

Úloha č. 3 – kopolymerace styrénu s maleinanhydridem s radikálovou (peroxidickou) iniciací

III. Polymerace monosubstituovaných ethylenů katalyzovaná volnými radikály

Nejjednodušší olefin, ethylen, polymeruje na větvený produkt vysoké molekulové váhy s teplotou tání podle rozsahu větvení mezi 110 a 135 °C.

Polyethylen malé hustoty byl poprvé připraven roku 1933 [2]. V malém laboratorním měřítku se obvykle připravuje pomocí radikálových iniciátorů při vysokých tlacích a teplotách. Při laboratorní přípravě polyethylenu velké hustoty se používá katalyzátoru na bázi titanu a polymerace se dělá při atmosférickém tlaku. Tyto experimenty jsou popsány v dalším oddílu. Je známo, že polyethylen připravený titanovým katalyzátorem má velkou hustotu a nízký stupeň větvení. Vlastnosti polyethylenu vyráběného při vysokém tlaku působením volných radikálů se mění od téměř lineárního produktu velké hustoty [109a] k vysoce větvenému materiálu malé hustoty [13, 14], podle polymeračních proměnných.

Vyšší alifatické olefiny-1, jako je propylen, buten-1 atd., nepolymerují volnými radikály do vysokých molekulových vah. Vyžadují katalyzátory na bázi halogenidů přechodných kovů nižšího mocenství (např. $TiCl_3$), které se někdy nazývají katalyzátory koordinačními, nebo různé typy hydrogenačních katalyzátorů, např. redukováný kyslíčník chromitý nanesený na kysličníku hlinitém. Nejobecnějším typem uhlovodíku, který polymeruje působením volných radikálů (kromě polyethylenu), je styren, jeho deriváty substituované na jádře a ostatní aromatické vinylové sloučeniny jako vinylnaftalen atd. Technického významu nabyly z nich jenom polystyren a polyvinyltoluen.

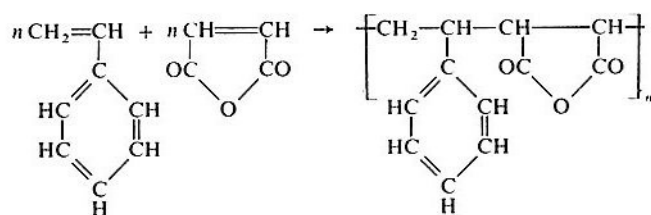
2.2.2 Roztoková polymerace

Při roztokové polymeraci je *monomer i iniciátor rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle*. To umožňuje dobře zvládnout tepelný režim polymerace, zejména tehdy, když použité rozpouštědlo vře při polymerační teplotě. Polymerační teplo se spotřebovává na odpaření rozpouštědla, které se po zkondenzování a ochlazení vrací zpět do reakční nádoby. Udržování konstantní teploty při polymeraci je tedy jednoduché. Zředěním monomeru rozpouštědlem se však zmenší rychlost polymerace a přenosovou reakci na rozpouštědlo se sníží polymerační stupeň polymeru.

Jestliže zůstane polymer rozpuštěn v použitém rozpouštědle, mluvíme o *homogenní polymeraci*. Roztok polymeru je možno použít pro přímé zpracování jako laky, lepidla, impregnace, na výrobu vláken a fólií. V případě potřeby lze polymer z roztoku izolovat přidáním srážedla nebo odpařením rozpouštědla.

Je-li polymer v použitém rozpouštědle nerozpustný a vypadává-li v průběhu polymerace v podobě vloček, jde o *polymeraci heterogenní*. Polymer má větší relativní molekulovou hmotnost než při homogenní polymeraci a po skončené polymeraci se snadno izoluje odfiltrováním.

2.2.2.1 Roztoková kopolymerace styrenu s maleinanhydridem (heterogenní polymerace)



Do baňky o objemu 500 ml nadávkujte 5,2 g maleinanhydridu, 150 ml benzenu a 5,5 ml vyčištěného styrenu. Baňku opatřete zpětným chladičem a reakční směs vyhřívejte na vodní lázni při 70 °C za občasného kroužení. Po úplném rozpuštění maleinanhydridu přidejte 0,25 g dibenzoylperoxidu. Za krátkou dobu nastane exotermická reakce, teplota se zvýší a začne reflux. Teplotu vodní lázně udržujte jednu hodinu tak, aby v baňce byl jen slabý var. Pak reakční směs ochladte, sraženinu kopolymeru odsajte a vysušte. Zjistěte výtěžek v gramech a v hmotnostních procentech.

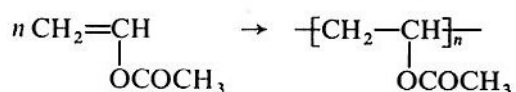
Kopolymer je možno přesrážet z acetonového roztoku do trojnásobného množství destilované vody.

- **Bezpečnost práce.** Práce s organickými rozpouštědly a monomery provádějte v digestoři, protože benzen, maleinanhydrid i styren jsou jedovaté látky. Benzen je hořlavina I. třídy, a proto zahřívání provádějte na vodní lázni vyhřívané elektricky. Skla digestoře musí být stažena. Dibenzoylperoxid při přehřátí a nárazu vybuchuje, a proto chraňte zrak štítem. Dodržujte předpisy pro práci s hořlavinami, důkladně větrejte.

Kontrolní otázky

1. Vysvětlete techniku roztokové polymerace.
2. Srovnajte a zdůvodněte možnost udržování konstantní teploty při blokové a roztokové polymeraci.
3. Objasněte princip kopolymerace. Využijte příklad kopolymeru z naší úlohy.

2.2.2.2 Roztoková polymerace vinylacetátu (homogenní polymerace)



Do zábrusové baňky o objemu 250 ml opatřené zpětným chladičem nadávkujte 25 g bezvodého methanolu vysušeného CaO a zahřejte jej na vodní lázni na 60 °C. Pak přidejte 0,5 g dibenzoylperoxidu a za pomalého kroužení baňkou jej rozpusťte. Najednou přilijte 50 g předestilovaného vinylacetátu a polymerujte za občasného zamíchání 2 hodiny při konstantní teplotě 65 °C. Po skončení polymerace roztok za stálého míchání ochlaďte. Část roztoku nalijte na dokonale čisté vodorovně položené tabulové sklo a po vysušení za laboratorní teploty fólii sejměte. Zbytek roztoku vlijte za stálého míchání do asi trojnásobného množství destilované vody a polymer tak vysrážejte. Po usazení polymeru kapalinu slijte, polymer pak odfiltrujte a vysušte při laboratorní teplotě.

- **Bezpečnost práce.** V příloze 1 a 2 vyhledejte možnost ohrožení chemikáliemi, s nimiž budete pracovat. Pracujte zásadně v digestoři, důkladně větrejte laboratoř.

Tady uděláme úpravu takto:

1. Benzen nahradíme toluenem.
2. Napřed si předestilují styren, protože se dodává se stabilizátorem proti oxidaci a polymeraci
3. Zahřívát na vodní lázni při 70 °C, baňka, zpětný chladič
4. Doby 30 a 60 minut, postupný odběr vzorků
5. Pak rozpustit a převářet do vody. Budeme potřebovat fritu na filtraci a sušárnu a váhy. Udělat obsah maleinanhydridu přes IFČ, ale musím sehnat kalibrační spektra u nás. (Úloha č. 13)

Chemikálie

1. Styren
2. Maleinanhydrid (seženu na ústavu)
3. Dibenzoylperoxid
4. Aceton na rozpuštění polystyrénu

Likvidace dibenzoylperoxidu, pokud ho někde rozsypeme

Dibenzoylperoxid je látka NEBEZPEČNÁ, která se nárazem či třením prudce rozkládá, až vybuchuje.

Pokud možno ho nikde nerozsypat. Pokud už k tomu dojde, opatrně ho nalepíme na mokrou papírovou vatu. Netřeme místo. Peroxid pak rozložíme dle následující reakce, kdy si činidlo předem čerstvě připravíme v množství cca. 150 ml.

7,5 g KI do 150 ml vody + 20 kapek HCl konc.

acylhydroperoxydy AcOOH (tj. peroxokyseliny), dialkylperoxydy ROOR a diacylperoxydy AcOOAc a též ozonidy. Při analýze peroxidu se především dokazuje peroxidická skupina (viz dále), pak následuje chromatografie [46] a proměření infračervených spekter [47].

V infračervených spektrech se objevuje absorpce kolem 877 cm^{-1} (—O—O—), která je však slabá a snadno zaměnitelná s jinými skeletálními vibracemi. Absorpce —OH hydroperoxidů je podobná absorpci —OH alkoholů. Peroxokyseliny absorbují kolem 3280 cm^{-1} (—OH) a 1750 cm^{-1} , tedy výše než u normálních esterů. Symetrické diacylperoxydy vykazují dublet karbonylu. Alifatické diacylperoxydy absorbují při 1815 cm^{-1} a 1790 cm^{-1} , absorpce aromatických sloučenin se málo posouvá k nižším frekvencím. Izolace a identifikace produktů rozkladu peroxidů (katalyticky, redukčně, oxidačně, hydrolyticky), která mnohdy neposkytuje jednotné produkty, tvoří další možnosti k určování konstituce této třídy [46].

Mezi obecné vlastnosti peroxidů patří, že se zahřátím prudce až s výbuchem rozkládají, takže manipulace s nimi vyžaduje opatrnost a šetrnost. Všechny peroxosloučeniny vylučují jod z okyseleného roztoku jodidu, avšak rychlost reakce je u různých typu peroxosloučenin různá. Za normální teploty nevylučují jod di-terc. butylperoxid, trimerní ketonperoxydy a ditrylperoxydy [48]:



