

$R_d = 1,66 \cdot 10^{12} \text{ mol/l s}$   
ef. radikalov

$R_i = 2f k_d [I]$   
 $R_i = 2f k_d [I]$   
 $R_d = 2f$

1. Primerjajte homogeno enofazno radikalno polimerizacijo butadiena z emulzijsko polimerizacijo. Predpostavite volumen 1L. Molska koncentracija nerazredčenega butadiena je 14.8 mol/L. V obeh primerih zreagira 25% butadiena. Temperatura reakcije je 60°C, pri čemer je  $k_p = 100 \text{ L/mol s}$  in  $k_t = 36 \times 10^7 \text{ L/mol s}$ . V primeru homogene radikalne polimerizacije vsebuje reakcijska zmes na začetku 33% butadiena in 67% benzena (topilo). Uporabili smo toliko azo iniciatorja, da je hitrost dekompozicije iniciatorja  $10^{12}$  učinkovitih radikalov 1/L s.

$6,03 \frac{\text{radikalov}}{\text{mol}}$

V primeru emulzijske polimerizacije vsebuje začetna reakcijska zmes 33% butadiena in 67% vode. Uporabili smo toliko natijevega palmitata, da smo dobili  $10^{14}$  polimernih delcev 1/L in toliko kalijevega persulfata, da je hitrost generacije radikalov  $10^{12}$  radikalov 1/Ls. Po 25% konverziji izgine micelna faza, kapljice so še vedno prisotne v sistemu, koncentracija monomera v polimernih delcih pa je 7 mol/L. V obeh primerih predpostavi terminacijo s sklopitvijo.

- a) Določite hitrost polimerizacije, porabo monomera  $[M]$   
b) Določite  $\bar{P}_n$  ob predpostavki, da sta  $C_M$  in  $C_S = 0$

$[M]_{\text{ostaja}} [M] = 11,33 - 3,7 = 7,63 \text{ mol/L}$

$V = 1L$   
NEFAZNO.  $[M] = 14,8 \text{ mol/L}$   
zmes:  $x = 25\%$  BUTADIENA  
 $T = 60^\circ C$   
 $k_p = 100 \text{ L/mol s}$   
 $k_t = 36 \cdot 10^7 \text{ L/mol s}$   
 $f = 0$  33% BUTADIENA =  $\frac{1}{3}$   
67% BENZENA =  $\frac{2}{3}$   
 $R_d = 10^{12} \text{ eff. rad. / L s}$

$[M] = \frac{14,8 \text{ mol/L}}{3} = 4,93 \text{ mol/L}$   
 $[M] = [M_0](1-x)$   
 $[M] = 4,93 \text{ mol/L} \cdot 0,75$   
 $[M] = 3,7 \text{ mol/L}$

$I \xrightarrow{2R} 2R \cdot$   
 $R_d = k_d [I]$   
 $R_d = 1,66 \cdot 10^{12} \text{ mol/L s}$   
 $R_p = k_p \left(\frac{R_d}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$  (sred.  $f=1$ )  
 $R_p = k_p \left(\frac{f \cdot R_d}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$   
 $R_p = 100 \text{ L/mol s} \cdot \left(\frac{1,66 \cdot 10^{12} \text{ mol/L s}}{36 \cdot 10^7 \text{ L/mol s}}\right)^{1/2} \cdot 3,7 \text{ mol/L}$   
 $R_p = 2,51 \cdot 10^8 \text{ mol/L s}$

- a.)  $R_p$ , PORABO MONOMERA/L s  
b.)  $\bar{P}_n = ?$   $C_M = 0$   
 $C_S = 0$

TERMINACIJA S SKLOPITVJO  
 $\bar{X}_n = 2V$

$\bar{X}_n = 2 \frac{R_p}{R_i} = 2 \cdot \frac{R_p}{2f k_d [I]}$   
 $\bar{X}_n = \frac{2,51 \cdot 10^8 \text{ mol/L s}}{1,66 \cdot 10^{12} \text{ mol/L s}}$   
 $\bar{X}_n = 15120,5$   
 $R_i = 2f k_d [I]$   
 $R_i = 2f R_d$

b.)  $\frac{1}{\bar{X}_n} = C_M + C_S \left(\frac{k_t}{k_p}\right) + C_I \left(\frac{k_t}{k_p^2 k_d}\right)$   
 $\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{36 \cdot 10^7 \text{ L/mol s} \cdot 1,51 \cdot 10^8 \text{ mol/L s}}{10000 \text{ L/mol s} \cdot 10^8 \cdot 10^8 \text{ mol}^2/\text{L}^2}$   
 $\frac{1}{\bar{X}_n} = 6,6 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \bar{X}_n = 15150,5$

$\bar{P}_n = \bar{X}_n [M] = 818127,5 \text{ g/mol}$   
 $\bar{P}_n (\text{butadiena}) = 514 \text{ g/mol}$