

**Vytvrzování nenasycených
polyesterových pryskyřic radikálovým
iniciátorem s aktivací kovem
přechodné valence**

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

Číslo úlohy: 1/2014 jaro

1. Obsah

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

2. Souhrn

Návod obsahuje podklady pro bezpečné provedení úlohy - Vytvrzování nenasyčených 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 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.

Nenasycené polyesterové pryskyřice (ve skutečnosti jejich roztok ve styrenu), 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.

3. Úvod

Pod pojmem **NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE (UP)** rozumíme roztoky lineárních nenasyčených polyesterů v polymerace schopných monomerech, např. styrenu. Při vytvrzování dochází ke kopolymeraci nenasyčeného polyesteru s nenasyčeným polyesterem.

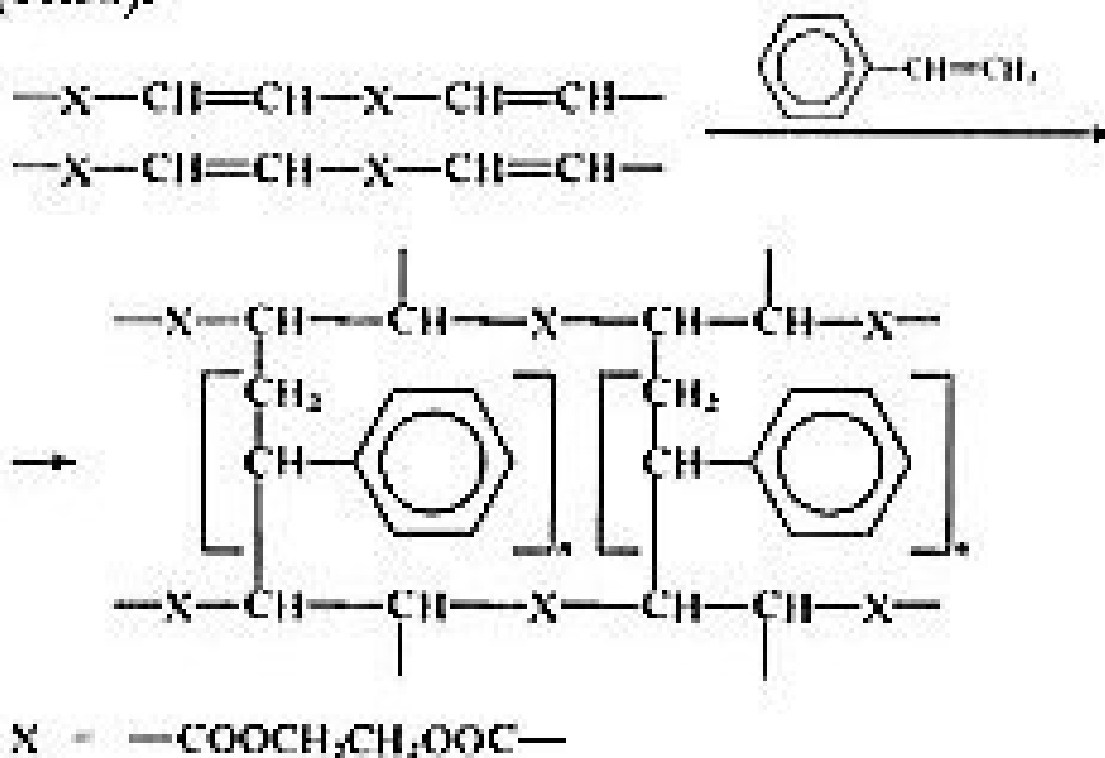
Základními surovinami pro přípravu nenasycených polyesterů jsou anhydrid kyseliny maleinové a ethylenglykol. **Z důvodů technologie dalšího zpracování jsou však použity pro modifikaci i jiné dioly a jiné dikarboxylové kyseliny.**

4. Teoretická část

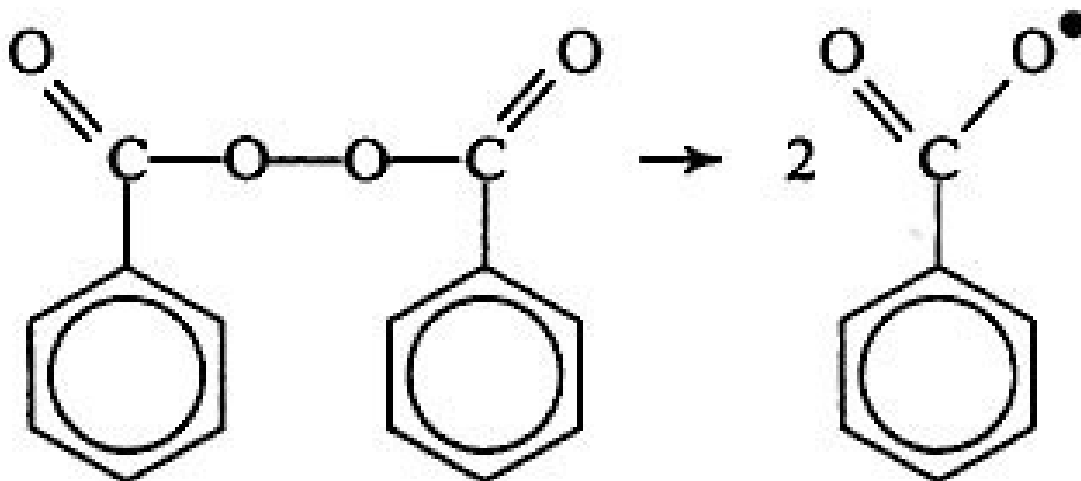
Prvním krokem je adiční reakce maleinanhydridu nebo jiného anhydridu (např. anhydrid kyseliny orthoftalové) s ethylenglykolem – otevře se anhydridový kruh a při navázání ethylenglykolu shoda neoštěpuje. Další reakce už jsou polykondenzační – reakcí karboxylové skupiny (-COOH) s hydroxylovou skupinou (-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 větvcím 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.

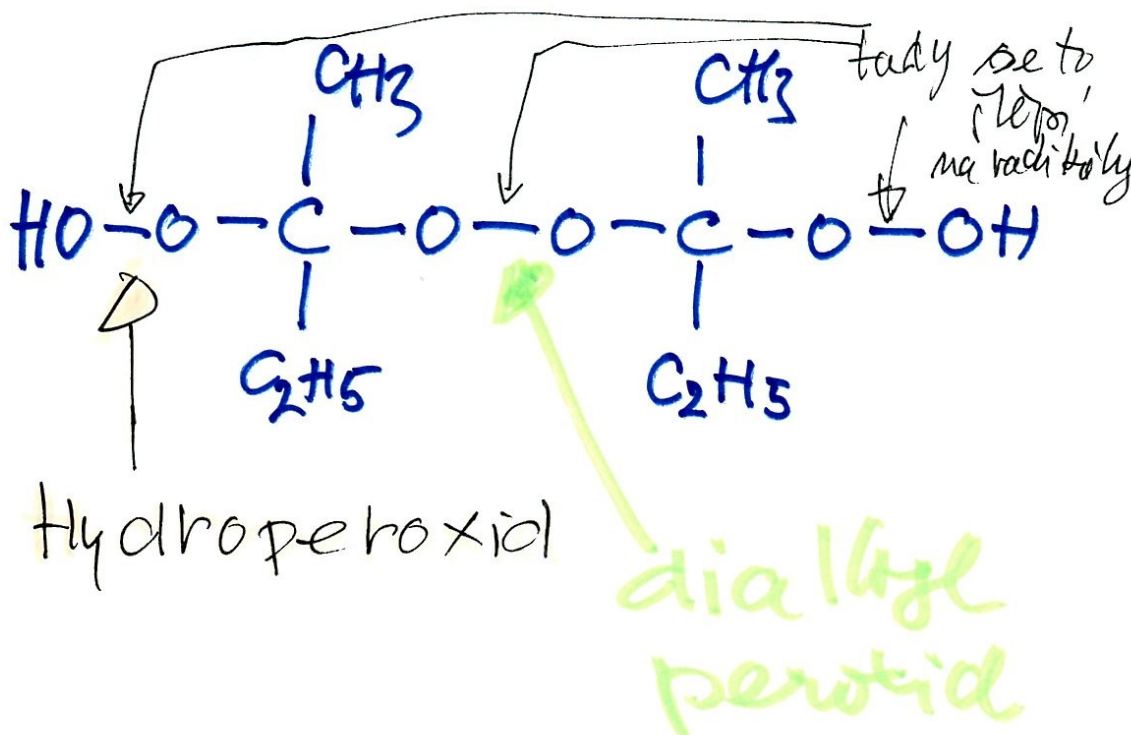
1. (11.20).



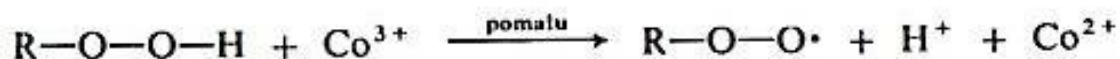
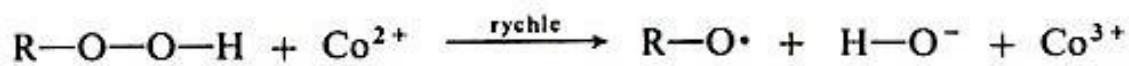
Iniciátorem reakce dvojně vazby v hlavním řetězci polyesteru a styrenu je sloučenina schopná vytvořit svým rozkladem částici s volným reaktivním elektronem. V případě UP se jedná téměř výhradně (v technické praxi výhradně) o organické peroxidy. Rychlost jejich rozkladu závisí na teplotě. Za vyšší teploty 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

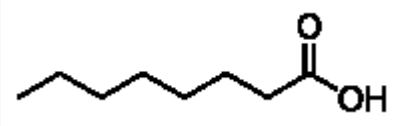
Středně reaktivní polyesterová pryskyřice jako roztok ve styrénu. Modifikující dikarboxylovou kyselinou je kyselina orthoftalová (není reaktivní při radikálové reakci). Kapalina se střední viskozitou.

PEROXAN ME-50L

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

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	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$
Vzhled	Olejovitá kapalina
Vlastnosti	
Molární hmotnost	144,211 g/mol
Teplota tání	16-17 °C
Teplota varu	237 °C
Hustota	0,910 g/cm³
Disociační konstanta pK_a	4,89

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 %

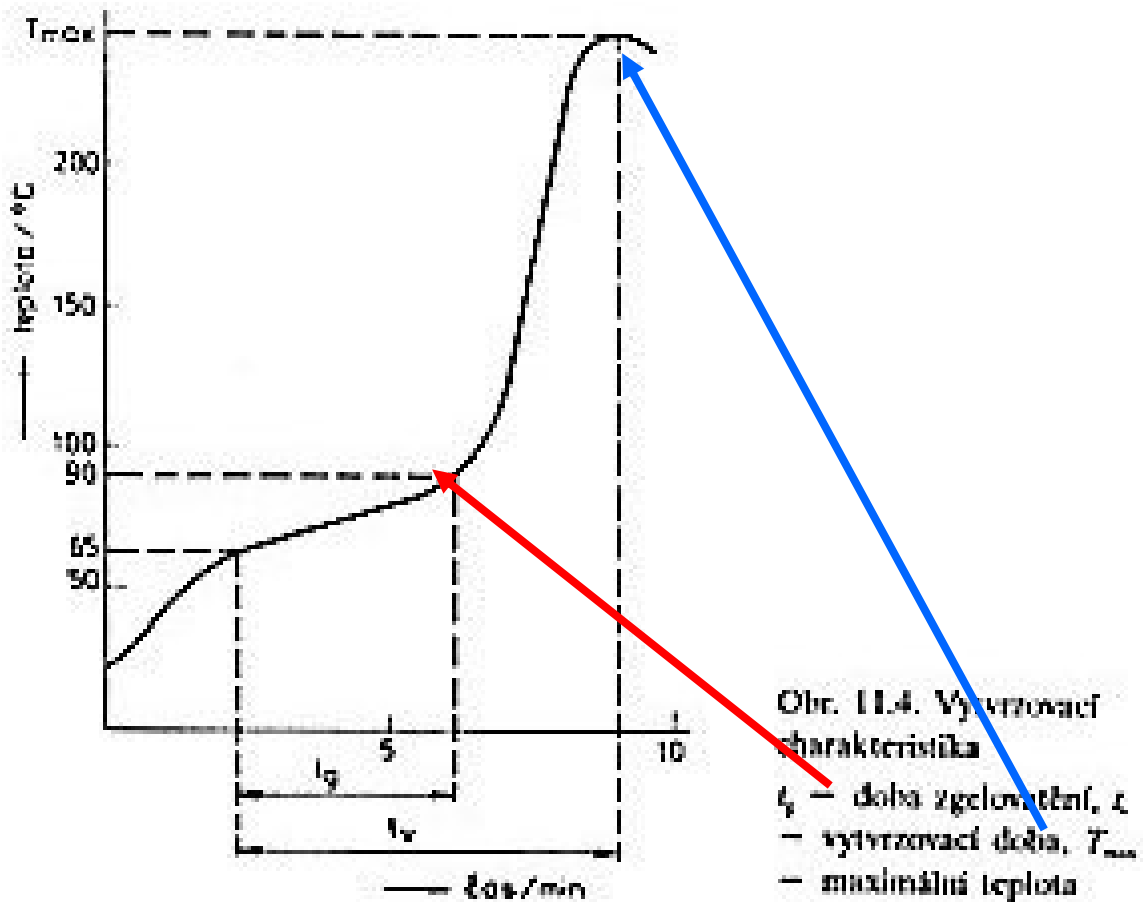
4. 1,1 %

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 nádoby o 45° - přestaneme míchat a odečítáme teplotu ještě 10 minut.
- Výsledky si skupiny vzájemně porovnají.

Pro názornost obrázek z literatury 1.



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

Stanovení doby zgelování při 25 °C (ČSN 04 0344)

Do kádinky se naváží $50 \pm 0,1$ g vzorku a jeho teplota se upraví na 25 °C. Pipetou se přidá normou jakosti předepsané množství iniciátoru a promíchá se. Pak se jinou pipetou přidá předepsané množství urychlovače, spustí se stopky a opět se promíchá. Kompozice se nalije do dvou zkumavek o vnějším průměru $18 \pm 0,5$ mm, délky 180 mm ke značce, nacházející se ve výšce 75 mm ode dna. Zkumavky se zazátkují korkovou zátkou obalenou hliníkovou fólií a umístí do vzdušné lázně termostatu udržujícího teplotu $25 \pm 0,5$ °C. V pravidelných časových intervalech, nejprve po 2 minutách, ke konci zkumavky po 30 s se kontroluje stav kompozice převrácením zkumavky. Zkouška je ukončena, když kompozice přestala téci. Výsledkem je aritmetický průměr dvou stanovení, které se od sebe 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 - 15 g
 6. 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
- Vsypeme plniva a tyčinkou dobře promícháme
- Výsledky si skupiny vzájemně porovnají.
- **Všimneme si smrštění při vytvrzování.**
- **Bude-li to možné, depolymerujeme v digestoři při 80 °C**

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).



