

PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY – June 16, 2020

(please write down your **name**, **surname** and **person code** (or matricola) on each submitted sheet)

Question 1 (6 points)

A rubber specimen is allowed to swell in tetrahydrofuran (THF, see figure):



At equilibrium, the mass of the swollen polymer is found to undergo a threefold increase.

Considering that the density of the rubber is 1.2 g/mL, the density of THF is 0.89 g/mL and that the interaction parameter for this polymer-solvent pair is 0.35:

- what is the expected density of crosslinking and module at 25 °C of the vulcanized rubber?
- what variation (%) in the average molecular weight between crosslinks is needed to decrease the modulus of the vulcanized rubber by 25% at the same temperature?

Remember that the equilibrium swelling theory of Flory and Rehner can be described by the following expression:

$$\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 + v' V_1 v_2^{1/3} = 0$$

Question 2 (6 points)

Two batches of PA 6.6 are obtained by polycondensation of 150 Kg of adipic acid HOOC-(CH₂)₄-COOH and 120 Kg of hexamethylenediamine H₂N-(CH₂)₆-NH₂. In the former case (polymer A) the final conversion achieved is 0.99 and in the latter case (polymer B) is 0.995.

Calculate M_n and M_w in both cases (each batch) assuming the most probable distribution of molecular weights and neglecting the contribution of end groups.

A blend is then made by melt mixing 30% by weight of polymer A with 70% by weight of polymer B. Calculate both M_n and M_w for this mixture, in the absence and in the presence of transamidation reactions.

Question 3 (6 points)

Show graphically in the form of f₁-F₁ diagrams the composition curves for two copolymerization systems having the following reactivity ratios:

A) r₁ = 1.6 r₂ = 2.2

B) r₁ = 0.8 r₂ = 0.3

and calculate the azeotropic composition (f₁-F₁), if present.

Question 4 (6 points)

Provide a graphical representation and a kinetic interpretation of the gel effect in free radical polymerizations.

Question 5 (6 points)

Derive a suitable kinetic equation and associated expressions for average degree of polymerization \bar{X}_n and kinetic chain length ν for an anionic polymerization process initiated by a base B⁻, in which termination occurs by thermal decomposition of the ionic pair (monomolecular mechanism).

PRINCIPI DI CHIMICA DEI POLIMERI – 16 Giugno 2020

(si ricorda di scrivere il proprio **nome, cognome e codice persona** o matricola su ogni foglio consegnato)

Domanda 1 (6 punti)

Un campione di gomma viene fatto rigonfiare in tetraidrofurano (THF, vedi figura):



All'equilibrio, la massa del polimero rigonfiato aumenta di tre volte.

Considerando che la densità della gomma è 1,2 g/mL, la densità del THF è 0,89 g/mL e che il parametro di interazione per questa coppia polimero-solvente è 0,35:

- qual è la densità di reticolazione e il modulo a 25 °C della gomma vulcanizzata?
- quale variazione (%) nel peso molecolare medio tra i nodi di reticolazione è necessaria per ridurre il modulo della gomma vulcanizzata del 25% alla stessa temperatura?

Si ricordi che la teoria del rigonfiamento all'equilibrio di Flory e Rehner può essere descritta dall'espressione:

$$\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 + v' V_1 v_2^{1/3} = 0$$

Domanda 2 (6 punti)

Si considerino due lotti di PA6.6 ottenuti mediante policondensazione di 150 kg di acido adipico HOOC-(CH₂)₄-COOH e 120 kg di esametildiammina H₂N-(CH₂)₆-NH₂. Nel primo caso (polimero A) la conversione finale raggiunta è pari a 0,99 e nel secondo caso (polimero B) è pari a 0,995.

Si calcolino Mn e Mw in entrambi i casi (ciascun lotto) ipotizzando la distribuzione più probabile dei pesi molecolari e trascurando il contributo dei gruppi terminali.

Viene quindi fatta una miscela dei due polimeri da fuso mescolando il 30% in peso del polimero A con il 70% in peso del polimero B. Si calcolino Mn e Mw per questa miscela, in assenza e in presenza di reazioni di transamidazione.

Domanda 3 (6 punti)

Si mostri graficamente sotto forma di diagrammi f₁-F₁ le curve di composizione per due sistemi di copolimerizzazione aventi i seguenti rapporti di reattività:

A) $r_1 = 1.6$ $r_2 = 2.2$

B) $r_1 = 0.8$ $r_2 = 0.3$

e si calcoli la composizione azeotropica (f₁-F₁), qualora presente.

Domanda 4 (6 punti)

Si fornisca una rappresentazione grafica e un'interpretazione cinetica dell'effetto gel (*gel effect*) nelle polimerizzazioni radicaliche.

Domanda 5 (6 punti)

Si derivi un'opportuna equazione cinetica e le relative espressioni per il grado medio di polimerizzazione \bar{X}_n e per la lunghezza della catena cinetica ν per un processo di polimerizzazione anionica iniziato da una base B⁻, in cui la terminazione avviene per decomposizione termica della coppia ionica (meccanismo monomolecolare).