

Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic radikálovým iniciátorem s aktivací kovem přechodné valence

***Název předmětu: Chemie polymerů - laboratorní
cvičení***

Číslo úlohy: 1/2015 jaro

Autor

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

Ústav chemie

Přírodovědecká fakulta

Masarykova univerzita v Brně

Datum

26. února 2015

1. Obsah

1.	Obsah.....	1
2.	Souhrn	1
3.	Úvod.....	1
4.	Teoretická část.....	2
5.	Experimentální část.....	4
5.1	Použité materiály.....	4
5.2	Zařízení.....	6
5.3	Vyrobené vzorky	6
5.3.1	Sledování vlivu koncentrace organické sloučeniny kobaltu v mocenství Co^{+2} na rychlost vytvrzování při konstantní koncentraci peroxidického iniciátoru	6
5.3.2	Výroba polymer betonu.....	7
6.	Zkratky	8
7.	Přílohy.....	8

2. Souhrn

Návod obsahuje podklady pro bezpečné provedení úlohy - **Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic radikálovým iniciátorem s aktivací kovem přechodné valence.**

Návod a suroviny vycházejí z průmyslové výroby tzv. plastbetonu, někdy nazývaného též polymerbeton. Bezpečnostní a materiálové listy byly studentům vloženy do studijních materiálů v předstihu jako samostatné dokumenty.

Specifikem použitého postupu vytvrzování je použití kombinace iniciátoru (zředěný organický peroxid) a tvz. aktivátoru (zředěný roztok organické sloučeniny kobaltu). Protože se oxidační stupeň kobaltu v organické sloučenině kobaltu stále vrací do původního oxidačního stupně, lze ho i nazvat katalyzátorem.

Nenasycené polyesterové pryskyřice (ve skutečnosti jejich roztok ve styrénu), zředěný organický peroxid i zředěný roztok organické sloučeniny kobaltu jsou NEBEZPEČNÉ LÁTKY. Laboratorní úlohu je nutno provádět v dobře táhnoucí digestoři, protože styrén z nevytvrzené pryskyřice těká. Je třeba používat ochranné pomůcky, tj. brýle nebo ochranný štít a rukavice.

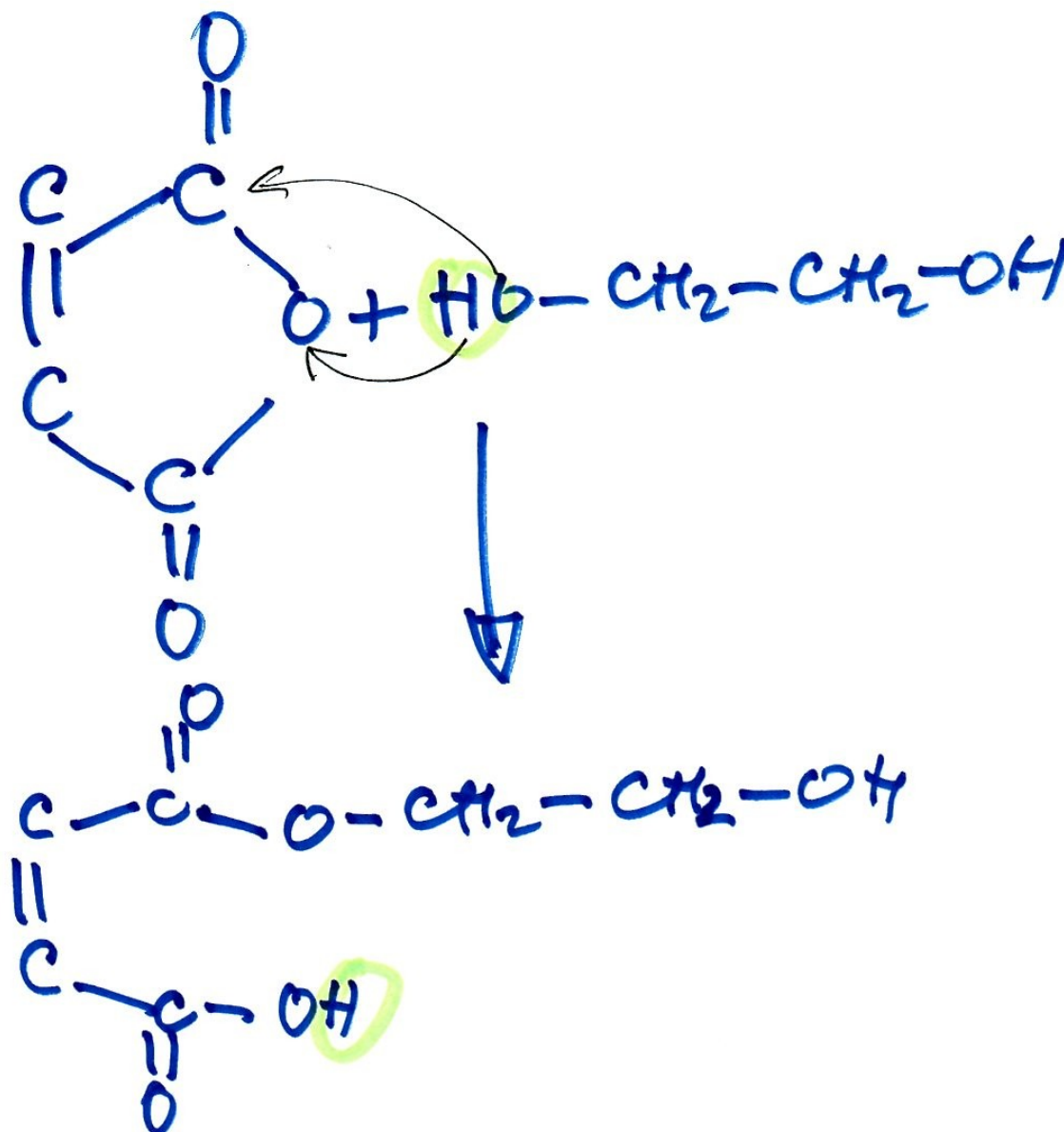
3. Úvod

Pod pojmem **NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE (UP)** rozumíme roztoky lineárních nenasycených polyesterů v polymerace schopných monomerech, např. styrénu. Při vytvrzování dochází ke kopolymeraci nenasyceného polyesteru s polymerace schopným monomerem. Základními surovinami pro přípravu nenasycených polyesterů jsou anhydrid

kyseliny maleinové a ethylenglykol. **Z důvodů technologie dalšího zpracování jsou však použity pro modifikaci i jiné dioly a jiné dikarboxylové kyseliny.**

4. Teoretická část

Prvním krokem je adiční reakce maleinanhydridu nebo jiného anhydridu (např. anhydrid kyseliny ortho-ftalové) s ethylenglykolem – otevře se anhydridový kruh a při navázání ethylenglykolu se voda neodštěpuje.

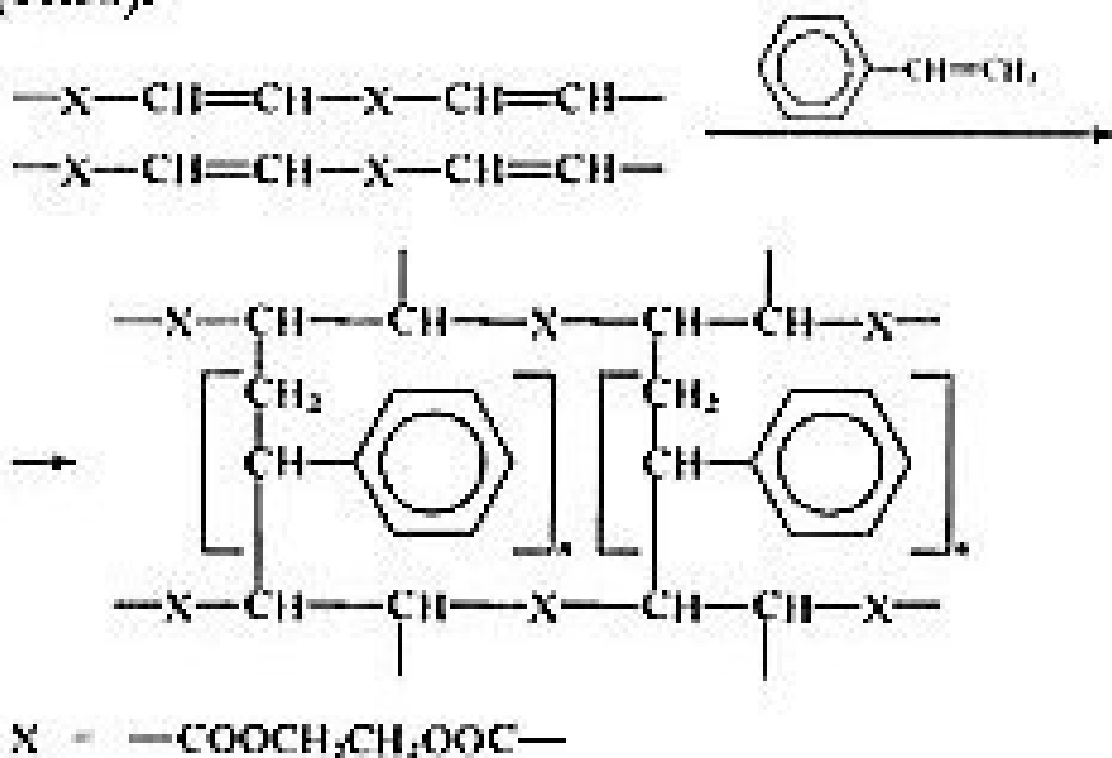


Další reakce už jsou polykondenzační – reakcí karboxylové skupiny (-COOH) s hydroxylovou skupinou (-OH) se voda odštěpuje. Při reakci maleinanhydridu přesmykuje kyselina maleinová (cis) na kyselinu fumarovou (trans). V obou případech zůstávají reaktivní dvojně vazby zachovány, v malém měřítku ale dochází k vedlejším větvicím reakcím. V tom případě jsou dvojně vazby zreagovány.

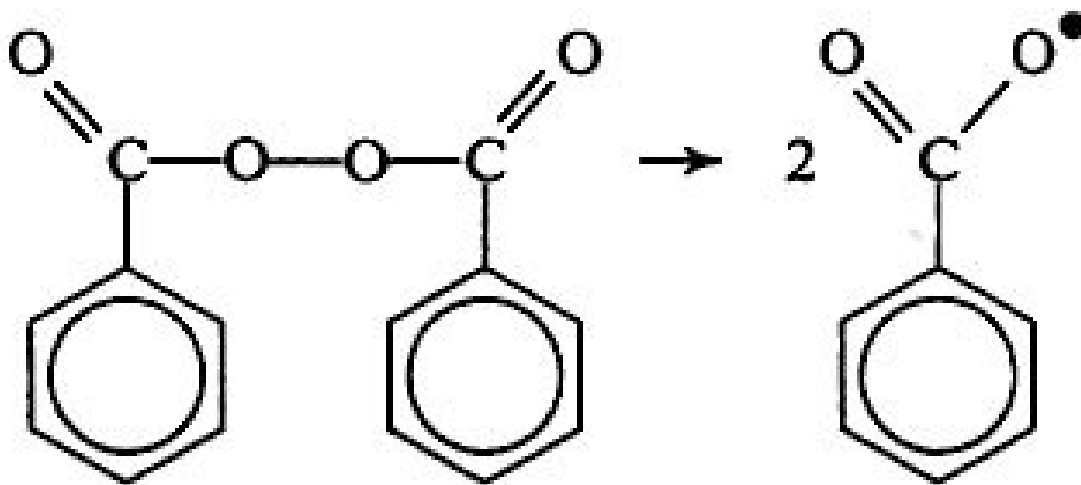
Vlastní vytvrzování neprobíhá mezi dvojnými vazbami v hlavním řetězci polyesteru, ale vytvářená síť je produktem reakce polymerace schopného monomeru (většinou styren)

s dvojnou vazbou v hlavním řetězci polyesteru a posléze reakcí rostoucího polystyrénového bočního řetězce s dvojnou vazbou jiného polyesterového řetězce dojde k vytvoření polymerní sítě.

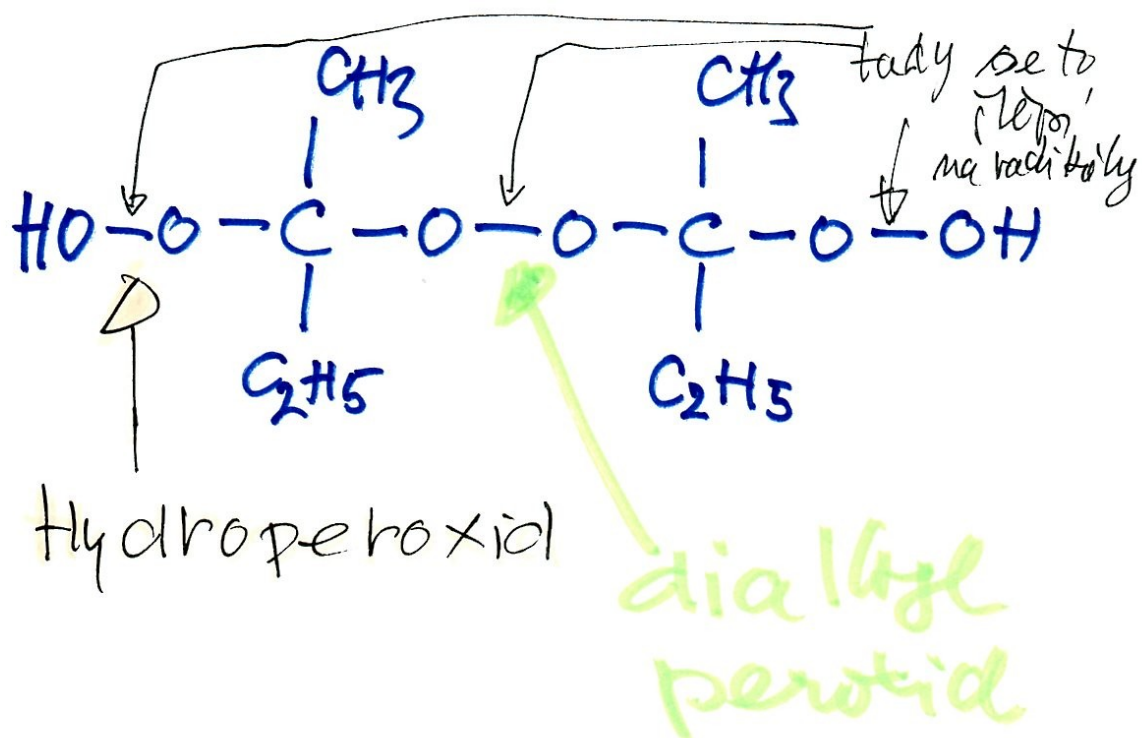
1 (11.20).



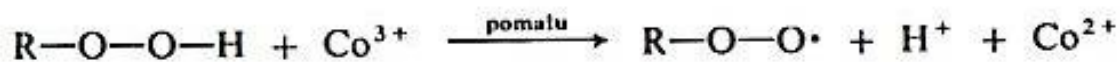
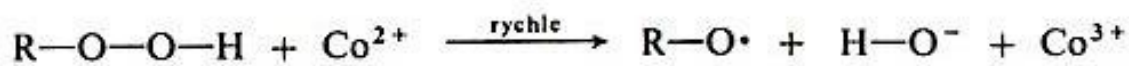
Iniciátorem reakce dvojné vazby v hlavním řetězci polyesteru a styrenu je sloučenina schopná vytvořit svým rozkladem částici s volným reaktivním elektronem. V případě UP se jedná téměř výhradně (v technické praxi výhradně) o organické peroxidy. Rychlost jejich rozkladu závisí na teplotě. Za vyšší teploty se rozkládají rychleji, často až explozivně. Dále je uveden **jako příklad** rozklad dibenzoylperoxidu. V úloze bude použit jiný, bezpečnější peroxid – methylethylketonperoxid.



V úloze bude použit jiný, bezpečnější peroxid – methylethylketonperoxid (toto je **TRIVIÁLNÍ NÁZEV**).



Chceme-li vytvrzování provést za laboratorní teploty (23 °C), pak je nutno rozklad organického peroxidu urychlit katalyzátorem. Nejčastěji jsou v případě UP používány organické sloučeniny kobaltu v mocenství Co^{+2} .



NIKDY NESMÍCHÁVÁME ORGANICKÝ PEROXID S ORGANICKOU SLOUČENINOU CO^{+2} JAKO ČISTÉ SLOŽKY. NASTALA BY PRUDKÁ REAKCE, AŽ VÝBUCH.

5. Experimentální část

5.1 Použité materiály

POLYLITE 480-M850

Středně reaktivní polyesterová pryskyřice jako roztok ve styrénu. Modifikující dikarboxylovou kyselinou je kyselina orthoftalová (není reaktivní při radikálové reakci). Kapalina se střední viskozitou.

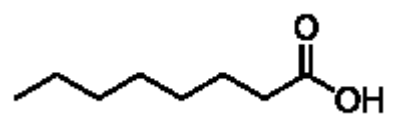
PEROXAN ME-50L

Roztok methylethylperoxidu v organickém změkčovaadle. Kapalina s nízkou viskozitou. Teplota skladování do 30°C.

IUPAC název: Bis-[2-(2-hydroperoxy)butyl]peroxide

PERGAQUICK C12X

Roztok (1 % aktivní složky) v organickém rozpouštědle. Aktivní složkou je oktoát kobaltnatý.

Kyselina kaprylová	
	
Obecné	
Systematický název	Oktanová kyselina
Triviální název	Kyselina kaprylová
Anglický název	Caprylic acid
Německý název	Caprylsäure
Sumární vzorec	C ₈ H ₁₆ O ₂
Vzhled	Olejovitá kapalina
Vlastnosti	
Molární hmotnost	144,211 g/mol
Teplota tání	16-17 °C
Teplota varu	237 °C
Hustota	0,910 g/cm ³
Disociační konstanta pK_a	4,89
Není-li uvedeno jinak, jsou použity jednotky SI a STP (25 °C, 100 kPa).	

KŘÍDA

Plnivo do pryskyřice

PÍSEK, FRAKCE 1

Plnivo do pryskyřice

PÍSEK, FRAKCE 2

Plnivo do pryskyřice

PRÁŠKOVÝ PET

Plnivo do pryskyřice

PET PRANÁ DRŤ

Plnivo do pryskyřice

5.2 Zařízení

Práce budou prováděny v plastových nádobkách dodaných vyučujícím.

1. Teploměr
2. Skleněná tyčinka na míchání
3. Stopky či jiné měřidlo času
4. Laboratorní předvážky
5. Navažovací lodičky na plniva
6. Plastová nádobka
7.

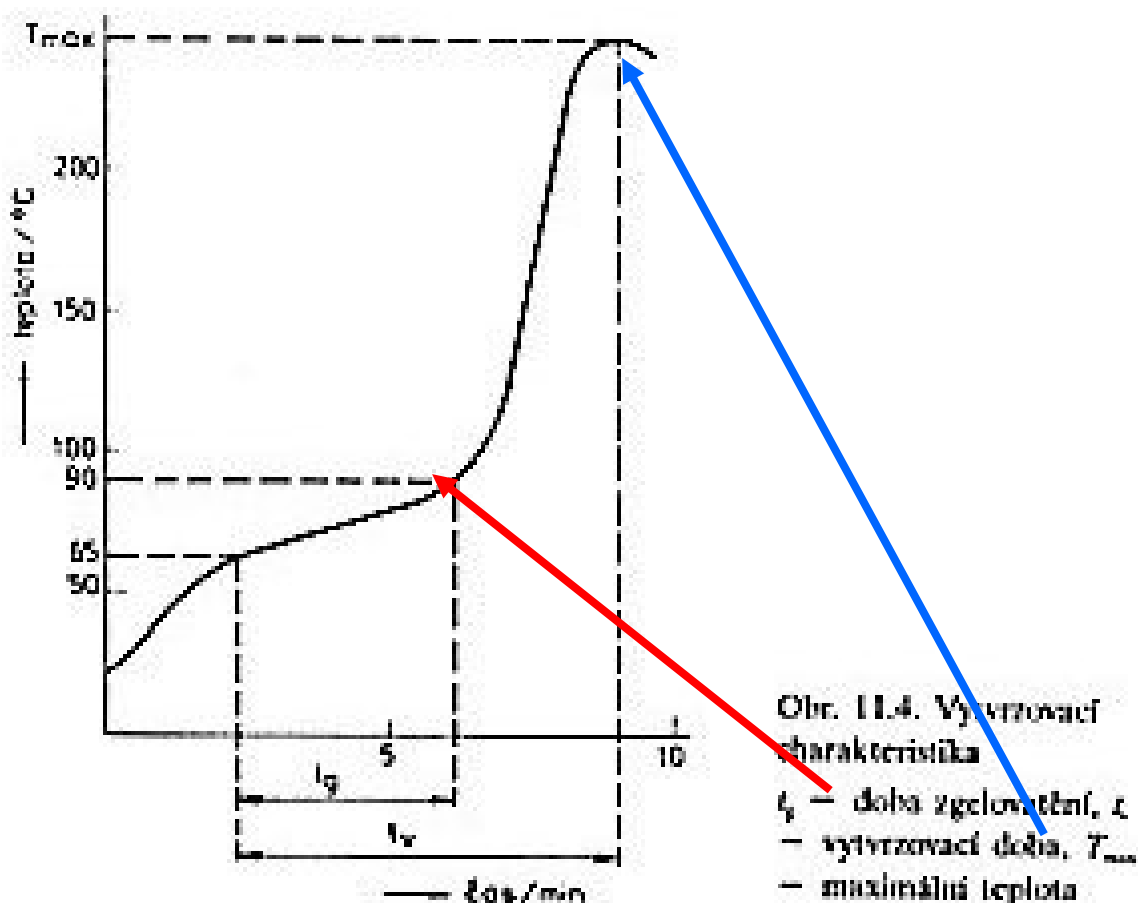
5.3 Vyrobené vzorky

5.3.1 Sledování vlivu koncentrace organické sloučeniny kobaltu v mocenství Co^{+2} na rychlost vytvrzování při konstantní koncentraci peroxidického iniciátoru

PRÁCE BUDE PROVÁDĚNA VE DVOJICÍCH.

- Do plastové nádobky navážíme v digestoři 50 g **POLYLITE 480-M850**
- Přidáme 2 % **PEROXAN ME-50L** a tyčinkou dobře promícháme.
- Dále přidáme **PERGAQUICK C12X** v koncentraci podle níže uvedených skupin (dvojic):
 1. 0,5 %
 2. 0,7 %
 3. 0,9 %
 4. 1,1 %
 5. 1,3 %
 6. 1,5 %
- Tyčinkou dobře promícháme
- Vložíme teploměr, předem potřený silikonovým tukem a odečteme teplotu, čas bude 0 minut.
- Za míchání tyčinkou (nikoli teploměrem) budeme po minutách měřit teplotu a zapisovat do tabulky.
- Až pryskyřice nebude tekutou – zkusíme naklonění nádobky o 45° - přestaneme míchat a odečítáme teplotu ještě 10 minut.
- Výsledky si skupiny vzájemně porovnají.
- Vybraná dvojice zpracuje data od všech ostatních graficky.

Pro názornost obrázků z literatury 1.



Dále je uvedena starší verze ČSN. Novější jen zavádí instrumentovanou indikaci, princip je jinak stejný.

Stanovení doby zgelování pro systémy síťované redox systémem (ČSN 64 0344)

Do kádinky se naváží $50 \pm 0,1$ g vzorku a jeho teplota se upraví na $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Pipetou se přidá normou jakosti předepsané množství iniciátoru a promíchá se. Pak se **jinou pipetou** přidá předepsané množství **urychlovače** a promíchá se. Kompozice se nalije do dvou zkumavek o vnějším průměru $18 \pm 0,5$ mm, délky 180 mm ke značce nacházející se ve výši 75 mm ode dna. Zkumavky se zazátkují korkovou zátkou obalenou hliníkovou fólií a umístí do vzdušné lázně termostatu udržujícího teplotu $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. V pravidelných časových intervalech, nejprve po dvou minutách, ke konci zkoušky po 30 sekundách se kontroluje stav kompozice převrácením zkumavky. Zkouška je ukončena, když kompozice přestala téci. Výsledkem je aritmetický průměr dvou stanovení, která se neliší o více než 5 %.

5.3.2 Výroba polymer betonu

PRÁCE BUDE PROVÁDĚNA VE DVOJICÍCH.

- Do plastové nádoby navážíme v digestoři 50 g **POLYLITE 480-M850**
- Navážíme si plniva (**ZATÍM JE NEBUDEME SYPAT DO PRYSKYŘICE**) v koncentraci a druhu podle níže uvedených skupin (dvojic):
 1. Křída 15 g
 2. Písek frakce 1 - 15 g

3. Písek frakce 2 - 15 g
 4. Práškový PET - 15 g
 5. Praná PET drť, přibližně kulovité částice různé velikosti – 15 g
 6. Praná PET drť, převážně lístečkovitý tvar částic - 15 g
 7. Křída 7,5 g + písek frakce 1 - 7,5 g
- Přidáme 2 % **PEROXAN ME-50L** a tyčinkou dobře promícháme.
 - Dále přidáme 0,9 % **PERGAQUICK C12X**
 - Tyčinkou dobře promícháme
 - Vysypeme plniva a tyčinkou dobře promícháme
 - Výsledky si skupiny vzájemně porovnají.
 - Lze si udělat i fotodokumentaci.
 - **Všimneme si smrštění při vytvrzování.**
 - **Bude-li to možné, depolymerujeme v digestoři při 80 °C.**

5.3.3 Doplnující úloha 1

- Zkusit si jiná složení pryskyřice a plniv.
- Zkusit si maximální podíl plniv.

5.3.4 Doplnující úloha 2

- **Bude-li to možné, dopolymerujeme v digestoři při 80 °C po dobu dvou hodin.**
- **Vyhodnot'te úbytek hmotnosti, který je tvořen nepolymerovaným styrénem.**

6. Literatura

1. J. Mleziva, J. Šňupárek: POLYMERY – výroba, struktura, vlastnosti a použití
2. J. Mleziva: POLYESTERY

7. Zkratky

UP – nenasycená polyesterová pryskyřice

8. Přílohy

1. Informační list – POLYMERBETON, ACO Industries

Systémy pro odvodnění zpevněných ploch

Široký sortiment žlabů z polymerbetonu pokrývá všechny požadavky na odvodnění vnějších zpevněných povrchů, jako např. parkovišť, silnic, vozovek v tunelech, okolí rodinných domů, ale také nekrytých sportovišť (atletických či fotbalových stadionů).

