

# **ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

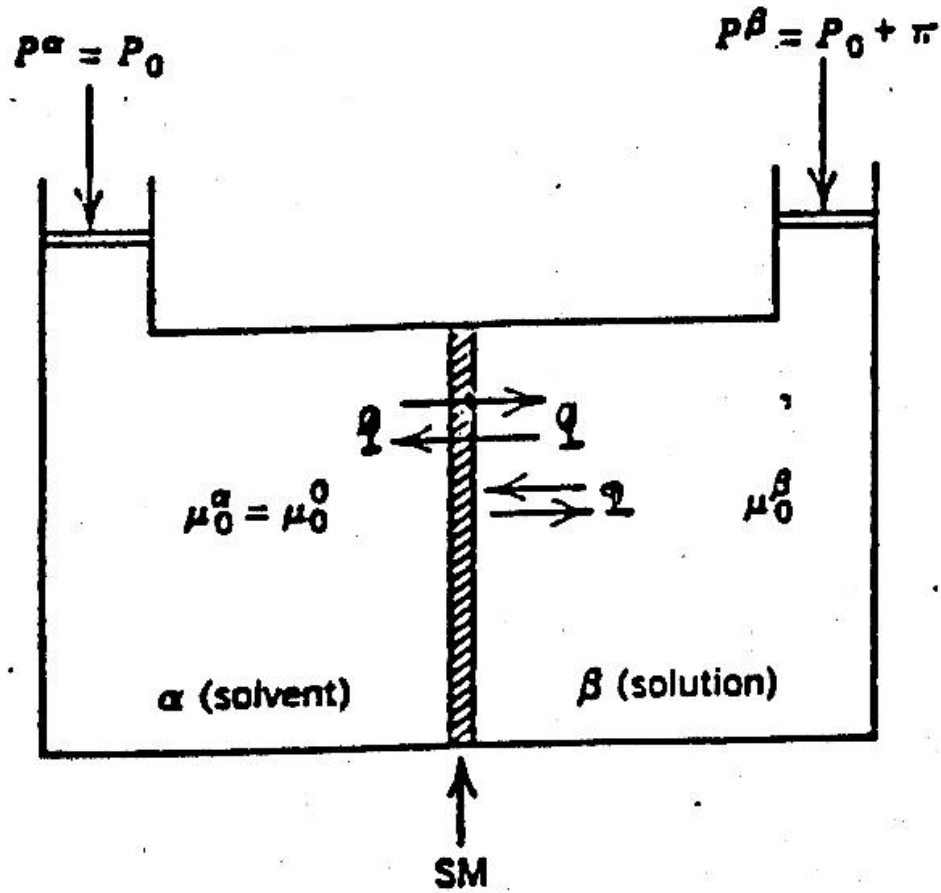
# Προσθετικές Ιδιότητες Διαλυμάτων

*Σχετική ευαισθησία των μεθόδων προσδιορισμού του μέσου κατ' αριθμό μοριακού βάρους πολυμερούς διαλυμένου σε βενζόλιο σε συγκέντρωση 10 g/lit.*

$M_n$ (g/mol)	Ωσμωτική πίεση (mm βενζολίου)	Ταπείνωση της τάσης ατμών (mm Hg)	Ανύψωση του σημείου ζέσεως (K)	Ταπείνωση του σημείου πήξεως (K)
10.000	288	$799 \times 10^{-5}$	$272 \times 10^{-5}$	$577 \times 10^{-5}$
100.000	29	$80 \times 10^{-5}$	$27 \times 10^{-5}$	$58 \times 10^{-5}$
500.000	6	$16 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$12 \times 10^{-5}$
1.000.000	3	$8 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$

# Ωσμωμετρία Μεμβράνης

# Ωσμωτική Πίεση



# Ωσμωμετρία Μεμβράνης

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

$\pi$ =ωσμωτική πίεση

$c$ =συγκέντρωση πολυμερούς σε g/ml

$M_n$ = μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος πολυμερούς

$R$ =παγκόσμια σταθερά αερίων

$T$ =απόλυτη θερμοκρασία

$A_2, A_3 \dots$ =δεύτερος, τρίτος, ... συντελεστής Virial.

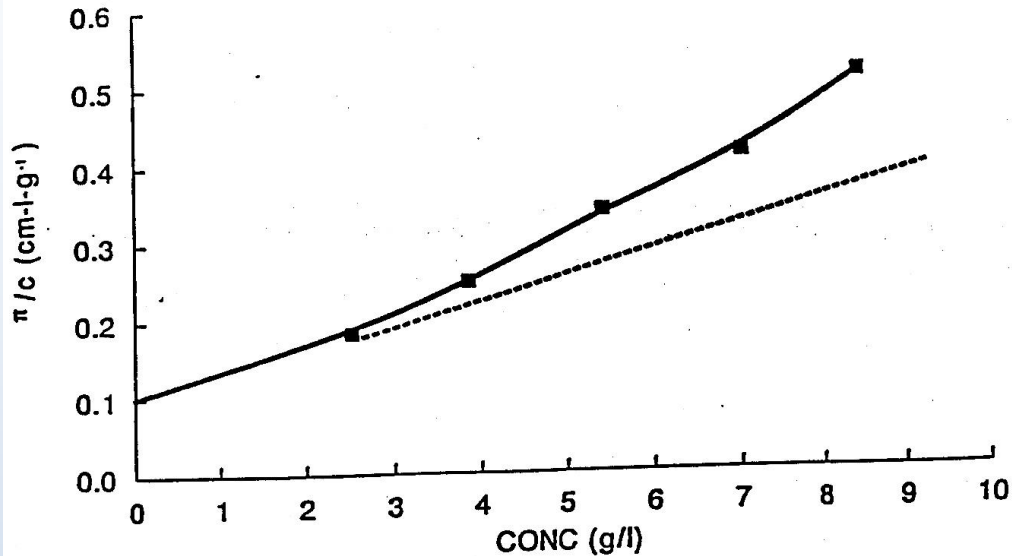
# Προσδιορισμός Μοριακού Βάρους

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + RTA_2c$$

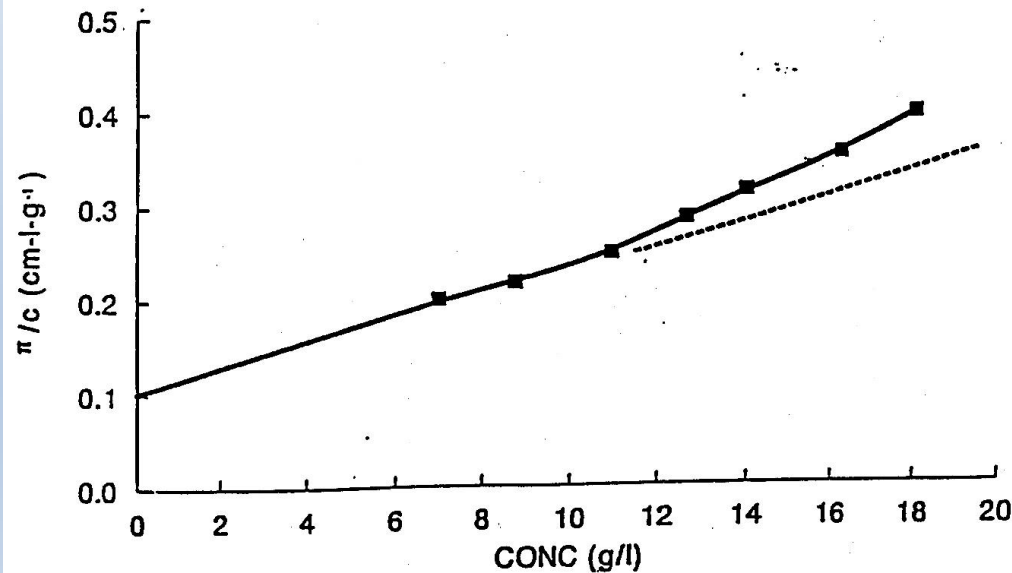
$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c \rightarrow 0}}$$

$$A_2 = \frac{\text{κλίση}}{RT}$$

# Προσδιορισμός Μοριακού Βάρους



Διαγράμματα  $\Pi/c=f(c)$  για πολυβουταδιένιο (επάνω διάγραμμα,  $M_n=338.000$ ) και πολυστυρένιο (κάτω διάγραμμα,  $M_n=279.000$ ).



# Προσδιορισμός Μοριακού Βάρους

$$A_3 = \frac{1}{4} A_2^2 \overline{M}_n$$

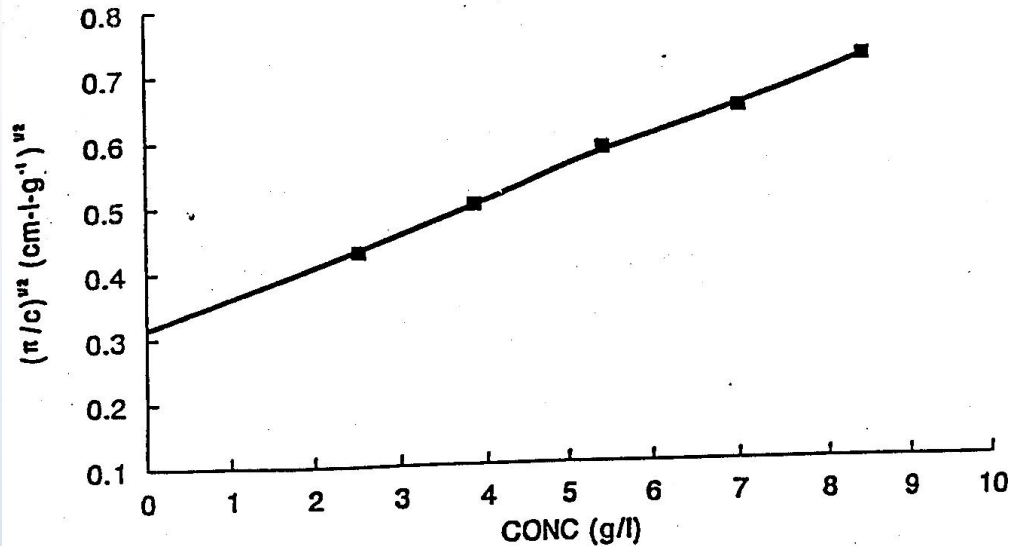
$$\left(\frac{\pi}{c}\right)^{1/2} = \left(\frac{RT}{\overline{M}_n}\right)^{1/2} + \frac{1}{2} A_2 \left(RT \overline{M}_n\right)^{1/2} c$$

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\left[(\pi / c)_{c=0}\right]^2}$$

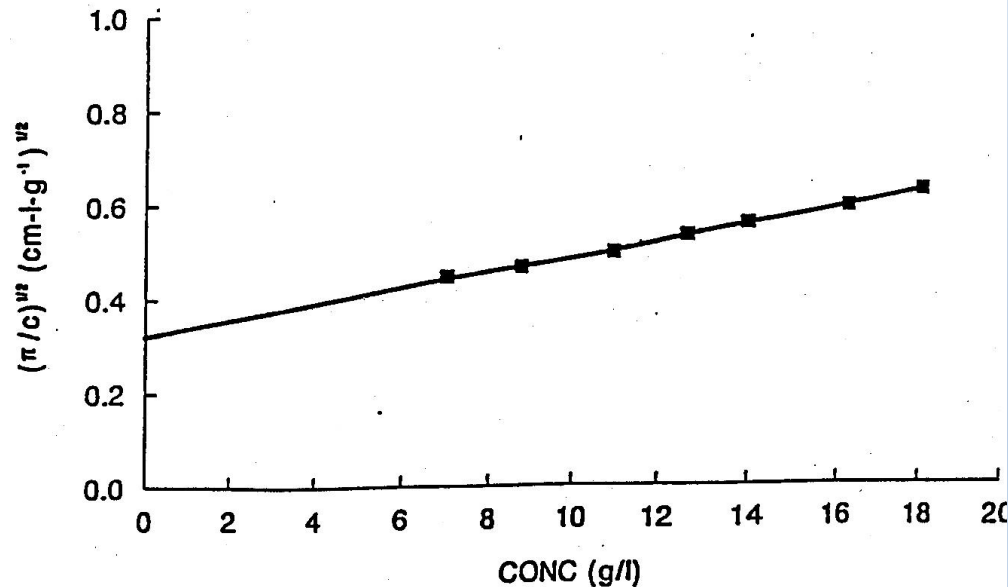
$$A_2 = \frac{2 \cdot \kappa \lambda \iota \sigma \eta}{\overline{M}_n (\pi / c)_{c=0}^{1/2}}$$



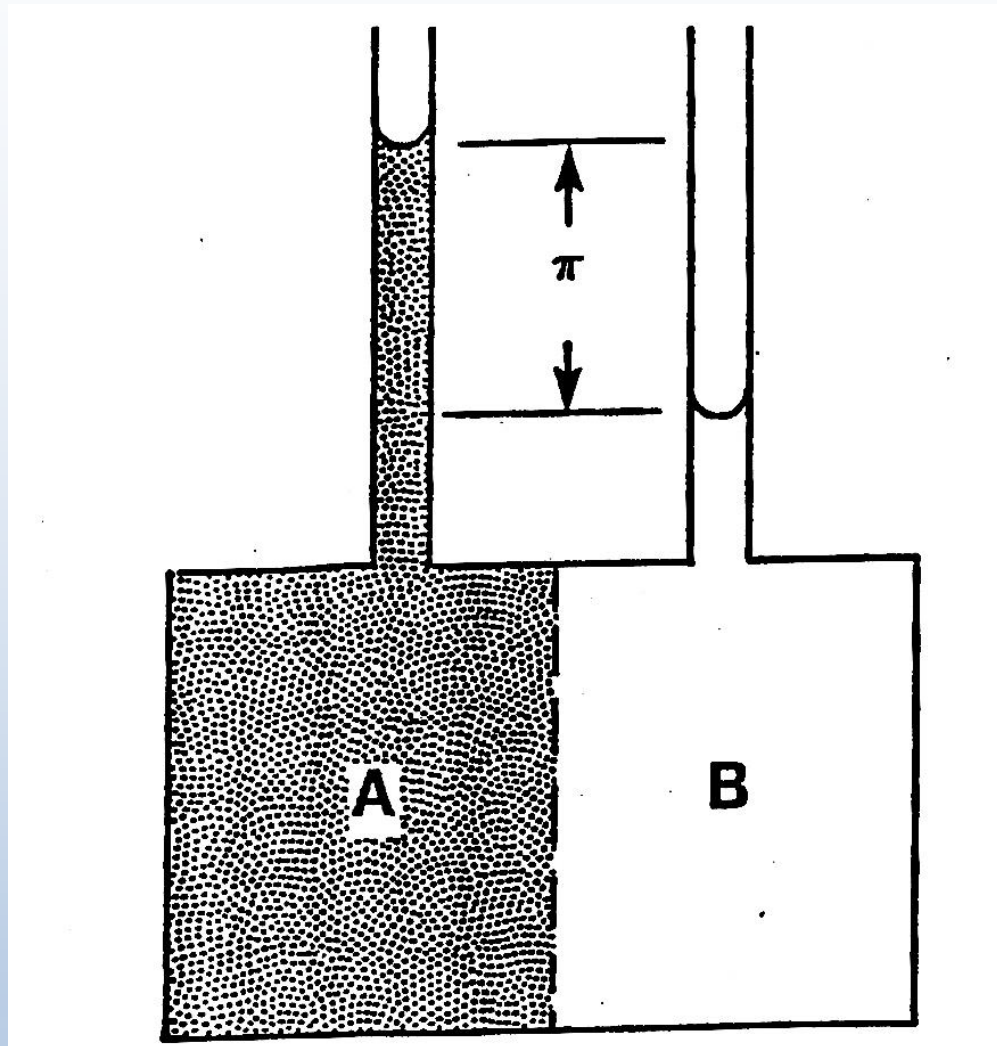
# Προσδιορισμός Μοριακού Βάρους



Διαγράμματα  $(\Pi/c)^{1/2}=f(c)$  για πολυβουταδιένιο (επάνω διάγραμμα,  $M_n=338.000$ ) και πολυστυρένιο (κάτω διάγραμμα,  $M_n=279.000$ )

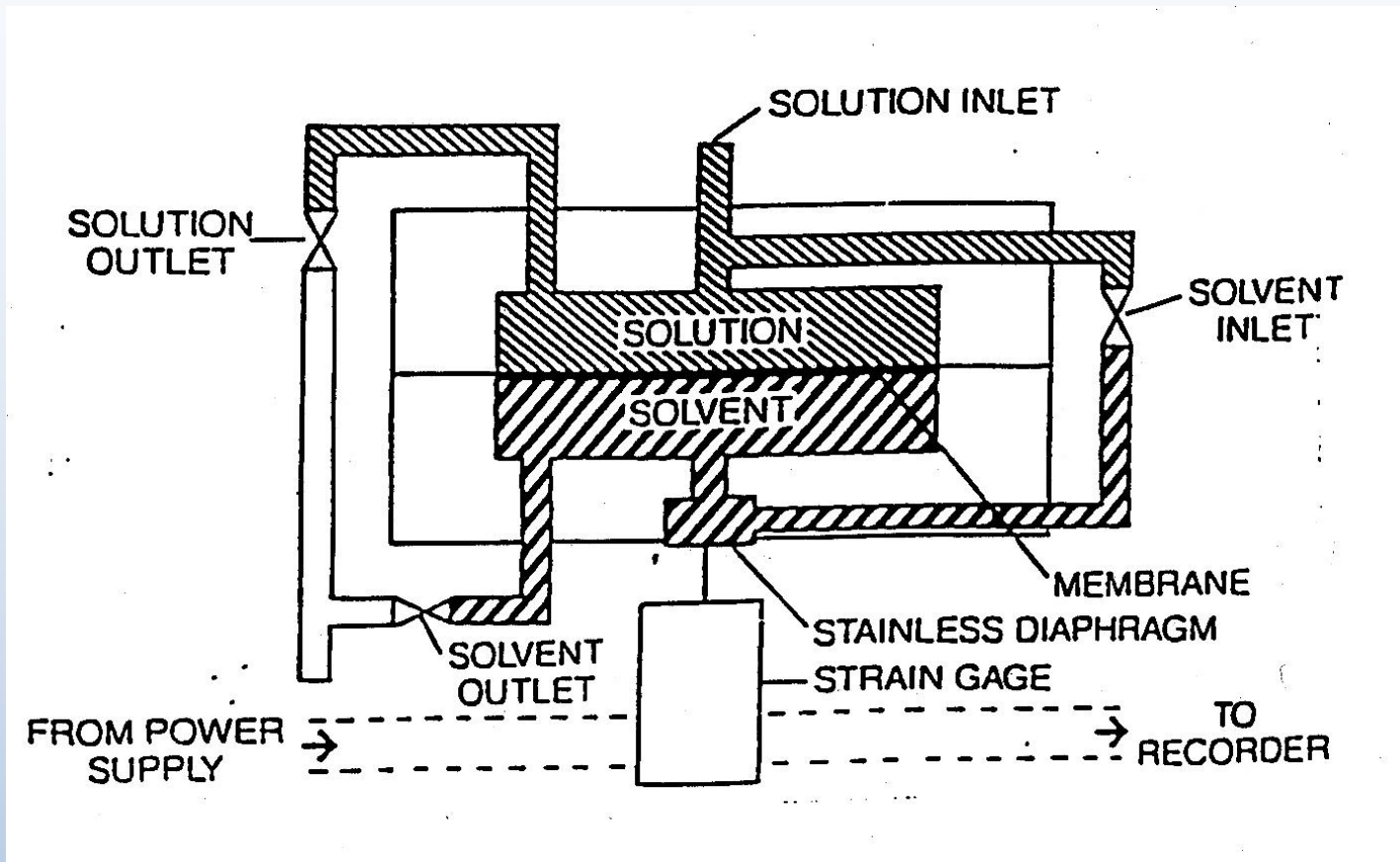


# Μέθοδοι μέτρησης-Οργανολογία



*Σχηματική αναπαράσταση ενός κλασσικού στατικού ωσμωμέτρου*

# Μέθοδοι μέτρησης-Οργανολογία



Σχηματική αναπαράσταση ωσμομέτρου μεμβράνης τύπου Wescan 230

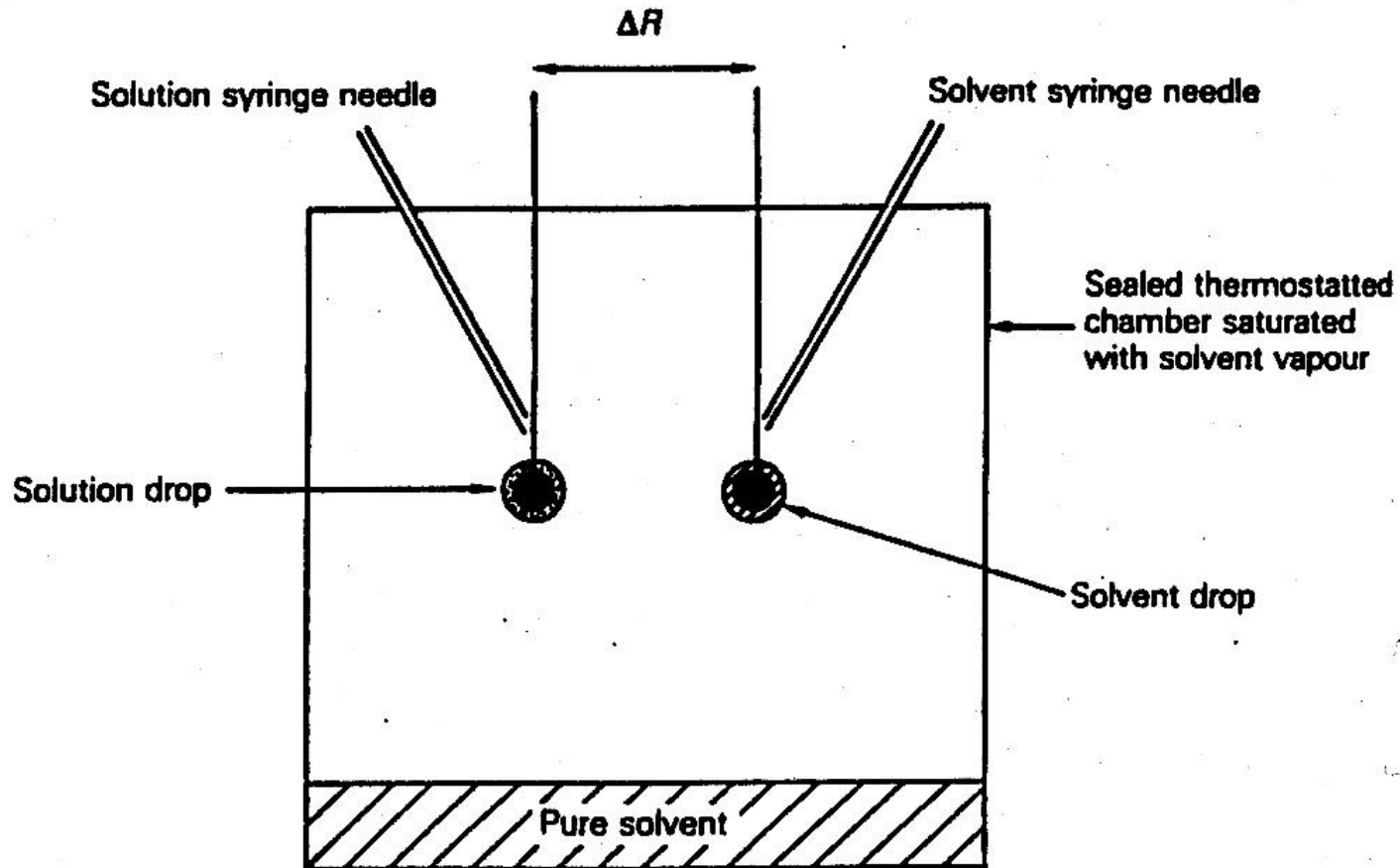
# Μεμβράνες

## Μεμβράνες Αναγεννημένης Κυτταρίνης

<b>Μίγμα διαλυτών</b>	<b>Ελάχιστος χρόνος παραμονής στο μίγμα</b>
<b>75% νερό, 25% ισοπροπανόλη</b>	<b>2 ώρες</b>
<b>50% νερό, 50% ισοπροπανόλη</b>	<b>2 ώρες</b>
<b>25% νερό, 75% ισοπροπανόλη</b>	<b>2 ώρες</b>
<b>100% ισοπροπανόλη</b>	<b>2 ώρες</b>
<b>100% ισοπροπανόλη</b>	<b>2 ώρες</b>
<b>75% ισοπροπανόλη, 25% τολουόλιο</b>	<b>2 ώρες</b>
<b>50% ισοπροπανόλη, 50% τολουόλιο</b>	<b>2 ώρες</b>
<b>25% ισοπροπανόλη, 75% τολουόλιο</b>	<b>2 ώρες</b>
<b>100% τολουόλιο</b>	<b>2 ώρες</b>

# **ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ**

# Ωσμώμετρο Τάσης Ατμών



# Μέτρηση Μοριακού Βάρους

$$\frac{\Delta T}{c} = K \left( \frac{1}{M_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right)$$

$$K = \frac{V_1 R T^2}{\Delta H_v}$$

$V_1$ : μοριακός όγκος του διαλύτη

$M_n$ : μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος του πολυμερούς

$A_2, A_3$ : ο δεύτερος και τρίτος συντελεστής Virial αντίστοιχα

$c$ : συγκέντρωση του διαλύματος σε g/ml (η επίδραση της αραίωσης της σταγόνας του διαλύματος, από τη συμπύκνωση του διαλύτη, στη συγκέντρωση θεωρείται αμελητέα).

# Μέτρηση Μοριακού Βάρους

Πρακτικά αντί της μέτρησης της διαφοράς θερμοκρασίας  $\Delta T$ , μετράται η διαφορά στην αντίσταση μεταξύ των δύο thermistors, εφόσον  $\Delta R \approx \Delta T$ .

$$\frac{\Delta R}{c} = K' \left( \frac{1}{M_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right)$$



# Βαθμονόμηση των Ωσμωμέτρων Τάσης Ατμών

## Προϋποθέσεις

α) απόλυτα γνωστό μοριακό βάρος

β) τάση ατμών μικρότερη του 0.1% αυτής του διαλύτη και

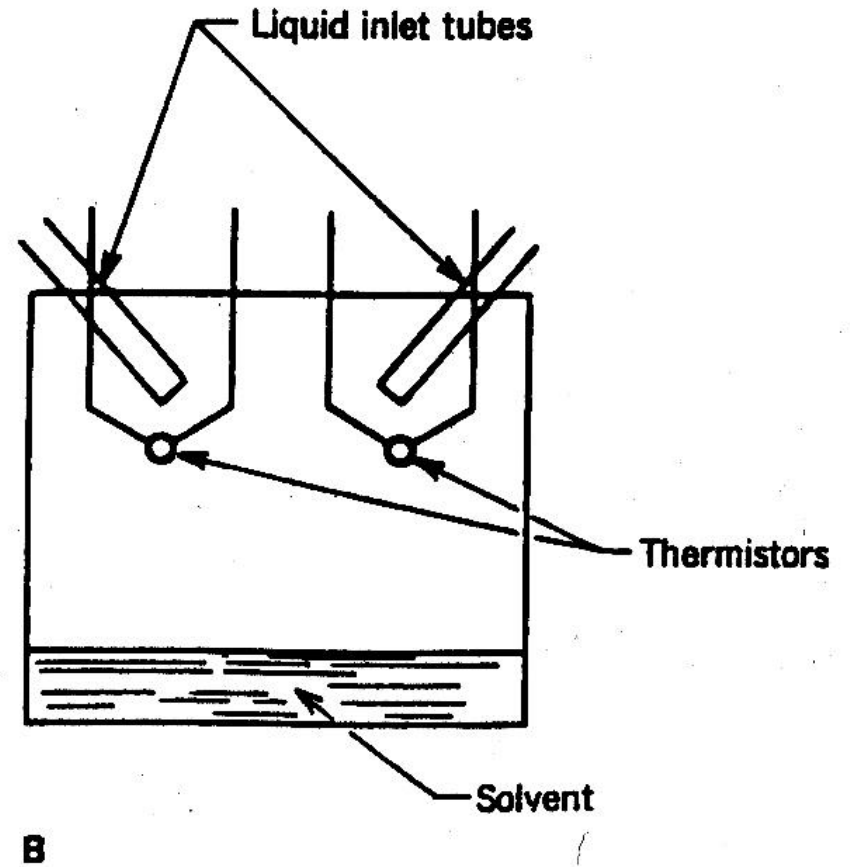
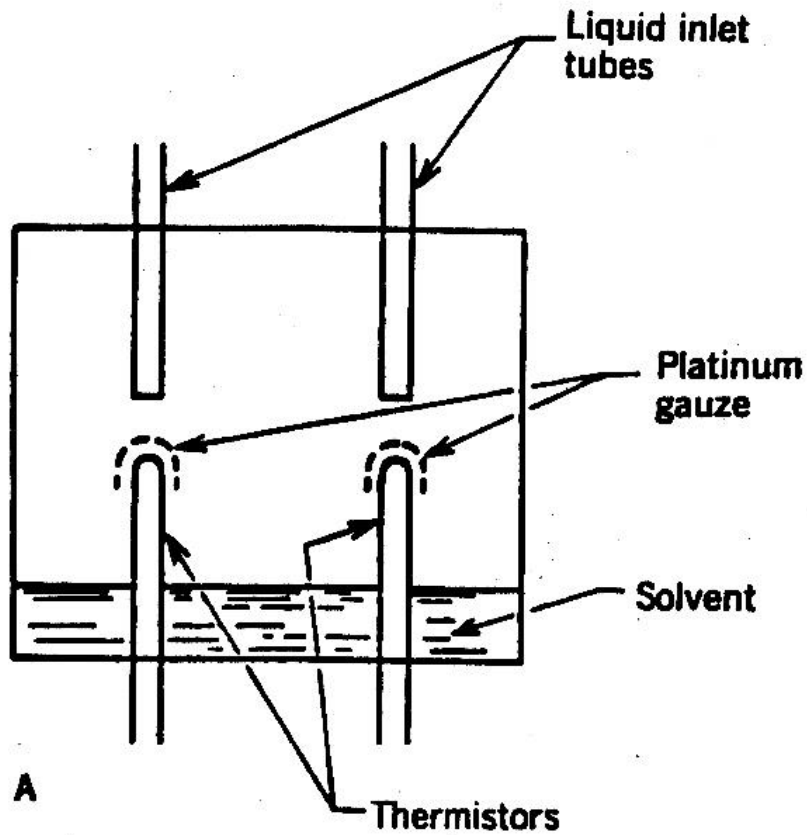
γ) υψηλή καθαρότητα (>99.9%)

Calibrants	Solubility
Mannitol	Aqueous
Sucrose	Aqueous
Pentaacetylsucrose	Aqueous
Benzil	Organics
Biphenyl	Organics
Pentaerythrityl tetrastearate	Organics <sup>a</sup>
Sucrose octaacetate	Organics <sup>a</sup>
Polystyrene standards	Organics <sup>a</sup>
Polyethylene standards	<sup>b</sup>

<sup>a</sup>These standards are high enough in molecular weight that they are suitable for work at elevated (> 100 °C) temperature.

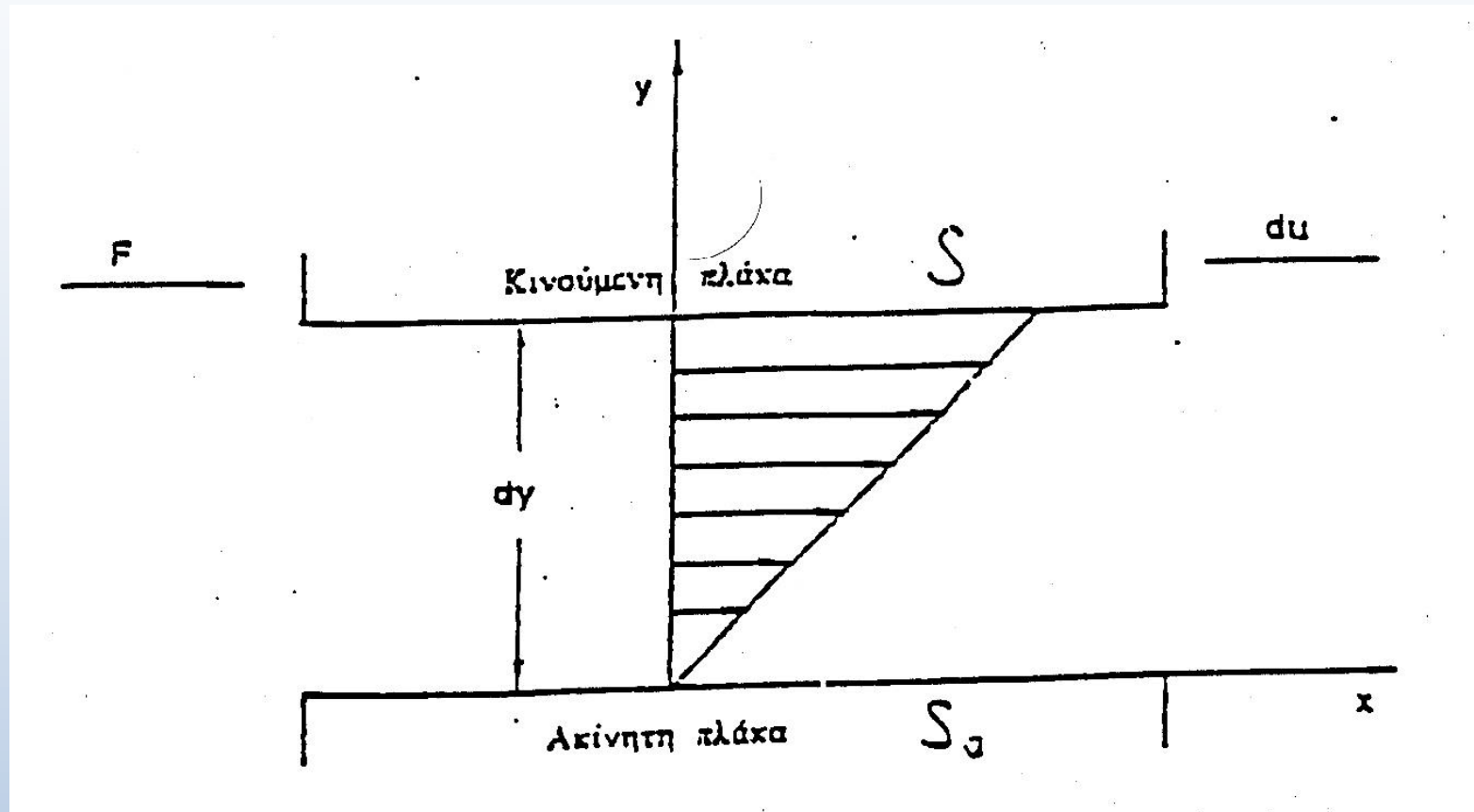
<sup>b</sup>Soluble in organic solvents only at temperatures in excess of 100 °C.

# Οργανολογία



**ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ ΑΡΑΙΩΝ  
ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ  
ΤΡΙΧΟΕΙΔΗ ΣΩΛΗΝΑ**

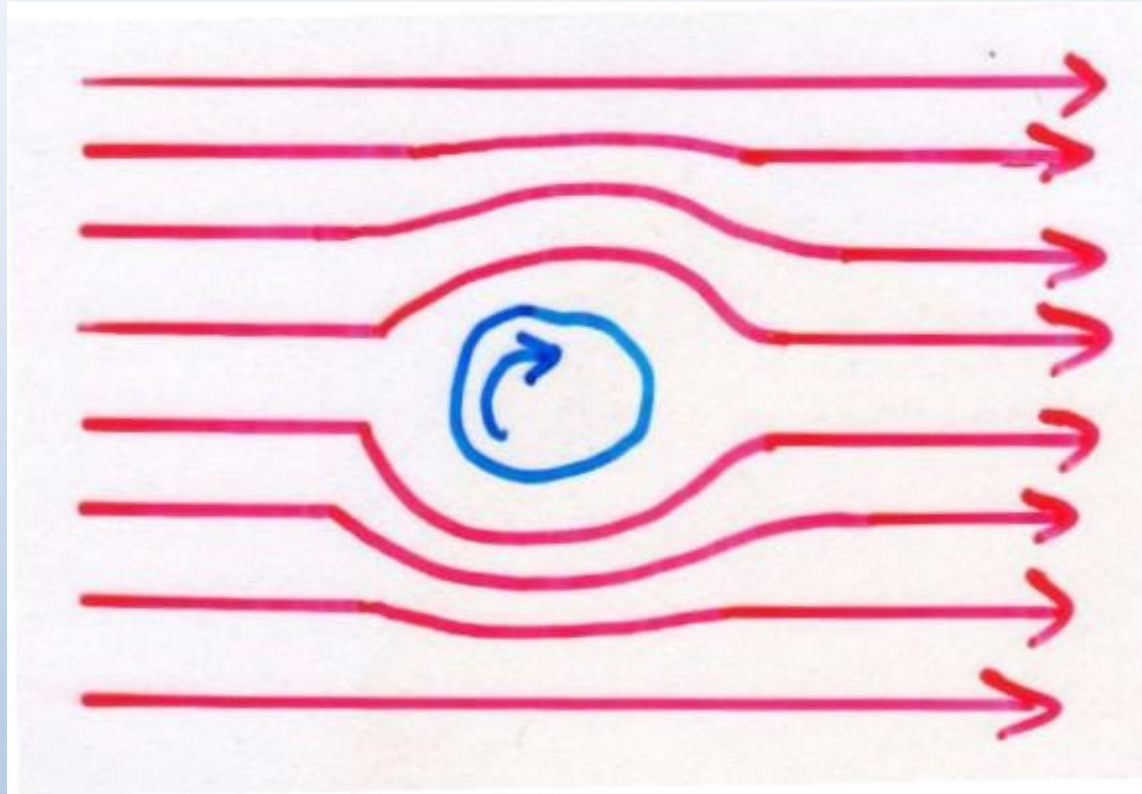
# Ιξώδες Υγρών



$$\frac{F}{A} = \eta \left( \frac{du}{dy} \right)$$

Μονάδα μέτρησης το ένα poise: αντιστοιχεί σε  $\text{dyne}\cdot\text{sec}/\text{cm}^2$ .

# Επίδραση Πολυμερών στο Ιξώδες του Διαλύτη



# Ιξωδομετρικά Μεγέθη

- Σχετικό ιξώδες,  $\eta_r$ :  $\eta_r = \eta / \eta_o$
- Ειδικό ιξώδες,  $\eta_{sp}$ :  $\eta_{sp} = (\eta - \eta_o) / \eta_o$
- Ανηγμένο ιξώδες,  $\eta_{red}$ :  $\eta_{red} = \eta_{sp} / c$
- Εσωτερικό ιξώδες,  $[\eta]$ :  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / c)$

# Προσδιορισμός του εσωτερικού ιξώδους

- εξίσωση Huggins:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2c + k_1[\eta]^3c^2 + \dots$$

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2c$$

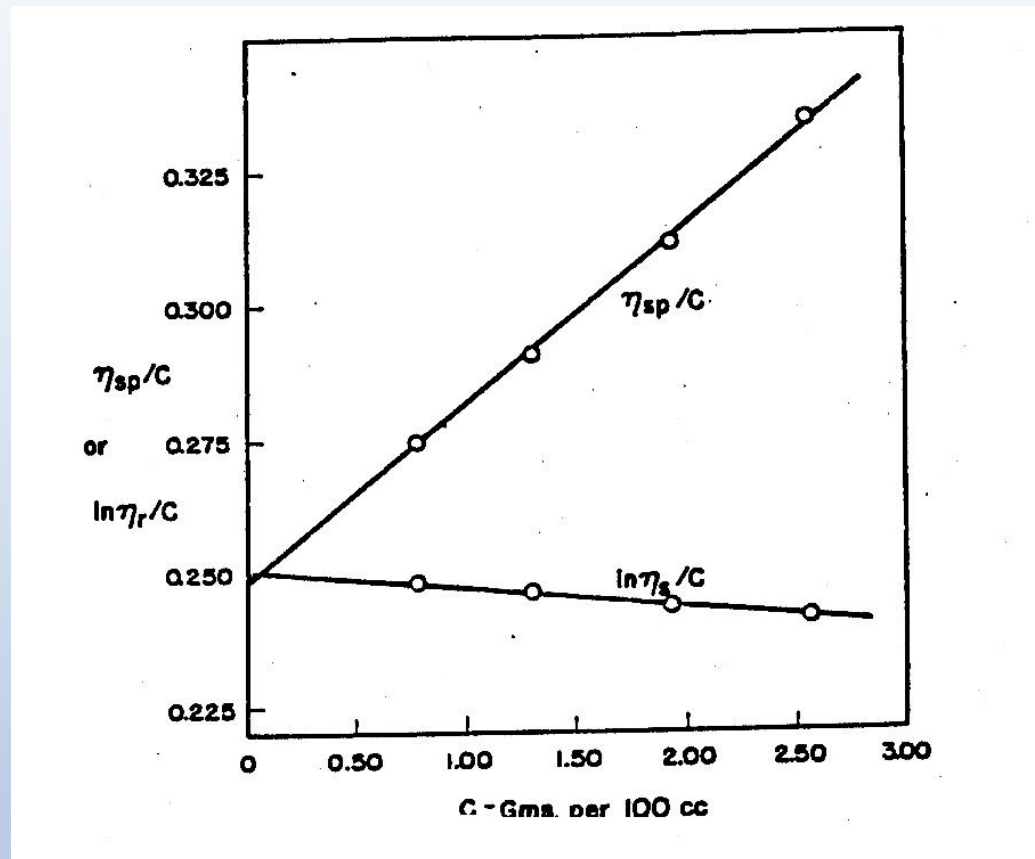
- εξίσωση Kraemer:

$$(\ln \eta_r)/c = [\eta] - k_K[\eta]^2c - k'_1[\eta]^3c^2 - \dots$$

$$(\ln \eta_r)/c = [\eta] - k_K[\eta]^2c$$

$$k_H + k_K = \frac{1}{2}$$

# Προσδιορισμός του εσωτερικού ιξώδους



Διαγράμματα  $\eta_{sp}/c = f(c)$  και  $(\ln \eta_r)/c = f(c)$  για πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα)  
σε τολουόλιο στους 25°C



# Εύρεση του ιξωδομετρικού μοριακού βάρους

- Staudinger:  $[\eta] = KM$
- Mark-Houwink-Sakurada:  $[\eta] = KM^\alpha$

$$\log[\eta] = \log K + \alpha \log M$$

$$\overline{M}_v = \left( \frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

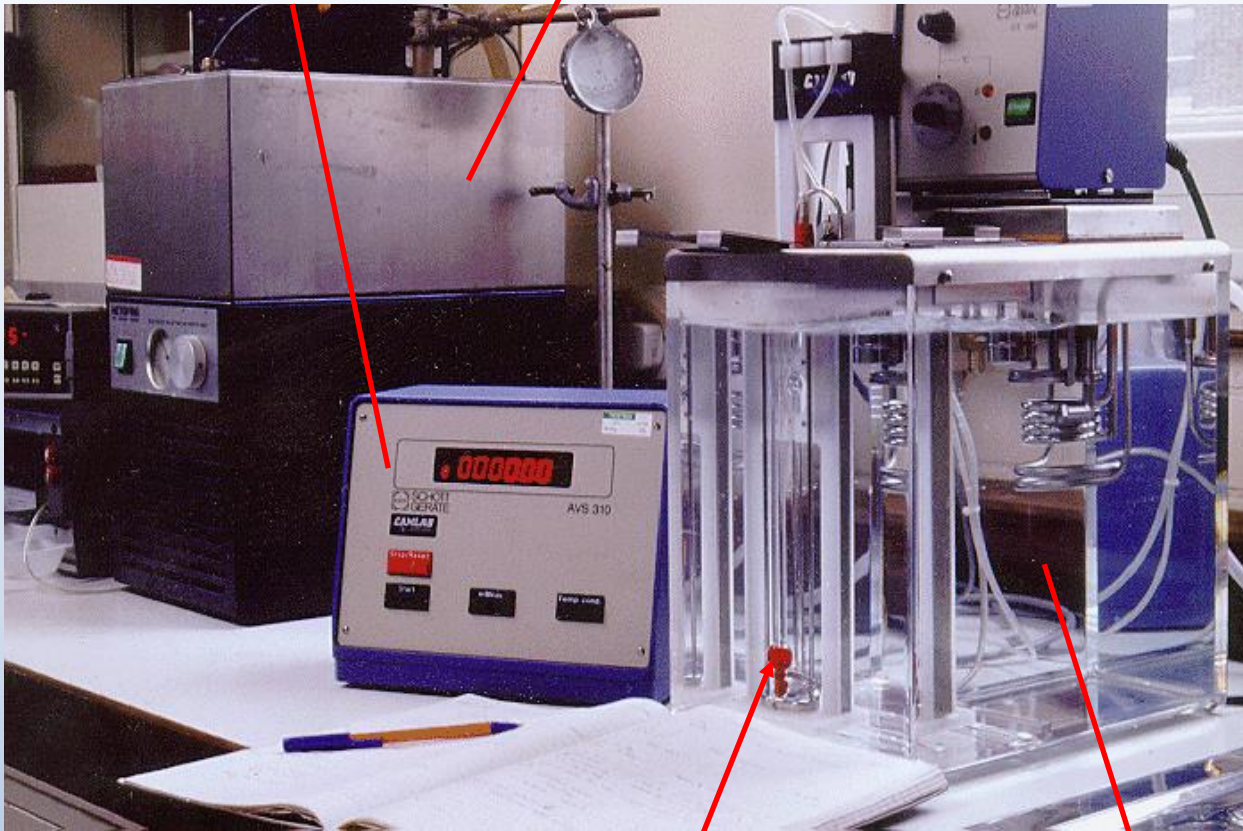
Polymer	Solvent	T (°C)	k × 10 <sup>5</sup> (dl/g)	α
Polyisobutene	Benzene	40	43	0.60
Polystyrene	Toluene	25	17	0.69
Poly(vinyl alcohol)	Water	25	20	0.76
Poly(vinyl chloride)	Chlorobenzene	30	71.2	0.59
Polyacrylonitrile	Dimethyl formamide	50	30	0.752
Poly(methyl methacrylate)	Chloroform	25	4.8	0.80
Poly(ethylene terephthalate)	<i>m</i> -Cresol	25	0.77	0.95
Poly( $\epsilon$ -caprolactam)	<i>m</i> -Cresol	25	320	0.62

# Ιξωδόμετρο Τριχοειδούς Σωλήνα



Χρονόμετρο

Σύστημα Ψύξης



Ιξωδόμετρο

Υδρόλουτρο+ 0.01°C