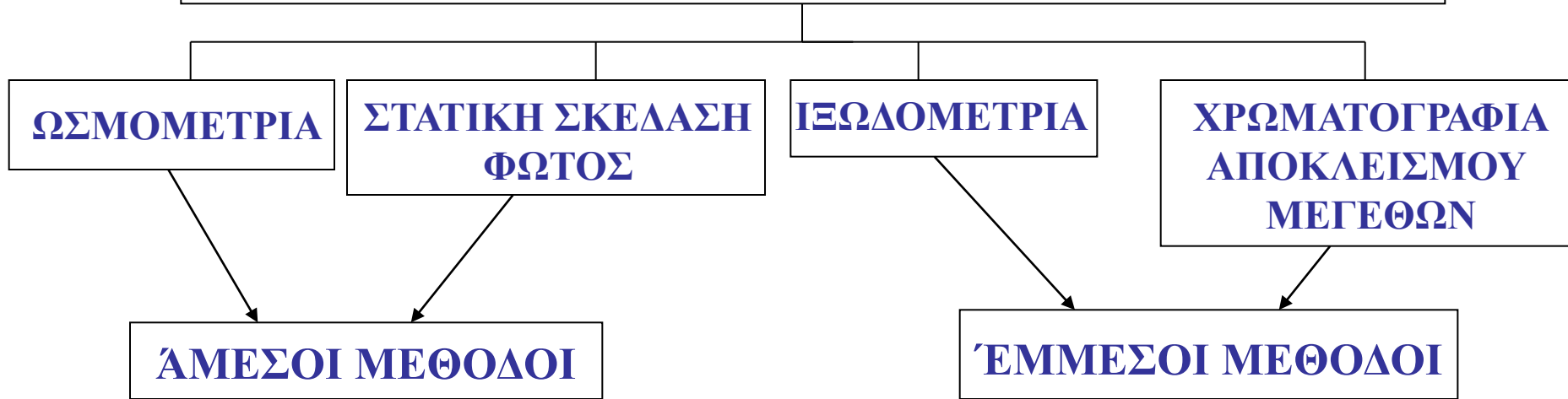


# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ



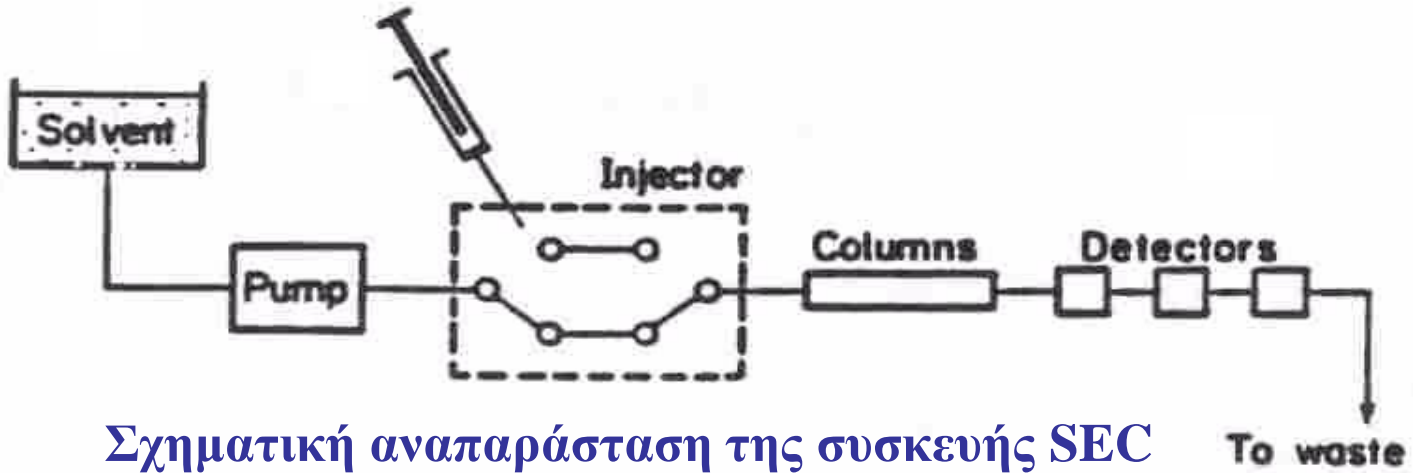
Τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από την κατανομή μοριακών βαρών και ιδιαίτερα στα πολυμερή εμπορίου είναι πολύ μεγάλη, άρα στο ίδιο δείγμα συνυπάρχουν αλυσίδες με διαφορετικά ΜΒ. Επομένως απαραίτητη η έννοια της μέσης τιμής του μοριακού βάρους.

Μέσο Μοριακό Βάρος κατά Αριθμό  $\langle M_n \rangle$  ή  $\overline{M}_n$

Μέσο Μοριακό Βάρος κατά Βάρος  $\langle M_w \rangle$  ή  $\overline{M}_w$

Μέσο Μοριακό Βάρος κατά z  $\langle M_z \rangle$  ή  $\overline{M}_z$

# ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ



Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής SEC

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

Η διάμετρος των πόρων ποικίλλει από  $100 \text{ \AA}$  μέχρι  $10^6 \text{ \AA}$ . 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.

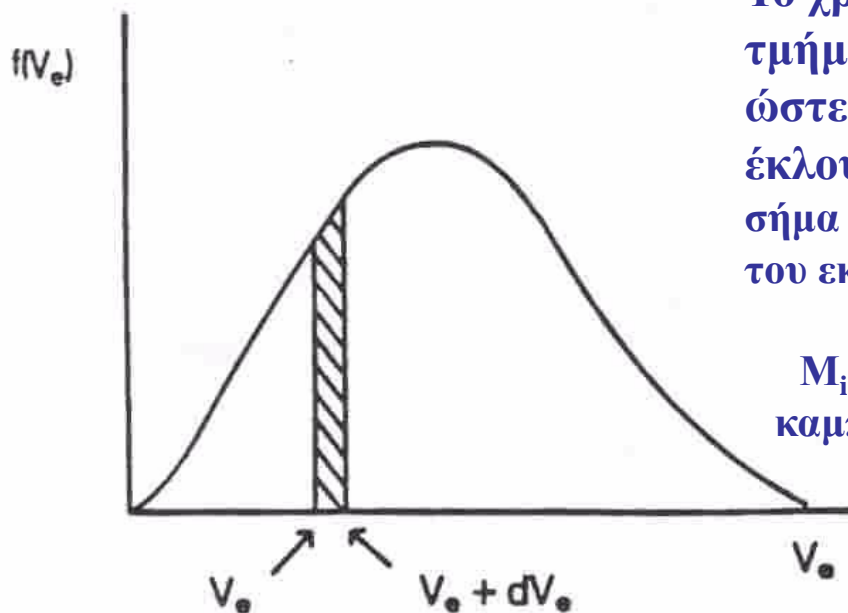
Unregister Version

Flash/SWF to GIF/AVI converter - unregister version

[www.minihttpserver.net](http://www.minihttpserver.net)

# Καμπύλη βαθμονόμησης – Προσδιορισμός $\overline{M}_n$ , $\overline{M}_w$ και I

Η SEC δεν είναι απόλυτη μέθοδος, εξαιτίας της σύνδεσης μεταξύ μεγέθους και μοριακού βάρους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των μέσων MB των πολυμερών. Η σχέση μεταξύ  $\log M$  και  $V_e$  είναι γραμμική. Έτσι χρησιμοποιώντας δείγματα γνωστού μοριακού βάρους και μετρώντας τον όγκο έκλουσής τους μπορεί να κατασκευαστεί η καμπύλη αναφοράς. Ο όγκος έκλουσης όμως δεν εξαρτάται άμεσα από το μοριακό βάρος, αλλά από το μέγεθος των μακρομορίων, άρα τα δείγματα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς και τα αγνώστου μοριακού βάρους δείγματα πρέπει να έχουν την ίδια χημική σύσταση και την ίδια αρχιτεκτονική και οι μετρήσεις των όγκων έκλουσης σε όλα τα δείγματα να γίνονται υπό τις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες (ροή διαλύτη, θερμοκρασία κλπ).



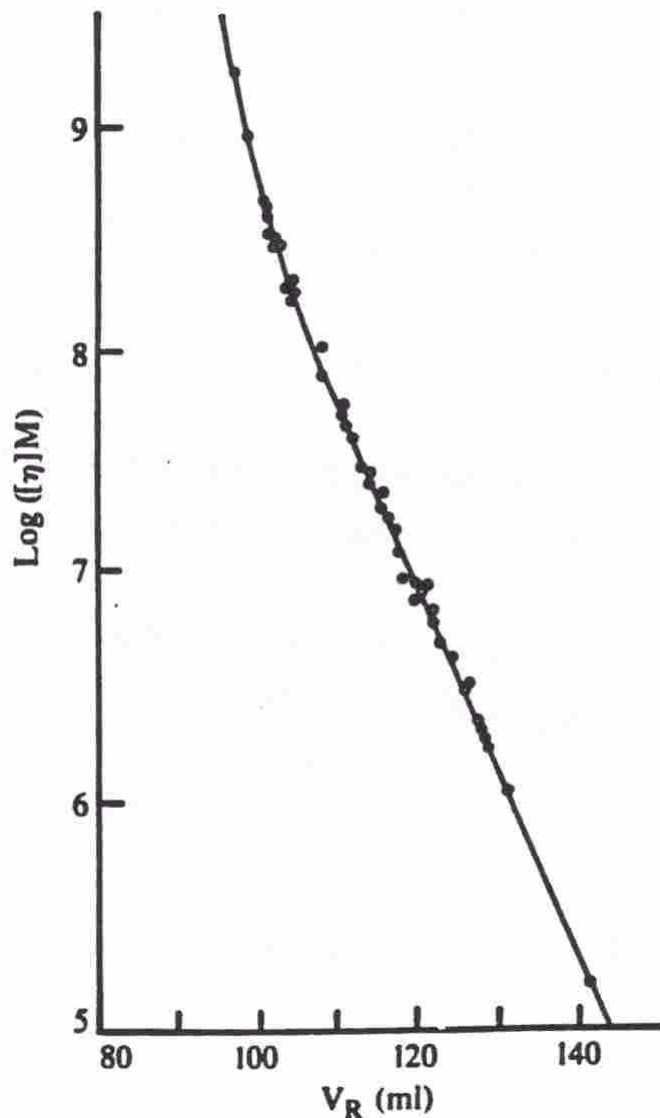
Το χρωματογράφημα χωρίζεται σε N στοιχειώδη τμήματα. Κάθε τέτοιο τμήμα i είναι τόσο στενό, ώστε να χαρακτηρίζεται από ένα ορισμένο όγκο έκλουσης,  $V_{e,i}$  και ύψος  $h_i$ . Πρέπει να τονιστεί ότι το σήμα που παρέχει ο ανιχνευτής είναι ανάλογο του βάρους του εκλούόμενου συστατικού. Έτσι :

$$h_i = w_i = N_i M_i$$

$M_i$  το μοριακό βάρος του συστατικού i. Με βάση την καμπύλη αναφοράς μπορεί να γίνει αντιστοιχία σε κάθε  $V_{e,i}$  ενός  $M_i$ .

Αποκλειόμενος όγκος σωματιδίου είναι ο όγκος στον οποίο δεν μπορεί να εισέλθει το κέντρο βάρους 2ου σωματιδίου.

# ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ



Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς και τα προς ανάλυση πολυμερή έχουν ίδια σύσταση και δομή. Η καμπύλη αναφοράς πρέπει να κατασκευάζεται από πρότυπα πολυμερή, δηλαδή από δείγματα με μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Κάτι τέτοιο όμως είναι εξαιρετικά δύσκολο να συμβεί για κάθε είδους πολυμερές. Για το λόγο αυτό εμφανίζεται έντονη η ανάγκη χρήσης μίας παγκόσμιας καμπύλης αναφοράς, η οποία θα ισχύει για όλα τα είδη πολυμερών, ανεξάρτητα χημικής δομής και αρχιτεκτονικής. Αυτό είναι εφικτό αν γίνει γραφική παράσταση του μεγέθους των μακρομορίων ως προς τον όγκο έκλουσης. Το μέγεθος των μακρομορίων σε διάλυμα μπορεί να περιγραφεί από τον υδροδυναμικό όγκο,  $V_h$ , που είναι ο όγκος σφαίρας στην οποία θεωρητικά μπορεί να εγκλειστεί το πολυμερές. Σύμφωνα με τον Einstein ο υδροδυναμικός όγκος σχετίζεται με το εσωτερικό ιξώδες και το μοριακό βάρος ενός μακρομορίου με τη σχέση:

$$[\eta]M = 0.025N_A V_h$$

Έτσι το γινόμενο  $[\eta]M$  είναι μέτρο του υδροδυναμικού όγκου και η γραφική παράσταση  $\ln([\eta]M) = f(V_e)$  είναι γραμμική και ανεξάρτητη της χημικής δομής ή αρχιτεκτονικής των πολυμερών.

# ΩΣΜΟΜΕΤΡΙΑ

μέθοδος προσδιορισμού του  $\bar{M}_n$

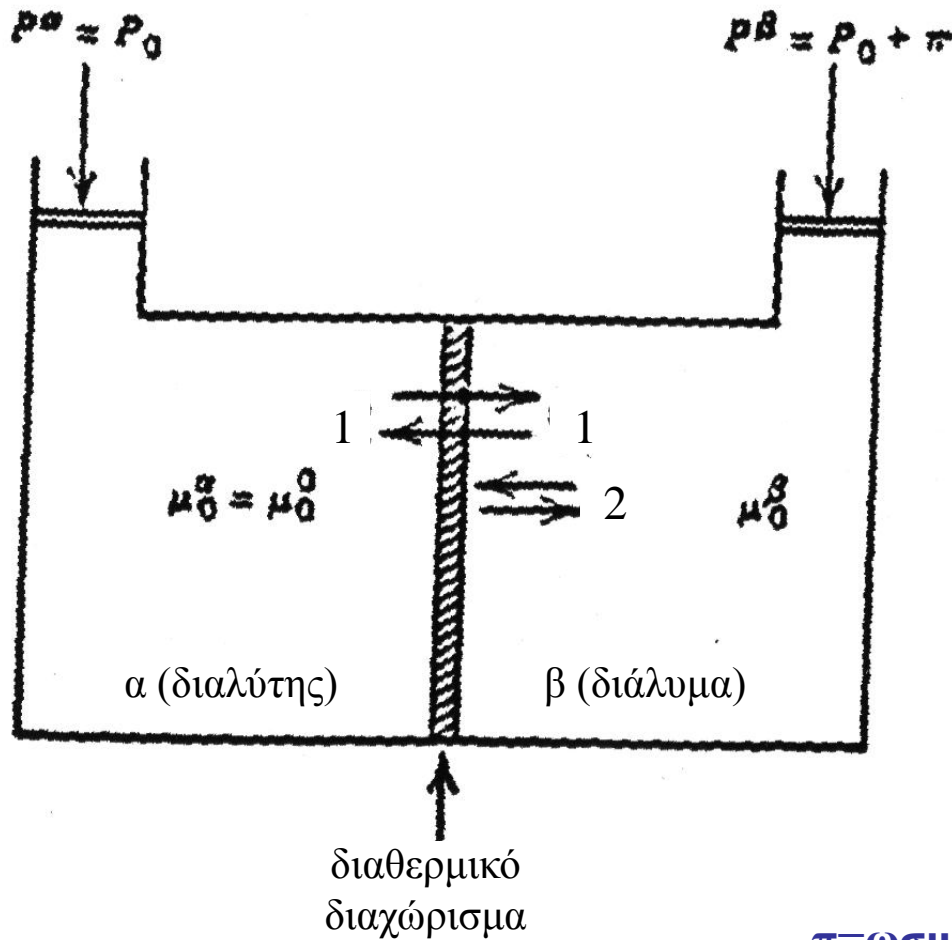
ΩΣΜΟΜΕΤΡΙΑ  
ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ

ΩΣΜΟΜΕΤΡΙΑ  
ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ

Η Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC), η ανάλυση ακραίων ομάδων και μέτρηση των προσθετικών ιδιοτήτων εφαρμόζονται για υπολογισμό του  $\bar{M}_n$

1. Η SEC δίνει πλήρη περιγραφή του πολυμερούς ως προς τα μέσα μοριακά βάρη και την κατανομή μοριακών βαρών. Δεν είναι απόλυτη μέθοδος και απαιτείται βαθμονόμηση.
2. Η ανάλυση ακραίων ομάδων (UV, IR, NMR προσδιορισμοί) ισχύει για μικρά μοριακά βάρη (<10000), αφού εκεί η συγκέντρωση των ομάδων αυτών είναι μεγάλη, άρα και ακριβής ο προσδιορισμός του MB. Απαραίτητο να είναι γνωστά η φύση και ο αριθμός των ακραίων ομάδων.
3. Η μέτρηση των προσθετικών ιδιοτήτων είναι απόλυτη μέθοδος και οδηγεί σε άμεσο προσδιορισμό του  $\bar{M}_n$ . Εξάρτηση από τον αριθμό και όχι το είδος των διαλυμένων συστατικών.
  - Κρυοσκοπία (μειωμένη ευαισθησία, υπέρψυξη, συσσωμάτωση σε μικρές T)
  - Ζεσεοσκοπία (μειωμένη ευαισθησία, υπερθέρμανση)
  - Πτώση τάσης ατμών διαλύτη
  - Ωσμωτική πίεση

# ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ



Το διαχώρισμα είναι ακίνητο και ημιπερατό στον διαλύτη. Κάτω από θερμοκρασία  $T$ , διαλύτης περνά από το α στο β μέσω του διαχωρίσματος που μπορεί να είναι και μία μεμβράνη, μέχρι να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις στα α και β.

Το φαινόμενο αυτό λέγεται ώσμωση

Η ροή σταματά όταν η υδροστατική πίεση στο β γίνει τόσο μεγάλη ώστε να εμποδίζεται η είσοδος νέων μορίων διαλύτη (αυτό γίνεται και αν αυξήσουμε την πίεση στο β από  $P_0$  σε  $P_0 + \pi$ )

Η επιπλέον ασκούμενη πίεση ώστε να παρεμποδίζεται το φαινόμενο της ώσμωσης λέγεται ωσμωτική πίεση

$\pi$ =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

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

Εάν οι συγκεντρώσεις του πολυμερούς δεν είναι μεγάλες τότε:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n} + RTA_2c$$

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

Η απόκλιση από τη ιδανική κατάσταση είναι τέτοια ώστε να λαμβάνεται και ο  $A_3$ :

$$A_2 = \frac{\text{κλίση}}{RT}$$

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

Stockmayer-Casassa

$$\frac{\pi}{c} = RT \left( \frac{1}{\overline{M}_n} + A_2c + A_3c^2 \right)$$

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

Πιο αξιόπιστα αποτελέσματα ιδίως για το  $\overline{M}_n$

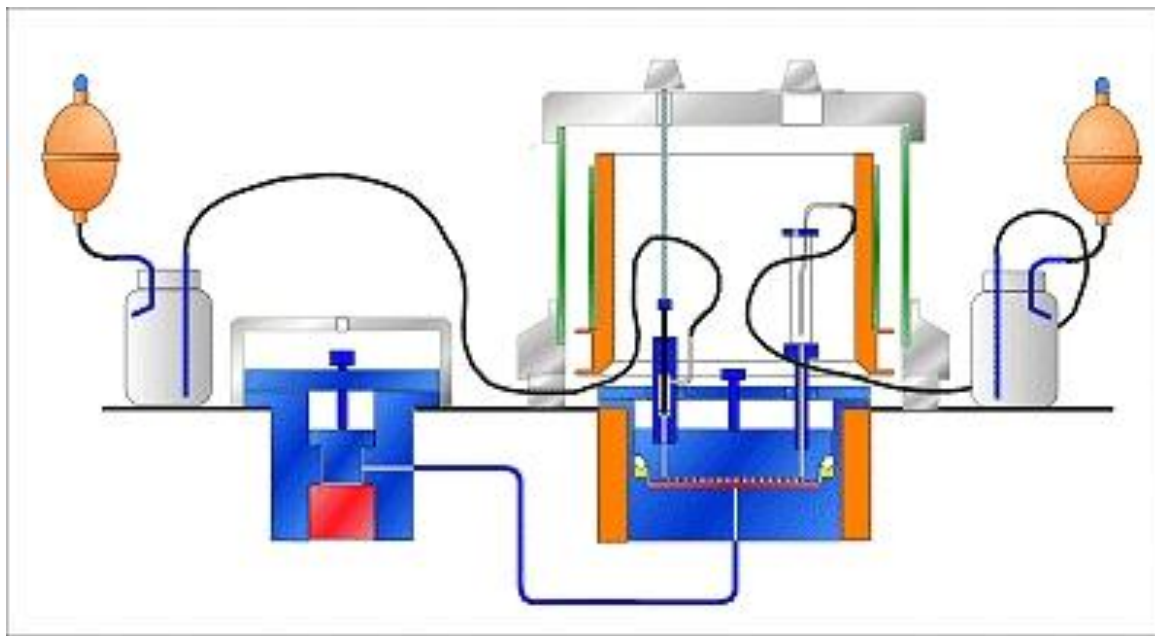
$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\left[\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0}^{1/2}\right]^2}$$

$$A_2 = \frac{2 \cdot \text{κλίση}}{\overline{M}_n (\pi/c)_{c=0}^{1/2}}$$



## Χαρακτηριστικά της μεθόδου

- Εφαρμογή για μέτρηση μοριακών βαρών κατά αριθμό από 10000 – 500000. Το κατώτερο όριο εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης (πορώδες,  $MB < 10000$  δηλώνει μικρό μέγεθος και διαπερατό από την μεμβράνη οπότε επίδραση στην  $\Pi$ ). Το μέγιστο όριο καθορίζεται από την ακρίβεια μέτρησης της  $\Pi$  (μεγάλο  $MB$  οδηγεί σε μικρή  $\Pi$ , όταν  $T$  και  $C$  είναι σταθερά).
- Η ακρίβεια στην μέτρηση του  $\bar{M}_n$  είναι  $\pm 5\%$  (ίσως μικρότερη όταν έχουμε μειωμένη ακρίβεια στην μέτρηση της  $\Pi$ )
- Η ακρίβεια στην μέτρηση του  $A_2$  είναι  $\pm 10\%$  (εξάρτηση από την ποιότητα της μεμβράνης)
- $A_2$  = μέτρο αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-διαλύτη. Όσο μικρότερη η τιμή του, τόσο χειρότερος ο διαλύτης για το πολυμερές. Όταν  $A_2 = 0$  οι συνθήκες ορίζονται ως συνθήκες  $\theta$  και η θερμοκρασία ορίζεται ως  $\theta$  επίσης. Με την ωσμωμετρία είναι δυνατόν να προσδιορισθεί η  $T_\theta$ . Μετρούνται οι  $A_2$  σε διάφορες  $T$  και γίνεται διάγραμμα  $A_2 = f(T)$ . Προέκταση του για  $A_2=0$  προσδιορίζεται η  $T_\theta$ .



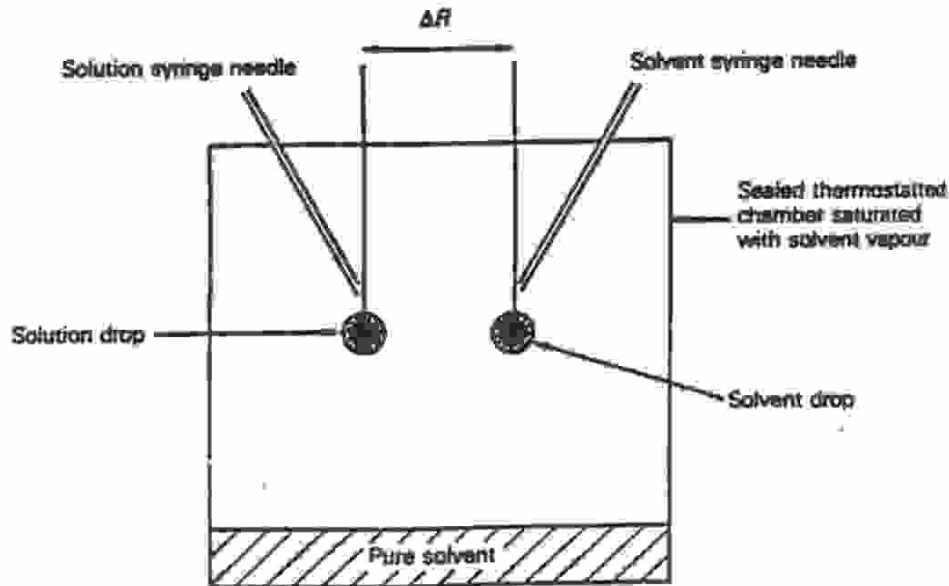
### Σχηματική αναπαράσταση ωσμομέτρου μεμβράνης τύπου GONOTEC 090 (OSMOMAT)

Η μεμβράνη (κυτταρινικής βάσης, αναγεννημένη ή οξική για οργανικούς διαλύτες ή υδατικά δια/τα αντίστοιχα) τοποθετείται σε υποδοχή από ανοξείδωτο ατσάλι και σε χώρο θερμοστατημένο, λειτουργεί ως φυσικό εμπόδιο στην άμεση επικοινωνία διαλύτη, διαλύματος. Ο διαλύτης βρίσκεται στην κάτω κυψελίδα του οργάνου, το ένα τοίχωμα της οποίας είναι ένα ευκίνητο διάφραγμα. Καθώς ο διαλύτης περνά μέσα από τη μεμβράνη το διάφραγμα διαστέλλεται αλλάζοντας τον όγκο της κυψελίδας. Το διάφραγμα συνδέεται με το μετρητή πίεσης για τη συνεχή καταγραφή του σήματος. Μεγάλη προσοχή απαιτείται στα όργανα αυτά στην αποφυγή καταστροφής του μεταλλάκτη πίεσης, που αποτελεί το πιο ευαίσθητο τμήμα τους

Οι μεμβράνες πρέπει πάντα να είναι υγρές, γιατί αν στεγνώσουν υφίστανται μη αντιστρεπτές μεταβολές και μη κατάλληλες για χρήση. Βρίσκονται λοιπόν σε υδατικό διάλυμα φορμαλδεύδης ή αλκοόλης, για να αποφευχθεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών και βακτηρίων. Όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε υδατικά διαλύματα εκπλένονται με απεσταγμένο νερό, όπου τοποθετούνται για δύο τουλάχιστον ώρες, ενώ όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε οργανικούς διαλύτες (συστολή, άρα μέγεθος μεγαλύτερο του επιθυμητού) πρέπει να γίνει σταδιακά η μετάβαση στον επιθυμητό διαλύτη. Έτσι για χρήση σε τολουόλιο προτείνεται η παρακάτω πορεία:

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

# ΩΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ



## Αναπαράσταση ωσμωμέτρου τάσης ατμών

Η ωσμωμετρία τάσης ατμών βασίζεται στη μείωση της τάσης των ατμών διαλύτη, η οποία προκαλείται όταν ένα πολυμερές διαλυθεί σ' αυτόν. Η ακριβής μέτρηση της διαφοράς τάσης ατμών μεταξύ καθαρού διαλύτη και διαλύματος είναι δύσκολη, γιατί η τιμή της είναι πολύ μικρή. Έτσι για την επίτευξη της μέγιστης ακρίβειας χρησιμοποιείται η θερμοηλεκτρική μέθοδος που εισήγαγε ο Hill το 1930.

Δύο thermistors τοποθετούνται σε ένα κλειστό θερμοστατημένο θάλαμο, ο οποίος είναι κορεσμένος με ατμούς διαλύτη από την ποσότητα αυτού που βρίσκεται στη βάση του θαλάμου. Χρησιμοποιώντας δύο σύριγγες, που έχουν προθερμανθεί σε θερμοκρασία ίση με αυτή του θαλάμου, τοποθετείται μία σταγόνα διαλύτη στο ένα thermistor και μία σταγόνα διαλύματος στο άλλο. Το μικρότερο χημικό δυναμικό του διαλύτη στη σταγόνα του διαλύματος προκαλεί τη συμπύκνωση σ' αυτήν ατμών του διαλύτη από το θάλαμο με στόχο την εξίσωση των χημικών δυναμικών στις δύο σταγόνες. Κατά τη συμπύκνωση του διαλύτη στο thermistor του διαλύματος προκαλείται αύξηση της θερμοκρασίας σ' αυτό έως ότου η τάση ατμών πλησιάσει αυτήν του καθαρού διαλύτη.

Η διαφορά θερμοκρασίας που δημιουργείται μεταξύ των δύο thermistors, αν και είναι πολύ μικρή ( $\sim 10^{-5}$  K), σχετίζεται με τη συγκέντρωση και κατ' επέκταση με το μοριακό βάρος:

$$\Delta T = -\frac{RT^2}{\Delta H_v} N_2 \quad (1)$$

T η απόλυτη θερμοκρασία,  
R η σταθερά των αερίων,  
 $\Delta H_v$  η ενθαλπία εξαέρωσης,  
 $N_2$  το γραμμομοριακό κλάσμα του πολυμερούς.

Το μοριακό βάρος προκύπτει από την κατά βάρος συγκέντρωση του πολυμερούς. Από την έκφραση της συγκέντρωσης σε αραιά διαλύματα και παίρνοντας το ανάπτυγμα των όρων Virial, όμοια με τη διαδικασία που ακολουθείται στην ωσμωμετρία λαμβάνεται η εξίσωση:

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

$$K = \frac{V_1 RT^2}{\Delta H_v} \quad (3)$$

$V_1$ : μοριακός όγκος του διαλύτη

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

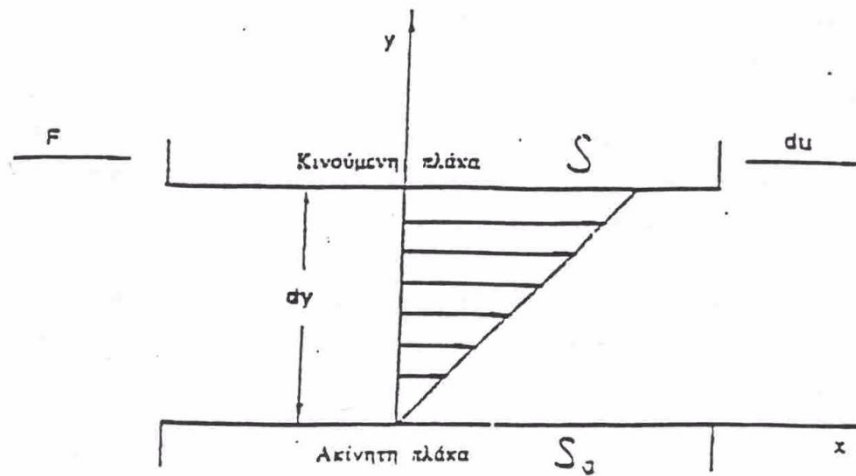
$A_2, A_3$ : ο δεύτερος και τρίτος συντελεστής Virial αντίστοιχα

c: συγκέντρωση του διαλύματος σε g/ml

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

$$\frac{\Delta R}{c} = K \left( \frac{1}{M_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right) \quad (4)$$

# ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ



Το ιξώδες ενός υγρού αντικατοπτρίζει την αντίσταση του στη ροή. Έστω λεπτό στρώμα υγρού τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο παράλληλες πλάκες, που έχουν επιφάνεια  $A$  και απέχουν απόσταση  $dy$ . Θεωρείται ότι η κάτω πλάκα είναι ακίνητη, ενώ η επάνω κινείται με ταχύτητα  $du$ , με την επίδραση μίας δύναμης  $F$ . Αν η ροή παραμένει στρωτή οι διαδοχικές στοιβάδες του υγρού κινούνται με καθορισμένη ταχύτητα η μία προς την άλλη. Έτσι το στοιχειώδες στρώμα υγρού που εφάπτεται της ακίνητης επιφάνειας παραμένει ακίνητο. Στις διαδοχικές στοιβάδες του υγρού ο λόγος  $du/dy$  παραμένει σταθερός και έτσι ισχύει:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{du}{dy} \quad (1)$$

*$\eta$  = απόλυτο ιξώδες ή απλά ιξώδες*

Σχετικό ιξώδες,  $\eta_r$ : είναι ο λόγος του ιξώδους του διαλύματος ( $\eta$ ) προς το ιξώδες του καθαρού διαλύτη ( $\eta_0$ ).

$$\eta_r = \eta / \eta_0$$

Ειδικό ιξώδες,  $\eta_{sp}$ :  
και κατά συνέπεια:

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

Ανηγμένο ιξώδες,  $\eta_{red}$ : εκφράζει το λόγο του ειδικού ιξώδους προς τη συγκέντρωση του διαλύματος:

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$$

Εσωτερικό ιξώδες,  $[\eta]$ : είναι η οριακή τιμή του ανηγμένου ιξώδους σε άπειρη αραιώση:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

# ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ

## Προσδιορισμός εσωτερικού ιξώδους

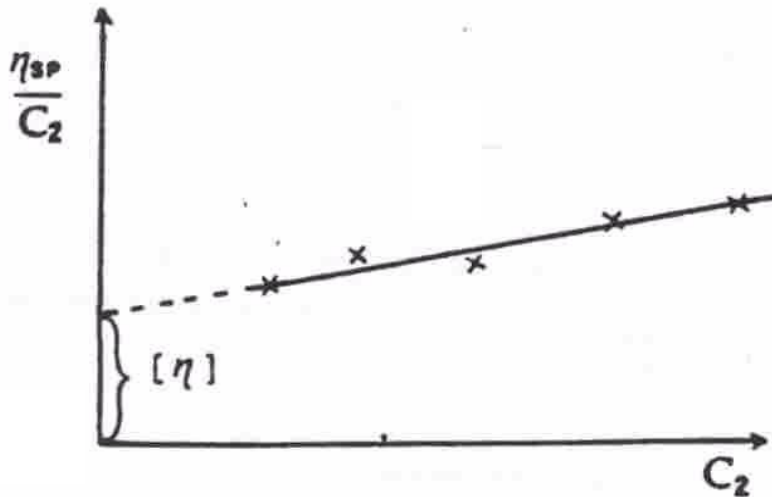
Η πιο γνωστή εξίσωση είναι η εξίσωση Huggins:

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

όπου  $k_H$  είναι η σταθερά Huggins. Για αραιά διαλυμάτα ισχύει η απλούστερη εξίσωση:

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

Από την (8) μέσω της γραφικής παράστασης  $\eta_{sp}/c = f(c)$  μπορεί πειραματικά να προσδιοριστεί το εσωτερικό ιξώδες και η σταθερά Huggins



α) Η τιμή της  $k_H$  είναι ίση με  $1/3$  σε καλούς διαλύτες, ενώ σε κακούς διαλύτες παίρνει τις τιμές  $0,5-1$ . Κατά συνέπεια η  $k_H$  αποτελεί ένα μέτρο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη.

β) το μέγεθος της  $k_H$  επηρεάζεται από την κατανομή μοριακών βαρών, το μοριακό βάρος των πολυμερών, τη θερμοκρασία και την ύπαρξη διακλαδώσεων.

γ) η  $k_H$  είναι ευαίσθητη στο σχηματισμό συσσωματωμάτων.

Εκτός από την εξίσωση Huggins αρκετά διαδεδομένη είναι και η εξίσωση Kraemer:

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

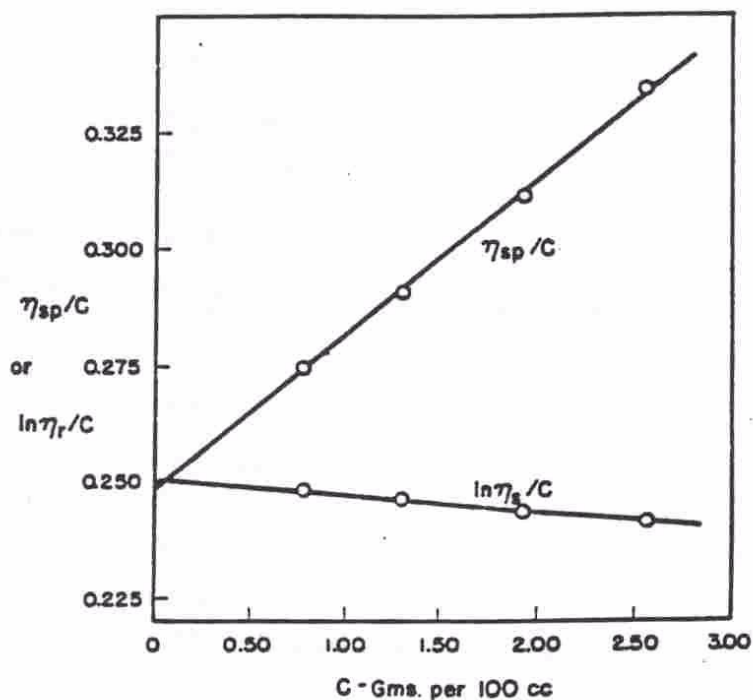
όπου  $k_K$  είναι η σταθερά Kraemer. Και στην περίπτωση αυτή, όταν χρησιμοποιούνται αραιά διαλύματα η εξίσωση (9) μπορεί να απλοποιηθεί:

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

Η γραφική παράσταση  $(\ln \eta_r)/c = f(c)$  είναι ευθεία και παρέχει τις τιμές του εσωτερικού ιξώδους και της σταθεράς Kraemer. Αποδεικνύεται ότι οι σταθερές Huggins και Kraemer συνδέονται με την απλή σχέση:

$$k_H + k_K = 1/2$$

Οι εξισώσεις (8) και (10) πρέπει να δίνουν τα ίδια αποτελέσματα ως προς την τιμή του εσωτερικού ιξώδους. Ωστόσο κάτι τέτοιο δεν ισχύει πάντα. Η απόκλιση γίνεται περισσότερο έντονη όσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση της  $k_H$  από την τιμή  $1/3$ .



$$[\eta] = KM$$

όπου  $K$  είναι μία σταθερά σε ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς-διαλύτη. Η σχέση ισχύει μόνο για πλήρως εκτεταμένα μακρομόρια και έτσι αντ' αυτής χρησιμοποιείται η εξίσωση που προτάθηκε από τους

$$\text{Mark-Houwink-Sakurada: } [\eta] = KM^a$$

όπου  $K$  και  $a$  είναι οι σταθερές Mark-Houwink. Για τα περισσότερα πολυμερή η τιμή του  $a$  κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,5 και 1. Σε διαλύτες  $\theta$  η τιμή του  $a$  είναι 0,5 ενώ αυτή αυξάνεται όσο καλύτερος είναι ο διαλύτης. Για άκαμπτα μακρομόρια η τιμή του  $a$  τείνει στην τιμή 1.

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

$\log[\eta] = f(\log M)$  είναι ευθεία από την οποία μπορούν να προσδιοριστούν οι  $K$  και  $a$ .



# ΑΥΤΟΜΑΤΗ ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ

## Προσδιορισμός δυναμικού ιξώδους

Αποτελεί την τάση ενός ρευστού να αντιστέκεται στη ροή και δίνεται από τον τύπο:

$$\eta = \text{διατμητική τάση} / \text{ρυθμός παραμόρφωσης}$$

Η βασική μονάδα μέτρησης είναι το poise. Στο διεθνές σύστημα (SI) οι μονάδες που χρησιμοποιούνται είναι Pascal-seconds (Pa s) ή milli-Pascal-seconds (mPa s). Ισχύει ότι 1 Pascal-seconds = 10 poise και 1 milli-Pascal-seconds = 1 centipoise

## Νευτωνικά Ρευστά

**Νευτωνικά:** Ρευστά όπου η διατμητική τάση και ο ρυθμός παραμόρφωσης συνδέονται με γραμμική σχέση.

*Το ιξώδες είναι μια πραγματική ιδιότητα και η τιμή της εξαρτάται από τη φύση του ρευστού και τις εξωτερικές συνθήκες P και T. Ισχύει ο νόμος ιξώδους του Newton:*

$$\tau_{yx} = \eta \dot{\gamma}_{yx}$$

Η ασκούμενη διατμητική τάση

$$\tau_{yx} = \eta \dot{\gamma}_{yx}$$

$$\eta = \text{το διατμητικό ιξώδες}$$

$$\dot{\gamma}_{yx} = \text{Ο ρυθμός παραμόρφωσης του υλικού}$$

# Μη Νευτωνικά Ρευστά

**Μη Νευτωνικά:** Ρευστά όπου η διατμητική τάση και ο ρυθμός παραμόρφωσης δεν συνδέονται με γραμμική σχέση. Για ασυμπίεστα μη νευτωνικά ρευστά ισχύει ότι:

$$\tau_{yx} = \eta_{\phi} \dot{\gamma}_{yx} \quad \begin{array}{l} \eta_{\phi} = \text{φαινομενικό ιξώδες} \\ (\text{ή φαινομενικός συντελεστής ιξώδους}) \end{array}$$

Το  $\eta_{\phi}$  είναι συνάρτηση του ρυθμού παραμόρφωσης ή/και της τάσης ή και του χρόνου

Τα μη νευτωνικά ρευστά κατατάσσονται σε δύο ομάδες:

- Εκείνα που το  $\eta_{\phi}$  εξαρτάται μόνο από την στιγμιαία κατάσταση της  $\tau$

$$\tau = f(\dot{\gamma})$$

*Η σχέση περιγράφει την ρεολογική συμπεριφορά:  
ψευδοπλαστικά και διασταλτικά ρευστά*

- Εκείνα που το  $\eta_{\phi}$  εξαρτάται και από το χρόνο και από την  $\tau$

$$\tau = g(\dot{\gamma}, t)$$

*Η σχέση περιγράφει την ρεολογική συμπεριφορά:  
θιξοτροπικά ρευστά*

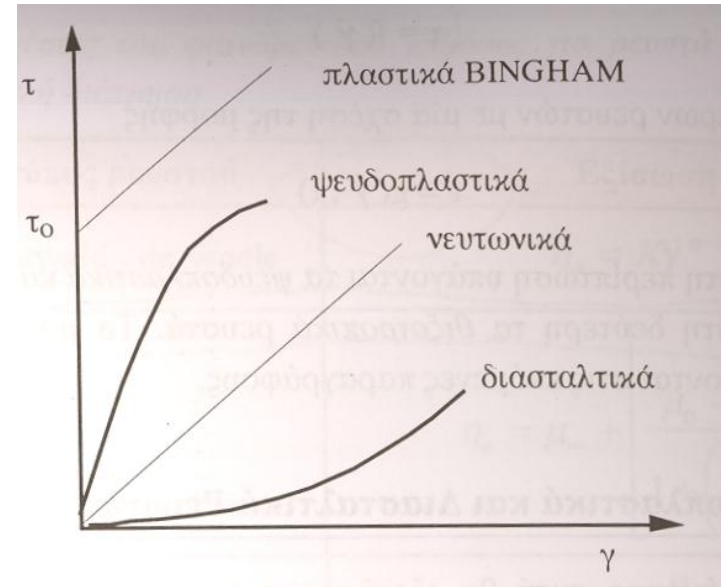
# Ψευδοπλαστικά και Διασταλτικά Ρευστά

Ρευστά όπου ο ρυθμός διάτμησης σε σημείο του πεδίου ροής εξαρτάται μόνο από την διατμητική τάση που ασκείται στο σημείο αυτό. Άρα  $\eta_{\phi} = f(\tau)$

Διακρίνονται σε:

**Ψευδοπλαστικά:** το  $\eta_{\phi}$  ελαττώνεται με αύξηση του ρυθμού διάτμησης

**Διασταλτικά:** το  $\eta_{\phi}$  αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού διάτμησης



Ανήκουν τα **πλαστικά ρευστά ή πλαστικά Bingham** που ρέουν μόνο όταν η εφαρμοζόμενη τάση υπερβεί την οριακή τιμή  $\tau_0$  (τάση ροής)

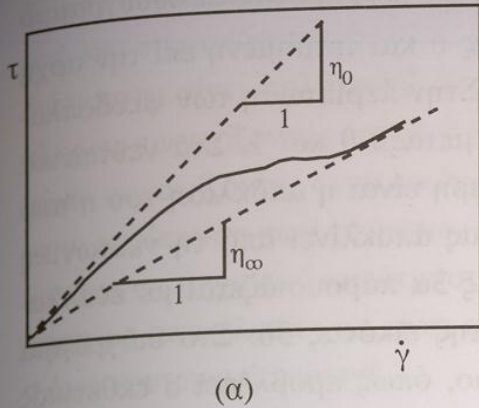
**$\tau < \tau_0$ :** το πλαστικό Bingham δεν ρέει αλλά αντιδρά με στατική παραμόρφωση σαν στερεό

**$\tau > \tau_0$ :** το πλαστικό Bingham συμπεριφέρεται σαν ψευδοπλαστικό ρευστό

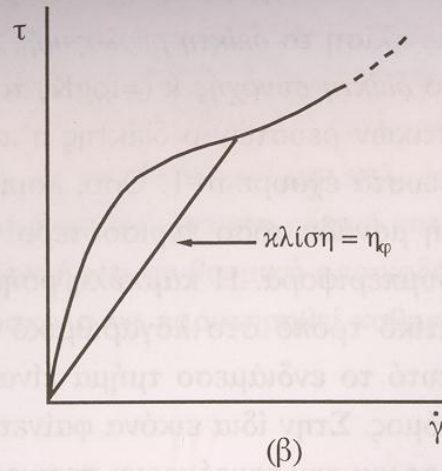
$$\tau - \tau_0 = \eta_{\pi} \dot{\gamma} \quad \eta_{\pi} = \text{πλαστικό ιξώδες και η σχέση ισχύει για μικρές μεταβολές } \tau$$

**Πάνω από  $\tau_0$  τα πλαστικά Bingham είναι νευτωνικά ρευστά (μέλι, ζελέ, οδοντόπαστα κλπ.)**

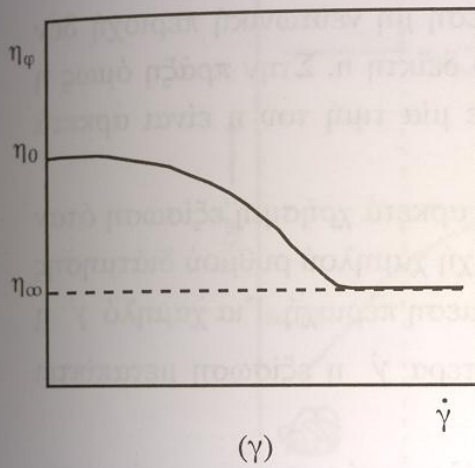
Τα τήγματα διαλυμάτων πολυμερών συμπεριφέρονται ως ψευδοπλαστικά. Τα ψευδοπλαστικά αποτελούν την μεγαλύτερη κατηγορία μη νευτωνικών ρευστών (γαλακτώματα, κολλοειδή, φυσικοί χυμοί, φυσικές κόλλες κλπ.).



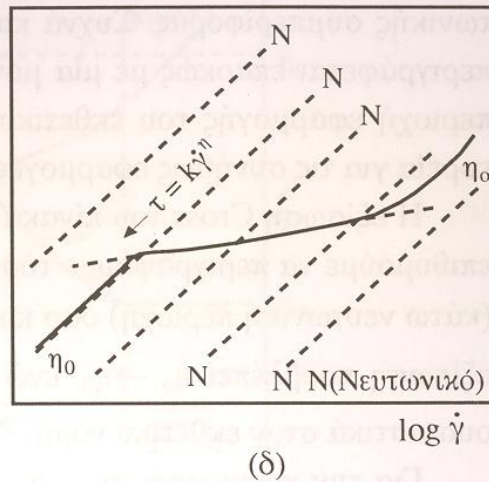
(α)



(β)



(γ)



(δ)

(α): Τυπική καμπύλη ροής (καμπύλη τάσης ως προς ρυθμό διάτμησης). Σε κάθε σημείο αντιστοιχεί και  $\eta_\phi$ .

(β): Το  $\eta_\phi =$  κλίση του τμήματος (ευθεία) που ενώνει το σημείο με το  $(0,0)$ .

(γ): Η μεταβολή του  $\eta_\phi$  με το ρυθμό διάτμησης. Συνεχής μείωση του  $\eta_\phi$  από  $\eta_0$  σε  $\eta_\infty$  με αύξηση του ρυθμού διάτμησης.

(δ): Λογαριθμικό διάγραμμα όπου παρατηρείται το διάγραμμα (α) με διαφορετικό τρόπο. Το ενδιάμεσο τμήμα είναι ευθεία (συμφωνία με εκθετικό νόμο), όχι κατάλληλος για περιγραφή των ακραίων περιοχών.

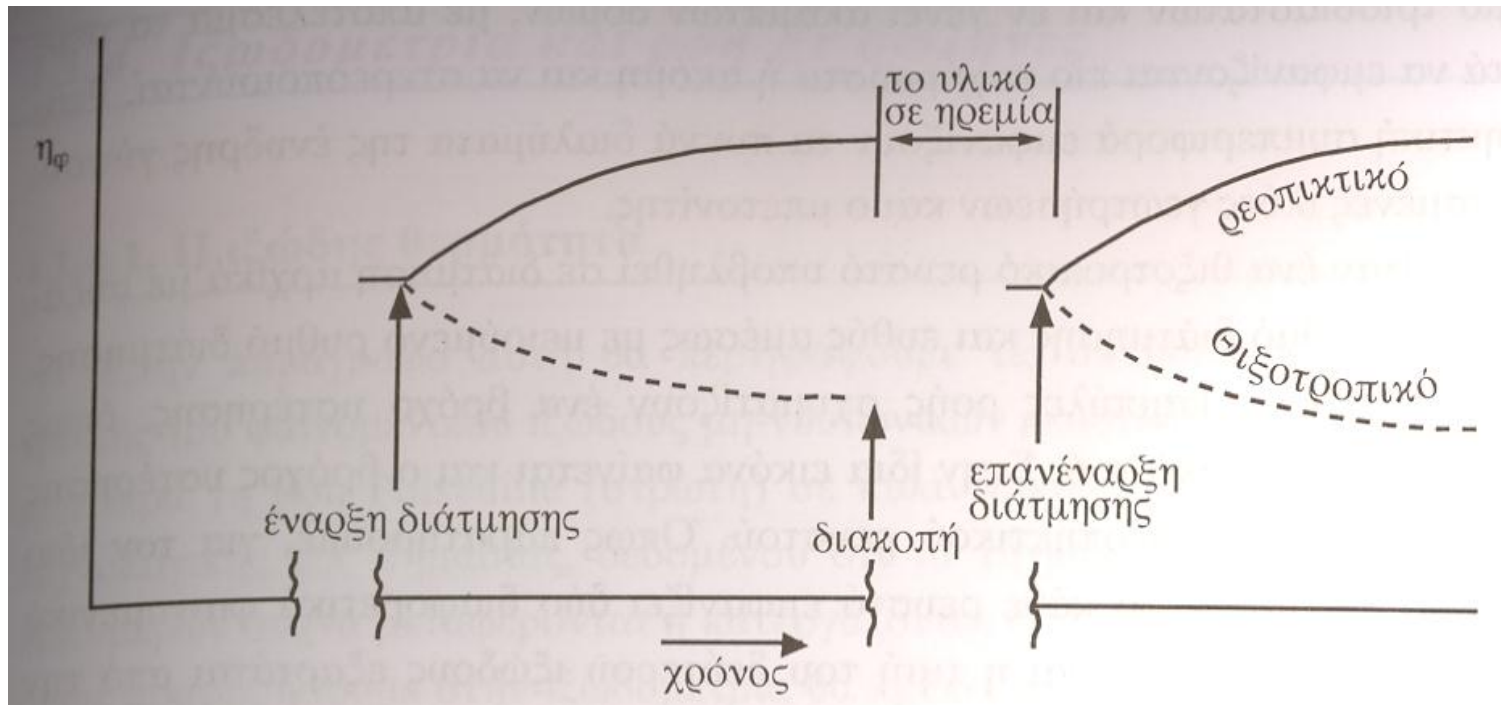
# Θιξοτροπικά και Ρεοπηκτικά Ρευστά

$\tau = \phi(\gamma, t)$  και άρα το  $\eta_\phi$  μεταβάλλεται με το χρόνο για σταθερό  $\gamma$  είτε αντιστρεπτά είτε αναντιστρεπτά.

Όταν αντιστρεπτή αύξηση του  $\eta_\phi$  με το  $t$  (πιο παχύρευστο το ρευστό με αύξηση του χρόνου) **το ρευστό λέγεται ρεοπηκτικό.**

Όταν το  $\eta_\phi$  ελαττώνεται αντιστρεπτά με το  $t$  ( $\gamma =$  σταθερό) **το ρευστό λέγεται θιξοτροπικό.**

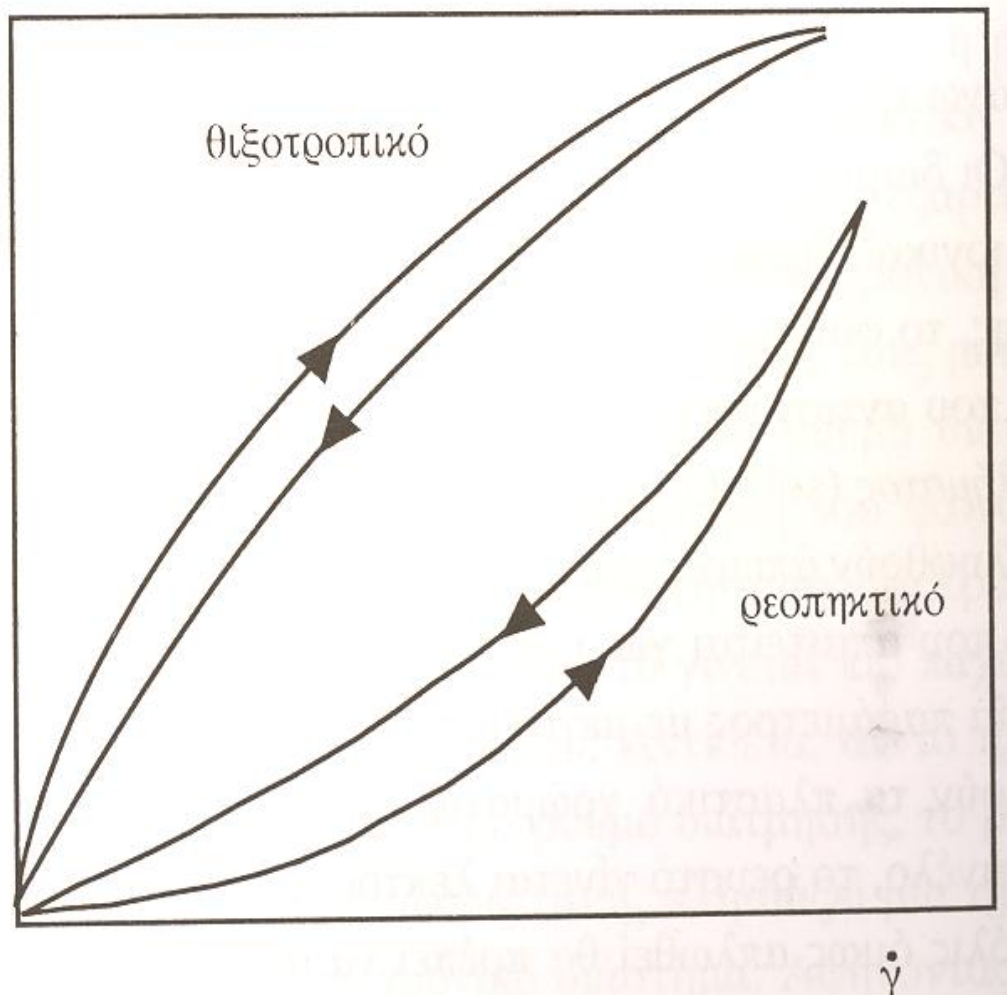
**Και στις δύο περιπτώσεις  $\eta_\phi =$  σταθερό μετά από διάτμηση για μεγάλο  $t$ .**



**Αν το υλικό παραμείνει χωρίς διάτμηση για ικανό  $t$  τότε το  $\eta_\phi =$  αρχική τιμή**

**Πλαστικά χρώματα:** διάτμηση με το πινέλο, το ρευστό γίνεται λεπτόρρευστο και απλώνεται. Μετά απαραίτητο γρήγορα να ανακτήσει το αρχικό ιξώδες για να μη στάζει.

**Η θιξοτροπία είναι συνήθης συμπεριφορά ενώ η ρεοπηκτικότητα σπάνια**



Όταν θιξοτροπικό ρευστό υποβληθεί σε διάτμηση με αυξανόμενο ρυθμό διάτμησης αρχικά και αμέσως μετά με μειωμένο ρυθμό οι καμπύλες ροής σχηματίζουν βρόχο υστέρησης.

Εμφανίζεται και ο βρόχος υστέρησης για τα ρεοπηκτικά ρευστά.

**Για κάθε περίπτωση το ρευστό εμφανίζει δύο φαινομενικά ιξώδη.**

Τα πολυμερή είναι είτε θιξοτροπικά είτε ρεοπηκτικά. Προσδιορισμός του MB πριν και μετά το  $\tau$  δείχνει ότι το φαινόμενο δεν είναι αντιστρεπτό.

Οφείλεται σε αποικοδόμηση ή διασταύρωση των αλυσίδων, λόγω καταπόνησης σε υψηλές T.