

ΑΣΚΗΣΕΙΣ του μαθήματος ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Κινητική αλυσωτών αντιδράσεων

Άσκηση 1:

Μελετάμε τον πολυμερισμό του στυρενίου σε βενζόλιο στους 60 °C και στις ακόλουθες πειραματικές συνθήκες:

$$[R - R] = 4.10^{-2} \text{ moles / lt}$$

$$[M] = 2 \text{ moles / lt}$$

$$f = 0.8, \text{ δραστηριότητα}$$

$$V_{\text{προοδου}} = 1,86.10^{-7} \text{ moles / (lt.sec)}$$

$$V_{\text{εναρξεως}} = 1,6.10^{-10} \text{ moles / (lt.sec)}$$

$$k_{\pi} / k_{\tau} = 2,5. 10^{-6}$$

Ζητείται:

- Να γραφεί το κινητικό σχήμα της αντίδρασης πολυμερισμού.
- Να διαστασιολογηθεί και να προσδιορισθεί η σταθερά της ταχύτητας διάσπασης του εκκινητή k_a .
- Να διαστασιολογηθούν και να προσδιοριστούν οι κινητικές σταθερές k_{π} και k_{τ} , καθώς και οι μέσες μοριακές μάζες κατά αριθμό και κατά βάρος του λαμβανόμενου πολυμερούς, υπό το πρίσμα των ακόλουθων παραδοχών:
 - έχουμε στάσιμη φάση στα ενεργά κέντρα.
 - η περάτωση της αντίδρασης γίνεται με συνένωση των ελευθέρων ριζών.
 - η δραστηριότητα των ελευθέρων ριζών είναι ανεξάρτητη από το μήκος της αλυσίδα στην οποία ανήκουν.
- Τι θα συνέβαινε αν ο πολυμερισμός λάμβανε χώρα σε μέσο με μεγαλύτερο ιξώδες;
- Τι θα άλλαζε στην περίπτωση θερμικού πολυμερισμού;
- Τι θα συνέβαινε αν κατά την έναρξη του παραπάνω πολυμερισμού προσθέταμε βενζοκινόνη;

Απάντηση: β) $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ sec}^{-1}$ γ) $K_{\pi} = 43,245 \text{ L/mol.sec}$ $K_{\tau} = 1,73 \cdot 10^7 \text{ L/mol.sec}$
 $M_n = 241.800$ $M_w = 362.700$

Άσκηση 2:

Κατά τον πολυμερισμό του αιθυλενίου μέσω ελευθέρων ριζών σε πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις εκκινητή προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα για τον ρυθμό εκκίνησης και τον χρόνο ζωής των ριζών

τ (s)	0.73	0.89	0.32	0.50	0.29
$V_x \cdot 10^9 \text{ mol/l.s}$	2.35	1.59	12.10	5.00	14.95

Να αποδειχτεί ότι ισχύει η κινητική των αντιδράσεων πολυμερισμού μέσω ελευθέρων ριζών και να υπολογιστεί η σταθερά τερματισμού της αντίδρασης. Μετρήθηκαν επίσης οι ταχύτητες πολυμερισμού καθώς και η σταθερά $k_{\pi} = 1,2 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$V_{\pi} \cdot 10^4 \text{ mol/l.s}$	3.40	2.24	6.50	5.48	7.59
--------------------------------------	------	------	------	------	------

Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των μονομερών του κάθε πειράματος χρησιμοποιώντας την μέση τιμή της k_{τ} που προσδιορίστηκε προηγουμένως.

Απάντηση: $3,89 \cdot 10^8 \text{ L/mol.sec}$ / 1^ο σετ τιμών 16 mol/L

Άσκηση 3:

Κατά την μελέτη της κινητικής της αντίδρασης πολυμερισμού μέσω ελευθέρων ριζών του βινυλοχλωριδίου στους 60 °C, ως εκκινητής χρησιμοποιείται το αζω-δι-ισοβουτυλονιτρίλιο (AIBN). Εξαιτίας της πητικότητας του μονομερούς και της μικρής διαλυτότητας του πολυμερούς στο μονομέρες, τα πειράματα γίνονται υπό πίεση και ο πολυμερισμός διακόπτεται σε μικρούς βαθμούς προόδου της αντίδρασης πριν την καταβύθιση του πολυμερούς.

Ζητείται:

α) Ναδειχθεί ότι ο νόμος που δίνει την ταχύτητα πολυμερισμού μέσω ελευθέρων ριζών επιβεβαιώνεται για αυτό το σύστημα.

β) Να υπολογιστούν οι σταθερές της αντίδρασης k_p και k_t για την φάση προόδου και τη φάση περάτωσης. Θεωρούμε στάσιμη φάση στα ενεργά κεντρά και δραστηκότητα αλυσίδων ανεξάρτητη από το μήκος της αλυσίδας στην οποία ανήκουν.

Τα πειραματικά δεδομένα είναι τα εξής:

$[R-R] \times \left(10^3 \frac{\text{mole}}{\text{lt}}\right)$	$v_p \times \left(10^4 \frac{\text{mole}}{\text{sec.lt}}\right)$
2.5	5.95
5.0	8.40
10.0	11.90
17.5	15.75

Δίνονται: πυκνότητα μονομερούς $d=1 \text{ gr/ml}$

Συντελεστές δραστηκότητας των ριζών: $f=0.75$

χρόνος διάρκειας ζωής των ελευθέρων ριζών: $\tau=2.6 \text{ sec.}$

(για συγκέντρωση εκκινητή $[R-R]=2.5 \times 10^{-3} \text{ mole/lt}$)

Κινητική σταθερά αυτοδιάσπασης εκκινητή: $k_d(60^\circ\text{C})=1.2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$

Απάντηση: β) $K_p=318 \text{ L/mol.sec}$ $K_t=1,64 \cdot 10^6 \text{ L/mol.sec}$

Άσκηση 4:

Οι αντιδράσεις μεταφοράς της αλυσίδας στυρενίου στον τετραχλωράνθρακα στους 60°C και τους 100°C. Έδωσε τα παρακάτω δεδομένα.

Στους 60°C		Στους 100°C	
$[\text{CCl}_4]/[\text{Στυρένιο}]$	$\text{DP}_n^{-1} \times 10^5$	$[\text{CCl}_4]/[\text{Στυρένιο}]$	$\text{DP}_n^{-1} \times 10^5$
0,00614	16,1	0,00582	36,3
0,0267	35,9	0,0222	68,4
0,0393	49,8	0,0416	109
0,0704	74,8	0,0496	124
0,1000	106	0,0892	217
0,1643	156		
0,2595	242		
0,3045	289		

Να υπολογίσετε τη σταθερά μεταφοράς αλυσίδας (θεωρώντας ότι δε λαμβάνει χώρα καμία άλλη αντίδραση μεταφοράς) για κάθε θερμοκρασία. Να υπολογίσετε την ενέργεια ενεργοποίησης E^*_{app} ($E^*_{μετ}-E^*_p$) αυτής της αντίδρασης, μέσω της ανάλυσης Arrhenius.

Απάντηση: $60^\circ\text{C}/9 \cdot 10^{-3}$ $100^\circ\text{C}/20,5 \cdot 10^{-3}$ $E^*_{app}=21,9 \text{ KJ/mole}$