



Voorbeeld-tentamen Polymeren I

Module: Polymeren I	Datum: wo 00-00-2001	Omvang: 8 opgaven op 2 bladzijden
Code: Md51	Tijd: 10.45 - 12.25	Bijlagen: -
Groepen: RC (3 ^e jr), MC, VC	Plaats: lok. 5	Hulpmiddelen: boek "Kunststof- en Polymeerchemie"
Docent: H. ten Horn		<i>Succes!</i>

1 (10 punten)

Bij een polymeer zoals $\left[\text{CHX} - \text{CHY} \right]_n$ zijn verschillende stereoregulaire vormen te onderscheiden (de groepen X en Y zijn geen H). Teken de ruimtelijke structuur van een gedeelte van een polymeermolecuul dat drie monomeerresten bevat, als gegeven is:

- een polymeer $\left[\text{CHX} - \text{CHX} \right]_n$ met syndiotactische structuur;
- een polymeer $\left[\text{CHX} - \text{CHY} \right]_n$ dat de erythro-structuur heeft.

2 (14p)

Amorf polystyreen is vrij bros. Men verbetert de slagvastheid van een hoeveelheid polystyreen, waarvan de aantalgemiddelde molecuulmassa $1,3 \cdot 10^5$ u bedraagt, door bijmenging van 10 % (*m/m*) Z-1,4-butadieenrubber met een gemiddelde molecuulmassa van $9,0 \cdot 10^4$ u. Bij het zo verkregen slagvaste polystyreen mengt men vervolgens 20 massa-% polyfenyleenoxide, omdat dit de blend beter verwerkbaar maakt. De gemiddelde molecuulmassa van het polyfenyleenoxide bedraagt $4,5 \cdot 10^4$ u.

Bereken de aantalgemiddelde molaire massa en de aantalgemiddelde polymerisatiegraad van de geproduceerde blend.

3 (12p)

Bij de vormgeving van een bepaald elastomeer via persgieten wordt een vloeibaar prepolymer in een mal gegoten, waarna ketenverlenging plaatsvindt door het prepolymer te laten reageren met een bifunctionele verbinding $\text{NH}_2 - \text{X} - \text{NH}_2$. Een eenvoudige weergave van de structuur van het prepolymer is $\text{O} = \text{C} = \text{N} - \text{R} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$.

- Laat in een reactievergelijking zien hoe de prepolymerketens via de ketenverlenger aan elkaar worden gekoppeld.
- Door verschillende reacties kan de polymerisatiegraad van het elastomeer in de mal nog verder toenemen. Vermeld één van de mogelijke reacties.

4 (8p)

Voor het vervaardigen van hoogwaardige machine-onderdelen zoals raderen, geleiderails en kleppen, gebruikt een fabrikant een polymeertype dat een zeer hoge slijtweerstand en een zeer grote molecuulmassa heeft.

- Is het mogelijk dat de fabrikant zijn machine-onderdelen door middel van spuitgieten produceert? Verklaar je antwoord.
- Welke techniek kan hier het best worden toegepast?

5 (8p)

Omwille van een goede warmtebeheersing voert men de synthese van een bepaald polymeer ($\Delta H = -30 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = -100 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$) uit in een oplossing.

- Bij welke temperatuur zou men de synthese volgens een eerste, ruwe schatting het beste kunnen uitvoeren, bij $-20 \text{ }^\circ\text{C}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ of bij $80 \text{ }^\circ\text{C}$? Verklaar het antwoord.
- Waarom kan de keuze uit de vier gegeven temperaturen slechts gemaakt worden op grond van een schatting?

6 (18p)

Men gebruikt in composieten voor tandvullingen combinaties van een dimethacrylaat met een hoge molecuulmassa en een soort met een lage molecuulmassa. Voor het laatste type gebruikt men meestal ethyleendimethacrylaat, in de techniek beter bekend als ethyleenglycol-dimethacrylaat of EGDMA. Men start het uithardingsproces door bestraling met UV-licht.

- Vermeld de chemische structuur van EGDMA.
- Waarom gebruikt men een *dimethacrylaat*?
- Waarom gebruikt men een combinatie van een hoge en een lage molecuulmassa?
- Welke chemische structuur ontstaat er na de radicalaire vernetting?

7 (12p)

Een lineair copolymeer wordt gemaakt uit een voeding die de monomeren A en B bevat. Beschouw een tijdsinterval van het copolymerisatieproces waarin de concentraties van A (monomeer M_1) en B (monomeer M_2) ongeveer even groot zijn. Ook de concentraties van de twee actieve centra, de ketenradicalen $\text{---A}\cdot$ ($\text{---}M_1\cdot$) en $\text{---B}\cdot$ ($\text{---}M_2\cdot$), hebben ongeveer eenzelfde waarde. Voor de copolymerisatie zijn twee reactiviteitsverhoudingen r_1 en r_2 gedefinieerd ($r_1 = k_{11}/k_{12}$ en $r_2 = k_{22}/k_{21}$).

De ketens die in het beschouwde tijdsinterval van het proces gevormd worden hebben een gemiddelde samenstelling die statistisch gezien een zeer sterke gelijkenis vertoont met de volgende voorbeeldsamenstelling van een gedeelte van een copolymeermolecuul:

---ABABBABBBBBABBABBABBABABBABBA---

- Wat volgt uit de samenstelling van dit representatieve ketenfragment voor de waarde van de reactiviteitsverhouding r_1 ? Licht het antwoord toe.
- Welke waarde heeft r_2 hoogstwaarschijnlijk? Verklaar je antwoord.
- Zal er tijdens de verdere voortgang van het copolymerisatieproces compositedrift optreden? Zo ja, hoe verandert dan de samenstelling van de polymeerketens in de loop van de tijd? Geef een sluitende toelichting.

8 (18p)

Een bepaald peroxide ontleedt in een inert oplosmiddel volgens een eerste-orde-reactie en heeft bij $60 \text{ }^\circ\text{C}$ een dissociatie-snelheidsconstante van $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

- Toon met een berekening aan dat er in een tijdsduur van 100 min minder dan 2,0 % van de beginhoeveelheid van het peroxide wordt omgezet.

Met het peroxide als initiator wordt een monomeer in het inerte oplosmiddel gepolymeriseerd bij $60 \text{ }^\circ\text{C}$. De beginconcentratie van de initiator is $0,40 \text{ mmol/L}$. De propagatie-snelheidsconstante bedraagt $1,8 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en de terminatie-snelheidsconstante is $1,5 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Slechts 80 % van de gevormde initiatorradicalen kan met goed gevolg reageren met monomeer.

- Bereken hoeveel procent van de beginhoeveelheid monomeer na 100 min in de oplossing overblijft. Laat volumeverandering buiten beschouwing.

