

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. Kuvaajonkin 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 polymeeristä (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  $\bar{M}_n$  ilman ketjunvaihtoainetta? Halutaan valmistaa polystyreeniä, jonka  $\bar{M}_n = 85000 \text{ g/mol}$ . Millä 1-butaanitiolin pitoisuudella tämä olisi mahdollista? Polymeroinnin alussa styreenin pitoisuus on  $1,0 \text{ mol/dm}^3$ , di-tert-butyyliperoksidin pitoisuus  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ , polymeroitumisnopeus  $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \times \text{s})$  ja initiointinopeus  $4,0 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \times \text{s})$ . Ketjunvaihtoa liuottimeen ei tarvitse huomioida, eikä ketjunktasvun oleteta päättyvän toisiintumalla. Ketjunvaihtovakiot:  $C_M = 8,0 \times 10^{-5}$ ;  $C_I = 3,2 \times 10^{-4}$ ;  $C_S = 21$ .
5. Styreeniä polymeroidaan panosreaktorissa massapolymerointina 70°C lämpötilassa käyttäen initiaattorina 2,2'-atsobisiso-butyronitriiliä (AIBN). Initiaattorin alkupitoisuus on  $45 \text{ mmol/dm}^3$ , hajoamisen nopeusvakio  $k_d = 4,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ja tehokkuuskerroin  $f = 0,6$ . Styreenin pitoisuus polymeroinnin alussa on  $8,0 \text{ mol/dm}^3$ . Propagaationopeusvakion  $k_p$  suuruudeksi on määritetty  $340 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{s})$  ja terminaationopeusvakioksi  $k_t = 8,3 \times 10^7 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{s})$ .
  - a) Laske  $R_p$  ( $\text{mol}/(\text{dm}^3 \times \text{s})$ ) hetkellä  $t = 0 \text{ s}$ .
  - b) Kuinka monomeeri- ja initiaattoripitoisuuden muutokset vaikuttavat polymerointinopeuteen?