

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

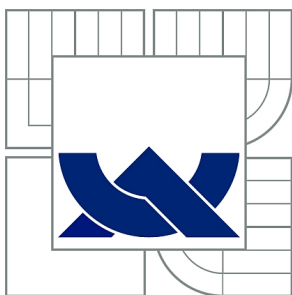
ROUBOVÁNÍ POLYPROPYLENU DERIVÁTY KYSELINY ITAKONOVÉ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

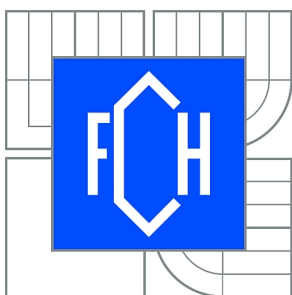
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

HANA POŠTULKOVÁ

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

ROUBOVÁNÍ POLYPROPYLENU DERIVÁTY Kyseliny itakonové

GRAFTING OF POLYPROPYLENE WITH DERIVATIVES OF ITACONIC ACID

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

HANA POŠTULKOVÁ

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

Mgr. FRANTIŠEK KUČERA, Ph.D.

BRNO 2012



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0679/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Hana Poštulková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Mgr. František Kučera, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Roubování polypropylenu deriváty kyseliny itakonové

Zadání bakalářské práce:

literární rešerše a shrnutí současného stavu problematiky
experimentální část - příprava vzorků
charakterizace metodami FT-IR, titrací, měřením MFI
shrnutí výsledků a závěr

Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

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

Hana Poštulková
Student(ka)

Mgr. František Kučera, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá roubováním polypropylenu deriváty kyseliny itakonové v tavenině, konkrétně monomethylesterem kyseliny itakonové (MMI) a dimethylesterem kyseliny itakonové (DMI). Teoretická část se zaměřuje na shrnutí poznatků o radikálově iniciovaném roubování polypropylenu různými monomery především DMI a MMI a faktory, které roubování ovlivňují. V experimentální části byly připraveny vzorky s koncentrací monomeru 1 až 5 hm % a s koncentrací iniciátoru 1,5 až 0,15 hm %. Byl zjišťován vliv koncentrace monomeru, vliv poměru koncentrací iniciátoru k monomeru a vliv teploty na koncentraci naroubovaného monomeru a konverzi. Proces roubování byl proveden v mixéru Brabender. Podmínky roubování byly: 75 ot/min, čas reakce 6 minut, teplota 180-200 °C, iniciátor Luperox 101. Degradace řetězců byla stanovena pomocí měření MFI. Pro stanovení konverze monomeru a koncentrace naroubovaného monomeru byla použita infračervená spektroskopie (FTIR).

Abstract

Bachelor thesis deals with grafting of polypropylene (PP) by using derivatives of itaconic acid (IA) in the melt phase, specifically with monomethyl itaconate (MMI) and dimethyl itaconate (DMI). Theoretical part focuses on summary of radical initiated grafting of PP with different monomers especially DMI and MMI and factors influencing radical grafting. In experimental part were prepared samples with concentration of monomer 1-5 wt. % and concentration of initiator 1,5-0,15 wt. %. Influence of concentration of monomer, ratio of monomer concentration to initiator concentration and temperature on concentration of grafted monomer and conversion were determined. A Brabender mixer was used for all experiments. Conditions of grafting were 75 rpm, time of reaction 6 minutes and temperature 180-200 °C, initiator Luperox 101. Degradation of polymer chain was determined by MFI. Infrared spectroscopy (FTIR) was used to calculate monomer conversion and concentration of grafted monomer.

Klíčová slova

Polypropylen, roubování, reakce v tavenině, monomethylester kyseliny itakonové (MMI), dimethylester kyseliny itakonové (DMI)

Keywords

Polypropylene, grafting, reaction in the melt phase, monomethyl itaconate (MMI), dimethyl itaconate (DMI)

POŠTULKOVÁ, H. *Roubování polypropylenů deriváty kyseliny itakonové*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 48 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. František Kučera, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat vedoucímu práce Mgr. Františku Kučerovi, Ph.D. za věnovaný čas a cenné rady. Poděkování také patří paní Pavlíně Holzerové a Ing. Lukáši Běťákovi za pomoc a rady při experimentální části bakalářské práce. Dále děkuji Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za umožnění měření na FTIR.

OBSAH

1 ÚVOD	6
2 TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1 Shrnutí současných poznatků o radikálovém roubování PP	7
2.1.1 Radikálové roubování	7
2.1.2 Monomery - druhy, vliv koncentrace na konverzi a koncentraci naroubovaného monomeru	8
2.1.3 Roubování PP deriváty kyseliny itakonové	10
2.1.4 Druhy používaných iniciátorů, vliv poločasu rozpadu a koncentrace iniciátoru na konverzi a koncentraci naroubovaného monomeru	13
2.1.5 Vliv teploty na konverzi a koncentraci naroubovaného monomeru	16
2.1.6 Vedlejší reakce při roubování	16
2.1.6.1 β -štěpení	16
2.1.6.2 Homopolymerace monomeru	18
2.1.7 Použití komonomeru při radikálovém roubování PP	19
2.1.8 Využití a aplikace roubovaného polypropylenu	21
2.2 CÍL PRÁCE	24
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
3.1 MATERIÁLY	25
3.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	26
3.3 METODY	26
3.3.1 Metoda přípravy PP-g-DMI a PP-g-MMI	26
3.3.2 Separace nevázaného monomeru	26
3.3.3 Stanovení stupně konverze monomeru acidobazickou titrací	26
3.3.4 Příprava filmů pro infračervenou spektroskopii (FTIR)	27
3.3.5 Infračervená spektroskopie (FTIR)	27
3.3.6 Stanovení indexu toku taveniny (MFI)	27
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	28
4.1 Vliv počáteční koncentrace monomeru na konverzi a koncentraci naroubovaného monomeru	28
4.2 Vliv poměru koncentrací $[I]/[M]$ na konverzi a koncentraci naroubovaného monomeru	28
4.3 Vliv teploty na konverzi a koncentraci naroubovaného monomeru	29
4.4 Stanovení konverze a koncentrace naroubovaného monomeru na PP	29
4.4.1 Kvalitativní určení naroubovaného monomeru na PP pomocí FTIR	30
4.4.2 Kvantitativní určení naroubovaného monomeru na PP pomocí FTIR	30
4.5 Vliv roubování na index toku taveniny	38
4.5.1 Vliv počáteční koncentrace monomeru na index toku taveniny	38
4.5.2 Vliv počáteční koncentrace iniciátoru na index toku taveniny	39
4.5.3 Vliv teploty roubování na index toku taveniny	40
4.6 Optimalizace podmínek přípravy PP-g-DMI	43
5 ZÁVĚR	44
6 LITERATURA	45
7 SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	48

1 ÚVOD

Polypropylen získal na významu v 50. letech 20. století, kdy G. Natta zjistil, že pomocí Zieglerových katalyzátorů lze získat izotaktický polypropylen. Polypropylen našel mnohostranné využití díky dobrým mechanickým vlastnostem, snadné zpracovatelnosti a relativně nízké ceně. PP je nepolární, semikrystalický, termoplastický polyolefin, který je spolu s PE na první příčce světové spotřeby plastů [1,2,3].

V současné době jsou na plastové materiály kladeny vysoké nároky pro využití v nejrůznějších aplikacích. Vyvíjení nových polymerů a zařízení pro jejich výrobu je velmi nákladné, a proto se vědci snaží využít stávající polymery. Jedná se především o komerčně používané polyolefiny a to PE, PP nebo jejich kopolymery, které jsou modifikovány tak, aby získaly požadované vlastnosti. V posledních dvaceti letech se zvyšuje zájem vědců o modifikaci polymerů polárními monomery. Roubování (modifikace či funkcionalizace) polymeru znamená navázání polárních skupin na nepolární řetězec polymeru. Roubováním polymeru dochází ke zlepšení některých vlastností, jako jsou: barvitelnost, houževnatost, hydrofilita, adheze k polárním materiálům a především mísitelnost s dalšími polymery [4,5]. Roubovaný PP se využívá pro zlepšení mezifázové adheze a snížení mezifázového napětí např. pro kompozitní materiály s polymerní maticí a různými polárními plnivy, jako kompatibilizátor směsi polyolefinů a elastomerů nebo pro směsi polymerů, kde druhou složkou může být polyamid nebo polyester [5,6,7]. Dále může být roubovaný PP využit pro získání nových materiálů např. modifikací kondenzačními reakcemi s diaminy [8].

Nejvýznamnějšími monomery pro roubování PP jsou především dikarboxylové kyseliny, jejich anhydridy a estery [9]. Nejvíce prostudovaným monomerem je maleinanhydrid, modifikace pomocí tohoto monomeru byly prozkoumány jak v roztoku, tavenině, tak i v pevné fázi [4]. Dalšími prozkoumanými monomery jsou kyselina itakonová a její anhydrid. Tato práce se zabývá roubováním PP v tavenině deriváty kyseliny itakonové, konkrétně jejími estery a to monomethylesterem (MMI) a dimethylesterem (DMI). Estery kyseliny itakonové jsou málo prozkoumanými monomery pro roubování polyolefinů, proto se bakalářská práce zaměřuje na optimalizaci přípravy PP-g-DMI a PP-g-MMI a zabývá se procesními parametry, které ovlivňují průběh a výtěžek roubovací reakce.

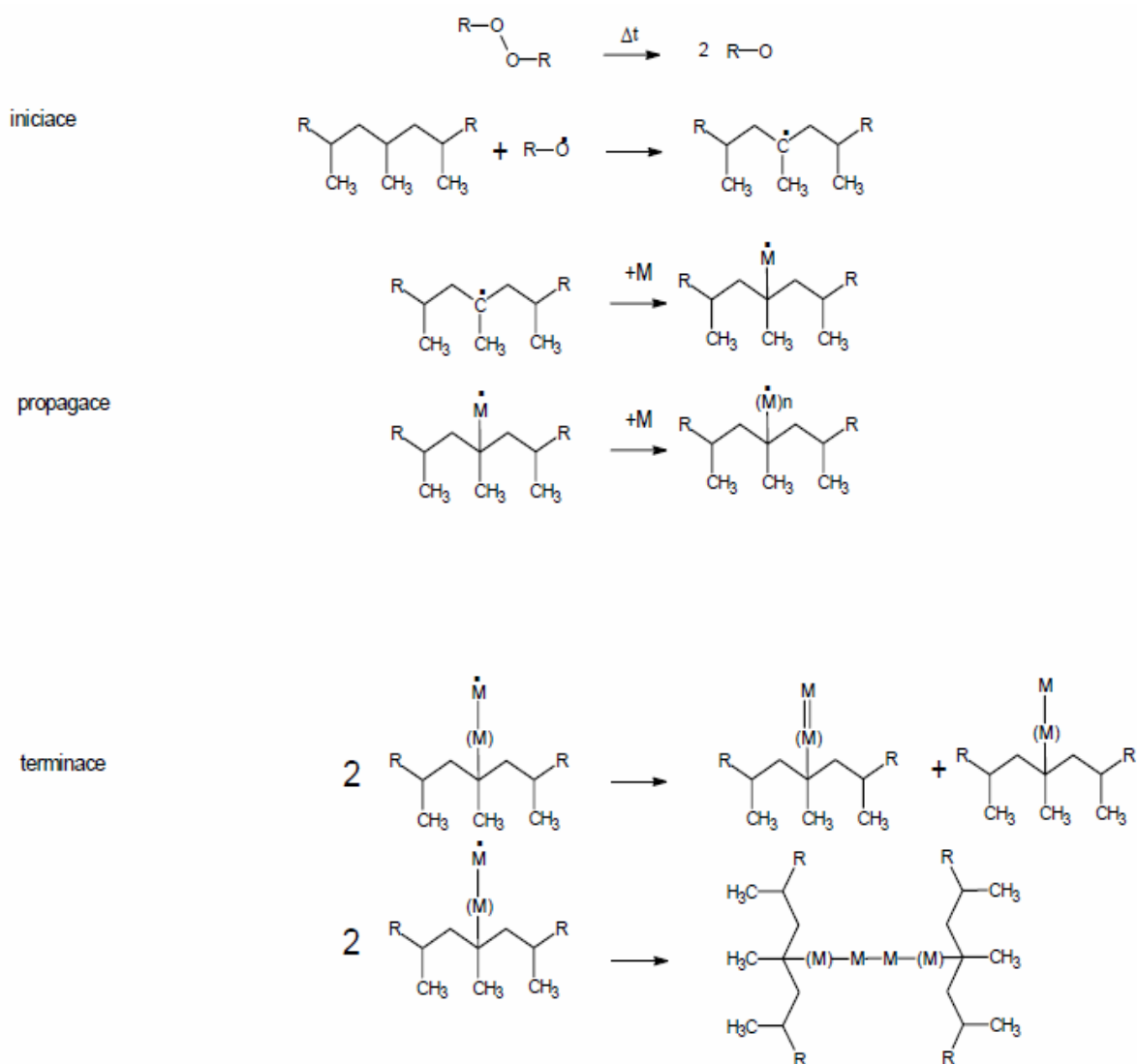
2.1 Shrnutí současných poznatků

2.1.1 Radikálové roubování

Roubování polymerního řetězce je realizováno radikálovým mechanismem, proces má tři části: iniciaci, propagaci a terminaci (Obr. 1).

V první, iniciační fázi, dochází k termickému štěpení iniciátoru - organického peroxidu, na primární radikály. Radikály atakují řetězec polymeru za odštěpení atomu vodíku z terciárního uhlíku, a tím dochází ke vzniku makroradikálu, který můžeme označit jako aktivní centrum. V následující fázi, označované jako propagace, aktivní centrum reaguje s monomermem, čímž vznikají rouby, které mohou být různě dlouhé. Následuje terminace, což je reakce vedoucí k zániku aktivních center a může být způsobena buď rekombinací makroradikálů, disproportionací nebo přenosem [9,10,11].

V průběhu roubování dochází k i vedlejším reakcím: k štěpení řetězce (tzv. β -štěpení) případně k homopolymeraci monomeru. Dále může při roubovací reakci docházet k větvení nebo síťování řetězce, což je významné především v případě polyethylenu a jeho kopolymerů [12].

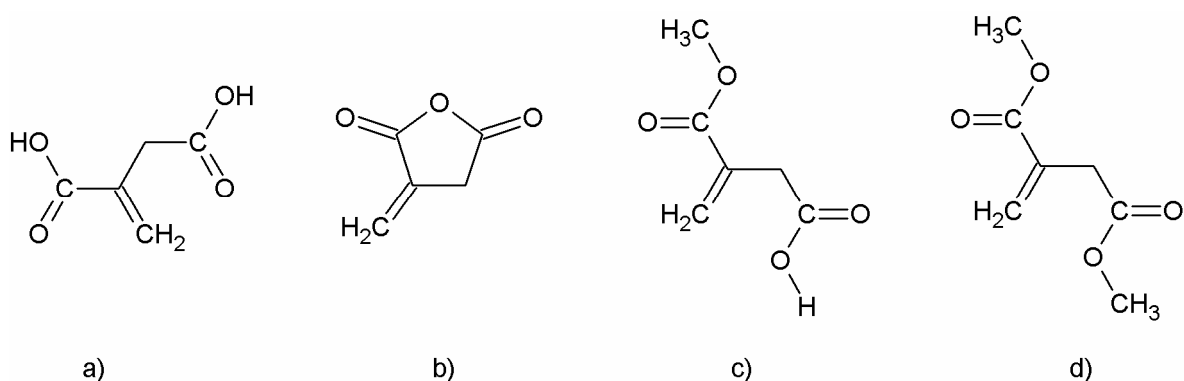


Obr. 1: Obecné schéma radikálového roubování polymeru [9]

2.1.2 Monomery - druhy, vliv koncentrace

Pro roubování PP se využívají monomery nenasycených dikarboxylových kyselin, jejich anhydridy a estery nebo vinylové a akrylové sloučeniny obsahující více než jednu funkční skupinu. Významnými zástupci monomerů používaných k roubování jsou zejména maleinanhydrid (MAH), glycidyl methakrylát, kyseliny akrylová a methakrylová, oxazolin, alkylmaleáty a maleimidy [3,6,7,12,13].

Nejvíce známé a prostudované jsou modifikace polyolefinů s MAH. V posledních letech se výzkum často zaměřuje na kyselinu itakonovou a její deriváty jakou jsou anhydrid kyseliny itakonové, monomethylester kyseliny itakonové (MMI) a dimethylester kyseliny itakonové (DMI) (Obr. 2).



Obr. 2: a) kyselina itakonová (IA), b) anhydrid kyseliny itakonové (IAH), c) monomethylester kyseliny itakonové (MMI), d) dimethylester kyseliny itakonové (DMI)

Kyselina itakonová je připravována alternativně i z neropných, obnovitelných zdrojů, které jsou přírodního původu. IA může být připravena fermentací látek obsahující sacharidy (např. melasa) prostřednictvím bakterie *Aspergillus terreus* [13,14]. MMI a DMI může být syntetizován esterifikací IA s metanolem [15]. Další nespornou výhodou IA je nižší dráždivost ve srovnání s MAH, který je žíravý a senzibilizující [16].

Roubováním IAH na PP v tavenině se zabýval Kučera a kol. [17]. Z výsledků vyplývá, že vyšší účinnost roubování IAH na PP závisí na zvyšující se koncentraci iniciátoru. Jako iniciátor byl použit Luperox 101. Nicméně zvyšováním koncentrace peroxidu dochází i k β -štěpení, které způsobuje degradaci řetězců, což bylo potvrzeno při měření MFI. Z těchto poznatků vyplývá, že vyšší procentuální množství naroubovaného monomeru je úzce spojeno s poklesem molekulové hmotnosti PP. Nejvyšší účinnost roubování PP byla dosažena při koncentraci IAH 0,4 mol %, další zvyšování počáteční koncentrace monomeru bylo neefektivní, množství naroubovaného monomeru bylo stejné nebo částečně pokleslo.

Yazdani-Pedram a Vega [18] se zabývali roubováním PP v roztoku vroucího xylenu a dekalinu pomocí IA a jako iniciátor byl použit Luperox 101. Byl sledován vliv počáteční koncentrace monomeru na procentuální množství naroubovaného monomeru v daném čase a při určité koncentraci iniciátoru. Bylo zjištěno, že naroubované množství monomeru závisí na počátečním množství monomeru a to při jeho nižších hodnotách (1; 1,5 phr), naroubované množství monomeru dosáhlo hodnot 0,18 a 0,21 hm %. Při vyšších hodnotách počátečního množství monomeru (3; 5 phr) již nebyl patrný výrazný vzestup naroubovaného množství

(0,36 a 0,37 hm %). Pozorovaný efekt byl zdůvodněn tendencí IA k homopolymeraci na rozdíl od MAH. Dalším možným vysvětlením je omezený počet aktivních center, který je určen počátečním množstvím peroxidu.

V práci bylo dále zjištěno, že nejvyšší procentuální množství naroubovaného monomeru bylo dosaženo při koncentraci 0,5 phr iniciátoru, v případě dalšího zvýšení koncentrace iniciátoru (1 phr) již nebyla dosažena stejná hodnota naroubovaného množství IA, ale nižší. Tento efekt byl zdůvodněn tendencí IA k polymeraci, což bylo potvrzeno přítomností homopolymeru IA při extrakci.

Dále byl zkoumán vliv teploty. Při roubování PP ve vroucím dekalínu (182-192 °C) bylo procentuální naroubování IA vyšší než ve vroucím xylenu (132 °C), což může být vysvětleno tím, že vyšší teplota vedla k rychlejšímu rozpadu iniciátoru, a tím k rychlejšímu vzniku aktivních center na PP řetězci, čímž se snížil i počet dostupných radikálů pro případnou homopolymeraci IA.

Krivoguz a Pesetskii [19] se zabývali roubováním IA na směs PP/LDPE a stanovili strukturu a mechanické vlastnosti připraveného materiálu. Směs PP/LDPE v různých poměrech byla připravena v extrudéru při 200 °C. Počáteční koncentrace roubované IA byla 1 hm %, koncentrace iniciátoru (Luperox 101) byla 0,3 hm %. Bylo zjištěno, že ve výsledném produktu se interakce složek významněji uplatňuje v amorfni fázi než v krystalické fázi roubovaného polymeru.

V práci [20] se Pesetskii a Jurkowski zaměřili na stanovení účinnosti roubování a reologických vlastností u směsi [PP/LDPE]-g-IA, která byla připravena za stejných podmínek jako v práci [19]. Bylo zjištěno, že poměr PP a LDPE ve směsi má značný vliv na množství naroubované IA a na vedlejší reakce. V případě zvyšujícího se podílu PP ve směsi bylo pozorováno snížení naroubovaného množství monomeru IA. Zjištění je vysvětleno tendencí PP k degradaci během roubovací reakce, která je iniciována organickými peroxidy, kdy vznikající makroradikály PP podléhají β -štěpení. V případě nízkého podílu LDPE ve směsi (do 25 hm %) byla pozorována nelineární zvyšující se účinnost roubování monomeru. Při obsahu LDPE od 25 do 99 hm % ve směsi rostla účinnost roubování lineárně se zvyšující se koncentrací LDPE.

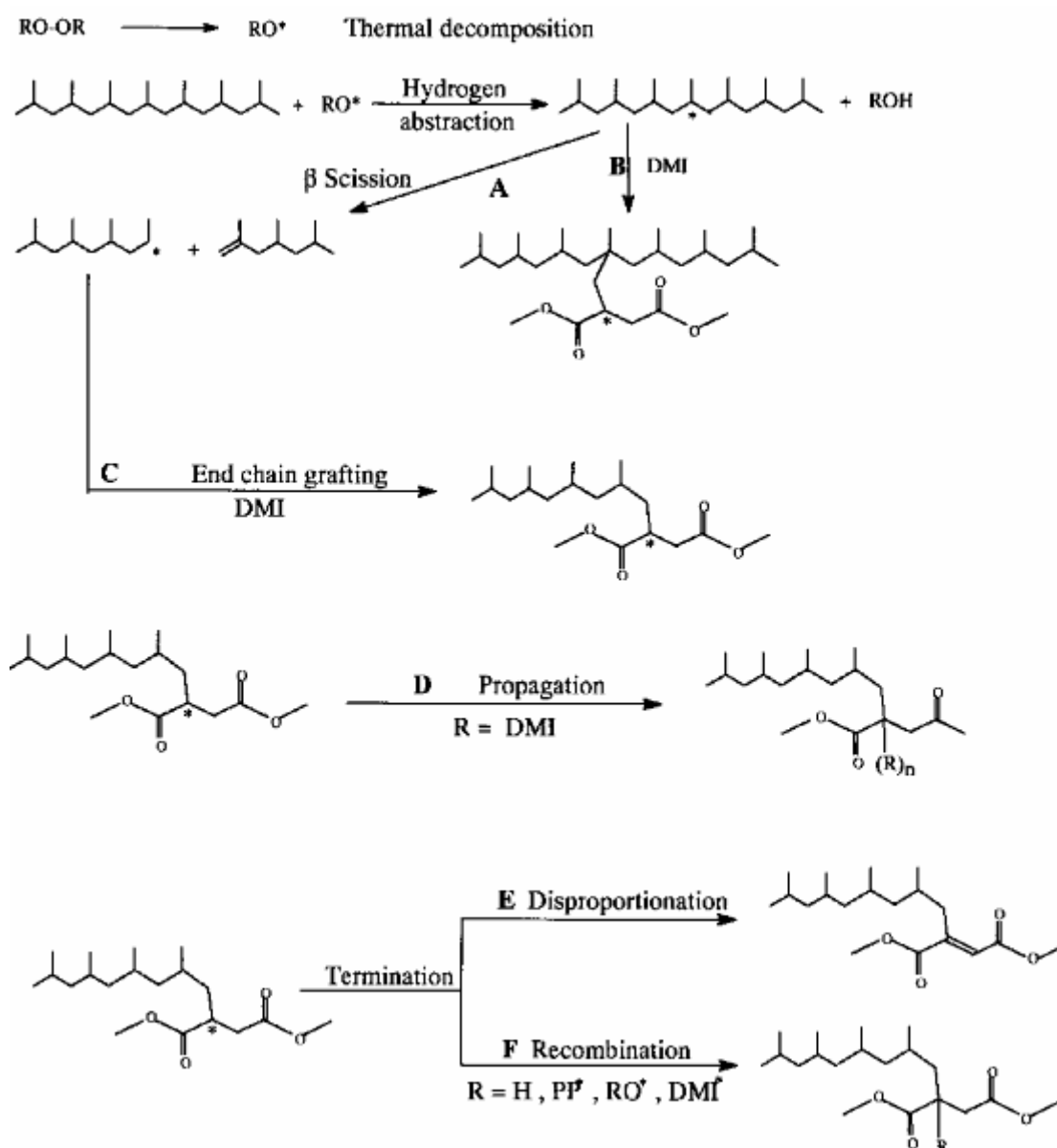
2.1.3 Roubování polypropylenu deriváty kyseliny itakonové

Proces roubování polymeru je obecně ovlivněn více faktory. Mezi významné patří druh a koncentrace monomeru. Nejvíce používaným monomerem je již zmíněný MAH, nicméně v oblasti výzkumu se pozornost soustřeďuje i na jiné monomery. Výhoda použití DMI ve srovnání s komerčně využívaným MAH může být v tom, že neobsahuje kyselé skupiny, které mohou přispívat k degradaci polymeru. Esterové skupiny DMI mohou podléhat pouze reesterifikaci nebo hydrolýze, což zaručuje nižší reaktivitu produktu vzhledem k PP-g-MAH.

Roubováním polypropylenu DMI a MMI v tavenině se ve své práci zabývali Yazdani-Pedram a Vega [7]. Jako iniciátor byl použit Luperox 101, podmínky v mixéru byly: 190 °C, 75 ot·min⁻¹, čas 6 min. Při použití DMI bylo maximálně dosaženo 1,5 hm % naroubovaného monomeru, při použití MMI byla maximální koncentrace 1,6 hm %. Z výsledků vyplývá, že procenta naroubovaného monomeru úzce souvisí s koncentrací monomeru i iniciátoru. V průběhu experimentu byl zjištěn pokles molekulové hmotnosti polymeru v souvislosti s rostoucím množstvím naroubované látky, což je přisuzováno β-štěpení, které je způsobeno použitým iniciátorem. Další zajímavou informací je možnost roubování monomeru na konec řetězce, který se v důsledku β-štěpení stal aktivním centrem. V práci bylo navrženo možné schéma roubování DMI na polypropylenový řetězec (Obr. 3).

Totožné téma z předchozího odstavce zpracovali Yazdani-Pedram a Vega [4] s tím rozdílem, že roubování PP dimethyl itakonátem prováděli v roztoku xylenu při 132 °C a dekalinu při 190 °C, jako iniciátor byl použit Luperox 101. Procentuální množství navázaného polymeru bylo závislé na koncentraci monomeru i iniciátoru, na reakční teplotě a času. Předpokládá se, že degradace řetězce PP byla způsobena β-štěpením a úzce souvisí s množstvím použitého peroxidu. Předložený mechanismus roubování je obdobný jako na Obr. 3.

Roubováním směsi PP-EPDM deriváty kyseliny itakonové se zabývali López-Machado a Kenny [21]. Jako monomery byly použity DMI a MMI při počáteční koncentraci 0,5 a 1,4 hm %. Monomery byly roubovány na PP, který byl následně použit ve směsi termoplastického elastomeru na bázi PP-EPDM v poměru 50/50. Roubovaný PP byl připraven v mixéru Brabender. Podmínky byly: 190 °C, 75 ot·min⁻¹, reakční doba 6 minut, iniciátor Luperox 101. Reologická analýza a MFI prokázaly, že směs připravená s modifikovaným PP vykazuje lepší zpracovatelnost a nižší viskozitu především v případě, že PP byl roubován s použitím DMI. Roubovací reakce na PP významně podporuje interakci mezi PP a EPDM fázemi, což bylo prokázáno SEM analýzou, která ukazuje lepší disperzi polymerních fází při použití modifikovaného PP. Bylo zjištěno, že roubovaný PP nepůsobí ve směsi pouze jako kompatibilizátor, ale také jako nukleační činidlo pro krystalizaci PP, což bylo prokázáno výrazným snížením doby krystalizace PP.



Obr. 3: Mechanismus roubování PP dimethylesterem kyseliny itakonové [7]

Yazdani, Vega a kol. [15] se zabývali kompatibilizátory na bázi PP roubovaného deriváty kyseliny itakonové a jejich efektem na směs PP a polyethyltereftalátu (PET). PP byl roubován buď MMI, nebo DMI. Podmínky roubování v mixéru byly: 190 °C, dusíková atmosféra, 75 ot·min⁻¹, čas reakce 6 minut, iniciátor Luperox 101. Procento naroubování DMI nebo MMI na PP bylo 0,7 %. V extrudéru byly připraveny dvě směsi PP/PET se složením PP/PET 15/85 a 30/70 hm %. Míchání směsí probíhalo v jednošnekovém extrudéru s pěti teplotními zónami od 160 °C do 270 °C. Čas míchání byl 10 minut a rychlost 80 ot·min⁻¹. Do směsi PP/PET bylo přidáno 5 hm % PP-g-DMI nebo PP-g-MMI. Dále byla připravena stejná směs bez kompatibilizátoru jako srovnávací vzorek. Srovnávací směs byla připravena za stejných podmínek. Konečné produkty byly analyzovány pomocí SEM. Bylo zjištěno, že při použití kompatibilizátoru má PP fáze jemnější disperzi v PET fázi než v případě, kde nebyl použit kompatibilizátor. Dále bylo možné pozorovat srovnání velikosti PP domén při použití MMI a DMI. Při použití PP-g-MMI jako kompatibilizátoru byly fáze PP znatelně

menší, což vedlo k zlepšení adheze mezi PP/PET fázemi. Mechanické vlastnosti byly určeny měřeními pevností v tahu a houževnatosti. Odolnost proti nárazu PET fáze významně vzrostla při použití PP-g-MMI, toto zjištění bylo zdůvodněno specifickou interakcí anebo chemickou reakcí (transesterifikací) mezi funkčními skupinami kompatibilizátoru se složkami směsi, což vedlo k zlepšení mezifázové adheze. Na závěr je předkládán názor, že monomery na bázi IA můžou nahradit akrylové monomery a MAH pro získání účinných kompatibilizátorů, jejichž roubované monomery jsou přírodního původu.

Yazdani M., Quijada R. a kol. [6] se zabývali roubováním PP a ethylenpropylenového kaučuku (EPR) derivátem IA, konkrétně MMI jako kompatibilizátorem pro směs PP/EPR. Jako iniciátor pro roubování PP byl použit Luperox 101 a dicumylperoxid (DCP) pro EPR. Roubovací reakce probíhala v mixéru Brabender při 190 °C. Koncentrace monomeru pro PP byla 3 phr a pro EPR 5 phr, koncentrace iniciátoru byla v obou případech 1 phr. FTIR spektroskopie potvrdila 1,5 hm % naroubovaného monomeru na PP a 1,2 hm % naroubovaného MMI na EPR. Směs PP/EPR byla připravena ve složení 70/30 a 30/70 hm % a dále byly použity odpovídající čisté homopolymery. Míchání probíhalo za teploty 190 °C, 20 minut. Navržený mechanismus roubování je totožný jako na Obr. 2, pouze byly zaměněny monomery. U kompatibilizovaných směsí bylo zaznamenáno zvýšení viskozity systému, což naznačuje zvýšení mezifázové adheze. Přidání malého množství roubovaného PP i EPR zlepšilo houževnatost a prodloužení při přetržení u všech směsí, přičemž byla zachována jejich pevnost a tvrdost. Morfologická analýza prokázala, že při použití modifikovaných polymerů byla fáze elastomeru jemněji dispergována v PP matrici než v opačném případě. Výsledky tedy ukazují, že PP-g-MMI a EPR-g-MMI jsou efektivními kompatibilizátory ve směsích polyolefinů a elastomerů, které redukuje mezifázové napětí a zvyšují mezifázovou adhezi.

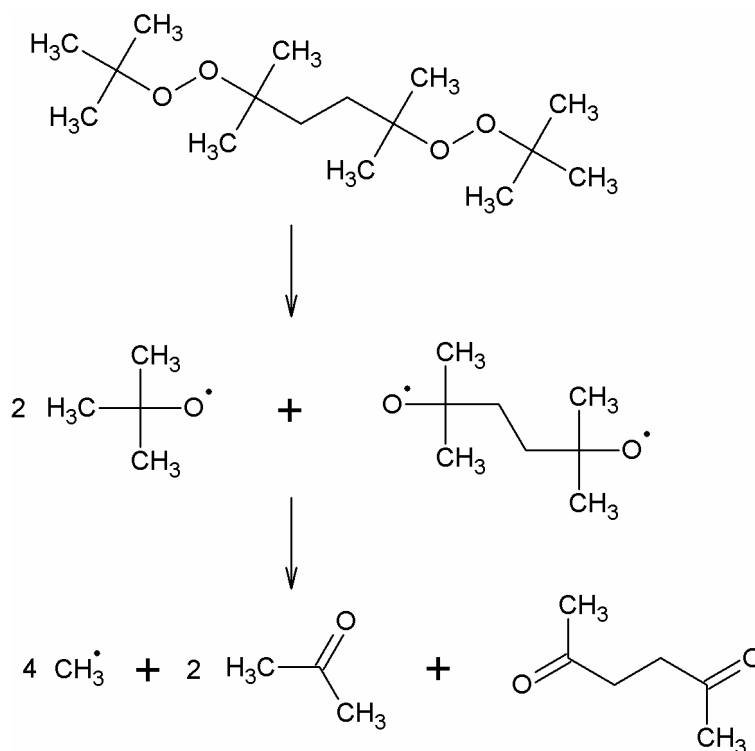
Bruna, Yazdani-Pedram a kol. [13] se zabývali funkcionalizací EPR v tavenině, roubovanými monomery byly IA, MMI a DMI. Jako iniciátor byl použit dikumyl peroxid (DCP) a příprava probíhala v mixéru Brabender. Podmínky byly: 180 °C, dusíková atmosféra, 75 ot·min⁻¹, čas reakce 6 minut. Naroubování monomerů bylo potvrzeno FTIR a stupeň roubování byl 1,1 hm % pro IA, 1,2 hm % pro MMI a 2,5 hm % pro DMI. Největší rozsah naroubování byl zjištěn u DMI, protože DMI má nejmenší polaritu ze tří daných monomerů. Nízká polarita úzce souvisí s dobrou rozpustností DMI v tavenině EPR ve srovnání s IA a MMI. Bylo potvrzeno zvýšení polarity EPR po roubování, a proto vzniká předpoklad pro využití roubovaného EPR jako potenciálního kompatibilizátoru pro směs polyolefinů a elastomerů. Roubovaný EPR-g-MMI a zvláště EPR-g-IA připadají v úvahu jako kompatibilizátory směsí EPR s polárním polymerem, kde díky polárním monomerům může docházet k lepší interakci komponent směsi.

2.1.4 Druhy používaných iniciátorů, vliv poločasu rozpadu a koncentrace iniciátoru na konverzi a koncentraci naroubovaného monomeru

Jako iniciátory pro radikálové roubování se nejčastěji používají organické peroxidy (ROOR'). Vazba O-O je málo termicky stabilní a při určité teplotě se homolyticky štěpí, čímž vznikají primární alkoxy radikály $\text{RO}\cdot$ [11,16]. Primární radikály jsou schopné odtrhnout atom vodíku nejčastěji z terciálního uhlíku polymerního řetězce, a tím vytvořit makroradikál, který může dále v přítomnosti monomeru podléhat roubování. V případě, že primární alkoxy radikál nereaguje s polymerním řetězcem, dochází k jeho rozpadu na sekundární radikály, což mohou být alkyl nebo další alkoxy radikály. Methyl radikál je nestabilní a reaktivnější než ostatní alkyl radikály a stejně jako alkoxy radikály je vhodný pro roubovací reakce, protože je schopen odtrhnout vodík z terciálního uhlíku. Ethyl radikál je vhodnější pro polymerační reakce, protože přednostně reaguje s dvojnou vazbou $\text{C}=\text{C}$ [8,9,22].

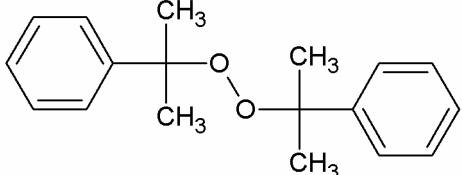
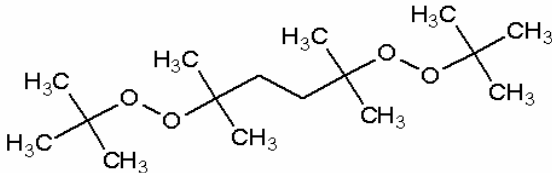
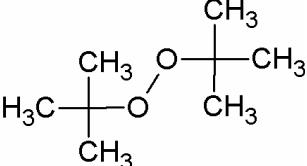
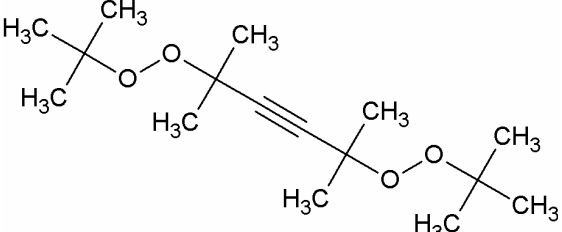
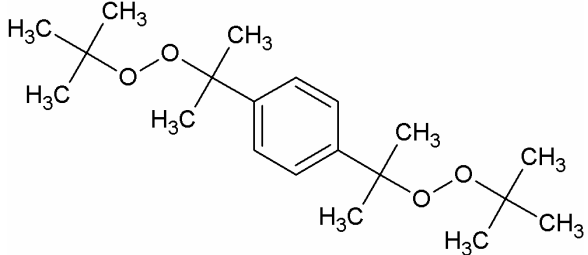
Při roubování se velmi často používají bis-peroxoiniciátory. Jejich rozpad je komplikovanější, protože dvě přítomné peroxoskupiny se rozkládají nezávisle [9]. Termický rozklad Luperoxu 101 zachycuje Obr. 4.

Přehled běžně používaných peroxidů uvádí Tab. 1. Nejčastěji využívanými iniciátory pro roubování PP kyselinou itakonovou a jejími deriváty jsou: bis(1-methyl-1-fenylethyl)peroxid (dikumyl peroxid) a 2,5-dimethyl-2,5-bis(terc-butylperoxy)hexan (Luperox 101) [13,16].



Obr. 4: Termický rozklad Luperoxu 101 [17]

Tab. 1: Přehled používaných peroxidů pro iniciaci [14]

	Název: dikumyl peroxid Zkratka: DCP Parametr rozpustnosti ((J·cm⁻³)^{0,5}): 17,4 Obsah aktivního kyslíku (%): 5,92
	Název: 2,5-dimethyl-2,5-bis(tert-butylperoxy)hexan Zkratka: L-101 Parametr rozpustnosti ((J·cm⁻³)^{0,5}): 15,5 Obsah aktivního kyslíku (%): 11,03
	Název: di(tert-butyl)peroxid Zkratka: DTBP Parametr rozpustnosti ((J·cm⁻³)^{0,5}): 15,3 Obsah aktivního kyslíku (%): 10,95
	Název: 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyn-3 Zkratka: L-130 Parametr rozpustnosti ((J·cm⁻³)^{0,5}): 15,0 Obsah aktivního kyslíku (%): 10,2
	Název: di(tert-butyl peroxy-isopropyl)benzen Zkratka: P-14 Parametr rozpustnosti ((J·cm⁻³)^{0,5}): 16,4 Obsah aktivního kyslíku (%): 9,0

Důležitými parametry ovlivňujícími výběr iniciátoru jsou: dostatečná reaktivita primárního radikálu k odtržení atomu vodíku z řetězce polymeru a upřednostnění reakce iniciátoru s polymerem před reakcí iniciátoru s monomerem, poločas rozpadu iniciátoru, koncentrace, skupenství, těkavost a rozpustnost iniciátoru v tavenině, tak i stabilita a reaktivita vzniklých radikálů. Další požadovanou vlastností iniciátoru je nízká toxicita [9,14,23].

Poločas rozpadu iniciátoru významně ovlivňuje proces roubování, protože má vliv na koncentraci vzniklých radikálů. Poločas rozpadu $\tau_{1/2}$ je doba za kterou se polovina množství iniciátoru přemění na radikály za dané teploty a je charakteristický pro každý iniciátor. Přehled uvádí Tab. 2. Při krátkém poločasu rozpadu iniciátoru dochází k prudkému nárůstu koncentrace makroradikálů, což může vést k rekombinaci nebo k degradaci řetězců vlivem β -štěpení. Krátký poločas rozpadu také ovlivňuje konverzi monomeru, monomery nestačí difundovat k makroradikálům a proto je jejich konverze snížena. V případě dlouhého poločasu rozpadu se veškerý iniciátor nestačí rozpadnout v reakční zóně extrudéru a zůstává nerozložený v produktu. Nespotřebovaný iniciátor má vliv na stabilitu produktu a může způsobit jeho degradaci v průběhu skladování anebo dalšího zpracování [9,14,23].

Tab. 2: Vybrané iniciátory a jejich poločasy rozpadu za dané teploty [9]

iniciátor	$t_{1/2}$ (min)		
	100 °C	150 °C	200 °C
Dikumyl peroxid (DCP)	890	9,2	0,25
2,5-dimethyl-2,5-bis(terc-butylperoxy)hexan (Luperox 101)	1700	14	0,30
1,3-bis(terc-butyl-isopropylperoxy)benzen (DIBP)	1500	13	0,31
di-terc-butylperoxid (DTBP)	2600	18	0,35

Dalším ovlivňujícím parametrem je i koncentrace iniciátoru. Nízká koncentrace iniciátoru má za následek nízký počet vznikajících makroradikálů, a tím i malou konverzi monomeru. Při vysoké koncentraci iniciátoru vzniká mnoho makroradikálů, a tím se zvyšuje konverze monomeru, zároveň také dochází k degradaci β -štěpením a k dalším vedlejším reakcím. Jako vedlejší reakci můžeme uvést reakci iniciátoru s monomerem, což může vést k homopolymeraci monomeru a nižšímu stupni roubování monomeru na polymer [9,14,23].

Na proces roubování má značný vliv i rozpustnost iniciátoru v tavenině, což bylo prokázáno v práci S. S. Pesetského a B. Jurkowského [12]. Práce se zabývá porovnáním účinnosti sedmi organických peroxidů pro roubování PP kyselinou itakonovou a glycidyl metakrylátem. Bylo zjištěno, že pro dosažení nejvyšší účinnosti roubování je velmi důležitá termodynamická afinita iniciátoru k PP a teplota rozkladu iniciátoru při dané teplotě extruze. V případě roubování PP kyselinou itakonovou (1 hm %) a obsahu iniciátoru 0,2 hm % byl nejúčinnějším iniciátorem di(terc-butylperoxy-isopropyl)benzen (P-14). Vysoká účinnost P-14 je zdůvodněna jeho dobrou rozpustností v roztaveném PP, což je způsobeno podobnými parametry rozpustnosti obou látek. Obdobně účinný byl Luperox 101 a DCP.

2.1.5 Vliv teploty na konverzi a koncentraci naroubovaného monomeru

Teplota je jedním z důležitých faktorů, které ovlivňují roubovací reakci. Pro roubování polymeru v tavenině musí být samozřejmě zvolena vyšší teplota, než je teplota tání daného polymeru [23].

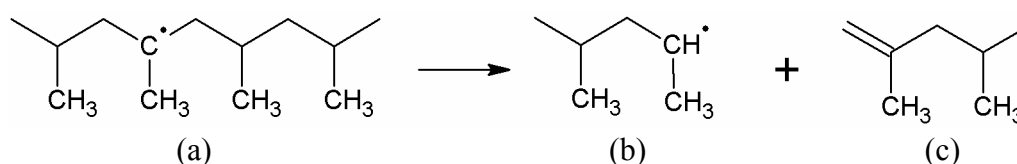
Vliv teploty je patrný především u poločasu rozpadu peroxidů, které iniciují reakci. Při vyšší teplotě je poločas rozpadu iniciátoru kratší, a tím je vznik primárních radikálů rychlejší. S vyšší rychlostí vzniku primárních radikálů souvisí rychlejší vznik makroradikálů, což vede k rychlejšímu roubování monomeru, a tím i k jeho vyšší konverzi.

Nicméně vyšší teplota procesu je spojena i s větší pravděpodobností průběhu vedlejších reakcí, jako je β -štěpení, které způsobuje degradaci daného polymeru. Negativním vlivem vyšší teploty je i možnost podpořit transferové reakce v systému, které nepřispívají k vyššímu výtěžku roubování [4,11,23].

2.1.6 Vedlejší reakce při roubování

2.1.6.1 β -štěpení

Na vzniklém makroradikálu (a) mohou probíhat dvě konkurenční reakce: roubování a β -štěpení. Při β -štěpení je polymerní řetězec degradován a vzniká řetězec zakončený radikálem (b) a druhý řetězec zakončený dvojnou vazbou (c), viz Obr. 5 [7,16].



Obr. 5: Schéma β -štěpení, (a) makroradikál, (b) řetězec zakončený radikálem, (c) řetězec zakončený dvojnou vazbou

Při β -štěpení dochází ke snížení molekulové hmotnosti a zvýšení polydisperzity systému. Degradace polymerních řetězců způsobuje snížení viskozity taveniny (tj. zvýšení MFI), a tím i lepší zpracovatelnost při vstřikování [11].

β -štěpení je ovlivněno strukturou a koncentrací iniciátoru, monomeru a stabilizátoru. Obecně platí, že se zvyšující se koncentrací iniciátoru dochází ke vzniku většího počtu makroradikálů a s tím související větší pravděpodobnost degradace řetězců β -štěpením [7,16].

Pravděpodobnost štěpení molekul je také spojena s délkou řetězce – čím je delší řetězec polymeru, tím je pravděpodobnější β -štěpení. Přičemž proces řízené degradace řetězců je významná komerční aplikace pro získání polypropylenu s řízenou reologií [11].

Polymer může být roubován monomerem podél řetězce nebo na jeho konci. Roubovací místo na konci řetězce může vzniknout atakem primárního radikálu, který odtrhne atomu vodík z poslední skupiny řetězce. Další možností jak vzniká aktivní centrum na konci řetězce je po β -štěpení polymeru.

V práci [7] je předkládán názor, že makroradikály PP přednostně podléhají β -štěpení než roubování monomeru, protože bylo prokázáno, že β -štěpení je velmi rychlá intramolekulární reakce. I v pracích [6,13] bylo taktéž zmíněno, že makroradikál pravděpodobně podléhá primárně β -štěpení a to přes terciární uhlík makroradikálu.

V práci [7] byl uveden předpoklad, že po β -štěpení polymeru se monomer DMI častěji roubuje na konce řetězce než podél jeho délky a přítomnost monomeru nijak nebrání štěpení řetězce.

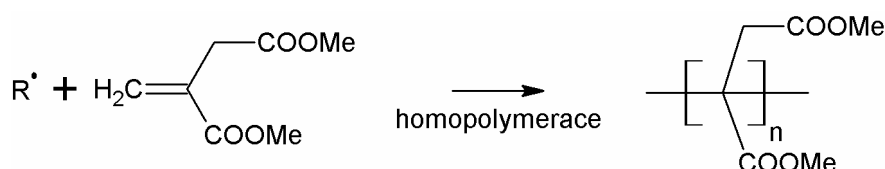
Naproti tomu práce [16] poukazuje na možnost jak β -štěpení omezit. Bylo zjištěno, že díky přítomnosti monomeru IA při roubování PP bylo potlačeno β -štěpení, a tím došlo k zvýšení výtěžku roubování. Z těchto poznatků je možné vyvodit závěr, že monomer byl přednostně roubován podél délky řetězce.

Další možností jak omezit β -štěpení je použití stabilizátorů. V práci [17] byla porovnána účinnost tři stabilizátorů použitých při roubování PP. Srovnány byly BHT, Kingnox 10P a Kingnox 76. Jako nejvhodnější pro roubování PP anhydridem kyseliny itakonové byl vyhodnocen Kingnox 10P při koncentraci 0,42 mmol/kg PP.

Při výrobě konkrétního výrobku je třeba vzít v úvahu, jak významný vliv na vlastnosti taveniny při zpracování bude mít β -štěpení a s tím související pokles viskozity. V případě, že není žádoucí snížení viskozity a je tedy třeba potlačit β -štěpení, pak se zde otvírá prostor pro další výzkum monomerů, které by byly svou přítomností schopny β -štěpení omezit, či vlivu různých koncentrací daných monomerů a stabilizátorů. V druhém případě, kdy příliš nezáleží na vlivu β -štěpení či je dokonce prospěšné, by bylo vhodné ověřit a dále rozpracovat výsledky práce [7] o vlivu a mechanismu β -štěpení. V této práci se Yazdani-Pedram a Vega zabývali roubováním PP deriváty kyseliny itakonové.

2.1.6.2 Homopolymerace monomeru

Homopolymerace nenasycených monomerů probíhá radikálovým mechanismem. Schéma homopolymerace ukazuje Obr. 6. Homopolymerace je závislá na kopolymeračních, resp. homopolymeračních parametrech monomeru. V případě, že monomer je schopen homopolymerace, pak se dá očekávat, že bude docházet k jeho homopolymeraci i při použití v roubovací reakci. Homopolymeraci monomeru lze ovlivnit podmínkami při roubování např. využitím horní polymerační teploty monomeru, nad kterou již homopolymerace neprobíhá.



Obr 6: Schéma homopolymerace DMI [4]

V práci [7], kterou se zabývali Yazdani-Pedram a Vega, bylo zjištěno, že při roubování polypropylenu DMI tak i MMI v tavenině procentuální množství naroubovaného monomeru dosahuje maxima při určité počáteční koncentraci monomeru. V případě dalšího zvýšení počáteční koncentrace monomeru při stanovené koncentraci iniciátoru již nedocházelo k zvyšování procenta naroubovaného monomeru. Poznatek je zdůvodněn částečnou homopolymerací monomeru, protože bylo prokázáno, že samotný monomer polymerizuje za daných reakčních podmínek. Nicméně v prováděném experimentu nebylo možné homopolymer separovat ze zbytku, který zůstal po extrakci rozpouštědlem. Dále bylo zjištěno, že vzniklý homopolymer, který obsahoval maximálně deset jednotek monomeru, se rouboval na hlavní řetězec spíše než monomer.

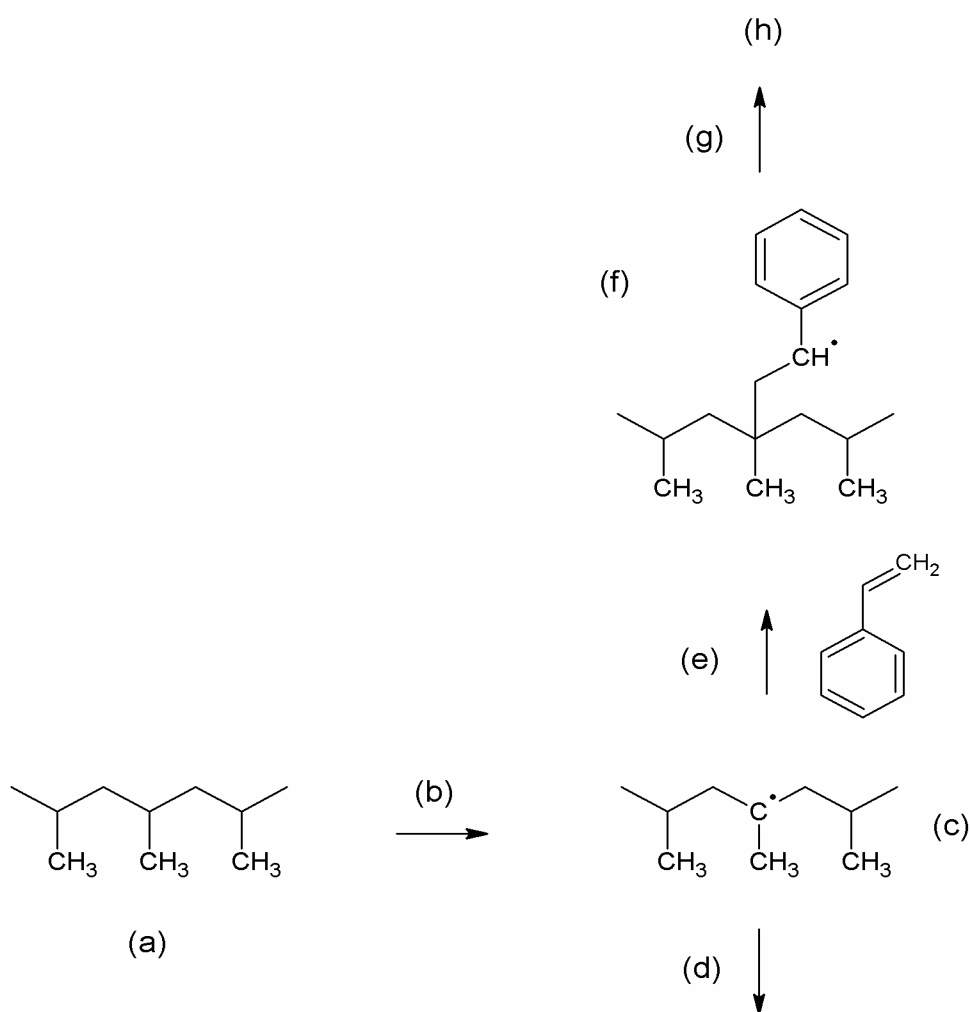
Podobný poznatek byl zmíněn i v další práci Yazdani-Pedrama [4], která se zabývá roubováním PP v roztoku DMI. Při překročení určité hodnoty počáteční koncentrace monomeru se již procentuální množství naroubovaného polymeru nezvyšovalo, ale začalo klesat, což bylo zjištěno pomocí FTIR spektroskopie. Pokles koncentrace naroubovaného monomeru může být zdůvodněn homopolymerací monomeru DMI, neboť množství izolovaného homopolymeru bylo větší při vyšších počátečních koncentracích monomeru. I zde se předpokládá možnost roubování monomeru ve formě krátkých polymerních řetězců na hlavní řetězec. Následně byla zkoumána možnost, zda by za daných podmínek polymeroval MAH, nicméně bylo zjištěno, že za daných podmínek nedochází k jeho homopolymeraci.

Vliv homopolymerace popisují ve své práci i Bruna a Yazdani-Pedram [13], kde hodnotili vliv koncentrace monomeru na rozsah roubování. Roubované množství IA na EPR rostlo s počáteční koncentrací monomeru a bylo určováno množstvím použitého iniciátoru. Maximálního naroubování 1,2 hm % IA na EPR bylo dosaženo při 3 phr monomeru a 1 phr iniciátoru. Bylo zjištěno, že při vyšší počáteční koncentraci monomeru, již nedochází ke zvýšení množství naroubovaného monomeru, což bylo autory zdůvodněno již zmíněnou homopolymerací.

2.1.7 Použití komonomeru při radikálovém roubování PP

Použití komonomeru v procesu roubování může být jednou z možností jak potlačit vedlejší reakce např. β -štěpení a upřednostnit reakci monomeru s makroradikálem, a tím zvýšit výtěžek roubování [11]. Například styren je velmi často využíván jako komonomer při roubovacích reakcích MAH [24], glycidyl methakrylátu (GMA) [25] nebo kyseliny akrylové [26].

Některé monomery jsou nedostatečně reaktivní pro roubovací reakce, a proto lze s výhodou do reakčních směsí přidat komonomer. Reakce styrenu jako komonomeru s makroradikálem je rychlejší než reakce monomeru s makroradikálem. Díky tomu styren přednostně reaguje s makroradikálem za vzniku stabilního styren makroradikálu. Na vzniklý styren makroradikál se monomer roubuje snadněji než na samotný makroradikál. Schéma roubování s použitím komonomeru zachycuje Obr. 7 [25,26].



Obr. 7: Schéma roubování PP s použitím styrenu jako komonomeru, (a) polymer, (b) radikál, (c) makroradikál, (d) vedlejší reakce, (e) styren, (f) styren makroradikál, (g) monomer, (h) roubovaný kopolymer [14]

Burton a Woodhead [25] se zabývali roubováním glycidyl methakrylátu na PP v tavenině s použitím styrenu jako komonomeru. Jako iniciátor použili Luperox 101. Při roubování za použití styrenu jako komonomeru bylo dosaženo 3,7 hm % naroubovaného monomeru.

Při porovnání s případem, kdy nebyl použit styren, bylo dosaženo pouze 1,9 hm % naroubování, což je téměř dvojnásobný rozdíl. Dále bylo zjištěno, že roubovací reakce probíhala mnohem rychleji v přítomnosti styrenu než bez něj.

Cartier a Hu se zabývali v práci [27] roubováním GMA na PP v tavenině. Monomer GMA je málo reaktivní při roubování na PP, proto byl přidán styren jako komonomer. Při roubování samotného GMA na PP bylo dosaženo maximálně 0,6 phr naroubovaného monomeru. V přítomnosti styrenu bylo dosaženo až 1,6 phr naroubovaného monomeru, přičemž výtěžek roubování monomeru je závislý na přidaném množství styrenu. Bylo zjištěno, že naroubované množství GMA málo závisí na teplotě. Při rozmezí teplot od 180 °C do 200 °C byl výtěžek roubování prakticky stejný i při použití různých koncentrací peroxidu.

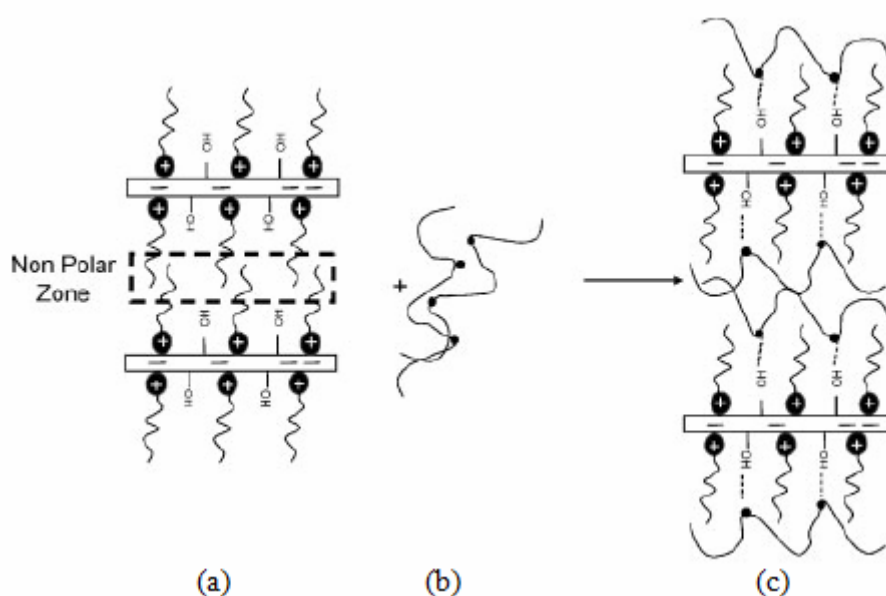
Po přidání styrenu do roubovací směsi byly pozorovány i další pozitivní vlivy, a to snížení degradace řetězců PP, což je dáno přednostní reakcí styrenu s makroradikálem a tak dochází k omezení β -štěpení. Zvýšená reaktivita styrenu k makroradikálu je pravděpodobně dána rezonančním efektem mezi dvojnou vazbou a benzenovým kruhem styrenu, ale k potvrzení této myšlenky je třeba provést detailnější studie. Dále bylo prokázáno, že přítomnost styrenu podporuje zvýšení roubovací rychlosti.

Byla předložena myšlenka, že styren jako komonomer by mohl být využit i pro jiné monomery při roubování na PP a dokonce i pro zvýšení výtěžku roubování monomeru na jiné druhy polymerů.

Rao Huaxin a Zhang Ziyong [24] se zabývali roubováním MAH a styrenu na izotaktický PP s použitím superkritického CO₂ jako rozpouštědla. Jako iniciátor použili dikumyl peroxid. Podmínky pro dosažení nejvyššího stupně naroubování byly následující: reakční teplota 50°C, tlak 20 MPa, čas superkritické reakce 5 hodin a molární poměr MAH a styrenu byl 0,8. Při těchto optimálních podmínkách bylo maximálně dosaženo 10,58% naroubování MAH a styrenu na PP, což je lepší výsledek než při roubování v tavenině nebo v pevném stavu. Při porovnání s jinými metodami roubování nabízí metoda značné výhody např. nižší reakční teplotu, vyšší stupeň roubování a větší šetrnost k životnímu prostředí.

2.1.8 Využití a aplikace roubovaného polypropylenu

Edwin Moncada, Raúl Quijada a kol. [28] se zabývali použitím roubovaného PP kyselinou itakonovou jako kompatibilizátoru v nanokompozitu PP/jíl. Nanokompozit obsahoval 1 hm % jílu (montmorillonitu, přírodního nebo syntetického hectoritu) a 3 hm % roubovaného PP. Při funkcionalizaci PP kyselinou itakonovou (0,7; 1; 1,8 hm % IA) byl použit Luperox 101 jako iniciátor. Podmínky roubování v mixéru byly: 190 °C, 75 ot·min⁻¹, dusíková atmosféra a reakční čas 6 minut. Z práce vyplývá, že roubovaný PP jako kompatibilizátor interaguje s jílem pravděpodobně prostřednictvím vodíkových vazeb s OH skupinami na povrchu jílu (Obr. 8). Byla provedena srovnávací zkouška, kdy byl PP roubován MAH. Při zkouškách byly měřeny pevnosti v tahu, Youngův modul a prodloužení při přetržení. Výsledky ukazují, že PP-g-IA je mnohem efektivnější kompatibilizátor pro nanokompozity než komerčně běžně dostupný PP-g-MAH.



Obr. 8: Interakce mezi organicky modifikovaným jílem a roubovaným PP jako kompatibilizátorem, (a) organicky modifikovaný jíl, (b) kompatibilizátor, (c) interakce kompatibilizátoru s povrchem jílu [28]

Patricio Toro, Raúl Quijada a kol. [29] zkoumali vliv roubovaného PP jako kompatibilizátoru v minerálně plněném kompozitu s polypropylenovou matricí. PP byl roubován IA a MAH. PP-g-MAH byl zakoupen a PP-g-IA byl připraven roubováním v tavenině při 190°C v mixéru s iniciátorem Luperox 101. Připravený PP-g-IA měl 1,3 hm % naroubované IA. Jako minerální plnivo byl použit mastek s velikostí částice od 0,4 do 3,0 μm a uhličitán vápenatý s velikostí od 0,3 do 2,7 μm. Kompozit PP a plniva byl připraven mícháním taveniny při 190 °C s přidáním směsi Irganox1010/Igrafos 168 jako antioxidantu v poměru 2:1. Otáčky mixéru byly nastaveny na 75 ot·min⁻¹ a čas míchání byl 10 minut pod dusíkovou atmosférou. Pro vzorky byl určen modul pružnosti a modul pevnosti v tahu. Výsledky zkoušek prokázaly zlepšení mechanických vlastností při přidání 1 hm % PP-g-IA. Zlepšení mechanických vlastností kompozitu může být způsobeno existencí lepší mezifázové adheze mezi plnivem a PP matricí díky přidanému kompatibilizátoru.

López-Manchado, Yazdani-Pedram a kol. [3] zkoumali kompatibilitu a vlastnosti směsi na bázi HDPE a EPR. Řetězce HDPE i EPR byly modifikovány MMI. Roubovací reakce byla provedena v mixéru Brabender při 180 °C, jako iniciátor byl použit Luperox 101 pro HDPE a pro EPR byl použit DCP. Koncentrace monomeru pro HDPE byla 5 phr a pro EPR 3 phr. Bylo dosaženo 1,56 % naroubování HDPE a 0,8 % pro EPR. Směs HDPE/EPR byla připravena v poměru 0, 15, 30, 50, 100 % a byla míchána ve formě taveniny 10 minut při 190 °C a 60 ot·min⁻¹. Ukázalo se, že roubovaný polární monomer se chová, jako efektivní nukleární činidlo pro HDPE matici, kde podporuje krystalizaci semikrystalického polymeru, podobně jako v práci [7]. Přítomnost roubovaných polymerů zvýšila viskozitu směsi HDPE/EPR a zlepšila houževnatost v porovnání s nemodifikovanými vzorky. SEM analýza ukazuje jemnější disperzi EPR fáze v HDPE, v případě, kdy byly přidány oba modifikované polymery. Výsledky byly zdůvodněny interakcí mezi itakonovými skupinami obou polymerů, což vede k závěru, že roubovaný EPR i HDPE mohou být použity jako efektivní kompatibilizátory elastomerů a polyolefinů.

Sain a Kokta se v práci [30] zabývali vlivem modifikátorů na kompozit PP plněný dřevěnými vlákny. Nemodifikovaný kompozit vykazuje špatné mechanické vlastnosti, což je přičítáno špatné disperzi plniva v matici a nízké adhezi na mezifázi. V práci byly použity modifikátory na bázi PP roubovaného 6 hm % MAH, IAH nebo bismaleimidem. Modifikátory mají zlepšit disperzi plniva v matici a chemickou interakci mezi PP a dřevěnými vlákny tj. zlepšit adhezi na mezifázi PP/plnivo. Při přípravě kompozitu s 40 hm % plniva a 10 hm % modifikátoru bylo dosaženo dobrých mechanických vlastností ve srovnání s nekompatibilizovaným kompozitem.

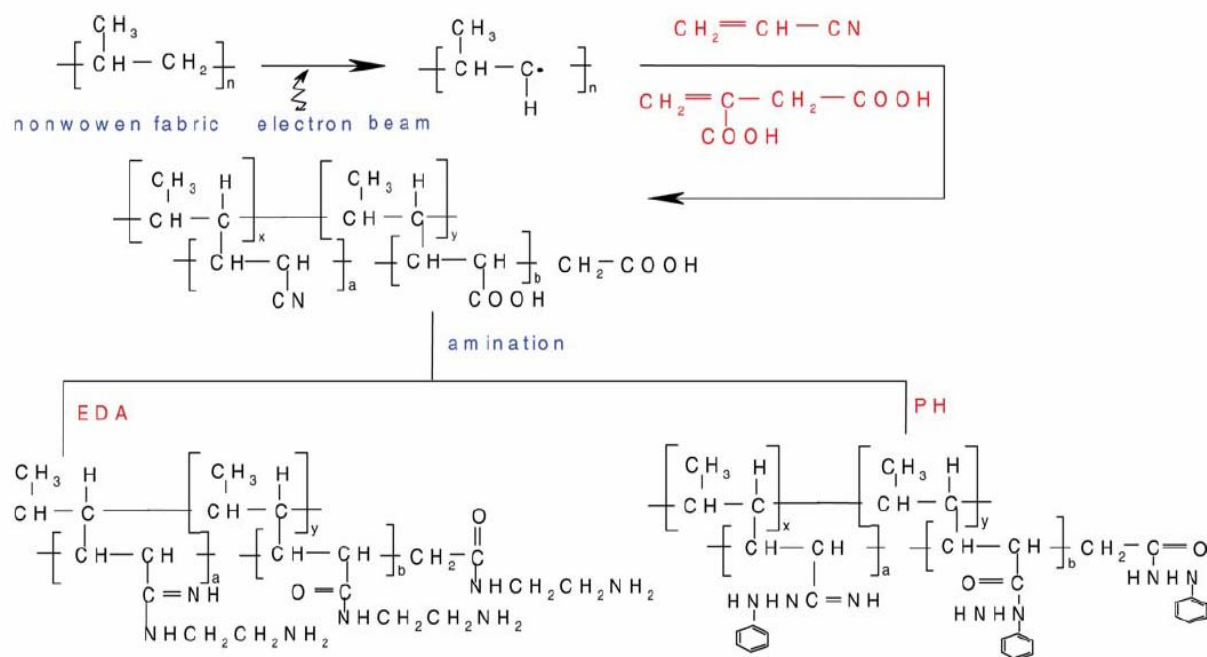
V práci [31] se Yazdani-Pedram a Quijada zabývali roubováním PP kyselinou itakonovou a monooctadecyl itakonátem (MODIT). Připravené roubované polymery jsou charakteristické reprodukovatelným množstvím naroubovaného monomeru. Vzorky byly připraveny v mixéru při rozmezí teplot 180-190 °C, během 10 až 15 minut, při 75 až 90 ot·min⁻¹ a pod dusíkovou atmosférou. Počáteční množství reaktantů je v rozmezí: PP 90-99 hm %, IA nebo MODIT 1-5 hm %, iniciátor – dikumyl peroxid 0,5-1,0 hm %, antioxidanty Irganox 1010 a Irgafos 168 v poměru 2:1 a v množství 0,02-0,03 hm %. Roubovaný polymer byl analyzován FITR. Připravené PP-g-IA a PP-g-MODIT byly využity jako kompatibilizátory pro nano- a mikrokompozity plněné jílem a pro kompatibilizaci směsí polyolefinů.

V navazující práci [32] Quijada a Toro použili připravené kompatibilizátory z práce [31] pro přípravu nanokompozitu polyolefinu s modifikovaným jílem. Modifikované jíly (montmorillonit a hectorit) byly získány interkalací pomocí IA a MODIT, tj. mezivrstevní prostory jílu byly vyplněny IA a MODIT. U připravených nanokompozitů dochází k lepší disperzi plniva, a tím k zlepšení mechanických vlastností. Autoři předpokládají využití v automobilovém průmyslu, v elektronice a v obalovém a textilním průmyslu.

Zu, Nho a kol. se v práci [33] zabývali přípravou polypropylenové chelatační textilie. Textilie byla připravena technikou radiačně indukovaného roubování, kdy byla IA roubována na PP textilií spolu s akrylonitrilem (AN) jako komonomerem. Na naroubovaný kopolymer byly zaváděny aminové skupiny a to reakcí ethylendiaminu nebo fenylylhydrazinu s –COOH skupinou kyseliny itakonové. Aminové skupiny jsou schopny absorbovat ionty těžkých kovů z vody díky chelatačnímu efektu.

Při přípravě byla PP textilie ozářena elektronovým paprskem o dávce 100-300 kGy při dusíkové atmosféře za laboratorní teploty. Následně byla ponořena do roztoku monomerů o koncentraci 3-8 mol·l⁻¹ ve směsi dimethylformamidu (DMF) a metanolu.

Při radiačně indukovaném roubování samotné IA na PP byl výtěžek roubování 3 hm %, při použití AN jako komonomeru došlo k zvýšení výtěžku. Zvýšení výtěžku bylo zaznamenáno i při přidání 0,01 hm % Mohrovy soli do reakčního média nebo v případě, kdy rozpouštědlo bylo tvořeno z dimethylformamidu (DMF) a metanolu v poměru 75:25. Nejvyšší stupeň naroubování byl dosažen při teplotě 40 °C.



Obr. 9: Reakční schéma přípravy chelatační textilie [33]

2.2 CÍL PRÁCE

Cílem práce je zpracovat literární rešerši, která shrnuje dosavadní poznatky o radikálovém roubování polypropylenu různými monomery především deriváty kyseliny itakonové. Cílem práce v experimentální části je optimalizace přípravy roubovaného polypropylenu DMI a MMI. Práce má prozkoumat vliv koncentrace monomeru a iniciátoru na roubování. Práce se dále zaměřuje na zkoumání vlivu teploty při roubování polypropylenu, které bude provedeno při třech teplotách. Stanovení degradace polymeru u připravených vzorků bude změřeno pomocí MFI. Stupeň konverze a množství naroubovaného monomeru bude stanoveno pomocí FTIR a alkalimetrické titrace. Optimální podmínky pro roubovací reakci PP budou vyhodnoceny pomocí matematické metody, kdy bude hledáno maximum závislosti poměru stupně konverze k indexu toku taveniny (α/MFI) na poměru hmotnostních koncentrací iniciátoru k monomeru (w_I/w_M), tj. $(\alpha/\text{MFI}) = f(w_I/w_M)$.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

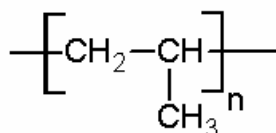
3.1 MATERIÁLY

Polymer:

Polypropylen

Tipplen H 284 F, izotaktický, MFI: 18 g/10 min

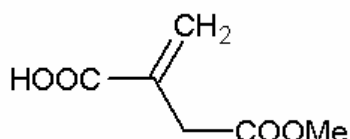
Výrobce: TVK, Maďarsko



Monomery:

Monomethylester kyseliny itakonové

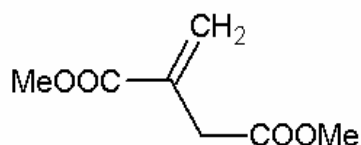
Výrobce: TCI Europe; šarže: I0269; $M_w = 144,127$; $t_v = 149\text{ }^\circ\text{C}$; čistota: $> 97\%$



Dimethylester kyseliny itakonové

Výrobce: Sigma-Aldrich; šarže: 101068360; $M_w = 158,154$; $t_v = 208\text{ }^\circ\text{C}$;

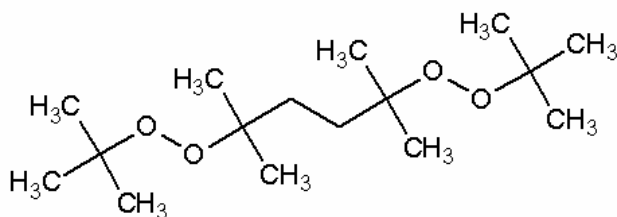
$\rho = 1,124\text{ g} \cdot (\text{cm}^3)^{-1}$, čistota: 97%



Iniciátor:

Luperox 101 (2,5-dimethyl-2,5-bis(terc-butylperoxy)hexan)

Výrobce: Arkema; šarže: 11557410810002; $M_w = 290,439$; $\rho = 0,877\text{ g} \cdot (\text{cm}^3)^{-1}$,
čistota: $90,8\%$



Další chemikálie:

chemikálie	výrobce	číslo šarže	M _w	čistota
aceton	Lachner	PP/2007/2148/0	58,08	p. a.
xylén (směs izomerů)	Lachner	PP/2007/3168/0	106,17	čistý
ethanol	Moravský lihovar Kojetín	-	46,07	96 %
hydroxid draselný	Lachner	PP/2011/12956	56,11	p. a.
kyselina chlorovodíková (35%)	Lachner	311740906	36,46	p. a.
hydrogenftalan draselný (≥ 99,5%)	Sigma-Aldrich	101129573	204,22	p. a.

3.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

mixér Brabender (Německo)

vakuová sušárna VacuCell BMT

lis Fontijne LPB 300 (Nizozemsko)

přístroj pro měření MFI CEAST

infračervený spektrometr Nicolet iS10 Thermo Scientific (USA)

3.3 METODY

3.3.1 Metoda přípravy PP-g-DMI a PP-g-MMI

Vzorky byly připraveny na mixéru Brabender s objemem komory 25 ml. Volba reakčních podmínek vycházela z práce Yazdani-Pedrama a Vegy [7]. Otáčky mixéru byly nastaveny na 75 rpm a doba reakce byla 6 minut. Teplota komory pro konkrétní řady vzorků byla volena z rozmezí 180 až 200 °C, teplota byla měřena teplotním čidlem zapojeným v komoře. Před koncem doby plastifikace byl k polymeru přidán monomer. Po přidání iniciátoru byl změřen čas roubovací reakce, který byl 6 minut, a následně byl polymer vyjmut z komory a uložen do LDPE sáčků.

3.3.2 Separace nevázaného monomeru

Pro odstranění nevázaného monomeru bylo 5 g polymeru rozpuštěno v 40 ml vroucího xylenu a následně přesráženo v 200 ml acetonu. Produkt byl filtrován na Büchnerově nálevce a promyt 20 ml acetonu. Dále byl produkt ponechán volně na vzduchu do druhého dne a následně usušen ve vakuové sušárně při 80 °C po dobu 6 hodin.

3.3.3 Stanovení stupně konverze monomeru acidobazickou titrací

Pro stanovení stupně konverze monomeru byla provedena acidobazická titrace rozpuštěného polymeru ethanolickým roztokem KOH na fenolftalein a následně byl roztok retitrován ethanolickým roztokem HCl.

Pro stanovení byl 1 g přesráženého polymeru rozpuštěn v 50 ml xylenu. Roztok byl titrován ethanolickým roztokem KOH o $c = 0,02 \text{ mol/dm}^3$. Jako indikátor byl použit fenolftalein s barevným přechodem z bezbarvé do růžové. Byl přidán přebytek 1 ml ethanolického KOH a roztok byl zahříván půl hodiny pod dusíkovou atmosférou tak, aby se nevytloučil polymer.

Následně byl roztok retitrován ethanolickým roztokem HCl o $c = 0,02 \text{ mol/dm}^3$. Každá titrace byla provedena třikrát.

Přesná koncentrace ethanolického roztoku KOH byla zjištěna standardizací na hydrogenftalan draselný o $c = 0,02 \text{ mol/dm}^3$ s použitím fenolftaleinu jako indikátoru.

3.3.4 Příprava filmů pro infračervenou spektroskopii (FTIR)

Filmy pro infračervenou spektrometrii byly připraveny v lisu při teplotě 200°C . Malé množství přesráženého polymeru bylo nanášeno na teflonovou destičku a ponecháno v lisu po dobu 2 minut při 200°C , nepřesrážený polymer byl v lisu ponechán 4 minuty. Natavený polymer mezi dvěma teflonovými destičkami byl umístěn do lisovací kostky a zatížen na 10 sekund závažím o hmotnosti 2,16 kg.

3.3.5 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Připravené fólie byly analyzovány na spektrometru Nicolet iS10. Nastavení pro měření absorbance bylo 128 skenů a rozlišení 4 cm^{-1} .

3.3.6 Stanovení indexu toku taveniny (MFI)

Index toku taveniny byl měřen na přístroji CEAST s tryskou o délce 8 mm a o průměru 2,095 mm. Měření bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 1133 pro PP, která stanovuje závaží o hmotnosti 2,16 kg a teplotu 230°C . Pro měření MFI v této práci byla zvolena teplota 190°C , protože s vyšší teplotou by se výrazně zvýšil index toku taveniny a měření by bylo problematické. Do zahřátého přístroje bylo nasypáno 5 g nepřesráženého vzorku, který byl zahříván po dobu 240 sekund bez závaží. Následně bylo nasazeno závaží a přístrojem byl změřen hmotnostní index toku taveniny (MFR) a objemový index toku taveniny (MVR).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro dosažení maximálního stupně konverze je třeba vhodně zvolit koncentraci monomeru i iniciátoru a teplotu roubování. Experimentální část bakalářské práce se zaměřuje na pozorování vlivu zmíněných parametrů na konverzi monomeru.

Při přípravě zkušebních vzorků měl připravený PP-g-MMI vždy zelenou barvu, což je nežádoucí. Zelená barva produktu mohla být způsobena reakcí karboxylové skupiny MMI s mědí, ze které je vyrobena část mixéru. Další vzorky byly tedy připraveny pouze s monomerem DMI, přičemž tyto vzorky měly vždy bílou nebo světle béžovou barvu. Acidobazická titrace, pomocí které mohla být stanovena koncentrace naroubovaného MMI na PP, nebyla provedena. Stanovení koncentrace naroubovaného DMI pomocí acidobazické titrace není možné, protože monomer neobsahuje žádný kyselý vodík.

4.1 Vliv počáteční koncentrace monomeru na konverzi a koncentraci naroubovaného monomeru (řada A)

Byly připraveny vzorky s konstantní koncentrací iniciátoru 1 hm %. Iniciátor k monomeru byl v poměru 1:1; 1:2; 1:3; 1:4 a 1:5 (koncentrace monomeru 1; 2; 3; 4 a 5 hm %), navážky uvádí Tab. 3. Vzorky byly připraveny v mixéru při teplotě 195 ± 2 °C a plastifikace polymeru probíhala 4 minuty.

Tab. 3: Navážky PP, DMI a Luperoxu 101 pro jednotlivé vzorky řady A

označení vzorku	ADM 1	ADM 2	ADM 3	ADM 4	ADM 5
PP (g)	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
DMI (g)	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
DMI (ml)	0,18	0,36	0,53	0,71	0,89
L 101 (g)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
L 101 (ml)	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23

4.2 Vliv poměru koncentrací [I]/[M] na konverzi a koncentraci naroubovaného monomeru (řada B)

Byly připraveny vzorky s různým poměrem koncentrace iniciátoru k monomeru. Koncentrace monomeru byla konstantní a to 3 hm %. Reakční směs obsahovala iniciátor a monomer v poměru 1:2; 1:3; 1:5; 1:10; 1:20 (koncentrace iniciátoru 1,5; 1; 0,6; 0,3 a 0,15 hm %), navážky uvádí Tab. 4. Vzorky byly připraveny v mixéru při teplotě 200 °C, plastifikace PP trvala 3 minuty.

Tab. 4: Navážky PP, DMI a Luperoxu 101 pro jednotlivé vzorky řady B

označení vzorku	BDI 1,5	BDI 1,0	BDI 0,6	BDI 0,3	BDI 0,15
PP (g)	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
DMI (g)	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
DMI (ml)	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53
L 101 (g)	0,30	0,20	0,12	0,06	0,03
L 101 (ml)	0,34	0,23	0,14	0,07	0,03

4.3 Vliv teploty na konverzi a koncentraci naroubovaného monomeru (řada C)

Byly připraveny tři vzorky při třech různých teplotách a to 180 °C, 190 °C a 200 °C. Koncentrace monomeru byla 3 hm % a poměr iniciátoru k monomeru byl zvolen 1:10 (koncentrace iniciátoru 0,3 hm %), navážky uvádí Tab. 5. V prvním případě trvala plastifikace polymeru 9,5 minut, ve druhém 4 minuty a v posledním případě 3 minuty.

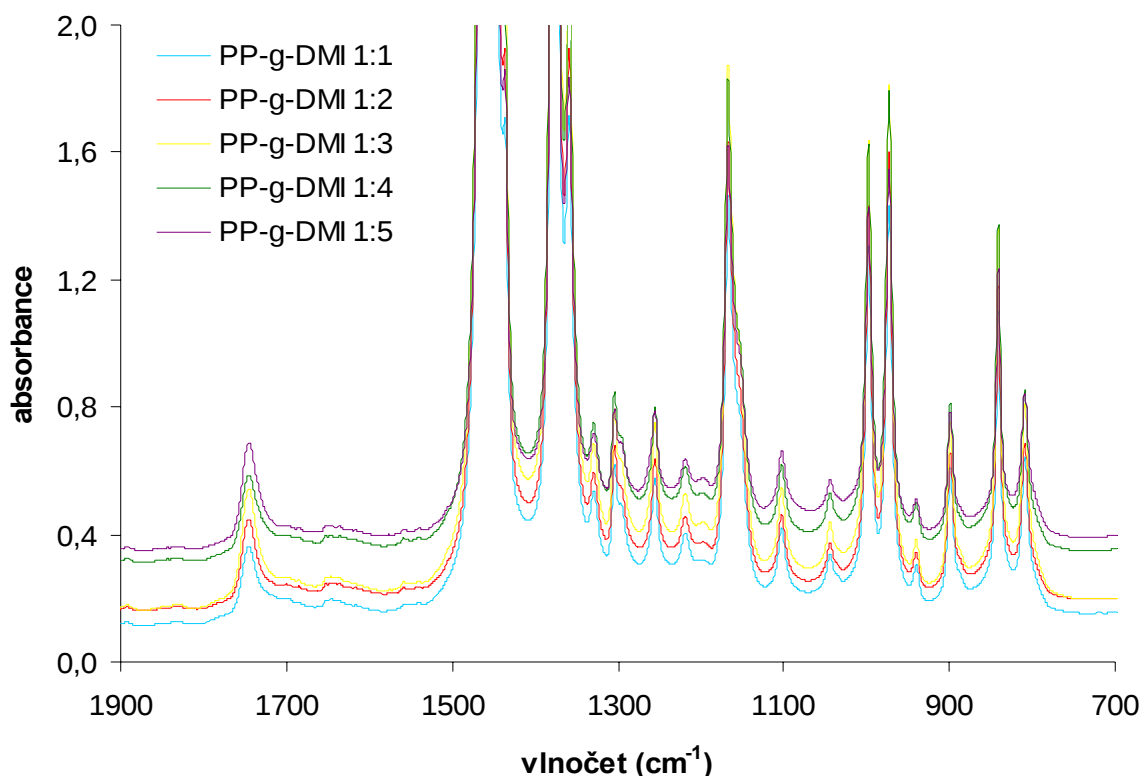
Tab. 5: Navážky PP, DMI a Luperoxu 101 pro jednotlivé vzorky řady C při různých teplotách

označení vzorku	CDT 180	CDT 190	CDT 200
PP (g)	20,00	20,00	20,00
DMI (g)	0,60	0,60	0,60
DMI (ml)	0,53	0,53	0,53
L 101 (g)	0,06	0,06	0,06
L 101 (ml)	0,07	0,07	0,07

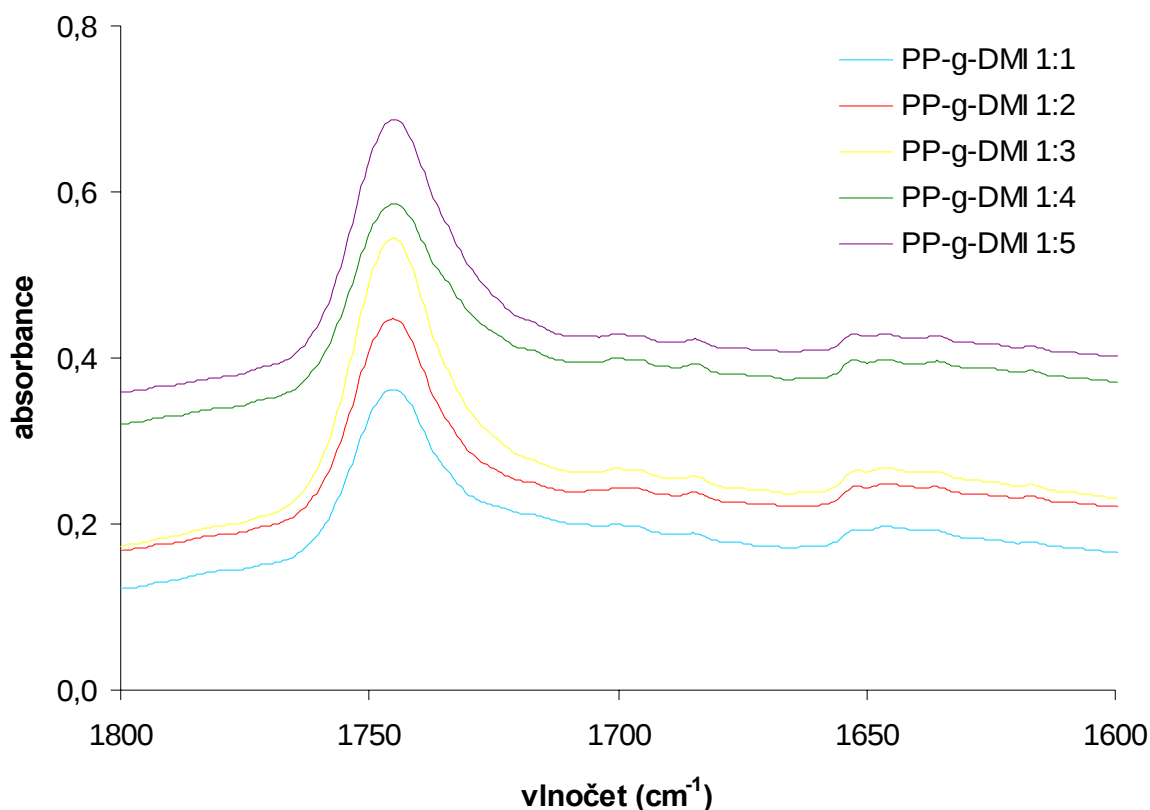
4.4 Stanovení konverze a koncentrace naroubovaného monomeru na PP

4.4.1 Kvalitativní určení naroubovaného monomeru na PP pomocí FTIR

Důkaz přítomnosti naroubovaného monomeru DMI na PP byl stanoven pomocí FTIR spektroskopie. Měřeny byly fólie připravené z přesrážených vzorků (postup přípravy 3.3.4). Měření vlnových délek probíhalo v rozsahu 4000 až 400 cm^{-1} . V infračervených spektrech vzorků PP-g-DMI byl zaznamenán pík při vlnočtu 1745 cm^{-1} (Obr. 10 a 11), který odpovídá stretching vibracím karbonylové skupiny. Tento pík dokazuje přítomnost naroubovaného monomeru DMI.



Obr. 10: Infračervená spektra PP-g-DMI při vlnočtu 1900 až 700 cm^{-1}



Obr. 11: Infračervená spektra PP-g-DMI při vlnočtu 1800 až 1600 cm^{-1} , 1745 cm^{-1} pik pro vibraci $\text{C}=\text{O}$, pik 1650 cm^{-1} pro vibrace $\text{C}=\text{C}$

4.4.2 Kvantitativní určení naroubovaného monomeru na PP pomocí FTIR

Kvantitativní stanovení naroubovaného monomeru bylo zjištěno z poměrů integrálních intenzit charakteristických píků pro monomer DMI a PP. Kvantitativní stanovení naroubovaného monomeru pouze z intenzity charakteristického píku monomeru není možné, protože intenzita signálu úzce souvisí s tloušťkou připravené fólie.

Jako charakteristický pík pro naroubovaný monomer DMI byl zvolen pík v oblasti vlnočtu 1745 cm^{-1} , což odpovídá stretching vibracím karbonylové skupiny. Pro PP byl určen pík v oblasti vlnočtu 1167 cm^{-1} , který odpovídá vibracím boční $-\text{CH}_3$ skupiny na PP řetězci. Integrální intenzita píků byla vyhodnocena pomocí softwaru OMNIC.

Při stanovení koncentrace naroubovaného DMI byl zanedbán příspěvek methylesterových skupin monomeru pro pík 1167 cm^{-1} . Pro korektní výpočet koncentrace naroubovaného monomeru, kde nejsou zanedbány methylesterové skupiny DMI, by bylo třeba provést korekci intenzity píku 1167 cm^{-1} odečtením příspěvku methylesterových skupin monomeru. Vztah pro korektní výpočet koncentrace naroubovaného monomeru vyjadřuje po úpravě rovnice (1)

$$\frac{A_1}{(1 - G_{\text{DMI}}) \cdot A_2} = k \cdot G_{\text{DMI}}$$

$$A_2 k G_{\text{DMI}}^2 - A_2 k G_{\text{DMI}} + A_1 = 0 \quad (1)$$

kde G_{DMI} je koncentrace naroubovaného monomeru DMI v hmotnostním zlomku, A_1 je integrální intenzita píku 1745 cm^{-1} , A_2 je integrální intenzita píku 1745 cm^{-1} , k je směrnice kalibrační křivky.

Korekci je možné zanedbat pouze za předpokladu, že G_{DMI} je mnohem menší než 1. Chyba při zanedbání příspěvku methylesterových skupin DMI se pohybuje řádově v jednotkách procent.

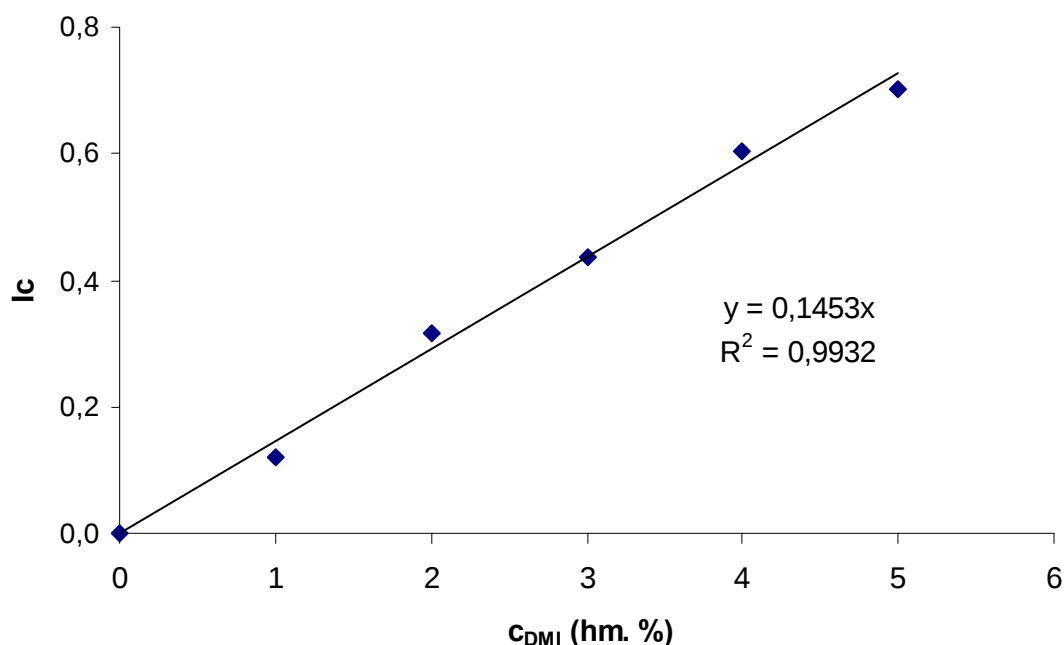
Pomocí FTIR spektrometrie by bylo možné pozorovat míru β -štěpení polymeru, protože v infračervených spektrech přesrážených vzorků byly pozorovány píky v rozmezí 1660 až 1620 cm^{-1} a pík při 1685 cm^{-1} , které odpovídají stretching vibracím $C=C$ u olefinů.

U připravených vzorků byly porovnány plochy zvolených píků, a z rovnice (2) byl získán I_c tzv. index karbonylu

$$I_c = \frac{A_{1745}}{A_{1167}}. \quad (2)$$

Pomocí indexu karbonylu byla sestavena kalibrační křivka (Obr. 12) pro určení koncentrace naroubovaného monomeru v hm % (G_{DMI}). Kalibrační křivka byla sestavena na základě závislosti indexu karbonylu na známé hodnotě přidaného množství monomeru.

Bylo zjištěno, že pro měření kalibrační křivky je vhodnější použít nesrážené vzorky PP-g-DMI, než neroubovanou směs nenavázaného monomeru v polymeru. Od karbonylových indexů všech vzorků byl odečten karbonylový index vzorku polypropylenu s iniciátorem, který byl připraven za stejných reakčních podmínek jako vzorky z řady A. Kalibrační křivka byla nastavena, tak aby procházela počátkem.

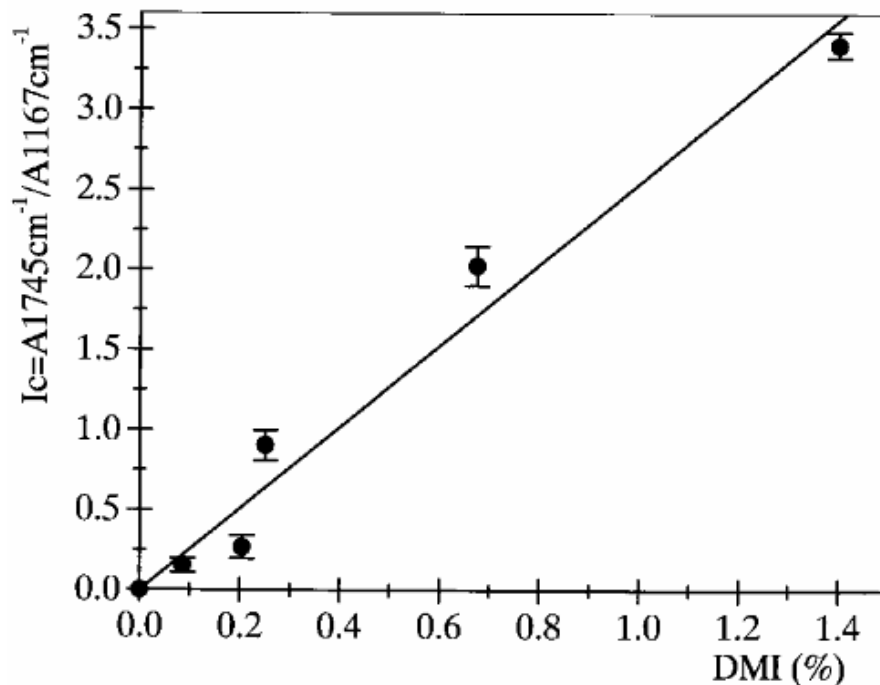


Obr. 12: Kalibrační závislost pro stanovení koncentrace naroubovaného DMI v hm %, fólie byly měřeny na infračerveném spektrometru Nicolet iS10, 128 skenů, rozlišení 4 cm^{-1}

Kalibrační křivku (Obr. 12) můžeme vyjádřit rovnicí (3)

$$G_{DMI} = \frac{I_c}{0,1453}, \quad (3)$$

kde G_{DMI} je koncentrace naroubovaného monomeru DMI v hm % a I_c je index karbonylu.



Obr. 13: Kalibrační závislost pro stanovení koncentrace naroubovaného DMI v hm %, měřeno na infračerveném spektrometru IFS-28 Bruker [7]

V práci [7] byla také sestavena kalibrační křivka (Obr. 13) pro stanovení naroubovaného množství DMI v hm %, která byla změřena na infračerveném spektrometru IFS-28 Bruker s nastavením měření pro transmitanci. Kalibrační křivka odpovídá rovnici (4)

$$G_{DMI} = 0,393 \cdot I_c \quad (4)$$

a je dána pro rozmezí hodnot 0-3,5 I_c a 0-1,5 pro c_{DMI} (hm %). V práci není uvedena hodnota spolehlivosti R^2 .

Při porovnání připravené kalibrační křivky a kalibrační křivky z práce [7] je patrný značný rozdíl, který může být způsoben způsobem přípravy vzorků, nastavením a druhem infračerveného spektrometru a způsobem zpracování spekter v softwaru tj. volbou mezí při integraci, způsob integrace a zpracováním základní čáry funkcí Baseline programu OMNIC.

Pro změřená infračervená spektra PP-g-DMI byly vyhodnoceny integrální intenzity píků a index karbonylu. Pomocí rovnice z připravené kalibrační křivky byla spočtena G_{DMI} a konverze. Přehled dat následuje v Tab. 7 až 9.

Tab. 7: Vypočtené hodnoty koncentrace naroubovaného monomeru G_{DMI} a konverze α při teplotě 195 ± 2 °C a počáteční koncentraci iniciátoru 1 hm % (řada A) pomocí FTIR spektrometrie

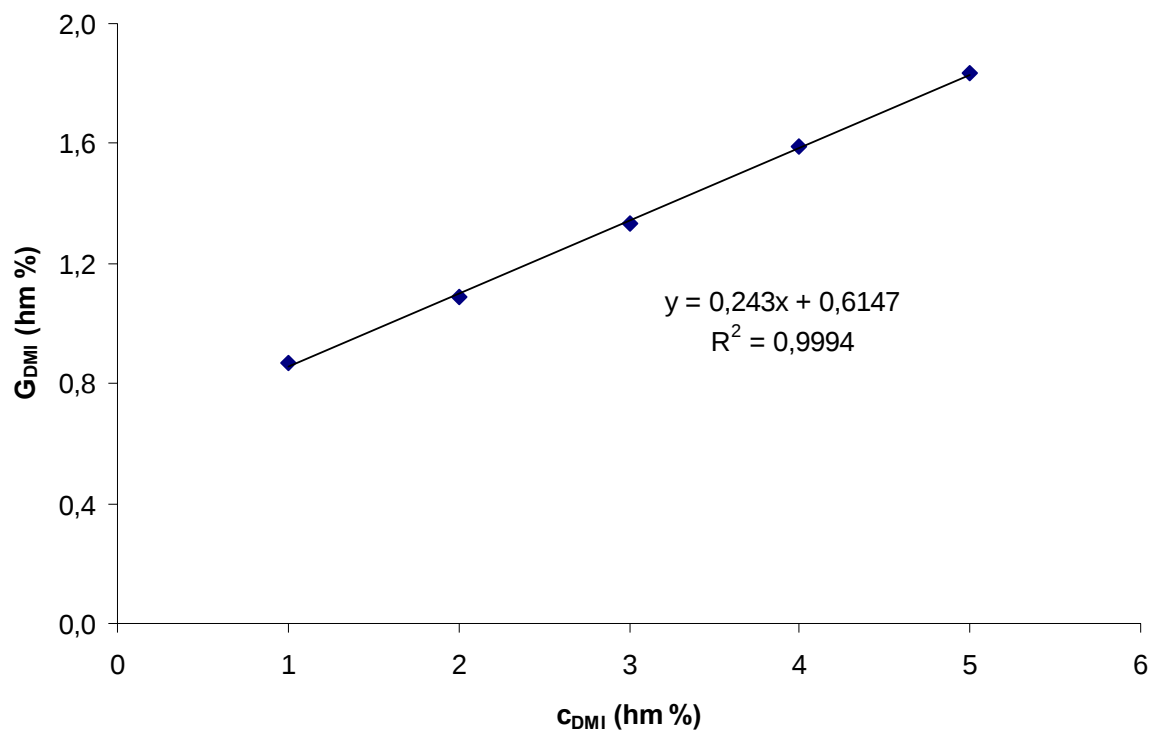
označení vzorku	A_{1745}	A_{1167}	I_c	G_{DMI} (hm %)	α
ADM 1	2,801	16,774	0,1670	0,869	0,87
ADM 2	4,424	22,203	0,1993	1,091	0,55
ADM 3	6,088	25,974	0,2344	1,333	0,44
ADM 4	6,116	22,536	0,2714	1,588	0,40
ADM 5	5,747	18,692	0,3075	1,836	0,37

Tab. 8: Vypočtené hodnoty G_{DMI} a konverze α při teplotě 200 °C a počáteční koncentraci monomeru 3 hm % (řada B) pomocí FTIR spektrometrie

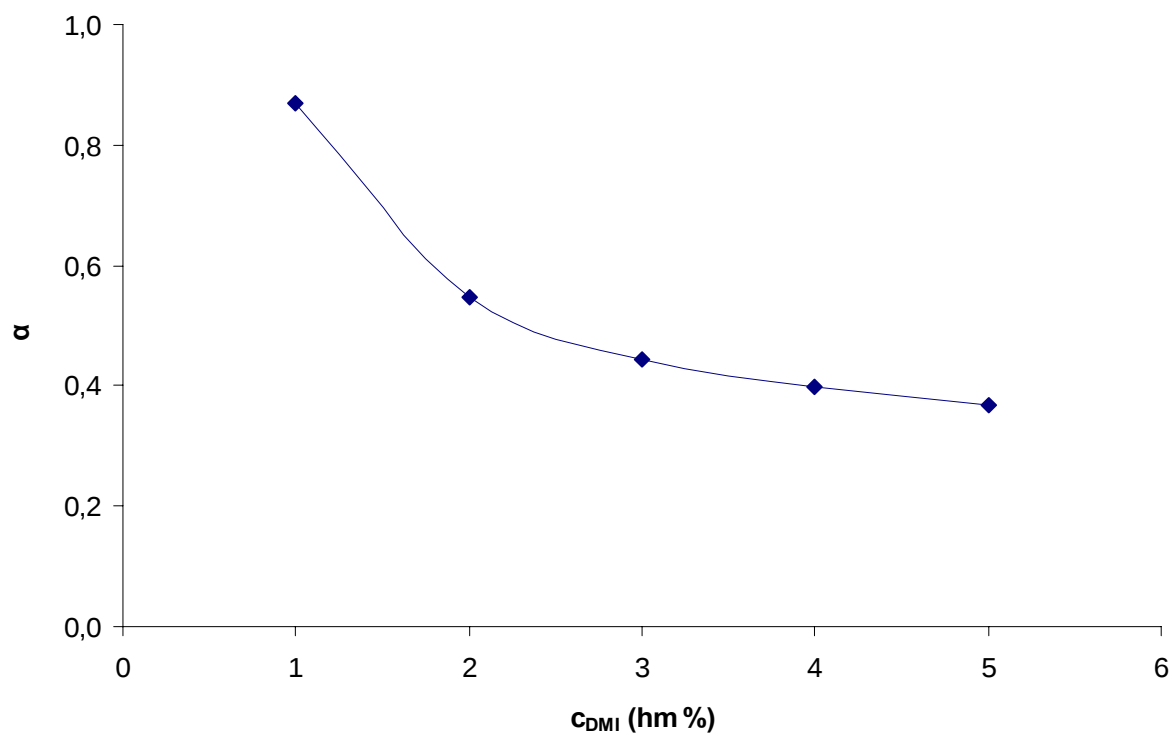
označení vzorku	A_{1745}	A_{1167}	I_c	G_{DMI} (hm %)	α
BDI 1,5	2,880	9,559	0,3013	1,794	0,60
BDI 1,0	4,974	20,516	0,2424	1,389	0,46
BDI 0,6	3,048	17,935	0,1699	0,890	0,30
BDI 0,3	2,684	28,376	0,0946	0,371	0,12
BDI 0,15	1,307	21,289	0,0614	0,143	0,05

Tab. 9: Vypočtené hodnoty G_{DMI} a konverze α při počáteční koncentraci monomeru 3 hm % a počáteční koncentraci iniciátoru 0,3 hm % (řada C) pomocí FTIR spektrometrie

označení vzorku	A_{1745}	A_{1167}	I_c	G_{DMI} (hm %)	α
CDT 180	0,838	12,360	0,0678	0,187	0,06
CDT 190	1,465	21,814	0,0672	0,182	0,06
CDT 200	1,519	17,108	0,0888	0,331	0,11

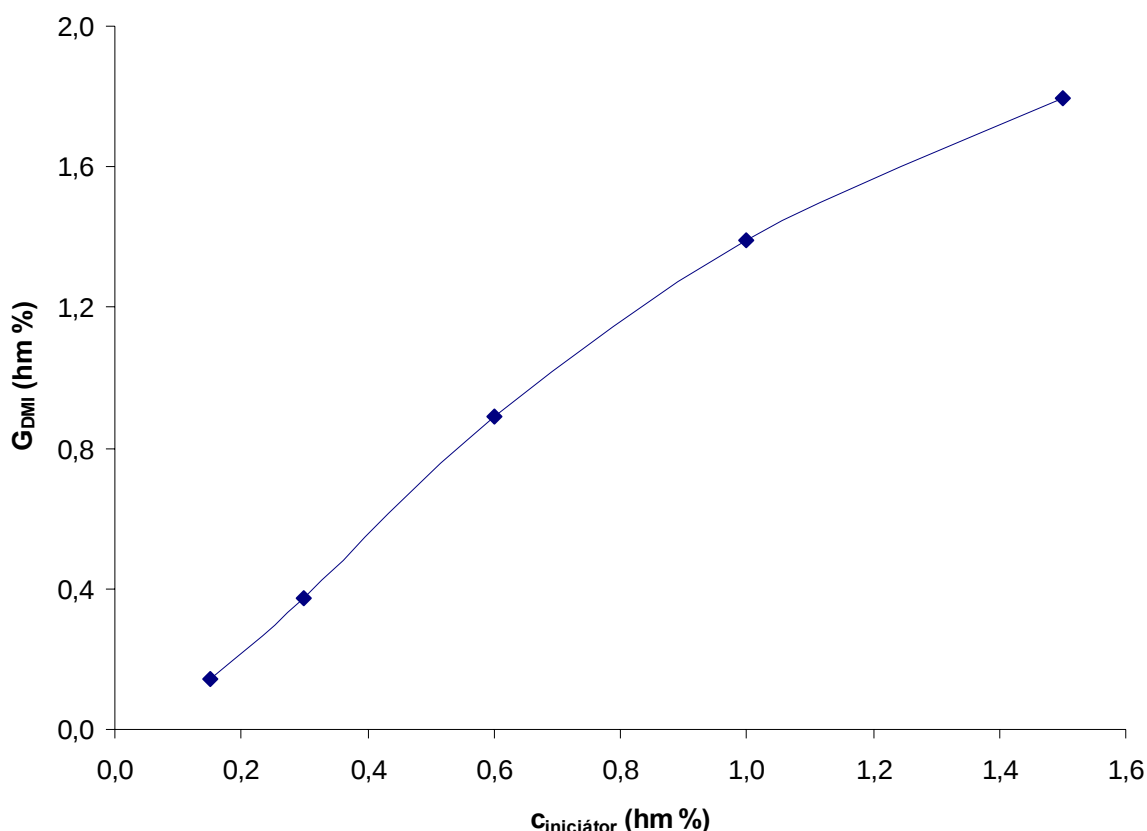


Obr. 14: Závislost množství naroubovaného monomeru DMI na počáteční koncentraci monomeru při počáteční koncentraci iniciátoru 1 hm %, teplota 195 ± 2 °C (řada A)

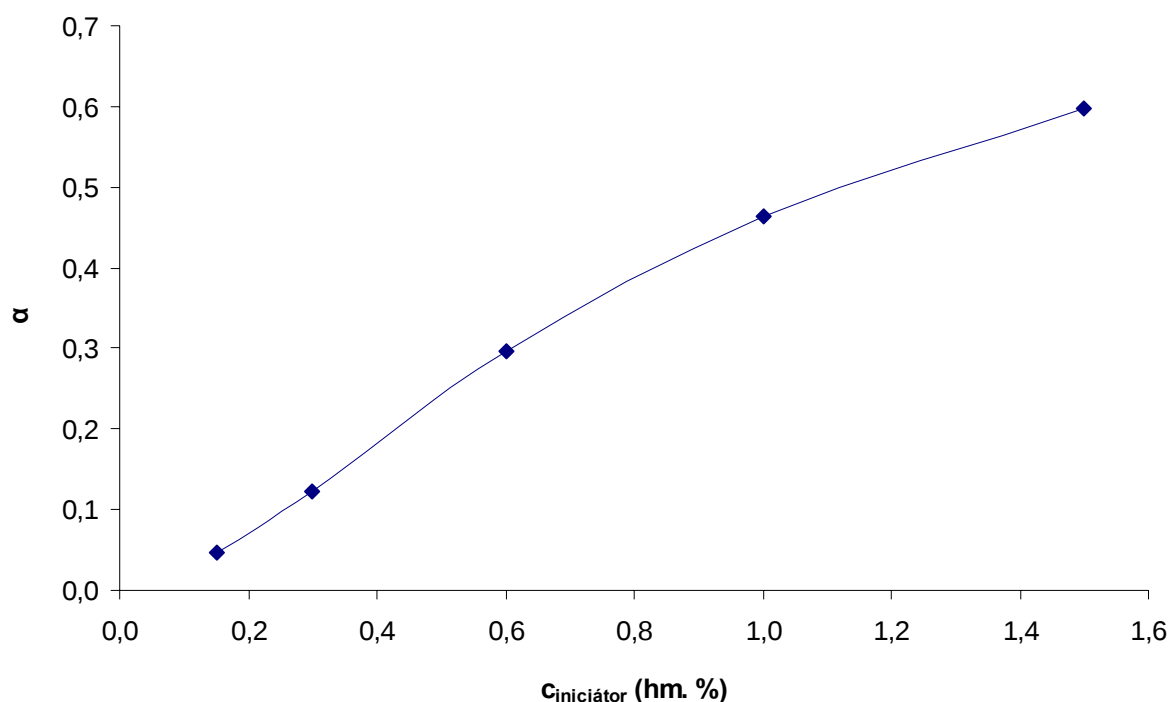


Obr. 15: Závislost konverze monomeru na počáteční koncentraci monomeru při koncentraci iniciátoru 1 hm %, teplota 195 ± 2 °C (řada A)

Z Obr. 14 je zřetelné, že G_{DMI} roste lineárně s rostoucím c_{DMI} , což může být vysvětleno dostatečným množstvím monomeru a radikálů pro roubovací reakci. U vzorku ADM 1 byla pozorována nejnižší hodnota MFI, což by mohlo naznačovat, že většina z množství radikálů i monomerů (zde prokázáno vysokou konverzí monomeru) se uplatnila při roubovací reakci v porovnání s ostatními vzorky řady A. Zmíněný graf ukazuje, že nebylo dosaženo jisté hodnoty G_{DMI} , nad kterou by naroubované množství monomeru již nerostlo nebo by dokonce pokleslo, jak je zmíněno v kapitole 2.1.2. Při porovnání s Obr. 15 je patrné, že se zvyšujícím se G_{DMI} klesá jeho konverze, což je v souladu s obecným trendem u roubovacích reakcí. Lze vyslovit hypotézu, že pokles konverze s rostoucí G_{DMI} může být vysvětlen konstantním počátečním množstvím iniciátoru u všech vzorků řady A. Konstantní počáteční množství iniciátoru poskytuje pouze určité množství primárních radikálů, které reagují s polymerním řetězcem za vzniku daného množství makroradikálů, prostřednictvím kterých je umožněna roubovací reakce.



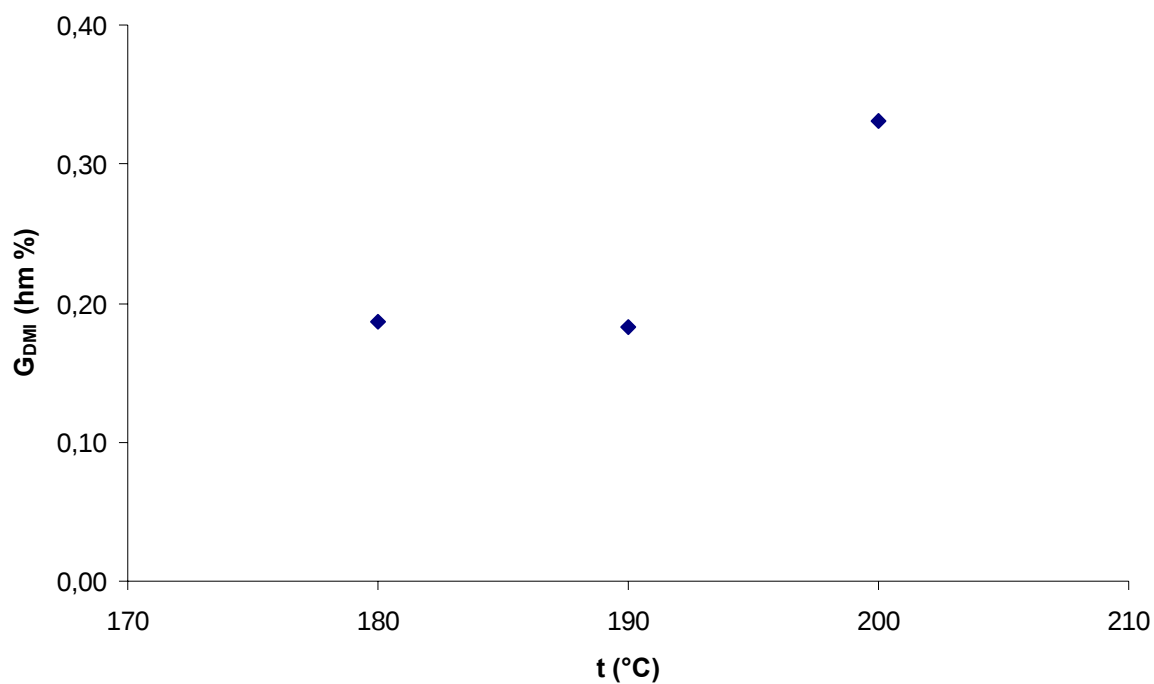
Obr. 16: Závislost množství naroubovaného monomeru DMI na počáteční koncentraci iniciátoru při počáteční koncentraci monomeru 3 hm %, teplota 200 °C (řada B)



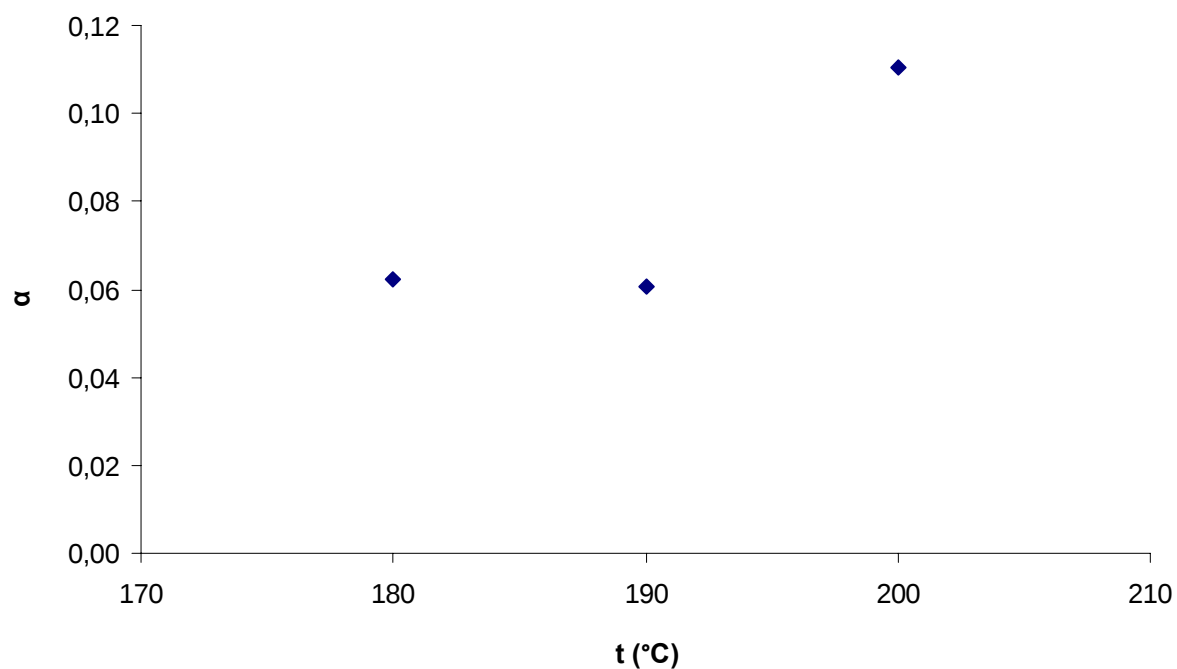
Obr. 17: Závislost konverze monomeru na počáteční koncentraci iniciátoru při počáteční koncentraci monomeru 3 hm %, teplota 200 °C (řada B)

Z Obr. 16 a 17 můžeme pozorovat závislost G_{DMI} a konverze na počáteční koncentraci iniciátoru, kdy vyšší koncentrace přidaného iniciátoru způsobuje vyšší G_{DMI} i jeho konverzi, což je dáno větším počtem vznikajících radikálů z iniciátoru, a tím i větším množstvím makroradikálů. Na druhou stranu vyšší koncentrace iniciátoru je také spojena s vyšší hodnotou MFI (Obr. 21), která zde poukazuje na vyšší míru degradace polymeru. Při 60% konverzi vzorku BDI 1,5 je množství nenavázaného monomeru snižené, a tudíž jím není MFI příliš ovlivněno.

Při porovnání Obr. 17 a 21 je patrné, že se zvyšuje míra konverze i hodnoty MFI s rostoucím počátečním množstvím iniciátoru, což by mohlo být vysvětleno tím, že vzniklý makroradikál přednostně podléhá β -štěpení a teprve na konec řetězce zakončeným radikálem, který vznikl po β -štěpení, se roubuje monomer. Tato myšlenka by mohla být podpořena tvrzením z práce [7] uvedeným v kapitole 2.1.6.1, že po β -štěpení řetězce se monomer DMI častěji roubuje na konec řetězce než podél hlavního PP řetězce.



Obr. 18: Závislost množství naroubovaného monomeru DMI na teplotě roubování při počáteční koncentraci monomeru 3 hm % a při počáteční koncentraci iniciátoru 0,3 hm % (řada C)



Obr. 19: Závislost konverze monomeru na teplotě roubování při počáteční koncentraci monomeru 3 hm % a počáteční koncentraci iniciátoru 0,3 hm %, teplota 200 °C (řada C)

Na Obr. 18 a 19 vidíme závislost G_{DMI} a konverze monomeru na teplotě roubování. Z grafů je patrné, že teplota při poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru 1:10 konverzi a G_{DMI} významně neovlivňuje. Pouze v případě roubovací reakce při teplotě 200 °C dochází k mírnému zvýšení G_{DMI} a konverze, což by mohlo být způsobeno zlepšením podmínek pro roubovací reakci, a tím její upřednostnění. Domněnka může být podpořena Obr. 22, kde je patrné, že teplotě 200 °C dochází ke snížení hodnoty MFI, což by mohlo naznačovat menší degradaci polymeru β -štěpením a využití radikálů pro roubovací reakci.

4.5 Vliv roubování na index toku taveniny

Index toku taveniny (MFI) ovlivňuje zpracovatelnost polymeru při výrobě a mechanické vlastnosti výrobku. Index toku taveniny vzorků PP-g-DMI z řady A, B a C zobrazují Tab. 10 až 12.

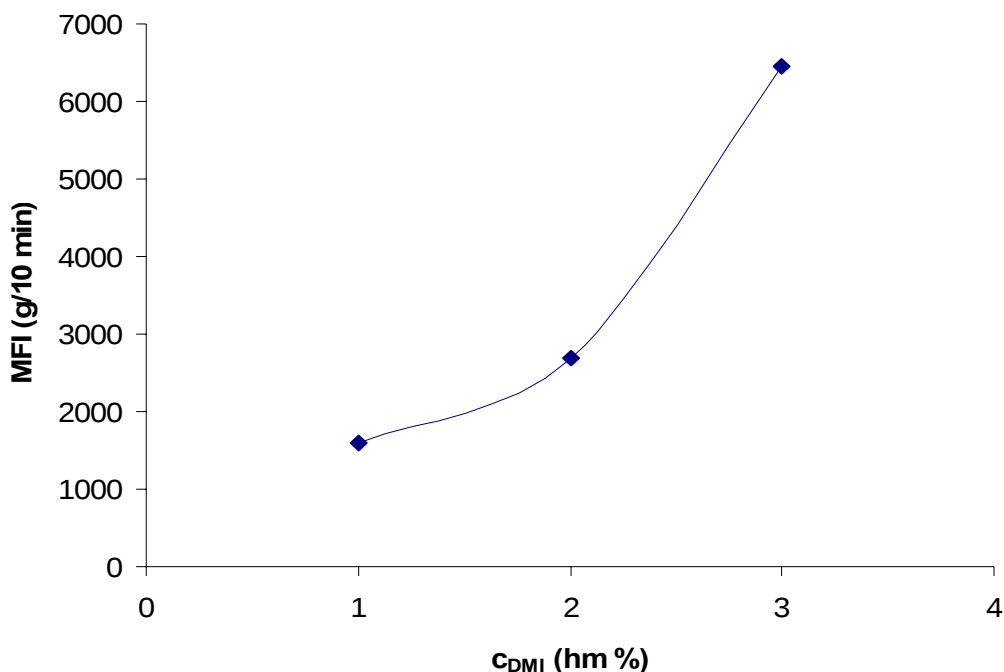
4.5.1 Vliv počáteční koncentrace monomeru na index toku taveniny

Byl uskutečněn experiment pro sledování vlivu počátečního množství monomeru na index toku taveniny, kdy počáteční koncentrace iniciátoru byla konstantní. Výsledky stanovení MFI ukazuje Tab. 10.

Tab. 10: *Závislost MFI na počáteční koncentraci monomeru při počáteční koncentraci iniciátoru 1 hm % a teplotě 195 ± 2 °C (řada A)*

označení vzorku	MFI (g/10 min)
ADM 1	1595
ADM 2	2679
ADM 3	6456
ADM 4	-
ADM 5	-

Na Obr. 20 je patrné, že index toku taveniny polymeru se zvyšuje s rostoucím c_{DMI} v reakční směsi. V případě vzorků s počáteční koncentrací monomeru 4 a 5 hm % byl index toku taveniny již tak vysoký, že jej nebylo možno měřit. Lze vyslovit hypotézu, že zvyšující se index toku taveniny by mohl být způsoben nejen β -štěpením, ale rovněž zbytkovým množstvím nenavázaného monomeru a dalších nízkomolekulárních látek vzniklých při rozpadu peroxidu. Hypotéza by mohla být podpořena Obr. 15, z něhož je patrné, že se zvyšující se počáteční koncentrací monomeru se snižuje konverze, a tím se zvyšuje množství zbytkového nenavázaného monomeru. Zjištěný poznatek je třeba vzít v úvahu při případném zpracování PP-g-DMI v průmyslovém měřítku.



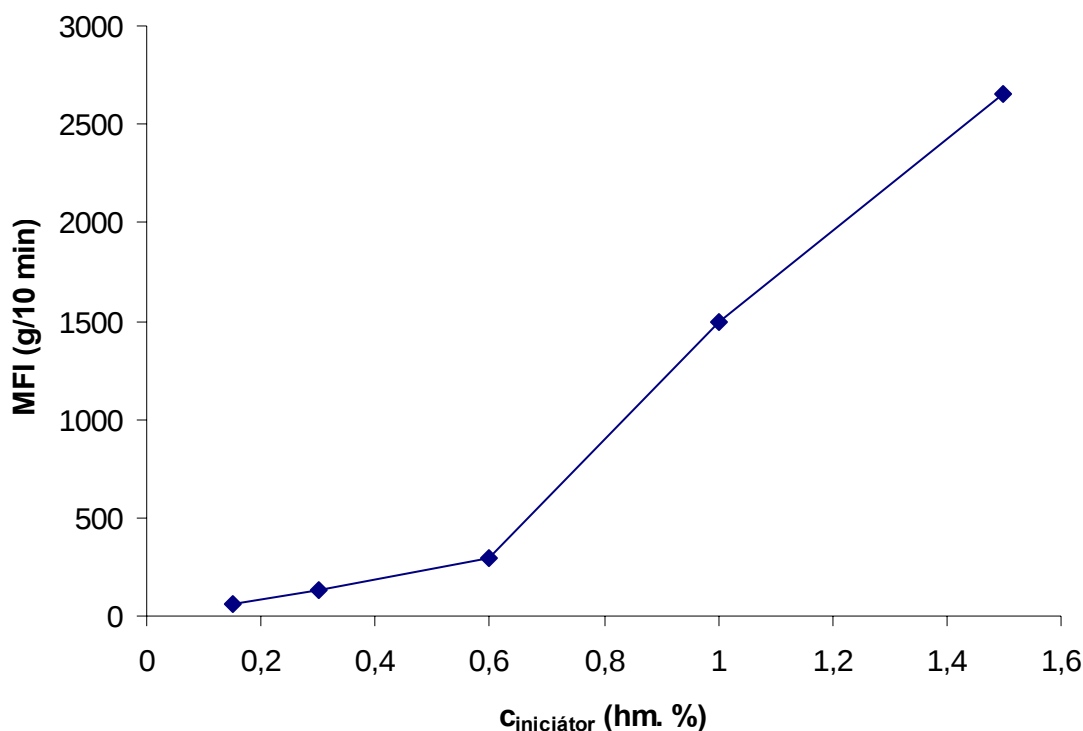
Obr. 20: Závislost MFI na počáteční koncentraci monomeru při počáteční koncentraci iniciátoru 1 hm % a při teplotě 195 ± 2 °C (řada A)

4.5.2 Vliv počáteční koncentrace iniciátoru na index toku taveniny

Index toku taveniny je ovlivněn β -štěpením, proto byl proveden experiment, kdy byla konstantní počáteční koncentrace monomeru a měnila se počáteční koncentrace iniciátoru. Výsledky měření MFI ukazuje Tab. 11.

Tab. 11: Závislost MFI na počáteční koncentraci iniciátoru při počáteční koncentraci monomeru 3 hm %, pro teplotu 200 °C (řada B)

označení vzorku	MFI (g/10 min)
BDI 1,5	2653
BDI 1,0	1492
BDI 0,6	297
BDI 0,3	137
BDI 0,15	61



Obr. 21: Závislost MFI na počáteční koncentraci iniciátoru při počáteční koncentraci monomeru 3 hm %, pro teplotu 200 °C (řada B)

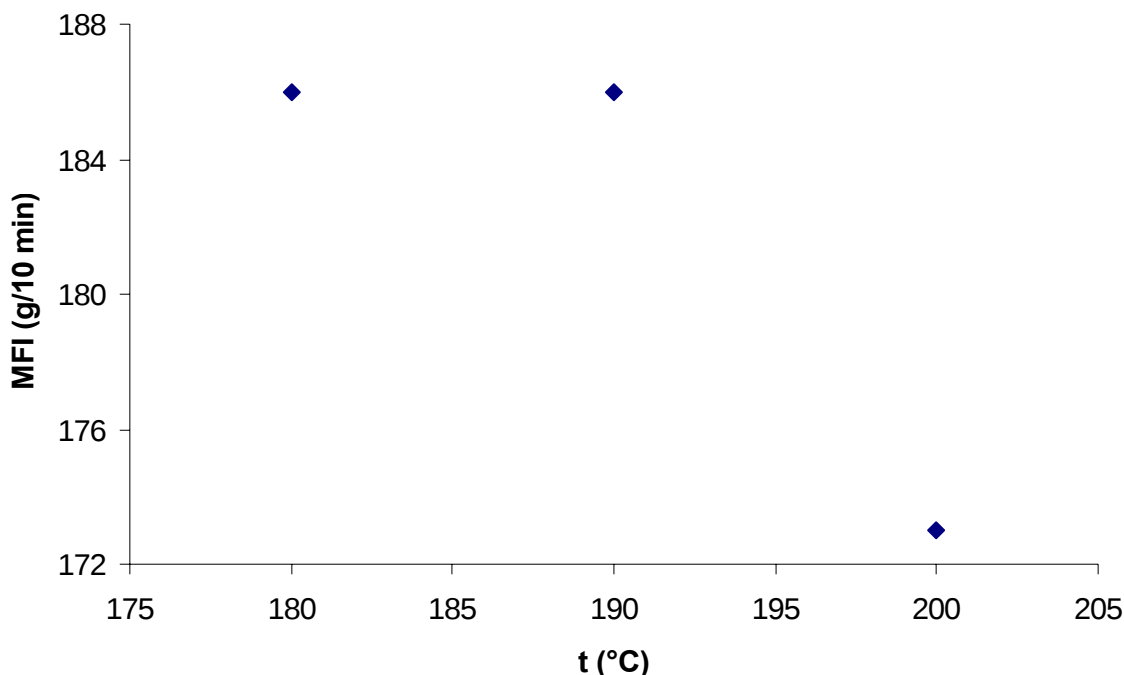
Z Obr. 21 je zřejmé, že index toku taveniny polymeru se zvyšuje s vyšší koncentrací iniciátoru, což je v souladu poznatkem zmíněným v kapitole 2.1.6.1, že při vyšších koncentracích iniciátoru dochází častěji k β -štěpení řetězců. Se zvyšující se koncentrací iniciátoru do koncentrace 0,6 hm % iniciátoru narůstá MFI zvolna, což může být způsobeno upřednostnění roubovací reakce před β -štěpením. Od koncentrace 0,6 hm % iniciátoru je možno pozorovat prudký nárůst MFI, což může být způsobeno převahou β -štěpení, které mohlo být způsobeno rychlým vznikem velkého množství primárních radikálů, které atkovaly polymerní řetězec za vzniku velkého množství makroradikálů, k nimž monomery nestihly difundovat, a proto makroradikály degradovaly vlivem β -štěpením. Zbytkové množství nenavázaného monomeru v tomto případě nemá velký vliv, protože jak je patrné z Obr. 17 se zvyšující se koncentrací iniciátoru roste konverze a množství nenavázaného monomeru se snižuje.

4.5.3 Vliv teploty roubování na index toku taveniny

Index toku taveniny může být ovlivněn teplotou roubování, proto byl proveden experiment, kdy byla konstantní počáteční koncentrace monomeru i iniciátoru a teplota se měnila od 180 °C do 200 °C. Výsledky měření ukazuje Tab. 12.

Tab. 12: Závislost MFI na teplotě roubování při počáteční koncentraci monomeru 3 hm % a při počáteční koncentraci iniciátoru 0,3 hm % (řada C)

označení vzorku	MFI (g/10 min)
CDT 180	186
CDT 190	186
CDT 200	173



Obr. 22: Závislost MFI na teplotě roubování při počáteční koncentraci monomeru 3 hm % a při počáteční koncentraci iniciátoru 0,3 hm % (řada C)

Na Obr. 22 lze pozorovat závislost MFI na teplotě roubování při počáteční koncentraci monomeru 3 hm % a iniciátoru 0,3 hm %. Z obrázku je patrné, že hodnota MFI je při teplotách 180 °C a 190 °C stejná, ale při teplotě 200 °C je MFI nižší. Při porovnání s hodnotami z Obr. 19, kde je možno pozorovat, že stupeň konverze monomeru je při 180 °C a 190 °C velmi podobný a při 200 °C lze pozorovat jeho zvýšení. Zvýšení může být způsobeno upřednostněním roubovací reakce před β -štěpením při teplotě 200 °C.

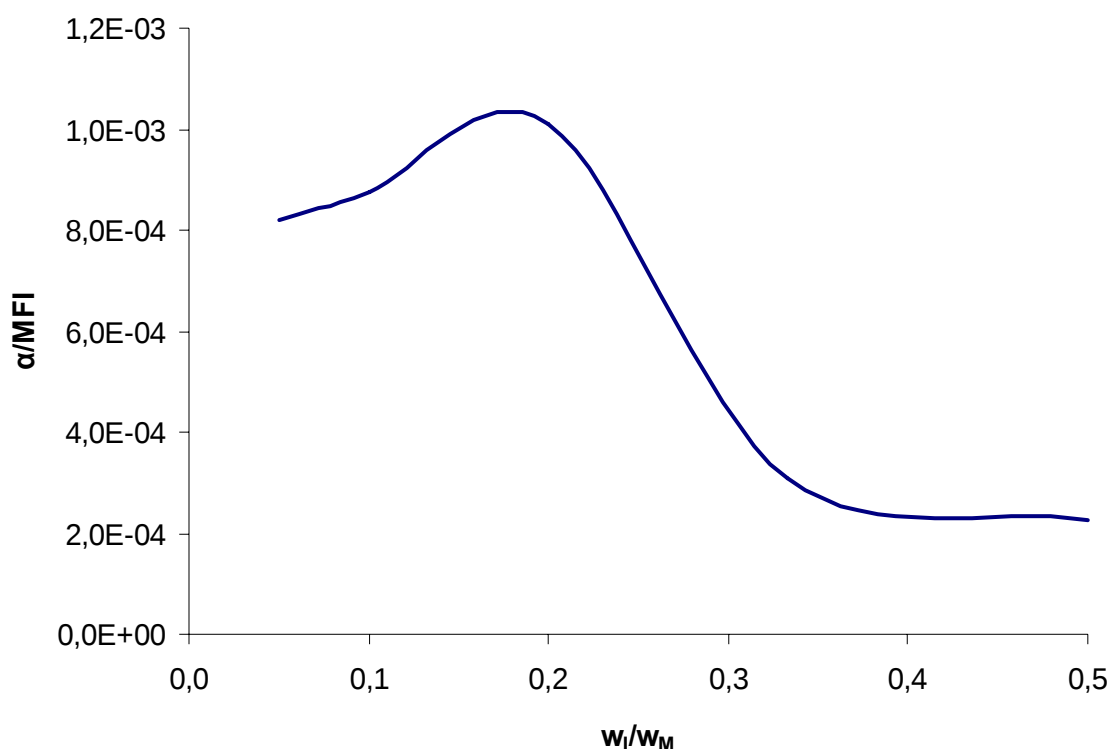
Nicméně pro dostatečně obsáhlé pozorování vlivu teploty na MFI by bylo vhodné připravit vzorky při širším rozmezí teplot např. od 170 °C do 205 °C (zde s ohledem na možnost těkání monomeru ze směsi) při kroku 5 °C. Dále by bylo vhodné připravit vzorky nejméně pro tři různé hodnoty koncentrací iniciátoru vyšší než 0,3 hm %, aby byly rozdíly jasně patrné, např. s počátečními koncentracemi iniciátoru 0,5; 1 a 1,5 hm %.

Hodnoty MFI připravených vzorků mohou být ovlivněny nejen β -štěpením, ale významněji rovněž přítomností nízkomolekulárních látek, např. zbytkovým nenavázaným monomerem a dalšími látkami, které vznikají při rozkladu peroxidu. Pro srovnání byla změřena hodnota MFI pro přesrážený vzorek ADM 5, ke kterému bylo přidáno 0,5 hm % stabilizátoru Kingfos 168 a

0,5 hm % stabilizátoru Kingnox 1010. Bylo zjištěno, že hodnota MFI u přesráženého vzorku ADM 5 je o jeden řád nižší než u nepřesráženého vzorku, konkrétní hodnota MFI u přesráženého vzorku ADM 5 byla 213 g/10 min. Ze zjištění vyplývá, že nenavázaný monomer ve vzorku a další přítomné nízkomolekulární látky značně ovlivňují měření MFI, které může být použito pouze pro přibližný odhad míry degradace polymeru.

4.6 Optimalizace podmínek přípravy PP-g-DMI

Optimalizace z matematického hlediska znamená hledání minima nebo maxima funkce [23]. Významnými sledovanými parametry vzorků PP-g-DMI je stupeň konverze monomeru a index toku taveniny. Optimalizací v tomto případě je chápáno hledání maxima funkce, kdy je dán do závislosti poměr stupně konverze k indexu toku taveniny (α/MFI) na poměru hmotnostních koncentrací iniciátoru k monomeru (w_I/w_M). Vynesená závislost je na Obr. 23. Z optimalizačního grafu je patrné maximum w_I/w_M při hodnotě 0,2, což odpovídá vzorku BDI 0,6. Vzorek BDI 0,6 se jeví jako optimální z hlediska poměru stupně konverze k indexu toku taveniny. V případě průmyslového zpracování je třeba vzít v úvahu konkrétní možnosti a požadavky při výrobě a způsob zpracování materiálu. Vzorky z řady B byly připraveny při 200 °C, proto by měl být závěr z pozorování optimalizační křivky ověřen i při dalších teplotách např. při teplotě 180 a 190 °C.



Obr. 23: Závislost poměru stupně konverze k indexu toku taveniny (α/MFI) na poměru hmotnostních koncentrací iniciátoru k monomeru (w_I/w_M)

4 ZÁVĚR

Teoretická část bakalářské práce se zabývá shrnutím poznatků o roubování polypropylenu kyselinou itakonovou, jejím anhydridem a především monomethylesterem a dimethylesterem kyseliny itakonové. Dále se práce zabývá faktory, které ovlivňují roubovací reakci (koncentrace monomeru a iniciátoru, vliv teploty), a vedlejšími reakcemi při roubování tj. β -štěpením polymeru a homopolymerací monomeru.

V experimentální části byly připraveny vzorky polypropylenu roubovaného dimethylesterem kyseliny itakonové v tavenině. Vzorky byly připraveny v mixéru Brabender, podmínky byly $75 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$, čas roubovací reakce 6 minut. Vzorky byly připraveny s koncentrací monomeru 1-5 hm % a s koncentrací iniciátoru 0,15-1,5 hm %, teplota přípravy se pohybovala od 180°C do 200°C .

Konverze a koncentrace naroubovaného monomeru byla stanovena pomocí infračervené spektroskopie. Měření FTIR spektroskopií bylo prokázáno naroubování DMI na PP u přesrážených vzorků, protože byl pozorován pík 1745 cm^{-1} , který náleží skupině $\text{C}=\text{O}$. Maximální koncentrace 1,84 hm % naroubovaného monomeru byla dosažena u vzorku ADM 5 a nejvyšší stupeň konverze 87 % u vzorku ADM 1. Bylo zjištěno, že pomocí FTIR spektrometrie by bylo možné stanovit míru degradace polymeru, protože v infračervených spektrech byly zaznamenány píky v oblasti 1690 až 1620 cm^{-1} , které odpovídají stretching vibracím $\text{C}=\text{C}$ olefinů.

Při měření MFI bylo zjištěno, že nízkomolekulární látky ve vzorku PP-g-DMI zvyšují index toku taveniny až o řád, a proto je nutno používat ke studiu β -štěpení polymeru srážené vzorky zbavené nízkomolekulárních látek.

Při optimalizaci přípravy PP-g-DMI byl jako optimální vzorek, z hlediska poměru stupně konverze k indexu toku taveniny (α/MFI), vyhodnocen vzorek BDI 0,6, který byl připraven při 200°C s 3 hm % monomeru a 0,6 hm % iniciátoru.

Přípravou vzorků PP-g-DMI a jejich charakterizací FTIR a MFI byly splněny cíle bakalářské práce. V rámci pokračování výzkumu roubování PP-g-DMI by bylo vhodné rozšířit měření vlivu teploty na množství naroubovaného monomeru a otestovat nové aplikace PP-g-DMI jako kompatibilizátoru polymerních směsí a kompozitů.

6 LITERATURA

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1995, 381 s. ISBN 80-7080-241-3.
- [2] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [3] LÓPEZ-MANCHADO, Miguel A. et al. Effect of Monomethyl Itaconate-Grafted HDPE and EPR on the Compatibility and Properties of HDPE-EPR Blends. *Journal of applied polymer science*. 2003, vol. 89, issue 8, s. 2239-2248.
- [4] YAZDANI-PEDRAM, Mehrdad et al. Modification of poly(propylene) through grafting with dimethyl itaconate in solution. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1998, vol. 199, issue 11, s. 2495-2500.
- [5] KOLÁŘ, Pavel. *Modifikace polypropylenů maleinanhydridem*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 1989. Dizertační práce. Vedoucí práce Jaroslav Petrůj.
- [6] YAZDANI-PEDRAM, Mehrdad et al. Use of Monomethyl Itaconate Grafted Poly(propylene) (PP) and Ethylene Propylene Rubber (EPR) as Compatibilizers for PP/EPR Blends. *Macromolecular materials and engineering*. 2003, vol. 288, issue 11, s. 875-885.
- [7] YAZDANI-PEDRAM, Mehrdad et al. Metl functionalization of polypropylene with methyl esters of itaconic acid. *Polymer*. 2001, vol. 42, issue 10, s. 4751-4758.
- [8] BĚŤÁK, Lukáš. *Příprava materiálů na bázi reaktivně modifikovaných polyolefinů: Preparation of materials based on reactive modified polyolefins*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2010. Diplomová práce. Vedoucí práce František Kučera.
- [9] ŠIDO, Jiří. *Radikálové roubování PE/PP kopolymeru: Radical grafting of PE/PP copolymer*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2009. Diplomová práce. Vedoucí práce František Kučera.
- [10] KUČERA, Miloslav. *Vznik makromolekul I.: obecné poznatky o zákonitostech tvorby polymerů*. 1. vyd. Brno: Vutium, 2003, 172 s. ISBN 8021421274.
- [11] Al-Malaika, Sahar. *Reactive modifiers for polymers*. 1st ed. London: Blackie Academic and Professional, 1997, 400 s. ISBN 07-514-0265-6.
- [12] PESETSKII, S. S. et al. Free Radical Grafting of Itaconic Acid and Glycidyl Methacrylate onto PP Initiated by Organic Peroxides. *Journal of applied polymer science*. 2002, vol. 86, issue. 1, s. 64-72.

- [13] BRUNA, J., et al. Melt grafting of itaconic acid and its derivatives onto an ethylene-propylene copolymer. *Reactive & functional polymers*. 2005, vol. 64, issue 3, s. 169-178.
- [14] PETRUŠ, Josef. *Roubování PP kyselinou itakonovou v přítomnosti sikativa: Grafting of PP using itaconic anhydride and drying agent*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2009. Bakalářská práce. Vedoucí práce František Kučera.
- [15] YAZDANI-PEDRAM, Mehrdad et al. Compatibilizers Based on Polypropylene Grafted With Itaconic Acid Derivatives. Effect on Polypropylene/Polyethylene Tereftalate Blends. *Polymer engineering and science*. 2003, vol. 43, issue 4, s. 960-964.
- [16] KUČERA, František. *Směs pro přípravu polypropylenu roubovaného kyselinou itakonovou nebo jejími deriváty a roubovaný polypropylen* [patent]. Česká republika. Užitený vzor, CZ 18837 U1. Uděleno 28. 8.2008. Dostupné z: <http://spisy.upv.cz/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0018/uv018837.pdf>.
- [17] KUČERA, František. Preparation of itaconic anhydride grafted isotactic polypropylene via reactive extrusion. *Chemické listy*. 2007, roč. 101, s. 52-54.
- [18] YAZDANI-PEDRAM, Mehrdad et al. Functionalization of polypropylene by grafting with itaconic acid. *Macromolecular rapid communication*. 1996, vol. 17, issue 8, s. 577-582.
- [19] KRIVOGUZ, Y. M. et al. Structure and Properties of Polypropylene/Low-Density Polyethylene Blends Grafted with Itaconic Acid in the Course of Reactive Extrusion. *Journal of applied polymer science*. 2006, vol. 102, issue 2, s. 1746-1754.
- [20] PESETSKII, S. S. et al. PP/LDPE Blends Produced by Reactive Processing. I. Grafting Efficiency and Rheological and High-Elastic Properties of [PP/LDPE]-g-IA Melts. *Journal of applied polymer science*. 2006, vol. 102, issue 6, s. 5095-5104.
- [21] LÓPEZ-MANCHADO, Miguel A. et al. Effect of Grafted PP on the Properties of Thermoplastic Elastomers Based on PP-EPDM Blends. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2001, vol. 202, issue 9, s. 1909-1916.
- [22] BĚŤÁK, Lukáš. *Příprava roubovaných PP s různou koncentrací MA a IA: Preparation of grafted PP with diferent concentration of MA and IA*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2008. Bakalářská práce. Vedoucí práce František Kučera.
- [23] ARVAI, Tomáš. *Technologická optimalizace čtvrtprovozní výroby PP-g-IAH*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 40 s. Bakalářská práce. Vedoucí práce František Kučera.

- [24] RAO, Huaxin et al. Graft copolymerization of maleic anhydride/styrene onto isotactic polypropylene using supercritical CO₂. *Polymers for advanced technologies*. 2008, vol. 19, issue 7, s. 770-774.
- [25] BURTON, Emma-Louise et al. Reactive Grafting of Glycidyl Methacrylate onto Polypropylene. *Journal of applied polymer science*. 2010, vol. 117, issue 5, s. 2707-2714.
- [26] DONG, Qingzhi et al. Free-Radical Grafting oh Acrylic Acid onto Isotactic Polypropylene Using Styrene as a Comonomer in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of applied polymer science*. 2004, vol. 92, issue 4, s. 2203-2210.
- [27] CARTIER, Hervé et al. Styrene-Assisted Melt Free Radical Grafiing of Glycidyl Methacrylate onto Polypropylene. *Journal of polymer science part A-polymer chemistry*. 1998, vol. 36, issue 7, s. 1053-1063.
- [28] MONCADA, Edwin et al. Use of PP Grafted with Itaconic Acid as a New Compatibilizer for PP/Clay Nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2006, vol. 207, issue 15, s. 1376-1386.
- [29] TORO, Patricio et al. Influence of Grafted Polypropylene on the Mechanical Properties of Mineral-Filled Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, vol. 103, issue 4, s. 2343-2350.
- [30] SAIN, M. M. et al. Structure-property relationships of wood fiber-filled polypropylene composite. *Polymer-plastics technology and engineering*. 1994, vol. 33, issue 1, s. 89-104.
- [31] YAZDANI-PEDRAM, Mehrdad et al. *Compatibilizers for producing nanocomposites, microcomposites and polymer blends and process for obtaining them* [patent]. 10. 11. 2007. USA. Patentová přihláška, US 2010/0160509 A1. Zapsáno 24. 6. 2010.
- [32] QUIJADA, Raúl et al. *Hybrid clays for obtaining nanocomposites and a preparation process therefore* [patent]. USA. Patent, US 8034867 B2. Uděleno 11. 10. 2011.
- [33] ZU, Jianhua et al. Pereparation of Chelatic Fabric by Radiation-Inducted Grafting of Itaconic Acid and Acrylonitrile onto Polypropylene Nonwoven Fabrics and Subsequent Amination of Graft Copolymer. *Journal of applied polymer science*. 2011, vol. 119, issue 6, s. 3483-3489.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PP	polypropylen
IA	kyselina itakonová
MMI	monomethylester kyseliny itakonové
DMI	dimethylester kyseliny itakonové
IAH	anhydrid kyseliny itakonové
MODIT	monooktadecylester kyseliny itakonové
MAH	anhydrid kyseliny maleinové
PET	polyethylentereftalát
HDPE	vysokohustotní polyethylen
EPR	ethylenpropylenový kaučuk
EPDM	ethylen propylen dienový kaučuk
AN	akrylonitril
DMF	dimethylformamid
PP-g-IA	polypropylen roubovaný kyselinou itakonovou
PP-g-MAH	polypropylen roubovaný anhydridem kyseliny maleinové
PP-g-DMI	polypropylen roubovaný DMI
PP-g-MMI	polypropylen roubovaný MMI
PP-g-MODIT	polypropylen roubovaný monooktadecylem IA
EPR-g-MMI	ethylenpropylenový kaučuk roubovaný MMI
$\tau_{1/2}$	poločas rozpadu
t_v	teplota varu
M	monomer
I	iniciátor
DCP	dikumyl peroxid (bis(1-methyl-1-fenylethyl)peroxid)
Luperox 101	2,5-dimethyl-2,5-bis(terc-butylperoxy)hexan
KOH	hydroxid draselný
HCl	kyselina chlorovodíková
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
MFI	index toku taveniny
MFR	hmotnostní index toku taveniny
MVR	objemový index toku taveniny
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
FTIR	infračervená spektroskopie
A_{1167}	integrální intenzita píku 1167 cm^{-1}
A_{1745}	integrální intenzita píku 1745 cm^{-1}
α	stupeň konverze monomeru
G_{DMI}	koncentrace naroubovaného monomeru DMI v hm %
c_{DMI}	počáteční koncentrace monomeru DMI v hm %
α/MFI	poměr stupně konverze k indexu toku taveniny
w_I/w_M	poměr hmotnostních koncentrací iniciátoru k monomeru