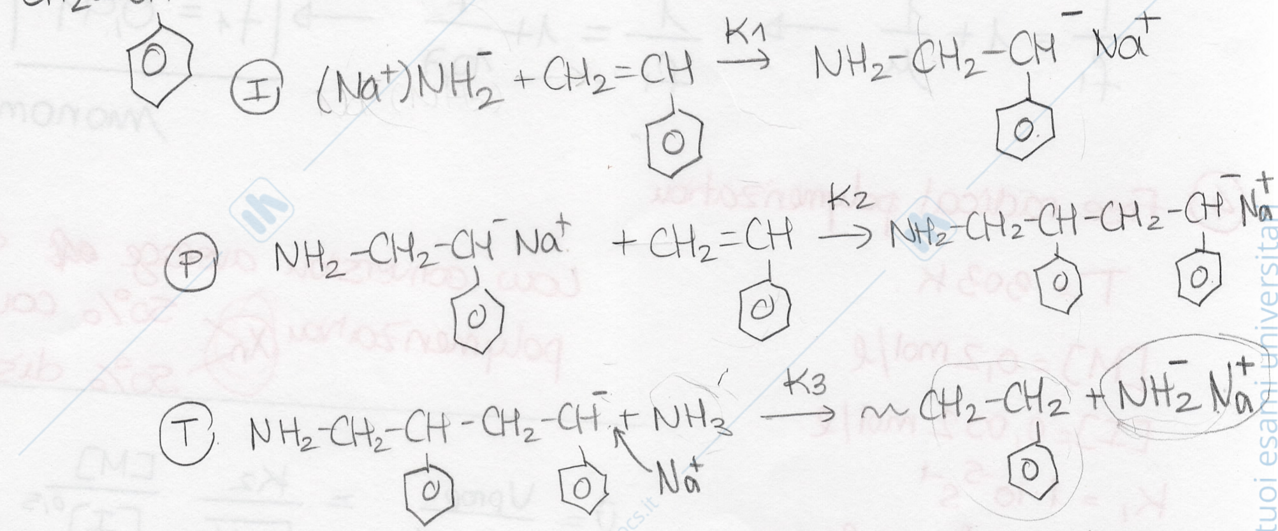
⑥ Various steps of the anionic polymerization of styrene in $NH_3/NaNH_2$. Rate of polymerization and degree of polym.

styrene $CH_2=CH$ Initiator $NaNH_2/NH_3$



Steady-state assumption

$$\text{I} \quad +\frac{d[M^-]}{dt} = K_1[I][M]$$

$$\text{P} \quad -\frac{d[M]}{dt} = K_2[M^-][M]$$

$$\text{T} \quad -\frac{d[M^-]}{dt} = K_3[M^-][NH_3]$$

$$-\frac{d[M^-]}{dt} = +\frac{d[M^-]}{dt}$$

$$K_1[I][M] = K_3[M^-][NH_3]$$

$$[M^-] = \frac{K_1}{K_3}\frac{[I][M]}{[NH_3]}$$

$$\bar{V}_p = \frac{-d[M]}{dt} = K_2[M^-][M] = \frac{K_1K_2}{K_3}\frac{[I][M]^2}{[NH_3]}$$

$$\bar{X}_n = \frac{\bar{V}_p}{V_t} = \frac{K_2\cancel{[M^-]}[M]}{K_3\cancel{[M^-]}[NH_3]} = \frac{K_2[M]}{K_3[NH_3]}$$

⑦ PA 6,6.

100 kg $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ ⓐ

? $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ ⓑ → ? to have $r=1$.

$n\,HOOC-(CH_2)_4-COOH + n\,H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \longrightarrow$

$\rightarrow \left[CO-(CH_2)_4-\underset{O}{\overset{}{C}}NH-(CH_2)_6-NH\right]_n + 2n\,H_2O$

$r = \frac{Na_0}{Nb_0} = 1 \rightarrow Na_0 = Nb_0$

$PM_a = 12\times6 + 16\times4 + 10 = 146\ g/mol$

$PM_b = 12\times6 + 16 + 14\times2 = 116\ g/mol$

$Na = \frac{100\cdot10^3\ g}{146\ g/mol} = 685\ mol \rightarrow Nb_0 = 685\ mol\ /\ Wb = 685\cdot116 = \underline{79{,}46\ Kg}$

Amount of water evolved $p=0{,}95$.

los que han reaccionado

$p = \frac{Na_0 - Na}{Na_0} = 0{,}95 \rightarrow Na = Na_0(1-p) = 685\cdot(1-0{,}95) = 34{,}25\ mol$

Reacted: $685 - 34{,}25 = 650{,}75\ mol$

water: $650{,}75\ mol \times 18\ g/mol \times \underbrace{2}_{\text{Reaction coefficient}} = 23427\ g$ of water

(23,427 Kg)

X_n $p=0{,}95$.

$X_n = \frac{1+r}{1-r(2p-1)} \overset{r=1}{=} \frac{1}{1-p} = \frac{1}{1-0{,}95} = 20$

c) Amount of b to have same degree of polymerization but $p=1$?

If $p=1 \Rightarrow X_n = \frac{1+r}{1-r} \Rightarrow X_n - rX_n = 1 + r$

$r + rX_n = X_n - 1$

$r(1+X_n) = X_n - 1$

$r = \frac{X_n - 1}{X_n + 1} = \frac{19}{21} = 0{,}905$

$r = \frac{Na_0}{Nb_0} \rightarrow Nb_0 = \frac{Na_0}{r} = \frac{685}{0{,}905} =$

$= 756{,}906\ mol$

$W_b = 756{,}906\ mol \times 116\ g/mol =$

$= 87801{,}1\ g$ $\boxed{W_b = 87{,}8\ Kg}$

$r = 1$

2 batches of PA,6,6 $\left< \begin{array}{l} p = 0{,}99 \\ p = 0{,}995 \end{array} \right.$ 50% w/w Mix $\Rightarrow$ M_n and M_w ??

1st batch

$\boxed{r=1}$ $\boxed{p = 0{,}99}$ $M_0 = 226$ g/mol

$\boxed{M = X_n \cdot M_0}$

$$X_n = \frac{1}{1-p} = \frac{1}{1-0{,}99} = 100$$

$$\boxed{M_{n_1} = 100 \cdot 226 = 22600} \rightarrow M_{w_1} = 2 \cdot M_{n_1} = 45200$$

$$PM\ product = 12 \times 12 + 14 \times 2 + 22 + 2 \times 16 = 226 \text{ g/mol}$$

2nd batch

$$r = 1 \quad p = 0{,}995 \qquad X_n = \frac{1}{1-p} = 200$$

$$\boxed{M_{n_2} = 200 \times 226 = 45200} \rightarrow M_{w_2} = 2 M_{n_2} = 90400$$

100 kg of each

$$① \begin{cases} w_1 = 100 \text{ kg} \\ N_1 = \dfrac{w_1}{M_{n_1}} = \dfrac{100000}{22600} = 4{,}42 \text{ mol } ① \end{cases}$$

$$n_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{4{,}42}{4{,}42 + 2{,}21} = 0{,}\overline{66}$$

$$② \begin{cases} w_2 = 100 \text{ kg} \\ N_2 = \dfrac{100000}{45200} = 2{,}21 \text{ mol } ② \end{cases}$$

$$n_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \frac{2{,}21}{4{,}42 + 2{,}21} = 0{,}\overline{33}$$

$$\overline{M}_n(mix) = \sum_{i=1}^{2} n_i M_i = 0{,}\overline{66} \cdot 22600 + 0{,}\overline{33} \cdot 45200 = 30133{,}\overline{33}$$

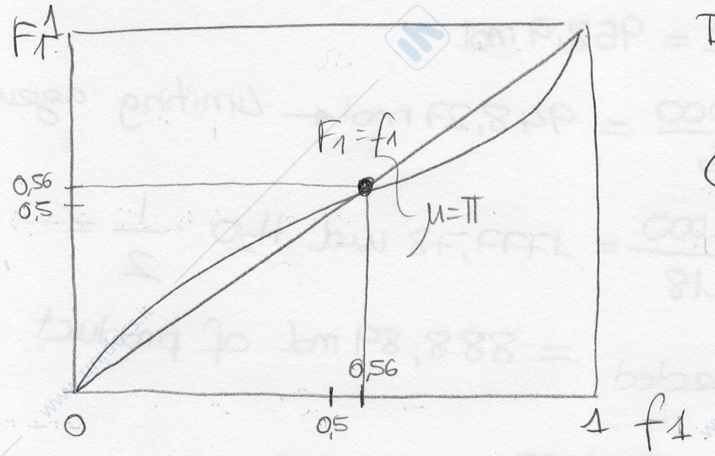
$$\boxed{\overline{M}_w(mix) = \sum w_i M_i = 0{,}5 \cdot 45200 + 0{,}5 \cdot 90400 = 67800}$$

(10)[7] Calculate the azeotropic composition $r_1 = 0,3$

Show graphically the corresponding $r_2 = 0,1$

$F_1 - f_1$ diagram.

$r_1 \cdot r_2 = 0,03 < 1$. The azeotropic composition is the intersection with the diagonal in the $F_1 - f_1$ diagram



Diagonal $f_1 = F_1$

Azeotropic composition:

$\boxed{\pi = \mu}$

Lewis-Mayo eq. $\pi = \frac{\mu(r_1\mu + 1)}{(r_2 + \mu)}$

Azeotropic composition $\Rightarrow$ $\cancel{\mu} = \cancel{\mu} \frac{(r_1\mu + 1)}{(r_2 + \mu)}$

$\pi = \mu$

$r_2 + \mu = r_1\mu + 1$

$\mu - r_1\mu = 1 - r_2$

$\mu(1 - r_1) = 1 - r_2$

$\mu = \frac{1 - r_2}{1 - r_1} = \frac{1 - 0,1}{1 - 0,3} = 1,29$

$\underline{\underline{\mu = \pi = 1,29}}$

$\frac{1}{f_1} = 1 + \frac{1}{\mu} \rightarrow f_1 = 0,56$

$\frac{1}{F_1} = 1 + \frac{1}{\pi} \Rightarrow F_1 = 0,56$

(12) cationic polymerization:

I: $HX + M \rightarrow MH^+X^-$

P: $\sim M_nH^+X^- + M \rightarrow \sim M_{n+1}H^+X^-$

T: $\sim M_nH^+X^- \rightarrow \sim M_n + HX$ (Thermal dissociation)

$\bar{V}_p, \bar{X}_n$?

(I) $\frac{d[M^+]}{dt} = K_1 [I][M]$

(P) $-\frac{d[M]}{dt} = K_2 [M^+][M]$

(T) $-\frac{d[M^+]}{dt} = K_3 [M^+]$

$\frac{d[M^+]}{dt} = -\frac{d[M^+]}{dt} \rightarrow K_1[I][M] = K_3[M^+]$; $[M^+] = \frac{K_1}{K_3}[I][M]$

$\bar{V}_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{K_1 K_2}{K_3}[I][M]^2$; $\bar{X}_n = \bar{\upsilon} = \frac{\bar{V}_p}{\bar{V}_t} = \frac{K_2[M^+][M]}{K_3[M^+]} = \frac{K_2}{K_3}[M]$

13 PA 6,6.

140 kg $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ ⓐ M_n? M_w? in both cases.
110 kg $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ ⓑ

1st Distillation 32 kg   2nd Distillation 33,5 kg.

$$n\,HOOC-(CH_2)_4-COOH + n\,H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow -(OC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH)_n- + 2n\,H_2O$$

P.M ⓐ = 146 g/mol $\rightarrow \frac{140000}{146} = 958{,}9$ mol
P.M ⓑ = 116 g/mol $\rightarrow \frac{110000}{116} = 948{,}27$ mol ← Limiting agent
P.M. (prod) = 226 g/mol

1st distillation 32 kg $\rightarrow \frac{32000}{18} = 1777{,}78$ mol $H_2O \cdot \frac{1}{2} =$
$= 888{,}89$ mol of product

888,89 mol of Ⓐ and Ⓑ have reacted.

$$\boxed{P = \frac{888{,}89}{948{,}27} = 0{,}937} \qquad r = \frac{948{,}27}{958{,}9} = 0{,}9889$$

$$X_{n_1} = \frac{1+r}{1-r(2p-1)} = \frac{1+0{,}9889}{1-0{,}9889(2\cdot 0{,}937-1)} = 14{,}656$$

$$\bar{M}_{n_1} = \bar{M}_0 \cdot X_n = 226 \cdot 14{,}656 = 3312 \rightarrow \bar{M}_{w_1} = 6624$$

2nd distillation 33,5 kg $\rightarrow \frac{33500}{18} = 1861{,}\bar{1}$ mol $H_2O \cdot \frac{1}{2} =$
$= 930{,}\bar{5}$ mol reacted

$$\boxed{P = \frac{930{,}5}{948{,}27} = 0{,}9813}$$

$$X_{n_2} = \frac{1+r}{1-r(2p-1)} = \frac{1+0{,}9889}{1-0{,}9889(2\cdot 0{,}9813-1)} = 41{,}36$$

$$\bar{M}_{n_2} = \bar{M}_0 \cdot X_n = 41{,}36 \cdot 226 = 9347{,}9 \rightarrow \bar{M}_{w_2} = 18695$$

Blend 50% w/w $\bar{M}_n$ $\bar{M}_w$? we suppose 0,5 kg of each

$$\bar{M}_{w(blend)} = 0,5 \cdot 6624 + 0,5 \cdot 18695 = 12659,5 \ g/mol$$

① $\begin{cases} W_1 = 0,5 \ kg \\ N_1 = \dfrac{W_1}{M_{n_1}} = \dfrac{500}{3312} = 0,15 \ mol \end{cases}$

② $\begin{cases} W_2 = 0,5 \ kg \\ N_2 = \dfrac{W_2}{M_{n_2}} = \dfrac{500}{9347,9} = 0,053 \ mol \end{cases}$

$$n_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{0,15}{0,15 + 0,053} = 0,74$$

$$n_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \frac{0,053}{0,15 + 0,053} = 0,26$$

$$\bar{M}_{n(blend)} = \sum_{i=1}^{2} n_i M_i = 0,74 \cdot 3312 + 0,26 \cdot 9347,9 = 4881 \ g/mol$$

(15) Carothers and Flory-Stockmayer approaches → p_c at gelation.

Polyfunctional step polymerizations.

0,4 mols A_3
0,6 mols A_2
? B_2

$r = A/B = 1$.

N_0: number of initial molecules
N: number of current molecules
f_{av}: average functionality of the monomer mixture.

Carothers eq. → $p = \dfrac{2(N_0 - N)}{N_0 f_{av}}$

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f_{av}} \Rightarrow p = \frac{2}{f_{av}} \frac{(N_0 - N)}{N_0} = \frac{2}{f_{av}}\left(1 - \frac{N}{N_0}\right) = \frac{2}{f_{av}}\left(1 - \frac{1}{X_n}\right), \ X_n \to \infty$$

$$\Rightarrow \boxed{p_c = \frac{2}{f_{av}}}$$

$\dfrac{0,4 + 0,6}{N_B} = 1 \rightarrow N_B = 1 \ mol$ $f_{av} = \dfrac{3+2+2}{3} = 2,\overline{33}$

$\boxed{p_c = 0,858}$

Flory-Stockmayer $p_c = [1 + \rho(f-2)]^{-1/2}$ f: functionalities

(ρ?) $p_c = [1+$

1] Most probable distribution:

Ipotesi:
- rapporto stechiometrico $r = 1$
- uguale reattività dei gruppi terminali
- tutte le N molecole disponibili per la polimerizzazione

$m_x = \frac{N_x}{N}$ (1) probabilità di avere una molecola con grado di polimerizzazione x (pari alla frazione molare)

la probabilità che la molecola sia costituita da almeno un'unità monomerica è 1; il grado di conversione della polireazione (p) è sostanzialmente la probabilità di reazione, la probabilità che la molecola sia un dimero è $1p$ (cioè che il monomero abbia reagito almeno una volta); che sia un trimero $1p^2$ ...

Possiamo scrivere quindi $m_x = p^{(x-1)} \cdot (1-p)$ (3)

termine che rappresenta la probabilità che la reazione non prosegua una volta raggiunta la lunghezza x

Nello stesso modo è possibile ricavare l'espressione della FRAZIONE DEL PES

peso del polimero di lunghezza x

$$w_x = \frac{W_x}{W_0} = \frac{N_x M_x}{N_0 M_0} = \frac{N_x \cdot x \cdot \cancel{M_0}}{N_0 \cancel{M_0}} = \frac{N_x \cdot x}{N_0} \quad (2)$$

peso della miscela iniziale

N : numero di moli
M : peso mole

da (1) $N_x = m_x \cdot N = m_x \cdot N_0 (1-p)$

sostituisco in (2) $w_x = \frac{m_x x \cancel{N_0} (1-p)}{\cancel{N_0}}$ e sostituendo (3): $w_x = x p^{(x-1)} (1-p)^2$

da queste si possono ricavare:
- GRADO MEDIO di POLIMERIZZAZIONE $X_n = \sum x_i m_i = \sum x_i \cdot p^{(x_i-1)} \cdot (1-p) = (1-p) \sum x_i p^{(x_i-1)}$
- GRADO MEDIO del PESO di POLIMERIZZAZIONE $X_w = \sum x_i w_i = \sum x_i^2 p^{(x_i-1)} (1-p)^2 = (1-p)^2 \sum x_i^2 p^{(x_i-1)}$

da cui $X_n = \frac{1}{1-p}$ per $p < 1$

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

3] Retraction force:

$$f = -T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{V,T}$$

consideriamo una singola catena in un sistema cartesiano con un estremo fissato nell'origine (0,0,0) e l'altro allungato in direzione dell'asse z.
La distribuzione della distanza estremo-estremo è data dalla funzione di probabilità gaussiana, secondo il modello della "catena fantasma":

$$P(R) = P(x,y,z) = \left[\frac{\beta^2}{\pi}\right]^{3/2} \exp(-\beta^2 R^2) = \left[\frac{\beta^2}{\pi}\right]^{3/2} \exp\left(-\beta^2(x^2+y^2+z^2)\right)$$

$$\beta^2 = \frac{3}{2Nl^2} = \frac{3}{2\langle R^2\rangle_0}$$

Esprimendo l'entropia secondo la relazione di Boltzmann:

$S = k_B \ln \Omega$ Ω: numero di conformazioni che può assumere il sistema

$$\Omega = P(\Omega) = P(x,y,z) = P(0,0,z)$$

$\Downarrow$ sostituendo, otteniamo che per la singola macromolecola:

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln P(0,0,z) = k_B \ln\left\{\left[\frac{\beta^2}{\pi}\right]^{3/2} \exp(-\beta^2 z^2)\right\}$$

$$S = k_B \ln\left[\frac{\beta^2}{\pi}\right]^{3/2} + k_B(-\beta^2 z^2) = -k_B\beta^2 z^2 + \text{costante}$$

$$f = -T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{V,T;\, z=L} = -T\left(-k_B\beta^2 2z\right) = +2T k_B \beta^2 z$$

LEGGE di HOOKE: $f = c \cdot L$

- entrambi i modelli prevedono la forza linearmente dipendente dalla lunghezza di deformazione
- modulo $E = 2T k_B \beta^2$ che aumenta con la temperatura

considerando un comportamento ... (3)

$$\Sigma x_0^2 = \Sigma y_0^2 = \Sigma z_0^2 = \frac{1}{3}\Sigma R_0^2$$

$$\Rightarrow \Sigma x_0^2 + \Sigma y_0^2 + \Sigma z_0^2 = \Sigma R_0^2$$

$$\langle R_0 \rangle^2 = \frac{\Sigma R_0^2}{N'}$$ $N' \longrightarrow$ numero di sottocatene nel cubo

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1$$

$\rightarrow$ sostituendo in $\Delta S = \frac{1}{2} k_B N' \left[\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1} - 3\right]$

$\Rightarrow$ forza di retrazione $f = -T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{V,T} = \frac{1}{\cancel{2}} k_B N' [\cancel{2}\lambda_1 - \cancel{2}\lambda^{-2}]$

$F = -T\Delta S$ energia libera di Helmolz per il caso di elasticità entropica a volume costante

è uguale al lavoro $(-w)$ per la deformazione: $F = -W$

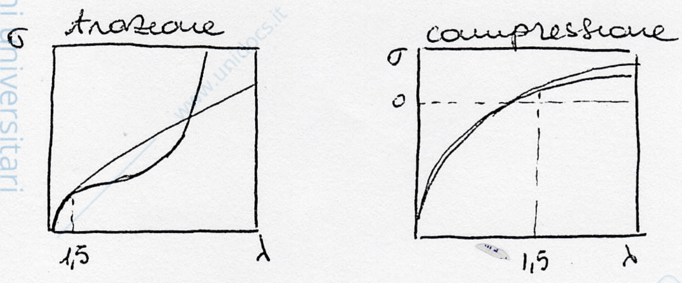
$$W = \frac{1}{2} k_B N' T \left[\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1} - 3\right]$$

densità: $\rho = \frac{N' M_c}{N_A} \longrightarrow N' = \frac{\rho N_A}{M_c}$ (g/cm^3)

$$W = \frac{1}{2} \boxed{\frac{RT\rho}{M_c}} \left(\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1^2} - 3\right) = \frac{1}{2} G \left(\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1^2} - 3\right)$$

$\downarrow$ modulo della gomma: G

sforzo: $\sigma = \frac{f}{A_0}$; $d\lambda = \frac{dl}{l_0} \Rightarrow \frac{dw}{d\lambda} = \sigma = \frac{1}{2} G \left(2\lambda - \frac{2}{\lambda^2}\right) = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$ $\sigma = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$



∘ sperimentale

modello di Kuhn e dati sperimentali combaciano per valori di $\lambda < 1,5$
Il modello si discosta dai valori sperimentali perchè non prevede l'incrudimento della gomma indotto da fenomeni di cristallizzazione localizzata all'interno della gomma

$X_n = \frac{1+r}{1-r}$

$20(1-r) = 1+r$

$20 - 20r - 1 - r = 0$

$-21r + 19 = 0 \qquad r = \frac{19}{21} = 0{,}91$

$\frac{M_A}{M_B} = r$

$0{,}91 = \frac{684}{M_B} \qquad M_B = \frac{684}{0{,}91} = 751$ moli di B

751 mol · 116 g/mol = 87116 g di B

$r = 1$

$p_1 = 0{,}99 \qquad p_2 = 0{,}995 \qquad ?\ M_n;\ M_w$

50% w $\qquad$ 50% w

$M_n = M_0 \cdot X_n$

$X_n = \frac{1}{1-p}$ $\quad X_{n_1} = 100 \quad X_{n_2} = 200$

$M_0 = 146 + 116 - 2(18) = 226$

$M_{n_1} = 226 \cdot 100 = 22600 \qquad M_{w_1} = 2M_{n_1} = 45200$

$M_{n_2} = 226 \cdot 200 = 45200 \qquad M_{w_2} = 2M_{n_2} = 90400$

$M_n = 0{,}5 \cdot 22600 + 0{,}5 \cdot 45200 = 33900$

$M_w = 0{,}5 \cdot (45200 + 90400) = 67800$

13] $HOOC-(CH_2)_4-COOH + H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow HO-[\underset{\overset{\|}{O}}{C}-(CH_2)_4-C-\underset{\underset{H}{|}}{N}-(CH_2)_6-N]-H + H_2O$

140 Kg — 110 Kg — 32 Kg

146 g/mol — 116 g/mol — 33,5 Kg

? M_n, M_w

$M_A = \frac{140000}{146} = 958,9$ moli

$M_B = \frac{110000}{116} = 948,3$ moli

$\frac{32000}{18} = 1777,7$ moli

$\frac{33500}{18} = 1861$ moli

$r = \frac{M_B}{M_A} = \frac{948,3}{958,9} = 0,988$

$p = \frac{N_{a0} - N_a}{N_{a0}}$ $\quad N_a = N_{a0}(1-p)$

N

$X_n = \frac{1+r}{1-r(2p-1)}$

$pN_{a0} = 1777,7$

$M_w = X_n M_0$

$M_0 = (12+16)\cdot 2 + (12+2)\cdot 4 + (14+1)\cdot 2 + (12+2)\cdot 6 =$
$56+56+30+84 = 226$

$p_1 = \frac{1777,7}{948,3+958,9} = 0,932$

$X_{n_1} = \frac{1+0,988}{1-0,988(2\cdot 0,932-1)} = 13,6$

$M_n = 13,6\cdot 226 = 3073,6$ (A)

$M_w = 2M_n = 6147,2$

$p_2 = \frac{1861}{1907,2} = 0,976$

$X_{n_2} = \frac{1+0,988}{1-0,988(2\cdot 0,976-1)} = 33,46$

$M_n = 226\cdot 33,46 = 7561,96$ (B)

$M_w = 2\cdot M_n = 15.123,92$

$M_{wb} = 0,5\cdot 6147,2 + 0,5\cdot 15123,92 = 10635,56$

$M_{nb} = 0,5\cdot 3073,6 + 0,5\cdot 7561,96 = 5317,78$

CONTROLLARE