



## KE-100.3100 POLYMEERITEKNOLOGIA II a

Tentti 1.11.2006

1. Selvitä seuraavien tunnuspiirteet:
  - a) askelpolymerointi
  - b) ketjupolymerointi
  - c) "elävä" polymerointi.

Kuinka moolimassa määräytyy kussakin edellä mainituissa polymeroinneissa?

2. a) Johda kopolymerointiyhtälö kahden komponentin tapauksessa.  
b) Mitä voidaan päätellä polymeroinnin tyypistä, kun reaktiivisuussuhteet  $r_1$  ja  $r_2$  tunnetaan?.
3. Modernin Ziegler-Natta –katalyytin rakenne ja siinä olevat komponentit? Mitkä ominaisuudet ovat modernille Ziegler-Natta –katalyytille tärkeitä teollisen käytön kannalta?

Lasku 1. Kuinka paljon bentsoehappoa ( $C_6H_5COOH$ ) tulisi lisätä ekvimolaariseen seokseen adipiinihappoa,  $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ , ja heksametyleenidiamiinia,  $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ , jotta muodostuvan polymeerin moolimassa olisi 10000 konversiolla 99,5%?

Lasku 2. Styreeniä polymeroidaan panosreaktorissa massapolymerointina  $70^\circ C$  lämpötilassa käyttäen initiaattorina 2,2'-atsobisiso-butyronitriiliä (AIBN). Initiaattorin alkupitoisuus on  $45 \text{ mmol/dm}^3$ , hajoamisen nopeusvakio  $k_d = 4,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ja tehokkuuskerroin  $f = 0,6$ . Styreenin pitoisuus polymeroinnin alussa on  $8,0 \text{ mol/dm}^3$ . Propagaationopeusvakion  $k_p$  suuruudeksi on määritetty  $340 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$  ja terminaationopeusvakioksi  $k_t = 8,3 \times 10^7 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ .

- a) Laske  $R_p$  ( $\text{mol}/(\text{dm}^3 \times \text{s})$ ) hetkellä  $t = 0$  s.
- b) Kuinka monomeeri- ja initiaattoripitoisuuden muutokset vaikuttavat polymerointinopeuteen?
- c) Kuinka kauan kestää polymeroinnin edistymisasteiden  $p = 0,50$  ja  $p = 0,80$  saavuttaminen? Oletetaan ketjunkasvun päättyvän kombinaatioreaktiolla,  $[I]:n$  pysyvän vakiona polymeroinnin aikana ja ketjunvaihtoreaktioiden osuuden olevan mitättömän.
- d) Miten kauan kestäisi polymeroinnin edistymisasteiden  $p = 0,50$  ja  $p = 0,80$  saavuttaminen, jos polymerointi suoritettaisiin dead-end -polymerointina, jolloin initiaattori hajoaa ensimmäisen kerraluvun mukaisesti reaktiionopeuskertoimen ollessa  $k_d$ ?

Lasku 3. Metyylimetakrylaatin ( $[M] = 1,22$  M) polymerointi (kuvassa) suoritettiin ryhmäsiirtopolymerointina (elävä polymerointi) tetrahydro-furaanissa  $-65^\circ\text{C}$  lämpötilassa käyttäen initiaattorina metyyli-trimetyylisilyli-dimetyyliketeeni asetaalia ( $[I]=4,28\text{mM}$ ) ja katalyyttinä tetrabutyyli-ammoniumasetaattia ( $[C]=0,13\text{mM}$ ). Polymeroitumisen etenemistä seurattiin mittaamalla monomeerin konsentraatiota ja saatiin seuraavat tulokset ajan suhteen:

t / min	0	5	10	30
[M]	1.22	1.02	0.79	0.24

Polymeroitumisen aktivoitumisenergiaksi määritettiin  $E=25,6$  kJ/mol ja vakioksi  $A=5,6 \times 10^5$ .

- a) Määritä polymeroitumiselle näennäinen nopeusvakio  $k_{app}$  sekä polymeroitumisnopeusvakio  $k_p$ , olettaen, että aktiivisten keskusten pitoisuus  $[C^*]$  on sama kuin initiaattorin alkupitoisuus.
- b) Kuinka kauan kestäisi vastaavan konversion saavuttaminen  $25^\circ\text{C}$  lämpötilassa? Miten perustelisit  $-65^\circ\text{C}$  lämpötilan valintaa reaktiolämpötilaksi?

