

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

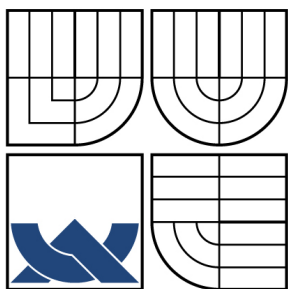
REAKTIVNÍ KOMPOUNDOVÁNÍ POLYMERNÍCH SMĚSÍ PP/PS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

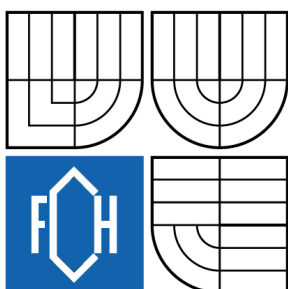
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ANDREA PUKANČÍKOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

REAKTIVNÍ KOMPOUNDOVÁNÍ POLYMERNÍCH SMĚSÍ PP/PS

REACTIVE COMPOUNDING OF POLYMER BLENDS PP/PS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

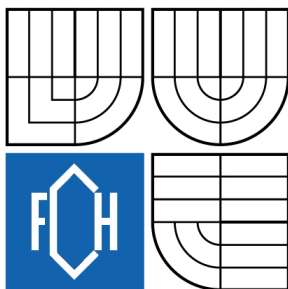
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ANDREA PUKANČÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Mgr. FRANTIŠEK KUČERA, Ph.D.

BRNO 2008



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce
Ústav
Student(ka)
Studijní program
Studijní obor
Vedoucí bakalářské práce
Konzultanti bakalářské práce

FCH-BAK0163/2007
Ústav chemie materiálů
Pukančíková Andrea
Chemie a chemické technologie (B2801)
Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)
Mgr. František Kučera, Ph.D.

Akademický rok: **2007/2008**

Název bakalářské práce:

Reaktivní kompondování polymerních směsí PP/PS

Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše aktuálního stavu poznání v oblasti kompaundování PP s PS a radikálového roubování PP styrenem
- příprava PP/PS vzorků - volba vhodného iniciátoru, reakčních podmínek
- charakterizace vzorků dostupnými metodami
- shrnutí a diskuze výsledků

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.5.2008

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

Andrea Pukančíková
student(ka)

Mgr. František Kučera, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá přípravou roubovaného kopolymeru PP-g-PS, který by mohl být vhodným kompatibilizátorem pro směsi PP/PS, vznikajícího při roubování radikálovou polymerací. Teoretická část shrnuje možnosti syntéz kopolymeru PP-g-PS různými způsoby a vlastnosti směsí PP/PS. Experimentální část se zabývá reaktivním kompaundováním polypropylenu se styrenem, které bylo prováděno v mixeru Brabender při 200 °C, 30 ot/min a reakčním čase 6 minut nebo 7,5 minuty pro rozdílné iniciátory. Byly použity dva iniciátory: dikumylperoxid a Luperox 101 v koncentracích 0,1 hm%, 0,5 hm% a 1 hm%. Separace nevázaného styrenu z modifikovaného polypropylenu byla provedena přesrážením horkého roztoku kopolymeru v xylenu do ethanolu a separace homopolymerního PS přesrážením do acetonu. Kvalitativní i kvantitativní analýza polypropylenu modifikovaného styrenem byla provedena FT-IR spektroskopií, byl stanoven podíl nezreagovaného styrenu i homopolymeru styrenu.

ABSTRACT

The bachelor thesis study preparation of graft copolymer PP-g-PS, which can be used as good compatibilizer for blends PP/PS originating through grafting by radical polymerization. A theoretic part summarize possibilities of synthesis copolymer PP-g-PS to different ways and properties of blends PP/PS. An experimental part study reactive compounding of polypropylene by styrene, which was made in mixer Brabender for conditions 200 °C, 30 sp/min and reaction time 6 minut and 7,5 minut for different initiators. It was used two initiators: dicumylperoxide and Luperox 101 in different concentrations: 0,1 wt%, 0,5 wt% a 1 wt%. Separation of non bonded styrene from modified polypropylene was made by precipitating of boiling solution of copolymer in xylene to ethanol and separation of homopolymeric PS was made to precipitating of boiling solution of copolymer in xylene to acetone. Qualitative and quantitative analysis of polypropylene modified by styrene was made of FT-IR spectroscopy and was specify part of non bonded styrene and homopolymer styrene.

KLÍČOVÁ SLOVA

polypropylen, polystyren, roubování, extruze

KEYWORDS

polypropylene, polystyrene, grafting, extrusion

PUKANČÍKOVÁ, A. *Reaktivní kompaundování polymerních směsí PP/PS*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 45 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 bakaláře

Poděkování: Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce panu Mgr. F. Kučerovi Ph.D. za odbornou pomoc, vhodné připomínky a rady a volný čas.

OBSAH

OBSAH	5
1 ÚVOD	6
2 CÍL PRÁCE	7
3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY.....	8
3.1 Příprava roubovaného kopolymeru PP-g-PS	8
3.1.1 Příprava Friedel-Craftsovou alkylací	8
3.1.2 Jednokroková reaktivní extruze s přidáním multifunkčních monomerů.....	9
3.1.3 Volné radikálové roubování styrenu na PP pomocí maleinanhydridu.....	9
3.1.4 Mechanismus volného radikálového roubování ST pomocí MA na PP	10
3.1.5 Příprava PP-g-PS pomocí Ziegler-Natta katalyzátorů a metalocenů	11
3.1.6 Syntéza PP-g-PS pomocí katalyzátorů obsahujících kovy.....	11
3.1.7 Kopolymer PP-g-PS připravený metodou ATRP.....	12
3.1.8 Příprava PP-g-PS kopulační reakcí s bromovaným PP	14
3.1.9 Syntéza PP-g-PS katalyzovaná metaloceny	14
3.2 Vlastnosti směsí PP/PS	15
3.2.1 Mechanické vlastnosti směsi PP/PS s přidavkem kopolymeru PP-g-PS získaným Friedel-Craftsovou alkylací.....	15
3.2.2 Morfologie směsi PP/PS s PP-g-PS vytvořeným Friedel-Craftsovou alkylací	16
3.2.3 Vlastnosti směsi PP/PS připravené jednokrokovou reaktivní extruzí.....	16
3.2.4 Krystalizace a dynamické mechanické vlastnosti směsi PP/PS modifikované MA a ST	17
3.2.5 Morfologie směsi PP/PS s TEMPO skupinou.....	17
3.2.6 Povrchové působení, reologické a morfologické vlastnosti kopolymeru PP-g-PS	18
3.2.7 Roubovaný specifikovaný kopolymer PP-g-PS jako kompatibilizátor směsi PP/PS	18
3.2.8 Vlastnosti roubovaného kopolymeru připraveného ATRP	19
3.3 Charakterizace směsí	19
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
4.1 Použité chemikálie	20
4.2 Použité přístroje.....	20
4.3 Použité metody	20
4.3.1 Příprava roubovaného kopolymeru PP-g-PS.....	20
4.3.2 Odstranění nezreagovaného styrenu z kopolymeru PP-g-PS	21
4.3.3 Separace homopolymeru styrenu z kopolymeru PP-g-PS.....	21
4.3.4 Příprava směsi PP/PS na kalibrační křivku pro měření kvalitativní analýzy FT-IR.....	22
4.3.5 FT-IR spektroskopie.....	22
5 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	22
5.1 Měření FT-IR pro kvalitativní analýzu.....	24
5.2 FT-IR analýza polypropylenu modifikovaného styrenem s různými koncentracemi iniciátoru.....	25
5.2.1 Koncentrace iniciátoru 0,1 hm%	26
5.2.2 Koncentrace iniciátoru 0,5 hm%	31
5.2.3 Koncentrace iniciátoru 1 hm%	36
6 ZÁVĚR.....	42
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	43

1 ÚVOD

Inženýrské aplikace výrobků termoplastických směsí nepřetržitě rostou posledních pár let a jsou hlavně zaměřeny na vývoj zakázkové výroby a materiály s novými nebo přesně definovanými vlastnostmi. Pozitivní rysy úspěchu zahrnují přijatelnou cenu, široký rozsah možností změn v procesu a také jednoduchost v recyklaci. Polypropylen spolu s polystyrenem patří k jedněm z nejpoužívanějších polymerů v praxi. Jsou poměrně levnými a dobře zpracovatelnými polymery. Trendem v posledních letech je připravovat nové polymery a kopolymery se stále lepšími vlastnostmi a mísit již známé polymery, a tím zlepšovat jejich fyzikální, chemické i reologické vlastnosti.

Polypropylen je polymer krystalický s nízkou hustotou a nepolární strukturou, která omezuje jeho použití. Je dobře tepelně stabilní a vykazuje výborné elektroizolační vlastnosti v široké oblasti frekvencí. Vlastnosti PP závisejí na jeho izotakticitě, molekulové hmotnosti a stupni polydisperzity. Polypropylen je houževnatý materiál s nízkým modulem a vysokým prodloužením při zlomu.

Polystyren má výborné elektroizolační vlastnosti a je dostatečně odolný proti tepelné degradaci i oxidaci za běžných podmínek. Hranice použitelnosti je 75°C. Je tvrdý, ale dosti křehký. Má vysoký modul a velmi malé prodloužení při zlomu.

Hodně polymerů je nemísitelných a proto jsou výsledným produktem dvoufázové směsi. Slabé interakce mezi dvěma komponentami jsou výsledkem v nízké mezifázové adhezi. Morfologie je obvykle hrubá a nestabilní a způsobuje špatné mechanické vlastnosti. Přidání bloku nebo roubovaného kopolymeru může zlepšit konečnou morfologii směsi a zvýšit povrchovou adhezi. Kopolymer PP-g-PS může zlepšovat mísitelnost směsi PP/PS a ovlivnit i mechanické vlastnosti.

Je známo více typů kopolymerů, jsou získány např. polymerací do bloku, roubováním, nebo rozvětvením. Existuje mnoho druhů příprav těchto látek. Například pomocí alkoholů, Friedel-Craftsovými reakcemi, nebo pomocí speciálních katalyzátorů a technik.

2 CÍL PRÁCE

Je dobře známo, že přímé smísení dvou nebo více termoplastů v určitém poměru způsobuje vyloučení fáze, nízkou mezifázovou adhezi a špatné mechanické vlastnosti. Proto je snahou připravit kopolymer PP-g-PS s vylepšenými mechanickými vlastnostmi a dostupnými analytickými metodami získat informace o jeho struktuře a ostatních vlastnostech.

Cílem práce je shrnout aktuální stav poznání v oblasti kompaundování PP s PS a radikálového roubování PP styrenem, připravit vzorky PP/PS a charakterizovat je dostupnými analytickými metodami. Metodou charakterizace roubovaného kopolymeru PP-g-PS je infračervená spektroskopie pomocí které je určen podíl nezreagovaného styrenu, podíl homopolymerního polystyrenu a podíl naroubovaného styrenu na polypropylen.

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

3.1 Příprava roubovaného kopolymeru PP-g-PS

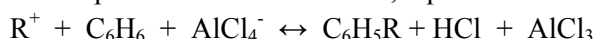
Roubovaný kopolymer PP-g-PS se dá připravit více různými způsoby. Používanými technikami přípravy jsou Friedel-Craftsova alkylace, reaktivní extruze s přidáním multifunkčních monomerů, radikálové roubování styrenu na PP pomocí maleinanhydridu, syntéza pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů a metallocenů, přenosová radikálová polymerace a kopulační reakce.

3.1.1 Příprava Friedel-Craftsovou alkylací

U syntézy Friedel-Craftsovou alkylací je produkt PP-g-PS utvářen ve směsi PP/PS a současně zde dále působí jako kompatibilizátor. Kompatibilizace s polystyrenem probíhá v přítomnosti katalyzátoru AlCl_3 .

Obecně existují dva přístupy reaktivních kompatibilizačních technik. Jeden je použití volné radikálové citlivosti PP a PS. V tomto přístupu organicky funkční silan (SiRH_3) nese volný radikálový iniciátor (peroxid) do polymeru během mísení a podporuje vzájemné roubování mezi PP a PS. Druhý přístup, kterým se zabývali [1], je využití reaktivity benzenového kruhu polystyrenu s následným mechanismem Friedel-Craftsovy alkylace benzenového kruhu.

Friedel-Craftsova alkylace benzenového kruhu se provádí skrze substituci protonu na benzenovém kruhu pomocí karbokationtu R^+ , v přítomnosti Lewisovy kyseliny:



Ve specifickém systému PP/PS/ AlCl_3 /styren monomer styrenu utváří iniciační karbokation v přítomnosti katalyzátoru AlCl_3 . Poté iniciační karbokation atakuje řetězec PP a formuje PP makro-karbokation. V přítomnosti katalyzátoru AlCl_3 PP makro-karbokation substituuje proton (S_{EAr}) na benzenovém kruhu PS a utváří roubovaný kopolymer PP-g-PS.

Kopolymer PP-g-PS je umístěn v mezifázi a chová se jako kompatibilizátor pro specifickou směs PP/PS. Reaktivní kompatibilizace in situ se provádí v jednošnekovém extrudéru. Extruze je buď jednokrokovým nebo dvoukrokovým procesem. U jednokrokové extruze [1] je před samotnou extruzí AlCl_3 za sucha smísen s PP tabletami a styren za sucha smísen s PS tabletami. Směs je smísená v suchém stavu v extrudéru pod dusíkovou atmosférou. PP/PS výpotek projde skrz vodní lázeň a následně je granulován. Granulový vzorek je použit v dvoukrokové extruzi jako výchozí látka. Katalyzátor je použit u jednokrokového procesu. V druhém kroku jsou míseny čisté polymery s granulovým vzorkem z první fáze procesu, již bez přidání katalyzátoru. Tím je znemožněn atak katalyzátoru na neupravený polymer a je redukována degradace polymeru.

PP je nakloněný štěpení řetězce na β -poloze během procesu v důsledku přítomnosti terciárních a benzylových uhlíkových atomů. Štěpení řetězce je způsobeno Friedel-Craftsovou reakcí za vysokého obsahu katalyzátoru.

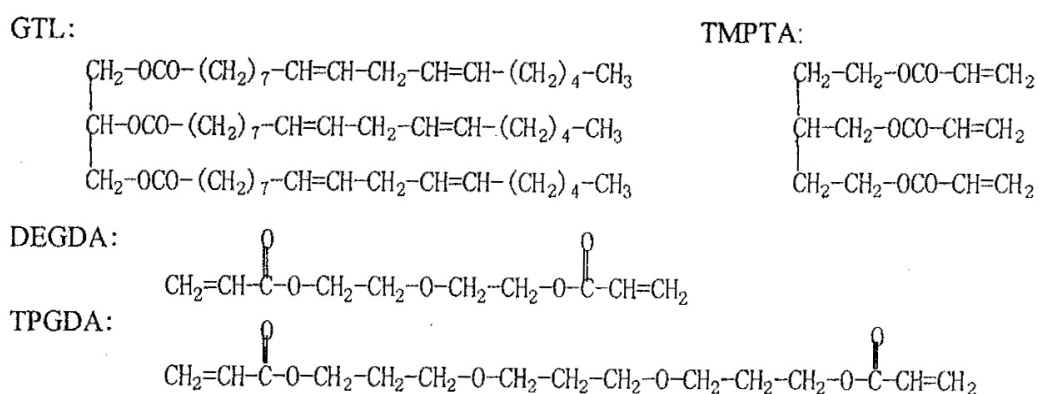
Vzniklé směsi zůstávají ochotně zpracovatelné, což naznačuje, že během mísení dochází k soutěži mezi degradací PS a utvářením kopolymeru. Pokud zůstane polymer ve šneku relativně dlouhou dobu, může degradovat. U dvoukrokové extruze je provedení směsi vedeno k neupravenému polymeru bez ataku katalyzátoru a průměrná degradace je redukována. Nízké koncentrace katalyzátoru a krátké trvání extruze vede k lepší kompatibilizaci směsi. Při vysoké koncentraci katalyzátoru dochází k rozštěpení řetězce na obou bázích (PP i PS).

3.1.2 Jednokroková reaktivní extruze s přidáním multifunkčních monomerů

Xie a Zheng [3] studovali jednokrokovou reaktivní kompatibilizaci PP/PS směsí ve dvoušnekovém extrudéru v přítomnosti dikumylperoxidu (DCP). In-situ je utvářen kopolymer PP-g-PS, který se chová jako kompatibilizátor.

Roubovací reakce nastává mezi funkčními skupinami během mísení a roubovaný kopolymer je utvářen in situ. Nízkomolekulární sloučeniny jsou přidány do roztavené směsi k iniciování roubovací kopulační reakce v mezifázi a tvorba roubovaného blokového kopolymeru nastává během extruze.

Přítomnost peroxidu během reaktivní extruze vede k rozštěpení hlavního řetězce PP, které ovlivňuje vlastnosti směsi. V této studii byly přidány multifunkční monomery s dvojnými vazbami na uhlících (GTL, TMPTA, DEGDA, TPGDA) v kombinaci s DCP v PP/PS směsi. Byl studován efekt přidání těchto monomerů na degradaci PP a reaktivní kompatibilizaci.



Obr. 1: Multifunkční monomery GTL(glycerol trilinoleát), TMPTA(trimethylen propan triakrylát), DEGDA(diethylen glykol diakrylát), TPGDA(tripropylen glykol diakrylát)

Flexibilita přidávaných molekul a reaktivita dvojných vazeb uhlíku obsažených v molekule jsou rozhodující pro roubovací reakci. Pokud jsou delší řetězec molekuly a bližší dvojná vazba umístěny na konec řetězce, tak je podpořena jednokroková roubovací reakce. Výkonnost potlačení degradace PP řetězce těsně souvisí s obsahem dvojných vazeb v systému. Větší obsah dvojných vazeb znamená efektivnější potlačení degradace PP.

3.1.3 Volné radikálové roubování styrenu na PP pomocí maleinanhydridu

Bylo studováno [4] volné radikálové roubování multi-monomerního systému maleinanhydrid (MA)/styren (ST) v tavenině na PP za použití jednošnekového extrudéru spolu s efektem přidání styrenu a koncentrací iniciátoru na roubovací reakci. Modifikace PP v extrudéru volným radikálovým roubováním je široce používanou post-polymerační metodou funkcionalizace materiálu.

MA vede primárně k odlišné homopolymeraci polymeru během volného radikálového roubování. Analýzy MA modifikovaného PP ukazují, že MA je obvykle roubován na konec PP řetězce a že tento roubovaný MA je obvykle přítomný jako samostatný maleinanhydrid. Radikálové roubování monomerů PP v přítomnosti peroxidových iniciátorů je často doprovázeno významnou degradací PP.

Proces volného radikálového roubování začíná utvářením makroradikálů PP řetězce v tavenině tzv. mechanismem odstranění vodíků. Jeden ze dvou iniciačních roubů monomeru podstupuje štěpení řetězce. Bylo vyzkoumáno, že přidání ST jako sekundárního monomeru v roubovacím systému taveniny přispívá k redukci štěpení řetězce PP. Styren preferentně reaguje s makroradikály PP a utváří

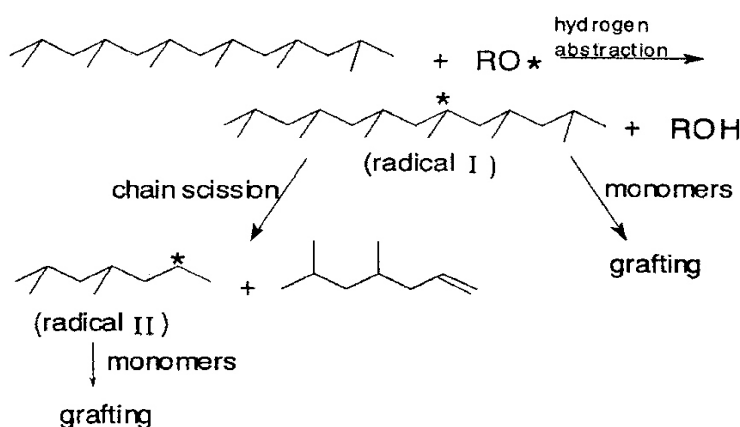
stabilnější styrylové makroradikály. Se vzrůstem množství přidaného ST je štěpení řetězce PP ještě více potlačeno.

Volné radikálové roubování MA na PP a přidání ST je efektivní ve zlepšení stupně roubování, zatímco minimalizuje degradaci PP. Nízká reaktivita volných radikálů MA vede k nedostatku elektronové hustoty kolem dvojné vazby. Přítomnost donorového monomeru aktivuje MA k přenosu elektronů π -vazby radikálově aniontovým charakterem. Např. monomery styrenu a α -methylstyrenu jsou dobrými dárce elektronů a mohou ovlivňovat výměnu nábojů komplexů s MA a kopolymerovat alternativně v určitých podmínkách s MA. Když je PP roubován s MA a ST, nebo MA s α -methylstyrenem, nejsou nalezeny oligomery MA.

Přidání ST do roubovacího systému v tavenině jako komonomeru významně zlepšuje stupeň roubování MA na PP. Maximum roubovacího stupně MA (≈ 2) je získáno, když je molekulární poměr MA : ST přibližně 1:1. Při snížení stupně roubování je koncentrace ST vyšší než koncentrace MA. Hodnota MFR pro roubovaný PP klesá s rostoucí koncentrací ST, což znamená, že přidání ST efektivně redukuje degradaci PP.

3.1.4 Mechanismus volného radikálového roubování ST pomocí MA na PP

Volné radikálové roubování v tavenině [4] začíná utvářením makroradikálů podél PP řetězce odtržením vodíků. Monomer MA je přidán na roubování konců PP řetězce po rozštěpení tohoto řetězce. Po přidání ST, dva monomery ST a MA, spolu interagují za formování výměnného transportního komplexu (CTC). Formace CTC zvyšuje asymetrii na dvojné vazbě MA, což zlepšuje reaktivitu monomerů. Monomery MA a ST spolu kopolymerují a utváří řetězec MA-ST (SMA), který reaguje s PP makroradikály.



Obr.2: Schéma tvorby makroradikálů pomocí odstranění vodíků a reakčního centra s rozštěpením řetězce a následným roubováním

V systému MA-ST roubovaném v tavenině na PP může zůstat nějaký neroubovaný kopolymer SMA v extrudovaném PP, a ten je rozpuštěn acetonem během purifikačního procesu, proto může být přítomen ve filtrátu. Součástí filtrátu je i nezreagovaný monomer MA, což je dokázáno FT-IR po odpaření a získání bílého prášku po vakuovém vysušení. Kopolymer SMA je formován během roubování MA-ST na PP v tavenině. ST může také homopolymerovat.

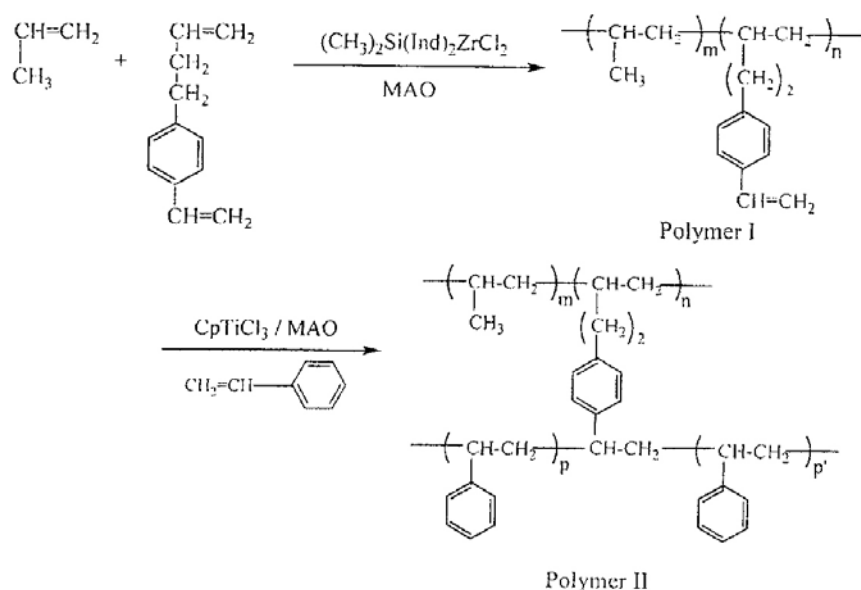
Přítomnost a koncentrace volných monomerů ST nebo MA nebo obou, má velký vliv na prioritu reakcí jimiž jsou roubování a β -štěpení PP makroradikálů. V přítomnosti volného monomeru ST jsou hodnoty MFR nízké jako výsledek potlačení degradace nebo β -štěpení.

3.1.5 Příprava PP-g-PS pomocí Ziegler-Natta katalyzátorů a metallocenů

Nový syntetický směr [8] pro přípravu PP-g-PS je založen na odlišných reaktivitách dvou druhů C-C dvojných vazeb na 4-(3-butenyl)styrenu a obsahuje odlišná procenta PS řetězce.

Existují různé metody přípravy kopolymeru PP-g-PS. První metodou je přímá kopolymerace propylenu se styrenem pomocí Ziegler-Natta katalyzátorů (např. TiCl_3) nebo metallocenů (např. $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{NdCl}_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$). U této polymerace je velmi odlišná reaktivní schopnost mezi styrenem a propylenem. Kopolymerační reakce nastává tedy obtížně. Druhou metodou je živá polymerace. Živou polymerací může být připraven jen řetězec ataktického PS. Další metodou přípravy je kopolymerace propylenu se styrenovým makromonomerem. Zde však není dostatečně prokázána struktura kopolymeru díky nedostačujícím charakterizačním datům.

Reakce obecně probíhá tak, že nejprve propylen kopolymeruje s 4-(3-butenyl)styrenem, katalyzován propylenovým aktivním katalyzátorem, utváření polymeru, kde polypropylen je hlavním řetězcem a styren tvoří postranní skupiny. Tento kopolymer reaguje se styrenem pomocí styren aktivního katalyzátoru. Protože pohyb polymerního řetězce je o mnoho pomalejší než u malých molekul, dva polymerní řetězce se nemohou potkat jednoduše. Jako výsledek tedy postranní skupiny kopolymeru reagují primárně se St a může být získán PP-g-PS. V této syntetické cestě jsou dva odlišné druhy C-C dvojných vazeb na 4-(3-butenyl)styren. Podle reaktivity je jedna podobná propylenu a druhá styrenu. Segment PP a segment PS jsou formovány samostatně a tyto dvě sekce jsou spojeny přes benzenový kruh.



Obr.3: Kopolymerace propylenu s 4-(3-butenyl)styrenem katalyzována pomocí metallocenů a celkové zesítnění jednotek přes benzenový kruh

3.1.6 Syntéza PP-g-PS pomocí katalyzátorů obsahujících kovy

Byla vyvinuta metoda [10] přípravy kopolymeru PP-g-PS s předem definovanou strukturou. Syntéza je dvoukrokovým procesem. Prvním krokem reakce je polymerace hlavního řetězce pomocí segmentů iPP v přítomnosti katalyzátoru na bázi ansa-zirkonocenu. Ve druhém kroku reaguje methylová skupina v aromatickém kruhu se sec-butyllithiem a k výslednému metalovanému polymeru se přidá ST a iniciuje růst postranního řetězce PS.

PP páteř byla připravena procesem popsáním pro syntézu iPP modifikovaného izolovanými jednotkami ethylen/styren použitím ansa-zirkonocenových katalyzátorů. Malé množství ethylenu

v surovině umožňuje kopolymerovat propylen a styren. Použitím p-methylstyrenu (MS) před ST je získána páteř složená z iPP obsahující izolované ethylen/p-methylstyrenové jednotky.

První krok přípravy je syntéza páteře P-co-(p-MS-E) roubovaného kopolymeru. Týká se syntézy shodného kopolymeru obsahujícího p-methylstyren-ethylenovou vazbu s dlouhými sekvencemi iPP. Série vzorků kopolymerace byla prováděna s odlišným poměrem surovin v přítomnosti rac-ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdichloridu aktivovaného methylaluminoxanem (MAO) k získání kopolymerů s odlišným složením. Další krok reakce je pokovení P-co-(p-MS-E) pomocí reakce se sec-buthyllithiem za získání stabilního polymerního aniontu. Lithiovaný kopolymer je izolován a ve třetím kroku reakce reaguje se styrenem.



Obr.4: Připravená páteř P-co-(p-MS-E)reaguje se *sec*-BuLi za vzniku stabilního polymerního aniontu, který dále reaguje se styrenem za vzniku roubovaného kopolymeru [S = styren]

Je získán kopolymer PP-g-PS s variabilní délkou postranního řetězce. Polymerace ST je uskutečněna odlišnou koncentrací monomeru a odlišnou dobou polymerace v důsledku živého efektu aniontové polymerace St. Analýza $^1\text{H-NMR}$ indikovala rozpustné frakce PS kopolymeru nevázaného chemicky na páteř. Všechny kopolymer PP-g-PS má úzkou distribuci molekulových hmotností ($M_w/M_n \sim 2$). Roubovací hustota závisí na účinnosti reakce s lithiem. Složení PP-g-PS kopolymeru se odlišuje průměrnou délkou PS sekvencí a průměrným počtem postranních řetězců.

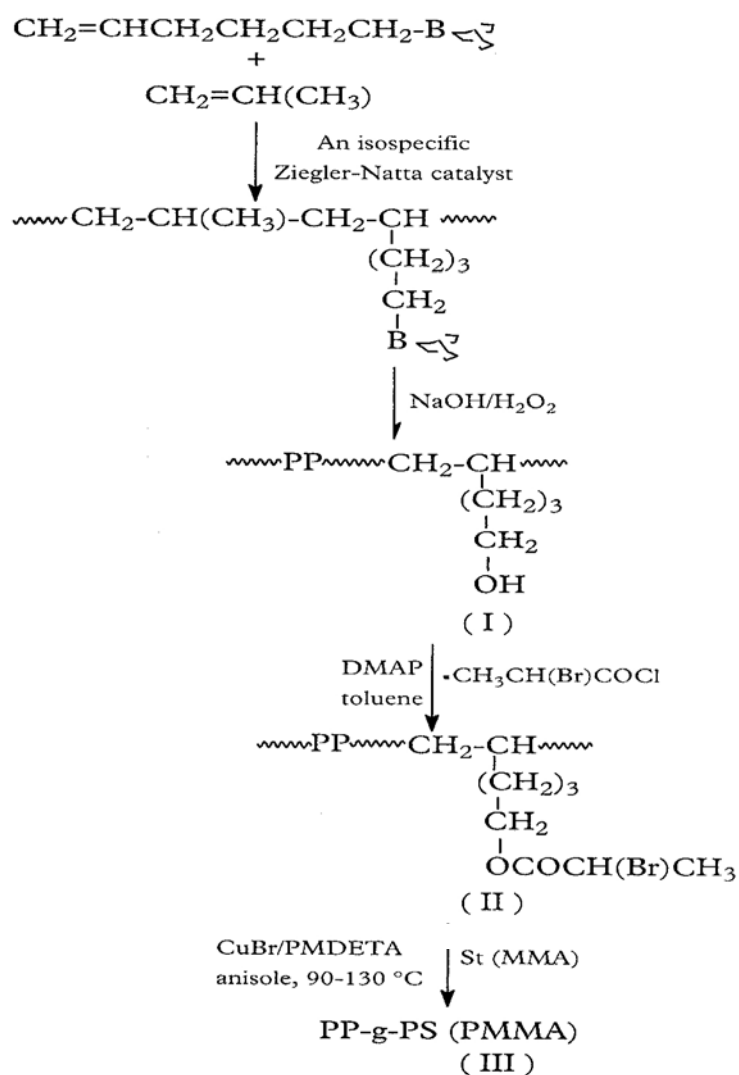
3.1.7 Kopolymer PP-g-PS připravený metodou ATRP

Izotaktický roubovaný kopolymer iPP-g-PS může být připraven radikálovou polymerací pomocí přenosu atomu (ATRP) [11] použitím 2-bromopropionového esteru jako makro-iniciátoru a monomeru boranu s izospecifickým MgCl_2 podporovaným TiCl_4 (Ziegler-Natta katalyzátory) jako katalyzátorem.

Technika ATRP je obvykle aplikována na syntézu roubovaných kopolymerů a není vhodná pro přípravu specificky definovaných roubovaných kopolymerů díky vedlejší reakci štěpení řetězce a zesílení. Jsou zde vyžadovány striktní reakční podmínky jako úplná absence vlhkosti a ostatních

kyselých nečistot. Syntéza iPP roubovaného kopolymeru je uskutečněna ATRP při které je hustota roubování a molekulová hmotnost roubovaných segmentů v polymerních materiálech dobře kontrolovatelná.

Reakční schéma pro přípravu PP roubovaného kopolymeru má tři kroky. Prvním krokem je kopolymerace propylenu a 5-hexenyl-9-borabicyklo[3.3.1]nonanu (5-hexenyl-9-BBN) v roztoku toluenu za atmosferického tlaku použitím MgCl_2 podpořeného katalyzátorem TiCl_4 kombinovaný s aktivátorem AlEt_3 . Poté uskutečněna oxidace za nízké teploty, aby nereagovaly zbytkové dvojné vazby s těžkými oxidačními reagenty a nevznikl gelový produkt a boranová skupina je převedena do hydroxylovaného PP. Druhým krokem je příprava iPP makroiniciátoru a třetím krokem příprava PP-g-PS. Při vyšším obsahu hydroxylových skupin v PP, jsou aktivity katalyzátorů nižší s rostoucí koncentrací komonomeru β -5-hexenyl-9-BBN. To je přisuzováno nízké reaktivitě komonomeru.



Obr.5: Kopolymerační reakce propylenu s β -5-hexenyl-9-BBN, vznik makroradikálu, oxidace, převedení boranové skupiny do hydroxylové skupiny a vznik PP-g-PS

Makroiniciátory iPP jsou připraveny reakcí iPP obsahujícího hydroxylové skupiny s aktivním 2-bromopropionylchloridem v přítomnosti DMAP (dimethyl amino fenol). Makroiniciátory iPP-Br jsou efektivními iniciátory při použití k iniciaci ATRP styrenu a MMA (methylmethakrylát) v toluenovém roztoku při 90-110°C v přítomnosti CuCl a PMDETA (pentamethyl-diethylen-triamin)

pro vznik iPP-g-PS. Roubovací délka a hustota jsou jednoduše kontrolovány koncentrací monomeru nebo reakčním časem.

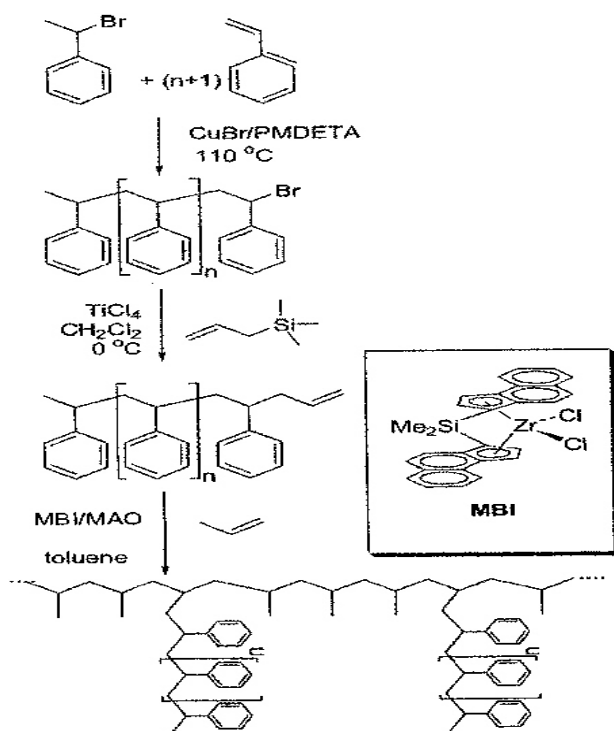
3.1.8 Příprava PP-g-PS kopulační reakcí s bromovaným PP

Byl vyvinut postup [11], kdy je styrenem ukončený PP, nejdříve funkcionalizovaný boranem, přijat po ATRP do připraveného PP-g-PS po bromaci. Vývoj nové metodologie pro syntézu PP-g-PS byl uskutečněn [12] kopulační reakcí mezi funkčními polymery. Nejprve je syntetizován kopolymer propylen/bromoundecen (PP-Br) použitím katalytického systému $\text{En(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Pak je syntetizován kopolymer PP-g-PS kopulační reakcí mezi PP-Br a polystyryllithnou solí (PS-Li), která je připravena živou aniontovou polymerací. Styrenová polymerace probíhá s iniciátorem *n*-buthyllithiem v roztoku toluenu. Bez ochlazování polymeračního roztoku je roztok vmíchán do suspenze PP-Br v toluenu. Po kopulační reakci je směs nalitá do methanolu k vysrážení vzniklého kopolymeru PP-g-PS. K odstranění homopolymeru PS je použito vroucího THF v Soxhletově extraktoru.

3.1.9 Syntéza PP-g-PS katalyzovaná metaloceny

Syntéza roubovaného kopolymeru je provedena [13] pomocí metalocenních katalyzátorů kopolymerací PP s makromonomerem PS ukončeným alylem (PS-alyl) získaným živou polymerací ATRP a následnou karbokationtovou alylací. Při nízké konverzi PS (6,1 a 10,5%) je postranní řetězec PS úměrný koncentraci v makromonomeru PS-alyl. Hustota postranních řetězců i délka páteře PP roubovaného kopolymeru PP-g-PS závisí na M_n PS-alyl makromonomeru. V oblasti od M_n 1500 – 11900 g/mol délka páteře klesá s rostoucí M_n . Při konstantním tlaku a konstantním koncentračním poměru PP do PS-alylu je délka páteře odlišná se změnami teploty, zatímco hustota postranních řetězců zůstává stejná. Makromolekuly mají relativně nízkou polydisperzitu (2 až 3). Pro kompatibilizaci mísených polymerů jsou použity blokové nebo roubované kopolymery.

Schéma syntézy ukazuje reakci ATRP 2-bromo-2-fenylethylu s PS pomocí iniciačního systému (1-bromoethyl)-benzen/CuBr/PMDETA (N-pentamethyldiethylentriamin) a vznikající PS-Br. Variace poměrů monomer/iniciátor a reakční čas vede k PS-Br s odlišnými molekulovými hmotnostmi. PS-alyl je syntetizován kvantitativní karbokationtovou alylací halogenem ukončeného PS s alyltrimethylsilanem v přítomnosti Lewisovy kyseliny TiCl_4 . PS-alyly mají odlišné molekulové hmotnosti (M_n = 1500, 3000, 11900 a 29900) a distribuci molekulových vah v rozmezí od 1,06 do 1,15 g/mol. Vzniklé PS-alyl makromonomery jsou kopolymerovány s propylenem v přítomnosti *rac*- $\text{Me}_2\text{-Si[2-Me-4,5-BenzInd]}_2\text{ZrCl}_2$ (MBI) katalyzátoru a kokatalyzátoru methylaluminoxanu (MAO).



Obr.6: Vznik PS-Br reakcí iniciačního systému s PS a jeho následná kopolymerace s PP

Při standardní teplotě polymerace 40°C, reakce poskytuje relativně dlouhý řetězec PP páteře s M_n až 163 000. Celkový obsah PS ve výsledném PP-g-PS roste s rostoucí koncentrací PS-alylu až k 30hm%. Koncentrace PS-alylu ovlivňuje nejen počet postranních řetězců, ale také M_n páteře PP. Délka páteře klesá s rostoucí koncentrací PS, což je spojeno s rostoucím včleněním PS. Pokles v M_n PP je patrně způsoben sterickou zábranou postranního řetězce PS, který brání přidání propyleny. V nerozpustné části produktu se mohou objevit rezidua makromonomeru PS, proto je provedeno frakční srážení. Produkt je nejprve rozpuštěn v xylenu a poté srážen do acetonu a ethanolu.

3.2 Vlastnosti směsí PP/PS

Kopolymer PP-g-PS má odlišné mechanické a fyzikální vlastnosti od výchozích polymerů a fyzikálních směsí PP/PS. Kopolymer PP-g-PS je schopen kompatibilizovat směsi PP/PS a napomáhat jejich smísení.

3.2.1 Mechanické vlastnosti směsi PP/PS s přidavkem kopolymeru PP-g-PS získaným Friedel-Craftsovou alkylací

Mechanické chování směsi je určeno příspěvkem každé komponenty. Je dobře známo, že pouhé smísení termoplastů v patrném poměru způsobuje vyloučení fází, nízkou mezifázovou adhezi a špatné mechanické vlastnosti. Tahová síla je funkcí množství použitého katalyzátoru. Prodloužení ve zlomu ukazuje nepatrný přírůstek s 0,3% katalyzátoru (asi 12,5%). Ale s přidáním 0,5% $AlCl_3$ je toto prodloužení třikrát větší než u fyzikální směsi bez přidání katalyzátoru (asi 550%).

Přilnavost mezi polymery je nízká, avšak v kompatibilizačním procesu se redukuje mezifázové pnutí, stabilizuje se morfologie a tím se zlepšuje i adheze fáze. Tím jsou mechanické vlastnosti následně zlepšeny [2]. Prodloužení ve zlomu a houževnatost roste s koncentrací katalyzátoru. Vyšší koncentrace katalyzátoru zvyšuje prodloužení v tahu a zlepšuje adhezi. Maxima

bylo dosaženo při 0,7% AlCl_3 . Prodloužení ve zlomu se zvýšilo o 300% a kopolymer byl houževnatý i při 7 GPa.

Mechanické vlastnosti polymerů závisejí na jejich molekulové hmotnosti. Vyšší molekulová hmotnost znamená vyšší pevnost v tahu a prodloužení při zlomu. Štěpení řetězce a snižování velikosti částic nepřímo přispívají k mechanickým vlastnostem tak jako koncentrace katalyzátoru. Lépe kompatibilizované směsi jsou houževnatější. Když délka řetězce polymeru klesá, houževnatost se snižuje. Kompatibilizace směsi in situ ukazuje význačné zlepšení mechanických vlastností, ty jsou ale ovlivněny štěpením řetězce při vysokém obsahu katalyzátoru.

Mechanické vlastnosti směsi PP/PS jako prodloužení v tahu a rázová houževnatost vykazují výrazné zlepšení, avšak s rostoucí koncentrací PS ve směsi se snižuje prodloužení při zlomu [1]. Prodloužení při zlomu je velmi citlivý parametr ukazující efektivnost kompatibilizace. Přičemž dvoukroková extruze je efektivnější z hlediska kompatibilizace, než jednokroková. Nízká koncentrace katalyzátoru vede k lepší kompatibilizaci směsi.

3.2.2 Morfologie směsi PP/PS s PP-g-PS vytvořeným Friedel-Craftsovou alkylací

Effekt kompatibilizace směsi in situ je významnější, když se koncentrace mezifáze blíží nasycení. V tomto bodě je dosaženo kritické micelární koncentrace (cmc).

Podle [2] efekt emulgace modifikátoru mezifáze v nemísitelných směsích polymerů souvisí hlavně s redukcí mezifázového napětí způsobeného takovou modifikací. Emulgování je zhodnoceno od velikosti částic s koncentrací utvářeného polymeru. Effekt emulgace související s účinností kompatibilizace dosáhne maxima, když je mezifáze nasycena modifikátorem. Mezifázové napětí a velikost částic jsou minimální a je dosaženo kritické micelární koncentrace. Nad cmc zůstává mezifázové napětí, také jako velikost částic, konstantní. Kopolymer v nadbytku oproti kritické micelární koncentraci formuje micely, které zůstávají uvnitř homopolymerní fáze a nepřispívají k procesu emulgace. Podmínky cmc byly dosaženy při 0,7% katalyzátoru, velikost částic je konstantní. Poklesy velikosti částic, při stejných podmínkách, jsou připisovány mezifázovým modifikacím produkující kopolymer PP-g-PS, utvářený během Friedel-Craftsovy reakce. Zvyšující se obsah kopolymeru ve směsi ukazuje zlepšení v adhezi se snižující se velikostí částic. To se objevuje, když je koncentrace katalyzátoru rovna nebo větší než 0,7%.

3.2.3 Vlastnosti směsi PP/PS připravené jednokrokovou reaktivní extruzí

Reaktivní extruze vede, ve srovnání s nereaktivní, ke konečným částicím dispergované fáze PS s klesajícím průměrem velikosti částic [3]. PS je roubovaný na PP během reaktivního mísení a in situ utvářený kopolymer PP-g-PS se chová jako kompatibilizátor. Pro reaktivní extruzi vzorku byl pozorován vzrůst indexu toku MFR až na hodnotu 76 g/min pro obsah 0,8 phr DCP ve směsi PP/PS (70:30), ukazující skutečnou degradaci PP řetězce.

Přidání DCP do směsi PP/PS iniciuje roubovací reakci řetězce PP a PS. In situ utvořený kopolymer PP-g-PS zlepšuje morfologii slitiny a také vede k rozštěpení PP páteře řetězce. Bylo tedy nezbytné najít koagent, který potlačí degradaci řetězce PP a dále podpoří kompatibilizaci PP/PS směsi.

Byla provedena kompatibilizace in situ PP/PS (70:30) jednokrokovou reaktivní extruzí v přítomnosti DCP. Multifunkční monomer GTL byl přidán do směsi v kombinaci s DCP. Bylo objeveno, že DCP efektivně potlačuje degradaci PP a navíc podporuje roubovací reakci. Potlačení degradace PP závisí na množství dvojných vazeb. Byly studovány čtyři druhy multifunkčních monomerů s odlišnou molekulární strukturou (GTL, TMPTA, DEGDA a TPGDA).

Multifunkční monomery byly přidány samostatně do směsi PP/PS/DCP v reaktivní extruzi k tvorbě sítí. V systémech směsi PP/PS (70:30) v řadě s přidáním GTL, TMPTA, DEGDA a TPGDA

průměr velikosti dispergovaných částic pozvolna klesal. Odlišné molekulární struktury multifunkčních monomerů tedy mohou vést k odlišným efektům pro roubovací reakci PP/PS.

3.2.4 Krystalizace a dynamické mechanické vlastnosti směsi PP/PS modifikované MA a ST

V systému PP/PS směsi je PP semikrystalickou fází a PS amorfni fází [5]. Směsi obsahují in situ polymerovaný řetězec PS, fáze separovaného PS a fyzikální zapleteniny mezi PS a nekystalickou částí PP. Když je PP majoritní komponentou ve směsi PP/PS, krystalické chování není ovlivněno mísením s PS. Když je PP minoritní komponentou, je dispergován v nemísitelné matici PS, a tak se mění i nukleační mechanismus z převládajícího heterogenního na převládající homogenní. Velikost dispergovaných kapek PP je pod kritickou hodnotou 1 – 2 μm . Přítomnost PS má vliv na krystalizaci iPP. S rostoucí koncentrací PS ve směsi hustota nukleačních center klesá, tedy růstový poměr sférolitů závisí na složení vzorku. Sférolitický růstový poměr ve směsích nezávisí na koncentraci aPS ve směsi na době mísení.

Kompatibilita a mechanické vlastnosti nemísitelné směsi PP/PS se zlepšují s přidáním blokového kopolymeru kompatibilizátoru. Jednotnost (uniformita) fázové struktury roste s rostoucí teplotou v tavenině během mísení. Je indikováno výrazné zlepšení pevnosti v ohybu a houževnatosti. Blokový kopolymer se zapojuje do utváření vrstvy mezifázového rozhraní, proto je možné sledovat primární závislost na interakce blokového kopolymeru s komponentami směsi. Kompatibilita a mechanické vlastnosti nesloučitelné směsi PP/PS se také zlepšují s adicí kompatibilizátoru roubovaného kopolymeru. Přítomnost jiné komponenty má významný vliv na teploty tavení a krystalizace, poměr růstu krystalitů i stupeň krystalizace. Přidání kopolymeru vyvolává změny ve sférolitické textuře iPP a vnitřní struktuře sférolitických vláken. Dochází k snížení rovnovážné teploty měknutí a povrchovému sbalení PP. Krystalická lamelární tloušťka a mezilamelární tloušťka amorfni vrstvy je vyšší než u iPP.

Ve směsi PP/PS modifikované pomocí MA je formován MA-g-PS. Přidání PS do řetězce PP mění krystalizační chování i chování v tavenině PP, tak jako přidání MA do směsi PP/PS. S rostoucí koncentrací MA zůstává T_c (stropní teplota; 110 $^{\circ}\text{C}$) a T_m (teplota tání; 160 $^{\circ}\text{C}$) polypropylenu neměnná. To vypovídá o soutěži roubování MA s PP nebo PS, když je MA přidán do směsi PP/PS. MA je nakloněn roubovat se s PS. Jako výsledný produkt ve směsi zde není MA-g-PP, nebo je jeho koncentrace nízká díky nízkému poměru roubování mezi MA a PP. Hlavním produktem je MA-g-PS, který mění krystalizační chování PP i jeho chování v tavenině.

Když je koncentrace komonomeru vysoká (4 phr), je vysoká i T_c (122 $^{\circ}\text{C}$) u PP. S vysokou koncentrací komonomeru tedy PP reaguje s komonomerem a utváří více MA-g-PP, který přivodí více heterogenní nukleaci a vyšší krystalizační teploty PP. Avšak když je koncentrace komonomeru nadměrně vysoká (8 phr), T_c polypropylenu klesá na 114 $^{\circ}\text{C}$. To je připisováno nadměrnému roubování PP s MA, které ruší regularitu řetězce PP a výsledkem je nižší T_c .

Slučitelnost a mechanické vlastnosti nekompatibilizované směsi PP/PS mohou být zlepšeny ozářením, reaktivní kompatibilizací a anorganickými částicemi (např. nanočástice SiO_2).

3.2.5 Morfologie směsi PP/PS s TEMPO skupinou

Morfologie reaktivní směsi závisí nejen na reaktivitě systému směsi, ale také na fyzikálních vlastnostech jako viskozita a mezifázová energie komponent směsi. Při vzniku roubovaného kopolymeru byla srovnána morfologie nereaktivní a reaktivní směsi s porovnatelnými relativními viskozitami a podobně i mezifázová napětí [6].

Velikost částic je menší ve všech in situ kompatibilizovaných směsích. To je pozorovatelné s rostoucím obsahem PS v nereaktivní směsi. Významný růst velikosti částic a distribuce velikosti částic nastávající sloučením (koalescencí) je méně výrazná v reaktivní směsi.

Rozdíly v morfologii mezi nereaktivní a reaktivní směsí ukazují, že poměr mezi oběma základními procesy morfologického vývoje, rozklad kapek a sloučení, je změněno. Když nastane mezifázová reakce, proces sloučení je inhibován díky fixaci rozhraní. Redukce mezifázového napětí způsobená utvářením kopolymeru na mezifázovém rozhraní také mění proces rozkladu. Mimoto nastávají změny ve viskozitách a viskozitním poměru již během mezifázové reakce. Viskozitní poměry jsou o mnoho vyšší pro nereaktivní směsi (průměr částic $d_n = 3,59 \mu\text{m}$) než pro reaktivní směsi (průměr částic $d_n = 0,82 \mu\text{m}$).

Ačkoliv jsou si viskozity reaktivního a nereaktivního PS velmi podobné, reaktivní směs s 30hm% PS-COOH má viskozitu vyšší. Studie vlivu stupně funkcionalizace na morfologii prokázala, že kompletní funkcionalizace PS není nezbytná pro kompatibilizaci in situ. Přidání více než 50hm% modifikovaného PS za konstantního viskozitního poměru nevede již k dalšímu zlepšení disperzity.

3.2.6 Povrchové působení, reologické a morfologické vlastnosti kopolymeru PP-g-PS

Směsi polymerů jsou často kompatibilizovány přidáním blokových kopolymerů nebo reakcí in situ mezi funkcionalizovanými polymery [7]. Kompatibilizace je asociovaná s dvěma mechanismy: redukce povrchového napětí a znovusrůstání (koalescence). Kompatibilizace má významný dopad na reologii směsi. Při neměnném množství přidaného kopolymeru do směsi v závislosti na smykovém poměru slouží blokový kopolymer jako mazivo nebo tvoří více tuhou disperzní fázi.

Velikost částic roste v případě nekompatibilizované směsi když je obsah PS zvýšen např. z 10hm% na 20hm%. To může být připsáno větší koalescenci při vyšší koncentraci dispergované fáze v nekompatibilizované směsi. Po kompatibilizaci je tento efekt snížen. Pravděpodobnost koalescence je redukována díky snížení pohyblivosti fázového rozhraní.

S rostoucím množstvím kompatibilizátoru křivka modulu pružnosti roste až nad nekompatibilizovanou směs. Mezifázové rozhraní je nepohyblivé díky modulu pružnosti, který je posunut nahoru. Tedy s blokovým kopolymerem jako kompatibilizátorem se mezifáze stane nepohyblivou jen nad významnou úrovní kopolymeru.

Důležitý efekt přidání kompatibilizátoru je alternující vlastnost mezifáze. Kompatibilizátor prolíná do čisté mezifáze a jeho bloky se připojují s řetězcem matrice a dispergované fáze. Takto difúze pokračuje se zapojením, až je mezifáze nasycena. Pokud není mezifáze se zužujícím se blokovým kopolymerem kompatibilizátorem nasycena, dochází k nepřetržitým poklesům v křivkách modulu pružnosti.

3.2.7 Roubovaný specifikovaný kopolymer PP-g-PS jako kompatibilizátor směsi PP/PS

Roubovaný kopolymer [10] byl testován jako kompatibilizátor izotaktické směsi PP/PS. Směs složená z váhového poměru 49/49/2 PP, PS a PP-g-PS je srovnávána se směsí 50/50 PP, PS. Jsou rozpoznány dvě fáze. Dispergovanou fází je PS a kontinuální PP. Velká velikost dispergované fáze ($d = 10,4 \mu\text{m}$) nepravidelného tvaru a formace prázdných míst během zlomu u směsi PP/PS indikuje nízkou adhezi mezi fázemi a malou váhu přenosu přes mezifázi, jako následek neslučitelnosti dvou kopolymerů. U směsi PP, PS s PP-g-PS jsou dispergované fáze menší než u směsi PP, PS ($d = 0,4 \mu\text{m}$) a směs má vysokou uniformitu. PP-g-PS kopolymer je schopen redukovat velikost fáze a následkem toho zlepšovat kompatibilitu mezi dvěma kopolymery.

Kompatibilita mezi dvěma homopolymery roste s průměrným růstem délky postranního řetězce PP-g-PS, přinejmenším v oblasti 24 až 98 jednotek. Redukce ve velikosti fáze může souviset

s průměrnou délkou PP sekvencí. Ty jsou delší v PP-g-PS kopolyměru. Kompatibilita mezi PP a PS se zlepšuje s růstem průměrného počtu postranního řetězce pro páteř PP-g-PS.

Hustota bodů růstu roubu a délka PP sekvencí se dá řídit skrz vhodný monomer v kroku syntézy hlavního řetězce. Živou polymerací St se dá regulovat délka roubu skrze kontrolu reakčního času. Ve směsi PP/PS je významná redukce separace fáze po kompatibilizaci.

3.2.8 Vlastnosti roubovaného kopolyměru připraveného ATRP

Pomocí GPC jsou získány informace o struktuře iPP-g-PS roubovaného polymeru, molekulová hmotnost a distribuce molekulových vah kopolyměru [11]. Průměrná molekulová hmotnost výsledného kopolyměru je $5,68 \cdot 10^4$ g/mol a distribuce molekulových hmotností ($M_w/M_n = 2,79$). Roubovací hustota kopolyměru PP-g-PS je považována za rovnou koncentraci 2-bromopropionového esteru iPP-Br. Proto je určena koncentrací hydroxylové skupiny, tj. 0,51 mol%.

Teplota skelného přechodu je 105°C a teplota tání 157,3°C. Díky nízké roubovací hustotě výsledného kopolyměru iPP-g-PS je vlastnost vysokého bodu tání iPP udržovaná.

V homopolymerní směsi PP/PS hmotnostního poměru 75/25 je zjištěna hrubá separace fází. Komponenta PS ukazuje neuniformitu, špatně dispergované oblasti a prázdná místa na zlomeném povrchu. Úplně odlišná morfologie se objevuje ve směsi PP/PS/iPP-g-PS 68/23/9. Mezifáze mezi oblastmi PP a PS se stanou nezřetelnými, to indikuje zlepšení kompatibility směsi PP/PS. Když je přidáno malé množství roubovaného kopolyměru je rovněž značně zlepšena morfologie. Proto je výsledný roubovaný kopolymer iPP-g-PS efektivním kompatibilizátorem ve směsi PP/PS.

3.3 Charakterizace směsí

Roubovaný kopolymer PP-g-PS je charakterizován pomocí různých analytických metod. Struktura je charakterizována pomocí FTIR (Fourierova transformace infračervené spektroskopie) a ^{12}C -NMR s ^1H -NMR (nukleární magnetická rezonance). Kontrola efektivity kompatibilizace a ostatních vlastností je prováděna pomocí analýz ^1H -NMR, DSC (diferenční obrazová kalorimetrie), GPC (gelová permeační chromatografie), měření molekulové hmotnosti a indexu toku taveniny a distribuce molekulových vah pomocí SEM (skenovací elektronová mikroskopie).

U směsí PP/PS s PP-g-PS byl měřen index toku výsledné směsi, molekulová hmotnost PP, PS a výsledného kopolyměru PP-g-PS [1]. Všechny reakční produkty byly charakterizovány selektivně extrakční rozpouštěcí separací, následovanou kombinací SEM a FTIR. Fourierovou transformací infračervené spektroskopie byla analyzována možná oxidativní degradace materiálu. Tahové napětí, prodloužení ve zlomu a energie ve zlomu byla určena tlakovými deformačními křivkami všech vzorků.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

Aceton čistý, 99,9% – Lach-Ner s.r.o.; č.šarže PP/2008/01022/0

Dikumylperoxid, 98% – Sigma-Aldrich spol. s.r.o.; č.šarže 329541-1006

Ethanol – Sigma-Aldrich spol. s.r.o.

Luperox 101 – Sigma-Aldrich spol. s.r.o.

Styren – Sigma-Aldrich spol. s.r.o.

Tipplen H284F– Slovnaft a.s.

Xylen směs izomerů čistý – Lach-Ner s.r.o.

Krasten 137– Synthos Kralupy a.s.

4.2 Použité přístroje

Mixér Brabender 50 ml, 200 °C, 30 ot/min

Mechanický lis ruční

Vakuová sušárna, 0,1 bar, 40 °C

Horkovzdušná sušárna (BMT)

FT-IR spektrometr – Nicolet Impact 400 D FT-IR (Thermometric, USA)

4.3 Použité metody

4.3.1 Příprava roubovaného kopolymeru PP-g-PS

V mixéru bylo nejdříve taveno 40 g PP granulátu při 200 °C. V případě použití iniciátoru DCP bylo odvážené množství tohoto peroxidu v poměru 0,1; 0,5 a 1 hm% smícháno s odměřeným množstvím styrenu v poměru 1; 5; 10 a 20 hm%. Vzniklý roztok byl přidáván k tavenině polypropylenu a směs byla míchána asi 7,5 min. V případě použití iniciátoru Luperox bylo postupováno obdobně, pouze s tím rozdílem, že doba mísení směsi byla 6 min. Směs se homogenizuje a dochází k roubovací reakci. Produkt byl dále analyzován.

Tab.1: Tabulka navážek pro přípravu vzorků PP-g-PS

Obsah DCP 0,1 hm% (0,04 g)			Obsah Luperoxu 101 0,1 hm% (0,045 cm ³)		
Označení vzorku	Obsah ST [hm%]	Navážka ST [cm ³]	Označení vzorku	Obsah ST [hm%]	Navážka ST [cm ³]
1D 1	1	0,44	1L 1	1	0,44
2D 5	5	2,2	2L 5	5	2,2
3D 10	10	4,4	3L 10	10	4,4
4D 20	20	8,8	4L 20	20	8,8
Obsah DCP 0,5 hm% (0,2 g)			Obsah Luperoxu 101 0,5 hm% (0,228 cm ³)		
Označení vzorku	Obsah ST [hm%]	Navážka ST [cm ³]	Označení vzorku	Obsah ST [hm%]	Navážka ST [cm ³]
5D 1	1	0,44	5L 1	1	0,44
6D 5	5	2,2	6L 5	5	2,2
7D 10	10	4,4	7L 10	10	4,4
8D 20	20	8,8	8L 20	20	8,8
Obsah DCP 1 hm% (0,4 g)			Obsah Luperoxu 101 1 hm% (0,456 cm ³)		
Označení vzorku	Obsah ST [hm%]	Navážka ST [cm ³]	Označení vzorku	Obsah ST [hm%]	Navážka ST [cm ³]
9D 1	1	0,44	9L 1	1	0,44
10D 5	5	2,2	10L 5	5	2,2
11D 10	10	4,4	11L 10	10	4,4
12D 20	20	8,8	12L 20	20	8,8

Tab.2: Tabulka navážek pro přípravu kalibrační křivky PP/PS

Označení vzorku	Obsah PS [hm%]	Navážka PS [g]
1K	1	0,4
2,5K	2,5	1
5K	5	2
10K	10	4
20K	20	8

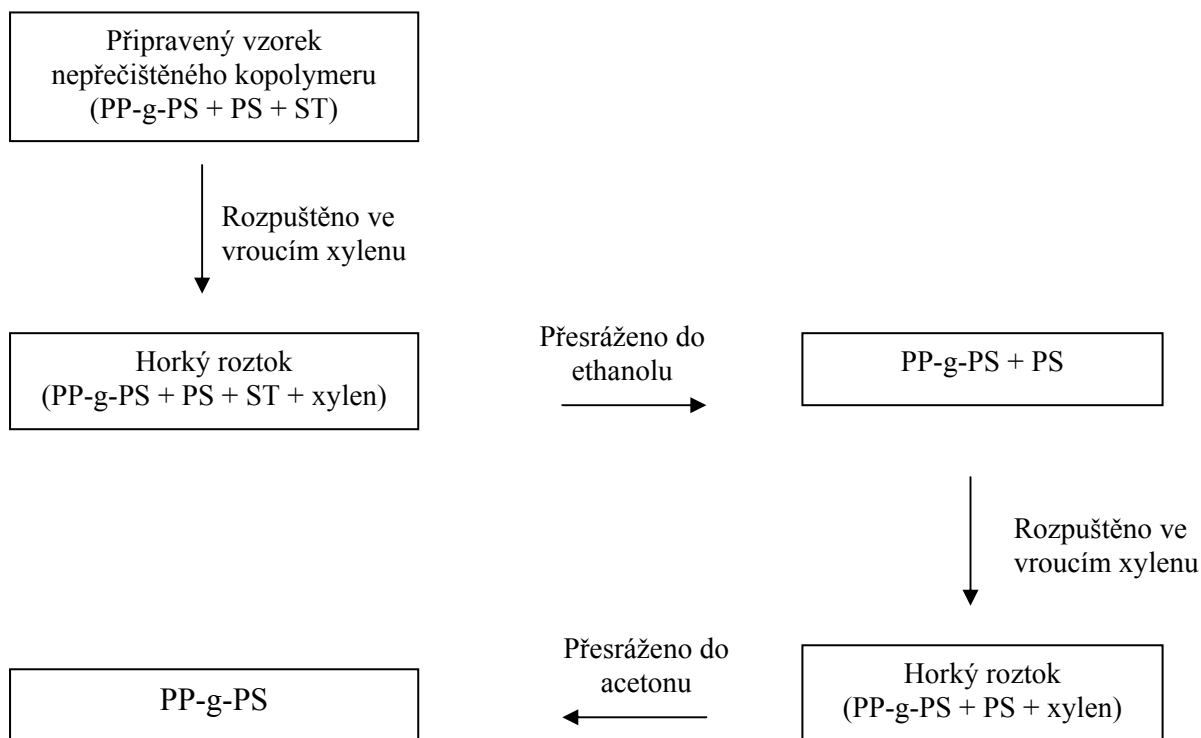
4.3.2 Odstranění nezreagovaného styrenu z kopolymeru PP-g-PS

Hmotnost 2,5 g vzorku byla rozpuštěna ve 100 ml vroucího xylenu a za horka srážena do 200 ml ethanolu. Vzniklý produkt byl odfiltrován na Büchnerově nálevce a promyt 50 ml ethanolu. Po odsátí byl produkt ponechán na Petriho misce v digestoři do druhého dne a následně dosušen ve vakuové sušárně při 40 °C asi 12 h.

4.3.3 Separace homopolymeru styrenu z kopolymeru PP-g-PS

Hmotnost 2 g vysušeného vzorku přesráženého v ethanolu byla rozpuštěna ve 100 ml vroucího xylenu a za horka srážena do 300 ml acetonu. Vzniklý produkt byl odfiltrován na Büchnerově nálevce a promyt 50 ml acetonu. Po odsátí byl produkt ponechán na Petriho misce v digestoři do druhého dne a následně dosušen ve vakuové sušárně při 40 °C asi 12 h.

Filtrát po odsátí produktu byl vlit do ethanolu pro separaci homopolymeru PS. Homopolymer PS se však v ethanolu dostatečně nesráží a proto není jeho přítomnost ani množství ve filtrátu stanoveno.



Obr.7: Schéma přečištění připravených vzorků

4.3.4 Příprava směsi PP/PS na kalibrační křivku pro měření kvalitativní analýzy FT-IR

V mixéru bylo smícháno při 200 °C 40 g granulátu PP s 1; 2,5; 5; 10 a 15 hm% granulátu PS. Směs byla míchána asi 7 minut.

4.3.5 FT-IR spektroskopie

Infračervenou (IR) spektroskopií byla měřena absorpce elektromagnetického záření vlnových délek od 0,4 do 3,2 μm (400 až 3200 cm^{-1}). Vzorek vystavený tomuto elektromagnetickému záření absorbuje určitou část záření, což má za následek změnu vibračně rotačních stavů. Hodnota frekvence, při které se vibrace nacházejí, je charakteristická pro každou funkční skupinu a též strukturu molekuly.

4.3.5.1 Příprava fólií z kopolymeru PP-g-PS a směsi PP/PS

Vzorky nepřečištěného kopolymeru PP-g-PS, vzorky kopolymeru PP-g-PS přečištěné v ethanolu, vzorky kopolymeru PP-g-PS přečištěné v acetonu i vzorky směsi PP/PS pro IR spektroskopii byly měřeny ve formě fólií připravených na mechanickém lisu v lisovací komoře v sušárně při teplotě 215 °C. Vzorek byl vložen mezi dva plíšky, a ty byly vloženy do vyhřáté lisovací komory v sušárně. Vzorek byl ponechán v sušárně asi 5 min, aby se natavil a poté byl s lisovací komorou přenesen do mechanického lisu, kde byla vylišována fólie.

4.3.5.2 Nastavení IR spektrometru

Fólie nepřečištěných vzorků kopolymeru PP-g-PS, fólie přečištěných vzorků PP-g-PS srážených v ethanolu i vzorků srážených v acetonu byly měřeny v intervalu $400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ při rozlišení 2 cm^{-1} a počtu 512 skenů. Fólie vzorků směsi PP/PS pro kalibrační křivku byly měřeny třikrát pro zajištění optimálního výsledku.

4.3.5.3 Metoda výpočtu obsahu styrenových jednotek ve vzorku

Obsah styrenových jednotek v připravených vzorcích byl vyhodnocován z FT-IR spekter pomocí rovnice kalibrační křivky.

Příklad výpočtu pro vzorek 1D 1:

Rovnice kalibrační křivky: $\text{hm}\% \text{ ST} = 2,5232 \cdot A_{700} / A_{1170} + 0,3231$

$$A_{700} = 0,261$$

$$A_{1170} = 0,971$$

$$\text{hm}\% \text{ ST} = 2,5232 \cdot 0,261 / 0,971 + 0,3231 = \underline{1,00} = \omega \text{ (1D 1)}$$

A_{700} ... plocha píku při 700 cm^{-1}

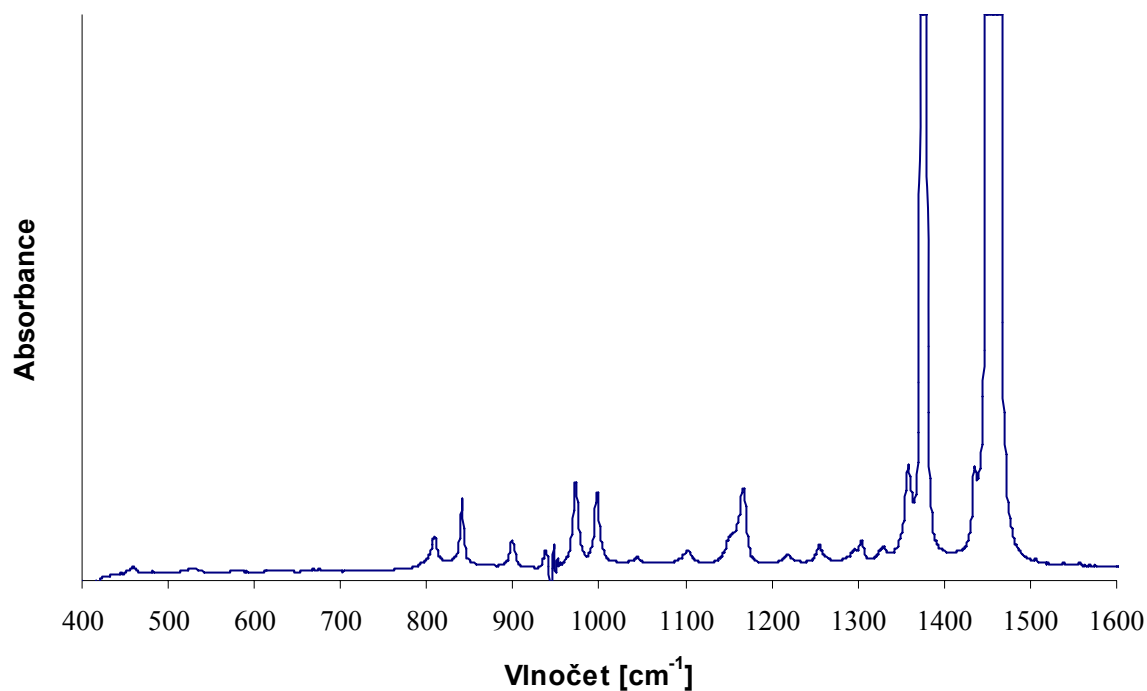
A_{1170} ... plocha píku při 1170 cm^{-1}

ω zjištěný obsah styrenových jednotek

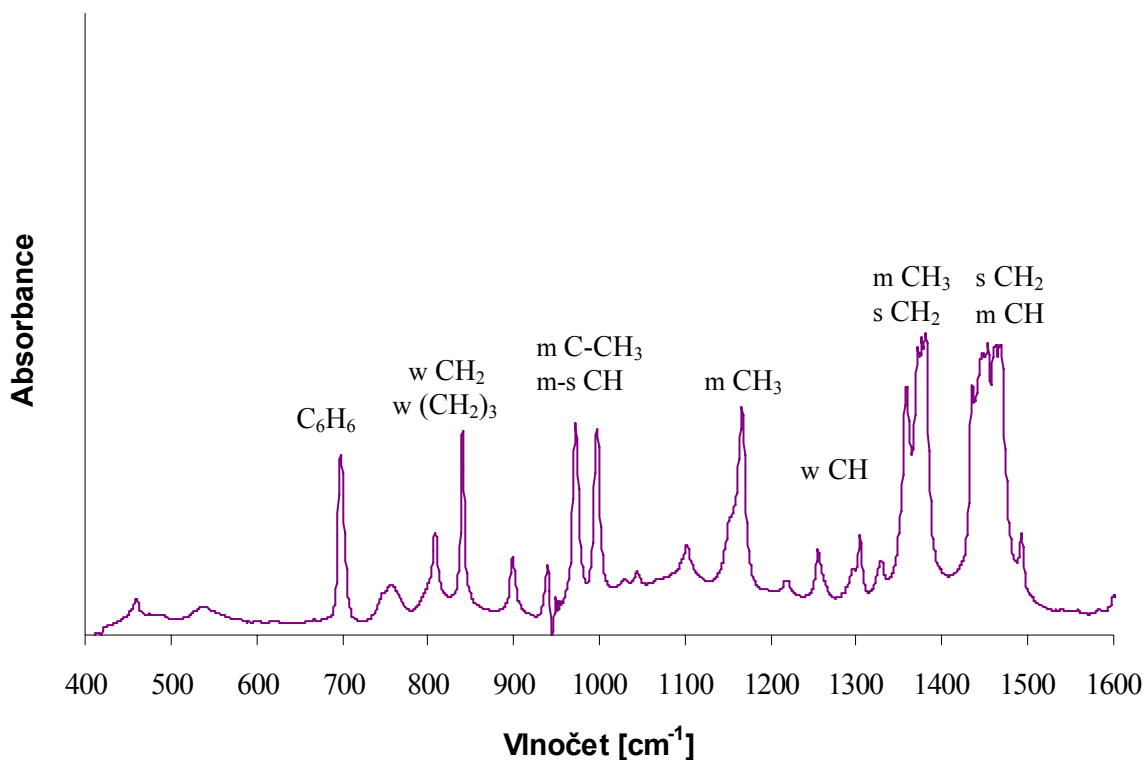
5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Měření FT-IR pro kvalitativní analýzu

FT-IR spektroskopie byla použita ke kvalitativnímu zhodnocení, zda je ve vzorcích přítomen naroubovaný styren, kdy pík při 700 cm^{-1} je přiřazen vibracím benzenového jádra v PS. Na obr.8 je zřetelně vidět, že u vzorku nemodifikovaného polypropylenu rozpuštěného ve vroucím xylenovém roztoku a sráženého do acetonu není přítomen pík při 700 cm^{-1} pro vibrace benzenového jádra PS.



Obr.8: FT-IR spektrum nemodifikovaného PP přesráženého do acetonu. Při vlnové délce 700 cm^{-1} není přítomen pík pro vibrace benzenového jádra styrenu. Při vlnové délce 1170 cm^{-1} je pozorován absorpční pík pro vibrace skupiny $-\text{CH}_3$, který je píkem srovnávacím.



Obr.9: FT-IR spektrum PP modifikovaného styrenem určené ke kvalitativní charakterizaci s obsahem 0,5 hm% Luperoxu 101 a 20 hm% St. Při vlnové délce 700 cm^{-1} je pozorován pík pro vibrace benzenového jádra styrenu. Srovnávacím píkem je pík vibrací vazebné skupiny $-\text{CH}_3$ při 1170 cm^{-1} .

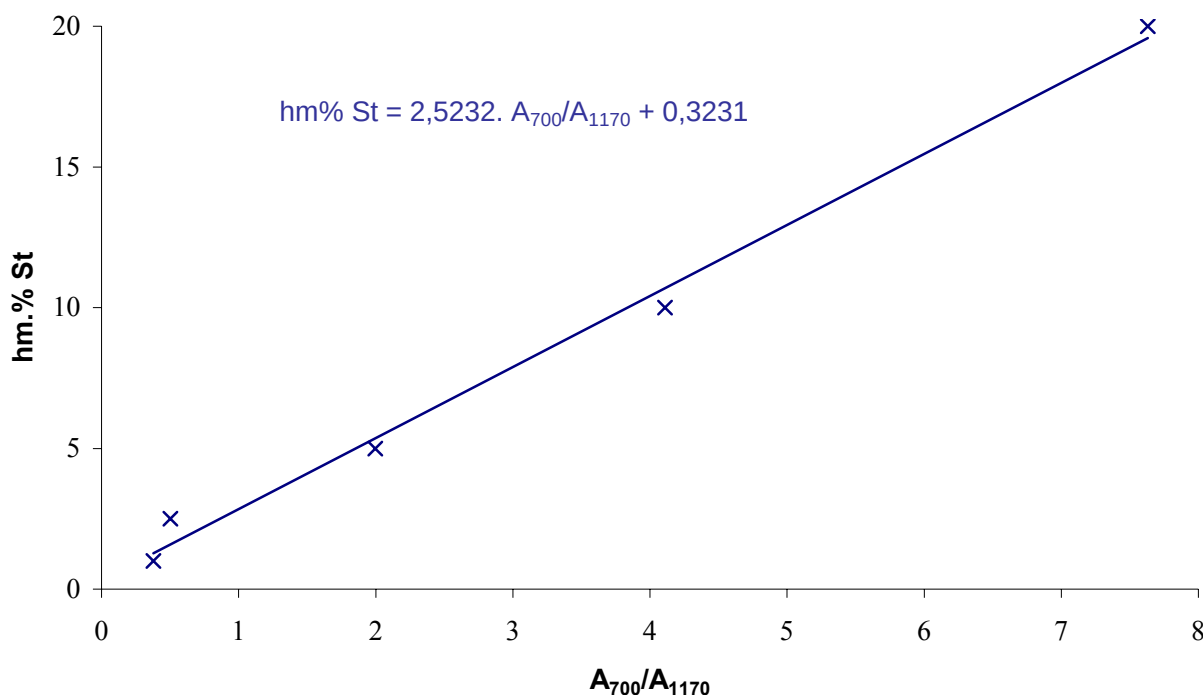
Pík při 850 cm^{-1} je přiřazen weak-medium vibracím skupin $-\text{CH}_2$ a $-(\text{CH}_2)_3$, píky v oblasti 1000 cm^{-1} jsou přiřazeny medium vibracím skupiny $-\text{C}-\text{CH}_3$ a medium-stretching vibracím skupiny $-\text{CH}$. Pík v oblasti 1170 cm^{-1} je přiřazen medium vibracím skupině $-\text{CH}_3$ a píky v oblasti 1250 a 1300 cm^{-1} jsou přiřazeny wagging vibracím skupiny $-\text{CH}$. Pík v oblasti 1370 cm^{-1} je přiřazen medium vibracím skupiny $-\text{CH}_3$ a stretching vibracím skupiny $-\text{CH}_2$ a pík v oblasti 1450 cm^{-1} je přiřazen stretching vibracím skupiny $-\text{CH}_2$ a medium vibracím skupiny $-\text{CH}$ [4, 14].

5.2 FT-IR analýza polypropylenu modifikovaného styrenem s různými koncentracemi iniciátoru

FT-IR spektroskopie byla použita ke kvalitativnímu i kvantitativnímu stanovení obsahu styrenových jednotek v polypropylen. Nepřečištěné vzorky PP modifikovaného styrenem obsahují nezreagovaný styren, homopolymer PS a kopolymer PP-g-PS. Vzorky PP modifikovaného styrenem přesrážené do ethanolu obsahují homopolymer PS a kopolymer PP-g-PS. Přesrážením vzorků do ethanolu byl tedy odstraněn podíl nezreagovaného styrenu. Vzorky přesrážené do acetonu obsahují čistý kopolymer PP-g-PS. Přesrážením vzorků do acetonu byl tedy odstraněn homopolymerní podíl polystyrenu. Stupeň naroubování styrenu byl stanoven s využitím poměru integrálních intenzit vibrací benzenového jádra při 700 cm^{-1} a píku vibrací $-\text{CH}_3$ skupiny při 1170 cm^{-1} .

Kalibrační křivka (obr.10) byla připravena pro zvolené hmotnostní obsahy (1, 5, 10 a 20 hm%) styrenových jednotek ve vzorcích modifikovaného polypropylenu. Vzorek s obsahem 2,5 hm% PS byl připraven jako kontrolní, který zjištěnou kalibrační křivku vyvažuje. Z kalibrační křivky byla

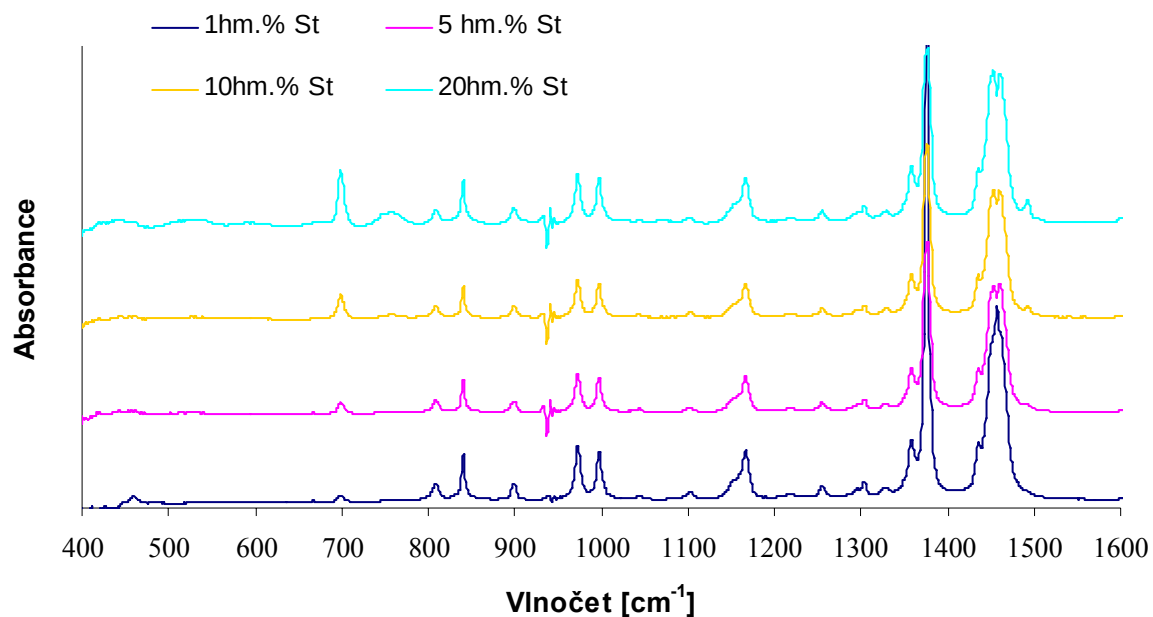
vypočítána rovnice přímky, ze které jsou počítány hmotnostní procenta obsahu styrenových jednotek ve vzorku. Rovnice kalibrační křivky pro výpočet skutečného obsahu styrenových jednotek je $\text{hm}\% \text{ST} = 2,5232 \cdot A_{700} / A_{1170} + 0,3231$. Koeficient spolehlivosti pro kalibrační křivku je 0,99.



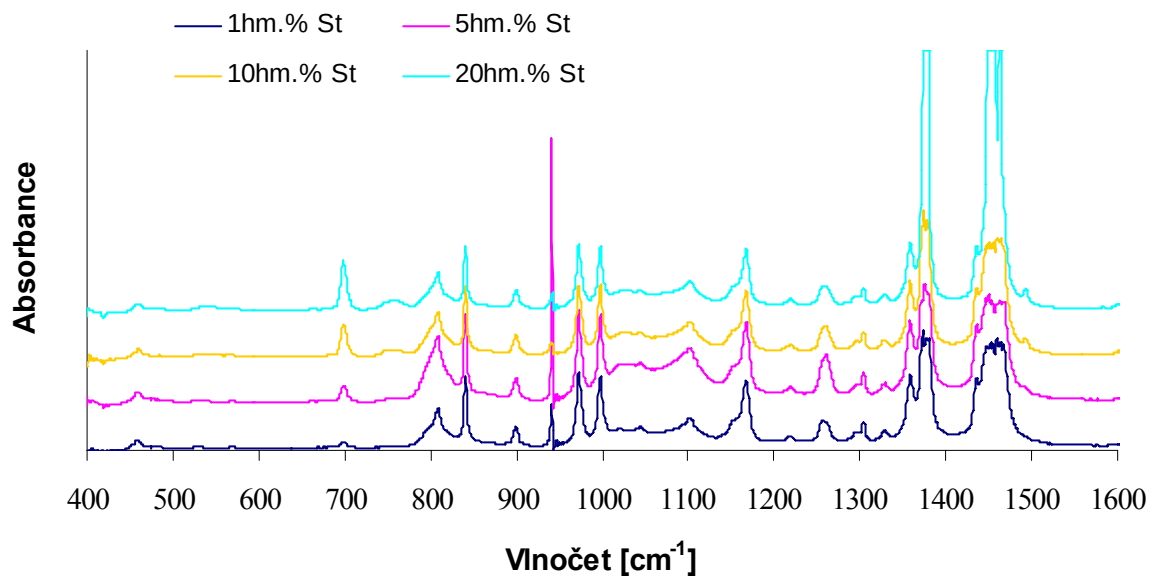
Obr.10: Kalibrační křivka směsi PP/PS pro obsahy 1; 2,5; 5; 10 a 20 hm% PS ve vzorcích 1K až 20K

5.2.1 Koncentrace iniciátoru 0,1 hm%

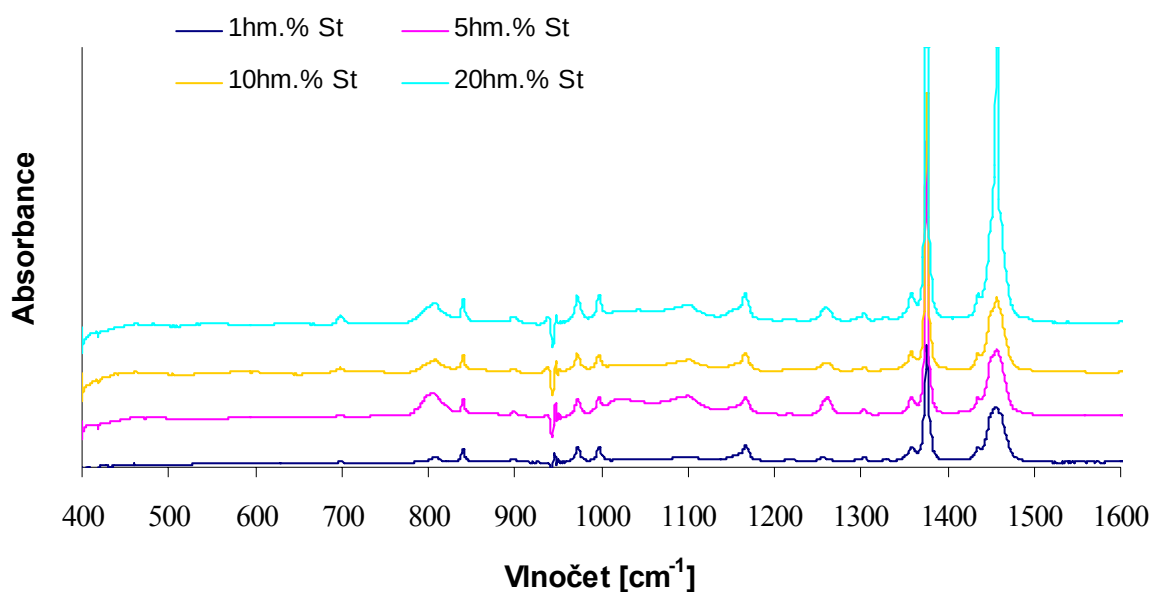
Na obr.11, 12 a 13 jsou srovnány vzorky modifikovaného PP s obsahem 0,1 hm% DCP a 1, 5, 10 a 20 hm% styrenu. Je zřetelně vidět zvyšující se intenzita píku při 700 cm^{-1} pro vibraci benzenového jádra. Rostoucí intenzity mají také píky při 810, 840, 980, 1000, 1170 a 1450 cm^{-1} , které jsou společné pro vibrace náležící polypropylenu i styrenových jednotek. Pík při 1170 cm^{-1} , který je charakteristický pro vibrace vazebné skupiny $-\text{CH}_3$ je píkem srovnávacím.



Obr.11: FT-IR spektra nepřečištěných vzorků 1D 1, 2D 5, 3D 10 a 4D 20 PP modifikovaného styrenem pro obsah 0,1 hm% DCP. Při 700 cm^{-1} roste intenzita píku pro vibrace benzenového jádra se zvyšujícím se obsahem styrenových jednotek ve vzorku.

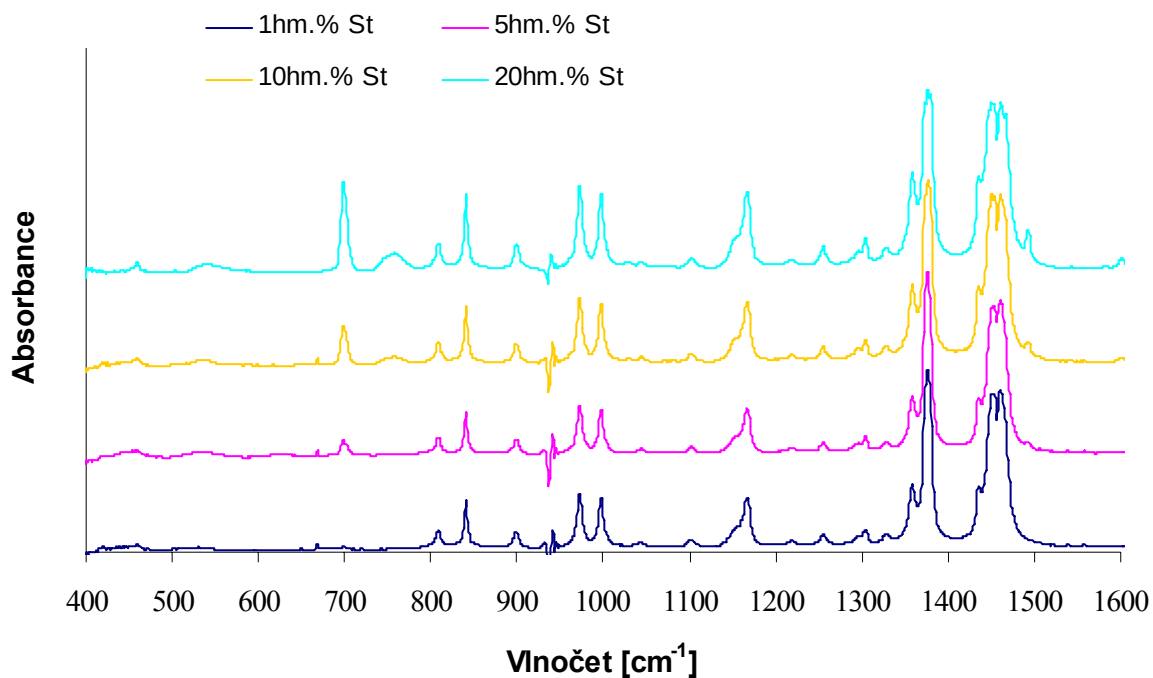


Obr.12: FT-IR spektra vzorků 1D 1, 2D 5, 3D 10 a 4D 20 PP modifikovaného styrenem, přesrážených do ethanolu pro obsah 0,1 hm% DCP. Po odstranění nezreagovaného styrenu je zřetelněji vidět zvyšující se intenzita píku při 700 cm^{-1} pro vibrace benzenového kruhu.

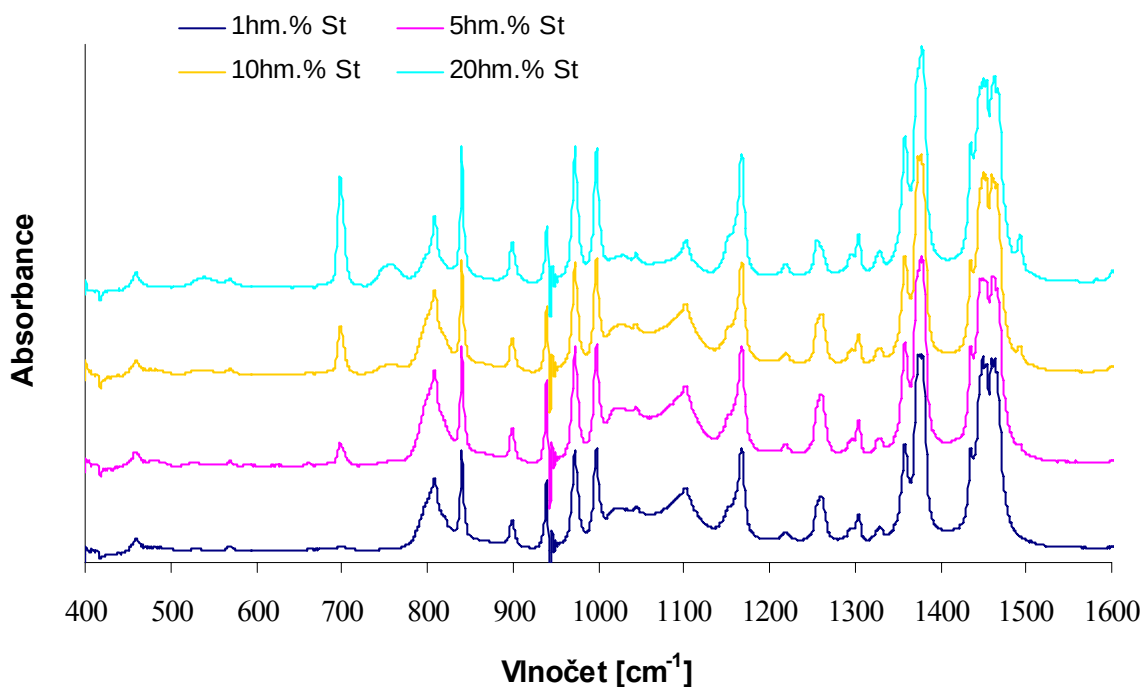


Obr.13: FT-IR spektra vzorků 1D 1, 2D 5, 3D 10 a 4D 20 PP modifikovaného styrenem přesrážených do acetonu pro obsah 0,1 hm% DCP. Po odstranění homopolymerního podílu PS ze vzorků jsou vidět poměrně malé intenzity píků při 700 cm^{-1} .

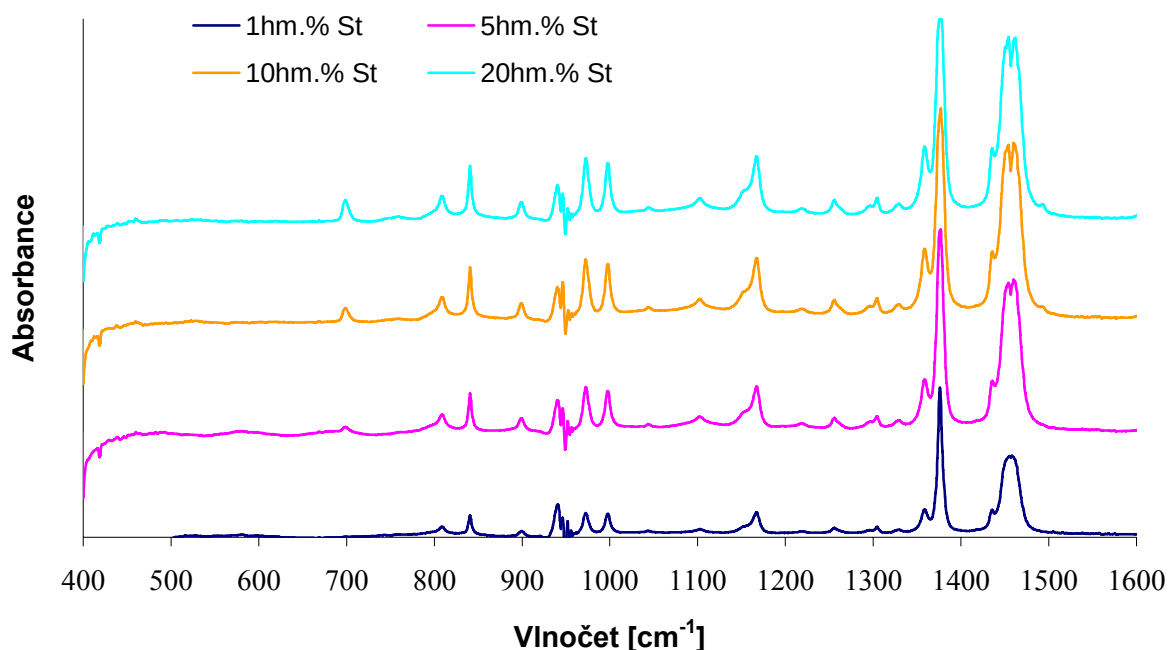
Na obr.14, 15 a 16 jsou srovnány vzorky modifikovaného PP s obsahem 0,1 hm% Luperoxu 101 pro obsah styrenu 1, 5, 10 a 20 hm%. Je zřetelně vidět rostoucí pík v oblasti 700 cm^{-1} pro vibraci benzenového jádra. Pík při 1170 cm^{-1} pro vibrace skupiny $-\text{CH}_3$ je použit jako srovnávací pík. Píky s rostoucími intenzitami v oblastech 810, 840, 980, 1000, 1170 a 1450 cm^{-1} jsou společné pro vibrace přítomné v polypropylenu i ve styrenu.



Obr.14: FT-IR spektra nepřečištěných vzorků 1L 1, 2L 5, 3L 10 a 4L 20 PP modifikovaného styrenem pro obsah 0,1 hm% Luperoxu 101. Při 700 cm^{-1} jsou pozorovány zvyšující se intenzity píků pro vibrace benzenového jádra se zvyšujícím se obsahem styrenových jednotek ve vzorcích.



Obr.15: FT-IR spektra vzorků 1L 1, 2L 5, 3L 10 a 4L 20 PP modifikovaného styrenem přesrážených do ethanolu pro obsah 0,1 hm% Luperoxu 101. Po odstranění nezreagovaného styrenu je zřetelněji vidět zvyšující se intenzita píku při 700 cm^{-1} pro vibrace benzenového kruhu.



Obr.16: FT-IR spektra vzorků 1L 1, 2L 5, 3L 10 a 4L 20 PP modifikovaného styrenem přesrážených do acetonu pro obsah 0,1 hm% Luperoxu 101. Píky při 700 cm⁻¹ náleží vibracím benzenového jádra.

V tab.3 jsou srovnány vzorky modifikovaného polypropylenu po jednotlivých přečištění. Nepřečištěné vzorky PP-g-PS obsahují kopolymer PP-g-PS spolu s nezreagovaným styrenem. Vzorky PP-g-PS srážené do ethanolu obsahují kopolymer PP-g-PS spolu s homopolymerem PS. Vzorky PP-g-PS srážené do acetonu obsahují čistý kopolymer PP-g-PS.

Tab.3: Obsah naroubovaného styrenu v PP pro 0,1 hm% iniciátoru [ω_0 = přidáný styren; ω = zjištěný obsah styrenových jednotek]

	ω_0 [hm%]	ω [hm%]	
		DCP	Luperox 101
Nepřečištěný vzorek PP-g-PS	1	1,00	0,53
	5	1,90	1,98
	10	2,10	3,58
	20	6,24	6,15
Vzorek PP-g-PS srážený do ethanolu	1	0,74	0,51
	5	1,49	1,64
	10	3,04	2,77
	20	4,65	4,76
Vzorek PP-g-PS srážený do acetonu	1	0,64	0,32
	5	1,08	1,01
	10	1,52	1,58
	20	2,39	2,26

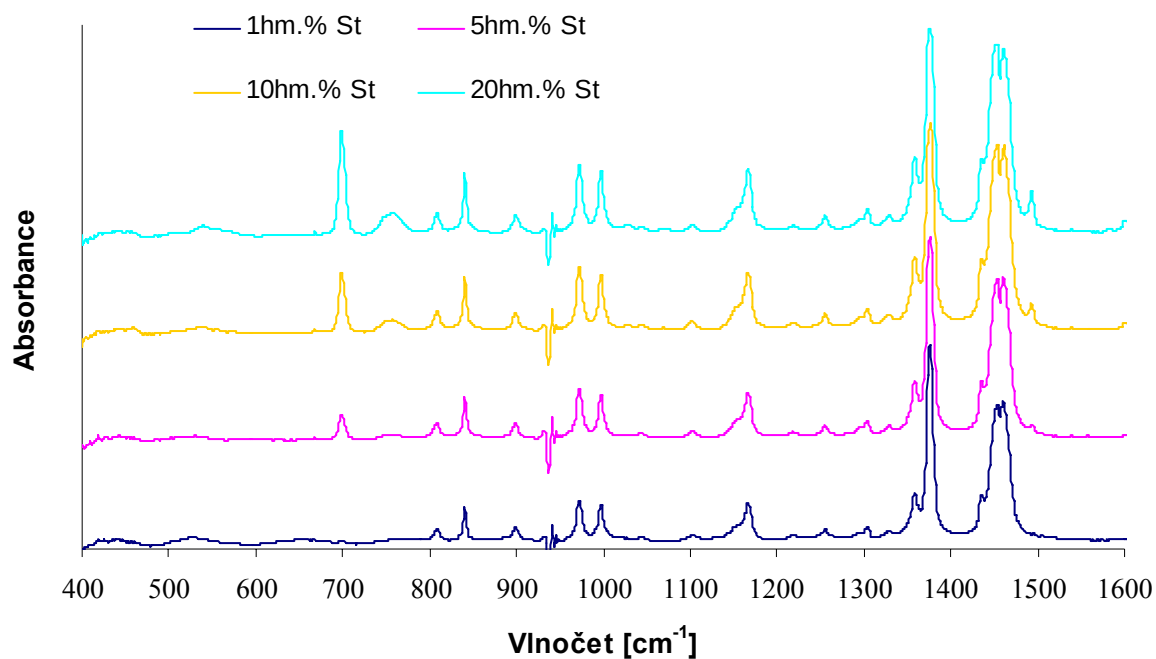
Z výsledků je zřejmé, že po jednotlivých přečištěních byl obsah styrenových jednotek v připravených vzorcích snížen. Je tedy potvrzeno, že přesrážením xylenového roztoku do ethanolu je odstraněn nezreagovaný styren a přesrážením xylenového roztoku do acetonu je odstraněn homopolymer styrenu.

Například pro nepřečištěný vzorek 4L 20 s nejvyšším obsahem přidaného styrenu (20 hm%) pro koncentraci Luperoxu 101 0,1 hm% je obsah naroubovaných styrenových jednotek 6,15%. Po odstranění nezreagovaného styrenu ze vzorku 4L 20 je obsah naroubovaných styrenových jednotek 4,76% a po odstranění homopolymerního podílu PS jen 2,26%. Z celkového množství 20 hm% přidaného styrenu se tedy naroubovalo jen asi 11,3% styrenových jednotek. Zbytek přítomný ve vzorku 4L 20, tedy 88,7%, přidaného styrenu tvořil homopolymerní PS a nezreagovaný ST. Malé procento naroubování styrenových jednotek na PP může být způsobeno odpařováním roztoku styrenu během roubovací reakce z mixeru, a tím snížení skutečně přidaného množství ST, ale také nízkou koncentrací iniciátoru. Nízká koncentrace iniciátoru by mohla způsobit upřednostnění iniciace tvorby homopolymeru PS před iniciací roubovací reakce. Tato situace může nastat i pro ostatní připravené vzorky s obsahem iniciátoru 0,1 hm%.

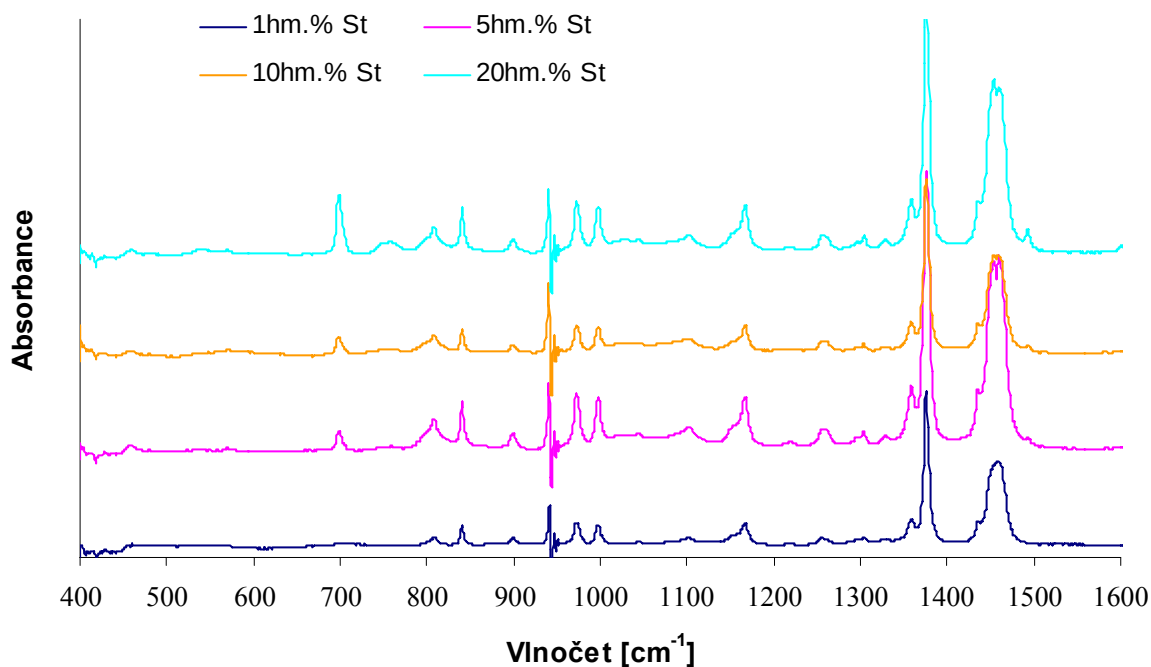
V porovnání jednotlivých procent naroubovaného polystyrenu pro obsah iniciátoru 0,1 hm% DCP a Luperoxu 101 u vzorků PP-g-PS srážených do acetonu jsou hodnoty pro vzorky 2D 5 a 2L 5, 3D 10 a 3L 10 a pro 4D 20 a 4L 20 podobné. Lze tedy usuzovat, že u vzorků 2D 5 a 2L 5, 3D 10 a 3L 10 mají iniciátory DCP a Luperox 101 přibližně stejnou účinnost. Procenta naroubovaného styrenu se liší u vzorků 1D 1 a 1L 1. U vzorků 1D 1 a 1L 1 bylo přidáno velmi malé množství styrenu a je tedy možné, že i velmi malým odpařením styrenu při roubovací reakci prováděné v mixeru jsou způsobeny patrnější rozdíly mezi vzorky.

5.2.2 Koncentrace iniciátoru 0,5 hm%

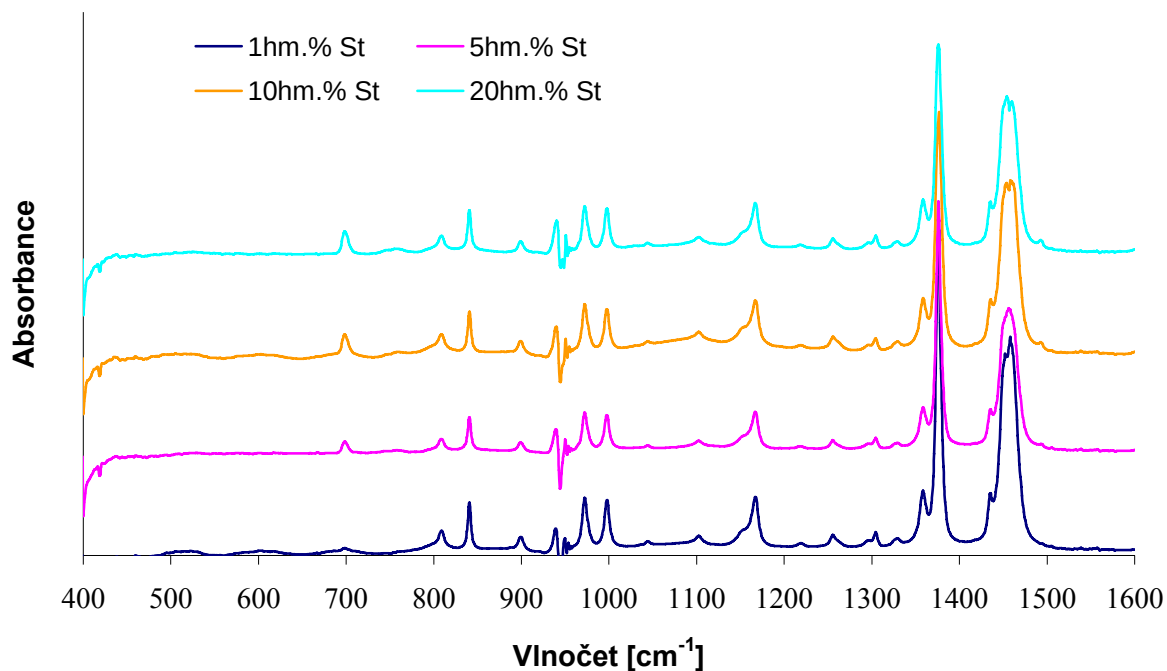
Na obr.17, 18 a 19 jsou srovnány vzorky modifikovaného PP s obsahem 0,5 hm% DCP pro obsah 1, 5, 10 a 20 hm% styrenu. Pro zhodnocení kvantity přítomných styrenových jednotek je použito srovnání intenzit píků při 700 cm^{-1} pro vibrace benzenového jádra s intenzitami píků při 1170 cm^{-1} pro vibrace vazebné skupiny $-\text{CH}_3$. Intenzity píků při 810, 840, 980, 1000 a 1450 cm^{-1} se také zvyšují. Jsou společné vibracím polypropylenových i styrenovým jednotkám.



Obr.17: FT-IR spektra nepřečištěných vzorků 5D 1, 6D 5, 7D 10 a 8D 20 PP modifikovaného styrenem pro obsah 0,5 hm% DCP. Při 700 cm^{-1} výrazně roste intenzita píku se zvyšujícím se obsahem polystyrenu ve vzorku.

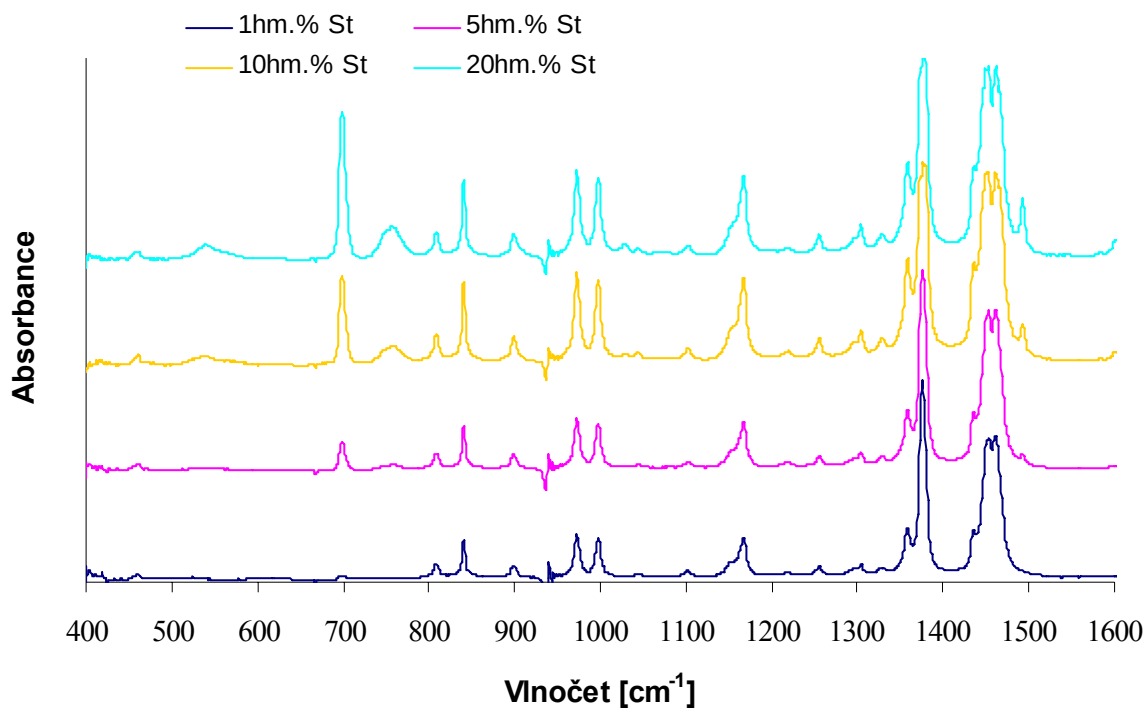


Obr.18: FT-IR spektra vzorků 5D 1, 6D 5, 7D 10 a 8D 20 PP modifikovaného styrenem přesrážených do ethanolu pro obsah 0,5 hm% DCP. Pík při 700 cm^{-1} se zvyšující se intenzitou je přiřazen vibracím benzenového jádra.

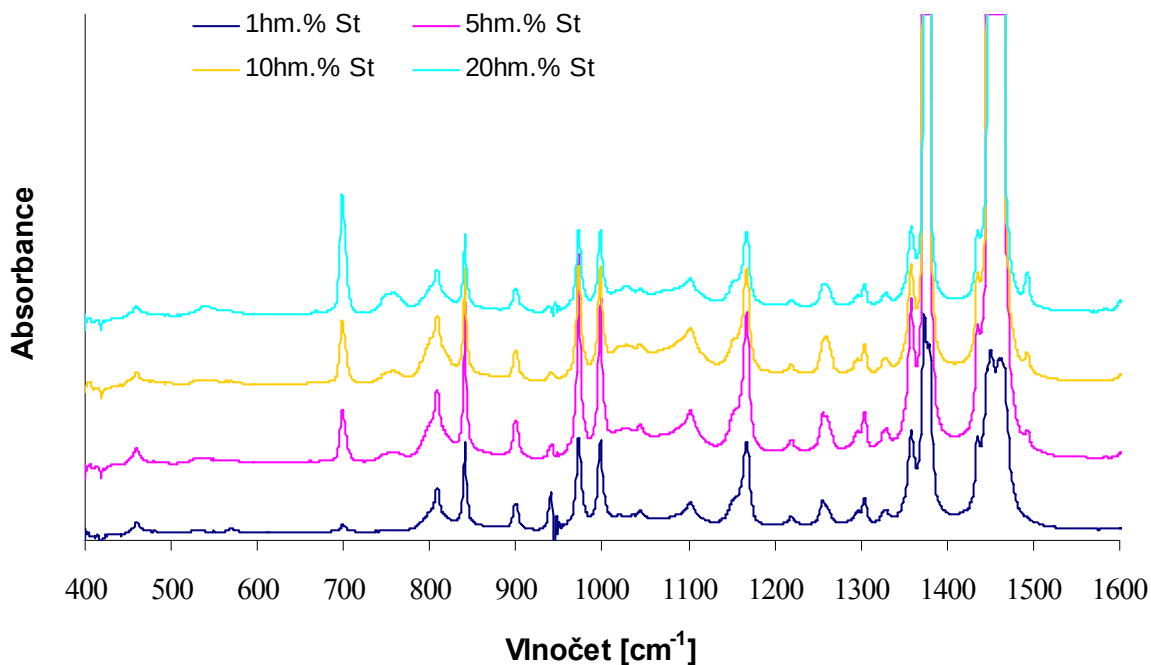


Obr.19: FT-IR spektra vzorků 5D 1, 6D 5, 7D 10 a 8D 20 PP modifikovaného styrenem přesrážených do acetonu pro obsah 0,5 hm% DCP. Po odstranění homopolymerního PS ze vzorků jsou vidět poměrně malé zvyšující se intenzity píků při 700 cm^{-1} .

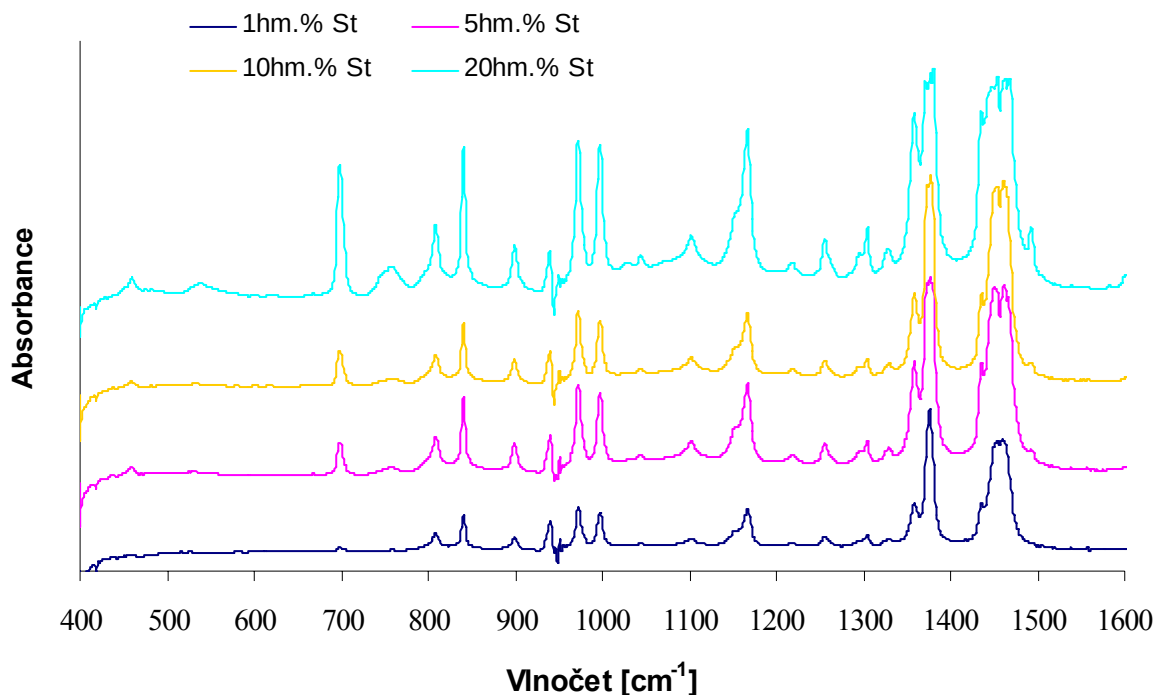
Na obr. 20, 21 a 22 jsou srovnány vzorky modifikovaného PP s 0,5 hm% Luperoxu 101 pro obsah styrenu 1, 5, 10 a 20 hm%. Vibrace benzenového jádra píků se zvyšující se intenzitou je pozorovatelná při 700 cm^{-1} . Zvyšující se intenzity píků při 810, 840, 980, 1000 a 1450 cm^{-1} jsou společné pro vibrace polypropylenu i styrenových jednotek.



Obr.20: FT-IR spektra nepřečištěných vzorků 5L 1, 6L 5, 7L 10 a 8L 20 PP modifikovaného styrenem pro obsah 0,5 hm% Luperoxu 101. Při 700 cm^{-1} se zvyšuje intenzita píků pro vibrace benzenového jádra velmi výrazně se zvyšujícím se obsahem styrenu ve vzorku.



Obr.21: FT-IR spektra vzorků 5L 1, 6L 5, 7L 10 a 8L 20 PP modifikovaného styrenem přesrážených do ethanolu pro obsah 0,5 hm% Luperoxu 101. Odstraněním nezreagovaného styrenu je zřetelněji vidět zvyšující se intenzita píku při 700 cm^{-1} pro vibrace benzenového kruhu.



Obr.22: FT-IR spektra vzorků 5L 1, 6L 5, 7L 10 a 8L 20 PP modifikovaného styrenem přesrážených do acetonu pro obsah 0,5 hm% Luperoxu 101. Při 700 cm^{-1} se zvyšuje intenzita píků se zvyšujícím se obsahem styrenu ve vzorku.

V tab.4 jsou srovnány vzorky modifikovaného polypropylenu po jednotlivých přečištění. Srážením horkého xylenolového roztoku vzorku do ethanolu je odstraněn nezreagovaný styren a následným srážením xylenolového roztoku do acetonu je odstraněn homopolymer PS. Produkt přesrážený do acetonu je tedy čistý kopolymer PP-g-PS.

Tab.4: Obsah naroubovaného styrenu v PP pro 0,5 hm% iniciátoru [ω_0 = přidáný styren; ω = zjištěný obsah styrenových jednotek]

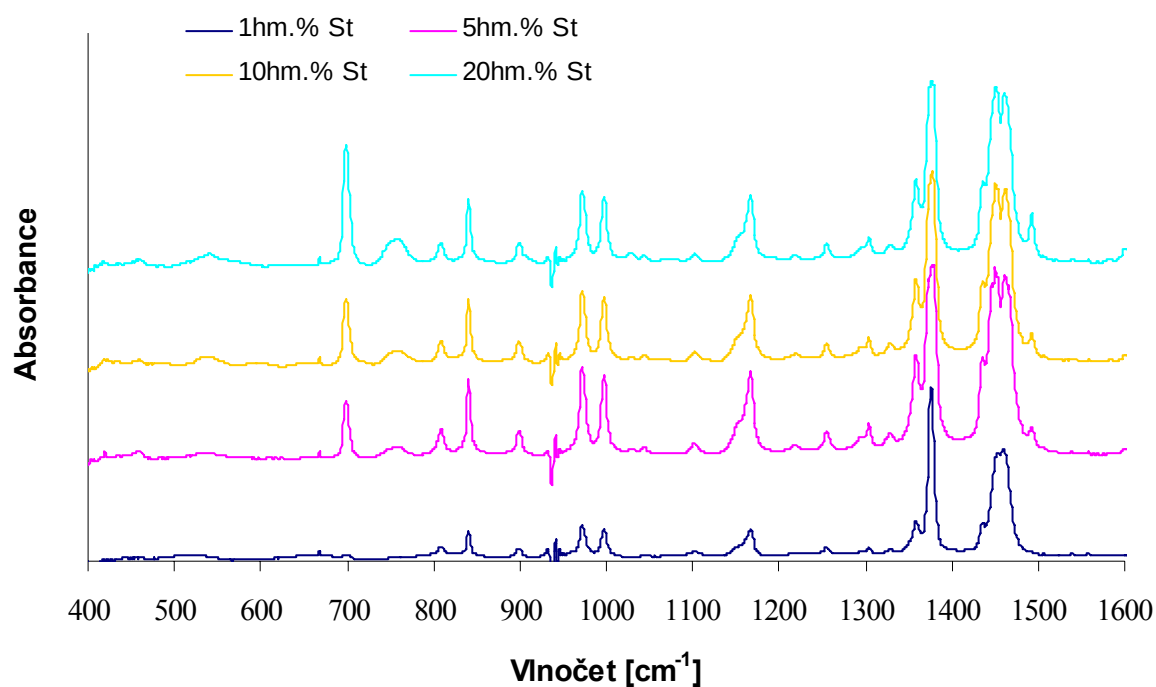
	ω_0 [hm%]	ω [hm%]	
		DCP	Luperox 101
Nepřečištěný vzorek PP-g-PS	1	0,53	0,88
	5	3,13	3,41
	10	5,46	5,69
	20	8,65	9,84
Vzorek PP-g-PS srážený do ethanolu	1	0,63	0,72
	5	2,34	2,15
	10	4,02	3,97
	20	7,00	8,29
Vzorek PP-g-PS srážený do acetonu	1	0,66	0,74
	5	1,86	1,67
	10	2,84	2,63
	20	2,99	1,70

Z výsledků je jasné patrné, že jednotlivým přečišťováním vzorků se obsah styrenových jednotek snižuje. V porovnání jednotlivých procent naroubovaného styrenu pro obsah iniciátoru 0,5 hm% DCP a Luperoxu 101 u vzorků PP-g-PS srážených do acetonu jsou hodnoty pro vzorky 5D 1 a 5L 1; 6D 5 a 6L 5 a pro 7D 10 a 7L 10 podobné. Lze tedy usuzovat, že u vzorků 5D 1 a 5L 1; 6D 5 a 6L 5 a u 7D 10 a 7L 10 mají iniciátory DCP a Luperox 101 přibližně stejnou účinnost. Procenta naroubovaného styrenu se liší u vzorků 8D 20 a 8L 20. Rozdíl může být způsoben částečným odpařením styrenu z mixeru během roubovací reakce, ale také vysokou koncentrací styrenu a tedy sníženou ochotou roubovat PP při vysoké koncentraci ST.

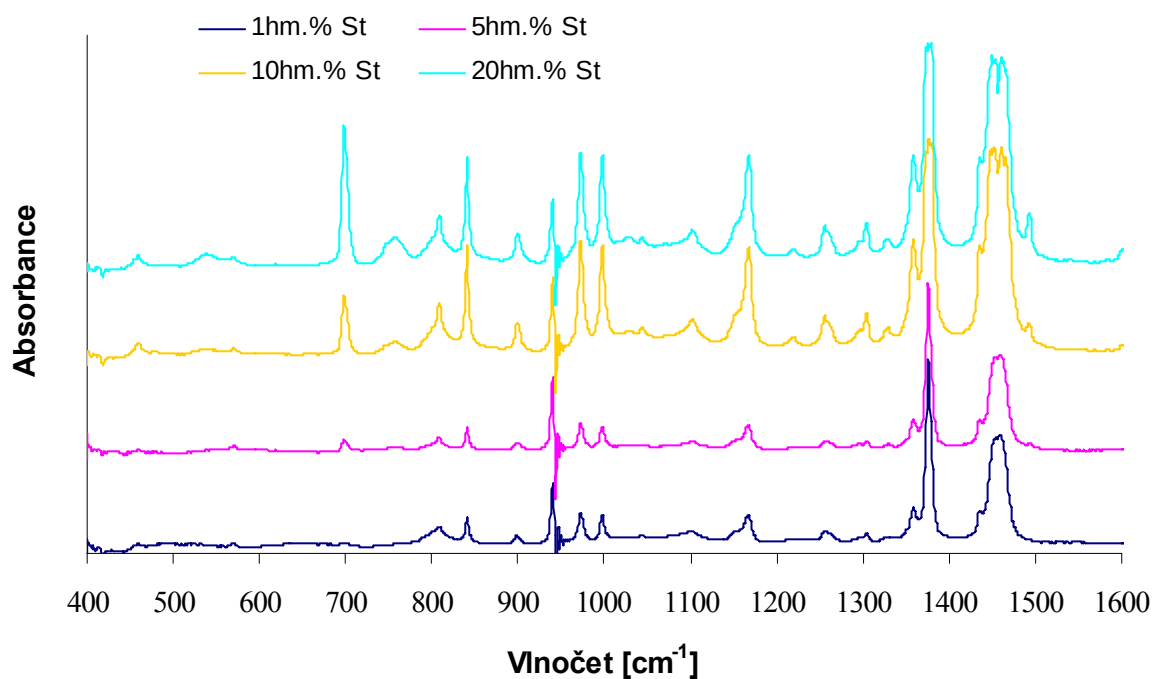
Pro vzorek 8L 20 s obsahem 0,5 hm% Luperoxu 101 a přidaným množstvím styrenu 20 hm% je vidět značný nárůst obsahu styrenových jednotek u nepřečištěného vzorku a vzorku sráženého do ethanolu. Obsah kopolymeru PP-g-PS je dokonce ve vzorku 8L 20 nižší než ve vzorku 4L 20, což značí, že kopolymerace byla efektivnější za použití stejného iniciátoru (Luperox 101) a stejného množství přidaného styrenu pro množství 0,1 hm% tohoto iniciátoru před použitím 0,5 hm% iniciátoru. Obdobné výsledky vykazují i ostatní vzorky s koncentrací iniciátoru 0,5 hm%. Dalo by se tedy předpokládat, že zvýšením koncentrace iniciátoru ve vzorku, se upřednostňuje tvorba homopolymeru PS před tvorbou kopolymeru PP-g-PS.

5.2.3 Koncentrace iniciátoru 1 hm%

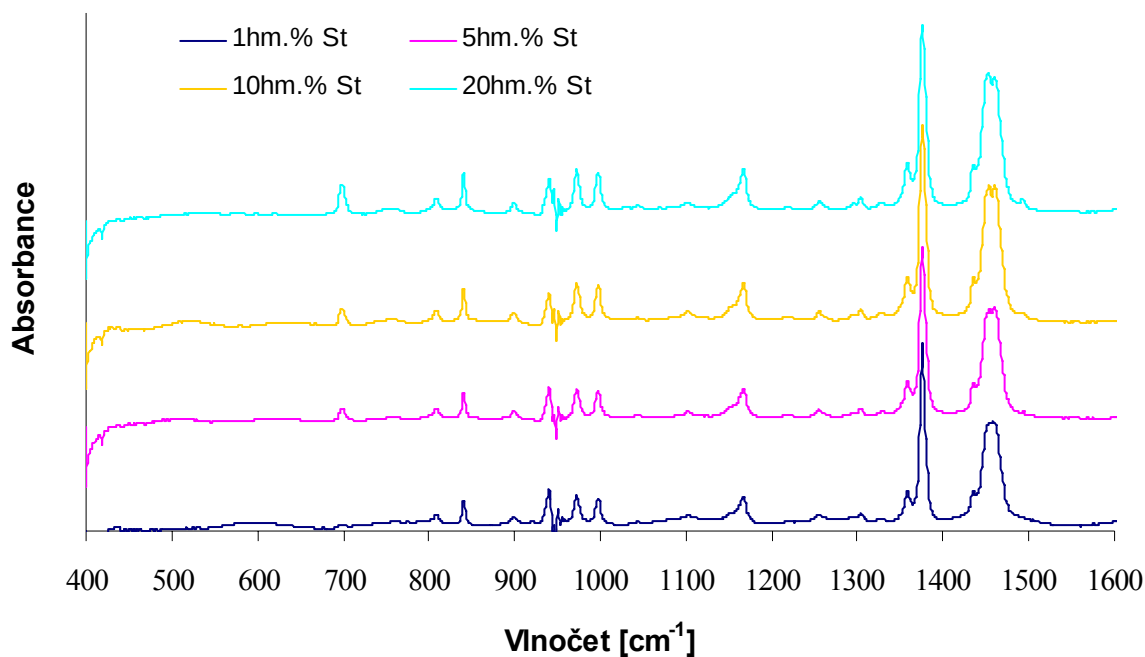
Na obr.23, 24 a 25 jsou srovnány vzorky modifikovaného PP s 1 hm% DCP pro obsah styrenu 1, 5, 10 a 20 hm%. Při 700 cm^{-1} je patrný pík se zvyšující se intenzitou pro vibraci benzenového jádra. Píky se zvyšujícími se intenzitami jsou také při 810, 840, 980, 1000 a 1450 cm^{-1} a jsou společné vibracím přítomným v polypropyleny i ve styrenových jednotkách. Pík při 1170 cm^{-1} pro vibrace – CH_3 je určen jako pík srovnávací.



Obr.23: FT-IR spektra nepřečištěných vzorků 9D 1, 10D 5, 11D 10 a 12D 20 PP modifikovaného styrenem pro obsah 1 hm% DCP. Při 700 cm^{-1} je velmi zřetelný pík se zvyšující se intenzitou pro vibrace benzenového jádra.

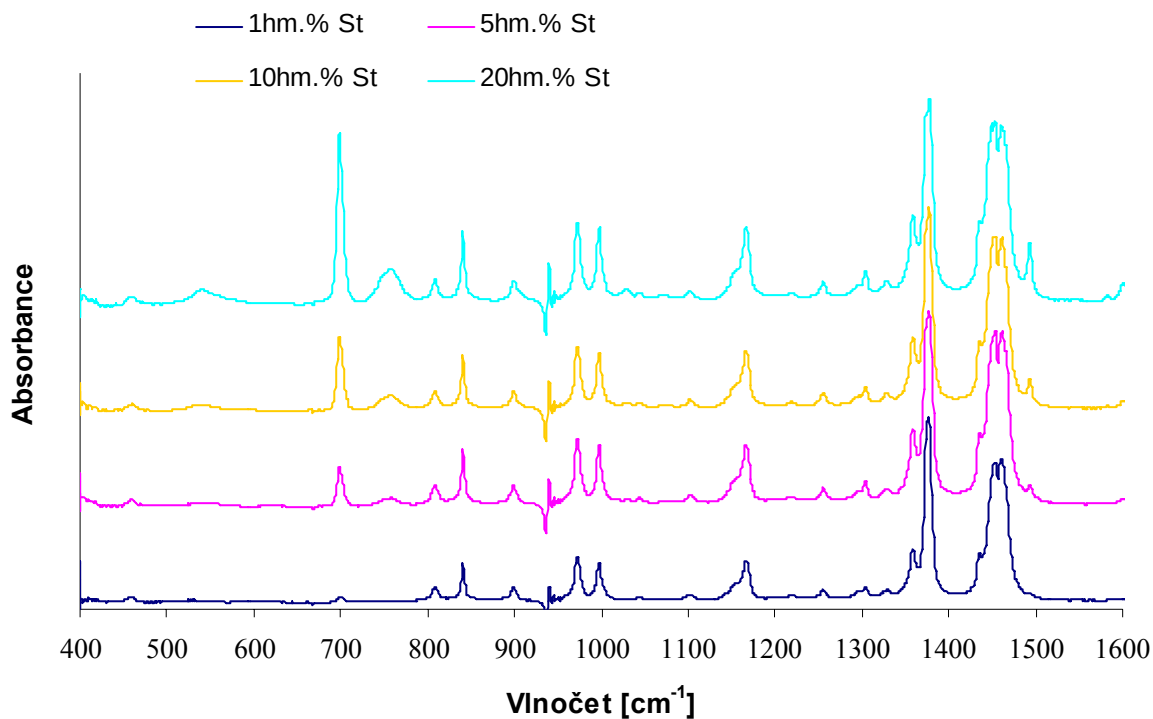


Obr.24: FT-IR spektra vzorků 9D 1, 10D 5, 11D 10 a 12D 20 PP modifikovaného styrenem přesrážených do ethanolu pro obsah 1 hm% DCP. Při 700 cm^{-1} roste absorpční pík pro vibrace benzenového jádra se zvyšujícím se obsahem styrenu ve vzorku.

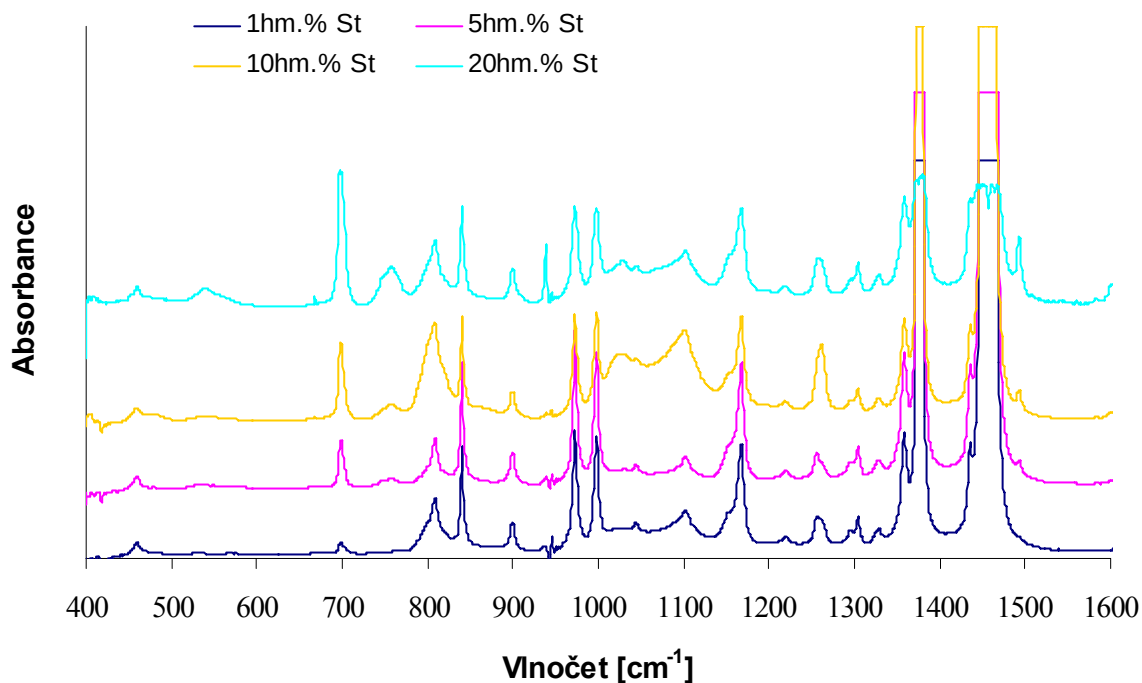


Obr.25: FT-IR spektra vzorků 9D 1, 10D 5, 11D 10 a 12D 20 PP modifikovaného styrenem přesrážených do acetonu pro obsah 1 hm% DCP. Po odstranění homopolymeru PS ze vzorků jsou vidět poměrně málo rostoucí intenzity píků při 700 cm^{-1} .

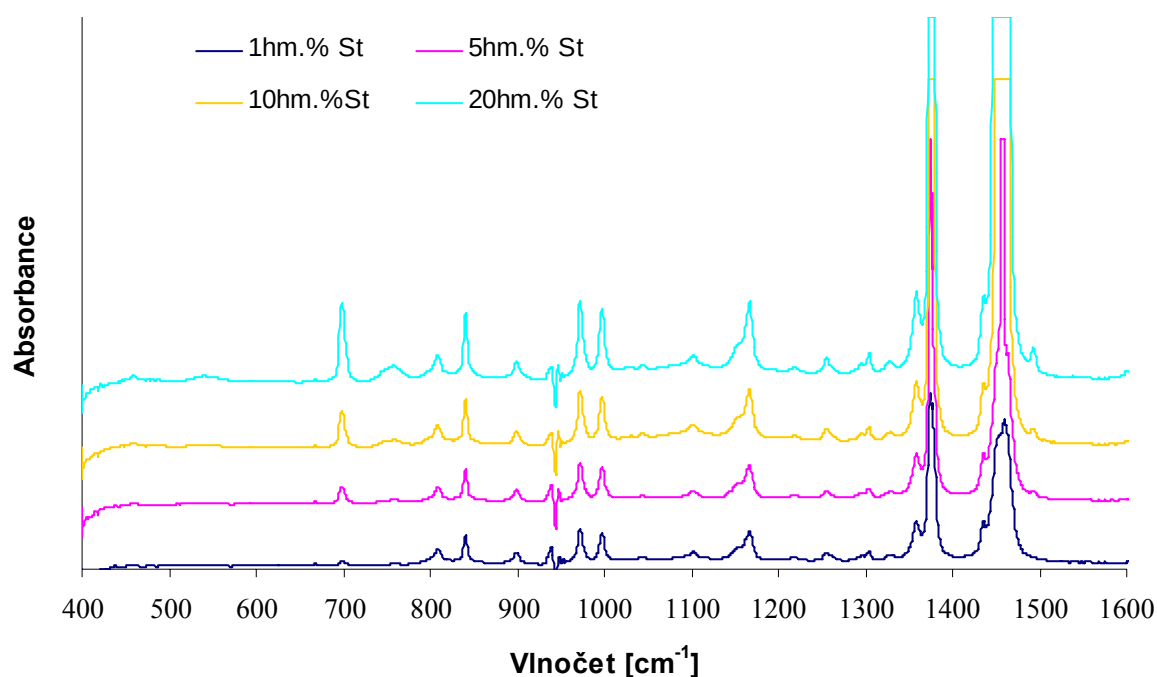
Na obr.26, 27 a 28 jsou srovnány vzorky modifikovaného polypropylenu s 1 hm% Luperoxu 101 pro obsah styrenu 1, 5, 10 a 20 hm%. Je pozorovatelný pík se zvyšující se intenzitou při 700 cm^{-1} pro vibraci benzenového jádra má. Rostoucí jsou také píky v oblasti 810, 840, 980, 1000 a 1450 cm^{-1} , které jsou společné vibracím polypropylenu i styrenovým jednotkám.



Obr.26: FT-IR spektra nepřečištěných vzorků 9D 1, 10D 5, 11D 10 a 12D 20 PP modifikovaného styrenem pro obsah 1 hm% Luperoxu 101. Při 700 cm^{-1} se zvyšuje intenzita píku pro vibrace benzenového kruhu se zvyšujícím se obsahem styrenu ve vzorku velmi výrazně.



Obr.27: FT-IR spektra vzorků 9D 1, 10D 5, 11D 10 a 12D 20 PP modifikovaného styrenem přesrážených do ethanolu pro obsah 1 hm% Luperoxu 101. Je pozorovatelný růst intenzity píku při 700 cm^{-1} pro vibrace benzenového jádra.



Obr.28: FT-IR spektra vzorků 9D 1, 10D 5, 11D 10 a 12D 20 PP modifikovaného styrenem přesrážených do acetonu pro obsah 1 hm% Luperoxu 101. Po odstranění homopolymerního PS ze vzorků jsou pozorovatelné zvyšující se intenzity píků při 700 cm^{-1} pro vibrace benzenového jádra.

V tab.5 jsou srovnány vzorky modifikovaného PP po jednotlivých přečištěních. Nepřečištěné vzorky PP-g-PS obsahují kopolymer PP-g-PS spolu s nezreagovaným ST a homopolymerním PS. Srážením vzorků do ethanolu je odstraněn nezreagovaný ST a srážením do acetonu homopolymer PS.

Tab.5: Obsah naroubovaného styrenu v PP pro 1 hm% iniciátoru [ω_0 = přidáný styren; ω = zjištěný obsah styrenových jednotek]

	ω_0 [hm%]	ω [hm%]	
		DCP	Luperox 101
Nepřečištěný vzorek PP-g-PS	1	0,66	1,07
	5	3,76	3,62
	10	5,28	6,92
	20	9,22	12,00
Vzorek PP-g-PS srážený do ethanolu	1	0,89	0,88
	5	2,56	2,25
	10	3,77	7,06
	20	6,98	8,58
Vzorek PP-g-PS srážený do acetonu	1	0,74	1,07
	5	0,99	2,24
	10	2,57	4,13
	20	3,89	6,00

Výsledky ukazují, že pro koncentraci 1 hm% iniciátoru je obsah styrenových jednotek ve vzorcích po jednotlivých přečištěních snížen. Avšak hmotnostní procenta naroubovaného styrenu jsou pro koncentraci 1 hm% iniciátoru výrazně vyšší než pro koncentrace 0,1 a 0,5 hm% iniciátoru.

V porovnání jednotlivých procent naroubovaného styrenu pro obsah iniciátoru 1 hm% DCP a Luperoxu 101 u vzorků PP-g-PS srážených do acetonu jsou hodnoty pro všechny vzorky odlišné. Rozdíly hodnot naroubovaného styrenu ukazují, že pro obsah iniciátoru 1 hm% je účinnost pro DCP a pro Luperox 101 odlišná. Iniciátor Luperox 101 v koncentraci 1 hm% je efektivnější při roubovací reakci, než iniciátor DCP.

Při porovnání vzorku 12L 20 (1 hm% Luperoxu 101) se vzorky 8L 20 (0,5 hm% Luperoxu 101) a 4L 20 (0,1 hm% Luperoxu 101) je u vzorku 12L 20 efektivita naroubování styrenových jednotek výrazně vyšší. Dalo by se tedy říci, že pro vyšší koncentraci iniciátoru je podpořena více reakce tvorby homopolymerního PS i roubovací reakce. Negativním vlivem při roubovací reakci je však odpařování styrenu při vysoké teplotě (200 °C) během reakce v mixeru.

6 ZÁVĚR

Bakalářská práce v teoretické části shrnuje dosavadní poznatky v přípravě roubovaného kopolymeru PP-g-PS, který je kompatibilizátorem směsí PP/PS a používá se při kompaundacích těchto směsí.

V experimentální části byl technikou reaktivního roubování připraven kopolymer PP-g-PS. Pomocí infračervené spektroskopie byla prokázána přítomnost styrenových jednotek v modifikovaném polypropyleny. Procenta naroubovaného styrenu a tedy i efektivnost iniciátorů dikumylperoxidu a Luperoxu 101 byla určována pomocí vibrací benzenového jádra při 700 cm^{-1} a pomocí vibrací methylových skupin při 1170 cm^{-1} .

Bylo pozorováno, že oba vybrané iniciátory dikumylperoxid i Luperox 101 mají přibližně shodnou účinnost pro koncentrace 0,1 hm% a 0,5 hm% iniciátoru. U obsahu 1 hm% iniciátoru je iniciátor Luperox pro roubovací reakci efektivnější než iniciátor dikumylperoxid. S rostoucím množstvím přítomného iniciátoru pro vzorek se stejným obsahem přidaného styrenu je pozorováno postupné zvyšování hodnot naroubovaných styrenových jednotek. Nárůst množství naroubovaných styrenových jednotek je však více významný s přidáním většího množství styrenu.

V příštím výzkumu doporučuji provádět současně stanovení obsahu homopolymerního PS i gravimetricky pomocí metody frakčního srážení. Metoda frakčního srážení spočívá v odpaření acetonu z filtrátu xyleneolového roztoku sráženého acetonem a následném srážení tohoto roztoku v ethanolu, čímž by mohl být získán homopolymerní polystyren obsažený ve vzorku.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Yi-Jun Sun, Richard J. G. Willemse, T. M. Liu a Warren E. Baker: In situ compatibilization of polyolefin and polystyrene using Friedel-Crafts alkylation through reactive extrusion. *Polymer*, 1998, vol. 39, no. 11, pp. 2201-2208. ISSN 0032-3861
- [2] Mónica F. Díaz, Silvia E. Barbosa, Numa J. Capiati: Improvement of mechanical properties for PP/PS blends by in situ compatibilization. *Polymer*, 2005, vol. 46, no. 16, pp. 6096-6101. ISSN 0032-3861
- [3] Xu-ming Xie, Xiao Zheng: Effect of addition of multifunctional monomers on one step reactive extrusion of PP PS blends. *Materials and Design*, 2001, vol. 22, pp. 11-14. ISSN 0264-1275
- [4] Ying Li, Xu-Ming Xie, Bao-Hua Guo: Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene. *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 8, pp. 3419-3425. ISSN 0032-3861
- [5] Yu Zhang, Yongping Huang, Kangcheng Mai: Crystallization and Dynamic Mechanical Properties of Polypropylene/Polystyrene Blends Modified with Maleic Anhydride and Styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 96, no. 6, pp. 2038-2045. ISSN 0021-8995
- [6] Petra Pötschke, Hauke Malz a Jürgen Pionteck: Influence of interfacial reaction on morphology in modified PP/PS blends. *Macromolecular Symposia*, 2000, vol. 149, no. 1, pp. 231-236. ISSN 1022-1360
- [7] Himanshu Asthana a K. Jayaraman: Surface coverage, rheology and morphology of copolymer modified PP/PS blends. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1998, vol. 79, pp. 23-24. ISSN 0743-0515
- [8] Ze Li, Yucai Ke, Youliang Hu: Study on a New Kind of Polypropylene-graft-polystyrene: Preparation and Application. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 93, no. 1, pp. 314-322. ISSN 0021-8995
- [9] Yanli Huo, Gabriel Groeninckx, Paula Moldenaers: Rheology and morphology of polystyrene/polypropylene blends with in situ compatibilization. *Rheologica Acta*, 2006, vol. 46, no. 4, pp. 507-520. ISSN 0035-4511
- [10] Lucia Caporaso, Nicola Iudici a Leone Oliva: Synthesis of Well-Defined Polypropylene-graft-polystyrene and Relationship between Structure and the Ability To Compatibilize the Polymeric Blends. *Macromolecules*, 2004, vol. 38, no. 11, pp. 4894-4900. ISSN 0024-9297
- [11] Liaoyun Zhang, Guoqiang Fan, Cunyue Guo, Jin-Yong Dong, Youliang Hu a Mingbao Huang: Synthesis of polypropylene graft copolymers from a hydroxyl-groups-containing polypropylene precursor via atom-transfer radical polymerization. *Polymer international*, 2006, vol. 55, no. 6, pp. 675-680. ISSN 0959-8103

[12] Nobuo Kawahara, Junji Saito, Shingo Matsuo, Hideyuki Kaneko, Tomoaki Matsugi, Shin-ichi Kojoh, Norio Kashiwa: New methodology for synthesizing polypropylene-graft-polystyrene (PP-g-PS) by coupling reaction with brominated polypropylene. *Polymer Bulletin*, 2007, vol. 59, no. 2, pp. 177-183. ISSN 0170-0839

[13] Tamás Fónagy, Ulrich Schulze, Hartmut Komber, Dieter Voigt, Jürgen Pionteck a Béla Iván: Poly(propylene-g-styrene) Graft Copolymers with Well-Defined Microstructure by Metallocene Catalyzed Copolymerization of Propylene with Allyl-Terminated Polystyrene Macromonomers. *Macromolecules*, 2007, vol. 40, no. 5, pp. 1401-1407. ISSN 0024-9297

[14] Peter R. Griffiths, James A. De Haseth: Fourier transform infrared spectrometry / 2nd ed. Hoboken : John Wiley & Sons, 2007. 529 s. : il. ISBN 978-0-471-19404-0

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ATRP	radikálová polymerace pomocí přenosu atomu
BBN	9-borabicyklo[3.3.1]nonan
cmc	kritická micelární koncentrace
^{12}C -NMR	^{12}C - nukleární magnetická rezonance
CTC	výměnný transportní komplex
DCP	dikumylperoxid
DEGDA	diethylen glykoldiakrylát
DMAP	dimethylaminofenol
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
E	ethylen
FTIR	infračervená spektroskopie s Furierovou transformací
GPC	gelová permeační chromatografie
GTL	glyceroltrilinoleát
^1H -NMR	^1H - nukleární magnetická rezonance
IR	infračervená spektroskopie
M_n	číselná molekulová hmotnost
M_w	hmotnostní molekulová hmotnost
MA	maleinanhydrid
MAO	methylaluminoxan
MFR	poměr indexu toku taveniny
MMA	methylmethakrylát
MS	methylstyren
PMDETA	pentamethyldiethylentriamin
PP	polypropylen
PS	polystyren
SEM	skenování elektronová mikroskopie
SMA	kopolymer maleinanhydrid-styren
ST	styren
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota měknutí
TMPTA	trimethylenpropantriakrylát
TPGDA	tripropylenglykoldiakrylát