



TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Polymeeritekniikan laboratorio

KE-100.3100 Polymeeritekniologia II a

Tentti 31.10.2007

1. Edellytykset suurten moolimassojen saavuttamiselle askelpolymeroinnissa? Mainitse keinoja, joilla askelpolymeroinnissa suurten moolimassojen saavuttaminen voidaan teknisesti turvata.
2. Tärkeimmät radikaalipolymeroinnin initioinnin tavat?
3. Tärkeimmät renkaan avaavat polymeroinnit ja niiden mekanismit?



KE-100.3100 Polymeeritekniologia II a

Tentti 31.10.2007

Lasku 1

$1,0 \times 10^{-3}$ moolia natriumnaftaleenia on liuotettu tetrahydrofuraaniin, jonka jälkeen 2,2 moolia styreeniä injektoidiin reaktoriin. Liuoksen kokonaistilavuus on 1,0 l. Styreenin oletetaan sekoittuvan täysin homogeenisesti reaktoriin. Puolet monomeerista on polymeroitunut 1500 sekunnin jälkeen. Laske reaktionopeusvakio k_p . Laske lisäksi polymeroitumisaste 1500 ja 3000 sekunnin jälkeen.

$$P = 1 - e^{-k_p [M] t} \Rightarrow$$

Lasku 2

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 \bar{M}_n ilman ketjunvaihtoainetta? Halutaan valmistaa polystyreeniä, jonka $\bar{M}_n = 85000$ g/mol. Millä 1-butaanitiolin pitoisuudella tämä olisi mahdollista? Polymeroinnin alussa styreenin pitoisuus on $1,0$ mol/dm³, di-tert-butyyliperoksidin pitoisuus $0,01$ mol/dm³, polymeroitumisnopeus $1,5 \times 10^{-7}$ mol/(dm³×s) ja initiointinopeus $4,0 \times 10^{-11}$ mol/(dm³×s). Ketjunvaihtoa liuottimeen ei tarvitse huomioida, eikä ketjuncasvun oleteta päättyvän toisiintumalla. Ketjunvaihtovakiot: $C_M = 8,0 \times 10^{-5}$; $C_I = 3,2 \times 10^{-4}$; $C_P = 1,9 \times 10^{-4}$; $C_S = 21$.

Lasku 3

Määritä muodostuvan kopolymeerin koostumus komonomeerin 1 funktiona taulukon mukaisissa tapauksissa. Määritä kullekin tapaukselle atseotrooppipiste.

$$f_1 = F_1$$

komonomeeri 1	komonomeeri 2	r_1	r_2
C ₂ F ₄	C ₂ ClF ₃	1	1
akrylinitriili	1,3-butadieeni	0,017	0,38
metyylimetakrylaatti	styreeni	0,46	0,52

0,545

0,5345

KE-100.3100 Polymeeriteknologia IIa

Kaavakokoelma

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

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

Askelpolymerointi:

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

Ketjupolymerointi:

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

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

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

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_i + R_{ts} + R_{r,M} + R_{r,S}}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{R_i}{2R_p} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

ATRP:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p K [M][I][Cu^+]}{[Cu^{2+}]}$$

$$\bar{X}_n = \frac{p[M]_0}{[I]_0}$$

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{1}{\bar{X}_n}$$

Emulsiopolymerointi:

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

Ionipolymerointi:

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

$$(1 - F_1)(1 - F_2)$$

$$= 1 - F_1 - F_2 + 2F_1 F_2$$

Kopolymerointi:

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

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

$$f_1 = F_1$$

Vakiot:

$$R = 8,3145 \text{ J/(K mol)}$$

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$g = 9,80665 \text{ m/s}^2$$

$$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

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