



Voorbeeld-tentamen Polymeren II

Module: Polymeren II	Datum: wo 00-00-2001	Omvang: 7 opgaven op 2 bladzijden
Code: Md56	Tijd: 10.45 - 12.25	Bijlagen: 1 bladzijde met formules
Groepen: RC (3 ^e jr), MC, VC	Plaats: RC1	Hulpmiddelen: -
Docent: H. ten Horn		

Succes!

1 (14 punten)

Bij verwarming van een amorf polymeer wordt het einde van de glastoestand bereikt wanneer de ketens van het polymeer een specifieke vrijheid krijgen. Bij andere overgangen (T_{sec} , T_m) verkrijgen de ketens andere kenmerkende vrijheden.

- Welke bijzondere vrijheid krijgen de ketens bij de glas-rubber-overgang?
- Verklaar waarom de glas-rubber-overgangstemperatuur T_g van polystyreen (95 °C) hoger is dan die van polypropreen (-15 °C). Betrek in je antwoord zowel ketenflexibiliteit als keteninteractie en maak duidelijk welke van de twee eigenschappen de overheersende invloed heeft.
- Welk van de polymeren polyvinylchloride en polyacrylonitril (poly(1-cyanoethyleen)) heeft het hoogste glaspunt? Verklaar het antwoord op een manier zoals is aangegeven in vraag "b".

2 (8p)

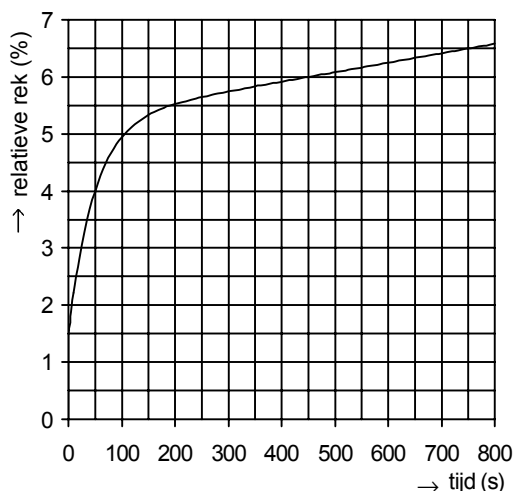
Men brengt een vloeibaar polymeer in een cilindrische rotatieviscosimeter. De hoeksnelheid (draaisnelheid) wordt geleidelijk opgevoerd. Hierdoor verandert de viscositeit van het polymeer.

- Neemt de viscositeit van het polymeer hierdoor toe of af? Leg dit uit met behulp van de grootheden schuifspanning (shear stress) en afschuifsnellheid (shear rate).
- Hoe is de verandering van de viscositeit op moleculaire schaal te verklaren?

3 (26p)

Onder invloed van een constante spanning van 1,5 MPa, die op het tijdstip 0 s wordt aangebracht, deformeert een polymeer in de loop van de tijd volgens de grafieklijn in nevenstaand diagram.

- Teken een model dat zo weinig mogelijk veren en/of dempers bevat en waarmee het visco-elastisch gedrag van het polymeer te beschrijven is.
- Leg met behulp van de grafieklijn uit waarom het getekende model past bij het waargenomen kruipgedrag.
- Bereken de modelparameters (de elasticiteitsmoduli en/of viscositeiten).
- Zou het polymeer een thermoplast, een thermoharder, een rubber kunnen zijn? Verklaar de antwoorden.



4 (18p)

Voor een membraan-osmometrische bepaling van de aantal-gemiddelde molaire massa van een hoeveelheid polyisobuteen bereidt men een vijftal verdunde oplossingen van het polymeer in chloorbenzeen. In een osmometer geven de oplossingen bij 20 °C de hiernaast vermelde hoogteverschillen te zien.

De dichtheid van chloorbenzeen is $1,11 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, de valversnelling g is $9,81 \text{ m/s}^2$ en de gasconstante $8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

c (10^{-3} g/cm^3)	Δh (cm)
1,50	0,33
8,20	2,13
13,3	3,86
25,0	9,00
28,4	10,80

- Bepaal met behulp van een geschikt diagram de waarde van $(\Delta h/c)_{c \rightarrow 0}$ in de eenheid m^4/kg . Geef de gevonden waarde in drie significante cijfers.
- Waarom wordt er bij een osmometrische bepaling als deze een extrapolatie van $\Delta h/c$ naar $c = 0$ uitgevoerd?
- Bereken de aantalgemiddelde molaire massa van het gegeven type polyisobuteen.

5 (15p)

Een laborant wil de glastemperatuur van een monster polybutyleentereftalaat (PBTP) bepalen. Beperkt door de uitrusting van het laboratorium kan de laborant gebruik maken van onder andere de volgende analysetechnieken: DMA (dynamisch-mechanische thermische analyse), DSC (differentiële scannende calorimetrie) en TMA (thermomechanische analyse).

Welke van deze analysemethoden zijn wél en welke zijn niet geschikt voor de bepaling van de glastemperatuur van het polymeer? Maak voor elke methode afzonderlijk duidelijk waarom de methode al dan niet geschikt is.

6 (7p)

Vaak zal bij de identificatie van kunststoffen met behulp van infraroodspectrometrie het monster als dun preparaat worden doorgestraald. Hierdoor ontstaat een transmissiespectrum. Voor kunststoffolies is een dikte van circa 10 - 50 μm voldoende.

Men wil een transmissiespectrum opnemen van een film van een thermoplastische kunststof. De kunststof wordt echter aangeleverd in korrelvorm. Bovendien bevatten de korrels vulstoffen en pigmenten die verwijderd moeten worden.

Beschrijf de monstervoorbereiding.

7 (12p)

Onderzoek van polymeren met behulp van de klassieke massaspectrometrie (MS) verloopt voor de meeste polymeren niet optimaal.

- Met welk probleem moet de onderzoeker hier rekening houden?
- Hoe heeft men de onderzoekstechniek op dit punt weten te verbeteren? Maak ook duidelijk waarom het genoemd probleem hierdoor vrijwel niet meer optreedt.
- Beschrijf kort één voorbeeld van een onderzoeksmethode waarin de verbeterde techniek wordt toegepast.

$$\alpha = \frac{1}{\ell_0} \cdot \frac{d\ell}{dT} \quad \gamma = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{dV}{dT} \quad \gamma \approx 3\alpha$$

$$H = U + pV \quad F = U - TS \quad G = U - TS + pV$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \gamma \cdot V$$

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

$$\eta \sim \bar{M}_w^{3,4} \quad (\text{benadering})$$

$$\varphi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (\text{volumefractie})$$

$$w_c = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \varphi_c$$

$$\Delta H = T \cdot \Delta S$$

$$\Delta S = k \cdot \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$T_g \approx \frac{1}{2} T_m \quad T_g \approx \frac{2}{3} T_m$$

$$R = \rho \cdot \frac{\ell}{A} \quad [\rho] = \Omega m$$

$$\text{Geleiding} = G = 1/R \quad [G] = \text{siemens} = S = \Omega^{-1}$$

$$\text{Geleidingsvermogen} = 1/R$$

$$P = \lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx}$$

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\varepsilon} = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (\text{demper})$$

Burgers:

bij constante belasting:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{\eta_2} \cdot t + \frac{\sigma}{E_3} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right)\right)$$

$$\tau_3 = \frac{\eta_3}{E_3}$$

Maxwell:

bij constante rek:

$$\sigma = \sigma_{t=0} \cdot \exp(-t/\tau)$$

$$\sigma_{t=0} = E \cdot \varepsilon$$

$$\tau = \eta/E$$

Kelvin - Voigt:

bij constante spanning:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \cdot (1 - \exp(-t/\tau))$$

$$\varepsilon_\infty = \sigma / E$$

na opheffen spanning op tijdstip t_1 :

$$\varepsilon = \varepsilon_{t=t_1} \cdot \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau}\right) \quad (t \geq t_1)$$

of bij nieuwe tijdrekening vanaf t_1 :

$$\varepsilon = \varepsilon_{t=0} \cdot \exp(-t/\tau) \quad (t \geq 0)$$

$$\bar{M}_n = \frac{m}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}}$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i \cdot M_i = \frac{\sum m_i \cdot M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i}$$

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

$$p = \rho \cdot g \cdot h$$

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{R \cdot T}{\bar{M}_n} + A_2 \cdot R \cdot T \cdot c$$

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}$$

$$\eta_{sp} = \eta_i = \eta_r - 1$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}$$

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^a$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_v &= ([\eta]/K)^{1/a} \\ &= \left(\sum w_i \cdot [\eta]_i / K\right)^{1/a} \\ &= \left(\sum w_i \cdot M_i^a\right)^{1/a} \\ &= \left(\frac{\sum n_i \cdot M_i^{a+1}}{\sum n_i \cdot M_i}\right)^{1/a} \end{aligned}$$

$$\bar{M}_2 \cdot [\eta]_2 = \bar{M}_1 \cdot [\eta]_1$$

$$\ln \bar{M}_2 = \frac{1}{1+a_2} \cdot \ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) + \frac{1+a_1}{1+a_2} \cdot \ln \bar{M}_1$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$\text{Bol: } V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad A = 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

Uitwerkhulp bij het voorbeeld-tentamen Polymeren II

1

- Grotere ketendelen (ketensegmenten) krijgen de vrijheid om rotaties om de hoofd(valentie)bindingen uit te voeren.
- In PS is de zijgroep groter dan in PP. In PS worden rotaties sterker gehinderd. De ketenflexibiliteit van PS is kleiner. De glastemperatuur van PS is dus hoger. De keteninteracties zijn bij PS kleiner door de grotere ketenafstand. Hierdoor zou de T_g van PS lager zijn. Blijkbaar overheerst het effect van de ketenflexibiliteit.
- De zijgroepen in PAN en PVC zijn ongeveer even groot, zodat er geen verschil in T_g is te verwachten op grond van ketenflexibiliteit en rotatiemogelijkheden. Wél is de keteninteractie in PAN groter omdat de CN-groep een grotere polariteit heeft dan de Cl-groep. PAN zal daarom het hoogste glaspoint hebben.

2

- De viscositeit neemt af. De afschuifsnellheid ($\dot{\gamma} = d\gamma/dt$) neemt sterker dan evenredig toe met de afschuifspanning τ . Het quotiënt $\tau/\dot{\gamma} = \eta$ neemt dus af.
- Bij toename van de afschuifsnellheid neemt de mate van verstrengeling van de moleculen af. De chaotische vorm bij $\dot{\gamma} = 0$ verandert in een ellipsoïde-achtige kluwen.

3

- Teken drie elementen in serie: een veer E_1 , een demper η_2 en een parallelschakeling van een veer E_3 en een demper η_3 .
- Op $t = 0$ s is er een momentane deformatie van 1,5 %. Het model moet dus een veer in serie bevatten (E_1). Voor $t > 450$ s is $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$ constant (recht lijnstuk). Dit gegeven vereist aanwezigheid van een demper in serie (η_2). Tussen 0 s en ca. 450 s is een vertraagde rek waarneembaar, zodat er een parallelschakeling van een veer en een demper (E_3 , η_3 , τ_3) nodig is. De totale relatieve rek is gelijk aan de som van de deformaties van de drie seriële elementen.
- Op $t = 0$ s is $\epsilon_2 = \epsilon_3 = 0$, dus $\epsilon = \epsilon_1 = \sigma/E_1$. Invullen: $0,015 = 1,5 \cdot 10^6/E_1 \Rightarrow E_1 = 1,0 \cdot 10^8$ Pa (0,10 GPa)
Voor $t > 450$ s is $\dot{\epsilon} = \text{constant}$. Met $\dot{\epsilon}_1 = 0$ en $\dot{\epsilon}_3 \approx 0$ volgt $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_2$ en $d\epsilon/dt = \Delta\epsilon/\Delta t = \sigma/\eta_2$
Invullen: $(0,065-0,060)/(750-450) = 1,5 \cdot 10^6/\eta_2 \Rightarrow \eta_2 = 9 \cdot 10^{10}$ Pa·s (0,09 TPa·s)
Op een willekeurig tijdstip geldt: $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \sigma/E_1 + (\sigma/\eta_2) \cdot t + (\sigma/E_3) \cdot (1 - \exp(-t/\tau_3))$ (1)
Als $t \rightarrow \infty$ dan is demper η_3 ontspannen en wordt de spanning geheel 'opgevangen' door veer E_3
Of: bij grote t is $\epsilon_3 = \sigma/E_3$. Praktisch is ϵ_3 constant voor $t > 300$ s, dus:
 $t = 750$ s $\Rightarrow \epsilon = 0,065 = \sigma \cdot (1/E_1 + (1/\eta_2) \cdot 750 + (1/E_3) \cdot (1-0)) \Rightarrow E_3 = 4,0 \cdot 10^7$ Pa (40 MPa)
Vul vergelijking (1) nogmaals in, bijv. voor $t = 50$ s, en vind $\tau_3 = 48,35 = 48$ s
 $\eta_3 = \tau_3 \cdot E_3 = 48,35 \cdot 4,0 \cdot 10^7 = 1,9 \cdot 10^9$ Pa·s (1,9 GPas)
- Thermoplast: ja; thermoharder: nee; rubber: nee, tenzij deze onvernet is. Geef zelf de verklaringen.

4

- Bereken $\Delta h/c$ voor de vijf gegeven concentraties (zie de tabel). Zet $\Delta h/c$ in een diagram uit tegen c . Lees af: $(\Delta h/c)_{c \rightarrow 0} = 2,11 \cdot 10^{-3}$ m⁴/kg. ($1-r = 4 \cdot 10^{-7}$)
- $\Pi/c = RT/\bar{M}_n$ geldt slechts als de tweede en volgende viriaalcoëfficiënten nul zijn. Of: Π/c hangt nog enigszins af van c .
Bedenk ook dat $\Pi = \rho \cdot g \cdot \Delta h$ slechts juist is als $\rho = \rho_{\text{oplosmiddel}} = \rho_{\text{oplossing}}$.
- $(\Pi/c)_{c \rightarrow 0} = \rho \cdot g \cdot (\Delta h/c)_{c \rightarrow 0} = \dots = 22,98$ Pa/(kg/m³) = 23,0 J/kg
 $\bar{M}_n = RT/(\Pi/c)_{c \rightarrow 0} = \dots = 105,9$ kg/mol = $1,06 \cdot 10^5$ g/mol

c (10 ⁻³ g/cm ³)	$\Delta h/c$ (10 ⁻³ m ⁴ /kg)
1,50	2,200
8,20	2,598
13,3	2,902
25,0	3,600
28,4	3,803

5

DMA is geschikt. Bij T_g verandert het visco-elastisch gedrag van het polymeer. Het faseverschil tussen opgelegde spanning en rek-respons verandert. Ofwel T_g is te herkennen door de verliesfactor (of $\tan \delta$) te volgen als functie van de temperatuur.

DSC is geschikt. Bij T_g verandert de warmtecapaciteit van het monster (ofwel de soortelijke warmte van het materiaal). Deze verandering veroorzaakt in een thermogram een 'sprong' in de basislijn.

TMA voldoet ook. Bij T_g verandert de steilheid (de r.c.) in het $V_{\text{spec}}-T$ -diagram en dus veranderen $\gamma = V^{-1} \cdot dV/dT$ en $\alpha = l^{-1} \cdot dl/dT$ ook. Welnu, TMA levert het verband tussen uitzetting en temperatuur.

6

Los de korrels op en verwijder de additieven door centrifugeren. Giet de oplossing uit op een voor infraroodstraling transparant kaliumbromide-venster. Verdamp het oplosmiddel volledig.

7

- Het in dampvorm brengen en ioniseren is voor de meeste polymeren niet goed mogelijk zonder het materiaal af te breken.
- Door toepassing van een 'zachte ionisatietechniek' waarbij er nog maar zó weinig energie op de monstermoleculen wordt overgedragen dat de grote moleculen nauwelijks worden afgebroken.
- Beschrijf bijvoorbeeld 'Fast Atom Bombardment' (FAB), of Elektrosproei-ionisatie (ES) of 'Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation' (MALDI). Zie hiervoor § 15.8 van het boek.