

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

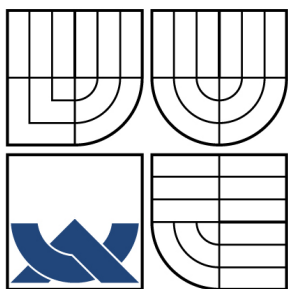
PŘÍPRAVA ROUBOVANÝCH PP S RŮZNOU KONCENTRACÍ MA A IA

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

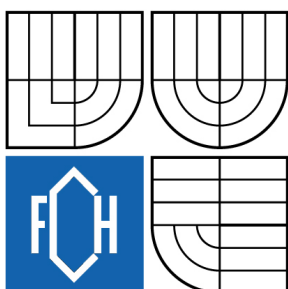
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUKÁŠ BĚŽÁK

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

PŘÍPRAVA ROUBOVANÝCH PP S RŮZNOU KONCENTRACÍ MA A IA

PREPARATION OF GRAFTED PP WITH DIFERENT CONCENTRATION OF MA AND IA

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

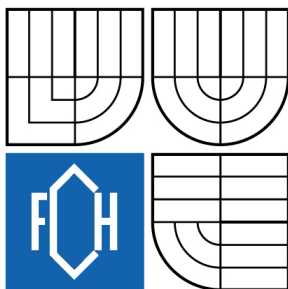
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUKÁŠ BĚŤÁK

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

FCH-BAK0159/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie materiálů

Student(ka)

Běťák Lukáš

Studijní program

Chemie a chemické technologie (B2801)

Studijní obor

Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)

Vedoucí bakalářské práce

Mgr. František Kučera, Ph.D.

Konzultanti bakalářské práce

Název bakalářské práce:

Příprava roubovaných PP s různou koncentrací MA a IA

Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše zaměřená na složení reakčních směsí pro roubování PP
- návrh metody roubování pro čtvrtprovozní postup
- příprava vzorků PP-g-MA a PP-g-IA
- analýza připravených vzorků
- shrnutí výsledků a závěr

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.

Lukáš Běťák
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 a srovnáním roubovaného polypropylenu v tavenině anhydridy karboxylových kyselin. V teoretické části byly shrnuty dosavadní poznatky týkající se radikálového roubování. V experimentální části byly připraveny vzorky polypropylenu roubovaného anhydridem kyseliny itakonové (IA) a maleinové (MA). Jako iniciátor byl použit 2,5-dimethyl-2,5-bis(*tert*-buthylperoxy)hexan (Luperox 101). Roubování bylo prováděno v mixéru Brabender, za podmínek 210 °C, 30 RPM, reakční doba 6 minut. Hmotnostní koncentrace roubovaných monomerů byla v rozmezí 0,25 hm % až 1 hm % PP. Bylo zjištěno, že stupeň konverze je závislý na poměru koncentrací iniciátoru a monomeru. Přítomnost navázaných anhydridů karboxylových kyselin v roubovaném PP byl v přečištěných vzorcích kvalitativně stanoven FTIR spektroskopií. Kvalitativní a kvantitativní stanovení obsahu vázaných karboxylových skupin a stupně konverze bylo provedeno pomocí acido-bazické titrace.

ABSTRACT

The bachelor thesis deal with a preparation and a characterization of polypropylene grafted with anhydrides carboxylic acids in a melt. A present knowledge about radical grafting was summarized in a theoretical part. Samples of polypropylene grafted with itaconic anhydride (IA) and maleic anhydride (MA) were prepared in the experimental part. 2,5-dimethyl-2,5bis(*tert*-buthylperoxy)hexane (Luperox 101) was used as a radical initiator. A Brabender mixer was used for experiment, conditions for grafting were 210 °C, 30 RPM and 6 min. Weight concentration of grafted monomer was in range 0,25 wt % - 1 wt %. It was found that a degree of conversion depended on concentration ratio of initiator to monomer. Attached carboxylic groups to polypropylene backbone were confirmed by FTIR spectroscopy. The percentage of grafting was determined by acid-base titration.

KLÍČOVÁ SLOVA

roubování, dvoušnekový exsudér, polypropylen, reaktivní extruze

KEYWORDS

grafting, twin screw extruder, polypropylene, reactive extrusion

BĚTÁK, L. *Příprava roubovaných PP s různou koncentrací MA a IA*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 30 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování: Chtěl bych poděkovat vedoucímu bakalářské práce panu Mgr. Františku Kučerovi, Ph. D. za poskytnutí cenných informací, osobního pohledu na tematiku a za věnovaný čas.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	SHRNUTÍ SOUČASNÝCH POZNATKŮ	7
2.1.1	Radikálová reakce	7
2.1.2	Typy používaných iniciátorů, vliv množství iniciátoru na roubovací reakci	9
2.1.3	Roubování anhydridu kyseliny itakonové, maleinové a vliv koncentrace monomeru na průběh roubovací reakce	11
2.1.4	Degradace polymeru vlivem β - štěpení, mechanického a termického namáhání, vedlejší reakce v tavenině	13
2.1.4.1	Radikálové štěpení řetězce polypropylenu	13
2.1.4.2	Degradace polymeru způsobena mechanickým namáháním	13
2.1.4.3	Vedlejší reakce snižující konverzi monomeru	14
2.1.5	Praktické aplikace roubovaného PP v kompozitech, vliv množství polárních skupin v polymerním řetězci na adhesivní vlastnosti	14
2.2	CÍL PRÁCE	17
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
3.1	MATERIÁLY	18
3.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	19
3.3	METODY	19
3.3.1	Příprava reakční směsi PP	19
3.3.2	Reakční podmínky pro přípravu vzorků PP-g-IA, PP-g-MA	19
3.3.3	Separace nenávaného anhydridu	19
3.3.4	Stanovení stupně konverze monomeru acido-bazickou titrací	20
3.3.5	Příprava filmů pro měření infračervené spektroskopie (FTIR)	20
3.3.6	FTIR spektroskopie	20
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	21
4.1	STANOVENÍ OPTIMÁLNÍ KONCENTRACE INICIÁTORU	21
4.2	PŘÍPRAVA, VYHODNOCENÍ VZORKŮ S RŮZNÝMI KONCENTRACEMI INICIÁTORU A MONOMERU	22
4.3	KVALITATIVNÍ POTVRZENÍ NAROUBOVANÝCH KARBOXYLOVÝCH SKUPIN POMOCÍ FTIR SPEKTROSKOPIE	24
4.4	FTIR DŮKAZ β – ŠTĚPENÍ V PRŮBĚHU ROUBOVÁNÍ PP	26
5	ZÁVĚR	27
6	LITERATURA	28
7	SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	30

1 ÚVOD

V chemické praxi se neustále setkáváme s potřebou a požadavkem na vývoj a návrh nových materiálů rozličných vlastností, které by rozšiřovaly paletu materiálů použitelných pro zcela nové a konkrétní aplikace. Mnohdy však snahy na vývoj nových materiálů končí již na teoretické úrovni, či jsou uskutečněny jen v laboratorních podmínkách, neboť by se zavedení nové výroby potýkalo s vysokými ekonomickými, tak i technologickými nároky. Z tohoto důvodu je ekonomicky a technologicky méně náročné se zaměřit na již vyráběné polymery a vhodnými post-reaktorovými úpravami dosáhnout požadovaných vlastností

Tento trend je nejvíce patrný u velkoobjemově vyráběných plastů. Proto nás nemůže nikterak překvapit, že je značná pozornost věnována právě úpravám polyolefinů, které jsou největší skupinou vyráběných syntetických polymerů a to především díky objemu výroby polyethylenu a polypropylenu [1, 2, 5].

Polypropylen, semikrystalický, termoplastický polyolefin, pro svou atraktivní kombinaci fyzikálních a mechanických vlastností a relativně nízkými výrobními náklady je využíván v řadě aplikací [1, 2]. Avšak jeho užití má některé limitující faktory, které vyplývají ze samotné struktury polypropylenu. Jeho semikrystalita a nepolární charakter řetězců omezuje jeho využití při přípravě polymerních směsí s amorfními polymery např. PE, nebo polymery obsahující v řetězci polární skupiny, kdy mezi řetězci polypropylenu a například polyethylentereftalátu by docházelo ke zvýšení mezifázového napětí [7] a také při přípravě kompozitních materiálů, u kterých by bylo jako vyztužujícího materiálu využíváno plniva s polárními skupinami na povrchu jednotlivých částic [4, 6, 14].

Tyto nevýhody lze vhodnými post reaktorovými úpravami znatelně potlačit. Jednou z možných obecně využívaných úprav je reaktivní extruze, kdy vhodně navrženým monomermi pozitivně ovlivníme mechanické a chemické vlastnosti polypropylenu. Vhodnými monomery mohou být polyvinylsilany, styren a monomery obsahující ve své struktuře karboxylovou skupinu, která zvýší polaritu polymeru a jeho využitelnost jako matrice kompozitních materiálů nebo kompatibilizátoru polymerních směsí [1, 2, 6, 7, 10 – 14, 16].

A právě radikálová reakce polypropylenu s monomery obsahující karboxylovou skupinu patří mezi značně využívané úpravy ke zlepšení adhesivních vlastností. Jako monomerní jednoty je využíváno karboxylových kyselin, jejich anhydridů nebo esterů. Upravený polymer je vhodným materiálem pro využití v kompozitních materiálech, popřípadě jako kompatibilizátor polymerních směsí.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 SHRUTÍ SOUČASNÝCH POZNATKŮ

2.1.1 Radikálová reakce

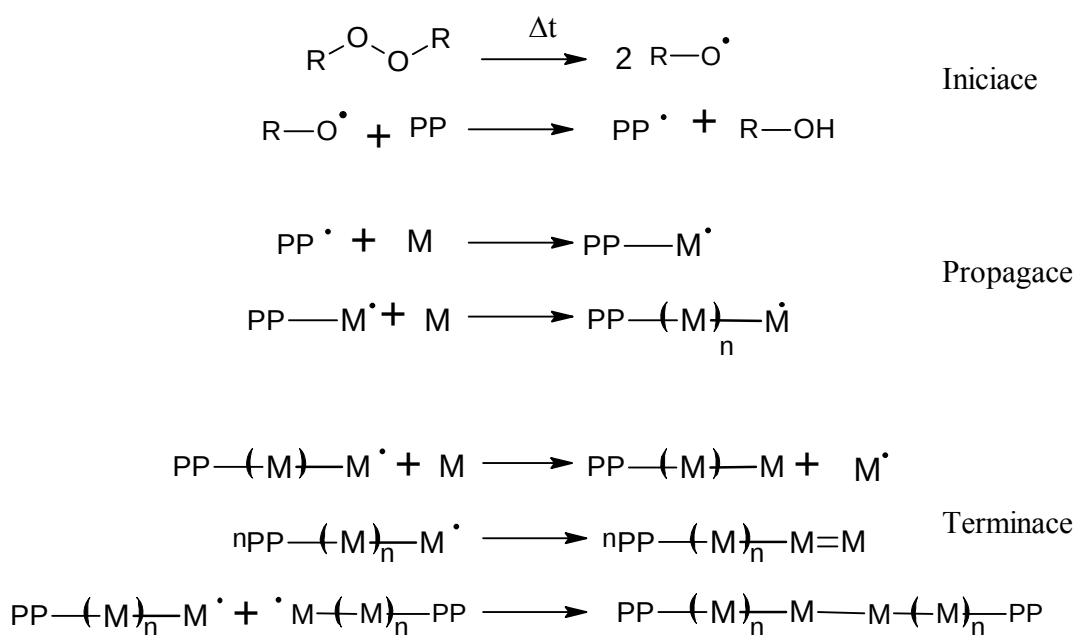
Roubování je převážně prováděno radikálovým mechanismem v tavenině. V laboratorních podmínkách je využíváno mixéru, jednošnekového extrudéru typu BUS nebo dvojšnekového extrudéru.

Průběh radikálové reakce můžeme obecně rozdělit na tři základní části, kterými jsou iniciace, propagace a terminace (Obr. 1).

Prvním stupněm radikálové polymerace je iniciace. K zahájení reakce se užívá organických peroxidů, u kterých dochází vlivem vyšší teploty k termickému rozpadu tepelně nestabilní O-O vazby [1, 4, 10]. Fragmentací molekuly peroxidu na slabé peroxy-skupině dochází ke vzniku primárního radikálu iniciátoru. Atakem primárního radikálu na molekulu monomeru dochází ke vzniku aktivního centra [20]. V PP řetězci je vznik aktivního centra doprovázen odštěpením protonu z terciálního uhlíku a tím dochází ke vzniku relativně stabilního makroradikálu [5].

Propagace je následným stupněm reakce, spočívající v neustále se opakující reakci aktivního centra s molekulou monomeru. V propagačním kroku dochází k prodlužování vznikajícího řetězce. Důležitým faktorem, ovlivňující délku řetězce, je propagační rychlost, která musí být alespoň o tři řády vyšší, než je terminační rychlost [20]. Při propagaci dochází při roubování PP k reakci monomeru s molekulou rostoucího makroradikálu.

Konečným stupněm radikálové polymerace je terminace. Je to fáze reakce, kdy dochází k zániku aktivních center a ke končení polymerace několika způsoby: rekombinací, disproportionací nebo inhibitory.



Obr. 1 Obecné schéma radikálové polymerace

$$\text{R-O-O-R} \xrightarrow{\Delta t} \text{R-O}^\bullet + \text{O}^\bullet\text{-R} \quad \text{Thermal decomposition}$$

$$\text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1 + \text{O}^\bullet\text{-R} \xrightarrow{\text{Hydrogen abstraction}} \text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1^\bullet + \text{O-R}$$

(I) IAH

$$\text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1^\bullet + \text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-R}_1 \xrightarrow{\text{IAH}} \text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1^\bullet + \text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-R}_1$$

(II) β -scission

$$\text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1^\bullet \xrightarrow{\beta\text{-scission}} \text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1^\bullet + \text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-R}_1$$

Propagation

$$\text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1^\bullet + \text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-R}_1 \xrightarrow{\text{Propagation}} \text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1^\bullet + \text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-R}_1$$

Termination

$$\text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1^\bullet + \text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-R}_1 \xrightarrow{\text{Termination}} \text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1 + \text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-R}_1$$

Disproportionation

$$\text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1^\bullet + \text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-R}_1 \xrightarrow{\text{Disproportionation}} \text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1 + \text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-R}_1$$

Recombination

$$\text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1^\bullet + \text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-R}_1 \xrightarrow{\text{Recombination}} \text{R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R}_1 + \text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-R}_1$$

Hopopolymerization

$$\text{R}^\bullet + n \text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-R} \xrightarrow{\text{Hopopolymerization}} \left[\text{R-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-R} \right]_n$$

8

2.1.2 Typy používaných iniciátorů, vliv množství iniciátoru na roubovací reakci

Otázka výběru vhodného iniciátoru a jeho množství je velmi důležitá, neboť přímo ovlivňuje roubovací proces. Obecně je ve výběru vhodného iniciátoru důležité zohlednit reakční podmínky, především teplotu, dobu reakce ve srovnání s poločasem rozpadu daného peroxidu při reakční teplotě.

Není vhodné, aby poločas rozpadu iniciátoru byl velice krátký, neboť by docházelo ke vzniku velkého množství radikálů v krátkém časovém úseku, což by převážně podporovalo β -štěpení samotného polymeru, tak i terminační rekombinační proces radikál-radikál, než samotný roubovací proces [4, 5, 8]. Ovšem přebytek iniciátoru má také jiný nevhodný efekt na samotný modifikovaný polymer, kdy následně dochází ke vzniku radikálů vlivem teploty nebo UV záření při následném zpracování a tím negativně působí na stabilitu upraveného polymeru a podmiňuje vznik degradačních procesů v polymeru. [4, 7].

Koncentrace použitého iniciátoru je důležitým parametrem, ovlivňující vlastní roubovací proces. Za předpokladu, že budeme vycházet z teoretického předpokladu, že veškeré množství primárních radikálů iniciátoru se bude účastnit β -štěpení polymerního řetězce [1, 11]. Můžeme odvodit množství generovaných makroradikálů. Teoretickou úvahu o ataku primárních radikálů iniciátoru na polymerní řetězec a jeho fragmentaci na kratší úseky potvrzuje měření indexu toku polymeru (MFI), kdy dochází k nárůstu MFI taveniny, neboli ke snižování M_w polymeru, v závislosti na koncentraci iniciátoru, potažmo na množství generovaných makroradikálů. Tento předpoklad byl užit v pracích Yazdani-Pedrama a kol. [1, 11], který pro výpočet množství makroradikálů užíval rovnice 1,

$$N = 10^6 (1/M_n - 1/M_m) \quad (1)$$

kde M_n je průměrná molekulová hmotnost PP po roubování a M_m je průměrná molekulová hmotnost před roubováním [1, 4, 5].

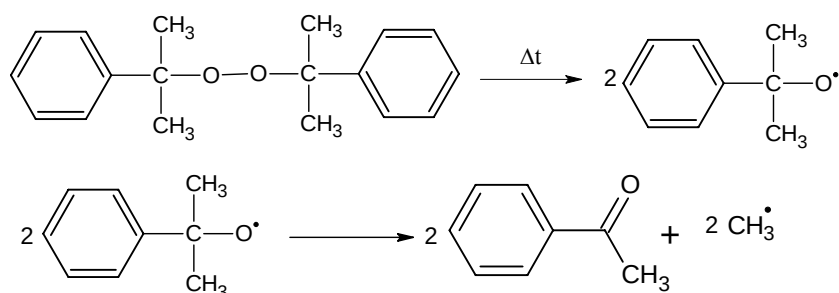
Mezi nejčastěji používané peroxidy se v odborných pracích setkáváme s užitím dialkyloxy peroxidů, jako například 2,5-dimethyl-2,5-bis(*tert*-buthylperoxy)hexanu (Luperox 101) a 1,3-bis(*tert*-butyl-isopropylperoxy)benzenu (DIBP) [1, 2, 4, 7, 11, 12, 15], které se od sebe liší různými poločasy rozpadu při stejných teplotách (Tab. 1), čehož se využívá při návrhu reakčních podmínek.

Rychlost poločasu rozpadu peroxidu má vliv na množství generovaných primárních radikálů v jednom okamžiku a tím zásadně ovlivňují vlastní roubovací proces. Jak bylo diskutováno v práci Krause-Sammartina a kol. [4], který se při přípravě modifikovaného polymeru zabýval právě využitím dvou typů iniciátoru. Byl zkoumán vliv iniciátoru na index toku polymeru. Jako iniciátoru bylo použito bis(1-methyl-1-fenyl) peroxidu (DCP) a DIBP a bylo zjištěno, že modifikace PP DCP poskytuje produkt o mnohem větším indexu toku při stejných koncentracích iniciátoru. To bylo zdůvodněno nižším poločasem rozpadu $t_{1/2}$ DCP, kterým je poskytováno mnohem větší množství primárních alkoxy radikálů a sekundárních methyl radikálů iniciátoru v krátkém časovém úseku, které mají za následek větší β - štěpení samotného polymeru.

Roubovací proces je také ovlivněn typem primárních a sekundárním radikálů vzniklých štěpením iniciátoru. Neboť termickým štěpením alkyl peroxidů iniciátoru vznikají primární alkoxy radikály, které pokud nedojde k jejich ataku polymerního řetězce se dále rozpadají za vzniku sekundárních radikálů, kterými mohou být podle povahy peroxidu další alkoxy peroxidy nebo methyl radikály. Pokud by sekundárními radikály byly alkoxy radikály,

docházelo by k atakům na polymerní řetězec a vzniku terciálních makroradikálů polymeru. Vznik methyl radikálů by měl podporovat adiční reakci na dvojnou vazbu monomeru IA, MA a tím i vznik homopolymeru IA, MA [18].

Tvorba primárního radikálu z organického peroxidu s jednou peroxo-skupinou je znázorněna na Obr. 3.

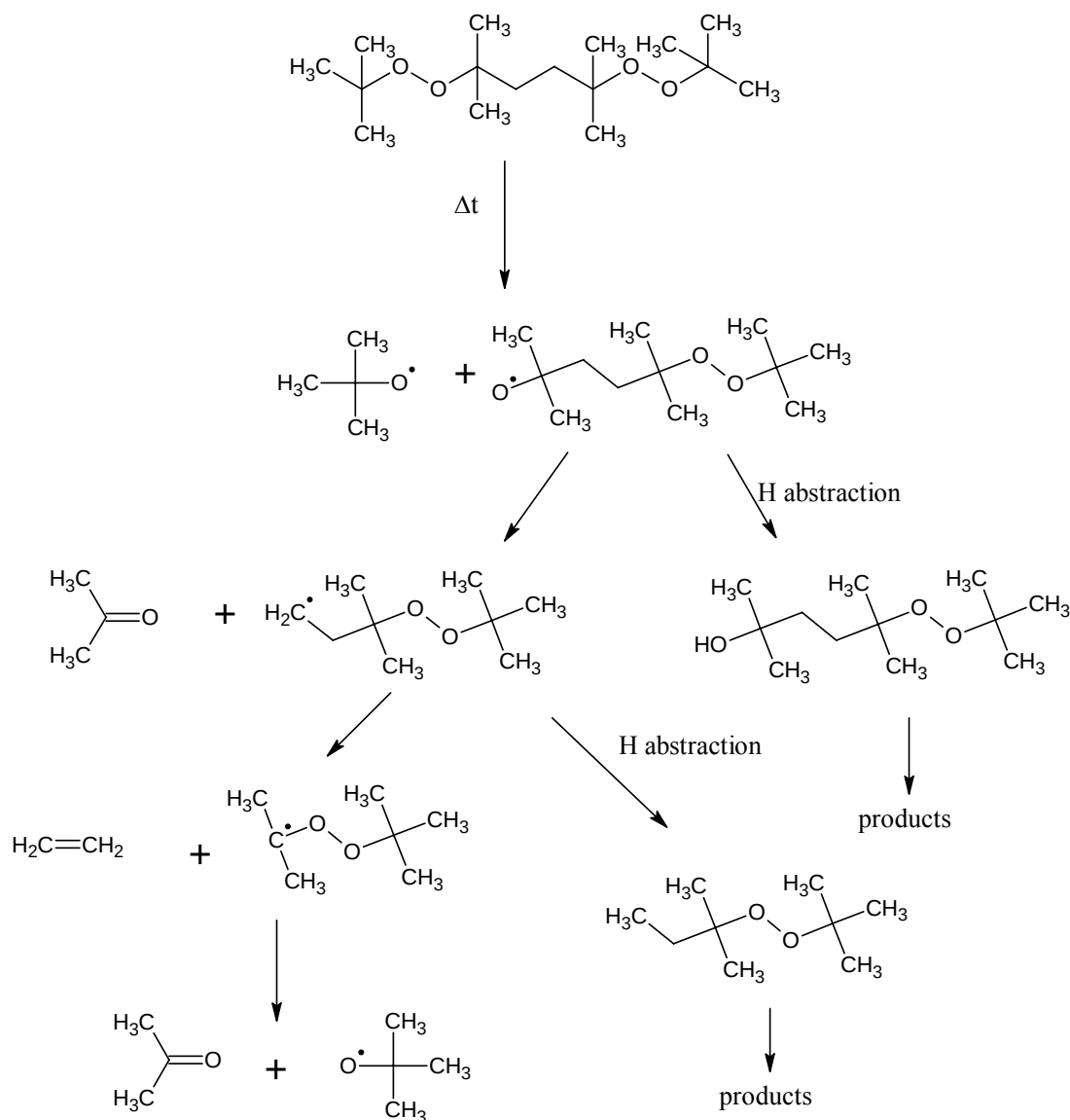


Obr. 3 Rozpad DCP na radikály [8]

Mechanismus štěpení bis peroxidů (Luperox 101) je komplikovanější než peroxidů s jednou peroxo-skupinou např. DCP. Dochází ke vzniku alkyl radikálů a také dalších peroxidů jako meziproduktů štěpení (Obr. 4). Tyto meziprodukty jsou stejně labilní jako molekula iniciátoru a dochází k jejich štěpení s poločasem rozpadu podobným, jako je u původního peroxidu [18].

Tab. 1 Přehled iniciátorů, jejich vzniklých radikálů a poločasu rozpadu při 200 °C [18]

Iniciátor	Primární radikál	Sekundární radikál	$t_{1/2}$ (min) 200 °C
 Dicumyl peroxid (DCP)	cumyloxy	methyl	0,25
 2,5-dimethy-2,5-bis(<i>tert</i> -buthylperoxy) hexan (Luperox 101)	<i>tert</i> -butoxy alkoxy	alkyl	0,30
 1,3-bis(<i>tert</i> -butyl-isopropylperoxy) benzen (DIBP)	<i>tert</i> -butoxy alkoxy	alkyl	0,31



Obr. 4 Termický rozklad Luperoxu 101 za vzniku tert- butyloxy radikálu a acetonu

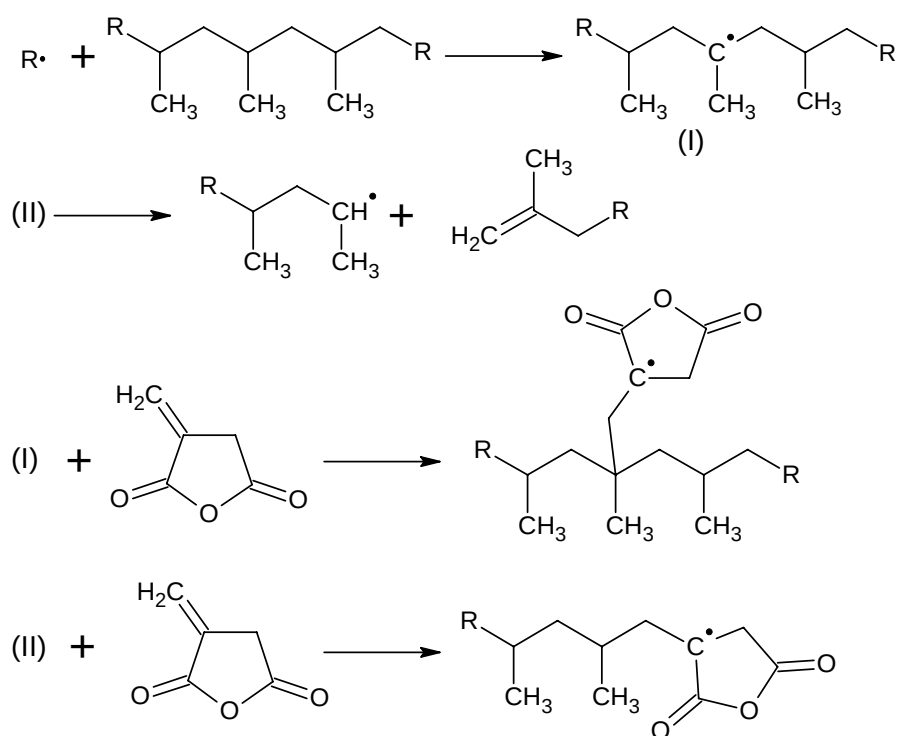
2.1.3 Roubování anhydridu kyseliny itakonové, maleinové a vliv koncentrace monomeru na průběh roubovací reakce

Roubovací reakce polypropylenu s monomery obsahujícími karboxylové skupiny, patří mezi důležité možnosti úpravy vlastností jinak nepolárního polypropylenu. Roubováním monomeru dochází k zabudování karboxylových skupin do nepolárního řetězce polymeru, čímž přispívá ke zlepšení adheze k polárním materiálům. Tato vlastnost má rozsáhlé použití při přípravě kompozitních materiálů, užívajících polypropylen jako matrice. Při přípravě kompozitních materiálů obsahujících jako plnivo skelné vlákna dochází k interakcím jednotek roubovaného anhydridu s polárními Si–OH skupinami plniva. Tím dochází při mechanickém zatížení k přenosu napětí z matrice na vyztužující skelné vlákna a zlepšení mechanických vlastností. Užití roubovaného polymeru jako kompatibilizátoru v kompozitech je žádoucí, neboť nepolární část roubovaného řetězce interaguje s matricí nebo dochází ke kokrystalizaci se semikrystalickým nebo krystalickým polymerem [4].

Roubování jednotlivých typů monomerů je ovlivněno vznikem makroradikálů PP řetězce. Ze schématu na Obr. 5 lze vyčíst, že při roubování se uplatňují dva konkurenční mechanismy možnosti roubování monomeru na makroradikál polymeru, v prvním případě (I) je monomer roubován na terciální atom uhlíku řetězce. V případě že dochází k β - štěpení, se uplatňuje mechanismus (II) a monomer je roubován na konce řetězce polymeru. Mechanismus (II) je pravděpodobnější a je potvrzován zvyšováním indexu toku roubovaného polymeru, kdy dochází k poklesu molekulové hmotnosti polymeru M_w vlivem fragmentace polymerního řetězce [1, 2, 4, 5, 11, 15, 16].

Dále je samotný roubovací proces, kromě množství vzniklých makroradikálů v jistém časovém úseku také závislý na množství monomerních jednotek v tavenině.

Neboť se zvyšující se koncentrací monomerních jednotek, dochází v tavenině ke vzniku krátkých oligomerních řetězců monomeru, které se snáze roubojí na polymerní řetězec než samotné jednotky monomerů [1, 17].



Obr. 5 Možnosti roubování monomeru na hlavní řetězec

Modifikace polypropylenu MA je v současné době známou a využívanou cestou modifikace polyolefinů pro komerční využití [12].

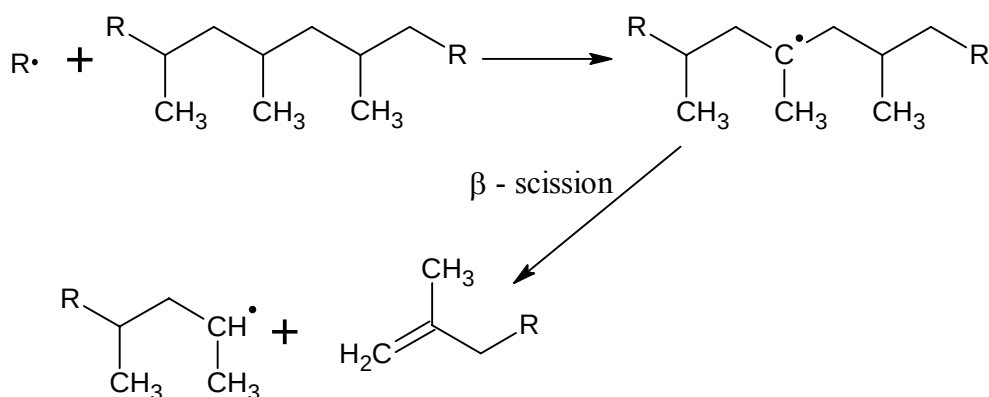
V současné době je kladen stále větší důraz na ekologické výroby a na používání surovin z obnovitelných zdrojů [2]. A právě možnost přípravy anhydridu kyseliny itakonové fermentací sacharózy, fruktózy nebo maltózy plísněmi a také nižší toxicita oproti MA z něj činí surovinu, která může být v budoucnu upřednostňována.

2.1.4 Degradace polymeru vlivem β - štěpení, mechanického a termického namáhání, vedlejší reakce v tavenině

Při samotném procesu roubování monomeru dochází vlivem několika faktorů k degradačním procesům v připravovaném polymeru. Degradaci ovlivňuje především reakční teplota, mechanické tj. smykové namáhání při míchání taveniny a také přebytek iniciátoru podporující již dříve zmiňované β - štěpení.

2.1.4.1 Radikálové štěpení řetězce polypropylenu

Vlivem vzniku radikálů iniciátoru užívaných při roubování monomeru, dochází při přenosu radikálu iniciátoru na polymerní řetězec k zahájení velmi rychlé intramolekulární reakci, neboli β - štěpení (Obr. 6). Dochází k rozpadu polymerního řetězce na dva kratší fragmenty PP řetězce v místě ataku radikálu. Při ataku radikálu na polymerní řetězec je možné dvou mechanismů jakými se bude reakce ubírat. Buď dochází k reakci polymerního řetězce se stabilním terciálním radikálem na molekulu monomeru a nedochází k vedlejšímu rozštěpení řetězce polymeru, anebo dojde k rychlé intramolekulární reakci a štěpení řetězce v místě ataku radikálu iniciátoru na řetězec. Z měření MFI roubovaného polymeru vyplývá, že převažující reakcí v tavenině je rychlé intramolekulární β štěpení PP [1, 2, 3, 4]. Přítomnost β - štěpení lze potvrdit při měření absorpčních spekter infračervenou spektroskopií, kdy řetězec napadený β - štěpením má odlišnou absorbanci při vlnětu v rozmezí $820 - 920\text{ cm}^{-1}$ oproti neroubovanému PP [3].



Obr. 6 Schéma β - štěpení polypropylenu

2.1.4.2 Degradace polymeru způsobena mechanickým namáháním

V závislosti na přípravu modifikovaného polymeru byla nutnost prozkoumat vliv zařízení a především podmínek, které mohou mechanicky ovlivňovat vlastnosti modifikovaného polymeru. Bylo pozorováno, že především rychlost otáček pohyblivých částí mixéru nebo extrudéru při reakční teplotě zásadně snižuje viskozitu připraveného polymeru, a tudíž dochází mechanickým namáháním ke fragmentaci řetězců polymeru. Také při měření viskozity polymeru v závislosti na reakčním čase při konstantních otáčkách, bylo vypořováváno, že po reakční době 6 minut již dále nedochází ke znatelnému snižování viskozity taveniny [1, 12].

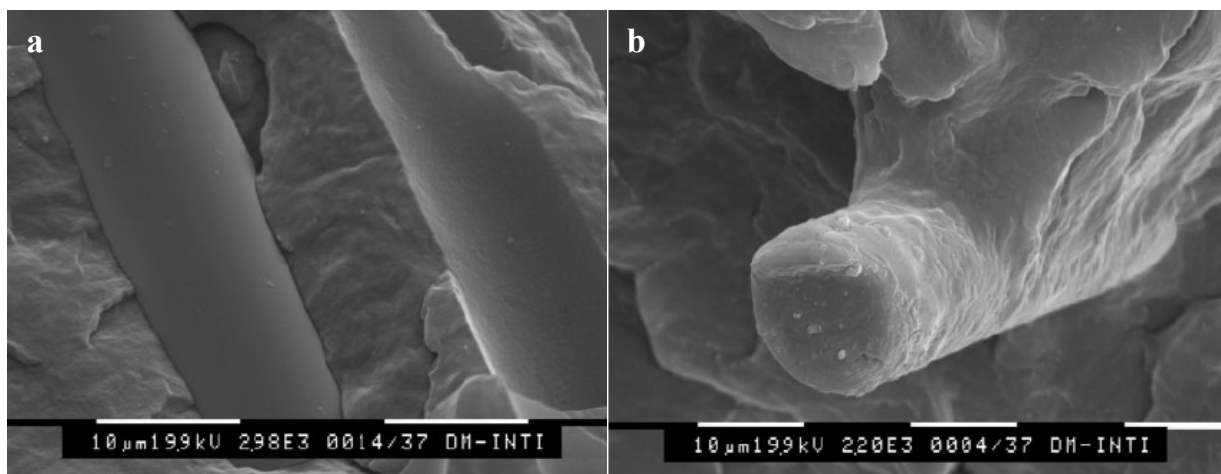
2.1.4.3 Vedlejší reakce snižující konverzi monomeru

Homopolymerace monomeru je vedlejší reakcí roubovací reakce, která se uplatňuje s rostoucí koncentrací monomeru. V práci Yazdani-Pedrama a kol. [1] zabývající se roubováním esteru kyseliny itakonové, a to dimethyl esterem (DMI) kyseliny itakonové, také v práci Jaehyuga Cha a Jamese L. Whita [12], kteří se zabývali roubováním anhydridu kyseliny maleinové (MA) bylo prokázáno, že vhodná koncentrace monomeru je u DMI 3 hm %, u MA je tato hodnota 4 hm %. Nad tyto hodnoty dochází ke snižování konverze monomeru. Důvodem vyšší konverze monomeru MA může být samotná struktura monomerní jednotky, která svým vlastním sterickým bráněním jednotlivých funkčních skupin v monomeru znesnadňuje průběh homopolymerace oproti molekule DMI popřípadě IA.

2.1.5 Praktické aplikace roubovaného PP v kompozitech, vliv množství polárních skupin v polymerním řetězci na adhesivní vlastnosti

Jak již bylo v předcházejících kapitolách nastíněno, hlavním důvodem řešení problematiky roubování polypropylenu anhydridy karboxylových kyselin je rozšíření aplikací, při kterých by bylo možné využívat výborné mechanické, zpracovatelské vlastnosti se současně zvýšenou polaritou PP. Vhodnými modifikacemi by se rozšířilo využívání PP jako kompatibilizátoru nepolárního PP ve směsích s polyestery PP/PET, nebo PP/EPR, kdy by mohlo být možné připravovat nové směsi velice zajímavých a rozmanitých vlastností, popřípadě užívání roubovaného polypropylenu jako matrice pro plněné plasty a kompozity. Především s plnivem obsahující na povrchu hydroxylové skupiny, kdy by karboxylové skupiny na polymerním řetězci zvyšovaly mezifázové napětí plnivo - matrice.

L. E. Krause-Sammartino, J. C. Lucas a kol. [4] popisují ve své práci využití polypropylenu roubovaného MA. Kolektiv pod vedením Sammartina využil připravený roubovaný PP jako kopolymer při přípravě kompozitu. Jako matrice bylo použito neupraveného polypropylenu, plnivem byly krátká skelná vlákna. K porovnání účinnosti zvýšení adheze naroubovanými karboxylovými skupinami na polymerní řetězec připravili kompozit, skládající se z matrice tvořené neupraveným PP a krátkými skelnými vlákny jako plnivem, bez přídavku kopolymeru. Obsah plniva byl zvolen 30 hm %. Poté bylo do směsi přidáno 10 hm % modifikovaného PP-g-MA o obsahu 1,5 hm % MA a bylo pozorováno znatelné zlepšení mechanických vlastností oproti neupravenému PP plněným krátkými skelnými vlákny. Ohybovými a tahovými zkouškami bylo zjištěno zlepšení mechanických vlastností o 30 - 39 % oproti kompozitu bez přídavku kopolymeru. Při porovnání houževnatosti obou kompozitů byl pozorován nárůst o 86 % u kompozitu s přídavkem 10 hm % PP-g-MA. Dále byly oba vzorky za studena mechanicky poškozeny a byla provedena rastrovací elektronová mikroskopie, kde byla potvrzena vhodnost užití PP-g-MA jako kompatibilizátoru kompozitních materiálů (Obr. 7).



Obr. 7 Snímky ze SEM pro kompozit plněný krátkými skelnými vlákny; a – bez přídavku kopolymeru; b – s přídavkem 10 hm.% PP-g-MA [4]

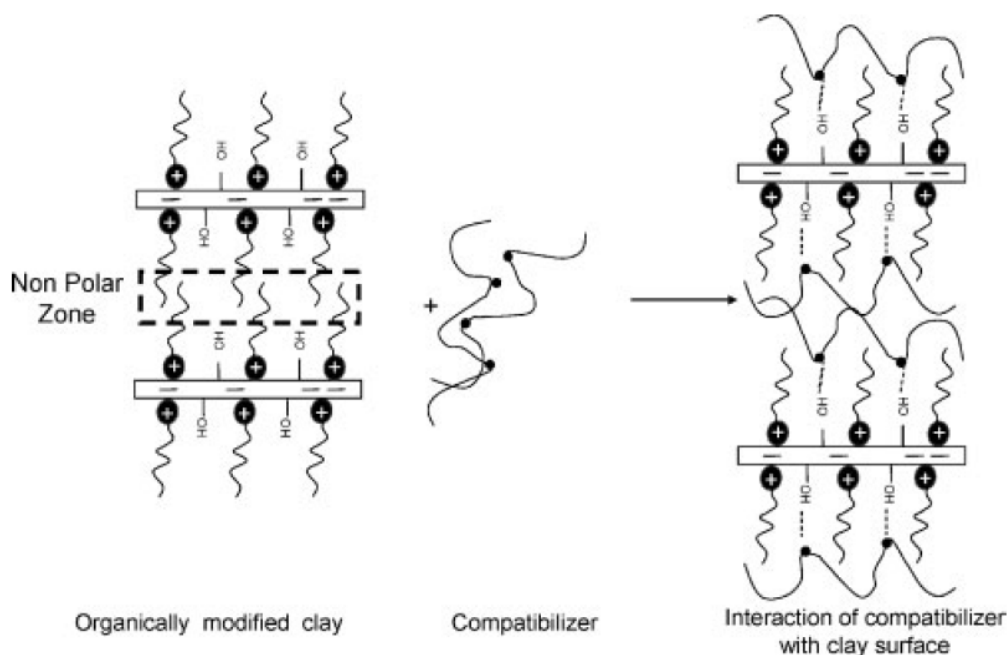
Y. M. Krivoguz, S. S. Pesetskii a kol. [10] se zabývali strukturou a vlastnostmi směsi PP/PE roubovanou kyselinou itakonovou. Vzorky připravené smícháním PP a PE v několika poměrech byly roubovány 1 hm % IA. Jako iniciátoru bylo užito Luperoxu 101 o koncentraci 0,3 hm % v jednošnekovém extrudéru. Z výsledků hodnot naměřených na DSC vyplynula nízká kompatibilita směsi pro všechny připravené poměry PP/PE v krystalické fázi směsi PP/PE-g-IA, tak i ve fázi amorfnní.

M. Yazdani-Pedram, R. Quijada a kol. [6] zkoumali užití polypropylenu a ethylen-propylenového kaučuku (EPR), roubovaného monomethyl esterem kyseliny itakonové (MMI) jako kompatibilizátoru pro PP/EPR směsi. Roubovací reakce byla potvrzena infračervenou spektroskopií, která prokázala obsah naroubovaného MMI v PP 1,5 hm %, u EPR byla tato hodnota 1,2 hm %. Kompatibilizace směsi byla provázána zvýšením viskozity směsi, která potvrzovala nárůst mezifázové adheze. Přidáním malého množství roubovaného polymeru PP a EPR došlo ke zvýšení houževnatosti a průtažnosti všech směsí a současně k zachování pevnosti a tuhosti. Dynamickými metodami byl zjištěn kladný efekt PP/EPR-g-MMI na směs PP/EPR, kdy byl prokázán nárůst houževnatosti směsi. Pomocí SEM byla zjištěna dobrá disperze elastomerní fáze v PP matrici. PP/EPR-g-MMI se prokázal jako vhodný kompatibilizátor směsi polyolefinů a elastomerů, redukující mezifázové napětí a zvyšující mezifázovou adhezi.

V další práci M. Yazdani-Pedram a kol. [7] připravovali polymerní směs složenou z PP/PET. Jako kompatibilizátoru použili PP-g-DMI a PP-g-MMI. Pro možnost porovnání bylo připraveno několik směsí lišících se obsahem PP ve směsi. Připravené směsi byly v hmotnostních poměrech PP/PET 0/100, 15/85, 30/70 a 100/0. Obsah roubovaného PP byl 5 hm % z celkového obsahu PP, obsah roubového DMI a MMI byl 0,7 hm %. Připravené směsi byly po odstranění PP prozkoumány pomocí SEM. Bylo pozorováno zlepšení dispergace PP v PET při užití jako kompatibilizátoru DMI nebo MMI. Porovnáním vzorků obsahujících DMI a MMI byla zjištěna větší homogenita směsi s obsahem MMI oproti DMI. Toto bylo vysvětleno lepší interakcí funkčních skupin MMI a esterových vazeb PET. Při mechanických zkouškách připravených vzorků byla zjištěna lepší houževnatost směsi

obsahující MMI. Dále z naměřených hodnot vyplynulo, že smícháním neupraveného PP do PET nedojde ke zhoršení houževnatosti oproti čistému PET. Při měření pevnosti v tahu bylo ve směsi 15/85 naměřeno mírné zlepšení pevnosti v tahu pro směs obsahující DMI a lehké snížení hodnoty u MMI oproti neupravené směsi. U směsi připravené v poměru PP/PET 30/70 byla nejvyšší hodnota pevnosti v tahu pro směs s obsahem MMI. Z měření tažnosti byla vyhodnocena jako směs s nejnižším prodloužením 30/70. Z těchto výsledků lze vyhodnotit možnost nahrazení kompatibilizátoru na bázi PP-g-MA kompatibilizátory na bázi PP-g-IA.

Využitím PP-g-IA jako matrice nanokompozitů na bázi PP/Jíl se zabývala skupina M. Yazdani-Pedrama a R. Quijada a kol. [14]. Pozornost zaměřili na přípravu nanokompozitů s matricí tvořenou PP, plnivem o obsahu 1 hm% a 3 hm% kompatibilizátoru PP-g-IA s obsahem roubovaného anhydridu 0,7 hm %, 1,0 hm % a 1,8 hm %. Jako plniva bylo použito organicky upraveného montmorilonitu a hectoritu (Obr. 8). Skupina zkoumala vliv užití dvou typů PP lišících se molekulovou hmotností M_w na mechanické vlastnosti připravených kompozitů. Také porovnáním mechanických vlastností s kompozity používajícími jako kompatibilizátor PP-g-MA. Z provedených měření vyplynulo, že se vzrůstajícím obsahem IA u vzorků plněných montmorilonitem narůstaly hodnoty modulu pružnosti, napětí a poměr délkového prodloužení. Avšak u vzorků plněných hectoritem docházelo se vzrůstajícím obsahem k poklesu hodnot měřených veličin. Při porovnání vzorků s matricemi lišících se v hodnotě M_w byl vypořádkován nárůst hodnot měřených veličin s klesající hodnotou M_w matrice. Toto zjištění bylo zdůvodněno snadnějším pronikáním řetězců s nižší molekulovou hmotností do mezivrstvy částice plniva a organické fáze. Při porovnání zjištěných vlastností s komerčně připraveným PP-g-MA o obsahu 0,6 hm % MA a vzorku PP-g-IA o obsahu 0,7 hm % IA bylo zjištěno, že PP-g-IA je vhodnější kompatibilizátor pro přípravu nanokompozitu.



Obr. 8 Model ukazující interakci mezi organicky upraveným jílem a PP-g-IA použitého jako kompatibilizátoru polárních a nepolárních částí [14]

2.2 CÍL PRÁCE

Cíl práce představuje literární rešerši zaměřenou na radikálové roubování monomerů anhydridů kyseliny itakonové a maleinové na PP. Prvotním úkolem praktické části bude stanovení vhodné koncentrace iniciátoru, které bude provedeno přípravou několika vzorků s různým poměrem iniciátor/monomer a analytické stanovení obsahu navázaných skupin na PP. Dále přípravu vzorků polypropylenu modifikovaného anhydridem kyseliny itakonové a maleinové o různých koncentracích monomeru a analytické stanovení obsahu naroubovaných karboxylových skupin a vyhodnocení výsledků. Na základě zjištěných výsledků bude navržena metoda přípravy na čtvrtprovozním zařízení.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 MATERIÁLY

Polymer

Polypropylen

Tipplen H 284 F

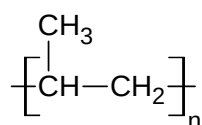
stabilizovaný, izotaktický granulovaný polypropylen;

MFI (230/2,16): 18 g/10 min; Výrobce: Slovnaft, a.s.

H2m

nestabilizovaný polypropylen ve formě prášku;

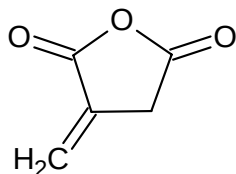
MFI (230/2,16): 2 g/10 min; Výrobce: Chemopetrol, a.s.



Monomer

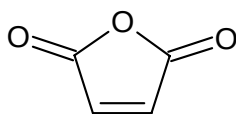
Anhydrid kyseliny itakonové

Výrobce: ZhongShun&Tech; $M_w = 112,085$; Čistota $\approx 97\%$.



Anhydrid kyseliny maleinové

Výrobce: Fluka, $M_w = 98,058$; Čistota $\approx 99,5\%$

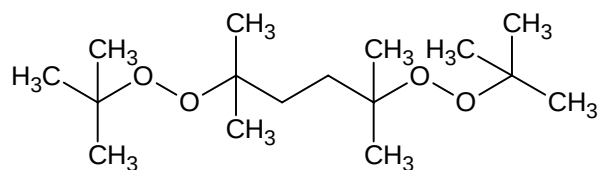


Iniciátor

Luperox 101 (2,5-dimethyl-2,5-bis(tert-buthylperoxy)hexan)

Výrobce: Sigma-Aldrich; Číslo šarže 388092; $M_w = 290,444$; Čistota 90%,

$t_{1/2} = 10$ hodin při 108°C



Další chemikálie:

Chemikálie	výrobce	Číslo šarže	Mw	Čistota %
aceton p.a.	Lach-Ner s.r.o	PP/2007/10461/0	58,08	99,5
dihydrát kyseliny šťavelové p.a.	Penta s.r.o	07 11 05	126,07	99
ethanol	Lachema s.r.o	-	46,07	90 – 95
hydroxid draselný p.a.	Lach-Ner s.r.o	PP/2007/09823/0	56,11	85
isopropanol p.a.	Lach-Ner s.r.o	32604 1005	60,10	99,7
kyselina chlorovodíková p.a.	Lach-Ner s.r.o	PP/2007/08637/0	36,46	35
xylén směs izomeru p.a.	Lach-Ner s.r.o	PP/2007/06962/0	106,17	99

3.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

Mixér Brabender 50 ml (Germany)

FTIR Nicollet Impact 400D (Thermometric, USA)

Mechanický lis na přípravu folií

Sušárna s cirkulací vzduchu 20 – 250 °C

3.3 METODY

3.3.1 Příprava reakční směsi PP

Pro přípravu navážky anhydridu a iniciátoru bylo zvoleno užití polypropylenových sáčků, kdy byly z PP fólie připraveny malé sáčky, do kterých byla navážena potřebná koncentrace anhydridu. Pro dávkování přesné koncentrace iniciátoru bylo nutno, vzhledem k jeho značné vztlínivosti po stěnách sáčku, připravit směs iniciátoru a polypropylenového prášku. Experimentálně bylo zjištěno, že pro snížení vztlínivosti iniciátoru, navážka může obsahovat iniciátor v maximálním obsahu 40 hm %. Množství navážky PP bylo vzhledem k objemu komory mixéru stanoveno na 40 g.

3.3.2 Reakční podmínky pro přípravu vzorků PP-g-IA, PP-g-MA

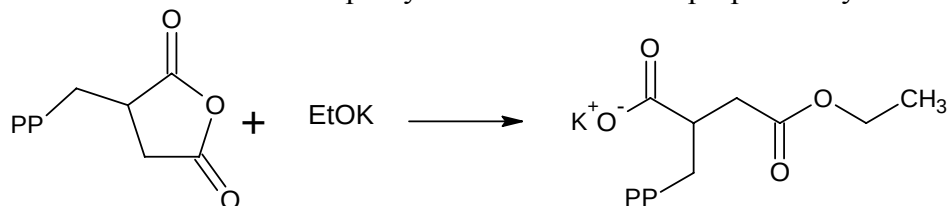
V závislosti na předešlých výzkumech [2, 19, 21] v oblasti roubování PP, byly pro přípravu roubovaného PP nastaveny otáčky mixéru na 30 RPM, teplota reakční komory byla 210 °C, měřená digitálním čidlem. Doba vzniku taveniny PP byla přibližně 5 minut, poté byl 1 minutu rozpouštěn v tavenině monomer a po přidání iniciátoru byl čas polymerace 6 minut. Důležité bylo dodržení reakční doby 6 minut, neboť z předcházejících prací vyplynulo, že po překročení této doby dochází vlivem mechanického namáhání a tepelných vlivů na karboxylové skupiny k poklesu stupně konverze [21].

3.3.3 Separace nenavázaného anhydridu

K odstranění nevázaného monomeru byl vzorek o hmotnosti 2,5 g rozpuštěn ve 100 ml vroucího xylenu a následně byl přesrážen v 700 ml acetonu. Vzniklý produkt byl odsát na Büchnerově nálevce, promyt 50 ml acetonu a ponechán na vzduchu do druhého dne. Následně byl po dobu 6 hodin sušen ve vakuové sušárně při teplotě 40 °C.

3.3.4 Stanovení stupně konverze monomeru acido-bazickou titrací

Stanovení stupně konverze monomeru bylo prováděno acido-bazickou titrací ethanolickým roztokem KOH s následnou retitrací přebytku roztoku KOH isopropanolickým roztokem HCl.



Bylo naváženo 0,5 g přesráženého vzorku modifikovaného PP, který byl rozpuštěn ve 100 ml vroucího xylenu a následně byl titrován standardizovaným roztokem KOH o $c = 0,005 \text{ mol/l}$ na indikátor bromthymolovou modř s barevným přechodem ze žluté na modrou (barevný přechod pH 6,0 – 7,6). Následně byl přidán přebytek 1 ml ethanolického roztoku KOH a směs byla retitrována do žlutého zbarvení isopropanolickým roztokem HCl o $c = 0,005 \text{ mol/l}$. Koncentrace titračních roztoků byly zvoleny s ohledem na předešlé práce v oblasti stanovování množství karboxylových skupin acido-bazickou titrací a to především v nízkých koncentracích stanovovaných skupin v roztocích [19].

3.3.5 Příprava filmů pro měření infračervené spektroskopie (FTIR)

Z přečištěného polymeru byly připraveny fólie pro měření infračervených spekter. Filmy byly připravovány v lisovací komoře, vyhřáté na 210°C . 0,2 g polymeru bylo lisováno mezi dvěma teflonovými destičkami po dobu 1 minuty. Připravená fólie byla použita k měření infračervených spekter.

3.3.6 FTIR spektroskopie

Spektrální analýza byla prováděna na přístroji Nicollet Impact 400 D. Byly proměřovány absorbance připravených tenkých filmů polymeru při nastavení přístroje 512 skenů a rozlišení 2 cm^{-1} . Nastavení přístroje vycházelo z dřívějších analýz prováděných s modifikovaným polymerem [19].

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

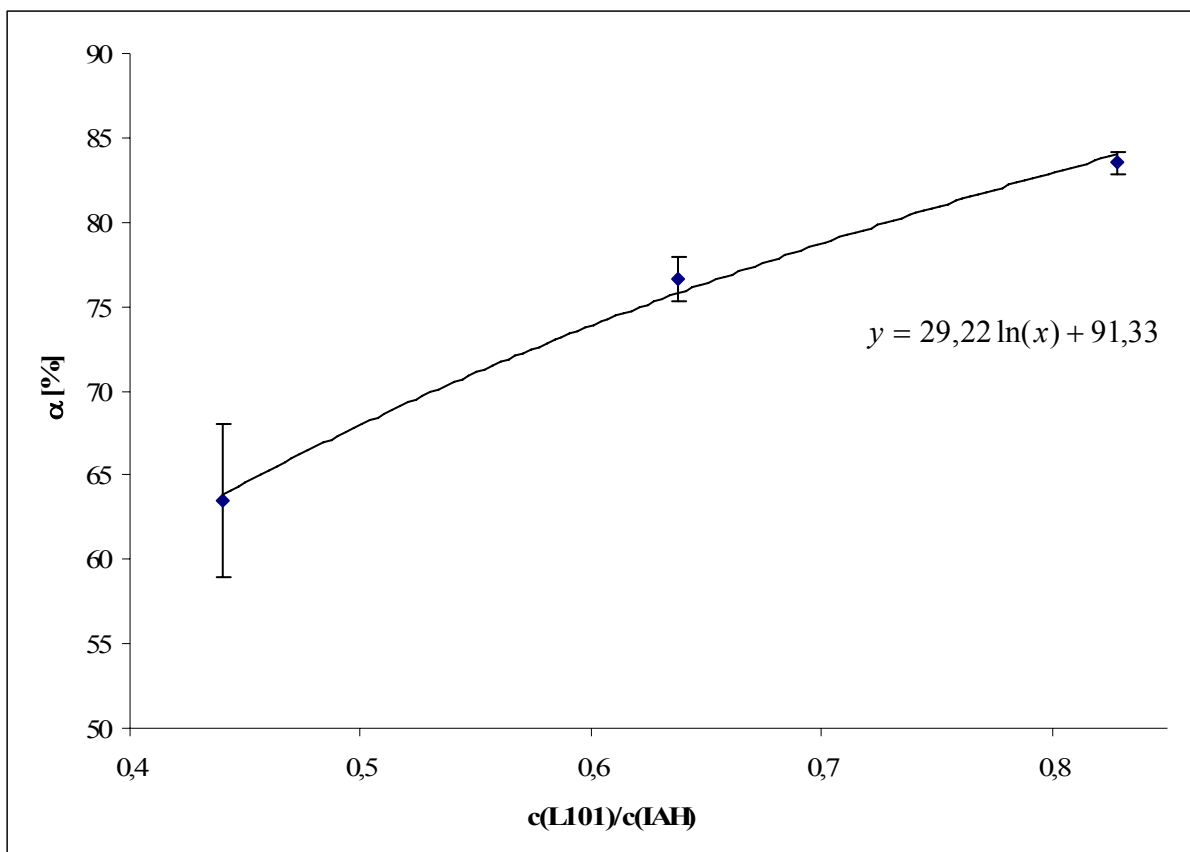
4.1 STANOVENÍ OPTIMÁLNÍ KONCENTRACE INICIÁTORU

Důležitým faktorem ovlivňující konverzi monomeru je při užití stabilizovaného polymeru koncentrace stabilizátoru, která negativně ovlivňuje konverzi monomeru. Vlivem stabilizace polymeru dochází ke snížení účinnosti iniciátoru. Z tohoto důvodu je nutné před samotnou přípravou vzorků o požadovaných koncentracích monomeru zjistit nejvhodnější koncentraci iniciátoru s ohledem na požadovaný stupeň konverze monomeru.

Byly připraveny vzorky o koncentraci monomeru 0,5 hm % směsi PP a IA, které obsahovaly iniciátor v molárním poměru iniciátor/monomer 1:0,4; 1:0,6; 1:0,8. Pro větší reprodukovatelnost dat byly všechny vzorky připraveny dvakrát, celkem tedy bylo připraveno 6 vzorků. Vyhodnocení acido-bazických titrací byla shrnuta v tabulce Tab. 2. Dále byly výsledky zpracovány v grafu na Obr. 9.

Tab. 2 Stanovení stupně konverze pro vzorek s obsahem IA 0,5 hm %

$c(\text{L101})/c(\text{IA})$	$m_{\text{PP-g-IA}}$ [g]	$n_{\text{IA teoret}} \cdot 10^5$ [mol]	$n_{\text{IA exp}} \cdot 10^5$ [mol]	α [%]
0,8	0,5002	2,222	1,871	84,2
	0,5000	2,222	1,840	82,8
0,6	0,5014	2,229	1,663	74,9
	0,4995	2,220	1,708	76,9
	0,5008	2,226	1,699	76,3
	0,4999	2,222	1,741	78,4
0,4	0,5002	2,221	1,245	56,1
	0,4996	2,218	1,421	63,6
	0,5013	2,226	1,448	65,1
	0,5010	2,225	1,565	70,3
	0,4999	2,220	1,383	62,3



Obr. 9 Závislost konverze monomeru na koncentraci iniciátoru pro IA o koncentraci 0,5 hm % a molárními poměry iniciátor/monomer 1:0,4; 1:0,6; 1:0,8

Acido-bazickou titrací byl stanoven obsah navázaných karboxylových skupin v přečištěných vzorcích modifikovaného PP. Z naměřených hodnot je patrný nárůst konverze v závislosti na zvyšujícím se poměru iniciátor/monomer. Po určení středních hodnot konverze pro jednotlivé poměry iniciátor/monomer je patrný logaritmický nárůst hodnoty konverze monomeru. Z těchto vzorků byly pro další přípravu vzorků s různými koncentracemi monomerů IA a MA vybrány molární poměry iniciátor/monomer 1:0,6 a 1:0,8, kde byla konverze monomeru větší než 75 %.

4.2 PŘÍPRAVA, VYHODNOCENÍ VZORKŮ S RŮZNÝMI KONCENTRACEMI INICIÁTORU A MONOMERU

Podle předešlých experimentů popsanych v kapitole 4.1, byly pro další přípravu vybrány vzorky s monomery IA a MA, které se lišily hmotnostním množstvím navážky monomeru. Byly připraveny sady vzorků s konstantními molárními poměry iniciátor/monomer a to 1:0,6 a 1:0,8. Koncentrace monomerů IA a MA byly zvoleny 0,25 hm %; 0,5 hm % a 1 hm % směsi PP a IA, nebo PP a MA. Celkem bylo připraveno 12 vzorků, které byly následně podrobeny analytickému stanovení konverze monomeru.

Obsah karboxylových skupin IA a MA ve vzorcích byl stanoven acido-bazickou titrací. Výsledky titrací jsou uvedeny v následujících tabulkách Tab. 3 – 6.

Tab. 3 Stanovení stupně konverze monomeru IA v molárním poměru iniciátor/monomer 1:0,6

Vzorky IA v molárním poměru iniciátor/monomer 1:0,6				
Vzorek hm %	m _{PP-g-IA} [g]	n _{IA teoret} · 10 ⁵ [mol]	n _{IA exp} · 10 ⁵ [mol]	α [%]
0,25 hm %	0,4998	1,141	0,264	23,1
	0,5005	1,143	0,307	26,9
	0,5002	1,142	0,248	21,7
0,50 hm %	0,5004	2,238	0,710	31,7
	0,5008	2,239	0,742	33,1
1,00 hm %	0,5000	4,470	2,628	58,8
	0,5005	4,475	2,876	64,3
	0,4992	4,463	2,915	65,3

Tab. 4 Stanovení stupně konverze monomeru IA v molárním poměru iniciátor/monomer 1:0,8

Vzorky IA v molárním poměru iniciátor/monomer 1:0,8				
Vzorek hm %	m _{PP-g-IA} [g]	n _{IA teoret} · 10 ⁵ [mol]	n _{IA exp} · 10 ⁵ [mol]	α [%]
0,25 hm %	0,5001	1,123	0,311	27,7
	0,4997	1,122	0,282	25,2
	0,5008	1,124	0,307	27,3
0,50 hm %	0,4998	2,236	0,769	34,4
	0,5002	2,238	0,888	39,7
1,00 hm %	0,4994	4,456	2,428	54,5
	0,5021	4,480	2,491	55,6
	0,5003	4,464	2,511	56,2

Tab. 5 Stanovení stupně konverze monomeru MA v mol. poměru iniciátor/monomer 1:0,6

Vzorky MA v molárním poměru iniciátor/monomer 1:0,6				
Vzorek hm %	m _{PP-g-MA} [g]	n _{IA teoret} · 10 ⁵ [mol]	n _{IA exp} · 10 ⁵ [mol]	α [%]
0,25 hm %	0,4998	1,275	0,592	46,4
	0,5005	1,277	0,669	52,4
	0,5002	1,276	0,560	43,9
0,50 hm %	0,5004	2,556	1,051	41,1
	0,5008	2,558	1,090	42,6
1,00 hm %	0,5000	5,101	2,965	58,1
	0,5000	5,101	3,192	62,6
	0,5005	5,106	3,192	62,5

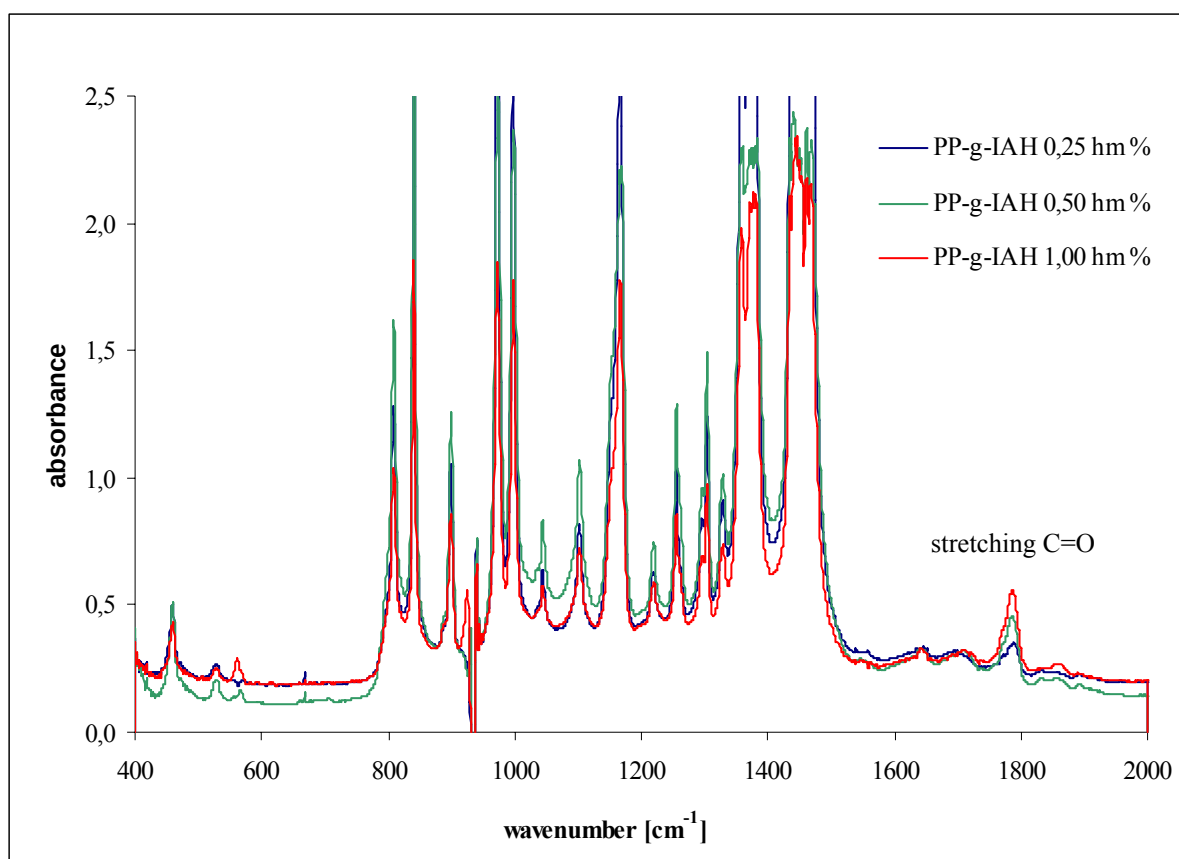
Tab. 6 Stanovení stupně konverze monomeru MA v mol. poměru iniciátor/monomer 1:0,8

Vzorky MA v molárním poměru iniciátor/monomer 1:0,8				
Vzorek hm %	m _{PP-g-MA} [g]	n _{IA teoret} · 10 ⁵ [mol]	n _{IA exp} · 10 ⁵ [mol]	α [%]
0,25 hm %	0,5001	1,277	0,579	45,3
	0,4997	1,276	0,488	38,2
	0,5008	1,279	0,558	43,6
0,50 hm %	0,4998	2,549	1,047	41,1
	0,5002	2,551	1,110	43,5
1,00 hm %	0,4994	5,089	3,419	67,2
	0,5021	5,117	3,124	61,1
	0,5003	5,098	3,260	63,9

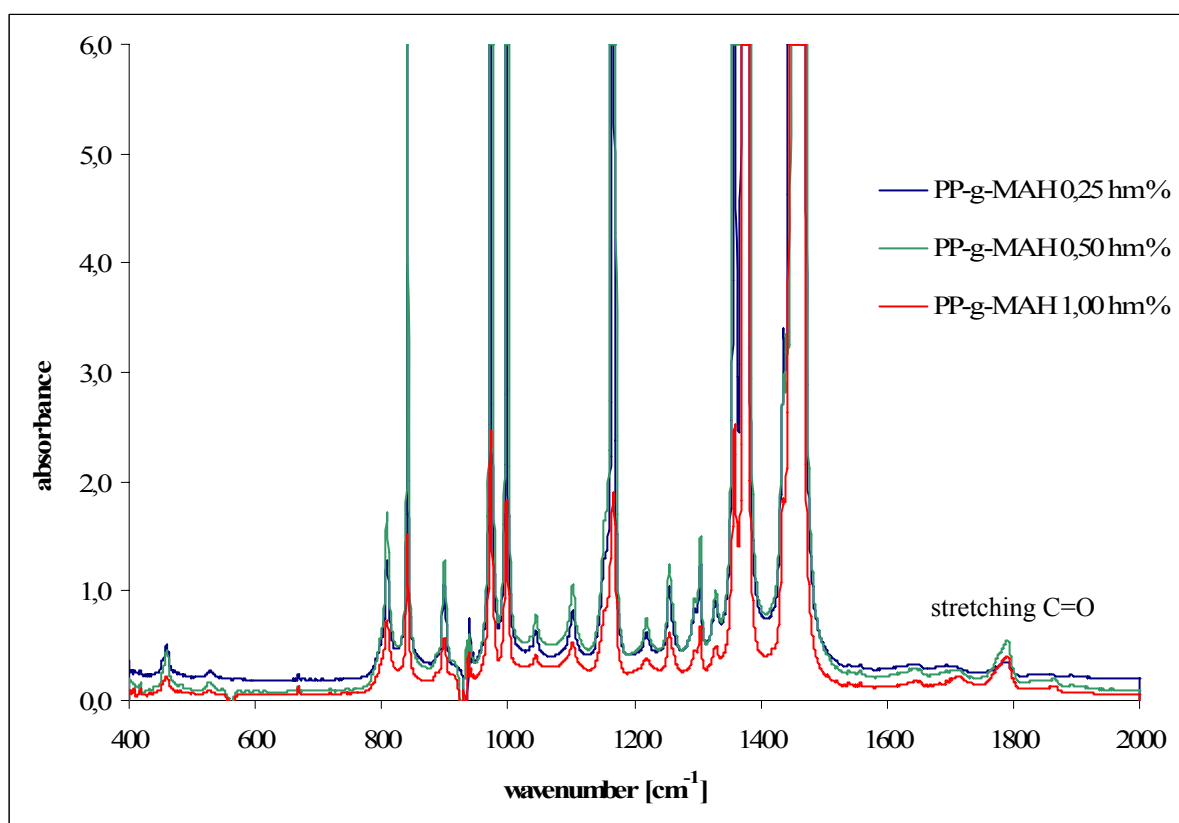
Ze zjištěných výsledků je patrný nárůst konverze s rostoucími koncentracemi monomeru a iniciátoru. Což je zajímavé, neboť byly dodržovány poměry iniciátor/monomer, a tudíž teoreticky by měly konverze monomerů nabývat podobných hodnot. Jak ovšem ukazují zjištěné výsledky, teoretické hodnoty se rozcházejí s praktickými výsledky a je také patrný nárůst konverze směsí s nejvyššími obsahy monomeru a iniciátoru. Vysvětlení můžeme nalézt v pracích Yazdani-Pedrama a kol. [1], který dokázal při studiu roubování monomerů MDI nárůst konverze s většími obsahy monomeru a iniciátoru. Tato skutečnost byla zdůvodněna vznikem krátkých oligomerních řetězců monomeru, které snáze interagují s molekulami makroradikálů. Tato skutečnost je u připravovaných vzorků více patrná pro monomery IA. Dále je zřejmé, že u nízkých koncentrací monomeru je značný rozdíl mezi monomery IA a MA, kdy je rozdíl v konverzi ± 20 %. Vysvětlení lze nalézt ve struktuře molekul monomerů. Monomerní jednotky MA budou mít tendenci se připojovat na vzniklý makroradikál polymeru snáz, než poskytovat homopolymer a to především pro sterické bránění kyslíkových atomů karboxylových skupin. Naopak u IA je v jednotce monomeru obsaženo o jednu methylovou skupinu více a vzniklý homopolymerní řetězec by vznikl snadněji.

4.3 KVALITATIVNÍ POTVRZENÍ NAROUBOVANÝCH KARBOXYLOVÝCH SKUPIN POMOCÍ FTIR SPEKTROSKOPIE

Z připravených přečištěných vzorků roubovaného PP byly připraveny fólie. Ty byly proměřené infračervenou spektroskopií na přítomnost karboxylových skupin. U roubovaného polymeru se projevují stretching vibrace C=O karboxylových skupin při hodnotách vlnočtu kolem 1770 - 1780 cm⁻¹. U IA je tato hodnota 1771 cm⁻¹ (Obr. 10), u MA se stretching vibrace vyskytují při hodnotě vlnočtu 1778 cm⁻¹ (Obr. 11). Z naměřených spekter je při porovnání výsledků patrný nárůst velikosti píku odpovídající právě stretching vibracím C=O.



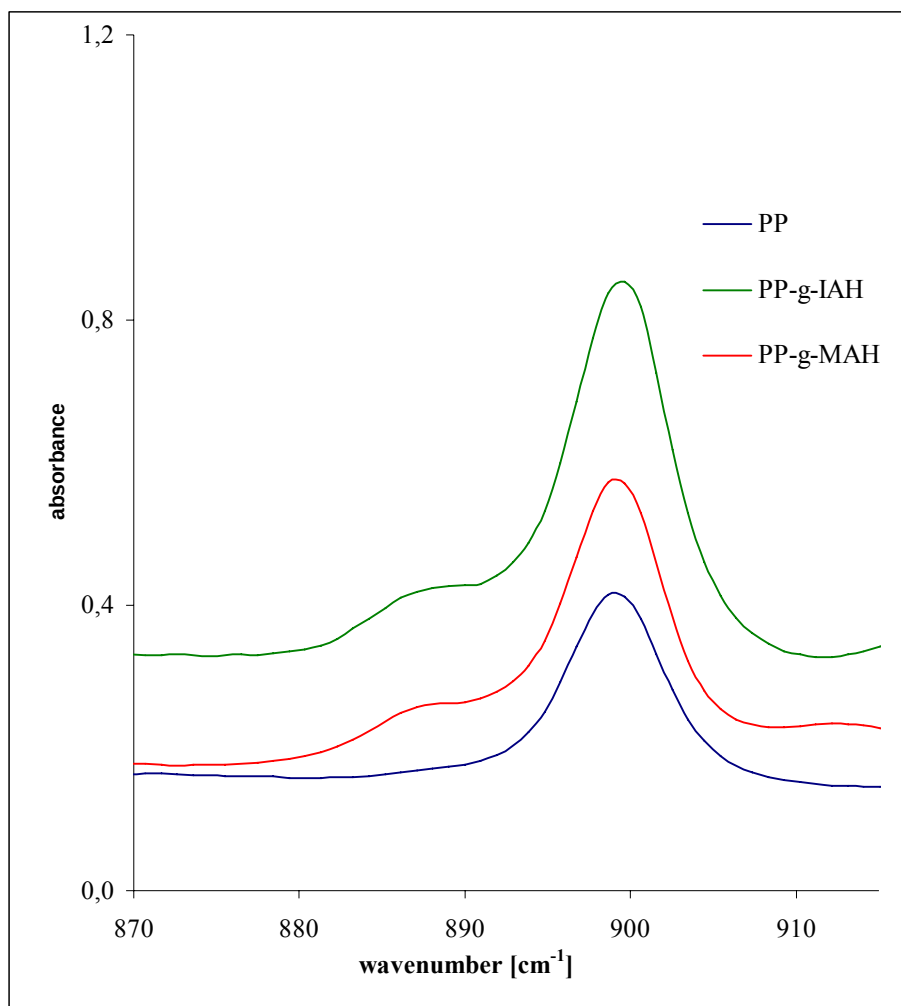
Obr. 10 Porovnání IČ spekter PP-g-IA se vzrůstající koncentrací monomeru



Obr. 11 Porovnání IČ spekter PP-g-MA se vzrůstající koncentrací monomeru

4.4 FTIR DŮKAZ β – ŠTĚPENÍ V PRŮBĚHU ROUBOVÁNÍ PP

Jak již bylo v předcházejících řádcích diskutováno, důsledkem ataku radikálů iniciátoru dochází v polymerním řetězci k intramolekulárnímu β - štěpení. To má za následek snížení viskozity modifikovaného polymeru. Tato skutečnost byla patrná při manipulaci s taveninou, kdy při nejvyšší koncentraci iniciátoru bylo pozorováno snížení viskozity polymeru. V měřených infračervených spektrech modifikovaného PP bylo zjištěno, že v rozmezí vlnových délek 880 cm^{-1} až 890 cm^{-1} docházelo ke zvlnění křivky spektra u všech připravených vzorků oproti výchozímu polymeru (Obr. 12). Tato skutečnost již byla diskutována v práci M. Sclavonse a kol. [3], kteří toto zjištění učinili u PP-g-MA.



Obr. 12 Změna tvaru IČ spektra pro modifikovaný PP oproti výchozímu PP v důsledku β -štěpení

5 ZÁVĚR

V teoretické části práce byly shrnuty současné poznatky týkající se roubování polypropylenů karboxylovými skupinami anhydridu kyseliny itakonové, maleinové a také jejich derivátů.

Praktická část zahrnovala teoretické nastínění přípravy vzorků, experimentální provedení přípravy vzorků, jejich čistění od zbytkového obsahu nezreagovaného monomeru až po kvalitativní a kvantitativní analýzu vázaných karboxylových skupin provedenou FTIR spektroskopií a acido-bazickou titrací.

Při porovnání předběžných výsledků získaných přípravou roubovaného polypropylenů s různými koncentracemi iniciátoru byl pozorován logaritmický nárůst hodnoty konverze monomeru. Pro následnou přípravu vzorků s různými hmotnostními koncentracemi monomeru při zachování konstantního poměru iniciátor/monomer byly vybrány sady vzorků, u kterých dosahovaly stupně konverze 75 %. Po provedení příprav vzorků monomerů IA a MA a jejich kvantitativní analýze bylo zjištěno, že konverze se neshoduje s předběžnou přípravou. Dosažená konverze má nižší hodnoty a lineárně se zvyšuje u vzorků IA s rostoucím hmotnostním obsahem IA. Pravděpodobně u vyšších obsahů monomeru se částečně uplatňuje homopolymerace. Tato skutečnost byla pozorována jen u IA, u vzorků s obsahem MA byly rozdíly konverze pro nejnižší a nejvyšší obsah monomeru ± 20 %, což by mohlo vysvětlovat menší schopnost monomerů MA poskytovat homopolymerní řetězce.

Pokud bychom hledali chybu přípravy a analýzy, která mohla ovlivnit konečné výsledky, bylo by možné snížení konverze částečně objasnit sublimací monomeru během přípravy z reakční komory. Zde by stálo za úvahu analyzovat nepřečištěné vzorky pro stanovení celkového obsahu monomeru v polymeru, což ovšem pro dlouhou časovou náročnost nebylo provedeno.

Pokud budeme při návrhu vhodných podmínek na čtvrtprovozní podmínky na dvoušnekovém extrudéru Brabender DSE 25 vycházet ze zjištěných výsledků při druhém stanovení pro vzorky o obsahu 0,5 hm % IA reakčních molárních poměrů iniciátor/monomer 1:0,6 a 1:0,8. Tak by z lineární extrapolace zjištěných výsledků vyplynulo, že by potřebné zvýšení poměru iniciátor/monomer bylo přibližně 2,5 násobkem původní hodnoty. Pro návrh na čtvrtprovozní podmínky by tato teoretická úvaha měla být potvrzena přípravou několika kontrolních vzorků. Pokud bychom při návrhu vhodných podmínek vycházeli z těchto předpokladů, byla by konverze monomeru v rozmezí 70 – 80 %, což by pro technické aplikace měla být hodnota postačující v závislosti na vedlejších efektech množství iniciátoru diskutovaného v teoretické části. Tyto podmínky však mohou platit pro úzké rozmezí hmotnostních koncentrací monomeru, neboť z výsledků vyplývá, že vlivem homopolymerizace dochází při vzrůstajícím obsahu monomeru se zachovaným poměrem iniciátor/monomer k nárůstu konverze především pro IA, což by mohla být cesta, jak roubovat větší hmotnostní koncentrace monomeru při nižším obsahu iniciátoru v porovnání s MA u kterého k homopolymerizaci dochází jen velmi omezeně.

Při celkovém zhodnocení práce musíme zdůraznit velkou časovou náročnost, od přípravy roubovaného PP přes čistění od zbytkového obsahu nevázaného monomeru až po analytické stanovení konverze monomeru. Avšak značný potenciál využitelnosti této modifikace polypropylenů si zaslouží hlubší pohled na celou problematiku roubování a především s monomery IA z hlediska využití obnovitelných zdrojů.

6 LITERATURA

- [1] Yazdani-Pedram, M., Vega, H., Quijada, R.: Melt functionalization of polypropylene with methyl esters of itaconic acid. *Polymer* 42, 2001, pp. 4751-4758
- [2] Kučera, F.: Preparation of itaconic anhydride grafted isotactic polypropylene via reactive extrusion. *Chem. listy* 101, 2007, pp. 52-53
- [3] Sclavons, M., Laurent, M., Devaux, J., Carlier, V.: Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer* 46, 2005, pp. 8062-8067
- [4] Krause-Sammartino, L. E., Lucas, J. C., Reboredo, M. M., Aranguren M. I.: Maleic anhydride grafting of polypropylene: peroxide and solvent effect. *Plastic, Rubber and Composites*, 2006, vol. 35, no.3, pp. 117-123
- [5] Qiu, W., Hirotsu, T.: A new method to prepare maleic anhydride grafted polypropylene. *Macromol. Chem. Phys*, 2005, no. 206, pp. 2470-2482
- [6] Yazdani-Pedram, M., Quijada, R., López-Manchado, M. A.: Use of monomethyl itaconate grafted polypropylene (PP) and ethylene propylene rubber (EPR) as compatibilizers for PP/EPR blends. *Macromol. Mater. Eng.*, 2003, 288, no. 11, pp. 875-885
- [7] Yazdani-Pedram, M., Vega, H., Retuert, J., Quijada, R.: Compatibilizers based on polypropylene grafted with itaconic acid derivatives. Effect of polypropylene/polyethylene terephthalate blends. *Pol. Eng. Sci.*, 2003, vol. 43, no. 4, pp. 960-964
- [8] Shi, D., Li, R. K. Y., Zhu, Y., Ke, Z., Yin, J., Jiang, W., Hu, G.: Nano-reactors for controlling the selectivity of the free radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene in the melt. *Pol. Eng. Sci.*, 2006, pp. 1443-1454
- [9] Sclavons, M., Carlier V., De Roover, B., Franquinet, P., Devaux, J., Legras, R.: The anhydride content of some commercial PP-g-MA: FTIR and titration. *J. App. Pol. Sci.*, 1996, vol. 62, pp. 1205-1210
- [10] Krivogus, Y. M., Pesetskii, S. S., Jurkowski, B., Tomczyk, T.: Structure and properties of Polypropylene/Low-Density Polyethylene blends grafted with itaconic acid in the course of reactive extrusion. *J. App. Pol. Sci.*, 2006, vol. 102, pp. 1746-1754
- [11] Yazdani-Pedram, M., Vega, H.: Functionalization of polypropylene by grafting with itaconic acid. *Macromol. Rapid Commun.*, 1996, vol. 17, pp. 577-582

- [12] Cha, J., White, J. L.: Maleic anhydride modification of polyolefin in an internal mixer and a twin-screw extruder: experimental and kinetic model. *Pol. Eng. Sci.*, 2001, vol. 41, no. 7, pp. 1227-1237
- [13] Yazdani-Pedram, M., Vega, H., Quijada, R.: Modification of polypropylene through grafting with dimethyl itaconate in solution. *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, no. 199, pp. 2495-2500
- [14] Moncada, E., Quijada, R., Lieberwirth, I., Yazdani-Pedram, M.: Use of PP grafted with itaconic acid as a new compatibilizer for PP/Clay nanocomposites. *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, no. 207, pp. 1376-1286
- [15] Bettini, S. H. P., Agnelli, J. A. M.: Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusions. *J. App. Pol. Sci.*, 2002, vol. 85, pp. 2706-2717
- [16] Bettini, S. H. P., Agnelli, J. A. M.: Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing: I. effect of maleic anhydride and peroxide concentration of the reaction. *J. App. Pol. Sci.*, 1999, vol. 74, pp. 247-255
- [17] De Roover, B., Devaux, J., Legras, R.: Maleic anhydride homopolymerization during melt functionalization of isotactic polypropylene. *J. Pol. Sci.*, 1996, vol. 34, pp. 1195-1202
- [18] De Roover, B., Sclavons, M., Carlier, V., Devaux, J., Legras, R., Montaz, A.: Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene. *J. Pol. Sci.*, 2003, vol. 33, pp. 829-842
- [19] Černochová, H.: *Analýza obsahu nevázané a vázané karboxylové kyseliny v roubovaném polypropylenu*. Diplomová práce. Brno: VUT, FCH, 2006. 55 s.
- [20] Kučera, M.: *Vznik makromolekul I*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2003. 172 s. ISBN 80-214-2127-4
- [21] Šido, J.: *Roubování PP deriváty karboxylových kyselin*. Bakalářská práce. Brno: VUT, FCH, 2007. 40 s.

7 SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP	polypropylen
PE	polyethylen
MA	anhydrid kyseliny maleinové
IA	anhydrid kyseliny itakonové
MFI	index toku taveniny
DIBP	organický peroxid 1,3-bis(tert-butyl-isopropyl) benzen
DCP	organický peroxid bis(1-methyl-1-fenyl) peroxid
L101	organický peroxid 2,5-dimethyl-2,5bis(tert-buthylperoxy) hexanu
DMI	dimethyl ester kyseliny itakonové
MMI	monomethyl ester kyseliny itakonové
PP/EPR	směs polypropylen/ethylen - propylenový kaučuk
PP/PET	směs polypropylen/polyethylen tereftalát
PP-g-IA	polypropylen roubovaný anhydridem kyseliny itakonové
PP-g-MA	polypropylen roubovaný anhydridem kyseliny maleinové
FTIR	infračervená spektroskopie
IČ	infračervený
c(L101)/c(IA)	poměr koncentrace iniciátor/monomer
UV	ultrafialové záření
RPM	otáčky za minutu
α	stupeň konverze