



KE-100.3100 Polymeeritekniikka II a (5op)

Tentti 16.1.2009

1. a) Minkä seikkojen perusteella termisesti hajoava polymeroinnin vapaaradikaali initiaattori tulee valita?
b) Kuinka termisesti hajoavan initiaattorin hajoamisnopeus huomioidaan radikaalipolymeroinnin polymeroitumisnopeuden yhtälössä?

2. a) Emulsiopolymeroinnin periaate?
b) Emulsiopolymeroinnin vaiheet?
c) Emulsiopolymeroinnin kinetiikka?
d) Emulsiopolymeroinnilla tyypillisesti valmistettavat tuotteet?

3. Mikä on ja kuinka ilmenee:
a) geeli- eli Tromsdorff-efekti?
b) "elävä" polymerointi?
c) katalyytin stereospesifisyys?
d) alternoiva kopolymerointi?
e) ketjunvaihtoreaktiot?

Tehtävä 1

Alifaattista polyesteriä valmistetaan polymeroimalla etyleeniglykolin, $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$, kanssa ensin adipiinihappoa, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$, ja sitten meripihkahappoa, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$. Polymeroinneissa käytetään ekvivalentit määrät glykolia ja happoa. Kumpaa happoa käytettäessä saavutetaan polymeerille suurempi moolimassa, kun polymerointi viedään edistymisasteeseen 0,995? Mistä moolimassojen ero aiheutuu? Käytettävän etyleeniglykolin määrä on 50 g. Esitä myös polymeroitumisen reaktioyhtälöt.

Tehtävä 2

Polymetyylimetakrylaattia valmistettiin laboratoriomittakaavassa ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) polymerointina. Typpisisäänviennillä ja magneettisekoittimella varustettuun kolmikaulaiseen kolviin lisättiin mainitussa järjestyksessä metyylimetakrylaattia (3 ml; 28,3 mmol), difenyylietteriä (3 ml), CuCl (14 mg; 0,142 mmol), pentametyyli-dietyleenitriamiinia [24,5 mg. (30 μ l); 0,142 mmol], and p-tolueenisulfonyylikloridia (27 mg; 0,142 mmol). Reaktioseosta kuplitettiin typpellä (10 min) hapen poistamiseksi, jonka jälkeen kolvi upotettiin termostaatilla varustettuun 90°C öljyhauteeseen huolellisesti reaktioseosta sekoittaen. Metyylimetakrylaatin polymerointi päätettiin jäähdyttämällä kolvi huoneenlämpötilaan. Reaktioseos liuotettiin suureen määrään tetrahydrofuraania, minkä jälkeen saatu liuos johdettiin lyhyen alumiinikolonnin läpi kuparikompleksien poistamiseksi. Lopuksi tuote saostettiin suuressa määrässä metanolia, suodatettiin ja kuivattiin 50°C vakuuissa. Konversio määritettiin gravimetrisesti ja saatiin ajan suhteen seuraavat arvot:

Aika (h)	6	12	14	24	32
Konversio	25	36	46	63	75
%					

- Määritä polymeroinnille näennäinen nopeusvakio k_{app} ?
- Määritä monomeerin pitoisuus ja konversio, kun $t = 20$ h.
- Miten polydispersiteetti-indeksi (X_w/X_n) muuttuisi, jos initiaattorin alkupitoisuus kaksinkertaistuisi? Entä jos reaktion alussa lisättäisiin pieni määrä CuCl_2 suolaa?

Tehtävä 3

Eteeniä polymeroidaan koordinaatiokatalyytillä käyttäen väliaineena heksaania.

Polymerointitilavuus on $3,0 \text{ dm}^3$. Polymerointilämpötila on 80 °C ja -paine $8,0 \text{ bar}$.

Polymerointinopeuden on havaittu noudattavan seuraavanlaista kinetiikkaa:

$R_p = k_p \times [M] \times [C^*]$, missä $[C^*]$ on katalyytin aktiivisten keskusten pitoisuus.

Katalyyttiä käytetään 130 mg , jossa on titaania $1,0 \text{ p-}\%$. Titaanissa on aktiivisia keskuksia on $0,10 \text{ mol}/(\text{mol Ti})$. Monomeeriä käytetään 420 g .

Polymeroitumisnopeuserroin k_p on reaktio-olosuhteissa $110 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$.

Ketjunvaihtonopeuskertoimien arvot ovat monomeeriin: $k_{tr,M} = 0,010 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$,

katalyyttiin: $k_{tr,Ti}/k_p = 0,005$ ja ketjunvaihtoaineena käytettävään vetyyn: $k_{tr,H} = 3,0 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$.

- Kauanko kestää polymerointi, kun se etenee konversioon $p = 0,95$?
- Mikä on polymeerin moolimassa, kun $[M] = [M]_0$?
- Kuinka voimakas vaikutus moolimassaan on vedyn lisäyksellä?
- Mikä on katalyytin aktiivisuus (g polymeeriä / g Ti) ja montako polymeerimolekyyliä muodostuu keskimäärin aktiivista keskusta kohti?