



# **C3806 Cvičení z chemie polymerů**

## **Návody k laboratorním úlohám**

Pavla Hanáčková, Gabriela Vyskočilová, Zdeněk Moravec, Ladislav Pospíšil

Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita

Aktualizovaná verze 2020

Návody k úlohám pro cvičení C3806 vznikly díky finanční podpoře v rámci projektu FRMU 2015. Všechny úlohy byly odzkoušeny v laboratořích Přírodovědecké fakulty MU. Úlohy vycházejí z postupů uvedených v literatuře, která je shrnuta na konci skript v seznamu použité literatury, a byly dále upraveny pro potřeby výuky na PřF MU. Odkaz na příslušnou literaturu můžete najít za nadpisy jednotlivých úloh.

Zavedením nových a inovovaných úloh by se studenti měli prakticky seznámit s teoreticky získanými znalostmi z předmětů C3804 Přírodní polymery; C3805 Polymery a plasty v praxi; C7935 Recyklace termoplastů, termosetů a pryží a C4120 Makromolekulární chemie.

Cvičení se mimo jiné zaměřují i na recyklaci a trvale udržitelný rozvoj polymerů.

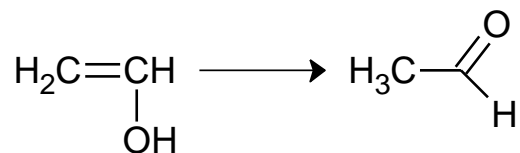
Při provádění úloh je třeba dbát zvýšené opatrnosti a striktně dodržovat uvedená bezpečnostní pravidla. Ve cvičeních se bude pracovat s nebezpečnými a dráždivými látkami. Před zahájením samotného chemického procesu musí být aparatura zkontrolována vyučujícím. Studenti na cvičení přicházejí řádně připraveni. Bezpečnostní listy použitých chemikálií jsou vloženy v Informačním systému MU ve studijních materiálech předmětu nebo si je studenti mohou najít sami na Internetu (např. stránky Sigma Aldrich, Acros Organics apod.).

## OBSAH

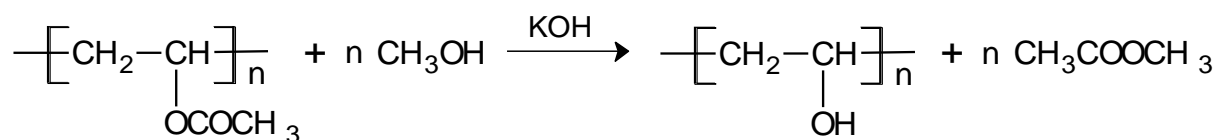
ÚLOHA 1 : Příprava polyvinylalkoholu z polyvinylacetátu alkalickou alkoholózou (1) .....	4
ÚLOHA 2: Příprava polyamidu 6 z $\epsilon$ -kaprolaktamu.....	7
ÚLOHA 3: Polykondenzace na rozhraní fází (1,2).....	10
ÚLOHA 4: Čištění styrenu.....	13
ÚLOHA 5: Suspenzní polymerace styrenu (1,3) .....	14
ÚLOHA 6: Expandovatelný polystyren (1,3) .....	18
ÚLOHA 7: Emulzní polymerace styrenu (1,3,4) .....	21
ÚLOHA 8: Pyrolýza polystyrenu.....	25
ÚLOHA 9: Kopolymerace styrenu s maleinanhydridem (1,3,5) .....	28
ÚLOHA 10: Příprava triacetátu celulózy (1,3) .....	31
ÚLOHA 11: Studium depolymerace PMMA pomocí TG/FTIR .....	35
1. Polymethylmethakrylát .....	35
2. Termická analýza .....	38
2.1 Termogravimetrie (TG).....	38
2.2 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) .....	38
2.3 Simultánní termická analýza (STA).....	39
3. Infračervená spektroskopie .....	39
4. TGA/IR.....	40
ÚLOHA 12: Solvolýza PETP amylalkoholem za bazické katalýzy (3,6,8).....	41
ÚLOHA 13: Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic, plastbeton (3,7).....	45
ÚLOHA 14: Identifikace polymerů .....	53
ZKRATKY .....	54
LITERATURA:.....	54

# ÚLOHA 1 : Příprava polyvinylalkoholu z polyvinylacetátu alkalickou alkoholózou (1)

**PRINCIP:** Polyvinylalkohol PVOH (PVA případně PVAL) není možné připravit přímo z monomeru. Vinylalkohol se totiž při svém vzniku izomeruje na acetaldehyd:



Proto se PVOH připravuje z polyvinylacetátu PVAc alkoholózou:



Jedná se o polymeranalogickou přeměnu, což je reakce polymeru vedoucí ke vzniku či změně funkčních skupin na jeho makromolekulárním řetězci, kdy polymerizační stupeň je zpravidla zachován. Polymerizační stupeň vyjadřuje kolik merů (stavebních jednotek) či strukturních jednotek je zabudováno v makromolekule. Je dán poměrem molekulové hmotnosti polymeru  $M_p$  ku molekulové hmotnosti monomeru či strukturní jednotky  $M_m$

$$P_n = \frac{M_p}{M_m}$$

Podle obsahu PVAc v hlavním řetězci pak PVOH jeví různou rozpustnost ve vodě. Obsahuje-li řetězec více než 5 % PVAc, pak je PVOH rozpustný ve vodě o teplotě vyšší než 65 °C.

PVOH se používá jako ochranný koloid (viz úloha 7 Emulzní polymerace styrenu). Další aplikací je výroba vodorozpustných fólií (tablety do myčky). Používá se jako zahušťovadlo nátěrových hmot, lepidlo, impregnační hmota odolná vůči benzínu, olejům a rozpouštědlům, na výrobu obalových fólií, chirurgických nití, textilních vláken, hadic aj.

Rozpustnost je ovlivněna množstvím -OH skupin. Čím víc -OH skupin řetězec obsahuje, tím je rozpustnější ve vodě.

## **ZADÁNÍ: Připravte PVOH alkalickou alkoholózou PVAc**

**BEZPEČNOST:** Laboratorní úlohu je nutno provádět v dobře táhnoucí digestoři, protože methanol je zvláště nebezpečná látka.

### **CHEMIKÁLIE:**

- CH<sub>3</sub>OH
- PVAc perličkový
- KOH nebo NaOH

**PRACOVNÍ POMŮCKY A SKLO:** tříhrdlá baňka s kulatým dnem (250 ml), baňka 100 ml, elektrická míchačka se skleněným míchadlem, topné hnízdo s termoregulací (případně magnetická míchačka s ohřevem, vodní lázeň a teplotní čidlo), zvedáček, zpětný chladič, teploměr, teflonové manžety, silikonový tuk, zátky, lodičky, násypka, kádinky, odměrné válce, Büchnerova nálevka, odsávací baňka, váhy.

### **PRACOVNÍ POSTUP:**

#### **Sestavení aparatury**

- Sestavená aparatura je zobrazena na Obr. 1.1.
- Tříhrdlou baňku s kulatým dnem nasadíte na elektrickou hřídelovou míchačku. Do všech hrdel baňky vložte teflonové manžety.
- Skleněnou hřídel míchačky důkladně namažte silikonovým tukem či olejem (v průběhu míchání může docházet k „zapékání“ zábrusu a je tedy třeba aparaturu hlídat. V případě zapékání opatrně přikápněte mezi hřídel a tubus silikonový olej tak, aby se nedostal do baňky). Pro zlepšení stability aparatury tubus míchačky uchyťte do svorky. Svorku, kterou je přichycen chladič, příliš silně neutahujte, aby nedošlo k velkému pnutí a prasknutí.
- Do druhého hrdla baňky nasadíte zpětný chladič a ten připojíte na vodu z běžného vodovodního řádu (nezapojujte do centrálního okruhu, voda je zde teplejší a nedochází k účinnému chlazení). Na horní část zábrusu chladiče nasuňte hadičku a izolepou ji přilepte pod „strop“ digestoře, aby případně vznikající páry odcházely přímo do odtahu.
- Teploměr umístíte do posledního hrdla baňky.



Obr. 1.1: Aparatura

**POZOR!** Celou aparaturu si sestavte ještě „za sucha“ a vycentrujte ji, aby při zapnutí míchání nedocházelo k velkému vychýlení a klepání aparatury. Před spuštěním aparaturu zkontroluje vyučující.

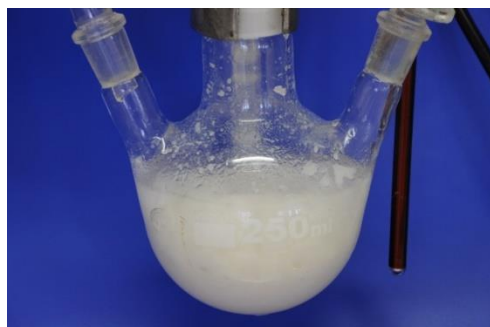
- Do tříhrdlé baňky nejprve vsypte 16 g perličkového PVAc a následně nalijte 80 g bezvodého  $\text{CH}_3\text{OH}$  (v opačném pořadí se PVAc nalepí na stěny baňky). Spusťte míchání (intenzita 3-4).
- Teplotní čidlo nastavte na hodnotu  $55\text{ }^\circ\text{C}$ . Vodní lázeň vyhřívejte na  $50\text{ }^\circ\text{C}$  až do úplného rozpuštění PVAc. Potom lázeň zchlaďte na  $30\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Methanolát sodný  $\text{CH}_3\text{ONa}$  připravte rozpuštěním 0,6 g hydroxidu a 20 g  $\text{CH}_3\text{OH}$  ve 100 ml baňce.  $\text{CH}_3\text{ONa}$  plní funkci katalyzátoru.
- Do reakční směsi přidávejte 5 ml (odměrným válcem) katalyzátoru v pětiminutových intervalech.
- Po přidání veškerého  $\text{CH}_3\text{ONa}$  dojde ke zhoustnutí směsi a vznikne viskózní hmota. Míchejte dalších 30 min.
- Sledujte vliv času na průběh reakce. Po přidání všeho katalyzátoru odebírejte PE pipetou v intervalu 5 minut vzorky a to až do ukončení reakce.
- Teplotu reakční směsi zvyšte na  $55\text{ }^\circ\text{C}$  a udržujte ji po dobu 10 min (Obr. 1.2).
- Po 5 minutách odeberte vzorek meziprojektu
- U odebraného meziprojektu vyzkoušejte rozpustnost ve studené a teplé vodě. Porovnejte s rozpustností výsledného produktu.
- Po ukončení reakce vzniklou sraženinu odfiltrujte na Büchnerově nálevce a promyjte ethanolem. Produkt nechte volně vyschnout na vzduchu (Obr. 1.3).

#### Identifikace:

- Vyzkoušejte rozpustnost produktu ve studené i vroucí vodě.

**PROTOKOL:** Do protokolu uveďte pozorování vlastního průběhu reakce. Uveďte celkový výtěžek reakce (v g i %) i veškeré potřebné výpočty. Jaká je rozpustnost produktu ve vodě?

**ČASOVÁ NÁROČNOST:** 2,5 h.



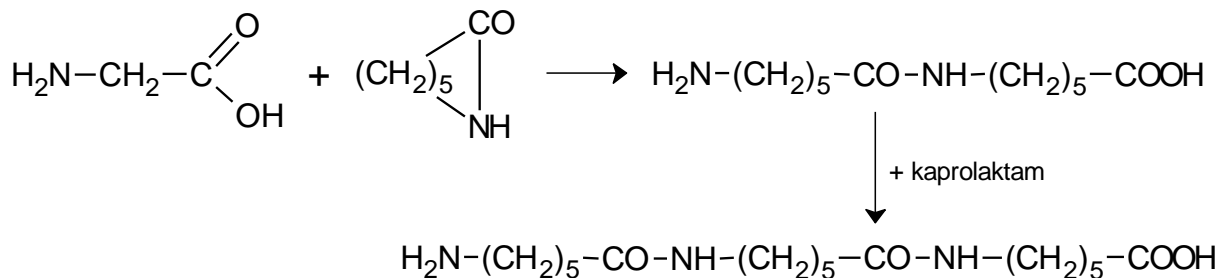
Obr. 1.2: Produkt v průběhu reakce po přidání  $\text{CH}_3\text{ONa}$  Obr. 1.3: Výsledný produkt

## ÚLOHA 2: Příprava polyamidu 6 z ε-kaprolaktamu

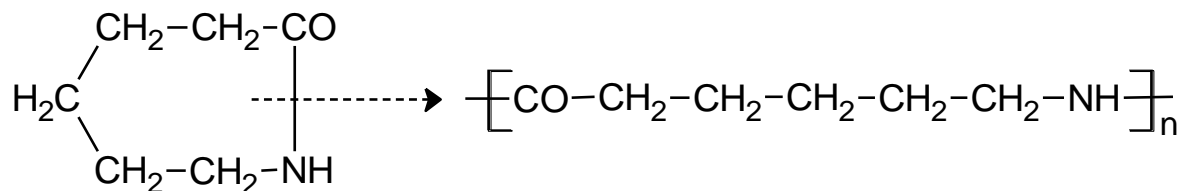
**PRINCIP:** Polyamidy jsou lineární polymery obsahující v řetězcích amidové skupiny  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ . Nejvýznamnější a nejrozšířenější jsou polyamidy s alifatickými řetězci. Z nich doznal největšího rozšíření polyamid 6 (PA 6).

PA 6 je používán pro výrobu vláken, fólií a jako konstrukční termoplast (výroba strojních dílů). Pro konstrukční materiál je PA 6 velmi často vyztužen skleněnými vlákny.

PA 6 se nejčastěji vyrábí hydrolytickou stupňovitou polymerací – zvláštním druhem polyadice, kdy kyselina ε-aminokapronová otvírá kruh 6-kaprolaktamu. Produkt reakce má na konci opět karboxylovou skupinu, která otvírá další kruh 6-kaprolaktamu.



Sumárně je reakce psána takto:



## **ZADÁNÍ: Připravte Polyamid 6 hydrolytickou polymerací z $\epsilon$ -kaprolaktamu**

**BEZPEČNOST:** Polymeraci provádějte v digestoři. Páry kyseliny benzoové silně dráždí sliznice, nutí ke kašli, hoří čadivým plamenem. Baňku zpočátku zahřívejte pozvolna, aby nepraskla.

### **CHEMIKÁLIE:**

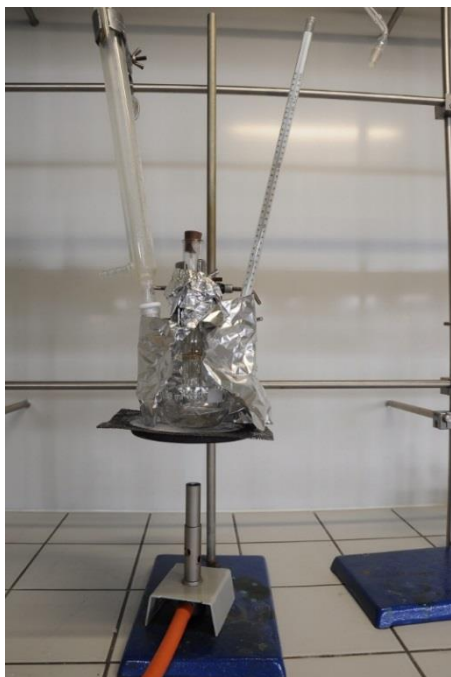
- Kaprolaktam (monomer)
- Kyselina  $\epsilon$ -aminokapronová (kyselina amino-6-hexanová) (iniciátor)
- Kyselina benzoová (udržení reakční teploty)

**PRACOVNÍ POMŮCKY A SKLO:** Tříhrdlá baňka s rovným dnem (250 ml), kahan, zkumavka se zátkou, zpětný chladič, třecí miska s tloučkem, alobal.

### **PRACOVNÍ POSTUP:**

- Ve třecí misce zhomogenizujte 5 g kaprolaktamu a 0,5 g kyseliny  $\epsilon$ -aminokapronové.
- Zkumavku naplňte směsí z 1/3.
- Sestavte aparaturu (Obr. 2.1.) a připravte si parní lázeň.
- Do tříhrdlé baňky vsypte 3 lžičky kyseliny benzoové. Její kondenzující páry budou vyhřívat reakční směs na 250 °C. Tuto teplotu se snažte udržet případnou regulací plamene.
- Prostřední hrdlo baňky překryjte dvojitou vrstvou alobalu a uprostřed vystříhnete díru, do které vložte zkumavku se směsí kaprolaktamu a kyseliny  $\epsilon$ -aminokapronové.
- Zkumavku v hrdle baňky zajistěte alobalem, aby tudy neunikaly páry kyseliny benzoové. Zkumavku uzavřete velmi lehce pryžovou zátkou. Kyslík by působil inhibičně a směs by degradovala. Během krátké doby od začátku zahřívání ze zkumavky uniknou páry a zátku pak můžete utěsnit.
- Baňku obalte alobalem tak, aby se neochlazovala vzduchem a abyste mohli pozorovat průběh reakce uvnitř baňky i zkumavky.
- Tříhrdlou baňku zahřívejte přes síťku plamenem.
- Vzrůst viskozity reakční směsi posuzujte podle rychlosti úniku bublinek vznikajících u dna zkumavky, případně hustotu kontrolujte skleněnou tyčinkou.
- Až je směs ve zkumavce hustá jako med (Obr. 2.2) začněte se zvlákněním.
- Zkumavku uchopte do svorky a pomalu její obsah vlévejte do kádinky se studenou vodou (Obr. 2.3). Kádinkou pomalu míchejte.
- Produkt (Obr. 2.4) nechte vyschnout a zvažte.





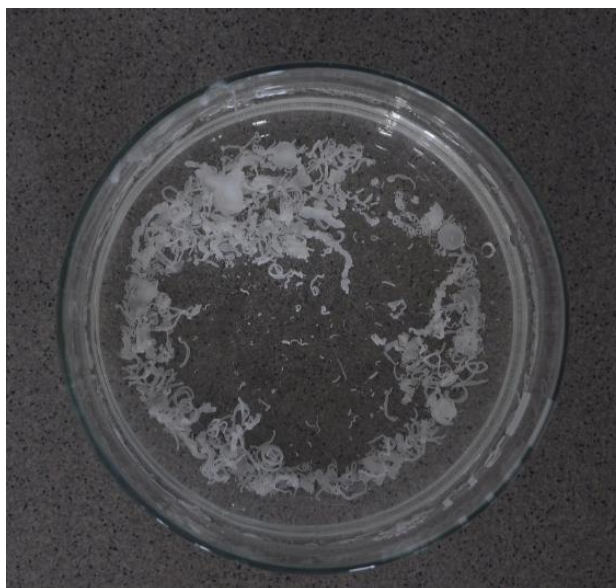
Obr. 2.1: Aparatura



Obr. 2.2: Rozložený kaprolaktam



Obr.2.3: Zvlákňování



Obr. 2.4: Výsledný produkt

**ČIŠTĚNÍ:** Zkondenzovanou kyselinu benzoovou z chladiče odstraníte pomocí ethanolu. Zkumavku vyhoďte. PA 6 z tyčinky oloupejte.

**PROTOKOL:** Popište průběh reakce a výsledný produkt. Uveďte výtěžek (v g i %) a veškeré potřebné výpočty.

**ČASOVÁ NÁROČNOST:** 1h

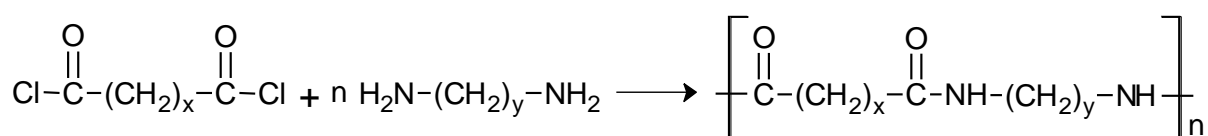
## ÚLOHA 3: Polykondenzace na rozhraní fází (1,2)

**PRINCIP:** Polymerace na rozhraní fází je polykondenzační reakcí, která je založena na reakci dvou vzájemně nemísitelných difunkčních monomerech. Průmyslově není tento způsob přípravy využíván, ale v laboratoři dobře demonstruje vznik polyamidů.

Vhodnou dvojicí vzájemně nemísitelných difunkčních monomerů jsou:

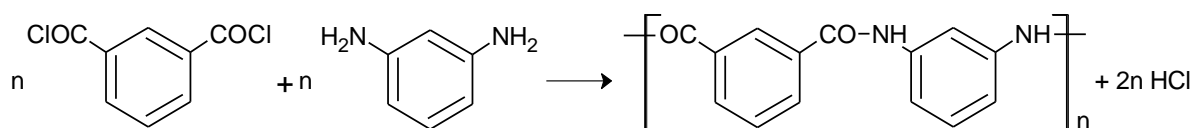
- Dichlorid kyseliny sebakové (Cl-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CO-Cl)
- Hexamethyldiamin (H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub>).

Reakci těchto monomerů lze popsat následující rovnicí:



Na rozhraní fází vznikající kyselina chlorovodíková je neutralizována diaminem, v jehož fázi je i zadržována. Protože reakce probíhá na rozhraní fází, lze z tohoto rozhraní táhnout vzniklý polyamid přes horní vrstvu (fázi) diaminu.

V průmyslové praxi je používána podobná reakce pro výrobu poly(m-fenylenisoftalamidu), reakce ale probíhá v roztoku, nikoli na rozhraní fází:



## **ZADÁNÍ: Připravte vlákna polyamidu 6.6**

**BEZPEČNOST:** Laboratorní úlohu je nutno provádět v dobře táhnoucí digestoři.

### **CHEMIKÁLIE:**

- Sebakoylechlorid (dichlorid kyseliny sebakové)
- Petrolether
- Hexamethylendiamin
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- Fenolftalein

**PRACOVNÍ POMŮCKY A SKLO:** dvě kádinky, odměrný válec (10 a 50 ml), lodička, navíjecí zařízení

### **PRACOVNÍ POSTUP:**

#### **Roztok A:**

- Do 50 ml petroletheru přidejte 1 ml sebakoylechloridu.

#### **Roztok B:**

- V 50 ml vody rozpusťte 4 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Dále přidejte 2,2 g hexamethylendiaminu a pár kapek fenolftaleinu.

#### **Polymerace:**

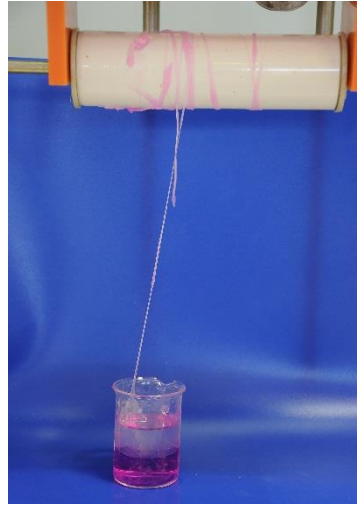
- Roztok B přilijte **VELMI OPATRŇE** po stěně kádinky k roztoku A. Roztoky se nesmí při nalévání promíchat!!!
- Mezi nemísitelnými roztoky je zřetelně vidět rozhraní obou fází (Obr. 3.13.1). Zde probíhá polymerace. Produkt neřízené reakce je zobrazen na Obr. 3.3.
- Z rozhraní pinzetou vytáhněte vlákno a přichyťte jej k navíjecímu zařízení. Pomalu otáčejte klikou a navíjejte vlákno (Obr. 3.2).
- Produkt několikrát promyjte vodou a nechejte volně vyschnout v Petriho misce na vzduchu. Poté zvažte.

**PROTOKOL:** Do protokolu uveďte průběh reakce, výtěžek reakce (v g i %) a potřebné výpočty.

**ČASOVÁ NÁROČNOST:** 45 minut



*Obr. 3.1: Rozhraní fází*



*Obr. 3.2: Navíjení vlákna z mezifáze*



*Obr. 3.3: Produkt vzniklý neřízenou polymerací*

## ÚLOHA 4: Čištění styrenu

**PRINCIP:** Styren je dodáván s přidavkem fenolického stabilizátoru proti radikálově iniciované polymeraci. Smícháním stabilizovaného styrenu s alkalickým roztokem vzniká fenolát sodný  $C_6H_5ONa$ , který se vytřepe do vody a oddělí se. Se styrenem přečištěným tímto způsobem můžeme dále pracovat při emulzní nebo suspenzní polymeraci.

### ZADÁNÍ: Vytřepáváním přečistěte monomer styrenu

**BEZPEČNOST:** Styren silně zapáchá, je proto potřeba pracovat v zapnuté, dobře táhnoucí digestoři a použít ochranné pomůcky (brýle, rukavice). Zamezte kontaktu styrenu s kůží a vdechování jeho par.

**Upozornění:** Veškeré nádoby znečištěné od styrenu ukládejte do vyhrazené digestoře. Nevymývejte nádoby do výlevky, ale do odpadní nádoby v digestoři. Po skončení cvičení se všechno nádoby umyje společně.

### CHEMIKÁLIE:

- Styren
- NaOH
- $Na_2CO_3$

**PRACOVNÍ POMŮCKY A SKLO:** dělicí baňka 100 ml, odměrné válce, nálevka, kádinky.

### PRACOVNÍ POSTUP:

- Nachystejte si promývací roztoky: 10%  $Na_2CO_3$  v  $H_2O$  a 1% NaOH v  $H_2O$ . Jejich smícháním v objemovém poměru 1:1 připravte 50 ml alkalického roztoku potřebného pro přečištění styrenu.
- Požadované množství styrenu smíchejte v dělicí baňce s alkalickým roztokem v objemovém poměru 5:1 (např. 25 ml styrenu a 5 ml alkalického roztoku) a protřepávejte. Během vytřepávání dojde k rozdělení na dvě fáze (obr. 4.1). Horní fáze je zažloutlá a obsahuje styren, spodní fáze je bezbarvá a obsahuje odstraněný stabilizátor.
- Směs protřepávejte asi 3 minuty. Vodnou alkalickou fází vypusťte do odpadní kádinky a celý postup opakujte ještě 2 x.
- Následně styren vytřepávejte s 15 ml destilované vody, opět 3 x po cca 3 minutách.
- Přečištěný styren vypusťte do Erlenmayerovy baňky se zátkou.



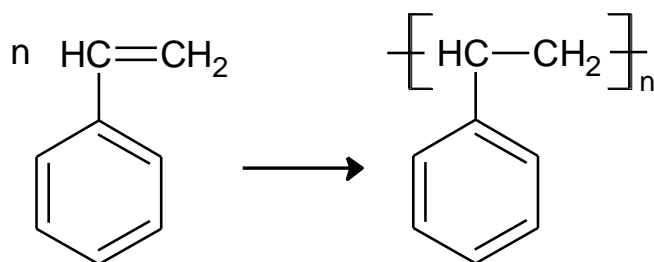
Obr. 4.1: Oddělené fáze při čištění styrenu

**ČASOVÁ NÁROČNOST:** do 60 min

## ÚLOHA 5: Suspenzní polymerace styrenu (1,3)

**PRINCIP:** Pod pojmem polystyren (PS) rozumíme polymer styrenu. Tento může být jak pouhý homopolymer (standardní polystyren obsahující pouze styren), tak kopolymer s polybutadienem (houževnatý polystyren HIPS – High Impact Polystyrene).

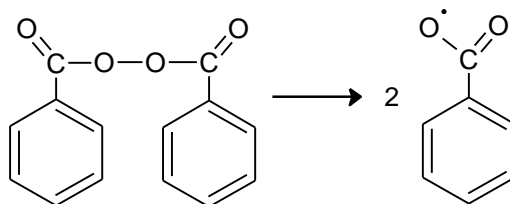
PS je používán hlavně pro vstřikování a tvarování za tepla. Dalším velmi rozšířeným použitím PS je jeho zpeněná podoba. Používá se jak k tepelné izolaci, tak k ochraně zboží při přepravě.



Styren lze polymerovat různými iniciátory nebo katalyzátory. Kromě toho lze styren polymerovat různými technikami. V průmyslové praxi jsou nejčastěji používány suspenzní a emulzní polymerace s radikálovou iniciací.

**Radikálovými iniciátory** jsou nejčastěji peroxidy, např. dibenzoylperoxid  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$  použitý v této úloze. Peroxidická vazba se za zvýšené teploty homolyticky rozpadá na dva radikály, které následně reagují s monomerem a zahajují tak růst řetězce. Zakončení řetězce může probíhat různými mechanismy, jejichž výklad přesahuje rámec těchto skript.

Koncentraci (navážku) dibenzoylperoxidu je nutno **korigovat** na obsah 25 % hmotnosti vody v použité látce, tedy přepočítat na příslušnou koncentraci dibenzoylperoxidu v dodávaném balení. Voda v benzoylperoxidu plní funkci stabilizátoru, protože tato sloučenina je jinak velmi citlivá na náraz, při kterém se explozivně rozkládá.



Ve vodě vytváří styren suspenzi o velikosti částic 0,1 až 2 mm. Aby suspenze byla stabilní, tj. aby se částice neslepovaly, přidávají se do reakce **stabilizátory suspenze**. Literatura popisuje velké množství těchto přídavných látek, jejichž použití závisí na podmínkách procesu (např. teplota, intenzita míchání, tvar nádoby, tvar míchadla atd.). V případě polymerace suspenzní je používán peroxid rozpustný v monomeru. Pro dané experimentální uspořádání je proto nutno ověřit několik stabilizátorů suspenze a vybrat ten nejvhodnější, tedy takový, při jehož použití nedojde ke slepování částic a částice budou mít průměr cca 1 mm a suspenze bude prostá částic o průměru menším než 0,1 mm.

## ZADÁNÍ: Suspenzní polymerací styrenu připravte polystyren

**BEZPEČNOST:** Při práci se **styrenem** je potřeba pracovat v zapnuté, dobře táhnoucí digestoři a použít ochranné pomůcky (brýle, rukavice). Zamezte kontaktu styrenu s kůží i vdechování par.

**Dibenzoylperoxid** je látka **NEBEZPEČNÁ**, která se nárazem či třením prudce rozkládá, až vybuchuje. Pokud se peroxid rozsype, opatrně ho nalepte na mokrou papírovou vatu. **Netřete místo!!!** Peroxid se pak rozloží v roztoku, který si **předem** čerstvě připravíte rozpuštěním 7,5 g KI ve 150 ml vody a přídavkem 20 kapek konc. HCl.

**Upozornění:** Veškeré nádoby znečištěné od styrenu ukládejte do vyhrazené digestoře. Nevymývejte nádoby do výlevky, ale do odpadní nádoby. Po skončení cvičení se všechno nádobí umyje společně.

### CHEMIKÁLIE:

- Styren přečištěný (monomer)
- Dibenzoylperoxid (iniciátor)
- Želatina (stabilizátor suspenze)

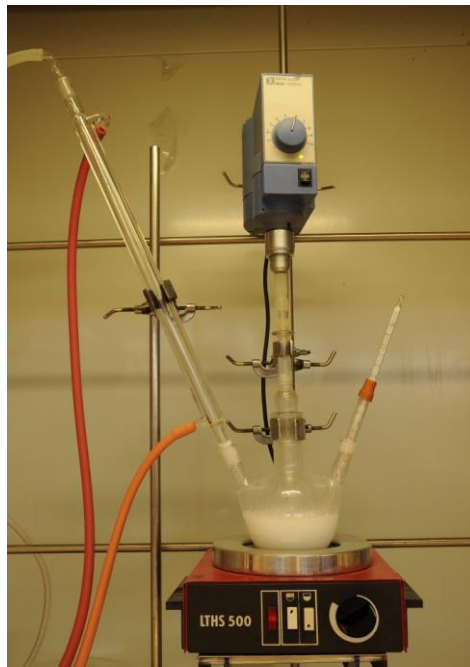
### PRACOVNÍ POMŮCKY A SKLO: tříhrdlá baňka

s kulatým dnem (500ml), elektrická míchačka se skleněným míchadlem, topné hnízdo (případně magnetická míchačka s ohřevem, olejová lázeň a teplotní čidlo), zvedáček, zpětný chladič, teploměr (150°C), teflonové manžety,

### PRACOVNÍ POSTUP:

#### Sestavení aparatury:

- Sestavená aparatura je zobrazena na Obr. 5.1.
- Elektrickou hřídelovou míchačku nasadíte na tříhrdlou baňku s kulatým dnem. Do všech hrdel baňky vložte teflonové manžety.
- Hřídel skleněné míchačky důkladně namažte silikonovým tukem či olejem. V průběhu míchání může docházet k „zapékání“ zábrusu a je tedy třeba aparaturu hlídat. V případě zapékání opatrně přikápněte do zábrusu silikonový olej tak, aby se nedostal do baňky nebo hnízda. Pro zlepšení stability aparatury tubus míchačky uchyťte do svorky.
- Do druhého hrdla baňky nasadíte zpětný chladič a ten připojte na vodu z běžného vodovodního řádu (nezapojujte do centrálního okruhu, voda je zde teplejší a nedochází k účinnému chlazení). Do horního zábrusu chladiče nasadíte hadičku a izolepou ji přilepte pod „strop“ digestoře, aby případně vznikající páry odcházely přímo do



Obr. 5.1: Aparatura pro polymeraci

odtahu. Svorku, kterou je přichycen chladič, příliš silně neutahujte, aby nedošlo k velkému pnutí a prasknutí.

- Teploměr umístěte do posledního hrdla baňky.

**POZOR!** Celou aparaturu si sestavte ještě „za sucha“ a vycentrujte ji, aby při míchání nedocházelo k velkému vychýlení a klepání aparatury. Před spuštěním aparaturu zkontroluje vyučující.

### **Polymerace:**

- Do tříhrdlé baňky (500 ml) přidejte 250 ml destilované vody a přisypte 1 g želatiny.
- Spusťte míchání i zahřívání, míchačku nastavte na stupeň míchání 5.
- Po té, co je želatina rozpuštěna, přilijte do baňky 20 ml přečištěného styrenu, ke kterému jste předem přidali 0,6 g bezvodého dibenzoylperoxidu (nezapomeňte při výpočtu potřebného množství zohlednit obsah H<sub>2</sub>O!!).
- **!Ve chvíli kdy do reakční směsi přilijete styren, již nesmí dojít k vypnutí míchání!**
- Po té, co teplota reakční směsi dosáhne 96 °C, ji udržujte v rozmezí 90 až 96 °C<sup>1</sup> a to alespoň po dobu 90 min (čím déle bude polymerace probíhat, tím vyšší výtěžek získáte). Po celou dobu průběhu polymerace sledujte, co vzniká a jak se reakční směs chová. Pozorování uveďte do protokolu.
- Po ukončení polymerace vypněte a odstraňte topné hnízdo i míchačku.
- Vzniklý produkt přelijte do kádinky s přebytkem ledové vody. Pro rychlejší dekantaci vložte kádinku do ledové lázně. Reakční baňku propláchněte studenou vodou a tuto přidejte k produktu v kádince.
- Asi po 15 min slijte přebytečný roztok přes Büchnerovu nálevku.
- K produktu zbylému v kádince opět přidejte ledovou vodu, promíchejte a nechte usazovat. Postup opakujte ještě jednou
- Dekantovaný polystyren odfiltrujte na Büchnerově nálevce. Již nepromývejte.
- Získaný pevný produkt (kuličky o  $\varnothing < 1$  mm) přeneste na Petriho misku a nechte vyschnout v sušárně při 100 °C.

**ČIŠTĚNÍ:** Do zchladlé reakční baňky nalijte malé množství toluenu. Baňku protřepte a toluen vylijte do odpadní nádoby. Veškeré nádoby od styrenu vyplachujte toluenem v digestoři.

**PROTOKOL:** Do protokolu uveďte vlastní pozorování průběhu reakce, popište výsledný produkt a velikost částic. Uveďte veškeré potřebné výpočty a celkový výtěžek v (v g i %).

**ČASOVÁ NÁROČNOST:** 5 h

**POZNÁMKA K ÚLOZE:** Pokud by z nějakých důvodů došlo k zastavení míchání, polymerace poběží dále a bude se zvyšovat viskozita styrenové (nevodné) fáze. Rozmíchat vzniklý shluk do malých kuliček je pak v našich laboratorních podmínkách nemožné. Na

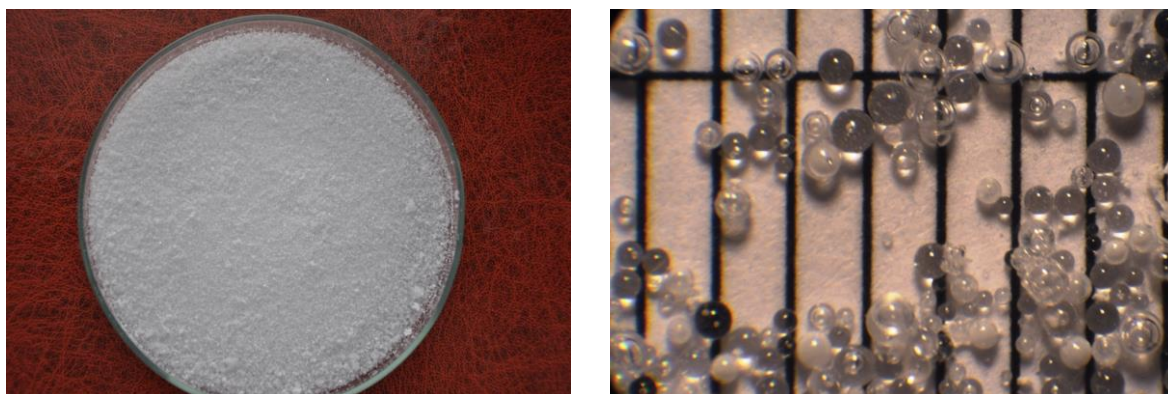
---

<sup>1</sup> při vyšší teplotě by došlo k překročení teploty skelného přechodu



míchadle se vytvoří chomáč polystyrenu s dosud nepolymerovaným styrenem (Obr. 5.3). V tomto případě ihned vypněte topení a zvedněte baňku nad topné hnízdo. Vytáhněte teploměr

a nahrad'te ho zátkou. OPATRNĚ se pokuste vytáhnout míchadlo. Pokud se toto nedaří, kontaktujte vyučujícího. Je-li chomáč moc velký nebo moc tuhý, nepoužívejte násilí. Do zchlazené baňky nalijte 60 ml toluenu. Nechte stát do dalšího dne. Polystyren se rozpustí nebo alespoň změkne.



*Obr. 5.2: Vlevo výsledný produkt suspenzní polymerace. Vpravo kuličky polystyrenu (1 dílek = 1 mm)*



*Obr. 5.3: Nežádoucí výsledek polymerace vypnuté v průběhu reakce*

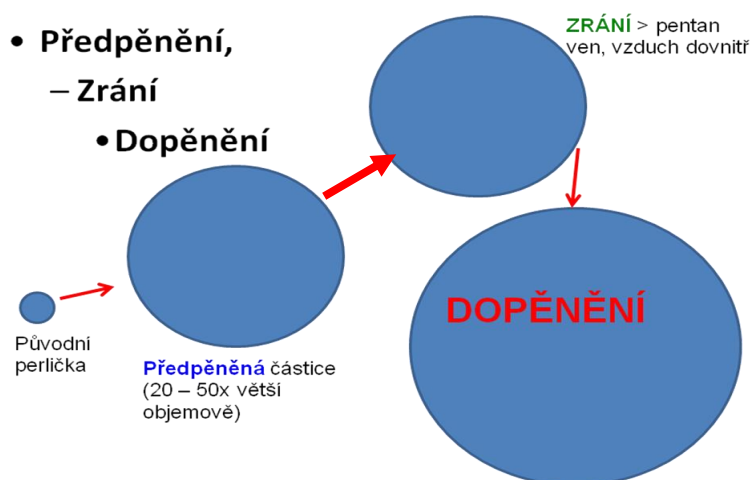
## ÚLOHA 6: Expandovatelný polystyren (1,3)

**PRINCIP:** Pod pojmem polystyren (PS) rozumíme polymer styrenu. Tento může být jak pouhý homopolymer (standardní polystyren obsahující pouze styren), tak kopolymer s polybutadienem (houževnatý polystyren HIPS – High Impact Polystyrene).

PS je používán hlavně pro vstřikování a tvarování za tepla. Dalším velmi rozšířeným použitím PS je jeho zpěnění podoba. Používá se jak k tepelné izolaci, tak k ochraně zboží při přepravě.

Expandovatelný polystyrén je vyráběn suspenzní polymerací styrenu, při které se při určité konverzi monomeru přidá za zvýšeného tlaku pentan. Ten částečně zůstává uzavřen v kuličkách výsledného polystyrénu. Vzhledem k postupné difúzi pentanu z polymeru má expandovatelný polystyrén jen omezenou skladovatelnost.

Zpěňování polystyrénu má tři kroky:



Částice PS je při polymeraci naplněna pentanem. Při **předpěnění** se kulička PS zahřeje nad teplotu skelného přechodu ( $T_g$ ), čímž změkne a pentan se z ní tak může uvolnit při současné expanzi kuličky. Uvolňovaný pentan je uvnitř kuliček nahrazován vzduchem. **Zrání** trvá několik dní až týden. Při **dopěnění** zbytky pentanu unikají a kulička PS opět expanduje. Výsledný produkt je tvořen spojenými částicemi (kuličkami), jejichž mikrostruktura je znázorněna na Obr. 6.1 až 6.3.

## **ZADÁNÍ: Expandovatelný PS vypěňte a vytvořte blok**

**BEZPEČNOST:** Laboratorní úlohu je nutno provádět v dobře táhnoucí digestoři, protože unikající **n-pentan** je nebezpečná a ve směsi se vzduchem výbušná látka. **Předem zkontrolujte varné sklo!**

### **CHEMIKÁLIE:**

- kuličky expandovatelného polystyrenu PS KRASTEN 137

**PRACOVNÍ POMŮCKY A SKLO:** kádinka (2 nebo 3 l), vaříč, hodinové sklo na přiklopení kádinky, sítko, forma

### **PRACOVNÍ POSTUP:**

#### **Předpění a měření vzrůstu objemu:**

- Nachystejte si 6 dávek polystyrenu po 5 g. Zjistěte, jaký objem zabírá 5 g výchozího polystyrenu.
- Polystyren nasypete do kádinky s vroucí vodou a vodu nadále udržujte při mírném varu. První dávku ponechejte ve vroucí vodě 20 minut. Během této doby polystyren expanduje na 100 % svého objemu. Odměřte objem polystyrenu po expandování.
- Stejným způsobem postupujte s dalšími dávkami s tím, že jednotlivé dávky nechte vypěňovat pod dobu 1, 2, 3, 4 a 5 minut. Vždy zjistěte objem kuliček po ukončení.
- Pozorujte kuličky (vcelku a rozříznutou) pod optickým mikroskopem.

#### **Zrání:**

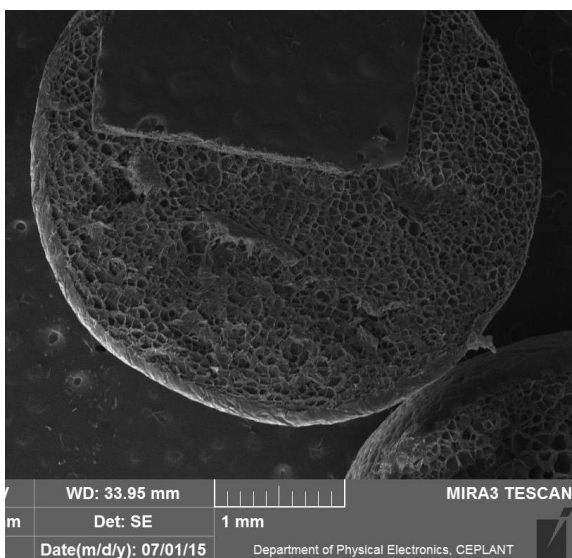
- Polymer, který expandoval z 60 % svého maximálního objemu, nechte vyžrát do příštího cvičení.

#### **Dopění ve formě:**

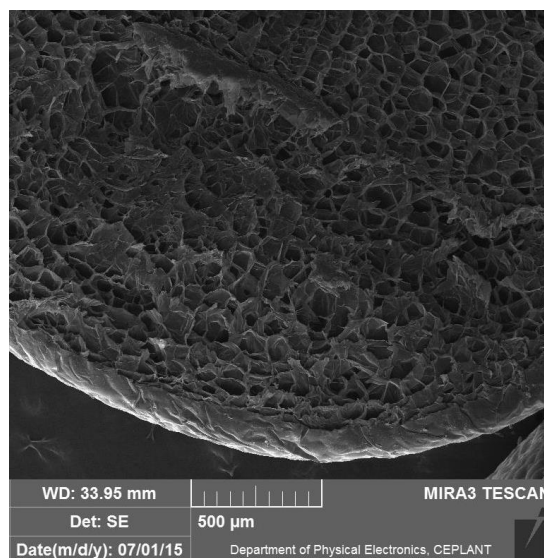
- Vyžralé polystyrenové kuličky z minulého cvičení vsypejte do perforované formy vymazané silikonovým tukem. Formu zafixujte gumičkou a vhodte ji do vroucí vody. Nechte 20 minut dopěnit.

**! Výsledný produkt nevyhazujte. Bude použit v další úloze (pyrolýza styrenu)!**

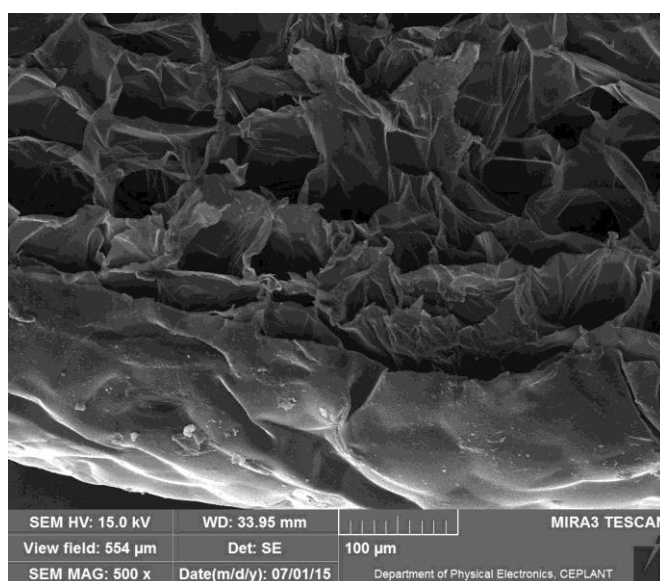
**PROTOKOL:** Uveďte vlastní pozorování. Uveďte objemy jednotlivých dávek PS a sestrojte graf závislost objemu PS na době vypěňování. Vyhodnoťte, při jakém čase došlo k expandování ze 60 % maximálního objemu.



*Obr. 6.1: SEM - řez vypěněnou kuličkou, zvětšení 50x*



*Obr. 6.2: SEM - řez vypěněnou kuličkou, zvětšení 100x*

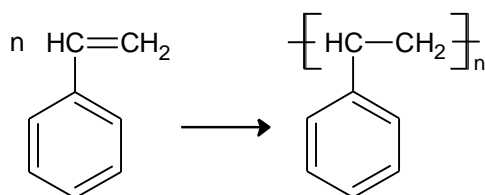


*Obr.6.3: SEM - řez vypěněnou kuličkou, zvětšení 500x*

## ÚLOHA 7: Emulzní polymerace styrénu (1,3,4)

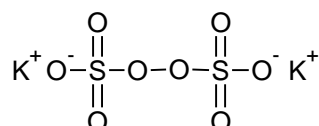
**PRINCIP:** Pod pojmem polystyren (PS) rozumíme polymer styrenu. Tento může být jak pouhý homopolymer (standardní polystyren obsahující pouze styren), tak kopolymer s polybutadienem (houževnatý polystyren HIPS – High Impact Polystyrene).

PS je používán hlavně pro vstřikování a tvarování za tepla. Dalším velmi rozšířeným použitím PS je jeho zpeněná podoba. Používá se jak k tepelné izolaci, tak k ochraně zboží při přepravě.



Styren lze polymerovat různými iniciátory nebo katalyzátory. Kromě toho lze styren polymerovat různými technikami. V průmyslové praxi jsou nejčastěji používány suspenzní a emulzní polymerace s radikálovou iniciací.

Radikálovými iniciátory jsou nejčastěji peroxidy, např. peroxodisíran draselný  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  použitý v této úloze. Peroxidická vazba se za zvýšené teploty homolyticky rozpadá na dva radikály, které reagují s monomerem a zahajují tak růst řetězce. Zakončení řetězce může probíhat různými mechanismy, jejichž výklad přesahuje rámec těchto skript.



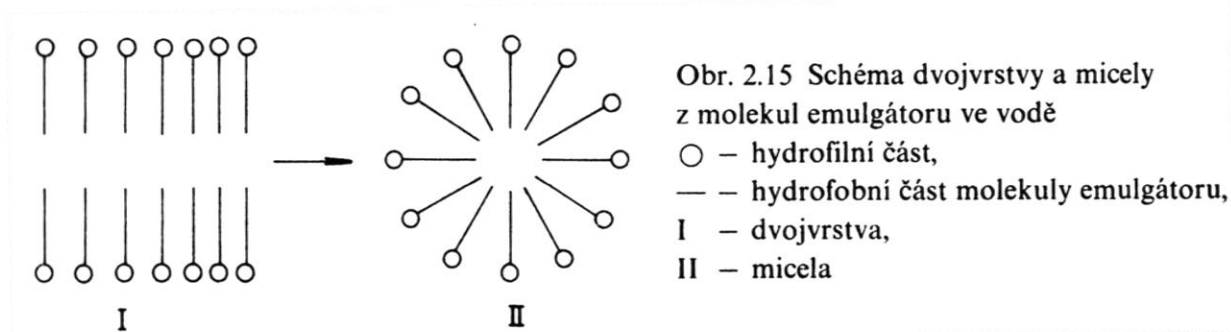
Při emulzní polymeraci je používán peroxid rozpustný ve vodě, na rozdíl od polymerace suspenzní, kde je používán peroxid rozpustný v monomeru. Rychlost reakce při emulzní polymeraci výrazně závisí i na koncentraci emulgátoru. Nejjednoduššími emulgátory pro laboratorní práci je obyčejné mýdlo bez aditiv (barviva, parfémy atd.) nebo běžný saponát na mytí nádobí.

Při emulzní polymeraci se tedy uplatňují čtyři složky:

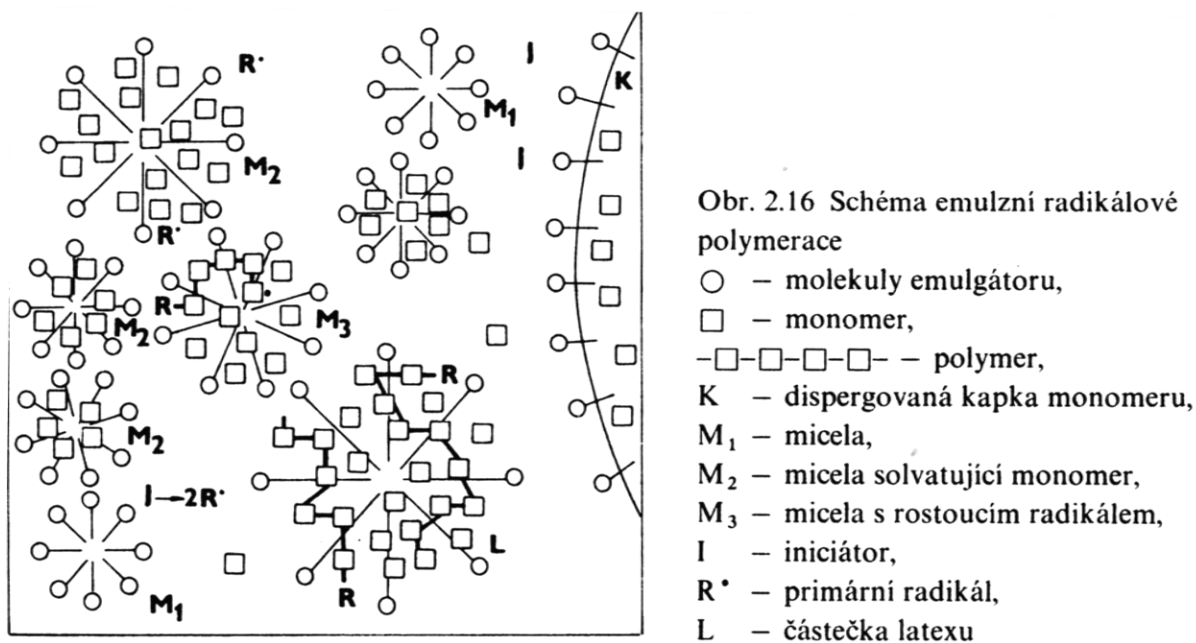
- Voda (destilovaná, demineralizovaná),
- Monomer
- Emulgátor
- Iniciátor

Podobně jako u polymerace suspenzní existuje i u polymerace emulzní bezpočet receptur aditiv pro vytvoření stabilní emulze.

Emulzní a suspenzní polymerace se svým mechanismem liší. Při emulzní polymeraci vytváří monomer malé částice zvané micely. Jejich rozměr je přibližně 1 μm v průměru (kulovitá částice na obrázku níže, převzato z lit.<sup>4</sup>).



Celkové schéma emulzní radikálové polymerace je následující (převzato z lit.<sup>4</sup>).



Největším problémem při laboratorním provádění emulzní polymerace je tzv. „rozražení emulze“. Při tomto nežádoucím jevu dojde náhle ke shluknutí emulgovaných částic do velkého kusu, který se obvykle nabalí na míchadlo. V tom případě je nutno polymeraci okamžitě ukončit a povolat vyučujícího.

## ZADÁNÍ: Emulzní polymerací připravte z monomeru polystyren

**BEZPEČNOST:** Při práci se **styrenem** je potřeba pracovat v zapnuté, dobře táhnoucí digestoři a použít ochranné pomůcky (brýle, rukavice). Zamezte kontaktu styrenu s kůží a vdechování par.

**Peroxodisíran amonný (sodný)** je látka **NEBEZPEČNÁ**, která se nárazem či třením prudce rozkládá, až vybuchuje. Pokud se peroxidisíran rozsype, opatrně ho nalepte na mokrou papírovou vatu. **Netřete místo!!!** Peroxid se pak rozloží v roztoku, který si **předem** čerstvě připravíte rozpuštěním 7,5 g KI ve 150 ml vody a přídatkem 20 kapek konc. HCl.

**Upozornění:** Veškeré nádoby znečištěné od styrenu ukládejte do vyhrazené digestoře. Nevymývejte nádoby do výlevky, ale do odpadní nádoby. Po skončení cvičení se všechno nádoby umyje společně.



Obr. 7.1: Aparatura

### CHEMIKÁLIE:

- Styren přečištěný (monomer)
- Mýdlové vločky (emulgátor)
- $K_2S_2O_8$  (případně lze i amonný, sodný) (iniciátor)
- PVA (stabilizátor emulze)
- $(NH_4)_2S_2O_8$  (stabilizátor)

**PRACOVNÍ POMŮCKY A SKLO:** tříhrdlá baňka s kulatým dnem (250 ml), elektrická míchačka se skleněným míchadlem, topné hnízdo (případně magnetická míchačka s ohřevem, vodní lázeň a teplotní čidlo), zpětný chladič, teploměr (150°C), teflonové manžety,

### PRACOVNÍ POSTUP:

#### Sestavení aparatury:

- Sestavená aparatura je zobrazena na Obr. 7.1.
- Na elektrickou hřídelovou míchačku nasadíte baňku s kulatým dnem. Do všech hrdel baňky vložte teflonové manžety.
- **Hřídels** skleněné míchačky **důkladně namažte** silikonovým tukem či olejem. V průběhu míchání může docházet k „zapékání“ zábrusu a je tedy třeba aparaturu hlídat. V případě zapékání opatrně přikápněte do zábrusu silikonový olej tak, aby se nedostal do baňky. Pro zlepšení stability aparatury tubus míchačky uchyťte do svorky.
- Do druhého hrdla baňky vložte zpětný chladič a ten připojte na vodu z běžného vodovodního řádu (nezapojujte do centrálního okruhu, voda je zde teplejší a nedochází



k účinnému chlazení). Do horního zábrusu chladiče vsuňte hadičku a izolepou ji přilepte pod „strop“ digestoře, aby případně vznikající páry odcházely přímo do odvodu. Svorku, kterou je přichycen chladič, příliš silně neutahujte, aby nedošlo k velkému pnutí a prasknutí.

- Teploměr umístěte do posledního hrdla baňky.

**POZOR!** Celou aparaturu si sestavte ještě „za sucha“ a vycentrujte ji, aby při míchání nedocházelo k velkému vychylování a klepání aparatury. Před spuštěním aparatury zkontrolujte vyučující.

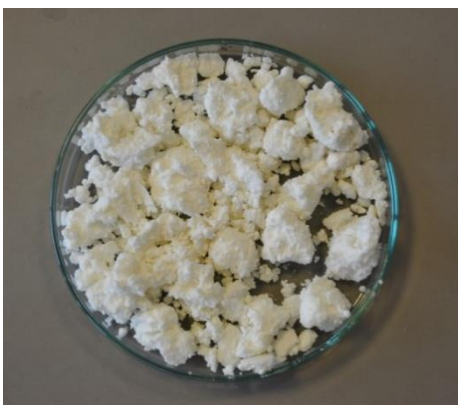
#### **Polymerace:**

- Do tříhrdlé baňky (250 ml) vsypte 1 g mýdlových vloček, 0,5 g  $K_2S_2O_8$  a 0,2 g PVA. Následně přilijte 50 ml destilované vody a 20 ml přečištěného styrenu.
- Spusťte míchání i zahřívání. Rychlost míchání nastavte na úroveň 6.
- Směs postupně zahřejte na 90 °C. Sledujte růst teploty a průběh reakce zaznamenejte.
- Během ohřevu dochází k zakalení reakční směsi.
- Po dosažení 90 °C udržujte směs za stálého míchání při této teplotě po dobu 15 min. Jakmile začnou vznikat hrudky, zahřívání ukončete a směs přelijte do kádinky.
- K meziprojektu v kádince přisypávejte za stálého míchání 5 g  $(NH_4)_2S_2O_8$  a sledujte probíhající děj. Směs míchejte kovovou špachtlí.
- Po ukončení polymerace vzniklý produkt odfiltrujte na Büchnerově nálevce a následně promyjte vodou.
- Promytý polystyren rozprostřete na filtrační papír (příp. hodinové sklo) a nechte volně proschnout v digestoři (Obr. ).

**ČIŠTĚNÍ:** Do zchladlé baňky nalijte malé množství toluenu. Baňku protřepte a toluen vylijte do odpadní nádoby. Veškeré nádoby od styrenu vyplachujte v digestoři.

**PROTOKOL:** Do protokolu uveďte vlastní pozorování průběhu reakce, popište výsledný produkt. Uveďte veškeré potřebné výpočty a celkový výtěžek v (v g i %).

**ČASOVÁ NÁROČNOST:** 2,5 h



Obr. 7.2: Polystyren získaný emulzní polymerací

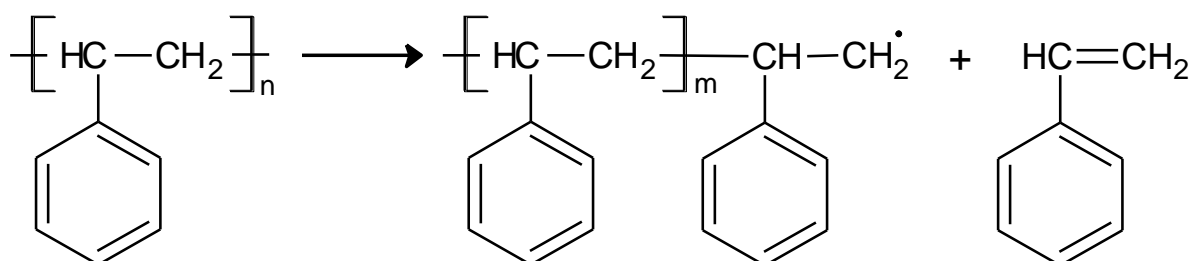


## ÚLOHA 8: Pyrolýza polystyrenu

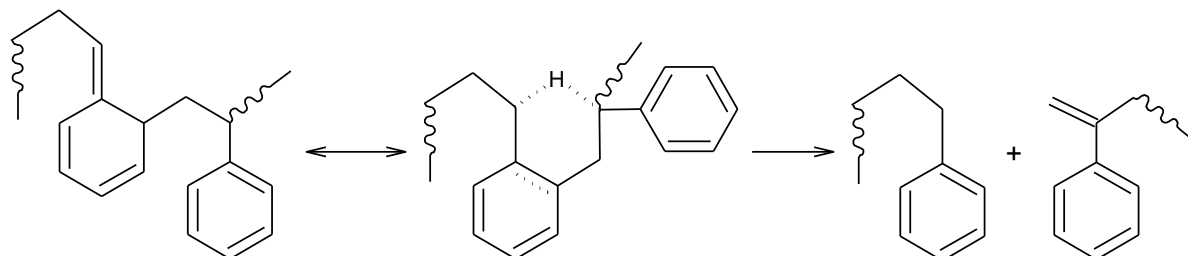
**PRINCIP:** Polystyren je společně s polymethylmetakrylátem (PMMA) jediným z běžných termoplastů, které lze chemicky recyklovat DEPOLYMERACÍ. Tento proces je obvykle prováděn za teplot 260 – 350 °C a nazývá se PYROLÝZA. Tímto procesem je z makromolekuly postupně odštěpován monomer. V případě PS se odštěpuje styren, v případě PMMA se odštěpuje methylmetakrylát.

Chemismus procesu je možno popsat dvěma reakcemi:

**Odštěpování monomeru** – depolymerace (radikálový proces).



**Štěpení hlavního řetězce**



Tento postup nazýváme chemickou recyklací PS a tato patří do skupiny materiálových recyklací.

Styren je hlavním produktem prováděného procesu a tvoří 40 – 50 % hmotnostního výtěžku. Zbytek jsou dimery, trimery atd. a různé deriváty benzenu. Vznik různých vedlejších produktů lze omezit prováděním procesu v dusíkové atmosféře. Chceme-li takto připravený styren použít pro polymeraci, musíme ho přechistit (viz úloha čištění styrenu).

**ZADÁNÍ: Z vypěněného PS připravte pyrolyticky styren (monomer).  
Recyklovaný styren identifikujte.**

**BEZPEČNOST:** Při práci se styrenem je potřeba pracovat v zapnuté, dobře táhnoucí digestoři a používat ochranné pomůcky (brýle, rukavice). Po dobu experimentu dbejte zvýšené opatrnosti a vyvarujte se kontaktu produktu s kůží a vdechování jeho par. Pozor na zápalnost produktu.

**CHEMIKÁLIE:**

- Vypěněný polystyren PS KRASTEN 137 získaný z úlohy č. 6
- Toluén
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koncentrovaná
- 0,02 M KMnO<sub>4</sub> (vodný roztok)

**PRACOVNÍ POMŮCKY A SKLO:** baňka s kulatým dnem 2x (250 a 100 ml), sestupný chladič, topné hnízdo, , teploměr do 350 °C, refraktometr, kapátko, 3 zkumavky se skleněnou zátkou, stojánek na zkumavky

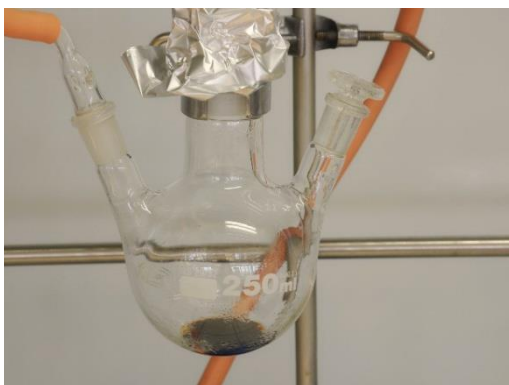


Obr. 8.1: Aparatura pro pyrolýzu polystyrenu

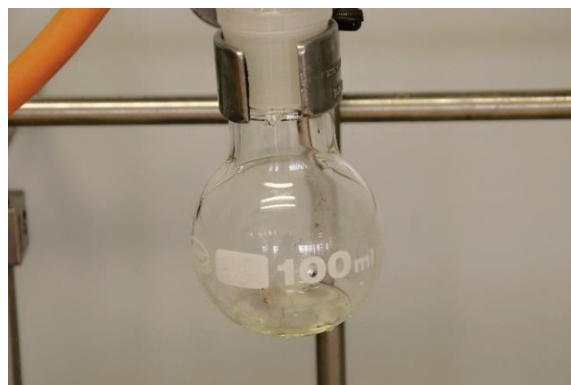
**PRACOVNÍ POSTUP:**

**Pyrolýza**

- Do tříhrdlé baňky s kulatým dnem převed'te 3 g vzorku PS.
- Sestavte aparaturu se sestupným chladičem (obr. 8.1). Hlavu kolony obalte alobalem.
- Pus'tte vodu do chladiče a předlohu, do které budete jímat produkt, ponořte do kádinky s ledem. Poté začněte baňku v topném hnízdě postupně zahřívát.
- Nenastavujte hnízdo na plný výkon, ale jen asi na polovinu výkonu, jinak dojde k připálení PS na stěnách baňky a tuto již nelze vyčistit.
- Při 180 °C dochází k varu a pyrolýze polystyrenu (obr. 8.2). V chladiči můžete pozorovat kapky destilovaného produktu, který stéká do chlazené předlohy (obr. 8.3.). Na teploměru (stupnice do 350 °C) sledujte teplotu unikajících par i průběh celé reakce.
- Reakci neprovádějte až do úplného rozložení veškerého PS. Pokud se provede kompletní pyrolýza, destilační baňka je silně znečištěna a nelze ji vyčistit (nebo jen s velkými obtížemi).



Obr. 8.2: Rozložený PS



Obr. 8.3: Produkt pyrolýzy

### Identifikace produktu

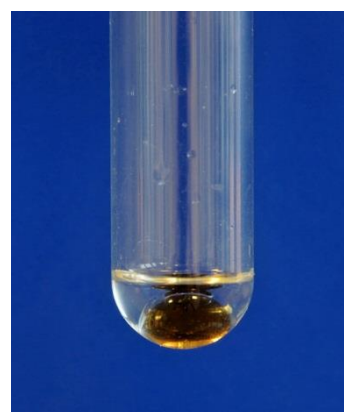
- Vámi získaný styren porovnjete s komerčním monomerem.
- Změřte index lomu produktu a porovnejte ho s tabelovanou hodnotou.
- Kapku produktu přidejte ke 2 ml konc.  $H_2SO_4$  a popište probíhající děj a jeho výsledek (obr. 8.4).
- Ke 2 ml destilované vody přidejte kapku produktu (obr. 8.5). Popište pozorování.
- K asi 0,5 ml produktu přidejte několik kapek vodného 0,02M roztoku  $KMnO_4$ . Pozorujte změnu zbarvení a popište výsledek reakce (obr. 8.6).



Obr. 8.4: Reakce styrenu  
s  $H_2SO_4$



Obr. 8.5: Reakce styrenu  
s  $H_2O$



Obr. 8.6: Reakce styrenu  
s  $KMnO_4$

**ČIŠTĚNÍ:** Než aparaturu rozeberete, nalijte do zchlazené baňky malé množství toluenu a předestilujte ho. Tímto se od zbytků styrenu vyčistí i chladič. Do zchlazené destilační baňky (pod 100 °C) pak znovu nalijte malé množství toluenu. Baňku protřepete a toluen vylijte do odpadní nádoby. Veškeré nádoby od styrenu vyplachujte v digestoři.

**PROTOKOL:** Do protokolu uveďte pozorování průběhu pyrolýzy (kdy dochází k úplnému rozpuštění, k zadýmení a destilaci). Popište výsledný produkt. Popište jednotlivé druhy identifikace produktu – jak probíhají jednotlivé reakce a jejich výsledky.

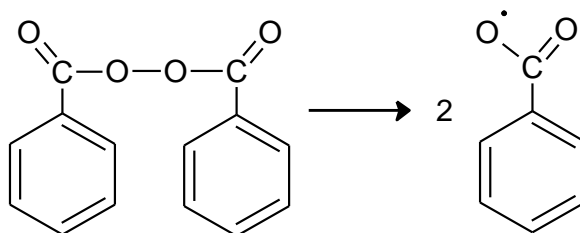
**ČASOVÁ NÁROČNOST:** 3h

## ÚLOHA 9: Kopolymerace styrenu s maleinanhydridem (1,3,5)

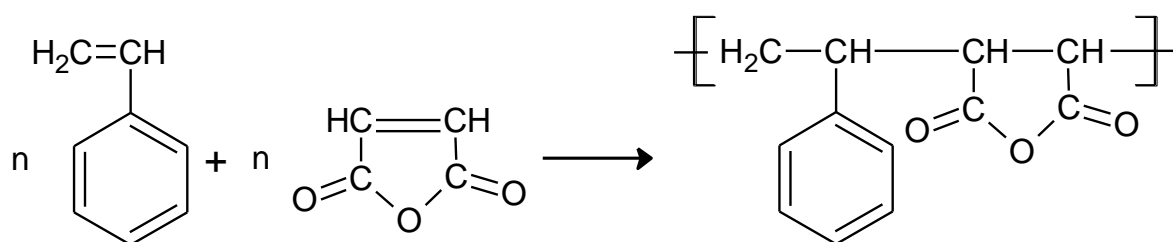
**PRINCIP:** Kopolymerací se rozumí zabudování dvou nebo více druhů monomerů do řetězce vznikající makromolekuly, tzv. kopolymeru. Střídají-li se nepravidelně dva nebo více různých monomerů v rostoucím řetězci, mluvíme o statistické kopolymeraci. U alternující kopolymerace se monomery v řetězci střídají v pravidelném pořadí. Při vzniku blokového kopolymeru se na rostoucí řetězec jednoho homopolymeru naváže jiný monomer a další růst makromolekuly se uskutečňuje jen homopolymerací druhého monomeru. Podrobnosti lze nalézt v literatuře.<sup>5</sup>

Styren lze polymerovat různými iniciátory nebo katalyzátory. Stejně jako různými technikami. V průmyslové praxi se nejčastěji používá suspenzní a emulzní polymerace s radikálovou iniciací. Pro kopolymeraci v této úloze použijeme techniku polymerace v roztoku.

Radikálovými iniciátory jsou nejčastěji organické peroxidy. Peroxidická vazba se za zvýšené teploty homolyticky rozpadá na dva radikály, které dále reagují s monomerem a zahajují tak růst řetězce. Zakončení řetězce může probíhat různými mechanismy, jejichž výklad přesahuje rámec tohoto úvodu.



Samotný maleinanhydrid vytváří homopolymer nesnadno. S radikálem na styrenovém konci rostoucího řetězce ale reaguje velmi ochotně a tak vzniká alternující kopolymer.



Koncentraci **iniciátoru** dibenzoylperoxidu je nutno **korigovat** na obsah 25 % hmotnosti vody v použitém produktu, tedy přepočítat na přesnou koncentraci dibenzoylperoxidu. Voda v dibenzoylperoxidu funguje jako stabilizátor, protože tento je v čisté formě velmi citlivý na náraz, při kterém může nastat jeho explozivní rozklad.

## **ZADÁNÍ: Přípravte kopolymer styrenu s maleinanhydridem.**

**BEZPEČNOST:** Při práci se styrenem je potřeba pracovat v zapnuté, dobře táhnoucí digestoři a použít ochranné pomůcky (brýle, rukavice). Zamezte kontaktu styrenu s kůží i vdechování jeho par.

**Dibenzoylperoxid** je látka **NEBEZPEČNÁ**, která se nárazem či třením prudce rozkládá, až vybuchuje. Pokud se rozsype, opatrně ho nalepte na mokrou papírovou vatu. **Netřete místo!!!** Peroxid se pak rozloží v roztoku, který si **předem** čerstvě připravíte rozpuštěním 7,5 g KI ve 150 ml vody a přidavkem 20 kapek konc. HCl.

### **CHEMIKÁLIE:**

- Styren přečištěný (monomer)
- Maleinanhydrid (monomer)
- Dibenzoylperoxid (iniciátor)
- Toluén (rozpouštědlo)
- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (k promytí)



*Obr. 9.1: Aparatura*

**PRACOVNÍ POMŮCKY A SKLO:** tříhrdlá baňka s kulatým dnem (500 ml), zpětný chladič, vodní lázeň, magnetická míchačka, 3 zábrusové váženky,

### **PRACOVNÍ POSTUP:**

- Do tříhrdlé baňky o objemu 500 ml nadávkuje 5,2 g maleinanhydridu, 150 ml toluenu a 5,5 ml vyčištěného styrenu.
- Sestavte aparaturu se zpětným chladičem podle obr. 9.1
- Spusťte mírné míchání a reakční směs zahřívejte na vodní lázni na 70 °C.
- Po úplném rozpuštění maleinanhydridu přidejte 0,25 g bezvodého dibenzoylperoxidu. Nezapomeňte zohlednit korekci na obsah H<sub>2</sub>O!! Teplotu vodní lázně udržujte tak, aby byl v baňce pouze slabý var.
- Po 20, 40 a 60 minutách pipetou odeberte 10 ml vzorku do zábrusové váženky.
- Vzorky nechte zchladnout, suspenzi přefiltrujte přes Büchnerovu nálevku, pevný podíl promyjte ethanolem a vysušte v sušárně.
- Po ukončení reakce stejným způsobem jako vzorky izolujte i zbylý reakční produkt.
- Výtěžky produktu z jednotlivých odebraných vzorků i zbylý reakční produkt zvažte.

**ČIŠTĚNÍ:** Do zchladlé baňky nalijte malé množství toluenu. Baňku protřepete a toluen vylijte do odpadní nádoby. Veškeré nádoby od styrenu vyplachujte v digestoři.

**PROTOKOL:** Do protokolu uveďte vlastní pozorování reakce a výtěžky (v g i %) po jednotlivých časových intervalech. Sestavte graf závislosti obsahu kopolymeru na době reakce. Uveďte veškeré potřebné výpočty

**ČASOVÁ NÁROČNOST:** 2,5 h

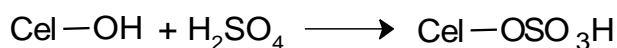
## ÚLOHA 10: Příprava triacetátu celulózy (1,3)

**PRINCIP:** Acetáty celulózy CA (diacetát DAC, triacetát TAC nebo CTA) se připravují z celulózy. Jsou to tedy vlákna z tzv. regenerované celulózy. Jedná se o polymeranalogickou přeměnu přírodního polymeru, kdy by měl hlavní řetězec zůstat zachován. Podle obsahu acetátových skupin v hlavním řetězci jeví triacetát celulózy různou rozpustnost ve vodě a jiných rozpouštědlech (aceton, ethylacetát atd.).

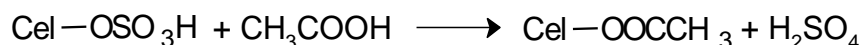
Reakce probíhá zpočátku heterogenně, posléze (po rozpuštění produktu v kyselině octové) i homogenně.

Kyselina sírová reakci katalyzuje.

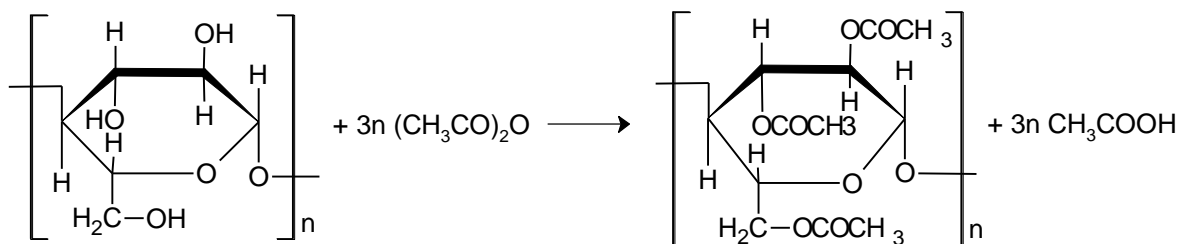
Ledová kyselina octová zbotnává celulózu a tak usnadňuje následnou acetylaci anhydridem kyseliny octové. Mleziva (3) uvádí i mechanismus reakce, kdy nejprve vzniká sulfát celulózy, který je následně kyselinou octovou nebo jejím anhydridem převeden na acetát celulózy:



Sulfát je málo stabilní a snadno se reesterifikuje kyselinou octovou



Sumárně<sup>1</sup> lze celou reakci popsat takto:



Acetát celulózy CA byl používán jako fólie pro filmové podložky<sup>2</sup>. Dalším možností jeho využití je pro vstřikování či výroba vláken a textilií. Od 50. let 20. stol. se CA nahrazují polyesterem PES. Stabilita CA je dána stupněm substituce, příměsími či kovy. K degradaci může docházet několika způsoby

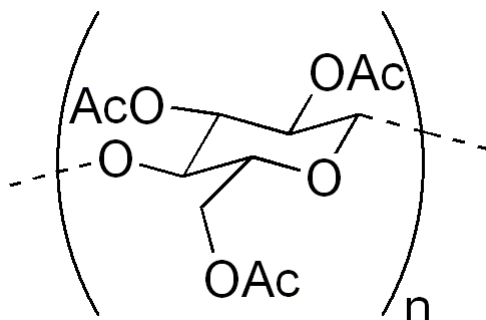
- Deacetylací – dochází k hydrolýze acetátových skupin
- Štěpením řetězce způsobeném kyselou hydrolýzou
- Vlivem iontů kovů, které fungují jako katalyzátory degradace
- Degradací změkčovadel

<sup>2</sup> Původně se filmové pásy vyráběly z celuloidu (nitrocelulóza měkčená kafrem), ale pro svou vysokou hořlavost se od 50. let 20. stol. přestal používat.

Podle obsahu kyseliny octové  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se rozlišuje diacetát DAC (54-55 %) a triacetát TAC (61,5 %)

Diacetát celulózy DAC se od počátku 20. stol. používal především jako podložka filmů (filmový pás). DAC je nehořlavý nicméně je teplotně citlivý. Podléhá především denitraci.

Triacetát celulózy TAC je plně esterifikovaný produkt. Má nejvyšší vodovzdornost, elektrickou pevnost a tepelnou odolnost. Používá se např. jako elektroizolační fólie nebo od 50. let 20. stol. jako filmová podložka, jako tzv *Safety film*.



Degradací acetátů celulózy dochází k uvolňování  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , označované jako tzv. octový syndrom (vinegar syndrom)



## **ZADÁNÍ: Z celulózy připravte triacetát celulózy**

**BEZPEČNOST:** Pracujte v zapnuté digestoři. Použijte ochranné pomůcky (brýle, rukavice).

### **CHEMIKÁLIE:**

- Celulóza v podobě filtračního papíru nebo buničiny
- $\text{CH}_3\text{COOH}$  koncentrovaná
- $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentrovaná

**PRACOVNÍ POMŮCKY A SKLO:** tříhrdlá baňka s kulatým dnem (250 ml), elektrická míchačka se skleněným míchadlem, magnetická míchačka s ohřevem, vodní lázeň a teplotní čidlo (případně topné hnízdo)

### **PRACOVNÍ POSTUP:**

- Natrhejte 5 g filtračního papíru nebo buničiny na drobné kousky a nasypete do kádinky (150 ml). Kousky přelijte 25 ml kyseliny octové. Kádinku přikryjte Petriho miskou (nebo hodinovým sklem) a nechte 45 minut botnat.



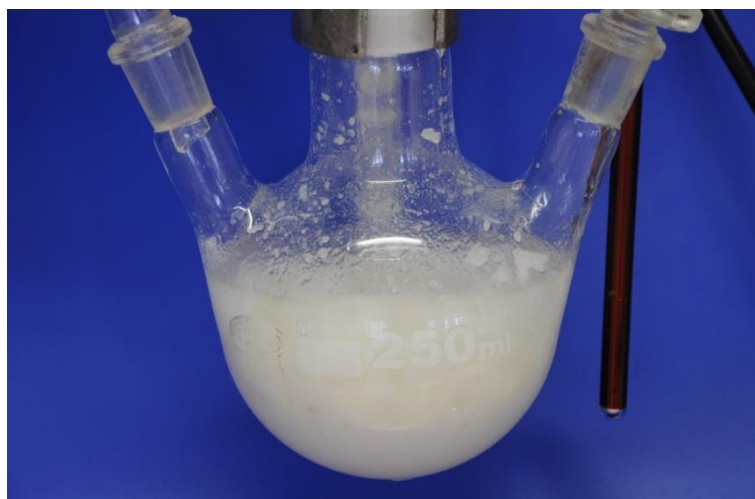
*Obr. 10.1: Aparatura*

### **Sestavení aparatury**

- Sestavená aparatura je zobrazena na obr. 10.1.
- Na elektrickou hřídelovou míchačku nasadíte baňku s kulatým dnem. Do všech hrdel baňky vložte teflonové manžety.
- Hřídel skleněné míchačky důkladně namažte silikonovým tukem či olejem. V průběhu míchání může docházet k „zapékání“ zábrusu a je tedy třeba aparaturu hlídat. V případě zapékání opatrně přikápněte do zábrusu silikonový olej tak, aby se nedostal do baňky. Pro zlepšení stability aparatury tubus míchačky uchyťte do svorky.
- Do druhého hrdla baňky vložte zpětný chladič a ten připojte na vodu z běžného vodovodního řádu (nezapojujte do centrálního okruhu, voda je zde teplejší a nedochází k účinnému chlazení). Do horního zábrusu chladiče vsuňte hadičku a izolepou ji přilepte pod „strop“ digestoře, aby případně vznikající páry odcházely přímo do odtahu. Svorku, kterou je přichycen chladič, příliš silně neutahujte, aby nedošlo k velkému pnutí a prasknutí.
- Teploměr umístěte do posledního hrdla baňky.

**POZOR!** Celou aparaturu sestavte „za sucha“ a vycentrujte ji, tak aby při zapnutí míchání nedocházelo k velkému vychylování a klepání aparatury. Před spuštěním aparatury zkontroluje vyučující.

- Nabotnalou celulózu vnešte do tříhrdlé baňky (250 ml).
- Přidejte 63 ml  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , 38 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a 3 kapky konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (z automatické byrety).
- Spusťte míchání (stupeň 6) a zahřívajte nejprve na 60 °C (cca 15 min). Poté teplotu pozvolna zvyšujte až na 70 °C (teplotu zvyšujte pomocí teplotního čidla postupně po 2 °C). Zaznamenejte průběh reakce. Reakci ukončete ve chvíli, kdy je veškerá celulóza rozpuštěna.
- Rozpuštěním celulózy vznikne viskózní roztok.
- Pak baňku opatrně sejměte z míchačky (občas promíchejte krouživým pohybem) a obsah pomalu přelijte do kádinky s přebytkem vody. Vodu v kádince je potřeba neustále míchat skleněnou tyčinkou. Nepoužívejte magnetickou míchačku – dojde k nabalení na míchadlo a vznikne hrouda!!
- Vzniklou sraženinu důkladně promývejte vodou až do odstranění octového zápachu. Přítomnost kyseliny kontrolujte pH papírkem.
- Z promyté sraženiny vymačkejte vodu a nechte uschnout volně na vzduchu.



*Obr.10.2: Reakční směs*

**ČISTĚNÍ:** Použité nádoby lze dobře vyčistit mechanicky, do tříhrdlé baňky přidejte vodu a vyčistěte mechanicky silonovým kartáčem.

**PROTOKOL:** Uveďte vlastní pozorování reakce, celkový výtěžek (v g i %) reakce a všechny výpočty.

**ČASOVÁ NÁROČNOST:** 4 h

# ÚLOHA 11: Studium depolymerace PMMA pomocí TG/FTIR

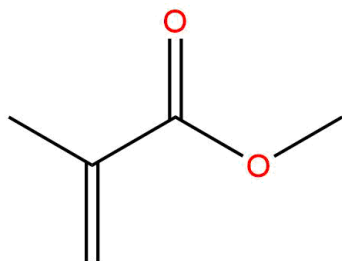
## ZADÁNÍ:

Náplní úlohy bude spuštění a interpretace TGA-FTIR analýzy vzorku polymethylmethakrylátu PMMA. Úloha bude probíhat v laboratoři A12/112 UKB pod vedením dr. Moravce ([hugo@chemi.muni.cz](mailto:hugo@chemi.muni.cz)).

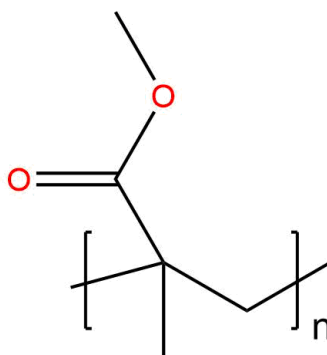


Obr. 11.1: Propojení termické analýzy a infračerveného spektrometru

## 1. Polymethylmethakrylát



Methyl-methakrylát



Polymethylmethakrylát  
PMMA

Obr. 11.2: Struktura methylmethakrylátu a polymethylmethakrylátu

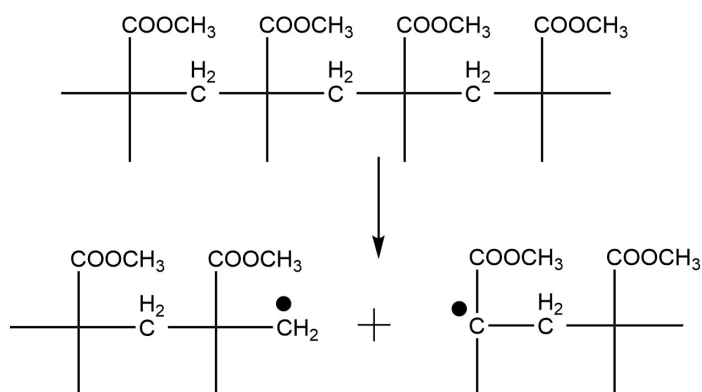
Polymethylmethakrylát, neboli plexisklo (Obr. 11.2), je průhledný polymer s vlastnostmi termoplastu. Vyrábí se polymerací methyl-methakrylátu. Při zahřívání v inertní atmosféře je stabilní do teploty cca 250 °C, poté začíná depolymerovat a monomer je možné detekovat v plynné fázi pomocí FT-IR. (9)

Teplotní stabilita polymeru závisí na mikrostruktuře plastu, na množství poruch a nehomogenit.



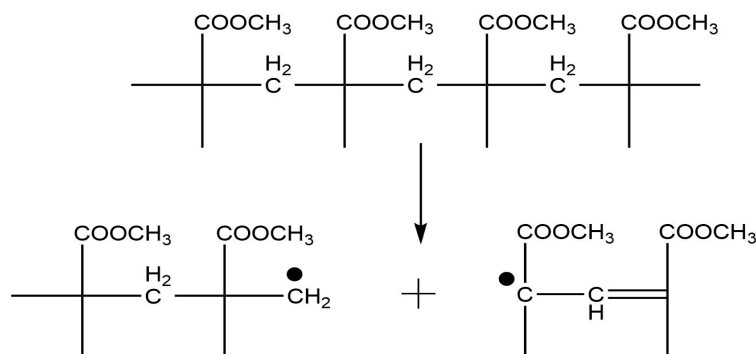
Obr. 11.3: Ampule s bromem zalitá do akrylátové pryskyřice

K termické recyklaci PMMA může docházet dvěma způsoby. Prvním je pomalejší reakce, kdy dochází ke štěpení uvnitř řetězce (Rov 11.1)



Rov. 11.1: Pomalejší reakce štěpení PMMA

Druhou variantou je rychlejší reakce, kde dochází ke štěpení na konci řetězce (Rov 11.2)



Rov. 11.2: Rychlejší reakce štěpení PMMA

Termicky lze rozkládat různé druhy polymerů, nejen PMMA. Tabulka 1 uvádí přehled vybraných termicky rozložitelných polymerů.

Tabulka 1: Příklady vybraných termicky rozložitelných polymerů

Polymer	Základní strukturní jednotka	Polymerační teplo kJ mol <sup>-1</sup>	Produkty termického odbourání
polymethylmethakrylát	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	42 až 54,5	monomer (90 %)
poly- $\alpha$ -methylstyren	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	40	monomer (90 %)
polymethakrylonitril	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CN} \end{array}$		monomer (85 %)
polyisobutylen	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	42	monomer (20 až 50 %) a oligomery
polystyren	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	71	monomer (65 %) a oligomery
polymethylakrylát	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	86	monomer (1 %) a zlomky řetězců
polyethylen	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	92 až 105	monomer (20 %) a zlomky řetězců
polyvinylidenchlorid	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	60,5	HCl (95 %)

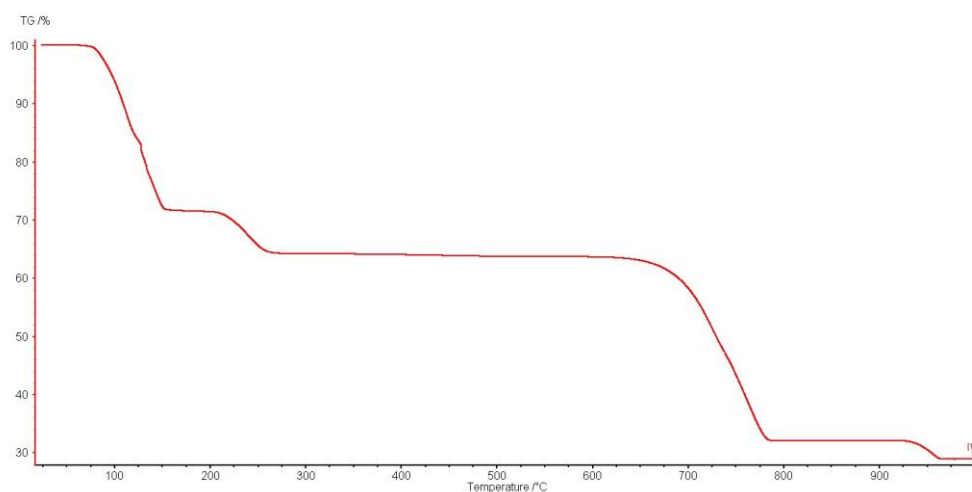
## 2. Termická analýza

Termická analýza je soubor metod, které studují chování vzorku během definovaného teplotního programu.

### 2.1 Termogravimetrie (TG)

Základní metoda termické analýzy, sledujeme hmotnostní změny. Během teplotního programu může docházet k úbytku hmotnosti, který je způsoben degradací materiálu za vzniku plynných zplodin nebo naopak k přírůstku hmotnosti, kdy dochází k reakci vzorku s atmosférou, např. k oxidaci kovů.

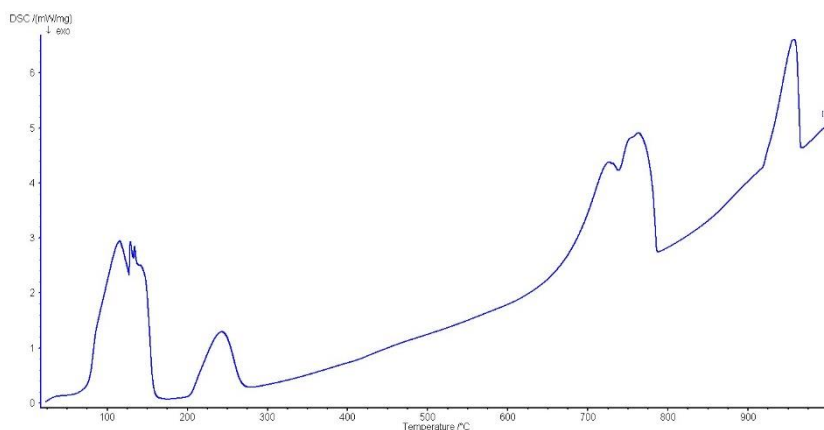
Na termogravimetrické křivce rozlišujeme prodlevy, kdy se hmotnost vzorku nemění a zlomy, kdy dochází ke změně hmotnosti.



Obr. 11.4: Termogravimetrická křivka modré skalice

### 2.2 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

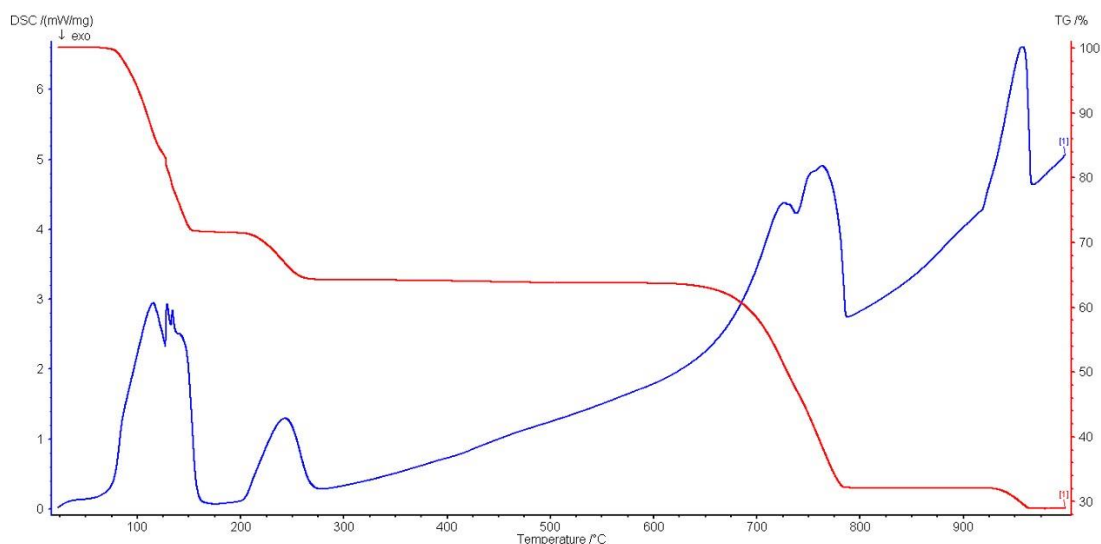
Touto metodou měříme reakční entalpii. Měření probíhá na držáku, který je osazen dvěma citlivými termočládky, do prvního je zasunut kelímek se vzorkem a do druhého referenční kelímek, který může obsahovat inertní materiál nebo zůstává prázdný. Oba termočládky jsou zapojeny proti sobě a přístroj zaznamenává rozdíl teplot kelímků. Pokud vzorek neprochází žádnou změnou, má stejnou teplotu jako reference, pokud ale začnou ve vzorku probíhat např. exotermní procesy, jeho teplota se zvýší (oproti referenci) a na DSC křivce zaznamenáme pík.



Obr. 11.5: DSC křivka modré skalice

### 2.3 Simultánní termická analýza (STA)

Metoda umožňující měřit několik veličin najednou. Nejčastěji se setkáváme s kombinací TG/DSC, příp. TG/DTA.



Obr. 11.6: TG/DSC křivky modré skalice

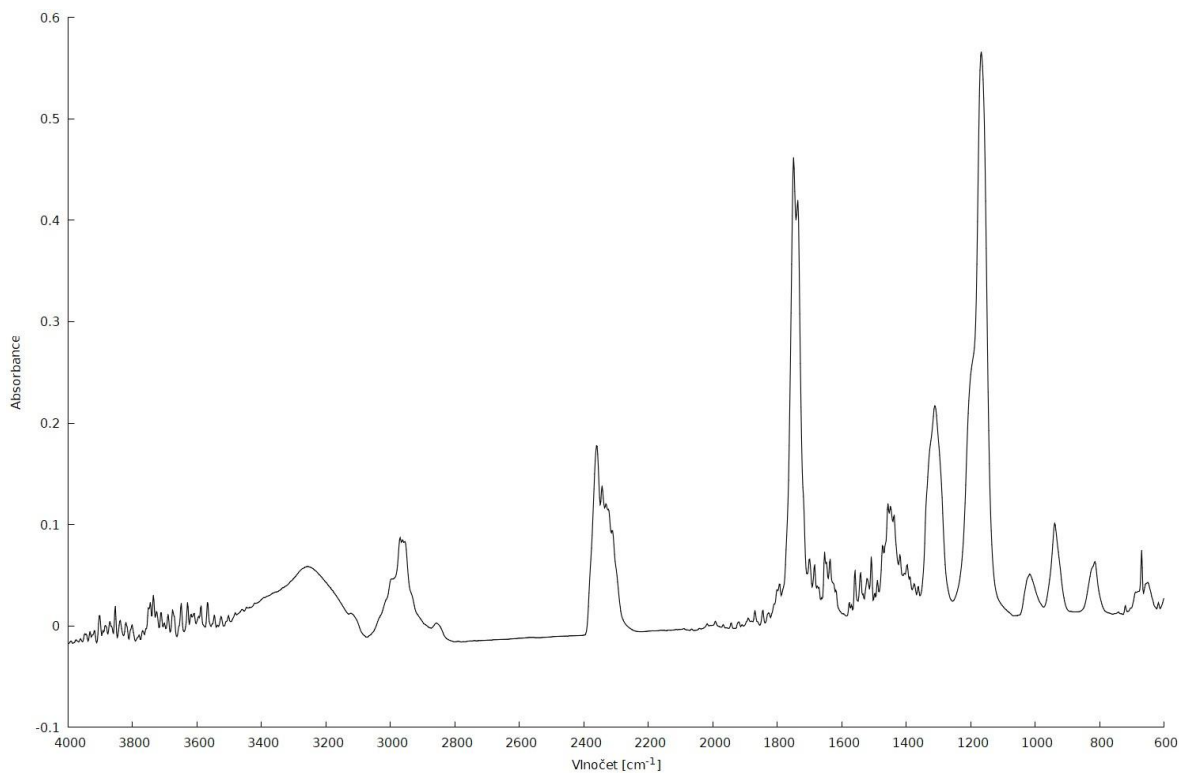
## 3. Infračervená spektroskopie

Metoda molekulové spektroskopie, která studuje absorpci infračerveného záření vzorkem. Energie infračerveného záření nestačí na změnu elektronových stavů, ale způsobuje změny vibračních a rotačních stavů. Získané IR spektrum je pásové, jednotlivé pásy ve spektru odpovídají vibračním přechodům. Základní podmínkou interakce infračerveného záření s molekulou je změna dipólového momentu během vibrace chemické vazby. Nejsilnější absorpce je u vibrací polárních vazeb.

Ve spektrech rozeznáváme oblast skupinových vibrací v oblasti  $4000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , ve které se vyskytují převážně valenční vibrace funkčních skupin. Druhá oblast spektra je tzv. oblast otisku prstu, zhruba v intervalu  $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , v této oblasti nacházíme deformační



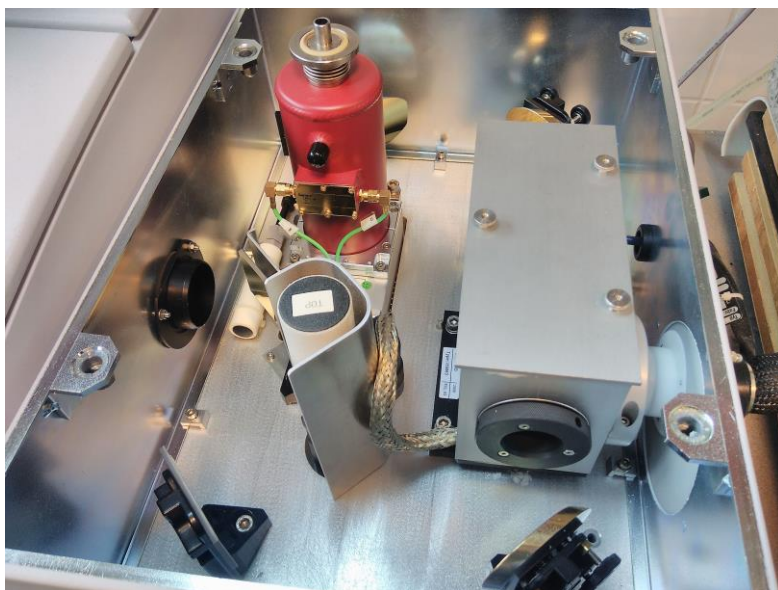
a kombinační vibrace, vibrace skeletu molekul, atd. Tato oblast je pro každou molekulu charakteristická.



*Obr. 11.7: Infračervené spektrum PMMA*

#### 4. TGA/IR

Spojení metod termické analýzy a infračervené spektroskopie nám umožní analyzovat plynné produkty vznikající během zahřívání vzorku v peci termické analýzy. Horní část pece je pomocí temperované kapiláry připojena k plynové cele infračerveného spektrometru.



*Obr. 11.8: Plynová cela infračerveného spektrometru*



## ÚLOHA 12: Solvolýza PETP amylalkoholem za bazické katalýzy (3,6,8)

**PRINCIP:** Pod pojmem polyethyle tereftalát PETP (často je používána také známější zkratka PET) rozumíme polykondenzační produkt kyseliny tereftalové (kyselina benzen-1,4-dikarboxylová) a ethylenglykolu. Polykondenzace je reakcí rovnovážnou a proto můžeme pomocí koncentrací složek (skupiny – COOH a – OH) ovlivňovat stav (rovnováhu) systému v obou směrech.

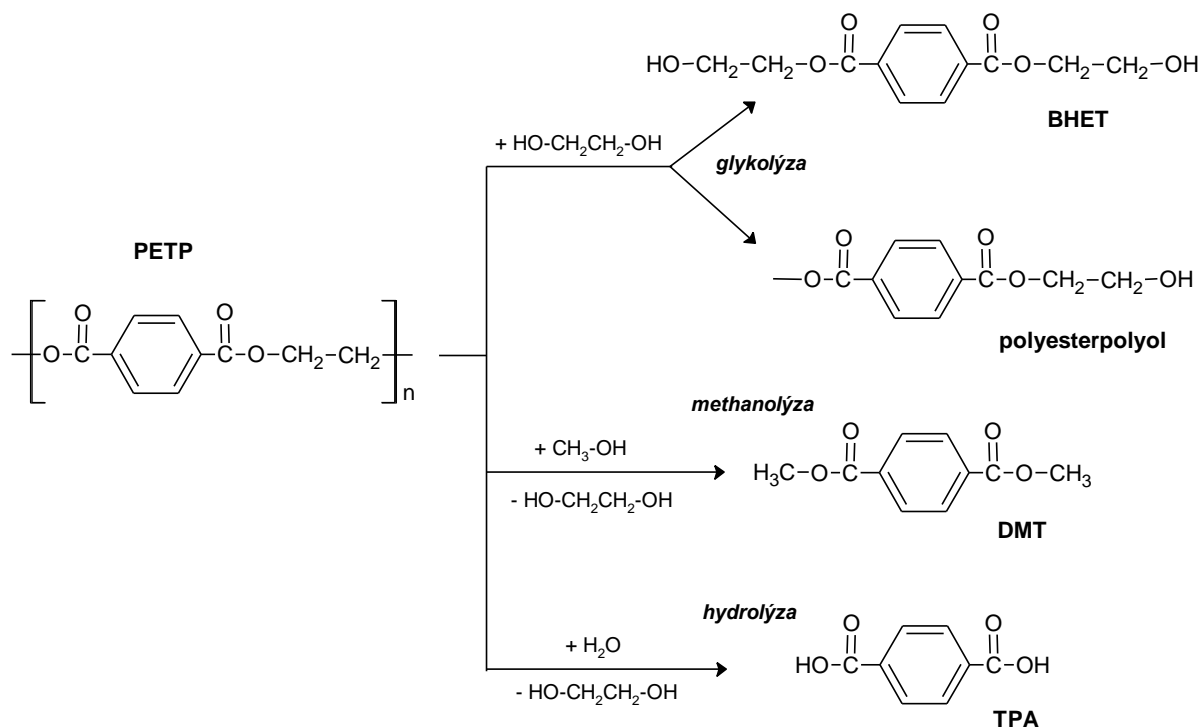
PETP je v současnosti nejrozšířenějším textilním vláknem, které asi před 10 lety předstihlo bavlnu. Od roku 1974 je PETP používán i k výrobě lahví (USA), v tuzemsku je tomu tak přibližně od roku 1990.

K solvolýze PETP se používá amylalkohol, a to směs izomerů nebo čistý n-pentanol.

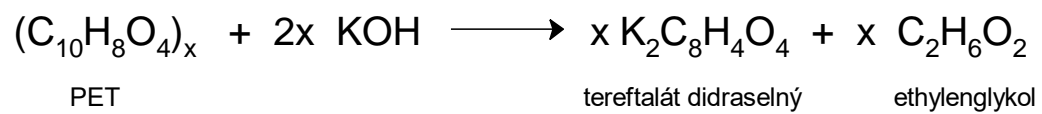
Prvním krokem procesu je transesterifikace amylalkoholem spojená s rozštěpením hlavního řetězce. Krokem druhým je zmýdelnění tohoto esteru a vytvoření draselné soli kyseliny tereftalové. Tato sůl je rozpustná ve vodě a přidávkem HCl ji lze převést na volnou kyselinu tereftalovou, která je naopak ve vodě nerozpustná. Kyselina tereftalová je tedy výsledným produktem prováděného procesu. Tento postup nazýváme chemickou recyklací PETP a tato patří do skupiny materiálových recyklací.

Protože drť PETP je v amylalkoholu nerozpustná, je reakce v počátečním stádiu reakcí heterogenní. Po částečné solvolýze jsou již oligomerní části PETP rozpustné či alespoň zbotnalé a reakce postupně přechází na reakci homogenní. Rychlost reakce v počátečním stádiu solvolýzy tedy závisí na velikosti částic PETP.

Přehled běžně prováděných solvolýz PETP lze shrnout následujícím schématem:



V provedení realizovaném v této úloze lze reakci sumárně vyjádřit takto (není znázorněna transesterifikace):



**ZADÁNÍ: Proved'te solvolýzu PETP. Sledujte vliv velikosti částic PETP na výtěžek kyseliny tereftalové**

**BEZPEČNOST:** Pracujte v dobře táhnoucí digestoři.

**CHEMIKÁLIE:**

- n-amylalkohol (n-pentanol)
- KOH
- HCl
- PETP (PETPG)
  - A. PETP přírodní práškový (mletý prvotní PETP)
  - B. PETP zelený práškový odpadní (odpad z fyzikální recyklace PETP)
  - C. PETP zelená praná drť odpadní (odpad hrubozrnný z fyzikální recyklace PETP)
  - D. PETP zelená praná drť (komerční produkt z fyzikální recyklace PETP)
  - E. PETP modrá drť z předlisků (komerční produkt z fyzikální recyklace PETP-drcení vadných předlisků)

Velikost částic se zvyšuje zhruba (nejsou to částice stejného tvaru – geometrie) v tomto pořadí: PETP přírodní práškový < PETP zelený práškový odpadní < PETP zelená praná odpadní drť < PETP praná zelená drť < PETP modrá drť z předlisků

**PRACOVNÍ POMŮCKY A SKLO:** magnetická míchačka se zahříváním, tříhrdlá baňka s plochým dnem 250 ml, zpětný chladič, dělicí nálevka 250 ml, Erlenmayerova baňka 100 ml, odtahová fajfka na chladič

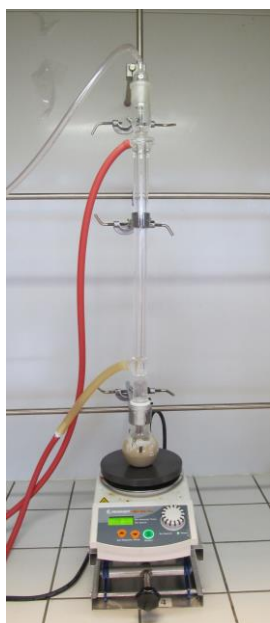
**PRACOVNÍ POSTUP:**

- Do tříhrdlé 250 ml baňky s plochým dnem nalijte 45 ml pentanolu, přidejte 5 g vybraného PETP a 4,4 g KOH.
- Sestavte aparaturu (Obr. 12.1).
- Obsah baňky za stálého míchání přiveďte pod zpětným chladičem k varu.
- Po pár minutách se vytvoří světlá hustá směs, kterou 1,5 hodiny udržujte za neustálého varu (teplota cca 150 °C). V případě, že bude reakční směs příliš hustá, přidejte malé množství rozpouštědla.
- Směs ochlaďte na laboratorní teplotu a přidejte 25 ml destilované vody. Tímto dojde k rozpuštění bílé draselné soli kyseliny tereftalové, přičemž se směs rozdělí na vodnou a alkoholovou fázi (Obr. 12.2).
- Nezreagovaný výchozí PETP pomocí plastového sítka oddělte od zbytku směsi, propláchněte jej vodou a následně acetonem. Nechejte vyschnout a zvažte.

- Reakční směs oddělte v dělicí nálevce. Vodnou fázi vypusťte do Erlenmayerovy baňky (nevyllívejte!!). Alkoholovou fázi ještě jednou promyjte 25 ml destilované vody a znovu vytřepávejte.
- Oba vodné extrakty slučte dohromady.
- Baňku s vodným extraktem vložte do ledové lázně a za stálého míchání pomalu přidávejte asi 15 ml HCl zředěné v poměru 1:3 (obj.). Dojde k vyloučení volné kyseliny tereftalové.
- Na Büchenrově nálevce oddělte krystalky kyseliny tereftalové od matečného louhu. Použijte hustší filtrační papír (388). velmi jemný produkt snadno projde přes běžný filtrační papír.
- Kyselinu tereftalovou propláchněte vodou okyselenou několika kapkami HCl. Propláchnutý produkt ještě dvakrát promyjte acetonem.
- Výsledný produkt vysušte v sušárně při 100 °C a poté zvažte.

### Identifikace:

- Kyselinu tereftalovou po vysušení zatavte do skleněné kapiláry a stanovte její bod tání. Porovnejte vámi zjištěnou teplotu tání s tabulkovou hodnotou.



Obr. 12.1: Aparatura



Obr. 12.2: Oddělené fáze

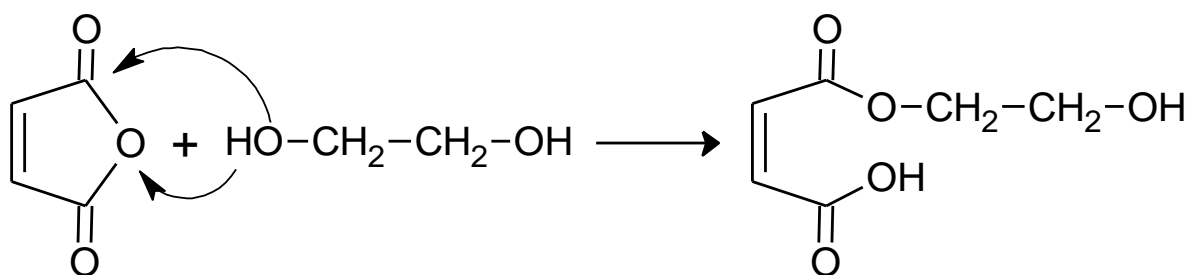
**PROTOKOL:** Do protokolu uveďte vlastní pozorování průběhu reakce. Popište jednotlivé dělené fáze. Uveďte veškeré potřebné výpočty. Uveďte celkový výtěžek reakce (v g i %) a teplotu tání získaného produktu. Mezi jednotlivými dvojicemi porovnejte výtěžky kyseliny tereftalové v závislosti na velikosti částic použitého PETP a sestavte graf.

**ČASOVÁ NÁROČNOST:** 3 h.

## ÚLOHA 13: Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic, plastbeton (3,7)

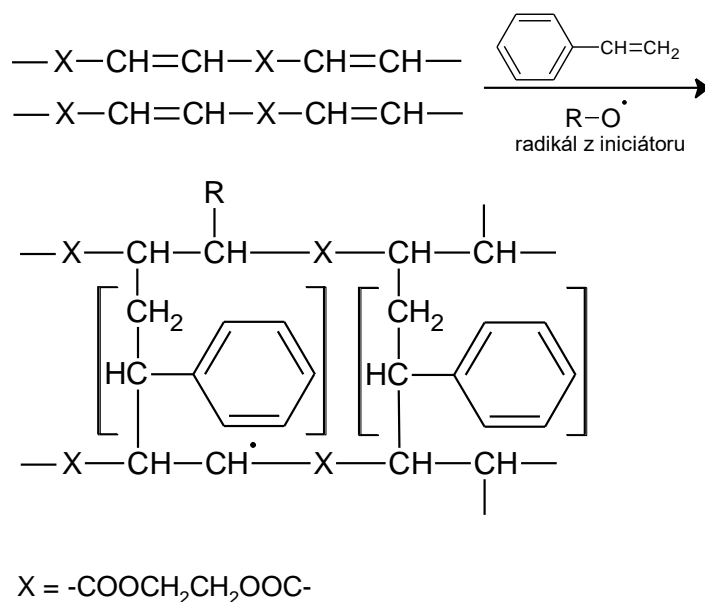
**PRINCIP:** Pod pojmem *nenasycené polyesterové pryskyřice* (UP) rozumíme roztoky lineárních nenasycených polyesterů v polymerace schopných monomerech, např. styrénu. Při vytvrzování dochází ke kopolymeraci nenasyceného polyesteru s polymerace schopným monomerem. Základními surovinami pro přípravu nenasycených polyesterů jsou anhydrid kyseliny maleinové a ethylenglykol. Z důvodů technologie dalšího zpracování jsou však používány i jiné dioly a dikarboxylové kyseliny.

Prvním krokem celého mechanismu je adiční reakce maleinanhydridu nebo jiného anhydridu (např. anhydrid kyseliny orthoftalové) s ethylenglykolem, kdy dojde k otevření anhydridového kruhu a navázání ethylenglykolu. V tomto kroku se voda neodštěpuje.

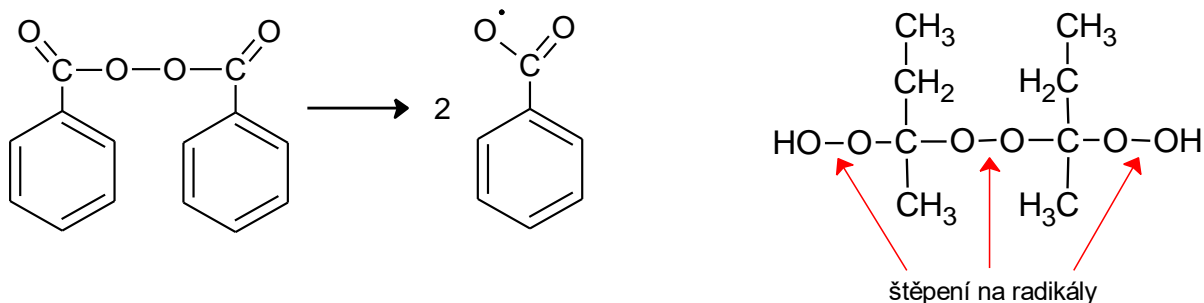


Další reakce už jsou reakcemi polykondenzačními – při reakci karboxylové skupiny (-COOH) s hydroxylovou skupinou (-OH) se voda již odštěpuje. Při reakci maleinanhydridu se přesmykuje kyselina maleinová (cis) na kyselinu fumarovou (trans). V obou případech zůstávají reaktivní dvojně vazby zachovány, v malém měřítku ale dochází k vedlejším větvícím reakcím na těchto dvojných vazbách.

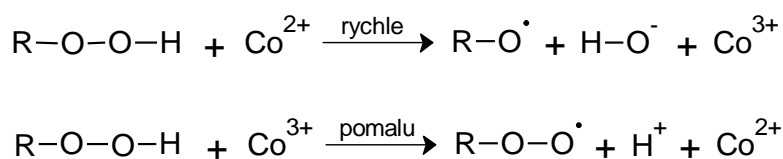
Vlastní vytvrzování neprobíhá mezi dvojnými vazbami v hlavním řetězci polyesteru, ale vytvářená síť je produktem reakce polymerace schopného monomeru (většinou styrén) s dvojnou vazbou v hlavním řetězci polyesteru. Rostoucí boční polystyrénový řetězec pak reaguje s dvojnou vazbou jiného polyesterového řetězce a tím dochází k vytvoření polymerní sítě.



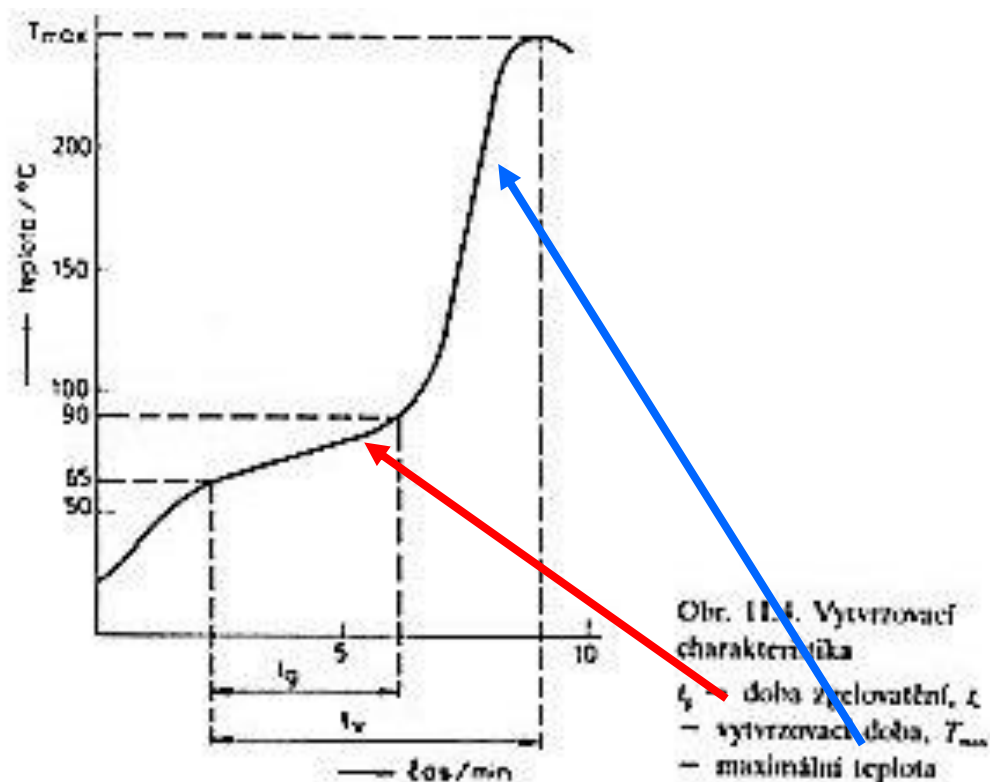
Iniciátorem reakce dvojné vazby v hlavním řetězci polyesteru a styrénu je sloučenina schopná vytvořit svým rozkladem částici s volným reaktivním elektronem. V případě UP se jedná téměř výhradně (v technické praxi výhradně) o organické peroxidy. Rychlost jejich rozkladu závisí na teplotě. Za vyšší teploty se rozkládají rychleji, často až explozivně. Běžně používaný je například dibenzoylperoxid (vlevo) nebo bezpečnější methylethylketonperoxid (triviální název, vpravo), který bude použit i v této úloze:



Chceme-li vytvrzování UP provést za laboratorní teploty (cca 23 °C), pak je nutno rozklad organického peroxidu urychlit katalyzátorem. Nejčastěji jsou v případě UP jako katalyzátory rozkladu peroxidu používány organické sloučeniny s kobaltnatým kationtem. Působení takového katalyzátoru vystihují rovnice:



Během celého procesu vytvrzování UP dochází v reakční směsi k výrazným teplotním změnám, podle kterých můžeme sledovat aktuální stav systému, jak je zobrazeno na obrázku.<sup>3</sup>



Z teplotních změn můžeme určit tzv. dobu zgelovatění a dobu vytvrzování pryskyřice. Přesný postup stanovení doby zgelovatění popisuje starší norma ČSN 64 0344. Novější verze pouze zavádí instrumentovanou indikaci, princip je ale stejný.

#### ***Stanovení doby zgelovatění 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 a délce 180 mm ke značce nacházející se ve výši 75 mm ode dna. Zkumavky se zazátkují korkovou zátkou obalenou hliníkovou fólií a umístí se 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 %.

Návod k této úloze a použité suroviny vycházejí z průmyslové výroby tzv. plastbetonu, někdy nazývaného též polymerbeton.

Specifikem použitého postupu vytvrzování UP je použití kombinace iniciátoru (zředěný organický peroxid) a tzv. 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.

Při vypracovávání této úlohy se používají uvedené komerčně dostupné suroviny:

### **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 (IUPAC název: bis-[2-(2-hydroperoxy)butyl]peroxide) v organickém změkčovaadle. Kapalina s nízkou viskozitou. Teplota skladování do 30 °C.

### **PERGAQUICK C12X**

1 % roztok aktivní složky v organickém rozpouštědle. Aktivní složkou je oktoát kobaltnatý, což je kobaltnatá sůl kyseliny oktanové (kaprylové).



## **ZADÁNÍ 1: Pryskyřice Polylyte – sledování vlivu koncentrace organického kobaltnatého katalyzátoru na rychlost vytvrzování UP při konstantní koncentraci peroxidického iniciátoru**

**BEZPEČNOST:** 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 styren z nevytvrzené pryskyřice těká. Je třeba používat ochranné pomůcky, tj. brýle nebo ochranný štít a rukavice

Nikdy nesmícháváme čistý organický peroxid (Peroxan ME-501) se samotnou organickou sloučeninou  $\text{Co}^{+2}$  (Pergaquick C12X)! Nastala by **PRUDKÁ REAKCE, AŽ VÝBUCH!!!** Do reakční směsi se musí **DÁVKOVAT ODDĚLENĚ!!!**

### **CHEMIKÁLIE:**

- Polylyte 480-M850
- Peroxan ME-501
- Pergaquick C12X
- plnivo do pryskyřice: křída, písek, práškový PET, praná drť

**PRACOVNÍ POMŮCKY A SKLO:** Teploměr, skleněná tyčinka, stopky či jiné měřidlo času, laboratorní předvážky, navažovací lodičky, plastová nádoba – kelímek.

### **PRACOVNÍ POSTUP:**

**A) Sledování teplotní a časové závislosti vytvrzování UP na koncentraci  $\text{Co}^{2+}$ -katalyzátoru při konstantním obsahu iniciátoru**

- Do plastové nádoby (kelímku) navažte v digestoři 50 g POLYLITE 480-M850.
- Přidejte 2 % PEROXAN ME-50L a tyčinkou dobře promíchejte.
- Dále přidejte PERGAQUICK C12X v koncentraci podle níže uvedeného schématu (každá dvojice si zvolí jinou koncentraci):
  - 0,5 %
  - 0,7 %
  - 0,9 %
  - 1,1 %
  - 1,3 %
  - 1,5 %
- Tyčinkou dobře promíchejte.
- Vložte teploměr potřený silikonovým tukem, odečtěte teplotu a poznamenejte si čas začátku experimentu ( $t = 0$  minut).
- Za stálého míchání tyčinkou (nikoli teploměrem) v intervalech 1 minuty měřte teplotu a zapisujte do tabulky.

- Až pryskyřice ztuhne – zkuste naklonění nádoby o 45 ° - přestaňte směs míchat, ale teplotu ještě 10 minut odečítejte.

## B) Výroba polymer betonu

- Do plastové nádoby (kelímku) navažte v digestoři 50 g POLYLITE 480-M850.
- Navažte vybrané plnivo (zatím ho nesypete do pryskyřice) v předepsaném množství (každá dvojice si vybere jiné plnivo):
  - Křída 15 g
  - Písek frakce 1 - 15 g
  - Písek frakce 2 - 15 g
  - Práškový PET - 15 g
  - Praná PET drť - 15 g
  - Křída 7,5 g + písek frakce 1 - 7,5 g
- Do plastové nádoby (kelímku) s pryskyřicí přidejte 2 % PEROXANu ME-50L a tyčinkou dobře promíchejte.
- Dále ke směsi přidejte 0,9 % PERGAQUICKu C12X a tyčinkou opět dobře promíchejte.
- Teprve nyní vsypejte navážená plniva a tyčinkou dobře promíchejte.
- Pozorujte smrštění při vytvrzování.
- Po ukončení reakce (zchladnutí a odtěkání zbylého styrénu) výsledek zdokumentujte (fotografie).

### Doplňující úloha:

- Vyzkoušejte, jaký může být maximální podíl plniv ve směsi.
- Vyzkoušejte i jiná plniva.

**PROTOKOL:** Graficky vyhodnoťte závislost teploty reakční směsi na čase při dané koncentraci kobaltnatého katalyzátoru. Do grafu zapracujte výsledky všech ostatních skupin a porovnejte.

Vyhodnoťte úbytek hmotnosti směsi během procesu vytvrzování, který odpovídá nezpolymerovanému styrénu. Výsledky vzájemně porovnejte s dalšími dvojicemi.

**ČASOVÁ NÁROČNOST:** 3,5 h

## ZADÁNÍ 2 – Pryskyřice Epolam: Sledování vlivu koncentrace $\text{NaHCO}_3$ na rychlost vytvrzování UP a vliv na odlehčování UP

**BEZPEČNOST:** Je třeba používat ochranné pomůcky, tj. brýle nebo ochranný štít a rukavice.

### CHEMIKÁLIE:

- Epolam 2017 (pryskyřice)
- Epolam 2013 (tužidlo rychle)
- Epolam 2017 (tužidlo standardní)
- plnivo do pryskyřice: křída, písek, práškový PETP, praná drť
- $\text{NaHCO}_3$

### PRACOVNI POMŮCKY A SKLO:

Teploměr, skleněná tyčinka, stopky či jiné měřidlo času,

### PRACOVNI POSTUP:

- Pryskyřice se mísí s tužidly v poměru 100 dílů pryskyřice : 30 hmotnostním (nebo 35 objemovým) dílům tužidla

#### A) Sledovaná teplotní a časově závislosti vytvrzování UP na druhu tužidla

- Do plastové nádoby (kelímku) vymazané silikonovým tukem odměřte 30 – 50 g pryskyřice a příslušné množství standardního tužidla Epolam 2017.
- Do druhého kelímku vymazaného silikonovým tukem odměřte stejné množství pryskyřice a příslušné množství rychlého tužidla Epolam 2013.
- Promíchejte pomocí špejle nebo skleněné tyčinky. Do pryskyřice vložte teploměr dobře namazaný silikonovým tukem – pokud teploměr nenamůžete, zatvrdne v pryskyřice a bude zničen.
- Sledujte průběh teploty a tvrdnutí v závislosti na čase a rozdílnosti použitých tužidel.

#### B) Vylehčování pryskyřice pomocí $\text{NaHCO}_3$

- Do plastové nádoby (kelímku) vymazané silikonovým tukem odměřte 30 – 50 g pryskyřice a příslušné množství vybraného tužidla.
- Přidejte  $\text{NaHCO}_3$  v koncentracích 1 %, 5 % a 10 % (w/w)
- Směs promíchejte, vložte namazaný teploměr a sledujte průběh reakce (teplota, rychlost, vzhled).

#### C) Vyroba polymer betonu

- Do plastové nádoby (kelímku) vymazané silikonovým tukem odměřte potřebné množství pryskyřice a příslušné množství tužidla a dobře promíchejte.
- Přidejte předem odvažené plnivo dle vlastního výběru:
  - Křída
  - Písek frakce
  - Písek frakce
  - Práškový PET
  - Praná PET drť
- Postup opakujte. Vyzkoušejte, jaký může být maximální podíl plniva ve směsi.
- Vyzkoušejte i jiná plniva.
- Popište rozdíl v chování jednotlivých plniv, případně maximální množství mísitelné

- s odměřenou pryskyřicí.
- Pozorujte smrštění při vytvrzování.
  - Po ukončení reakce (zchladnutí a odtěkání zbylého styrenu) výsledek zdokumentujte (fotografie).

**PROTOKOL:** Graficky vyhodnoťte závislost teploty reakční směsi na čase při použití rozdílného tužidla nebo různých druhů či objemů plniv. Do grafu zapracujte výsledky všech ostatních skupin a porovnejte.

## ÚLOHA 14: Identifikace polymerů

Tato úloha vychází z metodického materiálu M 3/2018 Jednoduché metody identifikace polymerů v muzejní praxi, zpracovaného Technickým muzeem v Brně (10)

Cílem cvičení je identifikace různých druhů polymerů pomocí vybraných jednoduchých metody, např. pomocí spalovací zkoušky, mikrodestilací, rozpouštěním v organických rozpouštědlech, aj.

### **POSTUP:**

Postupujte dle návodů uvedených v Metodickém materiálu

Zkoušky provádějte na známých druzích vybraných polymerů.

Na základě získaných výsledků se pokuste identifikovat neznámý vzorek polymeru.

**PROTOKOL:** popište jednotlivé prováděné zkoušky a chování každého zkoušeného polymeru, případně doplňte fotodokumentací. Uveďte druh neznámého polymeru a na jakém základě jste došli k výsledku.

## ZKRATKY

CA – acetát celulózy  
DAC – diacetát celulózy  
PVAC - polyvinylacetát  
PVA (PVOH) - polyvinylalkohol  
PMMA - polymethylmethakrylát  
PA - polyamid  
MW - molekulová hmotnost  
PS - polystyren  
PET (PETP) - polyethylentereftalát  
TAC – triacetát celulózy  
UP – nenasycená polyesterová pryskyřice

## LITERATURA:

1. Králová A., Klimánek L.: Zpracování polymerů – laboratorní cvičení pro 4. ročník SPŠ chemických, str. 65 – 66, SNTL Praha 1988.
2. Sorenson W. R., Campbell T. W.: Laboratorní příprava polymerů (český překlad), SNTL Praha 1964 (lze vypůjčit v Moravské zemské knihovně v Brně).
3. Mleziva J., Šňupárek J.: Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přepracované vydání. Sobotáles Praha 2000. ISBN 80-85920-72-7.
4. Mleziva J., Kálal J.: Základy makromolekulární chemie. SNTL Praha 1986.
5. Kučera M.: Mechanismus a kinetika polymerací. Academia Praha 1984. ISBN 21-074-84.
6. Kebl F.: Technologie chemických vláken, SNTL Praha, 1987.
7. Mleziva J.: Polyestery, jejich výroba a zpracování. SNTL Praha, 1964. ISBN 04-635-64.
8. Kuřitka I., Slobodian P., Saha N.: Recyklace a zneškodňování tuhých odpadů. Skripta UTB Zlín, 2006.
9. Thermogravimetric analysis of thermal stability of poly(methyl methacrylate) films modified with photoinitiators. DOI: 10.1007/s10973-013-3446-z
10. Rapouch, K.: Jednoduché metody identifikace polymerů v muzejní praxi. Metodický pokyn., TMB 2018  
<https://mck.technicalmuseum.cz/wpcontent/uploads/2017/12/Polymery.pdf>