

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Tadej SLATINEK

**GRAFTIRANJE MALEIN ANHIDRIDA NA
POLIPROPILEN V TRDNEM STANJU**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

GRAFTIRANJE MALEIN ANHIDRIDA NA POLIPROPILEN V TRDNEM STANJU

Diplomsko delo

Študent: Tadej SLATINEK
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentor: izr. prof. dr. Miroslav HUSKIĆ
Somentorica: asist. Rebeka LORBER

Slovenj Gradec, september 2023

IZJAVA

Podpisani/a Tadej Slatinek izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju izr. prof. dr. Miroslavu Huskiću in somentorici asist. Rebeki Lorber za pomoč in usmerjanje pri opravljanju diplomskega dela. Zahvaljujem se tudi družini (posebno staršema) in vsem ostalim, ki so me kakorkoli podpirali v času študija.

POVZETEK

Graftiranje malein anhidrida na polipropilen v trdnem stanju

V diplomskem delu smo izvedli graftiranje malein anhidrida (MAH) na polipropilen (PP) v trdnem stanju, pri čemer smo kot vir segrevanja uporabili mikrovalovno obsevanje. Z graftiranjem v trdnem stanju brez uporabe iniciatorja naj bi končni produkt (polipropilen, graftiran z malein anhidridom (PP-g-MAH)) imel boljše lastnosti v primerjavi s produkti, pridobljenimi s konvencionalnimi postopki graftiranja. Poleg tega je postopek zaradi uporabe mikrovalovnega segrevanja energijsko veliko manj potraten kot drugi načini graftiranja MAH na PP, ki za segrevanje uporabljajo konvencionalne postopke. Segrevanje z uporabo mikrovalov je tudi selektivno, kar omogoča, da se pri njegovi uporabi segrejejo le polarne komponente (v našem primeru MAH), nepolarne komponente (kot je PP) pa ne. Med graftiranjem MAH, razporejen v mikroporah sferičnega prahu PP, absorbira mikrovalove, pri čemer se segreje in povzroči nastanek prostih radikalov, ki omogočajo, da reakcija graftiranja poteče. Namen diplomskega dela je preučiti vpliv reakcijskih pogojev (čas mikrovalovnega obsevanja in delež dodanega MAH v mešanici) na stopnjo graftiranja, ki smo jo določali volumetrično s titracijo filtrata z 0,2 M raztopino NaOH. Kemijsko sestavo dobljenih produktov smo določali z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FT-IR), termične lastnosti dobljenega produkta pa smo določili z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in termogravimetrično analizo (TGA). Najprej smo na rotavaporju pripravili mešanice PP+MAH z različnimi deleži MAH (3, 5, 7 %), nato smo pripravljene mešanice zatehtali v stekleničke, prepihovali z dušikom in izvedli graftiranje v mikrovalovni pečici pri različnih časovnih intervalih mikrovalovnega obsevanja (3, 5, 7, 9 in 12 minut). Produkt smo nato spirali z acetonom preko keramičnega filtra in filtrat nadalje uporabili za določanje stopnje graftiranja. Rezultati stopnje graftiranja so nakazovali, da je graftiranje potekalo uspešno. Najvišjo stopnjo graftiranja (5,42; 3,75 in 1,42 %) smo pri vseh vzorcih opazili pri času mikrovalovnega obsevanja 9 minut. Karakterizacija je rezultate stopnje graftiranja ovrgla, s FT-IR smo namreč ugotovili, da na dobljenih spektrih ni prisotnih absorpcijskih vrhov pri 1780, 1830, 1710 in 1555 cm^{-1} , ki bi nakazovali uspešno graftiranje MAH na PP. Z DSC smo ugotovili, da se T_c in T_m dobljenega produkta PP-g-MA v primerjavi z vzorcem PP ne spremenita zadosti, da bi lahko sklepali na uspešno graftiranje. S TGA pa ugotovimo, da je pri vzorcih PP+5 % MAH in PP+7 % MAH pri času graftiranja 9 minut poleg razpada PP potekalo tudi odparevanje MAH, kar pomeni, da iz produkta po graftiranju z acetonom nismo sprali vsega MAH, to pa je vplivalo na rezultate stopnje graftiranja. S TGA ugotovimo tudi, da se temperature razpada (T_{dt}) med vzorci ne razlikujejo močno, kar je še en znak, da do graftiranja ni prišlo.

Ključne besede:

Graftiranje, mikrovalovno obsevanje, polipropilen, malein anhidrid, karakterizacija.

SUMMARY

Solid-state grafting of maleic anhydride on polypropylene

In this thesis, the grafting of maleic anhydride (MAH) on polypropylene (PP) in solid state was carried out using microwave irradiation as the heating source. With grafting without the use of an initiator, the final PP-g-MAH product is expected to have improved properties compared to products obtained by conventional grafting processes. In addition, the use of microwave heating makes the process much less energy intensive than other methods of grafting MAH on PP. Microwave heating is also selective, allowing only polar components (in our case MAH) to be heated while non-polar components (such as PP) remain unheated. During the grafting process, the MAH arranged in the micropores of the PP spherical powder absorbs the microwaves and is heated, causing the formation of free radicals that allow the grafting reaction to proceed. The aim of this thesis is to study the influence of the reaction conditions (time of microwave irradiation and the percent of added MAH in the mixture) on the grafting ratio, which was determined volumetrically by titration of the filtrate with 0,2 M NaOH solution. The chemical composition of the products obtained was determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and the thermal properties of the obtained product were determined by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). First, PP+MAH mixtures were prepared on a rotavapor at different MAH contents (3, 5, 7 %), then the prepared mixtures were weighed into bottles, blown with nitrogen, and then grafting reaction was performed in a microwave oven at different microwave irradiation times (3, 5, 7, 9 and 12 min). The product was then rinsed with acetone through a ceramic filter and the filtrate was further used for the determination of the grafting ratio. The results of the grafting ratio indicated that the grafting was successful. The highest grafting ratios (5,42; 3,75 and 1,42 %) were observed for all samples at a microwave irradiation time of 9 minutes. Other characterization results refuted the results of the grafting ratio, as FT-IR showed that the absorption peaks at 1780, 1830, 1710 and 1555 cm^{-1} , which would suggest successful grafting, were not present in the spectra obtained. DSC showed that the T_c and T_m of the resulting PP-g-MA product did not change sufficiently compared to the PP sample to suggest successful grafting. However, with TGA we find that for the PP+5 % MAH and PP+7 % MAH samples, at a graphing time of 9 minutes, in addition to the PP decomposition, there was also evaporation of the MAH, which means that not all the MAH was washed out of the product after the rinsing with acetone, which affected the results of the graphing ratio. The TGA also shows that the decomposition temperatures (T_{dt}) do not differ significantly between the samples, which is another indication that no grafting has occurred.

Keywords:

Grafting, microwave irradiation, polypropylene, maleic anhydride, characterization.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Opredelitev problema	1
1.2	Hipoteze ali trditve	2
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Mikrovalovna iradiacija	3
2.2	Uporaba mikrovalov pri organski sintezi	4
2.2.1	Termični mikrovalovni učinki	7
	Pregrevanje (ang. overheating)	7
	»Vroče točke« (ang. hot-spots) in nehomogenosti	8
	Selektivno segrevanje	9
2.2.2	Netermični mikrovalovni učinki	10
2.3	Uporaba mikrovalov pri reciklaži polimernih materialov	12
2.3.1	Reciklaža PET z uporabo mikrovalov	13
2.3.2	Kemijska reciklaža odpadne gume	15
2.4	Polipropilen (PP)	16
2.4.1	Polimerizacija PP	16
2.4.2	Lastnosti PP	18
2.5	Malein anhidrid	19
2.6	Graftiranje polimerov	19
2.6.1	Graftiranje MAH na polipropilen	21
	Graftiranje MAH na PP v talini	22
	Graftiranje MAH na PP v trdnem stanju	23
2.7	Karakterizacijske tehnike	25
2.7.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)	25
2.7.2	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	25
2.7.3	Termogravimetrična analiza (TGA)	27
3	EKSPERIMENTALNI DEL	28
3.1	Materiali	28
3.2	Priprava PP-g-MA	28
3.3	Določitev stopnje graftiranja	32
3.3.1	Uporabljene enačbe za izračun stopnje graftiranja	33
3.4	Karakterizacija	35
3.4.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)	35
3.4.2	Diferenčna dinamična kalorimetrija	35
3.4.3	Termogravimetrična analiza	36
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	38
4.1	Rezultati stopnje graftiranja	38
4.2	Karakterizacija	39
4.2.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)	39
4.2.2	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	41

4.2.3 Termogravimetrična analiza (TGA)	42
4.3 Mogoči vzroki za neuspešno grafitiranje MAH na PP v trdnem stanju	42
5 SKLEP	44
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	46
SEZNAM SLIK	49
SEZNAM TABEL	51
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	52
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	53
PRILOGE	54
Priloga 1: FT-IR spektri vzorcev	54
Priloga 5: DSC termogrami vzorcev	56
Priloga 9: TGA termogrami vzorcev	58

1 UVOD

1.1 Opredelitev problema

Graftiranje polimerov se pogosto uporablja pri reciklaži, modifikaciji, v polimernih kompozitih in v drugih aplikacijah. Raziskovalne institucije in industrija so zato temu področju posvetile veliko raziskav, vendar obstoječe metode vseeno niso dovolj dobre, da bi lahko z njimi sintetizirali graftirane polimere z odličnimi lastnostmi in nizko ceno [1].

Obstoječe metode graftiranja v trdnem stanju imajo namreč več slabosti, saj največkrat potekajo pri nizkih temperaturah (nižjih od temperature tališča) in imajo pogosto nizko učinkovitost, za reakcijo pa so največkrat potrebne ultravijolična svetloba [2, 3], γ -žarki [4, 5] ali drugi posebni pogoji (npr. visok tlak) [6-9]. Uporaba visokega tlaka pri graftiranju je draga, γ -žarki pa lahko povzročijo degradacijo polimera. Vse obstoječe metode graftiranja v trdnem stanju pa zahtevajo tudi uporabo iniciatorja, kar vpliva na kakovost dobljenega produkta. Zato se pojavlja vprašanje, ali lahko razvijemo metodo graftiranja v trdnem stanju, ki lahko poteka pri temperaturah, višjih od temperature tališča polimera, ne da bi prišlo do poslabšanja lastnosti ali degradacije [1].

Nova metoda je graftiranje v trdnem stanju z uporabo mikrovalov, pri katerem je temperatura graftiranja na lokalnem nivoju višja od temperature tališča polimera. Polipropilen (PP) se z uporabo mikrovalov ne segreje, medtem ko malein anhidrid (MAH) se. MAH, ki je razporejen v mikroporah sferičnega prahu PP, absorbira mikrovalove, pri čemer se segreje in povzroči nastanek prostih radikalov, ki omogočajo, da reakcija graftiranja poteče. S to metodo lahko pripravimo polipropilen, graftiran z malein anhidridom (PP-g-MAH), brez uporabe iniciatorja [1].

Trenutno najbolj razširjena metoda graftiranja PP z MAH se izvaja v talini in potrebuje dodatek iniciatorja (organskega peroksida), kar se največkrat odraža v slabših lastnostih in visoki ceni (zaradi visoke cene peroksida). Dodatek peroksidnega iniciatorja pa lahko vodi tudi k degradaciji ali zamreževanju polimera. Preostanek iniciatorja v graftiranem polimeru lahko povzroči, da ima končni produkt neželjeno barvo in neprijeten vonj, kar ni samo škodljivo za zdravje, ampak tudi omejuje nekatere možne uporabe. Z novo metodo graftiranja v trdnem stanju z uporabo mikrovalov lahko te probleme obidemo. Možnost degradacije polimera ali zamreževanje se s to metodo zmanjša, ker reakcija poteka le na površini polimera in s tem lahko preostanek iniciatorja in negraftiranega MAH uspešno odstranimo s spiranjem. Poleg tega ima tako pripravljen graftirani produkt odlične mehanske lastnosti, ker pri graftiranju ni podvržen termični degradaciji [1].

Uporaba mikrovalov je v zadnjih letih pritegnila veliko pozornosti, obenem je bilo glede njene uporabe pri sintezi in reciklaži polimernih materialov opravljenih veliko raziskav. Uporaba mikrovalov namreč omogoča selektivno segrevanje, saj lahko z njo

segrejemo samo polarne snovi (kot je MAH), nepolarnih snovi, kot je večina polimernih materialov, pa na ta način ne moremo segreti. To pomeni, da se pri uporabi mikrovalov polarna snov v mešanici selektivno segreje. Selektivno segrevanje z uporabo mikrovalov smo uporabili tudi pri izvedbi grafitiranja MAH na PP v trdnem stanju [1].

Namen diplomskega dela je preučiti novo metodo grafitiranja v trdnem stanju z uporabo mikrovalov, ki bi lahko nadomestila obstoječe metode in izboljšala lastnosti dobljenega grafitiranega produkta. K analizi izbrane teme so me spodbudile številne nedavne raziskave na področju grafitiranja v trdnem stanju. Zanimanje za to področje se povečuje predvsem zaradi povpraševanja podjetij in različnih raziskovalnih inštitucij, ki se ukvarjajo s sintezo polimerov, po metodi, ki bi omogočila grafitiranje brez uporabe iniciatorja, s čimer bi se zmanjšala cena in izboljšale lastnosti dobljenega produkta. Dobljeni produkt grafitiranja se uporablja kot kompatibilizator, in sicer največkrat med naravnimi vlakni in polimerno matrico in je zato pomemben v proizvodnji polimernih kompozitov in polimernih mešanic (ang. polymer blends).

1.2 Hipoteze ali trditve

Hipoteza 1: Koncentracija dodanega MAH in čas uporabe mikrovalov pri sintezi vplivata na stopnjo grafitiranja.

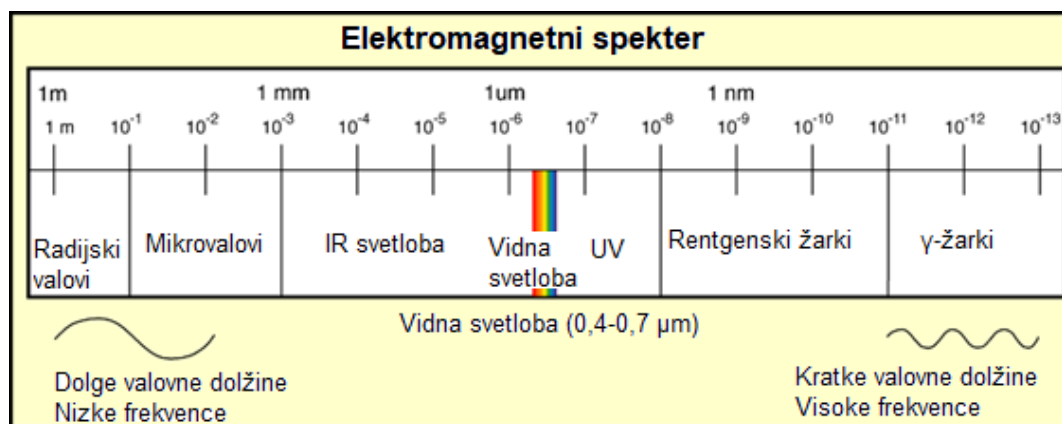
Hipoteza 2: Temperatura tališča (T_m) in temperatura kristalizacije (T_c) dobljenega PP-g-MAH se bosta nekoliko znižali v primerjavi s toplotnima prehodoma PP.

Hipoteza 3: Temperatura steklastega prehoda (T_g) dobljenega produkta bo nekoliko višja kot T_g PP.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Mikrovalovna iradiacija

Mikrovalovi predstavljajo elektromagnetno radiacijo. Mikrovalovna energija je torej podobna tisti, ki jo prenašajo infrardeči, vidni ali ultravijolični valovi in se ravna po istih zakonih. Frekvence mikrovalov se gibljejo v razponu od 300 MHz do 30 GHz (valovna dolžina 1–0,01 m). Frekvenca, ki jo je mednarodna komisija dodelila za domače ali industrijske mikrovalovne pečice, pa znaša 45 GHz, kar predstavlja valovno dolžino 12,3 cm. Mikrovalovi predstavljajo neionizirajoče sevanje, ki vpliva na molekularna gibanja, kot so migracija ionov ali dipolne rotacije, vendar ne spreminja molekularne strukture. Pri mikrovalovih s frekvenco 2,45 GHz pride do nihanja električnega polja; časovni razpon, v katerem se polje spremeni, je približno enak odzivnemu času (relaksacijskemu času) trajnih dipolov, ki so prisotni v večini organskih in anorganskih molekul. To dejstvo predstavlja temeljno značilnost za učinkovito interakcijo med elektromagnetnim poljem mikrovalov in kemičnim sistemom. Absorpcija mikrovalov povzroči zelo hitro povečanje temperature reagentov, topil in produktov. Poleg tega se v primeru raztopin, ki vsebujejo soli ali močne kisline in baze, energija lahko razprši tudi z ionsko prevodnostjo, kar povzroči segrevanje ali pregrevanje topila (skupaj z možnim povečanjem tlaka, če reakcija poteka v zaprtih posodah) [10]. Na sliki 1 lahko vidimo elektromagnetni spekter in kje v njem se nahajajo mikrovalovi.



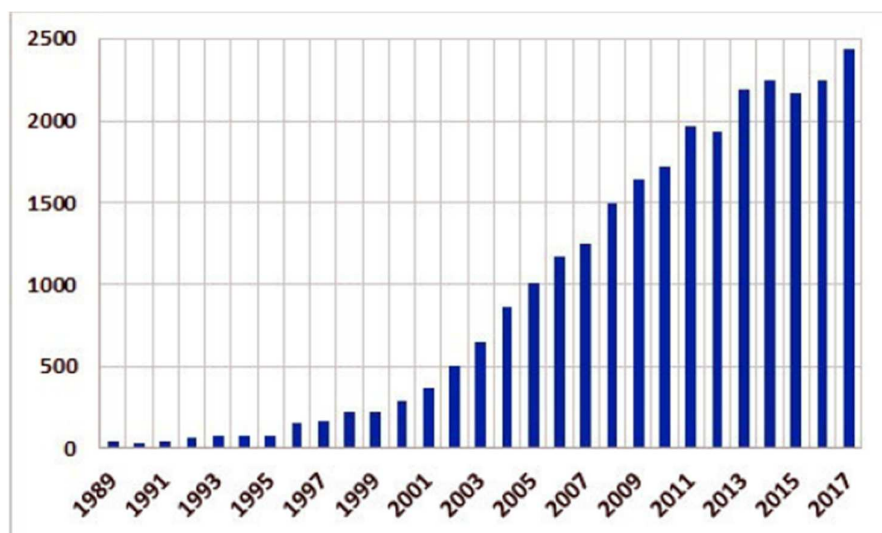
Slika 1: Elektromagnetni spekter [11]

Segrevanje snovi pod vplivom mikrovalov je posledica zmožnosti nekaterih tekočin in trdnin, da spremenijo absorbirano elektromagnetno energijo v toploto. Efekt segrevanja izhaja iz mikrovalovnega elektromagnetnega polja, ki sili dipole k vrtenju in ione k migraciji, ter iz počasnejšega odziva dipolov in ionov, ki sledijo hitremu obratu električnega polja [10]. Prenos energije poteka z dielektrično izgubo, kar je v nasprotju s prevodnostjo in konvekcijo pri običajnem segrevanju. Magnituda segrevanja je odvisna od dielektričnih lastnosti molekul, kar je prav tako v nasprotju z običajnim segrevanjem. Te lastnosti pomenijo, da se absorpcija sevanja in segrevanje lahko izvajata selektivno. Mikrovalovno obsevanje je hitro in volumetrično, pri čemer se hkrati

segreje celoten material. Nasprotno je konvencionalno segrevanje počasno in se v vzorec prenaša s površine. Toplotni učinki, opaženi pri mikrovalovnem obsevanju, so posledica obrnjenega prenosa toplote, in sicer nehomogenosti mikrovalovnega polja znotraj vzorca in selektivne absorpcije sevanja polarnih spojin. Te učinke je mogoče učinkovito uporabiti za izboljšanje procesov, spreminjanje selektivnosti in za izvajanje reakcij, ki ne potekajo pod klasičnimi pogoji [12].

2.2 Uporaba mikrovalov pri organski sintezi

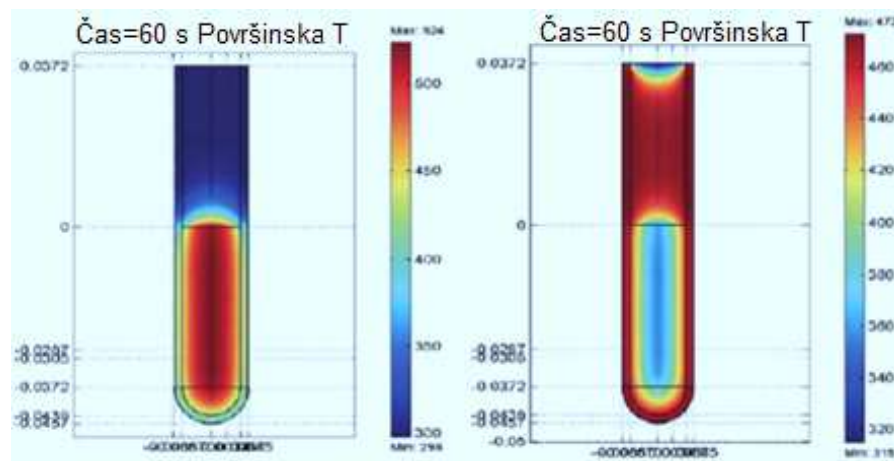
Leta 1986 sta raziskovalca Gedye in Giguere objavila članek, ki je pomenil začetek uspešne uporabe mikrovalovnega obsevanja zlasti pri organskih sintezah. Uporaba mikrovalov pri organski sintezi se je z leti povečevala, zlasti od začetka uporabe monomodnih reaktorjev (ang. monomode reactors), ki so posebej osnovani za sintezo z uporabo mikrovalov. Posledično se je močno povečalo število objavljenih člankov na temo uporabe mikrovalov v kemiji (slika 2). Glavna značilnost mikrovalovno podprte organske sinteze (MAOS) je hitro pospeševanje reakcij, ki ga ni mogoče doseči z običajnimi načini segrevanja. Kljub doseženemu razvoju in povečanemu številu objavljenih člankov o MAOS pa je znanja o interakcijah mikrovalov z reaktanti pri sintezi in o izvoru izboljšav, opaženih pri reakciji z uporabo mikrovalov, še vedno premalo. Poleg tega ne moremo vnaprej predvideti značilnosti reakcije, ki jo želimo pospešiti in izboljšati z uporabo mikrovalov. Uporaba kuhinjskih mikrovalovnih pečic in zasnova mikrovalovnih aparatov z valovodi in aplikatorji je na začetku zmanjšala ponovljivost reakcij z mikrovalovi [13].



Slika 2: Število objav člankov na temo MAOS od leta 1989 do leta 2017 [13]

Nekateri avtorji menijo, da je »segrevanje samo segrevanje«, pa naj gre za mikrovalovno ali konvencionalno metodo, drugi avtorji pa menijo, da je mikrovalovno obsevanje temeljni način segrevanja in ga označujejo kot Bunsenov gorilnik 21. stoletja. Mikrovalovno segrevanje se v osnovi razlikuje od konvencionalnega

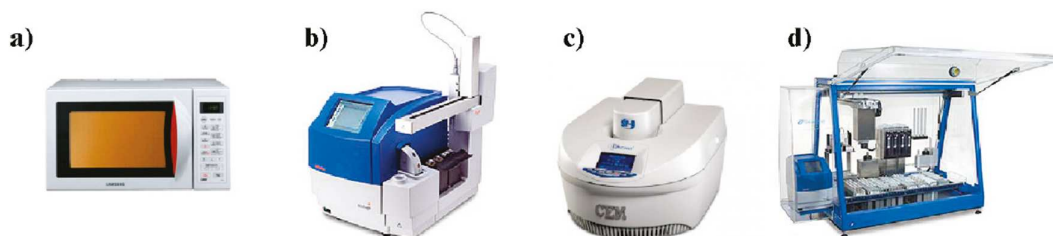
segrevanja, saj izhaja iz interakcije elektromagnetnega sevanja s snovjo, pri čemer pride do energijske povezave na molekularni ravni. Poleg tega je mikrovalovno segrevanje selektivno in zelo odvisno od lastnosti snovi, saj ga učinkovito absorbirajo le polarne spojine in le te imajo tudi sposobnost pretvorbe elektromagnetnega sevanja v toploto. Hkrati je mikrovalovno segrevanje volumetrično, saj se pri njem naenkrat segreva celotna prostornina vzorca. Nasprotno je konvencionalno segrevanje neselektivni postopek segrevanja, ki se vnaša s površine in se prenaša s prevodnostjo in konvekcijo v notranjost vzorca. Posledično je konvencionalno segrevanje močno odvisno od učinkovitega mešanja, s čimer se olajša porazdelitev toplote po vzorcu [13]. Na sliki 3 lahko vidimo primerjavo mikrovalovnega segrevanja in konvencionalnega segrevanja. Mikrovalovna pečica zviša temperaturo celotne reakcijske prostornine hkrati, medtem ko se v oljni kopeli reakcijska zmes v stiku z oljem najprej segreje ob steni posode. Temperaturna lestvica na sliki je v Kelvinih. '0' na navpični lestvici označuje položaj meniskusa tekočine.



Slika 3: Temperaturni profil po 60 sekundah mikrovalovnega obsevanja (levo) v primerjavi s segrevanjem v oljni kopeli (desno) [12]

Mikrovalovni reaktorji postajajo standardna oprema v skoraj vsakem laboratoriju za organsko in farmacevtsko kemijo. V nasprotju z običajnimi domačimi mikrovalovnimi pečicami so mikrovalovni reaktorji posebej razviti za laboratorijske potrebe. Laboratorijski reaktorji so tako največkrat monomodni mikrovalovni sistemi, ki ponujajo več prednosti, med drugim natančen nadzor temperature in tlaka, ki izboljšujeta varnost in ponovljivost reakcij. Domače mikrovalovne pečice (slika 4a) se pogosto uporabljajo za reakcije z visoko absorpcijo mikrovalovnega sevanja pri visokih temperaturah in kratkih reakcijskih časih. Sodobni mikrovalovni reaktorji (slika 4b) imajo zaščiteno votlino pred eksplozijami in tudi boljši prenos toplote, robotska roka lahko samodejno prenaša vialo v votlino in iz nje, da se izvede več reakcij zaporedoma na avtomatiziran način. Drugi mikrovalovni reaktorji (slika 4c) ponujajo prilagodljivo platformo, ki jo je mogoče spreminjati glede na dejanske potrebe, kot je na primer neprekinjeno pretočen hladilnik, velika serijska viala z magnetnim mešalom ali pa viala z okroglim dnom z nameščenim povratnim hladilnikom na vrhu. V zadnjem času so se

uveljavili tudi avtomatizirani mikrovalovni reaktorji (slika 4d), ki delujejo brez potrebnega nadzora in lahko ne le izvajajo reakcije z mikrovali, temveč tudi pripravijo vialo za reakcijo iz osnovnih raztopin [14].



Slika 4: Izbrani primeri mikrovalovnih reaktorjev, ki se uporabljajo za kemijske reakcije: kuhinjska mikrovalovna pečica (a), Initiator Eight (Biotage, Švedska) (b), Cem Discover (CEM) (c) in Chemspeed Swave automated microwave synthesizer (Chemspeed, Švica) (d) [14]

Tehnični napredek glede mikrovalovnih reaktorjev je omogočil velik razpon novih aplikacij, na primer pri polimerni znanosti, kot je povzeto v številnih preglednih člankih. Procesi, izvedeni pod mikrovalovnim segrevanjem, imajo na splošno več prednosti pred konvencionalnim segrevanjem, med drugim krajše reakcijske čase, povečane izkoristke, zmanjšano prisotnost stranskih reakcij in posledično čistejše končne produkte [14].

Mikrovalovno podprte sinteze temeljijo na sposobnosti mikrovalovnega sevanja, da vzbudi polarne molekule zaradi njihove dipolarne narave (dipolarna polarizacija) ali da vodi do nastanka nabitih delcev. Oscilirajoče elektromagnetno polje sili dipolna in ionska polja, da se poravnajo z električnim poljem, s čimer nastane toplota zaradi vrtenja, trenja in trka molekul. Zaradi neposredne interakcije elektromagnetnega valovanja (mikrovalovne energije) z molekulami pride do hitrega notranjega segrevanja reakcijske zmesi. To je pokazalo, da je pri reakcijskih komponentah z nizko absorpcijsko sposobnostjo mogoče z dodajanjem polarnih dodatkov (kot so ionske tekočine) doseči znaten pospešek pri reakciji. Polarne komponente, zlasti topila ali monomeri, igrajo pomembno vlogo pri primerjavi obeh načinov segrevanja. Medtem ko so temperature reakcij pod pogoji refluxa omejene z vreliščem topila, je mikrovalovno segrevanje v refluxu omejeno z vreliščem v povezavi z zaprtimi posodami/reaktorji, kar omogoča uporabo veliko višje temperature pri uporabi istega topila. Danes je ta termični/kinetični učinek priznan kot glavni razlog za izboljšanje postopkov, ki uporabljajo segrevanje z mikrovalovi. Ob upoštevanju Arrheniusovega zakona lahko pogosto opažene pospeške pri reakcijah preprosto pripišemo višji temperaturi, ki jo je mogoče doseči v zaprti posodi v mikrovalovnem reaktorju. Povečanje hitrosti je tudi posledica dielektričnega značaja mikrovalovnega segrevanja [14].

Polimerizacije z uporabo mikrovalov se lahko uporabljajo pri tako imenovanih kontroliranih in živih polimerizacijah, med katere sodijo polimerizacija s povratno adicijo in fragmentacijo (RAFT), polimerizacija s prenosom atoma (ATRP), polimerizacija s stabilnimi radikali (NMP), prosta radikalska polimerizacija (FRP), polimerizacija z odpiranjem obroča (ROP), stopenjska polimerizacija in mikrovalovno podprta reakcija v ionskih tekočinah [14].

2.2.1 Termični mikrovalovni učinki

Termični učinki so posledica različnih lastnosti mikrovalovnega dielektričnega segrevanja. Prenos energije pri mikrovalovnem segrevanju je posledica dielektričnih izgub, kar je v nasprotju s prevodnostjo in konvekcijo pri običajnem segrevanju. Značilnosti obeh vrst segrevanja lahko vidimo v tabeli 1. Termični učinki, ki jih opazimo pri delovanju mikrovalovnega obsevanja, so posledica obrnjenega prenosa toplote, nehomogenosti mikrovalovnega polja znotraj vzorca in selektivne absorpcije sevanja polarnih spojin. Te učinke je mogoče izkoristiti za izboljšanje procesov, spreminjanje selektivnosti ali izvajanje reakcij, ki v klasičnih pogojih ne potekajo [12].

Tabela 1: Značilnosti mikrovalovnega in konvencionalnega segrevanja [12]

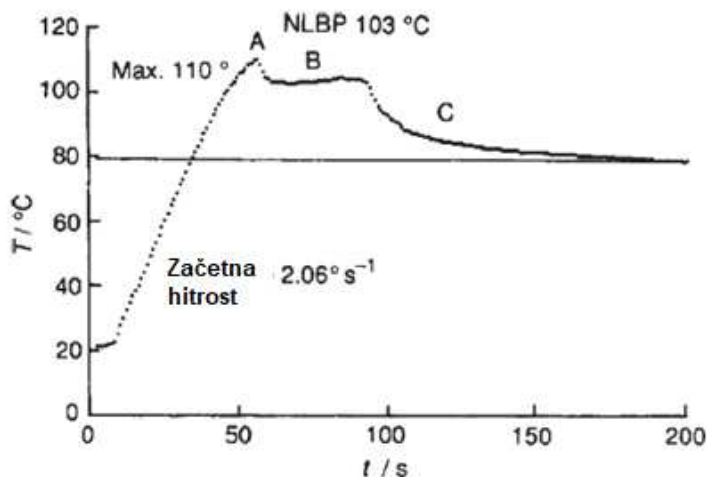
Lastnost	Mikrovalovno segrevanje	Konvencionalno segrevanje
Način prenosa toplote	Energijsko povezovanje	Prevodnost in konvekcija
Način segrevanja	Povezava na molekularni ravni	Površinsko segrevanje
Hitrost	Hitro	Počasno
Potek segrevanja	Volumetrično	Površinsko
Selektivnost	Selektivno	Neselektivno
Odvisnost od lastnosti materiala	Odvisno	Manj odvisno

Pregrevanje (ang. overheating)

Topila, segrevana v mikrovalovnih pečicah, lahko zavrejo pri temperaturah nad ravnotežnim vreliščem pri atmosferskem tlaku. To odpira možnost pospeševanja homogenih reakcij ob upoštevanju Arrheniusove enačbe pri visoki temperaturi [13].

Pregrevanje polarnih tekočin je učinek, ki ga je mogoče praktično izkoristiti. Mingos je ta učinek zaznal pri polarnih tekočinah z uporabo mikrovalov, pri katerih lahko pride do pregrevanja v območju 13–26 °C nad običajnim vreliščem. Na sliki 5 lahko vidimo učinek pregrevanja na primeru uporaba etanola kot topila. Ta učinek je mogoče razložiti z učinkom obrnjenega prenosa toplote (ang. inverted heat transfer), ki poteka od obsevanega medija proti zunanosti oziroma površini in pri katerem na površini tekočine nastanejo vrelna jedra. S tem učinkom bi lahko razložili povečanje reakcijske hitrosti, opažene v organski in organokovinski kemiji. Ta termični učinek mikrovalov, ki

ga z običajnim segrevanjem ni mogoče izvesti, se lahko uporabi za izboljšanje izkoristkov in učinkovitosti pri organskih sintezah [12].



Slika 5: Profil segrevanja etanola z učinkom mikrovalovnega obsevanja [12]

»Vroče točke« (ang. hot-spots) in nehomogenosti

Vroče točke so posledica nehomogene porazdelitve mikrovalovnega polja po vzorcu in so še posebej pomembne v heterogenih vzorcih s komponentami z različnimi absorpcijami mikrovalov v medfazah. Vroče točke so pri segrevanju heterogenih vzorcev z mikrovalovi opazili z IR termografijo, s termovizijskimi kamerami, z Ramanovo spektroskopijo in digitalnimi kamerami [13].

Več avtorjev je v vzorcih, obsevanih z mikrovalovi, odkrilo ali domnevalo prisotnost »vročih točk«. Gre za toplotni učinek, ki nastane kot posledica nehomogenosti uporabljenega polja, zaradi česar je temperatura na določenih območjih v vzorcu veliko višja od makroskopske temperature. Ta območja pa niso reprezentativna za reakcijske pogoje v celoti [12].

Prisotnost vročih točk je mogoče izkoristiti za rezultate, ki jih z običajnim segrevanjem ni mogoče doseči. Vroče točke so lahko še posebej pomembne, kadar se kot vzorci uporabljajo kovinski materiali ali organokovinske spojine [13].

Vroče točke lahko nastanejo zaradi razlik v dielektričnih lastnostih materialov, neenakomerne porazdelitve jakosti elektromagnetnega polja ali volumetričnega dielektričnega segrevanja v mikrovalovnih pogojih [12].

Prisotnost vročih točk ima lahko pozitivne ali negativne učinke na potek reakcije. Hulsfold in njegovi sodelavci so preučevali vpliv mikrovalovnega obsevanja na tvorbo Grignardovih reagentov. Ugotovili so, da so imele pri tej reakciji vroče točke ugoden učinek, saj so pri razelektritvi ustvarjale zelo aktivne magnezijeve delce, ki jih je bilo mogoče uporabiti pri pripravi Grignardovih reagentov. Kappe je ponovil te rezultate z

uporabo pogojev nizke gostote polja. Pri uporabi pogojev nizke gostote polja so se pojavile intenzivnejše razelektritve in povzročile razgradnjo oziroma razpad topila, pri čemer je nastala pasivna plast, ki pokriva površino magnezija. Nastala plast je onemogočila tvorbo Grignardovega reagenta. Horikoshi in Serpone sta preučevala generacijo vročih točk v Suzuki-Miyaurovi reakciji spajanja (ang. coupling reaction), katalizirani s platino na aktivnem oglju. Ugotovila sta, da je mikrovalovno polje povzročilo nastanek vročih točk, ki so negativno vplivale na reakcijo spajanja [13].

Selektivno segrevanje

Segrevanje z mikrovalovnim obsevanjem je selektivno, saj polarne snovi absorbirajo in pretvorijo mikrovalovno obsevanje v toploto in se lahko selektivno segrevajo v prisotnosti nepolarnih snovi, ki ne absorbirajo mikrovalov. Selektivni učinek so raziskovalci dokazali v heterogenih sistemih, ni pa ga mogoče doseči z običajnim segrevanjem. Učinek selektivnega segrevanja lahko izkoriščamo za selektivno segrevanje topil, katalizatorjev in mikrovalovnih susceptorjev (to so snovi, ki omogočajo segrevanje zmesi, ki drugače ne absorbirajo mikrovalov). Larhed je leta 2000 prvič uporabil izraz »molekularni radiator« v homogenem sistemu v primeru, ko je polarna molekula v nepolarnem mediju selektivno absorbirala mikrovalovno energijo, kar je prineslo izboljšanje v reaktivnosti. Ta učinek je sporen, saj se dielektrične lastnosti obravnavajo kot skupinske lastnosti in jih ni mogoče modelirati z enim samim dipolom. Eksperimentalne izboljšave reakcij pri mikrovalovnem obsevanju so izrazitejše, kadar uporabimo polarne molekule v nepolarnih topilih [13].

V zvezi z učinkom selektivnega segrevanja sta Richert in Huang dokazala, da lahko toploto, ki nastane pri mikrovalovnem obsevanju, shranimo v tekočini, zaradi česar je v reakcijskem sistemu mogoče opazovati domene, v katerih je temperatura višja od temperature raztopine. Konvencionalno in mikrovalovno segrevanje posledično nimata enake kinetike v homogenih sistemih tudi pri enaki temperaturi zmesi. Ta učinek je zlasti pomemben pri intramolekularnih reakcijah, saj lahko reaktanti reagirajo pri efektivni temperaturi, brez prenosa toplote na medij [13].

Podobno je Conner menil, da lahko mikrovalovi spremenijo efektivno temperaturo posameznih absorpcijskih vrst in posledično relativne energije reakcijskih vmesnih produktov (intermediatov). Na ta način lahko mikrovalovno obsevanje takoj in periodično spreminja reakcijski profil [13].

Z namenom boljšega razumevanja dinamike pod mikrovalovnim obsevanjem in izkoriščenja razlik za povečanje uporabnosti mikrovalovnega obsevanja sta Dudley in Stiegman razvila novo teorijo o kemijski kinetiki in dinamiki mikrovalovno podprte organske sinteze (MAOS) v homogenih raztopinah, na podlagi učinkov, kot so: agregacija topljenca, selektivno segrevanje in akumulacija toplote. Ti rezultati so sprožili nekaj kontroverznih razprav o eksperimentalnih pogojih in rezultatih pod pogoji

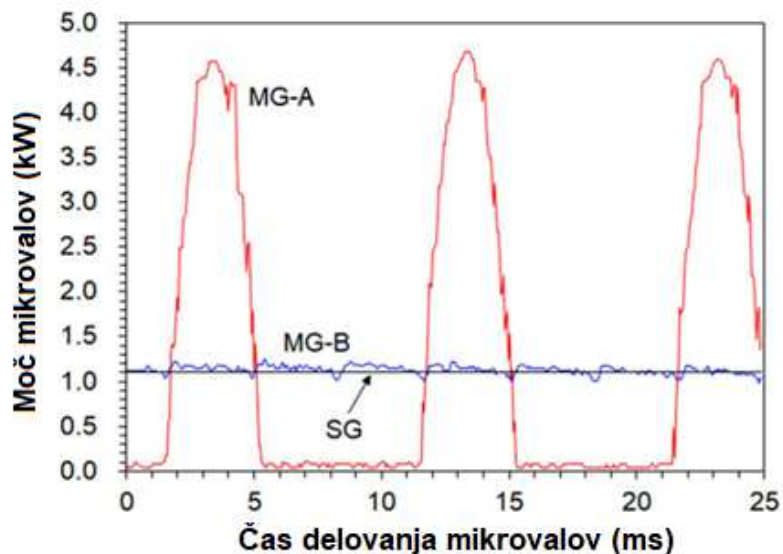
konvencionalnega in mikrovalovnega segrevanja, vendar so hkrati odprli nove perspektive pri razumevanju izkoriščanja termičnih učinkov mikrovalov [13].

2.2.2 Netermični mikrovalovni učinki

Vprašanje netermičnih učinkov (imenovanih tudi ne povsem termični ali specifični mikrovalovni učinki) je še vedno sporno. Objavljenih je več teorij in tudi nekaj napovednih modelov. Predvideno je, da imajo lahko netermični učinki več vrst izvora, med katerimi so lahko tudi interakcije med mikrovalovnim poljem in materialom, podobno kot pri termičnih učinkih. Mikrovalovno segrevanje močno vpliva na netermične učinke, ki jih ni enostavno ločiti od termičnih učinkov. Številni avtorji menijo, da v mikrovalovno podprti organski sintezi obstajajo netermični mikrovalovni učinki, ki so prisotni pri radikalskih reakcijah, polimerizacijah, encimskih katalizah in heterogenih reakcijah. Za potrditev ali zavrnitev netermičnega učinka lahko uporabimo različne metode, kot so simultano hlajenje (ang. simultaneous cooling), hibridni reaktorji (ki hkrati uporabljajo konvencionalno in mikrovalovno segrevanje), mikrovalovni reaktorji različnih frekvenc, Ramanova spektroskopija in merjenje prevodnosti. Pri večini navedenih metod sicer težko razločimo termične efekte, kar vodi do nasprotujočih si rezultatov [13].

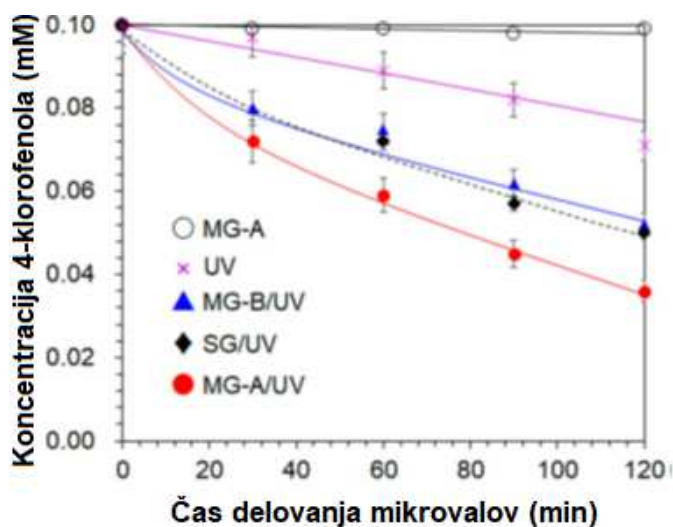
V nadaljevanju so predstavljeni nekateri dokazani mikrovalovni netermični učinki. Wada in sodelavci so pokazali, da lahko fotoinducirani prenos elektronov pospešimo z mikrovalovnim obsevanjem. Ta učinek so dokazali s fotokatalitično redukcijo bipiridinijevega iona z uporabo CdS kvantnih pik. Pospešek je skupina razložila s kolektivnimi vibracijami elektronov, ki jih je povzročilo mikrovalovno obsevanje [13].

Hirokoshi in Serpone sta opazila pojav netermičnih mikrovalovnih učinkov v več procesih fotodegradacije. Da bi dokazala vpliv moči mikrovalov pri reakcijah z različnimi značilnostmi, sta uporabila tri različne vrste mikrovalovnih generatorjev, ki delujejo z močjo 1100 W: mikrovalovni generator pulzni magnetron (MG-A), kontinuirani magnetron (MG-B) in polprevodniški generator (SG). Pri prvem primeru so bili generirani impulzi dolgi 5 ms, z največjo hitrostjo 4672 W (povprečje 1100 W), v drugem in tretjem primeru pa so bili generirani impulzi ves čas z neprekinjeno močjo 1100 W, kar lahko vidimo tudi na sliki 6. Ugotovila sta, da razlika v značilnostih mikrovalovnih generatorjev močno vpliva na rezultat mikrovalovno podprte reakcije pri enaki povprečni moči [13].



Slika 6: Meritve mikrovalovne oscilacijske moči v magnetronskem generatorju (MG-A; MG-B) in polprevodniškem generatorju (SG) [13]

Predpostavila sta, da so pri reakcijah, pri katerih je temeljni dejavnik prenos elektronov, pomembna mikrovalovna elektronska polja, saj uporaba večje moči mikrovalov povzroči višjo pretvorbo oziroma konverzijo. Ta učinek sta dokazala pri fotodegradaciji 4-klorofenola, ki ga katalizira TiO_2 (slika 7). Na sliki krivulja MG-A prikazuje MG-A reaktor brez katalizatorja TiO_2 , krivulja UV pa prikazuje fotokatalizirano oksidacijo v vodni raztopini TiO_2 . Višja degradacija je bila opažena pri impulznem sistemu, ki uporablja večjo moč (4672 W) in deluje pri enaki srednji moči in temperaturi [13].



Slika 7: Zmanjšanje koncentracije 4-klorofenola med degradacijo z uporabo mikrovalovne iradiacije [13]

Nasprotno v reakcijah, pri katerih je gonilna sila toplotna energija, povečanje moči mikrovalov ne izboljša reakcije, saj je energija, ki jo zagotavljajo mikrovalovi, v

primerjavi s toplotno energijo premajhna. Ti rezultati postavljajo pod vprašaj idejo, da bi bilo potrebno mikrovalovno podprte organske sinteze vedno izvajati v pogojih z nadzorovano temperaturo in ne v pogojih z nadzorovano močjo [13].

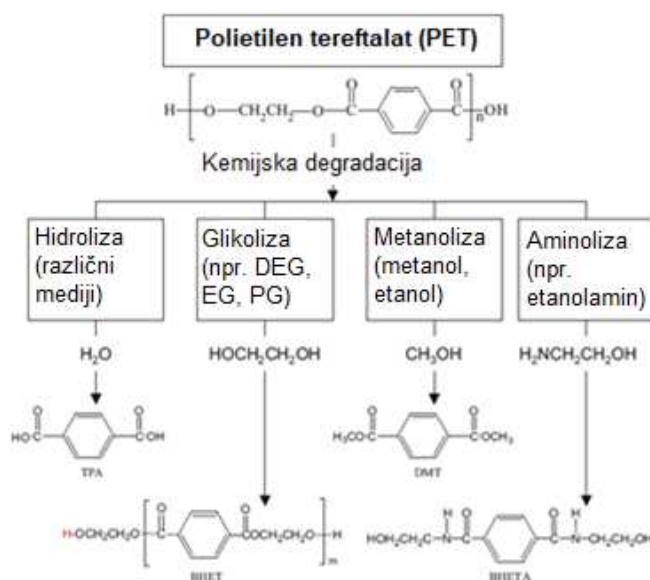
2.3 Uporaba mikrovalov pri reciklaži polimernih materialov

Okolju prijazno mikrovalovno segrevanje se vse pogosteje uporablja v polimerni kemiji in tehnologiji. Selektivnost in visoka učinkovitost prenosa toplote predstavljata veliko prednost v sistemih, ki temeljijo na recikliranju, ker izboljšujeta njihovo produktivnost in gospodarsko konkurenčnost. V primeru industrijskega recikliranja odpadnih gum, zlasti izrabljenih pnevmatik, mikrovalovno inducirana devulkanizacija in piroliza danes veljata za obetavna pristopa [15], hkrati so v literaturi prisotni zapisi o uspešni reciklaži poli(L-mlečne) kisline (PLLA) [16], glikolizi polietilen tereftalata (PET) [17] in depolimerizaciji poliamida 6 (PA6), poliamida 6,6 (PA66) in poliuretana (PUR) z uporabo mikrovalov [18].

Postopki recikliranja običajno zahtevajo segrevanje, zato je uporaba mikrovalov odlična alternativa konvencionalnim postopkom, saj omogoča večje reakcijske hitrosti, nižje reakcijske čase in prihranek energije. Posebne prednosti mikrovalovnega obsevanja kot tehnike segrevanja v primerjavi s konvencionalnim segrevanjem so hitro segrevanje z visoko specifičnostjo in brez stika s segrevanim materialom, krajši reakcijski časi in znaten prihranek skupnih stroškov. Zaradi vsega tega je uporaba mikrovalov postala priljubljena za segrevanje materialov v številnih tehnikah reciklaže in v številnih raziskovalnih in industrijskih aplikacijah. Običajno imajo polimeri slabe dielektrične lastnosti, zaradi česar ne morejo absorbirati dovolj mikrovalovne energije, da bi dosegli temperaturo, potrebno za razgradnjo. Zato se pri reciklaži uporabljajo tako imenovani »mikrovalovni receptorji«, imenovani tudi mikrovalovni absorberji oziroma dopanti, ki absorbirajo mikrovalovno energijo. Posledično je izziv uporabiti oziroma najti takšen mikrovalovni receptor (ki deluje tudi kot reagent, topilo ali katalizator), da absorbira vpadne mikrovalove in prenaša energijo do vgrajene tarče s prevodnostjo kratkega dosega. Uporabljajo se lahko različne vrste mikrovalovnih receptorjev, kot so anorganske snovi s prevodnimi elektroni, npr. aktivno oglje, oglje in grafit. Obstajata dve skupini degradacije oziroma reciklaže polimerov. Pri prvi skupini se za razgradnjo polimera uporabljajo kemični reagenti, topila, katalizatorji itd. Ta metoda je uporabna za polimere z značilnimi funkcionalnimi skupinami v glavni verigi (kot so poliestri, polikarbonati, poliuretani in poliamidi). Pri drugem pristopu polimer segrevamo brez prisotnosti kisika (piroliza), pri čemer dodamo le mikrovalovne receptorje. Ta pristop se uporablja za polimere brez značilnih funkcionalnih skupin v glavni makromolekularni verigi (kot so polietilen nizke gostote (LDPE), polietilen visoke gostote (HDPE), polipropilen (PP), polimetil metakrilat (PMMA) in polistiren (PS)) [19].

2.3.1 Reciklaža PET z uporabo mikrovalov

Polietilen tereftalat je dobro znan inženirski termoplastični poliester, ki ima dobre fizikalne lastnosti (kot je transparentnost), termične lastnosti (visoka temperatura tališča) in mehanske lastnosti (visoka trdnost itd.). Največ se uporablja za embalažo hrane (plastenke za pijačo) in v tekstilni industriji (preproge, oblačila itd.). Čeprav gre za nestrupen material, vseeno posredno prispeva k problemu onesnaževanja okolja z veliko količino odpadkov iz PET, ki nastanejo vsako leto. Zato je recikliranje odpadkov PET nujno potrebno. Razvoj metod kemičnega recikliranja PET je spodbudil raziskave o razgradnji tega polimera. Procesi kemične razgradnje PET se delijo glede na uporabljeni reagent, kot lahko vidimo na sliki 8 [19].



Slika 8: Metode kemijske razgradnje PET [19]

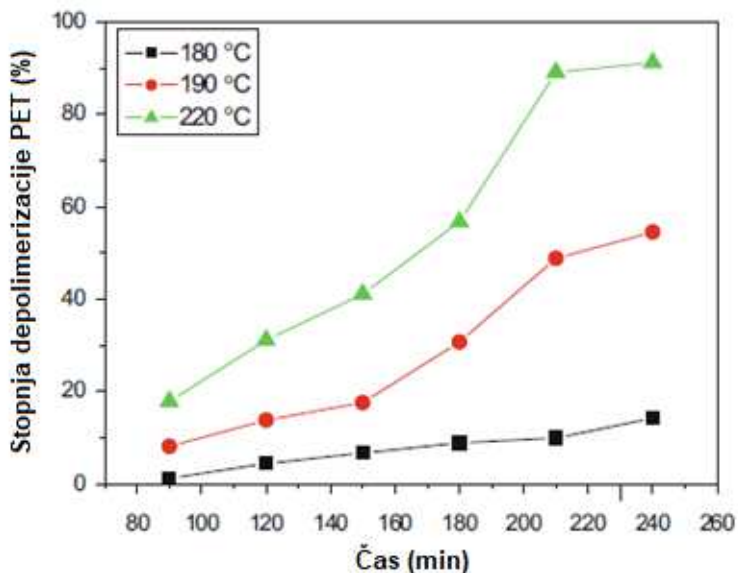
Razgradnja PET lahko poteka:

- s hidrolizo: reakcija z vodo v kislem, bazičnem ali nevtralnem mediju, pri čemer nastane monomera tereftalna kislina (TPA) in etilen glikol (EG),
- z glikolizo: reakcija z glikoli, kot so etilen glikol, dietilen glikol ali propilen glikol, pri čemer nastane bis(hidroksialkil) tereftalat, ki je substrat pri sintezi PET in ostalih oligomerov,
- z metanolizo: degradacija z uporabo metanola, glavna produkta sta dimetil tereftalat (DMT) in EG,
- z aminolizo: reakcija z aminom (etanolamin), pri čemer nastane bis(2-hidroksietil) tereftalamid (BHETA), in
- z drugimi procesi (amoniolizo itd.) [19].

Potreba po kemičnem recikliranju PET z okolju prijaznimi in ekonomičnimi metodami, ki so energetsko učinkovite in gospodarne, je privedla do raziskav vpliva mikrovalovnega obsevanja na vse prej omenjene tehnike razgradnje. Zato so v zadnjih letih začeli izvajati številne študije o vplivu mikrovalovnega obsevanja na razgradnjo polimerov, najpogosteje PET [19]. V nadaljevanju je predstavljenih nekaj rezultatov izbranih raziskav s področja kemijske reciklaže PET z uporabo mikrovalov.

Eno prvih študij kemijske reciklaže PET z uporabo mikrovalov je izvedel raziskovalec Kržan. Eksperimente je izvajal v zaprtem sistemu v mikrovalovni pečici. Pri raziskavi je kot reagente (oziroma topila) uporabil metanol, propilen glikol (PG) in polietilen glikol 400 (PEG 400), kot katalizator pa cinkov acetat. Kržan je ugotovil, da je bila najhitrejša razgradnja PET z uporabo metanola kot topila, pri čemer je popolna razgradnja potekla v samo 4 minutah, sledil mu je PG. Pri PEG 400 pa je bilo za popolno razgradnjo potrebnih več kot 8 minut [20].

V naslednji raziskavi je predstavljen vpliv različnih katalizatorjev na depolimerizacijo PET v mikrovalovni pečici. Li in drugi so preučevali učinek naslednjih katalizatorjev: $MnCl_2$, $NiCl_2$, $Na_2C_2O_4$, $CoCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, CH_3COOK in $Mn(CH_3COO)_2$, ki so bili uporabljeni med hidrolizo PET v mikrovalovnem reaktorju z nadzorovano temperaturo in tlakom. Od vseh katalizatorjev se je za najučinkovitejšega izkazal cinkov acetat pri optimalni dodani količini 0,4 % glede na maso PET. Z uporabo tega katalizatorja so bili izvedeni nadaljnji poskusi pri različnih temperaturah in reakcijskih časih. Kot je prikazano na sliki 9, so skoraj popolno depolimerizacijo dosegli pri reakcijskem času 210 minut in pri 220 °C [19].



Slika 9: Vpliv časa obsevanja in temperature na stopnjo depolimerizacije PET med hidrolizo v mikrovalovnem reaktorju s cinkovim acetatom kot katalizatorjem [19]

Pingale in Shukla sta za depolimerizacijo PET uporabila modificirano mikrovalovno pečico (modificirano tako, da je omogočala reflux). Depolimerizacijo sta izvedla z glikolizo odpadnih plastenk, pri čemer sta uporabila EG v prisotnosti katalizatorjev $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Na_2CO_3 in BaOH pod refluxom. Pri depolimerizaciji je bil pridobljen virtualni monomer bis(2-hidroksietil) tereftalat (BHET). Ugotovljeno je bilo, da je pod enakimi pogoji koncentracije katalizatorja in razmerja PET : EG izkoristek skoraj enak izkoristku, ki ga dobimo s konvencionalnim segrevanjem. Vendar je bil dosežen znaten prihranek pri energiji, saj se je potreben čas za popolno razgradnjo znižal z 8 ur na 35 minut [17].

2.3.2 Kemijska reciklaža odpadne gume

Obetavna načina za industrijsko recikliranje odpadnih gum sta piroliza in devulkanizacija, pri čemer obe metodi omogočata nadzorovano razgradnjo. Piroliza je termična razgradnja pri temperaturah okoli $500\text{ }^\circ\text{C}$ ali več in poteka v inertni atmosferi. Dobljene proizvode lahko razvrstimo v tri glavne skupine: plinasti proizvodi, pirolitična olja in pirolitični ogljik. Raziskovalna dela na področju pirolize se posvečajo predvsem kinetiki razgradnje odpadne gume (optimizacija procesa) in valorizaciji oziroma aktiviranju pirolitskega ogljika, da bi izboljšali njegovo nadaljnjo uporabo kot aktivni ogljik ali ojačitveno polnilo [15].

V primerjavi s pirolizo je temperatura med devulkanizacijo veliko nižja (okoli $200\text{ }^\circ\text{C}$) in proces običajno ne poteka v inertni atmosferi. Ta postopek vključuje razpad tridimenzionalne mreže v zamreženem kavčuku z uporabo toplotne, mehanske ali kemične energije. Pridobljene izdelke, ki se imenujejo regenerirane gume, je mogoče enostavno predelovati, oblikovati in vulkanizirati. Poleg tega lahko končne lastnosti regenerirane gume prilagajamo s spreminjanjem pogojev [15].

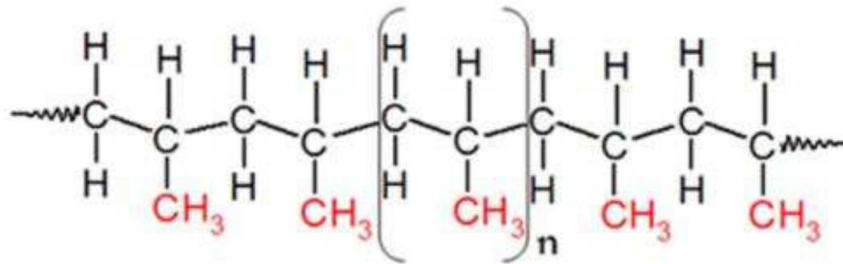
Uporaba mikrovalovnega sevanja je obetaven pristop za devulkanizacijo pri nizkih temperaturah in v kratkem času. Prve preskuse z uporabo mikrovalovne devulkanizacije so patentirali Novonty in drugi iz podjetja The Goodyear Tire & Rubber Company. Mikrovalovno sevanje pri devulkanizaciji GTR (ang. ground tire rubber) povzroči nadzorovano toplotno razgradnjo/oksidacijo v okolju prijaznem procesu z visoko učinkovitostjo. Poleg tega glede na ostale metode segrevanja, ki temeljijo na konvekciji in kondukciji, mikrovalovi omogočajo natančno in hitro povečanje temperature znotraj segrevanega medija. Čeprav je uporaba mikrovalov v reciklaži odpadne gume znana že 40 let, je njena industrijska uporaba še vedno zelo omejena [15].

Proces devulkanizacije je namenjen prekinitvi sulfidnih vezi z minimalno degradacijo glavnih polimernih verig kavčuka. Ta cilj temelji na nižji disociacijski energiji monosulfidnih (285 kJ/mol), disulfidnih (268 kJ/mol) in polisulfidnih vezi (manj kot 268 kJ/mol), v primerjavi z glavnimi C-C vezmi (351 kJ/mol). Možnost natančnega nadzora količine dovedene mikrovalovne energije z nastavitvijo parametrov (magnetron, moč,

čas razpada) poveča selektivnost razpada sulfidnih zamreženih vezi v primerjavi z glavno verigo, kar omogoča prilagajanje končnih lastnosti dobljene regenerirane gume [15].

2.4 Polipropilen (PP)

Polipropilen (PP) so odkrili leta 1954 in je hitro postal popularen, ker ima med vsemi vrstami visokotonažne plastike najnižjo gostoto. PP ima odlično kemijsko odpornost in ga je mogoče predelovati z večino konvencionalnih metod predelave plastike (kot sta ekstrudiranje in brizganje) [21]. Njegova odlična kemijska odpornost vključuje odpornost na večino organskih topil (razen na močna oksidacijska sredstva) [22]. PP je odlično odporen na razredčene in koncentrirane raztopine kislin, alkoholov in baz, dobro odporen na aldehide, estre, alifatske ogljikovodike in ketone ter ima omejeno odpornost na aromatske in halogenirane ogljikovodike. PP je polimer, ki ga sintetiziramo katalitsko iz monomera propilena. Ena izmed njegovih glavnih prednosti je povezana z visoko temperaturno odpornostjo, zaradi česar je PP še posebej primeren za izdelke, kot so pladnji, lijaki, vedra, steklenice in posode za instrumente, ki jih je potrebno pred uporabo sterilizirati (zaradi česar je PP uporaben tudi v kliničnem okolju). PP je brezbarven material z dobrimi mehanskimi lastnostmi, zaradi česar je zaradi prej naštetih lastnosti boljši od polietilena [21]. Strukturo PP lahko vidimo na sliki 10.

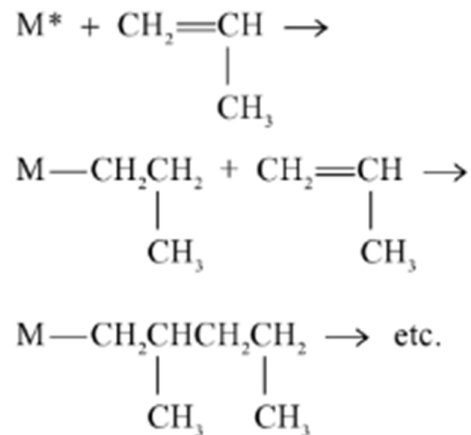


Slika 10: Struktura polipropilena [21]

2.4.1 Polimerizacija PP

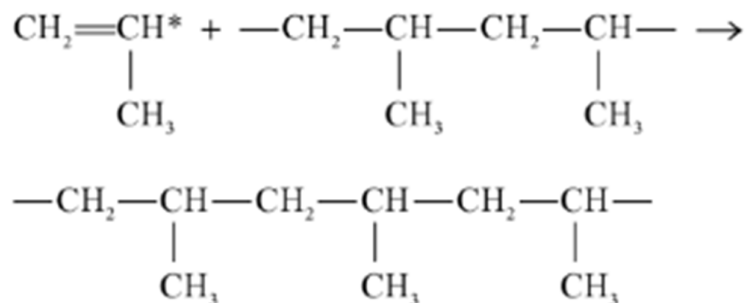
Polipropilen sintetiziramo z adicijsko polimerizacijo propilena, ki je stranski produkt rafinacije nafte, v prisotnosti katalizatorja pod skrbno nadzorovano temperaturo in tlakom. Propilen je nenasičen ogljikovodik, ki vsebuje le ogljikove in vodikove atome. Pri polimerizaciji se veliko molekul monomera propilena poveže med seboj in nastane polipropilen. Propilen pri polimerizaciji reagira na organokovinskem katalizatorju, ki navadno sodi v skupino prehodnih kovin (katalizatorji Ziegler-Natta ali metalocenski katalizatorji) [22]. V procesu polimerizacije toplota, visokoenergijsko sevanje in dodatek iniciatorja ali katalizatorja povzročijo povezovanje monomernih enot med sabo, pri čemer se propilenske enote povežejo v dolge polimerne molekule ali verige. Polimerizacija lahko poteka na štiri različne načine: kot suspenzijska polimerizacija,

polimerizacija v masi, polimerizacija v raztopini in polimerizacija v plinski fazi. Lastnosti dobljenega produkta polipropilena se med seboj razlikujejo glede na uporabljeni postopek, reakcijske pogoje, prisotne kopolimerne komponente, dobljene molekulske mase in dobljene porazdelitve molekulske mase [21]. Polimerizacijo PP vidimo na sliki 11.



Slika 11: Polimerizacija polipropilena [22]

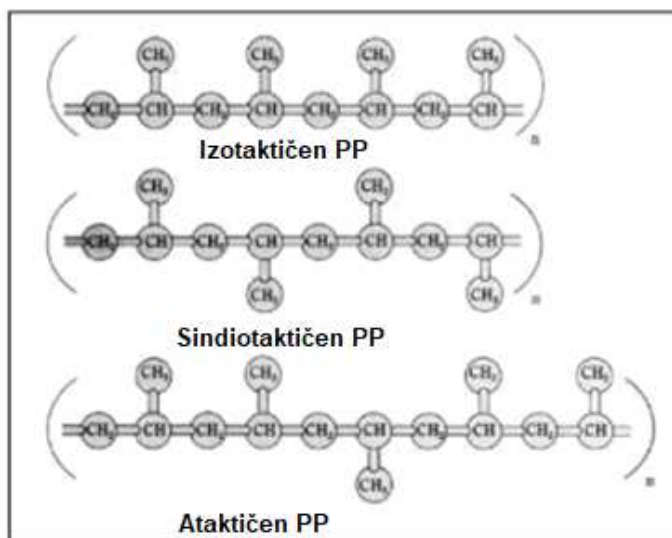
Z uporabo katalizatorjev Ziegler-Natta ali metallocenskih katalizatorjev je polimerizacija visoko stereospecifična. Propilenske enote se na polimerne verige vežejo v določeni orientaciji, kar je odvisno od kemijske in kristalne strukture katalizatorja, pri čemer se tvori ponavljajoča tridimenzionalna struktura v polimerni verigi. Propilenske molekule se navadno vežejo z orientacijo glava–rep (slika 12) in ne rep–rep ali glava–glava [22].



Slika 12: Dodajanje propilena z orientacijo glava–rep v rastočo polimerno verigo [22]

Občasni dodatki orientacije glava–glava ali rep–rep v polimerni verigi zmanjšujejo kristalinično strukturo in znižujejo temperaturo tališča (T_m) polimera. Formulacije oziroma produkti polimerizacije, v katerih pride do tega pojava, se največkrat uporabljajo pri termoformiranju ali pri pihanju. Polipropilen je lahko izotaktičen, sindiotaktičen ali ataktičen, kar je odvisno od orientacije stranskih metilnih skupin, vezanih na alternirajoče ogljikove atome. Pri izotaktičnem PP, ki je najpogostejša komercialna oblika PP, so stranske metilne skupine vezane na isti strani polimerne

verige. Zaradi tega je izotaktični polipropilen visoko kristaliničen. Pri sindiotaktičnem PP so stranske metilne skupine vezane izmenično (enkrat na eni in enkrat na drugi strani polimerne verige), pri ataktičnem PP pa so stranske metilne skupine na glavno verigo vezane povsem naključno, zaradi česar je struktura takšnega PP navadno amorfna. Vse tri stereoregularne oblike PP lahko vidimo na sliki 13 [22].



Slika 13: Stereoregularne oblike PP [22]

2.4.2 Lastnosti PP

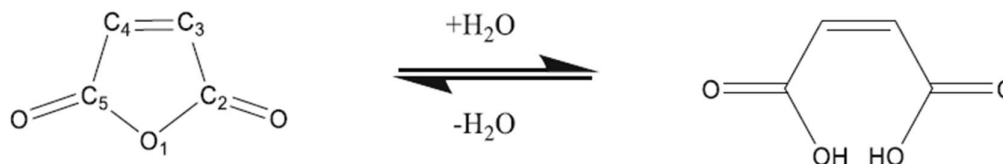
Polipropilen je za petrokemična podjetja privlačen zaradi svojih dobrih lastnosti. Zanj so značilne dobra prosojnost, dobra kemijska odpornost, žilavost, dobra odpornost na utrujanje, dobra toplotna odpornost, visoka odpornost proti upogibnim obremenitvam, nizka absorpcija (navzemanje) vode, dobra električna izolativnost, nizka gostota, dobra dimenzijska stabilnost, visoka udarna trdnost in netoksičnost. PP ima višjo togost kot HDPE, dvoosna usmerjenost PP pa omogoča izdelavo folij in posod z odličnimi optičnimi in bariernimi lastnostmi. V tabeli 2 so prikazane nekatere lastnosti PP [21].

Tabela 2: Lastnosti PP [21]

Lastnost	Vrednost
Gostota (g/cm ³)	0,91–0,94
Natezna trdnost (MPa)	22,1–34,5
Absorpcija vode (%), 24 h	0,01
Raztezek pri pretrgu (%)	3–700
Temperatura steklastega prehoda (T_g) (°C)	–20–0
Temperatura tališča (T_m) (°C)	160–166

2.5 Malein anhidrid

Malein anhidrid (MAH) je bil prvič proizveden pred približno 150 leti z dehidracijo maleinske kisline. Danes MAH predstavlja pomembno kemikalijo, saj je takoj za acetanhidridom in ftalanhidridom tretji najpogostejši komercialno uporabljeni anhidrid. Kemijsko je malein anhidrid 2,5-furandion [23]. Malein anhidrid temelji na strukturi petčlenskega heterocikličnega obroča, ki vsebuje dvojno vez v položaju C3–C4 in dve karbonilni skupini, eno v položaju C2 in drugo v položaju C5, kar lahko vidimo tudi na sliki 14. Kot je znano, je dvojna vez zelo reaktivna, posledično je malein anhidrid zaradi značaja elektronskega primanjkljaja v dvojni vezi močan akceptor elektronov. Elektronski deficit v dvojni vezi je posledica dveh substituentnih skupin C=O, ki močno privlačita elektrone [24]. Malein anhidrid je bela higroskopna trdna snov in kristalizira v ortorombske igličaste kristale [23]. Pridobivamo ga z oksidacijo n-butana v parni fazi. Pri postopku se metilne skupine pretvorijo v karboksilate, hrbtenica pa dehidrogenizira. Tradicionalno so MAH pridobivali z oksidacijo benzena ali drugih aromatskih spojin. V obeh primerih sintez (tako iz benzena kot tudi iz n-butana) se plin dovaja v tok vročega zraka, zmes pa se pri visoki temperaturi pomika skozi katalizatorsko plast. Razmerje med zrakom in ogljikovodikom je pri tem nadzorovano, da preprečimo vžig zmesi. Katalizatorja za sintezo iz benzena sta vanadijev pentaoksid (VO_5) in molibdenov trioksid (MoO_3), za sintezo iz n-butana pa vanadijev fosfat ($\text{V}_3(\text{PO}_4)_5$) [25]. Zaradi podvrženosti malein anhidrida hidrolizi moramo za pridobitev čistega MAH izvesti tudi čiščenje produkta, kar komercialno največkrat izvedemo z destilacijo, lahko pa tudi s sublimacijo in kristalizacijo [23].



Slika 14: Struktura MAH in njegova hidroliza, pri kateri nastane maleinska kislina, in obratno, z dehidracijo maleinske kisline nastane malein anhidrid [24]

2.6 Graftiranje polimerov

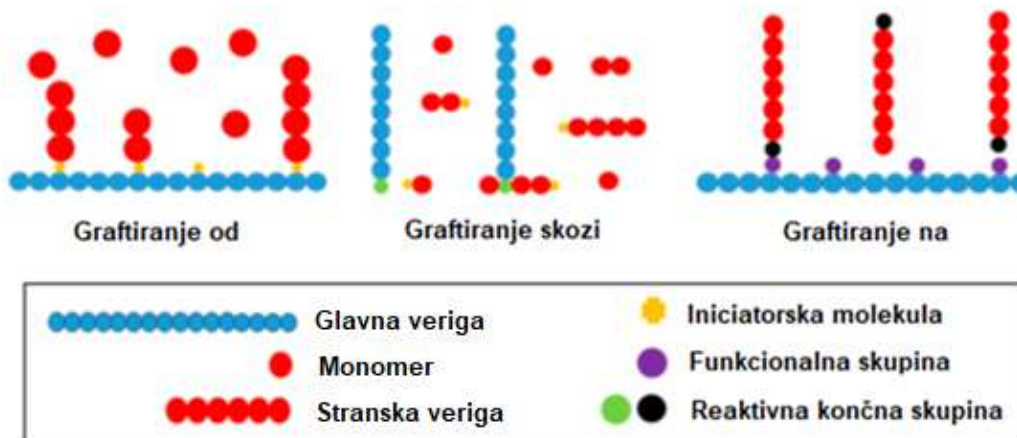
Graftirani kopolimeri so sestavljeni iz vej polimernih segmentov, ki so kovalentno vezani na primarno polimerno verigo. Graftirani kopolimeri, ki vsebujejo eno samo vejo, so znani kot »miktoarm« zvezdasti kopolimeri. Hrbtenica (ang. backbone) in veje so lahko homo- ali kopolimeri z različnimi kemičnimi strukturami in sestavami. Če je molekula polimera homopolimer, je reakcijska pot za nastanek vej znana kot razvejanje polimera (ang. polymer branching); graftiranje polimerov se običajno obravnava kot kemijski način za proizvodnjo materialov, katerih veje se kemično razlikujejo od hrbtenice ali primarne polimerne verige. Razvejitev imajo običajno enako

dolžino verige in so naključno razporejene po dolžini hrbtnice, kar je posledica sintetične poti, ki se uporablja za njihovo sintezo. V zadnjih letih so raziskovalci razvili učinkovite metode, ki omogočajo sintezo grafitiranih kopolimerov z enakomerno razporejenimi in enako dolgimi vejami, s katerimi je mogoče nadzorovati mikrostrukturo in sestavo končnega produkta [26].

Obstajajo trije glavni načini za sintezo grafitiranih kopolimerov:

- grafitiranje na (ang. grafting to), pri katerem polimerna molekula z reaktivno končno skupino reagira s funkcionalno skupino, prisotno v glavni verigi,
- grafitiranje od (ang. grafting from), pri katerem se polimerne verige tvorijo iz iniciacijskih mest na glavni verigi, in
- grafitiranje skozi (ang. grafting through), pri katerem makromolekula z reaktivno končno skupino kopolimerizira z drugim monomerom nizke molekulske mase [26].

Vse tri načine sinteze grafitiranih kopolimerov lahko vidimo tudi na sliki 15.



Slika 15: Strategije grafitiranja polimerov [26]

Najpogostejši kemijski metodi grafitiranja sta »graftiranje na« in »graftiranje od«. S strategijo »graftiranja na« pridobimo boljše definirane grafitirane segmente, saj je polimerizacija neodvisna od povezave med hrbtnico in grafitiranimi verigami. V nasprotju s tem lahko s strategijo »graftiranja od« pridobimo materiale z večjo gostoto grafitiranja, in sicer zaradi odsotnosti omejitev steričnega oviranja [26].

Z grafitiranjem polimerov lahko sintetiziramo materiale z izboljšanimi mehanskimi, termičnimi, reološkimi in topnostnimi lastnostmi [26]. Grafitiranje polimerov ima dandanes pomembno vlogo pri formulacijskem razvojnem ciklu. Številni raziskovalni laboratoriji so močno napredovali na področju kemičnega modificiranja s predstavitvijo inovativne reaktivne funkcionalne skupine v kemijski strukturi polimerov, kot so tio, hidroksilna, aminska in karboksilna funkcionalna skupina, ki predstavljajo možna mesta za kemično modifikacijo ali grafitiranje. V današnjem času je ključnega pomena,

da se lastnosti polimera lahko prilagodijo ciljni aplikaciji, pri čemer je grafitiranje polimerov ena najbolj privlačnih in zanesljivih metod [27].

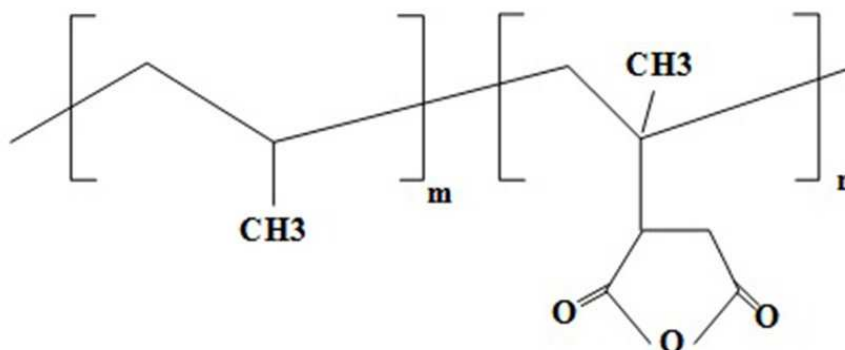
Grafitiranje je klasificirano tudi glede na vrste monomerov, ki se pri njem uporabljajo:

- grafitiranje z uporabo enega monomera, ta način poteka v enem samem koraku, ter
- grafitiranje z uporabo mešanice dveh ali več monomerov, ta način se pojavi, ko se dva monomera uporabljata hkrati ali zaporedoma [27].

Vsaka strategija grafitiranja polimerov ima svoje prednosti in slabosti z vidika kemijske narave, gostote, razporeditve in dolžine grafitiranih verig, prav tako pa z vidika zahtevnosti in učinkovitosti uporabljene kemijske reakcije. S kombiniranjem strategij grafitiranja polimerov lahko proizvedemo specifične grafitirane materiale [26].

2.6.1 Grafitiranje MAH na polipropilen

Konvencionalne procese za grafitiranje funkcionalnih skupin kot je grafitiranje MAH na PP, lahko izvedemo v raztopini, talini, vodni suspenziji ali v trdnem stanju [28]. Strukturo PP-g-MAH lahko vidimo na sliki 16.



Slika 16: Struktura PP-g-MAH [29]

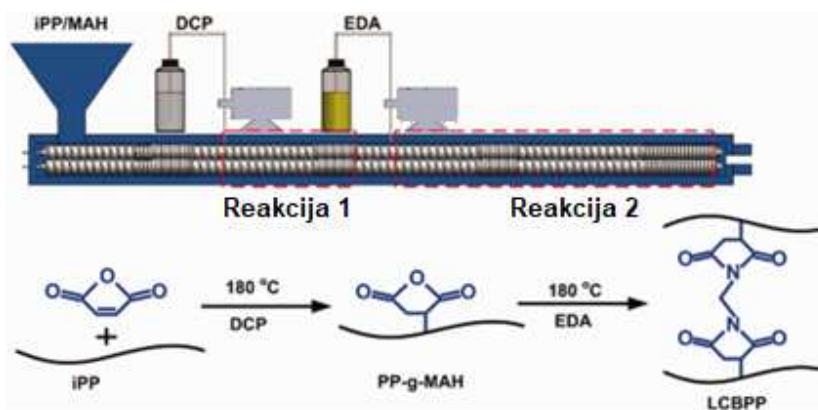
Pri grafitiranju v raztopini so vsi iniciatorji, monomeri in PP raztopljeni v topilu, da tvorijo homogen reakcijski medij. Ko se funkcionalne skupine grafitirajo na PP, je težko odstraniti topilo iz končnega produkta in običajno nastanejo novi tokovi odpadkov. Grafitiranje v talini izvajamo v ekstruderjih, kar je preizkušena ter široko uporabljena tehnika grafitiranja PP. Na splošno imajo ekstruderji številne prednosti, zaradi katerih so lahko idealni za modifikacijo poliolefinov in nekatere polimerizacijske postopke. Prednosti grafitiranja v talini so učinkovito mešanje, dober prenos toplote in dobre črpalne lastnosti za visoko viskozne materiale. Ena od glavnih pomanjkljivosti reaktivne ekstruzije je, da je treba ta postopek izvesti v talini, zato se pri postopku zaradi uporabe visoke temperature pojavljajo resne težave z zamreževanjem in degradacijo. Pri procesu grafitiranja v vodni suspenziji monomere in iniciatorje raztopimo v vodi, preden jih dodamo polimerni matrici, nato pa reakcijo grafitiranja iniciiramo v suspenziji. Zaradi hidrofobnih karakteristik PP sta vrsta in količina

uporabljenih monomerov omejeni zaradi topnosti v vodi. Hkrati je prenos mase monomera na PP delce omejen, kar ima za posledico nizko učinkovitost grafitiranja. V primerjavi s predhodno naštetimi načini grafitiranja PP ima postopek grafitiranja v trdnem stanju številne prednosti, kot so nižja reakcijska temperatura, odsotnost potrebe po rekuperaciji topila in možnost uporabe preprostejše opreme. Glavna pomanjkljivost pa je, da se večina monomerov grafitira le na površini delcev PP, zaradi česar notranjost in pore PP ostanejo nepolarne. Za reševanje problema neenakomernosti grafitiranih produktov pri grafitiranju v trdnem stanju, se v zadnjih letih pogosto uporablja superkritični CO₂ (scCO₂). Kot znano sredstvo za nabrekanje večine polimerov lahko scCO₂ raztopi številne majhne molekule. Ta edinstvena lastnost omogoča uporabo scCO₂ kot topila in sredstva za nabrekanje in impregnacijo polarnih vinilnih monomerov in iniciatorjev v PP [28].

Grafitiranje MAH na PP v talini

Poliolefina PP in polietilen (PE), grafitirana z malein anhidridom, spadata v pomembno vejo reaktivno modificiranih polimerov. PP in PE, grafitirana z MAH, sta zelo uporabna kot kompatibilizatorja v polimernih mešanicah (ang. polymer blends), kot promotorja adhezije za polimere in kompozite in kot vezivni sredstva za polimere in kovino [30]. Pri grafitiranju MAH na PP z reaktivno ekstruzijo je zaradi kompleksnosti prostih radikalskih reakcij zelo težko v končni produkt vključiti želeno količino oziroma vsebnost MAH brez obsežnih stranskih reakcij. Čeprav pri reakciji grafitiranja PP z MAH lahko pride do zamreževanja, je najpogostejša stranska reakcija pri PP, kadar je izpostavljen prostim radikalom pri povišani temperaturi, cepitev verige (β -cepitev). Z degradacijo PP se viskoznost taline močno zmanjša, kljub temu pa degradacije PP ne smemo vedno obravnavati kot stranske reakcije, temveč jo lahko uporabljamo tudi za spreminjanje reološkega obnašanja PP [30].

Raziskovalci so preučevali grafitiranje malein anhidrida na polimerne verige, z namenom da bi bili končni materiali združljivi s polarnimi polimeri. MAH, grafitiran na PP, prispeva materialu karbonilne funkcionalne skupine, kar ga naredi kompatibilnega s polarnimi polimeri, polarnimi polnili in ojačevali. Pri grafitiranju PP z MAH z reaktivno ekstruzijo (slika 17) lahko uporabljamo različne koncentracije MAH, različne vrste in količine iniciatorja in različne tehnološke parametre. Pri grafitiranju MAH na verige PP v talini pri visoki temperaturi peroksid tvori radikale na verigi PP, s čimer z verige odvzame vodikove atome in na njihova mesta pritrdi radikale. Obroč MAH se pritrdi na verigo PP na mesta, na katerih so se predhodno vezali radikali, pri čemer se proces nadaljuje do terminacije. Kot iniciatorja se pri tem procesu pogosto uporabljata benzoil peroksid (BPO) in dikumil peroksid (DCP). Pri tem je zelo pomembna kontrola reakcije, da se izognemo pretiranemu cepljenju verig in nastajanju gela, ki sčasoma spreminja reološke lastnosti PP [31].



Slika 17: Graftiranje PP z MAH z reaktivno ekstruzijo in nadaljnja reakcija z etilendiaminom (EDA), pri čemer nastane LCB-PP (razvejani PP z dolgimi verigami) [32]

Graftiranje MAH na PP v trdnem stanju

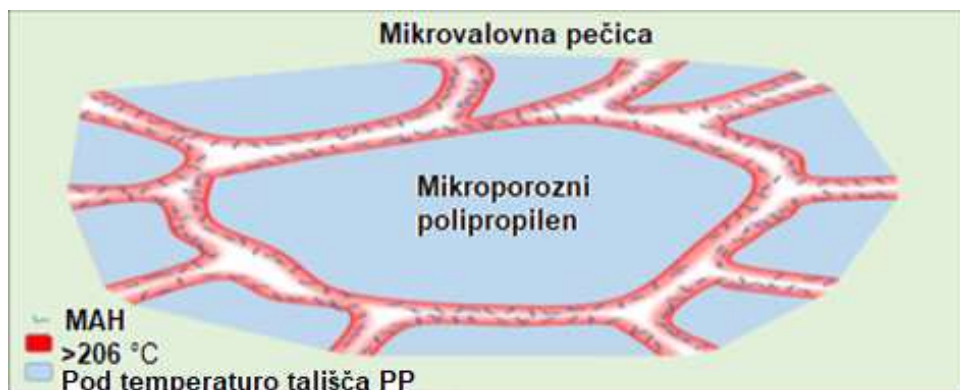
Pristop, pri katerem se uporablja polimer v obliki prahu, so odkrili Lee in sodelavci leta 1989. Postopek graftiranja v trdnem stanju je edinstven v tem, da polimer med reakcijo ostane v obliki prahu, poleg tega pa ta postopek vključuje malo opreme v kombinaciji z nizkimi reakcijskimi temperaturami, zaradi česar je postopek tudi okoljsko bolj sprejemljiv. Pri postopku se topila ne uporabljajo ali pa se uporabljajo v minimalnih količinah (v tem primeru se topila imenujejo medfazna sredstva), zaradi česar ne zahtevajo regeneracije. Poleg vseh že naštetih prednosti so tudi reakcijski časi razmeroma kratki in stopnje graftiranja so primerljive z ostalimi konvencionalnimi postopki graftiranja [33].

Leta 1975 je Fuji uporabil tehniko graftiranja v trdnem stanju za graftiranje malein anhidrida na poliolefine v obliki prahu. Pri reakciji je za prosti radikalski iniciator uporabil BPO, dodal majhno količino acetona in reakcijo izvajal pri temperaturi 150 °C [33].

Eden izmed pristopov za graftiranje malein anhidrida na polipropilen v trdnem stanju je tudi uporaba superkritičnega CO₂ (scCO₂), s katerim obidemo heterogenost končnega produkta in težavno difuzijo monomera v maso polimera, ki predstavljata glavno težavo graftiranja v trdnem stanju. Uporaba scCO₂ ima številne edinstvene lastnosti, obenem je scCO₂ nevnetljiv, nestrupen in razmeroma poceni. Inovativna uporaba scCO₂ lahko odpre številna vrata za fizikalno in kemično modifikacijo materialov. Uporabi scCO₂ kot nosilca za dostavo majhnih molekul ali za ekstrakcijo majhnih molekul iz trdnih matric sta danes že dobro uveljavljeni tehniki. Pri ustrezno izbranih gostotah scCO₂ raztoplja nepolarne ali ne preveč polarne spojine ter plastificira in/ali nabrekne polimerne matrice. Na ta način se difuzijski upor zmanjša in topljenec se lahko raztopi v amorfni domeni polimera na molekularni ravni. Posledično sproščanje tlaka lahko privede do ujetja fino razpršenega topljenca v polimerno strukturo. Gostota scCO₂ in s tem njegova moč topila sta stalno nastavljivi (iz

plinastega v tekoče) s spreminjanjem temperature in tlaka. To omogoča nadzor stopnje nabrekanja polimera ter porazdelitev majhnih molekul penetrantov med nabreklo polimerno fazo in tekočo fazo. Nizka viskoznost superkritične tekočine omogoča hiter masni pretok penetrantov v nabrekli polimer. Poleg tega je CO₂ pri sobnih pogojih plin, s čimer je olajšano odstranjevanje topila iz končnega produkta, ta lastnost se lahko izkoristi tudi za izločanje neželenih molekul iz končnega izdelka. Vse to je ugodno za modifikacijo polimerov z uporabo scCO₂ kot sredstva za nabrekanje [7].

Graftiranje MAH na PP v trdnem stanju lahko obide slabosti graftiranja v talini, ker reakcija graftiranja poteka le na polimerni površini, pri čemer se zaradi nižje temperature zmanjšata degradacija in zamreževanje polimera, poleg tega lahko negraftirani monomer in ostanek iniciatorja po koncu reakcije graftiranja enostavno speremo. Danes na področju priprave PP-g-MA potekajo številne raziskave, saj imajo obstoječe metode graftiranja v trdnem stanju očitne slabosti, med katerimi so nizka temperatura (temperatura nižja od temperature tališča polimera) in nizka učinkovitost procesa, ki jo lahko izboljšamo z uporabo posebnih pogojev, kot so ultravijolična svetloba, γ -žarki in drugi posebni pogoji (npr. uporaba superkritičnih topil). Poleg tega vse obstoječe metode graftiranja v trdnem stanju zahtevajo uporabo iniciatorja, kar slabo vpliva na lastnosti dobljenega produkta. Zato se pojavlja vprašanje, ali lahko razvijemo proces graftiranja v trdnem stanju, ki bi potekal pri temperaturah, višjih od temperature tališča polimera. To bi lahko dosegli z uporabo selektivnega načina segrevanja, kot je mikrovalovno obsevanje. Omenjena metoda graftiranja pri visokih temperaturah zahteva uporabo mikrovalov, s katerimi selektivno segrejemo MAH, PP pa se pri tem ne segreje. Pod mikrovalovnim obsevanjem se MAH, dispergirani v mikroporah PP, segreje, kar povzroči, da PP in MAH ustvarita proste radikale, pri čemer ni potreben dodatek iniciatorja [1]. Na sliki 18 lahko vidimo, kako poteka graftiranje MAH na PP v trdnem stanju z uporabo mikrovalov.



Slika 18: Graftiranje MAH na mikroporozni polipropilen v trdnem stanju z uporabo mikrovalov [1]

2.7 Karakterizacijske tehnike

2.7.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)

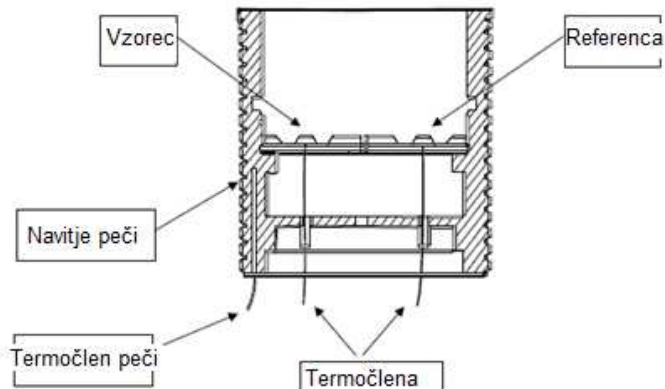
FTIR ali infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo je najširše poznana in najpogosteje uporabljena tehnika infrardeče spektroskopije. Vse infrardeče spektroskopije temeljijo na principu absorpcije IR sevanja pri prehodu skozi vzorec. Detektor pri tem zaznava valovanje, ki prehaja skozi vzorec. Različne molekule z različnimi strukturami imajo različne spektre, ki lahko služijo pri identifikaciji in razlikovanju molekul. FTIR je prednostna metoda infrardeče spektroskopije iz več razlogov: je nedestruktivna metoda, pri kateri se vzorec ne uniči, je bistveno hitrejša od svojih starejših različic, obenem pa tudi veliko bolj natančna in občutljiva [34].

FTIR deluje na principu tega, da kovalentne vezi molekule selektivno absorbirajo sevanje določenih valovnih dolžin, kar spremeni vibracijsko energijo vezi. Vrsta vibracij (raztezanje ali upogibanje), ki jih povzroči infrardeče sevanje, je odvisna od atomov v vezi. Ker različne vezi in funkcionalne skupine absorbirajo različne frekvence, je prepustnost za IR sevanje različna za različne molekule. Prepustnost oz. transmitanca je obraten pojem od absorpcije. Speker je zabeležen na grafu z valovnim številom, ki predstavlja recipročno vrednost valovne dolžine in energijo vibracij molekulskih vezi na abscisni osi (os x) in transmitanco (ali redko absorbanco) na ordinatni osi (os y) [34].

2.7.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

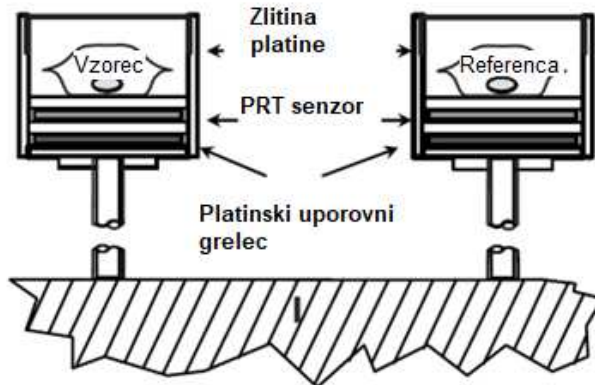
Diferenčna dinamična kalorimetrija je najpogosteje uporabljana termična tehnika karakterizacije, ki je na voljo analitikom in omogoča hitro in enostavno metodo za pridobivanje številnih podatkov o materialu. Uporablja se za termično analizo mnogih materialov, vključno s polimeri in plastiko, z živili in s farmacevtskimi izdelki, steklom in keramiko [35].

Heat flux DSC, ki smo ga uporabili pri diplomskem delu, je zasnovan kot pečica z dvema senzorjema, eden za vzorec in drugi za referenco. Lončka z vzorcem in referenco postavimo na senzorja, peč pa se segreva ali ohlaja z vnaprej programirano hitrostjo segrevanja ali ohlajanja. Ko pride v vzorcu do toplotnega prehoda, se med vzorcem in referenco ustvari temperaturna razlika, ki se pri nadaljnjem segrevanju nad temperaturo toplotnega prehoda zmanjša, ker sistem doseže ravnotežje v skladu s časovno konstanto sistema. Posledično pri tem sistemu merimo razliko v temperaturi med referenčnim lončkom in lončkom z vzorcem. Heat flux DSC lahko uporabljamo v temperaturnem območju od temperature tekočega dušika do okoli 700 °C, torej podobno kot DSC s kompenzacijo moči [35]. Heat flux DSC lahko vidimo na sliki 19.



Slika 19: Heat flux DSC [35]

DSC s kompenzacijo moči ima v osnovi dve enaki peči, eno za vzorec in eno za referenco (ki je običajno prazna posoda). Obe peči se segrevata z vnaprej programirano hitrostjo segrevanja (ali ohlajanja) in za vzdrževanje te hitrosti se v obeh pečeh po potrebi uporabljajo kompenzacije moči. Kot rezultat dobimo DSC termogram, na katerem se preučuje razlika v dovedeni energiji med pečjo z vzorcem in pečjo z referenco, ki je prikazana kot funkcija temperature ali časa. Pretok energije se meri neposredno v mW ali J/s [35]. DSC s kompenzacijo moči vidimo na sliki 20.



Slika 20: DSC s kompenzacijo moči [35]

Majhne peči sistema s kompenzacijo moči se lahko segrevajo ali hladijo z zelo nizko ali z zelo visoko hitrostjo. Prav tako omenjeni sistem omogoča resnično izotermno delovanje, saj sta pod konstantnimi temperaturnimi pogoji vzorec in peč izotermična. Temperatura uporabe sega od temperature tekočega dušika (-196 °C) do temperature okoli 730 °C [35].

2.7.3 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza je metoda, ki se uporablja za raziskovanje vseh vrst materialov – anorganskih, organskih, plastičnih, keramičnih, steklenih in drugih. Pri njej spremljamo maso snovi v odvisnosti od temperature in časa pri kontroliranem spreminjanju temperature in v kontrolirani atmosferi. Kot rezultat dobimo termogravimetrično krivuljo. Termogravimetrična analiza je učinkovita tehnika za merjenje toplotne stabilnosti materialov, vključno s polimeri. Pri TGA merimo spremembe mase vzorca pri višanju temperature. S TGA lahko določimo tudi vsebnost vlage in organskih hlapnih snovi v vzorcu [36].

Naprava je v osnovi sestavljena iz zelo občutljive tehtnice in programabilne peči za nadzor nad merjenjem sprememb mase in hitrosti segrevanja vzorca. Tehtnica je nameščena nad pečjo in je toplotno izolirana. Žica z visoko natančnostjo sega iz tehtnice v peč. Na koncu žice je posoda, v katero se namesti vzorec. Tehtnica mora biti izolirana od toplotnih vplivov (npr. z uporabo termostatirane komore), s čimer povečamo občutljivost, natančnost in točnost tehtanja. K TGA analizatorju lahko dodamo tudi infrardeči spektrometer, ki omogoča analizo in identifikacijo plinov, ki nastajajo pri razgradnji vzorca [36].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Materiali

Pri eksperimentalnem delu diplomskega dela smo uporabljali naslednje materiale in kemikalije:

- PP prah proizvajalca Matrix Polymers, s komercialnim imenom Revolve PP 46 XD natural, ki je namenjen za uporabo pri tehnologiji rotoliva z indeksom tečenja taline 15,0 g/10 min,
- brikete malein anhidrida (MAH) proizvajalca Helios Tblus,
- aceton proizvajalca LabExpert,
- pelete natrijevega hidroksida (NaOH), analitične čistosti, proizvajalca Fisher Scientific,
- klorovodikovo kislino (HCl), w = 37 %, p. a., proizvajalca LabExpert,
- indikator fenolftalein.

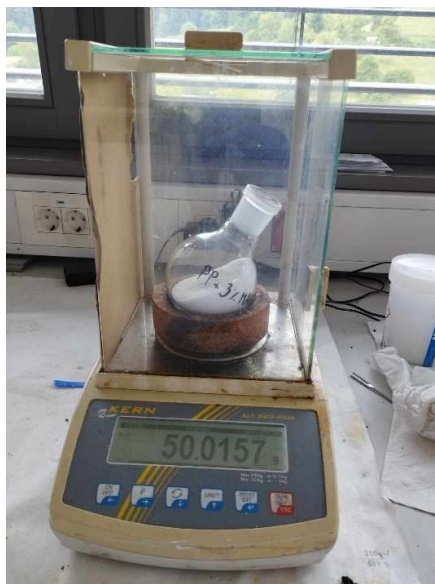
3.2 Priprava PP-g-MA

V bučko prostornine 250 mL z okroglim dnom zatehtamo prah PP glede na preračunane mase mešanic, ki jih vidimo v tabeli 3. Nato v bučko zatehtamo še izračunano maso MAH in dolijemo aceton, da se MAH raztopi.

Tabela 3: Preračunane mase PP in MAH za pripravo mešanic

% MAH	<i>m</i> (PP) (g)	<i>m</i> (MAH) (g)	<i>m</i> (skupaj) (g)
3	50	1,5	51,5
5	50	2,5	52,5
7	50	3,5	53,5

Tehtanje prahu PP in MAH v bučko vidimo na sliki 21.



Slika 21: Tehtanje MAH in PP v bučko z okroglim dnom

Pripravljeno mešanico prestavimo na rotavapor (Heidolph Laborota 4000 Efficient). Rotavapiranje najprej izvajamo, ne da bi bučko potopili v vodo in brez vakuumu, s čimer dosežemo, da se na začetku mešanica dobro homogenizira. Po določenem času vklopimo vakuum, bučko pa še vedno pustimo nepotopljeno. Zaradi delovanja vakuumu namreč mešanica na trenutke močno zavre, pri tem moramo biti pozorni, da v sistem pravi čas spustimo zrak, s čimer povišamo tlak in preprečimo, da mešanico dvigne višje v sistem. Ko odpari dovolj acetona, bučko samo malo potopimo v vodo in nadaljujemo z rotavapiranjem, dokler ne odparimo toliko acetona, da je mešanica že skoraj popolnoma brez topila. Ko to dosežemo, bučko potopimo globlje v vodo in vklopimo segrevanje vodne kopeli (mešanico segrejemo nekje na temperaturo med 35 in 45 °C) in z rotavapiranjem nadaljujemo, dokler iz mešanice ne odparimo vsega acetona oziroma dokler mešanica ni povsem suha. Rotavapiranje mešanice lahko vidimo na sliki 22. Po potrebi pripravljeno mešanico sušimo še z uporabo vakuumskega sušilnika.



Slika 22: Rotavapiranje mešanice

Ko imamo mešanico pripravljeno, v stekleničke zatehtamo 4–6 g mešanice oziroma toliko, da je steklenička čim bolj polna. Maso zatehtane mešanice si pri tem zapišemo, saj jo potrebujemo za izračun stopnje graftiranja. Tehtanje mešanice v stekleničke lahko vidimo na sliki 23.



Slika 23: Tehtanje mešanice v stekleničke

Pred graftiranjem v trdnem stanju z uporabo mikrovalov je potrebno zatehtano mešanico v steklenički prepahovati z dušikom, kar lahko vidimo na sliki 24. Prepahovanje izvedemo tako, da plastični zamašek dvakrat preluknjamo, v eno luknjo

namestimo iglo in nastavimo pretok dušika, tako da zaradi povišanega tlaka v steklenički ne dvigne njenega zamaška. Prepihovanje izvajamo 10–15 minut.



Slika 24: Prepihovanje zatehtane mešanice v steklenički z inertnim plinom dušikom

Mešanico v steklenički po koncu prepihovanja prenesemo v kuhinjsko mikrovalovno pečico Gorenje MO20S4BC (slika 25), ki je opremljena z napredno tehnologijo, pri kateri mikrovalovi potujejo pod keramično dno pečice, od koder skozi celotno površino prehajajo v segrevano snov, pri tem je zaradi enakomerne razpršenosti segrevanje optimalno [37].



Slika 25: Mikrovalovna pečica, uporabljena za graftiranje MAH na PP v trdnem stanju [37]

Graftiranje v mikrovalovni pečici izvajamo določen čas (3, 5, 7, 9 in 12 minut) za vsako mešanico. Po koncu graftiranja pustimo, da se produkt ohladi. Vzorec med graftiranjem v mikrovalovni pečici lahko vidimo na sliki 26.



Slika 26: Graftiranje v mikrovalovni pečici

3.3 Določitev stopnje graftiranja

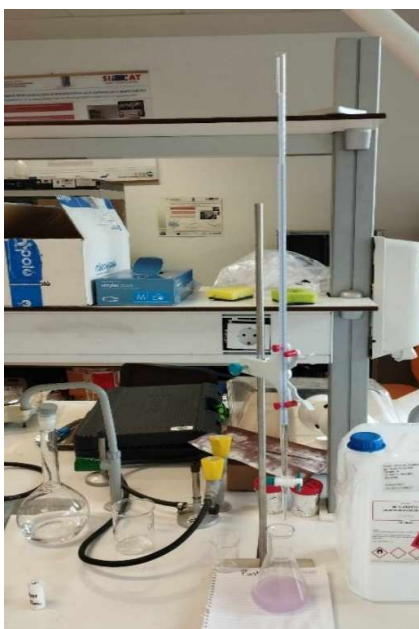
Ko se produkt, dobljen po graftiranju MAH na PP v trdnem stanju z uporabo mikrovalov, ohladi, v stekleničko nalijemo aceton in nekoliko počakamo, da se čim več negraftiranega MAH raztopi v acetonu. Nato vsebino stekleničke kvantitativno prenesemo v laboratorijski keramični filter in večkrat spiramo ob mešanju produkta s stekleno palčko, da iz dobljenega produkta speremo ves negraftirani MAH. Filtrat pri tem pustimo teči v erlenmajerico, produkt pa s pomočjo spatule prenesemo nazaj v stekleničko in ga damo sušiti v laboratorijski sušilnik na temperaturo 70–80 °C. Filtriranje produkta in izpiranje negraftiranega MAH z acetonom lahko vidimo na sliki 27.



Slika 27: Filtriranje produkta skozi keramični filter

Stopnjo graftiranja določamo volumetrično s titracijo s standardizirano 0,2 M raztopino NaOH. 0,2 M raztopino NaOH pripravimo v merilni bučki ($V = 1 \text{ L}$), za njeno pripravo v čašo zatehtamo izračunano maso pelet NaOH (približno 8 g), ki jih raztopimo v deionizirani vodi in kvantitativno prenesemo v merilno bučko, ki jo dopolnimo do oznake z deionizirano vodo. Raztopino dobro premešamo. Za standardizacijo raztopine NaOH uporabimo HCl, pri tem izračunamo volumen 37 % raztopine HCl, ki jo bomo potrebovali za predvideno porabo 0,2 M raztopine NaOH. V erlenmajerico za standardizacijo najprej nalijemo nekaj mL deionizirane vode in nato z avtomatsko pipeto odpipetiramo predhodno izračunani volumen 37 % raztopine HCl. Vsebino erlenmajerice dobro premešamo, dodamo nekaj kapljic indikatorja fenolftaleina in titriramo do barvnega preskoka iz brezbarvne raztopine v roza.

Negrafitirani MAH, ki smo ga pri filtriranju in izpiranju produkta z acetonom dobili v erlenmajerici, pri določanju stopnje graftiranja titriramo s standardizirano 0,2 M raztopino NaOH, kot indikator pa enako kot pri standardizaciji uporabimo fenolftalein in titriramo do preskoka iz brezbarvne v roza barvo. Glede na porabo raztopine NaOH izračunamo maso negraftiranega MAH, s čimer lahko izračunamo maso MAH, ki se je graftiral na PP. Glede na maso PP, zatehtanega v steklenički, lahko izračunamo stopnjo graftiranja. Aparaturo za titracijo in dobljeni preskok barve vidimo na sliki 28.



Slika 28: Določevanje stopnje graftiranja s titracijo

3.3.1 Uporabljene enačbe za izračun stopnje graftiranja

Glede na porabo standardizirane raztopine NaOH lahko izračunamo maso negraftiranega MAH s pomočjo spodnje enačbe.

$$m(\text{MAH})_{n.g.} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{MAH})}{2} \quad (1),$$

pri čemer je:

- $m(MAH)_{n.g.}$ - masa negraftiranega malein anhidrida (g),
- $c(NaOH)$ - množinska koncentracija raztopine NaOH (mol/L),
- $V(NaOH)$ - poraba raztopine NaOH pri titraciji (L),
- $M(MAH)$ - molekulska masa malein anhidrida (g/mol).

Masi MAH in PP, prisotni v vzorcu pred graftiranjem, izračunamo glede na masni delež MAH, dodanega mešanici, in glede na čistost MAH, ki jo določimo s titracijo.

$$m(MAH)_{vzorec} = m(PP + MAH) \cdot w(MAH)_{vzorec} \quad (2),$$

pri čemer je:

- $m(MAH)_{vzorec}$ - masa malein anhidrida v zatehtanem vzorcu (g),
- $m(PP+MAH)$ - masa mešanice PP in MAH, zatehtane v stekleničko (g),
- $w(MAH)_{vzorec}$ - masni delež malein anhidrida v zatehtanem vzorcu, pri čemer je že upoštevana čistost MAH.

Masni delež MAH v vzorcu izračunamo s pomočjo spodnje enačbe.

$$w(MAH)_{vzorec} = \frac{m(MAH) \cdot w(\text{čistost})}{m(MAH) + m(PP)} \quad (3),$$

pri čemer je:

- $w(MAH)_{vzorec}$ - masni delež malein anhidrida v zatehtanem vzorcu,
- $m(MAH)$ - masa zatehtanega MAH pri pripravi mešanice (g),
- $w(\text{čistost})$ - čistost MAH, določena s titracijo,
- $m(PP)$ - masa zatehtanega PP pri pripravi mešanice (g).

S pomočjo izračunane mase negraftiranega MAH in mase MAH v zatehtanem vzorcu izračunamo maso graftiranega MAH s pomočjo spodnje enačbe.

$$m(MAH)_{graft.} = m(MAH)_{vzorec} - m(MAH)_{n.g.} \quad (4),$$

pri čemer je:

- $m(MAH)_{graft.}$ - masa graftiranega malein anhidrida (g),
- $m(MAH)_{vzorec}$ - masa malein anhidrida v zatehtanem vzorcu (g),
- $m(MAH)_{n.g.}$ - masa negraftiranega malein anhidrida (g),

Stopnjo graftiranja izračunamo glede na maso PP v vzorcu po spodnji enačbi.

$$G = \frac{m(MAH)_{graft.}}{m(PP)_{vzorec}} \cdot 100 \% \quad (5),$$

pri čemer je:

- G - stopnja graftiranja (%),

- $m(MAH)_{graft.}$ - masa grafitiranega malein anhidrida (g),
- $m(PP)_{vzorec}$ - masa polipropilena v zatehtanem vzorcu (g).

Maso PP v vzorcu pa izračunamo kot razliko med zatehtano maso mešanice in maso MAH v zatehtanem vzorcu.

$$m(PP)_{vzorec} = m(PP + MAH) - m(MAH)_{vzorec} \quad (6),$$

pri čemer je:

- $m(PP)_{vzorec}$ - masa polipropilena v zatehtanem vzorcu (g),
- $m(PP+MAH)$ - masa mešanice PP in MAH, zatehtane v stekleničko (g),
- $m(MAH)_{vzorec}$ - masa malein anhidrida v zatehtanem vzorcu (g).

3.4 Karakterizacija

3.4.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)

S FT-IR spektroskopijo smo določili kemijsko sestavo, karakteristične vezi in funkcionalne skupine dobljenega produkta. Vse vzorce smo testirali na infrardečem spektrometru (Perkin Elmer Spectrum 65 (slika 29)), in sicer s tehniko oslabiljene popolne odbojnosti (ATR). Za vzorec smo posneli spekter in ga primerjali z bazo podatkov. Karakterizacijo smo izvedli z obsevanjem z infrardečo svetlobo v območju valovnih števil od 600 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} in resolucijo 4 cm^{-1} .



Slika 29: Perkin Elmer Spectrum 65 [38]

3.4.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Vzorec smo testirali na Mettler Toledo DSC 2 (slika 30) po standardu ISO 11357. Uporabili smo Al lonček velikosti $40\ \mu\text{l}$. Analizo smo izvajali v N_2 atmosferi s pretokom dušika $20,0\text{ mL/min}$.

Vzorec smo najprej temperirali na -50 °C 5 min; sledilo je segrevanje z 10 °C/min od 0 °C do $200,0\text{ °C}$, nato izotermni segment pri $200,0\text{ °C}$ 5 min in ohlajanje od $200,0\text{ °C}$ do 0 °C z -10 °C/min . Nato so se vsi segmenti še enkrat ponovili.



Slika 30: Mettler Toledo DSC 2 [39]

Kot rezultat meritve dobimo:

- temperaturo kristalizacije (T_c) in entalpijo kristalizacije (ΔH_c),
- temperaturo steklastega prehoda (T_g) in spremembo specifične toplotne kapacitete (ΔC_p),
- temperaturo hladne kristalizacije (T_{cc}) in entalpijo hladne kristalizacije (ΔH_{cc}),
- temperaturo tališča (T_m) in talilno entalpijo (ΔH_m).

3.4.3 Termogravimetrična analiza

Meritve TGA smo izvajali na Mettler Toledo TGA/DSC 3+ (slika 31). Vzorec smo segrevali od $40,0\text{ °C}$ do $550,0\text{ °C}$, s hitrostjo segrevanja 10 °C/min , v dušikovi atmosferi (20 mL/min), nato pa $10,00\text{ min}$ pri $550,0\text{ °C}$ v kisikovi atmosferi (20 mL/min).



Slika 31: Mettler Toledo TGA/DSC 3+ [40]

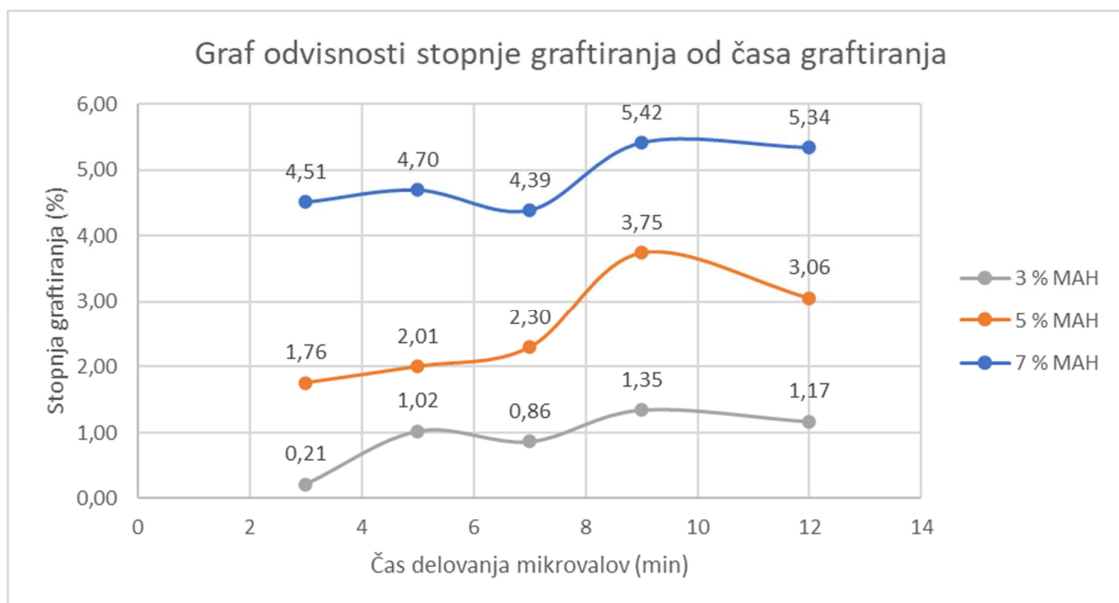
Rezultate TGA meritve podamo kot:

- T_d - temperatura razpada materiala, podana v °C,
- razpad - izguba mase vzorca (%).

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Rezultati stopnje graftiranja

Rezultate stopnje graftiranja, ki smo jih določevali volumetrično s titracijo, lahko vidimo na sliki 32.



Slika 32: Graf odvisnosti stopnje graftiranja od časa graftiranja

Glede na rezultate, prikazane na sliki 32, lahko ugotovimo, da naj bi se stopnja graftiranja s povečevanjem časa delovanja mikrovalov povečevala, pri čemer naj bi maksimalno stopnjo graftiranja dosegli pri času delovanja mikrovalov 9 min. Podobno odvisnost stopnje graftiranja od časa delovanja mikrovalov so ugotovili tudi v članku, po katerem smo se ravnali pri diplomskem delu. V članku so sicer stopnjo graftiranja določevali s pomočjo primerjave IR spektrov [1]. Glede na naše rezultate stopnje graftiranja je zanimivo tudi, da se je stopnja graftiranja pri vzorcih s 3 in 7 % dodatkom MAH pri reakcijskem času 7 minut znižala v primerjavi s stopnjo graftiranja pri 5 minutah. Vzorci so se med graftiranjem v mikrovalovni pečici razmeroma močno segreli, kar pomeni, da smo z uporabo mikrovalov uspešno segreli MAH.

Po času 9 minut je pri vseh treh vzorcih prišlo do majhnega zmanjšanja stopnje graftiranja, pred omenjenim reakcijskim časom je lahko potekla reakcija graftiranja med PP prostimi radikali in MAH, ko pa je reakcijski čas graftiranja presegel 10 minut, se je MAH, graftiran na PP, še vedno segreval, kar je povzročilo, da so bližnje molekule PP začele proizvajati proste radikale, ki pa niso mogli povzročiti graftiranja MAH na PP, ker je bil MAH že graftiran na PP ali pa je odparel. Poleg tega lahko visoka temperatura, ki jo generira MAH, povzroči, da se majhna količina že graftiranega MAH

na PP odstrani [1]. Zato se stopnja graftiranja z višanjem reakcijskega časa nad 9 minut ni več povečevala.

Rezultati stopnje graftiranja, dobljeni s titracijo, so se pred nadaljnjo karakterizacijo zdeli zelo optimistični, karakterizacija pa je pokazala, da rezultati niso prikazovali prave slike. S pomočjo FT-IR smo ugotovili, da se značilna vrhova, ki bi nakazovala uspešno graftiranje, pri valovnih številih 1780 cm^{-1} in 1830 cm^{-1} nista pojavila, kar pomeni, da dejansko sploh ni prišlo do graftiranja MAH na PP. Vzrok za na videz uspešno graftiranje bi lahko bil v odparevanju MAH iz reakcijske mešanice med graftiranjem in v nepopolnem spiranju negraftiranega MAH iz produkta z acetonom po koncu graftiranja, kar smo dokazali tudi pri karakterizaciji s TGA, kjer smo ugotovili odparevanje MAH iz končnega produkta pri temperaturi med 130 °C in 160 °C .

Če bi rezultati stopnje graftiranja kazali pravo sliko, bi lahko z gotovostjo potrdili postavljeno hipotezo 1. Glede na ostale rezultate, pridobljene s karakterizacijo, ki nakazujejo, da do graftiranja ni prišlo, pa hipoteze ne moremo potrditi, ampak jo lahko ovržemo.

4.2 Karakterizacija

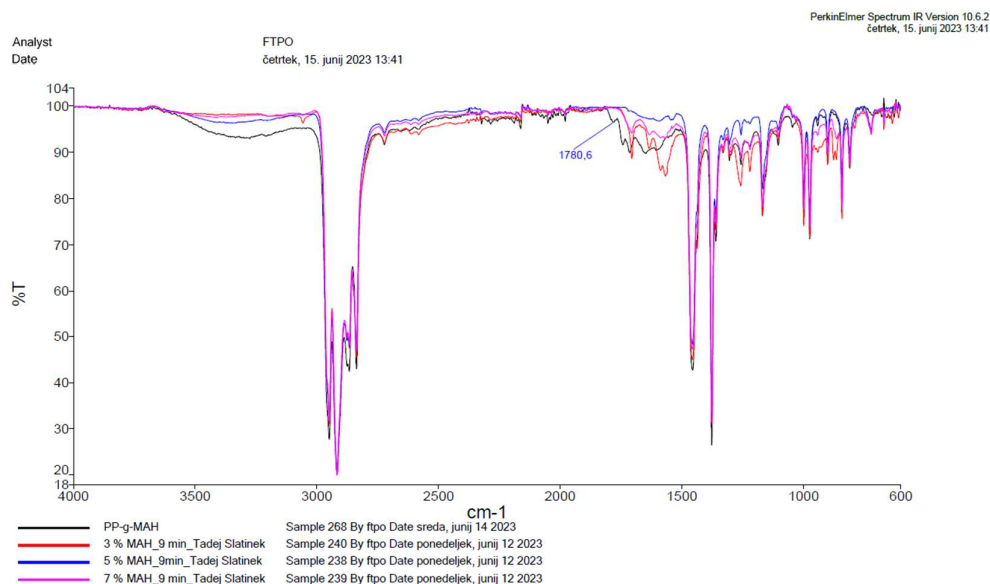
4.2.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)

PP-g-MAH naj bi imel simetrične in asimetrične absorpcijske vrhove vezi C=O pri 1780 cm^{-1} in 1830 cm^{-1} in absorpcijske vrhove karboksilnih skupin pri 1710 cm^{-1} in 1555 cm^{-1} [1]. Pomembnejše vrhove, dobljene pri FT-IR, za vzorce z različnimi dodatki MAH (3, 5, 7 %) pri času graftiranja 9 minut lahko vidimo v tabeli 4. FT-IR spektri za vse tri vzorce in PP so v prilogi 1.

Tabela 4: Rezultati FT-IR

PP+3 % MAH (9 minut)		PP+5 % MAH (9 minut)		PP+7 % MAH (9 minut)		Kemijska vez
Valovno število (cm ⁻¹)	Transmitanca (% T)	Valovno število (cm ⁻¹)	Transmitanca (% T)	Valovno število (cm ⁻¹)	Transmitanca (% T)	
2949,9	30,6	2950,1	31,7	2949,9	31,7	Asimetrično raztezanje CH ₃
2917,8	20,0	2917,7	20,0	2817,8	20,0	Asimetrično raztezanje CH ₂
2877,5	49,6	2877,0	49,1	2877,4	50,1	Simetrično raztezanje CH ₃
2866,9	47,4	2867,5	47,8	2867,2	48,2	Raztezanje CH ₃
2838,6	45,5	2838,2	46,9	2838,5	49,9	Simetrično raztezanje CH ₂
1456,4	45,0	1456,5	48,3	1456,2	47,2	Simetrično upogibanje CH ₃
1375,7	30,9	1376,1	31,7	1375,9	31,3	Simetrično upogibanje CH ₃
1167,4	76,5	1167,2	82,3	1167,4	78,4	C-H
997,6	76,5	997,7	80,3	997,6	77,8	Zibanje CH ₃
972,6	71,7	973,0	76,1	972,8	74,1	Raztezanje C-C Zibanje CH ₃
840,6	75,7	841,1	81,7	840,9	78,0	C-H
808,8	87,1	808,7	89,8	808,7	87,9	Raztezanje C-C

Glede na rezultate FT-IR v tabeli 4 lahko ugotovimo, da na spektrih ni prisotnih absorpcijskih vrhov pri 1780, 1830, 1710 in 1555 cm⁻¹, ki bi nakazovali uspešno graftiranje MAH na PP. Glede na prisotnost karakterističnih vezi v vzorcih lahko ugotovimo, da vzorci vsebujejo PP, MAH pa se med delovanjem mikrovalov ni graftiral na PP. Tudi s primerjavo z bazo podatkov se spektri vzorcev najbolj ujemajo s spektrom izotaktičnega polipropilena. Ugotovimo lahko, da glede na rezultate FT-IR reakcija graftiranja ni potekala po pričakovanih oziroma tako, kot so opisovali avtorji v članku [1]. Na sliki 32 vidimo primerjavo spektrov vzorcev (PP+3 % MAH, PP+5 % MAH in PP+7 % MAH) po času graftiranja 9 minut (pri katerem naj bi dobili najvišjo stopnjo graftiranja) s spektrom vzorca komercialno dostopnega PP-g-MAH.



Slika 33: Primerjava FTIR spektrov vzorcev s spektrom komercialno dostopnega PP-g-MAH

4.2.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Rezultate diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC) vidimo v tabeli 5. DSC termogrami vzorcev pa so v prilogi 2.

Tabela 5: Rezultati DSC

Vzorec	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PP	114,6	-79,3	162,2	81,4
PP+3 % MAH (9 min)	115,4	-81,4	161,6	85,7
PP+5 % MAH (9 min)	114,9	-77,5	161,3	82,3
PP+7 % MAH (9 min)	114,8	-83,2	161,9	86,2

Iz rezultatov DSC je razvidno, da se temperatura kristalizacije (T_c) in temperatura tališča (T_m) pri vzorcih, pri katerih smo izvajali reakcijo grafitiranja, v primerjavi z vzorcem PP nista bistveno spremenili. Ta ugotovitev potrjuje rezultate FT-IR, da do grafitiranja ni prišlo.

Hipotezo 2 lahko zaradi ugotovitve, da do grafitiranja ni prišlo, ovržemo. Glede na rezultate temperature tališča (T_m) in temperature kristalizacije (T_c) namreč ne moremo trditi, da z grafitiranjem MAH na PP pride do znižanja omenjenih toplotnih prehodov v primerjavi s PP.

Z DSC pri vzorcih nismo zaznali steklastega prehoda (T_g), zaradi česar hipoteze 3 ne moremo ne potrditi ne ovreči, lahko pa sklepamo, da ker se MAH glede na rezultate

FT-IR ni grafitiral na PP, tudi glede T_g ne bi zaznali velike spremembe pri vzorcih, pri katerih smo izvajali grafitiranje, v primerjavi z vzorcem PP.

4.2.3 Termogravimetrična analiza (TGA)

Rezultate termogravimetrične analize (TGA) vidimo v tabeli 6. TGA termogrami vzorcev pa so v prilogi 3.

Tabela 6: Rezultati termogravimetrične analize (TGA)

Vzorec	T_{od1} (°C)	Odporevanje MAH (%)	T_{d1} (°C)	Razpad 1 (%)	Anorganski ostanek (%)
PP	/	/	459,6	100,0	0
PP+3 % MAH (9 min)	/	/	459,8	100,0	0
PP+5 % MAH (9 min)	153,6	3,2	460,9	96,8	0
PP+7 % MAH (9 min)	136,8	1,2	460,2	98,8	0

Glede na rezultate TGA lahko ugotovimo, da je v vzorcih PP+5 % MAH in PP+7 % MAH med analizo prišlo do odparevanja MAH, kar pomeni, da spiranje dobljenega produkta z acetonom po grafitiranju ni bilo popolno, kar je poleg odparevanja MAH med grafitiranjem posledično vplivalo tudi na rezultate stopnje grafitiranja (ki so ustvarili lažni vtis, da je do grafitiranja med delovanjem mikrovalov prišlo). Pri vzorcu PP+3 % MAH omenjenega odparevanja MAH s TGA nismo zaznali, kar lahko pomeni, da je bilo zaradi nižjega dodatka MAH v mešanici spiranje z acetonom po grafitiranju bolj učinkovito ali pa je ves MAH odparel že med grafitiranjem. Razpad 1 kot tudi temperatura razpada 1 (T_{d1}) sta pri vseh vzorcih skoraj enaka, kar je še en dokaz, da do grafitiranja in s tem do modifikacije PP ni prišlo.

4.3 Mogoči vzroki za neuspešno grafitiranje MAH na PP v trdnem stanju

Glede na vse pridobljene rezultate lahko ugotovimo, da reakcija v našem primeru ni potekala tako, kot so navedli avtorji v članku [1]. Pri samem eksperimentalnem delu smo ubrali enak princip, kot so ga uporabljali avtorji, z izjemo nekaterih razlik:

- v pripravi mešanic (odparevanje topila smo pri našem delu izvajali z rotavaporjem, v članku pa v bučki s tremi vratovi z mehanskim mešanjem in pod vakuumom),
- v članku so uporabili mikroporozen prah PP, naš prah PP pa je bil neporozen,
- mešanice za grafitiranje smo v našem primeru tehtali v navadne stekleničke, katerim smo pri preprihovanju z dušikom preluknjali pokrovček, medtem ko so jih v članku tehtali v tlačno odporne stekleničke,
- uporabljali smo drugačen sistem delovanja mikrovalovne pečice kot v članku. Pri našem delu smo uporabljali mikrovalovno pečico, ki je opremljena z napredno tehnologijo, pri kateri mikrovalovi potujejo pod keramično dno pečice, od koder skozi celotno površino prehajajo v segrevano snov. V članku pa so uporabili

kuhinjsko 700 W mikrovalovno pečico, ki mikrovalove proizvaja v elektronski cevi, imenovani magnetron, nastali mikrovalovi se odbijajo v kovinski notranjosti pečice, kjer jih absorbira segrevani medij,

- za spiranje produkta po grafitiranju smo v našem primeru uporabljali aceton in filtriranje skozi keramični filter, v članku pa so uporabljali filtracijo pod znižanim tlakom in spiranje produkta z deionizirano vodo,
- stopnjo grafitiranja smo pri našem delu določevali volumetrično s titracijo filtrata po spiranju (negriftirani MAH) z 0,2 M raztopino NaOH (s tem smo določili koliko negraftiranega MAH smo sprali iz končnega produkta, ne pa tudi koliko MAH je med grafitiranjem izparelo in koliko ga nismo sprali iz produkta). V članku so stopnjo grafitiranja določevali preko IR spektrov.

Glavni vzrok za neuspešno grafitiranje je po mojem mnenju odparevanje MAH iz mešanice med grafitiranjem. Zaradi omenjenega odparevanja se MAH ni dovolj segrel, da bi lahko tvoril proste radikale, posledično pa grafitiranje ni moglo poteci. Odparevanje MAH iz reakcijske mešanice med grafitiranjem je lahko tudi posledica tega, da smo uporabili neporozen prah PP, zato se MAH pri pripravi mešanice ni ujel v mikropore PP, kar bi otežilo njegovo odparevanje. Razlog za odparevanje MAH je verjetno tudi v tem, da je MAH lahko odpareval skozi pri prepihovanju narejeni luknji. Odparevanje MAH iz reakcijske mešanice bi verjetno nekoliko zmanjšali, če pokrovčkov stekleničk med prepihovanjem ne bi preluknjali oz. bi uporabili tlačno odporne stekleničke, kjer pokrovov ne bi preluknjali. Možen razlog za neuspeh je tudi drugačen sistem delovanja mikrovalovne pečice, saj je mogoče, da ob prehajanju mikrovalov na vzorec preko keramične plošče od spodaj prenos toplote zaradi nizke površine stekleničke ni bil zadosten, da bi se MAH dovolj segrel in tvoril proste radikale. Stopnjo grafitiranja bi lahko namesto titracije filtrata izvedli kar s titracijo s končnim produktom grafitiranja, pri čemer bi uporabili etanolno raztopino kalijevega hidroksida (KOH), majhno količino produkta pa bi za titracijo raztapljali v ksilenu. Na ta način bi težje dobili napačne rezultate glede stopnje grafitiranja kot z načinom, ki smo ga uporabili.

5 SKLEP

V diplomskem delu smo pregledali in zbirali literaturo s področij mikrovalov, uporabe mikrovalov pri organski sintezi, termičnih in netermičnih mikrovalovnih učinkov, uporabe mikrovalov pri reciklaži polimernih materialov, polipropilena, malein anhidrida, grafitiranja polimernih materialov, grafitiranja polimerov, grafitiranja PP na MAH v talini in grafitiranja MAH na PP v trdnem stanju. V eksperimentalnem delu smo do neke mere ponovili postopek, ki so ga za grafitiranje MAH na PP v trdnem stanju z uporabo mikrovalov uporabili v članku [1]. Ta postopek je alternativa konvencionalnim postopkom grafitiranja MAH na PP (kot so reaktivna ekstruzija, postopek v raztopini in postopek v vodni suspenziji) in za svoj potek ne potrebuje dodatka iniciatorja, kar izboljša lastnosti dobljenega produkta PP-g-MA. Za segrevanje smo pri postopku uporabljali mikrovalovno pečico oziroma mikrovalovno segrevanje, ki je za razliko od konvencionalnih načinov segrevanja poznano kot okolju prijazen in ekonomičen način segrevanja. Poleg tega je segrevanje s pomočjo mikrovalov selektivno, saj se z njihovo uporabo segrejejo samo polarne snovi (v našem primeru MAH), nepolarne snovi (v našem primeru PP) pa se pri delovanju mikrovalov ne segrejejo. Zaradi selektivnega segrevanja se zmanjša tudi degradacija PP, kar je problem pri konvencionalnem postopku grafitiranja v talini, zaradi česar naj bi bile lastnosti končnega produkta prav tako boljše. V članku, po katerem smo se ravnali pri diplomskem delu, so raziskovalci glede na vse predstavljene rezultate in primerjave lastnosti končnih produktov ugotovili, da so s postopkom dosegli uspešno grafitiranje MAH na PP. V nasprotju z njihovo ugotovitvijo pa pri naši ponovitvi njihovega postopka nismo prišli do enakega zaključka oziroma smo ugotovili, da reakcija ni potekala po mehanizmu, opisanem v članku. Kljub temu da so rezultati glede stopnje grafitiranja kazali pozitivno sliko, smo z nadaljnjo karakterizacijo s tehnikami FT-IR, DSC in TGA ugotovili, da glede na dobljene rezultate do reakcije grafitiranja sploh ni prišlo. Pri FT-IR glede na rezultate lahko ugotovimo, da na dobljenih spektrih ni prisotnih absorpcijskih vrhov pri 1780, 1830, 1710 in 1555 cm^{-1} , ki bi nakazovali uspešno grafitiranje MAH na PP. Z DSC smo ugotovili, da se T_c in T_m dobljenega produkta PP-g-MA v primerjavi z vzorcem PP ne spremenita; njuna morebitna sprememba bi sicer tudi nakazovala uspešnost reakcije grafitiranja. S TGA pa ugotovimo, da je pri vzorcih PP+5 % MAH in PP+7 % MAH pri času grafitiranja 9 minut potekalo, poleg razpada PP, tudi odparevanje MAH, kar pomeni, da iz produkta po grafitiranju z acetonom nismo sprali vsega MAH in je to vplivalo na določevanje stopnje grafitiranja (dobljena stopnja grafitiranja je bila posledično višja). S TGA ugotovimo tudi, da se temperature razpada med vzorci ne razlikujejo močno, kar je še en znak, da do grafitiranja ni prišlo. Glede na vse dobljene rezultate lahko rečemo, da je bilo grafitiranje MAH na PP v trdnem stanju z uporabo mikrovalov neuspešno. Posledično lahko ovržemo tudi vse hipoteze, postavljene v uvodu. Glede na rezultate stopnje grafitiranja bi lahko hipotezo potrdili, če ne bi nadaljnja karakterizacija pokazala, da rezultati ne prikazujejo prave slike. Vseeno bi v primeru uspešnega grafitiranja čas delovanja mikrovalovnega obsevanja in koncentracija dodanega MAH verjetno vplivala na stopnjo grafitiranja končnih produktov. Glede na rezultate DSC hipoteza, da se bosta T_c in T_m končnega produkta

PP-g-MA znižali v primerjavi s PP, ne velja, saj sta se oba toplotna prehoda pri vseh vzorcih pojavila pri skoraj enaki temperaturi. T_g z DSC nismo zaznali, zato hipoteze, da se bo T_g dobljenega PP-g-MA v primerjavi s T_g PP znižal, ne moremo ne ovreči in ne potrditi. Po opravljenem eksperimentalnem delu se pojavljajo nove hipoteze in vprašanja, če bi bilo grafitiranje uspešno, v kolikor bi preprečili odparevanje MAH iz reakcijske mešanice med mikrovalovnim obsevanjem, oziroma če bi z uporabo navadnega sistema mikrovalovne pečice reakcija grafitiranja potekla. Lahko bi izvedli tudi preizkus grafitiranja MAH na PP v trdnem stanju z uporabo mikrovalov, kjer bi mešanici dodali majhno količino iniciatorja, kar je sicer v nasprotju z uvodnim delom, v katerem je namen uporabljenega postopka ravno odsotnost uporabe iniciatorja pri reakciji.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] S. Wang, X. Zhang, C. Jiang, H. Jiang, Y. Tang, J. Li, M. Ren, J. Qiao, Polymer Solid-Phase Grafting at Temperature Higher than the Polymer Melting Point through Selective Heating, *Macromolecules*. 52 (2019) 3222–3230. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02737>.
- [2] D. Jianping, Y. Wantai, Surface photografting polymerization of vinyl acetate, maleic anhydride, and their charge-transfer complex. VIII. Charge-transfer complex (4), *J. Appl. Polym. Sci.* 99 (2006) 2710–2720. <https://doi.org/10.1002/app.21878>.
- [3] B. Pan, K. Viswanathan, C.E. Hoyle, R.B. Moore, Photoinitiated Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 42 (2004) 1953–1962. <https://doi.org/10.1002/pola.20038>.
- [4] G. Spadaro, R. De Gregorio, A. Galia, A. Valenza, G. Filardo, Gamma radiation induced maleation of polypropylene using supercritical CO₂: Preliminary results, *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 3491–3494. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00588-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00588-1).
- [5] A. Galia, R. De Gregorio, G. Spadaro, O. Scialdone, G. Filardo, Grafting of maleic anhydride onto isotactic polypropylene in the presence of supercritical carbon dioxide as a solvent and swelling fluid, *Macromolecules*. 37 (2004) 4580–4589. <https://doi.org/10.1021/ma049880i>.
- [6] C. Liu, Q. Wang, Solid-phase grafting of hydroxymethyl acrylamide onto polypropylene through pan milling, *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2000) 2191–2197. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001213\)78:12<2191::AID-APP160>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001213)78:12<2191::AID-APP160>3.0.CO;2-C).
- [7] T. Liu, G.H. Hu, G.S. Tong, L. Zhao, G.P. Cao, W.K. Yuan, Supercritical carbon dioxide assisted solid-state grafting process of maleic anhydride onto polypropylene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4292–4299. <https://doi.org/10.1021/ie0501428>.
- [8] G.S. Tong, T. Liu, G.H. Hu, S. Hoppe, L. Zhao, W.K. Yuan, Modelling of the kinetics of the supercritical CO₂ assisted grafting of maleic anhydride onto isotactic polypropylene in the solid state, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5290–5294. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.037>.
- [9] W. Qiu, T. Hirotsu, A new method to prepare maleic anhydride grafted poly(propylene), *Macromol. Chem. Phys.* 206 (2005) 2470–2482. <https://doi.org/10.1002/macp.200500375>.
- [10] A. Fini, A. Breccia, Chemistry by microwaves, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 573–579. <https://doi.org/10.1351/pac199971040573>.
- [11] C. University, Elektromagnetni spekter, (2023). http://www.columbia.edu/~vjd1/electromag_spectrum.htm.
- [12] A. de la Hoz, À. Díaz-Ortiz, A. Moreno, Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 164–178. <https://doi.org/10.1039/b411438h>.
- [13] Díaz-Ortiz, P. Prieto, A. de la Hoz, A Critical Overview on the Effect of Microwave Irradiation in Organic Synthesis, *Chem. Rec.* 19 (2019) 85–97.

- <https://doi.org/10.1002/tcr.201800059>.
- [14] K. Kempe, C.R. Becer, U.S. Schubert, Microwave-assisted polymerizations: Recent status and future perspectives, *Macromolecules*. 44 (2011) 5825–5842. <https://doi.org/10.1021/ma2004794>.
- [15] K. Formela, A. Hejna, Zedler, X. Colom, J. Cañavate, Microwave treatment in waste rubber recycling – Recent advances and limitations, *Express Polym. Lett.* 13 (2019) 565–588. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.48>.
- [16] K. Hirao, H. Ohara, Synthesis and recycle of poly(L-lactic acid) using microwave irradiation, *Polym. Rev.* 51 (2011) 1–22. <https://doi.org/10.1080/15583724.2010.537799>.
- [17] N.D. Pingale, S.R. Shukla, Microwave assisted ecofriendly recycling of poly (ethylene terephthalate) bottle waste, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 4151–4156. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.09.019>.
- [18] A. Frisa-Rubio, C. González-Niño, P. Royo, N. García-Polanco, D. Martínez-Hernández, L. Royo-Pascual, S. Fiesser, E. Žagar, T. García-Armingol, Chemical recycling of plastics assisted by microwave multi-frequency heating, *Clean. Eng. Technol.* 5 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100297>.
- [19] D.S. Achilias, Polymer degradation under microwave irradiation, *Adv. Polym. Sci.* 274 (2016) 309–346. https://doi.org/10.1007/12_2014_292.
- [20] A. Kržan, Poly (ethylene terephthalate) Glycolysis Under Microwave Irradiation, *Polym. Adv. Technol.* 606 (1999) 603–606.
- [21] Hisham A. Maddah, Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, *Am. J. Polym. Sci.* 6 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01>.
- [22] T. Calafut, C. Maier, Polypropylene: the definitive user's guide and databook, 1998.
- [23] B.C. Trivedi, B.M. Culbertson, Maleic anhydride, 2013.
- [24] D.K. Hood, O.M. Musa, Application of maleic anhydride-based materials, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29454-4_10.
- [25] K. Lohbeck, H. Haferkorn, W. Fuhrmann, N. Fedtke, Maleic and Fumaric acids, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2000).
- [26] M.Á. Vega-Hernández, G.S. Cano-Díaz, E. Vivaldo-Lima, A. Rosas-Aburto, M.G. Hernández-Luna, A. Martínez, J. Palacios-Alquisira, Y. Mohammadi, A. Penlidis, Polymer Grafting, *Processes*. 9 (2021).
- [27] P. Purohit, A. Bhatt, R.K. Mittal, M.H. Abdellattif, T.A. Farghaly, Polymer Grafting and its chemical reactions, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 10 (2023) 1–22. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.1044927>.
- [28] D. Wang, J. Wang, S. He, Y. Yan, J. Zhang, J. Dong, Efficient approach to produce functional polypropylene via solvent assisted solid-phase free radical grafting of multi-monomers, *Appl. Petrochemical Res.* 11 (2021) 99–111. <https://doi.org/10.1007/s13203-020-00261-9>.
- [29] H. Hazrati, N. Jahanbakhshi, M. Rostamizadeh, Hydrophilic polypropylene microporous membrane for using in a membrane bioreactor system and optimization of preparation conditions by response surface methodology,

- Polyolefins J. 5 (2018) 97–109. <https://doi.org/10.22063/poj.2017.1945.1104>.
- [30] C. Li, Y. Zhang, Y. Zhang, Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/polypropylene blends, *Polym. Test.* 22 (2003) 191–195. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00079-X).
- [31] A. Tariq, N.M. Ahmad, M.A. Abbas, M.F. Shakir, Z. Khaliq, S. Rafiq, Z. Ali, A. Elaissari, Reactive extrusion of maleic-anhydride-grafted polypropylene by torque rheometer and its application as compatibilizer, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 1–17. <https://doi.org/10.3390/polym13040495>.
- [32] Y. Li, Z. Yao, S. Qiu, C. Zeng, K. Cao, Influence of molecular structure on the rheological properties and foamability of long chain branched polypropylene by “one-pot” reactive extrusion, *J. Cell. Plast.* 57 (2021) 433–449. <https://doi.org/10.1177/0021955X20943108>.
- [33] W.D. Lilac, S. Lee, Analysis of the Solid Phase Copolymerization Grafting Process, *Korean J. Chem. Eng.* 16 (1999) 275–284. <https://doi.org/10.1007/BF02707113>.
- [34] Sigma Aldrich, FTIR spectroscopy, (2023). <https://www.sigmaaldrich.com/SI/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ftir-spectroscopy>.
- [35] G. Paul, A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry, *Princ. Appl. Therm. Anal.* (2008) 1–263.
- [36] S. Ebnesajjad, *Surface and Material Characterization Techniques*, 2014. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-26435-8.00004-6>.
- [37] Gorenje d.d., Mikrovalovna pečica Gorenje MO20S4BC, (2023). <https://si.gorenje.com/izdelki/kuhanje-in-pecenje/mikrovalovne-pecice/OVEN-MW-M20XYZ-MO20S4BC-GOR/p/00000000000738796>.
- [38] Fakulteta za tehnologijo polimerov, FTIR spektrometer-Perkin Elmer Spectrum 65, (2023). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/ftir-spektrometer-perkin-elmer-spectrum-65>.
- [39] F. za tehnologijo Polimerov, Diferenčni dinamični kalorimeter-Mettler Toledo TGA/DSC 2, (2023). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/diferenčni-dinamični-kalorimeter-mettler-toledo-dsc-2>.
- [40] Fakulteta za tehnologijo polimerov, Termogravimetrični analizator-Mettler Toledo TGA/DSC 3+, (2023). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/Termogravimetrični-analizator-z-DSC-signalom-Mettler-Toledo-TGADSC-3>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Elektromagnetni spekter [11]	3
Slika 2: Število objav člankov na temo MAOS od leta 1989 do leta 2017 [13]	4
Slika 3: Temperaturni profil po 60 sekundah mikrovalovnega obsevanja (levo) v primerjavi s segrevanjem v oljni kopeli (desno) [12]	5
Slika 4: Izbrani primeri mikrovalovnih reaktorjev, ki se uporabljajo za kemijske reakcije: kuhinjska mikrovalovna pečica (a), Initiator Eight (Biotage, Švedska) (b), Cem Discover (CEM) (c) in Chemspeed Swave automated microwave synthesizer (Chemspeed, Švica) (d) [14]	6
Slika 5: Profil segrevanja etanola z učinkom mikrovalovnega obsevanja [12]	8
Slika 6: Meritve mikrovalovne oscilacijske moči v magnetronskem generatorju (MG-A; MG-B) in polprevodniškem generatorju (SG) [13]	11
Slika 7: Zmanjšanje koncentracije 4-klorofenola med degradacijo z uporabo mikrovalovne iradiacije [13]	11
Slika 8: Metode kemijske razgradnje PET [19]	13
Slika 9: Vpliv časa obsevanja in temperature na stopnjo depolimerizacije PET med hidrolizo v mikrovalovnem reaktorju s cinkovim acetatom kot katalizatorjem [19]	14
Slika 10: Struktura polipropilena [21]	16
Slika 11: Polimerizacija polipropilena [22]	17
Slika 12: Dodajanje propilena z orientacijo glava–rep v rastočo polimerno verigo [22]	17
Slika 13: Stereoregularne oblike PP [22]	18
Slika 14: Struktura MAH in njegova hidroliza, pri kateri nastane maleinska kislina, in obratno, z dehidracijo maleinske kisline nastane malein anhidrid [24]	19
Slika 15: Strategije grafitiranja polimerov [26]	20
Slika 17: Struktura PP-g-MAH [29]	21
Slika 18: Grafitiranje PP z MAH z reaktivno ekstruzijo in nadaljnja reakcija z etilendiaminom (EDA), pri čemer nastane LCB–PP (razvejani PP z dolgimi verigami) [32]	23
Slika 19: Grafitiranje MAH na mikroporozni polipropilen v trdnem stanju z uporabo mikrovalov [1]	24
Slika 20: Heat flux DSC [35]	26
Slika 21: DSC s kompenzacijo moči [35]	26
Slika 22: Tehtanje MAH in PP v bučko z okroglim dnom	29
Slika 23: Rotavapiranje mešanice	30
Slika 24: Tehtanje mešanice v stekleničke	30
Slika 25: Prepihovanje zatehtane mešanice v steklenički z inertnim plinom dušikom	31
Slika 26: Mikrovalovna pečica, uporabljena za grafitiranje MAH na PP v trdnem stanju [37]	31
Slika 27: Grafitiranje v mikrovalovni pečici	32
Slika 28: Filtriranje produkta skozi keramični filter	32
Slika 29: Določevanje stopnje grafitiranja s titracijo	33

Slika 30: Perkin Elmer Spectrum 65 [38]	35
Slika 31: Mettler Toledo DSC 2 [39]	36
Slika 32: Mettler Toledo TGA/DSC 3+ [40]	37
Slika 33: Graf odvisnosti stopnje grafitiranja od časa grafitiranja	38
Slika 34: Primerjava FTIR spektrov vzorcev s spektrom komercialno dostopnega PP-g-MAH	41
Slika 35: FT-IR spekter vzorca PP+3 % MAH pri času grafitiranja 9 minut	54
Slika 36: FT-IR spekter vzorca PP+5 % MAH pri času grafitiranja 9 minut	54
Slika 37: FT-IR spekter vzorca PP+7 % MAH pri času grafitiranja 9 minut	55
Slika 38: FT-IR spekter vzorca PP	55
Slika 39: DSC termogram vzorca PP+3 % MAH pri reakcijskem času 9 minut	56
Slika 40: DSC termogram vzorca PP+5 % MAH pri reakcijskem času 9 minut	56
Slika 41: DSC termogram vzorca PP+7 % MAH pri reakcijskem času 9 minut	57
Slika 42: DSC termogram vzorca PP	57
Slika 43: TGA termogram vzorca PP+3 % MAH pri reakcijskem času 9 minut	58
Slika 44: TGA termogram vzorca PP+5 % MAH pri reakcijskem času 9 minut	58
Slika 45: TGA termogram vzorca PP+7 % MAH pri reakcijskem času 9 minut	59
Slika 46: TGA termogram vzorca PP	59

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Značilnosti mikrovalovnega in konvencionalnega segrevanja [12]	7
Tabela 2: Lastnosti PP [21]	18
Tabela 3: Preračunane mase PP in MAH za pripravo mešanic	28
Tabela 4: Rezultati FT-IR	40
Tabela 5: Rezultati DSC	41
Tabela 6: Rezultati termogravimetrične analize (TGA)	42

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

T_c - temperatura kristalizacije

ΔH_c - entalpija kristalizacije

ΔH_m - entalpija taljenja

T_m - temperatura tališča

T_{d1} - temperatura razpada 1

T_{od1} - temperatura odparevanja MAH

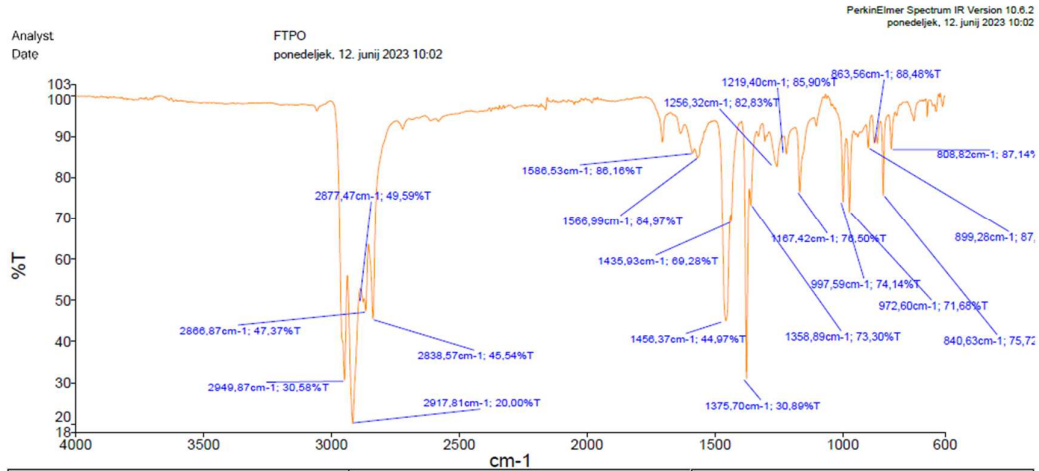
T_g - temperatura steklastega prehoda

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

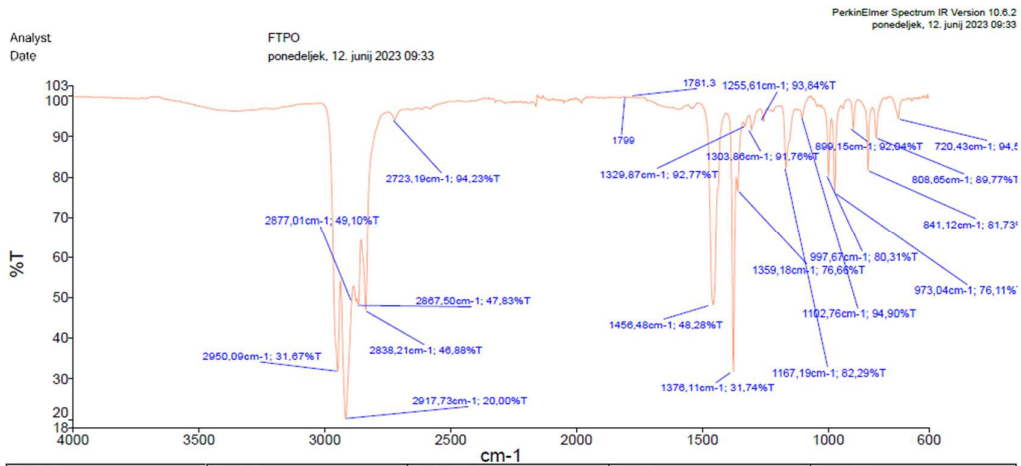
MAH - malein anhidrid
PP - polipropilen
PP-g-MAH - polipropilen, grafitiran z malein anhidridom
FT-IR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija
TGA - termogravimetrična analiza
ATR - tehnika popolne oslajljene odbojnosti
MAOS - mikrovalovno podprta organska sinteza
RAFT - polimerizacija s povratno adicijo in fragmentacijo
ATRP - polimerizacija s prenosom atoma
NMP - polimerizacija s stabilnimi radikali
FRP - prosta radikalska polimerizacija
ROP - polimerizacija z odpiranjem obroča
IR - infrardeča svetloba
MG-A - mikrovalovni generator pulzni magnetron
MG-B - mikrovalovni generator kontinuirani magnetron
SG - polprevodniški generator
UV - ultravijolična svetloba
PLLA - poli(L-mlečna) kislina
PET - polietilen tereftalat
PA6 - poliamid 6
PA66 - poliamid 6,6
PUR - poliuretan
LDPE - polietilen nizke gostote
HDPE - polietilen visoke gostote
PMMA - polimetil metakrilat
TPA - tereftalna kislina
EG - etilen glikol
DMT - dimetil tereftalat
BHETA - bis(2-hidroksietil) tereftalamid
PEG 400 - polietilen glikol 400
BHET - bis(2-hidroksietil) tereftalat
GTR - ang. ground tire rubber
scCO₂ - superkritični ogljikov dioksid
PE - polietilen
BPO - benzoil peroksid
DCP - dikumil peroksid
LCB-PP - razvejani PP z dolgimi verigami

PRILOGE

Priloga 1: FT-IR spektri vzorcev



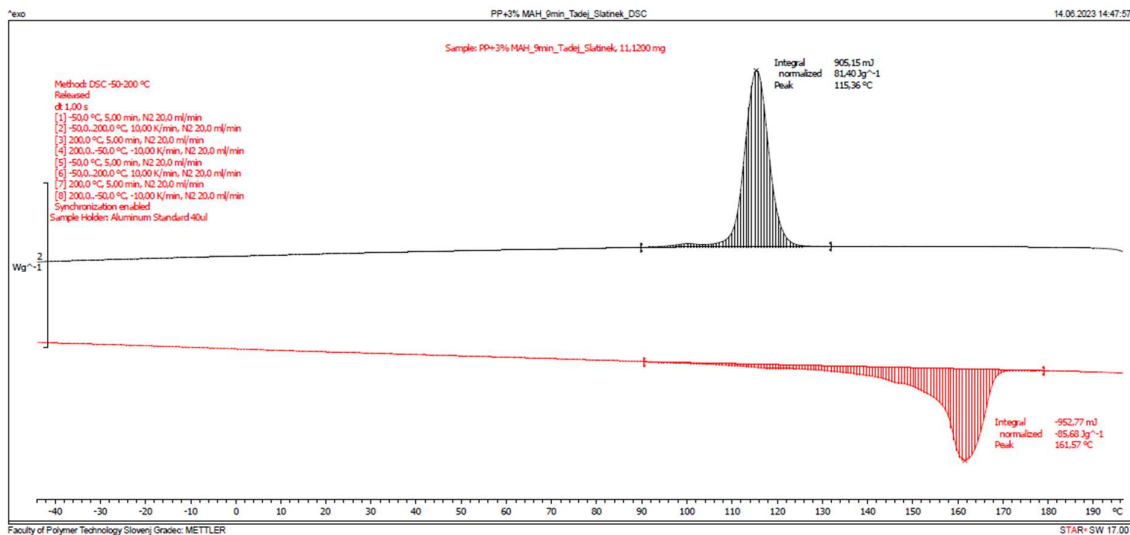
Slika 34: FT-IR spekter vzorca PP+3 % MAH pri času graftiranja 9 minut



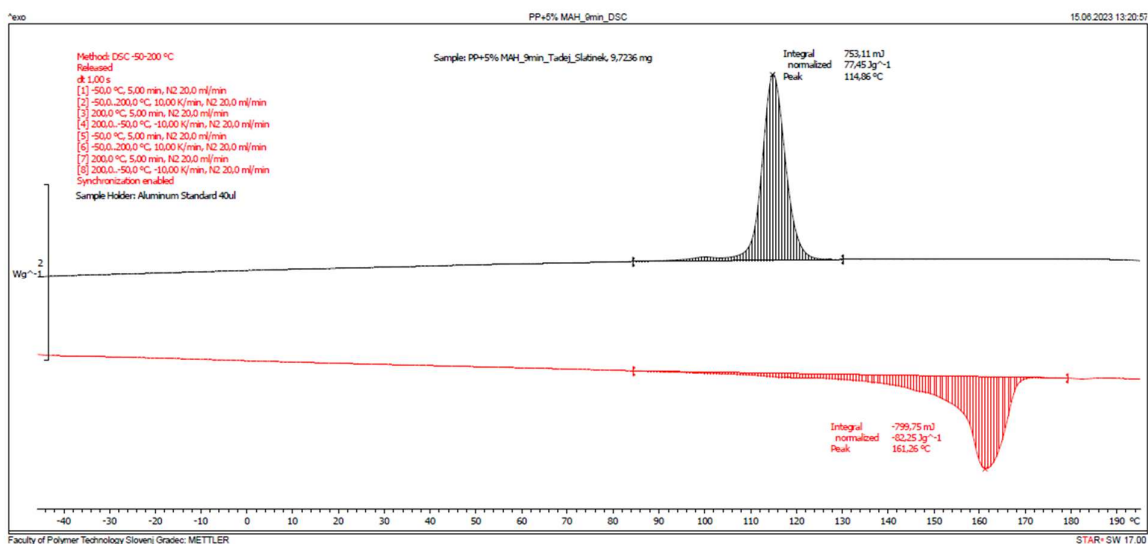
Sample Name	Description	Quality Checks	Best Hit	Pass / Fail
5 % MAH_9min_Tadej Slatinek	Sample 238 By ftpo Date ponedeljek, junij 12 2023	The Quality Checks give rise to multiple warnings for the sample.	C:\STARI DISK\pel_data\lib\Uteko_CaCO3 .sp	Fail

Slika 35: FT-IR spekter vzorca PP+5 % MAH pri času graftiranja 9 minut

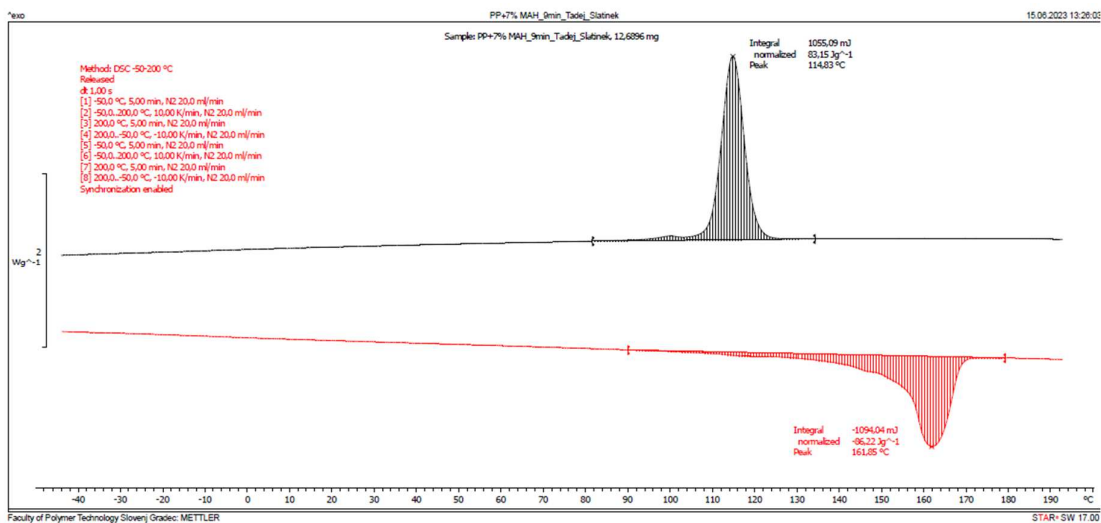
Priloga 2: DSC termogrami vzorcev



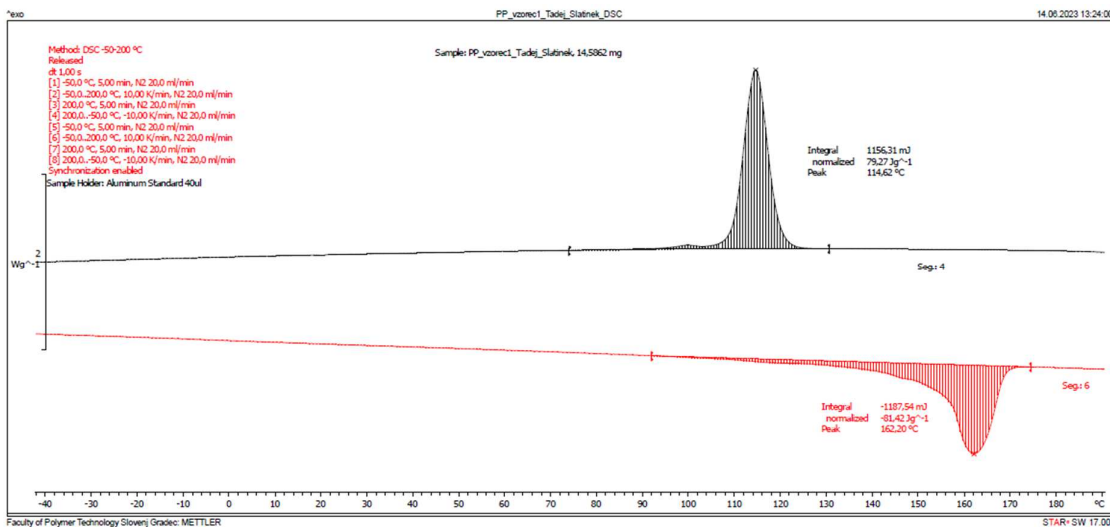
Slika 38: DSC termogram vzorca PP+3 % MAH pri reakcijskem času 9 minut



Slika 39: DSC termogram vzorca PP+5 % MAH pri reakcijskem času 9 minut

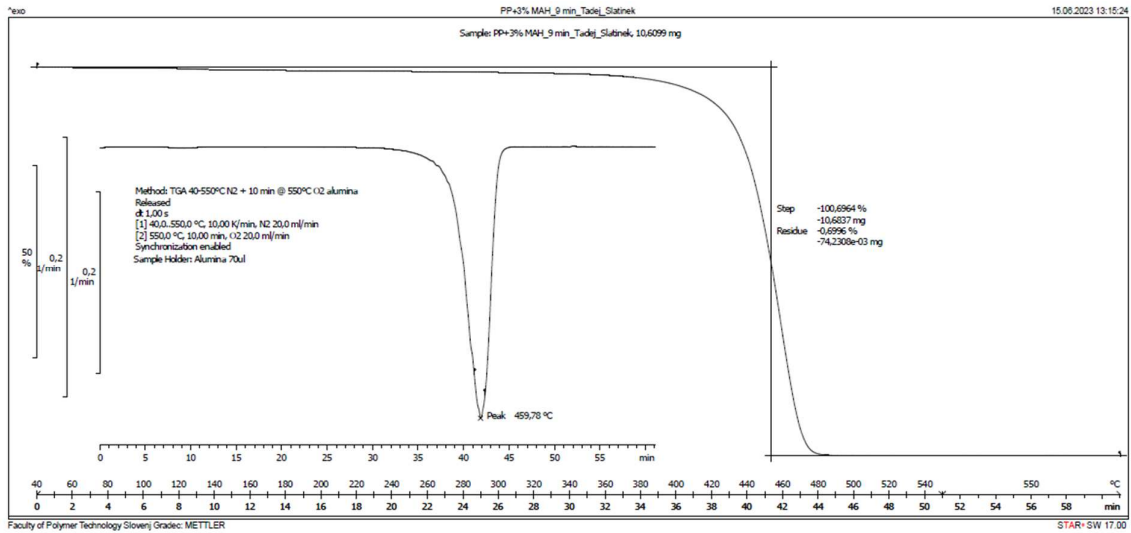


Slika 40: DSC termogram vzorca PP+7 % MAH pri reakcijskem času 9 minut

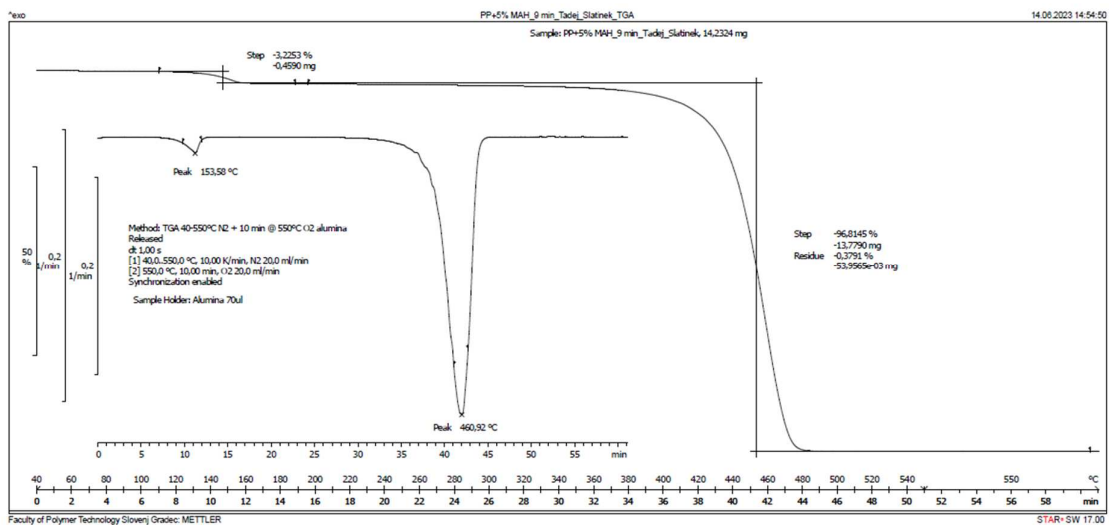


Slika 41: DSC termogram vzorca PP

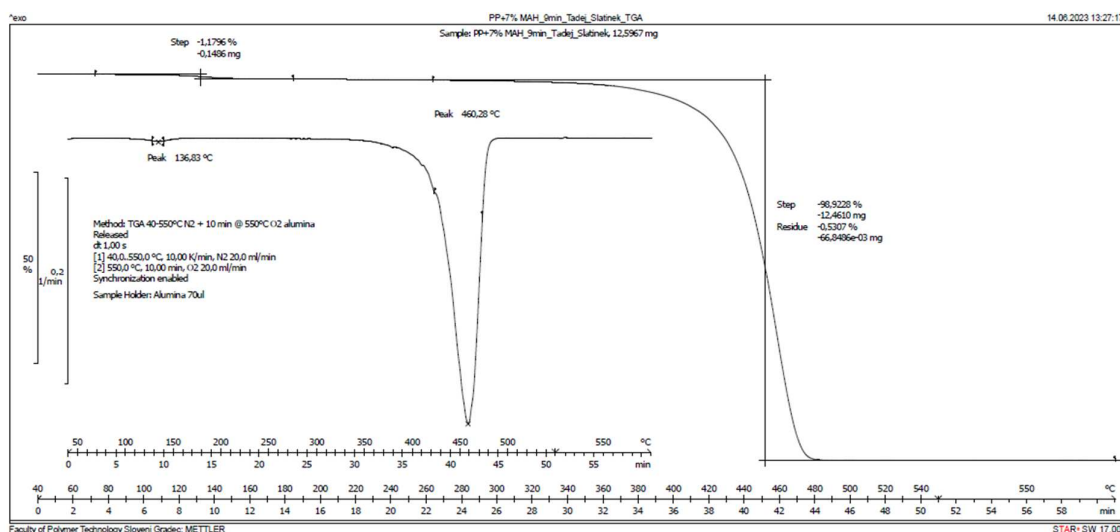
Priloga 3: TGA termogrami vzorcev



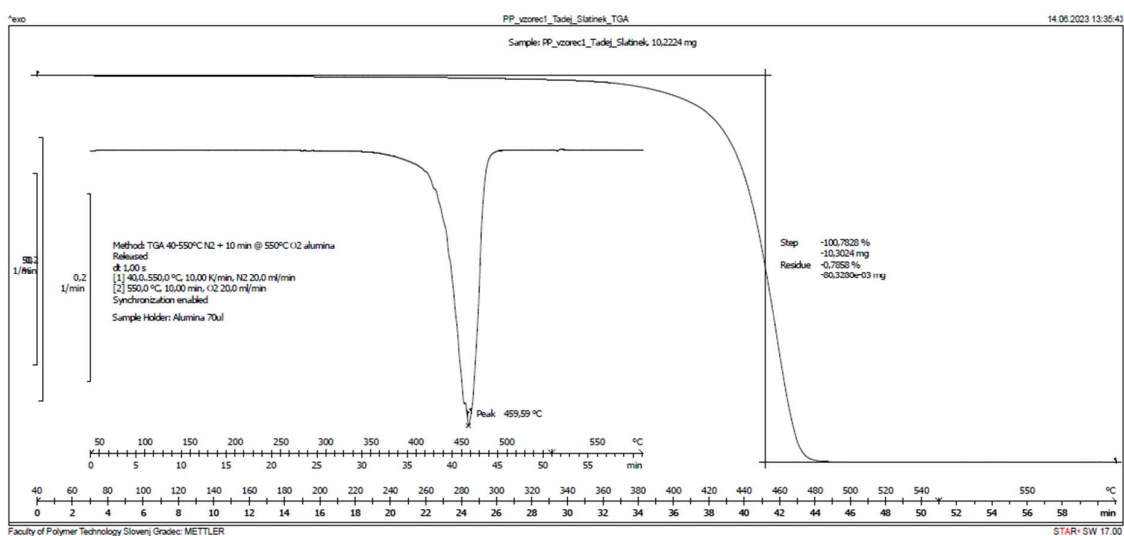
Slika 42: TGA termogram vzorca PP+3 % MAH pri reakcijskem času 9 minut



Slika 43: TGA termogram vzorca PP+5 % MAH pri reakcijskem času 9 minut



Slika 44: TGA termogram vzorca PP+7 % MAH pri reakcijskem času 9 minut



Slika 45: TGA termogram vzorca PP