Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan korkeakoulu

TENTTI KE-100.3200 Polymeerien valmistus

Tentti 13.1.2012

1. Mitkä ovat edellytykset suurten moolimassojen saavuttamiselle askelpolymeroinnissa? Mainitse keinoja, joilla askelpolymeroinnissa suurten moolimassojen saavuttaminen voidaan teknisesti turvata.

2. Kuvaa jonkin kertamuovituotteen valmistus:
   Esipolymeerin polymerointi (mikä on polymerointimekanismi, lähtöaineet ja niiden valinta/vaikutus ominaisuuksiin ja reaktioyhtälö).
   Varsinaisen tuotteen valmistus silloittamalla (miten silloitus initioidaan ja millaisia käyttökohteita valitsemallasi hartsilla on)

3. Selvitä seuraavien polymerointien erityispiirteet ja anna esimerkki jostakin kyseisellä mekanismilla polymeroitavasta polymeerista (kemiallinen rakenne polymeerille myös).
   a. Koordinaatiopolymerointi
   b. Elävä polymerointi

4. Styreeniä polymeroidaan liuospolymerointina etyylibentseenissä 60°C lämpötilassa käyttäen di-tert-butyyliperoksidia initiaattorina. Jotta muodostuvan polystyreenin moolimassa ei nousisi liian korkeaksi, voidaan käyttää ketjunvaihtoaineena esimerkiksi 1-butaanitiolia. Mikä olisi muodostuvan polystyreenin $\overline{M}_n$ ilman ketjunvaihtoainetta? Halutaan valmistaa polystyreeniä, jonka $\overline{M}_n$ = 85000 g/mol. Millä 1-butaanitiolin pitoisuudella tämä olisi mahdollista? Polymeroinnin alussa styreenin pitoisuus on 1,0 mol/dm^3, di-tert-butyyliperoksidin pitoisuus 0,01 mol/dm^3, polymeroitumisnopeus $1{,}5\times10^{-7}$ mol/(dm^3×s) ja initiointinopeus $4{,}0\times10^{-11}$ mol/(dm^3×s). Ketjunvaihtoa liuottimeen ei tarvitse huomioida, eikä ketjunkasvun oleteta päättyvän toisiintumalla. Ketjunvaihtovakiot: C_M=$8{,}0\times10^{-5}$; C_I=$3{,}2\times10^{-4}$; C_S=21.

5. Styreeniä polymeroidaan panosreaktorissa massapolymerointina70°C lämpötilassa käyttäen initiaattorina 2,2'-atsobisiso-butyronitriiliä (AIBN). Initiaattorin alkupitoisuus on 45 mmol/dm^3, hajoamisen nopeusvakio k_d = $4{,}9\times10^{-5}$ s^{-1} ja tehokkuuskerroin f = 0,6. Styreenin pitoisuus polymeroinnin alussa on 8,0 mol/dm^3. Propagaationopeusvakion k_p suurudeksi on määritetty 340 dm^3/(mol×s) ja terminaationopeusvakioksi k_t = $8{,}3\times10^7$ dm^3/(mol×s).

   a) Laske R_p (mol/(dm^3×s)) hetkellä t = 0 s.
   b) Kuinka monomeeri- ja initiaattoripitoisuuden muutokset vaikuttavat polymerointinopeuteen?

KE-100.3200 Polymeerien valmistus

Kaavakokoelma

$$n = \frac{m}{M} \qquad c = \frac{n}{V} \qquad \rho = \frac{m}{V} \qquad V_m = \frac{n}{V} \qquad pV = nRT \qquad k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\bar{M}_n = M_0 \times \bar{X}_n \qquad p = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \qquad R_p = -\frac{d[M]}{dt}$$

Askelpolymerointi:

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0}{[M]} \qquad \bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \qquad r = \frac{N_{A,0}}{N_{B,0}},\ r<1 \qquad r = \frac{N_A}{N_B + 2N_{B'}} \qquad p_c = \frac{2}{f_{avg}} \qquad f_{avg} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$$

Ketjupolymerointi:

$$R_i = -\frac{d[I]}{dt} = k_i[M]\times[R\cdot] = 2f \times k_d[I] \qquad R_t = 2k_t[M\cdot]^2 \qquad [I] = [I]_0 e^{-k_d t}$$

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M]\times[M\cdot] \qquad [M\cdot] = \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}} \qquad \tau = \frac{[M\cdot]}{R_i}$$

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} \qquad \bar{X}_n = 2\nu \text{ (kombinaatio)} \qquad \bar{X}_n = \nu \text{ (toisiintuminen)}$$

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t + R_{ts} + R_{tr,M} + R_{tr,S}} \qquad \frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{R_i}{2R_p} + C_M + C_S\frac{[S]}{[M]} + C_I\frac{[I]}{[M]}$$

ATRP:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p K[M][I][Cu^+]}{[Cu^{2+}]} \qquad \bar{X}_n = \frac{p[M]_0}{[I]_0} \qquad \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{1}{\bar{X}_n}$$

Emulsiopolymerointi:

$$R_p = k_p[M][P\cdot] \qquad [P\cdot] = \frac{10^3 N'\bar{n}}{N_A} \qquad r_p = k_p[M] \qquad r_i = \frac{R_i}{N} \qquad \bar{X}_n = \frac{r_p}{r_i}$$

Ionipolymerointi:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M^-]\times[M] \qquad \bar{X}_n = \frac{[M]}{[I]} \qquad \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{1}{\bar{X}_n}$$

Kopolymerointi:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \qquad r_1 = \frac{Q_1}{Q_2}\exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

Finemann&Ross: $\frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)} = \frac{f_1^2(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2} \times r_1 + r_2$

Vakiot:

R = 8,3145 J/(K mol) $\qquad N_A = 6{,}022\times10^{23}$ mol^{-1} $\qquad g$ = 9,80665 m/s^2

0°C = 273,15 K $\qquad$ 1 bar = 10^5 Pa

Moolimassat (g/mol):

H	1,008	C	12,011	N	14,007	O	15,999
Al	26,982	Cl	35,453	Ti	47,867	Zr	91,224