



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**HETEROGENNÍ RADIKÁLOVÁ MODIFIKACE
POLYPROPYLENU**

HETEROGENEOUS RADICAL MODIFICATION OF POLYPROPYLENE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Matúš Brňák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. František Kučera, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1166/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Matůš Brňák**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Mgr. František Kučera, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Heterogenní radikálová modifikace polypropylenu

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše.

Experimentální část s–g, event. s–l radikálové roubování PP povrchu, analýza povrchu a vyhodnocení výtěžků roubování.

Shrnutí a závěr.

Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Matůš Brňák
student(ka)

Mgr. František Kučera,
Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář,
CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá heterogénnou technikou prípravy modifikovaného polypropylén-g-maleinanhydrid (PP-g-MAH). Znalosti priebehu reakcie a vplyvy na proces modifikácie PP sú zhrnuté v teoretickej časti. Príprava modifikovaného PP prebiehala vo fluidnom polymeračnom reaktore, pri teplote 115 °C, otáčkach miešadla 210 rpm, reakčnej dobe 60 min a tlaku 6 bar. Množstvo naviazaného MAH bolo sledované pri použití koncentrácie MAH 3 a 5 hm% a koncentrácie iniciátoru 0,25; 0,5; 1; a 1,5 hm%. Efektivita modifikácie bola porovnaná použitím 3 druhov PP s rozdielnou morfológiou častíc a špecifickým povrchom. Vytvorením teoretického modelu bola vypočítaná maximálna povrchová koncentrácia MAH a porovnaná s experimentálnymi údajmi. Charakterizácia PP materiálov bola prevedená elektrónovou skenovacou mikroskopiou (SEM), diferenčnou skenovacou kalorimetriou (DSC) a analýzou povrchu častíc metódou BET. Kvantitatívna analýza naviazaného MAH bola prevedená FTIR spektroskopiou a acidobazickou titráciou.

ABSTRACT

The diploma thesis deals with the heterogeneous technique of preparation of grafted polypropylene-g-maleic anhydride (PP-g-MAH). The knowledge of the course of the reaction and its impact on the PP grafting process are summarized in the theoretical part. The preparation of the grafted PP was carried out in a fluidized polymerization reactor at 115 °C, speed of mixing 210 rpm, reaction time 60 min and pressure 6 bar. The amount of grafted MAH was monitored by using a MAH concentration 3 and 5 wt% and an initiator concentration 0.25; 0.5; 1; and 1.5 wt%. Modification efficiency was compared by using 3 types of PP with different particle morphology and specific surface area. By creating the theoretical model, the maximum surface concentration of MAH was calculated and compared with experimental data. Characterization of PP materials was performed by Electron Scanning Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and particle surface analysis by BET. Quantitative analysis of grafted MAH was determined by FTIR spectroscopy and acid-base titration.

KEÚČOVÉ SLOVÁ

polypropylén, modifikácia, PP-g-MAH, maleinanhydrid, špecifický povrch, FTIR

KEYWORDS

polypropylene, modification, PP-g-MAH, maleic anhydride, specific surface area, FTIR

BRŇÁK, M. *Heterogenní radikálová modifikace polypropylenu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 57 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. František Kučera, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne, a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

V prvom rade by som sa chcel poďakovať vedúcemu diplomovej práce Mgr. Františkovi Kučerovi, Ph.D. za pomoc a odborné rady poskytnuté pri vypracovaní tejto práce a RNDr. Ladislavovi Pospíšilovi, CSc. za poskytnuté konzultácie a užitočné materiály. Ďalej by som chcel poďakovať pracovníkom Polymer Institutu Brno za ochotnú pomoc a rady pri zostavovaní reakčnej aparatury. Taktiež chcem poďakovať Mgr. Janovi Židkovi, Ph.D. za pomoc pri vypracovaní a interpretácii povrchového modelu. V neposlednom rade patrí poďakovanie mojej rodine a všetkým tým, ktorí ma po celú dobu štúdia podporovali.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1	Radikálová modifikácia polypropylénu	8
2.2	Spôsoby prípravy funkcionalizovaného PP	9
2.3	Paralelné reakcie heterogénnej modifikácie PP	10
2.3.1	β -štiepenie polymérneho reťazca	10
2.3.2	Ene-reakcie	11
2.3.3	Homopolymerizácia	11
2.4	Typy monomérov používaných pre modifikáciu PP	12
2.5	Typy iniciátorov	15
2.5.1	Vplyv koncentrácie a polčasu rozpadu iniciátora na konverziu monoméru	17
2.6	Vplyv kryštalinity na heterogénnu modifikáciu PP	19
2.7	Vplyv difúzie na povrchovú modifikáciu PP	19
2.8	Vplyv morfológie PP častíc na modifikáciu PP	21
3	CIELE PRÁCE	22
4	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	23
4.1	Použité materiály, chemikálie a prístroje	23
4.2	Metódy prípravy vzoriek	25
4.2.1	Príprava vzoriek modifikovaného PP-g-MAH vo fluidnom reaktore	25
4.2.2	Separácia nenaviazaného MAH z pripravených vzoriek	26
4.2.3	Príprava fólií pre FTIR analýzu	26
4.3	Metódy charakterizácie množstva naviazaného MAH	26
4.3.1	Zostrojenie kalibračnej krivky pre FTIR analýzu	26
4.3.2	Stanovenie množstva naviazaného MAH pomocou FTIR	27
4.3.3	Stanovenie množstva naviazaného MAH acidobazickou titráciou	27
4.4	Metódy charakterizácie PP materiálov	27
4.4.1	Stanovenie X_c pomocou DSC	27
4.4.2	Stanovenie špecifického povrchu jednotlivých druhov PP pomocou BET	27
4.4.3	Pozorovanie morfológie častíc PP pomocou SEM	27
5	VÝSLEDKY A DISKUSIA	28
5.1	Charakterizácia používaných typov PP	28
5.1.1	Analýza povrchu častíc PP pomocou SEM	28
5.1.2	Porovnanie kryštalinity použitých druhov PP	30

5.2	Kvalitatívne stanovenie naviazaného MAH pomocou FTIR.....	31
5.3	Kvantitatívne stanovenie obsahu MAH v modifikovaných PP časticách	33
5.4	Optimalizácia technologického postupu prípravy PP-g-MAH heterogénnou reakciou.....	35
5.4.1	Stanovenie vhodného spôsobu separácie nenaviazaného monoméru	36
5.5	Vplyv koncentrácie iniciátoru a monoméru na množstve naviazaného MAH v heterogénne modifikovanom PP	38
5.6	Vplyv typu iniciátoru na priebeh heterogénnej modifikácie PP	41
5.7	Vplyv veľkosti povrchu na množstve naviazaného MAH.....	44
6	ZÁVER	50
7	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	51
8	ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV	56
9	PRÍLOHY	58

1 ÚVOD

Súčasný dopyt po plastoch, ako univerzálnom materiáli schopného aplikácie pri najrôznejších podmienkach neustále rastie. Potenciál polymérneho materiálu spočíva predovšetkým v možnosti modifikácie jeho štruktúry a vlastností, čo zvyšuje variabilitu jeho využitia. Jednoznačne najviac využívaným druhom polymérov sú polyolefíny, predovšetkým PE a PP.

Naviazaním funkčných skupín na polymérny reťazec, pričom polymeračný stupeň ostáva nezmenený dochádza k tzv. polymeranalogickej reakcii, ktorá rozširuje škálu využitia polyméru, predovšetkým v kompozitných materiáloch a polymérnych zliatinách. Zavedením polárnych skupín na nepolárny reťazec PP dochádza k zlepšeniu adhézie polymérnej matrice voči plnivu. Vzhľadom na absenciu násobných väzieb v PP alebo PE, sú polymeranalogické reakcie predovšetkým radikálového charakteru. Vhodnými monomérmi sú preto napr. nenasýtené karboxylové kyseliny a ich anhydridy, akryláty alebo vinylalkoxyosilány.

Doposiaľ najviac preskúmaným a technologicky overeným postupom pre zvýšenie polaritu polymérneho reťazca PP, je modifikácia pomocou MAH reaktívnou extrúziou taveniny. Uvedený spôsob prípravy PP-g-MAH vyžaduje dosiahnutie vysokého stupňa konverzie monoméru, pretože prítomnosť nezreagovaných molekúl MAH v polyméri má negatívny vplyv na výsledné vlastnosti materiálu. Technologická náročnosť zariadenia a vyššie spracovateľské teploty vedú k snahe o modifikáciu materiálu inou cestou. Jednou z možností je modifikácia PP v pevnej fáze.

Táto diplomová práca sa zaoberá heterogénnym modifikovaním PP. Ako monomér bol zvolený MAH vzhľadom na množstvo získaných poznatkov pri procese modifikácie v tavenine. V teoretickej časti je zhrnutý princíp modifikácie polymérov a popis reakcií prebiehajúcich paralelne s naviazaním MAH na polymérny reťazec. Ďalej je zhrnutý vplyv rôznych parametrov ako, typ monoméru, typ iniciátoru, kryštalinita, difúzia alebo morfológia PP častíc na proces modifikácie.

Experimentálnou časťou diplomovej práce je príprava a charakterizácia modifikovaného PP. Reakcia prebiehala v špeciálnom polymérnom reaktore pod zvýšeným tlakom inertnej atmosféry dusíka. Sledovaný bol vplyv koncentrácie monoméru a iniciátoru na množstvo naviazaného MAH. Analýza bola prevedená pre tri druhy PP, líšiacich sa veľkosťou špecifického povrchu stanoveného metódou BET a morfológia častíc bola pozorovaná elektronovou skenovacou mikroskopiou. V závislosti na veľkosti špecifického povrchu častíc PP, bol vytvorený zjednodušený matematický model, určujúci maximálne dosiahnuteľné množstvo naviazaného MAH na daný povrch, ktorý bol porovnaný s experimentálne stanovenými koncentraciami MAH. Kvantitatívny obsah naviazaného monoméru bol stanovený pomocou FTIR z vytvorenej kalibračnej závislosti a presnosť metódy bola potvrdená acidobazickou titráciou ethanolickým roztokom KOH.

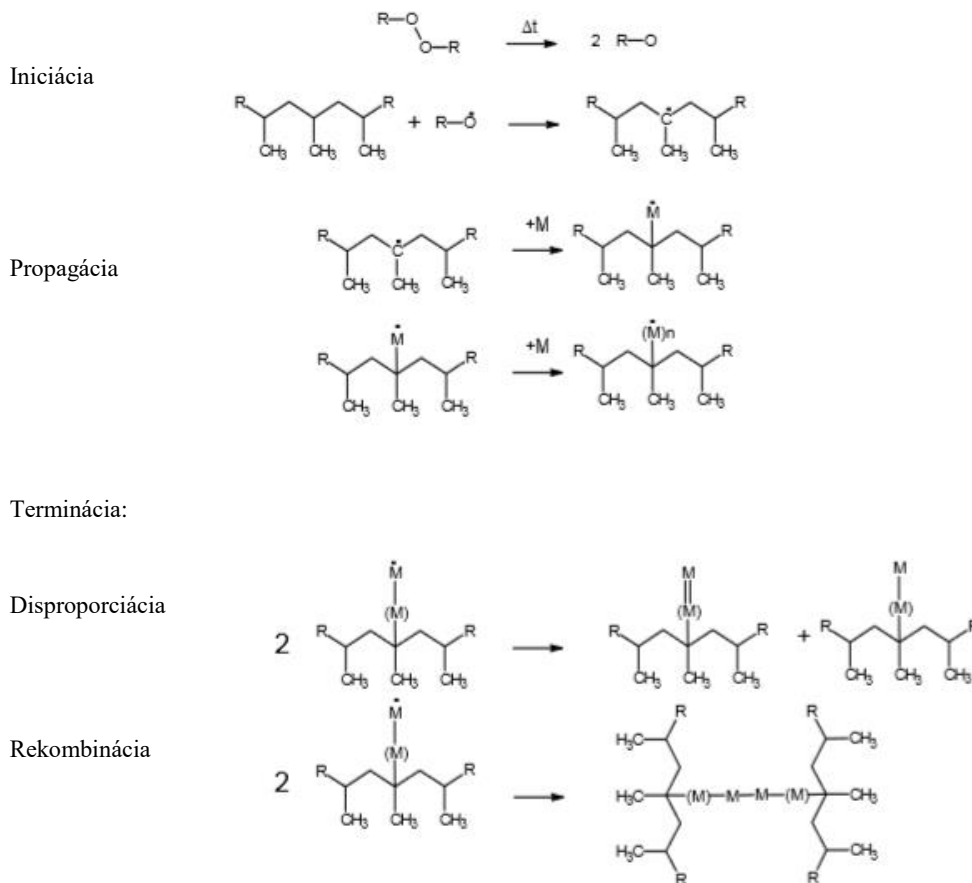
Heterogénne modifikované materiály by mohli nájsť uplatnenie predovšetkým pre nižšie výrobné náklady. Výhoda spočíva v možnosti modifikácie PP prášku priamo v polymeračnom reaktore. Vhodnou aplikáciou modifikovaných, práškových polymérov by mohli byť napr. plnivá do náterových hmôt, za účelom zlepšenia odolnosti voči mechanickému namáhaniu.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Radikálová modifikácia polypropylénu

Modifikáciou polymérneho materiálu vo všeobecnosti rozumieme vznik kovalentnej väzby funkčnej skupiny s polymérnym reťazcom s cieľom dosiahnuť požadované chemické, či fyzikálne vlastnosti. V prípade polyolefínov sú to najčastejšie polárne funkčné skupiny so snahou zvýšiť adhéziu k okolitému prostrediu alebo plnivu v kompozitnom materiáli. Modifikácia PP prebieha radikálovým mechanizmom, ktorého priebeh je znázornený na Obr. 1.

Uvedený mechanizmus z Obr.1 je možné rozdeliť na tri časti: iniciácia, propagácia a terminácia. Iniciácia, alebo zahájenie reakcie, spočíva vo vytvorení primárnych radikálov, zvyčajne termickým rozkladom organických peroxidov. Primárny radikál ďalej atakuje monomér za vzniku aktívneho centra. Vznik aktívneho centra na PP je doprevádzaný odtrhnutím najviac náchylného protónu na terciárnom uhlíku monomérnej jednotky. Vzniká stabilnejší makroradikál s aktívnym centrom, ktoré poskytuje miesto na adíciu monoméru [1]. Propagáciou rozumieme opakovanú reakciu monoméru s aktívnym centrom, čím dochádza k predlžovaniu reťazca a k jeho funkcionalizácii. Posledným krokom radikálovej modifikácia je terminácia, kedy dochádza k zániku aktívnych centier a primárnych radikálov. Terminácia jprebieha mechanizmom rekombinácie, disproporcionácie alebo reakciou s inhibítormi. Jedným z dôležitých faktorov v prípade terminácie a celého priebehu reakcie je schopnosť aktívnych zložiek difundovať v danom materiáli. V prípade heterogénnej modifikácie má difúzia monoméru zásadný vplyv na priebeh reakcie a o jej problematike bude diskutované neskôr [2].



Obr. 1: Schéma radikálového mechanizmu [17].

2.2 Spôsoby prípravy funkcionizovaného PP

Funkcionalizáciu PP nenasýtenými polárnymi monómerni je možné vykonávať viacerými spôsobmi. Doposiaľ najefektívnejším a široko využívaným spôsobom je modifikácia v tavenine. Tento proces sa nazýva reaktívna extrúzia, kedy sa roztavený polymér mieša s monomérom a iniciátorom v extrúderi, kde prebieha radikálová reakcia. Výhoda reaktívnej extrúzie, pri správne nastavených reakčných podmienkach, spočíva predovšetkým vo vysokej konverzii monoméru. Ďalšou výhodou je kontinuálny výrobný proces, ktorý má vplyv predovšetkým na ekonomickú stránku výroby. Nevýhodou je vyššia pravdepodobnosť degradácie materiálu vzhľadom na vysoké spracovateľské teploty, s čím súvisia zvýšené náklady na výhrev zariadenia [3].

Menej využívaným avšak možným postupom modifikácie PP je reakcia v roztoku tzv. solution-state. Proces zahŕňa rozpustenie polyméru vo vhodnom rozpúšťadle za zvýšenej teploty s následným pridaním roztoku iniciátora a monoméru v danom rozpúšťadle. Minoura a spol. sa zaoberali prípravou PP-g-MAH v roztoku. Do reakčnej skúmavky s požadovaným množstvom PP a MAH bol pridaný iniciátor a ako rozpúšťadlo bol pridaný benzén alebo xylén. Reakcia prebiehala v časovom rozmedzí od 0–8 h, pri teplote 80–120 °C, v prítomnosti vákuua. Reakčný produkt bol vyzrážaný v methanole. Po odfiltrovaní bol produkt premytý v methanole a sušený vo vákuovej sušiarňi po dobu 24 h. Výhodou modifikácie PP v roztoku je, že molekuly MAH sa viažu primárne na terciárny uhlík PP. To je spôsobené jednoduchšou difúziou

reaktívnych častíc v materiáli vzhľadom na priaznivé prostredie rozpúšťadla. Nevýhodou je nižšia konverzia monoméru a nutnosť separovať nenaviazaný polymér. Vzhľadom na potrebu veľkého množstva rozpúšťadla a následnej separácie, solution–state modifikácia sa pre veľkovýrobu maleovaného PP javí ako neefektívna [4].

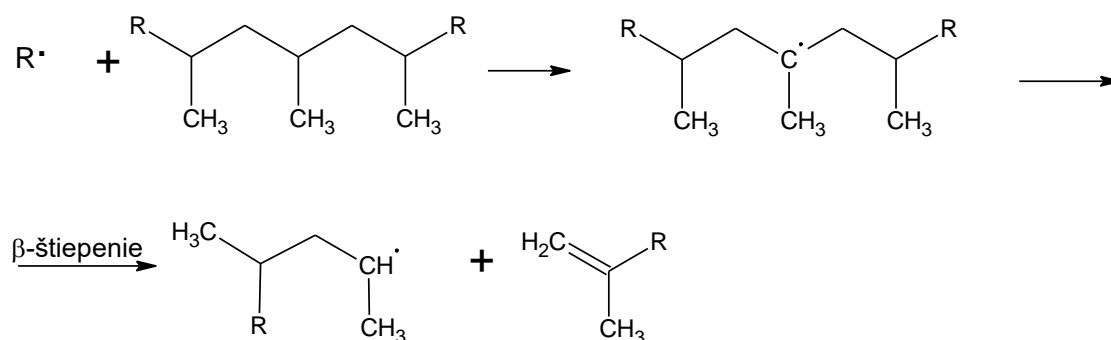
Tretím spôsobom funkcionalizácie PP je reakcia v pevnej fáze tzv. solid–state. Reakcia prebieha pri teplotách nižších ako T_m polyméru. Jedná sa o heterogénnu reakciu, pretože monomér reaguje s daným substrátom v kvapalnej (s–l) alebo plynnej (s–g) fáze [5]. Najčastejším monomérom v prípade s–l solid–state modifikácie je glycidyl methakrylát (GMA) vzhľadom na jeho vyššiu T_b (189 °C) [6] ako T_m PP (185 °C u 100% kryštalického polyméru) [6]. Reakcia monoméru v plynnej fáze nastáva v prípade maleovania PP. Hoci T_b MAH je 200 °C, pri teplotách okolo 40–50 °C začína ľahko sublimovať [8].

Khunova a Zamorsky pripravovali heterogénne modifikovaný PP–g–MAH v pevnej fáze. Zmes práškoveho PP, iniciátora a MAH, s koncentraciami v rozmedzí 1–3 hm% bola prevedená do špeciálneho dávkovacieho reaktora, vybaveným mechanickým miešadlom. Reakcia prebiehala v inertnej atmosfére dusíka v teplotnej škále 100–140 °C [9]. Výhodou solid–state modifikácie je zníženie nákladov spojených s výhrevom zariadenia, nie príliš veľká náročnosť reakčného zariadenia a nižšia spotreba rozpúšťadla v porovnaní so solution–state modifikáciou. Nevýhodou je nízka konverzia monoméru, pretože reakcia prebieha predovšetkým na povrchu [10].

2.3 Paralelné reakcie heterogénnej modifikácie PP

2.3.1 β –štiepenie polymérneho reťazca

Protichodnou reakciou modifikácie polyolefínov je degradácia polymérneho reťazca tzv. β –štiepenie. V kapitole 1.2 bolo spomenuté, že atakom radikálu na polymér a následnej abstrakcie protónu vzniká makroradikál. V prípade, že nedôjde k adícii monoméru na aktívne centrum, dochádza k intramolekulárnej reakcii, ktorá má za následok štiepenie reťazca na dva fragmenty Obr. 2.



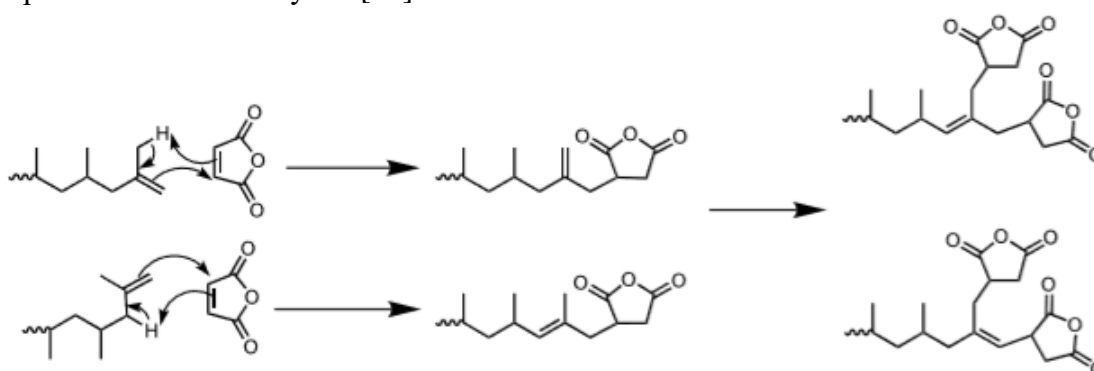
Obr. 2: mechanizmus β –štiepenia

β –štiepenie vedie k znižovaniu M_w polyméru a teda zvyšovaniu jeho polydisperzity a indexu toku. Obecné platí, že β –štiepenie má dôležitú úlohu pri spracovaní polymérov, predovšetkým vstrekovacích typov, kde je potrebné znížiť viskozitu taveniny. V prípade modifikácie PP je však potrebné dosiahnuť správny pomer protichodných reakcií, napríklad zvolením vhodnej reakčnej teploty alebo koncentrácie iniciátora, ktorá ako bude uvedené neskôr má výrazný vplyv na degradáciu polyméru [11].

2.3.2 Ene–reakcie

Ďalšou možnou reakciou prebiehajúcou počas modifikácie PP je tzv. ene–reakcia, ktorej priebeh je znázornený na Obr. 3 [12]. Jedná sa o adíciu viacerých molekúl MAH na jednu monomérnu jednotku PP reťazca, ktorý obsahuje násobnú väzbu. K uvedenej reakcii dochádza pri zavedení drastických podmienok, ako napríklad, vysoká teplota (nad 190 °C), vysoké mechanické namáhanie v tavenine (nad 100 rpm), alebo príliš dlhá reakčná doba.

Roover a spol. sa zaoberali prípravou modifikovaného PP-g-MAH s využitím mechanizmu ene–reakcií. Modifikácia bola prevedená v tavenine pri teplote 190 °C v prítomnosti iniciátora. Po 3 min. pri konštantnom krútiacom momente, ktorý korešpondoval M_w okolo $25 \cdot 10^3$ g/mol, bolo pridané 5 hm.% MAH a reakcia prebiehala ďalšie 4 min. Prítomnosť naviazaného MAH bola potvrdená FTIR analýzou [13].



Obr. 3: Mechanizmus ene-reakcie [12]

2.3.3 Homopolymerizácia

Vzhľadom na radikálový charakter modifikačných reakcií je nutné brať v úvahu samotnú homopolymerizáciu používaného monoméru. Schopnosť monoméru homopolymerovať je daná jeho koncentráciou, polymeračnou teplotou a taktiež štruktúrou monoméru. V prípade že je možné polymér modifikovať pri vyššej teplote ako je stropná polymeračná teplota monoméru (teplota nad ktorou polymerácia neprebíha), je možné homopolymerizáciu obmedziť, alebo dokonca eliminovať [14].

Niektoré monoméry polymerujú veľmi neochotne a preto vplyv na úspešnosť modifikácie je veľmi malý. Cha a White vo svojej práci maleinanhydridovej modifikácie polypropylénu reaktívnou extrúziou píše, že homopolymerácia MAH je zložitá vzhľadom na sterické bránenie dvojitými väzbami. Taktiež v práci uvádzajú, že stropná polymeračná teplota (150 °C) je príliš nízka vzhľadom na ich reakčnú teplotu (200 °C) a preto k homopolymerácii nedochádza [15].

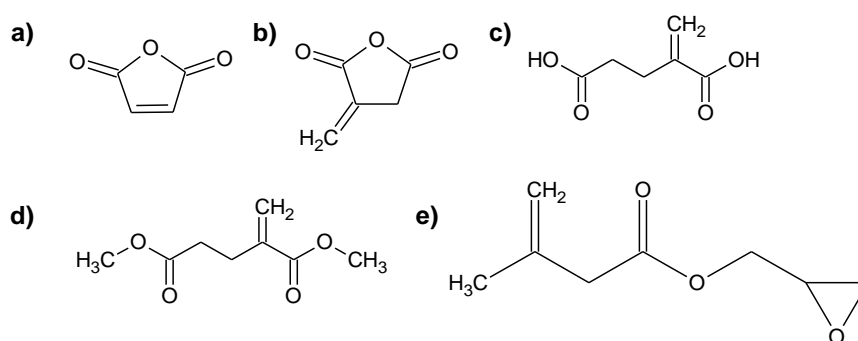
Shi a spol. charakterizovali zloženie štruktúry PP-g-MAH, pripraveného reaktívnou extrúziou pri teplote 190 °C. Za využitia hmotnostnej spektrometrie a gélovej permeačnej chromatografie bolo preukázané, že MAH nevytváral homopolyméry ani oligoméry. Pri daných podmienkach dochádzalo k terminačnej disproporciácii MAH radikálu a opätovnej tvorbe dvojitých väzieb [16].

Existujú však monoméry, ktoré pri modifikácii PP homopolymerujú pomerne ľahko a výrazne ovplyvňujú reakčný proces. Príkladom sú akrylátové monoméry ako napr. glycidyl methakrylát (GMA), ktorý vzhľadom na prítomnosť vinylovej skupiny poskytuje

homopolyméry termickou reakciou aj bez prítomnosti iniciátorov. Pan, Ruan a spol. sledovali DSC analýzou polymeráciu čistého GMA a GMA s obsahom DCP v pomere 10:1. Bolo zistené, že k polymerácii čistého GMA došlo pri teplote 153 °C, kdežto polymerácia s malým obsahom iniciátora nastala už pri teplote 92 °C [17].

2.4 Typy monomérov používaných pre modifikáciu PP

Medzi najčastejšie používané monoméry na modifikáciu PP patria anhydridy kyselín maleínovej, itakonovej, estery kyseliny itakonovej a veľmi významnou zložkou sú akrylové zlúčeniny. Štruktúrne vzorce najvýznamnejších monomérov pre modifikáciu PP sú zobrazené na obr. 2 [18].



Obr. 4 Štruktúrne vzorce používaných monomérov na modifikáciu PP: a) maleinanhydrid (MAH), b) anhydrid kyseliny itakonovej (IAH), c) kyselina itakonová (IA), d) dimethylester kyseliny itakonovej (DMI), e) glycidyl methakrylát (GMA)

Maleinanhydrid patrí medzi najviac preštudované a využívané monoméry na modifikáciu PP. MAH je biela kryštalická látka, s T_m 52,9 °C a T_b 202 °C. Je výborne rozpustný v polárnych rozpúšťadlách, a hoci vykazuje silný dipólový moment (3,96 Debye), vo vode sa rozpúšťa len veľmi slabo [19]. Naopak vo vode hydrolyzuje za vzniku kyseliny maleínovej, ktorá je vo vode ľahko rozpustná. Rozpustnosť MAH v jednotlivých rozpúšťadlách je uvedená v Tab. 1.

Tab. 1: Rozpustnosť MAH vo vybraných rozpúšťadlách [8].

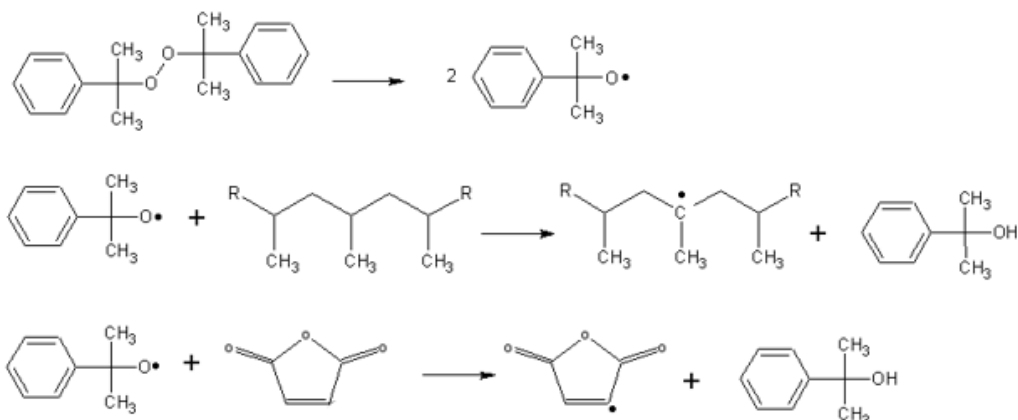
Rozpúšťadlo	Teplota [°C]	Rozpustnosť MAH [hm%]
acetón	20	>69
acetón	30	>70
chloroform	25	34
benzén	25	50
toluén	25	19
	25	30*
voda	60	37*
	98	44*

* uvedené hodnoty rozpustnosti platia pre kyselinu maleínovú vzhľadom na prebiehajúcu hydrolyzu MAH

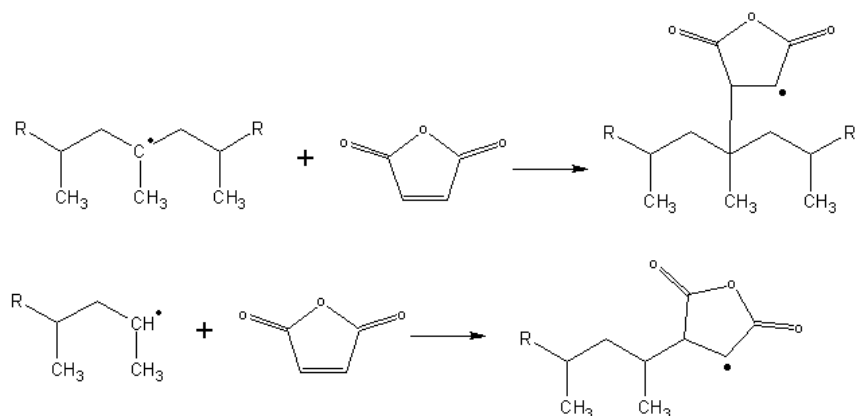
Vďaka polárnemu charakteru molekuly, je MAH vhodným aditívom pre zlepšenie adhézných vlastností polyméru voči kovom alebo anorganickým plnivám. Modifikácia PP pomocou MAH prebieha za prítomnosti organických peroxidov radikálovým mechanizmom,

ktorého jednotlivé kroky sú zobrazené na Obr 5. Reakcia môže prebiehať buď v pevnej fáze, tavenine alebo v roztoku [20].

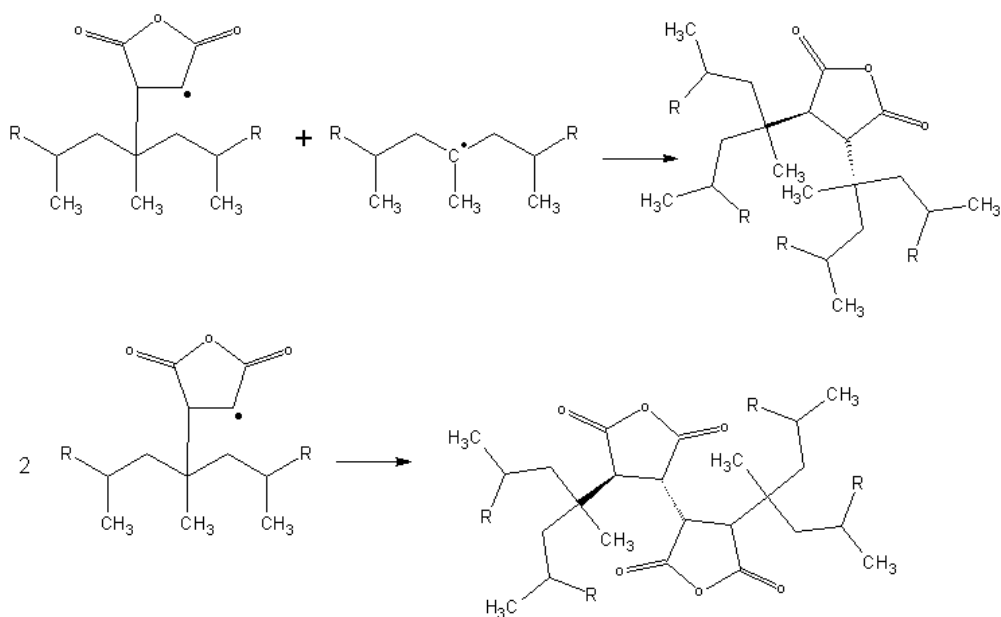
Rozklad iniciátora



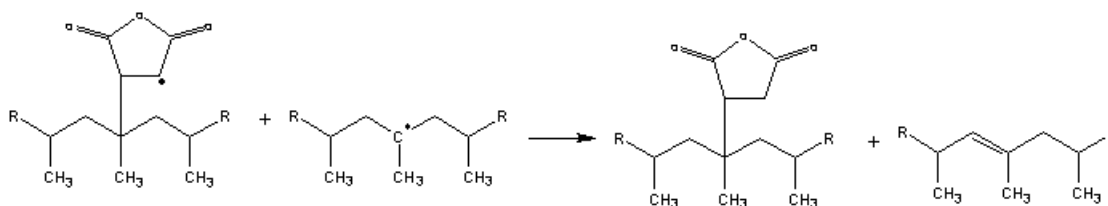
Propagácia



Rekombinačná terminácia

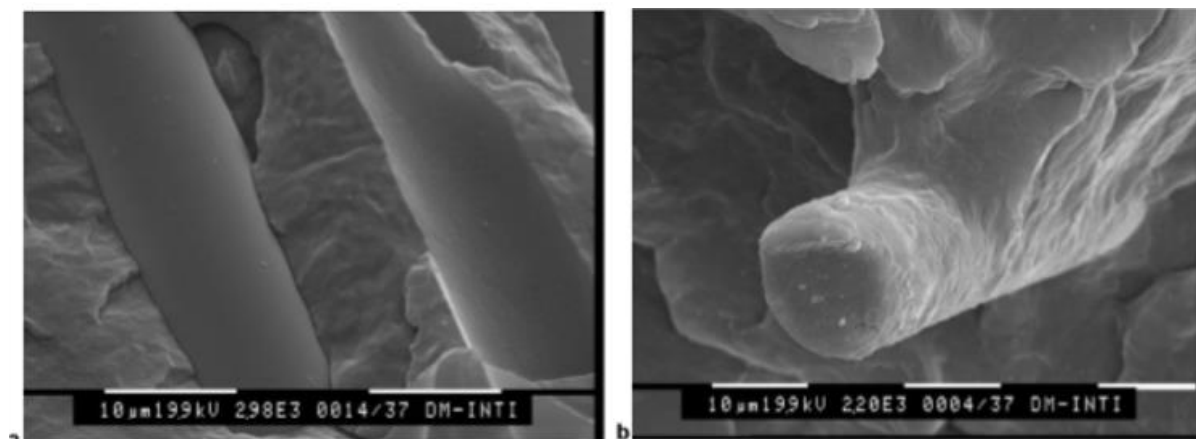


Disproporcionačná terminácia



Obr. 5: Schematické znázornenie mechanizmu radikálovej modifikácie PP maleinanhydridom [21].

Krause–Sammartino a spol. sa zaoberali prípravou PP–g–MAH za účelom zlepšenia adhézných vlastností voči anorganickému plnivu. Modifikácia prebiehala v jednošnekovom extrúderi pri teplotnom profile 190, 195, 200 a 200°C pri otáčkach 24 rpm. Pomocou SEM sledovali adhéziu polyméru ku skleneným vláknám. Na obr. 4 je znázornený výsledný kompozit čistého PP a následne modifikovaného PP–g–MAH s obsahom MAH 15 hm% [22]. Na obrázku a) je možné pozorovať rozhranie medzi skleneným vláknom a polymérou matricou. Takýto kompozitný materiál ma horšie mechanické vlastnosti predovšetkým pri namáhaní v ťahu v smere kolmom na orientáciu vlákien. Na obr. b) je vidieť obalenú časticu plniva polymérou matricou, čo je spôsobené zvýšenou adhéziou voči plnivu vďaka polárnejšiemu charakteru matrice.



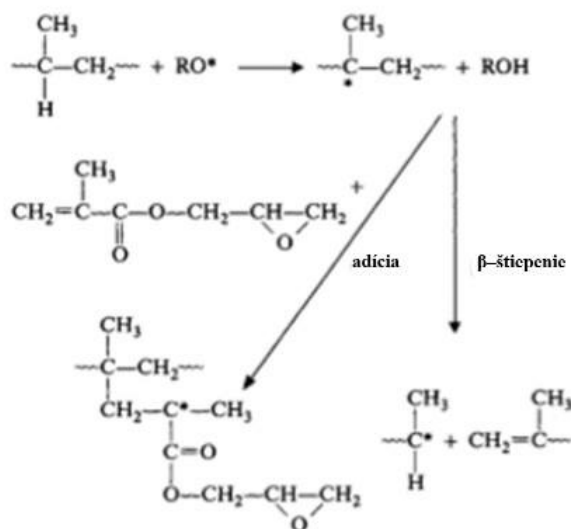
Obr. 6: Zobrazenie kompozitu PP so sklenenými vláknami pomocou SEM a) PP bez aditív b) PP s obsahom MAH 15 hm% [22]

Významným monomérom zlepšujúci adhézne vlastnosti PP voči polárnym zložkám je GMA. Prítomné epoxy skupiny modifikovaného polyméru môžu reagovať s –OH, COOH alebo NH₂ skupinami. Povrchovo modifikované polyolefiny pomocou GMA môžu slúžiť ako „kotva“ pre ďalšie modifikácie polyméru alebo kompozitu. Reakcia prebieha radikálovým mechanizmom znázorneným na obr. 5 za využitia termicky iniciovaných organických peroxidov [23].

1. Vznik radikálu



2. Abstrakcia vodíka, naviazanie funkč. skupiny a degradácia



Obr. 7: Schematické znázornenie mechanizmu radikálovej modifikácie GMA.

Verenich, Paul a spol. sledovali závislosť naviazaného množstva GMA v závislosti na koncentrácii pridávaného monoméru pri konštantnej koncentrácii iniciátora 1 hm.%. Reakcia prebiehala v tavenine pri teplote 175 °C po dobu 11 min. Výsledky práce sú zhrnuté v Tab. 2 údajujú približne rovnakú konverziu naviazaného monoméru so zvyšujúcou sa koncentráciou GMA a bolo preukázané, že existuje maximálna koncentrácia GMA ktorá môže byť naviazaná bez zmeny koncentrácie iniciátora [24].

Tab. 2: Hodnoty koncentrácií naviazaného GMA a povrchových energií pri konštantnej koncentrácii iniciátora [24].

Pridaný GMA [hm %]	Naviazaný GMA [hm %]	Povrchová energia [erg/cm ²]
0	0,0	27,6 ± 0,4
4	0,45	25,0 ± 0,8
8	0,81	23,0 ± 0,4
6	1,31	23,2 ± 0,8

2.5 Typy iniciátorov

Vhodný výber iniciátora a jeho koncentrácia má výrazný vplyv na efektivitu modifikácie polymérov. V súčasnosti najviac využívané iniciátory pre modifikáciu polyolefinov sú termicky iniciované organické peroxidy. Špecifickosť reakcie iniciátorov je daná štruktúrou molekuly a hodnotou polčasu rozpadu $t_{1/2}$ iniciátora. Polčas rozpadu je doba za ktorú dôjde k rozpadu polovice množstva iniciátora. Hodnota je funkciou teploty a je daná vzťahom [25]:

$$t_{1/2} = \ln\left(\frac{2}{k}\right) \quad (1)$$

Upravením Arrheniovej rovnice pre výpočet rýchlosti chemickej reakcie dostávame vzťah závislosti teploty na polčase rozpadu:

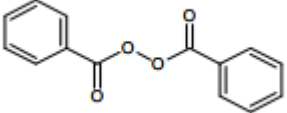
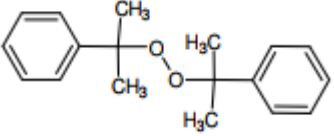
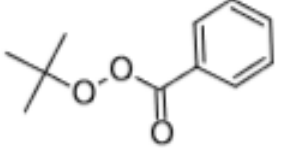
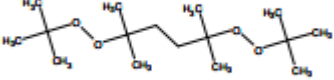
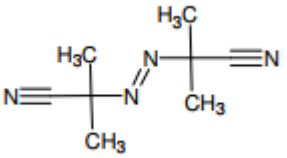
$$t_{1/2} = \ln\left(\frac{2}{k_0}\right) e^{\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right)}, \quad (2)$$

$$k = k_0 e^{\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right)}, \quad (3)$$

kde k je rýchlostná konštanta, k_0 predexponenciálny faktor a ΔE_a je aktivačná energia rozpadu iniciátoru. Hodnoty ΔE_a a $t_{1/2}$ najpoužívanejších iniciátorov udáva Tab. 3.

Priebeh radikálovo modifikačnej reakcie úzko súvisí so štruktúrou iniciátoru a teda jeho rozpadom na primárne a sekundárne radikály. Homolytickým štiepením DBP dochádza k vzniku dvoch primárnych benzoyloxy radikálov. Pokiaľ nedôjde k reakcii radikálu s polymérom alebo monomérom, dochádza k β -štiepeniu benzoyloxy radikálov za vzniku fenylných radikálov a CO_2 . Sekundárne radikály vzniknuté štiepením primárnych radikálov, majú zníženú schopnosť abstrahovať vodík z terciárneho uhlíka PP a môže dochádzať predovšetkým k adičným reakciám na dvojité väzby MAH a následnej homopolymerizácii.

Tab. 3: Prehľad významných iniciátorov s hodnotami aktivačných energií (ΔE_a) a polčasov rozpadu ($t_{1/2}$) [26],[27]

Názov/Vzorec	Radikál		$t_{1/2}$ 6 min [°C]	$t_{1/2}$ 60 min [°C]	ΔE_a [kJ·mol ⁻¹]
	Primárny	Sekundárny			
Dibenzoyl peroxid (DBP) 	benzoyloxy	fenyl	113	91	122,35
Dicumyl peroxid (DCP) 	kumyloxy	methyl	154	132	152,67
<i>tert</i> -butyl peroxybenzoát (TBPB) 	<i>tert</i> -butoxy benzoyloxy	methyl fenyl	142	122	151,59
2,5-dimethyl-2,5-di(<i>tert</i> -butylperoxy)hexan (L101) 	<i>tert</i> -butoxy alkoxy	methyl alkyl	156	134	155,49
2,2'-azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) 	2-kyanoprop- 2-yl	–	101	82	130,23

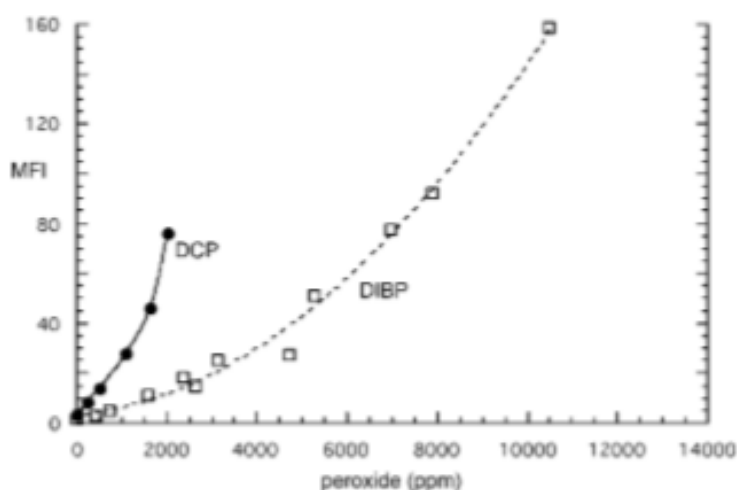
2.5.1 Vplyv koncentrácie a polčasu rozpadu iniciátora na konverziu monoméru

V minulosti bolo vedené mnoho výskumov zaoberajúcich sa optimalizáciou modifikácie polyolefinov predovšetkým reaktívnou extrúziou v tavenine. Bolo preukázané, že v porovnaní so zvyšujúcou sa koncentráciou monoméru, má na konverziu monoméru výraznejší vplyv zvýšená koncentrácia iniciátora.

S.N. Sathe a spol. skúmali vplyv koncentrácie monoméru, iniciátoru, reakčnej doby a teploty na výslednú koncentráciu naviazaného MAH. PP bol rozpustený v toluene pri teplote 110 °C, do ktorého bol pridávaný roztok DBP a MAH o rôznych koncentráciách a reakcia prebiehala 6 h. Bola sledovaná výsledná koncentrácia naviazaného MAH pri konštantnej koncentrácii DBP. Výsledky ukázali, že množstvo naviazaného MAH lineárne vzrástalo vzhľadom na počiatočnú koncentráciu MAH až do hodnoty počiatočnej koncentrácie MAH 1,25 hm%, kedy koncentrácia naviazaného MAH začala byť takmer konštantná, čo je možné vysvetliť nedostatočnou koncentráciou aktívnych miest. Pri sledovaní závislosti koncentrácie iniciátoru na množstve naviazaného monoméru bolo zistené, že existuje maximálna koncentrácia iniciátoru (v ich prípade 0,1 hm%), kedy dôjde k maximálnemu naviazaniu MAH. V prípade ďalšieho zvýšenia koncentrácie iniciátora bude dochádzať predovšetkým k β -štiepeniu polymérneho reťazca, čo je protichodným reakčným procesom [28].

Okrem koncentrácie iniciátora má na reakciu významný vplyv $t_{1/2}$. Pri krátkom $t_{1/2}$ sa prudko zvýši koncentrácia makroradikálov, ktoré nestačia reagovať s monomérom a vplyvom β -štiepenia dôjde k degradácii polymérneho reťazca a teda zníženiu jeho M_w . Naopak pri vysokom $t_{1/2}$ iniciátor nestihne zreagovať a ostáva vo výslednom produkte, čo môže mať za následok zhoršenie jeho vlastností spojených s degradáciou polyméru v neskoršom čase [29].

Krause–Sammartino a spol. porovnávali dva typy iniciátorov s rôznym $t_{1/2}$ a sledovali MFI pripraveného polyméru. Ako iniciátor použili DCP s $t_{1/2}$ (150°C) 9 min a 1,3-bis (terc-butylisopropylperoxy)benzén (DIBP) s $t_{1/2}$ (150°C) 13 min. Modifikácia bola prevedená v jednošnekovom extrúderi pri konštantnej koncentrácii MA 1,5 pph. Graf závislosti koncentrácií iniciátorov na MFI je zobrazený na Obr. 8. Z uvedeného grafu vyplýva, že DIBP má pri nižších koncentráciách menší účinok na štiepení väzieb polyméru, čo sa prejavilo nižšou hodnotou MFI. Tento trend je možné vysvetliť práve vyšším $t_{1/2}$. Naopak DCP pomerne rýchlo vytvára makroradikály, ktoré nemusia prednostne reagovať s monomérom a dochádza tak k štiepeniu reťazca [22].

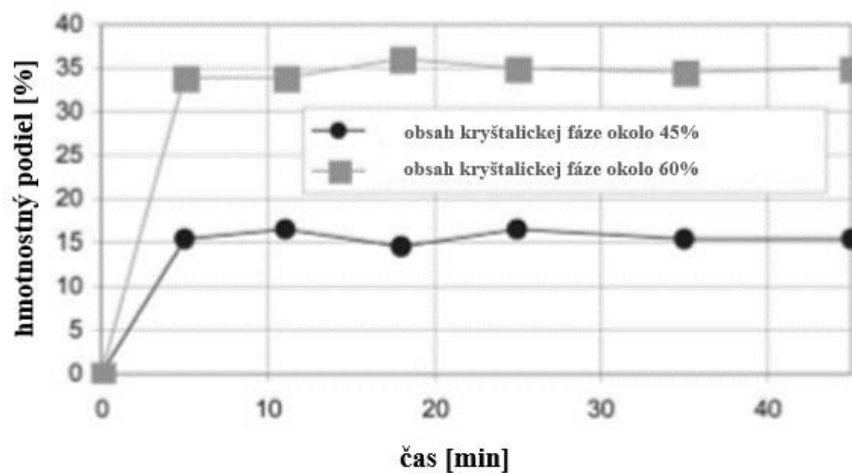


Obr. 8: Graf závislosti MFI na koncentraciach a typoch radikálov (Výsledky práce Krause–Sammartino a spol.) [22]

2.6 Vplyv kryštalinity na heterogénnu modifikáciu PP

Polyolefíny sú vo všeobecnosti semikryštalické polyméry, to znamená, že vo svojej štruktúre obsahujú amorfnú a kryštalickú fázu. Usporiadaná štruktúra polymérnych reťazcov v kryštalickej fáze, bráni difundovaniu nízkomolekulárnych látok a preto je vedený predpoklad, že heterogénna modifikácia PP prebieha len v amorfnej oblasti. Neusporiadaná štruktúra amorfnej oblasti je charakteristická vyšším obsahom voľného objemu, čo umožňuje difundovať monomérom alebo iniciátorom v danom systéme.

Rätzsch a spol. pozorovali vplyv kryštalinity na absorpcii styrénu. Ako absorbent bol zvolený PP film s obsahom kryštalickej fázy 45% a 60% a sledovali množstvo absorbovaného styrénu v závislosti na čase, pri teplote 100 °C. Výsledky ich merania sú zobrazené na Obr. 9. Experiment preukázal, že PP film s nižším obsahom kryštalickej fázy dokázal absorbovať vyššie množstvo styrénu, čo je spôsobené práve schopnosťou difundovania nízkomolekulárnych látok iba v amorfných oblastiach [30].



Obr. 9: Závislosť obsahu styrénu na čase vzhľadom na odlišnú kryštalinitu PP (Výsledky práce Rätzsch a spol.)[30]

2.7 Vplyv difúzie na povrchovú modifikáciu PP

Ako bolo spomenuté v kap. 1.5, štruktúrne usporiadanie makromolekúl polymérneho reťazca úzko súvisí so schopnosťou nízkomolekulárnych látok difundovať v polymérnom materiáli. Tok plynu cez amorfný polymér je difúzne kontrolovaný proces ktorý je vo všeobecnosti vyjadrený vzťahom:

$$\bar{P} = Dk, \quad (4)$$

kde \bar{P} je rýchlosť toku na jednotkový tlakový gradient, D je difúzny koeficient a k je konštanta rozpustnosti daného plynu. Michael a Mixler preukázali, že hodnoty k stanovené meraním rovnovážnej sorbie plynu boli identické s hodnotami vypočítanými podľa rovnice (4) z nezávislého merania \bar{P} a D . Okrem bolo zistené, že konštanty rozpustnosti pre konkrétny plyn

v rôznych polyetylénových vzorkách sú úmerné objemovej frakcii amorfného polyméru. Z výsledkov pozorovania platí že:

$$k = ak^* , \quad (5)$$

kde a je objemová frakcia amorfného materiálu a k^* je konštanta rozpustnosti teoreticky 100% amorfného polyméru. Ďalej bolo preukázané, že hodnoty k^* polymérov ktoré sú úplne amorfné mali rovnaký rád ako hodnoty semikryštalického PE. Z týchto pozorovaní bolo usúdené, že tok plynov a ich rozpustnosť v kryštalickej štruktúre polyméru je zanedbateľná [30].

Z prvého Fickovho zákona vyplýva, že hustota toku častíc je priamo úmerná koncentračnému gradientu. Konštantou úmernosti je difúzny koeficient D vyjadrujúci počet mólov látky, ktoré prejdú prierezom 1 m^2 pri koncentračnom gradiente 1 mol/l za 1 s . Hodnota D je závislá na teplote a závislosť je možné popísať upravením Arrheniovej rovnice:

$$D = D_0 \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} , \quad (6)$$

kde D_0 je konštanta, E_a je aktivačná energia, R značí univerzálnu plynovú konštantu a T je teplota. Kietz a spol. sorpčným meraním experimentálne stanovovali D nízkomolekulárnych látok pre PP. Experiment bol prevedený vo vákuovej atmosfére, za atmosférického tlaku a pri rôznych teplotách. Ako absorbent bol použitý PP prášok a PP granulát a pri interpretácii výsledkov bol zavedený predpoklad, že častice PP sú homogénne. Stanovené hodnoty D sú uvedené v Tab. 4.

Tab. 4: Hodnoty difúzných koeficientov rôznych látok v PP pri rôznych teplotách. (Výsledky práce Kietza a spol.) [31]

Difundovaná látka	Mw [g/mol]	i-PP	T [°C]	D [m ² /g]
Butadién	54,09	prášok	25	$2,5 \cdot 10^{-12}$
Butadién	54,09	prášok	60	$2,5 \cdot 10^{-11}$
Butadién	54,09	prášok	80	$6,5 \cdot 10^{-11}$
Butadién	54,09	granulát	27	$4,0 \cdot 10^{-13}$
Butadién	54,09	granulát	60	$9,0 \cdot 10^{-12}$
Butadién	54,09	granulát	80	$3,5 \cdot 10^{-11}$
Izoprén	82,16	prášok	100	$3,6 \cdot 10^{-10}$
Divinylbenzén	130,19	prášok	100	$5,4 \cdot 10^{-11}$
Styrén	104,15	prášok	100	$1,2 \cdot 10^{-12}$

Upravením rovnice (6) bola stanovená závislosť difúzneho koeficientu na molekulovej hmotnosti a teplote:

$$D = \frac{A}{M_w} \cdot e^{\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right)} \quad (7)$$

Adaptovaním funkcie (7) s experimentálnymi dátami z Tab. 2, bola stanovená hodnota A na 40 pre granulovaný PP a 100 pre práškový PP za predpokladu, že ΔE_a je $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Z nameraných hodnôt D je zrejme, že zvýšená teplota materiálu mierne zvyšuje difúziu v rámci

amorfnej štruktúry PP. Morfológia PP materiálu taktiež ovplyvňuje difúzny proces a bolo preukázané, že hodnota D pri práškovom PP je vyššia oproti granulovanému PP. Tento efekt môže byť vysvetlený vyššou kryštalinitiou u granulátu, z dôvodu technologického spracovania, ktoré zahŕňa pretavenie materiálu a následnú rekryštalizáciu pri chladení. Tvrdenie bolo podložené DSC meraním a stanovením kryštalinity práškového PP na 43% a granulátu na 48%. Druhým problémom ovplyvňujúci difúziu a teda samotný modifikačný proces je relatívne nízky prenos tepla polymérneho materiálu. Ako bolo preukázané, zvýšená teplota difúzny proces uľahčuje, avšak zároveň dochádza k rýchlejšiemu rozpadu iniciátoru. Aby reakcia neprebíhala len na povrchu materiálu a taktiež nedochádzalo k nadmernému β -štiepeniu, musí dôjsť k rýchlemu nahriatiu PP častice vo veľmi krátkom časovom úseku. Rýchlosť prenosu hmoty v systéme tak vyjadruje hodnota K_{mass} , ktorá je nepriamo úmerná polomeru častíc R^2 materiálu a je vyjadrená rovnicou:

$$K_{mass} = \frac{D}{R^2}. \quad (8)$$

Z uvedeného vzťahu je teda zrejmé, že častice PP prášku, u ktorých sa predpokladá podstatne nižší polomer častíc ako u granulátu budú z technologického hľadiska povrchovej modifikácie v pevnej fáze efektívnejšie [31].

2.8 Vplyv morfológie PP častíc na modifikáciu PP

Ako už bolo experimentálne preukázané, pri heterogénnej modifikácii PP v pevnej fáze sú molekuly monoméru a iniciátoru schopné difundovať iba v amorfnej fázi. Kryštalické usporiadanie polymérnych reťazcov tak negatívne ovplyvňuje proces modifikácie a reakcia prebieha predovšetkým na povrchu polyméru. Z tohto dôvodu je vedený predpoklad, že čím väčší je špecifický povrch častíc tým vyššia bude efektivita reakcie. Vplyv veľkosti častíc PP na modifikáciu PP má význam aj pri modifikácii reaktívnou extrúziou.

Güldoğan a spol. porovnávali modifikáciu PP prášku a PP granulátu reaktívnou extrúziou v tavenine. Zmes MAH a DBP bola rozpustená v acetóne, zmiešaná s polymérom a acetón bol následne odparením odstránený. Reakcia prebiehala v dvojšnekovom ekstrúderi pri teplotnom profile $T_1 = 165$ °C, $T_2 = T_3 = 130$ °C a $T_4 = 175$ °C s otáčkami 14 rpm. Pripravený PP-g-MAH bol rozpustený v 1,2,3-trichlorbenzéne, vyzrážaný v methanole a sušený vo vákuovej sušiarňi pri teplote 100 °C 24 h. V závislosti na rozličnej koncentrácii MAH (1–10 hm%) a konštantnej koncentrácii DBP 1 hm% bolo preukázané, že vyšší obsah naviazaného MAH bol v prípade práškového PP. Experiment bol prevedený aj pri konštantnej koncentrácii MAH a rozličných koncentraciách DBP (0,5–3,0 hm%). Výsledky preukázali, že množstvo naviazaného MAH bolo vyššie v prípade práškového PP. Pri koncentrácii DBP 1 hm% bolo množstvo naviazaného MAH v práškovom PP cca 0,5 hm% a v prípade granulátu PP cca 0,27 hm%. Výsledok môže byť odôvodnený tým, že pri práškovom PP dochádza k dokonalejšej homogenizácii zmesi pred reakciou a iniciátor ako aj monomér je rovnomerne rozložený po povrchu. Pri reakcii tak najskôr dôjde k modifikácii povrchu a pri vyhriatí nad T_m reakčná zmes rovnomerne difunduje v tavenine. Pri granulovanom PP, ktorého častice sú väčšie a majú menší špecifický povrch, nedochádza k rovnomernej adsorpcii reakčnej zmesi pri homogenizácii. Pri tavení materiálu v extrúderi môžu lokálne vznikáť inklúzie s vyššou koncentraciou molekúl MAH, ktoré nie sú všetky schopné za daný čas zreagovať [3].

3 CIELE PRÁCE

Cieľom predloženej diplomovej práce je príprava heterogénne modifikovaných PP-g-MAH. S využitím literárnych poznatkov modifikácie PP reaktívnou extrúziou, bude cieľom práce stanoviť optimálny postup prípravy a charakterizácie PP-g-MAH.

Bude sledovaný vplyv rôznych parametrov ako koncentrácia iniciátoru, koncentrácia monoméru, kryštalinita a špecifický povrch na koncentráciu naviazaného MAH. Experimentálne výsledky modifikovaného PP-g-MAH budú porovnané s maximálne dosiahnuteľnou povrchovou koncentráciou $c_{\max}(\text{MAH})$, vypočítanou na základe zjednodušeného matematického modelu. Kvantitatívne stanovenie $c(\text{MAH})$ bude prevedené pomocou FTIR spektroskopie a hodnoty budú porovnané so stanovením $c(\text{MAH})$ acidobazickou titráciou ethanolickým roztokom hydroxidu sodného.

4 EXPERIMENTÁLNÁ ČASŤ

4.1 Použité materiály, chemikálie a prístroje

Polymér

Polypropylén, práškový (PP₁)

Nestabilizovaný, MFI (230/2,16): 6 g/10 min,

Výrobca: UNIPETROL RPA, s.r.o. – POLYMER INSTITUT BRNO

Polypropylén, práškový, vláknitá morfológia (PP₂)

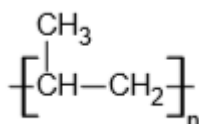
Nestabilizovaný, MFI (230/2,16): 5,1 g/10 min,

Výrobca: UNIPETROL RPA, s.r.o. – POLYMER INSTITUT BRNO

Polypropylén, GB 218, granulát (PP₃)

Stabilizovaný, MFI (230/2,16): 18 g/10 min,

Výrobca: UNIPETROL RPA, s.r.o.



Monomér

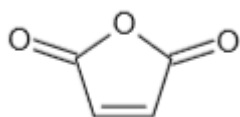
Anhydrid kyseliny maleínovej

$M_w = 98,06 \text{ g/mol}$

Čistota $\geq 99,0 \%$

CAS: 108–31–6

Výrobca: Fluka



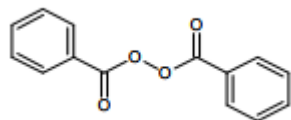
Iniciátor

Dibenzoyl peroxid (DBP)

$M_w = 242,23 \text{ g/mol}$

CAS: 94–36–0

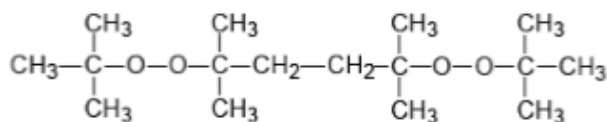
Výrobca: Alfa Aesar



2,5-dimethyl-2,5-di(terc-butylperoxy)hexan, Luperox 101 (L101) $M_w = 290,444$

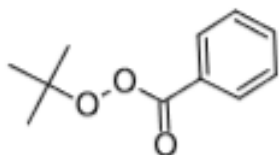
CAS: 78-63-7

Výrobca: Sigma-Aldrich

**terc-butyl peroxybenzoát (TBPB)** $M_w = 193,23 \text{ g/mol}$

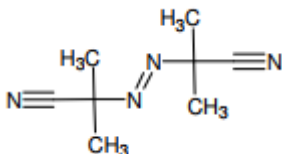
CAS: 614-45-9

Výrobca: Sigma-Aldrich

**2,2'-azobis(2-methylpropionitril) (AIBN)** $M_w = 164,21 \text{ g/mol}$

CAS: 78-61-1

Výrobca: Fluka



Zoznam ostatných použitých chemikálií je zhrnutý v Tab. 5 a zoznam prístrojov je v Tab. 6.

Tab. 5: Zoznam ostatných použitých chemikálií

Chemikálie	CAS číslo	M_w	Čistota [%]	Výrobca
Acetón	67-64-1	58,08	99,5	Lach-Ner s.r.o.
Ethanol	64-17-5	46,07	99	Lihovar Kojetín
Xylén, zmes izomérov	1330-20-7	106,17	–	Lach-Ner s.r.o.
Benzén	71-43-2	78,12	99,8	Lach-Ner s.r.o.
Thymolová modrá	76-61-9	466,59	–	Fluka
Hydroxid draselný	1310-58-3	56,11	88,9	Lach-Ner s.r.o.
Kyselina šťaveľová dihydrát	6153-56-6	126,07	99	Lach-Ner s.r.o.
Kingnox 1010	6683-19-8	1178	–	BASF

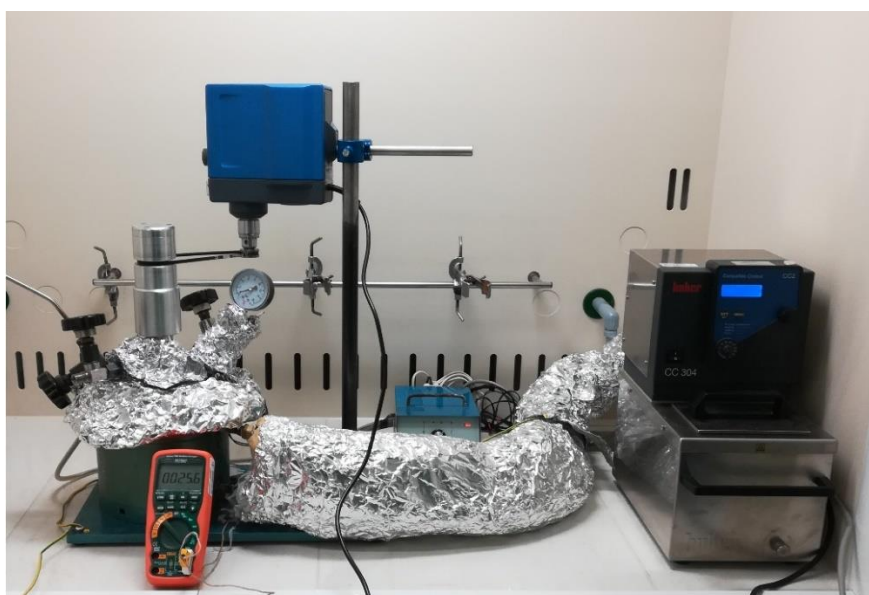
Tab. 6: Zoznam použitých prístrojov

Prístroj	Označenie	Výrobca
Vákuová sušiareň	Vacucell 111	Merci, s.r.o.
Vákuová odparka	RVO 400	INGOS
Hydraulický lis	LBP 300	Fortune Presser
Jednošnekový extrudér	Plastograpf EC Plus	Brabender
Povrchový analyzátor	4200	NOVA
Infračervený spektrometer	TENSOR 27	Bruker
SEM mikroskop	EVO LS10	ZEISS
Multimeter	EX542	EXTECH
DSC kalorimeter	DSC_2920	TA Instrument
Analytické váhy	AB204-S/PH	Mettler Toledo
Laboratórny mlyn	SM 2000	Retsch

4.2 Metódy prípravy vzoriek

4.2.1 Príprava vzoriek modifikovaného PP-g-MAH vo fluidnom reaktore

Navážka MAH a DBP bola rozpustená v 50 ml acetónu a zmiešaná s PP o hmotnosti 100 g. Po dôkladnej homogenizácii zmesi bol acetón extrahovaný vo vákuovej rotačnej odparke pri teplote 35 °C. Pre úplné odstránenie acetónu so zmesi boli vzorky dosušené vo vákuovej sušiarňi pri teplote 35 °C po dobu 12 h. Modifikácia prebiehala vo fluidnom reaktore v inertnej atmosfére dusíka, pri teplote 115 °C, tlaku 6 bar a otáčkach miešadla 210 rpm. Použitá aparatúra je zobrazená na Obr. 10. Reakčná doba bola stanovená podľa rovnice (2) na dobu 60 min, pre dosiahnutie minimálne 10 polčasov rozpadu iniciátoru. Pre možnú sublimáciu MAH počas extrakcie acetónu zo zmesi, boli pripravené vzorky s rovnakou koncentráciou iniciátoru a MAH bol po rozomletí na jemný prášok pridaný až do reaktora. Jednotlivé navážky, podmienky modifikačnej reakcie a typ polyméru sú zhrnuté v Tab. 7.



Obr. 10: Aparatúra pre heterogénnu modifikáciu PP

Tab. 7: Prehľad vzoriek s odpovedajúcimi navážkami monoméru a iniciátoru pre daný typ PP.

Označenie vzorky	typ PP	MAH [hm%]	DBP [hm%]
PP ₁ M ₃ I _{0,25}	práškový	3	0,25
PP ₁ M ₃ I _{0,5}	práškový	3	0,50
PP ₁ M ₃ I _{1,0}	práškový	3	1,00
PP ₁ M ₃ I _{1,5}	práškový	3	1,50
PP ₁ M ₅ I _{0,25}	práškový	5	0,25
PP ₁ M ₅ I _{0,5}	práškový	5	0,50
PP ₁ M ₅ I _{1,0}	práškový	5	1,00
PP ₁ M ₅ I _{1,5}	práškový	5	1,50
PP ₂ M ₃ I _{0,25}	vláknitý	3	0,25
PP ₂ M ₃ I _{0,5}	vláknitý	3	0,50
PP ₂ M ₃ I _{1,0}	vláknitý	3	1,00
PP ₂ M ₃ I _{1,5}	vláknitý	3	1,50
PP ₃ M ₃ I _{0,25}	granulát	3	0,25
PP ₃ M ₃ I _{0,5}	granulát	3	0,50
PP ₃ M ₃ I _{1,0}	granulát	3	1,00
PP ₃ M ₃ I _{1,5}	granulát	3	1,50

4.2.2 Separácia nenaviazaného MAH z pripravených vzoriek

Pripravené vzorky PP–g–MAH boli premyté v acetóne a prefiltrované. Extrakcia acetónu bola prevedená vo vákuovej rotačnej odparke pri teplote 40 °C a následne vo vákuovej sušiarňi pri teplote 45 °C po dobu 12 h. Pre stanovenie vhodného technologického postupu prečisťovania vzoriek bolo na prečistenie použité ako rozpúšťadlo MAH, benzén a destilovaná voda. Postup prečistenia bol identický ako v prípade použitia acetónu.

4.2.3 Príprava fólií pre FTIR analýzu

Vzorky o približnej hmotnosti 3 g boli lisované v hydraulickom lise, pri teplote 190 °C. Materiál bol nahrievaný po dobu 30 s a následne dolisovaný pri tlaku 130 kN po dobu 30 s. Uvedeným spôsobom boli pripravené fólie o hrúbke 0,1 mm.

4.3 Metódy charakterizácie množstva naviazaného MAH

4.3.1 Zostrojenie kalibračnej krivky pre FTIR analýzu

Pre zostrojenie kalibračnej krivky pre kvantitatívne stanovenie množstva naviazaného MAH, boli pripravené vzorky práškového homopolyméru PP s koncentráciou MAH 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 a 5 hm%. Ku každej vzorke bolo pridané 0,5 hm % stabilizátoru Kingnox 1010 a zmes bola dôkladne zhomogenizovaná. Pripravené zmesi boli plastifikované v jednošnekovom ekstrúderi s teplotami zón 175/180/185/185/185 °C pri otáčkach 60 rpm. Z pripravených granulátov boli vylisované tenké fólie podľa postupu uvedeného v kap. 2.2.3.

4.3.2 Stanovenie množstva naviazaného MAH pomocou FTIR

Meranie infračervených spektier bolo prevedené na prístroji Bruker Tensor 27 s využitím metódy na prechod (MIR). Bola sledovaná absorpcia infračerveného žiarenia v rozsahu vlnočtov 4000–400 cm^{-1} s rozlíšením 4 cm^{-1} a počtom skenov 32. Analýza bola prevedená u každej vzorky minimálne 3x a výsledná hodnota bola priemerovaná.

4.3.3 Stanovenie množstva naviazaného MAH acidobazickou titráciou

Koncentrácia karboxylových skupín modifikovaného PP materiálu bola stanovená titráciou ethanolickým roztokom hydroxidu sodného (EtOH/KOH) o koncentrácii 0,0096 M. Približne 1 g PP-g-MAH bol rozpustený vo vriacom xyléne o objeme 45 ml. Rozpúšťanie prebiehalo pod refluxom po dobu 30 min a do roztoku bolo pridané 0,5 ml destilovanej vody za účelom hydrolyzy anhydridovej skupiny. Horúci roztok polyméru bol titrovaný s použitím 1% roztoku indikátoru thymolová modrá, s farebným prechodom žltej na modrú.

Štandardizácia odmerného roztoku bola prevedená titráciou odmerného roztoku dihydrátu kyseliny šťaveľovej o koncentrácii 0,0049 M.

4.4 Metódy charakterizácie PP materiálov

4.4.1 Stanovenie X_c pomocou DSC

Pre stanovenie kryštalinity PP bola zvolená metóda diferenčnej kompenzačnej kalorimetrie pomocou prístroja DSC_290 od firmy TA Instrument. Vzorky o hmotnosti v rozmedzí 5–6 mg boli zahrievané rýchlosťou 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na teplotu 200 $^{\circ}\text{C}$ a následne schladené na teplotu 40 $^{\circ}\text{C}$. Pre elimináciu tepelnej histórie vzorky boli prevedené dva ohrevy. Integráciou plochy píku topenia polyméru bola stanovená hodnota ΔH_m^* . Kryštalinita materiálu bola vypočítaná podľa vzťahu:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m^*}{\Delta H_0} \cdot 100, \quad (9)$$

kde ΔH_m^* je entalpia topenia stanovovaného materiálu a ΔH_0 je entalpia topenia 100 % kryštalického PP, ktorého hodnota je $\Delta H_0 = 207,1 \text{ J/g}$ [32].

4.4.2 Stanovenie špecifického povrchu jednotlivých druhov PP pomocou BET

Stanovenie špecifického povrchu bolo prevedené pomocou povrchového analyzátoru NOVA 4200. Stanovovalo sa množstvo nasorbovaného dusíku na povrch vzorky, ktorá bola predtým odplyňovaná po dobu 24 h pri teplote 100 $^{\circ}\text{C}$ za prítomnosti vákuu.

4.4.3 Pozorovanie morfológie častíc PP pomocou SEM.

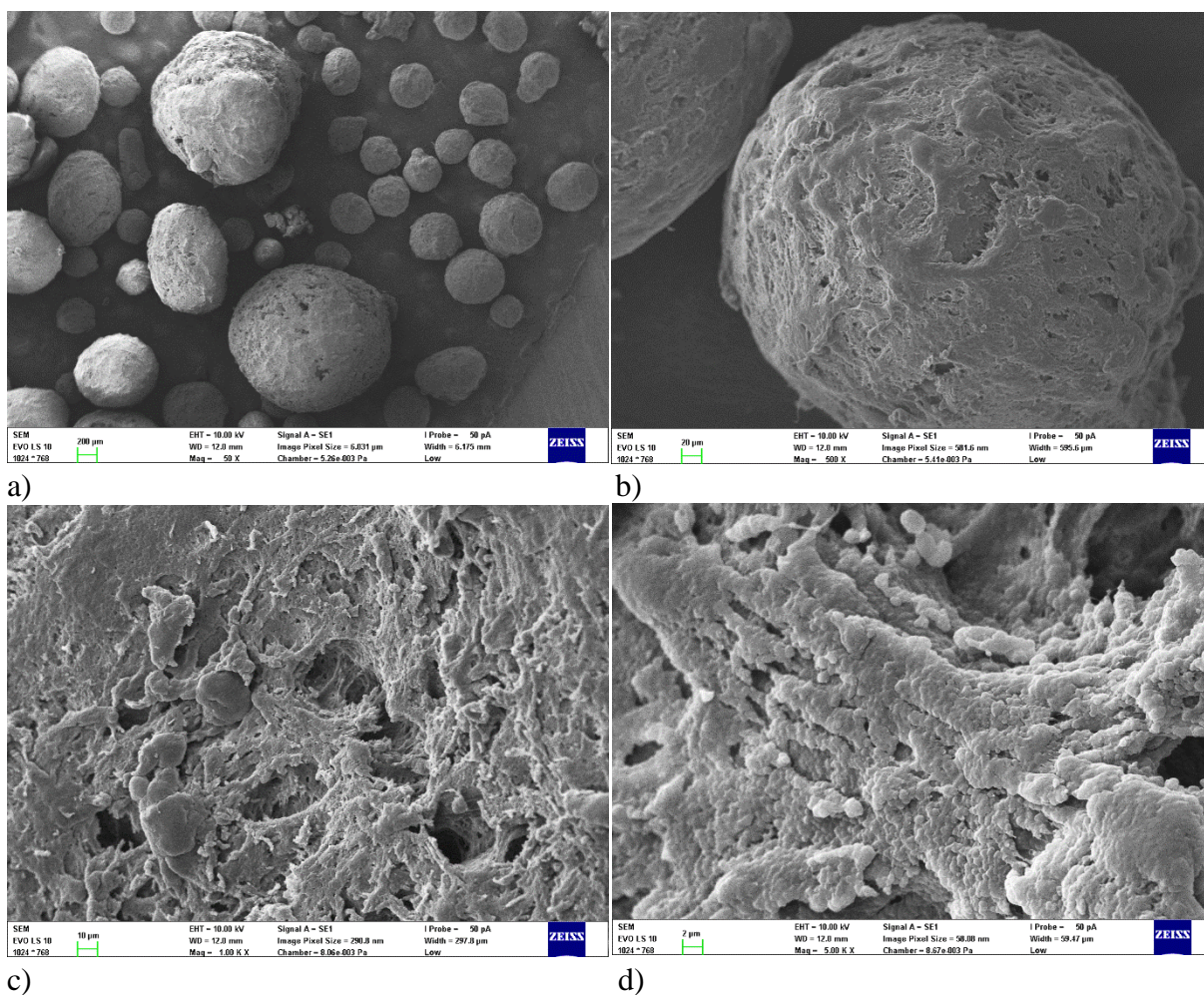
Pomocou elektrónovej skenovacej mikroskopie (SEM) bola sledovaná a porovnaná morfológia častíc jednotlivých typov PP. Meranie bolo uskutočnené pomocou prístroja ZEISS EVO LS10 s nastaveným urýchľovacím napätím 10 kV, pri zväčšení 50, 100, 500, 1000 a 5000x.

5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

5.1 Charakterizácia používaných typov PP

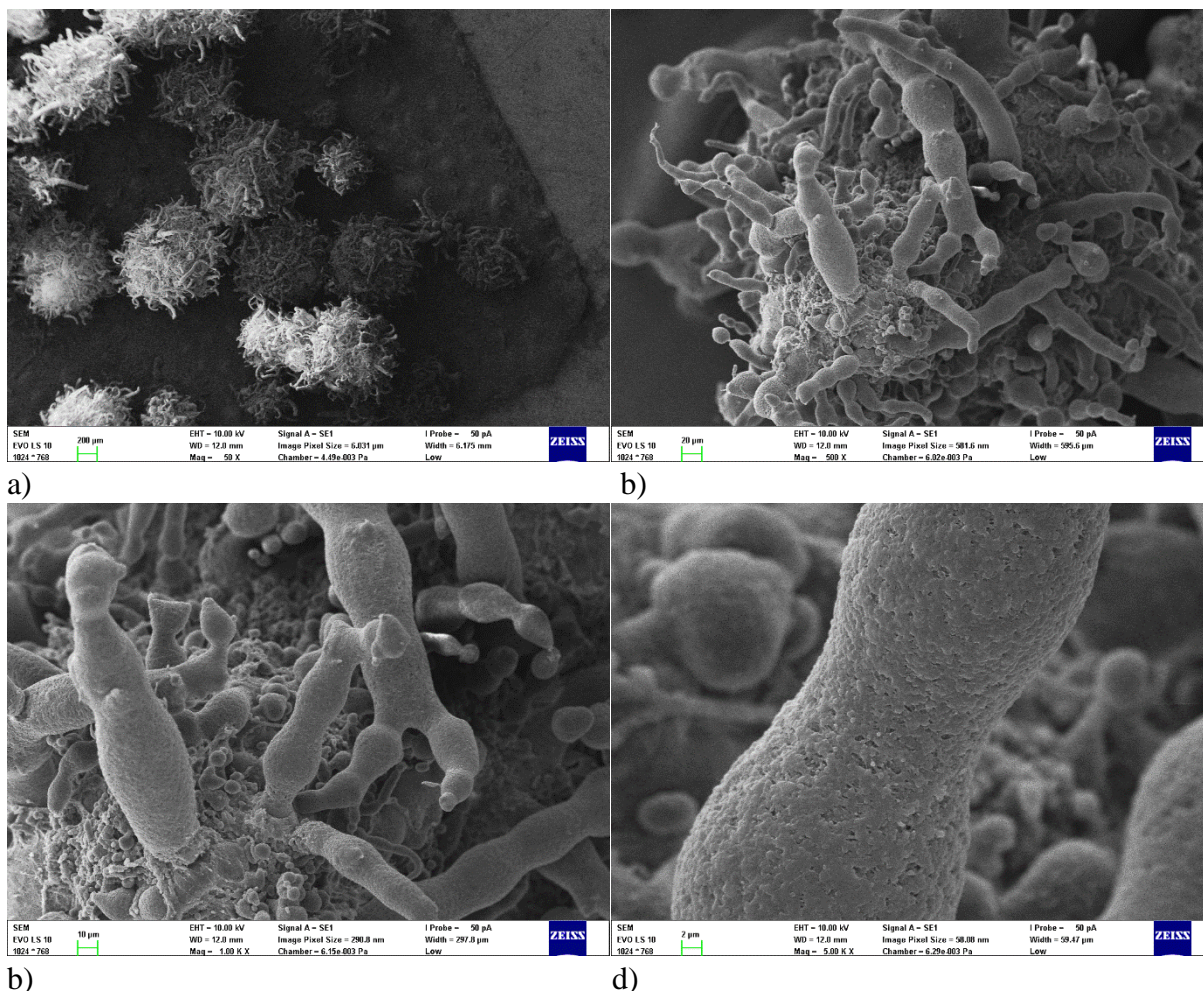
5.1.1 Analýza povrchu častíc PP pomocou SEM

Keďže sa predložená diplomová práca zaoberá modifikáciou PP v pevnej fáze, bola dopredu vedená hypotéza, že veľkosť povrchu a morfológia častíc PP bude mať na priebeh reakcie výrazný vplyv. Z uvedeného dôvodu boli pre modifikáciu zvolené také druhy PP, o ktorých sa predpokladalo, že sa budú výrazne líšiť v morfologickej štruktúre častíc a predovšetkým v špecifickom povrchu. Pre reálnu predstavu o morfológii častíc PP, boli častice PP pozorované pomocou SEM. Na Obr.12 je znázornená štruktúra nestabilizovaného reaktorového prášku PP (označenie PP₁) pri rôznych zväčšeniach. Zo snímok je na prvý pohľad zrejmé, že častice majú uniformný tvar vo všetkých 3 rozmeroch. Na Obr.11 a) je vidieť, že vzhľadom na veľkosť častíc je systém polydisperzný a priemer častíc sa pohybuje približne v rozmedzí od 0,2-1,6 mm. Povrch častice má nerovnomernú, zdrsnenú štruktúru a je čiastočne porézny, čo môžeme detailnejšie pozorovať na Obr.11 c) a d).



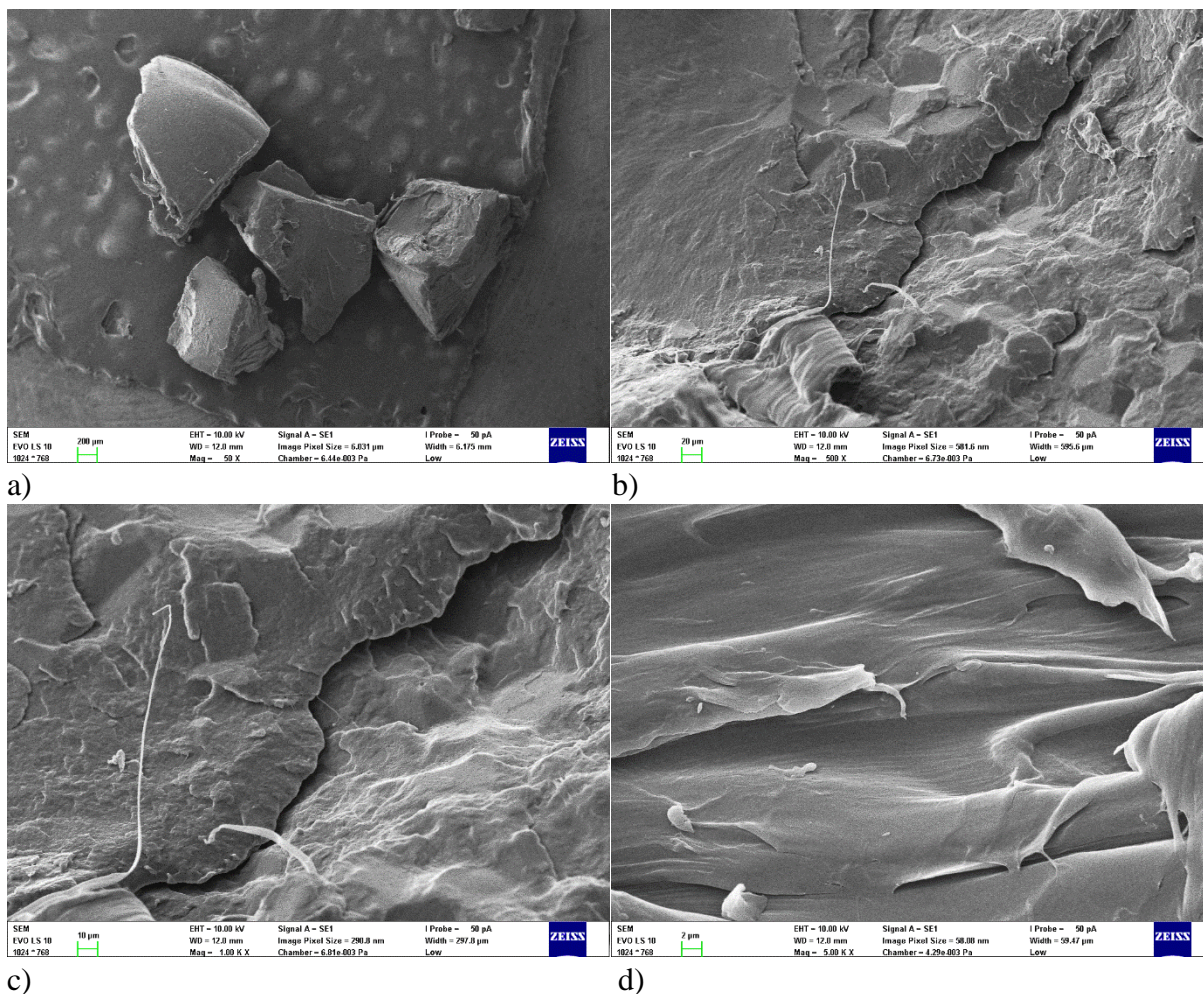
Obr.11: Snímky práškoveho PP₁ zobrazené pomocou SEM pri zväčšení a) 50×, b) 500×, c) 1000×, d) 5000×

Druhým používaným typom polyméru bol reaktorový nestabilizovaný PP prášok s vláknitou morfológiou (PP₂), prípravou ktorého sa zaoberal Grúza a kolektív spoločnosti UNIPETROL RPA, s.r.o.– POLYMER INSTITUT BRNO [34]. Tvar a štruktúra častíc PP₂ je zobrazená na Obr. 13. Jedná sa o nekompaktné častice tvorené vláknami o rôznych dĺžkach a priemere v rozmedzí cca 10–50 µm, ktoré sú rôzne poprepletané. Častice dosahujú veľkosť približne od 0,2–0,8 mm. Z detailnejšieho zobrazenia na Obr. 12 d) je vidieť menej porézny, bez výrazných defektov v porovnaní s práškovým materiálom PP₁.



Obr. 12: Snímky práškového PP₂ s vláknitou morfológiou zobrazené pomocou SEM pri zväčšení a) 50×, b) 500×, c) 1000×, d) 5000×

Pre porovnanie modifikácie práškového PP a materiálu u ktorého bola predpokladaná vyššia kryštalinita a nižší špecifický povrch, bol zvolený komerčný granulát PP GB 218. Jedná sa o viacúčelový homopolymér so základnou aditíváciou, vhodný na vstrekovanie, výrobu vlákien alebo matrice kompaundov [35]. Pre lepšiu homogenizáciu materiálu so zmesou iniciátoru a monoméru bol granulát namletý s použitím sita o veľkosti otvorov 2 mm. Tvar a detail povrchu granulátu je zobrazený na Obr. 14. Častice sú prevažne uniformného tvaru a rozmeru približne 1,3 mm, odpovedajúceho namletiu. Oproti materiálom PP₁ a PP₂ je materiál na povrchu hladší a neporézny, čo je možné detailnejšie vidieť na Obr. 13 d). Súvislý hladký povrch je spôsobený práve postpolymeračným spracovaním v tavenine a granuláciou, kdežto v prípade PP₁ a PP₂ tvar častíc je výsledkom stanovených polymeračných podmienok ako sú teplota, tlak, fázové prostredie, typ katalyzátoru a iné.



Obr. 13: Snímky namletého granulátu GB 218 zobrazené pomocou SEM pri zväčšení
a) 50×, b) 500×, c) 1000×, d) 5000×

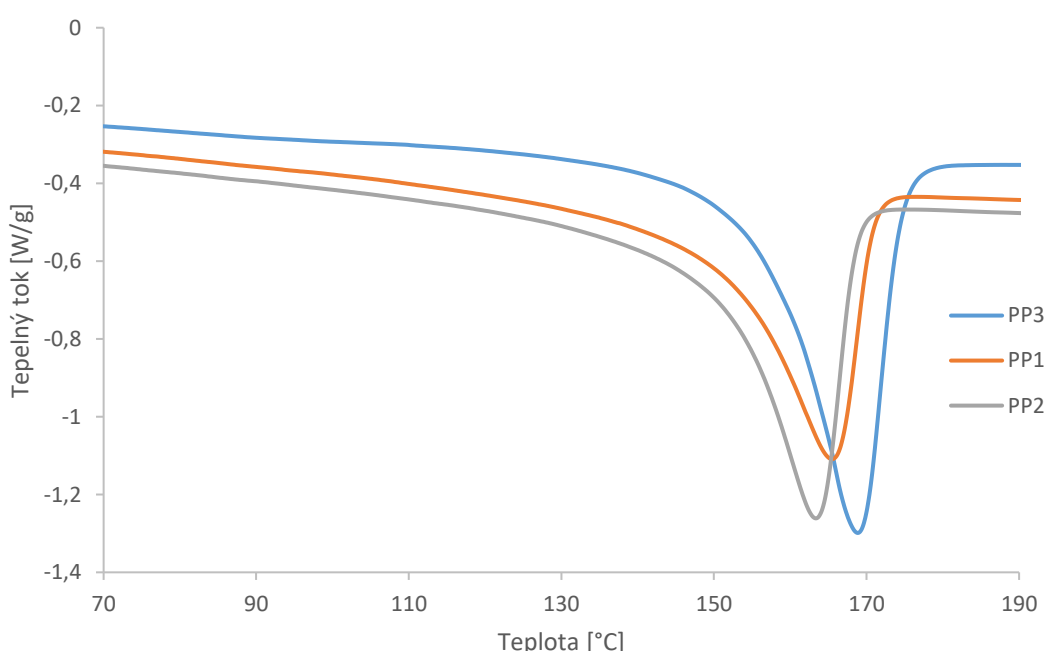
5.1.2 Porovnanie kryštalinity použitých druhov PP

Ako bolo uvedené v kapitole 1.6, modifikovanie polymérov v pevnej fáze je možné iba v amorfnej oblasti. Z uvedeného dôvodu bolo potrebné stanoviť obsah kryštalickej fázy u jednotlivých typov PP. Pre výpočet X_c podľa rovnice (9), boli použité hodnoty ΔH_m^* stanovené integráciou plochy píku topenia. DSC analýzou bol získaný záznam prvého a druhého ohreву. Keďže reakcia prebiehala v pevnej fáze, X_c prvého ohreву charakterizovala kryštalinitu za daných podmienok a druhý ohrev charakterizoval celkovú X_c systému. Vzhľadom na teplotu reakcie 115 °C a dobu 60 min, bolo zvlášť u reaktorových práškových typov PP₁ a PP₂, ktoré neprešli procesom tavenia predpokladané, že môže dôjsť k ich dokryštalizácii. Overením uvedenej teórie bola stanovená X_c čistých PP₁, PP₂ a PP₃, ktoré boli vystavené podmienkam heterogénnej modifikácie. Výsledné hodnoty X_c prvého a druhého ohreву pred a po podmienkach modifikácie a T_m používaných typov PP sú zhrnuté v Tab. 5. Z uvedených hodnôt môžeme predpokladať, že pri PP₁ a PP₃ sa kryštalinita pri daných reakčných podmienkach nemení. U PP₂ bol pozorovaný nárast X_c porovnaním prvých ohreवov, čo dokazuje, že pri daných reakčných podmienkach dochádza k dokryštalizácii materiálu, čo môže v konečnom dôsledku ovplyvňovať priebeh modifikácie v porovnaní s ostatnými typmi PP. Hodnota X_c udávajúca zastúpenie kryštalickej fázy pri procese heterogénnej modifikácie

bola braná s prvého ohrevu vzoriek vystavených podmienkam modifikácie. Na Obr. 14 sú zobrazené DSC záznamy typov PP prvého ohrevu stanoveného po reakčných podmienkach modifikácie.

Tab. 8: Teploty topenia T_m a kryštalinita X_c prvého a druhého ohrevu stanovená pred a po reakčných podmienkach modifikácie jednotlivých typov PP

Typ polyméru	T_m [°C]	X_c [%]		X_c [%]	
		pred modifikáciou		po modifikácii	
		1. ohrev	2. ohrev	1. ohrev	2. ohrev
PP ₁	165,5	34,9	41,1	35,9	41,4
PP ₂	163,4	33,4	42,9	41,5	43,0
PP ₃	168,9	37,1	38,9	37,6	38,9

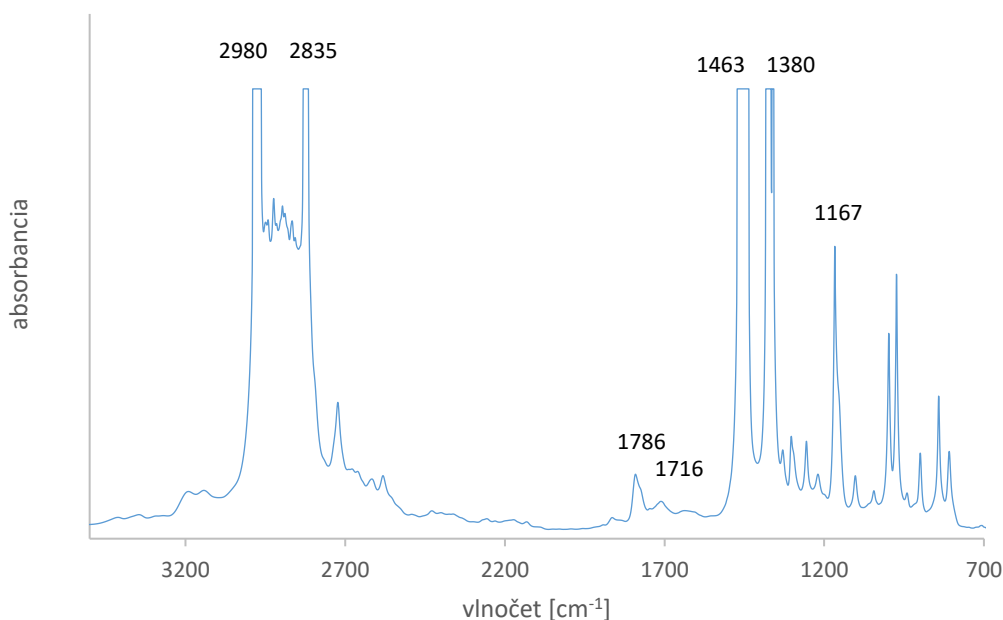


Obr. 14: DSC záznam endotermných pikov topenia prvého ohrevu po modifikácii jednotlivých typov PP

5.2 Kvalitatívne stanovenie naviazaného MAH pomocou FTIR

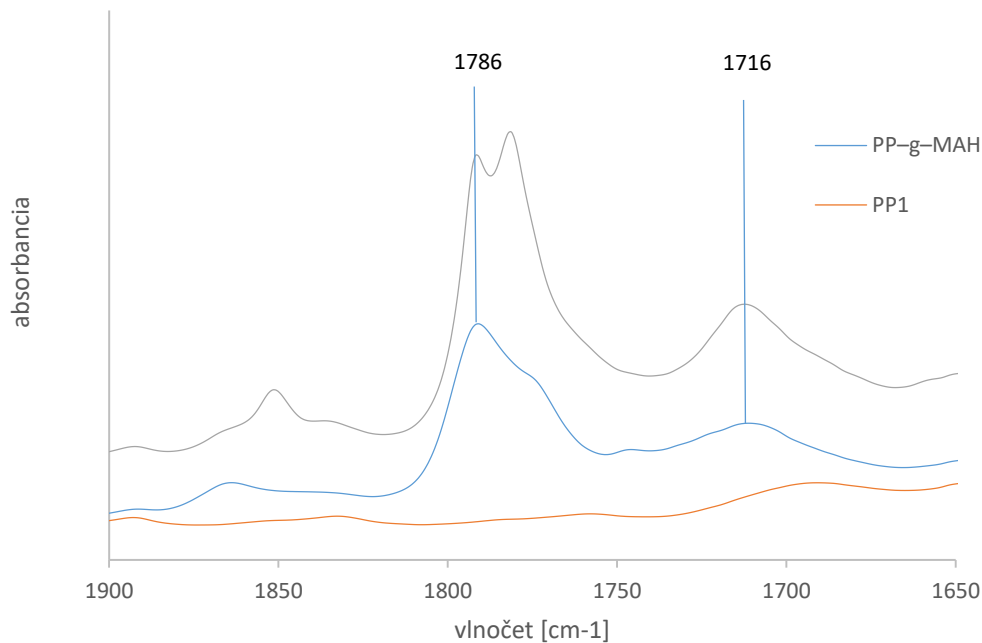
Pre dôkaz prítomnosti MAH modifikovaných vzoriek a kvantifikáciu MAH bola zvolená infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou. Príklad FTIR spektra pripravenej vzorky PP-g-MAH je znázornený na Obr. 15. V oblasti válenčných vibrácií ($4000-1500\text{ cm}^{-1}$) boli pozorované intenzívne absorpčné pásy, v rozsahu vlnočtu $2830-3000\text{ cm}^{-1}$, z ktorých najintenzívnejší pás pri vlnočte 2980 cm^{-1} pripadal asymetrickej válenčnej vibrácii CH_3 skupiny a absorpčný pás pri vlnočte 2835 cm^{-1} symetrickej válenčnej vibrácii CH_2 skupiny. Prítomnosť CH_3 a CH_2 skupín je potvrdená v oblasti deformačných vibrácií ($1500-400\text{ cm}^{-1}$). Skupinu CH_3 reprezentuje oblasť s najvyššou intenzitou pri vlnočte 1380 cm^{-1} , ktorá pripadá symetricky deformačnej vibrácii. Absorpčný pás s najvyššou intenzitou pri vlnočte 1463 cm^{-1} , pripadá asymetricky deformačnej vibrácii CH_2 . Prítomnosť $-\text{CH}(\text{CH}_3)$ skupín charakteristických pre

PP materiál potvrdzuje absorpčný pás v oblasti 1161 cm^{-1} odpovedajúci asymetricky válenčnej vibrácii. Prítomnosť MAH potvrdzujú absorpčné pásy pri vlnočte 1786 cm^{-1} odpovedajúci symetricky válenčnej vibrácii C=O charakterizujúcej cyklický anhydrid a pás pri vlnočte 1716 cm^{-1} odpovedajúci symetricky válenčnej vibrácii C=O charakterizujúcej karboxylovú skupinu.



Obr. 15: FTIR spektrum modifikovaného PP-g-MAH

Pre správnu interpretáciu absorpčných pásov FTIR spektier, boli porovnané spektrá modifikovaného PP, čistého PP₁ a komerčne dostupného PP-g-MAH s obchodným názvom Tabond 5007 (viz. Príloha 1), ktorý bol použitý ako porovnávací štandard. Detail spektier v oblasti vlnočtu $1650\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ je zobrazený na Obr. 17. Analýzou spektier komerčného Tabondu 5007 a vzorky PP-g-MAH, bola preukázaná prítomnosť karboxylovej skupiny odpovedajúca absorpčným pásom pri vlnočte 1786 a 1716 cm^{-1} . Naopak, v prípade čistého PP₁ v oblasti $1650\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ k absorpcii IR žiarenia nedošlo.



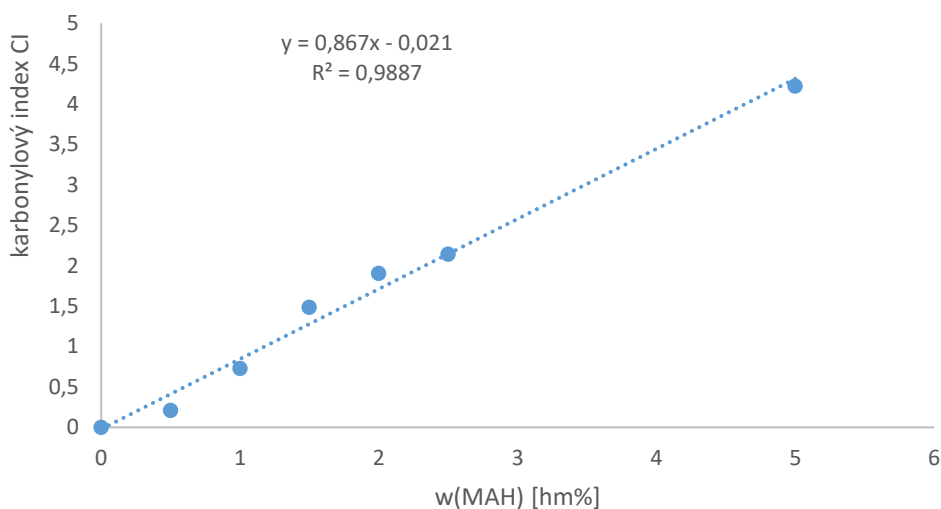
Obr. 17: FTIR spektrá pripraveného PP-g-MAH, čistého PP₁ a komerčného PP Tabond 5007

5.3 Kvantitatívne stanovenie obsahu MAH v modifikovaných PP časticiach

Pri stanovovaní množstva naviazaného MAH pomocou FTIR boli sledované pásy pri vlnočte 1789 cm⁻¹ odpovedajúce prítomnosti anhydridovej skupiny a pás pri vlnočte 1716 cm⁻¹, charakteristický pre karboxylovú skupinu. Pre charakterizáciu prítomných CH₃ skupín bol vypraný pás pri vlnočte 1167 cm⁻¹ z dôvodu jeho presného odčítania, keďže sa neprekrýval s ostatnými pásmi. Integráciou plôch pod uvedenými pásmi bol stanovený tzv. index karbonylu, udávajúci pomer plôch charakteristických karbonylových skupín voči skupine charakteristickej pre čistý homopolymér, ktorého výpočet je uvedený v rovnici:

$$CI = \frac{A_{1786} + A_{1716}}{A_{1167}} \quad (10)$$

Hodnoty A vyjadrujú plochu odpovedajúcu pásu u konkrétneho vlnočtu. Z dôvodu možnej prítomnej vlhkosti PP materiálu, alebo prítomnej vody v rozpúšťadle, taktiež vzdušnej vlhkosti došlo k hydrolýze naviazaného MAH a vzniku karboxylovej skupiny. Preto pri stanovení obsahu naviazaného MAH pomocou FTIR boli pásy odpovedajúce anhydridovej a karboxylovej skupiny sčítané. Hodnota CI je relatívna, preto bola vytvorená kalibračná závislosť CI na známej koncentrácii MAH. Kalibračná závislosť je uvedená na Obr. 18.



Obr. 18: Kalibračná závislosť CI na koncentrácii $w(\text{MAH})$

Aproximáciou stanovenej závislosti CI na $w(\text{MAH})$ priamkou bola zistená rovnica lineárnej regresie, z ktorej úpravou bola vypočítaná koncentrácia prítomného MAH. Vzťah pre výpočet hmotnostnej koncentrácie MAH udáva rovnica:

$$w(\text{MAH}) = \frac{\text{CI} + 0,021}{0,867} \quad [\text{hm}\%], \quad (11)$$

prepočet na molárnu koncentráciu MAH je vyjadrený vzťahom:

$$c(\text{MAH}) = \frac{\text{CI} + 0,0347}{206,78} \quad [\text{mol}\%]. \quad (12)$$

Pre správnosť kvantitatívnej analýzy MAH pomocou FTIR, bola u vybraných vzoriek stanovená koncentrácia $w(\text{MAH})$ titráciou roztoku PP-g-MAH pomocou EtOH/KOH. Koncentrácia prítomného množstva MAH bola stanovená podľa vzťahu:

$$w = \frac{c_{\text{Et/KOH}} \times (V_{\text{Et/KOH}} - V_{\text{blank}}) \times M_{\text{MAH}}}{m} \times 100 \quad [\text{hm}\%], \quad (13)$$

kde $c_{\text{EtOH/KOH}}$ je koncentrácia ethanolického roztoku [mol/l], $V_{\text{EtOH/KOH}}$ je objem spotrebovaného ethanolického roztoku pri titrácii vzorky, V_{blank} je objem spotrebovaný pri titrácii čistého polyméru v litroch, M_{MAH} je molekulová hmotnosť maleinanhidridu [g/mol] a m je hmotnosť titrovanej vzorky [g].

Koncentrácia naviazaného MAH vo vzorkách $\text{PP}_2\text{M}_3\text{I}_{0,25}$; $\text{PP}_2\text{M}_3\text{I}_{0,5}$; $\text{PP}_2\text{M}_3\text{I}_{1,0}$; $\text{PP}_2\text{M}_3\text{I}_{1,5}$ bola stanovená FTIR analýzou a acidobazickou titráciou s cieľom stanovenia odchýlky použitých analytických metód. Výsledné hodnoty sú zhrnuté v Tab. 9, kde w_1 je hmotnostná

koncentrácia MAH stanovená pomocou FTIR, w_2 je hmotnostná koncentrácia MAH stanovená titračne a Δw udáva rozdiel porovnávaných analýz. Z nameraných hodnôt vyplýva, že pri kvantitatívnom stanovení pomocou titrácie boli dosiahnuté vyššie hodnoty koncentrácií MAH. Z malého rozdielu Δw , možné predpokladať že odchýlka bola spôsobená nepresným odhadom bodu ekvivalencie. Pre porovnanie uvedených typov kvantitatívnych analýz ako dvoch nezávislých vlastností, bola v programe EXCEL stanovená hodnota korelačného koeficientu $r_{kor} = 0,99819$. Z hodnoty r_{kor} vyplýva, že medzi FTIR analýzou a titráciou je priama a úplná závislosť. Vzhľadom na uvedené zistenie, bola koncentrácia prítomného MAH v ostatných vzorkách PP-g-MAH ďalej stanovovaná pomocou FTIR analýzy.

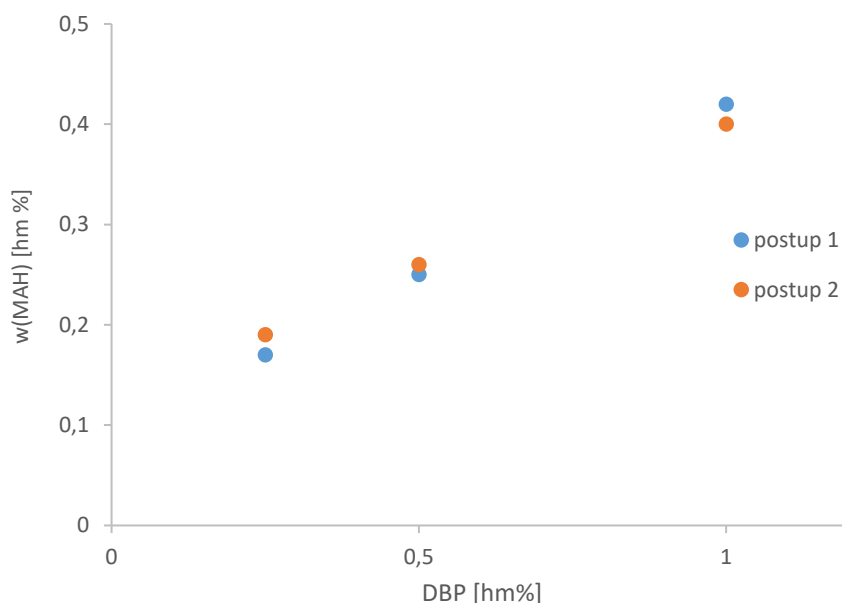
Tab. 9: Koncentrácie MAH vo vybraných vzorkách stanovené pomocou FTIR(w_1) a titráciou(w_2) a ich rozdiel(Δw)

Vzorka	w_1 [hm%]	w_2 [hm%]	Δw [%]
PP ₂ M ₃ I _{0,25}	0,20	0,26	0,06
PP ₂ M ₃ I _{0,5}	0,29	0,37	0,08
PP ₂ M ₃ I _{1,0}	0,42	0,49	0,07
PP ₂ M ₃ I _{1,5}	0,56	0,62	0,06

5.4 Optimalizácia technologického postupu prípravy PP-g-MAH heterogénnou reakciou

Dôkladná homogenizácia reakčnej zmesi a absorpcia iniciátoru na povrch PP je dôležitým faktorom v prípade modifikácie v pevnej fáze. Spôsob prípravy reakčnej zmesi rozpustením iniciátoru a monoméru v acetóne a následným zmiešaním s PP, bol zvolený pre snahu o rovnomerné nanosenie monoméru a predovšetkým iniciátoru na povrch materiálu. U takto pripravených vzoriek bola predpokladaná rovnomerná tvorba aktívnych centier v rámci celého povrchu. V prípade, že by zmes obsahovala miesta s vyššou koncentráciou iniciátoru, zvýšila by sa pravdepodobnosť β -štiepenia a samotnej terminácie.

Pre odstránenie acetónu z reakčnej zmesi, bola zmes zahrievaná vo vákuovej sušiarne pri teplote 45 °C. Po odparení acetónu boli pozorované kryštály MAH na stene sušiarne, v dôsledku sublimácie MAH. Hoci bola následne teplota znížená na 35 °C, bolo nutné optimalizovať postup prípravy reakčnej zmesi. Aby bola zaistená presná koncentrácia MAH v reakčnej zmesi, bol zvolený druhý postup prípravy PP-g-MAH líšiaci sa pridaním MAH vo forme rozotreného jemného prášku až do reaktora. Uvedenými postupmi boli pripravené dve sady po troch vzorkách PP-g-MAH o konštantnej koncentrácii MAH 3 hm% a koncentrácii DBP 0,25; 0,5 a 1 hm%. Obsah naviazaného MAH bol stanovený pomocou FTIR a výsledky sú porovnané na Obr. 18, ako závislosť množstva $w(\text{MAH})$ na koncentrácii DBP. Postup 1 označuje nanosenie MAH na povrch materiálu vo forme roztoku acetónu a pridanie MAH priamo do reaktora označuje postup 2.



Obr. 18: Porovnanie množstva $w(\text{MAH})$ na koncentrácii DBP pri odlišnom pracovnom postupe.

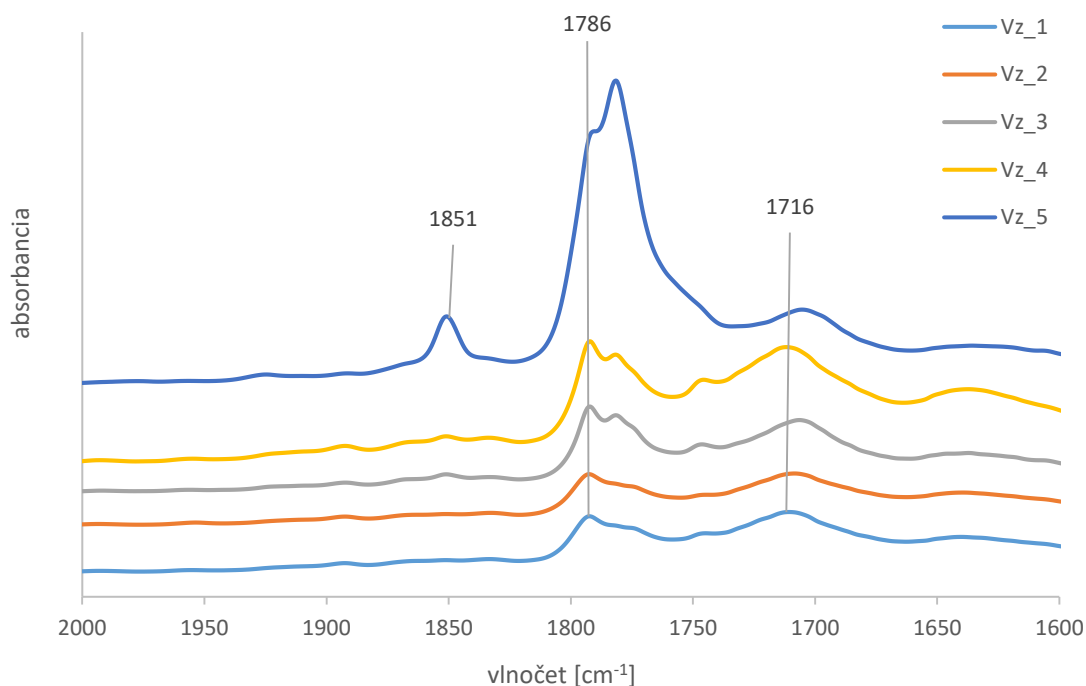
Z uvedeného grafu vyplýva, že v oboch zvolených postupoch došlo k rovnakej koncentračnej závislosti $w(\text{MAH})$ na koncentrácii peroxidu. Bolo teda zistené, že $w(\text{MAH})$ nezávisí od zvolených postupov 1 a 2. Hoci nemožno s určitosťou tvrdiť, že v prípade postupu 1 nedošlo k sublimácii MAH počas extrakcie acetónu, avšak vzhľadom na zvolenú koncentráciu MAH 3 hm% nemá sublimácia na priebeh reakcie žiadny vplyv. Z výsledkov taktiež vyplýva, že lepšia dispergácia molekúl MAH na práškový PP v postupe 1 nemá vplyv na efektívnosť reakcie, z čoho môžeme predpokladať, že MAH je v reaktore pri zvolenej teplote 115 °C rovnomerne rozptýlený vo forme plynu v celom objeme reakčnej nádoby.

5.4.1 Stanovenie vhodného spôsobu separácie nenaviazaného monoméru

Aby bolo možné správne stanoviť $w(\text{MAH})$ modifikovaného PP, bolo potrebné odstrániť nenaviazaný monomér použitím vhodného rozpúšťadla. Z tabuľky rozpustností MAH v jednotlivých rozpúšťadlách uvedenej v kap. 1.4, bol pre najvyššiu rozpustnosť zvolený acetón. Prítomnosť karbonylovej skupiny v molekule acetónu viedla k hypotéze, že v prípade neúplnej extrakcie acetónu zo vzorky, by mohlo dôjsť k vyššej intenzite pásov pri vlnochte 1786 a 1716 cm^{-1} charakteristických pre karbonylovú skupinu, čo by viedlo k pozitívnej chybe pri FTIR analýze. Aby bolo možné vyvrátiť predošlé tvrdenie, bol na prečistenie vzoriek použitý benzén, vzhľadom na jeho absenciu karbonylovej skupiny. Vysoká spotreba rozpúšťadiel pri extrakcii nenaviazaného MAH, má na proces heterogénnej modifikácie negatívny ekonomický dopad. Prípadná možnosť prečisťovania práškoveho PP-g-MAH destilovanou vodou, by výrazne znížila procesné náklady. Spektrá vybranej vzorky $\text{PP}_1\text{M}_{3,0,5}$ prečistenej destilovanou vodou pri teplote 25 °C a 100 °C, porovnané s vzorkami prečistenými pomocou acetónu a benzénu sú uvedené na Obr. 20. Zo získaných spektier bola stanovená $w(\text{MAH})$ podľa rovnice (11), porovnaná s $w(\text{MAH})$ v neprečistenej vzorke. Namerané údaje $w(\text{MAH})$ sú zhrnuté v Tab. 10.

Tab. 10: Namerané hodnoty $w(\text{MAH})$ pri odlišnom spôsobe prečistenia vzoriek

Označenie	Rozpúšťadlo	$w(\text{MAH})$ [hm%]
Vz_1	acetón	0,22
Vz_2	benzén	0,23
Vz_3	voda 100 °C	0,25
Vz_4	voda 25 °C	0,37
Vz_5	bez rozpúšťadla	1,05



Obr. 19: FTIR spektrá vzorky $\text{PP}_1\text{M}_3\text{N}_{0,5}$ pri rôznych spôsoboch prečistenia vzoriek

Porovnaním infračervených spektier na Obr. 19 bolo vo všetkých prípadoch preukázané výrazne zníženie intenzity pásu pri vlnočte 1786 cm^{-1} oproti neprečistenej vzorke, čo bolo spôsobené obsahom nenaviazaného MAH. Absorpčný pás pri vlnočte 1851 cm^{-1} v prípade vzorky Vz_5, je charakteristický pre asymetricky válenčné vibrácie C=O skupín charakterizujúce anhydridovú funkčnú skupinu. Vzhľadom na nízku koncentráciu MAH a použité rozlíšenie 4 cm^{-1} nebol absorpčný pás pri vlnočte 1851 cm^{-1} v ostatných spektrách Vz_1 – Vz_4 zaznamenaný. Najnižšia koncentrácia MAH bola zistená v prípade vzorky Vz_1 a Vz_2. Z uvedených výsledkov je možné predpokladať, že prítomnosť karbonylovej skupiny v molekule acetónu nezvyšuje intenzitu absorpčných pásov charakteristických pre C=O skupiny. Naopak, v prípade použitia benzénu, bola koncentrácia MAH vyššia o 0,01 hm%. Vzorky Vz_3 a Vz_4 vykazovali vyššiu intenzitu absorpčného pásu pri vlnočte 1716 cm^{-1} , čo je spôsobené hydrolýzou anhydridovej skupiny. V prípade Vz_4 bola koncentrácia MAH vyššia, čo je spôsobené tým, že nenaviazaný MAH nebol pri 25 °C vo vode úplne rozpustený a časť zostala naabsorbovaná na povrchu častíc PP. Zvýšením teploty na 100 °C došlo k extrakcii vyššieho množstva nenaviazaného MAH a koncentrácia MAH bola porovnateľná so vzorkami Vz_1 a Vz_2. V neprečistenej vzorke Vz_5 bola koncentrácia MAH 1,05 hm%, čo je

približne tretina z pôvodne pridaného množstva MAH do reaktora. Rozdiel je spôsobený predovšetkým sublimáciou nezreagovaného MAH po vybratí PP-g-MAH z reaktora a následne pri príprave fólií na FTIR analýzu.

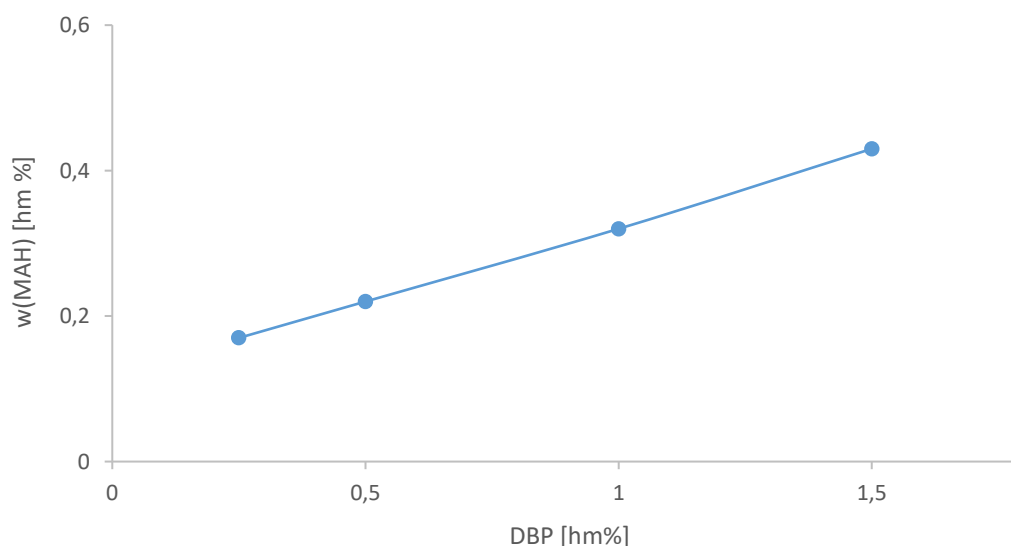
5.5 Vplyv koncentrácie iniciátora a monoméru na množstve naviazaného MAH v heterogénne modifikovanom PP

Pre stanovenie účinnosti koncentrácie iniciátora na množstve $w(\text{MAH})$, boli pripravené vzorky modifikovaného PP-g-MAH pri konštantnej koncentrácii MAH 3 hm% a koncentrácii DBP 0,25; 0,5; 1,0 a 1,5 hm%. Pomocou FTIR analýzy boli podľa rovnice (10) a (12) stanovené hmotnostné a molárne koncentrácie naviazaného MAH. Podielom hmotnostnej koncentrácie naviazaného MAH a počiatočnej hmotnostnej koncentrácie MAH bola stanovená konverzia monoméru α . Zistené hodnoty $w(\text{MAH})$ a α pre jednotlivé druhy PP pri koncentrácii MAH 3 hm% a 5 hm% sú uvedené v Tab. 10.

Zo stanovených $w(\text{MAH})$ u vzoriek $\text{PP}_1\text{M}_3\text{I}_{0,25}$; $\text{PP}_1\text{M}_3\text{I}_{0,5}$; $\text{PP}_1\text{M}_3\text{I}_{1,0}$ a $\text{PP}_1\text{M}_3\text{I}_{1,5}$, bola pozorovaná závislosť množstva naviazaného MAH na koncentrácii DBP, pri konštantnej koncentrácii MAH 3 hm%, ktorej grafické znázornenie je na Obr. 21. Z uvedeného grafu vyplýva, že $w(\text{MAH})$ lineárne narastá vzhľadom na zvyšujúcu sa koncentráciu iniciátora v rozmedzí DBP 0,25–1,5 hm%. Tento priebeh je možné vysvetliť tým, že čím je vyššia koncentrácia peroxidu v danom materiáli, tým vyššia je koncentrácia aktívnych centier poskytujúcich miesto na naviazanie MAH. V závislosti so zvyšujúcou sa koncentráciou iniciátora stúpa pravdepodobnosť β -štiepenia (viz.kap.1.3.1) a terminácie voľných radikálov. Zo závislosti uvedenej na Obr. 21 je možné predpokladať, že v rozmedzí koncentrácií DBP 0,25–1,5 hm% je pravdepodobnosť adície monoméru na aktívne centrum vyššia, ako pravdepodobnosť rekombinácie radikálov. V súvislosti s poznatkami o priebehu radikálovej reakcie bola vedená hypotéza, že ďalším zvyšovaním koncentrácie iniciátora sa zvýši pravdepodobnosť rekombinácie radikálov a výsledná koncentrácia MAH bude v závislosti na nižšej koncentrácii aktívnych miest klesať. Pre časovú náročnosť prípravy vzoriek heterogénne modifikovaného PP-g-MAH nebola táto hypotéza overená experimentálne.

Tab. 11: Výsledky stanovených hmotnostných $w(\text{MAH})$ a molárných $c(\text{MAH})$ koncentrácií a celková konverzia monoméru v heterogénne modifikovanom PP-g-MAH

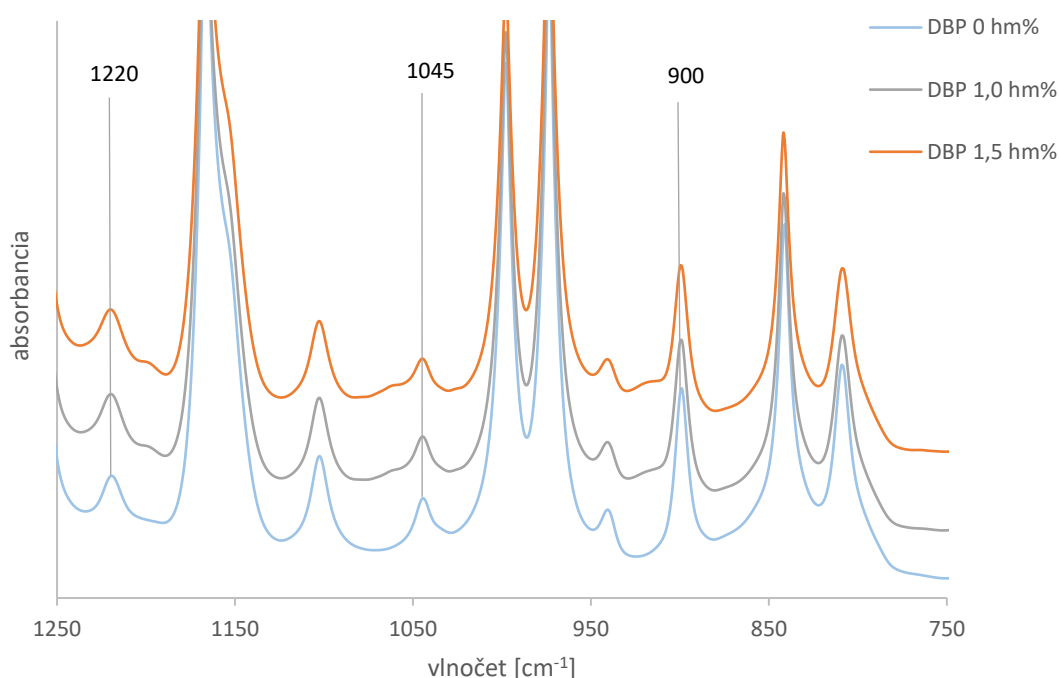
Označenie vzorky	$w(\text{MAH})$ [hm%]	$c(\text{MAH}) \cdot 10^{-3}$ [mol%]	$\alpha \cdot 10^{-2}$ [%]
PP ₁ M ₃ I _{0,25}	0,17	0,78	5,7
PP ₁ M ₃ I _{0,5}	0,22	9,95	7,3
PP ₁ M ₃ I _{1,0}	0,32	1,39	4,5
PP ₁ M ₃ I _{1,5}	0,43	1,88	14,3
PP ₁ M ₅ I _{0,25}	0,25	1,09	5,0
PP ₁ M ₅ I _{0,5}	0,32	1,39	6,4
PP ₁ M ₅ I _{1,0}	0,48	2,09	9,6
PP ₁ M ₅ I _{1,5}	0,74	3,15	14,8
PP ₂ M ₃ I _{0,25}	0,20	0,91	6,7
PP ₂ M ₃ I _{0,5}	0,29	1,28	9,6
PP ₂ M ₃ I _{1,0}	0,42	1,81	14,0
PP ₂ M ₃ I _{1,5}	0,56	2,40	18,6
PP ₃ M ₃ I _{0,25}	0,14	0,63	4,7
PP ₃ M ₃ I _{0,5}	0,18	0,79	6,0
PP ₃ M ₃ I _{1,0}	0,29	1,27	9,7
PP ₃ M ₃ I _{1,5}	0,42	1,84	14,0



Obr. 21: Závislosť $w(\text{MAH})$ na koncentrácii DBP pri koncentrácii MAH 3 hm%

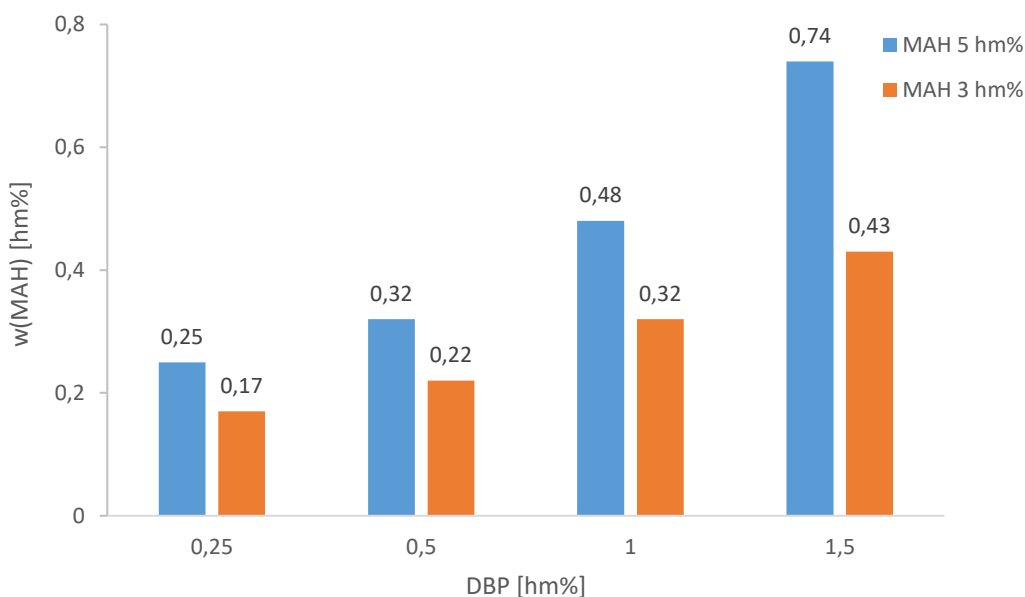
Okrem naviazania monoméru na aktívne centrum makroradikálu, dochádza k β -štiepeniu polymérneho reťazca detailnejšie opísaného v kap. 1.3.1. Jedná sa o protichodnú reakciu, ku ktorej dochádza predovšetkým pri modifikáciách reaktívnou extrúziou. β -štiepenie bolo sledované aj v prípade heterogénne modifikovaných PP-g-MAH, zvlášť v prípade použitia

vyššej koncentrácie iniciátoru 1 a 1,5 hm%, kedy sa pravdepodobnosť β -štiepenia zvyšuje. Spektrá vzorky $PP_2M_3I_{1,0}$ s koncentráciou DBP 1 hm%, $PP_2M_3I_{1,5}$ s koncentráciou DBP 1,5 hm% a s čistého PP_2 sú porovnané na Obr. 21. V prípade β -štiepenia polymérneho reťazca, boli očakávané rozdielne spektrá v oblasti deformačných vibrácií, v porovnaní s čistým PP, ktoré by odpovedali vibráciám skupín obsahujúcich dvojitú väzbu ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Porovnaním spektier na Obr. 21 bolo preukázané, že nedošlo k vzniku nových absorpčných pásov. Pri absorpčných pásoch s vlnčtom 1220, 1045 a 900 cm^{-1} , charakteristických pre válenčné vibrácie $-\text{CH}_2-$ došlo k ich čiastočnej segregácii, výraznejšej v prípade vzorky s koncentráciou DBP 1,5 hm%. Segregácia uvedených pásov je spôsobená β -štiepením, ktoré vzhľadom na intenzitu pásov prebieha len v malej miere. Z nameraných spektier možno preto usudzovať, že pri danej koncentrácii iniciátoru nemá β -štiepenie na priebeh reakcie zásadný vplyv.



Obr. 21: Detail FTIR spektier čistého PP a heterogénne modifikovaného PP-g-MAH pri koncentráciách DBP 1 a 1,5 hm% v rozsahu vlnčtov 750-1250 cm^{-1}

Prípravou vzoriek $PP_1M_5I_{0,25}$; $PP_1M_5I_{0,5}$; $PP_1M_5I_{1,0}$; a $PP_1M_5I_{1,5}$ o počiatkovej koncentrácii MAH 5 hm%, bola sledovaná závislosť $w(\text{MAH})$ v modifikovanom PP-g-MAH na počiatkovej koncentrácii monoméru. Stanovené $w(\text{MAH})$ sú zhrnuté v predchádzajúcej Tab. 11. Na Obr. 22 sú porovnané vzorky heterogénne modifikovaného PP-g-MAH pri počiatkovej koncentrácii MAH 3 a 5 hm% pri koncentráciách DBP 0,25; 0,5; 1 a 1,5 hm%. Z grafu na Obr. 22 vyplýva, že množstvo naviazaného MAH je vyššie v prípade vyššej počiatkovej koncentrácii MAH. Tento priebeh je možno vysvetliť tým, že zavedením vyššej koncentrácie MAH do systému s konštantnou koncentráciou aktívnych miest, sa pravdepodobnosť stretu molekuly MAH s makroradikálom zvýši.



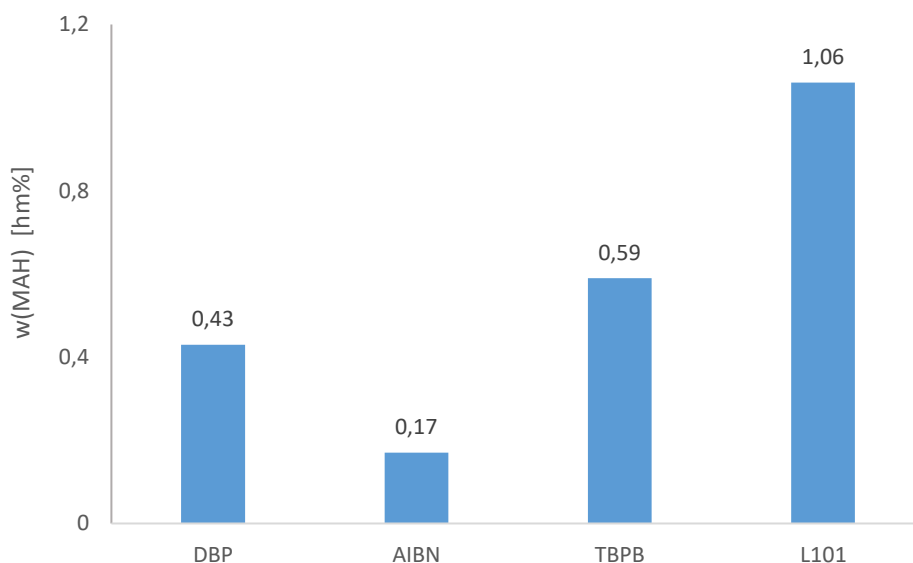
Obr. 22: Hodnoty $w(\text{MAH})$ modifikovaného PP-g-MAH pri počiatočnej koncentrácii MAH 3 a 5 hm%, v závislosti na koncentrácii DBP.

5.6 Vplyv typu iniciátoru na priebeh heterogénnej modifikácie PP

Heterogénna modifikácia PP bola porovnaná s použitím rôznych typov iniciátorov pri konštantnej koncentrácii 1,5 hm% a koncentrácii MAH 3 hm%. Aby bola zachovaná konštantná rýchlosť rozpadu iniciátoru na primárne radikály, teplota v reaktore odpovedala 6 min $t_{1/2}$ použitého iniciátoru. V prípade konštantnej teploty, by pri iniciátore s nízkou hodnotou $t_{1/2}$ (napr. AIBN viz. Tab. 3.) dochádzalo k rýchlej tvorbe radikálov v danom čase, čím by došlo k terminácii rekombináciou radikálových centier. Doba reakcie bola stanovená na 60 min, aby došlo minimálne k šiestim $t_{1/2}$ iniciátora. Množstvo naviazaného MAH ako aj reakčná teplota, ktorá odpovedá $t_{1/2}$ 6 min použitého iniciátoru sú zhrnuté v Tab. 12. Porovnané hodnoty $w(\text{MAH})$ pri odlišnom type iniciátora sú zobrazené na Obr. 23.

Tab. 12: Namerané hodnoty koncentrácií MAH a reakčné teploty modifikovaných PP-g-MAH pri použití rôznych typov iniciátorov

Označenie vzorky	Typ iniciátoru	Reakčná teplota [°C] $t_{1/2}$ (6 min)	$w(\text{MAH})$ [hm%]
Vz_6	DBP	115	0,43
Vz_7	AIBN	101	0,17
Vz_8	TBPB	143	0,59
Vz_9	L101	158	1,06



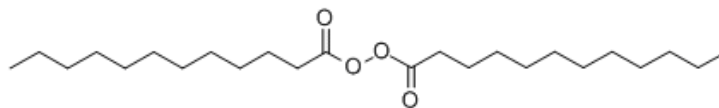
Obr. 23: Porovnanie stanovených $w(\text{MAH})$ pri iniciátoroch: DBP (115 °C), AIBN (101 °C), TBPB (143 °C) a L101 (158 °C)

Stanovením $w(\text{MAH})$ bolo preukázané, že najväčšie množstvo MAH bolo naviazané pri použití iniciátoru L101. Pre zachovanie konštantnej kinetiky rozpadu iniciátoru bola v prípade L101 zvolená teplota 158 °C, pri ktorej dochádzalo k značnému roztaveniu práškoveho PP₁ (viz. DSC záznam Obr. 14). Pri tavení semikryštalického polyméru dochádza k rozpadu kryštalickej štruktúry, čo umožňuje difúziu monoméru a iniciátoru v rámci celého materiálu a oblasť možného naviazania MAH sa zvyšuje o kryštalickú fázu. Zároveň so stanovením $w(\text{MAH})$ boli v analyzovaných spektrách PP-g-MAH, sledované absorpčné pásy pri vlnočte 1046 a 915 cm⁻¹ indikujúce priebeh β-štiepenia. Detail spektier oblasti deformačných vibrácií je zobrazený na Obr. 26. Pri použití L101 došlo k výraznému rozšíreniu absorpčnej oblasti pásu s vlnočtom 1046 cm⁻¹, čo znamená že došlo k β-štiepeniu pri procese modifikácie. β-štiepenie potvrdzuje aj absorpčný pásu pri vlnočte 915 cm⁻¹, charakteristický pre skupinu R-CH=CH₂, ako produktu β-štiepenia. Vzhľadom na skutočnosť, že pri teplote 158 °C došlo k taveniu materiálu, jednalo sa o kombináciu heterogénnej g-l a g-s modifikácie. Zníženie reakčnej teploty by výrazne zvýšilo reakčný čas. V prípade zníženia teploty na 140 °C by by $t_{1/2}$ L101 odpovedal približne 65 min. Z uvedených dôvodov L101 nie je vhodným iniciátorom na prípravu heterogénne modifikovaných PP-g-MAH.

Druhá najvyššia hodnota $w(\text{MAH})$ bola v prípade iniciátoru TBPB a oproti DBP došlo k zvýšeniu $w(\text{MAH})$ o 0,16 hm%. Jedným z možných vysvetlení je vyššia reakčná teplota v prípade TBPB, ktorá uľahčuje zmenu konformácií polymérnych reťazcov amorfnej fázy, čím je umožnená difúzia väčšieho množstva monoméru do systému. Vyššia intenzita absorpčného pásu pri vlnočte 915 cm⁻¹ napovedá, že v porovnaní s DBP došlo u TBPB k väčšiemu množstvu produktov β-štiepenia. Tento výsledok je možné odôvodniť tým, že rozkladom TBPB vzniká primárny *tert*-butoxy radikál, ktorý je reaktívnejší oproti benzoyloxy radikálu, čím dochádza k náhlemu vzniku vyššej koncentrácie reaktívnych miest. Zvýši sa tak pravdepodobnosť, že nedôjde k okamžitému naviazaniu molekúl MAH a reťazec sa rozštiepi.

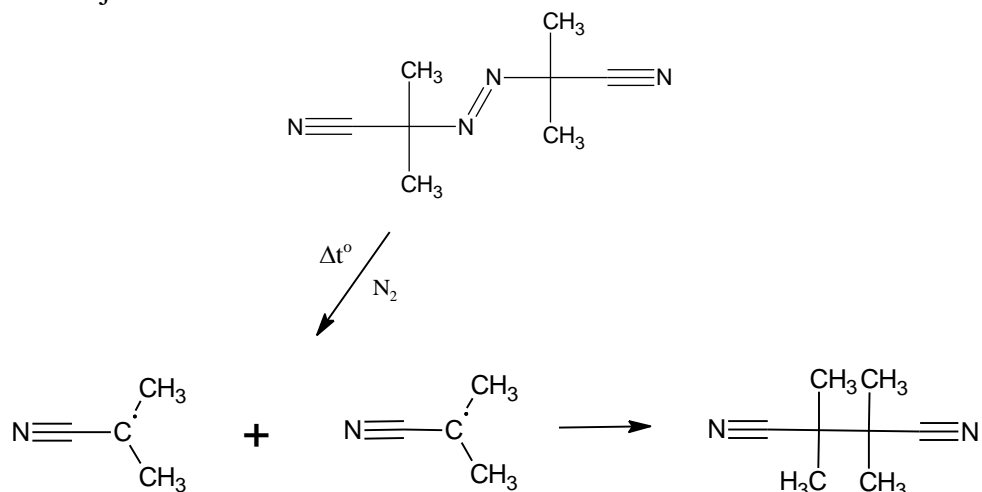
K najnižšej $w(\text{MAH})$ došlo v prípade použitia AIBN. Jedným z možných vysvetlení nízkej $w(\text{MAH})$ je veľkosť molekuly radikálu. Isokyanopropylový radikál je pomerne mála molekula, ktorá sa v prípade poréznej častice PP môže dostať do užších pórov, kde nie je priestor pre molekulu MAH a ostane tak nezreagovaná na povrchu. Na základe úvahy by bolo vhodné

stanovit' experiment povrchovej modifikácie PP, kde by bol použitý iniciátor s tvorbou objemných primárnych radikálov, ktoré by ostávali na povrchu materiálu. Príkladom iniciátoru s dlhými alifatickým reťazcami v molekule je napr. dilauroyl peroxid, ktorého štruktúrny vzorec je na Obr. 24 [36].

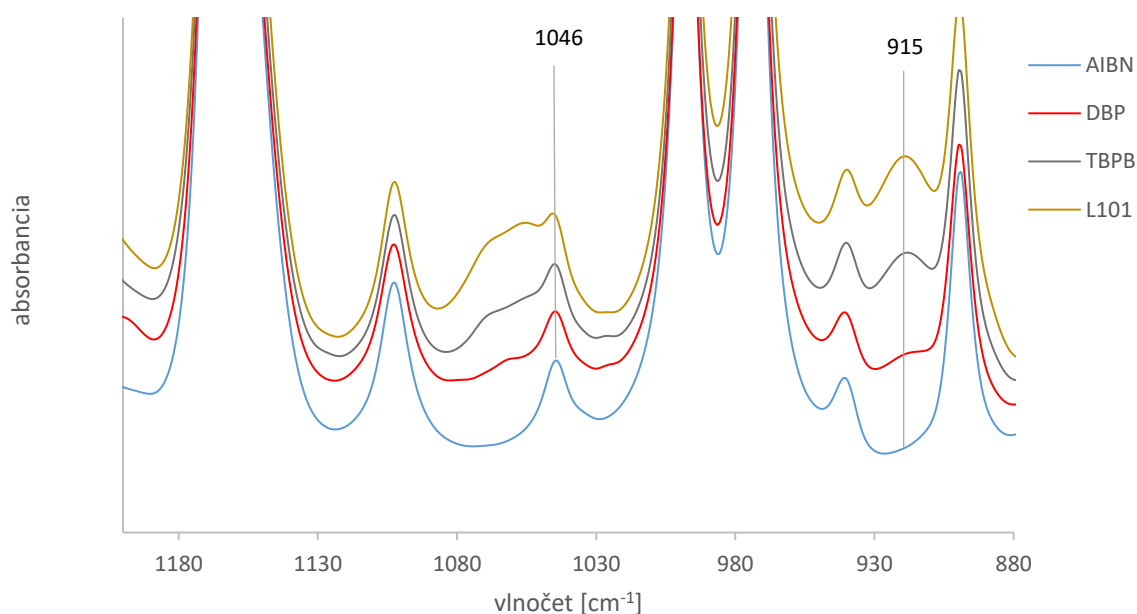


Obr. 24: Štruktúrny vzorec dilauroyl peroxidu

Ďalším vysvetlením nízkej $w(\text{MAH})$ u AIBN je terminácia radikálov. V prípade DBP alebo TBPB rekombináciou primárnych radikálov vznikajú pôvodné molekuly, ktoré môžu tepelným rozkladom znova produkovať radikály. AIBN produkuje pri rozklade molekulu N_2 a dva isokyanopropylové radikály, ktoré pri rekombinácii vytvárajú stabilnú molekulu podľa rovnice uvedenej na Obr. 25.



Obr. 25: Reakcia rekombinácie isokyanopropylových radikálov iniciovaných z AIBN



Obr. 26: Detail FTIR spektier PP-g-MAH pri použití rôznych typoch iniciátorov

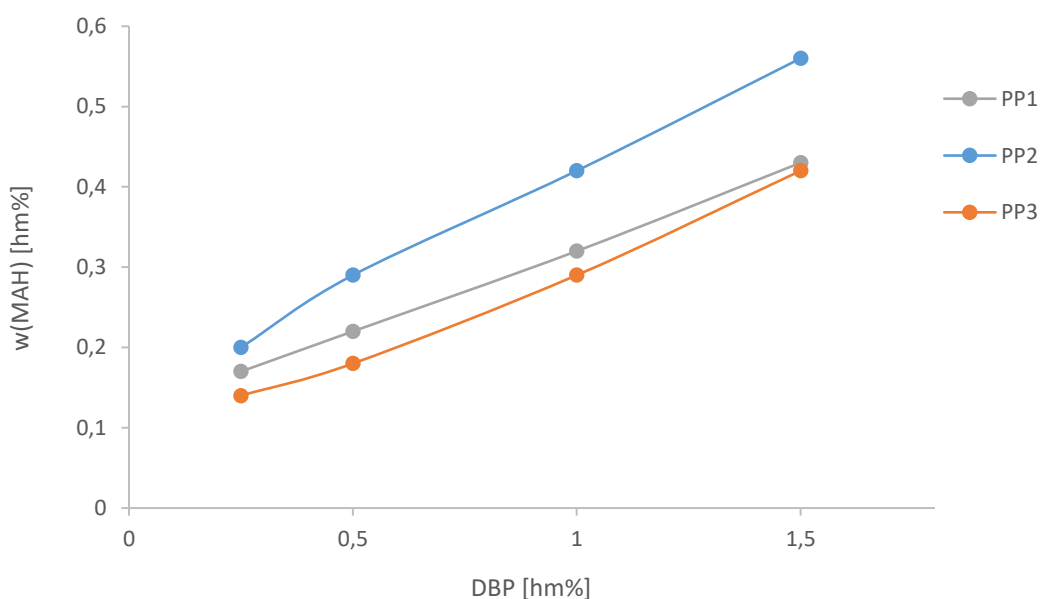
5.7 Vplyv veľkosti povrchu na množstve naviazaného MAH

Ako bolo uvedené v teoretickej časti, modifikácia PP v pevnej fáze prebieha len v amorfnej fáze polyméru. Oproti homogénnej modifikácii reaktívnou extrúziou, je tak objem PP materiálu schopný poskytovať reaktívne miesta na naviazanie monoméru nižší o objem kryštalickej fáze. Ďalším obmedzujúcim faktorom, v prípade heterogénnej modifikácie, je miera schopnosti difúzie molekuly monoméru v amorfnej fáze polyméru. Aby bolo možné určiť do akej miery je monomér schopný difundovať v rámci danej teploty a za určitý čas, bolo by potrebné viesť rozsiahlejší výskum zaoberajúci sa konkrétne problematikou difúzných procesov. V ďalších diskusiách bol preto vplyv difúzie na heterogénnu modifikáciu zanedbávaný. V prípade predpokladu, že amorfná fáza PP je sústredená na povrchu častíc a kryštalická fázy v strede a pri zanedbaní difúzie, bude heterogénna modifikácia PP závisieť od veľkosti špecifického povrchu materiálu (A_{spec}). Pre overenie správnosti tvrdenia boli na prípravu PP-g-MAH použité 3 druhy PP materiálu, u ktorých bola vopred predpokladaná rozdielna veľkosť špecifického povrchu. Pomocou BET boli zistené hodnoty A_{spec} jednotlivých typov polymérov PP₁, PP₂, PP₃, ktorých výsledky sú zhrnuté v Tab. 13.

Tab. 13: Hodnoty špecifického povrchu (A_{spec}) práškoveho (PP₁), vlákňitého (PP₂) a granulovaného (PP₃) typu PP

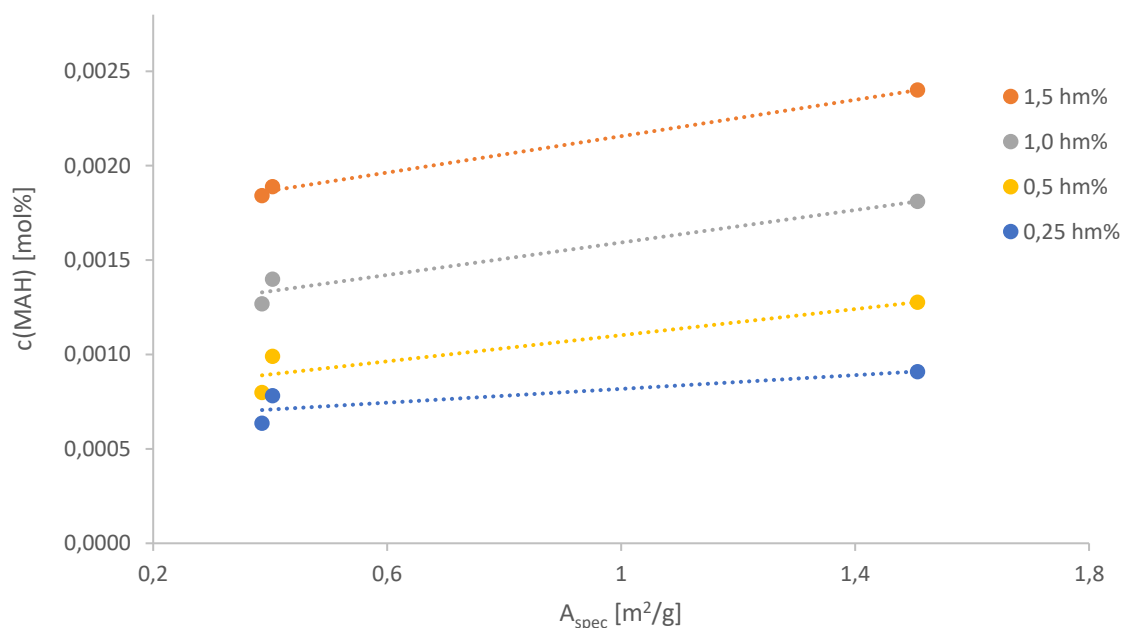
Typ PP	PP ₁	PP ₂	PP ₃
A_{spec} [m ² /g]	0,404	1,507	0,386

Heterogénnou modifikáciou boli pripravené 3 sady po štyroch vzorkách s koncentráciou DBP 0,25; 0,5; 1 a 1,5 hm%, pri konštantnej koncentrácii MAH 3 hm%, kde pri každej sade bol použitý iný typ PP. Výsledné hodnoty $w(\text{MAH})$ a $c(\text{MAH})$ jednotlivých vzoriek boli zhrnuté v Tab. 11. Závislosť $c(\text{MAH})$ na koncentrácii DBP a jej porovnanie pri jednotlivých typoch PP je zobrazená na Obr. 27.



Obr. 27: Závislosť $w(\text{MAH})$ na koncentrácii DBP pri jednotlivých typoch PP

V kap. 3.5 bolo preukázané, že $w(\text{MAH})$ je tým vyššia, čím vyššia je koncentrácia DBP v rozmedzí 0,25–1,5 hm%. Lineárna závislosť $w(\text{MAH})$ na DBP bola preukázaná aj pri použití PP s rozdielnym A_{spec} . Z grafickej závislosti na Obr. 27 je zrejmé, že v prípade vláknitého typu PP₂ došlo pri daných koncentráciách DBP k naviazaniu vyššieho množstva MAH v porovnaní s PP₁ a PP₃. Keďže boli zvolené rovnaké reakčné podmienky modifikácie ako aj koncentrácie monoméru a iniciátora, možným vysvetlením vyššej $w(\text{MAH})$ u PP₂ je vyšší A_{spec} materiálu. Pre zhodnotenie vplyvu A_{spec} na efektivitu modifikačnej reakcie, bola stanovená závislosť A_{spec} na množstve naviazaného MAH v prípade rozličnej koncentrácie iniciátora. Uvedená grafická závislosť je zobrazená na Obr. 28.



Obr. 28: Stanovená závislosť koncentrácie $c(\text{MAH})$ na špecifickom povrchu A_{spec} pri odlišných koncentráciách DBP.

Z uvedenej grafickej závislosti na Obr. 28 vyplýva, že množstvo naviazaného MAH čiastočne závisí od veľkosti špecifického povrchu, avšak hodnota $c(\text{MAH})$ neodpovedá pomeru zvyšujúceho sa špecifického povrchu. Navyše v prípade koncentrácie DBP 0,25 hm% je z grafu zrejmé, že A_{spec} nemá na $c(\text{MAH})$ žiadny vplyv. Pozorovaný efekt je možné vysvetliť zjednodušenou hypotetickou predstavou o množstve reaktívnych miest na povrchu materiálu. V prípade nízkej koncentrácie radikálov, dôjde k naviazaniu množstva molekúl MAH, odpovedajúcich reakčným centrom vzniknutých na danom povrchu. V prípade koncentrácie DBP, ktorú môžeme označiť ako limitná (c_{lim}), dôjde k vzniku takého množstva reakčných centier rovnomerne dispergovaných po povrchu, aby nedošlo k ich prekrytiu a naviazané molekuly monoméru zaplnili odpovedajúci povrch. Pri ďalšom zvyšovaní koncentrácie iniciátora, dôjde k vzniku vyššieho množstva reaktívnych centier na jednotku plochy. Naviazaním molekuly MAH na makroradikál, môže vzhľadom na veľkosť molekuly MAH a taktiež vplyvom odpudivých medzimolekulárnych interakcií (napr. Van der Waalsove), dôjsť k prekrytiu reakčných centier, kde následne v neprítomnosti monoméru prebieha terminácia alebo β -štiepenie. Vyšší A_{spec} pri konštantnom množstve reaktívnych miest tak poskytuje väčší priestor pre naviazanie molekuly MAH.

Pre predstavu o teoreticky maximálne dosiahnuteľnom množstve naviazaného maleinahydridu $c_{\max}(\text{MAH})$, na povrch materiálu a porovnanie s experimentálne získanými údajmi $c(\text{MAH})$, bol vytvorený zjednodušený model stanovujúci predpokladanú závislosť $c_{\max}(\text{MAH})$ na teoreticky vypočítanom povrchu A'_{spec} . Teoretické hodnoty špecifického povrchu A'_{spec} boli aproximované časticami tvaru gule, ktorých zvolený polomer v rozmedzí 0,1 – 800 μm zahrňoval distribúciu veľkosti častíc pozorovanú pomocou SEM v 3.1.1. Z polomeru častice bol vypočítaný odpovedajúci povrch častice $A_{\text{čast.}}$, z ktorého prepočtom na jednotku gramu bola stanovená hodnota A'_{spec} . Pri výpočte teoretického modelu bol zavedený predpoklad, že častice PP sú 100% amorfné, preto pri výpočte hmotnosti častice o danom polomere bola použitá hustota amorfného polypropylénu. Výpočet A'_{spec} je daný nasledujúcim vzťahom:

$$A'_{\text{spec}} = \frac{A_{\text{čast.}}}{V_{\text{čast.}} \cdot \rho}, \quad (14)$$

ktorého upravením a dosadením vzťahu pre výpočet objemu a povrchu gule dostaneme:

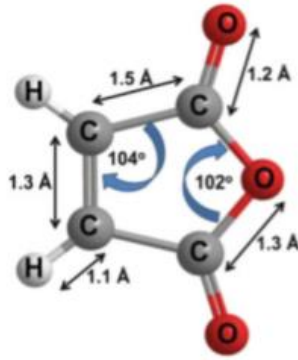
$$A'_{\text{spec}} = \frac{3}{r \cdot \rho}, \quad (15)$$

kde A'_{spec} je teoretický špecifický povrch materiálu s časticami o polomere r , $A_{\text{čast.}}$ je povrch danej častice, $V_{\text{čast.}}$ je objem častice a ρ je hustota amorfnej fázy PP, s hodnotou 0,855 g/cm^3 [7].

Teoretický model (TM) vychádzal z predstavy, že maximálne dosiahnuteľné množstvo naviazaného MAH je dané súčtom teoretických kružníc odpovedajúcich ploche molekuly MAH (A_{MAH}), rovnajúceho sa povrchu daného materiálu. Podľa dĺžok väzieb v molekule MAH zobrazených na Obr. 29, bola vypočítaná hodnota A_{MAH} , zväčšená o Van der Walsový polomer 1,6 Å [37], charakterizujúci polovicu minimálnej vzdialenosti výskytu ďalšieho atómu. Približná hodnota A_{MAH} bola stanovená na 5,8 nm^2 . Podľa vzťahu :

$$N = \frac{A'_{\text{spec}}}{A_{\text{MAH}}}, \quad (16)$$

bol zistený teoretický počet molekúl MAH (N_{MAH}) na danom špecifickom povrchu. Následným prepočtom N_{MAH} na látkové množstvo bola stanovená molárna koncentrácia $c_{\max}(\text{MAH})$ na 1 g materiálu. Vypočítané hodnoty teoretického modelu z rovníc (14), (15), (16) odpovedajúce konkrétnemu polomeru zvolenej častice sú zhrnuté Tab. 14.

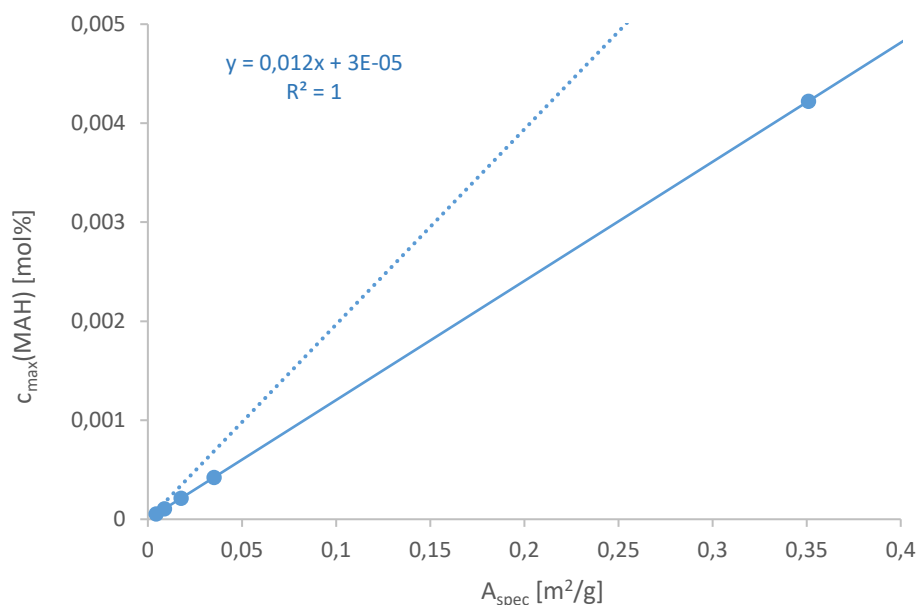


Obr. 29: Vázbové uhly a dĺžky molekuly MAH[38]

Tab. 14: Vypočítané hodnoty špecifického povrchu (A'_{spec}), počtu častíc (N_{MAH}) a koncentrácie maleinanhydridu $c_{max}(MAH)$, pri danom polomere (r) častíc pre stanovenie teoretického modelu

r [μm]	A'_{spec} [m^2/g]	N_{MAH}	$c_{max}(MAH)$ [mol%]
800	$4,386 \cdot 10^{-3}$	$7,562 \cdot 10^{15}$	$5,277 \cdot 10^{-5}$
400	$8,772 \cdot 10^{-3}$	$1,512 \cdot 10^{16}$	$1,055 \cdot 10^{-4}$
200	$1,754 \cdot 10^{-2}$	$3,024 \cdot 10^{16}$	$2,111 \cdot 10^{-4}$
100	$3,509 \cdot 10^{-2}$	$6,050 \cdot 10^{16}$	$4,222 \cdot 10^{-4}$
10	$3,509 \cdot 10^{-1}$	$6,050 \cdot 10^{17}$	$4,221 \cdot 10^{-3}$
1	$3,509 \cdot 10^0$	$6,050 \cdot 10^{18}$	$4,221 \cdot 10^{-2}$
0,1	$3,509 \cdot 10^1$	$6,050 \cdot 10^{19}$	$4,204 \cdot 10^{-1}$

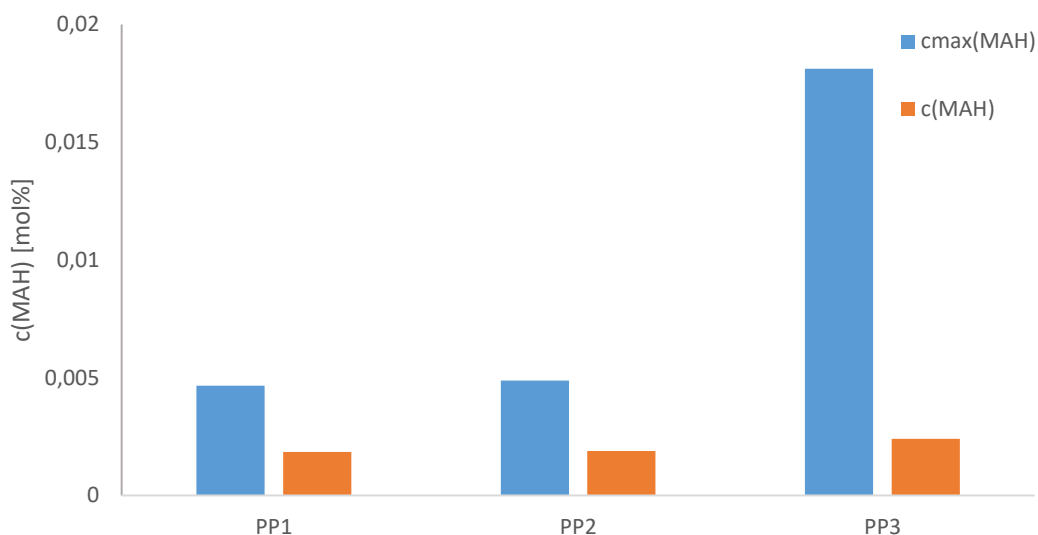
Na Obr. 30 je uvedená závislosť $c(MAH)$ na A_{spec} vypočítaného teoretického modelu. Aproximovaním hodnôt teoretického modelu priamkou, bola stanovená rovnica lineárnej regresie, podľa ktorej bola zistená $c_{max}(MAH)$ na experimentálne stanovený A_{spec} použitých typov PP a výsledky boli porovnané s hodnotou $c(MAH)$ dosiahnutou pri heterogénnej modifikácii. Vypočítané $c_{max}(MAH)$ a namerané hodnoty $c(MAH)$ sú zhrnuté v Tab. 15 a jej grafické znázornenie vyjadruje Obr. 31. Pomer experimentálnej stanovenej koncentrácie $c(MAH)$ k teoreticky maximálne dosiahnuteľnej $c_{mac}(MAH)$ vyjadruje percentuálna hodnota Δ_c uvedená v Tab. 14.



Obr. 30: Závislosť teoretického modelu (TM) maximálnej koncentrácie $c_{max}(MAH)$ na špecifickom povrchu A_{spec}

Tab. 15: Stanovené hodnoty špecifického povrchu A_{spec} , $c(MAH)$ a vypočítané hodnoty maximálnej koncentrácie $c_{max}(MAH)$. Percentuálny podielu koncentrácie $c(MAH)$ z $c_{max}(MAH)$ udáva $\Delta_c\%$

typ PP	A_{spec} [m ² /g]	$c_{max}(MAH)$ [mol%]	$c(MAH)$ [mol%]	Δ_c [%]
PP ₁	0,386	$4,66 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	39,5
PP ₂	0,404	$4,88 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	38,7
PP ₃	1,507	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$2,40 \cdot 10^{-3}$	13,3



Obr. 31: Grafické porovnanie experimentálne stanovenej koncentrácie $c(MAH)$ s vypočítanou koncentráciou $c_{max}(MAH)$ pri charakteristických typoch PP

Z hodnôt uvedených v Tab. 15 vyplýva, že experimentálne stanovená závislosť úplne neodpovedá závislosti z vypočítaného TM.

V prípade PP₂ bolo vzhľadom na trojnásobne väčší povrch oproti PP₁ a PP₃, očakávané adekvátne zvýšenie $c(\text{MAH})$. Výsledky však preukázali, že porovnaním so závislosťou TM, došlo oproti $c_{\text{max}}(\text{MAH})$ k využitiu povrchu len z 13,3 %. V prípade experimentálnych dát ovplyvňuje množstvo naviazaného MAH kryštalinita systému, ktorá pri výpočte TM bola zanedbaná. Ak sa kryštalickej fáza nachádza na povrchu častice, zmenší sa teoretická plocha vhodná na naviazanie MAH a $c_{\text{max}}(\text{MAH})$ bude nižšia, čo bude mať za následok že smernica lineárnej závislosti TM z Obr. 30 bude klesať. V kap.3.1.2 bolo preukázané, že X_c je najvyššia u PP₂ a pri modifikácii dochádza k jeho dokryštalizácii v porovnaní s PP₁ a PP₃. Z výsledkov preto vyplýva, že pri väčšom povrchu PP₂ zároveň dochádza k kryštalizácii a hodnota A_{spec} sa tak zväčšuje nepriamo.

V prípade materiálov PP₁ a PP₃ bolo z Obr. 30 zistené, že hodnoty $c(\text{MAH})$ pri danom A_{spec} približne korelujú s TM v porovnaní s PP₂. V porovnaní s $c_{\text{max}}(\text{MAH})$ došlo v oboch prípadoch PP₁ a PP₃ k približne 40% zaplneniu povrchu molekulami MAH. Odlišné chovanie závislosti pri materiáli PP₂ môže byť vysvetlené tým, že výpočet TB bol prevedený aproximáciou materiálu na presný tvar gule. Tomuto uniformnému tvaru odpovedajú vo väčšej miere častice PP₁ a PP₃ ako bolo preukázané pomocou SEM. V nepravidelnej vláknitej štruktúre materiálu PP₂ môžu byť miesta, ktoré sú neprístupné väčším molekulám ako napr. MAH. Oproti tomu menšie molekuly ako napr. N₂, ktorý sa používa pri stanovení špecifického povrchu, môžu prenikáť aj do miest neprístupných pre MAH. Nastáva tak situácia, kedy stanovený špecifický povrch A_{spec} je väčší ako povrch na ktorom je možné naviazanie molekúl MAH, čím je možné vysvetliť neodpovedajúcu $c(\text{MAH})$ pri danom A_{spec} .

6 ZÁVER

Poznatky o modifikácii PP, súčasne prebiehajúcich reakcií a vplyvov jednotlivých parametrov na proces heterogénnej modifikácie PP sú zhrnuté v teoretickej časti.

V experimentálnej časti boli pripravené povrchovo modifikované vzorky PP-g-MAH vo fluidnom polymeračnom reaktore. Na heterogénnu modifikáciu boli použité 3 druhy homopolymérov PP, práškový PP₁, práškový PP₂ s vláknitou morfológiou a granulovaný PP₃. V prvej časti experimentu, bola charakterizovaná morfológia častíc jednotlivých typov PP pomocou SEM mikroskopie. Z DSC záznamu bol vyhodnotený obsah kryštalickej fázy a metódou BET bol stanovený špecifický povrch jednotlivých typov PP.

Množstvo naviazaného MAH bolo stanovené pomocou FTIR spektroskopie, výpočtom z lineárnej rovnice kalibračnej krivky a výsledné hodnoty w(MAH) boli porovnané so stanovením w(MAH) acidobazickou titráciou roztoku modifikovaného PP-g-MAH ethanolicným roztokom hydroxidu sodného. Pri FTIR analýze bola sledovaná intenzita absorpčných pásov 1786 a 1716 cm⁻¹ odpovedajúcich vibrácií C=O skupín, v porovnaní s intenzitou pásu 1167 cm⁻¹ charakterizujúcich vibráciu CH₂ skupín.

V ďalšom kroku bola prevedená optimalizácia postupu heterogénnej modifikácie a stanovenie vhodného rozpúšťadla pre odstránenie nenaviazaného monoméru. Z možných rozpúšťadiel vhodných pre separáciu nenaviazaného MAH boli vybrané acetón, benzén, voda pri teplote 25 a 100 °C a bola sledovaná w(MAH). Porovnaním FTIR spektier a w(MAH) bolo za najvhodnejšie rozpúšťadlo vhodné na odstránenie naviazaného monoméru zvolený acetón.

V nasledujúcom experimente bola overená závislosť koncentrácie iniciátora na w(MAH). Vzorky heterogénne modifikovaného PP boli pripravené s konštantnou koncentráciou MAH 3 hm% a koncentráciou DBP 0,25; 0,5; 1 a 1,5 hm%. V rozmedzí zvolených koncentráciách DBP bola preukázaná lineárna závislosť w(MAH) na koncentrácii iniciátora. Obdobne boli pripravené vzorky PP-g-MAH pri koncentrácii MAH 5 hm%. Výsledky preukázali, že pri vyššej koncentrácii MAH došlo k zvýšeniu w(MAH) pri daných koncentráciách iniciátora.

Použitím DBP, TBPB, AIBN a L101 bola sledovaný vplyv typu iniciátora na w(MAH). Koncentrácia iniciátora bola 1,5 hm% a koncentrácia MAH 3 hm%. Reakčná teplota odpovedala t_{1/2} = 6 min, z dôvodu zachovania konštantnej rýchlosti tvorby radikálov. Najvyššia w(MAH) bolo v prípade L101 avšak jeho použitie nebolo pre heterogénnu modifikáciu v pevnej fáze vhodné pretože pri teplote 158 °C došlo k taveniu PP. Zároveň so stanovením w(MAH) boli v oblasti deformačných vibrácií FTIR spektier sledované absorpčné pásy 1046 a 915 cm⁻¹ odpovedajúce vibrácií -CH=CH₂ skupín, vzniknutých ako produkt β-štiepenia. K najvyššej intenzite pásov odpovedajúcim produktom β-štiepenia došlo v prípade L101 a TBPB.

Analýzou povrchu metódou BET bol pozorovaný vplyv špecifického povrchu A_{spec}, na c(MAH). Bolo preukázané, že pri vyššom A_{spec} došlo k naviazaniu väčšieho množstva MAH. Aproximovaním častice PP na ideálny tvar gule bol vypočítaný teoretický model, stanovujúci maximálne dosiahnuteľné množstvo c_{max}(MAH) na daný špecifický povrch. Teoretickému modelu odpovedali čiastočne PP₁ a PP₃, pretože morfológia častíc viac odpovedala danému modelu. Na experiment by bolo možné nadviazať rozšírením závislosti c_{max}(MAH) na A_{spec} o tvarový faktor častíc, stanovením c(MAH) pri časticiach s rôznou morfológiou a taktiež širším rozsahom špecifických povrchov.

7 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] BHATTACHARYA, A. Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications. *Progress in Polymer Science*. 2004, **29**(8), 767-814. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002. ISSN 00796700. Dostupné tiež z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007967000400067X>
- [2] KUČERA, Miloslav. *Vznik makromolekul. I.,* Obecné poznatky o zákonitostech tvorby polymerů. Brno: VUTIUM, 2003. ISBN 80-214-2127-4. Dostupné tiež z: <http://www.digitalniknihovna.cz/mzk/uuid/uuid:63793430-6672-11e4-8214-005056827e51>
- [3] GULDOĞAN, Yilser, Sinan EĞRI, Zakir M. O. RZAEV a Erhan PIŞKIN. Comparison of maleic anhydride grafting onto powder and granular polypropylene in the melt by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, **92**(6), 3675-3684. DOI: 10.1002/app.20304. ISSN 0021-8995. Dostupné tiež z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.20304>
- [4] MINOURA, Yuji, Minoru UEDA, Susumu MIZUNUMA a Mareo OBA. The reaction of polypropylene with maleic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, **13**(8), 1625-1640. DOI: 10.1002/app.1969.070130805. ISSN 00218995. Dostupné tiež z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1969.070130805>
- [5] ZHANG, Li-Feng, Bao-Hua GUO a Zeng-Min ZHANG. Synthesis of multifunctional polypropylene via solid phase cografting and its grafting mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, **84**(5), 929-935. DOI: 10.1002/app.10121. ISSN 0021-8995. Dostupné tiež z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.10121>
- [6] Glycidyl Methacrylate. *PubChem: National Center for Biotechnology Information* [online]. [cit. 2018-04-18]. Dostupné tiež z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/glycidyl_methacrylate#section=Top
- [7] MARK, James E. *Polymer data handbook* [online]. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2009 [cit. 2018-04-18]. ISBN 978-019-5181-012.
- [8] *Handbook of maleic anhydride based materials: syntheses, properties and applications* [online]. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2016 [cit. 2018-04-18]. ISBN 978-3-319-29453-7.
- [9] KHUNOVA, Viera, M. M. SAIN a Zdena BRUNOVSKA. Studies on the Effect of Reactive Polypropylene on the Properties of Filled Polyolefin Composites. Part 3. Effect of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene on the Nature of Polyolefin Matrix. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 1993, **32**(4), 311-320. DOI: 10.1080/03602559308019238. ISSN 0360-2559. Dostupné tiež z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03602559308019238>

- [10] XU, Xiaodong, Dan ZHAO, Xiujuan CHANG, et al. Functionalization of Polypropylene with Chiral Monomer for Improving Hemocompatibility. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering*. 2017, **11**(2), 7. Dostupné tiež z: <https://waset.org/Publication/functionalization-of-polypropylene-with-chiral-monomer-for-improving-hemocompatibility/10006540>
- [11] MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*. 1999, **24**(1), 81-142. DOI: 10.1016/S0079-6700(98)00017-3. ISSN 00796700. Dostupné tiež z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670098000173>
- [12] SCLAVONS, M., M. LAURENT, J. DEVAUX a V. CARLIER. Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*. 2005, **46**(19), 8062-8067. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.06.115. ISSN 00323861. Dostupné tiež z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386105009493>
- [13] DE ROOVER, B., M. SCLAVONS, V. CARLIER, J. DEVAUX, R. LEGRAS a A. MOMTAZ. Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1995, **33**(5), 829-842. DOI: 10.1002/pola.1995.080330509. ISSN 0887624x. Dostupné tiež z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.1995.080330509>
- [14] DE ROOVER, B., J. DEVAUX a R. LEGRAS. Maleic anhydride homopolymerization during melt functionalization of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*. 1996, **34**(7), 1195-1202. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(199605)34:73.3.CO;2-N. Dostupné tiež z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291099-0518%28199605%2934%3A7%3C1195%3A%3AAID-POLA5%3E3.0.CO%3B2-2>
- [15] CHA, Jaehyug a James L. WHITE. *Maleic anhydride modification of polyolefin in an internal mixer and a twin-screw extruder: Experiment and kinetic model*. 2001, **41**(7), 1227-1237. DOI: 10.1002/pen.10824. ISSN 0032-3888. Dostupné tiež z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.10824>
- [16] SHI, Dean, Jinghui YANG, Zhanhai YAO, Yong WANG, Hongliang HUANG, Wu JING, Jinghua YIN a Giovanna COSTA. *Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting*. *Polymer*. 2001, **42**(13), 5549-5557. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00069-6. ISSN 00323861. Dostupné tiež z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386101000696>
- [17] PAN, Y., J. RUAN a D. ZHOU. Solid-phase grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998, **65**(10), 1905-1912. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19970906)65:103.0.CO;2-J. Dostupné tiež z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-4628%2819970906%2965%3A10%3C1905%3A%3AAID-APP7%3E3.0.CO%3B2-J>

- [18] ŠIDO, J. *Radikálové roubování PE/PP kopolymeru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 55 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. František Kučera, Ph.D.
- [19] Maleic Anhydride. *PubChem: National Center for Biotechnology Information* [online]. [cit. 2018-05-02]. Dostupné tiež z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/maleic_anhydride#section=Top
- [20] BETTINI, S. H. P. a J. A. M. AGNELLI. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, **85**(13), 2706-2717. DOI: 10.1002/app.10705. ISSN 0021-8995. Dostupné tiež z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.10705>
- [21] A., Oromiehie, Ebadi-Dehaghani H. a Mirbagheri S. Chemical Modification of Polypropylene by Maleic Anhydride: Melt Grafting, Characterization and Mechanism. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 2014, **5**(2), 117-122. DOI: 10.7763/IJCEA.2014.V5.363. ISSN 20100221. Dostupné tiež z: <http://www.ijcea.org/papers/363-L0030.pdf>
- [22] KRAUSE-SAMMARTINO, L. E., J. C. LUCAS, M. M. REBOREDO a M. I. ARANGUREN. Maleic anhydride grafting of polypropylene: peroxide and solvent effects. *Plastics, Rubber and Composites*. 2013, **35**(3), 117-123. DOI: 10.1179/174328906X103132. ISSN 1465-8011. Dostupné tiež z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/174328906X103132>
- [23] SUN, Yi-Jun, Guo-Hua HU a Morand LAMBLA. Melt free-radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene. *Angewandte Makromolekulare Chemie*. 2003, **229**(1), 1-13. DOI: 10.1002/apmc.1995.052290101. ISSN 00033146. Dostupné tiež z: <http://doi.wiley.com/10.1002/apmc.1995.052290101>
- [24] VERENICH, S., S. PAUL a B. POURDEYHIMI. Surface and bulk properties of glycidyl methacrylate modified polypropylene: Experimental and molecular modeling studies. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, **108**(5), 2983-2987. DOI: 10.1002/app.27780. ISSN 00218995. Dostupné tiež z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.27780>
- [25] SIGMA-ALDRICH. *Applications: Free radical initiators: Thermal Initiators: Decomposition Rate and Half-Life*. 1999, 2 s. Ap [online]. In: . [cit. 2018-02-06]. Dostupné tiež z: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/General_Information/thermal_initiators.pdf?utm_source=redirect&utm_medium=promotional&utm_campaign=insite_thermal_initiators
- [26] PUKANČÍKOVÁ, A. *Praktické aspekty blokovej polymerace styrenu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 83 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

- [27] MATLÁKOVÁ, J. *Reaktivní zpracování polypropylénu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 137 s. Vedoucí dizertační práce Mgr. František Kučera, Ph.D
- [28] SATHE, Sachin N., G. S. Srinivasa RAO a Surekha DEVI. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene: *Synthesis and characterization*. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, **53**(2), 239-245. DOI: 10.1002/app.1994.070530212. ISSN 00218995. Dostupné tiež z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1994.070530212>
- [29] POŠTULKOVÁ, H. *Roubování polypropylénu deriváty kyseliny itakonové*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 48 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. František Kučera, Ph.D.
- [30] RÄTZSCH, M., H. BUCKA, A. HESSE a M. ARNOLD. Basis of Solid-Phase Grafting of Polypropylene. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 1996, **33**(7), 913-926. DOI: 10.1080/10601329608014641. ISSN 1060-1325. Dostupné tiež z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10601329608014641>
- [31] MICHAELS, Alan S. a Harris J. BIXLER. Flow of gases through polyethylene. *Journal of Polymer Science*. 2003, **50**(154), 413-439. DOI: 10.1002/pol.1961.1205015412. ISSN 00223832. Dostupné tiež z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1961.1205015412>
- [32] RÄTZSCH, Manfred, Manfred ARNOLD, Eberhard BORSIG, Hartmut BUCKA a Norbert REICHEL. Radical reactions on polypropylene in the solid state. *Progress in Polymer Science*. 2002, **27**(7), 1195-1282. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00006-0. ISSN 00796700. Dostupné tiež z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670002000060>
- [33] BLAINE, Roger L. THERMAL APPLICATIONS NOTE: *Polymer Heats of Fusion* [online]. TA Instruments, 109 Lukens Drive, New Castle DE 19720, USA [cit. 2018-04-24]. Dostupné tiež z: <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN048.pdf>
- [34] GRŮZA, Jan, Miroslav SKOUMAL, Igor CEJPEK, Ladislav POSPÍŠIL a Jan KRATOCHVÍLA. UNIPETROL RPA, S.R.O. *Polyolefinový prášek, způsob jeho výroby a použití*. 2018. Česká republika. 306881 B6. Přihlášeno 03.09.2014. Uděleno 12.07.2017. Zapsáno 23.08.2018.
- [35] PP MOSTEN® GB 218: Technický list. In: *Unipetrol* [online]. [cit. 2018-04-28]. Dostupné tiež z: http://www.unipetrol.cz/cs/NabidkaProduktu/PetrochemickeProdukty/Polyolefiny/Technical%20datasheet/Technical%20datasheet%20Mosten_GB%20218_cz.pdf
- [36] Lauroyl Peroxide. *PubChem: National Center for Biotechnology Information* [online]. [cit. 2018-05-02]. Dostupné tiež z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lauroyl_peroxide

- [37] BATSANOV, S. S. Van der Waals Radii of Elements. *Inorganic Materials*. 2001, **37**(9), 871-885. DOI: 10.1023/A:1011625728803. ISSN 00201685. Dostupné tiež z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1011625728803>
- [38] PARKER, Stewart F., Chick C. WILSON, John TOMKINSON, et al. Structure and Dynamics of Maleic Anhydride. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2001, **105**(13), 3064-3070. DOI: 10.1021/jp0038005. ISSN 1089-5639. Dostupné tiež z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0038005>

8 ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV

$A_{\text{čast.}}$	povrch častice
A_{MAH}	plocha molekuly maleinanhydridu
A_{spec}	špecifický povrchu
A'_{spec}	teoretický špecifický povrch
AIBN	2,2'-azobis(2-methylpropionitril)
CI	index karbonylu
$c(\text{MAH})$	molárna koncentrácia maleinanhydridu
$c_{\text{max}}(\text{MAH})$	maximálna povrchová koncentrácia maleinanhydridu
DBP	dibenzoyl peroxid
DCP	dicumyl peroxid
DIBP	1,3-bis (<i>terc</i> -butylisopropylperoxy)benzén
DMI	dimethylester kyseliny itakonovej
DSC	diferenčná skenovacia kalorimetria
EtOH	ethanol
FTIR	infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
GMA	glycidyl methakrylát
IA	kyselina itakonová
IAH	anhydrid kyseliny itakonovej
i-PP	izotaktický polypropylén
L101	2,5-dimethyl-2,5-di(<i>terc</i> -butylperoxy)hexan
MAH	maleinanhydrid
MFI	index toku taveniny
MIR	infračervená spektroskopia strednej oblasti (MID)
M_w	molekulová hmotnosť
N_{MAH}	počet molekúl maleinanhydridu
PE	polyethylén
PP	polypropylén
PP ₁	polypropylén, práškový
PP ₂	polypropylén s vláknitou morfológiou
PP ₃	polypropylén, GB 218, granulát
PP-g-MAH	modifikovaný polypropylén-maleinanhydrid
s-g	solid-gases
s-l	solid-liquid
SEM	elektrónová skenovacia mikroskopia
$t_{1/2}$	polčas rozpadu
TM	teoretický model
T_m	teplota topenia
T_b	teplota varu
TBPB	<i>terc</i> -butyl peroxybenzoát
$V_{\text{čast.}}$	objem častice
X_c	kryštalinita
$w(\text{MAH})$	hmotnostná koncentrácia maleinanhydridu

9 PRÍLOHY

Príloha 1: Materiálový list komerčného PP-g-MAH s označením Tabond 5007 firmy SILON



TABOND 5007 COUPLING AGENT

TABOND 5007 is a chemically modified Polypropylene. Its functional groups improve considerably the bonding between polar polymers, metals and glass.

Characteristics:

- Strong adhesion to aminosilane treated glass, Nylon (PA), EVOH, PET, PBT, PC, steel and aluminium
- Adhesion durability
- Polyolefin like properties and processing
- Easy handling during compounding

Applications:

- Chemical coupling agent for Polypropylene composites, that are reinforced with glass fibres of inorganic fillers
- Compatibilizer for blends of PP with PA, PET or PBT
- Coextrusion of PP with PA, PET or PBT
- Additive for the recycling of polyolefins with polar polymers
- Bonding agent for pipes made of steel or aluminium coated with PP

Physical Properties:

Properties	Test method	Typical Value ¹	Units
Melt Flow Rate	ISO 1133 190°C, 5.2 kg	36.0	g/10min
Density	ISO 1183-1	0.90	g/cm ³
Melting point	DSC	161.0	°C

¹The above values are typical for this material, not standardized.

Appearance

Natural free-flowing pellets

Storage and handling

TABOND 5007 contains traces of non-bonded maleic anhydride, which is an irritating substance. The work place should have an effective ventilation system. Please pay attention to the instruction in the safety data sheet.

Packaging:

TABOND 5007 is supplied in 25 kg bags.