

KE-100.3200 Polymeerien valmistus

Tentti 21.10.2013

1. Mistä asioista muodostuvan polymeerin moolimassa riippuu ja kuinka moolimassaa voidaan säätää (5p)
 - a) askelpolymeroinnissa
 - b) radikaalipolymeroinnissa
 - c) elävässä polymeroinnissa
2. Kuvaile emulsiopolymeroinnin periaate ja kerro sen käytön hyödyt. (5p)
3. Monomeerien M_1 ja M_2 reaktiivisuussuhteet ovat r_1 ja r_2 kopolymeroinnissa. Mitä reaktiivisuussuhteet kuvaavat? Kirjoita reaktiot näkyviin. Miten voidaan arvioida välitön kopolymerin koostumus monomeerikonsentraation funktiona? Mitä tarkoittaa, jos kopolymerointi on ei-atseotrooppinen? (5p)
4. Styreeniä ($[M]_0 = 5,0 \text{ M}$) polymeroitiin 110°C lämpötilassa ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) polymerointina käyttäen 1-fenyylietylibromidia ($0,050 \text{ M}$) 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. Kirjoita reaktioyhtälö polymeroinnille. Vertaa havaittua lukukeskimääräistä moolimassaa teoreettiseen arvoon kyseiselle polymeroinnille. Vertaa myös polymeroidun polymeerin polydispersiteettiä ($\overline{X}_w / \overline{X}_n$) teoreettiseen arvoon. (5p)
5. Propeenä polymeroidaan 80°C :ssa laboratoriomittakaavaisessa jatkuvatoimisessa sekoitusreaktorissa homogeenisella metalloseenikatalyytillä. Polymerointitilavuus on $0,600 \text{ dm}^3$ ja propeenin pitoisuus reaktorissa on $0,8 \text{ mol/dm}^3$. Zirkoniumkatalyytin pitoisuus reaktorissa on $10,0 \text{ }\mu\text{mol/dm}^3$, josta aktiivisessa muodossa on 70 %. Ketjunkasvunopeusvakion k_p suuruudeksi on määritetty $k_p = 9,5 \times 10^2 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{s})$. Viipymäaika reaktorissa on 4 minuuttia, jolloin hitaasti deaktivoituvan katalyytin pitoisuus voidaan olettaa vakioksi.

Ketjunvaihtonopeusvakio monomeeriin on $k_{tr,mon} = 0,1 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{s})$, metalliin $k_{tr,Zr} = 1,8 \text{ 1/s}$ ja ketjunvaihtoaineena käytettävään vetyyn $k_{tr,H_2} = 2300 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{s})$. Polymerointinopeus

noudattaa yhtälöä $R_p = k_p \times [M] \times [C^*]$, jossa $[C^*]$ on katalyytin aktiivisten keskusten pitoisuus. Ketjunvaihtoreaktiot noudattavat yhtälöitä:

monomeeriin yhtälöä $R_{tr,mon} = k_{tr,mon} \times [M] \times [C^*]$

metalliin yhtälöä $R_{tr,Zr} = k_{tr,Zr} \times [C^*]$

vetyyn yhtälöä $R_{tr,H_2} = k_{tr,H_2} \times [H_2] \times [C^*]$.

Ketjunvaihtoa alumiiniin ei ole havaittu. Propeenin bulkkitilavuus 80 °C:ssa on 8,5 mol/dm³.

- a) Mikä on katalyytin tuottavuus (kg polymeeriä / g Zr)?
- b) Mikä on muodostuvan polymeerin moolimassa?
- c) Kuinka moolimassa muuttuu, kun reaktoriin syötetään 1,0 mmol/dm³ vetyä?
- d) Onko katalyytillä mahdollista tuottaa 80 °C:ssa polypropeenia, jonka lukukeskimääräinen moolimassa olisi vähintään 100 000 g/mol?

(5p)