

KE-100.3200 Polymeerien valmistus

Tentti 19.5.2011

1. Radikaalipolymeroinnin initioinnin tavat?
  
2. a) Johda kopolymerointiyhtälö kahden komponentin tapauksessa  
b) Mitä rakenteesta voidaan päätellä suhteellisten reaktiivisuuksien perusteella?  
c) Kuinka suhteelliset reaktiivisuudet voidaan kokeellisesti määrittää?
  
3. Mitkä tekijät rajoittavat suuren moolimassan muodostusta polykondensaatiossa?  
Kuinka näitä rajoitteita voidaan välttää tai kiertää?

## Laskutehtävät tenttiin KE-100.3200 Polymeerien valmistus 19.5.2011

### Tehtävä 1

Styreeniä ( $[M]_0 = 5,0 \text{ M}$ ) polymeroitiin  $110^\circ\text{C}$  lämpötilassa ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) polymerointina käyttäen 1-fenyylityylibromidia ( $0,050 \text{ M}$ ) initiaattorina, CuBr ( $0,050 \text{ M}$ ) katalyyttinä ja 4,4'-di(5-nonyyli)-2,2'-bipyridiiniä ( $0,10 \text{ M}$ ) kompleksoivana ligandina. Lukukeskimääräinen moolimassa 72% konversiolla oli  $7150 \text{ g/mol}$ . Kirjoita reaktioyhtälö polymeroinnille. Vertaa havaittua lukukeskimääräistä moolimassaa teoreettiseen arvoon kyseiselle polymeroinnille. Vertaa myös polymeroidun polymeerin polydispersiteettiä ( $\overline{X}_w / \overline{X}_n$ ) teoreettiseen arvoon.

### Tehtävä 2

Radikaalipolymerointi voidaan suorittaa myös emulsiossa. Vertaa styreenin emulsio- ja massapolymerointeja  $60^\circ\text{C}$  lämpötilassa. Laske polymeroitumisnopeudet  $R_p$  ja lukukeskimääräiset polymeroitumisasteet  $\overline{X}_n$  molemmissa systeemeissä. Emulsiosysteemeissä ( $\overline{n} = 0,5$ ) polymeeripartikkelien määrä on  $1,00 \times 10^{15}$  partikkelia/ml. Molemmissa polymeroinneissa  $[M] = 5,00 \text{ mol/dm}^3$ , initiointinopeus  $R_i = 5,00 \times 10^{15}$  radikaalia/( $\text{dm}^3 \times \text{s}$ ) ja  $k_p = 221 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{s})$ . Radikaalipolymeroinnin päättymisnopeusvakio on  $k_t = 6,02 \times 10^7 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{s})$  (päättymisen tapahtuu kombinaatiolla).

### Tehtävä 3

Eteeniä polymeroidaan  $140^\circ\text{C}$  jatkuvatoimisessa sekoitusreaktorissa koordinaatiokatalyytillä. Polymerointitilavuus on  $600 \text{ ml}$  ja eteenin pitoisuus reaktorissa  $0,15 \text{ mol/dm}^3$ . Käytettävän titaanikatalyytin pitoisuus reaktorissa on  $15 \mu\text{mol/dm}^3$ , josta aktiivisessa muodossa on 60%. Ketjuncasvunopeusvakion  $k_p$  suuruudeksi on määritetty  $k_p = 5730 \text{ dm}^3/\text{mol} \times \text{s}$ . Katalyytin voimakkaan deaktivoitumisen vuoksi viipymäaika reaktorissa on 4 minuuttia. Näissä olosuhteissa katalyytin aktiivisten keskusten pitoisuuden  $[C^*]$  on huomattu noudattavan kokeellista yhtälöä  $[C^*] = 0,53 \times [C^*]_0 \times \exp(-k_d t)$ , jossa deaktivoitumisnopeusvakion suuruudeksi on mitattu  $k_d = 5,2 \times 10^{-3} \text{ 1/s}$ . Ketjunvaihtonopeusvakio monomeeriin  $k_{tr,M} = 1,4 \text{ dm}^3/\text{mol} \times \text{s}$ , metalliin  $k_{tr,Ti} = 0,019 \text{ 1/s}$  ja ketjunvaihtoaineena käytettävään vetyyn  $k_{tr,H_2} = 2300 \text{ dm}^3/\text{mol} \times \text{s}$ . Polymerointinopeuden on havaittu olevan 1. kertalukua monomeeripitoisuuden suhteen noudattaen yhtälöä  $R_p = k_p[M][C^*]$ .

- Mikä on muodostuvan polymeerin moolimassa?
- Kuinka moolimassa muuttuu, kun reaktoriin syötetään  $1,0 \text{ mmol/dm}^3$  vetyä?