

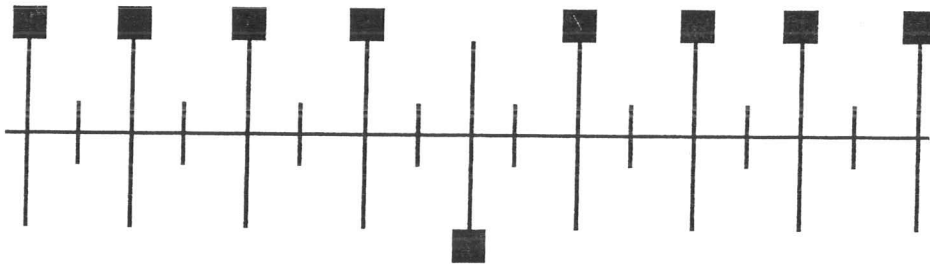


TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Polymeeritekniikan laboratorio

KE-100.3300 Polymeeritekniikka II b (5 op)

Tentti 4.1.2007

1. Seuraava kuva kuvaa erään polypropeenin segmentin stereokemiallista rakennetta. Mikä on tämän näytteen triadijakauma.



2. Monikulma-laservalonsironta (MALLS) moolimassan määrittämissä menetelminä?
3. a) Mikä on viskositeetti?
b) Millainen on Newtonisen nesteen viskositeettikäyttäytyminen, entä pseudoplastisen?
c) Mitä tarkoittaa viskoelastisuus?

Lasku 1 (Laskareissa 4.1)

Polystyreeninäyte fraktioitiin. Eri moolimassoille saatiin taulukossa 1 esitetyt massaosuudet.

- Määritä polystyreenin keskimääräiset moolimassat M_n ja M_w sekä polydispersiteetti.
- Mikä vaikutus oligomeerin seostamisella on lukukeskimääräiseen ja massakeskimääräiseen moolimassaan, kun polymeerinäytteeseen seostetaan 5 m-% (polymeerin massasta) styreenioligomeeriä ($M=1000\text{g/mol}$).

Taulukko 1. Polystyreenifraktioiden moolimassat.

Fraktio	Massaosuus	Moolimassa [g/mol]
A	0,130	11000
B	0,300	14000
C	0,400	17000
D	0,170	21000

Lasku 2 (Laskareissa 5.4*)

Suomessa käytettävät virvoitusjuomapullot valmistetaan polyeteenitereftalaatista. Tyhjä $1,5\text{ dm}^3$ virvoitusjuomapullo täytetään 2,0 bar hiilidioksidipaineeseen 25°C lämpötilassa ja korkki suljetaan tiiviisti. Polyeteenitereftalaatin hiilidioksidin läpäisykerroin $P(\text{CO}_2, 25^\circ\text{C}) = 0,118 \times 10^{-13}\text{ cm}^3(\text{STP}) \times \text{cm}/(\text{cm}^2 \times \text{s} \times \text{Pa})$. Kuinka pitkän ajan kuluttua hiilidioksidipaine pullossa on pudonnut kymmenesosan alkuperäisestä?

DSC

Polymeerien kiteytymistä voidaan analysoida differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrian (DSC) avulla. Kiteytymisen kinetiikkaan päästään käsiksi suorittamalla polymeerisulan kiteytyminen isotermisessä lämpötilassa (T_c). Tällöin suhteellinen kiteisyysaste (X_t) kiteytymisen aikana saadaan laskettua ajan t funktiona yhtälöstä:

$$X_t = \frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}$$

jossa Q_t on muodostunut lämpö ajan hetkellä t , Q_∞ on muodostunut lämpö koko kiteytymisen aikana ja dH/dt on lämmön kehityksen nopeus. Suhteellinen kiteisyysaste voidaan myös ilmaista Avramin yhtälön avulla:

$$X_t = 1 - \exp(-kt^n)$$

jossa k ja n ovat kullekin kiteytymistapahtumalle ominaisia ydintymistä ja kiteiden kasvua kuvaavia vakioita. Avramin vakio n kasvaa kiteiden kasvun dimensionalisuuden lisääntyessä:

Ulottuvuus	Muoto	n
yksiulotteinen	sauvamainen	2
kaksiulotteinen	levymäinen	3
kolmiulotteinen	pallomainen	4

Polymeerin kokonaiskiteisyysaste X voidaan määrittää DSC:n avulla mittaamalla polymeerinäytteen sulamislämpö $\bullet H_f$ ja vertaamalla sitä kullekin polymeerille ominaiseen teoreettiseen täydellisen kiteen sulamislämpöön ΔH_f^0 :

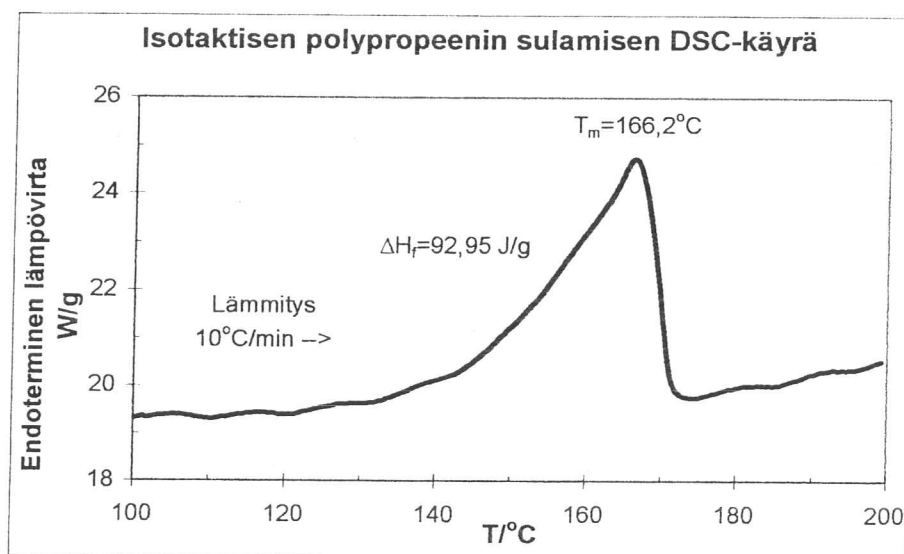
$$X = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

Polypropeenille $\Delta H_f^0 = 209 \text{ J/g}$.

Lasku 3 (Laskareissa 3.1)

Isotaktisen polypropeeninäytteen kiteisyyttä tutkittiin DSC:n avulla. Näyte sulatettiin lämmittämällä $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 200°C lämpötilaan. Näytteen annettiin olla 200°C lämpötilassa viisi minuuttia, jonka jälkeen näyte jäähdytettiin erittäin nopeasti 121°C lämpötilaan, jota pidettiin yllä kymmenen minuuttia. Muodostuneiden kiteytymislämpöjen (Q_t/Q_∞) perusteella saatiin suhteelliselle kiteytymisasteelle X_t oheiset lukuarvot. Laske iPP näytteen kiteisyysaste, sekä määritä Avramin yhtälön vakiot n ja k . Mitä voi sanoa Avramin vakion n perusteella kiteiden kasvugeometriasta?

t (s)	X_t
0	0
20	0,0026
60	0,0383
120	0,1947
180	0,4454
240	0,6988
300	0,8753
420	0,9916
600	1,0000



KE-100.3300 Polymeeritekniologia IIB

Kaavakokoelma

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

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

NMR:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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):

$$\text{H} \quad 1,008$$

$$\text{C} \quad 12,011$$

$$\text{N} \quad 14,007$$

$$\text{O} \quad 15,999$$

$$\text{Al} \quad 26,982$$

$$\text{Cl} \quad 35,453$$

$$\text{Ti} \quad 47,867$$

$$\text{Zr} \quad 91,224$$