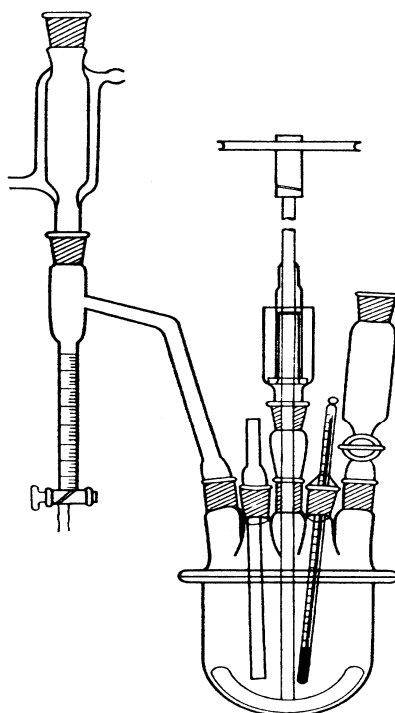


**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΣΚΗΣΕΩΝ  
“ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ”**



**ΕΡΜΟΛΑΟΣ ΙΑΤΡΟΥ  
ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ ΣΙΑΚΑΛΗ-ΚΙΟΥΛΑΦΑ  
ΝΙΚΟΣ ΧΑΤΖΗΧΡΗΣΤΙΔΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ 2002**

Οι Εργαστηριακές Ασκήσεις έχουν σκοπό την εμπέδωση των βασικών γνώσεων που αποκτούν οι φοιτητές στο μάθημα “Χημεία Πολυμερών”.

**ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**  
**ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

Εισαγωγή .....	5
<b>ΑΣΚΗΣΗ 1<sup>η</sup>. Σύνθεση πολυμερούς με αλυσωτό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών σε διάλυμα.</b>	
Σκοπός .....	5
<b>Θεωρητικό Μέρος</b>	
Στάδιο Έναρξης. ....	5
Στάδιο Διάδοσης ή Πολυμερισμού .....	6
Στάδιο Τερματισμού .....	7
Υπολογισμός του Μέσου Βαθμού Πολυμερισμού .....	8
<b>Πειραματικό Μέρος</b>	
Συσκευές. ....	9
Χημικές Ουσίες.....	9
Παρασκευή Διαλυμάτων Πολυμερισμού .....	10
Διαδικασία Απαέρωσης Διαλυμάτων .....	10
Έκθεση .....	11
<b>ΑΣΚΗΣΗ 2<sup>η</sup>. Σύνθεση πολυ(αδιπικού αιθυλενεστέρα) με σταδιακό πολυμερισμό</b>	
Σκοπός .....	12
<b>Θεωρητικό Μέρος</b>	
Κινητική πολυεστεροποίησης παρουσία καταλύτη .....	12
<b>Πειραματικό Μέρος</b>	
Αντιδραστήρια .....	14
Συσκευή-Πειραματική Διαδικασία .....	14
Έκθεση .....	15
<b>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ</b>	
Εισαγωγή .....	16
<b>ΑΣΚΗΣΗ 3<sup>η</sup>. Προσδιορισμός μέσων μοριακών βαρών με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών</b>	
Σκοπός .....	18
<b>Θεωρητικό μέρος</b>	
Καμπύλη Βαθμονόμησης.....	21
Παγκόσμια Καμπύλη Βαθμονόμησης .....	22

<b>Πειραματικό Μέρος</b>	
Συσκευές .....	24
Χημικές ουσίες.....	24
Προετοιμασία δειγμάτων .....	24
Ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων.....	25
Έκθεση .....	26
<b>ΑΣΚΗΣΗ 4<sup>η</sup>: Προσδιορισμός <math>[\eta]</math>, <math>M_v</math> και <math>\langle S^2 \rangle</math> με ιξωδομετρία</b>	
Σκοπός.....	27
<b>Θεωρητικό μέρος</b>	
Προσδιορισμός του μοριακού βάρους από το εσωτερικό ιξώδες. ....	31
Προσδιορισμός της γυροσκοπικής ακτίνας από το $[\eta]$ και το $M_w$ .....	33
<b>Πειραματικό Μέρος</b>	
Συσκευές.....	33
Χημικές ουσίες.....	34
Διαδικασία παρασκευής δειγμάτων.....	34
Διαδικασία μέτρησης.....	34
Καθαρισμός Ιξωδομέτρου.....	36
Υπολογισμοί.....	37
Έκθεση .....	37

# ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

## Εισαγωγή

Τα πολυμερή παρασκευάζονται από μονομερή με την βοήθεια αντιδράσεων πολυμερισμού. Οι αντιδράσεις αυτές, ανάλογα με τον μηχανισμό τους, χωρίζονται κυρίως σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι σταδιακές αντιδράσεις πολυμερισμού, που παλαιότερα αναφερόταν ως αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης και στη δεύτερη, οι αλυσωτές αντιδράσεις, που παλαιότερα αναφερόταν ως αντιδράσεις πολυπροσθήκης. Τα μονομερή της πρώτης κατηγορίας έχουν δραστικές ομάδες, όπως π.χ.  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  (αδιπτικό οξύ, αιθυλενογλυκόλη, εξαμεθυλενοδιαμίνη κλπ,) ενώ της δεύτερης διπλούς δεσμούς όπως π.χ. στυρένιο, μεθακρυλικοί εστέρες, ισοπρένιο κλπ. Με αλυσωτές αντιδράσεις μπορούν ακόμα να πολυμεριστούν κυκλικά μονομερή όπως π.χ. αιθυλενοξείδιο, εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνιο.

## ΑΣΚΗΣΗ 1<sup>η</sup>. Σύνθεση πολυμερούς με αλυσωτό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών σε διάλυμα.

### Σκοπός

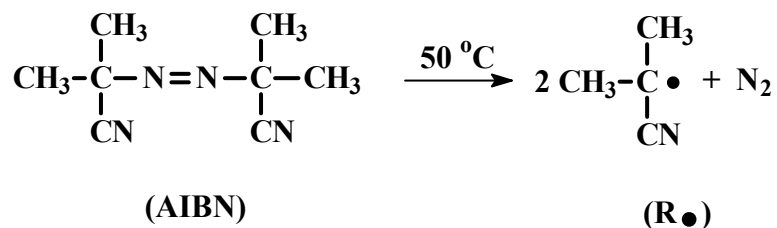
Σύνθεση πολυστυρενίου (PS) ή πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA) με ριζικό πολυμερισμό. Μελέτη εξάρτησης του μοριακού βάρους των λαμβανομένων πολυμερών από τις συγκεντρώσεις του μονομερούς και του απαρχητή.

### Θεωρητικό Μέρος

Όπως σε κάθε αλυσωτή αντίδραση, έτσι και εδώ έχουμε τρία στάδια, την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό του πολυμερισμού.

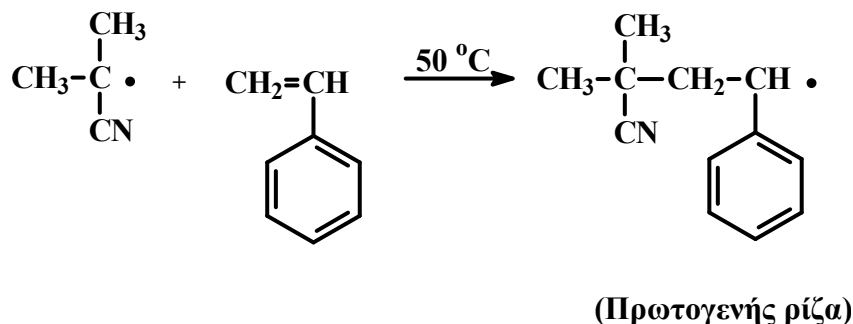
#### Στάδιο Έναρξης.

Ως απαρχητής πολυμερισμού θα χρησιμοποιηθεί το α,α'-αζωδισοβουτυλονιτρίλιο (AIBN), το οποίο σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 40 °C διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:



$$R_d = 2K_d f [I] \quad (1)$$

Οι ρίζες που δημιουργούνται ανοίγουν τα π ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού του μονομερούς, π.χ. του στυρενίου και δίνουν την πρωτογενή ρίζα, σύμφωνα με την αντίδραση:

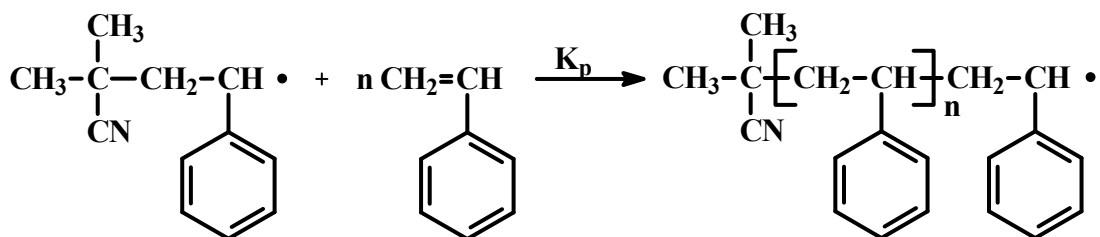


$$R_i = K_i [R^*] [M] \quad (2)$$

Επειδή η ταχύτητα διάσπασης του απαρχητή ( $R_d$ ) είναι πολύ πιο αργή (διάνοιξη σ δεσμού) από την ταχύτητα σχηματισμού της πρωτογενούς ρίζας του μονομερούς (διάνοιξη π δεσμού) γι' αυτό η ταχύτητα έναρξης  $R_i$  είναι ίση με την πιο αργή ταχύτητα  $2K_d f [I]$ . Ο παράγοντας 2 εισάγεται γιατί από τη διάσπαση ενός μορίου απαρχητή προκύπτουν δύο ελεύθερες ρίζες  $R^*$ ,  $f$  είναι το ποσοστό των παραγόμενων ελευθέρων ριζών που συμμετέχει στην έναρξη του πολυμερισμού,  $[I]$  η συγκέντρωση του απαρχητή,  $K_d$  η σταθερά διάσπασης του απαρχητή και  $K_i$  η σταθερά έναρξης.

### Στάδιο Διάδοσης ή Πολυμερισμού

Στο στάδιο διάδοσης σχηματίζεται το πολυμερές, γι' αυτό και ονομάζεται και στάδιο πολυμερισμού.



Αν υποθεθεί ότι η δραστηκότητα των μακροριζών είναι ανεξάρτητη του μήκους τους (που πράγματι ισχύει στις περισσότερες των

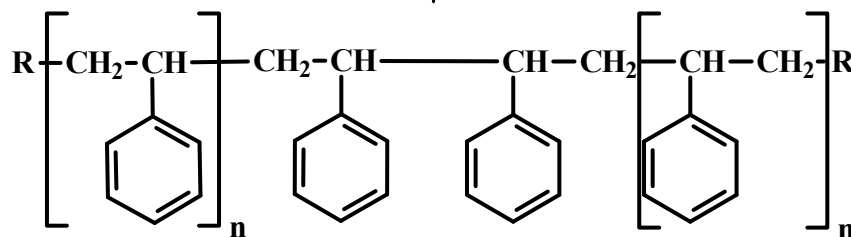
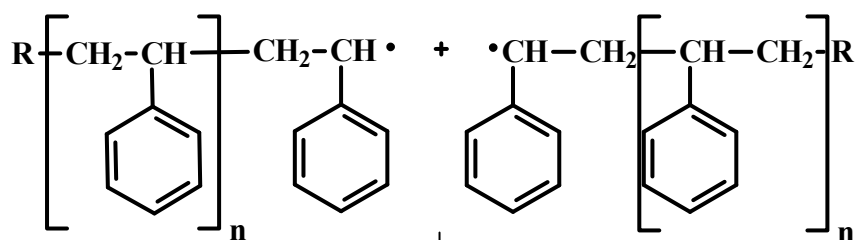
περιπτώσεων) τότε η ταχύτητα πολυμερισμού μπορεί να δοθεί από τη σχέση:

$$R_p = K_p[M][M^*] \quad (3)$$

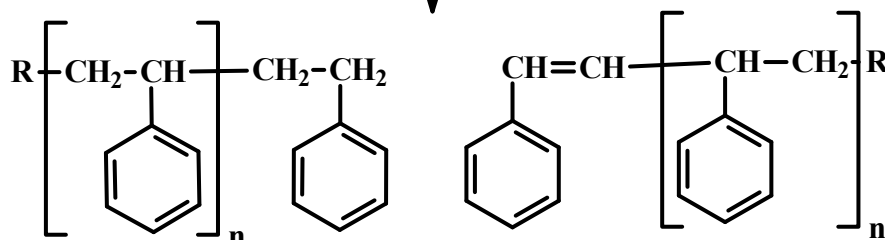
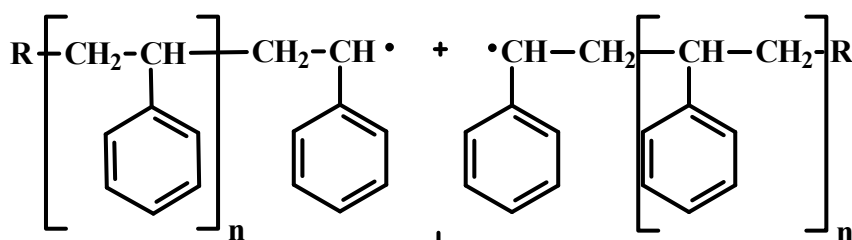
όπου  $[M^*]$  η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών,  $[M]$  η συγκέντρωση του μονομερούς και  $K_p$  η σταθερά διάδοσης.

### Στάδιο Τερματισμού

Ο τερματισμός της αναπτυσσόμενης μακρόριζας μπορεί να γίνει είτε με συνένωση είτε με ανακατανομή:



Διαδικασία τερματισμού με συνένωση (combination)



Διαδικασία τερματισμού με ανακατανομή (disproportionation)

Κατά συνέπεια η ταχύτητα τερματισμού του πολυμερισμού ( $R_t$ ) θα δίνεται από τη σχέση:

$$R_t = 2K_t [M^*]^2 \quad (4)$$

Όπου  $K_t = K_{t,c} + K_{t,d}$ .

Στις αντιδράσεις που προχωρούν μέσω ελευθέρων ριζών συνήθως αποκαθίσταται πολύ γρήγορα μια δυναμική ισορροπία, δηλαδή η ταχύτητα σχηματισμού ριζών που παράγονται στο στάδιο της έναρξης ισούται με την ταχύτητα αλληλεξουδετέρωσής τους στο στάδιο του τερματισμού, επομένως:

$$R_i = R_t \quad \text{ή} \quad 2K_d f [I] = 2K_t [M^*] \quad \text{ή} \quad [M^*] = (K_d f / K_t)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (5)$$

Αντικαθιστώντας στην (3) την (5) προκύπτει:

$$R_p = \left( \frac{K_p^2 f K_d}{K_t} \right)^{1/2} [M] [I]^{1/2} \quad (6)$$

Η εξίσωση (6) προβλέπει ότι η ταχύτητα πολυμερισμού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης σε μονομερές και της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσης σε απαρχητή.

### Υπολογισμός του Μέσου Βαθμού Πολυμερισμού

Ο μέσος βαθμός πολυμερισμού ισούται με το μέσο κινητικό μήκος  $\bar{\nu}$  και ορίζεται ως ο αριθμός των μονομερών που καταναλίσκονται ανά πρωτογενή ρίζα που σχηματίζεται στο στάδιο της έναρξης, δηλ:

$$\bar{\nu} = R_p / R_i = R_p / R_t \quad (7)$$

Συνδυασμός των (5), (6) και (7) δίνει την παρακάτω σχέση:

$$\bar{\nu} = \left( \frac{K_p [M^*] [M]}{2K_t [M^*]^2} \right) = \frac{K_p [M]}{2K_t [M^*]} \quad (8)$$

Αντικατάσταση του  $[M^*]$  με το ίσο του από την εξίσωση (5) δίνει:



$$\bar{v} = \left( \frac{K_p^2}{4fK_dK_t} \right)^{1/2} [M][I]^{-1/2} \quad (9)$$

Εάν ο τερματισμός έχει γίνει με συνένωση τότε ο μέσος βαθμός πολυμερισμού είναι ίσος με  $2\bar{v}$ , ενώ εάν έχει γίνει με ανακατανομή τότε είναι ίσος με  $\bar{v}$ . Συνήθως ο μέσος βαθμός πολυμερισμού είναι μεταξύ  $\bar{v}$  και  $2\bar{v}$ . Στην περίπτωση του στυρενίου ο τερματισμός γίνεται κυρίως με συνένωση ( $X_n=2\bar{v}$ ), ενώ στην περίπτωση του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα κυρίως με ανακατανομή ( $X_n=\bar{v}$ )

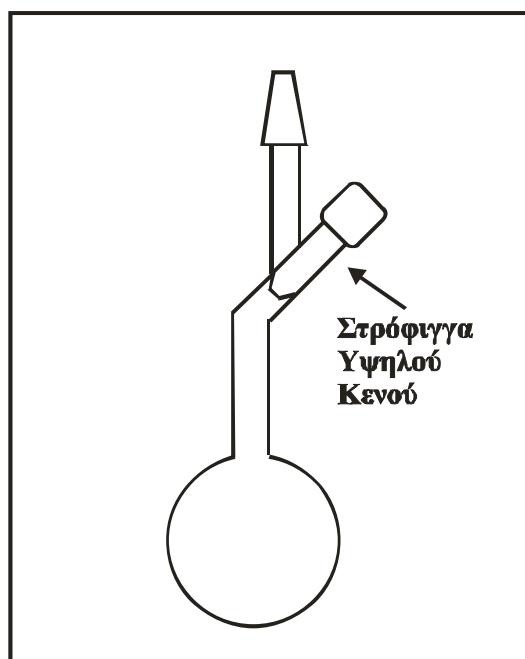
### **Πειραματικό Μέρος**

#### **Συσκευές.**

1. Κωνική φιάλη των 50 ml
2. Σφαιρική φιάλη των 100 ml με στρόφιγγα κενού (Σχήμα 1)
3. Δύο ογκομετρικοί κύλινδροι των 100 ml
4. Ζυγός με ακρίβεια  $\pm 0,0002$  γρ.
5. Γραμμή κενού
6. Δοχείο υγρού αζώτου Dewar
7. Ποτήρι των 600 ml

#### **Χημικές Ουσίες.**

1. Απεσταγμένο Στυρένιο
2. Τολουόλιο
3. α,α'-Αζωδισοβουτυλονιτρίλιο
4. Υγρό άζωτο
5. Μεθανόλη



**Σχήμα 1:** Σφαιρική φιάλη των 50 ml με στρόφιγγα κενού (ΣΦΚ)

### **Παρασκευή Διαλυμάτων Πολυμερισμού**

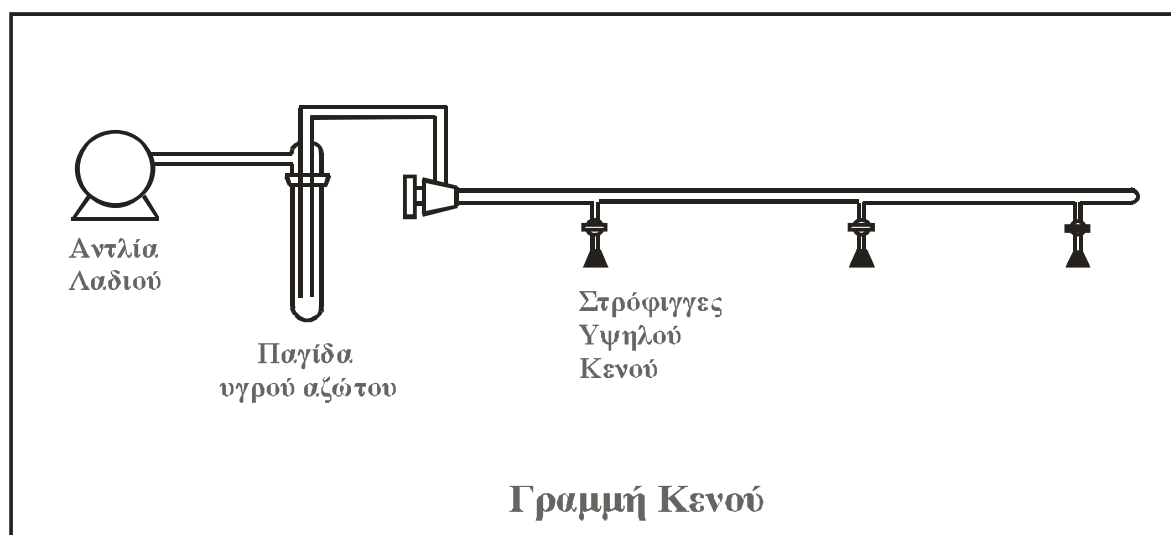
Ο τελικός όγκος των διαλυμάτων είναι 50 ml. Στην κωνική φιάλη των 50 ml προστίθεται η ποσότητα του μονομερούς, του απαρχητή και συμπληρώνεται ο όγκος των 50 ml με διαλύτη. Ανακινείται καλά το περιεχόμενό της μέχρι πλήρους διαλύσεως και το διάλυμα μεταφέρεται στη σφαιρική φιάλη των 100 ml με στρόφιγγα κενού. Η θερμοκρασία του διαλύματος δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 30 °C γιατί υπάρχει κίνδυνος μέρος του μονομερούς να πολυμεριστεί και να αποτύχει το πείραμα.

### **Διαδικασία Απαέρωσης Διαλυμάτων**

Το οξυγόνο του αέρα είναι παρεμποδιστής πολυμερισμού, γι' αυτό απομακρύνεται με την διαδικασία που ακολουθεί. Έχοντας την στρόφιγγα της ΣΦΚ ανοικτή, η ΣΦΚ τοποθετείται στην γραμμή κενού μέσω του εσφυρίσματος. Αναρροφάται ο υπερκείμενος του διαλύματος αέρας με προσεκτικό άνοιγμα της στρόφιγγας της γραμμής κενού, η οποία κλείνεται όταν εμφανιστούν οι πρώτες φυσαλίδες στο διάλυμα. Η φιάλη βυθίζεται σιγά-σιγά σε υγρό άζωτο (δοχείο Dewar) μέχρι να στερεοποιηθεί το διάλυμα, αφήνεται ακόμα για 10 λεπτά, και ανοίγεται η στρόφιγγα της γραμμής κενού. Το στερεό διάλυμα αφήνεται να απερωθεί για 10 λεπτά, κλείνεται η στρόφιγγα της γραμμής κενού, και η ΣΦΚ βυθίζεται σιγά-σιγά σε υδρόλουτρο ~25 °C. Τονίζεται και εδώ ότι η θερμοκρασία του υδρόλουτρου δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 30 °C γιατί

υπάρχει κίνδυνος να πολυμεριστεί μέρος του διαλύματος και να αποτύχει το πείραμα. Αφού τακεί πλήρως το στερεό διάλυμα, η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές. Μετά το τέλος του τρίτου κύκλου απαέρωσης η στρόφιγγα της γραμμής κενού κλείνεται, κλείνεται επίσης η στρόφιγγα της ΣΦΚ, και απομακρύνεται από τη γραμμή κενού. Αφού τακεί πλήρως το στερεό διάλυμα, βυθίζεται η ΣΦΚ σε υδρόλουτρο 50 °C για 24 ώρες. Την επομένη η ΣΦΚ απομακρύνεται από το υδρόλουτρο, ανοίγεται η στρόφιγγα και το περιεχόμενό της προστίθεται σε 200 ml μεθανόλης στάγδην (μη διαλύτης για PS). Το πολυμερές που καταβυθίζεται, διηθείται, πλένεται με μεθανόλη και τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους.

Η ΣΦΚ πλένεται καλά με τολουόλιο και τοποθετείται σε φούρνο 80 °C.



### Έκθεση

- Βασικά στοιχεία σύνθεσης PS
- Απόδοση πολυμερισμού
- Σύγκριση αποδόσεων πολυμερισμού με διαφορετικές συγκεντρώσεις μονομερούς και απαρχητή

## ΑΣΚΗΣΗ 2<sup>η</sup>. Σύνθεση πολυ(αδιπικού αιθυλενεστέρα) με σταδιακό πολυμερισμό

### Σκοπός

Σύνθεση πολυ(αδιπικού αιθυλενεστέρα) και μελέτη της κινητικής του σταδιακού πολυμερισμού

### Θεωρητικό Μέρος

Η αντίδραση ενός δικαρβονικού οξέος με μία διόλη είναι μία αντίδραση πυρηνόφιλης προσβολής του ηλεκτρονιόφιλου καρβονυλικού άνθρακα από το οξυγόνο του υδροξυλίου της αλκοόλης (S<sub>N</sub>2). Η αντίδραση αυτή καταλύεται από οξέα (όξινη κατάλυση), τα οποία πρωτονιώνουν την καρβονυλική ομάδα και έτσι διευκολύνουν την πυρηνόφιλη προσβολή του άνθρακα. Στην περίπτωση που δεν χρησιμοποιείται καταλύτης, η αντίδραση καταλύεται από το ίδιο το οξύ που χρησιμοποιείται για την αντίδραση (αυτοκατάλυση).

Παρακάτω δίνεται η κινητική της πολυσυμπύκνωσης παρουσία οξέος, γιατί αυτός ο πολυμερισμός θα χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή πολυ(αδιπικού αιθυλενεστέρα)

### Κινητική πολυεστεροποίησης παρουσία καταλύτη

Με την υπόθεση ότι η δραστηριότητα όλων των μοριακών ειδών είναι ίδια, ανεξάρτητα από το βαθμό πολυμερισμού τους, πράγμα το οποίο ισχύει για  $X_n > 2$ , η ταχύτητα αντίδρασης της πολυεστεροποίησης δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$-\frac{dN_A}{dt} = kN_A N_B [H^+] \quad (10)$$

όπου  $k$  σταθερά ταχύτητας αντίδρασης,  $N_A$ , αριθμός καρβοξυλικών ομάδων στη μονάδα όγκου σε χρόνο  $t$ ,  $N_B$ , αριθμός υδροξυλικών ομάδων στη μονάδα όγκου στον ίδιο χρόνο. Επειδή η συγκέντρωση του καταλύτη  $[H^+]$  δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο και στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται ισομοριακές ποσότητες μονομερών  $N_A = N_B = N$ , η εξίσωση (10) γίνεται

$$-\frac{dN}{dt} = k'N^2 \quad (11)$$

όπου  $k'=k[H^+]$  ή

$$-\frac{dN}{N^2} = k't \quad (12)$$

Ολοκλήρωση της (12) οδηγεί στην παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_o} = k't \Rightarrow \frac{N_o}{N} - 1 = N_o k't \Rightarrow \frac{N_o}{N} = 1 + N_o k't \quad (13)$$

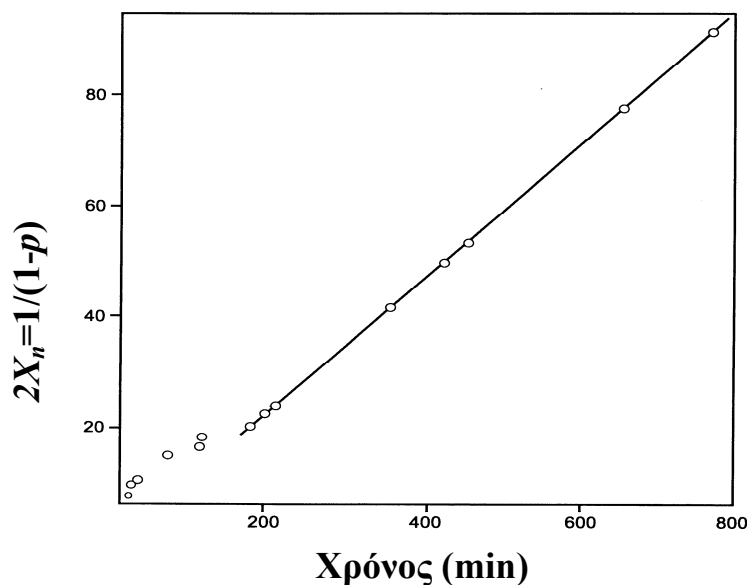
όπου  $N_o$  ο αρχικός αριθμός δραστικών ομάδων στην μονάδα όγκου. Επειδή στην περίπτωσή μας έχουμε δύο μονομερή ισχύει ότι  $2X_n = N_o/N$  και η (13) γίνεται:

$$X_n = \frac{1}{2} + \frac{N_o}{2} k't \quad (14)$$

Επομένως, η συνάρτηση του  $X_n$  με τον χρόνο είναι γραμμική (Σχήμα 2). Το  $X_n$ , σε κάθε χρονική στιγμή της πολυσυμπύκνωσης, μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Carothers:

$$2X_n = \frac{1}{1-p} \quad (15)$$

όπου  $p = \frac{N_o - N}{N_o}$  η έκταση πολυμερισμού. Εξάλλου, η κατανομή μοριακών βαρών  $I$  δίνεται από τη σχέση  $I = M_w/M_n = 1+p$ , και έτσι μπορεί να υπολογιστεί και αυτή σε κάθε χρονική στιγμή.



**Σχήμα 2:** Σταδιακός πολυμερισμός διοξέος και διόλης παρουσία καταλύτη

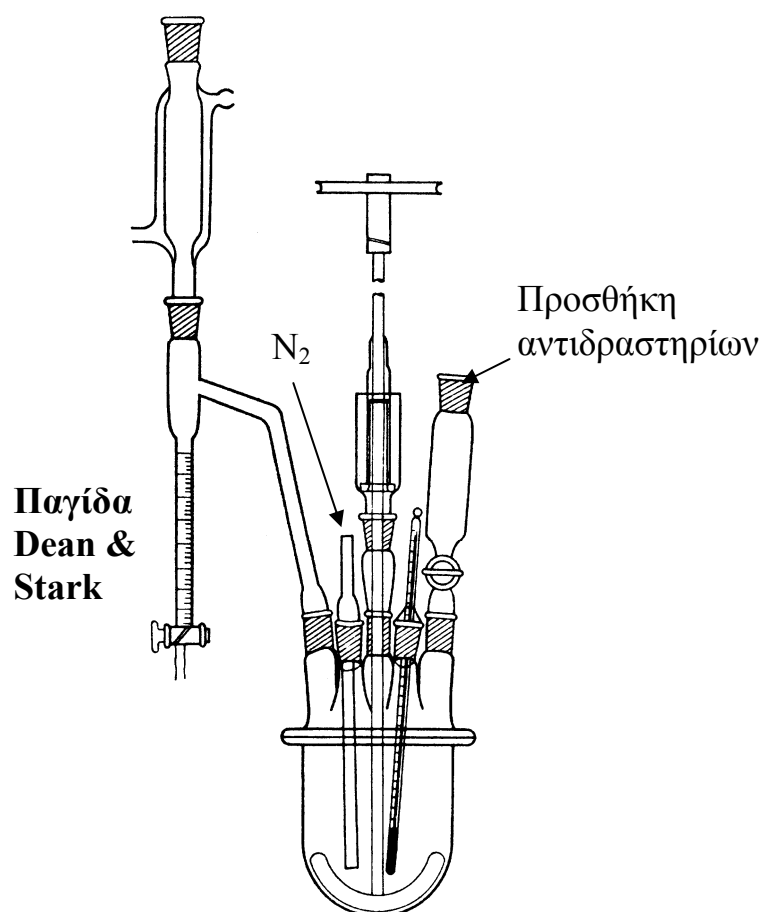
## Πειραματικό Μέρος

### Αντιδραστήρια

1. Αδιπικό οξύ (73,07 g)
2. Αιθυλενογλυκόλη (31,03 g)
3. Δεκαλίνη (δεκαϋδ로나φθαλίνη) (25 mL)
4. π-Τολουολοσουλφονικό οξύ (0,1 g)
5. Άζωτο

### Συσκευή-Πειραματική Διαδικασία

Χρησιμοποιείται η συσκευή που φαίνεται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3

Καθαρίζεται η συσκευή από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο με ρεύμα αζώτου και προστίθενται στη φιάλη πολυμερισμού 15 ml δεκαλίνης, το αδιπικό οξύ και πέτρες βρασμού. Η υπόλοιπη δεκαλίνη προστίθεται στη παγίδα Dean & Stark και θερμαίνεται το μίγμα στους 150 °C με ελαφρό ρεύμα αζώτου. Στη συνέχεια προστίθεται η αιθυλενογλυκόλη και ο καταλύτης π-τολουολοσουλφονικό οξύ (0,5 mmol). Η στιγμή που αρχίζει να επαναρρέει η δεκαλίνη (195,6 °C) λαμβάνεται ως χρόνος έναρξης του πολυμερισμού. Σημειώνεται ο όγκος του νερού που παράγεται σε τακτά χρονικά διαστήματα, μέχρις ότου αυτός σταθεροποιηθεί. Τότε διακόπτεται η θέρμανση, απομακρύνεται η φιάλη πολυμερισμού, και μεταφέρεται το διάλυμα του πολυμερούς σε ποτήρι ζέσεως και αφήνεται να ψυχθεί.

### Έκθεση

- Βασικά στοιχεία σύνθεσης
- Υπολογισμός  $p$ ,  $X_n$  και κατανομής μοριακών βαρών από την ποσότητα του παραγόμενου νερού
- Υπολογισμός της σταθεράς πολυμερισμού  $k'$

## ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

### *Εισαγωγή*

Ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών είναι απαραίτητος, γιατί οι δύο αυτές παράμετροι καθορίζουν κατά κύριο λόγο τις ιδιότητες ενός πολυμερούς και επομένως τις εφαρμογές του. Στην βιομηχανία πλαστικών χρησιμοποιούνται κυρίως δύο μέθοδοι προσδιορισμού των μοριακών αυτών παραμέτρων, λόγω της απλότητας και της ταχύτητάς τους. Οι μέθοδοι αυτοί είναι η χρωματογραφία μέσω πηκτής GPC (Gel Permeation Chromatography) ή καλύτερα χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, SEC (Size Exclusion Chromatography) και η ιξωδομετρία διαλυμάτων. Με SEC προσδιορίζονται τα διάφορα μέσα μοριακά βάρη ( $M_w$ : μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος,  $M_n$ : μέσο μοριακό βάρος κατ'αριθμό,  $M_z$ : μέσο z-μοριακό βάρος) και οι κατανομές μοριακών βαρών ( $I_w=M_w/M_n$ ,  $I_z=M_z/M_w$ ) ενώ με ιξωδομετρία το εσωτερικό ιξώδες  $[\eta]$ , το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος  $M_v$  και οι διαστάσεις των πολυμερών σε διάλυμα. Στον πίνακα 1 δίνονται οι μέθοδοι προσδιορισμού των μέσων μοριακών βαρών, της κατανομής μοριακών βαρών και των διαστάσεων των πολυμερών.



**Πίνακας 1. Μέθοδοι προσδιορισμού μέσω μοριακών βαρών, κατανομής μοριακών βαρών και διαστάσεων πολυμερών**

<b>Μοριακή Παράμετρος</b>	<b>Ορισμός</b>	<b>Απόλυτες Μέθοδοι Προσδιορισμού</b>
$M_n$	$\frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$	Ωσμωμετρία
$M_w$	$\frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$	Σκέδαση φωτός
$M_z$	$\frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$	Υπερφυγοκέντρωση
$M_v$	$\left( \frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/\alpha}$	Ιξωδομετρία
$I_w$	$M_w/M_n$	Σκέδαση Φωτός/Ωσμωμετρία μεμβράνης ή SEC
$I_z$	$M_z/M_w$	Υπερφυγοκέντρωση/ Σκέδαση Φωτός ή SEC
<b>Διαστάσεις <math>\langle \bar{S}^2 \rangle^{1/2}</math> Γυροσκοπική Ακτίνα</b>	Μέσος όρος αποστάσεων όλων των τμημάτων από κέντρο βάρους	Ιξωδομετρία (έμμεσος) Σκέδαση Φωτός (άμεσος)

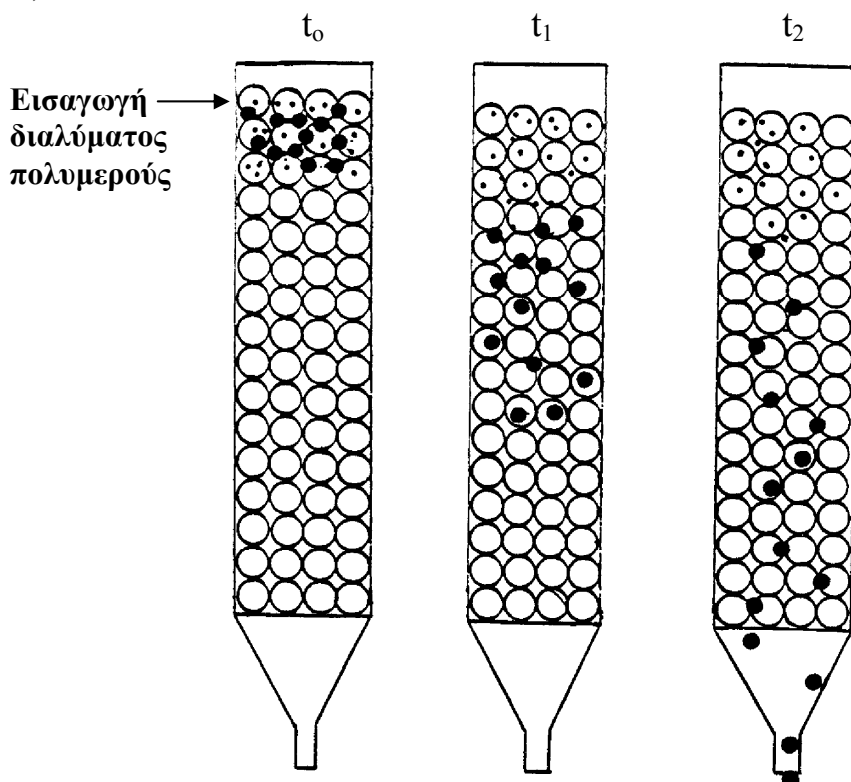
## ΑΣΚΗΣΗ 3<sup>η</sup>. Προσδιορισμός μέσων μοριακών βαρών με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών

### Σκοπός

Ο προσδιορισμός των μέσων μοριακών χαρακτηριστικών των πολυμερών που παρασκευάστηκαν στην 1<sup>η</sup> Άσκηση ( $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_z$ ,  $I$ ).

### Θεωρητικό μέρος

Κατά την μέθοδο αυτή ένα διάλυμα πολυμερούς, που πάντοτε αποτελείται από μακρομόρια με διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο\*, εισάγεται σε στήλη με πορώδες αδιάλυτο υλικό, συνήθως δικτυωμένο πολυστυρένιο, από την οποία διέρχεται συνεχώς διαλύτης π.χ. τετραϋδροφουράνιο. Η διάμετρος των πόρων ποικίλλει από 100 Å μέχρι  $10^6$  Å. Τα μικρότερα μακρομόρια του πολυμερούς (μικρότερος υδροδυναμικός όγκος), επειδή μπορούν να εισέλθουν σε μεγαλύτερο αριθμό πόρων, εκλούνται αργότερα ενώ τα μεγαλύτερα, που εισέρχονται σε μικρότερο αριθμό πόρων, εκλούνται νωρίτερα (Σχήμα 4).



Σχήμα 4: Διαχωρισμός μακρομορίων διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου

\* Υδροδυναμικός όγκος είναι ο όγκος του μακρομοριακού κουβαριού με τον εγκλωβισμένο διαλύτη.

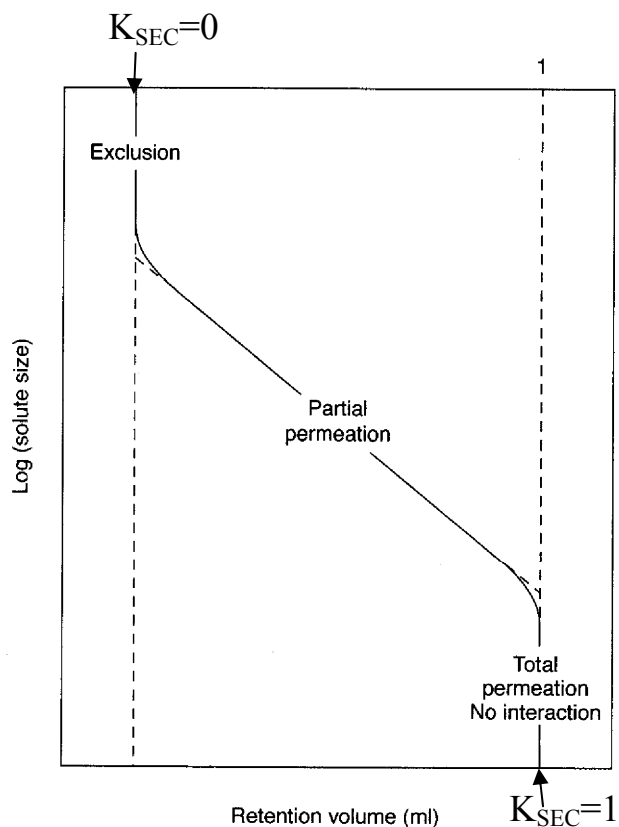
Ο όγκος έκλυσης  $V_e$  εκάστου μακρομορίου του πολυμερούς δίνεται από την εξίσωση:

$$V_e = V_o + K_{sec} V_E \quad (16)$$

όπου  $V_o$  είναι ο νεκρός όγκος, ο όγκος δηλαδή της στήλης που δεν καταλαμβάνεται από το πορώδες υλικό,  $K_{SEC}$  είναι το ποσοστό του πολυμερούς που μπορεί να περάσει από τους πόρους και  $V_E$  είναι ο συνολικός εσωτερικός όγκος όλων των πόρων.

Για μακρομόρια που δεν μπορούν να περάσουν κανένα πόρο της στήλης ( $K_{SEC}=0$ )  $V_e=V_o$  και για μακρομόρια που μπορούν να περάσουν όλους τους πόρους ( $K_{SEC}=1$ )  $V_e=V_o + V_E$ .

Στις περιπτώσεις αυτές δεν επιτυγχάνεται διαχωρισμός και πρέπει να αλλαχθούν οι στήλες. Καλό διαχωρισμό έχουμε όταν ο  $K_{SEC}$  για όλα τα μακρομόρια που υπάρχουν στο πολυμερές είναι μεταξύ 0 και 1.

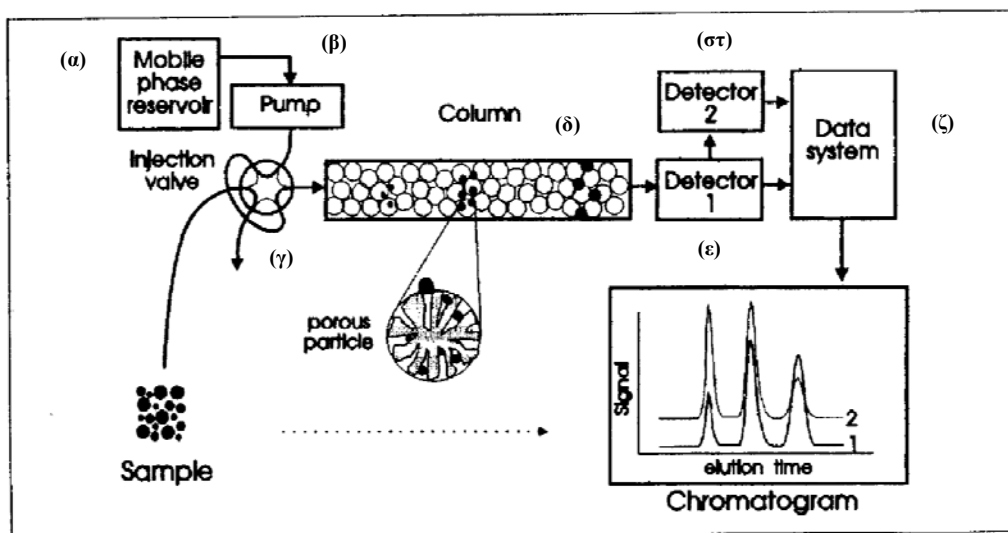


**Σχήμα 5:** Όρια χρήσης SEC

Επομένως σημαντική παράμετρος για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των πολυμερικών δειγμάτων είναι το μέγεθος των πόρων. Το μέγεθος των πόρων πρέπει να είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος των μακρομορίων στο διάλυμα, και το πορώδες υλικό να έχει αρκετά μεγάλο συνολικό όγκο πόρων, συνήθως  $0.5 < V_E/V_o < 1.65$ . Κατά συνέπεια, για να

γίνει ο διαχωρισμός πολυμερικών δειγμάτων με μεγάλο εύρος σε υδροδυναμικό όγκο, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιούνται σειρά στηλών, η κάθε μία από τις οποίες να καλύπτει διαφορετικό μοριακό μέγεθος ή να χρησιμοποιείται μία στήλη που να περιέχει διαφορετικό υλικό με διαφορετικό μέγεθος πόρων. Θα πρέπει να γίνει τέτοια επιλογή στηλών που να προκύπτει γραμμική σχέση μεταξύ  $\log M$  και  $V_e$  για να γίνει σωστά η ανάλυση.

Με την βοήθεια ενός ανιχνευτή (διαφορικό διαθλασίμετρο, φασματοφωτόμετρο UV, συσκευή σκέδασης φωτός, κλπ), που βρίσκεται μετά τις στήλες, λαμβάνεται ένα χρωματογράφημα, που είναι το δακτυλικό αποτύπωμα των μοριακών ειδών του πολυμερούς. Στο Σχήμα 6 δίνονται τα βασικά τμήματα ενός χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών.



**Σχήμα 6:** Χρωματογράφος αποκλεισμού μεγεθών

Ο χρωματογράφος αποτελείται από μία αποθήκη διαλύτη (α), την αντλία (β), τον εισαγωγέα δείγματος (γ), τις στήλες (δ), τους ανιχνευτές που συνδέονται σε σειρά (ε), (στ), και ένα καταγραφικό σύστημα (ζ).

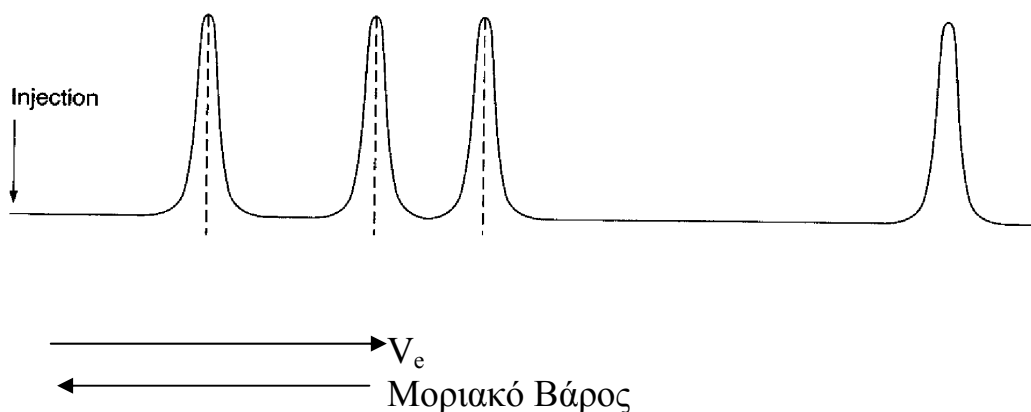
Ο διαλύτης πρέπει να είναι καλός διαλύτης για το προς εξέταση πολυμερές, να επιτρέπει μεγάλη απόκριση του ανιχνευτή (να έχει διαφορά στο δείκτη διάθλασης με το προς εξέταση πολυμερές μεγαλύτερη του 0,1), και να διογκώνει το πορώδες υλικό των στηλών. Ο πιο κοινός διαλύτης στην SEC είναι το τετραϋδροφουράνιο στη θερμοκρασία δωματίου για στυρενικά και διενικά πολυμερή, το ο-διχλωροβενζόλιο και τριχλωροβενζόλιο στους 130-150 °C για κρυσταλλικά πολυμερή όπως πολυαιθυλένιο, και η ο-χλωροφαινόλη στους 90 °C για κρυσταλλικά πολυμερή, όπως πολυαμίδια και

πολυεστέρες. Δευτερογενείς μηχανισμοί κατακράτησης μπορούν να εμφανιστούν όταν το πολυμερές προσροφάται στο πορώδες υλικό.

Η αντλία χρησιμοποιείται για να παρέχει μία σταθερή ροή διαλύτη, συνήθως  $1 \text{ ml/min}$ . Ο εισαγωγέας δείγματος αποτελείται από δύο ανεξάρτητους βρόγχους. Στον ένα υπάρχει ροή διαλύτη ενώ στον άλλον μπορεί να γίνει η εισαγωγή του δείγματος. Χωρίς να σταματήσει η ροή, ο διαλύτης καθοδηγείται στο βρόγχο που εισάγεται το δείγμα, το δείγμα παρασύρεται από το διαλύτη και εισέρχεται στις στήλες, όπου γίνεται ο διαχωρισμός των διαφόρων πολυμερικών ειδών. Κατόπιν το δείγμα περνάει από τους ανιχνευτές και το σήμα καταγράφεται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα (καταγραφέα ή ολοκληρωτή). Η συγκέντρωση του διαλύματος που εξέρχεται από τη στήλη καταμετράται συνεχώς με τη βοήθεια ευαίσθητων ανιχνευτών. Οι πιο κοινοί ανιχνευτές είναι ο ανιχνευτής μέτρησης δείκτη διάθλασης και ο ανιχνευτής απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας. Προϋπόθεση για τη χρήση του ανιχνευτή UV είναι η απορρόφηση από το πολυμερές στην UV ακτινοβολία. Εκτός από τους ανιχνευτές αυτούς υπάρχουν ανιχνευτές που μετρούν το  $M_w$  (σκέδαση φωτός), το  $[\eta]$  (ιξωδομετρία) το  $M_n$  (ωσμωμετρία) κλπ.

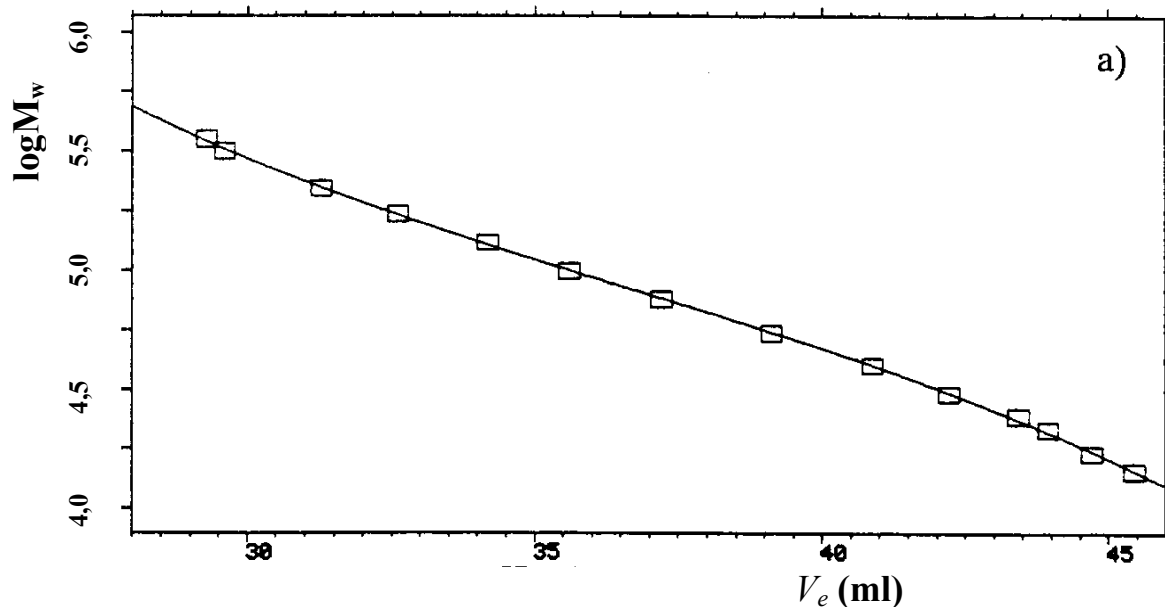
### Καμπύλη Βαθμονόμησης

Βαθμονόμηση του χρωματογράφου μπορεί να γίνει με την χρήση προτύπων γραμμικών πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με γνωστό μοριακό βάρος και μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Ανάλογα με τον υδροδυναμικό τους όγκο, θα εκλούονται σε διαφορετικό όγκο έκλουσης (Σχήμα 7).



Σχήμα 7

Με βάση τα αποτελέσματα παράγεται η καμπύλη βαθμονόμησης. Μία κλασική καμπύλη βαθμονόμησης δίνεται στο Σχήμα 8



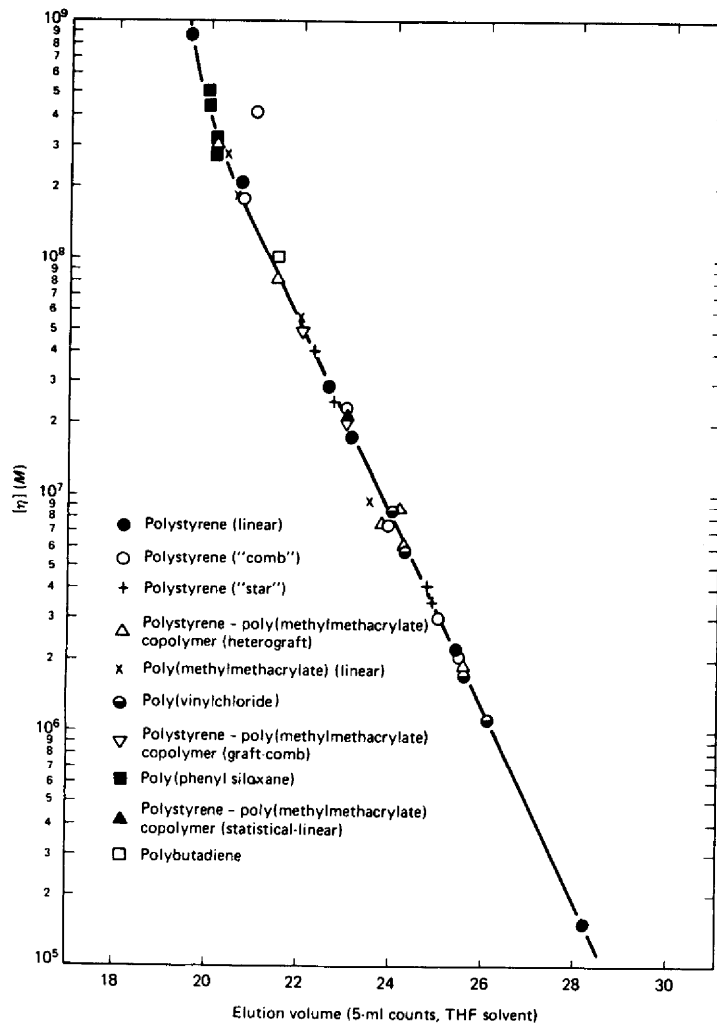
**Σχήμα 8:** Βαθμονόμηση χρωματογράφου με γνωστά δείγματα PS. Το  $M_w$  έχει προσδιοριστεί με την άμεση μέθοδο σκέδασης φωτός.

### Παγκόσμια Καμπύλη Βαθμονόμησης

Όπως αναφέρθηκε, η παράμετρος κλειδί για τον διαχωρισμό των διαφόρων μακρομορίων του πολυμερούς είναι ο υδροδυναμικός τους όγκος  $V_h$ . Ο υδροδυναμικός όγκος όμως εξαρτάται όχι μόνο από το μοριακό βάρος των μακρομορίων αλλά και από την χημική τους σύσταση και δομή. Επομένως η βαθμονόμηση που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε δείγματα που έχουν την ίδια χημική σύσταση και δομή με τα πρότυπα που χρησιμοποιούνται για την βαθμονόμηση. Ο  $V_h$  δίνεται από την παρακάτω σχέση του Flory:

$$V_h = [\eta]M = \Phi \langle \bar{S}^2 \rangle^{3/2} \quad (17)$$

όπου  $\Phi$  είναι σταθερά και ίση με  $2,5 \times 10^{21}$  όταν το εσωτερικό ιξώδες  $[\eta]$  εκφράζεται σε  $\text{dl g}^{-1}$  και  $\langle \bar{S}^2 \rangle$  είναι το μέσο τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς. Συνεπώς η γραφική παράσταση του  $\log [\eta]M_w$  σε συνάρτηση του  $V_e$  θα ισχύει για όλα τα πολυμερή ανεξάρτητα χημικής σύστασης και δομής. Την παγκόσμια βαθμονόμηση την εισήγαγε ο Benoit και οι συνεργάτες του το 1967 (Σχήμα 9).



**Σχήμα 9:** Παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης

Παρακάτω δίνεται ο προσδιορισμός μοριακού βάρους αγνώστου δείγματος διαφορετικής σύστασης και δομής από το πρότυπο με τη βοήθεια της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης.

Ισχύει ότι

$$V_{h,A} = V_{h,\Pi} \quad (18)$$

όπου  $V_{h,A}$  και  $V_{h,\Pi}$  υδροδυναμικός όγκος του αγνώστου πολυμερούς και του προτύπου αντίστοιχα. Από τις (17) και (18) προκύπτει ότι:

$$V_{h,A} = [\eta]_A M_{w,A} \text{ και } V_{h,\Pi} = [\eta]_{\Pi} M_{w,\Pi} \quad (19)$$

$$\text{ή } [\eta]_A M_{w,A} = [\eta]_{\Pi} M_{w,\Pi} \quad (20)$$

επειδή  $[\eta] = KM_w^\alpha$  (Σχέση Mark-Houwink-Sakurada) προκύπτει:

$$K_A M_{w,A}^{\alpha+1} = K_\Pi M_{w,\Pi}^{\alpha'+1} \quad (21)$$

$$\text{και } M_{w,A} = \left( \frac{K_\Pi}{K_A} \right)^{\frac{1}{\alpha+1}} (M_{w,\Pi})^{\frac{\alpha'+1}{\alpha+1}} \quad (22)$$

Οι σταθερές  $\alpha$  και  $K$  είναι γνωστές για τα περισσότερα πολυμερή και επομένως μπορεί να προσδιοριστεί το  $M$  του αγνώστου. Εννοείται ότι για δείγματα με την ίδια δομή και σύσταση με τα πρότυπα πολυμερή δεν χρειάζεται η παγκόσμια καμπύλη αλλά μόνο η καμπύλη που συνδέει το  $M$  των προτύπων με τον όγκο έκλουσής τους.

### **Πειραματικό Μέρος**

#### **Συσκευές**

1. Συσκευή χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών που αποτελείται από μία αντλία Waters 501, ανιχνευτή Waters 401, στήλες Waters HR1, HR4 και HR5E (πορώδες 100, 400 και 100-500 Å αντίστοιχα), εισαγωγή δείγματος Rheodyne, και καταγραφέα-ολοκληρωτή Waters 460.
2. Κωνική φιάλη των 25 ml για την παρασκευή του διαλύματος
3. Σύριγγα των 25  $\mu\text{L}$  για την εισαγωγή του δείγματος

#### **Χημικές ουσίες**

1. Πρότυπα PS με διαφορετικό μοριακό βάρος
2. Άγνωστο δείγμα από την άσκηση 1
3. Τετραυδροφουράνιο καθαρότητας HPLC

#### **Προετοιμασία δειγμάτων**

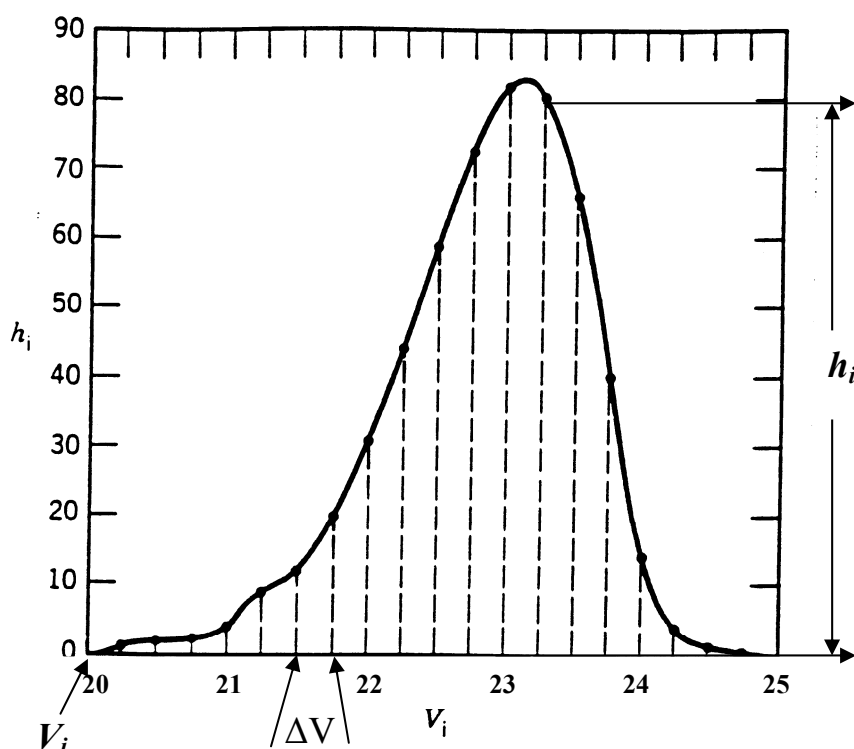
Παρασκευάζονται διαλύματα συγκέντρωσης περίπου 0,1 g dL<sup>-1</sup> του αγνώστου πολυμερούς (Άσκηση 1<sup>η</sup>) και των προτύπων PS σε τετραυδροφουράνιο.

Προσδιορίζονται οι όγκοι (χρόνοι) έκλουσης πρώτα των προτύπων PS και μετά του αγνώστου πολυμερούς.



### Ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων

Γίνεται γραφική παράσταση του  $\log M_w$  των προτύπων PS σε συνάρτηση με τον όγκο (χρόνο) έκλουσης  $V_e$ . Στο χρωματογράφημα του αγνώστου δείγματος, προσδιορίζεται ο αρχικός όγκος έκλουσης ( $V_i$ ) και ο τελικός όγκος ( $V_f$ ) της κορυφής. Κατόπιν, ξεκινώντας από τον αρχικό όγκο που ξεκινάει η κορυφή, και ανά 0,25 ml ( $\Delta V$ ), φέρονται κάθετες ευθείες στον άξονα του όγκου έκλουσης (Σχήμα 10), και μετράται το ύψος τους. Το ύψος αυτό αντιστοιχεί στο γινόμενο  $N_i M_i$ , ( $N_i$ : αριθμός μορίων μοριακού βάρους  $M_i$ ) (Πίνακας 2). Το μοριακό βάρος  $M_i$  στο όγκο  $V_i + \Delta V$  προσδιορίζεται από την καμπύλη βαθμονόμησης.



Σχήμα 10

Κατόπιν συμπληρώνεται ο παρακάτω πίνακας:

Πίνακας 2: Ανάλυση Αποτελεσμάτων SEC

Χρόνος	$M_i$	$h_i=N_iM_i$	$N_i$	$N_iM_i^2$	$N_iM_i^3$
$V_i+\Delta V$					
$V_i+2\Delta V$					
$V_i+3\Delta V$					
$V_i+4\Delta V$					
.....					
		$\Sigma N_iM_i$	$\Sigma N_i$	$\Sigma N_iM_i^2$	$\Sigma N_iM_i^3$

Στη συνέχεια από τις εξισώσεις του Πίνακα 2 προσδιορίζονται τα μέσα μοριακά βάρη κατ'αριθμό, κατά βάρος, κατά  $z$  και η κατανομή μοριακών βαρών  $I=M_w/M_n$ .

### **Έκθεση**

- Βασικά στοιχεία μεθόδου
- Υπολογισμός μέσων μοριακών βαρών
- Υπολογισμός κατανομής μοριακών βαρών

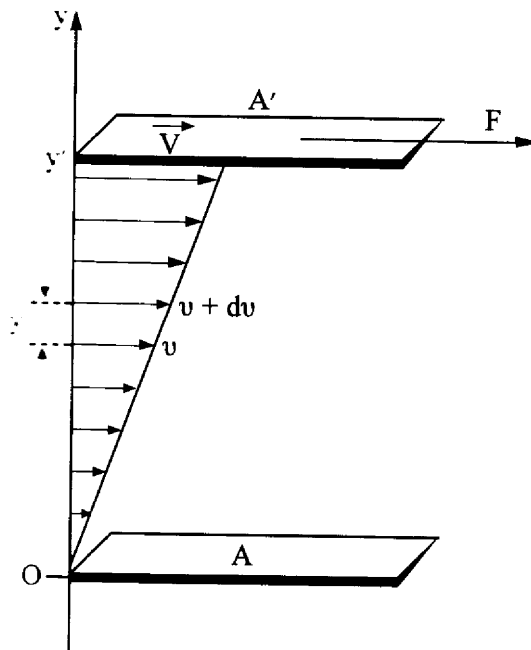
#### ΑΣΚΗΣΗ 4<sup>η</sup>: Προσδιορισμός $[\eta]$ , $M_v$ και $\langle S^2 \rangle$ με ιξωδομετρία

##### Σκοπός

Ο προσδιορισμός του εσωτερικού ιξώδους  $[\eta]$ , του μέσου ιξωδομετρικού μοριακού βάρους  $M_v$  και της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς που παρασκευάστηκε στην Άσκηση 1.

##### Θεωρητικό μέρος

Το ιξώδες ενός υγρού  $\eta$  εκφράζει την αντίστασή του στην ροή και μπορεί να προσδιοριστεί με τον ακόλουθο τρόπο:



Σχήμα 11

Τίθεται μεταξύ δύο παράλληλων επιπέδων A και A' εμβαδού S και απόστασης μεταξύ τους y. Το επίπεδο A' αρχίζει να κινείται με την επίδραση της δύναμης F με ταχύτητα V. Η δημιουργούμενη βαθμίδα ταχυτήτων G' συνδέεται με το ιξώδες του υγρού ως εξής:

$$G = \frac{dV}{dy} = \frac{1}{\eta} \frac{F}{S} \Rightarrow \eta = \frac{F}{GS} \quad (23)$$

Ένας άλλος απλούστερος τρόπος προσδιορισμού ιξώδους επιτυγχάνεται με την βοήθεια της παρακάτω σχέσης του Poiseuille, η οποία ισχύει για ροή υγρού μέσα από τριχοειδή σωλήνα ακτίνας  $r$  και μήκους  $l$ :

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi \bar{p} r^4}{8\eta l} \quad (24)$$

όπου  $V$  ο όγκος του υγρού που εξέρχεται από τον τριχοειδή σωλήνα σε χρόνο  $t$ .  $\bar{p}$  είναι η μέση υδροστατική πίεση υπό την οποία πραγματοποιείται η ροή μεταξύ των άκρων του σωλήνα, και ισούται με  $\bar{p} = \rho g \bar{h}$ , όπου  $\rho$  η πυκνότητα του υγρού,  $g$  η σταθερά βαρύτητας και  $\bar{h}$  η μέση τιμή του ύψους από την επιφάνεια του υγρού.

Η εξίσωση του Poiseuille για ένα δεδομένο τριχοειδή σωλήνα παίρνει τη μορφή:

$$\eta = A t \rho \quad (25)$$

όπου  $A$  σταθερά η οποία εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του σωλήνα και μπορεί να προσδιοριστεί με την χρήση υγρών γνωστού ιξώδους.

Για να ισχύει η εξίσωση (25), όλη η δυναμική ενέργεια η οποία εφαρμόζεται στον τριχοειδή σωλήνα πρέπει να χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση των δυνάμεων τριβής και μόνο, δηλαδή η δυναμική ενέργεια της στήλης να μην γίνεται κινητική ενέργεια του υγρού. Φυσικά αυτό δεν συμβαίνει πάντοτε, και η εξίσωση (25) μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\frac{\eta}{\rho t} = A - \frac{B}{t^2} \quad (26)$$

όπου ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (26) διορθώνει τις μετατροπές της δυναμικής σε κινητική ενέργεια. Ο όρος  $B$  μειώνεται με την αύξηση του μήκους του τριχοειδούς, με την μείωση της ακτίνας του και τη μείωση του ύψους  $h$  του υγρού. Επίσης με αύξηση του χρόνου ροής η (26) πλησιάζει την (25). Στην πράξη, τα εμπορικά διαθέσιμα ιξωδόμετρα είναι φτιαγμένα κατά τέτοιο τρόπο ώστε η σταθερά  $B$  της κινητικής ενέργειας να είναι πολύ μικρή. Στην περίπτωση αυτή η εξίσωση (25) μπορεί να εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό του ιξώδους αραιών διαλυμάτων πολυμερών. Εκτός από αυτήν τη προϋπόθεση, οι εξισώσεις (25) και (26) προϋποθέτουν φυλλώδη ροή με μηδενική ροή, στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του τριχοειδούς, καθώς και ασυμπίεστοτητα του υγρού.

Οι συντελεστές  $A$  και  $B$  (και άρα η βαθμονόμηση) του ιξωδομέτρου προκύπτουν από την καμπύλη  $\eta/t = f(1/t^2)$  για τουλάχιστον δύο υγρά γνωστού ιξώδους. Ο  $B$  προκύπτει από την κλίση της καμπύλης, ενώ ο  $A$  από την τεταγμένη επί την αρχή.

Όταν ένα πολυμερές διαλυθεί σε ένα διαλύτη, τότε το διάλυμα που προκύπτει έχει μεγαλύτερο ιξώδες  $\eta$  από το ιξώδες του καθαρού διαλύτη  $\eta_0$ . Η αύξηση του ιξώδους εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα του πολυμερούς.

Συνήθως εκφράζουμε την αύξηση του ιξώδους ενός διαλύτη λόγω της ύπαρξης του πολυμερούς, χρησιμοποιώντας το σχετικό ιξώδες  $\eta_r$ , που ορίζεται ως:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (27)$$

όπου  $\eta_0$  είναι το ιξώδες του καθαρού διαλύτη, και  $\eta$  του διαλύματος (η ονοματολογία και ορισμοί δίνονται στον Πίνακα 3).

**Πίνακας 3. Ονοματολογία και ορισμοί που χρησιμοποιούνται στην Ιξωδομετρία**

Σύμβολο	Κοινή Ονομασία	Ονομασία κατά IUPAC	Ορισμός
$\eta_r$	Σχετικό Ιξώδες	Λόγος Ιξώδους	$\eta/\eta_0$
$\eta_{sp}$	Ειδικό Ιξώδες		$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$
$\eta_{red}$	Ανηγμένο Ιξώδες	Αριθμός Ιξώδους	$\eta_{sp}/c$
$[\eta]$	Εσωτερικό Ιξώδες	Οριακός Αριθμός Ιξώδους	$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)$ και $\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\ln \eta_r}{c} \right)$
$\eta_{inh}$	Inherent Viscosity	Λογαριθμικός Αριθμός Ιξώδους	$\frac{\ln \eta_r}{c}$

Από την εξίσωση (27) είναι φανερό ότι:

$$\eta_r = \frac{t\rho}{t_0\rho_0} \quad (28)$$

όπου  $t_o$  είναι ο χρόνος ροής του διαλύτη, και  $\rho_o$  η πυκνότητα του διαλύτη. Για πολύ αραιά διαλύματα, οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη είναι σχεδόν ίσες και η (28) μετασχηματίζεται στην:

$$\eta_r = \frac{t}{t_o} \quad (29)$$

Το ειδικό ιξώδες  $\eta_{sp}$  ορίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_o}{t_o} \quad (30)$$

Το ειδικό ιξώδες είναι το μέτρο της αύξησης του ιξώδους λόγω της προσθήκης του πολυμερούς. Ο λόγος  $\eta_{sp}/c$  είναι το μέτρο της ειδικής ικανότητας του πολυμερούς να αυξάνει το ειδικό ιξώδες και στο όριο της άπειρης αραιώσης ορίζεται σαν το εσωτερικό ιξώδες  $[\eta]$ :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (31)$$

Στην πράξη για τον προσδιορισμό του  $[\eta]$  χρησιμοποιείται η εξίσωση Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (32)$$

Φέρεται σε γραφική παράσταση το  $\eta_{sp}/c$  σε συνάρτηση με την  $c$ . Από την ευθεία που προκύπτει προσδιορίζεται το  $[\eta]$  με την προέκταση σε  $c=0$  και η σταθερά Huggins  $K_H$ . Η  $K_H$  είναι σταθερά για ένα ορισμένο διαλύτη και θερμοκρασία αλλά διαφέρει από διαλύτη σε διαλύτη και από θερμοκρασία σε θερμοκρασία. Οι τιμές της κυμαίνονται μεταξύ 0,3 (καλός διαλύτης ή υψηλή θερμοκρασία) και 0,5 (κακός διαλύτης ή χαμηλή θερμοκρασία). Το  $[\eta]$  μπορεί επίσης να προσδιοριστεί και από την εξίσωση του Kraemer:

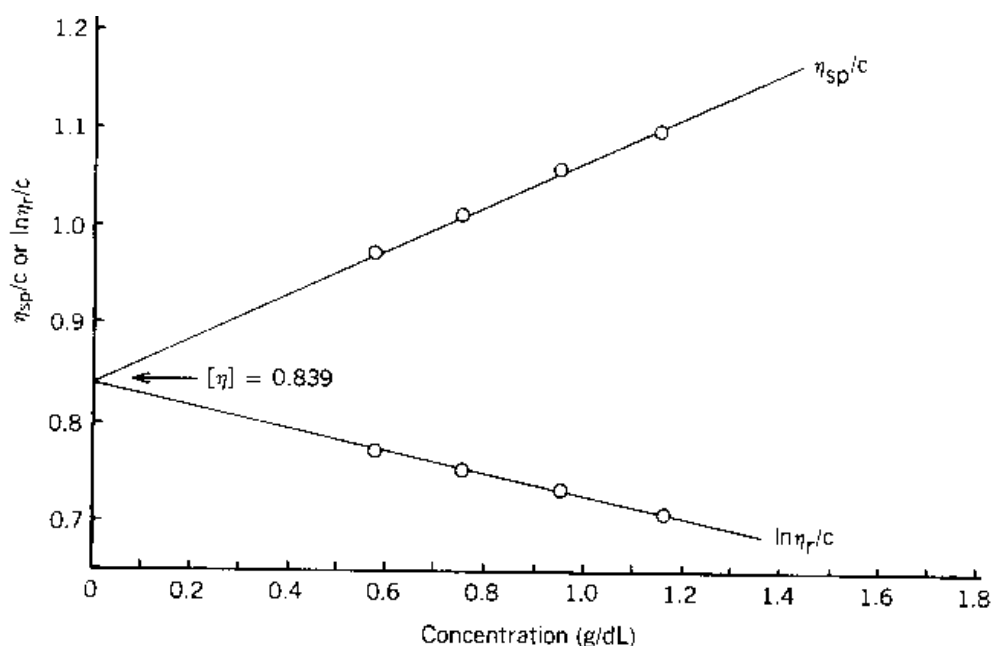
$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \quad (33)$$

όπου  $K_K$  η σταθερά Kraemer. Το άθροισμα των δύο σταθερών  $K_H + K_K = 0,5$ .

Γενικά όμως, η εξίσωση (32) χρησιμοποιείται συχνότερα από την (33). Πολλές άλλες εξισώσεις έχουν προταθεί για τον προσδιορισμό του εσωτερικού ιξώδους. Μία από αυτές του Martin, δίνεται παρακάτω:

$$\log\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = \log[\eta] + K'''[\eta]c \quad (34)$$

Η εξίσωση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν διαγράμματα  $\eta_{sp}/c$  συναρτήσει της  $c$  παρουσιάζουν σημαντική καμπύλωση, και κατά συνέπεια είναι δύσκολη η προέκταση σε  $c=0$ .



**Σχήμα 12:** Τυπική καμπύλη του  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln \eta_r/c$  ως προς τη συγκέντρωση πολυισοπρενίου σε τετραυδροφουράνιο στους 30 °C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιξώδες.

### Προσδιορισμός του μοριακού βάρους από το εσωτερικό ιξώδες.

Το 1930, ο Staudinger και ο Heuer ήταν οι πρώτοι που επιχείρησαν να συσχετίσουν το εσωτερικό ιξώδες  $[\eta]$  με το μοριακό βάρος  $M$  του διαλυμένου πολυμερούς, μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$[\eta] \propto M \quad (35)$$

Αργότερα, πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η εξίσωση αυτή ισχύει μόνο για δύσκαμπτα πολυμερή, όπως η κυτταρίνη, με την οποία έκαναν πειράματα ο Staudinger και ο Heuer Το 1959 αποδείχτηκε ότι για εύκαμπτα πολυμερή ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$[\eta]=KM^a \quad (36)$$

όπου  $a$  και  $K$  είναι σταθερές για δεδομένο πολυμερές, διαλύτη και θερμοκρασία. Η εξίσωση (36) είναι γνωστή σήμερα ως εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada (M-H-S). Γενικά, για εύκαμπτα πολυμερή ισχύει

$$0,5 \leq a \leq 0.8$$

Τιμές κοντά ή και μεγαλύτερες της μονάδας έχουν βρεθεί για λιγότερο εύκαμπτες πολυμερικές αλυσίδες, όπως η κυτταρίνη και οι πολυηλεκτρολύτες. Κατά συνέπεια ο συντελεστής  $a$  είναι ένα μέτρο της ευκαμψίας του πολυμερούς. Οι τιμές των σταθερών  $K$  και  $a$  μιας ομογενούς σειράς πολυμερών σε ορισμένο διαλύτη και θερμοκρασία, μπορούν να προσδιοριστούν από την προέκταση και κλίση αντίστοιχα της παρακάτω γραφικής παράστασης:

$$\ln[\eta] = \ln K + a \ln \bar{M}_w \quad (37)$$

που προέρχεται από λογαρίθμιση της (36). Φυσικά, το μοριακό βάρος  $\bar{M}_w$  πρέπει να έχει προσδιοριστεί με μία ανεξάρτητη μέθοδο όπως σκέδαση φωτός. Από τη στιγμή που προσδιοριστούν οι συντελεστές αυτοί, μπορεί να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος ενός άγνωστου ομόλογου πολυμερούς από το εσωτερικό του ιζώδες.

Πρέπει να δοθεί προσοχή στη χρήση των συντελεστών M-H-S για πολυμερή με μικρό μοριακό βάρος ( $M \leq 20.000$ ), όπου υπάρχουν διαφοροποιήσεις. Στην περίπτωση αυτή οι συντελεστές M-H-S δεν ισχύουν, επειδή τα πολυμερή συμπεριφέρονται περισσότερο σαν δύσκαμπτα πολυμερή, αφού το μοριακό τους βάρος δεν είναι αρκετό για να καμφθεί τουλάχιστον μία φορά η αλυσίδα, και κατά συνέπεια δεν παρουσιάζουν Gaussian συμπεριφορά. Εκτός από τον παραπάνω λόγο, οι διαφοροποιήσεις μπορεί να οφείλονται και στην αύξηση του συντελεστή τριβής μεταξύ του μικρού μοριακού βάρους (MB) πολυμερούς και του διαλύτη. Επιπλέον όταν το MB μικραίνει, πρέπει να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, και η τριβή δεν είναι κυρίως μεταξύ διαλύτη-πολυμερούς αλλά και πολυμερούς-πολυμερούς. Αυτό μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την τιμή του  $[\eta]$ . Για παράδειγμα, για



πολυστυρένια με μικρή κατανομή μοριακών βαρών (ανιοντικός πολυμερισμός), η σχέση M-H-S είναι  $[\eta] \propto M^{0.5}$  όταν το  $M < 10000$ , και  $[\eta] \propto M^{0.75}$  για  $25000 < M < 1,5 \times 10^6$ . Για να εξασφαλίσει κανείς την ισχύ της εξίσωσης M-H-S, δεν θα πρέπει να την εφαρμόζει για μοριακά βάρη πέρα από αυτά που μετρήθηκαν για την εξαγωγή της.

Ο Flory έδειξε ότι το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος ενός πολυμερούς δίνεται από τη σχέση:

$$[\eta] = K \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} = K M_v^\alpha \quad (38)$$

όπου  $N_i$  είναι ο αριθμός των μορίων με μοριακό βάρος  $M_i$ , και  $K$  και  $\alpha$  οι συντελεστές M-H-S. Το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος είναι μεταξύ του μέσου μοριακού βάρους κατ'αριθμό και του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος. Από την εξίσωση (38) είναι φανερό ότι το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος είναι πιο κοντά στο μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται οι τιμές του  $M_w$ , αντί για το  $M_n$  όταν χρησιμοποιούνται πρότυπα με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών.

### **Προσδιορισμός της γυροσκοπικής ακτίνας από το $[\eta]$ και το $M_w$**

Η γυροσκοπική ακτίνα του διαλυμένου πολυμερούς  $\langle \bar{S}^2 \rangle^{1/2}$  προσδιορίζεται από τη σχέση του Flory:

$$\langle \bar{S}^2 \rangle^{3/2} = \frac{[\eta] M_w}{\Phi} \quad (39)$$

όπου  $\Phi$  η σταθερά του Flory.

### **Πειραματικό Μέρος**

#### **Συσκευές.**

1. Αναλυτικός Ζυγός
2. Θερμοστατούμενο Λουτρό 30 °C
3. Θερμοστάτης του λουτρού

4. Ιξωδόμετρα Ubbelohde με χρόνους ροής για τολουόλιο πάνω από 100 sec.
5. Χρονόμετρο χειρός
6. Φίλτρο με πορώδες 0.45μm
7. Φιαλίδιο των 25 ml με πώμα
8. Πουάρ
9. Στατό και λαβίδα.
10. Δύο σύριγγες των 20 ml

### **Χημικές ουσίες.**

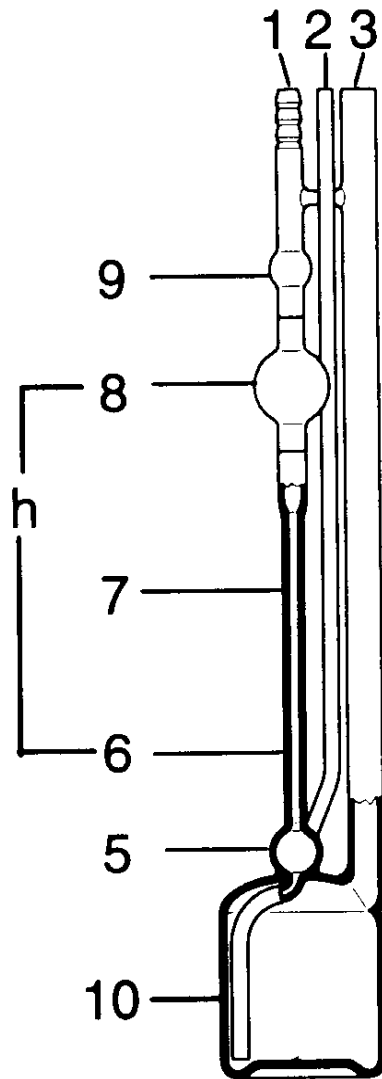
1. Το πολυμερές της άσκησης 1
2. Τολουόλιο

### **Διαδικασία παρασκευής δειγμάτων.**

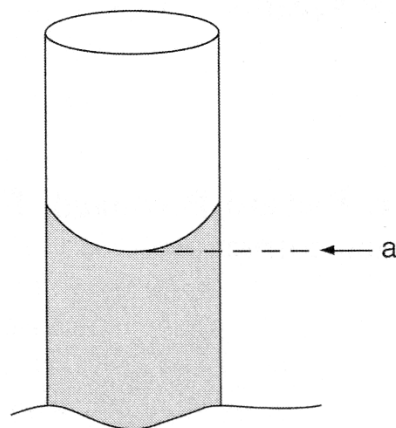
Πρώτα γίνεται η ζύγιση του καθαρού φιαλιδίου με πώμα, μετά προστίθεται η ποσότητα του πολυμερούς και ζυγίζεται και κατόπιν προστίθεται η απαραίτητη ποσότητα διαλύτη. Αφήνεται για 12 ώρες να διαλυθεί, την επόμενη ημέρα ανακινείται καλά και ζυγίζεται όλο μαζί.

### **Διαδικασία μέτρησης.**

Το ιξωδόμετρο αραιώσεως που χρησιμοποιείται φαίνεται στο Σχήμα 13. Τοποθετείται το φίλτρο στη μία από τις σύριγγες, και εισάγεται το διάλυμα στη σύριγγα. Εισάγονται 11-12 ml του πυκνού διαλύματος στο δοχείο αραιώσεων του ιξωδομέτρου μέσω του σωλήνα εισόδου δείγματος. Τοποθετείται στο λουτρό και αφήνεται 10 λεπτά για να αποκτήσει τη θερμοκρασία του λουτρού. Τοποθετείται το πουάρ στο σωλήνα με το τριχοειδές (1), κλείνεται ο σωλήνας εξισορρόπησης πίεσης, και γίνεται αναρρόφηση του διαλύματος, μέχρι ο μηνίσκος (μέτωπο) να φτάσει στον υποδοχέα υπερχειλίσεως (9). Κατόπιν ελευθερώνονται οι σωλήνες εξισορρόπησης πίεσης και τριχοειδούς και μετράται ο χρόνος που χρειάζεται το μέτωπο για να περάσει ανάμεσα στις δύο ενδείξεις, που βρίσκονται πάνω και κάτω από τον υποδοχέα του προς μέτρηση υγρού. Η μέτρηση επαναλαμβάνεται μέχρις ότου να προκύψουν μετρήσεις με διαφορά μικρότερη των 15 sec. Αφού υπολογιστεί η τιμή των  $\eta_r$  για το πρώτο διάλυμα ελέγχεται εάν κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1,3 και 1,6.



**Σχήμα 13:** 1: Σωλήνας με τριχοειδές, 2: Σωλήνας εξισορρόπησης πίεσης, 3: Σωλήνας εισόδου δείγματος, 5: Υποδοχέας ένδειξης υγρού, 6, 7: Τριχοειδής σωλήνας, 8: Υποδοχέας του προς μέτρηση υγρού, 9: Υποδοχέας υπερχειλίσης, 10: Δοχείο αραιώσεων.



**Σχήμα14 :** Παρακολουθείται πάντα το κάτω άκρο (a) του μηνίσκου του μετώπου του διαλύματος ή του διαλύτη.

Στη συνέχεια, από την ποσότητα του πυκνού διαλύματος που τοποθετήθηκε στο ιξωδόμετρο, υπολογίζεται η ποσότητα του καθαρού διαλύτη που πρέπει να προστεθεί, ώστε το διάλυμα που θα προκύψει να είναι το 0,8 της συγκέντρωσης του πυκνού διαλύματος. Αφού προστεθεί ο διαλύτης, ανακινείται καλά για να γίνει ομοιογενές το διάλυμα, και μετράται ο χρόνος ροής. Η ίδια διαδικασία γίνεται και για αραιώσεις 0,6, 0,4 και 0,2 της αρχικής συγκέντρωσης.

Για λόγους εξοικονόμησης χρόνου, δίνεται στους φοιτητές ο χρόνος ροής του διαλύτη, ο οποίος έχει προσδιοριστεί από τους επιβλέποντες.

### ***Καθαρισμός Ιξωδομέτρου***

Είναι πολύ σημαντικό να καθαρίζεται το ιξωδόμετρο μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων, γιατί εάν μείνει στερεό πολυμερές στον τριχοειδή σωλήνα είναι αδύνατο να απομακρυνθεί. Αφού απομακρυνθεί το διάλυμα της τελευταίας μέτρησης, προστίθενται 20 ml καθαρού διαλύτη, ο οποίος αναρροφάται με το πουάρ στον τριχοειδή σωλήνα, όπως γινόταν και κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Αφήνεται να αδειάσει ο τριχοειδής σωλήνας, απομακρύνεται ο διαλύτης από το ιξωδόμετρο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται δύο φορές. Κατόπιν

γεμίζεται με τολουόλιο το ιξωδόμετρο και καλύπτονται οι σωλήνες με αλουμινόχαρτο.

### Υπολογισμοί

Συμπληρώνεται ο παρακάτω πίνακας από τα πειραματικά δεδομένα.:

Συγκέντρωση c	Χρόνος	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/c$	$\ln\eta_r/c$
Διαλύτης		-	-	-	-
c					
0.8c					
0.6c					
0.4c					
0.2c					

Γίνεται το διάγραμμα του  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln\eta_r/c$  σε συνάρτηση με την συγκέντρωση, και με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων προσδιορίζεται η κοινή τεταγμένη επί την αρχή των δύο ευθειών και οι κλίσεις του. Από τις εξισώσεις (32) και (33) υπολογίζονται τα  $[\eta]$ ,  $K_H$ , και  $K_K$ .

### Έκθεση

- Βασικά στοιχεία μεθόδου
- Προσδιορισμός  $[\eta]$ ,  $\bar{M}_v$  και  $\langle \bar{S}^2 \rangle^{1/2}$