

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΛΥΣΩΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Η πρόοδος της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί:

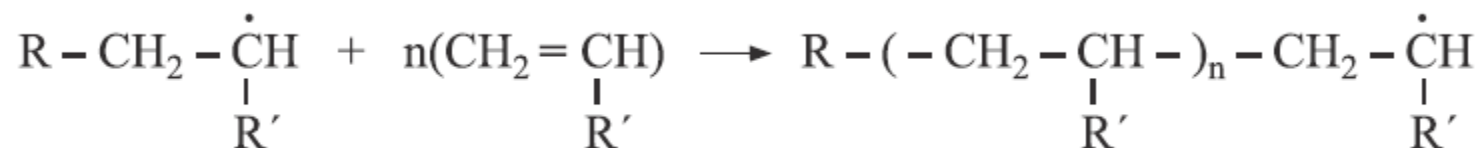
- Τιτλοδότηση διπλών δεσμών
- Μεταβολή του όγκου του μέσου της αντίδρασης
- Μέτρηση της απόδοσης

Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

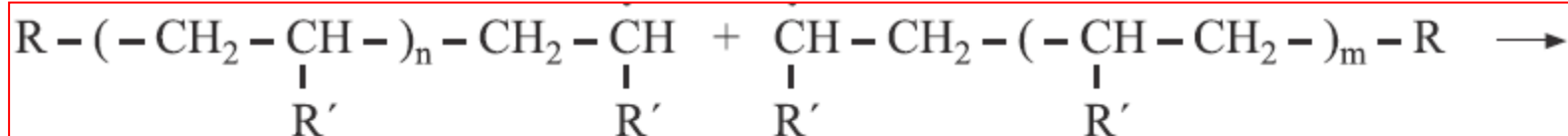
Φάση ενάρξεως ή εκκινήσεως της αντιδράσεως



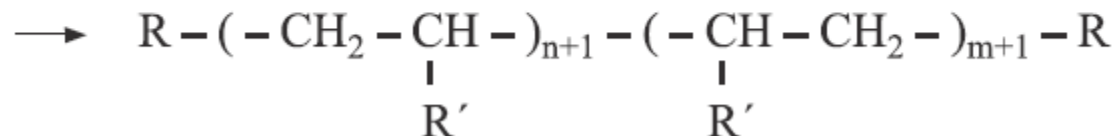
Φάση προόδου της αντιδράσεως



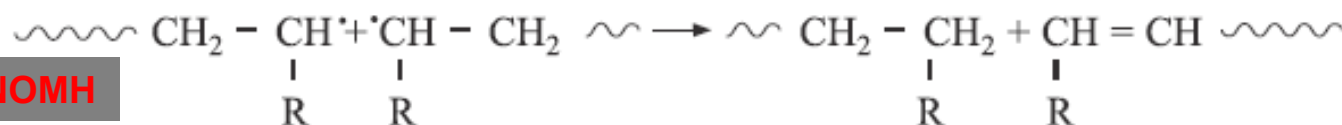
Φάση περατώσεως ή τερματισμού της αντιδράσεως



ΣΥΝΕΝΩΣΗ



(3 - 19)



ΑΝΑΚΑΤΑΝΟΜΗ

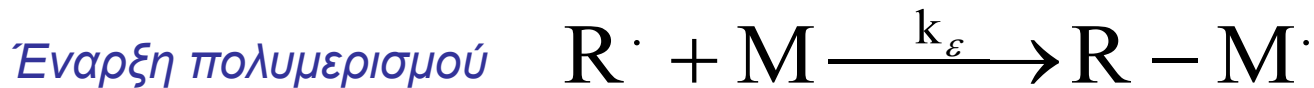
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΣΩ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ

Κινητικό σχήμα αντιδράσεων

Φάση έναρξης της αντίδρασης



$$V_\alpha = \frac{1}{2} \frac{d[R^\bullet]}{dt} = -\frac{d[R-R]}{dt} = k_\alpha [R-R]$$



$$V_\epsilon = -\frac{d[M]}{dt} = -\frac{d[R^\bullet]}{dt} = +\frac{d[R-M^\bullet]}{dt} = k_\epsilon [R^\bullet][M]$$

$$V_{\alpha} = \frac{1}{2} \frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = -\frac{d[R-R]}{dt} = k_{\alpha}[R-R]$$

*ταχύτητα παραγωγής ριζών
διπλάσια της κατανάλωσης
του εκκινητή*

$$\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = 2k_{\alpha}[R-R]$$

R^{\bullet} παράγονται = R^{\bullet} καταναλώνονται

$$2k_{\alpha}[R-R] = k_{\varepsilon}[R^{\bullet}][M]$$

$$V_{\varepsilon} = k_{\varepsilon}[R^{\bullet}][M]$$

$$[R^{\bullet}] = \frac{2k_{\alpha}}{k_{\varepsilon}} \cdot \frac{[R-R]}{[M]}$$



$$V_{\varepsilon} = 2k_{\alpha}[R-R]$$

$f=R$ στο πολυμερες/ R^{\bullet} από εκκινητή

$f < 1$ συντελεστής απόδοσης

$$V_{\varepsilon} = 2fk_{\alpha}[R-R]$$

ομολυτική διάσπαση

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2k_\alpha[R-R]$$

$$V_\varepsilon = 2fk_\alpha[R-R]$$

οξειδοαναγωγή

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = k_\alpha[ox][red]$$

$$V_\varepsilon = fk_\alpha[ox][red]$$

Φωτοχημική εκκίνηση

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2\phi' I_{abs}$$

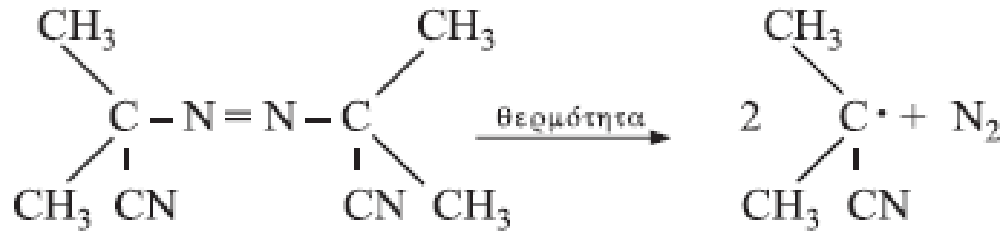
$$V_\varepsilon = 2f\phi' I_{abs}$$

ϕ' σταθερά
κβαντικής
απόδοσης

Arrhenious

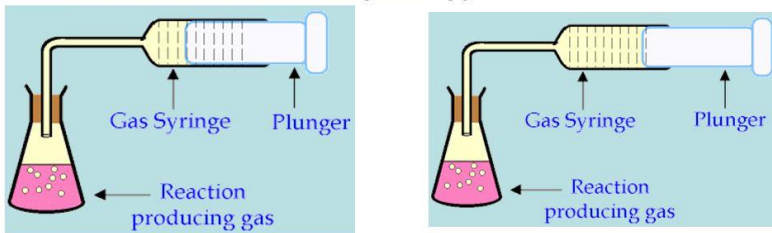
$$k_\alpha = A \exp[-E^*/RT]$$

E^* ενέργεια ενεργοποίησης



Κατά την διάσπαση του AIBN εκλύεται άζωτο.
 Μετρώντας τον όγκο του N₂ συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης να υπολογισθεί η K_a από την γραφική παράσταση όπου V_t, V_∞ ο όγκος του N₂ μετά χρόνο t και t = ∞

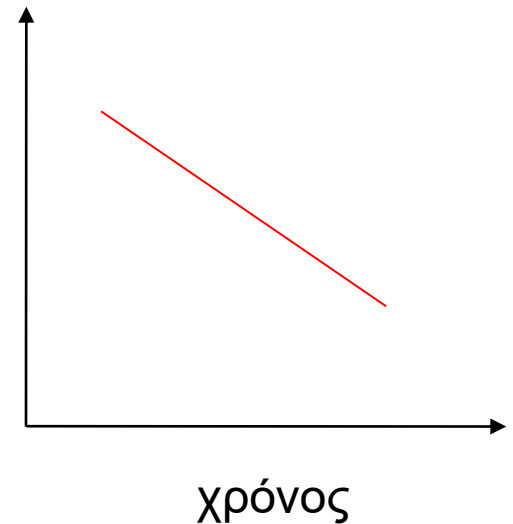
Πειραματική μέτρηση ταχύτητας αντίδρασης



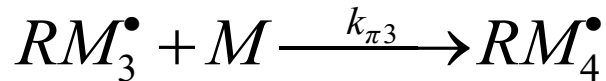
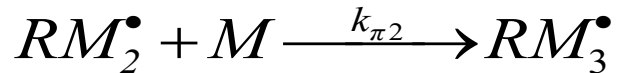
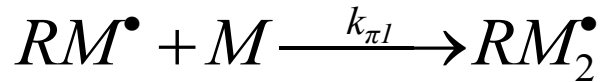
χρόνος →

Μετράμε τον παραγόμενο όγκο αερίου ανά ορισμένο χρονικό διάστημα

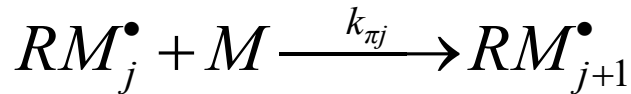
$$\ln(1 - V_t/V_\infty)$$



Φάση προόδου της αντίδρασης



.....



$$V_\pi = -\frac{d[M]}{dt} = k_\pi[M][RM^\bullet] + k_\pi[M][RM_2^\bullet] + k_\pi[M][RM_3^\bullet] + \dots$$

$$V_\pi = k_\pi[M] \{ [RM^\bullet] + [RM_2^\bullet] + [RM_3^\bullet] + \dots \}$$

$$V_\pi = k_\pi[M] \left[\sum RM^\bullet \right]$$

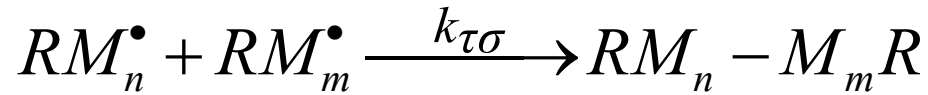
σύνολο ελευθέρων ριζών

Η δραστηριότητα της ρίζας
δεν εξαρτάται από το μήκος της

$$k_{\pi 1} = k_{\pi 2} = k_{\pi 3} = \dots = k_{\pi j} = k_\pi$$

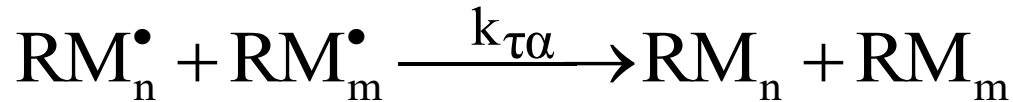
Φάση περάτωσης της αντίδρασης

συνένωση



$$V_\tau = 2k_{\tau\sigma}[RM_n^\bullet][RM_m^\bullet] \quad (\text{Το 2 διότι χάνονται δύο ρίζες})$$

ανακατανομή



$$V_\tau = 2k_{\tau\alpha}[RM_n^\bullet][RM_m^\bullet]$$

Η συνένωση και η ανακατανομή είναι ανταγωνιστικές διεργασίες

$$V_\tau = -\left\{ \frac{d[RM_n^\bullet]}{dt} + \frac{d[RM_m^\bullet]}{dt} \right\} = 2k_{\tau\alpha}[RM_n^\bullet][RM_m^\bullet] + 2k_{\tau\sigma}[RM_n^\bullet][RM_m^\bullet]$$

$$V_\tau = 2k_\tau \left[\sum RM \right]^2$$

$$k_\tau = k_{\tau\alpha} + k_{\tau\sigma}$$

Ταχύτητα πολυμερισμού

στάσιμη κατάσταση: οι σχηματιζόμενες ελεύθερες ρίζες είναι ίσες με τις εξαφανιζόμενες κατά την φάση τερματισμού

$$2k_a f [R - R] = 2k_t [\sum RM^\bullet]^2$$

Συγκέντρωση ελευθέρων ριζών στη στάσιμη κατάσταση

$$V_\pi = k_\pi [M] [\sum RM^\bullet]$$

$$[\sum RM^\bullet] = \left\{ \frac{k_a f}{k_t} [R - R] \right\}^{1/2} = \left\{ \frac{V_\varepsilon}{2k_t} \right\}^{1/2}$$

$$V_\pi = k_\pi [M] \left\{ \frac{k_a f}{k_t} [R - R] \right\}^{1/2}$$

Στιγμιαία ταχύτητα

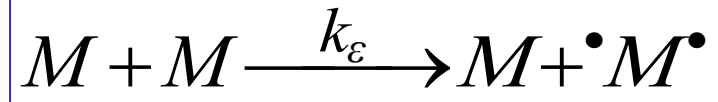
$$V_\pi = k_{app} [M] [I]^{1/2}$$

$$[I] = [R - R]$$

$$V_\pi = \left\{ \frac{k_\pi^2}{2k_t} \right\}^{1/2} V_\varepsilon^{1/2} [M]$$

Αρχική ταχύτητα πολυμερισμού

Θερμικός πολυμερισμός



$$V_\varepsilon = 2k_\varepsilon[M]^2$$

στάσιμη κατάσταση

$$2k_\varepsilon[M]^2 = 2k_\tau[\sum RM^\bullet]^2$$

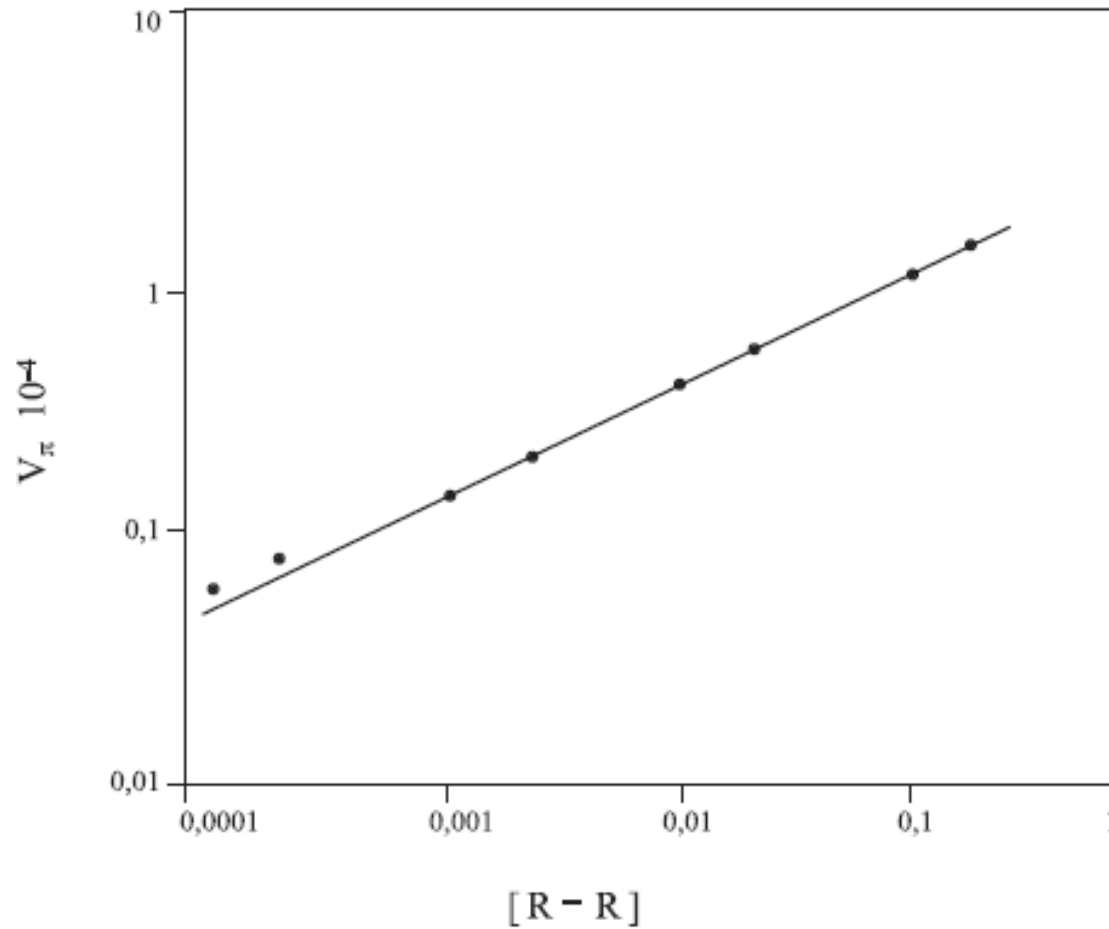
$$[\sum RM^\bullet] = \left\{ \frac{k_\varepsilon}{k_\tau} \right\}^{1/2} [M]$$

$$V_\pi = k_\pi \left\{ \frac{k_\varepsilon}{k_\tau} \right\}^{1/2} [M]^2$$



$$V_{\pi} = k_{\pi}[M] \left\{ \frac{k_{\alpha} f}{k_{\tau}} [R - R] \right\}^{1/2}$$

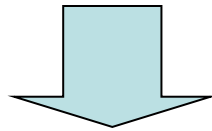
$$\text{Log } V_{\pi} \sim 1/2 \text{ log } [R - R]$$



Σχ. θ - 1. Σχέση μεταξύ ταχύτητας πολυμερισμού και συγκεντρώσεως εκκινητή σε μίαν αλυσωτή αντίδραση πολυμερισμού

προσδιορισμός των σταθερών k_{π} και k_{τ}

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{\pi} = k_{\pi}[\mathbf{M}] \left\{ \frac{k_{\alpha} f}{k_{\tau}} [\mathbf{R} - \mathbf{R}] \right\}^{1/2} \\ V_{\varepsilon} = 2 f k_{\alpha} [\mathbf{R} - \mathbf{R}] \end{array} \right\}$$



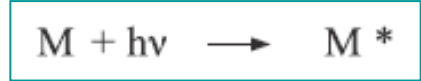
$$V_{\pi} = k_{\pi}[\mathbf{M}] \left(\frac{V_{\varepsilon}}{2k_{\tau}} \right)^{1/2}$$

$$\frac{k_{\pi}^2}{k_{\tau}} = \frac{2V_{\pi}^2}{V_{\varepsilon}[\mathbf{M}]^2}$$

Μπορεί να προσδιοριστεί από την V_{ε} (K_{α}) και την V_{π} (τιτλοδότηση διπλών δεσμών)

Μπορεί να προσδιοριστεί στην περίπτωση που χρησιμοποιείται φως

Χρόνος ζωής των ελευθέρων ριζών



$$\tau = \frac{\text{αριθμός ριζών}}{\text{αριθμός εξαφανιζόμενων ριζών ανά μονάδα χρόνου}}$$

$$\tau = \frac{[\sum RM^\bullet]}{2k_\tau [\sum RM^\bullet]^2} = \frac{1}{2k_\tau [\sum RM^\bullet]}$$

$$V_\pi = k_\pi [M] [\sum RM^\bullet]$$

$$\frac{k_\pi}{k_\tau} = \frac{2\tau V_\pi}{[M]}$$

$$\tau = \frac{k_\pi [M]}{2k_\tau V_\pi}$$

$$\frac{k_\pi^2}{k_\tau} = \frac{2V_\pi^2}{V_\varepsilon [M]^2}$$

$$K_\pi = \frac{V_\pi}{V_\varepsilon [M] \tau}$$

Μέσος χρόνος ζωής των ριζών τ :	10^{-1} - 10 [s]
Σταθερές ταχύτητας πολυμερισμού, k_{π} :	10^2 - 10^4 [l.mole ⁻¹ s ⁻¹]
Σταθερές ταχύτητας περατώσεως k_{τ} :	10^6 - 10^8 [l.mole ⁻¹ s ⁻¹]
Σταθερές ταχύτητας διασπάσεως k_{α} :	10^{-4} - 10^{-6} [s ⁻¹]
Συγκεντρώσεις ριζών στην στάσιμη καταστ.:	10^{-7} - 10^{-9} [mole.l ⁻¹]

Προστίθενται ~100-10.000 μονομερή σε κάθε αλυσίδα ανά sec.

Βαθμός πολυμερισμού προϊόντων αλυσωτών αντιδράσεων

Στιγμιαίο κινητικό μήκος των αλυσίδων λ .

Το μέσο κινητικό μήκος ορίζεται σαν ο αριθμός των καταναλισκομένων μονομερών για κάθε ενεργό κέντρο (ελεύθερη ρίζα) που δημιουργείται κατά τη φάση έναρξης της αλυσωτής αντίδρασης.

Μέσος αριθμός μονομερών ανα μακρορίζα

$$\lambda = \frac{V_{\pi}}{V_{\varepsilon}} = \frac{k_{\pi} [M] \left\{ \frac{k_a f}{k_{\tau}} [R - R] \right\}^{1/2}}{2 f k_a [R - R]}$$

Ιδιότητες
μονομερών

$$\lambda = \frac{k_{\pi}}{2(f k_a k_{\tau})^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[R - R]^{1/2}}$$

Στιγμιαίο
κινητικό μήκος

Μικρή $[R-R]$, μεγάλη $[M]$, βραδύα διάσπαση (k_a μικρή) μεγάλο MB πολυμερούς

Σχέση κινητικού μήκους με το χρόνο ζωής μακροριζών

Ρυθμός εισαγωγής μονομερών
στις μακρορίζες

$$V_{\pi} = -\frac{d[M]}{dt} = k_{\pi}[M]\left[\sum RM^{\bullet}\right]$$

Ρυθμός εισαγωγής μονομερών
ανά μακρορίζα

$$k_{\pi}[M]$$

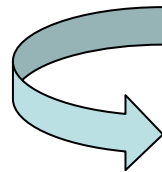
χρόνος για κάθε προσθήκη
μονομερούς σε μία μακρορίζα

$$1/k_{\pi}[M]$$

Χρόνος ζωής των ελευθέρων ριζών = αρ. μονομερών X χρόνο προσθήκης

$$\tau = \lambda/k_{\pi}[M]$$

$$\lambda = \frac{k_{\pi}}{2(fk_{\alpha}k_{\tau})^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[R-R]^{1/2}}$$



$$\tau = \frac{1}{2(fk_{\alpha}k_{\tau}[R-R])^{1/2}}$$

Περάτωση με ανακατανομή

$$DP_{n\alpha} = \lambda$$

Περάτωση με συνένωση

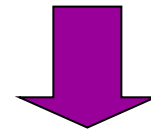
$$DP_{n\sigma} = 2\lambda$$

$$\lambda < DP_n < 2\lambda$$

Θερμικός πολυμερισμός

$$V_\pi = k_\pi \left\{ \frac{k_\varepsilon}{k_\tau} \right\}^{1/2} [\text{M}]^2$$

$$V_\varepsilon = 2k_\varepsilon [\text{M}]^2$$



$$\lambda = \frac{k_\pi}{2(k_\varepsilon k_\tau)^{1/2}}$$

Ανεξάρτητο της συγκέντρωσης του μονομερούς

Σχέση μεταξύ M_w/M_n των μέσω ελευθέρων ριζών λαμβανομένων πολυμερών

Περάτωση με ανακατανομή

Τα N_0 μονομερή ανά μονάδα όγκου, που **εμπλέκονται στον πολυμερισμό** σε ένα μικρό χρονικό διάστημα χωρίζονται

- α) σε αυτά που έχουν αντιδράσει και βρίσκονται ενσωματωμένα στις αλυσίδες των μακροριζών (**μονομερή στοιχεία**).
- β) σε αυτά που βρίσκονται στα άκρα των αρχικών ριζών ή στις αλυσίδες των μακροριζών (**μονομερή ρίζες**=το σύνολο των $[\Sigma RM^*]$)

$N_0-[\Sigma RM^*]$: μονομερή στοιχεία που έχουν αντιδράσει με ένα άλλο μονομερές στοιχείο (**έχουν ενσωματωθεί στην αλυσίδα**)

$[\Sigma RM^*]$: μονομερή στοιχεία που δεν έχουν αντιδράσει με άλλο μονομερές στοιχείο και ισούνται με το **σύνολο των μακροριζών**.

Περάτωση με ανακατανομή

Η πιθανότητα p να έχει αντιδράσει ένα μονομερές
κλάσμα των μονομερών στοιχείων

$$p = \frac{N_0 - [\sum \text{RM}^\bullet]}{N_0}$$

Η πιθανότητα να μην έχει αντιδράσει
κλάσμα μονομερών ριζών

$$1 - p = 1 - \frac{N_0 - [\sum \text{RM}^\bullet]}{N_0}$$

$$1 - p = \frac{[\sum \text{RM}^\bullet]}{N_0}$$

Η πιθανότητα να βρούμε μακρορίζα με i μονομερή

$$(1 - p)p^{i-1}$$

κλάσμα των βημάτων προόδου προς το σύνολο βημάτων προόδου
και τερματισμού αθροιστικά = κατανομή κατ αριθμό

Περάτωση με ανακατανομή

όλες οι μακρορίζες
με i μονομερή

$$N_i = [\sum RM^\bullet] (1-p) p^{i-1}$$

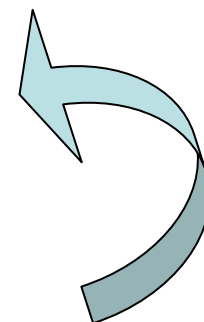


$$1-p = \frac{[\sum RM^\bullet]}{N_0}$$

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

$$DP_n = \sum \frac{N_i}{N} i = \frac{\sum N_i i}{\sum N_i} = \frac{N_0 (1-p)^2 \sum i p^{i-1}}{N_0 (1-p)^2 \sum p^{i-1}} = \frac{\sum i p^{i-1}}{\sum p^{i-1}}$$

$$DP_n = \frac{(1/1-p)^2}{(1/1-p)} = \frac{1}{1-p}$$



$$DP_n = \sum \frac{N_i}{N} i \quad DP_n = \sum i (1-p) p^{i-1} = (1-p) \sum i p^{i-1} = \frac{1-p}{(1-p)^2}$$

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

Πρώτη παράγωγος:

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

Δεύτερη παράγωγος:

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

$$DP_w = \sum \frac{m_i}{m} i = \frac{\sum N_i i^2}{\sum N_i i} = \frac{(1-p)^2 N_0 \sum i^2 p^{i-1}}{(1-p)^2 N_0 \sum i p^{i-1}} = \frac{\sum i^2 p^{i-1}}{\sum i p^{i-1}}$$

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

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



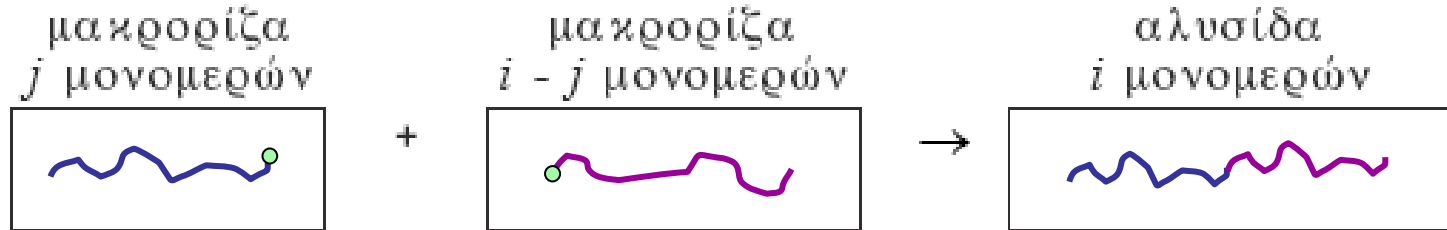
$$DP_w = \frac{1+p}{1-p}$$

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

$$\frac{DP_w}{DP_n} = 1 + p \xrightarrow{P \rightarrow 1} \frac{DP_w}{DP_n} = 2$$

Περάτωση με ανακατανομή

Περάτωση με συνένωση



μακρορίζα με j μονομερή $p^{j-1}(1-p)$

για μακρορίζα με $i-j$ μονομερή $p^{i-j-1}(1-p)$

Η πιθανότητα να βρεθούν συγχρόνως δύο μακρορίζες j και $i-j$ που θα δώσουν την **αλυσίδα με i μονομερή** $p^{i-2} (1-p)^2$

$$\left. \begin{array}{l}
 1+i-1 \rightarrow i \\
 2+i-2 \rightarrow i \\
 3+i-3 \rightarrow i \\
 \dots\dots\dots \\
 \dots\dots\dots \\
 i-3+3 \rightarrow i \\
 i-2+2 \rightarrow i \\
 i-1+1 \rightarrow i
 \end{array} \right\} i-1$$

Η πιθανότητα να βρούμε
μακρορίζα με i μονομερή
με όλους τους συνδυασμούς

$$\frac{1}{2} (i - 1) p^{i-2} (1 - p)^2$$

Όλες οι μακρορίζες με i μονομερή

$$N_i = \frac{1}{2} (i - 1) p^{i-2} (1 - p)^2 \left[\sum RM \cdot \right]$$

Σύνολο μακρορίζων

$$1 - p = \frac{[\sum RM \cdot]}{N_0}$$



$$N_i = \frac{1}{2} (i - 1) p^{i-2} (1 - p)^3 N_0$$

$$DP_n = \frac{\sum N_i i}{\sum N_i} = \frac{\sum i(i-1)p^{i-2}}{\sum (i-1)p^{i-2}} = \frac{2 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot p + 4 \cdot 3 \cdot p^2 \dots}{1 + 2p + 3p^2 + 4p^3 + 3\dots} = \frac{\frac{2}{(1-p)^3}}{\left(\frac{1}{1-p}\right)^2} = \frac{2}{1-p}$$

$$DP_n = \sum \frac{N_i}{N} i \quad DP_n = \sum i (i-1)p^{i-2} (1-p)^2 = (1-p)^2 \sum i(i-1)p^{i-2}$$

$$DP_n = (1-p)^2 \frac{2}{(1-p)^3} = \frac{2}{(1-p)}$$

$$DP_w = \frac{\sum N_i i^2}{\sum N_i i} \rightarrow DP_w + 1 = \frac{\sum i(i+1)(i-1)p^{i-2}}{\sum i(i-1)p^{i-2}} =$$


$$= \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 + 2 \cdot 3 \cdot 4p + 3 \cdot 4 \cdot 5p^2 + \dots}{2 + 3 \cdot 2p + 4 \cdot 3p^2 + \dots} = \frac{-2(-3 + 6p - 3p^2)}{(1-p)^6} = \frac{2}{(1-p)^3}$$

$$DP_w = \frac{3 - 6p + 3p^2}{(1-p)^3} - 1 = \frac{3(1-p)^2}{(1-p)^3} - 1 = \frac{3}{1-p} - 1$$

$$DP_w = \frac{2+p}{1-p}$$

$$\frac{DP_w}{DP_n} = \frac{\frac{2+p}{1-p}}{2}$$

$$\frac{DP_w}{DP_n} = \frac{2+p}{2}$$

$P \rightarrow 1$ 

$$\frac{DP_w}{DP_n} = \frac{3}{2} = 1,5$$

Περάτωση με συνένωση

Περάτωση με συνένωση και ανακατανομή

$$2 > \frac{DP_w}{DP_n} > 1,5$$

Αποκλίσεις από τον «κανονικό» πολυμερισμό στους μεγάλους βαθμούς προόδου της αντίδρασης.

Φαινόμενο Trommsdorff

Ονομάζουμε **κανονικό πολυμερισμό** τον πολυμερισμό από τον οποίο παίρνουμε πολυμερές:

- με ταχύτητα που προβλέπεται από την σχέση →
- του οποίου το κινητικό μήκος δίνεται →
- η μοριακή του διασπορά βρίσκεται μεταξύ 1,5 και 2.

$$V_{\pi} = k_{\pi}[M] \left\{ \frac{k_{\alpha} f}{k_{\tau}} [R - R] \right\}^{1/2}$$

$$\lambda = \frac{k_{\pi}}{2(fk_{\alpha}k_{\tau})^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[R - R]^{1/2}}$$

Για μεγάλους βαθμούς προόδου έχουμε μεγάλες αποκλίσεις από τις τιμές που προβλέπονται από τις παραπάνω σχέσεις.

Βασική αιτία των αποκλίσεων είναι



- μεγάλη αύξηση του ιξώδους του μέσου
- δυσκολία συνάντησης των άκρων δύο μακροριζών (αντίδραση περάτωσης).



έχουμε απομάκρυνση από την στάσιμη κατάσταση

Συνέπεια της δυσκολίας συνάντησης των άκρων των μακρομορίων είναι η **ελάττωση της k_t**

που είναι **μεγαλύτερη από αυτήν της k_{tp}** (δυσκολία συνάντησης των άκρων με μονομερή)

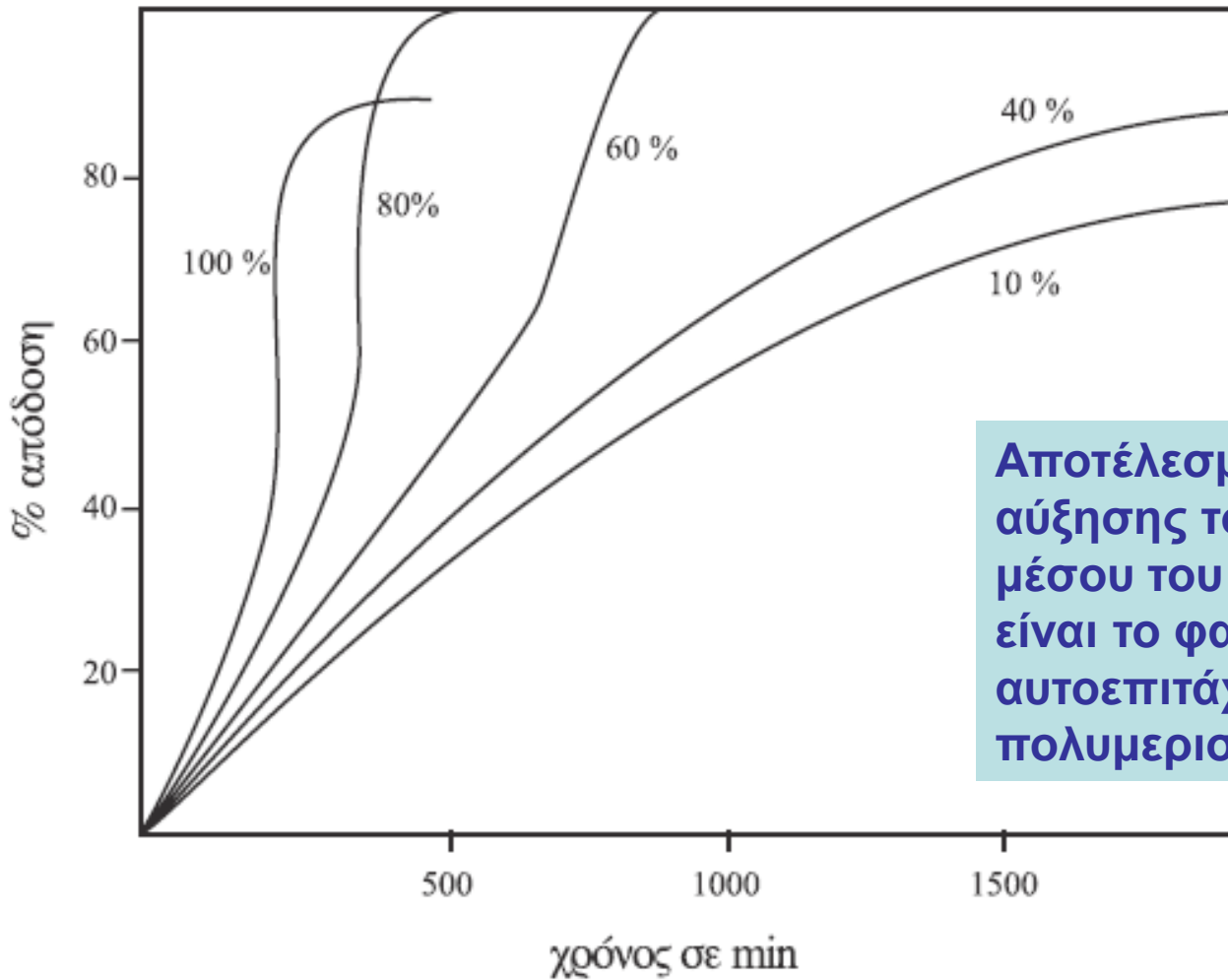
και οδηγεί σε **αυτοεπιτάχυνση και μεγαλύτερες τιμές μοριακών βαρών.**


$$V_{\pi} = k_{\pi}[M] \left\{ \frac{k_a f}{k_t} [R - R] \right\}^{1/2}$$


$$\lambda = \frac{k_{\pi}}{2(fk_a k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[R - R]^{1/2}}$$

Το M_w / M_n κυμαίνεται μεταξύ 2 και 5.

Φαινόμενο Trommsdorff

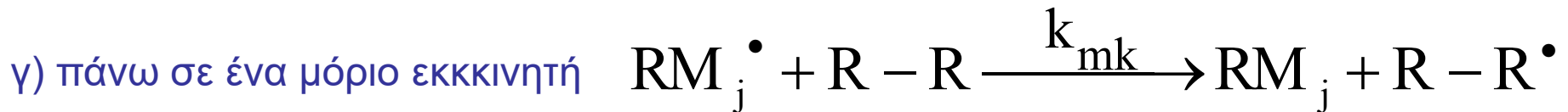


Αποτέλεσμα της μεγάλης αύξησης του ιξώδους του μέσου του πολυμερισμού είναι το φαινόμενο αυτοεπιτάχυνσης του πολυμερισμού

Σχ. 8-2 Αυτοεπιτάχυνση της αντιδράσεως πολυμερισμού του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα εντός βενζολίου. Οι διαφορετικές καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του μονομερούς εντός του βενζολίου.

Μεταφορά ελευθέρων ριζών

Μεταφορά ελεύθερης ρίζας από το ενεργό άκρο της αλυσίδας γίνεται



$$DP_n = \frac{V_\pi}{V_\varepsilon + k_{mm}[\sum RM^\bullet[M]] + k_{ms}[\sum RM^\bullet[S]] + k_{mk}[\sum RM^\bullet[R-R]]}$$

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{V_\varepsilon}{V_\pi} + \frac{k_{mm}[\sum RM^\bullet[M]] + k_{ms}[\sum RM^\bullet[S]] + k_{mk}[\sum RM^\bullet[R-R]]}{V_\pi}$$

$$V_\pi = k_\pi[M][\sum RM^\bullet]$$

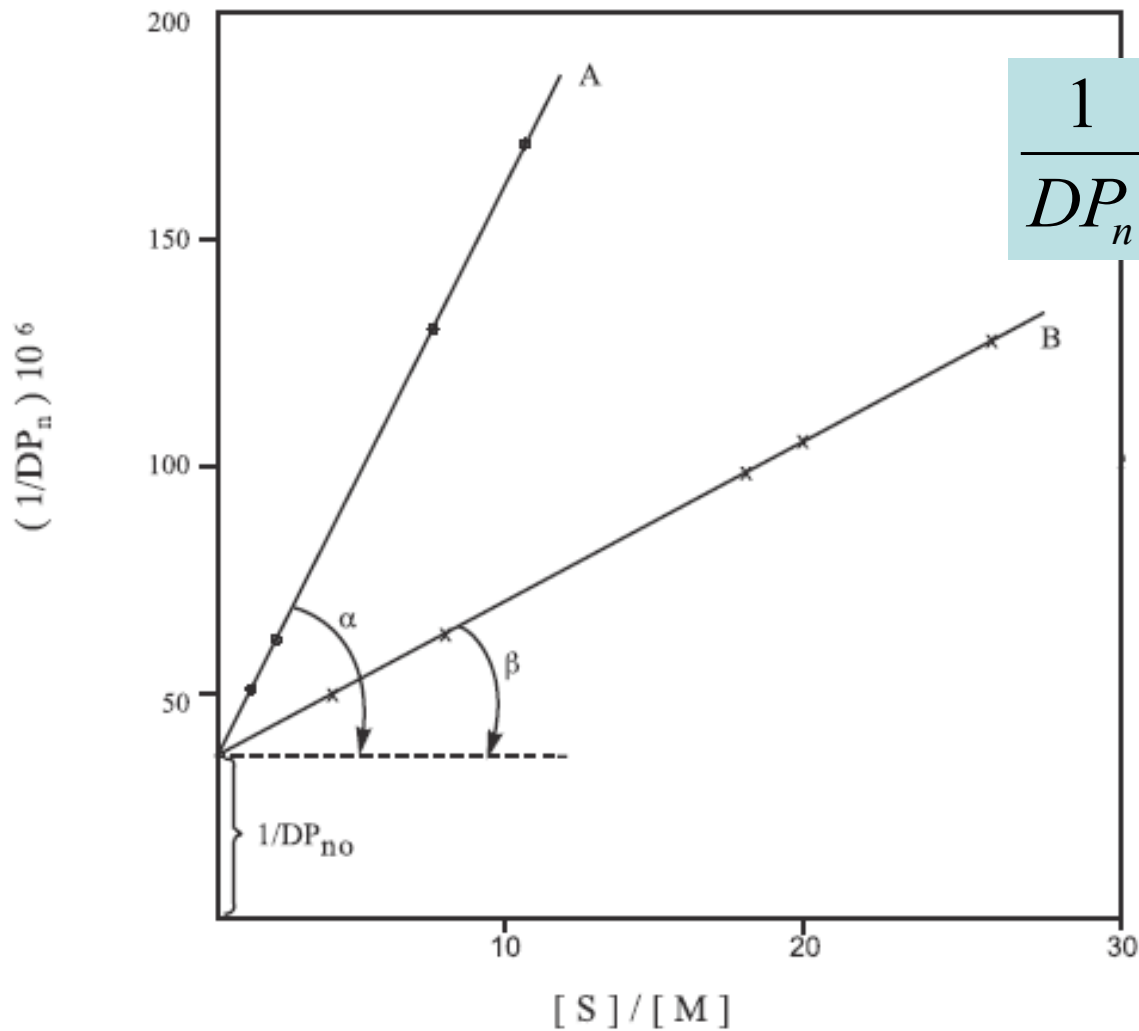


$$\frac{1}{DP_n} = \frac{V_\varepsilon}{V_\pi} + \frac{k_{mm}}{k_\pi} + \frac{k_{ms}}{k_\pi} \cdot \frac{[S]}{[M]} + \frac{k_{mk}}{k_\pi} \cdot \frac{[R-R]}{[M]}$$

σταθερά μεταφοράς ηλεκτρονίων C_m, C_s, C_k είναι οι λόγοι $k_{mm}/k_\pi, k_{ms}/k_\pi, k_{mk}/k_\pi$

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{V_\varepsilon}{V_\pi} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_k \frac{[R-R]}{[M]}$$

Μεταφορά ελεύθερης ρίζας σε ένα μόριο διαλύτη

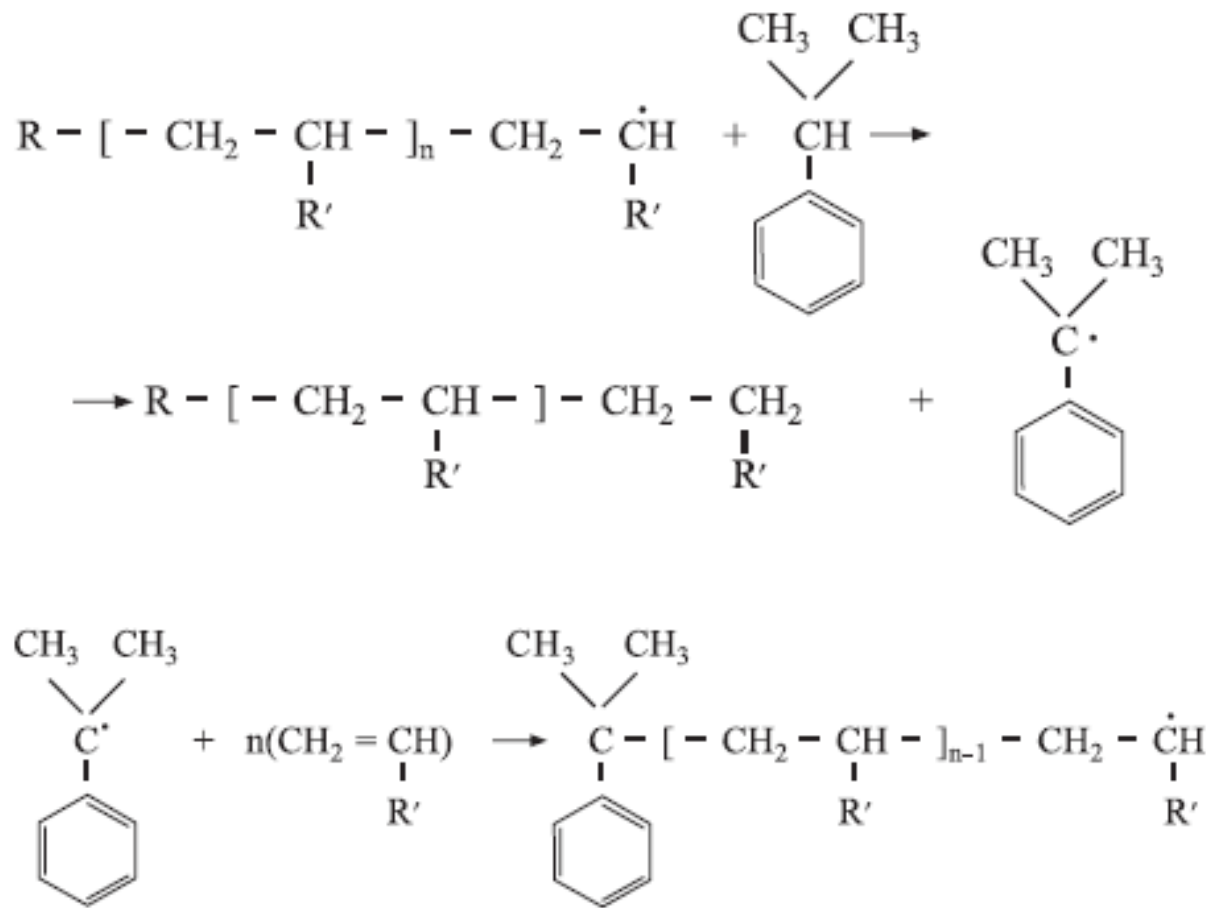


$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_{no}} + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

Σχ. 8 – 3. Εφαρμογή της εξισώσεως 8 – 60 διά τον πολυμερισμό του στυρενίου με την παρουσία :

- ισοπροπυλοβενζολίου (C_s ανάλογη της γωνίας α)
- x τολουολίου (C_s ανάλογη της γωνίας β)

Η δραστικότητα του μέσου μεταφοράς (τιμή της Cs) εξαρτάται από την ευκολία που αποσπάται από το μόριο του μέσου αυτού ένα άτομο υδρογόνου ή αλογόνου.



Πίνακας 8 – I

Τιμές σταθερών μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά τον πολυμερισμό του στυρενίου και του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα ($T = 60^{\circ} C$).

	$C_s \cdot 10^5$	
	Στυρένιο	Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας
Βενζόλιο	0,23	0,40
Κυκλοεξάνιο	0,31	1,00 ($80^{\circ} C$)
Τολουόλιο	1,25	2,00
Ισοπροπυλοβενζόλιο	8,20	—
Τριαιθυλαμίνη	70,10	83,00
Τετραχλωριούχος άνθρακας	900,00	24,00
Τετραβρωμιούχος άνθρακας	220.000	—

Σύνοψη κεφαλαίου

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

Αναπτύσσονται οι κινητικές εξισώσεις των τριών σταδίων και της ταχύτητας πολυμερισμού σε συνάρτηση των κινητικών σταθερών και της συγκέντρωσης των μονομερών και του εκκινήτη .

Η κινητική ανάλυση βασίζεται στην παραδοχή της μόνιμης κατάστασης όπου οι ταχύτητες εκκίνησης και τερματισμού θεωρούνται ίσες, που σημαίνει η συνολική συγκέντρωση των ριζών είναι σταθερή.

Αναπτύσσονται σχέσεις για την πρόβλεψη της κατ' αριθμόν και κατά βάρος μοριακής κατανομής των πολυμερικών αλυσίδων. Στην περίπτωση που ο τερματισμός λαμβάνει χώρα αποκλειστικά με ανακατανομή, τότε η πιο πιθανή κατανομή μοριακών βαρών, είναι ίδια με αυτή του σταδιακού πολυμερισμού ($M_w/M_n=2$). Ο τερματισμός αποκλειστικά με συνένωση οδηγεί σε κατανομή, όπου M_w/M_n ισούται με περίπου 1,5.

Εξετάζονται τέλος αποκλίσεις από τον “κανονικό” πολυμερισμό: φαινόμενο Trommsdorff και οι αντιδράσεις μεταφοράς των ριζών στον διαλύτη (κυρίως) στο μονομερές η στην αλυσίδα. Η επίδραση της μεταφοράς μίας ρίζας από μία αναπτυσσόμενη αλυσίδα σε άλλα μόρια είναι η μείωση του βαθμού πολυμερισμού.

Άσκηση 1:

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

$$[R - R] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ moles / lt}$$

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

$$f = 0.8, \text{ δραστηκότητα}$$

$$v_{\text{προσόδου}} = 1,86 \cdot 10^{-7} \text{ moles / (lt.sec)}$$

$$v_{\text{εναρξιας}} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ moles / (lt.sec)}$$

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

Ζητείται:

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

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
$V_e \times 10^9$ 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 $k_p = 1.2 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$V_p \times 10^4$ 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_t που προσδιορίστηκε προηγουμένως.

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 πτητικότητας 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:

- Να δειχθεί ότι ο νόμος που δίνει την ταχύτητα πολυμερισμού μέσω ελευθέρων ριζών επιβεβαιώνεται για αυτό το σύστημα.
- 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: $k_d(60 \text{ }^\circ\text{C})=1.2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$

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	
[CCl ₄]/[Στυρένιο]	DP _n ⁻¹ x 10 ⁵	[CCl ₄]/[Στυρένιο]	DP _n ⁻¹ x 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} ($E^*_{μετ} - E^*_π$) αυτής της αντίδρασης, μέσω της ανάλυσης Arrhenius.