

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

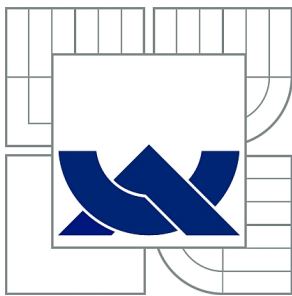
VINYLOVÉ PŘEDPOLYMERY - METODY PŘÍPRAVY A VYUŽITÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

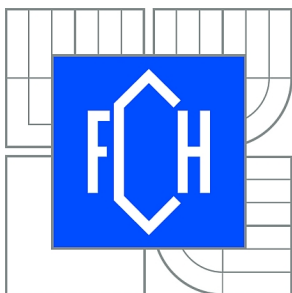
Bc. MIROSLAV ČERNÝ

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VINYLOVÉ PŘEDPOLYMERY - METODY PŘÍPRAVY A VYUŽITÍ

VINYL PREPOLYMERS - METHODS OF PREPARATION AND APPLICATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MIROSLAV ČERNÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. FRANTIŠEK KUČERA, Ph.D.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0633/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Miroslav Černý	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Mgr. František Kučera, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Vinylové předpolymery - metody přípravy a využití

Zadání diplomové práce:

- literární rešerše
- experimentální část zaměřená na přípravu, charakterizaci a využití vinylových předpolymerů
- shrnutí výsledků a závěr
- příprava výsledků práce k publikaci

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Miroslav Černý
Student(ka)

Mgr. František Kučera, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Teoretická část práce se zaměřuje na blokovou radikálovou polymeraci styrenu, methyl methakrylátu, vinyltoluenu a paramethylstyrenu. Shrnuje současné informace o kinetice a možnostech provedení blokové polymerace.

Experimentální část se zabývá přípravou polystyrenových předpolymerů blokovou polymerací s cílem nalezení optimálních podmínek přípravy předpolymerů pro následnou polymeraci do téměř 100% konverze. Hodnoty konverze byly stanovovány gravimetricky a molekulové hmotnosti byly získány na základě viskozimetrických měření pomocí Ubbelohdeho viskozimetru.

K předpovědi konverze monomeru v daném čase polymerace byly v experimentální části provedeny simulace zaměřené na závislost konverze na času. Rozdíly mezi skutečností a simulací jsou malé ve většině případů a nalezená podoba výpočtů kinetického chování poskytuje uspokojivé výsledky. V závěru práce byl na základě naměřených dat navrhnout nový postup pro přípravu polystyrenových předpolymerů.

ABSTRACT

The theoretical part of this thesis is focused on bulk radical polymerization of styrene, methylmethacrylate, vinyltoluene and paramethylstyrene. It summarizes actual informations about kinetics and performance possibilities of bulk polymerization.

Experimental part deals with polystyrene prepolymers preparation by bulk polymerization. The aim is to find optimal conditions for prepolymers preparation. Prepolymers should be usable for subsequent polymerization nearly up to 100% conversion. Conversion values were gravimetrically determined and molecular weights were obtained by viscosity measurements, which were realized by Ubbelohde viscometer.

In the experimental part, there were performed simulations targeted on conversion dependence on time. The purpose was a prediction of monomer conversion at a given time during polymerization. Differences between reality and simulation were low in most of cases and the found form of kinetic behavior calculations provides satisfying results. In the conclusion of this thesis was suggested a new procedure for polystyrene prepolymers preparation.

KLÍČOVÁ SLOVA

Styren, předpolymer, bloková polymerace, radikálová polymerace, 2- a 3-funkční iniciátor, živá polymerace, nitroxid, methyl methakrylát

KEYWORDS

Styrene, prepolymer, bulk polymerization, radical polymerization, bifunctional and trifunctional initiator, living polymerization, nitroxide, methyl methacrylate

CITACE

ČERNÝ, M. *Vinylové předpolymery - metody přípravy a využití*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 67 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. František Kučera, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování patří všem lidem, kteří mi umožnili vypracovat tuto diplomovou práci. Jde především o vedoucího práce Mgr. Františka Kučeru, Ph.D. za věnovaný čas a odborné vedení práce a laborantku Pavlínu Holzerovou za pomoc v laboratoři, dále Karla Štefku za vytvoření zádržného systému pro viskozimetr a Ing. Lukáše Běťáka za hodnotné připomínky k práci.

OBSAH

1	Úvod.....	6
2	Teoretická část.....	7
2.1	Bloková polymerace obecně	7
2.1.1	Iniciace	7
2.1.2	Propagace	9
2.1.3	Terminace	10
2.1.4	Přenos	11
2.1.5	Kinetika radikálové polymerace při nízkých a vysokých konverzích	11
2.1.6	Živé (pseudoživé) radikálové polymerace	13
2.2	Provedení blokových polymerací	15
2.2.1	Obecné vlastnosti polystyrenu (PS) a poly(methyl methakrylátu) (PMMA)	15
2.2.2	Bloková polymerace PS a PMMA v průmyslu	16
2.2.3	Kontinuální bloková polymerace styrenu	17
2.2.4	Bloková polymerace styrenu v odstředivém diskovém reaktoru	17
2.2.5	Srovnání mono-, bi- a trifunkčních iniciátorů pro polymeraci styrenu	18
2.2.6	Živé polymerace styrenu pomocí nitroxidů	21
2.2.7	Polymerace paramethylstyrenu (pMS) a vinyltoluenu	23
2.2.8	Vliv dodekanthiolu jako přenosového činidla na radikálové polymerace	24
2.2.9	Další polymerace – živé polymerace a kopolymerace MMA a styrenu	25
2.3	Shrnutí teoretické části	30
3	Cíl Práce	31
4	Experimentální část	32
4.1	Použitý materiál	32
4.2	Použité metody	32
4.2.1	Blokové polymerace styrenu a zpracování vzorků	32
4.2.2	Měření molekulové hmotnosti PS gelovou permeační chromatografií	33
4.2.3	Viskozimetrické měření molekulové hmotnosti PS	34
4.2.4	Metoda simulace průběhu konverze v čase při blokové polymeraci	36
4.3	Seznam provedených experimentů	41
5	Výsledky a diskuze.....	42
5.1	Bloková polymerace styrenu	42
5.1.1	Bloková polymerace styrenu (základní postup)	42
5.1.2	Blokové polymerace styrenu (upravený postup)	42
5.2	Stanovení molekulové hmotnosti PS pomocí Ubbelohdeho viskozimetru	46
5.3	Výsledné parametry předpolymerů	50
5.4	Výsledky simulací blokové polymerace styrenu	53
5.4.1	Simulace provedené dle externích polymerací	53
5.4.2	Simulace provedené dle vlastních polymerací	56
5.5	Shrnutí výsledků práce	61
6	Závěr.....	62
7	Seznam použitých zdrojů	63
8	Seznam použitých zkratk a symbolů	66

1 ÚVOD

Mezi vinylové polymery kromě jiných patří v rešerši práce uvedený polystyren řazený mezi velkoobjemové plasty, dále poly(methyl methakrylát) patřící mezi inženýrské plasty, tak poly(paramethylstyren) či poly(vinyltoluen), které patří mezi speciální plasty. Práce se nejvíce zaměřuje na polystyren. Jedná se o široce použitelný materiál zpracováváný převážně injekčním vstřikováním na mnoho různých výrobků a používaný v mnoha podobách (kelímky, hračky, elektrotechnické součásti, osvětlovací tělesa...). Použití polystyrenu má vyhlídky i do budoucna. Důvodem je snadnost přípravy či výroby, průhlednost (je amorfní), elektroizolační vlastnosti, přiměřená chemická odolnost a dobrá recyklovatelnost – prováděná fyzikální i potenciální chemická. Vlastnosti polystyrenu však omezují jeho použití na teploty pod 75 °C. Dále jej není možno používat ve venkovním prostředí (žloutne a křehne) a na mechanicky namáhané výrobky (je křehký). I přes určité nevýhody je však polystyren jedním z nejpoužívanějších plastů s dlouhou historií výroby. Nicméně se stále nachází nové metody výroby (polymerace) PS a zpracování tohoto plastu.

K možnosti vyrobit polystyren a dále jej zpracovávat na finální výrobky (polymerace → granulace → zpracování granulátu na výrobek) přibyla i možnost vše zjednodušit na výrobu blokových výrobků. Ta spočívá v blokové polymeraci styrenu, při které je možné využívat mezistupně. Mezistupněm je předpolymer, což je směs monomeru a polymeru o určitém stupni konverze (tj. přeměny monomeru na polymer). Předpolymery se vyskytují jako předstupeň vyrobeného polystyrenu i při průmyslové blokové polymeraci, kde následuje dopolymerování a následně zpracování. Při získávání blokových výrobků by šlo vše zjednodušit na 2 stupně (vznik předpolymeru a dopolymerování rovnou za vzniku výrobku). Předpolymer má mít takovou viskozitu, aby se dal přemístit do formy, kde by se polymerace dokončila za vzniku výrobku. Zároveň by bylo vhodné, aby konverze monomeru byla co největší, aby se ve formě při dopolymerování uvolnilo co nejméně polymeračního tepla. V první fázi je možno reakční směs míchat a zamezit tak přehřátí. Po přelití předpolymeru do formy již toto není možné kvůli rostoucí viskozitě, a tak je důležité, aby se uvolnilo co nejméně tepla, které by mohlo způsobit přehřátí vznikajícího výrobku. Čím méně tepla se ve druhé fázi přípravy blokového výrobku uvolní, tím větší výrobek půjde vyrobit.

Experimentální část práce se zabývá právě přípravou polystyrenových předpolymerů blokovou polymerací v baňce. Viskozita je hlídána magnetickým míchadlem (při vzrůstu viskozity předpolymeru se otáčky míchadla snižují). Polymerace je ukončena při vzrůstu viskozity na takovou úroveň, kdy již není možno směs míchat. Mechanismus je radikálový a jako iniciátory jsou použity dibenzoylperoxid a Luperox 101. U odebraných vzorků se stanoví konverze a molekulová hmotnost. Těmito parametry (a navíc dobou přípravy) je určena vhodnost připraveného předpolymeru pro další využití. Dopolymerování již není součástí této práce.

Práce se nezabývá pouze přípravou a porovnáním předpolymerů, ale také možností předpovědět chování systémů (dosažená konverze za čas) složených ze styrenu a určité koncentrace iniciátoru při určité teplotě. V případě dobře fungujících simulací by nebylo nutné provést všechny polymerace, ale některé by bylo možno jen nasimulovat.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Bloková polymerace obecně

Systém je při blokové polymeraci složen z monomeru, iniciátoru a vznikajícího polymeru (příp. regulátoru molekulové hmotnosti). Výhodou je tedy čistota směsi, která neobsahuje rozpouštědlo a stabilizátory emulze či suspenze. Polymerace je silně exotermní reakce s vysokou aktivační energií. Uvolněné polymerační teplo je možno odvést jen přes povrch kvůli vysoké viskozitě systému, která ztěžuje míchání. Z tohoto důvodu bývají reaktory, ve kterých bloková polymerace probíhá, ploché, aby byl povrch pro odvod tepla dostatečně velký. U polystyrenu a poly(methylmethakrylátu) (dále PS a PMMA) dochází (v inertní atmosféře) za pokojové teploty k velmi pomalé polymeraci, ale při vysokých teplotách může naopak dojít ke zuhelnatění jádra bloku. Ke chlazení se někdy používá odvod tepla pomocí vroucího monomeru následně vráceného do násady. Při polymeraci je důležitá inertní atmosféra, protože přítomnost kyslíku vede ke vzniku peroxoradikálů a za vyšších teplot i k degradaci polymeru [1] [2].

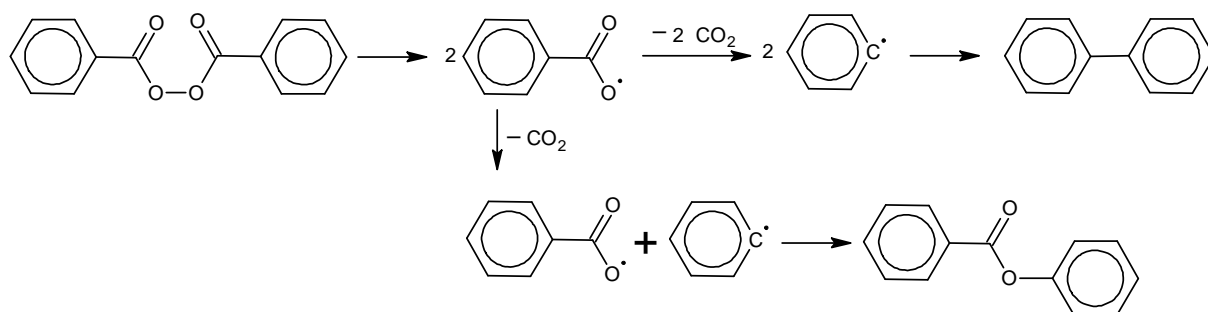
Je třeba rozlišit situace, kdy je polymer rozpustný či nerozpustný v příslušném monomeru. V případě nerozpustnosti se vznikající polymer vylučuje ve formě vloček za vzniku kaše. Pokud je polymer rozpustný ve svém monomeru (což v případě PS a PMMA platí), mění se reakční systém během polymerace na viskózní roztok a následně na tuhý blok nebo taveninu. Rychlost polymerace by měla s rostoucí viskozitou lineárně klesat, ale u polymerací některých monomerů od určité viskozity roste kvůli zpomalení terminace, kdy rostoucí makroradikály mají čím dál více omezenou pohyblivost, a tedy obtížněji terminují. Tento jev se nazývá gelový efekt. S pokračující polymerací viskozita dále roste, čímž se omezí i difúze monomeru k aktivním centrům a polymerace se výrazně zpomalí. Tomuto jevu se říká skelný efekt [2].

2.1.1 Iniciace

Iniciace je začátkem polymerace, což obnáší vznik aktivního centra, na které se mohou následně vázat molekuly monomeru za vzniku řetězce. Růstovými (aktivními) centry radikálové polymerace jsou radikály – tj. molekuly obsahující nespárovaný elektron, které jsou většinou elektroneutrální. Aktivní centrum vzniká reakcí primárního radikálu s molekulou monomeru. Pro iniciaci polymerace jsou však vhodné jen některé radikály. Pokud je radikál vysoce reaktivní a rezonančně nestabilizovaný, má krátkou střední dobu života (zlomek vteřiny) a kromě reakce s dvojnou vazbou monomeru se účastní vedlejších reakcí. V přítomnosti takových radikálů neprobíhá polymerace vůbec nebo vznikají jen produkty s nízkým polymeračním stupněm. Naopak málo reaktivní, stabilizované radikály reagují jen s jinými radikály a působí jako inhibitory polymerace. Pro polymeraci jsou vhodné radikály s přiměřenou reaktivitou. Takové radikály mají nízkou reaktivitu na výraznou účast ve vedlejších reakcích a jsou dostatečně reaktivní na to, aby reagovaly s monomerem. Střední doba života radikálu bývá při polymeraci běžně v řádu desetin až jednotek vteřin. Iniciace může probíhat více mechanismy. Dále jsou uvedeny jen mechanismy použitelné při blokové polymeraci vyjma polymerace iniciované zářením o vysoké energii [2].

Termický rozklad iniciátorů

Iniciátory se rozkládají při vyšších teplotách v rozmezí 40-140 °C. Aktivační energie rozpadu iniciátorů bývá v rozmezí 120-170 kJ/mol, což ukazuje na teplotní závislost rozpadu iniciátorů. Použité iniciátory jsou tak při běžných teplotách stabilní a dobře skladovatelné, ale při zahřátí u nich dochází k rozkladu na radikály. Největší význam pro radikálovou blokovou polymeraci mají diacylperoxydy, dialkylperoxydy, peroxyestery, peroxydikarbonáty, hydroperoxydy a azosloučeniny. U peroxidů vznikají radikály za polymeračních podmínek homolytickým štěpením vazby O-O. Některé radikály mohou následně odštěpit např. CO₂ a rekombinovat jako je ukázáno na Obr. 1. S monomerem tak nereagují všechny vzniklé radikály, což snižuje účinnost iniciace f , která je poměrem počtu radikálů iniciujících polymeraci ku celkovému počtu radikálů vzniklých rozpadem iniciátoru. Rychlost rozpadu iniciátoru je dána poločasem rozpadu charakteristickým vždy pro určitou teplotu. Rozklad peroxidů bývá při nižších teplotách často iniciován přísadou promotorů (např. pro dibenzoylperoxid se užívá za laboratorní teploty N,N-dimethylanilin) [2].



Obr. 1: Homolytické štěpení O–O vazby, odštěpení CO₂ a rekombinace primárních radikálů vzniklých z dibenzoylperoxidu. Vzniká bifenylný a benzoan fenylnatý [2].

Rychlost vzniku primárních radikálů R^{\bullet} iniciujících polymeraci s ohledem na to, že z iniciátoru vznikají 2 radikály a že iniciace má jen určitou účinnost f , je dána rovnicí:

$$\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = -2 \cdot f \cdot \frac{d[I]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I], \quad (1)$$

kde $[I]$ je koncentrace iniciátoru a k_d je rychlostní konstanta rozpadu iniciátoru [2].

Součástí rovnice vzniku primárních radikálů je rovnice pro rychlost neindukovaného rozpadu iniciátoru [2]:

$$v_d = k_d \cdot [I] \quad (2)$$

Rychlost reakce primárního radikálu s monomerem je podstatně vyšší než rychlost vzniku primárního radikálu, a tak je rychlost iniciace v_i určena rychlostí vzniku primárního radikálu [2].

Fotoiniciace

Rozklad peroxidů, azosloučenin i jiných látek na radikály může být způsoben i UV zářením. Takto se rozkládají sloučeniny s funkčními skupinami, jež absorbují energii záření nutnou pro disociaci vazby. Tyto látky se nazývají fotoiniciátory. Výhodami fotopolymerace je její nezávislost na teplotě a možnost zastavení reakce přerušením osvětlení. Rychlost iniciace v_i je úměrná intenzitě absorbovaného světla dle rovnice:

$$v_i = 2 \cdot \Phi \cdot I_a, \quad (3)$$

kde I_a je intenzita absorbovaného světla a Φ kvantový výtěžek [2].

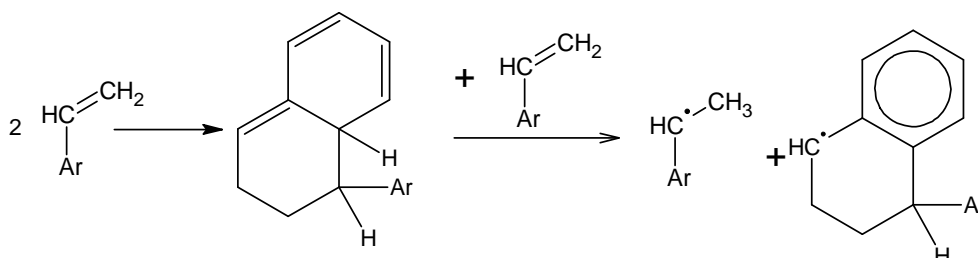
Intenzita absorbovaného světla je určena Lambert-Beerovým zákonem:

$$I_a = I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon \cdot b \cdot [F]}), \quad (4)$$

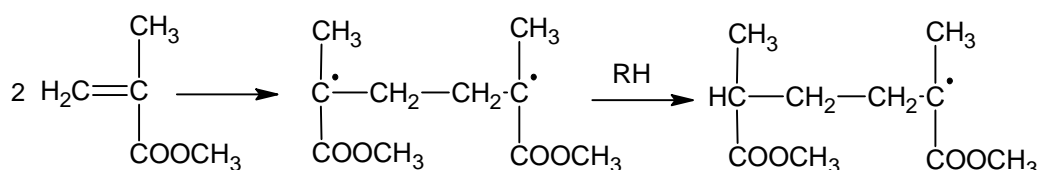
kde I_0 je intenzita dopadajícího záření, ε je molární absorpční koeficient, b je tloušťka vrstvy a $[F]$ je koncentrace fotoiniciátoru [2].

Termická polymerace

Některé monomery polymerují za vyšších teplot i bez zjevné přítomnosti iniciátoru. Většinou je polymerace iniciována rozpadem nečistot, ze kterých vznikají pomocí O_2 peroxidy a hydroperoxidy. Pokud monomery úplně vyčistíme a umístíme ve tmě, nepolymerují. Výjimkou je např. styren, který vytváří dimer Diels-Alderovou reakcí a tento dimer reaguje s další molekulou styrenu za vzniku radikálů. Tento mechanismus platí pro termickou i fotoiniciaci. Methylmethakrylát (dále MMA) reaguje za vzniku dimeru-biradikálu, který se následně přenosem atomu H mění na monoradikál. Mechanismy reakcí styrenu a methylmethakrylátu nejsou ještě plně objasněny [3].



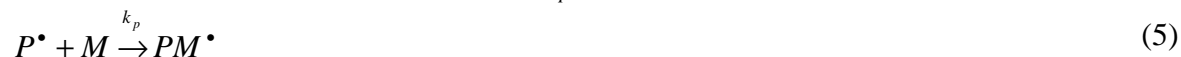
Obr. 2: Iniciace polymerace styrenu (Ar je benzenové jádro) [3].



Obr. 3: Iniciace polymerace methylmethakrylátu [3].

2.1.2 Propagace

Propagace následuje po iniciaci a představuje fázi růstu řetězce. Obecnou rovnicí propagace je adice monomeru M na aktivní centrum na rostoucí makromolekule P^{\bullet} . Mnohokrát opakovaná rovnice má rychlostní konstantu k_p a její jednotlivé provedení vypadá takto[2]:



Rychlost propagace v_p vychází ze vztahu [2]:

$$v_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p \cdot [P^{\bullet}] \cdot [M] \quad (6)$$

Koncentrace rostoucích radikálů se v systému udržuje nízká (řádově 10^{-8} - 10^{-9} mol·dm⁻³). Při vyšší koncentraci rostoucích radikálů by se rychlost reakce zvýšila tak, že by byl problém s odvodem reakčního tepla nebo by radikály začaly reagovat mezi sebou a došlo by ke snížení průměrného polymeračního stupně [2].

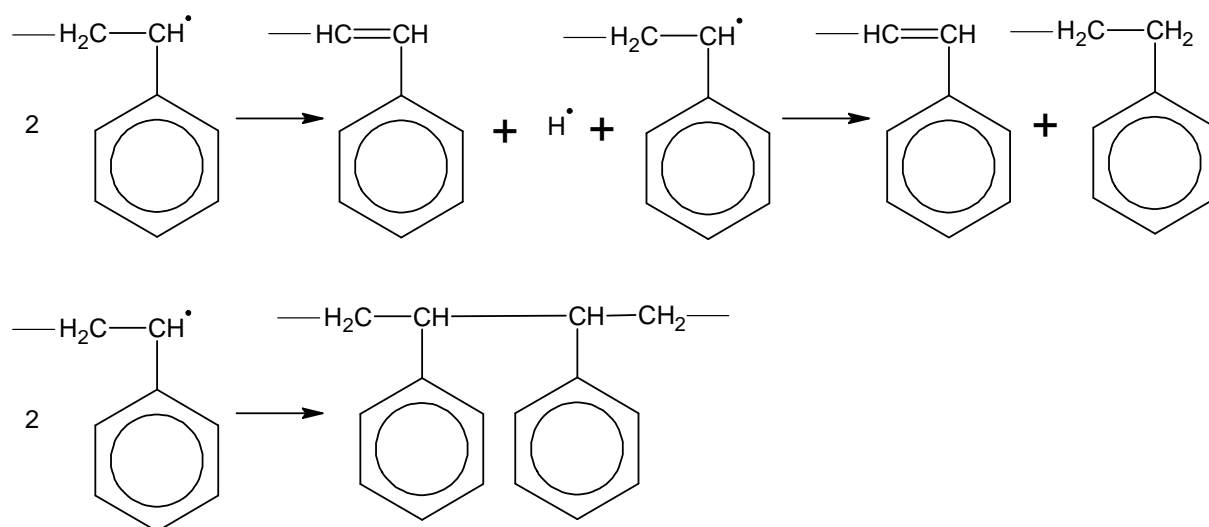
2.1.3 Terminace

Růst polymerního řetězce bývá ukončen po době růstu v délce jednotek vteřin. K zániku makroradikálů může dojít více způsoby. Obvykle je růst zakončen reakcí 2 makroradikálů v podobě rekombinace či disproportionace. Rovnice rekombinace vypadá takto:



přičemž k_t^r je rychlostní konstanta rekombinace [2].

Rovnice disproportionace, jejíž rychlostní konstanta se značí k_t^d vypadá takto[2]:



Obr. 4: Schéma terminace polymerace styrenu. Horní část znázorňuje disproportionaci, níže je schéma rekombinace.

Při rekombinaci se oba makroradikály spojí kovalentní vazbou, při disproportionaci vznikají 2 makromolekuly, z nichž jedna má na konci nenasycenou skupinu, která vzniká přesunem atomu vodíku z jednoho makroradikálu na druhý. Snáze probíhá rekombinace, která je kvůli nižší hodnotě aktivační energie méně závislá na teplotě. Rychlostní konstanty pro rekombinaci a disproportionaci se dají spojit do jedné konstanty k_t použitelné pro výpočet terminace obecně.

Rychlost terminace v_t vyjadřuje vztah [2]:

$$v_t = 2 \cdot k_t \cdot [P^\bullet]^2, \quad (9)$$

kde číslo 2 zohledňuje, že terminací zanikají 2 radikály [2].

Ve viskózních systémech je polymerace řízena difúzí a rostoucí radikály se obtížněji pohybují, což omezuje jejich vzájemné reakce a více se uplatňuje končení růstu makroradikálu reakcí s primárním radikálem. Terminace může nastat i deaktivací makroradikálu, např. reakcí s O_2 , za vzniku stabilizovaného radikálu neschopného adovat další monomer (např. $R-O-O^\bullet$). Látky schopné deaktivovat rostoucí makroradikály se užívají k zastavení polymerací. Mezi tzv. inhibitory patří např. chinony, alkylsubstituované fenoly, thiouhličitany a další. Inhibitory se užívají hlavně k zabránění polymerace, tj. ke stabilizaci monomerů při skladování. Existují i látky (retardéry) tvořící s makroradikály stabilizovanější

radikály než byly původní makroradikály. Takto vzniklé radikály adují monomer pomaleji a polymerace se zpomalí [2].

2.1.4 Přenos

Při přenosu se přenáší radikál z rostoucího řetězce na jinou molekulu – monomer, polymer, regulátor (záměrně přidávaná látka k regulaci polymeračního stupně) nebo iniciátor. Přenos s nízkomolekulárními látkami snižuje průměrný polymerační stupeň. Přenos je vždy spojen s výměnou atomu (H,Cl), který se přemístí na rostoucí řetězec za zániku radikálu na tomto řetězci. Radikál naopak vznikne v molekule, odkud atom pochází. Tento radikál může zahájit růst dalšího řetězce pokud není vysoce rezonančně stabilizován. Rychlost přenosové reakce v_{tr} je úměrná rychlostní konstantě k_{tr} , koncentraci radikálů $[P^*]$ a přenašeče $[HY]$ a celkový vztah je [2]:

$$v_{tr} = k_{tr} \cdot [P^*] \cdot [HY] \quad (10)$$

Aktivační energie přenosu je vyšší oproti aktivační energii propagace (růstu), a tak rychlost přenosových reakcí roste se stoupající teplotou více než rychlost růstových reakcí. Mírou přenosu (tj. přenosovou konstantou) C je poměr mezi rychlostními konstantami přenosu a růstu dle vztahu [2]:

$$C = k_{tr}/k_p \quad (11)$$

U přenosu s monomerem je hodnota míry přenosu C kolem 10^{-5} , takže vliv této reakce na polymeraci je zanedbatelný. Pokud je C (zde možno značit C_M) výrazně vyšší, může přenos s monomerem výrazně snižovat průměrnou hodnotu polymeračního stupně. Toto se děje jen při vysokých teplotách [2].

Při přenosu s polymerem se ukončí růst makromolekuly, ale na jiné makromolekule (přenašeči) vznikne radikál, což obvykle vede k růstu postranního řetězce. Výsledkem jsou rozvětvené řetězce. K přenosu dochází přednostně na takový atom uhlíku, kde vznikne stabilizovaný radikál. Míra přenosu se v tomto případě značí C_P [2].

Přenos s iniciátorem bývá vzhledem ke koncentraci iniciátoru zanedbatelný. V případě peroxidů dochází k přenosu alkoxy skupiny a vzniku $R-O^*$ radikálu. U hydroperoxidů majících poměrně velkou přenosovou konstantu C (u přenosu s iniciátory možno značit C_I) se předpokládá odštěpení atomu H. Azosloučeniny se přenosu neúčastní [2].

Kromě monomerů se ke snížení molární hmotnosti vznikajícího polymeru užívají i regulátory molární hmotnosti – látky s velkou přenosovou konstantou C (zde možno značit C_R). Platí, že k přenosu dochází snáze, pokud je původní radikál reaktivnější a vzniklý radikál stabilizovanější [2].

2.1.5 Kinetika radikálové polymerace při nízkých a vysokých konverzích

Kinetika polymerace při nízkých konverzích monomeru

Zde se uvažuje maximálně 5% konverze monomeru a vychází se z předpokladu, že všechny elementární reakce při radikálové polymeraci jsou nevratné a že spotřebu monomeru při iniciaci je oproti jeho spotřebě při propagaci možno zanedbat. Rychlost polymerace tak odpovídá rychlosti propagace (6). Reaktivita makroradikálů nezávisí na délce řetězce (pro růstové reakce tak platí vždy stejná rychlostní konstanta k_p) stejně jako rychlostní konstanta terminace k_{tr} . Polymerace probíhá v ustáleném stavu [2]:

$$\frac{d[R^*]}{dt} = 0; \frac{d[P^*]}{dt} = 0 \quad (12)$$

Primární radikály R^\bullet vznikají při rozpadu iniciátoru a spotřebovávají se při vzniku růstových center dle rovnice [2]:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_t \cdot [R^\bullet] \cdot [M] = 0 \quad (13)$$

Růstová centra P^\bullet vznikají iniciací a zanikají terminací, přičemž ve stacionárním stavu je rychlost těchto reakcí stejná. Tomu odpovídá rovnice [2]:

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = k_i \cdot [R^\bullet] \cdot [M] - 2 \cdot k_t \cdot [P^\bullet]^2 = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - 2 \cdot k_t \cdot [P^\bullet]^2 = 0 \quad (14)$$

Stacionární stav je při polymeraci dosažen řádově po jednotkách vteřin. Koncentrace radikálů P^\bullet (která je nízká a nelze ji přesně stanovit) a rychlost polymerace (propagace) se vyjadřuje z podmínky stacionárního stavu [2]:

$$v_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p \cdot [P^\bullet] \cdot [M] = k_p \cdot \sqrt{\frac{k_d}{k_t}} \cdot \sqrt{f} \cdot \sqrt{[I]} \cdot [M] \quad (15)$$

Předpokladem je konstantní koncentrace iniciátoru [2].

Délka kinetického řetězce a číselně střední polymerační stupeň (P_n)

S rychlostí polymerace souvisí délka kinetického řetězce, což je průměrný počet monomerních jednotek zreagovaných prostřednictvím 1 primárního radikálu. Kinetická délka řetězce není ovlivněna přenosem a je to poměr rychlostí propagace a terminace. Při termické iniciaci lze použít podmínky stacionárního stavu [2]:

$$L_{kin} = \frac{v_p \text{ stac.stav.}}{v_t} = \frac{k_p \cdot [M]}{2 \cdot \sqrt{f \cdot k_t \cdot k_d} \cdot \sqrt{[I]}} \quad (16)$$

Vztah mezi délkou kinetického řetězce a P_n je při vyloučení přenosu ovlivněna způsobem terminace – při rekombinaci je P_n 2krát větší než L_{kin} a při disproporcionaci jsou si obě veličiny rovné. Při průběhu obou způsobů terminace platí vztah:

$$P_n = \frac{2 \cdot L_{kin}}{1 + \lambda} \quad (17)$$

kde λ je podíl řetězců končících růst disproporcionací [2].

Pokud probíhají přenosové reakce, je P_n poměrem rychlosti propagace a rychlostí reakcí končících růst řetězce :

$$P_n = \frac{v_p}{v_t + \sum v_{tr}} \quad (18)$$

Vliv teploty na rychlost polymerace a P_n (při nízkých konverzích monomeru)

Rychlost radikálové polymerace v_p je dána rychlostními konstantami propagace, rozpadu iniciátoru a terminace, které je možno vztáhnout na celkovou rychlostní konstantu k_c . Vztah pro v_p je [2]:

$$v_p = k_p \cdot \sqrt{\frac{k_d}{k_t}} \quad (19)$$

Teplotní závislost jednotlivých konstant i k_c vyjadřuje Arrheniova rovnice (kde A_c a E_c jsou souhrnné hodnoty předexponenciálního faktoru a aktivační energie, A_p a E_p hodnoty pro propagaci, A_d a E_d hodnoty pro rozpad iniciátoru a A_t a E_t hodnoty pro terminaci) [2]:

$$\ln k_c = \ln A_c - \frac{E_c}{RT} = \ln \left(A_p \cdot \sqrt{\frac{A_d}{A_t}} \right) - \frac{E_p + 0,5 \cdot E_d - 0,5 E_t}{RT} \quad (20)$$

Závislost rychlosti polymerace na teplotě je možno vyjádřit rovnicí [2]:

$$\ln v_p = \ln k_c + \ln ([M] \cdot \sqrt{f} \cdot \sqrt{[I]}) \quad (21)$$

Celková aktivační energie bývá obvykle 80-100 kJ·mol⁻¹ rychlost polymerace vzrůstá 2–3krát při zvýšení teploty o 10 °C [2].

Kinetika polymerace při vysokých konverzích monomeru

Zde již nebývá konstantní koncentrace iniciátoru, který se může vyčerpat před spotřebováním veškerého monomeru. V takovém případě se polymerace ukončí (polymerace do mrtvého bodu). Pokud se ale přidá další iniciátor, polymerace pokračuje. Vyšší počáteční koncentrace iniciátoru zajistí vyšší konverzi monomeru, avšak sníží P_n , a tak je výhodnější dávkovat iniciátor do polymeračního systému postupně. Maximální konverze monomeru p^∞ je tak určena počáteční koncentrací iniciátoru a vztahem [2]:

$$p^\infty = \frac{[M_0] - [M_\infty]}{[M_0]} \quad (22)$$

Koncentrace iniciátoru s časem klesá dle vztahu [2]:

$$[I_t] = [I_0] \cdot e^{-k_d t} \quad (23)$$

Rychlost polymerace lze vyjádřit vztahem [2]:

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot \sqrt{\frac{k_d}{k_t}} \cdot \sqrt{f} \cdot [M] \cdot \sqrt{[I_0]} \cdot e^{-0,5 k_d t} \quad (24)$$

Se vzrůstající konverzí monomeru roste viskozita systému (gelový efekt), makroradikály mají omezenou pohyblivost, což zpomalí terminaci, naopak propagace díky tomu pokračuje se zvýšenou rychlostí. S dále rostoucí konverzí monomeru se zvýší viskozita systému, což sníží difúzi monomeru k růstovým centrum a zpomalí polymeraci (skelný efekt). Efekty jsou podrobněji popsány v kapitole Bloková polymerace [2].

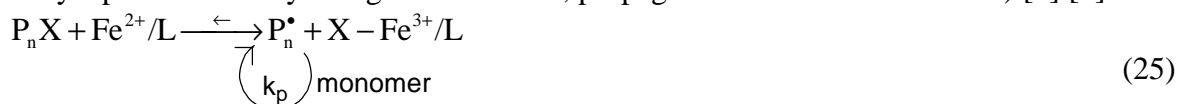
2.1.6 Živé (pseudoživé) radikálové polymerace

Existují systémy, kde je většina radikálů ve spící formě. Živé radikály (schopné kombinovat) se vyskytují pouze v malé koncentraci, což činí srážky nepravděpodobnými [1].

Existují 2 typy živých radikálových polymerací – radikálová polymerace s přenosem atomu (ATRP = atom transfer radical polymerization) a polymerace se stabilními volnými radikály (SFRP = stable free-radical polymerization) [3].

ATRP je použitelná pro mnoho monomerů včetně methylmethakrylátu a styrenu. Obvykle probíhá při teplotách v rozmezí 60-120 °C, někdy i při nižších. V případě blokové polymerace je v systému rozpuštěna sůl kovu, který může nabývat více oxidačních stupňů a alkyhalogenid (CHCl₃, CCl₄, benzylhalogenidy). Na sůl kovu je navázán ligand, který umožní rozpustnost soli v nepolárním prostředí. Takovou solí může být CuBr/L (L je organický ligand – např. 4,4-di-5-nonyl-2,2'-bipyridin), který působí jako aktivátor beroucí si halogen za zvýšení svého oxidačního čísla. Vzniká tedy CuBr₂/L a z alkyhalogenidu radikál, na který se váže monomer. CuBr₂/L působí jako deaktivátor schopný uvolnit Br za snížení oxidačního čísla

atomu mědi a navázání Br na rostoucí řetězec, jehož růst se tak zastaví (až do zachycení Br bromidem měďným). Platí, že soli obsahující chlor jsou méně účinné než soli obsahující brom. Reakci je možno vyjádřit rovnicí (25), kde je ale místo mědi užito železo. Mezi rostoucími a spícími radikály se ustaví rovnováha stejně jako mezi solemi s kovem ve vyšším a nižším oxidačním stupni (X je halogen a L je ligand, P_nX je alkylhalogenid vzniklý z původního alkylhalogenidu aktivací, propagací a následnou deaktivací) [1] [3]:



Číselně střední molekulová hmotnost roste úměrně konverzi. Molekulová hmotnost může dosáhnout hodnot 150 000 až 200 000. Index polydisperzity (PDI) může dosáhnout až hodnot 1,02 (teoreticky), ale obvykle platí že $PDI \leq 1,2-1,3$. Hodnotu PDI může snížit přídavek asi 10 mol.% CuBr₂ oproti CuBr [3].

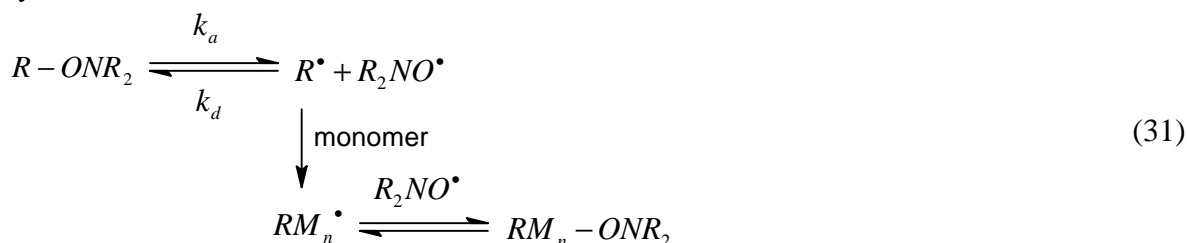
Podtypem ATRP je vratná ATRP užívající redoxní systém (Cu⁺/Cu²⁺,...) i radikálové iniciátory jako azobisisobutyronitril (AIBN). Kombinace 2 typů iniciace vede k rychlému průběhu polymerace bez ztráty nízké hodnoty PDI. V případě styrenu probíhá i tepelná iniciace [3].

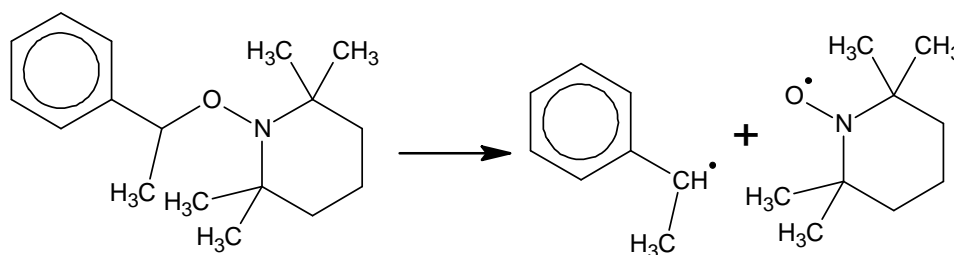
Mechanismus se nazývá přechodovým kovem katalyzovaná polymerace přenosem atomu a jeho iniciace probíhá takto (M_t je kov) [1]:



Radikál reaguje rychle s monomerem, pomaleji s halogenidem kovu a nejpomaleji s jiným radikálem. Konverze monomeru a délka řetězců jsou přímo úměrné době polymerace. PDI má hodnotu mezi 1,1 a 1,5 [1].

Druhý typ živé polymerace (SFRP) využívá organické sloučeniny rozpadající se na reaktivní radikály zahajující polymeraci a stabilní radikály (např. nitroxidy) působící jako deaktivátory. Obecný mechanismus vypadá takto (k_a je rychlostní konstanta aktivace a k_d je rychlostní konstanta deaktivace) [3]:





Obr. 5: Vznik stabilního radikálu 2,2,6,6 – tetramethyl-1-piperidinoxylu (TEMPO) z alkoxyaminu [3].

Pro polymerace při užití radikálu TEMPO je třeba vyšší teplota (125-145 °C) a delší reakční doba (1-3 dny). Polymerace při užití nitroxidů s atomy vodíku na α atomech uhlíku probíhají rychleji a při nižších teplotách. Dosažitelná molekulová hmotnost odpovídá ATRP. SFRP je vhodná např. pro styren, naopak pro methylmethakrylát je vhodnější ATRP. Výhodou SFRP je nepřítomnost kovů v systému [3].

2.2 Provedení blokových polymerací

V této pasáži jsou podkapitoly zabývající se polymeracemi PS, PMMA, poly(vinyltoluenu) (PVT) a poly(paramethylstyrenu) (poly-pMS) z praktického hlediska ve formě konkrétních příkladů. Jedná se o provedení blokové polymerace jako takové, o použití určitých iniciátorů (mono-, bi- a trifunkční peroxidy, AIBN, nitroxidy či směsi nitroxidů a peroxidů – může se tedy jednat i o živou polymeraci) a o použití různých monomerů (styren, vinyltoluen, paramethylstyren, methyl methakrylát). Cílem autorů zdrojových prací je připravit předpolymery s co nejvyššími konverzemi monomeru, s co nejužší distribucí molekulových hmotností, příp. s co nejnižšími hodnotami molekulových hmotností. Informace zde obsažené by měly být základem pro uskutečnění experimentální části této práce.

2.2.1 Obecné vlastnosti polystyrenu (PS) a poly(methyl methakrylátu) (PMMA)

Polystyren je amorfní, bezbarvý, transparentní, tvrdý polymer. Jeho výhodami jsou nízká elektrická a tepelná vodivost (izolant), nízká navlhavost a dobrá formovatelnost. Nevýhodami jsou křehkost, průměrná odolnost vůči olejům a omezenost použití na teploty pod bodem varu vody. Je rozpustný v aromatických a chlorovaných uhlovodících a je napadán dalšími sloučeninami jako oleji, alkoholy a kyselinami, které mohou způsobit popraskání [4][5].

PMMA je amorfní, bezbarvý, transparentní, tvrdý polymer odolný vůči UV degradaci. Má (např. proti polyethylenu) vyšší elektrickou vodivost – díky svému polárnímu charakteru. Je rozpustný např. v toluenu, octanu ethylnatém, dichlorethanu nebo v CHCl_3 . Nerozpouští se v alifatických uhlovodících, CCl_4 a alkoholech. Hoří pomalu modrým praskavým plamenem s malým množstvím kouře. Je odolný vůči zásadám, olejům a zředěným kyselinám. Je dobře recyklovatelný – při 450 °C dochází k pyrolýze za vzniku monomeru, jehož výtěžek je 97 % a více [5][6][7].

Tab. 1: Hodnoty vybraných vlastností PS a PMMA [6].

Polymer:	PS	PMMA
hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,05	1,19
T_g [$^{\circ}\text{C}$]	85 - 110	85 - 105
bod měknutí dle Vicata [$^{\circ}\text{C}$]	88 - 108	102 - 112
index lomu	1,59	1,49
modul pružnosti v tahu [GPa]	2,4 – 3,5	2,2 – 3,2
modul pružnosti v ohybu [GPa]	2,8 – 3,2	2,2 – 3,4
pevnost v tahu [MPa]	40	65 - 80
pevnost v tlaku [MPa]	77 -122	106
pevnost v ohybu [MPa]	83 - 118	110

2.2.2 Bloková polymerace PS a PMMA v průmyslu

Bloková polymerace PS

Polystyren se vyrábí suspenzní či blokovou polymerací s radikálovým mechanismem. Bloková polymerace styrenu se dříve prováděla v kontinuálních věžových reaktorech s 5-6 úseky. Nejdříve styren polymeroval při teplotě 70-90 $^{\circ}\text{C}$ bez iniciátoru na předpolymer s 30-40% konverzí, který byl kontinuálně dávkován do věžového reaktoru, kde protékal sekcemi s postupně se zvyšující teplotou (do 200 $^{\circ}\text{C}$). Získaná tavenina byla odtahována šnekem za oddělení zbytků monomeru pomocí sníženého tlaku [8].

Dnes se používá polymerace do neúplné konverze poskytující čistý a kvalitní produkt. Používají se vertikální nebo horizontální reaktory s pístovým tokem nebo reaktory speciální konstrukce s promícháváním. Monomer se nejdříve mísí s 5-10 % ethylbenzenu a po ohřátí jde do reaktoru. Iniciace polymerace je termická. Získaný viskózní roztok polymeru se zbaví monomeru a ethylbenzenu na filmové odparce za sníženého tlaku. Tavenina PS je vedena do granulačního zařízení [8].

Po polymeraci obsahuje získaný PS zbytky monomeru. Zdraví škodlivé nejsou koncentrace styrenu pod 1000 ppm, nicméně styren je cítit až do koncentrace 400 ppm, což dále omezuje např. na použití obalů z PS pro potraviny. Styren se odstraňuje při teplotách v rozmezí 230-260 $^{\circ}\text{C}$ a tlacích zhruba 650 – 1300 Pa a jeho koncentrace může klesnout až na 200 ppm. Cestou, jak se dostat pod rovnováhu, je nahradit styren v plynné fázi jinou látkou, a sice netoxickou, levnou, kondenzovatelnou a dobře oddělitelnou (tedy vodou, dusíkem, ketony apod.). Tento způsob však vyžaduje více času. Dalším způsobem zrychlení odstranění styrenu z PS je zrychlení tvorby bublin a zvětšení jejich množství pomocí nukleačních činidel nebo ultrazvuku. Tímto způsobem se nedá dostat pod rovnováhu. Styrenu je možné se rychleji zbavit při vyšší teplotě. Při teplotách nad 260 $^{\circ}\text{C}$ se ale PS rozkládá, což se řeší přidáním fenolických antioxidantů [4].

Je možno využít i čističe (scavengers). Problémem je však setkání molekul čističe a styrenu ve viskózním polymeru, proto musí být koncentrace čističe vyšší než by odpovídalo stechiometrii, což však hrozí kontaminací polymeru. Ideální čistič je levný, netoxický, inertní při polymeraci, s nízkou molekulovou hmotností a velmi reaktivní se styrenem nad teplotou 230 $^{\circ}\text{C}$. Příklady čističů jsou nenasyčené mastné kyseliny, cyklopentadieny či peroxidy [4].

K odplynění se dají využít i molekulová síta (silikagel, montmorillonit), kde je ale nebezpečí kontaminace PS anorganickými částicemi. Odplynit se dá i pevný polymer. K tomu se používá γ i β záření (svazek elektronů). Svazek elektronů je schopný rozštěpit C-H

vazbu za vzniku radikálu (na řetězci), který je reaktivní a reaguje se zbytkovým monomerem. Proces musí být prováděn v inertní atmosféře, jinak hrozí vznik peroxidů na místech vzniklých radikálů. Optimální teplota je asi 80 °C [4].

Bloková polymerace PMMA

Při výrobě PMMA se užívá několik technologií blokové polymerace lišících se tvarem formy (pro výrobu desek, trubek a tyčí). Výrobek se často označuje jako organické sklo [8].

Při blokové polymeraci methylmethakrylátu se nejdříve monomer zahřeje v předpolymeračním kotli (100-1 000 dm³) na 60-90 °C a rozpustí se v něm 0,1 % dilauroylperoxidu nebo AIBN. Po dosažení 5% konverze se předpolymer ochladí, zfiltruje do hliníkového zásobníku a z něj se odvažuje na jednotlivé desky. Další polymerace probíhá mezi 2 skleněnými deskami distancovanými profilem z PVC a se stlačitelným těsněním. Formy naplněné předpolymerem se zahřejí, čímž se znovu zahájí polymerace. Ta probíhá při 30-130 °C za odvodu polymeračního tepla proudícím vzduchem nebo vodou [8].

Výroba probíhá i kontinuálně mezi nekonečnými ocelovými pásy (šířka je 3 m a délka 250 m), které jsou utěsněny PVC hadicí. Pásy se pohybují po válcích různými teplotními zónami a mezi ně se dávkuje předpolymer. Povrch produktu závisí na povrchu ocelových pásů a kvalita výrobků bývá obvykle horší ve srovnání s diskontinuální výrobou. Blokovou polymerací vzniká obecně nezesítený i částečně zesítený zcela amorfní produkt s velmi dobrými vlastnostmi [8].

2.2.3 Kontinuální bloková polymerace styrenu

Blokovou polymerací styrenu je možno získat koncové výrobky. Příprava používá automaticky chlazený tank a trubkový reaktor. U odtoku z tanku je odplyňovač. Autoři článku provedli 3 způsoby polymerace – v míchaném tanku, v uzavíratelném průtočném reaktoru a v trubkovém reaktoru. Konverze monomeru byla určena jako funkce času a teploty. Jako nejlepší byla určena předpolymerace do 70-75% konverze v míchaném tanku a dopolymerování v trubkovém statickém mixéru (průměr 0,254 m) do 90% konverze [9].

2.2.4 Bloková polymerace styrenu v odstředivém diskovém reaktoru

Technologie polymerace s využitím odstředivého diskového reaktoru umožnila rychlejší přenos hmoty i tepla v reaktoru. Rotace disku reaktoru zlepšila promíchávání a snížila rychlost terminace, což obecně zrychlilo polymeraci. Polymerace je využitelná pro tenké filmy a vinylové monomery (styren, methylmethakrylát...) [10].

Polymerace proběhla ve 2 stupních. Předpolymer byl připraven v násadovém reaktoru a dopolymerování probíhalo v rotačním diskovém reaktoru. První stupeň probíhal ve skleněném reaktoru (200 cm³) se zpětným chladičem v atmosféře N₂ při teplotě 70 °C. Rychlost promíchávání byla 300 otáček za minutu. Do násady bylo přidáno 0,5; 1 nebo 1,5 hm.% (oproti hmotnosti monomeru) AIBN jako iniciátoru a po 140 minutách byla konverze monomeru od cca 55 % do asi 80 % dle koncentrace iniciátoru. Různými polymeračními časy při koncentraci 1 hm % iniciátoru byla dosažena konverze 30-56 % [10].

Uzavíratelný reaktor použitý v 2. kroku obsahoval odstředivý disk s povrchem z nerezové oceli s průměrem 200 mm, přívod předpolymeru (skleněná trubka) a sběrač produktu. Nad diskem byl talíř ve výšce 25 mm. Produkt získaný na disku z něj byl shazován a následně sražen okolní ocelovou stěnou a zachycen ve sběrači. Reaktor byl chlazen vodou kvůli

zabránění polymerace. Produkt získaný z reaktoru tímto reaktorem prošel ještě 2x, přičemž reaktor byl již vyhřátý na 50 °C [10].

Během polymerace byl předpolymer odebírán a byla gravimetricky stanovována konverze monomeru (po 24h pobytu ve vakuové sušárně při 25 °C). Podobně byla stanovována i konverze během 2. stupně polymerace. Molekulové hmotnosti a jejich distribuce byly měřeny gelovou permeační chromatografií (GPC) [10].

Při použití vyšších koncentrací iniciátoru nebyly významné problémy s mícháním směsi až do konverze 80 %, potom viskozita významně rostla. Konverze produktu rostla s rostoucí konverzí předpolymeru (např. z 50% na 90% při 3-násobném projití diskovým reaktorem) a s rostoucí rychlostí otáček disku (v rozsahu 400-1 500 otáček za minutu, při vyšších otáčkách již ne). Během 2. stupně se měnily M_n , M_w a PDI. Např. při užití předpolymeru s 50% konverzí při 3-násobném projití rotačním diskovým reaktorem klesla M_n z 30,2 na 27,2 kg·mol⁻¹, M_w z 45,4 na 45,3 kg·mol⁻¹ a PDI vzrostl z 1,5 na 1,67 [10].

2.2.5 Srovnání mono-, bi- a trifunkčních iniciátorů pro polymeraci styrenu

Srovnání monofunkčního a bifunkčních iniciátorů pro polymeraci styrenu

Monofunkční iniciátory jsou široce využívány, ale ke zvýšení rychlosti polymerace se užívá vyšší teplota a vyšší koncentrace iniciátoru, což vede k nižším molekulovým hmotnostem. Je snaha vyvinout bifunkční iniciátory, které by zajistily vysokou polymerační rychlost bez snížení průměrné molekulové hmotnosti [11].

Byly porovnávány monofunkční dibenzoylperoxid (DBP) a 2-funkční 2,5-dimethyl-2-5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan (Luperox 256, dále L256) a 1,4-bis(t-butylperoxycarbo)cyklohexan (D162). U iniciátorů byly porovnávány rychlostní konstanty rozpadu v závislosti na teplotě – k_d pro první O-O vazbu a u 2-funkčních iniciátorů i k_{d2} pro druhou O-O vazbu. Hodnoty k_d a k_{d2} byly měřeny např. při teplotě 100 °C a jsou uvedeny v Tab. 2 [11].

Dále byla sledována závislost konverze styrenu a M_w PS na čase při teplotě 90 °C při různých koncentracích iniciátorů (0,01, 0,005 a 0,00125 mol·dm⁻³). Podobných hodnot konverzí a M_w se dosáhlo použitím DBP nebo D162. L256 poskytl vyšší hodnoty konverze za stejný čas a vyšší M_w než při užití DBP a D162.

Sledování závislosti koncentrace iniciátoru na konverzi (resp. při jaké konverzi se iniciátor vyčerpá) proběhlo při teplotě 100 °C. V případě použití L256 platí, že k vyčerpání došlo při nižších konverzích než při užití D162 či DBP. Byla sledována i závislost PDI na konverzi, kde opět DBP a D162 poskytly velmi podobné hodnoty. L256 poskytl vyšší hodnoty PDI. Výsledky daných veličin jsou vyčtené z grafů a jsou vepsány do Tab. 3 [11].

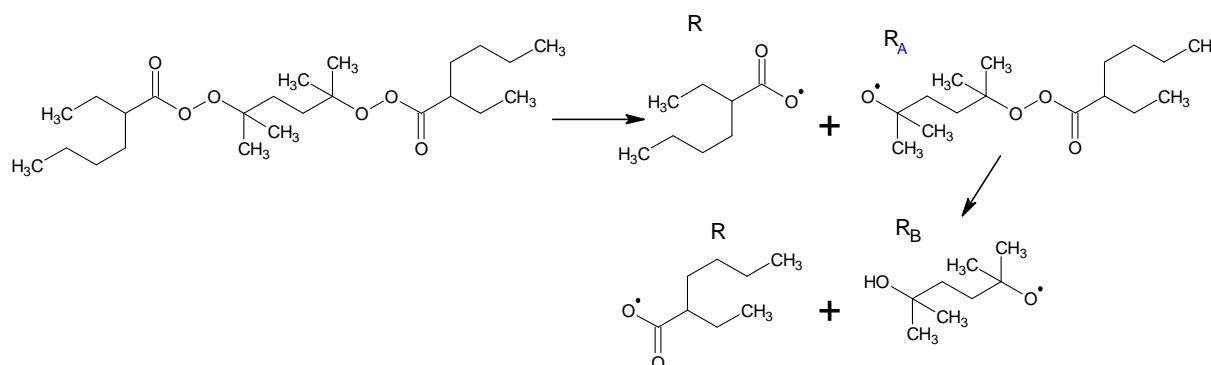
Článek se celkově zabývá porovnáním zmíněných 1- a 2-funkčních iniciátorů. Výsledkem však je, že výhodnost použití 1- nebo 2-funkčního iniciátoru pro polymeraci styrenu nezávisí nutně na funkčnosti iniciátoru, ale na konkrétním iniciátoru a na tom, jakou veličinu sledujeme a jakých hodnot v jejím případě chceme dosáhnout [11].

Tab. 2: Hodnoty rychlostních konstant k_d a k_{d2} při 100°C pro různé iniciátory [11].

iniciátor	DBP	D162	L256
k_d [min ⁻¹]	0,02	0,01	0,05
k_{d2} [min ⁻¹]	–	0,002	0,024

Tab. 3: Hodnoty různých veličin pro polymeraci styrenu za užití odlišných iniciátorů. Jsou to hodnoty času do dosažení 50% konverze monomeru při 90 °C, hodnoty M_w při 90 °C a různých časech, hodnoty konverze při vyčerpání iniciátoru při 100 °C, hodnoty PDI při 50% a téměř 100% konverzi při 90 °C [11].

iniciátor	DBP	D162	L256	DBP	D162	L256	DBP	D162	L256
konc. [mol·dm ⁻³]	0,00125			0,005			0,01		
dosažení 50% konverze [min]	750	600	300	250	250	175	200	175	125
M_w [kg·mol ⁻¹]/250 min	350	350	450	250	250	300	200	200	250
M_w [kg·mol ⁻¹]/500 min	450	450	600	350	350	500	400	400	400
konverze při vyčerpání iniciátoru [%]	70	70	40	100	100	60	100	100	70
PDI/50% konverze	1,9	1,9	1,9	1,7	1,7	2,1	1,6	1,6	2,2
PDI/100% konverze	2,1	2,1	2,4	2,5	2,5	3,6	2,7	2,7	4,2



Obr. 6: Termický rozpad 2-funkčního peroxidu L256 (rozpad typický pro 2-funkční iniciátory), který se rozpadá na radikály R a R_A. Radikál R_A se dále rozpadá na radikály R a R_B [12].

Polymerace styrenu pomocí 2-funkčního peroxidu

Článek [12] se zabývá mimo jiné blokovou polymerací styrenu pomocí 2-funkčního iniciátoru L256. Bloková či roztoková polymerace proběhla bez přítomnosti O₂ při teplotách v rozmezí 50 – 80 °C. Polymerace byla zastavena ochlazením. Produkt byl vysrážen v methanolu, rozpuštěn v tetrahydrofuranu a opět vysrážen v methanolu a potom sušen ve vakuu při 50 °C. Konverze byla počítána dle změny objemu. M_n , M_w a PDI byly zjišťovány pomocí GPC [12].

Molekulové hmotnosti a PDI byly zjišťovány dvakrát pro polymeraci styrenu při 70 °C po dosažení určitých hodnot konverze (viz. Tab. 4) – před a po tepelné úpravě – tj. pobytu po dobu 20 h při teplotě 100 °C v chlorbenzenu způsobujícího štěpení O–O vazeb. Molekulové hmotnosti se dle naměřených dat při štěpení peroxidových vazeb výrazně neměnily, což znamená, že O–O vazby byly umístěny převážně v koncových částech řetězců.

Byla sledována doba dosažení 10% konverze při určitých teplotách a počátečních koncentracích O–O vazeb. Tato data jsou ukázána v Tab. 5 [12].

Tab. 4: Hodnoty M_n , M_w a PDI pro PS získaný polymeracemi do konverzí 9,9 a 40,6 % před a po tepelné úpravě v chlorbenzenu [12].

konverze [%]	9,9	9,9	40,6	40,6
před/po tepelné úpravě	před	po	před	po
M_n [g·mol ⁻¹]	20 300	20 100	23 600	22 500
M_w [g·mol ⁻¹]	33 900	35 200	41 400	41 300
PDI	1,67	1,76	1,76	1,84

Tab. 5: Hodnoty času potřebného k dosažení 10% konverze styrenu za určitých teplot a koncentrací peroxidových vazeb v systému. Data byla vybrána z grafů [12].

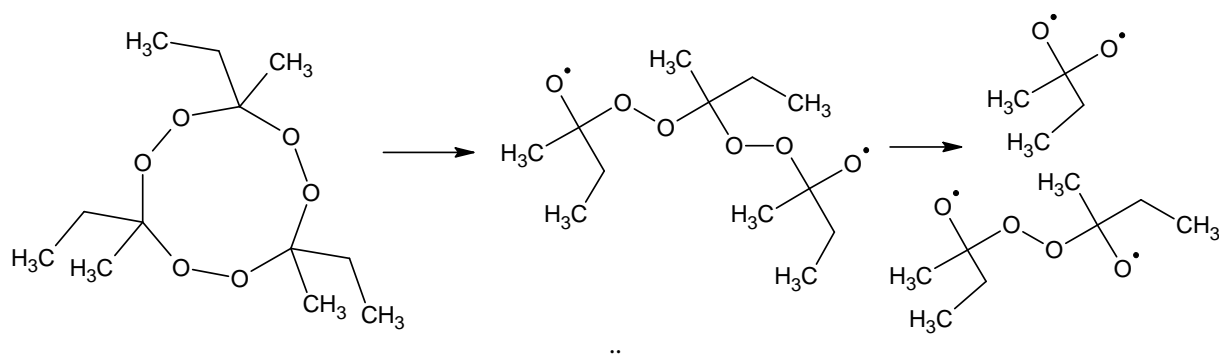
t [°C]	55	80	60	60	70	70
konc. O-O vazeb [mol·dm ⁻³]	0,08	0,08	0,02	0,2	0,02	0,2
t [h]	2,75	0,25	3	1	1,25	0,5

Polymerace styrenu pomocí 3-funkčního cyklického peroxidu

K polymeraci styrenu byl užit iniciátor 3,6,9-triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan (TETMTPA) [13]. Polymerace probíhala v uzavřených skleněných ampulích s N₂ atmosférou uvnitř při teplotách 120-160 °C (olejová lázeň) s koncentrací TETMTPA 0,005-0,015 mol·dm⁻³. Získaný polymer byl rozpuštěn v tetrahydrofuranu, vysrážen v ethanolu a vysušen ve vakuu. Konverze monomeru byla stanovena gravimetricky a molekulové hmotnosti a jejich distribuce pomocí GPC. Byla zjišťována doba do dosažení 100% konverze monomeru nebo konverze při konci měření, dále M_n , M_w a PDI pro dané rozmezí teplot a koncentrací iniciátoru. Vybraná data jsou uvedena v Tab. 6. Pomocí diferenční skenování kalorimetrie (DSC) bylo zjištěno, že připravený PS obsahuje v řetězci O-O vazby vzniklé reakcí s iniciátorem. Dále bylo zjištěno, že jejich aktivita je stejná jako u iniciátoru. Vznikly cca 3 O-O vazby v jednom řetězci, ale po jejich tepelném rozkladu při diferenční skenování kalorimetrii se molekulová hmotnost nesnížila, protože většina peroxidových vazeb se roztrhla již během polymerace. PS s O-O vazbami dokonce fungoval jako iniciátor a v přítomnosti jiného monomeru vznikl blokový kopolymer [13].

Tab. 6: Konverze, M_n , M_w a PDI pro určité teploty, koncentrace iniciátoru a doby polymerace styrenu za iniciace TETMTPA. U M_n a M_w jsou uvedeny jen přibližné hodnoty.

t [°C]	konc. TETMTPA [mol·dm ⁻³]	t [h]	konverze [%]	M_n [g·mol ⁻¹]	M_w [g·mol ⁻¹]	PDI
160	0,015	1	100	10 ⁴	2·10 ⁴	1,8
160	0,005	1	100	10 ⁴	2·10 ⁴	1,75
120	0,015	10	100	2·10 ⁴	4·10 ⁴	1,8
120	0,005	5	80	2·10 ⁴	4·10 ⁴	1,7



Obr. 7: Rozklad TETMTPA. Získané produkty mohou být zabudovány do řetězce PS i s O–O vazbami [13].

2.2.6 Živé polymerace styrenu pomocí nitroxidů

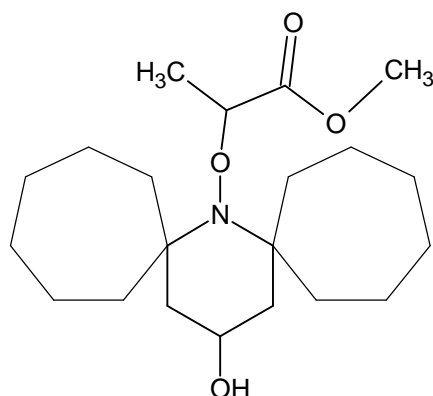
K polymeraci styrenu byl užit N-[1-(methoxykarbonyl)ethoxy]-8-aza-17-hydroxydispiro[6.1.6.3]oktadekan (Obr. 8), který si autoři článku [14] sami připravili v několika krocích a označovali jej |10|. Podmínky přípravy je možno najít v článku.

Polymerace probíhala ve zkumavkách, kam bylo dán 1 cm³ styrenu a nitroxid |10| o koncentraci 10 nebo 30 mmol·dm⁻³. Zkumavka byla odplyněna, uzavřena a zahřáta na 70, 90 nebo 120 °C. Produkt byl rozpuštěn v 5 cm³ toluenu a vysrážen v methanolu kvůli charakterizaci. Získaný prášek byl vysušen ve vakuové sušárně [14].

Při teplotě 70 °C byl růst M_n lineární, PDI se výrazně nezvyšoval a nebyla pozorována terminace. Při polymeraci za teploty 90 °C se po 90 hodinách polymerace hodnota M_n začala snižovat a hodnota PDI růst, což bylo způsobeno zvyšující se koncentrací nitroxidu, který způsoboval terminaci a po 160 h průběhu polymeraci úplně zastavil. Polymerace proběhla i při 120 °C, ale růst M_n nebyl lineární, PDI výrazně narůstal a docházelo rychleji k terminaci než při teplotě 90 °C. Konkrétní hodnoty jsou v Tab. 7 [14].

Tab. 7: Hodnoty M_n, PDI a typu růstu M_n podle teploty, koncentrace nitroxidu |10| a doby polymerace [14]. *Hodnoty nebyly uvedeny.

t [°C]	konc. 10 [mmol·dm ⁻³]	t [min]	M _n [g·mol ⁻¹]	Růst M _n	PDI při konverzi do 60 %	PDI při 70% resp. 75% konverzi
70	10	800	5·10 ⁴	lineární	pod 1,25	-
70	30	500	2·10 ⁴	lineární	pod 1,25	-
90	10	160	4·10 ⁴	lineární	1,15-1,28	1,7 / 70%
120	-*	-*	-	nelineární	-	1,7 / 75%



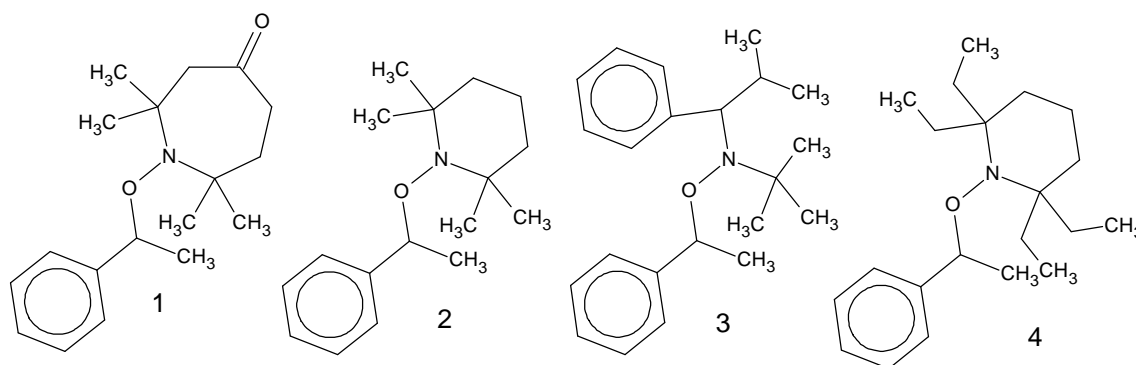
Obr. 8: *N*-[1-(methoxykarbonyl)ethoxy]-8-aza-17-hydroxydispiro[6.1.6.3]oktadekan patří mezi nitroxidy [14].

Jiní autoři použili k polymeraci styrenu jiné nitroxidy označené číslicemi 1, 2, 3 a 4 (Obr. 9). Do zkumavky bylo dáno 1,5 cm³ styrenu a množství nitroxidu k zajištění požadované koncentrace. Koncentrace nitroxidů se lišily a pohybovaly se v rozmezí od 0,01 do 3,0 mol. % v případě nitroxidu 1 a od 0,01 do 2,0 mol. % v případě ostatních nitroxidů. Polymerace probíhala při 125 °C v argonové atmosféře po předchozí evakuaci odlišnou dobu – dle použitého nitroxidu. Výtěžek byl vždy rozpuštěn v CH₂Cl₂ a nízkomolekulární podíl odstraněn za pomoci sníženého tlaku při 60 °C během 12 h. Konverze byla stanovena gravimetricky a PDI zjištěn pomocí vylučovací chromatografie (SEC) [15].

Získané hodnoty je možno nalézt v Tab. 8. S klesající koncentrací nitroxidu rostl význam tepelné iniciace styrenu a následné propagace. To vedlo ke zvyšování hodnoty PDI a M_n , přičemž konverze za jinak stejných podmínek klesala (většinou – obvykle do koncentrace 0,06 až 0,01 mol. % nitroxidu a potom rostla vyjma nitroxidu 2, kde konverze obecně rostla se snižující se koncentrací nitroxidu v celém rozmezí jeho koncentrací) [15].

Tab. 8: Srovnání výsledků polymerací podle typu a koncentrace použitého nitroxidu a doby polymerace [15]. * M_n rostla s klesající koncentrací nitroxidu.

nitroxid	<i>t</i> [h]	konc. [mol %]	konverze [%]	M_n^* [kg·mol ⁻¹]	PDI
1	6	0,6 - 3,0	72 - 76	1,6 - 11,6	1,14 - 1,16
2	24	0,6 - 2,0	71 - 74	3,0 - 12,3	1,18 - 1,22
3	7	0,2 - 2,0	67 - 70	4,2 - 50,4	1,16 - 1,19
4	3	0,2 - 2,0	57 - 73	3,6 - 37,1	1,09 - 1,17
libovolný	dle nitroxidu	0,01	35 - 93	110 - 151	1,66 - 2,61
slepý vzorek	dle nitroxidu	0,0	43 - 99	148 - 208	1,84 - 2,72



Obr. 9: Nitroxidy použité jako iniciátory pro polymeraci styrenu očíslované dle zdrojového článku [15].

Polymerace styrenu lze provádět i v přítomnosti peroxidu a nitroxidu zároveň – např. DBP a TEMPO. Polystyrenový předpolymer byl připraven pomocí této kombinace iniciátorů a následně zesítován pomocí divinylbenzenu v roztoku metaxylenu. Polymerace vedoucí k předpolymeru však byla bloková. Do 2-hrdlé kulaté baňky bylo dáno 40 cm³ styrenu, 0,368 g TEMPO a 0,440 g DBP. Obsah byl promícháván magnetickou míchačkou. Objem baňky byl zaplněn dusíkem a uzavřen gumovou zátkou. Teplotu reakční směsi hlídal teploměr. Teplota polymerace byla 126 °C a ohřev byl zajištěn olejovou lázní. Polymerace trvala 20 h. Produkt byl ochlazen na teplotu laboratoře, rozpuštěn v CHCl₃, vysrážen v CH₃OH a vysušen ve vakuu při 65 °C. Dosažená konverze byla 73 %, M_n 19 300 g·mol⁻¹ a PDI 1,10 [16].

2.2.7 Polymerace paramethylstyrenu (pMS) a vinyltoluenu

Paramethylstyren a metamethylstyren (mMS) tvoří v poměru 1:2 směs známou jako vinyltoluen. Pomocí upravených zeolitových katalyzátorů však lze vyrábět čistý pMS. Výhodou pMS (a vinyltoluenu) oproti styrenu je nižší těkavost. Poly-pMS má oproti PS lepší tepelnou stabilitu a nižší hustotu. [17].

Cílem článku je porovnat blokovou radikálovou polymeraci pMS s vinyltoluenem a styrenem, kdy styren obsahoval 10 ppm t-butyl-pyrokatecholu, vinyl toluen 50 ppm t-butyl-pyrokatecholu a pMS 0,1 % hydrochinonu. Monomery byly čištěny pomocí 10% NaOH a destilované vody, sušeny pomocí CaCl₂ a destilovány za sníženého tlaku. Iniciátorem byl AIBN v různých koncentracích. Rychlost iniciace byla sledována pomocí inhibitoru triphenylverdazylu. Polymerace probíhala v ampulích v N₂ atmosféře při teplotě 50 °C do 10% konverze (stanovena gravimetricky). Hodnoty rychlostní konstanty iniciace i celkové rychlostní konstanty polymerace a doba potřebná k dosažení 10% konverze monomeru jsou zobrazeny v Tab. 9. Z hodnot vyplývá, že rychlost polymerace pMS odpovídá styrenu, zatímco u vinyltoluenu je rychlost polymerace téměř o 20 % vyšší. Rychlejší polymerace (po skončení inhibiční periody) byla u vinyltoluenu dodržena jen bez přítomnosti triphenylverdazylu, který v tomto případě působil i jako retardér [17].

Tab. 9: Hodnoty celkové rychlostní konstanty polymerace (k), rychlostní konstanty iniciace (k_i) a doby polymerace potřebné k dosažení 10% konverze monomeru s i bez přítomnosti inhibitoru pro jednotlivé monomery [17].

monomer	k [$\text{mol}^{-0,5} \cdot \text{dm}^{-0,5} \cdot \text{min}^{-1}$]	k_i [min^{-1}]	t [min] bez/s inhibitorem
styren	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$1,757 \cdot 10^{-4}$	150/150
pMS	$(1,94 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	$1,832 \cdot 10^{-4}$	150/150
vinyltoluen	$(2,34 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$2,559 \cdot 10^{-4}$	120/150

Polymeraci pMS je možno inhibovat či retardovat. Silnými inhibitory jsou paranitrosoderiváty anilinu jako para-nitrosodimethyl-anilin, paranitrosodiethylanilin a paranitrosodiphenylanilin (ten působí i jako mírný retardér) [18]. Při polymeraci pMS (AIBN jako iniciátor, 50 °C) byly použity nitroderiváty benzenu – trinitrobenzen (silný inhibitor), para-dinitrobenzen (slabý inhibitor) a ortho-dinitrobenzen (retardér) [19].

Blokovou polymeraci pMS je možno provádět i jako živou polymeraci. Bylo zjištěno, že polymerace probíhá za přítomnosti nitroxidu (např. TEMPO). Byla tu pozorována indukční perioda, která závisela na teplotě a počátečních koncentracích a nezávisela na použitém nitroxidu [20].

Prováděna byla i bloková polymerace vinyltoluenu pomocí DBP a 4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxylu (MTEMPO). Polymerace probíhala po dobu 3,5 h při 95 °C a následně při 120 °C při definovaných časech. Byl získán polymer s nízkou hodnotou PDI ve vysokém výtěžku, jehož molekulová hmotnost byla přímo úměrná konverzi a nepřímo úměrná koncentraci MTEMPO. Dle polohy methylu na benzenovém jádře docházelo k blokování s MTEMPO a ovlivnění rychlosti polymerace a stability (klesala od ortho polohy methylu směrem k poloze para) konce řetězce (docházelo k disproportionaci) [21].

2.2.8 Vliv dodekanthiolu jako přenosového činidla na radikálové polymerace

Článek [22] se zabývá vlivem přítomnosti dodekanthiolu co by přenosového činidla na gelový efekt při polymeraci MMA a styrenu. Gelový efekt je nežádoucím jevem při blokové polymeraci a je snaha se mu vyhnout, protože vede k autoakceleraci polymerace a nárůstu teploty, což může být i nebezpečné. Použití přenosového činidla však také může být nebezpečné z hlediska vlivu na životní prostředí a může prodražit výrobu.

MMA a styren byly přečištěny pomocí CaH_2 během několika hodin. Polymerace probíhala ve zkumavkách. Objem roztoku obsahujícího monomer, iniciátor a příp. rozpuštěný polymer byl 5 cm^3 . Zkumavky byly během polymerace uzavřeny a uvnitř byla inertní atmosféra tvořená dusíkem. Ohřev byl zajištěn vodní lázní. Produkty byly rozpuštěny v CH_2Cl_2 , vysráženy v methanolu nebo hexanu a vysušeny ve vakuové sušárně při 110 °C. Konverze byla zjištěna vážením a molekulové hmotnosti pomocí GPC (jako standardy použity monodisperzní PS a PMMA) [22].

Byl studován vliv vzniku zapletenin na vznik gelového efektu a tento vliv nebyl prokázán. Vliv různých teplot, koncentrací iniciátoru, přítomnosti a příp. různých koncentrací přenosového činidla vedlo při podobných konverzích k získání různých hodnot času polymerace, M_n , M_w a PDI. Vybrané hodnoty těchto údajů jsou uvedeny v Tab. 10 a Tab. 11 [22].

Tab. 10: Vliv dodekanthiolu (DDSH) co by přenosového činidla na konverzi monomeru, M_n , M_w a PDI pro polymeraci MMA iniciovanou AIBN. Polovina řádků je věnována přibližně 50% konverzi a druhá polovina řádků nejvyšší dosažené konverzi. PDI nebyl ve zdroji uveden, ale byl dopočítán [22].

t [°C]	AIBN [hm. %]	DDSH [obj. %]	t [min]	konverze [%]	M_n [kg·mol ⁻¹]	M_w [kg·mol ⁻¹]	PDI
50	1	-	182,5	44,7	186,4	1150	6,17
50	2	-	137	46,6	143,4	726,4	5,07
50	6	-	88	57,6	93,1	404	4,34
70	0,5	-	46,5	54,6	74,8	293,2	3,92
70	0,5	3	79	52,4	5,2	15	2,88
70	0,5	5	86	52,4	3,8	9,2	2,42
70	2	3	36,5	50,4	4,2	11,3	2,69
70	6	3	15	54,2	3,4	7,9	2,32
50	0,5	3	568	48,1	5,5	11,9	2,16
50	2	3	290	53,2	6	13,8	2,30
50	6	3	135	48,3	6,1	13,9	2,28
50	1	-	220	83,9	250,1	1445	5,78
50	2	-	175	84,9	168,9	973	5,76
50	6	-	105	79,6	89,2	374,7	4,20
70	0,5	-	59	88,5	74,2	330,6	4,46
70	0,5	3	128	91,3	4,4	15,1	3,43
70	0,5	5	131	91,3	3,4	9	2,65
70	2	3	65	90,9	3,7	10,9	2,95
70	6	3	23	82,7	3	7,5	2,50
50	0,5	3	786	76,8	4,6	11,2	2,43
50	2	3	368	77,2	4,6	12	2,61
50	6	3	217	76,1	5,5	12,5	2,27

Tab. 11: Popis této tabulky odpovídá Tab. 10. Rozdílem je tu, že polymeruje styren a ne MMA a jsou tu použity 2 různé iniciátory a žádné přenosové činidlo (změna se týká 2. a 3. sloupce zleva) [22].

t [°C]	iniciátor [hm. %]	iniciátor	t [min]	konverze [%]	M_n [kg·mol ⁻¹]	M_w [kg·mol ⁻¹]	PDI
70	6,5	AIBN	89	56,4	10,1	22,7	2,25
70	6,5	AIBN	171	88,7	19,5	76,6	3,93
70	7	DBP	129	52,7	7,8	24	3,08
70	7	DBP	288	91,4	7,6	23,8	3,13

2.2.9 Další polymerace – živé polymerace a kopolymerace MMA a styrenu

Vliv 1,1-diphenylethenu na radikálové polymerace MMA a styrenu

Cílem bylo dosáhnout živé polymerace pomocí rozdělení polymerace na 2 stupně, přičemž v prvním stupni by bylo přítomno při reakci jen malé množství monomeru a zároveň byl přidán 1,1- diphenylethen (dále DPE) do násady prvního stupně polymerace. Cílem bylo

se přiblížit průběhem průběhu živé polymerace. Na polymerace byly použity za sníženého tlaku destilované monomery – styren, MMA a DPE skladované při 5 °C. Iniciátorem byl AIBN. Všechny složky (styren nebo MMA spolu s DPE a AIBN) byly dány do trojhrdlé baňky. Polymerace probíhala v N₂ atmosféře s ohřevem pomocí lázně. Provedené polymerace lze rozdělit na 1- a 2-stupňové. Při 2-stupňové polymeraci byla do baňky dána směs styrenu (MMA), DPE a AIBN v určitém poměru a po určité době byl přidán další styren či MMA). Podmínky polymerací, molární poměry jednotlivých látek a výsledné hodnoty jsou uvedeny zvlášť pro MMA (Tab. 12) a pro styren (Tab. 13). Zařazení prvního stupně s co nejmenším množstvím monomeru vedlo k nižší hodnotě PDI. Přidání DPE vedlo ke snížení rychlosti polymerace v obou stupních [23].

Tab. 12: Konverze, M_n a PDI pro polymerace MMA v přítomnosti DPE podle stupňovitosti polymerace a použitého molárního poměru reaktantů. [23].

Molární poměr MMA:DPE:AIBN 1. stupeň/2. stupeň *1-stupňová polym.	1. stupeň/ polymerace celkem t [min]/[min]	t [°C]	konverze [%]	M_n [kg·mol ⁻¹]	PDI
220:2:1*	?	80	35	14,9	1,25
220:12:1*	70	95	36	9,36	1,36
220:12:1*	70	95	60	10,5	1,72
22:2:1/220:2:1	70/600	80	18	46,4	1,45
44:12:1/660:12:1	120/400	95	32	84	1,68
22:12:1/660:12:1	120/520	95	32	88	1,69
5,5:12:1/660:12:1	120/420	95	27	95	1,54
5,5:12:1/660:12:1	60/360	95	32	84	1,78
5,5:12:1/660:12:1	180/300	95	22	97	1,57
22:4:1/660:4:1	120/130	95	20	146	1,65

Tab. 13: Výsledné hodnoty konverze, M_n a PDI pro polymerace styrenu v přítomnosti DPE podle stupňovitosti polymerace a použitého molárního poměru reaktantů. [23].

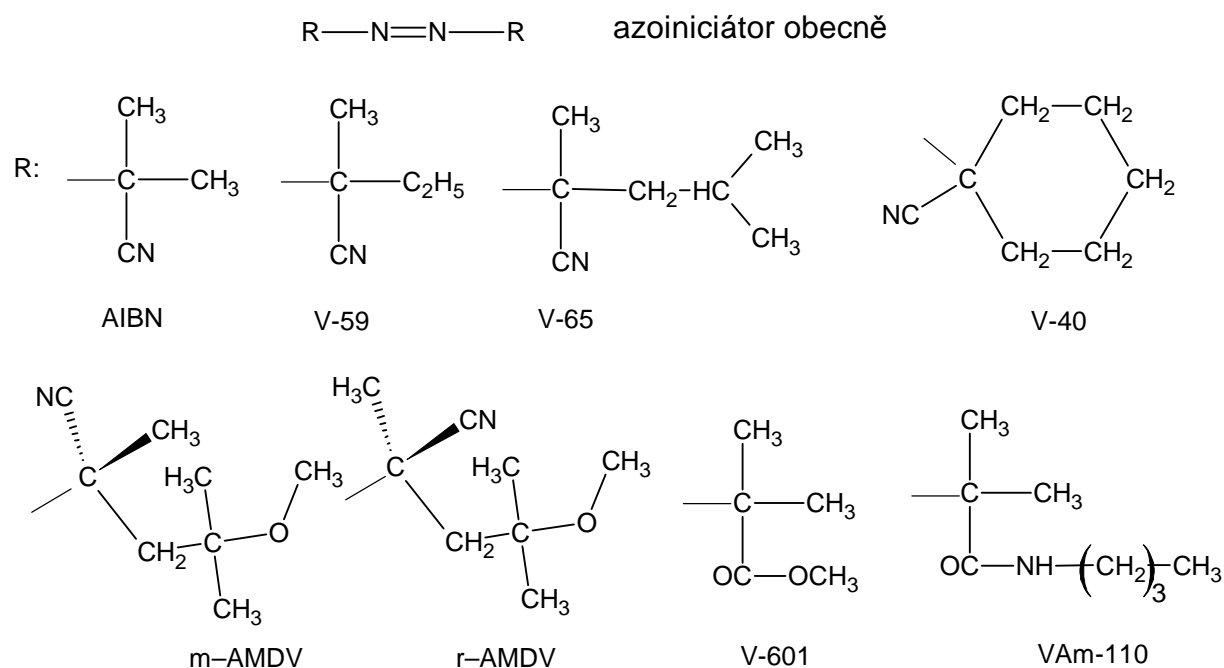
Molární poměr styren:DPE:AIBN 1. stupeň/2. stupeň, *1-stupňová polym.	1. stupeň/ polymerace celkem: t [min]/ [min]	t [°C]	konverze [%]	M_n [kg·mol ⁻¹]	PDI
220:2:1*	250	90	40	9,23	1,84
220:2:1*	?	135	63	?	?
22:2:1/220:2:1	10/130	90	52	80	1,90
22:12:1/220:12:1	10/420	135	58	31	1,52
22:12:1/6220:12:1	30/300	90	61	34,5	1,47

Živá polymerace MMA – vliv azoiniciátorů

Azoiniciátory mají oproti peroxidům nižší efektivitu, ale jsou bezpečnější. Mají vyšší konstanty přenosu a mohou iniciovat polymeraci nejen za vyšších teplot a i v přítomnosti záření. Jako iniciační systém pro fotopolymeraci MMA byly použity kombinace 4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu-1-oxylu (MTEMPO) s azoiniciátory. Jako generátor fotokyseliny byl užit bis (alkylphenyl)jodonium hexafluorofosforečnan (BAI). Zdrojem záření

byla rtuťová výbojka o výkonu 500 W. Bylo použito celkem 8 různých azoiniciátorů, které jsou uvedeny na Obr. 10. Použitý MMA byl čištěn 5% vodným roztokem NaOH a potom vodou a nakonec destilován přes CaH₂ [24].

Dle postupu bylo vždy užito 936 mg MMA, 0,0846 mmol azoiniciátoru, 32 mg MTEMPO a 135 mg BAI. Fotopolymerace probíhala v odplyněných ampulích po dobu 3 h za pokojové teploty. Výtěžek byl rozpuštěn v CH₂Cl₂, zbaven rozpouštědla, znovu rozpuštěn v CH₂Cl₂, vysrážen v hexanu, přefiltrován a sušen několik hodin za sníženého tlaku. Byly stanovovány konverze a molekulové hmotnosti pomocí GPC. Výsledky polymerace jsou ukázány v Tab. 14 [24].



Obr. 10: Vzorce a zkratky názvů azoiniciátorů použitých při fotopolymeraci MMA společně s nitroxidem MTEMPO [24]. Celé názvy azoiniciátorů jsou uvedeny v seznamu zkratk.

Tab. 14: Konverze monomeru, M_n a PDI po 3h fotopolymeraci MMA s iniciačním systémem složeným z nitroxidu MTEMPO a odlišných azoiniciátorů v poměrech 2:1 a 1:1 [24].

azoiniciátor	MTEMPO/ azoiniciátor	konverze [%]	M_n [kg·mol ⁻¹]	PDI
AIBN	1	36	15,3	1,68
	2	95	39,7	3,37
V-59	1	46	15,7	1,66
	2	97	31,6	3,37
V-65	1	62	9,4	1,53
	2	96	18	2,33
V-40	1	67	26,3	1,65
	2	98	38,2	3,24
r-AMDV	1	37	3,53	1,28
	2	60	7,64	1,52
m-AMDV	1	40	4,58	1,34
	2	68	10,1	1,50
V-601	1	35	10,7	1,68
	2	84	26,3	1,99
VAm-110	1	25	16,6	1,53

Syntéza kopolymeru styrenu a MMA živou polymerací

Cílem zde bylo získat kopolymer styrenu a MMA s co nejmenší hodnotou PDI a funkčními skupinami na koncích řetězce (OH na jednom konci a COOH na druhém). Použité monomery byly sušeny hydridem vápenatém a destilovány za sníženého tlaku. Polymerace probíhala v připravených zkumavkách (ty byly vždy 3x zmrazeny, vypumpovány a ohřáty). Do zkumavky bylo dáno 0,10 mol styrenu a MMA (0,10 mol = St + MMA) v určitých poměrech, 0,02 mmol kyseliny 4,4'-azobis,4-kyanovalérové (ACVA) a 0,36 mmol TEMPO. Zkumavka byla uzavřena pod vakuem a dána do vzduchotěsné komory plněné olejem. Komora byla dána na olejovou lázeň a proběhlo zahřívání po dobu 2 h při teplotě 100 °C kvůli rozkladu ACVA. Následně byla teplota zvýšena na 130 °C. Polymerace byla ukončena ochlazením na -20 °C. Výtěžek byl čištěn 3x rozpuštěním v toluenu a vysrážením v ethanolu a nakonec vysušením ve vakuové sušárně. Výsledky v podobě číselných hodnot jsou v Tab. 15 [25].

Tab. 15: Hodnoty konverze, M_n , M_w a PDI získané kopolymerací styrenu a MMA v odlišných poměrech pro různou dobu Iniciační systém byl tvořen TEMPO a ACVA [25].

t [h]	8	24	72	8	24	72	8	24	72
mol. poměr styren/MMA	7/3			5/5			3/7		
konverze [%]	18,6	46,8	70,2	16,4	42,9	66,2	14,2	38,6	64,5
M_n [kg·mol ⁻¹]	9,5	23,9	35,8	8,3	21,9	33,8	7,2	19,7	32,8
M_w [kg·mol ⁻¹]	10,6	28,2	43,3	9,4	27,4	43,3	8,3	24,9	42,4
PDI	1,12	1,18	1,21	1,13	1,25	1,28	1,15	1,26	1,29

Neřízená živá polymerace MMA v přítomnosti butyl-p-benzochinonů

Při polymeraci MMA byl jako iniciátor použit dicyklohexylperoxydikarbonát. MMA byl přečištěn destilací za sníženého tlaku a iniciátor byl přečištěn rekrystalizací z vodného roztoku CH_3OH . Dále byl do směsi přidán tri-n-butylbór (připravený z $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ a butylmagnesiumbromidu) a para-chinony získané oxidací z hydrochinonů ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nebo HNO_3 v roztoku CH_3COOH) – konkrétně parabenzochinon |3| a 2,5-ditercbutyl parabenzochinon |4| a monosubstituovaný parabenzochinon |5|. Byl zkoumán vliv přidávaných látek na polymeraci MMA [26].

Do zkumavky byla dána směs obsahující MMA, iniciátor (0,17 mol.%) a vybraný chinon (0,25 mol.%). Zkumavka byla odplyněna střídavým zmrazením a rozmrazením (3x) a následně byl dávkovacím zařízením přidán tri-n-butylbór (0,80 mol.%). Zkumavka byla dále uzavřena a udržována při teplotě 30 °C po určený čas. Konverze MMA byla stanovena gravimetrií. Pro polymeraci bylo zjištěno, že konverze byla po 400 minutách cca 100% (při užití chinonu |4| jen cca 75 %) a polymerace měla živý průběh – lineární závislost konverze na času (při užití chinonu |3| ne – křivka konverze ku času měla zhoupnutí). Získaný předpolymer obsahoval stericly bráněné aromatické struktury s labilními C–O vazbami. Při užití chinonu |4| měla zjištěná distribuce molekulových hmotností bimodální průběh (20% a 57% konverze). Při užití chinonu |3| byl průběh křivky jen s jedním vrcholem v hodnotách řádově $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [26].

Dále byl připraven předpolymer. Do 2-hrdlé baňky byl dán MMA a Bu_3B (0,80 mol.%) v argonové atmosféře. Takto připravený roztok byl rozdělen po 5 cm^3 do zkumavek, kde byl para-chinon. Zkumavky byly udržovány po dobu 3 h při teplotě 30 °C na vzduchu. Předpolymer byl vysrážen hexanem z CHCl_3 a sušen ve vakuu. Konverze byla 13,3 %, 9,5 % a 15,5 % dle použitého chinonu |3-5|. 5 hm.% předpolymeru bylo rozpuštěno v MMA a roztok dán do zkumavky, která byla odplyněna střídavým zmrazením a rozmrazením (3x) a zatavena. Post-polymerace MMA trvala 3 h při teplotách 45, 60 a 80 °C. Konverze byla stanovena gravimetrií. Distribuce molekulových hmotností byla zjištěna pomocí GPC. Molekulová hmotnost a její distribuce byla zjišťována pro použití chinonu |4| a pro předpolymer byla cca $10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a pro polymer získaný při 45 °C cca $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Při polymeraci při teplotě 60 °C vzrostla molekulová hmotnost asi 2,4-2,9 krát a při teplotě 80 °C asi 2,6-6krát oproti předpolymeru [26].

2.3 Shrnutí teoretické části

Teoretická část této práce se zabývá blokovou polymerací vinylových monomerů. Na začátku obsahuje kinetický popis blokové polymerace obecně [2][3] a živé polymerace [1][3]. Jsou zde uvedeny základní vlastnosti PS a PMMA [4][5][6][7] a průmyslové provedení blokové polymerace vedoucí k PS [4][8] a PMMA [8].

Teoretická část práce se dále zabývá experimentálními poznatky ohledně blokové polymerace styrenu, MMA, pMS či vinylnoluenu. Shrnutí vědeckých poznatků není vyčerpávající a je zjednodušené, pro přesnější informace je třeba nahlédnout do zdrojových článků.

Teoretická část se zabývá polymeracemi za užití peroxidových iniciátorů (různé funkčnosti) či AIBN. Jedná se o kontinuální blokovou polymerace styrenu s dosažitelnou konverzí až 75 % [9], polymeraci styrenu v odstředivém diskovém reaktoru za užití AIBN (konverze 55-80 %) [10]. Machado a kol. [11] se zabývá porovnáním DBP s 2-funkčními peroxidy D162 a L256. Důsledkem užití L256 byla dosahována vyšší molekulová hmotnost (M_w až $450 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) a mírně vyšší PDI (až 2,2) při konverzi 40 – 60 %. Použití D162 a DBP vykazovalo nižší hodnoty M_w ($250\text{-}350 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) a PDI (1,7-1,9). Menší molekulovou hmotnost (M_w asi $40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) a podobný PDI (asi 1,7-1,8) byly dosaženy použitím L256 [12], ovšem za odlišných podmínek a nižší konverze (asi 40 %). Použití 3-funkčního peroxidu TETMTPA při 160°C [13] vedlo ještě k nižší hodnotě M_w než L256 (asi $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) a podobné hodnotě PDI.

V teoretické části jsou dále uvedeny živé polymerace styrenu, kde je snaha dosáhnout co nejnižší hodnoty PDI. Hodnot 1,28 a nižších bylo dosaženo v práci Mannana a kol. [14]. M_n byla v rozmezí od 20 do $50 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ a konverze 60 %. Schulte a kol. [15] použili při polymeraci různé nitroxidy. Dosaženo bylo hodnot PDI do 1,22 (tj. 1,22 a nižších) za dosažení různých hodnot M_n ($1,6 - 50 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) při konverzích 57 – 76 %. Další možností je kombinovat např. DBP a TEMPO [16]. Kombinace vedla při 73% konverzi k nízkému PDI (1,1), M_n o hodnotě $19 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Je možno provádět i živou kopolymeraci (styren + MMA) [25]. Za užití TEMPO nitroxidu byl dosažen PDI asi 1,25 (dle poměru styren/MMA). Konverze byla mezi 38 až 47 % a M_n asi $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Je třeba zdůraznit, že pro provedení živých polymerací (včetně kombinace s DBP) je potřeba delší čas – až 1 den. Kratší čas (asi 3 h) byl potřeba pro kombinaci TEMPO a AIBN při polymeraci MMA [24]. Jednalo se o fotopolymeraci. PDI nabýval hodnot od 1,5 do 3,5, M_n od 3 do $26 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ a konverze od 25 do 70 %.

Teoretická část se v menším rozsahu zabývá i jinými monomery než jsou styren a MMA. Gyöngyhalmi a kol. [17] provnává rychlost polymerace styrenu s pMS a vinylnoluem při užití AIBN co by iniciátoru, přičemž rychlost je pro pMS a styren stejná, pro vinylnoluen o 20 % vyšší. Další práce [18][19][20][21] se zabývají inhibicí a retardací polymerací pMS (iniciátor AIBN) nebo vinylnoluenu (živé polymerace).

Polymerační směsi lze obohatit ještě malým množstvím jiných látek – komonomeru, přenosového činidla nebo inhibitoru. Komonomerem může být diphenylethen [23] (základní monomer je styren či MMA). PDI nabývá různých hodnot od 1,25 do 1,9 při konverzi 20–60 % a M_n od 10 do $150 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Přenosovým činidlem může být dodekanthiol (DDSH), který byl užit při polymeraci MMA s AIBN co by iniciátorem [22]. Inhibované polymerace byly provedeny pro MMA [26].

3 CÍL PRÁCE

Cílem práce je příprava polystyrenových předpolymerů blokovou polymerací styrenu. Předpokladem je použitelnost předpolymerů na výrobu odlévaných výrobků, tímto druhým krokem se však již práce nezabývá. Blokovaná polymerace vedoucí k předpolymeru bude probíhat v baňce, kde bude kromě styrenu přítomen i iniciátor (zvoleny dibenzoylperoxid a Luperox 101) o různých koncentracích. Jednotlivé přípravy (a tedy i výsledné předpolymery) lišící se typem či koncentrací použitého iniciátoru budou zhodnoceny dle dosažitelné konverze (stanovení gravimetricky, dosažitelná konverze je omezena viskozitními efekty), dle molekulové hmotnosti (stanovení pomocí Ubbelohdeho viskozimetru, kontrolní vzorek pomocí gelové permeační chromatografie) a případně časové délky polymerace. Cílem bude i pokus o simulace blokových polymerací. Jedná se o to předpovědět chování systému složeného ze styrenu a zvoleného iniciátoru při zvolené teplotě za určité koncentrace iniciátoru. Jde zejména o předpověď dosažené konverze monomeru ve zvoleném čase. Simulace budou vycházet z provedených polymerací (z vlastních výsledků, příp. z převzatých výsledků blokové polymerace styrenu). Následně budou simulace porovnány s dalšími experimenty, aby bylo ověřeno, zda jsou vhodné pro praktické použití.

Nejvhodnější předpolymer bude vybrán na základě konverze, molekulové hmotnosti, příp. času potřebného k přípravě. Snahou je získat předpolymer s co nejvyšší konverzí a nízkou viskozitou, tzn. s co nejmenší střední molekulovou hmotností.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použitý materiál

Tab. 16: Seznam použitých chemikálií.

*byl použit styren vakuově předestilovaný v argonové atmosféře, bod varu 25°C při tlaku 12-40 mbar.

název	vzorec	M _r	čistota	výrobce či dodavatel	CAS
argon	Ar	39,95	99,996 %	Siad Czech spol., s.r.o.	7440-37-1
dibenzoylperoxid	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	242,23	97 %	Fluka	94-26-0
dusík	N ₂	28,01	99,990 %	Siad Czech spol., s.r.o.	7727-37-9
ethanol	C ₂ H ₆ O	46,07	96 %	Moravský lihovar Kojetín, a.s.	64-17-5
styren*	C ₈ H ₈	104,14	technický	Sigma Aldrich	100-42-5
toluen	C ₇ H ₈	92,13	99,34 %	Lach-Ner,s.r.o.	108-88-3
Luperox 101	C ₁₆ H ₃₄ O ₄	290,45	90,8 %	ARKEMA GmbH	78-63-7
polystyren KRASTEN 154	(C ₈ H ₈) _n	-	-	Synthos Kralupy, a.s.	9003-53-6
tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	72,11	99,8 %	Lach-Ner,s.r.o.	109-99-9
hydroxid sodný	NaOH	40,00	čistý	Lach-Ner,s.r.o.	1310-73-2

Tab. 17: Seznam použitých přístrojů

přístroj	výrobce, místo výroby
sušárna VACUCELL	Brněnská medicínská technika, a.s., ČR
vaříč	ETA, Milotice nad Opavou, ČR
vývěva Labobase	Merci, s.r.o, ČR
míchačka IKA	GMBH&CO, Staufen, Německo
magnetická míchačka IKA se sondou měřící teplotu	GMBH&CO, Staufen, Německo
předvážky SAS 62	SCALTEC, USA
analytické váhy AB204-S/PH	METTLER TOLEDO, Švýcarsko
digitální multimetr M-3890-D s čidlem Pt-100+	METEX INSTRUMENTS, Korea
Ubbelohdeho viskozimetr U 0a, TS 1101	Technosklo, s.r.o., Držkov, ČR
lázeň VEB MLW PRÜFGERATE	WERK MEDINGEN, NDR
kapalinový chromatograf Agilent 1100 Series	-, USA

4.2 Použité metody

4.2.1 Blokové polymerace styrenu a zpracování vzorků

Blokové polymerace styrenu (základní postup)

Bloková polymerace styrenu byla prováděna v trojhrdlé baňce opatřené chladičem, přívodem dusíku a míchadlem. Šlo o magnetické nebo skleněné míchadlo – skleněné v případě zahřívání vodní lázně pomocí vaříče (provedení polymerace prošlo mírným vývojem). Hodnota otáček byla 420 otáček za minutu. K zahřívání byla používána převážně

magnetická IKA míchačka se sondou měřící teplotu. Ohřev byl regulován podle teploty vodní lázně. Teplota byla měřena ve vodní lázni a byla udržována okolo 91 °C (poločas rozpadu DBP při 91 °C je 1 h). Navážka styrenu byla 45,5 g (50 cm³).

Blokové polymerace styrenu (upravený postup)

Bloková polymerace styrenu byla prováděna v trojhrdlé baňce opatřené chladičem, přívodem dusíku a magnetickým míchadlem. Ohřev byl zajištěn magnetickou IKA míchačkou se sondou měřící teplotu (ohřev dle teploty silikonové lázně, otáčky míchadla = 300 otáček za minutu). Teplota byla měřena v lázni a byla udržována okolo 91 °C nebo 134 °C, což odpovídá poločasu rozpadu DBP a L101 o hodnotě 1 h). Čas polymerace se začal počítat při dosažení 81 °C nebo 125 °C při poločasu rozpadu DBP a L101 o hodnotě 3 h). Navážka styrenu byla 90,9 g (100 cm³).

Na rozdíl od předchozích polymerací byla teplota měřena i v baňce – rtuťovým teploměrem nebo multimetrem METEX a teplota lázně byla regulována dle teploty v baňce.

Navazování L101

Iniciátor byl navažován na lodičce, v kádince či na Petriho misce, kam byl přidáván po kapkách injekční stříkačkou. Tento způsob umožňuje přesnou znalost koncentrace iniciátoru, problematické je však dosažení přesně zvolené koncentrace. Stříkačka byla využita pouze pro manipulaci s iniciátorem.

Odběr a zpracování vzorků pro stanovení konverze monomeru

Odběr vzorků probíhal pomocí pipety (pouze poslední vzorek byl odlit z baňky) do kádinky s alobalem zvážené na analytických vahách. Kádinka s alobalem a vzorkem byla zvážena a umístěna na 10 minut do ledničky o teplotě 5 °C. Vzorek byl následně rozpuštěn v 10–35 cm³ toluenu (dle velikosti vzorku a odhadnuté konverze – pozorování, zda je vzorek již více viskózní) a vysrážen v přibližně 10násobném množství ethanolu oproti toluenu. Vysrážený vzorek byl přefiltrován za sníženého tlaku na fritě S4. Frita byla zvážena spolu s Petriho miskou (nebyly k dispozici fritovací kelímky) před filtrací a po filtraci a vysušení vzorku do konstantní hmotnosti. Vzorky byly sušeny volně minimálně 12 h a následně ve vakuové sušárně po dobu 3 h při teplotě 60 °C a tlaku 5 kPa. Z hmotnosti vzorku ve fritě a v kádince byla počítána konverze monomeru dle vztahu:

$$p = \frac{m(\text{ve fritě})}{m(\text{v kádince})} \quad (32)$$

4.2.2 Měření molekulové hmotnosti PS gelovou permeační chromatografií

Stanovení M_w pomocí GPC bylo provedeno pro vzorek PS KRASTEN 154 pro porovnání s výsledkem viskozimetrického stanovení molekulové hmotnosti. Jednalo se o kontrolu vhodnosti viskozimetrické metody pro stanovení molekulové hmotnosti. Nejdříve byl ve vialce připraven roztok obsahující 4,7 mg PS v 1,0 cm³ tetrahydrofuranu (dále THF). Měření probíhalo na koloně PLgel MIXED-B 300x 7,5 mm. Kolona byla součástí kapalinového chromatografu s izokratickou pumpou, vakuovým odplyňovačem, automatickým dávkovačem a refraktometrickým detektorem. Mobilní fází byl chloroform a průtok kolonou 1,0 cm³ za minutu. Kolona byla standardizována 4 standardy PS uvedenými v Tab. 18. Výsledkem měření byly hodnoty číselně (M_n) a hmotnostně (M_w) střední

molekulové hmotnosti pro PS KRASTEN 154: $M_n = 104\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w = 240\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{PDI} = M_w/M_n = 2,306$.

Tab. 18: Použité standardy pro kalibraci GPC.

označení standardu	molekulové hmotnosti frakcí [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
I	580, 2 360, 8 450 a 70 950
II	1 480, 3 970 a 13 880 a 143 400
III	1 060, 4 490, 19 880 a 316 500
IV	1 650, 5 030, 38 100, 523 000 a 1 186 000

4.2.3 Viskozimetrické měření molekulové hmotnosti PS

Princip stanovení molekulové hmotnosti viskozimetricky

Na Ubbelohdeho viskozimetru se měří čas průtoku kapaliny mezi 2 ryskami, pod nimiž je umístěna kapilára definovaného průměru. Takto se proměří čisté rozpouštědlo a roztoky polymeru alespoň 3 či 4 odlišných koncentrací. Pro každou koncentraci se provede více měření a výsledný čas je průměr získaných časů. Použité koncentrace polymeru jsou nízké tak, aby se jednotlivé molekuly polymeru v roztoku neovlivňovaly. To zajistí lineární závislost viskozitního čísla $[\eta]$ na koncentraci polymeru. Viskozitní číslo závisí na specifické viskozitě η_{sp} , která se vypočítá dle vztahu [27]:

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (33)$$

kde t je čas průtoku roztoku a t_0 čas průtoku rozpouštědla. Viskozitní číslo je specifická viskozita dělená koncentrací. Získaná závislost viskozitního čísla na koncentraci polymeru se extrapoluje k hodnotě nulové koncentrace a získá se hodnota limitního viskozitního čísla. Použitím Mark-Houwinkovy rovnice je možno přepočítat limitní viskozitní číslo na střední viskozitní molekulovou hmotnost M_v . V rovnici jsou použity konstanty K a a , které vždy platí jen pro určitou teplotu (typicky 25 nebo 30 °C) a systém polymer/rozpouštědlo. Mark Houwinkova rovnice vypadá takto [27]:

$$[\eta] = K \cdot M_v^a, \text{ tj. } M_v = \sqrt[a]{\frac{[\eta]}{K}}, \quad (34)$$

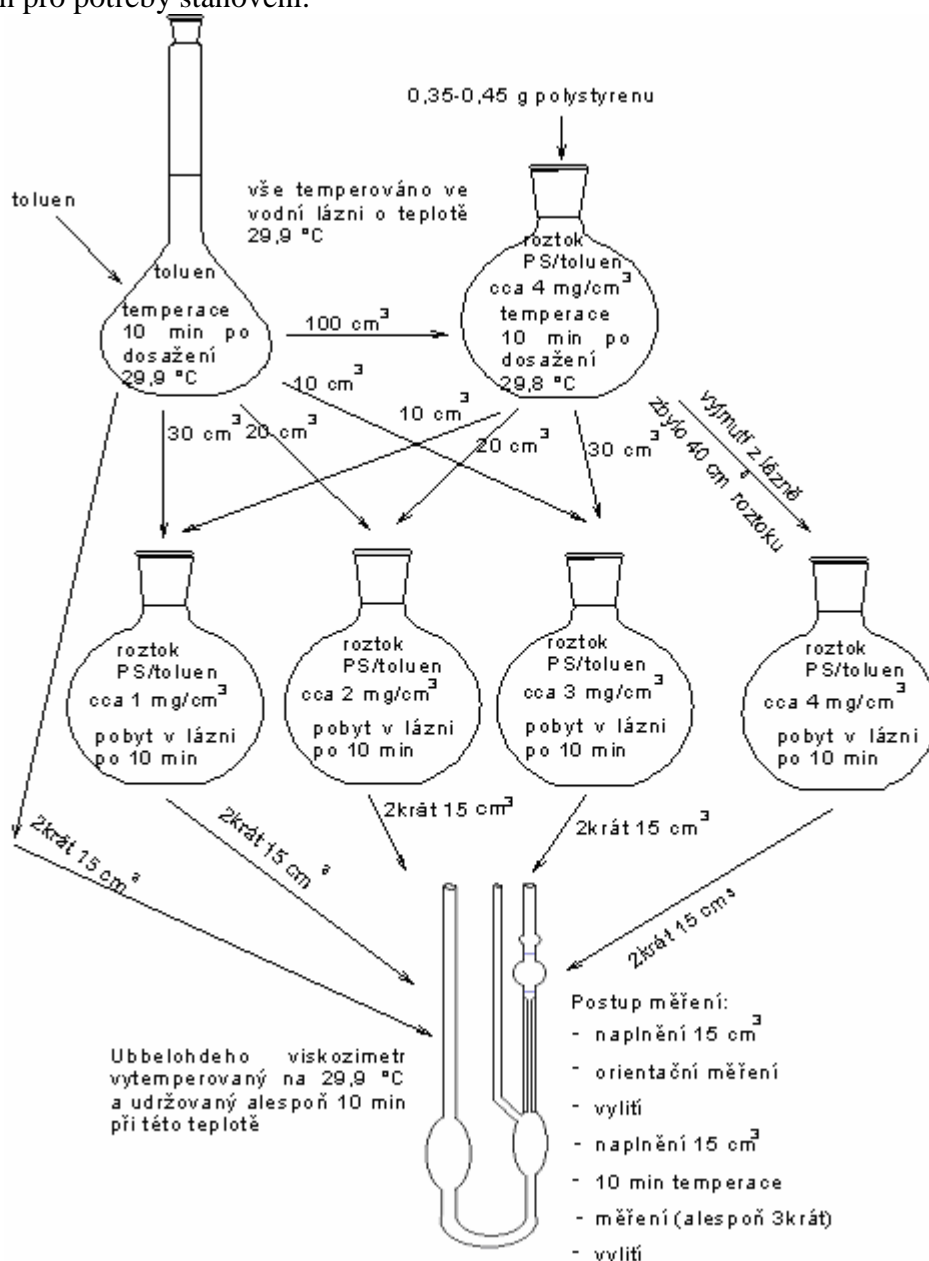
kde pro systém PS/toluen a teplotu 30 °C platí: $K = 0,012$ a $a = 0,71$ [28].

Metodika provedení viskozimetrického měření

Viskozimetrické měření bylo prováděno na Ubbelohdeho viskozimetru typu U 0a s průměrem kapiláry $0,46 \pm 0,02 \text{ mm}$ a konstantou viskozimetru $A = 0,002996 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$. Viskozimetr byl umístěn v odměrném válci s uřezanou horní částí podle výšky viskozimetru. Viskozimetr měl svůj zádržný systém, který zajišťoval jeho svislou polohu a to, aby se nedotýkal dna a stěny válce. Součástí zádržného systému byly i dvě trubky pro přívod a odvod destilované vody pro temperaci viskozimetru. Trubky byly spojeny pryžovými hadicemi s lázní o objemu cca 9 dm^3 . Ta byla opatřena termostatem a čerpadlem a mohla tak zajistit čerpání vody do a z odměrného válce s viskozimetrem.

Schéma přípravy vzorků a měření viskozimetrie je uvedeno na Obr. 11. Nejprve byl v baňce vytemperován toluen na 29,9 °C a po dalších 10 minutách bylo z baňky odebráno 100 cm^3 toluenu do baňky s navázkou PS. Rozpuštěním PS vznikl roztok, který byl vytemperován 29,8 °C (roztok byl v baňce se širším hrdlem, kde se nedal tak dobře

vytemperovat). Po 10 minutách od dosažení $29,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ byl roztok napipetován do dalších baněk a tam zředěn vytemperovaným toluenem. Baňky s roztoky byly před měřením umístěny alespoň na 10 minut do temperanční lázně. Měření postupovalo ve směru zvyšující se koncentrace PS od čistého toluenu až k nejkonzentrovanejším roztoku. Při měření byl měřen čas průtoku mezi ryskami viskozimetru. Ze získaných hodnot času pro jednotlivé koncentrace byly vzaty 2 časy lišící se co nejméně – rozdíl časů byl obvykle do $0,4\text{ s}$. Časy byly zprůměrovány a byla z nich počítána specifická viskozita dle vzorce (33) a viskozitní číslo. V práci jsou uvedeny pouze hodnoty viskozitních čísel. Byla vytvořena závislost viskozitního čísla na koncentraci PS v roztoku a extrapolací závislosti k nulové hodnotě koncentrace byla získána hodnota limitního viskozitního čísla. Z toho byla rovnicí (34) vypočtena M_v . Postup viskozimetrického stanovení vychází ze dvou zdrojů [29] a [30] a byl upraven pro potřeby stanovení.



Obr. 11: Schéma přípravy vzorků na viskozimetrii a průběh měření.

4.2.4 Metoda simulace průběhu konverze v čase při blokové polymeraci

Teoretický základ metody simulace

Cílem této metody je alespoň přibližně předpovědět chování systému složeného ze styrenu a iniciátoru. Pro polymerace byly zvoleny iniciátory DBP a L101. Podle výpočtů budou zvoleny koncentrace iniciátorů podle požadované konverze styrenu na PS v příslušném čase. Teplota systému bude nastavena tak, aby poločas rozpadu iniciátoru byl 1 h. Zároveň je nutno mírně zjednodušit průběh polymerace. Provedení simulací předpokládá, že účinnost iniciátoru f je 1 a že průběh polymerace je stacionární- tj. koncentrace radikálů je nízká a během polymerace se nemění.

Simulace je založena na využití vztahů (38) a (47). Výsledky jsou uvedeny v Tab. 20. Oba vztahy byly vzaty ze zdroje [31] včetně odvození uvedeného níže.

Pro odvození vztahu (38) je nezbytné předpokládat, že rychlost iniciace (v_i) a rychlost terminace (v_t) jsou stejné ($v_i = v_t$). Vztah pro v_t dle (9):

$$v_t = 2 \cdot k_t \cdot [P^\bullet]^2,$$

kde k_t je rychlostní konstanta terminace [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] a $[P^\bullet]$ koncentrace makroradikálů [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]. Koncentrace radikálů v systému se během času nemění, tj.

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 0; \frac{d[P^\bullet]}{dt} = 0 \text{ (viz. (12))},$$

kde $[R^\bullet]$ je v tomto případě koncentrace primárních radikálů [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]. Koncentrace radikálů $[R^\bullet]$ (teď už primárních i makroradikálů) se dá z rovnice (9) (kde v_t je nahrazeno v_i) vyjádřit jako:

$$[R^\bullet] = \sqrt{\frac{v_i}{2 \cdot k_t}} \quad (35)$$

dále platí, že rychlost úbytku monomeru odpovídá rychlosti iniciace a propagace (v_p), kde ale lze rychlost iniciaci zanedbat:

$$\frac{d[M]}{dt} = v_i + v_p \approx v_p \quad (36)$$

kde $[M]$ je koncentrace monomeru [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]. Rychlost propagace je dána vztahem (6)

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P^\bullet] \cdot [M],$$

$[P^\bullet]$ nahradíme za $[R^\bullet]$ a nahradíme dle vztahu (35) a v_i obsaženou ve vztahu (35) nahradíme obdobným vztahem jako je (1):

$$v_i = -2 \cdot f \cdot \frac{d[I]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I], \quad (37)$$

kde f je účinnost iniciátoru, $[I]$ je koncentrace iniciátoru a k_d je rychlostní konstanta rozpadu iniciátoru [s^{-1}]. Když se do vztahu (6) dosadí dle vztahu (35) a následně dle vztahu (37), dostaneme obdobu vztahu (15) (zde přečíslovaného jako (38)):

$$v_p = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot [M] \cdot \sqrt{f \cdot k_d \cdot [I]}, \quad (38)$$

kde koncentrace monomeru je přibližně $8,74 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (pro styren) a funkčnost iniciátoru je rovna 1.

Dále bylo potřeba vypočítat rychlostní konstantu rozpadu iniciátorů k_d pro čas 1 h (tedy 3 600 s) podle rovnice [31]:

$$k_d = \frac{\ln 2}{t} = \frac{\ln 2}{3600 \text{ s}} = 1,9254 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \quad (39)$$

Pomocí Arrheniovy rovnice [31] byly spočítána teplota pro kterou platí vypočtená konstanta k_d pro DBP či L101:

$$k_d = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (40)$$

kde A je předexponenciální faktor a E_a je aktivační energie.

Tab. 19: Teploty, při kterých je poločas rozpadu daného iniciátoru roven 1 h. Hodnoty teplot byly vypočítány dle vztahu (40) z hodnot A a E_a získaných ze zdroje [32] a rovněž uvedených v tabulce.

iniciátor	DBP	L101
A [s^{-1}]	$6,94 \cdot 10^{13}$	$1,68 \cdot 10^{16}$
E_a [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]	122 350	155 490
t [$^{\circ}\text{C}$]	91	134

Pro výpočet rychlosti polymerace tak chybí jen k_p a k_t . Tyto konstanty je možno vypočítat dle vztahu (47). Vzhledem k jeho důležitosti je vhodné přidat i jeho odvození [31]. Nejdříve je třeba vyjádřit úbytek koncentrace iniciátoru v čase (obdobu rovnice (2)):

$$\frac{d[I]}{dt} = k_d \cdot [I], \quad (41)$$

odkud se po integraci v mezích t_0 a t a $[I_0]$ a $[I]$ (kde t_0 je počáteční čas a $[I_0]$ je počáteční koncentrace iniciátoru) dostane vztah popsáný rovnicí (23):

$$[I_t] = [I_0] \cdot e^{-k_d t}$$

kde $[I_t]$ je koncentrace iniciátoru v čase t . Dále je třeba upravit rovnici (38) do podob:

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot [M] \cdot \sqrt{f \cdot k_d \cdot [I]}, \quad (42)$$

$$\frac{d[M]}{[M]} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot \sqrt{f \cdot k_d \cdot [I]} \cdot dt = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot \sqrt{f \cdot k_d \cdot [I_0]} \cdot e^{k_d t} \cdot dt \quad (43)$$

a po integraci v mezích t_0 a t a $[I_0]$ a $[I]$ se dostane vztah:

$$-\ln \frac{[M]}{[M]_0} = 2 \cdot \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot \sqrt{\frac{f \cdot [I]_0}{k_d}} \left(1 - e^{-\frac{k_d t}{2}}\right), \quad (44)$$

dále je třeba provést 1 nahrazení a 1 zjednodušení:

$$\frac{[M]}{[M]_0} = 1 - p \text{ (nahrazení)}, \quad (45)$$

kde p je konverze monomeru na polymer.

$$1 - e^{-\frac{k_d t}{2}} \doteq \frac{k_d \cdot t}{2} \text{ (zjednodušení)}, \quad (46)$$

a dostane se výsledný vztah:

$$-\ln(1 - p) = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot \sqrt{f \cdot k_d \cdot [I]} \cdot t \quad (47)$$

Tento vztah bylo možno použít pro výpočet k_p a k_t do rovnice (38) díky experimentálním datům získaným z diplomové práce [32].

Výpočet rychlostních konstant

Nejdříve je třeba získat hodnotu rychlostní konstanty $k_p/k_t^{0,5}$. Potřebná konstanta byla získána z Arrheniovy rovnice (40). Z knihy [31] byly získány hodnoty aktivační energie propagace (E_p) a terminace (E_t) polymerace styrenu ($E_p = 26\,000\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, a $E_t = 8\,000\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$) a příslušné hodnoty rychlostních konstant propagace (k_p) a terminace (k_t) pro teplotu $60\text{ }^\circ\text{C}$. Hodnoty konstant jsou: $187\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pro k_p a $2,9\cdot 10^7\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pro k_t . Na základě znalosti aktivační energie a rychlostní konstanty je možno dopočítat předexponenciální faktor. Hodnoty předexponenciálního faktoru pro propagaci (A_p) a terminaci (A_t) jsou $2,231\cdot 10^6$ pro A_p a $5,209\cdot 10^8$ pro A_t . Na základě znalosti aktivační energie a předexponenciálního faktoru je možné vypočítat rychlostní konstanty pro různé teploty. Rychlostní konstanta $k_p/k_t^{0,5}$ pro $91\text{ }^\circ\text{C}$ a $134\text{ }^\circ\text{C}$ nabývá hodnot $0,0683\text{ (dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})^{0,5}$ a $0,1471\text{ (dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})^{0,5}$. Tyto hodnoty byly použity pro všechny koncentrace DBP a L101.

Vytvoření simulace

Na základě získaných hodnot rychlostních konstant v podobě $k_p/k_t^{0,5}$ byly prováděny simulace polymerací. Simulace byly prováděny v programu MS Excel a měly formu tabulky, kde každý řádek představoval určitý časový úsek a navazoval výpočtově na předchozí řádek. Vzorová simulace je ukázána v Tab. 20. Řádky jsou označovány v tomto postupu dle času, jehož hodnoty jsou v tabulce nejvíce vlevo. Nejprve byla do tabulky napsána hodnota rychlostní konstanty (čas 0-0,1 h, řádek označen časem 0,1 h) a počáteční koncentrace iniciátoru ($t = 0-0,1\text{ h}$, řádek označen časem 0,1 h). O řádek výše ($t = 0\text{ h}$) byly zaznamenány počáteční koncentrace monomeru a jeho podíl v soustavě s polymerem (zde 1). Pomocí rovnice (38) (platí $f = 1$ a $k_d = 1,9254\cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$) byla ze zatím uvedených hodnot vypočítána rychlost polymerace (pro $t = 0-0,1\text{ h}$, řádek označen časem 0,1 h). Následně byla rychlost polymerace vynásobena časem ($0,1\text{ h} = 360\text{ s}$) a získaná hodnota byla odečtena od počáteční koncentrace monomeru $[M]$ (hodnota napsána do řádku označeného 0,1 h). Do stejného řádku byla vepsána hodnota podílu nezreagovaného monomeru získaná dělením koncentrace monomeru počáteční koncentrací monomeru (tj. hodnota $1 - p$, kde p je konverze monomeru na polymer). Hodnota rychlostní konstanty pro $t = 0,1-0,2\text{ h}$ (řádek označen 0,2 h) byla vypočítána dle rovnice (47). Do výpočtu byly dosazeny hodnoty podílu $1 - p$ (podíl monomeru v systému, zdrojem hodnoty je řádek označený 0,1 h) a koncentrace iniciátoru (řádek označen 0,2 h) Úbytek koncentrace iniciátoru byl vypočítán rovnicí :

$$\ln \frac{[I_0]}{[I]} = k_d \cdot t, \quad (48)$$

kde $[I_0]$ a $[I]$ jsou počáteční koncentrace iniciátoru a koncentrace iniciátoru po určitém čase.

Dále byla stejným způsobem vypočtena rychlost polymerace a pro $t = 0,1-0,2\text{ h}$ a koncentrace monomeru pro $t = 0,2\text{ h}$ (řádek označen 0,2 h). Podíl monomeru ($1 - p$, řádek označen 0,2 h, $t = 0,2\text{ h}$) byl opět podílem aktuální koncentrace monomeru ($t = 0,2\text{ h}$) ku počáteční. Stejným způsobem byly počítány i další řádky.

Tab. 20: Simulace blokové polymerace styrenu. Iniciátor je DBP, koncentrace iniciátoru 250 ppm (tj. $9,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a teplota je 91 °C (poločas rozpadu DBP je 1 h). Zleva doprava: čas, rychlostní konstanty $k_p/k_t^{0,5}$, koncentrace iniciátoru, rychlost polymerace, koncentrace monomeru a podíl nezreagovaného monomeru. Na posledním řádku jsou zobrazeny zdrojové vztahy pro výpočet hodnot v daných sloupcích.

t [h] / [s]	$k_p/k_t^{0,5}$ [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] ^{0,5}	[I] [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]	v_p [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]	[M] [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]	$1 - p$
0 / 0	-	-	-	8,729	1
0,1 / 360	0,0683	$9,38 \cdot 10^{-4}$	$2,534 \cdot 10^{-4}$	8,637	0,988
0,2 / 720	0,0398	$8,82 \cdot 10^{-4}$	$1,416 \cdot 10^{-4}$	8,586	0,982
0,3 / 1 080	0,0411	$8,29 \cdot 10^{-4}$	$1,409 \cdot 10^{-4}$	8,536	0,977
0,4 / 1 440	0,0424	$7,80 \cdot 10^{-4}$	$1,402 \cdot 10^{-4}$	8,485	0,971
0,5 / 1 800	0,0437	$7,33 \cdot 10^{-4}$	$1,395 \cdot 10^{-4}$	8,435	0,965
0,6 / 2 160	0,0451	$6,89 \cdot 10^{-4}$	$1,387 \cdot 10^{-4}$	8,385	0,959
0,7 / 2 520	0,0466	$6,48 \cdot 10^{-4}$	$1,379 \cdot 10^{-4}$	8,335	0,954
0,8 / 2 880	0,0480	$6,09 \cdot 10^{-4}$	$1,372 \cdot 10^{-4}$	8,286	0,948
0,9 / 3 240	0,0496	$5,73 \cdot 10^{-4}$	$1,364 \cdot 10^{-4}$	8,237	0,942
1 / 3 600	0,0511	$5,38 \cdot 10^{-4}$	$1,356 \cdot 10^{-4}$	8,188	0,937
vztah pro výpočet veličiny:	1. hodnota: (40) další: (47)	1. hodnota: - další: (48)	(38)	$\Delta[M] = v_p \cdot \Delta t$	$[M]/[M_0]$

Provedení a úprava simulace

Simulace jako takové dokážou v některých případech přinést uspokojivý výsledek, často se však hodnoty konverze zjištěné pro daný čas polymerace gravimetricky a pomocí simulace značně liší. Funkčnost simulací se výrazně zlepšuje při použití semiempirického koeficientu. Je to číslo, kterým se násobí koncentrace iniciátoru tak, aby pro zvolený čas byly stejné hodnoty skutečné a nasimulované konverze monomeru na polymer. Jedná se snad o jakousi obdobu aktivního koeficientu. Koeficient však není možno přímo nazvat aktivním koeficientem. Koeficient upravuje různé nepřesnosti základního provedení simulace. Předpokladem jednoduché simulace je stacionární průběh polymerace a funkčnost iniciátoru rovna 1. Zároveň je pravděpodobně třeba korigovat rychlostní konstantu $k_p/k_t^{0,5}$ získanou výpočty z údajů uvedených v literatuře. Protože zde užitý koeficient je podobně neuchopitelný jako klasický aktivní koeficient, který závisí na koncentraci látky v roztoku a na teplotě, je třeba vytvořit funkci závislosti koeficientu na koncentraci iniciátoru v monomeru. Závislost platí pro dvojici monomer + iniciátor pro určitou teplotu a množství směsi. Polymerace je exotermní děj, a tak její průběh závisí i na objemu reakční směsi.

K získání hodnoty koeficientu je třeba nejdříve provést alespoň 3 polymerace s různými koncentracemi iniciátoru a zvolit čas, ke kterému se bude koeficient vztahovat. Následně se pro ty samé koncentrace iniciátoru provedou simulace a koncentrace iniciátoru se vynásobí takovým číslem, tj. koeficientem, který zajistí stejnou hodnotu konverze, jaká byla pro daný čas dosažena při polymeraci. Následně se vytvoří lineární závislost koeficientu na koncentraci iniciátoru. Do této závislosti je možno dosadit zvolenou koncentraci iniciátoru a získat tak přibližný průběh ještě neuskutečněné polymerace. Důležité je zmínit, že i když je koeficient určen pro zvolený čas polymerace, obvykle zajistí přijatelné výsledky i pro jiné časy. Výjimkou mohou být konverze, při kterých již dochází k výskytu viskozitních efektů – tato

část polymerací ale nebyla zkoumána. Rovnice závislosti koeficientu na koncentraci iniciátoru jsou vždy lineární (alespoň dle systémů, ze kterých byly tvořeny). Hodnota spolehlivosti R^2 je často nízká, použitá závislost však funguje většinou spolehlivě. Vysokou hodnotu R^2 lze získat převedením závislosti na polynom 2. nebo 3. stupně, což však způsobuje zápornost, a tedy nepoužitelnost koeficientu pro určitá rozmezí hodnot koncentrací iniciátoru. Jak fungují simulace bez použití koeficientu i s jeho užitím, je možno vidět v grafech (Obr. 15, Obr. 16, Obr. 17 a Obr. 18) a v Tab. 43. Provedení polymerací není vždy exaktní, pro tvorbu závislosti je tedy třeba volit provedené experimenty, u kterých nedošlo k výraznějším odchylkám způsobených provedením experimentu.

Že opravdu závisí na velikosti systému i provedení vlastní blokové polymerace je ukázáno v Tab. 21.

Tab. 21: Porovnání konverze systému styren + DBP v závislosti na čase pro polymeraci v ampuli [32] a pro polymeraci v baňce dle Tab. 24 a Tab. 26. Koncentrace iniciátoru (1000 ppm) odpovídá $3,753 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Teplota polymerace byla 91 °C.

t [h]	konverze		
	1,5 cm ³ (ampule)	50 cm ³ (baňka)	100 cm ³ (baňka)
1	0,105	0,118	0,130
2	0,201	0,209	-
3	0,255	0,301	0,350
4	0,270	0,370	0,490 (4,3 h)
5	0,272	0,417 (4,6 h)	-

Externí data dle [32]

Simulace byly rozvíjeny již před započítáním vlastního experimentování v laboratoři. Z tohoto důvodu byla vyhledána použitelná data obsažená v diplomové práci A. Pukančkové [32]. Data se týkala systémů složených ze styrenu a iniciátoru – buď DBP nebo L101. Zmíněná data jsou uvedena v Tab. 22. Polymerace probíhala v ampulích o objemu 1,5 cm³. Teplota systému byla nastavena na poločas rozpadu iniciátoru o hodnotě 1 h (91 °C v případě DBP a 134 °C v případě L101).

Tab. 22: Externí data pro simulace [32].

konverze v čase:	iniciátor							
	[DBP] [ppm]				[L101] [ppm]			
	250	500	750	1000	250	500	750	1000
1 h	0,048	0,070	0,088	0,105	0,264	0,437	0,606	0,774
2 h	0,101	0,134	0,176	0,201	0,670	0,767	0,861	0,933
3 h	0,130	0,187	0,226	0,255	0,792	0,953	0,914	0,959
4 h	0,169	0,230	0,251	0,270	0,885	0,956	0,934	0,969
5 h	0,175	0,232	0,256	0,278	0,967	0,966	0,974	0,973
6 h	0,189	0,246	0,282	0,326	0,968	0,969	0,975	0,979

4.3 Seznam provedených experimentů

Tab. 23: Seznam provedených polymerací včetně parametrů jednotlivých experimentů. Parametry jsou: typ a koncentrace iniciátoru, teplota polymerace, otáčky míchadla (počet otáček za minutu), navážka monomeru. Poznámky označené* jsou vysvětleny v textu pod tabulkou.

iniciátor	[I] [ppm]	t [°C]	míchání (ot./min)	m (styren) [g]	číslo experimentu
DBP	999	91*	420	45,5	1
DBP	2 250	91*	420*	45,5	2
DBP	4 956	91*	420	45,5	3
L101	93	134**	420	90,9	4
L101	285	134**	420	90,9	5
L101	1 004	134**	420	90,9	6
DBP	750	91	300	90,9	7
DBP	1 000	91	300	90,9	8
DBP	5 000	91	300	90,9	9
DBP	9 962	91	300	90,9	10
DBP	15 000	91	300	90,9	11
L101	247	134	300	90,9	12
L101	495	134	300	90,9	13
L101	995	134	300	90,9	14
L101	1 494	134	300	90,9	15
L101	1 982	134	300	90,9	16
L101	488	134	0	90,9	17
L101	486	134	300	90,9	18
L101	503	134***	300	90,9	19

Poznámky k Tab. 23:

Teplota:

-měřena v lázni sondou IKA míchačky a v baňce čidlem Pt-100+ multimetru METEX asi 1 cm nad dnem, ohřev regulován dle hodnot v baňce

-* měřena v lázni sondou IKA míchačky, ohřev regulován dle hodnot v lázni

** měřena v lázni sondou IKA míchačky a v baňce rtuťovým teploměrem asi 1 cm pod hladinou, ohřev regulován dle hodnot v baňce

***měřena v lázni sondou IKA míchačky a v baňce čidlem Pt-100+ multimetru METEX METEX asi 1 cm nad dnem), ohřev regulován dle hodnot v lázni

Míchadlo:

- magnetické míchadlo

-* skleněné míchadlo

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Bloková polymerace styrenu

5.1.1 Bloková polymerace styrenu (základní postup)

Výsledky konverzí jsou uvedeny v Tab. 24. Tyto polymerace byly prováděny kvůli získání dat pro simulace polymerace a zároveň prošly drobným vývojem. Při polymeraci (2 250 ppm DBP) byl k zahřívání použit vaříč, při ostatních polymeracích byla použita magnetická IKA míchačka. Výsledky těchto měření nebyly (kromě hodnot konverzí v čase) nakonec použity – důvodem byla úprava postupu na digitální měření teploty v baňce a využití takto připravených vzorků. Časy odběrů vzorků při jednotlivých polymeracích nejsou ekvivalentní, byly odhadovány dle koncentrace DBP. Vždy byl dodržen čas odběru o hodnotě 1 h. Vzorky byly odebírány vždy v čase odpovídajícím celé desetině hodiny.

Tab. 24: Konverze v různých časech při polymeracích styrenu při 91 °C iniciovaných DBP o různých koncentracích.

[I] [ppm]	konverze monomeru pro jednotlivé časy [h]									
	0,2	0,5	0,8	1	1,3	2	2,5	3	4	4,6
999	-	-	-	0,118	-	0,209	-	0,301	0,370	0,417
2 250	-	-	-	0,206	-	0,365	0,418	0,454	-	-
4 956	0,045	0,137	0,271	0,397	0,603	-	-	-	-	-

5.1.2 Blokové polymerace styrenu (upravený postup)

Odběr posledního vzorku bývá při užití L101 poznamenán natečením styrenu z refluxu do vzorku, což snižuje získanou hodnotu konverze (tj. skutečná konverze je vyšší než zjištěná). Problémem bylo i míchání vzorku. Vzorky ke konci polymerace byly často již špatně míchané. Teplota v baňce byla příliš vysoká, míchačka s lázní byla pomocí zvedáčku posunuta dolů a míchadlo při vyšších konverzích a větší vzdálenosti od míchačky míchalo hůře či vůbec. Udržování teploty směsi mělo přednost před mícháním. Kvůli udržení teploty byla měněna i nastavená teplota ohřevu. Snahou bylo eliminovat teplotní odchylky v baňce, k nimž teplotní odchylky lázně výrazně přispívaly. Teplotní průběh teploty lázně v čase je možno najít na Obr. 12. Data byla zapisována ručně dle momentální vytíženosti, proto nejsou časové rozdíly stále stejné. Chybu do experimentu vnáší i načasování začátku polymerace na čas, kdy je dosažena teplota, při které je poločas rozpadu iniciátoru rovný 3 h. Tato chyba byla stanovena u experimentu, kdy byla použita koncentrace 1 494 ppm L101 (Tab. 27) a její hodnota je asi desetina konverze pro čas 0,2 h (pro tento konkrétní případ).

Orientační měření teploty (L101)

Časy odběrů byly odhadovány dle koncentrace iniciátoru. Vždy byl dodržen čas odběru 0,2 a 0,5 h od začátku polymerace. Byl problém ukončit polymeraci při čase 1 h či delším, proto není možné tyto polymerace porovnat se zdrojem [32], kde probíhaly obdobné polymerace v ampulích (jen s 1,5 cm³ styrenu). Teplota byla měřena v lázni sondou IKA míchačky asi 1 cm nad dnem lázně i v baňce rtuťovým teploměrem cca 1 cm pod hladinou reakční směsi. Hodnoty dosažených konverzí jsou uvedeny v Tab. 25. Výsledky těchto měření nebyly (kromě hodnot konverzí v čase) nakonec použity – důvodem byla úprava postupu na digitální

měření teploty a využití takto připravených vzorků. V případě polymerace s nejvyšší koncentrací iniciátoru došlo k zapolymerování a tím k odběru většího vzorku, který se obtížně rozpouštěl. Během zpracování vzorku (než byl umístěn do ledničky), které trvalo déle než v jiných případech a zdoluhavého rozpouštění vzorku probíhala ještě pravděpodobně polymerace, což vedlo k vyšší hodnotě konverze.

Tab. 25: Konverze v různých časech pro polymerace styrenu při 134 °C iniciované L101 o různých koncentracích. *došlo k výraznému zvýšení teploty (aparaturu nebylo možno neustále kontrolovat) a k předčasnému ukončení polymerace. **došlo k zapolymerování baňky.

[I] [ppm]	konverze monomeru pro jednotlivé časy [h]						
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,8
93	-	0,134	-	-	0,275	0,363*	-
285	-	0,147	-	-	0,290	-	0,417
1 004	0,136	0,206	0,373	0,471	0,791**	-	-

Digitální měření teploty (DBP)

Teplota byla měřena v lázni asi 1 cm nad dnem sondou IKA míchačky i v baňce čidlem Pt-100+ multimetru METEX asi 1 cm nad dnem reakční směsi). Hodnoty dosažených konverzí jsou uvedeny v Tab. 26.

Tab. 26: Konverze v různých časech při polymeracích styrenu při 91 °C iniciovaných DBP o různých koncentracích.

[I] [ppm]	konverze monomeru pro jednotlivé časy [h]							
	0,2	0,4	0,5	0,9	1	1,6	3	4,3
750	-	-	0,088	-	0,166	-	0,379	0,492
1 000	-	-	-	-	0,130	-	0,350	0,490
5 000	0,084	-	0,198	0,383	-	0,682	-	-
9 962	0,094	-	0,223	0,416	-	-	-	-
15 000	0,120	0,252	-	0,532	-	-	-	-

Digitální měření teploty (L101)

Teplota byla měřena v lázni asi 1 cm nad dnem sondou IKA míchačky i v baňce čidlem Pt-100+ multimetru METEX asi 1 cm nad dnem reakční směsi). Hodnoty dosažených konverzí jsou uvedeny v Tab. 27.

Tab. 27: Konverze v různých časech pro polymeracích styrenu při 134 °C iniciované L101 o různých koncentracích.

[I] [ppm]	konverze monomeru pro jednotlivé časy [h]									
	0	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,2	1,4
247	-	0,091	-	0,164	-	-	-	0,344	0,500	0,494
495	-	-	0,142	-	-	0,348	-	-	0,433	-
995	-	0,111	-	0,207	-	-	-	0,507	-	-
1 494	0,012	0,124	-	0,240	0,344	-	0,477	-	-	-
1 982	-	0,171	-	0,372	0,503	-	-	-	-	-

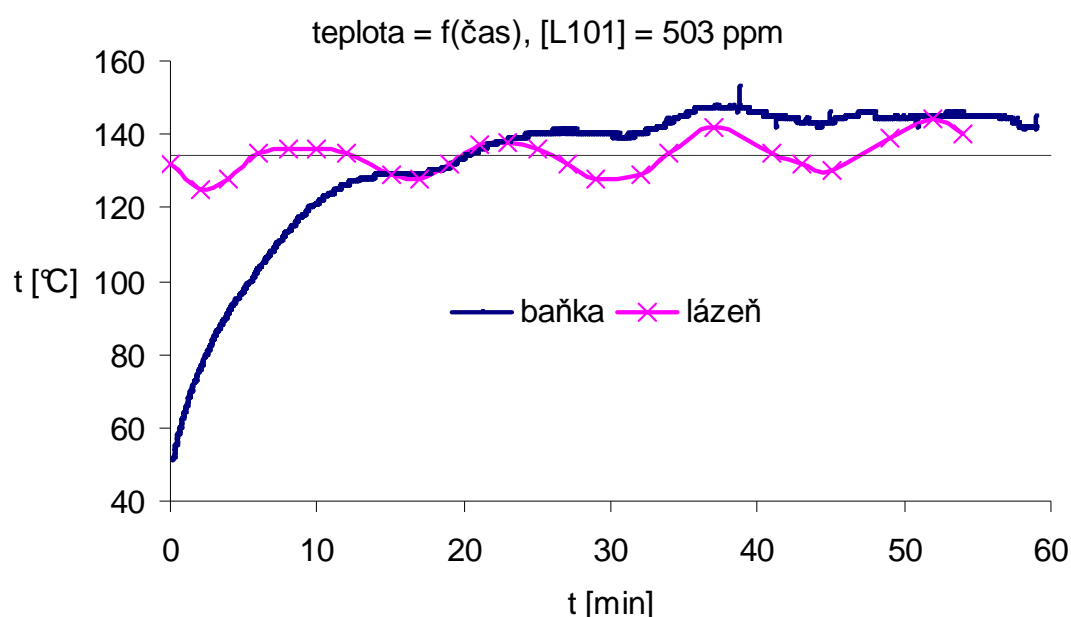
Digitální měření teploty (L101) a stanovení směrodatné odchylky

Teplota byla měřena v lázni sondou IKA míchačky i v baňce čidlem čidlem Pt-100+ multimetru METEX umístěném asi 1 cm nad dnem reakční nádoby). Hodnoty dosažených konverzí jsou uvedeny v Tab. 28. V popisících tabulky jsou uvedeny i odchylky od základního postupu. Jedná se o to, že v jednom případě nebyl míchán obsah baňky, ve druhém případě byl obsah dobře promícháván až do konce polymerace a ve třetím případě byla udržována teplota v lázni (134 °C) a měřena v baňce. V posledním případě se jednalo o zachycení autoakceleračního průběhu polymerace. Baňka byla neustále v lázni ve stejné poloze a byla dobře promíchávána až do konce polymerace. Průběh teploty v baňce a v lázni je pro tento experiment zobrazen na Obr. 12. Z provedených experimentů vyplývá, že popsáný způsob provedení vede rychleji k vyšší hodnotě konverze a k ukončení polymerace vlivem vyšší teploty. Dosaženou konverzi zvyšuje (ale méně výrazně) i absence míchačky. Uvedená data (Tab. 28) lze použít ke stanovení směrodatné odchylky. V případě autoakceleračního průběhu polymerace nešlo jen o to, ukázat, co se stane při odchýlném provedení polymerace, ale také o ukázkou, jak by mohla probíhat polymerace ve větším objemu. Konkrétněji by se jednalo o případ těch částí objemu reakční nádoby umístěných při plášti nádoby zahřívaném topným médiem.

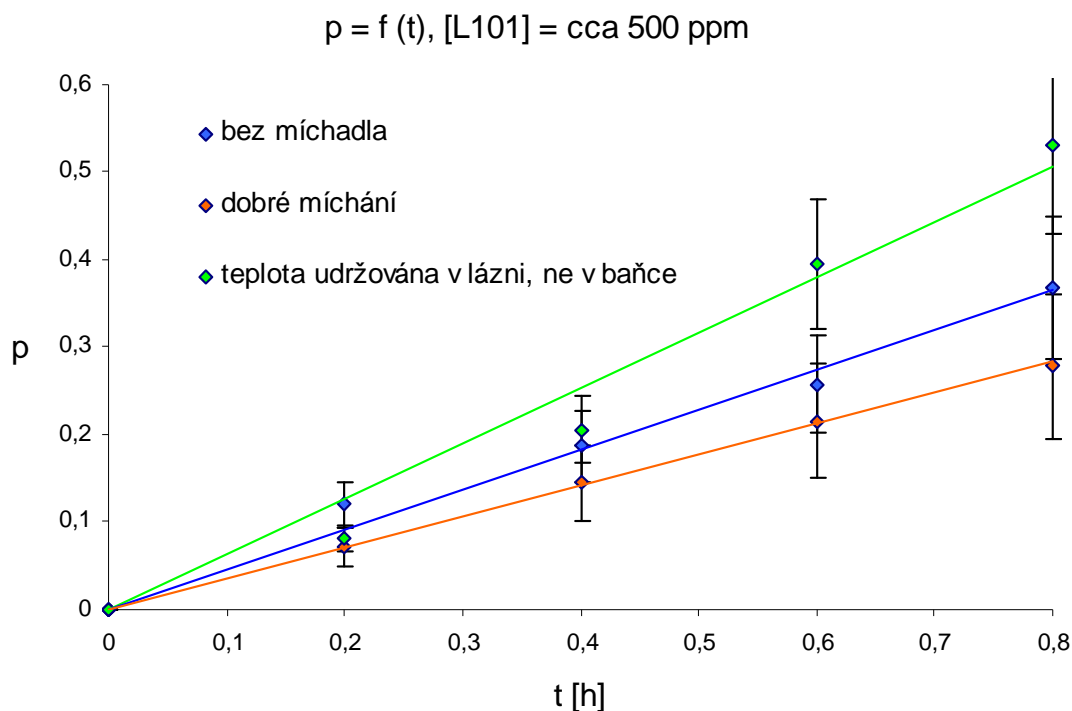
Experimentální vybavení neumožňuje přesné provedení polymerací. Obsah baňky je obvykle dobře promícháván do 2/3 až 3/4 doby trvání polymerace, dále se promíchávání směsi zhoršuje vzhledem k rostoucí viskozitě při vzdálení magnetické míchačky od reakční baňky – obsah baňky je třeba ochladit odsunutím lázně dolů. Je třeba zdůraznit, že primární bylo vždy udržet teplotu v baňce a až potom zajistit dobré míchání. Pokud byla baňka na chvíli zapomenuta v lázni, i když její obsah měl vyšší teplotu než bylo vhodné, mohlo v určitých chvílích docházet k autoakceleračnímu průběhu polymerace. Tyto nepřesnosti v provedení reprezentují polymerace provedené co nejodchýlnějším způsobem, kde se z chvilkových nepřesností stala záměrná odchylka v provedení. U dat z Tab. 28 (též Tab. 23 – experimenty č. 17-19) byla pro každý čas (0,2-0,8 h, vyjma 1 h, dokdy už nebylo možno udržet polymeraci s autoakceleračním průběhem kvůli riziku zapolymerování baňky) stanovena hodnota směrodatné odchylky, která je rovněž v Tab. 28 uvedena. Porovnání závislosti konverzí na čase pro jednotlivé polymerace a jejich směrodatné odchylky je znázorněno na Obr. 13. Navíc je třeba zdůraznit, že směrodatné odchylky by mohly být i jiné – a sice při použití jiné koncentrace L101 nebo při použití jiného iniciátoru (např. DBP). Zde se opravdu jedná jen o pokus ukázat, jakých hodnot může extrémně nabývat směrodatná odchylka konverze. K takovým extrémům ani k ideálnímu průběhu u jiných polymerací v této práci nedošlo (při ideálním průběhu byla polymerace ukončena předčasně, dále by docházelo k omezení míchání do té doby dobře míchané reakční směsi). Skutečná směrodatná odchylka by tak měla být vždy výrazně nižší, takové stanovení ale vzhledem k časové náročnosti polymerací nemohlo být provedeno.

Tab. 28: Časy a příslušné konverze pro systém styren/PS (původně jen styren) v přítomnosti L101 určité koncentrace. * polymerace bez míchadla. ** polymerace s míchadlem dobře míchajícím až do ukončení pokusu. *** teplota udržována v lázni, ale měřena v baňce. Poslední řádek tabulky je věnován hodnotám směrodatných odchylek vypočítaných ze 3 různých hodnot konverzí vždy pro daný čas. Hodnoty nebyly zaokrouhleny na tzv. platné číslice.

[I] [ppm]	konverze monomeru pro jednotlivé časy [h]				
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
488*	0,120	0,187	0,258	0,368	0,472
486**	0,072	0,145	0,216	0,278	0,381
503***	0,081	0,206	0,395	0,531	-
směrodatná odchylka	0,021	0,025	0,076	0,105	-



Obr. 12: Teplotní průběh polymerace v reakční baňce (měřeno multimetrem METEX) a ve vyhřívací lázni (měřeno sondou IKA míchačky, zapisováno ručně). Zde bylo snahou udržovat teplotu v lázni a měřit, jaká bude teplota v baňce. Požadovaná teplota 134 °C je zobrazena čarou.



Obr. 13: Porovnání konverzí odchylně provedených polymerací o koncentraci L101 přibližně 500 ppm s jejich směrodatnou odchylkou. Jedná se o grafické znázornění hodnot z Tab. 28. Hodnoty směrodatných odchylek byly přepočítány pro všechny hodnoty konverzí na procenta. Pro každou polymeraci byl vytvořen průměr hodnot pro všechny časy v % a dosazen do grafu jako doplněk příslušné datové řady.

5.2 Stanovení molekulové hmotnosti PS pomocí Ubbelohdeho viskozimetru

V této kapitole jsou uvedeny výsledky měření viskozitní střední molekulové hmotnosti PS (M_v) připravených předpolymerů a měření komerčního vzorku PS. Proměření komerčního vzorku sloužilo jako srovnání viskozimetrické metody s GPC. Dílčí měření byla provedena pro komerční vzorek, předpolymery vzniklé pomocí DBP a předpolymery vzniklé pomocí L101. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 29 až Tab. 39 obsahujících údaje o koncentraci PS v roztoku toluenu, času průtoku roztoku mezi ryskami viskozimetru a viskozitní číslo. Ve spodním řádku tabulky je výsledná rovnice závislosti viskozitního čísla na koncentraci vzorku, její hodnota spolehlivosti (R^2), hodnota limitního viskozitního čísla a z něj vypočtená viskozitní střední molekulová hmotnost PS dle vztahu (34).

Proměření komerčního vzorku PS a určení vhodnosti metody pomocí GPC

Výsledky měření komerčního vzorku PS KRASTEN 154 jsou uvedeny v Tab. 29. Toto měření sloužilo k vyladění metodiky pro měření dalších vzorků a k porovnání výsledků viskozimetrického stanovení molekulové hmotnosti PS s metodou GPC.

Tab. 29: Naměřená data a výsledky viskozimetrického stanovení M_v komerčního vzorku PS KRASTEN 154.

c [g·cm ⁻³]	t [s] (průměrná hodnota)	[μ] [cm ³ ·g ⁻¹]
0	210,00	-
1,017·10 ⁻³	228,35	85,92 (vyloučená hodnota)
2,033·10 ⁻³	245,00	81,98
3,050·10 ⁻³	263,15	82,98
4,066·10 ⁻³	283,30	85,85
Výsledky : $y = 1\,900,88 \cdot x + 77,81$ ($R^2 = 0,93$), $[\mu] = 77,81 \rightarrow M_v \sim 233\,800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Výsledná rovnice závislosti viskozitního čísla na koncentraci PS byla $y = 1900,88 \cdot x + 77,81$ a hodnota spolehlivosti R^2 byla 0,93. Získaná M_v byla cca 234 000 g·mol⁻¹ při limitním $[\mu]$ o hodnotě 77,81. Viskozimetrická metoda vyhovuje k měření molekulové hmotnosti PS vzhledem k výsledku získanému kontrolním měřením na GPC. Pomocí GPC byla získána M_w o hodnotě 240 500 g·mol⁻¹, což je větší hodnota než 233 800 g·mol⁻¹ patřící M_v . Je třeba zdůraznit, že M_v bývá menší než M_w . Rozdíl se liší dle stupně polydisperzity.

Výsledky viskozimetrických měření vlastních vzorků

Následující tabulky (Tab. 30 až Tab. 34) patří vzorkům, při jejichž přípravě byl použit jako iniciátor DBP. Jedná se o vzorky vytvořené při experimentech č. 7-11 (dle Tab. 23). Data ohledně dosažené konverze v čase během polymerace jsou pro tyto vzorky uvedena v Tab. 26. Molekulová hmotnost byla vždy zjišťována u vzorku s nejvyšší dosaženou konverzí.

Tab. 30: Naměřená data a výsledky viskozimetrického stanovení M_v (PS). [DBP] = 750 ppm.

c [g·cm ⁻³]	t [s] (průměrná hodnota)	[μ] [cm ³ ·g ⁻¹]
0	209,85	-
0,975·10 ⁻³	224,75	72,82 (vyloučená hodnota)
1,949·10 ⁻³	238,00	68,83
2,924·10 ⁻³	252,30	69,18
3,898·10 ⁻³	266,70	69,50
Výsledky : $y = 344,99 \cdot x + 68,16$ ($R^2 = 1,00$), $[\mu] = 68,16 \rightarrow M_v \sim 194\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tab. 31: Naměřená data a výsledky viskozimetrického stanovení M_v (PS).
[DBP] = 1 000 ppm.

c [g·cm ⁻³]	t [s] (průměrná hodnota)	[μ] [cm ³ ·g ⁻¹]
0	209,0	-
0,881·10 ⁻³	222,5	73,318
1,762·10 ⁻³	237,1	76,305
2,643·10 ⁻³	254,5	82,370
3,524·10 ⁻³	267,4	79,292 (vyloučená hodnota)
Výsledky : $y = 5\,137,13 \cdot x + 68,28$ ($R^2 = 0,96$), $[\mu] = 68,28 \rightarrow M_v \sim 194\,500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tab. 32: Naměřená data a výsledky viskozimetrického stanovení M_v (PS).
[DBP] = 5 000 ppm.

c [g·cm ⁻³]	t [s] (průměrná hodnota)	[μ] [cm ³ ·g ⁻¹]
0	209,40	-
1,022·10 ⁻³	215,90	30,37
2,044·10 ⁻³	222,50	30,61
3,066·10 ⁻³	227,00	27,41 (vyloučená hodnota)
4,088·10 ⁻³	236,45	31,60
Výsledky : $y = 412,31 \cdot x + 29,88$ ($R^2 = 0,98$), $[\mu] = 29,88 \rightarrow M_v \sim 60\,700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tab. 33: Naměřená data a výsledky viskozimetrického stanovení M_v (PS).
[DBP] = 9 962 ppm.

c [g·cm ⁻³]	t [s] (průměrná hodnota)	[μ] [cm ³ ·g ⁻¹]
0	209,00	-
0,894·10 ⁻³	213,65	24,89
1,787·10 ⁻³	218,40	25,17
2,681·10 ⁻³	223,10	25,16 (vyloučená hodnota)
3,754·10 ⁻³	228,80	26,51
Výsledky : $y = 625,30 \cdot x + 24,22$ ($R^2 = 0,97$), $[\mu] = 24,22 \rightarrow M_v \sim 45\,200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tab. 34: Naměřená data a výsledky viskozimetrického stanovení M_v (PS).
[DBP] = 15 000 ppm.

c [g·cm ⁻³]	t [s] (průměrná hodnota)	[μ] [cm ³ ·g ⁻¹]
0	208,90	-
0,952·10 ⁻³	213,30	22,12
1,905·10 ⁻³	217,80	22,36
2,857·10 ⁻³	222,30	22,45
3,809·10 ⁻³	227,05	22,81
Výsledky : $y = 225,13 \cdot x + 21,90$ ($R^2 = 0,93$), $[\mu] = 21,90 \rightarrow M_v \sim 39\,200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Následující tabulky (Tab. 35 až Tab. 39) patří vzorkům, při jejichž přípravě byl použit jako iniciátor L101. Jedná se o vzorky vytvořené při experimentech č. 12-16 (dle Tab. 23). Data ohledně dosažené konverze v čase během polymerace jsou pro tyto vzorky uvedena v Tab. 27. Molekulová hmotnost byla vždy zjišťována u vzorku s nejvyšší dosaženou konverzí.

Tab. 35: Naměřená data a výsledky viskozimetrického stanovení M_v (PS). $[L101] = 247$ ppm.

c [g·cm ⁻³]	t [s] (průměrná hodnota)	[μ] [cm ³ ·g ⁻¹]
0	209,30	-
0,943·10 ⁻³	227,70	93,23
1,887·10 ⁻³	246,60	94,44
2,830·10 ⁻³	266,45	96,49
3,773·10 ⁻³	290,10	102,32 (vyloučená hodnota)
Výsledky : $y = 1\,727,11 \cdot x + 91,46$ ($R^2 = 0,98$), $[\mu] = 91,46 \rightarrow M_v \sim 293\,500$ g·mol ⁻¹		

Tab. 36: Naměřená data a výsledky viskozimetrického stanovení M_v (PS). $[L101] = 495$ ppm.

c [g·cm ⁻³]	t [s] (průměrná hodnota)	[μ] [cm ³ ·g ⁻¹]
0	209,50	-
0,956·10 ⁻³	226,50	84,88
1,913·10 ⁻³	244,65	87,71
2,869·10 ⁻³	264,00	90,67
3,825·10 ⁻³	284,80	93,97
Výsledky : $y = 3\,161,24 \cdot x + 81,75$ ($R^2 = 1,00$), $[\mu] = 81,75 \rightarrow M_v \sim 250\,600$ g·mol ⁻¹		

Tab. 37: Naměřená data a výsledky viskozimetrického stanovení M_v (PS). $[L101] = 995$ ppm.

c [g·cm ⁻³]	t [s] (průměrná hodnota)	[μ] [cm ³ ·g ⁻¹]
0	209,50	-
0,885·10 ⁻³	222,80	71,73
1,771·10 ⁻³	236,90	73,85
2,656·10 ⁻³	251,50	75,48
3,541·10 ⁻³	266,60	76,97
Výsledky : $y = 1\,958,95 \cdot x + 70,17$ ($R^2 = 0,99$), $[\mu] = 70,17 \rightarrow M_v \sim 202\,100$ g·mol ⁻¹		

Tab. 38: Naměřená data a výsledky viskozimetrického stanovení M_v (PS). $[L101] = 1\,494$ ppm.

c [g·cm ⁻³]	t [s] (průměrná hodnota)	[μ] [cm ³ ·g ⁻¹]
0	209,50	-
0,883·10 ⁻³	222,40	69,73
1,766·10 ⁻³	236,05	71,76
2,648·10 ⁻³	250,30	73,55
3,531·10 ⁻³	265,20	75,30
Výsledky : $y = 2\,092,83 \cdot x + 67,97$ ($R^2 = 1,00$), $[\mu] = 67,97 \rightarrow M_v \sim 193\,200$ g·mol ⁻¹		

Tab. 39: Naměřená data a výsledky viskozimetrického stanovení M_v (PS). $[L101] = 1\,982\text{ ppm}$.

c [g·cm ⁻³]	t [s] (průměrná hodnota)	[μ] [cm ³ ·g ⁻¹]
0	209,40	-
0,978·10 ⁻³	221,40	58,60
1,956·10 ⁻³	234,20	60,55
2,933·10 ⁻³	247,35	61,79
3,911·10 ⁻³	262,95	65,39 (vyloučená hodnota)
Výsledky : $y = 2\,211,33 \cdot x + 57,12$ ($R^2 = 0,98$), $[\mu] = 57,12 \rightarrow M_v \sim 151\,300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$		

5.3 Výsledné parametry předpolymerů

Parametry získaných předpolymerů (konverze, čas a molekulová hmotnost) jsou zobrazeny v Tab. 41. Kvalita předpolymeru se bude zvyšovat s rostoucí konverzí a snižovat s rostoucí M_v . Stupeň polydisperzity nebylo možno při měření molekulových hmotností pomocí Ubbelohdeho viskozimetru získat. Důležitým parametrem je i čas potřebný k přípravě předpolymeru. Čas sice neurčuje kvalitu připraveného produktu, ale při výrobě blokových výrobků z PS by zkrácení doby pro vznik předpolymeru mohlo výrazně zefektivnit výrobu.

Předpolymery je třeba ohodnotit podle zvolených parametrů. Parametry je možno obodovat, body sečíst a podle počtu dosažených bodů utvořit pořadí od nejvýhodnějšího typu přípravy po nejméně vhodný. Je třeba nastavit pevně daný systém, který bude možno využít při přípravě předpolymerů i v budoucnu. Tím se zaručí objektivita hodnocení. Jde o to, kolik bodů bude moci každý předpolymer získat za určitý parametr. Je možno stanovit pro všechny parametry stejné dosažitelné množství bodů i rozdílné. Je možno přidělovat i minusové body za neodpovídající parametry. Zde zvolený systém hodnocení předpolymerů pomocí bodů je ukázán v Tab. 40. Tento systém umožňuje bodový zisk do 300 bodů, protože za každý parametr je možno získat až 100 bodů a parametry jsou 3. Zároveň může být předpolymer hodnocen i zápornou hodnotou – viz minusové body. Hodnocení jednotlivých předpolymerů je v Tab. 42 a na Obr. 14. Uvedený systém bodování byl zvolen kvůli jednoduchému přepočtu parametrů na body a své využitelnosti pro přípravu jakéhokoliv polystyrenového předpolymeru v budoucnu. V případě měření GPC, kde je výstupem M_n , M_w a PDI je možno systém upravit. Body za molekulovou hmotnost by se přidělovaly za M_w , která je podobná M_v a 0 až 100 bodů navíc za PDI (1 \approx 100 bodů, 3 \approx 0 bodů, 1 bod \approx 0,02, nad PDI = 3 by se přidělovaly minusové body). Předpolymer by tak teoreticky mohl dosáhnout až 400 bodů.

Tab. 40: Způsob přidělování bodů pro připravené předpolymery.

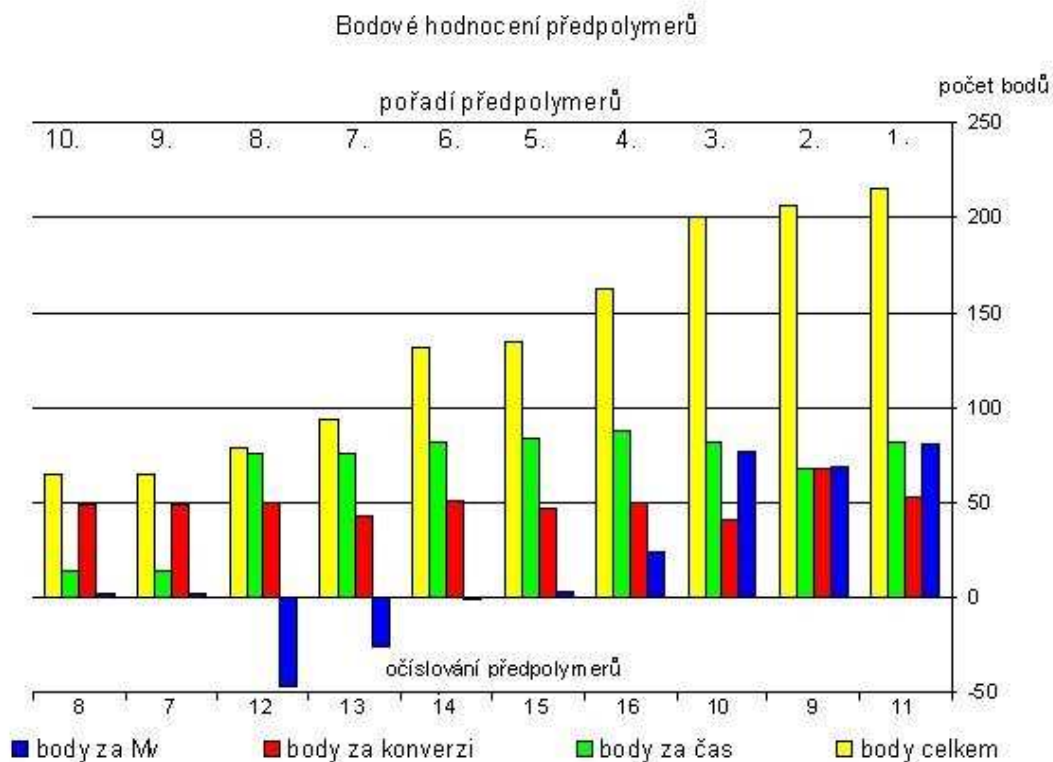
parametr	způsob bodování			
	1 bod odpovídá:	0 bodů	100 bodů	minusové body
p	0,01	0	1	ne
t [h]	0,05	5	0	nad 5
M_v [g·mol ⁻¹]	2 000	200 000	0	nad 200 000

Tab. 41: Hodnoty parametrů jednotlivých předpolymerů. *Číslování předpolymerů je převzato z Tab. 23 zahrnující seznam provedených experimentů. **hodnoty jsou zkrácené. Při odběru vzorku vytekl z refluxu styren.

číslo experimentu*	iniciátor/ [I] [ppm]	p	t [h]	M _v [g·mol ⁻¹]
7	DBP/750	0,492	4,3	194 000
8	DBP/1 000	0,490	4,3	194 500
9	DBP/5 000	0,682	1,6	60 700
10	DBP/9 962	0,416	0,9	45 200
11	DBP/15 000	0,532	0,9	39 200
12	L101/247	0,500**	1,2	293 500
13	L101/495	0,433**	1,2	250 600
14	L101/995	0,507**	0,9	202 100
15	L101/1 494	0,477**	0,8	193 200
16	L101/1 982	0,503**	0,6	151 300

Tab. 42: Hodnoty parametrů jednotlivých předpolymerů přepočtených na body. Tabulka navíc obsahuje celkový součet bodů a pořadí předpolymerů podle dosažených výsledků. Číslování předpolymerů je převzato z Tab. 23.

číslo experimentu**	iniciátor/ [I] [ppm]	body za konverzi	body za čas	body za M _v	body celkem	pořadí
11	DBP/15 000	53,2	82	80,40	215,60	1.
9	DBP/5 000	68,2	68	69,65	206,15	2.
10	DBP/9 962	41,6	82	77,40	201,00	3.
16	L101/1 982	50,3	88	24,35	162,65	4.
15	L101/1 494	47,7	84	3,40	135,10	5.
14	L101/995	50,7	82	- 1,05	131,65	6.
13	L101/495	43,3	76	- 25,30	94,00	7.
12	L101/247	50,0	76	- 46,75	79,25	8.
7	DBP/750	49,2	14	3,00	66,20	9.
8	DBP/1 000	49,0	14	2,75	65,75	10.



Obr. 14: Data z Tab. 45. Jednotlivé předpolymery jsou seřazeny podle pořadí od nejméně vyhovujícího k nejvíce vyhovujícímu. Pořadí je uvedeno i v tabulce ve sloupci nejvíce vpravo.

Nejhodnotnější předpolymery (1-3. místo) poskytuje použití vysokých koncentrací DBP, kdy je možno získat předpolymery o nízké molekulové hmotnosti za poměrně krátký čas. Rozdíly jsou zde v dosažené konverzi, která je nižší při použití koncentrace 9 962 ppm, naopak nejlepší je pro 5 000 ppm. Je třeba zdůraznit, že doba ukončení polymerace závisela na obsluze, a polymerace nebyly ukončeny při stejné hodnotě viskozity. Průměrné hodnoty vykazují předpolymery s použitím vyšších koncentrací L101 jako iniciátoru. Použití L101 obecně vede ke krátkému času polymerace a ke zhruba 50% konverzi. Při vyšších koncentracích iniciátoru je možno získat nižší molekulové hmotnosti, ale nedosáhne se hodnot vzniklých použitím vysokých koncentrací DBP (polymerace s vyšší koncentrací L101 je hůře říditelná vzhledem k uvolňovanému polymeračnímu teplu). Nízké koncentrace L101 (7-8. místo) vedou k předpolymerům s příliš vysokými molekulovými hmotnostmi, přičemž hodnoty času a konverze jsou vyhovující. Nejhorší dopadly (9-10. místo) nízké koncentrace DBP. Vedly k vysokým molekulovým hmotnostem a polymerace trvala příliš dlouho. Pouze konverze byla vyhovující. Za vyhovující byla považována konverze již od cca 45 % a všechny vzorky se této hodnotě alespoň přiblížily.

5.4 Výsledky simulací blokové polymerace styrenu

5.4.1 Simulace provedené dle externích polymerací

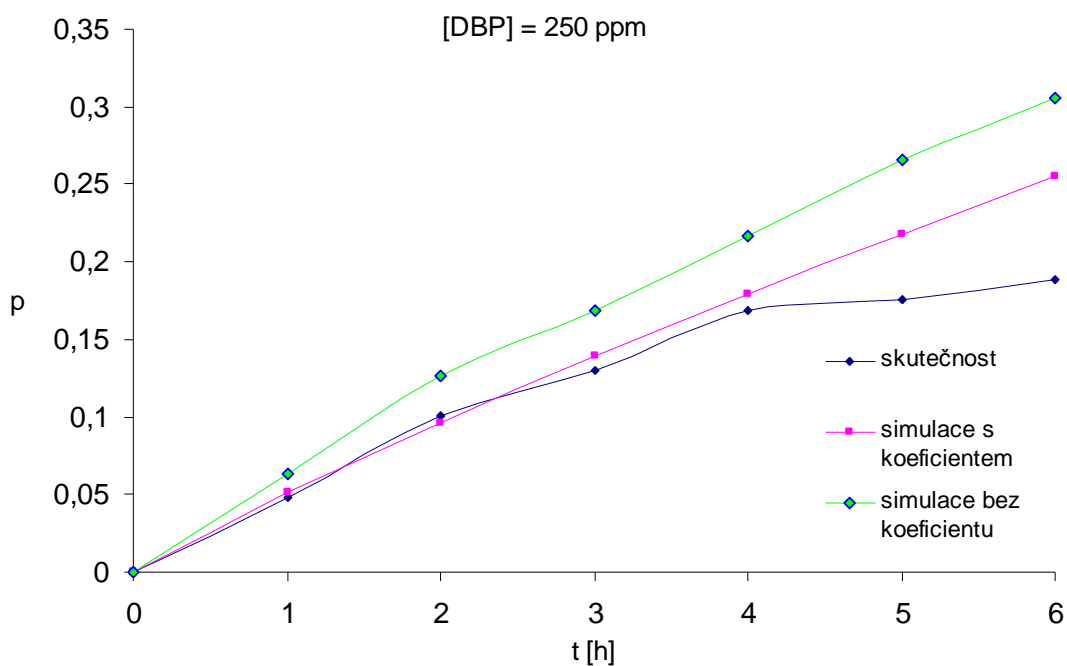
Zdrojová data pro simulace (pro tvorbu závislosti koeficientu na koncentraci iniciátoru i pro ověření funkčnosti simulací) jsou uvedena v Tab. 22 a pochází z diplomové práce A. Pukančíkové [32]. Následující grafy (Obr. 15, Obr. 16, Obr. 17 a Obr. 18) ukazují konverze monomeru v čase během polymerace pro vybrané systémy složené ze styrenu a určité koncentrace DBP či L101. Jedná se o experimentálně zjištěné konverze a konverze získané simulací s použitím koeficientu i bez koeficientu. Získané hodnoty konverze jsou v případě užití koeficientu mnohem blíže skutečným než bez užití koeficientu a grafy dokládají potřebnost zavedení koeficientu. Důležité je vybrat zdrojové polymerace pro tvorbu závislosti koeficientu na koncentraci iniciátoru podle co nejvíce bezchybného provedení experimentu. Toto je vidět v případě grafů pro systémy obsahující DBP (Obr. 15 a Obr. 16), kdy je vhodnější založit simulaci na koncentracích 500, 750 a 1000 ppm DBP, protože konverze pro koncentraci 250 ppm se mírně odchyľují od trendů dosažených konverzí pro zvolené koncentrace. V případě L101 (Obr. 17 a Obr. 18) vychází simulace dobře pro obě zvolené možnosti – tj. zdrojovými koncentracemi pro tvorbu simulace byly 250, 500 a 750 ppm nebo 500, 750 a 1 000 ppm. Pro oba iniciátory byly ve zdroji [32] provedeny 4 polymerace – 3 byly použity na tvorbu simulace a 1 pro kontrolu funkčnosti. Pro oba iniciátory byly vyzkoušeny 2 možnosti – pro kontrolu byla vždy vybrána koncentrace a 3 zbylé tvořily základ simulace. Na následujících obrázcích jsou ukázány výsledky provedených simulací – vždy je zmíněno, které koncentrace sloužily k tvorbě simulace a která koncentrace byla kontrolní. Výsledky simulací jsou ukázány i v Tab. 43. Závislosti koeficientu na koncentraci iniciátoru jsou uvedeny pro jednotlivé simulace v Tab. 44. Koeficient byl upraven dle času o hodnotě 2 h. Nulové hodnoty byly do grafů dány navíc (nejedná se o výsledek experimentu či simulace).

Tab. 43: Konverze styrenu na PS za různých časů – rozlišeny skutečně získané konverze (v), a konverze získané simulací bez (s) nebo s koeficientem (s_k). Polymerace probíhala v ampulích o objemu $1,5 \text{ cm}^3$. Koeficient byl upraven pro čas 2 h.

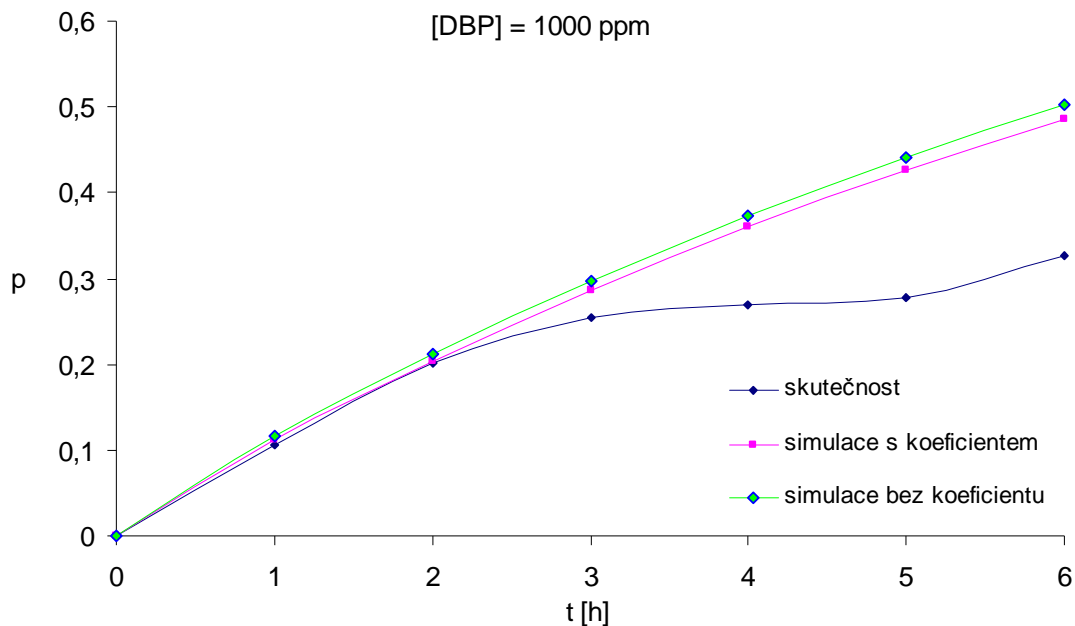
iniciátor	[I] [ppm]	typ konverze	konverze monomeru pro jednotlivé časy [h]					
			1	2	3	4	5	6
DBP	250	v	0,048	0,101	0,130	0,169	0,175	0,189
		s_k	0,051	0,096	0,139	0,179	0,218	0,255
		s	0,063	0,127	0,168	0,217	0,266	0,305
	1 000	v	0,105	0,201	0,255	0,270	0,278	0,326
		s_k	0,112	0,204	0,286	0,360	0,426	0,486
		s	0,117	0,212	0,297	0,373	0,441	0,502
L101	250	v	0,264	0,670	0,792	0,885	0,967	0,968
		s_k	0,360	0,579	0,724	0,819	0,882	0,923
		s	0,115	0,209	0,293	0,368	0,436	0,496
	1 000	v	0,774	0,933	0,959	0,969	0,973	0,979
		s_k	0,673	0,890	0,964	0,989	0,996	0,999
		s	0,215	0,372	0,498	0,600	0,681	0,745

Tab. 44: Pro tvorbu simulace závislosti konverze na čase s použitím koeficientu je třeba vytvořit závislost koeficientu na koncentraci iniciátoru a podle ní spočítat hodnotu koeficientu pro zvolenou koncentraci. Závislosti koeficientu na koncentraci iniciátoru pro simulace reprezentované jednotlivými grafy:

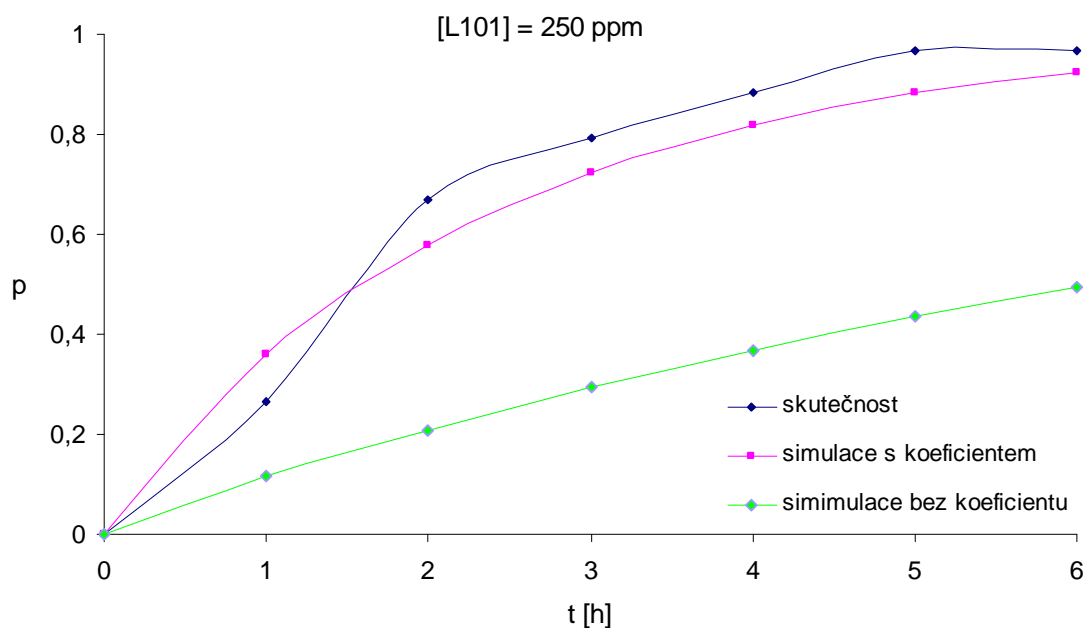
graf	závislost	hodnota spolehlivosti R^2
Obr. 15	koef. = $101,21 \cdot [\text{DBP}] + 0,53$	0,8277
Obr. 16	koef. = $85,29 \cdot [\text{DBP}] + 0,59$	0,7033
Obr. 17	koef. = $4281,50 \cdot [\text{L101}] + 9,82$	0,2186
Obr. 18	koef. = $-1151,00 \cdot [\text{L101}] + 20,72$	0,9524



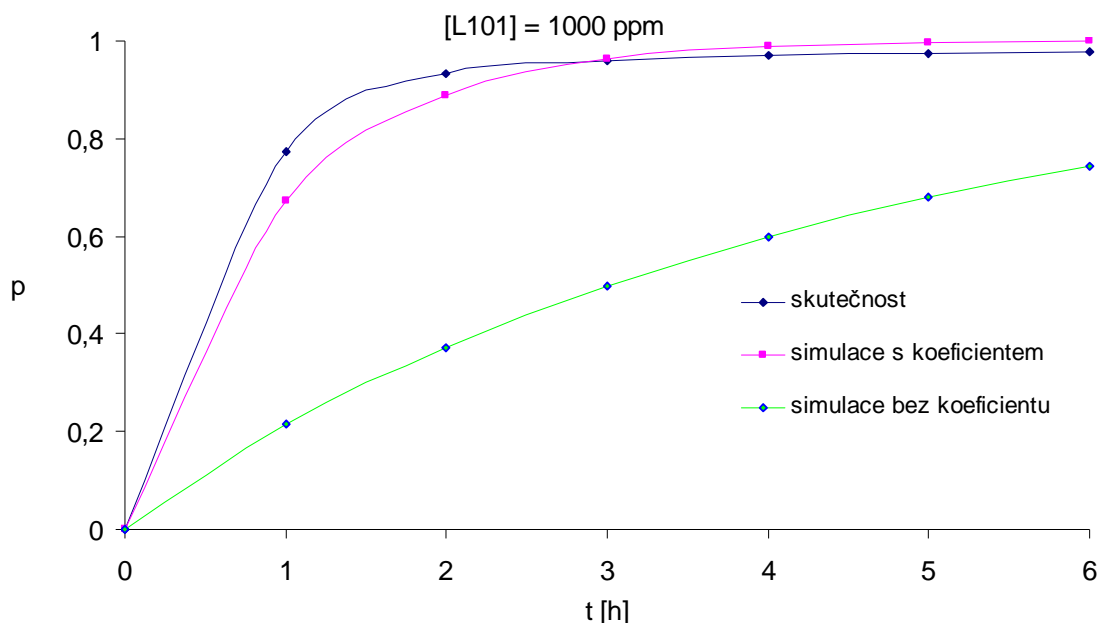
Obr. 15: Závislost konverze styrenu na PS na čase – porovnání skutečnosti [32], simulace s použitím koeficientu i bez jeho užití. Simulace byla založena na koncentracích 500, 750 a 1 000 ppm DBP a její funkčnost je ukázána na koncentraci 250 ppm DBP.



Obr. 16: Závislost konverze styrenu na PS na čase – porovnání skutečnosti [32], simulace s použitím koeficientu i bez jeho užití. Simulace byla založena na koncentracích 250, 500 a 750 ppm DBP a její funkčnost je ukázána na koncentraci 1 000 ppm DBP.



Obr. 17: Závislost konverze styrenu na PS na čase – porovnání skutečnosti [32], simulace s použitím koeficientu i bez jeho užití. Simulace byla založena na koncentracích 500, 750 a 1 000 ppm L101 a její funkčnost je ukázána na koncentraci 250 ppm L101.



Obr. 18: Závislost konverze styrenu na PS na čase – porovnání skutečnosti [32], simulace s použitím koeficientu i bez jeho užití. Simulace byla založena na koncentracích 250, 500 a 750 ppm L101 a její funkčnost je ukázána na koncentraci 1 000 ppm L101.

5.4.2 Simulace provedené dle vlastních polymerací

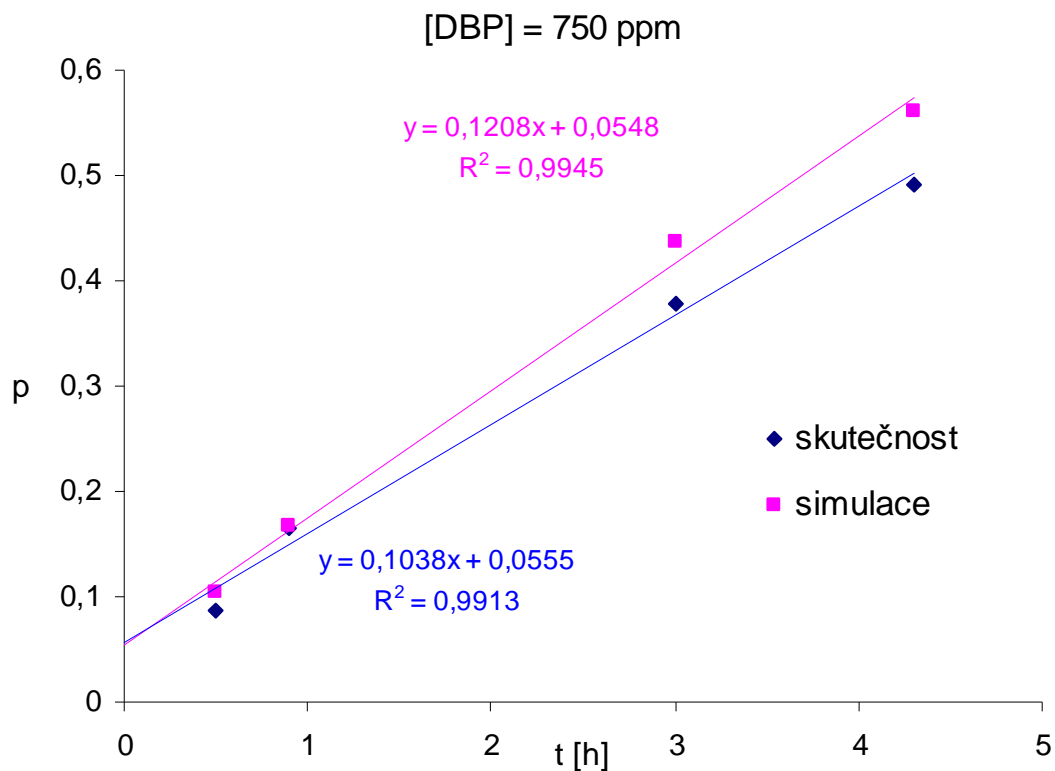
V další části experimentální práce byly simulace tvořeny a kontrolovány dle výsledků vlastních polymerací. Kromě nepřesnosti v provedení experimentu by nic nemělo bránit dobré funkci simulací.

DBP

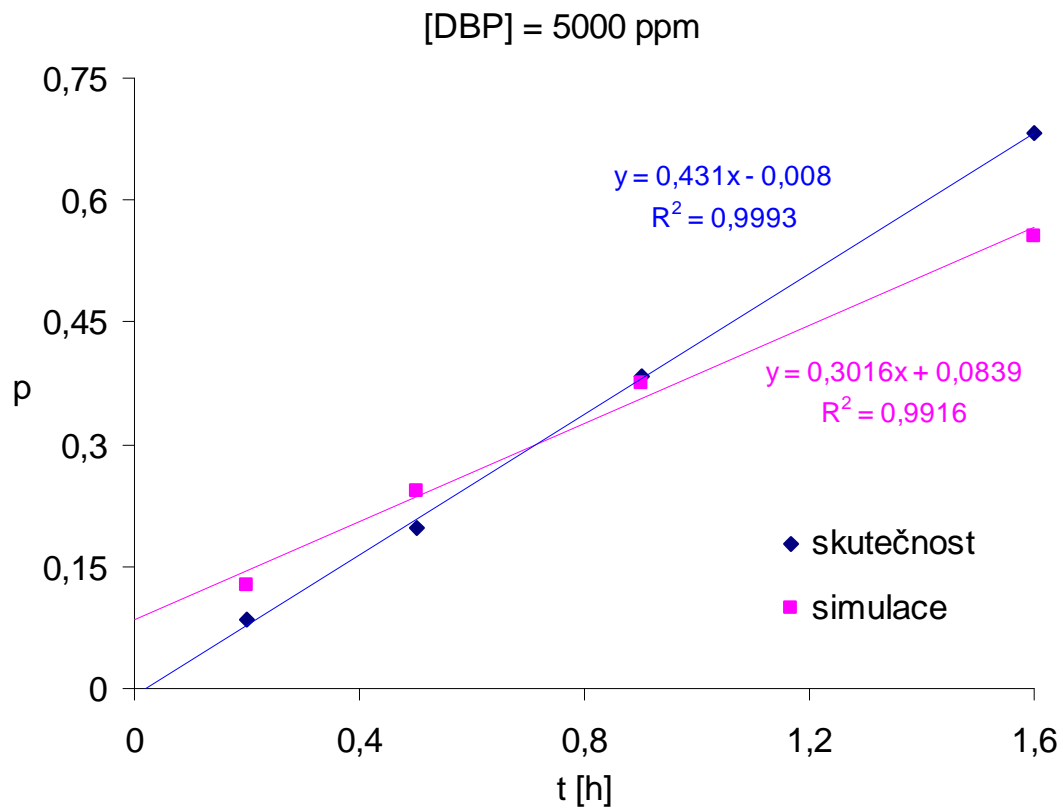
Data pro tvorbu simulací i jejich kontrolu byla vzata z Tab. 26. Parametry experimentů jsou uvedeny v Tab. 23, kde se jedná o experimenty č. 7-11. Porovnání skutečných a simulovaných konverzí pro systém styren + DBP lze najít v Tab. 45 a v grafech (Obr. 19 a Obr. 20). Koeficient byl nastaven na dobu 0,9 h. Jako zdrojové byly vzaty polymerace s koncentrací DBP o hodnotách 1 000, 9 962 a 15 000 ppm. Ke kontrole sloužily systémy s koncentrací DBP o hodnotách 750 a 5 000 ppm. Na příslušných grafech je možno sledovat shody pro konverze při časech 0,9 či 1,0 h, protože koeficient byl stanoven pro čas 0,9 h a hodnoty konverze jsou v tomto případě opravdu velmi blízké.

Tab. 45: Konverze styrenu na PS v závislosti na čase při přítomnosti DBP jako iniciátoru. Data jsou pro kontrolní systémy o koncentracích 750 a 5 000 ppm DBP. Závislost koeficientu na koncentraci iniciátoru: $\text{koef.} = 26,90 \cdot [\text{DBP}] + 1,17$. $R^2 = 1,00$ (hodnota spolehlivosti).

[DBP] [ppm]	typ konverze	konverze monomeru pro jednotlivé časy [h]						
		0,2	0,5	0,9	1	1,6	3	4,3
750	skutečná	-	0,088	-	0,166	-	0,379	0,492
	simulovaná	-	0,104	-	0,168	-	0,468	0,560
1 000	skutečná	0,084	0,198	0,383	-	0,682	-	-
	simulovaná	0,128	0,243	0,375	-	0,575	-	-



Obr. 19: Závislost dosažené konverze monomeru (skutečné a simulované) na čase.



Obr. 20: Závislost dosažené konverze monomeru (skutečné a simulované) na čase.

L101

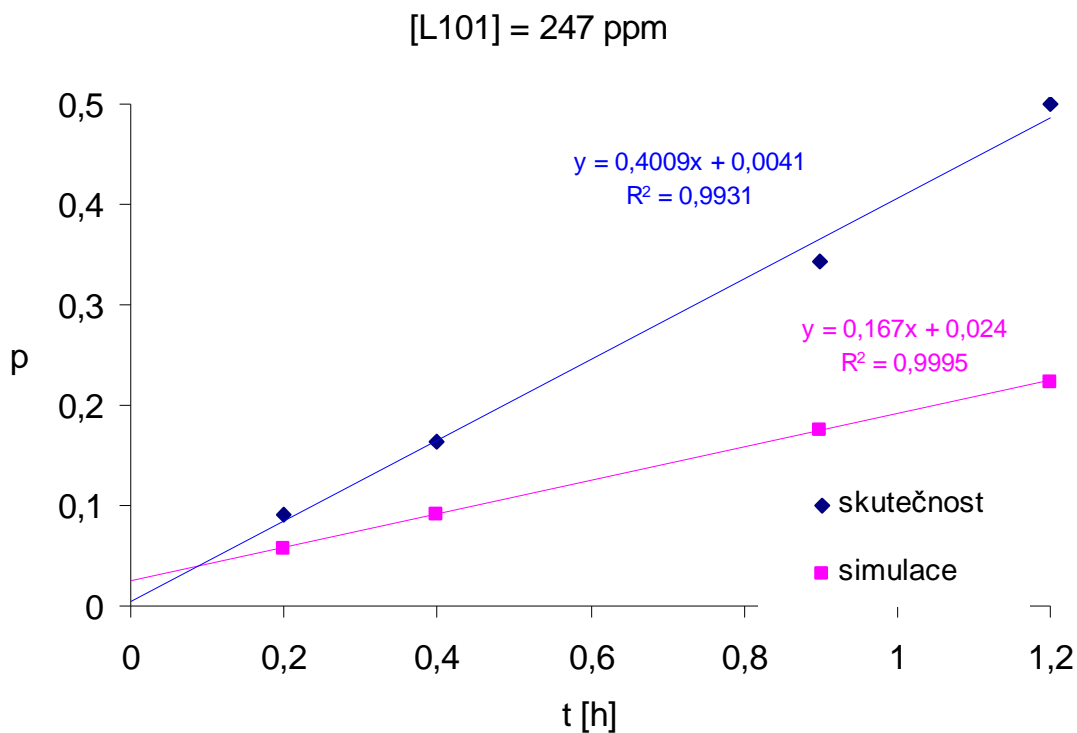
Data pro tvorbu simulací i jejich kontrolu byla vzata z Tab. 27 mimo hodnoty 495 ppm a z Tab. 28 – pouze hodnota 486 ppm. Parametry těchto experimentů jsou uvedeny v Tab. 23, kde se jedná o experimenty č. 12, 14-16 a 18. Porovnání skutečných a simulovaných konverzí pro systém styren + L101 je možné najít v Tab. 46, Tab. 47 a v grafech (Obr. 21, Obr. 22 a Obr. 23). Koeficient byl nastaven na dobu 0,4 h. Jako zdrojové byly v jednom případě vzaty polymerace s koncentracích L101 o hodnotách 486, 995 a 1 982 ppm. Ke kontrole sloužily systémy s koncentrací L101 o hodnotách 247 a 1 494 ppm (platí pro: Tab. 46, Obr. 21 a Obr. 22). Ve druhém případě byly jako zdrojové vzaty polymerace s koncentracemi L101 o hodnotách 486, 1 494 a 1 982 ppm. Ke kontrole sloužily systémy s koncentrací L101 o hodnotách 247 a 995 ppm (platí pro: Tab. 47 a Obr. 23). V tomto případě zde již není graf pro porovnání konverzí pro koncentraci L101 o hodnotě 247 ppm, protože je téměř shodný s Obr. 21. Téměř stejné hodnoty dat pro tuto koncentraci je vidět v Tab. 46 a Tab. 47.

Na příslušných grafech je možno sledovat přibližné shody pro konverze pro koncentrace iniciátoru 995 a 1 494 ppm a poměrně odlišné výsledky pro koncentraci 247 ppm v obou případech. Simulaci tedy v případě užití L101 co by iniciátoru poměrně dobře fungují pro vložené koncentrace (tj. kontrolní koncentrace leží mezi zdrojovými). Pro kontrolní koncentrace ležící mimo interval zdrojových koncentrací je fungování simulací horší. Důvodem snad může být termická polymerace styrenu, která se při nižších koncentracích iniciátoru projevuje více (myšleno podílem na polymeraci, ne absolutně) a simulace tvořená na základě polymerací s vyššími koncentracemi iniciátoru ji nedokáže v takové míře zohlednit. Nulové hodnoty byly do grafů dány navíc.

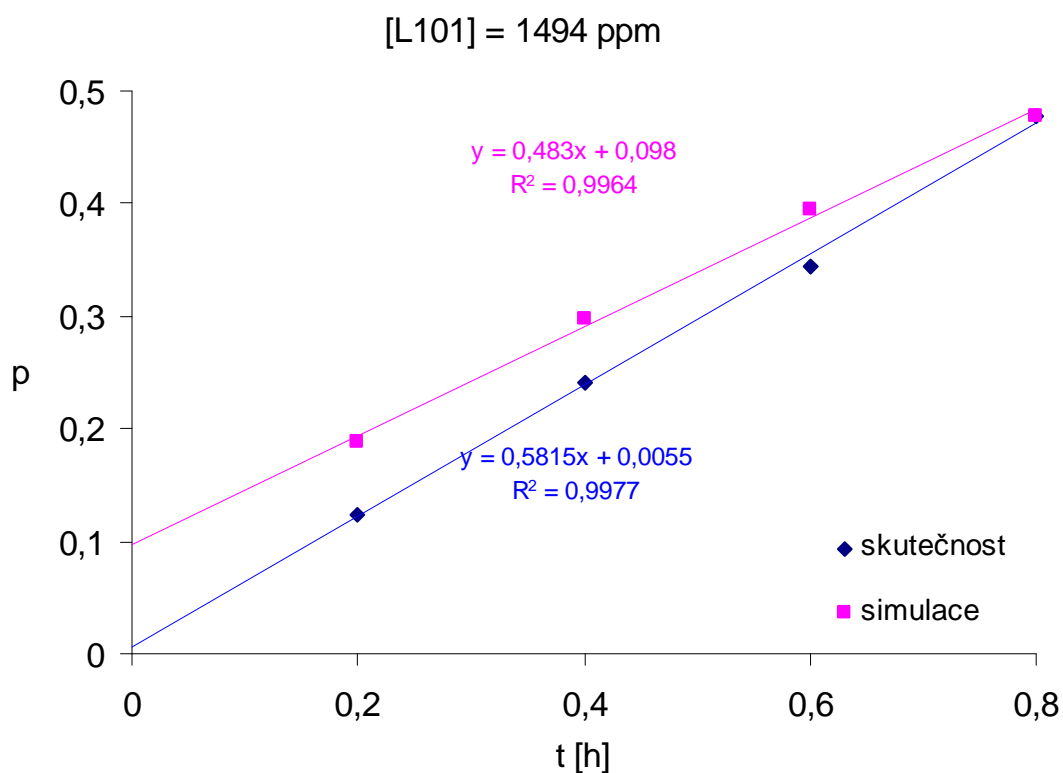
Tab. 46: Konverze styrenu na PS v závislosti na čase při přítomnosti L101 jako iniciátoru. Data jsou pro kontrolní systémy o koncentracích 247 a 1 494 ppm L101. Zdrojové koncentrace L101 jsou 486, 995 a 1 982 ppm.

Závislost koeficientu na koncentraci iniciátoru : $\text{koef.} = 3\,884,5 \cdot [L101] + 11,55$. $R^2 = 0,9128$.

[L101] [ppm]	typ konverze	konverze monomeru pro jednotlivé časy [h]					
		0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,2
247	skutečná	0,091	0,164	-	-	0,344	0,500
	simulovaná	0,056	0,092	-	-	0,176	0,223
1 494	skutečná	0,124	0,240	0,344	0,477	-	-
	simulovaná	0,188	0,298	0,394	0,478	-	-



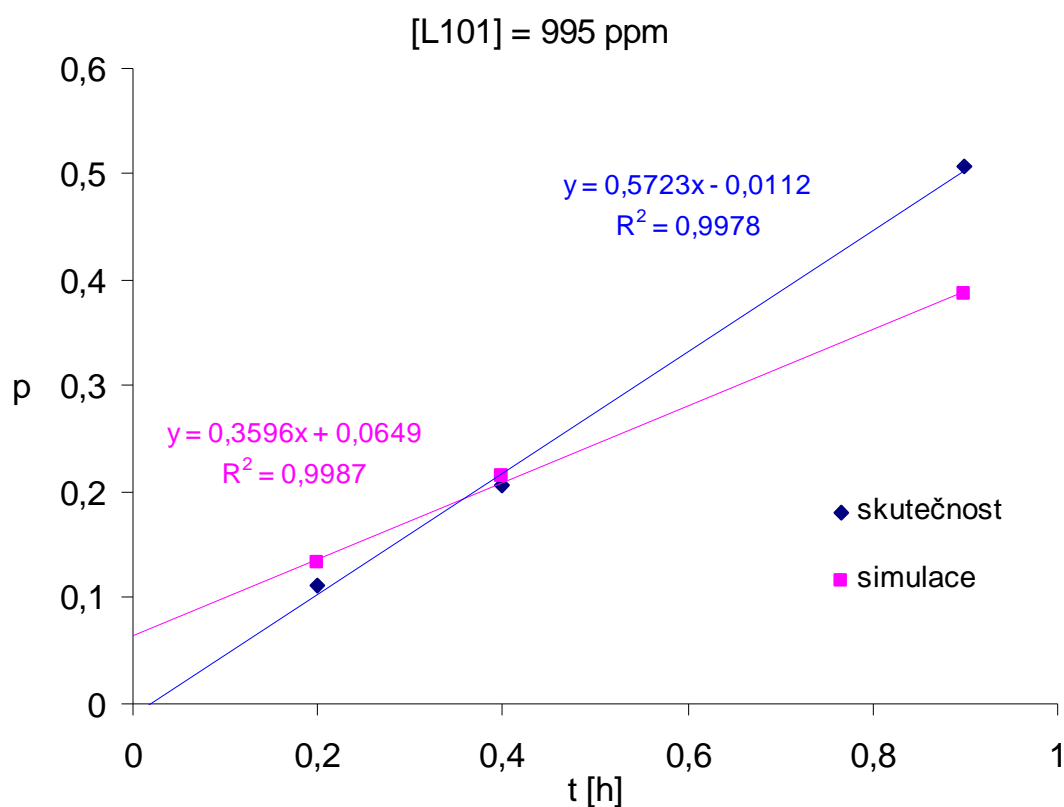
Obr. 21: Závislost dosažené konverze monomeru (skutečné a simulované) na čase.



Obr. 22: Závislost dosažené konverze monomeru (skutečné a simulované) na čase. Použitá koncentrace L101 je 1 494 ppm.

Tab. 47: Konverze styrenu na PS v závislosti na čase při přítomnosti L101 jako iniciátoru. Data jsou pro kontrolní systémy o koncentracích 247 a 995 ppm L101. Zdrojové koncentrace L101 pro tvorbu simulace jsou 486, 1 494 a 1 982 ppm.
 Závislost: koef. = $3\,059,4 \cdot [L101] + 12,33$. $R^2 = 0,513$.

[L101] [ppm]	typ konverze	konverze monomeru pro jednotlivé časy [h]			
		0,2	0,4	0,9	1,2
247	skutečná	0,091	0,164	0,344	0,500
	simulovaná	0,056	0,092	0,177	0,224
995	skutečná	0,111	0,207	0,507	-
	simulovaná	0,133	0,214	0,387	-



Obr. 23: Závislost dosažené konverze monomeru (skutečné a simulované) na čase.

5.5 Shrnutí výsledků práce

Při prováděných blokových polymeracích byly odebírány vzorky sloužící ke stanovení konverze monomeru a v případě, že byly odebrány jako poslední, i ke stanovení molekulové hmotnosti. Prováděné polymerace se lišily typem a koncentracemi iniciátorů, potažmo teplotou – 91 °C pro DBP a 134 °C pro L101, což odpovídá poločasů rozpadu iniciátoru o hodnotě 1 h. Získané konverze se pohybují od cca 43 % do cca 68 %, většinou kolem 50 %. Na dosažitelnou konverzi neměl iniciační systém výraznější vliv. Použití L101 způsobilo zkrácení polymerace i při nízké koncentraci – důvodem ale patrně byla vyšší teplota. Menší množství vzniklých radikálů způsobilo vyšší hodnoty molekulových hmotností. Použití nízkých koncentrací DBP vykazovalo podobné výsledky, jen doba polymerace byla výrazně delší – z důvodu nižší teploty. Zvýšení koncentrace iniciátoru vedlo vždy ke zkrácení doby polymerace a ke snížení molekulové hmotnosti polymeru. Při stejné koncentraci DBP a L101 byla výsledná molekulová hmotnost podobná, doba polymerace se významně liší – je delší při užití DBP. L101 se dá používat do koncentrací ne o moc vyšších než zde uvedená 1982 ppm, důvodem je snadné přehřívání reakční směsi. V případě DBP je možno použít výrazně vyšší koncentrace – k přehřívání tolik nedochází a doba polymerace je krátká, hlavně však vede k nízkým molekulovým hmotnostem. Dosažená konverze nebyla typem ani koncentrací iniciátoru významně ovlivněna – polymerace byla vždy ukončena při nárůstu viskozity, avšak viskozita nemusela být vždy stejná. Tím by se daly alespoň částečně vysvětlit zjištěné rozdíly v konverzích.

Externí i vlastní data konverze v čase byla podrobena simulacím. Výsledky shody simulací a experimentů jsou uspokojivé. Simulované hodnoty konverzí se téměř vždy blíží těm skutečným. Pro dobrou funkci simulací je však třeba bezchybně provést experimenty, na nichž je založena závislost koeficientu na koncentraci iniciátoru. Jako méně vhodné pro tvorbu simulací se ukázaly systémy s nižší koncentrací iniciátoru. Korekce pomocí koeficientu byla úspěšná ve většině případů s výjimkou Luperoxu 101 o koncentraci 247 ppm.

6 ZÁVĚR

Teoretická část práce se zabývá radikálovými blokovými polymeracemi styrenu, MMA, vinyltoluenu a paramethylstyrenu. Je zde zahrnuta kinetika radikálové blokované polymerace včetně polymerace živé. Uvedeny jsou průmyslové a experimentální postupy blokované polymerace. Prostor je věnován i postupům kopolymerací či živých polymerací.

Experimentální část se zabývá přípravou předpolymerů blokovou polymerací styrenu a vytvořením předpovědi pro chování systému s určitým množstvím iniciátoru.

Blokovaná polymerace styrenu probíhala v baňce při zajištění míchání a ohřevu pomocí lázně. Experimentální vybavení sice nezaručovalo přesné provedení experimentů, avšak disponovalo mnoha výhodami. Výhodou byla finanční nenáročnost, jednoduchost a nový přístup k problematice. Z baňky se snadno odebíraly vzorky ke stanovení konverze a molekulové hmotnosti. Díky míchání bylo možno dobře určit, kdy bude následovat nástup viskozitních efektů a kdy je vhodné polymeraci ukončit. Tím vznikl předpolymer s přijatelnou viskozitou a přitom co nejvyšší konverzí.

Z provedených experimentů vyplývá, že pro přípravu předpolymeru s nižší molekulovou hmotností polymerní složky a krátkým časem přípravy je vhodné použít vyšších koncentrací iniciátorů. Při práci byly jako iniciátory použity DBP a L101. Srovnání naznačuje, že je vhodnější použít iniciátor, který ke svému rozpadu potřebuje nižší teplotu (DBP). Je potom možno použít vyšší koncentraci iniciátoru vedoucí k nižší molekulové hmotnosti za krátký čas. Dosažená konverze nebyla typem ani koncentrací iniciátoru významně ovlivněna. Blokované předpolymery byly hodnoceny dle M_v , konverze a doby polymerace. Jednotlivé parametry byly jednoduchým způsobem přepočítány na body a ty sečteny. Pokud se dodržuje stále stejný systém bodování, jedná se o objektivní způsob hodnocení. Vzhledem k jednoduchým přepočtům je možno každý připravený předpolymer rychle ohodnotit a tím určit jeho vhodnost jako předstupně blokového výrobku. Vítěznou recepturou byla polymerace při teplotě 91 °C, kde byl jako iniciátor použitý DBP o koncentraci 15 000 ppm. Dosažlo se průměrné konverze 53,2 %, krátkého času přípravy 0,9 h a velmi nízké molekulové hmotnosti zhruba 39 200 g·mol⁻¹.

Byly provedeny výpočty ohledně předpovědi konverze monomeru v čase pro reakční směsi při dané teplotě, typu iniciátoru a objemu směsi a zvolené koncentraci iniciátoru. Výpočty byly vytvořeny dle 3 provedených polymerací a byly jimi předpovídány konverze pro další polymerace. Srovnání výsledků se skutečností poskytlo uspokojivé výsledky. Nevýhodou simulací je potřeba provést alespoň 3 polymerace a nutnost držet se daného množství reakční směsi, teploty a iniciátoru. Výhodou je snadný výpočet simulace, kdy k výpočtu stačí program MS Excel. Výpočet prováděný pomocí všeobecně rozšířeného programu umožňuje snadné provedení výpočtu simulací bez nutnosti pořízení drahého softwaru nebo jeho vytvoření.

Přínosem práce je nový způsob provedení a studia blokované polymerace styrenu – zejména, pokud má být získán předpolymer využitelný pro výrobu blokových výrobků. Dále práce nabízí systém hodnocení předpolymerů, který je možno minimálně v případě PS použít univerzálně. Parametry a množství provedených experimentů je možné ovlivnit dopředu podle nově vytvořeného systému simulací.

Bylo by vhodné pokračovat ve výzkumu přípravy předpolymerů. Je možno využít jiných iniciátorů, polymerovat při jiných teplotách a v různých objemech. Má smysl rozvíjet i simulace závislosti konverze na čase. Bylo by vhodné vylepšit experimentální zařízení, a tak zpřesnit výsledky měření a současně lépe ověřit správnost funkce simulací.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KUČERA, Miloslav. *Vznik makromolekul I : Obecné poznatky o zákonitostech tvorby polymerů*. Brno : VUTIUM, 2003. 172 s. ISBN 80-214-2127-4.
- [2] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. PRAHA : Vysoká škola Chemicko-technologická v Praze, 2007. 207 s. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [3] MLEZIVA, Josef; ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Polymery : výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepracované vydání. PRAHA : Sobotáles, 2000. 544 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [4] SCHEIRS, John; PRIDDY, Duane B. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. Chichester, England : John Wiley & Sons Ltd, 2003. 757 s. ISBN 0471497525.
- [5] BRYDSON, John Andrew. *Plastics Materials*. 7th ed. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1999. 920 s.
- [6] ELLIS, Bryan; SMITH, Ray. *Polymers : a property database*. 2nd ed. Boca Baton, USA : Taylor Francis Group, 2009. 1106 s.
- [7] POPESKU, Violeta, Cornelia VASILE a Mihai BREBU. The characterization of recycled PMMA. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, vol. 483(1-2), 432-436 [cit. 2012-02-13]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.08.148. Dostupné z: http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=X2jAng8aFDFeejF45pa&page=1&doc=2
- [8] ODIAN, George. *Principles of polymerization*. 4th edition. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2004. 812 s. ISBN 0-471-27400-3.
- [9] CHEN, CC. A CONTINUOUS BULK-POLYMERIZATION PROCESS FOR CRYSTAL POLYSTYRENE. *POLYMER-PLASTICS TECHNOLOGY AND ENGINEERING* . 1994, Vol. 33, issue 1, s. 55-81.
- [10] MOGHBELI, R. M.; MOHAMMADI, S.; ALAVI, S. M. Bulk free-radical polymerization of styrene on a spinning disc reactor. *Journal of Applied Polymer Science*. 15 July 2009, Vol. 113, issue 2, s. 709-715.
- [11] DE M. P. B. MACHADO, Paula F.; LONA, Liliane M. F. Analyzing the real advantages of bifunctional initiator over monofunctional initiator in free radical polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 5 September 2010, 117, 5, s. 2803-2816.
- [12] SHENG, Weichen, et al. Decomposition of 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane and its use in polymerization of styrene and methyl methacrylate. *Polymer*. 14 November 2005, 46, 23, s. 10553-10560.
- [13] SHENG, Wei-Chen, et al. Free-radical bulk polymerization of styrene with a new trifunctional cyclic peroxide initiator. *Journal of Applied Polymer Science*. 5 November 2004, Vol. 94, issue 3, s. 1035-1042.
- [14] MANNAN, Md. Abdul; ICHIKAWA, Ayako; MIURA, Yozo. Living radical polymerization of styrene mediated by a piperidinyl-N-oxyl radical having very bulky substituents. *Polymer*. 26 January 2007, vol. 48, issues 3, s. 743-749.
- [15] SCHULTE, Tobias; KNOOP, Christoph Alexander; STUDER, Armido. Nitroxide-mediated living free-radical polymerization of styrene: A systematic study of the variation of the alkoxyamine concentration. *Journal of Polymer Science*. 1 July 2004, vol. 42, issue 13, s. 3342-3351.

- [16] PASQUALE, Anthony J.; LONG, Timothy E. Synthesis of star-shaped polystyrenes via nitroxide-mediated stable free-radical polymerization. *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE*. JAN 1 2001, 39, 1, s. 216-223.
- [17] GYÖNGYHALMI, I.; FÖLDES-BEREZSNICH, T.; TÜDOS, F. Kinetics of radical polymerization—LIV. Investigation of the bulk polymerization of p-methyl styrene. *European Polymer Journal*. February - March 1993, vol. 29, issues 2-3, s. 219-224.
- [18] GYONGYHALMI, I.; FOLDESBEREZSNICH, T.; TUDOS, F. KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION, LVI. *MAGYAR KEMIAI FOLYOIRAT*. November 1993, 99, 11, s. 439-442.
- [19] GYONGYHALMI, I.; FOLDESBEREZSNICH, T.; TUDOS, F. KINETICS OF THE RADICAL POLYMERIZATION .57. INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MOLECULE INHIBITORS ON THE RADICAL POLYMERIZATION OF P-METHYL-STYRENE - AROMATIC NITRO-COMPOUNDS. *MAGYAR KEMIAI FOLYOIRAT*. December 1993, 99, 12, s. 494-499.
- [20] SCHMIDT-NAAKE, G.; STENZEL, M. A study of the living free-radical polymerization using differential scanning calorimetry. *ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE*. February 1998, 254, 1, s. 55-60.
- [21] FUJII, T.; YOSHIDA, E. Living radical polymerization of methylstyrenes by a stable nitroxyl radical, and stability of the aminoxy chain end. *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A-POLYMER CHEMISTRY*. 30 January 1998, 36, 2, s. 269-276.
- [22] O'NEIL, Gregory A.; WISNUDEL, Marc B.; TORKELESON, John M. A Critical Experimental Examination of the Gel Effect in Free Radical Polymerization: Do Entanglements Cause Autoacceleration?. *Macromolecules*. November 4, 1996, 29, 23, s. 7477-7490.
- [23] CHOU, I-Chen; LUO, Ying-Da; CHIU, Wen-Yen. A new approach to controlled/living radical polymerization by DPE method. *Polymer*. 28 May 2010, 51, 12, s. 2527-2532.
- [24] YOSHIDA, Eri. Effect of azoinitiators on nitroxide-mediated photo-living radical polymerization of methyl methacrylate. *Colloid & Polymer Science*. 14 November 2009, 288, 3, s. 341-345.
- [25] CAI, Jie. Synthesis of two-end-functionalized copolymer of styrene and methyl methacrylate via living radical polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 15 November 2006, 102, 4, s. 3118-3122.
- [26] DODONOV, V. A., et al. Uncontrolled pseudoliving free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of butyl-p-benzoquinones. *Russian Chemical Bulletin*. June, 2007, 56, 6, s. 1162-1165.
- [27] LAPČÍK, Lubomír, L'ubomír LAPČÍK, Miloslav PEKAŘ, Michal VESELÝ a Michal ČEPPAN. *Fyzikální chemie II. Praktikum*. druhé. Brno: Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická, 2000. ISBN 80-214-1550_9.
- [28] ALAMO, Rufina G., George APGAR a Anthony L. ANDRADY. *Polymer Data Handbook*. Oxford: Oxford University Press, 1999.
- [29] HÁLA, Pavel. *Vliv intra- a intermolekulárních interakcí na viskozitu roztoku středně sulfonovaného polystyrenu*. Brno, 19.5.1997. Diplomová práce. Vysoké Učení Technické v Brně, Chemická fakulta. Vedoucí práce Doc. RNDr. Josef Jančář, CSc.
- [30] Viscosity Average Molecular Weight of Polystyrene. CALIFORNIA POLYTECHNIC STATE UNIVERSITY. *Cal Poly* [online]. 2010 [cit. 2012-03-18]. Dostupné z: chemweb.calpoly.edu/djones/.../Viscosity.pdf

- [31] CHANDA, Manas. *Introduction to Polymer Science and Chemistry: A Problem Solving Approach*. London: CRC Press, 2006. ISBN 0-8493-7384-0.
- [32] PUKANČÍKOVÁ, A. *Praktické aspekty blokové polymerace styrenu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 83 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A_c	celkový předexponenciální faktor
ACVA	kyselina 4,4'-azobis,4-kvanovalérová
A_d	předexponenciální pro faktor rozpadu iniciátoru
AIBN	azobisisobutyronitril
A_p	předexponenciální faktor pro propagaci
A_t	předexponenciální faktor pro terminaci
ATRP	radikálová polymerace s přenosem atomu
BAI	(alkylphenyl) jodonium hexafluorofosforečnan
Bu_3B	tri-n-butylbór
C	míra přenosu
DBP	dibenzoylperoxid
[DBP]	koncentrace dibenzoylperoxidu
DDSH	dodekanthiol
DPE	1,1-diphenylethen
DSC	diferenční skenování kalorimetrie
D162	1,4-bis(t-butylperoxy carbo) cyklohexan
E_c	celková aktivační energie
E_d	aktivační energie rozpadu iniciátoru
E_p	aktivační energie propagace
E_t	aktivační energie terminace
f	účinnost iniciátoru
[F]	koncentrace fotoiniciátoru
GPC	gelová permeační chromatografie
[HY]	koncentrace přenosového činidla
I	iniciátor
[I]	koncentrace iniciátoru
I_a	intenzita absorbovaného záření
I_0	intenzita dopadajícího záření
[I_0]	počáteční koncentrace iniciátoru
[I_t]	koncentrace iniciátoru v čase
k_a	rychlostní konstanta aktivace
k_c	celková rychlostní konstanta polymerace
k_d	rychlostní konstanta rozpadu iniciátoru
k_{d2}	rychlostní konstanta rozpadu iniciátoru – 2. stupeň
k_i	rychlostní konstanta iniciace
k_p	rychlostní konstanta propagace
k_t	rychlostní konstanta terminace
k_t^r	rychlostní konstanta terminace rekombinací
k_{tr}	rychlostní konstanta – rychlostní konstanta přenosu
L_{kin}	kinetická délka řetězce
L101	2,5-dimethyl-2,5-di(tercbutylperoxy)hexan, tj. Luperox 101
[L101]	koncentrace Luperoxu 101
L256	2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, tj. Luperox 256
[M]	koncentrace monomeru

$[M_0]$	počáteční koncentrace monomeru
$[M_\infty]$	konečná koncentrace monomeru
m-AMDV	meso-(2RS,2'SR)-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile)
MMA	methylmethakrylát
mMS	metamethylstyren
M_n	číselně střední molekulová hmotnost
MTEMPO	4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
M_v	viskozitní střední molekulová hmotnost
M_w	hmotnostně střední molekulová hmotnost
p	konverze monomeru na polymer
$[P^\bullet]$	rostoucí makromolekula
PDI	stupeň polydisperzity
PMMA	poly(methylmethakrylát)
pMS	paramethylstyren
P_n	číselně střední polymerační stupeň
poly-pMS	poly(paramethylstyren)
ppm	parts per milion (počet částí v 1 milionu)
PS	polystyren
PVC	poly(vinylchlorid)
PVT	polyvinyltoluen
R^\bullet	primární radikál
$[R^\bullet]$	koncentrace primárních radikálů
r-AMDV	racemický-(2RS,2'RS)-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)
SEC	vylučovací chromatografie
SFRP	polymerace se stabilními volnými radikály
TEMPO	2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl
TETMTPA	3,6,9-triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan
T_g	teplota skelného přechodu
THF	tetrahydrofuran
v_d	rychlost rozpadu iniciátoru
v_p	rychlost propagace
v_t	rychlost terminace
v_{tr}	rychlost přenosu
V-40 – 1,1'	azobis(cyklohexan-1-karbonitril)
V-59 – 2,2'	azobis(methylbutyronitril)
V-65 – 2,2'	azobis(2,4-dimethylvaleronitril)
V-601	dimethyl 2,2-azobis(2-methylpropionan)
ϵ	molární absorpční koeficient
$[\eta]$	viskozitní číslo
η_{sp}	specifická viskozita
λ	podíl řetězců terminujících disproportionací
Φ	kvantový výtěžek
3	parabenzochinon
4	2,5-ditercbutyl parabenzochinon
5	monosubstituovaný parabenzochinon