

$$\Phi_2 = c_2 V_1^o x / M_2$$

$$d_2 = M_2 / x V_1^o \quad \xrightarrow{(2)} \quad \Phi_2 = \frac{c_2}{d_2}$$

$$\frac{\pi}{RT c_2} = \frac{1}{M_2} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{1}{d_2^2 V_1^o} c_2 + \dots$$

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left[\frac{1}{M_2} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{1}{d_2^2 V_1^o} c_2 + \dots \right]$$

$$M_2 = M_n$$

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left[\frac{1}{M_n} + A_2 c_2 + \dots \right]$$

$$A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{1}{d_2^2 V_1^o} \quad \mathbf{A_2 \sim (1/2-\chi)}$$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. «Συνθετικά Μακρομόρια, Βασική Θεώρηση», Α.Ντόντος, Εκδ. Κωσταράκης, Αθήνα, 2012.
2. «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών», Κ. Παναγιώτου, Εκδ. ΠΗΓΑΣΟΣ, Θεσσαλονίκη.
3. «Χημεία πολυμερών», Paul C. Hiemenz, Timothy P. Lodge, Απόδοση στα ελληνικά Στ. Βράτολης, Ηλ. Κακουλίδης, Θεόδ. Πρεβεδώρας, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτη, Ηράκλειο 2014.