



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Jan Lohva

Siloksaanipolymeerin valmistus ja valmistuksen skaalaus

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinööriyö

29.11.2018

Tekijä Otsikko	Jan Lohva Siloksaanipolymeerin valmistus ja valmistuksen skaalaus
Sivumäärä Aika	38 sivua 29.11.2018
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	Kemiantekniikka
Ohjaajat	Lehtori Timo Laitinen FT Jarkko Heikkinen
<p>Insinööri työ toteutettiin kemianalan yrityksen toimeksiantona. Tavoitteena oli saada skaalattua erään siloksaanipolymeerin tuotantoa suuremmaksi, sillä asiakastilauksien määrä on kasvanut. Skaalaus tapahtui käyttämällä tilavuudeltaan suurempaa reaktoria polymeerin valmistuksessa. Insinööri työn pohjalta tehtiin myös polymeerikohtainen 8 sivun mittainen tuotanto-ohje, jonka avulla jokainen yrityksen työntekijä pystyy valmistamaan kyseistä polymeeriä.</p> <p>Työ koostui teoriaosuudesta ja käytännön osuudesta yrityksen laboratoriossa.</p> <p>Insinööri työssä perehdyttiin ensin polymeroinnin reaktiomekanismeihin, jonka jälkeen käytiin läpi hieman siloksaanipolymeerien ominaisuuksia ja käyttäytymistä. Tämän jälkeen käsiteltiin varsinaisia polymeerisynteesiä varten tarvittavia esivalmisteluja, kuten silaanin tislausta ja emäskatalyytin valmistusta.</p> <p>Työn suurin osuus oli polymeerisynteesin eri vaiheet kahden litran reaktorilla ja 15-litran reaktorilla. Kaikki eri synteesin vaiheet, reaktio, metanolin poisto, polymeerin pesu ja lopullinen liuottimien poisto haihduttamalla, on käyty läpi yksityiskohtaisesti. Ensimmäinen suuremmalla reaktorilla valmistettu polymeerierä oli viskositeettiarvoltaan liian alhainen, joten seuraavassa erässä reaktioaikaa pidennettiin, metanolia poistettiin enemmän reaktion jälkeisessä haihdutuksessa ja viimeisen vaiheen haihdutusta jatkettiin pidempään. Näillä muutoksilla päästiin tavoitearvoihin analyysituloksissa.</p> <p>Kaikista polymeerieristä tehtiin ns. jatkoformulointi, eli asiakkaan sovellukseen soveltuva tuote. Näistä tuotteista tehtiin myös asiakkaan vaatimat analyysit. Kaikki tärkeimmät analyysit on työssä käyty läpi lyhyesti, sillä tarkoituksena ei ollut selvittää analyysien toimivuutta.</p> <p>Insinööri työssä päästiin tavoitteisiin ja jatkossa saadaan säästettyä merkittävästi aikaa työssä tehdyn polymeerin valmistuksessa.</p>	
Avainsanat	Siloksaani, polymeerit, synteesi, reaktiomekanismi, reaktori

Author Title	Jan Lohva Siloxane polymer production and production up-scaling
Number of Pages Date	38 pages 29 November 2018
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Bio- and Chemical Engineering
Professional Major	Chemical Engineering
Instructors	Lecturer Timo Laitinen PhD Jarkko Heikkinen
<p>This thesis was commissioned by a chemical company. Customer order amounts have been increasing thus the goal was to achieve scale-up with polymer production volumes by using a larger reactor by volume. There was also an 8-page polymer-specific manufacturing procedure made. With this manual, every employee can manufacture that polymer.</p> <p>The thesis' work consisted of a practical part in the company's laboratory and of a theory part.</p> <p>First there is orientation to reaction mechanisms of polymerization, after which siloxane polymer behavior and properties are discussed. Next, the thesis concentrates on the actual polymer synthesis and on the preparations a polymer synthesis needs in this case. For example, there is silane distillation and production of base catalyst.</p> <p>The largest part of this thesis is the different steps of polymer synthesis with 2 liter and 15 liter reactors. All steps, for example, reaction, methanol removal, polymer washing and evaporation of solvents are discussed in detail. The first batch with a 15-liter reactor had too low viscosity value therefore, it was decided to prolong the reaction time, increase methanol removal volume and evaporate longer at the last evaporation step. With these changes to the overall synthesis the target analysis values were met.</p> <p>For every polymer batch, a product formulation suitable for the customer's application was made. All formulations were analyzed according to the customer's requests. This thesis briefly presents only the most important analyses since the purpose was not to study how suitable the analyses are for the product.</p> <p>The goals of this thesis were achieved and in the future a remarkable amount of time can be saved in siloxane polymer production.</p>	
Keywords	Siloxane, polymers, synthesis, reaction mechanism, reactor

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Polymerointimekanismeja	2
2.1	Kondensaatiopolymerointi	2
2.2	Vapaiden radikaalien polymerointi	3
2.3	Emäskatalysoitu kondensaatioreaktio	3
3	Siloksaanipolymeerit	5
3.1.1	Siloksaaninesteet	7
3.1.2	Siloksaanielastomeerit	7
4	Analytiikka	8
4.1	GPC eli geelipermeaatiokromatografia	8
4.2	GC eli kaasukromatografia	10
4.3	Reometri ja viskositeetti	12
4.4	Taitekerroin	13
4.5	Kiintoainepitoisuus	15
5	Polymeerisynteesin esivalmistelut	17
5.1	Silaanin tislauk	17
5.2	Reaktorien puhdistus panosten välillä	19
6	Polymeerisynteesi	19
6.1	Synteesi 2 litran reaktorilla	19
6.1.1	Polymeerin pesu ja suodatus	21
6.1.2	Haihdut	22
6.2	Synteesi 15 litran reaktorilla	24
6.2.1	Synteesin esivalmistelut ja aloitus	24
6.2.2	Polymeerin pesu ja suodatus	26
6.2.3	Haihdut	28

6.3	Toinen polymeerierä 15 litran reaktorilla	29
6.3.1	Polymeerierien tulosten tarkastelu	32
7	Polymeerin formulointi	33
7.1	Käyttötarkoitus	33
7.2	Lisäaineet	33
7.3	Tuotteen analysointi	34
7.4	Tulokset	34
8	Johtopäätökset	35
	Lähteet	37

Lyhenteet ja käsitteet

Kaksimolekulaarinen reaktio	Kahden reagoivan aineen törmäys sellaisessa kulmassa, että syntyy reaktio.
GC	Gas chromatography eli kaasukromatografia.
GPC	Gel permeation chromatography eli geelipermeaatiokromatografia.
mmHg	Elohopeamillimetri, paineen yksikkö.
PTFE	Polytetrafluorieteeni, polymeeri.
Up-scaling	Skaalaus suurempaan.

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö toteutettiin kemianalan yrityksen toimeksiantona, sillä yrityksen siloksaanipolymeeripohjaisten tuotteiden tuotantomäärät ovat kasvaneet merkittävästi ja kasvun nähdään jatkuvan, jolloin tarvitaan myös isompien polymeerierien valmistamista lyhyemmässä ajassa.

Opinnäytetyössä valmistetusta siloksaanipolymeeristä tehdään inkjetattavaa eli mustesuihkutettavaa eristeliimaa erilaisiin asiakkaiden käyttökohteisiin. Mustetulostimen toimintaperiaate on sama kuin perinteisellä paperitulostimella, mutta siinä värikasettien sisältö on korvattu polymeeripohjaisella tuotteella.

Opinnäytetyössä tutkitaan siloksaanipolymeerin valmistuksen skaalausta kahden litran reaktorista 15 litran reaktoriin. Tarkoituksena on tutkia erilaisia esivalmisteluja varsinaista synteesiä varten, kuten silaanin tislaukset, synteessin eri vaiheita, kuten selkeytys, pesu ja kuivaus, sekä tarkastella syntyvän polymeerin ominaisuuksia. Työssä käsitellään myös polymeeristä valmistettua asiakastuotetta ja siihen liittyvää analytiikkaa. Kahden erilaisen reaktorin operointi on iso osa tätä työtä, mutta sen osalta ei tulla tarkastelemaan mm. sekoitusta, lämmönsiirtoa ja kaasuvirtoja yksityiskohtaisemmin.

Tavoitteena on valmistaa kolme erää polymeeriä kahden litran reaktorilla ja tuloksien mukaan tarvittavan monta erää 15 litran reaktorilla. Lähtökohtana 15 litran reaktorin polymeerierille pidetään pienessä erässä valmistetun polymeerimäärän analyysituloksia ja tästä polymeerimäärästä formuloidun lopputuotteen tuloksia. Tarkoituksena olisi saada valmistettua mahdollisimman identtistä polymeeriä, mutta isommassa mittakaavassa ja eri laitteistoilla, eli kasvattaa tuotantoa. Tavoitteena on saada huomattavaa säästöä niin ajallisesti, kuin sitä kautta myös rahallisesti.

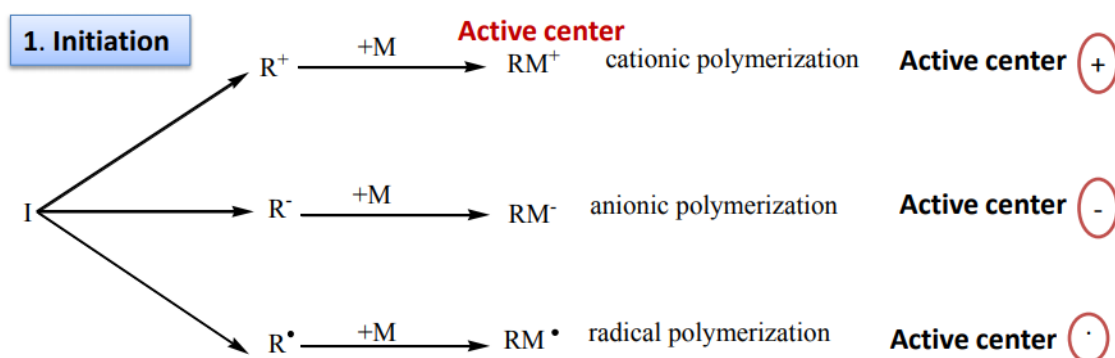
Nykyisen kilpailutilanteen takia työssä ei mainita silaanien tai polymeerin kaupallista nimeä ja rakennetta, joten esimerkiksi silaaneista käytetään termejä A, B ja C. Myös varsinaisen tuotteen formuloinnissa käytettävien aineiden kaupalliset nimet jätetään salaisiksi.

Aluksi tässä työssä selvitetään hieman erilaisia reaktiomekanismeja, jotta voidaan paremmin ymmärtää, mitä reaktorin sisällä käytännössä tapahtuu ja millä tavoin voidaan vaikuttaa esimerkiksi polymeerin molekyyliinmassaan.

2 Polymerointimekanismit

2.1 Kondensaatiopolymerointi

Polymerisointiaste kertoo yksinkertaisesti monomeeriyksiköiden määrän polymeerissä. Polymerisointi voidaan jakaa kahteen kategoriaan reaktiomekanismin mukaan, askelpolymerointiin ja ketjupolymerointiin. Askelpolymeroinnissa polymeeriketju kasvaa, kun esimerkiksi kaksi polymerisointiasteeltaan eroavaa polymeeriä liittyvät yhdeksi pitkäksi polymeeriketjuksi. Ketjupolymeroinnissa ketjun päähän liittyy aina yksi monomeeri kerrallaan. Kuvasta 1 nähdään miten aktiivinen keskus (active center) vaikuttaa anionisessa-, kationisessa- ja radikaalipolymeroinnissa. [1, s. 1-3.]

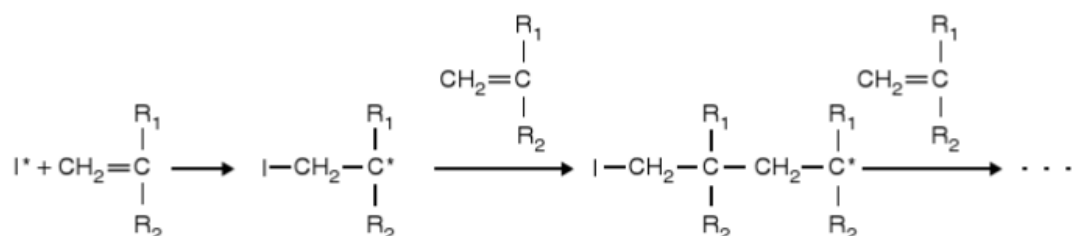


Kuva 1. Ketjupolymeroinnin reaktiotyyppejä [1, s. 7].

Ketjupolymeroinnissa on vain monomeerejä ja niistä rakentuvia polymeeriketjuja samassa tilassa, ja polymerointi tapahtuu hyvin nopeasti. Reaktio ei käynnisty itseksensä, vaan polymeroinnin aloittamiseksi tarvitaan initiaattori, eli aine joka käynnistää reaktion. [1, s. 6-10.]

2.2 Vapaiden radikaalien polymerointi

Vapaiden radikaalien polymerointimekanismissa aktiivisena keskuksena toimii vapaa radikaali, joka on hyvin reaktiivista ainetta ja jolla on pariton elektroni. Vapaa radikaali saadaan aikaan initiaattorilla. Polymerointi etenee monomeerien liittyessä aktiiviseen päähän polymeeriketjua kuvan 2 mukaisesti. [1, s. 6-10.]



Kuva 2. Reaktion kulku vapaiden radikaalien polymeroinnissa [2, s. 12].

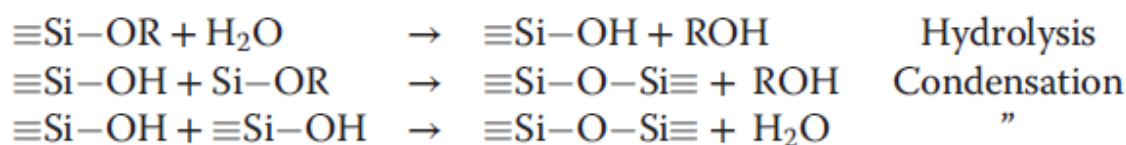
Reaktio saadaan loppumaan kahden radikaalin kaksimolekulaarisella reaktiolla tai siirtämällä radikaali toiseen yhdisteeseen. Polymerointi vapaille radikaaleille on erittäin eksoterminen reaktio. [2, s. 11-14.]

2.3 Emäskatalysoitu kondensaatioreaktio

Tässä työssä käytetty polymerointimekanismi tapahtuu emäskatalysoidun kondensaatioreaktion avulla. Pääperiaatteena on saada muutettua silaanin alkoksiryhmät (Si-OR) ja silanoliryhmät (Si-OH) siloksaaneiksi, eli Si-O-Si -ryhmiksi kondensaatioreaktion avulla. Jotta saadaan aikaiseksi vakaata geeliä, tulee siloksaaniyksiköiden määrä maksimoida, sekä silanoliryhmien ja alkoksiryhmien määrä minimoida. Nollavarauksen piste eli point of zero charge (PZC) silanoliryhmiä sisältävillä aineilla on pH:n ollessa 1,5-4,5. Nollavarauksen piste tarkoittaa sitä, ettei materiaalin pinta ole varautunut negatiivisesti, eikä positiivisesti tietyllä pH:n arvolla. Mitä alhaisempi silikayhdisteiden PZC on, sitä korkeampi on alkoksiryhmien ja silanoliryhmien kondensoitumisaste siloksaaneiksi. Kondensoitumisaste kuvaa sitä suhdetta, miten suuri määrä vapaana olevista yksittäisistä silaanimolekyyleistä on reagoinut kondensaatioreaktiolla. Kun liuoksen pH lasketaan alle

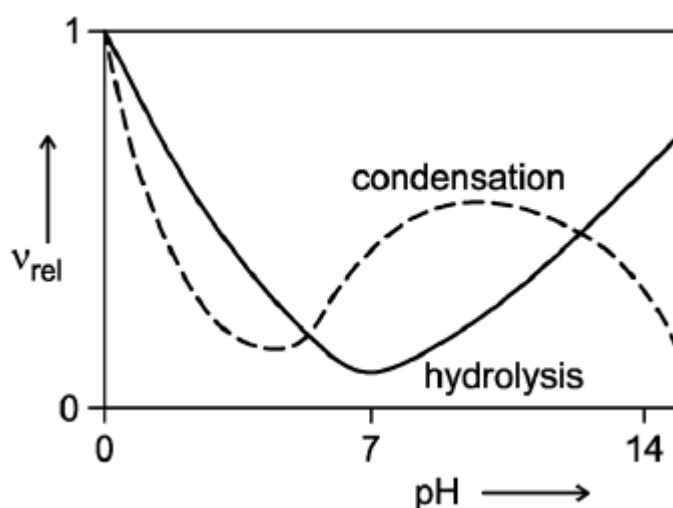
PZC:n, niin piiryhmien varaus on positiivinen ja kun pH nostetaan PZC:n yläpuolelle, varaus on negatiivinen. [2, s. 10-29.]

Alkoksipohjaisissa systeemeissä hydrolyysireaktio tarvitaan ennen kondensaatioreaktiota, jotta saadaan aikaiseksi silanoliryhmiä. Siloksaanien muodostuessa lohkeaa joko alkoholia tai vettä. Kuvasta 3 nähdään, miten hydrolyysireaktiossa alkoksiryhmästä ja vedestä muodostuu silanoliyksikkö (Si-OH) ja lohkeaa alkoholia, sekä miten kondensaatioreaktiossa silanolista ja alkoksiryhmästä muodostuu siloksaaniyksikkö (Si-O-Si) ja lohkeaa alkoholia. Kolmannessa reaktiossa silanolien reagoidessa keskenään, muodostuu siloksaaniyksikkö ja lohkeaa vettä. [2, s. 235-240.]



Kuva 3. Silanoliryhmien (Si-OH) ja siloksaanin (Si-O-Si) muodostuminen hydrolyysi- ja kondensaatioreaktioiden kautta [2, s. 235-240].

Silaanit joissa on alkoksiryhmiä tarvitsevat emäs- tai happokatalyytin, jotta hydrolyysi- ja kondensaatioreaktiot käynnistyvät. Tässä työssä hyväksi katalyytiksi on havaittu $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, eli bariumhydroksidin monohydraatti, joka on liotettuna metanoliin massasuhteessa $\frac{1,0\text{g BaOH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{23,75\text{g MeOH}}$. Kuvasta 4 nähdään miten pH:n muutos vaikuttaa kondensaatio- ja hydrolyysireaktion suhteelliseen nopeuteen. [2, s. 235-240.]



Kuva 4. Synteesissä pH:n vaikutus suhteelliseen kondensaatioreaktion ja hydrolyysireaktion reaktionopeuteen (v_{rel}).

Kuvasta 4 nähdään, että reaktionopeudet leikkaavat toisensa, eli ovat yhtä suuret, kun pH on noin 6 tai 13, jolloin kumpikaan reaktioista ei toimi rajoittavana tekijänä. Näin pH:ta säätämällä, joko hapolla tai emäksellä, saadaan optimoitua reaktionopeuksia.

3 Siloksaanipolymeerit

Suomessa siloksaanipolymeerien ja siloksaanipolymeereihin pohjautuvien tuotteiden tuotantoa ei tällä hetkellä ole paljon. Siloksaanipolymeereistä voidaan kuitenkin tehdä tuotteita varsin moneen eri käyttötarkoitukseen, kuten esimerkiksi liima-aineiksi, eriste-aineiksi, sekä eristäviksi ja sähköä johtaviksi liimoiksi. Sähköä johtavia ja eristäviä liimoja käytetään paljon elektroniikkateollisuudessa, kuten anturi- ja led -tuotannossa. Näiden liimojen tärkeitä ominaisuuksia ovat usein mm. venyvyys, eristävyys, sähkönjohtavuus, lämmönjohtavuus, kovuus (adheesio ja koheesio), viskositeetti, taitekerroin, kovettuvuus (curing) suurissa ja pienissä lämpötiloissa tai esimerkiksi UV-valossa.

Siloksaanin piin ja hapen välinen sidos on hyvin polaarinen, elektronegatiivisuusarvon ollessa 1,7 ja sillä on suuri sidosenergia (452 kJ/mol), joka on suurempi kuin esimerkiksi

C-C -sidoksella (355 kJ/mol). Tällä tavoin verrattuna siloksaanit kestävät paremmin korkeita lämpötiloja ja ovat kemiallisesti vakaampia, sekä tarjoavat paremman sähköneristyksen, kuin perinteiset orgaaniset polymeerit. [4, s. 8-10.]

Siloksaanipolymeerien nimitys tulee siitä, että ne ovat ns. silikonioksidipohjaisia. Nimi perustuu siis Si-O-Si yksikköön eli sil-oksaaniin. Siloksaanipolymeerien rakenne voi olla toiminnallisuudeltaan joko yksitoiminen, kaksitoiminen, kolmitoiminen tai nelitoiminen (monofunctional, difunctional, trifunctional, tetrafunctional). Taulukosta 1 nähdään siloksaaniyksiköiden molekyylikaavat toiminnallisuusasteiden mukaan. [4, s. 8-10.]

Taulukko 1. Siloksaaniyksikön toiminnallisuus kertoo kuinka monta funktionaalista ryhmää pii-atomiin on liittyneenä.

Molekyylikaava	Toiminnallisuus
R_3SiO	yksitoiminen
R_2SiO_2	kaksitoiminen
$RSiO_3$	kolmitoiminen
SiO_4	nelitoiminen

Siloksaanipolymeerien monimuotoisuus on seurausta siitä, että erilaisia siloksaaniyksiköitä pystytään yhdistelemään paljon yhdessä molekyylissä. Yhdistämällä mono- ja difunktionaalisia siloksaaniyksiköitä saadaan muodostettua eripituisia lineaarisia siloksaaneja. Yhdistämällä kolmitoimisia siloksaaniyksiköitä saadaan aikaiseksi verkottoitumista (crosslinking) kolmiulotteisesti. Siloksaanipolymeereissä voi siis olla syklisiä, lineaarisia, haaroittuneita ja spiraalisia rakenteita. [6, s. 1-7.]

Siloksaanipolymeerien valmistuksessa käytetään monomeereinä silaaneja, joissa vähintään yksi happiatomi on korvattu orgaanisella ryhmällä, loput happiatomit voivat olla paikallaan tai korvattuina esim. halogeeni, alkoksi, amino tai isosyaani -ryhmillä, jotka yleensä merkitään kaavoissa x:llä. Esim. trimetyylisilaanissa $(CH_3)_3SiH$ kaikki happiatomit on korvattu. Silaanit jakautuvat näiden funktionaalisten ryhmien mukaisesti esimerkiksi halosilaaneiksi, alkoksisilaaneiksi ja aminosilaaneiksi. Silanolien metallisuoloja kutsutaan silanolaateiksi. [6, s. 7-12.]

Siloksaanipolymeerin ominaisuudet määräytyvät sen funktionaalisten sivu- ja päätyryhmien mukaan. Fenyyli- ja alkyyliryhmät ehkäisevät hapettuvuutta, aminopropyli- ja polyeetteriryhmät tuovat vesiliukoisuutta ja alkyyliryhmät parantavat hydrofobisuutta ja voiteluvuutta. Halogeeniryhmät vähentävät siloksaanipolymeerin reaktiivisuutta. Syklisiä siloksaanimuotoja käytetään usein silloin, kun halutaan saada suuremman molekyyli- ja siloksaanin lineaarisia polymeerejä ja esim. syklisiä metyyli- ja dimetyylisiloksaaneja käytetään paljon kosmetiikassa. [7, s. 19-21.]

Siloksaanit voidaan luokitella kolmeen luokkaan riippuen niiden ”selkärangan” pituudesta, verkottoitumisen laajuudesta ja orgaanisten ryhmien määrästä. Nämä luokat ovat siloksaaninesteet, siloksaanelastomeerit ja siloksaaniresiinit. [7, s. 21-23.]

3.1.1 Siloksaaninesteet

Siloksaaninesteet ovat lineaarisia monomeeriketjuja, joissa monomeerien määrä voidaan ilmoittaa esimerkiksi n :llä. Näillä nesteillä on usein seuraavanlaisia listattuja ominaisuuksia. [7, s. 21-23.]

- hyvä lämmönsietokyky 150-200 °C asti
- hyvä hydrofobisuus
- erinomainen pinnalta irtoavuus
- pieni kitka ja hyvä voiteluvuus
- korkea pinta-aktiivisuus
- hyvä vaimennuskäyttäytyminen
- hyvä säteilyvastus
- hyvä kaasujen liukoisuus
- hyvä fysiologinen inerttiys

3.1.2 Siloksaanelastomeerit

Siloksaanelastomeerit muodostuvat lineaaristen nestemäisten siloksaaniketjujen linkityksessä toisiinsa (crosslinking) eli silloittuessa. Tähän käytetään silloittumisaineita ja prosessista käytetään nimitystä curing eli kovettuminen. Käytettävät silloittumisaineet mää-

räytyvät prosessiolosuhteiden mukaan, mutta usein käytetään kolmi- tai nelifunktionaalisia silaaneja. Pilkkomistuotteena voi syntyä esim. metanolia tai vettä. Taulukosta 2 nähdään erilaisia silloittumisaineita ja niitä vastaavia lohkeamistuotteita, kun siloksaanielastomeerit silloittuvat. [7, s. 21-23.]

Taulukko 2. Erilaisia silloittumisaineita ja niiden lohkeamistuotteita. [7, s. 21-23].

Silloittumisaineet	Lohkeamistuotteet
Alkoksisilaanit	Alkoholit
Metyyli- tai etyylitriasetoksisilaanit	Etikkahapot
Tris(sykloheksyyliamino)metyylisilaanit	Amiinit
Metyyli(tributanoni-oksiimi)silaanit	Butanionioksiimit
Bentsamidisilaanit	N-butyylibentsamidit ja etanoli

Siloksaanielastomeerien tärkeimpiä käyttökohteita markkinoilla on niiden käyttö tiivisteinä, mutta niitä käytetään laajasti myös elektroniikkateollisuuden sähköliittimissä, tekstiilien pinnoituksessa, autoteollisuuden maaleissa ja kumeissa, sekä lääketeollisuudessa ja hampaidenhuollossa. [7, s. 21-23.]

4 Analytiikka

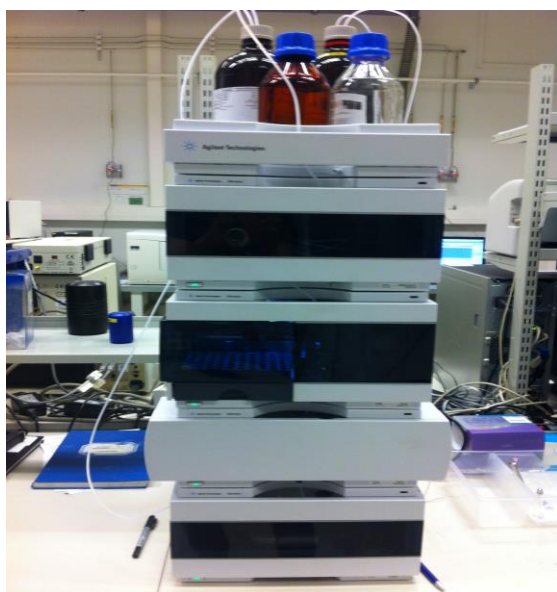
Analytiikassa käydään läpi erilaisia analyysimenetelmiä ja laitteistoja, joita tarvitaan synteesin vaiheiden, kuten haihduksen ja pesun arviointiin, sekä valmiin polymeerin ominaisuuksien arviointiin.

4.1 GPC eli geelipermeaatiokromatografia

Geelipermeaatiokromatografia on laajasti käytetty polymeerien karakterisointimenetelmä, jolla saadaan selvitettyä polymeerien molekyylipainot. Näytettä laitetaan pieni määrä, 1-3 tippaa yhden millilitran lasiseen pulloon, joka täytetään THF:llä (tetrahydrofuraani) ja sekoitetaan huolellisesti. Näyteliuos suodatetaan 0,1 mikrometrin PTFE-suodattimen läpi, jonka jälkeen se voidaan ajaa GPC:llä. GPC antaa paljon erilaista dataa näytteestä, mutta tässä tapauksessa tärkeimpiä ovat molekyylipainoon liittyvät arvot.

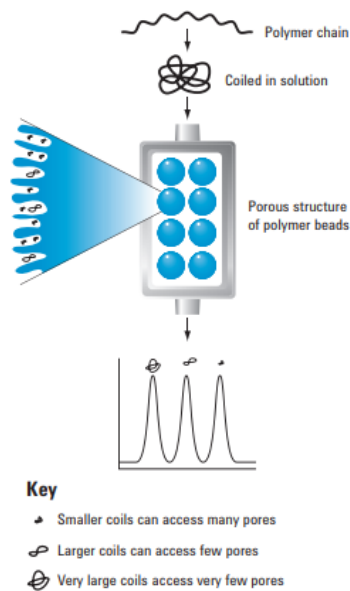
- M_n = lukukeskimääräinen moolimassa.
- M_w = massakeskimääräinen moolimassa.
- M_v = viskositeettikeskimääräinen moolimassa.
- PD = polydispersity index, eli massakeskimääräisen moolimassan suhde lukukeskimääräiseen moolimassaan. Käytännössä $\frac{M_w}{M_n}$ kertoo, miten suuri hajonta erikokoisten polymeerien molekyylimassoilla on. [9, s. 28.]

Näistä arvoista massakeskimääräinen moolimassa on tärkein, sillä sen avulla tiedetään, että kuinka suuria polymeeriketjuja on syntynyt. Mitä suurempi moolimassa on, niin yleensä sitä suurempi on polymeerin viskositeetti. Kuvassa 5 nähdään näytteiden analysointiin käytetty GPC-laitteisto.



Kuva 5. Geelipermeaatiokromatografi.

GPC:n toiminta perustuu siihen, että kun polymeeri liukenee, niin se kietoutuu itsensä ympärille ja käyttäytyy kuin pallo. Laitteessa molekyylit ohjataan liikkuvaan faasiin, jossa ne kulkeutuvat huokoisten materiaalien läpi. Kuvassa 6 on GPC:n toiminta yksinkertaistettuna. [9, s. 7.]



Kuva 6. Havainnointikuva, josta nähdään miten GPC erottelee molekyylit koon perusteella [9, s. 7].

Huokokset ovat erikokoisia, jolloin isoimmat molekyylipallot eivät mahdu kuin isoimmista huokosista läpi. Kun molekyylipallot eivät mahdu huokosten läpi, ne poistuvat liikkuvan faasin mukana huokosten välissä olevassa tilavuudessa. Pienimmät molekyylit mahtuvat parhaiten huokosten sisälle, jolloin ne joutuvat tekemisiin huokosten stationäärifaasin kanssa ja laskeutuvat ajallisesti pidempään kolonnissa kuin suuremmat molekyylit. Aikaa joka samankokoisilla molekyyleillä kestää kulkeutua kolonnin läpi, kutsutaan retentio-ajaksi. [9, s. 7-8.]

4.2 GC eli kaasukromatografia

Kaasukromatografilla saadaan erotettua liuoksessa olevien haihtuvien komponenttien prosentuaaliset määrät. Liikkuva kaasufaasi (inerttikaasu) kuljettaa näytekomponentit kolonnin läpi, jossa on nestemäinen stationäärifaasi. Kolonnit ovat usein pitkiä kapillaarisia piidioksidiputkia, joiden sisäpinnalla nestemäinen stationäärifaasi sijaitsee fyysisesti. Kuvassa 7 on kaasukromatografian poikkileikkauskuva, joka helpottaa havainnoimaan, mitä laitteen sisällä käytännössä tapahtuu. [10, s.14-16.]

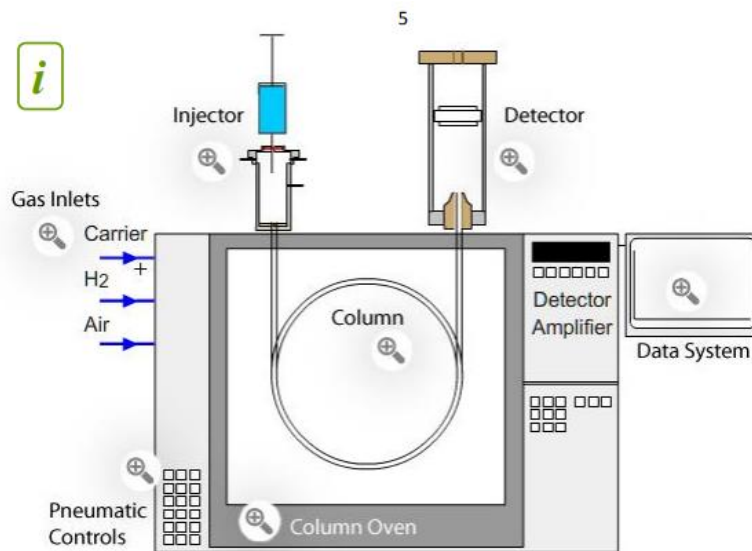
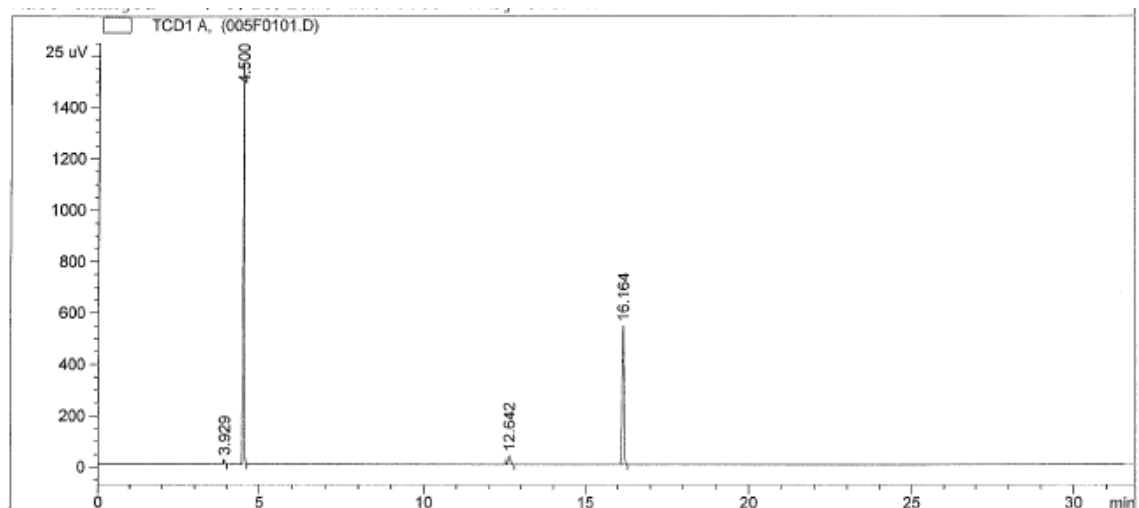


Figure 4: GC instrument.

Kuva 7. Kaasukromatografien havainnointikuva [10, s. 2].

Kolonne sijaitsee uunissa, jonka lämpötilaa saadaan säädelyä. Kolonnissa nestemäinen näyte höyrystyy ja kulkeutuu tunnistimelle, joka mittaa signaalin vahvuuden ja sen miten kauan kaasulla on kestänyt kulkea kolonnin läpi. Tätä aikaa kutsutaan retentioajaksi. Lopuksi piirtyvät piikit (kuva 8), joiden avulla saadaan aineiden pitoisuudet määritettyä. [10, s.14-16.]



Kuva 8. Kaasukromatografien piirtämä kuvaaja polymeerisynteesin haihdutusvaiheen tisleestä.

Kuvaajasta nähdään, että näyte on sisältänyt neljää eri ainetta, jotka erottuvat retentioaikojen perusteella omiksi piikeikseen. Taulukossa 3 on listattuna piikit retentioaikojen mukaisessa järjestyksessä ja piikkejä vastaavat pinta-alojen osuudet koko näytteestä. Pinta-alat vastaavat käytännössä liuottimien tilavuusprosentteja näytteessä.

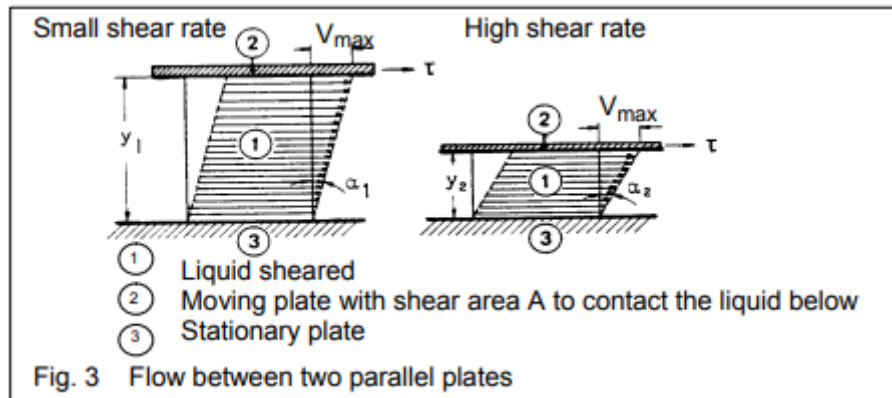
Taulukko 3. Retentioajat ensimmäisestä 15 litran reaktorin polymeerisynteesin haihdutusvaiheen tisleestä.

Piikin nro.	Retentioaika(min)	Pinta-ala (%)
1	3,929	0,695
2	4,5	63,881
3	12,642	2,935
4	16,164	32,489

Erlaisia retentioaikoja vastaavia liuottimia löytyy paljon listattuna eri metodien mukaisesti. Tässä tapauksessa 3,929 minuuttia vastaa veden viipymäaika, 4,5 minuuttia metanolin viipymäaika ja 16,164 minuuttia toluenin viipymäaika.

4.3 Reometri ja viskositeetti

Reometrin avulla saadaan mitattua polymeerin viskositeetin arvoja eri leikkausnopeuksilla. Viskositeetti kuvaa polymeerin virtauksen vastusta. Polymeerit käyttäytyvät newtonilaisten nesteiden kaltaisesti, eli viskositeetti ei riipu leikkausjännityksen suuruudesta, jolloin polymeerejä voidaan kutsua myös lineaarisiksi fluideiksi. Kuvassa 9 on esitetty reometrin levyjen paikat, materiaali ja mistä eri suureet katsotaan. [12, s. 13.]



Kuva 9. Havainnointikuva viskositeetin mittaamisesta reometrin avulla, kun nestemäinen mitattava aine on kahden levyn (2 ja 3) välissä [12, s.15].

Tässä työssä viskositeetti mitataan niin, että polymeeri on käytännössä kahden levyn välissä, jossa alapuolella oleva levy pysyy paikallaan ja yläpuolella oleva levy puristaa polymeeriä kasaan. Yläpuolella olevan levyn pyöriessä muodostuu mitattavaan materiaaliin leikkausvoima.

Leikkausjännitys (shear stress) voidaan laskea kaavalla 1 ja dynaaminen viskositeetti voidaan laskea kaavalla 2. Näiden kaavojen avulla voidaan laskea viskositeetti kaavalla 3. [12, s. 15-18.]

$$\text{Leikkausjännitys} = \frac{F}{A} \quad (1)$$

$$\text{Dynaaminen viskositeetti} = \frac{F}{A} * t \quad (2)$$

$$\text{Viskositeetti} = \frac{\text{Leikkausjännitys (Pa)}}{\text{leikkausnopeus } (\frac{1}{s})} \quad (3)$$

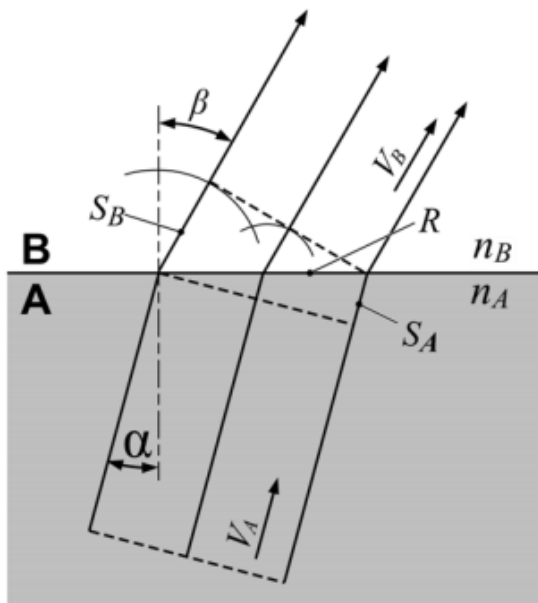
4.4 Taitekerroin

Taitekertoimella saadaan mitattua polymeerien optista tiheyttä, joka saattaa olla hyödyksi useissa huipputeknologian sovelluksissa. Taitekertoimen mittaaminen on käytän-

nössä valon nopeuden mittaamista väliaineessa, jota verrataan valon nopeuteen tyhjiössä. Koska valon nopeus on suurin tyhjiössä, taitekerroin ei voi ikinä olla pienempi kuin yksi. Kaavassa 4 on esitetty taitekertoimen laskeminen, jossa n on taitekerroin, c on valon nopeus tyhjiössä ja v on valon nopeus väliaineessa. [13, s. 2-7.]

$$n = \frac{c}{v} \quad (4)$$

Taitekerroin on riippuvainen myös lämpötilasta ja aallonpituudesta, minkä vuoksi taitekerrointa mitataan monokromaattisella valolla. Yleensä mittauksessa käytetään natriumin D-sarjan aallonpituutta, joka on 589 nanometriä. Tällä aallonpituudella mitattua arvoa merkitään tunnuksella n_D , kun lämpötilana on joko 20 °C tai 25 °C. Taitekertoimen mittausta perustuu Snellin lakiin. Kuvassa 10 on esitettyä Snellin lakiin liittyvät suureet [13, s. 2-7.]



Kuva 10. Snellin laki käytännössä [13, s. 3].

Kulma α kuvaa tulokulmaa aineesta A aineeseen B ja β kuvaa taitekulmaa, jossa valo jatkaa matkaansa materiaalissa B nopeudella v_B . Materiaalien A ja B välistä taitesuhdetta, eli taitekerrointa kuvataan n_A :n suhteella n_B .

$$\frac{S_b}{S_a} = \frac{\sin B}{\sin A} = \frac{v_B}{v_A} = \frac{n_A}{n_B} \quad (5)$$

Tässä työssä tehdyn polymeerin taitekerroin on noin 1,5. Jos tätä verrataan muiden aineiden taitekertoimiin, niin saadaan hyvä käsitys siitä, millaisesta materiaalista on kyse. Tyhjiön taitekerroin on yksi ja ilman taitekerroin on hieman yli yhden (noin 1,0003 normaaliolosuhteissa). Tavallisen ikkunalasin taitekerroin on 1,5, veden noin 1,33 ja eräiden raskaiden metallioksidien 2,0 [14, s. 88]. Kuvassa 11 on tässä työssä käytetty refraktometri.



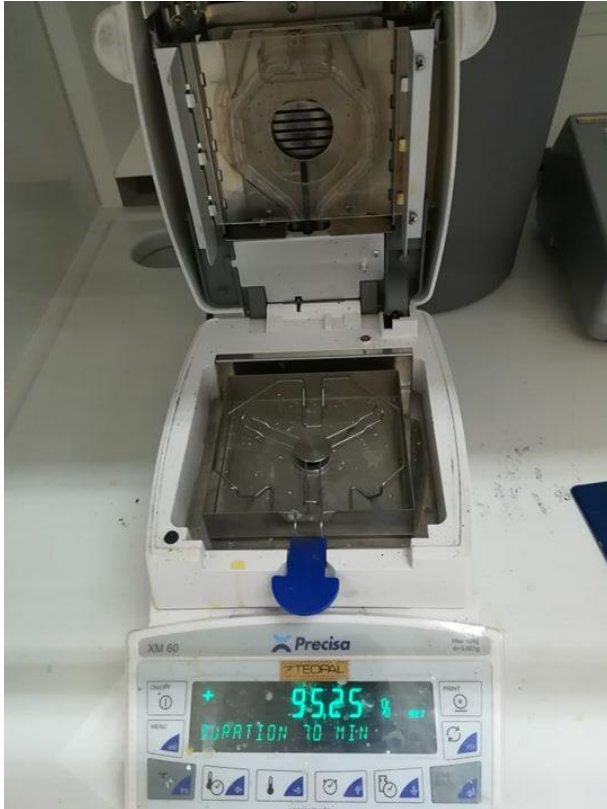
Kuva 11. Refraktometri

Refraktometrejä on olemassa paljon erilaisia. Tässä työssä käytetyssä refraktometrissä mitattavaa materiaalia laitetaan mustan kannen alla olevalle mittausprismalle, josta laite mittaa materiaalin taitekertoimen käyttämällä erilaisia projektiokulmia valon säteille. [13, s. 4-5.]

4.5 Kiintoainepitoisuus

Polymeerin kiintoainepitoisuus (solid content), on yksi tärkeimmistä asioista tuoteformulointien osalta, sillä tuotteista tehdään mahdollisimman liuotinvapaita. Kiintoainepitoisuus

mitataan pipetoimalla polymeeriä noin 0,8 grammaa ohuelle alumiinialustalle, jonka jälkeen laite kuumentaa alustaa 150 °C:ssa 7 minuutin ajan. Kiintoainepitoisuus lasketaan käytännössä lähtömassan ja loppumassan erotuksena. Esim. jos 0,8 g:n näytteestä on haihtunut 0,04 g, niin kiintoainepitoisuus = $(1 - \frac{0,04g}{0,8g}) * 100\% = 95\%$. Yleensä polymeerin kiintoainepitoisuudeksi halutaan yli 95 %, jolloin sitä voidaan kutsua liuotinvapaaksi. Kuvassa 12 on esiteltyä tässä työssä käytetty kiintoaineen mittaukseen tarkoitettu laite.



Kuva 12. Kiintoainepitoisuuden mittauksessa käytettävä laite.

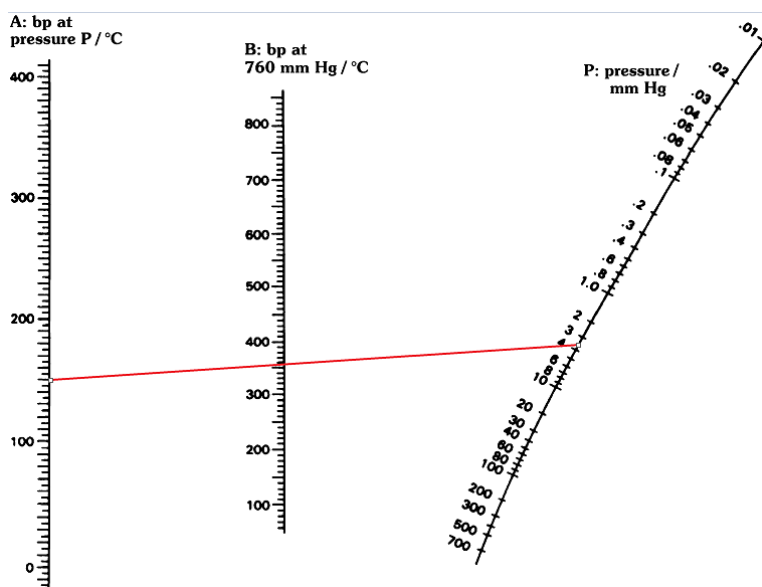
Laitteen asetuksista saa valittua halutun lämpötilan (100-250°C) ja ajan, joiden perusteella laite mittaa tuloksen.

5 Polymeerisynteesin esivalmistelut

5.1 Silaanin tislauus

Silaanin tislauus on osa polymeerisynteesin esivalmistelua. Nestemäiset silaanit sisältävät usein epäpuhtauksia, kuten metalleja, joiden pääsy varsinaiseen polymeeriin halutaan estää, ja tästä syystä nestemäiset silaanit usein tislataan. Tällöin GC:llä mitattuna silaanin puhtausasteeksi saadaan lähes aina 100 %.

Tässä työssä nestemäinen silaani A on tislattu yleensä 4 litran kolvissa. Kun yksi tislauus vie päivän verran aikaa, on ollut tarpeellista selvittää myös miten helposti tislauusta saadaan skaalattua ja tässä työssä tislauus on tehty myös 5 litran ja 6 litran kolvissa. Tislauus tapahtuu 150 °C:ssa öljyhauteessa ja noin 5 millibaarin paineessa. Tislauksessa lämpötilaa ei tarvitse nostaa kohtuuttoman suureksi, kun kiehumispistettä saadaan alennettua alipaineen avulla. 150 °C:n lämpötila ja 5 millibaarin paine vastaa normaalissa ilmanpaineessa noin 360 °C:n lämpötilaa, joka nähdään kuvan 14 paine-lämpötila-nomogramista. Kuvan 13 paine-lämpötilanomogrammissa vasemmalta alkaen pylvinä ovat käytössä oleva lämpötila, lämpötila normaalipaineessa ja käytössä oleva alipaine.



Kuva 13. Paine-lämpötilanomogrammi.

Tislauksen käynnistyttyä otetaan esitisle, joka on noin 30-60 grammaa, ja kaadetaan se liuotinjäteastiaan. Esitisleen avulla vältetään laitteistosta kulkeutuvista epäpuhtauksista. Koko laitteisto vuorataan foliolla, jotta lämpöjakaumaa saadaan jaettua paremmin kolvin pohjalta kolvin kaulaan asti. Tällä menettelyllä tislauksesta saadaan mahdollisimman tehokasta ajallisesti.

Tislauksessa käytetty laitteisto:

- Keittolevy, jossa on magneettisekoitus. Sekoitus asetetaan niin, että nesteeseen muodostuu pyörre, noin 600 kierrosta minuutissa riittää. Magneetti valitaan kolvin pohjaan sopivaksi.
- Öljyhaude kattilassa, joka on vuorattu foliolla.
- Lämpömittari höyryn lämpötilan seurantaan.
- Lämpömittari öljyhauteen seurantaan, yhdistettynä keittolevyyn jonka avulla saadaan säädettyä lämpötilaa niin, ettei öljyn lämpötila nouse yli asetusarvon.
- Tislaussilta ja vesikierto, veden lämpötila asetettu arvoon 12 °C:ta.
- Lämpömittari, jonka asteikko riittää 200 °C:een.
- Öljypumppu.
- Kylmäsoarmi nestemäiseen tyypeen upotettuna.
- Kylmäsoarmi tarvitaan, jottei öljypumpun sisään kerääntynyt tislattavaa silaania imuletkun kautta, vaan se jäätyy kylmäsoarmen pohjalle. Samalla saadaan pumppuun imetyksi kylmää ilmaa, joka toimii jäähdyttimenä.
- Tislauskolvi (4-litrainen, 5-litrainen ja 6-litrainen).
- Tislekolvi (3-litrainen, 4-litrainen ja 5-litrainen).
- Tislekolvi voi olla tislauskolvia pienempi, kun tislauskolvia ei täytetä täyteen asti.

Kaikki tislaukset eri tislauskolveilla (4 l:n, 5 l:n ja 6 l:n) onnistuivat alle kahdeksassa tunnissa ja kaikissa tislauksissa puhtausasteeksi saatiin 100 %. Silaanin taitekerroin vaihteli välillä 1,45077-1,45078. Kolvin pohjalle jää aina lähes sama määrä epäpuhtauksia ja silaania, joka ei pääse höyrystymään enää tarpeeksi korkealle, jotta sitä tiivistyisi tislaus-sillassa ja kerääntyisi tislekolviin. Tästä syystä saantoprosentti paranee aina mitä isom-massa kolvissa tislauksa saadaan suoritettua. Saantoprosentti riippuu myös paljon esitisleen määrästä. Saantoprosenttien keskiarvot olivat 4 litran tislauskolville 95,53 % 5 litran kolville 98,04 % ja 6 litran kolville 98,49 %.

5.2 Reaktorien puhdistus panosten välillä

Kummassakin reaktorissa, sekä 2 litran buchissa, että 15 litran buchissa on sama puhdistuskäytäntö. Ensiksi reaktori huuhdellaan noin 500 millilitralla asetonia ja valutetaan ulos. Toinen huuhtelu suoritetaan 500 millilitralla isopropanolia. Näin reaktorista saadaan jo suurin osa sinne jääneistä monomeereistä ja polymeerijäänteistä pois. Reaktoriin laitetaan vielä sopiva määrä liuotinta esim. metanolia, isopropanolia, tolueenia tai MTBE:tä, jota refluksoidaan reaktorissa sekoituksen kanssa noin vuorokauden verran. Refluksointi puhdistaa reaktorin säiliön lisäksi muut paikat, jonne polymeeriä on voinut roiskua sekoitusten yhteyksissä. Refluksoinnin jälkeen reaktori tyhjennetään liuottimista ja huuhdellaan vielä kertaalleen isopropanolilla ja asetonilla. Ulos valutetusta asetonista otetaan kiintoainepitoisuusnäyte, jonka tulokseksi tulisi saada alle 0,5 %.

6 Polymeerisynteesi

6.1 Synteesi 2 litran reaktorilla

Polymeerisynteesi aloitetaan punnitsemalla tarvittavat määrät lähtöaineita. Reaktoriin kaadetaan ensin nestemäiset silaanit A ja B. Sekoitus asetetaan nopeuteen 150 kierrosta minuuttissa ja sekoittimena toimii 2-lapainen sekoitin. Seuraavaksi lisätään kiinteä jauhemainen silaani C, sekä emäskatalyytti $\text{Ba}(\text{OH})_2$ monohydraatti liuotettuna metanoliin. Reaktorin vaipan lämmittää öljykierto, joka asetetaan 80°C asteiseksi. Tämän jälkeen annetaan reaktion edetä 40 minuutin ajan. Kuvassa 14 on tässä työssä käytetty kahden litran reaktori.



Kuva 14. Kahden litran reaktori.

Kun reaktiovaihe on valmis, lämmitys lasketaan 60 °C:n ja sekoitus nostetaan 250 kierrokseen minuutissa. Reaktoriin lisätään 400 g tolueenia, jonka jälkeen alipainepumpun avulla paine lasketaan 150 millibaariin asti. Tällä menetelmällä tisaussiltaa käyttämällä reaktiossa syntynyttä metanolia ja vettä saadaan haihdutettua pois. Tolueenia lisätään siitä syystä, että sillä on suurempi kiehumispiste kuin metanolilla, ja jotta polymeeriä ei haihdutettaisi liian kuivaksi. Polymeerin kuivuminen voisi aiheuttaa molekyylimassan kasvamista liian suureksi. Lämpötila lasketaan 60°C:een, jotta reaktio ei etene liikaa ja sekoitusnopeuden kasvattaminen tehdään, jotta saadaan helpommin haihdutettua liuottimia pois.

Reaktorista tislautui 80 °C:n lämpötilassa reaktiovaiheessa 37 g tislettä. GC-ajon tuloksista selviää, että tisleestä metanolin osuus on 90,284 V-%, veden 4,415 V-% ja loput jotain tuntematonta liuotinta. Liuottimen selvittämiseksi tehtiin GC-massalla ajo, jotta nähtiin löytyykö sen kansallisen standardointielimen eli national institute of standards (NIST) tietokannasta kyseistä liuotinta. NIST-tietokannasta löytyy atomi- ja molekyyllispektreihin perustuvaa dataa, jonka avulla voidaan tunnistaa eri aineita niiden spektrien perusteella. Haku ei kuitenkaan tuottanut luotettavia tuloksia.

Tolueenin lisäyksen jälkeen 60 °C:n ja 150 millibaarin paineen haihdutuksesta saatiin tislettä 111,5 g. GC:n tuloksien mukaan tästä oli 64,076 V-% metanolia, 34,983 V-% tolueenia, 0,467 V-% vettä ja 0,474 V-% tuntematonta liuotinta. Reaktiosta saatiin yhteensä 104,85 gramman verran metanolia ulos. Taulukosta 4 nähdään sekä reaktiovaiheessa, että haihdutusvaiheessa muodostuneiden liuottimien määrät tilavuusprosentteina ja grammoina.

Taulukko 4. Kahden litran reaktorin reaktiovaiheessa ja haihdutusvaiheessa muodostuneiden tisleiden koostumus tilavuusprosentteina ja määrät grammoina.

	Reaktiovaiheessa muodostunut tisle (V-%)	Haihdutusvaiheessa muodostunut tisle (V-%)	Määrä tisleessä
Metanoli	90,284	64,076	104,85 g
Vesi	4,415	0,467	2,15 g
Tolueeni	0	34,983	39,0 g
Tuntematon liuotin	5,301	0,474	2,49 g
Tisleen määrä	37 g	111,5 g	148,5 g

Metanolin poiston jälkeen reaktoriin kaadetaan 600 grammaa tolueenia, annetaan sekoittua ja tyhjennetään reaktori pohjahanan kautta 4 litran kolviin. Reaktori jäähdytetään huoneen lämpötilaan ja huuhdellaan 400 grammalla MTBE:tä, eli tert-butyylimetyyli-eetteriä, joka tyhjennetään myös kolviin. Näin saadaan lähes kaikki polymeeri talteen reaktorista.

6.1.1 Polymeerin pesu ja suodatus

Pesuvaiheessa pyritään neutralisoimaan liuosta ja liuottamaan reaktiosta ylimääräisiksi jääneitä ainesosia, kuten silaaneja ja liuottimia vesifaasiin. Polymeerin pesua varten kolviin lisätään 900 grammaa 0,01 molaarista suolahappoa (HCl) ja annetaan sekoittua magneettisekoittimen avulla 15 minuutin verran. Sekoituksen jälkeen seos kaadetaan kahteen 2,5 litran erotussuppiloon erottumaan. Seoksesta erottuu polymeerifaasi suppilon yläosaan ja vesifaasi alaosaan. Seoksen annetaan erottua 45 minuutin – 1 tunnin verran, jonka jälkeen vesifaasi valutetaan pois. Pesu tehdään kolmesti, ensin suolahapolla ja kaksi seuraavaa kertaa vedellä. Vettä lisätään noin 900 grammaa ja annetaan sekoittua sama aika kuin HCl-pesussa.

Ensimmäisen pesuvaiheen vesifaasista ajettiin GC-näyte ja vettä oli 96,706 V-%, metanolia 2,417 V-% ja MTBE:tä 0,876 V-%. Alla olevasta taulukosta 5 löytyy vertailtuna pesuvaiheiden vesifaasien liuotinpitoisuudet.

Taulukko 5. Kahden litran reaktion ensimmäisen, toisen ja kolmannen pesuvaiheen vesifaasien liuotinpitoisuudet tilavuusprosentteina.

	1. Pesu	2. Pesu	3. Pesu
Vesi (V-%)	96,706	99,108	99,137
Metanoli (V-%)	2,417	0	0
MTBE (V-%)	0,876	0,892	0,863

Viimeisen pesuvaiheen polymeerifaasista ajettiin GPC-näyte, jotta nähdään polymeerin molekyyli­massa tässä vaiheessa valmistusprosessia. Taulukosta 6 nähdään GPC:n antamat molekyyli­painon analyysitulokset.

Taulukko 6. GPC-tulokset 2 litran reaktion kolmannen pesun polymeerifaasista.

	M_p	M_n	M_w	M_v	PD
Piikki 1	819 g/mol	901 g/mol	1094 g/mol	1343 g/mol	1,214

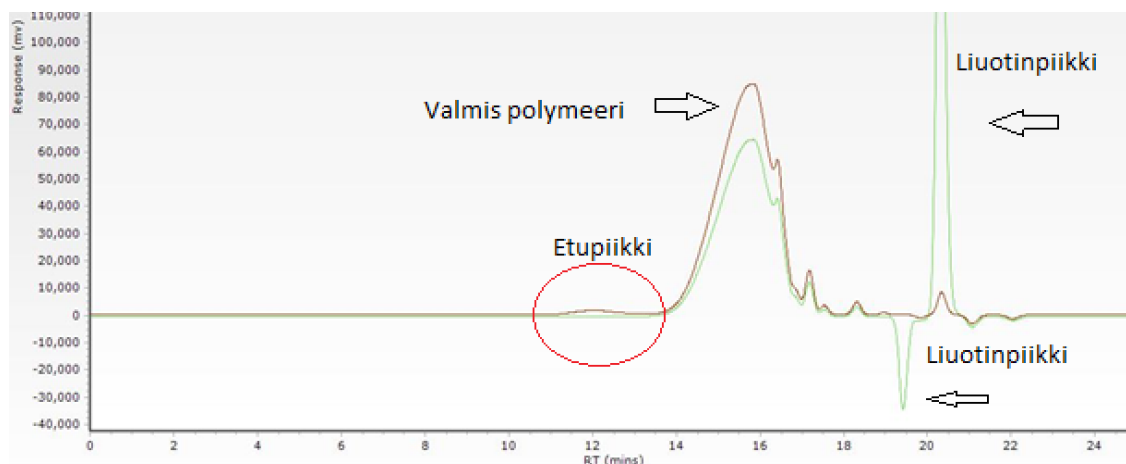
Polymeerin molekyyli­paino M_w oli 1094 ja polydispersiteetti 1,214. Myöhemmistä analyysituloksista huomataan, että nämä ovat hyvin lähellä tavoiteltuja arvoja.

Pesuvaiheen jälkeen polymeeri suodatetaan 1 mikrometrin huokos­kokoisen polytetrafluoroetyleni-suodattimen läpi 4 litran kolviin. Suodatus tehdään, jotta suurimmat partikkelit saadaan poistettua.

6.1.2 Haihdutus

Suodatuksen jälkeen on haihdutusvaihe, jossa polymeeristä haihdutetaan kaikki liuottimet pyöröhaihduttimessa. Haihduttaminen aloitetaan 40°C:lla ja paine lasketaan 100 millibaariin. Kun suurin osa liuottimista on saatu pois, nostetaan hauteen lämpötila 60 asteeseen ja haihdutetaan 15 millibaariin asti. Kun tämä on saavutettu, lisätään toinen

pumppu sarjaan, jotta saadaan lisää tehoa ja haihdutetaan 30 min täydellä teholla. Haihdutuksen lopussa saavutettu paine on 10,1 millibaaria. Kuvasta 15 nähdään GPC-analyysin tulokuvaaja sekä valmiista polymeeristä, että 3. pesun polymeerifaasista.



Kuva 15. GPC-analyysi valmiista 2 litran polymeeristä ja 3. pesun polymeerifaasista.

Punainen viiva on valmiin polymeerin GPC-näyte ja vihreä on viimeisen pesuvaiheen polymeerifaasista otettu GPC-näyte. Kuvasta huomataan, että haihdutusvaiheen jälkeen ilmestyy ns. etupiikki, jonka pinta-ala tässä tapauksessa on 1,44 A-%. Tämä piikki näyttäisi laskevan molekyyliainepainoa (M_w) hieman, 1094 \rightarrow 1066 ja nostavan polydispersiteettiä. Taulukosta 7 nähdään kahden litran reaktorissa tehdyn polymeerin analyysitulokset.

Taulukko 7. Kahden litran reaktorissa valmistetun erän analyysitulokset.

Analyysit		2 litran erä
GPC	M_n	861 g/mol
	M_w	1066 g/mol
	Polydispersiteetti	1,238
	Etupiikin pinta-ala	1,44 %
	Kiintoainepitoisuus	97,76 %
	Taitekerroin	1,55295
	Viskositeetti @ 2,5/s	35879 mPas

Seuraavaksi näiden tulosten avulla lähdetään tekemään samaa polymeeriä 15 litran reaktorilla. Tavoitteena on saada mahdollisimman samanlaiset analyysitulokset kuin tässä

erässä. Tärkeimpiä tarkasteltavia arvoja on viskositeetti, johon vaikuttavat esimerkiksi molekyylipaino M_w ja kiintoainepitoisuus.

6.2 Synteesi 15 litran reaktorilla

Tässä työssä tarkoituksena oli saada polymeerituotantoa skaalattua ja siinä lähdettiin yksinkertaisesti liikkeelle nostamalla ainemääriä niin, että jokaista komponenttia laitetaan viisinkertainen määrä 2 litran reaktorissa tehtyyn nähden. Näin saadaan hyvä ja yksinkertainen lähtökohta, jonka perusteella voidaan tarvittaessa muutoksia lähteä tekemään.

6.2.1 Synteesin esivalmistelut ja aloitus

Polymeerisynteesi aloitetaan lähtöaineiden punnitsemisella. Aineet punnitaan 5 litran kanistereihin, joiden lähtöpaino eli taara otetaan ylös. Käytännössä kanisteri laitetaan vaa'alle, taarataan vaaka, jonka jälkeen voidaan kaataa nestemäiset tai kiinteät aineet suppilon avulla kanisteriin. Punnittu määrä otetaan ylös ja kun aineet on kaadettu reaktoriin, tarkistetaan kanisteriin jääneen aineen massa. Näin saadaan tarkistettua lopullinen aineiden määrä reaktorissa ja se että reaktoriin tulee oikea määrä jokaista komponenttia. Punnitut määrät saavat heitellä yleisesti ottaen noin +- 5 m-%, jolloin ei synny merkittävää eroa polymeerin analyysituloksiin. Jokaisesta aineesta otetaan myös tuotantoeräkohtainen eränumero ylös, jonka avulla voidaan selvittää esim. silaanin valmistuksessa tapahtuneen virheen vaikutukset suoraan valmistajalta. Kuvassa 16 on työssä käytetty 15 litran reaktori.



Kuva 16. 15 litran reaktori.

Ennen silaanien kaatamista reaktoriin käynnistetään lämmitin, joka lämmittää ja kierrättää öljyä reaktorin vaippakerroksessa. Lämmitin asetetaan arvoon 25 °C:ta. Samanlaisesti käynnistetään myös jäähdytys, joka tapahtuu 6 °C:n vesikierron avulla. Jäähdytysvesikierron tehtävä on myöhemmin tiivistää reaktiossa muodostuva höyry tisaussillassa, jotta se saadaan kerättyä talteen tisleenä. Lämpötiloja seurataan anturien avulla, joista nähdään materiaalin lämpötila reaktorissa, sekä öljyn lämpötila.

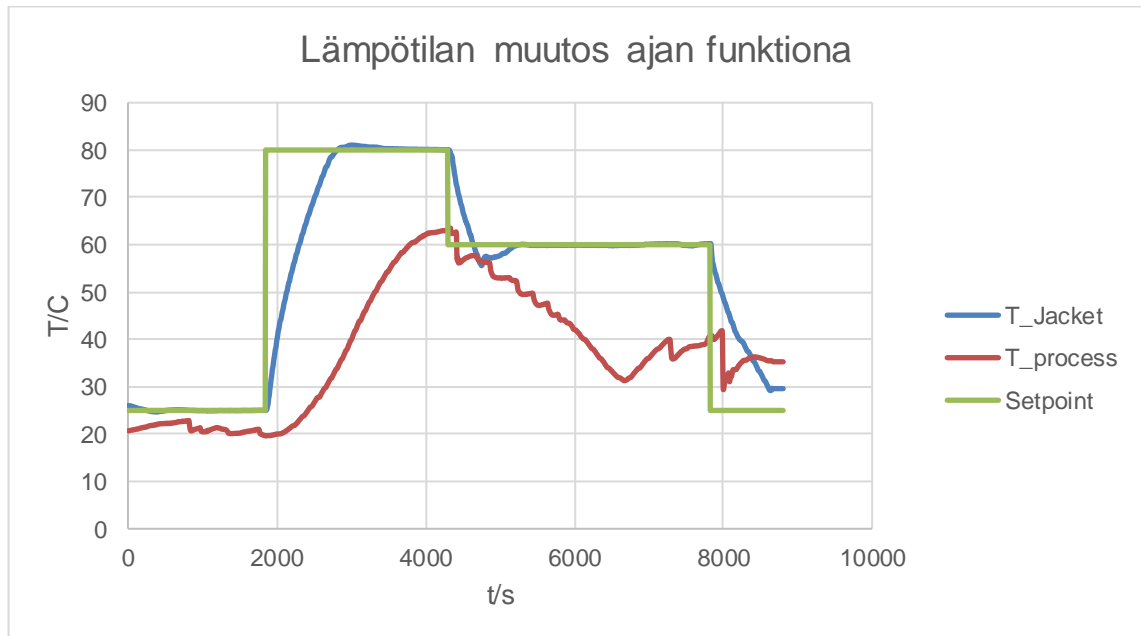
Reaktoriin laitetaan typpivirtaus typpihanasta tulevan letkun avulla. Typen virtaus asetetaan niin, ettei se aiheuta painetta reaktoriin, mutta poistaa siellä olevan hapen ja muut ilmassa olevat kaasut. Näin saadaan typpi-atmosfääri.

Synteesissä reaktoriin lisätään ensin nestemäiset silaanit A ja B, jonka jälkeen käynnistetään sekoitus nopeudella 150 kierrosta minuutissa. Kun sekoitus on aloitettu, voidaan aloittaa kiinteän jauhemaisen silaani C:n lisääminen. Jauhemaisien ja helposti pölyävien silaanien kanssa on tärkeää, että käytetään hengityssuojainta, ettei ainetta päädy keuhkoihin. Lopuksi reaktoriin lisätään vielä emäskatalyytti $\text{Ba}(\text{OH})_2$ metanoliin sekoitettuna. Katalyytti ja sen määrä on aiemmissa tuotantomateriaaleissa huomattu soveltuvan hyvin, joten katalyytin vaihtoa ei ole lähdetty miettimään.

Aikaisemmin on kokeilemalla huomattu, että 80 °C:ta on sopiva lämpötila reaktiolle joten lämmitys asetetaan 80 °C:n ja annetaan sekoittua 40 minuutin ajan, jonka jälkeen seoksen tulisi olla kirkasta, kun synteesin alussa se on sameaa. Sameus katoaa, kun lähtöaineet lähtevät reagoimaan keskenään. Lämmitys lasketaan 60 °C:een, kun seos on selkeytynyt ja sekoitus asetetaan 250 kierrokseen minuutissa. Seuraavassa vaiheessa seokseen kaadetaan 2000 grammaa tolueenia, jonka tehtävänä on liuottaa synteesissä muodostunutta metanolia. Metanoli-tolueeniseos poistetaan tislamalla. Metanoli halutaan poistaa seoksesta sen takia, että se myöhemmässä polymeerin pesuvaiheessa voi muodostaa veden kanssa atseotroopin ja näin hankaloittaa pesuvaihetta. Tislaus tapahtuu alipaineen ja lämpötilan avulla alipainetislauksella. Metanoli-tolueeniseoksen kiehumispiste on aikaisemmin selvitetty kokeilemalla. Tislauslämpötilaksi on valikoitunut 60 °C:tta ja paine asetetaan arvoon 150 millibaaria, jonka jälkeen tislataan 30 minuuttia. Tämän jälkeen lämpötila lasketaan 80 °C:stä 60 °C:een, jotta reaktio ei etene enempää, ja välttyään liian jäykältä, suuren viskositeetin polymeeriltä. Tislettä muodostui 1. kerralla 1006,75 grammaa. Tisleestä otettiin näyte, josta mitattiin GC:llä tolueenin pitoisuudeksi 32,489 V-% ja metanolin pitoisuudeksi 63,881 V-%. Metanolia saatiin siis poistettua noin 643,122 grammaa.

6.2.2 Polymeerin pesu ja suodatus

Polymeerin pesua varten reaktoriin kaadetaan 3000 grammaa tolueenia, jonka jälkeen seos imetään alipaineen avulla 30 litran erotusastiaan. Lämmitys ja vesikierto voidaan tässä kohtaa sammuttaa ja reaktori huuhdella 2000 g:lla MTBE:tä. MTBE-huuhtelulla saadaan sekä puhdistettua reaktoria, että liuotettua sen seinämiin jäänyttä polymeeriä. Liuotin ja siihen liuennut polymeeri siirretään myös 30 litran erotusastiaan. Kuvasta 17 nähdään lämpötila reaktorin vaipasta, reaktorin sisältä ja asetusrvo ajan funktiona.



Kuva 17. Lämpötilan mittausdata ensimmäisen 15 litran erän synteessin aikana.

Kuvaajasta huomataan, ettei lämpötila missään vaiheessa ehdi nousta asetusrvoon 80 °C:tta, jolloin varsinainen riittävä reaktiolämpötila voisi mahdollisesti olla vain 60 °C:tta. Tätä voidaan tutkia vielä seuraavassa erässä, kun dataa on enemmän saatavilla.

Erotusastiaan lisätään polymeerin pesua varten 4500 g 0,01 molaarista suolahappoa. Sekoitusnopeudeksi asetetaan 150 kierrosta minuutissa ja annetaan sekoittua 15 minuutin ajan. Tämän jälkeen faasien annetaan erottua tunnin ajan. Tarkoituksena on siis saada aikaan polymeerifaasi seoksen yläosaan ja vesifaasi alaosaan. Vesifaasi poistetaan erotusastian alaosassa olevasta hanasta. Vesifaasista mitataan aina pH-paperilla pH, GC:llä liuottimien määrät, sekä polymeerifaasista otettavasta näytteestä GPC:n analyysi.

Toinen ja kolmas pesu suoritetaan lisäämällä vesifaasin poiston jälkeen 4500 grammaa tislattua vettä ja sekoittamalla taas 15 minuutin ajan. Viimeisen pesun jälkeen seos jätetään yön yli erottumaan ja seuraavana päivänä erotetaan vesifaasi pois pohjahanan kautta. Taulukosta 8 nähdään liuottimien tilavuusprosentit eri pesuvaiheissa.

Taulukko 8. Ensimmäisen 15 litran erän liuottimien pitoisuudet vesifaasissa jokaisen pesuvaiheen lopussa.

	1. pesu	2. pesu	3. pesu
V-% (vesi)	90,02	97,86	99,17
V-% (metanoli)	8,83	1,28	0
V-% (tolueeni)	0,18	0	0
V-% (MTBE)	0,97	0,83	0,83

Taulukosta 8 huomataan, että veden osuus kasvaa jokaisella pesukerralla ja liuottimien määrät laskevat. Taulukosta 9 puolestaan nähdään GPC:llä mitatut molekyylipainot eri pesuvaiheista.

Taulukko 9. Ensimmäisen 15 litran erän molekyylipainot mitattuna polymeerifaasista pesuvaiheiden jälkeen.

	1. pesu	2. pesu	3. pesu
M _p (g/mol)	808	812	821
M _n (g/mol)	808	811	811
M _w (g/mol)	969	972	975
M _v (g/mol)	1151	1152	1154
PD	1,199	1,199	1,202

Polymeerifaaseista pesujen yhteyksissä otetuista GPC-näytteistä käy ilmi, että molekyylipaino kasvaa hieman koko ajan, tai sitten kyseessä on vain eri kohdista otettujen näytteiden eroista.

Pesun jälkeen polymeeri suodatetaan asetonilla puhdistettuun ja tyypellä kuivattuun 5 litran kanisteriin. Suodatuksessa käytetään huokoskooltaan 0,22 mikrometrin nailon kapselisuodatinta.

6.2.3 Haihdutus

Kun polymeeriliuos on saatu suodatettua kanisteriin, niin se imetään letkun ja alipaineen avulla pyöröhaihduttimeen. Pyöröhaihduttimessa käytetään öljyhaudetta, joka lämmitetään ensin 40 °C:een ja vesikierto asetetaan 4 °C:n lämpötilaan. Pyörimisnopeus asetetaan arvoon 55 kierrosta minuutissa. Paine haihduttimessa lasketaan 100 millibaariin

vähitellen, siten ettei haihtumista tapahdu liian kovalla vauhdilla, jolloin seos voi kuohua tislauksputkistoon. Seoksesta saadaan tislattua pois ensisijaisesti vesi, jota tisleestä oli 99,14 V-%, mutta myös MTBE:tä on lähtenyt höyrystymään, noin 0,86 V-% tisleestä. Tämän jälkeen öljyhauteen lämpötila nostetaan 60-asteiseksi ja paine lasketaan 15 millibaariin asti, jonka jälkeen vielä haihdutetaan 30 minuutin ajan. Lopullinen saavutettu paine on 12 millibaaria. Jälkimmäisen haihdutusvaiheen jälkeen tisleen koostumus on 94,45 V-% tolueenia ja 5,55 V% MTBE:tä. Tislautuneen MTBE:n määrä vaikuttaa melko pieneltä, sillä MTBE:tä on kuitenkin ollut 2000 grammaa. Voi olla, että liuottimet eivät olleet kunnolla sekoittuneet, kun tislenäytettä on otettu. Taulukossa 10 on listattuna ensimmäisen 15 litran reaktiolla valmistetun polymeerierän analyysitulokset ja vertailun vuoksi taulukosta nähdään myös 2 litran erän analyysitulokset.

Taulukko 10. Analyysidata ensimmäisestä 15 litran reaktorin erästä ja kahden litran erästä.

Analyysit		1. 15 litran erä	2 litran erä
GPC	M _n	819 g/mol	861 g/mol
	M _w	978 g/mol	1066 g/mol
	Polydispersiteetti	1,194	1,238
	Etupiikin pinta-ala	1,54 %	1,44 %
	Kiintoainepitoisuus	96,01 %	97,76 %
	Taitekerroin	1,55021	1,55295
	Viskositeetti @ 2,5/s	7289 mPas	35879 mPas

Analyysidatan perusteella huomataan, että viskositeetti on merkittävästi alhaisempi, kuin sen tulisi olla. Tähän vaikuttavat mm. kiintoainepitoisuus ja molekyylipaino M_w. Alhaisen viskositeetin perusteella ei vielä voida ennustaa lopputuotteen viskositeettiä, jonka vuoksi tästä erästä tullaan tekemään jatkoformulointi. Ennen jatkoformulointia valmistetaan kuitenkin uusi polymeerierä, jossa viskositeetti ja molekyylipaino pyritään optimoimaan.

6.3 Toinen polymeerierä 15 litran reaktorilla

Ensimmäisestä erästä huomattiin, että viskositeetti oli huomattavasti liian alhainen verrattuna aiempiin pieniin eriin. Viskositeettiä saadaan yleensä nostettua kasvattamalla

molekyyllipainoa, sekä kuiva-ainepitoisuutta, joten ne otettiin tässä erässä tavoitteiksi. Valmistus tehtiin muuten samalla tavalla kuin aiemmin, mutta nyt synteessin jälkeistä metanoli-tolueeni-seoksen haihdutusta jatkettiin hieman pidempään, yhteensä 53 minuuttia (aikaisemmin 30 minuuttia). Reaktiovaiheessa lohjenneet vesi- ja alkoholimolekyylit virtaavat polymeerin välistä sen pinnalle. Jos polymeeri on suotuisa, se muuttaa muotoaan ja ns. kutistuu. Kutistuessa OH-ryhmät polymeerin sisäpinnalla lähentyvät toisiaan, reagoivat ja saattavat muodostaa M-O-M -siltoja. Polymeeristä tulee tällöin viskoottisesti jäykempää. Taulukossa 11 on tehty rinnakkaisvertailu pesuvaiheiden GPC-näytteistä ensimmäisestä ja toisesta 15 litran reaktorilla valmistetusta polymeerierästä.

Taulukko 11. Rinnakkaisvertailu ensimmäisen ja toisen 15 litran reaktorilla valmistetun polymeerierän pesuvaiheista otettujen GPC-näytteiden välillä.

	1. erä 15 litran reaktorilla			2. erä 15 litran reaktorilla		
	1. pesu	2. pesu	3. pesu	1. pesu	2. pesu	3. pesu
M_p (g/mol)	808	812	821	863	854	873
M_n (g/mol)	808	811	811	893	888	912
M_w (g/mol)	969	972	975	1095	1091	1122
M_v (g/mol)	1151	1152	1154	1346	1352	1392
PD	1,199	1,199	1,202	1,226	1,229	1,23

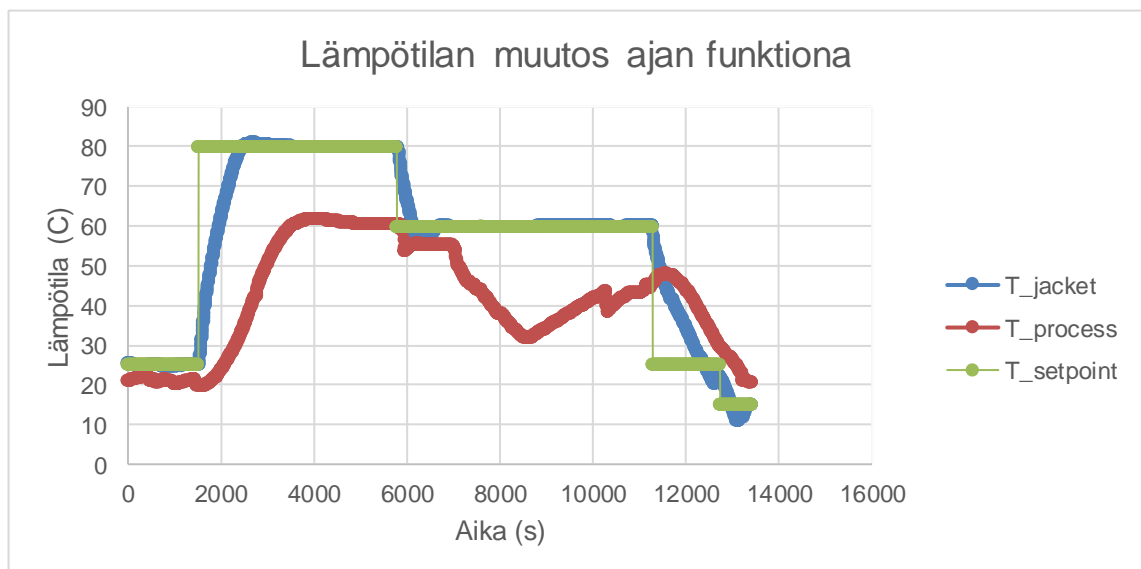
Molekyyllipainon nostamisessa onnistuttiin, kun vertaa pesuvaiheista otettuja GPC-näytteitä aiemman erän näytteisiin tässä vaiheessa valmistusprosessia. Molekyyllipaino nousi 975:stä 1122:een.

Metanolia oli reaktion jälkeisessä 330 gramman tisleessä 92,292 V-% ja tolueenin lisäyksen jälkeisessä tislauksessa 66,603 V-% 1124 grammasta. Yhteensä metanolia poistettiin siis 1053,18 grammaa. Taulukossa 12 on listattuna reaktiovaiheen ja sen jälkeisen haihdutusvaiheen tisleen määrät tilavuusprosentteina ja viimeisellä rivillä grammoina.

Taulukko 12. Toisen 15 litran erän reaktiovaiheessa ja haihdutusvaiheessa muodostuneiden tislaiden koostumus tilavuusprosentteina ja määrät grammoina.

	Reaktiovaiheessa muodostunut tisle (V-%)	Haihdutusvaiheessa muodostunut tisle (V-%)	Määrä tisleessä (g)
Metanoli	92,292	66,603	1053,18
Vesi	2,313	0,183	9,69
Tolueeni	0	33,214	373,33
Muut	5,396	0	17,81

Kiintoainepitoisuuden nostamiseen voidaan vaikuttaa viimeisessä haihdutusvaiheessa. Mitä pidempään haihdutusta jatketaan, sitä suuremmaksi kiintoainepitoisuus saadaan. Haihdutusta käytännössä jatkettiin niin kauan, ettei ulos tislaantunut enää kuin muutamia pisaroita silloin tällöin. Lopulliseksi kuiva-aine -pitoisuudeksi saatiin 97,46 m-%, joka on hyvä tulos, ja haihdutus voitiin lopettaa tähän. Kuvassa 18 nähdään vielä anturien mitaama lämpötiladata koko prosessista.



Kuva 18. Toisen 15 litran erän reaktorin lämpötiladata polymeerisynteisistä.

Kun verrataan toisen polymeerierän lämpötiladataa ensimmäisen erän lämpötiladataan sivulla 27, huomataan, ettei lämpötila ole noussut tälläkään kertaa yli 60 °C:ta. Kuvasta nähdään, että lämpötilan nousu on pysähtynyt juuri kuuteenkymmeneen asteeseen ja pysyy siinä noin 40 minuutin ajan, kunnes asetusrvo lasketaan 60 asteeseen. Tästä

nähdään, että reaktio on endoterminen, eli tarvitsee energiaa, tässä tapauksessa lämpöä muodostaakseen sidoksia.

6.3.1 Polymeerierien tulosten tarkastelu

Toisessa 15 litran erässä päästiin tavoitteeseen, joka oli nostaa viskositeettiä. Viskositeetin kasvuun päästiin nostamalla kuiva-ainepitoisuutta ja molekyylipainoa.

Taulukosta 13. voidaan tarkastella kaikkien valmistettujen erien analyysidataa ja vertailla niitä keskenään. Tästä nähdään, että vaikka ensimmäisessä 15 litran reaktorin erässä tulokset ovat muuten melko samat, kuin kaikissa 2 litran erissä, niin silti viskositeetti, joka on näistä tärkein, on huomattavasti pienempi. Taulukossa 13 on kerätty kaikkien polymeerierien analyysitulokset yhteen.

Taulukko 13. Analyysien yhteenvetotaulukko kaikista valmistetuista polymeerieristä.

Analyysit		1. erä 2 litran reaktorilla	2. erä 2 litran reaktorilla	3. erä 2 litran reaktorilla	1. erä 15 litran reaktorilla	2. erä 15 litran reaktorilla
GPC	M _n (g/mol)	817	818	828	819	915
	M _w (g/mol)	1002	1016	1032	978	1130
	Polydispersiteetti	1,226	1,242	1,246	1,194	1,235
	Etupiikin pinta-ala	1,58 %	1,77 %	1,2 %	1,54 %	1,66 %
	Kiintoainepitoisuus	98,05 %	97,37 %	97,71 %	96,01 %	97,46 %
	Taitekerroin	1,55296	1,55364	1,55326	1,55021	1,55333
	Viskositeetti @ 2,5/s (mPas)	38233,2	38656	32925	7289	35448

7 Polymeerin formulointi

7.1 Käyttötarkoitus

Asiakas käyttää tuotetta eristävänä liimana erilaisissa sovelluksissa, joissa halutaan eristeen avulla estää esimerkiksi oikosulkujen muodostumista. Kun eristemateriaalia suihkutetaan paineella tai valutetaan hitaasti, niin tärkeää on ettei suutin mene tukkoon. Viskositeetin täytyy olla tarpeeksi alhaista, ettei se kerääny suuttimen ympärille ja pintajännityksen sellainen, ettei esimerkiksi pisarat leviä substraatin pinnalla liikaa.

7.2 Lisäaineet

Polymeerit harvoin soveltuvat teknisiin sovelluksiin sellaisenaan, joten niihin lisätään erilaisia lisäaineita kuten apuaineita. Apuaineet parantavat jollain tavalla polymeerin ominaisuuksia. Lisäaineet harvoin muuttavat varsinaista polymeerin kemiallista rakennetta [15, s. 14-18]. Tässä tuotteessa käytetään kahta eri apuainetta ja yhtä liuotinta. Liuotinta lisätään, jotta viskositeetti saadaan säädettyä oikeanlaiseksi. Liuottimen valinnassa on tärkeää ollut sen hyvä liuottamiskyky, alhainen kiehumispiste (alle 150 °C), jotta liuotin haihtuu kovetusvaiheessa, sekä sen alkoholiryhmät, joiden avulla liuotin kiinnittyy osaksi polymeeriä. Apuaineina lisätään pieni määrä termohappoa, jotta tuote kovettuu 150 °C:n lämpötilassa, sekä ainetta, joka laskee materiaalin pintajännitystä. Pintajännitystä laskevan materiaalin on huomattu myös ehkäisevän kiteytymistä materiaalin pinnalla. Pintajännitys halutaan säätää niin, että inkjettauksessa kupla ei muodostu suuttimen ympärille ja niin, että pisaran tippuessa substraatille, se jää tarvittavan pieneen muotoon, eikä leviä suurelle pinta-alalle.

Kun kaikki aineet on sekoitettu keskenään huolellisesti magneettisekoituksella, materiaali voidaan suodattaa. Suodattimina käytetään GxF PALL Acrodise premium 25 millimetrin ruiskusuodatinta esisuodattimena ja ANOW 0,45 mikrometrin PTFE-ruiskusuodatinta lisäsuodattimena.

7.3 Tuotteen analysointi

Jatkoformuloinnista tehdään asiakkaiden vaatimat alla olevat analyysit:

- GPC
- kiintoainepitoisuus
- taitekerroin
- viskositeetti
- tiheys
- ”cross hatch” eli poikkileikkaustesti
- pintajännitys.

Pintajännityksen mittauksessa mitattavaa ainetta imetään ruiskuun, josta sitä puristetaan ulos ohuen neulan kärjestä. Laitteen kameralla saadaan otettua kuva, kun yksittäinen pisara on juuri irtoamassa neulan kärjestä. Laite analysoi pisaran muodon sille ilmoitettussa ilmankosteudessa ja lämpötilassa, jonka avulla voidaan laskea pintajännityksen arvo materiaalille.

Cross hatch testissä materiaalia levitetään lasilevyn päälle spinnerillä tasainen kerros, jonka jälkeen materiaali kovetetaan uunissa. Pintaan tehdään eräänlainen matriisikuvio sille tarkoitettulla työvälaineellä, jonka jälkeen matriisin päälle asetetaan teipin palanen. Palanen repäistään nopeasti irti, jolloin mahdollisesti irtoaa kovetettua materiaalia lasin pinnalta. Irronneen materiaalin määrä luokitellaan 1B-5B mukaan, 5B ollessa paras, eli materiaalia on irronnut vähiten.

7.4 Tulokset

Ensimmäisen 15 litran reaktorissa tehdyn polymeerin viskositeetti oli noin 4,8 kertaa alhaisempi kuin 2 litran reaktorissa tehtyjen polymeerien viskositeetit, mutta lopputuotteen viskositeetissa ei kuitenkaan ollut suurta eroa aiemmin tehtyihin verrattuna. Vaikka ero vaikuttaa pieneltä ja arvo osuu myös sallittujen analyysirajojen sisäpuolelle, haluttiin asiaan saada parannusta.

Toisessa 15 litran reaktorilla tehdyssä erässä ongelma saatiin ratkaistua, kuten taulukosta 14 voidaan huomata. Taulukosta 14 löytyy koottuna kaikki polymeerien pohjalta valmistettujen asiakastuotteiden analyysitulokset.

Taulukko 14. Kaikkien erien polymeereistä jatkoformuloitujen tuotteiden analyysitulokset.

	1. 2 litran erä	2. 2 litran erä	3. 2 litran erä	1. 15 litran erä	2. 15 litran erä
M _n (g/mol)	787	809	832	814	858
M _w (g/mol)	976	996	1039	979	1068
Polydispersiteetti	1,24	1,231	1,249	1,203	1,245
Etupiikin pinta-ala (%)	1,7	2,09	2,69	1,7	1,38
Kuiva-ainepitoisuus (%)	53,64	54,28	54,91	54,23	54,87
Taitekerroin	1,47003	1,4693	1,4705	1,47047	1,47
Viskositeetti (mPas)	10,7	11,22	11,84	10,06	11,24
Tiheys (g/ml)	1,0469	1,0469	1,0554	1,03	1,01
Poikkileikkaus-testi	4B/Ok	4B/5B	4B/Ok	5B	5B
Pintajännitys (mN/m)	27,94	26,99	28,01	27,3	27,37

Kaikki tehdyt analyysit mitataan laadun varmistamista varten, mutta tärkeimmät näistä ovat kuitenkin pintajännitys ja viskositeetti, joilla on suurin vaikutus asiakkaan inkjetting laitteen toimimiseen.

8 Johtopäätökset

Työssä päästiin tavoitteisiin, eli jatkossa tässä työssä valmistettua siloksaanipolymeeriä ei tulla enää tekemään kaksilitraisella reaktorilla, vaan sen sijasta käytetään 15 litran reaktoria. Työohje on tehty yrityksen tuotantopohjalle, joka on hyvin yksityiskohtainen, joten sitä ei käytännössä ole järkevää muokata tämän työn liitteisiin. Taulukossa 15 on listattu polymeerierien saantoja grammoina, joiden avulla voidaan verrata 2 litraisien ja 15 litraisien reaktorin saantoja keskenään.

Taulukko 15. Kahden litran reaktorilla valmistettujen erien saannon keskiarvo ja 15 litran reaktorilla valmistetun erän saanto grammoina.

	1. 2 litran erä	2. 2 litran erä	3. 2 litran erä	2. 15 litran erä
Saanto (g)	1328,95	1323,74	1332,71	6268,00
Keskiarvo (g)	1328,47			6268,00

Taulukon 15 perusteella voidaan laskea, että 15 litran reaktorilla tehtynä saanto on $\frac{6268g}{1328,47g} = 4,72$, eli melkein viisinkertainen verrattuna 2 litraisella tehtyyn. Isolla reaktorilla tehdyn polymeerin saanto pitäisi teoriassa olla viisinkertainen, mutta erilaisiin näytteisiin meni paljon materiaalia hukkaan, joten todellisuudessa sen voidaan olettaa olevan hyvin lähellä viittä. Polymeerin valmistus kummallakin reaktorilla kestää ajallisesti saman verran, kaksi työpäivää, eli noin 15 h, joten aikaa saadaan jatkossa säästettyä merkittävästi.

Kun lähdetään ajattelemaan työkustannuksia, niin 2 litran reaktorilla sama määrä polymeeriä pystytään valmistamaan 75 tunnissa kuin isolla reaktorilla 15 tunnissa. Näin ollen työstä johtuvista kustannuksista saadaan säästettyä 60 tuntia.

$$\text{Prosentuaalinen säästö} = \frac{60h}{75h} * 100\% = 80\% \quad (6)$$

Prosentuaalisesti työkustannuksista saatava säästö on merkittävä, 80 %. Tästä on suuri etu esimerkiksi kilpailutilanteessa, jolloin tuotteen hintaa pystytään alentamaan huomattavasti tekemättä tappiota.

Lähteet

- 1 Polymerointimekanismit. Verkkoaineisto. <http://anibal.gyte.edu.tr/hebe/AbI-Drive/77281304/w/Storage/101_2011_1_471_77281304/Downloads/lecture-23.pdf?>. Luettu 6.9.2018.
- 2 Asua, Jose. Wiley, John & Sons, Incorporated. 2008. Polymer Reaction Engineering.
- 3 Shinetsusilicone. Characteristic properties of silicone rubber compounds. 2016. Verkkoaineisto. <https://www.shinetsusilicone-global.com/catalog/pdf/rubber_e.pdf>. Luettu 7.9.2018.
- 4 Dow-Corning. Silicone chemistry overview. <[https://www.ifm.liu.se/applphys/biorgel/education/mikrosystem-nanobiologi-t/material-samt-tipstricks/Silicone-Chemistry-Overview-\(Dow-Corning\).pdf](https://www.ifm.liu.se/applphys/biorgel/education/mikrosystem-nanobiologi-t/material-samt-tipstricks/Silicone-Chemistry-Overview-(Dow-Corning).pdf)>. Luettu 7.9.2018.
- 5 Noll, Walter. Chemistry and technology of silicones. Verkkoaineisto. <<https://books.google.fi/books?id=5J3YS3dXA6kC&pg=PA25&lpg=PA25&dq=sil-oxane+monofunctional,+difunctional,+trifunctional,+tetrafunctional&source=bl&ots=RnJS0FEmiP&sig=QLxFeaXPBgNR3-TcP3K1VoxU80E&hl=fi&sa=X&ved=2ahUKEwj1ovvOnMLeAhVNKy-wKHa10BhMQ6AEwAHoECAUQAQ#v=onepage&q=sil-oxane%20monofunctional%2C%20difunctional%2C%20trifunctional%2C%20tetrafunctional&f=false>>. Luettu 7.9.2018.
- 6 Noll, Walter. Leverkusen, Germany. 1968. Chemistry and technology of silicones.
- 7 Lassen, Carsten. Hansen, Charlotte Libak. Mikkelsen, Sonja Hagen. Maag, Jakob. Danish ministry of the environment. Siloxanes –consumption, toxicity and alternatives. Verkkoaineisto <<https://www2.mst.dk/udgiv/publications/2005/87-7614-756-8/pdf/87-7614-757-6.pdf>>. Luettu 11.9.2018.
- 8 Raula, Janne. Luento. 2010. Polymeerien käyttäytyminen ja reologia. Verkkoaineisto. <<https://docplayer.fi/11456304-Polymeerien-kayttaytyminen-ja-reologia.html>>. Luettu 11.9.2018.
- 9 Agilent technologies. Introduction to gel permeation chromatography and size exclusion chromatography. 2015. Verkkoaineisto. <<https://www.agilent.com/cs/library/primers/Public/5990-6969EN%20GPC%20SEC%20Chrom%20Guide.pdf>>. Luettu 22.9.2018.

- 10 Chrom Academy. Theory and instrumentation of GC. Verkkoaineisto. <https://www.chromacademy.com/lms/sco10/Theory_and_Instrumentation_Of_GC_Introduction.pdf>. Luettu 25.9.2018.
- 11 Practical rheology workshop UAB. Verkkoaineisto. <https://www.uab.edu/engineering/home/images/downloads/Practical_Rheology_Workshop_UAB.pdf>. Luettu 25.9.2018.
- 12 Schramm, Gebhard. A practical approach to rheology and rheometry. Verkkoaineisto. <<http://www.asi-team.com/asi%20team/haake/haake%20data/A%20practical%20approach%20to%20rheology%20and%20rhometry.pdf>>. Luettu 25.9.2018.
- 13 K-patents. Refractive index measurement principle. Verkkoaineisto. <http://www.kpatents.com/assets/files/downloads/refractive_index_principle.pdf>. Luettu 29.9.2018.
- 14 Maol taulukot. Fysiikka, Aaltoliike ja valo-oppi.
- 15 Nikala, Antti. Jyväskylän yliopisto. Pro gradu –tutkielma. Polymeerien lisäaineet ja lisäaineantioksidanttien kemialliset määrittämenetelmät. Verkkoaineisto. <<https://jyx.jyu.fi/bitstream/handle/123456789/54031/1/URN%3ANBN%3Afi%3Ajyu-201705182412.pdf>>. Luettu 12.10.2018.
- 16 Pressure-temperature nomograph. Verkkoaineisto. <<http://chemistry.st-andrews.ac.uk/labs/misc/nomo.html>>. Luettu 25.10.20.