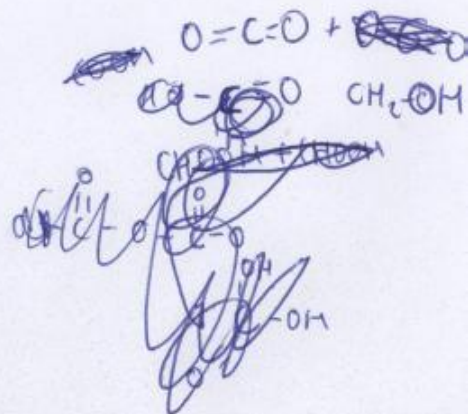


KE-100.3200 Polymeerien valmistus

Tentti 18.5.2012

- Mistä asioista muodostuvan polymeerin moolimassa riippuu ja kuinka moolimassaa voidaan säätää
  - askelpolymeroinnissa
  - radikaalipolymeroinnissa
  - elävässä polymeroinnissa
- Kuvaa jonkin kertamuovituotteen valmistus ja anna esimerkki kyseisen kertamuovin käyttökohteesta  
esipolymeerin polymerointi (mikä on polymerointimekanismi, lähtöaineet ja niiden valinta/vaikutus ominaisuuksiin, moolimassan suuruusluokka ja reaktioyhtälö) ja miten silloitus initioidaan
- Miksi koordinaatiopolymerointi on teollisesti tärkeä?
- Vertaa styreenin emulsio- ja massapolymerointeja 60°C lämpötilassa. Laske polymeroitumisnopeudet  $R_p$ , lukukeskimääräiset polymeroitumisasteet  $\bar{X}_n$  ja moolimassat molemmassa systeemeissä. Emulsiosysteemeissä ( $\bar{n}=0,5$ ) polymeeripartikkeleiden määrä on  $1,00 \times 10^{15}$  partikkelia/ml. Molemmassa polymeroinneissa  $[M] = 5,00 \text{ mol/dm}^3$ , initiointinopeus  $R_i = 5,00 \times 10^{15} \text{ radikaalia/(dm}^3 \times \text{s)}$  ja  $k_p = 221 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{s})$ . Radikaalipolymeroinnin päättymisnopeusvakio on  $k_t = 6,02 \times 10^7 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{s})$  (päätyminen tapahtuu kombinaatiolla).
- Q-e arvot styreenille ( $Q=1,00$ ,  $e=-0,8$ ) ja 4-klooristyreeneille ( $Q=1,03$ ,  $e=-0,33$ ) tunnetaan.
  - Laske reaktiivisuussuhteet styreenille ja 4-klooristyreeneille. Millaiseksi voidaan kopolymeerin rakenteen odottaa muodostuvan reaktiivisuussuhteiden perusteella? (2p)
  - Piirrä välitön kopolymeerin koostumus monomeerikonsentraation funktiona. (2p)
  - Mitä Q-e arvot kuvaavat? (1p)



# KE-100.3200 Polymeerien valmistus

## 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:

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

### Ketjupolymerointi:

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

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

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

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

### ATRP:

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

### 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:

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

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

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

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

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

### 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