VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PRAKTICKÉ ASPEKTY BLOKOVÉ POLYMERACE STYRENU

PRACTICAL APPROACH TO BULK POLYMERIZATION OF STYRENE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. ANDREA PUKANČÍKOVÁ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Mgr. FRANTIŠEK KUČERA, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2010

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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	**FCH-DIP0410/2009**	Akademický rok: **2009/2010**
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	**Bc. Andrea Pukančíková**	
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:

Praktické aspekty blokové polymerace styrenu

Zadání diplomové práce:

-literární rešerše
-experimentální část - vliv vybraných parametrů polymerace na Mw připraveného PS
-shrnutí a diskuze výsledků
-závěr

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

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

- -	- -	- -
Bc. Andrea Pukančíková Student(ka)	Mgr. František Kučera, Ph.D. Vedoucí práce	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

- -
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce shrnuje v literární části aktuální poznatky z oblasti blokové polymerace styrenu, zejména radikálové polymerace využívající jedno- a vícefunkční iniciátory a dále koordinační polymerace styrenu s metalocenovými iniciátory. Praktická část je zaměřena na sledování vlivu podmínek polymerace na konverzi monomeru, molekulové hmotnosti a distribuci molekulových hmotností. Experimenty byly prováděny s monofunkčními iniciátory (dibenzoylperoxid, dilauroylperoxid, *terc*-butylperbenzoát) a s bifunkčními iniciátory (Luperox 101 a Luperox 256), při teplotách polymerace od 80 do 134 °C, po dobu 1 až 24 hodin, při tlaku 100 a 500 kPa. Stanovení konverze monomeru bylo prováděno gravimetricky a infračervenou spektroskopií. Molekulové hmotnosti a indexy polydisperzity byly stanoveny pomocí gelové permeační chromatografie v roztocích polystyrenu v tetrahydrofuranu při teplotě 23 °C.

ABSTRACT

The diploma thesis deals with radical bulk polymerization of styrene. Recent knowledges about mono- and multifunctional initiators of radical polymerization and coordination polymerization of styrene with metalocene initiators are summarized in theoretical part. Experimental part of diploma thesis is focused on relationship between polymerization conditions and conversion, molecular mass and distribution of molecular mass. Experiments carried out with monofunctional initiators (dibenzoylperoxide, dilauroylperoxide, *tert*-butylperbenzoate) and with bifunctional initiators (Luperox 101 and Luperox 256). Polymerizations took place at temperatures from 80 to 134 °C, reaction time was from 1 to 24 hours, and pressure was 100 and 500 kPa. Conversion of monomer was determined by gravimetry and infrared spectroscopy. Molecular mass and indexes of polydisperzity were measured by gel permeation chromatography in solutions of polystyrene with tetrahydrofurane at temperature 23 °C.

KLÍČOVÁ SLOVA

polystyren, bloková polymerace, iniciátory

KEYWORDS

polystyrene, bulk polymerization, initiators

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.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. 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

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu diplomové práce panu Mgr. F. Kučerovi Ph.D. za odbornou pomoc, vhodné připomínky a rady a volný čas a Ing. Ludmile Mravcové za měření GPC.

OBSAH

OBSAH **5**
1. ÚVOD **7**
2. TEORETICKÁ ČÁST **8**
2.1 Radikálová bloková polymerace styrenu **8**
2.1.1 Termicky iniciovaná polymerace bez přítomnosti iniciátoru 9
2.1.2 Polymerace iniciovaná monofunkčními iniciátory 10
2.1.3 Polymerace iniciovaná bifunkčními peroxidickými iniciátory 11
2.1.4 Srovnání polymerace iniciované bi- a trifunkčními cyklickými iniciátory 14
2.1.5 Polymerace iniciovaná tetrafunkčním iniciátorem 15
2.1.6 Polymerace iniciované binárními iniciačními systémy 16
2.2 Živá radikálová bloková polymerace **16**
2.2.1 Živá radikálová polymerace přenosem atomu ATRP 16
2.2.2 Modifikovaná polymerace styrenu ATRP iniciovaná nitroxylovým radikálem TEMPO 17
2.2.3 Polymerace styrenu reverzibilním – adice/fragmentace – přenosem řetězců RAFT 19
2.2.4 Netradiční metody živé radikálové polymerace 22
2.3 Koordinační bloková polymerace styrenu **25**
2.3.1 Polymerace iniciovaná sloučeninami vzácných zemin 25
2.4 Využití blokové polymerace styrenu k přípravě kompozitů in situ **28**
2.5 Experimentální metody studia blokových polymerací **29**
2.5.1 Dilatometrie 29
2.5.2 Viskozimetrie 30
2.5.3 Analýza molekulových hmotností a jejich distribuce 30
2.5.4 Určení konverze styrenu gravimetricky a pomocí FTIR 30
2.5.5 Rheologická studie polymerace styrenu 30
2.5.6 Studie difúze styrenu, polystyrenu a iniciátoru pomocí NMR 30
2.6 Přehled radikálových iniciátorů vhodných pro blokovou polymeraci styrenu **31**
2.7 Shrnutí **35**
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST **36**
3.1 Použité chemikálie **36**
3.2 Použité přístroje **36**
3.3 Použité metody **36**
3.3.1 Vakuová destilace styrenu 36
3.3.2 Radikálová bloková polymerace styrenu při atmosférickém tlaku 36
3.3.3 Radikálová bloková polymerace styrenu při tlaku 500 kPa 38
3.3.4 Stanovení konverze monomeru gravimetricky a pomocí FTIR 38
3.3.5 Stanovení molekulových hmotností pomocí GPC 39
4. VÝSLEDKY A DISKUZE **40**
4.1 Polymerace styrenu iniciovaná monofunkčními iniciátory **40**
4.1.1 Vliv použitého iniciátoru a tlaku na konverzi monomeru 41

4.1.2 Vliv typu iniciátoru a tlaku na molekulovou hmotnost PS 50
4.2 Polymerace iniciovaná bifunkčními iniciátory.....63
4.2.1 Vliv iniciátoru a tlaku na konverzi monomeru..... 63
4.2.2 Vliv použitého iniciátoru a tlaku na molekulovou hmotnost PS..... 70
5. ZÁVĚR 77
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ 78
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ 82

1. ÚVOD

Polystyren (PS) je jedním z nejběžnějších komerčních polymerů. Objemem výroby zaujímá třetí místo na světě za polyolefiny a polyvinylchloridem.

Monomerem, tedy výchozí látkou pro výrobu polystyrenu, je velmi reaktivní styren (St). Styren může být polymerován radikálově, aniontově, kationtově i koordinačně. V průmyslu je nejčastěji používána radikálová polymerace. Iniciátory jsou nejčastěji organické peroxidy nebo azosloučeniny.

Jednou z technik přípravy polystyrenu je bloková polymerace, kdy reaguje monomer s iniciátorem bez dalších přísad. Monomer tvoří reakční prostředí a bloková polymerace poskytuje nejčistší produkt ve srovnání s ostatními způsoby polymerace (suspenzní, emulzní, roztoková apod.). K reakci je použito jen malé množství iniciátoru a během polymerace dochází k uvolňování tepla. Polymerační teplo v tomto režimu může být odvedeno jen povrchem polymerující násady. Čím je povrch větší a násada menší, tím je polymerační teplo lépe odváděno. Problémem blokových polymerací u objemných výrobků bývá právě nedostatečný odvod polymeračního tepla a s tím související tvorba nehomogenit.

Problémem blokových polymerací je gel efekt (Trommsdorffův efekt), kdy je v polymeračním systému vysoká viskozita, nízká difúzní rychlost a malá tepelná vodivost. Gel efekt je důsledkem zvýšení celkové rychlosti polymerace a přehřívání směsi. Velké přehřívání systému může vést až k odpařování monomeru.

Řízením polymerace podmínkami a typem iniciátoru je možno vyrobit polymer s definovanými molekulovými hmotnostmi, což následně ovlivňuje mechanické a optické vlastnosti polystyrenu. Nežádoucí jsou zesíťované produkty s vysokými moduly pružnosti, neboť je s nimi často spojena křehkost produktu při obrábění. Bloková polymerace styrenu je vedena do vysokých konverzí monomeru, protože nezpolymerovaný monomer zde není odstraňován jako u kontinuálních polymerací styrenu. Proto je žádoucí u blokových polymerací styrenu zjišťovat konverzi monomeru, aby později nedocházelo k uvolňování styrenu z hotových produktů.

Výhodou blokové polymerace je možnost získání výrobku konečného tvaru přímo ve formě. Bloková polymerace je moderním přístupem výroby desek o tloušťce nad 20 mm, které je obtížné vytlačovat nebo výroby kruhových průřezů nad 100 mm a hranolů, kde je blokovou polymerací řešen problém propadání stěn a tvorby vakuol při chladnutí. I přes to, že je bloková polymerace výbornou metodou výroby produktů, které je nemožné vyrobit konvenčními, dosud používanými technikami, tak je mi známo, že se touto problematikou zabývá pouze několik pracovišť, a to v USA, Francii a na Ukrajině. Smyslem diplomové práce je studie polymeračních systémů styrenu s vybranými iniciátory a podmínkami a snaha získání znalostí směřujících k vývoji nejefektivnějších způsobů blokových polymerací styrenu.

2. TEORETICKÁ ČÁST

Polystyren je možno snadno připravit všemi druhy polymeračních reakcí: radikálově, aniontově, kationtově i koordinačně. Nejvýznamnějšími reakcemi blokové polymerace styrenu jsou radikálová a koordinační polymerace. Radikálové blokové polymerace styrenu je možno vést klasickým nebo živým způsobem. Pomocí živého průběhu polymerace je možno připravit polystyren s úzkými distribucemi molekulových hmotností a vysokomolekulární polystyren. Při polymeracích styrenu s použitím vhodného iniciačního koordinačního systému je možné velmi dobře řídit vlastnosti výsledného produktu.

2.1 Radikálová bloková polymerace styrenu

Radikálová bloková polymerace je řetězová reakce sestávající ze tří základních kroků: iniciace, propagace a terminace. Iniciace zahrnuje dvě reakce. První reakcí je produkce volných radikálů. Obvykle jde o homolytickou disociaci iniciátoru I na pár radikálů $R^{\bullet}$. Rovnice (1) vyjadřuje rozpad iniciátoru na dva radikály, kde k_d je rychlostní konstanta disociace iniciátoru.

$$I \xrightarrow{k_d} 2R\bullet \tag{1}$$

Druhá následná reakce iniciace zahrnuje adici primárního radikálu na první molekulu monomeru M_1 a vznik aktivního centra $M_1^{\bullet}$, což vyjadřuje rovnice (2), kde k_i je rychlostní konstanta iniciace.

$$R\bullet + M_1 \xrightarrow{k_i} M_1\bullet \tag{2}$$

Rovnice (3) vyjadřuje rychlost iniciace R_i, která je stejná jako rychlost dekompozice iniciátoru R_d, přičemž f je účinnost iniciátoru. Faktor 2 je v rovnici přítomen díky tomu, že v reakci jsou přítomny $2I^{\bullet}$. U radikálové polymerace je stanoven předpoklad stabilního stavu, který znamená, že koncentrace volných radikálů rychle dosáhne hodnoty, kdy se nemůže podstatně měnit.

$$R_i = R_d = 2fk_d[I] = k_i[I\bullet][M] \tag{3}$$

V rovnici (4) a (5) je předpokládána rovnost rychlosti iniciace a terminace.

$$R_i = R_t \tag{4}$$

a tedy $2fk_d[I] = 2k_t[M\bullet]^2$. (5)

Následuje propagace, kdy postupně dochází k přidání monomerních jednotek k aktivnímu centru $M_1^{\bullet}$. Radikálové aktivní centrum vypadá stejně a prodlužuje se o jednotku. Propagaci vyjadřuje rovnice (6), kde k_p je rychlostní konstanta propagace.

$$M_n\bullet + M \xrightarrow{k_p} M_{n+1}\bullet \tag{6}$$

Propagace s růstem řetězce k vysokým středním hmotnostním molekulovým hmotnostem M_w polymeru probíhá velmi rychle.

Terminace radikálových center nastává bimolekulární reakcí mezi dvěma radikály. Radikály terminují rekombinační nebo disproporcionační reakcí. Poměr rekombinace a disproporcionace závisí na teplotě. Rovnice (7) vyjadřuje terminaci rekombinační reakcí, kde k_{tc} je rychlostní konstanta terminace rekombinační reakce a rovnice (8) vyjadřuje terminaci disproporcionační reakcí, kde k_{dc} je rychlostní konstanta terminace disproporcionací.

$$M_n\bullet + M_m\bullet \xrightarrow{k_{tc}} M_{n+m} \tag{7}$$

$$M_n\bullet + M_m\bullet \xrightarrow{k_{td}} M_n + M_m \tag{8}$$

Rychlost terminace je kineticky vyjádřena rovnicí (9), kde faktor 2 značí skutečnost, že dva

radikály kombinují při terminaci.

$$R_t = 2k_t[M\bullet]^2 \tag{9}$$

Při radikálové blokové polymeraci může dojít k přenosu, který neovlivňuje polymerační rychlost, ale ovlivňuje stupeň polymerace P_n. Vlivem přítomnosti přenosového činidla dojde ke vzniku aktivního centra na jiné molekule. Rovnice (10) vyjadřuje přenos, kde k_{tr} je rychlostní konstanta přenosu.

$$R - X + A \xrightarrow{k_{tr}} R\bullet + AX \tag{10}$$

S významnějším podílem přenosu u polymerace klesá M_w. S rostoucí teplotou a koncentrací přenosového činidla vzrůstá podíl přenosu. Např. dodecylmerkaptan bývá použit jako přenašeč při polymeraci St, který řídí M_w a tím ovlivňuje mechanické vlastnosti [*1*]. Charakteristická konstanta přenosu řetězce C_{tr} je pro každý systém monomer – přenosové činidlo řetězce definována rovnicí (11).

$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p} \tag{11}$$

Koncentrace rostoucích makroradikálů může být vyjádřena rovnicí (12).

$$[M\bullet] = \left(\frac{fk_d[I]}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{12}$$

Celková rychlost polymerace R_p je rovna úbytku koncentrace monomeru v čase, *-d[M]/dt*. Monomer ubývá během reakce monomeru s iniciátorem a během propagační reakce, což vyjadřují rovnice (13) a (14). Celková rychlost je vyjádřena rovnicí (15), kde je rychlost polymerace závislá koncentraci monomeru a druhé odmocnině koncentrace iniciátoru a vznikla dosazením koncentrace radikálů z rovnice (12).

$$R_p = \frac{dt}{-d[M]} = k_i[I\bullet][M] + k_p[M\bullet][M] \tag{13}$$

$$R_p = k_p[M\bullet][M] \tag{14}$$

$$R_p = k_p[M]\left(\frac{fk_d[I]}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{15}$$

Při polymeraci styrenu dochází ke gel efektu (Trommsdorffův efekt) důsledkem čehož dochází k autoakceleraci reakce a kinetickým komplikacím polymerace. Při gel efektu vzrůstá viskozita, což vede k pomalé difúzi monomeru a k poklesu rychlosti polymerace. Možnost terminace dvou polymerních radikálů je snížená. Malé monomerní molekuly ale mohou difundovat lépe k polymernímu aktivnímu centru a propagace i nadále pokračuje. Při polymeraci styrenu nemá autoakcelerace výrazný vliv pod 10 % konverze monomeru [*1*].

2.1.1 Termicky iniciovaná polymerace bez přítomnosti iniciátoru

Pokud není při radikálové polymeraci použit iniciátor, jedná se o iniciaci termickou pouhým zahřáním monomeru a náhodnými nečistotami. V monomeru styrenu vznikají radikály a biradikály, které iniciují polymeraci. Qin s ostatními [*2*] se zabýval kinetikou termické blokové polymerace St v oblasti teplot 100 až 200 °C a otázkou, zda je možno popsat tuto polymeraci pomocí modelu třístupňové polymerace TSPM [*3*]. Dospěli k závěru, že polymeraci styrenu je možno popsat jen dvěma stavy, stavem při nízké konverzi a gel efektu. Monomer přechází ze stavu nízké konverze do stavu gel efektu při 50% konverzi styrenu. Polymerační rychlost je úměrná čtverci koncentrace St a TSPM je vhodný pro popis

blokové radikálové polymerace styrenu. Reakční rychlostní konstanty jsou závislé na reakčních teplotách podle Arrheniovy rovnice.

2.1.2 Polymerace iniciovaná monofunkčními iniciátory

Polymerace v průmyslu bývají většinou prováděny v přítomnosti iniciátorů, protože přítomné iniciátory zvyšují rychlost polymerace. Volba samotného iniciátoru, jeho koncentrace, polymeračních podmínek jako teplota a doba polymerace mají vliv především na konverzi monomeru, M_n, M_w a index polydisperzity. Bylo zjištěno, že M_n a M_w polystyrenu vzrůstá s rostoucím časem a teplotou polymerace. Vliv koncentrace iniciátoru má větší význam než vliv reakční teploty nebo času. S rostoucí koncentrací iniciátoru klesá zejména M_w polystyrenu. Např. při koncentraci AIBN 5 hm.% byla M_w 20 000 $g \cdot mol^{-1}$, kdežto pouhou termickou iniciací, bez přídavku AIBN bylo dosaženo M_w 80 000 $g \cdot mol^{-1}$ při stejných polymeračních podmínkách [*4*]. Proto je následující text zaměřen na blokové polymerace iniciované pomocí iniciačních systémů.

Monofunkční iniciátory byly po dlouhá léta používány k radikálovým blokovým polymeracím a nyní se od jejich použití začíná upouštět a jsou více využívány vícefunkční iniciátory, nicméně je jejich použití stále důležité pro srovnávání výsledků molekulových hmotností, rychlostí polymerace a indexů polydisperzit. Mezi jednofunkční iniciátory používané k radikálovým blokovým polymeracím patří např. dimethyl-2,2´-azobisisobutyrát, *terc*-butylperoxid, N-(O-(1-fenylmethyl)oxy)ftalimid a cyklohexanon-O-(1-fenylmethyl)oxim.

K radikálovým blokovým polymeracím styrenu a methylmethakrylátu při 70 °C byl použit dimethyl-2,2´-azobisisobutyrát (MAIB) [*5*]. Byla zjišťována experimentální závislost propagační rychlostní konstanty k_p, terminační rychlostní konstanty k_t a účinnosti iniciátoru f na konverzi monomeru, pomocí softwaru PREDICI, k vysokým konverzím monomeru, kinetickým modelem.

Experimentální výsledky distribuce molekulových hmotností [*5*] potvrdily vhodnost použití daného modelu při konverzi monomeru do 70 %. Minimum propagační rychlostní konstanty k_p se objevuje při konverzi monomeru 60 % a maximum k_p při konverzi monomeru 80 %. V simulaci jsou zahrnuty efekty přenosu monomerem, přenosu polymerem, terminace primárních radikálů, kombinační reakce reakčních center a závislosti terminace a délky řetězce, přičemž přenos monomerem významně ovlivňuje distribuci molekulových hmotností. Terminace při polymeraci St nastává převážně kombinací a je proto počítána derivací použitého kinetického modelu [*6*]. Výpočty distribuce molekulových hmotností modelu jsou shodné s měřeními GPC do 70% konverze monomeru. Při konverzích monomeru nad 70 % nastává terminace převážně difúzními mechanismy a kinetika je komplikována gel efektem.

Kinetická měření [*7*] ukázala strmý vzrůst středního číselného polymeračního stupně P_n kolem 80% konverze monomeru. Účinnost iniciátoru f klesá s rostoucí viskozitou až na 0,50 a vyšší koncentrace iniciátoru vedou k nižším M_w. Terminační rychlostní konstanta k_t je konstantní pouze do 20 % konverze monomeru díky terminaci řízené difúzí při vyšších konverzích monomeru. Koncentrace iniciátoru a jí odpovídající délka makroradikálu ovlivňují k_t při nízkých konverzích monomeru. Při konverzích monomeru nad 20 % se stává difúze procesem určujícím rychlost reakce a k_t klesá s rostoucí viskozitou systému. Při konverzích monomeru 20 až 40 % má dvojnásobná koncentrace iniciátoru za následek vyšší hodnoty terminační rychlostní konstanty k_t, přičemž k_t nezávisí na koncentraci iniciátoru při konverzi monomeru pod 20 %. Konstanta k_t při vysokých konverzích monomeru (89 %) je při koncentraci MAIB 0,20 M téměř dvojnásobná než při koncentraci MAIB 0,05 M. Při

dostatečně vysoké konverzi monomeru se stávají makroradikály téměř nepohyblivými a velmi pomalu difundují k terminaci s jinými aktivními centry. Difúze při konverzi monomeru nad 20 % řídí propagaci i terminaci. Hodnota propagační konstanty k_p vzrůstá s koncentrací iniciátoru v difúzně řízeném režimu, ve kterém je rychlost určujícím krokem difúze monomeru [*8*]. Konstanta k_t je ovlivněna kvantitativně, tak jako k_p změnou koncentrace iniciátoru při vysokých konverzích monomeru, kde jsou při terminaci dominantní difúzní reakce. Konstanta k_t je významně závislá na koncentraci iniciátoru při vysokých konverzích monomeru, přičemž vyšší koncentrace iniciátoru znamená vyšší k_t.

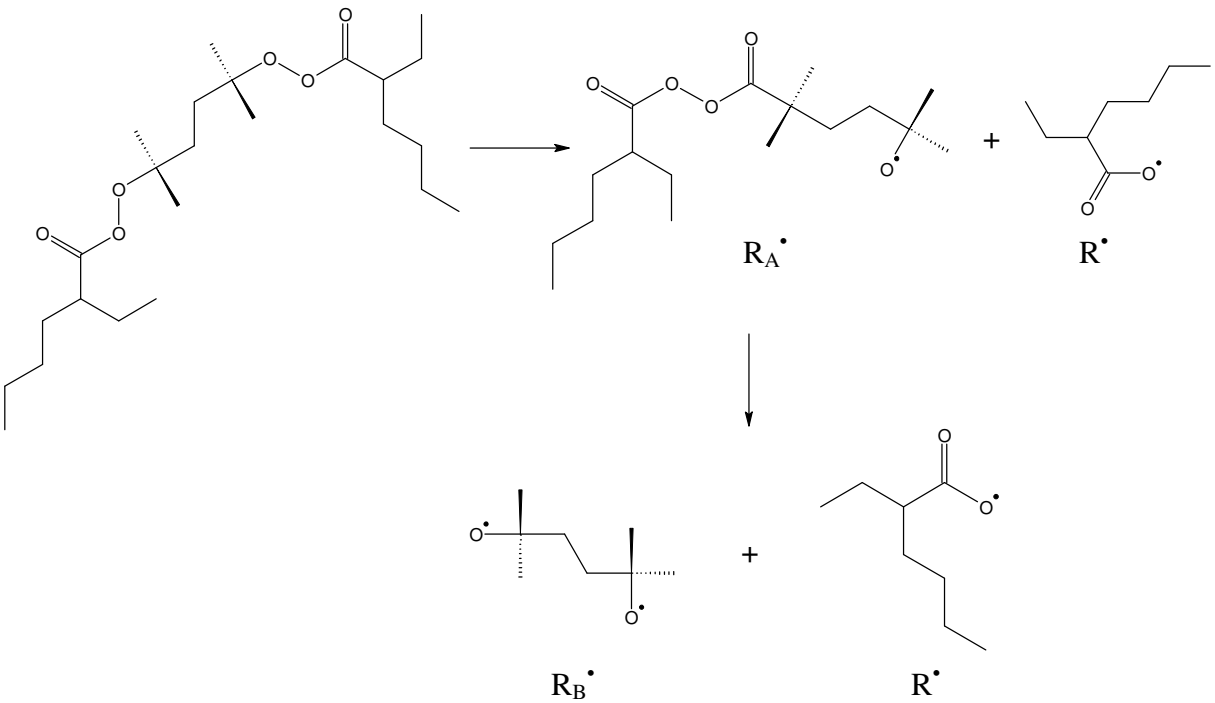
Dalším jednofunkčním iniciátorem použitým k radikálové blokové polymeraci styrenu byl *terc*-butylperoxid (TBP). Polymerace byla simulována pomocí softwaru Polymer Plus firmy Aspen Tech Inc. a při experimentech byl použit TBP spolu s přenašeči ethylbenzenem a dodecylmerkaptanem při 110 °C, 120 °C a 160 °C [*9*]. Bylo zjištěno, že vyšší koncentrace iniciátoru vede k vyšší rychlosti reakce, ale k nižší M_n. Se zvyšující se koncentrací přenašečů ethylbenzenu i dodecylmerkaptanu klesá M_n. V případě dodecylmerkaptanu je však pokles nižší a tedy ethylbenzen je pro blokovou polymeraci styrenu lepším přenašečem. S rostoucí teplotou polymerace je zlepšena účinnost iniciátoru, ale také zvýšena aktivita přenašeče. Nejvyšší M_n 125 500 g·mol^{-1} je dosaženo při 107 °C a M_n 126 000 g·mol^{-1} při 115 °C.

Vhodnými monofunkčními iniciátory blokové polymerace St se ukázaly být i N-(O-(1-fenylmethyl)oxy)ftalimid (POP) a cyklohexanon-O-(1-fenylmethyl)oxim (CHPO). V přítomnosti těchto iniciátorů byly provedeny blokové polymerace styrenu při poměru styren:iniciátor 100:1 při různých teplotách, kdy vzniká polymer o M_n od 129 000 g·mol^{-1} do 266 000 g·mol^{-1} a PDI od 2,10 do 2,54. Nejvyšší použitá polymerační teplota byla 150 °C a vedla k nejnižší molekulové hmotnosti (M_w 273 000 g·mol^{-1}, M_n 129 000 g·mol^{-1} a PDI 2,44) při konverzi monomeru 83,7 %, zatímco nejnižší použitá teplota 75 °C a 100 °C vedla k vyšším molekulovým hmotnostem (M_w 659 000 g·mol^{-1}, M_n 260 000 g·mol^{-1}, PDI 2,54 a M_w 611 000 g·mol^{-1}, M_n 266 000 g·mol^{-1} a PDI 2,30) při konverzích monomeru 12,9 % a 77,4 %. PS připravený bez použití POP nebo CHPO při 125 °C má molekulovou hmotnost M_w 324 000 g·mol^{-1}, M_n 138 000 g·mol^{-1} a PDI 2,34 s konverzí monomeru 78,5 %. Index polydisperzity je podobný jako při použití iniciátorů. Přítomnost POP a CHPO tedy neřídí index polydisperzity [*10*].

2.1.3 Polymerace iniciovaná bifunkčními peroxidickými iniciátory

Zástupce bifunkčních iniciátorů pod komerčním názvem Luperox 256 (Arkema Inc.; 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan) byl často zkoumán při blokových polymeracích St zejména pro to, že tvoří vysoce transparentní polymer s vysokými M_w [*11*].

L256 je symetrický bifunkční iniciátor a jeho postupný rozklad ukazuje obr. 1. Luperox 256 se termicky rozkládá na dva odlišné primární radikály $R_A^\bullet$ a $R^\bullet$. Primární radikál R_A se může dále štěpit na radikály $R^\bullet$ a $R_B^\bullet$. Primární radikály $R^\bullet$ a $R_A^\bullet$ mohou dekarboxylovat a podstoupit β-štěpení. Peroxidové skupiny O–O jsou odděleny dlouhými uhlíkovými segmenty a indukční efekt je zanedbatelný. Iniciátor má dvě dekompoziční konstanty k_{d1} a k_{d2}, které mohou způsobit bimodální distribuci molekulových hmotností [*12*].



Obr. 1: Termický rozklad iniciátoru Luperox 256 **[*12*]**

DSC analýzou bylo potvrzeno, že v PS mohou zůstat nerozložené vazby O–O, které se při druhém ohřevu rozkládají a znovu iniciují polymeraci. PS s peroxidovými skupinami připravený při 70 °C s koncentrací 0,100 mol·l^{-1} L256 byl rozložen při 100 °C po dobu 20 hodin v chlorobenzenu, aby byly termicky rozrušeny vazby O–O v polymerním řetězci. Hodnoty molekulových hmotností, PDI a konverzí monomeru před a po termické degradaci vzorku PS jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1: Konverze monomeru, M_n, M_w a PDI vzorků PS před termickou degradací a po termické degradaci při 100 °C v chlorobenzenu po dobu 20 hodin

Vzorek	Konverze monomeru [%]	Před termickou degradací			Po termické degradaci		
		M_n [g·mol^{-1}]	M_w [g·mol^{-1}]	PDI	M_n [g·mol^{-1}]	M_w [g·mol^{-1}]	PDI
1	9,87	20 300	33 900	1,67	20 100	35 200	1,76
2	19,80	20 500	34 700	1,69	20 000	34 600	1,73
3	32,40	22 200	38 700	1,75	20 600	37 400	1,82
4	40,60	23 600	41 400	1,76	22 500	41 300	1,84

Podle dosažených výsledků je vidět, že molekulové hmotnosti zjištěné před a po termické degradaci byly velmi podobné, přičemž M_n i M_w se snižovaly a index polydisperzity mírně narůstal, což potvrzuje výskyt a reakce vazeb O–O na koncích polymerních řetězců **[*12*]**.

Peroxidové skupiny O–O na koncích polymerních řetězců mají stejnou rychlostní konstantu rozkladu jako peroxidové skupiny přítomné v iniciátoru a mohou generovat primární radikály v průběhu polymerace. Koncentrace biradikálů je nízká ve srovnání s monoradikály a příspěvek biradikálů na rychlost polymerace je zanedbatelný. Polymerační rychlost je úměrná druhé odmocnině okamžité koncentrace peroxidových vazeb $[O–O]^{1/2}$. Polymerační rychlost reakce St s 0,200 mol·l^{-1} L256 při 60 °C i 70 °C je skoro čtyřikrát vyšší

než při koncentraci 0,020 mol·l^{-1} L256. Rychlost polymerace roste s rostoucí teplotou. Během polymerace roste viskozita s konverzí monomeru. Účinnost iniciátoru *f* klesá s rostoucí koncentrací iniciátoru a nachází se v oblasti 0,55 ± 0,03. Se vzrůstem koncentrace monomeru, koncentrace iniciátoru a reakční teploty roste polymerační rychlost. Aktivační energie polymerace styrenu vypočtená podle Arrheniovy rovnice je 92,0 kJ·mol^{-1} [***12***].

S iniciátorem L256 byla zkoumána také kinetika vsádkové blokové polymerace styrenu pomocí DSC. Byl vypočítán model pro který se předpokládá, že termická stabilita peroxidové skupiny v řetězci polymeru je nezávislá na délce řetězce a termická iniciace s přenosovými reakcemi je zanedbatelná. Tab. 2 udává vypočítané a změřené molekulové hmotnosti polystyrenu připraveného při 80 až 110 °C v přítomnosti 0,115 až 0,460 mol% Luperoxu 256.

Tab. 2: Vypočítané a změřené M_n a M_w polystyrenu připraveného při 80 až 110 °C v přítomnosti 0,115 až 0,460 mol% Luperoxu 256

Teplota [°C]	Koncentrace L256 [mol%]	Účinnost iniciátoru *f*	M_n [g·mol^{-1}]		M_w [g·mol^{-1}]
			vypočítaná	změřená	
80	0,115	0,96	108 000	92 000	332 000
	0,230	0,96	67 900	61 800	209 700
	0,460	0,94	35 800	34 000	132 800
90	0,115	0,96	96 700	65 600	229 000
	0,230	0,95	52 800	39 900	142 000
	0,460	0,94	27 100	27 000	110 000
100	0,115	0,99	87 900	58 000	196 000
	0,230	0,95	49 000	35 200	149 000
	0,460	1,00	23 800	22 500	82 000
110	0,460	0,80	22 000	19 500	78 100

Konverze monomeru 100 % je dosaženo při teplotě 80 °C při použití 0,115 mol% iniciátoru po 450 minutách polymerace, při koncentraci iniciátoru 0,230 mol% po 350 minutách a při koncentraci iniciátoru 0,460 mol% po 200 minutách polymerace. Při teplotě polymerace 110 °C a koncentraci iniciátoru 0,115 mol% je dosaženo konverze monomeru 92 % po 200 minutách polymerace a při koncentracích iniciátoru 0,230 a 0,460 mol% je dosaženo konverze monomeru 83 % po 200 minutách polymerace. Účinnost iniciátoru *f* je během polymerace považována za konstantní a výpočty jsou prováděny s $f = 1$ [***13***].

Experimentální výsledky se dobře shodují s difúzním empirickým modelem rychlosti polymerace v oblasti teplot mezi 80 a 100 °C. Nesoulad s modelem nastává při konverzi monomeru nad 80 % vlivem poklesu rychlosti propagace a viskozitě systému při skelném efektu. Při nízkých koncentracích iniciátoru a vysokých teplotách je dosaženo rychlého rozložení iniciátoru vedoucí k vysoké koncentraci radikálů a vysokým terminačním rychlostem. Konec polymerace nastává díky předčasné dekompozici iniciátoru při konverzi monomeru mezi 80 a 100 %. Experimentální rychlost polymerace je vyšší než u simulace díky zanedbání termické iniciace u modelového systému. Při teplotě 110 °C je po 50 minutách reakce reziduální obsah nerozloženého iniciátoru pod 1 % počáteční koncentrace. Při vysokých konverzích monomeru se molekulové hmotnosti liší od modelu, M_n je nižší a M_w je vyšší než u modelu. Při vysokých teplotách a nízkých koncentracích iniciátoru jsou rozdíly mezi modelem a experimentálními hodnotami znatelnější. Přenos řetězce s polymerem nabývá na významu. Nesoulad experimentálních výsledků s modelem se objevuje u vysokých

konverzí monomeru, vysokých teplot a nízkých koncentrací iniciátoru. Faktor účinnosti *f* pro L256 při teplotách od 80 do 100 °C je téměř 1 a pro teploty nad 100 °C je 0,8 díky vlivu termické iniciace.

Yoon a kol. **[*14*]** studovali kinetiku blokové radikálové polymerace styrenu s L256. Dospěli k závěru, že díky dostatečné vzdálenosti peroxidových skupin a zanedbatelnému indukčnímu efektu není rozpadová rychlostní konstanta iniciátoru k_d ovlivněna rozpadem sousední peroxidové skupiny. Faktor účinnosti iniciátoru *f* klesá lineárně s rostoucí koncentrací iniciátoru, klesá taktéž s rostoucí teplotou a počtem labilních skupin v molekule iniciátoru. Při použití bifunkčních iniciátorů je dosahováno vysokých M_w polymeru, což ukazuje tab. 3, a vysokých polymeračních rychlostí.

Tab. 3: M_w polystyrenu dosažené při použití 0,005 až 0,02 mol·l^{-1} Luperoxu 256 a teplotách od 90 do 110 °C

Koncentrace L256 [mol·l^{-1}]	Teplota [°C]	Konverze monomeru [%]	M_n	M_w
			[g·mol^{-1}]	
0,005	90	80	100 000	250 000
	110	50	60 000	170 000
0,01	90	100	100 000	310 000
	110	70	50 000	160 000
0,02	90	100	50 000	180 000
	110	50	37 000	90 000

Index polydisperzity se pohybuje v oblasti hodnot od 2,0 do 3,0. PDI roste s rostoucí konverzí monomeru. Rozšíření křivky distribuce molekulových hmotností je způsobeno gel efektem, terminací primárních radikálů a mnohonásobně se opakujícími reakcemi (iniciace, propagace a terminace kombinací). Přenosové reakce a terminace jsou ovlivněny difúzí.

2.1.4 Srovnání polymerace iniciované bi- a trifunkčními cyklickými iniciátory

Kinetický průběh polymerace ovlivňuje nejen funkčnost iniciátoru, ale také struktura a reaktivita vzniklých primárních radikálů. S vyšší funkčností iniciátoru vzniká více různých primárních radikálů a polymerace může být kineticky rychlejší. Rychlost polymerace však závisí na stabilitě a aktivitě primárních radikálů a aktivních center, na koncentraci a typu iniciátoru i reakčních podmínkách.

Byla studována a srovnávána **[*15*]** bloková radikálová polymerace St v přítomnosti cyklických bi- a tri-funkčních iniciátorů cyklohexanontriperoxidu (CHTP; 3,3,6,6,9,9-tri-pentamethylen-1,2,4,5,7,8-hexaoxacyklononan), diethylketontriperoxidu (DEKTP; 3,3,6,6,9,9-hexaethyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxacyklononan), acetontriperoxidu (ACTP; 3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxacyklononan), cyklohexanondiperoxidu (CHDP; 7,8,15,16-dispiro[5.2.5.2]hexadekan) a pinacolonediperoxidu (PDP; 3,6-di-terc-butyl-1,2,4,5-tetroxacyklohexan). Použitím bi- a tri-funkčních iniciátorů při vysokých teplotách je získán PS s vysokými M_w a úzkými koeficiety polydisperzity vysokou reakční rychlostí. Ve všech případech se systémy chovají dle kinetiky prvního řádu do konverze monomeru 50 %.

Použité cyklické peroxidy jsou vysoce stabilní a rozpadají se při vysokých teplotách. Pod těmito teplotami nedochází k rozpadu peroxidu a iniciaci a při vyšších teplotách vzrůstá konverze monomeru, ale výrazně klesá M_w. Nejlepší dosažené M_w, konverze monomeru a PDI s podmínkami polymerace styrenu jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 4: Konverze monomeru, M_w a PDI polystyrenu připraveného blokovou polymerací v přítomnosti bi- a trifunkčních cyklických iniciátorů

Iniciátor	Koncentrace iniciátoru [mol·l^{-1}]	Teplota [°C]	Konverze monomeru [%]	M_w [g·mol^{-1}]	PDI
PDP	0,01	130	95,70	185 000	1,8
DEKTP		130	86,51	277 000	1,8
ACTP		150	95,00	100 000	2,4
CHTP		150	93,65	192 000	1,9
CHDP		150	84,83	214 000	1,8

Index polydisperzity roste s konverzí monomeru. Je pozorován mírný nárůst konverze monomeru po spotřebování peroxidu, který je přiřazen termické polymeraci. Polymerace styrenu iniciovaná PDP dosahuje vyšších konverzí monomeru, vyšších reakčních rychlostí a nižších M_w než v případě použití DEKTP v důsledku větší reaktivity PDP. Při použití DEKTP ve směsi s DBP bylo dosaženo konverze monomeru 95 až 97 %. Přidání DBP k DEKTP nezvyšuje dosaženou konverzi monomeru. Přídavek 1,1-bis[terc-butylperoxy]cyklohexanu k DEKTP, tedy směs bi- a tri-funkčního iniciátoru, zvyšuje polymerační rychlost reakce a dosaženou konverzi monomeru na 98 až 100 % než při použití samotného DEKTP. Tento zvláštní efekt může být způsoben vlivem reiniciace a autoakcelerace reakce. Při použití PDP ve směsi s 1-bis[terc-butylperoxy]cyklohexanem byl také zjištěn synergistický efekt dvou iniciátorů. Obsah reziduálního styrenu byl pouze 450 ppm **[*15*]**.

2.1.5 Polymerace iniciovaná tetrafunkčním iniciátorem

U vícefunkčních iniciátorů je rychlost polymerace vyšší. Polymerační rychlost může být u tetrafunkčního iniciátoru více než dvojnásobná ve srovnání s monofunkčním iniciátorem. Pro blokové polymerace St byl použit tetrafunkční iniciátor tetrakis(terc-butylperoxykarbonát) (JWEB50) a polymerace byla porovnána s polymerací v přítomnosti monofunkčního terc-butylperoxy-2-ethylhexylkarbonátu (TBEC) **[*16*]**. Při ekvivalentních molárních koncentracích iniciátorů je produkován PS s podobnými M_n i distribucemi molekulových hmotností, avšak v případě JWEB50 je rychlost polymerace vyšší. Polymerační rychlosti reakcí se rovnají pouze v případě, že je molární koncentrace iniciátoru TBEC čtyřnásobná oproti JWEB50. V případě použití iniciátoru JWEB50 bylo dosaženo vždy vyšších M_w ve srovnání s TBEC a byla produkována směs větvených a lineárních polymerních řetězců.

Molekulová hmotnost klesá s polymerační teplotou, ale polydisperzita není ovlivněna. Vzrůst polymerační rychlosti způsobený vzrůstem teploty nebo koncentrace iniciátoru způsobuje pokles polydisperzity. Efekt teploty na polymeraci s monofunkčním iniciátorem TBEC byl podobný jako s tetrafunkčním iniciátorem JWEB50. Bez ohledu na koncentraci iniciátorů je u obou vzorků při použití TBEC i JWEB50 dosaženo 100% konverze monomeru při teplotě 90 i 100 °C. Polymerační rychlost při koncentraci iniciátoru $9{,}704 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1} je přibližně dvakrát vyšší než při koncentraci iniciátoru $3{,}569 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}. M_w klesá při vyšší koncentraci iniciátoru, ale index polydisperzity zůstává přibližně 1,7 při 100% konverzi monomeru. Při stejné teplotě a koncentraci iniciátorů je rychlost polymerace dvakrát vyšší pro JWEB50 z důvodu vzniku 4 násobného počtu radikálů oproti TBEC.

2.1.6 Polymerace iniciované binárními iniciačními systémy

Blokovou polymeraci styrenu je možno iniciovat binarními iniciačními systémy. Binární iniciační systém se skládá ze dvou rozdílných iniciátorů. Podle dostupné literatury [*17*] byl pro blokovou polymeraci styrenu studován binární iniciační systém s dvěma monofunkčními iniciátory s různou charakteristikou termického rozkladu, *terc*-butylperoxidem (TBP) a *terc*-butylperbenzoátem (TBPB) a vypočítávány distribuce molekulových hmotností PS.

Rozdílná charakteristika termického rozkladu iniciátorů spočívá v tom, že iniciátor TBP se rozkládá rychle při nižší teplotě a iniciátor TBPB se rozkládá rychle při vyšší teplotě. U polymerace St těmito iniciátory se předpokládá nerozenatelnost aktivit iniciátorů při jejich rozpadu na primární radikály.

M_n, M_w a jejich distribuce byly matematicky vypočítány pomocí rovnic dynamických hmotnostních momentů a kinetických rovnic [*17*] a experimentálně ověřeny gelovou permeační chromatografií (GPC). M_n, M_w a distribuce molekulových hmotností jsou ovlivněny reakčními podmínkami, zejména teplotou, koncentrací iniciátoru a reakčním časem. V případě použití binárních systémů iniciátorů oproti klasickým iniciátorům je u binárních iniciátorů při dosažení stejné M_w užší distribuce molekulových hmotností.

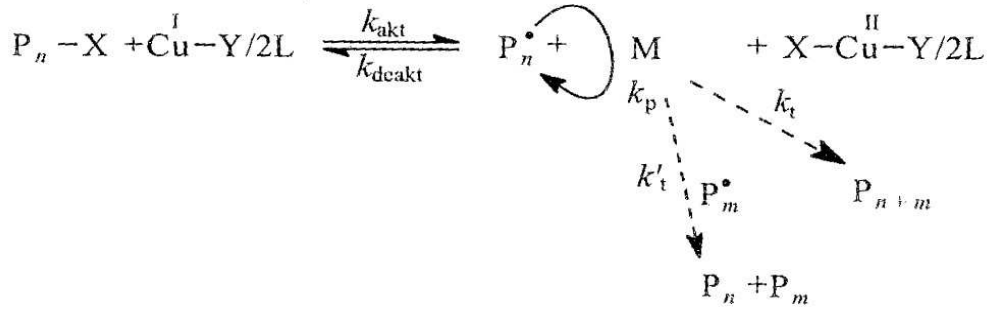
2.2 Živá radikálová bloková polymerace

Živé radikálové polymerace jsou významné při radikálových blokových polymeracích styrenu, a proto byly vyčleněny ve zvláštní kapitole. Živá radikálová polymerace je zvláštním případem radikálové polymerace. U živé polymerace je většina radikálů ve „spící“ formě a tím je potlačena terminace. Všechny polymerní řetězce rostou zdánlivě stejně rychle, závislost růstu molekulové hmotnosti na konverzi monomeru je lineární a teoreticky dosahuje unimodální distribuci molekulových hmotností.

2.2.1 Živá radikálová polymerace přenosem atomu ATRP

Pomocí řízené živé radikálové polymerace přenosem atomu (ATRP) byly připraveny vzorky polymerů s úzkou distribucí molekulových hmotností a precizně řízenou M_n [*18*].

Mechanismus ATRP, který je znázorněn na obr. 2 je založen na redoxních reakcích přechodového kovu (např. Cu(I)/Cu(II)).



Obr. 2: Mechanismus polymerace ATRP [*18*]

Při polymeraci vzniká systém přechodný kov/ligand Cu(I)/2L (dvojvazný komplex), jsou vyměněny halogeny mezi aktivním a „spícím“ polymerním řetězcem s konstantní rychlostí aktivace a deaktivace k_{akt} a k_{deakt}. Koncentrace rostoucích radikálů, které propagují konstantní rychlostí, je dostatečně nízká k významné redukci rychlosti terminace a tím je přesně řízena M_n vznikajícího polymeru s nízkým indexem polydisperzity.

Bloková polymerace styrenu je při heterogenních podmínkách řízena systémem FeX_2/iniciátor/ligand. Konverze monomeru styrenu, zjištěná pomocí GPC, roste lineárně s reakčním časem. Index polydisperzity je pod 1,3 a předem vypočítané M_n souhlasí s experimentálně zjištěnými hodnotami.

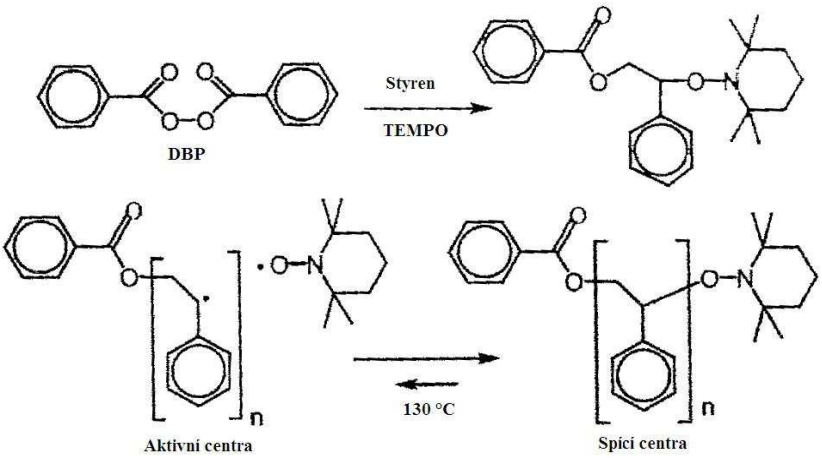
2.2.2 Modifikovaná polymerace styrenu ATRP iniciovaná nitroxylovým radikálem TEMPO

Blokové polymerace styrenu mohou být provedeny modifikovanou živou polymerací ATRP, iniciovanou stabilním nitroxylovým radikálem 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxy, zvanou TEMPO, v přítomnosti kafr-sulfonové kyseliny nebo různých organických kyselin.

Sejin a kol. **[*19*]** se zabývali živou radikálovou blokovou polymerací zprostředkovanou TEMPO v přítomnosti kafr-sulfonové kyseliny (CSA). CSA ovlivňuje TEMPO tím, že redukuje koncentraci aktivních radikálů a zvyšuje polymerační rychlost spotřebou TEMPO radikálů. Přítomnost CSA mírně ovlivňuje živý mechanismus.

Bez TEMPO je funkce polymerační rychlosti v závislosti na čase nelineární. Při molárním poměru [TEMPO]/[DBP] = 1,0 je polymerační rychlost nižší, funkce závislosti polymerační rychlosti na čase lineární a polymerace probíhá živým mechanismem. Linearita je zjištěna u [CSA]/[TEMPO] s molárním poměrem 0,5 a 1,0 a oba tyto systémy mají stejnou polymerační rychlost jako systémy bez TEMPO. Rychlost polymerace je zvýšena i nízkou koncentrací CSA. Při dosažení konverze monomeru 93 % je M_n 51 820 $g \cdot mol^{-1}$ bez přítomnosti TEMPO. V přítomnosti molárního poměru 1,0 pro [TEMPO]/[DBP] je M_n 18 350 $g \cdot mol^{-1}$ a konverze monomeru 75 %. Při molárním poměru 0,5 a 1,0 pro [CSA]/[TEMPO] jsou M_n 29 060 a 38 460 $g \cdot mol^{-1}$ při konverzích monomeru 83 a 89 %. S rostoucí koncentrací CSA roste M_n polystyrenu a redukuje se reakční čas. PS připravený bez TEMPO a CSA má index polydisperzity od 1,74 do 2,50 pro konverzi monomeru od 23 do 93 %. Při použití molárního poměru 1,0 pro [TEMPO]/[DBP] je index polydisperzity od 1,47 do 1,09 pro konverzi monomeru od 10 do 75 %. Přídavek CSA k polymeračnímu systému akceleruje polymerační rychlost a mírně ovlivňuje živý mechanismus. Když je molární poměr 0,5 a 1,0 [CSA]/[TEMPO] přidán k molárnímu poměru 1,0 [TEMPO]/[DBP], tak index polydisperzity klesá z 1,65 a 1,67 na 1,31 a 1,51 **[*19*]**.

Heang s ostatními **[*20*]** zkoumali efekt přidání methansulfonové kyseliny (MSA), ethansulfonové kyseliny (ESA), 4,4´-sulfonylbenzoové kyseliny (SDA), difenyloctové kyseliny (DPAA) a ρ-toluensulfonové kyseliny (TSA) na blokovou polymeraci styrenu s TEMPO a DBP. Přidání organických kyselin výrazně akceleruje rychlost polymerace. DPAA účinně akceleruje polymeraci s živým mechanismem a když je použita s TEMPO, rychlost polymerace dramaticky roste za současného udržení linearity reakční kinetiky. Na obr. 3 je zobrazen mechanismus polymerace styrenu TEMPO.



Obr. 3: Obecný mechanismus polymerace styrenu s TEMPO **[*20*]**

Bez TEMPO je po 6 hodinové polymeraci dosaženo konverze monomeru 93 %, M_n je 51 819 g·mol^{-1} a PDI 2,56. V přítomnosti [TEMPO]/[DBP] v molárním poměru 1,0 je rychlost reakce nižší, konverze monomeru 75 % je dosaženo po 70 hodinách, M_n klesá na 18 348 g·mol^{-1} a PDI je 1,15. Při molárním poměru [TEMPO]/[DBP] 1,0 bez přítomnosti kyseliny je polymerační rychlost retardovaná a konverze monomeru 18,5 % je dosaženo po 6 hodinách reakce. Pro potlačení retardace polymerační rychlosti byla přidána methansulfonová kyselina. MSA akceleruje polymerační rychlost a neporušuje linearitu reakční kinetiky a tedy neporušuje živý mechanismus polymerace. V tab. 5 jsou uvedeny konverze monomeru, M_n a PDI polystyrenu připraveného živou radikálovou polymerací s TEMPO v přítomnosti methansulfonové kyseliny, ethansulfonové kyseliny, 4,4´-sulfonylbenzoové kyseliny, difenyloctové kyseliny a ρ-toluensulfonové kyseliny po 5 hodinách polymerace při molárních poměrech TEMPO/kyselina 1 : 1 a 1 : 1,5.

Tab. 5: Konverze monomeru, M_n a PDI polystyrenu připraveného modifikovanou živou polymerací s TEMPO v přítomnosti organických kyselin po 5 hodinách polymerace

Organická kyselina	TEMPO/kyselina = 1 : 1			TEMPO/kyselina = 1 : 1,5		
	M_n [g·mol^{-1}]	PDI	Konverze monomeru [%]	M_n [g·mol^{-1}]	PDI	Konverze monomeru [%]
MSA	86 475	1,682	85,1	102 739	1,768	89,7
ESA	85 614	1,675	98,7	83 513	1,784	99,7
SDA	57 251	1,682	79,1	50 371	1,791	97,2
DPAA	50 497	1,626	96,6	71 020	1,500	83,2
TSA	84 787	1,705	81,1	92 618	2,122	60,2

DPAA zvyšuje rychlost polymerace nejvíce a zároveň velmi dobře řídí index polydisperzity. Použití MSA/TEMPO při polymeraci styrenu je vhodné ke zkrácení polymerační doby, ale neúčinné pro řízení polydisperzity. Přidaná kyselina obsahující aromatický kruh se silnou aciditou reaguje s radikály v aktivních centrech resonančně-indukční stabilizací během polymerace. Organické kyseliny bez aromatického kruhu a silné acidity neřídí index polydisperzity **[*20*]**.

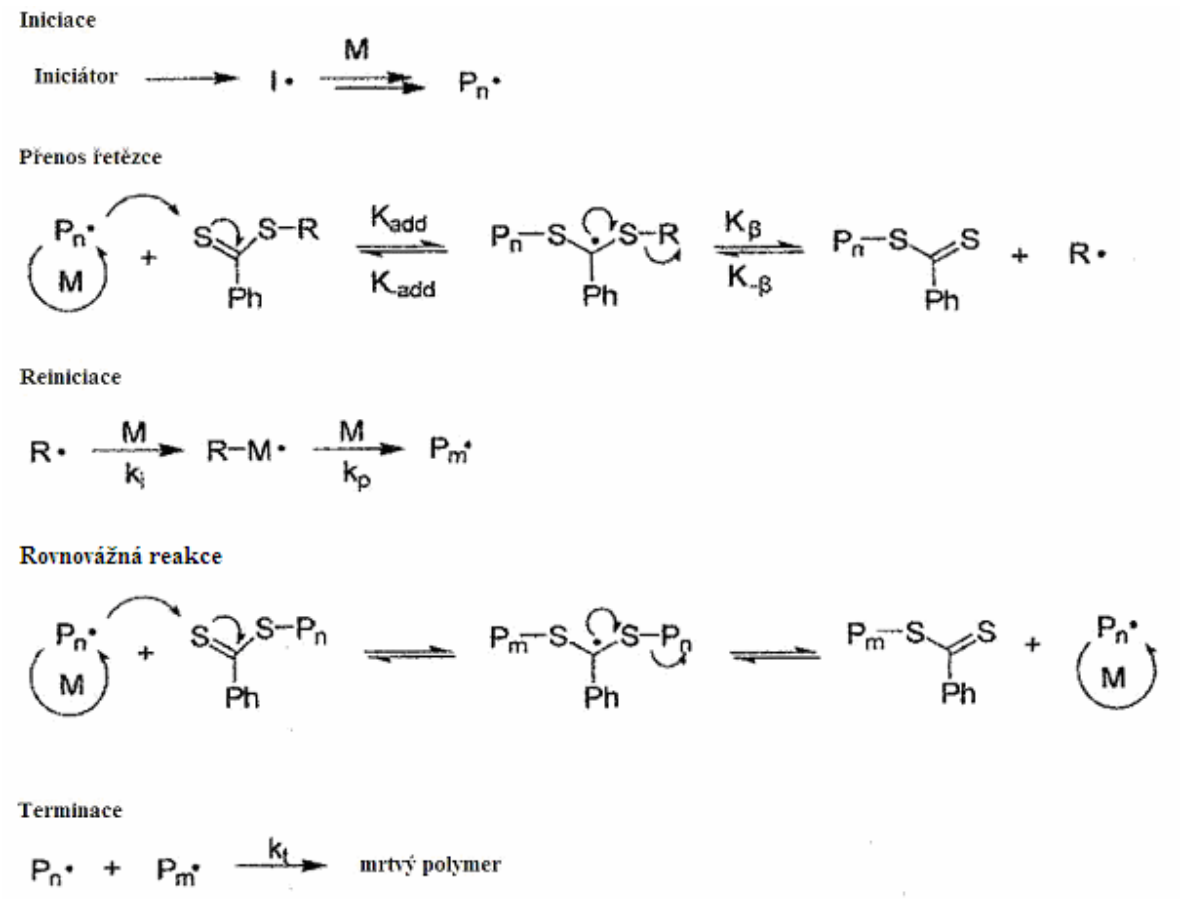
Živá bloková polymerace styrenu založená na TEMPO může být iniciována nitroxidem. Byla studována kinetika polymerací a polydisperzity živé radikálové polymerace blokového

polystyrenu připraveného v přítomnosti iniciátoru N-tercbutyl-1-diethylfosfono-2,2-dimethylpropyl nitroxidu (DEPN) a dibenzoylperoxidu (DBP) při 80 °C. Pro systém bez DBP jsou experimentální měření zcela souhlasné s teoriemi. Je zde pozorována 2/3 časová závislost konverze a 3/8 k_d časová závislost polydisperzity, kde k_d je rychlostní konstanta disociace [*21*].

2.2.3 Polymerace styrenu reverzibilním – adice/fragmentace – přenosem řetězců RAFT

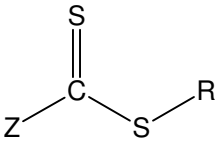
Pomocí RAFT (reverzibilní – adice/fragmentace – přenos) může být připraven PS, např. v přítomnosti derivátů organických kyselin, případně i dendritický nebo hvězdicovitý polymer. Přítomnost kyslíku ovlivňuje průběh polymerace RAFT a molekulové hmotnosti produktu a proto byl studován jeho vliv na polymerační systém.

Lee s ostatními [*22*] studovali vliv dithiobenzoátu kyseliny octové (CTA1), dithiobenzoátu kyseliny butanové (CTA2) a dithiobenzoátu kyseliny 4-toluylové (CTA3) na živý mechanismus RAFT blokové polymerace styrenu. Na obr. 4 je uveden předpokládaný mechanismus reakce.



Obr. 4:Mechanismus polymerace RAFT s karboxylovými kyselinami [*22*]

Základní strukturu činidla RAFT ukazuje obr. 5, kde Z je aktivující/stabilizační skupina, vazba C=S je reaktivní thiokarbonylová vazba a R je odstupující skupina. Skupiny R a Z zvyšují účinnost vratného adičně-fragmentačního procesu.



Obr. 5: Struktura činidla RAFT

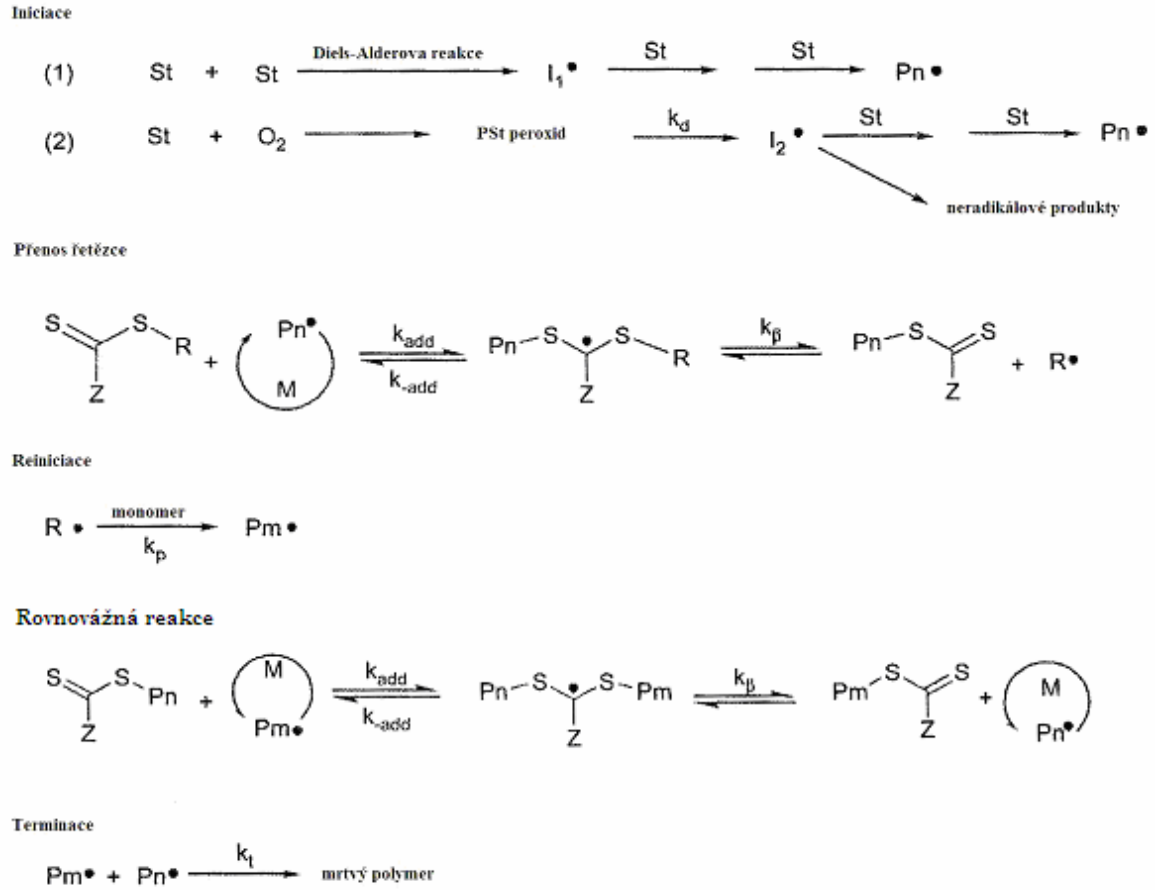
Při molární poměru [RAFT]/[AIBN] (činidlo RAFT s přidaným iniciátorem AIBN) odpovídajícím 5,0 při reakčním čase 96 hodin v rozmezí teplot 60 až 80 °C je při použití CTA1 M_n 69 500 až 69 970 g·mol^{-1}, PDI 1,36 až 1,40 a konverze monomeru 67 až 73 %, v přítomnosti CTA2 M_n 137 870 až 156 240 g·mol^{-1}, PDI 2,09 až 2,45 a konverze monomeru 60 až 88 % a v přítomnosti CTA3 M_n 71 670 až 88 370 g·mol^{-1}, PDI 1,15 až 1,18 a konverze monomeru 68 až 83 %. CTA2 nejhůře řídí průběh polymerace díky nelinearní závislosti M_n na konverzi monomeru a vysokému indexu polydisperzity a CTA3 poskytuje polymer s nejvyššími M_n a nejnižšími PDI, což zřejmě ovlivňují struktury R-skupin [***22***].

Byl sestaven matematický model RAFT [***23***], který byl porovnáván s RAFT provedenou v přítomnosti 2-fenylprop-2-yl dithiobenzoátu (CDB), který má retardační efekt na polymerační rychlost a AIBN při 80 °C [***24***]. Významná retardace rychlosti polymerace u systému CDB/St je výhodná pro studium kinetiky RAFT. Molekulová hmotnost rostoucích aktivních center je řízena opakujícími se adičně-fragmentačními cykly tím, že se monomerní jednotky rovnoměrně rozprostřou podél rostoucího polymerního řetězce. Všechny rostoucí polymerní řetězce mají přibližně stejnou délku s nízkým polymeračním stupněm P_n. Gel efekt při RAFT polymeraci je menší než u běžné radikálové polymerace a proto je efektivní terminační rychlost vyšší. Pomalá fragmentace sama nemá efekt na pozorovanou retardaci polymerační rychlosti na počátku polymerace. Z modelu je předpokládána nízká polymerační rychlost vzhledem k zachování radikálu, kde každý radikálový meziprodukt udržuje dvě propagující centra a výsledkem je redukce koncentrace aktivních radikálů. Pomalá fragmentace vede k akumulaci meziproduktových radikálů a udržení dostatečného množství propagujících center. Koncentrace meziproduktových radikálů je téměř dvojnásobně vyšší než koncentrace propagujících center. Vysoká koncentrace meziproduktových radikálů má za následek zvýšení postranních reakcí radikálů meziproduktů a tím i zvýšení pravděpodobnosti jejich terminace s ostatními radikály. Postranní reakce jsou však spíše následkem pomalé fragmentace. Rychlostní koeficient pomalé fragmentace u modelu je 1 sec^{-1}, což je experimentálně nedosažitelná hodnota. Pozorovaná retardace polymerační rychlosti nenastává vzhledem k nízké fragmentaci meziproduktových radikálů v nepřítomnosti terminačních reakcí radikálů meziproduktů. Radikály meziproduktů jsou schopny ovlivňovat rychlost polymerace, protože jsou schopny terminace s propagujícími nebo ostatními radikály a tím vedou k redukci polymerační rychlosti. Simulace rychlostního koeficientu fragmentace poskytuje hodnotu $6 \cdot 10^4$ sec^{-1}, což souhlasí s experimentálními daty. Charakteristikou živé polymerace je redukce rychlosti polymerace, ačkoliv rozsah tohoto efektu se zdá být závislý na RAFT činidle.

I přes významnou retardaci polymerační rychlosti je RAFT jedním z nejefektivnějších způsobů syntézy dobře definovaného polymeru vzhledem k velmi vysoké konstantě přenosu. Stupeň polymerace P_n je úměrný konverzi monomeru. M_n je v přítomnosti 0,0044 M iniciátoru 2 000 g·mol^{-1} a PDI 1,07 při 40 % konverzi monomeru, zatímco pro koncentraci iniciátoru 0,044 M je M_n 1 500 g·mol^{-1} a PDI 1,6. Koncentrace iniciátoru ovlivňuje průběh živé polymerace RAFT. Při nižší koncentraci iniciátoru jsou minimalizovány terminační reakce a výsledný PDI je nižší. Na počátku reakce nejsou všechny molekuly iniciátoru

rozloženy. Při rozložení všech molekul iniciátoru na počátku polymerace by byla terminační rychlost vyšší vzhledem k vysoké koncentraci aktivních radikálů. Následkem toho by vznikal polymer o nízké M_w s širokou distribucí molekulových hmotností. M_n roste lineárně s konverzí monomeru, stejně jako u simulace, což potvrzuje živý průběh polymerace. Při nízké koncentraci iniciátoru je nízká rychlost polymerace. Použitím činidla RAFT je redukován gel efekt a vzrůstá průměrný terminační rychlostní koeficient skrz redukci distribuce molekulových hmotností propagujících center. Redukce gel efektu je jednou z příčin retardace polymerační rychlosti, zvlášť pro systémy s velmi aktivním RAFT činidlem. Hypoteticky nevratná terminace meziproduktových radikálů nemá kinetický význam na polymerační rychlost, která je mnohem nižší u vratného nebo částečně vratného procesu **[*23*]**.

Polymerační systémy RAFT mohou na přítomnost kyslíku reagovat např. změnou reakční kinetiky, výstupních hodnot M_n nebo indexů polydisperzity. Z důvodu zjištění citlivosti polymeračního systému RAFT na přítomnost kyslíku byla studována živá radikálová polymerace styrenu RAFT s použitím činidel RAFT 2-kyanoprop-2-yl-1-dithionaftalátem (CPDN) nebo benzyl(2-fenyl)-1-imidazolkarbondithionátem (BPIC) v přítomnosti kyslíku **[*25*].** Mechanismus polymerace je uveden na obr. 6, kde Z je aktivující/stabilizační skupina, vazba C=S je reaktivní thiokarbonylová vazba a R je odstupující skupina.



Obr. 6: Mechanismus polymerace styrenu pomocí RAFT v přítomnost kyslíku **[*25*]**

Přítomnost kyslíku má vliv na polymerační rychlost RAFT, tak jako různé iniciátory (CPDN nebo BPIC) nebo jejich odlišné koncentrace a různé polymerační teploty (80 nebo 110 °C). Mezi M_n a konverzí monomeru je zjištěn lineární vztah při vysoké koncentraci činidla RAFT ($1{,}75 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1}) a nízké teplotě (80 °C). Pokud je koncentrace činidla RAFT

nižší ($5{,}83 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}) a teplota vyšší (110 °C) stává se polymerace neřízenou a připravený polymer má vyšší PDI a nižší M_n než u živé radikálové polymerace. PDI polystyrenu připraveného v přítomnosti kyslíku je vyšší než v nepřítomnosti kyslíku, což naznačuje zvýšenou tvorbu neaktivních řetězců v přítomnosti kyslíku. Při propagaci v přítomnosti kyslíku vzrůstá M_n z 13 800 g·mol^{-1} (PDI = 1,22) na 33 370 g·mol^{-1} (PDI = 1,56; konverze monomeru 26,2 %) s CPDN-PS a pro BPIC-PS z 18 900 g·mol^{-1} (PDI = 1,10) na 30 300 g·mol^{-1} (PDI = 1,53; konverze monomeru 28,0 %). Polymerace St je urychlena přítomností kyslíku. Důvodem zvýšení rychlosti polymerace může být pokles koncentrace činidla RAFT nebo nárůst koncentrace iniciátoru. Konverze monomeru St a rychlost polymerace při 110 °C bez přítomnosti činidla RAFT vzrůstá s koncentrací kyslíku. PDI polymeru získaného v přítomnosti kyslíku jsou vyšší než v nepřítomnosti kyslíku vlivem vyšší spotřeby iniciátoru v přítomnosti kyslíku při stejné konverzi monomeru. Vyšší hodnota PDI může být také důsledkem reakce propagujících aktivních center s kyslíkem a následnou tvorbou peroxyradikálů, které disproporcionují a terminují rostoucí řetězce. Iniciátory RAFT pochází ze dvou zdrojů, jedním je Diels-Alderova reakce, která generuje termickou autopolymeraci a druhým tvorba peroxyradikálů styrenem a kyslíkem in situ. Peroxyradikály mohou iniciovat polymeraci a ovlivňují kinetiku polymerace **[*25*]**.

Heidenreich s Puskasem **[*26*]** zkoumali přípravu rozvětveného PS v bloku s vysokými molekulovými hmotnostmi (M_n ~ 300 000 g·mol^{-1}) pomocí RAFT kopolymerace styrenu a 4-vinylbenzyl dithiobenzoátu (VBThB). VBThB byl kopolymerován se styrenem při 110 °C pod dusíkovou atmosférou a byl získán náhodně rozvětvený PS bez gelové frakce. Polymerace má kineticky lineární průběh a termická iniciace je zanedbatelná. Při vysoké koncentraci St není systém řízen VBThB a jsou patrné odchylky linearity M_n. Dosažené M_n jsou mnohdy i patnáctkrát vyšší než teoreticky vypočítané hodnoty.

Hvězdicovitý polystyren byl připraven termickou iniciací blokové polymerace styrenu s činidlem RAFT tris(1-fenyl-ethyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-triyltrithiokarbonátem (TTA). Kineticky je průběh děje lineární bez indukční periody a koncentrace radikálů zůstává konstantní během polymerace. M_n roste lineárně s konverzí monomeru až k 63 000 g·mol^{-1} při 100 % konverzi monomeru a indexu polydisperzity 1,2. Nebyla zjištěna závislost mezi PDI a konverzí monomeru. Vzhledem k nízkému hydrodynamickému objemu hvězdicovitého polymeru k lineárním analogům se stejnou molekulovou hmotností je M_n podhodnocená vlivem použití lineárních PS standardů **[*27*]**.

2.2.4 Netradiční metody živé radikálové polymerace

Živá radikálová polymerace styrenu může být provedena např. pomocí trifenylmethylových radikálů, N-methyl-2-pyrrolidinu a 1-dodekanthiolu nebo 2,3-dicyano-2,3-di(p-tolyl)-sukcinátu. Stabilní málo aktivní trifenylmethylové radikály s dlouhou dobou života, které vznikají již při laboratorní teplotě v benzenovém roztoku hexafenylethanu a následně tvoří dimery jsou vhodné k iniciaci živé blokové polymerace styrenu.

Chernikova s kol. **[*28*]** studovala kinetiku a mechanismus radikálové polymerace St v bloku při 80 °C iniciovanou hexafenylethanem (HPE) jako zdrojem trifenylmethylových radikálů. Polymerace St s HPE probíhá ve dvou krocích živým mechanismem. Nejdříve jsou utvořeny reaktivní oligomery a po spotřebování počáteční koncentrace HPE probíhá další polymerace skrze reiniciaci vzhledem ke štěpení termicky labilních koncových skupin utvářejících oligomer. První krok polymerace trvá několik minut, zatímco druhý krok několik dní. U živých polymerací je systém makroradikálů ukončen málo aktivními radikály

z rozkladu iniferu nebo stabilními radikály, které slouží jako reverzibilní inhibitor, přičemž v obou případech je ukončení ve formě „spících“ řetězců. Inifer je látka se silnou iniciační a přenosovou účinností. U polymerace styrenu je iniferem např. fenylazotrifenylmethan.

HPE disociuje na málo aktivní dlouho žijící radikály. S rostoucí koncentrací HPE roste i polymerační rychlost reakce St-HPE. Polymerační rychlost pro St-HPE vzrůstá s nárůstem iniciační koncentrace HPE. Změna koncentrace může souviset se spotřebou trifenylmethylových radikálů $Tr^{\bullet}$ v propagačních a terminačních reakcích s monomerem. Při vysokých iniciačních koncentracích $Tr^{\bullet}$ nastává terminace rostoucích řetězců převážně reakcí s těmito radikály.

Křivky GPC polymerních produktů jsou bimodální již při počátečních konverzích monomeru. Při vyšších konverzích monomeru jsou křivky GPC pro PS unimodální a posunují se postupně s rostoucí konverzí monomeru k vyšším molekulovým hmotnostem. M_n je lineárně závislá na konverzi monomeru. Živý mechanismus může být porušen použitím symetrického iniciátoru, který se rozpadá na dva radikály s nízkou aktivitou. Pokud se tyto radikály objeví ve druhém kroku polymerace, je porušen ekvimolární poměr koncentrace terminujících a propagujících makroradikálů, část radikálů zaniká a tvoří se „mrtvý“ polymer. Tento jev je prokázán u systému MMA-HPE a vede k autoakceleraci při vyšších konverzích monomeru s nízkou koncentrací HPE (1,0 $mol \cdot l^{-1}$) **[*28*]**.

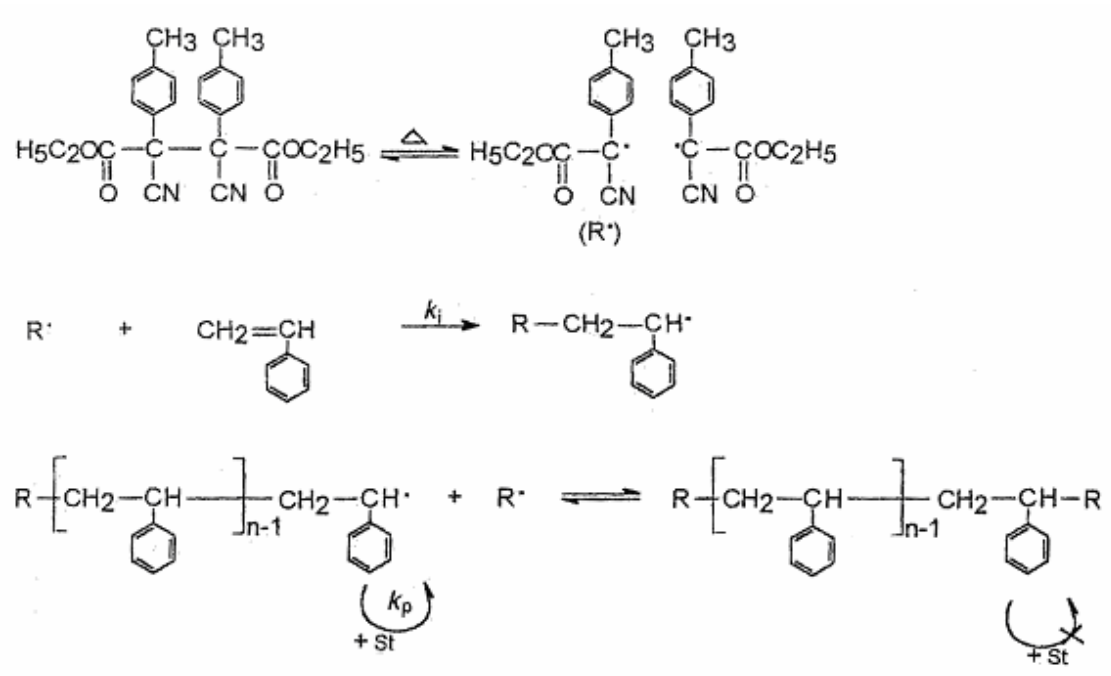
Řízenou živou radikálovou blokovou polymeraci St v přítomnosti N-methyl-2-pyrrolidinu (NM2P) a 1-dodekanthiolu (1DT) porovnával ve své práci Poljanšek **[*29*]** s konvenční radikálovou blokovou polymerací iniciovanou AIBN, kde byl použit 1DT jako přenosové činidlo. Došel k poznatku, že směs St, NM2P a 1DT tvoří nejdříve meziprodukt a při pozdějším rozkladu dva radikály, které iniciují polymeraci a ostatní reagují vratně s rostoucím polymerním řetězcem a produkují finální polymer. Meziprodukt má silnou iniciační a přenosovou účinnost a může reagovat jako inifer. 1DT může zpomalovat gel efekt při vysokých konverzích monomeru. Reakční rychlost polymerace je úměrná čtverci koncentrace NM2P a konverze monomeru je 6 % po 170 minutách reakce. Polymerace je řízena a je dosaženo vytvoření omezeného počtu aktivních center (radikálové komplexy) a udržení méně rostoucích řetězců. Výsledkem jsou dlouhé polymerní řetězce s nižším PDI, nižší konverzí monomeru a více pravidelnou strukturou. Experimenty byly prováděny při 90 °C, aby bylo zabráněno degradaci syntetizovaného iniferu a následnému štěpení vazeb v syntetizované sloučenině. Reakční rychlost řízené polymerace je nižší než konvenční radikálové polymerace iniciované AIBN. Aktivační energie řízené polymerace je 69,1 $kJ \cdot mol^{-1}$ a předexponenciální faktor Arrheniovy rovnice $3{,}90 \cdot 10^{6}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ a pro polymeraci s AIBN je aktivační energie 32,5 $kJ \cdot mol^{-1}$ a předexponenciální faktor Arrheniovy rovnice $2{,}17 \cdot 10^{7}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Aktivační energie syntézy iniferu je 27,2 $kJ \cdot mol^{-1}$ a předexponenciální faktor Arrheniovy rovnice 0,0146 $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

M_n vzrůstají s konverzí monomeru lineárně. V případě klasické polymerace při koncentraci 0,0116 $mol \cdot l^{-1}$ 1DT je po 360 minutách polymerace PDI 2,15 při 70 °C, 2,92 při 80 °C a 3,45 při 90 °C, přičemž u řízené polymerace je PDI při 70 °C rovno 1,93, při 85 °C 1,79 a při 90 °C 1,81. Rozdíl mezi řízenou a klasickou radikálovou polymerací spočívá v relativně nízké koncentraci aktivních radikálových center. V případě použití AIBN vede rostoucí koncentrace radikálů ke vzrůstu reakční rychlosti. Přidání přenosového činidla ke směsi vede k vyššímu PDI, stejně jako zvýšení reakční teploty řízené polymerace ke snížení PDI. Struktura připraveného PS je lineární, avšak při vyšší reakční teplotě (85 až 90 °C) a koncentraci přenosového činidla od 0,003 $mol \cdot l^{-1}$ se objevuje postranní větvení. Teploty skelného

přechodu T_g měřené pomocí DSC jsou pro konvenční polymeraci St v oblasti 74 až 91 °C a pro řízenou polymeraci v oblasti 93 až 95 °C. T_g klesá s rostoucí polymerační teplotou a s rostoucím obsahem přenosového činidla [*29*].

Termickým iniferem, který má schopnost iniciovat živou radikálovou blokovou polymeraci styrenu s vratnou deaktivací je 2,3-dicyano-2,3-di(p-tolyl)-sukcinát (DCDTS) [*30*]. Polymerace byla provedena při teplotách 65 až 85 °C za dosažení konverzí monomeru nad 80 % a indexů polydisperzity od 1,4 do 1,6. Výsledný PS obsahuje skupiny DCDTS na koncích polymerních řetězců. PS může být díky ω-penta-substituovaným C-C vazbám koncových skupin použitý jako makroiniciátor při polymeracích styrenu a v blokových kopolymeracích s MMA. Po 6 hodinách polymerace při 85 °C a koncentraci DCDTS $4{,}4 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1} je konverze monomeru nad 80 % a M_n nad 59 000 g·mol^{-1}. M_n roste lineárně s konverzí monomeru a distribuce molekulových hmotností roste mírně s reakčním časem. U stejné reakce v časovém intervalu 3 hodiny vzrostla konverze monomeru z 9,2 % na 96,2 % s rostoucí teplotou z 65 °C na 105 °C, zatímco M_n klesla z 88 200 g·mol^{-1} na 39 800 g·mol^{-1} a index polydisperzity klesl z 1,64 na 1,56. Polymerace vedená při nižší teplotě s nižší konverzí monomeru poskytuje vyšší M_n [*30*].

Dle mechanismu na obr. 7 nejdříve termicky disociuje DCDTS na dva radikály s centrovanými uhlíky, které iniciují St nebo vratně terminují s propagujícími makroradikály a utváří „spící“ centra. Teplotním rozkladem konce polymeru s penta-substituovanou C-C vazbou mohou „spící“ centra disociovat na aktivní makroradikály a primární radikály vzniklé z DCDTS. Aktivní makroradikály mohou vázat styrenové jednotky a primární radikály deaktivovat propagující radikál k tvorbě penta-substituované C-C koncové skupině.



Obr. 7: Polymerace styrenu termickým iniferem DCDTS [*30*]

U polymerace PS provedené v bloku při 85 °C v přítomnosti DCDTS-PS s M_n 34 300 g·mol^{-1} a indexem polydisperzity 1,44 bylo dosaženo konverze 62 % po 4 hodinách. M_n vzrostla na 91 600 g·mol^{-1} a index polydisperzity mírně vzrostl na 1,51.

2.3 Koordinační bloková polymerace styrenu

Koordinační polymerace probíhá na speciálních katalyzátorech. Výsledkem je polymerní produkt s vysokou stereospecifitou, obzvláště u nejvhodnějších katalytických systémů. Je dosahováno vysokých molekulových hmotností i vyšších indexů polydisperzity než u radikálových polymerací.

2.3.1 Polymerace iniciovaná metaloceny

Metalocenové katalytické systémy patří mezi nejlepší koordinační systémy posledních let, kterými je možno iniciovat polymerace. Jejich nesmírnou výhodou je skutečnost, že se nemusí odstraňovat z vyrobeného polymeru, protože nekatalyzují následnou degradaci a k iniciaci polymerace stačí velmi malé množství. Značnou nevýhodou pro jejich masové použití při polymeracích je, i přes výbornou stereospecifitu, vysoká cena.

Rong a kol. [*31*] se zabývali blokovou polymerací styrenu na syndiotaktický polystyren (sPS) pomocí dvou homogenních metalocenních katalytických systémů [Cp^*TiX_3/MAO(methylaluminoxan)/TIBA(triisobutylaluminium)], kde X = Cl nebo OPhOMe.

Polymerace St probíhá pro studium kinetiky v míchaných reaktorech. Při otáčkách míchadla pod 800 $ot \cdot min^{-1}$ je produkt ve formě gelu a syndiotakticita je nad 95 %. Pokud rychlost míchání překročí 800 $ot \cdot min^{-1}$ je získán polymer ve formě prášku s téměř stejnou syndiotakticitou jako v případě gelu. V zesíťovaném gelu je velké množství nabobtnalého polymeru a směs dosahuje v pevném bloku konverzi monomeru okolo 10 %. Práškový sPS je vysoce porézní materiál s nepravidelným tvarem aglomerátů. U práškového sPS je jen malé množství částic je nabobtnalé, konverze monomeru dosahuje 80 %.

Křivka závislosti konverze monomeru na čase u dvoufázové polymerace má tvar písmene „S“ se zřetelnou oblastí autoakcelerace nastávající uprostřed průběhu polymerace. Syndiotaktická bloková polymerace sestává z 5 stavů: tvorba makromolekulárního řetězce v homogenní fázi, krystalizace a srážení makromolekulárního řetězce, tvorba lamel, aglomerace a sušení částic. Teplota reakční směsi roste poté, co konverze monomeru překročí 20 %. Protože se ve směsi začne tvořit vlhký prášek, tak je polymerační teplo odvedeno plynnou fází lépe než kapalnou. Teplota ve fázi částic však roste, což vede k přehřívání systému a autoakceleraci polymerace. V autoakcelerační periodě polymerace dochází ke krátkodobému poklesu střední viskozitní molekulové hmotnosti M_η ze 400 000 $g \cdot mol^{-1}$ na 150 000 $g \cdot mol^{-1}$ pro $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ M $Cp^*Ti(OPhOMe)_3$ a ze 200 000 $g \cdot mol^{-1}$ na 12 500 $g \cdot mol^{-1}$ pro $1{,}83 \cdot 10^{-4}$ M Cp^*TiCl_3. Konečná M_η po 180 minutách je pro $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ M $Cp^*Ti(OPhOMe)_3$ 325 000 $g \cdot mol^{-1}$ a pro $1{,}83 \cdot 10^{-4}$ M Cp^*TiCl_3 125 000 $g \cdot mol^{-1}$. Pokles M_η může být důsledkem růstu teploty uvnitř práškového polymeru. Aktivita $Cp^*Ti(OPhOMe)_3$ je mnohem vyšší než aktivita Cp^*TiCl_3. Při použití $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ M $Cp^*Ti(OPhOMe)_3$ a $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ M Cp^*TiCl_3 nastane pro $Cp^*Ti(OPhOMe)_3$ akcelerace o 40 minut dříve a konverze monomeru je o 70 % vyšší. Vzrůst koncentrace metalocenu způsobuje vzrůst celkové konverze monomeru. Při koncentraci Cp^*TiCl_3 nižší než $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ $mol \cdot l^{-1}$ je konverze monomeru pod 10 % a při $1{,}83 \cdot 10^{-4}$ $mol \cdot l^{-1}$ je nad 60 %. Při vyšší koncentraci Cp^*TiCl_3 je ve směsi vic aktivních center a M_η sPS je nižší. Při koncentraci $0{,}9 \cdot 10^{-4}$ M Cp^*TiCl_3 autoakcelerace nenastává a u M_η není žádný lokální pokles [*31*].

Kinetiku syndiotaktické blokové polymerace ovlivňuje také reakční teplota. Při teplotě 50 °C je konverze monomeru pod 1 %, při 70 °C nad 80 %. Maximum polymerační rychlosti roste se vzrůstem reakční teploty. Při 50 °C je maximum rychlosti reakce $5 \cdot 10^{-4}$ $mol \cdot min^{-1}$ a

při 70 °C $1{,}15 \cdot 10^{-2}$ mol·min^{-1}. Vysoká teplota polymerace má za následek nízkou molekulovou hmotnost PS, při teplotě 70 °C je M_η < 100 000 g·mol^{-1} [*31*].

Methylaluminoxan (MAO) je kokatalyzátorem pro metalocenní katalytický systém a podílí se na tvorbě aktivních center [*32*]. Při vyšší koncentraci MAO je pozorována vyšší konverze monomeru. Při dvojnásobné koncentraci MAO/Ti se zvýší konverze styrenu z 15 na 80 % a rychlost polymerace je šestinásobná. Průběh autoakcelerace je stejný při různých poměrech MAO/Ti. TIBA má dvojí efekt na polymeraci, malé množství TIBA v systému podporuje polymeraci, ale větší množství TIBA vede k nízkým M_η sPS. Při poměru TIBA/Ti 0 je M_η 570 000 g·mol^{-1}, při poměru 100 je M_η 200 000 g·mol^{-1}, při poměru 300 je M_η 120 000 g·mol^{-1} a při poměru 500 je M_η 50 000 g·mol^{-1}. Při poměru TIBA/Ti rovnající se 100 je aktivita vyšší (dosažená konverze monomeru je 90 %), při poměru 300 a 500 jsou aktivity a dosažené konverze monomeru nižší (65 % a 85 %) [*31*].

2.3.2 Polymerace iniciovaná sloučeninami vzácných zemin

Pomocí katalyzačních systémů koordinačních sloučenin vzácných zemin je možno připravit polystyren s ultra vysokou molekulární hmotností (UHMWPS) při 50 °C [*33*]. UHMWPS s M_w nad 400 000 g·mol^{-1} má lepší mechanické vlastnosti jako např. rázová houževnatost, pevnost v ohybu a také tepelná odolnost za současného zachování dobré transparentnosti. PS má při polymeraci vysokou viskozitu při dosažení vysoké konverze monomeru, což způsobuje odlišnosti při studii kinetiky. Pomocí metody Monte Carlo byla simulována kinetika vysokoviskózního systému blokové polymerace styrenu a ověřovány předpoklady mechanismu koordinační polymerace. Byly zkoumány kinetiky polymeračních systémů PS katalyzované neodymium 2-ethylhexyl fosfonátem ($Nd(P_{204})_3$), hořečnato-hliničitými alkyly ($Mg(Bu\text{-}n)_2\text{-}AlEt_3$) a hexamethyl fosforamidovým systémem (HMPA). Při 50 °C po 50 minutách polymerace dosahuje UHMWPS M_w 540 000 g·mol^{-1} při 100% konverzi monomeru a molárních poměrech HMPA/Mg = 1 a Mg/Nd = 5. Při polymeraci se mohou uplatnit vedlejší reakce jako přenos s monomerem a přenos s kokatalyzátorem (alkylmagnesium). Polymerní řetězec zakončený dvojnými vazbami je makromonomerem, který může být včleněn do aktivního řetězce obzvlášť při nízkém stupni polymerace a vzniká důsledkem β-štěpení a přenosu s monomerem. Vzrůst polymeračního stupně P_n vede k poklesu pohybu řetězců a difúze, nárůstu vinutí řetězců, vzrůstu vkládání koncových skupin a poklesu aktivace dvojnými koncovými skupinami.

V prvním stupni polymerace styrenu tří-komponentním systémem byla zjištěna indukční perioda 9 minut, což může být způsobeno stopami nečistot v polymeračním systému. Při vynesení závislosti konverze monomeru na reakčním čase souhlasí experimentální výsledky se simulací Monte Carlo. Možnost deaktivace reakce je malá a během celého průběhu reakce je množství deaktivovaných řetězců 4 %. Reakční rychlost přenosu s monomerem klesá s poklesem koncentrace monomeru v polymeračním systému a možnost přenosu s kokatalyzátorem je nízká díky nízké koncentraci alkylmagnesia. Po 30 minutách polymerace se objevuje pokles růstu M_w zřejmě následkem poklesu koncentrace monomeru, poklesu polymerační rychlosti a téměř stejné koncentrace aktivních center [*33*].

Wu s ostatními [*34*] použili jako katalyzátor blokové polymerace styrenu systém $Nd(P_{204})_3/MgBu_2$/HMPA(hexamethylfosforamid). Zkoumali vliv reakčních podmínek na konverzi monomeru a molekulové hmotnosti polymeru při vysokých konverzích monomeru. Připravený PS měl vysokou M_w (až 850 000 g·mol^{-1}) s indexem polydisperzity (M_w/M_n ~ 1,5), přičemž s rostoucím reakčním časem a tedy i konverzí monomeru a teplotou M_w vzrůstá. Při

dosažení 70 °C M_w klesá vlivem přenosových reakcí s $MgBu_2$, které nastávají při vyšších teplotách. Pomocí přenosových reakcí s $MgBu_2$ může být řízena M_w polystyrenu. S rostoucí koncentrací katalyzátoru ([Nd]) a molárním poměrem Mg/Nd klesá M_w polystyrenu.

Aktivní polymerní řetězce propagují dlouhou dobu a je potlačena terminace (podoba s živými polymeracemi). Pro polymerační reakce s charakteristikou živých polymerací je znatelný vliv gel efektu způsobený difúzí. Autoři připisují autoakceleraci utváření aktivních center. Polymerační rychlost lze vypočítat z rovnice (16), kde R_p je rychlost polymerace, [C*] je koncentrace aktivních center a [M] je koncentrace monomeru a k_p je rychlostní konstanta propagace.

$$R_p = k_p [C^*][M] \tag{16}$$

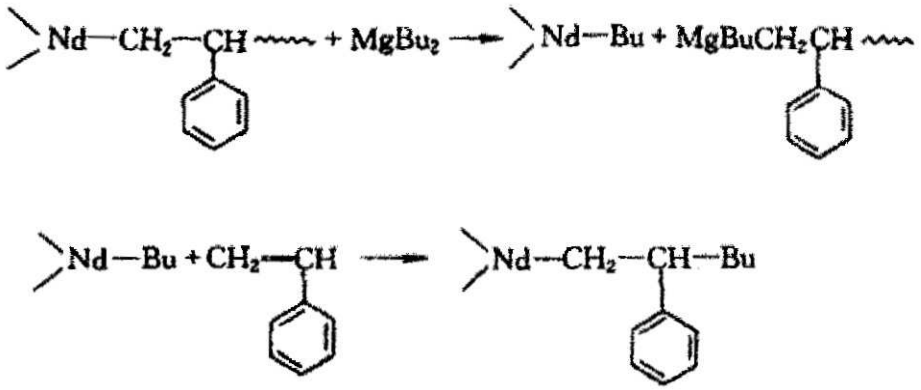
Vlivem autoakcelerace celková polymerační rychlost roste s konverzí monomeru místo toho, aby klesala s postupným spotřebováváním monomeru. Vlivem autoakcelerace může docházet k přehřívání směsi.

Rychlost polymerace je ovlivněna také koncentrací katalyzátoru. Polymerační rychlost v přítomnosti katalyzátoru je vyjádřena rovnicí (17), kde [*Nd*] je okamžitá koncentrace iniciátoru, $[Nd]_0$ je počáteční koncentrace iniciátoru, [*M*] je koncentrace monomeru a k_p je rychlostní konstanta propagace.

$$R_p = k_p([Nd] - [Nd]_0)[M] \tag{17}$$

Iniciace neprobíhá při koncentraci katalyzátoru menší než $[Nd]_0$. Hodnota $[Nd]_0$ byla stanovena na $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1}. Postupně jak katalytický systém „stárne“, HMPA disociuje komplex $Mg(n\text{-}Bu)_2 \cdot AlEt_3$, podporuje alkylační reakci komplexu neodymia a zvyšuje schopnost systému tvořit vazby Nd-C. S růstem molárního poměru HMPA/Mg roste i polymerační rychlost. Při radikálové polymeraci v bloku jsou terminační reakce velmi málo ovlivněny difúzními procesy, protože monomer je postupně převeden na polymer a viskozita reakční směsi roste. Křivka závislosti konverze monomeru na reakčním čase má tvar písmene „S“ s akceleračním průběhem.

Vliv teploty na polymeraci styrenu byl zkoumán v oblasti teplot 40 až 70 °C. Bylo zjištěno, že s rostoucí polymerační teplotou se rychlost polymerace prudce snižuje, efekt autoakcelerace nastane v poloviční době a celková dosažená konverze monomeru je asi 90 % oproti 70 % dosažených při 40 °C [***34***]. Mechanismus polymerace St katalyzované $Nd(P_{204})_3/MgBu_2$/HMPA nebyl plně objasněn. Na obr. 8 je předpokládaný mechanismus přenosu PS řetězce s $MgBu_2$.



Obr. 8: Mechanismus přenosu řetězce PS s $MgBu_2$

Jiang a kol. [*35*] studovali blokovou polymeraci St s in-situ aktivovanými Zieglerovými katalyzátory obsahujícími neodymium 2-ethylhexylfosfonát $Nd(P_{204})_3$, magnesium-aluminium alkyl $MgBu_2^nAlEt_3$ a hexamethylfosforamid (HMPA). Dospěli k závěru, že katalyzátory vzácných zemin vykazují vysokou aktivitu při polymeracích St a jejich katalytická účinnost dosahuje 14 730 g PS/g Nd při poměru St/Nd ~ 20 000. M_w připravených PS je 400 000 ~ 1 200 000 $g \cdot mol^{-1}$ pro St/Nd od 17 500 do 20 400 a distribuce molekulových hmotností je široká (M_w/M_n = 2,1 ~ 2,8). Při zvýšení poměru St/Nd nad 20 000 byl pozorován pokles konverze monomeru a M_w, což může být způsobeno malým množstvím katalyzátoru v polymeračním systému. Molární poměr n-Bu_2Mg k $AlEt_3$ je v oblasti 5,7 až 7,5 a mírně ovlivňuje M_w výsledného polymeru. Nižší poměr Mg k Al snižuje M_w polymeru. V oblasti 70 °C až 110 °C roste rychlost polymerace. Se vzrůstající teplotou ovšem klesá stabilita aktivních center. PS dosáhne 100% konverze monomeru při poměru Mg/Nd = 20 za 8 hodin a M_w je 700 000 $g \cdot mol^{-1}$. Konfigurace připraveného PS byla zjišťována pomocí FTIR a nukleární magnetické rezonance ^{13}C NMR a byla stanovena jako ataktická.

Bloková polymerace St při 105 °C může být provedena také v přítomnosti dialkylmagnesia a kombinaci chlorolanthanocenu s dialkylmagnesiem $MgR_2/Cp_2'NdCl_2Li(ether)_2$ (ether = THF, Et_2O). Jsou možné dva mechanismy polymerace a přenosu. První je termická iniciace St s vratným přenosem rostoucích PS řetězců na dialkylmagnesiové centra a druhý mechanismus je koordinace/inzerce St na alkyl(hydrid)lanthanocenové centrum s vratným přenosem mezi rostoucím řetězcem lanthanidu a dialkylmagnesiovým centrem. V obou mechanismech je přenos rychlou reakcí a jsou produkovány oligostyrylmagnesiové deriváty. Oligostyren s M_n 500 až 9000 $g \cdot mol^{-1}$ má úzký koeficient polydisperzity (1,20 až 1,40) díky přenosu mezi rostoucím řetězcům lanthanidů a oligostyrylmagnesiovým centrům. Termicky iniciovanou homopolymeraci St v bloku při 105 °C vzniká ataktický polymer s M_n 196 000 $g \cdot mol^{-1}$ a indexem polydisperzity 2,25. Dialkylmagnesiové sloučeniny jako BuEtMg a n,s-DBuMg nezvyšují celkovou polymerační rychlost, ale účastní se přenosových reakcí, tudíž snižují koeficient polydisperzity z 2,25 na 2,12. Homopolymerací styrenu se systémy lanthanocen/magnesium vznikají produkty s M_n 500 až 1500 $g \cdot mol^{-1}$ a PDI kolem 1,29. Pro systém St/BuEtMg je při teplotě 80 °C M_n 1150 $g \cdot mol^{-1}$ a PDI 1,17, při 105 °C je M_n 1530 $g \cdot mol^{-1}$ a PDI 1,33 po 22 hodinách reakce a při 130 °C je M_n 780 $g \cdot mol^{-1}$ a PDI 1,58 po 20 hodinách reakce. Použití teploty 105 °C je dobrým kompromisem mezi aktivitou a výsledným koeficientem polydisperzity [*36*].

2.4 Využití blokové polymerace styrenu k přípravě kompozitů in situ

Možností, jak vylepšit mechanické vlastnosti připraveného polystyrenu je příprava kompozitního materiálu např. s uhlíkovými nanotrubicemi nebo montmorillonitem. Kompozitní produkt může být vyroben přímo in situ pomocí blokové polymerace. Nespornou výhodou této metody je snížení počtu operací při výrobě, které by nastaly v případě, že by byl nejdříve vyroben polymer, který by byl následně roztaven a vmícháno do něj plnivo. Snížením počtu operací na minimum nejnutnějších je snížena i možná degradace materiálu, čas výroby a tím i cena produktu.

Multistěnné uhlíkové nanotrubice (MWNT) jsou blokovou polymerací in-situ pomocí AIBN zabudovány do PS s pomocí ultrazvukové sondy při 80 °C. Bylo dosaženo vzniku 37 hm.% PS roubovaného uhlíkovými nanotrubicemi. Přítomnost naroubovaných nanotrubic způsobila zvýšení degradační teploty o 7 °C [*37, 38*]. V tab. 6 jsou uvedeny molekulové hmotnosti a PDI připravených kompozitů MWNT/PS.

Tab. 6: M_n, M_w a PDI kompozitů MWNT/PS zjištěné pomocí GPC **[37]**

	Polymerace bez ultrazvuku				Polymerace s ultrazvukem			
MWNT [hm%]	0	0,05	0,1	0,2	0	0,01	0,1	0,5
M_n [g·mol^{-1}]	23 000	21 200	20 600	18 000	390 000	373 000	358 000	277 000
M_w [g·mol^{-1}]	45 900	46 300	64 800	90 600	1 050 000	1 040 000	1 020 000	900 000
PDI	1,99	2,18	3,14	5,03	2,70	2,79	2,86	3,25

Přidání montmorillonitu (MMT) v blokové polymeraci styrenu iniciované DBP ovlivňuje polymerační systém. Liu a kol. **[*39*]** se zaměřili na dilatometrická měření polymeračních rychlostí blokové polymerace styrenu s MMT. V přítomnosti 2 hm.% montmorillonitu má polymerace v přítomnosti 0,04; 0,02 a 0,01 mol·l^{-1} DBP indukční periodu 11 minut. S rostoucím obsahem jílu roste počet aktivních bodů a indukční perioda polymerace je delší. Polymerační rychlost termicky iniciované reakce byla určena dilatometricky při 60 °C bez DBP s přidáním jílu na $3{,}33 \cdot 10^{-6}$ mol·l^{-1}·s^{-1}. S rostoucím obsahem montmorillonitu roste rychlost iniciace monotónně. Větší vliv na rychlost polymerace má přidání DBP. Aktivační energie polymerace bez přítomnosti jílu je 91,71 kJ·mol^{-1} a s přítomností jílu 81,74 kJ·mol^{-1}. Iniciační rychlost vzrůstá s rostoucí kvalitou vstupního jílu. PS získaný polymerací s 0,005 mol·l^{-1} DBP bez přídavku montmorillonitu má M_w 222 400 g·mol^{-1}, M_n 83 700 g·mol^{-1} a PDI 2,66 a PS s přídavkem 0,8 hm.% má M_w 133 200 g·mol^{-1}, M_n 55 600 g·mol^{-1} a PDI 2,40. Při nižších koncentracích iniciátoru se může montmorillonit více podílet na iniciaci polymerace. S vyšší přítomností jílu mohou částice interagovat s makromolekulami PS a porušit tím vrstevnatou strukturu jílu. Delaminace vrstevnaté struktury jílu roste s klesající koncentrací DBP. Teplota rozkladu PS připraveného pomocí 0,04 mol·l^{-1} DBP je 416 °C, pro PS/MMT (0,04 mol·l^{-1} DBP) 424 °C a pro PS/MMT (0,005 mol·l^{-1} DBP) je 440 °C.

2.5 Experimentální metody studia blokových polymerací

Připravený blokový PS je nutno charakterizovat k posouzení jeho vlastností například pomocí měření střední číselné a hmotnostní molekulové hmotnosti (M_n a M_w) a určení koeficientu polydisperzity. Metodami k charakterizaci jsou například GPC, dilatometrie, FTIR, viskozimetrie, NMR a mnoho dalších.

2.5.1 Dilatometrie

Polymerační rychlost R_p může být stanovena pomocí dilatometrických měření **[*1*]**. Dilatometrie využívá objemových změn, které nastávají během polymerace s konverzí monomeru v čase. Dilatometrie však není vhodná pro polymerace, kde nejsou objemové změny patrné. Při polymeraci styrenu jsou dilatometrické změny zaznamenány při termální expanzi monomeru styrenu a smrštění PS. Po 5 až 10 minutách je efekt termické expanze styrenu zanedbatelný. Při určení kapilární plochy, objemu jako funkci délky, je změna hladiny monomeru v kapiláře s časem vyjádřena jako změna objemu v čase. Celková změna objemu je úměrná konverzi monomeru.

2.5.2 Viskozimetrie

U blokové polymerace styrenu iniciované sloučeninami vzácných zemin byla měřena viskozita polymeru při 30 °C v THF pomocí Ubbelohdeho viskozimetru [*34*]. Průměrná molekulová hmotnost stanovená pomocí viskozity byla počítána podle Mark-Houwinkových rovnic (18), kde $K = 0{,}0176$ a $\alpha = 0{,}679$.

$$[\eta] = KM_{\eta}^{\alpha} \tag{18}$$

2.5.3 Analýza molekulových hmotností a jejich distribuce

Molekulové hmotnosti polystyrenu a jejich distribuce byla charakterizována při vysokých konverzích monomeru pomocí gelové permeační chromatografie (GPC) [*7*]. Gelová permeační chromatografie byla měřena při 25 °C v THF při průtoku 1,0 $ml \cdot min^{-1}$.

2.5.4 Určení konverze styrenu gravimetricky a pomocí FTIR

Konverze monomeru může být jednoduše stanovena pomocí gravimetrických měření [*32*] nebo pomocí FTIR spektroskopie. Pomocí FTIR spektroskopie byla sledována konverze monomeru u kapalných vzorků měřených v uzavřených skleněných kyvetách při vlnočtu 6 150 cm^{-1}, která je připisována valenčním vibracím C=C-H [*5, 7*].

Rychlou metodou měření konverze monomeru do 35 % s vysokou přesností, při blokové polymeraci St iniciátorem AIBN, je možné přímo v části reaktoru pomocí infračervené spektroskopie v blízké oblasti (NIR) v oblastech od 3500 do 10 000 cm^{-1} při 75-85 °C. Intenzita absorpčních píků roste s rostoucí konverzí monomeru, přičemž při nízké a vysoké konverzi monomeru je metoda NIR nevyhovující. Při 5950 až 6300 cm^{-1} byly nalezeny vibrace vazeb C=C což potvrzuje, že byla měřena skutečná konverze monomeru. Metoda NIR prokázala necitlivost na změnu teploty v reaktoru (nejméně o 10 °C) a také na změny v distribuci molekulových hmotností polymeru. Referenční metodou pro ověření zjištěné konverze monomeru byla gelová permeační chromatografie v THF při 20 °C, která ukázala přesnost NIR na 0,32 % konverze monomeru [*40*].

2.5.5 Rheologická studie polymerace styrenu

Nežádoucí procesy jako je gel efekt spolu s autoakcelerací radikálové blokové polymerace styrenu a jejich vlivy na procesy extruze byly studovány prostřednictvím rheologické studie kinetiky na rheometru [*41*]. Bylo zjištěno, že gel efekt je redukován, díky míchání, při polymeraci v extrudéru při vysokých smykových rychlostech, což je připsáno redukci zapletenin a orientaci makromolekul a není třeba difúze.

2.5.6 Studie difúze styrenu, polystyrenu a iniciátoru pomocí NMR

Arcos-Casarrubias a Olayo [*42*] zkoumali difúzní chování St, PS a AIBN pomocí NMR při 25 °C. PS má při 70 °C a 5,8 % AIBN po 40 minutách konverzi monomeru 24 %, M_n 20 500 $g \cdot mol^{-1}$ a PDI 1,70 a po 180 minutách konverzi monomeru 95 %, M_n 53 100 $g \cdot mol^{-1}$ a PDI 2,23. U malých molekul se mění difúzní chování s rostoucí koncentrací polymeru. Malé molekuly se ve zředěných roztocích pohybují volně pomocí difúze mezi řetězci, zatímco v koncentrovaných roztocích polymerní řetězce zprostředkovávají difúzí málo. Polymerační reakce v kondenzovaném médiu jsou často řízeny difúzními procesy v pozdějších stádiích reakce, tak jako bloková polymerace styrenu.

Difúzní koeficient D je závislý na koncentraci polymeru a AIBN a klesá se vzrůstem koncentrace polymeru. Pokles difúzního koeficientu není výrazný do koncentrace polymeru

0,5. Závislost difúzního koeficientu D na koncentraci polymeru c a teplotě T je dána rovnicí (19), kde D_0 je difúzní koeficient rozpouštědla bez polymeru, a je rovno $D_0/(\kappa\beta^2)$, ν je Floryho exponent pro volný objem, κ je kmitočtový skok, která je funkcí velikosti molekuly a koncentrace polymeru a β rovnající se $R_g c^{*\nu}$ je konstantní a nezávisí na koncentraci polymeru. $\kappa\beta$ a ν jsou charakteristické parametry modelu, R_g je gyrační poloměr klubka polymeru a c^* je koncentrace zředěného roztoku.

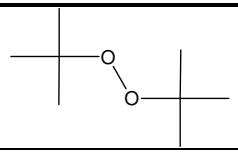
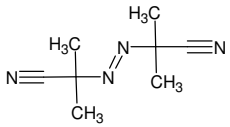
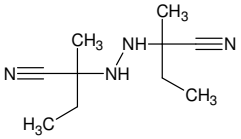
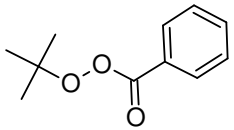
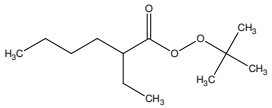
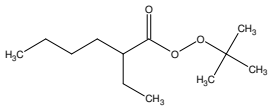
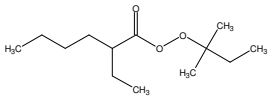
$$D = \frac{D_0}{1 + ac^{2\nu}} \tag{19}$$

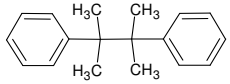
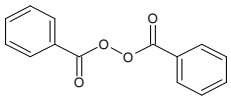
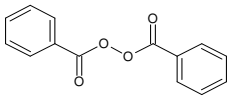
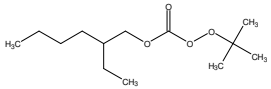
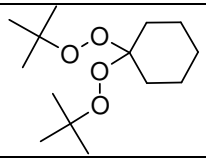
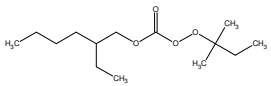
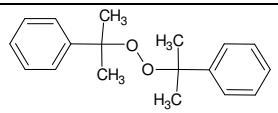
Nejlepší výsledky D/D_0 byly pro koncentraci PS pod 0,4 g·ml^{-1} [***42***].

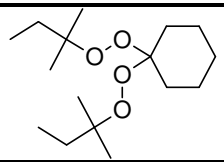
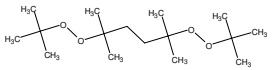
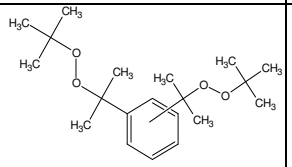
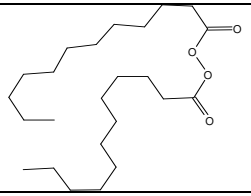
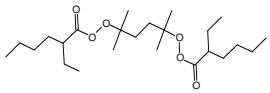
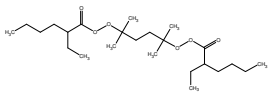
2.6 Přehled radikálových iniciátorů vhodných pro blokovou polymeraci styrenu

Polystyren byl v praktické části připravován radikálovou blokovou polymerací. Na trhu je v dnešní době na výběr velké množství iniciátorů, které je možné použít k iniciaci radikálových blokových polymerací. Ještě donedávna se k radikálovým polymeracím používaly většinou jen monofunkční iniciátory. V posledních patnácti letech se rozvinulo používání bi- a vícefunkčních iniciátorů, s jejichž použitím jsou polymerační rychlost a dosažené molekulové hmotnosti vyšší než v případě použití monofunkčních iniciátorů a odlišná je i distribuce molekulových hmotností [***43***]. V tab. 7 je shrnut stručný přehled nejpoužívanějších iniciátorů seřazených podle rostoucích molekulových hmotností. Iniciátory mají nejrůznější struktury a ovlivňují svým chováním průběh polymerace a následně i vlastnosti vzniklého polymeru. U každého iniciátoru je uvedena vhodnost použití u určitých polymeračních systémů. Z tohoto přehledu bylo k blokové polymeraci styrenu vybráno a použito pět iniciátorů (označeny tučně). Vybranými monofunkčními iniciátory byly DBP (dibenzoylperoxid), DLP (dilauroylperoxid) a TBPB (*terc*-butylperbenzoát) a z řady bifunkčních iniciátorů byly vybrány Luperox 101 (L101; 2,5-dimethyl-2,5-di(*terc*-butylperoxy)hexan) a Luperox 256 (L256; 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan). Vybrané iniciátory se nejčastěji používají k radikálovým blokovým polymeracím a výrobě optických polymerů, zejména PS a PMMA. Použité iniciátory se dle zkoušek dobře rozpouštěly v monomeru styrenu a tvořily opticky transparentní roztok. Smyslem výběru a důkladné studie iniciátorů je charakterizace chování daného polymeračního systému, porovnání polymeračních systémů mezi sebou a v další práci vývoj směsi iniciátorů, kdy jeden peroxid polymeraci začne a jiný jej dokončí, což by mělo vést k výborným řízeným vlastnostem připraveného polymeru, k minimalizaci koncentrace použitého iniciátoru a následně i obsahu nezreagovaného iniciátoru v hotovém polymeru a rovněž ke zmenšení potencionálních zdrojů degradace polymeru. Ke studiu polymeračních systémů byla zvolena nízká teplota, kdy se poločas rozpadu rovná jedné hodině, aby byla i polymerační rychlost nízká a systém byl zkoumán v delším časovém horizontu. Informace k příslušným iniciátorům poskytly společnosti AkzoNobel Inc., Arkema Inc. a Atofina Arkema Inc..

Tab. 7: Přehled dostupných iniciátorů pro blokovou polymeraci styrenu

Chemický název	Vzorec	CAS	M_w	$\tau_{1/2}$ 6min [°C]	$\tau_{1/2}$ 1hod [°C]	$\tau_{1/2}$ 24hod [°C]	E_A/A [$kJ \cdot mol^{-1}/s^{-1}$]	Konc. [%]	Doporučené použití výrobce
Di-terc-butylperoxid		110-05-4	146,2	162	136	113	$163{,}30/4{,}85 \cdot 10^{16}$	98,0	PES, polyolefiny, síťování
2,2'-azobis(izobutyronitril) AIBN		78-67-1	164,2	101	82	64	$130{,}23/2{,}89 \cdot 10^{15}$	98,0	PS, PVC, PVDC, PAN, polyakryláty, polymethakryláty
2,2'-azodi(2-methylbutyronitril)		13472-08-7	192,3	104	84	66	$128{,}93/1{,}38 \cdot 10^{15}$	98,0	PS, PVC, PVCD, PAN, polyakryláty, polymethakryláty
terc-butylperbenzoát (**TBPB**)		614-45-9	194,2	142	122	103	$151{,}59/2{,}23 \cdot 10^{16}$	74,0-76,0	PE, PS, PAN, PVAC, polyakryláty, polymethakryláty
terc-butylperoxy-2-ethylhexanoát		3006-82-4	216,3	113	91	72	$124{,}90/1{,}54 \cdot 10^{14}$	69,0-71,0	PE, PS, PAN, polyakryláty, polymethakryláty
terc-butylperoxy-2-ethylhexanoát		3006-82-4	216,3	113	91	72	$124{,}90/1.54 \cdot 10^{14}$	97,0	PE, PS, PAN, polyakryláty, polymethakryláty
terc-amylperoxy-2-ethylhexanoát		686-31-7	230,3	111	91	73	$132{,}11/1{,}77 \cdot 10^{15}$	95,0	PE, PS, polyakryláty, polymethakryláty

Chemický název	Vzorec	CAS	M_w	$\tau_{1/2}$ 6min [°C]	$\tau_{1/2}$ 1hod [°C]	$\tau_{1/2}$ 24hod [°C]	E_A/A [$kJ \cdot mol^{-1}/s^{-1}$]	Konc. [%]	Doporučené použití výrobce
2,3-dimethyl-2,3-difenylbutan		1889-67-4	238,4	284	259	237	$230,19/7,34 \cdot 10^{18}$	95,0	PS
Dibenzoylperoxid		94-36-0	242,2	113	91	71	$122,35/6,94 \cdot 10^{13}$	39,5-41,0	PS, PAN, PVAC, polyakryláty, polymethakryláty
Dibenzoylperoxid		94-36-0	242,2	113	91	71	$122,35/6,94 \cdot 10^{13}$	74,0-76,0	PS, PAN, PVAC, polyakryláty, polymethakryláty
terc-butylperoxy-2-ethylhexylkarbonát		34443-12-4	246,3	137	117	98	$151,72/4,07 \cdot 10^{16}$	95,0	PE, PS, polyakryláty, polymethakryláty
1,1-di(terc-butylperoxy) cyclohexan		3006-86-8	260,4	134	113	94	$142,40/3,47 \cdot 10^{15}$	50	PE, PS, PAN, polyakryláty, polymethakryláty
terc-amylperoxy-2-ethylhexylkarbonát		70833-40-8	260,4	134	113	95	$148,4/2,22 \cdot 10^{16}$	94,0	PE, PS, polyakryláty, polymethakryláty
Dikumylperoxid		80-43-3	270,4	154	132	112	$152,67/9,24 \cdot 10^{15}$	99,0	PS, PAN, akryláty, methakryláty

Chemický název	Vzorec	CAS	M_w	$\tau_{1/2}$ 6min [°C]	$\tau_{1/2}$ 1hod [°C]	$\tau_{1/2}$ 24hod [°C]	E_A/A [$kJ \cdot mol^{-1}/s^{-1}$]	Konc. [%]	Doporučené použití výrobce
1,1-di(terc-amylperoxy) cyclohexan		15667-10-4	288,4	1min 150	112	93	$142,40/8,08 \cdot 10^{15}$	80	iniciátor polymerace
2,5-dimethyl-2,5-di(terc-butylperoxy)hexan (**L101**)		78-63-7	290,4	156	134	115	$155,49/1,68 \cdot 10^{16}$	92,0	PP, PS
Di(terc-butylperoxyizopropyl) benzen		218-664-7	338,5	156	134	114	$152,69/7,65 \cdot 10^{15}$	96,0	PS, CR-PP
Dilauroylperoxid		105-74-8	398,6	1 min 120	80	10 hod 62	-	99,0	PS, optické polymery
2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy) hexan (**L256**)		13052-09-0	430,6	1min 129	91	73	$129,80/1,29 \cdot 10^{15}$	90	polyakryláty, optické polymery
2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy) hexan		13052-09-0	430,6	105	86	68	$130,88/2,19 \cdot 10^{15}$	92,0	PE, PS, polyakryláty, polymethakryláty

2.7 Shrnutí

Blokový polystyren je možné připravit radikálovou a koordinační polymerací. V případě použití radikálové polymerace je možno zvolit z řady jednofunkčních nebo vícefunkčních iniciátorů. Při použití monofunkčních iniciátorů je polymerační rychlost nižší než v případě použití vícefunkčních iniciátorů a připravený polymer má M_w do 350 000 $g \cdot mol^{-1}$. Při použití vícefunkčních je dosahováno M_w 800 000 $g \cdot mol^{-1}$. Indexy polydisperzity se pohybují kolem hodnoty 2, což je typické pro radikálovou polymeraci. Dosažené molekulové hmotnosti a indexy polydisperzity závisí na struktuře iniciátoru, na stabilitě a reaktivitě primárních radikálů, polymeračních podmínkách (teplota, tlak, přítomnost kyslíku) a jsou ovlivněny gel efektem ve fází polymerace do vysoké konverze monomeru. Radikálová bloková polymerace styrenu může být vedena i živým mechanismem. U živých polymerací styrenu je dosahováno M_n do 150 000 $g \cdot mol^{-1}$ a indexů polydisperzity do 1,7. Živé radikálové blokové polymerace styrenu jsou dobře řízeny a je podle nich možné připravit i rozvětvené nebo hvězdicovité polymery s M_n ~ 300 000 $g \cdot mol^{-1}$. Koordinačními polymeracemi styrenu jsou připraveny polymery s M_w až k 1 000 000 $g \cdot mol^{-1}$ s vysokou takticitou. Pomocí blokové polymerace styrenu in situ např. s uhlíkovými nanotrubicemi nebo montmorillonitem je možno pohodlným způsobem připravit kompozitní materiál, který má dle vlastností plniva zlepšené mechanické vlastnosti. U připravených vzorků polystyrenu byly v literatuře nejvíce zkoumány molekulové hmotnosti M_n a M_w a indexy polydisperzity pomocí gelové permeační chromatografie (GPC), konverze monomeru pomocí FTIR a gravimetrie a polymerační rychlost pomocí dilatometrie.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Argon Ar technický 4.6 – Siad Czech Spol s. r. o.; CAS: 07440-37-1
DBP (dibenzoylperoxid), **čistý >97,0%** – Sigma-Aldrich s. r. o.; F33581
DLP (dilauroylperoxid)**; 97% –** Arkema Inc.; 290785
Dusík N_2 technický 4.0 – Siad Czech Spol s. r. o.; CAS: 07727-37-0
Ethanol – Sigma-Aldrich spol. s. r. o.; 459836
Bromid draselný - Sigma-Aldrich spol. s. r. o.; 449962
Hydrid vápenatý, 95 % - Sigma-Aldrich s. r. o.; 20,802-7
Luperox 101 (2,5-dimethyl-2,5-di(terc-butylperoxy)hexan) – Sigma-Aldrich s. r. o.; A388092
Luperox 256 (2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan) – Arkema GmbH; 11596; typ C
Styren 99,95 % – Brenntag CR s. r. o.; Č. ES. 202-851-5; 442321
4-Styrensulfnát sodný- Sigma-Aldrich s. r. o.; 32-856-6
TBPB (terc-butylperbenzoát)**; 98%** – Sigma-Aldrich s. r. o.; 159042
Tetrahydrofuran p.a. – Lach-Ner s. r. o.; PP/2008/06325/0
Tetrahydrofuran pro HPLC – Vitrum Rožnov s. r. o.; 221422520250
Toluen čistý – Lach-Ner s. r. o.; PP/2009/11596

3.2 Použité přístroje

Analytické váhy METTLER TOLEDO, Pharmacy, AB 204-S/PH
GPC Angilent 1100 Series; Agilent Technologies
Horkovzdušná sušárna Ecocell; BMT
FTIR Nicolet iS10, THERMO SCIENTIFIC
Tabletovací lis Trystom
Termostat Huber CC2
Tlaková nádoba AKV
Vakuová vývěva Laboxact; Merci s. r. o.
Vakuová sušárna Vacucell; BMT; 0,05 bar, 60 °C

3.3 Použité metody

3.3.1 Vakuová destilace styrenu

V destilační aparatuře za tlaku sníženého na 20 mPa byl destilován styren jako monomer s využitím argonové atmosféry. K sušení byl přidán práškový hydrid vápenatý CaH_2 v množství 2 $g \cdot dm^{-3}$. Teplota par styrenu byla 23 až 25 °C na hlavě vypichované rektifikační kolony. Zpětný tok byl pouze v důsledku tepelných strát kolony. Vakuovou destilací bylo dosaženo přečištění monomeru od přítomných nečistot a inhibitorů. Pro polymerace byl vždy použit čerstvě nadestilovaný styren, který byl uchováván ve tmě při 4 °C v ledničce.

3.3.2 Radikálová bloková polymerace styrenu při atmosférickém tlaku

V tab. 8 jsou uvedeny jednotlivé koncentrace a navážky vzorků pro radikálovou blokovou polymeraci. Bylo vždy připraveno 8 ampulí o stejné koncentraci iniciátoru pro polymerační čas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 a 24 hodin. Koncentrace iniciátoru činila 0, 250, 500, 750 a 1000 ppm a množství vzorku v ampuli bylo vždy 1,5 ml.

Tab. 8: Navážky vzorků blokové polymerace styrenu s iniciátorem DBP

Vzorek [1,5 g]	Obsah iniciátoru		Doba polymerace [hod]	Vzorek [1,5 g]	Obsah iniciátoru		Doba polymerace [hod]
	[ppm]	[g]			[ppm]	[g]	
0 DBP 1h	0	0	1	0 DBP 2h	0	0	2
250 DBP1h	250	$3{,}75\cdot10^{-4}$		250 DBP2h	250	$3{,}75\cdot10^{-4}$	
500 DBP1h	500	$7{,}50\cdot10^{-4}$		500 DBP2h	500	$7{,}50\cdot10^{-4}$	
750 DBP1h	750	$1{,}13\cdot10^{-3}$		750 DBP2h	750	$1{,}13\cdot10^{-3}$	
1000 DBP 1h	1000	$1{,}50\cdot10^{-3}$		1000 DBP2h	1000	$1{,}50\cdot10^{-3}$	
0 DBP 3h	0	0	3	0 DBP 4h	0	0	4
250 DBP3h	250	$3{,}75\cdot10^{-4}$		250 DBP4h	250	$3{,}75\cdot10^{-4}$	
500 DBP3h	500	$7{,}50\cdot10^{-4}$		500 DBP4h	500	$7{,}50\cdot10^{-4}$	
750 DBP3h	750	$1{,}13\cdot10^{-3}$		750 DBP4h	750	$1{,}13\cdot10^{-3}$	
1000 DBP3h	1000	$1{,}50\cdot10^{-3}$		1000 DBP4h	1000	$1{,}50\cdot10^{-3}$	
0 DBP 5h	0	0	5	0 DBP 6h	0	0	6
250 DBP5h	250	$3{,}75\cdot10^{-4}$		250 DBP6h	250	$3{,}75\cdot10^{-4}$	
500 DBP5h	500	$7{,}50\cdot10^{-4}$		500 DBP6h	500	$7{,}50\cdot10^{-4}$	
750 DBP5h	750	$1{,}13\cdot10^{-3}$		750 DBP6h	750	$1{,}13\cdot10^{-3}$	
1000 DBP5h	1000	$1{,}50\cdot10^{-3}$		1000 DBP6h	1000	$1{,}50\cdot10^{-3}$	
0 DBP12h	0	0	12	0 DBP 24 h	0	0	24
250 DBP12h	250	$3{,}75\cdot10^{-4}$		250 DBP 24 h	250	$3{,}75\cdot10^{-4}$	
500 DBP12h	500	$7{,}50\cdot10^{-4}$		500 DBP 24 h	500	$7{,}50\cdot10^{-4}$	
750 DBP12h	750	$1{,}13\cdot10^{-3}$		750 DBP 24 h	750	$1{,}13\cdot10^{-3}$	
1000 DBP12h	1000	$1{,}50\cdot10^{-3}$		1000 DBP 24 h	1000	$1{,}50\cdot10^{-3}$	

* Vzorky, byly označeny dle přítomného iniciátoru, při použití dibenzoylperoxidu obsahoval

název vzorku zkratku DBP, v případě použití dilauroylperoxidu zkratku DLP, v případě použití Luperoxu 101 zkratku L101, v případě použití Luperoxu 256 zkratku L256 a v případě použití *terc*-butylperbenzoátu zkratku TBPB. Tabulka byla sestavena pro názornost jen pro případ použití iniciátoru DBP.

Nejdříve byla do 25 ml vialek navážena potřebná množství iniciátoru na analytických vahách. Pro 250 ppm iniciátoru byla navážka 0,003 g, pro 500 ppm iniciátoru 0,006 g, pro 750 ppm iniciátoru 0,009 g a pro 1000 ppm iniciátoru 0,012 g. Vialky s iniciátorem byly naplněny 12 g monomeru styrenu a připravená směs krátce protřepána k rozpuštění iniciátoru a homogenizaci směsi.

Směs monomeru a iniciátoru byla nadávkována pomocí injekční stříkačky po 1,5 ml do zvážených a popsaných 2 ml ampulí a poté byly ampule zváženy na analytických vahách. Byla známa přesná hmotnost vzorku určená k polymeraci. Do ampulí byla zavedena inertní atmosféra argonu, aby přítomný kyslík neovlivňoval průběh polymerace a kvalitu produktu a ampule byly utěsněny alobalovými víčky a umístěny do vyhřáté sušárny. Vzorky byly temperovány 10 minut a poté byl počítán reakční čas. Vzorek s použitým iniciátorem byl vždy zahříván na teplotu, při které je poločas rozpadu $\tau_{1/2}$ roven jedné hodině. Pro vzorky s DLP byla teplota zahřívání 80 °C, pro vzorky s DBP a L256 byla teplota 91 °C, pro vzorky s TBPB byla teplota 122 °C a pro vzorky s L101 byla teplota 134 °C. Po uplynutí polymerační doby byl vzorek vytažen a prudce ochlazen po dobu 10 minut v mrazáku.

3.3.3 Radikálová bloková polymerace styrenu při tlaku 500 kPa

Pro polymeraci styrenu při tlaku 500 kPa byly použity vzorky o stejných koncentracích a polymeračních časech jako v případě polymerace za atmosférického tlaku 100 kPa. Příprava vzorků, reakční doby a reakční teploty byly stejné jako u polymerace při tlaku 100 kPa. Vzorky byly umístěny v tlakovém reaktoru pod tlakem 500 kPa inertní atmosféry dusíku.

3.3.4 Stanovení konverze monomeru gravimetricky a pomocí FTIR

Po polymeraci a ochlazení byla ihned stanovena konverze monomeru gravimetricky. Vzorky byly vždy rozpuštěny v 10 ml toluenu a přesráženy v 100 ml ethanolu. Následně byly vzorky ponechány k vysušení volně na vzduchu po dobu 12 hodin a dosušeny ve vakuové sušárně při tlaku 5 kPa při 60 °C po dobu 3 hodin. Po dosušení byly vzorky polystyrenu zváženy na analytických vahách a vyhodnocen kvantitativní podíl přítomného polymeru v každém vzorku.

Infračervenou spektroskopií s Furierovou transformací na přístroji FTIR Nicolet iS10 byla měřena absorpce elektromagnetického záření vlnových délek 400 až 4000 cm^{-1} při rozlišení 2 cm^{-1} a počtu 128 scanů. Vzorek vystavený elektromagnetickému záření absorbuje určitou část záření, což má za následek změnu vibračně rotačních stavů. Hodnota frekvence, při které se vibrace nachází, je charakteristická pro každou funkční skupinu a strukturu molekuly [***44***].

Kalibrační křivka pro FTIR stanovení nezreagovaného styrenu byla připravena měřením v KBr tabletách s využitím netěkavé sodné soli 4-styrensulfonové kyseliny (NaSS) a přesráženého polystyrenu. Na elektrickém vařiči byl vyžíhán KBr po dobu 20 minut. Vždy 100 mg vyžíhaného KBr bylo smícháno postupně s NaSS a přesráženým polystyrenem. Vypočítané poměry St:PS byly 100:1, 75:25, 50:50, 25:75 a 1:100, aby měřené konverze monomeru byly 0, 25, 50, 75 a 100 % a tyto poměry byly přepočítány na navážku NaSS a PS. Tab. 8 ukazuje navážky NaSS a PS pro kalibrační křivku. Připravená směs byla vždy

rozetřena v achátové misce a byla vylisována tableta v tabletovacím lise při 80 kN. Tableta byla uchovávána před měřením v exsikátoru bez přístupu vzduchu.

Tab. 8: Navážky NaSS a PS pro kalibrační křivku

Konverze monomeru [%]	Poměr St : PS	Teoretická navážka St [mg]	Navážka NaSS [mg]	Navážka PS [mg]
0	100 : 0	10,0	9,9	0,0
25	75 : 25	7,5	7,4	1,3
50	50 : 50	5,0	4,9	2,5
75	25 : 75	2,5	2,5	3,8
100	0 : 100	0,0	0,0	5,0

Při měření vzorků PS byl vyžíhaný KBr smíchán vždy s 10 mg vzorku připraveného dle postupu polymerace za atmosférického tlaku s iniciátorem L256. Stejným způsobem jako v případě kalibrační křivky byla připravena tableta, která byla byla uchovávána před měřením v exsikátoru bez přístupu vzduchu.

Obsah dvojných vazeb ve vzorku polystyrenu určuje konverzi monomeru a byl vyhodnocován z FTIR spekter pomocí rovnice kalibrační křivky. Byly integrovány píky s vlnočty 990 a 1490 cm^{-1}.

<u>Příklad výpočtu pro vzorek 0DBP 1h</u>:
Rovnice kalibrační křivky: $y = -15{,}707 \cdot A_{990}/A_{1490} + 96{,}036$
Konverze monomeru $\alpha = 100 - y$ [%].

$A_{990} = 0{,}004$ ... plocha píku při 990 cm^{-1} odpovídající vazbám C=C ve styrenu
$A_{1490} = 1{,}623$ ... plocha píku při 1490 cm^{-1} odpovídající vazbám C–H v polystyrenu

Konverze monomeru $\alpha = 100 - (-15{,}707 \cdot 0{,}004/1{,}623 + 96{,}036) =$ <u>4,0 %</u>

3.3.5 Stanovení molekulových hmotností pomocí GPC

Gelová permeační chromatografie (GPC Angilent 1100 Series) byla měřena při 23 °C v THF při průtoku 1,0 $ml \cdot min^{-1}$. Koncentrace roztoků měřeného polymeru byla 4 mg/ml tetrahydrofuranu. Vzorky byly filtrovány injekční stříkačkou přes 0,45 µm membránové PTFE filtry pro GPC (Labicom) do 2 ml vialek a měřeny. GPC kolona byla kalibrována PS standardy o molekulových hmotnostech 580, 1 180, 2 360, 4 490, 9 920, 19 720, 46 500, 96 000, 188 700, 377 400, 523 000, 1 186 000 a 3 053 000 $g \cdot mol^{-1}$.

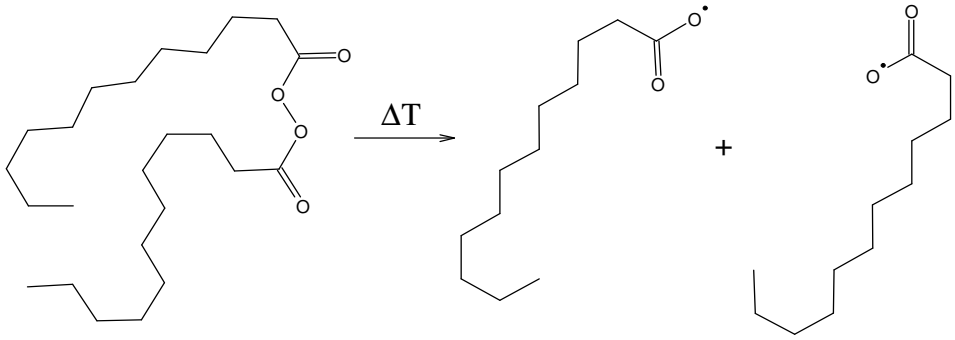
4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Radikálové blokové polymerace styrenu byly prováděny zahříváním v sušárně při atmosférickém tlaku 99,8 až 101,5 kPa (~ 100 kPa) a při stejných podmínkách v tlakovém reaktoru vyhřívaném termostatem při tlaku 500 kPa pod dusíkovou atmosférou. Pomocí gravimetrických měření a FTIR spektroskopie byla stanovena konverze monomeru a pomocí GPC molekulové hmotnosti a distribuce molekulových hmotností připravených vzorků PS.

Při každém experimentu s odlišným typem iniciátoru a tedy i polymerační teplotou byl pro srovnání zpolymerován vzorek termicky, bez přídavku iniciátoru. U termické iniciace vznikají z monomeru radikály a biradikály působením teploty, které iniciují polymeraci. S radikály reagují také nečistoty. Monomer styrenu byl předestilován za sníženého tlaku pod inertní atmosférou a je tedy možné zanedbat vliv nečistot a inhibitorů na polymerace. PS byl polymerován izotermicky a pro každý iniciátor byla zvolena teplota, při které je poločas rozpadu daného iniciátoru roven jedné hodině. Tím byla zajištěna přibližně stejná koncentrace primárních radikálů a při experimentech se tak projevuje vlastní charakter daného iniciátoru. V polymeračních systémech je stejná koncentrace primárních radikálů i při použití různých iniciátorů. Zároveň byl zanedbán vliv teploty na propagaci a bylo předpokládáno, že nedochází k přenosu řetězců díky nízké teplotě.

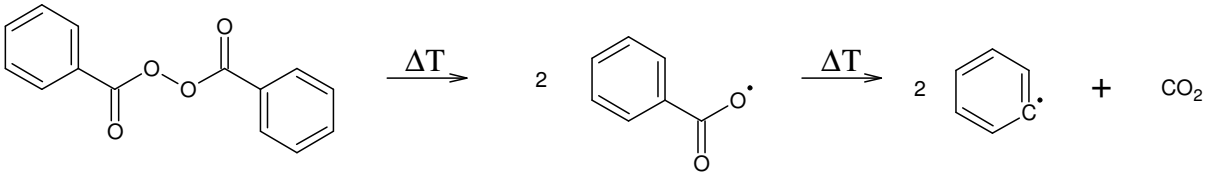
4.1 Polymerace styrenu iniciovaná monofunkčními iniciátory

Použitými jednofunkčními iniciátory blokové polymerace styrenu byly dilauroylperoxid (DLP), dibenzoylperoxid (DBP) a *terc*-butylperbenzoát (TBPB). Dilauroylperoxid utváří po rozpadu molekuly iniciátoru dva stejné primární radikály, které iniciují polymeraci styrenu. Jak je vidět na obr. 9, obsahují alifatický řetězec a esterovou skupinu.



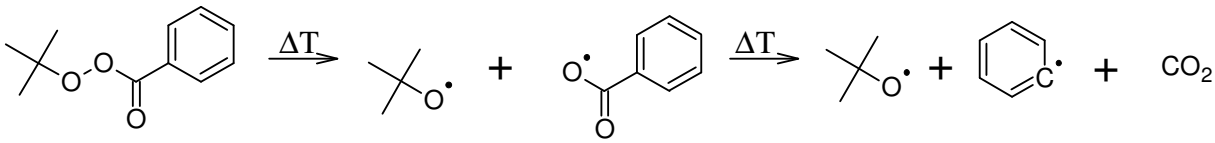
Obr. 9: Termický rozklad iniciátoru dilauroylperoxidu

Při rozpadu dibenzoylperoxidu vznikají dva ekvivalentní radikály, které mohou následně dekarboxylovat. Z molekuly DBP tak vznikají dva fenylové primární radikály, které iniciují monomer styrenu za vzniku aktivních center. Rozpad molekuly dibenzoylperoxidu na primární radikály je uveden na obr. 10.



Obr. 10: Termický rozklad molekuly dibenzoylperoxidu za vzniku fenylových radikálů

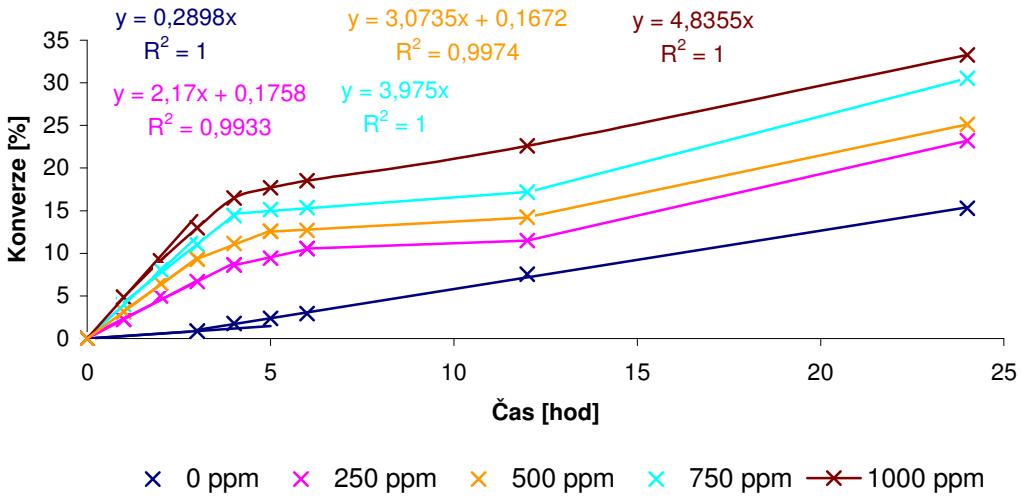
Terc-butylperbenzoát je iniciátorem, při jehož rozpadu vznikají dva různé primární radikály, což vyplývá z obr. 11. Jeden primární radikál obsahuje alifatický řetězec a druhý primární radikál obsahuje aromatický kruh a jejich aktivita je různá. Primární radikál s aromatickou strukturou dekarboxyluje za vzniku fenylových radikálů.



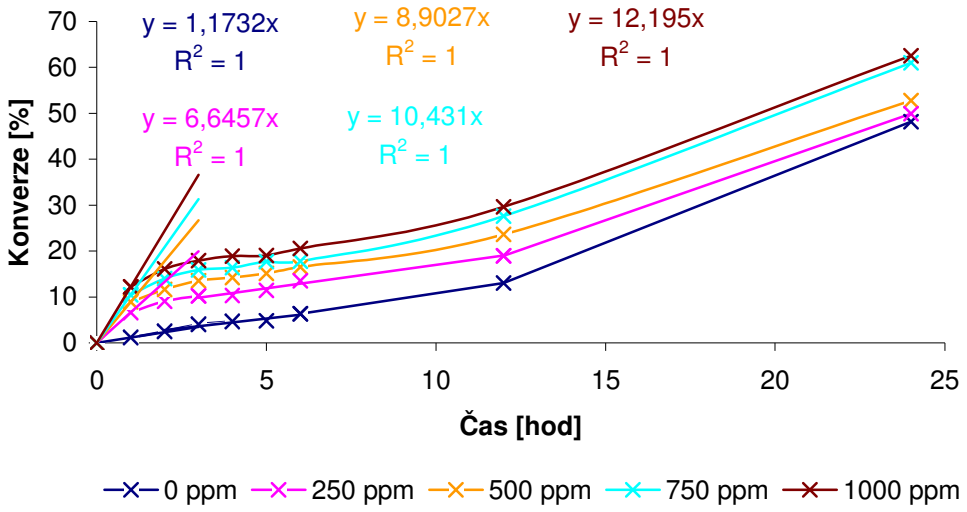
Obr. 11: Termický rozklad iniciátoru terc-butylperbenzoátu

4.1.1 Vliv použitého iniciátoru a tlaku na konverzi monomeru

Obr. 12 a 13 udávají závislosti konverze monomeru na době polymerace v případě použití iniciátoru dilauroylperoxidu (DLP) při tlacích 100 a 500 kPa. Je možno vidět, že polymerace mají podobný trend při tlaku 100 i 500 kPa. U polymerací při tlaku 500 kPa je dosahováno vyšších konverzí monomeru než při atmosférickém tlaku a konverze monomeru se zvyšuje v řadě s rostoucí koncentrací iniciátoru. Vlivem nízké polymerační teploty se radikály tvoří pomalu a polymerace probíhá nízkou rychlostí. Počáteční polymerační rychlosti jsou zobrazeny pomocí směrnic přímek a rovnic lineární regrese pro první hodinu polymerace, kde směrnice přímky udává počáteční polymerační rychlost. U termicky iniciované polymerace styrenu při 100 kPa je počáteční polymerační rychlost nižší než následná rychlost, což může být způsobeno experimentální chybou nebo pomalou tvorbou primárních radikálů a biradikálů při teplotě 80 °C. U ostatních polymerací St je počáteční rychlost polymerace vždy vyšší. Následné snížení polymerační rychlosti by mohlo být způsobeno růstem viskozity a nehomogenitami. Pokud by bylo polymerační teplo nedostatečně odváděno a polymerační systém se lokálně přehříval, tak by mohlo dojít k mírnému poklesu viskozity a následnému zvýšení polymerační rychlosti. U polymerace při tlaku 100 kPa dochází pro koncentrace iniciátoru od 250 do 750 ppm mezi 4. a 12. hodinou polymerace k výraznému zpomalení reakční rychlosti, jehož příčinou může být nízká koncentrace radikálů, protože u koncentrace 1000 ppm DLP je uvedený pokles méně výrazný. Polymerace při tlaku 500 kPa probíhá mezí 1. a 6. hodinou polymerace pomalu, což může být způsobeno pomalým rozkladem iniciátoru.



Obr. 12: Závislosti konverze styrenu na polymerační době 1-24h pro vzorky 0DLP, 250DLP, 500DLP, 750DLP a 1000DLP při 80 °C a atmosférickém tlaku



Obr. 13: Závislosti konverze monomeru na polymeračním čase 1-24h u vzorků 0DLP, 250DLP, 500DLP, 750DLP a 1000DLP při teplotě 80 °C a tlaku 500 kPa

V tab. 9 jsou uvedeny hodnoty konverzí monomeru termicky iniciované polymerace styrenu při teplotě 80 °C a tlacích 100 a 500 kPa.

Tab. 9: Výsledky gravimetrického stanovení konverze monomeru termicky iniciované polymerace styrenu při 80 °C a tlacích 100 a 500 kPa

Čas [hod]	100 kPa	500 kPa	Skutečný rozdíl [%]	Relativní rozdíl	Průměrný relativní rozdíl
	Konverze [%]	Konverze [%]			
1	-	1,2	-	-	1,7
2	-	2,5	-	-	
3	0,9	4,0	+ 3,1	+ 3,4	
4	1,8	4,7	+ 2,9	+ 1,6	
5	2,4	4,8	+ 2,4	+ 1,0	
6	2,9	6,3	+ 3,4	+ 1,2	
12	7,5	13,1	+ 5,6	+ 0,7	
24	15,3	48,2	+ 32,9	+ 2,2	

Po 1 a 2 hodinách se u termicky iniciované polymerace nepodařilo vyizolovat produkt a přesrážením byl získán jen mléčně zabarvený roztok, z kterého nebylo možné polymer odfiltrovat. Konverze monomeru dosahovala po 24 hodinách polymerace při tlaku 100 kPa 15,3 % a při tlaku 500 kPa 48,2 %. Vliv termické iniciace při teplotě 80 °C na polymeraci styrenu je při tlaku 100 kPa málo významný, ale při tlaku 500 kPa začíná nabývat na významu. Skutečný rozdíl dosažené konverze monomeru ω při tlaku 500 a 100 kPa byl počítán podle rovnice (20) a relativní rozdíl dosažené konverze monomeru ξ podle rovnice (21), kde α_{100} je konverze monomeru u polymerace prováděné při tlaku 100 kPa a α_{500} je konverze monomeru u polymerace prováděné při 500 kPa.

$$\omega = \alpha_{500} - \alpha_{100} \; [\%] \qquad (20)$$

$$\xi = \frac{\alpha_{500} - \alpha_{100}}{\alpha_{100}} \tag{21}$$

Průměrný relativní rozdíl dosažených konverzí monomeru ψ byl počítán podle rovnice (22), kde ξ značí relativní rozdíl dosažené konverze monomeru a n je počet experimentálně zjištěných bodů pro danou koncentraci iniciátoru.

$$\psi = \frac{\sum \xi}{n} \tag{22}$$

Skutečný rozdíl dosažené konverze styrenu termické polymerace při 80 °C a tlacích 100 a 500 kPa je 32,9 % po 24 hodinách, což naznačuje, že zvýšením tlaku na pětinásobek je výrazně podpořena polymerace i v nepřítomnosti iniciátoru a průměrný relativní rozdíl 1,7.

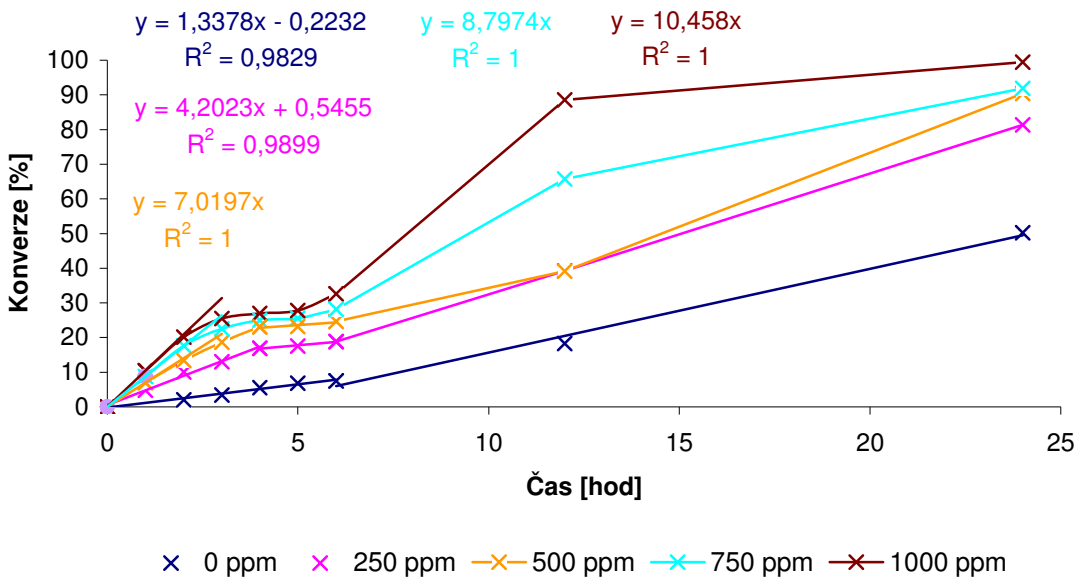
Tab. 10 uvádí konverze monomeru polymerace styrenu iniciované DLP při 80 °C a tlacích 100 a 500 kPa. Nárůst konverze monomeru v čase je pomalý z čehož se dá usuzovat, že rychlost polymerace je díky nízké polymerační teplotě malá a primární radikály vznikají pomalu, což se projevuje více u polymerace při tlaku 100 kPa. Dosažené konverze monomeru po 24 hodinách polymerace jsou pro tlak 500 kPa dvojnásobné oproti použitému tlaku 100 kPa. Vhodné by bylo zjistit, zda by další zvýšení tlaku přineslo i při použité nízké polymerační teplotě zvýšení dosažených konverzí monomeru, případně jaké by byly maximální dosažené konverze. Konverze monomeru se zvyšují s rostoucími koncentracemi iniciátoru, což je předpokládaný výsledek. Konverze monomeru po 24 hodinách polymerace při 1000 ppm dilauroylperoxidu jsou pro tlak 100 kPa 33,3 % a pro tlak 500 kPa 62,6 %, což jsou nejvyšší dosažené hodnoty konverzí monomeru ve sledované oblasti. Skutečný rozdíl v dosažených konverzích monomeru je nejvyšší po 24 hodinách polymerace a pro koncentrace iniciátoru 250 a 500 ppm je 26,7 a 27,7 % a průměrný relativní rozdíl je 0,7. Pro koncentraci DLP je po 24 hodinách polymerace skutečný rozdíl dosažených konverzí monomeru 30,5 % a průměrný relativní rozdíl 0,6 a pro koncentraci 1000 ppm je skutečný rozdíl 29,3 % a průměrný relativní rozdíl 0,5. Se zvyšující se koncentrací iniciátoru se snižuje průměrný relativní rozdíl dosažených konverzí monomeru při tlacích 100 a 500 kPa. Mohlo by být usouzeno, že se zvyšující se koncentrací iniciátoru a vyššího počtu aktivních center klesá vliv tlaku na dosažené konverze monomeru. Proto by bylo vhodné provést polymerace styrenu i s vyššími koncentracemi iniciátoru při tlacích 100 až 1000 kPa a teplotách nad 80 °C ke konverzi monomeru 100 % pro optimální zjištění chování DLP a vlivu tlaku na dosaženou konverzi styrenu.

Tab. 10: Výsledky gravimetrického stanovení konverze monomeru polymerace styrenu iniciované dilauroylperoxidem při 80 °C a tlacích 100 a 500 kPa

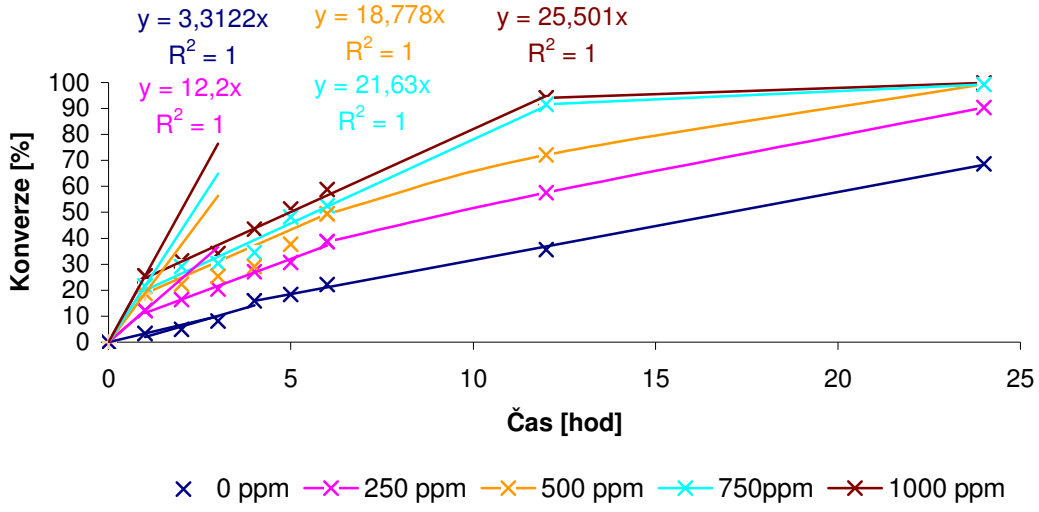
DLP [ppm]	Čas [hod]	100 kPa Konverze [%]	500 kPa Konverze [%]	Skutečný rozdíl [%]	Relativní rozdíl	Průměrný relativní rozdíl
250	1	2,3	6,7	+ 4,4	+ 1,9	0,7
	2	5,0	9,1	+ 4,1	+ 0,8	
	3	6,7	10,3	+ 3,6	+ 0,5	
	4	8,6	10,4	+ 1,8	+ 0,2	
	5	9,4	11,4	+ 2,0	+ 0,2	
	6	10,5	13,5	+ 3,0	+ 0,3	
	12	11,5	19,0	+ 7,5	+ 0,7	
	24	23,2	49,9	+ 26,7	+ 1,2	
500	1	3,2	8,9	+ 5,7	+ 1,8	0,7
	2	6,5	11,6	+ 5,1	+ 0,8	
	3	9,3	13,6	+ 4,3	+ 0,5	
	4	11,2	14,2	+ 3,0	+ 0,3	
	5	12,6	15,1	+ 2,5	+ 0,2	
	6	12,7	16,5	+ 3,8	+ 0,3	
	12	14,2	23,6	+ 9,4	+ 0,7	
	24	25,1	52,8	+ 27,7	+ 1,1	
750	1	4,0	10,4	+ 6,4	+ 1,6	0,6
	2	8,1	14,0	+ 5,9	+ 0,7	
	3	11,0	15,9	+ 4,9	+ 0,5	
	4	14,4	16,4	+ 2,0	+ 0,1	
	5	15,1	17,7	+ 2,6	+ 0,2	
	6	15,4	17,8	+ 2,4	+ 0,2	
	12	17,2	27,6	+ 10,4	+ 0,6	
	24	30,5	61,0	+ 30,5	+ 1,0	
1000	1	4,8	12,2	+ 7,4	+ 1,5	0,5
	2	9,1	16,1	+ 7,0	+ 0,8	
	3	13,0	17,9	+ 4,9	+ 0,4	
	4	16,5	18,9	+ 2,4	+ 0,1	
	5	17,7	19,0	+ 2,1	+ 0,1	
	6	18,5	20,6	+ 3,8	+ 0,2	
	12	22,6	29,7	+ 7,1	+ 0,3	
	24	33,3	62,6	+ 29,3	+ 0,9	

Na obr. 14 a 15 jsou zobrazeny závislosti konverze monomeru na reakčním čase v případě použití iniciátoru dibenzoylperoxidu (DBP) při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa. Teplota polymerace je o 11 °C vyšší než v případě použití dilauroylperoxidu a je očekávána vyšší konverze monomeru u termicky iniciované polymerace bez přítomnosti iniciátoru, což je potvrzeno v tab. 11 na str. 46. Konverze monomeru termicky iniciované polymerace styrenu při 91 °C při 100 kPa jsou srovnatelné s konverzemi monomeru termicky iniciované polymerace styrenu při 80 °C a 500 kPa. Je možno říci, že vliv zvýšení tlaku na pětinásobek

atmosférického tlaku při 80 °C u termicky iniciované polymerace styrenu je stejný jako vliv zvýšení teploty o 11 °C při tlaku 100 kPa. Průměrný relativní rozdíl dosažených konverzí monomeru je u termicky iniciované polymerace St při 91 °C 1,3 a je o 0,5 nižší než u termické polymerace styrenu při 80 °C, což naznačuje, že s rostoucí teplotou termicky iniciované polymerace styrenu se vliv tlaku na dosažené konverze monomeru snižuje. Průběh závislosti konverze monomeru na čase je u termicky iniciované polymerace styrenu při 91 °C a atmosférickém tlaku přibližně linearní, přičemž po uplynutí 6 hodin polymerace se polymerační rychlost mírně zvyšuje. Zvýšení polymerační rychlosti by mohlo být způsobeno nehomogenitami v polymeračním systému nebo experimentální chybou a bylo by vhodné ověřit platnost uvedených výsledků. Po uplynutí 1 hodiny polymerace byla konverze monomeru nízká a nepodařilo se izolovat produkt. Roztok polymeru měl po vysrážení do ethanolu pouze mléčné zabarvení, což naznačuje nízkou konverzi monomeru a přítomnost velmi krátkých řetězců PS. U vzorku 0DBP 1h nemohla být stanovena konverze styrenu gravimetricky ani provedeno měření GPC. Konverze monomeru je po 24 hodinách polymerace 50,3 %. Při tlaku 500 kPa je nárůst konverze monomeru na polymeračním čase u termicky iniciované polymerace St lineární, ovšem změna směrnice nastává ve 4. hodině polymerace zřejmě vlivem nehomogenit v polymeračním systému. Pro termickou polymeraci St při tlaku 500 kPa jsou dosažené hodnoty konverze vyšší. Polymerace styrenu iniciovaná DBP byla provedena pro srovnání k ostatním polymeračním systémům, protože dibenzoylperoxid je klasicky používaným iniciátorem radikálových polymerací. Jeho nevýhodou je však nutnost vysokého dávkování do polymeračního systému a vysoký reziduální obsah nezreagovaného peroxidu, který by mohl způsobovat degradaci, zvláště při dlouhodobém působení vyšších teplot.



Obr. 14: Závislosti konverze monomeru na polymerační době 1-24h vzorků 0DBP, 250DBP, 500DBP, 750DBP a 1000DBP při 91 °C a tlaku 100 kPa



Obr. 15: Závislosti konverze monomeru na polymeračním čase 1-24h pro vzorky 0DBP, 250DBP, 500DBP, 750DBP a 1000DBP při 91 °C a tlaku 500 kPa

Tab. 11: Výsledky gravimetrického stanovení konverze monomeru termické polymerace styrenu při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa

Čas [hod]	100 kPa	500 kPa	Skutečný rozdíl [%]	Relativní rozdíl	Průměrný relativní rozdíl
	Konverze [%]	Konverze [%]			
1	-	3,3	+ 3,3	-	1,3
2	2,1	4,9	+ 2,8	1,3	
3	3,5	8,2	+ 4,7	1,3	
4	5,6	15,9	+ 10,3	1,8	
5	6,9	18,4	+ 11,5	1,7	
6	7,5	22,3	+ 14,8	2,0	
12	18,3	35,6	+ 17,3	0,9	
24	50,3	68,7	+ 18,4	0,4	

Na obr. 14 a 15 a v tab. 12 jsou zobrazeny konverze monomeru v závislosti na době polymerace při tlaku 100 a 500 kPa při 91 °C pro koncentrace 250, 500, 750 a 1000 ppm DBP získané gravimetricky. Ze závislostí je zřejmé, že se zvyšující se koncentrací peroxidu se zvyšuje počáteční polymerační rychlost i dosažená konverze monomeru, což je očekávaný výsledek, vzhledem k většímu množství přítomných radikálů v polymeračním systému, přičemž hodnoty konverzí monomeru pro polymeraci při 500 kPa jsou vyšší než u polymerace provedené při atmosférickém tlaku. U vzorků PS polymerovaných při 100 kPa a koncentraci DBP 500 ppm je po 12 hodinách polymerace stejná konverze monomeru jako u 250 ppm iniciátoru, ovšem po 24 hodinách se konverze monomeru blíží koncentraci 750 ppm iniciátoru. Snížení reakční rychlosti může být způsobeno začínajícími difúzními procesy v polymeračním systému a přítomností nehomogenit. Při tlaku 500 kPa a koncentracích DBP 250 a 500 ppm jsou dosažené konverze monomeru po 12 hodinách polymerace nižší než v případě 750 a 1000 ppm iniciátoru zřejmě vlivem nízké koncentrace radikálů. Mezi 12 a 24 hodinou polymerace se při tlaku 100 i 500 kPa objevuje značné zpomalení reakční rychlosti a tím nárůstu konverze monomeru, což by mohlo být ovlivněno nízkou koncentrací nevázaného

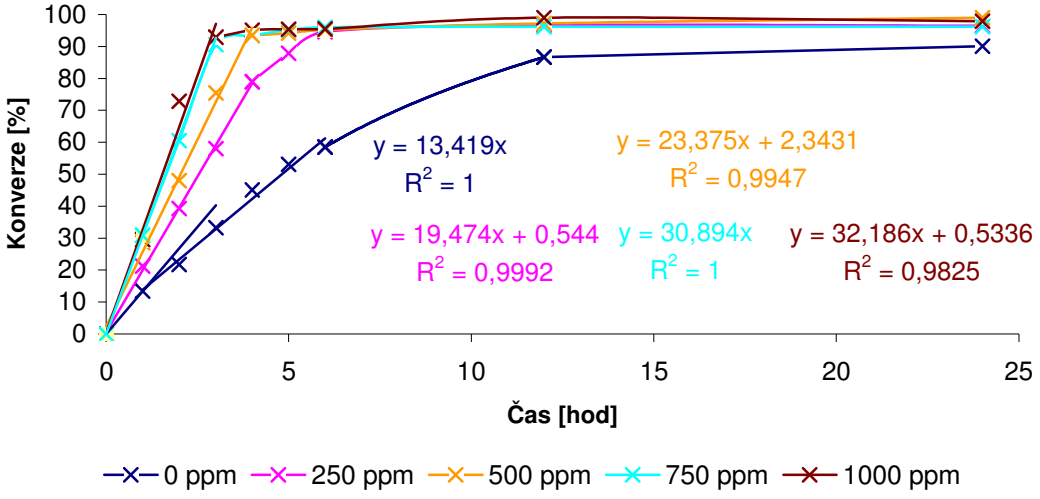
styrenu v polymeračním systému. Směrnice počátečních rychlostí polymerací jsou při obou tlacích vždy nejvyšší po dobu jedné až dvou hodin polymerace a následně dochází ke snížení polymerační rychlosti, které by mohlo být způsobeno nehomogenitami systému. Průměrné relativní rozdíly dosažených konverzí monomeru jsou srovnatelné s polymerací St v přítomnosti DLP, za dosažení až dvojnásobných konverzí monomeru po 24 hodinách polymerace. Proto je možné usuzovat, že primární fenylové radikály DBP jsou reaktivnější než primární radikály obsahující esterovou skupinu pocházející z dilauroylperoxidu.

Tab. 12: Výsledky gravimetrického stanovení konverze styrenu pro polymeraci iniciovanou dibenzoylperoxidem při teplotě 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa

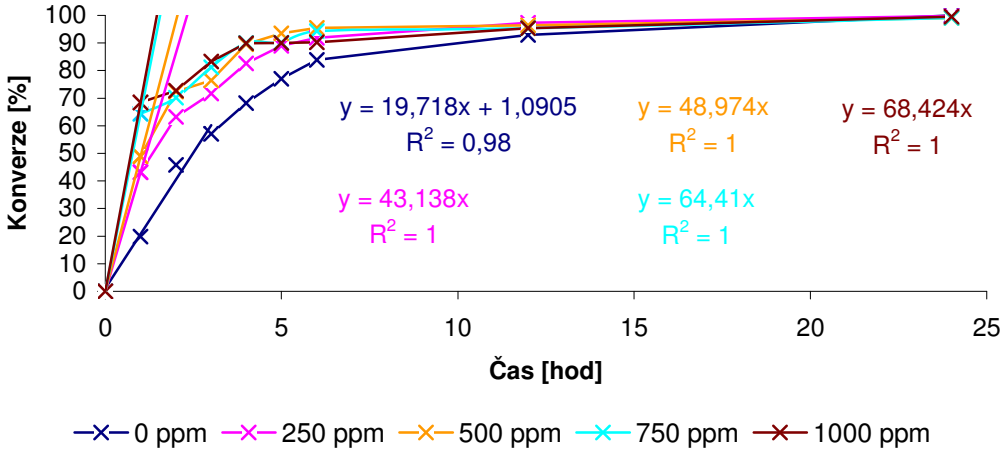
DBP [ppm]	Čas [hod]	100 kPa Konverze [%]	500 kPa Konverze [%]	Skutečný rozdíl [%]	Relativní rozdíl	Průměrný relativní rozdíl
250	1	4,8	12,2	+ 7,4	+ 1,5	0,7
	2	10,1	16,4	+ 6,3	+ 0,6	
	3	13,0	20,5	+ 7,5	+ 0,6	
	4	16,9	27,1	+ 10,2	+ 0,6	
	5	17,5	30,7	+ 13,2	+ 0,8	
	6	18,9	38,7	+ 19,8	+ 1,0	
	12	39,2	57,6	+ 18,4	+ 0,5	
	24	81,3	90,4	+ 9,1	+ 0,1	
500	1	7,0	18,8	+ 11,8	+ 1,7	0,7
	2	13,4	22,3	+ 8,9	+ 0,7	
	3	18,7	25,5	+ 6,8	+ 0,4	
	4	23,0	29,1	+ 6,1	+ 0,3	
	5	23,2	37,7	+ 14,5	+ 0,6	
	6	24,6	49,5	+ 24,9	+ 1,0	
	12	39,1	72,1	+ 33,0	+ 0,8	
	24	90,4	99,4	+ 9,0	+ 0,1	
750	1	8,8	21,6	+ 12,8	+ 1,5	0,6
	2	17,6	29,0	+ 11,4	+ 0,6	
	3	22,6	30,3	+ 7,7	+ 0,3	
	4	25,1	34,5	+ 9,4	+ 0,4	
	5	25,6	48,2	+ 22,6	+ 0,9	
	6	28,2	52,5	+ 24,3	+ 0,9	
	12	65,7	91,6	+ 25,9	+ 0,4	
	24	91,9	99,3	+ 7,4	+ 0,1	
1000	1	10,5	25,5	+ 15,0	+ 1,4	0,6
	2	20,1	31,3	+ 11,2	+ 0,6	
	3	25,5	34,2	+ 8,7	+ 0,3	
	4	27,0	43,5	+ 16,5	+ 0,6	
	5	27,8	51,3	+ 23,5	+ 0,8	
	6	32,6	58,8	+ 26,2	+ 0,8	
	12	88,5	94,1	+ 5,6	+ 0,1	
	24	99,5	99,9	+ 0,4	+ 0,0	

Pro objektivní porovnání polymeračních systémů s DLP a DBP by bylo vhodné sledovat jejich chování do úplné konverze pro stanovené podmínky polymerací. Při tlaku 500 kPa jsou konverze monomeru pro 500, 750 a 1000 ppm DBP po 24 hodinách podobné a pohybují se kolem 99 %. V průběhu polymerací dochází k různému nárůstu konverze monomeru v čase, což by mohlo souviset se změnou reakční rychlosti způsobené viskozitními efekty, nehomogenitami a lokálním přehříváním polymeračního systému.

Obr. 16 a 17 ukazují závislosti konverzí monomeru na polymeračním čase, iniciované *terc*-butylperbenzoátem při 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa.



Obr. 16 : Závislosti konverze styrenu na době polymerace 1-24h u vzorků 0TBPB, 250TBPB, 500TBPB, 750 TBPB a 1000 TBPB při 122 °C a tlaku 100 kPa



Obr. 17 : Závislosti konverze monomeru na polymeračním čase 1-24h pro vzorky 0TBPB, 250TBPB, 500TBPB, 750 TBPB a 1000 TBPB při 122 °C a tlaku 500 kPa

Tab. 13 uvádí konverze styrenu pro termicky iniciované polymerace styrenu při 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa. Při teplotě 122 °C má průběh závislosti konverze na polymeračním čase přibližně logaritmický průběh pro oba tlaky. Pro tlak 500 kPa jsou hodnoty konverze monomeru vyšší než pro 100 kPa. Konverze monomeru je při 122 °C po 24 hodinách u

termicky iniciované polymerace při tlaku 100 kPa 90,1 % a při tlaku 500 kPa 99,9 %. Ze zobrazených závislostí můžeme pozorovat, že při tlaku 500 kPa je vliv termické iniciace v polymeračním systému významnější než při atmosférickém tlaku. Při teplotě 122 °C vznikají snadno primární radikály a biradikály i pouhou termickou iniciací, zvláště u polymerace při tlaku 500 kPa. Průměrný relativní rozdíl dosažených konverzí monomeru je pro termicky iniciovanou polymeraci St při 122 °C přibližně třikrát nižší než v případě termicky iniciované polymerace styrenu při 80 °C za dosažení dvojnásobných konverzí monomeru, což značí vyšší vliv teploty oproti tlaku na termicky iniciovanou polymeraci St.

Tab. 13: Výsledky gravimetrického stanovení konverze monomeru termicky iniciované polymerace styrenu při teplotě 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa

Čas [hod]	100 kPa Konverze [%]	500 kPa Konverze [%]	Skutečný rozdíl [%]	Relativní rozdíl	Průměrný relativní rozdíl
1	13,4	19,8	+ 6,4	+ 0,5	0,5
2	21,8	45,8	+ 24,0	+ 1,1	
3	33,3	57,1	+ 23,8	+ 0,7	
4	45,1	68,2	+ 23,1	+ 0,5	
5	53,1	77,1	+ 24,0	+ 0,5	
6	58,5	83,9	+ 25,4	+ 0,4	
12	86,7	92,9	+ 6,2	+ 0,1	
24	90,1	99,9	+ 9,8	+ 0,1	

V tab. 14 jsou uvedeny konverze monomeru polymerace St iniciované *terc*-butylperbenzoátem (TBPB) pří 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa. U polymerací při tlaku 100 kPa je konverze monomeru pro koncentrace iniciátoru 250 až 1000 ppm TBPB nad hodnotou 75 % po 4 hodinách a u polymerací při tlaku 500 kPa je konverze monomeru nad hodnotou 60 % po 2 hodinách polymerace. U polymerací při atmosférickém tlaku je zvýšení konverze monomeru v čase dostatečně rychlé a ke zpomalení reakční rychlosti dochází jen při koncentraci iniciátoru 250 ppm mezi 4 a 6 hodinami polymerace zřejmě vlivem přítomnosti gel efektu případně začínajícího skelného efektu. Při tlaku 500 kPa dochází ke zpomalení polymerace po 2 hodinách při koncentraci iniciátoru 250 a 500 ppm a po jedné hodině při koncentracích iniciátoru 750 a 1000 ppm. Pokles reakčních rychlostí nastává nad konverzí monomeru 65 %, což může být způsobeno přítomností gel efektu. V přítomnosti iniciátoru TBPB polymeruje styren velmi dobře a je dosaženo vysokých konverzí monomeru během prvních 5 hodin polymerace i při teplotě poločasu rozpadu iniciátoru 1 hodina. TBPB má dva strukturně odlišné primární radikály, které mají různou reaktivitu, což ovlivňuje průběh polymerace. Vzhledem k tomu, že *terc*-butylperbenzoát obsahuje fenylový radikál stejně jako dibenzoylperoxid, ale zjištěné konverze monomeru jsou vyšší, dá se předpokládat, že reaktivnější je *terc*-butylový radikál. Podle dosažených výsledků konverzí monomeru v závislosti na polymeračním čase poskytuje *terc*-butylperbenzoát nejrychlejší dosažení vysoké konverze monomeru z vybraných monofunkčních iniciátorů při daných podmínkách.. Skutečný rozdíl dosažených konverzí monomerů při tlacích 100 a 500 kPa je 3 % a méně a průměrný relativní rozdíl 0,2 a 0,1, což značí malý rozdíl dosažených konverzí monomeru u polymerací při tlacích 100 i 500 kPa. Přítomnost tlaku 500 kPa nemá při použití TBPB zásadní vliv na dosaženou konverzi monomeru, ale ovlivňuje polymerační rychlost.

Tab. 14: Výsledky gravimetrického stanovení konverze monomeru pro polymerace styrenu iniciované terc-butylperbenzoátem při 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa

TBPB [ppm]	Čas [hod]	100 kPa Konverze [%]	500 kPa Konverze [%]	Skutečný rozdíl [%]	Relativní rozdíl	Průměrný relativní rozdíl
250	1	21,2	43,1	+ 21,9	+ 1,0	0,2
	2	39,3	63,2	+ 23,9	+ 0,6	
	3	58,0	71,6	+ 13,6	+ 0,2	
	4	79,0	82,6	+ 3,6	+ 0,0	
	5	87,9	89,0	+ 1,1	+ 0,0	
	6	94,6	91,9	– 2,7	– 0,0	
	12	96,7	97,3	+ 0,6	+ 0,0	
	24	96,8	99,8	+ 3,0	+ 0,0	
500	1	28,6	49,1	+ 20,5	+ 0,7	0,2
	2	48,0	72,4	+ 24,4	+ 0,5	
	3	75,4	76,5	+ 1,1	+ 0,0	
	4	93,5	89,6	– 3,9	– 0,0	
	5	94,2	93,5	– 0,7	– 0,0	
	6	95,2	95,4	+ 0,2	+ 0,0	
	12	97,2	96,4	– 0,8	– 0,0	
	24	99,0	99,1	+ 0,1	+ 0,0	
750	1	30,9	64,4	+ 33,5	+ 1,1	0,1
	2	60,5	70,1	+ 9,6	+ 0,2	
	3	90,6	81,2	– 9,4	– 0,1	
	4	93,4	90,0	– 3,4	– 0,0	
	5	95,2	90,2	– 5,0	– 0,1	
	6	96,0	94,3	– 1,7	– 0,0	
	12	96,2	95,4	– 0,8	– 0,0	
	24	96,2	99,1	+ 2,9	+ 0,0	
1000	1	29,5	68,4	+ 38,9	+ 1,3	0,1
	2	72,9	72,7	– 0,2	– 0,0	
	3	92,8	83,3	– 9,5	– 0,1	
	4	95,1	89,9	– 5,2	– 0,1	
	5	95,4	90,0	– 5,4	– 0,1	
	6	95,5	90,3	– 5,2	– 0,1	
	12	98,0	95,4	– 2,6	– 0,0	
	24	97,9	99,6	+ 1,7	+ 0,0	

4.1.2 Vliv typu iniciátoru a tlaku na molekulovou hmotnost PS

Tab. 15 udává molekulové hmotnosti M_n a M_w a indexy polydisperzity termicky iniciované polymerace styrenu při teplotě 80 °C a tlacích 100 a 500 kPa. Při atmosférickém tlaku se při prvních dvou hodinách polymerace nepodařilo izolovat vznikající polymer a proto nemohlo být provedeno stanovení M_n, M_w a PDI. Polymerační teplota 80 °C je nízká i pro termickou iniciaci polymerace styrenu bez přítomnosti iniciátoru i přes to, že monomer byl destilací zbaven přítomných inhibitorů. Radikály s biradikály vznikají na počátku polymerace

pomalu. Termicky iniciovaná polymerace probíhá bez přítomnosti iniciátoru a je neřízená. U polymerace St iniciované termicky při 80 °C při tlaku 100 kPa se M_n pohybují mezi 315 700 a 427 900 g·mol^{-1}, M_w mezi 790 100 a 901 400 g·mol^{-1} a indexy polydisperzity kolem hodnoty 2, což je typická hodnota pro radikálové polymerace. To, že molekulové hmotnosti nevyjadřují jasný trend by mohlo být způsobeno neřízeností polymerace, nízkou polymerační teplotou a možností depolymerace. Při tlaku 500 kPa je dosahováno u termicky iniciované polymerace přibližně stejných M_n jako při atmosférickém tlaku, avšak dosažené M_w jsou průměrně vyšší o 330 000 g·mol^{-1} a mají výraznější rostoucí trend, stejně jako koeficienty polydisperzity, než v případě polymerace při 100 kPa. Působením pětinásobného tlaku na termickou polymeraci styrenu je dosaženo vyšší M_w, což značí přítomnost více delších řetězců. Poklesy M_w ve 3 a 6 hodinách polymerace by mohly být způsobeny neřízeností polymerace a případně možnou depolymerací způsobenou nehomogenitami systému a lokálním přehříváním polymeračního systému. V tab. 16 je uvedeno statistické vyhodnocení M_n a M_w. Skutečný rozdíl molekulových hmotností υ a relativní rozdíl molekulových hmotností φ při tlacích 100 a 500 kPa byl počítán pomocí rovnic (23), (24), (25) a (26), kde M_{n100} je M_n polystyrenu získaného polymerací při 100 kPa, M_{n500} je M_n polystyrenu získaného polymerací při 500 kPa, M_{w100} je M_w polystyrenu získaného polymerací při 100 kPa a M_{w500} je M_w polystyrenu získaného polymerací při 500 kPa.

$$\upsilon = Mn_{500} - Mn_{100} \ [\text{g·mol}^{-1}] \tag{23}$$

$$\upsilon = Mw_{500} - Mw_{100} \ [\text{g·mol}^{-1}] \tag{24}$$

$$\varphi = \frac{Mn_{500} - Mn_{100}}{Mn_{100}} \tag{25}$$

$$\varphi = \frac{Mw_{500} - Mw_{100}}{Mw_{100}} \tag{26}$$

Průměrný relativní rozdíl molekulových hmotností χ byl počítán podle rovnice (27), kde φ značí relativní rozdíl molekulových hmotností a n je počet experimentálně zjištěných bodů pro danou koncentraci iniciátoru.

$$\chi = \frac{\sum \varphi}{n} \tag{27}$$

Tab. 15: Výsledky GPC stanovení molekulových hmotností a indexů polydisperzity termicky iniciované polymerace styrenu při teplotě 80 °C a tlacích 100 a 500 kPa

100 kPa				500 kPa			
Čas [hod]	M_n	M_w	PDI	Čas [hod]	M_n	M_w	PDI
	[g·mol^{-1}]				[g·mol^{-1}]		
1	-	-	-	1	421 100	1 092 000	2,594
2	-	-	-	2	408 000	1 250 000	3,064
3	427 900	901 400	2,107	3	389 000	983 500	2,529
4	360 300	861 600	2,391	4	455 600	1 253 000	2,750
5	375 500	817 200	2,176	5	440 400	1 235 000	2,804
6	379 600	795 700	2,096	6	386 400	961 100	2,488
12	365 200	790 100	2,163	12	389 000	1 230 000	3,011
24	315 700	802 100	2,541	24	415 100	1 263 000	3,128

Tab. 16: Statistické vyhodnocení M_n a M_w polystyrenu připraveného termickou polymerací při 80 °C a tlacích 100 a 500 kPa

Čas [hod]	Skutečný rozdíl [g·mol^{-1}]		Relativní rozdíl		Průměrný relativní rozdíl	
	M_n	M_w	M_n	M_w	M_n	M_w
1	-	-	-	-	0,2	0,4
2	-	-	-	-		
3	– 38 900	+ 82 100	– 0,1	+ 0,1		
4	+ 95 300	+ 391 400	+ 0,3	+ 0,5		
5	+ 64 900	+ 417 800	+ 0,2	+ 0,5		
6	+ 6 800	+ 165 400	+ 0,0	+ 0,2		
12	+ 23 800	+ 439 900	+ 0,1	+ 0,6		
24	+ 99 400	+ 460 900	+ 0,3	+ 0,6		

Průměrný skutečný rozdíl M_n u termicky iniciované polymerace je 42 000 g·mol^{-1} a průměrný skutečný rozdíl M_w 330 000 g·mol^{-1}. Průměrný relativní rozdíl M_w je dvojnásobný v porovnání s průměrným relativním rozdílem M_n. Je možno říci, že zvýšení tlaku ze 100 kPa na 500 kPa má dvojnásobně vyšší vliv na tvorbu dlouhých řetězců PS. Při vyšším tlaku vzniká více delších řetězců polymeru i při termicky iniciované polymeraci, která není řízena iniciátorem.

Tab. 17 zobrazuje molekulové hmotnosti a indexy polydisperzity polymerace styrenu iniciované dilauroylperoxidem (DLP) při 80 °C a tlacích 100 a 500 kPa. Pro koncentraci 250 ppm iniciátoru je M_n téměř nezávislá na působení tlaku při polymeraci, což značí, že aplikace zvýšeného tlaku nemá výrazný vliv na tvorbu krátkých řetězců PS. Hodnoty M_w s indexy polydisperzity jsou vyšší pro polymerace styrenu provedené při tlaku 500 kPa s koncentrací iniciátoru 250 ppm, s vyjímkou hodnot po prvních 2 hodinách polymerace. Po 24 hodinách polymerace je M_w téměř dvojnásobná při 500 kPa. Při koncentraci 500 ppm DLP nejsou rozdíly hodnot molekulových hmotností a PDI tak významné jako při koncentraci 250 ppm po dobu prvních 12 hodin. Pro koncentrace 500 ppm je ve 12 a 24 hodinách polymerace M_n a M_w výrazně nižší pro tlak 500 kPa, což by mohlo být způsobeno vyšší četností terminací, vlivem difúzních efektů. Změřené molekulové hmotnosti s 750 ppm iniciátoru mají podobný trend jako u 250 ppm iniciátoru a molekulové hmotnosti s 1000 ppm iniciátoru mají podobný trend jako koncentrace 500 ppm iniciátoru. U koncentrací iniciátoru 750 ppm je dosaženo nižších hodnot molekulových hmotností a vyšších indexů polydisperzity než při 250 ppm iniciátoru a u koncentrací 1000 ppm DLP je dosaženo také nižších hodnot molekulových hmotností a vyšších indexů polydisperzity než při 750 ppm iniciátoru. Měření a polymerace by bylo vhodné zopakovat, zda nedošlo k experimentálním chybám.

Tab. 17: Výsledky GPC stanovení M_n, M_w a indexů polydisperzity PS připraveného blokovou polymerací iniciovanou dilauroylperoxidem při 80 °C a tlacích 100 a 500 kPa

DLP [ppm]	Čas [hod]	Polymerace při tlaku 100 kPa			Polymerace při tlaku 500 kPa		
		M_n	M_w	PDI	M_n	M_w	PDI
		[g·mol^{-1}]			[g·mol^{-1}]		
250	1	191 600	463 200	2,418	208 800	452 600	2,167
	2	196 400	441 000	2,245	191 700	424 800	2,216
	3	201 300	460 900	2,290	232 000	478 600	2,342
	4	254 400	487 800	1,917	259 800	627 300	2,415
	5	240 600	483 000	2,007	250 200	650 200	2,483
	6	239 300	482 000	2,015	256 900	670 900	2,611
	12	291 900	618 700	2,119	274 100	707 600	2,582
	24	303 100	681 300	2,247	335 900	1 070 000	3,185
500	1	159 900	369 400	2,310	158 600	333 000	2,099
	2	151 800	338 500	2,230	154 800	332 200	2,146
	3	157 400	349 800	2,245	173 100	391 300	2,260
	4	168 100	364 300	2,167	181 900	420 300	2,310
	5	194 000	389 600	2,201	196 100	492 300	2,510
	6	205 600	417 300	2,030	187 700	407 200	2,170
	12	239 900	526 200	2,194	208 800	452 600	2,167
	24	290 300	713 100	2,457	191 700	424 800	2,216
750	1	139 100	312 900	2,250	125 200	254 500	2,033
	2	146 100	311 600	2,133	142 600	316 200	2,217
	3	143 700	332 400	2,313	151 000	360 000	2,384
	4	167 400	358 400	2,140	168 700	387 600	2,298
	5	154 700	346 800	2,242	164 700	421 600	2,560
	6	175 600	369 400	2,104	180 200	490 400	2,721
	12	212 400	478 900	2,255	207 000	693 400	3,349
	24	255 000	671 500	2,634	276 800	1 054 000	3,809
1000	1	135 500	309 100	2,281	113 000	245 200	2,169
	2	123 300	269 900	2,189	118 400	260 100	2,197
	3	133 900	291 700	2,178	124 800	294 000	2,357
	4	153 900	319 900	2,078	139 300	321 700	2,310
	5	149 500	307 300	2,056	149 100	357 000	2,394
	6	136 400	272 000	1,995	151 000	395 900	2,622
	12	185 400	409 200	2,208	125 200	254 500	2,033
	24	237 200	627 400	2,645	142 600	316 200	2,217

V tab. 18 je uvedeno statistické vyhodnocení M_n a M_w polystyrenu připraveného izotermickou polymerací v přítomnosti dilauroylperoxidu při 80 °C a tlacích 100 a 500 kPa.

Tab. 18: Statistické vyhodnocení M_n a M_w polystyrenu připraveného blokovou polymerací iniciovanou dilauroylperoxidem při 80 °C a tlacích 100 a 500 kPa

DLP [ppm]	Čas [hod]	Skutečný rozdíl [g·mol^{-1}]		Relativní rozdíl		Průměrný relativní rozdíl	
		M_n	M_w	M_n	M_w	M_n	M_w
250	1	+ 17 200	– 10 600	+ 0,1	– 0,0	0,1	0,2
	2	– 4 700	– 16 200	– 0,0	– 0,0		
	3	+ 30 700	+ 17 700	+ 0,2	+ 0,0		
	4	+ 5 400	+ 139 500	+ 0,0	+ 0,3		
	5	+ 9 600	+ 167 200	+ 0,0	+ 0,3		
	6	+ 17 600	+ 188 900	+ 0,1	+ 0,4		
	12	– 17 800	+ 88 900	– 0,1	+ 0,1		
	24	+ 32 800	+ 388 700	+ 0,1	+ 0,6		
500	1	– 1 300	– 36 400	– 0,0	– 0,1	– 0,1	0,1
	2	+ 3 000	– 6 300	+ 0,0	– 0,0		
	3	+ 15 700	+ 41 500	+ 0,0	+ 0,1		
	4	+ 13 800	+ 56 000	+ 0,1	+ 0,2		
	5	+ 2 100	+ 102 700	+ 0,0	+ 0,3		
	6	– 17 900	– 10 100	– 0,1	– 0,0		
	12	– 31 100	– 73 600	– 0,1	– 0,1		
	24	– 98 600	– 288 300	– 0,3	– 0,0		
750	1	– 13 900	– 58 400	– 0,1	– 0,2	0,0	0,2
	2	– 3 500	+ 4 600	– 0,0	+ 0,0		
	3	+ 7 300	+ 27 600	+ 0,1	+ 0,1		
	4	+ 1 300	+ 29 200	+ 0,0	+ 0,1		
	5	+ 10 000	+ 74 800	+ 0,1	+ 0,2		
	6	+ 4 600	+ 121 000	+ 0,0	+ 0,3		
	12	– 5 400	+ 214 500	– 0,0	+ 0,4		
	24	+ 21 800	+ 382 500	+ 0,1	+ 0,6		
1000	1	– 22 500	– 63 900	– 0,2	– 0,2	– 0,1	– 0,1
	2	– 4 900	– 9 800	– 0,0	– 0,0		
	3	– 9 100	+ 2 300	– 0,1	+ 0,0		
	4	– 14 600	+ 1 800	– 0,1	+ 0,0		
	5	– 400	+ 49 700	– 0,0	+ 0,2		
	6	+ 14 600	+ 123 900	+ 0,1	+ 0,5		
	12	– 60 200	– 154 700	– 0,3	– 0,4		
	24	– 94 600	– 311 200	– 0,4	– 0,5		

Při tlaku 500 kPa má PS připravený s 500 ppm DLP nižší M_w o 288 300 g·mol^{-1} a u polymerace s 1000 ppm o 311 200 g·mol^{-1} a M_n je také nižší u polymerace s 500 a 1000 ppm iniciátoru o 98 600 a 94 600 g·mol^{-1}. Nižší molekulové hmotnosti PS připraveného při tlaku 500 kPa a nízký průměrný relativní rozdíl by mohly být způsobeny nehomogenitami v polymeračním systému a četnými terminacemi, které by nevedly k tvorbě dlouhých řetězců.

Tab. 19 udává molekulové hmotnosti a koeficienty polydisperzity termicky iniciované polymerace styrenu při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa měřené GPC.

Tab. 19: Výsledky GPC stanovení molekulových hmotností a koeficientů polydisperzity termicky iniciované polymerace styrenu při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa

Termická polymerace při tlaku 100 kPa				Termická polymerace při tlaku 500 kPa			
Čas [hod]	M_n	M_w	PDI	Čas [hod]	M_n	M_w	PDI
	[g·mol^{-1}]				[g·mol^{-1}]		
1	-	-	-	1	336 300	886 900	2,637
2	347 400	768 500	2,212	2	311 000	739 600	2,582
3	331 200	723 800	2,185	3	287 200	716 900	2,496
4	316 000	690 900	2,186	4	260 400	636 500	2,444
5	351 600	754 700	2,146	5	274 500	675 500	2,461
6	345 100	749 800	2,173	6	268 200	665 000	2,479
12	253 300	567 400	2,240	12	312 900	829 900	2,652
24	267 100	574 700	2,152	24	341 600	1 147 000	3,356

U termických polymerací při 91 °C a tlaku 500 kPa je dosahováno nižších hodnot M_n a M_w a vyšších indexů polydisperzity během prvních 6 hodin polymerace než u polymerace při atmosférickém tlaku. M_n jsou mírně vyšší a M_w s indexy polydisperzity jsou výrazně vyšší u polymerací po 12 a 24 hodinách při tlaku 500 kPa. Poklesy v molekulových hmotnostech mohou být způsobeny lokálním přehříváním a možná i depolymerací a koncentračními nehomogenitami. U termicky iniciovaných polymerací styrenu není přítomen iniciátor, který řídí průběh polymerace, proto mohou být reakce v polymeračním systému značně nesourodé, neboť závisí i na koncentraci náhodných nečistot.

Tab. 20 uvádí statistické vyhodnocení M_n a M_w polystyrenu připraveného termickou polymerací bez přítomnosti iniciátoru při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa.

Tab. 20: Statistické vyhodnocení M_n a M_w polystyrenu připraveného termicky iniciovanou polymerací bez přítomnosti iniciátoru při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa

Čas [hod]	Skutečný rozdíl [g·mol^{-1}]		Relativní rozdíl		Průměrný relativní rozdíl	
	M_n	M_w	M_n	M_w	M_n	M_w
1	-	-	-	-	– 0,0	0,2
2	– 36 400	– 28 900	– 0,1	– 0,0		
3	– 44 000	– 6 900	– 0,1	– 0,0		
4	– 55 600	– 54 400	– 0,2	– 0,1		
5	– 77 100	– 79 200	– 0,2	– 0,1		
6	– 76 900	– 84 800	– 0,2	– 0,1		
12	+ 59 600	+ 262 500	+ 0,2	+ 0,5		
24	+ 74 500	+ 572 300	+ 0,3	+ 1,0		

M_n a M_w polystyrenu připraveného termickou polymerací při 91 °C a 500 kPa jsou prvních 6 hodin nižší, což naznačuje, že pozitivní vliv tlaku na molekulovou hmotnost se projevuje až při působení tlaku delším než 12 hodin. Průměrný relativní rozdíl M_w je dvojnásobný od M_n a vliv tlaku je zde dvojnásobný stejně jako v případě termicky iniciované polymerace při 80 °C.

V tab. 21 jsou uvedeny M_n a M_w a indexy polydisperzity PS připraveného polymerací s DBP při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa, měřené GPC.

Tab. 21: Výsledky GPC stanovení molekulových hmotností a PDI vzorků PS polymerovaných s iniciátorem dibenzoylperoxidem při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa

DBP [ppm]	Čas [hod]	Polymerace při tlaku 100 kPa			Polymerace při tlaku 500 kPa		
		M_n	M_w	PDI	M_n	M_w	PDI
		[g·mol^{-1}]			[g·mol^{-1}]		
250	1	176 300	400 700	2,274	154 000	325 900	2,116
	2	200 700	408 900	2,037	160 800	346 300	2,153
	3	189 400	376 000	1,985	171 800	392 100	2,283
	4	196 300	393 800	2,007	160 300	388 200	2,422
	5	196 500	417 000	2,122	197 900	545 100	2,755
	6	176 400	322 600	1,829	192 300	514 600	2,676
	12	224 200	522 200	2,329	259 600	898 400	3,461
	24	276 800	987 900	3,569	282 000	1 056 000	3,745
500	1	138 300	300 500	2,172	105 400	210 900	2,000
	2	133 700	250 800	1,876	110 800	225 300	2,033
	3	133 500	255 000	1,910	129 500	284 300	2,196
	4	140 700	293 400	2,084	134 300	350 500	2,610
	5	134 300	271 800	2,025	145 200	391 600	2,696
	6	153 800	307 900	2,001	157 900	466 400	2,954
	12	206 600	502 800	2,434	227 500	949 400	4,173
	24	148 800	459 200	3,086	258 400	1 235 000	4,440
750	1	115 600	252 600	2,184	92 080	182 800	1,985
	2	116 700	252 000	2,159	99 720	212 600	2,132
	3	128 500	260 200	2,026	100 700	210 900	2,094
	4	128 500	265 200	2,063	118 400	325 300	2,748
	5	125 600	274 300	2,184	128 500	369 300	2,873
	6	144 100	305 200	2,117	131 500	394 300	2,999
	12	200 600	573 300	2,857	189 200	739 200	3,906
	24	197 300	664 600	3,369	191 000	824 600	4,318
1000	1	101 700	225 000	2,213	79 760	155 500	1,950
	2	104 500	253 700	2,427	90 880	186 700	2,054
	3	109 700	236 400	2,155	94 910	203 800	2,147
	4	113 000	239 500	2,119	98 960	267 300	2,541
	5	135 800	282 500	2,079	109 500	326 700	2,983
	6	135 200	296 000	2,189	134 000	456 500	3,011
	12	159 800	365 400	2,365	185 200	797 300	4,305
	24	222 300	589 800	2,653	214 800	1 011 000	4,707

Dosažené molekulové hmotnosti a indexy polydisperzity jsou vyšší u polymerace při tlaku 500 kPa. U molekulových hmotností kolem 1 000 000 g·mol^{-1} jsou koeficienty polydisperzity kolem 3 a 4, což jsou vysoké hodnoty, které značí z hlediska radikálové polymerace širokou distribuci molekulových hmotností. U polymerace při atmosférickém tlaku je po 24 hodinách polymerace dosaženo nejvyšších M_w i M_n u koncentrace iniciátoru 250 ppm a u polymerace při tlaku 500 kPa je M_w nejvyšší u koncentrace iniciátoru 500 ppm a M_n nejvyšší u koncentrace iniciátoru 250 ppm. Nejvyšší PDI po 24 hodinách polymerace měly vzorky PS

s nejvyššími M_w. Při koncentracích iniciátoru nad 250 ppm u polymerace při tlaku 100 kPa a nad 500 ppm u polymerace při tlaku 500 kPa by mohlo docházet četněji k srážkám radikálů a předčasným terminacím, případně i lokální depolymeraci vlivem přehřívání systému, což patrně vede k nižším molekulovým hmotnostem a vysokým PDI. U polymerací s DBP je při atmosférickém tlaku přítomno více kratších řetězců v polymeračních časech od 1 do 6 hodin, kdežto pro reakční časy od 12 do 24 hodin je vyšší M_n u polymerací při tlaku 500 kPa, zřejmě vlivem difúzních procesů a vzniku kratších řetězců PS. Pro koncentrace iniciátoru 250 a 500 ppm je M_w vyšší první 4 hodiny u polymerací provedených při atmosférickém tlaku a od 5 hodin polymerace je M_w vyšší u PS připravených při tlaku 500 kPa. Pro koncentraci 500 ppm nastává obdobná situace po 2 hodinách polymerace a pro koncentraci 1000 ppm po 3 hodinách polymerace. Dosažené molekulové hmotnosti ovlivňuje jak koncentrace iniciátoru, tak přítomnost tlaku a doba jeho působení. Samozřejmě dosažené molekulové hmotnosti ovlivňuje i polymerační rychlost a s ní související gel efekt a konverze monomeru. Zajímavé by bylo provést polymerace v delších časových intervalech při tlacích nad 500 kPa a teplotách nad 91 °C pro zjištění, jakých hodnot mohou molekulové hmotnosti dosáhnout. Polymerace styrenu je s DBP provedena při teplotě o 11 °C vyšší než v případě použití DLP a dosažené molekulové hmotnosti jsou vyšší pro polymeraci s dibenzoylperoxidem. I přesto se však zdá být iniciátor DLP vhodnější k blokové polymeraci styrenu než DBP, díky užší distribuci molekulových hmotností a snadnější predikci vlastností výsledného PS.

V tab. 22 je uvedeno statistické vyhodnocení M_n a M_w polystyrenu připraveného polymerací s iniciátorem DBP při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa. Průměrné relativní rozdíly M_n a M_w jsou nejvyšší u polymerace styrenu s 500 ppm iniciátoru, což značí vyšší molekulové hmotnosti u polymerací prováděných při tlaku 500 kPa. Průměrný relativní rozdíl M_w je oproti průměrnému relativnímu rozdílu M_n čtyřnásobný, z čehož je možno usoudit, že počet dlouhých makromolekul PS je přibližně čtyřnásobný oproti počtu krátkých řetězců PS a přítomnost tlaku má výrazný vliv na polymeraci styrenu v přítomnosti dibenzoylperoxidu, zřejmě díky dobré reaktivitě primárních fenylových radikálů. Nejnižší průměrné relativní rozdíly M_n se nachází u polymerací styrenu se 750 a 1000 ppm iniciátoru a nejnižší průměrný relativní rozdíl M_w se nachází u polymerace styrenu iniciované 750 ppm DBP. Při zmíněných koncentracích jsou M_n a M_w polystyrenu vyšší u polymerací provedených při 100 kPa.

Tab. 22: Statistické vyhodnocení M_n a M_w polystyrenu připraveného blokovou polymerací iniciovanou dibenzoylperoxidem při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa

DBP [ppm]	Čas [hod]	Skutečný rozdíl [g·mol^{-1}]		Relativní rozdíl		Průměrný relativní rozdíl	
		M_n	M_w	M_n	M_w	M_n	M_w
250	1	– 22 300	– 74 800	– 0,1	– 0,2	– 0,0	0,2
	2	– 39 900	– 62 600	– 0,2	– 0,2		
	3	– 17 600	+ 16 100	– 0,1	+ 0,0		
	4	– 36 000	– 5 600	– 0,2	– 0,0		
	5	+ 1 400	+ 128 100	+ 0,0	+ 0,3		
	6	+ 15 900	+ 192 000	+ 0,1	+ 0,6		
	12	+ 35 400	+ 376 200	+ 0,2	+ 0,7		
	24	+ 5 200	+ 68 100	+ 0,0	+ 0,1		
500	1	– 32 900	– 89 600	– 0,3	– 0,3	0,1	0,4
	2	– 22 900	– 25 500	– 0,2	– 0,1		
	3	– 4 000	+ 29 300	– 0,0	+ 0,1		
	4	– 6 400	+ 57 100	– 0,0	+ 0,2		
	5	+ 10 900	+ 119 800	+ 0,1	+ 0,4		
	6	+ 4 100	+ 158 500	+ 0,0	+ 0,5		
	12	+ 20 900	+ 446 600	+ 0,1	+ 0,9		
	24	+ 109 600	+ 775 800	+ 0,7	+ 1,7		
750	1	– 23 520	– 69 800	– 0,2	– 0,3	– 0,1	0,1
	2	– 16 980	– 39 400	– 0,1	– 0,2		
	3	– 27 800	– 49 300	– 0,2	– 0,2		
	4	– 10 100	+ 60 100	– 0,1	+ 0,2		
	5	+ 2 900	+ 95 000	+ 0,0	+ 0,3		
	6	– 12 600	+ 89 100	– 0,1	+ 0,3		
	12	– 11 400	+ 165 900	– 0,1	+ 0,3		
	24	– 6 300	+ 160 000	– 0,0	+ 0,2		
1000	1	– 21 940	– 69 500	– 0,2	– 0,3	– 0,1	0,3
	2	– 13 620	– 67 000	– 0,1	– 0,3		
	3	– 14 790	– 32 600	– 0,1	– 0,1		
	4	– 14 040	+ 27 800	– 0,1	+ 0,1		
	5	– 26 300	+ 44 200	– 0,2	+ 0,2		
	6	– 1 200	+ 160 500	– 0,0	+ 0,5		
	12	+ 25 400	+ 431 900	+ 0,2	+ 1,2		
	24	– 7 500	+ 421 200	– 0,0	+ 0,7		

V tab. 23 jsou uvedeny molekulové hmotnosti a PDI termicky iniciované polymerace styrenu při teplotě 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa. Při teplotě 122 °C komplikuje průběh polymerace zřejmě gel efekt, v případě polymerace při tlaku 100 kPa po 6 hodinách polymerace a u polymerace při tlaku 500 kPa po 3 hodinách polymerace. Termicky iniciovaná polymerace probíhá při teplotě 122 °C poměrně rychle, viz. obr. 16 a 17 na str. 48 a nejsou pozorovány žádné výrazné poklesy v molekulových hmotnostech v čase, mimo pokles M_w po 6 hodinách polymerace při tlaku 500 kPa, což by mohlo být způsobeno přítomností skelného

efektu a dalším snížením polymerační rychlosti při konverzi monomeru nad 80 %. Rozdíl M_n a M_w není výrazný při tlaku 100 a 500 kPa, což naznačuje, že při teplotě 122 °C nemá tlak tak výrazný vliv na dosaženou molekulovou hmotnost při termicky iniciované polymeraci styrenu.

Tab. 23: Výsledky GPC stanovení molekulových hmotností a PDI polystyrenu připraveného termicky iniciovanou polymerací při 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa

Termická polymerace při tlaku 100 kPa				Termická polymerace při tlaku 500 kPa			
Čas [hod]	M_n	M_w	PDI	Čas [hod]	M_n	M_w	PDI
	[g·mol^{-1}]				[g·mol^{-1}]		
1	190 900	434 000	2,273	1	150 200	372 000	2,477
2	149 300	303 500	2,032	2	154 100	398 300	2,585
3	157 700	357 600	2,269	3	164 600	401 300	2,438
4	162 700	371 600	2,284	4	169 300	439 700	2,596
5	166 800	392 500	2,353	5	195 800	530 500	2,709
6	194 300	451 400	2,323	6	183 200	501 700	2,543
12	191 800	464 100	2,420	12	154 000	460 700	2,991
24	173 100	473 700	2,737	24	160 200	512 800	3,200

Tab. 24 zobrazuje statistické vyhodnocení M_n a M_w polystyrenu připraveného termickou polymerací při 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa. Dle skutečného rozdílu M_n jde vidět, že od 6. hodiny polymerace je M_n u polymerace styrenu při tlaku 500 kPa nižší a M_w má s dobou polymerace rostoucí trend, vyjma hodnotu ve 12 hodnách polymerace. Průměrné relativní rozdíly jsou nízké na základě čehož by bylo možno říct, že zvýšení tlaku ze 100 na 500 kPa nemá na neřízenou termickou polymeraci styrenu při 122 °C velký vliv.

Tab. 24: Statistické vyhodnocení M_n a M_w polystyrenu připraveného termicky iniciovanou polymerací při 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa

Čas [hod]	Skutečný rozdíl [g·mol^{-1}]		Relativní rozdíl		Průměrný relativní rozdíl	
	M_n	M_w	M_n	M_w	M_n	M_w
1	– 40 700	– 62 000	– 0,2	– 0,1	– 0,1	0,1
2	+ 4 800	+ 94 800	+ 0,0	+ 0,3		
3	+ 6 900	+ 43 700	+ 0,0	+ 0,1		
4	+ 6 600	+ 68 100	+ 0,0	+ 0,2		
5	+ 29 000	+ 138 000	+ 0,2	+ 0,4		
6	– 11 100	+ 50 300	– 0,1	+ 0,1		
12	– 37 800	– 3 400	– 0,2	– 0,0		
24	– 12 900	+ 39 100	– 0,1	+ 0,1		

Tab. 25 uvádí molekulové hmotnosti a PDI jednotlivých vzorků PS připravených polymerací s TBPB při 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa, měřené pomocí GPC.

Tab. 25: Výsledky GPC stanovení molekulových hmotností a indexů polydisperzity PS polymerovaného s terc-butylperbenzoátem při 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa

TBPB [ppm]	Čas [hod]	Polymerace při tlaku 100 kPa			Polymerace při tlaku 500 kPa		
		M_n	M_w	PDI	M_n	M_w	PDI
		[g·mol^{-1}]			[g·mol^{-1}]		
250	1	138 900	276 100	1,988	97 540	235 100	2,411
	2	127 600	154 800	1,996	108 500	285 800	2,635
	3	149 500	201 600	2,118	118 300	320 200	2,708
	4	163 700	376 200	2,299	135 900	354 000	2,604
	5	165 400	415 400	2,512	168 900	471 100	2,789
	6	170 800	428 400	2,509	148 000	400 300	2,704
	12	152 400	415 500	2,727	121 700	348 700	2,866
	24	145 600	399 700	2,745	140 700	451 000	3,206
500	1	118 900	237 400	1,997	107 000	312 800	2,924
	2	128 600	255 600	1,198	91 320	261 800	2,867
	3	139 800	349 900	2,503	104 700	319 500	3,051
	4	142 600	361 200	2,597	139 800	383 400	2,743
	5	150 000	370 600	2,470	126 200	380 500	3,014
	6	149 600	375 600	2,510	118 000	338 900	2,874
	12	143 800	371 800	2,585	121 600	359 700	2,957
	24	124 300	337 200	2,712	114 300	366 400	3,206
750	1	115 600	241 200	2,086	74 590	187 500	2,514
	2	116 800	254 900	2,182	78 830	222 600	2,824
	3	139 100	335 100	2,410	91 700	279 700	3,050
	4	128 600	327 000	2,542	115 200	315 800	2,742
	5	126 900	327 400	2,580	114 700	322 600	2,812
	6	136 000	337 700	2,483	103 300	290 800	2,815
	12	135 100	334 200	2,473	83 940	223 300	2,660
	24	134 800	348 600	2,586	100 400	301 900	3,007
1000	1	96 490	205 400	2,128	75 570	195 000	2,580
	2	141 500	319 000	2,254	75 230	224 300	2,981
	3	113 600	259 500	2,284	76 970	228 700	2,972
	4	114 600	268 600	2,345	111 000	320 300	2,886
	5	110 800	283 000	2,555	90 540	255 900	2,826
	6	132 400	324 000	2,447	80 060	215 600	2,693
	12	125 900	309 700	2,460	102 000	309 500	3,033
	24	108 700	267 800	2,463	88 360	282 500	3,197

Při všech použitých koncentracích iniciátoru jsou M_n, M_w a PDI podobné při tlacích 100 a 500 kPa. Výsledek by mohl být pravděpodobně způsoben tím, že pomocí TBPB je velmi rychle dosaženo vysoké konverze monomeru i při nízké polymerační teplotě během prvních 4 hodin polymerace a díky nedostatku monomeru nedochází dále k výraznému růstu polymerních řetězců. Průběh polymerace zřejmě ovlivňují gel efekt a skelný efekt, které ztěžují přístup monomeru k aktivním centrům při vysoké konverzi St a kinetika polymerace je řízena difúzí. Vlivem tlaku na difúzně řízenou polymeraci by mohly vznikat větší

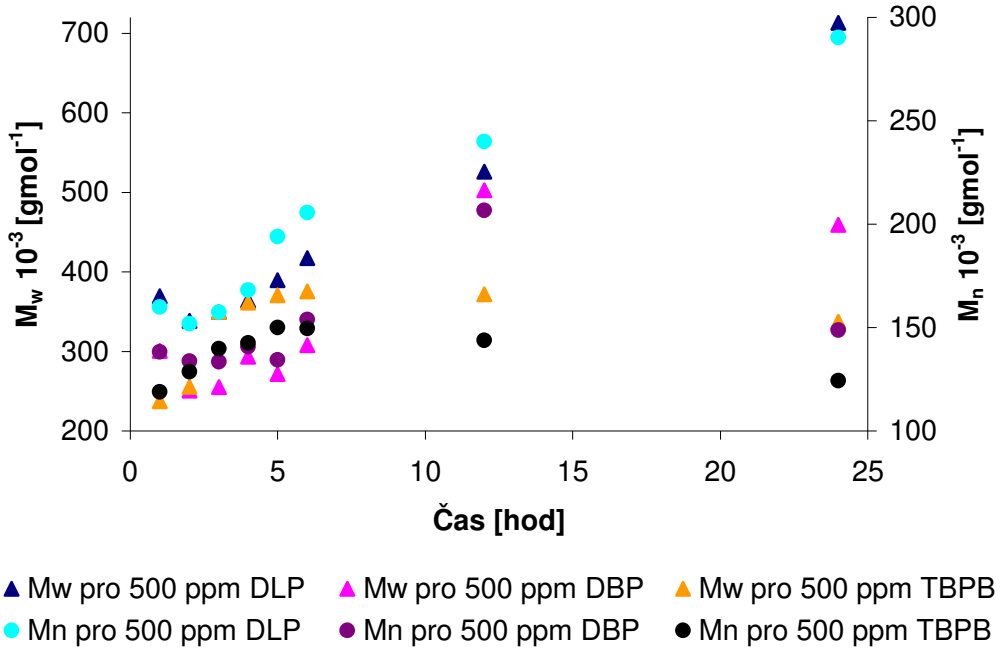
makromolekuly a současně se rozšiřovat PDI. V polymeračních systémech s TBPB je díky nízké difúzi vysoká pravděpodobnost terminací po dosažení vysokých konverzí monomeru a molekulová hmotnost už nemůže dále výrazně růst. Polymeraci styrenu v přítomnosti TBPB by bylo možná vhodné provádět při vyšší teplotě než 122 °C, kdy je poločas rozpadu iniciátoru nižší než jedna hodina, aby byla rychlost iniciace a propagace vyšší a mohly by vznikat delší řetězce. V tab. 26 je uvedeno statistické vyhodnocení M_n a M_w polystyrenu připraveného polymerací s iniciátorem TBPB při 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa.

Tab. 26: Statistické vyhodnocení M_n a M_w PS polymerovaného s terc-butylperbenzoátem při 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa

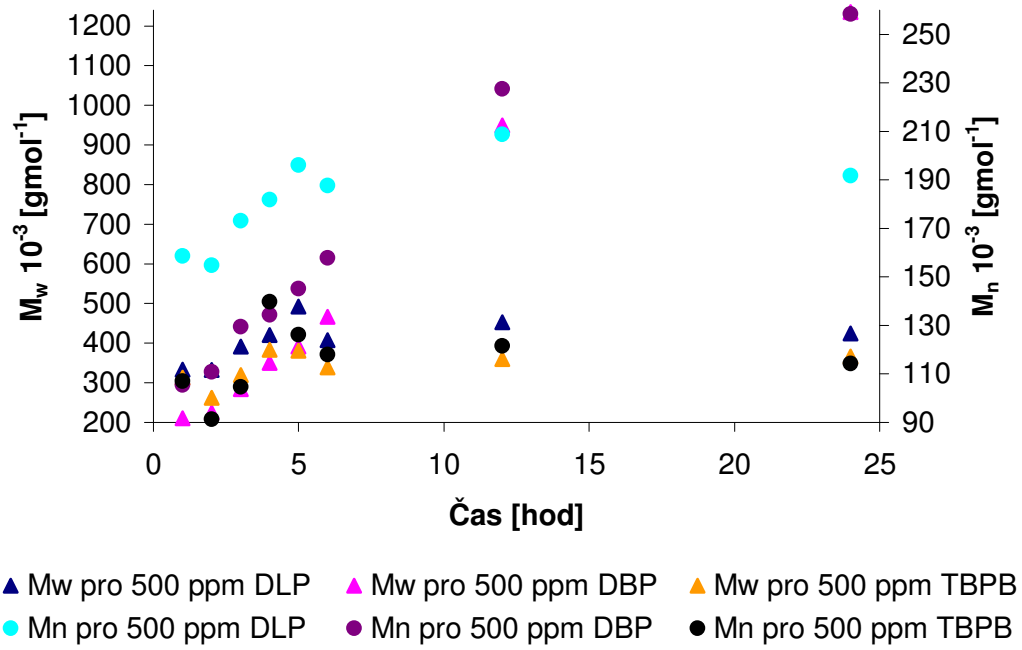
TBPB [ppm]	Čas [hod]	Skutečný rozdíl [g·mol^{-1}]		Relativní rozdíl		Průměrný relativní rozdíl	
		M_n	M_w	M_n	M_w	M_n	M_w
250	1	– 41 360	– 41 000	– 0,3	– 0,1	– 0,1	0,1
	2	– 19 100	+ 131 000	– 0,1	+ 0,8		
	3	– 31 200	+ 118 600	– 0,2	+ 0,6		
	4	– 27 800	– 22 200	– 0,2	– 0,1		
	5	+ 3 500	+ 55 700	+ 0,0	+ 0,1		
	6	– 22 800	– 28 100	– 0,1	– 0,1		
	12	– 30 700	– 66 800	– 0,2	– 0,2		
	24	– 4 900	+ 51 300	– 0,0	+ 0,1		
500	1	– 11 900	+ 75 400	– 0,1	+ 0,3	– 0,2	0,0
	2	– 37 280	+ 6 200	– 0,3	+ 0,0		
	3	– 35 100	– 30 400	– 0,3	– 0,1		
	4	– 2 800	+ 22 200	– 0,0	+ 0,1		
	5	– 23 800	+ 9 900	– 0,2	+ 0,0		
	6	– 31 600	– 36 700	– 0,2	– 0,1		
	12	– 22 200	– 12 100	– 0,2	– 0,0		
	24	– 10 000	+ 29 200	– 0,1	+ 0,1		
750	1	– 41 010	– 53 700	– 0,4	– 0,2	– 0,2	– 0,1
	2	– 37 970	– 32 300	– 0,3	– 0,1		
	3	– 47 400	– 55 400	– 0,3	– 0,2		
	4	– 13 400	– 11 200	– 0,1	– 0,0		
	5	– 12 200	– 4 800	– 0,1	– 0,0		
	6	– 32 700	– 46 900	– 0,2	– 0,1		
	12	– 51 160	– 110 900	– 0,4	– 0,3		
	24	– 34 400	– 46 700	– 0,3	– 0,1		
1000	1	– 20920	– 10400	– 0,2	– 0,1	– 0,3	– 0,1
	2	– 66270	– 94700	– 0,5	– 0,3		
	3	– 36630	– 30800	– 0,3	– 0,1		
	4	– 3600	+ 51700	– 0,0	+0,2		
	5	– 20260	– 27100	– 0,2	– 0,1		
	6	– 52340	– 108400	– 0,4	– 0,3		
	12	– 23900	– 200	– 0,2	– 0,0		
	24	– 20340	+14700	– 0,2	+0,1		

Průměrné relativní rozdíly M_n i M_w dosažených molekulových hmotností jsou nízké a vliv tlaku u polymerace styrenu s iniciátorem TBPB je málo významný, neboť je dosaženo během prvních 4 hodin polymerace vysokých konverzí monomeru a tím, že v polymeračním systému je zřejmě nedostatek monomeru se pravděpodobně nemohou tvořit výrazně delší řetězce PS.

Na obr. 18 a 19 jsou uvedeny závislosti M_n a M_w polystyrenu na době polymerace pro polymerace styrenu iniciované monofunkčními iniciátory dibenzoylperoxidem, dilauroylperoxidem a *terc*-butylperbenzoátem při tlacích 100 a 500 kPa.



Obr. 18: Závislosti Mn a Mw připraveného polystyrenu na době polymerace 1-24h u polymerace styrenu iniciované monofunkčními iniciátory při tlaku 100 kPa

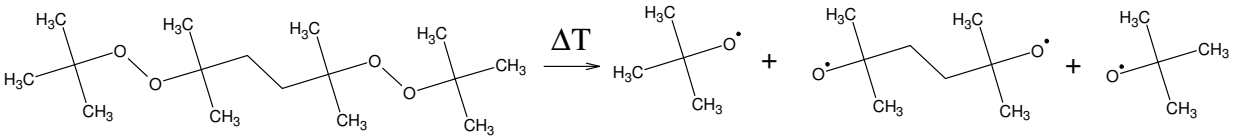


Obr. 19: Závislost Mn a Mw připraveného polystyrenu na době polymerace 1-24h u polymerace styrenu iniciované monofunkčními iniciátory při tlaku 500 kPa

Byly zobrazeny závislosti M_n a M_w na době polymerace pro polymerace styrenu iniciované monofunkčními iniciátory s koncentrací peroxidu 500 ppm při 100 a 500 kPa. Závislosti však není možné proložit při koncentraci 500 ppm ani při jiných koncentracích iniciátorů a proto nebyla data dále graficky zpracována.

4.2 Polymerace iniciovaná bifunkčními iniciátory

Mezi bifunkční iniciátory patří Luperox 101 (L101) a Luperox 256 (L256). Rozpadem iniciátoru L256 vznikají dva monoradikály a jeden biradikál, viz obr. 1 na str. 12. L256 má dvě dekompoziční konstanty, které mohou vést k bimodální distribuci molekulových hmotností. Radikály mohou také dekarboxylovat nebo se β-štěpit [*12, 13*]. Iniciátor L101 po rozpadu poskytuje dva monoradikály, které jsou si rovnocenné a jeden primární biradikál, jak ukazuje obr. 20.

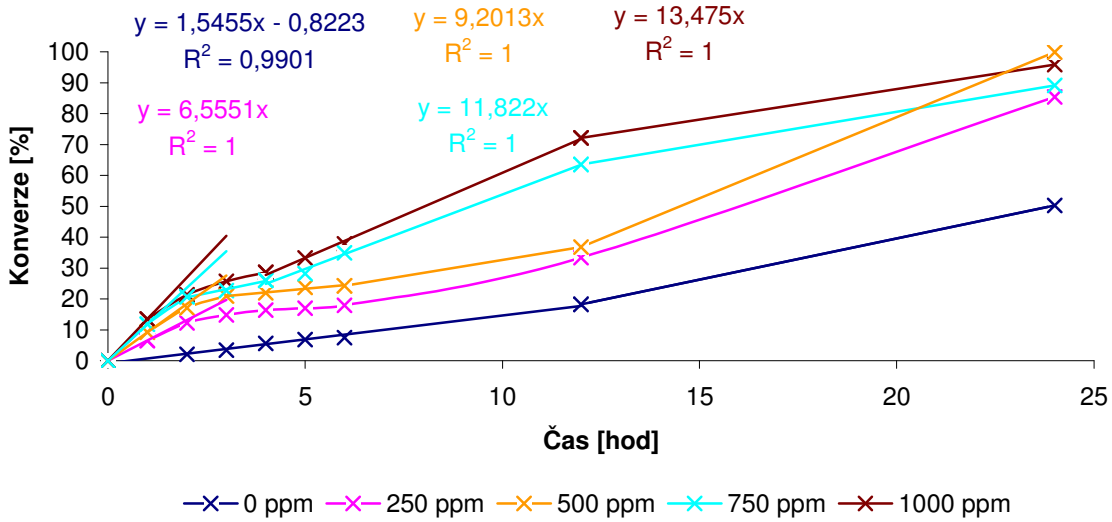


Obr. 20: Termický rozklad molekuly iniciátoru Luperox 101

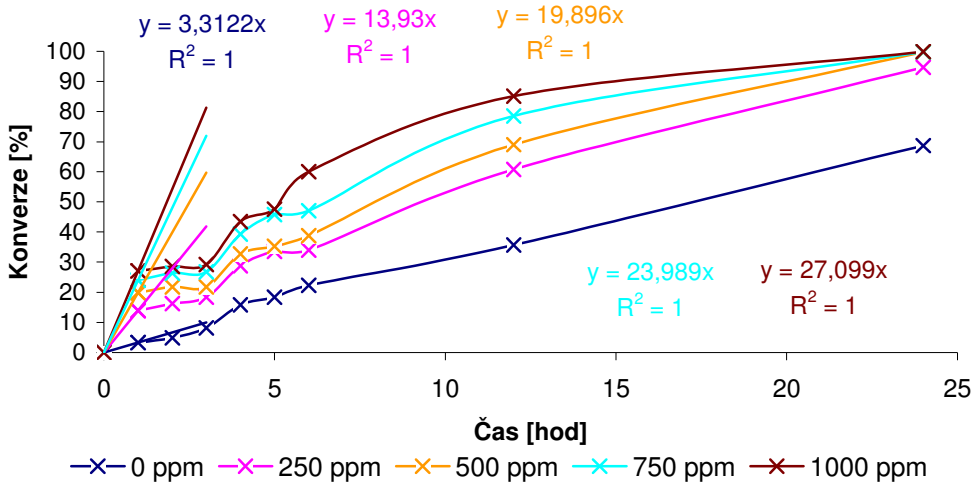
Polymerační rychlost reakce biradikálu s monomerem a monofunkčního radikálu s monomerem bývá zpravidla odlišná a kinetika reakce velmi komplikovaná [*12*].

4.2.1 Vliv iniciátoru a tlaku na konverzi monomeru

Obr. 21 a 22 jsou uvádějí závislosti konverzí monomeru polymerace styrenu iniciované Luperoxem 256 při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa.



Obr. 21: Závislosti konverze na polymerační době 1-24h pro vzorky 0L256, 250L256, 500L256, 750 L256 a 1000 L256 při 91 °C a tlaku 100 kPa



Obr. 22: Závislosti konverze na době polymerace 1-24h vzorků 0L256, 250L256, 500L256, 750 L256 a 1000 L256 při 91 °C a tlaku 500 kPa

Konverze monomeru termicky iniciované polymerace styrenu při 91 °C jsou uvedeny v tab. 11 na str. 46. Polymerace styrenu v přítomnosti iniciátorů DBP a L256 byla provedena při stejných podmínkách, protože teplota poločasů rozpadu odpovídající jedné hodině pro oba peroxidy je 91 °C. V tab. 27 jsou uvedeny konverze monomeru polymerace styrenu iniciované L256 při teplotě 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa. Při koncentracích 250 až 1000 ppm L256 a tlaku 100 kPa je dosaženo vysokých konverzí monomeru po 24 hodinách polymerace i přes použitou nízkou reakční teplotu. U polymerace s iniciátorem L256 při 100 kPa se konverze monomeru po 24 hodinách pohybuje v rozmezí od 85,4 do 99,9 % a u polymerace při tlaku 500 kPa od 94,7 do 99,9 %. Vliv tlaku zřejmě nemá zásadní vliv na konečnou dosaženou konverzi styrenu, ale má vliv na průběh polymerace a rychlost. U polymerace při tlaku 500 kPa se u všech koncentrací iniciátoru objevuje periodicky zpomalení a nárust reakční rychlosti. Tento jev je přítomen jen při použití Luperoxu 256 jako iniciátoru polymerace styrenu při tlaku 500 kPa a proto by bylo vhodné experiment zopakovat kvůli zjištění přesnosti experimentálních dat. Při správnosti dat závislostí konverze monomeru na čase by bylo možno vysvětlit periodické zpomalování polymerace vlivem difúze a zrychlování polymerace lokálním přehříváním. Děje by mohly souviset také se síťováním a velkými nehomogenitami polymeračního systému. Konverze monomeru je u polymerace při 100 kPa s koncentrací iniciátoru 500 ppm po 24 hodinách nejvyšší ze všech pozorovaných závislostí konverzí a dokonce se přibližně rovná konverzi monomeru s 500 ppm iniciátoru při tlaku 500 kPa. V polymeračním systému je pravděpodobně dostatečná koncentrace radikálů a aktivních center a ani vlivem gel efektu nenastává zpomalení reakce mezi 12 a 24 hodinou polymerace. Na výsledek však může mít vliv i případná experimentální chyba a bylo by vhodné měření zopakovat. Pro koncentrace 750 a 1000 ppm L256 při tlaku 100 kPa nastává mezi 12 a 24 hodinou polymerace ke zpomalení reakce zřejmě vlivem gel efektu nad 60% konverzi monomeru. Polymeraci při vyšších konverzích monomeru řídí difúzní procesy. Při koncentracích 500, 750 a 1000 ppm iniciátoru je dosažená konverze monomeru po 24 hodinách polymerace při tlaku 500 kPa nad 99 %, což by mohlo vpodstatě znamenat, že k dosažení vysoké konverze monomeru při tlaku 500 kPa postačuje koncentrace 500 ppm iniciátoru. Tento jev se objevuje i při polymeraci styrenu s jednofunkčním iniciátorem DBP

při koncentracích iniciátoru 500, 750 a 1000 ppm a tlaku 500 kPa. Bylo by přínosem zjistit, zda při dalším zvýšení tlaku bude stačit k dosažení stejně vysoké konverze monomeru menší koncentrace L256 než 500 ppm. L256 je dobrým iniciátorem polymerace styrenu i při zvolené nízké polymerační teplotě. V porovnání s DBP je jeho účinnost při stejné polymerační teplotě mírně lepší díky jeho bifunkčnosti [***12***].

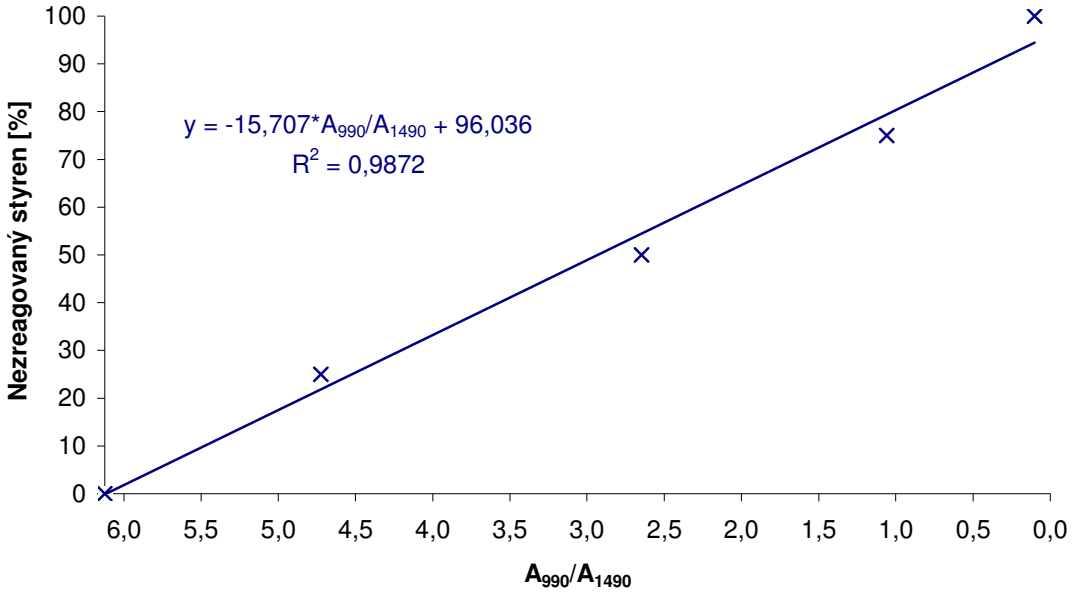
Tab. 27: Výsledky gravimetrického stanovení konverze monomeru polymerace styrenu iniciované Luperoxem 256 při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa

L256 [ppm]	Čas [hod]	100 kPa	500 kPa	Skutečný rozdíl [%]	Relativní rozdíl	Průměrný relativní rozdíl
		Konverze [%]	Konverze [%]			
250	1	6,6	13,9	+ 7,3	+ 1,1	0,7
	2	12,2	16,2	+ 4,0	+ 0,3	
	3	14,9	18,3	+ 3,4	+ 0,2	
	4	16,4	28,7	+ 12,3	+ 0,8	
	5	17,0	33,5	+ 16,5	+ 1,0	
	6	17,9	33,9	+ 16,0	+ 0,9	
	12	33,4	60,7	+ 27,3	+ 0,8	
	24	85,4	94,7	+ 9,3	+ 0,1	
500	1	9,2	19,9	+ 10,7	+ 1,2	0,5
	2	17,1	21,7	+ 4,6	+ 0,3	
	3	20,9	21,8	+ 0,9	+ 0,0	
	4	22,0	32,7	+ 10,7	+ 0,5	
	5	23,8	35,2	+ 11,4	+ 0,5	
	6	24,3	38,7	+ 14,4	+ 0,6	
	12	36,8	69,0	+ 32,2	+ 0,9	
	24	99,9	99,8	– 0,1	– 0,0	
750	1	11,8	24,0	+ 12,2	+ 1,0	0,4
	2	20,7	26,3	+ 5,6	+ 0,3	
	3	22,7	26,8	+ 4,1	+ 0,2	
	4	26,1	39,3	+ 13,2	+ 0,5	
	5	28,1	45,7	+ 17,6	+ 0,6	
	6	34,9	47,1	+ 12,2	+ 0,3	
	12	63,5	78,6	+ 15,1	+ 0,2	
	24	89,1	99,8	+ 10,7	+ 0,1	
1000	1	13,5	27,1	+ 13,6	+ 1,0	0,4
	2	21,4	28,6	+ 7,2	+ 0,3	
	3	25,7	29,2	+ 3,5	+ 0,1	
	4	28,6	43,4	+ 14,8	+ 0,5	
	5	33,3	47,5	+ 14,2	+ 0,4	
	6	37,8	60,0	+ 22,2	+ 0,6	
	12	72,1	85,2	+ 13,1	+ 0,2	
	24	95,9	99,9	+ 4,0	+ 0,0	

Nejvyšší průměrný relativní rozdíl dosažených konverzí monomeru je 0,7 pro koncentraci

250 ppm L256 a nejnižší je 0,4 pro koncentrace 750 a 1000 ppm. Se zvyšující se koncentrací iniciátoru je vliv pětinásobného tlaku na polymeraci styrenu méně významný a po 24 hodinách polymerace je dosaženo podobných konverzí monomeru.

U vzorků polymerovaných s L256 při atmosférickém tlaku byla použita FTIR spektroskopie k ověření stanovení konverze monomeru. Pomocí tablet s NaSS a PS byla setrojena kalibrační křivka pro konverze styrenu 0, 25, 50, 75 a 100 %, která je na obr. 23. Z kalibrační křivky byla podle rovnice přímky $y = -15{,}707 \cdot A_{990}/A_{1490} + 96{,}036$ počítána hmotnostní koncetrace nezreagovaného monomeru (y) a konverze monomeru (α), která je rovna $\alpha = 100 - y$ [%].

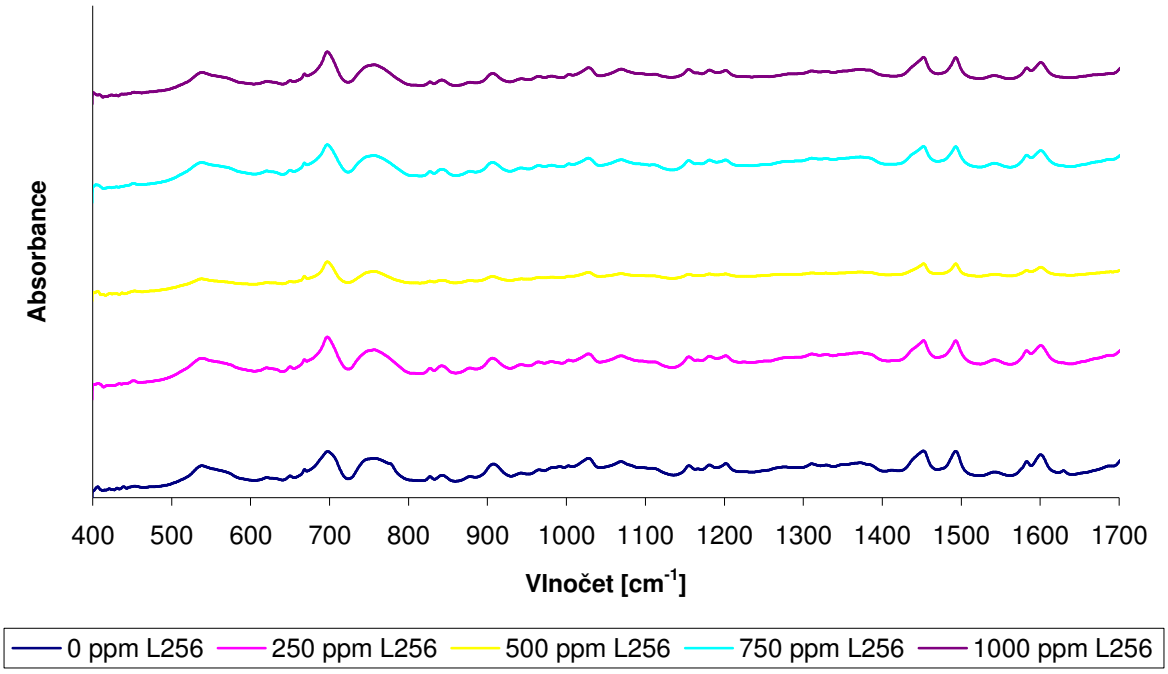


Obr. 23: Kalibrační křivka pro stanovení množství nezreagovaného styrenu a konverze monomeru ve vzorcích PS pomocí FTIR měření

Plocha píku A_{990} odpovídá integrální intenzitě píku vibrací dvojných vazeb C=C přítomných v monomeru a plocha píku A_{1490} odpovídá integrální intenzitě píku vibrací jednoduchých vazeb C–H v PS. V kalibrační křivce se vazby C=C nacházejí při vlnočtu 990 cm^{-1} a ve vzorcích PS jsou vibrace mírně posunuty k 900 cm^{-1} **[*38*, *40*]**. K vytvoření kalibrační křivky byly uvažovány také píky o vlnočtech 490, 645, 848, 1400 a 1710 cm^{-1} pro C=C vazby a 1450 a 1570 cm^{-1} pro aromatický kruh, ale nejvyšší spolehlivost přimky byla získána poměrem ploch píků A_{990}/A_{1490}.

Na obr. 24 je FTIR spektrum vzorků polystyrenu získaných polymerací styrenu s 0, 250, 500, 750 a 1000 ppm L256 při 91 °C a atmosférickém tlaku po 24 hodinách polymerace. V měřeném spektru je vidět, že plochy píků při 900 cm^{-1} se mírně zmenšují s rostoucí koncentrací peroxidu, změna však není velmi výrazná. U vzorku PS polymerovaném s 0 ppm L256 byla konverze monomeru podle gravimetrického měření nad hodnotou 50 % a u koncentrací 250 až 1000 ppm L256 byly konverze monomeru nad 85 %, viz. tab. 11 na str. 46 a tab. 27 na str. 65. Plochy píků při 1490 cm^{-1} mají téměř stejnou, jen mírně se zvětšující plochu s rostoucí koncentrací iniciátoru, což značí mírný růst konverze monomeru. Důležité jsou však k vyhodnocení konverze monomeru poměry ploch píků A_{990}/A_{1490}. Vzorek

polymerovaný s 500 ppm L256 vykazuje nejmenší absorbanci zřejmě z důvodu mírně nižší tloušťky měřené tablety. Na samotné stanovení konverze monomeru nemá tloušťka tablety vliv, neboť konverze monomeru je počítána z poměrů daných píků.



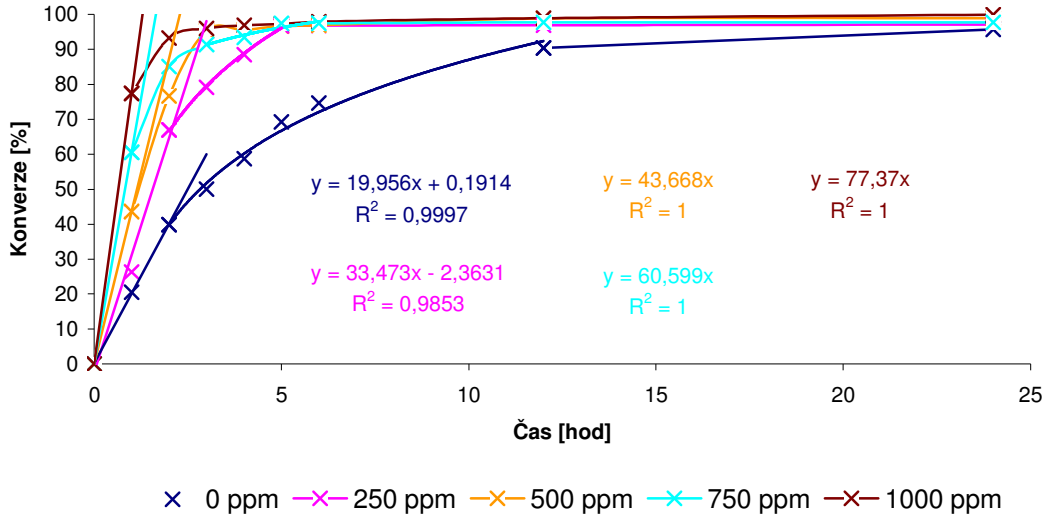
Obr. 24: FTIR spektrum PS vzorků získaných polymerací styrenu s 0, 250, 500, 750 a 1000 ppm L256 při 91 °C a tlaku 100 kPa po 24 hodinách polymerace

V tab. 28 jsou uvedeny výsledky konverzí monomeru pro polymerace St iniciované L256 při 91 °C a 100 kPa z měření FTIR. Konverze monomeru zjištěné pomocí FTIR se liší i o 15 % od gravimetrických měření. U nízkých konverzí monomeru zjištěných gravimetricky jsou změřené hodnoty FTIR vyšší a u vyšších konverzí styrenu jsou hodnoty FTIR nižší. Rozdíly mohou být způsobeny odpařováním monomeru při měření a možným nedokonalým rozetřením vzorků PS s vysokou konverzí, které byly po polymeraci v pevném stavu. Proto bylo za správné měření považováno stanovení konverze monomeru gravimetricky.

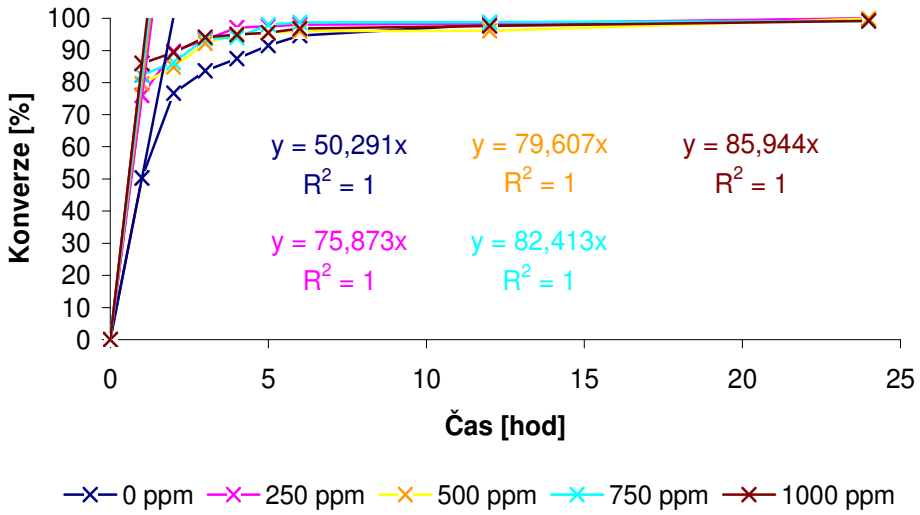
Tab. 28: Výsledky konverze monomeru pro polymeraci styrenu iniciovanou Luperoxem 256 při 91 °C a tlaku 100 kPa měřené pomocí FTIR

	L256 [ppm]				
	0	250	500	750	1000
Čas [hod]	Konverze monomeru [%]				
1	4,0	11,1	12,3	12,5	12,1
2	6,5	13,1	14,6	14,7	19,0
3	8,8	14,1	18,2	15,3	22,2
4	11,4	14,4	25,5	16,6	25,6
5	13,7	16,7	27,7	17,2	28,8
6	15,0	17,9	33,6	20,7	35,2
12	17,6	18,5	60,0	29,0	77,5
24	43,5	71,4	84,7	81,2	93,7

Obr. 25 a 26 zobrazují závislosti konverzí monomeru na polymerační době při použití iniciátoru L101, teplotě 134 °C a tlacích 100 a 500 kPa stanovené gravimetricky.



Obr. 25: Závislosti konverze monomeru na době polymerace 1-24h u vzorků 0L101, 250L101, 500L101, 750L101 a 1000L101 při 134 °C a tlaku 100 kPa



Obr. 26: Závislosti konverze monomeru na polymerační době 1-24h vzorků 0L101, 250L101, 500L101, 750L101h a 1000L101 při 134 °C a tlaku 500 kPa

Tab. 29 ukazuje konverze monomeru pro termicky iniciovanou polymeraci styrenu při 134 °C a tlacích 100 a 500 kPa. Nárůst konverze monomeru styrenu v čase má při 134 °C přibližně exponenciální průběh, zvláště při tlaku 500 kPa. Při tlaku 500 kPa jsou hodnoty vyšší než při tlaku 100 kPa, ovšem po 24 hodinách polymerace je rozdíl mezi dosaženými konverzemi monomeru pouze 4,2 %. Průměrný relativní rozdíl je 0,5. Primární radikály vznikají při teplotě 134 °C snadno a termická polymerace má při teplotě 134 °C již značný vliv na průběh polymerace iniciované L101.

Tab. 29: Výsledky gravimetrického stanovení konverze monomeru termicky iniciované polymerace styrenu při 134 °C a tlacích 100 a 500 kPa

Čas [hod]	100 kPa	500 kPa	Skutečný rozdíl [%]	Relativní rozdíl	Průměrný relativní rozdíl
	Konverze [%]	Konverze [%]			
1	20,5	50,3	+ 29,8	+ 1,5	0,5
2	39,9	76,6	+ 36,7	+ 0,9	
3	50,1	83,7	+ 33,6	+ 0,7	
4	58,8	87,5	+ 28,7	+ 0,5	
5	69,3	91,6	+ 22,3	+ 0,3	
6	74,7	94,6	+ 19,9	+ 0,3	
12	90,4	98,1	+ 7,7	+ 0,1	
24	95,7	99,9	+ 4,2	+ 0,0	

V tab. 30 jsou zaznamenány konverze monomeru při polymeraci styrenu iniciované L101 při 134 °C a tlacích 100 a 500 kPa. Při tlaku 100 i 500 kPa dochází ke zpomalení reakční rychlosti po 2 hodinách polymerace. Při tlaku 500 kPa je však dosahováno vyšších hodnot konverzí monomeru. Po 24 hodinách polymerace se nachází konverze monomeru se všemi koncentracemi iniciátoru nad hodnotou 97 % pro tlak 100 kPa a pro tlak 500 kPa je konverze monomeru nad 99 %. L101 je vhodný pro polymeraci styrenu a dosažené konverze monomeru jsou vysoké i při nížších polymeračních rychlostech u polymerace při atmosférickém tlaku, viz obr. 25 na str. 68. Průměrný relativní rozdíl dosažených konverzí monomeru je nejvyšší u polymerací styrenu iniciovaných 250 ppm iniciátoru. Koncentrace 250 ppm je zřejmě nízká a vliv tlaku působí na polymerační rychlost a nárůst konverze monomeru s časem. U koncentrací 500 a 750 ppm L101 je průměrný relativní rozdíl dosažených konverzí styrenu 0,1 a vliv tlaku se zde projevuje méně. U koncentrace 1000 ppm L101 je průměrný relativní rozdíl dosažených konverzí monomeru roven 0 a podle dosažených konverzí monomeru a průběhu polymerace je vliv tlaku na polymeraci téměř zanedbatelný.

Tab. 30: Výsledky gravimetrického stanovení konverze monomeru polymerace styrenu iniciované L101 při 134 °C a tlacích 100 a 500 kPa

L101 [ppm]	Čas [hod]	100 kPa Konverze [%]	500 kPa Konverze [%]	Skutečný rozdíl [%]	Relativní rozdíl	Průměrný relativní rozdíl
250	1	26,4	75,9	+ 49,5	+ 1,9	0,3
	2	67,0	89,8	+ 22,8	+ 0,3	
	3	79,2	93,3	+ 14,1	+ 0,2	
	4	88,5	97,1	+ 8,6	+ 0,1	
	5	96,7	97,6	+ 0,9	+ 0,0	
	6	96,8	98,0	+ 1,2	+ 0,0	
	12	96,9	98,4	+ 1,5	+ 0,0	
	24	97,1	100,0	+ 2,9	+ 0,0	
500	1	43,7	79,6	+ 35,9	+ 0,8	0,1
	2	76,7	84,9	+ 8,2	+ 0,1	
	3	95,3	92,3	– 3,0	– 0,0	
	4	95,6	95,2	– 0,4	– 0,0	
	5	96,6	95,6	– 1,0	– 0,0	
	6	96,9	96,0	– 0,9	– 0,0	
	12	98,8	96,1	– 2,7	– 0,0	
	24	98,9	99,9	+ 1,0	+ 0,0	
750	1	60,6	82,4	+ 21,8	+ 0,4	0,1
	2	85,1	86,3	+ 1,2	+ 0,0	
	3	91,4	93,6	+ 2,2	+ 0,0	
	4	93,4	94,0	+ 0,6	+ 0,0	
	5	97,4	98,0	+ 0,6	+ 0,0	
	6	97,5	98,7	+ 1,2	+ 0,0	
	12	97,7	98,8	+ 1,1	+ 0,0	
	24	97,8	99,1	+ 1,3	+ 0,0	
1000	1	77,4	85,9	+ 8,5	+ 0,1	0,0
	2	93,3	89,3	– 4,0	– 0,0	
	3	95,9	94,1	– 1,8	– 0,0	
	4	96,9	94,9	– 2,0	– 0,0	
	5	97,3	95,5	– 1,8	– 0,0	
	6	97,9	96,9	– 1,0	– 0,0	
	12	98,9	97,6	– 1,3	– 0,0	
	24	100,0	99,2	– 0,8	– 0,0	

4.2.2 Vliv použitého iniciátoru a tlaku na molekulovou hmotnost PS

V tab. 31 jsou uvedeny molekulové hmotnosti M_n a M_w a indexy polydisperzity jednotlivých vzorků polymerace styrenu iniciované různými koncentracemi Luperoxu 256 při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa měřené pomocí GPC. Hodnoty M_n, M_w, jejich statistické vyhodnocení a indexy polydisperzity termicky iniciovaných polymerací styrenu při 91 °C se nacházejí v tab. 19 a 20 na str. 55, jelikož byly připraveny při stejných podmínkách.

Tab. 31: Výsledky GPC stanovení molekulových hmotností a PDI polystyrenu připraveného iniciací polymerace Luperoxem 256 při 91 °C a tlaku 100 a 500 kPa

L256 [ppm]	Čas [hod]	Polymerace při tlaku 100 kPa			Polymerace při tlaku 500 kPa		
		M_n	M_w	PDI	M_n	M_w	PDI
		[g·mol^{-1}]			[g·mol^{-1}]		
250	1	132 000	286 500	2,169	174 300	394 400	2,263
	2	159 800	301 600	2,206	167 800	386 900	2,306
	3	173 500	344 500	2,186	192 300	495 400	2,576
	4	181 500	372 000	2,050	168 100	497 600	2,960
	5	196 500	411 400	2,093	197 900	526 200	2,658
	6	195 600	438 400	2,242	235 300	693 400	2,948
	12	256 900	638 700	2,486	270 600	987 300	3,648
	24	290 600	882 100	3,036	285 400	1 050 000	3,680
500	1	108 700	211 700	1,948	125 400	272 200	2,171
	2	126 500	253 600	2,005	145 900	354 100	2,428
	3	137 200	273 800	1,996	148 300	356 000	2,401
	4	145 200	287 000	1,976	172 600	500 200	2,898
	5	160 600	355 900	2,216	162 000	458 100	2,828
	6	158 000	345 000	2,184	179 100	526 800	2,941
	12	186 800	486 800	2,606	254 600	956 700	3,758
	24	263 000	857 200	3,250	242 200	948 600	3,917
750	1	90 260	185 100	2,051	102 300	220 100	2,152
	2	103 900	208 400	2,007	113 000	267 200	2,364
	3	113 800	236 300	2,077	127 600	341 700	2,678
	4	132 900	286 600	2,156	128 400	359 700	2,800
	5	138 400	312 900	2,262	150 300	439 500	2,925
	6	148 600	351 700	2,366	148 800	460 500	3,094
	12	174 200	464 400	2,666	212 200	791 500	3,731
	24	189 400	580 000	3,062	216 000	917 900	4,250
1000	1	81 400	163 200	2,005	92 910	196 500	2,115
	2	96 410	190 500	1,976	106 900	231 300	2,163
	3	108 400	215 200	1,984	114 700	283 400	2,472
	4	122 500	263 900	2,154	136 300	381 600	2,800
	5	126 900	296 300	2,336	132 500	373 300	2,817
	6	131 800	316 900	2,404	139 100	423 900	3,046
	12	167 300	357 500	2,601	180 900	718 100	3,969
	24	185 900	396 900	2,835	167 100	752 200	4,502

Pro koncentrace iniciátoru od 250 do 1000 ppm jsou hodnoty M_n srovnatelné při tlacích 100 a 500 kPa, přítomnost tlaku zřejmě výrazně neovlivňuje tvorbu krátkých řetězců, přičemž hodnoty indexů polydisperzity jsou vyšší u polymerací prováděných při tlaku 500 kPa. M_w jsou vyšší pro polymerace prováděné při tlaku 500 kPa. U polymerací styrenu při tlaku 100 kPa není růst M_w mezi 6. a 24. hodinou tak výrazný jako u polymerace při tlaku 500 kPa. Při tlaku 500 kPa se zvyšuje nejvíce M_w s koncentrací 250 ppm L256 mezi 6. a 24 hodinou polymerace, kdy může být v polymeračním systému pravděpodobně optimální koncentrace

radikálů a konverze monomeru se nezvyšuje příliš rychle. S rostoucími koncentracemi L256 je nárůst M_w menší, příčinou by mohl být vyšší podíl terminačních reakcí, případně vysoká viskozita a s ní spojená přítomnost gel efektu.

V tab. 32 je zobrazeno statistické vyhodnocení molekulových hmotností PS připraveného blokovou polymerací iniciovanou L256 při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa

Tab. 32: Statistické vyhodnocení M_n a M_w pro PS získaný polymerací s Luperoxem 256 při 91 °C a tlacích 100 a 500 kPa

L256 [ppm]	Čas [hod]	Skutečný rozdíl [g·mol^{-1}]		Relativní rozdíl		Průměrný relativní rozdíl	
		M_n	M_w	M_n	M_w	M_n	M_w
250	1	+ 42 300	+ 107 900	+ 0,3	+ 0,4	0,1	0,4
	2	+ 8 000	+ 85 300	+ 0,1	+ 0,3		
	3	+ 18 800	+ 150 900	+ 0,1	+ 0,4		
	4	– 13 400	+ 125 600	– 0,1	+ 0,3		
	5	+ 1 400	+ 114 800	+ 0,0	+ 0,3		
	6	+ 39 700	+ 255 000	+ 0,2	+ 0,6		
	12	+ 13 700	+ 348 600	+ 0,1	+ 0,5		
	24	– 5 200	+ 167 900	– 0,0	+ 0,2		
500	1	+ 16 700	+ 60 500	+ 0,2	+ 0,3	0,1	0,5
	2	+ 19 400	+ 100 500	+ 0,2	+ 0,4		
	3	+ 11 100	+ 82 200	+ 0,1	+ 0,3		
	4	+ 27 400	+ 213 200	+ 0,2	+ 0,7		
	5	+ 1 400	+ 102 200	+ 0,0	+ 0,3		
	6	+ 21 100	+ 181 800	+ 0,1	+ 0,5		
	12	+ 67 800	+ 469 900	+ 0,4	+ 1,0		
	24	– 20 800	+ 91 400	– 0,1	+ 0,1		
750	1	+ 12 040	+ 35 000	+ 0,1	+ 0,2	0,1	0,4
	2	+ 9 100	+ 58 800	+ 0,1	+ 0,3		
	3	+ 13 800	+ 105 400	+ 0,1	+ 0,4		
	4	– 4 500	+ 73 100	– 0,0	+ 0,3		
	5	+ 11 900	+ 126 600	+ 0,1	+ 0,4		
	6	+ 200	+ 108 800	+ 0,0	+ 0,3		
	12	+ 38 000	+ 327 100	+ 0,2	+ 0,7		
	24	+ 26 600	+ 337 900	+ 0,1	+ 0,6		
1000	1	+ 11 510	+ 33 300	+ 0,1	+ 0,2	0,1	0,5
	2	+ 10 490	+ 40 800	+ 0,1	+ 0,2		
	3	+ 6 300	+ 68 200	+ 0,1	+ 0,3		
	4	+ 13 800	+ 117 700	+ 0,1	+ 0,5		
	5	+ 5 600	+ 77 000	+ 0,0	+ 0,3		
	6	+ 7 300	+ 107 000	+ 0,1	+ 0,3		
	12	+ 13 600	+ 360 600	+ 0,1	+ 1,0		
	24	– 18 800	+ 355 300	– 0,1	+ 0,9		

Průměrné relativní rozdíly M_n odpovídají 0,1 a jsou stejné pro všechny koncentrace

iniciátoru, což by mohlo znamenat, že zvyšující se koncentrace iniciátoru zřejmě nemá vliv na tvorbu krátkých řetězců PS při polymeracích s bifunkčním iniciátorem. Průměrné relativní rozdíly M_w se pohybují mezi 0,4 a 0,5, což značí, že vliv tlaku na tvorbu dlouhých řetězců PS je významnější než vliv tlaku na tvorbu krátkých řetězců PS.

V tab. 33 jsou uvedeny molekulové hmotnosti a indexy polydisperzity termicky iniciované polymerace styrenu při 134 °C. U vzorků PS termicky iniciované polymerace se při tlaku 100 kPa snižují hodnoty M_n i M_w a vzrůstá PDI po 12 hodinách reakce a při tlaku 500 kPa se snižuje M_n a M_w a vzrůstá PDI po 5 hodinách polymerace. Poklesy mohou být způsobeny neřízeností polymerace jako v předchozích případech termicky iniciovaných polymerací St.

Tab. 33: Výsledky GPC stanovení molekulových hmotností a PDI polystyrenu připraveného termicky iniciovanou polymerací při 134 °C a tlacích 100 a 500 kPa

100 kPa				500 kPa			
Čas [hod]	M_n	M_w	PDI	Čas [hod]	M_n	M_w	PDI
	[g·mol^{-1}]				[g·mol^{-1}]		
1	148 700	321 600	2,162	1	116 100	298 300	2,570
2	137 500	302 900	2,202	2	103 400	256 300	2,478
3	144 000	314 400	2,183	3	128 200	339 400	2,647
4	148 800	341 100	2,292	4	119 200	315 400	2,646
5	151 600	320 100	2,111	5	132 900	337 000	2,537
6	155 800	369 100	2,369	6	115 500	293 900	2,544
12	154 800	385 900	2,493	12	94 460	264 000	2,795
24	138 400	376 100	2,718	24	83 070	253 200	3,049

V tab. 34 je uvedeno statistické vyhodnocení molekulových hmotností PS z termicky iniciované polymerace při 134 °C a tlacích 100 a 500 kPa.

Tab. 34: Statistické vyhodnocení M_n a M_w pro PS získaný termickou polymerací styrenu při 122 °C a tlacích 100 a 500 kPa

Čas [hod]	Skutečný rozdíl [g·mol^{-1}]		Relativní rozdíl		Průměrný relativní rozdíl	
	M_n	M_w	M_n	M_w	M_n	M_w
1	– 32 600	– 23 300	– 0,2	– 0,1	– 0,2	– 0,1
2	– 34 100	– 46 600	– 0,2	– 0,2		
3	– 15 800	+ 25 000	– 0,1	+ 0,1		
4	– 29 600	– 25 700	– 0,2	– 0,1		
5	– 18 700	+ 16 900	– 0,1	+ 0,1		
6	– 40 300	– 75 200	– 0,3	– 0,2		
12	– 60 340	– 121 900	– 0,4	– 0,3		
24	– 55 330	– 122 900	– 0,4	– 0,3		

Průměrný relativní rozdíl M_n i M_w termické polymerace styrenu je nízký a záporný, což značí, že vyšších M_n a M_w je dosaženou u polymerace při tlaku 100 kPa a tlak výrazně neovlivňuje dosažené molekulové hmotnosti.

Tab. 35 uvádí M_n, M_w a PDI polystyrenu připraveného s při 134 °C a tlacích 100 a 500 kPa.

Tab. 35: Výsledky GPC stanovení M_w, M_n a indexů polydisperzity PS polymerovaného s Luperoxem 101 při 134 °C a tlacích 100 a 500 kPa

L101 [ppm]	Čas [hod]	Polymerace při tlaku 100 kPa			Polymerace při tlaku 500 kPa		
		M_n	M_w	PDI	M_n	M_w	PDI
		[g·mol^{-1}]			[g·mol^{-1}]		
250	1	117 600	197 800	2,031	94 600	216 500	2,368
	2	129 000	265 300	2,057	104 700	266 200	2,544
	3	142 800	317 500	2,224	95 680	243 600	2,546
	4	141 400	336 600	2,380	109 500	311 200	2,842
	5	94 670	225 500	2,382	94 690	249 100	2,631
	6	139 200	336 700	2,418	81 850	224 500	2,774
	12	126 000	330 500	2,623	86 840	243 500	2,804
	24	126 600	341 700	2,700	58 720	172 100	2,931
500	1	117 300	245 200	2,091	72 990	190 200	2,605
	2	119 200	277 300	2,326	82 360	239 100	2,903
	3	115 200	271 100	2,355	78 040	212 000	2,716
	4	116 200	289 100	2,488	71 290	190 800	2,676
	5	122 600	288 900	2,357	75 920	186 200	2,453
	6	126 000	293 700	2,498	70 280	177 900	2,532
	12	125 500	334 300	2,664	66 380	179 800	2,709
	24	121 400	322 000	2,651	60 020	172 000	2,866
750	1	95 870	204 200	2,130	64 210	175 800	2,738
	2	98 100	234 400	2,390	63 700	168 700	2,648
	3	93 690	220 300	2,351	60 410	158 900	2,631
	4	134 500	303 360	2,257	53 660	146 300	2,727
	5	91 520	226 500	2,475	57 900	149 600	2,693
	6	98 950	233 700	2,362	61 250	156 800	2,561
	12	111 000	288 400	2,599	58 720	170 800	2,909
	24	116 400	308 900	2,654	48 030	141 800	2,952
1000	1	81 900	196 500	2,132	49 990	140 200	2,804
	2	88 220	200 100	2,268	57 710	159 400	2,763
	3	85 830	210 800	2,456	55 230	159 300	2,884
	4	87 610	217 400	2,482	51 270	147 100	2,869
	5	95 870	242 000	2,505	54 690	142 700	2,760
	6	94 930	231 800	2,442	53 460	144 200	2,698
	12	106 900	267 400	2,502	51 350	148 300	2,889
	24	114 100	296 400	2,597	43 650	127 200	2,914

Pro koncentraci 250 ppm L101 je M_n i M_w nižší a indexy polydisperzity vyšší při tlaku 500 kPa. Mezi 12 a 24 hodinami polymerace nastává znatelný pokles molekulových hmotností a vzrůst PDI, což by mohlo být způsobeno depolymerací nebo degradací vzniklého PS. Pro koncentrace iniciátoru 500, 750 a 1000 ppm je situace podobná, M_n a M_w jsou u polymerace při tlaku 500 kPa buď velmi podobné nebo nižší od hodnot molekulových hmotností polymerace prováděné při tlaku 100 kPa a koeficienty polydisperzity jsou pro polymeraci při tlaku 500 kPa vyšší. Vhodné by bylo sledovat polymerační systémy v delším

časovém horizontu, pro zjištění, zda může ještě dojít ke zvýšení M_n a M_w po 24 hodinách polymerace.

V tab. 36 je uvedeno statistické vyhodnocení molekulových hmotností PS u polymerace iniciované L101 při 134 °C a tlacích 100 a 500 kPa.

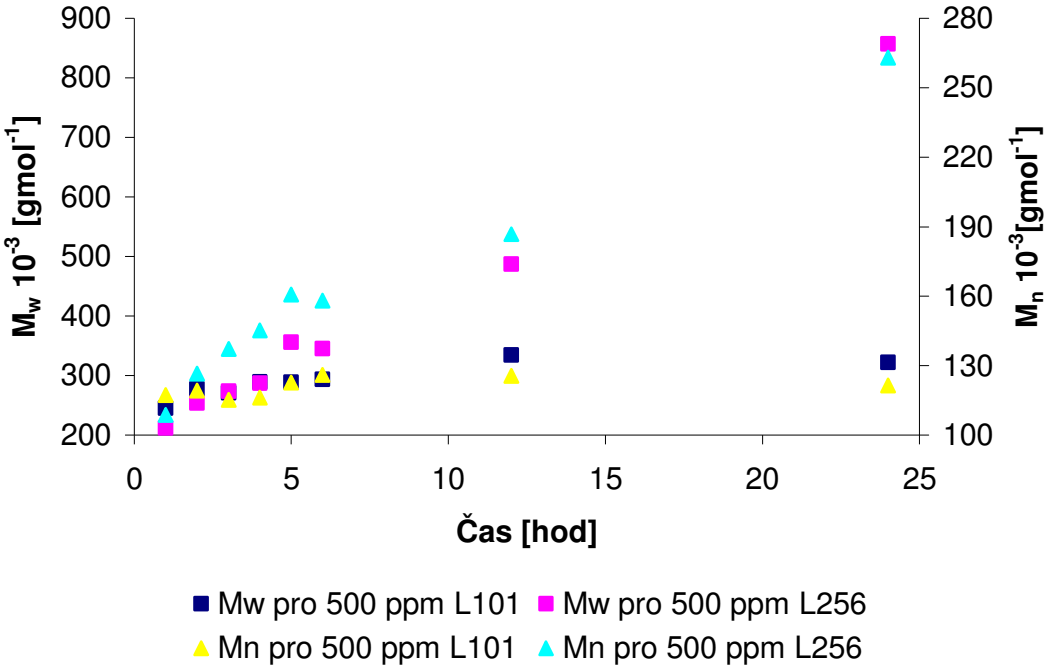
Tab. 36: Statistické vyhodnocení M_n a M_w pro PS získaný polymerací s Luperoxem 101 při 134 °C a tlacích 100 a 500 kPa

L101 [ppm]	Čas [hod]	Skutečný rozdíl [g·mol^{-1}]		Relativní rozdíl		Průměrný relativní rozdíl	
		M_n	M_w	M_n	M_w	M_n	M_w
250	1	– 23 000	+ 18 700	– 0,2	+ 0,1	– 0,3	– 0,2
	2	– 24 300	+ 900	– 0,2	+ 0,0		
	3	– 47 120	– 73 900	– 0,3	– 0,2		
	4	– 31 900	– 25 400	– 0,2	– 0,1		
	5	+ 20	+ 23 600	+ 0,0	+ 0,1		
	6	– 57 350	– 112 200	– 0,4	– 0,3		
	12	– 39 160	– 87 000	– 0,3	– 0,3		
	24	– 67 880	– 169 600	– 0,5	– 0,5		
500	1	– 44 310	– 55 000	– 0,4	– 0,2	– 0,4	– 0,3
	2	– 36 840	– 38 200	– 0,3	– 0,1		
	3	– 37 160	– 59 100	– 0,3	– 0,2		
	4	– 44 910	– 98 300	– 0,4	– 0,3		
	5	– 46 680	– 102 700	– 0,4	– 0,4		
	6	– 55 720	– 115 800	– 0,4	– 0,4		
	12	– 59 120	– 154 500	– 0,5	– 0,5		
	24	– 61 380	– 150 000	– 0,5	– 0,5		
750	1	– 31 660	– 28 400	– 0,3	– 0,1	– 0,5	– 0,3
	2	– 34 400	– 65 700	– 0,4	– 0,3		
	3	– 33 280	– 61 400	– 0,4	– 0,3		
	4	– 80 840	– 157 060	– 0,6	– 0,5		
	5	– 33 620	– 76 900	– 0,4	– 0,3		
	6	– 37 700	– 76 900	– 0,4	– 0,3		
	12	– 52 280	– 117 600	– 0,5	– 0,4		
	24	– 68 370	– 167 100	– 0,6	– 0,5		
1000	1	– 31 910	– 56 300	– 0,4	– 0,4	– 0,4	– 0,4
	2	– 30 510	– 40 700	– 0,3	– 0,2		
	3	– 30 600	– 51 500	– 0,4	– 0,2		
	4	– 36 340	– 70 300	– 0,4	– 0,3		
	5	– 41 180	– 99 300	– 0,4	– 0,4		
	6	– 41 470	– 87 600	– 0,4	– 0,4		
	12	– 55 550	– 119 100	– 0,5	– 0,4		
	24	– 70 450	– 169 200	– 0,6	– 0,6		

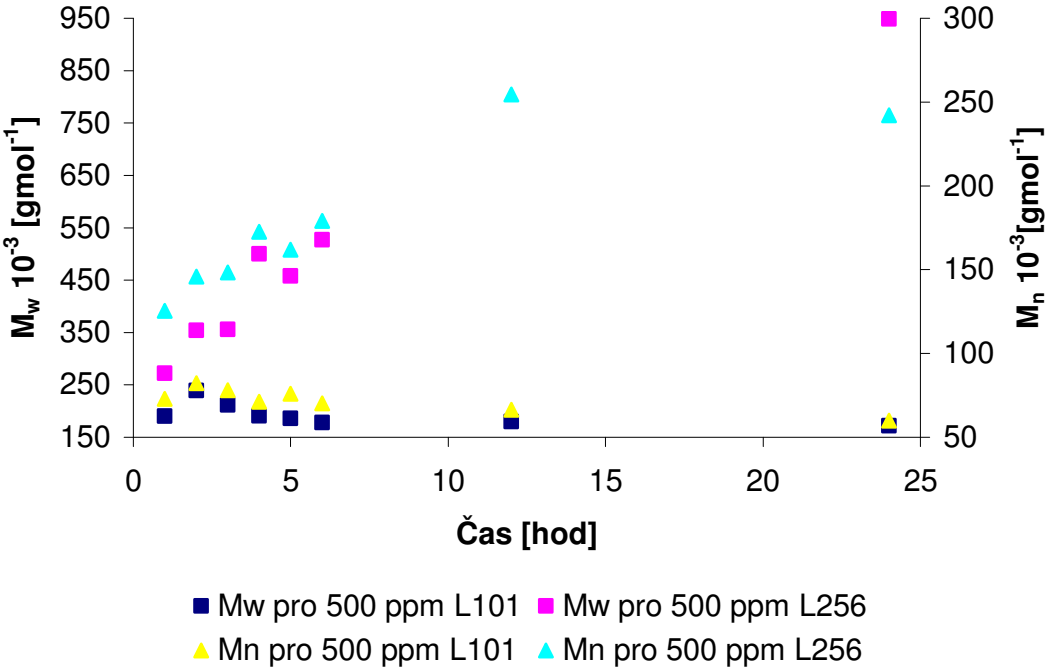
Průměrné relativní rozdíly dosažených molekulových hmotností jsou nejmenší pro M_n u polymerace se 750 ppm iniciátoru a u M_w u polymerace s 1000 ppm iniciátoru, což značí

velký vliv tlaku na dosaženou molekulovou hmotnost.

Obr. 27 a 28 zobrazují závislosti M_n a M_w polystyrenu na polymeračním čase u polymerace iniciované bifunkčními iniciátory Luperox 101 a Luperox 256 při tlacích 100 a 500 kPa. Závislosti však není možné proložit při koncentraci 500 ppm ani při jiných koncentracích iniciátorů a proto nebyla data dále graficky zpracovávána.



Obr. 27: Závislosti M_n a M_w polystyrenu na polymeračním čase 1-24h polymerace styrenu iniciované bifunkčními iniciátory při tlaku 100 kPa



Obr. 28: Závislosti M_n a M_w polystyrenu na polymeračním čase 1-24h polymerace styrenu iniciované bifunkčními iniciátory při tlaku 500 kPa

5. ZÁVĚR

Diplomová práce shrnuje v teoretické části současné poznatky o blokové polymeraci styrenu do vysokých konverzí iniciované mono- a vícefunkčními iniciátory a koordinačními iniciačními systémy. Experimentální část práce se zabývá pozorováním M_n, M_w a konverze monomeru radikálové blokové polymerace styrenu v přítomnosti monofunkčních iniciátorů (dilauroylperoxid, dibenzoylperoxid a *terc*-butylperbenzoát) a bifunkčních iniciátorů (Luperox 101 a Luperox 256) při tlacích 100 a 500 kPa a teplotách od 80 do 134 °C. Pomocí gravimetrie a FTIR byla stanovena konverze monomeru připravených vzorků a pomocí gelové permeační chromatografie byly stanoveny molekulové hmotnosti a koeficienty polydisperzity. Vyhodnocení konverze monomeru u polymerace styrenu s Luperoxem 256 pomocí infračervené spektroskopie se výrazně lišilo od gravimetrických stanovení, a proto byly použity výsledky stanovení konverze monomeru provedené gravimetricky.

Bylo pozorováno, že iniciátory, v jejichž přítomnosti je dosaženo vysokých konverzí monomeru do 6 hodin polymerace, poskytují polystyren s nižšími molekulovými hmotnostmi a vyššími indexy polydisperzity a naopak. Po 24 hodinách polymerace je dosaženo při tlaku 100 kPa u monofunkčních iniciátorů nejvyšší konverze 99,0 % při použití 500 ppm *terc*-butylperbenzoátu a u bifunkčních iniciátorů je konverze monomeru 100,0 % pro polymerace s 1000 ppm Luperoxu 101. Při tlaku 500 kPa je nejvyšší konverze monomeru u polymerace styrenu s 500 ppm dibenzoylperoxidu (99,0 %) a u bifunkčních iniciátorů pro 250 ppm Luperoxu 101 (100,0 %). M_w je po 24 hodinách polymerace nejvyšší při iniciaci 250 ppm dibenzoylperoxidu (M_w = 987 900 g·mol^{-1}) a 250 ppm Luperoxu 101 (M_w = 882 100 g·mol^{-1}) při tlaku 100 kPa. Při tlaku 500 kPa je M_w po 24 hodinách polymerace nejvyšší při použití 500 ppm dibenzoylperoxidu (M_w = 1 235 000 g·mol^{-1}) a při použití 250 ppm L101 (M_w = 1 050 000 g·mol^{-1}).

I přes to, že byl získán rozsáhlý soubor experimentálních dat, nebyla zajištěna jejich dostatečná statistická přesnost a bylo by vhodné experimenty několikrát zopakovat a rozšířit podmínky polymerace. Doporučuji provádět blokovou polymeraci při teplotách v rozmezí od 80 do 120 °C pro dilauroylperoxid, od 91 do 113 °C pro dibenzoylperoxid, od 122 do 142 °C pro *terc*-butylperbenzoát, od 91 do 129 °C pro Luperox 256 a od 134 do 160 °C pro Luperox 101, aby byla polymerační rychlost vyšší a polymerační systémy se daly lépe vzájemně porovnat. Výhodou by bylo sledovat závislost tlaků 250, 500, 750 a 1000 kPa na polymerační systémy i pro polymerační časy do 48 hodin a doplnit experimentálně získaná data teoretickými výpočty koncentrace radikálů a polymeračních rychlostí. Pro zpřesnění výsledků by bylo vhodné provádět blokovou polymeraci v olejové lázni, kde je lepší přestup tepla, vzorky jsou lépe vytemperovány a polymerační teplo zároveň lépe odváděno než v sušárně na vzduchu. Přínosem by bylo měření teploty ve vzorcích a sledování závislosti konverze monomeru a dosažené molekulové hmotnosti na teplotním chování vzorků.

Práce přes všechny výše zmíněné skutečnosti poskytla výsledky vhodné k otestování ve čtvrtprovozním experimentu výroby PS desek s tloušťkou stěn nad 20 mm. Nejvhodnějším iniciátorem je podle výsledků diplomové práce dilauroylperoxid, při teplotě polymerace 100 °C a tlaku 500 kPa.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] Pearce, Eli M., Carl E. Wright, Binoy K Bordoloi; *Laboratory experiments in polymer synthesis and characterization*; Educational modules for materials science and engineering project; 1982, 1-22

[2] Jiguang Qin, Wenping Guo, Zheng Zhang; *A kinetic study on bulk thermal polymerization of styrene*; Polymer 2002; 43, 7521-7527; ISSN 0032-3861

[3] Qin J., Guo W., Zhang Z.; *Modeling of the bulk free radical polymerization up to high conversion-three stage polymerization model. II. Number-average molecular weight and apparent initiator efficiency*; Polymer 2002; 43, 1163-1170 a 4859-4867; ISSN 0032-3861

[4] R. Ž. Radičević, T. D. Dikić, S. M. Kisin, J. K. Budinski-Simendić; *The effect of the polymerization conditions on the molecular weight of polystyrene*; Physical chemistry 2002, I-14-P; ISSN 1463-9076

[5] Per B. Zetterlund, Hirotomo Yamazoe, Bunichiro Yamada; *Free radical bulk polymerization of styrene: Simulation of molecular weight distributions to high conversion using experimentally obtained rate coefficients*; Macromolecular theory simulations 2003; 12, 379-385; ISSN 1022-1344

[6] G. Moad, D. H. Solomon; *The chemistry of free radical polymerization*; Pergamon, Oxford 1995

[7] Per B. Zetterlund, Hirotomo Yamazoe, Bunichiro Yamada, David J. T. Hill, Peter J. Pomery; *High-conversion free-radical bulk polymerization of styrene: Termination kinetics studied by Electron Spin Resonance, Furier Transform Near-Infrared Spectroscopy, and Gel Permeation Chromatography*; Macromolecules 2001, 34, 7686-7691; ISSN 0024-9297

[8] Yamazoe H., Zetterlund P. B., Yamada B., Hill D. J. T., Pomery P. J.; Macromolecular chemistry and physics 2001, 202, 824; ISSN 1022-1352

[9] Gu Kai, Liu Taiqi, Li Cuiqing; *Simulation and analysis of bulk polystyrene reaction process*; Computers and applied chemistry 2007, 24, 6, 789-793

[10] Weng-Jing Zhou, You-Lo Hsieh, Lawrence M. Pratt, Timothy E. Patten; *Experimental and computational studies of bulk polymerization of styrene in the presence of N-(O-(1-phenylmethyl)oxy)phtalimide or cyclohexanone-O-(1-phenylmethyl)oxime*; Polymer Bulletin 2001; 46, 43-50; ISSN 0170-0839

[11] M. Benbachir, D. Benjelloun; *Investigation of free radical polymerization using diperoxyesters as bifunctional initiators*; Polymer 2001; 42, 7727-7738; ISSN 0032-3861

[12] Weichen Sheng, Guorong Shan, Zhiming Huang, Zhixue Weng, Zuren Pan; *Decomposition of 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane and its use in polymerization of styrene and methyl methacrylate*; Polymer 205; 46, 10553-10560; ISSN 0032-3861

[13] L. Cavin, A. Rouge, Th. Meyer, A. Renken; *Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoyl peroxy)hexane*; Polymer 2000; 41, 3925-3935; ISSN 0032-3861

[14] Won Jung Yoon, Kyu Yong Choi; *Kinetics of free radical styrene polymerization with the symmetrical bifunctional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoyl peroxy)hexane*; Polymer 1992; 33, 21, 4582-4591; ISSN 0032-3861

[15] J. R. Cerna, G. Morales, Gladys N. Eyler, Adriana I. Canizo; *Bulk polymerization of styrene catalyzed by bi- and trifunctional cyclic initiators*; Journal of applied polymer science 2002, 83, 1-11; ISSN 0021-8995
[16] Sabile Fityani-Trimm, Ramdhane Dhib, Alexander Penlidis; *Free radical polymerization of styrene with a new tetrafunctional peroxide initiator*; Macromolecular chemistry and physics 2003, 204, 436-442; ISSN 1022-1352
[17] Won Jung Yoon, Jea Hoon Ryu, Yeung Ho Park; *Calculation of molecular weight distribution in styrene polymerization initiated by a binary initiator system*; Korean journal chemical engineering 1998; 15, 330-335; ISSN 0256-1115
[18] Li-Jiun Chen, Kuo-Chen Shih, Yu-Shan Chao; *Controlled radical polymerization*; Polymeric material: Science and engineering 2001; 84, 477; ISSN 0743-0515
[19] Sejin Oh, Gijung Kim, Narae Ko, Sang Eun Shim, Soonja Choe; *The effect of camphorsulfonic acid in TEMPO-mediated bulk and dispersion polymerization of styrene*; Macromolecular research 2005, 13, 3, 187-193; ISSN 1598-5032
[20] Chang Kook Hong, Heang Sin Jang, Sang Hyun Hong, Sang Eun Shin; *Rate-acceleration of TEMPO-mediated polymerization of styrene in the presence of various acids*; Macromolecular research 2009; 17, 1, 14-18; ISSN 1598-5032
[21] Chiaki Yoshikawa, Atsushi Goto,a Takeshi Fukuda; *Quantitative comparison of theory and experiment on living radical polymerization kinetics. 1. Nitroxide-mediated polymerization*; Macromolecules 2002, 35, 5801-5807; ISSN 0024-9297
[22] Jung Min Lee, Ok Hyung Kim, Sang Eun Shim, Byung H. Lee, Soonja Choe; *Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) bulk polymerization of styrene: Effect of R-group structures of carboxyl acid group functionalized RAFT agents*; Macromolecular research 2005, 13, 3, 236-242; ISSN 1598-5032
[23] I. S. Altarawneh, M. Srour, Vincent G. Gomes; *RAFT with bulk and solution polymerization: An approach to mathematical modelling and validation*; Polymer-plastics technology and engineering 2007; 46, 1103-1115; ISSN 1054-3414
[24] Monteiro M. J., de Brouwer H.; *Intermediate radical termination as the mechanism for retardation in reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*; Macromolecules 2001; 34, 349-352; ISSN 0024-9297
[25] Andrew J. Heidenreich, Judit E. Puskas; *Synthesis of arborescent (dendritic) polystyrenes via controlled inimer-type reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*; Journal of polymer science 2008, 46, 7621-7627; ISSN 021-8995
[26] Andrew J. Heidenreich, Judit E. Puskas; *Synthesis of arborescent (dendritic) polystyrenes via controlled inimer-type reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*; Journal of polymer science: Part A: Polymer chemistry 2008; 46, 7621-7627; ISSN 0360-6376
[27] Weidong Zhang, Wei Zhang, Nianchen Zhou, Zhenping Cheng, Jian Zhu, Xiulin Zhu; *Synthesis and self-assembly behaviors of tree-armed amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization*; Polymer 2008, 49, 4569-4575; ISSN 0032-3861
[28] Elena V. Chernikova, Zoya A. Pokataeva, Elizaveta S. Garina, Mikhail B. Lachinov, Vladimir B. Golubev; *Two-stage pseudoliving radical polymerization under the influence of triphenylmethyl radicals*; Macromolecular Chemistry and Physics 2001, 1, 202; ISSN 1022-1352
[29] Ida Poljanšek, Blaž Likozar, Matjaž Krajnc; *Comparison of conventional and controlled bulk polymerization of styrene by N-methyl-2.pyrrolidone and 1-dodecanethiol*; e-

Polymers 2008, 146; AN 2008:1378420
[30] Shu Hui Qin, Dong Qi Qin, Kun Yuan Qiu, David G. Westmoreland, Willie Lau, Shuguang Wu, Graham Swift; *Bulk polymerization of styrene with diethyl 2,3-dicyano-2,3-di(p-tolyl)-succinate as a thermal iniferter*; Journal macromolecular science-pure applied chemistry 2001, A38(1), 57-65; ISSN 1060-1325
[31] Rong Fan, Bo-Geng Li, Kun Cao, Wen-Le Zhou, Zhi-Gang Shen, Meng Ye; *Full-range kinetic study on bulk syndiotactic polymerization of styrene with homogeneous metallocene catalysis*; Journal of applied polymer science 2002, 85, 2635-2643; ISSN 0021-8995
[32] Zhao, J., Yang, M. J., Zheng, Y., Shen, Z. Q.; *Polymer-supported rare-earth catalyst for styrene polymerization*; Chinese journal polymer science 1991, 192, 309; ISSN 0256-7679
[33] Jun Ling, Yifeng Zhang, Zhinquan Shen, Jian Nie; *Kinetics simulation of high viscous styrene bulk polymerization system*; European polymer journal 2001, 37, 2407-2411; ISSN 0014-3057
[34] Wu Linbo, Li Bogeng, Li Baofang, Cao Kun; *Kinetics and mechanism of bulk polymerization of styrene catalyzed by rare earth catalyst*; Chinese journal of chemical engineering 2001, 9, 376-381; ISSN 1004-9541
[35] Liming Jiang, Zhiquan Shen, Yuhui Yang, Yifeng Zhang; *Synthesis of ultra-high molecular weight polystyrene with rare earth-magnesium alkyl catalyst system: general features of bulk polymerization*; Polymer international 2001; 50, 63-66; ISSN 0959-8103
[36] Stéphane Bogaert, Jean-Francois Carpentier, Thomas Chenal, André Mortreux, Guy Ricart; *Chlorolanthanocene-dialkylmagnesium systems for styrene bulk polymerization and styrene-ethylene block copolymerization*; Macromolecular chemistry and physics 2000, 14, 201; ISSN 1022-1352
[37] Sung Thae Kim, Hyoung Jin Choi, Soon Man Hong; *Bulk polymerized polystyrene in the presence of multiwalled carbon nanotubes*; Colloid and polymer science 2007, 285, 593-598; ISSN 0303-402X
[38] Jun Uk Park, Sachan Cho, Kwang Soo Cho, Kyung Hyun Ahn, Seung Jong Lee, Seong Jae Lee; *Effective in-situ preparation and characteristics of polystyrene-grafted carbon nanotube composites*; Korea-Australia rheology journal 2005, 17, 2, 41-45
[39] Guodong Liu, Liucheng Zhang, Dongmei Zhao, Xiongwei Qu; *Bulk polymerization of styrene in the presence of organomodified montmorillonite*; Journal of applied polymer science 2005, 96, 1146-1152; ISSN 0021-8995
[40] H. H. A. Lousberg, H. F. M. Boelens, E. P. Le Comte, H. C. J. Hoefsloot, A. K. Smilde; *On-line determination of the conversion in a styrene bulk polymerization batch reactor*; Journal of applied polymer science 2002, 84, 90-98; ISSN 0021-8995
[41] M. Cioffi, K. J. Ganzeveld, A. C. Hoffmann, L. P. B. M. Janssen; *A rheokinetic study of bulk free radical polymerization performed with a helical barrel rheometer*; Polymer engineering and science 2004, 44, 1; ISSN 0032-3888
[42] José Antonio Arcos-Casarrubias, Roberto Olayo; *Self-diffusion of styrene, 2,2´-azobisisobutyronitrile and polystyrene in bulk polymerization by pulsed-gradient spin-echo nuclear magnetic resonance spectroscopy*; Journal of polymer science: Part B: Polymer physics 2003, 41, 1605-1614; ISSN 0887-6266
[43] Suyama S., Komai T., Bulletin chemical society of Japan 1999, 58, 30
[44] Pukančíková A.; *Reaktivní kompaundování reaktivních směsí PP/PS*; Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 45 s. Vedoucí diplomové práce Mgr.

[45] Socrates, George; *Infrared characteristic group frequencies: Tables and charts*; John Wiley and sons 1994, 249 s.; ISBN 0-471-94230-8

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	přenosové činidlo
AIBN	2,2´-azobisizobutyronitril
ATRP	živá radikálová polymerace přenosem atomu
BPIC	benzyl(2-fenyl)-1-imidazolkarbondithionát
CaH_2	hydrid vápenatý
CDB	2-fenylprop-2-yl dithiobenzoát
CHPO	cyklohexanon-O-(1-fenylmethyl)oxim
CPDN	2-kyanoprop-2-yl-1-dithionaftalát
CSA	kafrsulfonová kyselina
CTA1	dithiobenzoát kyseliny octové
CTA2	dithiobenzoát kyseliny butanové
CTA3	dithiobenzoát kyseliny 4-toluylové
D	difúzní koeficient
DBP	dibenzoylperoxid
DCDTS	diethyl-2,3-dicyano-2,3-di(p-tolyl)-sukcinát
DEPN	N-tercbutyl-1-diethylfosfono-2,2-dimethylpropyl nitroxidu
DPAA	difenyloctová kyselina
1DT	1-dodekanthiol
ESA	ethansulfonová kyselina
ESR	elektronová spinová rezonance
f	účinnost iniciátoru
FTIR	infračervená spektroskopie s Furierovou transformací
GPC	gelová permeační chromatografie
HMPA	hexamethylfosforamid
HPE	hexafenylethan
I	iniciátor
I•	primární radikál iniciátoru
[*I*]	koncentrace iniciátoru
[*I*•]	koncentrace primárního radikálu iniciátoru
JWEB50	tetrakis(terc-butylperoxykarbonát)
k_d	rychlostní konstanta rozpadu (dekompozice) iniciátoru
k_i	rychlostní konstanta iniciace
k_p	rychlostní konstanta propagace
k_t	rychlostní konstanta terminace
k_{tr}	rychlostní konstanta přenosu
KBr	bromid draselný
L256	2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan
TBEC	terc-butylperoxy-2-ethylhexylkarbonát
[*M*]	koncentrace monomeru
[*M*•]	koncentrace aktivního centra
M_1	molekula monomeru
M_1•	aktivní centrum
M_n	číselně střední molekulová hmotnost
M_w	hmotnostně střední molekulová hmotnost

M_η	viskozitní molekulová hmotnost
MAIB	2,2´-azobisisobutyrát
MAO	methylaluminoxan
MMA	methylmethakrylát
MMT	montmorillonit
MSA	methansulfonová kyselina
MWNT	multistěnné uhlíkové nanotrubice
NaSS	sodná sůl 4-styrensulfonové kyseliny
NIR	infračervená spektroskopie v blízké oblasti
NM2P	N-methyl-2-pyrrolidin
NMR	nukleární magnetická rezonance
P_n	střední číselný polymerační stupeň
PDI	index polydisperzity
POP	N-(O-(1-fenylmethyl)oxy)ftalimid
PS	polystyren
R•	primární radikál
R_i	rychlost iniciace
R_d	rychlost rozkladu (dekompozice) iniciátoru
R_t	rychlost terminace
RAFT	polymerace reverzibilním – adice/fragmentace - transferem řetězců
SDA	4,4´-sulfonylbenzoová kyselina
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
St	styren
$\tau_{1/2}$	poločas rozpadu
T_g	teplota skelného přechodu
TBP	terc-butylperoxid
TBPB	terc-butylperbenzoát
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
THF	tetrahydrofuran
TSA	ρ-toluensulfonová kyselina
TSPM	model tří stupňové polymerace
TTA	tris(1-fenyl-ethyl)1,3,5-triazin-2,4,6-triyltrithiokarbonát
TIBA	triisobutylaluminium
UHMWPS	polystyren s ultra vysokou molekulární hmotností
VBThB	4-vinylbenzyl dithiobenzoát