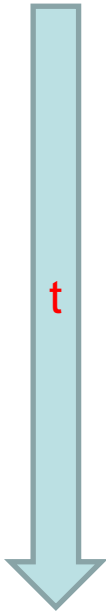


Εισαγωγή στη κινητική Σταδιακών πολυμερισμών



1. AB AB AB AB AB AB AB AB AB AB
2. AβαB AβαB AβαB AβαB AB AB
3. AβαβαB AβαB AβαβαB AB
4. AβαβαβαB AβαβαβαβαB AB
5. AβαβαβαB AβαβαβαβαβαB
6. AβαβαβαβαβαβαβαβαβαB

DP_n ?

DP_n / DP_w ?

Πρόοδος αντίδρασης ?

Πως κατανέμονται τα μόρια στα πιθανά είδη με την εξέλιξη της αντίδρασης?

Πως μεταβάλλεται το MB με την εξέλιξη της αντίδρασης?

Πως μεταβάλλεται η κατανομή MB με την εξέλιξη της αντίδρασης?

Πόση διάρκεια θα έχει η όλη διαδικασία?

Ποια είναι η πιθανότητα να σχηματιστούν δακτύλιοι?



ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΣΤΑΔΙΑΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΕΡΩΤΗΣΗ: Πόσος χρόνος χρειάζεται για να φτάσουμε σε μια επιθυμητή πρόοδο της αντίδρασης και ποιος θα είναι ο μέσος βαθμός πολυμερισμού και η μοριακή κατανομή των προϊόντων πολυμερισμού.

ΠΟΤΕ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΣΤΑΜΑΤΗΣΟΥΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΓΙΑ ΝΑ ΠΑΡΟΥΜΕ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΠΡΟΚΑΘΟΡΙΣΜΕΝΑ ΜΟΡΙΑΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Εξισώσεις ταχύτητας σταδιακών αντιδράσεων πολυμερισμού

Παραδοχή Η δραστικότητα μιας αντιδρώσας ομάδας, κατά τις αντιδράσεις πολυμερισμού, εν γένει, είναι ανεξάρτητη του μήκους της αλυσίδας στην οποία ανήκει.

N_0 : αρχικός αριθμός δραστικών ή αντιδρωσών ομάδων ενός είδους ανά μονάδα όγκου. *συμπίπτει με τον αριθμό των μονομερών*

N : αριθμός ομάδων ενός είδους, ανά μονάδα όγκου, σε χρόνο t από την έναρξη της αντιδράσεως (ομάδες που δεν έχουν αντιδράσει). *συμπίπτει με τον αριθμό των αλυσίδων*

$N_0 - N$: αριθμός δραστικών ομάδων ενός είδους οι οποίες αντέδρασαν σε χρόνο t

p : κλάσμα των δραστικών ομάδων ενός είδους, και κατά συνέπεια των μονομερών, τα οποία αντέδρασαν σε χρόνο t *συμπίπτει με τον βαθμό προόδου της αντίδρασης*

Πιθανότητα μια δραστική ομάδα να έχει αντιδράσει

Βαθμός προόδου αντίδρασης:
$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (1)$$

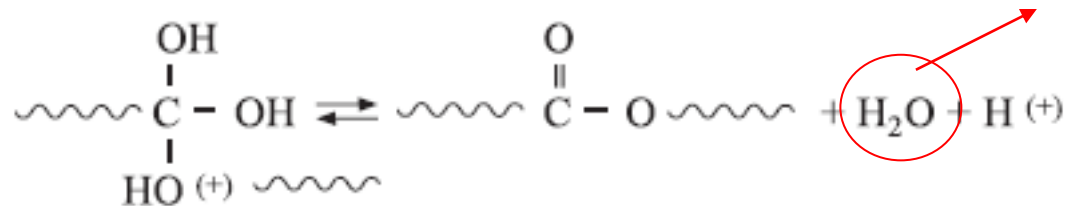
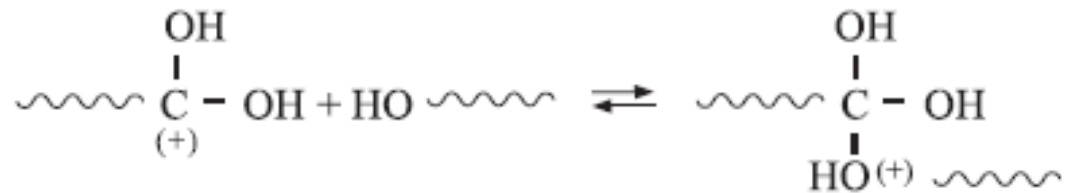
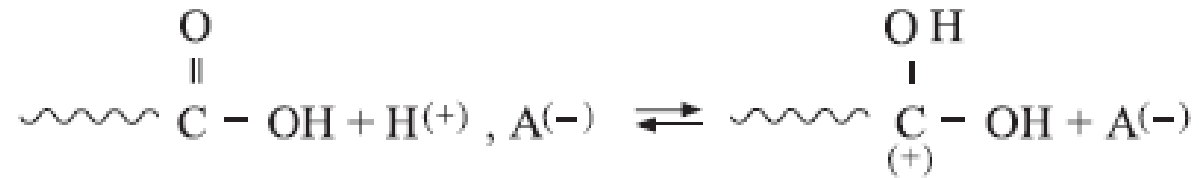
Πιθανότητα μια δραστική ομάδα να μην έχει αντιδράσει

$$1 - p = 1 - \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (2)$$

$$1 - p = \frac{N}{N_0} \quad (3)$$

$$\frac{1}{1 - p} = \frac{N_0}{N} = DP_n \quad (4)$$

Πολυεστεροποίηση καταλυόμενη από οξέα



αναγέννηση καταλύτη

$$\text{ταχύτητα αντιδράσεως} = -\frac{d[\text{N}]}{dt} = k_1[\text{H}^{(+)}][-\text{COOH}][-\text{OH}] \quad (5)$$

(αναγέννηση καταλύτη)

$$-\frac{d[\text{N}]}{dt} = k[-\text{COOH}]^2 = k\text{N}^2 \quad (6)$$

$$-\frac{d[\text{N}]}{\text{N}^2} = k dt \quad (7)$$

$$\frac{1}{\text{N}} = kt + k' \quad (8)$$

$$\frac{1}{\text{N}} - \frac{1}{\text{N}_0} = kt \quad (9)$$

$$\frac{\text{N}_0}{\text{N}} - 1 = \text{N}_0 kt \quad (10)$$

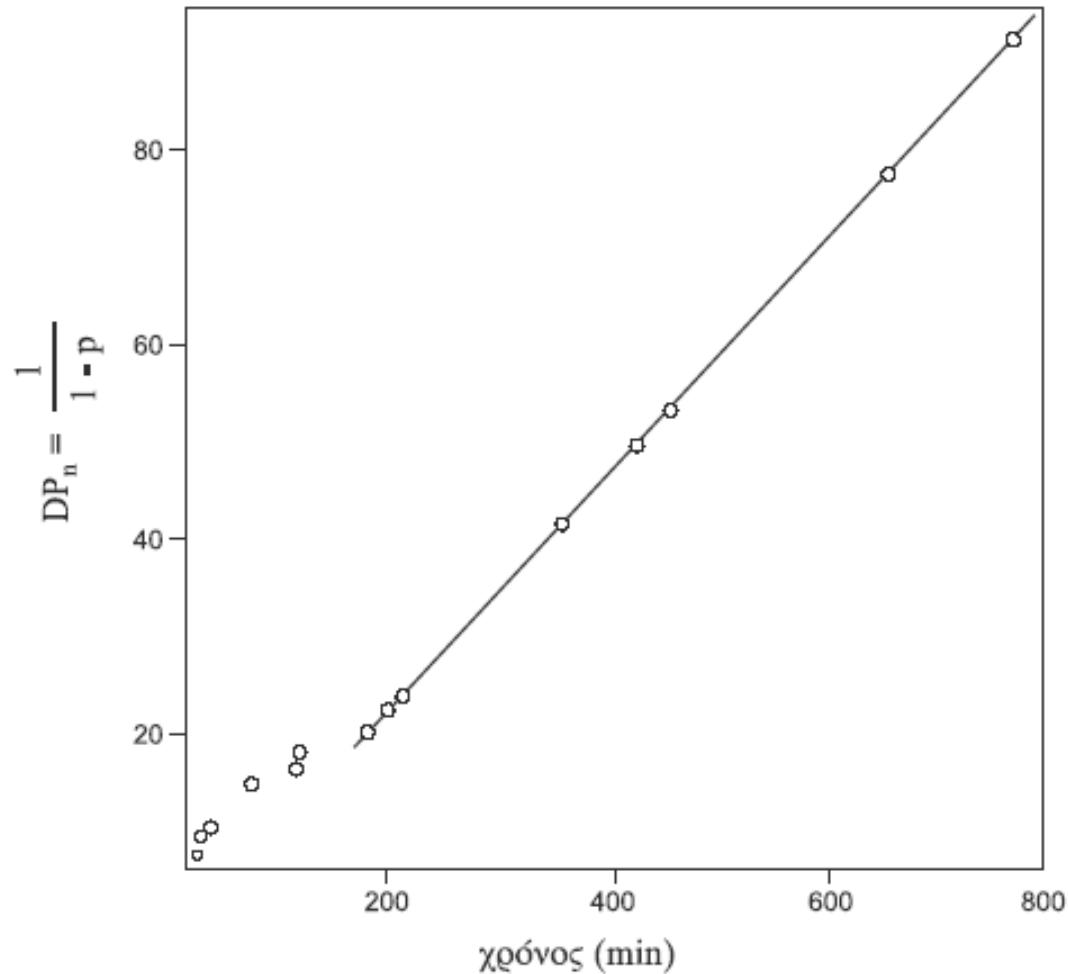


$$\frac{1}{1-p} = 1 + \text{N}_0 kt \quad (11)$$

Στιγμιαία
συγκέντρωση $[\text{COOH}]_t = \frac{[\text{COOH}]_0}{1 + k[\text{COOH}]_0 t}$

$$DP_n = 1 + N_0 kt$$

(12)



Σχ. 7 – 1. Σχέση μεταξύ DP_n και χρόνου αντίδρασης στην καταλυμένη από παραταλαινώλιο σουλφονικό οξύ πολυσυμπύκνωση της διααιθυλενογλυκόλης και του αδιπικού οξέος.

Πολυεστεροποίηση απουσία καταλύτη

αυτοκατάλυση: τα **-COOH** *παίζουν διπλό ρόλο*

$$-\frac{d[N]}{dt} = k[-\text{COOH}]^2[-\text{OH}] \quad (13)$$

$$-\frac{d[N]}{dt} = k[-\text{COOH}]^3 = kN^3$$

$$-\frac{d[N]}{N^3} = kdt \quad (14)$$

$$\frac{1}{2N^2} = kt + k' \quad (15)$$

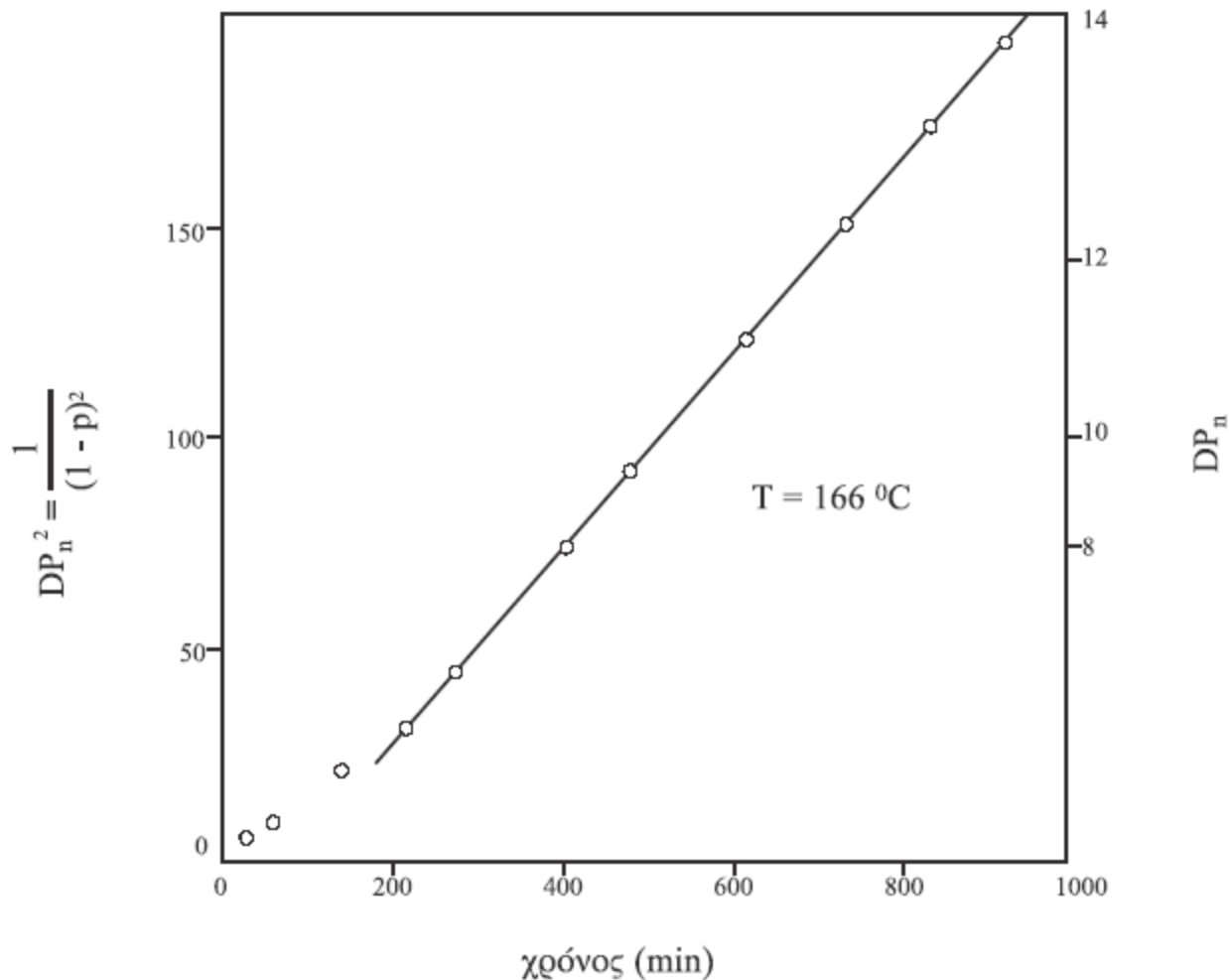
$$\frac{1}{2N^2} - \frac{1}{2N_0^2} = kt$$

$$\frac{N_0^2}{N^2} - 1 = 2N_0^2 kt$$

(16)

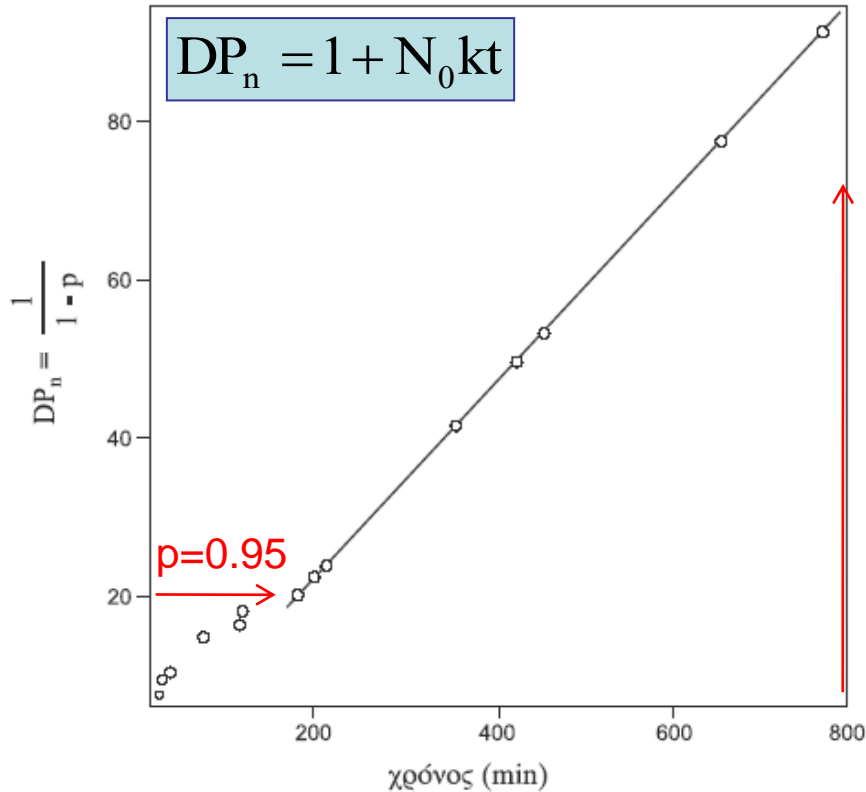
$$DP_n^2 = \frac{1}{(1-p)^2} = 1 + 2N_0^2 kt$$

(17)

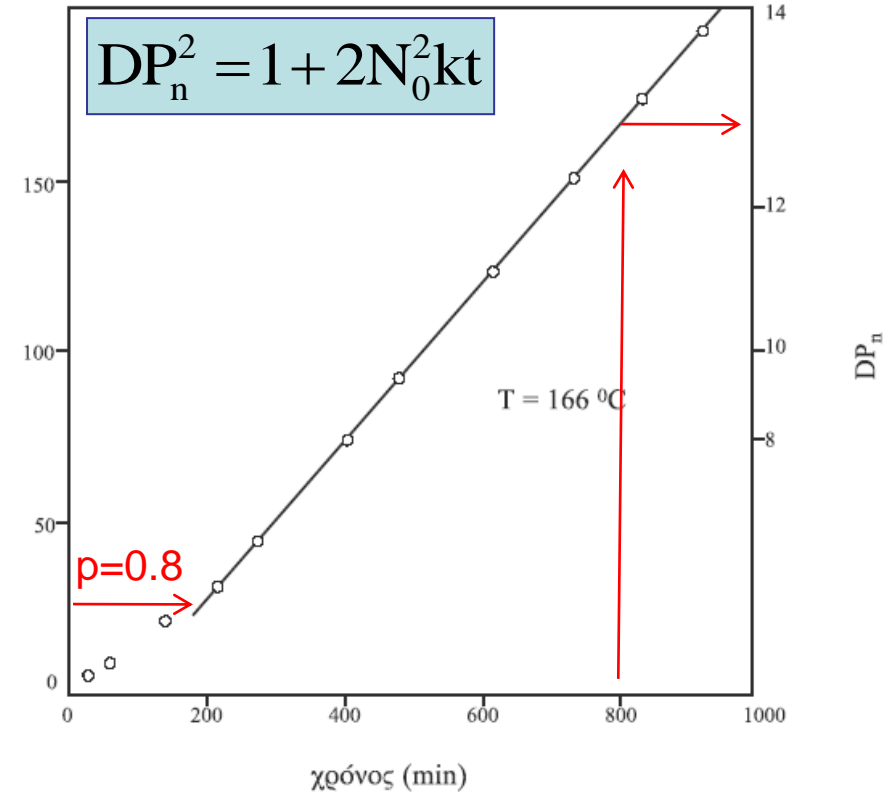


Σχ. 7-2 Σχέση μεταξύ DP_n και χρόνου αντίδρασης στη μη καταλυομένη πολυσυμπύκνωση διαιθυλενογλυκόλης και αδιτικού οξέος.

Επίδραση της κατάλυσης στην εξέλιξη του πολυμερισμού



Σχ. 7 – 1. Σχέση μεταξύ DP_n και χρόνου αντίδρασης στην καταλυόμενη από παρατολ σουλφονικό οξύ πολυσιμπύκνωση της διαιθυλενογλυκόλης και του αδιπικού οξέος.



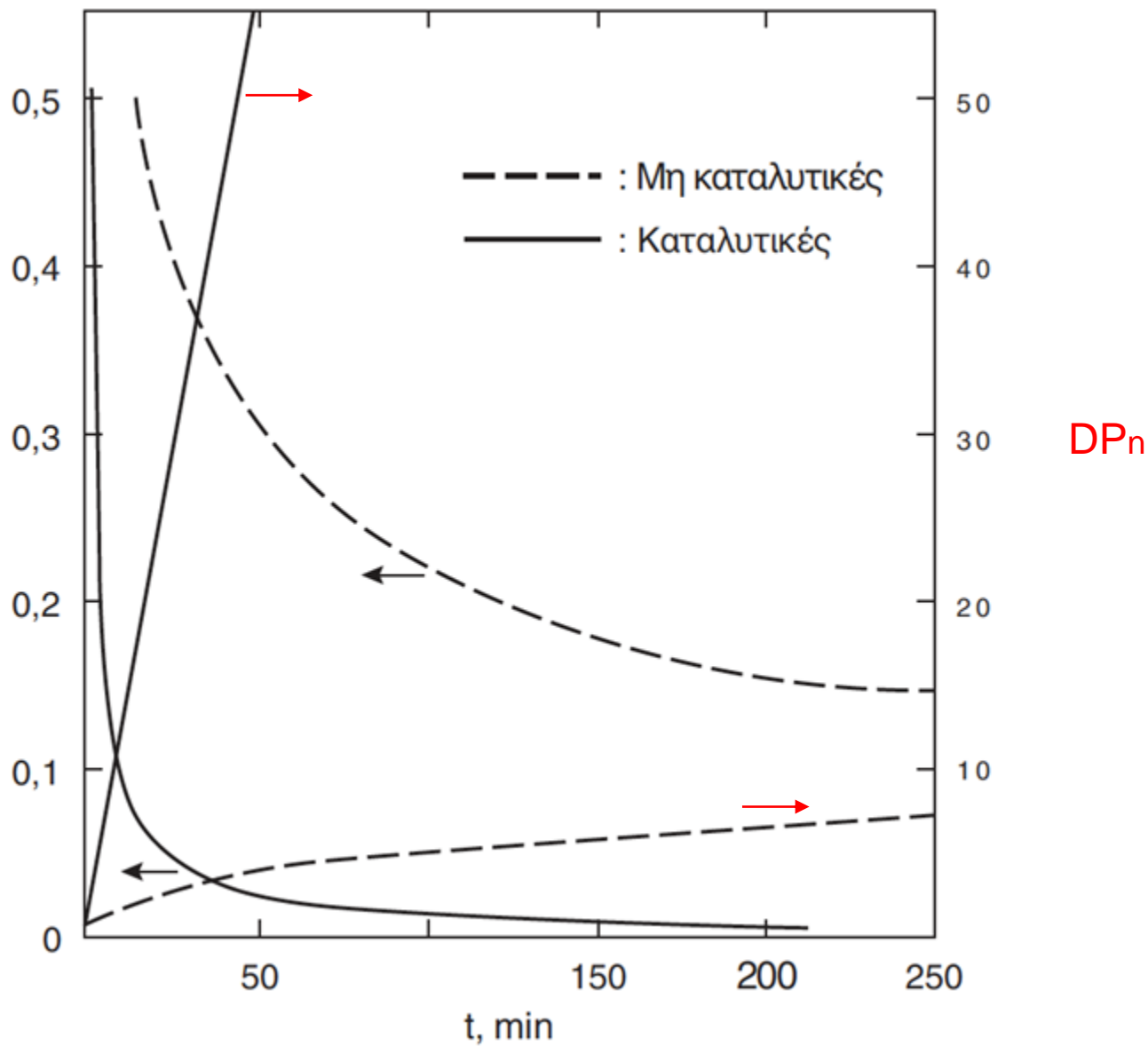
Σχ. 7 – 2 Σχέση μεταξύ DP_n και χρόνου αντίδρασης στη μηκαταλυόμενη πολυσιμπύκνωση διαιθυλενογλυκόλης και αδιπικού οξέος.

Ο διεπιφανειακός πολυμερισμός οδηγεί σε μεγάλα μοριακά βάρη



Σύγκριση καταλυομένης, μη-καταλυομένης αντίδρασης σταδιακού πολυμερισμού

Κλάσμα ομάδων που δεν αντέδρασε (1-p)



Απόκλιση από την στοιχειομετρία – έλεγχος του DP_n

Η απόκλιση r από τη στοιχειομετρία των δύο δραστικών ομάδων δίνεται με τον λόγο $r = N_A/N_B$ όπου N_A και N_B είναι ο αριθμός των ομάδων A και B αντίστοιχα.
($r < 1$) A-A, B-B

Ο αριθμός των μονομερών στοιχείων $(N_A + N_B)/2$ ή $N_A(1 + 1/r)/2$
κάθε μονομερές φέρει δύο ομάδες.

p είναι η πιθανότητα όπως μία ομάδα A έχει αντιδράσει σε χρόνο t .
Η πιθανότητα να έχει αντιδράσει μία ομάδα B ισούται rp .

Το ποσοστό των ομάδων A και B που δεν έχουν αντιδράσει στο χρόνο t
ισούται προς $1-p$ και $1-rp$.

Ο αριθμός των ομάδων που δεν έχουν αντιδράσει είναι
 $N_A(1-p)$ και $N_B(1-rp)$.

Ο συνολικός αριθμός των ομάδων που δεν έχουν αντιδράσει και που θα βρίσκονται στα άκρα των αλυσίδων

Αριθμός αλυσίδων

$$[N_A (1 - p) + N_B (1 - rp)] / 2$$

Αριθμός αλυσίδων σε χρόνο t

$$DP_n = \frac{\text{αριθμός μονομερών στοιχείων}}{\text{αριθμός αλυσίδων}}$$

$$N_A(1+1/r)/2$$

$$DP_n = \frac{N_A (1 + 1/r) / 2}{[N_A (1 - p) + N_B (1 - rp)] / 2} = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp} \quad (18)$$

$$N_B = N_A / r$$

$$P \rightarrow 1$$

$$DP_n = \frac{1 + r}{1 - r} \quad (19)$$

$$DP_n = \frac{1}{1 - p}$$

r=1

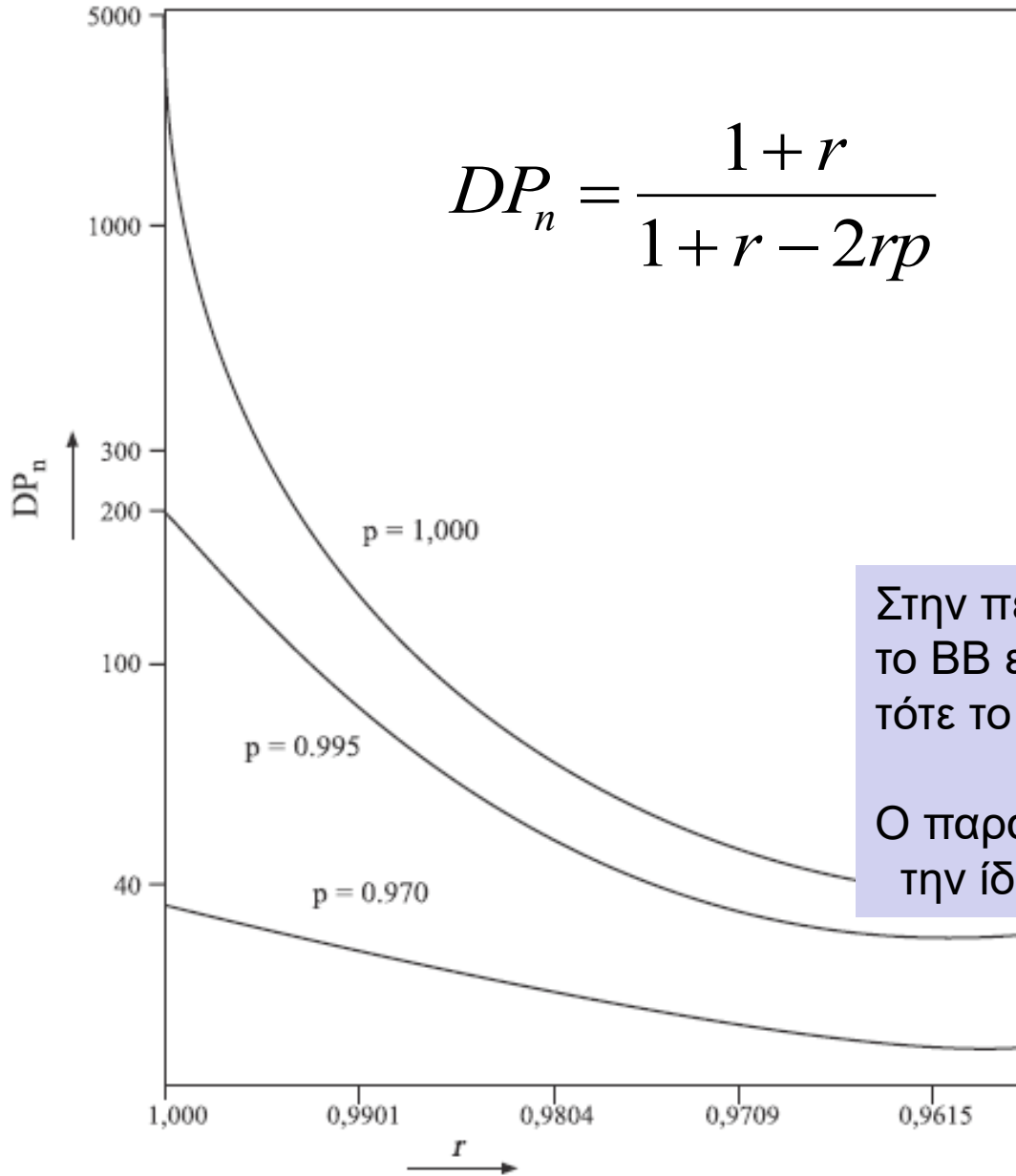
$$DP_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

$$M_n = \mu DP_n$$

Για AA, BB

$\mu = 1/2 (MB_{AA} + MB_{BB} - 2MB_{H_2O})$

Ισοδύναμο MB μονομερούς στοιχείου



Στην περίπτωση που έχουμε στοιχειομετρία α
το BB είναι μείγμα BB/B-X (μονοδραστικό $N_{B'}$)
τότε το r γίνεται r'

$$r' = N_A / (N_B + 2N_{B'})$$

Ο παράγοντας 2 μπαίνει για να έχει το B-X
την ίδια επίδραση στον τύπο με ένα BB

Μοριακή κατανομή προϊόντων σταδιακών αντιδράσεων

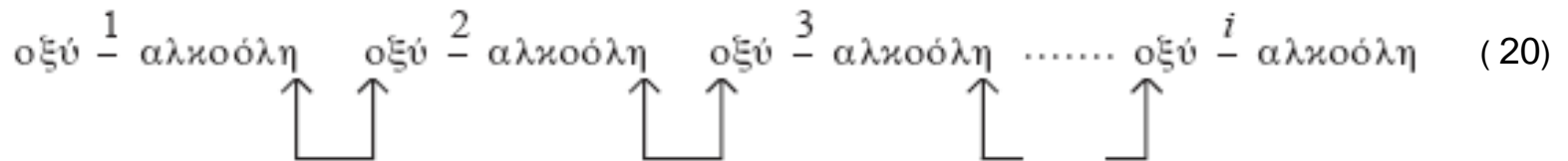
Μονομερή A-B (παραδοχή)

σχέση M_w/M_n

Σε χρόνο t

μακρομόριο από i μονομερή στοιχεία

$i-1$ αντιδράσεις



$i-1$ COOH που αντέδρασαν (p) + 1 ελεύθερο ($1-p$)

πιθανότητα εύρεσης του μακρομορίου $p^{i-1}(1-p)$ (21)

Αριθμός όλων των μακρομορίων
βαθμού πολυμερισμού i

$$N_i = N(1-p)p^{i-1} \quad (22)$$

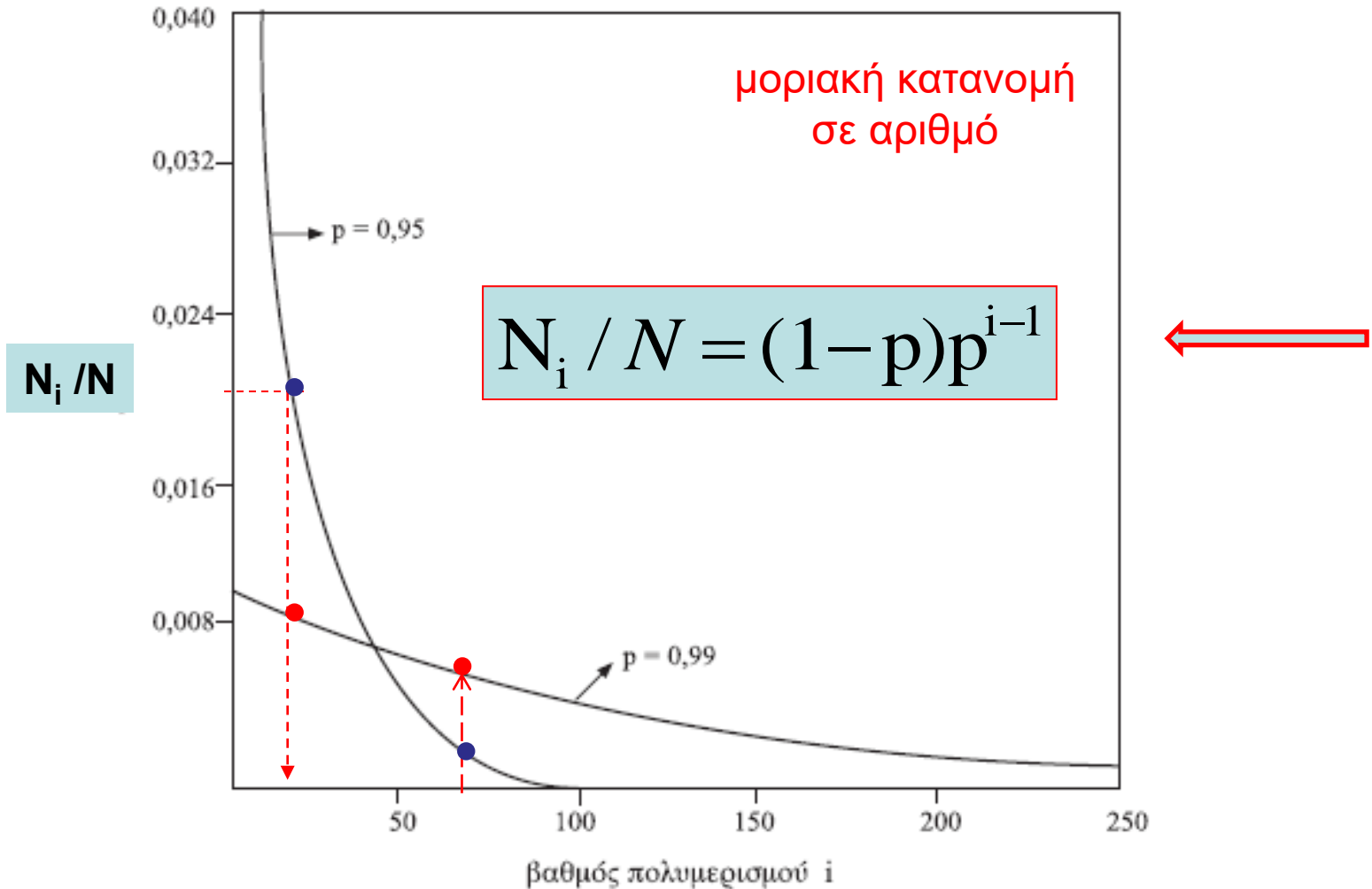
$$1-p = \frac{N}{N_0}$$

$$N_i = N_0(1-p)^2 p^{i-1}$$

$$N_1 = N_0(1-p)^2$$

$$N_i = N(1-p)p^{i-1}$$

N_i / N παριστάνει το κλάσμα των μακρομορίων βαθμού πολυμερισμού i στην μονάδα όγκου



Σχ. 7-4. Μοριακή κατανομή σε αριθμό προϊόντων πολυσιμπικνώσεως.

Μοριακή κατανομή σε μάζα

$$m_i = N_i \mu i$$

Ποσοστό βάρους μακρομορίων βαθμού πολυμερισμού i

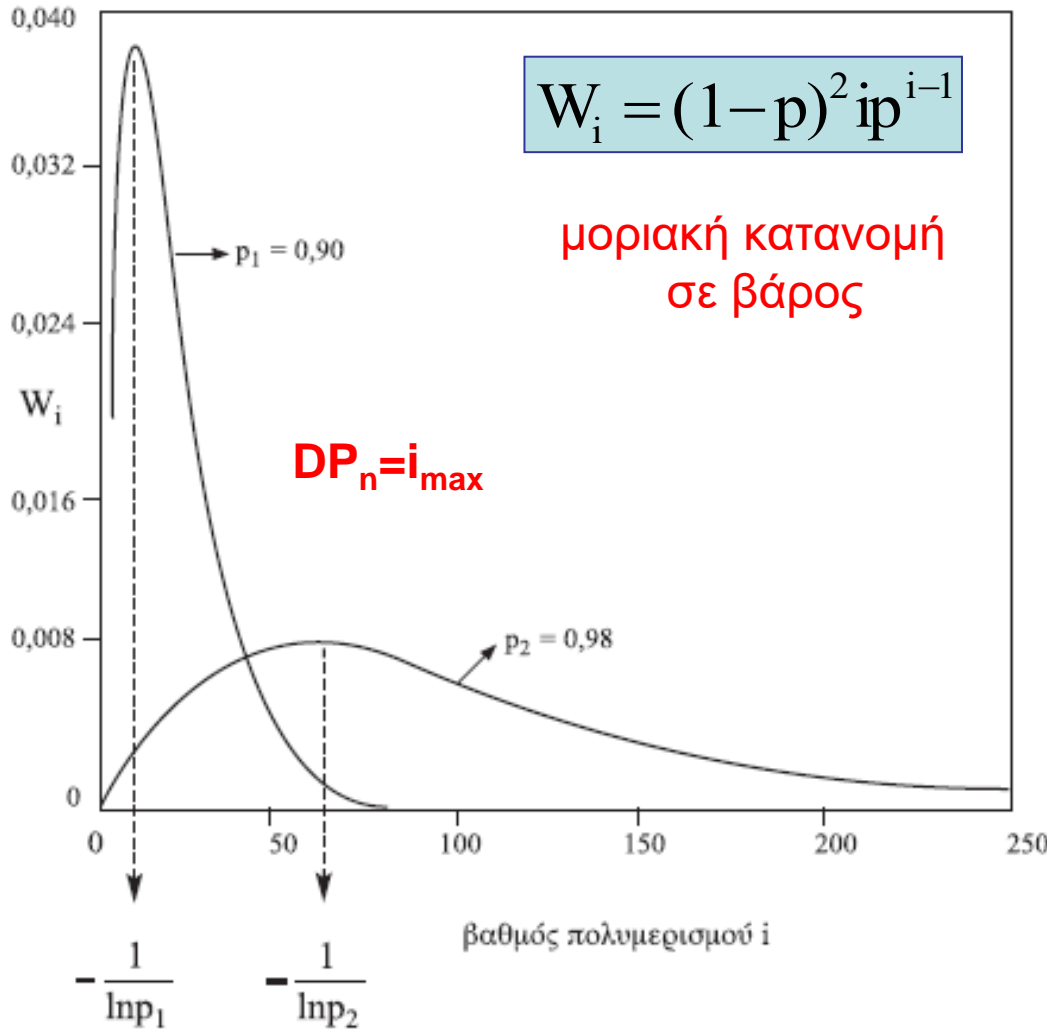
$$W_i = N_i \mu i / N_0 \mu$$

$$N_i = N_0 (1-p)^2 p^{i-1}$$



$$W_i = (1-p)^2 i p^{i-1} \quad (25)$$





Σχ. 7 - 5. Μοριακή κατανομή σε βάρος προϊόντων πολυσιμπτικινώσεως, για δύο βαθμούς προόδου της αντιδράσεως.

$$W_i = (1-p)^2 \cdot i \cdot p^{i-1}$$

μέγιστο

$$y = i \cdot p^{i-1}$$

$$y' = p^{i-1} + i \cdot p^{i-1} \ln p$$

$y=0$

$$i_{\max} = -1 / \ln p \quad (26)$$

$$P \rightarrow 1$$

$$p=1-q, \quad \ln p = \ln(1-q) = -q + \dots$$

(q: πολύ μικρό)

$$i_{\max} = \frac{-1}{-q} = \frac{1}{q} = \frac{1}{1-p} \quad DP_n = i_{\max}$$

Πρόβλεψη μοριακής διασποράς $I = M_w/M_n$

$$DP_n = 1/1 - p \text{ (γνωστό) χρειαζόμαστε } DP_w$$

$$DP_w = \frac{\sum (W_i/W) i}{\sum W_i} = \frac{\sum W_i i}{\sum W_i} \quad \sum W_i = 1$$



$$W_i = (1-p)^2 i p^{i-1}$$

$$DP_w = \frac{\sum i^2 p^{i-1} (1-p)^2}{\sum i p^{i-1} (1-p)^2} = \frac{\sum i^2 p^{i-1}}{\sum i p^{i-1}} = \frac{1 + 2^2 p + 3^2 p^2 + 4^2 p^3 + \dots}{1 + 2p + 3p^2 + 4p^3 + \dots}$$

$$DP_w + 1 = \frac{\sum i(i+1)p^{i-1}}{\sum ip^{i-1}} = \frac{2 + 2 \cdot 3p + 3 \cdot 4p^2 + 4 \cdot 5p^3 + \dots}{1 + 2p + 3p^2 + 4p^3 + \dots} \quad (27)$$

$$\frac{1}{1-p} = 1 + p + p^2 + p^3 + \dots$$

Πρώτη παράγωγος:

$$\left(\frac{1}{1-p} \right)' = \frac{1}{(1-p)^2} = 1 + 2p + 3p^2 + 4p^3 + \dots$$

Δεύτερη παράγωγος:

$$\left(\frac{1}{1-p} \right)'' = \left(\frac{1}{(1-p)^2} \right)' = \frac{2}{(1-p)^3} = 2 + 2 \cdot 3p + 3 \cdot 4p^2 + 4 \cdot 5p^3 + \dots$$

$$DP_w + 1 = \frac{\frac{2}{(1-p)^3}}{\frac{1}{(1-p)^2}} = \frac{2}{1-p} \quad (28)$$

$$DP_w = \frac{1+p}{1-p} \quad (29)$$

$$I = M_w / M_n = DP_w / DP_n = (1+p/1-p) / (1/1-p)$$

$$I = 1 + p \quad (30)$$

$$P \rightarrow 1 \quad I = 2$$

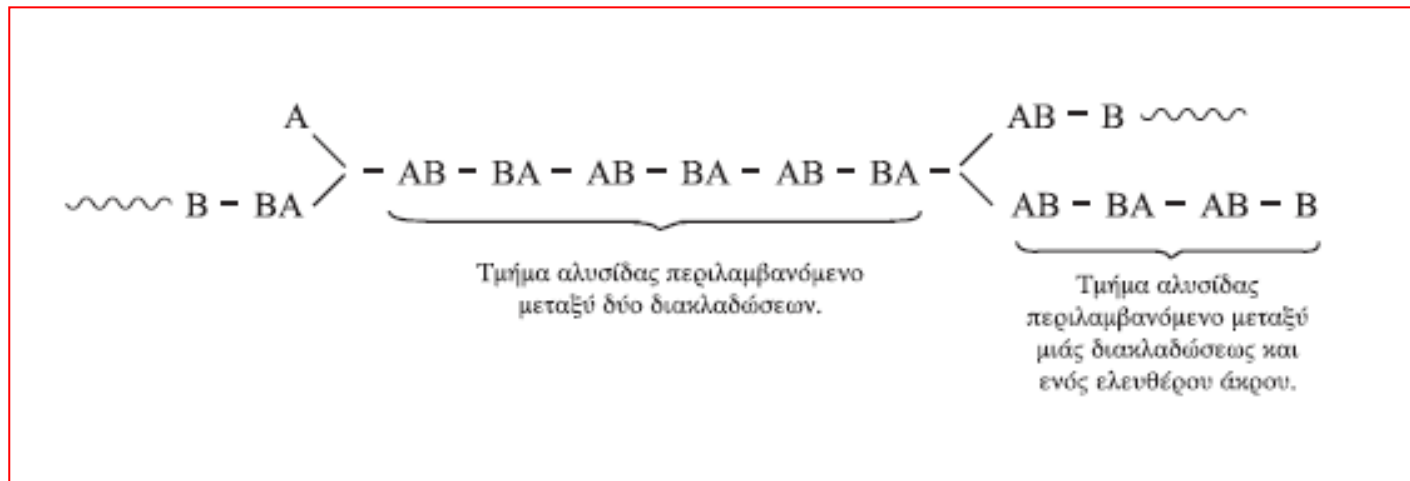
Κινητική πολυσυμπυκνώσεως μονομερών με περισσότερες από δύο ομάδες

Δημιουργία πηκτώματος

Βαθμός διακλάδωσης α' ο λόγος του μήκους όλων των τμημάτων των αλυσίδων των ευρισκομένων μεταξύ δύο διακλαδώσεων, προς το συνολικό μήκος των αλυσίδων

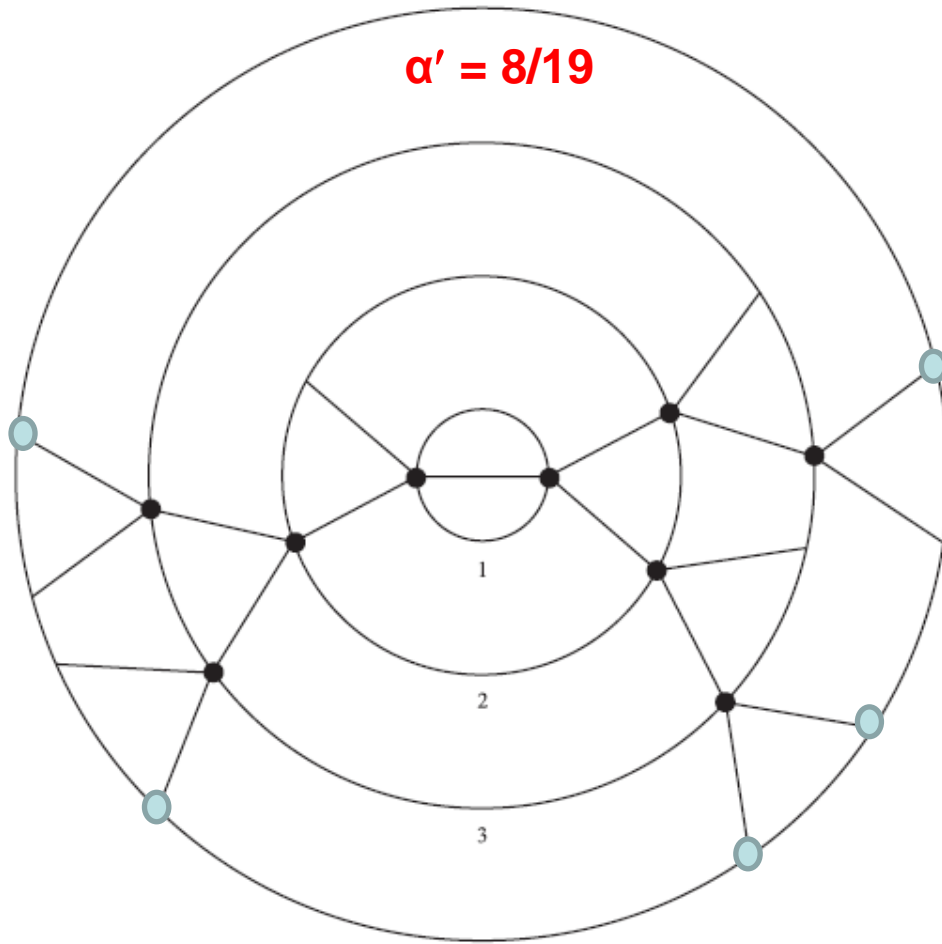
$$\alpha' = \frac{\text{αριθμός μονομερών στοιχείων περιλαμβανομένων μεταξύ δύο διακλαδώσεων}}{\text{συνολικός αριθμός μονομερών στοιχείων}}$$

διόλη B-B, δικαρβονικό οξύ A-A, τρικαρβονικό οξύ



αριθμό διακλαδώσεων στον κύκλο 2 ας ονομάσουμε K_2 , στον κύκλο 3, K_3 κ.ο.κ

μεταξύ 2^{ου} και 3^{ου} κύκλου ο συνολικός αριθμός των τμημάτων των αλυσίδων θα ισούται προς $2K_2$, μεταξύ 3^{ου} και 4^{ου} κύκλου προς $2K_3$



Ταύτιση του α' προς τον λόγο του αριθμού των σημείων που δίνουν διακλάδωση επί ενός κύκλου προς τον αριθμός των τμημάτων των αλυσίδων που περιέχονται μεταξύ του κύκλου αυτού και του προηγούμενου (τα τμήματα αυτά είναι φυσικά **διπλάσια** του αριθμού των διακλαδώσεων του προηγούμενου κύκλου).

$$\alpha' = \frac{K_3}{2K_2} \quad 4/6$$

$$\alpha' = \frac{K_4}{2K_3}$$

Σχ. 7-6. Σχηματική παράσταση ηχητάματος (• σημείο διακλαδώσεως)

(31)

Παραδοχή: μεταξύ δύο διακλαδώσεων τα μήκη των αλυσίδων είναι τα ίδια

$$\alpha' = \frac{K_3}{2K_2}$$



$$\begin{aligned} \bar{K}_2 &= \bar{K}_1 (2\bar{\alpha}') \\ \bar{K}_3 &= \bar{K}_2 (2\bar{\alpha}') \\ \bar{K}_4 &= \bar{K}_3 (2\bar{\alpha}') \\ &\dots\dots\dots \\ \bar{K}_n &= \bar{K}_{n-1} (2\bar{\alpha}') \end{aligned} \quad (32)$$

$$\bar{K}_2 \cdot \bar{K}_3 \cdot \bar{K}_4 \cdots \bar{K}_n = \bar{K}_1 \cdot \bar{K}_2 \cdot \bar{K}_3 \cdots \bar{K}_{n-1} \cdot (2\bar{\alpha}')^{n-1}$$

$$\bar{K}_n = \bar{K}_1 (2\bar{\alpha}')^{n-1} \quad (33)$$

Για να έχουμε πήκτωμα πρέπει K_n πολύ μεγάλο $2\alpha' > 1$

$$\alpha' > 1/2$$

f δραστικές ομάδες

$$\bar{K}_n = \bar{K}_1 [(f-1)\bar{\alpha}']^{n-1} \quad (34)$$

$$\alpha' > 1/(f-1)$$

σχέση μεταξύ βαθμού διακλάδωσης με τον βαθμό προόδου της αντίδρασης

$$\overline{\alpha'}(\rho)$$

N_{OA} ο αρχικός αριθμός των ομάδων A,
ρ ποσοστό μονομερών με 3 ομάδες
τα **ρN_{OA}** ανήκουν σε μονομερή στοιχεία τριών ομάδων
(1-ρ)N_{OA} ανήκουν σε μονομερή στοιχεία δύο ομάδων,
N_{OB} είναι ο αρχικός αριθμός των ομάδων B,
r ο λόγος **N_{OA}/N_{OB}** (*απόκλιση από τη στοιχειομετρία*)

Οι ομάδες B αντιδρούν με την ίδια ταχύτητα με όλες τις ομάδες A, ανεξάρτητα εάν οι ομάδες A ανήκουν σε μονομερές που έχει τρεις ομάδες ή δύο ομάδες.

βαθμός προόδου της αντίδρασης ως προς A, B

$$p_A = \frac{N_{OA} - N_A}{N_{OA}} \quad p_B = \frac{N_{OB} - N_B}{N_{OB}} \quad (35)$$

p_A: πιθανότητα όπως μία ομάδα A έχει αντιδράσει

p_B: πιθανότητα όπως μία ομάδα B έχει αντιδράσει

p_Bρ: πιθανότητα όπως μία ομάδα B έχει αντιδράσει με μονομερές στοιχείο τριών ομάδων A.

p_B(1-ρ): πιθανότητα όπως μία ομάδα B έχει αντιδράσει με μονομερές στοιχείο δύο ομάδων A.

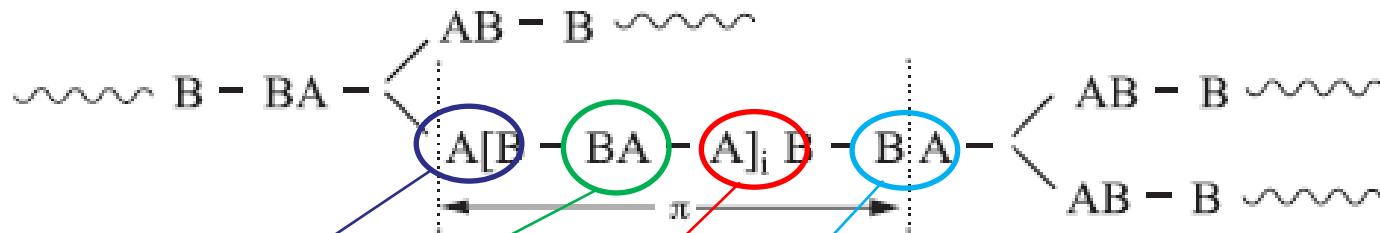
Οι πιθανότητες δεν είναι ανεξάρτητες και συνδέονται με την ισότητα

$$N_{OA} - N_A = N_{OB} - N_B$$

(ίδια κατανάλωση ομάδων A και B)

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{N_{OB}}{N_{OA}} = \frac{1}{r} \quad (36)$$

Η πιθανότητα να βρούμε ένα τμήμα π αλυσίδας που αποτελείται από $i + 1$ μονομερή στοιχεία, να βρίσκεται μεταξύ δύο σημείων διακλάδωσης



$$\alpha_{i+1} = p_A [p_B (1 - \rho) p_A]^i p_B \rho = p_A p_B \rho [p_A p_B (1 - \rho)]^i \quad (37)$$

- $p_B \rho$: μία ομάδα B έχει αντιδράσει με μονομερές τριών ομάδων A.
- $p_B (1 - \rho)$: μία ομάδα B έχει αντιδράσει με μονομερές στοιχείο δύο ομάδων A.

Για το σύνολο των αλυσίδων μεταξύ δύο σημείων διακλάδωσης

$$\alpha = \sum_{i=0}^{i=\infty} p_A p_B \rho [p_A p_B (1-\rho)]^i = p_A p_B \rho \underbrace{[p_A p_B (1-\rho)]^1 + [p_A p_B (1-\rho)]^2 + \dots}_{Q}$$

$$\alpha = \frac{p_A p_B \rho}{1 - p_A p_B (1-\rho)} \quad (38)$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} Q^i = 1/(1-Q)$$

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{1}{r}$$



$$\bar{\alpha}' = \frac{p_A^2 \rho r}{1 - p_A^2 (1-\rho)r} \quad (39)$$

$$\alpha' > 1/2$$

στη γενική περίπτωση που ο αριθμός των δραστικών ομάδων που προκαλεί την διακλάδωση μονομερούς είναι ίσος με f η θεωρία προβλέπει ότι στο κρίσιμο σημείο $\alpha' = 1/(f - 1)$.

$$\frac{1}{f - 1} = \frac{p_c^2 \rho r}{1 - p_c^2 (1 - \rho)r} \quad (40)$$

$$p_c = \frac{1}{[r + (f - 2)\rho r]^{1/2}} \quad (41)$$

| $r = \frac{[-\text{COOH}]}{[-\text{OH}]}$ | ρ | Τιμές προόδου αντιδράσεως p_c κατά την εμφάνιση του πηκτώματος | |
|---|--------|--|------------------|
| | | Υπολογισθείσες από την 7 - 46 | Προσδιορισθείσες |
| 1,000 | 0,293 | 0,879 | 0,911 |
| 1,000 | 0,194 | 0,916 | 0,937 |
| 1,002 | 0,404 | 0,843 | 0,894 |
| 0,800 | 0,375 | 0,955 | 0,991 |

Μέσος βαθμός πολυμερισμού για AA, BB, A_f

Μέση δραστικότητα

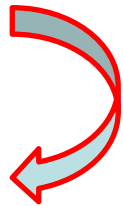
$$\langle f \rangle = \sum_i (n_i / n) f_i$$

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_i n_i f_i}{\sum_i n_i}$$

Τα αθροίσματα εφαρμόζονται σε όλα τα μονομερή

$$DP_n = \frac{n_0}{n}$$

n_0 αρχικός αριθμός μονομερών
 n αριθμός μονομερών σε πρόοδο p (αλυσίδων)



$$p = \frac{2(n_0 - n)}{\langle f \rangle n_0}$$

Πιθανότητα αντίδρασης δραστικών ομάδων

$$DP_n = \frac{2}{2 - p \langle f \rangle}$$

$$\xrightarrow{\langle f \rangle = 2}$$

$$DP_n = \frac{1}{1 - p}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Σε ένα μείγμα AA, BB, A₃ ο αρχικός αριθμός των ομάδων A και B είναι ίσοι 3 mol. Τα μονομερή A₃ συνεισφέρουν 10% των ομάδων A. Πόσο θα είναι το DP_n όταν η απόδοση της αντίδρασης φθάσει το 97%; Ποια θα πρέπει να είναι η απόδοση για να φθάσει το DP_n το 200; Σε κάθε περίπτωση συγκρίνεται τα αποτελέσματα με εκείνα που θα παίρνατε χωρίς A₃.

Απαντήσεις:

$\langle f \rangle = 2,034$ DP_n 73,8 για 97%, $p = 0,978$ για DP_n 200

$f = 2$ DP_n 33,3 για 97%, $p = 0,995$ για DP_n 200

Σύνοψη κεφαλαίου

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται τη κινητική των σταδιακών αντιδράσεων πολυμερισμού και η θεωρητική πρόβλεψη της κατανομής των μοριακών μεγεθών ως συνάρτηση της προόδου της αντίδρασης.

Στην απλούστερη περίπτωση στοιχειομετρικής ισορροπίας, όπου οι αντιδρώσες ομάδες A και B είναι ίσες, ο μέσος βαθμός πολυμερισμού κατ' αριθμόν DP_n δίνεται από τον τύπο $1/(1-p)$ όπου p είναι η πρόοδος της αντίδρασης η οποία ισούται με το κλάσμα των ομάδων A (ή B) που έχουν αντιδράσει. Η μοριακή κατανομή κατά βάρος εμφανίζει μέγιστο που ταυτίζεται με το DP_n για $p \rightarrow 1$.

Η κατανομή των μοριακών βαρών που προκύπτει ονομάζεται η πιο πιθανή κατανομή. Καθώς το $p \rightarrow 1$, ο σχετικός δείκτης πολυδιασποράς ($I=1+p$) τείνει στο 2.

Όταν στην αντίδραση συμμετέχει καταλύτης, το DP_n αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο, ενώ στη μη καταλυτική περίπτωση, το DP_n εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα του χρόνου.

Στην περίπτωση στοιχειομετρικής ανισορροπίας, όταν οι αντιδρώσες ομάδες A και B δεν είναι ίσες, ο μέσος βαθμός πολυμερισμού κατ' αριθμόν DP_n δίνεται ως $1+r/(1+r-2rp)$ όπου $r=N_A/N_B < 1$

Στην περίπτωση που συμμετέχουν μονομερή με περισσότερες δραστικές ομάδες f , ο σχηματισμός πηκτώματος προβλέπεται στην κρίσιμη τιμή της προόδου της αντίδρασης $P_c=1/[r+(f-2)pr]^{1/2}$ όπου p το ποσοστό των μονομερών με f ομάδες.

| Στάδιο | Τύποι μορίων, ολιγομερών | DP _n |
|--------|--|-----------------|
| αρχικό | A-A A-A A-A A-A A-A B-B B-B B-B B-B B-B | |
| 1 | AβαB AβαB AβαB AβαB A-A B-B | 10/6=1.67 |
| 2 | AβαβαβαB AβαB AβαβαA B-B | 10/4=2.5 |
| 3 | AβαβαβαB AβαβαβαβαA B-B | 10/3=3.33 |
| 4 | AβαβαβαB AβαβαβαβαβαB | 10/2=5 |
| 5 | A-βα-βα-βα-βα-βα-βα-βα-βα-βα-B | 10/1=10 |

Άσκηση 1

Να αποδειχτεί η βασική σχέση της κινητικής των σταδιακών αντιδράσεων $I=1+p$ όπου I είναι η μοριακή διασπορά του λαμβανόμενου πολυμερούς και p ο βαθμός προόδου της αντίδρασης.

Υπολογίστε το μέσο βαθμό πολυμερισμού πολυμερούς που προήλθε από αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού

σε βαθμό προόδου της αντίδρασης 10, 90, 99 και 99.9%.

Άσκηση 2

Για την εγκατάσταση μιας βιομηχανικής μονάδας παραγωγής Nylon 6-10 με πολυσυμπύκνωση σε διάλυμα μικρεσόλης χρειάστηκε να μελετηθεί προηγουμένως η κινητική της αντίστοιχης σταδιακής αντίδρασης πολυμερισμού. Δύο μοριακά διαλύματα (1 M) του άλατος της εξαμεθυλοδιαμίνης και σεβασικού οξέος θερμάνθηκαν μέχρι τους 160 °C και 185 °C αντίστοιχα, ενώ η παρακολούθηση του βαθμού προόδου της αντίδρασης της πολυσυμπύκνωσης έγινε με την τιτλοδότηση των ακραίων ομάδων των διαφορετικού μήκους αλυσίδων. Έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

160 °C:

| | | | | | |
|------------------|------|------|------|------|------|
| χρόνος / min | 100 | 300 | 600 | 1000 | 1700 |
| Βαθμός προόδου % | 70.6 | 87.8 | 93.5 | 96.0 | 97.6 |

185 °C:

| | | | | | |
|------------------|------|------|------|------|------|
| χρόνος / min | 75 | 200 | 300 | 500 | 800 |
| Βαθμός προόδου % | 52.4 | 95.5 | 97.3 | 98.4 | 99.0 |

- Να αναπτυχθεί το κινητικό σχήμα της αντίδρασης και να υπολογιστούν οι σταθερές ταχύτητας της πολυσυμπύκνωσης στις δύο θερμοκρασίες.
- Μερικές φορές χρησιμοποιείται περίσσεια οξέος. Να δικαιολογηθούν οι λόγοι αυτής της περιπτώσεως. Αν τα δύο αυτά μοριακά διαλύματα του άλατος περιείχαν επιπρόσθετα 0.02 moles/l σεβασικό οξύ ποία θα ήταν η μέγιστη μέση μοριακή μάζα σε αριθμό;
- Στην περίπτωση μίας τέτοιας περιπτώσεως μετά από πόσο χρόνο θα έπρεπε να διακοπούν οι πολυσυμπυκνώσεις στους 185 °C για την παραγωγή Nylon 6-10 με μοριακή μάζα σε αριθμό 10,000.

Άσκηση 3

Μελετάμε την συμπύκνωση βουτανοδιόλης και αδιπικού οξέος.

α) Να υπολογιστούν οι μέσοι βαθμοί πολυμερισμού σε αριθμό ενός αρχικά στοιχειομετρικού μίγματος όταν ο βαθμός προόδου p της αντίστοιχης σταδιακής αντίδρασης πολυμερισμού έχει τις ακόλουθες τιμές: $p = 0.90, 0.95, 0.98, 0.99, 0.999$.

β) Η πολυσυμπύκνωση βουτανοδιόλης και αδιπικού οξέος αυτή την φορά γίνεται παρουσία περίσσειας οξέος. Σε ποία τιμή του p πρέπει να ανακοπεί η αντίδραση δια να ληφθεί πολυμερές με μέσο βαθμό πολυμερισμού σε αριθμό 40, όταν η περίσσεια του αδιπικού οξέος είναι της τάξεως του 3% σε *mole*; Ποία η επίδραση της περίσσειας του οξέος στο μέσο βαθμό πολυμερισμού σε αριθμό του λαμβανόμενου πολυμερούς;

Άσκηση 4

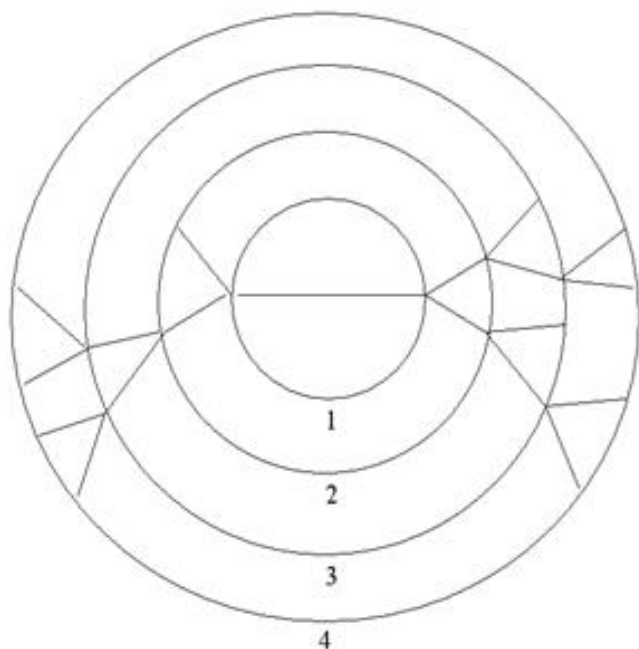
Κατά την πολυσυμπύκνωση ενός στοιχειομετρικού μίγματος βουτανοδιόλης-αδιπικού οξέος, ο βαθμός προόδου της σταδιακής αντίδρασης βρέθηκε $p=0.98$. Ζητείται η μεταβολή της μέσης μοριακή μάζας σε αριθμό που προκαλείται από την προσθήκη 1% σε *mole* επιπλέον βουτανοδιόλης ως προς την αρχική στο παραπάνω στοιχειομετρικό μίγμα.

Άσκηση 5

Για την ρύθμιση του μέσου βαθμού πολυμερισμού σε αριθμό κατά την πολυσυμπύκνωση χρησιμοποιείται μία περίσσεια οξέος. Ποία ποσότητα βενζοϊκού οξέος πρέπει να προστεθεί σε ένα στοιχειομετρικό μίγμα βουτανοδιόλης-αδιπικού οξέος για να πάρουμε ένα πολυμερές με μέση μοριακή μάζα σε αριθμό ίση με 10,000 όταν ο βαθμός προόδου της αντίστοιχης σταδιακής αντίδρασης πολυμερισμού είναι $p=0.995$.

Άσκηση 6

Στο ακόλουθο σχήμα δίνεται η σχηματική παράσταση ενός τμήματος του πηκτώματος σε διαδοχικούς κύκλους:



- Να υπολογισθεί ο βαθμός διακλαδώσεως για το παραπάνω τμήμα του πηκτώματος.
- Ποιά είναι η κρίσιμη τιμή του μέσου βαθμού διακλαδώσεως για το σχηματισμό ενός τέτοιου πηκτώματος;
- Ποιά είναι η κρίσιμη τιμή της προόδου του πολυμερισμού αδιπτικού οξέος με τη διαιθυλενογλυκόλη, χρησιμοποιούμενου του 1,23, προπανοτρίκαρβοξυλικού οξέος για το σχηματισμό του πηκτώματος, στην περίπτωση στοιχειομετρικής αναλογίας; Δίνεται ότι το ποσοστό των μονομερών στοιχείων του τρικαρβοξυλικού οξέος επί του συνόλου των μονομερών στοιχείων των οξέων ισούται με 0.293.

Άσκηση 7

Επιθυμούμε να προετοιμάσουμε ένα πολυεστέρα με $M_n=5,000$ αντιδρώντας 1 *mole* βουταν-1,4 διόλης με 1 *mole* αδιπικού οξέος.

α) Υπολογίστε την τιμή του βαθμού προόδου της αντίδρασης p στην οποία πρέπει να τερματίσουμε την αντίδραση ώστε να λάβουμε το επιθυμητό προϊόν υπό στοιχειομετρική αναλογία (αγνοήστε τις επιδράσεις των τερματικών ομάδων στον υπολογισμό του M_n).

β) Υποθέτοντας ότι 0.5% *mole* της διόλης χάνεται κατά τον πολυμερισμό λόγω αφυδάτωσης σε ολεφίνη, ποιά θα ήταν η τιμή του M_n αν η αντίδραση πραγματοποιείτο μέχρι τον βαθμό προόδου που υπολογίσατε στην (α).

γ) Πως θα μπορούσε να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της κατανάλωσης της διόλης στο (β) ώστε να λάβουμε εν τέλει το επιθυμητό προϊόν.

δ) Υποθέστε ότι ο ολικός αριθμός καρβοξυλικών ομάδων στο μίγμα βουταν-1,4 διόλης/αδιπικού οξέος είναι 2 *moles*, εκ των οποίων 1% *mole* είναι ακετικό οξύ για να παρεμποδίσει τον περαιτέρω πολυμερισμό. Σε ποιά τιμή του βαθμού προόδου p πρέπει να τερματίσουμε την αντίδραση για να παραχθεί το επιθυμητό προϊόν υποθέτοντας ότι δεν υπάρχει καμιά άλλη στοιχειομετρική απόκλιση.

Άσκηση 8

Κατά την αντίδραση ενός τελοδομικού προπολυμερούς, που φέρει εποξυ-ομάδες στα δύο άκρα του, με διανιλίνη παράγεται ένα διασυνδεδεμένο πολυμερικό υλικό. Ποια είναι η κρίσιμη τιμή της προόδου της αντίδρασης για την δημιουργία του τρισδιάστατου δικτύου (κατ' αναλογία με το σημείο πηκτώματος) εάν στο μίγμα των αντιδρώντων ο λόγος των βαρών διαμίνης/προπολυμερούς είναι 1:10;

Τα μοριακά βάρη είναι για την διαμίνη 198 και για το προπολυμερές 914.

Άσκηση 9

Πόσος χρόνος χρειάζεται ώστε ο βαθμός προόδου της αντίδρασης να πάρει τιμές 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 0,95, 0,99, 0,995 για καταλύομενη ($k_K=0,1 \text{ kg eq}^{-1} \text{ min}^{-1}$) και μη καταλύομενη ($k=0,001 \text{ Kg}^2 \text{ eq}^{-1} \text{ min}^{-1}$) με $N_0=10 \text{ eq/kg}$. Συγκρίνετε τα αποτελέσματα του κλάσματος των ομάδων που δεν αντέδρασαν και του DP_n συναρτήσει του χρόνου

Άσκηση 10

Σε ένα μείγμα AA, BB, A₃ ο αρχικός αριθμός των ομάδων είναι $N_A = N_B = 3 \text{ mol}$. Τα μονομερή A₃ συνεισφέρουν 10% των ομάδων A. Πόσο θα είναι το DP_n όταν η απόδοση της αντίδρασης φθάσει το 97%; Ποια θα πρέπει να είναι η απόδοση για να φθάσει το DP_n το 200; Σε κάθε περίπτωση συγκρίνεται τα αποτελέσματα με εκείνα που θα παίρνατε χωρίς A₃.