

ΑΣΚΗΣΕΙΣ του μαθήματος ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Κινητική σταδιακών αντιδράσεων

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 μ-κρεσόλης 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

α) Να αναπτυχθεί το κινητικό σχήμα της αντίδρασης και να υπολογιστούν οι σταθερές ταχύτητας της πολυσυμπύκνωσης στις δύο θερμοκρασίες.

β) Μερικές φορές χρησιμοποιείται περίσσεια οξέος. Να δικαιολογηθούν οι λόγοι αυτής της περισσειας. 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;

γ) Στην περίπτωση μίας τέτοιας περισσειας μετά από πόσο χρόνο θα έπρεπε να διακοπουν οι πολυσυμπυκνώσεις στους 185 °C για την παραγωγή Nylon 6-10 με μοριακή μάζα σε αριθμό 10,000.

Απάντηση:β) 14.240 g/mol γ)526 min

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;

Απάντηση: α) 10, 20, β) 0.9896, ΔDP_n -58%

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.

Απάντηση: -25.6%

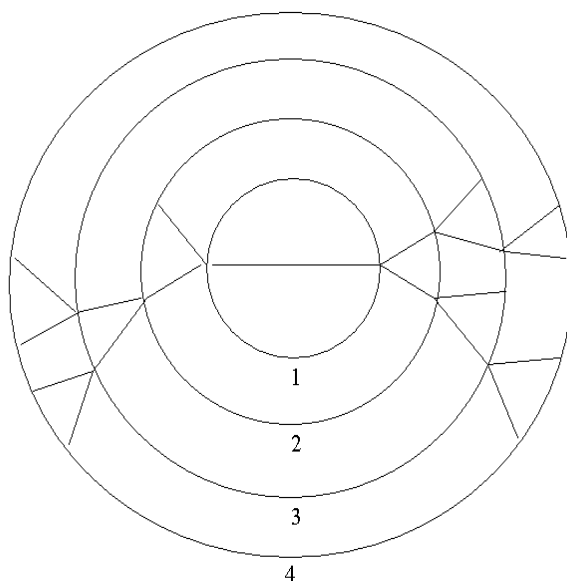
Άσκηση 5:

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 $p=0.995$.

Απάντηση: 0.02 moles

Άσκηση 6:

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



α) Να υπολογισθεί ο βαθμός διακλαδώσεως για το παραπάνω τμήμα του πηκτώματος.

β) Ποιά είναι η κρίσιμη τιμή του μέσου βαθμού διακλαδώσεως για το σχηματισμό ενός τέτοιου πηκτώματος;

γ) Ποιά είναι η κρίσιμη τιμή της προόδου του πολυμερισμού αδιπικού οξέος με τη διαιθυλενογλυκόλη, χρησιμοποιούμενου του 1,23, προπανοτρικαρβοξυλικού 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.

Απάντηση: α) 8/19 β) 1/2 γ) 0.879

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.

Απάντηση: α) 0,98 β) 44,5 γ) 0,9825 δ) 0,9849

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.

Απάντηση: 0,6

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 καταλυόμενη ($k_k=0,1 \text{ kg eq}^{-1} \text{ min}^{-1}$) και μη καταλυόμενη ($k=0,001 \text{ Kg}^2 \text{ eq}^{-1} \text{ min}^{-1}$) 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.

Απάντηση: 73,8 / 0,978 / 0,995