

## Επιστήμη Πολυμερών Εργαστήριο

### *Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες*

#### *Ερωτήσεις*

1. Το μονομερές κυκλοφορεί στο εμπόριο σε συσκευασίες που περιέχουν και 100 ppm υδροκινόνης. Για πιο λόγο προστίθεται, τι προβλήματα μπορεί να προκαλέσει κατά τον πολυμερισμό και πως μπορεί να απομακρυνθεί;
2. Θα υπάρξει κάποια διαφοροποίηση αν ο πολυμερισμός του MMA γίνει παρουσία υδροκινόνης υπό κενό ή υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες;
3. Για πιο λόγο γίνονται απαερώσεις στο διάλυμα πολυμερισμού; Ποιος ο ρόλος του υγρού N<sub>2</sub> κατά τη φάση των απαερώσεων; Είναι δυνατό να γίνει απαέρωση χωρίς χρήση υγρού N<sub>2</sub>;
4. Γιατί είναι καλύτερο να χρησιμοποιείται βενζόλιο ως διαλύτης πολυμερισμού αντί του τολουολίου; Για ποιο λόγο χρησιμοποιείτε στο πείραμα τολουόλιο;
5. Οι παρακάτω προτάσεις είναι σωστές ή λάθος; Σχολιάστε
  - α. Στο ριζικό πολυμερισμό το μοριακό βάρος αυξάνει με το χρόνο.
  - β. Στο ριζικό πολυμερισμό η απόδοση αυξάνει με το χρόνο
  - γ. Ο ριζικός πολυμερισμός χαρακτηρίζεται ως «ζωντανός» πολυμερισμός
  - δ. Προσθήκη δωδεκυλομερκαπτάνης στο μίγμα του πολυμερισμού οδηγεί σε πολυμερές με μεγαλύτερο μοριακό βάρος.
6. Το μονομερές που χρησιμοποιείτε έχει παραμείνει για μία βραδιά πάνω από υδρίδιο του ασβεστίου και έχει αποσταχθεί υπό κενό. Για πιο λόγο γίνεται αυτή η διαδικασία;
7. Ποιον απαρχητή θα προτιμούσατε για να κάνετε ριζικό πολυμερισμό του MMA το βενζουλοϋπεροξειδίο ή το βενζυλοϋπεροξειδίο και γιατί;
8. Για πιο λόγο δεν πρέπει να θερμαίνετε τη φιάλη κατά το ξεπάγωμα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 30°C;
9. Το μονομερές που χρησιμοποιείτε έχει αποσταχθεί υπό κενό. Για πιο λόγο γίνεται αυτή η διαδικασία;
10. Αναφέρατε το στάδιο διάσπασης του απαρχητή και της έναρξης του πολυμερισμού (αντιδράσεις). Ποιες ρίζες είναι δυνατό να σχηματισθούν και ποιες τελικά υπερτερούν στο στάδιο της έναρξης; Ποια είναι η συνέπεια του παραπάνω γεγονότος;
11. Τι περιμένετε να αλλάξει αν το λουτρό πολυμερισμού έχει θερμοστατηθεί στους 70°C και στους 40°C αντί στους 50°C;
12. Γιατί κατά τη διάρκεια που ξεπαγώνουμε το διάλυμα πολυμερισμού στη γραμμή μεταξύ απαερώσεων η θερμοκρασία του λουτρού δεν πρέπει να είναι ψηλότερη από 30-35°C; Τι θα συμβεί στην αντίθετη περίπτωση;
13. Γιατί γίνονται επανειλημμένες απαερώσεις του διαλύματος πριν την έναρξη του πολυμερισμού;
14. Μηχανισμός δράσης της υδροκινόνης στον ριζικό πολυμερισμό μάζας του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα.
15. Δώστε το διάγραμμα μέσου μοριακού βάρους συναρτήσει της απόδοσης για ριζικό πολυμερισμό διαλύματος. Εξηγήστε.

16. Δώστε το διάγραμμα απόδοσης συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού για ριζικό πολυμερισμό διαλύματος. Εξηγήστε.

### *Ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων πολυμερών*

#### **Ερωτήσεις**

1. Αναφέρατε τους διάφορους όρους ιξώδους (σχετικό, ειδικό, ανηγμένο, εσωτερικό). Γιατί το εσωτερικό ιξώδες έχει μεγαλύτερη σημασία;
2. Τι μοριακό βάρος υπολογίζεται από την ιξωδομετρία; Σε ποιο μοριακό βάρος είναι κοντύτερα στο  $M_n$  ή στο  $M_w$  και γιατί;
3. Έστω ότι θέλετε να προσδιορίσετε το ιξωδομετρικό μοριακό βάρος ενός πολυμερούς. Έχετε τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσετε έναν από τους παρακάτω διαλύτες για τους οποίους είναι γνωστά τα ακόλουθα:  
Α. τολουόλιο: σημείο ζέσεως:  $110^\circ\text{C}$   $A_2=4 \times 10^{-3}$  (στους  $25^\circ\text{C}$  για το συγκεκριμένο πολυμερές)  
Β. δεκάνιο: σημείο ζέσεως:  $174^\circ\text{C}$   $A_2=2 \times 10^{-6}$  (στους  $25^\circ\text{C}$  για το συγκεκριμένο πολυμερές)  
Γ. οξικός μεθυλεστέρας: σημείο ζέσεως:  $57.5^\circ\text{C}$   $A_2=3 \times 10^{-3}$  (στους  $25^\circ\text{C}$  για το συγκεκριμένο πολυμερές)  
Ποιον από τους παραπάνω διαλύτες θα επιλέγατε για τη διεξαγωγή του πειράματος και γιατί;
4. Γιατί η τιμή του σχετικού ιξώδους πρέπει να βρίσκεται στην περιοχή από 1,1 ως 1,6;
5. Ποια η φυσική έννοια του όρου εσωτερικό ιξώδες;
6. Σε ποια εξίσωση στηρίζεται η ιξωδομετρία σε τριχοειδή σωλήνα;
7. Εάν η σταθερά  $a$  στην εξίσωση Mark-Houwink είναι ίση με 0,5 τι συμπέρασμα βγάζετε για την ποιότητα του διαλύτη για το συγκεκριμένο πολυμερές στη θερμοκρασία μέτρησης; Είναι δυνατό να είναι  $a < 0,5$ ;
8. Εκτός από το μοριακό βάρος, τι άλλες παραμέτρους του μορίου του πολυμερούς είναι δυνατόν να προσδιορίσουμε από μετρήσεις ιξωδομετρίας και γιατί;
9. Τι συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν για την ποιότητα του διαλύτη από την τιμή του εκθέτη  $a$  της εξίσωσης Mark-Houwink-Sakurada σε μια ομόλογη σειρά εύκαμπτων πολυμερών;
10. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείτε στο πείραμα της ιξωδομετρίας έχει αποσταχθεί από  $\text{CaH}_2$ . Για ποιο λόγο γίνεται αυτή η διαδικασία (αντίδραση) και σε περίπτωση που δε γίνει τι είδους προβλήματα ή σφάλματα μπορούν να προκύψουν στις μετρήσεις ;

### *Σταδιακός πολυμερισμός*

#### **Ερωτήσεις**

1. Γράψτε τις χημικές δομές των πολυμερών: Nylon 6,6, Nylon 5, Nylon 10,6, πολυ(τερεφθαλικός αυθυλεστέρας), πολυ(m-φαινυλενο ισοφθαλαμίδιο).
2. Για πιο λόγο δεν είναι εύκολο να παρασκευαστούν πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους με σταδιακό πολυμερισμό;
3. Ποια πολυμερή χαρακτηρίζονται ως πολουρεθάνες, πολουρίες, πολυεστέρες;

4. Γράψτε τις χημικές δομές των πολυμερών: Nylon 6,6, Nylon 5, Nylon 10,6, πολυ(τερεφθαλικός αυθυλεστέρας), πολυ(m-φαινυλενο ισοφθαλαμίδιο).
5. Ποια μονομερή χρησιμοποιούνται στο πείραμα (χημικοί τύποι); Γράψτε τη γενική αντίδραση πολυμερισμού στη συγκεκριμένη περίπτωση.
6. Δώστε το διάγραμμα μέσου μοριακού βάρους συναρτήσει χρόνου στον σταδιακό πολυμερισμό. Εξηγήστε.
7. Τι θα άλλαζε στο πείραμα μελέτης της κινητικής του σταδιακού πολυμερισμού αν δε χρησιμοποιούσατε καταλύτη στην αντίδραση πολυμερισμού;
8. Θα μπορούσατε να χρησιμοποιήσετε την πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήσατε στην άσκηση του σταδιακού πολυμερισμού για τη μελέτη της κινητικής του πολυμερισμού διόλης και δισοκυανικού εστέρα;

### *Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών*

#### *Ερωτήσεις*

1. Με ποια κριτήρια επιλέγονται οι στήλες στη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών;
2. Γιατί απαιτούνται πρότυπα πολυμερή για τη βαθμονόμηση του GPC;
3. Ποια πλεονεκτήματα και ποια μειονεκτήματα παρουσιάζει η χρήση της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης;
4. Τι προβλήματα δημιουργούνται αν το υπό ανάλυση πολυμερές αλληλεπιδρά με το υλικό της στήλης του GPC;
5. Ποια η χρησιμότητα του GPC στο χαρακτηρισμό των πολυμερών;
6. Με βάση ποιο μηχανισμό επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των πολυμερών στο GPC;
7. Ποιες ιδιότητες πρέπει να έχει ένας διαλύτης για να χρησιμοποιηθεί στο GPC;
8. Ποιοι ανιχνευτές χρησιμοποιούνται στο GPC και ποια η χρησιμότητά τους στο χαρακτηρισμό των πολυμερών;
9. Ποιο τμήμα της συσκευής του GPC είναι το πιο σημαντικό για τη λειτουργία της;
10. Είναι δυνατό δύο πολυμερή με ίδιο μοριακό βάρος να εκλούνται ξεχωριστά στο GPC;
11. Ποια περιμένετε να είναι τα αποτελέσματα στην ανάλυση GPC ενός πολυμερούς αν χρησιμοποιηθεί ένας λιγότερο καλός διαλύτης;
12. Δίνονται δύο πολυστυρένια με το ίδιο μοριακό βάρος στο μέγιστο της κορυφής στο GPC, αλλά διαφορετική κατανομή μοριακών βαρών ( $I=1,03$  και  $I=1,40$  αντίστοιχα). Πως περιμένετε να είναι τα χρωματογραφήματα GPC των δειγμάτων; (δώστε τα στο ίδιο διάγραμμα).