

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

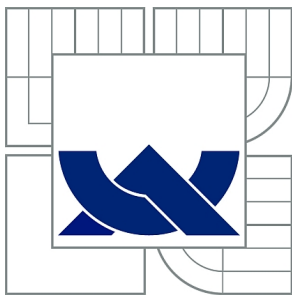
VLIV INICIACE NA BLOKOVOU POLYMERACI STYRENU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

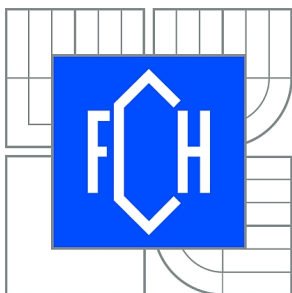
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAKUB VOJÁČEK

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV INICIACE NA BLOKOVOU POLYMERACI STYRENU

EFFECT OF INITIATION ON BULK POLYMERIZATION OF STYRENE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAKUB VOJÁČEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Mgr. FRANTIŠEK KUČERA, Ph.D.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0683/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Jakub Vojáček	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Mgr. František Kučera, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Vliv iniciace na blokovou polymeraci styrenu

Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše dosavadních poznatků o iniciaci a blokové polymeraci styrenu
- experimentální část - předpolymerace s různými iniciačními systémy
- charakterizace připravených vzorků
- shrnutí výsledků a závěr

Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jakub Vojáček
Student(ka)

Mgr. František Kučera, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce v literární části shrnuje poznatky z oblasti radikálové iniciace blokové polymerace styrenu, zejména polymerace využívající mono- a bifunkčních iniciátorů, dále fotoiniciace a termicky iniciované radikálové polymerace styrenu.

Praktická část je zaměřena na sledování vlivu podmínek polymerace na konverzi monomeru, molekulovou hmotnost, hustotu a viskozitu polymerační směsi. Experimenty byly prováděny s monofunkčním iniciátorem (dibenzoylperoxidem), při teplotě polymerace 91 °C, atmosferickém tlaku a různých koncentracích iniciátoru. Stanovení konverze monomeru bylo prováděno gravimetricky, hustota byla stanovována titrační metodou a viskozita pomocí Stokesova vztahu. Molekulové hmotnosti byly vypočteny pomocí Kuhn-Mark-Houwink-Sakuradaovy rovnice

ABSTRACT

Bachelor thesis summarizes in the literature part findings on field of the radical initiation of styrene bulk polymerization. Especially polymerization using mono- and bifunctional initiators, further photoinitiation and thermal initiation of styrene polymerization.

The practical part is focused on monitoring the effects of polymerization conditions on monomer conversion, molecular weight, density and viscosity of the prepolymers. Experiments were performed with monofunctional initiator (dibenzoylperoxide), at atmospheric pressure, with polymerization temperature 91 °C, and various concentrations of initiator. Determination of monomer conversion was carried out gravimetrically, the density was determined by titration method and viscosity using the Stokes equation. Molecular weights were then calculated using Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada equation.

Klíčová slova

Iniciace, bloková polymerace, radikálová polymerace, iniciátor, živá polymerace

Keywords

Initiation, bulk polymerization, radical polymerization, initiator, living polymerization

Citace

VOJÁČEK, J. Vliv iniciace na blokovou polymeraci styrenu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 35 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu diplomové práce panu Mgr. F. Kučerovi Ph.D. za odbornou pomoc a rady.

Obsah

1. Bloková polymerace styrenu	8
2. Iniciace radikálové blokové polymerace.....	8
1.1. Iniciace zářením	9
1.2. Termická iniciace.....	10
1.3. Iniciace pomocí iniciátoru.....	11
1.3.1. Monofunkční iniciátory	11
1.3.2. Cyklické monofunkční iniciátory	12
1.3.3. Bifunkční iniciátory	12
1.3.4. Cyklické bifunkční iniciátory	14
1.3.5. Srovnání mono a bifunkčních iniciátorů	15
1.4. Tetrafunkční iniciátory.....	15
2. Živá radikálová bloková polymerace	16
2.1. Živá radikálová polymerace přenosem atomu	16
2.2. ARTP styrenu vedená v přítomnosti tetraethylthiuram disulfidu	16
3. Cíle práce.....	17
4. Experimentální část	18
4.1. Použité chemikálie	18
4.2. Použité přístroje	18
4.3. Použité metody.....	18
4.3.1. Gravimetrické stanovení konverze	18
4.3.2. Stanovení viskozity pomocí Stokesova vztahu	18
4.3.3. Titrační metoda stanovení hustoty	19
4.3.4. Vakuová destilace styrenu	21
4.3.5. Radikálová bloková polymerace styrenu při atmosférickém tlaku	21
5. Výsledky a diskuze.....	23

5.1.	Vliv koncentrace iniciátoru na stupeň konverze monomeru.....	23
5.2.	Závislost hustoty na konverzi monomeru styrenu	24
5.3.	Závislost viskozity na čase a konverzi monomeru styrenu	27
5.4.	Závislost molekulové hmotnosti na konverzi monomeru styrenu	30
6.	Závěr.....	33
7.	Literatura	34

Úvod

Polystyren je jedním z nejstarších synteticky vyrobených polymerů. Jeho polymerace byla známa a publikována už v roce 1839. V dnešní době polystyrenové plasty zaujímají svým objemem výroby třetí místo na světě.

Polystyren je tvrdý, křehký, transparentní plast s propustností viditelného světla 90%, vysokého lesku a vynikajících elektroizolačních vlastností. Za běžných podmínek je dostatečně odolný vůči oxidaci, ale při dlouhodobé expozici světla křehne a žlutne. Je rozpustný v aromatických a chlorovaných uhlovodících, esterech a ketonech. Nerozpustný v alkoholech, minerálních olejích a zásadách. Teplota skelného přechodu omezuje jeho použitelnost při teplotách nad 75°C. Styren je velmi reaktivní a může být polymerován aniontově, kationtově, radikálově a koordinačně. PS se může vyrábět blokovou, suspenzní, emulzní nebo roztokovou polymerací. Prakticky se však pro výrobu polymerů používá především radikálová polymerace a způsob výroby se volí blokový nebo suspenzní.

Bloková polymerace je způsob, kdy reakční směs tvoří čistý monomer a iniciátor. Její obrovskou výhodou je, že dostáváme velmi čistý produkt, nevýhodou je nesnadný odvod reakčního tepla. Polymerace jsou obecně doprovázeny zmenšením objemu a současným zvětšením hustoty. Při blokové polymeraci, tedy postupným úbytkem monomeru v bloku, dochází ke smršťování a vlivem špatné pohyblivosti makromolekul k následnému pnutí. Pnutí se u větších předmětů může projevit trhlinami nejen na povrchu výrobku.

Polymerační proces se skládá ze tří fází: iniciace, propagace a terminace. Pro zahájení iniciace, tedy i celého polymeračního procesu. Je nutno přivést do systému aktivační energii, která převádí částice reagující látky do aktivní formy, v níž jsou schopné polymerovat. Polymerace styrenu se pak obvykle iniciuje zářením, teplem nebo přidáním snadno se aktivující látky tzv. iniciátoru.

Pochopení a popsání dějů a změn vlastností, které nastávají v reakční směsi při polymeraci se, řadí mezi nejdůležitější cíle makromolekulární chemie. Polymerace jsou z velké části ovlivněny právě iniciací a to jak způsobem provedení, tak i podmínkami. Znalost iniciace polymerace je výhodná z hlediska zlepšení kvality výrobků a rovněž z hlediska ekonomického, v souvislosti se snížením časových nákladů. Při dobré znalosti iniciace je možné produkovat výrobky s požadovanými vlastnostmi a současně s vysokou kvalitou a dobrou reprodukovatelností.

Ačkoliv se jedná o práci zaměřující se na klasické téma, přináší aktuální poznatky z oblasti radikálové polymerace. Práce se snaží zaznamenat a objasnit změny vlastností polymerační směsi styrenu iniciované dibenzoylperoxidem, který je vhodným, dostupným a cenově výhodným radikálovým iniciátorem.

1. Bloková polymerace styrenu

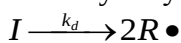
Polymerace v bloku se vyznačuje tím, že v reakční soustavě je přítomný pouze monomer a případně i iniciátor. Iniciátor se dávkuje v množství 0,05 – 0,3 % na monomer a musí v daném monomeru být vždy rozpustný. Při blokové polymeraci styrenu se k tomuto účelu nejčastěji využívají jedno, nebo vícefunkční organické peroxidy. Polymerace se provádí v inertní atmosféře dusíku nebo argonu, protože přítomnost kyslíku způsobuje vznik peroxoradikálů a za vyšších teplot i degradaci polymeru.

Podle způsobu provedení rozlišujeme dva druhy blokové polymerace, homogenní a heterogenní. V případě polystyrenu se jedná o homogenní druh blokové polymerace. Vznikající polymer je rozpustný ve svém vlastním monomeru. Obrovskou výhodou homogenní blokové polymerace je, že lze provádět přímo ve formě výrobku. Nastávají tady ale nevýhody spojené se špatným odvodem tepla díky malé tepelné vodivosti vznikajícího polymeru a zvyšující se viskozitě celého systému, která zabraňuje jeho promíchávání. Tento jev označujeme jako gel efekt a nastává kolem 25%ní konverze monomeru. [1,2] Polymerace jsou navíc obecně doprovázeny zmenšením objemu kvůli zvětšením hustoty reakční směsi. Při blokové polymeraci díky postupnému úbytku monomeru v bloku dochází ke smršťování a vlivem špatné pohyblivosti makromolekul k následnému pnutí, které se u větších předmětů může projevit trhlinami na povrchu nebo tvorbou vakuol uprostřed výrobků. Z tohoto důvodu bývají reaktory na blokovou polymeraci v praxi často ploché s co největším povrchem, aby bylo dosaženo co nejlepšího odvodu tepla.

2. Iniciace radikálové blokové polymerace

Polymerační proces se skládá ze tří fází: iniciace, propagace a terminace. Pro zahájení iniciace a tím i celého polymeračního procesu je nutno přivést do systému určité množství energie, tzv. aktivační energie, která převádí částice reagující látky do aktivní formy, v níž jsou schopné iniciace. Ne všechny radikály jsou však vhodné pro iniciaci polymerace. Nevhodné jsou radikály vysoce reaktivní a rezonančně nestabilizované s krátkou střední dobou života, nebo radikály, které se přednostně účastní vedlejších reakcí. V takto iniciovaném systému polymerace neprobíhá, nebo probíhá jen do velmi malého stupně konverze. Nevhodné jsou také i radikály, které jsou naopak málo reaktivní a působí spíše jako inhibitory reakce. [2] Polymerace styrenu se dá iniciovat jak zářením, tak teplem nebo přidáním snadno se aktivující látky - iniciátoru.

Iniciace se zpravidla skládá ze dvou kroků. První krok je možné nazvat jako produkce volných radikálů. Zpravidla se tak děje štěpením iniciátoru I na volné radikály $R\bullet$, kde rychlost rozpadu iniciátoru popisuje rychlostní konstanta k_d (Rovnice 1). Může to být jak homolytický rozpad, tak nehomolytický, podle druhu iniciátoru.



(Rovnice 1)

Další krok iniciace se nazývá vznik aktivního centra. Jedná se o adici radikálu $R\bullet$ na molekulu monomeru M_1 za vzniku tzv. aktivního centra polymerace $M_1\bullet$ kde rychlost rozpadu iniciátoru popisuje rychlostní konstanta k_i (Rovnice 2).

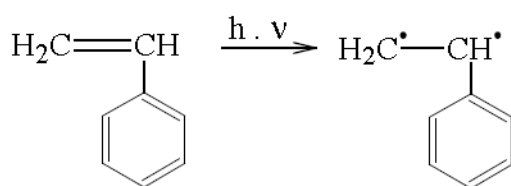


Rychlost iniciace R_i je stejná jako rychlost rozpadu iniciátoru R_d a vyjadřuje ji Rovnice 3

$$R_i = R_d = 2fk_d[I] = k_i[I\bullet][M] \quad (\text{Rovnice 3})$$

1.1. Iniciace zářením

Někdy zmiňovaná jako fotoiniciace je druh iniciace, který nastává při ozáření monomeru výše energetickým zářením (rentgenové záření, ultrafialové záření atd.). Srážka světelného kvanta (fotonu) s molekulou styrenu má za následek její přechod do excitovaného stavu za vzniku biradikálu (obrázek 1).



Obr. 1: Vznik biradikálu srážkou světelného kvanta s molekulou styrenu

Každá srážka styrenu s fotonem ale nevede ke vzniku biradikálu, jedná se o statistický jev. Proto se v tomto případě zavádí ještě kvantový výtěžek, který by se dal definovat jako míra velikosti účinku ozáření. Kvantový výtěžek je závislý jak na intenzitě záření, tak i na její vlnové délce. Rychlost iniciace v_i je přímo úměrná intenzitě absorbovaného světla a je znázorněna rovnicí 4.

$$v_i = 2 \cdot \Phi \cdot I_a \quad (\text{Rovnice 4})$$

Kde I_a je intenzita absorbovaného světla a Φ je kvantový výtěžek. Intenzita absorbovaného světla je určena Lambert-Beerovým zákonem podle rovnice 5.

$$I_a = I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon \cdot b \cdot [F]}) \quad (\text{Rovnice 5})$$

Kde I_0 je intenzita dopadajícího záření, ε molární absorpční koeficient, b tloušťka vrstvy a $[F]$ je aktivita fotoiniciátoru.

Účinnost fotoiniciace lze zvýšit tím, že do monomeru přidáme látku s vysokým kvantovým výtěžkem, kterou nazýváme fotosenzibilizátor. Fotoiniciace má tu výhodu, že umožňuje polymeraci za normálních i nízkých teplot. Rychlost vlastní polymerace není významně závislá na teplotě a iniciace se dá zastavit pouhým ukončením osvětlení.[3]

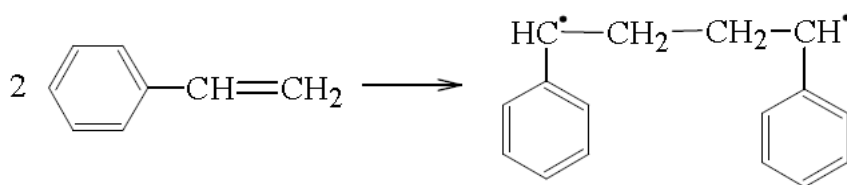
Krüger a kolektiv prováděli světelně iniciovanou blokovou polymeraci styrenu s oxidem bis (2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosforečným (BAPO) a bis (4-methoxybenzoyl) diethylgermanium (BAG), které sloužily jako fotoiniciátory a pro srovnání i slepý pokus bez použití fotoiniciátor. Polymerace byla vedena za teploty 25°C ve skleněných zkumavkách 30 ml mezi dvěma fluorescenčními trubicemi (Osram L 18W, light color 840, lumilux, cool white). Polymerace s iniciátorem BAPO měla ze všech tří nejrychlejší

průběh, avšak se vzrůstajícím časem rostl stupeň konverze pomaleji. Slepý pokus bez fotoiniciátoru měl úplně opačné výsledky, polymerace měla velmi pomalý průběh, ale s rostoucím časem rostl stupeň konverze rychleji. Zajímavé výsledky byly dosaženy u fotopolymerace s iniciátorem BAG, který kombinoval vlastnosti dvou předchozích pokusů. Polymerace měla ze začátku velmi rychlý průběh, který se zvolnil asi po dosažení 25% konverze a dál měla průběh podobný slepému pokusu. [4]

Odlišné chování systémů s fotoiniciátory zřejmě souvisí s dvěma faktory. Stejně rychlý počáteční průběh polymerace je patrně způsoben díky hodnotám kvantového výtěžku ($\Phi_{\text{BAG}}=0.55$ a $\Phi_{\text{BAPO}}=0.59$) [3], které jsou pro oba fotoiniciátory skoro stejné. Odchylna BAG od standardního průběhu po 25% konverze je způsobena zřejmě spotřebováním fotoiniciátoru. [4]

1.2. Termická iniciace

Termická iniciace probíhá bez přítomnosti iniciátoru, mohou se zapojit pouze náhodné nečistoty. Volný radikál se vytvoří při srážce dvou molekul monomeru v důsledku tepelného pohybu. V reálných soustavách se radikály tvoří i z přítomných nečistot, ze kterých vznikají pomocí vzdušného kyslíku peroxidy a hydroperoxidy. Radikál opět vzniká v podobě biradikálu (Obr. 2).



Obr. 2: Vznik biradikálu srážkou dvou molekul styrenu

Monomery styrenu polymerují velmi snadno, při stání za pokojové teploty po dobu jeden rok lze dosáhnout až 80%ní konverze. Proto se styren před dopravou a skladováním většinou stabilizuje přidáním inhibitorů, např. 20 ppm 4-terc. butyl-pyrokatecholu nebo hydrochinonu. [2]

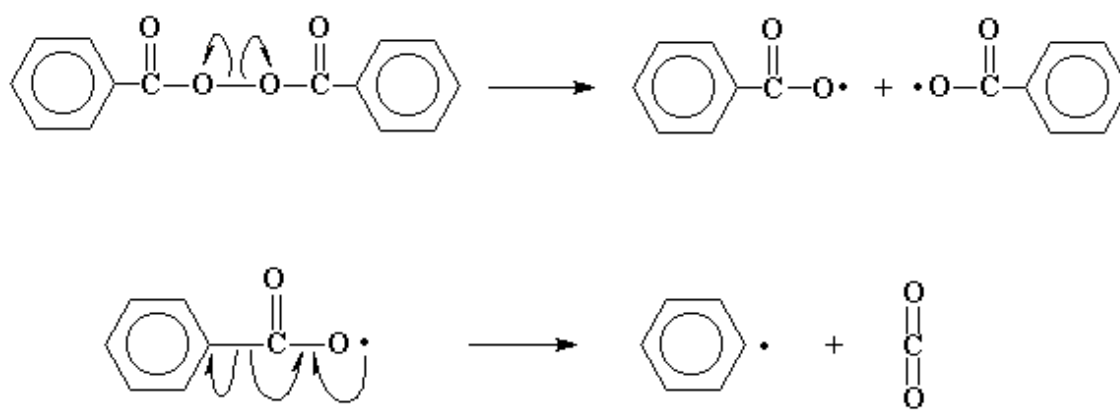
Termicky iniciovaná polymerace styrenu zbaveného inhibitorů byla sledována kalorimetricky v rozmezí teplot 50 - 85°C. Pomocí metod diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a termické analýzy (TAM-thermal activity monitor) byla pořízena experimentální data dokazující přítomnost autokatalýzy, jejíž vliv v průběhu času narůstá. Polymerační teplo termicky iniciované polymerace mezi teplotami 50 - 85°C je podle měření 670 +/- 11 J·g⁻¹. Dále bylo zjištěno za použití Arrheniovy rovnice že, aktivační energie jednotlivých kroků a to tepelné iniciace a pak nárůstu řetězců jsou 125 +/- 6 a 60 +/- 5 kJ·mol⁻¹. Kinetické parametry byly potvrzeny v simulacích úniku tepla neinhibovaného styrenu a shodují se s dalšími studií na podobné téma. [5]

Dále při studiu termicky iniciované polymerace styrenu bylo zjištěno, že v rozmezí teplot 100-200°C by bylo možné průběh polymerace popsat pouze dvěma stavy. A to stavem s nízkou konverzí a stavem gel efektu, přičemž přechod mezi těmito dvěma stavy nastává asi při 50%ní konverzi a je nezávislý na teplotě. Dále bylo zjištěno, že rychlostní

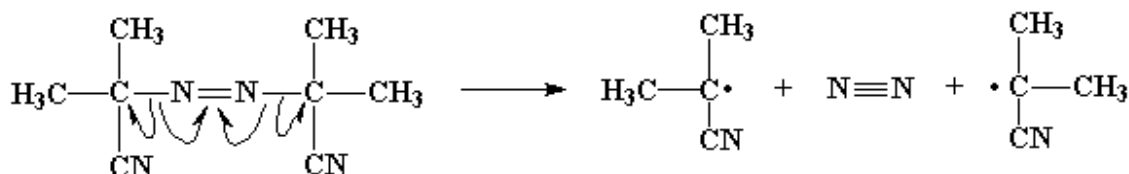
konstanty jsou závislé na reakčních teplotách podle Arrheniovy rovnice a číselný průměr molekulové hmotnosti je nezávislý na konverzi. [6,7]

1.3. Iniclace pomocí iniciátoru

Jedná se o nejrozšířenější způsob iniciace v technické praxi. Jako iniciátory se používají látky, které tepelným rozkladem nebo bimolekulární chemickou reakcí poměrně lehce vytvářejí volné radikály. Energie potřebná k jejich vytvoření se pohybuje v intervalu $100 - 170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. [2] Rozklad iniciátoru probíhá různě při různých teplotách a o jeho rychlosti kromě teploty rozhoduje právě velikost disociační energie. Dostačující rychlosti rozpadu se pak dosahuje podle struktury iniciátorů při různých teplotách. Příklad pro rozpad iniciátoru DBP (Obr. 3) a AIBN (Obr. 4) na volné radikály.



Obr. 3: Rozpad dibenzoylperoxidu a jeho následná dekarboxylace na fenylový radikál



Obr. 4: Rozpad iniciátoru AIBN na radikály

1.3.1. Monofunkční iniciátory

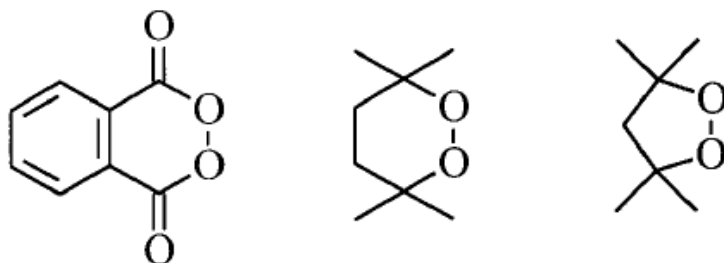
Monofunkční iniciátory mají ve své struktuře jednu skupinu schopnou rozpadu při malé disociační energii. Nejčastěji se jedná o peroxoskupinu nebo azoskupinu. Mezi vhodné monofunkční iniciátory radikálové blokové polymerace styrenu patří: 2,2'-azobis(isobutyronitril), *tert*-butylperoxid, N-(O-(1-fenylmethyl)oxy)ftalimid a cyklohexanon-O-(1-fenylmethyl)oxim a dibenzoylperoxid, který se volí hlavně díky své malé ceně. [2,8] Koncentrace a volba samotného iniciátoru mají vliv především na konverzi monomeru, M_n , M_w a index polydisperzity, stejně jako teplota a doba polymerace. Bylo zjištěno, že M_n a M_w polystyrenu vzrůstá s rostoucím časem a teplotou polymerace. Koncentrace iniciátor má větší význam než vliv reakčního času či teploty.

Dále bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací iniciátoru klesá M_w výsledného polystyrenu. [9]

Bloková radikálová polymerizace za vyšších teplot s přidavkem iniciátoru má i další výhody, protože díky ní dostáváme produkty s vyšším polymerizačním stupněm a užší polydisperzitou. Pro radikálovou polymeraci iniciovanou iniciátory platí, že molekulová hmotnost je nepřímo úměrná polymerizačnímu stupni. [9] To platí zejména u monofunkčních iniciátorů, avšak ne u polymerace iniciované vícefunkčními iniciátory. Proto v poslední době dochází k nahrazování monofunkčních iniciátorů vícefunkčními. Dnes už monofunkční iniciátory slouží zpravidla jenom při srovnávání výsledků molekulových hmotností, polydisperzity a polymerační rychlosti.

1.3.2. Cyklické monofunkční iniciátory

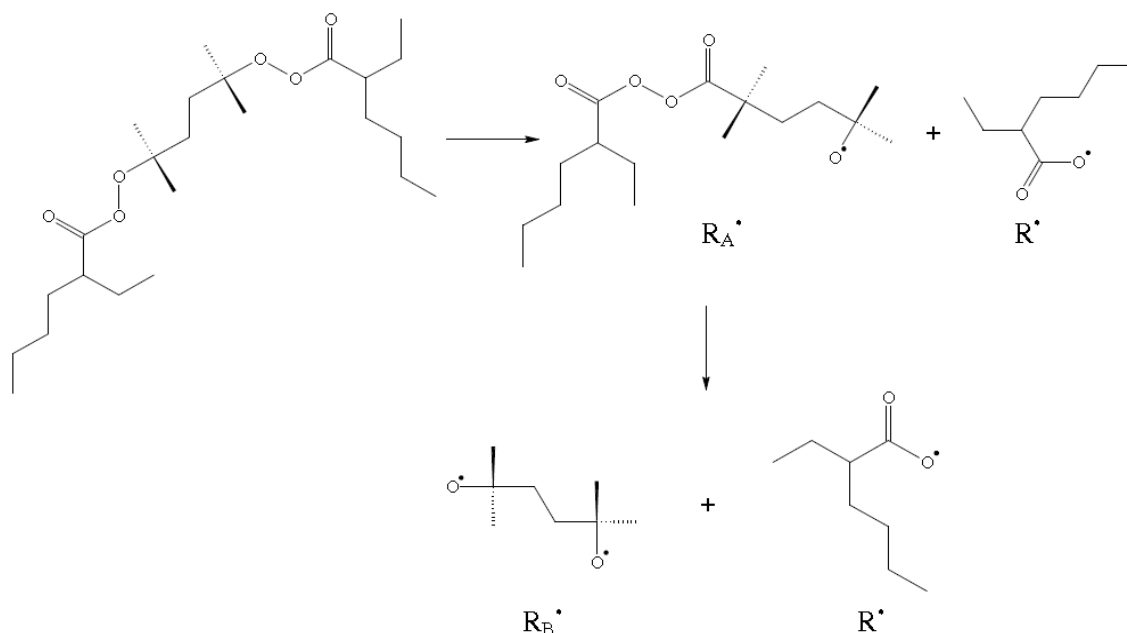
Nejčastěji se používají iniciátory na bázi organických peroxidů. Mají oproti monofunkčním necyklickým iniciátorům tu výhodu, že po rozpadu peroxidové vazby vzniká biradikál (na rozdíl od monoradikálu u necyklických monofunkčních iniciátorů), který zahajuje iniciaci. Nicméně nefungují tak všechny, Hahn a Fischer našli tři organické cyklické peroxidy, které po svém rozpadu nejsou schopny iniciovat polymeraci styrenu (Obr. 5). [10,13] Toto chování by pravděpodobně mohlo být způsobeno sterickými efekty, díky kterým nedochází k dostatečnému otevření uhlíkového cyklu.



Obr. 5: Cyklické peroxidy neschopné iniciace polymerace styrenu [10]

1.3.3. Bifunkční iniciátory

Bifunkční iniciátory mají ve své struktuře dvě skupiny schopné rozpadu při malé disociační energii. Mezi nejčastěji používané bifunkční iniciátory při blokových polymeracích styrenu patří Luperox256 (Arkema Inc.; 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan). Luperox256 je symetrický bifunkční iniciátor a který se termicky rozkládá postupným rozkladem, což je znázorněno na obrázku 6.



Obr. 6: Rozpad bifunkčního iniciátoru Luperox 256 na primární radikály [11]

Vlivem tepla dochází k rozpadu Luperoxu 256 na dva odlišné primární radikály. Radikál $RA^\bullet$ a $R^\bullet$. Primární radikál $RA^\bullet$ se dále může štěpit na radikál $R^\bullet$ a $RB^\bullet$. Primární radikály $R^\bullet$ a $RA^\bullet$ mohou dekarboxylovat a podstoupit β -štěpení. Peroxidové skupiny O–O jsou odděleny dlouhými uhlíkovými segmenty, takže indukční efekt je zanedbatelný. Iniciátor má dvě dekompoziční konstanty k_{d1} a k_{d2} , které způsobí bimodální distribuci molekulových hmotností.

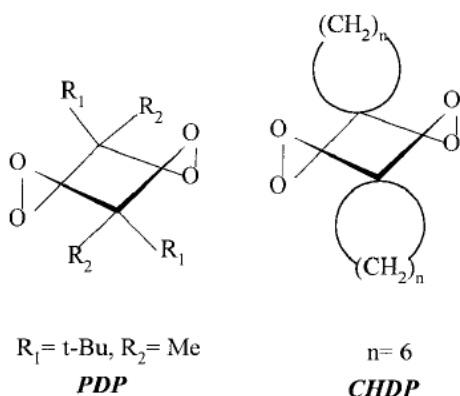
Iniciátor se během reakce nemusí už rozpadat z $RA^\bullet$ na radikály $R^\bullet$ a $RB^\bullet$ a v polymeru mohou na koncích zůstat peroxidové vazby, které po opětovném ohřátí mohou iniciovat další polymeraci, jak bylo potvrzeno pomocí DSC analýzy. [11]

Použití bifunkčních iniciátorů bylo zkoumáno i při syntéze houževnatého polystyrenu (HIPS). Styren byl polymerován v přítomnosti polybutadienu za použití tří iniciátorů. 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexanu - L-256, Dimethyl-2,5-bis-(benzoylperoxy)-hexan - L-118 a ethyl-[3,3-[bis(terc-butyl)dioxy]butyrát] - L-233. Naměřené hodnoty byly porovnávány s monofunkčním iniciátorem (1,1-dimethylethyl esterem kyseliny peroxooctanové - nebo-li tPBO) a slepým pokusem (bez iniciátoru). Vzorky byly odebírány už během předpolymerace, přičemž byly odhadnuty a vybírány fáze s 30%ní konverzí monomeru. Ve srovnání s monofunkčním iniciátorem tBPO, Luperox L-256 indukuje fázovou přeměnu a roubování pryže už při nízkých konverzích, také zkracuje předpolymerační čas o 38% a to bez ovlivnění molekulárních hmotností finálního produktu. L-118 také zkracuje předpolymerační čas, ale nedosahuje se stejných výsledků jako při použití L-256, totéž platí i u roubování pryže. Jako nejméně efektivní se ukázal iniciátor L-233 a to z důvodu jeho velmi pomalého rozpadu. Po ukončení polymerace byly charakterizovány získané vzorky a bylo zjištěno, že molekulové hmotnosti jsou prakticky nezávislé na iniciátoru, protože většina polymerace je indukována monomerní iniciací. [12]

1.3.4. Cyklické bifunkční iniciátory

Kinetický průběh polymerace ovlivňuje nejen funkčnost iniciátoru, ale také struktura a reaktivita vzniklých primárních radikálů. S vyšší funkčností iniciátoru vzniká více různých primárních radikálů a polymerace může být kineticky rychlejší. Rychlost polymerace však závisí na stabilitě a aktivitě primárních radikálů a aktivních center, na koncentraci a typu iniciátoru i reakčních podmínkách. [2]

Jako cyklické bifunkční iniciátory se nejčastěji používají iniciátory na bázi cyklických organických peroxidů obsahujících dvě peroxidové vazby. J.R. Cerna a kolektiv tyto iniciátory zkoumaly, zaměřili se hlavně na iniciace cyklohexanondiperoxidem (CHDP; 7,8,15,16-dispiro[5.2.5.2]hexadekan) a pinacolondiperoxidem (PDP; 3,6-di-terc-butyl-1,2,4,5-tetroxacyklohexan). (Obrázek 6)



Obr. 7: Strukturní vzorce iniciátorů PDP a CHDP [13]

Styren s 0,01M koncentrací iniciátoru (PDP nebo CHDP) byl polymerizován ve skleněných trubicích při teplotách 130 a 150°C v závislosti na použitém iniciátoru (130°C pro PDP a 150°C pro CHDP), přičemž za stejných podmínek, byla měřena konverze samotného styrenu při polymeraci bez iniciátoru. Po 60, 90, 120, 240 a 360 minutách byly odebrány vzorky a proměřována konverze pomocí gravimetrie a molekulová hmotnost metodou GPC. Naměřené hodnoty po třech hodinách jsou zveřejněny v tabulce 1.

Tab. 1: Neměřené vlastnosti polymeru po třech hodinách polymerace styrenu pro polymeraci s iniciátory PDP a CHDP

Iniciátor	Teplota [°C]	Konverze [%]	M_w [10^{-5} g/mol]	$I = M_w/M_n$
PDP	130	95.70	1.85	1.8
CHDP	150	84.83	2.14	1.8

Z naměřených dat vyplývá, že index polydisperzity roste se stupněm konverze monomeru. Byl pozorován i mírný nárůst konverze i po spotřebování iniciátoru, to bylo přiřazeno termické iniciaci styrenu. Iniciátory PDP a CHDP zajišťují vysokou rychlost polymerace s poměrně vysokou molekulovou hmotností, což se nijak neliší od typického chování bifunkčních iniciátorů. [9,13,14]

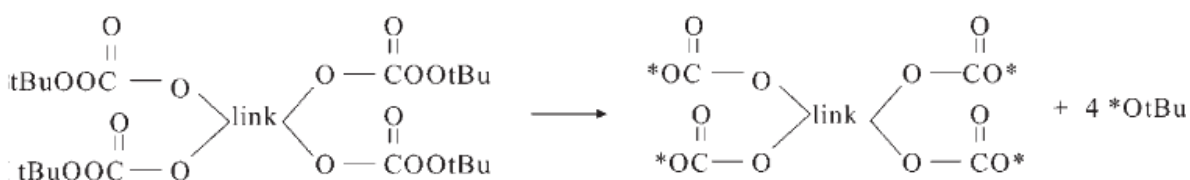
1.3.5. Srovnání mono a bifunkčních iniciátorů

Al-Harathi a kolektiv prováděli bloková radikálová polymerace styrenu za teploty 110 °C při použití 1,1-dibromoethyl benzenu jako bifunkčního iniciátoru a 1-bromoethyl benzenu jako monofunkčního iniciátoru. Při reakci se také používal 2,2'-bipyridyl jako katalyzátor radikálové polymerace. Při reakcích s oběma iniciátory byla měřena kinetická data a porovnávána s matematickým modelem, založeným na metodě momentů a simulaci Monte Carlo. Po ukončení experimentů a vyhodnocení výsledků byl potvrzen předpoklad, že s bifunkční iniciátory se tvoří polymery o větší molekulové hmotnosti a užší polydisperzitě, než s monofunkční iniciátory. [9,14]

Dále byl sledován vliv na konverzi monomeru a distribuci molekulové hmotnosti při radikálové blokové polymeraci styrenu v přítomnosti n-pentanu. Experiment byl postaven na základě teorie volného objemu a byl sledován jak pro monofunkční, tak pro bifunkční iniciátory. V obou případech byl pozorován silný pokles reakční rychlosti v pozdních fázích polymerace, pravděpodobně způsobený gel efektem. V případě monofunkčního iniciátoru se hodnoty konverze nacházely hluboko pod 100%, ale u bifunkčního iniciátoru konverze dosahovala téměř 100% a to i přes snížení reakční rychlosti. Distribuce molekulových hmotností byla na konci polymerace nečekaně naprosto odlišná od změn v konverzi monomeru, patrně způsobené omezeným přechodem do monomerních reakcí, který nastává za přítomnosti n-pentanu. [15]

1.4. Tetrafunkční iniciátory

Bloková radikálová polymerace styrenu byla prováděna v přítomnosti tetrafunkčního iniciátoru (JWEB50, ATOFINA Chemicals, Inc.), jehož rozpad je zobrazen na obr. 8. Byl studován vliv na polymerizační proces a výsledky byly porovnány s monofunkčním iniciátorem (LupTBEC, ATOFINA Chemicals, Inc.). Při stejných molárních koncentracích použitých iniciátorů byl získán polystyren o podobných průměrných molekulových hmotnostech a indexech polydisperzity, avšak stupeň konverze narůstal rychleji při použití tetrafunkčního iniciátoru. V dalším pokuse byla použita čtyřikrát větší koncentrace monofunkčního iniciátoru. Opět byl získán polystyren o podobných indexech polydisperzity, ale průměrná molekulová hmotnost byla oproti použití tetrafunkčního iniciátoru menší v důsledku čtyřikrát větší koncentrace aktivních center.



Obr. 8: Rozpad tetrafunkčního iniciátoru JWEB50 [16]

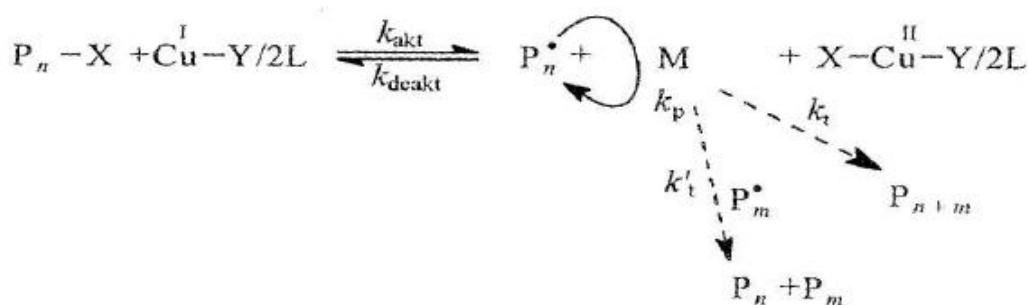
Polymerní vzorky vyrobené s JWEB50 měly větší eluční objem než vzorky s LupTBEC se stejnou molekulovou hmotností, což poskytlo důkaz o větvení polymerních řetězců styrenu. [16]

2. Živá radikálová bloková polymerace

Ovládání velikosti molekulové hmotnosti a polydisperzity je při klasické radikálové polymeraci neefektivní a takřka nemožné z důvodu nezanedbatelné rychlosti terminace. To však neplatí pro živou radikálovou polymeraci. Jedná se o zvláštní případ polymerace, při které dochází k potlačení terminace. Dochází k tomu tak, že většina radikálů je v tzv. spící formě a terminace nastává až ve chvíli spotřebování veškerého monomeru. Všechny řetězce polymeru rostou stejně rychle, přičemž závislost zvyšující se molekulové hmotnosti na stupni konverze je lineární a teoreticky na konci polymerace dosahujeme monodisperzity molekulových hmotností. V praxi se ale úplné monodisperzity nedosahuje, díky tomu, že terminace není nikdy potlačena úplně. [17]

2.1. Živá radikálová polymerace přenosem atomu

Živá radikálová polymerace (ATRP) je jedna z nejúčinnějších metod k řízení radikálních polymerací. ATRP je založena na přechodném spojení radikálů z organických halogenderivátů a komplexů. Při polymeraci tedy vzniká přechodný systém kov/ligand, na obr. 9 znázorněno pro dvojbazný komplex Cu(I)/2L. Pak dochází k výměně halogenů mezi aktivním a spícím polymerním řetězcem při konstantní rychlosti aktivace a deaktivace (k_{akt} , k_{deakt}). Dochází tím k tomu, že koncentrace rostoucích polymerních řetězců, které jsou v aktivní formě při propagaci, je tak nízká, že dochází k velkému potlačení terminace. [17,18]

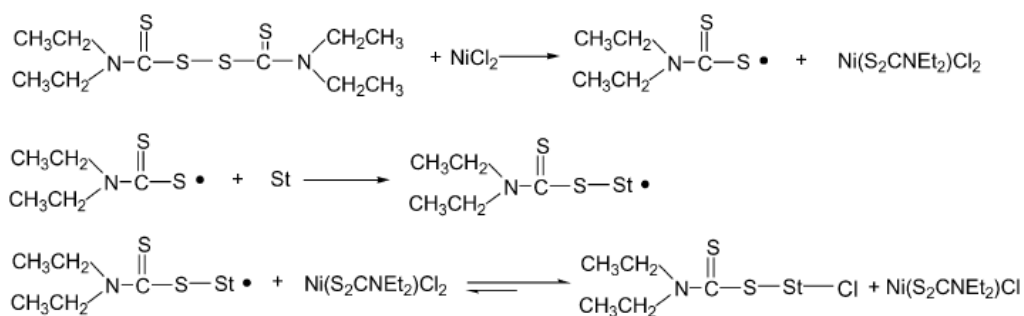


Obr. 9: vznik přechodného systému kov/ligand (znázorněno pro dvojbazný komplex Cu(I)/2L) [18]

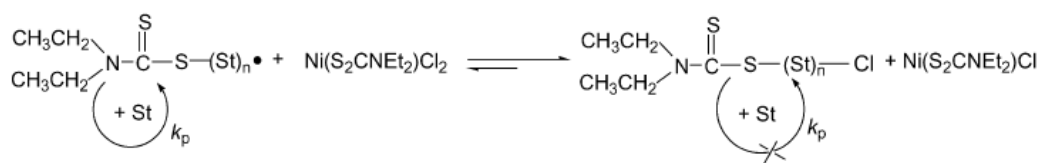
2.2. ATRP styrenu vedená v přítomnosti tetraethylthiuram disulfidu

Radikálová živá polymerace styrenu byla iniciována tetraethyldisulfidthiuramem (TD), chloridem nikelnatým ($NiCl_2$) a trifenyfosforečnanem (PPh_3). Živý průběh polymerace byl zajištěn jednoelektronovým redoxním systémem. Mechanismus průběhu polymerace by se dal popsat jako obrácený ATRP a je znázorněn na obr. 10. Živý průběh polymerace byl dále ovlivněn molární koncentrací iniciátoru a katalýzou. Iniciátor TD byl do reakční směsi dávkován v množství 1000 ppm. Hodnoty získaných molekulových hmotností byly měřeny pomocí gelové penetrační chromatografie (GPC), přičemž výsledky měření se od teoreticky vypočtených hodnot molekulových hmotností příliš nelišily, což jen potvrzuje fakt, že se jednalo o živou polymeraci a všechny řetězce byly přibližně stejně dlouhé.

Initiation



Propagation



Obr. 10: Iniciace polymerace styrenu v přítomnosti tetraethylthiuram disulfidu [19]

Polymerizační mechanismus zobrazený na obr. 10 vykazuje podle provedených experimentů mechanismus reakcí prvního řádu. Lze získávat polymerní řetězce o molární hmotnosti 72000 a vyšší, přičemž index polydisperzity se pohybuje pod 1,34. Bylo zjištěno, že polymery jsou utvářeny α -diethylthiokarbamonylthiolovou skupinou a atomem ω -chloru, což může být využito při další iniciaci ARTP přidáním dalšího monomeru. [19]

3. Cíle práce

Při sepisování literární rešerše, byla zjištěna skutečnost, že ačkoliv iniciační systémy jsou popsány z mnoha aspektů pro rozličné podmínky iniciace, většina prací se zabývá pouze situací, kdy konverze monomeru je vedena přímo do úplné konverze styrenu, nikoliv situacím s nižším stupněm konverze pro materiál vhodný k odlévání do forem. Cílem práce je vyvinout v literatuře chybějící způsob, nejefektivnější výroby polymeru s nízkým stupněm konverze a optimálními vlastnostmi pro využití na výrobu litých PS výrobků.

4. Experimentální část

4.1. Použité chemikálie

Styren přečištěný vakuovou destilací (viz. metoda v kap. 4.3.4), SYNTOS a.s. Kralupy nad Vltavou
Ethanol 96% (kvasný, denaturovaný 1% benzínem), Moravský lihovar a.s.
Dibenzoylperoxid 97%, FLUKA
Toluen, Lachner

4.2. Použité přístroje

Analytické váhy METTLER TOLEDO, Pharmacy, AB 204-S/PH
IKA míchačka
Horkovzdušná sušárna Ecocell; BMT
Vakuová vývěva Laboxact; Merci s. r. o.
Metex M-3860D
Stopky
Vakuová sušárna Vacucell; BMT; 0,05 bar, 60 °C

4.3. Použité metody

4.3.1. Gravimetrické stanovení konverze

Pipetou byl odebrán vzorek předpolymeru o odhadované váze 5 g, byl přesně zvážen na analytických vahách. Rozpuštěn v toluenu, přičemž množství toluenu bylo voleno podle hmotnosti vzorku a očekávané konverze monomeru. Pro nejnižší konverze byl vzorek rozpouštěn v 10 ml toluenu a u nejvyšších dosažených v 25 ml toluenu. Následně byl vysrážen v desetkrát větším objemu etanolu. Vysrážený polystyren byl přefiltrován přes fritu a byla stanovena se jeho hmotnost. Stupeň konverze byl pak určen výpočtem pomocí rovnice 5.

$$\alpha = \frac{m_{PS}}{m_{styren}} = \frac{m_{PS}}{\rho_{styren} \cdot V_{styren}} \quad (\text{Rovnice 5})$$

Pozn.: Metoda je velice rychlá a levná, ale méně přesná v důsledku ztráty hmotnosti oligomerů.

4.3.2. Stanovení viskozity pomocí Stokesova vztahu

Stokesův vztah se užívá pro měření viskozity kapalin. Vychází z toho, že když padá koule (o hustotě ρ_x) v prostředí (o hustotě ρ), působí na něj tyto síly: Gravitační síla G (v závislosti na jeho váze), vztahová síla kapaliny (F_a) a odpor prostředí (F). Stokesův vztah by se dal rovnicí vyjádřit jako

$$F = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (\text{Rovnice 6})$$

V případě, že je F' ($F' = G - F_a$) větší než F , pád koule se zrychluje. S rostoucí rychlostí však roste i síla F , až dojde k situaci, kdy jsou obě síly shodné velikosti. Dojde k jejich vyrušení a koule se dál pohybuje rovnoměrným pohybem. Její rychlost značíme u . Viskozitu pak spočítáme pomocí vztahu v rovnici 7.

$$\eta = \frac{2}{9} g (\rho_x - \rho) \frac{r^2}{u} \quad (\text{Rovnice 7})$$

Ten jsme získali dosazením do rovnice $G - F_a = F$. Kde g je gravitační zrychlení, ρ_x hustota koule, ρ hustota prostředí, r poloměr koule. Rychlost c můžeme spočítat pomocí vztahu 8.

$$u = \frac{s}{t} \quad (\text{Rovnice 8})$$

kde s je dráha, kterou urazila koule v kapalině za čas t . Tyto veličiny se musí měřit až od určité hranice, kdy dojde k rovnoměrnému pohybu.

V praxi měření tedy vypadalo tak, že do vytemperované zkumavky naplněné předpolymerem polystyrenu byly házeny kuličky různého materiálu a rozměrů (tyto parametry byly voleny podle očekávané viskozity předpolymeru). Bylo měřeno, za jak dlouho kuličky klesnou v předpolymeru určenou vzdálenosti a poté byla z naměřených dat dopočtena viskozita podle výše zmíněného vztahu.

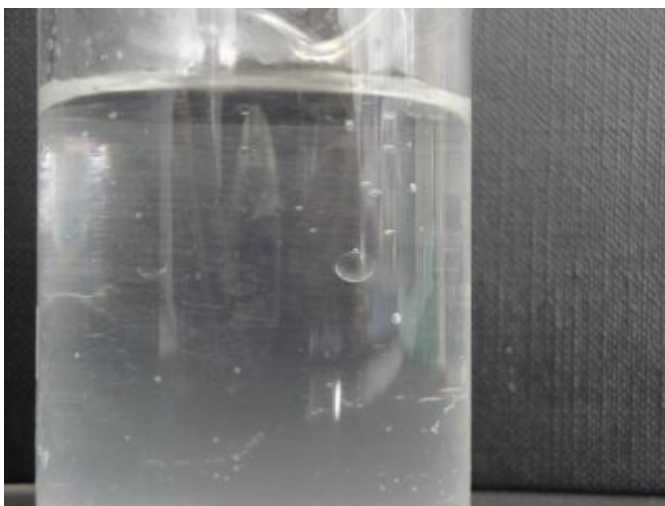
4.3.3. Titrační metoda stanovení hustoty

Jedna z metod pro stanovení hustoty. Metodu lze použít na opracované plastové výrobky jakéhokoliv tvaru, ale nelze ji použít pro stanovení hustoty vzorků ve formě granulí a prášků (pokud by obsahovaly vnitřní dutiny, které by měření zkreslily). Metoda využívá pro stanovení hustoty plastu rozdílných hustot imerzních kapalin. Podstatou je vzájemné mísení dvou imerzních, čili mísitelných kapalin odlišných hustot. Hustoty kapalin se volí tak, aby jedna kapalina měla větší a druhá menší hustotu než je hustota vzorku plastu.

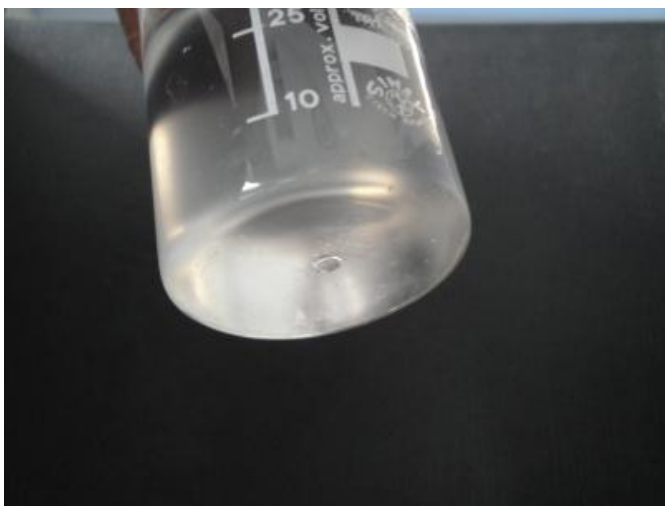
Pro vlastní měření byla použita skleněná kádinka 50 ml, do které se naplnilo 25ml imerzní kapaliny o větší hustotě, než byla očekávaná hustota předpolymeru. Do kádinky poté byla kápnuta kapka zkušební vzorku, přičemž bylo dbáno na to, aby na vzorku neulpěly vzduchové bublinky, případně byla kapalina se vzorkem promíchána skleněnou tyčinkou. Při měření byla teplota udržována mezi $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Z byrety bylo titrováno po 1 ml kapaliny o nižší hustotě a roztok s kapkou předpolymeru v kádince byl průběžně promícháván skleněnou tyčinkou. Po každém přidání druhé kapaliny bylo pozorováno chování vzorku v roztoku. Zpočátku zkušební vzorek předpolymeru nehybně ležel na hladině, postupem začal tvořit kapku a zvolna se po přidání kapaliny s nižší hustotou začal zanořovat, to však trvalo pouze do promíchání kapalin, kdy se zas rychle vrátil na hladinu. Dále se přidávala kapalina o nižší hustotě jen po menším množství. Rychlost návratu se postupně snižovala, až se vzorek začal v kapalině samovolně vznášet bez výraznějšího pohybu nahoru nebo dolů. Objem přidané kapaliny o menší hustotě byl zapsán a pomocí tabulek se byla vyhledána hustota celého roztoku, která se rovnala hledané hustotě předpolymeru. Na obrázcích 11, 12 a 13 jsou zachyceny jednotlivé fáze chování vzorku v kádince.



Obr. 4 Před začátkem titrace - Vzorek předpolymeru nehybně leží na hladině kapaliny s vyšší hustotou



Obr. 12: Roztok má stejnou hustotu, jako předpolymer - Vzorek se volně vznáší v roztoku



Obr. 5: Roztok má nižší hustotu než předpolymer - Vzorek leží na dně (přetitrovaný roztok)

4.3.4. Vakuová destilace styrenu

Styren byl destilován od inhibitorů a případných nečistot za sníženého tlaku 20 až 25 mPa v inertní atmosféře argonu. Aparatura byla utěsněna teflonovými páskami a tepelně zaizolována hliníkovou fólií. Při destilaci byl i tak pozorován mírný reflux. Vyčištěný styren byl poté uchováván ve tmě při teplotě 4°C.

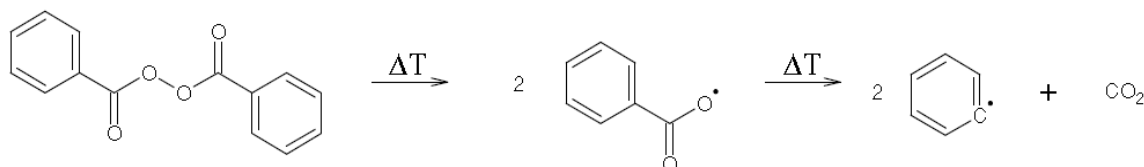
4.3.5. Radikálová bloková polymerace styrenu při atmosférickém tlaku

V tab. 2 jsou uvedeny jednotlivé koncentrace a navážky pro radikálovou blokovou polymeraci a podmínky při kterých byly prováděny. Polymerace byla vždy prováděna v 250 ml trojhrdlé baňce (celá aparatura je znázorněna na obrázku 14), ze které byli odebírány vzorky vždy po 30 ti minutových intervalech po dosažení požadované teploty (91°C). Počet odebraných vzorků a doby odběru vzorků jsou uvedeny v tab. 3. Vzorky byly odebírány až do doby, kdy odebrání pomocí pipety bylo kvůli příliš velké viskozitě předpolymeru nemožné.



Obr. 6: Aparatura pro radikálovou blokovou polymeraci styrenu při atmosférickém tlaku

K iniciaci polymerace byl použit monofunkční iniciátor dibenzoylperoxid (DBP), který se termicky rozkládá podle rovnice zobrazené na obr. 15, za vzniku monofunkčních fenylových radikálů. Z jedné molekuly DBP tedy vznikají dva fenylové primární radikály, které reagují s monomerem styrenu za vzniku aktivního centra.



Obr. 7: Termický rozpad jedné molekuly DBP na primární radikály a jejich následná dekarboxylace

Tab. 2 Přehled provedených polymerací

Polymerace č.	Polymerační teplota [°C]	Tlak [kPa]	Navážka styrenu [g]	Množství iniciátoru	
				[g]	[ppm]
1	91	100,2	227,3	0,1170	500
2	91	999,6	227,2	0,2324	1000
3	91	998,9	227,3	0,5857	2500
4	91	100,1	227,3	1,1718	5000

Tab. 3: Přehled časů odběrů vzorku pro jednotlivé koncentrace iniciátoru pro gravimetrické stanovení konverze styrenu

Pokus č.	Množství iniciátoru [ppm]	Čas odběru vzorků reakční směsi [min]
1	500	60, 90, 120, 150, 180, 210, 240
2	1000	30, 60, 90, 120, 150, 180, 210
3	2500	30, 60, 90, 120, 150, 180
4	5000	30, 60, 90

5. Výsledky a diskuze

Radikálové blokové polymerace styrenu byly prováděny v míchané trojhrdlé baňce, zahřívané na vodní lázni, při teplotě reakční směsi 91 °C, protože DBP má při této teplotě poločas rozpadu přesně jednu hodinu, normálního tlaku a v prostředí inertní atmosféry dusíku. Od dosažení požadované teploty byly po půl hodinových intervalech odebírány pipetami vzorky předpolymeru a byly testovány jejich vlastnosti, jako konverze monomeru, hustota, viskozita a molekulová hmotnost. Konverze byla stanovována gravimetricky, rozpuštěním předpolymeru v toluenu a následném vysrážení polystyrenu v etanolu a výpočtem hmotností (podle vzorce v kapitole 4.3.1 Gravimetrické stanovení stupně konverze). Viskozita pomocí Stokesova vztahu, hustota titrační metodou a molekulové hmotnosti výpočtem pomocí Kuhn-Mark-Houwink-Sakuradovi rovnice. Jako iniciátor byl používán dibenzoylperoxid (DBP) a jeho koncentrace byly voleny 500 ppm, 1000 ppm, 2500 ppm a 5000 ppm. Používaný styren byl vždy zbaven inhibitorů a případných nečistot predestilováním za sníženého tlaku (20 až 25 mPa) a před polymerací byl uchováván při teplotě 4 °C a tmě. Uvedeným postupem byla zajištěna přibližně stejná koncentrace primárních radikálů a při experimentech se projevuje pouze vlastní charakter daného iniciátoru s minimem rušivých vlivů. Vliv teploty na propagaci byl zanedbán a bylo předpokládáno, že nedochází k přenosu řetězců díky nízké teplotě.

Pozn.: U pokusu s koncentrací 500 ppm DBP byl první vzorek odebrán až po jedné hodině protože po půl hodině byla očekávána příliš nízké

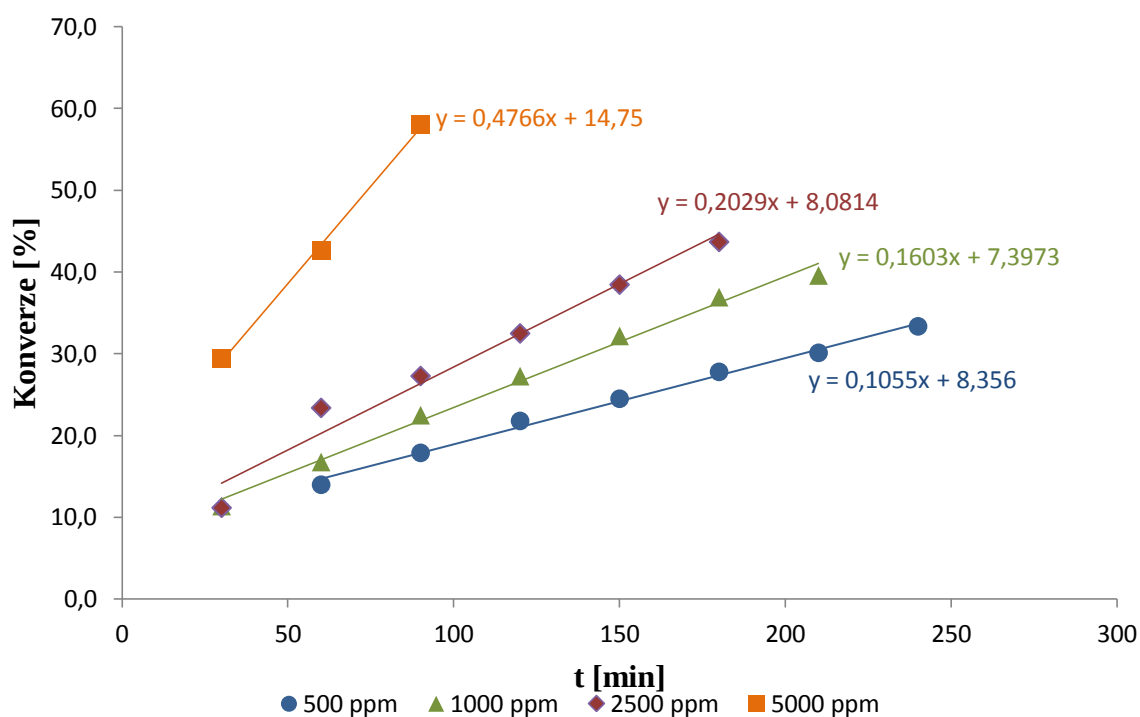
5.1. Vliv koncentrace iniciátoru na stupeň konverze monomeru

Byla sledována závislost počáteční koncentrace iniciátoru na stupeň konverze monomeru styrenu v případě, kdy byl použit jako iniciátor DBP za normálního tlaku a teploty 91 °C. Vysledovaná závislost je graficky znázorněna na obr. 16. Nárůst konverze v čase měl u všech koncentrací v daném časovém rozmezí lineární průběh. Z grafu je možné vidět, že čím je větší koncentrace iniciátoru, tím rychleji narůstá konverze monomeru. Vyrůstající konverzi by bylo možné vysvětlit tím, že při nižších koncentracích iniciátoru se v daném systému nachází najednou méně volných radikálů a polymerace může probíhat na méně místech, než v případě kdy je použita větší koncentrace iniciátor, kdy se v daném systému se nachází více volných radikálů.

Pozn.: Po prodloužení ani jedna z přímek lineární regrese nezačíná v nule, v důsledku zahájení polymerace ještě před dosažením požadované teploty.

Tab. 4: Výsledky gravimetrického stanovení konverze monomeru pro radikálovou blokovou polymeraci styrenu vedenou při teplotě 91°C a atmosférickém tlaku, za použití různých koncentrací iniciátoru DBP

Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Konverze [%]	Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Konverze [%]
500	-	-	1000	30	11,4
	60	14,0		60	16,7
	90	17,9		90	22,5
	120	21,8		120	27,2
	150	24,5		150	32,2
	180	27,8		180	36,9
	210	30,1		210	39,6
	240	33,3		-	-
Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Konverze [%]	Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Konverze [%]
2500	30	11,1	5000	30	29,4
	60	23,4		60	42,6
	90	27,3		90	58,0
	120	32,5		-	-
	150	38,4		-	-
	180	43,7		-	-



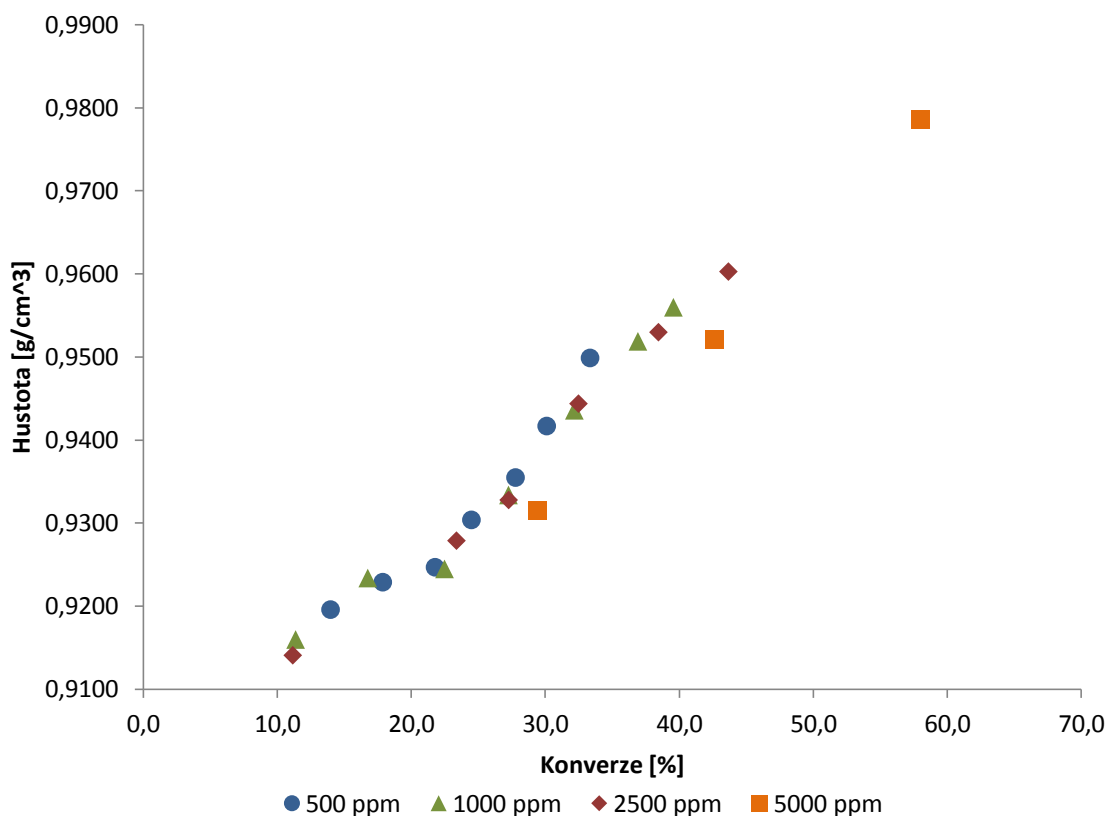
Obr. 8: Graf závislosti konverze monomeru na čase pro radikálovou blokovou polymeraci styrenu vedenou při teplotě 91°C a atmosférickém tlaku, za použití různých koncentrací iniciátoru DBP

Závislost hustoty na konverzi monomeru styrenu

Byla sledována závislost mezi hustotou polymerační směsi a konverzí monomeru. Hustota byla stanovována u odebíraných vzorků předpolymeru pomocí titrační metody (popis metody viz. kapitola 4.3.3 Titrační stanovení hustoty). Naměřená data byla vynášena do grafu na obr. 17.

Tab. 5: Výsledky titračního stanovení hustoty předpolymeru, pro radikálovou blokovou polymeraci styrenu vedenou při teplotě 91°C a atmosférickém tlaku, za použití různých koncentrací iniciátoru DBP

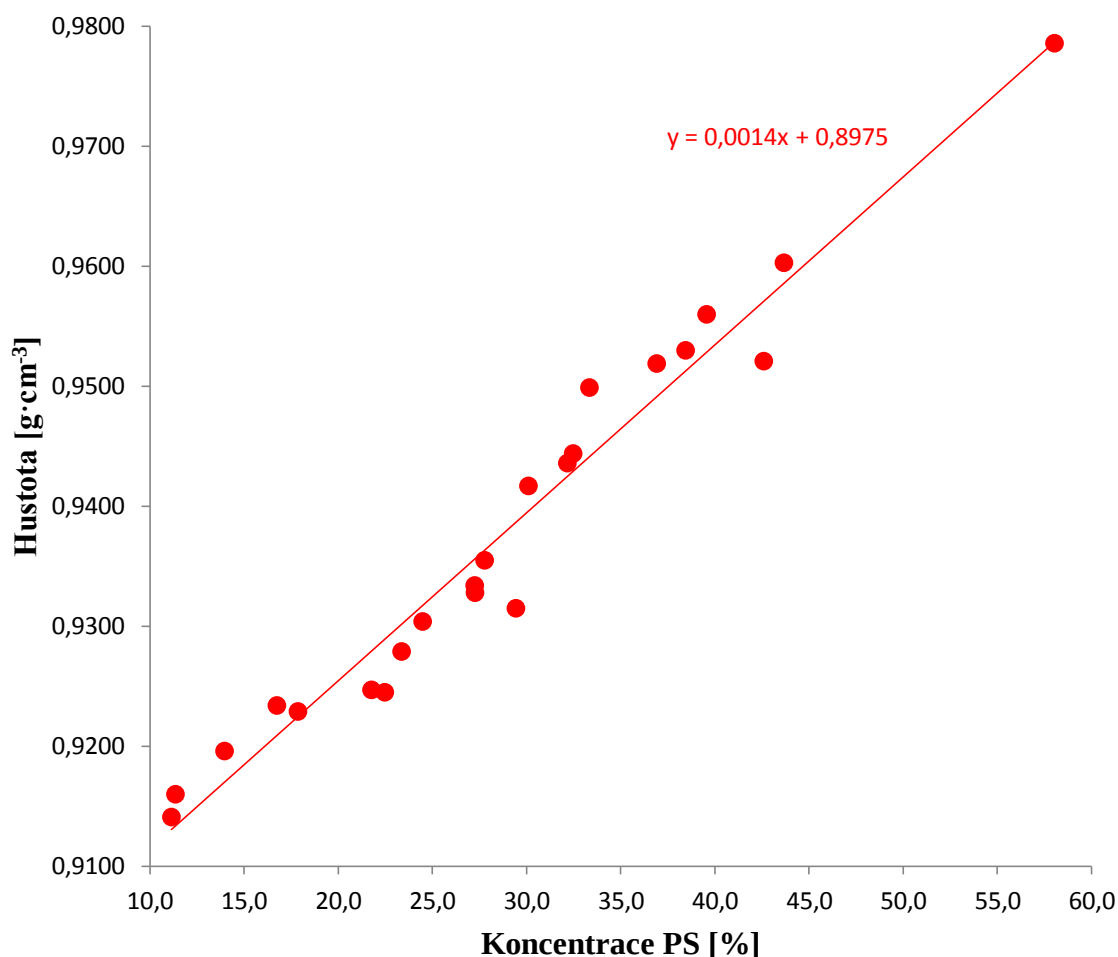
Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Hustota [g/cm ³]	Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Hustota [g/cm ³]
500	-	-	1000	30	0,916
	60	0,9196		60	0,9234
	90	0,9229		90	0,9245
	120	0,9247		120	0,9334
	150	0,9304		150	0,9436
	180	0,9355		180	0,9519
	210	0,9417		210	0,956
	240	0,9499		-	-
Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Hustota [g/cm ³]	Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Hustota [g/cm ³]
2500	30	0,9141	5000	30	0,9315
	60	0,9279		60	0,9521
	90	0,9328		90	0,9786
	120	0,9444		-	-
	150	0,953		-	-
	180	0,9603		-	-



Obr. 9: Graf závislosti hustoty na konverzi pro radikálovou blokovou polymeraci styrenu vedenou při teplotě 91°C a atmosférickém tlaku, za použití různých koncentrací iniciátoru DBP

Vysledovaná závislost může být způsobeno dvěma případy, buď nezáleží na délkách řetězců polymeru a Roztok má vždy při stejné konverzi monomeru i stejnou hustotu. Nebo se v roztoku při stejné konverzi za použití různých koncentrací iniciátoru nachází velké množství krátkých řetězců, nebo malé množství dlouhých řetězců polymeru a tyto případy dosahují přibližně stejné hustoty. Drobné odchylky lze zdůvodnit tak, že i když se hustota roztoku polystyrenu ve styrenu při stejné konverzi při použití různé koncentrace iniciátoru blíží, není úplně stejná. Bylo by vhodné uskutečnit další pokusy, které by tuto otázku zodpověděly. Nejlépe s komerčními granuláty o přesně známé molekulové hmotnosti.

Byla nalezena závislost mezi hustotou a konverzí monomeru, která měla až na drobné odchylky ve sledované oblasti lineární průběh. Bylo by příhodné ve zkoumání dané problematiky pokračovat pomocí navrženého pokusu. Metoda stanovení hustoty pomocí titrace imerzních kapalin se ukázala rychlá, levná a dostatečně přesná.



Obr. 10: Graf Závislosti hustoty roztoku PS a styrenu na koncentraci PS, pro radikálovou blokovou polymeraci styrenu vedenou při teplotě 91°C a atmosférickém tlaku, za použití různých koncentrací iniciátoru DBP

5.2. Závislost viskozity na čase a konverzi monomeru styrenu

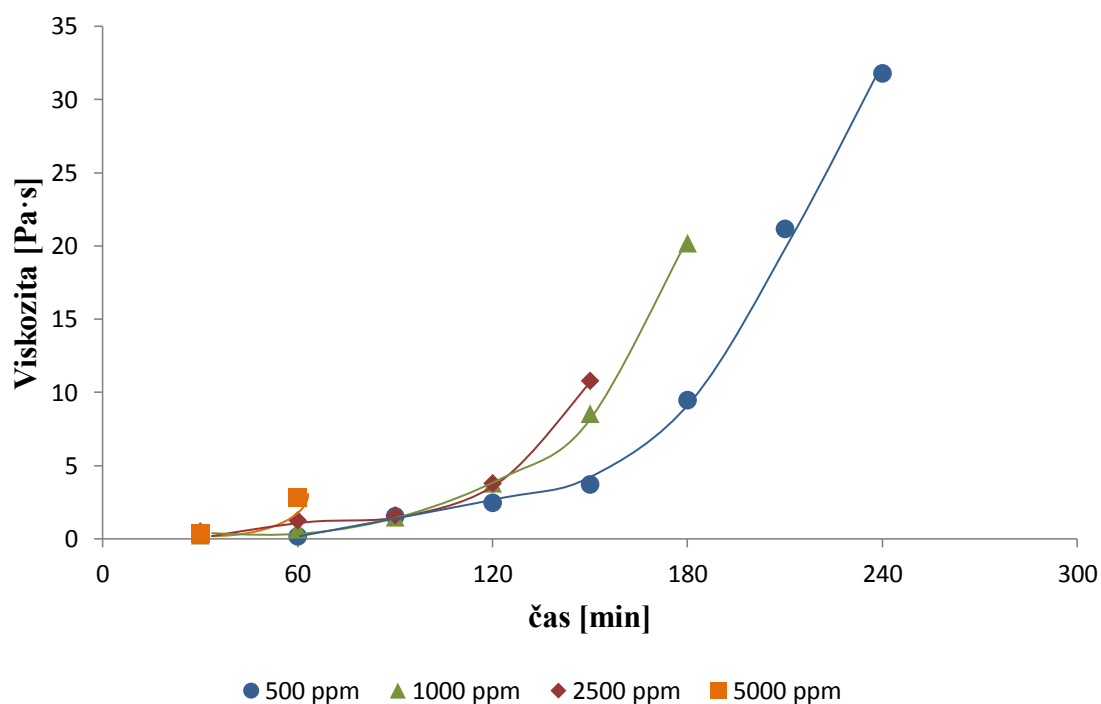
Byla zkoumána závislost mezi viskozitou a polymeračním časem pro radikálové blokové polymerace styrenu s různými koncentracemi iniciátoru DBP za normálního tlaku a teploty 91°C, výsledovaná závislost byla graficky znázorněna v grafu na obr. 19. Viskozita byla měřena při teplotě 22°C u odebíraných vzorků reakční směsi o objemu přibližně 10 ml. Vzorky byly převáděny do zkumavky a poté do nich byly vhazovány kuličky různých rozměrů (průměr 2, 3 a 6 mm) z různých materiálů (sklo, ložisková ocel). Přitom byla měřena doba, za kterou kulička v reakční směsi klesne určitou hloubku. Ta byla, stejně jako vlastnosti kuličky volena podle očekávaných vlastností předpolymeru. Z naměřených dat byla poté vypočtena viskozita pomocí Stokesova vztahu.

Zpočátku má nárůst viskozity u všech reakčních soustav stejný charakter, který by se dal nazvat jako lineární, což se poté ale mění a viskozita začíná rapidně narůstat, přičemž konverze monomeru při začátku nárůstu je nepřímo úměrná koncentraci iniciátoru, ale

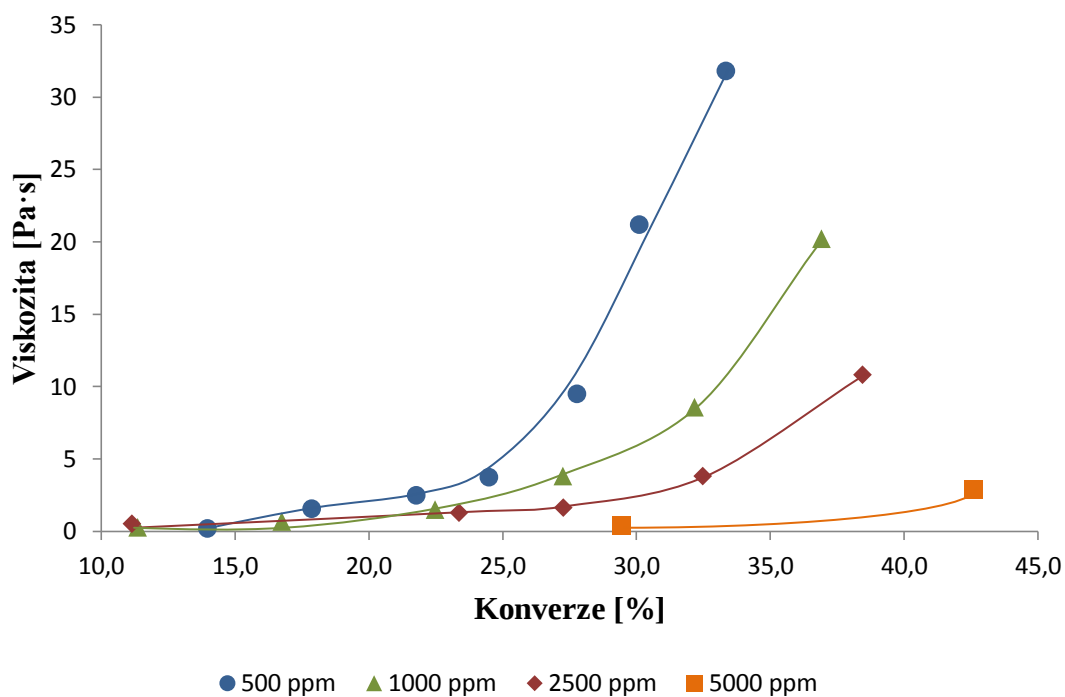
rychlost nárůstu viskozity je přímo úměrná koncentraci iniciátoru, jak je patrné z grafu na obr. 20, kde je graficky znázorněna závislost viskozity reakční směsi na konverzi monomeru. Vysledované chování je zřejmě způsobeno díky rozdílné délce řetězců polymeru polystyrenu. V případě polymerace s nejmenší koncentrací iniciátoru je v daném systému méně volných radikálů, tedy i méně rostoucích řetězců. V systému se nachází méně rostoucích řetězců, z toho důvodu se v něm tvoří dlouhé řetězce už při nižší konverzi než u vyšších koncentrací iniciátoru. Naopak tomu u vysokých koncentrací iniciátoru DBP, je v daném systému na začátku mnoho volných radikálů, takže i narůstajících řetězců. Z počátku řetězce polystyrenu tedy nedosahují tak velké molekulové hmotnosti. To nastává až ve chvíli, kdy kvůli vyšší konverzi viskozita dosáhne určitého bodu (z grafu empiricky vysledován bod přibližně 4 Pa·s), omezí se pohyblivost řetězců a začínají narůstat mnohem větší rychlostí.

Tab. 6: Výsledky stanovení viskozity předpolymeru polystyrenu pomocí Stokesova vztahu pro radikálovou blokovou polymeraci styrenu vedenou při teplotě 91°C a atmosférickém tlaku, za použití různých koncentrací iniciátoru DBP

Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Viskozita [Pa·s]	Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Viskozita [Pa·s]
500	-	-	1000	30	0,3
	60	0,2		60	0,7
	90	1,6		90	1,5
	120	2,5		120	3,8
	150	3,7		150	8,6
	180	9,5		180	20,2
	210	21,2		210	39,6
	240	31,8		-	-
Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Viskozita [Pa·s]	Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Viskozita [Pa·s]
2500	30	0,5	5000	30	0,4
	60	1,3		60	2,9
	90	1,6		90	91,9
	120	3,8		-	-
	150	10,8		-	-
	180	43,7		-	-



Obr. 11: Graf závislosti viskozity na konverzi pro radikálovou blokovou polymeraci styrenu vedenou při teplotě 91°C a atmosférickém tlaku, za použití různých koncentrací iniciátoru DBP



Obr. 20: Graf závislosti viskozity na konverzi pro radikálovou blokovou polymeraci styrenu vedenou při teplotě 91°C a atmosférickém tlaku, za použití různých koncentrací iniciátoru DBP

5.3. Závislost molekulové hmotnosti na konverzi monomeru styrenu

Z naměřený viskozimetrických dat byla přepočtena molekulová hmotnost řetězců pomocí Kuhn-Mark-Houwink-Sakuradovi rovnice, která je znázorněna níže.

$$\eta = K \cdot M^a \quad (\text{Rovnice 9})$$

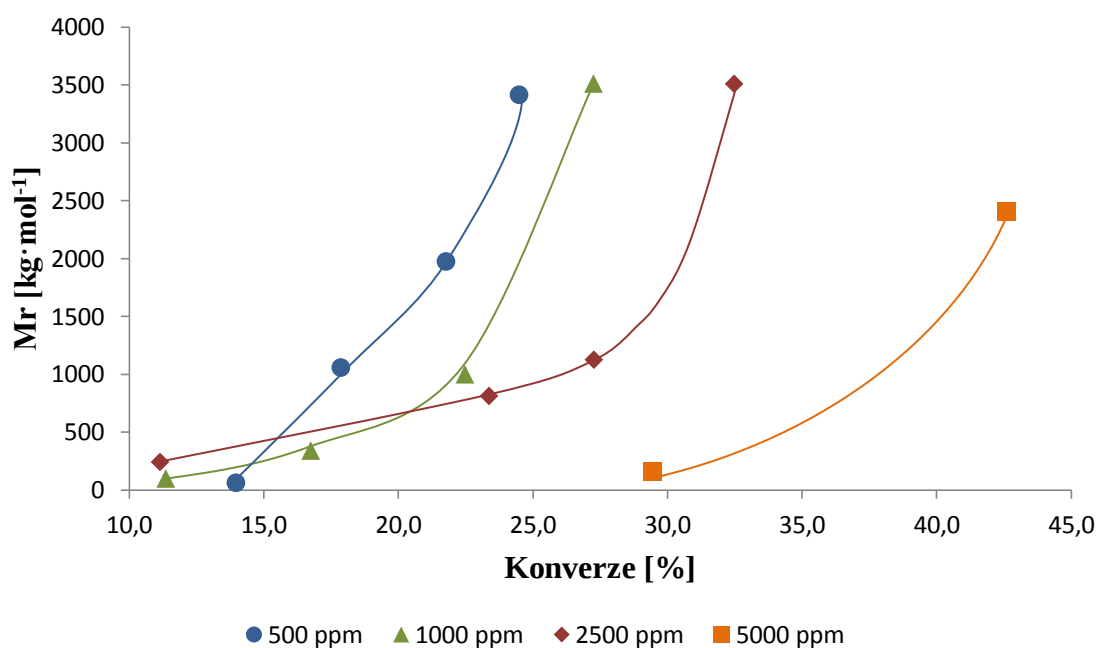
Kde η je kinetická viskozita, M průměrná molekulová hmotnost a K a a konstanty Kuhn-Mark-Houwink-Sakuradovi rovnice, které byly empiricky zjištěny pro různé teploty a rozpouštědla.

V našem případě bylo měření prováděno při teplotě 22°C a jako rozpouštědlo byl použit styren. Konstanty, pro podmínky v jakých byla viskozita měřena, nebyly v literatuře nalezeny, ani dostatek jim podobných dat, aby bylo možné je nějak aproximovat, proto při výpočtech byly použity konstanty pro ataktický polystyren rozpuštěný v toluenu při teplotě 25°C. Číselné hodnoty tedy nejsou zcela přesné. Bylo by dobré, aby zjištění přesných hodnot konstant bylo v budoucí době předmětem dalších prací, jedná se totiž o rychlou, snadnou a hlavně nízkonákladovou metodu, která bohužel není moc prozkoumána. V tabulce 8 jsou uvedeny konstanty Kuhn-Mark-Houwink-Sakuradovi rovnice pro různé polymery a rozpouštědla pro měření při různých teplotách.

V grafu na obr. 21 je patrná závislost mezi konverzí a průměrnou molekulovou hmotností řetězců pro různé koncentrace iniciátoru. Rychlost růstu molekulové hmotnosti řetězců s konverzí roste nepřímě úměrně na koncentraci iniciátoru. To je z největší pravděpodobnosti způsobeno tím, že v případě s menší koncentrací iniciátoru je v daném systému méně volných radikálů a tedy i méně rostoucích řetězců. Polymer může narůstat jen na těchto pár místech a tvoří se dlouhé řetězce už při nižší konverzi než u vyšších koncentrací iniciátoru. Naopak tomu u vysokých koncentrací iniciátoru je v daném systému na začátku mnoho volných radikálů. Narůstajících řetězců je v daném systému mnohem víc a nedosahují tak rychle vysoké molekulové hmotnosti.

Tab. 7: Výsledky stanovení průměrné molekulové hmotnosti řetězců předpolymeru polystyrenu pomocí Kuhn-Mark-Houwink-Sakuradovi rovnice pro radikálovou blokovou polymeraci styrenu vedenou při teplotě 91°C a atmosférickém tlaku, za použití různých koncentrací iniciátoru DBP

Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Mn [kg·mol ⁻¹]	Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Mn [kg·mol ⁻¹]
500	-	-	1000	30	99
	60	62		60	340
	90	1057		90	1000
	120	1974		120	3513
	150	3415		150	10381
	180	11903		180	32712
	210	34838		210	39554
	240	59977		-	-
Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Mn [kg·mol ⁻¹]	Koncentrace DBP [ppm]	t [min]	Mn [kg·mol ⁻¹]
2500	30	-	5000	30	157
	60	241		60	2403
	90	811		90	247938
	120	1125		-	-
	150	3509		-	-
	180	14170		-	-



Obr. 12: Graf závislosti průměrné molekulové hmotnosti řetězců na konverzi pro radikálovou blokovou polymeraci styrenu vedenou při teplotě 91°C a atmosférickém tlaku, za použití různých koncentrací iniciátoru DBP

Tab. 8: Konstanty K a a Kuhn-Mark-Houwink-Sakuradovi rovnice pro různé polymery a rozpouštědla [20,21]

Polymer	Rozpouštědlo	$K \cdot 10^3$ [dm ³ ·g ⁻¹]	a	Teplota měření [°C]	Rozmezí Mn [kg·mol ⁻¹]
Syndiotaktický Polystyren	Benzen	11,3	0,73	25	70 ± 1800
	Butylchlorid	15,1	0,659	41	290 ± 1060
	Chlorbenzen	7,4	0,749	26	620 ± 4240
	Chloroform	7,16	0,76	25	120 ± 2800
	Cyklohexan	82	0,50	34	10 ± 700
	Dimethylformamid	31,8	0,603	35	4 ± 870
	Dioxane	15,0	0,694	34	80 ± 800
	Ethylbenzen	17,6	0,68	25	70 ± 1500
	Tetrahydrofuran	11,0	0,725	25	10 ± 1000
	Toluene	12,0	0,71	30	400 ± 3700
Ataktický Polystyren	Benzene	34	0,65	25	
	Toluen	8,48	0,748	25	
		11,0	0,725	30	
	Cyklohexan	108	0,479	28	
Izotaktický Polystyren	Toluene	10,6	0,725	30	
Polyizobutylen	Benzene	83	0,53	25	
	Toluene	87	0,56	25	
	Cyklohexan	40	0,72	25	
Ataktický polypropylen	Benzen	27	0,71	25	
	Toluen	21,8	0,725	30	
	Cyklohexan	16	0,80	25	
Polyvinylalkohol	Voda	0,2	0,76	25	
Polymethylen- metakrylát	Benzen	22	0,65	30	
	Toluen	7,1	0,73	25	
	Ethyl 1-butylketon	92,9	0,50	29	
Polycelulóza	Aceton	8,97	0,90	25	
SBR kaučuk	Benzen	54	0,66	25	
Přírodní kaučuk	Benzen	18,5	0,74	30	
Polyakrylamid	Voda	68	0,66	30	
Polydimethyl- disoloxan	Toluen	20,0	0,66	20	
Polyethylen	Dekadin	62	0,70	135	
Polyizobutylen	Benzen	107	0,50	24	
	Toluen	43	0,60	40	
	Cyklohexan	27,6	0,69	30	

6. Závěr

Bakalářská práce shrnuje v teoretické části současné poznatky o iniciaci blokové polymerace styrenu do vysokých konverzí iniciované mono- a vícefunkčními iniciátory a systémy bez použití radikálových iniciátorů, tedy fotoiniciace a termické iniciace.

Cílem experimentální práce bylo nalezení nejefektivnějšího způsobu přípravy předpolymeru styrenu, pro využití na výrobu litých polystyrenových výrobků. Jako nejvýhodnější ze sledovaných způsobů se ukázala polymerace iniciovaná systémem s obsahem 5000 ppm iniciátoru, vedená po dobu jedné hodiny při teplotě 91°C za atmosférického tlaku. Zmíněný systém dosahuje dostatečně velkého stupně konverze, přičemž hodnoty viskozity a molekulové hmotnosti řetězců jsou stále relativně nízké, což je důležitý faktor, z hlediska lití předpolymeru do forem pro následnou blokovou polymeraci.

Pro další práci navrhuji následující vylepšení:

- rozšíření konstant Kuhn-Mark-Houwink-Sakuradovi rovnice pro systémy s jinými rozpouštědly a měření při více teplotách
- doplnit experimentálně získaná data teoretickými výpočty koncentrace radikálů a polymeračních rychlostí
- provádět blokovou polymeraci v olejové lázni, kde je lepší přestup tepla, vzorky jsou lépe vytemperovány a polymerační teplo lépe odváděno
- realizovat blokovou polymeraci v přímo vytemperovaných baňkách až po dosažení požadované teploty, tím by se z větší části zamezilo tomu, že styren polymeruje ještě před dosažením polymerační teploty.

Závěrem lze říci, že v bakalářské práci bylo dosaženo vytčených cílů, spočívajících především v nalezení vhodné receptury pro přípravu roztoku předpolymeru ve styrenu, který svými vlastnostmi splňuje požadavky pro aplikační využití při výrobě litých polystyrenových výrobků.

7. Literatura

- [1] PEARCE, Eli M., Carle E. WRIGHT, Binoy K BORDOLOI; Laboratory experiments in polymer synthesis and characterization; Educational modules for materials science and engineering project; 1982, 1-22
- [2] Odian, George (2004). Principles of Polymerization (4th ed.). New York: Wiley-Interscience. ISBN 9780471274001.
- [3] Hageman, H. J. (1985). "Photoinitiators for Free Radical Polymerization". Progress in Organic Coatings 13 (2): 123–150.
- [4] KRUUGER, Kathleen, Klaus TAUER, Yusuf YAGCI a Norbert MOSZNER. Photoinitiated Bulk and Emulsion Polymerization of Styrene: Evidence for Photo-Controlled Radical Polymerization. Macromolecules. 2011, č. 44, s. 11. Dostupné z: <http://web.itu.edu.tr/~yusuf/PDF/445.pdf>
- [5] Chen, Chin-Chuan; Duh, Yih-Shing ; Shu, Chi-Min; Thermal polymerization of uninhibited styrene investigated by using microcalorimetry; Journal of Hazardous Materials, Volume 163, issue 2-3 (April 30, 2009), p. 1385-1390.; ISSN: 0304-3894
- [6] Jiguang QIN, Wenping GUO, Zheng ZHAG; A kinetic study on bulk thermal polymerization of styrene; Polymer 2002; 43, 7521-7527; ISSN 0032-3861
- [7] WALLING, Cheves, Emolene R. BRIGGS a Frank R. MAYO. The Kinetics of the Thermal Polymerization of Styrene. J. Am. Chem. Soc. 1946, roč. 68, č. 7, 1145–1149.
- [8] Weng-Jing ZHOU, You-Lo HSIEH, Lawrence M. PRATT, Timothy E. PATTEN; Experimental and computational studies of bulk polymerization of styrene in the presence of N-(O-(1-phenylmethyl)oxy)phtalimide or cyclohexanone-O-(1-phenylmethyl)oxime; Polymer Bulletin 2001; 46, 43-50; ISSN 0170-0839
- [9] AL-HARTHI, Mamdouh, Long Shun CHENG, João B. P. SOARE, Leonardo C. SIMON. Atom-transfer radical polymerization of styrene with bifunctional and monofunctional initiators: Experimental and mathematical modeling results. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 2007, roč. 45, č. 11, 2212–2224.
- [10] HAHN, W.; FISCHER, A. Macromolecular Chemistry 1956, 21,106.
- [11] SHENG, Weichen Sheng, Guorong Shan SHAN, Zhiming HUANG, Zhixue WENG a Zuren PAN. Decomposition of 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane and its use in polymerization of styrene and methyl methacrylate. Polymer. 2005, roč. 46, č. 23, 10553–10560.
- [12] Estenoz, D. A., Leal, G. P., Lopez, Y. R., Oliva, H. M. and Meira, G. R. (1996), Bulk polymerization of styrene in the presence of polybutadiene. The use of bifunctional initiators. J. Appl. Polym. Sci., 62: 917–939.

- [13] CERNA, MORALES, EYLER a CAÑIZO. Bulk Polymerization of Styrene Catalyzed by Bi- and Trifunctional Cyclic Initiators. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, roč. 83, č. 1, s. 11.
- [14] ESTENOZ, D. A., G. P. LEAL, Y. R. LOPE, H. M. OLIVA a G. R. MEIRA. Decomposition of 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane and its use in polymerization of styrene and methyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996, roč. 13, č. 6, s. 917-939. ISSN 00218995.
- [15] VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A. E. and WOOD, P. E., Bulk and suspension polymerization of styrene in the presence of n-pentane. An evaluation of monofunctional and bifunctional initiation. *Journal of applied polymer science*, 50: 327–343.
- [16] FITYANI-TRIMM, S., DHIB, R. and PENLIDIS, A. (2003), Free Radical Polymerization of Styrene with a New Tetrafunctional Peroxide Initiator. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204: 436–442.
- [17] *The Chemistry of Radical Polymerization - Second fully revised edition* (2006) (Graeme Moad & David H. Solomon). Elsevier. ISBN 0-08-044286-2
- [18]
- [19] LI, Peng a Kun-Yuan QUI. Nickel-mediated living radical polymerization of styrene in conjunction with tetraethylthiuram disulfide. *Polymer*. 2002, roč. 43, 5873–5877.
- [20] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, Edmund H.; GRULKE, Eric A.; ABE, Akihiro; BLOCH, Daniel R. (1999; 2005). *Polymer Handbook* (4th Edition).. John Wiley & Sons.
- [21] P. J. Flory and F. S. Leutner, *J. Polym. Sci.*, 3, 880 (1948).