

A

Aalto-yliopisto
Teknillinen korkeakoulu

KE-100.3700 Polymerointitekniikka (6 op)

Tentti 18.5.2010

1. Erityyppisissä polymeroinneissa käytetään erilaisia polymerointireaktoreita. Minkä tyyppisen reaktorin valitsisit seuraaviin polymerointeihin, perustele vastauksesi:
- a. Polyeteenitereftalaatin valmistus kondensaatiopolymeroinnilla.
 - b. Polypropeenin valmistus saostuspolymeroinilla nestemäisestä propeenista.
 - c. Paperinpäällystyksessä valmistettavan styreeni/butadieeni -lateksin valmistus emulsiopolymeroinnilla.
2. Mihin polymeeritekniisiin seikkoihin polymerointiprosessin viipymäaika ja viipymäaikajakauma vaikuttavat? Kuinka viipymäaikajakaumaan voidaan prosessin ja reaktorin suunnittelussa vaikuttaa?
3. Kuinka polymerointireaktorin jäähtyksen tehokkuutta voidaan parantaa?
4. a. Kuinka polymerointireaktorin mahdolliseen termiseen karkaamiseen (n.s. run-away reaktio) voidaan etukäteen varautua?
b. Kuinka prosessista voidaan suunnitella luontaisesti mahdollisimman stabiili?
5. Vapaaradikaalipolymeroinnissa on mahdollisuus käyttää kahta erilaista initiaattoria. Polymeroinnin suurin sallittu lämmönkehitys tilavuusyksikköä kohden on $Q=300 \text{ kW/m}^3$. Monomeeripitoisuus reaktion alussa on $4,3 \text{ mol/dm}^3$. Kumman initiaattorin valitset, jos initiaattorin määrä halutaan minimoida ja mikä on tällöin initiaattorin alkukonsentraatio? Mikä on tällöin reaktioaika, kun tavoitteena on 70 % konversio?

Initiaattori	$t_{1/2}/h$ (70°C)
--------------	--------------------

Atsobisisobutyronitriili	4,8
Bentsoyyliperoksidi	7,3

Ainearvoja:

$$f = 0,6$$

$$k_p = 1000 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

$$k_t = 10^7 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

$$-\Delta H_R = 100 \text{ kJ/mol}$$

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:

$$R_i = -\frac{d[I]}{dt} = k_i [M] \times [R\cdot] = 2f \times k_d [I] \quad R_t = 2k_t [M\cdot]^2 \quad [I] = [I]_0 e^{-k_d t} \quad k_d = \frac{1 \cdot [I]}{f \cdot [I]_0} = 1/2$$

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

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

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

$$X_M = 1 - \exp\left(-2 \frac{K_0}{k_d} \left(1 - \exp\left(\frac{-k_d}{2} t\right)\right)\right), \quad K_0 = k_p \sqrt{\frac{fk_d [I]_0}{k_t}}$$

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:

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

0°C = 273,15 K

1 bar = 10⁵ 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