

Tentti 14.1.2010



Aalto-yliopisto
Teknillinen korkeakoulu

KE-100.3100 Polymeeritekniologia (5 op)

- IIa
- Johda radikaalipolymeroinnin reaktionopeusyhtälö, kun käytetään termisesti hajoavaa initiaattoria.
 - Johda kineettisen ketjupituuden lauseke radikaalipolymeroinnissa.
 - Määrittele ja selitä seuraavat käsitteet:
 - disproportionaatio -tyyppinen päättymisreaktio
 - ketjunvaihtoaine
 - redox-initiaatio
 - back-biting reaktio
 - telomeraatio
 - Kuvaile koordinaatiopolymeroinnin päätyypit ja näiden erityispiirteet. Mitä polymeerejä niillä voidaan valmistaa?

Lasku 1

Styreeniä ($[M]_0 = 8,1 \text{ mol/dm}^3$) polymeroidaan lämpötilassa $70 \text{ }^\circ\text{C}$ käyttäen vapaaradikaali-initiaattorina 2,2'-atsobisisobutyronitriiliä ($[I]_0 = 0,04 \text{ mol/dm}^3$). Styreenin tiheys ko. lämpötilassa on $\rho = 830 \text{ kg/m}^3$. Initiaattori hajoaa ensimmäisen kertaluvun mukaisesti reaktionopeuskertoimen ollessa k_d . Määritä polymeroitumisen edistymisaste kahdeksan tunnin polymeroinnin jälkeen sekä maksimaalinen saavutettavissa oleva polymeroitumisen edistymisaste p_{max} . Propagaationopeusvakion suuruudeksi on määritetty $k_p = 330 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$, terminaationopeusvakioksi $k_t = 8,4 \cdot 10^7 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$, initiaattorin hajoamisnopeusvakioksi $k_d = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ja initiaattorin tehokkuuskertoimeksi $f = 0,7$.

Tehtävä 2

Polystyreeniä voidaan tuottaa paitsi massapolymerointina, myös esimerkiksi emulsiopolymerointina. Vertaa styreenin emulsiio- ja massapolymerointeja lämpötilassa 60°C samassa seuraavin oletuksin:

- Sama monomeerikonsentraatio molemmissa ($[M] = 5,00 \text{ mol/dm}^3$)
 - Initiointinopeus ja propagaatiovakio ovat molemmissa systeemeissä samat ($R_i = 5,00 \times 10^{15} \text{ radikaalia/(dm}^3 \times \text{s)}$, $k_p = 221 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{s})$)
 - Polymeroinnin oletetaan päättyvän yksinomaan kombinaatiolla ($k_t = 6,02 \times 10^7 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{s})$).
 - Emulsiosysteemissä ($\bar{n} = 0,5$) polymeeripartikkeleiden määrä on vakio $5,00 \times 10^{14}$ partikkelia/ml
- a) Laske polymeroitumisnopeudet R_p ja lukukeskimääräiset polymeroitumis-asteet \bar{X}_n molemmissa systeemeissä.
- b) Kerro miten voisit vaikuttaa polymeroitumisnopeuteen ja polymeroitumisasteeseen kummassakin systeemissä.

Tehtävä 3

Alla olevassa taulukossa on esitetty kolmen eri polymeroinnin reaktiivisuussuhteet.

komonomeeri 1	komonomeeri 2	r_1	r_2
C_2F_4	C_2ClF_3	1	1
akryylinitriili	1,3-butadieeni	0,017	0,38
metyylimetakrylaatti	styreeni	0,46	0,52

- Määritä kussakin taulukon mukaisessa polymeroinnissa muodostuvan kopolymeerin koostumus komonomeerin 1 funktiona.
- Määritä kullekin tapaukselle atseotrooppipiste.
- Miten kuvailisit annettujen reaktiivisuussuhteiden perusteella polymeerin rakennetta?

KE-100.3100 Polymeeritekniologia 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:

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

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

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

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

ATRP:

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

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:

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

Kopolymerointi:

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

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

Vakiot:

$$R = 8,3145 \text{ J/(K mol)} \quad N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad g = 9,80665 \text{ m/s}^2$$

$$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K} \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

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