

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

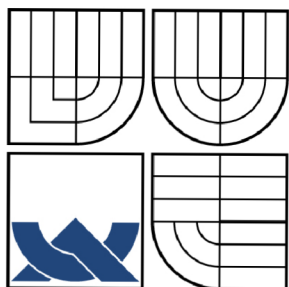
RADIKÁLOVÉ ROUBOVÁNÍ PE/PP KOPOLYMERU

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

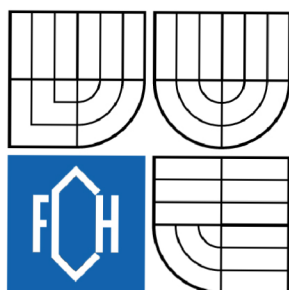
Bc. JIŘÍ ŠIDO

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# RADIKÁLOVÉ ROUBOVÁNÍ PE/PP KOPOLYMERU

RADICAL GRAFTING OF PE/PP COPOLYMER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

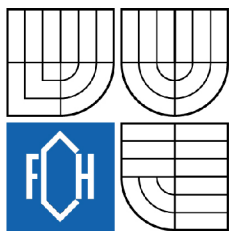
Bc. JIŘÍ ŠIDO

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. FRANTIŠEK KUČERA, Ph.D.

BRNO 2009



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

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0330/2008** Akademický rok: **2008/2009**  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student(ka): **Bc. Jiří Šido**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)  
Vedoucí diplomové práce: **Mgr. František Kučera, Ph.D.**  
Konzultanti diplomové práce:

### Název diplomové práce:

Radikálové roubování PE/PP kopolymeru

### Zadání diplomové práce:

- literární rešerše
- příprava roubovaných vzorků PE/PP kopolymeru při různých podmínkách roubování
- analýza roubovaných PE/PP, diskuze vlivu podmínek na výsledek roubování
- shrnutí výsledků a závěr

### Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

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

-----  
Bc. Jiří Šido  
Student(ka)

-----  
Mgr. František Kučera, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

-----  
doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací blokového kopolymeru PP/PE roubovaného anhydridem kyseliny itakonové v tavenině. Teoretická část se zabývá radikálově iniciovaným roubováním polárních monomerů na polyolefiny a využitím roubovaných polyolefinů. V experimentální části byly připraveny vzorky PP/PE roubovaného anhydridem kyseliny itakonové za různých podmínek roubování. Jako iniciátor byl použit 2,5-dimethyl-2,5-bis(*tert*-buthylperoxy)hexan (LUPEROX 101). Roubování bylo prováděno v mixéru Brabender. Podmínky roubování byly: teplota 190-230°C, koncentrace monomeru 0,25 až 1 hm %, koncentrace iniciátoru 0,025-2 hm %, otáčky šneku 30 ot/min. Byl sledován vliv jednotlivých parametrů: koncentrace iniciátoru, koncentrace monomeru a teploty na konverzi monomeru, hodnotu MFI a rozsah homopolymerace monomeru. Přítomnost anhydridu navázaného na polymerním řetězci byla potvrzena FTIR spektroskopií. Kvalitativní stanovení obsahu navázaného anhydridu a konverze monomeru bylo prováděno alkalimetrickou titrací a potvrzeno FTIR spektroskopií.

## ABSTRACT

Diploma thesis deals with preparation and characterization of block copolymer PP/PE grafted with itaconic anhydride in melt. Experimental part deals with free radical initiated grafting of polar monomers onto polyolefins and with potential applications of grafted polyolefins. Samples of PP/PE grafted with itaconic anhydride were prepared under various conditions in the experimental part. 2,5-dimethyl-2,5bis(*tert*-buthylperoxy)hexane (Luperox 101) was used as radical initiator. Grafting was performed in Brabender mixer under conditions: temperature 190-230°C, concentration of monomer 0,25-1 weight percent, concentration of initiator 0,025 – 2 weight percent, screw speed 30 rpm. The influence of certain parameters: initiator concentration, monomer concentration and temperature upon conversion of monomer, value of MFI and homopolymerization of monomer extent was of interest. Presence of anhydride bonded to the polymer backbone was confirmed by FTIR spectroscopy. Concentration of grafted anhydride and conversion of monomer was determined by acid-base titration and confirmed by FTIR spectroscopy.

## KLÍČOVÁ SLOVA

roubování, blokový kopolymer PP/PE, anhydrid kyseliny itakonové, reaktivní extruze

## KEYWORDS

grafting, block copolymer PP/PE, itaconic anhydride, reactive extrusion

ŠIDO, J. *Radikálové roubování PE/PP kopolymeru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 55 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....  
podpis studenta

*Poděkování:  
Děkuji vedoucímu práce Mgr. Františku  
Kučerovi, Ph. D. za cenné rady a  
připomínky a velkou míru trpělivosti*

## OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Shrnutí současných poznatků	7
2.1.1	Radikálové roubování polárních monomerů na polyolefiny	7
2.1.2	Typy iniciátorů používaných pro radikálové roubování	10
2.1.3	Vedlejší reakce probíhající při roubování na polyolefiny	13
2.1.4	Využití komonomeru ke zvýšení konverze monomeru	15
2.1.5	Možné využití polyolefinů roubovaných kyselinou itakonovou nebo deriváty kyseliny itakonové	17
2.2	Cíl práce	20
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
3.1	Materiály	21
3.2	Použité přístroje	22
3.3	Metody	22
3.3.1	Příprava vzorků PP/PE-g-IAH v mixéru Brabender	22
3.3.2	Separace nenavázaného monomeru	22
3.3.3	Příprava reakční směsi a výroba vzorku PP/PE kopolymeru roubovaného IAH na jednošnekovém extrudéru	23
3.3.4	Stanovení stupně konverze monomeru acidobazickou tirací	23
3.3.5	Příprava tenkých folií pro měření FTIR spektroskopie	23
3.3.6	FTIR spektroskopie	23
3.3.7	Měření MFI	24
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	25
4.1	Vliv koncentrace monomeru, iniciátoru a teploty na konverzi monomeru a množství naroubovaného IAH	25
4.2	Kvalitativní a kvantitativní analýzy FTIR spektroskopií	37
4.2.1	Kvalitativní potvrzení přítomnosti naroubovaných karboxylových skupin	37
4.2.2	Kvantitativní analýza PP/PE roubovaného IAH pomocí FTIR spektroskopie	38
4.3	Vliv poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru na rozsah homopolymerace monomeru	44
4.4	Měření MFI roubovaného PP/PE a posouzení vlivu koncentrace iniciátoru	45
4.5	Reakční mechanismus roubování IAH na PP/PE kopolymer	49
5	ZÁVĚR	51
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	52
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	55

# 1 ÚVOD

Příprava zcela nových polymerů a zavádění jejich průmyslové výroby je především z ekonomického hlediska velmi problematické. Jako mnohem ekonomicky výhodnější se jeví využití velkoobjemových plastů (polyolefiny). Jsou výhodné zejména díky kombinaci nízké ceny, velice dobrých zpracovatelských, mechanických i fyzikálních vlastností a dobré odolnosti proti vlhkosti. Přesto však jsou v některých aplikacích vlastnosti polyolefinů nedostačující. Jejich další modifikací tzv. funkcionalizací lze docílit požadovaných mechanických a fyzikálních vlastností. Funkcionalizace polyolefinů je v posledních desítkách let jednou z nejvíce zkoumaných možností dalšího zvýšení variability požadovaných mechanických a fyzikálních vlastností polymerů a polymerních směsí.

V praxi nejvyužívanější metodou modifikace polyolefinů je roubování monomerů obsahujících polární skupiny na polymerní řetězec polyolefinů. Roubování polárních monomerů lze provádět reakcí v roztoku, tavenině nebo i v pevné fázi. Nejčastěji používané monomery jsou nenasyčené dikarboxylové kyseliny, jejich anhydridy a estery popř. další jejich deriváty. Nejpužívanější jsou maleinanhydrid [1,2,3] alkylmaleáty, maleimidy, kyselina itakonová a její deriváty (anhydrid a estery) [6-12], kyselina akrylová a metakrylová a její deriváty [13], glycidyl methakrylát [4,5].

Funkcionalizované polyolefiny našly své využití především jako kompatibilizátory v polymerních směsích polyolefinů a polárních polymerů, kde přispívají ke snížení mezifázového napětí a zlepšují adhezi a kompatibilitu polymerní směsi. Další využití roubovaných polyolefinů je kompatibilizátor polymerních směsí dvou polyolefinů a také je možné je použít v částicových kompozitech polyolefinů, kde přispívají ke zlepšení adheze mezi polárním plnivem a nepolární matricí a ke snížení mezifázového napětí.

Mísení polymerů je široce využívanou cestou pro přípravu pokročilých materiálů se specifickými vlastnostmi. Důležitým příkladem průmyslového významu jsou tzv. termoplastické polyolefinové elastomery. Je to směs polymerů založená na termoplastu a elastomeru. I přesto, že oba polymery mají velmi podobnou chemickou strukturu, dochází při jejich mísení v tavenině ke vzniku dvoufázového systému, protože polymery jsou termodynamicky nemísitelné. Jednou z možností jak zlepšit mezifázovou adhezi v polymerních směsích dvou nemísitelných polymerů je použití funkcionalizovaného polymeru obsahujícího polární skupiny jako kompatibilizátoru. Dojde ke zlepšení promísení fází prostřednictvím specifických interakcí na hranicích fází a tím ke vzniku stabilnější morfologie.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Shrnutí současných poznatků

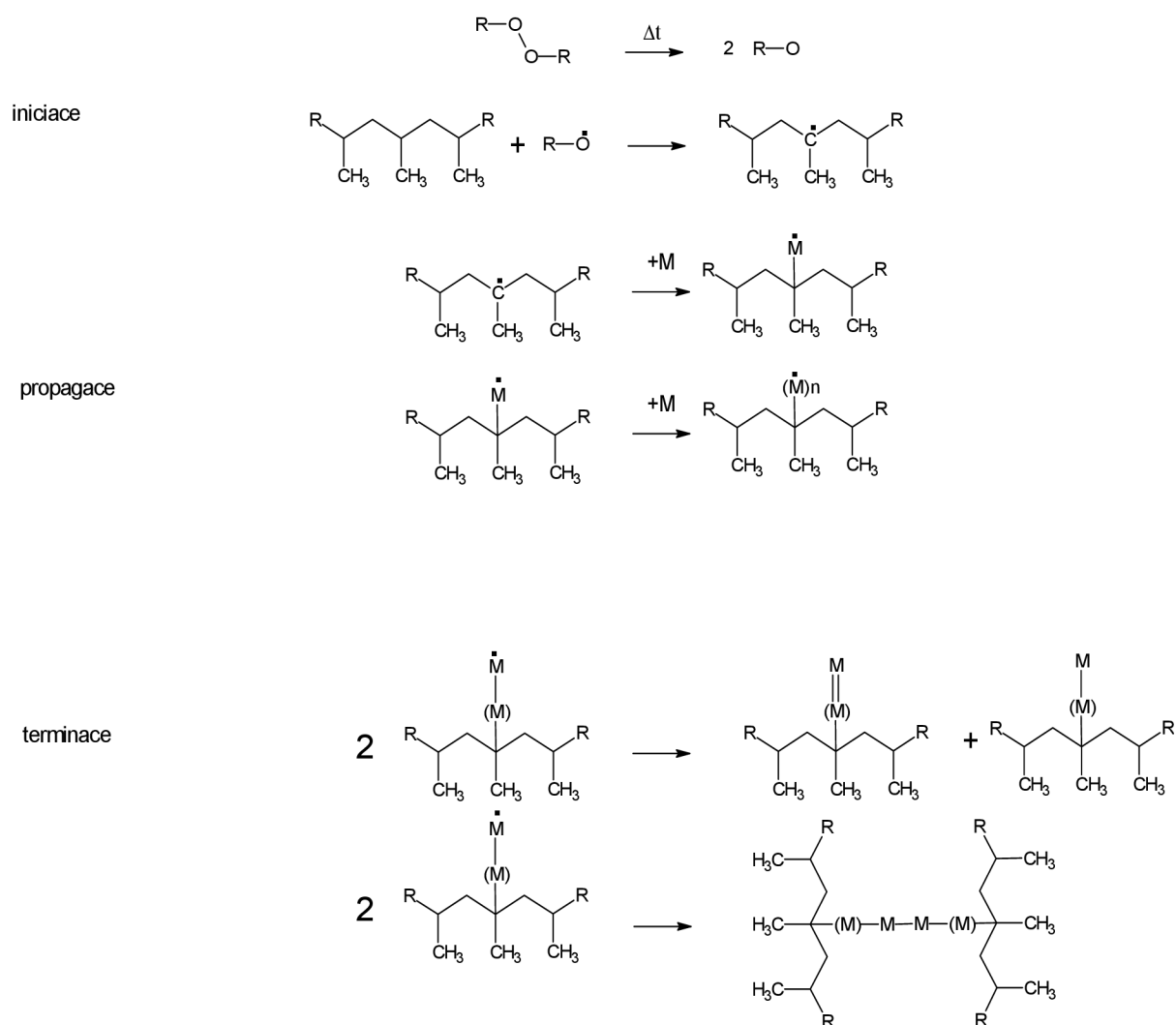
#### 2.1.1 Radikálové roubování polárních monomerů na polyolefiny

Roubování polárních monomerů na polyolefiny se řídí mechanismem radikálového roubování. Průběh radikálové reakce lze obecně rozdělit na tři fáze, kterými jsou iniciace, propagace a terminace.

První fází radikálové polymerace je iniciace. Nejčastěji termickým rozkladem iniciátoru obsahujícím nestabilní O-O vazbu dochází ke vzniku primárního radikálu. Tento radikál dále atakuje polymerní řetězec a odštěpením vodíku z terciárního popř. sekundárního uhlíku dojde ke vzniku makroradikálu.

Další fází radikálového roubování je propagace. Dochází zde k reakci molekuly monomeru s aktivním centrem na polymerním řetězci a tím ke vzniku roubu. Rychlost roubování a délka roubu je závislá na reaktivitě monomeru a makroradikálu a na schopnosti monomeru homopolymerovat.

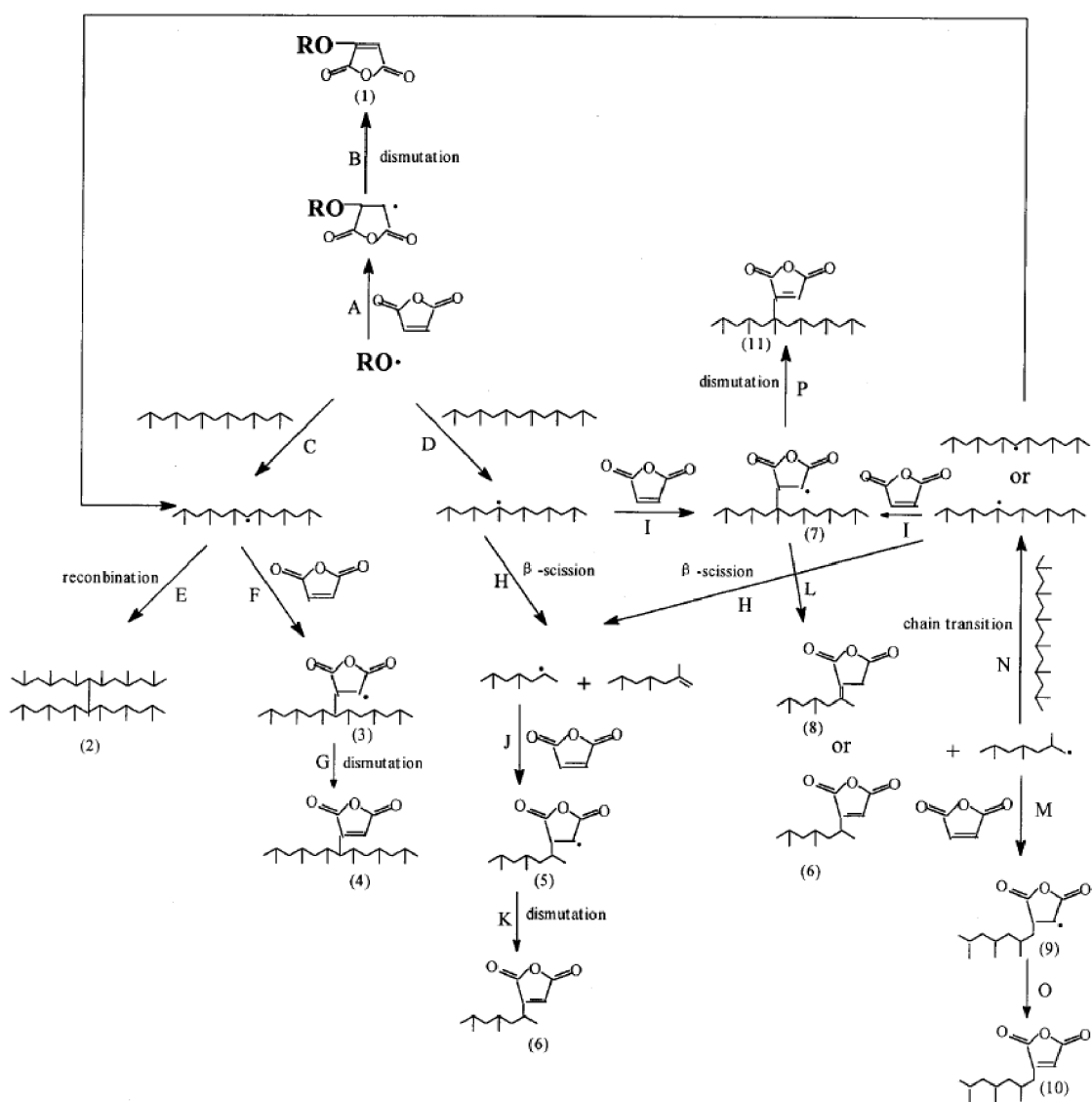
Konečnou fází je terminace. Dochází k zániku aktivních center několika způsoby: rekombinace, disproportionace nebo reakcí s inhibitory.



Obr. 1: Obecný mechanismus radikálového roubování



Kromě základních reakcí: iniciace, propagace, terminace probíhají při radikálovém roubování na polyolefiny i vedlejší reakce, které mají zásadní vliv na výsledné mechanické, chemické a fyzikální vlastnosti roubovaného polymeru. Velmi důležitou vedlejší reakcí při roubování polyolefinů je tzv.  $\beta$  – štěpení polymerního řetězce. Vyskytuje se především u polypropylenu. Radikál vzniklý na terciárním uhlíku polymerního řetězce podléhá velmi rychlé reakci, při které dochází k rozpadu řetězce na dvě části, z nichž jedna je zakončena dvojnou vazbou. M. Yazdani-Pedram a kolektiv [28,29] došli k závěru, že proces  $\beta$  – štěpení předchází vlastnímu roubování monomeru. K roubování tedy dochází až na produkt  $\beta$  - štěpení a monomer je roubován vždy na konci polymerního řetězce. Toto tvrzení potvrzuje značný pokles viskozity a nárůst indexu toku taveniny pozorovaný při roubování na polypropylen. Pokles viskozity je způsoben štěpením polymerního řetězce. Existují možnosti jak vedlejší reakce potlačit a tím zachovat původní vlastnosti monomeru (Molární hmotnost, některé mechanické vlastnosti). Podrobnějším popisem dalších vedlejších reakcí a možnostmi jak je omezit se budou zabývat další kapitoly. Na obr. 2 je uveden předpokládaný mechanismus roubování MAH na polypropylen navržený D. Shi a kolektiv [14]

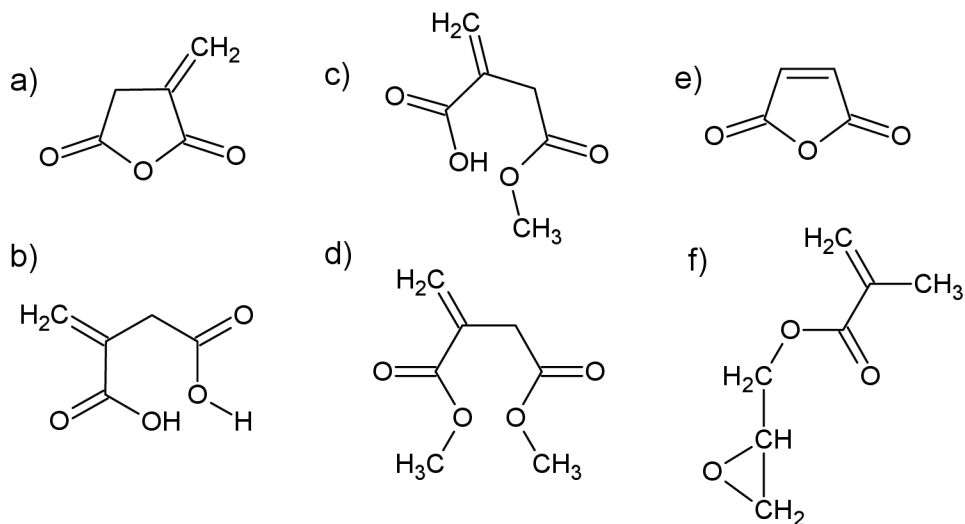


Obr. 2: Předpokládaný reakční mechanismus roubování MAH na polypropylen Dean Shi a kol [14]

Shi a kolektiv [14] zkoumali reakční mechanismus roubování maleinanhydridu na polypropylen reakcí v tavenině. Došli k závěrům, že:

- 1) primární radikály vzniklé homolytickým štěpením iniciátoru dikumylperoxidu mohou reagovat jak s molekulou monomeru MAH tak s řetězcem PP.
- 2) Nedochozí k homopolymeraci MAH za podmínek, při kterých byla prováděna reaktivní extruze.
- 3) Radikály MAH mohou terminovat dismutací a nebo fungovat jako přenašeče řetězce
- 4) Ne všechny makroradikály se účastní  $\beta$ -štěpení, které vede k degradaci polymeru a ne všechny sekundární makroradikály se účastní kombinace, která vede ke zvýšení molekulární hmotnosti.
- 5) Struktury 4, 6, 8, 10 a 11 vznikají při roubování MAH na PP reakcí v tavenině. Jedinou cestou jak zvýšit rozsah roubování je posílením reakcí F a I.

Níže na obr. 3 jsou zobrazeny monomery nejčastěji používané při radikálovém roubování na polyolefiny.

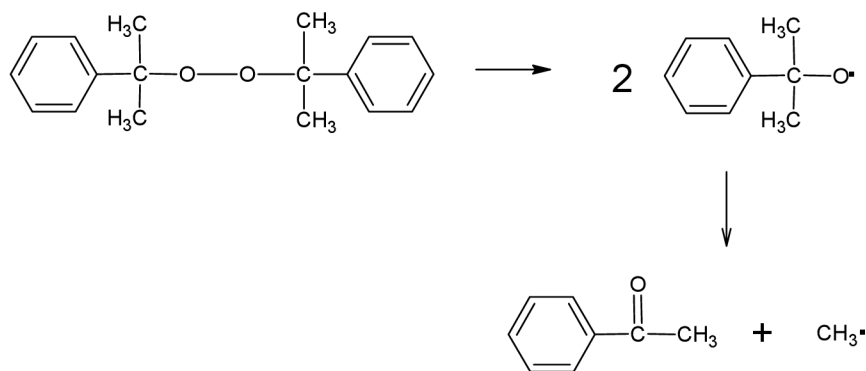


Obr. 3: Monomery používané při radikálovém roubování na polyolefiny a) anhydrid kyseliny itakonové, b) kyselina itakonová, c) monomethylester kyseliny itakonové (MMI), d) dimethylester kyseliny itakonové (DMI), e) maleinanhydrid (MAH), f) glycidylmethakrylát (GMA)

## 2.1.2 Typy iniciátorů používaných pro radikálové roubování

Při výběru iniciátoru je nutné zvážit několik důležitých faktorů ovlivňujících vlastní proces radikálového roubování. Jsou to např. poločas rozkladu iniciátoru, reaktivita radikálů vzniklých rozkladem iniciátoru k polyolefinu, monomeru a dalším složkám vyskytujícím se v tavenině, koncentrace iniciátoru, rozpustnost iniciátoru v tavenině polymeru a v monomeru.

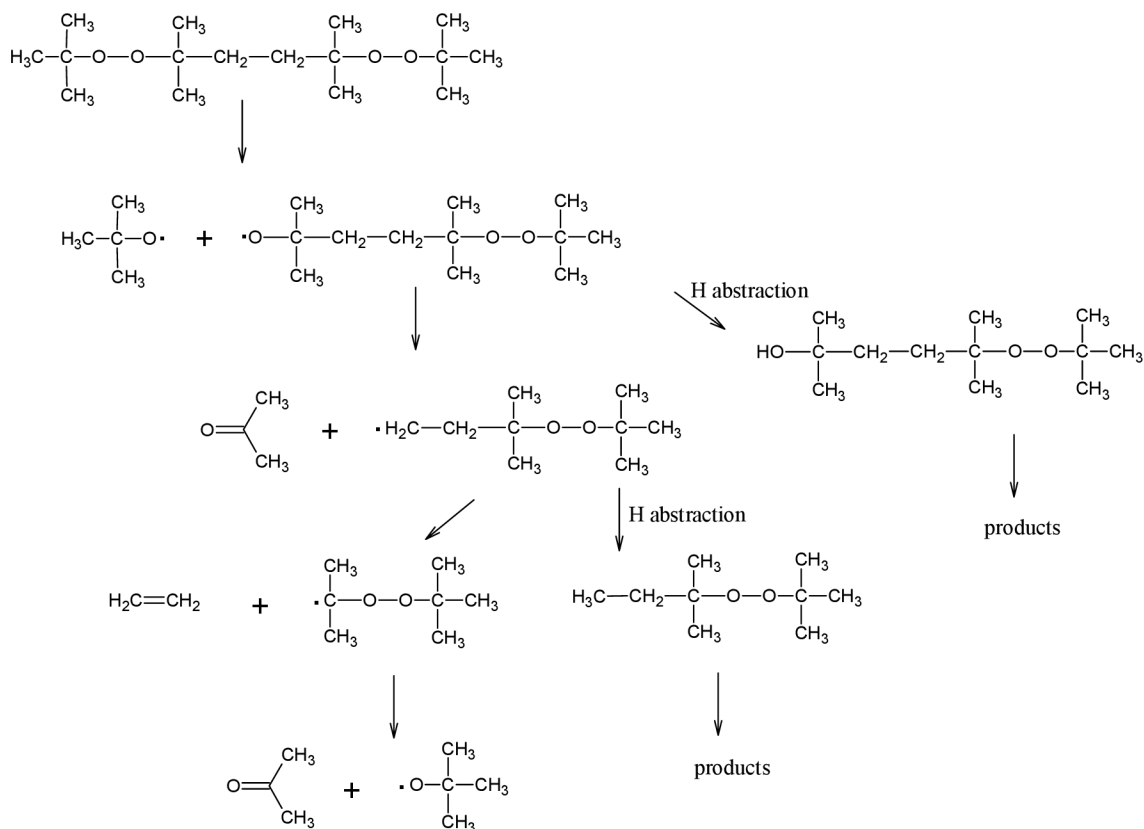
Mechanismus generace radikálů: Nejčastěji používané iniciátory jsou dyalkylperoxydy. Peroxidová vazba O-O se homolyticky štěpí za vzniku odpovídajících alkoxy radikálů. Mechanismus generace primárního radikálu u DCP je zobrazen na Obr. 4. Pokud není vzniklý alkoxy radikál zachycen polymerem dochází k jeho  $\beta$  – štěpení přednostně na nejslabší C – C vazbě. Vazby k  $sp^3$  uhlíkům se štěpí snáze než vazby k  $sp$  nebo  $sp^2$  uhlíkům. Nejčastěji používané iniciátory jsou zobrazeny v tabulce 1.



Obr. 4: Mechanismus rozkladu dikumylperoxidu

Mechanismus rozkladu bisperoxy iniciátorů je složitější. Tento typ iniciátorů je velmi často využíván díky nižší těkavosti a dobré manipulovatelnosti. Peroxy skupiny se rozkládají na sobě nezávisle za vzniku různých alkoxy a alkyldikaradikálů viz. Obr. 5.

Při výběru iniciátoru je vhodné zohlednit reakční podmínky zejména teplotu a dobu setrvání reaktantů v reakčním prostoru ve srovnání s poločasem rozpadu iniciátoru. Je žádoucí, aby byl iniciátor zcela převeden na radikály v reakční zóně extrudéru. Iniciátor s dlouhým poločasem rozpadu by nemusel být stoprocentně využit. To je nevhodné zejména z ekonomického pohledu. Mnohem důležitější je ovšem negativní dopad zbytkového iniciátoru na výslednou stabilitu produktu. Proto by měl být poločas rozkladu iniciátoru při dané teplotě alespoň pětkrát nižší než je jeho doba pobytu v extrudéru. Tím je zajištěna spotřeba nejméně 97% koncentrace iniciátoru. Není vhodné, aby poločas rozkladu iniciátoru byl příliš nízký. Dojde k rychlému nárůstu koncentrace radikálů během krátké doby, což může mít za následek zvýšení pravděpodobnosti síťování polymeru a také může dojít ke snížení konverze monomeru. Ta může být ovlivněna rychlostí difuze monomeru k místu roubování.

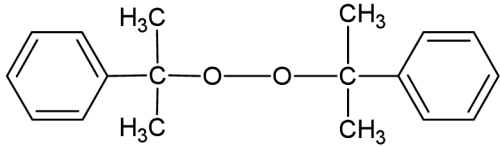
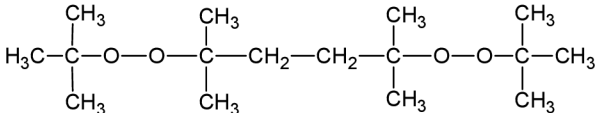
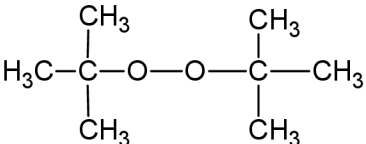
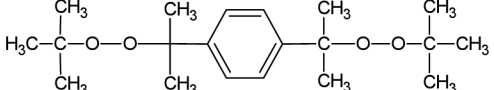


Obr. 5: Mechanismus rozkladu DTBH (Luperox 101)

Koncentrace iniciátoru je velmi důležitým parametrem ovlivňujícím vlastní proces roubování. Má zásadní vliv na výslednou konverzi monomeru a na rozsah vedlejších reakcí při radikálovém roubování. Se zvyšující se koncentrací iniciátoru dochází obecně ke zvýšení konverze monomeru, ale zároveň ke zvýšení rozsahu vedlejších reakcí a tím k degradaci polymeru (zvýšení indexu toku taveniny, snížení molekulární hmotnosti).

Dalším důležitým parametrem je rozpustnost iniciátoru v tavenině polymeru a v monomeru. Tento parametr má vliv na konverzi monomeru a na rozsah a typ vedlejších reakcí. Vlivem rozpustnosti iniciátoru na konverzi monomeru a na vedlejší reakce při radikálovém roubování kyseliny itakonové na LDPE reakcí v tavenině se zabývali S. S. Pesetskii, B. Jurkowski a kol. [16,17]. Došli k závěru, že rozpustnost iniciátoru v tavenině polymeru má velký vliv na konverzi monomeru. Je velmi pravděpodobné, že radikály vzniklé rozkladem iniciátoru nejdříve reagují s polymerním řetězcem. Pro dosažení kvalitní konverze monomeru je vhodné používat iniciátory dobře rozpustné v tavenině polymeru. Naopak zvýšená termodynamická afinita iniciátoru k monomeru snižuje konverzi monomeru a zvyšuje možnost vedlejších reakcí (především homopolymerizace monomeru).

Tab. 1: Nejčastěji používané iniciátory, vznikající radikály, poločas rozkladu

Iniciátor	Vzniklé radikály		t <sub>1/2</sub> (min)		
	primární	Sekundární	100°C	150°C	200°C
 <p>Dicumylperoxid (DCP)</p>	kumyloxy	methyl	890	9,2	0,25
 <p>2,5-dimethyl-2,5-bis(<i>tert</i>-butylperoxy)hexan (Luperox 101)</p>	<i>tert</i> -butoxy alkoxy	methyl alkyl	1700	14	0,30
 <p>Di-<i>tert</i>-butyl peroxid (DBP)</p>	<i>tert</i> -butoxy	methyl	2600	18	0,35
 <p>1,3-bis(<i>tert</i>-butyl-isopropylperoxy)benzen (DIBP)</p>	<i>tert</i> -butoxy alkoxy	methyl alkyl	1500	13	0,31

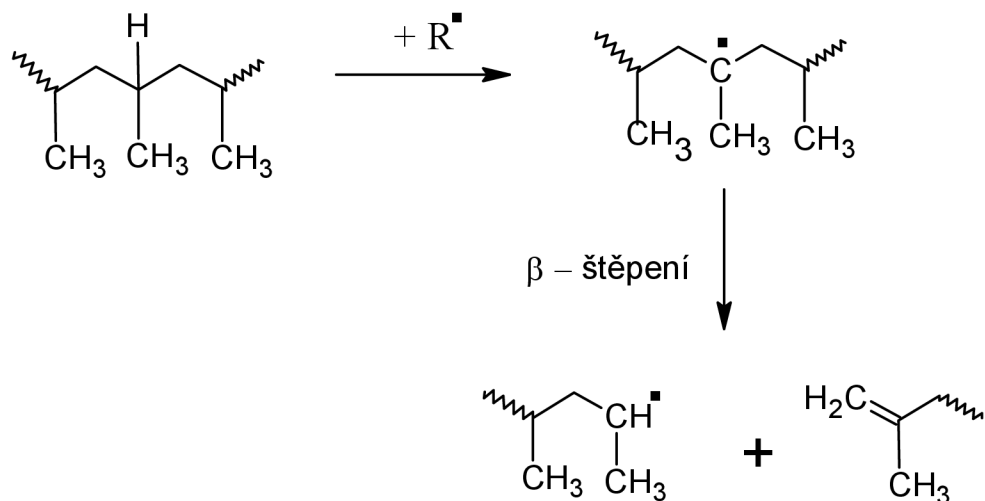
### 2.1.3 Vedlejší reakce probíhající při roubování na polyolefiny

Kromě základních reakcí při radikálovém roubování uvedených v kapitole 2.1.1. se vyskytují i další vedlejší reakce mající zásadní vliv na výsledný produkt. Jsou to především reakce  $\beta$ -štěpení, síťování polymeru reakcí radikál-radikál, homopolymerizace monomeru a další reakce jako degradace polymeru způsobená mechanickým a termickým namáháním.

#### $\beta$ -štěpení polymerního řetězce:

Na charakter vedlejších reakcí má velký vliv struktura polymeru. Pokud polyolefin obsahuje terciární uhlíky (polypropylen), dochází přednostně k odtržení vodíků primárním radikálem vzniklým rozpadem iniciátoru z tohoto uhlíku a vzniká terciární makroradikál. Pokud není monomer dostatečně reaktivní a nestihne dostatečně rychle reagovat s makroradikálem dochází k přeměně terciárního makroradikálu na sekundární. Dochází k degradaci polymeru štěpením polymerního řetězce doprovázené snížením molární hmotnosti produktu.

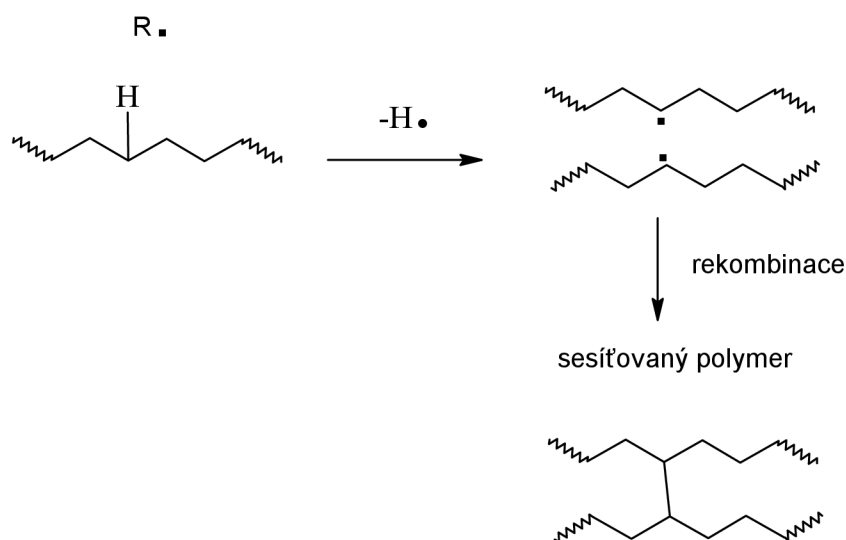
Proces  $\beta$ -štěpení však nelze chápat pouze jako vedlejší reakci konkurující vlastnímu roubování. M. Yazdani-Pedram a kolektiv [28,29] předpokládají, že při roubování PP kyselinou itakonovou předchází proces  $\beta$ -štěpení vlastnímu roubování monomeru na PP a monomer je tedy roubován vždy na konci polymerního řetězce.  $\beta$ -štěpení je v tomto případě integrálním krokem procesu a předchází vlastnímu roubování. Velmi často se  $\beta$ -štěpení polymerního řetězce využívá při výrobě polypropylenu s řízenou reologií. Na obrázku 6 je zobrazen obecný mechanismus  $\beta$ -štěpení.



Obr. 6: Obecný mechanismus radikálově iniciovaného štěpení polymerního řetězce ( $\beta$ -štěpení).

### Síťování polymeru reakcí radikál-radikál:

Radikálově iniciované síťování, reakce radikálů dvou polymerních řetězců je časté především u polyetylenů (HDPE, LDPE, LLDPE), viz obr. 7. Proces síťování je charakteristický tvorbou gelu nebo částečně nerozpustných síťovaných produktů za současné změny viskozity taveniny.



Obr. 7 Schéma radikálově iniciovaného síťování

### Degradace polyolefinů způsobená mechanickým a tepelným namáháním:

Degradace PO tepelným a mechanickým namáháním je dobře prozkoumána [18]. Obecně vyšší mechanické namáhání a smykové rychlosti (vyšší otáčky šneku v extrudéru) při funkcionalizaci způsobují vyšší stupeň degradace. Nicméně degradace mechanickým namáháním se dá využít i k funkcionalizaci PP bez použití iniciátoru. Stupně konverze jsou v tomto případě poměrně nízké (2-5 %) [18].

### Homopolymerace monomeru:

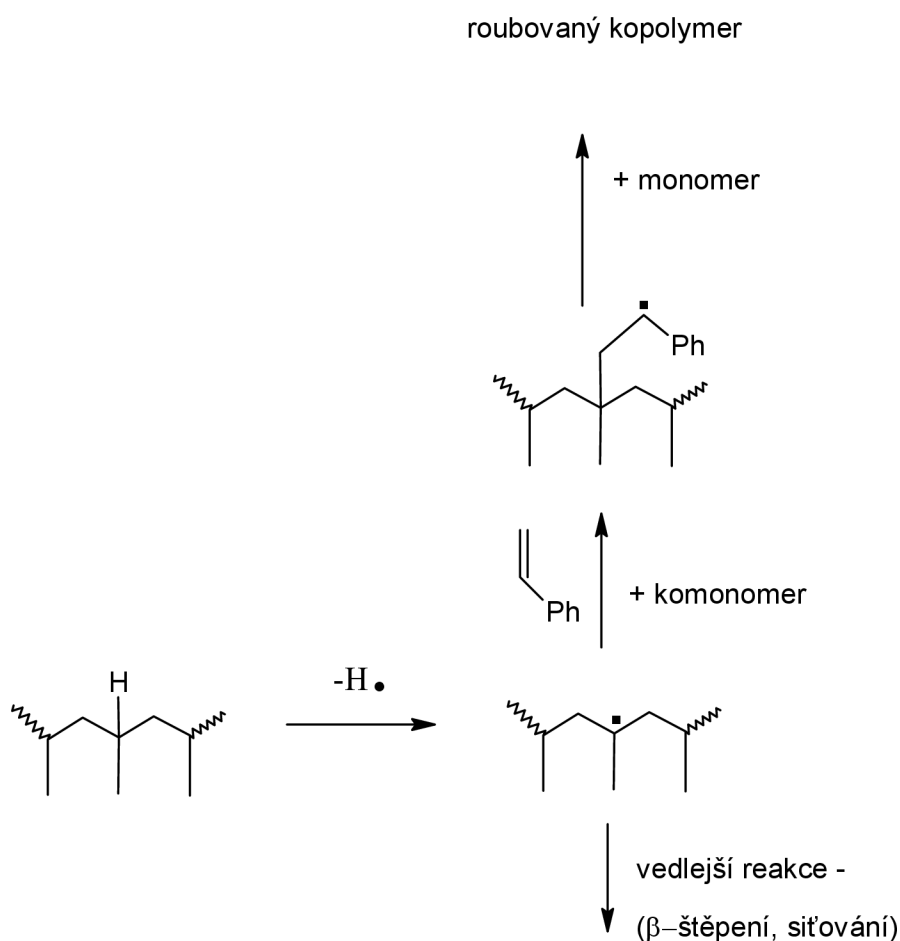
Schopnost monomeru homopolymerovat je důležitým faktorem k určení množství homopolymeru vzniklého jako vedlejší produkt při radikálovém roubování monomeru na PP. Kopolymerační resp. homopolymerační parametry určují délku roubu.

### 2.1.4 Využití komonomeru ke zvýšení konverze monomeru

Komonomery jsou látky sloužící ke zvýšení stupně konverze monomeru a k omezení vedlejších reakcí (síťování, štěpení řetězce, homopolymerizace monomeru) při radikálovém roubování reakcí v tavenině [19,20,21]. K minimalizaci vedlejších reakcí je důležité, aby bylo zachycení radikálu monomerem co nejrychlejší, což lze dosáhnout použitím komonomeru, který: (i) je efektivní v zachytávání radikálů vzniklých na polymerním řetězci, (ii) reakcí s radikálem na polymerním řetězci poskytuje radikál vysoce reaktivní s žádaným monomerem.

Příkladem může být použití styrenu při roubování MAH na PP. Styren v tomto případě efektivně zvyšuje konverzi monomeru a zároveň pozitivně ovlivňuje rozsah vedlejších reakcí. Obecně je omezená konverze monomeru a značná degradace polymeru při roubování MAH na PP způsobena nízkou reaktivitou MAH s volnými radikály a nízkou rozpustností MAH v tavenině PP. Nízká reaktivita MAH s volnými radikály je způsobena strukturální symetrií a deficitem elektronové hustoty v okolí dvojné vazby anhydridu. Je možné se domnívat, že přítomnost monomeru schopného poskytnout elektrony může zvýšit reaktivitu anhydridu převedením původně symetrické struktury na nesymetrickou a převedením  $\pi$  vazby na vazbu s radikál-aniontovým charakterem. Styren a  $\alpha$ -methyl styren jsou velmi dobré elektron donory a proto mohou interagovat s MAH. Vytvoří komplexy s přenosem náboje a mohou za jistých podmínek vytvořit s MAH alternující kopolymer. Při takovéto reakci nedochází ke vzniku oligomerů MAH.

Na obr. 8 je zobrazen obecný mechanismus využití styrenu jako komonomeru.



Obr. 8: Schéma použití styrenu jako komonomeru



Využitím styrenu jako komonomeru při roubování MAH na PP reakcí v tavenině se zabývali Ying Li a kol. [22]. Reakce probíhala v jednošnekovém extrudéru, teplota v jednotlivých zónách extrudéru byla 170-210 °C a rychlost otáček byla 30 ot./min. PP granule, oba monomery (MAH, styren) a iniciátor (DCP) byli před vlastní reakcí za sucha promíchány. Byl zkoumán vliv koncentrace styrenu a iniciátoru na roubování. Ukázalo se, že přidáním styrenu do reakční směsi lze výrazně zvýšit množství naroubovaného MAH. Maximálního množství naroubovaného MAH bylo dosaženo, když byl molární poměr MAH a styrenu přibližně 1 : 1. Index toku taveniny byl za těchto podmínek nejvyšší. Autoři předpokládají, že styren nejdříve reaguje s MAH za vzniku kopolymeru styren-MAH (SMA) a až poté se tento kopolymer rouboje na polymerní řetězec. V případě, že je koncentrace MAH vyšší než koncentrace styrenu, může se určitá část MAH roubovat přímo na PP, bez vzniku kopolymeru SMA. Pokud je koncentrace styrenu vyšší než koncentrace MAH, může část styrenu přednostně reagovat s PP makroradikály za vzniku stabilnějších styrylových makroradikálů, zatímco zbytek styrenu kopolymeruje s MAH za vzniku kopolymeru SMA. V tomto případě je hodnota MFR roubovaného PP nižší.

Hervé Cartier a Guo-Hua Hu [23] zkoumali vliv styrenu na konverzi monomeru, rychlost roubování a rozsah vedlejších reakcí při roubování glycidyl methakrylátu (GMA) na PP. Roubování bylo provedeno v dvoušnekovém extrudéru při teplotách 180 a 200 °C, otáčky byly nastaveny na 64 ot./min. Obecně je konverze monomeru při roubování GMA na PP poměrně nízká. Přidáním styrenu do reakční směsi lze dosáhnout významného zvýšení konverze monomeru, rychlosti roubování a omezení degradace polymeru způsobené  $\beta$ -štěpením polymerního řetězce. Autoři předpokládají, že nejdříve reaguje styren s PP makroradikály za vzniku stabilnějších styrylových makroradikálu. Poté reagují (kopolimerizují) s GMA a vzniká PP roubovaný GMA. Peroxid byl přidán do tekutého monomeru a tato směs byla poté smíchána se 45 g PP granulí a výsledná směs byla promíchávána v malé lahvi po dobu 15 minut, aby došlo k absorpci reagentů do PP granulí. Směs byla následně vložena do extrudéru vyhřátého na 180 neb 200°C. Rychlost rotace šneku byla nastavena na 64 ot./min. Vzorky byly vyjmuty po 15 minutách a reakce byla zastavena ponořením vzorku do tekutého dusíku.

Sylvain Augier a kolektiv [24] zkoumali vliv speciálně navrženého komonomeru butyl-3(2-furyl) propenoátu (BFA) na konverzi monomeru a na molekulární hmotnost produktu při roubování MAH na kopolymer PE/PP. Značná degradace polymeru způsobená  $\beta$ -štěpením je hlavním negativním efektem ovlivňujícím klasické roubování PP maleinanhydridem (MAH), nebo jeho deriváty. Použitím BFA, které stabilizuje makroradikály při funkcionalizaci PE/PP, je možné dosáhnout dobré konverze monomeru a omezit případně zcela zamezit poklesu molekulární hmotnosti produktu. Molekula BFA vykazuje vyšší reaktivitu směrem k makroradikálům PE/PP kopolymeru a zároveň nižší tendenci k vedlejším reakcím. Nejlepšího výsledku je dosaženo za stechiometrických podmínek pro všechny reagenty.

## 2.1.5 Možné využití polyolefinů roubovaných kyselinou itakonovou nebo deriváty kyseliny itakonové

### 2.1.5.1 Termoplastické polyolefinové elastomery

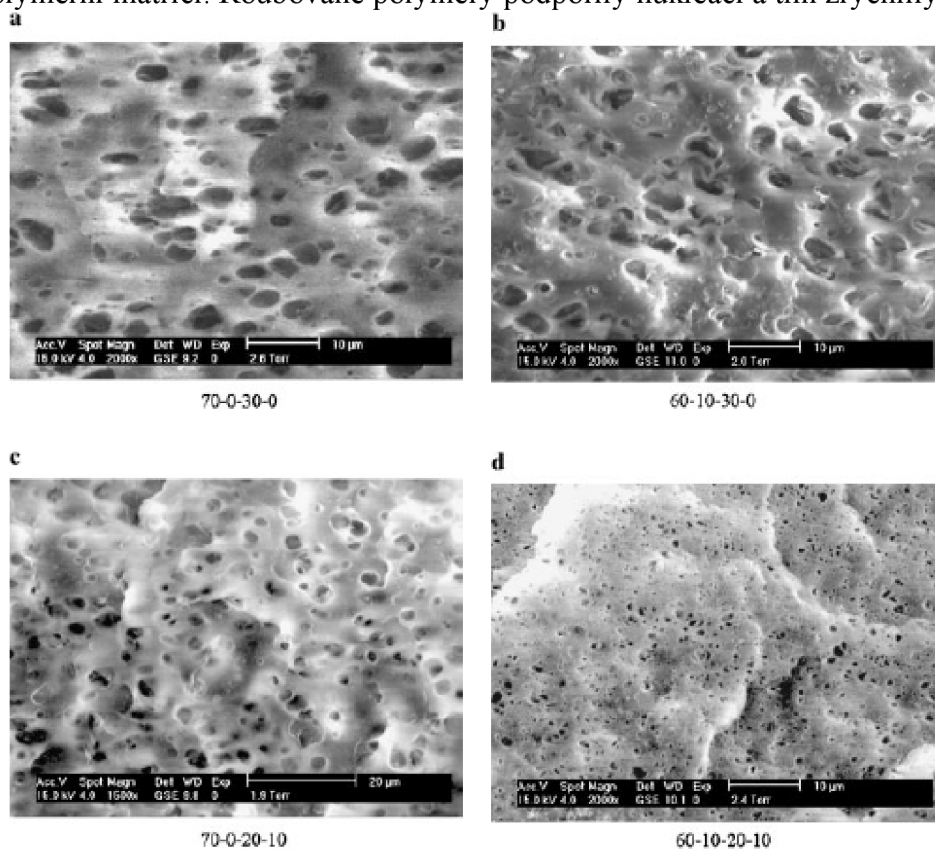
Mísení polymerů je široce využívanou cestou pro přípravu pokročilých materiálů se specifickými vlastnostmi. Důležitým příkladem průmyslového významu jsou tzv. termoplastické polyolefinové elastomery. Je to směs polymerů založená na termoplastu (polyolefin) a elastomeru. Jako elastomery se nejčastěji používají kopolymery etylen-propylen (EPR) nebo terpolymer etylen-propylen-dien (EPDM) a to především díky jejich vysoké houževnatosti v širokém rozsahu teplot. Předpokládá se, že když kaučukovitá fáze vytvoří vysoce rozptýlené malé částice, chová se pak jako účinný koncentrátor napětí a zvyšuje odolnost matrice proti šíření trhliny. I přesto, že oba polymery mají velmi podobnou chemickou strukturu, dochází při jejich mísení v tavenině ke vzniku dvoufázového systému, protože polymery jsou termodynamicky nemísitelné. Výsledkem je to, že polymerní směs vykazuje vysoké mezifázové napětí, nestabilní morfologii a špatné a nežádoucí mechanické vlastnosti z důvodu nepříznivých interakcí na molekulární úrovni. Jednou z možností jak zlepšit mezifázovou adhezi v polymerních směsích dvou nemísitelných polymerů je použití funkcionalizovaného polymeru obsahujícího polární skupiny jako kompatibilizátoru. Dojde ke zlepšení promísení fází prostřednictvím specifických interakcí na hranicích fází a tím ke vzniku stabilnější morfologie.

Vlivem PP, EPR nebo EPDM roubovaného maleinanhydridem na mechanické vlastnosti polymerních směsí PP/EPR nebo PP/EPDM se zabývalo několik autorů. Ve svých pracích docházejí k závěru, že polypropylen a EPDM (EPR) roubovaný maleinanhydridem je velmi efektivní kompatibilizátor polymerních směsí PP/EPR(EPDM). Použitím roubovaného polymeru dochází k vyššímu rozptýlení kaučukovité fáze, ke snížení velikosti částic kaučukovité fáze a ke zvýšení mezifázové adheze, což má za následek zlepšení mechanických vlastností takovýchto směsí. Dochází ke zvýšení pevnosti v tahu, modulu pružnosti v tahu a houževnatosti.

M. A. López-Manchado, J. M. Kenny, R. Quijada, M. Yazdani, Pedram [10] se zabývali funkcionalizací isotaktického polypropylenu roubováním dvou derivátů kyseliny itakonové. Jako monomery byly použity monomethylester kyseliny itakonové (MMI) a dimethylester kyseliny itakonové (DMI). Hodnotili vliv PP roubovaného MMI a DMI na vlastnosti termoplastického elastomeru na bázi polymerní směsi PP-EPDM. PP byl roubován MMI a DMI v extrudéru při teplotě 190 °C otáčkách 75 rpm a čase 6 minut. Jako iniciátor byl použit Lupersol 101 (2,5-dimethyl-2,5-bis(*terc*-butylperoxy)hexan). Pro odstranění nezreagovaných monomerů a případných homopolymerů byly modifikované vzorky PP extrahovány methanolem pro MMI a chloroformem pro DMI po dobu 24 hodin v Soxhletově extraktoru. Polymerní směsi byly připraveny v Haake Rheomixu 90 při teplotě 170 °C, otáčkách 60 rpm, době míchání 10 minut. Z výsledků analýzy toku vyplývá, že směsi připravené s modifikovaným PP mají nižší viskozitu a lepší zpracovatelnost než směsi s čistým PP. Jako monomer účinnější pro zlepšení zpracovatelnosti a snížení viskozity byl určen DMI. Roubované PP zlepšují interakci mezi jednotlivými polymerními fázemi, což má za následek vznik rigidnější struktury polymerní směsi. Roubovaný PP může působit jako nukleační činidlo a výrazně snižovat dobu krystalizace PP.

M. Yazdani-Pedram, R. Quijada [11] zkoumali využití HDPE, PP a EPR kopolymeru roubovaného MMI jako kompatibilizátoru polymerních směsí. Roubování bylo prováděno v extrudéru při teplotě 190 °C a použit byl iniciátor 2,5-dimethyl-2,5-bis(*terc*butylperoxo)hexan o koncentraci 1 phr pro HDPE a PP a dikumylperoxid o koncentraci 1 phr pro EPR. Koncentrace monomeru byla 3 phr pro PP a HDPE a 5 phr pro EPR. Připravené roubované PP-g-MMI, HDPE-g-MMI a EPR-g-MMI byly použity jako kompatibilizátory pro polymerní směsi PP/EPR a HDPE/EPR. Bylo pozorováno zvýšení viskozity systému, což indikuje zvýšení mezifázové adheze. Přidání malého množství roubovaných polymerů zvýšilo houževnatost a průtažnost aniž by došlo ke snížení pevnosti a tuhosti. Ukázalo se, že se polyolefiny a EPR roubované MMI chovají jako efektivní kompatibilizátory směsí polyolefinů a elastomerů, snižují mezifázové napětí nebo zvyšují mezifázovou adhezi. Morfologickou analýzou bylo zjištěno, že je elastomerní fáze rovnoměrně rozptýlena v matici polyolefinu ve formě menších kapek.

Další práce M. Yazdani-Pedrama a kol. [7] se zabývá využitím polypropylenu a etylenpropylenového kaučuku (EPR) roubovaného MMI jako kompatibilizátoru polymerní směsi PP/EPR. Roubování bylo prováděno reakcí v tavenině při teplotě 190°C a za použití 2,5-dimethyl-2,5-bis(*terc*butylperoxo)hexanu jako iniciátoru pro PP a dikumylperoxidu pro EPR. Byl zkoumán vliv kompatibilizátoru na morfologii, mechanické a termické vlastnosti směsi. Kompatibilizace výrazně zvýšila houževnatost a neměla téměř žádný vliv na pevnost. Tento efekt byl ještě silnější při použití obou roubovaných polymerů viz. Obrázek 8. Došlo ke zvýšení viskozity směsi díky zvýšení mezifázové adheze. Morfologické studie ukázali, že došlo ke snížení velikosti částic kaučukovité fáze a ke zlepšení disperze kaučukovité fáze v polymerní matici. Roubované polymery podpořily nukleaci a tím zrychlily krystalizaci PP.



Obrázek 9: SEM snímky PP/EPR (70/30) směsi: (a) nemodifikovaná směs, (b) PP/PP-g-MMI/EPR(60/10/30/0) směs, (c) PP/EPR/EPR-g-MMI (70/0/20/10) směs, a (d) PP/PP-g-MMI/EPR/EPR-g-MMI (60/10/20/10) směs. [7]

### 2.1.5.2 Polymerní směsi polyolefinů s polárními polymery

Využití polyolefinů roubovaných polárními monomery jako kompatibilizátorů polymerních směsí polyolefinů s polárními polymery je v posledních letech intenzivně zkoumáno. Polyolefiny roubované polárními monomery našly uplatnění jako kompatibilizátory binárních směsí polyolefinů s polymery jako polyamidy, polyestery a polyakryláty.

M. Yazdani-Pedram a kol. [25] připravovali polymerní směs složenou z PP/PET. Jako kompatibilizátoru použili PP-g-DMI a PP-g-MMI. Připravené směsi byly v hmotnostních poměrech PP/PET 0/100, 15/85, 30/70 a 100/0. Obsah roubovaného PP byl 5 hm %, obsah roubovaného DMI a MMI byl 0,7 hm %. Připravené směsi byly po odstranění PP prozkoumány pomocí SEM. Porovnáním vzorků obsahujících DMI a MMI byla zjištěna větší homogenita směsi obsahující MMI. Toto bylo vysvětleno lepší interakcí funkčních skupin MMI a esterových vazeb PET. Při mechanických zkouškách připravených vzorků byla zjištěna lepší houževnatost směsi obsahující MMI. Dále z naměřených hodnot vyplynulo, že smícháním neupraveného PP do PET nedojde ke zhoršení houževnatosti oproti čistému PET. Při měření pevnosti v tahu bylo ve směsi 15/85 naměřeno mírné zlepšení pevnosti v tahu pro směs obsahující DMI a lehké snížení hodnoty u MMI oproti neupravené směsi. U směsi připravené v poměru PP/PET 30/70 byla nejvyšší hodnota pevnosti v tahu pro směs s obsahem MMI. Z měření tažnosti byla vyhodnocena jako směs s nejnižším prodloužením 30/70. Z těchto výsledků lze vyhodnotit možnost nahrazení kompatibilizátoru na bázi PP-g-MAH kompatibilizátory na bázi PP-g-IA.

### 2.1.5.3 Částicové kompozity s PP matricí

Patricio Toro, Raúl Quijada a kol. [12] zkoumali vliv PP roubovaného MAH a IA na mechanické vlastnosti kompozitů PP a minerálního plniva. Byl použit komerční PP-g-MAH a PP-g-IA byl připraven roubováním PP při 190 °C a jako iniciátor roubování byl použit Lupersol 101. Výsledná koncentrace naroubované IA byla 1,3 hm%. Jako plnivo byly použity mastek a vápenec s různou velikostí zrn 0,3-2,7 μm pro vápenec a 0,4-3,0 μm pro mastek. Kompozit byl připraven mícháním v tavenině v extrudéru. Přidán byl antioxidant na bázi Irganox 1010/Irgafos 168 v poměru 2 : 1. Teplota byla 190 °C, otáčky 75 rpm a doba 10 min. Z výsledků vyplývá, že přidávkem 1 hm% PP-g-IA do matrice PP dojde ke zlepšení pevnosti a modulu pružnosti kompozitu PP s uvedenými plnivem. Je to způsobeno zlepšením mezifázové adheze mezi PP matricí a plnivem.

E. Moncada, R. Quijada a kol. [9] zkoumali použití PP-g-IA jako nového kompatibilizátoru nanokompozitů na bázi PP/jíl. PP byl roubován IA s koncentracemi v rozmezí 0,1 - 3 hm% při 190 °C v dusíkové atmosféře, otáčky byly nastaveny na 75 rpm a po dobu 6 minut. PP nanokompozity obsahující 1 hm% organicky modifikovaného jílu na bázi montmorillonitu, přírodního hectoritu a syntetického hectoritu a 3 hm% PP-g-IA jako kompatibilizéru byly připraveny mícháním v tavenině. Z výsledků vyplývá, že PP-g-IA je o hodně účinnější kompatibilizátor pro vznik nanokompozitů než komerčně dostupný a používaný PP-g-MAH. U nanokompozitů s roubovaným PP byla zvýšena exfoliace jílu a současně pozorováno zlepšení mechanických vlastností nanokompozitů např. Youngův modul pružnosti v tahu nebo pevnost v tahu.

## 2.2 Cíl práce

Cílem práce je zpracovat literární rešerši zaměřenou na roubování polyolefinů především deriváty karboxylových kyselin. Praktická část se zaměří na přípravu kopolymeru PP/PE roubovaného anhydridem kyseliny itakonové. Cílem je důkladně prozkoumat vliv jednotlivých parametrů ovlivňujících roubování (koncentrace iniciátoru, koncentrace monomeru, teplota) na množství naroubovaného monomeru, konverzi monomeru a hodnotu MFI. Hodnota konverze monomeru bude zjišťována FTIR spektroskopií a alkalimetrickou titrací.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Materiály

Polymer

##### **Blokový kopolymer polypropylenu s polyetylenem (PP/PE)**

Mosten GB 506

Stabilizovaný blokový kopolymer polypropylenu a polyetylenu

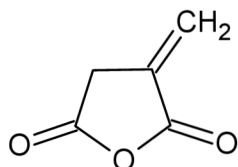
MFI (230/2,16): 6 g/10 min

Výrobce: Chemopetrol. a.s.

Monomer

##### **Anhydrid kyseliny itakonové (IAH)**

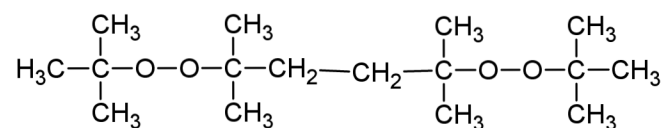
Výrobce: Zhongshun China,  $M_w = 112,08$ . Čistota  $\approx 97\%$ .



Iniciátor

##### **Luperox 101 (2,5 Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan)**

Výrobce: Sigma-Aldrich, Číslo šarže 388092,  $M_w = 290,44$  g/mol, čistota 90 %,  $t_{1/2} = 10$  hodin při 108°C, hustota  $\rho = 0,877$  g/ml při 25 °C.



## Další použité chemikálie

Chemikálie	Mw	Čistota	Výrobce
aceton p.a.	58,08	99,5	Lach-Ner s.r.o
Etanol	46,07	90-95	Lachema s.r.o
xylen směs izomerů	106,17	95	Lach-Ner s.r.o
dihydrát kyseliny šťavelové p.a.	126,07	99	Penta s.r.o
hydroxid draselný p.a.	56,11	85	Lach-Ner s.r.o

## 3.2 Použité přístroje

Mixér Brabender 50 ml (Germany)

FTIR TA Instruments USA

MFI Ceast

Mechanický lis na přípravu folií

Jednošnekový extrudér

Laboratorní mlýnek

## 3.3 Metody

### 3.3.1 Příprava vzorků PP/PE-g-IAH v mixéru Brabender

Otáčky mixéru byly nastaveny na 30 RPM. Teplota byla pro jednotlivé experimenty nastavena na 190 °C a 230°C, měřeno digitálním čidlem. Doba vzniku taveniny byla pro 190°C přibližně 7 minut, pro 230°C přibližně 3 minuty. Po vzniku homogenní taveniny byl přidán monomer. Po asi 30 s rozpouštění monomeru byl přidán iniciátor a doba reakce byla 6 minut. Přesažení doby 6 minut by mohlo vlivem mechanického a termického namáhání způsobit snížení konverze monomeru. Tento jev byl pozorován v dřívější práci [26].

### 3.3.2 Separace nenavázaného monomeru

K odstranění nenavázaného monomeru byl vzorek o hmotnosti 2,5 g rozpuštěn ve 40 ml vroucího xylenu a následně přesrážen do 250 ml acetonu. Produkt byl odsát na Büchnerově nálevce, promyt 50 ml acetonu a následně sušen 1 hodinu na vzduchu. Poté byl ještě dosušen ve vakuové sušárně po dobu 12 hodin při 60 °C, aby bylo zajištěno kompletní odstranění rozpouštědla. Pro nízké poměry koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru byl při rozpouštění vzorku v xylenu pozorován vznik nerozpustného produktu. Byla zjištěna hmotnost nerozpustného produktu a následně byla provedena analýza tohoto produktu pomocí FTIR spektroskopie.

### 3.3.3 Příprava reakční směsi a výroba vzorku PP/PE kopolymeru roubovaného IAH na jednošnekovém extrudéru

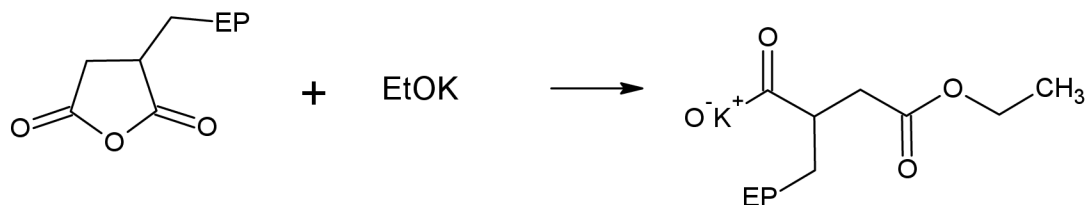
Aby byla zajištěna homogenita reakční směsi, bylo nutné pomlít granulát polymeru na prášek. Vzhledem k velmi nízké teplotě skelného přechodu EP ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) bylo nezbytné mletí provádět pod kapalným dusíkem. Přibližně 100 g vzorku bylo nasypáno o polystyrenové nádoby, poté byl do nádoby přidán kapalný dusík a po odpaření většiny dusíku byl vzorek nasypán do mlýnku. Následně byl vzorek mlet, velikost síta 2 mm.

Příprava reakční směsi pro výrobu vzorku na jednošnekovém extrudéru byla následující. K 50 g pomletého granulátu bylo přidáno vypočtené množství monomeru a iniciátoru a následně bylo přidáno 50 g granulátu EP. Tato směs byla promíchána v PP pytlíku.

Nastavení extrudéru bylo následující. Teplotní profil v jednotlivých zónách byl: zóna 1 –  $160^{\circ}\text{C}$ , zóna 2 –  $180^{\circ}\text{C}$ , zóna 3 –  $190^{\circ}\text{C}$ , zóna 4 a 5 –  $210^{\circ}\text{C}$ . Otáčky byly nastaveny na 30 ot/min což znamenalo dobu průchodu 3 minuty. Vzorek byl připravován na 2 průchody. Celková reakční doba tedy byla 6 minut. Vzorek byl připraven ve formě granulátu.

### 3.3.4 Stanovení stupně konverze monomeru acidobazickou titrací

Stanovení stupně konverze monomeru bylo provedeno acidobazickou titrací vzorku ethanolickým roztokem KOH na indikátor fenolftalein (barevný přechod bezbarvá na růžovou interval pH .....). Bylo rozpuštěno 0,5 g roubovaného EP ve 30 ml vroucího xylenu a následně byl vzorek za horka titrován ethanolickým roztokem KOH na indikátor fenolftalein. Všechny titrace byly s ohledem na reprodukovatelnost výsledku prováděny nejméně třikrát.



### 3.3.5 Příprava tenkých folií pro měření FTIR spektroskopie

Z přečištěného roubovaného vzorku byly připraveny tenké folie pro měření infračervených spekter. Přibližně 0,1 g vzorku bylo nejdříve zahříváno mezi dvěma kovovými destičkami po dobu 5 minut při teplotě  $210^{\circ}\text{C}$  a následně lisováno na ručním hydraulickém lisu pod tlakem přibližně 30 kN. Připravené folie byly použity při měření infračervených spekter.

### 3.3.6 FTIR spektroskopie

Měření a analýza infračervených spekter byla prováděna na přístroji TA Instruments. Byla proměřována absorbance připravených tenkých polymerních folií. Nastavení přístroje bylo 512 skenů a rozlišení  $2\text{ cm}^{-1}$ .



### **3.3.7 Měření MFI**

Hodnota MFI jednotlivých vzorků byla měřena na přístroji firmy CEAST podle normy ČSN EN ISO 1133. Hodnota MFI byla měřena při teplotě 230°C, použito bylo závaží o hmotnosti 2,16 kg. 5 g vzorku bylo nasypáno do vyhřívané komory přístroje, kde bylo bez zatížení 4 minuty vyhříváno. Po 4 minutách bylo přiloženo závaží a byla měřena hodnota MFI. Tento přístroj umožňuje měřit až 40 hodnot MFI v průběhu jednoho měření.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Vliv koncentrace monomeru, iniciátoru a teploty na konverzi monomeru a množství naroubovaného IAH

Nejvýznamnější faktory ovlivňující konverzi monomeru a tím i množství naroubovaného monomeru jsou koncentrace monomeru, koncentrace iniciátoru (případně jejich poměr) a také teplota. Aby bylo možné komplexně zhodnotit vliv jednotlivých faktorů na proces roubování, bylo připraveno celkem 55 vzorků s různými kombinacemi koncentrací monomeru a iniciátoru a různou teplotou procesu. V následujících kapitolách bude zkoumán vliv koncentrace iniciátoru a poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru a teploty na výslednou konverzi monomeru a na dosažené množství naroubovaného IAH.

Byly připraveny 3 řady vzorků s poměrem koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru o hodnotách 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5 a 2. Koncentrace monomeru byly 0,25; 0,5 a 1 hm%. Aby bylo možné posoudit vliv teploty na proces roubování, byly řady vzorků připraveny pro teploty 190°C a 230°C v mixéru Brabender. Stanovení koncentrace navázaných karboxylových skupin bylo provedeno alkalimetrickou titrací přečištěných vzorků a následně kvalitativně a kvantitativně potvrzeno FTIR spektroskopii připravených polymerních folií. Výsledky titrací pro teplotu 190°C jsou uvedeny v následujících tabulkách.

Tab. 1 Stanovení stupně konverze monomeru IAH pro koncentraci monomeru 0,5 hm%, teplota 190°C

poměr I/M	$m_{vz}$ (g)	spotřeba KOH (ml)	m(IAH) (mg)	$m_o$ (IAH) (mg)	konverze $\alpha$	$\bar{\alpha}$
0,05	0,4919	0,4	0,058	2,460	0,023	0,023
	0,4998	0,4	0,055	2,499	0,022	
	0,4953	0,4	0,057	2,477	0,023	
0,1	0,4896	0,7	0,115	2,448	0,047	0,044
	0,4969	0,6	0,099	2,485	0,040	
	0,4972	0,7	0,114	2,486	0,046	
0,25	0,4951	1,2	0,248	2,476	0,100	0,110
	0,5100	1,5	0,308	2,550	0,121	
	0,4887	1,3	0,269	2,444	0,110	
0,5	0,4970	1,7	0,698	2,485	0,281	0,272
	0,4999	1,6	0,657	2,500	0,263	
	0,4957	1,6	0,657	2,479	0,265	
1	0,4960	2,8	1,569	2,480	0,633	0,645
	0,5008	3,0	1,653	2,504	0,660	
	0,5071	2,9	1,625	2,536	0,641	
1,5	0,4978	3,0	1,681	2,489	0,675	0,687
	0,5010	3,1	1,737	2,505	0,694	
	0,5023	3,1	1,737	2,512	0,692	
2	0,4998	3,2	1,793	2,499	0,718	0,699
	0,5065	3,1	1,737	2,533	0,686	
	0,5006	3,1	1,737	2,503	0,694	

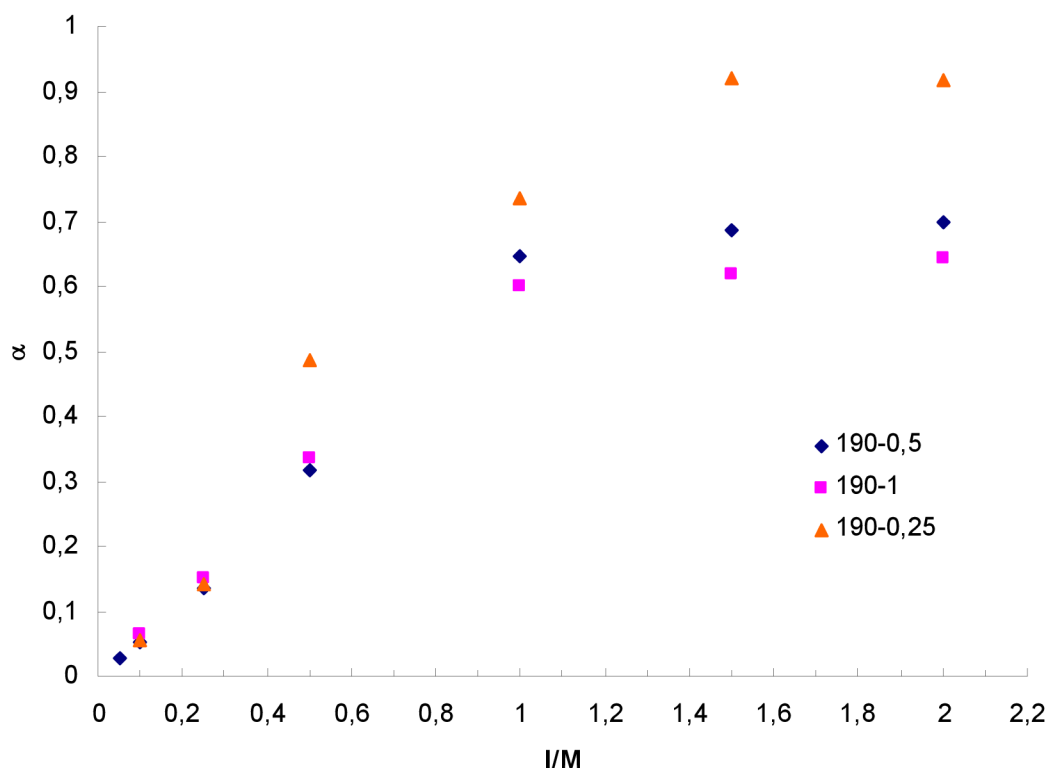
Tab. 2 Stanovení stupně konverze monomeru IAH pro koncentraci monomeru 1 hm%, teplota 190°C

poměr I/M	m <sub>vz</sub> (g)	spotřeba KOH (ml)	m <sub>IAH</sub> (mg)	m <sub>o</sub> (IAH) (mg)	konverze $\alpha$	$\bar{\alpha}$
0,1	0,5012	2	0,316	5,012	0,063	0,064
	0,5038	2	0,317	5,038	0,063	
	0,5022	2,1	0,331	5,022	0,066	
0,25	0,4987	3,5	0,803	4,987	0,161	0,159
	0,5015	3,4	0,777	5,015	0,155	
	0,4988	3,5	0,803	4,988	0,161	
0,5	0,5023	4,3	1,642	5,023	0,327	0,334
	0,4908	4,4	1,678	4,908	0,342	
	0,5043	4,5	1,720	5,043	0,341	
1	0,4988	5,7	3,194	4,988	0,640	0,641
	0,5068	5,8	3,250	5,068	0,641	
	0,4978	5,7	3,194	4,978	0,642	
1,5	0,4971	5,5	3,082	4,971	0,620	0,620
	0,5025	5,5	3,082	5,025	0,613	
	0,5007	5,6	3,138	5,007	0,627	
2	0,5023	5,8	3,250	5,023	0,647	0,643
	0,5061	5,8	3,250	5,061	0,642	
	0,4999	5,7	3,194	4,999	0,639	

Tab. 3 Stanovení stupně konverze monomeru IAH pro koncentraci monomeru 0,25 hm%, teplota 190°C

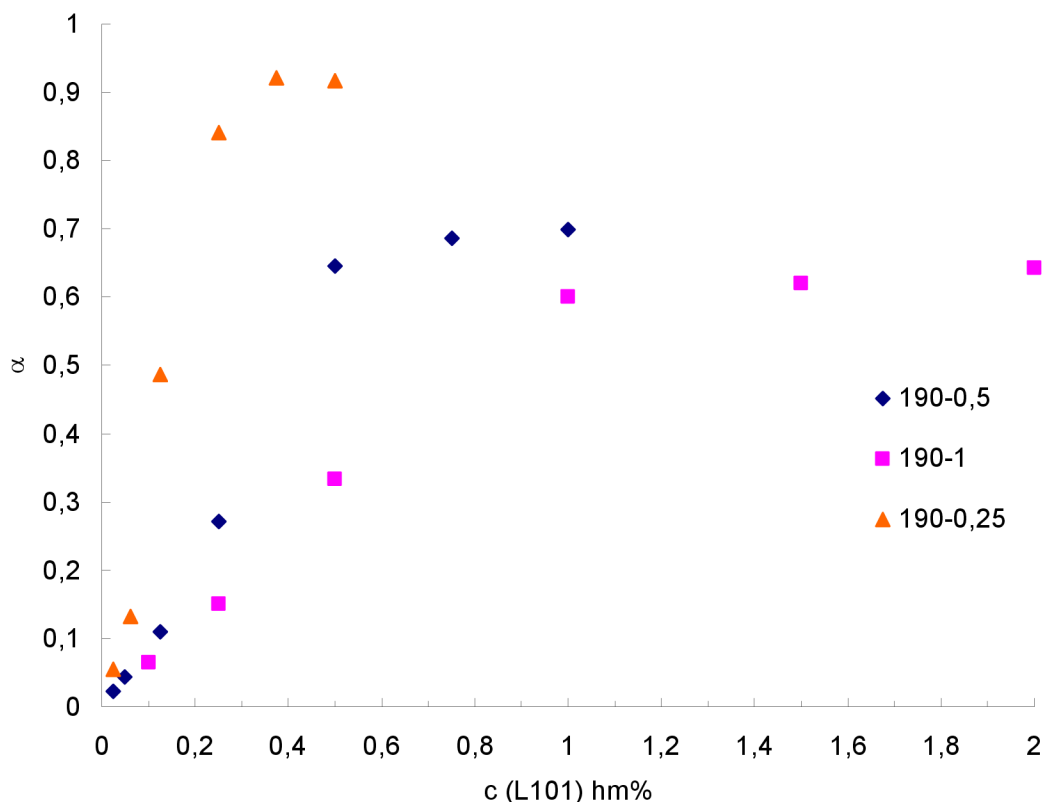
poměr I/M	m <sub>vz</sub> (g)	spotřeba KOH (ml)	m(IAH) (mg)	m <sub>o</sub> (IAH) (mg)	konverze $\alpha$	$\bar{\alpha}$
0,1	0,5011	0,5	0,280	1,253	0,055	0,055
	0,5084	0,5	0,280	1,271	0,054	
	0,4922	0,5	0,280	1,231	0,056	
0,25	0,4985	0,7	0,392	1,246	0,121	0,132
	0,5066	0,8	0,448	1,267	0,136	
	0,4976	0,8	0,448	1,244	0,139	
0,5	0,5023	1,6	0,897	1,256	0,490	0,487
	0,5092	1,6	0,897	1,273	0,483	
	0,5008	1,6	0,897	1,252	0,491	
1	0,5018	1,9	1,065	1,255	0,744	0,736
	0,5049	1,95	1,093	1,262	0,758	
	0,4998	1,8	1,009	1,250	0,707	
1,5	0,4978	2	1,121	1,245	0,901	0,921
	0,5089	2,1	1,177	1,272	0,925	
	0,5015	2,1	1,177	1,254	0,939	
2	0,5066	2,1	1,177	1,267	0,929	0,917
	0,5072	2,1	1,177	1,268	0,928	
	0,5021	2	1,121	1,255	0,893	

Naměřené výsledky jsou níže zpracovány ve formě grafu závislosti dosažené konverze na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru. Dále jako závislost konverze na koncentraci iniciátoru.



Obr. 10 Závislost konverze monomeru na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1 hm%.

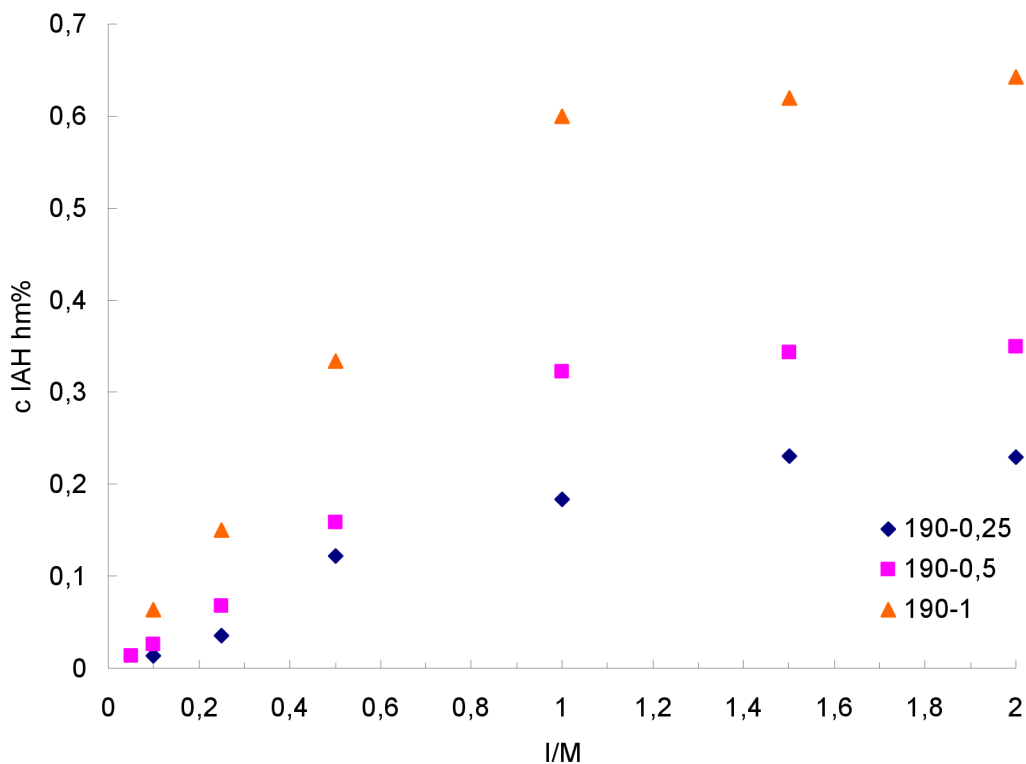
Z grafu na obr. 10 je patrné, že s rostoucím poměrem koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru konverze roste. Z grafu je patrné, že do hodnoty poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru přibližně 1 roste přibližně lineárně. Při dalším zvyšování poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru je již nárůst hodnoty konverze velmi pozvolný, případně zůstává hodnota konverze monomeru přibližně konstantní. Zvyšování koncentrace iniciátoru již tedy nemá vliv na hodnotu konverze monomeru. Nadbytečné radikály se tedy již nespotebovávají na roubování monomeru na polymerní řetězec. Dále však probíhá  $\beta$ -štěpení polymerního řetězce, které způsobuje zvýšenou degradaci polymerního řetězce. Dále je patrné, že s rostoucí koncentrací monomeru klesá stupeň konverze monomeru. Lze to přisoudit vyšší pravděpodobnosti homopolymerace či degradace monomeru.



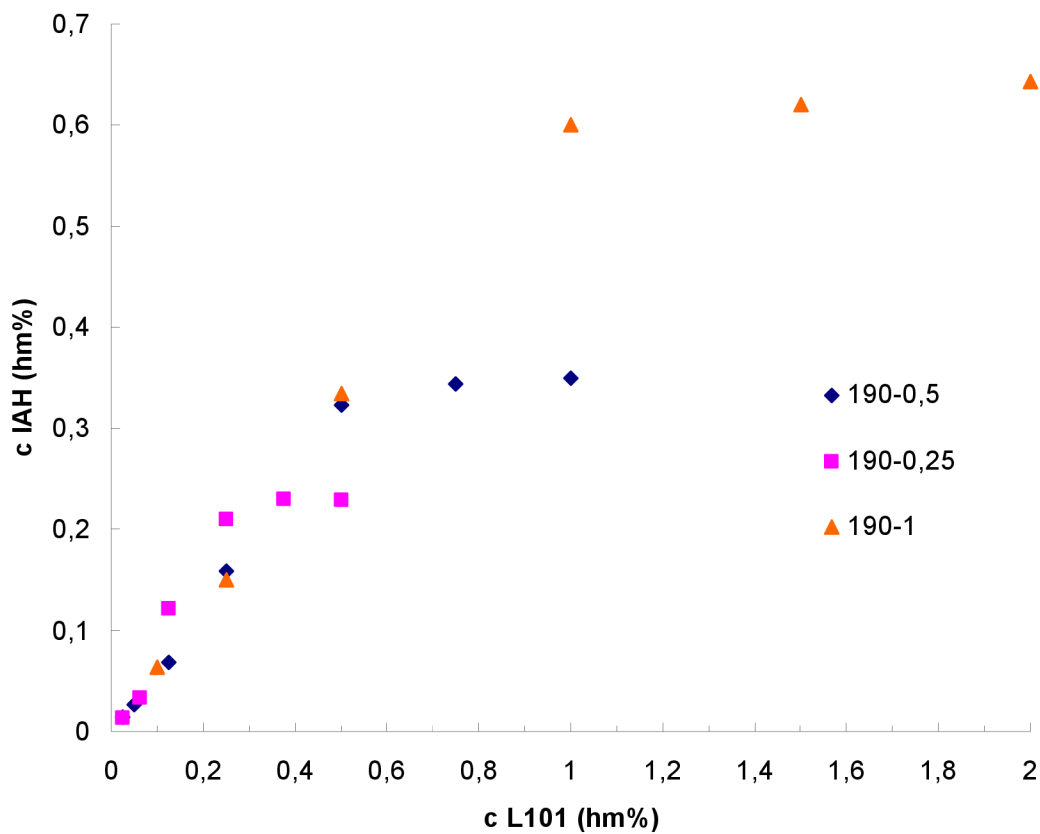
Obr. 11 Závislost konverze monomeru na koncentraci iniciátoru pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1 hm%

Z grafu na obr. 11 je patrné, že se zvyšující se koncentrací iniciátoru roste stupeň konverze monomeru. S rostoucí koncentrací monomeru konverze klesá. Roubování je tedy nejúčinnější při nízkých koncentracích monomeru. Pravděpodobně je to způsobeno nižší pravděpodobností vzniku homopolymeru.

Na grafech z obr. 12 a 13 je zobrazena závislost množství naroubovaného IAH na koncentraci iniciátoru a na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru. S rostoucí koncentrací monomeru roste i množství naroubovaného IAH. Koncentrace naroubovaného IAH se zvyšuje se zvyšující se koncentrací iniciátoru a se zvyšujícím se poměrem koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru. Při vyšší koncentraci iniciátoru je k dispozici vyšší množství aktivních míst, na kterých může probíhat roubování. Tím se zvyšuje pravděpodobnost roubování IAH na polymerní řetězec.



Obr. 12 Závislost koncentrace roubovaného IAH na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1 hm%



Obr. 13 Závislost koncentrace roubovaného IAH na koncentraci iniciátoru pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1 hm%

Výsledné hodnoty naměřené konverze monomeru IAH pro teplotu 230°C jsou níže uvedeny v tabulkách 4-7.

Tab. 4 Stanovení konverze monomeru IAH při koncentraci monomeru 0,5 hm%

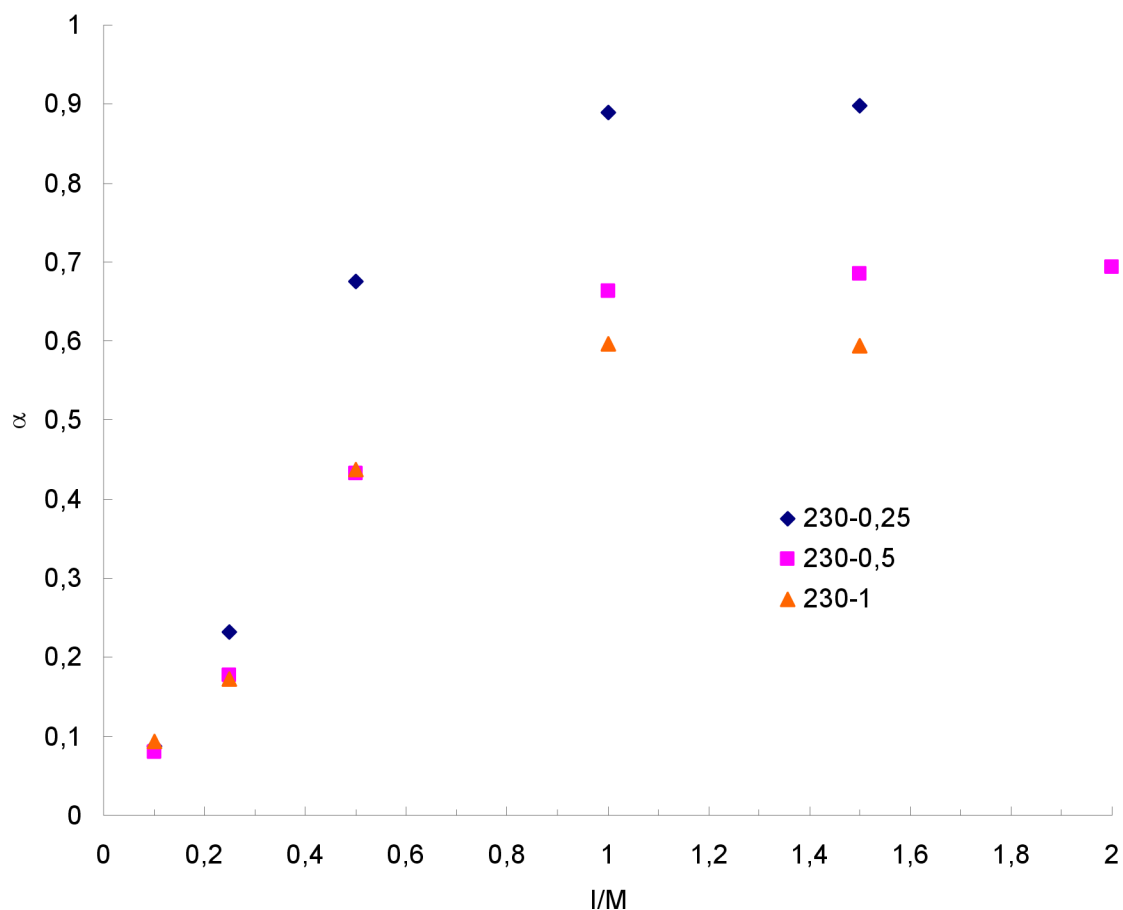
poměr I/M	$m_{vz}(g)$	spotřeba KOH (ml)	m(IAH) (mg)	$m_o(IAH)$ (mg)	konverze $\alpha$	$\bar{\alpha}$
0,1	0,4956	1,2	0,672	2,478	0,058	0,060
	0,5054	1,3	0,729	2,527	0,061	
	0,5008	1,3	0,729	2,504	0,062	
0,25	0,4985	2	1,121	2,493	0,135	0,139
	0,4997	2,1	1,177	2,499	0,142	
	0,5013	2,1	1,177	2,507	0,141	
0,5	0,5023	2,7	1,513	2,512	0,309	0,304
	0,4985	2,6	1,457	2,493	0,300	
	0,5067	2,7	1,513	2,534	0,306	
1	0,5011	3	1,681	2,506	0,671	0,664
	0,5022	3	1,681	2,511	0,670	
	0,4998	2,9	1,625	2,499	0,650	
1,5	0,5019	3,1	1,737	2,510	0,692	0,685
	0,5047	3,1	1,737	2,524	0,688	
	0,4996	3	1,681	2,498	0,673	
2	0,4982	3,1	1,737	2,491	0,697	0,694
	0,5032	3,1	1,737	2,516	0,690	
	0,5001	3,1	1,737	2,501	0,695	

Tab. 5 Stanovení konverze monomeru při koncentraci monomeru 0,25 hm%

poměr I/M	$m_{vz}(g)$	spotřeba KOH (ml)	m(IAH) (mg)	$m_o(IAH)$ (mg)	konverze $\alpha$	$\bar{\alpha}$
0,1	0,5017	0,6	0,336	1,254	0,078	0,087
	0,4985	0,7	0,392	1,246	0,092	
	0,4981	0,7	0,392	1,245	0,092	
0,25	0,5024	1,3	0,729	1,256	0,224	0,232
	0,4906	1,4	0,785	1,227	0,247	
	0,4978	1,3	0,729	1,245	0,226	
0,5	0,5062	1,9	1,065	1,266	0,658	0,676
	0,5057	2	1,121	1,264	0,693	
1	0,5055	2,1	1,177	1,264	0,931	0,890
	0,5021	1,9	1,065	1,255	0,848	
1,5	0,4999	2	1,121	1,250	0,897	0,898
	0,4982	2	1,121	1,246	0,900	

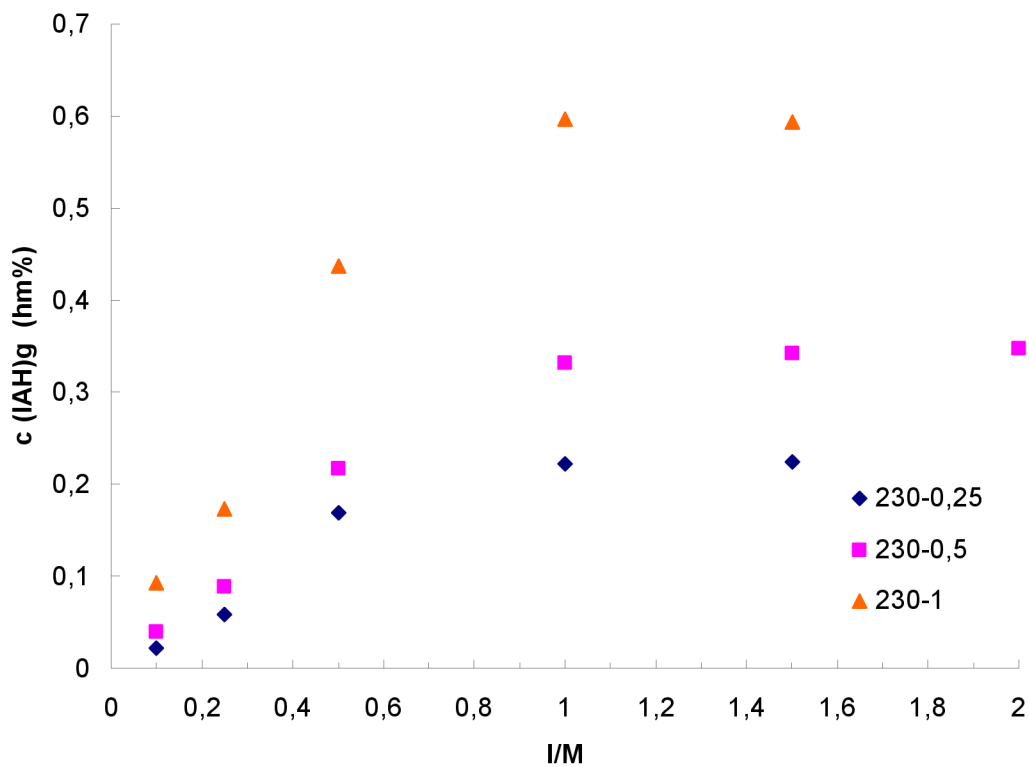
Tab. 6 Stanovení konverze monomeru při koncentraci monomeru 1 hm%

poměr I/M	$m_{vz}(g)$	spotřeba KOH (ml)	$m(IAH)$ (mg)	$m_o(IAH)$ (mg)	konverze $\alpha$	$\bar{\alpha}$
0,1	0,5016	3,00	1,681	5,016	0,095	0,093
	0,4979	2,90	1,625	4,979	0,092	
	0,4981	2,90	1,625	4,981	0,092	
0,25	0,5036	4,10	2,298	5,036	0,174	0,173
	0,4951	4,00	2,242	4,951	0,173	
	0,4974	4,00	2,242	4,974	0,172	
0,5	0,506	5,30	2,970	5,060	0,439	0,437
	0,5011	5,20	2,914	5,011	0,435	
1	0,5037	5,40	3,026	5,037	0,601	0,597
	0,5002	5,30	2,970	5,002	0,594	
1,5	0,5017	5,40	3,026	5,017	0,603	0,594
	0,4977	5,20	2,914	4,977	0,586	

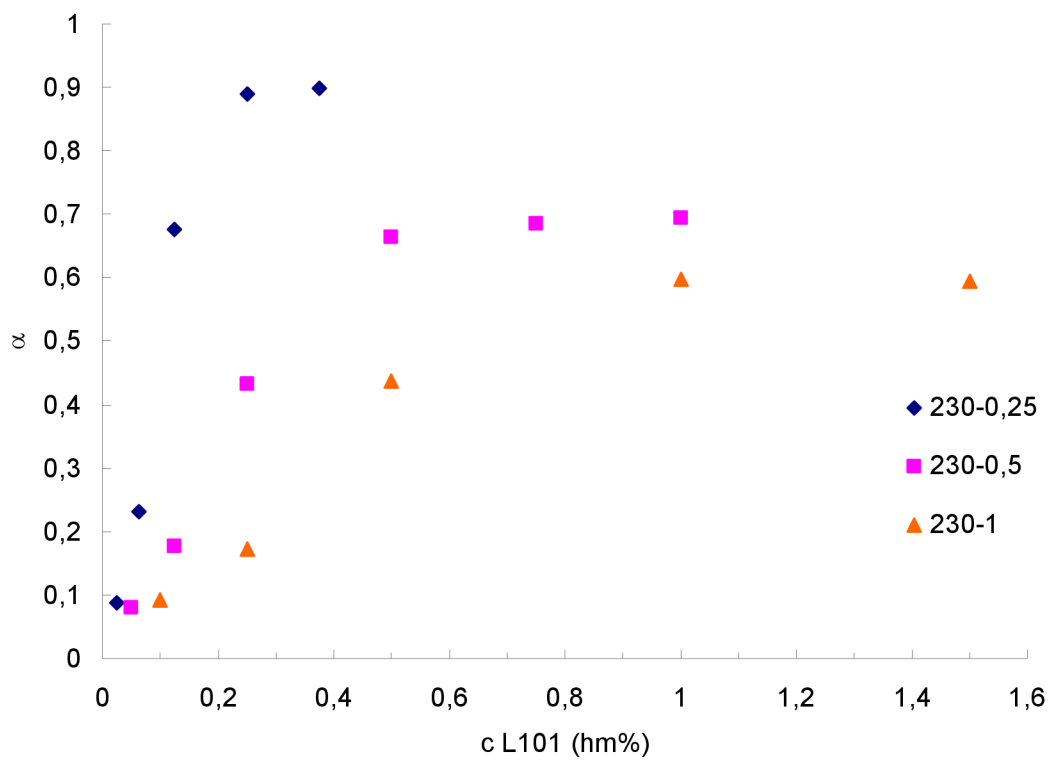


Obr. 14 Závislost konverze monomeru na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru pro koncentrace iniciátoru 0,25; 0,5 a 1 hm%

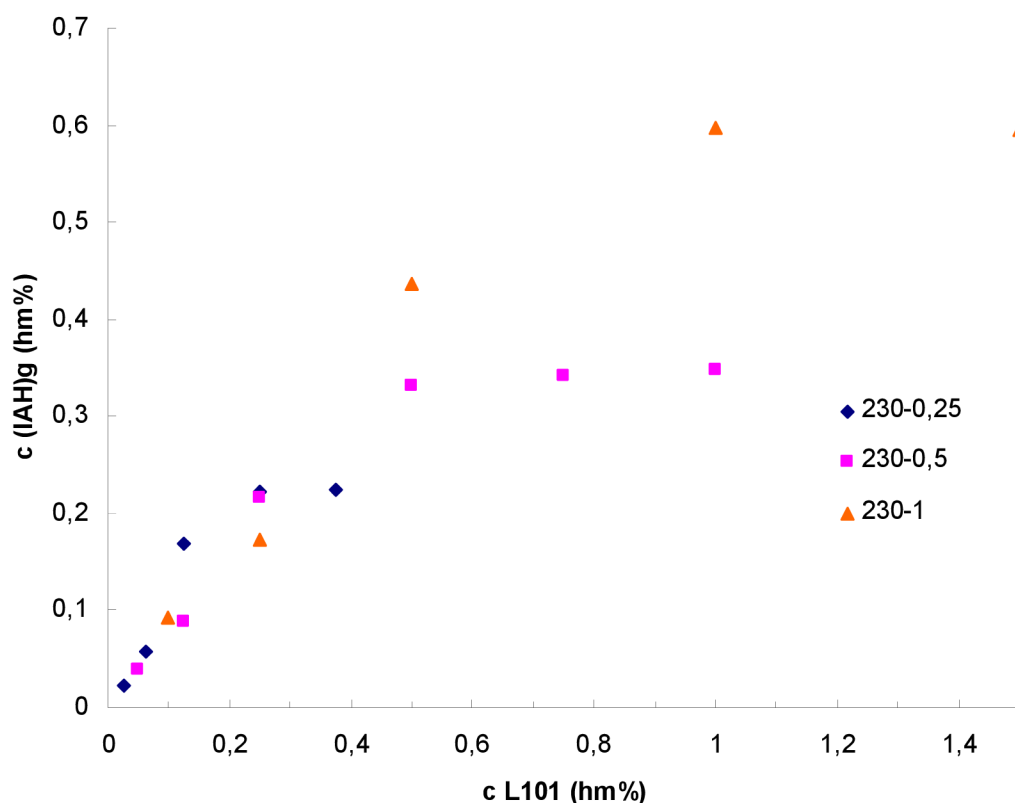




Obr. 15 Závislost koncentrace naroubovaného IAH na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1 hm%



Obr. 16 Závislost konverze monomeru na koncentraci iniciátoru pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1 hm%



Obr. 17 Závislost koncentrace naroubovaného IAH na koncentraci iniciátoru pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1 hm %

Na grafech z obr. 14 a 16 jsou zobrazeny závislosti konverze monomeru na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru a na koncentraci iniciátoru při teplotě 230°C. Závislost má podobný charakter jako pro teplotu 190°C. Rozdíl je v tom, že je při nižších koncentracích iniciátoru a poměrech koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru dosahováno vyšších konverzí než při teplotě 190°C. Může to být způsobeno rychlejším rozkladem iniciátoru při vyšší teplotě. Koncentrace radikálů je tedy v daném časovém okamžiku vyšší než při teplotě 190 °C a pravděpodobnost roubování se zvyšuje.

Na grafech z obr. 15 a 17 jsou zobrazeny závislosti koncentrace naroubovaného IAH na koncentraci iniciátoru/koncentrace monomeru a na koncentraci iniciátoru. Závislost má podobný charakter jako pro teplotu 190°C. Se zvyšujícím se poměrem koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru a se zvyšující se koncentrací iniciátoru roste množství naroubovaného IAH. Koncentrace naroubovaného IAH rovněž roste s rostoucí koncentrací monomeru.

K posouzení vlivu koncentrace monomeru při konstantní koncentraci iniciátoru na konverzi monomeru a na množství naroubovaného IAH byly připraveny 3 řady vzorků na jednošnekovém extrudéru viz kapitola 3.3.3. Koncentrace iniciátoru byly 0,1; 0,2 a 0,3 hm% a koncentrace monomeru IAH byly 0,25; 0,5; 0,75; 1 a 1,5 hm%. Konverze byla stanovena alkalimetrickou titrací a přítomnost navázaných karboxylových skupin byla potvrzena FTIR spektroskopií. Níže jsou uvedeny tabulky 7-9 s výsledky titrací. Výsledky jsou zobrazeny i ve formě grafu závislosti konverze monomeru a množství naroubovaného IAH na koncentraci monomeru.

Tab. 7 Stanovení konverze monomeru při konstantní koncentraci iniciátoru 0,1 hm%

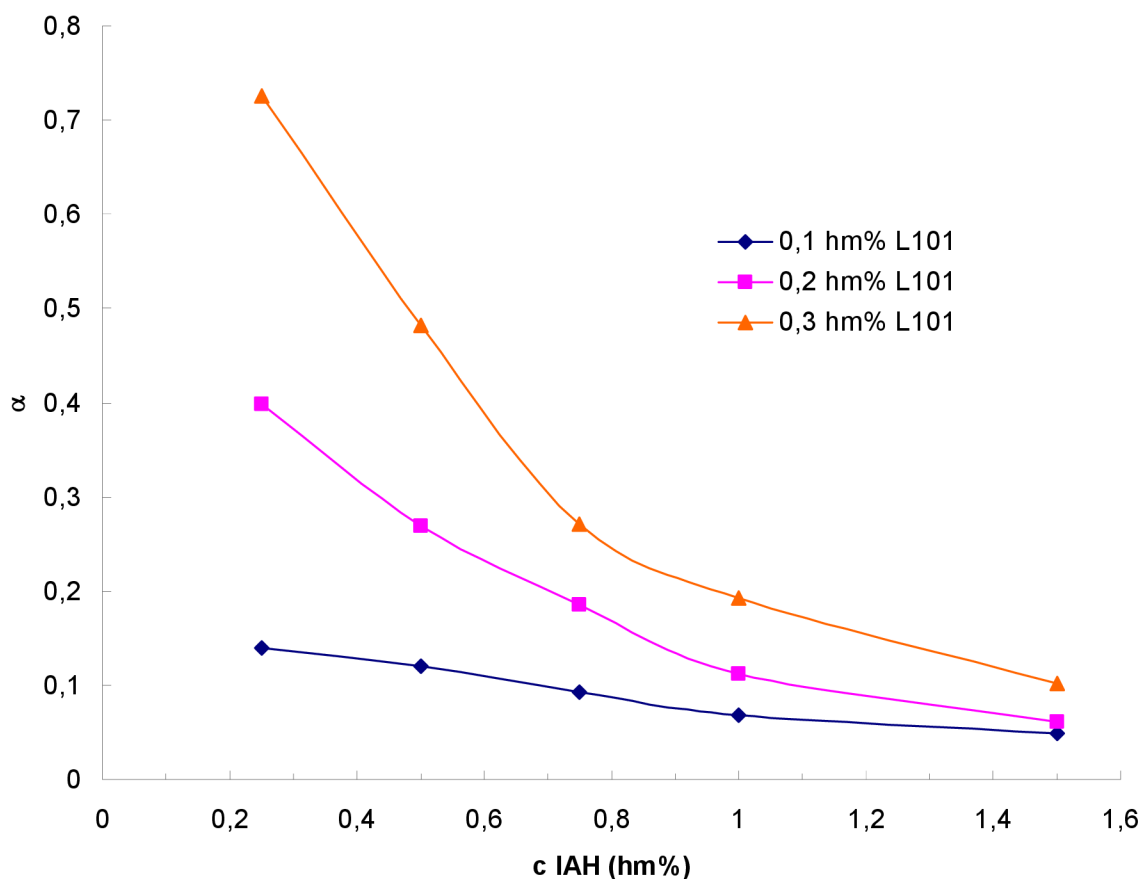
Č.vz	c(IAH) (hm%)	m <sub>vz</sub> (g)	spotřeba KOH (ml)	m(IAH) (mg)	m <sub>o</sub> (IAH) (mg)	konverze $\alpha$	$\bar{\alpha}$
J01-0,25	0,25	0,4987	1,3	0,729	1,247	0,138	0,140
	0,25	0,5012	1,3	0,729	1,253	0,138	
	0,25	0,5023	1,4	0,757	1,256	0,144	
J01-0,5	0,50	0,5022	2,1	1,177	2,511	0,120	0,120
	0,50	0,5043	2,2	1,233	2,522	0,125	
	0,50	0,4997	2,0	1,121	2,499	0,115	
J01-0,75	0,75	0,5094	2,2	1,233	3,821	0,092	0,093
	0,75	0,4988	2,2	1,233	3,741	0,094	
	0,75	0,5024	2,2	1,233	3,768	0,093	
J01-1	1,00	0,505	2,5	1,401	5,050	0,069	0,068
	1,00	0,5067	2,5	1,401	5,067	0,069	
	1,00	0,4998	2,4	1,345	4,998	0,067	
J01-1,5	1,50	0,4973	2,4	1,345	7,460	0,048	0,049
	1,50	0,5017	2,4	1,345	7,526	0,048	
	1,50	0,5033	2,5	1,401	7,550	0,050	

Tab. 8 Stanovení konverze monomeru při konstantní koncentraci iniciátoru 0,2 hm%

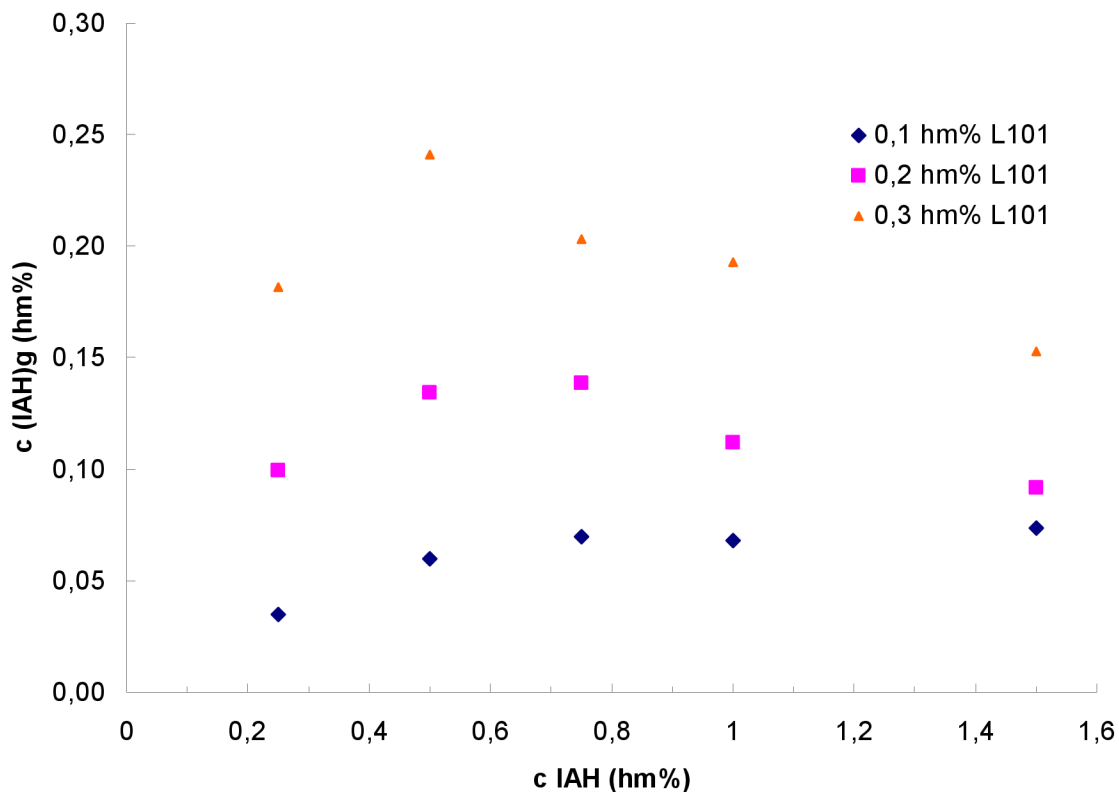
Č.vz	c IAH (hm%)	m <sub>vz</sub> (g)	spotřeba KOH (ml)	m(IAH) (mg)	m <sub>o</sub> (IAH) (mg)	konverze $\alpha$	$\bar{\alpha}$
J02-0,25	0,25	0,4993	1,8	1,009	1,248	0,407	0,398
	0,25	0,5013	1,7	0,953	1,253	0,383	
	0,25	0,5027	1,8	1,009	1,257	0,405	
J02-0,5	0,50	0,5003	2,6	1,457	2,502	0,273	0,269
	0,50	0,4988	2,5	1,401	2,494	0,263	
	0,50	0,5024	2,6	1,457	2,512	0,271	
J02-0,75	0,75	0,5012	2,9	1,625	3,759	0,183	0,185
	0,75	0,4977	2,9	1,625	3,733	0,185	
	0,75	0,4946	2,9	1,625	3,710	0,186	
J02-1	1,00	0,5065	2,9	1,625	5,065	0,113	0,112
	1,00	0,5017	2,8	1,569	5,017	0,110	
	1,00	0,5033	2,9	1,625	5,033	0,114	
J02-1,5	1,50	0,504	3,2	1,793	7,560	0,060	0,061
	1,50	0,4966	3,2	1,793	7,449	0,061	
	1,50	0,5023	3,3	1,849	7,535	0,062	

Tab.9 Stanovení konverze monomeru při konstantní koncentraci iniciátoru 0,3 hm%

Č.vz	c IAH (hm%)	m <sub>vz</sub> (g)	spotřeba KOH (ml)	m(IAH) (mg)	m <sub>o</sub> (IAH) (mg)	konverze $\alpha$	$\bar{\alpha}$
J03-0,25	0,25	0,5080	1,9	1,065	1,270	0,731	0,726
	0,25	0,5022	1,9	1,065	1,256	0,740	
	0,25	0,4968	1,8	1,009	1,242	0,708	
J03-0,5	0,50	0,503	3,2	1,793	2,515	0,493	0,482
	0,50	0,4955	3,1	1,737	2,478	0,485	
	0,50	0,4965	3,0	1,681	2,483	0,469	
J03-0,75	0,75	0,5040	3,3	1,849	3,780	0,272	0,271
	0,75	0,5012	3,3	1,849	3,759	0,274	
	0,75	0,4987	3,2	1,793	3,740	0,267	
J03-1	1,00	0,5042	3,6	2,017	5,042	0,195	0,193
	1,00	0,4988	3,5	1,961	4,988	0,192	
	1,00	0,4968	3,5	1,961	4,968	0,193	
J03-1,5	1,50	0,5000	3,9	2,186	7,500	0,103	0,102
	1,50	0,4968	3,8	2,130	7,452	0,101	
	1,50	0,5023	3,9	2,186	7,535	0,102	



Obr. 18 Závislost konverze monomeru na koncentraci monomeru při konstantní koncentraci iniciátoru 0,1; 0,2 a 0,3 hm%



Obr. 19 Závislost koncentrace naroubovaného IAH na koncentraci monomeru při konstantní koncentraci iniciátoru 0,1; 0,2 a 0,3 hm %

Z grafu na obr. 18 je patrné, že se konverze monomeru s rostoucím obsahem přidaného monomeru a při konstantní koncentraci iniciátoru nabývá maximálních hodnot pro nejnižší hodnotu koncentrace monomeru (tedy nejvyšší hodnotu poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru) a poté klesá. To lze očekávat, protože dané množství iniciátoru umožňuje vznik pouze omezenému množství aktivních míst k roubování monomeru. Jelikož je toto množství přibližně konstantní má zvyšování koncentrace přidaného monomeru za následek pokles konverze. Jak je patrné z druhého grafu na obr. 19 množství naroubovaného IAH se zvyšujícím se množstvím monomeru roste pouze do určité hodnoty a poté zůstává konstantní, případně mírně klesá. Lze to vysvětlit snižující se konverzí se zvyšující se hodnotou koncentrace monomeru. Rovněž je patrné, že množství naroubovaného monomeru roste s rostoucí koncentrací iniciátoru.

## 4.2 Kvalitativní a kvantitativní analýzy FTIR spektroskopií

### 4.2.1 Kvalitativní potvrzení přítomnosti naroubovaných karboxylových skupin

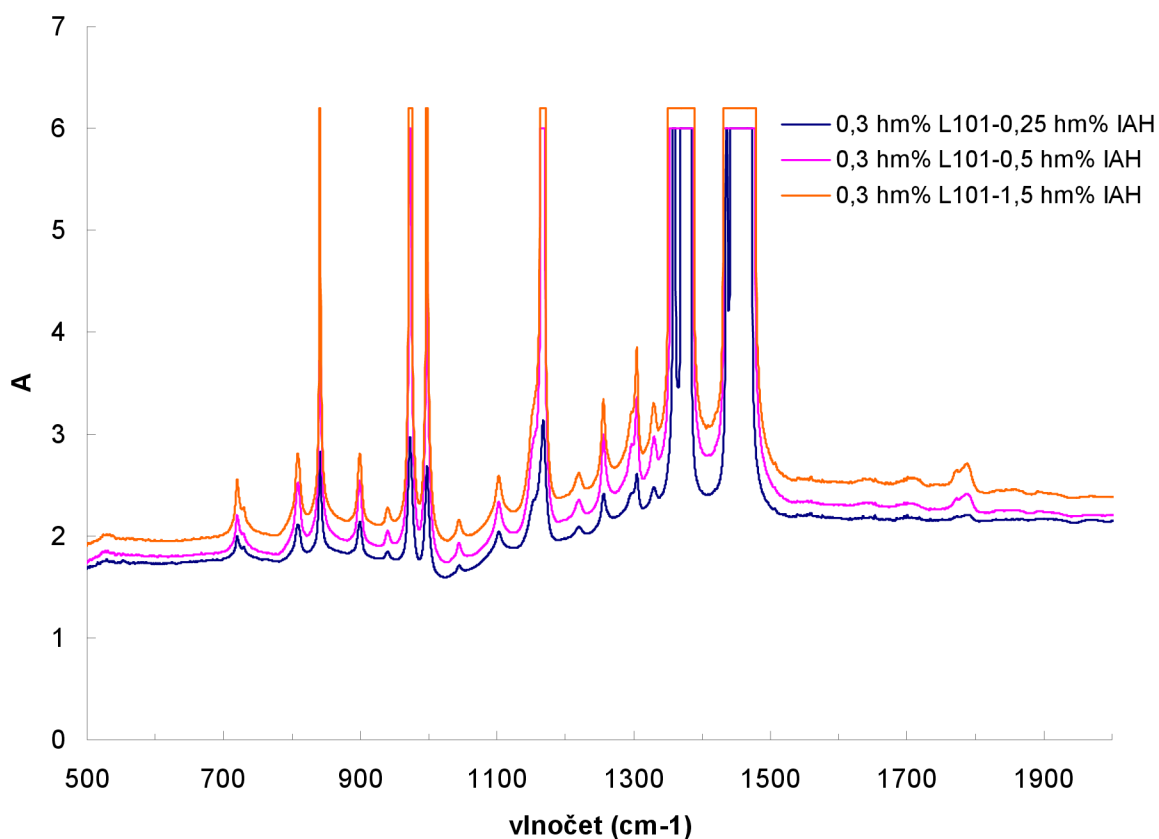
Potvrzení přítomnosti kovalentní vazby mezi IAH a PP/PE v PP/PE-g-IAH bylo provedeno měřením FTIR spektroskopií polymerních folií připravených na laboratorním lisu z přečištěných vzorků roubovaného kopolymery PP/PE.

V tabulce jsou popsány hodnoty charakteristických vibrací pro skupiny, které by se mohly vyskytovat ve vzorku PP/PE-g-IAH. Jde o vibrace C=O skupiny dikarboxylových kyselin a jejich anhydridů.

Tab. 10 Charakteristické vibrace C=O skupin dikarboxylových kyselin a jejich anhydridů

charakteristické skupiny	Typ vibrace	vlnově píku (cm <sup>-1</sup> )	
nasycené dikarboxylové kyseliny	Stretching vibrace	1740-1700	
nenasycené dikarboxylové kyseliny	Stretching vibrace	1700-1685	
nasycené anhydridy s pětičlenným kruhem	Stretching vibrace	1870-1820	1800-1775
nenasycené anhydridy s pětičlenným kruhem	Stretching vibrace	1860-1850	1780-1760

Na níže uvedeném spektru obr. 20 je jasně patrný nárůst koncentrace naroubovaného IAH se zvyšující se koncentrací monomeru. U roubovaného polymeru se projevují stretching vibrace C=O skupiny v okolí hodnoty vlnově 1780 cm<sup>-1</sup>.



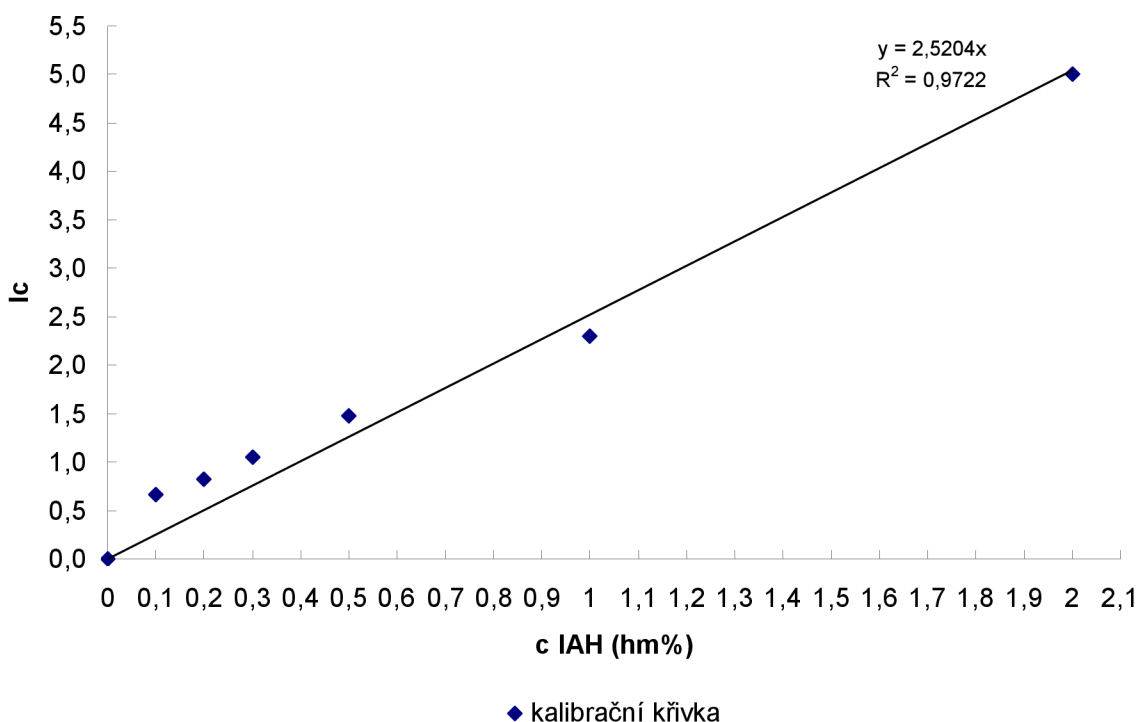
Obr. 20 FTIR spektrum PE/PP-g-IAH pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1,5 hm%. Koncentrace iniciátoru 0,3 hm %

#### 4.2.2 Kvantitativní analýza PP/PE roubovaného IAH pomocí FTIR spektroskopie

Pro kvantitativní analýzu FTIR spekter byla připravena kalibrační křivka. Za stejných podmínek jako byly připravovány vzorky PE/PP-g-IAH bylo připraveno % vzorků pro kalibrační křivku. Ke 40 g polymeru bylo po vytvoření taveniny přidáno 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1 a 2 % monomeru IAH. Ze vzorku byla připravena tenká polymerní folie a následně bylo naměřeno FTIR spektrum při nastavení přístroje na 512 skenů a rozlišení  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Aby bylo možné postihnout oba polymerní bloky blokového kopolymeru PE/PP byl vybrán pík v okolí  $720\text{ cm}^{-1}$ . Ten reprezentuje tzv. „out of plane bending“ vibraci  $\text{CH}_2$  polymerního řetězce. Pík v okolí hodnoty  $1780\text{ cm}^{-1}$  reprezentuje stretching vibraci  $\text{C}=\text{O}$  skupiny pocházející z karbonylové skupiny monomeru IAH. Porovnání hodnot intenzity píku, tedy určení poměru  $I_c = \frac{A_{1780}}{A_{720}}$  nám umožní zjistit tzv. index karbonylu. Poté je možné

proměřit závislost indexu karbonylu na známé koncentraci přidaného monomeru a sestavit kalibrační křivku. Ze zjištěné směrnice kalibrační křivky je poté možné vypočítat koncentraci naroubovaného IAH v hm% a určit konverzi monomeru. Integrální intenzita píků byla měřena pomocí softwaru OMNIC.



Obr. 21 Kalibrační křivka pro kvantitativní analýzu pomocí FTIR spektroskopie

Koncentraci naroubovaného IAH je možné vypočítat podle vzorce:

$$G_{IAH} (hm\%) = \frac{I_c}{2,5204}$$

kde  $I_c$  - index karbonylu,  $G_{IAH}$  - koncentrace naroubovaného IAH

V tabulkách 11-13 jsou uvedeny naměřené hodnoty koncentrace naroubovaného IAH a konverze monomeru.

Tab. 11 Stanovení konverze monomeru FTIR spektroskopii koncentrace monomeru 0,5 hm%, teplota 190°C

I/M	A720	A1780	Ic	G <sub>IAH</sub> (hm%)	Konverze
0,10	-	-	-	-	-
0,25	3,70	1,20	0,324	0,066	0,131
0,50	3,30	1,60	0,485	0,126	0,251
1,00	4,16	3,10	0,745	0,310	0,621
1,50	2,09	1,60	0,766	0,319	0,638
2,00	3,20	2,40	0,750	0,313	0,625

Tab. 12 Stanovení konverze monomeru FTIR spektroskopii koncentrace monomeru 1 hm%, teplota 190°C

I/M	A720	A1780	Ic	G <sub>IAH</sub> (hm%)	Konverze
0,10	-	-	-	-	-
0,25	2,65	2,50	0,943	0,140	0,140
0,50	1,50	1,67	1,113	0,302	0,302
1,00	1,90	2,78	1,463	0,610	0,610
1,50	1,75	2,54	1,451	0,605	0,605
2,00	2,10	3,08	1,467	0,611	0,611

Tab. 13 Stanovení konverze monomeru FTIR spektroskopii koncentrace monomeru 0,5 hm%, teplota 230°C

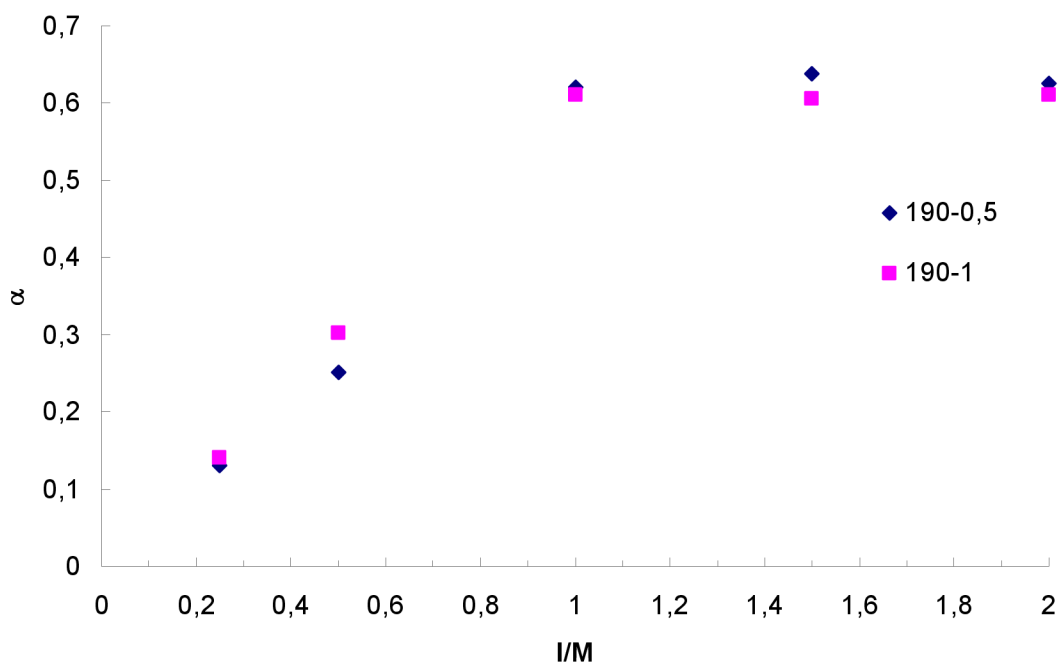
I/M	A720	A1780	Ic	G <sub>IAH</sub> (hm%)	Konverze
0,10	-	-	-	-	-
0,25	1,75	1,00	0,571	0,093	0,187
0,50	2,10	1,50	0,714	0,298	0,325
1,00	1,85	1,40	0,757	0,315	0,631
1,50	2,09	1,60	0,766	0,319	0,638
2,00	1,91	1,41	0,738	0,308	0,615

Tab. 14 Stanovení konverze monomeru FTIR spektroskopii koncentrace monomeru 1 hm%, teplota 230°C

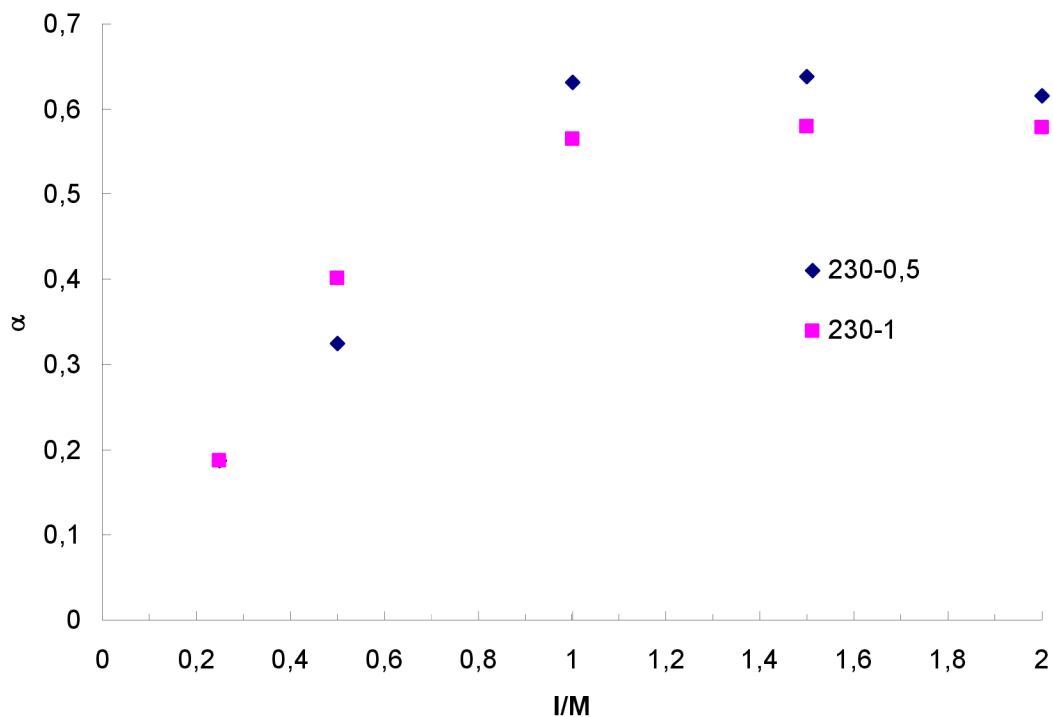
I/M	A720	A1780	Ic	G <sub>IAH</sub> (hm%)	Konverze
0,10	-	-	-	-	-
0,25	2,10	2,20	1,048	0,187	0,187
0,50	4,00	5,40	1,350	0,401	0,401
1,00	2,80	3,80	1,357	0,565	0,565
1,50	2,70	3,75	1,389	0,579	0,579
2,00	2,45	3,40	1,387	0,578	0,578



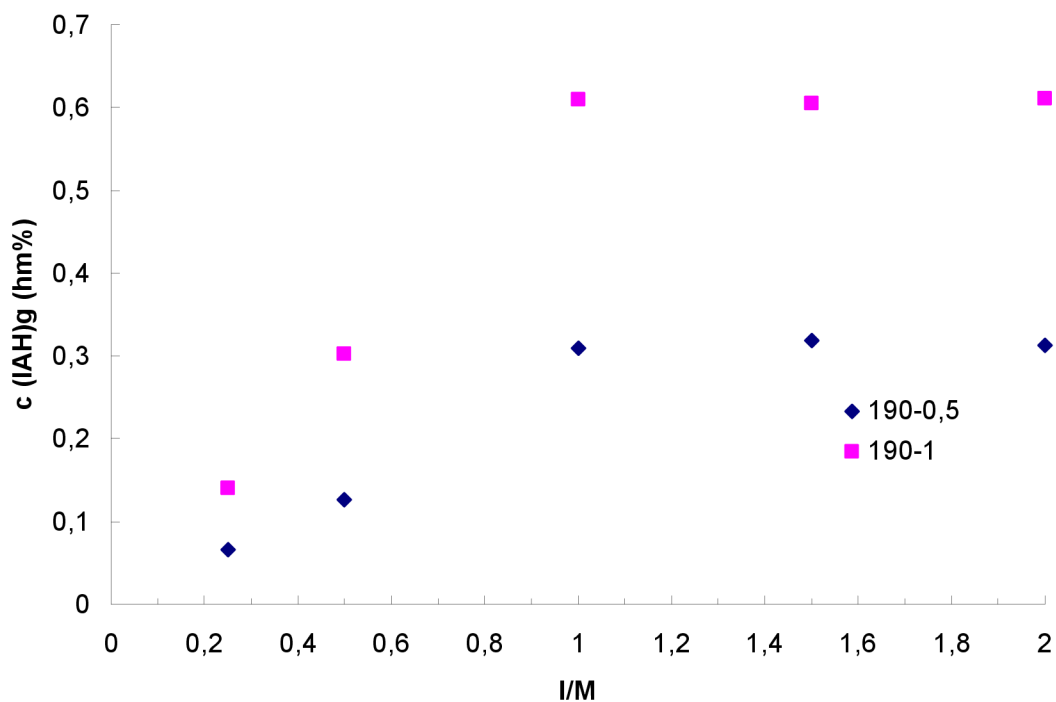
Výsledky stanovení konverze FTIR spektroskopii jsou v poměrně dobré shodě s výsledky měření konverze pomocí alkalimetrické titrace. Závislosti zobrazené na obr 22 až 25 mají velmi podobný charakter. Obě metody jsou tedy použitelné pro stanovení množství naroubovaného IAH a stupně konverze. Stupně konverze stanovené FTIR spektroskopii jsou o něco málo nižší než ty stanovené alkalimetrickou titrací. Pro nízké koncentrace naroubovaného IAH se jako vhodnější ukázala alkalimetrická titrace. Při koncentracích naroubovaného IAH nižších než 0,1 hm% je již na hranici měřitelnosti pomocí FTIR spektroskopie.



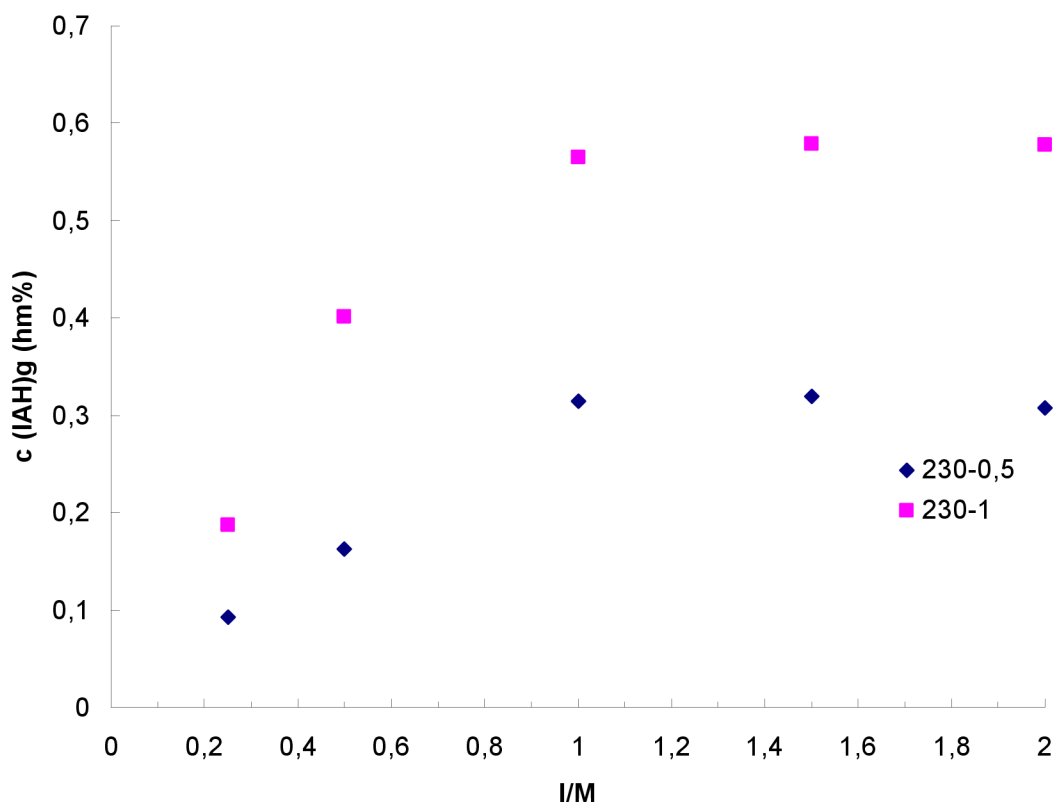
Obr. 22 Závislost konverze monomeru na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru při teplotě 190°C a koncentracích monomeru 0,5 a 1 hm% stanovené FTIR spektroskopii



Obr. 23 Závislost konverze monomeru na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru při teplotě 230 °C a koncentracích monomeru 0,5 a 1 hm% stanoveno FTIR spektroskopií



Obr. 24 Závislost koncentrace naroubovaného IAH na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru při teplotě 190 °C a koncentracích monomeru 0,5 a 1 hm% stanoveno FTIR spektroskopií



Obr. 25 Závislost koncentrace naroubovaného IAH na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru při teplotě 230°C a koncentracích monomeru 0,5 a 1 hm% stanovenou FTIR spektroskopií

Dále byla provedena FTIR spektrální analýza nerozpustného produktu, jehož vznik byl pozorován při přečišťování vzorků. Vznik produktu byl pozorován při nízkých hodnotách poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru, tedy do hodnoty tohoto poměru přibližně 0,5. Je možné předpokládat, že při nízkých hodnotách poměru I/M kdy je monomer v nadbytku může docházet přednostně k homopolymeraci monomeru. Sekundární radikály (methylové) vznikající při rozkladu primárních alkoxy radikálů jsou značně neselektivní a mohou se vázat na dvojnou vazbu monomeru. Reakcí takto vzniklého radikálu monomeru s další molekulou monomeru dochází k homopolymeraci monomeru. Bylo pozorováno, že se zvyšující se hodnotou poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru dochází k poklesu množství nerozpustného produktu a tedy i k poklesu množství vzniklého homopolymeru.

FTIR analýza polymerních folií připravených z nerozpustného produktu potvrzuje přítomnost nasyceného anhydridu s pětičetným cyklem tedy navázaného anhydridu kyseliny itakonové jemuž odpovídá pík v okolí hodnoty vlnočtu  $1780\text{ cm}^{-1}$ . Výsledky analýzy jsou shrnuty níže ve formě tabulek. Analýza byla prováděna pro vzorky připravené při teplotě 190°C, pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1 hm% a pro poměry koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru 0,1; 0,25 a 0,5 kde  $I_c$  je index karbonylu a  $G_{IAH}$  je koncentrace homopolymeru IAH v hmotnostních procentech

Tab. 14 – FTIR analýza nerozpustného produktu, teplota 190°C, koncentrace monomeru 0,25 hm%

č. vzorku	I/M	A 720	A 1780	I <sub>c</sub>	G <sub>IAH</sub> (hm%)
190-0,25-0,1	0,10	2,50	0,74	0,30	0,12
190-0,25-0,25	0,25	2,20	0,24	0,11	0,05
190-0,25-0,5	0,50	4,90	0,32	0,07	0,03

Tab. 15 – FTIR analýza nerozpustného produktu, teplota 190°C, koncentrace monomeru 0,5 hm%

č. vzorku	I/M	A 720	A 1780	I <sub>c</sub>	G <sub>IAH</sub> (hm%)
190-0,5-0,1	0,10	1,20	0,64	0,53	0,22
190-0,5-0,25	0,25	1,81	0,61	0,34	0,14
190-0,5-0,5	0,50	1,43	0,30	0,21	0,09

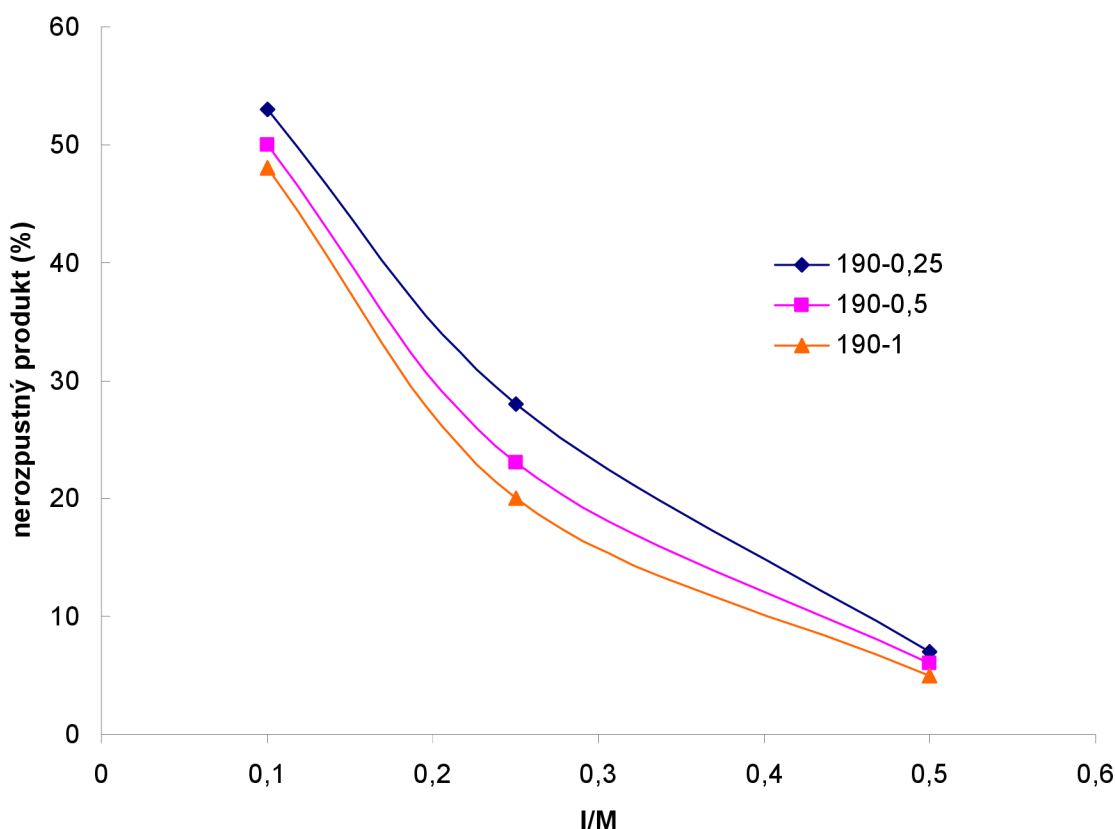
Tab. 16 – FTIR analýza nerozpustného produktu, teplota 190°C, koncentrace monomeru 1 hm%

č. vzorku	I/M	A 720	A 1780	I <sub>c</sub>	G <sub>IAH</sub> (hm%)
190-1-0,1	0,10	0,63	0,56	0,90	0,38
190-1-0,25	0,25	2,04	0,99	0,48	0,20
190-1-0,5	0,50	3,05	1,13	0,37	0,15

Z tabulek 14 – 16 je patrné, že s rostoucím poměrem koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru klesá množství vzniklého homopolymeru. Potvrzuje to i snižující se množství vzniklého nerozpustného produktu viz následující kapitola.

### 4.3 Vliv poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru na rozsah homopolymerace monomeru

Byl zkoumán vliv poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru na rozsah homopolymerace. Připravené vzorky PP/PE-g-IAH byly rozpouštěny po dobu jedné hodiny ve vroucím xylenu. Následně byla rozpustná část vzorku přesrážena do acetonu. Byla stanovena hmotnost nerozpustné části produktu a stanoven procentuální obsah nerozpustné části ve vzorku.

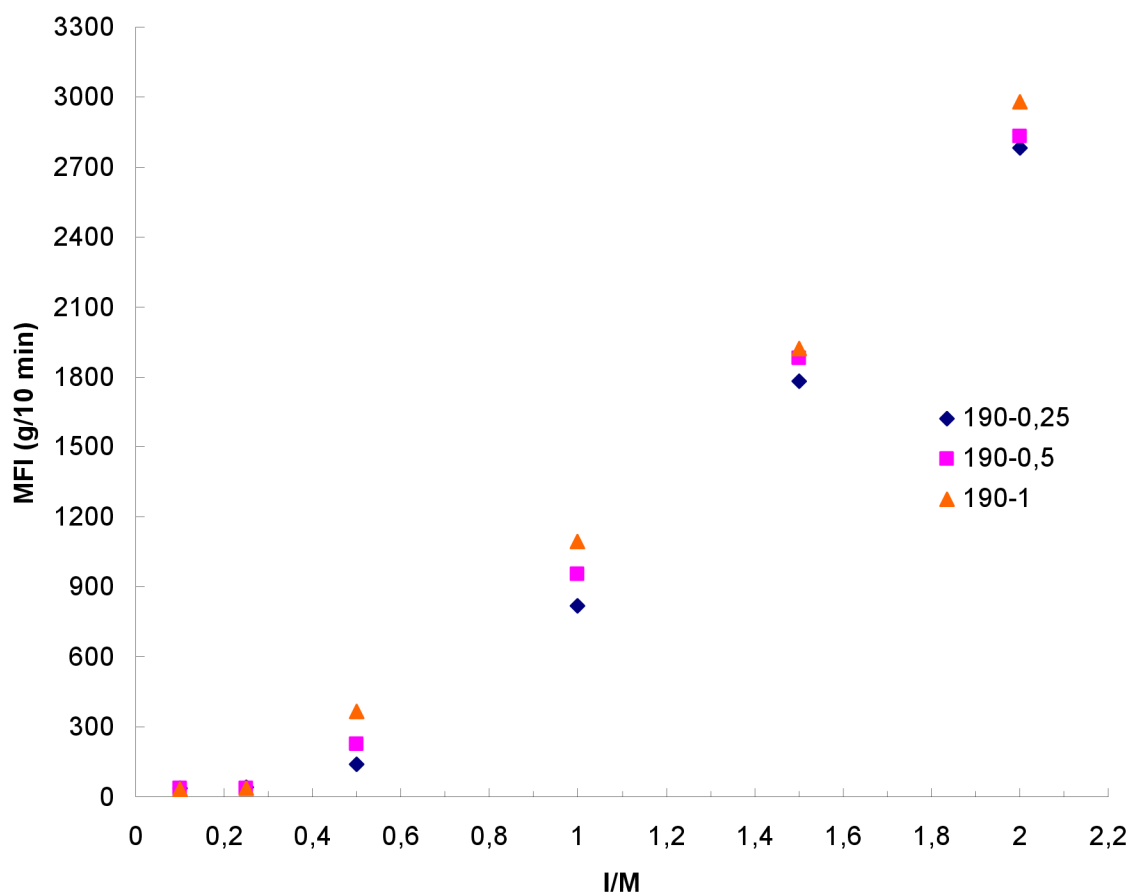


Obr. 26 Závislost množství nerozpustného produktu na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1 hm% teplota 190°C

Z grafů závislosti množství nerozpustného produktu na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru na obr. 26 je patrné, že ke vzniku homopolymeru dochází až do poměru 0,5-0,6. Přičemž nejvyšší rozsah homopolymerace je pozorován pro nejnižší zkoumané poměry. Hlavní konkurenční reakce probíhající v intervalu hodnot poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru od 0,1 do 0,5 jsou homopolymerace monomeru a roubování monomeru na polymerní řetězec. Homopolymerace monomeru negativně ovlivňuje výslednou hodnotu konverze monomeru. Se zvyšujícím se poměrem I/M začíná převažovat roubování monomeru na polymerní řetězec nad homopolymerací monomeru.

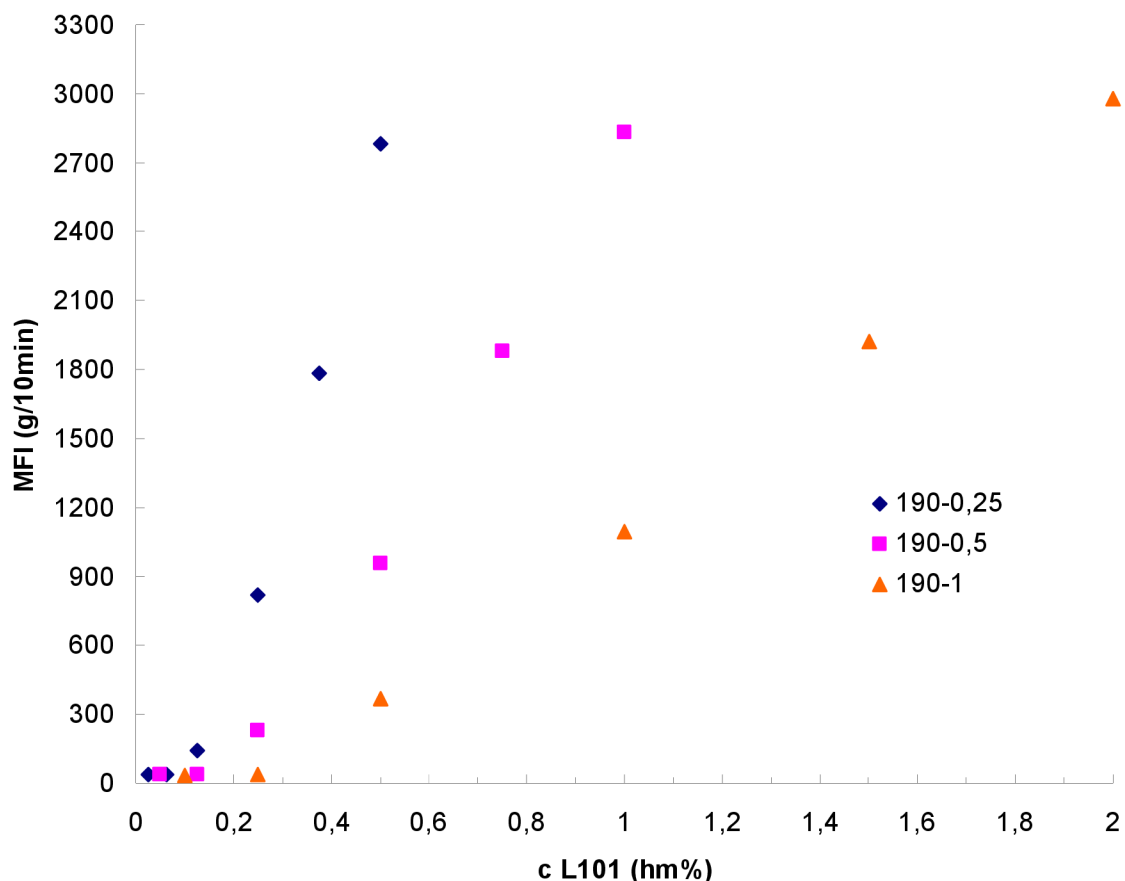
#### 4.4 Měření MFI roubovaného PP/PE a posouzení vlivu koncentrace iniciátoru

Měření MFI roubovaného PP/PE umožňuje posoudit rozsah degradace polymeru způsobené iniciátorem. Z hlediska použitelnosti vzorku je důležité, aby hodnota MFI nebyla příliš vysoká. To by mohlo způsobit potíže při případném zpracování roubovaného PP/PE. Zároveň příliš vysoká hodnota MFI, tedy nízká molární hmotnost, může mít negativní vliv na mechanické vlastnosti roubovaného PP/PE. Hodnota MFI byla měřena na přístroji firmy CEAST viz kapitola 3.3.7.



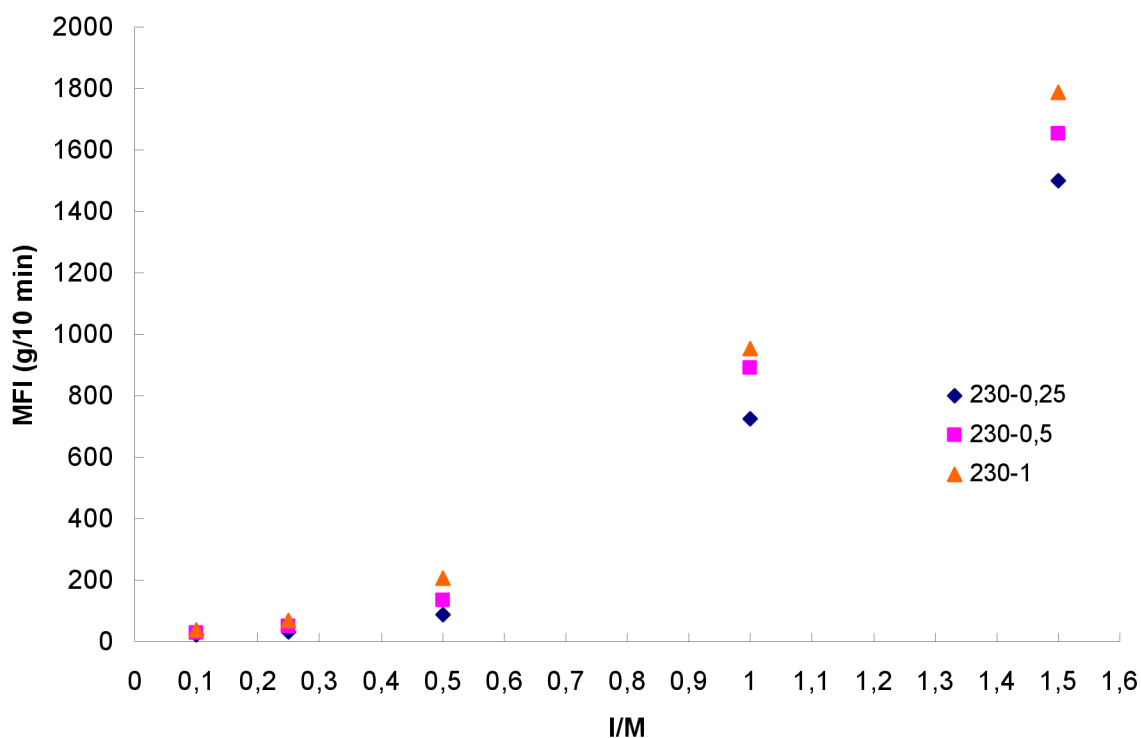
Obr. 27 Závislost MFI na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1 hm% při teplotě 190°C

Z grafu na obr. 27 je patrné, že hodnota MFI se se zvyšující se hodnotou poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru zvyšuje. Jak bylo diskutováno v předchozí kapitole, v intervalu hodnot poměru I/M do 0,5 se vedle roubování monomeru na polymerní řetězec uplatňuje i homopolymerace monomeru. Obě tyto reakce spotřebovávají radikály vzniklé rozpadem iniciátoru a přispívají tak k poměrně nízké hodnotě MFI. Nad hodnotou I/M větší než 0,5 už se vedle roubování monomeru na polymerní řetězec začíná uplatňovat degradace polymerního řetězce způsobená vyšší koncentrací radikálů vzniklých rozkladem iniciátoru. Hodnota MFI tedy začíná se zvyšujícím se poměrem I/M rychleji narůstat. Při poměru I/M vyšším než 1 už nedochází ke zvyšování hodnoty konverze monomeru, jak bylo pozorováno v kapitole 4.1 a dominantní reakcí se stává degradace polymerního řetězce. Ta je doprovázena výrazným zvýšením hodnoty MFI.



Obr. 28 Závislost MFI na koncentraci iniciátoru pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1 hm% při teplotě 190°C

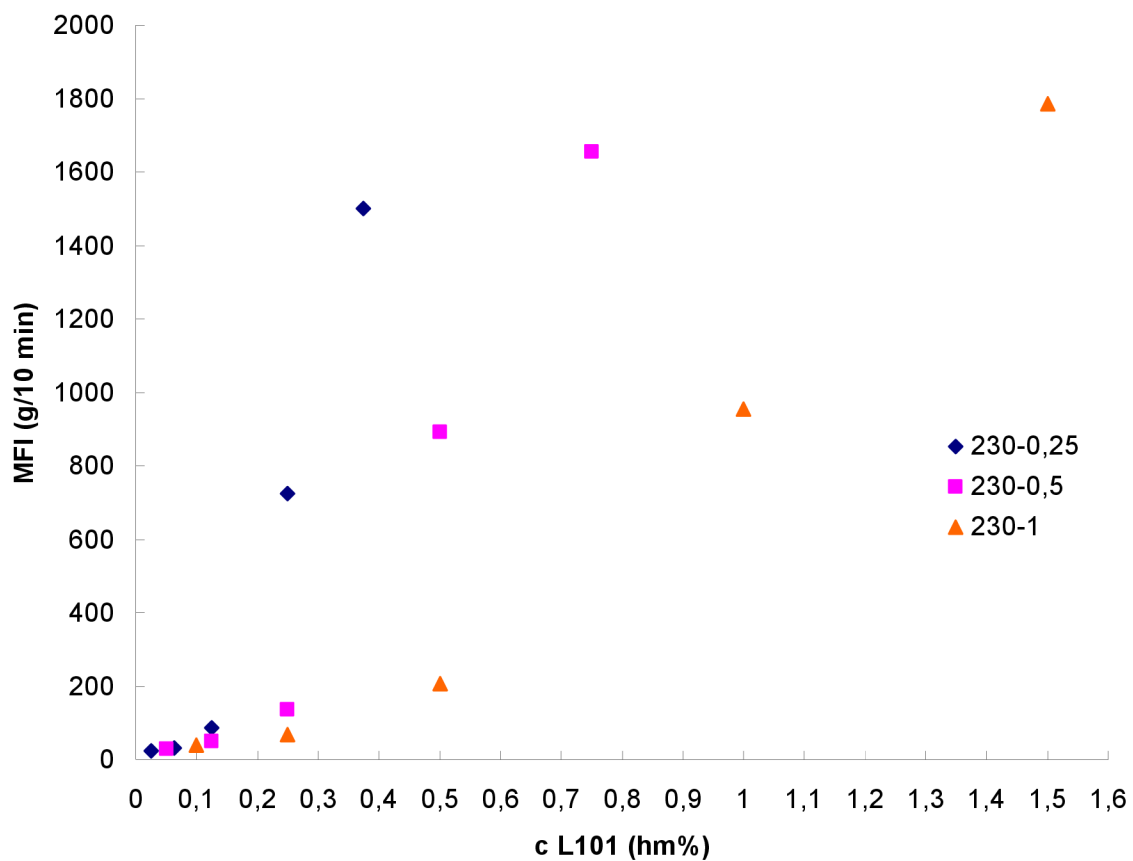
Z grafu závislosti hodnoty MFI na koncentraci iniciátoru obr. 28 je patrné, že i koncentrace monomeru má důležitý vliv na výslednou hodnotu MFI. Při konstantní koncentraci iniciátoru je se zvyšující se hodnotou koncentrace monomeru patrný poměrně značný pokles hodnoty MFI. Vyšší koncentrace monomeru pravděpodobně ovlivňuje množství radikálů, které jsou schopné degradovat polymerní řetězec. Může snáze docházet k reakci monomeru s radikálem iniciátoru (např. homopolymerace monomeru). Hodnotu MFI výrazně ovlivňuje struktura polymerního řetězce. Pokud je IAH roubován ve formě oligomerů, může to ovlivňovat hodnotu MFI. Oligomery IAH vystupující z polymerního řetězce ve formě delších řetězců mohou snižovat hodnotu MFI. Jak bylo pozorováno v kapitole 4.1, roste množství naroubovaného IAH při konstantní hodnotě koncentrace iniciátoru s rostoucí koncentrací monomeru. Vyšší množství naroubovaných oligomerů IAH, případně delší naroubované oligomery IAH, může výrazně ovlivnit hodnotu MFI. To by vysvětlovalo pokles hodnoty MFI s rostoucí koncentrací monomeru při konstantní hodnotě koncentrace iniciátoru pozorovaný na obr. 28.



Obr. 29 Závislost MFI na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1 hm% při teplotě 230°C

Na grafech z obrázků 29 a 30 je zobrazena závislost MFI na poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru a na koncentraci iniciátoru při teplotě 230°C. Podobně jako pro teplotu 190°C roste hodnota MFI s rostoucím poměrem koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru a s rostoucí koncentrací iniciátoru. Při 230°C je dosaženo nižších hodnot MFI než při teplotě 190°C.





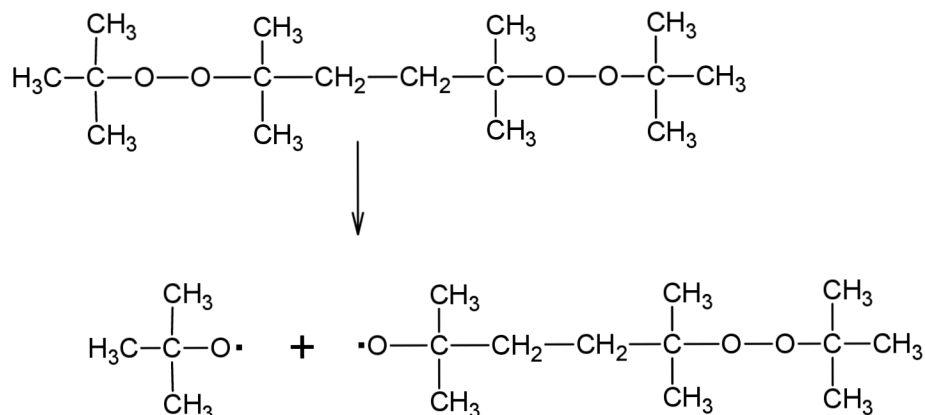
Obr. 30 Závislost MFI na koncentraci iniciátoru pro koncentrace monomeru 0,25; 0,5 a 1 hm% při teplotě 230°C

## 4.5 Reakční mechanismus roubování IAH na PP/PE kopolymer

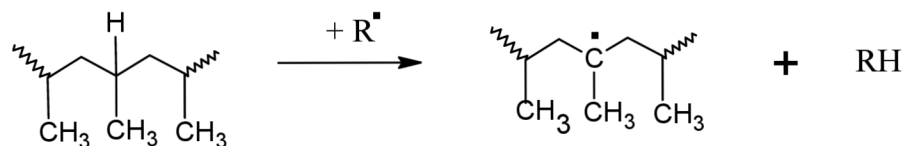
Níže je uveden předpokládaný mechanismus roubování IAH na PE/PP blokový kopolymer.

Iniciace:

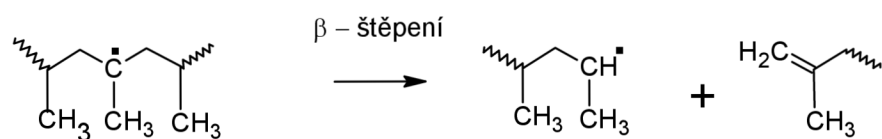
Nestabilní molekula peroxidu se rozpadá za vzniku reaktivního radikálu.



Primární radikál vzniklý rozpadem molekuly iniciátoru napadá polymerní řetězec za vzniku terciárního makroradikálu:

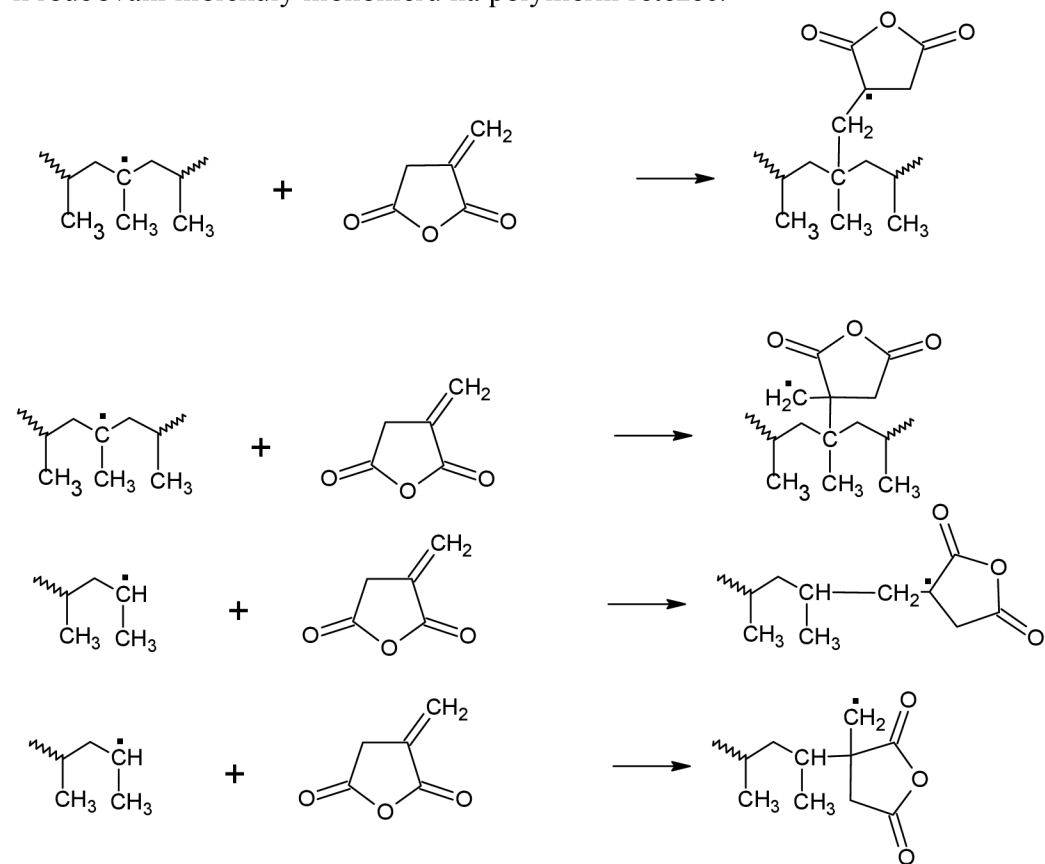


Terciární radikál se dále může rozpadat  $\beta$ -štěpením na stabilnější sekundární radikál



Propagace:

Reakcí terciárního nebo sekundárního makroradikálu s molekulou monomeru dochází k roubování molekuly monomeru na polymerní řetězec.



Obr. 31 Propagační reakce při roubování IAH na PE/PP kopolymer [27]

Terminace:

Makroradikály vzniklé při propagaci mohou terminovat kombinací nebo disproportionací.

## 5 ZÁVĚR

Teoretická část práce se zabývá radikálově iniciovaným roubováním polárních monomerů na polyolefiny. Popisuje vliv jednotlivých faktorů na proces roubování (koncentrace monomeru, typ iniciátoru, použití komonomeru). Dále se zabývá vedlejšími reakcemi vyskytujícími se při procesu roubování ( $\beta$ -štěpení, síťování) a možnostmi jak ovlivnit rozsah vedlejších reakcí.

Experimentální část se zabývá roubováním monomeru IAH na blokový kopolymer radikálově iniciovanou reakcí v tavenině. Roubování bylo prováděno v mixéru Brabender a jednošnekovém extrudéru. Je popsán vliv jednotlivých faktorů (teplota, koncentrace monomeru, koncentrace iniciátoru) na konverzi monomeru a na množství naroubovaného IAH. Konverze monomeru byla stanovena pomocí alkalimetrické titrace a potvrzena FTIR spektroskopií. Přítomnost naroubovaného IAH byla potvrzena FTIR spektroskopií. Byla zjištěna přítomnost píku v okolí hodnoty  $1780\text{ cm}^{-1}$  potvrzující přítomnost C=O skupiny ve vzorku PP/PE-g-IAH.

Bylo zjištěno, že konverze monomeru roste se zvyšující se hodnotou poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru až do hodnoty 1 přibližně lineárně. Nad hodnotou poměru I/M vyšší než 1 už nedochází ke znatelnému zvýšení hodnoty konverze monomeru. Dosažení vysokých konverzí je spojeno se značnou degradací polymerního řetězce a tím s obrovským zvýšením MFI z původní hodnoty 6 až nad 2000 g/10 min. Dále byl zkoumán vliv poměru koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru na hodnotu MFI. Jako maximální hodnota MFI nad, kterou by již neměl produkt praktické využití, byla stanovena hodnota MFI 1000 g/10 min (měřeno při teplotě  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  a hmotnosti závaží 2,16 kg). Bylo zjištěno, že hodnoty 1000 g/10 min je dosaženo při poměrech I/M vyšších než 1. Byl stanoven optimální poměr koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru. Pokud je použita reakční směs kde poměr koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru je v rozmezí 0,5-1 je zaručen minimální či nulový rozsah homopolymerace monomeru a zároveň dostatečně nízká hodnota MFI zaručující praktickou použitelnost produktu. Doporučené složení reakční směsi tedy je: poměr koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru 0,5-1, koncentrace monomeru vyšší než 0,5 hm%, teplota  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Při popsáném složení reakční směsi je možné dosáhnout množství naroubovaného IAH vyššího než 0,3 hm% (v praxi běžně používané je 0,5 hm%). Stanovené závislosti konverze monomeru na koncentraci iniciátoru a monomeru mohou přispět ke správnému nastavení podmínek při produkci itakonovaného kopolymeru PE/PP. Konverze monomeru se v tomto případě pohybuje mezi 50 – 70 %. Tato hodnota není z praktického hlediska dostatečná. Jednou z možností jak zvýšit hodnotu konverze je použití komonomeru.

PE/PP roubovaný IAH by mohl najít uplatnění jako kompatibilizátor polymerních směsí polárních a nepolárních polymerů. Dále také jako kompatibilizátor polymerů plněných anorganickými plnivými.

Jako další kroky navazující na tuto práci navrhuji připravit homopolymer anhydridu kyseliny itakonové a zkoumat jeho vlastnosti, prozkoumat vliv stabilizace na proces roubování anhydridu kyseliny itakonové na PP/PE kopolymer. Přínosné by také mohlo být prozkoumat roubování jiného monomeru na PP/PE kopolymer. Vhodný by mohl být například monomethylester kyseliny itakonové.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MARTINEZ, J. M.G, et al. FUNCTIONALIZATION OF POLYPROPYLENE WITH MALEIC-ANHYDRIDE BY REACTIVE EXTRUSION. *International Polymer Processing*. 1994, vol. 9, no. 4, s. 346-349.
- [2] KIM, BJ, WHITE, JL. THERMAL/PEROXIDE INDUCED DEGRADATION AND MALEATION OF POLYPROPYLENE BY REACTIVE EXTRUSION - INFLUENCE OF DIRECTION OF SCREW ROTATION AND SCREW CONFIGURATION IN A MODULAR TWIN-SCREW EXTRUDER. *INTERNATIONAL POLYMER PROCESSING* [online]. 1995, vol. 10, no. 3, s. 213-220.
- [3] C. Kowalski. In: Xanthos M, editor. *Reactive Extrusion*, Munich: Hanser, 1992. s. 7-32.
- [4] HUANG, H., LIU, N.C. Nondegradative melt functionalization of polypropylene with glycidyle methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1998, vol. 67, no. 12
- [5] SUN, Y.J, HU, G.H, LAMBLA, M. MELT-FREE RADICAL GRAFTING OF GLYCIDYL METHACRYLATE ONTO POLYPROPYLENE. *ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE* [online]. 1993, vol. 229, s. 1-13.
- [6] KRIVOGUZ, Y.M., et al. Structure and Properties of Polypropylene/Low -Density Polyethylene Blends Grafted with Itaconic Acid in the Course of Reactive Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2006 [cit. 2007-06-11], s. 1746-1754.
- [7] LOPEZ-MANCHADO, M.A., et al. Effect of Monomethyl Itaconate-Grafted HDPE and EPR on the Compatibility and Properties of HDPE-EPR Blends. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2003, vol. 89 [cit. 2007-06-11], s. 2239-2248.
- [8] BRUNA, J., et al. Melt grafting of itaconic acid and its derivatives onto an ethylene-propylene copolymer. *Reactive & Functional Polymers* [online]. 2005, vol. 64 [cit. 2007-06-11], s. 169-178.
- [9] MONCADA, Edwin, et al. Use of PP Grafted with Itaconic Acid as a New Compatibilizer for PP/Clay Nanocomposites. *Macromolecular Chemistry Physics* [online]. 2006, no. 207 [cit. 2007-06-11], s. 1376-1386.
- [10] LOPEZ-MANCHADO, M.A., et al. Effect of Grafted PP on the Properties of Thermoplastic Elastomers Based on PP-EPDM Blends. *Macromol. Chem. Phys* [online]. 2001, no. 202 [cit. 2007-06-11], s. 1909-1916.
- [11] YAZDANI-PEDRAM, M., QUIJADA, R., LOPEZ-MANCHADO, M.A. Grafting of Monomethyl Itaconate onto High Density Polyethylene, Polypropylene and Ethylene-Propylene Copolymer and Their Applications as Compatibilizers in Polyolefin Blends. *Rev. Soc. Quim. Peru* [online]. 2003, vol. 69, no. 3 [cit. 2007-06-11], s. 115-130.

- [12] TORO, Patricio, et al. Influence of Grafted Polypropylene on the Mechanical Properties of Mineral-Filled Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2007, vol. 103 [cit. 2007-06-11], s. 2343-2350.
- [13] LIU, NC, XIE, HQ, BAKER, WE. COMPARISON OF THE EFFECTIVENESS OF DIFFERENT BASIC FUNCTIONAL-GROUP FOR THE REACTIVE COMPATIBILIZATION OF POLYMER BLENDS . *POLYMER* [online]. 1993, vol. 34, no. 22 [cit. 2007-06-08], s. 4680-4687.
- [14] SHI, Dean, et al. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. *Polymer*. 2001, vol. 42, is. 13, s. 5549-5557.
- [15] MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *PROGRESS IN POLYMER SCIENCE* [online]. 1999, vol. 24, no. 1 [cit. 2007-06-08], s. 81-142.
- [16] PESETSKII, S. S., et al. Free-radical grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion: I. Effect of initiator solubility. *Polymer*. 2001, vol. 42, is. 2, s. 469-475.
- [17] PESETSKII, S. S., et al. Solubility of additives: Grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion. II. Effect of stabilizers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, vol. 81, is. 14, s. 3439-3448.
- [18] AL-MALAIKA, S, SUHARTY, N. Reactive processing of polymers: mechanisms of grafting reactions of functional antioxidants on polyolefins in the presence of a coagent . *Polym. Degradation Stab. (UK)*. 1995, vol. 49, no. 1, s. 77-89.
- [19] Hu GH, Flat J-J, Lambla M. In: Al-Malaika S, editor. *Reactive Modifiers for Polymers*, London: Chapman & Hall, 1996 , s. 1.
- [20] Gaylord NG. In: Xanthos M, editor. *Reactive Extrusion*, Munich: Hanser, 1992. p. 55.
- [21] SAMAY, G, NAGY, T, WHITE, JL. GRAFTING MALEIC-ANHYDRIDE AND COMONOMERS ONTO POLYETHYLENE. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1995, vol. 56, no. 11 [cit. 2007-06-08], s. 1423-1433.
- [22] LI, Ying, XIE, Xu-Ming, GUO, Bao-Hua. Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene. *Polymer*. 2001, vol. 42, is. 8, s. 3419-3425.
- [23] CARTIER, Hervé, HU, Guo-Hua. Styrene-assisted melt free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2000, vol. 36, is. 7, s. 1053-1063.
- [24] AUGIER, Sylvain, et al. Coagent assisted polypropylene radical functionalization: monomer grafting modulation and molecular weight conservation. *Polymer*. 2006, vol. 47, is. 15, s. 5243-5252.
- [25] YAZDANI-PEDRAM, Mehrdad, et al. Compatibilizers based on polypropylene grafted with itaconic acid derivatives. Effect of polypropylene/polyethylene terephthalate blends. *Polymer Engineering and Science*. 2003, vol. 43, is. 4, s. 960-964.

[26] Šido, J.: *Roubování PP deriváty karboxylových kyselin*. Bakalářská práce. Brno: VUT, FCH, 2007. 40 s.

[27] Kučera, F.: Preparation of itaconic anhydride grafted isotactic polypropylene via reactive extrusion. *Chem. listy 101*, 2007, pp. 52-53

[28] Yazdani-Pedram, M., Vega, H., Quijada, R.: Melt functionalization of polypropylene with methyl esters of itaconic acid. *Polymer 42*, 2001, pp. 4751-4758

[29] Yazdani-Pedram, M., Vega, H.: Functionalization of polypropylene by grafting with itaconic acid. *Macromol. Rapid Commun.*, 1996, vol. 17, pp. 577-582

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$\alpha$  - stupeň konverze monomeru

$\bar{\alpha}$  - průměrná hodnota stupně konverze monomeru

$A_{720}$  - intenzita píku v okolí hodnoty vlnočtu  $720 \text{ cm}^{-1}$

$A_{1780}$  - intenzita píku v okolí hodnoty vlnočtu  $1780 \text{ cm}^{-1}$

$c(\text{IAH})_g$  - koncentrace naroubovaného anhydridu kyseliny itakonové (hm%)

$c \text{ L101}$  - koncentrace iniciátoru (hm%)

DCP - dikumylperoxid

DMI - dimethylitakonát - dimethylester kyseliny itakonové

DTBH - 2,5 - di(*tert*-butylperoxo)-2,5-dimethylhexan

EPDM - ethylenpropylendienový kopolymer

EPR - ethylenpropylenový kaučuk

FTIR - infračervená spektroskopie

HDPE - vysokohustotní polyetylen

HDPE/EPR - polymerní směs vysokohustotního polyetylenu a ethylenpropylenového kaučuku

HDPE-g-MMI - vysokohustotní polyetylen roubovaný monomethylesterem kyseliny itakonové

GMA - glycidylmethakrylát

$G_{\text{IAH}}$  - množství naroubovaného anhydridu kyseliny itakonové (hm%)

hm % - hmotnostní procento

IAH - anhydrid kyseliny itakonové

IAH-g-PE/PP - blokový kopolymer polyetylenu a polypropylenu roubovaný anhydridem kyseliny itakonové

I/M - poměr koncentrace iniciátoru/koncentrace monomeru

$I_c$  - index karbonylu

IČ - infračervené

MAH - anhydrid kyseliny maleinové

$m(\text{IAH})$  - hmotnost naroubovaného IAH stanovená alkalimetrickou titrací

$m_0(\text{IAH})$  - hmotnost IAH obsaženého ve vzorku pro alkalimetrickou titraci

$m_{vz}$  - hmotnost vzorku použitého při alkalimetrické titraci

MFI - index toku taveniny g/10 min při 2,16 kg

MMI - monomethylitakonát - monomethylester kyseliny itakonové

PP - polypropylen

PP-g-IA - polypropylen roubovaný kyselinou itakonovou

PP-g-DMI - polypropylen roubovaný dimethylesterem kyseliny itakonové

PP-g-MAH - polypropylen roubovaný anhydridem kyseliny maleinové

PP-g-MMI - polypropylen roubovaný monomethylesterem kyseliny itakonové

PP/PE-g-IAH - blokový kopolymer polypropylenu a polyetylenu roubovaný anhydridem kyseliny itakonové

PP/EPR - polymerní směs polypropylenu a ethylenpropylenového kaučuku

PP/EPDM - polymerní směs polypropylenu a ethylenpropylendienového kopolymeru

PP/PE - blokový kopolymer polypropylenu a polyetylenu

PP/PET - polymerní směs polypropylenu a polyetylen tereftalátu

rpm - otáčky za minutu

SEM - skenovací elektronová mikroskopie

$t_{1/2}$  - poločas rozpadu (s)