

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Φροντιστήριο

1. Ποια είναι η κυριότερη αντίδραση τερματισμού του πολυμερισμού ολεφινών που παράγονται από ετερογενή πολυμερισμό με καταλύτες Ziegler-Natta;

Η κυριότερη αντίδραση τερματισμού είναι η β-υδρογονική (ή υδριδική) απόσπαση.

2. Με ποιον συγκαταλύτη αναμένεται το φερροκένιο να δίνει καλύτερα αποτελέσματα στον πολυμερισμό του αιθυλενίου το MAO ή τα υπερφθοριομένα αρυλοβοράνια;

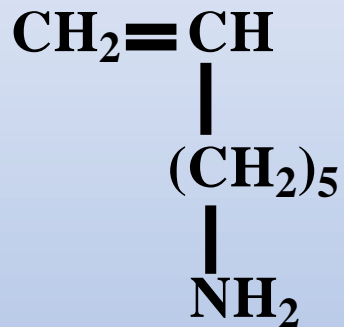
Το φερροκένιο δε μπορεί να δράσει ως καταλύτης, γιατί ο σίδηρος έχει μόνο δύο κυκλοπενταδιενυλικούς υποκαταστάτες. Για να δράσει ένα μεταλλοκενικό σύμπλοκο ως καταλύτης πρέπει να έχει υποκαταστάτη μεθύλιο ή χλώριο, τα οποία να μπορούν να απομακρυνθούν στη φάση ενεργοποίησης από το συγκαταλύτη και έτσι να δημιουργηθεί κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης.

3. Ποια η διαφορά στην τακτικότητα πολυαιθυλενίου που παράγεται με καταλύτες Ziegler-Natta και με μεταλλοκενικούς καταλύτες;

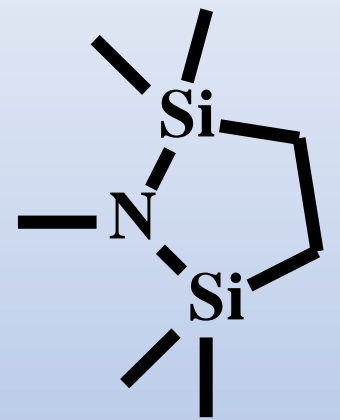
Στο πολυαιθυλένιο δεν υπάρχει ψευδοασύμμετρο κέντρο για να επάγει την εμφάνιση τακτικότητας. Και στις δύο περιπτώσεις παράγεται γραμμικό πολυαιθυλένιο.

4. Γιατί το 7-αμινο-επτένιο-1 δεν πολυμερίζεται ικανοποιητικά με μεταλλοκενικούς καταλύτες; Πως θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί ο πολυμερισμός του;

Η ακραία αμινομάδα του μονομερούς συναγωνίζεται το ενεργό κέντρο του μεταλλοκενικού καταλύτη για συμπλοκοποίηση. Η αμινομάδα κάνει σταθερά σ-σύμπλοκα έναντι των ασταθών π-συμπλόκων που πρέπει να σχηματισθούν για να γίνει η αντίδραση πολυμερισμού.



Για να μπορέσει να γίνει ο πολυμερισμός πρέπει να προστατευτεί η αμινομάδα:



5. Οι παρακάτω προτάσεις είναι σωστές ή λανθασμένες; Εξηγείστε.

α. Οι ομογενείς καταλύτες Ziegler-Natta είναι πιο δραστικοί από τους ομογενείς μεταλλοκενικούς καταλύτες.

β. Οι μεταλλοκενικοί καταλύτες συμμετρίας C_2 παράγουν ισοτακτικό πολυαιθυλένιο.

α. Λάθος. Οι ομογενείς μεταλλοκενικοί καταλύτες είναι δεκάδες φορές πιο δραστικοί από τους αντίστοιχους καταλύτες Ziegler-Natta (είναι σύμπλοκα του βαναδίου).

β. Λάθος. Οι μεταλλοκενικοί καταλύτες συμμετρίας C_2 παράγουν ισοτακτικά πολυμερή, αλλά ειδικά το πολυαιθυλένιο δεν εμφανίζει τακτικότητα, γιατί δεν έχει ψευδοασύμμετρο άτομο άνθρακα.

6. Πως θα παρασκευάσετε ισοτακτικό και συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο με καταλύτες Ziegler-Natta και μεταλλοκένια;

Στον πολυμερισμό Ziegler-Natta με ετερογενή κατάλυση (π.χ. $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ για παραγωγή α-, γ- ή δ- TiCl_3) παίρνουμε ισοτακτικό πολυμερές, ενώ με ομογενή κατάλυση (καταλύτες βαναδίου) παίρνουμε συνδιοτακτικό πολυμερές.

Στον πολυμερισμό με μεταλλοκένια για ισοτακτικό πολυμερές πρέπει να έχουμε καταλύτη με συμμετρία C_2 , ενώ για συνδιοτακτικό πολυμερές καταλύτη με συμμετρία C_s .

7. Ποια είναι τα κυριότερα μειονεκτήματα των καταλυτών Ziegler-Natta;

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα είναι η αδυναμία ελέγχου των μοριακών χαρακτηριστικών (μοριακά βάρη και κατανομές μοριακών βαρών). Αυτό οφείλεται στην ετερογένεια του καταλύτη (ύπαρξη ενεργών κέντρων με μεγάλη διαφορά στη δραστικότητα) και στις πολλές αντιδράσεις τερματισμού, που παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού. Εξαιτίας του ότι ο πολυμερισμός με καταλύτες Ziegler-Natta δεν είναι ζωντανός, ούτε ελεγχόμενος πολυμερισμός δε μπορούμε να παρασκευάσουμε πολύπλοκες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές.

8. Ποια είναι τα πλεονεκτήματα χρήσης των φθοροαρυλοβορανίων έναντι του MAO ως συγκαταλύτες στον μεταλλοκενικά καταλυόμενο πολυμερισμό των ολεφινών; Τι σύμπλοκα χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση;

Τα φθοριομένα αρυλοβοράνια (ΦΑΒ) δεν είναι εύφλεκτα και άρα επικίνδυνα, όπως το MAO. Τα ΦΑΒ χρησιμοποιούνται σε μοριακή αναλογία 1:1 ως προς τον καταλύτη, ενώ στο MAO χρειαζόμαστε τεράστια περίσσεια (5000:1 ως προς τον καταλύτη). Τα ΦΑΒ είναι εύκολα διαλυτά σε μεγάλη γκάμα οργανικών διαλυτών, ενώ στο MAO αντιμετωπίζουμε (λόγω της μεγάλης ποσότητας που απαιτείται να χρησιμοποιήσουμε) προβλήματα διαλυτότητας. Επίσης τα ΦΑΒ είναι ασθενέστεροι συμπλεκτικοί παράγοντες για τα ενεργοποιημένα μεταλλοκένια και άρα οι καταλύτες είναι πιο δραστικοί. Επίσης τα παραπροϊόντα που δημιουργούνται με τη χρήση των ΦΑΒ είναι εύκολα διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες και απομακρύνονται εύκολα, ενώ με το MAO δημιουργούνται οξείδια του αργιλίου τα οποία απομακρύνονται πολύ δύσκολα ποσοτικά.

Για το MAO απαιτούνται αλογονομένα σύμπλοκα, ενώ για τα ΦΑΒ μεθυλιωμένα σύμπλοκα.

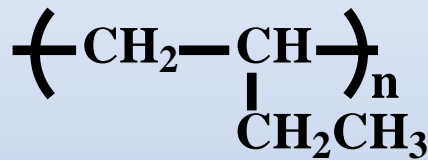
9. Προβλέψτε τη σχετική τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης στα παρακάτω ζεύγη πολυμερών:

α. πολυ(βουτένιο-1), $\sigma=1.7$ και πολυ(οκτένιο-1), $\sigma=1.9$

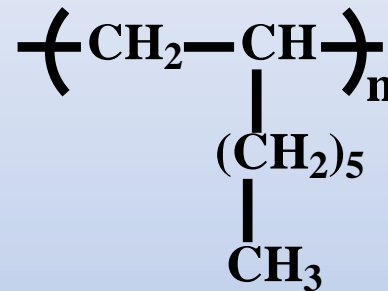
β. πολυστυρένιο, $\sigma=2.2$ και πολυ(βινυλοκυκλοεξάνιο), $\sigma=1.9$

γ. πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) $\sigma=2.0$ και πολυ(μεθακρυλικός n-οκτυλεστέρας) $\sigma=2.4$

α. Το πολυ(οκτένιο-1) είναι πιο δύσκαμπτο από το πολυ(βουτένιο-1), γιατί έχει μεγαλύτερη τιμή στην παράμετρο σ . Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη πλευρική ομάδα που έχει και η οποία δημιουργεί μεγαλύτερα ενεργειακά φράγματα περιστροφής γύρω από τους απλούς δεσμούς $-C-C-$ της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς. Παρά ταύτα το πολυ(οκτένιο-1) έχει μικρότερη τιμή T_g από το πολυ(βουτένιο-1), γιατί η πλευρική του ομάδα είναι πιο εύκαμπτη και εξαιτίας αυτής ενεργοποιούνται τμηματικές κινήσεις στο πολυμερές και σε αυτές οφείλεται η χαμηλή τιμή T_g .

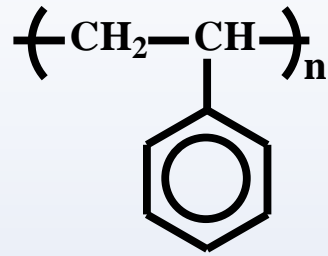


polybutene-1

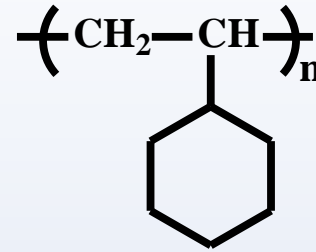


polyoctene-1

β. Το πολυστυρένιο είναι πιο άκαμπτο από το πολυ(βινυλοκυκλοεξάνιο), λόγω των ισχυρών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται σε αυτό, εξαιτίας των π-π ελκτικών αλληλεπιδράσεων των αρωματικών δακτυλίων.



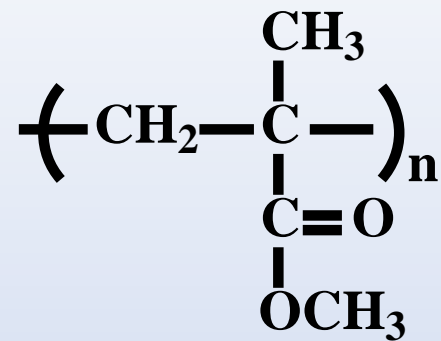
polystyrene



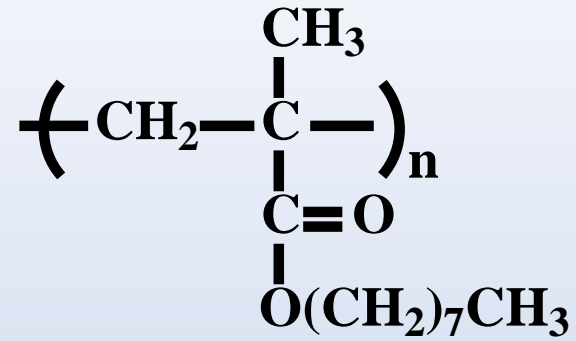
poly(vinyl cyclohexane)

Για το λόγο αυτό έχει και μεγαλύτερη τιμή Tg από το πολυ(βινυλοκυκλοεξάνιο).

γ. Η περίπτωση είναι αντίστοιχη με το α. Ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) είναι πιο εύκαμπτος από τον πολυ(μεθακρυλικό n-οκτυλεστέρα), αλλά έχει μεγαλύτερο Tg, αφού ο πολυ(μεθακρυλικός n-οκτυλεστέρας) διαθέτει εύκαμπτη πλευρική ομάδα από την οποία τελικά καθορίζεται το Tg του.



poly(methyl methacrylate)



poly(octyl methacrylate)

10. Έχετε ένα μίγμα πολυμερών το οποίο δείχνει ένα T_g και είναι θολό. Ένα άλλο μίγμα πολυμερών δείχνει δύο T_g , αλλά το υλικό είναι διαφανές. Εξηγείστε τα παραπάνω δεδομένα.

Όταν το μίγμα είναι θολό υπάρχει μακροφασικός διαχωρισμός. Τα πολυμερή δεν είναι συμβατά και τα σταγονίδια του ενός πολυμερούς στη μήτρα του άλλου σκεδάζουν διαφορετικά το φως με αποτέλεσμα το μίγμα να φαίνεται μακροσκοπικά θολό. Θα έπρεπε στην περίπτωση αυτή να εμφανίζονται δύο τιμές T_g . Αυτό δε γίνεται στη συγκεκριμένη περίπτωση, γιατί τα δύο υλικά του μίγματος έχουν το ίδιο T_g . Παράδειγμα τέτοιας περίπτωσης είναι το μίγμα πολυστυρενίου και πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) που έχουν παρόμοιο T_g ίσο προς 100°C .

Στην άλλη περίπτωση η ύπαρξη των δύο T_g δείχνει ότι το μίγμα των πολυμερών είναι ασύμβατο. Θα έπρεπε και αυτό να είναι θολό. Αυτό όμως δεν παρατηρείται, γιατί τα δύο επιμέρους πολυμερή έχουν τον ίδιο δείκτη διάθλασης και άρα σκεδάζουν το φως με παρόμοιο τρόπο. Παράδειγμα μίγμα πολυαιθυλενοξειδίου και πολυ(οξικού βινυλεστέρα).

11. Πως μπορεί να αποφευχθεί η ετερογενής πυρήνωση σε ένα πολυμερικό τήγμα;

Η ετερογενής πυρήνωση μπορεί να αποφευχθεί όταν εξασφαλίσουμε ότι στο πολυμερικό μας τήγμα δεν υπάρχουν ξένες στερεές προσμίξεις, που να μπορούν δράσουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης. Αυτό επιτυγχάνεται με διήθηση του τήγματος με φίλτρα μικρού πορώδους.

12. Ποιο από τα παρακάτω πολυμερή έχει μεγαλύτερο σημείο τήξης και γιατί.

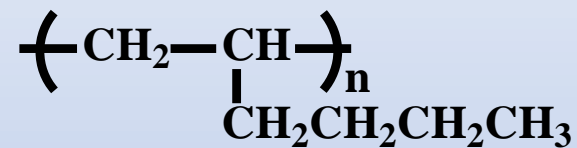
α. πολυ(βινυλική αλκοόλη) ή πολυ(βινυλική μερκαπτάνη)

β. πολυ(βινυλο-n-βουτάνιο) ή πολυ(βινυλοκυκλοβουτάνιο)

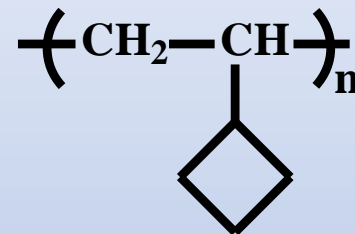
γ. πολυ(βινυλική αλκοόλη) ή πολυ(οξικός βινυλεστέρας)

α. Και τα δύο πολυμερή σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου. Όμως στην πολυ(βινυλική αλκοόλη) οι δεσμοί αυτοί είναι ισχυρότεροι από ότι στην πολυ(βινυλική μερκαπτάνη) με αποτέλεσμα, λόγω των ισχυρότερων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται, η πολυ(βινυλική αλκοόλη) να έχει μεγαλύτερο σημείο τήξης.

β. Το πολυ(βινυλο-n-βουτάνιο) έχει πιο συμμετρική δομή στη μονομερική του μονάδα από το πολυ(βινυλοκυκλοβουτάνιο), συνεπώς πακετάρεται καλύτερα και έχει μεγαλύτερο σημείο τήξεως.

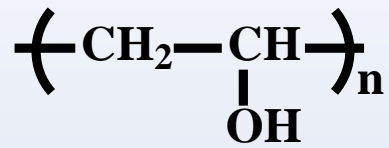


poly(vinyl butane)

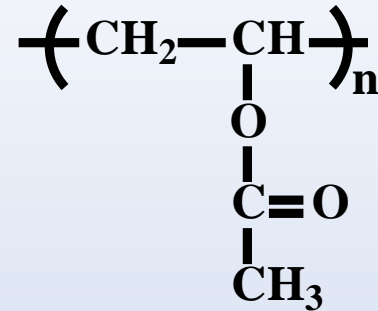


poly(vinyl cyclobutane)

γ. Η πολυ(βινυλική αλκοόλη) έχει μεγαλύτερο σημείο τήξεως από τον πολυ(οξικό βινυλεστέρα), γιατί σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου και άρα ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

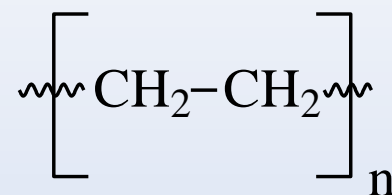
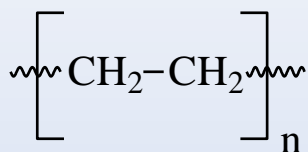
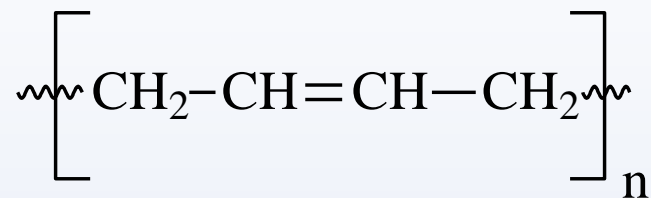
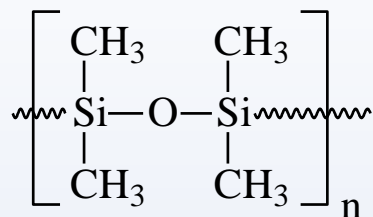


poly(vinyl alcohol)



poly(vinyl acetate)

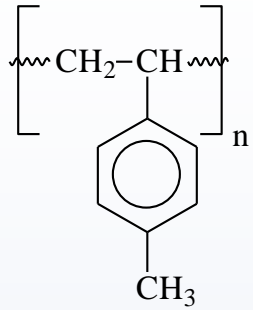
13. Ποια από τα παρακάτω πολυμερή έχουν μεγαλύτερη ευκαμψία; Εξηγείστε.



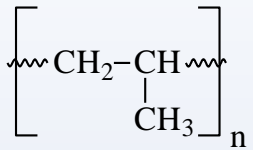
α. Η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) είναι πιο εύκαμπτη από το πολυαιθυλένιο, γιατί στην κύρια αλυσίδα περιέχει ετεροάτομο (άτομα οξυγόνου), που διευκολύνει την περιστροφή γύρω από τους απλούς δεσμούς της κύριας αλυσίδας.

β. Το πολυβουταδιένιο είναι πιο εύκαμπτο από το πολυαιθυλένιο, γιατί περιέχει στην κύρια αλυσίδα διπλούς δεσμούς, οι οποίοι είναι επίπεδοι και άρα διευκολύνουν την περιστροφή γύρω από τους απλούς δεσμούς της κύριας αλυσίδας.

14. Ποιο από τα παρακάτω πολυμερή έχει μεγαλύτερο T_g και γιατί;

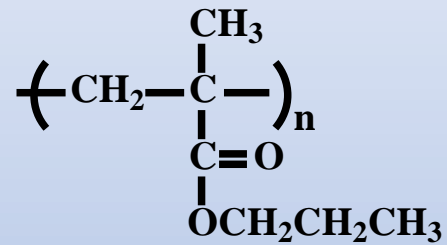


β. πολυ(μεθακρυλικός κανονικός προπυλεστέρας)
 πολυ(μεθακρυλικός ισοπροπυλεστέρας)

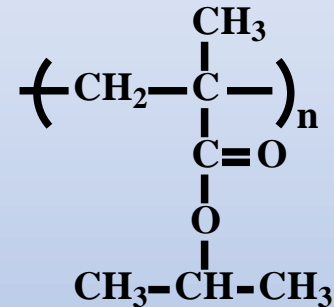


α. Το πολυ(p-μεθυλο στυρένιο) είναι λιγότερο εύκαμπτο (μεγάλη πλευρική ομάδα και ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις από τους αρωματικούς δακτυλίους) σε σχέση με το πολυπροπυλένιο. Άρα θα έχει μεγαλύτερο T_g .

β. Ο πολυ(μεθακρυλικός ισοπροπυλεστέρας) έχει πιο ογκώδη πλευρική ομάδα σε σχέση με τον πολυ(μεθακρυλικό κανονικό προπυλεστέρα) και άρα είναι πιο άκαμπτος. Συνεπώς έχει και μεγαλύτερο T_g .



poly(propyl methacrylate)



poly(isopropyl methacrylate)

15. Δώστε τις μεταπτώσεις των παρακάτω συμπολυμερών:

α. Πολυ(στυρένιο-b-μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)

β. Πολυ(στυρένιο-b-αιθυλενοξείδιο)

γ. Πολυ(αιθυλένιο-b-αιθυλενοξείδιο)

Δίνονται τα παρακάτω: πολυστυρένιο: $T_g=104^\circ\text{C}$, πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας): $T_g=104^\circ\text{C}$, πολυαιθυλενοξείδιο: $T_m=35^\circ\text{C}$, πολυαιθυλένιο: $T_m=131^\circ\text{C}$. Επίσης δίνονται ότι τα πολυμερή είναι ασύμβατα μεταξύ τους.

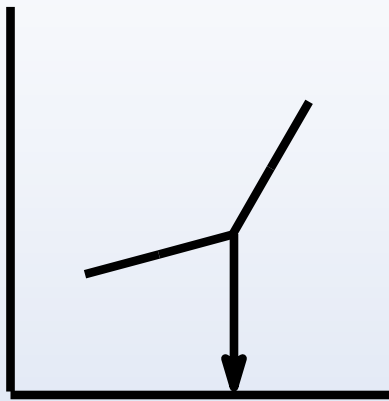
α. Και τα δύο πολυμερή είναι άμορφα και ασύμβατα μεταξύ τους. Άρα θα έχω μικροφασικό διαχωρισμό με ξεχωριστές μικροφάσεις πολυστυρενίου και πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα). Αναμένω την εμφάνιση δύο τιμών T_g . Όμως τα δύο αυτά πολυμερή έχουν ίδια τιμή T_g , με αποτέλεσμα να ανιχνεύσω μία μόνο τιμή στους 104°C .

β. Το πολυστυρένιο είναι άμορφο και άρα θα δώσει T_g , ενώ το πολυαιθυλενοξείδιο είναι κρυσταλλικό και άρα θα δώσει T_m . Τα δύο αυτά πολυμερή είναι ασύμβατα και συνεπώς η κάθε φάση θα έχει ανεξάρτητη θερμική συμπεριφορά. Τελικά θα ανιχνεύσω ένα $T_g=104^\circ\text{C}$ και ένα $T_m=35^\circ\text{C}$.

γ. Τα δύο πολυμερή είναι ασύμβατα και κρυσταλλικά. Σε κάθε μικρόφαση θα έχω διαφορετικό κρυσταλλικό πολυμερές και άρα θα ανιχνεύσω δύο σημεία τήξεως ίσα προς 35°C και 131°C .

a

volume

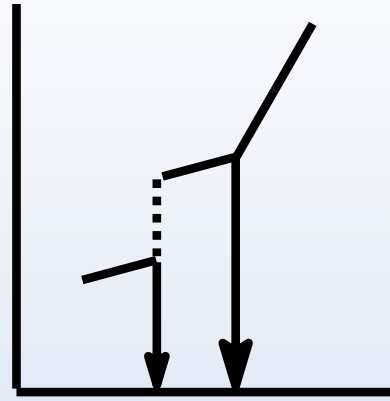


$T_g=104^{\circ}\text{C}$

Temperature

b

volume

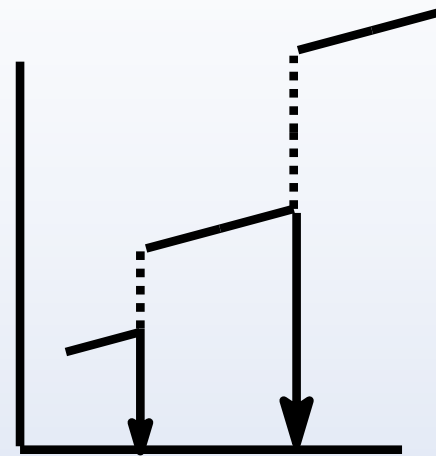


$T_m=35^{\circ}\text{C}$ $T_g=104^{\circ}\text{C}$

Temperature

c

volume



$T_m=35^{\circ}\text{C}$ $T_m=131^{\circ}\text{C}$

Temperature

16. Το T_g σε άμορφα πολυμερή οφείλεται σε:

- 1. Ενεργοποίηση τοπικών κινήσεων**
- 2. Ενεργοποίηση μοριακών κινήσεων**
- 3. Στα 1 και 2 μαζί**
- 4. Σε κανένα από τα 1 ή 2.**

Σωστή είναι η απάντηση 1.

17. Να βρεθούν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, T_g στα παρακάτω μίγματα πολυμερών:

α. Μίγμα 50/50 (κατά βάρος) πολυβενζιμιδαζολίου, PBI, και πολυανθρακικών, PC.

β. Μίγμα 50/50 (κατά βάρος) πολυστυρενίου, PS και πολυισοπρενίου, PI.

Δίνεται ότι τα PBI και PC είναι συμβατά, ενώ τα PS, PI ασύμβατα. $(T_g)_{PBI}=425^\circ\text{C}$, $(T_g)_{PC}=150^\circ\text{C}$, $(T_g)_{PS}=100^\circ\text{C}$, $(T_g)_{PI}=-70^\circ\text{C}$.

α. Εφόσον τα πολυμερή είναι συμβατά θα υπάρχει ένα T_g , το οποίο θα βρίσκεται θεωρητικά από τη σχέση:

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} \text{ (Fox equation)}$$

$$w_1 = w_2 = 0,5$$

$$T_{g1} = 698^\circ\text{K}$$

$$T_{g2} = 423^\circ\text{K}$$

Τελικά προκύπτει $T_g = 527^\circ\text{K}$ ή 254°C

β. Εφόσον τα PS και PI είναι ασύμβατα μεταξύ τους στο μίγμα θα έχουμε μακροφασικό διαχωρισμό με ξεχωριστές φάσεις για τα PS και PI με αποτέλεσμα να έχουμε εμφάνιση δύο διαφορετικών T_g στις τιμές που αναλογούν στα αντίστοιχα ομοπολυμερή, δηλαδή $(T_g)_{PS} = 100^\circ\text{C}$ και $(T_g)_{PI} = -70^\circ\text{C}$.

18. Δίνονται τα παρακάτω δεδομένα: α) Γραμμικό πολυστυρένιο, PS, $M_n=2.000$, $T_g=80^\circ\text{C}$, β) Κυκλικό PS, $M_n=5.000$, $T_g=100^\circ\text{C}$, γ) Αστεροειδές PS, $M_n=20.000$, $T_g=90^\circ\text{C}$. Να υπολογισθεί ο αριθμός των κλάδων του αστεροειδούς PS, αν και τα τρία είδη PS έχουν την ίδια πυκνότητα και τον ίδιο συντελεστή θερμικής διαστολής.

Ισχύει η εξίσωση: $T_g = T_g^\infty - (n\rho\theta N_A)/\alpha M$ (1)

Όπου: T_g^∞ = η τιμή T_g δείγματος απείρου μοριακού βάρους

n = ο αριθμός ακραίων ομάδων του πολυμερούς

θ = η περίσσεια ελεύθερου όγκου ανά άκρο αλυσίδας

ρ = πυκνότητα πολυμερούς

α = συντελεστής θερμικής διαστολής

N_A = αριθμός Avogadro

M = μοριακό βάρος δείγματος.

Επειδή όλα τα υλικά είναι πολυστυρένια θεωρούμε ότι σε όλα τα δείγματα οι τιμές θ , a και ρ είναι ίδιες.

Άρα η (1) γίνεται: $T_g = T_g^\infty - nK/M$ (2)

Εφαρμογή της εξίσωσης (2) στο κυκλικό πολυμερές δίνει:

$T_g = T_g^\infty = 100^\circ\text{C}$, εφόσον $n=0$ (το κυκλικό πολυμερές δεν έχει άκρα).

Εφαρμογή της (2) στο γραμμικό πολυμερές δίνει:

$80 = 100 - 2.K/2000$ (αφού στο γραμμικό πολυμερές $n=2$). Άρα $K=20 \times 10^3$.

Εφαρμογή της (2) στο αστεροειδές πολυμερές με y κλάδους δίνει:

$90 = 100 - (y \cdot 20 \times 10^3)/20 \times 10^3$ · Συνεπώς $y=10$ κλάδοι.

19. Κυκλικό PS με $M_n=2.000$, $T_g=100^\circ\text{C}$, όταν σπάσει σε ένα μόνο σημείο δίνει πολυμερές με $T_g=80^\circ\text{C}$. Ποιο είναι το T_g πολυμερούς που προέρχεται από το σπάσιμο, σ'ένα σημείο κυκλικού PS με $M_n=40.000$;

Ισχύει η εξίσωση: $T_g = T_g^\infty - (n\rho\theta N_A)/\alpha M$ (1)

Όπου: T_g^∞ = η τιμή T_g δείγματος απείρου μοριακού βάρους

n = ο αριθμός ακραίων ομάδων του πολυμερούς

θ = η περίσσεια ελεύθερου όγκου ανά άκρο αλυσίδας

ρ = πυκνότητα πολυμερούς

α = συντελεστής θερμικής διαστολής

N_A = αριθμός Avogadro

M = μοριακό βάρος δείγματος.

Επειδή όλα τα υλικά είναι πολυστυρένια θεωρούμε ότι σε όλα τα δείγματα οι τιμές θ , α και ρ είναι ίδιες. Άρα η (1) γίνεται: $T_g = T_g^\infty - nK/M$ (2)

Εφαρμογή της εξίσωσης (2) στο κυκλικό πολυμερές δίνει:

$T_g = T_g^\infty = 100^\circ\text{C}$, εφόσον $n=0$ (το κυκλικό πολυμερές δεν έχει άκρα).

Εφαρμογή της (2) στο γραμμικό πολυμερές που προκύπτει από το κυκλικό πολυμερές με $M=2000$ δίνει:

$80 = 100 - 2 \cdot K/2000$ (αφού στο γραμμικό πολυμερές $n=2$). Άρα $K=20 \times 10^3$.

Εφαρμογή της (2) στο γραμμικό πολυμερές που προκύπτει από το κυκλικό πολυμερές με $M=40.000$ δίνει:

$T_g = 100 - (2 \cdot 20 \times 10^3)/40 \times 10^3$. Συνεπώς $T_g = 99^\circ\text{C}$.

20. Προσαρμόστε τη γενική εξίσωση Avrami στα παρακάτω δεδομένα που ελήφθησαν από DSC μετρήσεις σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης δείγματος ισχυρά δικτυωμένου πολυαιθυλενίου:

110°C		115°C	
Χρόνος (s)	ΔH^a (J/g)	Χρόνος (s)	ΔH^a (J/g)
30	1.9	180	1.6
60	7.5	300	5.1
90	14	450	8.4
120	17	600	12.7
150	18.5	780	14.2
180	20.4	1200	16.5
300	21.5	1500	17.1
600	22.7	1800	17.3
1020	24.2	3600	17.7
1800	24.2	7200	17.7

α. Ενθαλπία κρυστάλλωσης σε θερμοκρασία t.

Απάντηση: Επιλύοντας την εξίσωση Ανταμιεχουμε:

$$e^{-kt^n} = 1 - \frac{x_c}{x_\infty}$$

$$-kt^n = -\ln \left(1 - \frac{x_c}{x_\infty} \right)$$

$$\ln k + n \ln t = \ln \left(-\ln \left(1 - \frac{x_c}{x_\infty} \right) \right)$$

δηλαδή είναι εξίσωση της μορφής $y = ax + b$ με $y = \ln \left(-\ln \left(1 - \frac{x_c}{x_\infty} \right) \right)$,

$$a = n, x = \ln t \text{ και } b = \ln k$$

Επίσης εχουμε:

$$x_c = \frac{\theta H_c}{\theta H_0}$$

$$x_\infty = \frac{\theta H_\infty}{\theta H_0}$$

Διαρώντας το x_c με το x_∞ προκύπτει ότι:

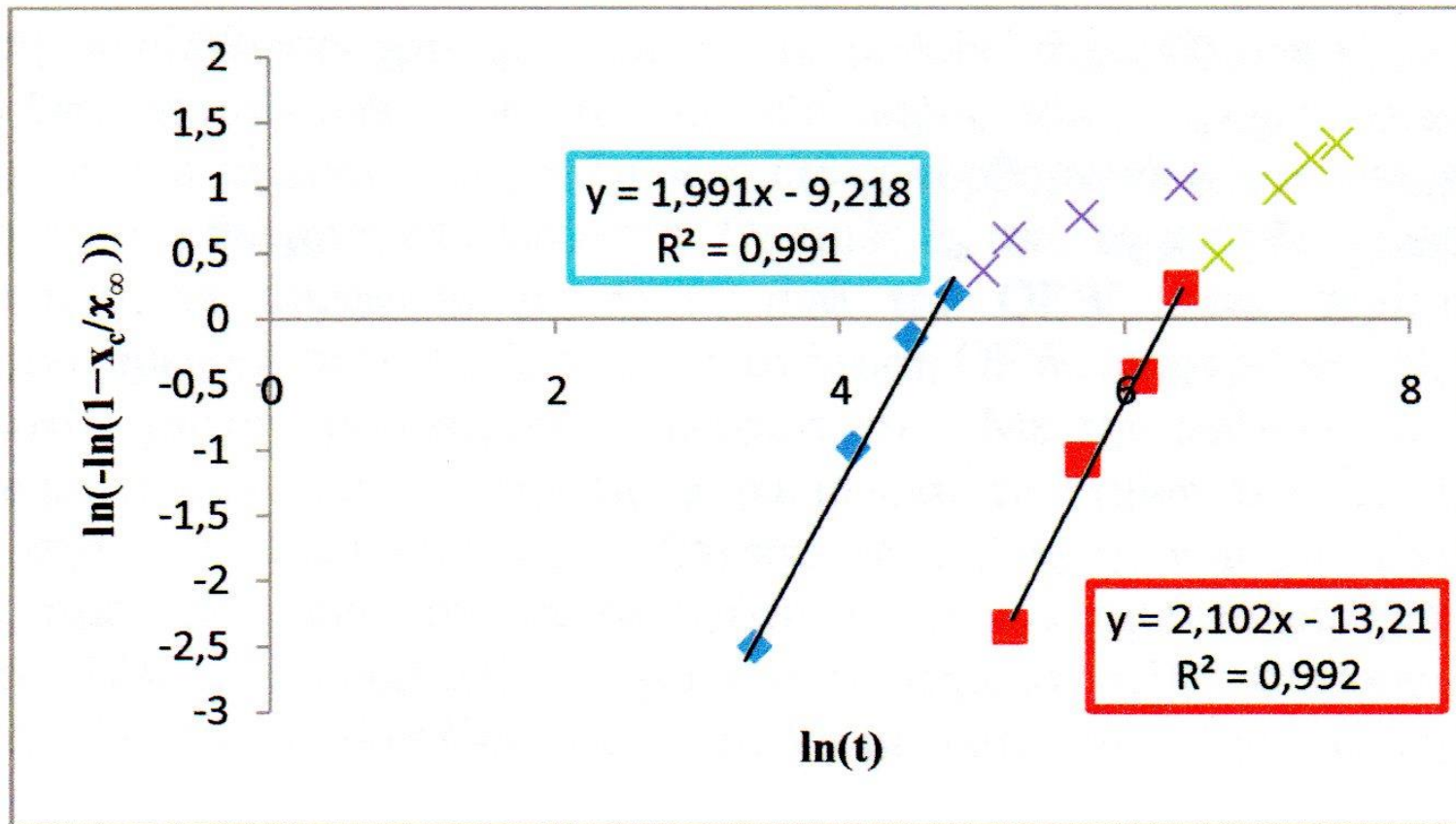
$$\frac{x_c}{x_\infty} = \frac{\theta H_c}{\theta H_\infty}$$

Για τους 110°C έχουμε $x_{\infty} = 24.2$ J/g και λαμβάνουμε τις εξής τιμές:

110°C			
Χρόνος (s)	Int	ΔH_a (J/g)	$\ln(-\ln(1 - (x_c/24.2)))$
30	3.40119738	1.9	-2.503894324
60	4.09434456	7.5	-0.991704404
90	4.49980967	14	-0.146223121
120	4.78749174	17	0.192495961
150	5.01063529	18.5	0.368722599
180	5.19295685	20.4	0.615915949
300	5.70378247	21.5	0.78531646
600	6.39692966	22.7	1.02277013
1020	6.92755791	24.2	-
1800	7.49554194	24.2	-

Για τους 115°C έχουμε $x_{\infty}=17.7$ J/g και λαμβάνουμε τις εξής τιμές:

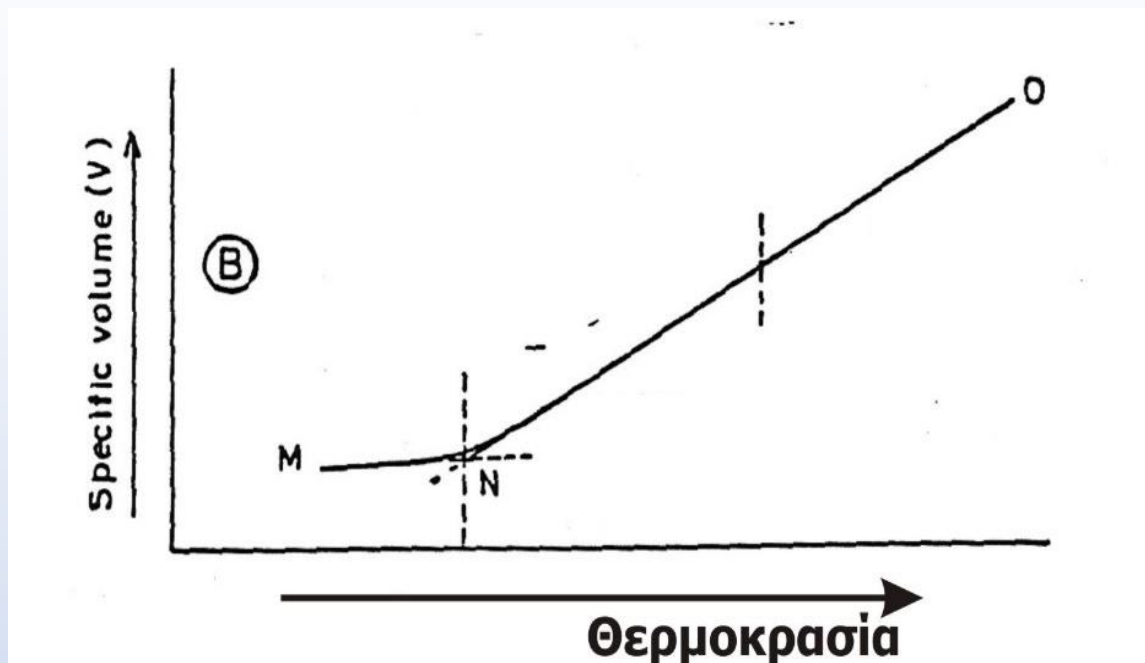
115°C			
Χρόνος (s)	ln t	ΔH_a (J/g)	$\ln(-\ln(1-(x_c/17.7)))$
180	5.19295685	1.6	-2.356562327
300	5.70378247	5.1	-1.079198485
450	6.10924758	8.4	-0.440755183
600	6.39692966	12.7	0.23438155
780	6.65929392	14.2	0.482920886
1200	7.09007684	16.5	0.990003199
1500	7.31322039	17.1	1.219173761
1800	7.49554194	17.3	1.332327858
3600	8.18868912	17.7	-
7200	8.88183631	17.7	-



20. Γιατί τα υμένια ισοτακτικού πολυπροπυλενίου, PP είναι λιγότερο διαπερατά σε αέρια από τα υμένια ατακτικού PP;

Το ισοτακτικό PP έχει μεγάλη κρυσταλλικότητα και μικρό ελεύθερο όγκο ανάμεσα στις αλυσίδες με αποτέλεσμα να μην έχει οπές, από τις οποίες να μπορούν εύκολα να διέλθουν μόρια αερίου. Αντίθετα το ατακτικό PP έχει πολύ μικρή κρυσταλλικότητα. Συνεπώς, στις άμορφες και μη οργανωμένες περιοχές του δείγματος υπάρχει αρκετός ελεύθερος όγκος και τα μόρια των αερίων έχουν ικανοποιητική διαπερατότητα.

21. Στο επόμενο διάγραμμα δίνεται η μεταβολή του ειδικού όγκου πολυμερούς με τη θερμοκρασία. Τι συμπέρασμα βγάζετε για την κρυσταλλικότητά του;



Στο δείγμα η συνάρτηση είναι συνεχής, δεν εμφανίζεται ασυνέχεια. Συνεπώς περιγράφει θερμοδυναμική μετάπτωση δεύτερης τάξης, όπως η υαλώδης μετάπτωση. Άρα το δείγμα είναι άμορφο και δεν έχει κρυσταλλικότητα.

22. Σε ανάλυση μίγματος πολυισοπρενίου 1,4 και πολυβουταδιενίου 1,4, το διαφορικό θερμογράφημα έδωσε μία μετάπτωση στους $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Εάν τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης του πολυισοπρενίου είναι $T_g = -60^{\circ}\text{C}$ και του πολυβουταδιενίου είναι $T_g = -90^{\circ}\text{C}$, τι συμπεράσματα βγάζετε για την συμβατότητα των συμπολυμερών και τη σύσταση του μίγματος;

Εξίσωση Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{PBd}}{T_{gPBd}} + \frac{w_{PI}}{T_{gPI}} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{198} = \frac{w_{PBd}}{183} + \frac{1 - w_{PBd}}{213}$$

$$w_{PBd} = 0,4622 \quad \text{Αρα} \quad 46,22 \text{ wt\% PBd}$$

$$53,78 \text{ wt\% PI}$$

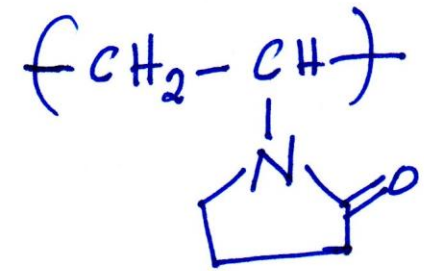
Εφόσον εμφανίζεται μία θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης Το μίγμα είναι συμβατό και μπορεί εδώ να εφαρμοστεί η εξίσωση του Fox.

23. Σε ποια από τις παρακάτω περιπτώσεις ένα πολυστυρένιο με μοριακό βάρος 100.000 έχει μεγαλύτερες διαστάσεις:

α. Σε τήγμα

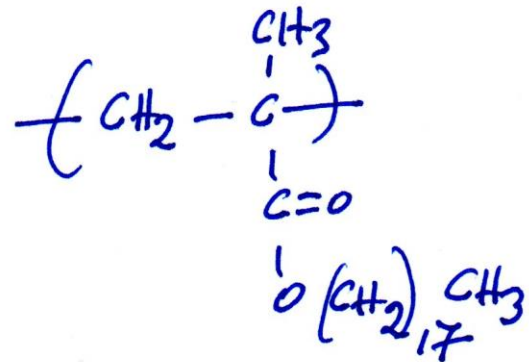
β. Σε διάλυμα, σε ένα καλό διαλύτη

Μεγαλύτερες διαστάσεις έχει το πολυμερές σε καλό διαλύτη, εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-διαλύτη που το διογκώνουν. Αντίθετα, σε τήγμα το πολυμερές, απουσία διαλύτη, καταλαμβάνει τις αδιατάρακτες διαστάσεις.



PNVP

$$(T_g)_{\text{PNVP}} = 170^\circ\text{C}$$



$$(T_g)_{\text{PSMA}} = -80^\circ\text{C}$$

$$(T_m)_{\text{PSMA}} = 35^\circ\text{C}$$

$$(\Delta H)_m_{\text{PSMA}} = 75,00 \text{ J/g}$$

24. Σε στατιστικό συμπολυμερές πολυ(N-βινυλοπυρολλιδόνης) και πολυ(μεθακρυλικού κανονικού δεκαοκτυλεστέρα) εμφανίζονται οι ακόλουθες θερμικές μεταπτώσεις $T_g = -80^\circ\text{C}$, $T_m = 35^\circ\text{C}$ με $\Delta H_m = 40.00 \text{ J/g}$ $T_g = 170^\circ\text{C}$. Στα αντίστοιχα ομοπολυμερή εμφανίζονται οι ακόλουθες θερμικές μεταπτώσεις: πολυ(μεθακρυλικός κανονικός δεκαοκτυλεστέρας): $T_g = -80^\circ\text{C}$, $T_m = 35^\circ\text{C}$ $\Delta H_m = 75.00 \text{ J/g}$ και πολυ(N-βινυλοπυρολλιδόνη) $T_g = 170^\circ\text{C}$. Τι συμπέρασμα βγάζετε για τις αλληλουχίες των δομικών μονάδων κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας του συμπολυμερούς καθώς και για την κρυσταλλικότητα του πολυ(μεθακρυλικού κανονικού δεκαοκτυλεστέρα); Δίνεται επίσης ότι τα δύο ομοπολυμερή είναι μεταξύ τους ασύμβατα.

25. Στο επόμενο διάγραμμα δίνεται η μεταβολή της ανηγμένης ενθαλπίας τήξης, ΔH (J/g_{SMA}) ως προς το κατά βάρος ποσοστό του στυρενίου σε κατά συστάδες συμπολυμερή στυρενίου (S) και μεθακρυλικού στεαρυλεστέρα (SMA), PS-b-PSMA (■) και σε τυχαία συμπολυμερή PS-co-PSMA (▲). Είναι γνωστό ότι το PSMA σχηματίζει κρυσταλλικές δομές με $\Delta H=75 \text{ J/g}$. Να σχολιάσετε τα πειραματικά αυτά αποτελέσματα

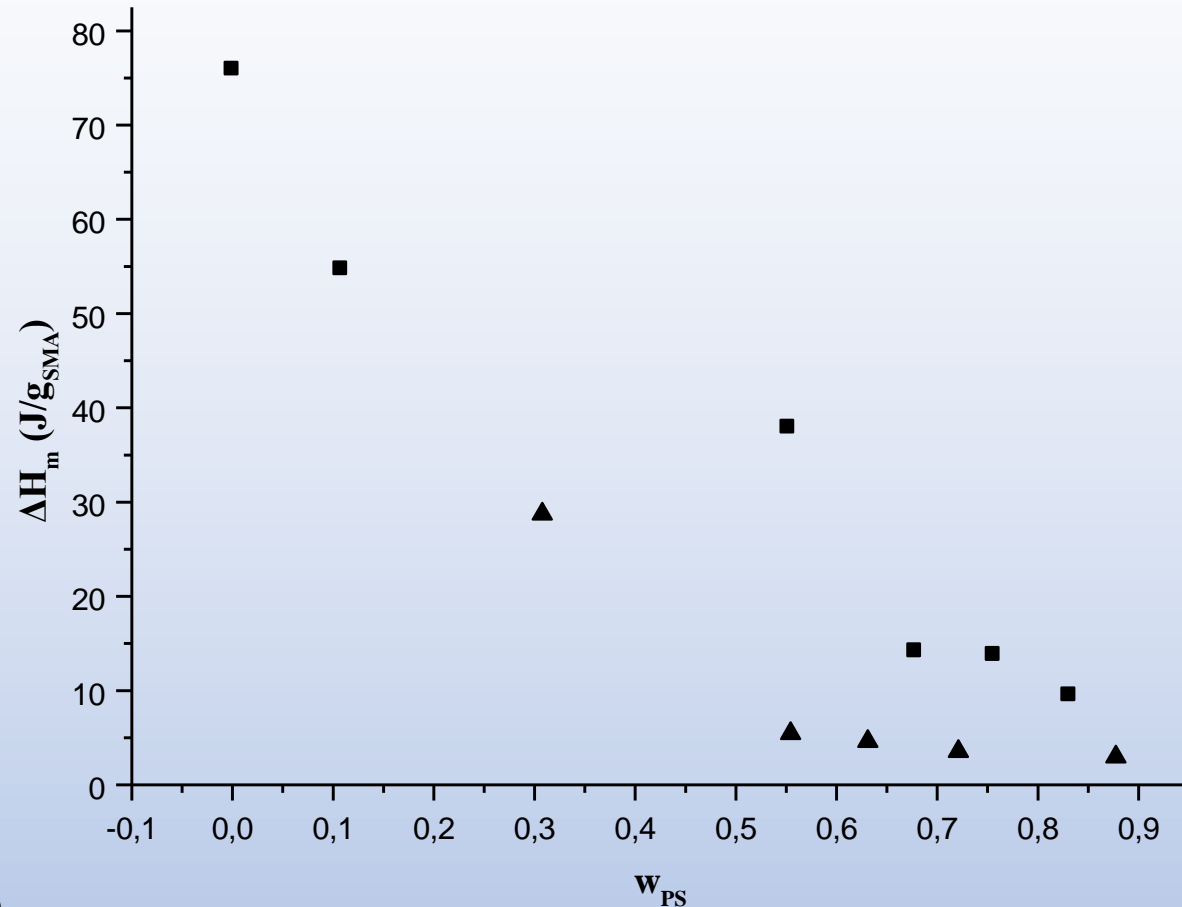


Figure 10

26. Οι παρακάτω προτάσεις είναι σωστές ή λανθασμένες; Εξηγείστε:

α. Είναι δυνατό σε ένα κατά συστάδες συμπολυμερές να υπάρχει μικροφασικός διαχωρισμός και παράλληλα να εμφανίζεται μία μόνο θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Σωστό

β. Είναι δυνατό σε ένα κατά συστάδες συμπολυμερές να υπάρχει μικροφασικός διαχωρισμός και παράλληλα να εμφανίζονται τρεις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης.

Σωστό