

Stopenjska polimerizacija - naloge

1. Tekstilna tovarna v Kaduni (Nigerija) proizvaja najlon-6,6 iz heksametilendiamina in adipinske kisline. Na vsakih 8 ur naredijo eno šaržo. Reaktanti so na začetku v ekvimolarnem razmerju in konverzija po 8 urah je 98 %. Na koncu procesa maso ekstrudirajo in narežejo na peletke.

- Izračunajte številčno povprečje molških mas.
- Kakšno je številčno povprečje molških mas, če je delavec na začetku dodal 2 % prebitka adipinske kisline, konverzija pa je 98 %?
- V nočni izmeni je delavec zaspal in konverzija je dosegla 99 %, koliko je M_n tokrat?
- Kako naj inženirji zmešajo ti dve šarži, da bodo dobili M_n običajne šarže? Koliko bo M_w ?

(R: a) $\overline{M}_n = 5650 \text{ g/gmol}$, b) $\overline{X}_n = 30.45$ c) $\overline{M}_n = 11300 \text{ g/gmol}$ d) 0.75, 0.25)

2. Poliester ima številčno povprečje molških mas 6000 in polidisperznost 2. Poliester frakcioniramo na dva vzorca z M_n (2000 in 10000). Iz teh dveh vzorcev pripravimo tretji vzorec tako, da ju zmešamo v ekvimolarnem razmerju.

- Koliko sta M_n in M_w za nov sistem?
- Kako se spremeni viskoznost za nova sistema (frakcioniranega in mešanega) glede na originalni (začetni) poliester?

(R: $\overline{M}_n = 6000 \text{ g/gmol}$, $\overline{M}_w = 8667 \text{ g/gmol}$; b) viskoznost naraste)

3. Polimerni kemik je pripravil najlon iz ω -amino kapriotične kisline $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-COOH}$. Zaradi nepravilnega čiščenja reaktanta je potekla stranska reakcija, kar je vodilo do 5 % stehiometričnega neravnotežja (5 % prebitek ene od funkcionalnih skupin). Izračunajte:

- Številčno povprečje molških mas, če je konverzija 98 %.
- Številčno povprečje molških mas za maksimalno stopnjo polimerizacije.

(R: a) $\overline{M}_n = 2504 \text{ g/gmol}$, b) $\overline{M}_n = 4407 \text{ g/gmol}$)

4. Predpostavite naslednjo poliesterifikacijsko reakcijo:

- 1 mol dikarboksilne kisline in 1 mol glikola reagirata med seboj. Kakšna je stopnja polimerizacije, če je konverzija 0.5, 0.99 in 1.0?
- Predpostavite da reagira 101 mol glikola s 100 moli dikarboksilne kisline. Kakšna je maksimalna stopnja polimerizacije?
- Predpostavite, da vsebuje dikarboksilna kislina 2 % kislinskih (monofunkcionalnih) nečistot. Kakšna je maksimalna stopnja polimerizacije?

(R: a) 2, 100, ∞ ; b) 199, c) 49)

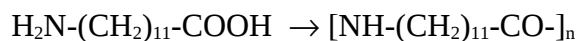
5. Sintezo poli(etilen tereftalata) iz tereftalne kisline in etilen glikola ustavimo pri 99 % konverziji. Izračunajte;

- Številčno povprečje stopnje polimerizacije.
- Masno povprečje stopnje polimerizacije.

- c.) Verjetnost, da reakcijska zmes vsebuje trimere.
d.) Masno frakcijo trimerov.

(R: a) $\overline{M}_n = 9600$; b) $\overline{M}_n = 19104$, c) $9,8 \times 10^{-3}$, d) $2,94 \times 10^{-6}$)

6. Pripravo najlona lahko predstavimo z naslednjo shemo



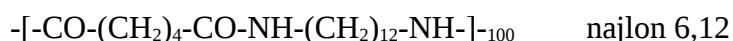
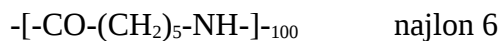
Izračunajte masni delež n-merov v reakcijski mešanici, če je konverzija

- a.) 10 %
b.) 90 %

za $n=1$ in 100. Komentirajte rezultate.

(R: za $n=1$ $p=0,1$, $W_x=0,98$
 $p=0,9$, $W_x=0,01$
za $n=100$ $p=0,1$, $W_x=8,1 \times 10^{-98}$
 $p=0,9$, $W_x=2,95 \times 10^{-5}$)

7. Koliko je številčno povprečje molskih mas najlona, če je zreagiralo 95 % funkcionalnih skupin?



Kakšen je masni delež monomerov v mešanici?

(R: najlon 6, $\overline{M}_n = 3260$
najlon 12, $\overline{M}_n = 3240$)

8. Izračunajte molški delež in masni delež sledečega polimera v reakcijskem mediju, če je zreagiralo 98 % funkcionalnih skupin.



Kolikšen je masni delež monomerov v mešanici?

(R: masni delež monomera = $4,0 \times 10^3$)

9. Napišite reakcijsko shemo za polimerizacijo ω -amino karboksilne kisline.

Za kondenzacijo 12-hidroksi stearinske kisline pri 433.5K smo dobili naslednje podatke. Vzorce smo jemali pri različnih časovnih intervalih in jih titrirali z etanolno raztopino natrijevega hidroksida.

t (h)	[COOH] (mol/L)
0	3,10
0,5	1,30
1,0	0,83
1,5	0,61
2,0	0,48
2,5	0,40
3,0	0,34

Določite konstanto reakcijske hitrosti in red reakcije. Ali je bil uporabljen katalizator ali ne? Kakšna je konverzija po 1 uri oziroma po 5 urah?

(R: 2 red reakcije, s katalizatorjem, $k=2.43 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, po eni uri je $p=0.731$, po petih urah pa je $p=0.931$)

10. Izračunajte konverzijo funkcionalnih skupin, da dobimo poliester s številčnim povprečjem molskih mas 24000 g/mol iz monomera $\text{HO}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$. Pri izračunu zanemarite prispevek končnih skupin k molski masi polimera.

(R: $p=0.99$)

11. Poliamid smo sintetizirali s polimerizacijo v masi heksametilen diamina (9.22 g) in adipinske kisline (11.68 g) pri 280°C. Analiza celotnega reakcijskega produkta je pokazala, da vsebuje 2.6×10^{-3} molov skupine karboksilne kisline. Izračunajte številčno in masno povprečje molskih mas poliamida M_n in M_w , s predpostavko da je porazdelitev molskih mas najbolj verjetna.

(R: $\overline{X}_n = 75.9$, $\overline{M}_n = 8.58 \text{ kg mol}^{-1}$ in $\overline{M}_w = 17.07 \text{ kg mol}^{-1}$)

12. Polikondenzacijska reakcija poteče med 1.2 mola dikarboksilne kisline, 0.4 mola glicerola (triol) in 0.6 mola etilen glikola (diol).

Izračunajte s pomočjo Floryjeve statistične teorije in Carothersove teorije kritično konverzijo za želiranje.

Komentirajte izmerjeno kritično vrednost konverzije 0.866.

(R: Flory $p_c=0.826$, $p_c=0.917$)

13. 1 kg poliestra s številčno povprečno molsko maso 10000 g/mol zmešamo z 1 kg drugega poliestra s številčno povprečno molsko maso 30000 g/mol. Zmes nato segrejemo na temperaturo kjer poteče transesterifikacija.

Ob predpostavki, da imata originalna poliestra in polimerni produkt po reakciji najbolj verjetno distribucijo molskih mas, izračunajte M_n in M_w za mešanico pred in po transesterifikaciji.

(R: pred reakcijo: $\overline{M}_n = 15000$, $\overline{M}_w = 40000$; po reakciji: $\overline{M}_n = 15000$, $\overline{M}_w = 30000$)