

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

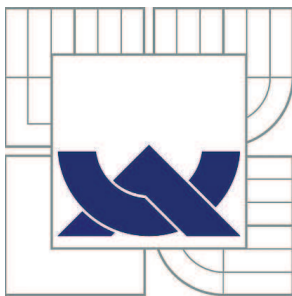
RADIKÁLOVÁ POLYMERACE NENASYCENÝCH ORGANICKÝCH
KYSELIN A JEJICH ANHYDRIDŮ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

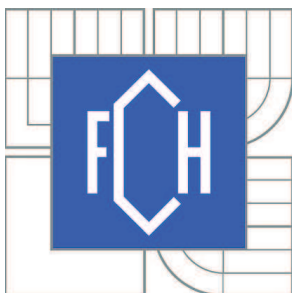
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARTIN CHLADIL

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

RADIKÁLOVÁ POLYMERACE NENASYCENÝCH ORGANICKÝCH KYSELIN A JEJICH ANHYDRIDŮ

RADICAL POLYMERIZATION OF UNSATURATED ORGANIC ACIDS AND THEIR ANHYDRIDES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

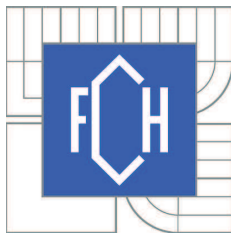
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARTIN CHLADIL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. RNDr. JAROSLAV PETRŮJ, CSc.

BRNO 2013



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0693/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Martin Chladil	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Radikálová polymerace nenasycených organických kyselin a jejich anhydridů

Zadání bakalářské práce:

Vypracování literární rešerše k tématu

Výběr monomerů, iniciátorů a reakčních podmínek

Měření a vyhodnocení reakční kinetiky s cílem stanovení mezních polymeračních teplot vybraných monomerů

Závěry a doporučení dalšího postupu

Návrhy dalšího postupu

Termín odevzdání bakalářské práce: 17.5.2013

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

Martin Chladil
Student(ka)

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá radikálovou polymerací nenasycených organických kyselin. V teoretické části byly shrnuty doposud známé poznatky o radikálových polymeracích vybraných monomerů. V experimentální části byla měřena kinetika polymerací anhydridu kyseliny maleinové a itakonové při různých teplotách od 80 °C do 130 °C s cílem stanovit mezní polymerační teplotu. Pro maleinanhydrid se tato teplota nepodařila stanovit. Pro itakonanhydrid byla stanovena na 171 °C, při hodnotách reakční entalpie – 57,9 kJ/mol a reakční entropie – 0,130 kJ/mol. U jednotlivých monomerů a vzniklého polymeru bylo proměřeno UV/VIS spektrum.

Klíčová slova:

Radikálová polymerace, nenasycená kyselina, mezní polymerační teplota, anhydrid kyseliny itakonové, anhydrid kyseliny maleinové.

ABSTRACT

This thesis deals with the radical polymerization of unsaturated organic acids. In the theoretical part there was summarized previously acquired knowledge about radical polymerization of monomers selected. In the experimental part kinetics of polymerization of maleic anhydride and itaconic acid was measured at various temperatures from 80 °C to 130 °C in order to determine ceiling temperature. For maleic anhydride this temperature could not be established. For itaconic anhydride the temperature was set at 171 °C, with values of reaction enthalpy – 57.9 kJ/mol and reaction entropy – 0.130 kJ/mol. UV/VIS spectrum was measured for the individual monomers and synthesized polymer.

Keywords:

Radical polymerization, unsaturated acid, ceiling temperature, itaconic anhydride, maleic anhydride.

CHLADIL, M. *Radikálová polymerace nenasycených organických kyselin a jejich anhydridů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská 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

Rád bych poděkoval svému vedoucímu diplomové práce doc. RNDr. Jaroslavu Petrůjovi, Csc. za ochotu a věnovaný čas, a také společnosti Polymer institute Brno a všem jejím pracovníkům, kteří mi poskytli zázemí pro vypracování experimentální části.

OBSAH:

1 ÚVOD	6
2 TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1 RADIKÁLOVÁ POLYMERACE	7
2.1.1 INICIACE	7
2.1.2 PROPAGACE	8
2.1.3 TERMINACE	9
2.2 TERMODYNAMIKA POLYMERNÍCH REAKCÍ	9
2.2.1 MEZNÍ POLYMERACNÍ TEPLOTA	10
2.3 POLYMERACE KARBOXYLOVÝCH KYSELIN	11
2.3.1 KYSELINA MALEINOVÁ	11
2.3.2 ANHYDRID KYSELINY MALEINOVÉ	12
2.3.3 KYSELINA ITAKONOVÁ	15
2.3.4 ANHYDRID KYSELINY ITAKONOVÉ	16
2.3.5 KYSELINA AKRYLOVÁ	16
2.3.6 KYSELINA METHAKRYLOVÁ	17
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
3.1 CÍL PRÁCE	18
3.2 MATERIÁLY	18
3.3 PŘÍSTROJE	18
3.4 APARATURA	19
3.5 STANOVENÍ MEZNÍ POLYMERACNÍ TEPLoty	19
3.6 VOLBA REAKČNÍCH PODMÍNEK	20
3.7 PŘÍPRAVA VZORKŮ	20
3.8 MĚŘENÍ KINETIKY POLYMERACE	21
3.9 SPEKTRÁLNÍ ANALÝZA UV/VIS	21
3.10 STANOVENÍ MOLÁRNÍ HMOTNOSTI POLYMERU	21
4 VÝSLEDKY A DISKUSE	22
4.1 MAH	22
4.1.1 MĚŘENÍ KINETIKY	23
4.2 IAH	25
4.2.1 MĚŘENÍ KINETIKY	26
4.2.2 STANOVENÍ MOLÁRNÍ HMOTNOSTI POLYMERU	28
5 ZÁVĚR	29

1 Úvod

V současnosti největší podíl výroby polymerních materiálů představují polyolefiny polypropylen a polyetylen. Z celkového množství vyráběných polymerů je to dohromady více než 50 %. Důvodem je nízká cena monomerů, zdravotní nezávadnost, snadná zpracovatelnost a dobré mechanické vlastnosti. Avšak pro některé aplikace jsou nevhodné kvůli jeho nepolárnímu charakteru, a proto je snaha o jeho modifikace a zlepšování některých jeho vlastností. Nejpoužívanější metodou je roubování polymeru polárními látkami, které se navážou na původní řetězec a zvyšují jeho polaritu. Roubovaný kopolymer má poté lepší adhezi k polárním látkám, smáčivost, barvitelnost.

Metody roubování jsou dvě a to roubování v tavenině, které probíhá za vyšší teploty nad teplotou tání polymeru, či roubování v roztoku polymeru. Pro zachování původních mechanických vlastností materiálu je důležité, aby navázané polární řetězce byly co nejkratší. Řídícím faktorem délky bočních řetězců je schopnost homopolymerace roubovaných látek. V této práci se proto zaměřím na homopolymeraci nenasycených organických kyselin a jejich anhydridů, které se pro roubování používají nejčastěji. Zvláště pak na jejich mezní polymerační teplotu, nad kterou se mnoho kopolymerací provádí.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Radikálová polymerace

Radikálová polymerace je polymerace monomeru, která se uskutečňuje pomocí volných radikálů, nenabitých částic obsahujících nepárový elektron. Hlavními kroky při radikálové polymeraci jsou iniciace, propagace a terminace. Tímto způsobem jsou připravovány polymery již od 19. století, kdy byla od roku 1844 vyráběna pryž vulkanizací kaučuku [1]. Mohlo by se zdát, že v dnešní době, kdy pomocí živých iontových a koordinačních polymerací můžeme vyrábět polymery s mnohem lépe definovanými vlastnostmi je tento druh polymerace již neperspektivní. Avšak není tomu tak. Hlavní výhodou radikálových polymerací je především jejich jednoduchost, dostupnost, technologická nenáročnost.

2.1.1 Iniciace

Proces iniciace se skládá většinou z dvou dílčích reakcí, vzniku primárních radikálů z iniciátoru (2.1.1) a vzniku aktivního centra (2.1.2). Vznik primárních radikálů je většinou monomolekulární reakce, takže její kinetika se řídí kinetikou reakcí prvního řádu a lze ji popsat rovnicí (2.1.3). Množství vzniklých radikálů proto závisí jen koncentraci iniciátoru a rychlostní konstantě jeho rozpadu.



$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d [I] \Rightarrow [I] = [I_0] \cdot e^{-k_d t} \quad (2.1.3)$$

Část vzniklých radikálů ovšem zaniká srážkami s jinými radikály za vzniku neaktivních částic, takže rychlost vzniku primárních radikálů je tedy zmenšená koeficientem účinnosti iniciace f (2.1.4). Z termodynamického hlediska radikálové polymerace má tento proces většinou největší aktivační energii, a tudíž je řídicím krokem určujícím celkovou polymerační rychlost. Iniciátor proto musíme volit tak aby jeho poločas rozpadu byl za určených podmínek optimální.

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = f \frac{k_d}{2} [I] \quad (2.1.4)$$

Při vzniku aktivního centra spolu reaguje vzniklý primární radikál a částice tvořící aktivní centrum. Aby k reakci došlo, musí být radikál dostatečně reaktivní. V případě vytvoření aktivního centra na dvojně vazbě postačují většinou i méně reaktivní radikály. Chceme-li však vytvořit aktivní centrum odštěpením částice z jiné molekuly, musí mít radikál větší potenciální energii, než je energie dané vazby. Celkovou rychlost iniciace pak můžeme popsat následující rovnicí: [2]

$$v_{inic} = k_i \cdot [R^{\cdot}] [M] \quad (2.1.5)$$

2.1.1.1 Inicie teplem

Inicie teplem je nejpoužívanějším druhem iniciace. Vznik radikálů je způsoben tepelným rozštěpením iniciátoru. Závislost na teplotě vyjadřuje Arrheniův vztah:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (2.1.6)$$

Typickými iniciátory jsou peroxosloučeniny a azosloučeniny. Zvláštním druhem tepelné iniciace je termická iniciace, která probíhá bez přidání iniciátoru. Volný radikál se vytváří po srážce dvou molekul vlivem tepelného pohybu. Tento druh iniciace se uplatňuje u reaktivních monomerů polymerujících velmi ochotně. Většinou je tento jev nežádoucí a to z důvodu skladování čistých látek.

2.1.1.2 Inicie světelným zářením

Energii potřebnou na rozštěpení vazby a vznik radikálů je možno také přivádět do systému pomocí záření. Radikály vznikají po absorbování světelného kvanta odpovídající energii štěpené vazby. Jako fotoiniciátory jsou brány látky absorbující toto záření za vzniku radikálů. Každý iniciátor je účinný při určitých vlnových délkách, které jsou pro něj charakteristické. Jako fotoiniciátory se používají, kromě již zmiňovaných peroxidů a azosloučenin, také aromatické ketony, aldehydy, alkylhalogenidy, disulfidy a další. Rychlost iniciace je řízena intenzitou dopadajícího záření:

$$v_{\text{inic}} = 2\Phi I_a \quad (2.1.7)$$

Ne každá srážka fotonu s molekulou vede ke vzniku radikálu, a proto se do rovnice zavádí kvantový výtěžek Φ . I_a je potom intenzita absorbovaného záření, kterou lze vyjádřit pomocí Lambertova-Beerova zákona:

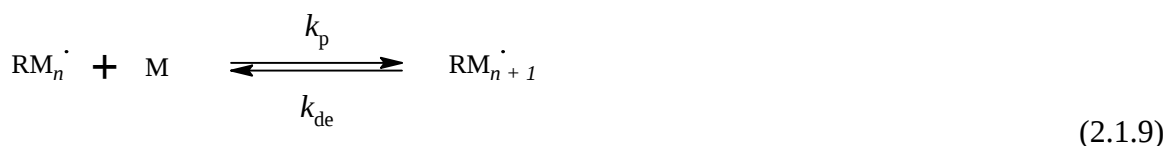
$$I_a = I_0 (1 - e^{-\varepsilon \cdot b \cdot [F]}) \quad (2.1.8)$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího záření, ε je molární absorpční koeficient, b tloušťka vrstvy a $[F]$ je koncentrace fotoiniciátoru [3].

Hlavní výhodou fotoiniciace je nezávislost její rychlosti na teplotě. Polymeraci lze proto provádět za stejných podmínek a stejné rychlosti iniciace při různých teplotách. Další výhodou je snadné ukončení iniciace vypnutím zdroje záření.

2.1.2 Propagace

Propagace je krok, ve kterém se na aktivní centrum vážou další monomery, čímž posléze vzniká makromolekula (2.1.9). Jedná se o bimolekulární reakci a z hlediska kinetiky ji můžeme popsat rovnicí (2.1.10), přičemž koncentraci radikálů na obou stranách lze vyjádřit jako celkovou koncentraci radikálů. Opačnou reakcí k propagaci je depropagace, při které se z molekuly polymeru odštěpí jedna molekula monomeru. Propagace probíhá do doby ustanovení rovnováhy. Pro výsledný polymer je propagace nejdůležitější krok ovlivňující délku řetězců, tedy molekulovou hmotnost.



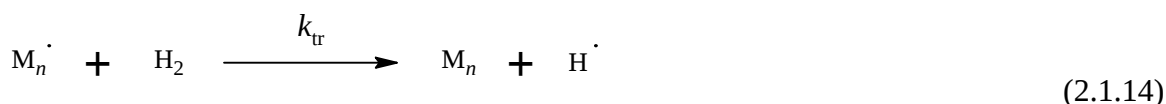
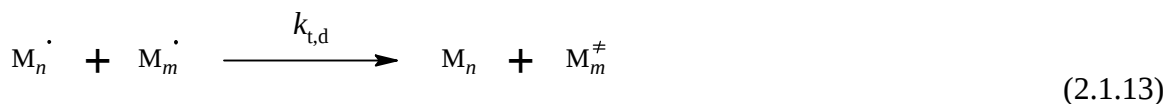
$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [R^\bullet][M] - k_{de} \cdot [RM^\bullet] = k_p [R^\bullet][M] - k_{de} \cdot [R^\bullet] \quad (2.1.10)$$

Rychlost reakce můžeme také vyjádřit jako nevratnou reakci pomocí efektivní rychlostní konstanty následujícím vztahem: [2]

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{\text{effect}} [R^\bullet][M] = [R^\bullet] \cdot (k_p [M] - k_{de}) \Rightarrow k_{\text{efekt}} = k_p - \frac{k_{de}}{[M]} \quad (2.1.11)$$

2.1.3 Terminace

Terminace je poslední krok polymerace, při kterém končí propagace zánikem radikálu. Uskutečňuje se reakcí dvou radikálů, a to buď kombinací – dva radikály kombinují za vzniku jedné dlouhé molekuly (2.1.12) nebo disproporcionací – dojde k přeskoku β vodíku z jednoho radikálu na druhý za vzniku dvojnásobné vazby na jedné molekule a kombinaci vodíkového radikálu na druhé molekule (2.1.13). Dalším možným ukončením růstu molekuly je terminace přenosem (2.1.14), kdy je propagace na určitém řetězci ukončena při současném vzniku nového radikálu. Přenosem se počet aktivních center nemění, jen se přenáší na jinou částici, čímž se zmenšuje polymerační stupeň. Jako přenašeče se mohou uplatňovat všechny látky obsažené v polymerační směsi, které reagují s radikály za vzniku dalšího dostatečně reaktivního radikálu. Mohou to být například molekuly rozpouštědla nebo molekuly kyslíku, vodíku z okolního vzduchu [2].



Oba případy kombinace i disproporcionace jsou bimolekulární reakce a souhrnně je lze popsat následující rovnicí:

$$-\frac{d[R^\bullet]}{dt} = k_{t,k} \cdot [R^\bullet]^2 + k_{t,d} \cdot [R^\bullet]^2 = k_t \cdot [R^\bullet]^2 \quad (2.1.15)$$

2.2 Termodynamika polymerních reakcí

Termodynamika polymerních reakcí určuje polohu rovnováhy mezi polymerem a monomerem. Určujícím kritériem je změna Gibbsovy energie při propagaci $\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p$. Podle hodnot, které nabývají standardní změny entalpie a entropie, můžeme polymeraci rozdělit na čtyři mezní případy viz. Tab. 1.

Tab. 1: Rozdělení polymerací podle hodnot standardní entalpie a entropie

ΔH_p°	ΔS_p°	Chování
–	–	Horní mezní polymerační teplota
–	+	Vždy tvoří samovolně polymer
+	+	Dolní mezní polymerační teplota
+	–	Nikdy netvoří samovolně polymer

2.2.1 Mezní polymerační teplota

Většina radikálových polymerací se vyznačuje negativní entalpií díky exotermnímu přechodu elektronů z π do σ orbitalů. Jedná se tedy o exotermní reakci se zápornou entropií. Neuspořádanost monomerů klesá při navázání na řetězec. Z rovnice $\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p$ je zřejmé, že při záporných hodnotách reakční entalpie a entropie dojde zvýšením teploty k snížení změny Gibbsovy energie, až se při určité teplotě součin teploty a entropie bude rovnat záporné hodnotě změny entalpie reakce a polymerace se zastaví. Rychlost propagace pak bude nulová:

$$-d[M]/dt = k_p [R^\bullet][M] - k_{de} \cdot [R^\bullet] = 0 \quad (2.2.1)$$

Z termodynamického hlediska je rychlost propagace a depropagace při stropní polymerační teplotě v rovnováze a lze ji popsat reakční izotermou:

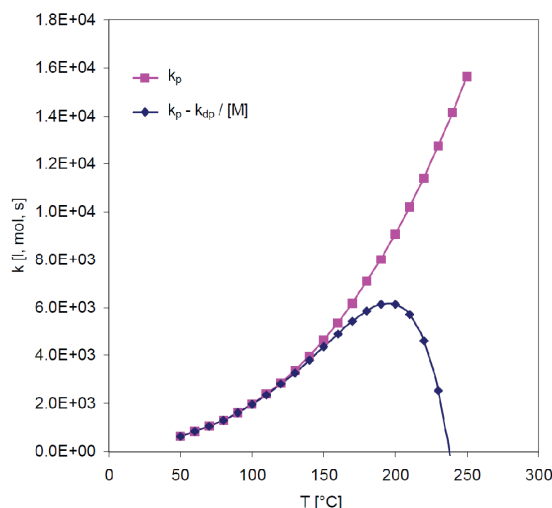
$$\Delta G_p = \Delta G_p^\circ + RT \ln K, \quad (2.2.2)$$

kde standardní entalpii lze vyjádřit jako $\Delta G_p^\circ = \Delta H_p^\circ - T_c \Delta S_p^\circ$, rovnovážnou konstantu jako $K = \frac{k_p}{k_{de}} = \frac{[M^\bullet]}{[M^\bullet][M]} = \frac{1}{[M]}$ a změna Gibbsovy energie ΔG_p je rovna nule. Dosazením do původní rovnice pak dostaneme vztah pro mezní polymerační teplotu:

$$T_c = \frac{\Delta H_p^\circ}{\Delta S_p^\circ + R \ln[M]} \quad (2.2.3)$$

Jak vyplývá ze vztahu, velikost T_c závisí na koncentraci monomeru. Obvykle se uvádí jako jednotka koncentrace monomeru a T_c je pak teplota, při které není možné tvořit dlouhý polymer při jednotkové a nižší koncentraci monomeru. Je zřejmé, že když ΔH_p° bude nabývat nízkých hodnot, bude i T_c malé. Je zjištěno, že hodnota ΔS_p° je pro jednotlivé monomery přibližně stejná a proto je stropní polymerační teplota ovlivněna především hodnotou ΔH_p° [4].

Jak již bylo uvedeno, radikálová polymerace je, podobně jako například polykondenzace, vratná reakce. Je určena rovnováhou mezi propagační a depropagační rychlostní konstantou. Při nízkých teplotách je rychlost depropagace zanedbatelná oproti propagační rychlosti a rovnováha je posunuta na pravou stranu rovnice. Se zvýšením teploty se však rychlost depropagace stává významnou, jak je vidět na Obr. 1 [5].

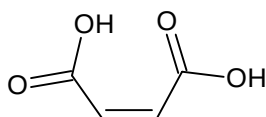


Obr. 1: *Polymerační rychlost PMMA v závislosti na teplotě*

2.3 Polymerace karboxylových kyselin

2.3.1 Kyselina maleinová

CAS: 110-16-7



(2.3.1)

Kyselina maleinová je nenasycená dikarboxylová kyselina se strukturou (2.3.1) a systematickým názvem kyselina cis-butendiová. Všechny uhlíky v molekule podléhají hybridizaci sp^2 , protože se vážou vždy na jeden substituent dvojnou vazbou. Přesmykem jedné karboxylové skupiny do polohy trans vzniká kyselina fumarová, která je jako trans-izomer stabilnější. Jedná se o bezbarvou pevnou látku s teplotou tání okolo 138 - 139 °C. Je velmi dobře rozpustná ve vodě, ve které disociuje pK_1^{25} 1,91 a pK_2^{25} 6,33 [6]. Dále se rozpouští v alkoholech, méně rozpustná je v acetonu a dioxanu, velmi slabě v diethyl etheru a prakticky nerozpustná v nepolárních rozpouštědlech. Průmyslově se vyrábí hydratací anhydridu [7].

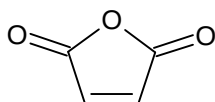
Polymerace kyseliny maleinové MA je extrémně obtížná ve srovnání s polymerací monosubstituovaných ethylenových kyselin, jako například polymerace akrylátu, a to kvůli 1,2 substituované dvojně vazbě. Kyselina polymaleinová PMA byla v minulosti nejprve syntetizována radikálovou polymerací maleinanhydridu v organickém rozpouštědle za vzniku polymaleinanhydridu PMAN a následnou hydrolýzou na PMA. První přímá polymerace PMA byla uskutečněna v přítomnosti polyvinylpyrrolidonu ve vodě při 50 – 80°C s peroxosíranem draselným jako iniciátorem. PMA vytváří s polyvinylpyrrolidonem komplex s molárním poměrem 1:1. Problém nastává se separací PMA, která se provádí diazomethanem za vzniku methylesteru kyseliny polymaleinové [8]. Další způsob přípravy PMA s nízkou molekulovou hmotností od 300 do 5 000 g/mol popisuje patent 5 135 677, kde autor popisuje polymeraci alkalické či amonné soli na jedné karboxylové skupině kyseliny maleinové ve vodném roztoku v přítomnosti ve vodě rozpustných peroxidů (t-butyl peroxid, kumen hydroperoxid, peroxosíran) a peroxidu vodíku [9]. Pro urychlení polymerace a dosažení většího

polymeračního stupně se do reakční směsi přidává polyvalentní iont Fe^{2+} , Fe^{3+} , VO^{2+} , Co^{2+} jako urychlovač polymerace [10].

V poslední době se MA polymeruje pomocí iniciátoru peroxosíranu draselného, jehož rozpad na radikály urychluje fosfornan sodný, který se redukuje na fosforečnan za vzniku síranových radikálů a iontů. Za účasti fosfornanu polymerace běží mnohem rychleji již při nižších teplotách a postačí mnohem menší množství iniciátoru okolo 6%, oproti předchozím metodám, kde se do směsi přidávalo až 30% iniciátoru plus velké množství peroxidu vodíku [11].

2.3.2 Anhydrid kyseliny maleinové

CAS: 108-31-6

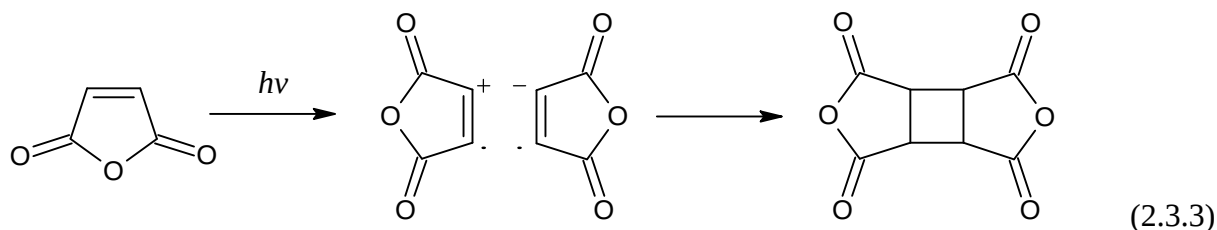


(2.3.2)

Systematický název anhydridu kyseliny maleinové MAH je anhydrid kyseliny cis-butendiové se strukturou (2.3.2). Stejně jako MA má hybridizaci všech uhlíků sp^2 a díky cyklické struktuře leží celá molekula v jedné rovině. Jeho tři kyslíky v struktuře způsobují silný záporný indukční efekt na dvojnou vazbu a značný dipólový moment celé molekuly. MAH je bezbarvá krystalická látka s teplotou tání $52,8^\circ\text{C}$ a teplotou varu 202°C . Je velmi dobře rozpustný v acetonu, benzenu, chloroformu a v mnoha dalších nepolárních rozpouštědlech. S vodou reaguje za vzniku kyseliny maleinové. Průmyslově se MAH vyrábí katalytickou oxidací benzenu [7].

Největší množství anhydridu kyseliny maleinové se spotřebuje na výrobu polyesterových pryskyřic. Maleinanhydrid za zvýšené teploty okolo 200°C ochotně reaguje s dioly za tvorby nenasyceného lineárního polyesteru. Nejvíce se kondenzuje směs maleinanhydridu s ftalanhydridem pro zvýšení tuhosti řetězce a lepší mechanické vlastnosti pryskyřice. Jako dioly se nejvíce používají ethylen a propylen glykol [13]. Přidáním síťovacího činidla, nejčastěji styrenu, vznikne polyesterová pryskyřice. Přibližně 52% z celkového spotřebovaného množství maleinanhydridu šlo v roce 2010 na výrobu těchto pryskyřic.

Radikálově MAH polymeruje jako 1,2-disubstitovaný monomer velmi špatně v důsledku sterického bránění. První úspěšná homopolymerace MAH byla provedena pomocí gama záření Co^{60} v prostředí anhydridu kyseliny octové v poměru 1:1. U získaného polymeru byla viskozimetrií stanovena molekulová hmotnost na $23\,100\text{ g/mol}$ [14]. Při ozáření UV zářením o vlnové délce 350 nm a kratší spolu reagují molekuly za vzniku excimeru (2.3.3), který tvoří v pevném stavu a ve vhodných rozpouštědlech Diels-alderův dimer [12].



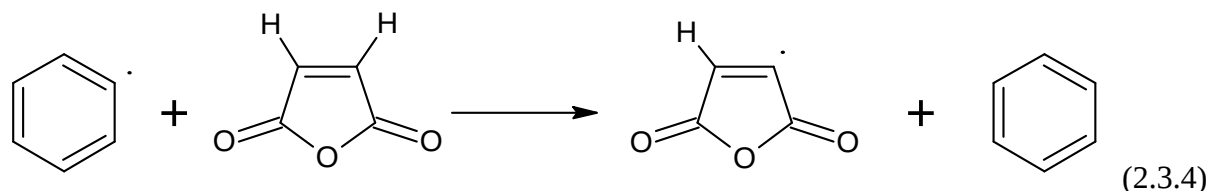
(2.3.3)

Jeden z prvních pokusů o polymeraci MAH provedl Bartlett and Nozaki roku 1946 v roztaveném monomeru při teplotě 55°C s 4,58 % dibenzoyl peroxidu. Byl získán oligomer

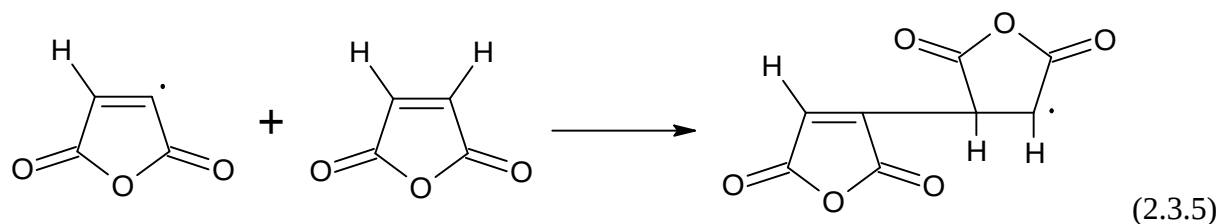
s polymeračním stupněm 29. Při reakční teplotě 79,5 °C byl získán oligomer s 25 monomery v řetězci. Další pokusy provedli Lang, Pavelich, a Clarey v 60 letech, kdy zkoušeli polymerovat MAH v tavenině při 60 až 67 °C s 1% lauroyl peroxidem nebo azobisisobutyronitrilem AIBN. Výsledkem však bylo jen stopové množství polymeru. Při použití 5% benzoyl peroxidu v tavenině při 60 °C či v anhydridu kyseliny octové při 70 °C docílili po 48 hodinách 34% konverze za vzniku oligomeru. Zvýšením koncentrace iniciátoru nad 10% se konverze nezvýšila a zůstávala okolo 30 až 40 %. Dosažení 80% konverze a molekulové hmotnosti až 94 000 g/mol pomocí dibenzoyl peroxidu a di-t-butyl peroxidu popisuje americký patent 3 385 834: při teplotách 85 °C byla polymerace v bloku iniciována 1% peroxidu. Díky energii reakce teplota reaktoru vzrostla až na 150 °C, po pár minutách byla reakční směs chlazená a udržována při 110 - 130 °C. Po půl hodinách bylo přidáváno další 1% do celkového množství 6%. Autor udává, že největší polymerační rychlost při polymeraci v bloku je v rozmezí teplot 150 – 155°C a mezní polymerační teplota okolo teploty 165°C. Vzniklý produkt byl načervenalý s teplotou dekompozice mezi 250 až 300 °C. Další účinnou metodu dosahující až 90% konverze popisuje německý patent 1 162 083 kde při 50 – 80 °C byl polymerován MAH v benzenu a chloroformu pomocí diisopropyl peroxidikarbonátu. Další úspěšnou polymeraci popisuje britský patent 1 073 323, kde byl jako iniciátor použit 5% acetyl peroxid v tavenině MAH při teplotě 85 až 135°C.

Studováním kinetiky bylo zjištěno, že mechanismus polymerace neodpovídá typickému radikálovému schématu. Naměřené hodnoty odpovídaly Debye-Hückelově rovnici. Nakayma, Hayashi a Okamura zjistili, že při iniciaci dibenzoyl peroxidem a AIBN dochází k indukování iontu způsobujícího kationtovou polymeraci. Jedná se tedy o radikálově indukovanou kationtovou polymeraci a byl pro ni navržen následující mechanismus:

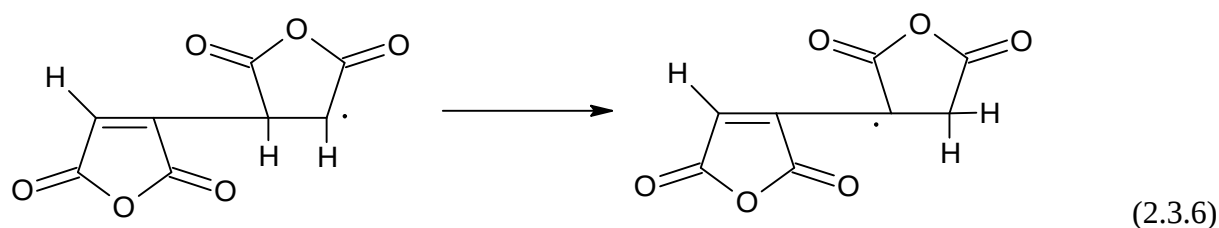
Při iniciaci benzoyl peroxidem je fenylový radikál velice reaktivní a z MAH odtrhne jeden vodík:



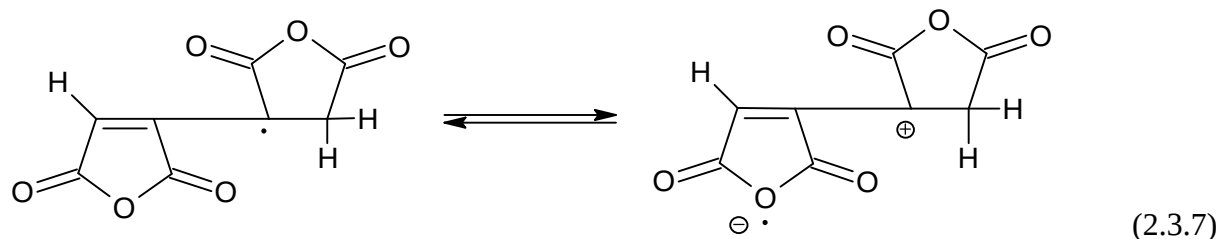
Vzniklý radikál reaguje s další molekulou za vzniku dimeru:



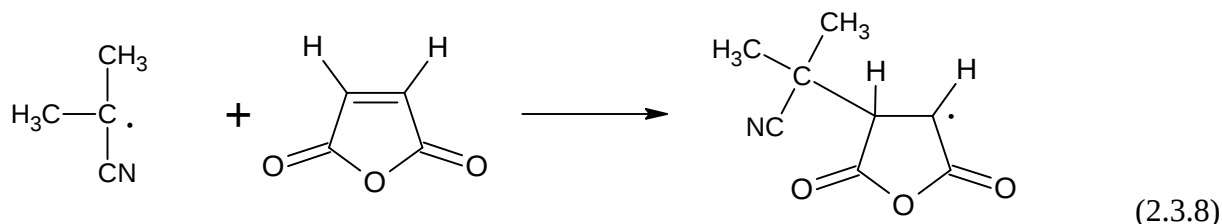
Ten však přechází na stabilnější izomer:



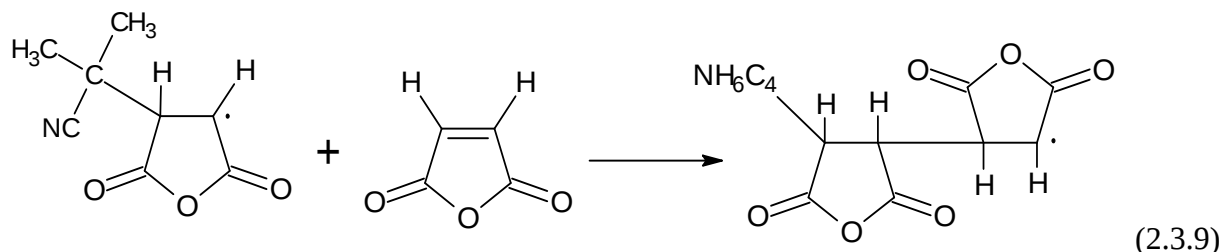
Nevazebný π – elektron je v konjugovaném radikálu delokalizovaný a vytvořením rezonanční struktury vznikne iont schopný iniciovat kationtovou polymeraci:



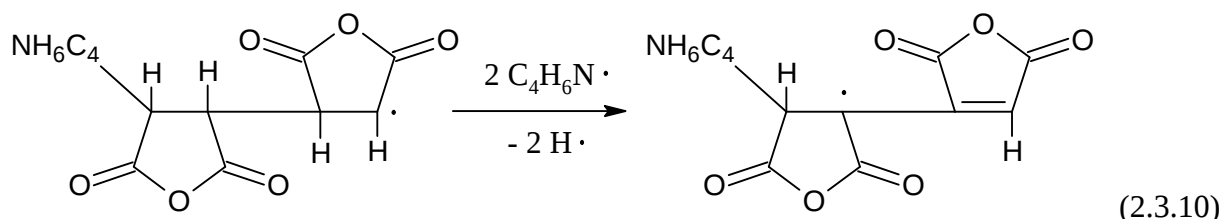
Při iniciaci AIBN je primární radikál méně reaktivní a reaguje s dvojnou vazbou:



Dalším krokem je reakce s další molekulou MAH:



Eliminací dvou vodíků z molekuly reakcí s primárními radikály vznikne struktura jako v případě (2.3.6), která vede ke vzniku kationtu.



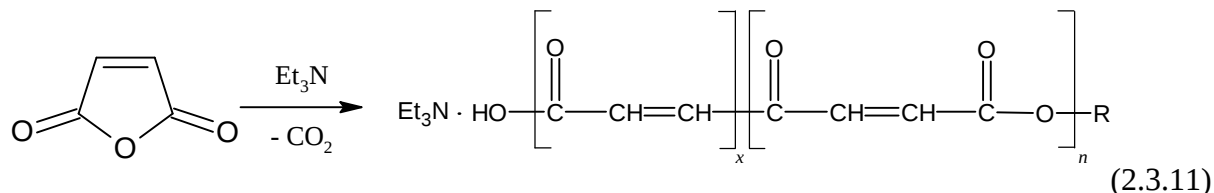
Vzniklý radikál vede jako v případě 4 ke vzniku iontu, který iniciuje kationtovou polymeraci [15].

Z uvedených studií vyplývá, že při nízkých teplotách MAH pouze radikálově oligomeruje s maximálním polymeračním stupněm okolo 30. Při zvýšené teplotě pak reakce přechází v kationtovou polymeraci, při které se již tvoří dlouhý polymer.

Kellou s Jennerem provedli polymeraci MAH v roztoku benzenu iniciací Lauroyl peroxidem při níž měřili závislost polymerační rychlosti na teplotě a stanovili mezní polymerační teplotu $T_c = 150\text{ }^\circ\text{C}$, při hodnotách $\Delta H = 59\text{ kJ/mol}$ a $\Delta S = (0,126 - 0,146)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [16]. Joshi na izotermickém kalorimetru při $74,5\text{ }^\circ\text{C}$ naměřil polymerační teplo MAH také 59 kJ/mol [17].

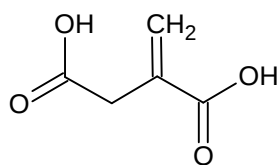
Polymaleinanhydrid byl úspěšně polymerován i aniontovou polymerací. Jako iniciátory se používají organické báze jako triethylamin, pyridin, pikolin, imidazol v prostředí anhydridu

kyseliny octové. Polymer vzniklý aniontovou polymerací vykazuje polovodivé elektrické vlastnosti způsobené otevřením anhydridového kruhu za současné dekarboxylace jedné karboxylové skupiny. Vzniká struktura (3.2.11), ve které má každý člen v řetězci buď volné elektronové páry, nebo je vázán π vazbou. To umožňuje snadnou delokalizaci a přeskok elektronů do vodivostního pásu [18].



2.3.3 Kyselina itakonová

CAS: 97-65-4



(2.3.12)

Kyselina itakonová, též zvaná kyselina methylenjantarová, je dvojsytná kyselina 2-methylidenbutandiová se strukturou (2.3.12). Za normálních podmínek je to bílá krystalická látka s teplotou tání 168°C. Je velmi dobře rozpustná ve vodě, ve které disociuje pK_1^{25} 3,63 pK_2^{25} 5,00 [6]. Dále je dobře rozpustná v metanolu, etanolu, propanolu, acetonu, dioxanu. Průmyslově se vyrábí fermentací odpadních sacharidů účinkem bakterií *Aspegillus terreus*. Za vyšší teploty přechází na stabilnější isomerní formy a to na kyselinu citrakovou a mesakonovou [7].

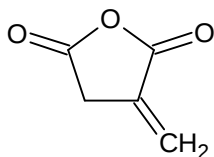
Homopolymerace kyseliny itakonové IA byla poprvé úspěšně uskutečněna roku 1959 Marvelem a Shepherdem. Ti IA polymerovali ve vodném roztoku pomocí peroxosíranu draselného v přítomnosti 0,5 M kyseliny chlorovodíkové při 50°C. Problémem byla nízká polymerační rychlost (polymerace trvala 68 hodin) a nízká konverze kolem 35% [19]. Polymeraci IA v dioxanu popisují Braun a Sayed. Při použití benzoyl peroxidu nebo AIBN jako iniciátoru, vznikl polymer také velmi pomalu [20].

Stejně jako kyselinu maleinovou lze IA polymerovat pomocí redoxního systému fosfornanu draselného a peroxosíranu draselného [11]. Dalším možným způsobem jako u polymerace kyseliny maleinové je polymerace částečně neutralizované IA pomocí 30% peroxidu vodíků a Fe^{3+} iontu jako katalyzátoru rozpadu peroxidu. Touto metodou lze dosáhnout konverze až 99,9 %. [21]

Kyselina polyitakonová je velice dobře rozpustná ve vodě a obstojně i v metanolu. V ostatních organických rozpouštědlech včetně etanolu je prakticky nerozpustná. Při zahřátí nad 100 °C a za sníženého tlaku ztrácí molekulu vody za vzniku anhydridu.

2.3.4 Anhydrid kyseliny itakonové

CAS: 2170-03-8



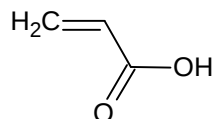
(2.3.13)

Jedná se o látku se strukturou (2.3.13) a systematickým názvem 3-methylendihydro-2,5-furandion. Za normálních podmínek je to bílá krystalická látka s teplotou tání 68 – 69 °C. Při teplotě okolo 200 °C dochází za normálního tlaku k izomerní přeměně itakonového anhydridu na 2-methylmaleový anhydrid neboli anhydrid kyseliny citrkonové. Bod varu se proto uvádí za sníženého tlaku 139 – 140°C/30 mm Hg [6]. Při kontaktu s vodou hydrolyzuje za vzniku kyseliny. Anhydrid kyseliny itakonové (IAH) reaguje také s aminy a alkoholy za vzniku daných esterů či aminů. Je rozpustný v nepolárních rozpouštědlech, jako je xylen, toluen.

První homopolymerace anhydridu kyseliny itakonové byla provedena roku 1961. Reakce probíhala v pevném stavu pomocí γ -záření a benzoyl peroxidu [22]. Americký patent 3 560 529 popisuje polymeraci IAH v tavenině, kde iniciace probíhá pomocí malého množství koncentrovaného peroxidu vodíku a anhydridu kyseliny octové. Při teplotách 75 až 100 °C dosahují konverze až 97% [23]. Strawski ve své práci popisuje polymeraci IAH v roztoku xylenu při 60 °C po dobu 16 hodin. Jako iniciátor byl použit 2,3% AIBN [20].

2.3.5 Kyselina akrylová

CAS: 79-10-7



(2.3.14)

Kyselina propenová, triviálním názvem kyselina akrylová AA, je nejnižší nenasyčená jednosytná kyselina se strukturou (2.3.14). Za normálních podmínek je to bezbarvá kapalina s teplotou tuhnutí 13,5 °C a teplotou varu 141 °C. Průmyslově se nejčastěji vyrábí dvoustupňovou oxidací propylenu v parní fázi [7]. Ve vodě je neomezeně mísitelná a disociuje s pK_a^{25} 4,25. Dále je mísitelná s alkoholy, ethery, chloroformem benzenem a mnoha dalšími rozpouštědly. Dehydratací v anhydridu kyseliny octové vytváří anhydrid [24].

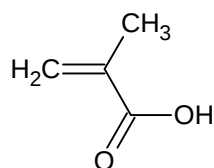
Kyselina akrylová polymeruje velmi snadno, již při pokojové teplotě probíhá u čistého monomeru velmi pomalá radikálová polymerace. Proto se tato látka musí skladovat s malým přídavkem inhibitoru reakce, běžně okolo 200 ppm 4-methoxyfenonu. Radikálovou polymeraci akrylových kyselin lze provádět v polárních či nepolárních rozpouštědlech pomocí běžných radikálových iniciátorů, jako je benzoyl peroxid, AIBN či peroxosíran. Molekulová hmotnost polymeru není příliš vysoká, okolo 50 000 g/mol a to kvůli skupině CH_2 , na které dochází k přesmykům [25]. Kyselinu polyakrylovou PAA s úzkou distribucí molekulových hmotností je možné připravit živou radikálovou polymerací a to jak metodou RAFT, kde radikály reagují s dithiosloučeninami za vzniku spících radikálů, tak i metodou NMRP, kde se spící radikály vytváří kombinací s nitroxidy s objemnými koncovými skupinami [26, 27]. Metodou ATRP nelze AA polymerovat živě, protože kyselá karboxylová

skupina způsobuje rozpad vznikajícího organokovového komplexu [28]. Specialitou při polymeracích akrylátů obecně je možnost stereoregulární radikálové polymerace. Za vhodných podmínek lze získat kromě ataktického i syndiotaktické a isotaktické polymery. V přítomnosti Lewisových kyselin lze získat isotaktické polymery esterů akrylových kyselin, jejichž hydrolýzou lze připravit isotaktické PMA či polymethakrylovou PMAA [29]. Chapiro zkoumal polymeraci AA pomocí gama záření při teplotách od 20 do 76 °C [30]. Zjistil, že při polymeraci v bloku produkt obsahuje velký podíl syndiotaktické kyseliny polyakrylové PAA. Při polymeraci v roztoku vody, metanolu či dioxanu byl pozorován zvýšený obsah syndiotaktického PAA a také rychlost reakce byla vysoká. Při polymeracích v roztoku nepolárních rozpouštědel jako je toluen a hexan byl naopak pozorován opačný efekt, výrazné snížení syndiotaktického podílu i rychlosti reakce. Vysvětlení poskytuje teorie tvorby rovinných agregátů AA pomocí vodíkových můstků, které způsobují stejnou konfiguraci molekul. Samotná polymerace v takovýchto agregátech pak probíhá rychleji. Polární rozpouštědla tvorbu agregátů podporují a sama se do struktury zapojují, čímž je propojují, a proto polymerace v nich neruší vznik syndiotaktické PAA a rychlost reakce je větší oproti nepolárním rozpouštědlům.

R. M. Joshi při kalorimetrické polymeraci při 74,5 °C zjistil molární polymerční teplo AA 67 kJ/mol, což je o 8 kJ/mol více než u MAH. Lze tedy předpokládat, že mezní polymerační teplota AA bude vyšší než MAH. [17]

2.3.6 Kyselina methakrylová

CAS: 79-41-4



(2.3.15)

Kyselina 2-methyl-2-propenová se strukturou (2.3.15), triviálním názvem kyselina methakrylová MAA, je za normálních podmínek bezbarvá kapalina s teplotou tání 15 °C a teplotou varu 163 °C. Průmyslově se MAA nejvíce vyrábí acetonkyanhydrinovým způsobem. S vodou je omezeně mísitelná, její pK_a^{20} je 4,65 [7]. Dále je dobře rozpustná v polárních i nepolárních rozpouštědlech podobně jako kyselina akrylová.

MAA stejně jako AA polymeruje velmi ochotně a její vlastnosti jsou velmi podobné. Lze ji také jednoduše polymerovat běžnými iniciátory v polárních i nepolárních rozpouštědlech. Stejně tak i živou radikálovou polymerací typu RAFT a NMRT je možné připravit PMAA. Čistý monomer se skladuje s přídavkem 10 – 15 ppm 4-methoxyfenonu. Při polymeraci MA gama zářením nevznikají žádné stereoregulární produkty. Při polymeraci MAA s katecholem v poměru 2:1 v polárních rozpouštědlech Saito připravil při teplotě 35 °C PMAA, obsahující velký podíl syndiotaktického produktu. Stejně jako při polymeraci AA gama zářením za stereoregularitu produktu mohou vodíkové můstky, tentokrát mezi katecholem a MAA [31].

Joshi uvádí Reakční entalpii při 74,5 °C pro polymeraci MAA 42,5 kJ/mol. Lze tedy předpokládat, že mezní polymerační teplota bude nižší než u AA i MAH [17].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Cíl práce

Na základě vypracované rešerše provést polymerace dvou vybraných monomerů MAH a IAH prozkoumat jejich reakční kinetiku při různých teplotách s cílem stanovit mezní polymerační teplotu. Blíže prozkoumat vznikající polymer.

3.2 Materiály

Anhydrid kyseliny itakonové

Mr = 112,08 g/mol

Anhydrid kyseliny maleinové

Sigma Aldrich, 98,0%, Mr = 98,06 g/mol

Benzoyl peroxid

Park Scientific, 75%, Mr = 242,23 g/mol

2,4,6-tritertbutylfenol

Fluka Chemie AG, 97%, Mr = 262,43 g/mol

Chlorbenzen

Lachner 99,98% čistota Mr = 112,56 g

Další chemikálie:

Chemikálie	Výrobce	M [g/mol]	Čistota
Kapalný dusík	Linde Gas a.s.	28,01	
Plynný dusík	SIAD	28,01	99,9999 %
Acetonitril	J. T. Baker	41,05	chromatografický

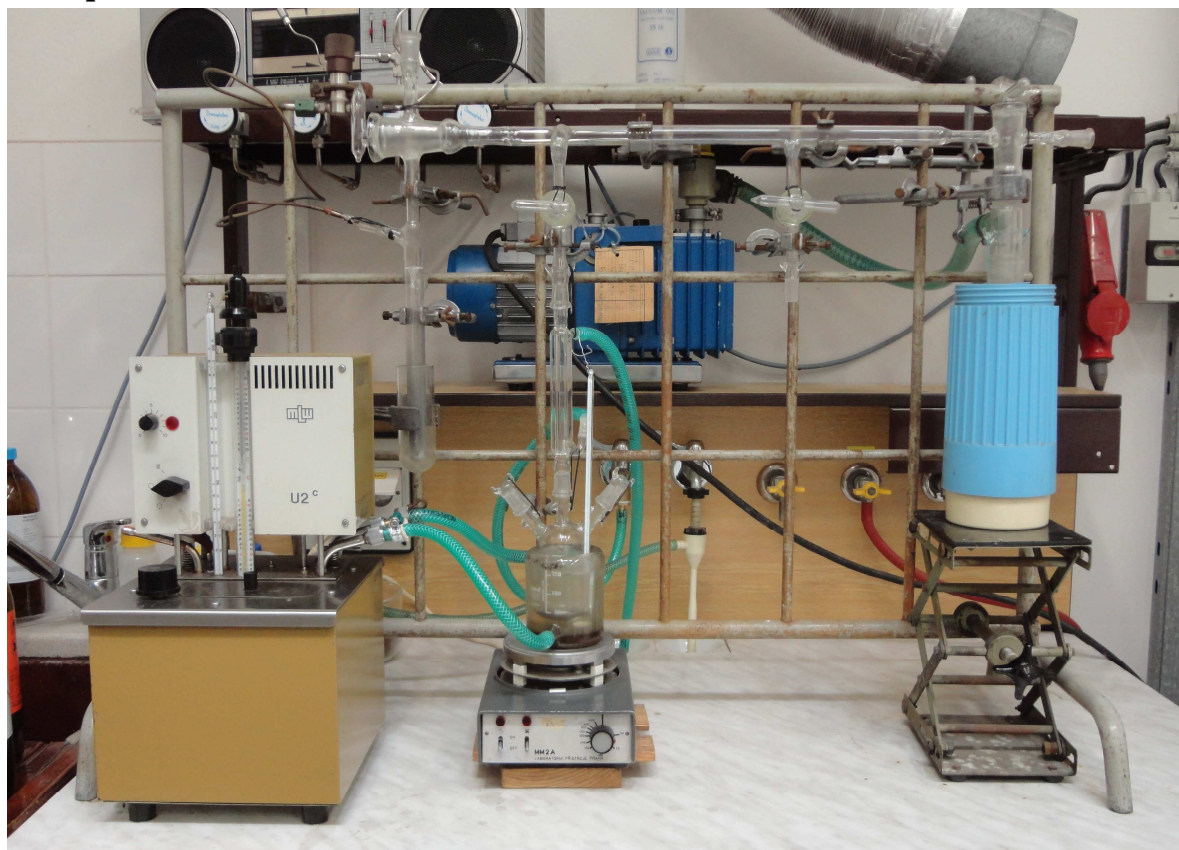
3.3 Přístroje

Termostat MLW U2 - regulace vertex teploměrem

Kapalinový chromatograf Hewlett Packard 1050 HPLC

Perkin Elmer Instruments Lambda 900 UV/VIS/NIR spectrometer

3.4 Aparatura



Obr. 2: Fotografie aparatury

Na Obr. 2 je znázorněna aparatura, na které byly polymerace prováděny. Vlevo dole lze vidět termostat MLW U2, který zajišťoval konstantní teplotu reaktoru $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nad ním je vidět regulační ventil pro přívod dusíku. Hned vedle se nachází magnetická míchačka a na ní reaktor ve vyhřívané lázni s teploměrem. Napravo je na zvedáčku v termosce vymrazovací baňka, přes níž byl vnitřní prostor evakuován rotační olejovou vývěvou.

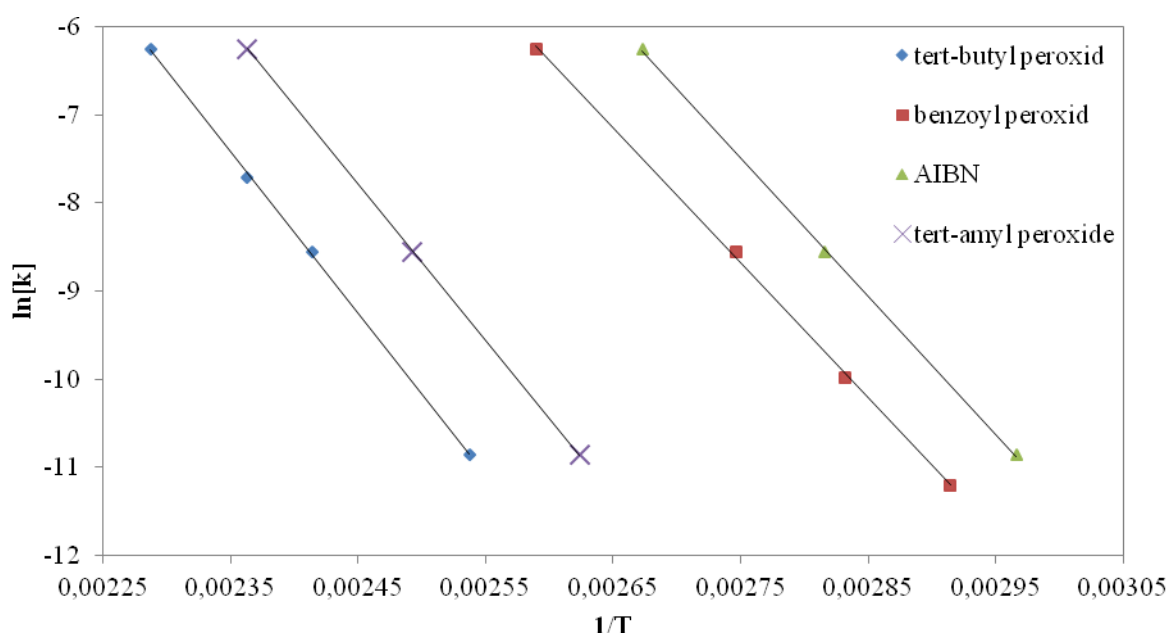
3.5 Stanovení mezní polymerační teploty

Upravením vztahu (2.2.3) pro mezní polymerační teplotu lze dostat rovnici v linearizovaném tvaru (3.4.1), kde vynesení do grafu x představuje převrácenou hodnotu absolutní teploty a y logaritmus rovnovážné koncentrace monomeru $\ln[M]$. Vynesení této závislosti dostaneme přímku se směrnicí udávající podíl standardní entalpie polymerace a univerzální plynové konstanty. Extrapolací a dosazením za $M = 1$ je pak možné vypočítat T_c za standardních podmínek. Pro stanovení mezní polymerační teploty je proto nutné provést několik polymerací při různé teplotě tak, aby mohl být sestrojen graf, který se proloží přímkou.

$$\ln[M] = \frac{\Delta H_p^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T_c} - \frac{\Delta S_p^{\circ}}{R} \quad (3.4.1)$$

3.6 Volba reakčních podmínek

Pro vlastní reakci bylo zapotřebí zvolit vhodné rozpouštědlo, které bude mít dostatečně vysokou teplotu varu, monomer v něm bude dobře rozpustný a vůči polymeraci i anhydritu bude inertní. Tyto podmínky nejlépe splňují aromatická rozpouštědla, přičemž nejlepší volbou z hlediska vedlejších reakcí jsou chlorované aromáty, které nemají žádné boční řetězce, na kterých by byly vázané vodíky. Proto byl jako výchozí rozpouštědlo zvolen chlorbenzen s teplotou varu 132 °C. Dále bylo zapotřebí zvolit vhodný iniciátor. Jako možné iniciátory byly k dispozici AIBN, dibenzoyl peroxid, tert-amyl peroxid a tert-butyl peroxid. Z uvažovaných iniciátorů tak přichází v úvahu pouze AIBN a dibenzoyl peroxid. Jako výchozí byl nakonec zvolen benzoyl peroxid z důvodů vyšší teplotní stability viz Obr. 3. Teplotní rozsah polymerací byl zvolen v rozmezí 80 až 130 °C a pro jednotlivé teploty byl vypočítán poločas rozpadu iniciátoru Tab. 2. Dávkování iniciátoru bylo zvoleno skokově podle patentu 3 385 834 [32] po půlhodinových intervalech.



Obr. 3: Graf závislosti logaritmu rychlostní konstanty rozpadu iniciátorů v chlorbenzenu na převrácené hodnotě teploty [33]

Tab. 2: Poločasy rozpadu dibenzoyl peroxidu v chlorbenzenu pro vybrané teploty

t (°C)	80	90	100	110	120	130
τ	3,99 h	1,20 h	23,27 min	7,95 min	2,87 min	1,09 min

3.7 Příprava vzorků

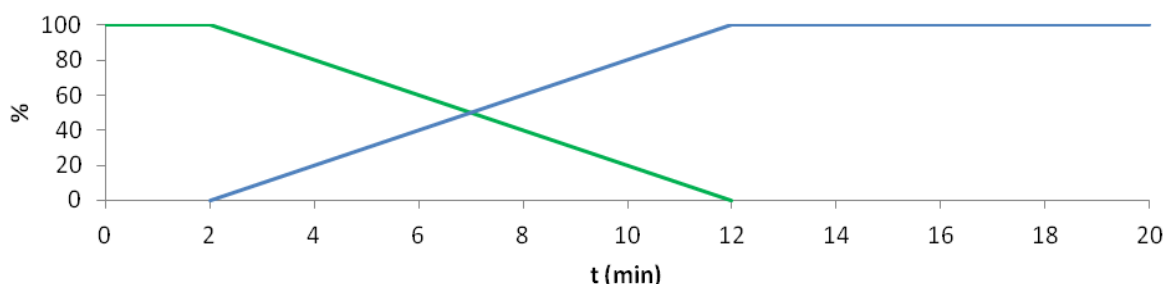
Nejprve bylo zapotřebí celou aparaturu řádně vyčistit od zbytků mazací vazelíny a dalších nečistot pomocí buničiny a pentanu. Po důkladném vyčištění byla aparatura zkompletována, zábrusy promazány vazelínou a naprázdno vyzkoušena její těsnost. Před zahájením polymerace byla aparatura vždy vyčištěna od vzdušného kyslíku opakovaným vakuováním a následným plněním dusíkem. Takto připravená aparatura byla po vyhřátí termostatu na požadovanou teplotu plněna bočními zábrusy výchozím roztokem anhydridu v chlorbenzenu o přibližné koncentraci 0,9 mol/l. Po vyhřátí směsi bylo přidáno výchozí

množství iniciátoru. Pro teploty do 110 °C bylo jako výchozí množství iniciátoru navažováno 2 % dibenzoyl peroxidu. Pro teploty vyšší, kdy byl poločas rozpadu již velmi malý, bylo jako výchozí množství navažováno vždy 1 %. Během polymerace bylo vždy po půlhodinových intervalech přidáváno další 1 % iniciátoru do celkového množství šesti procent vůči výchozí hmotnosti anhydridu.

Během polymerace byla pomocí teploměru v lázni u reaktoru kontrolována teplota. V určitých časových intervalech byl odebrán vzorek směsi, který byl nastříknut do 2 ml vialky na malé množství krystalků 2,4,6-tritertbutylfenolu. Po celou dobu byla reakční směs intenzivně míchána elektrickou míchačkou.

3.8 Měření kinetiky polymerace

Kinetika byla stanovena sledováním koncentrace anhydridu v odebraných vzorcích. Obsah vialky byl převeden do 50 ml odměrné baňky, kde byla zvážena jeho hmotnost. Po navážení byl naředěn po rysku acetonitrem. 0,5 μ l vzniklého roztoku bylo nastříknuto do kapalinového chromatografu HP 1050, kde se rozdělil na koloně supelcosil, LC-CN, 3,3 cm x 3 mm Id, s velikostí náplně 3 μ m a byl detekován pomocí UV detektoru s vlnovou délkou 224 nm. Mobilní fáze byly dvě. První měla složení n-hexan/acetonitril/dichlormethan v poměru 80:2:18, druhá acetonitril/Ethylacetát v poměru 1:1 a jejich poměr se měnil v průběhu měření viz. Obr. 4. Integrační metodou, porovnáním se standardem, byl pak určen hmotnostní zlomek obsahu anhydridu.



Obr. 4: *Průběh složení mobilní fáze*

3.9 Spektrální analýza UV/VIS

Při UV/VIS spektrometrii byla měřená závislost absorpance na vlnové délce. Měření bylo prováděno v 1 cm křemenných kyvetách v oblasti 180 – 900 nm na přístroji Perkin Elmer Instruments Lambda 900 UV/VIS/NIR spectrometer. Krok měření byl nastaven na 1 nm, u detailních spekter při nízkých koncentracích na 0,5 nm. Při samotném měření se snímala absorpance vzorků ve dvou kyvetách. V jedné byl měřený vzorek a ve druhé čisté rozpouštědlo. Hodnota absorpance čistého rozpouštědla se pak odečetla od hodnoty absorpance vzorku.

3.10 Stanovení molární hmotnosti polymeru

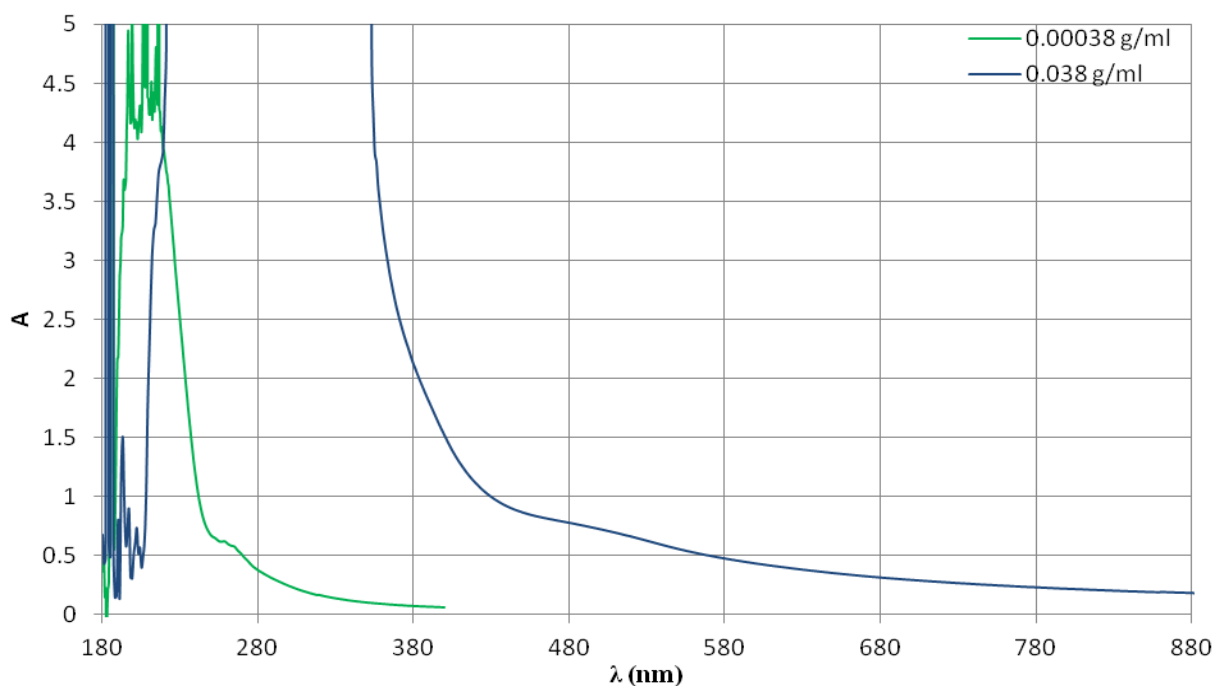
Vzniklý polymer byl rozpuštěn v acetonitrilu na koncentraci 1 mg/ml. V množství 200 μ l byl tento roztok nastříknut do kapalinového chromatografu Hewlett Packard 1050 HPLC, kde prošel dvěma kolonami PL gel MIXED „E“, 30 cm x 0,7 cm Id. Jako detekční zařízení byl použit RI detektor. Jako mobilní fáze byl vyzkoušen tetrahydrofuran a aceton.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

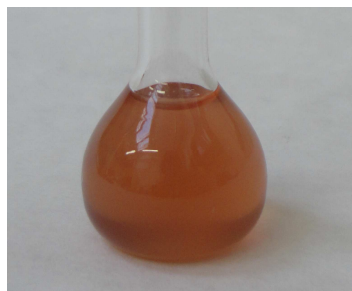
4.1 MAH

Během polymerace byl pozorován vznik polymeru. Vzniklý PMAH se v chlorbenzenu srážel a vytvářel malé krystalky načervenalé barvy. Byla provedena zkouška rozpustnosti v různých rozpouštědlech. Velmi dobrá rozpustnost byla v kyslíkatých polárních rozpouštědlech, jako je aceton, ethanol, tetrahydrofuran, ethylacetát a také v acetonitrilu. Nerozpustný byl v chlorovaných uhlovodících dichlormethanu, chlorbenzenu a v nepolárních uhlovodících, jako je toluen či heptan.

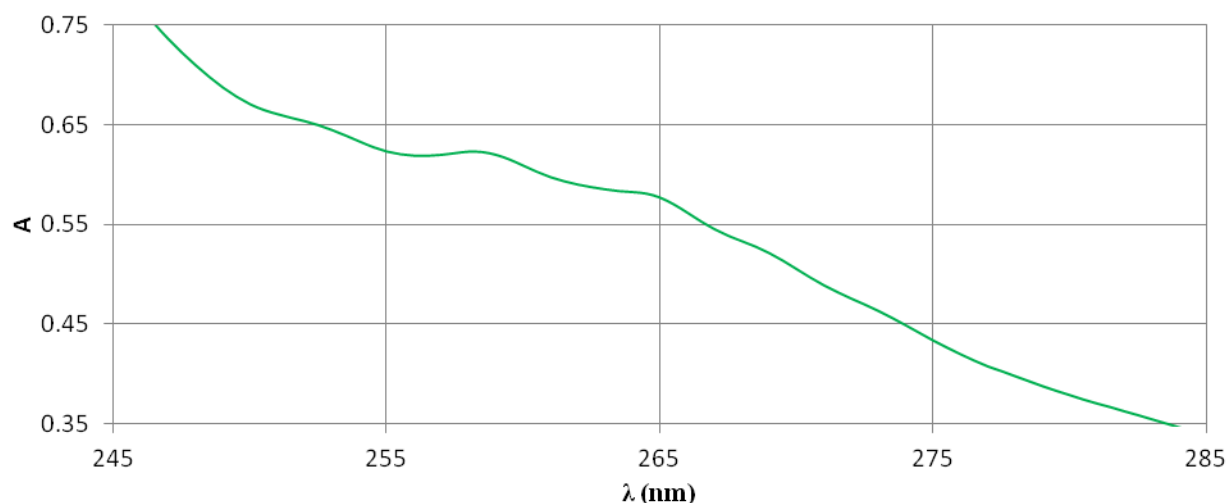
Proměřením spektra roztoku PMAH v tetrahydrofuranu o koncentraci 0,038 g/ml v oblasti UV/VIS bylo získáno spektrum (Obr. 5), kde v oblasti do 600 nm je pozorovatelný nárůst absorbance, což odpovídá načervenalé barvě roztoku (Obr. 6). Proměřením roztoku PMAH v acetonitrilu o koncentraci 0,00038 g/ml bylo získáno druhé spektrum z Obr. 5. Na tomto spektru je vidět absorpční pás v rozmezí od 250 do 270 nm. V této oblasti absorbuje benzen svým typickým vlnovým spektrem. Detailní záběr této oblasti je znázorněn na Obr. 7. Toto zvlnění je tedy s největší pravděpodobností způsobeno navázáním benzenového jádra z dibenzoyl peroxidu na řetězec PMAH.



Obr. 5: UV/Vis spektrum PMAH

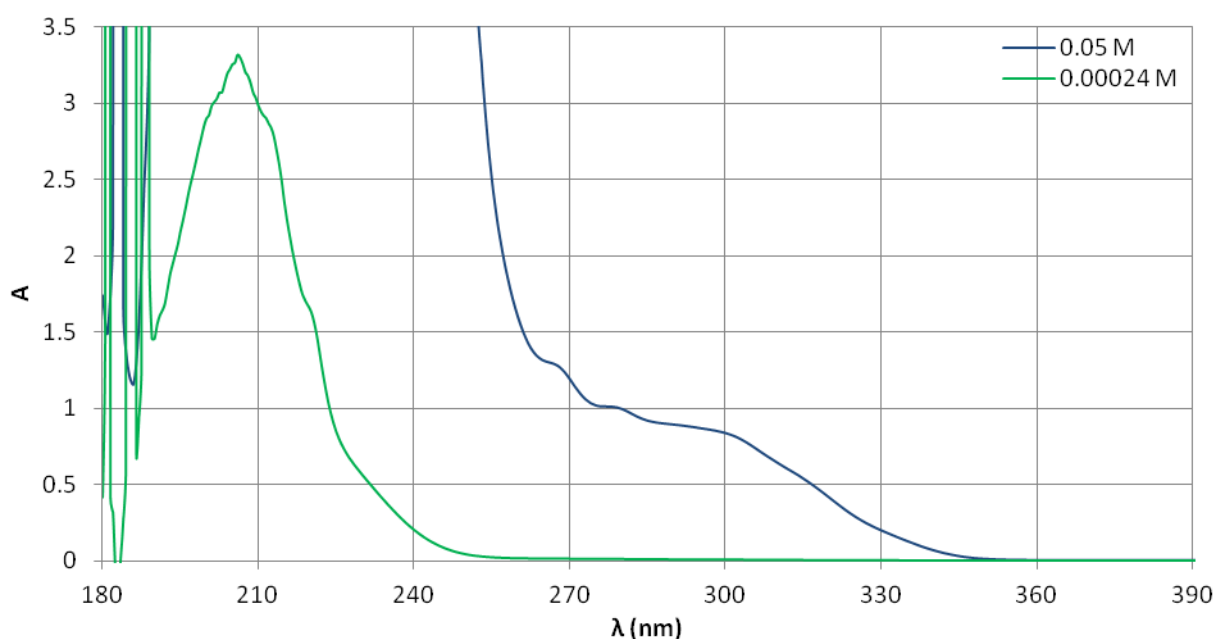


Obr. 6: Fotografie roztoku PMAH v THF.



Obr. 7: Detail obr. 5

MAH v acetonitrilu při koncentraci 0,05 mol/l poskytoval spektrum viz. Obr. 8 s výrazným absorpčním pásem v UV oblasti od 260 do 340 nm. To odpovídá informacím zjištěným z literatury. Při této vlnové délce se štěpí dvojná vazba za vzniku excimeru (2.3.3). V oblasti VIS byla hodnota absorbance nulová, což odpovídá bílé barvě krystalků. Snížením koncentrace MAH na 0,00024 mol/l bylo získáno druhé spektrum v Obr. 8.

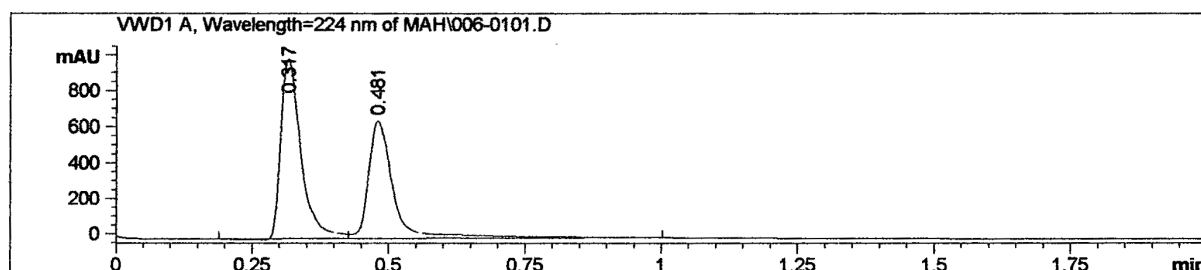


Obr. 8: UV/VIS spektrum MAH v acetonitrilu

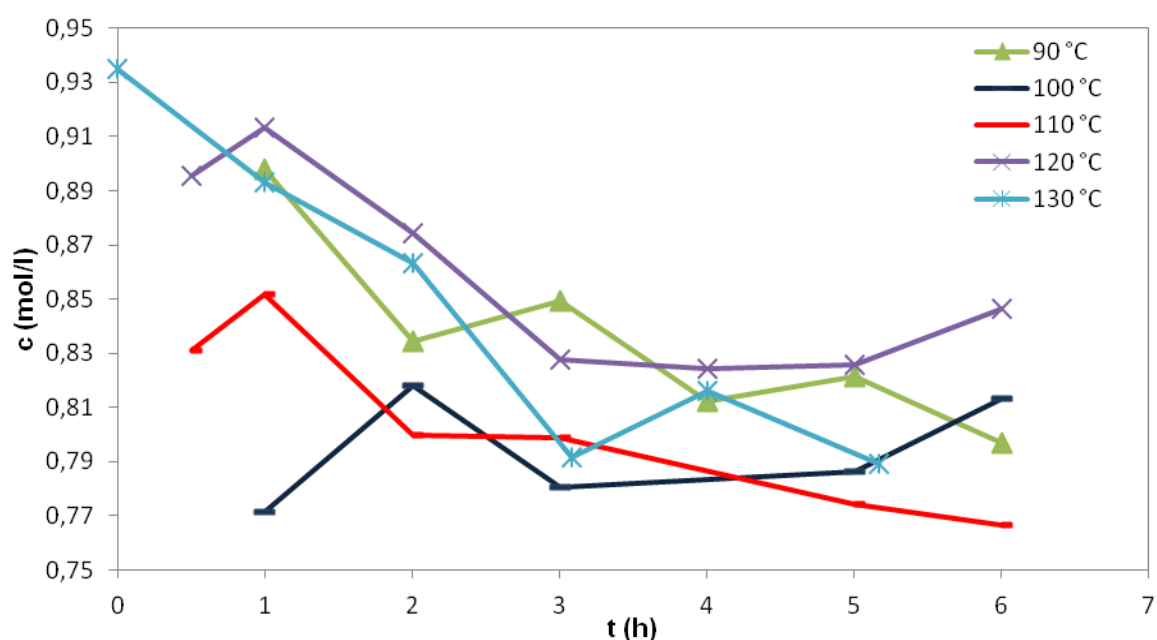
4.1.1 Měření kinetiky

Výsledkem měření na HPLC byla eluční křivka (Obr. 9), kde první kolonu prošel chlorbenzen s retenčním časem 0,317 min a hned za ním MAH s retenčním časem 0,481 min. Ze vzniklých píků byla integrační metodou vypočítána koncentrace MAH. Byla přitom zanedbána objemová kontrakce míšení. Data byla vynesena do grafu, viz. Obr. 10. V křivkách pro 100 °C a 110 °C byla vyřazena hodnota koncentrace v čase 4 h, protože její hodnota se řádově lišila od ostatních a pravděpodobně byla zatížena hrubou chybou. V průběhu

polymerace nebyl do reakční směsi přidáván žádný další monomer, a proto není důvod, aby koncentrace volného MAH rostla. Z růstu hodnot lze usoudit, že získané výsledky jsou zatíženy relativně velkou chybou. U jednotlivých křivek, kromě křivky pro 100 °C lze i přesto pozorovat jejich klesající tendenci. Celková konverze při polymeraci byla malá viz. Obr. 17, a konečný stav se ustálil vždy na podobné koncentraci, která neodpovídá rovnici pro mezní polymerační teplotu (3.4.1). Důvodem může být změna mechanismu polymerace s rostoucí teplotou, jak bylo zjištěno v teoretické části. Při nízkých teplotách dochází pouze k radikálové oligomeraci. Za zvýšených teplot vzniká indukovaný ion, který vede ke vzniku delších řetězců.

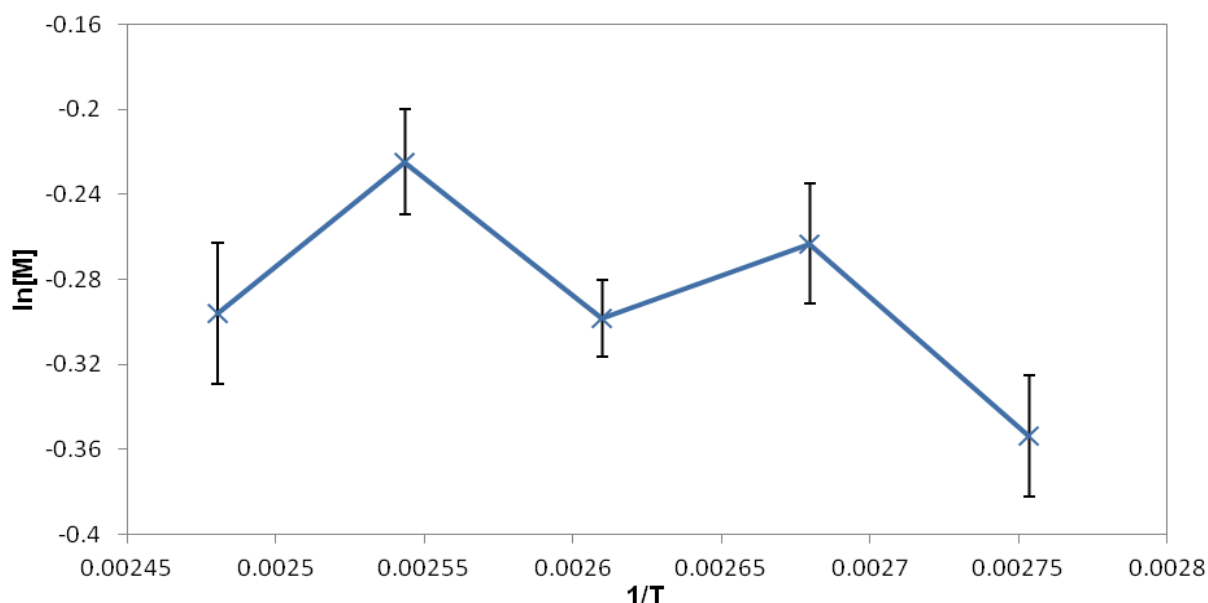


Obr. 9: Eluční křivka MAH v acetonitrilu.



Obr. 10: Graf závislosti koncentrace MAH na čase

U posledních vzorků jednotlivých serií bylo opakováno měření koncentrace MAH. Opakováním měření jednotlivých vzorků vznikla možnost sledovat opakovatelnost měření. Výsledky se od sebe lišily až o 0,09 mol/l, průměrná absolutní chyba byla 0,07 mol/l a průměrná relativní chyba 10%. Získané výsledky byly zprůměrovány a vyneseny do grafu (Obr. 11).

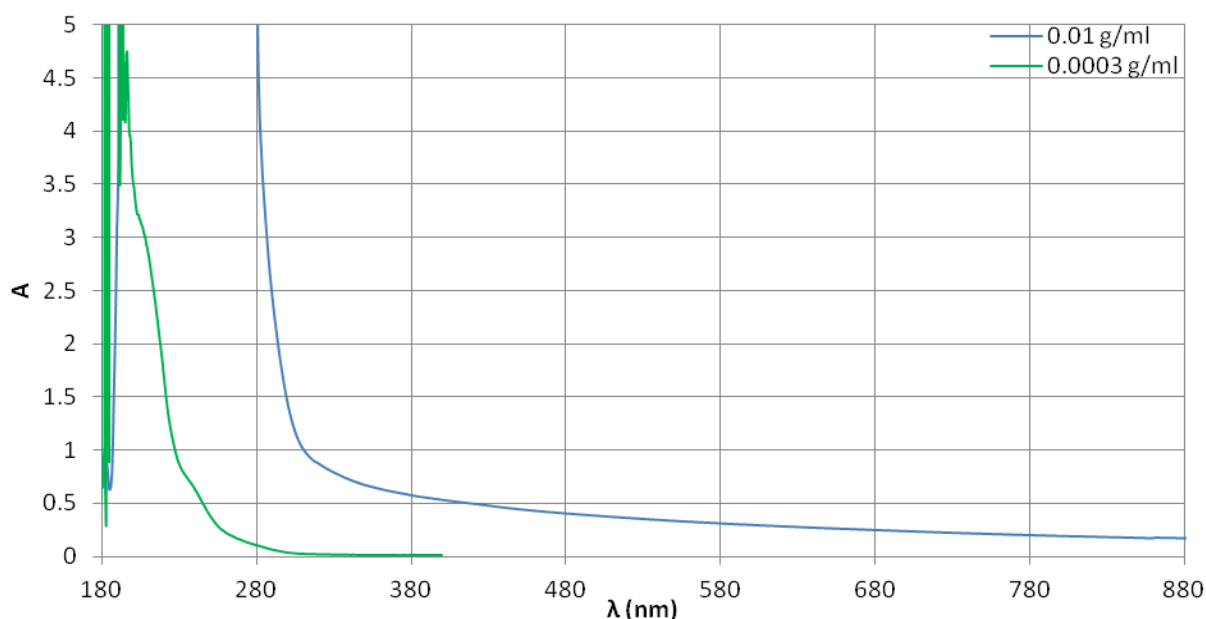


Obr. 11: Graf závislosti logaritmu rovnovážné koncentrace MAH na převrácené hodnotě absolutní teploty

4.2 IAH

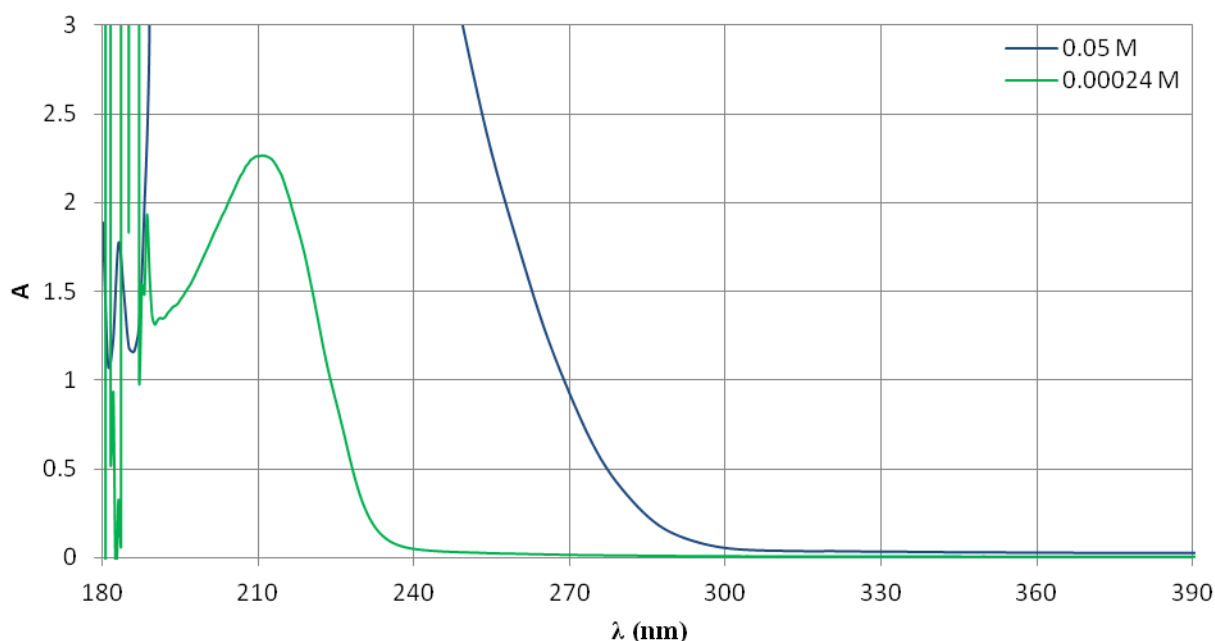
Během polymerace byl pozorován vznik bílého produktu. Byla u něho provedena zkouška rozpustnosti v různých rozpouštědlech. Velmi dobrá rozpustnost PIAH byla pouze v acetonitrilu. V ostatních rozpouštědlech, jako je aceton, ethanol, tetrahydrofuran, acetonitril, ethylacetát, chlorované uhlovodíky, toluen či heptan, byla rozpustnost nízká.

Proměřením UV/VIS spektra roztoku PIAH v acetonitrilu bylo získáno spektrum (Obr. 12), kde při koncentraci 0,01 g/ml není pozorovatelný žádný absorpční pás, což odpovídá bílé barvě produktu. Při koncentraci 0,0003 g/ml lze pozorovat celé spektrum. Na rozdíl od PMAH je celé posunuto do oblasti kratších vlnových délek.



Obr. 12: UV/Vis spektrum PMAH

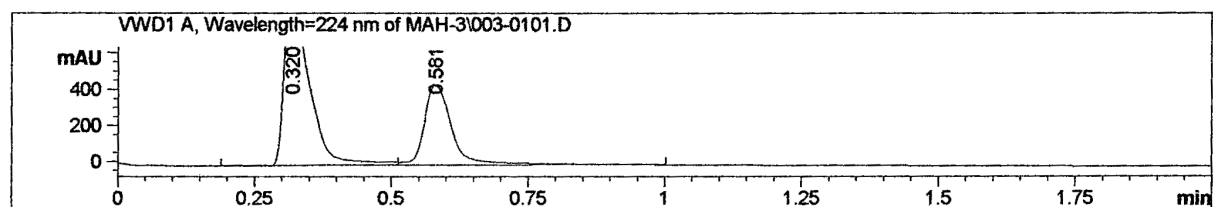
IAH v acetonitrilu o koncentraci 0,05 mol/l poskytoval UV/VIS spektrum (Obr. 13), kde není žádný absorpční pás pro vlnové délky větší jak 300 nm. IAH stejně jako MAH silně absorbuje záření s vlnovou délkou okolo 210 nm. Na rozdíl od MAH dvojná vazba u IAH neabsorbuje při vlnových délkách od 300 do 350 nm.



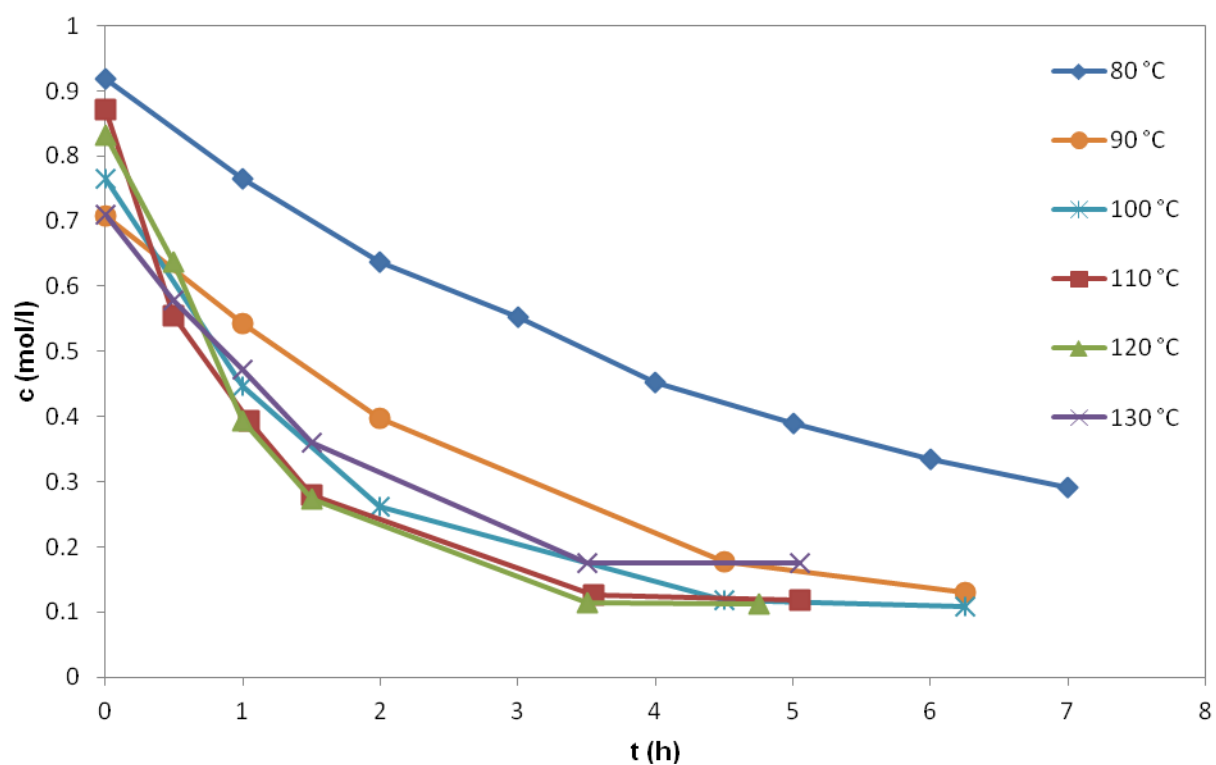
Obr. 13: UV/VIS spektrum IAH v acetonitrilu

4.2.1 Měření kinetiky

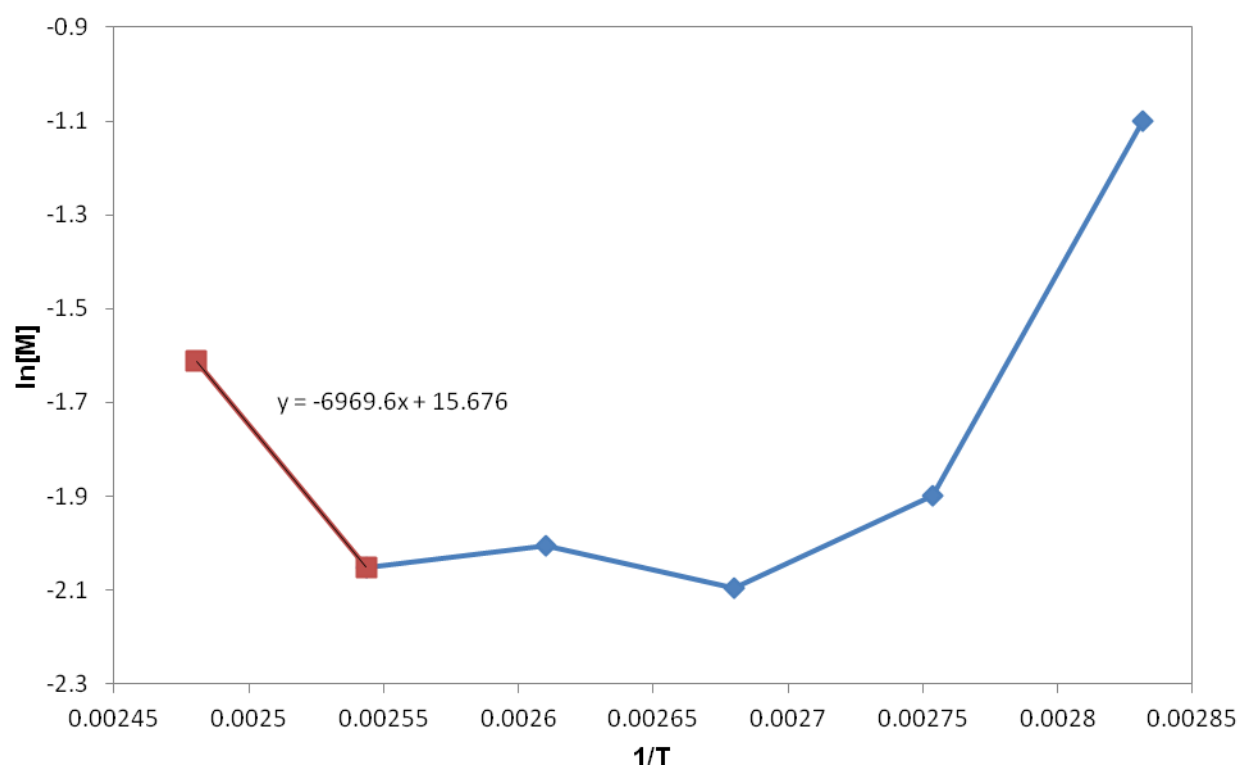
Výsledkem z HPLC byly eluční křivky (Obr. 14), kde IAH měl retenční čas 0,581. Integrační metodou byla vypočítána koncentrace IAH. Objemová kontrakce přitom nebyla uvažována. Data byla vynesena do grafu (Obr. 15), na kterém můžeme pozorovat průběh polymerací při jednotlivých teplotách. Z grafu vyplývá, že při nižších teplotách nedochází k ustálení koncentrace IAH. Polymerace tedy nedosáhla rovnovážného stavu. Při vyšších teplotách je po určité době vidět ustálení koncentrace IAH. Toto ustálení však mohlo být způsobeno rozpadem veškerého iniciátoru. Při teplotě 130 °C se však koncentrace ustálila na hodnotě vyšší než při teplotě 120 °C. Vynesením logaritmů těchto dvou koncentrací do grafu (Obr. 16) a proložení přímkou byla získána rovnice regrese, ze které byly vypočítány hodnoty reakční entalpie $\Delta H_p^\circ = -57,9$ kJ/mol, reakční entropie $\Delta S_p^\circ = -0,130$ kJ/mol a mezní polymerační teplota $T_c = 171$ °C.



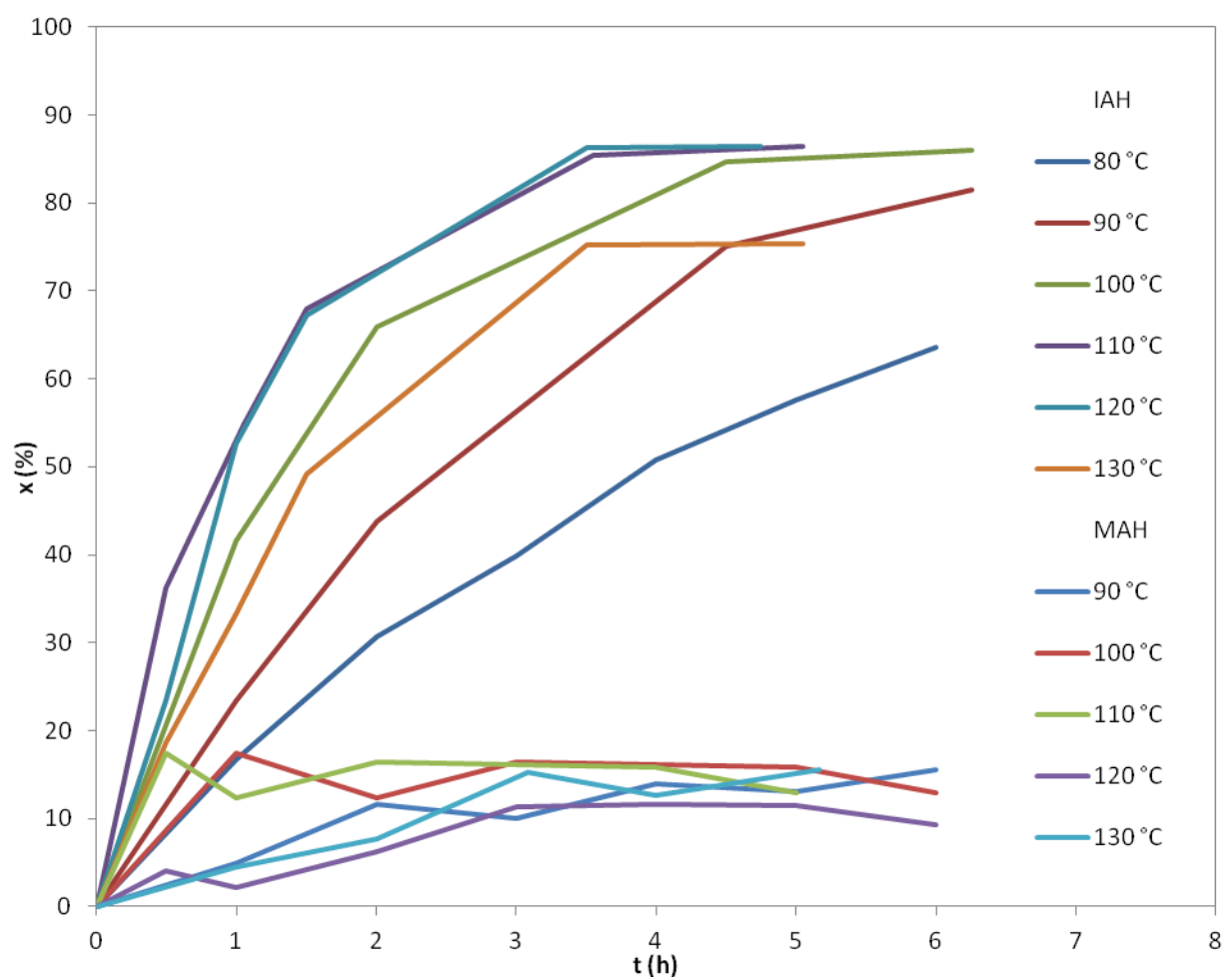
Obr. 14: Eluční křivka IAH v acetonitrilu.



Obr. 15: Graf závislosti koncentrace IAH na čase



Obr. 16: Graf závislosti logaritmu rovnovážné koncentrace IAH na převrácené hodnotě absolutní teploty



Obr. 17: Graf závislosti konverze na čase

4.2.2 Stanovení molární hmotnosti polymeru

Metoda popsaná v experimentální části byla použita na vzniklé produkty PMAH a PIAH. Bohužel žádné relevantní výsledky tato metoda neposkytla. Z časových důvodů nebylo možné ji dále rozvíjet.

5 ZÁVĚR

V teoretické části byly shrnuty poznatky o radikálových polymeracích vybraných nenasycených kyselin a jejich anhydridů, zvláště pak anhydridu kyseliny maleinové a itakonové, které se v poslední době nejvíce používají na roubování polyolefinů.

V experimentální části byly provedeny polymerace těchto anhydridů při různých teplotách v rozmezí od 80 do 130 °C. Reakční kinetika byla sledována pomocí kapalinové chromatografie s UV detektorem 224 nm. U vznikajícího polymeru a jednotlivých monomerů bylo proměřeno UV, VIS spektrum.

Při polymeraci MAH docházelo při všech teplotách pouze k malé konverzi a koncentrace volného MAH v konečném stavu nabývala podobných hodnot bez ohledu na teplotu. Výsledky nevyhovovaly rovnici pro mezní polymerační teplotu. Důvodem může být změna mechanismu polymerace s rostoucí teplotou a také nedostatečná přesnost metody stanovení koncentrace MAH. Použitá metoda se zdála být perspektivní a byla vyvinuta speciálně pro potřeby této práce. Z důvodu časové tísně však již nebyla možnost zkoumat důvody vzniku chyb měření. Vzniklý PMAH byl načervenalé zbarvený. V rámci dalšího postupu proto navrhuji optimalizovat metodu stanovení MAH a dále pokračovat v polymeracích při vyšší teplotě s vysokovroucím rozpouštědlem, jako je dichlorbenzen.

Při polymeraci IAH při nízkých teplotách nebylo dosaženo rovnováhy. Teprve mezi teplotami 120 a 130 °C vzrostla koncentrace volného IAH. Vynesení těchto hodnot do grafu a proložením přímkou byla získána hodnota mezní polymerační teploty 171 °C pro hodnoty reakční entalpie – 57,9 kJ/mol a reakční entropie – 0,130 kJ/mol. V rámci dalšího postupu proto navrhuji zpřesnit tyto hodnoty pokračováním v polymeracích IAH při vyšších teplotách. Dále navrhuji pokračovat ve vyvíjení metody na stanovení molární hmotnosti vzniklého polymeru. Doplněním informací o délce řetězců by vznikl ucelenější obraz o radikálových polymeracích MAH a IAH v souvislosti s jejich strukturou.

Literatura:

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1995, 354 s. ISBN 80-708-0241-3.
- [2] KUČERA, Miloslav. *Vznik makromolekul I.: obecné poznatky o zákonitostech tvorby polymerů*. 1. vyd. Brno: Vutium, 2003, 172 s. ISBN 80-214-2127-4.
- [3] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007, 207 s. ISBN 978-807-0806-623.
- [4] RUDIN, Alfred. *The elements of polymer science and engineering: an introductory text and reference for engineers and chemists*. 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press, c1999, xvii, 509 p. ISBN 01-260-1685-2.
- [5] *High-temperature radical polymerization of methyl methacrylate in a continuous pilot scale process*. Lausanne, 2006. Disertační práce. Ecole polytechnique federale de Lausanne.
- [6] CHAI, W.L.F. Armarego and Christina. *Purification of laboratory chemicals*. 7th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013. ISBN 978-012-3821-614.
- [7] MAROŮŠEK, Vladimír. *Chemie a technologie monomerů*. 2. přepr.vyd. Praha: VŠCHT, 1991, 160 s. ISBN 80-708-0134-4.
- [8] SATO, Tsuneyuki, Kazuhiko NEMOTO, Shigeki MORI a Takayuki OTSU. Radical Polymerization of Maleic Acid by Potassium Persulfate in the Presence of Polyvinylpyrrolidone in Water. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. 1979, roč. 13, č. 6, s. 751-766. ISSN 0022-233x.
- [9] Process for producing polymaleate [patent]. proces, U.S. Patent 4,668,735. Uděleno 26.5.1987.
- [10] Process for producing acid-type maleic acid polymer and water-treating agent and detergent additive containing said polymer [patent]. proces, U.S. Patent 5,135,677. Uděleno 4.8.1992.
- [11] YANG, Charles Q. a Xiaohong GU. Polymerization of maleic acid and itaconic acid studied by FT-Raman spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, roč. 81, č. 1, s. 223-228. ISSN 0021-8995.
- [12] HORIE, Tomoaki, Motoshige SUMINO, Takumi TANAKA, Yoshihisa MATSUSHITA, Teijiro ICHIMURA a Jun-ichi YOSHIDA. Photodimerization of Maleic Anhydride in a Microreactor Without Clogging. *Organic Process Research*. 2010, roč. 14, č. 2, s. 405-410. ISSN 1083-6160.
- [13] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [14] LANG, John L., W. A. PAVELICH a H. D. CLAREY. Homopolymerization of maleic anhydride. I. Preparation of the polymer. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1963, roč. 1, č. 4, s. 1123-1136. ISSN 04492951.
- [15] GAYLORD, Norman g. Poly(maleic Anhydride). *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 1975, roč. 13, č. 2, s. 235-261. ISSN 1532-1797.

- [16] KELLOU, Mohamed Seghir a Gerard JENNER. Homopolymerisation radicalaire de l'anhydride maleique. *European Polymer Journal*. 1976, roč. 12, č. 12, s. 883-887. ISSN 00143057.
- [17] JOSHI, R. M. Heats of polymeric reactions. II. Thermochemical data on more vinyl monomers. *Die Makromolekulare Chemie*. 1962, roč. 55, č. 1, s. 35-50. ISSN 0025116x.
- [18] BHADANI, Suraj N. a Jagdeo PRASAD. Homopolymerization of maleic anhydride. *Die Makromolekulare Chemie*. 1977, roč. 178, č. 6, s. 1651-1657. ISSN 0025116x.
- [19] MARVEL, C. S. a THOMAS H. SHEPHERD. Polymerization Reactions of Itaconic Acid and Some of Its Derivatives. *Journal of Organic Chemistry*. 1959, roč. 24, č. 5, s. 599-605. ISSN 0022-3263.
- [20] STAWSKI, Dawid a Stefan POLOWINSKI. Polymerization of itaconic acid. *Polymery*. 2005, No 2, s. 118-122.
- [21] *Process for polymerization of itaconic acid* [patent]. U.S. Patent, 5336744. Uděleno 9. srpen 1994.
- [22] ISHIDA, Shin'ichi a Shizuko SAITO. Polymerization of itaconic acid derivatives. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 1967, roč. 5, č. 4, s. 689-705. ISSN 0449296x.
- [23] *Polymerization of itaconic anhydride* [patent]. U.S. Patent, 3560529. Uděleno 2. únor 1971.
- [24] *Process for the synthesis of (meth)acrylic anhydrides* [patent]. U.S. Patent, 4857239. Uděleno 15. srpen 1989. Zapsáno 29. duben 1988.
- [25] POMOGAĀLO, A, G DZHARDIMALIEVA a V KESTEL'MAN. *Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites*. New York: Springer, 2010, x, 305 p. Springer series in materials science, v. 138. ISBN 36-421-0573-4.
- [26] COUVREUR, Laurence, Catherine LEFAY, Joël BELLENEY, Bernadette CHARLEUX, Olivier GUERRET a Stephanie MAGNET. First Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Polymerization of Acrylic Acid. *Macromolecules*. 2003, roč. 36, č. 22, s. 8260-8267. ISSN 0024-9297.
- [27] MOAD, Graeme, Ezio RIZZARDO a San H. THANG. Living Radical Polymerization by the RAFT Process. *Australian Journal of Chemistry*. 2005, roč. 58, č. 6, s. 379-. ISSN 0004-9425.
- [28] MATYJASZEWSKI, Krzysztof a Jianhui XIA. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemical Reviews*. 2001, roč. 101, č. 9, s. 2921-2990. ISSN 0009-2665.
- [29] ISOBE, Yutaka, Tamaki NAKANO a Yoshio OKAMOTO. Stereocontrol during the free-radical polymerization of methacrylates with Lewis acids. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2001-05-01, roč. 39, č. 9, s. 1463-1471. ISSN 0887-624x.
- [30] CHAPIRO, A. Controlled propagation in associated monomer aggregates. *Pure and Applied Chemistry*. 1972, roč. 30, 1-2, s. 77-86. ISSN 0033-4545.

- [31] SAITO, Yoichi a Reiko SAITO. Synthesis of syndiotactic poly(methacrylic acid) by free-radical polymerization of the pseudo-divinyl monomer formed with methacrylic acid and catechol. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013-06-15, roč. 128, č. 6, s. 3528-3533. ISSN 00218995.
- [32] Homopolymerization of maleic anhydride [patent]. U.S. Patent 3,385,834. Uděleno 28.5.1968.
- [33] Polymer handbook. 4th ed. Editor J Brandrup, E Immergut, E Grulke. Hoboken: WILEY-INTERSCIENCE, 1999, 1 sv. (různé stránkování). ISBN 04-714-8171-8.

Seznam použitých zkratek:

MA	kyselina maleinová
PMA	kyselina polymaleinová
MAH	anhydrid kyseliny maleinové
PMAH	anhydrid kyseliny polymaleinové
IA	kyselina itakonové
PIA	kyselina polyitakonová
IAH	anhydrid kyseliny itakonové
PIAH	anhydrid kyseliny polyitakonové
AA	kyselina akrylová
PAA	kyselina polyakrylová
MAA	kyselina methakrylová
PMAA	kyselina polymethakrylová
AIBN	azobisisobutyronitril