

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΩΝ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

- α) Είναι δυνατός ο συμπολυμερισμός δύο συγκεκριμένων βινυλικών μονομερών;**
- β) Ποια είναι η απαιτούμενη αρχική σύσταση του μίγματος δύο μονομερών για να πάρουμε ένα συμπολυμερές ορισμένης χημικής σύστασης;**

- Κινητικό σχήμα αντιδράσεων
- Λόγοι δραστηρότητας
- Εξίσωση συμπολυμερισμού

Αντιδράσεις μέσω ελευθέρων ριζών

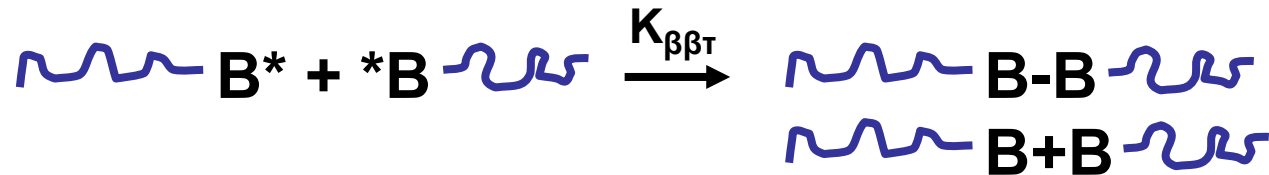
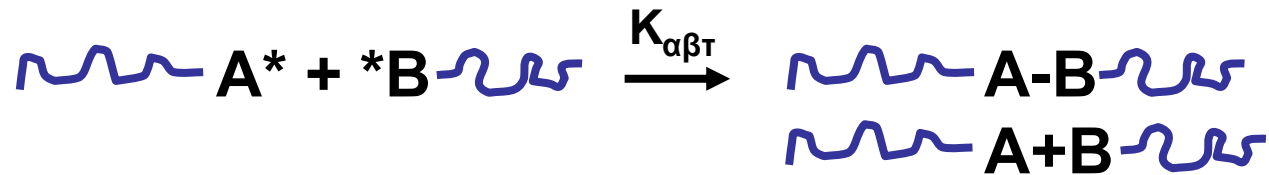
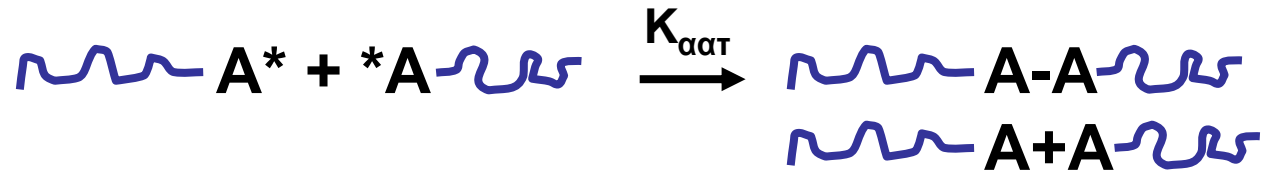
Έναρξη αντίδρασης :



Πρόοδος αντίδρασης



Περάτωση αντίδρασης:



Η αναλογία των μονομερών εντός των αλυσίδων του συμπολυμερούς δεν είναι η ίδια με την αναλογία των μονομερών στο αρχικό μίγμα.

Σκοπός : ο υπολογισμός της αναλογίας των μονομερών μέσα στο συμπολυμερές.

Ταχύτητες κατανάλωσης μονομερών A και B

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{\alpha\alpha} [\sim\sim A^\bullet][A] + k_{\beta\alpha} [\sim\sim B^\bullet][A] \quad (1)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{\alpha\beta} [\sim\sim A^\bullet][B] + k_{\beta\beta} [\sim\sim B^\bullet][B] \quad (2)$$

Αρχή της στάσιμης κατάστασης

οι συγκεντρώσεις των επί μέρους ελευθέρων ριζών A^* και B^* παραμένουν σταθερές στο χρόνο.

“Κανόνας του Bodenstein”

κατανάλωση ριζών A^* = παραγωγή ριζών A^*
παραγωγή ριζών B^* = κατανάλωση ριζών B^*

$$k_{\alpha\beta} [\sim\sim A^\bullet][B] = k_{\beta\alpha} [\sim\sim B^\bullet][A] \quad (3)$$

σύσταση συμπολυμερούς

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_{aa} [\sim\sim A^\bullet] [A] + k_{\beta\alpha} [\sim\sim B^\bullet] [A]}{k_{\beta\beta} [\sim\sim B^\bullet] [B] + k_{\alpha\beta} [\sim\sim A^\bullet] [B]} \quad (4)$$

$$k_{\alpha\beta} [\sim\sim A^\bullet] [B] = k_{\beta\alpha} [\sim\sim B^\bullet] [A]$$

Διαιρούμε επιλεκτικά αριθμητή κ παρονομαστή

Σύσταση
συμπολυμερούς

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{\frac{k_{aa}}{k_{\alpha\beta}} \cdot \frac{[A]}{[B]} + 1}{\frac{k_{\beta\beta}}{k_{\beta\alpha}} \cdot \frac{[B]}{[A]} + 1}$$

(5)

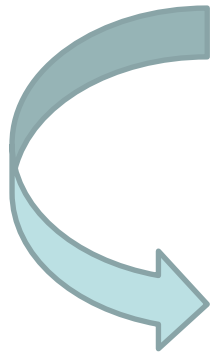
$$k_{\alpha\alpha}/k_{\alpha\beta} \text{ και } k_{\beta\beta}/k_{\beta\alpha}$$

ονομάζομε λόγους δραστηκότητας r_{α} και r_{β} των μονομερών A και B).

Οι λόγοι αυτοί εκφράζουν την προτίμηση (ή ταχύτητα), μίας ελεύθερης ρίζας, να αντιδράσει με ένα μονομερές της ίδιας φύσεως ή με ένα μονομερές διαφορετικής φύσεως.

η (5) γίνεται

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{r_a \cdot \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_\beta \cdot \frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (6)$$



Εξίσωση συμπολυμερισμού

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_a[A] + [B]}{r_\beta[B] + [A]} \quad (7)$$

$$\frac{r_a[A] + [B]}{r_\beta[B] + [A]} = 1 \quad \longrightarrow \quad d[A]/d[B] = [A]/[B].$$

σύσταση συμπολυμερούς = σύσταση μονομερών

Γραμμομοριακά κλάσματα

τροφοδοσία

$$f_a = \frac{[A]}{[A] + [B]} \quad f_\beta = 1 - f_\alpha = \frac{[B]}{[A] + [B]} \quad (8)$$

αλυσίδα

$$F_\alpha = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]} \quad F_\beta = 1 - F_\alpha = \frac{d[B]}{d[A] + d[B]} \quad (9)$$

$$F_\alpha = \frac{d[A]/dt}{d[A]/dt + d[B]/dt} \quad (10)$$

$$F_{\alpha} = \frac{k_{aa}[\sim\sim A^{\bullet}][A] + k_{\beta\alpha}[\sim\sim B^{\bullet}][A]}{k_{aa}[\sim\sim A^{\bullet}][A] + k_{\beta\alpha}[\sim\sim B^{\bullet}][A] + k_{\beta\beta}[\sim\sim B^{\bullet}][B] + k_{a\beta}[\sim\sim A^{\bullet}][B]} \quad (11)$$

$$k_{a\beta}[\sim\sim A^{\bullet}][B] = k_{\beta\alpha}[\sim\sim B^{\bullet}][A] \quad \text{Κανόνας του Bodenstein} \quad (12)$$

Διαιρούμε επιλεκτικά αριθμητή κ παρονομαστή της (11)

$$F_{\alpha} = \frac{r_a \cdot \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_a \cdot \frac{[A]}{[B]} + 1 + r_{\beta} \cdot \frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (13)$$

Δεδομένου ότι $[A]/[B] = f_\alpha/f_\beta$ $f_\beta = 1-f_\alpha$

$$F_\alpha = \frac{r_a \cdot f_\alpha^2 + f_\alpha (1-f_\alpha)}{r_a f_\alpha^2 + r_\beta (1-f_\alpha)^2 + 2f_\alpha (1-f_\alpha)}$$

(14)

$$F_\alpha = \frac{r_a \cdot f_\alpha^2 + f_\alpha f_\beta}{r_a f_\alpha^2 + r_\beta f_\beta^2 + 2f_\alpha f_\beta}$$

Εξίσωση συμπολυμερισμού

Στιγμαία σύσταση συμπολυμερούς

Ισχύει για όλους τους αλυσωτούς πολυμερισμούς
αλλά οι λόγοι δραστηριότητας διαφέρουν

Χαρακτηριστικές τιμές των λόγων δραστικότητας

Ιδανικός συμπολυμερισμός

Ονομάζουμε ιδανικό ένα συμπολυμερισμό όταν το γινόμενο των λόγων δραστικότητας του ζεύγους των μονομερών είναι ίσο με τη μονάδα :

$$r_{\alpha} \cdot r_{\beta} = 1 \text{ ή } r_{\alpha} = 1/r_{\beta} .$$

$$r_{\alpha} > 1 \quad r_{\beta} < 1 .$$

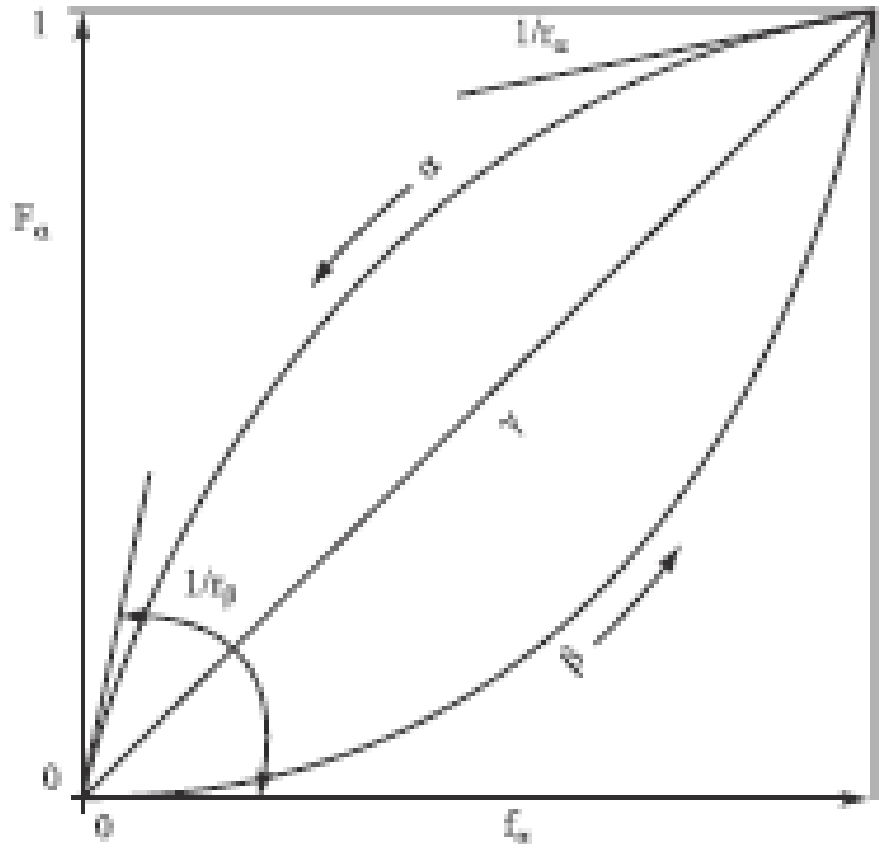


(15)

$$\frac{k_{\alpha\alpha}}{k_{\alpha\beta}} = \frac{k_{\beta\alpha}}{k_{\beta\beta}}$$

(A)	(B)
$k_{\alpha\alpha} > k_{\alpha\beta}$	$k_{\beta\alpha} > k_{\beta\beta}$

Αντίστροφη προτίμηση



Σχ. 10-1. Σχέση μεταξύ της συστάσεως που συμπολυμερίζεται, F_α , και της συστάσεως που μίγματος των μονομερών, f_α .

$r_\alpha > 1$ καμπύλη α

$F_\alpha > f_\alpha$

$r_\beta > 1$ καμπύλη β

$F_\alpha < f_\alpha$

$r_\alpha = r_\beta = 1$ καμπύλη γ

Με παραγωγή της εξίσωσης συμπολυμερισμού:

$$\left[\frac{dF_\alpha}{df_\alpha} \right]_{f_\alpha=0} = \frac{1}{r_\beta}$$

$$\left[\frac{dF_\alpha}{df_\alpha} \right]_{f_\alpha=1} = \frac{1}{r_\alpha}$$

Αζεοτροπικός συμπολυμερισμός

$d[A]/d[B]$ ίσος με $[A]/[B]$

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_a[A] + [B]}{r_\beta[B] + [A]}$$

Για να ισχύει $d[A]/d[B]=[A]/[B]$.

συνθήκη

$$\left\{ r_\alpha [A] + [B] \right\} / \left\{ r_\beta [B] + [A] \right\} = 1$$

(16)



$$\frac{r_\alpha [A]}{[B]} + 1 = \frac{[A]}{[B]} + r_\beta \quad (17)$$

$$\xrightarrow{(17)} \quad 1 - r_\beta = \frac{[A]}{[B]} (1 - r_\alpha) \quad (18)$$

$$\boxed{\frac{[A]_{\alpha\zeta}}{[B]_{\alpha\zeta}} = \frac{1 - r_\beta}{1 - r_\alpha} > 0} \quad (19)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 - r_\beta < 0 \rightarrow r_\beta > 1 \\ 1 - r_\alpha < 0 \rightarrow r_\alpha > 1 \end{array} \right\}$$

(20)

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 - r_\beta > 0 \rightarrow r_\beta < 1 \\ 1 - r_\alpha > 0 \rightarrow r_\alpha < 1 \end{array} \right\}$$

(21)

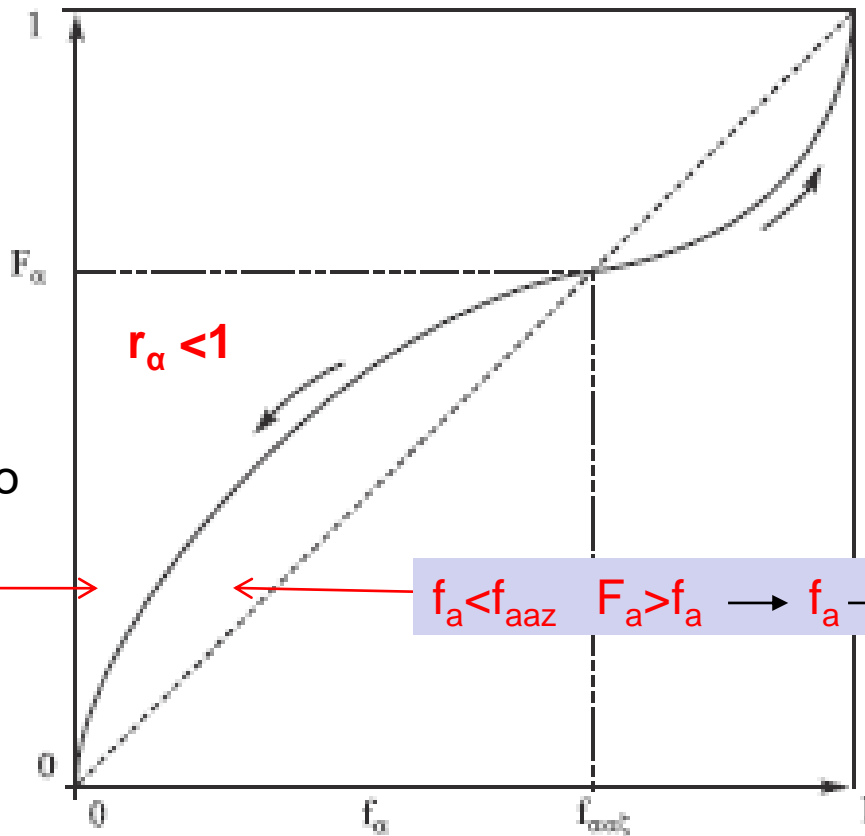
Αζεοτροπική σύσταση

$$f_{\alpha} = \frac{[A]}{[A] + [B]} \quad f_{\alpha\alpha\zeta} = \frac{[A]_{\alpha\zeta}}{[A]_{\alpha\zeta} + [B]_{\alpha\zeta}} \quad (22)$$

$$\frac{[A]_{\alpha\zeta}}{[A]_{\alpha\zeta} + [B]_{\alpha\zeta}} = \frac{1 - r_{\beta}}{2 - r_{\alpha} - r_{\beta}} \quad (23)$$

$$f_{\alpha\alpha\zeta} = (1 - r_{\beta}) / (2 - r_{\alpha} - r_{\beta}) \quad (24)$$

$$r_\alpha < 1, r_\beta < 1 \text{ και } r_\alpha > r_\beta$$



Παράδοξο
για $r_\alpha < 1$

$$f_a < f_{aaz} \quad F_a > f_a \quad \rightarrow \quad f_a \rightarrow 0$$

Σχ. 10-2 Σχέση μεταξύ της στοιχειακής αναλογίας σε υαυπολειμματός F_a και f_a (είναι αζεοτροπική συμπεριφορά εάν r_α και r_β μπει πάνω της μονάδας)

Η καμπύλη είναι σιγμοειδής διότι πρέπει να τέμνει την διαγώνιο ($F_a = f_a$) σε ένα μοναδικό σημείο που αντιστοιχεί στην αζεοτροπική σύσταση

$$r_\alpha < 1, r_\beta < 1$$

$$k_{\alpha\alpha} < k_{\alpha\beta} \text{ και } k_{\beta\beta} < k_{\beta\alpha}$$

$$r_\alpha > r_\beta$$

$$\frac{k_{\alpha\alpha}}{k_{\alpha\beta}} > \frac{k_{\beta\beta}}{k_{\beta\alpha}}$$

$$k_{\alpha\alpha} k_{\beta\alpha} > k_{\beta\beta} k_{\alpha\beta}$$

Περισσότερες
αντιδράσεις
 $B^* + A$ από $A^* + B$

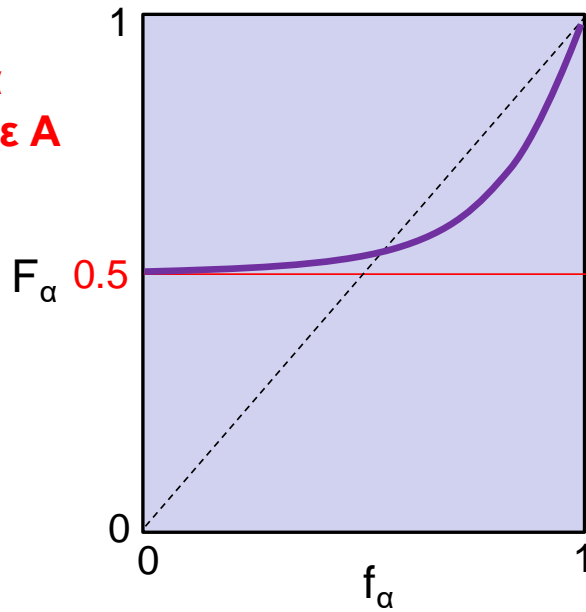
$r_\alpha > 1, r_\beta > 1$ πολύ σπάνιο

Εναλλασσόμενος συμπολυμερισμός

$$r_\alpha \cdot r_\beta = 0$$

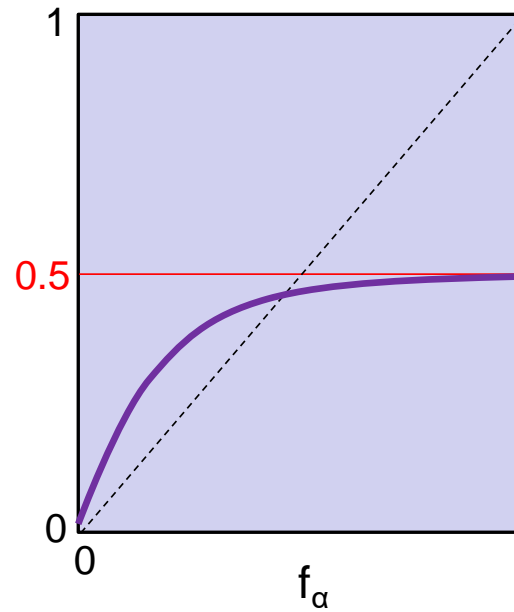
$r_\alpha > 0$ και $r_\beta = 0$ ομοπολυμερισμός του B είναι αδύνατος
 μικρή περιεκτικότητα σε A παίρνομε εναλλασσόμενο συμπολυμερές.

Μίγμα
 πτωχό σε A



A: $r_\alpha=0,2, r_\beta=0$

Μίγμα
 πτωχό σε B



B: $r_\alpha=0, r_\beta=0,2$

$$r_\alpha = k_{\alpha\alpha}/k_{\alpha\beta}$$

$$r_\beta = k_{\beta\beta}/k_{\beta\alpha}$$

Καλύτερη εναλλαγή όσο το r_α, r_β μικρότερα

$r_\alpha, r_\beta \gg 1$ ομοπολυμερισμός

Προσδιορισμοί και τιμές των λόγων δραστικότητας

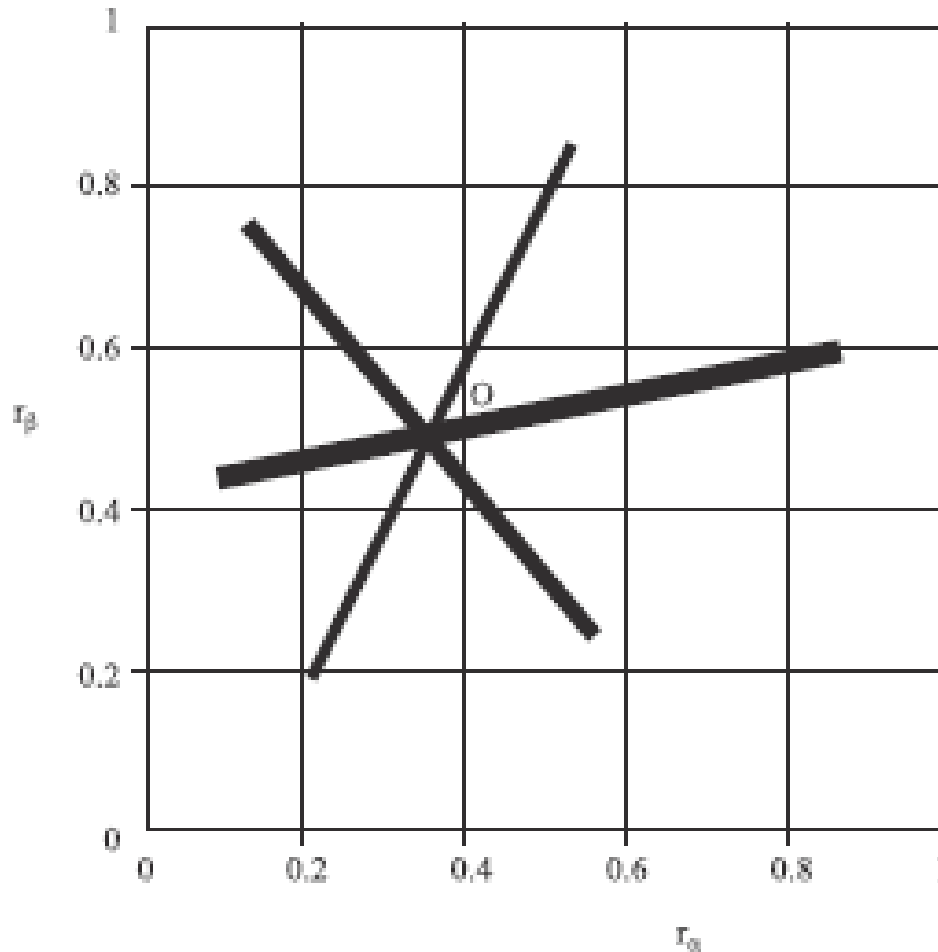
$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_a[A] + [B]}{r_\beta[B] + [A]}$$



$$r_\beta = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{d[B]}{d[A]} \left(1 + \frac{[A]}{[B]} r_\alpha \right) - 1 \right\} \quad (25)$$

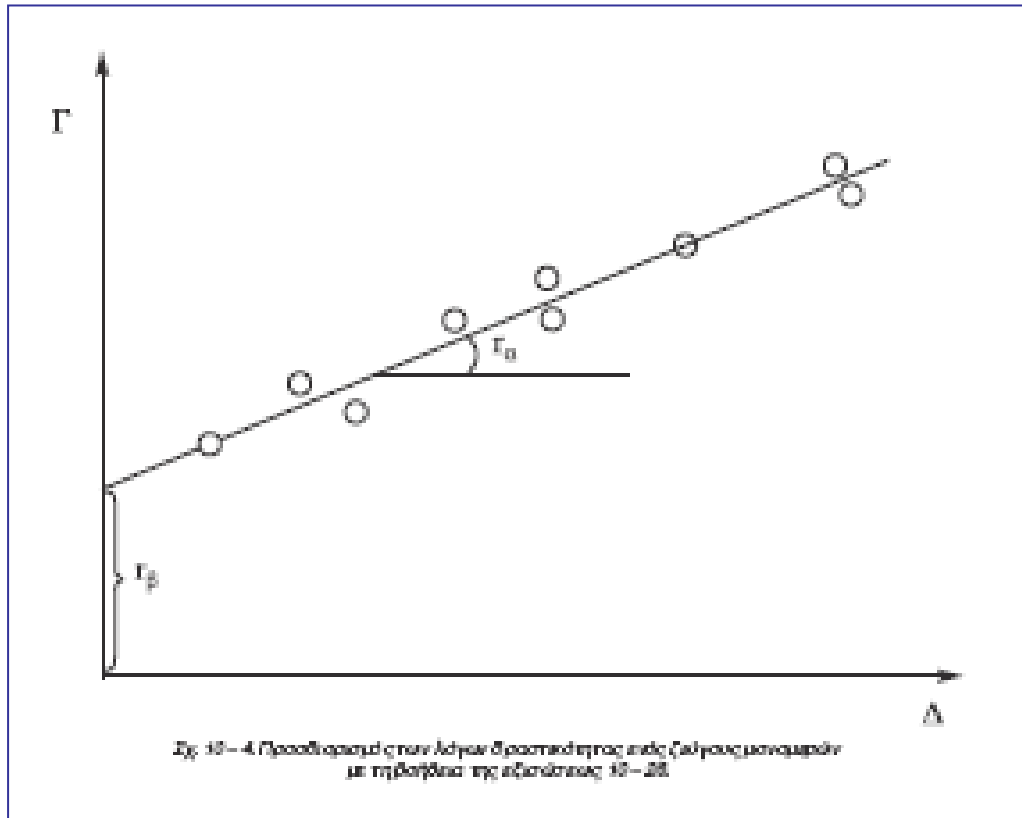
Είναι αρκετά ακριβής μόνο δια μικρές τιμές προόδου της αντιδράσεως.

Γεωμετρική μέθοδος



**Μέθοδοι ανάλυσεως του συμπολυμερούς περισσότερο ακριβείς.
Όταν η αντίδραση αναστέλλεται πολύ σύντομα μετά την έναρξή της.**

$$\frac{f_{\alpha}(1-2F_{\alpha})}{(1-f_{\alpha})F_{\alpha}} = r_{\beta} + \frac{f_{\alpha}^2(F_{\alpha}-1)}{(1-f_{\alpha})^2 F_{\alpha}} r_{\alpha} \quad (26)$$



Επίδραση τιμών r στην κατανομή των μονομερών στοιχείων

- ❑ Ο δείκτης που χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει το r υποδεικνύει την ρίζα.
- ❑ Η τιμή του r δείχνει την προτίμηση της ρίζας για ομοπολυμερισμό ή συμπολυμερισμό.
- ❑ Παρόλο που το r_α περιγράφει την ελεύθερη ρίζα A, εξαρτάται και από το μονομερές B.
Το ζεύγος r_α και r_β είναι απαραίτητο για τον χαρακτηρισμό του συστήματος και το γινόμενο $r_\alpha r_\beta$ χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό του συστήματος με μία μόνο παράμετρο.
- ❑ Στα περισσότερα συστήματα έχουμε $0 < r_\alpha r_\beta < 1$
- ❑ Έχουμε αυξημένη τάση εναλλαγής των μονομερών όταν $r_\alpha \rightarrow 0$ και $r_\beta \rightarrow 0$ ή $r_\alpha r_\beta \rightarrow 0$
- ❑ Έχουμε αυξημένη τυχαιότητα όταν $r_\alpha r_\beta \rightarrow 1$ (ιδανικός συμπολυμερισμός: δηλ. τα δύο μονομερή έχουν την ίδια τάση να προστεθούν και στους δύο τύπους ριζών)
- ❑ Για $r_\alpha r_\beta > 1$ Έχουμε αυξημένη τάση για συσταδικές δομές

Σύνοψη κεφαλαίου

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται τη κινητική των αλυσωτών αντιδράσεων συμπολυμερισμού δύο μονομερών μέσω ελευθέρων ριζών.

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. Επιπροσθέτως η συγκέντρωση κάθε διαφορετικού είδους ρίζας είναι σταθερή (*κανόνας του Bodenstein*).

Αναπτύσσονται οι κινητικές εξισώσεις των τριών σταδίων και της ταχύτητας πολυμερισμού, ορίζονται οι λόγοι δραστηκότητας και εξάγεται η εξίσωση συμπολυμερισμού που συνδέει την σύσταση των μονομερών στο συμπολυμερές συναρτήσει της σύστασης των μονομερών τροφοδοσίας και των λόγων δραστηκότητας.

Εξετάζονται διάφορες ειδικές περιπτώσεις:

Ιδανικός συμπολυμερισμός.

Αζεοτροπικός συμπολυμερισμός-Αζεοτροπική σύσταση.

Εναλλασσόμενος συμπολυμερισμός.

Μέθοδοι υπολογισμού Λόγων δραστηκότητας.

Άσκηση 1:

Να υπολογιστεί ο στιγμιαίος λόγος τροφοδοσίας οξικού βινυλεστέρα (μονομερές A) και βινυλοχλωριδίου (μονομερές B) για την παραγωγή συμπολυμερούς περιέχοντος 90% μονάδες βινυλοχλωρίδιου. Δίνονται: $r_a=0.23$, $r_b=1.68$.

Άσκηση 2:

Για την παραγωγή ενός συμπολυμερούς περιεκτικότητας 20% κατά mole σε οξικό βινυλεστέρα (μονομερές A) με $r_a=0.23$ και 80% κατά mole σε βινυλοχλωρίδιο (μονομερές B) με $r_b=1.68$ στους $60\text{ }^\circ\text{C}$, χρειάζεται μία κατάλληλη σύσταση στο αρχικό μίγμα των μονομερών. Έστω ότι αρχικά ένας αντιδραστήρας περιέχει 100 moles μονομερών υπό την κατάλληλη σύσταση. Για την έναρξη του πολυμερισμού προστίθεται ως εκκινητής το αζωδι-ισοβουτυλονιτρίλιο (AIBN). Έστω ότι υπάρχει συνεχής τροφοδοσία του αντιδραστήρα με το μονομερές που καταναλώνεται πιο γρήγορα ώστε να παραμείνει σταθερή η σύσταση των μονομερών f_a και f_b . Ζητούνται:

α) Ποιά είναι αυτή η σύσταση των μονομερών;

β) Μετά την παραγωγή συμπολυμερούς στο οποίο έχουν ενσωματωθεί 100 moles μονομερών, πόσα moles μονομερούς πρέπει να προστεθούν ακόμη για την ολοκλήρωση του συμπολυμερισμού;

Υποθέστε ότι έχουν απομείνει 13 moles από το ένα μονομερές.

Άσκηση 3:

Να υπολογιστεί η στιγμιαία κατά βάρος σύσταση μίγματος βουταδιενίου (μονομερές Α) και στυρενίου (μονομερές Β) που πρέπει να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή συμπολυμερούς περιέχοντος 61% κατά βάρος σε δομικές μονάδες βουταδιενίου. Δίνονται: $r_a=1.35$, $r_b=0.58$.

Άσκηση 4:

Θεωρήστε τα ζεύγη των μονομερών A και B με λόγους δραστηκότητας:

Περίπτωση	r_a	r_b
1	0.1	0.2
2	0.1	10
3	0.1	3
4	0.0	0.3
5	0.8	2.0
6	1.0	1.5

Να υπολογιστεί η σύσταση του συμπολυμερούς που σε κάθε περίπτωση σχηματίζεται από ισομοριακά μίγματα μονομερών για μικρές προόδους αντιδράσεων.

Άσκηση 5:

Χρησιμοποιώντας τις παρακάτω τιμές r_a και r_b να γίνουν τα διαγράμματα που δίνουν τη σχέση της σύστασης των συμπολυμερών συναρτήσει της χημικής σύστασης των μιγμάτων των μονομερών.

r_a	r_b
0.504	1.91
0.040	0.015
0.02	0.0
1.3	0.0

Άσκηση 6:

Ο συμπολυμερισμός μέσω ελευθέρων ριζών του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (μονομέρες Α) και στυρενίου (μονομέρες Β) έδωσε τα εξής αποτελέσματα:

Δείγμα	f_{β}	F_{β}
1	0.15	0.235
2	0.275	0.36
3	0.7	0.665
4	0.94	0.90

α) Να γίνει η γραφική παράσταση που δίνει την σχέση της σύστασης των μονομέρων και της σύστασης των συμπολυμερών.

β) Να υπολογιστούν τα r_a και r_{β} .

Άσκηση 7:

Για την μελέτη της αντίδρασης συμπολυμερισμού μέσω ελευθέρων ριζών του ακρυλονιτριλίου (μονομερές Α, C_3H_3N) και του στυρενίου (μονομερές Β, C_8H_8) πραγματοποιούνται τρία πειράματα, υπό σταθερή θερμοκρασία, με διαφορετικές συστάσεις μίγματος μονομέρων. Τα πειράματα αυτά διακόπτονται γρήγορα με σκοπό το σχηματισμό μόνο μερικών γραμμαρίων συμπολυμερούς. Η φόρτιση των αντιδραστήρων και η περιεκτικότητα σε Ν των λαμβανόμενων πολυμερών δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πείραμα	Ακρυλονιτρίλιο (gr)	Στυρένιο (gr)	Συμπολυμερές (% κ.β. περιεκτικότητα σε άζωτοΝ)
1	100	300	6.5
2	200	200	8.7
3	300	100	9.9

α) Με την βοήθεια των πειραματικών δεδομένων να προσδιοριστούν με τη γραφική μέθοδο οι τιμές των λόγων δραστηριότητας των μονομερών.

β) Ποία από τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε παραπλήσιες συνθήκες αζεοτροπικού συμπολυμερισμού;