

Chemická recyklace polystyrénu

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

Číslo úlohy: 3/2014 jaro

Autor

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

Datum

28. března 2014

1. Obsah

1.	Obsah.....	1
2.	Souhrn	1
3.	Úvod.....	1
4.	Teoretická část.....	2
5.	Experimentální část.....	2
5.1	Použité materiály.....	2
5.2	Zařízení.....	2
5.3	Vyrobené vzorky	2
5.3.1	Sledování vlivu použitého PS na výtěžek styrénu	2
5.3.2	Doplňující úloha 1	3
5.3.3	Doplňující úloha 2.....	3
5.3.4	<i>Doplňující úloha 4</i>	3
5.3.5	<i>Doplňující úloha 5</i>	3
5.3.6	Doplňující úloha 6.....	3
6.	Literatura	3
7.	Zkratky	3
8.	Obrázky.....	4
9.	Přílohy.....	5

2. Souhrn

Návod obsahuje podklady pro bezpečné provedení úlohy – **Chemická recyklace polystyrénu**. Úloha je převzata z literatury 2 – skript UTB Zlín. Úloha byla předem vyzkoušena technickou Ústavu chemie.

Bezpečnostní list pro styren byl studentům vložen do studijních materiálů v předstihu jako samostatný dokumenty. Bezpečnostní listy pro H₂SO₄, KMnO₄ si vyhledejte na stránkách firmy Sigma Aldrich.

Laboratorní úlohu je nutno provádět v dobře táhnoucí digestoři, protože vznikající styren je nebezpečná a ve směsi se vzduchem výbušná látka.

3. Úvod

Pod pojmem PS rozumíme polymer styrénu. Tento může být jak pouhý homopolymer (obsahuje pouze styren) – **standardní polystyren**, tak kopolymer s polybutadienem – **houževnatý polystyren (HIPS – High Impact Polystyrene)**. PS je používán hlavně pro **vstřikování** a pro tvarování za tepla (**termoforming**). Dalším velmi rozšířeným použitím PS je jeho zpěněná podoba. Používá se jak k tepelné izolaci, tak k ochraně zboží při přepravě.

4. Teoretická část

PS je, společně s PMMA, jediným z běžných termoplastů, které lze chemicky recyklovat **DEPOLYMERACÍ**. Tento proces je obvykle prováděn za teplot 260 – 350 °C a je nazýván i jako **PYROLÝZA**. Tímto procesem miníme to, že z makromolekuly je postupně odštěpován monomer. V případě PS je to styren. V případě PMMA je to methylmetakrylát. **Styren je výsledným produktem prováděného procesu (úlohy).**

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

5. Experimentální část

5.1 Použité materiály

Některé výrobky jsou na obrázku 1.

PS GRANULÁT PŘÍRODNÍ

Prvotní PS

PS VÍČKO ČERVENÉ

Použitý PS výrobek

PS LŽIČKY RŮZNÝCH BAREV

Použitý PS výrobek

PS CUKŘENKA PŘÍRODNÍ

Použitý PS výrobek

PS PĚNOVÝ

Použitý PS výrobek

5.2 Zařízení

Podle návodu v příloze.

5.3 Vyrobené vzorky

5.3.1 Sledování vlivu použitého PS na výtěžek styrenu

1. PRÁCE BUDE PROVÁDĚNA VE DVOJICÍCH.
2. PS GRANULÁT PŘÍRODNÍ
3. PS VÍČKO ČERVENÉ
4. PS LŽIČKY RŮZNÝCH BAREV
5. PS CUKŘENKA PŘÍRODNÍ
6. PS PĚNOVÝ

5.3.2 Doplnující úloha 1

- Oxidace vyrobeného styrénu a zápis reakce chemickými rovnicemi

5.3.3 Doplnující úloha 2

- Změření indexu lomu a porovnání s tabulkovým údajem

5.3.4 Doplnující úloha 4

- *Termicky iniciovaná bloková polymerace vyrobeného styrénu (podle času, provede je vyučující)*

5.3.5 Doplnující úloha 5

- *Chemická recyklace PMMA prvotního + změřit index lomu produktu - podle času, provede jen jeden tým*

5.3.6 Doplnující úloha 6

- Změřit FTIR vzniklých monomerů

6. Literatura

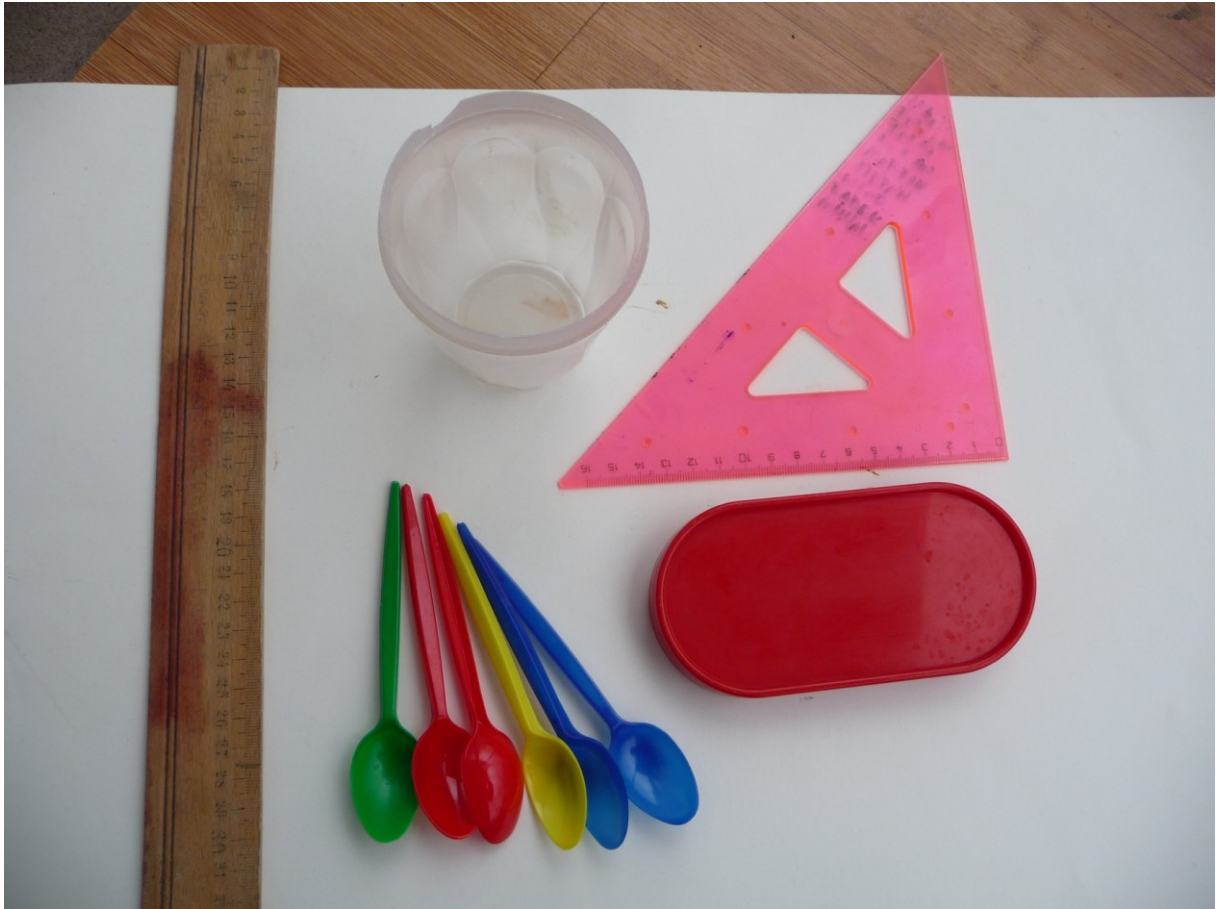
1. J. Mleziva, J. Šňupárek: POLYMERY – výroba, struktura, vlastnosti a použití
2. I. Kuřitka, P. Slobodan, N. Saha: RECYKLACE A ZNEŠKODŇOVÁNÍ TUHÝCH ODPADŮ. Skripta UTB Zlín, 2006.

7. Zkratky

PS – polystyrén

PMMA – polymethylmetakrylát

8. Obrázky



9. Přílohy

Scan ze skript UTB Zlín, úloha č. 5 PYROLÝZA POLYSTYRÉNU, str. 38 – 41

Tenkvrstvou chromatografií provádět nebudeme.

5. Pyrolýza polystyrenu

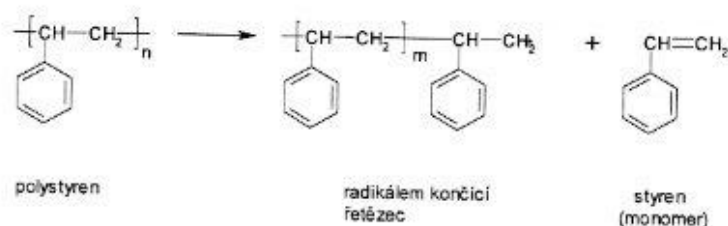
Úkol:

Pomocí pyrolýzy získejte z odpadního PS monomer. Stanovte výtěžek produktu a posuďte možnosti recyklace.

Úvod:

Jednou z metod recyklace polymerních materiálů je pyrolýza, která v některých případech umožňuje získávání jejich výchozích monomerů depolymerací, která probíhá za zvýšené teploty.

Depolymerace následovaná repolymerací je svého druhu ideální recyklační metodou (terciární recyklace), zejména pokud je odpad značně znečištěný, různobarevný a obsahuje plniva. Pouze několik polymerů je schopno depolymerace při zahřívání. Příkladem mohou být polystyren (PS) a polymethylmethakrylát (PMMA). Depolymerace probíhá radikálovým mechanismem, v obráceném smyslu než polymerace, tedy dochází k postupnému odštěpování monomeru z řetězce polymeru. Pro polystyren je proces znázorněn na obrázku č. 10. Základním předpokladem pro depolymerační mechanismus tepelné degradace polymeru je relativní stabilita vznikajícího radikálu. Nevýhodou je značná energetická náročnost procesu, ve srovnání s fyzikálními procesy zpracovávajícími nedestruktivně recyklované polymery. Na druhou stranu může být depolymerace energeticky výhodnější, než syntéza monomerů *de novo*. Také získáním a novou polymerací z přečištěného monomeru lze získat zcela čistý produkt.



Obr. 10 Depolymerace polystyrenu

Pomůcky:

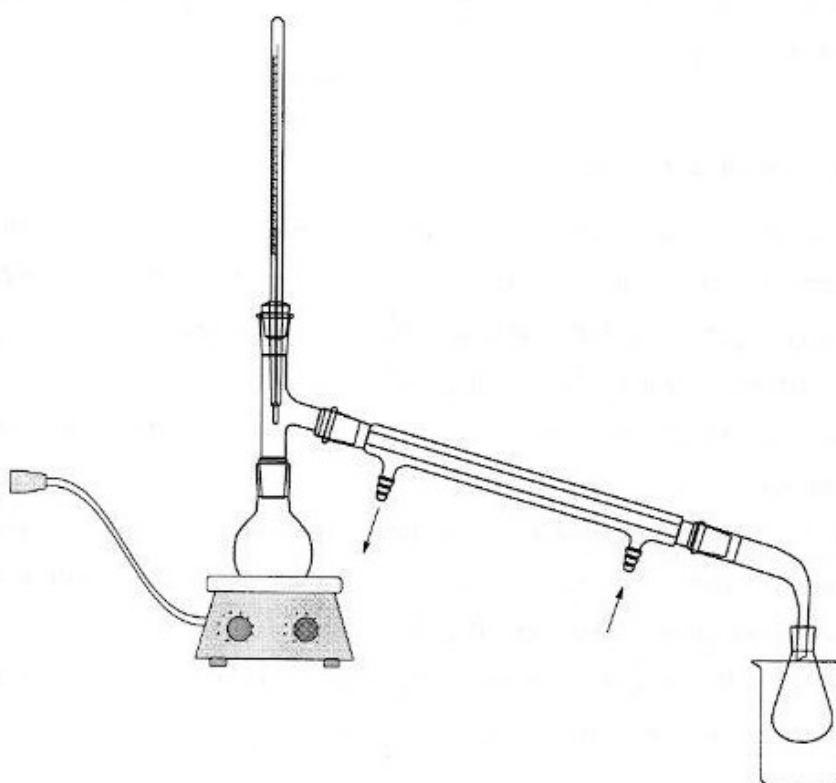
Laboratorní váhy, 50 ml baňka s kulatým dnem a zábrusem, chladič, topné hnízdo, předloha, ledová lázeň (miska, led, voda), skleněná tyčinka, lžička, kapátko, měkká tužka, vyvíjecí chromatografická komora.

Chemikálie:

Polystyren, studená voda + led, hexan p.a., silufol nebo alugram, toluen p.a., koncentrovaná kyselina sírová p.a., vodný roztok manganistanu draselného (0,5hm%).

Bezpečnost práce:

Pyrolýzu i manipulace s produktem provádějte v digestoři, po dobu experimentu dbejte zvýšené opatrnosti a vyvarujte se kontaktu produktu s kůží a jeho vdechování. Pozor na zápalnost produktu. Při práci s koncentrovanou kyselinou používejte ochranné brýle a rukavice, nepipetujte, stačí kapátko, pracujte nad fotografickou miskou.



Obr. 11 Schéma aparatury pro pyrolýzu PS.

Postup práce:**Příprava vzorku:**

Proto, aby se ušetřil čas v laboratoři, použijete předem připravený vzorek PS, postačí asi 5 g materiálu nadrceného na menší kousky.

Postup pyrolýzy PS:

1. Do 50 ml baňky s kulatým dnem převed'te navážku přesně asi 5 g PS.
2. Sestavte aparaturu (viz. obrázek č. 11) se sestupným chladičem, hlavu kolony obalte hliníkovou fólií, chladicí medium není třeba; ohřev zapněte až po kontrole aparatury vyučujícím.
3. Zahřívajte baňku v topném hnízdě (nastavte maximální teplotu 300°C, proč?) a zanedlouho můžete pozorovat v sestupném chladiči kapky destilujícího se produktu.
4. Vznikající produkt jímejte do ledovou vodou chlazené předlohy. Reakci ukončete, až se již netvoří žádný produkt. Nechte aparaturu zchladnout na laboratorní teplotu.

Produkt a jeho identifikace:

Po ukončení pyrolýzy vyjměte předlohu z lázně, zvenku osušte a zvažte. Popište vzhled produktu. Stanovte výtěžek procesu, po skončení experimentu zvažte i zbytek v pyrolýzní baňce, popište také jeho vzhled. Proved'te následující důkazní reakce:

1. Chromatografie na tenké vrstvě (silikagel, hexan), určete r_f . (viz. dále)
2. Přidejte kapku produktu ke 2 ml destilované vody a 2 ml konc. H_2SO_4 ve zkumavkách. Mísí se tyto kapaliny?
3. K asi 0,5 ml produktu přidávejte za protřepávání po kapkách vodný roztok $KMnO_4$. Pozorujte změnu zbarvení, zkoušku ukončete až zbývá jen nepatrné množství s vodou nemísitelného produktu. Popište probíhající děje.
4. Změřte FTIR absorpční spektrum produktu, pokud není spektrometr dostupný, pracujte se spektrem, které obdržíte od vyučujícího.

Tenkovrstvá chromatografie

1. Vzorek se nanese ve formě malé kulaté skvrnky na tenkou vrstvu (na start vyznačený tužkou na chromatogramu) a poté se nechá mobilní fáze vzlínat póry tenké vrstvy. Mobilní fáze (rozpouštědlo, nebo častěji jejich směs) unáší molekuly dělené látky ze vzorku, které se díky interakcím se stacionární fází více nebo méně zpožďují za postupujícím čelem mobilní fáze, čímž se směs dělí.

2. Nanášíme 0,1% až 5% roztoky v množství 200 nl až 20 μ l do skvrn o průměru 2 až 6 mm.
3. Chromatogram se vyvíjí v uzavřené chromatografické komoře, která je dobře nasycena parami mobilní fáze.
4. Vyvíjení se ukončí vybráním chromatogramu z vyvíjecí komory, když čelo mobilní fáze dosáhne téměř protilehlého okraje papíru či tenké vrstvy.
5. Čelo mobilní fáze se označí tužkou.
6. Chromatogram se vysuší a skvrny nebarevných analytů je třeba před vyhodnocováním chromatogramu detegovat použitím vhodné detekční metody.
7. Separované analyty jsou charakterizovány tzv. retardačním faktorem r_f , který je definován jako podíl rychlosti skvrny příslušného analytu a rychlosti čela mobilní fáze, což se prakticky určuje jako podíl vzdálenosti středu příslušné skvrny od startu ke vzdálenosti čela od startu.

Nakládání s produktem:

Zbylý čistý produkt předejte vyučujícímu. Odpad shromažďujte v odpadní zásobnici v digestoři.

Doplňující otázky:

1. Vyjádřete proces depolymerace PS a PMMA chemickými rovnicemi.
2. Jakou technologií se provádí depolymerace PMMA?
3. Jaké plasty lze recyklovat pyrolýzou? Jaký je produkt recyklace?
4. Vysvětlete průběh důkazních testů a reakcí produktu.
5. Interpretujte IR absorpční spektrum produktu.
6. Jaké jiné metody recyklace PS používají?
7. Jaké využití může mít recyklovaný styren?