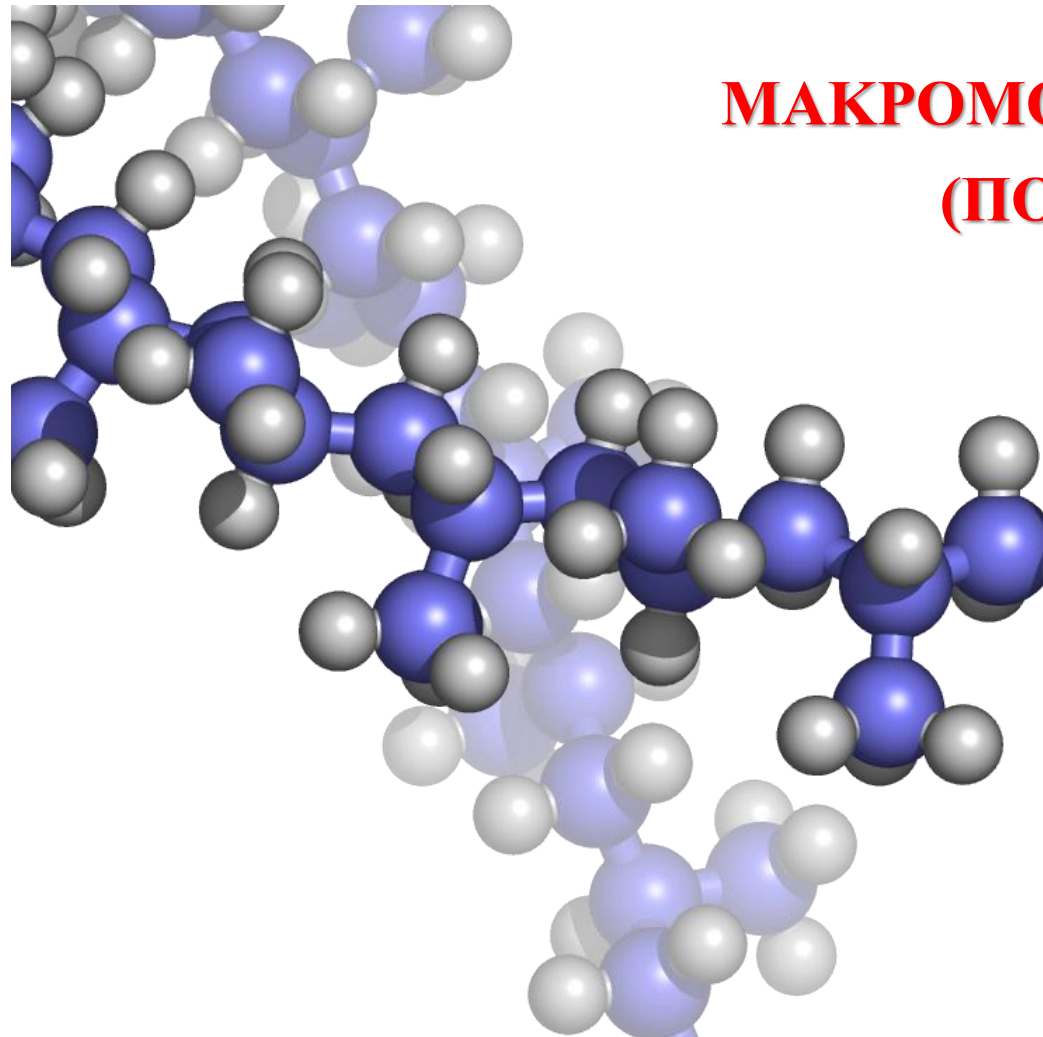


ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

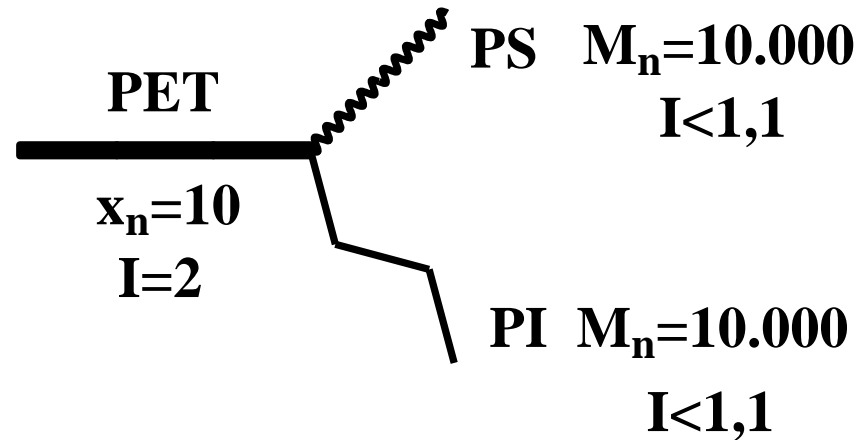
ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ
(ΠΟΛΥΜΕΡΗ)



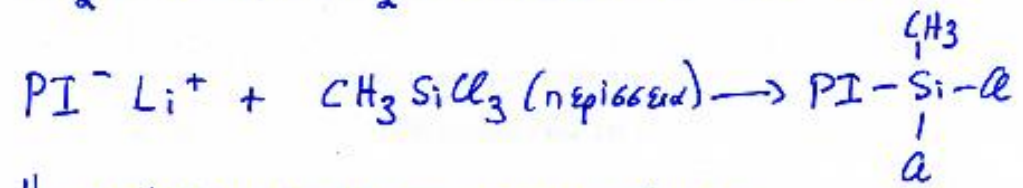
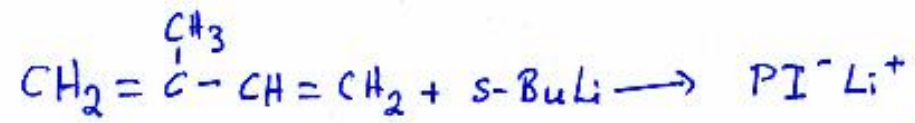
Δίνεται η παρακάτω αντίδραση:



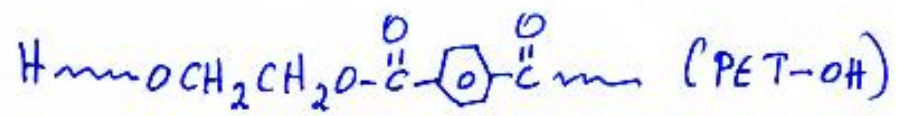
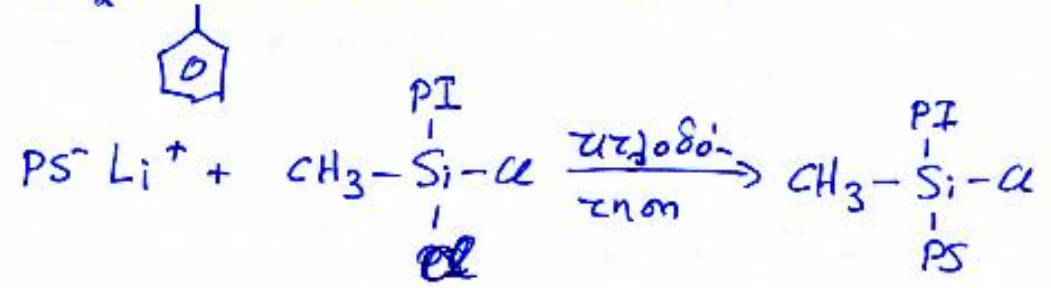
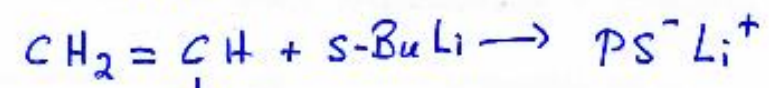
Ζητείται να παρασκευαστεί το παρακάτω μικτόκλωνο αστεροειδές τριπολυμερές:



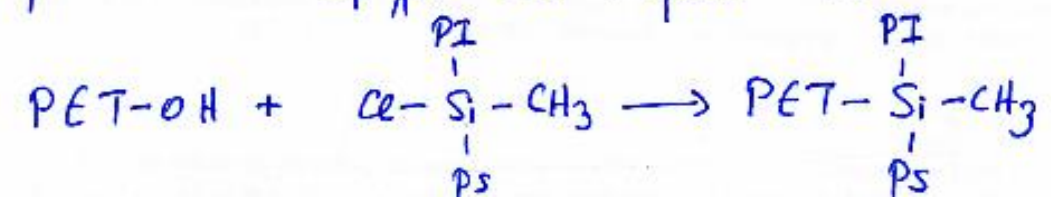
PS=πολυστυρένιο με $M_n=10.000$ και $I<1,1$, PI=πολυισοπρένιο με $M_n=10.000$ και $I<1,1$, PET=πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστερας) με $x_n=10$ και $I=2$.



Η νερίβρεα βγαίνει από ακριβή
στη γραμμική κενό.



πρέπει να υπάρχει ένα αμφοίο -OH



Έλεγχος M.B.

$$PI: \bar{M}_n = \frac{g_{\text{pol.}}}{\text{moles s-BuLi}}$$

$$\bar{M}_n = 10.000$$

έστω 10g μονομερείς

$$PS: \bar{M}_n = \frac{g_{\text{pol.}}}{\text{moles s-BuLi}}$$

$$\bar{M}_n = 10.000$$

έστω 10g μονομερείς.

$$PET: I = 2$$

$$I = 1 + p \text{ άρα } p = 1$$

$$2 \bar{X}_N = \frac{1+r}{1-r}$$

$$\bar{X}_N = 10$$

$N = \text{moles διοξέως και δισφαις. (6 έστρα-
χειομετρική αναλογία)}$

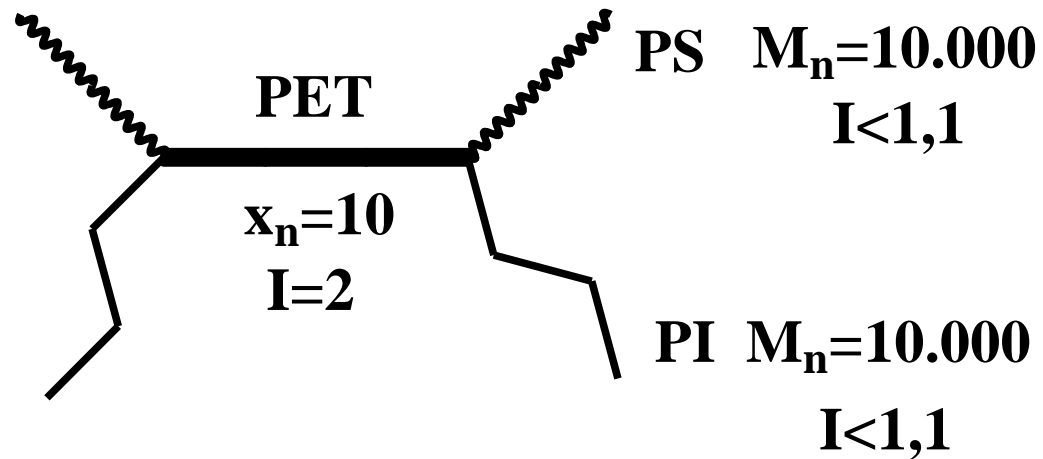
$$r = \frac{N}{N + 2N_x}$$

Τις να έχω άρατο -OH δη πρέπει να χρησι-
μοποιήσω ως μονοδραστικό ανυδράξιμο μια
αμμόνη, για να ανυδράξει με τοξόν άρατο
-COOH

Δίνεται η παρακάτω αντίδραση:

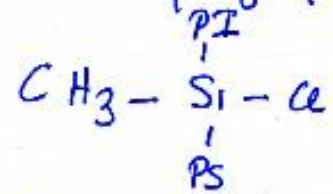


Ζητείται να παρασκευαστεί το παρακάτω συμπολυμερές:

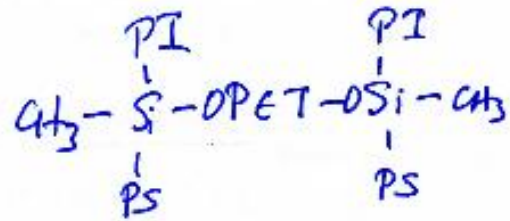
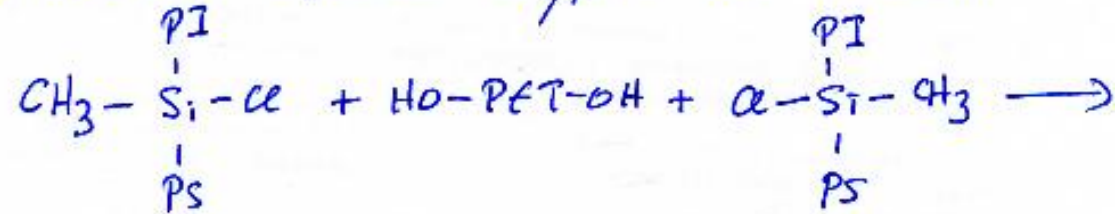


PS=πολυστυρένιο με $M_n=10.000$ και $I<1,1$, PI=πολυισοπρένιο με $M_n=10.000$ και $I<1,1$, PET=πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) με $x_n=10$ και $I=2$.

Όμοιος με την προηγούμενη αλυσίδα:



Παρασκευάζω PET με δύο κλαίια -OH, χρησιμοποιώντας περίσσεια διόξμης: HO-PET-OH

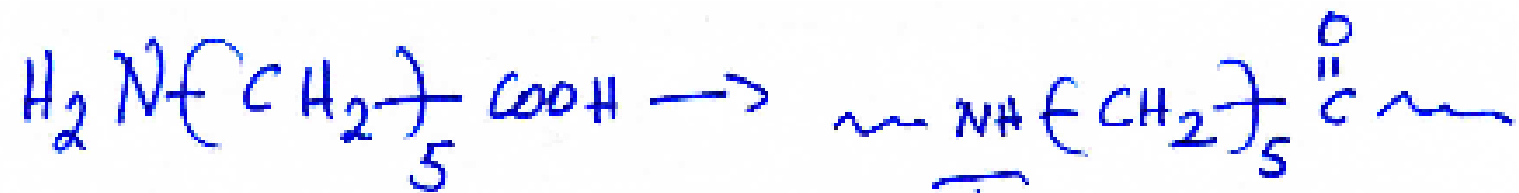


Έλεγχος M.V. PET:

$$2 \bar{X}_N = \frac{1+r}{1-r}$$

$$r = \frac{N_{\text{COOH}}}{N_{\text{OH}}} < 1 \quad \begin{array}{l} \text{περίσσεια της} \\ \text{διόξμης} \end{array}$$

Για μερικές εφαρμογές του Nylon-6 είναι απαραίτητο το M_n να είναι μικρότερο από 20.000. Πόσο οξικό οξύ πρέπει να προσθέσουμε σε ισομοριακές ποσότητες διαμίνης και διοξέος, ώστε το M_n να μην ξεπεράσει το όριο αυτό; Θεωρούμε ότι η έκταση πολυμερισμού είναι ίση με 1.



$$\overline{M}_n = 20.000 \quad \text{η} \quad \overline{X}_N = \frac{\overline{M}_n}{M_0} = \frac{20.000}{113} = 177$$

$$\overline{X}_N = \frac{1+r}{1-r} = 177 \Rightarrow r = 0,99$$

$$r = \frac{N}{N + N_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$N = \text{moles NH}_2 \text{ η COOH}$

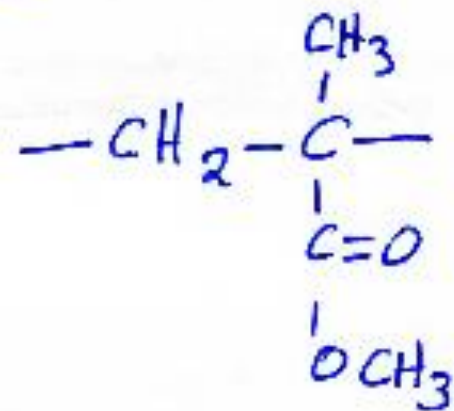
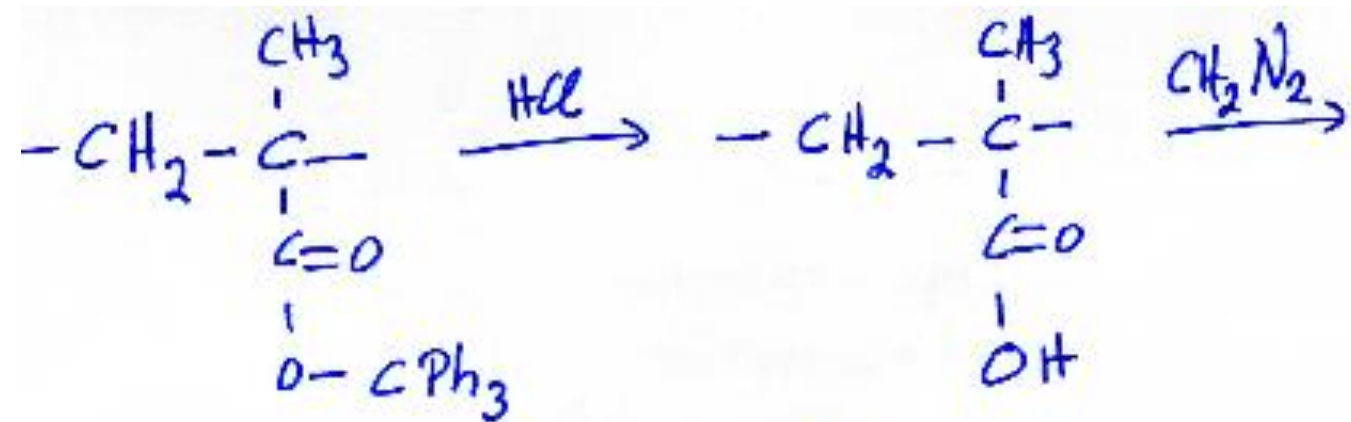
$N_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \text{moles CH}_3\text{COOH}$

Δν $N = 1 \text{ mole}$ τότε $N_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,01 \text{ moles}$.

Χρη για $\overline{M}_n < 20.000$ δεξω $X \geq 0,01 \text{ mole}$
 CH_3COOH

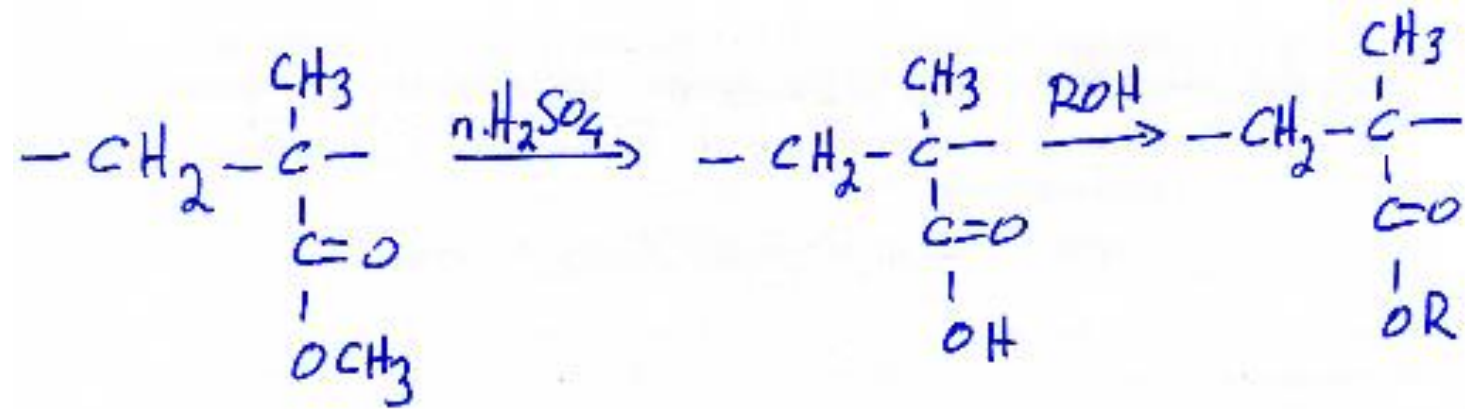
Δίνεται πολυ(μεθακρυλικός τριφαινυλομεθυλεστέρας) με M_n μεταξύ 500.000 και 600.000. Πως θα προσδιορίσετε το ακριβές M_n αν έχετε στη διάθεσή σας μόνο ωσμώμετρο μεμβράνης;

Το μοριακό βάρος του πολυμερούς είναι στο ανώτατο όριο μέτρησης με ωσμωμετρία μεμβράνης. Επίσης το πολυμερές είναι αδιάλυτο σε κοινούς οργανικούς διαλύτες. Συνεπώς πρέπει να μετατραπεί σε ένα άλλο προϊόν που να είναι διαλυτό και να έχει μικρότερο μοριακό βάρος, αλλά ίδιο βαθμό πολυμερισμού με το υπό μελέτη πολυμερές. Συμπέρασμα: Κάνω υδρόλυση του αρχικού πολυμερούς και μετεστεροποίηση στον αντίστοιχο πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα).



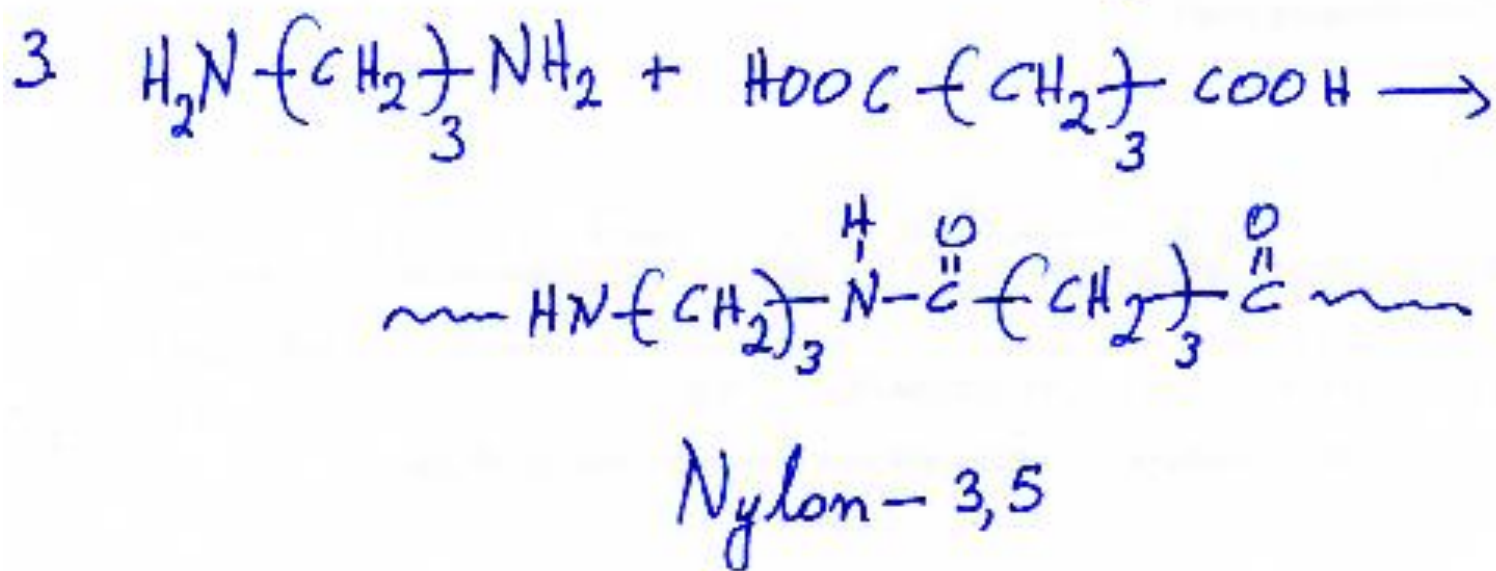
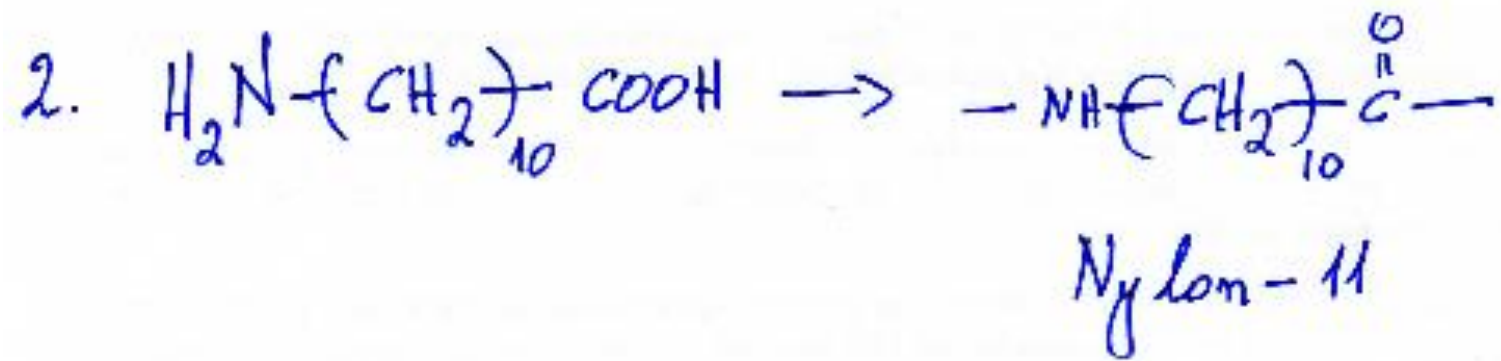
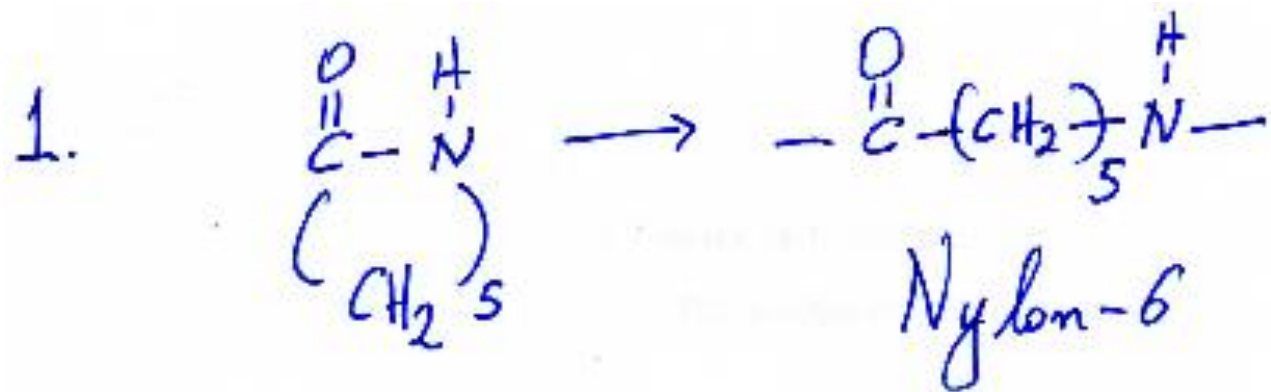
Δίνεται πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) με M_n μεταξύ 5000 και 8000. Πως θα προσδιορίσετε το ακριβές M_n αν έχετε στη διάθεσή σας μόνο ωσμώμετρο μεμβράνης; (Σκεπτικό, αρχή μεθόδου).

Το μοριακό βάρος του πολυμερούς είναι κάτω από το όριο μέτρησης της ωσμωμετρίας μεμβράνης. Πρέπει να κάνω υδρόλυση και μετεστεροποίηση με μία ανώτερη αλκοόλη που θα μου δώσει νέο πολυμερές με ίδιο βαθμό πολυμερισμού, αλλά μεγαλύτερο συνολικό $M.B.$, εντός των ορίων μέτρησης της μεθόδου.



ROH: αντίστοιχη αλκοόλη

Δώστε τα ονόματα των πολυαμιδίων που προκύπτουν από τα παρακάτω μονομερή (να γραφούν οι χημικές αντιδράσεις): 1. καπρολακτάμη, 2. ω-αμινοενδεκανοϊκό οξύ, 3. προπυλενοδιαμίνη,-1,3 και γλουταρικό οξύ.



Τα σημεία τήξεως των πολυμερών: Nylon-6,6, πολυ(βινυλο χλωρίδιο) και πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας είναι 265, 273 και 135 °C αντίστοιχα. Πως εξηγούνται αυτές οι διαφορές;

Για τον καθορισμό του T_m παίζουν ρόλο οι αναπτυσσόμενες διαμοριακές δυνάμεις. Όσο μεγαλύτερη η ισχύς τους τόσο μεγαλύτερο το T_m . Στο Nylon-6,6 εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου (ηλεκτροστατικής φύσεως, σχετικά ισχυροί). Στο PVC αναπτύσσονται δυνάμεις μεταξύ διπόλων, εξαιτίας της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ C και Cl. Στο PE υπάρχουν μόνο ασθενείς αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Έτσι, $T_m (PVC) > T_m (Nylon-6,6) > T_m (PE)$

**Ένα δείγμα πολυβινυλοχλωριδίου αποτελείται από την παρακάτω κατανομή κλασμάτων:
να υπολογισθούν τα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό και κατ' βάρος.**

Κλάσμα βάρους, w_i:	0,04	0,23	0,31	0,25	0,13	0,04
Μοριακό βάρος	7.000	11.000	16.000	23.000	31.000	39.000

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{0,04 \cdot 7000 + 0,23 \cdot 11000 + 0,31 \cdot 16000 + 0,25 \cdot 23000 + 0,13 \cdot 31000 + 0,04 \cdot 39000}{0,04 + 0,23 + 0,31 + 0,25 + 0,13 + 0,04}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i H_i}{\sum N_i}$$

$$N_i H_i = w_i \Rightarrow$$

$$N_i = \frac{w_i}{H_i}$$

$$\bar{M}_n = \frac{0,04 + 0,23 + 0,31 + 0,25 + 0,13 + 0,04}{\frac{0,04}{7000} + \frac{0,23}{11000} + \frac{0,31}{16000} + \frac{0,25}{23000} + \frac{0,13}{31000} + \frac{0,04}{39000}}$$

Έχουμε δύο πολυμερή με ίδιο μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό. Είναι δυνατό στο ένα δείγμα να μπορούμε να μετρήσουμε με ακρίβεια το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό με ωσμωμετρία μεμβράνης, ενώ στο άλλο όχι; Εξηγείστε. (δεν αναφέρουμε την αρχή μεθόδου της ωσμωμετρίας μεμβράνης)

Τα όρια μοριακών βαρών που μπορούν να προσδιορισθούν με ακρίβεια με την τεχνική της ωσμωμετρίας μεμβράνης είναι 10.000-500.000. Η πρόταση μπορεί να είναι σωστή αν το M_n είναι κοντά στο κατώτερο όριο της μεθόδου (π.χ. 11.000) και το ένα δείγμα έχει στενή κατανομή M_B , ενώ το άλλο ευρεία κατανομή. Στη δεύτερη περίπτωση το δείγμα θα περιέχει και αλυσίδες με μοριακά βάρη μικρότερα από 10.000. Αυτά θα διαπερνούν τη μεμβράνη και δε θα έχω ακριβή μέτρηση του M_n . Το ίδιο θα συμβεί αν το ένα δείγμα είναι γραμμικό και το άλλο έντονα διακλαδισμένο, δηλ. έχει μικρό υδροδυναμικό όγκο και πάλι διαπερνά τη μεμβράνη.

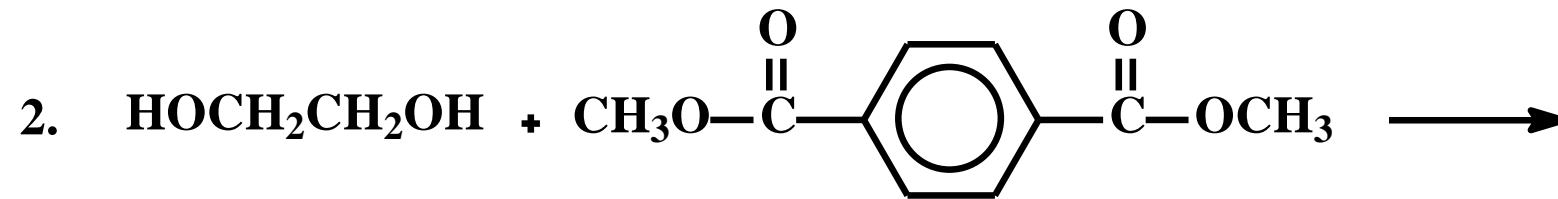
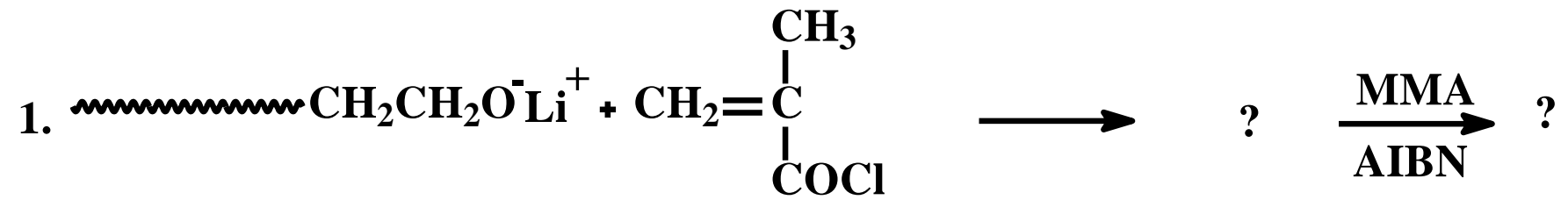
Έχουμε δύο δείγματα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) με M_n ίσο προς 12.000. Το ένα δείγμα έχει κατανομή μοριακών βαρών ίση προς 1,02 και το άλλο ίση προς 2,0. Μπορείτε να προσδιορίσετε το ακριβές M_n των δειγμάτων αυτών αν έχετε στη διάθεσή σας μόνο ωσμώμετρο μεμβράνης, το οποίο διαθέτει μεμβράνες με όριο μέτρησης μοριακών βαρών ίσο προς 10.000;

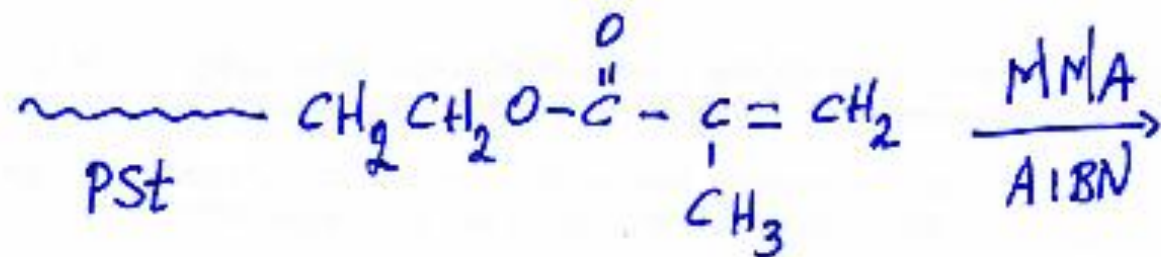
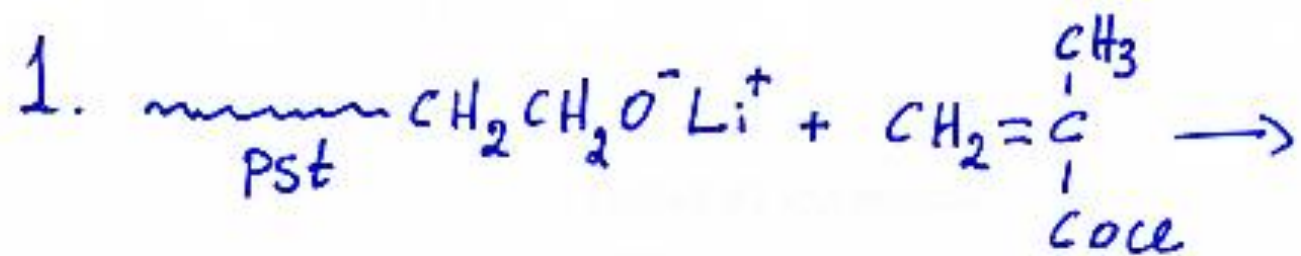
Η ερώτηση αυτή είναι επανάληψη της προηγούμενης με άλλη διατύπωση και πιο συγκεκριμένο περιεχόμενο.

Ποιο είναι το φυσικό νόημα του εσωτερικού ιξώδους $[\eta]$;

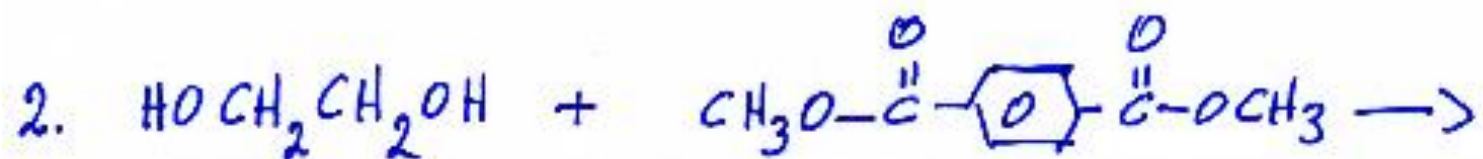
Είναι η συνεισφορά της μίας μακρομοριακής αλυσίδας στο ιξώδες του διαλύματος.

Να συμπληρωθούν οι παρακάτω αντιδράσεις
(MMA=μεθακρυλικός μεθυλεστέρας):





PMMA-g-PS



Πώς μπορεί να βρεθεί η σύσταση του παρακάτω μίγματος πολυστυρενίων (PS):

Γραμμικό ($[\eta] = 1,0 \text{ dl.g}^{-1}$, $M_w = 100.000$),

Αστεροειδές με 10 κλάδους ($[\eta] = 0,3 \text{ dl.g}^{-1}$, $M_w = 100.000$)

και

Κτενοειδές ($[\eta] = 0,6 \text{ dl.g}^{-1}$, $M_w = 100.000$)

(Σκεπτικό, αρχή μεθόδου).

Χρησιμοποιώ GPC για να διαχωρίσω το μίγμα στα συστατικά του. Ο διαχωρισμός γίνεται με βάση τον υδροδυναμικό όγκο των μορίων, V_h .

$$V_h = K \cdot [\eta] \cdot M_w$$

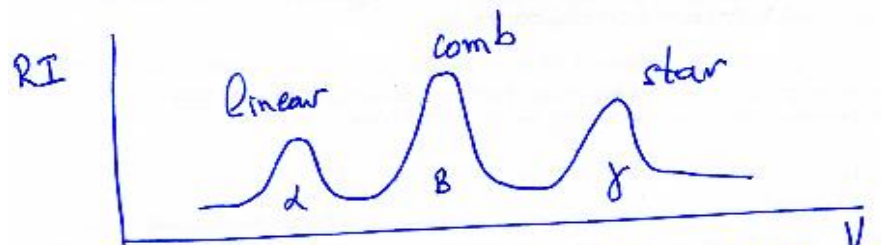
$$(V_h)_{\text{linear}} = K \cdot 100.000$$

$$(V_h)_{\text{star}} = K \cdot 30.000$$

$$(V_h)_{\text{comb}} = K \cdot 60.000$$

Πρώτα εμφανίζονται τα δείγματα με το μεγαλύτερο υδροδυναμικό όγκο:

$$(V_h)_{\text{linear}} > (V_h)_{\text{comb}} > (V_h)_{\text{star}}$$



Αν τα εμβαδά των κορυφών είναι a, b, γ

$$\text{ τότε: } (\% \text{ wt})_{\text{linear}} = \frac{a}{a+b+\gamma} \cdot 100$$

$$(\% \text{ wt})_{\text{comb}} = \frac{b}{a+b+\gamma} \cdot 100$$

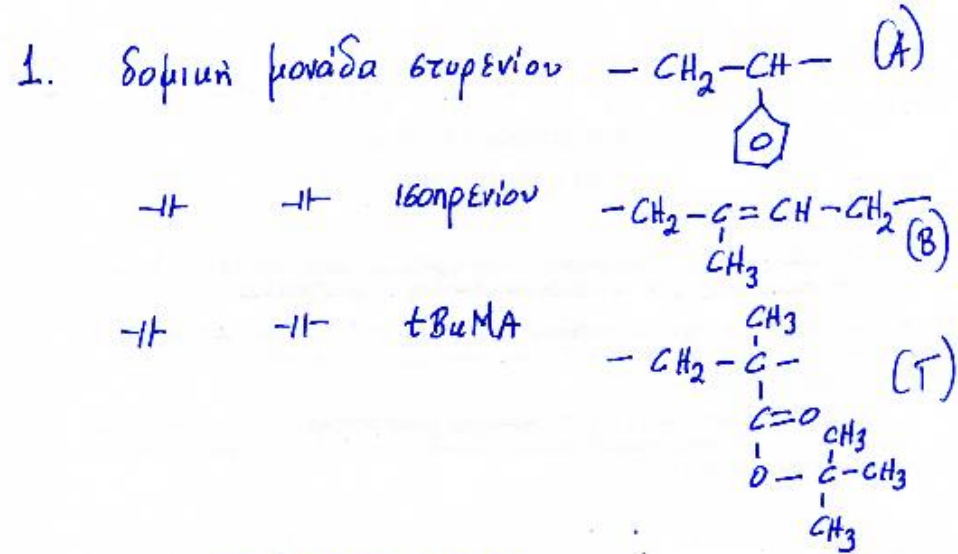
$$(\% \text{ wt})_{\text{star}} = \frac{\gamma}{a+b+\gamma} \cdot 100$$

Να γραφούν οι χημικές δομές των πολυμερών:

1. πολυ[στυρένιο-co-ισοπρένιο-co-(μεθακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας)]

2. πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)-g-πολυ[στυρένιο-g-πολυ(μεθακρυλικός τριτυλεστέρας)]

3. πολυ(ισοφθαλικός βουτυλενεστέρας)



~ A A B T A B Γ Γ Γ B A A T B A ~

