



## KE-100.3200 POLYMEERIEN VALMISTUS

1. Moolimassan säätö askelpolymeroinnissa.
2. Johda
  - a) Radikaalipolymeroinnin reaktionopeusyhtälö.
  - b) Kopolymerointiyhtälö kahden monomeerin tapauksessa.
3.
  - a) Koordinaatiokatalyysin päätyypit ja erityspiirteet.
  - b) Modernin Ziegler-Natta -katalyytin tärkeimmät komponentit ja rakenne.

**Lasku 1**

Polystyreeniä halutaan valmistaa liuospolymerointina käyttäen väliaineena etyylibentseeniä. Tavoitteena on saada aikaan polymeeriä, jonka  $\overline{M}_n = 100\,000$  g/mol.

Polymerointiolosuhteet ja parametrit:

- i) Initiaattorina di-tert-butyyliperoksidi, pitoisuus  $0,01$  mol/dm<sup>3</sup>
- ii) Styreenipitoisuus polymeroinnin alussa  $2,2$  mol/dm<sup>3</sup>
- iii) Lämpötila  $60^\circ\text{C}$
- iv) Polymeroitumisnopeus  $1,5 \times 10^{-7}$  mol/(dm<sup>3</sup>×s)
- v) Initiointinopeus  $4,0 \times 10^{-11}$  mol/(dm<sup>3</sup>×s).
- vi) Ketjunvaihtovakiot:  $C_M=8,0 \times 10^{-5}$ ;  $C_I=3,2 \times 10^{-4}$ ;  $C_P=1,9 \times 10^{-4}$ ;  $C_S=21$ .

Kysymykset:

- a) Mikä on tarvittava ketjunvaihtoaineen (1-butaanitioli) konsentraatio, jotta moolimassa saadaan säädettyä halutulle tasolle?
- b) Mikä olisi muodostuvan polystyreenin  $\overline{M}_n$  ilman ketjunvaihtoainetta?

Ketjunvaihtoa liuottimeen ei tarvitse huomioida, ketjunkasvun oletetaan päättyvän kombinaatiolla tai ketjunvaihdolla.

**Lasku 2**

Styreeniä polymeroidaan panostoimisena anionisena liuospolymerointina tetrahydrofuraanissa käyttäen initiaattorina natriumnaftaleenia. Laske

- a) Reaktionopeusvakio  $k_p$ .
- b) Polymeroitumisaste 1500 ja 3000 sekunnin jälkeen.

Oletukset ja lähtöarvot:

- i) Liuoksen kokonaistilavuus on  $1,0$  dm<sup>3</sup>.
- ii) Styreenipitoisuus reaktorissa reaktion alkuhetkellä  $2,2$  moolia.
- iii) Initiaattoripitoisuus alussa  $1,0 \times 10^{-3}$  moolia
- iv) Styreenin oletetaan sekoittuvan täysin homogeenisesti reaktoriin.
- v) Puolet monomeerista on polymeroitunut 1500 sekunnin jälkeen



### Lasku 3

Alla olevassa taulukossa on esitetty kolmen eri polymeroinnin reaktiivisuussuhteet.

komonomeeri 1	komonomeeri 2	$r_1$	$r_2$
$C_2F_4$	$C_2ClF_3$	1	1
akrylonitriili	1,3-butadieeni	0,017	0,38
maleiininhydriidi	styreeni	0,015	0,040

- a) Määritä kussakin taulukon mukaisessa polymeroinnissa muodostuvan kopolymeerin koostumus komonomeerin 1 funktiona.
- b) Määritä kullekin tapaukselle atseotrooppipiste.
- c) Miten kuvailisit annettujen reaktiivisuussuhteiden perusteella muodostuvan polymeerin rakennetta?

## Kaavakokoelma A

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

$$\bar{M}_n = M_0 \times \bar{X}_n \quad p = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \quad R_p = -\frac{d[M]}{dt}$$

### Askelpolymerointi:

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0}{[M]} \quad \bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad r = \frac{N_{A,0}}{N_{B,0}}, r < 1 \quad r = \frac{N_A}{N_B + N_{B'}} \quad p_c = \frac{2}{f_{avg}} \quad f_{avg} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$$

### Ketjupolymerointi:

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

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

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

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

### 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:

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

$$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K} \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

### 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