

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLU

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

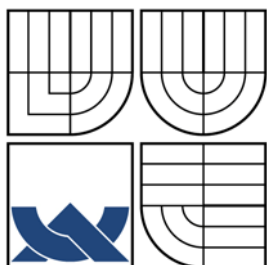
ROZPUSTNOST POLYPROPYLENU V UHLOVODÍKOVÝCH
ROZPOUŠTEDLECH

BAKALÁRSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

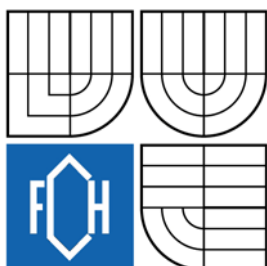
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

RADKA URBÁNKOVÁ

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ROZPUSTNOST POLYPROPYLENU V UHLOVODÍKOVÝCH ROZPOUŠTĚDLECH

SOLUBILITY OF POLYPROPYLENE IN HYDROCARBON SOLVENTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

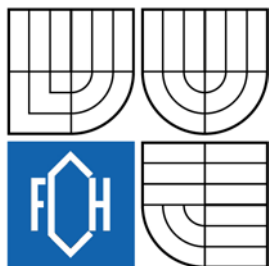
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

RADKA URBÁNKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. JAN KRATOCHVÍLA, CSC.

BRNO 2010



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0492/2009** Akademický rok: **2009/2010**
Ústav: Ústav chemie materiálu
Student(ka): **Radka Urbánková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálu (2808R016)
Vedoucí práce **Ing. Jan Kratochvíla, CSc.**
Konzultanti: RNDr. Jiří Tocháček, CSc.

Název bakalářské práce:

Rozpustnost polypropylenu v uhlovodíkových rozpouštědlech

Zadání bakalářské práce:

1. Bude zpracována literární rešerše problematiky
2. Cíle experimentální části :
 - Budou studovány parametry (teplota extrakce vs. struktura rozpouštědla) ovlivňující extrahovatelnost PP při klasické extrakci.
 - Budou studovány parametry ovlivňující rozpustnost PP v organických rozpouštědlech.
 - Frakce budou vyhodnoceny pomocí metod ^{13}C -NMR, GPC a DSC.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

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

Radka Urbánková
Student(ka)

Ing. Jan Kratochvíla, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Polypropylen, velkoobjemově vyráběný polyolefin, disponuje vynikajícími užitnými vlastnostmi, ekologickou nezávadností, snadnou recyklovatelností a zpracovatelností různými technologickými postupy. Klíčovými strukturálními parametry polypropylenu jsou jeho stereoregularita, molekulová hmotnost a její distribuce.

V teoretické části této práce byla zpracována literární rešerše, v experimentální části byla hodnocena extrahovatelnost a rozpustnost polypropylenového prášku připraveného na vysoce aktivním Zieglerově-Nattově polymeračním katalyzátoru v různých rozpouštědlech. Extrakce při teplotě normálního bodu varu rozpouštědla (pentan - hexan - cyklohexan - hex-1-en - benzen - heptan - oktan - ethylbenzen) poskytly obsahy extrahovaných podílů rostoucí s teplotou extrakce. Extrakce PP při konstantní teplotě 36 °C (bod varu pentanu) za tlaku nasycených par v řadě rozpouštědel (pentan – hexan – heptan – oktan) poskytly přibližně stejný extrahovaný podíl s výjimkou oktanu. Oktan vroucí při teplotě 36 °C extrahuje téměř dvojnásobný podíl PP než ostatní rozpouštědla. Příčina tohoto jevu není objasněna.

V rámci rozpustnostní metody byl vzorek polypropylenu dokonale rozpuštěn při 140 °C v sérii několika alifatických a aromatických rozpouštědel (pentan - hexan - cyklohexan - hex-1-en - benzen - heptan - oktan - toluen - ethylbenzen - o-xylen - m-xylen - p-xylen - dekalin - chlorbenzen - 1,2-dichlorbenzen), následně po zchlazení roztoku na laboratorní teplotu byly získány a separovány rozpustné a nerozpustné podíly. Použitá rozpouštědla byla hodnocena z hlediska fyzikálních vlastností a sterických a elektronických parametrů jako jsou molekulová hmotnost, hustota, teplota varu, dipólový moment, index lomu a Hildebrandův rozpustnostní parametr. Stereoregularita rozpustných frakcí byla charakterizována metodou vysoce rozlišující ¹³C-NMR, krystalinita metodou DSC a distribuce molekulových hmotností metodou GPC. Na základě tohoto měření byl pozorován jednoznačný trend poklesu rozpustnosti PP s rostoucím Hildebrandovým rozpustnostním parametrem rozpouštědla, což je v souladu s teoretickým očekáváním. Navíc byla prokázána silná korelace rozpustnosti PP s indexem lomu a s hustotou rozpouštědla.

ABSTRACT

Polypropylene, on a mass-scale produced polyolefin, shows an excellent combination of end-use properties, eco-friendliness, easy recyclability, and a good processability by different technologies. Key structural parameters of polypropylene are its stereoregularity, molecular weight, and its distribution.

A theoretical part of this work compiles a bibliographic search and an experimental part deals with extraction and solubility of polypropylene powder prepared on a highly active Ziegler-Natta polymerization catalyst. Extractions at a boiling point temperature of solvents (pentane - hexane - cyclohexane - hex-1-ene - benzene - heptane - octane - ethylbenzene) resulted in a progressive increase of extracted portions with temperature of extraction. Solvents used within this work were characterised by their physical properties, and steric and electronic parameters such as molecular weight, density, boiling point temperature, dipole moment, refractive index, and Hildebrand's solubility parameter. Extraction PP at a constant temperature 36 °C (boiling point of pentane) at a saturated vapour pressure in a series of hydrocarbon solvents (pentane – hexane – heptane – octane) resulted in practically the same results. Boiling octane extractable fraction at a temperature 36 °C was nearly 100 %

higher than fractions extracted by the other solvents. The origin of this phenomenon has not been revealed.

Polypropylene solubility was determined by a complete dissolving the sample at 140 °C in a series of aliphatic and aromatic solvents (pentane - hexane - cyclohexane - hex-1-ene - benzene - heptane - octane - toluene - ethylbenzene - o-xylene - m-xylene - p-xylene - decalin - chlorobenzene - 1,2-dichlorobenzene), followed by cooling the solution down to a laboratory temperature, and separating a soluble fraction, and an insoluble one. The stereoregularity of soluble fractions was characterised by a ¹³C-NMR method, the crystallinity by a DSC method, and a molecular weight distribution by a GPC method. As a result, polypropylene solubility decreases with increasing the Hildebrand solubility parameter of the solvent that corresponds with theoretical expectations. Moreover, PP solubility correlates strongly with a refractive index, and a density of solvent.

KLÍČOVÁ SLOVA

Polypropylen, ataktický polypropylen, Hildebrandův rozpustnostní parametr, stereoregularita, rozpustnost, extrakční metody

KEYWORDS

Polypropylene, atactic polypropylene, Hildebrand solubility parameter, stereoregularity, solubility, extraction methods

URBÁNKOVÁ, R. *Rozpustnost polypropylenu v uhlovodíkových rozpouštědlech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 51 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Kratochvíla, CSc.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Velmi ráda bych na tomto místě poděkovala svému vedoucímu panu Ing. Janu Kratochvílovi, CSc. a celému oddělení Polypropylenu ve firmě Polymer Institute Brno za odborné vedení a konzultace v průběhu vytváření bakalářské práce. Dále chci poděkovat paní Mgr. Soně Hermanové, Ph.D., za konzultace a poskytnuté materiály.

OBSAH

1. TEORETICKÁ ČÁST	7
1.1 Polypropylen - historie a vývoj, perspektiva	7
1.2 Struktura a vlastnosti PP	9
1.3 Frakcionace polypropylenu	11
1.4 Rozpustnost PP	13
1.4 Dipólový moment	14
1.5 Molekulová hmotnost	15
1.6 Index lomu	16
1.7. Viskozita	16
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	17
2.1 Materiál a metody	17
Použité chemikálie:	17
Studované vzorky PP:	18
Fyzikální vlastnosti rozpouštědel	18
2.1.1 Extrakční metody	19
a) Extrakce při bodu varu extrahovadla za atmosférického tlaku	19
b) Extrakce vroucím rozpouštědlem při teplotě 36 °C za nízkého tlaku	20
2.1.2 Rozpustnostní metody	22
a) Stanovení rozpustnosti polymeru v nízkovroucích rozpouštědlech	22
b) Stanovení rozpustnosti polypropylenu ve výše vroucích rozpouštědlech při laboratorní teplotě	23
2.2 Charakterizace připravených vzorků	24
2.2.1 Analýzy složení extrahovatelných a rozpustných podílů	24
a) Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)	24
b) Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie (¹³ C - NMR)	25
c) Gelová permeační chromatografie (GPC)	25
3. VÝSLEDKY A DISKUZE	27
3.1 Ověření reprodukovatelnost rozpustnostní a extrakční metody	27
3.2 Stanovení rozpustnosti PP v sérii rozpouštědel	29
3.3 Stanovení extrahovatelnosti PP v sérii rozpouštědel	30
3.4 Stanovení časové závislosti rozsahu extrakce	35
3.5 Distribuce molekulových hmotností vzorku PP a jeho frakcí	36
3.6 Charakterizace mikrostruktury vzorku PP a jeho frakcí metodou ¹³ C-NMR	38
3.7 Charakterizace termického chování vzorku PP a jeho frakcí metodou DSC	40
3.8 Korelace rozpustnosti PP se strukturálními parametry rozpouštědel	42
4. ZÁVĚR	47
5. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	48
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	50

ÚVOD

Komerční produkce polypropylenu (PP) se datuje již od konce padesátých let 20. století. V současné době zastává tento polyalken nepochybně vůdčí roli ve skupině velkoobjemově vyráběných termoplastů, mezi které patří společně s polyethylenem (PE), polvinylchloridem (PVC) a polystyrenem (PS) [1]. PP nachází široké využití především pro svou levnou výrobu danou snadnou dostupností výchozích surovin, dobrou zpracovatelností, vynikající kombinací užitečných vlastností a pro možnost snadné recyklace.

Polypropylen je po PE druhý nejrozšířenější plast; v roce 2007 představovala jeho roční spotřeba v celosvětovém měřítku 40 mil. tun [1]. Dominantními aplikacemi jsou obaly, vlákna, fólie, textilie, předměty pro domácnost, součásti automobilů, trubky a strukturní pěny. Přibližně 20 % z celkové výroby PP je využíváno na výrobu textilních vláken, která patří ze všech textilních vláken mezi nejlehčí. PP má velmi nízký sklon k nabíjení statickou elektřinou a šmolkování [4]. V textilním průmyslu je polovina tohoto materiálu využívána k výrobě netkaných textilií, dále pak k výrobě vlasových přízí na tkané a vyšivané koberce. V automobilovém průmyslu se PP používá pro výrobu především nárazníků a vnitřního vybavení jako například palubních desek. Dále se zpracovává na vstřikované komponenty jako ventilátory a plastové obaly akumulátorů, apod. V domácnostech jsou využívány především PP láhve a nádoby, potravinové obaly, fólie, tkané pytle, lepicí pásy a speciální nádoby do mikrovlnné trouby. Díky své dostatečně vysoké teplotní odolnosti se z PP vyrábí stále více zařízení tzv. bílé techniky, potrubí na rozvod studené i teplé vody. V lékařství jsou široce používány PP injekční stříkačky, které jsou sterilizovatelné díky vysoké odolnosti PP vůči používaným sterilizačním teplotám. Další možné využití představují umělé trávníky, paropropustné i vodotěsné fólie a plastové kartáče. Díky své dobré chemické odolnosti vůči kyselinám a zásadám je využíván na výrobu trubek pro kanalizační odpady [2].

Od 50. let 20. století se PP stal komoditním polymerem vynikajícím širokou řadou možných specifických konečných využití. Řízením polymeračního procesu je v současné době možné připravit škálu produktů majících mechanické vlastnosti od termoplastů až k elastomerům [1]. Pro vývoj těchto PP produktů jsou klíčovými parametry molekulová hmotnost a její distribuce, stereoregularita a její distribuce podél polymerního řetězce, distribuce stereoregularity řetězců a obsah případného komonomeru. Jak míra stereoregularity, tak distribuce stereo-defektů podél řetězce PP jsou silně závislé na použitém katalytickém systému a na podmínkách polymeračního procesu.

Náplní této práce bylo stanovení rozpustnosti typického vzorku polypropylenu připraveného pomocí Zieglerova-Nattova (ZN) katalyzátoru v sérii uhlovodíkových rozpouštědel a dále stanovení extrahovatelnosti polypropylenu v závislosti na podmínkách extrakce. Stanovení rozpustnosti a extrahovatelnosti polypropylenu ve zvolených rozpouštědlech a za specifických reakčních podmínek bylo provedeno za účelem zjištění, zda o extrahovatelnosti PP rozhoduje primárně teplota, nebo chemická povaha rozpouštědla.

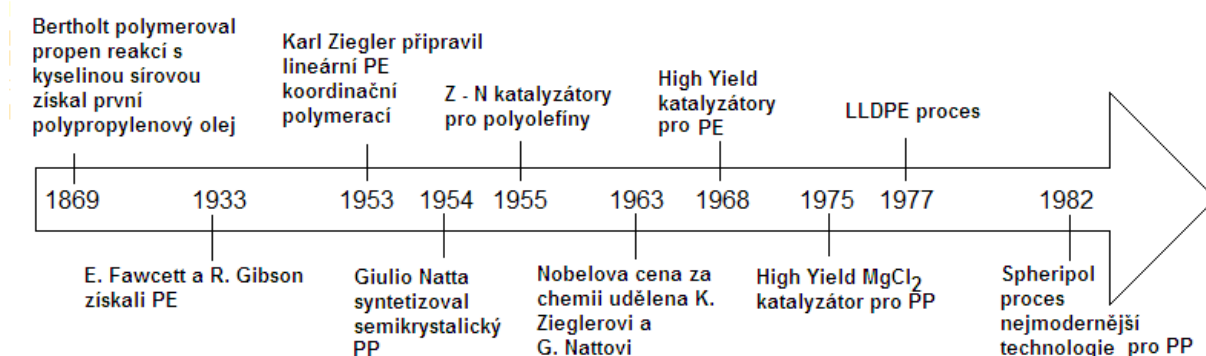
1. TEORETICKÁ ČÁST

1. 1 Polypropylen - historie a vývoj, perspektiva

Propylen byl polymerován poprvé Berthelotem již v roce 1869 při reakci s koncentrovanou kyselinou sírovou. Produkt této reakce, mající charakter viskózní olejovité látky za laboratorní teploty nedisponoval vlastnostmi zajímavými pro průmyslovou aplikaci [1]. Do 50. let 20. století byl polypropylen připravován pouze radikálovou polymerací za vzniku nízkomolekulárního, ataktického produktu.

V roce 1953 Karl Ziegler úspěšně připravil lineární vysokomolekulární polyetylen pomocí koordinačně-inzerční polymerace ethylenu za katalýzy směsí $\text{TiCl}_4/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ [7,8]. Natta na Polytechnickém Institutu v Miláně následně prokázal, že TiCl_3 či VCl_3 s alkylaluminiovým kokatalyzátorem poskytuje účinný katalytický systém pro polymeraci propylenu na semikrystalický polypropylen (PP). Průmyslová výroba polypropylenu byla firmou Montecatini zavedena v roce 1957 [12]. Časová osa dokumentující významné etapy vývoje polyalkenů je znázorněna na Obr. 1.

Natta také jako první zaznamenal, že propylen a delší 1-alkeny (α -olefiny) mohou být uspořádány v polymerním řetězci stereoregulárním způsobem, tedy základní monomerní jednotky výsledného řetězce mají definované a opakující se uspořádání. Stereoregularita řetězců má značný vliv na žádané funkční vlastnosti materiálu. Nepravidelné uspořádání CH_3 skupin podél řetězce vede k amorfnímu polypropylenu, který za laboratorní teploty teče a je prakticky nežádoucím produktem. Na druhou stranu stereoregulární polypropylen je krystalický materiál s $T_m = 165\text{ }^\circ\text{C}$ [9,10,11]. Zieglerovy i Nattovy systémy jsou dnes souhrnně označovány jako ZN katalyzátory a za jejich vývoj byla oběma chemikům v roce 1963 udělena Nobelova cena za chemii.



Obr. 1 Časová osa vývoje polyolefinů

Vývoj účinnějších heterogenních Zieglerových-Nattových katalyzátorů pro syntézu polyalkenů posléze pokračoval v několika etapách. Katalyzátory první generace založené na systému $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ s polymerační aktivitou pouze 5 kg PP/g Ti poskytovaly PP obsahující 90 hmot. % frakce nerozpustné ve vroucím heptanu (tzv. index izotakticity, I.I.),. Zavedení Lewisových bází jako donorů elektronů do polymeračního systému vedlo ke katalyzátorům druhé generace, které vynikaly jak vyšší aktivitou tak stereospecificitou.

Třetí generace ZN katalytických systémů tvořených TiCl_4 na MgCl_2 nosiči, trialkylaluminiovým kokatalyzátorem a jednou nebo dvěma Lewisovými bázemi, vyniká

vysokou polymerační aktivitou (>500 kg PP/g Ti), produkcí polypropylenu s indexem izotakticity I.I. > 98 % a nízkým obsahem reziduí katalyzátoru ve výsledném produktu. Heterogenní nosičové katalyzátory jsou navíc schopné replikace své morfologie do morfologie produkovaných polymerních částic a tedy konkrétní architekturou katalyzátoru lze řídit průměr PP částic, distribuci velikosti částic i jejich kompaktnost [13].

Další vývoj a výzkum v oblasti polymerací olefinů vedl k vysoce aktivním a stereospecifickým katalyzátorům, nazývaným v přesném překladu jako tzv. „Super vysoce aktivní katalyzátory“ (SHAC). Tato čtvrtá generace katalyzátorů stále využívala ester kyseliny benzoové jako donor elektronů, vynikala ovšem vyšší aktivitou a produkcí PP s vyšším stupněm izotakticity. Navazující studie z počátku 80 let vedly k vytvoření nových kombinací s elektronovými donory, a to především s alkylfthaláty jako D_i, alkoxyilany nebo silyl-ethery jako D_e. Tyto nové donory vynikaly lepší schopností pro dosažení vyrovnaného poměru mezi produktivitou a izotakticitou vzniklého polymeru než estery kyseliny benzenové.

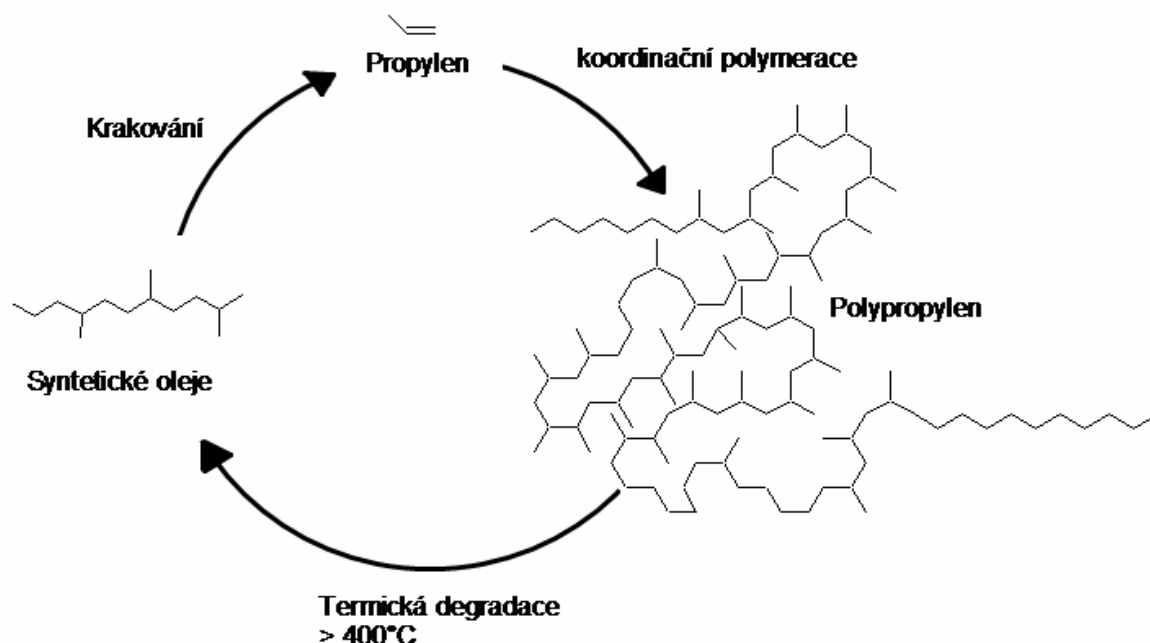
Katalytické systémy, které jsou nyní používány ve většině moderních průmyslových procesech pro výrobu PP, jsou nazývány jako „super-aktivní“ katalyzátory třetí generace [12]. Odlišné označení zabraňuje jejich záměně s SHAC, které vycházejí naprosto z jiných elektron-donorových párů [47].

V druhé polovině 80 let byl vyvinut nový typ donorů elektronů na bázi 1,3 –dietherů. Tyto diethery byly používány jako interní donory spolu s extrémně vysoce aktivními a izotaktických katalyzátorů bez potřeby externích Lewisových bází. Tyto katalyzátory, ačkoliv ještě nebyly zavedeny do průmyslové výroby, potencionálně tvoří pátou generaci katalyzátorů pro syntézu PP [47].

V 80 letech byly vyvinuty homogenní stereospecifické katalyzátory, které však dosáhly vysokých aktivit až po kombinaci s methylaluminioxanem (MAO). Metalloceny na bázi atomů přechodných prvků jako Zr a Hf, spolu MAO poskytovaly vysoce stereoregularní izotaktický nebo syndiotaktický PP s vysoce vysokým výtěžkem. Metallocenové katalyzátory vyvolaly enormní zájem jak v průmyslové tak v akademické sféře, jelikož se otevřely cesty k polymerním materiálům a makromolekulárním strukturám s nebývalými vlastnostmi. Metallocenové systémy mohou tudíž plně reprezentovat perspektivní šestou generaci stereospecifických katalyzátorů pro polymerace propylenu [47].

Polypropylen a polyetylen (PE), nejvýznamnější zástupci polyolefinů, jsou v současné době uznávány jako polymerní materiály přijatelné z ekonomického hlediska, šetrné k životnímu prostředí a představují více než polovinu roční celosvětové produkce syntetických polymerů (~ 200 · 10⁶ tun). Nároky na jejich výrobu a následné zpracování v tavenině jsou relativně nízké jak z důvodu dostupnosti účinných katalytických systémů a polymeračních postupů tak poměrně nízkých teplot zpracování ~ 200 °C.

PP jako uhlovodíkový materiál je poměrně snadno recyklovatelný. Nejjednodušším a energeticky nejvýhodnějším postupem je regranulace PP odpadu, např. fólií, lahví, pytlů, textilií nebo vstříkovaných výrobků. Podmínkou úspěšnosti této regranulace je kvalitní separace a odstranění veškerých nežádoucích příměsí respektive nečistot. Další možnou strategií je termální degradace. Při zahřátí nad 400 °C polypropylen degraduje za vzniku syntetického oleje a methanu prakticky bez vzniku nežádoucích pevných zbytků. Životní cyklus PP výrobku je zobrazen na Obr. 2 [14.]. V současnosti se recyklují např. autobaterie obsahující klasicky 60-80 % recyklovatelného polypropylenu, který se znovu využívá při výrobě nových obalů pro tyto baterie [4] a při výrobě květináčů [5].



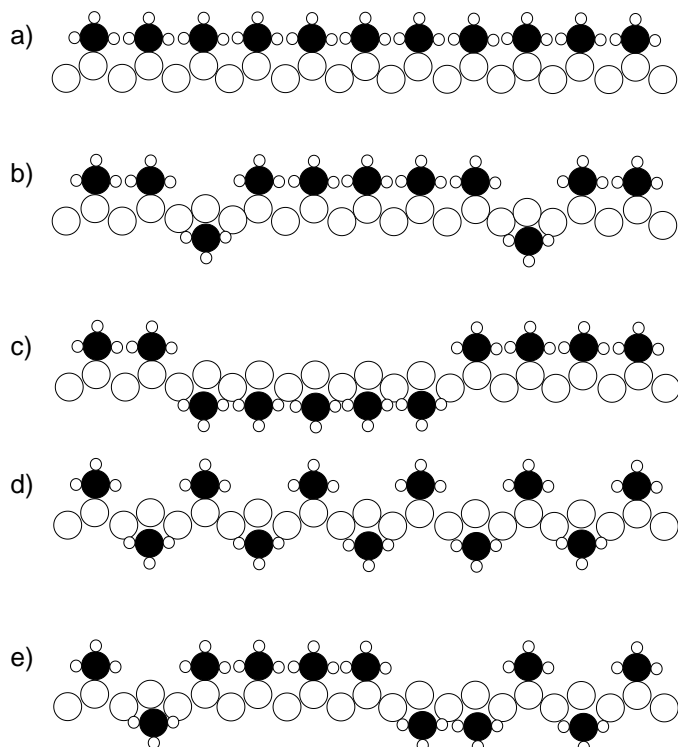
Obr. 2 Životní cyklus polypropylenových materiálů při recyklaci termickou degradací[14].

Polypropylen splňuje požadavky kladené na materiál pro trvale udržitelný rozvoj, vyniká mimořádnou rozmanitostí vlastností a aplikací, vyrovnaným poměrem cena vs. výkon a tedy zastává významné místo mezi ostatními syntetickými polymerními materiály.

1.2 Struktura a vlastnosti PP

Mezi základní parametry, běžně uváděné pro charakterizaci PP, které z velké části určují jeho fyzikálně-chemické a zpracovatelské vlastnosti patří především molekulová hmotnost, distribuce molekulových hmotností a stereoregularita řetězců neboli takticita.

Již Natta zaznamenal, že je PP složen z různých diastereoisomerů s velmi odlišnými fyzikálními vlastnostmi. Jejich separace byla realizována prostřednictvím extrakce vroucími rozpouštědly. Amorfní frakce rozpustná v diethyletheru měla charakter lepkavé látky, naproti tomu frakce nerozpustná ve vroucím heptanu byla tvořena krystalickým materiálem s $T_m > 160\text{ }^\circ\text{C}$. Frakce nerozpustná ve vroucím benzenu získaná z PP syntetizovaného pomocí Philipsova katalyzátoru obsahovala podíly s méně pravidelným uspořádáním monomerních jednotek a nižší $T_m = 144 - 151\text{ }^\circ\text{C}$. Natta následně pomocí rentgenostrukturální krystalové analýzy získaných polypropylenových frakcí identifikoval vysoce krystalické izotaktické a syndiotaktické polyalkeny a amorfní ataktické polyalkeny (Obr.3). [14,15].



Obr. 3 Struktura PP: a) Izotaktická, b) Izobloková, c) Stereobloková, d) Syndiotaktická e) Ataktická

Izotaktický PP (i-PP), jehož methylové skupiny jsou lokalizovány na stejné straně *zig-zagové* roviny vzniká polyinzerací pouze jedné isomerní konfigurace monomerní molekuly [3]. Za laboratorní teploty jej nelze rozpustit v důsledku vysoké krystalinity prakticky v žádném rozpouštědle. K jeho rozpuštění dochází až za vyšších teplot (130-160 °C) v aromatických nebo halogenovaných uhlovodících. Použití vysoké teploty však vyžaduje přítomnost antioxidačních aditiv-stabilizátorů v roztoku z důvodu potlačení nežádoucí termooxidační degradace řetězců [1].

Syndiotaktický PP (s-PP) má methylové skupiny umístěné střídavě nad a pod *zig-zagovou* rovinou. Má nižší teplotu tání, nižší pevnost a tuhost než izotaktický PP a vyniká vyšší rozpustností v uhlovodíkových rozpouštědlech. Ve vysokém výtěžku je syntetizován polymerací katalyzovanou speciálními tzv. metallocenovými katalyzátory. Na ZN katalyzátorech vzniká přednostně za velmi nízkých teplot, kdy je upřednostňováno stéricky výhodné střídavé zabudování monomerních jednotek do řetězce.

Ataktický PP (a-PP) vykazující náhodné uspořádání methylových skupin vzniká jako vedlejší produkt inzerční polymerace propyleny na ZN katalyzátorech a jako hlavní (jediný) produkt klasické radikálové polymerace, není schopný krystalizace a snadno tvoří roztoky s řadou rozpouštědel.

Stereoblokový PP obsahuje ataktické a izotaktické segmenty řetězce. Stereoblokový PP a ataktický PP jsou rozpustné ve vřucím heptanu [3].

Vlastnosti PP závisejí dále na jeho molekulové hmotnosti a její distribuci. Tyto parametry ovlivňují především teplotu měknutí, rozpustnost, viskozitu, pružnost a pevnost polymeru. Obecně je známo, že polymery o vyšší molekulové hmotnosti se obvykle hůře rozpouštějí než polymery o nižší hmotnosti [1]. Molekulová hmotnost (M_n) komerčně dostupného izotaktického PP je v rozsahu $100 - 600 \cdot 10^3$, ataktického PP $\sim 1 - 20 \cdot 10^3$ [26]. PP vyráběné

na ZN katalyzátorech mají relativně širokou distribuci molekulových hmotností ($M_w/M_n = 3 - 12$).

Zatímco čistý izotaktický polypropylen má $T_m = 176\text{ °C}$, u komerčního polypropylenu leží teplota tání v intervalu $160-170\text{ °C}$ [3]. Podíl krystalické fáze - krystalinita u komerčně vyráběného PP představuje 60–75 %. Polypropylen krystalizuje zpravidla pomalu do formy krystalitů velikostí srovnatelných s vlnovou délkou viditelného světla, proto je neprůhledný [4]. Přídavkem některých aditiv, tzv. nukleačních činidel, lze vyvolat rychlou krystalizaci do formy velkého počtu malých krystalitů a získat tím transparentní materiál, průhledností se blíží polystyrenu nebo PVC.

1.3 Frakcionace polypropylenu

Frakcionace polypropylenu je nezbytná pro studium distribuce takticity v různě dlouhých polymerních řetězcích [23]. Jednou z nejběžnějších metod je extrakce polymeru vhodnými rozpouštědly. Tato metoda je však limitována bodem varu použitého rozpouštědla a polymerní vzorek nelze frakcionovat za libovolně volitelných podmínek [30,31]. Získaný extrakt při této frakcionaci bývá označován jako stereobloková frakce PP* (Obr.3c) [38]. Nerozpustný podíl po extrakci bývá konvenčně označován jako izotaktická frakce [32].

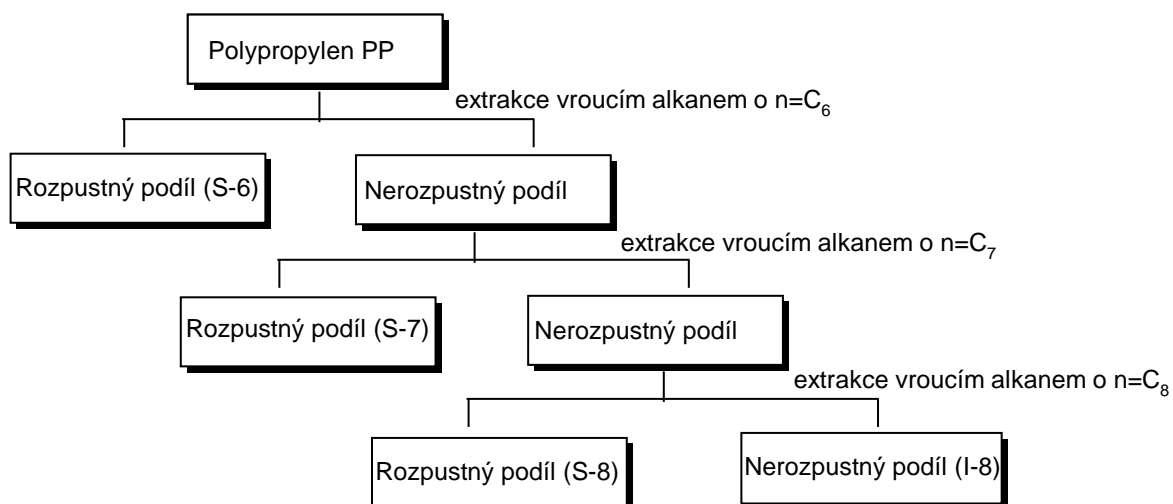
Russel studoval vliv přítomnosti inertní dusíkové atmosféry, počtu extrakčních cyklů a charakteru vzorku na podíl izotaktické frakce PP při extrakci vroucím heptanem a následné extrakci diethylether (Et_2O)→heptan v klasické Soxhletově aparatuře. Podíly rozpustné v Et_2O byly čistě ataktické, kdežto frakce rozpustná v heptanu obsahovala 20-40 % izotaktického PP.

Paukkeri a kol. studovali frakcionace série vzorků izotaktického PP ($I.I = 96-97\%$) syntetizovaného různými technologiemi (plynofázní, suspenze, bulk) na ZN katalyzátorech pomocí extrakce vroucím heptanem. V nerozpustné frakci byla vedle izotaktického podílu zjištěna přítomnost syndiotaktických a heterotaktických polymerů. Složení rozpustné frakce bylo částečně závislé na molekulové struktuře původního polymeru [37].

Virkunen a kol. rozpouštěli vzorky PP s vysokým i nízkým indexem izotakticity. Stanovovali frakci PP, která zůstala rozpuštěna v xylenu po ochlazení na laboratorní teplotu (25 °C). Izolované rozpustné frakce ze vzorku s vysokým indexem izotakticity představovaly $X_S = 1,2\%$ zatímco ze vzorku s nízkým indexem izotakticity $X_S = 15\%$.

Již Natta prokázal, že PP může být rozdělen do několika frakcí o různé krystalinitě a bodu tání následnou extrakcí za použití alkanů s rostoucím bodem varu [32]. Předpokladem této metody je, že izotaktický (i-PP) podíl je za laboratorní teploty nerozpustný, zatímco ataktický (a-PP) podíl je za této teploty rozpustný [38]. Kawamura a kol. frakcionovali i-PP pomocí extrakce sérií uhlovodíků s rostoucím bodem varu (Obr. 4) V řadě hexan→heptan→oktan došlo k frakcionaci izotaktického PP podle molární hmotnosti a takticity u ataktického PP se uplatnila frakcionace podle molární hmotnosti.

* Stereobloky jsou polymery, v jejichž řetězcích se střídají sekce izotaktického a syndiotaktického polymeru navzájem nebo se sekcemi ataktickými [38].



Obr. 4 Schéma postupných extrakcí vřoucích uhlovodíků

Adama Hoza se ve své bakalářské práci zabýval hodnocením a srovnáním indexu izotakticity homopolymerů PP, které získal za použití extrakčních a rozpouštěcích metod. Extrakce byly prováděny za bodu varu rozpouštědel (pentan, hexan, heptan a oktan) v extrakčním přístroji Kumagawa a rozpustností metoda byla prováděna v xylenu, dekalinu a tetralinu. U extrakčních metod bylo zjištěna závislost indexu izotakticity na teplotě bodu varu rozpouštědla. Z výsledku analýz (DSC, GPC a ^{13}C -NMR) bylo vyhodnoceno, že se vzrůstajícím bodem varu rozpouštědla roste podíl vyextrahovaných delších ataktických řetězců, kratších řetězců i-PP a stereobloků. Rozpustnostní metoda ukázala, že rozpouštění v xylenu má nejnižší podíl frakce a současně tento podíl obsahoval nejnižší koncentraci izotakticky zabudovaných jednotek. Výsledky analýz dále prokázaly, že na rozdíl od dekalinu, který separuje větší množství výše molekulárních izotaktických nebo stereoblokových řetězců, je schopnost tetralinu a xylenu separovat kratší a delší řetězce téměř stejná (viz práce [48]).

Virkonen a kol. frakcionovali i-PP s nízkým i vysokým indexem izotakticity pomocí extrakce v řadě oktan (80 °C)→hexan (45 a 60 °C)→pentan (25 a 35 °C). Bylo zjištěno, že v polymeru s vyšším indexem izotakticity narůstá prudce molární hmotnost. Distribuce molárních hmotností zůstává stejně široká, což naznačuje, že separace byla způsobena především rozdíly v takticitě [42].

PP může být také frakcionován pomocí přímé extrakce za využití rozpouštěcího gradientu. Paukkeri a kol. frakcionovali sérii i-PP podle stereostruktury pomocí systému xylen/ethyleglykol monomethylether (rozpouštědlo/ne-rozpouštědlo) při 125 °C [33,35,36].

V poslední době je velmi využívána metoda TREF (*Temperature Rising Elution Fractionation*). Metoda je založena na frakcionaci polymeru na základě rozdílné teploty krystalizace makromolekul s odlišnou strukturou. Teplota krystalizace souvisí teoreticky s délkou sekvence monomerních jednotek hlavního řetězce, které nejsou přerušeny strukturální poruchou, což brání jejich zabudování do krystalu. Strukturální poruchami (defekty) mohou být větvící body, kopolymerní jednotky nebo odlišná takticita. Každý semikrystalický polymer má svou charakteristickou distribuci složení [40]. Výhodou metody TREF na rozdíl od ostatních metod, je, že teplotní eluce může být měněna volně a frakcionace probíhá ochotněji [34]. Xu a kol. použili preparativní TREF k frakcionaci i-PP syntetizovaného v přítomnosti ZN katalyzátoru a různých Lewisových bází (DNBP a DPDMS). Frakcionace

řetězců probíhala podle takticity a přítomnost Lewisovýchází zvyšovala podíl izotaktické frakce ve srovnání se systémem bez donoru elektronů [43].

PP je dále frakcionován podle molekulové hmotnosti pomocí gelové permeační chromatografie (GPC). Tato metoda je obecně používaná ke stanovení distribucí molekulových hmotností polymerů. Vzorek polydisperzního polymeru je promýván kolonou, naplněnou porézními kuličkami, a dělí se na složky podle velikosti molekul. Stěny pórů musí být inertní, tak aby se na nich makromolekuly neadsorbovaly. Tato metoda je založena na chromatografii rozdělovací, nikoliv adsorpční [44].

1.4 Rozpustnost PP

Náplní této kapitoly je stručné shrnutí základních zákonitostí a termodynamických vztahů platících při rozpouštění makromolekulárních látek.

Základní podmínkou rozpustnosti je, že $\Delta G_m > 0$, kde lze Gibbsovu energii míšení vyjádřit pomocí entalpie a entropie míšení vztahem $\Delta G_m = \Delta H_m - \Delta(TS_m)$ [44].

Protože entalpie u ideálního roztoku je nulová platí vztah $\Delta G_m = -\Delta(TS_m)$

$$\Delta G_m = -T\Delta S_m - S\Delta T_m, \text{ kde platí, že } T = \text{konst.}$$

pak platí vztah $\Delta G_m = -T\Delta S_m$

$$\Delta G_m = -T(S^R - S^N), \text{ kde } S^R > S^N \text{ a } S^R \text{ je entropie}$$

rozpuštěného, a S^N je entropie na začátku děje.

Pro míšení n_1 molů složky 1 a n_2 molů složky 2 ΔS_m dána vztahem $\Delta S_m = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2)$, kde R je universální plynová konstanta a φ_i jsou molární zlomky složek [45].

Pro ideální roztok platí vztah $\Delta G_m = RT(n_1 \cdot \ln \varphi_1 + n_2 \cdot \ln \varphi_2)$. U ideálního roztoku předpokládáme zcela nahodilé míšení. Pro směsi reálné však ΔH_m není nulové a míšení nemůže být zcela nahodilé, neboť vždy budou preferována uspořádání s větším zastoupením termodynamicky výhodnějších interakcí [2], proto v reálných roztocích pro G_m

platí tzv. Floryho-Hugginsova rovnice $\Delta G_m = RT \left(\underbrace{n_1 \cdot \ln \varphi_1 + n_2 \cdot \ln \varphi_2}_{\text{entropický člen}} + \underbrace{\chi \cdot n_1 \cdot \varphi_2}_{\text{entalpický člen}} \right)$, kde n_i

jsou látková množství, φ_i jsou molární zlomky složek a χ je interakční parametr.

$$\Delta H_m = k \cdot T \cdot \chi_1 \cdot n_1 \cdot \varphi_2, \text{ kde interakční parametr vyjádříme pomocí vztahu } \chi = \frac{z \cdot \Delta \varepsilon}{2k \cdot T},$$

kde z je koordinační číslo, kdy vstupuje jedna malá molekula do kontaktu se z sousedy. ε je energie spojená s těmito kontakty, k je Boltzmanova konstanta, T je teplota [1].

Pokud bude interakční parametr

- a) záporné, malé číslo pak rozpustnost bude podporovat a jedná se tedy o dobré rozpouštědlo
- b) kladné, velké číslo pak rozpustnost bude omezovat a jedná se tedy o špatné rozpouštědlo nebo srážedlo
- c) jedná-li se o číslo mezi a) a b) rozpustnost nebude nikterak ovlivňovat a bude se tedy jednat o θ -rozpouštědlo. [2]

Vzhledem k obtížnému zjišťování hodnoty interakčního parametru byl zaveden vztah mezi interakčním parametrem a parametrem rozpustnosti

$\chi = \frac{V_i}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 + \beta$, kde δ_1 je parametr rozpustnosti rozpouštědla, δ_2 značí parametr rozpustnosti rozpuštěné látky a $\beta \approx 0,35$ [44].

Parametr rozpustnosti získáme ze vztahu $\delta_i = \sqrt{\frac{E_{mi}}{V_{mi}}}$, kde E_{mi} je kohezní energie míšení i-té složky, která je rovna změně vnitřní energie U a může být tedy vypočtena z výparné entalpie [44].

Pokud má rozpouštědlo a rozpuštěná látka podobné parametry rozpustnosti tedy $\delta_1 = \delta_2$, pak se látka v rozpouštědle rozpouští. Významnou roli pro rozpustnost hraje molekulová hmotnost, což parametr rozpustnosti nebere v potaz.

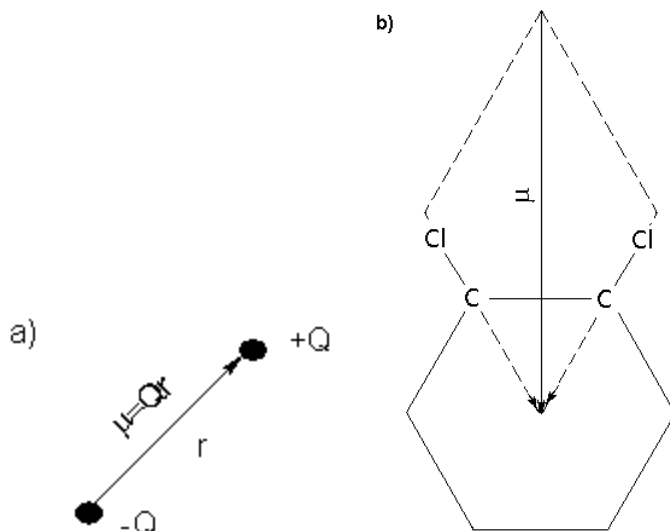
V této práci bude dále uvažován tzv. Hildebrandův rozpustnostní parametr [39]. V literatuře se dále používá tzv. Hansenův rozpustnostní parametr [49], jenž se skládá ze 3 složek: disperzní δ_D , polární δ_P a vodíkových můstků δ_{HB} .

Nekonečně dlouhé polymerní řetězce nelze prakticky rozpustit. Pokud máme nabobtnalý lineární polymer v rovnováze s čistým rozpouštědlem o jednotkové aktivitě nebo v případě vysokomolekulárního polymeru konečné délky ve velmi špatném rozpouštědle či srážedle o relativně vysoké hodnotě χ . Koncentrace polymeru ve zředěném roztoku je prakticky nulová a koncentraci nabobtnalého polymeru vyjádříme vztahem $\ln(1 - \phi_2^B) + (1 - r^{-1}) \cdot \phi_2^B + \chi \phi_2^B = 0$, kde index B označuje koncentrovanou polymerní fázi [2].

1.4 Dipólový moment

Vytvoří-li se vazba mezi dvěma atomy, jež se od sebe liší elektronegativitou, dojde k jistému nahromadění záporného náboje na elektronegativnějším atomu, čímž vznikne odpovídající přebytek kladného náboje na atomu elektropozitivnějším. Vazba pak představuje elektrický dipól, což je podle definice dvojice stejně velkých nábojů, jednoho kladného (+Q) a jednoho záporného (-Q), mezi nimiž je vzdálenost r . Dipól znázorněný na Obr. 5 je charakterizován svým dipólovým momentem μ , což je vektor o velikosti $Q \cdot r$, jehož směr je dán spojnicí obou nábojů, vedenou od záporného náboje ke kladnému. Dipól, který představují dva elementární náboje e^+ a e^- vzdálené od sebe 0,1 nm, má dipólový moment o velikosti $1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 10^{-10} \text{ m} = 16,0219 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ ($1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}^2$)

Jestliže víceatomová molekula obsahuje dvě či více vazeb, jež mají dipólový charakter, je výsledný dipólový moment molekuly dán vektorovým součtem dipólových momentů jednotlivých vazeb [29].



Obr. 5 a) definice dipólového momentu, b) vektorové sčítání momentů vazeb v molekule

K popisu polymerního materiálu je nezbytné znát jeho molekulovou hmotnost nebo stupeň polymerace či distribuci molekulových hmotností.

1.5 Molekulová hmotnost

Je zřejmé, že makromolekuly vzniklé při polyreakci nebudou mít všechny stejnou konečnou hmotnost m . Vždy zde bude existovat určité rozdělení (distribuce) hmotností makromolekul při níž pravděpodobnost W , že náhodně vybraná molekula bude mít hmotnost mezi m a $m + dm$, bude závislá na tom, o kterou hmotnost m přitom půjde. Tato nestejnost hmotnosti makromolekul způsobuje četné problémy při interpretaci některých vlastností makromolekul v roztoku [29].

Molekulovou hmotnost lze vypočítat na základě znalosti typu monomeru, stupně polymerace a typu koncových skupin řetězce. U PP homopolymeru existují řetězce složené pouze z propylenových segmentů $[-CH_2 - CH(CH_3)-]_n$. Pro řetězec o stupni polymerace n a molekulové hmotnosti M_n , které jsou spojeny s molekulovou hmotností polypropylenového monomeru M_{pr} , platí rovnice: $M_n = n \cdot M_{pr} = n \cdot 42 \text{ g/mol}$. Tato definice je dostatečná k charakterizaci stupně polymerace n [1].

Molekulové hmotnosti rozdělujeme podle jejich velikosti na

a) číselný průměr molekulové hmotnosti označovaný \overline{M}_n definovanému podle rovnice:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i \cdot M_i, \text{ kde } n_i \text{ je stupeň polymerace [1].}$$

b) hmotnostní průměr molekulové hmotnosti \overline{M}_w , který je definován rovnicí:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^2}{\sum_i N_i \cdot M_i} = \sum_i w_i \cdot M_i,$$

kde w_i je hmotnostní frakce molekul s molekulovou hmotností M_i [1].

c) z - průměr molekulových hmotností, která je dána rovnicí:
$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^3}{\sum_i N_i \cdot M_i^2}.$$

Polymer se stejnými molekulovými hmotnostmi, tj. že $\overline{M}_n, \overline{M}_w$ a \overline{M}_z jsou identické, by byl monodisperzní. Více obvyklé jsou však situace, kde molekulové hmotnosti nejsou stejné a platí, že $\overline{M}_n < \overline{M}_w < \overline{M}_z$. Všechny tyto průměrné hodnoty jsou určeny pomocí GPC [1].

1.6 Index lomu

Index lomu určité látky je závislý jednak na její konstituci, jednak na teplotě a na vlnové délce použitého světla. Udává se obvykle pro žlutou sodíkovou čáru D o vlnové délce mezi hodnotami 588,997 - 589,593 nm. Vlnová délka měřena na vzduchu při 15 °C a tlaku 1,013·10⁵ Pa[41]. Podle Snellova zákona je index lomu vyjádřen jako poměr sinu úhlu dopadu k sinu úhlu lomu: $n = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2}$ [29].

1.7. Viskozita

U roztoků makromolekulárních látek závisí viskozita na velikostech a tvarech molekul v roztoku. Pro případ rigidních kulových částic ve zředěném roztoku odvozena rovnice:

$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} \frac{\frac{\eta}{\eta^*} - 1}{\varphi} = 2,5, \text{ kde } \eta \text{ je viskozita roztoku, } \eta^* \text{ označuje viskozitu čistého rozpouštědla a}$$

φ je roven objemovému zlomku, který v roztoku zaujímají částice rozpuštěné látky. Podíl $\frac{\eta}{\eta^*}$

se nazývá relativní viskozita; výraz $\frac{\eta}{\eta^*} - 1$ představuje specifickou viskozitu a udává relativní zvýšení viskozity vyvolané rozpuštěnými částicemi.

Předešlá rovnice byla rozšířena i na částice tvaru rotačního elipsoidu a to tím, že byla

přepsána ve tvaru $\lim_{\varphi \rightarrow 0} \frac{\frac{\eta}{\eta^*} - 1}{\varphi} = \nu$, kde hodnota ν souvisí s poměrem délek os elipsoidu.

Jelikož přímé měření objemového zlomku φ činí obtíže používáme často výrazu:

$$[\eta] = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\frac{\eta}{\eta^*} - 1}{\rho} = \nu, \text{ kde } \rho \text{ značí hmotnostní koncentraci. } [\eta] \text{ definované rovnicí se označuje}$$

limitní viskózní číslo.

Stanovení molární hmotnosti M zkoumaných látek z viskozity jejich roztoků se obvykle opírá o použití semiempirických vzorců, jako je například vzorec navržený Staudingerem

$$[\eta] = K \cdot M$$

Obecnější vztah, který navrhli Mark a Houwink, má tvar $[\eta] = K \cdot M^\alpha$

Podle této rovnice by měl být logaritmus veličiny $[\eta]$ lineární funkcí logaritmu molární hmotnosti M. Uvedený vztah platí, pro danou dvojici polymer-rozpouštědlo, docela dobře, pokud je hodnota M větší než 30 kg·mol⁻¹. Pro ohebná klubka je α blízké hodnotě 2. Jakmile tedy jednou známe průběh této křivky pro daný typ soustavy polymer-rozpouštědlo, můžeme měřením viskozity využít ke stanovení molární hmotnosti zkoumaných vzorků [29].

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Materiál a metody

Použité chemikálie:

Tab.1 Charakterizace použitých rozpouštědel

Rozpouštědlo	vzorec	čistota	výrobce	bezpečnost
benzen	C ₆ H ₆	p.a.	Balex	F - vysoce hořlavý T - toxický
chlorbenzen	C ₆ H ₅ Cl	99 %	Acros organics	Xn- zdraví škodlivý N - nebezpečný pro životní prostředí
cyklohexan	C ₆ H ₁₂	p.a.	Lach-Ner	F - vysoce hořlavý Xn - zdraví škodlivý N - nebezpečný pro životní prostředí
dekalín (dekahydronaftalen)	C ₁₀ H ₁₈	p.a.	Merck	Xn - zdraví škodlivý C - žíravý
1.2-dichlorbenzen	C ₆ H ₄ Cl ₂	99 %	Acros organics	Xn - zdraví škodlivý N - nebezpečný pro životní prostředí
ethylbenzen	C ₈ H ₁₀		Sigma aldrich	F - vysoce hořlavý Xn - zdraví škodlivý
heptan	C ₇ H ₁₆	p.a.	Lach-Ner	F - vysoce hořlavý Xn - zdraví škodlivý N - nebezpečný pro životní prostředí
hexan	C ₆ H ₁₄	p.a.	Lach-Ner	F - vysoce hořlavý Xn - zdraví škodlivý N - nebezpečný pro životní prostředí
hex-1-en	C ₆ H ₁₂	97 %	Aldrich	F - vysoce hořlavý Xi - Dráždivý
oktan	C ₈ H ₁₈	97 %	Lach-Ner	F - vysoce hořlavý Xn - zdraví škodlivý N - nebezpečný pro životní prostředí
pentan	C ₅ H ₁₂	p.a.	Lach-Ner	F+ - extrémně hořlavý Xn - zdraví škodlivý N - nebezpečný pro životní prostředí
toluen	C ₇ H ₈	p.a.	Lach-Ner	Xn - zdraví škodlivý F - vysoce hořlavý
m - xylen	C ₈ H ₁₀	99 %	Lach-Ner	Xn - zdraví škodlivý
o - xylen	C ₈ H ₁₀	p.a.	Lach-Ner	Xn - zdraví škodlivý
p - xylen	C ₈ H ₁₀	p.a.	Merck	Xn - zdraví škodlivý

Studované vzorky PP:

Polypropylen-Etalon Mosten 58.412, v. 432/98 ve formě granulátu s indexem toku taveniny 3,1 g/10 min (21 N, 230 °C) byl vyroben na výrobně PP v a.s. Chemopetrol Litvínov.

PP vzorek H910G50 byl připraven v PIB polymerací propylenu v plynné fázi v 50 l reaktoru na nosičovém Zieglerově-Nattově katalyzátoru Z-3S a alkylaluminiovém kokatalyzátoru při poměru Al/Ti = 120 mol/mol za nepřítomnosti silanu s výtěžkem prášku 10,3 kg. Podmínky polymerace: navážka katalyzátoru 266 mg, dávkování vodíku 500 mmol, teplota polymerace 75 °C, tlak 2,2 MPa a doba polymerace 3 h. Index toku PP IT(21 N, 230 °C) = 13,8 g/10 min.

PP vzorek H420G50 byl připraven v PIB za stejných podmínek s výjimkou navážky katalyzátoru 268 mg a dobou polymerace 1 h. Výtěžek byl 5,3 kg a IT(21 N, 230 °C) = 22,5 g/10 min.

Fyzikální vlastnosti rozpouštědel

Tab.2 Fyzikální vlastnosti rozpouštědel [26]

Rozpouštědlo	MH [g/mol]	μ Dipól. moment [D]	T_v Teplota varu [°C]	ρ Hustota [g/mL]	δH Hildebrandův rozpustnostní parametr [MPa ^{1/2}]	η Viskozita [mPa.s]	n Index lomu [-]
benzen	78,112	0	80,1	0,8765 ²⁰	18,8	0,604	1,5011 ²⁰
chlorbenzen	112,557	1,69	131,7	1,1058 ²⁰	19,4	0,753	1,5241 ²⁰
cyklohexan	84,159	0	80,7	0,7739 ²⁵	16,8	0,894	1,4235 ²⁵
cis,trans-dekalin	138,25	0	191,0	0,8812 ^{22,5}	17,8	2,494	1,47525 ²⁰
1,2-dichlorbenzen	147,002	2,5	179,0	1,3059 ²⁰	20,5	1,324	1,5515 ²⁰
ethylbenzen	106,165	0,59	136,2	0,8626 ²⁵	18,0	0,631	1,4959 ²⁰
heptan	100,202	0	98,4	0,6795 ²⁵	15,2	0,387	1,3855 ²⁵
hexan	86,175	0	68,7	0,6606 ²⁵	14,9	0,300	1,3727 ²⁵
hex-1-en	84,159	0,34*	63,3	0,6685 ²⁵	14,9	0,252	1,3852 ²⁵
oktan	114,229	0	125,7	0,6986 ²⁵	15,5	0,508	1,3944 ²⁵
pentan	72,149	0	36,1	0,6262 ²⁰	14,5	0,224	1,3575 ²⁰
toluen	92,139	0,37	110,6	0,8668 ²⁰	18,2	0,560	1,4961 ²⁰
o-xylen	106,165	0,45	144,4	0,8802 ¹⁰	18,4	0,760	1,5055 ²⁰
m-xylen	106,165	0,30*	139,1	0,8596 ²⁵	18,0	0,581	1,4972 ¹⁰
p-xylen	106,165	0	138,4	0,8566 ²⁵	18,0	0,603	1,4958 ²⁰

Horní index značí teplotu, při které byly fyzikální vlastnosti měřeny

* Použity tabulky [27]

2.1.1 Extrakční metody

a) Extrakce při bodu varu extrahovadla za atmosférického tlaku

Zkouška je prováděna v souladu s mezinárodní normou ISO 6427: 2002). Metoda je založena na stanovení frakce polypropylenu, která je rozpustná (extrahovatelná) ve vroucím rozpouštědle. Stanovení bylo provedeno v průtočném extraktoru typu Kumagawa (Obr. 6). Do vysušené frity bylo naváženo 5 -10 g polypropylenového prášku. Frita se vzorkem byla umístěna do extraktoru, následně bylo rozpouštědlo přivedeno k varu a bylo ponecháno refluxovat po dobu 8 h. Nezbytnou podmínkou účinné extrakce bylo trvalé udržování hladiny rozpouštědla nad vrstvou PP prášku ve fritě. Po ukončení extrakce byla frita s nerozpuštěným materiálem ochlazená na laboratorní teplotu a dále byla sušena do konstantní hmotnosti ve vakuové sušárně při teplotě 70 °C za tlaku 1 kPa po dobu 2 h. Vyextrahovaný podíl polymeru byl vypočítán podle rovnice [16]:

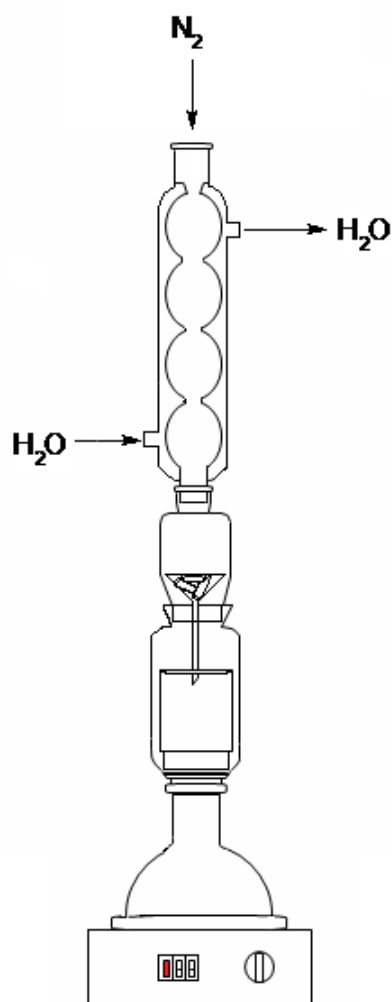
$$E.P.[\%] = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100,$$

m_1 ... hmotnost frity spolu s naváženým polymerem

m_2 ... hmotnost frity s naváženým polymerem po extrakci

m ... hmotnost frity

E.P. ...extrahovaný podíl



Obr. 6 Schéma průtočného extraktoru typu Kumagawa

b) Extrakce vřoucím rozpouštědlem při teplotě 36 °C za nízkého tlaku

Principem metody je stanovení frakce polypropylenu, která se rozpouští ve vřoucím rozpouštědle při snížené teplotě a tlaku. Byla zvolena teplota odpovídající teplotě varu pentanu za atmosférického tlaku cca 36 °C. Stanovuje se procentuální obsah extrahovatelných podílů v polypropylenovém prášku, vyextrahovaném rozpouštědlem. Stanovení bylo prováděno v extraktoru typu Kumagawa za konstantního podtlaku, nastaveného tak, aby dané rozpouštědlo vřelo při teplotě 36 °C (Obr. 7). Teplota extrakce byla regulována regulátorem KS90, tlak v aparatuře byl udržován pomocí olejové vývěvy a akumulárního zásobníku o objemu 200 l. Tlak rozpouštědel vřoucích při teplotě 36 °C byl vypočítán pomocí koeficientů Antoineovy rovnice (Tab. 3).

Do frity byl navážen PP vzorek o hmotnosti 10 – 30 g, tak aby ve výsledku byl odparek > 0.4 g. Varná baňka extraktoru obsahovala zabudovaný termočlánek (EMQSS-04OU-12) a kapiláru pro přívod vzduchu, aby nedocházelo k utajenému varu, a byla umístěna do speciálně upraveného topného hnízda. Topné hnízdo mělo z bezpečnostních důvodů odpojené vypínače a bimetalový regulátor. Aparatura byla napojena k vodnímu chladiči a evakuovanému 200 l zásobníku. Zásobník byl připojen přes vymrazovací nádobu (kapalný dusík) k rotační olejové vývěvě. Topné hnízdo bylo dále zapojeno na regulátor teploty KS90

s připojeným termočlánkem umístěným ve varné baňce. Po dosažení požadované teploty 36 °C ve varné baňce byla aparatura evakuována postupným otevřením ventilu na zásobníku za narůstající intenzity varu. Ustálený var byl regulován pomocí zavzdušňovacího ventilu. Mezi zásobníkem a vymrazovací nádobou byl umístěn regulační ventil, pomocí kterého byl udržován tlak vhodný pro optimální průtok kapaliny fritou. Podmínkou účinné extrakce bylo trvalé udržování hladiny rozpouštědla nad vrstvou PP prášku ve fritě. Extrakce byla prováděna po dobu 8 h. Po této době přestala být baňka zahřívána a po uzavření ventilu k 200 l zásobníku byla aparatura zavzdušněna. Frita s extrahovaným vzorkem byla vyjmuta, ochlazená na laboratorní teplotu a poté vysušena do konstantní hmotnosti ve vakuové sušárně při teplotě 70 °C za tlaku 1 kPa po dobu 2 h [16]. Při experimentu bylo nezbytné dodržovat zásady bezpečnosti práce z důvodu nebezpečí imploze aparatury následované vylitím rozpouštědla do topných elementů hnízda. Po proběhnutí reakce byl vypočítán procentuální podíl polymeru rozpuštěného v rozpouštědle podle rovnice [16]:

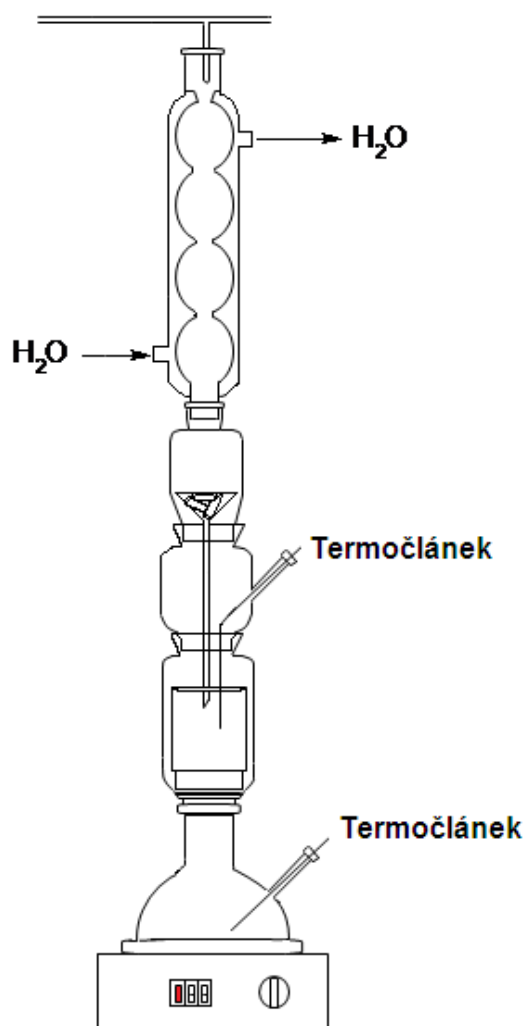
$$E.P.[\%] = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100,$$

m_1 ... hmotnost frity spolu s naváženým polymerem

m_2 ... hmotnost frity s naváženým polymerem po extrakci

m ... hmotnost frity

E.P. ...extrahovaný podíl



Obr. 7 Schéma extraktoru pro extrakci vroucím rozpouštědlem při snížené teplotě a tlaku

Tab.3 Parametry Antoineovy rovnice a vypočítané tlaky nasycených par rozpouštědel pro teploty 140 °C a 36 °C

Rozpouštědlo	A	B	C	tlak při 140 °C [kPa]	tlak při 36 °C [kPa]
benzen	6,90565	1211,03	220,790	472,0	20,6
chlorbenzen	6,97810	1431,05	217,560	126,1	2,9
cyklohexan	6,84130	1201,53	222,647	449,8	20,9
cis,trans-dekalin	6,86605	1579,57	204,826	25,7	0,3
1.2-dichlorbenzen	7,07030	1649,55	213,320	33,6	0,4
ethylbenzen	6,95719	1424,26	213,206	112,1	2,3
heptan	6,89385	1264,37	216,636	297,5	10,3
hexan	6,87024	1168,72	224,210	611,3	31,9
hex-1-en	6,86572	1152,97	225,849	690,4	38,7
m-xylen	7,00908	1462,27	215,105	103,8	2,0
o-xylen	6,99891	1474,68	213,686	90,0	1,7
p-xylen	6,99052	1453,43	215,307	105,9	2,1
oktan	6,90940	1349,82	209,385	148,2	3,4
pentan	6,87632	1075,78	233,205	1314,3	101,2
toluen	6,95464	1344,80	219,482	218,1	6,5
cis - dekalin	6,87529	1594,46	203,392	22,7	0,2
trans-dekalin	6,85681	1564,68	206,259	29,0	0,3

Tlak nasycených par při 36 °C byl vypočítán podle Antoineovy rovnice $P = 10^{A-B/(T+C)}$, kde A, B, C jsou konstanty Antoineovy rovnice [28], T je teplota ve °C. Takto vypočítaný tlak má jednotku mm Hg, což není jednotka SI, proto je tento tlak ještě přepočítán dle $1\text{mmHg} = 0,1333224\text{ kPa}$.

2.1.2 Rozpustnostní metody

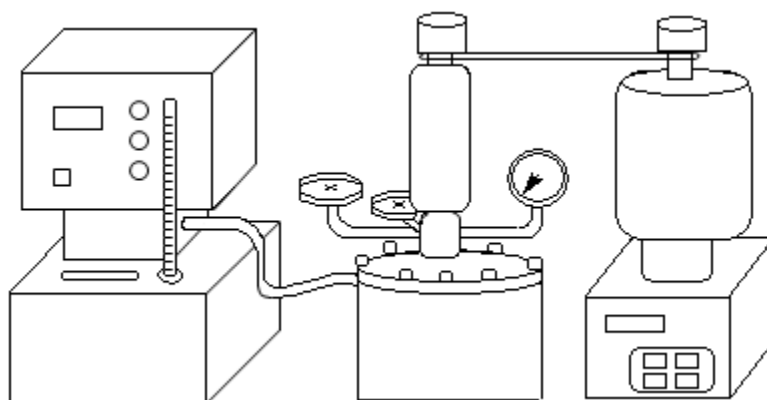
a) Stanovení rozpustnosti polymeru v nízkovroucích rozpouštědlech

Metoda je založena na stanovení frakce polypropylenu, která zůstává rozpuštěna po ochlazení 1 % roztoku polypropylenu v nízkovroucím rozpouštědle. Tento roztok je připraven mícháním polymeru v kapalném rozpouštědle při 140 °C při různých tlacích (v závislosti na Antoineově rovnici jak je vidět v Tab.3) a následným ochlazením na teplotu 23 °C. Stanovení bylo prováděno ve speciálním tlakovém reaktoru z nerez oceli (Obr. 8). Do reaktoru o objemu 2 l vybaveného olejovým termostatem bylo nadávkováno 10 g polypropylenu a 1000 ml určitého rozpouštědla. Do drážky v přírubě tlakové nádoby bylo vloženo těsnění, přiklopeno víkem a příruba utažena matkami. Po utěsnění byla směs za laboratorní teploty profoukávána dusíkem po dobu cca 30 min. Po této době byl vstup a výstup dusíku uzavřen a reaktor byl vyhřát na teplotu 140 °C při pomalém míchání spirálovým nerezovým míchadlem řízeném elektrickým otáčkoměrem při cca 5 ot/min. Po cca 30 min temperování reaktoru při teplotě 140 °C bylo zahřívání zastaveno a obsah reaktoru byl rychle ochlazen na teplotu 23 °C pomocí chlazení termostatu vodou. Po ochlazení byla suspenze polymeru převedena do Erlenmayerovy baňky a ta vložena na 30 min do vodní lázně udržované při

teplotě 23 °C. Pevná látka byla odfiltrována na filtračním papíru (KA 2, průměr zrn 8 μm). Byla stanovena hmotnost roztoku odebraného z reaktoru včetně filtrátu. Rozpouštědlo bylo odpařeno na zvážené misce umístěné na vodní parní lázni o teplotě 100 °C pod průtokem dusíku. Miska s odpařeným rozpustným podílem a pevný podíl na filtračním papíru byly sušeny do konstantní hmotnosti ve vakuové sušárně při teplotě 70 °C za tlaku 1 kPa po dobu 2 h, čímž byl stanoven odparek. Rozpustný podíl byl spočítán podle rovnice:

$$A.S.[\%] = \left(\frac{B}{C} \right) \cdot 100, \text{ kde } B \text{ je hmotnost odparku a } C \text{ označuje hmotnost vzorku [17].}$$

Pozn.: Po proběhnutí cyklu rozpouštění a ochlazení docházelo ve většině případů k samovolnému rozdělení rozpustné a nerozpustné frakce. Nerozpustná frakce byla typicky namotána na míchadle a někdy na stěnách reaktoru. Rozpustná část zůstala ve formě roztoku v reaktoru. Nerozpustná část byla na filtračním papíru opláchnuta rozpouštědlem a sušena ve vakuové sušárně do konstantní hmotnosti (70 °C po dobu 2 h).



Obr. 8 Schéma celkové aparatury včetně reaktoru

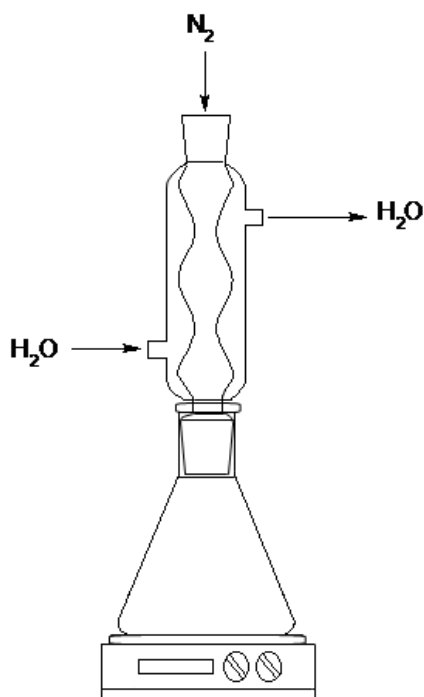
b) Stanovení rozpustnosti polypropylenu ve výše vroucích rozpouštědlech při laboratorní teplotě

Byla stanovena rozpustnost v následujících výše vroucích rozpouštědlech: o-, m- a p-xylen, dekalín, ethylbenzen, ... (viz Tab. 6). Zkouška je založena na mezinárodní normě ISO 16152:2005. Stanovuje se frakce PP, která zůstává rozpuštěná po ochlazení 1 % roztoku polypropylenu v xylenu na laboratorní teplotu (23 °C). Do 200 ml Erlenmayerovy baňky bylo naváženo 1,25 g polypropylenu a odměřeno 125 ml xylenu. Baňka se směsí a míchadlem byla napojena na zpětný chladič (Obr. 9). Za stálého míchání byl obsah uveden k varu na vyhřívané ploše magnetické míchačky. Směs byla refluxována za stálého míchání po dobu 60 min pod krycím proudem dusíku. Vzniklý dokonalý roztok PP byl poté ponechán v digestoři samovolně chladnout po dobu 20 min, dále byla baňka umístěna do míchané vodní lázně termostatu, kde byla ponechána při 23 °C po dobu 1 h.

Obsah Erlenmayerovy baňky byl dále homogenizován intenzivním mícháním na elektromagnetické míchačce cca 15 min. Polymerní gel se odstředěním oddělil od rozpuštěné frakce. Odstřeďování probíhalo po dobu 1 h v odstředivce s temperačním režimem při počtu otáček 4 000 ot./min a teplotě 23 °C. Oddělený roztok byl filtrován přes skládaný filtrační papír (KA 2, průměr zrn 8 μm) do předem zvážené odpařovací misky. Filtrát byl odpařen na vodní lázni pod průtokem dusíku do sucha. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti ve vakuové sušárně při teplotě 105 °C a tlaku 1 kPa po dobu 2 h [17]. Podíl rozpustný v xylenu byl spočítán podle rovnice:

$$\text{X.S. [\%]} = \left((B - (E - F) / D \cdot (B + C)) \cdot \frac{H}{C} \right) \cdot 100,$$

kde B je hmotnost rozpouštědla; C – hmotnost extrahovaného vzorku; D – hmotnost alikvotního podílu, který je odstředován; E – hmotnost nádoby před odstředěním; F – hmotnost nádoby po odstředění; G – hmotnost filtrátu, který je odpařován; H – hmotnost odparku.



Obr. 9 Aparatura pro stanovení rozpustnosti PP ve výše vřoucích rozpouštědlech

2.2 Charakterizace připravených vzorků

2.2.1 Analýzy složení extrahovatelných a rozpustných podílů

Zkoumaný homopolymer H910G50 byl separován na nerozpustné a rozpustné části výše popsanými extrakčními a rozpustnostními metodami. Strukturální parametry frakcí polypropylenu byly stanoveny pomocí metod DSC, ¹³C-NMR a GPC.

a) Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Pomocí této metody byly určeny teploty tání a stupeň krystalinity původního vzorku PP a jeho frakcí. Tato metoda byla prováděna na přístroji Perken–Elmer 7. Analyzovaný vzorek (cca 4 mg) byl navážen do hliníkové nádoby, uzavřen víčkem a vložen do měřicí cely. Polypropylenový vzorek byl měřen v intervalu 50 - 200 °C, případně 10 - 200 °C, při rychlosti ohřevu i chlazení 10 °C/min. Po dosažení teploty 200 °C byl při této teplotě 10 min temperován a poté byl stejnou rychlostí ochlazován na 10 °C, načež se celý cyklus tání a krystalizace opakoval. Dva teplotní cykly byly prováděny proto, aby výsledky nebyly ovlivněny teplotní historií vzorku. Za tím účelem byla vyhodnocována 1. krystalizace a 2. tání.

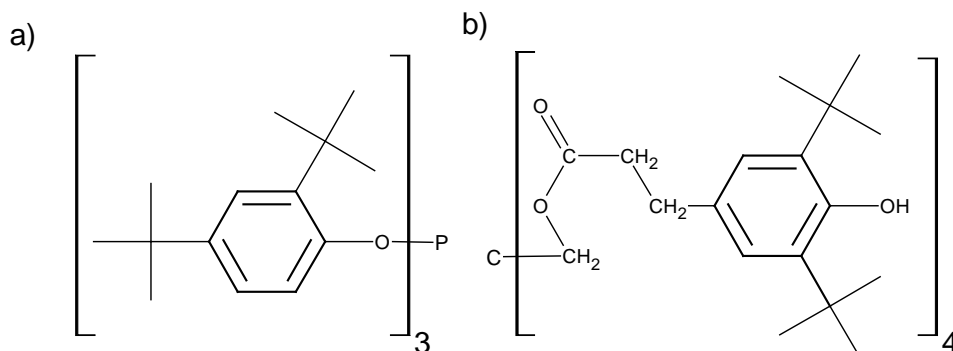
Z grafického vyjádření DSC bylo vyhodnoceno maximum píku 1. krystalizace a označeno jako teplota krystalizace T_c [°C], plocha pod touto křivkou vyjadřuje entalpii krystalizace a byla označena ΔH_c [J/g]. Dále bylo vyhodnoceno maximum píku 2. tání, označeno jako teplota tání T_m [°C], plocha pod touto křivkou byla označena jako entalpie tání ΔH_m [J/g] [18].

b) Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie (^{13}C - NMR)

Touto metodou byla stanovena takticita vzorků polypropylenu. ^{13}C -NMR. Analýza byla provedena na spektrometru Bruker DRX 500 na Přírodovědecké fakultě MU Brno. Před měřením bylo zapotřebí vzorek stabilizovat. Stabilizace byla prováděna za sucha intenzivním promícháním vzorku polypropylenu s 0,5 % Irganoxu B225 (je směsí Irgafosu 168 a Irganoxu 1010 viz. Obr. 10) a 0,15 % stearátu vápenatého. Takto připravený vzorek byl vložen do skleněné NMR kyvety o vnitřním průměru 10 mm, převrstven 0,4 ml benzenu- d_6 a 1,7 ml 1,2,4-trichlorbenzenu a byl rozpouštěn zpočátku za občasného promíchávání v ochranné atmosféře dusíku při teplotě 130 °C po dobu 8 h.

Měření probíhalo za podmínek: šířka pulsu 77°, pulsní interval 5 s a teploty 125 °C [19]. Počet akumulací min. 2000 scanů, aby výsledný poměr signál/šum byl min. 5000 : 1, vztaženo na izotaktickou pentádu mmmm s chem. posunem 21,78 ppm. Šířka spektra byla nastavena na 175 (40) ppm, parametr LB 0,5 Hz. Spektra byla měřena s minimální rotací kyvety a byl použit dekapling typu Waltz.

^{13}C -NMR spektrum stereoregulárního PP obsahuje nejméně devět jasně rozlišených rezonančních píků uhlíků methylových skupin, které jsou přiřazeny různým sekvencím pentád



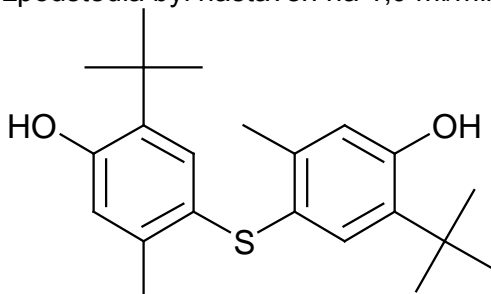
Obr. 10 Irganox B225 : a) Irgafos 168 b) Irganox 1010

c) Gelová permeační chromatografie (GPC)

Touto metodou jsou získány distribuce molekulových hmotností vyjádřené indexem polydisperzity (M_w/M_n) a průměry M_n , M_w , M_z . Měření bylo prováděno na gelovém chromatografu PL-GPC 220 (Polymer Laboratories, Velká Británie) vybaveném RI detektorem a viskozimetrickým detektorem (220R Viscotek). K měření byla použita sada 3 kolon PL gel 10 μm Mixed - B o rozměrech 300 \times 7,5 mm dělicích v oblasti molekulové hmotnosti $10^3 - 10^7$.

Byla použita mobilní fáze 1,2,4-trichlorbenzen s 0,025 % stabilizátoru Santonox R (Obr.11) ($\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}$; $M = 358$). Do skleněné zábrusové nádoby bylo naváženo 10 - 13 mg vzorku PP a z byrety doplněno rozpouštědlem, tak aby vznikl při 23 °C 0,05 % (w/v) roztok.

Obsah baňky byl zahříván 4 h v bločku při teplotě 150 °C za občasného protřepávání. Poté byl roztok zfiltrován pomocí tlakového filtračního zařízení přes azbestový filtr o porositě 0,45 µm do vzorkových nádobek o objemu 2 ml. Nádobky byly uzavřeny víčkem s teflonovou folií o tloušťce 0,3 mm a vloženy do vyhřátého autosampleru. V programu PL-GPC Control byly nastaveny pracovní parametry. Teplota kolonového prostoru byla nastavena na 160 °C, pro teplotu autosampleru byla nastavena hodnota hot zone 160 °C a warm zone 90 °C a průtok rozpouštědla byl nastaven na 1,0 ml/min.



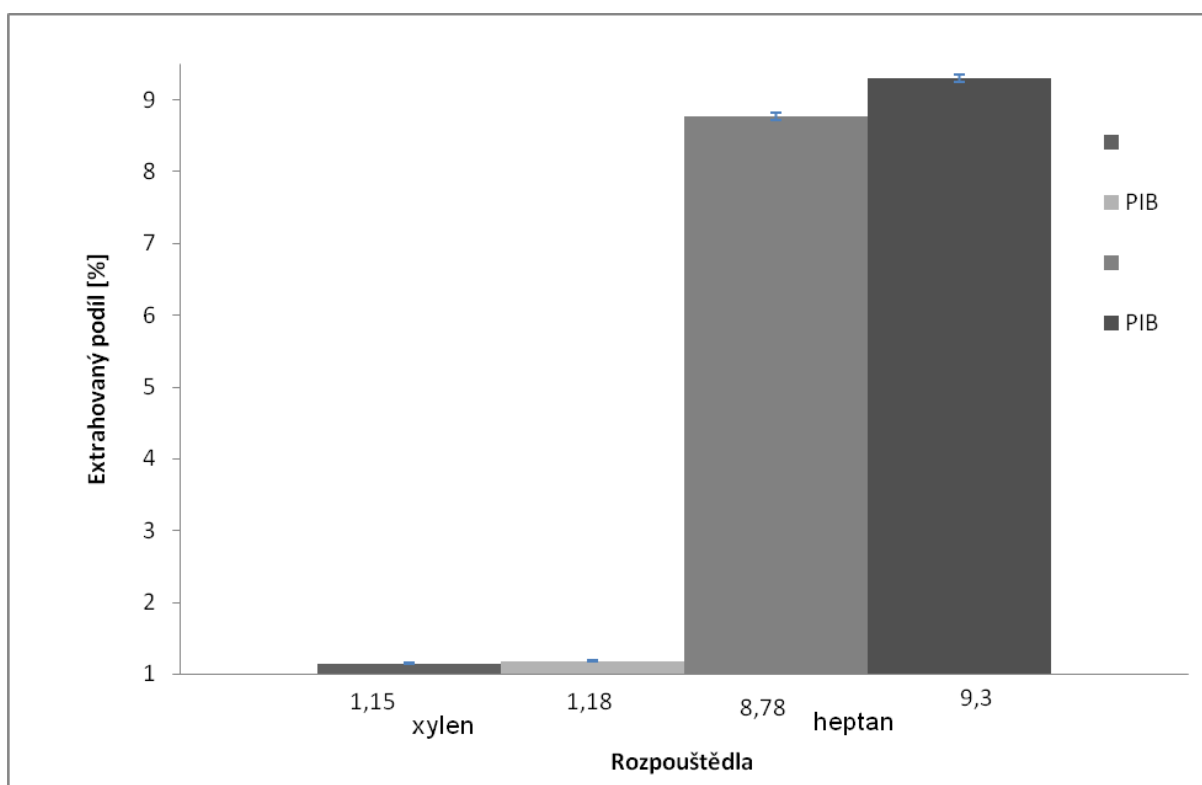
Obr. 11 *Struktura Santonox R - 4,4'-sulfanylbis (6-tert-butyl-m-kresol)*

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Ověření reprodukovatelnost rozpustnosti a extrakční metody

Před zahájením série experimentů byla nejprve ověřena reprodukovatelnost rozpustnosti metody na referenčním vzorku PP Etalon (Etalon Mosten 58.412, v. 432/98) v o-xylenu. Hodnota rozpustného podílu XS = 1,15 % (xylene solubles) získaná ze dvou nezávislých experimentů uspokojivě korelovala s ověřenými výsledky poskytnutými společností PIB.

Extrakční metoda vroucím heptanem byla prověřena na vzorku homopolymeru H420G50. Hodnota extrahovaného podílu HS = 8,82 % určená ze dvou nezávislých stanovení byla blízka ověřenému výsledku 9,3 %. Srovnání podílů vyextrahovaných frakcí je znázorněno na Obr. 12. Výsledky jsou shrnuty v tab. 4.



Obr. 12 Ověření reprodukovatelnosti rozpustnosti a extrakční metody

Tab.4 Ověření standardní rozpustnosti metody (podmínky dle ISO 6427 (1992)) a standardní extrakční metody (podmínky dle ISO 9113 (1986))

Rozpouštědlo	Materiál	Hmotnost vzorku [g]	Odparek [g]	E.P. [%]	E.P. průměr [%]	Směrodatná odchylka [%]
o-Xylen	Etalon	1,2499	0,0083	1,15	1,15	0,01
o-Xylen	Etalon	1,2476	0,0079	1,14		
Heptan	Etalon	5,0020	0,0878	8,78	8,82	0,05
Heptan	Etalon	5,0017	0,0886	8,86		

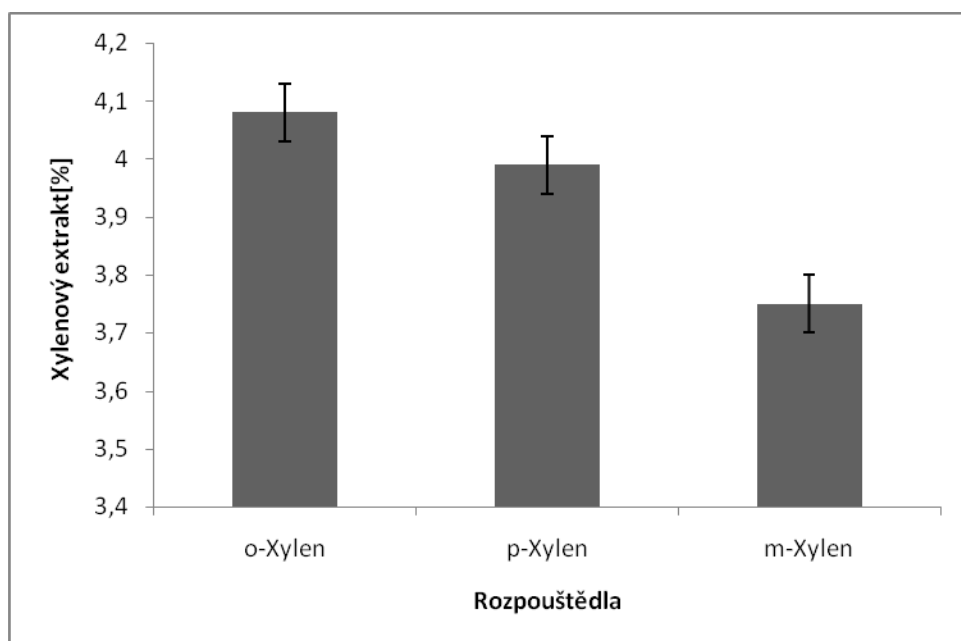
Pro stanovení rozpustných PP frakcí byl podle normy ISO 6427:1982 dříve používán o-xylen. Podle nové normy ISO 16152:2005 se začal používat pro stanovení rozpustnosti PP p-xylen. Byla tedy provedena série experimentů za účelem porovnání vlivu konkrétního izomeru xylenů na kvantitu rozpuštěného podílu. Xylenový extrakt představovala frakce, která zůstala rozpuštěna po ochlazení 1 % roztoku PP (vzorek H910), připraveného mícháním v reaktoru při 140 °C na teplotu 23 °C. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 5 a přehledně na Obr. 13. V sérii (o-xylen – m-xylen – p-xylen) extrahoval nejnižší podíl m-xylen, pravděpodobně z důvodu nižší interakce molekul PP s molekulami m-xylenů. Přesný mechanismus této interakce není znám; podle výsledků DSC (Tab.17) a ¹³C-NMR (Tab.14) má podíl PP rozpustný v m-xylenů vyšší krystalinitu a vyšší stereoregularitu a lze tedy usuzovat na nižší kompatibilitu m-xylenů s ataktickými řetězci a vyšší kompatibilitu s izotaktickými řetězci.

Tab.5 Výsledky stanovení rozpustnosti hodnoceného vzorku PP H910 v xylenech

Rozpouštědlo	Hmotnost vzorku [g]	Odparek [g]	XS [%]	XS Průměr [%]	Směrodatná odchylka* [%]
o-Xylen	1,2533	0,0309	4,05		
o-Xylen	1,2503	0,0327	4,01	4,08	0,09
o-Xylen	1,2543	0,0319	4,04		
o-Xylen	1,2505	0,0315	4,22		
p-Xylen	1,2524	0,0288	3,93		
p-Xylen	1,2513	0,0292	3,98	3,99	0,05
p-Xylen	1,2523	0,0306	4,03		
p-Xylen	1,2520	0,0303	4,03		
m-Xylen	1,2598	0,0292	3,72		
m-Xylen	1,2526	0,0274	3,72	3,75	0,03
m-Xylen	1,2572	0,0283	3,77		
m-Xylen	1,2528	0,0291	3,78		

*Směrodatná odchylka byla vypočítaná podle vzorce

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad x_i - \text{naměřená hodnota}, \quad \bar{x} - \text{aritmetický průměr}, \quad n - \text{počet měření}.$$



Obr. 13 Stanovení rozpustnosti hodnoceného vzorku PP H910 v jednotlivých frakcích xylenu

3.2 Stanovení rozpustnosti PP v sérii rozpouštědel

V rámci rozpustnostní metody (kapitola 2.1.2) byl vzorek polypropylenu (H910) dokonale rozpuštěn při 140 °C v sérii několika alifatických a aromatických rozpouštědel (pentan - hexan - cyklohexan - hex-1-en - benzen - heptan - oktan - toluen - ethylbenzen - o-xylen - m-xylen - p-xylen - dekalin - chlorbenzen - 1,2-dichlorbenzen). Po zchlazení roztoku na laboratorní teplotu byly izolovány rozpustné a nerozpustné podíly (Tab. 6).

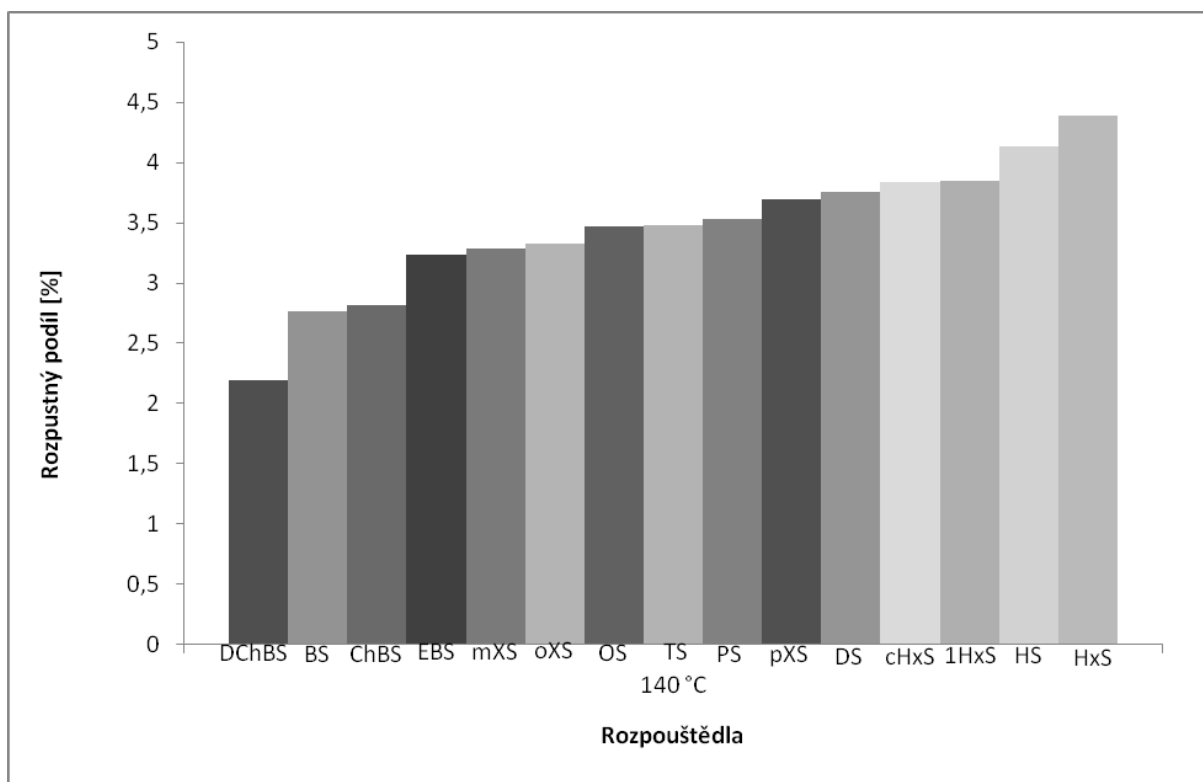
Série experimentů byla vedena se záměrem zjistit, jakou roli hraje charakter rozpouštědla při stejné teplotě rozpouštění v reaktoru.

Tab.6 Výsledky stanovení rozpustnosti PP v sérii rozpouštědel, hmotnost vzorku PP 10g

Rozpouštědlo	Odparek [g]	Nerozpustná frakce [g]	Rozpustný podíl [%]
1,2-Dichlorbenzen (DChBS)	0,221	8,402	2,19
Benzen (BS)	0,276	9,396	2,76
Chlorbenzen (ChBS)	0,282	9,376	2,82
Ethylbenzen (EBS)	0,324	9,534	3,24
m-Xylen (mXS)	0,329	7,905	3,28
o-Xylen (oXS)	0,332	8,607	3,32
Oktan (OS)	0,347	9,302	3,47
Toluen (TS)	0,348	9,176	3,47
Pentan* (PS)	0,368	9,522	3,68
Pentan* (PS)	0,354	9,523	3,54
Pentan* (PS)	0,337	9,262	3,36
p-Xylen (pXS)	0,369	9,198	3,69
Dekalin (DS)	0,376	8,999	3,75
Cyklohexan (cHXS)	0,384	8,755	3,84
Hex-1-en (1HxS)	0,385	9,505	3,85
Heptan (HS)	0,414	-	4,13
Hexan (HxS)	0,439	9,486	4,39

*Opakované stanovení rozpustnosti vzorku v pentanu poskytlo střední hodnotu 3.53 % a směr. odchylku 0.16 %.

Srovnání rozpustných podílů na Obr. 14 ukazuje, že podíl rozpustné frakce je nevyšší při použití uhlovodíků s šesti a sedmi atomy uhlíku v řetězci (cyklohexan \approx hex-1-en < heptan < hexan). Pravděpodobně je tento jev způsoben podobnými parametry rozpustnosti polypropylenu a rozpouštědel (cyklohexan, hex-1-en, heptan a hexan). Hildebrandův rozpustnostní parametr toto sice nenaznačuje (viz Tab. 2 a Obr. 26), Hansenův rozpustnostní parametr [49] však dosahuje minimálních hodnot u hexanu a heptanu a korelace rozpustnosti PP v alifatických uhlovodících s tímto rozpustnostním parametrem je silnější než s Hildebrandovým parametrem.



Obr. 14 Výsledky stanovení rozpustnosti PP v sérii rozpouštědel (rozpustnost 1 % roztoku polypropylenu v rozpouštědle připraveného mícháním v reaktoru při 140 °C s následným ochlazením na teplotu 23 °C)

3.3 Stanovení extrahovatelnosti PP v sérii rozpouštědel

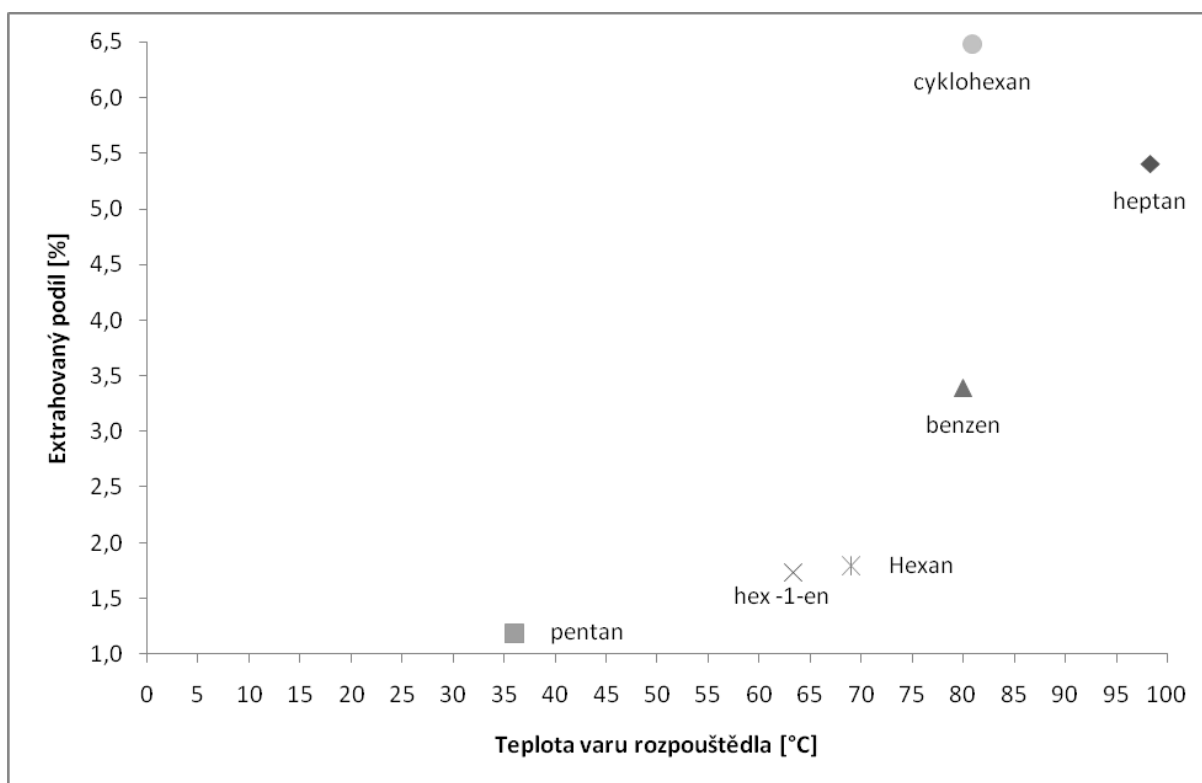
V rámci extrakční metody (kapitola 2.1.1) byl vzorek PP (H910) extrahován při bodu varu rozpouštědla (pentan - hexan - hex-1-en - benzen - heptan - cyklohexan - oktan - ethylbenzen) a následně byly stanoveny extrahované podíly (Tab. 7). Dále byl vzorek extrahován vroucími rozpouštědly při 36 °C (pentan – hexan – heptan - oktan) a byly stanoveny extrahované podíly (Tab. 8). Nakonec byl PP extrahován vroucím heptanem při různých teplotách varu (36, 52, 69, 81 a 98 °C) v závislosti na odpovídajícímu tlaku a byly stanoveny extrahované podíly (tab. 9). Měření byla provedena se záměrem zjistit, zda o extrahovatelnosti polypropylenu rozhoduje primárně teplota nebo chemická povaha rozpouštědla. Extrakce byla prováděna v extraktoru typ Kumagawa zpravidla po dobu 8 h.

Tab.7 Výsledky stanovení podílů extrahovaných při bodu varu rozpouštědla; vzorek H910 (podmínky dle ISO 6427 (1992))

Rozpouštědlo	Hmotnost vzorku [g]	Teplota extrakce [°C]	Doba extrakce [h]	E.P. [%]	E.P. průměr [%]	Směrodatná odchylka [%]
Pentan	10,044	36,1	3	1,17		
Pentan	10,016	36,1	12	1,23	1,18	0,05
Pentan	10,030	36,1	6	1,11		
Pentan	10,020	36,1	9	1,21		
Hexan	10,007	69,0	8	1,88		
Hexan	10,029	69,0	8	1,29	1,48	0,27
Hexan	10,154	69,0	8	1,36		
Hexan	10,018	69,0	8	1,40		
Hex-1-en	25,051	63,3	8	1,70		
Hex-1-en	25,196	63,3	8	1,78	1,74	0,06
Benzen	10,046	80,0	8	3,48		
Benzen	10,084	80,0	8	3,38	3,40	0,06
Benzen	10,019	80,0	8	3,34		
Benzen	10,002	80,0	8	3,39		
Heptan	5,002	98,4	8	5,42		
Heptan	5,004	98,4	8	5,35	5,41	0,04
Heptan	5,005	98,4	8	5,43		
Heptan	5,003	98,4	8	5,42		
Cyklohexan*	10,089	81,0	8	6,40		
Cyklohexan	10,066	81,0	8	6,66	6,47	0,13
Cyklohexan	10,014	81,0	8	6,44		
Cyklohexan	10,010	81,0	8	6,38		
Oktan	20,006	125,1		zbotnal		
Ethylbenzen	25,089	136,0		zbotnal	-	-

* Extrakce vroucím cyklohexanem byla z důvodu potvrzení vysoké hodnoty opakována rovněž pracovníkem PIB s výsledkem 6,50 %.

Z naměřených výsledků extrahovaných podílů (viz Obr. 15) vyplývá, že extrahované podíly narůstají významně s rostoucí teplotou extrakce.



Obr. 15 Vztah mezi podílem extrahované frakce a teplotou varu rozpouštědla-extrahovadla

Cyklohexan do této řady nezapadá, extrahuje významně vyšší podíl PP. Výsledky stanovení krystalinity a stereochemického uspořádání vroucím cyklohexanem extrahovaného podílu naznačují vyšší afinitu cyklohexanu ke krystalizujícím izotaktickým molekulám PP.

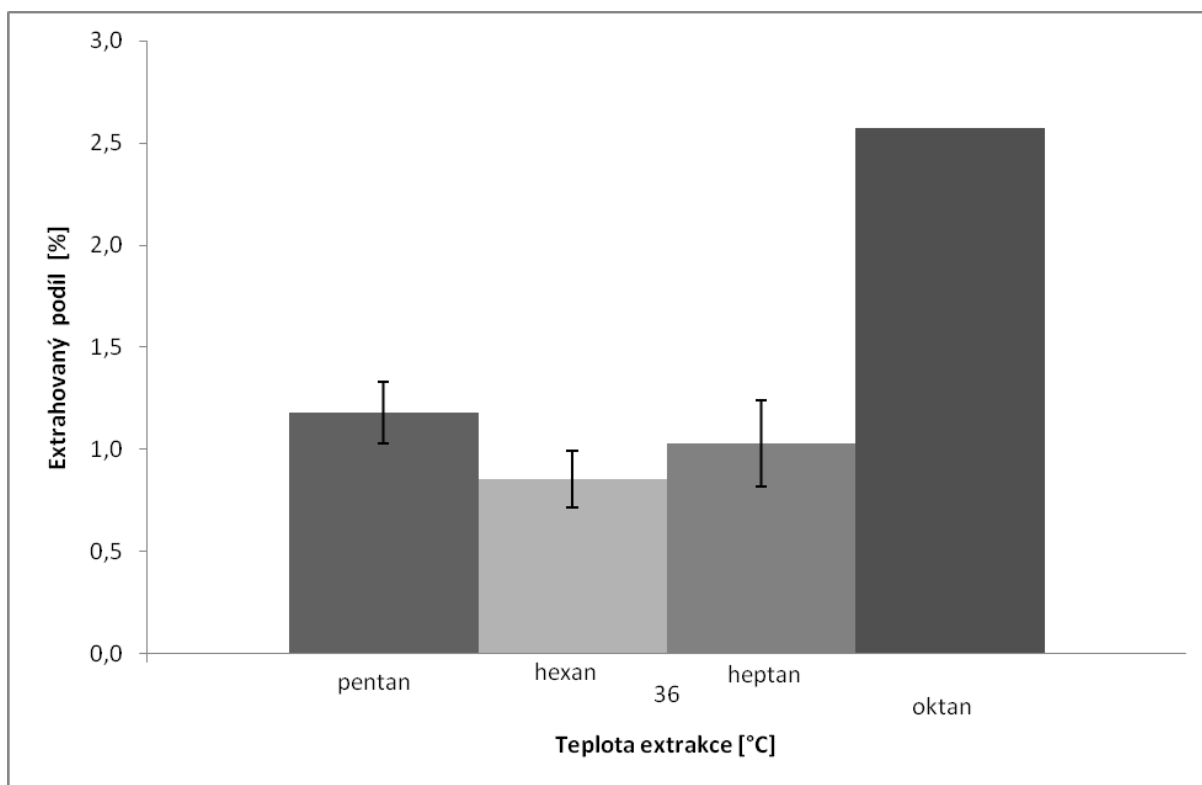
Při extrakci oktanem a ethylbenzenem došlo k nabotnutí polymerního prášku, což mělo za následek ucpání frity a tedy i ukončení experimentu. Tato rozpouštědla vroucí při vyšší teplotě již začínají rozpouštět některé (kratší nebo méně pravidelné) izotaktické řetězce, přičemž ještě nedojde k rozpuštění i těch delších a pravidelnějších krystalitů za vzniku čirého roztoku.

Výsledky extrakcí rozpouštědly vroucími 36 °C za nízkého tlaku jsou shrnuty v Tab. 8 a přehledně na Obr. 16. Výsledky extrakcí heptanem vroucím při 36 °C prováděné s různým množstvím extrahovaného vzorku a při různé době extrakce dokazují, že zatímco vliv doby extrakce je významný, vliv původního množství extrahovaného vzorku na účinnost extrakce je zanedbatelný.

Na Obr. 16 je prezentována extrakční účinnost uhlovodíkových rozpouštědel lišících se délkou alifatického řetězce. Zatímco vroucí hexan extrahoval ze vzorku nejmenší podíl PP, podíl vyextrahovaný vroucím pentanem byl anomálně vyšší. Vysvětlením mohla být jednak vyšší extrakční účinnosti pentanu či spíše vyšší rozptyl naměřených hodnot extrahovaných podílů. Oktan vroucí při teplotě 36 °C extrahoval téměř dvojnásobný podíl PP než ostatní rozpouštědla. Příčina tohoto jevu není známa; její vysvětlení by si vyžádalo opakování extrakcí a pravděpodobně stanovení extrahovatelnosti vzorku dalšími rozpouštědly, včetně např. cyklohexanu.

Tab.8 Výsledky extrakcí rozpouštědly vroucími při teplotě 36 °C

Rozpouštědlo	Hmotnost vzorku [g]	Doba extrakce [h]	E.P. [%]	E.P. průměr [%]	Směrodatná odchylka [%]
Heptan	10	3	0,69	0,69	-
Heptan	30	6	0,85	1,02	0,24
Heptan	20	6	1,17		
Heptan	10	8	1,12	1,09	0,18
Heptan	10	8	1,32		
Heptan	10	8	0,95		
Heptan	10	8	0,95		
Hexan	40	8	0,85	0,84	0,14
Hexan	25	8	0,75		
Hexan	25	8	0,94		
Pentan	10	3	1,17	1,18	0,15
Pentan	10	12	1,23		
Pentan	10	6	1,11		
Pentan	10	9	1,21		
Oktan	50	8	2,57	2,57	-

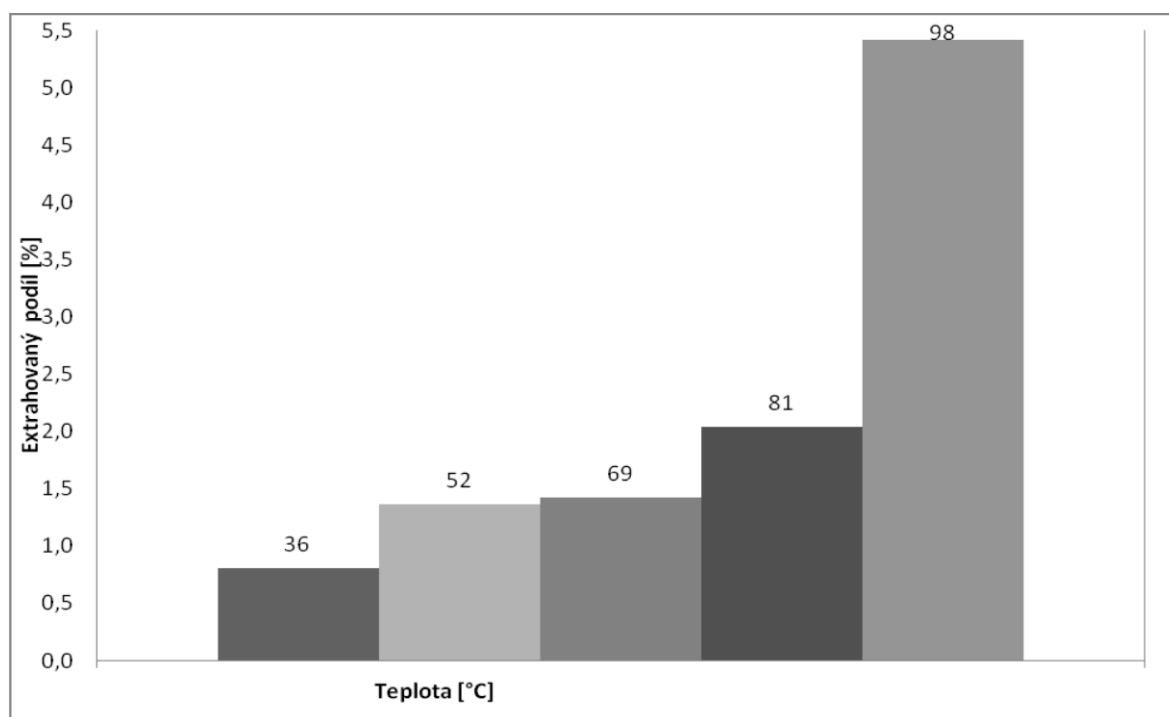


Obr. 16 Vztah mezi podílem extrahovaných frakcí vroucími rozpouštědly při teplotě 36 °C a rostoucí délkou alifatického řetězce těchto rozpouštědel.

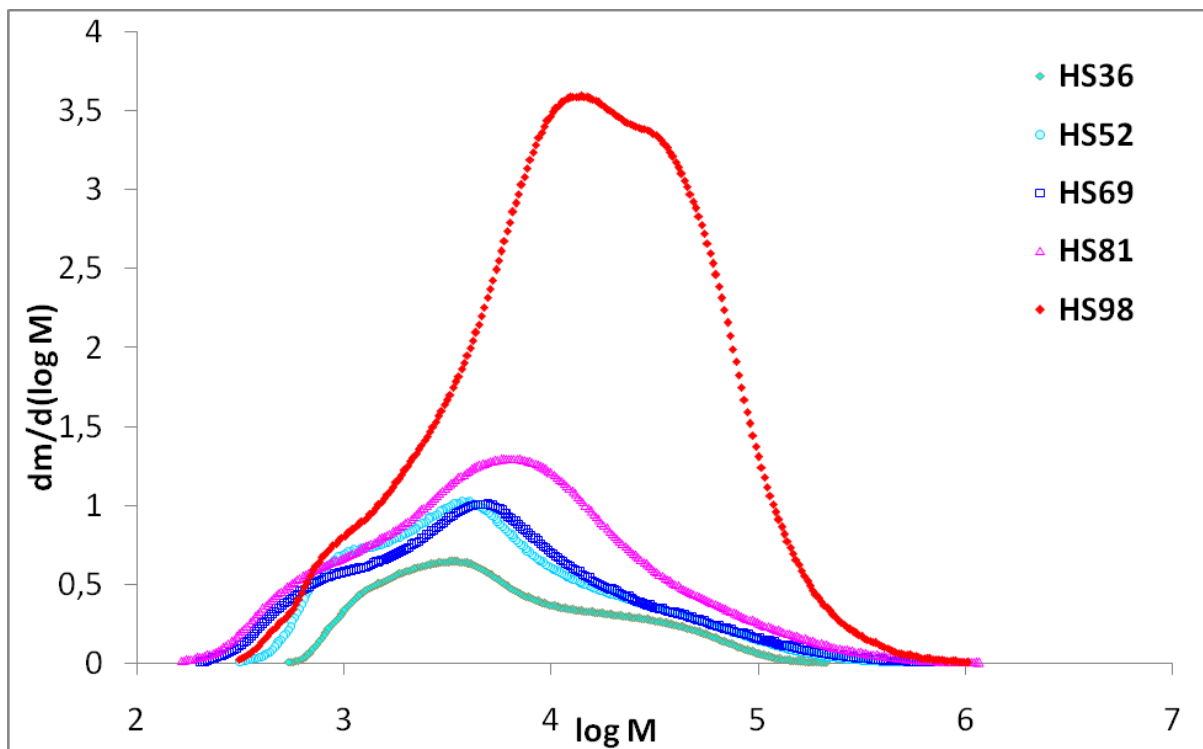
Studie extrakcí PP heptanem vroucím při různých teplotách varu (36, 52, 69, 81 a 98 °C) v závislosti na odpovídající hodnotě tlaku byly provedeny po dobu 8 hodin. Tab. 9 a Obr. 17 a 18 dokumentují, že extrahovaný podíl významně koreloval s teplotou rozpouštědla. Čím vyšší byla teplota extrakce, tím vyšší podíl PP byl vyextrahován. K velkému nárůstu extrahovaného podílu dochází mezi teplotou 81 a 98 °C. Jak lze pozorovat z následného hodnocení struktury extrahovaných podílů (viz následující Tab. 15), nad teplotou 81 °C se intenzivně začínají rozpouštět krátké izotaktické řetězce.

Tab.9 Výsledky extrakcí heptanem vroucím při různých teplotách, doba extrakce 8 h

Teplota [°C]	36	52	69	81	98
Hmotnost vzorku [g]	25	50	50	50	5
Extrahovaný podíl [%]	0,81	1,37	1,43	2,04	5,42



Obr. 17 Porovnání podílů extrahovaných heptanem v závislosti na teplotě extrakce.

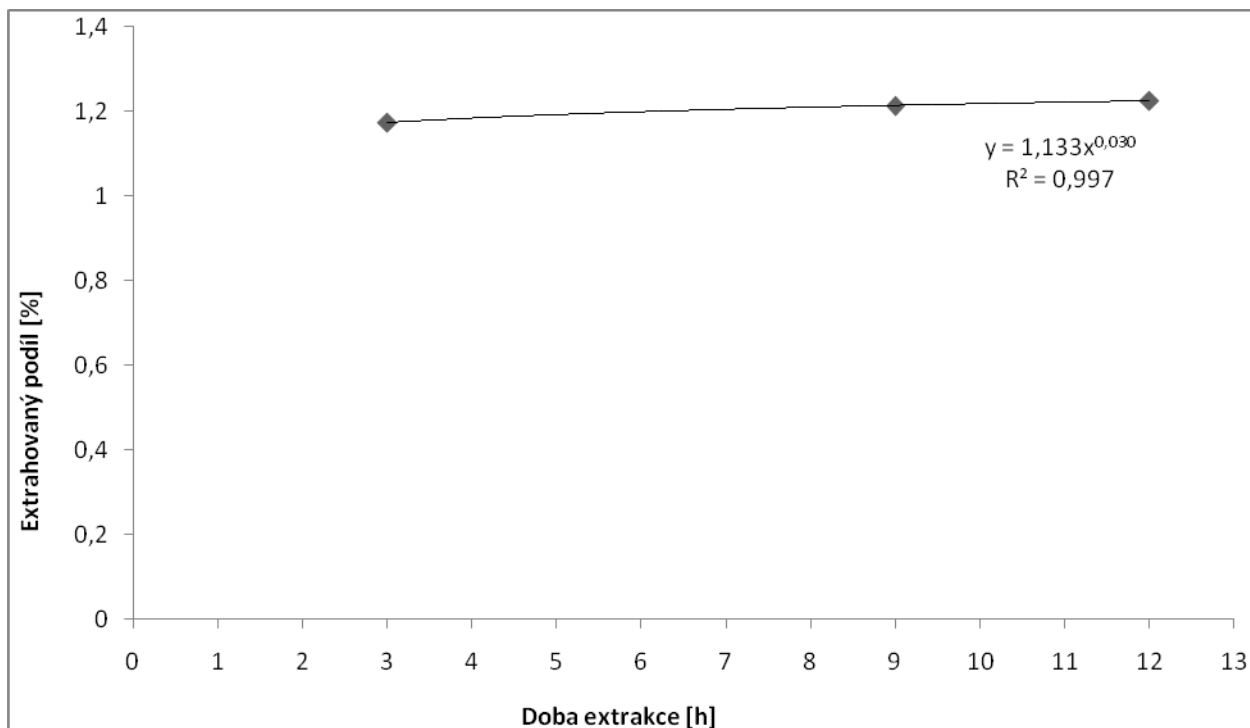


Obr. 18 Distribuce molekulových hmotností podílů extrahovaného heptanem za různých teplot (plochy pod křivkami jsou úměrné množství extrahovaného podílu).

3.4 Stanovení časové závislosti rozsahu extrakce

Zjištění závislosti účinnost extrakce na době jejího provádění bylo sledováno na extrakcích vzorku PP (vzorek H910) pentanem a heptanem (viz Tab. 7) jednak za atmosférického tlaku a jednak za sníženého tlaku při 36 °C (viz Tab. 8)

Obr. 19 a Tab. 7 a 8 vypovídají o největším nárůstu extrahovaného podílu do 3 h extrakce. Po této době se již extrahovaný podíl významně nezvyšuje. V návaznosti na standardní metodu ISO 6427 byl pro trvání extrakcí zvolen čas 8 hodin



Obr. 19 Závislost podílu extrahovaného vroucím pentanem ($T_v = 36\text{ °C}$) na době extrakce.

Výsledky dokazují, že extrakce PP prášku rozpouštědlem je dynamický jev. S rostoucí dobou extrakce se do vroucího uhlovodíku postupně rozpouštějí další molekuly, s vysokou pravděpodobností stále delší a méně přístupné (zapletené mezi jiné makromolekuly). Bylo by tedy zajímavé zjistit, zda lze za experimentálně realizovatelných podmínek doby extrakce dosáhnout rovnovážného stavu.

3.5 Distribuce molekulových hmotností vzorku PP a jeho frakcí

Podíly připravené rozpustností a extrakční metodou byly studovány na základě analýzy distribuce molekulových hmotností stanovené pomocí gelové permeační chromatografie (GPC) postup stanovení je popsán v kapitole 2.2.1. Výsledky této analýzy byly shrnuty v Tab. 10 - 13. Touto analýzou byly stanoveny střední průměry molekulových hmotností vzorku PP a jeho frakcí.

Výsledky stanovení DMH poskytly informaci o složité struktuře původního vzorku PP prášku a jeho frakcí. Významný je rozdíl mezi frakcemi rozpustnými při 23 °C (po předcházejícím úplném rozpuštění polymeru) a frakcemi extrahovanými vroucími rozpouštědly bez předcházejícího rozpuštění. Rozpustné frakce zahrnují všechny, tj. krátké i dlouhé řetězce, tj. mají velmi širokou DMH. Naproti tomu extrahované podíly obsahují převážně kratší řetězce. Teplota extrakce prášku vroucím rozpouštědlem významně ovlivňuje DMH; zatímco při teplotě 36 °C jsou přednostně extrahovány velmi krátké řetězce, s rostoucí teplotou se postupně extrahují delší molekuly (a také nízkomolekulární izotaktické molekuly jak ukazují výsledky stanovení stereoregularity a krystalinity, viz kap. 3.6 a 3.7) a DMH se tím výrazně rozšiřuje.

Tab.10 Charakterizace distribuce molekulových hmotností vzorku H910 a jeho frakcí rozpustných v různých rozpouštědlech pomocí GPC

Název frakce	M_n [kg·mol ⁻¹]	M_w [kg·mol ⁻¹]	M_z [kg·mol ⁻¹]	M_w/M_n -
H910	47,9	277	797	5,77
PS	6,2	84	311	13,7
HxS	6,8	82	256	12,1
cHXs	10,0	79	224	7,96
1HxS	6,3	48	134	7,75
HS	10,7	73	207	6,81
OS	6,1	42	128	7,06
BS	6,9	63	201	9,21
TS	7,2	43	112	5,93
oXS	7,6	82	248	10,9
mXS	6,0	73	247	12,0
pXS	7,1	60	185	8,40
EBS	8,5	73	199	8,73
DS	9,2	56	128	6,12
ChBS	3,0	36	179	11,1
DChBS	5,2	43	156	8,24

Tab.11 Charakterizace distribuce molekulových hmotností rozpustných frakcí vzorku H910 pomocí GPC – extrakce při teplotě bodu varu

Název frakce	M_n [kg·mol ⁻¹]	M_w [kg·mol ⁻¹]	M_z [kg·mol ⁻¹]	M_w/M_n -
HxS69	3,6	14	551	3,84
cHxS81	5,9	37	141	6,38
1HxS63	2,2	12	62	5,26
HS98	5,6	31	112	5,61
BS80	3,5	28	168	8,27

Tab.12 Charakterizace distribuce molekulových hmotností frakcí vzorku H910 pomocí GPC – extrakce vroucími rozpouštědly při 36 °C

Název frakce	M_n [kg·mol ⁻¹]	M_w [kg·mol ⁻¹]	M_z [kg·mol ⁻¹]	M_w/M_n -
PI36	62,4	226	498	3,61
HxS36	2,5	12	66	4,79
HS36	3,2	13	42	3,94
HI36	56,2	238	566	3,99
OS36	2,1	13	88	6,25

Tab.13 Charakterizace distribuce molekulových hmotností rozpustných frakcí vzorku H910 pomocí GPC – extrakce vroucím heptanem při různých teplotách

Název frakce	M_n [kg·mol ⁻¹]	M_w [kg·mol ⁻¹]	M_z [kg·mol ⁻¹]	M_w/M_n -
HS36	3,2	13	42	3,94
HS52	2,6	14	81	5,78
HS69	2,2	16	114	7,50
HS81	2,3	20	151	8,68
HS98	5,6	31	112	5,61

3.6 Charakterizace mikrostruktury vzorku PP a jeho frakcí metodou ¹³C-NMR

Podíly připravené rozpustnostní a extrakční metodou byly podrobeny analýze ¹³C-NMR. Pomocí ¹³C-NMR byla stanovena stereoregularita podílů rozpustnostní a extrakční metody. Výsledky této analýzy jsou shrnuty v Tab. 14 - 16.

Tab.14 Charakterizace vzorku H910 a jeho rozpustných a nerozpustných frakcí pomocí ¹³C-NMR - reaktor.

Název frakce	Podíl frakce %	mmmm %	mmmr %	rmmr %	mmrr %	mrrm +rmmr %	mrrr %	rrrr %	rrrm %	mrrm %	mm %	mr %	rr %	Střední délka mezo sekvencí
H910	100,0	93,6	1,9	0,2	1,6	0,6	0,2	0,5	0,5	0,8	95,8	2,4	1,8	99,2
PS	3,7	24,8	12,5	2,6	14,6	12,8	3,0	12,5	9,0	8,1	40,0	30,4	29,6	4,0
HI	95,9	95,7	1,8	0,1	1,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,8	97,5	1,4	1,1	108,6
HS	4,1	21,8	12,4	2,7	14,6	13,2	3,7	13,4	9,9	8,4	36,8	31,5	31,7	3,5
pXI	96,3	95,4	1,5	0,2	1,3	0,5	0,1	0,2	0,2	0,7	97,0	1,9	1,2	131,3
pXS	3,7	21,6	12,2	2,9	14,3	13,4	3,9	13,7	9,8	8,3	36,7	31,5	31,8	3,5
DS	3,8	26,4	13,9	2,6	14,4	12,3	2,9	11,3	8,5	7,7	42,9	29,6	27,5	3,8
TS	3,5	23,3	12,3	2,5	14,7	13,6	3,0	12,5	9,7	8,4	38,1	31,3	30,6	3,8
mXS	3,3	23,4	12,1	2,5	14,6	13,4	3,1	13,1	9,5	8,3	38,0	31,0	31,0	3,9
HxS	4,4	28,1	12,9	2,6	14,2	11,8	2,9	10,5	8,5	8,5	43,6	28,9	27,5	4,3
1HxS	3,9	23,2	12,3	2,4	14,5	13,5	3,1	13,1	9,3	8,6	37,9	31,1	31,0	3,8
cHxS	3,8	33,2	12,9	1,9	14,5	10,5	2,5	9,3	7,4	7,9	47,9	27,5	24,6	5,2
EBS	3,2	21,7	12,1	2,5	14,7	14,2	3,2	13,3	9,9	8,3	36,3	32,0	31,6	3,6
OS	3,5	22,7	12,6	2,3	14,8	13,5	3,1	13,3	9,7	8,1	37,6	31,3	31,1	3,6
oXS	3,3	22,9	12,8	3,0	14,1	13,7	3,5	11,9	9,7	8,5	38,6	31,3	30,0	3,6
BS	2,8	21,7	12,1	2,8	14,6	13,9	3,3	12,7	10,1	8,8	36,6	31,8	31,6	3,6
pXS	3,7	21,5	12,2	2,8	14,6	13,9	3,5	13,0	10,0	8,5	36,5	32,0	31,5	3,5
DS	3,8	26,4	13,9	2,6	14,4	12,3	2,9	11,3	8,5	7,7	42,9	29,6	27,5	3,8
ChBS	2,8	19,1	12,5	3,5	14,5	14,6	3,6	13,6	10,3	8,4	35,1	32,7	32,2	3,1
DChBS	2,2	17,3	11,8	3,1	15,3	14,3	4,2	14,6	10,5	8,8	32,3	33,8	33,9	2,9

Tab.15 Charakterizace extrahovaných frakcí vzorku H910 za různých teplot pomocí ¹³C-NMR

Název frakce	Podíl frakce %	mmmm %	mmmr %	rmmr %	mmrr %	mrmm +rmrr %	mrmr %	rrrr %	rrrm %	mrrm %	mm %	mr %	rr %	Střední délka mezo sekvencí
PS36	1,2	26,3	12,7	2,7	13,4	12,8	2,7	12,7	8,8	7,8	41,8	28,9	29,4	4,1
HxS69	1,5	26,0	13,0	2,6	12,5	13,9	3,9	10,1	9,4	8,6	41,6	30,4	28,1	4,0
cHxS81	6,5	52,7	9,4	1,4	10,4	7,3	1,8	6,3	5,1	5,6	63,5	19,6	16,9	11,2
1HxS63	1,7	27,1	12,9	2,6	12,1	13,8	4,1	9,8	9,0	8,7	42,5	30,0	27,5	4,2
HS98	5,4	51,6	11,2	1,5	10,2	7,1	1,3	6,7	4,8	5,4	64,4	18,7	16,9	9,2
BS80	3,4	40,1	11,0	1,8	12,2	9,9	2,7	8,2	7,1	6,9	53,0	24,8	22,3	7,0

Tab.16 Charakterizace frakcí vzorku H910 extrahovaných při 36 °C pomocí ¹³C-NMR

Název frakce	Podíl frakce %	mmmm %	mmmr %	rmmr %	mmrr %	mrmm +rmrr %	mrmr %	rrrr %	rrrm %	mrrm %	mm %	mr %	rr %	Střední délka mezo sekvencí
PS36	1,2	26,3	12,7	2,7	13,4	12,8	2,7	12,7	8,8	7,8	41,8	28,9	29,4	4,1
HxS36	1,0	21,1	13,2	3,2	13,0	15,2	4,5	11,3	9,9	8,7	37,5	32,7	29,8	3,2
HS36	0,8	18,5	12,6	3,6	12,3	16,2	5,0	11,5	10,8	9,5	34,7	33,5	31,8	2,9

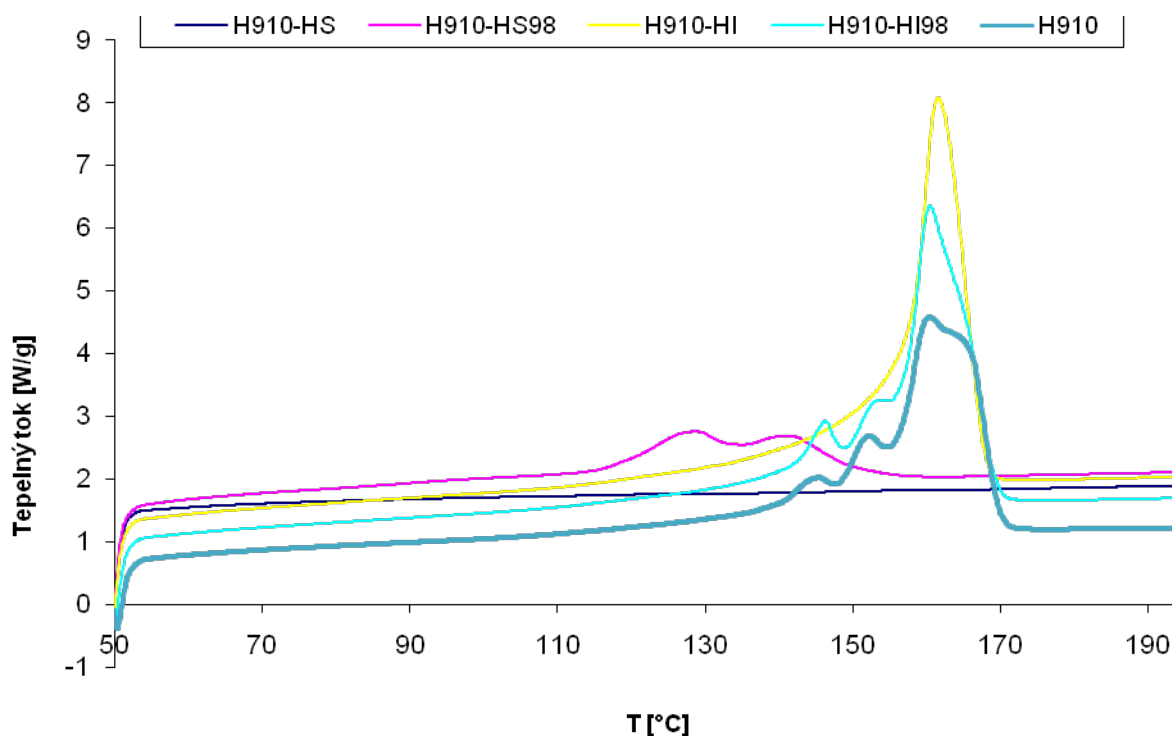
3.7 Charakterizace termického chování vzorku PP a jeho frakcí metodou DSC

Podíly připravené rozpustností a extrakční metodou byly podrobeny analýze DSC. Pomocí analýzy DSC bylo charakterizováno termické chování těchto připravených podílů. Výsledky analýzy DSC jsou shrnuty v Tab. 17 - 19.

Tab.17 Charakterizace termického chování vzorku H910 a jeho rozpustných a nerozpustných frakcí pomocí DSC – reaktor

Název frakce	Podíl frakce %	T _c °C	ΔH _c J/g	T _{2m} °C	ΔH _{2m} J/g	α %
H910	100,0	114,0	87,3	160,4	94,0	45,4
PS	3,7	27,8	0,3	68,9	11,4	5,5
PI	96,3	115,1	102,3	161,2	113,3	54,7
HxS	4,4	32,0	4,0	77,7	27,4	13,3
Hxl	95,6	115,2	97,1	161,5	107,3	51,8
cHxS	3,8	45,5	15,4	89,4	17,2	8,3
cHxl	96,2	118,6	106,9	161,7	113,4	54,8
1HxS	3,9	23,7	0,5	64,7	8,9	4,3
1Hxl	96,2	117,1	105,4	161,3	114,8	55,5
HS	4,1	114,0	0,7	126,2	0,2	1,4
HI	95,9	117,4	103,0	161,7	110,2	53,2
BS	2,8	103,6	0,3	153,3	0,2	2,5
BI	97,2	116,3	102,6	162,4	110,3	53,3
TS	3,5	36,9	3,4	69,9	6,2	3,0
TI	96,5	115,5	100,2	161,5	109,1	52,7
EBS	3,2	31,4	3,8	66,6	6,9	3,3
EBI	96,8	116,6	105,5	162,0	111,2	53,7
OS	3,5	30,2	2,1	67,9	6,4	3,1
OI	96,5	116,1	100,6	161,4	110,2	53,2
oXS	3,3	114,2	0,9	126,5	5,4	2,6
oXI	96,7	115,5	103,4	162,7	100,9	48,7
mXS	3,3	26,7	0,6	63,4	8,4	4,1
mXI	96,7	116,4	99,9	160,6	108,7	52,5
pXS	3,7	113,6	0,7	126,1	0,3	1,8
pXI	96,3	116,8	100,7	162,3	103,9	50,2
pXS	3,7	113,8	2,6	125,3	1,5	2,9
pXI	96,3	116,9	102,4	161,8	110,9	53,6
DS	3,8	35,4	2,7	153,1	0,4	4,2
DI	96,3	116,0	101,6	161,7	105,2	50,8
PS^A	3,4	114,1	1,3	126,7	0,3	4,4
PI^A	96,6	115,3	101,1	160,7	108,7	52,5
ChBS	2,8	34,8	0,3	61,3	9,4	4,4

Termogramy na obr. 20 dokumentují zásadní kvalitativní rozdíl mezi rozpustností a extrakční metodou. Zatímco vroucí heptan ze vzorku polypropyleny rozpouští významný podíl krystalizujících izotaktických molekul, podíl rozpustný v heptanu při 23 °C krystalickou fází téměř neobsahuje.



Obr. 20 Charakterizace vzorku H910 a jeho rozpustných frakcí pomocí DSC - reaktor (2. tání).

Tab.18 Charakterizace termického chování frakcí vzorku H910 pomocí DSC – extrakce při normálním bodu varu rozpouštědel

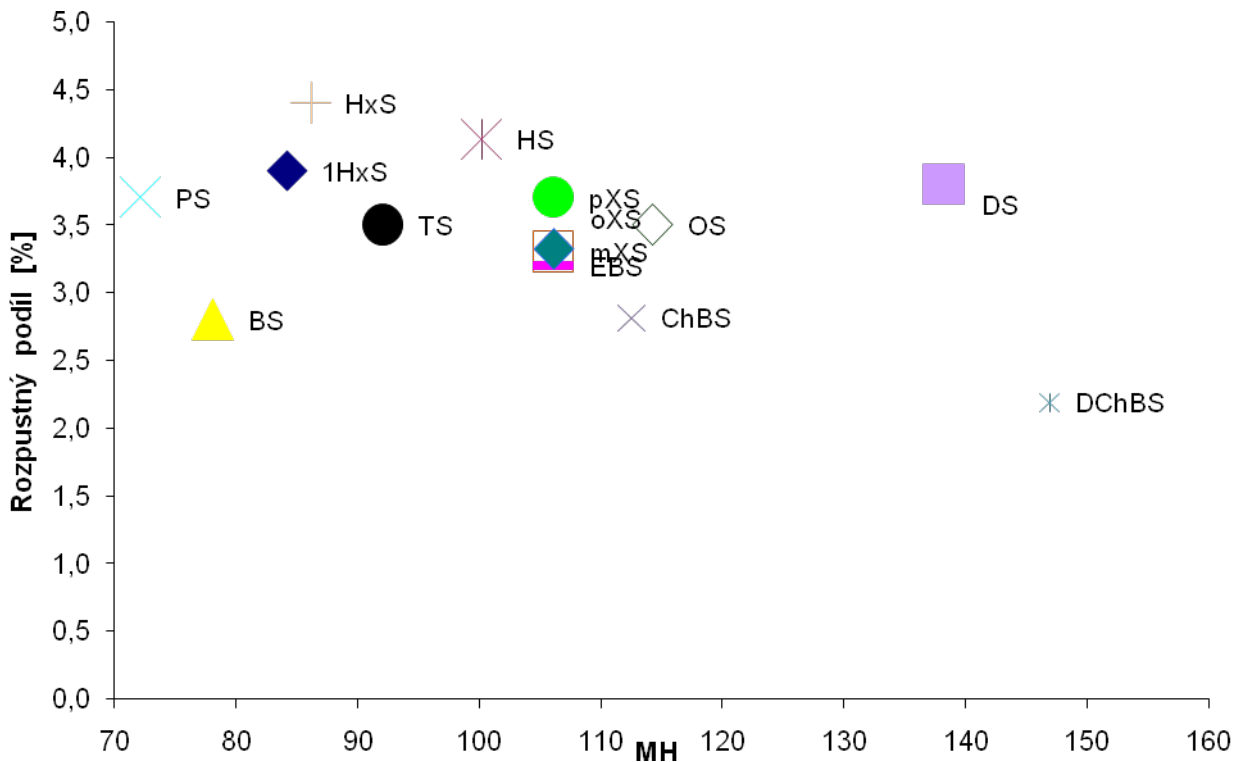
Název frakce	Podíl %	T _c °C	ΔH _c J/g	T _{2m} °C	ΔH _{2m} J/g	α %
PI36	98,8	113,2	94,0	160,1	101,9	49,2
HxS69	1,5	54,6	4,4	87,5	2,6	1,2
Hxl69	98,5	114,1	96,7	160,4	101,7	49,1
cHxS81	6,5	100,2	37,9	146,8	36,1	17,4
cHxl81	93,5	113,9	101,9	161,1	106,2	51,3
HS98	5,4	95,8	32,6	128,5	38,9	18,8
HI98	94,6	115,9	96,6	160,5	106,3	51,4
BS80	3,4	87,2	21,1	122,6	19,6	9,5
BI80	96,6	115,1	95,8	160,9	101,3	48,9
HxS69	1,78	50,1	10,2	91,3	15,3	7,4

Tab.19 Charakterizace termického chování frakcí vzorku H910 pomocí DSC – extrakce vroucími rozpouštědly při 36 °C

Název	frakce %	T _c °C	ΔH _c J/g	T _{2m} °C	ΔH _{2m} J/g	α %
PI36	98,8	113,2	94,0	160,1	101,9	49,2
HxS36	0,85	-	-	55,0	9,8	4,7
HS36	1,2	114,0	0,7	126,2	0,2	1,4
HS36	1,03	43,0	2,4	63,3	10,2	4,9
HI36	98,8	114,6	89,2	160,9	51,0	24,6

3.8 Korelace rozpustnosti PP se strukturálními parametry rozpouštědel

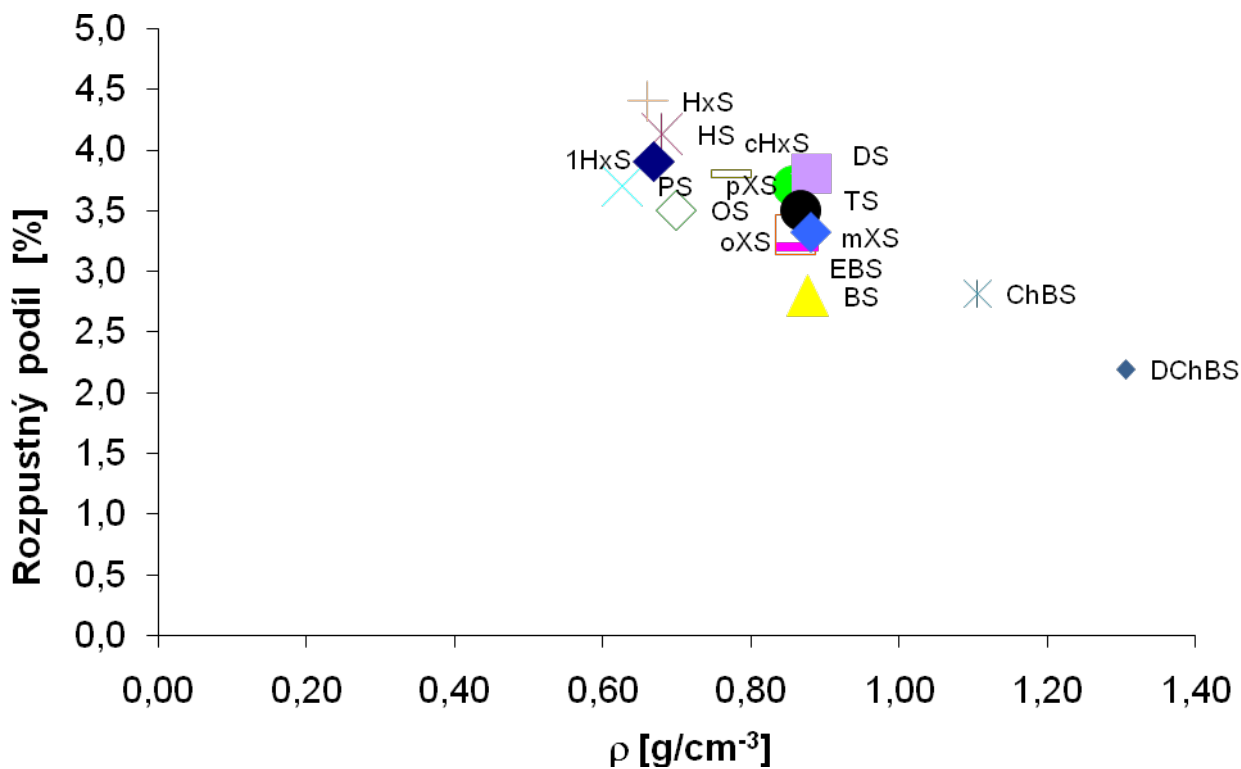
Cílem této kapitoly je zjistit, v jaké závislosti se nachází rozpustnost PP a vybrané strukturální parametry rozpouštědel. Na Obr. 21 je zobrazena korelace rozpustného podílu s relativní molekulovou hmotností rozpouštědla.



Obr. 21 Korelace rozpustného podílu s relativní molekulovou hmotností rozpouštědla.

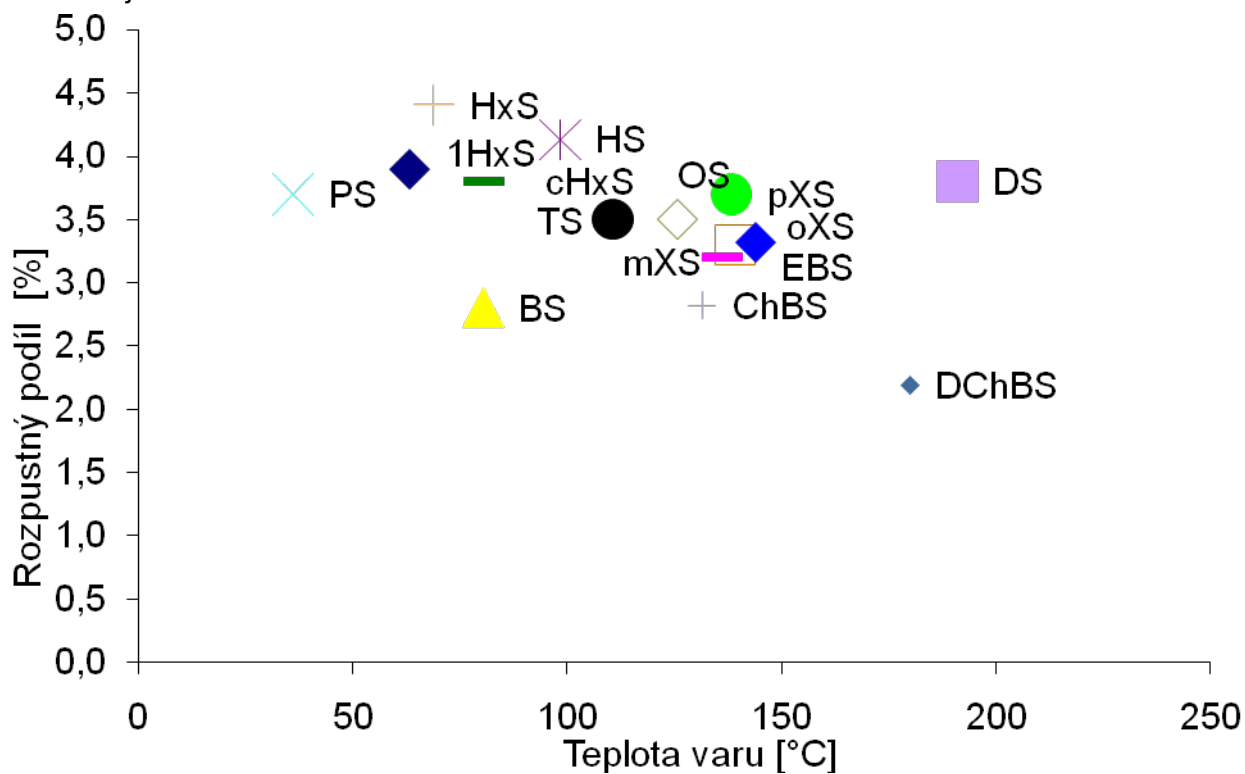
Tato korelace rozpustnosti s velikostí molekuly rozpouštědla nesevídčí o významném vlivu velikosti molekuly rozpouštědla na rozpustný podíl.

Obr. 22. svědčí o určitém vlivu hustoty rozpouštědla na rozpustný podíl. Polypropylen je rozpustnější v lehčích rozpouštědlech, jejichž hustota se významněji liší od hustoty ataktického PP (0,83 g/cm³) i izotaktického PP (0,92 g/cm³) [3]. Rozptyl hodnot je sice velký, tuto korelaci je však nutno považovat za významnou. Hustota rozpouštědel však není nezávislá, závisí na struktuře a na ní závislých dalších vlastnostech molekuly



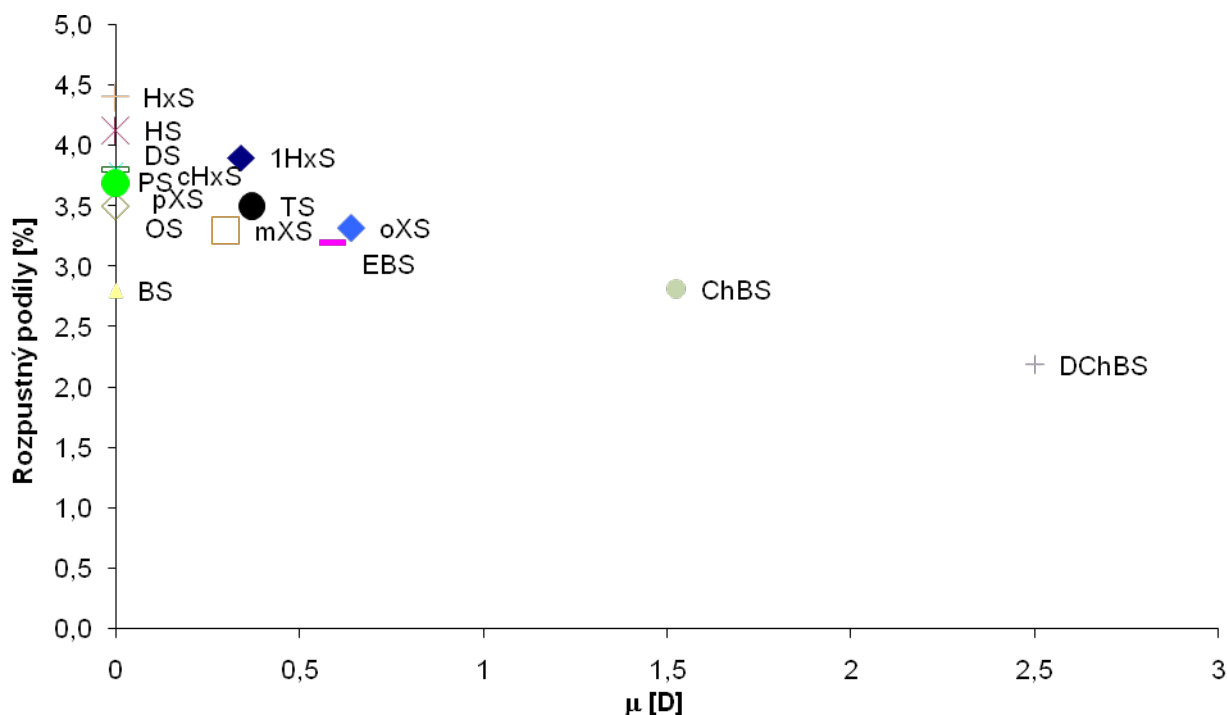
Obr. 22 Korelace rozpustného podílu s hustotou rozpouštědla.

Obr. 23 vypovídá jen o velmi slabé korelaci rozpustnosti PP s teplotou varu rozpouštědla. Na rozdíl od extrahovatelnosti není teplota normálního bodu varu pro rozpustnost PP při 23 °C zřejmě důležitá.



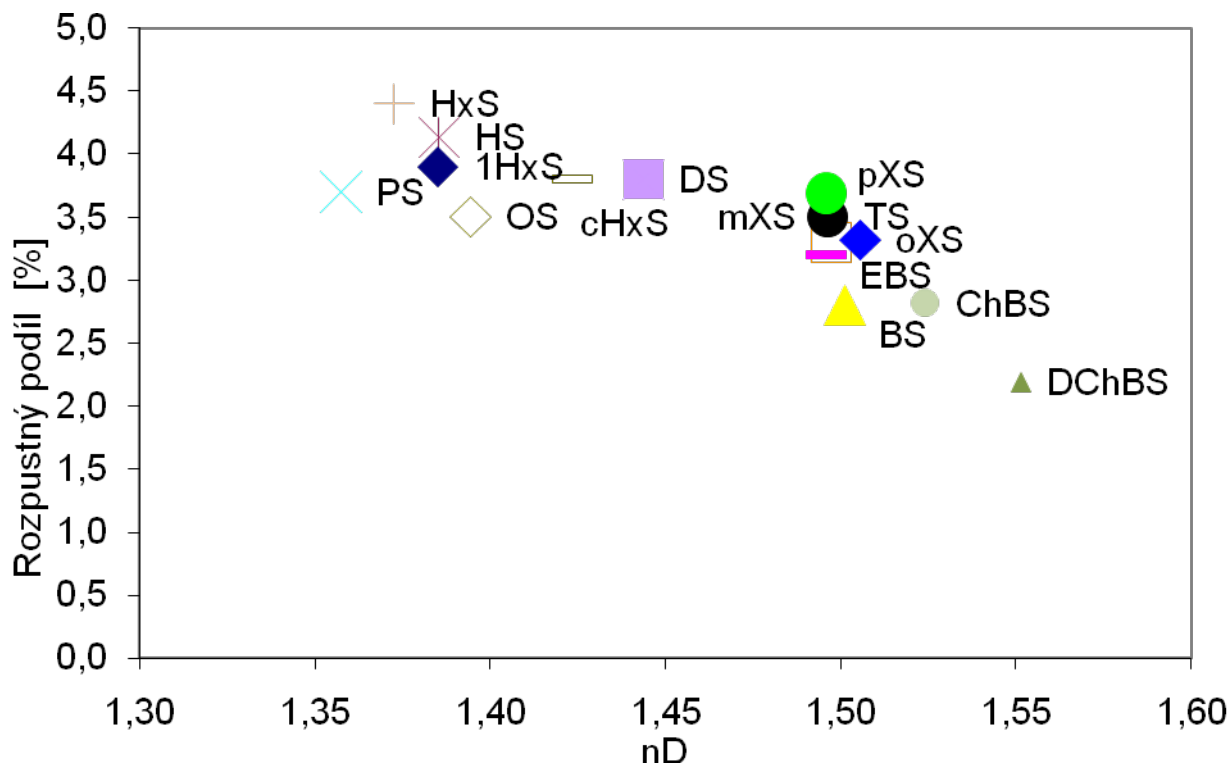
Obr. 23 Korelace rozpustného podílu s teplotou varu rozpouštědla

Obr. 24 potvrzuje obecný trend poklesu rozpustnosti PP s rostoucím dipólovým momentem rozpouštědla. PP má dipólový moment 0,05 D [3] a zdá se, že je rozpustnější v méně polárních rozpouštědlech o velmi nízkém (a tedy podobném) dipólovém momentu. Velký rozptyl rozpustnosti PP v nepolárních rozpouštědlech a především velmi nízká rozpustnost v benzenu však naznačují i další vlivy struktury rozpouštědla.



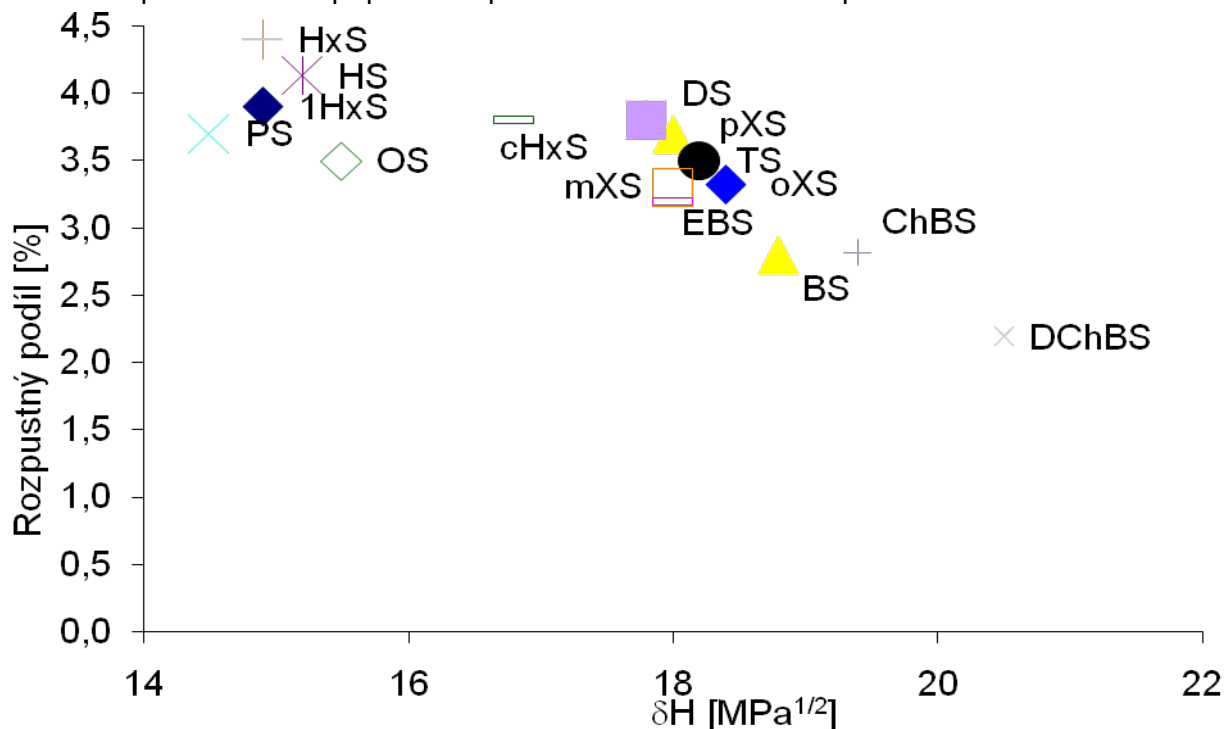
Obr. 24 Korelace rozpustného podílu s dipólovým momentem rozpouštědla

V Obr. 25 lze pozorovat obecný trend poklesu rozpustnosti PP s rostoucím indexem lomu rozpouštědla. Index lomu ataktického PP je 1.47 [39], neplatí tedy, že by PP dosahoval maximální rozpustnosti v rozpouštědlech o blízkém indexu lomu. Rozptyl hodnot je sice velký, korelaci však lze považovat za jednoznačnou. Otázkou zůstává, jakým způsobem souvisí index lomu rozpouštědel s rozpustností. Index lomu totiž není nezávislá veličina, závisí na struktuře molekuly.



Obr. 25 Korelace rozpustného podílu s indexem lomu rozpouštědla

Obr. 26 ukazuje jednoznačný trend poklesu rozpustnosti PP s rostoucím Hildebrandovým rozpustnostním parametrem rozpouštědla. Tato silná korelace je v souladu s teoretickým očekáváním. Rozpustnostní parametr PP je 16,8–18,8 $\text{MPa}^{1/2}$ [46]. Maximální rozpustnost byla stanovena u rozpouštědel s rozpustnostním parametrem mírně nižším (ca. 15 $\text{MPa}^{1/2}$). Pro potvrzení významnosti tohoto výsledku by bylo žádoucí provést opakovaná stanovení v těchto rozpouštědlech a případně doplnit další uhlovodíková rozpouštědla



Obr. 26 Korelace rozpustného podílu s Hildebrandovým rozpustnostním parametrem

Kromě korelace rozpustnosti PP s Hildebrandovým rozpustnostním parametrem byla prokázána silná korelace rozpustnosti PP s indexem lomu a s hustotou rozpouštědla. Všechny tyto korelace by si pro potvrzení zasloužily provedení opakovaných stanovení rozpustnosti, neboť rozdíly výsledků mezi jednotlivými rozpouštědly jsou malé a možná chyba stanovení není zanedbatelná: v případě opakovaného stanovení rozpustnosti v pentanu byla naměřena směr. odchylka 0.16 % - viz Tab. 3. Velmi silná je rovněž korelace rozpustnosti PP v určitých rozpouštědlech s Hansenovým rozpustnostním parametrem; obecná interpretace je však obtížná, neboť Hansenův parametr obsahuje kromě disperzního příspěvku i polární složku a příspěvek vodíkových vazeb [49].

Navíc je nutno vzít v úvahu citlivost procedur extrakcí a srážení k malým změnám nastavených fyzikálně chemických parametrů. Ačkoli byla snaha experimentátora udržovat všechny podmínky konstantní, široké rozmezí vlastností použitých rozpouštědel tvořilo této snaze určitou bariéru. Mohla se tedy projevit obtížnost separace vysokovroucích rozpouštědel z rozpuštěných frakcí sušením, naopak mohlo dojít k obtížnější izolaci rozpustných podílů z povrchů laboratorních zařízení v případě velmi těkavých rozpouštědel. Výsledky může potenciálně ovlivňovat i způsob rozpouštění a krystalizace nerozpustného podílu. V případě nízkovroucích rozpouštědel je vyšší podíl rozpouštědla v parní fázi reaktoru, což může mírně změnit koncentraci roztoku. Na druhé straně malé rozdíly v rychlosti krystalizace v polymeračním reaktoru mohou rovněž ovlivnit výslednou hodnotu rozpustného podílu.

4. ZÁVĚR

Záměrem této bakalářské práce bylo stanovení rozpustnosti a extrahovatelnosti polypropylenu v sérii uhlovodíkových rozpouštědel a zjištění, zda o extrahovatelnosti polypropylenu rozhoduje primárně teplota nebo chemická povaha rozpouštědla.

Pro stanovení rozpustnosti byla použita metoda rozpouštění PP v reaktoru při 140 °C v sérii rozpouštědel (pentan, hexan, heptan, oktan, cyklohexan, hex-1-en, benzen, toluen, ethylbenzen, o, m, p - xylen, dekalin, chlorbenzen a 1,2-dichlorbenzen). Jednotlivé frakce byly analyzovány pomocí metod strukturní analýzy DSC, ¹³C-NMR a GPC. Byl zjištěn jednoznačný trend poklesu rozpustnosti PP s rostoucím Hildebrandovým rozpustnostním parametrem a Hansenovým rozpustnostním parametrem rozpouštědla v souladu s teoretickým očekáváním [39, 49]. Kromě těchto korelací byla prokázána silná korelace rozpustnosti PP s indexem lomu a s hustotou rozpouštědla. Naproti tomu vliv molekulové hmotnosti, teploty varu a dipólového momentu rozpouštědla na rozpustnost prokázán nebyl.

Pro stanovení parametrů ovlivňujících extrahovatelnost při klasické extrakci vroucím rozpouštědlem byly použity následující metody. K zjištění, zda o extrahovatelnosti PP rozhoduje primárně teplota, byla provedena extrakce PP prášku vroucím heptanem při 5 různých teplotách (36, 52, 69, 81 a 98 °C) za odpovídajícího tlaku. Při tomto měření bylo zjištěno, že extrahovaný podíl silně koreluje s teplotou rozpouštědla. Čím vyšší teplota extrakce, tím vyšší podíl PP je vyextrahován. K velkému nárůstu heptanem extrahovaného podílu dochází mezi 81 a 98 °C. Struktura podílu vyextrahovaného nad teplotou 81 °C svědčí, že se progresivně začínají rozpouštět krátké izotaktické řetězce.

K určení, zda a jak o extrahovatelnosti PP rozhoduje struktura rozpouštědla, byly použity následující metody:

Extrakce PP v sérii rozpouštědel (hexan, cyklohexan, benzen, ethylbenzen, hex-1-en, oktan, heptan, pentan, oktan a ethylbenzen) při normálním bodu varu rozpouštědla. V této řadě bylo pozorováno, že extrahované podíly narůstají s rostoucí teplotou extrakce. Cyklohexan do této řady nezapadá, extrahuje významně vyšší podíl PP. Výsledky stanovení krystalinity a stereochemického uspořádání vroucím cyklohexanem extrahovaného podílu naznačují afinitu cyklohexanu ke krystalizujícím izotaktickým molekulám PP. Při extrakci oktanem a ethylbenzenem došlo k nabitání polymerního prášku, což mělo za následek ucpání frity. Po ucpání frity nebylo možné v extrakci pokračovat. Tato rozpouštědla vroucí při vyšší teplotě již začínají rozpouštět některé (kratší nebo méně pravidelné) izotaktické řetězce, přičemž ještě nedojde k rozpuštění i těch delších a pravidelnějších krystalitů za vzniku čirého roztoku.

Extrakce PP při konstantní teplotě 36 °C (normální bod varu pentanu) v řadě rozpouštědel (pentan, hexan, heptan a oktan). Oktan vroucí při teplotě 36 °C extrahuje téměř dvojnásobný podíl PP než ostatní rozpouštědla. Příčina tohoto jevu není známa; její vysvětlení by si vyžádalo opakování extrakcí a pravděpodobně stanovení extrahovatelnosti vzorku dalšími rozpouštědly, včetně např. cyklohexanu.

Na základě extrakce PP prášku pentanem v různých časových intervalech (3, 9 a 12 h), bylo zjištěno, že k největšímu nárůstu extrahovaných podílů dochází do 3 h extrakce. Po této době se již extrahované podíly radikálně nezvyšují. Pro dobu extrakce byl jako postačující zvolen čas 8 hodin.

5. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Karger-Kocsis, J.: *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, 368 p., Chapman & Hall, London 1995, ISBN 0412 58430 1
2. Ducháček, V.: *Polymery a kopolymery propylenu v obalové technice. Obal a věda* [online]. 2007 [cit. 2009-09-17], s. 9-12. Dostupný z WWW: <http://www.packaging-cz.cz/pdf/2007_04/Packaging_04_07-5.pdf>.
3. Mleziva, J., Šňupárek, J.: *Polymery výroba, struktura, vlastnosti*, 537 s, Sobotáles, Praha 2000
4. Ducháček, V.: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 381 s., VŠCHT Praha, Praha 2006, ISBN 80 7080 617 6
5. Maier C., Calafut T.: *Polypropylene – The Definitive User's Guide and Databook*, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, Norwich 1998, ISBN 978-1-884207-58-7
6. Harper, Ch.A.: *Handbook of plastics, elastomer & composites, 4th Edition*. 995 s., McGraw-Hill 2002, ISBN 978 0 07 1384766
7. Ziegler K. a spol.: *Angew. Chem.* 67, 541 (1955)
8. Ziegler K.: *Belgian Pat.* 533, 362 (1954)
9. Natta G.: *Angew. Chem.* 68, 393 (1956)
10. Natta G.: *Mod. Plast.* 34, 169 (1956)
11. Natta G.: *Angew. Chem.* 76, 553 (1964)
12. Galli P.: *Macromol. Symp.* 89, 13 (1995)
13. Soga K, Shiono T.: *Prog. Polym. Sci.* 22, 1503-1546 (1997)
14. Mülhaupt R.: *Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years After the Discovery of Ziegler's Catalysts, Macromol. Chem. Phys.* 204, 289-327 (2003)
15. Natta G. a spol.: *J. Polym. Sci.* 51 (1961)
16. International Standard ISO 6427: 2002: *Plastics - Determination of matter extractable by organic solvents (conventional methods)*, ISO Geneve 2002
17. International Standard ISO 16152: 2005: *Plastics - Determination xylene-soluble matter in polypropylene*, ISO Geneve 2005
18. International Standard ISO11357-2: *Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC), Part 2: determination of glass transition temperature*, ISO Geneve, 1999
19. Zambelli A. a spol.: *Macromolecules* 8, 687-689 (1975)
20. Van der Ven S.: *Polypropylene and other polyolefins*, Elsevier, Amsterdam 1990
21. Cantow M.J.R., Ed. : *Polymer fractionation*, Academic Press, New York 1966
22. Tung L.H.: *Fractionation of Synthetic Polymers, Principles and Practices*, Ed., Marcel Dekker, New York 1977
23. Bello A. a spol.: *Polymer fractionation v Polymer Handbook*, Brandrup J., Immergut E.H., Eds., p. VII/233, John Wiley&Sons, New York 1989
24. Wild L.: *Adv. Polym. Sci.* 98, 1 (1990)
25. Natta G. a spol.: *Makromol. Chem.* 70, 191 (1964)
26. Lide D.R.: *CRC Handbook of chemistry and physics, 85th*, CRC Press, Boca Raton, Florida (2004-2005)

27. Yaws C.L.: *Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*, 784 p., McGraw-Hill, 1998
28. Yaws, C. L., Yang, H. C.: *Hydrocarbon Processing*, p. 65, October 1989
29. Moore W.J.: *Fyzikální chemie*, str. 976, Praha 1981
30. Lehtinen A., Paukkeri R.: *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 1539 (1994)
31. Sacchi M.C. a spol.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 14, 231 (1993)
32. Natta G.: *J. Polym. Sci.* 34, 531 (1959)
33. Paukkeri R. a spol.: *Polymer* 34, 2488 (1993)
34. Kioka M. a spol.: *Polymer* 35, 580 (1994)
35. Paukkeri R., Lehtinen A.: *Polymer* 34, 4075 (1993)
36. Paukkeri R., Lehtinen A.: *Polymer* 34, 4083 (1993)
37. Paukkeri R., Lehtinen A.: *Polymer* 35, 8 (1994)
38. Menčík Z.: *Stanovení frakčního složení polypropylenu extrakčními metodami*, *Chemický průmysl* 12, 518 (1962)
39. Barton A.F.M.: *CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, 739 p., CRC Press, Boca Raton, Florida (1991)
40. Panarotto A., Bertucci M.: *Influence of crystallinity degree on the physical properties of Polimers*, Macplast International, 1999, pp. 53-56
41. Osobová M. a spol.: *Tabulky matematické, fyzikální a chemické pro střední školy*, 3.vydání, Prometheus Praha (1995), ISBN 80-85849-84-4
42. Virkkunen V. a spol.: *Polymer* 45, 3091-3098, (2004)
43. Xu J. a spol.: *Eur. Polym. J.* 34, 431-434, (1998)
44. Pouchlý J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, skripta VŠCHT Praha, 198, (1998)
45. Procházka K.: *Fyzikální chemie polymerů*, skripta Univerzity Karlovy, Praha (1995)
46. Chuntain Z. a spol.: *Chinese Journal of Polymer Science: Interaction between isotactic polypropylene and its non-solvents*, Polymer Physics Laboratory, Institute of chemistry, Academia Sinica, Beijing Vol 14, No 4 (1996)
47. Phillips R. A., Wolkowicz M. D.: *Structure and Morphology. Polypropylene Handbook* (Moore, E. P.), p. 113-176, Carl Hanser Verlag, Munich Vienna, New York (1996)
48. Hoza, A.: *Způsob stanovení stereoregularity polypropylenu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická (2008), 39 s.
49. Hansen Ch.M. a spol.: *Hansen solubility parameters: a user's handbook*, CRC Press, Taylor & Francis, Inc., 512 s. (2007)

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

α Stupeň krystalizace

ΔH_{2m}	Entalpie 2 tání
ΔH_c	Entalpie krystalizace
1HxI	Hex-1-en nerozpustná frakce
1HxS	Hex-1-en rozpustná frakce
a-PP	Ataktický polypropylen
BI80	Benzen nerozpustná frakce při teplotě extrakce 80 °C
BS80	Benzen nerozpustná frakce při teplotě extrakce 80 °C
ChBS	Chlorbenzen rozpustná frakce
cHxI	Cyklohexan nerozpustná frakce
cHxI81	Cyklohexan nerozpustná frakce při teplotě extrakce 81 °C
cHxS	Cyklohexan rozpustná frakce
cHxS81	Cyklohexan rozpustná frakce při teplotě extrakce 81 °C
DChBS	1,2-Dichlorbenzen rozpustná frakce
DI	Dekalin nerozpustná frakce
DMH	Distribuce molekulových hmotností
DNBP	Di-n-butylftalát
DPDMS	Difenyldimethoxysilan
DS	Dekalin rozpustná frakce
EBI	Ethylbenzen rozpustná frakce
EBS	Ethylbenzen nerozpustná frakce
E.P.	Extrahovaný podíl
HI	Heptan nerozpustná frakce
HI36	Heptan nerozpustná frakce při teplotě extrakce 36 °C
HI98	Heptan nerozpustná frakce při teplotě extrakce 98 °C
HS	Heptan rozpustná frakce
HS36	Heptan rozpustná frakce při teplotě extrakce 36 °C
HS98	Heptan nerozpustná frakce při teplotě extrakce 98 °C
HxI	Hexan nerozpustná frakce
HxI69	Hexan nerozpustná frakce při teplotě extrakce 69 °C
HxI69	Hexan nerozpustná frakce při teplotě extrakce 69 °C
HxS	Hexan rozpustná frakce
HxS	Hexan rozpustná frakce
HxS36	Hexan rozpustná frakce při teplotě extrakce 36 °C
HxS69	Heptan rozpustná frakce při teplotě extrakce 69 °C
HxS69	Hexan rozpustná frakce při teplotě extrakce 69 °C
i-PP	Izotaktický polypropylen
MH	Molární hmotnost
Mn	Střední číselný průměr molekulových hmotností
Mw	Střední váhový průměr molekulových hmotností
mXI	m-Xylen rozpustná frakce
mXS	m-Xylen nerozpustná frakce
Mz	z – Průměr molekulových hmotností
OI	Oktan nerozpustná frakce

OS	Oktan rozpustná frakce
PI	Pentan nerozpustná frakce
PI36	Pentan nerozpustná frakce při teplotě extrakce 36 °C
PP	Polypropylen
PS	Pentan rozpustná frakce
PS36	Pentan rozpustná frakce při teplotě extrakce 36 °C
pXI	p-Xylen nerozpustná frakce
pXS	p-Xylen rozpustná frakce
T2m	Teplota tání
Tc	Teplota krystalizace
TI	Toluen nerozpustná frakce
Tm	Teplota tání
TS	Toluen rozpustná frakce
Tv	Teplota varu
ZN	Zieglerův-Nattův