

Cepljenje malein anhidrida na polipropilen

Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene

Trček U¹, T. Malavašič, Kl, Ljubljana
I. Dimitrievski, RTI Sava Kranj
A. Šebenik, FNT Kemija, Univerza v Ljubljani

Reakcijo cepljenja malein anhidrida (MAH) na polipropilen (PP) smo preučevali v gnetilniku plastografa Brabender. Opazovali smo vplive temperature, koncentracij dodanega MAH in dodanega iniciatorja na navor in vsebnost vezanega MAH. Produkte smo analizirali s FT-IR in NMR spektroskopijo ter s titracijo določili delež vezanega MAH.

Ključne besede: polipropilen, malein anhidrid, cepljenje

The reaction of grafting of maleic anhydride onto polypropylene has been investigated in a Brabender Plasticorder. The effect of temperature, concentration of added maleic anhydride and concentration of added initiator on torque and on the concentration of bound maleic anhydride were studied. The products were analysed by FT-IR and NMR spectroscopy and the content of the bound maleic anhydride was determined by titration.

Key words: polypropylene, maleic anhydride, grafting

1. Uvod

V zadnjih letih so postale tehnološko pomembne zmesi plastomerov z elastomeri, znane kot termo-plastični elastomeri. Čeprav je bilo preizkušenih veliko zmesi, večinoma nimajo zahtevanih mehanskih lastnosti, predvsem zaradi slabe mešljivosti. Izboljšanje mešljivosti lahko dosežemo s cepljenjem polarnega monomera, npr. malein anhidrida, na plastomer, npr. polipropilen^{1,2}.

Cepljenje polipropilena z malein anhidridom poteka v prisotnosti peroksidnega iniciatorja pri povišani temperaturi^{3,4}.

Namen dela je bil cepiti polipropilen z malein anhidridom, preučiti reakcijo (reakcijske čase, temperature, navore, vpliv dodanega iniciatorja in malein anhidrida) v gnetilniku plastografa Brabender.

Produkte smo analizirali s FT-IR in NMR spektroskopijo ter s titracijo določili delež vezanega malein anhidrida.

2. Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Uporabili smo polipropilen (PP), komercialno ime PP-Tiplen (H781F), proizvajalec Tiszai Vegy Kombinát, malein anhidrid (MAH), proizvajalec Kemiplas, 2,5-(terc-butylperoksi)-2,5-dimetilheksan,

komercialno ime Trigonoks 101-45B, proizvajalec Akzo Nobel.

2.2 Metode

Cepljenje PP z MAH smo izvajali v gnetilniku plastografa Brabender pri različnih razmerjih dodanega MAH in iniciatorja ter pri različnih temperaturah (tabela 1).

Med sintezo smo spremljali temperaturo in navor.

Dobljene produkte smo raztopili v ksilenu, oborili z acetonom in posušili. Vsebnost vezanega MAH smo določili s titracijsko metodo ter s FT-IR spektroskopijo, in sicer iz razmerja ploščin trakov absorbanc pri 1780 cm⁻¹ in 810 cm⁻¹, ki sta značilni za karbonilno skupino v MAH in PP. Vzorce za FT-IR spektroskopijo smo po obarjanju in sušenju segreli in stisnili med dvema kovinskima ploščicama, da smo dobili tanke filme, katerim smo posneli spektre na FT-IR spektrometru 1725X firme Perkin Elmer.

Strukturo nastalih produktov smo določevali tudi s ¹³C CP-MAS NMR spektroskopijo. Snemali smo na aparatu Varian VXR 300.

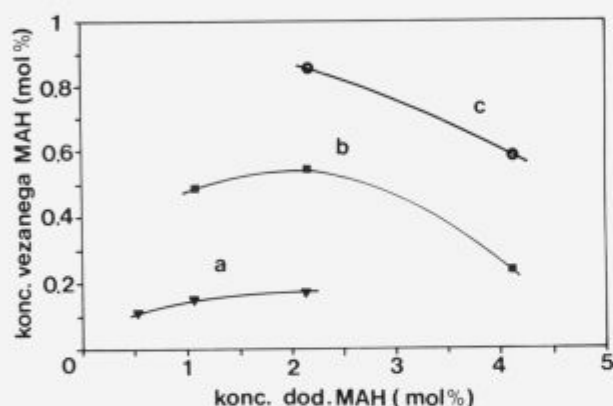
3. Rezultati in diskusija

Pri spremljanju končnih vrednosti navorov smo ugotovili, da le-ta s koncentracijo dodanega MAH narašča zaradi zamreženja PP verig. Obratno pa s koncentracijo dodanega iniciatorja in višjo temperaturo navor pada, kar je posledica degradacije PP verig.

¹Urška TRČEK, dipl. inž.
Kemijski inštitut
Ljubljana, Hajdrihova 19

Tabela 1: Pogoji cepljenja (koncentracija iniciatorja, koncentracija MAH, temperatura), dobljeni navor in vsebnost vezanega MAH pri hitrosti vrtenja lopatic 30 obr./min. v času 20 min.

oznaka vzorca	dodani iniciator (mol%) ¹	dodani MAH (mol%) ²	dodani MAH (mol%) ³	temp. (°C)	navor (Nm)	vezani MAH (mol%)	razm. pl. absorbanc 1780cm ⁻¹ 810cm ⁻¹
PP	-	-	-	180	10.2	-	-
PP-7	2.665	0.117	4.110	180	1.7	1.168 ± 0.013	0.7695
PP-16	5.191	0.117	2.143	180	0.4	1.712 ± 0.004	3.1105
PP-17	1.350	0.059	4.110	180	3.8	0.476 ± 0.008	0.8751
PP-9	2.665	0.059	2.143	180	0.9	1.086 ± 0.047	1.3289
PP-14	5.191	0.059	1.060	180	0.2	0.978 ± 0.027	1.0151
PP-18	1.350	0.029	2.143	175	2.4	0.602 ± 0.006	1.0595
PP-12	1.350	0.029	2.143	180	1.8	0.606 ± 0.006	0.8246
PP-19	1.350	0.029	2.143	185	1.4	0.622 ± 0.003	1.1434
PP-10	2.665	0.029	1.060	180	0.9	0.584 ± 0.008	1.0331
PP-13	0.680	0.015	2.143	180	3.1	0.344 ± 0.013	0.4081
PP-15	1.350	0.015	1.060	180	2.6	0.290 ± 0.012	0.4311
PP-11	2.665	0.015	0.533	180	2.3	0.213 ± 0.012	0.4173

¹ mol% iniciatorja glede na MAH² mol% iniciatorja glede na PP³ mol% MAH glede na PP**Slika 1:** Odvisnost končne koncentracije vezanega MAH od koncentracije dodanega MAH pri treh različnih koncentracijah dodanega iniciatorja (■ 0,059 mol.%, ▼ 0,015 mol.%, ○ 0,117 mol.%)**Figure 1:** The dependence of MAH content and concentration of added MAH at three various cocentrations of added initiator (■ 0,059 mol.%, ▼ 0,015 mol.%, ○ 0,117 mol.%)

S **slike 1** je razvidno, da pri nizkih vrednostih dodanega iniciatorja in MAH končna koncentracija vezanega MAH narašča s koncentracijo dodanega MAH (krivulja a), medtem ko pri višjih vrednostih dodanega iniciatorja in MAH končna koncentracija vezanega MAH s koncentracijo dodanega MAH prične padati (krivulji b in c). Ta padec je lahko posledica zamreženja PP verig pri višjih vrednostih dodanega MAH.

Z višjo koncentracijo dodanega iniciatorja in temperaturo pa končna koncentracija vezanega MAH narašča.

Iz teh rezultatov sklepamo, da se pri reakciji cepljenja MAH na PP z dodatkom iniciatorja ustvari določeno število aktivnih centrov, na katere se nato veže MAH, ne glede na to, koliko ga je dodanega.

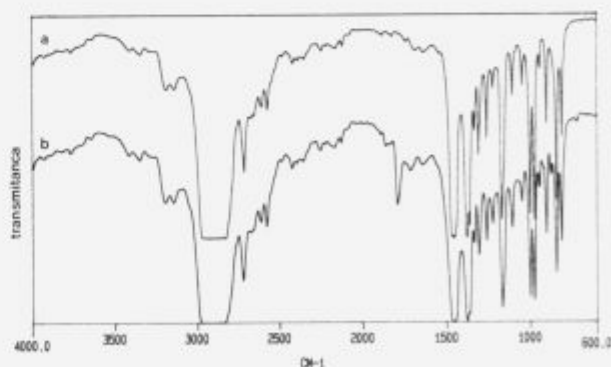
FT-IR spektroskopija je primerna metoda za kvalitativno analizo, saj je trak pri 1779 cm⁻¹ lepo viden (**slika 2**), medtem ko pa za kvantitativno analizo metoda ni najbolj primerna.

NMR spektroskopija se je pri izbranih pogojih⁶ izkazala kot neprimerna metoda tako za kvantitativno, kot tudi za kvalitativno analizo, saj smo le pri enem neoborjenem vzorcu zasledili širok signal pri 175 ppm⁵, ki je karakterističen za karbonilno skupino, vezano na PP.

4. Sklep

Reakcija cepljenja PP z MAH v navedenih razmerah poteče. Vzporedno pa potekajo tudi reakcije zamreženja in degradacije PP verig, ki so pri višjih koncentracijah dodanega iniciatorja in temperaturah še intenzivnejše.

Tako FT-IR kot tudi NMR spektroskopija nista najbolj primerni metodi za kvantitativno analizo količine vezanega MAH. Pri NMR spektroskopiji je tudi kvalitativna analiza precej problematična.

**Slika 2:** FT-IR spektra: (a) PP in (b) cepljenega PP
Figure 2: FT-IR spectra: (a) PP and (b) grafted PP

5. Literatura

- ¹ R. P. Singh, *Prog. Polym. Sci.*, 17, 1992, 251-281
- ² N. R. Choudhury, A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1989, 1091-1109
- ³ Y. Minoura, M. Ueda, S. Mizunuma, M. Oba, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1969, 1625-1640
- ⁴ N. G. Gaylord, M. K. Mishra, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, 21, 1983, 31-37
- ⁵ R. Rengarajan, V. R. Parameswaran, S. Lee, M. Vicic, P. L. Rinaldi, *Polymer*, 31, 1990, 1703-1706
- ⁶ U. Trček, *Diplomsko delo*, Univerza v Ljubljani, FNT Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, 1995 str. 21