



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**ROUBOVÁNÍ VT MOS NA PHB**

GRAFTING VT MOS ONTO PHB

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Bc. Igor Novotný

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Mgr. František Kučera, Ph.D.

BRNO 2018

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1184/2017  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Igor Novotný**  
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:

Roubování VTMOs na PHB

### Zadání diplomové práce:

Literární rešerše radikálové roubování PHB a termická stabilita PHB

Experimentální část – roubování PHB pomocí VTMOs převážně v chloroformu, FTIR analýza naroubovaných skupin, DSC analýza krystalizačního chování a reologie před a po zesíťování, diskuze výsledků. Shrnutí výsledků 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. Igor Novotný  
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 práce se zabývá roubováním trimethoxyvinylsilanu (VTMOS) na poly(3-hydroxybutyrát) (PHB) a následné charakterizaci množství naroubovaného VTMOS a změny termických vlastností spojené s rychlostí krystalizace. Teoretická část se zabývá mechanismem a vlivy spjatými s roubováním. V experimentální části byl roubován VTMOS na PHB aniž by VTMOS podléhal hydrolýze a následnému síťování. Metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a Avramiho rovnicí byl studován efekt roubované silanové skupiny na čistý PHB. Index toku byl použit na porovnání reologických vlastností výchozího, roubovaného a pomocí siloxanových vazeb zesíťovaného PHB.

## **ABSTRACT**

Diploma thesis deals with the grafting of vinyltrimethoxysilane (VTMOS) onto poly(3-hydroxybutyrate)PHB. Subsequent characterization of the amount of grafted VTMOS and changes in the thermal properties associated with the rate of crystallization. The theoretical part deals with mechanism and the influences of grafting. In the experimental part VTMOS was grafted onto PHB without subjecting VTMOS to hydrolysis and subsequent crosslinking. By differential scanning calorimetry (DSC) and Avrami equation, the effect of grafted silane group on pure was studied. The MVR was used to compare the rheological properties of initial PHB, grafted PHB and crosslinked PHB by siloxane linkages.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

poly(3-hydroxybutyrát), roubování, chloroform, vinyltrimethoxysilan, Avramiho rovnice

## **KEYWORDS**

poly(3-hydroxybutyrate), grafting, chloroform, vinyltrimethoxysilane, Avrami equation

NOVOTNÝ, I. *Roubování VT MOS na PHB*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 49 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

### *Poděkování:*

*Děkuji především vedoucímu práce Mgr. Františku Kučerovi, Ph.D. za trpělivost, možnosti se podělit o své znalosti z hlediska roubování PHB a zpracování biodegradabilních polymerů, dále děkuji laborantce Ing. Vlačšinové, za pomoc při realizaci diplomové práce a firmě Granitol a.s., která mi umožnila využít DSC s řízeným chlazením.*



## Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část</b> .....	<b>8</b>
2.1	Úvod do radikálového roubování polymerů .....	8
2.1.1	Mechanismus roubování VT MOS .....	8
2.1.2	Techniky provádění radikálového roubování .....	10
2.2	Typy iniciací a jejich vliv na roubování .....	11
2.2.1	Vliv iniciátoru na průběh roubování .....	11
2.2.2	Iniciátory termicky rozložitelné .....	12
2.2.3	Redoxní reakce .....	13
2.2.4	Vysokoenergetické záření .....	15
2.3	Síťování silanů iniciovaná vlhkostí .....	16
2.4	Vedlejší reakce ovlivňující průběh roubování .....	18
2.4.1	$\beta$ -štěpení .....	18
2.4.2	Vliv přítomnosti stabilizátoru při roubování .....	20
2.5	Vliv roubování na krystalinitu polymeru.....	20
2.6	Stanovení tokových vlastností polymeru.....	21
<b>3</b>	<b>Cíle práce</b> .....	<b>23</b>
<b>4</b>	<b>Experimentální část</b> .....	<b>24</b>
4.1	Použité chemikálie.....	24
4.2	Použité přístroje.....	25
4.3	Metody přípravy a charakterizace vzorků .....	26
4.3.1	Sušení chloroformu .....	26
4.3.2	Příprava roubovaného PHB s VT MOS .....	26
4.3.3	Kvantitativní a kvalitativní stanovení naroubování VT MOS .....	27
4.3.4	Stanovení teploty krystalizace a teploty tání naroubovaného PHB a výpočet rychlosti krystalizace.....	27
4.3.5	Stanovení indexu toku.....	28
<b>5</b>	<b>Shrnutí výsledků a diskuze</b> .....	<b>29</b>
5.1	Vliv koncentrace silanového monomeru na účinnost naroubování .....	29
5.2	Vliv koncentrace silanového monomeru na stupeň konverze roubování .....	33
5.3	Vliv koncentrace VT MOS na teplotu krystalizace a teplotu tání.....	36
5.4	Vliv koncentrace VT MOS na rychlost krystalizace .....	38

5.5	Vliv silanové skupiny na tokové vlastnosti taveniny. ....	42
<b>6</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>43</b>
<b>7</b>	<b>Použitá literatura.....</b>	<b>44</b>
<b>8</b>	<b>Přílohy .....</b>	<b>47</b>
<b>9</b>	<b>Seznam použitých symbolů a zkratk .....</b>	<b>48</b>

# 1 ÚVOD

V roce 2017 bylo ve světě vyrobeno 335 milionů tun plastů, z uvedeného množství 60 milionů tun polymerů v Evropě. Musíme si klást otázku: „Je do budoucna udržitelně možné každý rok vytěžit více jak 335 milionů tun ropy?“ Důsledkem vysokého objemu výroby polymerních materiálů se stává problematika recyklace plastů a dopad plastového odpadu na životní prostředí pro většinu zemí světa. V Tichém oceánu v dnešní době tvoří plasty plovoucí „ostrov.“ Na Islandu jsou pobřeží pokrytá plastovým odpadem a mnoho fauny umírá s trávicím traktem plného plastového odpadu, přičemž Island nevyrobí žádné polymery. Polymerní odpad se stává globálním problémem z důvodu dalšího využití. Jednou z cest zmírnění negativních dopadů je využití polymerů z obnovitelných zdrojů a zároveň polymerů biologicky rozložitelných. Nicméně rozšíření biopolymerů v dnešní době brání nedokonalá připravenost zpracovatelského průmyslu a stále vyšší cena biopolymerů ve srovnání s komoditními plasty. Jedním ze zástupců biopolymerů je např. poly(3-hydroxybutyrát) (PHB). Pracovníci FCH VUT v Brně vyvinuli technologii Hydal, která využívá odpadní oleje na produkci polyhydroxyalkanoátů za pomoci bakterií. Pro aplikační využití PHB je třeba omezit některé negativní vlastnosti PHB pro zpracovatelský průmysl např. vyšší křehkost, malý interval procesních teplot v důsledku termické degradace.

Diplomová práce se zabývá modifikací PHB založenou na roubování molekul trimetoxivinylsilanu (VTMOS) na polymer. V úvodu teoretické části je zpracován mechanismus roubování VTMOS na PHB z hlediska iniciace, propagace a terminace. Dále jsou rozebrány typy iniciací, které roubování umožňují. V teoretické části je uveden mechanismus síťování a vlivy doprovázející roubování. Další část diplomové práce se věnuje přípravou roubovaných vzorků PHB v roztoku  $\text{CHCl}_3$  a FTIR analýzou množství naroubované silanové skupiny. Při analýze DSC s řízenou rychlostí chlazení byly vybrány tři rychlosti chlazení a zkoumán snížení teploty tání a krystalizace z důvodu nabourání uniformního řetězce PHB silanovými skupinami.

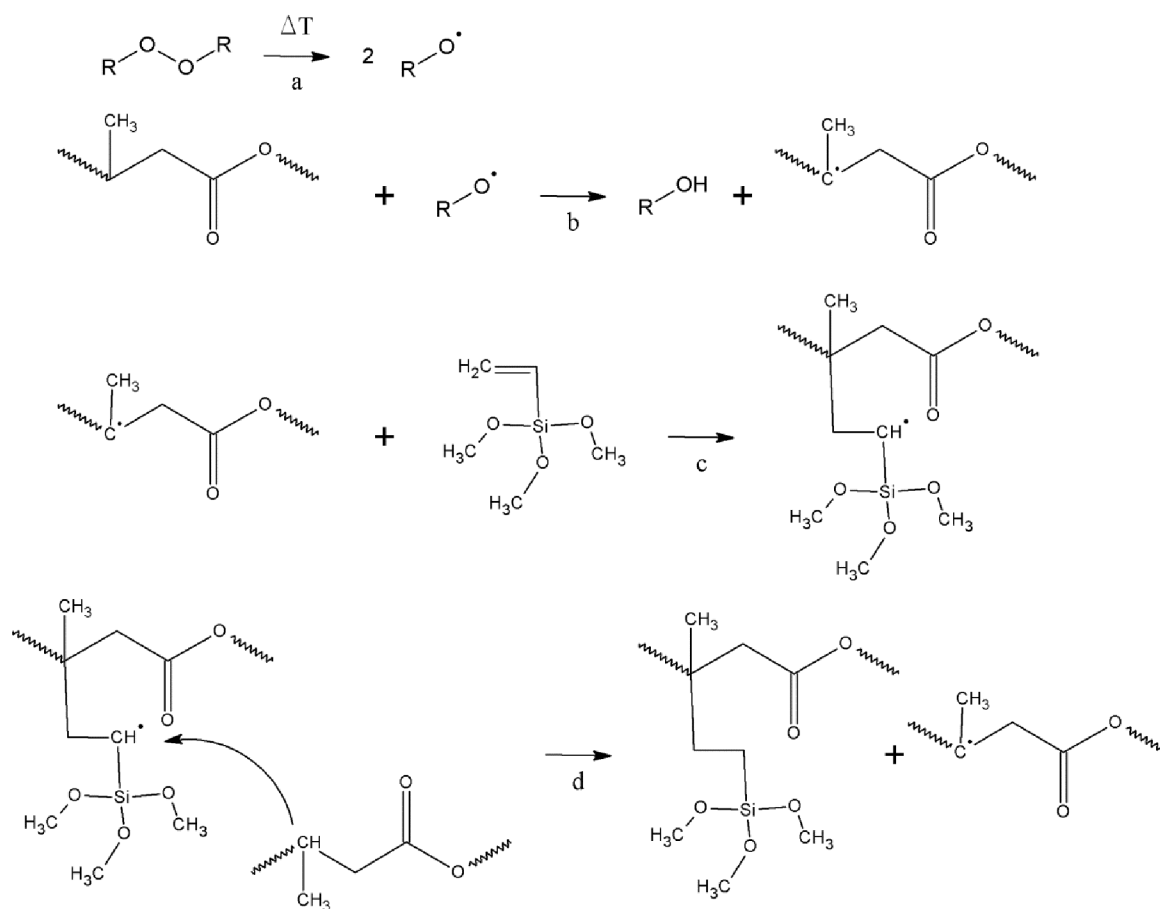
## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Úvod do radikálového roubování polymerů

#### 2.1.1 Mechanismus roubování VTMOŠ

Roubované kopolymery jsou jedny z typů kopolymerů, které obsahují v řetězci dlouhé sekvence každého z obou druhů použitých monomerů. Blokový kopolymer obsahuje dlouhé uspořádané řetězce dvou monomerů, zatímco roubované kopolymery jsou rozvětvené makromolekuly, které jsou tvořeny hlavním „páteřním“ řetězcem (tzv. backbone). Na mnoha místech řetězce jsou navázány molekuly odlišného polymeru, které tvoří větve hlavního řetězce.

Vzhledem ke skutečnosti, že v literatuře nebyly nalezeny zmínky o roubování trialkoxyvinylsilanů na poly(3-hydroxybutyrát) (PHB), je možné použít pro výklad teorie roubování analogii s radikálovým roubováním silanů na polyolefiny. Průběh radikálové reakce lze rozdělit, podobně jako u jiných typů polymerací, do tří fází (iniciace, propagace, terminace). Přehledné schéma reakce roubování VTMOŠ na PHB je uvedeno na obr. 1



**Obr. 1:** Schéma průběhu rozkladu peroxidu (a) následováno iniciací vzniku aktivního centra na PHB (b), propagace roubování VTMOŠ na aktivní centrum PHB (c) a terminace roubování VTMOŠ na PHB přenosem aktivního centra (d) [1]

V prvním fázi se peroxidový iniciátor rozkládá za vzniku primárního radikálu (a). Mezi nejpoužívanější způsoby vzniku primárních radikálů patří např. rozklad vhodných organických peroxidů prováděný termicky, vysokoenergetickým zářením nebo UV zářením. Do průmyslového využití bylo aplikováno pouze roubování v tavenině iniciované termickým rozkladem peroxidů. Primární radikál následně atakuje polymerní řetězec a odštěpí vodík za vzniku nejstabilnějšího radikál (b). Vzniklý alkyl makroradikál se účastní další fáze roubovací reakce.

V druhé fázi následuje propagace. Skládá se z velkého množství reakcí, které probíhají od vzniku makroradikálu až po terminaci. Na obr. 1 (c) alkyl makroradikál reaguje s vinylovou skupinou VTMO a vytvoří roub na hlavním řetězci. Propagace je klíčová část kinetiky radikálového roubování. Za účelem získání kinetiky propagace je třeba předpokládat, že rychlostní konstanty propagace ( $k_p$ ) a terminace ( $k_t$ ) jsou nezávislé na velikosti radikálu (primární radikály jsou menší a více reaktivní než makroradikály roubovaného polymeru). Rychlost propagace je sumou dílčích propagačních kroků (jednotlivých roubovacích reakcí). Je-li rychlostní konstanta pro jednotlivé propagační kroky stejná, může být rychlost propagace vyjádřena rovnicí (1) [2]:

$$R_p = k_p [M \cdot] [M] \quad (1)$$

kde  $k_p$  je rychlostní konstanta propagace,  $[M]$  je koncentrace polymeru a  $[M \cdot]$  je koncentrace alkyl makroradikálů. Rovnici (1) nelze použít přímo pro kvantitativní měření rychlosti propagace z důvodu nízké koncentrace ( $\sim 10^{-8}$  M). Propagace probíhá, když rychlosti vzniku a zániku radikálů jsou stejné, tzn. změna koncentrace radikálů v průběhu roubování je nulová, tzn. rychlost iniciace ( $R_i$ ) a terminace ( $R_t$ ) jsou považovány za stejné:

$$R_i = R_t = 2k_t [M \cdot]^2 \quad (2)$$

Vyjádřením  $[M \cdot]$  z rovnice (2) a dosazením do rovnice (1) vznikne rovnice (3) pro rychlost propagace (= rychlost roubování).

$$R_p = k_p [M] \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Z rovnice (3) vyplývá, že rychlost propagace závisí na druhé mocnině rychlosti iniciace. Zdvojnásobením rychlosti iniciace se nezdvójnásobí rychlost propagace. Rychlost propagace se zvyšuje pouze s faktorem  $\sqrt{2}$ . Chování je důsledkem bimolekulární terminace radikálů. [2]

Obecně platí, že rychlost roubování je závislá na reaktivitě a koncentraci roubovaného monomeru, reaktivitě a koncentraci primárních radikálů a poločasu rozpadu iniciátoru při teplotě reakce. Finální produkt roubování obsahuje [3]:

- 1) homopolymery VTMOŠ, které vznikají důsledkem homopolymerace VTMOŠ
- 2) homopolymer PHB původního řetězce, který byl atakován primárním radikálem
- 3) roubovaný kopolymer VTMOŠ na PHB
- 4) řetězce PHB s nižší molekulární hmotností

V průmyslu při roubování silanů reakční směs obsahuje silan (nejčastěji 2 mol%) a peroxid jako iniciátor (obvykle 0,1 mol%). Při zvýšené zpracovatelské teplotě (140 – 240 °C) [1]. Roubování polymeru může být docíleno dvěma způsoby „roubování na“ nebo „roubování z“. Metodou „roubování na“ reaguje funkční monomer s hlavním řetězcem a vytvoří boční větev roubu. Na druhou stranu „roubováním z“ je docíleno úpravou substrátu, aby byl vytvořen imobilizovaný iniciátor (iniciátor se naroubuje na hlavní řetězec), na který se následně naroubuje funkční monomer. [4]

Třetí fázi tvoří terminace, kde dochází k zániku aktivního centra. Terminace primárními radikály je zanedbatelná, proto obecně terminace probíhá třemi způsoby: přenosem aktivního centra (nejčastější případ), disproportionací nebo rekombinací. Na obr. 1 d) je terminace přenosem aktivního centra na další polymerní řetězec.

I když je množství použitého peroxidu při reakci dvacet krát nižší (0,1 %) než u peroxidového zesílení (2 %), vzniklé alkyl makroradikály se mohou kombinovat za vzniku C–C vazby. V důsledku vzniku nových vazeb může v extrudéru probíhat předběžné síťování, než je prováděno síťování Si–O–Si vazby za přítomnosti vody. Ve skutečnosti je během procesu roubování v extrudéru pozorovatelný pokles MFR polymeru. [1]

### **2.1.2 Techniky provádění radikálového roubování**

#### ***Roubování v roztoku***

Při roubování v roztoku reakční směs obsahuje práškový polymer, rozpouštědlo, ve kterém je polymer rozpustný a monomer ve formě prášku nebo kapaliny. Rozpouštědlo umožňuje snížit viskozitu reakční směsi a napomáhá průniku monomeru do celého objemu. Některá roubování lze provádět v polymeru pouze za přítomnosti monomeru (monomer hraje úlohu rozpouštědla). Reakce probíhají v reaktorech s mechanickým mícháním v inertní atmosféře. [5]

Roubování v roztoku má mnoho nevýhod např. vzniklý kopolymer je znečištěn zbytkovým rozpouštědlem nebo srážedlem, který byl použit při vyseparování kopolymeru z rozpouštědla. Nebo volba iniciátoru, který se rozkládá při nižší teplotě. Např. chloroform má bod varu 61,2 °C a rozklad iniciátoru např. Luperoxu 101 by trval 44 460 hodin. Proto jsou iniciátory

při  $T_{lab}$  rozkládány za přítomnosti urychlovačů např. kobaltového typu. Následkem použití 2-ethylhexanoátu kobaltnatého vznikne znečištění kopolymeru kobaltem.

### ***Roubování v tavenině***

Roubování v tavenině spočívá v roztavení polymeru např. v mixéru typu Brabender a přimíchání kapalného nebo práškového monomeru. Nespornou výhodou roubování v mixéru je, že pomocí připojeného počítače lze pozorovat časovou závislost krouticího momentu. Z výsledného záznamu se určí doba, kdy se kroutivý moment stabilizuje a roubování se považuje za dokončené. [5]

Silanové roubování je velmi rychlá reakce, a dovoluje použít reaktivní extruzi jako metodu syntézy roubovaného polymeru v průmyslu. Krátké časy zpracování (řádově několika minut) v extrudéru zajistí vysokou roubovací účinnost (~ 80 %). [1]

N.C. Liu a kol. [6] zkoumaly vliv podmínek zpracování na točivý moment mixéru během zpracování. Roubovali methacrylopropyltrimethoxysilan (VMMS) a triethoxyvinylsilan (VTES) na izotaktický polypropylen (PP) a z procentuální gelovitosti zjistili, že VMMS má vyšší roubovací a síťovací účinek než VTES. Závěrem vyplynulo, že při použití benzoylperoxidu jako iniciátoru nedocházelo k rozsáhlému  $\beta$ -štěpení jako při použití dikumylperoxidu.

Roubování v tavenině probíhá při vyšších teplotách (180–200 °C) než při roubování v roztoku (např. v chloroformu při 61 °C). Dle Arrheniovy rovnice (4) se při vyšší teplotě snižuje hodnota reakční konstanty.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

Vyšší teplota způsobuje snížení poločasu rozpadu iniciátoru a vyšší koncentraci primárních radikálů. Zvýšením teploty dojde k rychlejší stabilizaci krouticího momentu a tzn. rychlejší naroubování monomeru na polymer. Navíc homogenizace směsi v mixéru je účinnější než v reaktoru. [5].

## **2.2 Typy iniciací a jejich vliv na roubování**

Existuje mnoho systémů iniciátorů a mechanismů rozkladu za vzniku primárního radikálu. Proto se při výběru systému hledí např. na reaktivitu složek iniciátorů s monomery a prostředím, poločas rozkladu iniciátoru, rozpustnost iniciátoru v daném prostředí a koncentraci iniciátoru.

### **2.2.1 Vliv iniciátoru na průběh roubování**

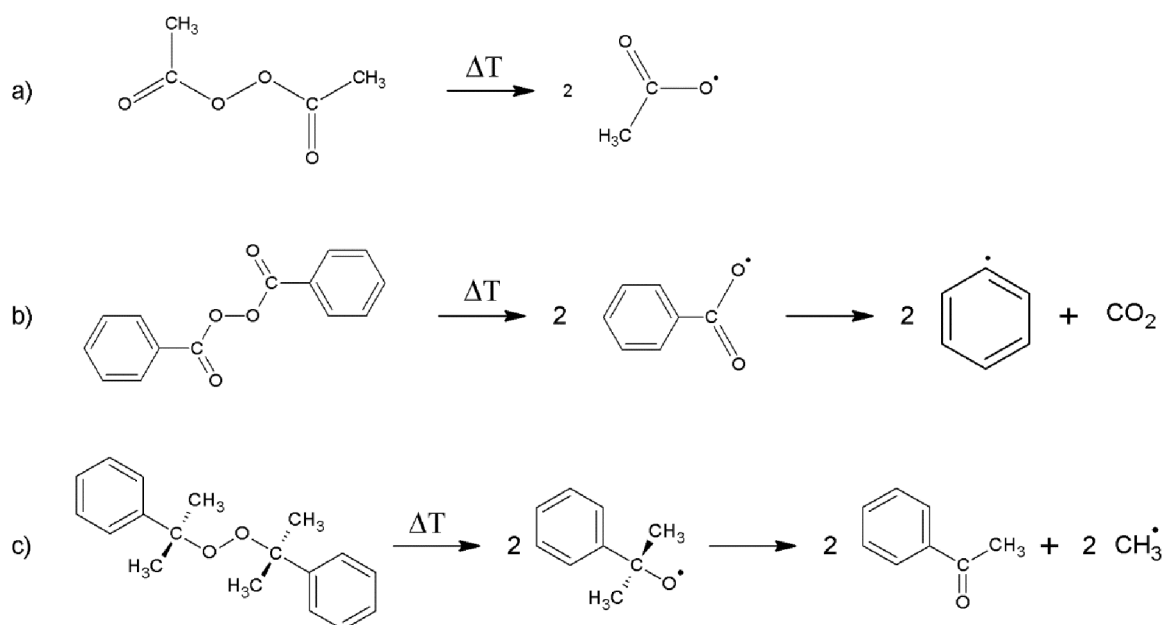
Kinetika rozkladu iniciátoru je důležitým parametrem pro účinnější roubování. V úvahu se musí brát ohled na koncentraci použitého iniciátoru z důvodu rozpustnosti v rozpouštědle (při roubování v roztoku) nebo v polymeru (při roubování v tavenině)

a předejítí síťování. Experimenty ohledně roubování kyseliny itakonové na LDPE s různými iniciátory v průběhu reaktivní extruze ukázaly, že při roubování je nutnost zohlednit rozpustnost peroxidového iniciátoru v tavenině polymeru. [7] Persetskii a kol. [8] se zabývali vlivem rozpustnosti iniciátoru během reaktivní extruze. Použili peroxidy k zahájení roubovací reakce pod teplotou tání monomeru (kyseliny itakonové). Z čehož vyplývá, že radikály pravděpodobně interagují nejprve s LDPE makromolekulami a následně vzniklé makroradikály roubojí monomer.

Látky při roubování (iniciátor a polymer) jsou termodynamicky mísitelné, nejsou-li mezi nimi silné specifické interakce (pokud jejich parametry rozpustnosti se liší o méně než  $2 \text{ (J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ ). Např. parametry rozpustnosti imidovaného akrylátového polymeru a LDPE jsou  $24,6 \text{ (J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$  a  $16,1 \text{ (J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ . Proto imidovaný akrylový polymer a LDPE tvoří heterogenní systém v tavenině. Bylo zjištěno, že zavedení neutralizačních činidel do počáteční reakční směsi, zvyšuje výtěžnost roubovaného polymeru, jsou-li karboxylové skupiny částečně nebo zcela neutralizovány, např. ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub>, MgO a Mg(OH)<sub>2</sub>. [7]

## 2.2.2 Iniciátory termicky rozložitelné

Termické, homolyticky rozkladné iniciátory jsou nejrozšířeněji používané ke generování primárních radikálů a následné iniciaci roubování. Roubování iniciované termicky jsou často označovány jako tepelně iniciované nebo tepelně katalyzované reakce. Počet různých typů sloučenin, které lze použít jako tepelné iniciátory je poněkud omezený. Limitním omezením jsou sloučeniny obsahující vazbu, která má disociační energii 100 - 170 kJ · mol<sup>-1</sup> (např. vazba O-O, S-S nebo N-O). Proto mezi nejpoužívanější patří peroxidy např. diacetylperoxid (obr. 2a) a dibenzoylperoxid (obr. 2b), dikumylperoxid (obr. 2c). [2]



**Obr. 2:** Schéma mechanismu rozkladu diacetylperoxidu (a), dibenzoylperoxidu (b) a dikumylperoxidu (c) na primární radikály



Různé druhy iniciátoru se používají pro různé teploty. Záleží na rychlosti rozkladu, např. azobisisobutyronitril (AIBN) je nejčastěji používán pro teploty reakce 50 – 70 °C, diacetylperoxid při 70 – 90 °C, benzoylperoxid při 80 – 95 °C a dikumylperoxid nebo di-t-butylperoxid při 120 – 140 °C.

Huang H. a kol. [9] při roubování tří různých silanů zvolili peroxidové iniciátory (dibenzoylperoxid a dikumylperoxid). Při použití dibenzoylperoxidu jako iniciátoru probíhala degradace PP v menším rozsahu než při použití dikumylperoxidu.

Hodnota konstantní rychlosti rozkladu ( $k$ ) iniciátoru se liší v závislosti na iniciátoru a teplotě. Pro lepší přehlednost lze konstanty rychlosti rozkladu vyjádřit z hlediska poločasu rozpadu ( $t_{1/2}$ ). Poločas rozpadu je definován dle rovnice (4) a (6) jako doba poklesu koncentrace iniciátoru o polovinu původní hodnoty. Přehled poločasů rozpadu vybraných peroxidů v závislosti na teplotě jsou uvedeny v tabulce 1. [2]

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (6)$$

**Tabulka 1:** Přehled nejpoužívanějších peroxidů a jejich závislost poločasu rozpadu na teplotě

Iniciátor	Poločas rozpadu při					
	50 °C	70 °C	85 °C	100 °C	130 °C	175 °C
AIBN	74 h	4,8 h	–	7,2 min	–	–
Benzoylperoxid	–	7,3 h	1,4 h	20 min	–	–
Dibenzoylperoxid	–	15,3 h	2,4 h	39 min	–	–
Acetylperoxid	158 h	8,1 h	1,1 h	–	–	–
t-Butylperoxoacetát	–	–	88 h	13 h	18 min	–
Dikumylperoxid	–	–	–	–	1,7 h	–
t-Butylperoxid	–	–	–	218 h	6,4 h	–
t-Butylhydroperoxid	–	–	–	338 h	–	4,81 h

### 2.2.3 Redoxní reakce

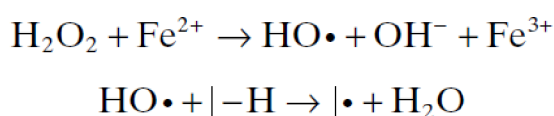
Redoxní reakce za určitých podmínek je jedna z možností, jak produkovat volné radikály při nižších teplotách než probíhá termický rozklad peroxidů. Různá redoxní činidla katalyzují rozklad peroxidu za vzniku radikálů, které jsou přenášeny na polymer, kde dochází k roubování. Mezi předpoklady úspěšného roubování radikály vzniklými redoxními reakcemi jsou např.: [4]

- jednoduchý způsob získání volného radikálu,
- žádné sterické bránění řetězce
- existence radikálu při pokojové teplotě a ve vodných roztocích

Typy iniciací, které se řadí do skupiny redoxních reakcí:

### *Řízené vznikem hydroxylového radikálu*

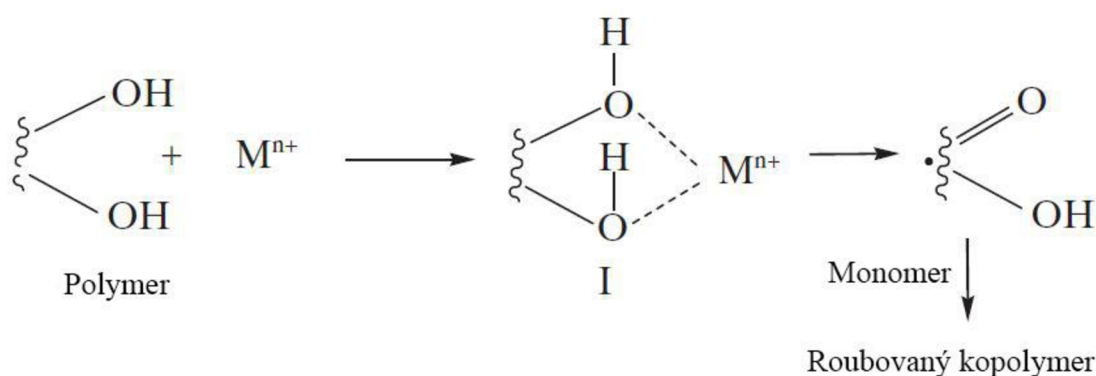
Hydroxylový radikál, vytvoří alkyl makroradikál na polymeru díky schopnosti vytrhnout vodíkový atom za vzniku molekuly vody. Monomery v blízkosti substrátu se stávají akceptory radikálů vedoucí k iniciaci. Terminace roubovaného řetězce je zajištěna spojováním radikálů. Jedním z nejznámějších redoxních činidel jsou Fentonova činidla ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Hydroxylový radikál je generován reakcí  $\text{Fe}^{2+}$  s  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Průběh iniciace na řetězec je uvedena na obr. 3, kde  $|\text{-H}$  značí vodík navázaný na hlavní řetězec polymeru. Fentonova činidla jsou používány více k roubování než k síťování. Protože u síťování záleží na okamžité koncentraci volných radikálů. [4]



**Obr. 3:** Schéma rozkladu Fentonova činidla a vznik alkyl-makroradikálu

### *Řízené oxidací*

Rozdíl od předešlého systému spočívá v generování volných radikálů na hlavním polymerním řetězci řízenou oxidací iontů přechodových kovů (např.  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ). Navrhovaný mechanismus je připisován meziproduktu polymerního komplexu s iontem kovu chelátového typu I. Princip reakce je uveden na obr. 4. Na roubování ve vodném prostředí je vhodné použít  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  iniciátor, není ale vhodný pro styrenové roubování z důvodu špatné rozpustnosti styrenu ve vodě. Nebo může být použit  $\text{MnO}_4^-$  při styrenovém roubování, který se v kyselém prostředí redukuje na reaktivní  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  ionty, podílející se na iniciaci roubování. [4]



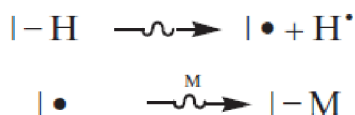
**Obr. 4:** Schéma oxidační iniciace roubování za přítomnosti přechodového kovu. [4]

## 2.2.4 Vysokoenergetické záření

Použití vysokoenergetické záření pro přípravu roubovaných nebo síťovaných polymerů začala už v 60. letech 19. stol. Záření interaguje s molekulami za vzniku volných radikálů, kationtů nebo aniontů. Roubování vysokoenergetickým zářením lze rozdělit do tří metod:

### *Předozařovací metoda*

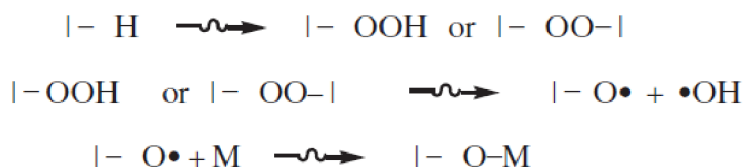
Nejprve hlavní řetězec je ozařován (většinou ve vakuu nebo inertní atmosféře), aby vytvořil relativně stabilní volné radikály, reagují s monomery při zvýšené teplotě. Monomer není vystaven radiaci, a pro je snížené riziko homopolymerace. Nevýhodou ozáření polymeru je, pokud je polymer degradabilní nebo tvoří snáze blokové kopolymery než roubované. Pokud substrát nemá dostatečnou schopnost udržet radikál po určitý čas, následující reakce na obr. 5 nebude probíhat.[4]



**Obr. 5:** Rovnice vzniku radikálu na polymerním řetězci (kde | značí polymer)

### *Peroxidová metoda*

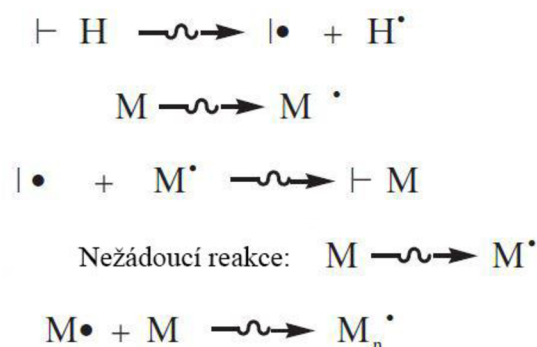
Hlavní polymerní řetězec je vystaven vysokoenergetickému záření v přítomnosti vzduchu resp. kyslíku. Tvorba hydroperoxidu nebo diperoxidu v závislosti na povaze polymerního řetězce a ozařovacích podmínkách je výsledkem vysokoenergetického ozáření řetězce. Stabilní peroxidy reagují za vysokých teplot v přítomnosti monomeru, kde peroxidy podléhá rozkladu na radikály, které iniciují roubování. Největší výhodou peroxidové techniky je možnost meziprodukty dlouho uchovávat než začne samotné roubování. Průběh roubování peroxidovou technikou je uveden na obr. Obr. 6. [4]



**Obr. 6:** Rovnice vzniku peroxoradikálu na polymerním řetězci (kde | -H značí polymer) [4]

### Simultánní metoda

Jedna z nejvíce používaných. Nejčastěji je používána k ozáření substrát za přítomnosti monomeru. Monomer může být zastoupen ve formě páry, kapaliny nebo roztoku. Mechanismus průběhu reakce je uveden níže na obr. Obr. 7. Jelikož je monomer i substrát současně vystaven zdroji záření, dochází k tvorbě aktivních míst na obou složkách. Samozřejmě následující reakce závisí na tvorbě volných radikálů na polymeru/monomeru. Při simultánní metodě jsou v praxi potřebné nižší dávky záření než u dvou předchozích metod. [4]



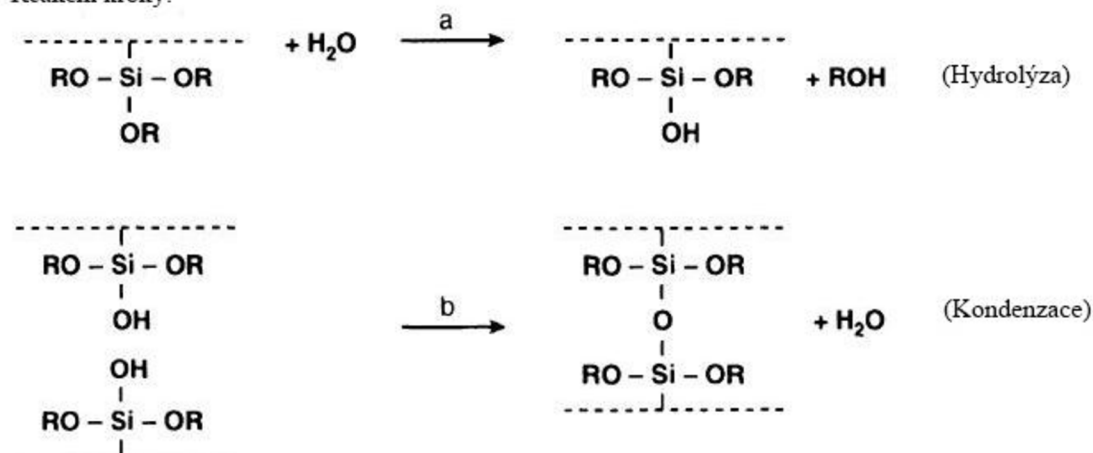
Obr. 7: Mechanismus iniciace při simultánní metodě [4]

### 2.3 Síťování silanů iniciovaná vlhkostí

Nejsou prakticky žádné rozdíly v mechanismu mezi roubováním a síťováním. V prvním kroku (a) při síťování za přítomnosti vody podléhají hydrolyze alkoxy skupiny za vzniku alkoholu. V druhém kroku (b) částečně kondenzují silanové skupiny a tvoří siloxanové můstky mezi řetězci. Voda vniklá kondenzací silanových skupin se může dále podílet na hydrolyze dalších alkoxy skupin (viz obr. 8). [1]

Síťovací reakce pokračuje bez přídavku katalyzátoru nízkou rychlostí. Charakteristický rys pro polymery roubované alkoxy silany je jejich citlivost na vodu při skladování, to znamená riziko předčasného síťování vedoucího k tvorbě bezbarvých netavitelných částic gelu, které drasticky snižují rozklad a mechanickou pevnost výrobků a snižují dobu nepřetržitého provozu extrudéru. [1]

Reakční kroky:



**Obr. 8:** Schéma reakčních kroků při síťování naroubovaného VT MOS

Společnost Dow Chemical v 60. letech 20. století vyvinula dva systémy silanového síťování Sioplas a Monosil. Sioplas je dvoustupňový proces síťování. V prvním kroku je připravena „předsměs“ katalyzátoru a HDPE v poměru 5 : 95 %. Předsměs je následně smíchána s organickým silanem a roubována v extrudéru při teplotě 190 – 200 °C. V druhém kroku je prováděno zesíťování po vytlačení PE trubky cirkulující horkou vodou nebo párou za sníženého tlaku. Proudícím médiem je zajištěn odvod nízkomolekulárních produktů vznikajících při síťování. [10]

Monosilový proces je jednostupňový, kdy PE pryskyřice je smíchána s organickým peroxidem, kapalným silanem a katalyzátorem v násypce extrudéru. Vytlačené trubky jsou vytvrzovány vystavením vzdušné vlhkosti nebo páře. [10]

Ahmed a kol. [11] se při zabývají roubováním VT MOS na vysokohustotní polyethylen (HDPE) v extrudéru síťování vyhnul tak, že přidal do směsi antioxidant, kterými ochránil alkoxy skupiny před síťováním. Naroubovaný HDPE měřili kvalitativně a kvantitativně pomocí FTIR analýzy metodou MIR. Zjistili, že s rostoucí koncentrací VT MOS procentuální množství naroubovaného silanu roste do doby, než je koncentrace VT MOS dosáhne 1,8 hm% (0,34 mol%). S vyšším přídatkem monomeru začne primárně reagovat VT MOS s dalšími molekulami monomeru a křivka opět začne klesat. Naopak při zvyšující se koncentraci iniciátoru za konstantního množství VT MOS stanovili, že procentuální množství naroubovaného VT MOS se limitně blíží k 100 %.

## 2.4 Vedlejší reakce ovlivňující průběh roubování

Roubovací reakce jsou doprovázeny vedlejšími reakcemi např. štěpením polyolefinů. Rozsah vedlejších reakcí závisí na typu polyolefinu. Některé typy PE jsou citlivé na roubování a zesílení (z důvodu rekombinace makroradikálů). Polypropylen a LLDPE spíše podléhají degradaci než zesílení [7]. Mezi vedlejší reakce je zahrnuto:

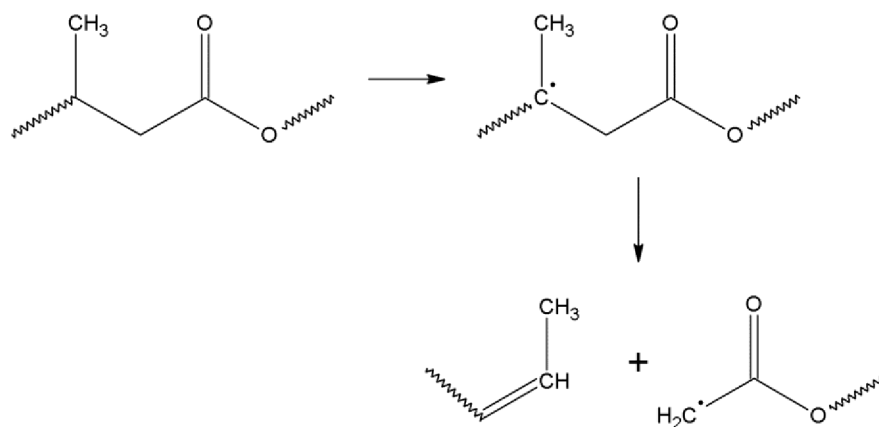
1. radikálově indukované zesílení polyolefinového substrátu
2. radikálově indukované štěpení řetězce polyolefinového substrátu
3. odbourávání polyolefinového substrátu indukovaného smykem
4. homopolymerace monomeru
5. vedlejší reakce, které vedou ke zbarvení produktu

Degradaci polymeru lze např. ovlivnit množstvím naroubované látky. Čistý PHB po 76 min vystavený teplotě 220 °C dosahuje 50 % úbytku hmotnosti polymeru. Narouboje-li se např. styren, čas úbytku 50% hmotnosti polymeru se prodlouží k 110 minutám. Při 9 % naroubování styrenu na PHB se posune nejen teplota degradace, ale i skelný přechod a zvýší se odolnost polymeru vůči enzymatické degradaci. Posuny teplot degradace a skleného přechodu jsou vysvětleny tak, že na povrchu polymeru se vytvoří ochranná vrstva a enzymatická degradace nepokračuje dle tvrzení Bahari a kol. [12] hlouběji do vzorku.

### 2.4.1 $\beta$ -štěpení

Struktura polymeru má velký význam při bočních reakcích např. při  $\beta$ -štěpení. Pokud polymer obsahuje terciární uhlíky (např. PHB, PP, LLDPE), dochází primárně k odtržení vodíků primárním radikálem za vzniku terciárního makroradikálu. V případě, že neproběhne roubování, je pravděpodobná degradace polymerního řetězce štěpením (přeměna terciárního makroradikálu na primární, za vzniku produktu s nenasycenou dvojnou vazbou) a celkové snížení molární hmotnosti.

Schéma mechanismu  $\beta$ -štěpení je uvedeno na obr. 9. Nelze však  $\beta$ -štěpení řadit pouze jako vedlejší reakci konkurující vlastnímu roubování. Někdy je naopak  $\beta$ -štěpení považováno za žádanou reakci např. při reaktivním odbourávání.



**Obr. 9:** Schéma mechanismu β-štěpení na PHB

Miao Hu a kol. [13] studovali roubování VTMOŠ na izotaktický PP. Experiment probíhal v reaktoru za přítomnosti dikumylperoxidu jako iniciátoru. Polypropylenový prášek byl umístěn v měděné kličce uvnitř reaktoru. Reakce probíhala v inertní atmosféře při 150 °C po dobu 1 hodiny. Byly zkoumány účinky monomeru VTMOŠ a vliv množství iniciátoru na stupeň roubování a molekulovou hmotnost. Roubovaný polymer byl charakterizován FTIR a tepelná stabilita silanového zesíťení vzorku byla testována pomocí TGA. Výzkum ukázal, že roubování VTMOŠ potlačuje β-štěpení PP při zvyšujícím se poměru látkového množství dikumylperoxidu : PP. Potlačení ale probíhá jen do jisté míry (0,6 mol %). Jakmile je koncentrace iniciátoru vyšší, VTMOŠ má pouze malý vliv na potlačení vedlejší reakce. Proto po přidavku styrenu byla potlačena degradace roubovaného PP, avšak styren omezil možnost roubování a snižoval celkový stupeň naroubování. Naopak maleinanhydrid měl jiný efekt, se zvyšující se koncentrací se zvyšoval stupeň naroubování VTMOŠ.

Kuan Hsu-Chiang a spol. [14] studovali efekt roubování sledováním změny pevnosti v tahu, v ohybu a rázové houževnatosti na lineárním nízkohustotním polyethylenem (LLDPE) s třemi různými iniciátory. I když byl prokázán efekt roubování tím, že jednotlivé hodnoty se zvýšily, tak iniciátory DHBP, ani DIPP nemohly být použity z důvodu vysokého β-štěpení LLDPE. Byly použity různé typy polyethyleny (HDPE, LDPE a LLDPE) s VTMOŠ za přítomnosti dikumylperoxidu jako iniciátoru v dvoušnekové extruderu. Naroubované PE silanem byly krátce považeny ve vodě pro urychlení procesu síťování. Vysokohustotní a lineární nízkohustotní polyethyleny byly schopny se síťovat už během roubování, a tím byla snížena samotná schopnost naroubování VTMOŠ. Vzorky LDPE a LLDPE obsahovaly 2 typy krystalických struktur (čistého PE a PE s Si-O-Si vazbou), které se projeví dvěma oblastmi tání.

## 2.4.2 Vliv přítomnosti stabilizátoru při roubování

Stabilizátory ovlivňují průběh roubování. Matláková [15] ze studie koncentrace stabilizátoru ve výsledcích z MFR konstatovala, že stupeň konverze roubování nezávisí pouze na koncentraci monomeru a iniciátoru, ale i stabilizátoru. Protože při roubování, ve fázi propagace, mohou alkyl makroradikály spotřebovat např. stabilizátory nebo antioxidanty, které mohou být přítomny v polymeru za účelem zpracování nebo dlouhodobé tepelné stability. Proces roubování je proto omezen volbou antioxidantů, protože mnoho z nich mohou inhibovat proces roubování. Proto byla v závěru práce stanovena kritická koncentrace stabilizátoru pro roubování. Vysoká koncentrace stabilizátoru výrazně snižuje rychlost roubování, snižuje konverzi roubování a současně pravděpodobnost  $\beta$ -štěpení PP.

## 2.5 Vliv roubování na krystalinitu polymeru

K popsání a stanovení krystalizačního procesu je třeba znát mechanismus, jakým probíhá krystalizace. Obecně je známo, že krystalizace založena na různých nukleačních a růstových mechanismech, může být popsána bez předchozích znalostí o molekulárním mechanismu podílejícího se na krystalizaci. Výsledná rovnice k popisu je tzv. Avramiho rovnice (7) k výpočtu rychlosti růstu sférolitů a základě stanovení relativní krystalinity vzorku ( $X_c$ ). Rovnice je konstruována pro systém s izotermickou nukleací. Model předpokládá, že krystalizace začne náhodně v celém vzorku, nukleační centra jsou často heterogenního původu a není omezen růst krystalitu ve třech dimenzích.

$$1 - X_c = \exp[-Z_t t^n] \quad (7)$$

V rovnici je zahrnuta relativní krystalinita,  $Z_t$  je konstantou typickou pro nukleační a růstový mechanismus a konstanta  $n$  charakterizuje růstový proces. Dle konstanty  $n$  lze stanovit z tabulky 2, jaký růstový proces při krystalizaci převládá [16].

**Tabulka 2:**

Geometrie	Atermální	Termální <sup>1</sup>	Termální <sup>2</sup>
Lineární růst	1	2	1
2D kruh	2	3	2
3D sférolit	2	4	5/2
Vláknitý	$\leq 1$	$\leq 2$	
Kruhová lamelová	$\leq 2$	$\leq 3$	
Pevný svazek	$\leq 5$	$\leq 6$	

Termální<sup>1</sup> – naznačuje bez řízené difuze

Termální<sup>2</sup> – naznačuje řízenou difuzi



Cheng Chen a kol. [17] ukázali, že naroubovaná skupina na polymeru má vliv na teplotu krystalizace a velikost částic krystalů. S rostoucím stupněm naroubování maleinanhydridu na PHB se posouvala teplota krystalizace i teplota tání polymeru k nižším hodnotám. Při zvyšující se rychlosti chlazení se roubovaný polymer nemá čas uspořádat a vykrytalizovat, proto výsledná teplota, při které dochází k největšímu tepelnému toku krystalizace, klesá k nižším hodnotám. Důvod posunu je, že s rostoucím stupněm naroubování, se zvyšuje počet maleinanhydridových skupin, které způsobují sterické bránění. Avramiho rovnicí následně vypočítali neizotermickou rychlost krystalizace.

Teplota tání i krystalizace ovlivňuje kromě typu roubované skupiny, koncentrace roubovaného monomeru, nukleační činidla i jednoduché nečistoty. Nečistoty velice silně ovlivňují rychlost krystalizace, výslednou krystalinitu a tepelnou stabilitu polymeru. Nicméně tepelná stabilita PHB může být výrazně opět zlepšena roubováním maleinanhydridu metodou roubování v tavenině.

## 2.6 Stanovení tokových vlastností polymeru

Jednou z možností stanovení tokových vlastností je tlakovým kapilárním viskozimetrem, který je primárně používán k měření viskozity taveniny. Tavenina je vytlačována kapilárou pomocí pístu, na který je aplikována konstantní síla zatížení. Viskozita může být stanovena metodou MFR nebo MVR [18]. Obě metody jsou definované normou ČSN EN ISO 1133. Dle normy by nemělo měření trvat déle než 25 min od vložení vzorku do přístroje. V prvním kroku se přístroj nahřeje na teplotu měření (norma pro PP je stanovena pro teplotu 190°C se zatížením 5 kg). Následně se vloží vzorek polymeru, který je temperován 240 sekund a poté zatížen závažím (hmotností závaží jsou 0,325; 1,2; 2,16; 3,8; 5; 10 nebo 21,6 kg). Naměřené hodnoty lze uvést v objemovém indexu toku taveniny (MVR) nebo hmotnostním indexu toku (MFR) dle rovnic (8) a (9). Kromě indexu toku lze pozorovat degradaci. S rostoucí degradací roste i rychlost indexu toku taveniny. [19]

$$MFR = \frac{m \cdot 600}{t}, [g \cdot 10min^{-1}] \quad (8)$$

$$MVR = \frac{V \cdot 600}{t}, [cm^3 \cdot 10min^{-1}] \quad (9)$$

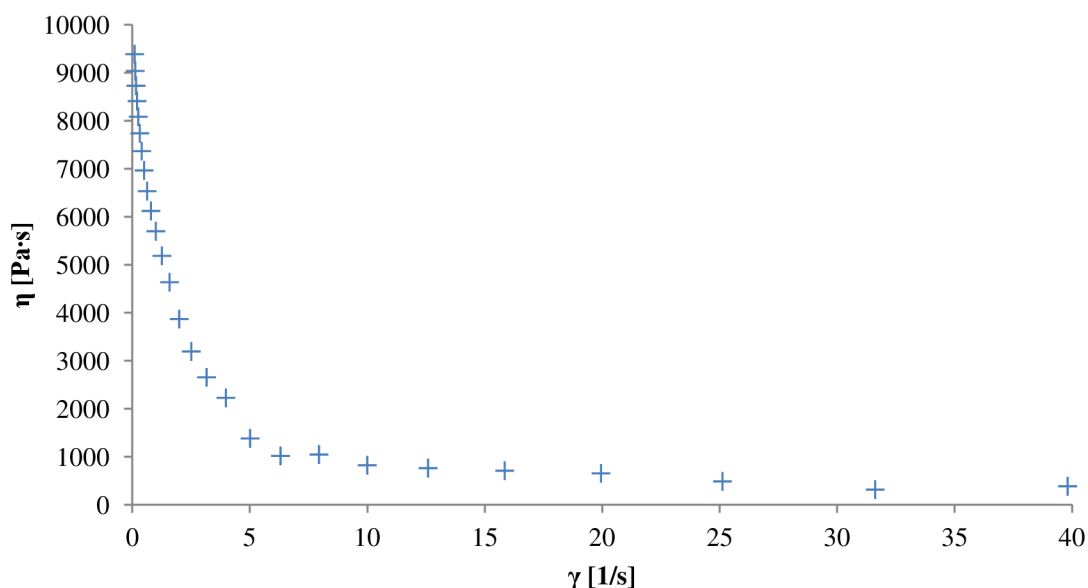
kde  $m$  je průměrná hmotnost struny,  $V$  je průměrný objem struny a  $t$  je časový interval odřezávání struny.

V případě potřeby při aplikaci různých závaží je možné krok po kroku zkonstruovat tokové křivky pomocí MFR nebo MVR. Naměřené tokové křivky lze vyjádřit závislostí smykového napětí (rovnice 10) na smykové rychlosti (rovnice 11). Mnohem častěji se uvádí závislost viskozity ( $\eta$ ) na smykové rychlosti dle rovnice (12) a grafická závislost je uvedena na obr 10 [20].

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \quad (10)$$

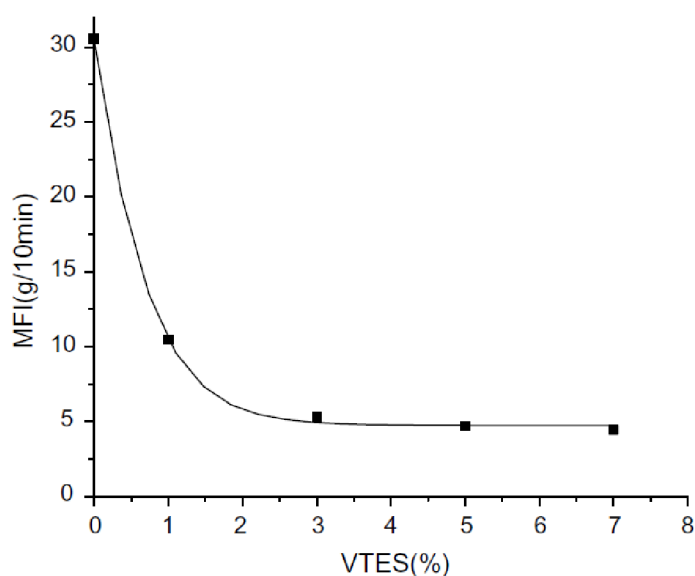
$$\tau = \eta \left( \frac{dv}{dr} \right) = \eta \dot{\gamma} \quad (11)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (12)$$



**Obr. 10:** Graf závislosti viskozity na smykové rychlosti PP

Jiao a kol. [21] se zabývali roubování VTMOs a VTES na kopolymer ethylen–oktenu za použití dikumylperoxidu. Měřením intenzí toků tavenin a následnou konstrukcí tokových křivek bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací silanu klesá index toku zprvu prudce, ale jakmile je koncentrace silanových skupin vyšší než 3 % začne se křivka narovnávat (viz graf na obr. 11). Pokles MFR je způsobeno naroubovanými silanovými skupinami, které brání řetězci v pohybu.



**Obr. 11:** Graf závislosti MFR na koncentraci VTES [19]

### 3 CÍLE PRÁCE

V teoretické části je cílem shrnutí dosavadních poznatků o radikálovém roubování a termické stabilitě PHB, popsat mechanismus, vliv iniciátoru a vedlejších dějů na účinnost roubování.

Cílem experimentální části je na základě studií Ahmeda a kol. [11] a Chena a kol. [17] připravit a analyzovat roubovaný PHB. Rozšířit dosavadní poznatky o roubování PHB a možnost roubování VTMOs na PHB v roztoku. Připravit roubovaný nezešitovaný PHB. V experimentální části je použit systém heterogenního roubování v roztoku  $\text{CHCl}_3$  a polymeru PHB s přidavkem monomeru VTMOs. V uvedeném systému bude pozorován vliv koncentrace monomeru na množství naroubované silanové skupiny, stupeň konverze monomeru, teplota krystalizace a teplota tání PHB, rychlost krystalizace a MVR před a po zesítní.

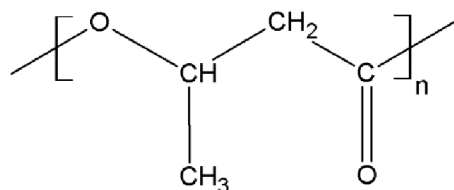
K naplnění cílů diplomové práce budou využity metody analýz FTIR ke sledování Si-O-CH<sub>3</sub> vazby, DSC pro stanovení  $T_c$ ,  $T_m$ ,  $T_p$ ,  $T_{end}$  a  $\Delta H_m$ , doplněné o kapilární viskozimetrii polymerní taveniny.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité chemikálie

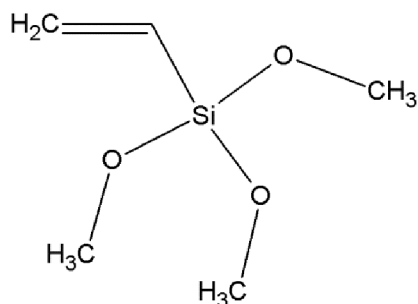
1) Poly(3-hydroxybutyrát)

Biomer<sup>®</sup> P226; CAS: 29435-48-1; distributor: Biomer (Germany)



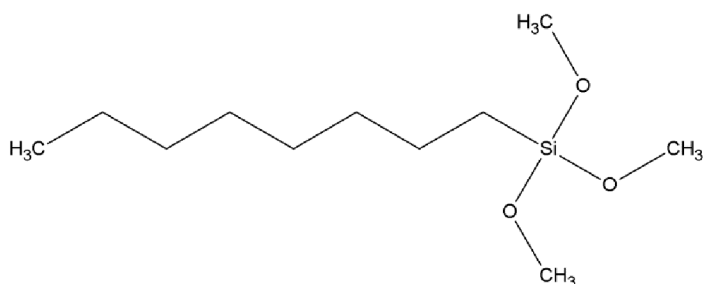
2) Vinyltrimethoxysilan

Geniosil<sup>®</sup> XL 10; CAS: 2768-02-7; vzorek od firmy: Silon, s.r.o. (Czech Republic)



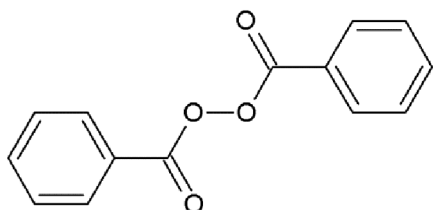
3) Oktyltrimethoxysilan (OCTMOS)

Dynasytan<sup>®</sup> OCTMO; CAS: 3069-40-7; distributor: Evonik Resource Efficiency GmbH (Germany)



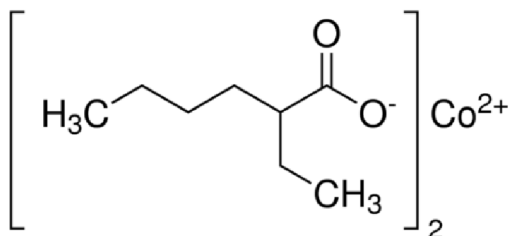
4) Dibenzoylperoxid

M<sub>w</sub> = 242,23 g/mol; CAS: 94-36-0; distributor: Sigma-Aldrich, s.r.o.



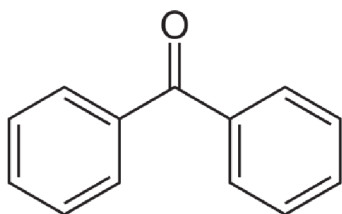
5) 2-ethylhexanoát kobaltnatý

CAS: 136-52-7; od firmy: Koral, Tišnov s.r.o. (Czech Republic)



6) Benzofenon

$M_w = 182,217 \text{ g/mol}$ ; CAS: 119-61-9; distributor: Sigma-Aldrich, s.r.o.



7) Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ )

$M_w = 119,38 \text{ g/mol}$ ; CAS: 67-66-3; distributor: Sigma-Aldrich, s.r.o.

8) Dusík 5.0 ( $\text{N}_2$ )

$M_w = 28,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; CAS 7727-37-9; výrobce: Linde Gas, a.s. (Czech Republic)

## 4.2 Použité přístroje

- 1) Laboratorní míchačka IKA EUROSTAR 20
- 2) FTIR(diamantový krystal při měření na ATR) – Tensor 27, BRUKNER
- 3) DSC – Pyris Diamond DSC
- 4) Rotační vakuová odparka RVO 400A, INTERTEC
- 5) CEAST Lab. Melt Flow Modular TEMPLATE

## 4.3 Metody přípravy a charakterizace vzorků

### 4.3.1 Sušení chloroformu

V baňce s kulatým dnem (1 000 cm<sup>3</sup>) byl pod zpětným chladičem refluxován chloroform s přídatkem sušidla (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) po dobu 1 hodiny. Následně byl zpětný chladič vyměněn za sestupný chladič s teploměrem. Při destilaci chloroformu bylo prvních 10 ml odebráno jako odpad. Roztok chloroformu byl predestilován a uchován v baňce s menším obsahem sušidla pod inertní atmosférou.

### 4.3.2 Příprava roubovaného PHB s VT MOS

V digestoři byla sestavena aparatura skládající se z trojhrdlé baňky (250 cm<sup>3</sup>) opatřené míchadlem, zpětným chladičem a přívodem inertní atmosféry. Konec zpětného chladiče byl veden přes sušící kolonu naplněnou P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> z důvodu zamezení přístupu vzdušné vlhkosti v aparatuře. Celá aparatura byla zahřívána na olejové lázni. V trojhrdlé baňce bylo rozpuštěno 10 g PHB v 170 cm<sup>3</sup> suchého chloroformu za přítomnosti 0,122 g iniciátoru (dibenzoylperoxidu) a rychlostí míchání 450 RPM. Roztok byl zahříván do úplného rozpuštění PHB po dobu jedné hodiny při teplotě varu chloroformu (61 °C). Do směsi bylo přidáno navržené množství VT MOS dle tabulky 3. Následně byl urychlen rozklad dibenzoylperoxidu přídatkem 20 μl 2-ethylhexanoátu kobaltnatého. Po 10 min reakce bylo ke směsi přidáno 0,05 g benzofenonu jako antioxidantu a směs byla míchána 5 min.

**Tabulka 3:** Navržené množství pro jednotlivé přípravy roubovaných vzorků

Vzorek	m <sub>PHB</sub> [g]	W <sub>VT MOS</sub> [mol%]	m <sub>iniciator</sub> [g]	m <sub>benzofenon</sub> [g]	V <sub>kobalt</sub> [μl]
Referenční	10	0	–	–	–
A	10	1	0,122	0,05	20
B	10	3	0,122	0,05	20
C	10	5	0,122	0,05	20
D	10	7,5	0,122	0,05	20
E	10	10	0,122	0,05	20

Vakuovou odparkou bylo ze vzorku odebráno 120 cm<sup>3</sup>, aby viskozita vzorku nebyla příliš vysoká a bylo možné vzorek převést na Petriho misky a vytvořit tenkou vrstvu vzorku. Chloroform z odparky byl použit jako recyklát k opětovnému vysušení a použití. Petriho misky byly v exsikatoru vakuově sušené po dobu 1 hodiny. Vysušený vzorek roubovaného PHB byl lisován v hydraulickém lisu při 180°C a tlaku 150 kN po dobu 2 min, aby nedošlo k degradaci nebo zesílení vzorku.

### 4.3.3 Kvantitativní a kvalitativní stanovení naroubování VTMOŠ

Ke kvantitativní analýze bylo využito vylisované folie, která byla charakterizována pomocí FTIR metodou ATR. V programu bylo nastaveno měření absorbance s vlnočtem 4 000 – 600  $\text{cm}^{-1}$ , počtem 40 skenů a rozlišením 4  $\text{cm}^{-1}$ . Výsledné spektrum čistého PHB bylo porovnáno s tabulkou hodnot vlnočtů jednotlivých funkčních skupin (tabulka 4).

**Tabulka 4:** Přiřazení vlnočtů charakteristickým vibračním vazebným seskupením

Vlnočť	Vibrace	Funkční skupina
2997	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$-\text{CH}_3$
2976	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$-\text{CH}_2-$
2933	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$-\text{CH}_2-$
2874	$\nu(\text{CH})$	$\rightarrow\text{CH}$
1720	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$-\text{CO}-\text{O}-$ (ester)
1453	$\delta(\text{CH}_2)$	$-\text{CH}_2-$
1379	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$-\text{CH}_3$
1262	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$	R-CO-O-R
1129	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$	-O-
1082	$\nu(\text{SiOSi})$	Si-O-Si
1054	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$	R-CO-O-R
1018	$\nu(\text{SiOSi})$	Si-O-Si
978	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$	-O-
895	$\nu_{\text{s}}(\text{COC})$	-O-
825	$\nu(\text{CC})$	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$
802	$\nu_{\text{s}}(\text{Si})$	Si-O- $\text{CH}_3$

$\nu$  – valenční,  $\delta$  – deformační, as – asymetrický, s - symetrický

Pro kvalitativní analýzu byla zvolena metoda dvou kalibračních roztoků VTMOŠ a OCTMOŠ THF o koncentracích 1 – 5 mol%. Konstantní množství roztoku (20  $\mu\text{l}$ ) bylo nanášeno na krystal a v programu bylo nastaveno měření absorbance s vlnočtem 4 000 - 600  $\text{cm}^{-1}$ , počtem 40 skenů a rozlišením 4  $\text{cm}^{-1}$ . Roztok OCTMOŠ byl použit jako simulující látka s dlouhým řetězcem (polymer) a „naroubovaným“ silanem.

### 4.3.4 Stanovení teploty krystalizace a teploty tání naroubovaného PHB a výpočet rychlosti krystalizace

Měření metodou DSC bylo použito pro zjištění vlivu naroubované silanové skupiny na vlastnosti PHB. Pro získání závislosti neizotermické krystalizace na rychlosti chlazení byl nastaven následující program:

- 1) ohřev z laboratorní teploty na 190°C rychlostí 20 °C/min.
- 2) výdrž při 190°C po dobu 2 min
- 3) chlazení ze 190°C na 10°C rychlostí 2,5; 10 nebo 20 °C/min
- 4) výdrž při 10°C po dobu 2 min
- 5) ohřev na 190°C rychlostí 20 °C/min

#### **4.3.5 Stanovení indexu toku**

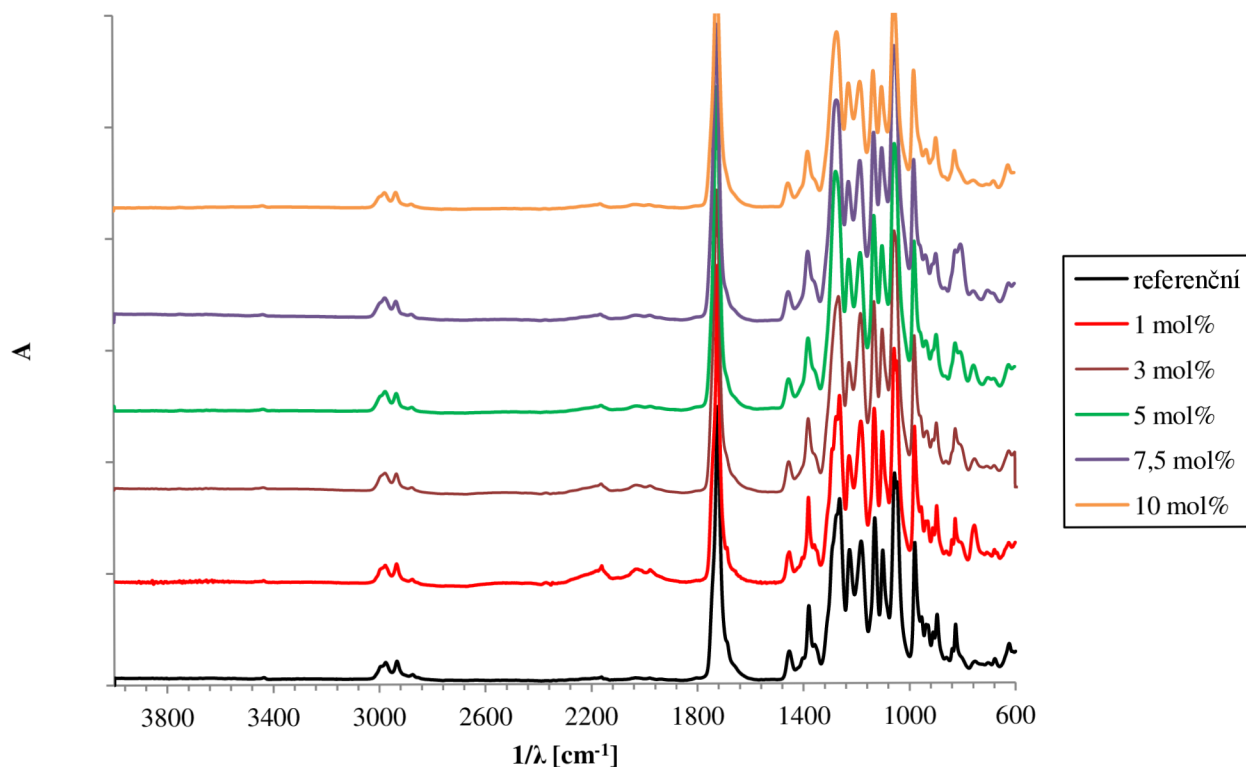
Index toku byl stanoven metodou objemového indexu toku taveniny (MVR). Byl nastaven program měření při 180 °C s průměrem trysky 2,095 mm. Vzorek byl vložen do přístroje a po dobu 240 sekund byl temperován, poté bylo přidáno závaží (2,16 kg) a bylo zahájeno měření. Z každého měření byl obdržen soubor s naměřenými daty, který obsahoval MFR i MVR hodnoty.



## 5 SHRNU TÍ VÝSLEDKŮ A DISKUZE

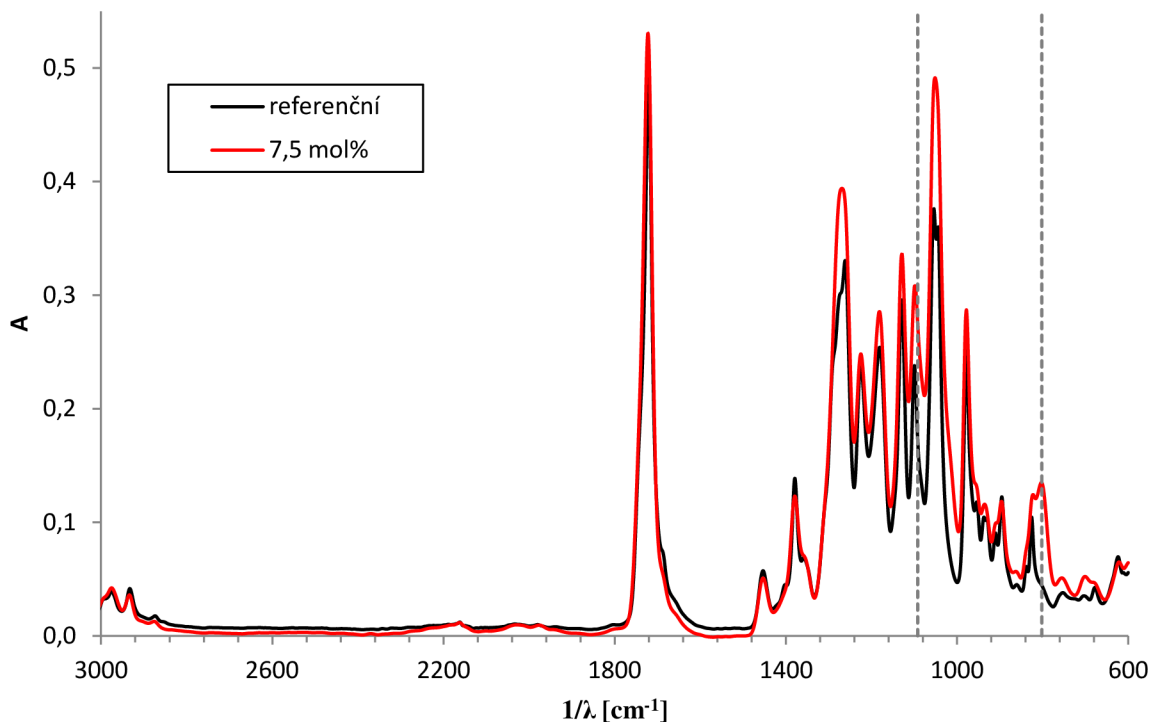
### 5.1 Vliv koncentrace silanového monomeru na účinnost naroubování

Bylo připraveno a pomocí FTIR metodou ATR analyzováno 5 vzorků (1 – 10 mol% VT MOS). Naměřená spektra byla porovnána a uvedena na obr. Obr. 122.



**Obr. 12:** Záznam naměřených spekter roubovaného PHB s čistým PHB

Spektra jednotlivých vzorků s různou koncentrací VT MOS byla porovnána s čistým PHB a byly sledovány změny absorbancí pro Si-O-C vazbu v oblasti  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Spektrum čistého PHB a roubovaného je na obr. Obr. 13.

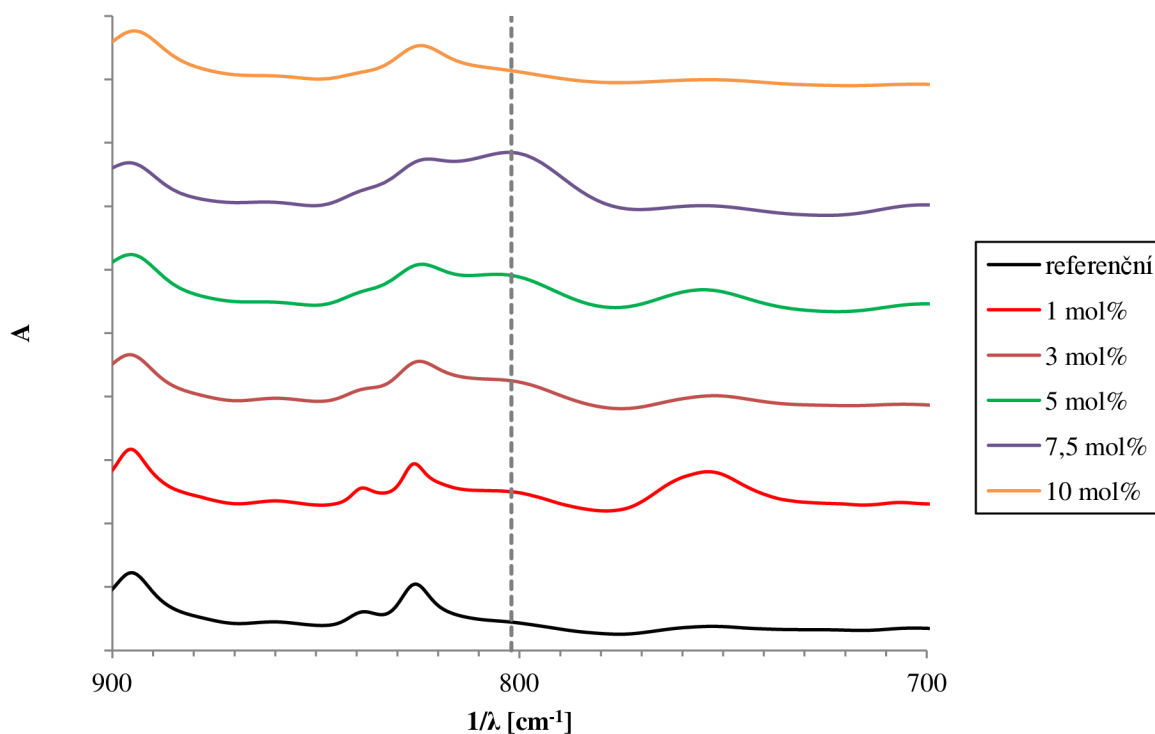


**Obr. 13:** Porovnání spekter čistého PHB a roubovaním PHB s 7,5 mol% VTMO s vyznačenými pozorovanými vlnočty 1082  $\text{cm}^{-1}$  pro Si-O-Si vazbu a 802  $\text{cm}^{-1}$  pro Si-O-C vazbu.

Hodnota absorbance Si-O-C vazby v oblasti 802  $\text{cm}^{-1}$  byla vztažena k použité koncentraci. Bylo využito rovnice (13) Lambert-Beerova zákona, kde při závislosti absorbance na koncentraci silanů měřením metodou ATR bylo  $\epsilon l$  bráno jako směrnice  $k$ .

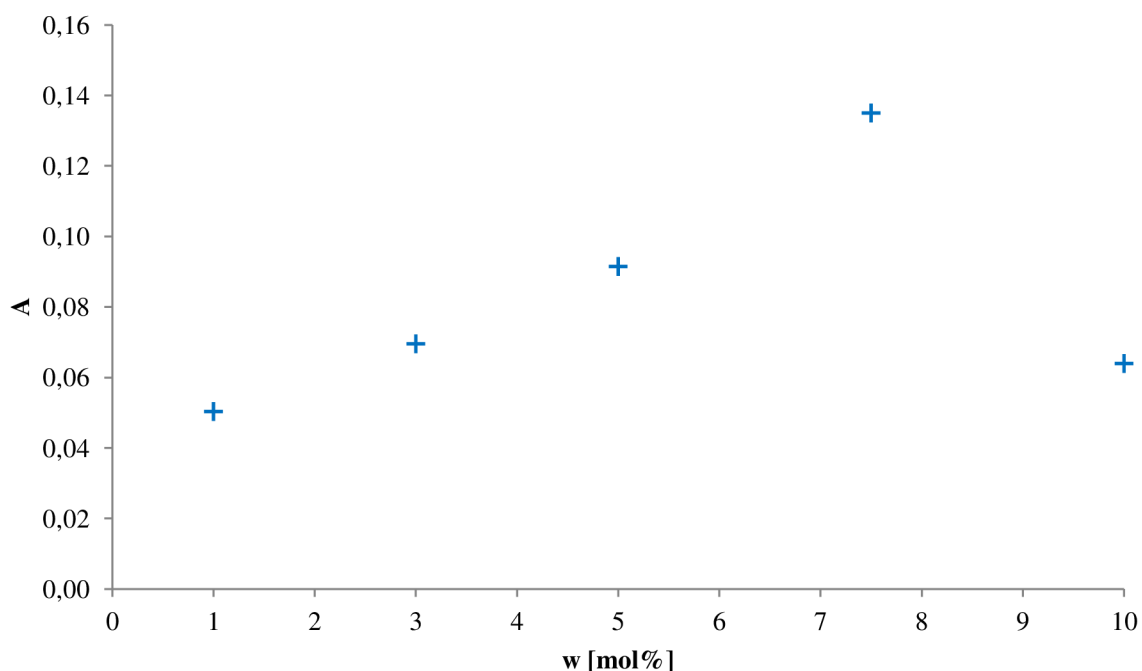
$$A = \epsilon l c \quad (13)$$

Z uvedených vlnočtů na obr. Obr. 12 je vidět, že v oblasti 800  $\text{cm}^{-1}$  roste intenzita absorbance v závislosti na rostoucí koncentraci silanových skupin. Na obr. Obr. 14 je uveden bližší pohled na oblast 800  $\text{cm}^{-1}$ .



**Obr. 14:** Záznam naměřených spekter naroubovaného a čistého PHB pro vlnočty 700 – 900  $\text{cm}^{-1}$  s vlnočtem 802  $\text{cm}^{-1}$  pozorovaného pásu pro Si-O-C vazbu

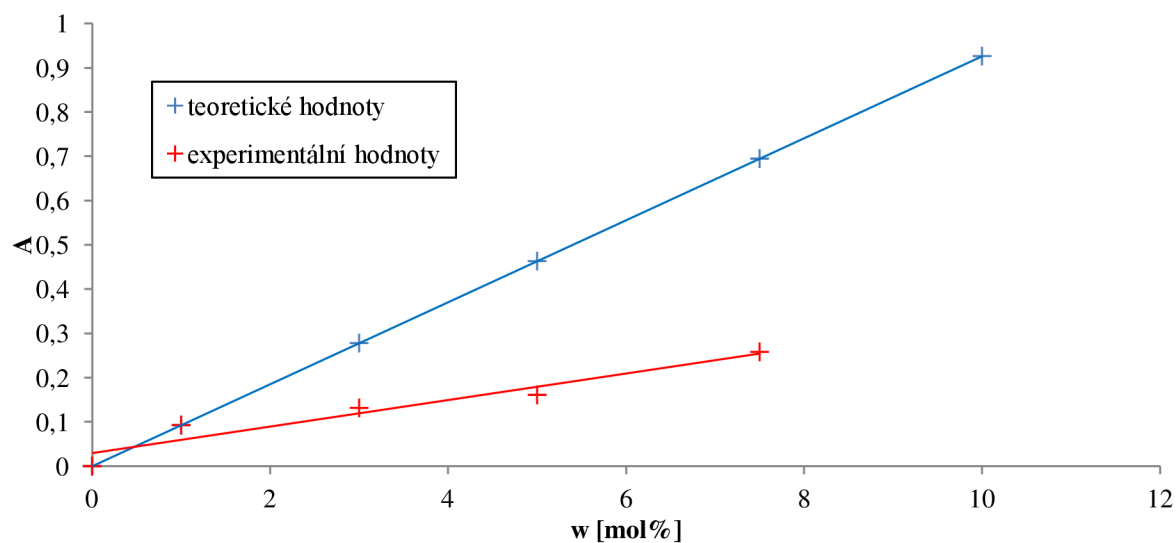
Porovnáním vlnočtů v tabulce 4 a porovnáním roubovaného vzorku s čistým PHB byly stanoveny vlnočty 802  $\text{cm}^{-1}$  pro Si-O-CH<sub>3</sub> skupinu a 1082  $\text{cm}^{-1}$  pro vazbu Si-O-Si. Cílem práce bylo sledovat roubování silanů bez následného síťování. Proto se důležitou oblastí stala pouze oblast 800  $\text{cm}^{-1}$ . Závislost absorbance na koncentraci použitého VTMO je uvedena v grafu na obr. 15. Z grafu je patrné, že pro vzorky s molárním zlomkem 1 – 7,5 mol% VTMO roste intenzita absorbance naroubované silanové skupiny. Při konstantním obsahu iniciátoru roste intenzita absorbance s rostoucí koncentrací VTMO do bodu 7,5 mol%, poté začíná intenzita absorbance klesat z důvodu menšího množství naroubování silanů. S vyšší koncentrací silanů pravděpodobně reagují další monomery v blízkosti rychleji než s polymerem. Pokud by bylo třeba zvýšit množství naroubovaného VTMO muselo by se zvýšit množství použitého iniciátoru při reakci. Ovšem s ohledem na  $\beta$ -štěpení, které je způsobeno primárními radikály a je doprovodným jevem roubování.



**Obr. 15:** Graf závislosti intenzity absorbance při vlnótu 802 cm<sup>-1</sup> na molárním zlomku použitého VTMOs

Ke stanovení relativního množství navázaného silanu byly využity píky 802 cm<sup>-1</sup> a 1720 cm<sup>-1</sup>. Jedná se o poměr Si-O-CH<sub>3</sub> skupiny vztažena k funkční skupině PHB, která je neměnná pro všechny vzorky. Karboxylová skupina v oblasti 1720 cm<sup>-1</sup> byla nejvhodnější charakteristická skupina pro PHB. Z rovnice (14) byl vypočten poměrový koeficient  $R$ . Závislost poměrového koeficientu na koncentraci použitého VTMOs je uvedena na obr. 16.

$$R = \frac{A_{802}}{A_{1720}} \quad (14)$$



**Obr. 16:** Závislost poměrového koeficientu  $R$  na molární koncentraci VTMOs při 802 cm<sup>-1</sup>

Dle Lambert-Beerova zákona by měla závislost růst lineárně s rostoucím přírůvkem VT MOS. Za předpokladu, že všechny molekuly silanu budou reagovat s polymerem, lze zapsat rovnici (15):

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\varepsilon_1 l c_1}{\varepsilon_2 l c_2} = \frac{\varepsilon_1 c_1}{\varepsilon_2 c_2} \quad (15)$$

kde  $\frac{A_1}{A_2}$  lze zapsat jako poměrový koeficient  $R$  a  $\frac{c_1}{c_2}$  lze při konstantní koncentraci PHB

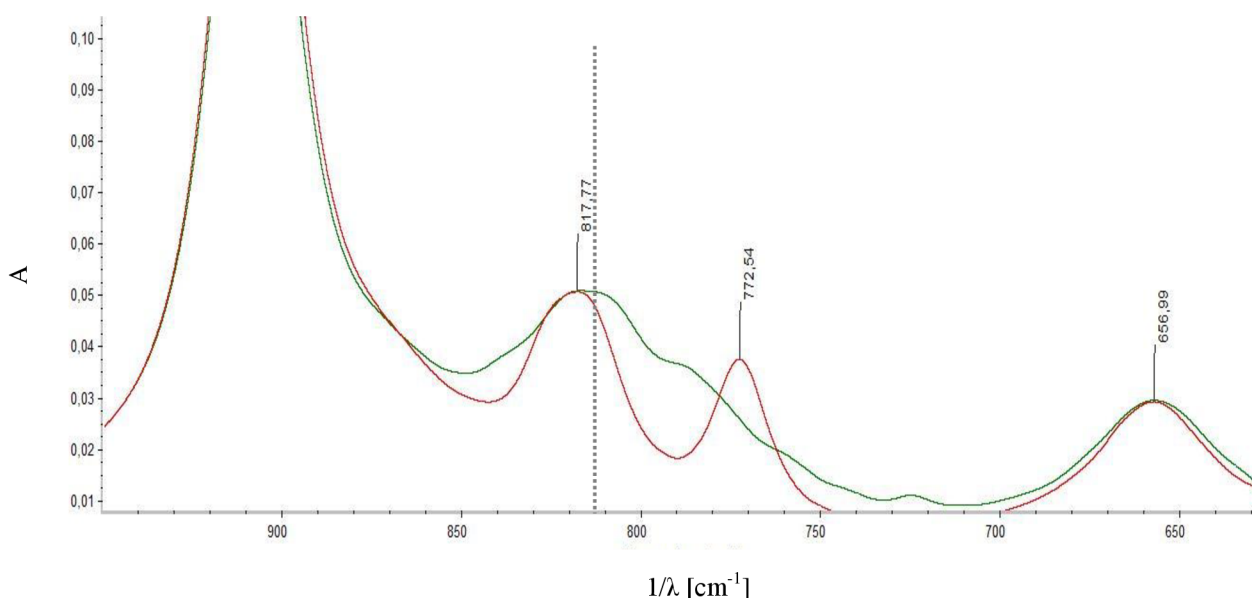
zapsat rovnicí (16):

$$R = k \cdot c_1 \quad (16)$$

Teoretické hodnoty poměrového koeficientu byly vypočteny na základě roubovaného vzorku 1 mol% VT MOS, ze kterého byla vypočtena hodnota  $k$ , která byla považována za konstantu pro ostatní vzorky. Roubovaný vzorek 10 mol% VT MOS byl Q-testem posouzen a vyloučen z datové řady experimentálních hodnot. Rozdíl v teoretickém a experimentálně vypočteném poměrovém koeficientu ukazuje, že během přípravy vzorků VT MOS reagoval s ostatními složkami v reakční směsi.

## 5.2 Vliv koncentrace silanového monomeru na stupeň konverze roubování

Metoda ATR nepatří mezi kvantitativní metody FTIR. Měření lze použít ke stanovení množství naroubovaného VT MOS poměrem více píků. Ze závislosti absorbance na vlnočtu VT MOS a OCT MOS na obr. Obr. 17 bylo zjištěno, že oblast  $802 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá zreagovanému (naroubovanému) silanu a vlnočet  $814 \text{ cm}^{-1}$  je tvořena dvěma příspěvky viz obr. 17 (zreagovaného a nezreagovaného silanu).



**Obr. 17:** Záznam FTIR spektra VT MOS a OCT MOS s vyznačeným vlnočtem  $814 \text{ cm}^{-1}$  z programu OMNIC

Z Lambert-Beerova zákona byla stanovena hodnota  $\epsilon l$  pro VT MOS  $0,335 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  při vlnočtu  $814 \text{ cm}^{-1}$ , pro OCT MOS  $0,294 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  při vlnočtech  $814 \text{ cm}^{-1}$  a  $802 \text{ cm}^{-1}$ . Z rovnic (17) a (18) byla odvozena rovnice (19) závislosti absorbance a koncentrace zreagované a nezreagované látky pro vlnočty  $814 \text{ cm}^{-1}$  a  $802 \text{ cm}^{-1}$ .

$$A_{802} = \epsilon_{802} l c_R \quad (17)$$

$$A_{814} = \epsilon_{814} l c_R + \epsilon_{814} l c_U \quad (18)$$

$$\frac{A_{802}}{A_{814}} = \frac{1}{1 + 1,14 \frac{c_U}{c_R}} \quad (19)$$

Přeskupením rovnice (19) a následným odvozením byla získána rovnice (24)

$$c_U = \left( \frac{1-X}{1,14X} \right) c_R \quad (20)$$

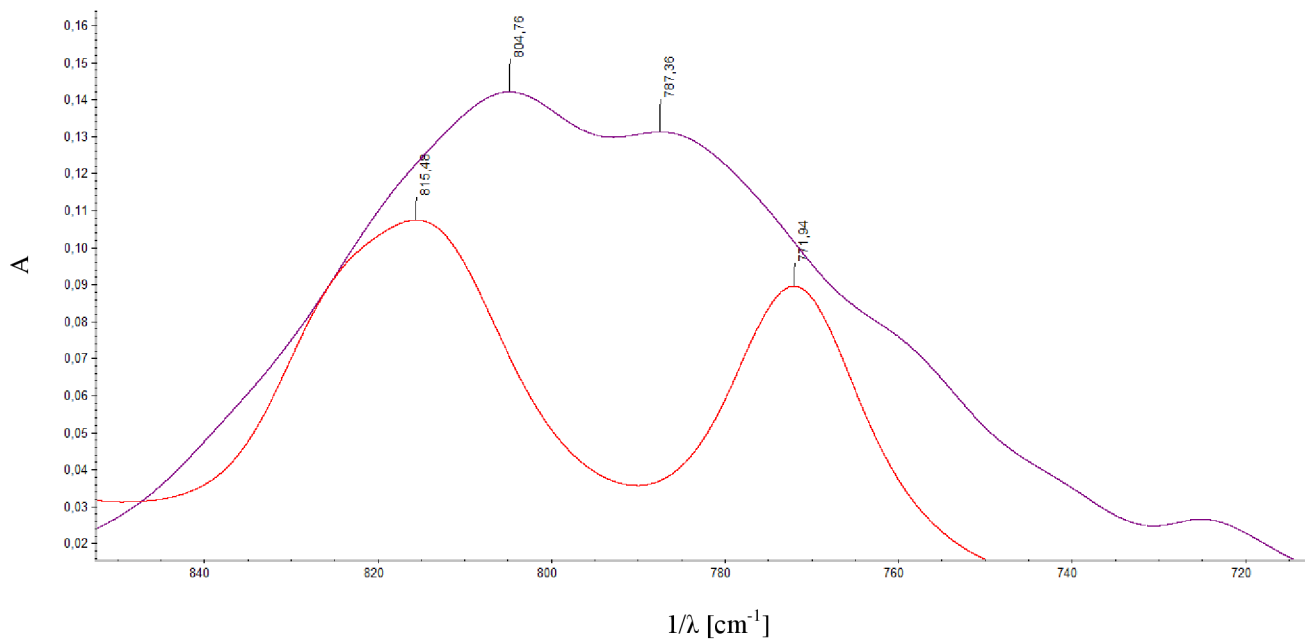
$$X = \frac{A_{802}}{A_{814}} \quad (21)$$

$$c_U = n \cdot c_R \quad (22)$$

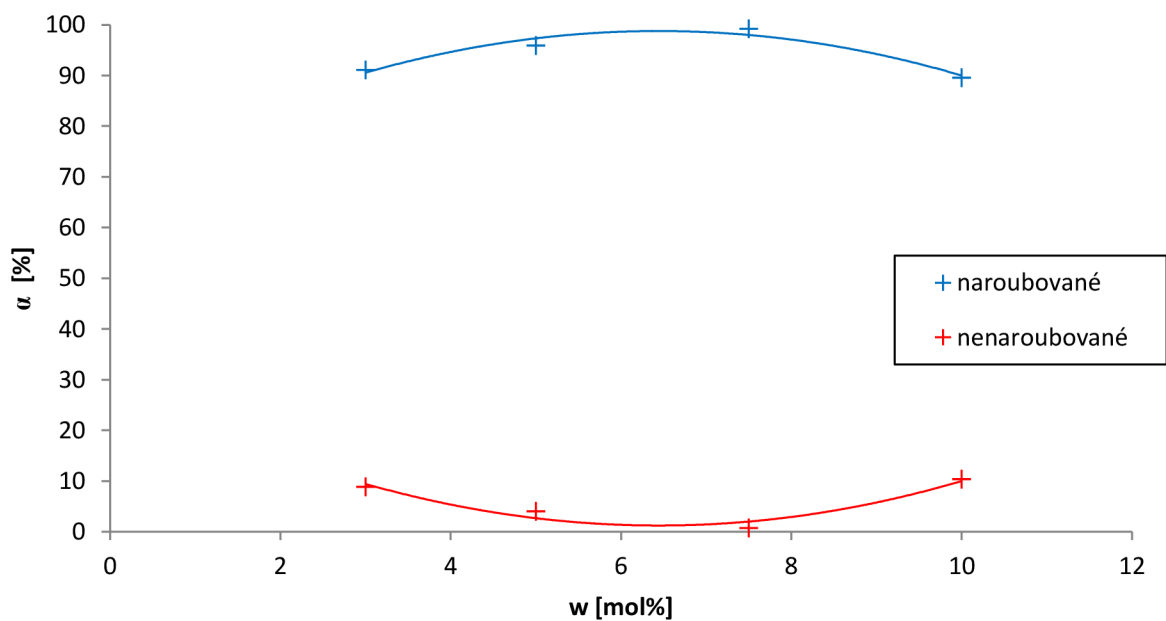
$$n = \frac{1-X}{1,14X} \quad (23)$$

$$\%c_R = \frac{1}{1+n} \cdot 100 \quad (24)$$

Spektrum VT MOS na obr. 18 vykazuje dva silné píky v oblasti  $772 \text{ cm}^{-1}$  a  $815 \text{ cm}^{-1}$ . Spektrum OCT MOS v oblasti  $800 \text{ cm}^{-1}$  vykazuje pouze jeden široký pás, který je tvořen čtyřmi interferujícími píky ( $815 \text{ cm}^{-1}$ ,  $802 \text{ cm}^{-1}$ ,  $787 \text{ cm}^{-1}$  a  $771 \text{ cm}^{-1}$ ). Vypočtené množství naroubovaného a nezreagovaného VT MOS je uvedeno na obr. Obr. 19.



**Obr. 18:** Záznam spekter OCTMOS (fialová křivka) a VT MOS (červená křivka) z programu OMNIC.



**Obr. 19:** Závislost stupně konverze naroubovaného a nezreagovaného VT MOS na výchozí koncentraci monomeru.

Z grafu na obr. 19 lze pozorovat, že roubované vzorky měli stupeň konverze nad 90 % z výchozí koncentrace monomeru VTMOŠ. Pouze vzorek E (10 mol% VTMOŠ) měl stupeň konverze 89 % z celkového množství použitého VTMOŠ při přípravě. Vzorek D (7,5 mol%) dosahoval nejvyšší stupeň konverze (99 %). Vzorek A byl Q-testem posouzen a vyloučen z grafu na obr. 19. Domnívám se, že dosáhly stupně konverze okolo 90% z důvodu malé koncentrace monomeru, které by za daný čas přípravy stihly zaplnit aktivní centrum polymeru. S výjimkou vzorku E bylo pozorováno, že se zvyšující koncentrací VTMOŠ roste stupeň konverze. Domnívám se, že je to způsobeno zvyšující se pravděpodobností zaplnění aktivního centra polymeru. Při koncentraci 10 mol% VTMOŠ molekuly reagovali s ostatními molekulami VTMOŠ nebo molekulami  $\text{CHCl}_3$ . Z absorbance vzorku E viz v grafu na obr. Obr. 16 a Obr. 19 lze přiřadit koncentraci VTMOŠ účastníci se roubování okolo 3 mol%.

Rozdíl stupně konverze vzorku D a E (10 %) v intervalu 2,5 mol% je výrazný, proto bych doporučil rozšířit oblast roubování VTMOŠ na 20 mol% pro potvrzení nebo vyvrácení domněnky.

### 5.3 Vliv koncentrace VTMOŠ na teplotu krystalizace a teplotu tání

Byla zjištěna teplota krystalizace ( $T_p$ ), teplota „onset“ bodu krystalizační křivky, kdy začíná krystalizace ( $T_c$ ), teplota „end“ bodu krystalizační křivky, kdy vzorek vykristalizuje ( $T_{end}$ ) a teplota tání ( $T_m$ ). Absolutní krystalinita ( $X_m$ ) vzorku byla spočítána z entalpie tání vzorku a dosazením do rovnice (25):

$$X_m = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta H_0} \quad (25)$$

Všechny připravené vzorky byly měřeny metodou DSC při třech rychlostech chlazení (2,5; 10 a 20 °C/min). V tabulce 5 jsou uvedeny hodnoty teploty krystalizace ( $T_p$ ), teploty „onset“, kdy krystalizace začala ( $T_c$ ), teploty „end“, kdy krystalizace skončila a teploty tání polymeru ( $T_m$ ). Integrací naměřeného píku tání byla získána entalpie tání ( $\Delta H_m$ ).

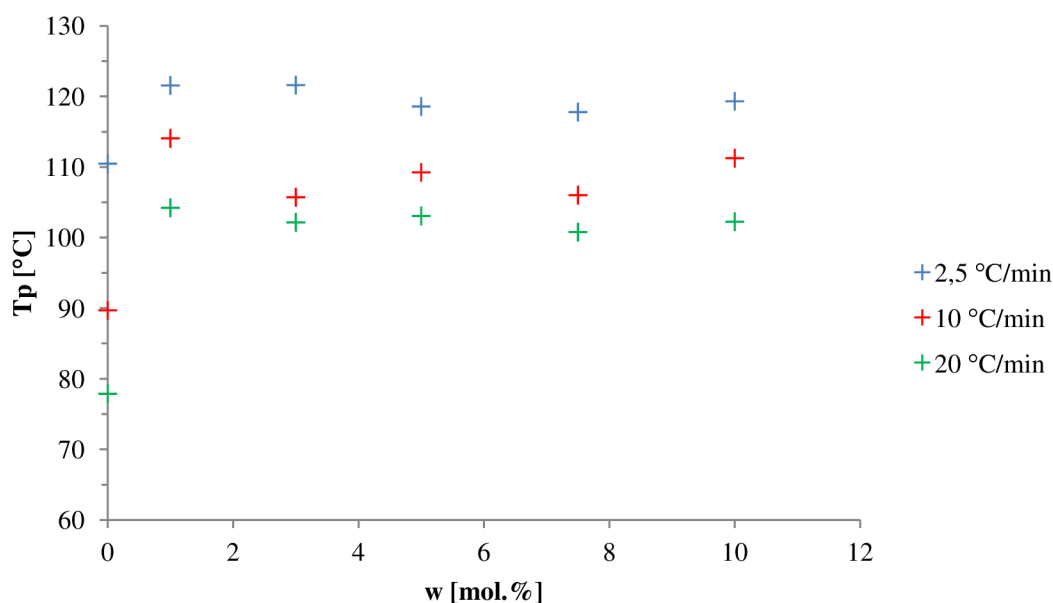


**Tabulka 5:** Hodnoty  $T_p$ ,  $T_c$ ,  $T_{end}$ ,  $T_m$ ,  $\Delta H_m$  a  $X_m$  pro různé rychlosti chlazení

Vzorek	$\Phi$ [°C/min]	$T_p$ [°C]	$T_c$ [°C]	$T_{end}$ [°C]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$X_m$
Referenční	2,50	110,47	117,96	108,32	171,93	82,95	0,57
	10,00	89,69	105,82	74,32	168,71	79,50	0,54
	20,00	77,86	88,98	64,80	168,72	77,90	0,53
A	2,50	121,55	137,24	116,25	170,04	96,29	0,66
	10,00	114,05	121,00	106,30	167,70	92,93	0,64
	20,00	104,21	113,43	95,77	167,07	88,45	0,61
B	2,50	121,59	128,63	113,71	167,57	93,03	0,64
	10,00	105,71	119,12	95,93	164,40	85,34	0,58
	20,00	102,15	110,11	97,44	164,73	82,45	0,56
C	2,50	118,57	128,31	113,37	167,03	92,32	0,63
	10,00	109,23	127,94	100,09	165,40	83,04	0,57
	20,00	103,06	106,04	100,56	165,83	75,52	0,52
D	2,50	117,77	127,54	109,92	166,40	90,75	0,62
	10,00	106,00	123,57	98,08	164,02	76,69	0,53
	20,00	100,77	118,03	91,91	163,06	66,30	0,45
E	2,50	119,30	132,19	114,88	167,76	87,43	0,60
	10,00	111,24	122,74	102,74	167,08	75,40	0,52
	20,00	102,24	116,93	95,14	165,71	63,45	0,43

Měření DSC bylo nastaveno na dva ohřevy a chlazení. První ohřevem značí tepelnou historii vzorku. Z následujícího chlazení a ohřevu mohly být získané hodnoty, které odpovídají nově připravenému vzorku. V tabulce 5 je uvedeno, že s rostoucí koncentrací naroubování VTMOŠ neklesá teplota krystalizace z důvodu bránění silanové skupiny, ale v důsledku přítomnosti silanové skupiny byla zvýšena teplota krystalizace oproti čistému PHB.

Z tabelové hodnoty entalpie tání PHB ( $\Delta H_m^0 = 146 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) byla vypočtena krystalinita vzorků. Teplota tání vzorku A se zvýšila v porovnání s čistým PHB o  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . S rostoucí koncentrací VTMOŠ u roubovaných vzorků klesaly teploty tání a krystalinita. Absolutní krystalinita všech vzorků klesala s rostoucí rychlostí chlazení, protože s vyšší rychlostí chlazení pravděpodobně se méně řetězců stačilo uspořádat a více řetězců zůstalo v amorfní fázi. V grafu na obr. Obr. 20 je uvedena vyšší teplota krystalizace naroubovaných vzorků ve srovnání s výchozím PHB. Při rychlosti chlazení  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  s rostoucí koncentrací VTMOŠ teplota nepřesáhne  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Při rychlosti chlazení  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  limitní teplotou je  $115^\circ\text{C}$ . Teplota  $122^\circ\text{C}$  je limitní teplotou pro rychlost chlazení  $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ .



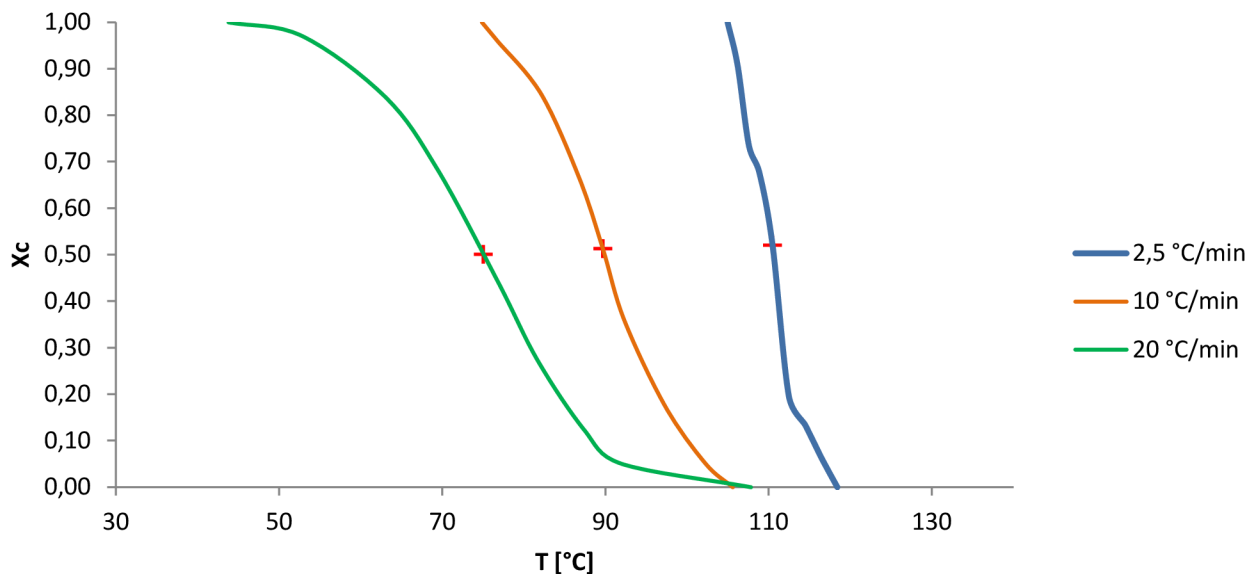
**Obr. 20:** Graf závislosti teploty krystalizace na rychlosti chlazení a koncentraci VTMOŠ

#### 5.4 Vliv koncentrace VTMOŠ na rychlost krystalizace

Za účelem stanovení rychlosti izotermní krystalizace pro zpracovatelské použití byly měřeny vzorky metodou DSC při třech rychlostech chlazení (viz kapitola 5.3.). Pro výpočet rychlosti krystalizace stačí relativní krystalinita  $X_c$  jako funkce teploty (rovnice 26):

$$X_c = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta H_c}{\Delta T}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{\Delta H_c}{\Delta T}\right) dT} \quad (26)$$

Dle rovnice (26) byla vypočtena relativní krystalinita  $X_c$ . Grafické znázornění závislosti relativní krystalinity na čase pro čisté PHB jen uvedeno a na obr. Obr. 21.

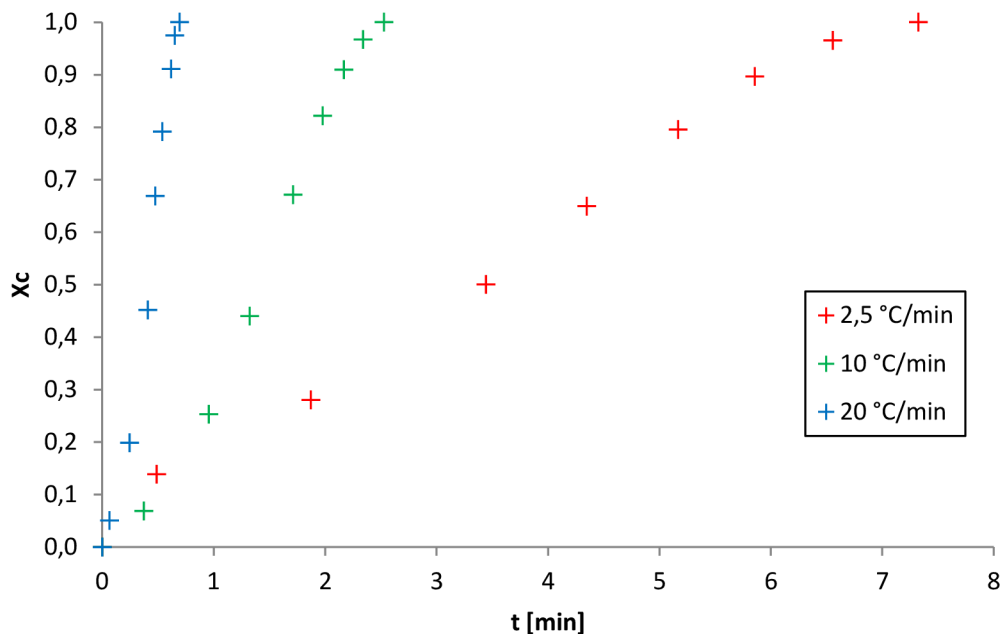


**Obr. 21:** Graf závislosti relativní krystalinity a teplot krystalizace na rychlosti chlazení při měření DSC záznamu pro čistý vzorek PHB.

V grafu na obr. 21 je uvedena relativní krystalinita 50 % u jednotlivých rychlostí chlazení. Obecně uznávaná teorie krystalizaci říká, že při vyšších rychlostech chlazení se řetězce uspořádávají pomaleji a proto se teplota krystalizace posouvá k vyšším hodnotám, distribuce sférolitů a teplotní interval, než polymer vykrytalizuje, se rozšíří. Vztah mezi teplotou krystalizace a časem je dle rovnice (27):

$$t = \frac{(T_0 - T)}{\Phi} \quad (27)$$

kde  $T_0$  je počáteční teplota krystalizace v čase  $t = 0$  (teplota „onset“) a  $\Phi$  značí rychlost chlazení. Grafické znázornění sigmoidní závislosti relativní krystalinity na teplotě pro čisté PHB je uvedena na obr. Obr. 22. Vyplyvá z grafu, že s rostoucí rychlostí chlazení se zkracuje čas krystalizace a křivka intervalu teplot krystalizace je kratší a strmější.



**Obr. 22:** Graf závislosti relativní krystalinity na čase krystalizace roubovaného PHB 7,5 mol% VTMOs

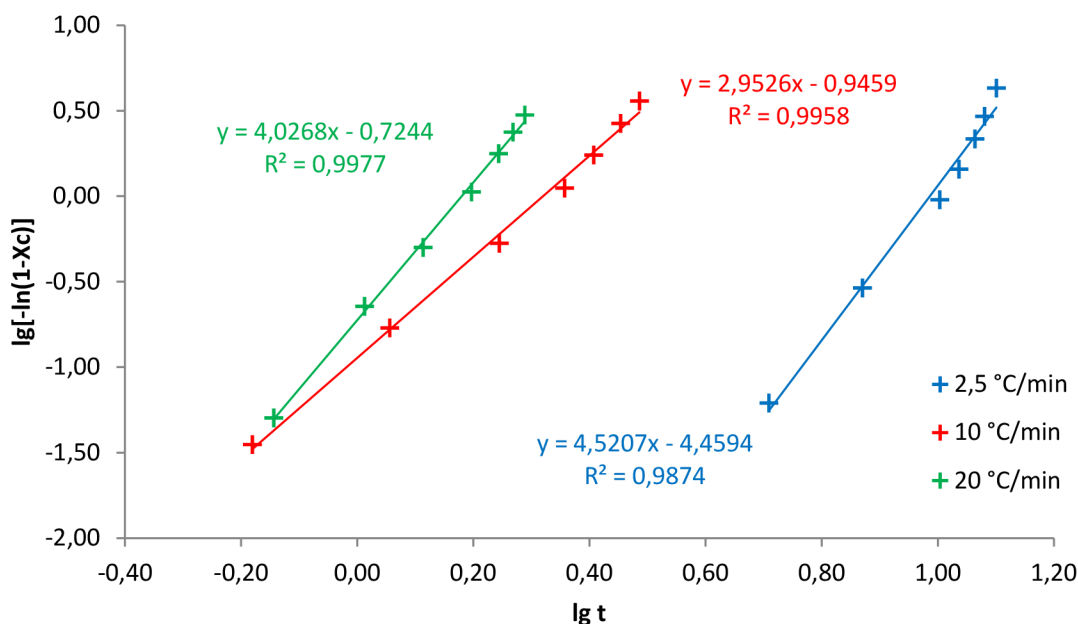
Jeziorny [22] se zabýval úpravou Avramiho rovnice (28), která je platná pro izotermální krystalizaci. Navrhnul, že hodnota rychlostní konstanty zahrnující nukleaci i růst ( $Z_t$ ) se upraví za předpokladu, že rychlost chlazení bude přibližně konstantní. Hodnota  $n$  v exponentu je konstantou mechanismu, která závisí na typu nukleace a parametru rychlosti růstu sférolitů. Výsledkem je rychlostní konstanta kinetiky neizotermální krystalizace dle rovnice (30).

$$1 - X_c = \exp[-Z_t t^n] \quad (28)$$

$$\lg\{-\ln[1 - X_t]\} = n \lg t + \lg Z_t \quad (29)$$

$$\lg Z_c = \frac{\lg Z_t}{\phi} \quad (30)$$

V grafu na obr. Obr. 23 lze potvrdit, že Avramiho rovnice správně popisuje neizotermální krystalizaci roubovaného PHB 5 mol% VTMOs. Důkazem je, že každá křivka chlazení má zachovanou linearitu. Křivka pro rychlost chlazení 2,5 °C/min a 20 °C/min jsou téměř paralelní, proto nukleační mechanismus a geometrie růstu krystalů je podobná. Z křivek na obr. 23 (závislost  $\lg\{-\ln[1 - X_t]\}$  na  $\lg t$  viz rovnice (29)) lze na základě rovnice přímky ( $y = kx + q$ ) vyhodnotit hodnoty  $n$  a  $Z_t$ .



**Obr. 23:** Graf závislosti  $\lg[-\ln(1-X_c)]$  na  $\lg t$  pro PHB roubované 5 mol% VTMOs

Poločas krystalizace byl vypočten dle rovnice (31) a všechny hodnoty  $n$ ,  $Z_c$  a  $t_{1/2}$  jsou uvedeny v tabulce 6.

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Z_c}\right)^{1/n} \quad (31)$$

**Tabulka 6:** Hodnoty  $n$ ,  $Z_c$  a  $t_{1/2}$  neizotermické krystalizace

Vzorek	$\Phi$ [°C/min]	$Z_c$	$n$	$t_{1/2}$ [min]
ref	2,50	0,35	1,96	1,5
	10,00	0,90	1,91	0,87
	20,00	0,90	3,39	0,93
A	2,50	0,01	5,75	2,00
	10,00	0,89	3,22	0,93
	20,00	1,07	2,04	0,81
B	2,50	0,44	1,63	1,33
	10,00	0,96	1,78	0,83
	20,00	1,02	1,55	0,78
C	2,50	0,02	4,52	1,29
	10,00	0,80	2,95	0,95
	20,00	0,92	4,03	0,93
D	2,50	0,57	1,14	1,19
	10,00	0,92	2,06	0,87
	20,00	1,08	1,76	0,78
E	2,50	0,43	1,37	1,42
	10,00	0,90	1,97	0,88
	20,00	1,03	1,61	0,76

Z tabulky 6 je patrné, že pro vzorky A a C hodnota konstanty mechanismu ( $n$ ) je okolo 4, ale čisté PHB má hodnotu konstanty mechanismu ( $n$ ) 2. Vzorky A a C krystalizovali termální nukleací v prostorové struktuře, zatímco čisté PHB krystalizovalo atermální nukleací. Navíc je patrné, že s rostoucí rychlostí chlazení roste parametr  $n$  a zároveň klesá doba možnosti krystalizace a poločasu krystalizace. Domnívám se, že nižší poločas krystalizace je pravděpodobně způsobena vyšší koncentrací nukleí. Více krystalizačních center má za následek snížení křehkosti materiálu a zvýšení houževnatosti. Pro potvrzení teze je třeba provést tahovou zkoušku.

## 5.5 Vliv silanové skupiny na tokové vlastnosti taveniny.

Metodou kapilární viskozimetrie byly stanoveny indexy toku čistého PHB, roubovaného PHB a zesíťovaného PHB, který byl zesíťovaný. Metoda je rozšířenější ve zpracovatelském průmyslu než FTIR nebo DSC z důvodu rychlé pozorovatelné změny ve viskozitě. Index toku měří viskozitu materiálu, která s klesající molekulovou hmotností roste. Koncentrace VTMOs vybraných roubovaných vzorků byla 5 mol%. Jednotlivé vzorky byly porovnány a MVR jsou uvedeny v tabulce 7.

**Tabulka 7:** Index toku tavenin čistého, roubovaného a zesíťovaného PHB

vzorek	MVR [cm <sup>3</sup> /10 min]
čisté PHB	5,8
roubované	1,8
zesíťované	0*

\*vytlačování vzorku z přístroje nastalo po 25 min od začátku měření.

Stanovení MVR probíhá dle normy ČSN EN ISO 1133. Pro PP je stanovené měření při 190 °C se zatížením 5 kg. Z důvodu špatné manipulace s čistým PHB P226 a malou výtěžností vzorků při syntéze bylo zvoleno zatížení 2,16 kg. Výsledky z tabulky 7 ukazují, že vzorek čistého PHB má index toku 5,82 cm<sup>3</sup>/10 min (v bezpečnostním listu Biomeru dle normy má 9,5 cm<sup>3</sup>/10 min při zatížení 5 kg). Vzorek roubovaného VTMOs 5 mol% měl index toku 1,8 cm<sup>3</sup>/10 min. Přístroj nezaznamenal žádný tok taveniny pro vzorek zesíťovaného PHB pomocí siloxanových vazeb během doby měření dle ISO normy.

K sestavení tokových křivek je třeba měření při různých zatížení. Měření nebylo provedeno z důvodu nedostatku vzorku. Pro stanovení reologických vlastností reometrem stačí malé množství vzorku (okolo 4 g), avšak k základnímu popisu tokových vlastností postačí kapilární viskozimetrie. Měření tokových křivek reometrem je předmětem dalších studií.

## 6 ZÁVĚR

V teoretické části jsou shrnuty znalosti o mechanismu roubování PHB v tavenině a v roztoku, vliv stabilizátoru a  $\beta$ -štěpení na výsledný roubovaný polymer a výběr iniciátoru.

V experimentální části bylo prokázáno, že lze roubovat VTMOŠ na PHB v roztoku. Metodou FTIR byla provedena kvalitativní analýza naroubovaných polymerů za účelem stanovení množství naroubovaného VTMOŠ na PHB. Absorbance při vlnočtu  $802\text{ cm}^{-1}$  (vazba Si-O-C) potvrdila naroubování VTMOŠ na PHB. Dle Lambert-Beerova zákona byla stanovena teoretická křivka absorbance při zvyšující se koncentraci použitého VTMOŠ. Naměřená data neodpovídala teoreticky vypočteným, protože během syntézy VTMOŠ reagoval s ostatními složkami reakční směsi. Při kvantitativní stanovení stupně konverze naroubovaného VTMOŠ byla zvolena metoda kalibračních roztoků VTMOŠ a OCTMOŠ, pro které byla vytvořena rovnice závislosti koncentrace naroubované silanové skupiny na absorbanci. Rovnice byla aplikována na připravené vzorky. Ze závislosti stupně konverze roubované VTMOŠ na absorbanci vzorek D (7,5 mol% VTMOŠ) obsahoval naroubováno 99 % silanových skupin z použitého množství.

Z DSC křivek tří různých rychlostí chlazení bylo zjištěno, že s nižší rychlostí chlazení jsou řetězce pohyblivější a mají více času se uspořádat. Roubované vzorky krystalizují při vyšší teplotě než čisté PHB. Celková krystalinita roubovaných vzorků byla vyšší než čistého PHB, ale s rostoucí koncentrací VTMOŠ krystalinita klesala.

Modifikovanou Avramiho rovnicí byla popsána neizotermická krystalizace roubovaného PHB. Při nízké rychlosti chlazení ( $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) se projevila změna v hodnotě mechanické konstanty  $n$  u vzorku A a C (1 a 5 mol% VTMOŠ). Změna konstanty naznačuje, že vzorky s určitou koncentrací VTMOŠ naroubovanou na PHB mohou krystalizovat s termálním nukleací. Čistý PHB krystalizuje atermálně. S rostoucí koncentrací VTMOŠ klesal poločas krystalizace.

K základnímu popisu tokových vlastností bylo využito kapilární viskozimetrie. Byla zhodnocena změna MVR roubovaného PHB vůči čistému PHB. Pokles MVR roubovaného PHB potvrdil naroubování silanové skupiny, neboť tok zesíťovaného PHB pomocí siloxanových vazeb nebyl měřitelný. Pro další studium problematiky tokových vlastností navrhuji měření na reometru s geometrií kužel – deska. Porovnání tokových křivek čistého PHB, roubovaného a zesíťovaného siloxanovými vazbami. Pro ověření naměřených hodnot z roubování v roztoku navrhuji pokračovat roubováním v tavenině a výsledky porovnat. Navrhuji se zaměřit také na struktury vznikajících sférolitů při různé koncentraci naroubované silanové skupiny.

Závěrem se dá říci, že práce má pozitivní přínos ohledně roubování PHB v roztoku, protože studie roubování PHB se zaměřují na roubování v tavenině. Výhodou roubování v roztoku je, že syntéza probíhá při nižších teplotách a PHB nedegraduje během reakce.

## 7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] AL-MALAIKA, S.: *Reactive modifiers for polymers*. 1<sup>st</sup> ed. London: Kluwer Academic Publishers, 1997. 420 p. ISBN 07-514-0265-6
- [2] ODIAN, George: *Principles of polymerization*. 4<sup>th</sup> ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004. 812 p. ISBN: 0-471-27400-3
- [3] HUANG, Nai-Jen a Donald C. SUNDBERG. *Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. I. A detailed kinetic model for solution polymerization*. 1995. DOI: 10.1002/pola.1995.080331502. ISBN 10.1002/pola.1995.080331502. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.1995.080331502>
- [4] BHATTACHARYA, A., RAWLINS, J. W., RAY, P.: *Polymer Grafting and Crosslinking*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 35 p. ISBN 978-0-470-40465-2
- [5] La Mantia, Francesco Paolo. (1996). Recycling of PVC and Mixed Plastic Waste - 9.3.5 Analysis of Products. ChemTec Publishing. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt005HYKL1/recycling-pvc-mixed-plastic/analysis-of-products>
- [6] LIU, N.C, G.P YAO a H HUANG. *Influences of grafting formulations and processing conditions on properties of silane grafted moisture crosslinked polypropylenes*. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00654-0. ISBN 10.1016/S0032-3861(99)00654-0. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386199006540>
- [7] Fink, Johannes Karl Leoben, Montanuniversität. (2018). Reactive Polymers - Fundamentals and Applications - A Concise Guide to Industrial Polymers (3rd Edition) - Preface. Elsevier. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011FWAB2/reactive-polymers-fundamentals/preface>
- [8] PESETSKII, S.S, B JURKOWSKI, Y.M KRIVOGUZ a K KELAR. *Free-radical grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion: I. Effect of initiator solubility*. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00356-6. ISBN 10.1016/S0032-3861(00)00356-6. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386100003566>
- [9] Huang, H. , Lu, H. H. and Liu, N. C. (2000), Influence of grafting formulations and extrusion conditions on properties of silane-grafted polypropylenes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 78: 1233-1238. DOI:[10.1002/1097-4628\(20001107\)78:6<1233::AID-APP80>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001107)78:6<1233::AID-APP80>3.0.CO;2-3)
- [10] KUTZ, MYER, ed. *Applied Plastics Engineering Handbook - Processing and Materials*. Elsevier, 2011. ISBN 978-1-4377-3514-7.



- [11] AHMED, G. S., M. GILBERT, S. MAINPRIZE a M. ROGERSON. *FTIR analysis of silane grafted high density polyethylene*. 2009. DOI: 10.1179/174328909187711. ISBN 10.1179/174328909187711. ISSN 1465-8011. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/174328909187711>
- [12] BAHARI, Kamarudin, Hiroshi MITOMO, Taro ENJOJI, Fumio YOSHII a Keizo MAKUUCHI. *Degradability of poly(3-hydroxybutyrate) and its copolymer grafted with styrene by radiation*. DOI: 10.1016/S015-3910(97)00147-X. ISBN 10.1016/S015-3910(97)00147-X. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139109700147X>
- [13] HU, Miao, Zhengzhou WANG, Baojun QU a Keliang HU. *Vapour phase grafting of vinyltrimethoxysilane and water crosslinking of polypropylene*. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.08.005. ISBN 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.08.005. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514805001732>
- [14] KUAN, Hsu-Chiang, Jenn-Fong KUAN, Chen-Chi M. MA a Jaine-Ming HUANG. *Thermal and mechanical properties of silane-grafted water crosslinked polyethylene*. DOI: 10.1002/app.21694. ISBN 10.1002/app.21694. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.21694>
- [15] JANA, Matláková, Ph.D. *REAKTIVNÍ ZPRACOVÁNÍ POLYPROPYLENU*. Brno, 2017. DIZERTAČNÍ PRÁCE. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, FAKULTA CHEMICKÁ. Vedoucí práce Mgr. František Kučera, Ph.D.
- [16] Petrick, Richard A.. (2010). *Polymer Science and Technology for Scientists and Engineers - 9.3 Freely Jointed Random Coil Model*. Whittles Publishing. Online version available at: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U658N1/polymer-science-technology/freely-jointed-random>
- [17] CHEN, Cheng, Bin FEI, Shuwen PENG, Yugang ZHUANG, Lisong DONG a Zhiliu FENG. *Nonisothermal crystallization and melting behavior of poly(3-hydroxybutyrate) and maleated poly(3-hydroxybutyrate)*. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00046-0. ISBN 10.1016/S0014-3057(02)00046-0. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305702000460>
- [18] SCHOFF, Clifford K. a Peter KAMARCHIK. *Rheology and Rheological Measurements*. 2005-04-15. DOI: 10.1002/0471238961.1808051519030815.a01.pub2. ISBN 10.1002/0471238961.1808051519030815.a01.pub2. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/0471238961.1808051519030815.a01.pub2>
- [19] Melt Flow Rate Testing–Part 1. *Plastics Technology* [online]. 2018 [cit. 2018-05-09]. Dostupné z: <https://www.ptonline.com/columns/melt-flow-rate-testingpart-1>
- [20] MEZGER, Thomas G. *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*. 2nd revised edition. Hannover, Germany: Vincentz Network GmbH & Co, 200n. l. ISBN 9780815515296.

[21] JIAO, Chuanmei, Zhengzhou WANG, Zhou GUI a Yuan HU. *Silane grafting and crosslinking of ethylene–octene copolymer*. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.12.008. ISBN 10.1016/j.eurpolymj.2004.12.008. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305705000042>

[22] JEZIORNY, Andrzej. *Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c* [online]. [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/0032-3861(78)90060-5. ISBN 10.1016/0032-3861(78)90060-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386178900605>

## 8 PŘÍLOHY

## 9 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

$A$	absorbance
ATR	metoda měření FTIR. Měření na odraz
$c$	koncentrace
$c_R$	koncentrace nezregovaného (nenaroubovaného) monomeru
$c_U$	koncentrace zregovaného (naroubovaného) monomeru
ČSN EN ISO	označení technické normy ČR
DHBP	2,5-dimethyl-2,5-di(terc-butyl)peroxohexan
DIPP	Di(2-terc-butylperoxopropyl-(2))benzen
DSC	diferenční kalorimetrie
$\dot{\gamma}$	smyková rychlost
$E_a$	aktivační energie
$\varepsilon$	molární absorpční koeficient
FCH VUT	Fakulta chemická, Vysoké Učení Technické
FTIR	infračervená spektroskopie s Furierovou transformací
$\Delta H_c$	entalpie krystalizace
$\Delta H_m$	entalpie tání
$\text{CHCl}_3$	chloroform
$k_i$	rychlostní konstanta iniciace
$k_p$	rychlostní konstanta propagace
$k_t$	rychlostní konstanta terminace
$l$	tloušťka vzorku, přes které projde záření
LDPE	nízkohustotní polyethylen
$m$	hmotnost
$[M]$	koncentrace polymer
$[M\cdot]$	koncentrace alky makroradikálů

MFR	index toku taveniny
MIR	infračervené spektrum střední oblasti vlnočtů ( $4\ 000 - 600\ \text{cm}^{-1}$ )
$n$	konstanta mechanismu krystalizace závisí na typu nukleace a parametru rychlosti růstu sférolitů
$\eta$	viskozita
$r$	vzdálenost (dráha)
PHB	poly(3-hydroxybutyrát)
R	molární plynová konstanta ( $8,314\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$R_i$	rychlost iniciace
$R_p$	rychlost propagace
$R_t$	rychlost terminace
RPM	ot./min
$t$	čas
$\tau$	smykové napětí
$T_c$	teplota „onset“, kdy začíná krystalizace
$T_{end}$	teplota „end“, kdy končí krystalizace
$T_{lab}$	laboratorní teplota
$T_m$	teplota tání polymeru
$T_p$	teplota krystalizace
THF	tetrahydrofuran
$v$	rychlost
$V$	objem
VTMOS	vinyltrimethoxysilan
$X_c$	relativní krystalinita
$X_m$	absolutní krystalinita
$Z_c$	izotermická rychlostní konstanta zahrnující nukleaci a růst krystalů
$Z_t$	neizotermická rychlostní konstanta zahrnující nukleaci a růst krystalů