



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕΣΩ  
ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ ΦΩΤΟΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Χρυσούλα Γ. Γκαντέλα**

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

**Σ. ΒΟΥΓΙΟΥΚΑ**

**Επικ. Καθηγήτρια ΕΜΠ**

**Αθήνα, Φεβρουάριος 2018**



# Πίνακας περιεχομένων

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ – ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ .....	1
1.1 Ταξινόμηση των πολυμερών .....	1
1.2 Μοριακό βάρος πολυμερών .....	1
1.2.1 Μέσου αριθμού μοριακό βάρος: $M_n$ .....	2
1.2.2 Μέσου βάρους μοριακό βάρος: $M_w$ .....	2
1.2.3 Μέσου Z μοριακό βάρος: $M_z, M_{z+1}$ .....	3
1.2.4 Μέσου ιξώδους μοριακό βάρος: $M_v$ .....	3
1.3 Μέθοδοι προσδιορισμού των μέσων μοριακών βαρών των πολυμερών και της κατανομής μοριακών βαρών .....	4
1.3.1 Ανάλυση ακραίων ομάδων.....	5
1.3.2 Ανύψωση του σημείου ζέσης – Ταπείνωση του σημείου τήξης.....	5
1.3.3 Ωσμωτικές ιδιότητες (Ωσμωτική πίεση) .....	6
1.3.4 Σκέδαση φωτός.....	6
1.3.5 Ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων.....	8
1.3.6 Χρωματογραφία μέσω πήγματος (Gel Permeation Chromatography, GPC) .....	10
1.3.7 Η υπερφυγόκεντρος.....	11
1.3.8 Η φασματοσκοπία μαζών MALDI .....	12
1.4 Πολυστυρένιο (PS).....	13
1.4.1 Διαδικασία παρασκευής και Ιστορία.....	14
1.4.2 Ιδιότητες και Εφαρμογές .....	15
1.4.3 Ανακύκλωση .....	16
1.5 Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA).....	16
1.5.1 Διαδικασία παρασκευής και Ιστορία.....	17
1.5.2 Ιδιότητες και Εφαρμογές .....	18
1.5.3 Ανακύκλωση .....	18
2 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ .....	20
2.1 Ορισμοί.....	20
2.1.1 Z – μέσο μέγεθος, Z – average size.....	20
2.1.2 Μέθοδος συσσωρευτών.....	20
2.1.3 Δείκτης πολυδιασποράς.....	21

2.1.4 Πολυδιασπορά.....	21
2.1.5 Συντελεστής διάχυσης.....	21
2.1.6 Υδροδυναμική διάμετρος.....	21
2.1.7 Καμπύλη συσχέτισης ή συνάρτηση συσχέτισης.....	22
2.1.8 Σημείο τομής στον άξονα Y.....	22
2.1.9 Αλγόριθμος Deconvolution.....	23
2.1.10 Ρυθμός των μετρήσεων (Count rate).....	23
2.1.11 Κατανομή της έντασης.....	23
2.1.12 Κατανομή όγκου.....	23
2.2 Ακρωνύμια της μεθόδου.....	24
2.3 Ιστορική αναδρομή.....	25
2.4 Σκέδαση φωτός.....	26
2.4.1 Στατική σκέδαση φωτός – Θεωρία Rayleigh.....	27
2.4.2 Δυναμική σκέδαση φωτός.....	29
2.5 Μελέτες δυναμικής σκέδασης φωτός.....	44
<i>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</i> .....	50
<b>3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ</b> .....	50
3.1 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας.....	50
3.2 Πειραματική μεθοδολογία.....	50
3.3 Προσδιορισμός της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης.....	53
3.3.1 Διαθλασίμετρο.....	53
3.3.2 Πειραματική διαδικασία.....	55
3.4 Προσδιορισμός της απορρόφησης του συστήματος.....	57
3.4.1 Ποσοτική ανάλυση με απορρόφηση της ακτινοβολίας – Νόμος των Lambert – Beer.....	57
3.4.2 Εξοπλισμός – Φασματοφωτόμετρο UV – Vis.....	59
3.4.3 Πειραματική διαδικασία.....	59
3.5 Ανάλυση με Διαφορική Θερμιδομετρική Σάρωση (DSC).....	60
3.5.1 Αρχή της μεθόδου.....	60
3.5.2 Το DSC στα πολυμερή.....	60
3.5.3 Εξοπλισμός – DSC.....	62
3.5.4 Πειραματική διαδικασία.....	62
3.6 Προσδιορισμός μοριακού βάρους μέσω ιξωδομετρίας.....	64
3.6.1 Θεωρία ιξωδομετρίας.....	64

3.6.2 Πειραματική διαδικασία .....	66
4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΜΕΣΩ DLS .....	77
4.1 Χειρισμός του οργάνου .....	77
4.2 Οι παράμετροι των μετρήσεων.....	84
4.3 Αποτελέσματα των μετρήσεων .....	85
4.3.1 Επίδραση της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης.....	88
4.3.2 Επίδραση της απορρόφησης του δείγματος .....	93
4.3.3 Επίδραση του εύρους συγκεντρώσεων των δειγμάτων .....	98
4.3.4 Επίδραση της χρήσης φίλτρων .....	102
4.3.5 Επίδραση του τρόπου παρασκευής των διαλυμάτων και των συνθηκών που γίνεται η μέτρηση στο DLS .....	104
4.3.6 Γραφήματα Debye.....	107
4.3.7 Υπολογισμός του δεύτερου συντελεστή Virial .....	109
5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	113
5.1 Μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν τις μετρήσεις στο DLS .....	113
5.1.1 Συμπεράσματα της επίδρασης της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης .....	113
5.1.2 Συμπεράσματα της επίδρασης της απορρόφησης .....	114
5.1.3 Συμπεράσματα της επίδρασης του εύρους των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων .....	114
5.1.4 Συμπεράσματα της επίδρασης της χρήσης φίλτρων.....	115
5.1.5 Συμπεράσματα της επίδρασης του τρόπου παρασκευής των διαλυμάτων και του τρόπου εισαγωγής τους στην κυψελίδα.....	115
5.2 Προτεινόμενη μεθοδολογία για τη λήψη αξιόπιστου αποτελέσματος .....	115
5.3 Αξιολόγηση των μετρήσεων .....	117
5.4 Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του δεύτερου συντελεστή Virial.....	119
5.5 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη.....	119
6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	121

# Ευχαριστίες

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία, η οποία είναι απαραίτητη για την ολοκλήρωση των προπτυχιακών μου σπουδών στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2017 – 2018. Η διεξαγωγή της εργασίας έγινε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών υπό την επίβλεψη της Επικ. Καθηγήτριας κας Σταματίνας Βουγιούκα.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κα. Βουγιούκα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση ενός τόσο ελκυστικού θέματος, αλλά και για την επιστημονική υποστήριξη και καθοδήγηση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Αναπλ. Καθηγήτρια κα. Ευαγγελία Παυλάτου, η οποία με εμπιστεύτηκε και μου έδωσε πρόσβαση στη συσκευή δυναμικής σκέδασης φωτός.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω και την κα. Έλλη Μαρία Μπαραμπούτη (ΕΔΙΠ), που χωρίς την πολύτιμη βοήθειά της δε θα μπορούσε να έχει ολοκληρωθεί η παρούσα εργασία.

Επίσης, θα ήθελα να επισημάνω πως είμαι ευγνώμων στους Καθηγητές κ. Ανδρέα Ανδρεόπουλο, κ. Κωνσταντίνο Παπασπυρίδη και κα. Πετρούλα Ταραντίλη, οι οποίοι μαζί με την κα. Βουγιούκα μου μεταλαμπάδευσαν τις γνώσεις τους και τοποθέτησαν έτσι, τα θεμέλια των γνώσεών μου στον τομέα των πολυμερών.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω και στο Δρ. Δημήτριο Κορρέ για την πολύτιμη συνεισφορά του κατά τη διεξαγωγή της θερμικής ανάλυσης (DSC).

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις υποψήφιες διδάκτορες Ελένη Καβέτσου και Κωνσταντίνα Χρονάκη για την επιστημονική τους καθοδήγηση στις μετρήσεις της απορρόφησης της UV ακτινοβολίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως το Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη και τις υποψήφιες διδάκτορες Ιωάννα – Γεωργία Αθανασούλια και Αγγελική Μυταρά για την προθυμία τους να μου παρέχουν οποιαδήποτε βοήθεια κατά την παραμονή μου στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου και σε όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου για το ευχάριστο κλίμα που δημιούργησαν κατά την εξέλιξη των πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, τόσο την οικογένειά μου όσο και τους φίλους μου για την αμέριστη στήριξη που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια του κύκλου των σπουδών μου.

## Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάπτυξη της κατάλληλης μεθόδου για τον προσδιορισμό του μέσου βάρους μοριακού βάρους ( $M_w$ ) των πολυμερών με την τεχνική της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS).

Η ανάγκη ενασχόλησης με την τεχνική DLS προήλθε από τα πολλά πλεονεκτήματα της μεθόδου έναντι της ιξωδομετρίας. Η ιξωδομετρία αποτελεί τη συμβατική μέθοδο προσδιορισμού του μέσου ιξώδους μοριακού βάρους ( $M_v$ ). Τόσο η ιξωδομετρία όσο και η δυναμική σκέδαση φωτός είναι μη – καταστρεπτικές τεχνικές. Ωστόσο, τα βασικά πλεονεκτήματα της τεχνικής DLS είναι ο μικρότερος χρόνος ανάλυσης, καθώς και ο μικρότερος όγκος δειγμάτων, που απαιτούνται για την ολοκλήρωση μιας μέτρησης σε σχέση με την ιξωδομετρία.

Στην εργασία μελετήθηκαν δύο συστήματα πολυμερούς – διαλύτη, τα οποία είναι πολυστυρένιο (PS) – τολουένιο (TOL) και πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA) – τετραϋδροφουράνιο (THF). Η βασική πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει την παρασκευή διαλυμάτων πολυστυρενίου και PMMA, τα οποία μετρήθηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες, τόσο με την τεχνική DLS όσο και με την τεχνική της ιξωδομετρίας. Τα αποτελέσματα συγκρίνονταν και γινόταν αξιολόγηση των βημάτων, που εκτελούνταν κατά τη μέτρηση στην οποία χρησιμοποιούνταν η συσκευή του DLS. Έπειτα, λάμβαναν χώρα τροποποιήσεις της μεθόδου και η διαδικασία αυτή επαναλαμβανόταν έως ότου προέκυπταν από τις δύο τεχνικές συγκρίσιμα εύρη μοριακών βαρών, τα οποία χαρακτηρίζονταν από επαναληψιμότητα και υψηλό συντελεστή συσχέτισης ( $R^2 > 0,9$ ).

Κατά τη διάρκεια της επίτευξης του σκοπού της εργασίας, μελετήθηκε η επίδραση ορισμένων παραγόντων στην ποιότητα των μετρήσεων. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων είναι ότι η βαθμίδα του δείκτη διάθλασης του συστήματος ( $dn/dC$ ) επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το μοριακό βάρος. Συγκεκριμένα, η αύξηση του  $dn/dC$  μειώνει το μοριακό βάρος. Επιπλέον, η αύξηση της απορρόφησης μειώνει το μοριακό βάρος. Το εύρος συγκεντρώσεων που οδηγεί σε μεγαλύτερη επαναληψιμότητα και ικανοποιητικότερο  $R^2$  είναι από 1,1 έως 5,3 g/L. Τα διαλύματα πρέπει να παρασκευάζονται με την κατά το δυνατό μεγαλύτερη ακρίβεια στη συγκέντρωση. Η κυψελίδα πρέπει να ξεπλένεται, τόσο με το διαλύτη όσο και με το διάλυμα που πρόκειται να μετρηθεί στη συνέχεια, ώστε να μην αλλοιώνεται η συγκέντρωση των διαλυμάτων όταν αυτά εισάγονται στην κυψελίδα.

Πολλά ερωτήματα σχετικά με τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των πολυμερών μέσω της τεχνικής DLS βρήκαν απάντηση μέσω της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ωστόσο, μέσα από αυτήν την έρευνα γεννήθηκαν νέα ερωτήματα, τα οποία θα άξιζε να απαντηθούν προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η μέθοδος που παρουσιάζεται.

# Abstract

The purpose of this diploma thesis was to develop the appropriate method of the determination of the average molecular weight ( $M_w$ ) of polymers by Dynamic Light Scattering (DLS) technique.

The need for engaging with the DLS technique derived from the advantages that has against viscometry technique. Viscometry is the conventional method of determining the viscosity – average molecular weight ( $M_v$ ). Both viscometry and dynamic light scattering are non-destructive methods. However, the main advantages of the DLS technique are the shorter analysis time as well as the lower sample volume required to complete a measurement compared to viscometry.

Two polymer – solvent systems, which are polystyrene (PS) – toluene (TOL) and polymethyl methacrylate (PMMA) – tetrahydrofuran (THF), were studied in this work. The basic experimental methodology followed includes the preparation of polystyrene and PMMA solutions, which were measured under the same conditions, both by the DLS technique and by the viscometry technique. The results were compared. Then, an assessment was made regarding the steps that were performed during the measurement in which the DLS device was used. Afterward, modifications of the method took place, and this process was repeated until it emerged from the two techniques comparable ranges of molecular weight, which were characterized by repeatability and high correlation coefficient ( $R^2 > 0.9$ ).

During the achievement of the purpose of this work, the influence of some factors on the final molecular weight was studied. The conclusions drawn from the analysis of the results are that the differential refractive index increment ( $dn/dC$ ) of the system greatly affects the molecular weight. In particular, the increase in  $dn/dC$  reduces the molecular weight. In addition, the increase in absorption reduces molecular weight. The concentration range leading to greater repeatability and better  $R^2$  is from 1.1 to 5.3 g/ L. Solutions should be prepared with as high accuracy in concentration as possible. The cuvette should be rinsed with both the solvent and the solution, which is going to be measured subsequently, so as not to alter the concentration of the solutions when they are introduced into the cuvette.

Many questions about the determination of polymers' molecular weight by the DLS technique have been answered through this diploma thesis. However, through this research new questions were born, which would be worth answering in order to optimize the method presented.





# Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1. 1: Σχηματική σύγκριση των παραπάνω μοριακών βαρών [1].....	4
Εικόνα 1. 2: Απεικόνιση του συστήματος σκέδασης φωτός και ανίχνευσης της έντασης σε διάφορες γωνίες [3].....	7
Εικόνα 1. 3: Τυπικό ιξωδόμετρο τριχοειδούς σωλήνα τύπου (A) Ubbelohde και (B) Cannon – Fenske [3]. .....	8
Εικόνα 1. 4: Το διάγραμμα Kraemer – Huggins για την απόκτηση της τιμής του εσωτερικού ιξώδους [4]. .....	10
Εικόνα 1. 5: Φάσμα δείγματος πολυδιάσπαρτου πολυμερούς μέσω φασματοσκοπίας MALDI [3].....	13
Εικόνα 1. 6: Σχηματική απεικόνιση του πολυμερισμού του στυρενίου [5]. .....	14
Εικόνα 1. 7: Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του PMMA [6].....	17
Εικόνα 2. 1: Διάγραμμα Zimm [9].....	29
Εικόνα 2. 2: Σχηματική απεικόνιση των διαφορών ανάμεσα στη σκέδαση Rayleigh και τη σκέδαση Mie [10]. .....	30
Εικόνα 2. 3: Φαινόμενο διεύρυνσης συχνοτήτων Doppler [9].....	33
Εικόνα 2. 4: Συσκευή που χρησιμοποιείται για τη σκέδαση του φωτός [9].....	34
Εικόνα 2. 5: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού κηλίδας [12]. .....	38
Εικόνα 2. 6: Το παρατηρούμενο σήμα εξαρτάται από τη φάση ενίσχυσης του σκεδαζόμενου φωτός, το οποίο φτάνει στον ανισχνυετή, (A): δύο δέσμες με καταστρεπτική συμβολή προκαλούν μειωμένη ένταση, (B): δύο δέσμες με ενισχυτική συμβολή δημιουργούν αυξημένη ένταση [12].....	38
Εικόνα 2. 7: Τυπικές διακυμάνσεις έντασης για: (A) μεγάλα σωματίδια, (B) μικρά σωματίδια.[12]. .....	39
Εικόνα 2. 8: Σχηματική απεικόνιση της διακύμανσης της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός σε συνάρτηση με το χρόνο [12]. .....	39
Εικόνα 2. 9: Τυπικό διάγραμμα συσχέτισης δείγματος που περιέχει: (μπλε γραμμή) μεγάλα σωματίδια, όπου η συσχέτιση του σήματος παραμένει για μεγάλο χρονικό διάστημα, (κόκκινη γραμμή) μικρά σωματίδια, όπου η συσχέτιση του σήματος μειώνεται πιο γρήγορα [12]. .....	40
Εικόνα 2. 10: Οπτική διάταξη των οργάνων της σειράς “Zetasizer Nano” για μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός [12]. .....	42
Εικόνα 2. 11: Σχηματική αναπαράσταση τη θέσης μέτρησης για (A) μικρών σωματιδίων, ασθενούς σκέδασης δείγματα και για (B) μεγάλων σωματιδίων, αδιαφανή δείγματα. Η αλλαγή στη θέση μέτρησης επιτυγχάνεται μετακινώντας το φακό εστίασης αντίστοιχα [12].....	43
Εικόνα 3. 1: Διαθλασίμετρο τύπου Abbé, του οποίου η βασική αρχή στηρίζεται στην κρίσιμη γωνία [18].....	54

Εικόνα 3. 2: Εξασθένηση δέσμης ακτινοβολίας που διέρχεται μέσω απορροφούντος διαλύματος [21].	58
Εικόνα 3. 3: Απλοποιημένη διάταξη DSC [24].	61
Εικόνα 3. 4: Πειραματική διάταξη DSC: (A) Κύρια μονάδα DSC (φούρνος και πίνακας ελέγχου), (B) σύστημα ψύξης, για παροχή υγρού αζώτου.	62
Εικόνα 3. 5: Σχηματική απεικόνιση δύο τύπων ιξωδομέτρων: (A) Ubbelohde, (B) Cannon – Fenske [4].	64
Εικόνα 3. 6: Πειραματική διάταξη ιξωδομετρίας.	67
Εικόνα 4. 1: Το όργανο Zetasizer Nano (αριστερά), πίσω πίνακας του οργάνου (δεξιά) [20].	77
Εικόνα 4. 2: Αποτέλεσμα μέτρησης UV – Vis σε δείγμα πολυστυρενίου [31].	94
Εικόνα 4. 3: Τυπικό διάγραμμα Debye [20].	107
Εικόνα 5. 1: Η ιδανική ποσότητα διαλύματος που θα πρέπει να εισέρχεται στην τετράγωνη κυψελίδα.	116
Εικόνα 5. 2: Απεικόνιση του κατάλληλου τρόπου τοποθέτησης της κυψελίδας στο DLS.	116

# Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2. 1: Η οπτική διάταξη του οργάνου Zetasizer με βάση το μοντέλο [12]. ....	41
Πίνακας 3. 1: Μετρήσεις του δείκτη διάθλασης για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου (1).....	55
Πίνακας 3. 2: Μετρήσεις του δείκτη διάθλασης για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου (2).....	56
Πίνακας 3. 3: Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [23].....	65
Πίνακας 3. 4: Οι τιμές των σταθερών K, a της εξίσωσης Mark – Houwink για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου [28]. ....	69
Πίνακας 3. 5: Χρόνοι ροής στην ιξωδομετρία για δείγμα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου υψηλής συγκέντρωσης.....	69
Πίνακας 3. 6: Χρόνοι ροής στην ιξωδομετρία για δείγμα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου χαμηλής συγκέντρωσης. ....	70
Πίνακας 3. 7: Χρόνοι ροής στην ιξωδομετρία για το σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου υψηλής συγκέντρωσης.....	70
Πίνακας 3. 8: Χρόνοι ροής στην ιξωδομετρία για σειρά διαλυμάτων εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου χαμηλών συγκεντρώσεων.....	71
Πίνακας 3. 9: Χρόνοι ροής στην ιξωδομετρία για σειρά διαλυμάτων εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου υψηλών συγκεντρώσεων. ....	72
Πίνακας 3. 10: Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών των [η] από την ιξωδομετρία ενός διαλύματος για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου. ....	73
Πίνακας 3. 11: Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών των [η] από την ιξωδομετρία σειράς διαλυμάτων για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου.....	74
Πίνακας 3. 12: Οι τιμές των σταθερών K, a της εξίσωσης Mark – Houwink για το σύστημα PMMA – THF [29].....	74
Πίνακας 3. 13: Χρόνοι ροής στην ιξωδομετρία για δείγμα εργαστηριακά παρασκευασμένου PMMA – THF υψηλής συγκέντρωσης. ....	75
Πίνακας 3. 14: Χρόνοι ροής στην ιξωδομετρία για σειρά διαλυμάτων πρότυπου PMMA – THF υψηλών συγκεντρώσεων.....	75
Πίνακας 4. 1: Οι ονομασίες των βασικών τμημάτων και εξαρτημάτων του DLS [20]. ....	77
Πίνακας 4. 2: Τα μεγέθη και οι μονάδες που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση των μετρήσεων του DLS.....	86
Πίνακας 4. 3: Δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν μέσω DLS.....	86
Πίνακας 4. 4: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με $dn/dc = 0,2774 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ . ....	89
Πίνακας 4. 5: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με $dn/dc = 0,11 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ . ....	90

Πίνακας 4. 6: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με $dn/dC = 0,15 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ .	91
Πίνακας 4. 7: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με $dn/dC = 0,09 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ .	91
Πίνακας 4. 8: Αποτελέσματα των «αποδεκτών» μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για διάφορες τιμές $dn/dC$ .	92
Πίνακας 4. 9: Αποτελέσματα των «αποδεκτών» μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για διάφορες τιμές $dn/dC$ , όπου υπολογίζεται ο μέσος όρος του μοριακού βάρους.	92
Πίνακας 4. 10: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με απορρόφηση = 0,001 και $dn/dC = 0,2774 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ .	94
Πίνακας 4. 11: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με απορρόφηση = 0,1 και $dn/dC = 0,2774 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ .	94
Πίνακας 4. 12: Αποτελέσματα των ικανοποιητικότερων μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για τιμές απορρόφησης 0,001 και $dn/dC = 0,2774 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ , για τα οποία υπολογίζεται ο μέσος όρος του μοριακού βάρους.	95
Πίνακας 4. 13: Αποτελέσματα των ικανοποιητικότερων μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για τιμές απορρόφησης 0,1 και $dn/dC = 0,2774 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ .	95
Πίνακας 4. 14: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με απορρόφηση = 0,001 και $dn/dC = 0,09 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ .	95
Πίνακας 4. 15: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με απορρόφηση = 0 και $dn/dC = 0,09 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ .	96
Πίνακας 4. 16: Αποτελέσματα των ικανοποιητικότερων μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για τιμές απορρόφησης 0 ή 0,001 και $dn/dC = 0,09 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ .	96
Πίνακας 4. 17: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου με απορρόφηση = 0,001 ή 0 και $dn/dC = 0,09 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ .	97
Πίνακας 4. 18: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με εύρος συγκεντρώσεων, C, των διαλυμάτων $0 \leq C \leq 1 \text{ g/L}$ .	98
Πίνακας 4. 19: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με εύρος συγκεντρώσεων, C, των διαλυμάτων $0 < C \leq 1,1 \text{ g/L}$ .	99
Πίνακας 4. 20: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με εύρος συγκεντρώσεων, C, των διαλυμάτων $0 \leq C \leq 5 \text{ g/L}$ .	99
Πίνακας 4. 21: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με εύρος συγκεντρώσεων, C, των διαλυμάτων $1,1 < C < 5,3 \text{ g/L}$ .	99
Πίνακας 4. 22: Μέσος όρος του $R^2$ για όλα τα εύρη συγκεντρώσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.	100

Πίνακας 4. 23: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου με εύρος συγκεντρώσεων, C, των διαλυμάτων $0 < C \leq 1,1 \text{ g/L}$ και $1,1 < C < 5,3 \text{ g/L}$ .....	101
Πίνακας 4. 24: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εργαστηριακά παρασκευασμένου PMMA – THF με εύρος συγκεντρώσεων, C, των διαλυμάτων $1,1 < C < 5,3 \text{ g/L}$ .....	101
Πίνακας 4. 25: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα πρότυπου PMMA – THF με εύρος συγκεντρώσεων, C, των διαλυμάτων $1,1 < C < 5,3 \text{ g/L}$ .....	101
Πίνακας 4. 26: Αποτελέσματα των μετρήσεων με χρήση φίλτρου για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου. ....	102
Πίνακας 4. 27: Αποτελέσματα των μετρήσεων χωρίς χρήση φίλτρου για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου. ....	103
Πίνακας 4. 28: Το μέσο $R^2$ των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με χρήση φίλτρου και χωρίς χρήση φίλτρου. ....	104
Πίνακας 4. 29: Αποτελέσματα των μετρήσεων, όπου τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με αραιώση πυκνού διαλύματος και εισάχθηκαν στην κυψελίδα σύμφωνα με τον πρώτο τρόπο, για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.....	105
Πίνακας 4. 30: Αποτελέσματα των μετρήσεων, όπου παρασκευάστηκαν μεμονωμένα διαλύματα και γινόταν καθαρισμός της κυψελίδας, για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου. ....	106
Πίνακας 4. 31: Το μέσο $R^2$ για τις δύο μεθόδους παρασκευής των διαλυμάτων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου. ....	106
Πίνακας 4. 32: Οι πειραματικές τιμές του δεύτερου συντελεστή Virial για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν στο DLS. ....	110
Πίνακας 4. 33: Οι τιμές του δεύτερου συντελεστή Virial των ποιοτικότερων μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.....	111
Πίνακας 4. 34: Οι τιμές του δεύτερου συντελεστή Virial για το σύστημα πρότυπου PMMA – THF.....	112
Πίνακας 5. 1: Συγκεντρωτικός πίνακας των αποτελεσμάτων της ιξωδομετρίας ενός διαλύματος.....	117
Πίνακας 5. 2: Συγκεντρωτικός πίνακας των αποτελεσμάτων της ιξωδομετρίας σειράς διαλυμάτων. ....	117
Πίνακας 5. 3: Συγκεντρωτικός πίνακας των ποιοτικότερων μετρήσεων όλων των συστημάτων στο DLS.....	118
Πίνακας 5. 4: Συγκεντρωτικός πίνακας για τη σύγκριση των ποιοτικότερων αποτελεσμάτων της ιξωδομετρίας και του DLS.....	118

## Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3. 1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ροής της πειραματικής πορείας.....	52
Διάγραμμα 3. 2: Η συγκέντρωση των διαλυμάτων συναρτήσει του δείκτη διάθλασης για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.....	57
Διάγραμμα 3. 3: Καμπύλη DSC δείγματος πρότυπου πολυστυρενίου.....	63
Διάγραμμα 3. 4: Το ανηγμένο ιξώδες συναρτήσει της συγκέντρωσης για δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.....	72
Διάγραμμα 3. 5: Το ανηγμένο ιξώδες συναρτήσει της συγκέντρωσης για δείγματα υψηλών συγκεντρώσεων εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου. ....	73
Διάγραμμα 3. 6: Το ανηγμένο ιξώδες συναρτήσει της συγκέντρωσης για δείγματα υψηλών συγκεντρώσεων πρότυπου PMMA – THF. ....	76
Διάγραμμα 4. 1: Το μοριακό βάρος συναρτήσει της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.....	92
Διάγραμμα 4. 2: Το μοριακό βάρος συναρτήσει της απορρόφησης για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για τιμές απορρόφησης 0,001 ή 0,1 και $dn/dC = 0,2774 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ . ....	95
Διάγραμμα 4. 3: Ο μέσος όρος του μοριακού βάρους συναρτήσει της απορρόφησης για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για τιμές απορρόφησης 0 ή 0,001 και $dn/dC = 0,09 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ . ....	96
Διάγραμμα 4. 4: Το μοριακό βάρος συναρτήσει της απορρόφησης για το σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου για τιμές απορρόφησης 0 ή 0,001 και $dn/dC = 0,09 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ . ....	97
Διάγραμμα 4. 5: Τα εύρη των συγκεντρώσεων συναρτήσει του $R^2$ για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου. ....	100
Διάγραμμα 4. 6: Διάγραμμα Debye για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου. ....	108
Διάγραμμα 4. 7: Διάγραμμα Debye για το σύστημα εργαστηριακά παρασκευασμένου PMMA – THF.....	108
Διάγραμμα 4. 8: Διάγραμμα Debye για το σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου. ....	109
Διάγραμμα 4. 9: Διάγραμμα Debye για το σύστημα πρότυπου PMMA – THF.....	109





# **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ – ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ**

Ως πολυμερές ορίζεται ένα μόριο μεγάλου μεγέθους (μακρομόριο), που αποτελείται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες (μονομερή).

Βαθμός πολυμερισμού (degree of polymerization, DP) είναι ο αριθμός δομικών μονάδων που συμμετέχουν στη δομή του μορίου του πολυμερούς, δηλαδή στην πολυμερική αλυσίδα. Επειδή σε ένα δείγμα πολυμερούς τα μήκη των αλυσίδων συνήθως ποικίλουν σε μέγεθος, στην πράξη χρησιμοποιείται ο μέσος βαθμός πολυμερισμού,  $\overline{DP}$  [1].

### **1.1 Ταξινόμηση των πολυμερών**

Η ταξινόμηση των πολυμερών μπορεί να γίνει με βάση:

- την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας (γραμμικό, διακλαδωμένο, δικτυωτό ή διασταυρούμενο πολυμερές)
- το είδος των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή της κύριας αλυσίδας (ομοαλυσωτά, ετεροαλυσωτά πολυμερή)
- την οργάνωση της κύριας αλυσίδας (ομοπολυμερή, συμπολυμερή πολυμερή)
- την προέλευση και τη χημική τους σύσταση (φυσικά, ημισυνθετικά, συνθετικά πολυμερή)
- τη χρήση τους (ευρείας χρήσης, τεχνικά, προηγμένα πολυμερή)
- τις μηχανοθερμικές τους ιδιότητες (θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα, ελαστομερή πολυμερή) [1].

### **1.2 Μοριακό βάρος πολυμερών**

Η έννοια του μοριακού βάρους στα πολυμερή παρουσιάζει ορισμένες ιδιαιτερότητες. Ενώ στις καθαρές ουσίες μικρού μοριακού βάρους όλα τα μόρια είναι ίδιου μεγέθους και μοριακού βάρους, στα πολυμερή είναι απίθανο να βρεθεί δείγμα με μόρια ίδιου μεγέθους και μοριακού βάρους (μη ομογενές υλικό) [2].

### **Κατανομή μοριακού βάρους πολυμερών**

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα πολυμερή αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες μονάδες (μονομερή), οι οποίες συνδέονται χημικά σε μεγάλες αλυσίδες. Για την κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων ενός πολυμερούς (όπως η μηχανική αντοχή, η διαλυτότητα και η ευθραυστότητα), απαιτείται η γνώση του μήκους της αλυσίδας των πολυμερών. Το μήκος της αλυσίδας εκφράζεται συχνά σε σχέση με το μοριακό βάρος της αλυσίδας του πολυμερούς, που σχετίζεται με τη σχετική μοριακή μάζα των μονομερών, καθώς και με τον αριθμό των μονομερών που συνδέονται στην αλυσίδα. Ωστόσο, όλα τα συνθετικά πολυμερή είναι πολυδιάσπαρτα και για αυτόν το λόγο περιέχουν πολυμερικές αλυσίδες άνισου μήκους. Έτσι, το μοριακό βάρος δεν είναι μια απόλυτη τιμή – το πολυμερές υπάρχει ως κατανομή των μηκών αλυσίδας και των μοριακών βαρών. Το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς πρέπει, συνεπώς, να περιγραφεί ως μερικά μέσα μοριακά βάρη, υπολογισμένα από τα μοριακά βάρη όλων των αλυσίδων του δείγματος. Παρακάτω παρουσιάζονται τα πιο συνήθη μέσα μοριακά βάρη, ο τρόπος με τον οποίο ορίζονται, καθώς και οι κλασικές μέθοδοι που αρχικά χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρησή τους [2].

## Ορισμοί των μέσων μοριακών βαρών

### 1.2.1 Μέσου αριθμού μοριακό βάρος: $M_n$

Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος είναι το στατιστικό μέσο μοριακό βάρος όλων των πολυμερικών αλυσίδων στο δείγμα και ορίζεται ως εξής:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (\text{Εξίσωση 1. 1})$$

όπου  $M_i$  το μοριακό βάρος μιας αλυσίδας και

$N_i$  είναι ο αριθμός των αλυσίδων με το συγκεκριμένο μοριακό βάρος.

Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος μπορεί να προβλεφθεί από μηχανισμούς πολυμερισμού και μετράται με μεθόδους που προσδιορίζουν τον αριθμό των μορίων με δεδομένο βάρος σε ένα δείγμα. Αν το μέσου αριθμού μοριακό βάρος,  $M_n$ , αναφέρεται σε μια κατανομή μοριακού βάρους, τότε υπάρχουν ίσοι αριθμοί μορίων και στις δύο πλευρές της κατανομής [2].

### 1.2.2 Μέσου βάρους μοριακό βάρος: $M_w$

Το μέσου βάρους μοριακό βάρος ορίζεται ως εξής:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (\text{Εξίσωση 1. 2})$$

Σε σύγκριση με το  $M_n$ , το  $M_w$  λαμβάνει υπόψη το μοριακό βάρος μιας αλυσίδας στον προσδιορισμό της συνεισφοράς στο μέσο μοριακό βάρος. Όσο πιο βαριά είναι η αλυσίδα, τόσο περισσότερο συνεισφέρει στο μέσο βάρος μοριακό βάρος. Το  $M_w$  προσδιορίζεται από μεθόδους που είναι ευαίσθητες στο μοριακό μέγεθος, όπως οι τεχνικές σκέδασης φωτός. Αν το  $M_w$  αναφέρεται σε μια κατανομή μοριακού βάρους, τότε υπάρχει ίσο βάρος των μορίων σε κάθε πλευρά της κατανομής του  $M_w$  [2].

### 1.2.3 Μέσου Z μοριακό βάρος: $M_z, M_{z+1}$

Γενικά, μια σειρά μέσων μοριακών βαρών μπορεί να οριστεί από την εξίσωση:

$$M = \frac{\sum N_i M_i^{n+1}}{\sum N_i M_i^n} \quad (\text{Εξίσωση 1. 3})$$

όπου για  $n = 1$ ,  $M = M_w$

$$n = 2, M = M_z$$

$$n = 3, M = M_{z+1}$$

Οι υψηλότεροι μέσοι όροι είναι περισσότερο ευαίσθητοι σε πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους και κατά συνέπεια, είναι πιο δύσκολο να μετρηθούν με ακρίβεια. Η ακριβής μέτρησή τους, λοιπόν, τείνει να συνδεθεί με μεθόδους που μετρούν την κίνηση των μορίων πολυμερούς, όπως είναι οι τεχνικές της διάχυσης ή της καθίζησης. Αν και οι  $z$  – μέσοι όροι δεν απαντώνται συχνά στα πολυμερή, πολλές σημαντικές μέθοδοι για τη μέτρηση των διαστάσεων των αλυσίδων χρησιμοποιούν το  $z$ -μέσο μοριακό βάρος [2].

### 1.2.4 Μέσου ιξώδους μοριακό βάρος: $M_v$

Εκτός από τα παραπάνω μέσα μοριακά βάρη, που προκύπτουν από τη στατιστική αναπαράσταση της κατανομής μοριακών βαρών, στα πολυμερή χρησιμοποιείται και το μέσο ιξώδους μοριακό βάρος, το οποίο δίνεται από τον τύπο [2]:

$$M_v = \left( \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha} \quad (\text{Εξίσωση 1. 4})$$

Όπου  $\alpha$  είναι ο εκθέτης της σχέσης Mark – Houwink, που συνδέει το εσωτερικό ιξώδες με το μέσο ιξώδους μοριακό βάρος και εξαρτάται από το σύστημα πολυμερούς – διαλύτη [3]:

$$[\eta] = K M_v^\alpha \quad (\text{Εξίσωση 1. 5})$$

Για όλα τα συνθετικά πολυδιάσπαρτα πολυμερή ισχύει:

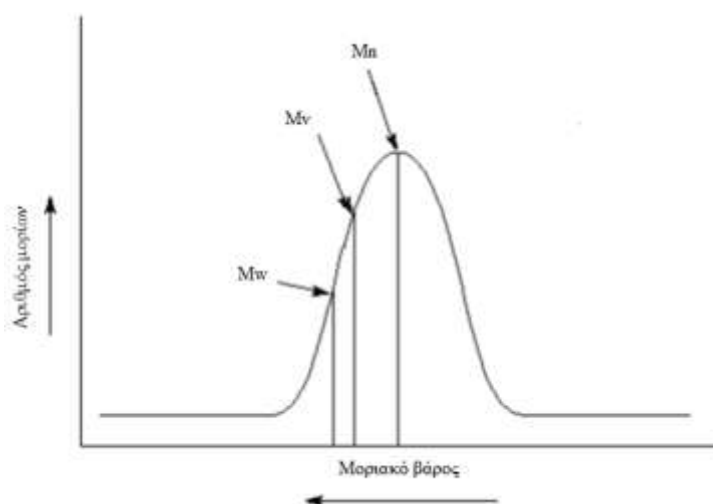
$$M_n < M_w < M_z < M_{z+1}$$

Ο δείκτης της πολυδιασποράς χρησιμοποιείται ως ένα μέτρο της ευρύτητας της κατανομής του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς και ορίζεται ως εξής:

$$\text{Δείκτης πολυδιασποράς} = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{Εξίσωση 1. 6})$$

Όσο μεγαλύτερος είναι ο δείκτης πολυδιασποράς, τόσο ευρύτερο είναι το μοριακό βάρος. Ένα μονοδιάσπαρτο πολυμερές, όπου όλα τα μήκη της αλυσίδας είναι ίσα (όπως μια πρωτεΐνη) έχει δείκτη πολυδιασποράς ίσο με τη μονάδα. Τα καλύτερα ελεγχόμενα συνθετικά πολυμερή έχουν  $\frac{M_w}{M_n} = 1,02 - 1,10$ . Οι αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού, τυπικά, δίνουν τιμές περίπου 2,0, ενώ στις αλυσιδωτές αντιδράσεις οι τιμές είναι μεταξύ 1,5 και 20 [2].

Η κατανομή του μοριακού βάρους είναι μια καμπύλη μεταβολής σε σύστημα αξόνων, στο οποίο ο άξονας-x αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος και ο άξονας-y στην ποσότητα του πολυμερούς με συγκεκριμένη τιμή μοριακού βάρους [1].



Εικόνα 1. 1: Σχηματική σύγκριση των παραπάνω μοριακών βαρών [1].

### 1.3 Μέθοδοι προσδιορισμού των μέσων μοριακών βαρών των πολυμερών και της κατανομής μοριακών βαρών

Ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς με οποιαδήποτε μέθοδο απαιτεί, συνήθως, τη διαλυτοποίησή του σε κάποιο διαλύτη. Η διαλυτότητα εξαρτάται από τη χημική δομή, το μέγεθος και τη μορφολογία των μακρομορίων. Γενικά, άμορφα και γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερή διαλύονται σχετικά εύκολα σε διαλύτες, ενώ διασταυρούμενα πολυμερή δε διαλύονται (σε μερικούς διαλύτες διογκώνονται). Η αυξημένη κρυσταλλικότητα δυσχεραίνει τη διαλυτοποίηση [3].

Τεχνικές προσδιορισμού μέσων μοριακών βαρών:

- Μέσου αριθμού μοριακό βάρος:
  - Ανάλυση ακραίων ομάδων
  - Ωσμωμετρία (μεμβράνης)
  - Ανύψωση του σημείου ζέσης (ΣΖ), ταπείνωση του σημείου πήξης (ΣΠ)
  - Μείωση της τάσης ατμών
- Μέσου βάρους μοριακό βάρος:
  - Σκέδαση φωτός
- Z – Μέσο μοριακό βάρος:
  - Υπερφυγόκεντρος
- Μέσου ιξώδους μοριακό βάρος:
  - Ιξωδομετρία
- Πλήρης Κατανομή Μοριακών Βαρών:
  - Χρωματογραφία μέσω πήγματος (GPC)
  - Φασματοσκοπία μαζών MALDI

### 1.3.1 Ανάλυση ακραίων ομάδων

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολυμερή συμπύκνωσης με χαρακτηριστικές ακραίες δραστικές ομάδες, όπως υδροξυλομάδες (-OH), καρβοξυλομάδες (-COOH) ή αμινομάδες (-NH<sub>2</sub>). Η μέθοδος είναι αρκετά απλή και, συνήθως, περιλαμβάνει μια απλή ογκομέτρηση. Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος του πολυμερούς δίνεται από τη σχέση:

$$M_n = \frac{f \cdot w \cdot e}{\alpha} \quad (\text{Εξίσωση 1. 7})$$

Όπου w η μάζα του πολυμερούς (g), f ο αριθμός των δραστικών ομάδων ανά μακρομόριο, e το ισοδύναμο βάρος του αντιδραστηρίου και α η ποσότητα της δραστικής ομάδας [3].

### 1.3.2 Ανύψωση του σημείου ζέσης – Ταπείνωση του σημείου τήξης

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην σχέση Clausius – Clapeyron:

$$\Delta T = \frac{n_2}{n_1} \frac{RT^2}{\Delta H}, \quad M_n = \frac{RT^2 \left( \frac{M_s}{\rho_s} \right) \Delta H}{(\Delta T / C)_{c \rightarrow 0}} \quad (\text{Εξίσωση 1. 8})$$

Όπου  $T$  η θερμοκρασία ζέσης ή πήξης του διαλύτη,  $M_s$ ,  $\rho_s$  το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του διαλύτη, αντίστοιχα,  $\Delta H$  η ενθαλπία εξαερίωσης ή τήξης του διαλύτη και  $C$  η συγκέντρωση του διαλύματος. Η ευαισθησία της μεθόδου για πολυμερές με μέσο μοριακό βάρος της τάξης των 10.000 είναι περίπου  $\Delta T = 0,0031$  °C. Επομένως, απαιτούνται ιδιαίτερα ευαίσθητα όργανα μέτρησης της θερμοκρασίας και για το λόγο αυτό δε χρησιμοποιείται ιδιαίτερα [3].

### 1.3.3 Ωσμωτικές ιδιότητες (Ωσμωτική πίεση)

Βασίζεται στην αρχή της ωσμωτικής πίεσης με ημιπερατή μεμβράνη. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται η εξίσωση Van't Hoff:

$$\pi V = nRT \Rightarrow M_n = \frac{RT}{(\pi/C)} \quad (\text{Εξίσωση 1. 9})$$

Για τον προσδιορισμό πολυμερούς με μοριακό βάρος 10.000 απαιτείται η καταγραφή ωσμωτικής πίεσης,  $\pi = 248$  Pa (0,002477 atm) στους 25 °C και σε διάλυμα συγκέντρωσης 1 g/ L. Αυτό αντιστοιχεί σε μεταβολή ύψους λόγω ώσμωσης περίπου 2,5 cm. Γενικά, μεταβολή  $\Delta T = 0,001$  °C αντιστοιχεί σε μεταβολή ύψους λόγω ώσμωσης περίπου 10 cm. Σε πραγματικά διαλύματα πολυμερών (με αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – διαλύτη) η παραπάνω εξίσωση γράφεται [3]:

$$\frac{\pi}{C} = RT \left[ \frac{1}{M_n} + A_2 C + A_3 C^2 + \dots \right] \quad (\text{Εξίσωση 1. 10})$$

Όπου στο μοριακό βάρος χρησιμοποιείται το μέσου αριθμού μοριακό βάρος του πολυμερούς και  $A_2$  και  $A_3$  είναι ο δεύτερος και τρίτος συντελεστής Virial, που χαρακτηρίζουν τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – διαλύτη. Οπότε από την προηγούμενη εξίσωση μπορεί να προσδιοριστεί το μέσου αριθμού μοριακό βάρος του πολυμερούς από ένα διάγραμμα του  $(\pi/C)$  ως προς  $C$  και παίρνοντας το όριο, όταν  $C \rightarrow 0$ , δηλαδή [3]:

$$\left( \frac{\pi}{C} \right)_{C \rightarrow 0} = \frac{RT}{M_n} \quad (\text{Εξίσωση 1. 11})$$

### 1.3.4 Σκέδαση φωτός

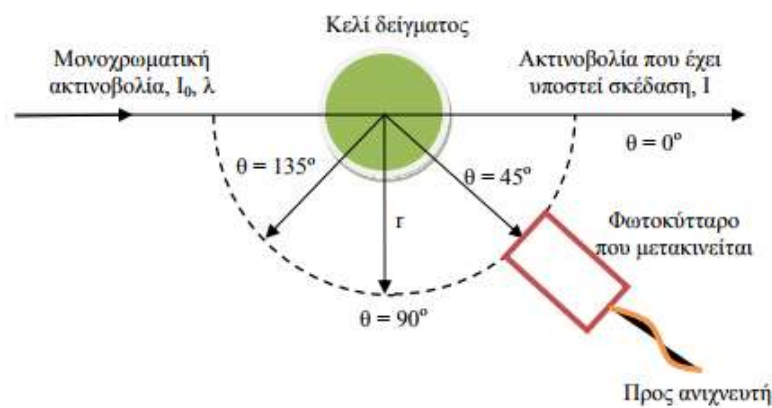
Η τεχνική της σκέδασης φωτός περιγράφεται συνοπτικά παρακάτω. Στη συνέχεια, γίνεται εκτεταμένη ανάλυση της τεχνικής αυτής. Τεχνικές σκέδασης φωτός λείζερ και νετρονίων δίνουν πληροφορίες για:

- Μέγεθος ( $M_w$ )
- Σχήμα ( $R_G$ )
- Διάχυση ( $D$ )

- Δομή
- Αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – διαλύτη ( $A_2$ ) [3].

Η στατική σκέδαση φωτός επιτρέπει τον προσδιορισμό του μέσου βάρους μοριακού βάρους του πολυμερούς, της γυροσκοπικής ακτίνας και του δεύτερου συντελεστή Virial. Από την άλλη πλευρά, η δυναμική σκέδαση φωτός μελετά την κίνηση των μακρομοριακών σωματιδίων και τη μοριακή διάχυση των πολυμερών (συντελεστής διάχυσης) [3].

Η συσκευή μέτρησης βασίζεται στη μέτρηση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας,  $I_\theta$  από το δείγμα σε διάφορες γωνίες μέτρησης  $\theta$  [3].



Εικόνα 1. 2: Απεικόνιση του συστήματος σκέδασης φωτός και ανίχνευσης της έντασης σε διάφορες γωνίες [3].

Σύμφωνα με το Νόμο του Rayleigh, η ένταση αυτή θα δίνεται συναρτήσει της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,  $I_0$ , της γωνίας  $\theta$ , του μήκους κύματος,  $\lambda$  και της συγκέντρωσης του διαλύματος  $C$  από τη σχέση:

$$R_\theta = \frac{I_\theta r^2}{I_0} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_{av}} \frac{RT}{\beta} \quad (\text{Εξίσωση 1. 12})$$

Όπου  $r$  η απόσταση του ανιχνευτή από το κέντρο,  $N_{AV}$  ο αριθμός Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ ) και  $n_0$  ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη. Η παραπάνω σχέση στην περίπτωση των πολυμερών μετασχηματίζεται ως εξής:

$$\frac{K \cdot C}{R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M_w} + \frac{1}{M_w} \frac{16 \pi^2}{3 \lambda_s^2} \overline{R_g^2} \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) + 2A_2 C \quad (\text{Εξίσωση 1. 13})$$

Όπου  $K = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left( \frac{dn}{dc} \right)^2}{N_{av} \lambda^4}$

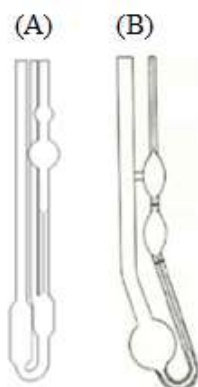
$$\lambda_s = \lambda / n_0.$$

Από την Εξίσωση 1.13 και με τη βοήθεια των διαγραμμάτων Zimm – plots, μπορούν να προσδιοριστούν ταυτόχρονα το μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος και η

γυροσκοπική ακτίνα του πολυμερούς, καθώς και ο δεύτερος συντελεστής Virial από δεδομένα σκέδασης σε διάφορες γωνίες και συγκεντρώσεις [3].

### 1.3.5 Ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων

Το μέσου – ιξώδους μοριακό βάρος των πολυμερών υπολογίζεται σχετικά εύκολα με τη χρήση ιξωδομέτρων τριχοειδούς σωλήνα τύπου Cannon-Fenske ή Ubbelohde (Εικόνα 1.3) με ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων [3].



Εικόνα 1. 3: Τυπικό ιξωδόμετρο τριχοειδούς σωλήνα τύπου (A) Ubbelohde και (B) Cannon – Fenske [3].

Έτσι, αρχικά μετράται ο χρόνος ροής,  $t_1$ , αραιών διαλυμάτων του πολυμερούς σε διάφορες συγκεντρώσεις διαλύτη, ο οποίος μετασχηματίζεται στο ιξώδες του πολυμερούς,  $\eta_1$ , με βάση τη σχέση:

$$\frac{\eta_1}{\eta_0} = \frac{t_1 \rho_1}{t_0 \rho_0} \quad (\text{Εξίσωση 1. 14})$$

Όπου ο δείκτης 0 αναφέρεται στον καθαρό διαλύτη και με  $\rho$  συμβολίζεται η πυκνότητα. Η σχέση αυτή στηρίζεται στο νόμο του Poiseuille:

$$\eta = \frac{\pi r^4 P t}{8 V l} \quad (\text{Εξίσωση 1. 15})$$

Όπου  $r$  η ακτίνα του τριχοειδούς σωλήνα,

$P$  η πίεση,

$t$  ο χρόνος ροής,

$V$  ο όγκος του διαλύματος και

$l$  το μήκος του τριχοειδούς.

Το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος. Από την Εξίσωση 1.14 φαίνεται ότι ο χρόνος ροής του διαλύτη ή του διαλύματος πολυμερούς θα είναι ανάλογος με το ιξώδες και αντιστρόφως ανάλογος με την πυκνότητα [3].



Σε αραιά διαλύματα ισχύει  $\rho_1 = \rho_0$ , άρα, από τη σχέση 1.14 υπολογίζεται το σχετικό ιξώδες  $\eta_r$ :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (\text{Εξίσωση 1. 16})$$

Στη συνέχεια υπολογίζεται το ειδικό ιξώδες:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (\text{Εξίσωση 1. 17})$$

και το ανηγμένο ιξώδες:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{(\eta_r - 1)}{c} \quad (\text{Εξίσωση 1. 18})$$

Επίσης, μπορεί να υπολογιστεί το λογαριθμικό ιξώδες από τη σχέση:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_r)}{c} \quad (\text{Εξίσωση 1. 19})$$

Οπότε το εσωτερικό ιξώδες ή αριθμός οριακού ιξώδους  $[\eta]$ , υπολογίζεται από την Εξίσωση 1.20 και ορίζεται ως η οριακή τιμή του λόγου του ειδικού ιξώδους προς τη συγκέντρωση, καθώς η συγκέντρωση τείνει να πάρει την τιμή μηδέν:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0}(\eta_{red}) = \lim_{c \rightarrow 0}(\eta_{inh}) \quad (\text{Εξίσωση 1. 20})$$

Η Εξίσωση 1.20 αντικατοπτρίζει την ικανότητα ενός πολυμερούς, που βρίσκεται διαλυμένο, να αυξήσει το ιξώδες του διαλύματος [3].

Η παραπάνω σχέση θεωρητικά προκύπτει από την εξίσωση Huggins:

$$\eta_{sp} = [\eta]c + k_1[\eta]^2c^2 + \dots \quad (\text{Εξίσωση 1. 21})$$

Όπου το  $k_1$  ονομάζεται σταθερά ιξώδους Huggins και προέρχεται από την κλίση του γραφήματος του ανηγμένου ιξώδους συναρτήσει της συγκέντρωσης. Αυτή η σταθερά μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα μέτρο για την αξιολόγηση της ποιότητας του διαλύτη [4].

Ο Kraemer όρισε το εσωτερικό ιξώδες σύμφωνα με την Εξίσωση 1.22, όπου η σταθερά  $k_2$  είναι γνωστή ως σταθερά Kraemer [4].

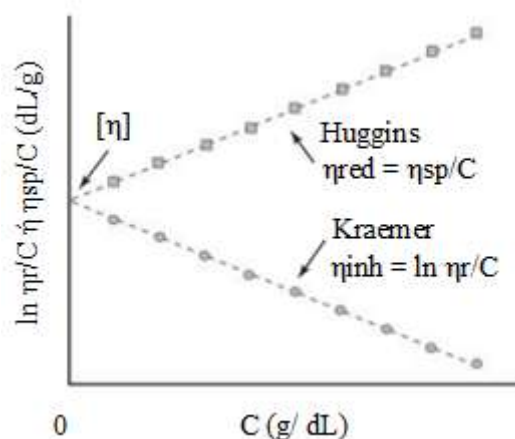
$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_2[\eta]^2c \quad (\text{Εξίσωση 1. 22})$$

Αν είναι γνωστό το οριακό ιξώδες  $[\eta]$ , τότε το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος του πολυμερούς υπολογίζεται από τη σχέση Mark – Houwink:

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a \quad (\text{Εξίσωση 1. 23})$$

Οι σταθερές  $K$  και  $a$  είναι γνωστές για διάφορα συστήματα πολυμερών – διαλύτη. Το  $a$  συνήθως κυμαίνεται από 0,5 έως 1, με την τιμή 0,5 να αντιστοιχεί σε θ διαλύτη [3].

Η συμπεριφορά του εσωτερικού ιξώδους εξαρτάται από το πολυμερές και το διαλύτη. Εφόσον το εσωτερικό ιξώδες των γραμμικών πολυμερών σχετίζεται με το μοριακό βάρος, για τα γραμμικά μακρομόρια οι μετρήσεις του εσωτερικού ιξώδους παρέχουν μια απλή μέθοδο για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους όταν η σχέση μεταξύ ιξώδους και μοριακού βάρους είναι γνωστή [4].



Εικόνα 1. 4: Το διάγραμμα Kraemer – Huggins για την απόκτηση της τιμής του εσωτερικού ιξώδους [4].

### 1.3.6 Χρωματογραφία μέσω πήγματος (Gel Permeation Chromatography, GPC)

Η χρωματογραφία GPC είναι μια από τις σημαντικότερες τεχνικές προσδιορισμού μοριακών βαρών στα πολυμερή εφόσον με αυτή μπορεί να προσδιοριστεί ολόκληρη η κατανομή μοριακών βαρών (ΚΜΒ) και μέσω αυτής και όλα τα μέσα μοριακά βάρη. Στη βάση της η GPC είναι μια τυπική υγρή χρωματογραφία με διαχωρισμό των μορίων ανάλογα με τη μοριακή τους μάζα ή καλύτερα τον υδροδυναμικό τους όγκο με χρήση κατάλληλων στηλών πληρωτικού υλικού. Το ενδιαφέρον στην περίπτωση αυτή είναι, ουσιαστικά, η μετατροπή των μετρήσεων που λαμβάνονται συναρτήσει του όγκου έκλουσης του διαλύτη σε μοριακό βάρος του πολυμερούς. Για τη βαθμονόμηση της GPC μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι παρακάτω τρόποι:

- πρότυπα στενής κατανομής μοριακών βαρών
- πρότυπα πολυστυρενίου και η τεχνική της παγκόσμιας βαθμονόμησης [3].

Σύμφωνα με την πρώτη τεχνική, αν υπάρχουν πρότυπα στενής ΚΜΒ για το υπό μελέτη πολυμερές, δημιουργείται η καμπύλη βαθμονόμησης που συνδέει το μοριακό βάρος με τον όγκο έκλουσης. Επειδή, όμως, δεν υπάρχουν διαθέσιμα πρότυπα στενής ΚΜΒ για όλα τα πολυμερή, η παραπάνω τεχνική έχει περιορισμένη χρήση στα πολυμερή. Αντίθετα, σύμφωνα με τη δεύτερη τεχνική μπορεί να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος οποιουδήποτε πολυμερούς, χρησιμοποιώντας μόνο πρότυπα στενής ΚΜΒ πολυστυρενίου και γνωρίζοντας τις σταθερές Mark – Houwink για το

πολυστυρένιο και το άγνωστο πολυμερές. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην παρατήρηση ότι τα μακρομόρια στην GPC διαχωρίζονται με βάση τον υδροδυναμικό τους όγκο,  $[\eta] \cdot M$ . Έτσι, η διαδικασία είναι η ακόλουθη:

$$\text{Πρότυπα PS} \quad [\eta]_{PS} M_{PS} = [\eta]_X M_X \text{ (Εξίσωση 1. 24)}$$

$$V_e \rightarrow M_{PS} \quad M_{PS} \rightarrow M_X$$

Η σχέση προσδιορισμού του μοριακού βάρους του πολυμερούς X σε σχέση με το MB του πολυστυρενίου PS γνωρίζοντας τις σταθερές Mark – Houwink για το άγνωστο πολυμερές και το PS,  $K_X$ ,  $\alpha_X$  και  $K_{PS}$ ,  $\alpha_{PS}$  γίνεται [3]:

$$[\eta]_X M_X = [\eta]_{PS} M_{PS} \Rightarrow K_X M_X^{\alpha_X} M_X = K_{PS} M_{PS}^{\alpha_{PS}} M_{PS} \Rightarrow K_X M_X^{\alpha_X+1} = K_{PS} M_{PS}^{\alpha_{PS}+1} \Rightarrow$$

$$M_X = \left( \frac{K_{PS}}{K_X} \right)^{\frac{1}{1+\alpha_X}} (M_{PS})^{\frac{1+\alpha_{PS}}{1+\alpha_X}} \text{ (Εξίσωση 1. 25)}$$

### 1.3.7 Η υπερφυγόκεντρος

Όταν ένα διάλυμα πολυμερούς υπόκειται σε ταχεία περιστροφή (ταχύτητες μέχρι 70.000 στροφές ανά λεπτό, ικανές να αυξήσουν την επιτάχυνση βαρύτητας μέχρι 375.000 g) περί σταθερό άξονα, η οριακή ταχύτητα κατακάθισης ενός σωματιδίου πολυμερούς εκφράζεται με τη σταθερά κατακάθισης S ως εξής:

$$S = \frac{1}{\omega^2 r} \left( \frac{dr}{dt} \right) \text{ (Εξίσωση 1. 26)}$$

όπου  $\omega$  η γωνιακή ταχύτητα,  $r$  η απόσταση του σωματιδίου από τον άξονα περιστροφής και  $t$  ο χρόνος. Η σταθερά S προσδιορίζεται σε υπερφυγόκεντρος εφοδιασμένες με ειδικές οπτικές διατάξεις ικανές να παρακολουθούν τη μετατόπιση του “μετώπου” διαλύτη – διαλύματος πολυμερούς. Αν ο συντελεστής διάχυσης D του πολυμερούς είναι γνωστός (από μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός), το μοριακό βάρος του πολυμερούς προσδιορίζεται από την εξίσωση Svedberg:

$$M = \frac{RT}{1-\bar{v}_2 \rho_1} \frac{S}{D} = \frac{RT}{1-\frac{\rho_1}{\rho_2}} \frac{S}{D} \text{ (Εξίσωση 1. 27)}$$

όπου  $\bar{v}_2$  ο μερικός ειδικός όγκος του πολυμερούς και  $\rho_1$  και  $\rho_2$  οι πυκνότητες του διαλύτη και του πολυμερούς, αντίστοιχα. Το μοριακό βάρος, όπως προσδιορίζεται από την παραπάνω εξίσωση, είναι παραπλήσιο αλλά συνήθως ελαφρώς μικρότερο του  $\bar{M}_w$  [3].

Όταν η κατακάθιση του πολυμερούς οδηγείται σε ισορροπία με την αντίθετη τάση διάχυσης του πολυμερούς, προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις του πολυμερούς στο μηνίσκο του μετώπου,  $c(m)$ , και στον πυθμένα του κελιού,  $c(b)$ , οπότε το  $\bar{M}_w$  προσδιορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$c(b) - c(m) = \frac{\overline{M}_w (1 - \overline{v}_2 \rho_1) \omega^2 (r_b^2 - r_m^2) C_0}{RT} \quad (\text{Εξίσωση 1. 28})$$

όπου  $C_0$  η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος. Φυσικά, η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται στο όριο μηδενικής συγκέντρωσης. Το μέσο κατά z μοριακό βάρος του πολυμερούς δίδεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\overline{M}_z = \frac{RT \left\{ \frac{1}{r_b} \left( \frac{dc}{dr} \right)_b - \frac{1}{r_m} \left( \frac{dc}{dr} \right)_m \right\}}{(c(b) - c(m)) (1 - \overline{v}_2 \rho_1) \omega^2} \quad (\text{Εξίσωση 1. 29})$$

προσδιορίζοντας την κλίση της συγκέντρωσης στο μέτωπο (δείκτης m) και στον πυθμένα (δείκτης b) [3].

### 1.3.8 Η φασματοσκοπία μαζών MALDI

Συχνά χρειάζεται να γνωρίζουμε με ακρίβεια την κατανομή των μοριακών βαρών των πολυδιάσπαρων πολυμερών, οπότε είναι απαραίτητο να καταφύγουμε σε μια τεχνική που προσδιορίζει απόλυτες μοριακές μάζες και όχι προσεγγιστικές τιμές τους. Πρόσφατα αναπτύχθηκε μια τέτοια τεχνική: η φασματοσκοπία μαζών τύπου υποβοηθούμενης εκρόφησης/ ιονισμού με λέιζερ, γνωστή ως τεχνικής MALDI (Matrix – Assisted Laser Desorption/ Ionization Mass Spectroscopy) [3].

Κατά την εφαρμογή της τεχνικής MALDI το πολυμερές διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη. Τα πρώτα πειράματα MALDI έγιναν σε πρωτεΐνες, οπότε ο συνηθέστερος διαλύτης ήταν ένα μίγμα νερού/ ακετονιτριλίου σε αναλογία 70:30. Ένα ευρύ φάσμα διαλυτών χρησιμοποιείται με την τεχνική. Μαζί με το διαλύτη προστίθεται και ένας UV απορροφητής, δηλαδή, μια ένωση που απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία. Παραδείγματα τέτοιων ενώσεων είναι το trans κινναμικό οξύ και το 2,5 διωδροξύ βενζοϊκό οξύ. Η ένωση προστίθεται σε αναλογία συνήθως 10.000 φορές μεγαλύτερη από το πολυμερές. Το μίγμα διαλύτη – πολυμερούς – UV απορροφητή τοποθετείται σε αεροστεγή θάλαμο στο άκρο δειγματολήπτη/ αισθητήρα. Ο θάλαμος κενώνεται με αντλία κενού οπότε ο διαλύτης εξατμίζεται αφήνοντας ένα λεπτό στρώμα UV απορροφητή με το ελάχιστο αναλογικά πολυμερές διασπαρμένο στη “μήτρα” (matrix) του UV απορροφητή [3].

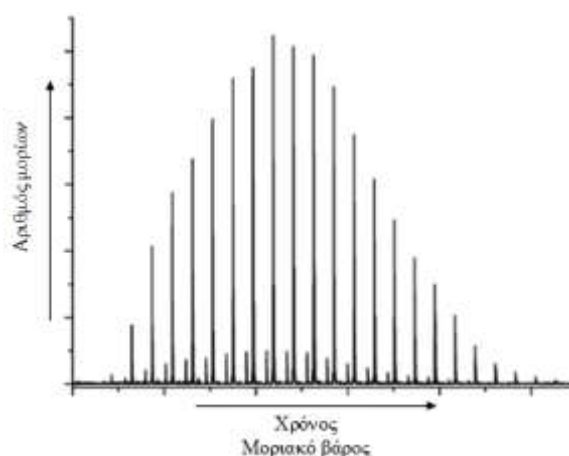
Ένα υπεριώδες λέιζερ (330 – 360 nm) ακτινοβολεί το δείγμα και ο UV απορροφητής απορροφά το πλείστο της ενέργειας της ακτινοβολίας. Ένα μικρό μέρος απορροφάται από το πολυμερές, οπότε ορισμένα μόρια πολυμερούς μεταβαίνουν στην αέρια κατάσταση. Συμβαίνει, δηλαδή, «εκρόφηση» του πολυμερούς. Στη διεγερμένη κατάσταση τα μόρια του UV απορροφητή αντιδρούν με τα μόρια του πολυμερούς καθιστώντας τα φορτισμένα ιόντα. Συμβαίνει, δηλαδή, «ιοντισμός» του πολυμερούς [3].

Το δείγμα βρίσκεται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο. Ανάλογα με το φορτίο τους τα ιόντα του πολυμερούς κατευθύνονται προς την άνοδο

ή την κάθοδο. Στο σημείο αυτό, θεωρείται ότι το πολυμερές σχηματίζει θετικά ιόντα. Τα θετικά φορτισμένα πολυμερή κατευθύνονται προς την αρνητικά φορτισμένη άνοδο και με κατάλληλη επιτάχυνση οδηγούνται μέχρι τον ανιχνευτή στο άκρο του θαλάμου. Αν έχουν το ίδιο φορτίο τα πολυμερή, ασκείται πάνω τους η ίδια ηλεκτρική δύναμη και επομένως την επιτάχυνσή τους  $a$  την καθορίζει η μάζα τους σύμφωνα με την εξίσωση του Νεύτωνα:

$$F = m a \text{ ή } a = F / m \quad (\text{Εξίσωση 1. 30})$$

Επομένως, τα βαρύτερα σωματίδια επιταχύνονται λιγότερο και καθυστερούν περισσότερο να φτάσουν στον ανιχνευτή. Δηλαδή, πρώτα ανιχνεύονται τα μικρότερα μόρια και τελευταία τα βαρύτερα σε αντίθεση με αυτό που συμβαίνει στην τεχνική GPC. Μόρια με την ίδια μοριακή μάζα θα φτάσουν στον ανιχνευτή ταυτόχρονα. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των μορίων ίσου μοριακού βάρους, τόσο εντονότερο θα είναι το σήμα του ανιχνευτή την αντίστοιχη στιγμή πρόσκρουσης. Στην περίπτωση ενός δείγματος πολυδιάσπαρτου πολυμερούς, λαμβάνεται ένα φάσμα κορυφών, όπως φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα 1.5 [3].



Εικόνα 1. 5: Φάσμα δείγματος πολυδιάσπαρτου πολυμερούς μέσω φασματοσκοπίας MALDI [3].

Αφού ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει ένα φορτισμένο μόριο πολυμερούς στον ανιχνευτή είναι ανάλογος της μάζας του πολυμερούς, ο άξονας  $x$  του χρόνου στο παραπάνω διάγραμμα μπορεί να αντικατασταθεί ισοδύναμα με έναν άξονα μοριακών βαρών. Ο άξονας των  $y$  της έντασης του συστήματος του ανιχνευτή ισοδυναμεί με τον άξονα του αριθμού των μορίων. Το διάγραμμα, δηλαδή, δίνει απευθείας την κατανομή των μοριακών βαρών. Επομένως, η τεχνική MALDI δίνει μια απόλυτη μέτρηση των μοριακών μαζών [3].

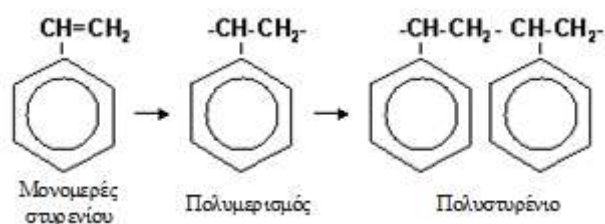
## 1.4 Πολυστυρένιο (PS)

Το πολυστυρένιο (polystyrene, PS) είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές, το οποίο

μαλακώνει όταν θερμαίνεται και μπορεί να μετατραπεί σε ημιτελή προϊόντα, όπως μεμβράνες και φύλλα, καθώς και σε ένα ευρύ φάσμα τελικών ειδών [5].

### 1.4.1 Διαδικασία παρασκευής και Ιστορία

Το δομικό στοιχείο – μονομερές – του πολυστυρενίου είναι το στυρένιο (Εικόνα 1.6). Οι πρώτες ύλες που παράγουν στυρένιο λαμβάνονται από αργό πετρέλαιο. Μια σειρά από διαδικασίες, όπως η απόσταξη, η διάσπαση με ατμό και η αφυδάτωση, απαιτούνται για τη μετατροπή του αργού πετρελαίου σε στυρένιο. Στο τέλος, το πολυστυρένιο παράγεται με πολυμερισμό στυρενίου. Το τελικό προϊόν διατίθεται με τη μορφή σφαιριδίων (pellets). Για να ληφθούν τα τελικά προϊόντα, τα σφαιρίδια πολυστυρενίου εξωθούνται, διαμορφώνονται θερμικά ή χυτεύονται με έγχυση. Η εξώθηση είναι μια διαδικασία στην οποία το πολυμερές, που βρίσκεται σε μορφή pellets, τήκεται και στη συνέχεια, ωθείται συνεχώς μέσω μιας μήτρας για να σχηματίσει ένα ατέρμονο προφίλ πολυμερούς. Τις περισσότερες φορές το πολυστυρένιο εξωθείται σε φύλλα. Σε ένα δεύτερο βήμα, αυτό το φύλλο μπορεί να θερμοδιαμορφωθεί στο τελικό αντικείμενο. Οι εφαρμογές των θερμοδιαμορφωμένων αντικειμένων περιλαμβάνουν προϊόντα μιας χρήσης, όπως κύπελλα και πλάκες, δίσκους κρέατος και πουλερικών, δοχεία τροφίμων σε γαλακτοκομικά προϊόντα, κύπελλα αυτόματων μηχανημάτων, δίσκους για χρήση σε νοσοκομεία και εστιατόρια. Η χύτευση με έγχυση είναι μια διαδικασία με την οποία το πολυμερές τήκεται και εγχέεται σε μια κοιλότητα καλουπιού, η οποία μετά την ψύξη στερεοποιείται στο σχήμα του καλουπιού. Τυπικές εφαρμογές χύτευσης με έγχυση είναι θήκες τηλεοράσεων, κουτιά κοσμημάτων για συμπαγείς δίσκους, παιχνίδια και αναρίθμητες άλλες χρήσεις [5].



Εικόνα 1. 6: Σχηματική απεικόνιση του πολυμερισμού του στυρενίου [5].

Το πολυστυρένιο ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Eduard Simon, φαρμακοποιό στο Βερολίνο. Από το “storax”, τη ρητίνη ενός τούρκικου δέντρου, το οποίο ονομάζεται “Liquidambar”, απέσταξε μια λιπαρή ουσία, ένα μονομερές που το ονόμασε “στυρόλιο” (styrol). Αρκετές μέρες αργότερα, ο Simon διαπίστωσε ότι είχε αυξηθεί το πάχος του στυρολίου, πιθανώς από την οξείδωση, και είχε μετατραπεί σε ένα ζελέ που ονομάζεται “οξειδίο του στυρολίου” (styrol oxyd). Το 1845 ο Άγγλος χημικός John Blyth και ο Γερμανός χημικός August Wilhelm von Hofmann έδειξαν ότι ο ίδιος μετασχηματισμός του στυρολίου πραγματοποιήθηκε απουσία οξυγόνου. Ονόμασαν την ουσία “metastyrol”. Μετέπειτα αναλύσεις έδειξαν ότι αυτή η ουσία ήταν χημικώς

όμοια με το οξείδιο του στυρολίου. Το 1866 η Marcelin Berthelot προσδιόρισε σωστά το σχηματισμό *metastyrol/ styroloxyd* από στυρόλιο ως διαδικασία πολυμερισμού. Περίπου 80 χρόνια αργότερα διαπιστώθηκε ότι με τη θέρμανση του στυρολίου ξεκινά μια αλυσιδωτή αντίδραση που παράγει μακρομόρια, σύμφωνα με τη διατριβή του οργανικού χημικού Hermann Staudinger. Αυτό οδήγησε τελικά στην ουσία που έλαβε το σημερινό της όνομα, το πολυστυρένιο [5].

## 1.4.2 Ιδιότητες και Εφαρμογές

Το πολυστυρένιο είναι ένα συνθετικό αρωματικό πολυμερές που παρασκευάζεται από το μονομερές του στυρενίου, ένα υγρό πετροχημικό. Το πολυστυρένιο μπορεί να είναι άκαμπτο ή αφρώδες. Το πολυστυρένιο γενικής χρήσης είναι καθαρό, σκληρό και εύθραυστο. Είναι μια πολύ οικονομική ρητίνη ανά μονάδα βάρους. Έχει χαμηλή διαπερατότητα όσον αφορά το οξυγόνο και τους υδρατμούς και χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλό σημείο τήξης. Το πολυστυρένιο από τη φύση του είναι διαφανές, αλλά μπορεί να χρωματιστεί με χρωστικές ουσίες. Αυτοί οι λόγοι συνέβαλαν στη χρήση του πολυστυρενίου σε πληθώρα εφαρμογών [5].

- **Συσκευασία**  
Μεγάλη ποικιλία προϊόντων, όπως αυγά, γαλακτοκομικά προϊόντα, ψάρια, πουλερικά, κρύα ποτά ή γεύματα, συσκευάζονται με ασφάλεια με υλικά συσκευασίας από πολυστυρένιο. Έτσι, αποτρέπεται η αλλοίωση των τροφίμων. Στο δυτικό κόσμο, ο συνδυασμός καλής συσκευασίας, ψύξης και μεταφοράς διασφαλίζει ότι μόνο το 2% των τροφίμων καταστρέφονται από αλλοίωση, σε σύγκριση με το 50% στις αναπτυσσόμενες χώρες. Ανεξάρτητα από τα προϊόντα που συσκευάζονται, το πολυστυρένιο έχει αναγνωριστεί ήδη ως μια ευέλικτη και οικονομικά αποδοτική λύση για άκαμπτη συσκευασία και αναλώσιμα τροφίμων [5].
- **Συσκευές**  
Οι ρητίνες πολυστυρενίου πληρούν όλες σχεδόν τις απαιτήσεις του τελικού προϊόντος και για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται σε πληθώρα προϊόντων, όπως ψυγεία, κλιματιστικά, φούρνους μικροκυμάτων, ηλεκτρικές σκούπες χειρός και μπλέντερ. Οι ρητίνες πολυστυρενίου είναι ασφαλείς και οικονομικές, με εξαιρετική εμφάνιση και λειτουργικότητα, κυρίως λόγω της εύκολης επεξεργασίας. Εξαιτίας αυτού, σχεδόν το 26% της ζήτησης πολυστυρενίου χρησιμοποιείται στις εφαρμογές χύτευσης με έγχυση (*injection – molding*), εκβολή (*extrusion*) και θερμικής μόρφωσης (*thermoforming*) [5].
- **Καταναλωτικές ηλεκτρονικές συσκευές**  
Το πολυστυρένιο χρησιμοποιείται για τη στέγαση τηλεοράσεων και κάθε είδους εξοπλισμό που σχετίζεται με την πληροφορική. Σε αυτήν

την περίπτωση, το κριτήριο για τη χρήση πολυστερενίου είναι ο συνδυασμός λειτουργιών, μορφής, αισθητικής και υψηλής αναλογίας της απόδοσης προς το κόστος [5].

- **Κατασκευή**  
Οι ρητίνες πολυστερενίου είναι από τα πιο δημοφιλή υλικά για εφαρμογές οικοδομών και κατασκευών. Χρησιμοποιούνται, λοιπόν, ως μονωτικός αφρός σε στέγες, πάνελ, μπάνια και ντουζιέρες, φωτιστικά και υδραυλικά. Με την εξαιρετική ισορροπία μεταξύ των τιμών και την καλή επεξεργασιμότητά τους, οι ρητίνες πολυστερενίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτά τα δομικά προϊόντα [5].
- **Άλλοι τομείς**  
Οι ρητίνες πολυστερενίου χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα ιατρικών εφαρμογών, όπως είναι οι δοκιμαστικοί σωλήνες και τα διαγνωστικά στοιχεία, καθώς διακρίνονται από εξαιρετική αισθητική έπειτα από αποστείρωση. Επιπλέον, το πολυστερένιο βρίσκει εφαρμογή σε διάφορα καταναλωτικά αγαθά, συμπεριλαμβανομένων παιχνιδιών, εξαρτημάτων κουζίνας και μάνιου, αλλά και ηλεκτρικού εξοπλισμού γκαζόν και κήπου [5].

Οι ρητίνες πολυστερενίου έχουν εξαιρετική σχέση κόστους/ απόδοσης και σε πολλές περιπτώσεις μπορούν να υποκαταστήσουν πιο δαπανηρά πολυμερή [5].

### 1.4.3 Ανακύκλωση

Γενικά, το πολυστερένιο δεν είναι αποδεκτό στα προγράμματα ανακύκλωσης απορριμμάτων και δε διαχωρίζεται ούτε ανακυκλώνεται όπου γίνεται αποδεκτό. Τα περισσότερα προϊόντα πολυστερενίου δεν ανακυκλώνονται επί του παρόντος λόγω της έλλειψης κινήτρου για επενδύσεις σε συμπιεστές και απαιτούμενα συστήματα υλικοτεχνικής υποστήριξης. Λόγω της χαμηλής πυκνότητας του αφρού πολυστερενίου, δεν είναι οικονομικά ωφέλιμο να συλλέγεται. Ωστόσο, εάν το απόβλητο περάσει από μια αρχική διαδικασία συμπύκνωσης, το υλικό αλλάζει πυκνότητα από τυπικά 30 kg/ m<sup>3</sup> σε 330 kg/ m<sup>3</sup>. Πλέον, θεωρείται ανακυκλώσιμο εμπόρευμα υψηλής αξίας για τους παραγωγούς ανακυκλωμένων πλαστικών σε μορφή pellets [5].

### 1.5 Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA)

Ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας ξεχωρίζει από άλλα πολυμερή λόγω της υψηλής διαπερατότητας του φωτός, της εξαιρετικά μεγάλης διάρκειας ζωής του, των ειδικών του ιδιοτήτων, όπως είναι η υψηλή αντοχή στο υπεριώδες φως και τις καιρικές συνθήκες, καθώς και οι απεριόριστες επιλογές χρωματισμού. Επιπλέον, το PMMA



παρουσιάζει τη μέγιστη επιφανειακή σκληρότητα ανάμεσα στα θερμοπλαστικά πολυμερή. Μπορεί να παρασκευαστεί με όλες τις μεθόδους θερμικής μόρφωσης και συνεπώς, προσφέρει τεράστιο δημιουργικό πεδίο. Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι το PMMA είναι 100% ανακυκλώσιμο, γεγονός που συμβάλλει ουσιαστικά στην εξοικονόμηση φυσικών πόρων [6].

Ένα από τα πιο γνωστά πολυμερή παγκοσμίως είναι το PLEXIGLAS®. Το PLEXIGLAS® εφευρέθηκε στο Darmstadt της Γερμανίας το 1933 από τον Dr. Otto Röhm [6].

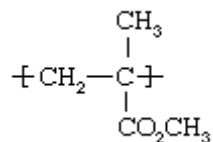
### 1.5.1 Διαδικασία παρασκευής και Ιστορία

Το PMMA παράγεται με πολυμερισμό του μονομερούς μεθακρυλικού μεθυλίου (methyl methacrylate, MMA). Ο μαζικός πολυμερισμός είναι η πιο κοινή μέθοδος παραγωγής. Το υλικό, αρχικά, έχει τη μορφή μικρών κόκκων, τα οποία στη συνέχεια μετασχηματίζονται με όλες τις θερμοπλαστικές μεθόδους, όπως χύτευση με έγχυση και εξώθηση σε καλούπια [6].

Ο πολυμερισμός αιωρήματος (suspension polymerization) είναι η διαδικασία παραγωγής ακρυλικών σφαιριδίων. Τα ακρυλικά σφαιρίδια είναι μικρά σφαιρικά σωματίδια που μοιάζουν με σκόνη. Αυτά τα σφαιρίδια έχουν παρόμοιες ιδιότητες με τους κόκκους, αλλά το μοναδικό τους μέγεθος και σχήμα τους επιτρέπει να χρησιμοποιούνται σε διαφορετικές εφαρμογές [6].

Τα εξωθημένα φύλλα PMMA παρασκευάζονται από πολυμερισμένα pellets PMMA. Αυτά ομογενοποιούνται σε έναν εκβολέα (extruder) και κατόπιν εξωθούνται με κατάλληλα εργαλεία σε συμπαγή φύλλα, κυματοειδή φύλλα, σωλήνες ή ράβδους. Τα χυτευμένα φύλλα κατασκευάζονται με χύτευση υγρού μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) μεταξύ δύο πλακών από γυαλί όπου πολυμερίζεται το MMA. Ο πολυμερισμός μπορεί να είναι σε λουτρό νερού, σε φούρνο θερμού αέρα ή να πραγματοποιηθεί με τη διαδικασία Rostero [6].

Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του PMMA έχει ως εξής (Εικόνα 1.7):



Εικόνα 1. 7: Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του PMMA [6].

Το 1901, ο Otto Röhm, συνιδρυτής της σημερινής εταιρείας Evonik Röhm GmbH, ασχολήθηκε πρώτος με το θέμα των «πολυμερών ακρυλικού οξέος» στη διατριβή του. Στα μέσα του 1930, ο Otto Röhm έλαβε ουσιαστικές αποφάσεις που θα οδηγούσαν στην ανάπτυξη του PMMA ως εμπορικού υλικού. Όταν ο Röhm έλαβε το

πρώτο δείγμα προϊόντος PMMA, ήταν πεπεισμένος ότι το υλικό θα ήταν κατάλληλο για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Το PLEXIGLAS<sup>®</sup>, όπως ονομάστηκε από το Röhm το λαμπρό νέο συνθετικό υλικό, ήρθε στην αγορά το 1933. Τέσσερα χρόνια αργότερα απονεμήθηκε στο Röhm ένα χρυσό μετάλλιο στην Παγκόσμια Έκθεση στο Παρίσι. Το 1935, χυτεύονται οι πρώτες ενώσεις και συμπληρώνουν τις πλάκες χύτευσης. Το 1950, αυτές οι ενώσεις αντικαθιστούν το γυαλί στα πίσω καλύμματα του αυτοκινήτου. Σήμερα, το PLEXIGLAS<sup>®</sup> χρησιμοποιείται ευρέως σε μια σειρά εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων των θερμοκηπίων, των οθονών LCD ακόμα και της οροφής του Ολυμπιακού Σταδίου στο Μόναχο της Γερμανίας [6].

### 1.5.2 Ιδιότητες και Εφαρμογές

Οι κύριες ιδιότητες του PMMA είναι οι εξής:

- υψηλή διαφάνεια
- διαπερατότητα φωτός (> 92%)
- καλή αντοχή στο υπεριώδες φως και τις καιρικές συνθήκες
- εξαιρετικά υψηλή σκληρότητα επιφάνειας
- καλή αντοχή στις χημικές ουσίες
- δυνατότητα εύκολης θερμομόρφωσης [6].

Η πιο γνωστή εφαρμογή του PMMA είναι στις στέγες και τα θερμοκήπια, όπου μπορεί να αντέξει ακραίες καιρικές συνθήκες, συμπεριλαμβανομένου του ήλιου, της βροχής και της χιονόπτωσης [6].

Χρησιμοποιείται επίσης ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία για εξωτερικό και εσωτερικό φωτισμό, καλύμματα οργάνων, αεροτομές και περιβλήματα καθρεφτών [6].

Σε άλλους τομείς, το PMMA χρησιμοποιείται για φωτισμό, συμπεριλαμβανομένων πάνελ φωτισμού σε μονάδες οπίσθιου φωτισμού για οθόνες LCD, φακούς για κινητά τηλέφωνα, οθόνες οπίσθιας προβολής και αφής, φωτεινά σήματα, φωτισμό οδών και βιομηχανικούς λαμπτήρες [6].

### 1.5.3 Ανακύκλωση

Το PMMA είναι 100% ανακυκλώσιμο, καθώς μπορεί να διασπαστεί στα συστατικά του μέρη χρησιμοποιώντας μια ειδική θερμική διαδικασία ή με άμεση επανεπεξεργασία. Η θερμική επεξεργασία προβλέπει το PMMA να θερμαίνεται περίπου στους 400 °C για να ληφθεί το αρχικό υλικό MMA. Το υγρό MMA αποστάζεται σε καθαρότητα μεγαλύτερη από 99% και μπορεί στη συνέχεια να επαναχρησιμοποιηθεί ως αρχικό υλικό στις διεργασίες παραγωγής. Η άμεση

επεξεργασία του PLEXIGLAS® περιλαμβάνει τη συλλογή θραυσμάτων παραγωγής, τα οποία ταξινομούνται ανά κατηγορία για λείανση και αποκονίωση, ώστε να μπορούν να επιστραφούν στη διαδικασία εξώθησης για την παραγωγή νέων φύλλων [6].

## 2 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ

### 2.1 Ορισμοί

Παρακάτω περιγράφονται συγκεκριμένοι όροι στα πλαίσια της δυναμικής σκέδασης φωτός [7].

#### 2.1.1 Z – μέσο μέγεθος, Z – average size

Το Z – μέσο μέγεθος, που χρησιμοποιείται στη δυναμική σκέδαση φωτός, είναι μια παράμετρος γνωστή και ως η σωρευτική τιμή (cumulants mean). Είναι η κύρια και η πιο σταθερή παράμετρος που υπολογίζεται με αυτήν την τεχνική. Το Z – μέσο μέγεθος είναι η σημαντικότερη τιμή όσον αφορά τη ρύθμιση του ποιοτικού ελέγχου, όπως ορίζεται από το πρότυπο ISO 13321. Πιο πρόσφατα, το πρότυπο ISO 22412 ορίζει το Z – μέσο μέγεθος ως «μέση διάμετρο σωματιδίων αρμονικής έντασης» (harmonic intensity averaged particle diameter) [7].

Το Z – μέσο μέγεθος είναι συγκρίσιμο μόνο με το μέγεθος που μετράται από άλλες τεχνικές, εάν το δείγμα είναι μονομερές (δηλαδή, έχει μόνο μία κορυφή), σφαιρικό ή σχεδόν σφαιρικό (δηλαδή, πολύ στενό πλάτος κατανομής), και το δείγμα παρασκευάζεται σε ένα κατάλληλο μέσο διασποράς. Αυτό συμβαίνει επειδή το Z – μέσο μέγεθος μπορεί να είναι ευαίσθητο σε ακόμη και μικρές αλλαγές, όπως είναι η παρουσία μικρού ποσοστού αδρανών. Πρέπει να σημειωθεί ότι το Z – μέσο μέγεθος είναι μια υδροδυναμική παράμετρος κι επομένως, ισχύει μόνο για σωματίδια σε διασπορά ή μόρια σε διάλυμα [7].

#### 2.1.2 Μέθοδος συσσωρευτών

Αυτή είναι μια απλή μέθοδος ανάλυσης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης που δημιουργείται από ένα πείραμα δυναμικής σκέδασης φωτός. Ο υπολογισμός ορίζεται στις προδιαγραφές ISO 13321 και ISO 22412. Κατά την εξέλιξη ενός πειράματος DLS, παράγεται μια σειρά τιμών. Ωστόσο, μόνο οι δύο πρώτοι όροι χρησιμοποιούνται στην πράξη. Αυτοί είναι μια μέση τιμή για το μέγεθος (Z – average) και μια παράμετρος εύρους, γνωστή ως δείκτης πολυδιασποράς (Polydispersity index, PDI). Το μέγεθος Z – average είναι μια υπολογιζόμενη τιμή, βασισμένη στην ένταση, και δεν πρέπει να συγχέεται ή να συγκρίνεται άμεσα με μια μέση τιμή μάζας ή αριθμού που παράγεται από άλλες μεθόδους. Ο υπολογισμός καθορίζεται από πρότυπα ISO, όπως συνιστάται, ώστε να προκύπτουν συγκρίσιμα αποτελέσματα εάν χρησιμοποιηθεί η ίδια γωνία σκέδασης [7].

### **2.1.3 Δείκτης πολυδιασποράς**

Αυτός ο δείκτης είναι ένας αριθμός που υπολογίζεται από μια απλή παράμετρο από τα δεδομένα συσχέτισης (ανάλυση σωρευτικών στοιχείων). Ο δείκτης πολυδιασποράς είναι αδιάστατος και κλιμακωτός. Τιμές μεγαλύτερες από 0,7 δείχνουν ότι το δείγμα έχει πολύ μεγάλη κατανομή και πιθανώς είναι ακατάλληλο για την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός. Οι διάφοροι αλγόριθμοι κατανομής μεγέθους λειτουργούν με δεδομένα που κυμαίνονται μεταξύ αυτών των δύο τιμών. Οι υπολογισμοί για αυτές τις παραμέτρους ορίζονται στο πρότυπο ISO 13321: 1996 και ISO 22412: 2008 [7].

### **2.1.4 Πολυδιασπορά**

Στη σκέδαση φωτός, ο όρος πολυδιασπορά και το ποσοστό πολυδιασποράς προέρχονται από το δείκτη πολυδιασποράς, μια παράμετρος υπολογιζόμενη από την ανάλυση, με τη μέθοδο των συσσωρευτών, της έντασης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης μέσω του DLS. Στην ανάλυση συσσωρευτών, υποτίθεται ότι υπάρχει μόνο ένας τύπος μεγέθους σωματιδίων κι η πολυδιασπορά περιγράφει το πλάτος της υποτιθέμενης κατανομής Gauss. Όσον αφορά μια ανάλυση πρωτεΐνης, ένα ποσοστό πολυδιασποράς μικρότερο του 20% δείχνει ότι το δείγμα είναι μονοδιασπαρμένο [7].

### **2.1.5 Συντελεστής διάχυσης**

Τα σωματίδια και τα μόρια σε εναιώρημα ή διάλυμα υφίστανται σε κίνηση Brown. Αυτή η κίνηση προκαλείται από τα μόρια του διαλύτη που κινούνται λόγω της θερμικής τους ενέργειας. Εάν τα σωματίδια ή τα μόρια φωτίζονται με ένα λέιζερ, η ένταση του διασκορπισμένου φωτός κυμαίνεται με ένα ρυθμό που εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς τα μικρότερα σωματίδια κινούνται ταχύτερα από τα μόρια του διαλύτη. Η ανάλυση των διακυμάνσεων της έντασης εξαρτάται από την ταχύτητα της κίνησης Brown κι επομένως, κι από το μέγεθος των σωματιδίων. Αυτό φαίνεται μέσα από τη σχέση Stokes – Einstein. Ο συντελεστής διάχυσης, λοιπόν, καθορίζει αυτήν την κίνηση Brown των σωματιδίων σε αυτό το συγκεκριμένο περιβάλλον διαλύτη. Ο συντελεστής διάχυσης δεν εξαρτάται μόνο από το μέγεθος των σωματιδίων, αλλά και από οποιαδήποτε δομή της επιφάνειας, καθώς και από τη συγκέντρωση των ιόντων στο μέσο [7].

### **2.1.6 Υδροδυναμική διάμετρος**

Το υδροδυναμικό μέγεθος που μετράται από τη δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)

ορίζεται ως «το μέγεθος μιας υποθετικής σκληρής σφαίρας που διαχέεται με τον ίδιο τρόπο όπως το σωματίδιο που μετράται». Στην πράξη όμως, τα σωματίδια ή τα μακρομόρια στο διάλυμα είναι μη – σφαιρικά, δυναμικά και διαλυτοποιημένα. Εξαιτίας αυτών, η διάμετρος που υπολογίζεται από τις ιδιότητες διάχυσης του σωματιδίου, θα είναι ενδεικτική του εμφανούς μεγέθους του δυναμικού ενυδατωμένου/ επιδιαλυτωμένου σωματιδίου. Έτσι προκύπτει και η ορολογία «υδροδυναμική διάμετρος». Συνεπώς, η υδροδυναμική διάμετρος ή διάμετρος Stokes είναι αυτή της σφαίρας που έχει τον ίδιο συντελεστή διάχυσης με το σωματίδιο που μετράται, υποθέτοντας ένα στρώμα ενυδάτωσης που περιβάλλει το σωματίδιο ή μόριο [7].

### 2.1.7 Καμπύλη συσχέτισης ή συνάρτηση συσχέτισης

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από ένα πείραμα δυναμικής σκέδασης φωτός είναι η καμπύλη συσχέτισης, η οποία θα πρέπει να είναι μια ομαλή, απλή εκθετική συνάρτηση για διασπορά μονοσωματιδιακού σωματιδίου. Στην καμπύλη συσχέτισης ενσωματώνονται όλες οι πληροφορίες σχετικά με τη διάχυση των σωματιδίων μέσα στο δείγμα που μετράται. Προσαρμόζοντας την καμπύλη συσχέτισης σε μια εκθετική συνάρτηση, μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης. Με το συντελεστή διάχυσης που είναι πλέον γνωστός, μπορεί να υπολογιστεί η υδροδυναμική διάμετρος χρησιμοποιώντας μια παραλλαγή της εξίσωσης Stokes – Einstein:

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{Εξίσωση 2. 1})$$

Όπου  $K_B$  η σταθερά Boltzmann,

$T$  η απόλυτη θερμοκρασία και

$\eta$  το ιξώδες του διαλύτη [7].

### 2.1.8 Σημείο τομής στον άξονα Y

Στο DLS το σημείο τομής στον άξονα-y, ή πιο απλά η αποτέμνουσα, αναφέρεται στο σημείο τομής της καμπύλης συσχέτισης με τον άξονα-y στο διάγραμμα συσχέτισης. Το σημείο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο από ένα δείγμα που μόλις μετρήθηκε. Επομένως, χρησιμοποιείται συχνά για να κριθεί η ποιότητα των αποτελεσμάτων. Συνήθως, ένα ιδανικό σύστημα θα δώσει την τιμή 1, ένα ικανοποιητικό σύστημα θα δώσει τιμή μεγαλύτερη του 0,6 και ένα πολύ ικανοποιητικό σύστημα θα δώσει τιμή μεγαλύτερη του 0,9 [7].

### **2.1.9 Αλγόριθμος Deconvolution**

Πρόκειται για μια προσέγγιση μετατροπής εκθετικών όρων, όπως αυτοί προκύπτουν από ένα πολυδιάσπαρτο δείγμα, σε τιμές έντασης. Η προσέγγιση αυτή βασίζεται σε αλγόριθμο και καθεμία τιμή έντασης συνδέεται με ένα ξεχωριστό εύρος μεγέθους. Η κατανομή μεγέθους από τη δυναμική σκέδαση φωτός προέρχεται από τον αλγόριθμο deconvolution της μετρούμενης έντασης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης του δείγματος. Αυτό, κατά κύριο λόγο, επιτυγχάνεται με τον αλγόριθμο και τη μέθοδο των μη-αρνητικών ελαχίστων τετραγώνων [7].

### **2.1.10 Ρυθμός των μετρήσεων (Count rate)**

Στο DLS ο ρυθμός των μετρήσεων είναι απλά ο αριθμός των φωτονίων που ανιχνεύονται και συνήθως αναφέρεται σε μια «ανά δευτερόλεπτο» βάση. Αυτό είναι χρήσιμο για τον προσδιορισμό της ποιότητας του δείγματος, παρατηρώντας τη σταθερότητά του σε συνάρτηση με το χρόνο. Επίσης, χρησιμοποιείται για να ρυθμιστούν οι παράμετροι του οργάνου, όπως ο εξασθενητής και η διάρκεια της ανάλυσης. Ο ρυθμός των μετρήσεων πρέπει να είναι μεγαλύτερος από μια τιμή, ώστε το σήμα να είναι ικανό να αναλυθεί. Ωστόσο, όλοι οι ανιχνευτές έχουν ένα ανώτατο όριο για το ρυθμό των μετρήσεων, όπου η απόκριση παραμένει σταθερή. Εάν ο ρυθμός των μετρήσεων δεν προσαρμόζεται αυτόματα, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι συστάσεις του κατασκευαστή για προσαρμογή του ρυθμού [7].

### **2.1.11 Κατανομή της έντασης**

Η πρώτη σειρά που προκύπτει από ένα πείραμα DLS είναι μια κατανομή έντασης του μεγέθους σωματιδίων. Η κατανομή της έντασης είναι φυσικά σταθμισμένη σύμφωνα με την ένταση σκέδασης κάθε σωματιδίου ή οικογένειας σωματιδίων. Για βιολογικά υλικά ή πολυμερή, η ένταση της σκέδασης των σωματιδίων είναι ανάλογη του τετραγώνου του μοριακού βάρους. Ως εκ τούτου, η κατανομή της έντασης μπορεί να είναι παραπλανητική, καθώς ένα μικρό ποσοστό συσσωμάτωσης ή η παρουσία ενός είδους μεγαλύτερων σωματιδίων μπορεί να κυριαρχήσει στην κατανομή. Ωστόσο, αυτή η κατανομή είναι δυνατό να αξιοποιηθεί ως ένας ευαίσθητος ανιχνευτής για την παρουσία μεγάλου υλικού στο δείγμα [7].

### **2.1.12 Κατανομή όγκου**

Αν και η βασική κατανομή μεγέθους στο DLS είναι μια κατανομή έντασης, αυτή μπορεί να μετατραπεί χρησιμοποιώντας τη θεωρία “Mie”, σε μια κατανομή όγκου ή

σε μια κατανομή που περιγράφει τη σχετική αναλογία πολλαπλών συστατικών του δείγματος βάσει της μάζας τους ή του όγκου τους αντί για την ένταση της σκέδασης. Όταν μετασχηματίζεται μια κατανομή έντασης σε μια κατανομή όγκου/ μάζας, υπάρχουν τέσσερις υποθέσεις που πρέπει να γίνουν αποδεκτές. Αυτές είναι οι εξής:

- όλα τα σωματίδια είναι σφαιρικά,
- όλα τα σωματίδια είναι ομοιογενή,
- οι οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων είναι γνωστές (τα πραγματικά και τα φανταστικά στοιχεία του δείκτη διάθλασης),
- δεν υπάρχει σφάλμα στην κατανομή έντασης.

Η κατανόηση αυτών των υποθέσεων είναι πολύ σημαντική, καθώς η ίδια η τεχνική του DLS παράγει κατανομές με μια εγγενή διεύρυνση κορυφών. Επομένως, πάντα θα υπάρχει κάποιο σφάλμα στην αναπαράσταση της κατανομής της έντασης. Ως εκ τούτου, οι κατανομές όγκου και αριθμού που προέρχονται από την κατανομή έντασης προτιμώνται όταν πρόκειται για συγκριτικούς σκοπούς ή για την εκτίμηση των σχετικών αναλογιών όταν υπάρχουν πολλαπλές κορυφές. Είναι, λοιπόν, σημαντικό να αναφέρεται το μέγεθος της κορυφής βασιζόμενο στην ανάλυση της έντασης. Αντίθετα, μόνο τα σχετικά ποσοστά (όχι το μέγεθος) θα πρέπει να αναφέρονται βάσει της ανάλυσης της κατανομής του όγκου [7].

## 2.2 Ακρωνύμια της μεθόδου

Η Φασματοσκοπία Συσχέτισης Φωτονίων (Photon Correlation Spectroscopy, PCS) έχει γίνει μια ισχυρή τεχνική σκέδασης φωτός για τη μελέτη ιδιοτήτων των αιωρημάτων και διαλυμάτων κολλοειδών, μακρομορίων και πολυμερών. Είναι απόλυτα μια μη επεμβατική και μη καταστρεπτική τεχνική. Παρακάτω περιγράφονται οι αρχές της τεχνικής και τα απαραίτητα όργανα. Η σωστή προετοιμασία του δείγματος είναι μείζονος σημασίας για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων και για το λόγο αυτό, μια ενότητα αφορά στη διαχείριση των μιγμάτων [8].

Το ακρωνύμιο PCS είναι μόνο ένα από τα πολλά διαφορετικά ονόματα που έχουν χρησιμοποιηθεί ιστορικά για αυτήν την τεχνική. Το πρώτο όνομα που δόθηκε στην τεχνική ήταν οιονεί ελαστική σκέδαση φωτός (Quasi-elastic Light Scattering, QELS) επειδή, όταν τα φωτόνια σκεδάζονται από κινούμενα σωματίδια, η διεργασία είναι οιονεί ελαστική. Οι QELS μετρήσεις παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη δυναμική του σκεδαστή, γεγονός που οδήγησε στο ακρωνύμιο DLS (Dynamic Light Scattering, DLS). Ένα άλλο ακρωνύμιο, IPS (Intensity fluctuation spectroscopy, IPS) χρησιμοποιήθηκε από διάφορους συντάκτες στο παρελθόν. Σε όλη την εργασία θα χρησιμοποιείται το ακρωνύμιο DLS επειδή η χρήση του έχει επικρατήσει και, επιπλέον, παρουσιάζει μια λογική αντιπαράθεση με την SLS (Static Light Scattering, SLS). Η εφαρμογή της τεχνικής DLS στο μέγεθος των σωματιδίων και η εμπορική διαθεσιμότητά της πραγματοποιήθηκε περίπου επτά χρόνια μετά την



πραγματοποίηση των πρώτων μετρήσεων μεγέθους σωματιδίων το 1972. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα αποκλειστικά για τον έλεγχο της ευθυγράμμισης ενός συστήματος σκέδασης φωτός πολλαπλών γωνιών. Σταδιακά, στα μέσα της δεκαετίας του 1970, η τεχνική DLS απέκτησε ευρεία αποδοχή από εμπειρογνώμονες στη σκέδαση φωτός. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μέγεθος των σωματιδίων σχετίζεται με τη μεταφορική κίνηση (διάχυση) των σωματιδίων στα υγρά. Ωστόσο, η τεχνική DLS, από τη φύση της δεν περιορίζεται σε αυτήν τη λειτουργία: οποιαδήποτε χρονική μεταβλητή, όπως η περιστροφή ή η δόνηση των κέντρων σκέδασης, οι διακυμάνσεις στο δείκτη διάθλασης, η εντροπία ή η θερμική διάχυση, μπορούν να μετρηθούν [8].

## 2.3 Ιστορική αναδρομή

Όλα τα υλικά σκεδάζουν και απορροφούν το φως και από τα πρώτα πειράματα σκέδασης φωτός που περιγράφονται από τον Tyndall, η τεχνική SLS γνώρισε σημαντικές εξελίξεις στο πρώτο μισό του 19ου αιώνα και περιγράφεται αναλυτικά στις δημοσιεύσεις του Kerker. Η θεωρία της τεχνικής DLS βασίζεται στην προηγούμενη κλασική θεωρία της σκέδασης φωτός, η οποία χρονολογείται το 1871 από τις αναφορές του Rayleigh και σχετίζεται με τη σκέδαση από ένα μοναδικό σωματίδιο μικρό σε σχέση με το μήκος κύματος του φωτός. Η σκέδαση από μεγαλύτερα σωματίδια προστέθηκε αργότερα και είναι γνωστή ως «σκέδαση Mie», η οποία δίνει την ολοκληρωμένη λύση για σφαιρικά σωματίδια οποιουδήποτε μεγέθους. Όπως και στις αρχές του 1908, οι χρονικές διακυμάνσεις της μέσης έντασης σκεδασμένου φωτός συσχετίστηκαν με την κίνηση των σωματιδίων και των συντελεστών διάχυσης. Ο Einstein είχε ήδη δημοσιεύσει τη σχέση μεταξύ της διάχυσης και του μεγέθους, έτσι ώστε ήταν εφικτή η ανάπτυξη μια νέας τεχνικής μεγέθους σωματιδίων. Η ιστορία της πειραματικής τεχνικής DLS ξεκινά με την έλευση του λέιζερ. Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, ο Pecora πρωτοστάτησε σε ένα νέο είδος σκέδασης φωτός: χρονικά εξαρτώμενη σκέδαση φωτός. Έδειξε ότι αναλύοντας την κατανομή της συχνότητας της έντασης των διακυμάνσεων του σκεδασμένου φωτός από αιωρήματα μακρομορίων, μπορούν να αποκτηθούν πληροφορίες σχετικά με τους συντελεστές μετάδοσης και περιστροφικής διάχυσης των μακρομορίων. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική DLS για τη μέτρηση του συντελεστή διάχυσης των μακρομορίων, από τα οποία υπολογίστηκε ένα υδροδυναμικό μέγεθος. Ορισμένοι βιομηχανικοί χρήστες χρησιμοποίησαν την τεχνική αυτή για μικρού μεγέθους σωματίδια, κυρίως για την αντικατάσταση της τεχνικής Transmission Electron Microscope (TEM) σε εφαρμογές ελέγχου ποιότητας (Quality Control, QC). Κατά το δεύτερο μισό της δεκαετίας 1970, παρατηρήθηκαν τόσο βελτίωση των ψηφιακών συσχετιστών, όσο και εισαγωγή πολλών αλγορίθμων για την ανάλυση της κατανομής των χρόνων αποσύνθεσης. Μετρήσεις που απαιτούσαν μήνες για να ολοκληρωθούν, πλέον ολοκληρώνονταν σε μερικά λεπτά. Η έλευση της υψηλής αποδοτικότητας μη γραμμικά χωρισμένων συσχετιστών οδήγησε σε μια απότομη αύξηση της χρήσης της τεχνικής DLS μεγέθους σωματιδίων, στα

μέσα της δεκαετίας του 1980. Επίσης, οι αναδυόμενοι γρήγοροι υπολογιστές επιτάχυναν το χειρισμό δεδομένων. Δυστυχώς, τα γρήγορα επιτυγχανόμενα αποτελέσματα της κατανομής μεγέθους συχνά αποκρύπτονται από τους υποκείμενους περιορισμούς που επιβάλλονται από τη φύση της τεχνικής [8].

## 2.4 Σκέδαση φωτός

Η τεχνική της σκέδασης του φωτός αποτελεί μια από τις σημαντικότερες πειραματικές τεχνικές για το χαρακτηρισμό των πολυμερών σε αραιά διαλύματα, διότι επιτρέπει τον προσδιορισμό του απολύτου μέσου – βάρους μοριακού βάρους,  $\overline{M}_w$  και της γυροσκοπικής ακτίνας,  $\overline{R}_g^2$  (στατική σκέδαση φωτός), καθώς και της υδροδυναμικής ακτίνας  $R_h$  (δυναμική σκέδαση του φωτός) [9].

Οι πρώτες μελέτες σκέδασης του φωτός από διαλύματα έγιναν από τον Faraday τον περασμένο αιώνα κατά τη μελέτη κολλοειδών διασπορών του χρυσού. Οι μελέτες αυτές συνεχίστηκαν από τον Tyndall και ολοκληρώθηκαν από τον λόρδο Rayleigh, όταν το 1871 θεμελίωσε τη θεωρία σκέδασης του φωτός από σωματίδια που έχουν μέγεθος πολύ μικρότερο σε σχέση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας [9].

Όταν μια δέσμη φωτός προσπέσει σε ένα κολλοειδές διάλυμα, ένα μέρος της ακτινοβολίας διέρχεται μέσα από το διάλυμα και το υπόλοιπο σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Στην περίπτωση διαλυμάτων μακρομορίων, η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των διαλυμάτων των “μικρών” μορίων. Η όλη τεχνική της σκέδασης του φωτός συνίσταται στη μέτρηση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα σε διάφορες κατευθύνσεις σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία [9].

Το φως είναι μια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που αποτελείται από ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό πεδίο, τα οποία είναι κάθετα μεταξύ τους. Όταν μια δέσμη φωτός προσπέσει σε ένα υλικό, τα ηλεκτρόνια του υλικού αλληλεπιδρούν με το φως, διεγείρονται και γίνονται δευτερογενείς πηγές ακτινοβολίας, επανεκπέμποντας την απορροφούμενη ενέργεια προς όλες τις κατευθύνσεις με το ίδιο ακριβώς μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός εξαρτάται από το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός, το μέγεθος και το σχήμα των κέντρων σκέδασης, τις οπτικές ιδιότητες των σκεδαστών και τη γωνία παρατήρησης [9].

Η τεχνική της σκέδασης του φωτός είναι μια γρήγορη μέθοδος, μη καταστρεπτική για το δείγμα, απόλυτη γιατί δε χρειάζεται βαθμονόμηση και μπορεί να εφαρμοστεί σε συστήματα, τα οποία αποτελούνται από μεγάλο αριθμό σωματιδίων. Επίσης, η ανάλυση ενός δείγματος μέσω της σκέδασης φωτός απαιτεί ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Τα σύγχρονα όργανα είναι σε θέση να καθοδηγήσουν το χρήστη σχετικά με την ποιότητα των παραγόμενων δεδομένων, με δυνατότητα χρονικά εξαρτώμενων

μετρήσεων. Τέλος, υπάρχει η δυνατότητα εξαγωγής δεδομένων σε μορφή αρχείων, που να είναι συμβατά με διάφορα λογισμικά σχεδίασης. Υπάρχουν όμως και δύο μειονεκτήματα: το δείγμα δεν πρέπει να είναι πολύ πυκνό για να μην γίνεται πολλαπλή σκέδαση και δεν πρέπει να υπάρχει πουθενά στο σύστημα σκόνη, διότι τα σωματίδια σκόνης αποτελούν και αυτά κέντρα σκέδασης [9].

## 2.4.1 Στατική σκέδαση φωτός – Θεωρία Rayleigh

Η θεωρία Rayleigh βρίσκει εφαρμογή στα αέρια και σε απομονωμένα σωματίδια μικρού μεγέθους σε σχέση με το μήκος κύματος  $\lambda$  της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, διότι σε αυτές τις περιπτώσεις τα σωματίδια μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητοι σκεδαστές (σημειακά κέντρα σκέδασης), οι οποίοι δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από ένα τέτοιο μόριο δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi^2 M}{r^2 \lambda^4 N_A \rho} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (\text{Εξίσωση 2. 2})$$

όπου με  $I_{\theta}$  συμβολίζεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, η οποία μετρήθηκε σε απόσταση  $r$  και γωνία  $\theta$  και με  $I_0$  συμβολίζεται η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μήκους κύματος  $\lambda$ . Με  $M$ ,  $\rho$  και  $dn/dc$  συμβολίζονται αντίστοιχα το μοριακό βάρος, η πυκνότητα και ο διαφορικός δείκτης διάθλασης του αερίου ή του σωματιδίου που σκέδασε την ακτινοβολία. Τέλος, με  $N_A$  συμβολίζεται ο αριθμός Avogadro. Ο λόγος  $\frac{I_{\theta} r^2}{I_0}$  ο είναι γνωστός και ως λόγος Rayleigh,  $R_{\theta}$  [9].

Το 1944 ο Debye έδειξε ότι για μια διαλυμένη ουσία, της οποίας τα μόρια είναι μικρά σε σχέση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, το μέγεθος  $R_{\theta}$  για τη διαλυμένη ουσία δίνεται από την Εξίσωση 2.2.

$$R_{\theta} = R_{\theta} (\text{διαλύματος}) - R_{\theta} (\text{διαλύτη}) \quad (\text{Εξίσωση 2. 3})$$

και η σκεδαζόμενη ένταση από την Εξίσωση 2.3:

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{\pi^2 \langle \delta \alpha^2 \rangle}{2 \epsilon_0 \lambda^4 r^2 \Delta V} (1 + \cos^2 \theta) \quad (\text{Εξίσωση 2. 4})$$

όπου με  $\langle \delta \alpha^2 \rangle$  συμβολίζεται η μέση τετραγωνική διακύμανση της πολωσιμότητας. Από την Εξίσωση 2.3 παίρνουμε την εξίσωση της στατικής σκέδασης σε διαλύματα:

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^2 n_0^2 M_c}{\lambda^4 N_A (1 + c \frac{\partial n}{\partial c})} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (\text{Εξίσωση 2. 5})$$

$$\rightarrow \frac{K C}{R_{\theta}} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M} (1 + 2Ac + \dots) \quad (\text{Εξίσωση 2. 6})$$

όπου  $K$  η πειραματική σταθερά  $K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$ ,  $c$  η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας,  $c = \frac{g}{L}$ ,  $n_0$  ο δείκτης διάθλασης διαλύτη και  $A$  ο δεύτερος συντελεστής Virial. Ο συντελεστής αυτός αποδίδει τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα σωματίδια [9].

Στην περίπτωση όπου τα σωματίδια είναι ίσα ή μεγαλύτερα από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι πάνω στα σωματίδια υπάρχουν περισσότερα από ένα κέντρα σκέδασης και ότι δεν βλέπουν τα κέντρα την ίδια ένταση φωτός και σε αυτή την περίπτωση βρίσκει εφαρμογή η θεωρία Debye. Σε αυτή την περίπτωση, εισάγεται στην Εξίσωση 2.5 ο παράγοντας μορφής  $P_\theta$ . Ο παράγοντας μορφής εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων και περιέχει όλες τις πληροφορίες για την εσωτερική δομή των σωματιδίων. Όταν ένα σωματίδιο είναι πολύ μικρό, τότε  $P_\theta \rightarrow I$ . Τελικά, η σκέδαση φωτός από σωματίδια μεγαλύτερα ή συγκρίσιμα σε μέγεθος με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας περιγράφεται από την Εξίσωση 2.6:

$$\frac{KC}{R_\theta}(I + \cos^2\theta) = \frac{1}{P_\theta}(I + 2Ac + \dots) \quad (\text{Εξίσωση 2. 7})$$

Ο παράγοντας μορφής  $P_\theta$  δίνεται από την Εξίσωση 2.7:

$$P_\theta = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (\text{Εξίσωση 2. 8})$$

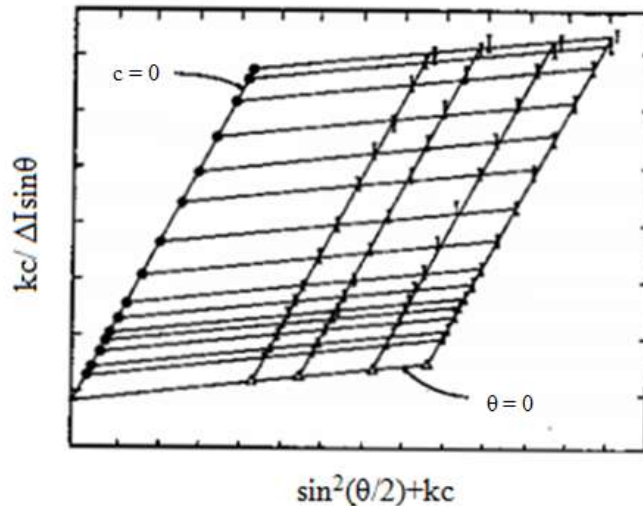
όπου με  $N$  συμβολίζεται ο αριθμός των κέντρων σκέδασης ενός σωματιδίου, με  $r_{ij}$  η απόσταση μεταξύ δυο κέντρων και με  $q$  το διάνυσμα σκέδασης:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2} \quad (\text{Εξίσωση 2. 9})$$

Για πολύ μικρές γωνίες, η Εξίσωση 2.7 μπορεί να πάρει τη μορφή της εξίσωσης 2.9. Η γυροσκοπική ακτίνα του σωματιδίου  $\overline{R}_g$  μπορεί να υπολογιστεί από το  $P_\theta$ :

$$P_\theta = I - \frac{q^2}{3} \overline{R}_g^2 \quad (\text{Εξίσωση 2. 10})$$

Τα αποτελέσματα της στατικής σκέδασης φωτός παριστάνονται σε ένα διάγραμμα  $\frac{KC}{R_\theta}(I + \cos^2\theta)$  ως προς το  $\sin^2\frac{\theta}{2} + ac$ , όπου  $a$  μια αυθαίρετη σταθερά που χρησιμεύει για την καλύτερη απεικόνιση των δεδομένων. Η γραφική αυτή παράσταση ονομάζεται διάγραμμα Zimm (Εικόνα 2.1). Όπως φαίνεται από το συνδυασμό των Εξισώσεων 2.5, 2.7, η αποτέμνουσα του διαγράμματος είναι ίση με  $\frac{1}{Mw}$ , ενώ η κλίση της ευθείας στο όριο  $c \rightarrow 0$  επιτρέπει τον προσδιορισμό της  $\overline{R}_g^2$ , η οποία περιλαμβάνεται στον όρο του  $P_\theta$ . Κατά παρόμοιο τρόπο η ευθεία στο όριο  $\theta \rightarrow 0$  επιτρέπει τον προσδιορισμό του  $B$  [9].



Εικόνα 2. 1: Διάγραμμα Zimm [9].

Στην περίπτωση όπου τα μόρια δεν παρουσιάζουν γωνιακή εξάρτηση στη σκέδασή τους, η σχέση ανάμεσα στην ένταση του σκεδαζόμενου φωτός και του μοριακού βάρους (Εξίσωση 2.6) δίνεται από την εξίσωση Rayleigh:

$$\frac{KC}{R_{\theta}} = \left( \frac{1}{M} + 2A_2C \right) \quad (\text{Εξίσωση 2. 11})$$

Τα μεγέθη της εξίσωσης ορίζονται παραπάνω [9].

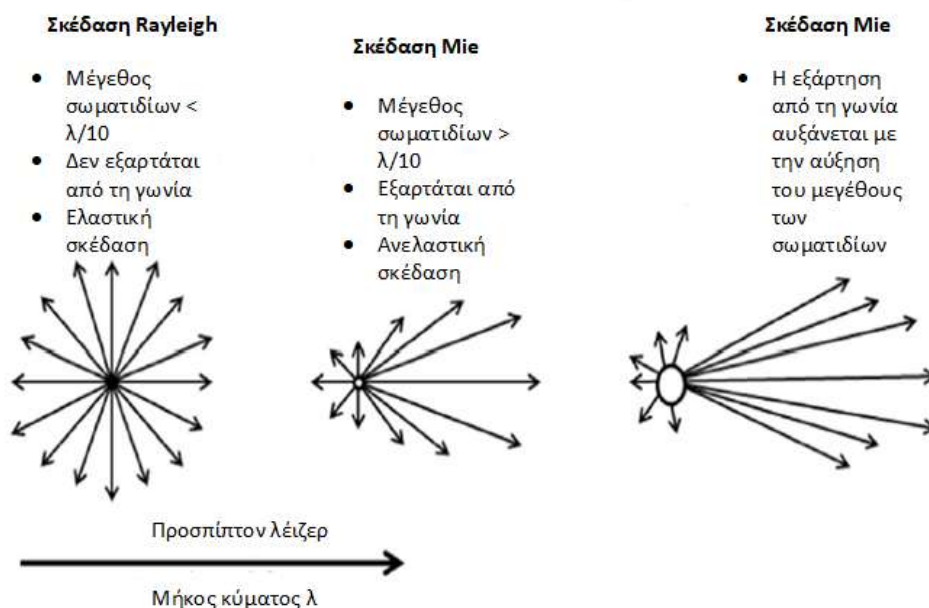
Επομένως, ένα γράφημα  $KC/R_{\theta}$  συναρτήσει της συγκέντρωσης αναμένεται να είναι γραμμικό. Η αποτέμνουσα ισούται με  $1/M$  και η κλίση με το δεύτερο συντελεστή της εξίσωσης Virial. Ένα τέτοιο γράφημα είναι γνωστό ως “γράφημα Debye”. Ο δεύτερος συντελεστής Virial είναι μια ιδιότητα που περιγράφει τη δύναμη αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα μόρια και το διαλύτη. Σε δείγματα στα οποία είναι  $A_2 > 0$ , τα μόρια τείνουν να παραμείνουν διαλυμένα. Όταν είναι  $A_2 = 0$ , η δύναμη αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα μόρια και το διαλύτη είναι ισοδύναμη με τη δύναμη αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα μόρια και ο διαλύτης ονομάζεται “διαλύτης Θ”. Όταν  $A_2 < 0$ , τα μόρια τείνουν να κρυσταλλώνονται ή να συσσωματώνονται [9].

## 2.4.2 Δυναμική σκέδαση φωτός

### Σκέδαση του φωτός από τα σωματίδια

Τα διασκορπισμένα σωματίδια σκεδαίνουν το προσπίπτον φως ανάλογα με την έκτη ισχύ των ακτίνων τους. Όταν τα σωματίδια είναι μικρότερα σε μέγεθος από το  $1/10$  του μήκους κύματος του προσπίπτοντος φωτός (δηλαδή,  $\lambda/10$ ), το σκεδαζόμενο φως μεταφέρει την ίδια ενέργεια (ελαστική σκέδαση) με το προσπίπτον φως (σκέδαση Rayleigh) και δεν εξαρτάται από τη γωνία. Ωστόσο, όταν το μέγεθος των σωματιδίων

υπερβαίνει το όριο  $\lambda/10$ , τότε η σκέδαση Rayleigh αντικαθίσταται από ανισότροπη σκέδαση Mie, όπου το σκεδαζόμενο φως είναι άνισο στην ενέργεια (ανελαστική σκέδαση) σε σχέση με το προσπίπτον φως κι εξαρτάται από τη γωνία. Επιπλέον, σε αυτήν την περίπτωση, το σκεδαζόμενο φως είναι μεγαλύτερης έντασης προς την κατεύθυνση του προσπίπτοντος φωτός. Αυτό το όριο μεγέθους ( $\lambda/10$ ) οφείλεται στον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα, όπως το φως με ένα σωματίδιο [10].



Εικόνα 2. 2: Σχηματική απεικόνιση των διαφορών ανάμεσα στη σκέδαση Rayleigh και τη σκέδαση Mie [10].

## Σύστημα οργάνων και τεχνικές πτυχές του DLS

Μια σειρά οργάνων σκέδασης φωτός [όπως, Malvern (Zetasizer<sup>®</sup>), Brookhaven (NanoDLS<sup>®</sup>), Microtrac (WaveII<sup>®</sup>)] έχουν εμφανιστεί τα τελευταία χρόνια. Η σειρά οργάνων Malvern Zetasizer<sup>®</sup>, όπου χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία, είναι ευρέως δημοφιλής στους αποφοίτους πανεπιστημίων και έχει προκύψει ως σταδιακή εξέλιξη του αρχικού οργάνου Malvern Correlator<sup>®</sup>, που κυκλοφόρησε στην αγορά το 1970. Όλα τα παραπάνω όργανα διαθέτουν τρία βασικά τμήματα – λέιζερ, δείγμα και ανιχνευτή φωτός [10].

### 1. Λείζερ

Το λέιζερ, που χρησιμοποιείται στο Malvern Zetasizer<sup>®</sup>, είναι 4 mW He – Ne λέιζερ (ήλιο – νέον λέιζερ) μήκους κύματος 633 nm. Το ήλιο – νέον λέιζερ είναι ένας τύπος λέιζερ αερίου, όπου το αέριο αποτελείται από ένα μίγμα 58%

ήλιο και 15% νέον. Το αέριο βρίσκεται μέσα σε έναν τριχοειδή σωλήνα μικρής οπής και διεγείρεται με ηλεκτρική εκκένωση συνεχούς ρεύματος. Το πιο γνωστό και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο He – Ne λέιζερ λειτουργεί σε μήκος κύματος 632,8 nm, δηλαδή στο κόκκινο μέρος του ορατού φάσματος [10].

Η εταιρία Malvern προμηθεύει, επίσης, όργανα DLS με λέιζερ και σε άλλα μήκη κύματος, όπως 532 nm (πράσινο). Η πηγή λέιζερ παρέχει μια σταθερή δέσμη συνεκτικού μονοχρωματικού φωτός. Υπάρχει ένας διαθέσιμος εξασθενητής για να αλλάξει τη δύναμη του λέιζερ. Ο εξασθενητής είναι, ουσιαστικά, μια ηλεκτρική συσκευή που μειώνει τη δύναμη ενός σήματος χωρίς να παραμορφώνει αισθητά την κυματομορφή του [10], [11].

## **2. Δείγμα**

Για τον τοποθέτηση του δείγματος μέσα στο όργανο DLS χρησιμοποιούνται κυψελίδες, οι οποίες είναι τετραγωνικής μορφής, καθαρές και κατασκευασμένες από γυαλί. Το δείγμα πρέπει να είναι καθαρό, ομοιογενές, διαυγές, χωρίς καθίζηση. Ο ελάχιστος όγκος δείγματος που απαιτείται για την πραγματοποίηση μιας μέτρησης εξαρτάται από το μοντέλο του οργάνου. Ωστόσο, πρέπει να παρασκευάζονται τουλάχιστον 1 – 2 mL δείγματος προκειμένου να ληφθούν δεδομένα καλής ποιότητας [10].

## **3. Ανιχνευτής**

Τα σύγχρονα όργανα DLS, όπως είναι το όργανο που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, είναι εξοπλισμένα με ανιχνευτή στιβάδας φωτοδίοδων (Avalanche photo diode, APD), οι οποίοι έχουν περίπου 65% κβαντική απόδοση στα κόκκινα μήκη κύματος και για αυτόν το λόγο χρησιμοποιείται λέιζερ των 633nm [10].

## **4. Περιβάλλον λογισμικού**

Τα τρέχοντα λογισμικά παρέχουν στο χρήστη τη δυνατότητα να σχεδιάσει πρότυπες διαδικασίες λειτουργίας (Standard Operating Procedures, SOP) προσφέροντας μια σειρά επιλογών. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει στο χρήστη να εισάγει δεδομένα τόσο για το διαλύτη (όνομα διαλύτη, ιξώδες) όσο και για το υλικό (δείκτης πολυδιασποράς, απορρόφηση). Τα δεδομένα αυτά για τα συνηθέστερα μέσα διασποράς (νερό, τολουένιο) και για τα πιο πολλά υλικά (πολυστυρένιο, πρωτεΐνη) είναι ορισμένα από προεπιλογή, ενώ υπάρχουν και διαθέσιμες ηλεκτρονικές πηγές για λεπτομέρειες σε άλλους διαλύτες και υλικά. Αυτές οι πληροφορίες γίνονται ιδιαίτερα σημαντικές κατά την ανισότροπη σκέδαση “Mie”. Επίσης, ο χρήστης εισάγει τις τιμές των

πειραματικών συνθηκών (θερμοκρασία, χρόνος εξισορρόπησης). Μόλις ολοκληρωθούν οι SOP, μπορούν να «τρέξουν» σε άλλα δείγματα χωρίς περαιτέρω τροποποιήσεις. Έπειτα, λαμβάνονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μέτρηση [10].

## 5. Αποτελέσματα της μέτρησης μέσω DLS

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε τρεις καρτέλες, η εικόνα των οποίων μπορεί να αντιγραφεί και να επικολληθεί σε κάποιο άλλο πρόγραμμα, όπως Word, Excel, Wordpad. Η πρώτη καρτέλα παρουσιάζει το διάγραμμα Debye της μέτρησης που μόλις πραγματοποιήθηκε. Η δεύτερη καρτέλα περιλαμβάνει τα βασικά δεδομένα της SOP που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και το διάγραμμα Debye παρουσία της γραμμικής γραμμής τάσης. Η τρίτη καρτέλα είναι κυρίως για καθοδήγηση του χρήστη και καταγράφονται τα αποτελέσματα της έντασης της τρέχουσας μέτρησης. Επίσης, στην τρίτη καρτέλα γίνεται αξιολόγηση της ποιότητας των δεδομένων μέσω της εμφάνισης του  $R^2$  [10].

## Οι μαθηματικές σχέσεις της δυναμικής σκέδασης φωτός

Σήμερα η τεχνική της δυναμικής σκέδασης του φωτός θεωρείται μια καθιερωμένη τεχνική μέτρησης του συντελεστή διάχυσης (μεταφοράς και περιστροφής) σε αραιά διαλύματα, αλλά και του μεγέθους, του σχήματος των σωματιδίων, των χρόνων χαλάρωσης και της πολυδιασποράς του συστήματος [9].

Αν στον όγκο σκέδασης υπάρχουν πολλοί σκεδαστές, το σκεδαζόμενο πεδίο έχει κατανομή Gauss (Εικόνα 2.3) και η κανονικοποιημένη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης έντασης,  $g^{(2)}(t)$ , σχετίζεται με την κανονικοποιημένη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του πεδίου,  $g^{(1)}(t)$  με την ακόλουθη σχέση του Siegert:

$$g^{(2)}(t) = 1 + |g^{(1)}(t)|^2 \quad (\text{Εξίσωση 2. 12})$$

Για αραιά διαλύματα μονοδιάσπαρτων σφαιρικών σωματιδίων, καθώς και για μη σφαιρικά σωματίδια, τα οποία είναι μικρά σε σχέση με το αντίστροφο του ανύσματος σκέδασης,  $q$ , η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης γίνεται:

$$|g^{(1)}(t)| = \exp(-\Gamma \cdot t) \quad (\text{Εξίσωση 2. 13})$$

Σημειώνεται ότι  $\Gamma = Dq^2$ , όπου  $q$  είναι το διάνυσμα σκέδασης, οριζόμενο από την Εξίσωση 2.8 και  $D$  είναι ο μεταφορικός συντελεστής διάχυσης των σωματιδίων και σχετίζεται με την υδροδυναμική τους ακτίνα ( $R_h$ ) μέσω της εξίσωσης των Stokes – Einstein:

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{Εξίσωση 2. 14})$$



Όπου  $K_B$ ,  $T$  και  $\eta$  αναπαριστούν τη σταθερά Boltzmann, την απόλυτη θερμοκρασία και το ιξώδες του διαλύτη, αντίστοιχα. Για σφαιρικά σωματίδια η υδροδυναμική ακτίνα ( $R_h$ ) ισοδυναμεί με τη γεωμετρική ακτίνα  $R$  [9].

Όταν τα σωματίδια παρουσιάζουν πολυδιασπορά, η Εξίσωση 2.12 γενικεύεται σε:

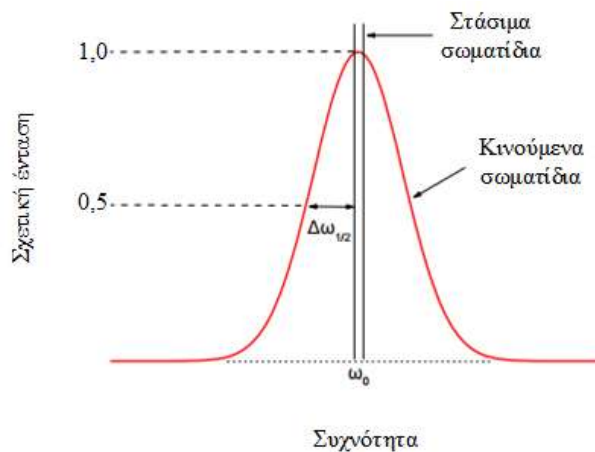
$$|g^{(1)}(t)| = \int^{\infty} F(\Gamma) \exp(-\Gamma \cdot t) d\Gamma \quad (\text{Εξίσωση 2. 15})$$

όπου  $F(\Gamma)d\Gamma$  είναι το κλάσμα της ολικής σκεδαζόμενης έντασης του φωτός που οφείλεται στα σωματίδια που έχουν χρόνους χαλάρωσης μεταξύ  $\Gamma$  και  $\Gamma+d\Gamma$ . Από τις εργασίες των Koppel και Cummins, η Εξίσωση 2.14 γράφεται ως:

$$\ln[g^{(1)}(t)] = -\mu_1 t + \frac{1}{2!} \mu_2 t^2 - \frac{1}{3!} \mu_3 t^3 + \frac{1}{4!} (\mu_4 - 3\mu_2^2) t^4 \quad (\text{Εξίσωση 2. 16})$$

Ο συντελεστής του πρώτου όρου του αθροίσματος,  $\mu_1 \equiv \Gamma$ , είναι ευθέως ανάλογος με το συντελεστή διάχυσης ( $D$ ) και ισούται με  $D \cdot q^2$ . Ο συντελεστής  $\mu_2$  ισούται με την απόκλιση δευτέρας τάξεως και είναι μια καλή ένδειξη για την πολυδιασπορά του δείγματος. Συνήθως, η πολυδιασπορά υπολογίζεται από το λόγο  $\frac{\mu_2}{\mu_1^2} = \frac{\mu_2}{\Gamma^2}$  [9].

Η μέθοδος DLS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της υδροδυναμικής ακτίνας  $R_h$  των μακρομορίων στο διάλυμα. Στη δυναμική σκέδαση φωτός, γίνεται χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας και μετράται, υπό συγκεκριμένη γωνία, η χρονική διακύμανση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας υπό γωνία  $\theta$ . Η χρονική αυτή διακύμανση οφείλεται στο γεγονός ότι η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός στον ανιχνευτή είναι αποτέλεσμα της συμβολής της ακτινοβολίας, που προέρχεται από τα διάφορα σωματίδια, τα οποία κινούνται άτακτα λόγω θερμικής κίνησης. Καθώς τα σωματίδια κινούνται από ή προς τον ανιχνευτή προκύπτει μια διεύρυνση των συχνοτήτων λόγω του φαινομένου Doppler (Εικόνα 2.3) [9].



Εικόνα 2. 3: Φαινόμενο διεύρυνσης συχνοτήτων Doppler [9].

Το ημείρος της διεύρυνσης κορυφής στο μέσο ύψος της  $\Delta\omega_{1/2}$  σχετίζεται με το συντελεστή διάχυσης  $D$  ενός σφαιρικού σωματιδίου σύμφωνα με την Εξίσωση 2.16:

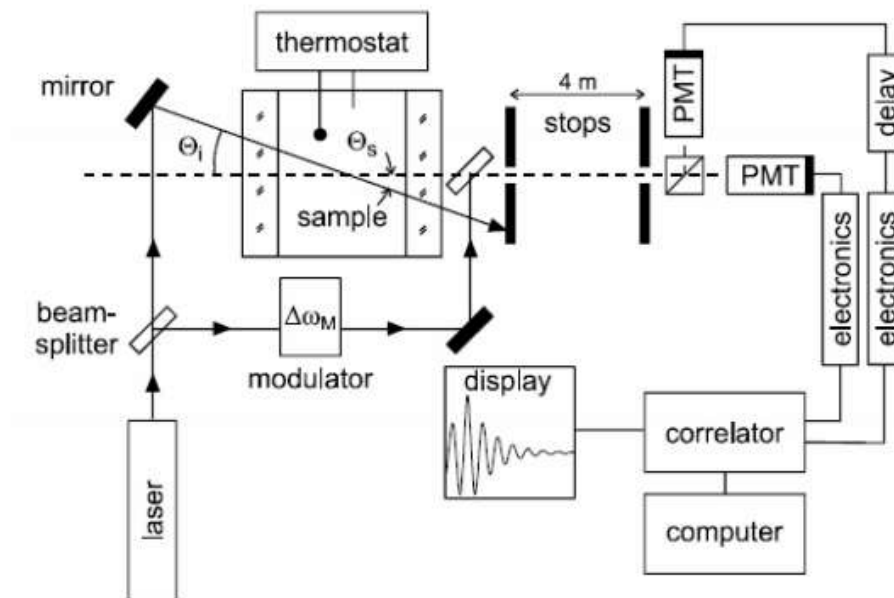
$$\Delta\omega_{1/2} = D \left( \frac{4\pi n_o \omega_o}{c} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \quad (\text{Εξίσωση 2.17})$$

όπου  $\omega_o$  η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Για σφαιρικά σωματίδια ισχύει η Εξίσωση 2.17:

$$D = \frac{K_B T}{f} = \frac{K_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{Εξίσωση 2.18})$$

όπου με  $f$  συμβολίζεται ο συντελεστής τριβής και με  $R_h$  η υδροδυναμική ακτίνα του σωματιδίου, η οποία και υπολογίζεται από την Εξίσωση 2.17 [9].

Συσκευή που χρησιμοποιείται για την δυναμική σκέδαση του φωτός φαίνεται στην Εικόνα 2.4. Το κυρίως κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από το λέιζερ περνά μέσα από τη θερμοστατούμενη κυψελίδα του δείγματος. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία ενισχύεται, διαχωρίζεται και διοχετεύεται στο συσχετιστή (correlator), απ' όπου η συσχετισμένη ακτινοβολία καταγράφεται στην οθόνη του υπολογιστή [9].



Εικόνα 2. 4: Συσκευή που χρησιμοποιείται για τη σκέδαση του φωτός [9].

## Το DLS στηρίζεται στην κίνηση Brown

### Κίνηση Brown

Το όργανο DLS μετρά την κίνηση Brown και τη σχετίζει με το μέγεθος των σωματιδίων. Η κίνηση Brown είναι η τυχαία κίνηση των σωματιδίων λόγω του βομβαρδισμού από τα μόρια του διαλύτη που τα περιβάλλει. Ουσιαστικά, το DLS ασχολείται με τη μέτρηση της κίνησης των σωματιδίων που αιωρούνται μέσα σε ένα υγρό [12].

Όσο μεγαλύτερο είναι το σωματίδιο, τόσο πιο αργή θα είναι η κίνηση Brown. Τα μικρότερα σωματίδια βομβαρδίζονται από τα μόρια του διαλύτη και κινούνται ταχύτερα. Μια ακριβής γνωστή θερμοκρασία είναι απαραίτητη για το DLS, καθώς απαιτείται γνώση του ιξώδους (το ιξώδες ενός υγρού σχετίζεται με τη θερμοκρασία του). Η θερμοκρασία πρέπει, επίσης, να είναι σταθερή, διότι διαφορετικά τα ρεύματα μεταφοράς στο δείγμα θα προκαλέσουν μη τυχαίες κινήσεις, που θα επηρεάσουν δυσμενώς την ορθότητα του αποτελέσματος περί του μεγέθους των σωματιδίων [12].

Η ταχύτητα της κίνησης Brown ορίζεται από μια ιδιότητα γνωστή ως συντελεστής διάχυσης (D) [12]. Η ιδιότητα αυτή ορίζεται στην παράγραφο 2.1.5.

## Η υδροδυναμική διάμετρος

Το μέγεθος ενός σωματιδίου υπολογίζεται από το συντελεστή διάχυσης μέσω της εξίσωσης Stokes – Einstein:

$$d_h = \frac{k T}{3 \pi \eta D} \quad (\text{Εξίσωση 2. 19})$$

όπου  $d_h$  η υδροδυναμική διάμετρος, D ο συντελεστής διάχυσης, k η σταθερά Boltzman, T η απόλυτη θερμοκρασία,  $\eta$  το ιξώδες [12].

Η διάμετρος που μετράται στο DLS είναι μια τιμή που αναφέρεται στο πώς ένα σωματίδιο διαχέεται μέσα σε ένα υγρό και για αυτόν το λόγο αναφέρεται ως υδροδυναμική διάμετρος. Η διάμετρος που λαμβάνεται με αυτήν την τεχνική είναι η διάμετρος σφαίρας που έχει τον ίδιο συντελεστή διάχυσης με το σωματίδιο [12].

Ο συντελεστής διάχυσης δεν εξαρτάται μόνο από το μέγεθος του πυρήνα των σωματιδίων, αλλά και από οποιαδήποτε δομή επιφάνειας, καθώς και από τη συγκέντρωση και τον τύπο των ιόντων στο μέσο. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα διάχυσης των σωματιδίων αναλύονται παρακάτω [12].

## Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα διάχυσης των σωματιδίων

### 1. Ιοντική ισχύς του μέσου

Τα ιόντα στο μέσο και η συνολική ιοντική συγκέντρωση μπορούν να επηρεάσουν την ταχύτητα διάχυσης των σωματιδίων μεταβάλλοντας το πάχος του ηλεκτρικού διπλού στρώματος, που ονομάζεται μήκος Debye ( $K^{-1}$ ). Συνεπώς, ένα μέσο χαμηλής αγωγιμότητας θα παράγει ένα εκτεταμένο διπλό στρώμα ιόντων γύρω από το σωματίδιο, μειώνοντας την ταχύτητα διάχυσης και οδηγώντας σε εμφανώς μεγαλύτερη διάμετρο. Αντίστροφα, μέσα

υψηλότερης αγωγιμότητας θα καταστέλλουν το ηλεκτρικό διπλό στρώμα και τη μετρούμενη υδροδυναμική διάμετρο [12].

Η απόδοση ενός οργάνου DLS επαληθεύεται συνήθως με τη μέτρηση ενός κατάλληλου πρότυπου πολυστυρενίου λάτεξ. Εάν το πρότυπο πρέπει να αραιωθεί πριν από τη μέτρηση, τότε η αραιώση σε κατάλληλο μέσο είναι σημαντική. Το Διεθνές Πρότυπο για το DLS (ISO 13321, μέρος 8, 1996) αναφέρει ότι η αραιώση οποιουδήποτε προτύπου πολυστυρενίου πρέπει να γίνει σε 10 mM NaCl. Αυτή η συγκέντρωση άλατος θα καταστείλει το ηλεκτρικό διπλό στρώμα και εξασφαλίζει ότι η υδροδυναμική διάμετρος που προκύπτει θα είναι η ίδια με εκείνη στο πιστοποιητικό ή την αναμενόμενη διάμετρο [12].

## **2. Δομή επιφάνειας**

Οποιαδήποτε αλλαγή στην επιφάνεια ενός σωματιδίου, που επηρεάζει την ταχύτητα διάχυσης, θα αλλάξει αντίστοιχα και το μέγεθος του σωματιδίου. Ένα προσροφημένο στρώμα πολυμερούς που προβάλλει μέσα στο μέσο θα μειώσει την ταχύτητα διάχυσης περισσότερο από όσο αν το πολυμερές έχει επίπεδη επιφάνεια. Η φύση της επιφάνειας και του πολυμερούς, καθώς και η ιοντική ισχύς του μέσου, μπορούν να επηρεάσουν τη διαμόρφωση του πολυμερούς, η οποία με τη σειρά της μπορεί να αλλάξει το μέγεθος κατά αρκετά νανόμετρα [12].

## **3. Μη σφαιρικά σωματίδια**

Όλες οι τεχνικές μεγέθους σωματιδίων έχουν εγγενές πρόβλημα στην περιγραφή του μεγέθους των μη σφαιρικών σωματιδίων. Η σφαίρα είναι το μόνο αντικείμενο του οποίου το μέγεθος μπορεί να περιγραφεί χωρίς αμφιβολία από ένα μόνο σχήμα [12].

Οι διαφορετικές τεχνικές είναι ευαίσθητες σε διαφορετικές ιδιότητες του σωματιδίου, όπως η προβαλλόμενη περιοχή, η πυκνότητα, η ένταση της σκέδασης. Γενικά, οι τεχνικές αυτές θα παράγουν διαφορετικές κατανομές μεγέθους και μέσα μεγέθη για οποιοδήποτε δεδομένο δείγμα. Ακόμη και το μέγεθος σε μια εικόνα μικροσκοπίου θα εξαρτηθεί από παραμέτρους που ορίζονται. Κανένα από αυτά τα αποτελέσματα δεν είναι από τη φύση τους «σωστά» [13].

Η υδροδυναμική διάμετρος ενός μη σφαιρικού σωματιδίου είναι η διάμετρος σφαίρας που έχει την ίδια ταχύτητα διάχυσης με το σωματίδιο [12].

Αν το σχήμα ενός σωματιδίου αλλάζει, τότε το υδροδυναμικό μέγεθος θα αλλάξει. Για παράδειγμα, μικρές μεταβολές στο μήκος ενός σωματιδίου σχήματος ράβδου θα επηρεάσουν άμεσα το μέγεθος. Αντίθετα, μεταβολές στη διάμετρο της ράβδου, οι οποίες θα επηρεάσουν λιγότερο την ταχύτητα διάχυσης, είναι δύσκολο να ανιχνευθούν [12].

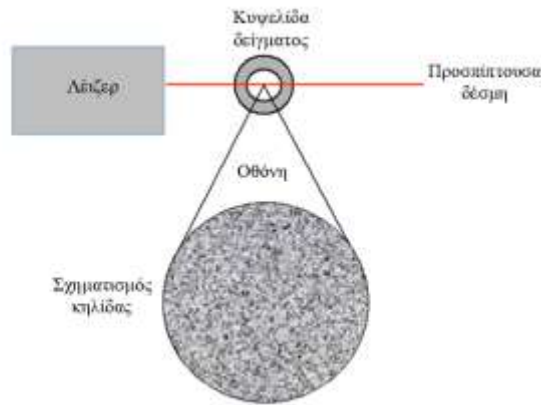
Η διαμόρφωση των πρωτεϊνών και των μακρομορίων εξαρτώνται συνήθως από τη φύση του μέσου διασποράς. Καθώς οι αλλαγές στη διαμόρφωση επηρεάζουν συνήθως την ταχύτητα διάχυσης, το DLS είναι μια πολύ ευαίσθητη τεχνική στην ανίχνευση αυτών των αλλαγών [12].

## **Λειτουργία του οργάνου δυναμικής σκέδασης φωτός**

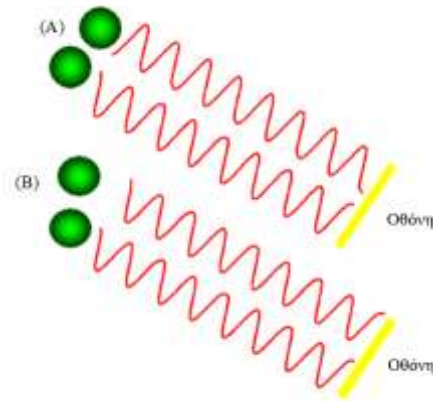
### **Σχηματισμός κηλίδας**

Στη δυναμική σκέδαση φωτός μετράται η ταχύτητα με την οποία διαχέονται τα σωματίδια λόγω της κίνησης Brown. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μέτρηση του ρυθμού με τον οποίο παρουσιάζει διακυμάνσεις η ένταση του σκεδασμένου φωτός, καθώς αυτή ανιχνεύεται από κατάλληλη οπτική διάταξη. Στη συνέχεια, αναλύεται ο τρόπος με τον οποίο προκύπτουν αυτές οι διακυμάνσεις της έντασης του σκεδασμένου φωτός [12].

Αν μια κυψελίδα, που περιέχει ακίνητα σωματίδια, φωτίζεται από ένα λέιζερ και χρησιμοποιείται μια γυάλινη ημιδιαφανής οθόνη για να παρατηρηθεί το δείγμα, τότε θα παρατηρηθεί ο σχηματισμός μιας κηλίδας (Εικόνα 2.5). Το σχήμα της κηλίδας που θα παρατηρηθεί θα είναι σταθερό τόσο στο μέγεθος όσο και στη θέση του στίγματος, επειδή ολόκληρο το σύστημα είναι ακίνητο. Τα σκοτεινά τμήματα είναι εκεί όπου οι φάσεις του σκεδασμένου φωτός είναι αμοιβαίως καταστροφικές (καταστρεπτική συμβολή) και αλληλοαναιρούνται (Εικόνα 2.6, Α). Τα φωτεινά τμήματα της κηλίδας είναι εκείνα όπου το φως που σκεδάζεται από τα σωματίδια φτάνει με την ίδια φάση (ενισχυτική συμβολή) και, τελικά, παρεμβαίνει εποικοδομητικά στο σχηματισμό ενός φωτεινού τμήματος (Εικόνα 2.6, Β) [12].

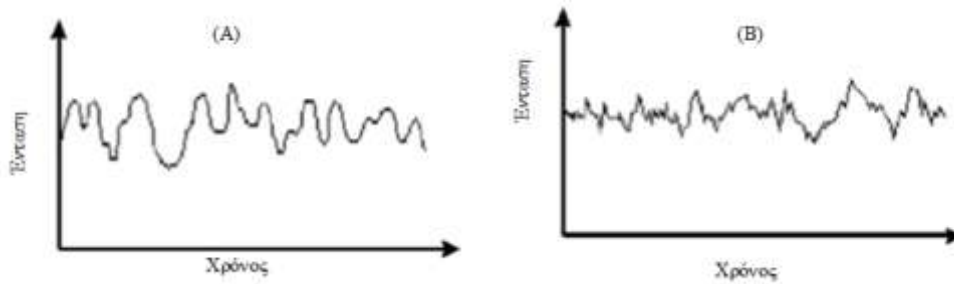


Εικόνα 2. 5: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού κηλίδας [12].



Εικόνα 2. 6: Το παρατηρούμενο σήμα εξαρτάται από τη φάση ενίσχυσης του σκεδαζόμενου φωτός, το οποίο φτάνει στον ανιχνευτή, (A): δύο δέσμες με καταστρεπτική συμβολή προκαλούν μειωμένη ένταση, (B): δύο δέσμες με ενισχυτική συμβολή δημιουργούν αυξημένη ένταση [12].

Για ένα σύστημα σωματιδίων που υφίστανται κίνηση Brown, μια κηλίδα παρατηρείται όπου φαίνεται η θέση κάθε κηλίδας να είναι σε συνεχή κίνηση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στην ενισχυτική συμβολή η ενίσχυση εξελίσσεται συνεχώς από τα κινούμενα σωματίδια σχηματίζοντας νέες κηλίδες. Ο ρυθμός με τον οποίο εμφανίζονται αυτές οι διακυμάνσεις της έντασης εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων. Η Εικόνα 2.7 απεικονίζει τυπικές διακυμάνσεις έντασης που προκύπτουν από διασπορά μεγάλων σωματιδίων και διασπορά μικρών σωματιδίων. Τα μικρά σωματίδια ωθούν την ένταση να κυμαίνεται ταχύτερα από τα μεγάλα [12].

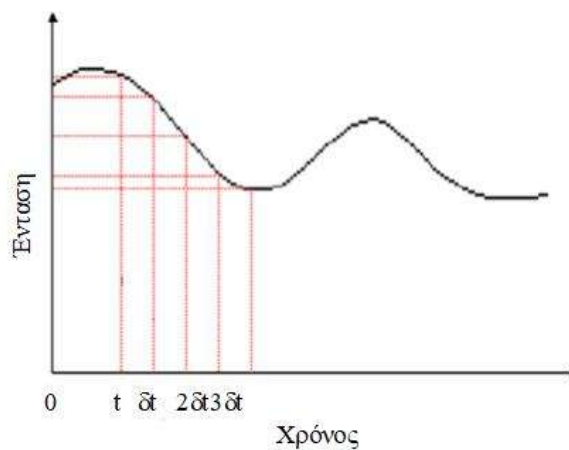


Εικόνα 2. 7: Τυπικές διακυμάνσεις έντασης για: (Α) μεγάλα σωματίδια, (Β) μικρά σωματίδια. [12].

### Λειτουργία του συσχετιστή

Ένας συσχετιστής, κυρίως, συγκρίνει σήματα. Έχει σχεδιαστεί για τη μέτρηση του βαθμού ομοιότητας μεταξύ δύο σημάτων ή ενός σήματος με τον εαυτό του σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα [12].

Έστω ότι συγκρίνεται η ένταση ενός σήματος με τον εαυτό του σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή και σε κάποια στιγμή πολύ αργότερα. Σε αυτήν την περίπτωση, για ένα τυχαία κυμαινόμενο σήμα είναι προφανές ότι δεν μπορεί να υπάρξει συσχέτιση των δύο σημάτων με κάποιον δυνατό τρόπο (Εικόνα 2.8). Η γνώση της αρχικής έντασης του σήματος δεν είναι ικανή ώστε να προβλεφθεί η ένταση του σήματος σε άπειρο χρόνο. Αυτό ισχύει για οποιαδήποτε τυχαία διαδικασία, όπως η διάχυση [12].



Εικόνα 2. 8: Σχηματική απεικόνιση της διακύμανσης της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός σε συνάρτηση με το χρόνο [12].

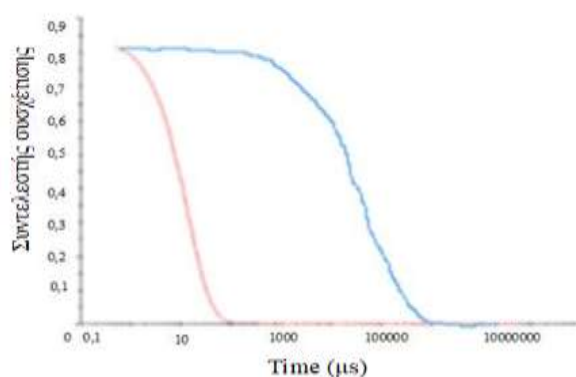
Ωστόσο, εάν συγκρίνεται η ένταση του σήματος σε χρόνο  $t$  με εκείνη του σήματος ελάχιστα αργότερα, δηλαδή σε χρόνο  $(t+\delta t)$ , θα υπάρχει ισχυρή συσχέτιση ανάμεσα στις εντάσεις των δύο σημάτων [12].

Εάν το σήμα, που προέρχεται από μια τυχαία διαδικασία όπως η κίνηση Brown, σε χρόνο  $t$  συγκρίνεται με το σήμα σε χρόνο  $(t+2\delta t)$ , θα υπάρχει ακόμα μια λογική σύγκριση ανάμεσα στα δύο σήματα. Όμως, η συσχέτισή τους δε θα είναι τόσο καλή

όσο στη σύγκριση μεταξύ  $t$  και  $(t+\delta t)$ . Ο συσχετισμός μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Το χρονικό διάστημα  $\delta t$  είναι συνήθως πολύ μικρό, ίσως nanoseconds ή microseconds και ονομάζεται χρόνος δειγματοληψίας του συσχετιστή. Ο χρόνος  $t=\infty$  είναι της τάξης ενός millisecond ή δέκα milliseconds [12].

Αν η ένταση ενός σήματος σε χρόνο  $t$  συγκρίνεται με τον εαυτό της, τότε υπάρχει τέλεια συσχέτιση, καθώς τα δύο σήματα είναι ίδια. Η τέλεια συσχέτιση υποδεικνύεται με τη μονάδα (1,00), ενώ η μηδενική συσχέτιση από το μηδέν (0,00) [12].

Εάν τα σήματα σε χρόνους  $(t+2\delta t)$ ,  $(t+3\delta t)$ ,  $(t+4\delta t)$ , κ.ο.κ. συγκρίνονται με το σήμα σε χρόνο  $t$ , η συσχέτιση ενός σήματος που προέρχεται από μια τυχαία πηγή θα μειώνεται με το χρόνο έως  $t=\infty$ , όπου δε θα υπάρχει καμία συσχέτιση. Εάν τα σωματίδια είναι μεγάλα, το σήμα θα αλλάζει αργά και η συσχέτιση θα παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα (Εικόνα 2.9). Εάν τα σωματίδια είναι μικρά και κινούνται γρήγορα, τότε η συσχέτιση θα μειωθεί πιο γρήγορα [12].



Εικόνα 2. 9: Τυπικό διάγραμμα συσχέτισης δείγματος που περιέχει: (μπλε γραμμή) μεγάλα σωματίδια, όπου η συσχέτιση του σήματος παραμένει για μεγάλο χρονικό διάστημα, (κόκκινη γραμμή) μικρά σωματίδια, όπου η συσχέτιση του σήματος μειώνεται πιο γρήγορα [12].

Η παρατήρηση του διαγράμματος συσχέτισης μπορεί να προσφέρει πολλές πληροφορίες για το δείγμα. Ο χρόνος στον οποίο η καμπύλη της συσχέτισης αρχίζει να φθίνει είναι μια ένδειξη του μέσου μεγέθους του δείγματος. Όσο πιο απότομη είναι η γραμμή, τόσο πιο μονοδιάσπαρτο είναι το δείγμα. Αντίθετα, όσο περισσότερο χρόνο χρειάζεται για να φθίνει η γραμμή, τόσο πιο πολυδιάσπαρτο είναι το δείγμα [12].

## Η διάταξη ενός οργάνου δυναμικής σκέδασης φωτός

Ένα τυπικό σύστημα δυναμικής σκέδασης φωτός αποτελείται από έξι κύρια συστατικά (Εικόνα 2.10). Αρχικά, ένα λέιζερ (θέση 1) παρέχει μια πηγή φωτός για να φωτίζει το δείγμα σε ένα κελί (θέση 2). Σε αραιά διαλύματα, οι περισσότερες από τις



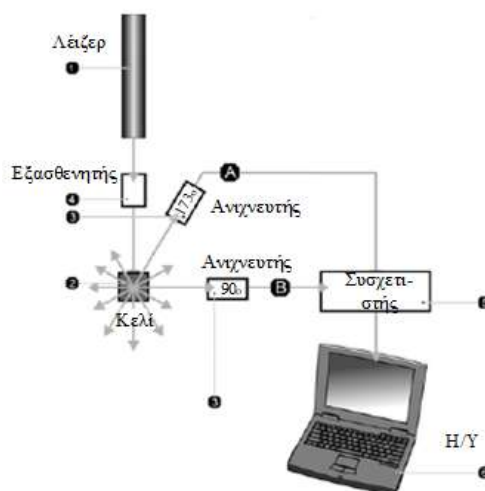
δέσμες φωτός του λέιζερ διαπερνούν το δείγμα, αλλά μερικές σκεδαζονται από τα σωματίδια που βρίσκονται μέσα σε αυτό, προς όλες τις γωνίες. Ένας ανιχνευτής (θέση 3) χρησιμοποιείται για να μετράει το σκεδαζόμενο φως. Στα όργανα της σειράς Zetasizer Nano, η θέση του ανιχνευτή είναι είτε στις 173° είτε στις 90°, ανάλογα το μοντέλο. Συγκεκριμένα, στο όργανο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ο ανιχνευτής ήταν στις 173° [12].

Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός πρέπει να είναι σε ένα συγκεκριμένο εύρος προκειμένου ο ανιχνευτής να μπορεί να τη μετρήσει με επιτυχία. Αν ανιχνευθεί μεγάλη ποσότητα φωτός, τότε ο ανιχνευτής θα κορεστεί. Για να παρακάμπτεται αυτό το πρόβλημα, ένας εξασθενητής είναι τοποθετημένος (θέση 4), ο οποίος μειώνει την ένταση του λέιζερ της πηγής και, ως εκ τούτου, μειώνει και την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός. Για δείγματα που δε σκεδαζουν μεγάλη ποσότητα φωτός, όπως είναι πολύ μικρά σωματίδια ή δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων, η ποσότητα του σκεδαζόμενου φωτός, θα πρέπει να αυξάνεται. Σε αυτήν την περίπτωση, ο εξασθενητής θα επιτρέψει να περάσει μέσα από το δείγμα μεγαλύτερη ποσότητα φωτός, η οποία προέρχεται από το λέιζερ. Για δείγματα που σκεδαζουν περισσότερο φως, όπως είναι μεγάλα σωματίδια ή δείγματα υψηλών συγκεντρώσεων, η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός θα πρέπει να μειωθεί. Η κατάλληλη θέση για την τοποθέτηση του εξασθενητή ορίζεται αυτόματα από το “Nano” λογισμικό και καλύπτει ένα εύρος διαπερατότητας από 100% έως 0,0003% [12].

Το σήμα της σκεδαζόμενης έντασης περνά από τον ανιχνευτή σε ένα σύστημα ψηφιακής επεξεργασίας που ονομάζεται συσχετιστής (θέση 5). Ο συσχετιστής συγκρίνει την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός σε διαδοχικά χρονικά διαστήματα για να αντλήσει το ρυθμό με τον οποίο ποικίλλει η ένταση. Έπειτα, οι πληροφορίες από το συσχετιστή μεταβιβάζονται σε έναν υπολογιστή (θέση 6), όπου το λογισμικό “Nano” θα αναλύσει τα δεδομένα και θα εξάγει πληροφορίες για το μέγεθος [12].

*Πίνακας 2. 1: Η οπτική διάταξη του οργάνου Zetasizer με βάση το μοντέλο [12].*

<b>Zetasizer</b>	<b>Οπτική διάταξη</b>
Nano S	A
Nano ZS	A
Nano S90	B
Nano ZS90	B



Εικόνα 2. 10: Οπτική διάταξη των οργάνων της σειράς “Zetasizer Nano” για μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός [12].

## Ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των οργάνων Zetasizer Nano

### 1. Μη-επεμβατική ανίχνευση οπισθοσκέδασης

Τα όργανα “Nano S” και “Nano ZS” ανιχνεύουν τις πληροφορίες σκέδασης στις 173°. Αυτή η δυνατότητα είναι γνωστή ως οπισθοσκεδαζόμενη ανίχνευση. Επιπλέον, τα οπτικά συστήματα ανίχνευσης δεν έρχονται σε επαφή με το δείγμα και ως εκ τούτου θεωρούνται μη-επεμβατικά. Υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα στη χρήση μιας μη – επεμβατικής ανίχνευσης οπισθοσκέδασης:

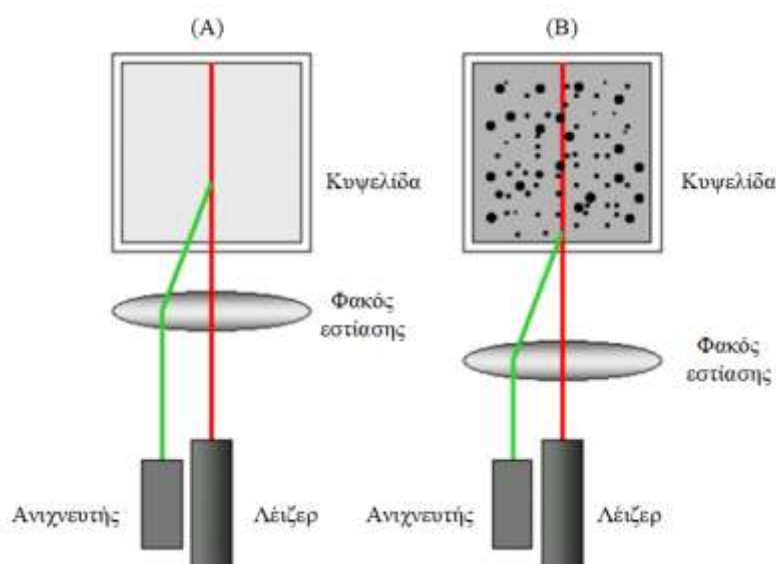
- Το λέιζερ δε χρειάζεται να περάσει μέσα από ολόκληρο το δείγμα. Αυτό μειώνει ένα φαινόμενο που λέγεται πολλαπλή σκέδαση, όπου το φως που σκεδάζεται από ένα σωματίδιο, έπειτα, σκεδάζεται και από άλλα σωματίδια. Καθώς το φως διανύει μία διαδρομή μικρότερου μήκους μέσα από το δείγμα, τότε δείγματα υψηλότερων συγκεντρώσεων μπορεί να μετρηθούν [12].
- Προσμείξεις, όπως είναι τα σωματίδια σκόνης μέσα στο μέσο διασποράς, είναι συνήθως μεγάλα σε μέγεθος. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων, τα μεγάλα σωματίδια σκεδάζουν το φως προς την μπροστινή κατεύθυνση. Επομένως, με τη χρήση της ανίχνευσης με οπισθοσκέδαση, η επίδραση της σκόνης μειώνεται [12].

## 2. Μεταβλητή θέση μέτρησης για το μέγεθος

Η θέση μέτρησης μέσα στην κυψελίδα στα μοντέλα “Nano S” και “Nano ZS” μπορεί να αλλάξει. Αυτή η θέση μέτρησης μπορεί να μεταβληθεί μετακινώντας το φακό εστίασης και καθορίζεται από το λογισμικό “Nano” (Εικόνα 2.11) [12].

Για μικρά σωματίδια ή δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων, είναι ωφέλιμο να μεγιστοποιείται η ποσότητα του φωτός που σκεδάζεται από το δείγμα. Καθώς, λοιπόν, το λέιζερ περνά μέσα από το τοίχωμα της κυψελίδας, προκειμένου να φτάσει στο μέσο διασποράς, το λέιζερ προκαλεί μια «λάμψη». Αυτή η λάμψη μπορεί να κατακλύσει το σήμα από τα σκεδαζόμενα σωματίδια. Μετακινώντας, λοιπόν, το σημείο μέτρησης μακριά από το τοίχωμα της κυψελίδας και προς το κέντρο της, μειώνεται αυτό το φαινόμενο (Εικόνα 2.11, A) [12].

Μεγάλα σωματίδια ή δείγματα υψηλών συγκεντρώσεων σκεδάζουν περισσότερο φως. Σε αυτήν την περίπτωση, η μέτρηση κοντά στο τοίχωμα της κυψελίδας θα μειώσει το φαινόμενο της πολλαπλής σκέδασης ελαχιστοποιώντας το μήκος διαδρομής το οποίο πρέπει να διανύσει το σκεδαζόμενο φως (Εικόνα 2.11, B). Η θέση της μέτρησης ορίζεται αυτόματα μέσω ενός συνδυασμού της συνάρτησης συσχέτισης και της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός [12].



Εικόνα 2. 11: Σχηματική αναπαράσταση τη θέσης μέτρησης για (A) μικρών σωματιδίων, ασθενούς σκέδασης δείγματα και για (B) μεγάλων σωματιδίων, αδιαφανή δείγματα. Η αλλαγή στη θέση μέτρησης επιτυγχάνεται μετακινώντας το φακό εστίασης αντίστοιχα [12].

## 2.5 Μελέτες δυναμικής σκέδασης φωτός

Οι Seery et al. (1988) [13] προσπάθησαν να αποκτήσουν δεδομένα από ταυτόχρονη χρήση στατικής και δυναμικής σκέδασης φωτός. Χρησιμοποιήθηκαν μοντέλα συστημάτων στενής κατανομής μοριακού βάρους διαλυμένου πολυστυρενίου σε τολουένιο, καθώς και εναιωρήματα πλεγμάτων μονοδιάσπαρτου πολυστυρενίου σε νερό. Τα δεδομένα αναλύθηκαν για να εξαχθούν συμπεράσματα τόσο από θερμοδυναμική σκοπιά (μοριακό βάρος, γυροσκοπική ακτίνα, συντελεστής Virial), όσο και από υδροδυναμική (συντελεστής διάχυσης). Ως πρώτο βήμα για την ανάπτυξη ενός συστήματος ταυτόχρονης ανάλυσης, θεωρείται η συλλογή δεδομένων για απλά, καλά ελεγχόμενα συστήματα: υδατικά εναιωρήματα μονοδιάσπαρτου πολυστυρενίου και διαλύματα τολουενίου με πολυστυρένιο στενής κατανομής. Παράχθηκαν τα ίδια γραφήματα “Zimm” από τα δεδομένα συνολικής έντασης και από τα δεδομένα αυτοσυσχέτισης. Για τις απλές περιπτώσεις, αποκτήθηκαν αυτόνομες θερμοδυναμικές και υδροδυναμικές παράμετροι. Όλες οι μετρήσεις σκέδασης φωτός έγιναν με τη χρήση ενός λέιζερ ιόντων αργού (Spectra Physics 2020-3), το οποίο λειτουργεί στα 514,5 nm με 200 έως 500 mW. Για τη συλλογή δεδομένων σε γωνίες σκέδασης από 30° έως 150° με σταδιακή αύξηση 5°, χρησιμοποιήθηκε εμπορικό γωνιόμετρο σκέδασης φωτός (Brookhaven Instruments BI-200SM). Τα αρχικά ενσωματωμένα οπτικά στοιχεία του γωνιομέτρου χρησιμοποιήθηκαν για να κατευθύνουν την προσπίπτουσα δέσμη μέσα από το δείγμα και για να συλλέξουν το σκεδαζόμενο φως σε συγκεκριμένες γωνίες. Οι μετρήσεις συσχέτισης φωτονίων έγιναν με τη χρήση ενός συτοσυσχετιστή 264 καναλιών (Brookhaven Instruments 2030). Ένας ξεχωριστός μετρητής φωτονίων 20 MHz χρησιμοποιήθηκε παράλληλα με το συσχετιστή προκειμένου να μετρά τη συνολική σκεδαζόμενη ένταση. Χρησιμοποιήθηκε, επίσης, προαιρετικά ένας τεμαχιστής ακτίνων για να διορθώνει τις μετρήσεις για το φωτοπολλαπλασιαστή, αλλά διαπιστώθηκε ότι είναι ούτως ή άλλως χαμηλές (< 5 μετρήσεις το δευτερόλεπτο), οπότε παραμελήθηκαν στα περισσότερα πειράματα. Ο συσχετιστής, ο μετρητής και το γωνιόμετρο ελέγχονταν από έναν ειδικό μικροϋπολογιστή (τύπος IBM) για αυτόματη απόκτηση δεδομένων. Τα δεδομένα συσχέτισης, έπειτα, μεταφέρονταν σε έναν υπολογιστή VAX 11/780, όπου μπορούσαν να αναλυθούν περαιτέρω με πρόγραμμα μη γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων. Τα δείγματα πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμα πρότυπα πολυστυρενίου ανιοντικού πολυμερισμού με μοριακό βάρος από  $1,79 \cdot 10^5$  έως  $20 \cdot 10^6$ . Οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων ήταν όλες μικρότερες της συγκέντρωσης 11,2 g/L. Η καθαρότητα των διαλυμάτων πολυμερών και των κυψελίδων που χρησιμοποιήθηκαν είναι ουσιαστικής σημασίας, όπως σε όλα τα πειράματα σκέδασης φωτός. Όλα τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με τολουένιο, το οποίο ξηράθηκε με υγρό νάτριο, αποστάχθηκε και φιλτραρίστηκε σε διάφορες μεμβράνες (3,0, 1,0, 0,2 μm). Από όλες τις μετρήσεις προέκυψε ότι η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της δυναμικής σκέδασης φωτός μπορεί να τοποθετηθεί σε απόλυτη κλίμακα. Αυτό οδηγεί σε μια πλήρη ανάλυση των στατικών και δυναμικών μοριακών ιδιοτήτων, όπως το μοριακό βάρος, η

γυροσκοπική ακτίνα, ο δεύτερος συντελεστής Virial και ο συντελεστής διάχυσης. Τόσο τα διαλύματα πολυμερούς, όσο και τα αιωρήματα λάτεξ, είναι απλά συστήματα. Ενώ η μέθοδος που περιγράφηκε έχει χρησιμότητα για την ανάλυση καλά ορισμένων συστημάτων σκέδασης, η πραγματική εφαρμογή θα είναι σε συστήματα με πολύπλοκες διαδικασίες σκέδασης, όπως ημιδιαλυτά διλύματα, πολυηλεκτρολύτες και άλλα [13].

Οι Mahmood et al. (2003) [14] προσπάθησαν να χαρακτηρίσουν δείγματα PMMA μέσω στατικής σκέδασης φωτός (SLS) και χρωματογραφίας μέσω πηγματος (GPC) σε θερμοκρασία δωματίου (33° C), σε ακετόνη και ακετονιτρίλιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν υπήρχε γωνιακή εξάρτηση. Από τις μετρήσεις στατικής σκέδασης φωτός (θολερότητα) προσδιορίστηκαν το μοριακό βάρος ( $M_w$ ) και ο δεύτερος συντελεστής της Virial ( $A_2$ ). Οι θετικές τιμές του  $A_2$  στην περίπτωση της ακετόνης δείχνουν ότι η ακετόνη είναι ένας καλός διαλύτης για το PMMA, ενώ οι τιμές του  $A_2$  στο ακετονιτρίλιο δείχνουν ότι το ακετονιτρίλιο είναι ένας θ – διαλύτης. Αρκετά πολυμερή παρουσιάζουν κατανομή μοριακού βάρους. Προκειμένου να ληφθούν δείγματα με στενή κατανομή, χρησιμοποιούνται κλασματικές μέθοδοι, όπως είναι η GPC, και μέθοδοι καθίζησης. Σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία, υπολογίστηκαν οι τιμές του μεγέθους  $HC/\tau$  για όλα τα δείγματα και κατασκευάστηκε το διάγραμμα  $HC/\tau$  συναρτήσει της συγκέντρωσης (C). Το  $\tau$  συμβολίζει τη θολερότητα, ενώ το μέγεθος H δίνεται από τον τύπο:

$$H = \frac{32 \pi^2 n^2}{3 N \lambda^4 \left(\frac{dn}{dC}\right)^2} \quad (\text{Εξίσωση 2. 20})$$

όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος που χρησιμοποιήθηκε (436 και 546 nm),

$$N = 6,023 \cdot 10^{23}$$

n ο δείκτης διάθλασης του διαλύματος και

$dn/dC$  η βαθμίδα του δείκτη διάθλασης (χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικές τιμές) [14].

Οι τιμές των μεγεθών  $M_w$  και  $A_2$  υπολογίστηκαν από την αποτέμνουσα και την κλίση του διαγράμματος που αναφέρεται παραπάνω, αντίστοιχα. Οι τιμές του μοριακού βάρους και του δεύτερου συντελεστή της Virial είναι παραπλήσιες στα διαφορετικά μήκη κύματος (436 και 546 nm). Οι θετικές τιμές του  $A_2$  στην περίπτωση της ακετόνης δείχνουν πως η ακετόνη είναι ένας καλός διαλύτης για το PMMA. Αντίθετα, η μείωση του  $A_2$  με την αύξηση του μοριακού βάρους δείχνει πως η ποιότητα του διαλύτη υποβαθμίζεται. Στην περίπτωση του ακετονιτρίλιου, οι τιμές του  $A_2$  δείχνουν ότι το ακετονιτρίλιο είναι ένας θ – διαλύτης για το PMMA στους 33° C. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η θ – θερμοκρασία για το ακετονιτρίλιο είναι 30, 27,6 και 48° C. Όσον αφορά το πειραματικό μέρος της έρευνας, δείγματα PMMA άγνωστου μοριακού βάρους χαρακτηρίστηκαν μέσω της τεχνικής της στατικής σκέδασης φωτός στους 33° C σε δύο διαλύτες, ακετόνη και ακετονιτρίλιο. Για την προετοιμασία των

δειγμάτων η ακετόνη και το ακετονιτρίλιο χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Με κάθε διαλύτη παρασκευάστηκαν πέντε διαλύματα, συγκέντρωσης 0,5 έως 2,5 g/ L. Όλα τα διαλύματα φιλτραρίστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας φίλτρα Whatman, το μέγεθος των οποίων εξαρτήθηκε από το μέγεθος του πολυμερούς. Ως φωτόμετρο για τις μετρήσεις της σκέδαση φωτός χρησιμοποιήθηκε το εμπορικό φωτόμετρο σκέδασης φωτός της εταιρίας Brice Phoenix Co. Το φωτόμετρο βαθμονομήθηκε με πρότυπο το τολουένιο προκειμένου να εξακριβωθεί ότι η ένταση της σκέδασης του τολουενίου δεν έχει γωνιακή εξάρτηση στο εύρος 20° – 150°. Όλες οι μετρήσεις σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκαν στους 33° C. Επίσης, για την διεκπεραίωση των υπολογισμών επιστρατεύτηκε και η επόμενη εξίσωση:

$$\tau = \left[ \frac{16 T_D \alpha}{3(1,049)h} \right] n^2 \left( \frac{R_W}{R_C} \right) F \frac{D_S}{D_W} \quad (\text{Εξίσωση 2. 21})$$

όπου το μέγεθος  $\frac{R_W}{R_C}$  είναι μια παράμετρος εξαρτώμενη από το διαλύτη και προσδιορίστηκε πειραματικά

το μέγεθος  $F \left( \frac{D_S}{D_W} \right)$  εξαρτάται από το διάλυμα

οι τιμές των  $D_S$  και  $D_W$  είναι τιμές σκέδασης στις 90° και 0°, αντίστοιχα,

οι τιμές των μεγεθών στην αγκύλη είναι σταθερές για τη συσκευή και

$n$  είναι ο δείκτης διάθλασης των διαλυτών που μελετήθηκαν [14].

Οι Puskás et al. (2012) [15] μελέτησαν τα ζητήματα που επηρεάζουν τη χρήση της στατικής σκέδασης φωτός για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους της κυκλοδεξτρίνης (cyclodextrin). Μελετώνται τόσο πολυμερή όσο και ολιγομερή. Τα κρίσιμα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την ακριβή μέτρηση είναι η συμπεριφορά συσσωμάτωσης και η αλληλεπίδραση των τμημάτων. Τα δεδομένα στατικής σκέδασης σε συνδυασμό με την ανάλυση της συνολικής κατάστασης και του μεγέθους των σωματιδίων, όπως προσδιορίζονται από τη δυναμική σκέδαση φωτός, επέτρεψαν να δικαιολογηθεί η κατάσταση των δειγμάτων (χωρίς συσσωμάτωση) και η ιδανική σφαιρική διαμόρφωση των μακρομορίων. Αυτά τα μοριακά χαρακτηριστικά αποδείχθηκαν για μη – φορτισμένα, φορτισμένα και φθορίζοντα, με τυχαίους σταυροδεσμούς, υδατοδιαλυτά πολυ- και ολιγομερή κυκλοδεξτρίνης. Τα πολυ- και ολιγομερή κυκλοδεξτρίνης (CD) είναι ενώσεις με χαρακτηριστική δομή, καθώς τα δομικά στοιχεία τους είναι μονάδες λειτουργικών ολιγοσακχαριτών. Με αυτή την έννοια, οι απλοί δακτύλιοι της κυκλοδεξτρίνης, από τους οποίους προκύπτει το μακρομόριο, μπορούν να θεωρηθούν ως «μονομερή». Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ουδέτερα δείγματα πολυμερούς κυκλοδεξτρίνης, ανιοντικά πολυ- και ολιγομερή κυκλοδεξτρίνης (όπως PCMβCD-Na), φθορίζον δείγμα ολιγομερούς κυκλοδεξτρίνης. Ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους έγινε μέσω της τεχνικής στατικής σκέδασης φωτός και χρησιμοποιώντας ένα όργανο Malvern Zetasizer Nano ZS. Τα δείγματα μελετήθηκαν σε διάφορες συγκεντρώσεις και σε

θερμοκρασία  $T = 25^\circ \text{C}$ . Εφαρμόστηκε η εξίσωση Rayleigh (εξίσωση 1.1.6), η οποία περιγράφει την ένταση του φωτός που σκεδάζεται από τα σφαιρικά σωματίδια του διαλύματος. Ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη, που εμπλέκεται στην παραπάνω εξίσωση, μετρήθηκε με τη χρήση ενός διαθλασιμέτρου Abbe στους  $25^\circ \text{C}$ . Στην περίπτωση που τα μόρια του πολυμερούς είναι αισθητά μικρότερα από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ο παράγοντας  $P_\theta$  μειώνεται και, τελικά, φτάνει την τιμή 1 (προσέγγιση Rayleigh). Αυτή η προσέγγιση μπορεί να επαληθευτεί αν προσδιοριστεί η διάμετρος των μορίων μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός. Το μοριακό βάρος,  $M_w$ , και ο δεύτερος συντελεστής Virial,  $A_2$ , μπορούν να προσδιοριστούν μετρώντας την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός ( $KC/R_\theta$ ) σε δείγματα διαφορετικών συγκεντρώσεων. Η μέτρηση αυτή πραγματοποιείται σε συγκεκριμένη γωνία και η ένταση συγκρίνεται με εκείνη που προέρχεται από ένα πρότυπο δείγμα (καθαρό τολουένιο χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο αναφοράς). Αυτή η γραφική παράσταση ονομάζεται Debye, όπου το  $M_w$  προσδιορίζεται από την αποτέμνουσα σε μηδενική συγκέντρωση ( $KC/R_\theta = 1/M_w$  όταν  $C \rightarrow 0$ ). Επειδή τα πολυμερή κυκλοδεξτρίνης μπορεί να περιέχουν σημαντική ποσότητα προσροφημένου νερού (μέχρι 10% κατά βάρος), οι ζυγίσεις διορθώθηκαν με απώλεια δεδομένων ξήρανσης. Ο προσδιορισμός της διαμέτρου των σφαιριδίων, καθώς και της κατανομής μεγέθους των συσσωματωμάτων πολυμερών (όπου υπήρχαν) έγινε με τη μέθοδο δυναμικής σκέδασης φωτός. Χρησιμοποιήθηκε ένα όργανο Malvern Zetasizer Nano ZS. Διεξήχθησαν τρεις μετρήσεις για όλα τα δείγματα, με μέσο όρο για το κάθε δείγμα τουλάχιστον 10 επαναλήψεις (runs) στους  $25^\circ \text{C}$ . Η ένταση της κατανομής μεγέθους χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της συνολικής κατάστασης, καθώς είναι εξαιρετικά ενδεικτική της παρουσίας διασκορπισμένων, πολύ μικρού μεγέθους, αντικειμένων. Για τη λήψη ακριβών δεδομένων  $M_w$  είναι απαραίτητο να διασφαλιστεί η απουσία σωματιδίων μεγέθους σε αυτό το εύρος. Ορίστηκαν ορισμένες ιδιότητες των δειγμάτων, όπως δείκτης διάθλασης του δείγματος = 1,37, απορρόφηση για άχρωμο δείγμα = 0,01, απορρόφηση για φθορίζον δείγμα = 0,1. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του οργάνου, το μέγιστο εύρος μεγέθους σωματιδίων (διάμετρος) είναι 0,3 nm – 5  $\mu\text{m}$ . Το λέιζερ της συσκευής έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: 4 mW He – Ne, 633 nm, ενώ ο ανιχνευτής είναι τύπου στιβάδας φωτοδιόδων. Είναι γνωστό ότι τα μονομερή κυκλοδεξτρίνης είναι ιδιαίτερα επιρρεπή στη δημιουργία συσσωματωμάτων. Αυτή η δημιουργία συσσωματωμάτων θα μπορούσε να περιοριστεί αν επιλεχτούν οι κατάλληλες συνθήκες, όπως πολικότητα διαλύτη και συγκεντρώσεις διαλυμάτων. Η παρουσία συσσωματωμάτων (ακόμα και σε μικρή ποσότητα) θα μπορούσε να επηρεάσει την αναπαγωγικότητα του μοριακού βάρους (σφάλμα  $\pm 10\%$ ) και να αυξήσει το φαινόμενο μοριακό βάρος. Ο λόγος που συμβαίνουν αυτά είναι ότι η μέθοδος της στατικής σκέδασης φωτός δε δύναται να ξεχωρίσει τα συσσωματώματα από τα μόρια του πολυμερούς. Όσον αφορά τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους στα ουδέτερα δείγματα πολυμερούς κυκλοδεξτρίνης, ορίστηκε ότι  $dn/dC = 0,14 \text{ mL/g}$  και παρασκευάστηκαν διαλύματα με εύρος συγκεντρώσεων από 2,0 έως 10,0 g/L. Οι συντελεστές συσχέτισης του διαγράμματος Debye ήταν μεγαλύτεροι του 0,9. Για την επαλήθευση των συνθηκών που έγιναν οι μετρήσεις, προσδιορίστηκε το μοριακό βάρος δειγμάτων 2-

υδροξυπροπυλο-β-κυκλοδεξτρίνης (2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin, HPβCD). Τα δείγματα αυτά έχουν γνωστό βαθμό υποκατάστασης, όπως προσδιορίζεται με την τεχνική NMR. Από το βαθμό υποκατάστασης των δειγμάτων HPβCD, μπόρεσε να προσδιοριστεί το μέσου αριθμού μοριακό βάρος,  $M_n$ . Το μοριακό βάρος που προέκυψε από τη μέτρηση στο DLS,  $M_w$ , ήταν 5 – 6% υψηλότερο από τις τιμές  $M_n$ . Αυτό το αποτέλεσμα είναι ικανοποιητικό αν ληφθεί υπόψη η πολυδιασπορά των δειγμάτων HPβCD. Κατά τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους της ένωσης PCMBβCD-Na, παρατηρήθηκε ότι η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη για την ανάλυση είναι μείζονος σημασίας. Αυτό συμβαίνει λόγω της πολυηλεκτρολυτικής φύσης της ένωσης. Η ανάλυση του γραφήματος Debye δεν ήταν δυνατή χρησιμοποιώντας αποσταγμένο νερό. Αλλάζοντας την πολικότητα, την ιοντική ισχύ και το pH του χρησιμοποιούμενου διαλύτη, προέκυψε σχετικά υψηλό μοριακό βάρος για το ίδιο δείγμα. Συνεπώς, ορισμένοι παράγοντες, όπως η δημιουργία συσσωματωμάτων και η πολικότητα του διαλύτη, επηρεάζουν την ακρίβεια προσδιορισμού του μοριακού βάρους των πολύ-ολιγομερών κυκλοδεξτρίνης [15].

Οι Rodríguez – Maldonado et al. (2005) [16] προσπάθησαν να προσδιορίσουν πειραματικά το συντελεστή διάχυσης,  $D_t$ , φορτισμένων πολυπεπτιδίων. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν μακρομόρια L-πολυλυσίνης (poly-L-lysine, PLL), τα οποία μεταβάλλουν τη μορφή τους από τυχαία-έλικα (random-coil) σε δομή α-έλικας ή β-φύλλου, καθώς αυξάνεται το pH του διαλύτη και η θερμοκρασία, αντίστοιχα. Μετρήθηκε η ποσότητα του σκεδαζόμενου φωτός που έχει την ίδια κατεύθυνση πόλωσης με το προσπίπτον φως. Έτσι, παράχθηκε η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης και μέσω αυτής προέκυψε ο συντελεστής διάχυσης. Επιπλέον, εκτιμήθηκαν οι διαστάσεις του PLL στις μορφές τυχαίας-έλικας και α-έλικας. Χρησιμοποιήθηκε ένα εμπορικό, υψηλού μοριακού βάρους PLL, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές πρακτικές εφαρμογές. Εφόσον διαφορετικές δευτερογενείς δομές παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως η υδροφοβικότητα, το μέγεθος και το σχήμα, αλλάζοντας τη δευτεροταγή δομή ενός θεραπευτικού πολυπεπτιδίου μπορεί να υπάρξει αύξηση της διαπερατότητας της μεμβράνης. Ως εκ τούτου, η γνώση των διαστάσεων της PLL στις διαφορετικές πιθανές δομές που μπορεί να σχηματίσει, είναι πολύ ενδιαφέρουσες σε πολλές από τις εφαρμογές. Παρά το ενδιαφέρον που παρουσιάζει η γνώση των διαστάσεων του PLL, δεν απαντώνται πολλές σχετικές μελέτες. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι η δυναμική των μη-σφαιρικών σωματιδίων είναι πιο περίπλοκη από εκείνη των σφαιρικών. Σε αυτήν την έρευνα, χρησιμοποιήθηκε εμπορικό PLL και προσδιορίστηκε πειραματικά ο συντελεστής διάχυσης σαν συνάρτηση του pH και της θερμοκρασίας του διαλύματος. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός προκειμένου να εξαχθεί η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του σκεδαζόμενου φωτός που έχει την ίδια κατεύθυνση πολικότητας με το προσπίπτον φως. Μόνο όταν το PLL ήταν σε μορφή α-έλικας ή β-φύλλου βρέθηκε ότι το φως ήταν αποπλωμένο. Μηδενική αποπόλωση παρουσιάστηκε στη δομή της τυχαίας-έλικας, όπως ήταν αναμενόμενο για ένα



ισοτροπικό αντικείμενο. Ο συντελεστής διάχυσης, που προέκυψε από τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, επέτρεψε την εκτίμηση των διαστάσεων του PLL. Χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Stokes – Einstein για να υπολογιστεί η υδροδυναμική ακτίνα,  $R_h$ , στη δομή τυχαίας-έλικας. Το μήκος,  $L$ , του PLL στη δομής  $\alpha$ -έλικας προέκυψε μέσω της εξίσωσης Kirkwood – Riseman. Το αποτέλεσμα είναι σύμφωνο με το μέγεθος της τυχαίας-έλικας και υποδηλώνει ότι το PLL δεν μπορεί να είναι σε καθαρή δομή  $\alpha$ -έλικας, αλλά σε μια πιο επιμήκη διαμόρφωση που μπορεί να αποτελείται από τμήματα τυχαίας-έλικας και  $\alpha$ -έλικας. Το μέσο μοριακό βάρος του PLL, όπως αυτό υπολογίστηκε με τη μέθοδο της ιξωδομετρίας, είναι 230.500 Da. Παρασκευάστηκαν διαλύματα διαλύοντας PLL σε νερό. Ο συντελεστής διάχυσης των μορίων PLL προσδιορίστηκε μέσω DLS, όπου χρησιμοποιήθηκε μια συσκευή σκέδασης φωτός. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο 4700 Malvern Instruments, το οποίο λειτουργεί με λέιζερ He – Ne στα 632,8 nm. Για να διασφαλιστούν απλές συνθήκες σκέδασης, η γωνία μέτρησης ρυθμίστηκε στις 30° και τα διαλύματα είχαν συγκεντρώσεις περίπου  $C = 0,25 \text{ g/L}$ , ώστε να οι αποφευχθούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων. Ύστερα από τη διεξαγωγή των πειραμάτων, βρέθηκε ότι ο συντελεστής διάχυσης αυξάνεται, καθώς αυξάνεται το pH στη δομή της τυχαίας-έλικας. Ουσιαστικά, υποδηλώνεται ότι οι διαστάσεις του PLL μειώνονται. Όταν η τιμή του pH γίνει περίπου ίση με 9, το PLL αποκτά τη δομή  $\alpha$ -έλικας. Πάνω από αυτήν την τιμή του pH, υπάρχουν διαφορές στη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης. Αυτό υποδηλώνει ότι στη δομή της τυχαίας-έλικας το φως δεν αποπολώνεται, όπως αναμένεται για ένα ισοτροπικό αντικείμενο. Υποθέτοντας ένα πλάτος για την  $\alpha$ -έλικα, μπορεί να εκτιμηθεί το μήκος του PLL. Η τιμή που προκύπτει συμφωνεί με την εκτίμηση της υδροδυναμικής ακτίνας στη δομή της τυχαίας-έλικας, αλλά φαίνεται μεγαλύτερη από την αναμενόμενη για καθαρή δομή  $\alpha$ -έλικας. Αυτό σημαίνει ότι για το, υψηλού μοριακού, βάρους PLL που χρησιμοποιείται σε αυτήν την έρευνα, στην  $\alpha$ -έλικα παρεμβάλλονται μερικές λυσίνες που παράγουν μια πιο επιμήκη δομή. Σε αρκετά υψηλά επίπεδα του pH, όλα τα μονομερή λυσίνης αποβάλλονται και το  $D_i$  μειώνεται, δείχνοντας ότι το PLL δημιουργεί συσσωματώματα για να παραχθούν συμπλέγματα PLL. Επιπροσθέτως, με την αύξηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται διαμόρφωση του  $\beta$ -φύλλου. Τέλος, επισημαίνεται ότι αυτές οι μετρήσεις παρουσιάζουν ενδιαφέρον σε πολλές από τις εφαρμογές του PLL. Είναι, όμως, ζωτικής σημασίας για τον έλεγχο της εσωτερικής οσμωτικής πίεσης στα κολλοειδή και σε παρόμοιες μακροδομές [16].

# **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ**

### **3.1 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας**

Το όργανο της δυναμικής σκέδασης φωτός παρέχει πληθώρα δυνατοτήτων στο χρήστη, όπως είναι η ακριβής μέτρηση του μεγέθους των σωματιδίων των διαλυμάτων, του δυναμικού  $Z$  και του μοριακού βάρους. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να εξαχθεί η κατάλληλη μέθοδος για τον προσδιορισμό του μέσου βάρους μοριακού βάρους των πολυμερών μέσω του οργάνου δυναμικής σκέδασης φωτός. Το σκεπτικό που οδήγησε στην ενασχόληση με τη συσκευή DLS για τη μέτρηση του μοριακού βάρους ήταν η επιθυμία της πλήρους αξιοποίησης των δυνατοτήτων της. Ένας ακόμη παράγοντας που συνέβαλε στην ανάγκη εξοικείωσης με τη συγκεκριμένη συσκευή είναι τα πολλά πλεονεκτήματα που προσφέρει έναντι της μεθόδου της ιζωδομετρίας διαλύματος, η οποία χρησιμοποιείται μέχρι τώρα στο «Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών» (ΕΤΠ). Μερικά από αυτά τα πλεονεκτήματα είναι η εξοικονόμηση χρόνου, καθώς η ολοκλήρωση μιας μέτρησης δεν απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα, ο μικρός όγκος δείγματος που απαιτείται, αλλά και τα αξιόπιστα αποτελέσματα, καθώς η παρέμβαση του αναλυτή είναι μικρή, αφού ακολουθούνται αυτοματοποιημένες μέθοδοι, μόλις αυτές δημιουργηθούν. Επομένως, η ενασχόληση και η εξοικείωση με αυτό το όργανο, καθώς και η ένταξή του στα πλέον χρησιμοποιούμενα όργανα του ΕΤΠ είναι πολύ σημαντικές. Ο σκοπός, λοιπόν, της εργασίας είναι να αποτελέσει το έναυσμα για όλα τα παραπάνω. Στη διπλωματική εργασία μελετώνται όλες οι παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν την επαναληψιμότητα, την ακρίβεια και την ποιότητα των μετρήσεων μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός. Η ανάπτυξη της κατάλληλης μεθόδου για την πραγματοποίηση μετρήσεων δε θα ήταν εφικτή χωρίς τα συστηματικά πειράματα που έλαβαν χώρα.

### **3.2 Πειραματική μεθοδολογία**

Η βασική πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε βασίζεται στην πολύ καλή μελέτη του εγχειριδίου του οργάνου της δυναμικής σκέδασης φωτός και στην υλοποίηση μετρήσεων στο όργανο. Έπειτα, τα αποτελέσματα των μετρήσεων συγκρίνονται με τα αποτελέσματα αντίστοιχων μετρήσεων, οι οποίες έγιναν μέσω της ιζωδομετρίας διαλύματος. Η ιζωδομετρία θεωρείται πιο αξιόπιστη μέθοδος σε σχέση με τη δυναμική σκέδαση φωτός για τη μέτρηση του μοριακού βάρους των πολυμερών

επί της παρούσης στο ΕΤΠ. Ωστόσο, η λήψη αποτελεσμάτων από τις δύο μεθόδους, τα οποία να ταυτίζονται πλήρως, θεωρείται αδύνατη. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στο γεγονός ότι η δυναμική σκέδαση φωτός είναι άμεση μέθοδος προσδιορισμού του μοριακού βάρους, ενώ η ιξωδομετρία είναι έμμεση. Παρ' όλα αυτά, τα συγκρίσιμα εύρη μοριακών βαρών είναι μια πολύ ικανοποιητική ένδειξη όσον αφορά την ποιότητα των μετρήσεων.

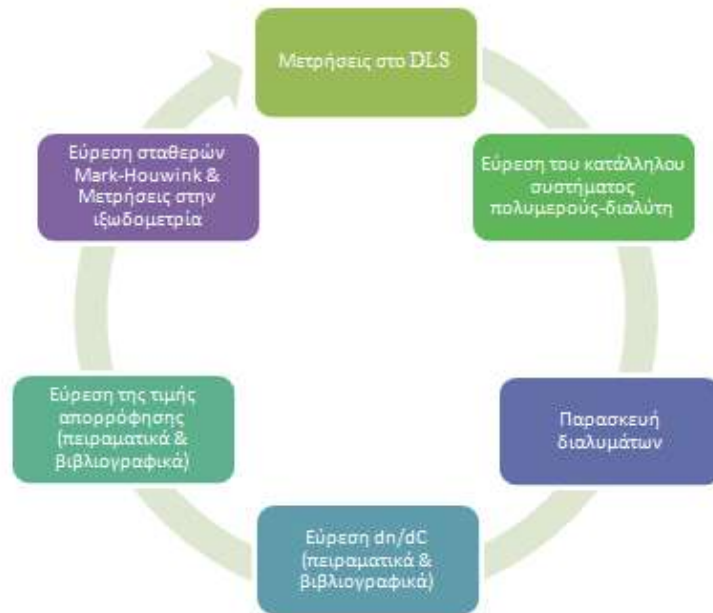
Το πρώτο βήμα της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε ήταν η επιλογή του κατάλληλου συστήματος πολυμερούς – διαλύτη, στο οποίο θα βασιζόταν η πλειονότητα των μετρήσεων. Η καταλληλότητα ενός συστήματος εξαρτάται από δύο παράγοντες. Ο πρώτος αφορά στη διαθεσιμότητα του πολυμερούς και του διαλύτη στο Εργαστήριο και ο δεύτερος στην ύπαρξη βιβλιογραφικών τιμών για τη βαθμίδα του δείκτη διάθλασης ( $dn/dC$ ) για το εν λόγω σύστημα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η βαθμίδα του δείκτη διάθλασης επηρεάζει το τελικό μοριακό βάρος περισσότερο από κάθε άλλη παράμετρο. Ως εκ τούτου, για τη μέτρηση του μοριακού βάρους με τη χρήση του DLS, δεν αρκεί η πειραματική τιμή του μεγέθους  $dn/dC$ . Έπειτα, είτε αναζητείται βιβλιογραφικά είτε μετράται πειραματικά η τιμή της απορρόφησης του συστήματος στο μήκος κύματος του λέιζερ, που διαθέτει το DLS (633 nm). Σειρά έχουν η παρασκευή των διαλυμάτων που θα μετρηθούν στο DLS, αλλά και η δημιουργία της κατάλληλης SOP. Μόλις ολοκληρωθούν οι μετρήσεις στο DLS, πραγματοποιούνται αντίστοιχες μετρήσεις, δηλαδή κάτω από τις ίδιες συνθήκες (εύρος συγκεντρώσεων, θερμοκρασία), με την τεχνική της ιξωδομετρίας. Τέλος, συγκρίνονται τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν ορισμένα συστήματα πολυμερούς – διαλύτη με διαφορές, επίσης, ως προς την εφαρμογή και καθαρότητα των αντίστοιχων πολυμερών. Ύστερα από κάθε νέα μέτρηση, τα αποτελέσματα αξιολογούνταν και προέκυπταν συμπεράσματα, τα οποία αξιοποιούνταν στις επόμενες μετρήσεις. Τα συστήματα που μελετήθηκαν με χρονολογική σειρά είναι:

- Εμπορικό πολυστυρένιο για μορφοποίηση – τολουένιο
- Πρότυπο πολυστυρένιο – τολουένιο
- Εργαστηριακά παρασκευασμένο PMMA – THF
- Πρότυπο PMMA – THF

Παράλληλα με τις μετρήσεις που γίνονταν στο DLS, πραγματοποιούνταν μετρήσεις ανάλογων συνθηκών και στην ιξωδομετρία. Αυτό, ουσιαστικά, αποσκοπούσε στον προσδιορισμό του εύρους του μοριακού βάρους που κυμαίνεται το εκάστοτε πολυμερές, αλλά και του συντελεστή συσχέτισης που χαρακτηρίζει τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν.

Τα κύρια βήματα της πειραματικής πορείας συνοψίζονται στο Διάγραμμα 3.1:



Διάγραμμα 3. 1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ροής της πειραματικής πορείας.

## Αντιδραστήρια

Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν και οι οποίες αναλύονται στις επόμενες ενότητες, μελετήθηκαν δύο συστήματα πολυμερούς – διαλύτη. Τα συστήματα αυτά είναι πολυστυρένιο – τολουένιο (PS – TOL) και πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας – τετραϋδροφουράνιο (PMMA – THF). Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

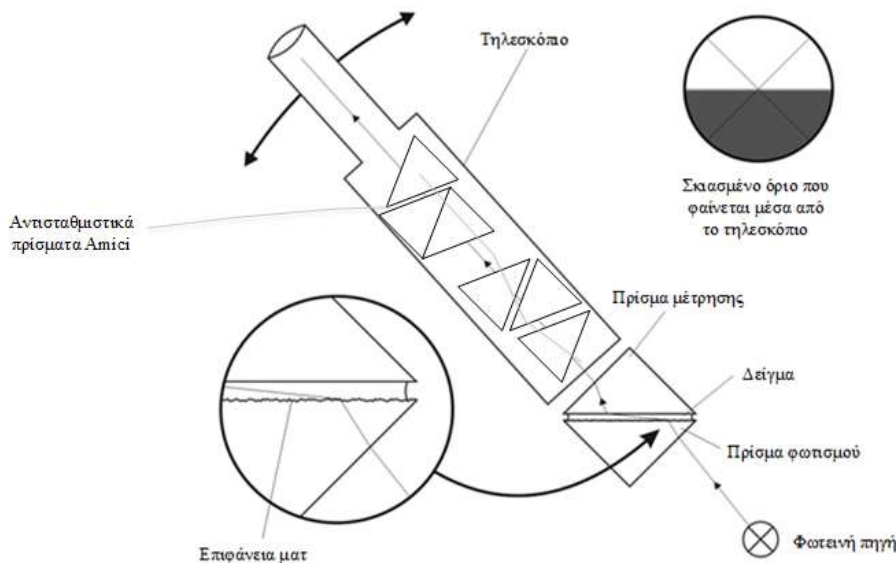
- Πολυμερές πολυστυρενίου της εταιρίας “Versalis S.p.A.” και με αριθμό παρτίδας 15436, χρήση σε διεργασίες μορφοποίησης
- Πρότυπο πολυμερές πολυστυρενίου της εταιρίας “Knauer” και με αριθμό παρτίδας 18210, χαρακτηριστικά:  $M_w = 111.000$ ,  $M_w / M_n < 1,06:1$ , χρήση σε καμπύλες βαθμονόμησης GPC
- Πολυμερές PMMA, το οποίο παρασκευάστηκε στο εργαστήριο με τεχνική μάζας και διεγέρτη AIBN
- Πρότυπο πολυμερές PMMA της εταιρίας “Polysciences Inc.” και με κωδικό 04552-500, χαρακτηριστικά:  $M_w \approx 500.000$ , Δείκτης πολυδιασποράς = 2,7
- Διαλύτης τολουενίου της εταιρίας “LAB-SCAN, Analytical Sciences”
- Διαλύτης THF της εταιρίας “Sigma – Aldrich” με κωδικό SZBF1870V.

## 3.3 Προσδιορισμός της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης

### 3.3.1 Διαθλασίμετρο

Το διαθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των μετρήσεων ήταν τύπου “Abbe”. Ο Ernst Abbe σχεδίασε το διαθλασίμετρό του το 1869. Όμως, ήταν εμπορικά διαθέσιμο από τον Carl Zeiss μετά το 1881. Για τα επόμενα σχεδόν 40 χρόνια, ο Carl Zeiss ήταν ο μοναδικός παραγωγός των διαθλασιμέτρων “Abbe”. Η συσκευή αρχίζει να αλλάζει σταδιακά, ενώ η γενική αρχή ήταν – και είναι μέχρι σήμερα – η ίδια. Νέα μοντέλα βελτιώνονταν προκειμένου να αυξηθεί η ακρίβεια των μετρήσεων. Μέχρι το τέλος του 19<sup>ου</sup> αιώνα, η διαθλασιμετρία ήταν μία από τις βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνταν στην αναλυτική χημεία για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων, καθώς και για την αναγνώριση των άγνωστων ουσιών. Το διαθλασίμετρο με τη μεγαλύτερη ποικιλία χρήσης σε εργαστηριακή κλίμακα είναι το διαθλασίμετρο “Abbe” και οι παραλλαγές του. Το διαθλασίμετρο “Abbe” παρέχει ένα γρήγορο κι εύκολο τρόπο για τον προσδιορισμό του δείκτη διάθλασης και της διασποράς των υγρών και στερεών υλικών. Τα διαθλασίμετρα αυτού του τύπου χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χημικών και τροφίμων, καθώς και σε ιατρικά εργαστήρια. Οι αρχές λειτουργίας της συσκευής, οι οποίες στηρίζονται στη μέτρηση της κρίσιμης γωνίας, περιγράφονται στην επόμενη παράγραφο [17].

Η αρχή λειτουργίας του διαθλασιμέτρου “Abbe”, όπως ήδη αναφέρθηκε, βασίζεται στην κρίσιμη γωνία. Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα σε δύο πρίσματα. Το ένα πρίσμα είναι υπεύθυνο για τη μέτρηση, ενώ το άλλο για το φωτισμό του δείγματος. Φως εισέρχεται στο δείγμα από το πρίσμα φωτισμού, διαθλάται στην κρίσιμη γωνία στην κάτω επιφάνεια του πρίσματος μέτρησης και στη συνέχεια, χρησιμοποιείται το τηλεσκόπιο για τη μέτρηση της θέσης του συνόρου ανάμεσα στις φωτεινές και σκοτεινές περιοχές. Το τηλεσκόπιο αναστρέφει την εικόνα, έτσι ώστε η σκοτεινή περιοχή να βρίσκεται στο κάτω μέρος, ακόμα και αν αναμενόταν να βρίσκεται στο πάνω μέρος του οπτικού πεδίου. Γνωρίζοντας τη γωνία και το δείκτη διάθλασης του πρίσματος μέτρησης, δεν είναι δύσκολο να υπολογιστεί ο δείκτης διάθλασης του δείγματος. Η επιφάνεια του πρίσματος φωτισμού είναι ματ, έτσι ώστε το φως να εισέρχεται στο δείγμα υπό όλες τις πιθανές γωνίες, συμπεριλαμβανομένων και εκείνων που είναι σχεδόν παράλληλες προς την επιφάνεια [18].



Εικόνα 3. 1: Διαθλασίμετρο τύπου Abbé, του οποίου η βασική αρχή στηρίζεται στην κρίσιμη γωνία [18].

Η Εικόνα 3.1 εξηγεί ήδη τη βασική αρχή του διαθλασιμέτρου Abbé. Ο δείκτης διάθλασης μιας ουσίας είναι συνάρτηση ενός μήκους κύματος. Αν η φωτεινή πηγή δεν είναι μονοχρωματική (σε απλές συσκευές σπάνια είναι) το φως διαχέεται και το όριο σκιών δεν είναι καλά ορισμένο. Έτσι λοιπόν, αντί να φαίνεται έντονα το σύνορο μεταξύ λευκού και μαύρου, θα φαίνεται ένα θολό μπλε ή κόκκινο περίγραμμα. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτό σημαίνει ότι οι μετρήσεις είναι είτε πολύ ανακριβείς είτε αδύνατες [18].

Για να αποφευχθεί η διάχυση, ο Abbé πρόσθεσε στο σχεδιασμό δύο αντισταθμιστικά πρίσματα Amici. Όχι μόνο η θέση του τηλεσκοπίου μπορεί να αλλάξει για να μετρηθεί η γωνία, αλλά μπορεί επίσης να αλλάξει και η θέση των πρισμάτων Amici, για να διορθωθεί η διάχυση [18].

Στον αρχικό σχεδιασμό χρησιμοποιούνται δύο τηλεσκόπια – το ένα χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό του ορίου της σκιάς και το άλλο για την ανάγνωση του αποτελέσματος. Τα διαθλασίμετρα Abbé υπάρχουν σε πολλές παραλλαγές, οι οποίες διαφέρουν σε λεπτομέρειες της κατασκευής τους. Στο αρχικό σχέδιο, ολόκληρο το μικροσκόπιο περιστρεφόταν γύρω από το στατικό δείγμα. Στα σύγχρονα σχέδια, η θέση του τηλεσκοπίου είναι σταθερή, ενώ περιστρέφεται ένας καθρέφτης μεταξύ του δείγματος και του τηλεσκοπίου [18].

Το διαθλασίμετρο Abbé μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση, τόσο του δείκτη διάθλασης των υγρών όσο και των στερεών. Και στις δύο περιπτώσεις, ο δείκτης διάθλασης της ουσίας πρέπει να είναι χαμηλότερος από το δείκτη διάθλασης του γυαλιού που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή του πρίσματος μέτρησης [19].

Ενώ το σωστό όνομα της συσκευής είναι το «Διαθλασίμετρο Abbé», έχει επικρατήσει το όνομα «Διαθλασίμετρο Abbe» [18].

### 3.3.2 Πειραματική διαδικασία

Το διαθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Abbé με κωδικό μοντέλου Νο. 82030706007. Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σωστά το διαθλασίμετρο, το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στο πρίσμα φωτισματος και στο πρίσμα μέτρησης. Έπειτα, χρησιμοποιείται το περιστροφικό κουμπί για να τοποθετηθεί το όριο σκίασης στις σταυρωτές γραμμές. Τέλος, ο δείκτης διάθλασης φαίνεται στην οθόνη. Τα υγρά δείγματα πρέπει να είναι μη διαβρωτικά, ώστε να μην καταστρέφουν την επιφάνεια των πρισμάτων. Τα διαθλασίμετρα αυτού του τύπου μπορούν να δώσουν ακρίβεια έως και τέταρτου δεκαδικού ψηφίου [18].

Καθώς ο δείκτης διάθλασης μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, για μια σωστή μέτρηση του δείκτη διάθλασης, θα πρέπει να τηρείται μια από τις επόμενες προϋποθέσεις. Είτε θα πρέπει να χρησιμοποιείται θερμοστατούμενο δείγμα είτε μετά τη μέτρηση του δείκτη διάθλασης θα πρέπει να μετράται και η θερμοκρασία και να γίνεται διόρθωση της τιμής του δείκτη βάσει πινάκων [18].

Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την παρούσα διπλωματική εργασία ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Παρασκευάστηκαν διαλύματα πολυστυρενίου – τολουενίου διαφόρων συγκεντρώσεων. Από κάθε διάλυμα τοποθετούνταν ποσότητα ίση με περίπου 100  $\mu\text{L}$  ανάμεσα στα δύο πρίσματα. Έπειτα, προσαρμοζόταν το όριο σκίασης στις σταυρωτές γραμμές μέσω του περιστρεφόμενου κουμπιού. Τέλος, καταγραφόταν η τιμή του δείκτη διάθλασης που αναγράφονταν στην οθόνη της συσκευής. Στη συνέχεια, η περιοχή όπου τοποθετούνταν το δείγμα, καθαριζόταν σχολαστικά με αιθανόλη. Η ίδια ποσότητα του ίδιου δείγματος τοποθετούνταν ξανά και η διαδικασία επαναλαμβανόταν για ακόμη δύο φορές. Μετά την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας για το εκάστοτε δείγμα, σειρά είχε το επόμενο δείγμα έως ότου μετρηθούν όλα τα δείγματα.

Παρασκευάζονται πέντε διαλύματα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου, των οποίων οι συγκεντρώσεις και οι τιμές του δείκτη διάθλασης φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3. 1: Μετρήσεις του δείκτη διάθλασης για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου (1).

Συγκέντρωση, C (g/L)	Δείκτης διάθλασης, n – 1 <sup>η</sup> επανάληψη	Δείκτης διάθλασης, n – 2 <sup>η</sup> επανάληψη	Δείκτης διάθλασης, n – 3 <sup>η</sup> επανάληψη	Δείκτης διάθλασης, n – Μέσος όρος	Τυπική Απόκλιση (%)
4,773	1,4960	1,4961	1,4953	1,4958	0,0356
3,341	1,4955	1,4956	1,4959	1,4957	0,0170
2,0048	1,4958	1,4955	1,4952	1,4955	0,0245

1,671	1,4961	1,4949	1,4950	1,4953	0,0544
0,5	1,4948	1,4945	1,4946	1,4946	0,0125
Διαλύτης	1,4953	1,4956	-	1,4955	0,0150

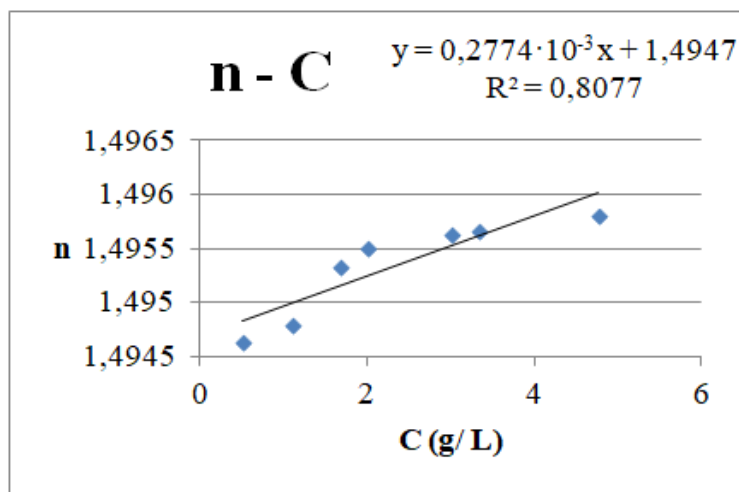
Στη συνέχεια, παρασκευάζονται επιπλέον πέντε διαλύματα πολυστυρενίου – τολουενίου. Όπως και προηγουμένως, αναφέρονται παρακάτω οι τιμές των συγκεντρώσεων και του δείκτη διάθλασης που λήφθηκαν από το διαθλασίμετρο.

Πίνακας 3. 2: Μετρήσεις του δείκτη διάθλασης για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου (2).

Συγκέντρωση, C (g/ L)	Δείκτης διάθλασης, n – 1 <sup>η</sup> επανάληψη	Δείκτης διάθλασης, n – 2 <sup>η</sup> επανάληψη	Δείκτης διάθλασης, n – 3 <sup>η</sup> επανάληψη	Δείκτης διάθλασης, n – Μέσος όρος	Τυπική Απόκλιση (%)
4,761	1,4948	1,4944	1,4947	1,4946	0,0170
3,333	1,4948	1,4946	1,4946	1,4947	0,0094
2,500	1,4943	1,4938	1,4934	1,4938	0,0368
1,666	1,4941	1,4940	1,4944	1,4942	0,0170
1,111	1,4946	1,4949	1,4949	1,4948	0,0141
Διαλύτης	1,4950	1,4954	-	1,4952	0,0200

Τοποθετούνται οι παραπάνω τιμές σε ένα συγκεντρωτικό πίνακα και κατασκευάζεται το αντίστοιχο γράφημα. Εξαιρώντας μερικές τιμές προκειμένου να επιτευχθεί ένα σχετικά ικανοποιητικό  $R^2$ , λαμβάνεται το Διάγραμμα 3.2:





Διάγραμμα 3. 2: Η συγκέντρωση των διαλυμάτων συναρτήσει του δείκτη διάθλασης για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

Η κλίση του παραπάνω γραφήματος ισούται με τη ζητούμενη παράμετρο  $dn/dC$ . Συνεπώς, για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου, θα ισχύει ότι  $dn/dC = 0,2774 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ . Όμως, η τιμή αυτή διαφέρει κατά πολύ από τη βιβλιογραφική τιμή, καθώς η βιβλιογραφική τιμή είναι  $dn/dC = (0,08 - 0,11) \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$  [19].

Ο λόγος που οδήγησε στη σχετικά μεγάλη απόκλιση είναι το γεγονός ότι τα διαλύματα, που μετρήθηκαν, παρασκευάστηκαν με αραιώση πυκνού διαλύματος. Επιπλέον, σύμφωνα με το εγχειρίδιο του οργάνου, για τη μέτρηση στη συσκευή DLS δεν είναι απαραίτητη η πειραματική τιμή, αλλά αρκεί η βιβλιογραφική. Όπως αναφέρεται, για να είναι αποδεκτή η πειραματική τιμή, θα πρέπει να έχει μετρηθεί σε διαθλασίμετρο με ακρίβεια τουλάχιστον πέντε δεκαδικών ψηφίων [20], προϋπόθεση η οποία δεν μπορούσε να ικανοποιηθεί με το διαθλασίμετρο που ήταν διαθέσιμο. Ωστόσο, στις μετρήσεις στο όργανο δυναμικής σκέδασης φωτός χρησιμοποιούνται τόσο η πειραματική, όσο και η βιβλιογραφική τιμή.

### 3.4 Προσδιορισμός της απορρόφησης του συστήματος

Κατά τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των πολυμερών μέσω δυναμικής σκέδασης φωτός, είναι υποχρεωτική η εισαγωγή της τιμής της απορρόφησης του πολυμερούς στο μήκος κύματος του οργάνου (633 nm). Για το λόγο αυτό, έγιναν οι απαραίτητες μετρήσεις σε φασματοφωτόμετρο ορατού – υπεριώδους.

#### 3.4.1 Ποσοτική ανάλυση με απορρόφηση της ακτινοβολίας – Νόμος των Lambert – Beer

Στην ποσοτική ανάλυση με απορρόφηση, μια δέσμη ακτινοβολίας  $I_0$ , κατευθύνεται σε

ένα δείγμα και μετράται η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας I. Για να υφίσταται απορρόφηση, πρέπει τα φωτόνια που προσκρούουν στο δείγμα να έχουν ενέργεια ίση με αυτήν που χρειάζεται για να προκληθεί μια ηλεκτρονιακή μεταβολή. Τότε μόνον παρατηρείται απορρόφηση, η οποία ελαττώνει την ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας. Η ποσοτική έκφραση της απορρόφησης δίνεται από το νόμο Lambert – Beer, ο οποίος ορίζει τη σχέση μεταξύ της ελάττωσης της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και της συγκέντρωσης του αναλύτη, μέσα από τον οποίο διέρχεται η ακτινοβολία [21].

Για τη μειωμένη ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας ισχύει [21]:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot b \cdot c} \rightarrow A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

Όπου A = απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα (absorbance)

$I_0$  = ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

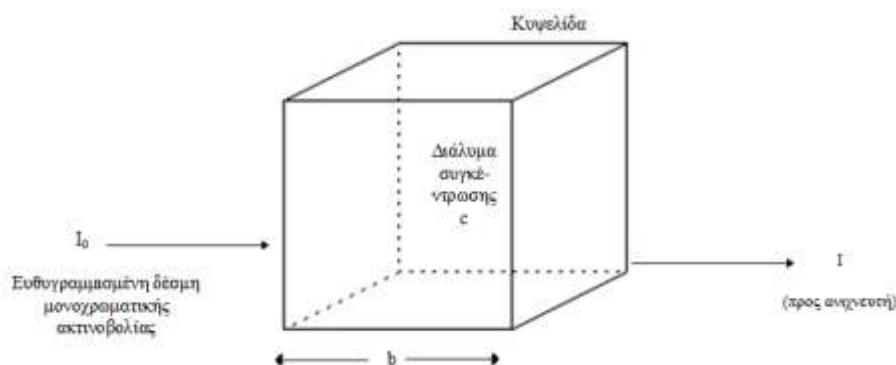
I = μειωμένη ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T = διαπερατότητα (transmittance, %)

c = συγκέντρωση της απορροφούσας ουσίας (mol/ L)

b = πάχος της κυψελίδας (cm)

$\varepsilon$  = μοριακή απορροφητικότητα ( $\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$ )



Εικόνα 3. 2: Εξασθένιση δέσμης ακτινοβολίας που διέρχεται μέσω απορροφόντος διαλύματος [21].

Η απορρόφηση είναι ουσιαστικά η ποσότητα φωτός που απορροφάται από ένα υλικό όταν αυτό είναι διαλυμένο στο μέσο διασποράς. Κατά γενικό κανόνα, τα καθαρά δείγματα θα έχουν χαμηλή ή μηδενική απορρόφηση, ενώ τα έγχρωμα ή μαύρα δείγματα θα έχουν υψηλή τιμή απορρόφησης [21].

### 3.4.2 Εξοπλισμός – Φασματοφωτόμετρο UV – Vis

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάγκη των μετρήσεων ήταν το “Jasco V – 770, Spectrophotometer”. Το V – 770 είναι ένα διπλής δέσμης φασματοφωτόμετρο, που χρησιμοποιεί ένα μοναδικό, μονό μονοχρώματα που καλύπτει ένα εύρος από 190 έως 2500 nm. Ο μονοχρώματος διαθέτει διπλά πλέγματα: 1200 ραβδώσεις/ mm για την περιοχή υπεριώδους – ορατού, 300 ραβδώσεις/ mm για την υπέρυθη περιοχή. Ένας φωτοπολλαπλασιαστής (PMT detector) παρέχεται ως ανιχνευτής για την περιοχή υπεριώδους – ορατού και ένας Peltier ανιχνευτής (Pbs Detector), που ψύχεται, παρέχεται για την υπέρυθη περιοχή [22].

Δύο γραφικές διασυνδέσεις χρήστη είναι διαθέσιμες, συμπεριλαμβανομένης μιας πρόσφατα ανασχεδιασμένης ευφυούς απομακρυσμένης μονάδας (iRM) με έγχρωμη οθόνη αφής LCD και την τελευταία έκδοση του πρωτοποριακού λογισμικού φασματοσκοπίας Spectra Manager™ II. Οι δύο αυτές διασυνδέσεις επιτρέπουν τον πλήρη έλεγχο του συστήματος και την προηγμένη επεξεργασία των δεδομένων [22].

Η συσκευή V – 770 μετρά το φάσμα σε μεγάλο εύρος μήκους κύματος, από 190 έως 2700 nm, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως (με δυνατότητα εργοστασιακής επιλογής έως 3200 nm). Η τεχνολογία του μονού μονοχρώματος μειώνει τον αριθμό των καθρεπτών που χρειάζονται για να επιτευχθεί υψηλή απόδοση ενέργειας με αποτέλεσμα την καλύτερη σχέση σήματος προς θόρυβο (signal-to-noise ratio, S/ N ratio) σε ολόκληρο το φάσμα. Επιπλέον, ένα σύνολο εξαρτημάτων είναι διαθέσιμο για τη βελτιστοποίηση της συσκευής για συγκεκριμένες εφαρμογές. Οι επιλογές περιλαμβάνουν μια μεγάλη ποικιλία μικροκυψελίδων, καθώς και αξεσουάρ για στερεά δείγματα. Τα προηγμένα εξαρτήματα, όπως οι αυτοματοποιημένες κυψελίδες και τα προγραμματιζόμενα συστήματα ελέγχου θερμοκρασίας, ελέγχονται πλήρως από τη μονάδα iRM ή το λογισμικό Spectra Manager II [22].

### 3.4.3 Πειραματική διαδικασία

#### Σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου

Παρασκευάστηκαν διαλύματα, των οποίων η συγκέντρωση είναι η υψηλότερη συγκέντρωση που μετράται μέσω του οργάνου δυναμικής σκέδασης φωτός. Συγκεκριμένα, για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης 5,3 g/ L. Το δείγμα μετρήθηκε στο φασματοφωτόμετρο στο μήκος κύματος 633 nm, το οποίο είναι το μήκος κύματος του λέιζερ του οργάνου δυναμικής σκέδασης φωτός. Η απορρόφηση του διαλύματος ήταν αρνητική. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το δείγμα δεν απορροφά ακτινοβολία στο συγκεκριμένο μήκος κύματος. Για επιβεβαίωση αυτού του αποτελέσματος, έγινε επανάληψη της μέτρησης,

η οποία έδωσε το ίδιο αποτέλεσμα με την προηγούμενη. Επιπλέον, μετρήθηκε και δείγμα χαμηλότερης συγκέντρωσης, του οποίου η απορρόφηση προέκυψε, επίσης, αρνητική. Έτσι, λοιπόν, η παράμετρος της απορρόφησης ορίζεται μηδέν για το εν λόγω σύστημα πολυμερούς – διαλύτη στο εύρος των συγκεντρώσεων που μετρούνται στο DLS.

### **Σύστημα PMMA – THF**

Όσον αφορά το σύστημα PMMA – THF, ακολουθήθηκε η ίδια μεθοδολογία. Παρασκευάστηκε το πυκνότερο δείγμα που μετράται στο DLS, συγκέντρωσης 5,224 g/ L, και μετρήθηκε η απορρόφηση του στα 633 nm. Η απορρόφηση και σε αυτήν την περίπτωση ήταν αρνητική, γεγονός που σηματοδοτεί πως το συγκεκριμένο διάλυμα δεν απορροφά ακτινοβολία σε αυτό το μήκος κύματος. Η μέτρηση επαναλήφθηκε και προέκυψε το ίδιο αποτέλεσμα. Επίσης, μετρήθηκε στο φασματοφωτόμετρο διάλυμα χαμηλότερης συγκέντρωσης, του οποίου η απορρόφηση ήταν, επίσης, αρνητική. Επομένως, η απορρόφηση του συστήματος PMMA – THF στο εύρος των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στο DLS είναι μηδέν.

## **3.5 Ανάλυση με Διαφορική Θερμιδομετρική Σάρωση (DSC)**

Η ανάλυση με διαφορική θερμιδομετρική σάρωση έγινε σε ένα δείγμα πολυστυρενίου, που ήταν σε μορφή σκόνης. Το δείγμα αναφερόταν ως πρότυπο πολυστυρένιο συγκεκριμένου μοριακού βάρους,  $M_w = 111.000$ . Η ανάλυση με DSC βοήθησε ώστε να υπάρχει μια ένδειξη για το αν πρόκειται για το εν λόγω πολυμερές με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά.

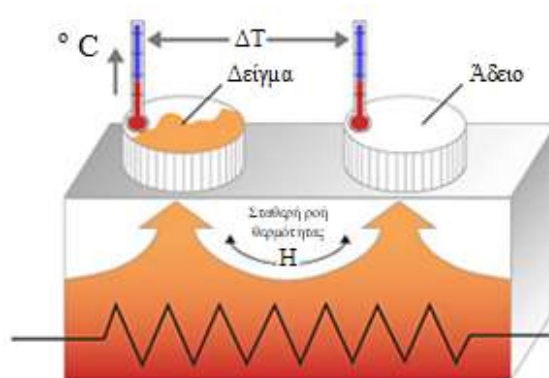
### **3.5.1 Αρχή της μεθόδου**

Κατά την ανάλυση με διαφορική θερμιδομετρική σάρωση, το υπό εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς θερμαίνονται σε ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφεται συνεχώς η θερμοκρασία, ο χρόνος της ανάλυσης και το θερμικό περιεχόμενο που απαιτείται για να κρατηθούν το δείγμα και το υλικό αναφοράς στην ίδια θερμοκρασία. Μείωση ή αύξηση της ενέργειας που δίνεται για αυτόν το σκοπό στο δείγμα αντιστοιχεί στην εμφάνιση φυσικών ή χημικών φαινομένων [23].

### **3.5.2 Το DSC στα πολυμερή**

Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά τη συμπεριφορά

του δείγματος του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Καταγράφεται ουσιαστικά το ποσό θερμότητας που απαιτείται για να διατηρείται η ίδια θερμοκρασία στο δείγμα και σε ένα κατάλληλο δείγμα αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται κατάλληλες κυψελίδες, από τις οποίες η μία περιέχει το δείγμα και η άλλη, η κυψελίδα αναφοράς, είναι συνήθως κενή. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων. Τα δύο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο και επομένως, αυτό με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς [23].



Εικόνα 3. 3: Απλοποιημένη διάταξη DSC [24].

Με την τεχνική αυτή μπορεί να μετρηθεί σημαντικός αριθμός φυσικών ή χημικών αλλαγών σε ένα πολυμερές. Ενδόθερμες και εξώθερμες διεργασίες καταγράφονται ως κορυφές στα αντίστοιχα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα εμβαδά εκφράζουν την απορροφούμενη ή εκλυόμενη θερμότητα αντίστοιχα, η οποία ανάγεται στη μάζα του δείγματος που έχει χρησιμοποιηθεί. Σε αυτές τις αλλαγές περιλαμβάνονται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ), η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ), η ενθαλπία κρυστάλλωσης ( $\Delta H_c$ ), η θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ), η ενθαλπία τήξης ( $\Delta H_m$ ) κρυσταλλικών πολυμερών και η θερμοκρασία θερμικής διάσπασης ( $T_d$ ). Επίσης, μπορούν να μετρηθούν χημικές αλλαγές λόγω αντιδράσεων πολυμερισμού ή αντιδράσεων σκλήρυνσης ρητινών. Οι θερμοκρασίες αυτές προσδιορίζουν τις θερμικές ιδιότητες ενός πολυμερούς και συσχετίζονται με τις τεχνικές παραγωγής και επεξεργασίας των πολυμερών, καθώς και με το σχεδιασμό του τελικού προϊόντος, αφού επηρεάζουν σημαντικά κρίσιμες ιδιότητες, όπως θερμικές αντοχές, μηχανικές και οπτικές ιδιότητες, ιδιότητες φράγματος κλπ. Αυτό συμβαίνει επειδή τα πολυμερή στη στερεά κατάσταση μπορεί να είναι άμορφα, κρυσταλλικά ή ημικρυσταλλικά υλικά [23].

Η θερμοκρασία που χαρακτηρίζει τις άμορφες περιοχές είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature,  $T_g$ ). Είναι η θερμοκρασία στην οποία ψύχοντας το πολυμερές, οι μακροαλυσίδες στις άμορφες περιοχές αποκτούν

ελάχιστη κινητικότητα, καθώς μειώνεται ο ελεύθερος όγκος μεταξύ τους. Επομένως, δεν είναι δυνατή η μεταφορική ή περιστροφική κίνηση αυτών. Με άλλα λόγια, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του  $T_g$ , οι μακροαλυσίδες στις άμορφες περιοχές είναι «παγωμένες», ο ελεύθερος όγκος παραμένει σταθερά χαμηλός και το υλικό συμπεριφέρεται ως ύαλος. Η μεταβολή αυτή εμφανίζεται στο διάγραμμα DSC ως ενδόθερμο φαινόμενο με ταυτόχρονη αλλαγή στη γραμμή βάσης. Ουσιαστικά, παρατηρείται μια απότομη αύξηση της ειδικής θερμότητας (specific heat,  $c_p$ ) του πολυμερούς λόγω της αύξησης της κινητικότητας των μακροαλυσίδων στις άμορφες περιοχές. Κατά τη θέρμανση ενός πολυμερούς, η τήξη αποτελεί μια θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης, η οποία είναι ενδόθερμη και αφορά μόνο στις κρυσταλλικές περιοχές. Συνεπώς, κατά την ανάλυση DSC, εντοπίζεται κορυφή κατά την τήξη λόγω της απότομης αύξησης της ροής θερμότητας προς το αναλυόμενο δείγμα [23].

### 3.5.3 Εξοπλισμός – DSC

Η συσκευή DSC που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση είναι το DSC 1 Mettler Toledo (STARe System). Στην Εικόνα 4.4 παρουσιάζεται το όργανο DSC που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση.



Εικόνα 3. 4: Πειραματική διάταξη DSC: (A) Κύρια μονάδα DSC (φούρνος και πίνακας ελέγχου), (B) σύστημα ψύξης, για παροχή υγρού αζώτου.

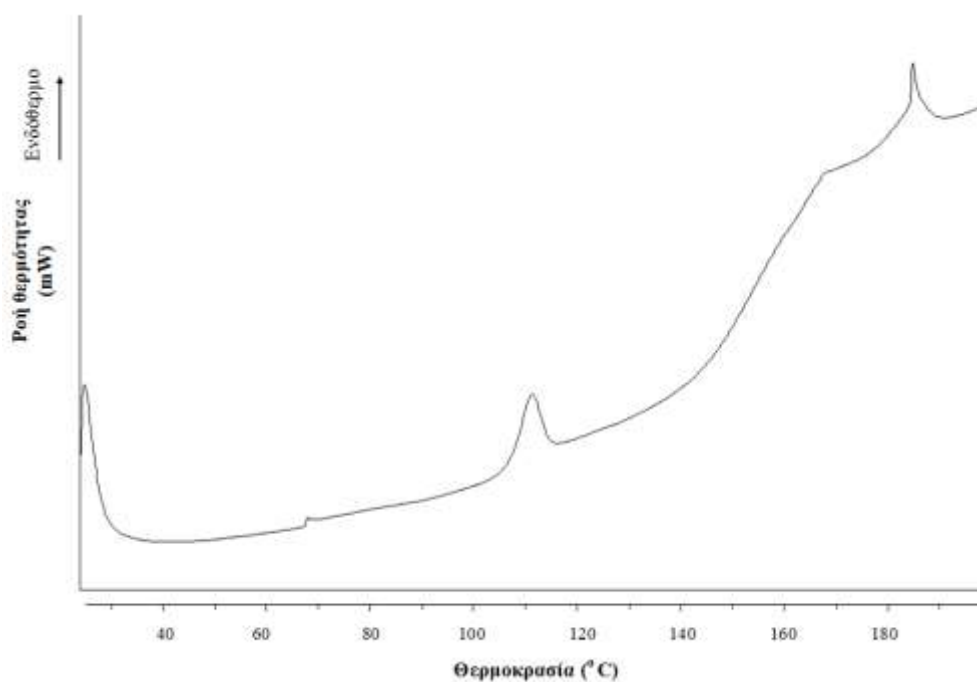
### 3.5.4 Πειραματική διαδικασία

Η συσκευή περιέχει δύο καψίδια, τα οποία είναι κατασκευασμένα από αλουμίνιο,

προκειμένου να αντέχουν στις υψηλές θερμοκρασίες που εφαρμόζονται κατά τη μέτρηση. Ζυγίζεται ποσότητα πολυμερούς περίπου 5 mg. Η ροή του αζώτου για τη διατήρηση του ξηρού περιβάλλοντος τέθηκε ίση με 25 mL/ min. Ανοίγονται οι παροχές αζώτου και νερού ψύξης, εισάγονται στον υπολογιστή οι παράμετροι της μέτρησης, το βάρος του δείγματος, καθώς και το θερμοκρασιακό εύρος σάρωσης. Έπειτα, δίνεται η εντολή για την εκκίνηση της μέτρησης. Ο ρυθμός με τον οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία είναι 10° C/ min. Το θερμοκρασιακό εύρος που καλύπτει η μέτρηση είναι 25 – 220° C. Αυτό επιλέχτηκε με βάση το σύνηθες σημείο υαλώδους μετάπτωσης του πολυστυρενίου. Ουσιαστικά, θα πρέπει το θερμοκρασιακό εύρος σάρωσης να εμπεριέχει το πιθανό σημείο υαλώδους μετάπτωσης.

Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για το πολυστυρένιο είναι  $T_g \approx 100^\circ \text{C}$  [25]. Σύμφωνα με άλλη μελέτη που έγινε για δείγμα πολυστυρενίου μέσω Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (Differential Thermal Analysis, DTA), βρέθηκε πειραματικά ότι  $T_g = 107^\circ \text{C}$ . Η διαφορά μεταξύ αυτών των δύο τιμών μπορεί να οφείλεται στο θερμικό ιστορικό του δείγματος, στην εκτίμηση των καμπυλών της ροής θερμότητας και στην επίδραση του μεγέθους του δείγματος [26]. Επομένως, το γεγονός ότι στη μέτρηση μέσω DSC, η οποία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο, προέκυψε ότι  $T_g = 108^\circ \text{C}$ , αποτελεί μια ένδειξη ότι το υπό ανάλυση δείγμα είναι πολυστυρένιο.

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται το γράφημα που λήφθηκε από τη συσκευή του DSC.



Διάγραμμα 3. 3: Καμπύλη DSC δείγματος πρότυπου πολυστυρενίου.

### 3.6 Προσδιορισμός μοριακού βάρους μέσω ιξωδομετρίας

#### 3.6.1 Θεωρία ιξωδομετρίας

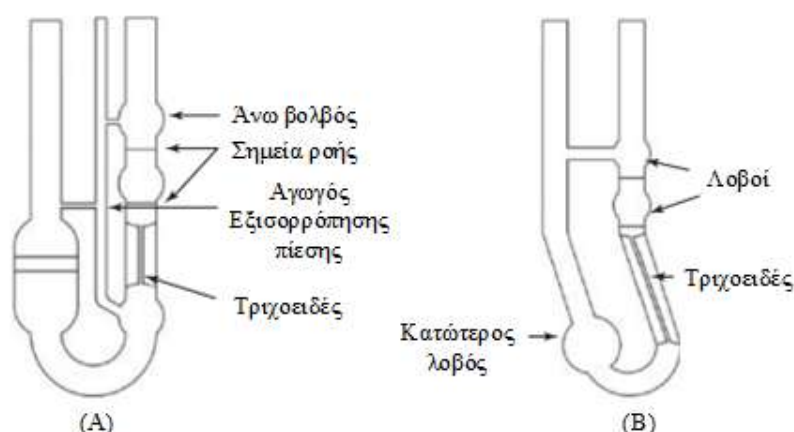
Το ιξώδες είναι μια εσωτερική ιδιότητα ενός υγρού που προβάλλει αντίσταση στη ροή. Αυτό οφείλεται στην εσωτερική τριβή των μορίων και εξαρτάται κυρίως από τη φύση και τη θερμοκρασία του υγρού [27].

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για τη μέτρηση του ιξώδους του διαλύματος πολυμερούς. Η μέθοδος Ostwald είναι μια απλή μέθοδος για τη μέτρηση του ιξώδους, στην οποία μετράται το ιξώδες του υγρού συγκρίνοντας το ιξώδες ενός άγνωστου υγρού με εκείνο του υγρού του οποίου το ιξώδες είναι γνωστό. Σε αυτήν τη μέθοδο μετράται το ιξώδες του υγρού συγκρίνοντας τους χρόνους ροής δύο υγρών ίσων όγκων χρησιμοποιώντας το ίδιο ιξωδόμετρο [4].

Διάφορα μίγματα δύο μη – αλληλεπιδρώντων υγρών θα έχουν ιξώδη, τα οποία βρίσκονται ανάμεσα στα ιξώδη των καθαρών συστατικών. Ο χρόνος ροής του υγρού εξαρτάται από το ιξώδες και τη συγκέντρωση. Σε αυτήν τη μέθοδο, μετρούνται οι χρόνοι ροής για διάφορες γνωστές συγκεντρώσεις και κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του χρόνου ροής συναρτήσει της συγκέντρωσης [4].

Το μοριακό βάρος του διαλύματος πολυμερούς είναι αρκετά υψηλό και επομένως, το ιξώδες του διαλύματος πολυμερούς είναι πολύ υψηλό σε σχέση με εκείνο του καθαρού διαλύτη [4].

Το ιξωδόμετρο Ubbelohde είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος ιξωδομέτρου που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του εσωτερικού ιξώδους. Το συγκεκριμένο ιξωδόμετρο εμφανίστηκε πρώτα το 1937 και η τυπική του μορφή είναι αυτή που φαίνεται στην Εικόνα 3.5 [4]:



Εικόνα 3. 5: Σχηματική απεικόνιση δύο τύπων ιξωδομέτρων: (Α) Ubbelohde, (Β) Cannon – Fenske [4].

Για τη λειτουργία του ιξωδομέτρου, ένα διάλυμα πολυμερούς γνωστής συγκέντρωσης τοποθετείται στη δεξαμενή και αναρροφάται έως τον άνω βολβό, συνήθως



δημιουργώντας ένα κενό σε αυτόν το θάλαμο. Έπειτα, αέρας εισάγεται έτσι ώστε το διάλυμα να ρέει προς τα κάτω μέσα στο τριχοειδές λόγω της βαρύτητας. Καταγράφεται ο χρόνος που απαιτείται για τη ροή του υγρού μεταξύ των δύο σημείων που φαίνονται στο σχήμα. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται για αραιά διαλύματα του ίδιου συστήματος πολυμερούς – διαλύτη με σειρά αυξανόμενης συγκέντρωσης. Ένας αγωγός παράλληλος προς το τριχοειδές επιτρέπει ισορροπία πίεσης. Με αυτόν τον τρόπο, εξασφαλίζεται ότι η ροή οφείλεται στο κάθετο ύψος της στήλης που περιέχει το υγρό. Παρατηρείται ότι το ιξωδόμετρο Cannon – Fenske δε διαθέτει τον αγωγό εξισορρόπησης πίεσης, οπότε δεν είναι κατάλληλο για ακριβείς μετρήσεις του εσωτερικού ιξώδους [4].

Η ιξωδομετρία διαλύματος είναι μία έμμεση μέθοδος προσδιορισμού του μοριακού βάρους. Δύναται να εφαρμοστεί σε πολυμερή τα οποία διαλύονται πλήρως σε κάποιον διαλύτη χωρίς να λαμβάνουν χώρα άλλες χημικές αντιδράσεις ή αντιδράσεις αποπολυμερισμού. Τα διαλύματα πρέπει να είναι σταθερά σε θερμοκρασίες από 25 μέχρι 150° C [4]. Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας εκφράζονται σε διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων εξαρτάται από το σύστημα ορολογίας (Πίνακας 3.3).

Πίνακας 3. 3: Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [23].

Όρος	ISO (IUPAC)	BS 5168
$\nu = \frac{\eta}{\rho} \text{ (cSt)}$ Όπου $\eta$ το απόλυτο ιξώδες (cP), $\rho$ η πυκνότητα (g/ mL)	Λόγος ιξώδους – πυκνότητας	Κινηματικό ιξώδες
$\eta_r = RV = \frac{\eta}{\eta_0} \text{ (2.20)}$ Όπου $\eta$ το απόλυτο ιξώδες διαλύματος, $\eta_0$ το απόλυτο ιξώδες του διαλύτη	Λόγος ιξώδους (Viscosity Ratio)	Σχετικό ιξώδες (Relative Viscosity)
$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = RV - 1 \text{ (2.21)}$	Σχετική αύξηση ιξώδους	Ειδικό ιξώδες (Specific Viscosity)
$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \text{ (dL/g) (2.22)}$ Όπου C η συγκέντρωση του διαλύματος (g/ 100mL διαλύτη)	Αριθμός ιξώδους	Ανηγμένο ιξώδες (Reduced Viscosity)
$\eta_{inh} = \frac{\ln(\frac{\eta}{\eta_0})}{c} = \frac{\ln(RV)}{c} \text{ (dL/ g) (2.23)}$	Λογαριθμικός αριθμός ιξώδους	Συμφύες ιξώδες (Inherent Viscosity)
$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \text{ (dL/ g) (2.24)}$	Οριακός αριθμός ιξώδους (Limiting Viscosity Number)	Εσωτερικό ιξώδες (Intrinsic Viscosity)

Λόγω σύμβασης, οι πιο συνηθισμένες μονάδες που χρησιμοποιούνται για τις συγκεντρώσεις σε τέτοιου είδους μετρήσεις είναι g/ dL (γραμμάρια ανά δεκάλιτρο),

που είναι ασυνήθιστες σε άλλα πεδία. Έτσι, το εσωτερικό ιξώδες εκφράζεται συνήθως σε dL/ g, καθώς το ειδικό ιξώδες είναι αδιάστατος αριθμός [4].

### 3.6.2 Πειραματική διαδικασία

Παρασκευάστηκαν διαλύματα πολυμερών για όλα τα συστήματα που μελετώνται στην παρούσα διπλωματική εργασία, δηλαδή για πολυστυρένιο – τολουένιο και PMMA – THF. Έγινε χαρακτηρισμός πολυμερών μέσω ιξωδομετρίας, τόσο για ένα διάλυμα όσο και για σειρά διαλυμάτων.

Η πειραματική διαδικασία βασίζεται, όπως ήδη αναφέρθηκε, στην καταγραφή των χρόνων ροής των δειγμάτων. Αρχικά, ρυθμίζεται το λουτρό στην κατάλληλη θερμοκρασία στην οποία θα γίνει η μέτρηση και η οποία παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης. Έπειτα, τοποθετείται το ιξωδόμετρο στο λουτρό και αφήνεται για ένα εύλογο χρονικό διάστημα, ώστε να βρίσκεται στη θερμοκρασία της μέτρησης. Ο διαλύτης εισέρχεται στο ιξωδόμετρο μέχρι μια ορισμένη στάθμη και αναρροφάται. Στη συνέχεια, αφήνεται να ρεύσει και σημειώνεται ο χρόνος που απαιτείται για να διανύσει την απόσταση ανάμεσα στα δύο σημεία που σημειώνονται στην Εικόνα 3.5, Α. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία για τουλάχιστον μια φορά, έως ότου οι χρόνοι ροής να έχουν διαφορά μόλις μερικών δεκάτων του δευτερολέπτου. Ο διαλύτης απομακρύνεται από το ιξωδόμετρο με τη χρήση πουάρ. Εισέρχεται στο ιξωδόμετρο διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης που έχει παρασκευαστεί. Με αυτό το διάλυμα ξεπλένεται το ιξωδόμετρο. Στη συνέχεια, το διάλυμα οδηγείται στα απόβλητα και εισέρχεται ξανά το ίδιο διάλυμα στο ιξωδόμετρο. Αυτό γίνεται για να μην αλλοιωθεί η συγκέντρωση των διαλυμάτων που μετρώνται. Μόλις αναρροφηθεί το διάλυμα, αφήνεται να ρεύσει και σημειώνεται ο χρόνος ροής. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με το ίδιο διάλυμα για επαλήθευση του χρόνου ροής. Έπειτα, το ιξωδόμετρο ξεπλένεται τρεις φορές, αρχικά, με το διαλύτη για να μην καταβυθιστούν υπολείμματα πολυμερούς. Μετά από αυτό το στάδιο, το ιξωδόμετρο ξεπλένεται, επίσης, τρεις φορές με ακετόνη, η οποία απομακρύνει την ανεπιθύμητη υγρασία. Εάν πρόκειται να μετρηθούν περισσότερα του ενός διαλύματα, τότε αυτά τοποθετούνται στο ιξωδόμετρο διαδοχικά με σειρά αυξανόμενης συγκέντρωσης. Το ιξωδόμετρο ξεπλένεται σχολαστικά ανάμεσα στις μετρήσεις των διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων.



Εικόνα 3. 6: Πειραματική διάταξη ιξωδομετρίας.

Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα αντιδραστήρια και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκαν:

1. Τολουένιο
2. Εμπορικό πολυστυρένιο
3. Πρότυπο πολυστυρένιο
4. THF
5. PMMA εργαστηριακά παρασκευασμένο
6. Πρότυπο PMMA
7. Ιξωδόμετρο τριχοειδούς, τύπου Ubbelohde σταθεράς  $K=0,0001 \text{ mm}^2/\text{s}^2$  για τον προσδιορισμό ιξώδους των διαλυμάτων πολυστυρενίου σε τολουένιο και PMMA σε THF.
8. Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας.
9. Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως και  $10^{-2}$  seconds.

Για τον υπολογισμό του  $M_v$  χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο η εξίσωση Mark – Houwink [3]:

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a \quad (\text{Εξίσωση 3. 1})$$

Ωστόσο, χρειάζεται να υπολογιστούν επιπλέον το σχετικό, το ειδικό και το ανηγμένο ιξώδες, για τον υπολογισμό των οποίων η συγκέντρωση είναι σε μονάδες g/ dL.

Όσον αφορά στους υπολογισμούς, που γίνονται με βάση τη μέτρηση ενός διαλύματος, υπολογίζονται τα μεγέθη  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6, \varphi_7, \varphi_8, k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8$ , τα οποία ορίζονται παρακάτω [23]:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{c} (2 \eta_{sp} - 2 \ln \eta_r)^{1/2} & k_1 &= \frac{\eta_{red} - \varphi_1}{\varphi_1^2 - c} \\ \varphi_2 &= \frac{1}{4} \frac{\eta_{sp}}{c} + \frac{3}{4} \frac{\ln \eta_r}{c} & k_2 &= \frac{\eta_{red} - \varphi_2}{\varphi_2^2 - c} \\ \varphi_3 &= \frac{1}{3} \frac{\eta_{sp}}{c} + \frac{2}{3} \frac{\ln \eta_r}{c} & k_3 &= \frac{\eta_{red} - \varphi_3}{\varphi_3^2 - c} \\ \varphi_4 &= \frac{\eta_{sp}}{c} e^{-\eta_{sp}/3} & k_4 &= \frac{\eta_{red} - \varphi_4}{\varphi_4^2 - c} \\ \varphi_5 &= \frac{(1+1,5 \eta_{sp})^{1/2} - 1}{0,75 c} & k_5 &= \frac{\eta_{red} - \varphi_5}{\varphi_5^2 - c} \\ \varphi_6 &= \frac{(1+4/3 \eta_{sp})^{1/2}}{0,67 c} & k_6 &= \frac{\eta_{red} - \varphi_6}{\varphi_6^2 - c} \\ \varphi_7 &= \frac{4}{c} (\eta_r^{1/4} - 1) & k_7 &= \frac{\eta_{red} - \varphi_7}{\varphi_7^2 - c} \\ \varphi_8 &= \frac{3}{c} (\eta_r^{1/3} - 1) & k_8 &= \frac{\eta_{red} - \varphi_8}{\varphi_8^2 - c} \end{aligned}$$

Έπειτα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των  $k$  που υπολογίστηκαν, επιλέγεται το  $k$ , το οποίο ικανοποιεί κάποια από τις συνθήκες:  $k_1 = 1/3, k_2 = 3/8, k_3 = 1/3, k_4 = 1/3, k_5 = 3/8, k_6 = 1/3, k_7 = 3/8, k_8 = 1/3$ . Κατά την επίλυση της εξίσωσης Mark – Houwink, ως  $[\eta]$  χρησιμοποιείται το  $\varphi$  που αντιστοιχεί στο  $k$  που επιλέχτηκε προηγουμένως.

Όσον αφορά στους υπολογισμούς, που γίνονται με βάση τη μέτρηση σειράς διαλυμάτων, κατασκευάζεται το διάγραμμα του ανηγμένου ιξώδους συναρτήσει της συγκέντρωσης. Η αποτέμνουσα της γραμμής τάσης ισούται με το  $[\eta]$  της εξίσωσης Mark – Houwink.

### Σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους, είναι απαραίτητες οι σταθερές  $K, a$  της εξίσωσης Mark – Houwink (Εξίσωση 3.1). Οι τιμές των σταθερών για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, είναι αυτές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4 [28].

Πίνακας 3. 4: Οι τιμές των σταθερών  $K$ ,  $a$  της εξίσωσης Mark – Houwink για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου [28].

T (° C)	K ( $10^{-3}$ mL/ g)	a	Εύρος μέσου – ιξώδους μοριακού βάρους (g/ mol)
30	8,81	0,75	280.000 – 765.000
25	9,77	0,73	11.400 – $1,06 \cdot 10^6$
25	8,5	0,74	49.000 – 242.000
25	7,5	0,75	115.000 – $2,8 \cdot 10^6$
25	13,4	0,71	72.000 – $1,5 \cdot 10^6$

Στις μετρήσεις που έγιναν σε θερμοκρασία  $T = 25^\circ \text{C}$ , για τους υπολογισμούς του μέσου ιξώδους μοριακού βάρους χρησιμοποιούνται οι σταθερές  $K = 9,77 \cdot 10^{-3}$  mL/ g και  $a = 0,73$ , οι οποίες επιλέχτηκαν με κριτήριο το αντίστοιχο εύρος μοριακών βαρών. Όσον αφορά στη μέτρηση που έγινε στους  $30^\circ \text{C}$ , χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές  $K = 8,81 \cdot 10^{-3}$  mL/ g και  $a = 0,75$ .

1. Παρασκευάστηκε διάλυμα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου συγκέντρωσης  $C = 0,5036$  g/ dL και μετρήθηκε με ιξωδομετρία στους  $30^\circ \text{C}$ . Το μοριακό βάρος που υπολογίστηκε είναι  $M_v = 190.700$  g/ mol. Οι χρόνοι ροής που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5:

Πίνακας 3. 5: Χρόνοι ροής στην ιξωδομετρία για δείγμα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου υψηλής συγκέντρωσης.

Δείγμα	Χρόνος (sec) – 1 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 2 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 3 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση (%)	$[\eta]$ (dL/ g)
Διαλύτης	202,65	201,88	201,17	201,90	60,44	0,80397
<b>C = 0,5036 g/ dL</b>	295,94	296,63	295,60	296,06	42,85	

Τα υψηλά ποσοστά της τυπικής απόκλισης δείχνουν ότι οι χρόνοι ροής που καταγράφηκαν, απέχουν κατά πολύ από τη μέση τιμή και το αποτέλεσμα δε θεωρείται αξιόπιστο.

2. Παρασκευάστηκε διάλυμα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου συγκέντρωσης  $C = 0,0688$  g/ dL. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία  $T = 25^\circ \text{C}$ . Από τους υπολογισμούς προέκυψε ότι το μοριακό

βάρος είναι  $M_v = 216.940 \text{ g/ mol}$ . Οι χρόνοι ροής που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6:

Πίνακας 3. 6: Χρόνοι ροής στην ιζωδομετρία για δείγμα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου χαμηλής συγκέντρωσης.

Δείγμα	Χρόνος (sec) – 1 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 2 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 3 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση (%)	[η] (dL/ g)
Διαλύτης	212,64	212,64	-	212,64	0,00	0,76812
<b>C = 0,0688 g/ dL</b>	223,98	224,48	223,84	224,10	27,47	

Στις συγκεκριμένες μετρήσεις, τα ποσοστά της τυπικής απόκλισης είναι χαμηλά, γεγονός που αποδεικνύει ότι οι χρόνοι ροής δεν απέχουν κατά πολύ από τη μέση τιμή τους και το αποτέλεσμα θεωρείται αξιόπιστο.

3. Παρασκευάστηκε διάλυμα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου συγκέντρωσης με  $C = 0,508 \text{ g/ dL}$ . Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε, επίσης, στους  $25^\circ \text{ C}$ . Το μοριακό βάρος που υπολογίστηκε είναι  $M_v = 119.470 \text{ g/ mol}$ . Οι χρόνοι ροής που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7:

Πίνακας 3. 7: Χρόνοι ροής στην ιζωδομετρία για το σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου υψηλής συγκέντρωσης.

Δείγμα	Χρόνος (sec) – 1 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 2 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 3 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση (%)	[η] (dL/ g)
Διαλύτης	213,13	213,13	-	213,13	0,0	0,49692
<b>C = 0,508 g/ dL</b>	272,58	272,49	-	272,54	4,50	

Τα ποσοστά της τυπικής απόκλισης είναι πολύ χαμηλά. Οι χρόνοι ροής, λοιπόν, συμβάλλουν στη λήψη ενός αξιόπιστου αποτελέσματος για το μέσου – ιζώδους μοριακό βάρος.

Για μεγαλύτερη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σειράς διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων.

4. Παρασκευάστηκαν τέσσερα διαλύματα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με συγκεντρώσεις  $C_1 = 0,0252 \text{ g/ dL}$ ,  $C_2 = 0,052 \text{ g/ dL}$ ,  $C_3 =$

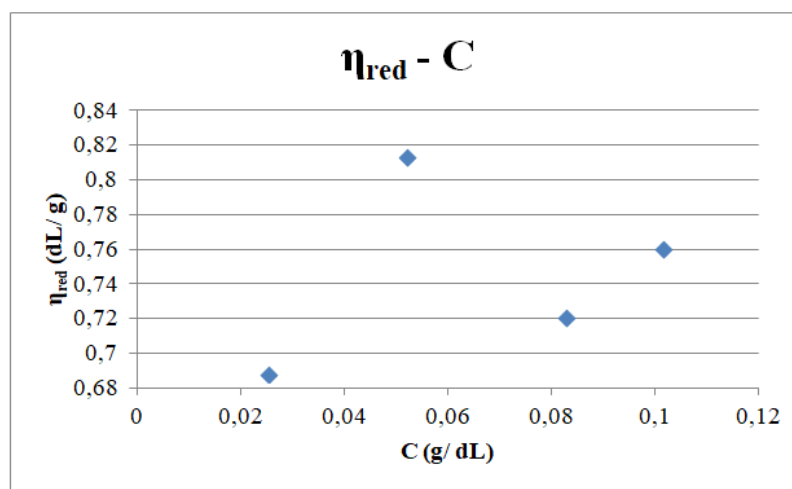
0,0828 g/ dL και  $C_4 = 0,1016$  g/ dL. Οι χρόνοι ροής που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8:

Πίνακας 3. 8: Χρόνοι ροής στην ιξωδομετρία για σειρά διαλυμάτων εμπορικού πολυστερενίου – τολουενίου χαμηλών συγκεντρώσεων.

Δείγμα	Χρόνος (sec) – 1 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 2 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 3 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση (%)	[ $\eta$ ] (dL/ g)
Διαλύτης	212,64	212,64	-	212,64	0,00	0,7173
$C_1 = 0,0252$ g/ dL	215,99	216,25	216,75	216,33	31,54	
$C_2 = 0,052$ g/ dL	220,91	222,37	-	221,64	73,00	
$C_3 = 0,0828$ g/ dL	225,43	225,25	-	225,34	9,00	
$C_4 = 0,1016$ g/ dL	228,78	229,37	-	229,08	29,50	

Τα ποσοστά της τυπικής απόκλισης δείχνουν μια μέση διασπορά των μετρήσεων γύρω από τη μέση τιμή.

Χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις του Πίνακα 3.3 και υπολογίζονται οι τιμές του μεγέθους  $\eta_{red}$ . Κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του μεγέθους  $\eta_{red}$  συναρτήσει της συγκέντρωσης  $C$  (Διάγραμμα 3.4). Με τη βοήθεια της εξίσωσης της γραμμής τάσης υπολογίζεται το μοριακό βάρος, οπότε προκύπτει  $M_v = 197.530$  g/ mol.



Διάγραμμα 3. 4: Το ανηγμένο ιξώδες συναρτήσει της συγκέντρωσης για δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

Το μοριακό βάρος που υπολογίστηκε δεν είναι αξιόπιστο, καθώς δεν προκύπτει γραμμική περιοχή μοριακού βάρους στο παραπάνω διάγραμμα.

5. Παρασκευάστηκαν πέντε διαλύματα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με υψηλότερες συγκεντρώσεις από ό,τι προηγουμένως. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων είναι:  $C_1 = 0,2085 \text{ g/dL}$ ,  $C_2 = 0,29025 \text{ g/dL}$ ,  $C_3 = 0,36175 \text{ g/dL}$ ,  $C_4 = 0,4155 \text{ g/dL}$  και  $C_5 = 0,51025 \text{ g/dL}$ . Οι χρόνοι ροής που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.9:

Πίνακας 3. 9: Χρόνοι ροής στην ιξωδομετρία για σειρά διαλυμάτων εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου υψηλών συγκεντρώσεων.

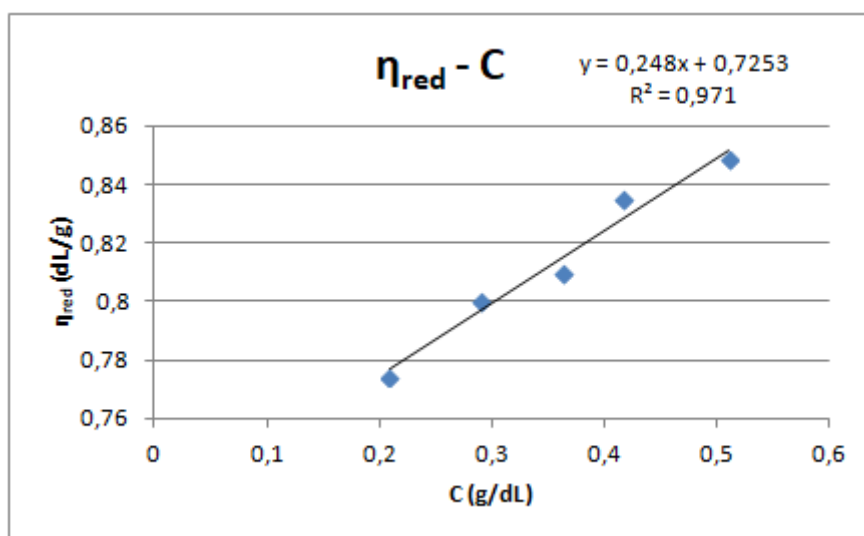
Δείγμα	Χρόνος (sec) – 1 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 2 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 3 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση (%)	[η] (dL/g)
Διαλύτης	213,13	213,53	-	213,33	20,00	0,7253
$C_1 = 0,2085 \text{ g/dL}$	247,80	247,78	-	247,79	1,00	
$C_2 = 0,29025 \text{ g/dL}$	263,10	262,72	-	262,91	19,00	
$C_3 = 0,36175 \text{ g/dL}$	275,82	275,87	-	275,85	2,50	
$C_4 = 0,4155 \text{ g/dL}$	287,09	287,62	-	287,36	26,50	



$C_5 =$ <b>0,51025 g/ dL</b>	305,72	305,70	-	305,71	1,00	
-------------------------------------	--------	--------	---	--------	------	--

Στην πλειονότητά τους τα ποσοστά της τυπικής απόκλισης είναι χαμηλά. Συνεπώς, είναι δυνατή η λήψη αξιόπιστου αποτελέσματος.

Ακολουθείται η ίδια διαδικασία και κατασκευάζεται το διάγραμμα του μεγέθους  $\eta_{red}$  συναρτήσει της συγκέντρωσης C (Διάγραμμα 3.5).



Διάγραμμα 3. 5: Το ανηγμένο ιξώδες συναρτήσει της συγκέντρωσης για δείγματα υψηλών συγκεντρώσεων εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

Από το διάγραμμα προκύπτει πως  $M_v = 200.550$  g/ mol. Το  $R^2$  σε αυτήν την περίπτωση είναι υψηλό. Συνεπώς, το αποτέλεσμα είναι αξιόπιστο.

Από την ιξωδομετρία αραιών συγκεντρώσεων προκύπτει ότι το μοριακό βάρος του εμπορικού πολυστυρενίου είναι  $M_v = 197.530$  g/ mol, ενώ από την ιξωδομετρία πυκνότερων συγκεντρώσεων προκύπτει ότι  $M_v = 200.550$  g/mol. Το μοριακό βάρος είναι παραπλήσιο στις δύο περιπτώσεις. Ωστόσο, συμπεραίνεται ότι η γραμμική περιοχή του μοριακού βάρους ισχύει για υψηλές συγκεντρώσεις.

Στους επόμενους πίνακες συγκεντρώνονται οι τιμές των  $[\eta]$  προκειμένου να συγκριθούν εκείνες που προκύπτουν από την ιξωδομετρία ενός διαλύματος με εκείνες που προκύπτουν από την ιξωδομετρία σειράς διαλυμάτων.

Πίνακας 3. 10: Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών των  $[\eta]$  από την ιξωδομετρία ενός διαλύματος για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου.

Σύστημα	Συγκέντρωση	Ποσοστά τυπικής απόκλισης	$[\eta]$ (dL/ g)
---------	-------------	---------------------------	---------------------

<b>Πρότυπο PS – TOL</b>	Χαμηλή	Χαμηλά (αξιόπιστο αποτέλεσμα)	0,76812
<b>Πρότυπο PS – TOL</b>	Υψηλή	Χαμηλά (αξιόπιστο αποτέλεσμα)	0,49692
<b>Εμπορικό PS – TOL</b>	Υψηλή	Υψηλά (αναξιόπιστο αποτέλεσμα)	0,80397

Πίνακας 3. 11: Συγκενρωτικός πίνακας των τιμών των  $[\eta]$  από την ιξωδομετρία σειράς διαλυμάτων για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου.

Σύστημα	Συγκέντρωση	$R^2$	$[\eta]$ (dL/ g)
<b>Εμπορικό PS – TOL</b>	Χαμηλή	Χαμηλό (αναξιόπιστο αποτέλεσμα)	0,7173
<b>Εμπορικό PS – TOL</b>	Υψηλή	0,971 (αξιόπιστο αποτέλεσμα)	0,7253

Οι τιμές των  $[\eta]$  που προκύπτουν από τις δύο κατηγορίες ιξωδομετρίας δεν μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους, διότι δεν υπάρχουν αξιόπιστες τιμές που να αναφέρονται στο ίδιο πολυμερές.

### Σύστημα PMMA – THF

Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων της ιξωδομετρίας χρειάστηκε να χρησιμοποιηθούν οι τιμές των σταθερών  $K$ ,  $a$  της εξίσωσης Mark – Houwink (Εξίσωση 3.1). Για το συγκεκριμένο σύστημα πολυμερούς – διαλύτη, οι τιμές των σταθερών παρατίθενται στον Πίνακα 3.12 [29].

Πίνακας 3. 12: Οι τιμές των σταθερών  $K$ ,  $a$  της εξίσωσης Mark – Houwink για το σύστημα PMMA – THF [29].

T (° C)	K (10 <sup>-3</sup> mL/ g)	a	Εύρος μέσου – ιξώδους μοριακού βάρους
25	12,8	0,69	170.000 – 1,3·10 <sup>6</sup>
25	0,859	0,887	27.000 – 2,3·10 <sup>6</sup>
25	19,9	0,66	40.000 – 240.000

Με βάση το εύρος του μοριακού βάρους στο οποίο αναφέρεται κάθε ζεύγος τιμών K, a, επιλέγονται να χρησιμοποιηθεί στους υπολογισμούς οι τιμές  $K = 0,859 \cdot 10^{-3}$  mL/ g και  $a = 0,887$ .

1. Παρασκευάστηκε διάλυμα εργαστηριακά παρασκευασμένου PMMA – THF συγκέντρωσης 0,2 g/ dL και μετρήθηκε το μοριακό του βάρος μέσω ιξωδομετρίας. Προέκυψε, λοιπόν, ότι το μοριακό βάρος του PMMA που παράχθηκε εργαστηριακά είναι  $M_v = 168.000$  g/ mol. Οι χρόνοι ροής που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.13:

Πίνακας 3. 13: Χρόνοι ροής στην ιξωδομετρία για δείγμα εργαστηριακά παρασκευασμένου PMMA – THF υψηλής συγκέντρωσης.

Δείγμα	Χρόνος (sec) – 1 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 2 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 3 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση	[η] (dL/ g)
Διαλύτης	121	122	-	121,5	50,00	0,71938
C =	141	140	-	140,5	50,00	

Τα υψηλά ποσοστά της τυπικής απόκλισης προμηνύουν τη λήψη αναξιόπιστου αποτελέσματος.

2. Παρασκευάστηκαν πέντε διαλύματα πρότυπου PMMA – THF. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων είναι:  $C_1 = 0,1624$  g/ dL,  $C_2 = 0,2316$  g/ dL,  $C_3 = 0,3146$  g/ dL,  $C_4 = 0,418$  g/ dL και  $C_5 = 0,5224$  g/ dL. Οι χρόνοι ροής που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.14:

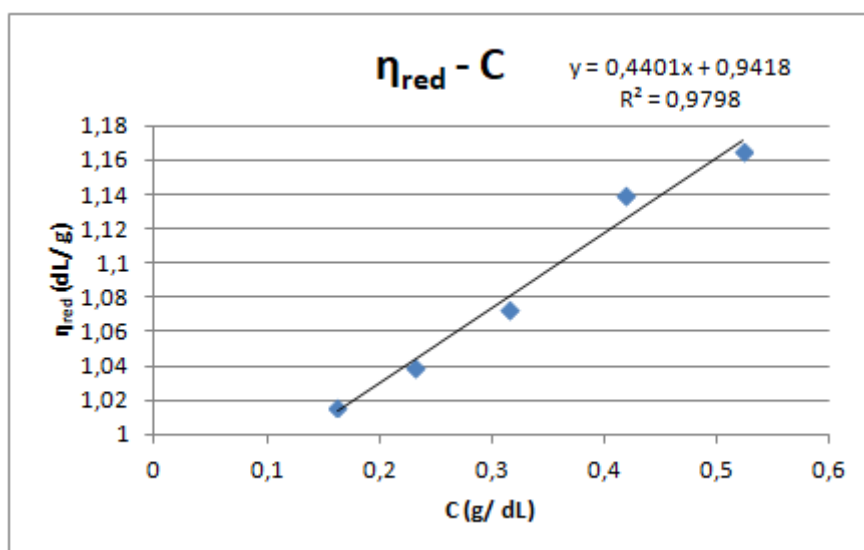
Πίνακας 3. 14: Χρόνοι ροής στην ιξωδομετρία για σειρά διαλυμάτων πρότυπου PMMA – THF υψηλών συγκεντρώσεων.

Δείγμα	Χρόνος (sec) – 1 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 2 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – 3 <sup>η</sup> μέτρηση	Χρόνος (sec) – Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση	[η] (dL/ g)
Διαλύτης	175,93	175,53	-	175,73	20,00	0,9418

$C_1 =$ <b>0,1624 g/</b> <b>dL</b>	204,74	204,74	-	204,74	0,00
$C_2 =$ <b>0,2316 g/</b> <b>dL</b>	217,88	218,19	-	218,04	15,50
$C_3 =$ <b>0,3146 g/</b> <b>dL</b>	234,89	235,25	-	235,07	18,00
$C_4 =$ <b>0,4180 g/</b> <b>DI</b>	259,45	259,53	-	259,49	4,00
$C_5 =$ <b>0,5224 g/</b> <b>dL</b>	282,57	282,82	-	282,70	12,50

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, τα ποσοστά της τυπικής απόκλισης είναι σχετικά χαμηλά.

Έπειτα από ανάλυση των αποτελεσμάτων, όπως έγινε και προηγουμένως, κατασκευάζεται η γραφική παράσταση (Διάγραμμα 3.6).



Διάγραμμα 3. 6: Το ανηγμένο ιξώδες συναρτήσει της συγκέντρωσης για δείγματα υψηλών συγκεντρώσεων πρότυπου PMMA – THF.

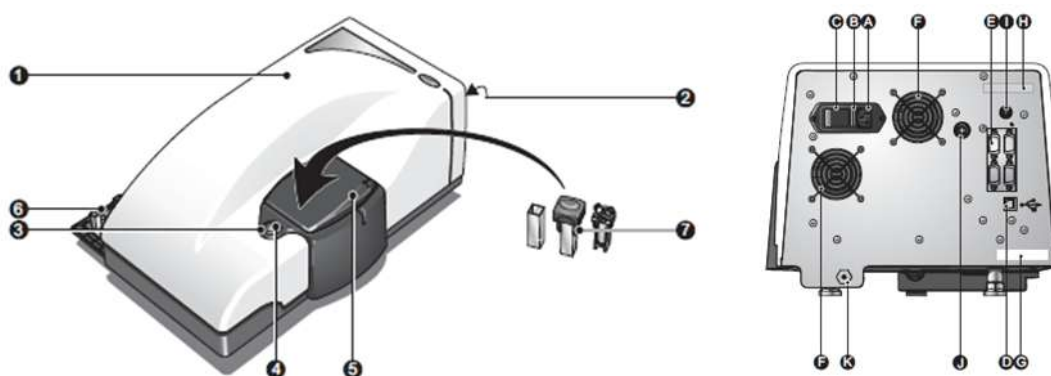
Λαμβάνοντας υπόψη το διάγραμμα, το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος είναι  $M_v = 480.880 \text{ g/mol}$ . Η υψηλή τιμή του  $R^2$  αντιπροσωπεύει τη λήψη αξιόπιστου αποτελέσματος.

## 4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΜΕΣΩ DLS

### 4.1 Χειρισμός του οργάνου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω, για τη διεκπεραίωση μιας μέτρησης στη συσκευή δυναμικής σκέδασης φωτός, θα πρέπει αφ' ενός να παρασκευαστούν τα κατάλληλα διαλύματα και αφ' ετέρου να δημιουργηθεί στη μνήμη του οργάνου μια πρότυπη διαδικασία λειτουργίας (SOP). Κατά τη δημιουργία μιας νέας SOP, ουσιαστικά, εισάγονται από το χρήστη διάφορα στοιχεία σχετικά με τις ιδιότητες του συστήματος πολυμερούς – διαλύτη που πρόκειται να μελετηθεί. Στη συνέχεια, ο χρήστης επιλέγει να ξεκινήσει τη μέτρηση με τη SOP που μόλις δημιούργησε ή που έχει δημιουργήσει στο παρελθόν και την επιλέγει ξανά. Στην επόμενη παράγραφο παρέχονται αναλυτικά οδηγίες σχετικά με τη διαδικασία που ακολουθείται για τη δημιουργία μιας SOP, καθώς επίσης, περιγράφεται ο τρόπος έναρξης και τερματισμού μιας μέτρησης στο DLS.

Στην Εικόνα 4.1 απεικονίζονται τα βασικά στοιχεία του οργάνου DLS, τα οποία κατονομάζονται στον Πίνακα 4.1.



Εικόνα 4. 1: Το όργανο Zetasizer Nano (αριστερά), πίσω πίνακας του οργάνου (δεξιά) [20].

Πίνακας 4. 1: Οι ονομασίες των βασικών τμημάτων και εξαρτημάτων του DLS [20].

Σύμβολο	Περιγραφή
1	Οπτική μονάδα
2	Πίσω πίνακας
3	Δείκτης κατάστασης
4	Κουμπί πρόσβασης στην κυψελίδα
5	Περιογή κυψελίδας
6	Χώρος παραμονής κυψελίδων
7	Κελιά και κυψελίδες

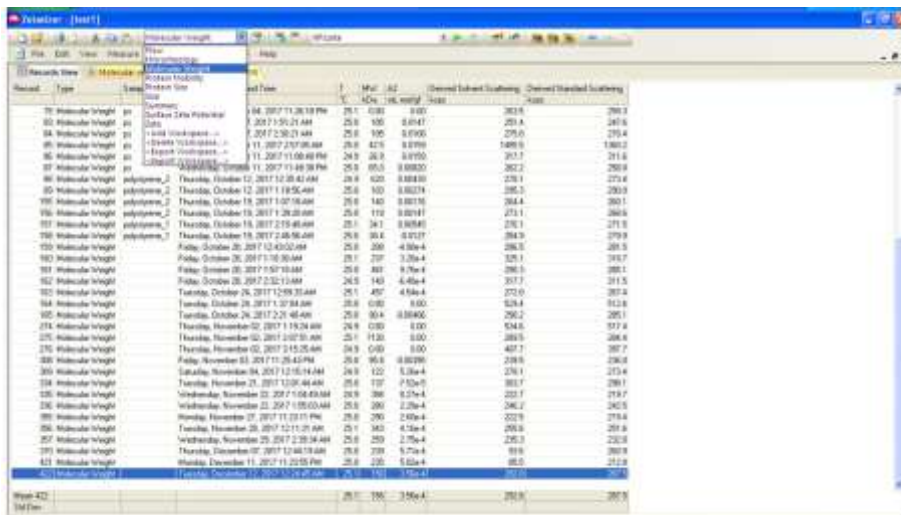
Σύμβολο	Περιγραφή
A	Υποδοχή εισόδου ισχύος
B	Θήκη ασφαλειών
C	Διακόπτης ισχύος
D	Σύνδεση με Η/Υ
E	Συνδέσεις εξαρτημάτων
F	Ανεμιστήρας
G	Ετικέτα σειριακού αριθμού και αριθμού μοντέλου
H	Εγγραφή Mod
I	Εξοδος εξαρτημάτων
J	Είσοδος πράσινου λέιζερ PSU
K	Σύνδεση εξαρτήματος περιορισμού γρασιάς

Για την έναρξη χρήσης της συσκευής DLS, απαιτούνται τόσο το άνοιγμα του λογισμικού όσο και η ενεργοποίηση του οργάνου. Η πρώτη γίνεται μέσω της επιλογής του κατάλληλου εικονιδίου, ενώ η τελευταία γίνεται μέσω του διακόπτη “on/ off”, ο οποίος βρίσκεται στο πίσω μέρος του οργάνου (θέση C, Εικόνα 4.1,



δεξιά). Το εικονίδιο που αφορά το λογισμικό DLS είναι το εξής:

Στη γραμμή του μενού, είναι εφικτό να επιλεγεί η κατηγορία “Molecular weight” προκειμένου να εμφανιστούν στην οθόνη συνοπτικά οι πιο πρόσφατες μετρήσεις της συγκεκριμένης κατηγορίας, όπως φαίνεται στην επόμενη εικόνα.



Έπειτα, στη γραμμή εργαλείων επιλέγεται “File” → “New” → “SOP” προκειμένου να δημιουργηθεί από το χρήστη η κατάλληλη SOP, ώστε να ξεκινήσει η μέτρηση.

Run	Date	Time	Temp	Flow	Pressure	Conductivity	Conductivity
Wednesday, October 04, 2017 11:30:19 AM	25.1	9.88	3.95				
Thursday, October 05, 2017 10:21:00 AM	25.0	10.0	3.95				
Friday, October 06, 2017 2:20:27 PM	25.0	10.0	3.95				
Wednesday, October 11, 2017 2:02:05 AM	25.0	10.0	3.95				
Wednesday, October 11, 2017 11:00:40 PM	24.9	10.0	3.95				
Wednesday, October 11, 2017 11:00:38 PM	24.8	10.0	3.95				
Thursday, October 12, 2017 12:20:42 AM	24.9	10.0	3.95				
Thursday, October 12, 2017 12:19:46 AM	25.0	10.0	3.95				
Thursday, October 18, 2017 1:07:18 AM	25.0	10.0	3.95				
Thursday, October 18, 2017 1:06:20 AM	25.0	11.0	3.95				
Thursday, October 18, 2017 1:05:49 AM	25.1	10.0	3.95				
Thursday, October 18, 2017 2:40:56 AM	25.0	10.0	3.95				
Friday, October 20, 2017 12:03:02 AM	25.0	10.0	3.95				
Friday, October 20, 2017 11:16:20 AM	25.1	10.0	3.95				
Friday, October 20, 2017 11:07:19 AM	25.0	10.0	3.95				
Friday, October 20, 2017 2:03:13 AM	24.9	10.0	3.95				
Friday, October 20, 2017 12:10:21 AM	25.1	10.0	3.95				
Friday, October 20, 2017 11:37:06 AM	25.0	10.0	3.95				
Friday, October 20, 2017 2:21:40 AM	25.0	10.0	3.95				
Friday, October 20, 2017 11:16:20 AM	24.9	10.0	3.95				
Friday, November 03, 2017 2:20:50 AM	25.1	10.0	3.95				
Friday, November 03, 2017 11:05:25 AM	24.9	10.0	3.95				
Friday, November 03, 2017 11:25:43 PM	25.0	10.0	3.95				
Saturday, November 04, 2017 12:17:18 AM	24.9	10.0	3.95				
Friday, November 03, 2017 12:10:40 AM	25.0	10.0	3.95				
Wednesday, November 22, 2017 11:04:43 AM	24.9	10.0	3.95				
Wednesday, November 22, 2017 11:03:04 AM	25.0	10.0	3.95				
Monday, November 27, 2017 11:22:11 AM	25.0	10.0	3.95				
Friday, November 28, 2017 12:11:20 AM	25.1	10.0	3.95				
Wednesday, November 28, 2017 2:38:34 AM	24.9	10.0	3.95				
Thursday, November 07, 2017 12:44:19 AM	25.0	10.0	3.95				
Monday, December 11, 2017 11:22:03 AM	25.0	10.0	3.95				
Friday, December 15, 2017 12:14:45 AM	25.1	10.0	3.95				
Mean 422	25.1	10.0	3.95				
Std Dev							

Μόλις ανοίξει η καρτέλα με τη νέα SOP, εμφανίζονται διάφορες επιλογές της SOP στο αριστερό μέρος της οθόνης, ενώ στο δεξί μέρος εμφανίζονται κενά πεδία, στα οποία ο χρήστης μπορεί να σημειώσει πληροφορίες σχετικά με το δείγμα. Αρχικά, επιλέγεται “Molecular weight” στην μπάρα “Measurement type”.



Έπειτα, δημιουργείται η SOP βήμα – βήμα, καθώς ο χρήστης καλείται να συμπληρώσει ορισμένες ιδιότητες του υλικού (πολυμερούς), του διαλύτη και του πρότυπου (standard). Επιπλέον, ο χρήστης σε αυτό το στάδιο ορίζει και τις διάφορες παραμέτρους της μέτρησης, όπως είναι η θερμοκρασία.



Κάνοντας κλικ στην επιλογή “Material”, ο χρήστης επιλέγει το υλικό του δείγματος. Εάν το υλικό αυτό υπάρχει ήδη στη βάση δεδομένων του οργάνου, το επιλέγει.

Διαφορετικά, ο χρήστης θα πρέπει να το προσθέσει στην ήδη υπάρχουσα βάση δεδομένων.



Με την επιλογή “Add” ο χρήστης μπορεί να δημιουργήσει το υλικό που χρειάζεται συμπληρώνοντας το όνομα του υλικού, το δείκτη διάθλασης και την απορρόφηση. Αντίθετα, με την επιλογή ενός υλικού από τη λίστα και την επιλογή “Delete”, ο χρήστης μπορεί να διαγράψει κάποιο υλικό από τη βάση δεδομένων. Επίσης, με την επιλογή “Modify” ο χρήστης είναι σε θέση να τροποποιήσει τις ιδιότητες των ήδη υπάρχοντων υλικών. Μόλις ο χρήστης ολοκληρώσει την εισαγωγή των ιδιοτήτων του νέου υλικού, επιλέγει “OK” → “OK” και συνεχίζει στην καρτέλα του διαλύτη επιλέγοντας “Solvent”.



Ο διαλύτης, όπως και το υλικό, είναι δυνατό να υπάρχει ήδη στη βάση δεδομένων ή να πρέπει να δημιουργηθεί από το χρήστη. Ο χρήστης έχει στη διάθεσή του τις ίδιες επιλογές, όπως προηγουμένως, “Add”, “Delete”, “Modify”. Εάν ο διαλύτης υπάρχει ήδη, ο χρήστης τον επιλέγει από τη λίστα και κάνει κλικ στο “OK”.





Στην περίπτωση που ο διαλύτης πρέπει να δημιουργηθεί, ο χρήστης υποχρεούται να εισάγει το ξώδες (cP) του διαλύτη και την αντίστοιχη θερμοκρασία (°C), καθώς και το δείκτη διάθλασης. Έπειτα, επιλέγονται “OK” → “OK”.



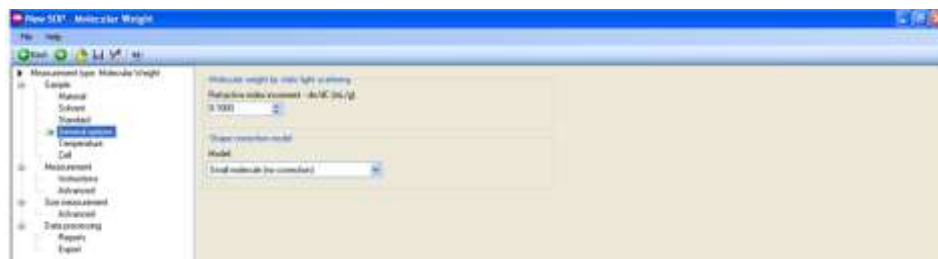
Στη συνέχεια, επιλέγεται “Standard” προκειμένου να οριστούν οι ιδιότητες του πρότυπου. Όμοια με προηγουμένως, ελέγχεται εάν το πρότυπο είναι αποθηκευμένο στη βάση δεδομένων. Εάν είναι, τότε επιλέγεται.



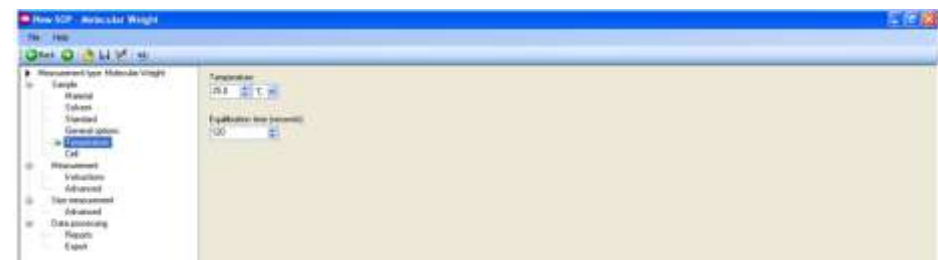
Εάν δεν υπάρχει στη βάση δεδομένων, τότε ο χρήστης το δημιουργεί συμπληρώνοντας το όνομά του, τη θερμοκρασία (°C), το δείκτη διάθλασης και την αναλογία Rayleigh (Rayleigh ratio, 1/ cm). Ο χρήστης, πλέον, μπορεί να το επιλέξει.



Ο χρήστης, ύστερα, επιλέγει “General options”, όπου εισάγει τη βαθμίδα του δείκτη διάθλασης ( $dn/dC$ , mL/ g) και το είδος του μοντέλου διόρθωσης. Γνωρίζοντας τη διαμόρφωση του δείγματος, είναι δυνατό να βελτιωθεί το αποτέλεσμα της μέτρησης, προσθέτοντας το χαρακτηρισμό που ανταποκρίνεται περισσότερο στο σχήμα του δείγματος. Οι δυνατές επιλογές για το μοντέλο διόρθωσης είναι σφαίρα, σπείρα, κύλινδρος ή χωρίς διόρθωση μέσω του σχήματος [20].




Στη συνέχεια, με την επιλογή “Temperature”, ο χρήστης καλείται να εισάγει την τιμή της θερμοκρασίας (°C), στην οποία θα πραγματοποιηθεί η μέτρηση, καθώς και το χρόνο εξισορρόπησης. Ουσιαστικά, είναι ο χρόνος που χρειάζεται το δείγμα για να φτάσει από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (25° C) στη θερμοκρασία που θα γίνει η μέτρηση.



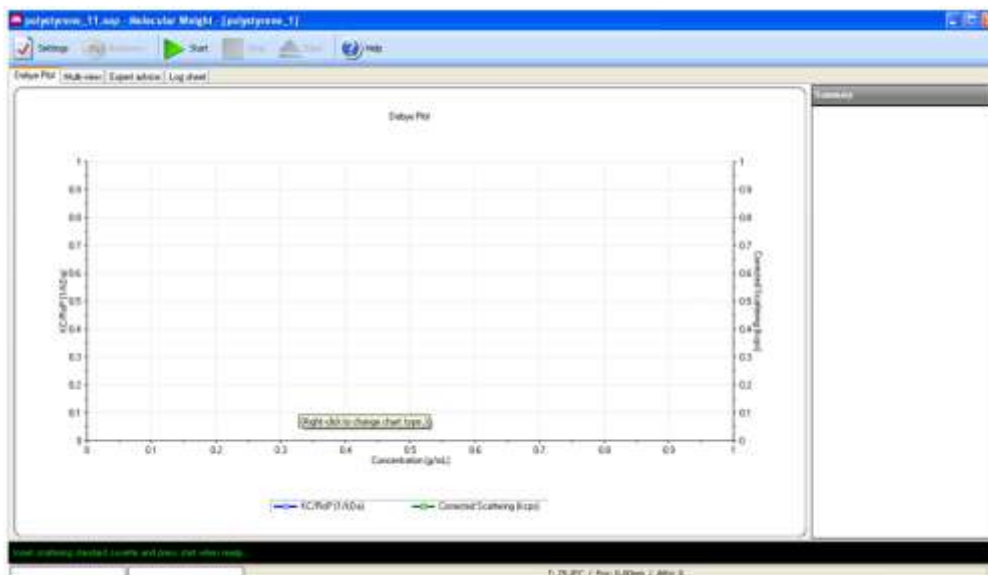
Έπειτα, ο χρήστης κάνει κλικ στο “Cell”, όπου επιλέγει μέσα από ένα εύρος επιλογών τον τύπο της κυψελίδας, στην οποία θα εισαχθεί το δείγμα.




Στη συνέχεια, ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να ρυθμίσει διάφορες παραμέτρους σχετικά με τη μέτρηση ή τη λήψη των αποτελεσμάτων. Συγκεκριμένα, το «παράθυρο» “Measurement” επιτρέπει να οριστεί η διάρκεια της μέτρησης, καθώς και να επιλεγεί αν θα γίνουν πολλαπλές μετρήσεις του ίδιου δείγματος. Το «παράθυρο» “Reports” δίνει στο χρήστη τη δυνατότητα να συλλέξει αναφορές και, έπειτα, να τις εκτυπώσει αυτόματα μόλις ολοκληρωθεί η μέτρηση. Το «παράθυρο» “Export” επιτρέπει την εξαγωγή αποτελεσμάτων σε άλλα πακέτα λογισμικών, όπως

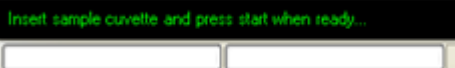
Excel, Wordpad [20]. Τέλος, επιλέγοντας το σύμβολο της δισκέτας «», η SOP αποθηκεύεται σε κατάλληλο φάκελο και είναι έτοιμη για χρήση.

Για την έναρξη της μέτρησης, ο χρήστης επιλέγει από τη γραμμή εργαλείων “Measure” → “SOP” και αναζητά τη SOP που επιθυμεί. Μόλις την επιλέξει, οδηγείται στο «παράθυρο» όπου μπορεί να παρακολουθεί την εξέλιξη της μέτρησης και το οποίο έχει την ακόλουθη μορφή:



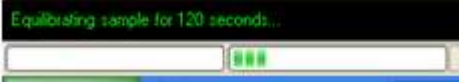
Στην οθόνη υπάρχει μια μαύρη μπάρα, η οποία έχει την αρμοδιότητα να δίνει εντολές στο χρήστη για τα βήματα που πρέπει να εκτελέσει, αλλά και να τον ενημερώνει σχετικά με την εξέλιξη της μέτρησης. Αρχικά, μεταφέρει το μήνυμα στο χρήστη πως πρέπει να εισάγει την κυψελίδα με το πρότυπο. Μόλις ο χρήστης εκτελέσει αυτήν την


εντολή, επιλέγει , ώστε να ξεκινήσει η μέτρηση του πρότυπου. Μόλις ολοκληρωθεί αυτή η μέτρηση, νέο μήνυμα εμφανίζεται στη μαύρη μπάρα, το οποίο ζητά από το χρήστη να εισάγει την κυψελίδα, αλλά αυτή τη φορά με το διαλύτη. Ο χρήστης επιλέγει ξανά το πράσινο βέλος (Start) και μετράται ο διαλύτης. Στη

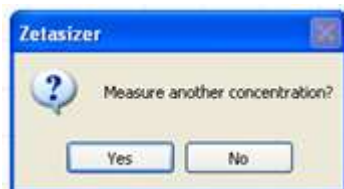
συνέχεια, εμφανίζεται νέο μήνυμα: . Σύμφωνα με το μήνυμα, ξεκινά η εισαγωγή των δειγμάτων. Ο χρήστης εισάγει τα δείγματα με σειρά αυξανόμενης συγκέντρωσης. Μόλις εισαχθεί το πρώτο διάλυμα, επιλέγεται το κουμπί “Start” και εμφανίζεται το εξής «παράθυρο»:



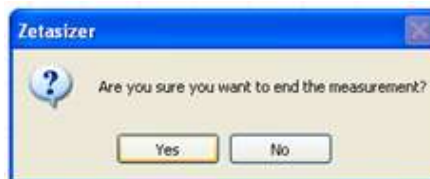
, στο οποίο ο χρήστης συμπληρώνει τη συγκέντρωση (g/ L) του συγκεκριμένου διαλύματος και επιλέγει “OK”. Μετράται το πρώτο διάλυμα, λοιπόν, και έπειτα, ο χρήστης συνεχίζει με τα υπόλοιπα διαλύματα. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, διάφορα μηνύματα εμφανίζονται στη μαύρη μπάρα, τα οποία είναι ενημερωτικού χαρακτήρα. Τέτοια μηνύματα μπορεί να είναι


ότι διανύεται ο χρόνος εξισορρόπησης ( , στην περίπτωση που έχει τεθεί ο χρόνος εξισορρόπησης ίσος με 120 sec) ή ότι

βελτιστοποιείται ο εξασθενητής για το δείγμα ( ). Με την ολοκλήρωση της μέτρησης του πρώτου δείγματος, εμφανίζεται ένα «παράθυρο» σχετικά με το αν ο χρήστης επιθυμεί να συνεχίσει με επόμενο δείγμα. Εάν το επιθυμεί, επιλέγει “Yes” στο σχετικό «παράθυρο» (



). Διαφορετικά, επιλέγει “No”. Μόλις επιλέξει “No”,



εμφανίζεται το επόμενο «παράθυρο»: . Σε αυτό το στάδιο, επιλέγοντας “Yes”, ο χρήστης τερματίζει τη μέτρηση και είναι σε θέση να λάβει τα αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται σε τρεις διαφορετικές καρτέλες.

## 4.2 Οι παράμετροι των μετρήσεων

Στη συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται όλες οι παράμετροι, όπως αυτές τέθηκαν,

για την πραγματοποίηση των μετρήσεων στο όργανο DLS. Τόσο στο σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου όσο και στο σύστημα PMMA – THF, χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο το τολουένιο.

Ένα κοινό πρότυπο που χρησιμοποιείται στη σκέδαση φωτός είναι το τολουένιο. Ο λόγος είναι ότι η αναλογία Rayleigh του τολουενίου υπάρχει στη βιβλιογραφία και μάλιστα, είναι υπολογισμένη με μεγάλη ακρίβεια για ένα εύρος μηκών κύματος και θερμοκρασιών. Ακόμα ένας παράγοντας που καθιστά το τολουένιο ως το κύριο πρότυπο που χρησιμοποιείται, είναι ότι δεν είναι εξεζητημένος διαλύτης.

### **Σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου**

Όσον αφορά το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου, μόνο το πολυστυρένιο χρειάστηκε να προστεθεί στη βάση δεδομένων του οργάνου, καθώς ο διαλύτης – πρότυπο υπήρχαν ήδη. Επομένως, ορίστηκαν ο δείκτης διάθλασης και η απορρόφηση του πολυστυρενίου. Πιο συγκεκριμένα, τέθηκε RI (Refractive Index) = 1,5916 [30] και απορρόφηση = 0 [31]. Το τολουένιο υπάρχει στη βάση δεδομένων από την εταιρία Malvern. Στη βαθμίδα του δείκτη διάθλασης δόθηκαν διάφορες τιμές, ανάμεσά τους και οι τιμές  $0,09 \cdot 10^{-3}$  και  $0,11 \cdot 10^{-3}$  L/ g [19]. Σχετικά με το μοντέλο διόρθωσης, επιλέχτηκε «μικρά μόρια – χωρίς διόρθωση». Η θερμοκρασία της μέτρησης τέθηκε ίση με  $T = 25^{\circ}$  C, ενώ ο χρόνος εξισορρόπησης ίσος με  $t_{eq} = 120$  sec [32]. Η κατάλληλη κυψελίδα για μέτρηση μοριακού βάρους είναι γυάλινη είτε στρογγυλού είτε τετραγωνικού σχήματος [20]. Η κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις μετρήσεις ήταν τετραγωνική από χαλαζία.

### **Σύστημα PMMA – THF**

Η θερμοκρασία της μέτρησης, ο χρόνος εξισορρόπησης, το μοντέλο διόρθωσης, καθώς και ο τύπος της κυψελίδας είναι τα ίδια που χρησιμοποιούνται και για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου. Τα μεγέθη που αλλάζουν σε αυτήν την περίπτωση είναι ο δείκτης διάθλασης του PMMA, ο οποίος είναι RI = 1,4906 [33], καθώς και η βαθμίδα του δείκτη διάθλασης  $dn/dC = 0,088 \cdot 10^{-3}$  L/ g [34].

## **4.3 Αποτελέσματα των μετρήσεων**

Κατά το χαρακτηρισμό των πολυμερών μέσω δυναμικής σκέδασης φωτός, μελετήθηκαν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν με το δικό τους τρόπο το χαρακτηρισμό. Αυτοί οι παράγοντες είναι:

- η βαθμίδα του δείκτη διάθλασης,
- η απορρόφηση του δείγματος στο μήκος κύματος του λέιζερ,
- το εύρος των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων προς μέτρηση,
- η χρήση φίλτρων για τον καθαρισμό των διαλυμάτων,
- ο τρόπος παρασκευής των διαλυμάτων,
- η διαδικασία εισαγωγής των διαλυμάτων στην κυψελίδα, καθώς και
- οι συνθήκες κάτω από τις οποίες διατηρούνται τα διαλύματα έως τη μέτρηση.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι μονάδες όλων των μεγεθών που μελετώνται στους πίνακες με τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Πίνακας 4. 2: Τα μεγέθη και οι μονάδες που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση των μετρήσεων του DLS.

Μέγεθος	Μονάδες
Βαθμίδα του δείκτη διάθλασης, dn/ dC	L/ g
Συγκέντρωση, C	g/ L
Απορρόφηση	Μονάδες απορρόφησης, AU
Δείκτης πολυδιασποράς, RI	Αδιάστατος αριθμός
Μοριακό βάρος, $M_w$ – Σφάλμα	kDa

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται όλες οι δοκιμές που έλαβαν χώρα συναρτήσει των παραμέτρων τους.

Πίνακας 4. 3: Δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν μέσω DLS.

A/ A	dn/ dC	Απορρ.	RI	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	Φίλτρο
1	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	1	3	-	-	-	Όχι
2	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	3	-	-	-	-	Όχι
3	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	1	3	-	-	Όχι
4	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	1	3	-	-	Όχι
5	$0,11 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	1	3	-	-	Όχι
6	$0,11 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	1	3	-	-	Όχι
7	$0,11 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	1	2	3	5	Όχι
8	$0,11 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	1	2	3	5	Όχι
9	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	1	2	3	5	Όχι

10	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	1	2	3	5	Όχι
11	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	1	2	3	5	Όχι
12	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	1	2	3	5	Όχι
13	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	1	2	3	5	Όχι
14	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	1	2	3	5	Όχι
15	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	Όχι
16	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	Όχι
17	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	Όχι
18	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	Όχι
19	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	Όχι
20	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	Όχι
21	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	Όχι
22	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	Όχι
23	$0,15 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	Όχι
24	$0,15 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	Όχι
25	$0,15 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	0,25	0,5	0,8	1	-	Ναι
26	$0,15 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,496	0,25	0,5	0,8	1	-	Ναι
27	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,1	1,496	0,25	0,5	0,8	1	-	Ναι
28	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	0,1	1,496	0,25	0,5	0,8	1	-	Ναι
29	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	0,25	0,5	0,8	1	-	Ναι
30	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	0,25	0,5	0,8	1	-	Ναι
31	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	0,25	0,5	0,8	1	-	Ναι
32	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	0,25	0,5	0,8	1	-	Ναι
33	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	0,25	0,5	0,8	1	-	Ναι
34	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	0,25	0,5	0,8	1	-	Ναι
35	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	0,25	0,5	0,8	1	-	Ναι
36	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	Ναι
37	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	Ναι
38	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	Ναι μόνο

									στο διαλύτη
39	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	0,11	0,27	0,505	0,81	0,99	Όχι
40	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	0,175	0,28	0,55	0,805	1,035	Όχι
41	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	0,175	0,28	0,55	0,805	1,035	Όχι
42	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	2,065	2,83	3,55	4,155	4,955	Όχι
43	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,001	1,5916	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	Όχι
44	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0	1,5916	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	Όχι
45	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0	1,5916	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	Όχι
46	$0,088 \cdot 10^{-3}$	0	1,4906	1,48	2,35	2,765	4,195	4,928	Όχι
47	$0,088 \cdot 10^{-3}$	0	1,4906	1,48	2,35	2,765	4,195	4,928	Όχι
48	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0	1,5916	1,44	2,48	3,145	4,23	4,98	Όχι
49	$0,088 \cdot 10^{-3}$	0	1,4906	1,624	2,316	3,146	4,18	5,224	Όχι
50	$0,088 \cdot 10^{-3}$	0	1,4906	1,624	2,316	3,146	4,18	5,224	Όχι

Το μεγαλύτερο μέρος των μετρήσεων αφορά στο σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου. Είναι σημαντικό, ωστόσο, να σημειωθούν οι μετρήσεις που χαρακτηρίζουν το εκάστοτε σύστημα.

- Εμπορικό πολυστυρένιο – τολουένιο → A/ A: 1 – 38, 40 – 45
- Πρότυπο πολυστυρένιο – τολουένιο → A/ A: 39, 48
- Εργαστηριακά παρασκευασμένο PMMA – THF → A/ A: 46, 47
- Πρότυπο PMMA – THF → A/ A: 49, 50

#### 4.3.1 Επίδραση της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης

Σύμφωνα με τη σχέση Rayleigh, το μέσου – βάρους μοριακό βάρος είναι αντιστρόφως ανάλογο του τετραγώνου της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης. Η εξίσωση Rayleigh ορίζεται ως εξής [20]:

$$\frac{KC}{R_{\theta}} = \left( \frac{1}{M_w} + 2A_2C \right) P(\theta), K = \frac{2\pi^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( n_0 \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (\text{Εξίσωση 4. 1})$$

όπου  $R_{\theta}$  = η αναλογία Rayleigh – η αναλογία του σκεδαζόμενου φωτός προς το προσπίπτον φως για το δείγμα,

$M_w$  = το μέσου βάρους μοριακό βάρος του δείγματος,



$A_2 =$  ο δεύτερος συντελεστής Virial,

$C =$  η συγκέντρωση,

$P(\theta) =$  γωνιακή εξάρτηση της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός του δείγματος,

$K =$  οπτική σταθερά,

$N_A =$  σταθερά Avogadro,

$\lambda_0 =$  το μήκος κύματος του λέιζερ,

$n_0 =$  ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη και

$dn/ dC =$  η διαφορική βαθμίδα του δείκτη διάθλασης.

Συνεπώς, η μεταβολή της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης αναμένεται να επηρεάζει σημαντικά το μοριακό βάρος. Συγκεκριμένα, η αύξηση της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης θα επιφέρει μείωση του μοριακού βάρους και αντιστρόφως.

Για τον προσδιορισμό της επίδρασης της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης στο αποτέλεσμα της μέτρησης μέσω DLS, μελετήθηκε αποκλειστικά το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου.

Η βαθμίδα του δείκτη διάθλασης,  $dn/ dC$ , όπως φαίνεται και παρακάτω, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το τελικό μοριακό βάρος. Δοκιμάστηκαν διάφορες τιμές για το  $dn/ dC$ , οι οποίες βρέθηκαν είτε πειραματικά είτε βιβλιογραφικά. Συγκεκριμένα, από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν βρέθηκε ότι για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου είναι  $dn/ dC = 0,2774 \cdot 10^{-3} \text{ L/ g}$ . Αντίθετα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, βρέθηκε ότι  $dn/ dC = (0,08 - 0,11) \cdot 10^{-3} \text{ L/ g}$  [19]. Οι τιμές που δοκιμάστηκαν σε χρονική σειρά είναι οι εξής:

- $0,2774 \cdot 10^{-3} \text{ L/ g}$  (πειραματική τιμή)
- $0,11 \cdot 10^{-3} \text{ L/ g}$  (βιβλιογραφική τιμή)
- $0,09 \cdot 10^{-3} \text{ L/ g}$  (βιβλιογραφική τιμή)
- $0,15 \cdot 10^{-3} \text{ L/ g}$

Στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τις διάφορες δοκιμές του  $dn/ dC$ .

Πίνακας 4. 4: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με  $dn/ dC = 0,2774 \cdot 10^{-3} \text{ L/ g}$ .

$dn/ dC = 0,2774 \cdot 10^{-3}$								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
1	1	3	-	-	-	0	0	-

2	3	-	-	-	-	14,9	0	-
3	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	109	± 66,5	0,807
4	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	97,9	± 60,0	0,697
9	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	65,6	± 24,9	0,814
10	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	67,8	± 27,8	0,828
11	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	52,9	± 20,1	0,741
12	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	62,6	± 27,7	0,618
13	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	60,1	± 23,6	0,807
14	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	58,4	± 22,6	0,757
15	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	84,7	± 35,2	0,685
16	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	75,8	± 31,6	0,658
17	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	0	0	-
18	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	105	± 43,8	0,703
19	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	105	± 64,3	0,205
20	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	42,5	± 24,4	0,116
21	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	26,9	± 11,3	0,153
22	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	65	± 28,6	0,193
27	0,25	0,5	0,8	1	-	34,1	± 3,13	0,767
28	0,25	0,5	0,8	1	-	30,4	± 9,84	0,386

Πίνακας 4. 5: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με  $dn/dC = 0,11 \cdot 10^{-3} L/g$ .

$dn/dC = 0,11 \cdot 10^{-3}$								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
5	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	716	± 438	0,821
6	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	897	± 550	0,903
7	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	485	± 184	0,856
8	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	245	± 93,3	0,601

Πίνακας 4. 6: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με  $dn/dC = 0,15 \cdot 10^{-3} L/g$ .

$dn/dC = 0,15 \cdot 10^{-3}$								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
23	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	620	± 319	0,774
24	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	103	± 44,3	0,069
25	0,25	0,5	0,8	1	-	140	± 7,87	0,943
26	0,25	0,5	0,8	1	-	118	± 7,22	0,873

Πίνακας 4. 7: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με  $dn/dC = 0,09 \cdot 10^{-3} L/g$ .

$dn/dC = 0,09 \cdot 10^{-3}$								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
29	0,25	0,5	0,8	1	-	208	± 6,4	0,871
30	0,25	0,5	0,8	1	-	237	± 50,2	0,072
31	0,25	0,5	0,8	1	-	461	± 86,1	0,789
32	0,25	0,5	0,8	1	-	140	± 41,1	0,043
33	0,25	0,5	0,8	1	-	457	± 187	0,08
34	0,25	0,5	0,8	1	-	0	0	-
35	0,25	0,5	0,8	1	-	90,4	± 12,2	0,843
36	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	0	0	-
37	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	0	0	-
38	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	95,8	± 22,7	0,443
40	0,175	0,28	0,55	0,805	1,035	137	± 19,2	0,0135
41	0,175	0,28	0,55	0,805	1,035	394	± 52,5	0,718
42	2,065	2,83	3,55	4,155	4,955	280	± 24,5	0,889
43	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	290	± 6,45	0,995
44	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	343	± 17,1	0,993
45	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	259	± 41,7	0,719

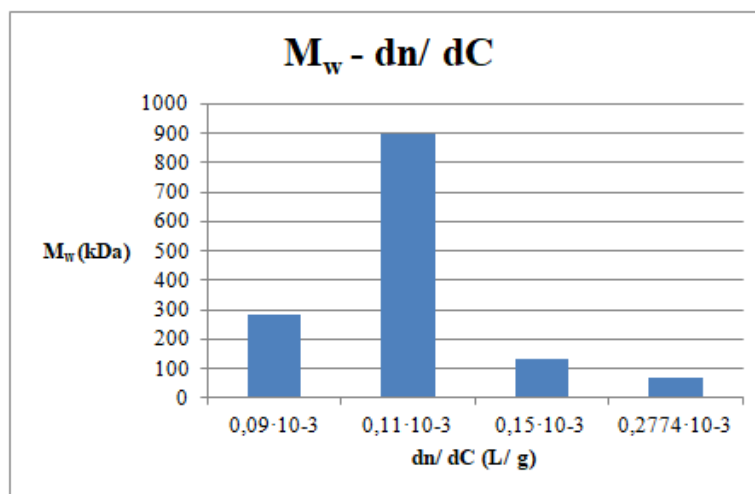
Λαμβάνοντας υπόψη ότι ένας ικανοποιητικός βαθμός συσχέτισης,  $R^2$ , είναι περίπου 0,9, συγκεντρώνονται οι κατάλληλες μετρήσεις από τους παραπάνω πίνακες. Συνοψίζονται, λοιπόν, ως εξής και κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του μέσου όρου του μοριακού βάρους συναρτήσει της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης (Διάγραμμα 4.1):

Πίνακας 4. 8: Αποτελέσματα των «αποδεκτών» μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για διάφορες τιμές  $dn/dC$ .

A/ A	$dn/dC$	$M_w$	$R^2$
6	$0,11 \cdot 10^{-3}$	897	0,903
10	$0,2774 \cdot 10^{-3}$	67,8	0,828

Πίνακας 4. 9: Αποτελέσματα των «αποδεκτών» μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για διάφορες τιμές  $dn/dC$ , όπου υπολογίζεται ο μέσος όρος του μοριακού βάρους.

A/ A	$dn/dC$	$M_w$	$R^2$	$M_w$ – μέσος όρος
25	$0,15 \cdot 10^{-3}$	140	0,943	129
26	$0,15 \cdot 10^{-3}$	118	0,873	
29	$0,09 \cdot 10^{-3}$	208	0,871	280,25
42	$0,09 \cdot 10^{-3}$	280	0,889	
43	$0,09 \cdot 10^{-3}$	290	0,995	
44	$0,09 \cdot 10^{-3}$	343	0,993	



Διάγραμμα 4. 1: Το μοριακό βάρος συναρτήσει της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

Το Διάγραμμα 4.1 χαρακτηρίζεται από χαμηλό  $R^2$ . Αξίζει να σημειωθεί πως στην περίπτωση που εξαιρείται η μέτρηση με  $dn/dC = 0,11 \cdot 10^{-3}$  L/ g, η εξίσωση που προκύπτει είναι  $y = -106,23x + 371,47$  με  $R^2 = 0,9435$ .

Συμπερασματικά, λοιπόν, η μεταβολή της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης επιφέρει αλλαγή του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Συγκεκριμένα, η αύξηση της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης μειώνει το, υπολογιζόμενο μέσω δυναμικής σκέδασης φωτός, μοριακό βάρος. Συνεπώς, είναι σημαντικό να επιλεγεί η κατάλληλη τιμή για το  $dn/dC$  προκειμένου το αποτέλεσμα της μέτρησης να είναι αξιόπιστο. Συμπερασματικά,

λοιπόν, το  $dn/dC$ , για το οποίο προκύπτουν συγκρίσιμα εύρη μοριακών βαρών συγκρίνοντας εκείνα της ιξωδομετρίας με εκείνα του DLS, είναι  $0,09 \cdot 10^{-3} \text{ L/g}$ .

### 4.3.2 Επίδραση της απορρόφησης του δείγματος

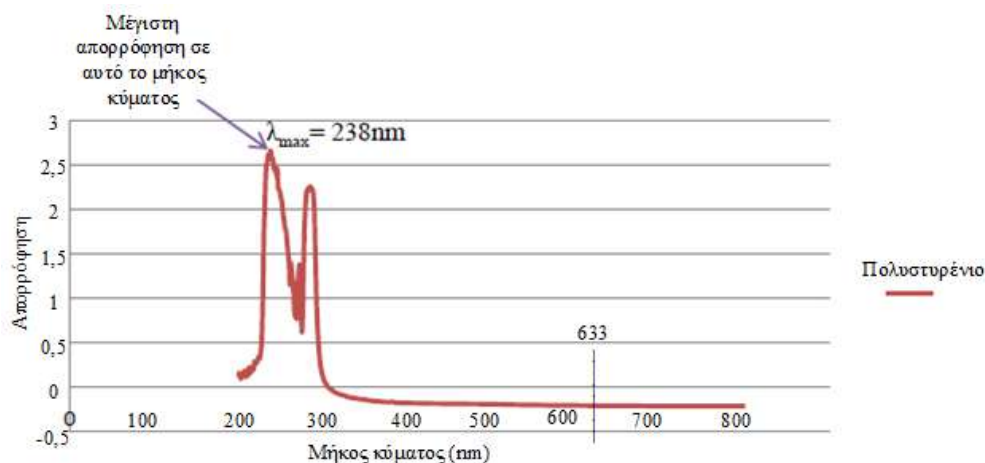
Η απορρόφηση αποτελεί μία ακόμη παράμετρο που επηρεάζει το μοριακό βάρος. Με τον όρο απορρόφηση, ουσιαστικά, περιγράφεται η ποσότητα του φωτός που απορροφάται από το υλικό όταν αυτό είναι διαλυμένο στο μέσο διασποράς. Γενικά, τα διαφανή δείγματα έχουν χαμηλή ή μηδενική απορρόφηση, ενώ τα έγχρωμα ή μαύρα δείγματα έχουν υψηλότερη τιμή [20].

Όσον αφορά την επίδραση που επιφέρει η απορρόφηση του δείγματος στο μοριακό βάρος, χρησιμοποιήθηκε για μελέτη το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου, όπου παρασκευάστηκαν διαλύματα τόσο με το εμπορικό πολυστυρένιο όσο και με το πρότυπο πολυστυρένιο.

#### Σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου

Ένα μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας του λέιζερ διέρχεται μέσα από το δείγμα, ένα μέρος της απορροφάται από το δείγμα και ένα μέρος της σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Όταν αυξάνεται η απορρόφηση του δείγματος, μειώνεται η σκεδαζόμενη ακτινοβολία και κατ' επέκταση, αναμένεται να μειώνεται και η έντασή της. Όμως, η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογη του μοριακού βάρους [20]. Συμπερασματικά, η αύξηση της απορρόφησης ενός δείγματος αναμένεται να μειώνει το μοριακό βάρος.

Για την τιμή της απορρόφησης του συστήματος πολυστυρενίου – τολουενίου βρέθηκε, τόσο πειραματικά όσο και βιβλιογραφικά, πως έχει μηδενική απορρόφηση στο μήκος κύματος του λέιζερ. Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 4.2), η απορρόφηση του πολυστυρενίου είναι μηδενική στα 633 nm.



Εικόνα 4. 2: Αποτέλεσμα μέτρησης UV – Vis σε δείγμα πολυστυρενίου [31].

Για τη μελέτη της επίδρασης της απορρόφησης στο χαρακτηρισμό των πολυμερών, τέθηκαν διάφορες τιμές, οι οποίες είναι:

- 0
- 0,001
- 0,1

Στους παρακάτω πίνακες, κατηγοριοποιούνται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν βάσει των κοινών τιμών της απορρόφησης και της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης.

Πίνακας 4. 10: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με απορρόφηση = 0,001 και  $dn/dC = 0,2774 \cdot 10^{-3} L/g$ .

Απορρόφηση = 0,001, $dn/dC = 0,2774 \cdot 10^{-3}$								
A/A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
1	1	3	-	-	-	0	0	-
2	3	-	-	-	-	14,9	0	-
3	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	109	± 66,5	0,807
4	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	97,9	± 60,0	0,697
9	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	65,6	± 24,9	0,814
10	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	67,8	± 27,8	0,828
11	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	52,9	± 20,1	0,741
12	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	62,6	± 27,7	0,618
13	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	60,1	± 23,6	0,807
14	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	58,4	± 22,6	0,757
15	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	84,7	± 35,2	0,685
16	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	75,8	± 31,6	0,658
17	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	0	0	-
18	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	105	± 43,8	0,703
19	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	105	± 64,3	0,205
20	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	42,5	± 24,4	0,116
21	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	26,9	± 11,3	0,153
22	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	65	± 28,6	0,193

Πίνακας 4. 11: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με απορρόφηση = 0,1 και  $dn/dC = 0,2774 \cdot 10^{-3} L/g$ .

Απορρόφηση = 0,1, dn/ dC = 0,2774·10 <sup>-3</sup>								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
27	0,25	0,5	0,8	1	-	34,1	± 3,13	0,767
28	0,25	0,5	0,8	1	-	30,4	± 9,84	0,386

Συγκεντρώνονται οι τιμές των ικανοποιητικών μετρήσεων των παραπάνω πινάκων και υπολογίζεται ο μέσος όρος του μοριακού βάρους.

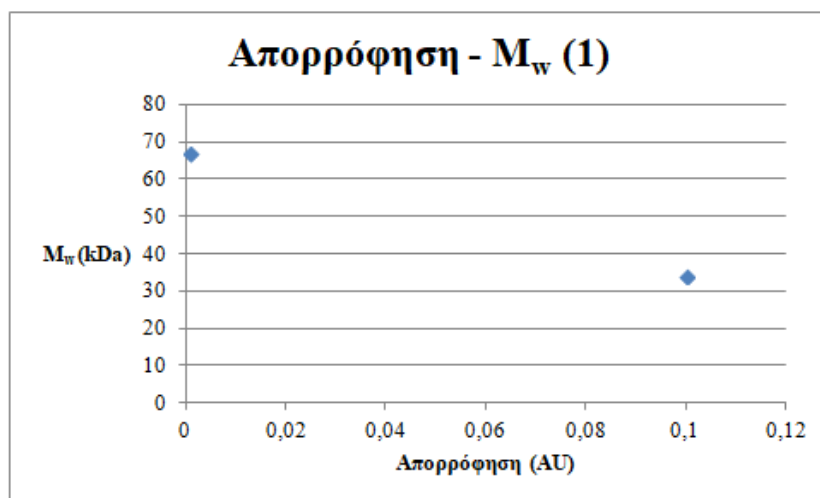
Πίνακας 4. 12: Αποτελέσματα των ικανοποιητικότερων μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για τιμές απορρόφησης 0,001 και dn/ dC = 0,2774·10<sup>-3</sup> L/ g, για τα οποία υπολογίζεται ο μέσος όρος του μοριακού βάρους.

A/ A	Απορρόφηση	M <sub>w</sub>	R <sup>2</sup>	M <sub>w</sub> – μέσος όρος
9	0,001	65,6	0,814	66,7
10	0,001	67,8	0,828	

Πίνακας 4. 13: Αποτελέσματα των ικανοποιητικότερων μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για τιμές απορρόφησης 0,1 και dn/ dC = 0,2774·10<sup>-3</sup> L/ g.

A/ A	Απορρόφηση	M <sub>w</sub>	R <sup>2</sup>
27	0,1	34,1	0,767

Από τους Πίνακες 4.12 και 4.13 προκύπτει το Διάγραμμα 4.2.



Διάγραμμα 4. 2: Το μοριακό βάρος συναρτήσει της απορρόφησης για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για τιμές απορρόφησης 0,001 ή 0,1 και dn/ dC = 0,2774·10<sup>-3</sup> L/ g.

Σύμφωνα με την παραπάνω γραφική παράσταση (Διάγραμμα 4.2), η αύξηση της απορρόφησης επιφέρει μείωση του μοριακού βάρους.

Πίνακας 4. 14: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με απορρόφηση = 0,001 και dn/ dC = 0,09·10<sup>-3</sup> L/ g.

Απορρόφηση = 0,001, dn/ dC = 0,09·10 <sup>-3</sup>								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
29	0,25	0,5	0,8	1	-	208	± 6,4	0,871
30	0,25	0,5	0,8	1	-	237	± 50,2	0,072

31	0,25	0,5	0,8	1	-	461	± 86,1	0,789
32	0,25	0,5	0,8	1	-	140	± 41,1	0,043
33	0,25	0,5	0,8	1	-	457	± 187	0,08
34	0,25	0,5	0,8	1	-	0	0	-
35	0,25	0,5	0,8	1	-	90,4	± 12,2	0,843
36	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	0	0	-
37	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	0	0	-
38	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	95,8	± 22,7	0,443
40	0,175	0,28	0,55	0,805	1,035	137	± 19,2	0,0135
41	0,175	0,28	0,55	0,805	1,035	394	± 52,5	0,718
42	2,065	2,83	3,55	4,155	4,955	280	± 24,5	0,889
43	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	290	± 6,45	0,995

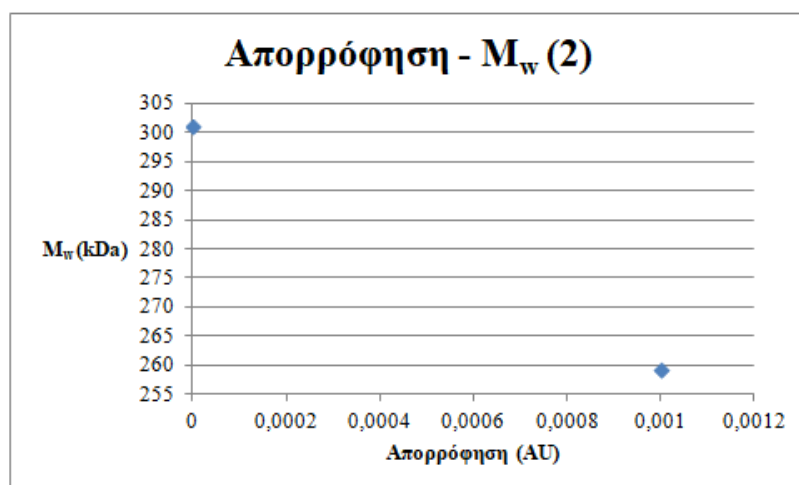
Πίνακας 4. 15: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με απορρόφηση = 0 και  $dn/dc = 0,09 \cdot 10^{-3} L/g$ .

Απορρόφηση = 0, $dn/dc = 0,09 \cdot 10^{-3}$								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
44	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	343	± 17,1	0,993
45	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	259	± 41,7	0,719

Από τους δύο παραπάνω πίνακες, προκύπτει ο παρακάτω πίνακας, υπολογίζεται ο μέσος όρος του μοριακού βάρους και, έπειτα, κατασκευάζεται το γράφημα (Διάγραμμα 4.3).

Πίνακας 4. 16: Αποτελέσματα των ικανοποιητικότερων μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για τιμές απορρόφησης 0 ή 0,001 και  $dn/dc = 0,09 \cdot 10^{-3} L/g$ .

A/ A	Απορρόφηση	M <sub>w</sub>	R <sup>2</sup>	M <sub>w</sub> – μέσος όρος
29	0,001	208	0,871	259,3
42	0,001	280	0,889	
43	0,001	290	0,995	
44	0	343	0,993	301
45	0	259	0,719	



Διάγραμμα 4. 3: Ο μέσος όρος του μοριακού βάρους συναρτήσει της απορρόφησης για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου για τιμές απορρόφησης 0 ή 0,001 και  $dn/dc = 0,09 \cdot 10^{-3} L/g$ .



Η εξίσωση της γραμμής τάσης του Διαγράμματος 4.3 είναι  $y = -41700x + 301$ .

Όπως προκύπτει από την παραπάνω γραφική παράσταση, η αύξηση της απορρόφησης του δείγματος, μειώνει το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Εφόσον η τιμή της απορρόφησης επηρεάζει το μοριακό βάρος, αποφασίστηκε η τιμή της για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου να τεθεί ίση με μηδέν, δεδομένου ότι κατά τη μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο η τιμή της ήταν μηδενική για το μήκος κύματος λειτουργίας του οργάνου.

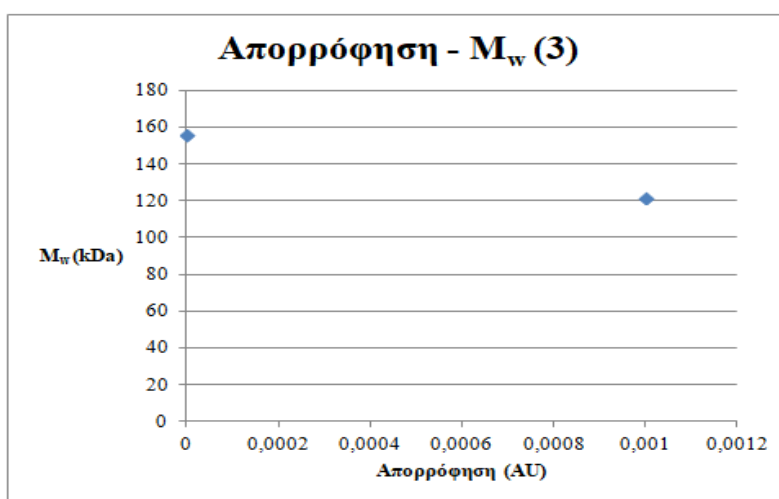
### Σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου

Οι μετρήσεις, που έγιναν χρησιμοποιώντας το πρότυπο πολυστυρένιο, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.17.

Το συμπέρασμα που προέκυψε για τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου χαρακτηρίζει και το σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου.

Πίνακας 4. 17: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου με απορρόφηση = 0,001 ή 0 και  $dn/dC = 0,09 \cdot 10^{-3} L/g$ .

A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>	Απορρόφηση
39	0,11	0,27	0,505	0,81	0,99	122	± 37,8	0,011	0,001
48	1,44	2,48	3,145	4,23	4,98	156	± 4,26	0,985	0



Διάγραμμα 4. 4: Το μοριακό βάρος συναρτήσει της απορρόφησης για το σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου για τιμές απορρόφησης 0 ή 0,001 και  $dn/dC = 0,09 \cdot 10^{-3} L/g$ .

Η εξίσωση της γραμμής τάσης του Διαγράμματος 4.4 είναι  $y = -34000x + 156$ . Όπως παρατηρείται, η κλίση των Διαγραμμάτων 4.3 και 4.4 είναι της ίδιας τάξης μεγέθους.

Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως το μοριακό βάρος μειώνεται κατά τον ίδιο τρόπο και στις δύο περιπτώσεις.

Συνεπώς, η τιμή της απορρόφησης επηρεάζει σημαντικά το μοριακό βάρος μέσω δυναμικής σκέδασης φωτός. Συγκεκριμένα, η αύξηση της απορρόφησης του δείγματος μειώνει το τελικό μοριακό βάρος του πολυμερούς.

### 4.3.3 Επίδραση του εύρους συγκεντρώσεων των δειγμάτων

Στο εγχειρίδιο του οργάνου δυναμικής σκέδασης φωτός αναφέρεται πως το συνιστώμενο εύρος των συγκεντρώσεων των δειγμάτων που πρόκειται να μετρηθούν για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους είναι 0,25 – 1,0 g/ L [20]. Ωστόσο, στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν παρατηρήθηκε ότι όταν αυξηθούν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων, αυτό επιφέρει ποιοτικότερες μετρήσεις. Η ποιότητα των μετρήσεων χαρακτηρίζεται από το  $R^2$ , το οποίο συνίσταται να είναι μεγαλύτερο από την τιμή 0,9 [20].

Για τη μελέτη της επίδρασης των συγκεντρώσεων των δειγμάτων στο τελικό αποτέλεσμα του οργάνου DLS, χρησιμοποιήθηκαν τα συστήματα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου, πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου, εργαστηριακά παρασκευασμένου PMMA – THF, αλλά και πρότυπου PMMA – THF.

### Εμπορικό πολυστυρένιο – τολουένιο

Οι πίνακες που παρατίθενται παρακάτω περιέχουν τις μετρήσεις κατηγοριοποιημένες ανάλογα με το εύρος των συγκεντρώσεων, C, των δειγμάτων. Τα εύρη που μελετήθηκαν είναι:

- $0 \leq C \leq 1 \text{ g/L}$
- $0 < C \leq 1,1 \text{ g/L}$
- $0 \leq C \leq 5 \text{ g/L}$
- $1,1 < C < 5,3 \text{ g/L}$

Πίνακας 4. 18: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με εύρος συγκεντρώσεων, C, των διαλυμάτων  $0 \leq C \leq 1 \text{ g/L}$ .

$0 \leq C \leq 1 \text{ g/L}$								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
15	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	84,7	± 35,2	0,685
16	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	75,8	± 31,6	0,658
17	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	0	0	-
18	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	105	± 43,8	0,703
19	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	105	± 64,3	0,205
20	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	42,5	± 24,4	0,116

21	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	26,9	$\pm 11,3$	0,153
22	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	65	$\pm 28,6$	0,193
23	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	620	$\pm 319$	0,774
24	$10^{-3}$	0,25	0,5	0,8	1	103	$\pm 44,3$	0,069

Πίνακας 4. 19: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με εύρος συγκεντρώσεων,  $C$ , των διαλυμάτων  $0 < C \leq 1,1$  g/L.

0 < C ≤ 1,1 g/L								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
25	0,25	0,5	0,8	1	-	140	$\pm 7,87$	0,943
26	0,25	0,5	0,8	1	-	118	$\pm 7,22$	0,873
27	0,25	0,5	0,8	1	-	34,1	$\pm 3,13$	0,767
28	0,25	0,5	0,8	1	-	30,4	$\pm 9,84$	0,386
29	0,25	0,5	0,8	1	-	208	$\pm 6,4$	0,871
30	0,25	0,5	0,8	1	-	237	$\pm 50,2$	0,072
31	0,25	0,5	0,8	1	-	461	$\pm 86,1$	0,789
32	0,25	0,5	0,8	1	-	140	$\pm 41,1$	0,043
33	0,25	0,5	0,8	1	-	457	$\pm 187$	0,08
34	0,25	0,5	0,8	1	-	0	0	-
35	0,25	0,5	0,8	1	-	90,4	$\pm 12,2$	0,843
36	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	0	0	-
37	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	0	0	-
38	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	95,8	$\pm 22,7$	0,443
40	0,175	0,28	0,55	0,805	1,035	137	$\pm 19,2$	0,0135
41	0,175	0,28	0,55	0,805	1,035	394	$\pm 52,5$	0,718

Πίνακας 4. 20: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με εύρος συγκεντρώσεων,  $C$ , των διαλυμάτων  $0 \leq C \leq 5$  g/L.

0 ≤ C ≤ 5 g/L								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
3	$10^{-3}$	1	3	-	-	109	$\pm 66,5$	0,807
4	$10^{-3}$	1	3	-	-	97,9	$\pm 60,0$	0,697
5	$10^{-3}$	1	3	-	-	716	$\pm 438$	0,821
6	$10^{-3}$	1	3	-	-	897	$\pm 550$	0,903
7	$10^{-3}$	1	2	3	5	485	$\pm 184$	0,856
8	$10^{-3}$	1	2	3	5	245	$\pm 93,3$	0,601
9	$10^{-3}$	1	2	3	5	65,6	$\pm 24,9$	0,814
10	$10^{-3}$	1	2	3	5	67,8	$\pm 27,8$	0,828
11	$10^{-3}$	1	2	3	5	52,9	$\pm 20,1$	0,741
12	$10^{-3}$	1	2	3	5	62,6	$\pm 27,7$	0,618
13	$10^{-3}$	1	2	3	5	60,1	$\pm 23,6$	0,807
14	$10^{-3}$	1	2	3	5	58,4	$\pm 22,6$	0,757

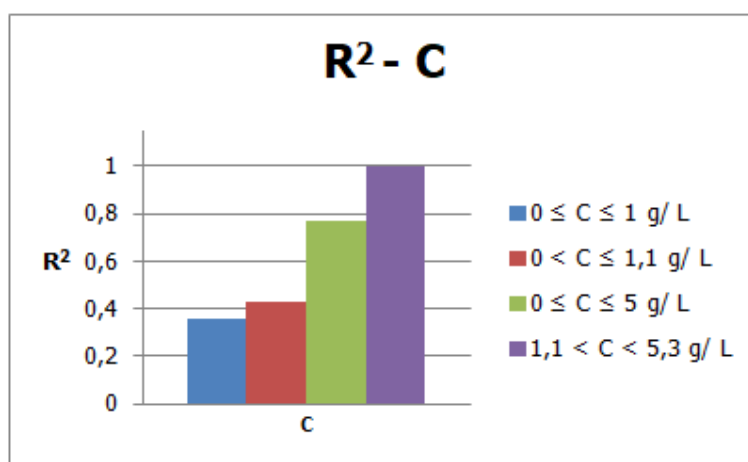
Πίνακας 4. 21: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με εύρος συγκεντρώσεων,  $C$ , των διαλυμάτων  $1,1 < C < 5,3$  g/L.

1,1 < C < 5,3 g/L								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
42	2,065	2,83	3,55	4,155	4,955	280	$\pm 24,5$	0,889
43	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	290	$\pm 6,45$	0,995
44	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	343	$\pm 17,1$	0,993
45	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	259	$\pm 41,7$	0,719

Στον Πίνακα 4.22 παρουσιάζονται ο μέσος όρος του  $R^2$  που προκύπτει για την κάθε παραπάνω κατηγορία συγκεντρώσεων, προκειμένου να συσχετιστεί η ποιότητα των μετρήσεων με το εύρος των συγκεντρώσεων.

Πίνακας 4. 22: Μέσος όρος του  $R^2$  για όλα τα εύρη συγκεντρώσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

Εύρος συγκεντρώσεων	$R^2_{\text{μέσο}}$
$0 \leq C \leq 1 \text{ g/L}$	0,356
$0 < C \leq 1,1 \text{ g/L}$	0,428
$0 \leq C \leq 5 \text{ g/L}$	0,771
$1,1 < C < 5,3 \text{ g/L}$	0,899



Διάγραμμα 4. 5: Τα εύρη των συγκεντρώσεων συναρτήσκει του  $R^2$  για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 4.5, είναι σαφές ότι η αύξηση των συγκεντρώσεων βελτιώνει την ποιότητα των μετρήσεων. Συγκεκριμένα, όταν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων κυμαίνονται από 1,1 έως 5,3 g/ L, το  $R^2$  είναι αρκετά ικανοποιητικό. Επομένως, αποφασίστηκε οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων στις επόμενες μετρήσεις να ανήκουν στο εύρος από 1,1 έως 5,3 g/ L.

Σε αντίστοιχες μετρήσεις, που πραγματοποιήθηκαν από τους Mahmood et al. (2003) [14], επιλέχθηκαν αντίστοιχα εύρη συγκεντρώσεων, δηλαδή 0,5 – 2,5 g/ L. Οι Puskás et al. (2012) [15], επίσης, χρησιμοποίησαν διαλύματα συγκεντρώσεων 2,0 έως 10,0 g/ L.

Η συσκευή του DLS είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Για αυτόν το λόγο, η μικρή αλλοίωση των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων οδηγεί σε χαμηλό  $R^2$ . Η αλλοίωση αυτή περιορίζεται όταν χρησιμοποιούνται διαλύματα υψηλότερων συγκεντρώσεων.

## Σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου

Ο Πίνακας 4.23 εμπεριέχει τα αποτελέσματα των μετρήσεων στο σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου.

Πίνακας 4. 23: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου με εύρος συγκεντρώσεων,  $C$ , των διαλυμάτων  $0 < C \leq 1,1 \text{ g/L}$  και  $1,1 < C < 5,3 \text{ g/L}$ .

A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>	Εύρος συγκεντρώσεων
39	0,11	0,27	0,505	0,81	0,99	122	± 37,8	0,011	0 < C ≤ 1,1 g/L
48	1,44	2,48	3,145	4,23	4,98	156	± 4,26	0,985	1,1 < C < 5,3 g/L

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα και σύμφωνα με την απαίτηση σχετικά με το R<sup>2</sup> (R<sup>2</sup> > 0,9), φαίνεται ότι στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις ανήκουν στο εύρος  $1,1 < C < 5,3 \text{ g/L}$ , οι μετρήσεις είναι, συνήθως, αποδεκτές. Αντίθετα, όταν οι συγκεντρώσεις ανήκουν στο εύρος  $0 < C \leq 1,1 \text{ g/L}$ , είναι πιθανότερο οι μετρήσεις να μην είναι αποδεκτές.

### Σύστημα εργαστηριακά παρασκευασμένου PMMA – THF

Στον Πίνακα 4.24 παρουσιάζονται οι μετρήσεις που αφορούν το σύστημα εργαστηριακά παρασκευασμένου PMMA – THF.

Πίνακας 4. 24: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα εργαστηριακά παρασκευασμένου PMMA – THF με εύρος συγκεντρώσεων,  $C$ , των διαλυμάτων  $1,1 < C < 5,3 \text{ g/L}$ .

A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>	Εύρος συγκεντρώσεων
46	1,48	2,35	2,765	4,195	4,928	239	± 88,3	0,451	1,1 < C < 5,3 g/L
47	1,48	2,35	2,765	4,195	4,928	235	± 40,5	0,83	1,1 < C < 5,3 g/L

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, στο συγκεκριμένο σύστημα πολυμερούς – διαλύτη, το εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκε μπορεί να οδηγήσει είτε σε αποδεκτή είτε σε μη – αποδεκτή μέτρηση. Ουσιαστικά, δεν πραγματοποιήθηκε μεγάλος αριθμός μετρήσεων, ώστε να αποφανθεί εάν αυτό το εύρος των συγκεντρώσεων είναι το κατάλληλο για μέτρηση.

### Σύστημα πρότυπου PMMA – THF

Ο Πίνακας 4.25 εμπεριέχει τις μετρήσεις που έγιναν με διαλύματα πρότυπου PMMA – THF.

Πίνακας 4. 25: Αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύστημα πρότυπου PMMA – THF με εύρος συγκεντρώσεων,  $C$ , των διαλυμάτων  $1,1 < C < 5,3 \text{ g/L}$ .

A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>	Εύρος
------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	--------	----------------	-------

									συγκεντρώσεων
49	1,624	2,316	3,146	4,18	5,224	304	± 11,8	0,989	1,1 < C < 5,3 g/L
50	1,624	2,316	3,146	4,18	5,224	333	± 13,2	0,994	1,1 < C < 5,3 g/L

Στην περίπτωση αυτή, είναι προφανές ότι όταν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων κυμαίνονται από 1,1 έως 5,3 g/L, οι μετρήσεις είναι αποδεκτές.

#### 4.3.4 Επίδραση της χρήσης φίλτρων

Σε ορισμένα δείγματα, προτού εισαχθούν στην κυψελίδα και μετρηθούν στο DLS, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα. Τα φίλτρα ήταν μεγέθους πόρων 0,02 μm. Η ανάγκη χρήσης των φίλτρων προέκυψε από την ανάγκη απομάκρυνσης της σκόνης που, πιθανώς, εμπεριέχεται στα διαλύματα. Η σκόνη πρέπει να απομακρύνεται, καθώς δημιουργεί νέα κέντρα σκέδασης.

Σύμφωνα με το εγχειρίδιο του οργάνου, όλα τα μέσα διασποράς που χρησιμοποιούνται για να διαλυθούν τα δείγματα θα πρέπει να φιλτράρονται πρώτα για να αποφευχθεί η μόλυνση των δειγμάτων. Το μέγεθος των φίλτρων που θα χρησιμοποιηθούν εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος των σωματιδίων των δειγμάτων. Τα υδατικά μέσα διασποράς μπορούν να φιλτράρονται σε μέγεθος 0,2 μm, ενώ τα μη – πολικά μέσα διασποράς μπορούν να φιλτράρονται σε 10 έως 20 nm. Ωστόσο, εάν είναι δυνατό, τα δείγματα δε φιλτράρονται, διότι τα φίλτρα μπορεί να απομακρύνουν δείγμα με απορρόφηση ή με φυσική διήθηση. Τα δείγματα θα φιλτράρονται μόνο όταν είναι ήδη γνωστό ότι περιέχονται μεγαλύτερα σωματίδια, όπως συσσωματώματα, τα οποία χρειάζεται να απομακρύνονται για να μην αλλοιώνουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων [20].

Στους παρακάτω πίνακες, οι μετρήσεις κατηγοριοποιούνται με βάση τη χρήση φίλτρου ή μη κατά την εξέλιξή τους και αφορούν το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

Πίνακας 4. 26: Αποτελέσματα των μετρήσεων με χρήση φίλτρου για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

Με χρήση φίλτρου								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
25	0,25	0,5	0,8	1	-	140	± 7,87	0,943
26	0,25	0,5	0,8	1	-	118	± 7,22	0,873
27	0,25	0,5	0,8	1	-	34,1	± 3,13	0,767
28	0,25	0,5	0,8	1	-	30,4	± 9,84	0,386
29	0,25	0,5	0,8	1	-	208	± 6,4	0,871
30	0,25	0,5	0,8	1	-	237	± 50,2	0,072
31	0,25	0,5	0,8	1	-	461	± 86,1	0,789
32	0,25	0,5	0,8	1	-	140	± 41,1	0,043
33	0,25	0,5	0,8	1	-	457	± 187	0,08
34	0,25	0,5	0,8	1	-	0	± 0	0
35	0,25	0,5	0,8	1	-	90,4	± 12,2	0,843
36	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	0	0	-

37	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	0	0	-
----	-------	------	------	------	-------	---	---	---

Πίνακας 4. 27: Αποτελέσματα των μετρήσεων χωρίς χρήση φίλτρου για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

Χωρίς χρήση φίλτρου								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
1	1	3	-	-	-	0	0	-
2	3	-	-	-	-	14,9	0	-
3	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	109	± 66,5	0,807
4	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	97,9	± 60,0	0,697
5	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	716	± 438	0,821
6	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	897	± 550	0,903
7	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	485	± 184	0,856
8	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	245	± 93,3	0,601
9	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	65,6	± 24,9	0,814
10	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	67,8	± 27,8	0,828
11	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	52,9	± 20,1	0,741
12	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	62,6	± 27,7	0,618
13	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	60,1	± 23,6	0,807
14	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	58,4	± 22,6	0,757
15	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	84,7	± 35,2	0,685
16	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	75,8	± 31,6	0,658
17	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	0	0	-
18	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	105	± 43,8	0,703
19	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	105	± 64,3	0,205
20	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	42,5	± 24,4	0,116
21	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	26,9	± 11,3	0,153
22	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	65	± 28,6	0,193
23	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	620	± 319	0,774
24	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	103	± 44,3	0,069
25	0,25	0,5	0,8	1	-	140	± 7,87	0,943
26	0,25	0,5	0,8	1	-	118	± 7,22	0,873
27	0,25	0,5	0,8	1	-	34,1	± 3,13	0,767
28	0,25	0,5	0,8	1	-	30,4	± 9,84	0,386
29	0,25	0,5	0,8	1	-	208	± 6,4	0,871
30	0,25	0,5	0,8	1	-	237	± 50,2	0,072
31	0,25	0,5	0,8	1	-	461	± 86,1	0,789
32	0,25	0,5	0,8	1	-	140	± 41,1	0,043
33	0,25	0,5	0,8	1	-	457	± 187	0,08
34	0,25	0,5	0,8	1	-	0	± 0	0
35	0,25	0,5	0,8	1	-	90,4	± 12,2	0,843
36	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	0	0	-
37	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	0	0	-
38	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	95,8	± 22,7	0,443
40	0,175	0,28	0,55	0,805	1,035	137	± 19,2	0,0135
41	0,175	0,28	0,55	0,805	1,035	394	± 52,5	0,718
42	2,065	2,83	3,55	4,155	4,955	280	± 24,5	0,889
43	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	290	± 6,45	0,995
44	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	343	± 17,1	0,993
45	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	259	± 41,7	0,719

Από τα δύο παραπάνω είδη μετρήσεων υπολογίζεται ο μέσος όρος των R<sup>2</sup> που προέκυψαν προκειμένου να εξαχθεί το σωστό συμπέρασμα σχετικά με τη χρήση φίλτρων ή μη.

Πίνακας 4. 28: Το μέσο  $R^2$  των μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου με χρήση φίλτρου και χωρίς χρήση φίλτρου.

Είδος μέτρησης	$R^2_{\text{μέσο}}$
Με χρήση φίλτρου	0,436
Χωρίς χρήση φίλτρου	0,567

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.28, όταν δεν έγινε χρήση φίλτρων για τον καθαρισμό των διαλυμάτων, οι μετρήσεις ήταν ποιοτικότερες. Ωστόσο, η διαφορά του  $R^2$  ανάμεσα στις δύο περιπτώσεις που μελετώνται δεν είναι σημαντική. Επίσης, παρατηρείται ότι το 7,7% των μετρήσεων, στις οποίες έγινε χρήση φίλτρου, χαρακτηρίζεται από  $R^2$  μεγαλύτερο του 0,9. Από την άλλη πλευρά, όταν δε χρησιμοποιήθηκε φίλτρο, το 9,1% των μετρήσεων θεωρούνται «αποδεκτές».

Παρ' όλα αυτά, έπειτα από αυτές τις μετρήσεις, παρατηρήθηκε πως τα φίλτρα δεν είναι απαραίτητα στην περίπτωση όπου τα δείγματα μετρώνται στο DLS άμεσα μετά την παρασκευή τους.

#### 4.3.5 Επίδραση του τρόπου παρασκευής των διαλυμάτων και των συνθηκών που γίνεται η μέτρηση στο DLS

Έπειτα από τη λήψη των αποτελεσμάτων του οργάνου DLS, φάνηκε ότι τόσο ο τρόπος παρασκευής των διαλυμάτων όσο και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες εκτυλίσσεται η μέτρηση στο DLS, επηρεάζουν την ορθότητα του αποτελέσματος. Προκειμένου, όμως, να εξαχθούν αυτά τα συμπεράσματα, μελετήθηκε το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

Όσον αφορά την παρασκευή των διαλυμάτων, αυτή γινόταν με δύο τρόπους, οι οποίοι επηρεάζουν την ακρίβεια των συγκεντρώσεων των δειγμάτων. Στα πρώτα πειράματα, για την παρασκευή των διαλυμάτων πραγματοποιούνταν αραιώση ενός πυκνού διαλύματος. Στα επόμενα πειράματα ακολουθήθηκε διαφορετική πειραματική διαδικασία για την παρασκευή των διαλυμάτων. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάζονταν μεμονωμένα διαλύματα, για τα οποία ζυγίζονταν η κατάλληλη ποσότητα πολυμερούς και έπειτα, προσθέτονταν ποσότητα διαλύτη ίση με 20,0 mL.

Στη συγκεκριμένη ενότητα μελετάται όχι μόνο ο τρόπος παρασκευής των διαλυμάτων, αλλά και οι συνθήκες υπό τις οποίες γινόταν η μέτρηση στο DLS. Πιο συγκεκριμένα, τα διαλύματα που ανήκουν στον πρώτο τρόπο παρασκευής των διαλυμάτων, ανήκουν και στον πρώτο τρόπο εισαγωγής των διαλυμάτων στην κυψελίδα. Ο τρόπος αυτός είναι ο εξής: το δείγμα που επρόκειτο να μετρηθεί στο DLS, εισάγονταν στην κυψελίδα. Με την ολοκλήρωση της μέτρησής του, εισάγονταν το επόμενο δείγμα (άμεση εισαγωγή). Από την άλλη πλευρά, ο δεύτερος τρόπος εισαγωγής των διαλυμάτων στην κυψελίδα ήταν ο εξής: τοποθετούνταν το δείγμα που



επρόκειτο να μετρηθεί και μόλις ολοκληρωνόταν η μέτρηση, το δείγμα απορρίπτονταν και η κυψελίδα καθαριζόταν, τόσο με το διαλύτη όσο και με το δείγμα που θα μετρούνταν αμέσως μετά.

### Σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου

Στους δύο επόμενους πίνακες παρουσιάζονται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ομαδοποιημένες με βάση τον τρόπο παρασκευής των διαλυμάτων.

Πίνακας 4. 29: Αποτελέσματα των μετρήσεων, όπου τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με αραιώση πυκνού διαλύματος και εισάχθηκαν στην κυψελίδα σύμφωνα με τον πρώτο τρόπο, για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

Παρασκευή διαλυμάτων με αραιώση πυκνού διαλύματος								
Άμεση εισαγωγή των διαλυμάτων στην κυψελίδα								
A/A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
1	1	3	-	-	-	0	0	-
2	3	-	-	-	-	14,9	0	-
3	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	109	± 66,5	0,807
4	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	97,9	± 60,0	0,697
5	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	716	± 438	0,821
6	10 <sup>-3</sup>	1	3	-	-	897	± 550	0,903
7	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	485	± 184	0,856
8	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	245	± 93,3	0,601
9	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	65,6	± 24,9	0,814
10	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	67,8	± 27,8	0,828
11	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	52,9	± 20,1	0,741
12	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	62,6	± 27,7	0,618
13	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	60,1	± 23,6	0,807
14	10 <sup>-3</sup>	1	2	3	5	58,4	± 22,6	0,757
15	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	84,7	± 35,2	0,685
16	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	75,8	± 31,6	0,658
17	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	0	0	-
18	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	105	± 43,8	0,703
19	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	105	± 64,3	0,205
20	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	42,5	± 24,4	0,116
21	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	26,9	± 11,3	0,153
22	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	65	± 28,6	0,193
23	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	620	± 319	0,774
24	10 <sup>-3</sup>	0,25	0,5	0,8	1	103	± 44,3	0,069
25	0,25	0,5	0,8	1	-	140	± 7,87	0,943
26	0,25	0,5	0,8	1	-	118	± 7,22	0,873
27	0,25	0,5	0,8	1	-	34,1	± 3,13	0,767
28	0,25	0,5	0,8	1	-	30,4	± 9,84	0,386
29	0,25	0,5	0,8	1	-	208	± 6,4	0,871
30	0,25	0,5	0,8	1	-	237	± 50,2	0,072
31	0,25	0,5	0,8	1	-	461	± 86,1	0,789
32	0,25	0,5	0,8	1	-	140	± 41,1	0,043
33	0,25	0,5	0,8	1	-	457	± 187	0,08
34	0,25	0,5	0,8	1	-	0	0	-
35	0,25	0,5	0,8	1	-	90,4	± 12,2	0,843

Πίνακας 4. 30: Αποτελέσματα των μετρήσεων, όπου παρασκευάστηκαν μεμονωμένα διαλύματα και γινόταν καθαρισμός της κυψελίδας, για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

Παρασκευή μεμονωμένων διαλυμάτων								
Καθαρισμός της κυψελίδας								
A/ A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	M <sub>w</sub>	Σφάλμα	R <sup>2</sup>
36	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	0	0	-
37	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	0	0	-
38	0,175	0,26	0,49	0,81	1,005	95,8	± 22,7	0,443
40	0,175	0,28	0,55	0,805	1,035	137	± 19,2	0,0135
41	0,175	0,28	0,55	0,805	1,035	394	± 52,5	0,718
42	2,065	2,83	3,55	4,155	4,955	280	± 24,5	0,889
43	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	290	± 6,45	0,995
44	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	343	± 17,1	0,993
45	2,085	2,9025	3,6175	4,155	5,1025	259	± 41,7	0,719

Υπολογίζεται, λοιπόν, το μέσο R<sup>2</sup> για τις δύο προηγούμενες περιπτώσεις.

Πίνακας 4. 31: Το μέσο R<sup>2</sup> για τις δύο μεθόδους παρασκευής των διαλυμάτων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

Τρόπος παρασκευής διαλυμάτων – Τρόπος εισαγωγής διαλυμάτων στην κυψελίδα	R <sup>2</sup> <sub>μέσο</sub>
Αραίωση πυκνού διαλύματος – άμεση εισαγωγή	0,528
Μεμονωμένα διαλύματα – καθαρισμός κυψελίδας	0,530

Από τα παραπάνω φαίνεται πως ο τρόπος παρασκευής των διαλυμάτων και ο τρόπος εισαγωγής των διαλυμάτων στην κυψελίδα δεν έχει πρακτικά σημασία, καθώς οι μετρήσεις και στις δύο περιπτώσεις δεν είναι ποιοτικές. Αξίζει να σημειωθεί ότι μία μέτρηση μπορεί να ληφθεί υπόψη, σύμφωνα με το εγχειρίδιο του οργάνου, μόνο στην περίπτωση όπου παρουσιάζει R<sup>2</sup> μεγαλύτερο του 0,9. Ωστόσο, μπορεί να παρατηρηθεί ότι όταν ακολουθήθηκε ο πρώτος τρόπος για τις προηγούμενες διαδικασίες, μόλις το 5,7% των μετρήσεων θεωρούνται αποδεκτές. Από την άλλη πλευρά, όταν ακολουθήθηκε ο δεύτερος τρόπος για τις προηγούμενες διαδικασίες, το 22,2% των μετρήσεων χαρακτηρίζονται από το απαιτούμενο R<sup>2</sup>.

Συνεπώς, η ποιότητα των αποτελεσμάτων του DLS επηρεάζεται, τόσο από τον τρόπο παρασκευής των διαλυμάτων όσο και από τη διαδικασία που ακολουθείται κατά την πραγματοποίηση των μετρήσεων.

Επιλέον, αξίζει να σημειωθεί πως στην περίπτωση που συγκρίνονται οι συντελεστές συσχέτισης που προκύπτουν από τους δύο τρόπους εισαγωγής και παρασκευής των δειγμάτων, αλλά ταυτόχρονα αναφέρονται σε παρόμοια εύρη συγκεντρώσεων, προκύπτει το εξής συμπέρασμα: καμία από τις μετρήσεις, στις οποίες τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με αραίωση πυκνού διαλύματος, εισάχθηκαν άμεσα στην κυψελίδα και ανήκαν στο εύρος συγκεντρώσεων  $0 \leq C \leq 5 \text{ g/L}$ , δεν ήταν αποδεκτή.

Αντίθετα, το 75% των μετρήσεων, όπου τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με μεμονωμένα διαλύματα, γινόταν εντατικός καθαρισμός της κυψελίδας και οι συγκεντρώσεις ανήκαν στο εύρος  $1,1 < C < 5,3 \text{ g/L}$ , ήταν αποδεκτές.

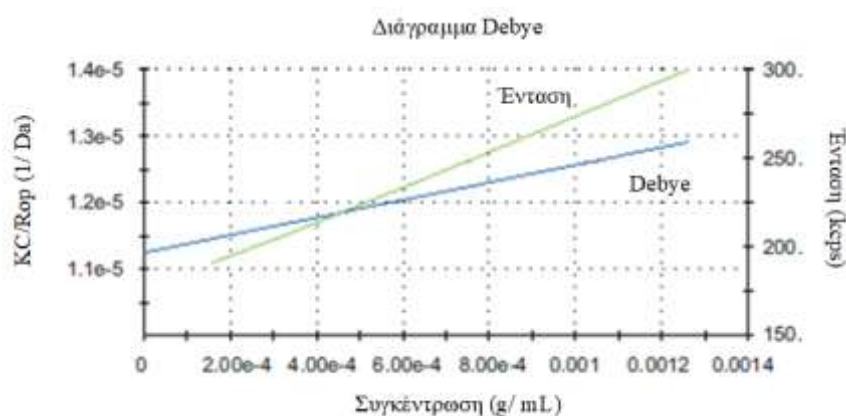
Επομένως, στις μετρήσεις που έλαβαν χώρα στη συνέχεια, αποφασίστηκε τα διαλύματα να παρασκευάζονται μεμονωμένα και να γίνεται εντατικός καθαρισμός της κυψελίδας, τόσο με το διαλύτη όσο και με το επόμενο διάλυμα.

### 4.3.6 Γραφήματα Debye

Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, που παράγει ένα σωματίδιο, είναι ανάλογη του μέσου βάρους μοριακού βάρους και της συγκέντρωσης του σωματιδίου [20].

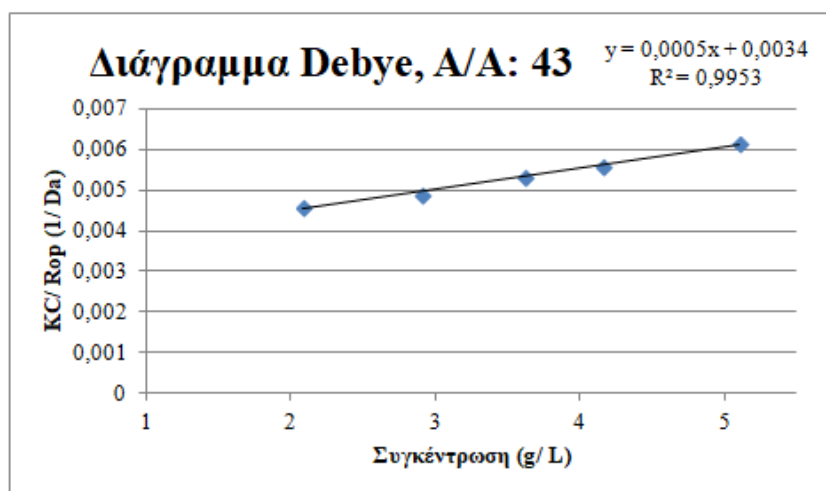
Το όργανο Zetasizer Nano ZS, όπως είναι η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις, μετρά την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ( $K/CR_\theta$ ) διαφορετικών συγκεντρώσεων ( $C$ ) του δείγματος σε μια γωνία. Έπειτα, αυτήν την τιμή που μετρήσε τη συγκρίνει με την ακτινοβολία που σκεδάζεται από ένα πρότυπο, όπως το τολουένιο. Η γραφική αναπαράσταση αυτών των μετρήσεων ονομάζεται διάγραμμα Debye (Debye plot) και επιτρέπει τον προσδιορισμό του μέσου βάρους μοριακού βάρους και του δεύτερου συντελεστή Virial ( $A_2$ ) [20].

Εφόσον χρησιμοποιείται μόνο μία γωνία μέτρησης της έντασης, το διάγραμμα Debye θα πρέπει να είναι ευθεία, της οποίας το σημείο τομής με τον άξονα-y (μηδενική συγκέντρωση) θα ισούται με  $1/M$  και η κλίση θα ισούται με το  $A_2$ . Ένα τυπικό διάγραμμα Debye φαίνεται στην Εικόνα 4.3 [20].

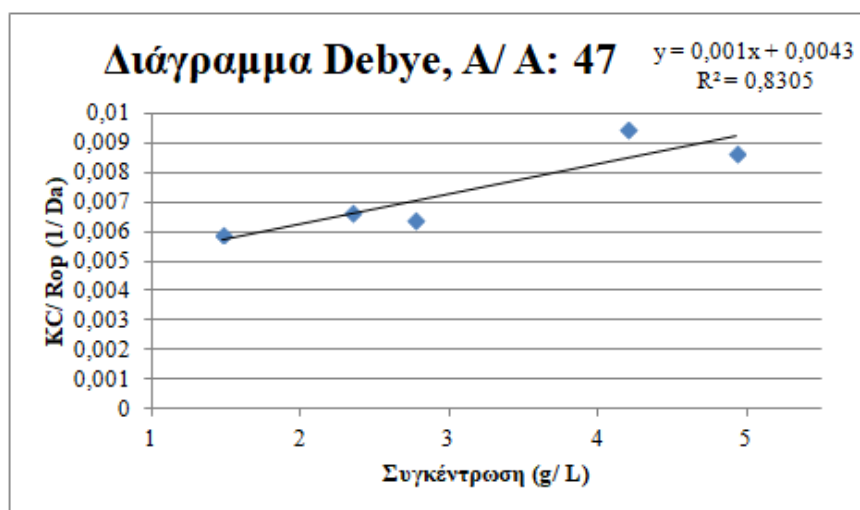


Εικόνα 4. 3: Τυπικό διάγραμμα Debye [20].

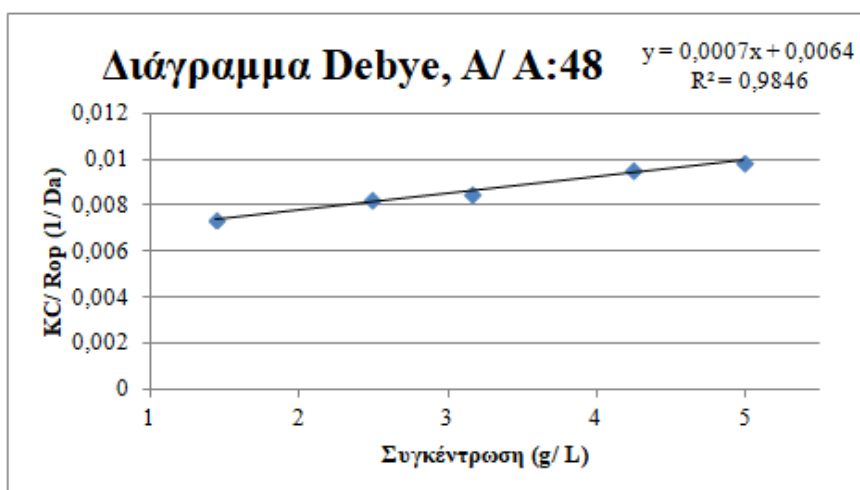
Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά ορισμένα διαγράμματα Debye που προέκυψαν από τις μετρήσεις στο DLS. Τα διαγράμματα αυτά έχουν επιλογή βάσει της αξιοπιστίας των μετρήσεων για το κάθε ξεχωριστό σύστημα πολυμερούς – διαλύτη που μελετήθηκε.



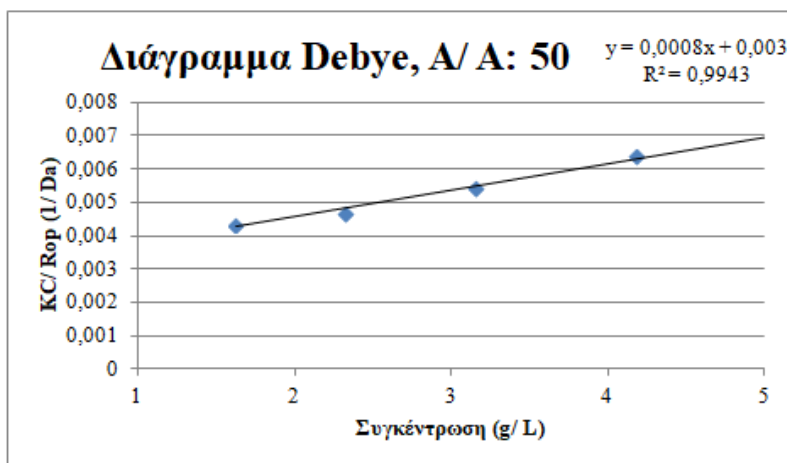
Διάγραμμα 4. 6: Διάγραμμα Debye για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.



Διάγραμμα 4. 7: Διάγραμμα Debye για το σύστημα εργαστηριακά παρασκευασμένου PMMA – THF.



Διάγραμμα 4. 8: Διάγραμμα Debye για το σύστημα πρότυπου πολυστυρενίου – τολουενίου.



Διάγραμμα 4. 9: Διάγραμμα Debye για το σύστημα πρότυπου PMMA – THF.

Παρατηρείται ότι η κλίση των Διαγραμμάτων 4.6 – 4.10 διαιρεμένη διά δύο ισούται με την αντίστοιχη τιμή του  $A_2$ , όπως προκύπτει από το DLS και όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.32. Αυτό ερμηνεύεται από την εξίσωση Rayleigh (Εξίσωση 4.5).

### 4.3.7 Υπολογισμός του δεύτερου συντελεστή Virial

Η οσμωτική πίεση,  $\pi$ , των πολυμερών εκφράζεται συνήθως ως σειρά ισχύος της συγκέντρωσης βάρους,  $C$ , του πολυμερούς, όπως ορίζεται στην επόμενη εξίσωση:

$$\frac{\pi}{RT C} = \frac{1}{M} + A_2 C + A_3 C^2 + \dots \quad (\text{Εξίσωση 4. 2})$$

όπου  $R$  είναι η σταθερά των αερίων,

$T$  η απόλυτη θερμοκρασία,

$M$  το μοριακό βάρος του πολυμερούς,

$A_2$  ο δεύτερος και

$A_3$  ο τρίτος συντελεστής Virial, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με πολλά πειραματικά αποτελέσματα, ο δεύτερος συντελεστής Virial των διαλυμάτων πολυμερών εξαρτάται από το μοριακό βάρος και από τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – διαλύτη. Συγκεκριμένα, το μέγεθος  $A_2$  αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας όταν το πολυμερές είναι διαλυμένο σε ένα φτωχό (κακό) διαλύτη, αλλά μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας όταν είναι διαλυμένο σε έναν πλούσιο (καλό) διαλύτη. Αυτά τα συμπεράσματα εκφράζονται από τις ακόλουθες εμπειρικές σχέσεις:

$$A_2 = C M^{-\alpha} \quad (\text{Εξίσωση 4. 3})$$

$$A_2 = d + \frac{b}{T} \quad (\text{Εξίσωση 4. 4})$$

όπου τα C, α, b και d είναι σταθερές. Αρκετά πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι τα α και d κυμαίνονται από 0,1 έως 0,5, ενώ το b είναι θετικό ή αρνητικό ανάλογα με το αν είναι καλός ή κακός ο διαλύτης, αντίστοιχα [35].

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα, ο προσδιορισμός του μοριακού με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός επιτρέπει τον προσδιορισμό του δεύτερου συντελεστή Virial. Σύμφωνα με την εξίσωση Rayleigh, το  $A_2$  προσδιορίζεται από την κλίση του γραφήματος Debye. Η εξίσωση Rayleigh ορίζεται ως εξής:

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left( \frac{1}{M} + 2A_2C \right) \quad (\text{Εξίσωση 4. 5})$$

όπου  $R_\theta$  η αναλογία Rayleigh,

M το μοριακό βάρος και

K οπτική σταθερά [20].

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές του  $A_2$  που προέκυψαν από το DLS για όλες τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 4. 32: Οι πειραματικές τιμές του δεύτερου συντελεστή Virial για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν στο DLS.

A/ A	$A_2$ (L·mol/ g <sup>2</sup> )	Σφάλμα (L·mol/ g <sup>2</sup> )
1	0	0
2	0	0
3	0,00816	± 0,00399
4	0,0067	± 0,00442
5	0,00129	± 0,000605
6	0,00148	± 0,000483
7	0,000952	± 0,000225
8	0,000952	± 0,000484
9	0,00603	± 0,00166
10	0,00695	± 0,00183
11	0,00606	± 0,00207
12	0,005	± 0,00227
13	0,00684	± 0,00193
14	0,00593	± 0,00194
15	0,0171	± 0,00671
16	0,0181	± 0,00753
17	0	0
18	0,0147	± 0,00551
19	0,0108	± 0,0122
20	0,0159	± 0,0253
21	0,0159	± 0,0216
22	0,0082	± 0,00969
23	0,00439	± 0,00137
24	0,00274	± 0,00584

25	0,00176	± 0,000305
26	0,00147	± 0,000395
27	0,00545	± 0,00212
28	-0,0127	± 0,0113
29	-0,0004	± 0,000109
30	0,00032	± 0,000811
31	0,000976	± 0,000357
32	-0,00064	± 0,00213
33	0,000454	± 0,00109
34	0	0
35	-0,00406	± 0,00124
36	0	0
37	0	0
38	-0,00395	± 0,00256
39	0,000526	± 0,00294
40	-0,0000752	± 0,000227
41	0,000827	± 0,000299
42	0,000229	± 0,0000467
43	0,00026	± 0,0000105
44	0,000416	± 0,0000206
45	0,000275	± 0,0000993
46	0,000571	± 0,000363
47	0,000502	± 0,000131
48	0,000356	± 0,0000257
49	0,000312	± 0,0000188
50	0,000393	± 0,0000174

## Σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου

Στον επόμενο πίνακα συγκεντρώνονται οι τιμές του  $A_2$ , οι οποίες χαρακτηρίζονται από το απαιτούμενο ( $R^2 > 0,9$ ), ώστε να συγκριθούν με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου.

Πίνακας 4. 33: Οι τιμές του δεύτερου συντελεστή Virial των ποιοτικότερων μετρήσεων για το σύστημα εμπορικού πολυστυρενίου – τολουενίου.

A/ A	$A_2$ ( $L \cdot mol/ g^2$ )	Σφάλμα ( $L \cdot mol/ g^2$ )	Τυπική απόκλιση (%)	Μέσος όρος $A_2$ ( $L \cdot mol/ g^2$ )
42	$2,29 \cdot 10^{-7}$	$\pm 0,467 \cdot 10^{-7}$	0,008	$(3,02 \pm 0,259) \cdot 10^{-7}$
43	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$\pm 0,105 \cdot 10^{-7}$		
44	$4,16 \cdot 10^{-7}$	$\pm 0,206 \cdot 10^{-7}$		

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο συντελεστής Virial για το συγκεκριμένο σύστημα σε θερμοκρασία  $T = 31,2^\circ C$  και για εύρος μοριακού βάρους  $M_n = (370 \pm 50) \cdot 10^3$ , είναι  $A_2 = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} L \cdot mol/ g^2$  [36]. Όμως, το τολουένιο θεωρείται καλός διαλύτης για το πολυστυρένιο [37]. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όταν το πολυμερές διαλύεται σε έναν καλό διαλύτη, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση του  $A_2$ . Συνεπώς, όταν συγκρίνονται ο πειραματικός μέσος όρος του  $A_2$  με τη βιβλιογραφική τιμή για τη θερμοκρασία που έγιναν οι μετρήσεις ( $T = 25^\circ C$ ), προκύπτει ότι η απόκλιση των δύο τιμών θα αυξηθεί σε σχέση με την απόκλιση που

υπάρχει ανάμεσα στις τιμές  $(3,02 \pm 0,259) \cdot 10^{-7}$  και  $(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol} / \text{g}^2$ . Ωστόσο, η απόκλιση των δύο τιμών που ήδη υπάρχει είναι μικρή.

### Σύστημα πρότυπου PMMA – THF

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές του δεύτερου συντελεστή Virial για το σύστημα πρότυπου PMMA – THF.

Πίνακας 4. 34: Οι τιμές του δεύτερου συντελεστή Virial για το σύστημα πρότυπου PMMA – THF.

A/ A	$A_2$ ( $\text{L} \cdot \text{mol} / \text{g}^2$ )	Σφάλμα ( $\text{L} \cdot \text{mol} / \text{g}^2$ )	Τυπική απόκλιση (%)	Μέσος όρος $A_2$ ( $\text{L} \cdot \text{mol} / \text{g}^2$ )
49	$3,12 \cdot 10^{-7}$	$\pm 0,188 \cdot 10^{-7}$	0,004	$(3,53 \pm 0,181) \cdot 10^{-7}$
50	$3,93 \cdot 10^{-7}$	$\pm 0,174 \cdot 10^{-7}$		

Το χαμηλό ποσοστό της τυπικής απόκλισης επιβεβαιώνει την αξιοπιστία των μετρήσεων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλό  $R^2$ . Συνεπώς, προκύπτει πειραματικά ότι για το σύστημα PMMA – THF, ο δεύτερος συντελεστής Virial θα είναι  $A_2 = (3,53 \pm 0,181) \cdot 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol} / \text{g}^2$ .



## 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

### 5.1 Μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν τις μετρήσεις στο DLS

Οι παράμετροι, των οποίων μελετήθηκε η επίδραση στο μοριακό βάρος, αλλά και στη λήψη αξιόπιστου αποτελέσματος, είναι οι εξής:

- η βαθμίδα του δείκτη διάθλασης,
- η απορρόφηση του δείγματος στο μήκος κύματος του λέιζερ,
- το εύρος των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων,
- η χρήση φίλτρων,
- ο τρόπος παρασκευής των διαλυμάτων και ο τρόπος με τον οποίο ξεπλένεται η κυψελίδα κατά τη μέτρηση.

#### 5.1.1 Συμπεράσματα της επίδρασης της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης

Η πειραματική τιμή της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης για το σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου είναι κατά πολύ μεγαλύτερη της βιβλιογραφικής τιμής. Πιο συγκεκριμένα, η πειραματική τιμή που προέκυψε είναι  $0,2774 \cdot 10^{-3}$  L/ g, ενώ η βιβλιογραφική είναι  $0,08 \cdot 10^{-3}$  έως  $0,11 \cdot 10^{-3}$  L/ g [19]. Ωστόσο, στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο DLS λήφθηκαν υπόψη, τόσο η πειραματική όσο και η βιβλιογραφική τιμή. Τελικά, όμως, στην προσπάθεια λήψης μέσω του DLS ενός αποτελέσματος παραπλήσιου του αντίστοιχου αποτελέσματος που λήφθηκε μέσω της ιξωδομετρίας, προτιμήθηκε το εύρος τιμών της βιβλιογραφίας.

Για το σύστημα PMMA – THF, δεν προσδιορίστηκε πειραματικά η τιμή της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης. Η τιμή που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις είναι εκείνη που προέκυψε από βιβλιογραφική πηγή και είναι ίση με  $dn/ dC = 0,088 \cdot 10^{-3}$  L/ g [34].

Συμπερασματικά, για την απόκτηση της τιμής της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης για το σύστημα πολυμερούς – διαλύτη που μετράται, αρκεί η βιβλιογραφική τιμή. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.1, η αύξηση της βαθμίδας του δείκτη διάθλασης μειώνει την τιμή του μοριακού βάρους.

### 5.1.2 Συμπεράσματα της επίδρασης της απορρόφησης

Για την ολοκλήρωση μιας SOP, είναι απαραίτητη η τιμή της απορρόφησης του υλικού στο μήκος κύματος του λέιζερ (633 nm).

Στην περίπτωση του συστήματος πολυστυρενίου – τολουενίου, βρέθηκε τόσο βιβλιογραφικά όσο και πειραματικά ότι το σύστημα έχει μηδενική απορρόφηση στο συγκεκριμένο μήκος κύματος. Πρακτικά, μετρήθηκε η απορρόφηση εκείνου του διαλύματος που έχει την υψηλότερη συγκέντρωση ανάμεσα στα διαλύματα που μετρήθηκαν στο DLS. Η απορρόφηση αυτή είναι αρνητική και για αυτό θεωρείται μηδενική. Παρ' όλα αυτά, στις μετρήσεις στο DLS τέθηκαν οι τιμές: 0, 0,001 και 0,1.

Για το σύστημα PMMA – THF, μετρήθηκε το πυκνότερο διάλυμα που προοριζόταν να μετρηθεί στο DLS. Η τιμή της απορρόφησης είναι αρνητική στα 633 nm. Επομένως, η τιμή της απορρόφησης για το σύστημα PMMA – THF τέθηκε ίση με μηδέν.

Από τη μελέτη της επίδρασης της απορρόφησης στο σύστημα πολυστυρενίου – τολουενίου, προκύπτει ότι η αύξηση της τιμής της απορρόφησης μειώνει το τελικό μοριακό βάρος. Το συμπέρασμα αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς η αύξηση της τιμής της απορρόφησης, πρακτικά σημαίνει μείωση της ακτινοβολίας που σκεδάζεται και άρα, μείωση του μοριακού βάρους, αφού στη σχέση Rayleigh (Εξίσωση 2.11) η ένταση της ακτινοβολίας είναι αντιστρόφως ανάλογη του μοριακού βάρους .

### 5.1.3 Συμπεράσματα της επίδρασης του εύρους των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων

Παρόλο που στο εγχειρίδιο της συσκευής DLS είναι σαφές πως το συνιστώμενο εύρος συγκεντρώσεων για τη μέτρηση του μοριακού βάρους είναι 0,25 – 1,0 g/ L [20], μελετήθηκαν κι άλλα εύρη. Τα εύρη συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν είναι τα εξής:

- $0 \leq C \leq 1 \text{ g/L}$
- $0 < C \leq 1,1 \text{ g/L}$
- $0 \leq C \leq 5 \text{ g/L}$
- $1,1 < C < 5,3 \text{ g/L}$

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνεται πως όταν οι συγκεντρώσεις ανήκουν στην τελευταία κατηγορία, δηλαδή  $1,1 < C < 5,3 \text{ g/L}$ , τότε χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη επαναληψιμότητα και καλύτερη ποιότητα.

### **5.1.4 Συμπεράσματα της επίδρασης της χρήσης φίλτρων**

Όσον αφορά τη χρήση φίλτρων για τον καθαρισμό των διαλυμάτων προτού εισαχθούν στην κυψελίδα, προέκυψε πως τα φίλτρα δεν είναι απαραίτητα για τη διεξαγωγή αξιόπιστων μετρήσεων. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα θα πρέπει να διατηρούνται καθαρά, χωρίς προσμίξεις. Η χρήση φίλτρων συνίσταται στις περιπτώσεις που τα δείγματα δε φυλάσσονται ερμητικά κλειστά, ώστε να αποφευχθεί η σκόνη, ή δεν έχουν διαλυθεί επαρκώς και περιέχουν συσσωματώματα.

### **5.1.5 Συμπεράσματα της επίδρασης του τρόπου παρασκευής των διαλυμάτων και του τρόπου εισαγωγής τους στην κυψελίδα**

Δύο ακόμη παράγοντες που επηρεάζουν την επαναληψιμότητα και την ποιότητα των μετρήσεων είναι ο τρόπος παρασκευής των διαλυμάτων και ο τρόπος που εισάγονται στην κυψελίδα. Παρατηρήθηκε πως τα διαλύματα, τα οποία παρασκευάστηκαν μεμονωμένα σε κάθε μελετώμενη συγκέντρωση, και κατά τη μέτρησή τους στο DLS γινόταν καθαρισμός της κυψελίδας, οδήγησαν σε ποιοτικότερες μετρήσεις σε σχέση με την περίπτωση, όπου τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με αραιώση πυκνού διαλύματος και εισάγονταν άμεσα στην κυψελίδα, χωρίς να ξεπλένεται.

## **5.2 Προτεινόμενη μεθοδολογία για τη λήψη αξιόπιστου αποτελέσματος**

Συμπερασματικά, λοιπόν, τα σημεία στα οποία πρέπει να δοθεί σημασία από τον αναλυτή προκειμένου να οδηγηθεί σε ένα αξιόπιστο αποτέλεσμα μέσω της συσκευής του DLS είναι τα εξής:

- Η συσκευή του DLS θα πρέπει να είναι σε λειτουργία για τουλάχιστον 30 λεπτά προτού ξεκινήσει η μέτρηση. Αυτό αποσκοπεί στη σταθεροποίηση του λέιζερ.
- Θα πρέπει να επιλεγεί η κατάλληλη κυψελίδα για τη μέτρηση. Για τις μετρήσεις μοριακού βάρους προτείνεται η γυάλινη κυψελίδα (με στρογγυλό ή τετράγωνο σχήμα), η οποία δεν αλληλεπιδρά με το νερό, ούτε με ανόργανους και οργανικούς διαλύτες. Είναι πολύ σημαντικό η κυψελίδα που χρησιμοποιείται να είναι καθαρή, χωρίς γρατζουνιές.
- Ο τρόπος με τον οποίο γεμίζεται η κυψελίδα μπορεί να αλλοιώσει το αποτέλεσμα, καθώς το δείγμα θα πρέπει να εισέρχεται στην κυψελίδα με μικρή ταχύτητα προκειμένου να αποφευχθεί ο κίνδυνος της πρόκλησης φυσαλίδων.

- Το δείγμα στην κυψελίδα θα πρέπει να καλύπτει περίπου τα  $\frac{3}{4}$  του όγκου της, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.1:



Εικόνα 5. 1: Η ιδανική ποσότητα διαλύματος που θα πρέπει να εισέρχεται στην τετράγωνη κυψελίδα.

- Η κυψελίδα θα πρέπει να τοποθετείται στη συσκευή με τέτοιο τρόπο, ώστε οι διαφανείς της πλευρές να επιτρέπουν τη διέλευση του λέιζερ μέσα από το δείγμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.2:



Εικόνα 5. 2: Απεικόνιση του κατάλληλου τρόπου τοποθέτησης της κυψελίδας στο DLS.

- Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που παρασκευάζονται για μέτρηση στο DLS συνίστανται να ανήκουν στο εύρος 1,1 – 5,3 g/ L.
- Τα διαλύματα θα πρέπει να αναδεύονται πολύ καλά, ώστε να μην υπάρχουν συσσωματώματα. Επιπλέον, θα πρέπει να φυλάσσονται σε φιαλίδια ερμητικά κλειστά. Έτσι, θα αποφευχθεί ο κίνδυνος να εισχωρήσει σκόνη στα διαλύματα ή άλλες προσμίξεις και να αλλοιωθεί η συγκέντρωσή τους. Στην περίπτωση που εμπεριέχεται σκόνη στα διαλύματα, θα πρέπει να φιλτράρονται με φίλτρα ανάλογα του μεγέθους των σωματιδίων των διαλυμάτων.
- Όλες οι παράμετροι που απαιτούνται για τη δημιουργία μιας SOP μπορούν να βρεθούν βιβλιογραφικά ή να προσδιοριστούν πειραματικά. Αυτές είναι η βαθμίδα του δείκτη διάθλασης για το σύστημα που μελετάται, η απορρόφηση του υλικού, ο δείκτης διάθλασης του υλικού, η θερμοκρασία της μέτρησης, ο χρόνος εξισοσόπησης και τέλος, το μοντέλο διόρθωσης. Στην περίπτωση που ο διαλύτης του συστήματος είναι εξεζητημένος, ο αναλυτής θα πρέπει, επίσης, να βρει βιβλιογραφικά το ιζώδες του διαλύτη στη θερμοκρασία της μέτρησης.

- Τα διαλύματα θα πρέπει να παρασκευάζονται με μεγάλη ακρίβεια.
- Κατά την εξέλιξη της μέτρησης στο DLS, η κυψελίδα θα πρέπει να ξεπλένεται, τόσο με το διαλύτη όσο και με το διάλυμα που πρόκειται να μετρηθεί στη συνέχεια. Έτσι, θα περιοριστεί η αλλοίωση των συγκεντρώσεων των δειγμάτων.

### 5.3 Αξιολόγηση των μετρήσεων

Στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της ιζωδομετρίας για τα συστήματα πολυμερούς – διαλύτη που μελετήθηκαν, κατηγοριοποιημένα με βάση την ιζωδομετρίας ενός διαλύματος ή σειρά διαλυμάτων.

*Πίνακας 5. 1: Συγκεντρωτικός πίνακας των αποτελεσμάτων της ιζωδομετρίας διαλύματος μιας συγκέντρωσης.*

Σύστημα πολυμερούς – διαλύτη	Μοριακό βάρος, $M_v$ (kDa)	Μοριακό βάρος πρότυπου πολυμερούς, $M_w$ (kDa)
Πρότυπο πολυστυρένιο – τολουένιο	217	111
Πρότυπο πολυστυρένιο – τολουένιο	119	111
Εμπορικό πολυστυρένιο – τολουένιο	191	-
Εργαστηριακά παρασκευασμένο PMMA – THF	168	-

*Πίνακας 5. 2: Συγκεντρωτικός πίνακας των αποτελεσμάτων της ιζωδομετρίας σειράς διαλυμάτων.*

Σύστημα πολυμερούς – διαλύτη	Μοριακό βάρος, $M_v$ (kDa)	Συντελεστής συσχέτισης, $R^2$	Μοριακό βάρος πρότυπου πολυμερούς, $M_w$ (kDa)
Εμπορικό πολυστυρένιο – τολουένιο	198	0,0764	-
Εμπορικό πολυστυρένιο – τολουένιο	201	0,971	-
Πρότυπο PMMA – THF	481	0,9798	500

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες, οι μετρήσεις με το ικανοποιητικότερο  $R^2$ , αλλά και εκείνες των οποίων το αποτέλεσμα πλησιάζει την αντίστοιχη τιμή του πρότυπου πολυμερούς, προκύπτουν όταν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων είναι σχετικά υψηλές ( $1,1 < C < 5,3$  g/L).

Ο Πίνακας 5.3 εμπεριέχει τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα των μετρήσεων όλων των συστημάτων στο DLS.

Πίνακας 5. 3: Συγκεντρωτικός πίνακας των ποιοτικότερων μετρήσεων όλων των συστημάτων στο DLS.

Σύστημα πολυμερούς – διαλύτη	Μοριακό βάρος, $M_w$ (kDa) – μέσος όρος	Μέσος συντελεστής συσχέτισης, $R_{\text{μέσο}}^2$	Μοριακό βάρος πρότυπου πολυμερούς, $M_w$ (kDa)
Πρότυπο πολυστυρένιο – τολουένιο	156 ± 4	0,985	111
Εμπορικό πολυστυρένιο – τολουένιο	304 ± 16	0,959	-
Εργαστηριακά παρασκευασμένο PMMA – THF	235 ± 41	0,83	-
Πρότυπο PMMA – THF	319 ± 13	0,992	500

Στον Πίνακα 5.4 συγκρίνονται τα ποιοτικότερα αποτελέσματα των δύο μεθόδων όλων των συστημάτων που μετρήθηκαν.

Πίνακας 5. 4: Συγκεντρωτικός πίνακας για τη σύγκριση των ποιοτικότερων αποτελεσμάτων της ιζωδομετρίας και του DLS.

Σύστημα πολυμερούς – διαλύτη	Μοριακό βάρος μέσω ιζωδομετρίας, $M_v$ (kDa)	Μοριακό βάρος μέσω DLS, $M_w$ (kDa) – μέσος όρος	Μοριακό βάρος πρότυπου πολυμερούς, $M_w$ (kDa)
Πρότυπο πολυστυρένιο – τολουένιο	119	156 ± 4	111
Εμπορικό πολυστυρένιο – τολουένιο	201	304 ± 16	-
Εργαστηριακά παρασκευασμένο PMMA – THF	168	235 ± 41	-
Πρότυπο PMMA – THF	481	319 ± 13	500

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, τα αποτελέσματα των αντίστοιχων μετρήσεων δεν ισούνται απόλυτα μεταξύ τους. Ωστόσο, είναι ικανοποιητικό το γεγονός ότι προκύπτουν συγκρίσιμα εύρη μοριακών βαρών. Η ιζωδομετρία αποτελεί έμμεση μέθοδο για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των πολυμερών. Αντίθετα, η δυναμική σκέδαση φωτός είναι άμεση. Αυτή η ουσιαστική διαφορά αρκεί για να υπάρχουν διαφορετικά αποτελέσματα. Επιπλέον, η ιζωδομετρία είναι υπεύθυνη για τον υπολογισμό του μέσου ιζώδους μοριακού βάρους ( $M_v$ ), ενώ η δυναμική σκέδαση φωτός για του μέσου βάρους μοριακού βάρους ( $M_w$ ). Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο τεχνικών εφαρμόστηκε η εξής παραδοχή:  $M_w/M_v = 1$ . Όμως, αυτή η ισότητα δεν ισχύει απόλυτα, γεγονός που δικαιολογεί μικρή απόκλιση στα αποτελέσματα των δύο μεθόδων.

## 5.4 Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του δεύτερου συντελεστή Virial

Η βιβλιογραφική τιμή του δεύτερου συντελεστή Virial για σύστημα πολυστυρενίου τολουενίου,  $A_2 = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol} / \text{g}^2$ , έχει μικρή απόκλιση από το μέσο όρο της πειραματικής τιμής,  $A_2 = (3,02 \pm 0,259) \cdot 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol} / \text{g}^2$ . Επισημαίνεται πως η βιβλιογραφική τιμή έχει βρεθεί για  $T = 31,2^\circ \text{ C}$ , ενώ η πειραματική έχει υπολογιστεί για  $T = 25^\circ \text{ C}$ . Με την υπόθεση ότι η τιμή του  $A_2$  μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας όταν το πολυμερές είναι διαλυμένο σε έναν καλό διαλύτη [35], η πραγματική απόκλιση ανάμεσα στη βιβλιογραφική τιμή που αναφέρεται παραπάνω και στην πειραματική τιμή, θα αυξηθεί. Ωστόσο, η απόκλιση των δύο τιμών που ήδη υπάρχει είναι μικρή.

## 5.5 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη

Μέσω της παρούσας διπλωματικής εργασίας απαντήθηκαν πολλά ερωτήματα σχετικά με τον τρόπο λήψης αξιόπιστων αποτελεσμάτων μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός. Ωστόσο, είναι πολλά τα σημεία, στα οποία χρήζει βελτίωση η μέχρι τώρα μέθοδος. Ορισμένες προτάσεις για τη βελτίωση της μεθόδου που αναπτύχθηκε παρουσιάζονται παρακάτω:

Αρχικά, θα μπορούσε να παρακολουθηθεί μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός μια διεργασία πολυμερισμού ή εγκλεισμού, προκειμένου να παρατηρηθεί ο ρυθμός με τον οποίο μεταβάλλεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς συναρτήσει του χρόνου.

Μια ακόμη πρόταση είναι μήπως ο διαλύτης στον οποίο επιλέγεται να διαλυθεί το πολυμερές πρέπει να επιλεγεί βάσει κάποιων προϋποθέσεων. Πιο συγκεκριμένα, για να προκύψει ένα αξιόπιστο αποτέλεσμα, ενδέχεται το πολυμερές να πρέπει να διαλυθεί σε ένα θήτα διαλύτη και η μέτρηση να πρέπει να γίνει στη θήτα θερμοκρασία, καθώς σε αυτές τις συνθήκες απαντώνται οι ιδανικές διαστάσεις της πολυμερικής αλυσίδας και δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις. Ουσιαστικά, το διάλυμα συμπεριφέρεται σαν ιδανικό σε αυτές τις συνθήκες.

Επιπλέον, για το σύστημα πολυμερούς – διαλύτη που μελετάται, ίσως μπορεί να βρεθεί βιβλιογραφικά η τιμή του λόγου  $M_w / M_n$ , ώστε να συγκριθούν άμεσα οι δύο τεχνικές, χωρίς το σφάλμα της παραδοχής.

Τέλος, θα μπορούσε να ερευνηθεί πώς μέσω του προσδιορισμού του μοριακού βάρους με το DLS, μπορούν να προσδιοριστούν παράλληλα η γυροσκοπική και η υδροδυναμική ακτίνα και ο συντελεστής διάχυσης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ο

προσδιορισμός των δύο τελευταίων είναι εφικτός μέσω των εξισώσεων Rayleigh και Stokes – Einstein [9].

Αρχικά, θα μπορούσε να παρακολουθηθεί μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός μια διεργασία πολυμερισμού ή εγκλεισμού, προκειμένου να παρατηρηθεί ο ρυθμός με τον οποίο μεταβάλλεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς συναρτήσει του χρόνου.



## 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Πολυμερή.  
[http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/A1\\_Polimeri\\_Genika.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/A1_Polimeri_Genika.pdf).
- [2] Polymer Molecular Weight Distribution and Definitions of MW Averages.  
<https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/Public/5990-7890EN.pdf>.
- [3] Δ. Αχιλιάς. Μοριακά βάρη και κατανομή μοριακών βαρών. Η επιστήμη των πολυμερών μέσα από λυμένες ασκήσεις. Εκδ. Κάλλιπος, Αθήνα. 2015.
- [4] M. G. Neira – Velásquez, M. T. Rodríguez – Hernández, E. Hernández – Hernández, A. R. Y. Ruiz – Martínez. Polymer molecular weight measurement. Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing. Eds. John Wiley & Sons, USA. 2013.
- [5] Plastics Europe. Polystyrene (PS) – More information on PS.  
<http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/polystyrene.aspx>.
- [6] Plastics Europe. Polymethyl methacrylate (PMMA) – More information on PMMA.  
<http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/engineering-plastics/pmma.aspx>.
- [7] Dynamic Light Scattering, Common terms defined.  
[http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/wp-content/uploads/2011/02/DLS\\_Terms\\_defined\\_Malvern.pdf](http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/wp-content/uploads/2011/02/DLS_Terms_defined_Malvern.pdf).
- [8] W. Tscharnuter. Photon correlation spectroscopy in particle sizing. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Eds. John Wiley & Sons, USA. 1999.
- [9] Γ. Γκοτζαμάνης. Ανάπτυξη νέων «ευφών» κατά συστάδες συμπολυμερών τύπου ομοπολυμερές – στατιστικό συμπολυμερές. Διδακτορική διατριβή. 2007.
- [10] S. Bhattacharjee. DLS and zeta potential – What they are and what they are not?. Journal of Controlled Release. 2016; 235:337-351.
- [11] Helium – neon laser. [https://en.wikipedia.org/wiki/Helium–neon\\_laser](https://en.wikipedia.org/wiki/Helium–neon_laser).
- [12] Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes.  
[https://warwick.ac.uk/fac/cross\\_fac/sciencecity/programmes/internal/themes/am2/booking/particlesize/intro\\_to\\_dls.pdf](https://warwick.ac.uk/fac/cross_fac/sciencecity/programmes/internal/themes/am2/booking/particlesize/intro_to_dls.pdf).

- [13] T. A. P. Seery, J. A. Shorter, E. J. Amis. Concurrent static and dynamic light scattering from macromolecular solutions. 1. Model systems in the low  $q$  regime. *Polymer Guildf.* 1988; 30:1997-1203.
- [14] K. Mahmood, A. Saeed, M. Siddiq, B. Mohammad. Light Scattering Studies of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) in Different Solvents. *Journal of Chemical Society of Pakistan.* 2005; 27(1):1-5.
- [15] I. Puskás, A. Szemjonov, E. Fenyvesi, M. Malanga, L. Szente. Aspects of determining the molecular weight of cyclodextrin polymers and oligomers by static light scattering. *Carbohydr. Polym.* 2013; 94(1):124-128.
- [16] L. Rodríguez-Maldonado, A. Fernández-Nieves, A. Fernández-Barbero. Dynamic light scattering from high molecular weight poly-L-lysine molecules. 2005; 270-271(1-3):335-339.
- [17] Brief history of refractometers. <http://www.refractometer.pl/refractometer-history>.
- [18] Abbé refractometer. <http://www.refractometer.pl/Abbe-refractometer>.
- [19] Refractive index increment  $dn/dc$  values. [www.materials-talks.com/blog/2013/06/18/refractive-index-increment-dndc-values/](http://www.materials-talks.com/blog/2013/06/18/refractive-index-increment-dndc-values/).
- [20] Zetasizer Nano Series User Manual. Dep. Biochem. Biophys. Facil. 2004; (2):1-270.
- [21] Μ. Όξενκιουν. Φασματομετρικές μέθοδοι. Αλληλοεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη, Ποσοτική θεώρηση των φασματομετρικών μετρήσεων. Εκδ. συμμετρία, Αθήνα. 2012.
- [22] V – 770 UV-VIS-NIR Spectrophotometer. <http://www.jascoinc.co.jp/asia/products/spectroscopy/uv/v770.html>.
- [23] Κ. Παπασπυρίδης. Προσδιορισμός μοριακού βάρους πολυμερών με μετρήσεις ιξωδομετρίας, Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων πολυμερών μέσω DSC και TGA. Επιλογή εργαστηριακών ασκήσεων κατεύθυνσης πολυμερών. Αθήνα. 2014.
- [24] Test methods – Differential scanning calorimetry (DSC). <https://www.ultrac.com/en/solutions/test-methods/thermal-analysis/differential-scanning-calorimetry-dsc.html>.
- [25] Polymer properties database, Polystyrenes (GPPS, HIPS, EPS, SBR, SBS, ABS). <http://polymerdatabase.com/polymer-classes/Polystyrene-type.html>.
- [26] J. Rieger. The glass transition temperature of polystyrene. *Journal of thermal analysis and Calorimetry.* Eds. Springer, Netherlands. 1996.

- [27] Determination of viscosity average molecular weight of polymer. <http://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=190&sim=603&cnt=1>.
- [28] H. L. Wagner. The Mark – Houwink – Sakurada equation for the viscosity of atactic polystyrene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1985; 14():1101-1106.
- [29] H. L. Wagner. The Mark – Houwink – Sakurada relation for poly (methyl methacrylate). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1987; 16(2):165-173.
- [30] Optical constants of plastics, PS – Polystyrene. <https://refractiveindex.info/?shelf=3d&book=plastics&page=ps>.
- [31] A. Al Ashraf. FTIR & UV-Vis Analysis of Polymer Samples. FTIR & UV-Vis Analysis of Polymer Samples. 2014.
- [32] Research: Polymers and microfluidics-Dynamic Light Scattering. <http://www3.imperial.ac.uk/portal/page/portallive/polymersandmicrofluidics/facilities/dls>.
- [33] Optical constants of plastics, Poly(methyl methacrylate). <https://refractiveindex.info/?shelf=3d&book=plastics&page=pmma>.
- [34] Light Scattering dn/dc Values. <http://www.ampolymer.com/dn-dc.html>.
- [35] R. Koyama. The second virial coefficient of polymer solutions. *Journal of polymer science*. 1959; 35:247-258.
- [36] A. Striolo, J. M. Prausnitz, A. Bertucco. Osmotic second virial coefficient, intrinsic viscosity and molecular simulation for star and linear polystyrenes. *Macromolecules*. 2000; 33:9583-9586.
- [37] B. Kezia, T. Jagannathan. Effects of solvents on structure, morphology and thermal stability of polystyrene – HNTs nanocomposites by ultrasound assisted solution casting method. *Materials Today: Proceedings*. 2017; 4(9):9435-9439.