



KE-100.3300 Polymeeritekniologia II b (5 op)

Tentti 9.5.2007

- Olet saanut tuntemattoman polymeerinäytteen. Kerro mahdollisimman tarkkaan, kuinka määrittäisit kokeellisesti polymeerinäytteen.
 - kiteisyysasteen *Kontagerradiografio, teräsväet, laakeat piikit, elastinen sironta, kidekasa*
 - sulamispisteen
 - polymeerityypin ja kemiallisen koostumuksen *NMR, liuos, ~~PD~~, ei olekiville, →*
 - lasiutumislämpötilan *DSC*
 - moolimassan. *MASSA spektrometri, maldi, PD ←*
- Mistä seikoista polymeerien kaasunläpäisevyys riippuu?
 - Millä keinoilla muovikalvon hapenläpäisevyyttä voidaan alentaa?
- Määrittele polymeerien viskoelastinen käyttäytyminen ilmiönä ja sitä kuvaavat mallit?

$$s = \eta \dot{\epsilon}$$

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{\eta} s$$

$$\epsilon = \frac{s}{\eta} \left(1 - e^{-\frac{\eta t}{\tau}}\right)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

- orien taatio
- $\epsilon_i +$
- $t_i h$
- mole. kelo
- ~~as~~ t_{aus} f_{eci} n_{ee}
- pohmi t_i n_{ee}
- T

Lasku 1

Mittaussarjassa määritettiin satunnaisrakenteen omaavan eteeni/propeeni kopolymerin maksimi-kiteisyysaste c_{max} . Lineaarisen PE:n maksimikiteisyudeksi saatiin 95 %. Lisäämällä 4 CH₃ -ryhmää 100:a pääketjun hiiliatomiä kohti maksimikiteisyys aleni 50 %:iin ja 20 CH₃ -ryhmän lisäys 100:a pääketjun hiiltä kohti pudotti kiteisyyden 0 %:iin.

- Laske propeenin massaosuus kopolymeereissa.
- Laske edellä kuvattujen amorfisten eteeni/propeeni kopolymerien lasiutumislämpötilat, kun satunnaiskopolymerin lasiutumislämpötila T_g (K) voidaan laskea kokeellisella yhtälöllä (1), jossa w_1 ja w_2 ovat komonomeerien massaosuudet ja $T_{g,1}$ ja $T_{g,2}$ ovat vastaavien homopolymerien lasiutumislämpötilat. Polyeteenin $T_g = -120^\circ\text{C}$ ja polypropeenin $T_g = -19^\circ\text{C}$.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}}$$

(1)

$R_M = 52$
 $3A$

Lasku 2

Suoraketjuisen polyeteenilaadun nollaviskositeetiksi 190°C :ssa määritettiin $676000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Polyeteenille M_w :n ja nollaviskositeetin välisen riippuvuuden kertoimet ovat $k = 3,4 \times 10^{-15} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ja $\alpha = 3,5$. Polyeteenin viskositeetin lämpötilariippuvuus sulatilassa voidaan esittää Arrhenius-tyyppisellä yhtälöllä, jossa aktivoitumisenergia polyeteenille $E = 27 \text{ kJ/mol}$.

- Mikä on polymeerin M_w ?
- Kuinka paljon lämpötilaa tulee muuttaa, jotta viskositeetti olisi puolet alkuperäisestä?

Lasku 3

Osmometrillä polymeeriliuoksen osmoottinen paine (Π) määritetään membraanin eri puolilla olevien kapilaarien nestepatsaiden korkeuseron avulla:

$$\Pi = \rho gh$$

jossa ρ on liuottimen tiheys, g putoamiskiihtyvyyys ja h nestepatsaiden korkeusero.

Osmoottisen paineen perusteella polymeerien lukukeskimääräisen moolimassan \overline{M}_n määrittämiseen käytetään yleisimmin yhtälöä:

$$\Pi = RTc \left(\frac{1}{\overline{M}_n} + A_2 c \right)$$

jossa R on kaasuvakio, T lämpötila, c konsentraatio ja A_2 viriaalivakio.

Polymeerille liuoksessa on saatu seuraavanlaista mittaustuloksia 25°C lämpötilassa:

c (g/dL)	h (cm liuotinta)
0,32	0,70
0,66	1,82
1,00	3,10
1,40	5,44
1,90	9,30

$$dl = d\text{dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

Liuottimen tiheys on 0,85 g/cm³. $10^{-3} \text{ kg} / 10^{-6} \text{ m}^3$

- Piirrä $\Pi/(RTc)$ pitoisuuden c funktiona.
- Määritä mittaustulosten avulla polymeerille lukukeskimääräinen moolimassa sekä toinen viriaalivakio A_2 .

$$\begin{aligned} g/dl &= g/0,1 \text{ dm}^3 \\ &= 10^{-3} \text{ kg} / 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\frac{N}{\text{m}^2}$$

KE-100.3300 Polymeeritekniologia IIb

Kaavakokoelma

$$n = \frac{m}{M} \quad c = \frac{n}{V} \quad \rho = \frac{m}{V} \quad V_m = \frac{V}{n} = \frac{M}{\rho} \quad pV = nRT \quad k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\bar{M}_n = M_0 \bar{X}_n \quad p = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \quad \sigma = \frac{F}{A} \quad \varepsilon(t) = \frac{\Delta l}{l_0} = J(t) \times \sigma \quad Q = \frac{P \times A \times t \times \Delta p}{l}$$

NMR:

$$(mm) = (mmm) + 0,5(mmr)$$

$$(rr) = (rrr) + 0,5(mrr)$$

$$(mr) = (mmr) + 2(rmr) = (mrr) + 2(mrm)$$

$$(mmmr) + 2(rmmr) = (mmrm) + (mmrr)$$

$$(mrrr) + 2(mrrm) = (rrmr) = (rrmm)$$

$$(mmm) = (mmmm) + 0,5(mmmr)$$

$$(mmr) = (mmmr) + 2(rmmr) = (mmmr) + (mmrr)$$

$$(rmr) = 0,5(mrrmr) + 0,5(rmrr)$$

$$(mrm) = 0,5(mrrmr) + 0,5(mmrm)$$

$$(rrm) = 2(mrrm) + (mrrr) = (mmrr) + (rmrr)$$

$$(rrr) = (rrrr) + 0,5(mrrr)$$

Bernoullin malli:
$$\frac{4(mm)(rr)}{(mr)^2} = 1$$

Ensimmäisen asteen Markovin malli:
$$\frac{4(mmm)(rmr)}{(mmr)^2} = 1 \quad \frac{4(mrm)(rrr)}{(mrr)^2} = 1$$

Enantiomorfinen malli:
$$\frac{2(rr)}{(mr)} = 1 \quad 1 - \frac{4}{(mr) + 2(rr)} + \frac{1}{(rr)} = 1$$

Moolimassa:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum w_i}{\sum n_i} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Viskositeetti:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0} \quad \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \approx \frac{t - t_0}{t_0} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

$$\eta_{red} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (\text{Huggins}) \quad [\eta] = k \times M_v^\alpha \quad (\text{Mark-Houwink})$$

$$\log \frac{\eta}{\eta_s} = \frac{-8,86 \times (T - T_s)}{101,6 + (T - T_s)} \quad (\text{Williams-Landel-Ferry}) \quad \eta = k \times \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

Vakiot:

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

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

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

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

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

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