

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2021

Bc. Ladislav Červený







**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**REAKTIVNÍ EXTRUZE POLYMERŮ S VYUŽITÍM  
PEROXIDŮ**

REACTIVE EXTRUSION OF POLYMERS BY PEROXIDES

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Ladislav Červený**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Mgr. František Kučera, Ph.D.**

**BRNO 2021**



## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1580/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Ladislav Červený**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Mgr. František Kučera, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Reaktivní extruze polymerů s využitím peroxidů

### Zadání diplomové práce:

Literární rešerše

– zpracování polymerů v tavenině pomocí peroxidů

Experimentální část

– radikálové reakce vybraných polymerů

– analýzy vlastností připravených vzorků

– diskuze výsledků

Shrnutí a závěr

### Termín odevzdání diplomové práce: 30.7.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Ladislav Červený  
student(ka)

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

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan



## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá zpracováním dvou typů PP, HDPE, LDPE, PET, PA, PS, PMMA a ABS reaktivní extruzí v přítomnosti peroxidů. V teoretické části jsou shrnuty dosavadní poznatky o zpracování použitých polymerů. Reaktivní extruze byla prováděna na jednošnekovém extrudéru při teplotě 260 °C, 30 rpm a 60 rpm v závislosti na použitém peroxidu. Jeden typ PP byl zpracován v přítomnosti Luperoxu 101, peroxidu vodíku, dikumylperoxidu a peroxodisíranu draselného. Pro reaktivní extruzi ostatních polymerů byl vybrán Luperox 101 a peroxid vodíku. Účinnost vybraných peroxidů na radikálové modifikace jednotlivých polymerů při zpracování byla hodnocena pomocí metod reologické (MFI), strukturní (FTIR) a termické (DSC) analýzy.

## **ABSTRACT**

Diploma thesis deals with processing of two types of PP, HDPE, LDPE, PET, PA, PS, PMMA and ABS by reactive extrusion in presence of peroxides. The theoretical part summarizes existing knowledge about processing of used polymers. Reactive extrusion was carried out with a single screw extruder at 260 °C, 30 rpm and 60 rpm depending on peroxide used. One type of PP was processed in presence of Luperox 101, hydrogen peroxide, dicumyl peroxide and potassium persulfate. Luperox 101 and hydrogen peroxide were chosen for reactive extrusion of other polymers. The efficiency of selected peroxides on radical modifications of individual polymers during processing was evaluated by methods of rheological (MFI), structural (FTIR) and thermal (DSC) analysis.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

reaktivní extruze, polymery, peroxidy, radikálové modifikace

## **KEY WORDS**

reactive extrusion, polymers, peroxides, radical modifications



ČERVENÝ, Ladislav. *Reaktivní extruze polymerů s využitím peroxidů*. Brno, 2021. 85 s. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/128342>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce František Kučera.

## **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 Mgr. Františku Kučerovi, Ph.D. za vedení diplomové práce, odborné konzultace, pomoc s realizací experimentální části, cenné rady a připomínky.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Josefu Petrušovi, Ph.D. za pomoc při DSC měření a experimentální části diplomové práce.

Mé poděkování patří také Ing. Miroslavovi Černému, Ph.D. za technické zabezpečení experimentů.





## OBSAH

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1 Reakce polymer–radikál</b> .....	<b>9</b>
2.1.1 Rozklad iniciátoru.....	9
2.1.1.1 Poločas rozpadu .....	10
2.1.1.2 Vliv disociační energie na schopnost abstrakce vodíku z polymeru .....	11
2.1.1.3 Mechanismy termického rozkladu vybraných organických peroxidů .....	11
2.1.2 Vznik makroradikálu .....	13
2.1.3 $\beta$ -štěpení.....	14
2.1.4 Síťování.....	14
2.1.5 Roubování .....	14
<b>2.2 Radikálové odbourávání polypropylenu (PP)</b> .....	<b>14</b>
2.2.1 Mechanismus odbourávání PP .....	16
<b>2.3 Radikálové reakce polyethylenu (PE)</b> .....	<b>17</b>
2.3.1 Mechanismus síťování PE .....	18
<b>2.4 Zpracování polyethylentereftalátu (PET)</b> .....	<b>19</b>
2.4.1 Mechanismus hydrolytické a termické degradace PET .....	19
<b>2.5 Zpracování polyamidů (PA)</b> .....	<b>21</b>
2.5.1 Mechanismus hydrolytické degradace PA .....	21
<b>2.6 Zpracování polystyrenu (PS)</b> .....	<b>22</b>
2.6.1 Mechanismus termické degradace PS.....	22
<b>2.7 Zpracování polymethylmethakrylátu (PMMA)</b> .....	<b>24</b>
2.7.1 Mechanismus termické depolymerace PMMA.....	24
<b>2.8 Zpracování akrylonitrilbutadienstyrenu (ABS)</b> .....	<b>25</b>
2.8.1 Mechanismus degradace ABS .....	25
<b>2.9 Vícesložková polymerní směs modifikovaná peroxidy</b> .....	<b>26</b>
<b>3. MOTIVACE</b> .....	<b>27</b>
<b>3.1 Mechanismus termického rozkladu <math>H_2O_2</math> při reaktivní extruzi</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2 Příklad radikálových reakcí PP při zpracování v přítomnosti <math>H_2O_2</math></b> .....	<b>27</b>
3.2.1 Mechanismy poklesu $M_n$ u PP při zpracování v přítomnosti $H_2O_2$ .....	29
<b>4. CÍLE PRÁCE</b> .....	<b>30</b>

<b>5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>31</b>
<b>5.1 Použité materiály, chemikálie a přístroje .....</b>	<b>31</b>
5.1.1 Polymery .....	31
5.1.2 Iniciátory .....	32
5.1.3 Rozpouštědla .....	33
5.1.4 Použité přístroje.....	33
<b>5.2 Značení vzorků .....</b>	<b>33</b>
<b>5.3 Příprava vzorků.....</b>	<b>34</b>
<b>5.4 Reaktivní extruze.....</b>	<b>36</b>
5.4.1 Nastavení zpracovatelských podmínek .....	36
<b>5.5 Stanovení indexu toku taveniny (MFI).....</b>	<b>38</b>
<b>5.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).....</b>	<b>39</b>
<b>5.7 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) .....</b>	<b>39</b>
<b>6. VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>40</b>
<b>6.1 Reaktivní extruze vzorků polypropylenu (PPa a PPb) .....</b>	<b>40</b>
6.1.1 Stanovení objemového indexu toku taveniny (MVR) u vzorků PP .....	40
6.1.2 FTIR analýza vzorků PP .....	42
6.1.3 Posouzení chemické degradace vzorků PP DSC analýzou .....	45
<b>6.2 Zpracování vzorků polyethylenu (HDPE a LDPE).....</b>	<b>47</b>
6.2.1 Vliv peroxidů na tokové vlastnosti HDPE a LDPE při zpracování .....	47
6.2.2 Strukturní analýza vzorků PE pomocí FTIR .....	48
6.2.3 DSC analýza vzorků PE .....	50
<b>6.3 Radikálové modifikace vzorků polyethylentereftalátu (PET) při zpracování .....</b>	<b>52</b>
6.3.1 Změna tokových vlastností vzorků PET .....	52
6.3.2 Rozbor FTIR spekter vzorků PET.....	52
6.3.3 DSC analýza vzorků PET .....	54
<b>6.4 Reaktivní extruze vzorků polyamidu 6 (PA) .....</b>	<b>55</b>
6.4.1 Stanovení tokových vlastností u vzorků PA .....	55
6.4.2 FTIR spektrum vzorků PA .....	55
6.4.3 DSC analýza vzorků PA.....	56

<b>6.5 Zpracování vzorků polystyrenu (PS) .....</b>	<b>58</b>
6.5.1 Posouzení účinnosti peroxidů na odbourávání PS při zpracování .....	58
6.5.2 Strukturní analýza vzorků PS pomocí FTIR .....	58
<b>6.6 Reaktivní extruze vzorků polymethylmethakrylátu (PMMA) .....</b>	<b>59</b>
6.6.1 Stanovení MVR u vzorků PMMA .....	59
6.6.2 FTIR analýza vzorků PMMA .....	60
<b>6.7 Zpracování akrylonitrilbutadienstyrenu (ABS) v přítomnosti peroxidů .....</b>	<b>61</b>
6.7.1 Vliv peroxidů na tokové vlastnosti ABS při zpracování .....	61
6.7.2 FTIR analýza vzorků ABS .....	62
<b>7. ZÁVĚR.....</b>	<b>63</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>65</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK .....</b>	<b>70</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>73</b>
<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>75</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>77</b>
<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>78</b>



## 1. ÚVOD

Plasty jsou dnes téměř všudypřítomné a v mnohých případech nenahraditelné. V posledních letech se pouze v Evropě každoročně vyprodukuje okolo 60 milionů tun plastů, z čehož valná většina končí jako plastový odpad. Hlavním světovým zpracovatelem plastového odpadu byla po několik desetiletí Čína, která však od roku 2018 zakázala dovoz odpadních plastů a nabídla tak ostatním příležitost pro rozvoj recyklačního průmyslu [1].

Na třídících linkách se z plastového odpadu vybírají hlavně PET láhve, neboť jejich drť je na trhu poměrně ceněnou surovinou. Plastový odpad je z velké části tvořen obalovými materiály, které se nejčastěji vyrábějí z PE a PP. V současné době se zhruba polovina plastového odpadu zpracuje ve spalovnách, čímž je využit jeho energetický potenciál ke tvorbě tepla. Přibližně čtvrtina plastového odpadu se uloží na skládkách, nicméně cílem Evropské unie je do roku 2025 skládkování zcela omezit a nahradit jej převážně rozvíjející se recyklací. Technologie plnohodnotné recyklace plastového odpadu jsou však zatím ve fázi vývoje [1].

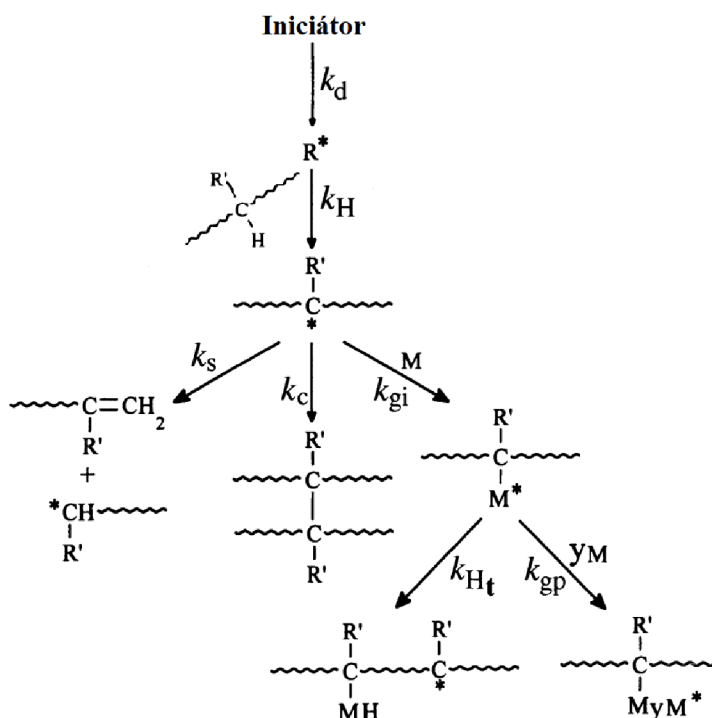
Pro zpracování plastového odpadu se objevují tendence využívat degradaci ke snížení viskozity, která je jedním z limitujících faktorů. Nekompatibilní směsi, kterými plastové odpady jsou, totiž mají vysokou viskozitu, kterou navíc ovlivňuje i přítomnost cizorodých nečistot, jenž se v materiálovém toku objevují (např. zbytky papírů atd.). Pro některé polymery (zejména pro PP) existují konvenční technologie zpracování, které se používají k výrobě vstřikovacích typů (MFR od 4 do 20 g/10 min). Tyto technologie jsou založeny na odbourávání polymerů, a to nejčastěji za použití organických peroxidů [2].

Cílem této práce je prozkoumat chování polymerů, které se vyskytují v plastovém odpadu, při jejich zpracování v přítomnosti zvolených peroxidů. Dále porovnat efektivitu mezi standardně používanými organickými peroxidy a levnými anorganickými peroxidy na proces zpracování vybraných polymerů. Tato studie by mohla přispět k vývoji technologie recyklace směšného polymerního odpadu, u které je jedním z hlavních cílů, aby se při zpracování řádově snížila viskozita a byla umožněna výroba recyklovaného materiálu.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Reakce polymer–radikál

Modifikační reakce polymerů probíhají nejčastěji radikálovým mechanismem ve třech krocích: iniciace, propagace a terminace. Rozklad iniciátoru ( $k_d$ ) generuje primární volné radikály ( $R^*$ ), které jsou velmi reaktivní. Když primární volný radikál atakuje polymer, tak dojde k abstrakci vodíku z nejjednodušší napadnutelného místa na polymerním řetězci a vytvoří se tím makroradikál ( $k_H$ ). V závislosti na struktuře makroradikálu probíhají další reakce třemi možnými způsoby (obr. 1). Jedná se o  $\beta$ -štěpení ( $k_s$ ), síťování ( $k_c$ ) a roubování ( $k_{gi}$ ). Jednotlivé dílčí kroky jsou detailněji popsány v kapitole 2.1.1–2.1.5. Radikálové reakce jsou ukončeny terminací, která je založena na principu bimolekulární kombinace radikálů [3].



Obr. 1 Obecné schéma radikálových modifikací polymeru [3]

#### 2.1.1 Rozklad iniciátoru

Rozklad iniciátoru je klíčovým krokem při reakcích probíhajících radikálovým mechanismem. Pro radikálové modifikace polymerů se jako iniciátory nejčastěji používají organické peroxidy, které poskytují při určité teplotě primární alkoxylové radikály homolytickým štěpením  $-O-O-$  vazby. Primární radikály jsou vysoce reaktivní částice, které obsahují nepárový elektron. Platí, že méně stabilní peroxidy poskytují stabilnější radikály. Primární radikály mohou být také generovány čistě termomechanickou dekompozicí polymeru během zpracování (alkylové radikály). Nicméně za standardních podmínek je jejich koncentrace a reaktivita tak malá, že je nelze použít jako zdroj primárních radikálů [3, 4].

Anorganické peroxidy (např.  $H_2O_2$ ,  $K_2S_2O_8$ ) mají oproti organickým peroxidům omezené použití, neboť jejich relativně vysoká reaktivita vyžaduje poměrně nízké teploty a jejich polární povaha způsobuje potíže s disperzí v hydrofobních médiích. Jejich výhodou je však dobrá dostupnost a nízká cena [3].

Pro nastavení a úpravu reologických vlastností polymeru je zapotřebí zohledňovat zpracovatelské podmínky, kterými je především teplota a čas. Na základě těchto dvou základních kritérií lze vybrat vhodný peroxidový iniciátor. Při výběru iniciátoru je zapotřebí vzít v úvahu také reakční podmínky, jeho reaktivitu a koncentraci. Mezi další důležité parametry, které ovlivňují výběr iniciátoru patří jeho poločas rozpadu ( $\tau_{1/2}$ ), chemická struktura (koncentrace aktivního kyslíku), schopnost primárních volných radikálů abstrahovat vodík z polymerního řetězce, vysoká účinnost, rozpustnost v tavenině, nízká toxicita a těkavost. Rovněž se bere ohled na stabilitu a reaktivitu sekundárních radikálů, které vznikají při nedokonalé reakci primárních radikálů s polymerním řetězcem. Sekundárními radikály mohou být např. různé alkylové radikály. Dalším produktem dekompozice primárních radikálů jsou nereaktivní těkavé složky [3, 5].

Během zpracování polymerů je důležité, aby se všechny použité peroxid rozložil na primární radikály již při průchodu komorou extrudéru. V opačném případě by docházelo ke zhoršení stability získaného polymeru díky zbytkům nerozloženého peroxidu [4].

Peroxid se může přidávat buď do násypky (může být už naimpregnován na povrchu polymerních částic), případně může být do extrudéru dávkován až v určité fázi zpracování. Extrudéry bývají často vybaveny dávkovači kapalin, což umožňuje dávkovat peroxid přímo do taveniny v určeném místě pro zajištění vhodné časové závislosti rozpadu peroxidu [6].

### 2.1.1.1 Poločas rozpadu

Poločas rozpadu iniciátoru je veličina vycházející z chemické kinetiky a je definována jako čas, kdy při dané teplotě klesne původní koncentrace iniciátoru na polovinu. Termický rozklad peroxidů probíhá podle kinetiky 1. řádu a jeho rychlost ( $v$ ) lze vypočítat podle rovnice 2.1.1:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c, \quad (2.1.1)$$

kde  $c$  je koncentrace peroxidu,  $t$  je čas a  $k$  je rychlostní konstanta rozpadu peroxidu. Z rovnice 2.1.1 vyplývá, že  $v$  je přímo úměrná  $c$  [7].

Poločas rozpadu ( $\tau_{1/2}$ ) peroxidu je dán rovnicí 2.1.2:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (2.1.2)$$

Je zřejmé, že  $\tau_{1/2}$  závisí pouze na velikosti  $k$ . Platí, že čím je  $k$  vyšší, tím je  $\tau_{1/2}$  kratší. Obě tyto veličiny kvantitativně charakterizují  $v$ , která je obecně funkcí všech látek vystupujících v reakci a teploty ( $T$ ). V rovnici 2.1.2 se však závislost na  $T$  neobjevuje. Vliv  $T$  na  $v$  je vyjádřen prostřednictvím  $k$ , která je dána Arrheniovou rovnicí 2.1.3:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (2.1.3)$$

kde  $A$  je frekvenční faktor (pravděpodobnost účinné srážky reagujících molekul),  $E_a$  je aktivační energie,  $R$  je molární plynová konstanta a  $T$  je termodynamická teplota. Kromě  $T$  je také  $\tau_{1/2}$  organického peroxidu závislý na tlaku ( $p$ ). S rostoucím  $p$  se totiž komplikuje růst „aktivačního objemu“, čímž se snižuje  $v$  a zvyšuje se  $\tau_{1/2}$  [3, 7].

Při vyšších koncentracích peroxidu mají na jeho dekompozici vliv také volné radikály vznikající ze samotného peroxidu, rozpouštědla nebo z dalších reaktivních látek, a proto se termický rozklad peroxidu řídí kinetikou 1. řádu pouze v případě velmi nízkých koncentrací. Popsaný jev je označován jako indukovaný rozklad [3].

Ve zpracovatelském klastru obecně platí, že doba reakce by měla odpovídat přibližně desetinásobku poločasu rozpadu peroxidu. Zbytková koncentrace peroxidu bude poté rovna  $1/2^{10}$  [6].

### 2.1.1.2 Vliv disociační energie na schopnost abstrakce vodíku z polymeru

Schopnost primárních radikálů abstrahovat vodík závisí především na struktuře organického peroxidu. Z disociační energie vazby mezi vodíkem a příslušným atomem lze určit reaktivitu (stabilitu) vzniklého radikálu. Platí, že čím nižší je disociační energie zmíněné vazby, tím snazší je abstrakce atomu vodíku z polymeru. Neboli, čím nižší je disociační energie vazby mezi vodíkem a příslušným atomem, tím nižší (vyšší) je reaktivita (stabilita) vzniklého radikálu. V tab. 1 jsou uvedeny disociační energie vazeb pro tvorbu různých radikálů podle typu prekurzoru [3].

**Tab. 1** Disociační energie vazeb pro tvorbu různých radikálů podle typu prekurzoru [3]

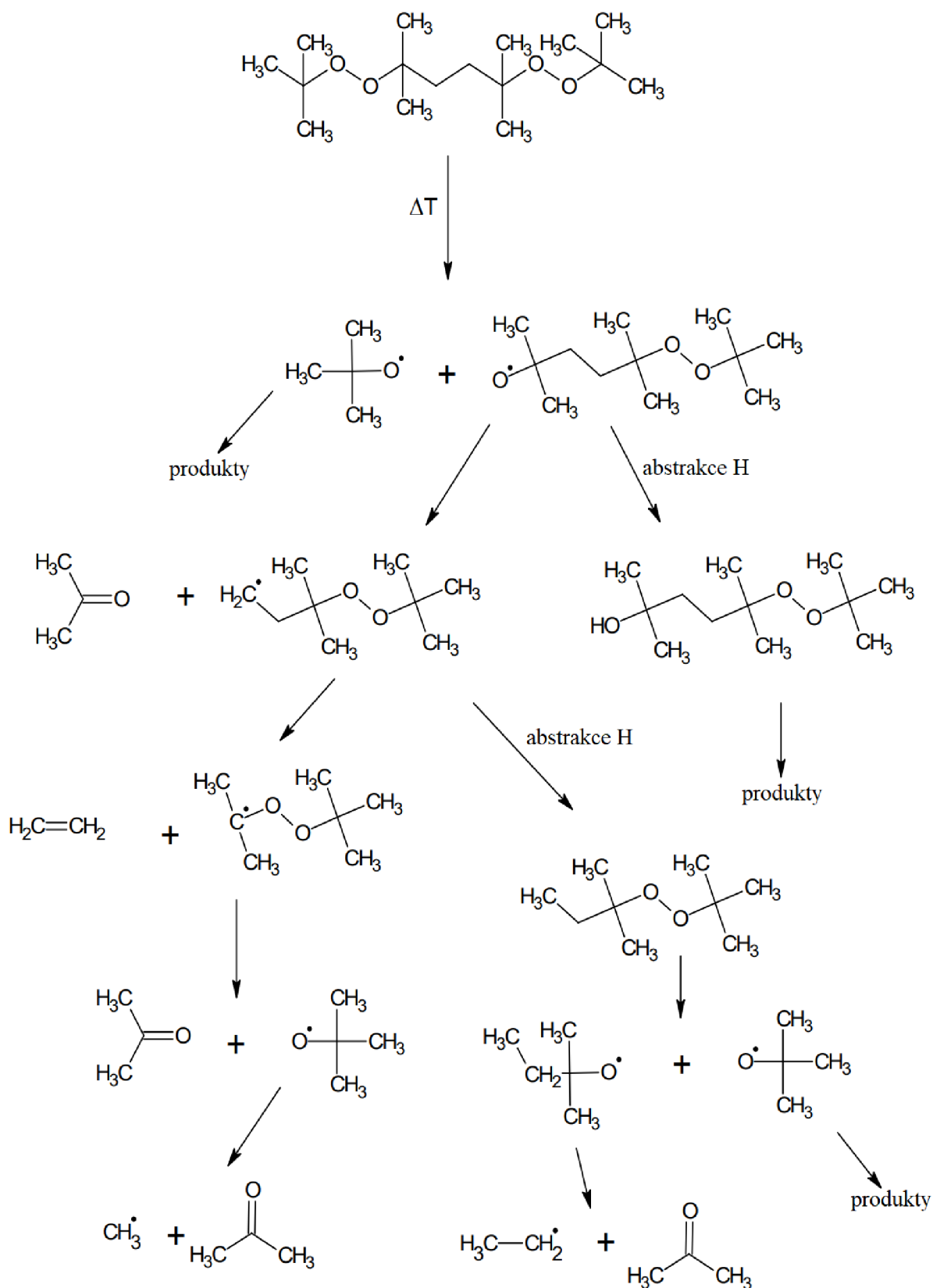
Prekurzor	Disociační energie vazby [kJ/mol]
(R) <sub>3</sub> C—H	404
(R) <sub>2</sub> CH—H	413
RCH <sub>2</sub> —H	423
CH <sub>3</sub> —H	439
RO—H	439
RCOO—H	444
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —H	469
HO—H	498

Z tab. 1 je patrné, že nejsnáze se atom vodíku abstrahuje ze struktury, která obsahuje terciární uhlík. Takto vzniklý radikál bude zároveň nejméně reaktivní (makroradikál PP). Vazba HO-H je nejstabilnější, a proto bude hydroxylový radikál (HO•) nejreaktivnějším radikálem. Methylové a alkoxylové radikály jsou považovány za schopné radikály abstrahovat atom vodíku z polymerního řetězce, a proto jsou vhodné pro modifikační reakce polymerů. Oproti tomu ethylové radikály nejsou vhodné pro abstrakci vodíku, neboť ochotněji atakují dvojné vazby a jsou tedy vhodnější pro polymeraci [3].

### 2.1.1.3 Mechanismy termického rozkladu vybraných organických peroxidů

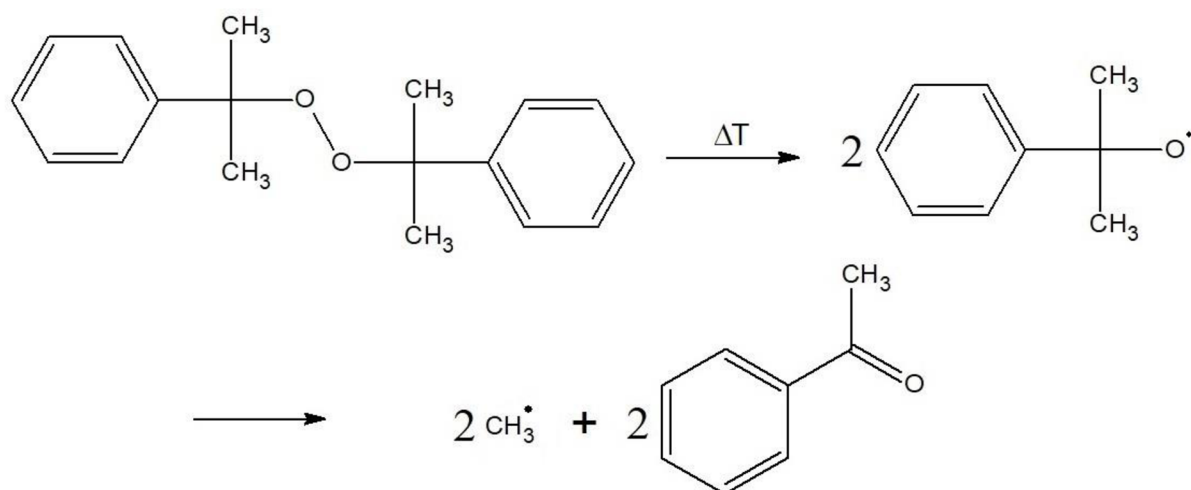
Mezi nejpoužívanější organické peroxidy pro radikálové modifikace polymerů patří 2,5-bis(terc-butylperoxo)-2,5-dimethylhexan (DTBPH) s obchodním názvem Luperox 101 a dikumylperoxid (DCP). Jejich mechanismy termické dekompozice jsou zobrazeny na obr. 2 a 3. Porovnáním obou mechanismů lze usoudit, že rozklad bis-peroxidu (Luperoxu 101) je oproti peroxidu s jednou peroxo skupinou (DCP), mnohem složitější. Dvě peroxo skupiny se totiž rozkládají nezávisle [3].





**Obr. 2** Mechanismus termické dekompozice Luperoxu 101 [8]

Při termické dekompozici Luperoxu 101 vznikají primární alkoxylové radikály, které podléhají dalšímu štěpení až na sekundární alkylové radikály. Vedlejšími produkty jsou organické těkavé látky jako je aceton, ethylen a terc-butanol [8].



**Obr. 3** Mechanismus termické dekompozice DCP [9]

Při rozkladu DCP vznikají primární kumyloxylové radikály. Pokud však kumyloxylové radikály nereagují s polymerem, dochází ke vzniku sekundárních methylových radikálů a acetofenonu [9].

### 2.1.2 Vznik makroradikálu

Na polymerním řetězci vzniká makroradikál (aktivní centrum) abstrakcí vodíku působením primárního volného radikálu. Vznik makroradikálu závisí na abstrakční schopnosti primárního volného radikálu a na typu atomu uhlíku v polymerním řetězci. Koncentrace makroradikálů je ovlivněna koncentrací a strukturou primárních radikálů. V tab. 2 je porovnána relativní reaktivita radikálů vůči sekundárnímu a terciárnímu typu atomu uhlíku v polymerním řetězci. Při abstrakci atomu vodíku jsou nejselektivnější terc-butoxylové radikály ( $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ ), a proto se nejčastěji používají peroxidy (např. Luperox 101), které jsou schopné generovat právě tyto radikály [3].

**Tab. 2** Relativní reaktivita radikálů vůči typu atomu uhlíku v polymerním řetězci [3]

Radikál	Terciární uhlík	Sekundární uhlík
$\text{CH}_3\cdot$ (kapalina, 110 °C)	46	4,3
$\text{CH}_3\text{O}\cdot$ (plyn, 250 °C)	27	8
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$	50	10

Struktura polymeru ovlivňuje jak rychlost vzniku makroradikálu, tak jeho reaktivitu (stabilitu). Z tab. 1 a 2 je patrné, že nejsnadněji vzniká makroradikál na terciárním uhlíku, který bude zároveň nejstabilnější. Tato skutečnost vysvětluje, proč u PP probíhá převážně  $\beta$ -štěpení řetězce a u PE síťování. Terciární makroradikály (PP) podléhají štěpení rychleji než sekundární makroradikály (PE), které jsou reaktivnější, a bude tedy ochotně docházet k jejich interakci za vzniku síťovaného produktu [9].

V závislosti na povaze a struktuře makroradikálu bude probíhat alternativně  $\beta$ -štěpení, síťování, nebo roubování. Diplomová práce se zabývá hlavně odbouráváním ( $\beta$ -štěpením) polymerů. Roubování se v experimentální části provádět nebude, a proto je zde popsáno pouze obecně. Síťování bude s největší pravděpodobností nastávat při zpracování PE.

### 2.1.3 $\beta$ -štěpení

V místě vzniku terciárního makroradikálu nebo v jeho sousedství dochází ke štěpení chemické vazby (obvykle vazby C-C), čímž dochází k rozdělení polymerního řetězce na dva menší fragmenty (nenasycený segment a sekundární radikál), což je označováno jako  $\beta$ -štěpení nebo degradace ( $k_s$  na obr. 1). Sekundární radikál může dále reagovat nebo podléhat terminaci.  $\beta$ -štěpení probíhá nejčastěji u polymerů, které ve své struktuře obsahují terciární uhlík (typické pro PP). Proces  $\beta$ -štěpení způsobuje snížení molární hmotnosti ( $M_n$ ) polymeru, a tedy i snížení viskozity, což umožňuje lepší zpracovatelnost. Dochází rovněž k zúžení distribuce molárních hmotností. Řízené degradace se komerčně využívá při výrobě CR-PP [3].

### 2.1.4 Síťování

Princip síťování spočívá v rekombinaci dvou makroradikálů za vzniku příčných vazeb mezi řetězci, které vytvářejí trojrozměrnou síť. Síťování způsobuje zvýšení viskozity a zhoršení zpracovatelnosti. Síťování se využívá nejčastěji u PE k výrobě polymerních filmů, kde je zapotřebí zlepšit pevnost v tahu a v tavenině [3].

### 2.1.5 Roubování

Reakcí makroradikálu s roubovanou látkou ( $k_{gi}$  na obr. 1) dochází ke vzniku rozvětveného makroradikálu (roubu), který může dále reagovat s dalšími molekulami roubované látky a vytvářet tak delší rouby ( $k_{gp}$  na obr. 1). Kromě toho může docházet i k přenosu atomu vodíku ze stejného nebo jiného řetězce, čímž je vytvořen nový makroradikál ( $k_{Ht}$  na obr. 1). Očekává se, že nově vzniklý makroradikál zopakuje popsany roubovací cyklus, čímž se získá více roubů, jejichž délka a četnost může být různá v závislosti na reaktivitě roubované látky a její schopnosti síťovat nebo homopolymerovat. Roubování je ukončeno terminací, která probíhá dvěma různými cestami, a to buďto kombinací nebo disproporcionací [3].

## 2.2 Radikálové odbourávání polypropylenu (PP)

Prvními technikami používané pro řízenou degradaci PP byly vytlačovací procesy využívající vysoké teploty, reakce s kyslíkem a vysoká smyková namáhání. Na počátku 60. let byly poprvé publikovány degradace PP za použití organických peroxidů cestou neoxidačního štěpení. Zmíněný princip tzv. post-polymerační (post-reaktorové) modifikace je komerčně často využíván, nicméně není vždy v silách výrobců uspokojit všechny zpracovatele a technologie. Výrobci proto musejí zpracovávat široké portfolio materiálů lišící se jednak stabilizací, tak i reologickými vlastnostmi [6, 10].

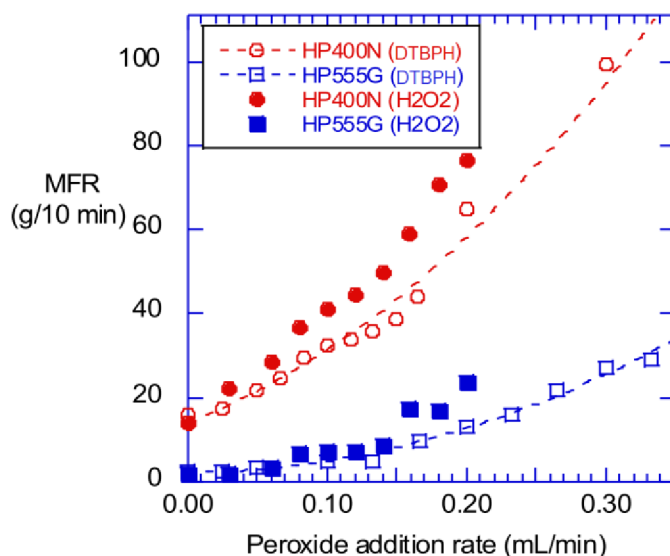
Pro peroxidy indukované odbourávání PP bylo provedeno nespočet komplexních studií včetně popisů obecných kinetických modelů degradace (studie Ryua a kol.), ve kterých lze účinnost iniciátoru definovat jako podíl primárních radikálů způsobující štěpení ku celkovému počtu generovaných primárních radikálů. Při peroxidy indukované degradaci PP však není nikdy dosaženo jejich teoretické maximální účinnosti. Stupeň  $\beta$ -štěpení řetězce je přímo úměrný použitému množství iniciátoru. V některých případech se však může účinnost iniciátoru snížit s rostoucí koncentrací. Účinnost iniciátoru je především ovlivněna jeho smísením s polymerní taveninou. Nehomogenní smísení způsobí ztrátu účinnosti iniciátoru a lokalizaci nadměrné degradace poskytující více fragmentů s nízkou molární hmotností [10, 11, 12].

Pabeninskas a kol. využili kinetický model odbourávání PP při jeho zpracování v jednošnekovém extrudéru, čímž dokázali významně vylepšit předpovědi experimentálně naměřených průměrných molárních hmotností a jejich distribuce. Reologické chování CR-PP bylo studováno Berzinem a kol. [13, 14].

Byly provedeny studie degradace PP i s jinými iniciátory, než jsou organické peroxidy. Jednalo se o 2,3-dimethyl-2,3-difenylbutan (DMDPB) a deriváty benzopinakolu, které však nevykazovaly vysokou reaktivitu (hodnota  $\tau_{1/2}$  DMDPB je přibližně 1 min při teplotě okolo 300 °C), a proto se v praxi nevyžívají [10].

Hlavní nevýhodou použití organických peroxidů při odbourávání PP je vznik organických těkavých látek (např. aceton, terc-butanol aj.). Moad a kol. použili k odbourávání PP vodný roztok peroxidu vodíku ( $H_2O_2$ ), který býval občas uváděn v seznamech různých patentů jakožto vhodný iniciátor při výrobě CR-PP, ačkoliv nebyl nikdy předtím použit. Vzhledem k nemísitelnosti vody a tavenin polyolefinů se zdá být použití vodného roztoku  $H_2O_2$  při reaktivním zpracování nepochopitelné. Nicméně zjevnou výhodou použití tohoto peroxidu je, že jedinými vedlejšími produkty při jeho dekompozici budou voda a kyslík. Při termickém rozkladu  $H_2O_2$  dále vznikají hydroxylové radikály ( $HO\bullet$ ) a hydroperoxylové radikály ( $HOO\bullet$ ). Zmíněná studie porovnává účinnost odbourávání PP pomocí vodného roztoku  $H_2O_2$  (Interox<sup>®</sup> ST-60) a DTBPH (Luperox 101). Výsledky ukázaly (obr. 4), že při stejném množství (objemu) je  $H_2O_2$  oproti Luperoxu 101 efektivnější asi o 20 %. Je tedy zřejmé, že  $H_2O_2$  je vhodným iniciátorem pro odbourávání PP. Použitím  $H_2O_2$  je možné získat CR-PP s podobnými vlastnostmi jako při použití Luperoxu 101, a navíc při jeho rozkladu nevznikají žádné organické těkavé látky. Důležité je však zmínit, že vodný roztok  $H_2O_2$  byl vstřikován do polymerní taveniny pod tlakem, zatímco Luperox 101 byl dávkován na granulát PP v násypce extrudéru [15].

Na obr. 4 je uvedena závislost hmotnostního indexu toku taveniny (MFR) na rychlosti přidávání obou peroxidů ze studie Moada a kol., která porovnává jejich efektivitu při odbourávání PP. HP400N a HP555G označují použité typy PP, které obsahují patentovaná aditiva [15].



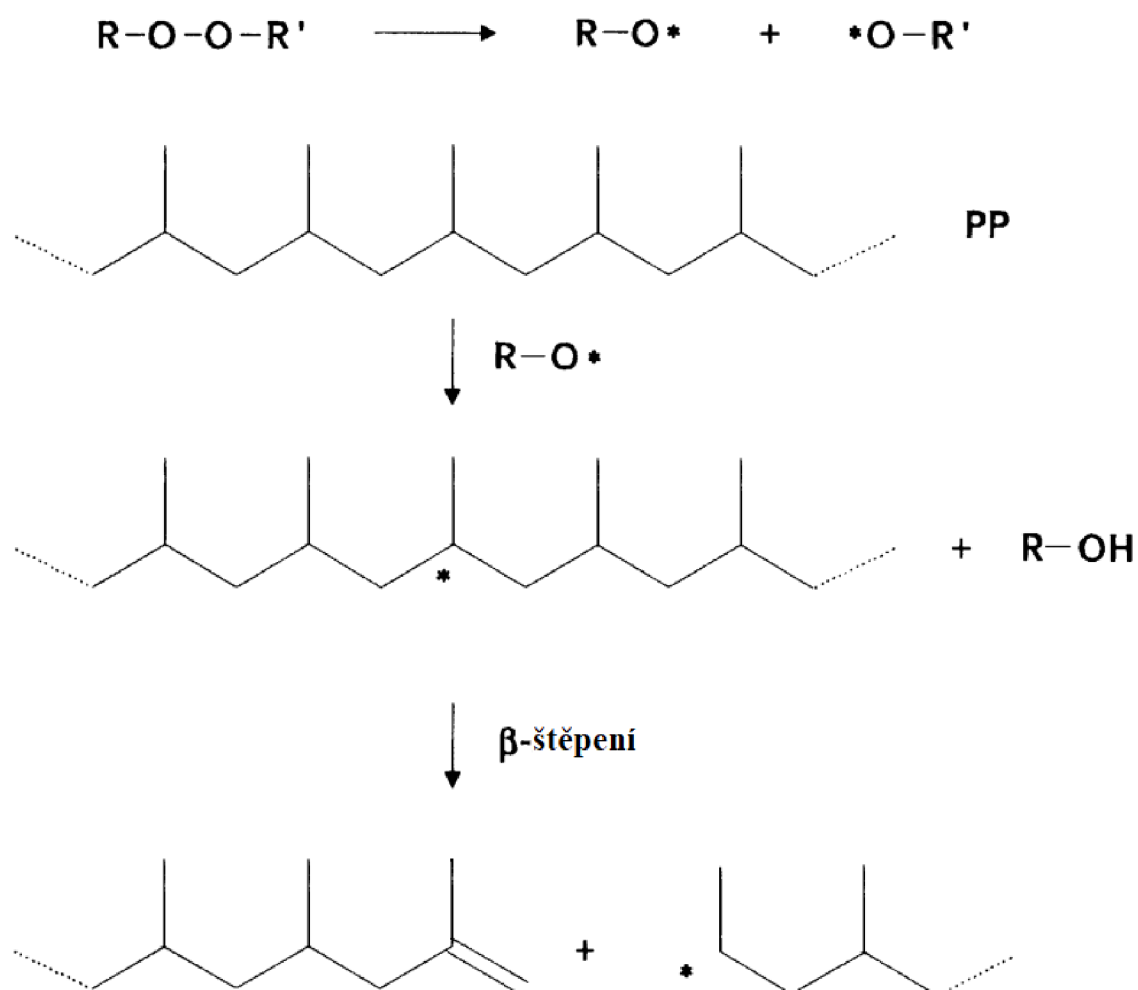
**Obr. 4** Závislost MFR dvou typů PP na rychlosti přidávání peroxidů (studie Moada a kol.) [15]

Azizi a kol. prováděli odbourávání PP iniciované DCP ve dvoušnekovém extrudéru. Zkoumali vliv iniciátoru, teploty a otáček šneku na mechanické, tepelné a reologické vlastnosti. Ukázalo se, že koncentrace iniciátoru byla nejvýznamnější proměnou. S rostoucí koncentrací DCP docházelo ke zvyšování MFR, snižovala se molární hmotnost ( $M_n$ ) a distribuce molárních hmotností se zužovala. Změna teploty ani rychlost otáčení šneku neměla zásadní vliv na sledované vlastnosti [2, 17].

Degradace PP iniciovaná peroxidy byla testována na různých zařízeních. Bylo zjištěno, že při stejné teplotě, množství peroxidu a době průchodu extrudérem byla největší míra degradace detekována při použití dvoušnekového extrudéru kvůli rychlému a efektivnímu tavení [6, 10].

### 2.2.1 Mechanismus odbourávání PP

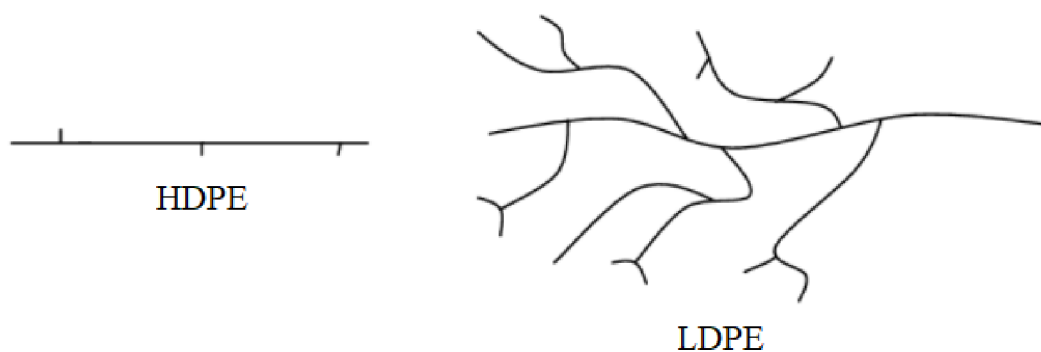
Při  $\beta$ -štěpení PP (obr. 5) se vytvářejí sekundární makroradikály a segmenty obsahující isopropylenovou skupinu. Rychlost odbourávání PP je snižována přítomností stabilizátorů, antioxidantů a dalších lapačů radikálů [10].



Obr. 5 Mechanismus odbourávání PP [10]

## 2.3 Radikálové reakce polyethylenu (PE)

Síťování pomocí organických peroxidů je využíváno již několik desetiletí. Peroxidy iniciované síťování závisí na typu a koncentraci peroxidu, zpracovatelských podmínkách, a molekulární struktuře PE. Obecně platí, že rozvětvený LDPE lze snadněji síťovat ve srovnání s lineárním HDPE. Na obr. 6 je vidět, že LDPE obsahuje více potencionálních míst, kde může docházet k síťování. Chemické síťování za použití organických peroxidů poskytuje oproti fyzikálnímu (např. UV zářením) vyšší stupeň zesíťení [17].

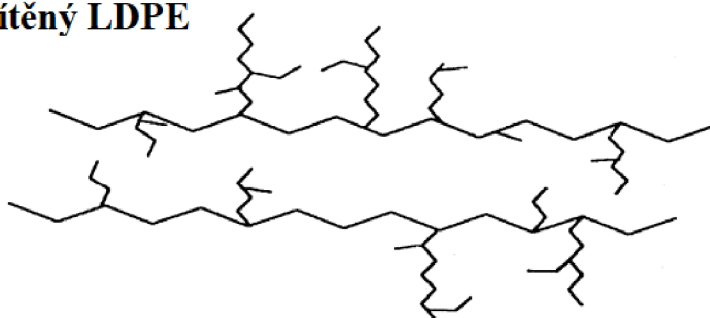


**Obr. 6** Struktura HDPE a LDPE [18]

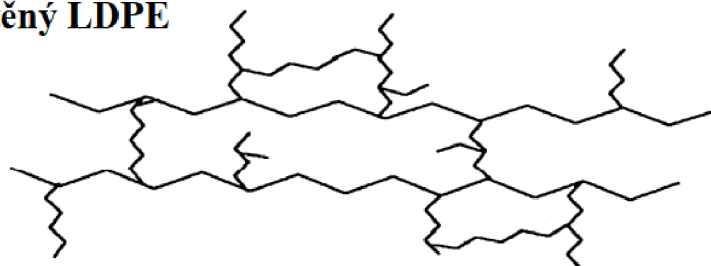
Studie Mosse a Zweifela ukazuje, že HDPE může během zpracování podléhat jak štěpení, tak síťování. V případě HDPE vyrobeném na katalyzátorech typu Ziegler–Natta dochází spíše ke štěpení, zatímco při použití katalyzátorů typu Philips dochází více k síťování. Za zvýšení molární hmotnosti ( $M_n$ ) jsou primárně zodpovědné vinylové skupiny [19].

Ambarasan a kol. testovali účinnost různých komerčně dostupných organických peroxidů (DCP, Luperox P, Luperox TBEC, Luperox 26 a Luperox 270) na proces síťování HDPE v tavenině. Zjistili, že z použitých organických peroxidů byl nejúčinnějším síťovacím činidlem DCP [20].

### Nezesíťěný LDPE



### Zesíťěný LDPE

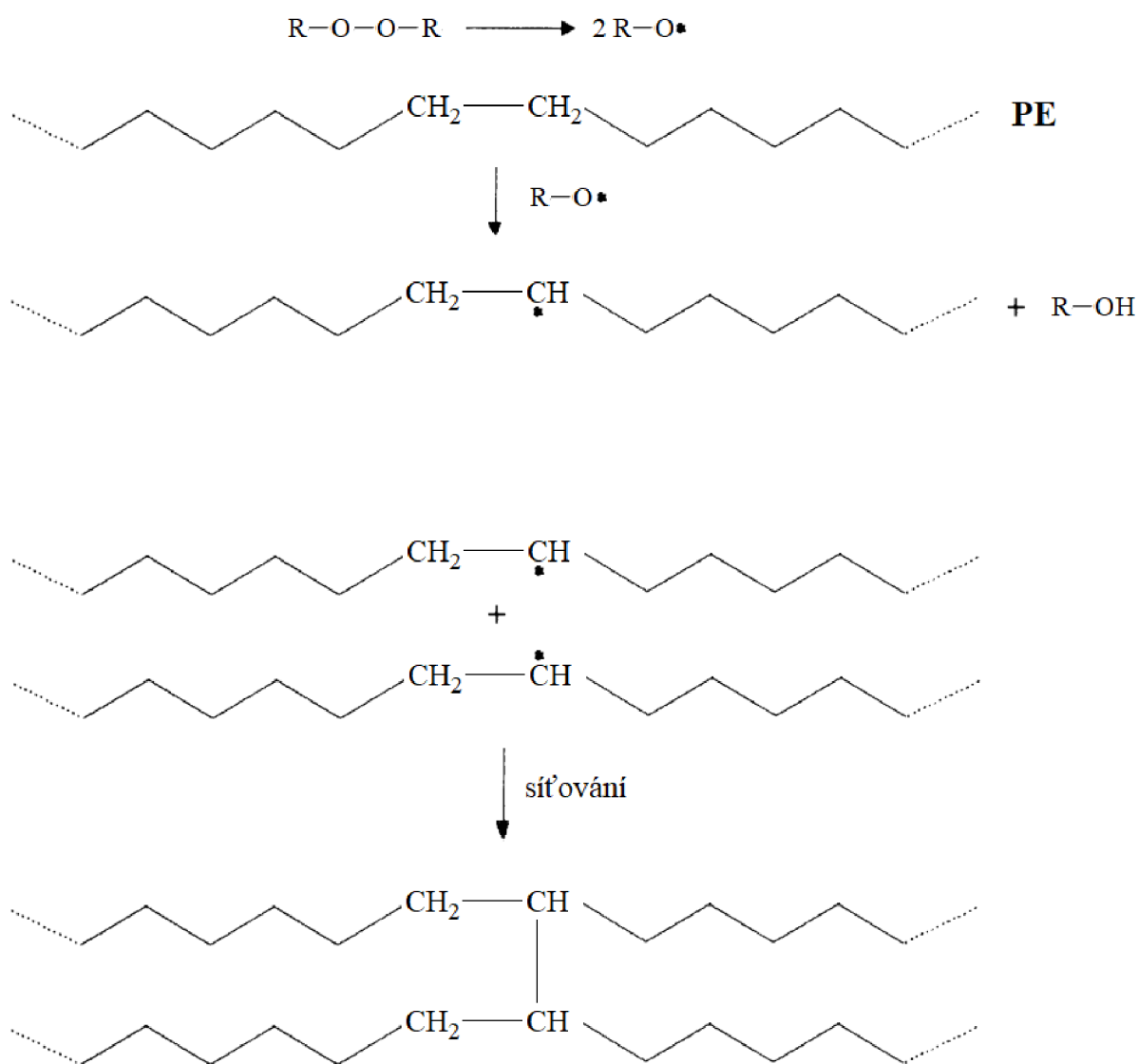


**Obr. 7** Struktura nezesíťěného a zesíťěného LDPE [17]

### 2.3.1 Mechanismus síťování PE

Na obr. 8 je naznačen průběh síťování PE při použití organického peroxidu. Volné radikály vzniklé dekompozicí organického peroxidu zajistí vznik aktivních center na polymerních řetězcích. Spojením těchto makroradikálů dochází ke vzniku příčných vazeb mezi makromolekulami a k zesílení polymeru [21].

V první fázi síťování, kdy je zaveden malý počet příčných vazeb, nejprve vzrůstá molární hmotnost polymeru ( $M_n$ ), aniž by vznikla trojrozměrná síť. Po dosažení určité koncentrace příčných vazeb se však začnou objevovat první známky trojrozměrné struktury a polymer se tak nachází ve svém bodu gelovatění, což se projevuje výraznou změnou vlastností, mezi které patří např. vyšší odolnost vůči chemikáliím, získání tvarové stálosti za vyšších teplot atd. Při jakékoliv vyšší koncentraci příčných vazeb se systém skládá ze dvou složek, kterými jsou gel (nerozpustný v jakémkoliv rozpouštědle) a sol (rozpustný a dá se vyextrahovat) [21].



Obr. 8 Mechanismus síťování PE [17]



## 2.4 Zpracování polyethyltereftalátu (PET)

Nárůst spotřeby PET je způsoben nahrazováním různých obalových materiálů. V roce 2010 vydala PET Resin Association studii, jejíž výsledky ukazují, že obaly z PET mají ve srovnání s obaly ze skla, kovů a jiných plastů menší environmentální dopad [22].

Využití PET recyklátu je však dobře známé (vlákna, pásy atd.). Ovšem pro řadu aplikací nemá dostatečnou molární hmotnost (např. pneumatikové kordy), a proto se zpracovává metodami jako jsou solid state polymerisation (SSP) a liquid state polymerisation (LSP), při kterých dochází k prodlužování řetězců. Princip těchto metod spočívá v dodatečné polykondenzaci PET v pevné fázi (SSP) nebo v tavenině (LSP) za současného působení vysoké teploty a nízkého tlaku [23].

Hlavní příčinou zhoršení fyzikálních a mechanických vlastností recyklovaného PET (rPET) je přítomnost kontaminantů (kyselina octová, PVC, voda, barviva, acetaldehyd atd.). Paci a La Mantia zjistili, že pouhých 100 ppm PVC výrazně snížilo molární hmotnost rPET. Obsah vlhkosti by měl být pod 0,02 hm. % [24].

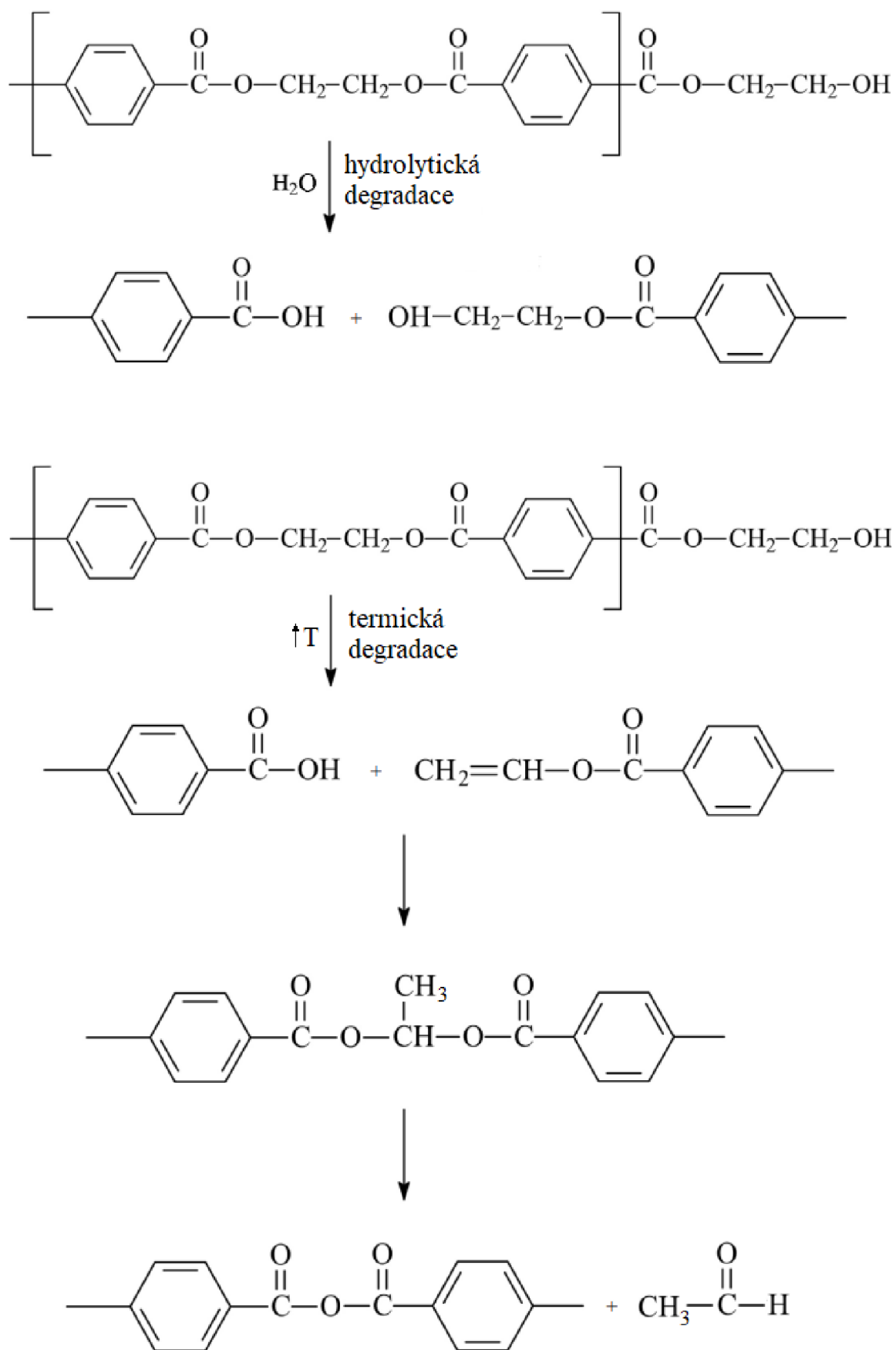
Procesy založené na snižování molární hmotnosti účinkem vybraných nízkomolekulárních látek jsou obecně označovány jako solvolýza. Na počátku 90. let vyvinula společnost DuPont recyklační technologii s označením Petretec (Polyester Regeneration Technology), která je založena na bázi methanolýzy (rozklad působením methanolu). Technologie Petretec umožňuje zpracovávat i znečištěný PET (maximálně 10 hm. % cizorodých látek) až na ethylenglykol a dimethyltereftalát, ze kterých lze opětovnou polykondenzací vyrobit nový PET. Lineární polyestery je dále možné rozkládat reesterifikací přebytkem příslušného diolu (glykolýza), čímž vznikají oligomerní produkty. Doposud však nebyly provedeny studie na odbourávání PET pomocí peroxidů, neboť současné technologie recyklace tohoto polymeru jsou dobře zvládnuté. Nicméně použití  $H_2O_2$ , který se mimo jiné rozkládá i na vodu, by mělo vést k efektivnější hydrolyze PET [25].

Inata a kol. zpracovávali PET na jednošnekovém extrudéru. Po třech po sobě jdoucích extruzích v přítomnosti kyslíku a nízkého tlaku došlo ke zgelovatění polymeru, což poukazuje na proces zesítnění [26].

### 2.4.1 Mechanismus hydrolytické a termické degradace PET

Za snížení molární hmotnosti ( $M_n$ ) během zpracování taveniny PET je odpovědná hydrolytická a termická degradace. Makromolekuly PET jsou při pokojové teplotě vůči hydrolytické degradaci stabilní, nicméně nad teplotou skelného přechodu ( $T_g = 70-80\text{ °C}$ ) se esterové vazby stávají citlivými k napadení vodou. Při teplotě zpracování (cca.  $280\text{ °C}$ ) dochází k hydrolyze esterových vazeb za vzniku segmentů s karboxylovými a hydroxyesterovými koncovými skupinami. Vlivem termické degradace vznikají i segmenty s vinylesterovými skupinami na koncích řetězců. Vedlejším produktem termické degradace je acetaldehyd, který je nejvíce sledovanou nečistotou v PET lahvích. Mechanismus hydrolytické a termické degradace PET je uveden na obr. 9. Dále může docházet i ke vzniku cyklických oligomerních sloučenin. Zvyšující se obsah karboxylových skupin způsobuje snížení tepelné stability PET [24].





**Obr. 9** Mechanismus hydrolytické a termické degradace PET [24]

## 2.5 Zpracování polyamidů (PA)

Rozvíjející se technologie 3D tisku využívají pro výrobu funkčních a technických dílů PA díky jejich výhodným termomechanickým vlastnostem a způsobu zpracovatelnosti. Světová poptávka po PA proto rok od roku stoupá [27].

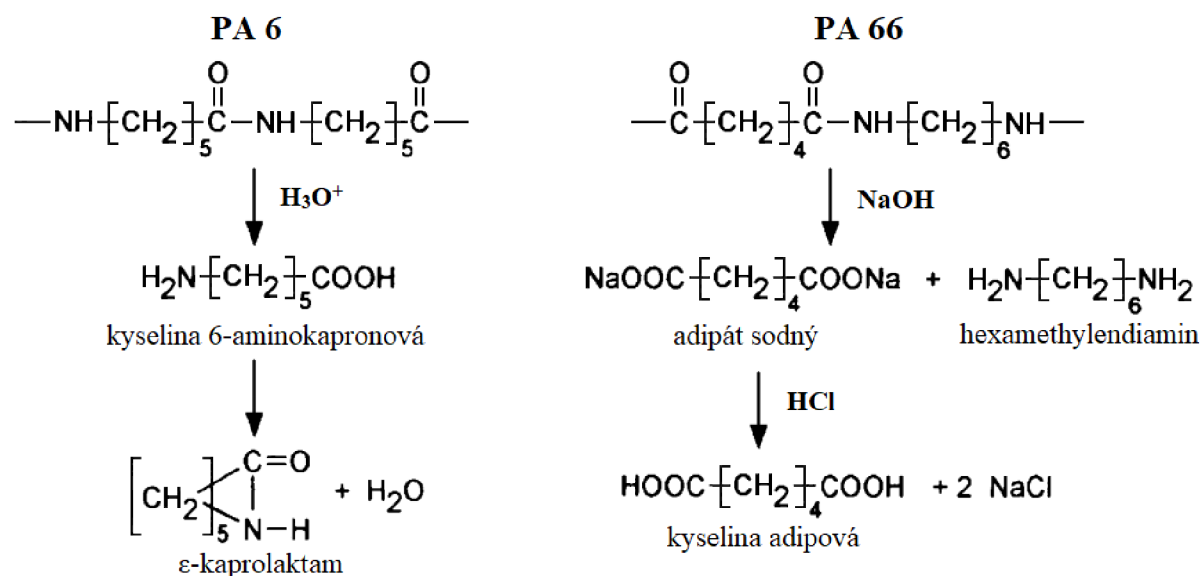
Shimasakim a kol. zkoumali termickou degradaci PA 6. K téměř úplnému odpaření tohoto polymeru došlo v teplotním rozmezí 360–450 °C. Hlavním produktem byl ε-kaprolaktam (až 50 hm. %). Dále bylo detekováno významné množství cyklohexanonu, kyseliny propionové, N-vinyl-2-pyrrolidinu, nitrilu a amoniaku [27].

Chemická recyklace PA spočívá v reakci s různými rozkladnými činidly (voda, amoniak, ethylenglykol atd.). Nejrozšířenější metodou chemické recyklace PA je hydrolýza, kterou lze provádět za neutrálních, kyselých nebo bazických podmínek. Kyselá hydrolýza se používá hlavně pro odpady z PA 6, neboť získaný monomer (ε-kaprolaktam) je při těchto podmínkách čistší. V případě PA 66 je naopak preferována bazická hydrolýza. Hydrolýza je ovlivněna počtem polárních amidových skupin v hlavním řetězci. Platí, že čím větší je poměr amidových skupin ku -CH<sub>2</sub>- skupinám, tím vyšší je i absorpce vody daným PA (např. PA 610 má tento poměr 1 : 7, zatímco PA 6 má 1 : 5 a je tedy hydrolyticky méně stabilní) [28].

Pradeepa a kol. studovali tepelné a mechanické vlastnosti směsí PA 6/PVOH bez přídavku a s přídavkem peroxidů (DCP a TBCP). Zjistili, že peroxidy neměly na tepelnou stabilitu směsí významný vliv. Nicméně jejich mechanické vlastnosti se s přidáním peroxidů zlepšily, protože došlo k vytvoření zesítené struktury (snížil se index toku taveniny) [29].

### 2.5.1 Mechanismus hydrolytické degradace PA

Mechanismus kyselé hydrolýzy PA 6 a bazické hydrolýzy PA 66 je uveden na obr. 10. Při kyselé hydrolýze PA 6 vzniká kyselina 6-aminokapronová, která se dále dehydratací transformuje na ε-kaprolaktam. Při bazické hydrolýze PA 66 dochází k depolymeraci reakcí s NaOH za vzniku hexamethyldiaminu a adipátu sodného, který se po okyselení HCl převede na kyselinu adipovou [28].



Obr. 10 Mechanismus kyselé hydrolýzy PA 6 a bazické hydrolýzy PA 66 [28]

## 2.6 Zpracování polystyrenu (PS)

Polystyrenové plasty tvoří významnou část průmyslového a domácího odpadu. Recyklaci PS lze provádět mechanickými, chemickými a termickými metodami. Stejně jako v případě PP obsahuje PS ve své struktuře terciární uhlíky, a proto při jeho degradaci bude docházet k  $\beta$ -štěpení [30].

Při zpracování PS se převážně uplatňuje termická depolymerace, která v tomto případě začíná od konců řetězců. Výsledky většiny studií na termickou degradaci PS potvrzují, že hlavním získaným produktem je výchozí monomer, nicméně dochází i ke vzniku oligomerů, což platí pro degradaci při nízkých i vysokých teplotách. Vedlejší produkty, jako je např. toluen, ethylbenzen a  $\alpha$ -methylstyren, jsou vytvářeny intramolekulárními přenosy vodíku. Termický rozklad PS na těkavé produkty začíná při teplotách okolo 350 °C [30].

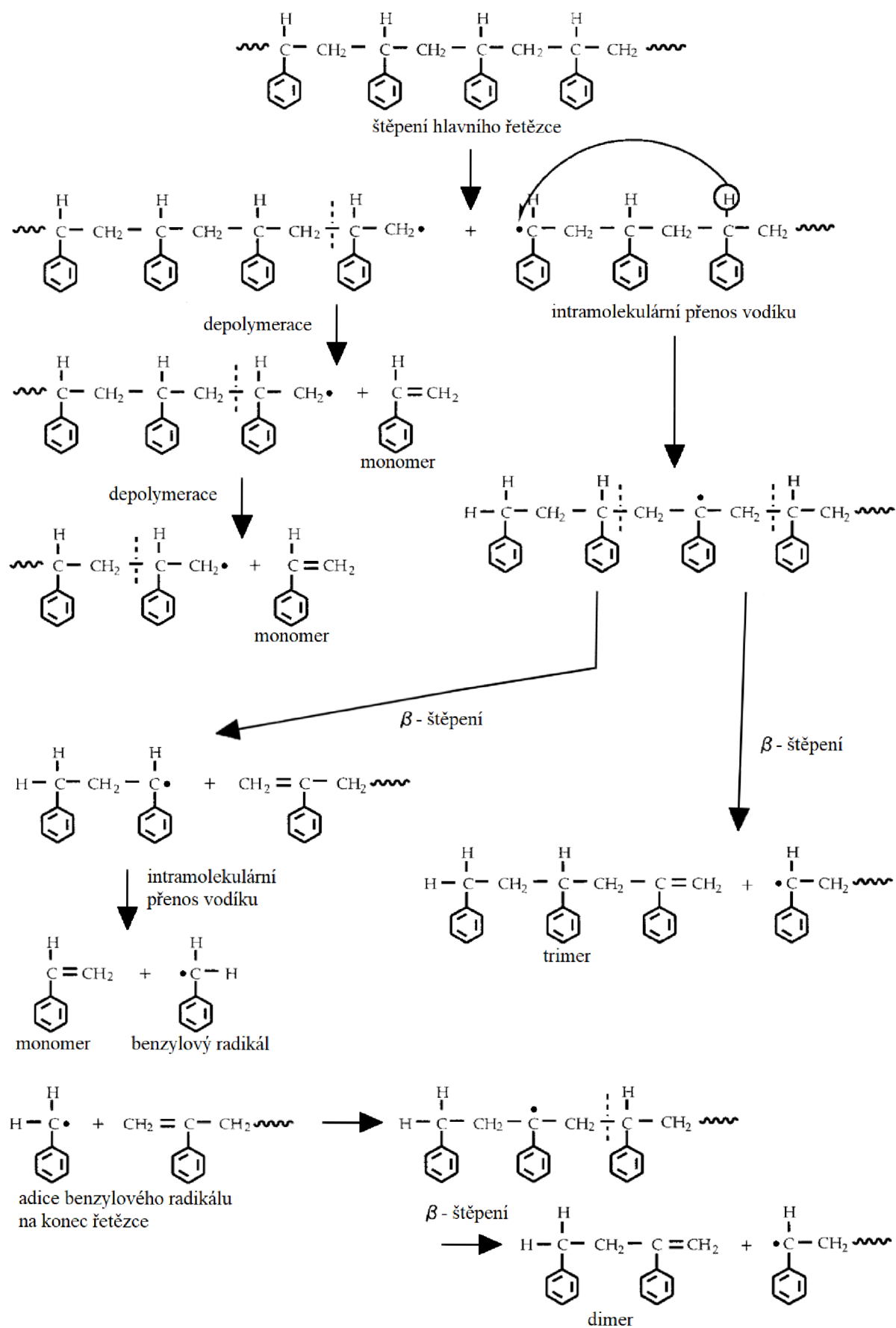
Mezi další atraktivní procesy chemické recyklace PS patří katalyzovaná termická depolymerace. Ukei a kol. prováděli depolymeraci PS katalyzovanou kyselinotvornými a zásadotvornými oxidy. Zjistili, že účinnějšími katalyzátory jsou zásadotvorné oxidy. Při použití BaO a teplotě 350 °C bylo zhruba 90 hm. % PS odbouráno na styren. Dále se používají např. katalyzátory na bázi železa. Ke a kol. testovali degradaci PS v benzenu, toluenu a xylynu při teplotě 310–370 °C a tlaku 6 MPa. Nejvyšší výtěžek styrenu (cca. 77 hm. %) zaznamenali při použití toluenu [31].

Vysokých výtěžků výchozího monomeru lze také dosáhnout při pyrolýze. Ericsson uvedl, že degradace PS v komerčním pyrolyzátoru vede k výtěžkům styrenu nad 60 hm. %. Nejvyšší výtěžek styrenu (okolo 85 hm. %) byl dosažen při teplotě 600 °C. Během pyrolýzy však bylo detekováno na rozdíl od degradace PS při nízkých teplotách významné množství benzenu [30].

Xue a kol. použili při termickém rozkladu EPS s  $\alpha$ -methylstyrenem (přenosové činidlo) organické peroxidy. Výsledky ukázaly, že přídavek DCP vedl k účinné depolymeraci EPS již při 140 °C (původně 200 °C). Druhým organickým peroxidem byl di-terc-butylperoxid, který však na rozklad EPS neměl téměř žádný vliv [32].

### 2.6.1 Mechanismus termické degradace PS

Na obr. 11 je uveden jeden z možných mechanismů termické degradace PS. Během pyrolýzy při vysokých teplotách nejprve dochází ke štěpení hlavního řetězce. Následuje depolymerace od konců řetězců, při které vznikají molekuly monomeru. Dále dochází i k  $\beta$ -štěpení, které má za následek vznik oligomerů [33].



Obr. 11 Mechanismus termické degradace PS [33]

## 2.7 Zpracování polymethylmethakrylátu (PMMA)

Výrobky z blokového PMMA se nejčastěji zpracovávají řezáním, broušením, frézováním, soustružením atd. Při těchto technologiích vzniká poměrně velké množství odpadu, které je z důvodu vysoké molární hmotnosti ( $M_n$ ) blokového PMMA obtížné fyzikálně recyklovat. Nicméně pro technologii vstřikování se používají typy s nižší  $M_n$ , u kterých je fyzikální recyklace možná. Nejčastěji se však PMMA recykluje chemickou cestou, a to termickou depolymerací [34].

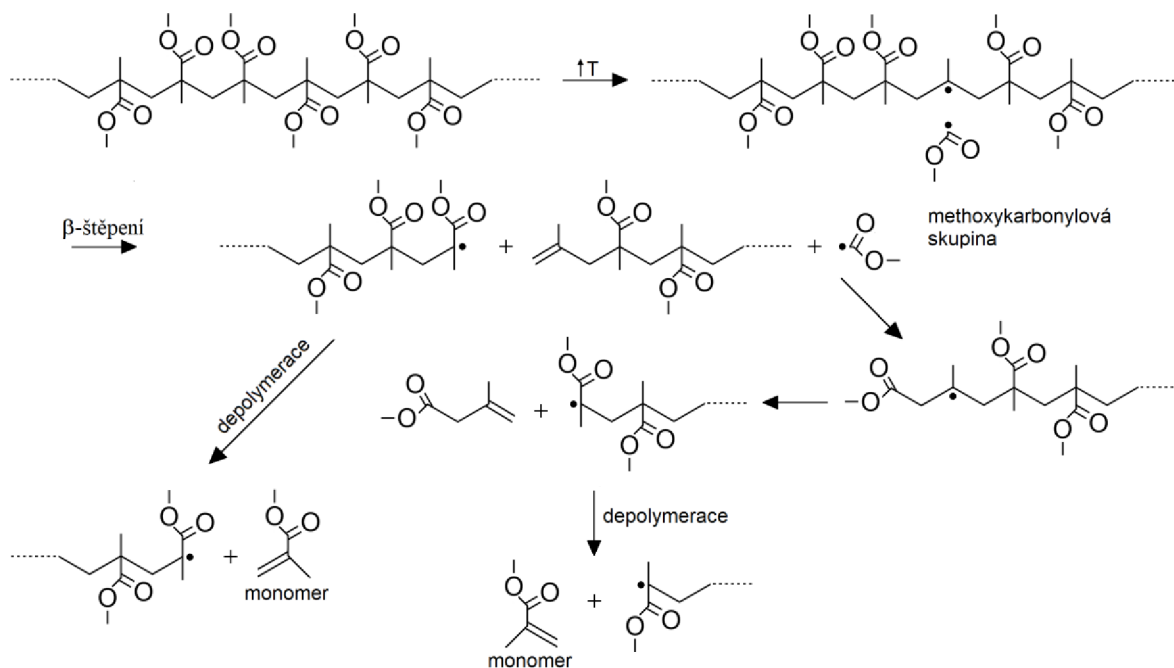
Kaminsky a Franck dospěli k závěru, že při termické depolymeraci PMMA ve fluidním loži při teplotě okolo 450 °C lze získat monomer s výtěžkem nad 97 hm. %. Při vyšších teplotách (590 °C) se však výtěžek monomeru drasticky snižuje v důsledku tvorby vedlejších produktů, jako je methylnakrylát, methylnisobutyrát, methanol atd. [35, 36].

Popescu a kol. termicky depolymerovali nově vyrobený a 20 let starý PMMA. Získané monomery použili k přípravě vzorků, u kterých sledovali optické a mechanické vlastnosti. Vzorky z čerstvě vyrobeného PMMA byly transparentní, zatímco vzorky z 20 let starého PMMA byly zakalené vlivem nečistot, které navíc zpomalovaly polymeraci. Nicméně se ukázalo, že nečistoty způsobily zvýšení pevnosti v tlaku [37].

Madras a Karmore prováděli oxidační degradaci PMMA v chlorbenzenu v teplotním rozsahu 50–100 °C při různých koncentracích DBP. Zjistili, že na rozdíl od termické depolymerace probíhající od konců řetězců docházelo k náhodnému štěpení hlavního řetězce [38].

### 2.7.1 Mechanismus termické depolymerace PMMA

Manring navrhl na základě svých předchozích studií mechanismus termické depolymerace PMMA (obr. 12), která je zahájena odštěpením boční methoxykarbonylové skupiny. Následuje  $\beta$ -štěpení hlavního řetězce, které dále vede k samotné depolymeraci od konců řetězců až na molekuly monomeru [39].



Obr. 12 Mechanismus termické depolymerace PMMA dle Manringa [39]

## 2.8 Zpracování akrylonitrilbutadienstyrenu (ABS)

Vlastnosti terpolymeru ABS lze pro každou aplikaci nastavit na míru, což je důvodem pro jeho rozsáhlé využití. Boldizar a Möller podrobili ABS šesti kombinovaným cyklům sestávajících se z extruze a termooxidačního stárnutí. Zjistili, že k významnému zvýšení objemového indexu toku taveniny (MVR) došlo až po čtvrtém kombinovaném cyklu. Jedním z možných vysvětlení je, že se naroubovaný butadienový kaučuk (BR) postupně odštěpoval od styrenakrylonitrilu (SAN). Blom a kol. pomocí DSC analýzy zjistili, že po několika zpracováních dochází u BR fáze k mírnému zvýšení  $T_g$  v důsledku síťovacích reakcí [40, 41].

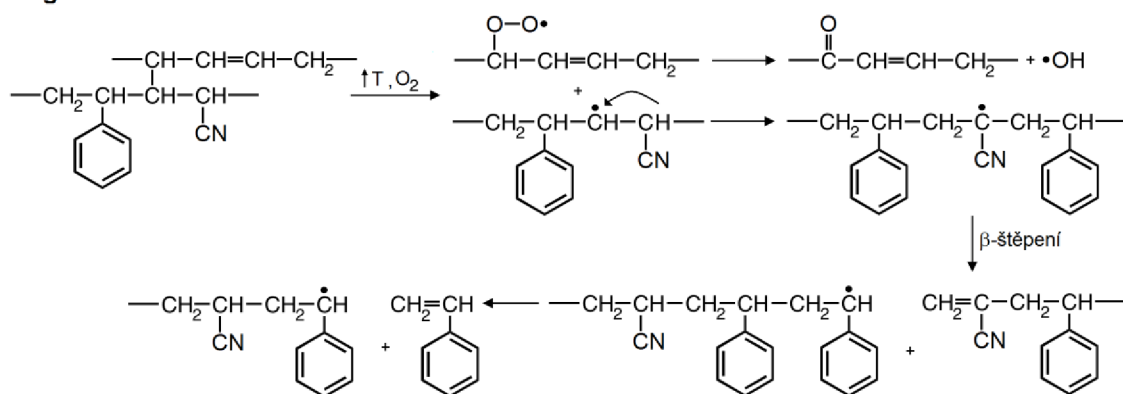
Luna a kol. prováděli roubování ABS pomocí maleinanhydridu (MA) za použití DCP. Se zvyšující se koncentrací DCP docházelo i ke zvyšování hmotnostního indexu toku taveniny (MFR), z čehož lze usoudit, že štěpení řetězců převládalo nad síťováním BR fáze [42].

Loan studoval účinnost DCP na proces síťování v nenasycených syntetických kaučucích. V případě akrylonitrilbutadienového kaučuku (NBR) byla účinnost peroxidu na zesíťení nízká, pravděpodobně kvůli nitrilové skupině odvádějící elektrony. Nicméně Loan usuzoval, že síťování NBR je způsobeno abstrakcí vodíku alkoxylovými radikály. Valentín a kol. došli ke stejnému závěru [43, 44].

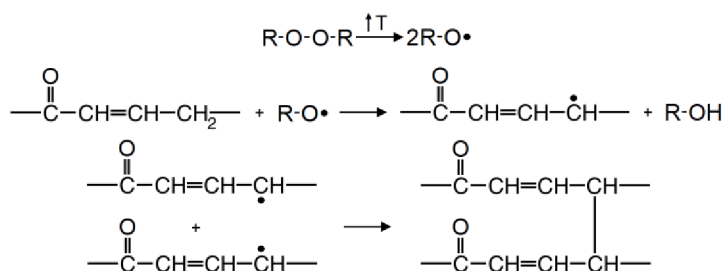
### 2.8.1 Mechanismus degradace ABS

Na základě výsledků výše uvedených studií byl navržen mechanismus degradace ABS při reaktivní extruzi za použití peroxidů (obr. 13). V prvním kroku degradace ABS dochází k odštěpení BR fáze, která podléhá termooxidaci za vzniku ketonu. Ve fázi SAN probíhá  $\beta$ -štěpení, které dále vede k depolymeraci. Síťování BR fáze nastává po abstrakci vodíků alkoxylovými radikály.

#### Degradace ABS



#### Síťování BR fáze



**Obr. 13** Navržený mechanismus degradace ABS a případného síťování BR fáze [45]



## 2.9 Vícesložková polymerní směs modifikovaná peroxidy

Fellahi a kol. zlepšili napětí při přetržení a rázovou houževnatost směsného plastového odpadu jednoduchým zpracováním v přítomnosti dialkylperoxidu. Domnívali se, že tato zlepšení by mohla být způsobena tvorbou kopolymerů působících jako kompatibilizační činidla, která snižují mezifázovou adhezi na fázových rozhraních. Mohla by však také souviset s upraveným reologickým chováním složek ve směsi reagující s peroxidem [46].

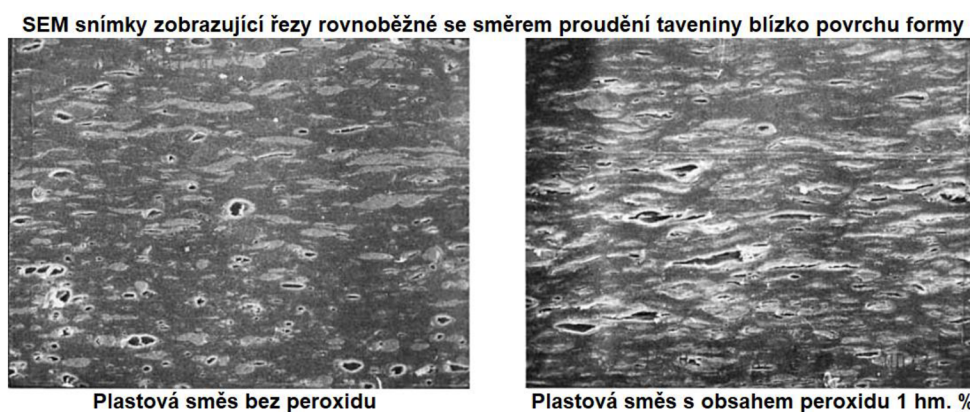
Vivier a Xanthos provedli v roce 1994 studii, kdy v korotujícím dvoušnekovém extrudéru smíchali 7 plastů v poměru, který odpovídal složení plastového odpadu (tab. 3). Ke směsi plastů přidávali organický peroxid Luperox 101 v různých koncentracích (0; 0,5; 1; 1,5 a 2 hm. %) a aplikovali různé teplotní režimy (200–220 °C). Pro analýzu mechanických vlastností byly jednotlivé vzorky granulátů zpracovány technologií vstřikování. Je však nutné podotknout, že složení plastového odpadu se od roku 1994 výrazně změnilo [46].

**Tab. 3** Složení plastové směsi (studie Viviera a Xanthose) [46]

Polymer	MFR [g/10 min]	Obsah ve směsi [hm. %]
LDPE	35,0	45,0
HDPE	0,7	15,0
PVC	0,7	15,0
PS	8,5	7,5
HIPS	3,0	7,5
PP	4,0	5,0
PET	1,2	5,0

Množství peroxidu a teplota taveniny drasticky ovlivnily vzhled vytlačované struny, což bylo pravděpodobně způsobeno degradací. Nejvyšší zlepšení mechanických vlastností (rázová houževnatost, pevnost a tažnost) bylo dosaženo u modifikovaných vzorků s obsahem peroxidu 1 hm. %. Dále bylo pozorováno významné zvýšení viskozity u PE složek v důsledku síťování, zatímco u PP složky bylo zaznamenáno značné snížení viskozity vlivem  $\beta$ -štěpení [46].

Na obr. 14 je uvedeno porovnání SEM snímků plastové směsi bez peroxidu a s obsahem peroxidu 1 hm. %, které zobrazují řezy rovnoběžné se směrem proudění taveniny blízko povrchu formy. Vzorek modifikovaný peroxidem obsahoval vyšší počet podlouhlých částic, což poukazuje na účinnější vyztužení, a tedy i na lepší mechanické vlastnosti ve srovnání se vzorkem bez přídavku peroxidu [46].



**Obr. 14** SEM snímky plastové směsi bez peroxidu a s obsahem peroxidu 1 hm. % [46]

### 3. MOTIVACE

Hlavní motivací pro diplomovou práci bylo otestovat chování několika polymerů, které se nejčastěji vyskytují v plastovém odpadu, v přítomnosti vybraných peroxidů při zpracování reaktivní extruzí.

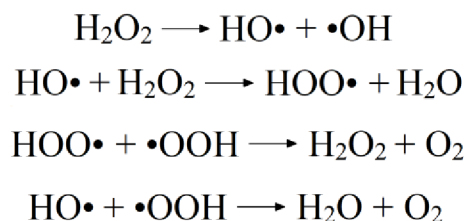
Pro řízenou degradaci polymerů (zejména pro PP) se díky vysoké účinnosti používají organické peroxidy. Nicméně při termickém rozkladu organických peroxidů vznikají jako vedlejší produkty organické těkavé látky (např. aceton, terc-butanol atd.). Proto je snahou nalézt jiný účinný iniciátor, při jehož rozkladu by nevznikaly vedlejší látky tohoto typu (VOC).

Moad. a kol. použili pro řízenou degradaci PP anorganický  $\text{H}_2\text{O}_2$ , jehož vedlejším produktem rozkladu je voda a kyslík. Výsledky této studie ukázaly, že  $\text{H}_2\text{O}_2$  vykazuje oproti stejnému množství organického peroxidu Luperoxu 101 zhruba o 20 % vyšší účinnost na proces odbourávání PP [15].

Na základě závěrů zmíněné studie byly navrženy experimenty, které spočívají ve zpracování dvou typů PP, HDPE, LDPE, PET, PS, PA, ABS a PMMA reaktivní extruzí v přítomnosti  $\text{H}_2\text{O}_2$  a Luperoxu 101. Na jednom typu PP bude otestován i vliv dalších peroxidů, kterými budou organický DCP a anorganický  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Účinnost jednotlivých peroxidů na radikálové modifikace vybraných polymerů při jejich zpracování bude následně studována pomocí metod reologické (MFI), strukturní (FTIR) a termické (DSC) analýzy.

#### 3.1 Mechanismus termického rozkladu $\text{H}_2\text{O}_2$ při reaktivní extruzi

Prvním krokem termického rozkladu  $\text{H}_2\text{O}_2$  je tvorba hydroxylových radikálů ( $\text{HO}\cdot$ ), které dále mohou reagovat s  $\text{H}_2\text{O}_2$  za vzniku hydroperoxylových radikálů ( $\text{HOO}\cdot$ ). Vzájemnými reakcemi  $\text{HO}\cdot$  a  $\text{HOO}\cdot$  radikálů vzniká voda a kyslík. Možný mechanismus termického rozkladu  $\text{H}_2\text{O}_2$  při reaktivní extruzi je uveden na obr. 15 [47].



Obr. 15 Mechanismus termického rozkladu  $\text{H}_2\text{O}_2$  při reaktivní extruzi [47]

#### 3.2 Příklad radikálových reakcí PP při zpracování v přítomnosti $\text{H}_2\text{O}_2$

Při termickém rozkladu  $\text{H}_2\text{O}_2$  tedy vznikají  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{HOO}\cdot$ , voda a kyslík. Je možné předpokládat, že se při zpracování PP v přítomnosti  $\text{H}_2\text{O}_2$  bude uplatňovat mechanismus termooxidační degradace. Významné budou i reakce s  $\text{HO}\cdot$ , které mají velice malý objem a lze očekávat jejich snadnou difúzi materiálem a vysokou reaktivitu [48].

Na obr. 16 je uveden příklad radikálových reakcí PP, které mohou nastávat při jeho zpracování v přítomnosti  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Při iniciačních reakcích dochází ke vzniku makroradikálů (alkylových radikálů  $\text{P}\cdot$ ) a to nejčastěji abstrakcí vodíků z terciárních uhlíků. Iniciece je zpravidla nejpomalejším krokem degradace PP, a proto je její kinetika dána právě iniciací [48].



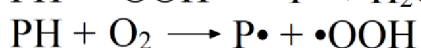
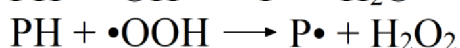
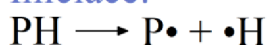
Propagační reakce, které patří mezi nejrychlejší fáze odbourávání PP, jsou v podstatě reakce autokatalyzované oxidace za vzniku hydroperoxidů (POOH). Obecně platí, že rychlost propagace závisí na pevnosti C-H vazby v polymeru [48].

Reakce degenerovaného větvení nastávají po propagační fázi a dochází při nich ke štěpení slabých -O-O- vazeb v POOH za vzniku alkoxylových radikálů (PO•) a hydroxylových radikálů (HO•). Mezi reakce degenerovaného větvení se dále řadí unimolekulární a bimolekulární rozklad POOH [48].

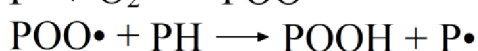
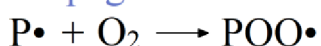
Terminační reakce spočívají v kombinaci radikálů a jsou energeticky méně náročné ve srovnání s iniciačními reakcemi. Při terminačních reakcích může docházet ke vzniku hydroxysloučenin, různých peroxidů, které se však mohou rozkládat vlivem přítomnosti termicky labilních -O-O- vazeb. Dále mohou kombinovat dva alkyperoxylové radikály (POO•) za vzniku nereaktivních produktů a kyslíku. Na obr. 16 se neuvažují kombinace alkylových radikálů (P•), ke kterým by teoreticky u PP také mohlo docházet. Rekombinační reakce se však hojně uplatňují při síťování PE [48].

Plastové materiály bývají aditivovány různými stabilizátory, jejichž přítomnost ovlivňuje radikálové reakce, a proto je zapotřebí tyto látky zohlednit. Na obr. 16 jsou uvedeny reakce primárních antioxidantů (AH) s P• a POO•, které probíhají donorovým mechanismem za vzniku málo reaktivních radikálů A•, které pouze terminují. Sekundární antioxidanty rozkládají POOH bez tvorby radikálových meziproductů [48].

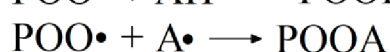
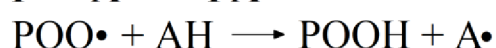
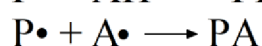
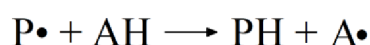
#### Iniciace:



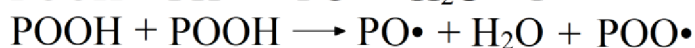
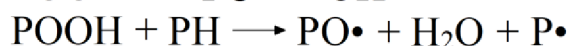
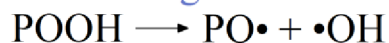
#### Propagace:



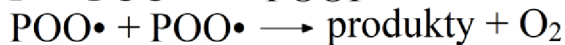
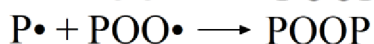
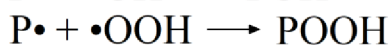
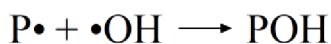
#### Reakce se stabilizátory:



#### Reakce degenerovaného větvení:



#### Terminace:



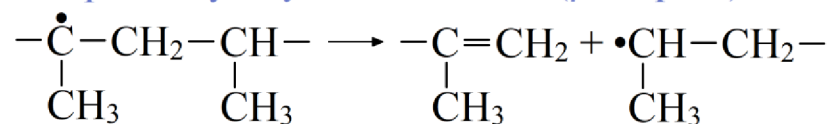
**Obr. 16** Příklad radikálových reakcí PP při zpracování v přítomnosti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [48]

Při plánované reaktivní extruzi bude uvažován minimální přístup vzdušného kyslíku do přístroje, neboť oxidace bývá omezena v dávkovací zóně na rozhraní polymer-vzduch.

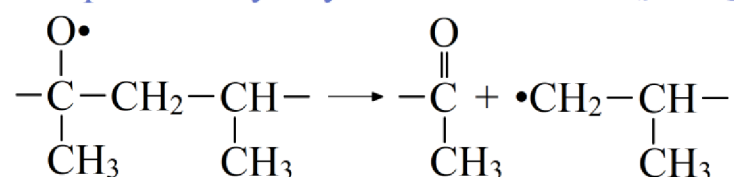
### 3.2.1 Mechanismy poklesu $M_n$ u PP při zpracování v přítomnosti $H_2O_2$

V předchozí kapitole bylo odvozeno, že při zpracování PP v přítomnosti  $H_2O_2$  vznikají  $P\cdot$ ,  $PO\cdot$  a  $POO\cdot$ . Tyto radikály mohou podléhat rozpadům podle mechanismů uvedených na obr. 17, čímž dochází ke snížení molární hmotnosti ( $M_n$ ) PP [48].

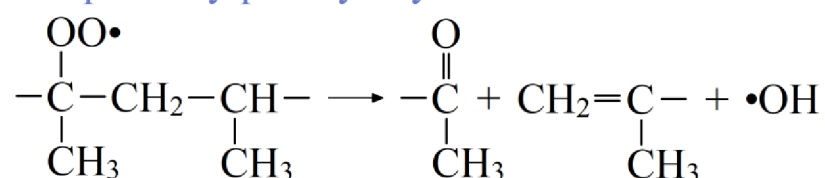
Rozpad alkylových radikálů  $P\cdot$  ( $\beta$ -štěpení):



Rozpad alkoxylových radikálů  $PO\cdot$  ( $\beta$ -štěpení):



Rozpad alkylperoxylových radikálů  $POO\cdot$ :



**Obr. 17** Mechanismy poklesu  $M_n$  u PP při zpracování v přítomnosti  $H_2O_2$  [48]

Rozpadem  $P\cdot$  vznikají segmenty obsahující dvojnou vazbu a sekundární makroradikály. Při štěpení  $PO\cdot$  dochází ke vzniku karbonylových struktur, které se vytvářejí i během rozpadu  $POO\cdot$ . Dalšími produkty rozpadu  $POO\cdot$  jsou řetězce s dvojnou vazbou a  $HO\cdot$ , které mohou dále vstupovat do radikálových reakcí PP při zpracování [48].

## 4. CÍLE PRÁCE

Z literární rešerše je zřejmé, že se pro radikálové modifikace polymerů zpravidla používají organické peroxidy. Začínají se však objevovat studie, ve kterých je pro modifikaci polymerů použit např. peroxid vodíku, při jehož rozkladu nevznikají organické těkavé látky (VOC) [15].

Hlavním cílem diplomové práce bude provést reaktivní extruzi vybraných polymerů v přítomnosti organických a anorganických peroxidů. Vybranými metodami bude studován průběh radikálových modifikačních reakcí u jednotlivých polymerů, ke kterým docházelo v průběhu zpracování. Pomocí metody MFI budou stanoveny změny v tokových vlastnostech zpracovaných polymerů. Dále bude provedena FTIR analýza za účelem identifikace nových funkčních skupin, které mohly u použitých polymerů vzniknout při zpracování. U vzorků semikrystalických polymerů (včetně LDPE) budou metodou DSC stanoveny entalpické změny.

## 5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5.1 Použité materiály, chemikálie a přístroje

#### 5.1.1 Polymery

Pro reaktivní extruzi byly vybrány níže uvedené polymery, aby reprezentovaly širokou škálu vlastností (chemické složení, krystalinita atd.). Jednotlivé polymery jsou dále značeny podle jejich standardně užívaných zkratk. Pro PP Mosten GB 218 byla zavedena zkratka PPa a pro PP Mosten GB 002 PPb.

##### **PP Mosten GB 218 (PPa)**

Homopolymer, granulát

Semikrystalický polymer

Výrobce: Unipetrol RPA s.r.o.

MFR (230/2,16): 18 g/10 min [49]

##### **PP Mosten GB 002 (PPb)**

Homopolymer, granulát

Semikrystalický polymer

Výrobce: Unipetrol RPA s.r.o.

MFR (230/2,16): 2 g/10 min [50]

##### **HDPE Liten MB 71**

Homopolymer, prášek bez aditivace

Semikrystalický polymer

Výrobce: Unipetrol RPA s.r.o.

MFR (190/2,16): 8,0 g/10 min [51]

##### **LDPE Bralen VA 20-60**

Homopolymer, prášek bez aditivace

Amorfní polymer

Výrobce: Slovnaft Petrochemicals, s.r.o.

MFR (190/2,16): 20 g/10 min [52]

##### **PET**

Homopolymer, mletý

Semikrystalický polymer

Výrobce:

MVR (255/1,2): 25,5 cm<sup>3</sup>/10 min

##### **PA 6 Slovamid BT 000**

Homopolymer, granulát

Semikrystalický polymer

Výrobce: Plastcom spol. s.r.o.

MFR (230/2,16): 20 g/10 min [53]

### **PS Krasten 154**

Homopolymer, granulát

Amorfní polymer

Výrobce: Synthos Kralupy a.s.

MFR (200/5): 9–10 g/10 min [54]

### **PMMA Altuglas V825T 101**

Homopolymer, granulát

Amorfní kopolymer

Výrobce: Arkema S.A.

MVR (230/3,8): 2,8 cm<sup>3</sup>/10 min [55]

### **ABS Magnum 3504**

Kopolymer, granulát

Amorfní polymer

Výrobce: Trinseo S.A.

MVR (220/10): 5,3 cm<sup>3</sup>/10 min [56]

## **5.1.2 Iniciátory**

Pro prozkoumání radikálových reakcí vybraných polymerů byly použity dva organické a dva anorganické peroxidy.

### *Organické peroxidy*

#### **Luperox 101 (L101)**

Systematický název: 2,5-bis(terc-butylperoxo)-2,5-dimethylhexan

Čistota: 90,8 %

Hustota: 0,877 g/cm<sup>3</sup>

Výrobce: Arkema S.A.

CAS: 78-63-7 [57]

$E_a = 37,182$  kcal/gmol [6]

$A = 8,73 \cdot 10^{15}$  s<sup>-1</sup> [6]

#### **Dikumylperoxid (DCP)**

Výrobce: Sigma-Aldrich Co.

CAS: 80-43-3 [58]

$E_a = 36,757$  kcal/gmol [6]

$A = 7,47 \cdot 10^{15}$  s<sup>-1</sup> [6]

### *Anorganické peroxidy*

#### **Peroxid vodíku 30% g.r. nestabilizovaný (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

Výrobce: Lach-Ner, s.r.o.

Hustota: 1,11 g/cm<sup>3</sup>

CAS: 7722-84-1 [59]

$E_a = 16,965$  kcal/gmol [47]

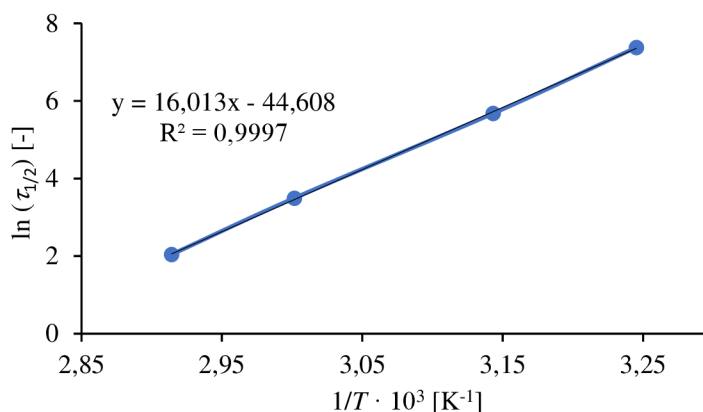
$A = 6,4 \cdot 10^5$  s<sup>-1</sup> [47]

### Peroxodisíran draselný (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)

Výrobce: Sigma-Aldrich Co.

CAS: 7727-21-1 [60]

Na základě několika hodnot poločasu rozpadu ( $\tau_{1/2}$ ) K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> při různých teplotách byla sestavena závislost  $\ln(\tau_{1/2})$  na  $1/T$ , která je uvedena na obr. 18 [61].



Obr. 18 Závislost  $\ln(\tau_{1/2})$  na  $1/T$  pro K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

### 5.1.3 Rozpouštědla

#### Aceton p.a.

Výrobce: PENTA s.r.o.

CAS: 67-64-1 [62]

#### Isopropanol p.a. (IPA)

Výrobce: PENTA s.r.o.

CAS: 67-63-0 [63]

### 5.1.4 Použité přístroje

Seznam použitých přístrojů je uveden v tab. 4.

Tab. 4 Seznam použitých přístrojů

Přístroj	Výrobce	Technické specifikace
Střížný mlýn SM 2000	Retsch	velikost ok síta = 4 mm
Vakuová odparka RVO 400 A	INGOS	-
Vakuová sušárna Vacucell	BMT a.s.	-
Proudová sušárna KTX 50	Simar	-
Jednošnekový extrudér Plastograph EC Plus	Brabender GmbH	D = 19 mm, L/D = 25 D
Granulovací zařízení SGS 25-E4	SCHEER	-
Melt Flow Tester MF20	CEAST	-
Melt Flow Indexer LMI5000 Series	Dynisco	-
FTIR spektrometr TENSOR 27	Bruker	-
Discovery DSC	TA Instruments	-

### 5.2 Značení vzorků

Pro sjednocení zápisu vzorků bylo zavedeno speciální značení, které je používáno v nadcházejících kapitolách. Značení iniciátorů při zápisu vzorků uvádí tab. 5.

**Tab. 5** Značení iniciátorů při zápisu vzorků

Iniciátor	Značení
L101	L
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H
DCP	D
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	K
Bez iniciátoru	x

**Příklad značení vzorků**

- LDPE** polymer LDPE Bralen VA 20-60 bez zpracování  
**PPa-00-x** polymer PP Mosten GB 218 zpracován bez iniciátoru  
**ABS-03-H** polymer ABS Magnum 3504 zpracován s koncentrací 0,3 hm. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 5.3 Příprava vzorků

Na přípravu každého vzorku bylo použito 100 g příslušného polymeru z důvodu zajištění dostatečného množství materiálu na plánované experimenty.

Polymery dodané ve formě granulátu byly pro zvýšení reakčního povrchu pomlety pomocí střížného mlýnu. Před samotným mletím bylo jednotlivé polymery nutné zchladit ideálně pod jejich  $T_g$ .

Příslušné množství iniciátoru bylo rozpuštěno ve 100 ml vhodného rozpouštědla a poté bylo přidáno 100 g polymeru. Následně bylo pomocí vakuové odparky (obr. 19) odpařeno rozpouštědlo. Případné zbytky rozpouštědla byly odstraněny pomocí vakuové sušárny. Navlhavé polymery (PET a PA) byly před reaktivním zpracováním sušeny při požadované teplotě po dobu 4 h v proudové sušárně.



**Obr. 19** Vakuová odparka RVO 400 A (INGOS)

Aceton byl použit pro přípravu pouze několika vzorků, neboť s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vytváří výbušnou směs, a navíc jsou v něm ABS, PMMA a PS rozpustné. Vhodnou alternativou acetonu pro ostatní vzorky bylo použití isopropanolu (IPA).

Pro zpracování v přítomnosti čtyř vybraných peroxidů byl zvolen polymer PPa. Na základě výsledků MFI a několika dalších faktorů, které jsou diskutovány v kapitole 5.4.1 na str. 36 a 6.1.1 na str. 40, byly pro další experimenty vybrány pouze L101 a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. V tab. 6 jsou uvedeny hmotnostní koncentrace peroxidů v připravených vzorcích. U všech vzorků byl stanoven objemový index toku taveniny (MVR). Strukturní analýza (FTIR) byla provedena u výchozích materiálů, u zpracovaných vzorků bez iniciátoru, u vzorků s koncentrací peroxidů 0,3 hm. % a u vzorků amorfních polymerů s koncentrací peroxidů 0,6 hm. %. Termická analýza (DSC) byla realizována pouze u semikrystalických polymerů (včetně LDPE), a to konkrétně u výchozích materiálů, u zpracovaných vzorků bez iniciátoru a u vzorků s koncentrací peroxidů 0,3 hm. %.

**Tab. 6** Hmotnostní koncentrace peroxidů v připravených vzorcích

Polymer	Koncentrace peroxidů [hm. %]			
	L101	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	DCP	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
PPa	0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30	0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30	0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30	0; 0,30
PPb	0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30	0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30	-	-
HDPE	0; 0,30	0; 0,30	-	-
LDPE	0; 0,30	0; 0,30	-	-
PET	0; 0,30	0; 0,30	-	-
PA	0; 0,30	0; 0,30	-	-
PS	0; 0,30; 0,60	0; 0,30; 0,60	-	-
PMMA	0; 0,30; 0,60	0; 0,30; 0,60	-	-
ABS	0; 0,30; 0,60	0; 0,30; 0,60	-	-

***Příklad výpočtu množství peroxidu na přípravu vzorku***

Pro výpočet množství peroxidu L101, jehož koncentrace ve směsi se 100 g PPa má být 0,3 hm. %, byl zvolen následující postup:

Čistota L101: 90,8 % => faktor zohlednění čistoty 1,092

Hustota L101: 0,877 g/cm<sup>3</sup>

100 g polymeru	99,7 hm. %
<u>x g peroxidu</u>	<u>0,3 hm. %</u>

$$x = \frac{0,3}{99,7} \cdot 100 = 0,30 \text{ g} \cdot 1,092 = 0,33 \text{ g} \cdot 0,877 = 0,38 \text{ ml}$$

Pro přípravu vzorku PPa-03-L je zapotřebí ke 100 g PPa přidat 0,38 ml L101.

Množství peroxidů pro přípravu ostatních vzorků bylo počítáno obdobným způsobem.



## 5.4 Reaktivní extruze

Reaktivní extruze byla prováděna na jednošnekovém extrudéru, který je uveden na obr. 20. Vzorek polymeru se nasyplal do násypky extrudéru. Po dosažení maximálního kroutícího momentu šneku byla struna vycházející z přístroje zavedena do chladicí vany a ručně odvíjena do kruhového svazku. Získaná struna byla nakonec zpracována pomocí granulovacího zařízení. Po skončení práce byl extrudér pročištěn našnekováním LDPE Bralenu RB 03-23.



Obr. 20 Plastograph EC Plus s jednošnekovým extrudérem 19/25 D (Brabender GmbH)

### 5.4.1 Nastavení zpracovatelských podmínek

Bylo zapotřebí, co možná nejvíce sjednotit zpracovatelské podmínky v závislosti na použitých polymerech a peroxidech. Nastavení se proto odvíjelo od standardně používaných teplot zpracování jednotlivých polymerů a poločasů rozpadu ( $\tau_{1/2}$ ) peroxidů. Nejvyšší teplotu zpracování má z použitých polymerů PET (cca. 260 °C) a nejdelší  $\tau_{1/2}$  má z vybraných peroxidů  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dosazením příslušných hodnot z kapitoly 5.1.2 (str. 32) do rovnic 2.1.3 a následně 2.1.2 (str. 10) bylo vypočítáno, že při teplotě 260 °C je  $\tau_{1/2}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  9,8 s.

$$k = 6,4 \cdot 10^5 e^{\frac{-16,965 \cdot 4185}{8,314 \cdot (273,15 + 260)}} = 0,0708$$
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,0708} = 9,8 \text{ s}$$

Platí, že doba průchodu komorou extrudéru by měla odpovídat přibližně desetinásobku  $\tau_{1/2}$  peroxidu, což je při teplotě 260 °C a použití  $\text{H}_2\text{O}_2$  přibližně 98 s. Obdobným způsobem byly vypočítány  $\tau_{1/2}$  i u ostatních peroxidů při teplotě 260 °C. Pro  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  byl  $\tau_{1/2}$  získán dosazením teploty do rovnice přímky na obr. 18 (str. 33). V tab. 7 jsou uvedeny  $\tau_{1/2}$  jednotlivých peroxidů při teplotě 260 °C.

Tab. 7  $\tau_{1/2}$  jednotlivých peroxidů při teplotě 260 °C

Peroxid	$\tau_{1/2}$ [s]	Desetinásobek $\tau_{1/2}$ [s]
L101	0,140	1,40
$\text{H}_2\text{O}_2$	9,795	97,95
DCP	0,109	1,09
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,002	0,02

Z tab. 7 je patrné, že hodnota  $\tau_{1/2}$   $K_2S_2O_8$  je při teplotě 260 °C velice nízká, což poukazuje na jeho vysokou reaktivitu. Z opatrnosti před možným rychlým termickým rozkladem byl  $K_2S_2O_8$  studován pouze při jedné koncentraci (0,3 hm. %) na polymeru PPa. Navíc při termické dekompozici  $K_2S_2O_8$  pravděpodobně vznikají v komoře extrudéru různé vedlejší produkty, které by mohly způsobovat její korozi včetně šneku.

Pro každý polymer byla pomocí barevných koncentrátů zjištěna doba průchodu taveniny komorou extrudéru při určité teplotě a daných otáčkách šneku (příloha 1). Dále byl stanoven výkon extrudéru (množství taveniny vytlačené za 1 min) v závislosti na teplotě a počtu otáček šneku (příloha 2).

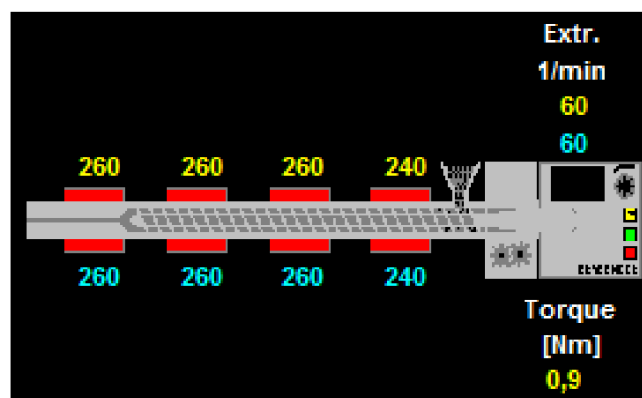
Ukázalo se, že při teplotě 260 °C a otáčkách šneku 30 rpm se doby průchodů tavenin použitých polymerů komorou extrudéru pohybují okolo 100 s (tab. 8). Proto byly tyto podmínky nastaveny pro zpracování vzorků polymerů s  $H_2O_2$ .

Vzorky s ostatními peroxidy by pro splnění dostatečné doby reakce mohly být zpracovány i při několikanásobně vyšších otáčkách šneku, nicméně pro složitost zajištění rovnoměrného odtahu struny současně s obsluhou přístroje byly pro zpracování vzorků s L101, DCP a  $K_2S_2O_8$  nastaveny otáčky na 60 rpm.

**Tab. 8** Doby průchodů tavenin polymerů komorou extrudéru při 260 °C

Polymer	Doba průchodu taveniny [s]	
	30 rpm	60 rpm
PPa	100	60
PPb	103	59
HDPE	105	61
LDPE	102	57
PET	103	58
PA	109	54
PS	101	50
PMMA	113	56
ABS	106	52

Na obr. 21 je uvedeno nastavení topných zón extrudéru. Teplota nejbližší zóny u násypky by měla být nastavena tak, aby v dávkovací zóně nedocházelo k nalepování polymeru na šnek, což by vedlo k nerovnoměrnému dávkování.



**Obr. 21** Nastavení topných zón extrudéru

## 5.5 Stanovení indexu toku taveniny (MFI)

Stanovení MFI u jednotlivých polymerů (s výjimkou ABS) bylo prováděno na přístroji Melt Flow Tester MF20 (CEAST), který je uveden na obr. 22.



**Obr. 22** Melt Flow Tester MF20 (CEAST)

Polymer ABS vyžaduje ke stanovení MFI závaží větší než 5 kg, proto byl analyzován na přístroji Melt Flow Indexer LMI5000 Series (obr. 23), který je vybaven pneumatickým zvedákem závaží. Software tohoto přístroje však neposkytoval hodnotu směrodatné odchylky naměřeného MVR, proto bylo zapotřebí vždy provést minimálně tři měření, aby bylo možné směrodatnou odchylku stanovit.



**Obr. 23** Melt Flow Indexer LMI5000 Series (Dynisco)

Při stanovení MFI u jednotlivých polymerů byly použity normované podmínky, které jsou uvedeny v tab. 9. Používána tryska měla délku  $8,000 \pm 0,025$  mm a nominální průměr  $2,095 \pm 0,005$  mm. Každý vzorek byl před samotným měřením 4 min předehříván.

**Tab. 9** Podmínky stanovení MFI u jednotlivých vzorků polymerů

Polymer	Teplota [°C]	Závaží [kg]
PPa	230	2,16
PPb	230	2,16
HDPE	190	2,16 a 5,0
LDPE	190	2,16 a 5,0
PET	255	1,2
PA	230	2,16
PS	200	5,0
PMMA	230	3,8
ABS	220	10,0

## 5.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Pro strukturní analýzu vzorků byla zvolena metoda FTIR. Měření bylo prováděno na FTIR spektrometru TENSOR 27 (Bruker) v módu ATR (diamantový krystal). Použit byl mód absorbance, rozlišení  $4 \text{ cm}^{-1}$  a počet skenů 32. Před každým měřením bylo změřeno pozadí (background).

## 5.7 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Vzorky semikrystalických polymerů včetně LDPE byly dále analyzovány pomocí metody DSC na přístroji Discovery DSC (TA Instruments). Měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku. Jako referenční vzorky byly použity prázdné hliníkové pánvičky. Navážky jednotlivých vzorků byly okolo 5 mg. Pro každý vzorek byly provedeny dva ohřevy rychlostí  $10 \text{ °C/min}$ . Koncové teploty byly nastaveny v závislosti na  $T_m$  analyzovaných polymerů (tab. 10). Po dosažení koncové teploty u jednotlivých vzorků byla nastavena izotermická výdrž 5 min a následné chlazení rychlostí  $10 \text{ °C/min}$  na teplotu  $30 \text{ °C}$ .

**Tab. 10** Nastavení koncových teplot jednotlivých polymerů při DSC analýze

Polymer	Koncová teplota [°C]
PPa	210
PPb	210
HDPE	190
LDPE	190
PET	300
PA	260

## 6. VÝSLEDKY A DISKUZE

V níže uvedené kapitole jsou diskutovány výsledky reologické, strukturní a termické analýzy radikálově modifikovaných vzorků polymerů. Vlastní diskuse jsou založeny na porovnání účinnosti vybraných peroxidů na proces zpracování použitých polymerů.

Stanovení indexu toku taveniny (MFI) u jednotlivých vzorků polymerů bylo provedeno za účelem určení změny jejich tokových vlastností během zpracování v přítomnosti vybraných peroxidů. Hodnoty objemových indexů toků tavenin (MVR) zpracovaných vzorků polymerů jsou shrnuty v příslušných kapitolách do tabulek, které dále obsahují naměřené MVR výchozích polymerů. Porovnat účinnost peroxidů na změny tokových vlastností polymerů při jejich zpracování lze na základě toho, jak se procentuálně změní MVR zpracovaných vzorků od MVR výchozích polymerů.

Vzorky jednotlivých polymerů byly dále analyzovány FTIR spektroskopií s cílem objasnit strukturní změny rozbořením charakteristických vibračních pásů potenciálně změněných vazebných seskupení, které mohly vzniknout při reaktivním zpracování vybraných polymerů v přítomnosti peroxidů. FTIR spektra používaných peroxidů, která jsou uvedena v příloze 4, byla naměřena pro kontrolu, zda se ve zpracovaných vzorcích nevyskytují jejich nezreagované formy. V oblasti vlnočtů  $2\ 400\text{--}1\ 900\ \text{cm}^{-1}$  je možné pozorovat odezvu diamantu, použitého pro instrumentaci ATR metody.

Pro posouzení entalpických změn u semikrystalických polymerů (vč. LDPE), ke kterým docházelo při zpracování v přítomnosti vybraných peroxidů, byla provedena DSC analýza. Výsledky DSC záznamů z 1. ohřevu jsou ovlivněny kromě struktury polymerů i termickou historií vzorků, a proto byla vyhodnocena data z 2. cyklu měření, při kterém měly všechny vzorky stejnou tepelnou historii. Z níže uvedených DSC křivek jednotlivých vzorků polymerů je možné odečíst  $T_m$ ,  $T_c$  a onsetové teploty ( $T_{eim}$  a  $T_{eic}$ ), které odpovídají průsečíkům základních čar a tečen poklesových (náběhových) stran píků v jejich inflexních bodech. Množství krystalické fáze kvantifikuje stupeň krystalinity ( $w_c$ ), který byl u studovaných vzorků vypočten podle rovnice 5.7.1:

$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100, \quad (5.7.1)$$

kde  $\Delta H_m$  označuje entalpii tání a  $\Delta H_m^0$  odpovídá rovnovážnému teplu tání daného polymeru.

### 6.1 Reaktivní extruze vzorků polypropylenu (PPa a PPb)

#### 6.1.1 Stanovení objemového indexu toku taveniny (MVR) u vzorků PP

Polymer PPa byl zpracován v přítomnosti čtyř peroxidů jejichž koncentrace byla 0,3 hm. %. Při aplikaci organických peroxidů (L101 a DCP) bylo navíjení vytlačovaných strun velice obtížné, neboť docházelo k příliš velkému odbourávání. Na základě naměřených hodnot MVR (tab. 11) bylo potvrzeno, že použití organických peroxidů (L101 a DCP) při zpracování PPa zapříčiňuje oproti anorganickým peroxidům ( $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) mnohonásobně vyšší degradaci tohoto polymeru. Hodnoty MVR vzorků PPa a PPb, které nejsou uvedeny v této kapitole, se nacházejí v příloze 3.

**Tab. 11** Hodnoty MVR vzorků **PPa** – koncentrace peroxidů **0,3 hm. %**

	Peroxid	MVR (230/2,16) [cm <sup>3</sup> /10 min]	Nárůst MVR [%]
<b>PPa</b> MVR (230/2,16) 25,0 ± 0,1 cm <sup>3</sup> /10 min	x	30,7 ± 0,2	23
	L101	737,9 ± 1,3	2 852
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46,7 ± 0,7	87
	DCP	515,6 ± 0,8	1 962
	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	61,5 ± 0,4	146

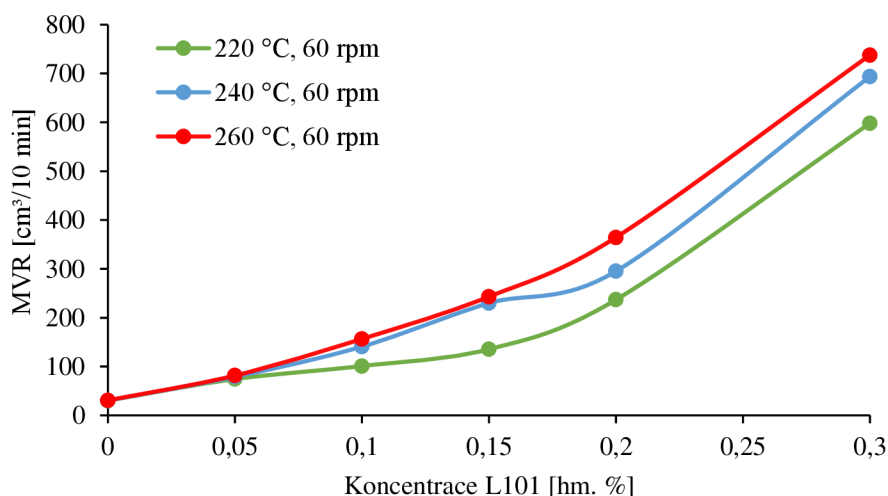
Z tab. 11 je dále patrné, že každá dvojice peroxidů vykazuje řádově podobnou účinnost na odbourávání, proto DCP a K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nebyly použity pro přípravu vzorků ostatních polymerů. Důvodem pro vyřazení právě těchto peroxidů bylo jejich pevné skupenství. Extrudéry jsou často vybaveny dávkovači kapalin, což by umožňovalo snazší dávkování L101 a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Tab. 12** Hodnoty MVR vzorků **PPb** – koncentrace peroxidů **0,3 hm. %**

	Peroxid	MVR (230/2,16) [cm <sup>3</sup> /10 min]	Nárůst MVR [%]
<b>PPb</b> MVR (230/2,16) 3,1 ± 0,1 cm <sup>3</sup> /10 min	x	3,8 ± 0,1	23
	L101	164,0 ± 0,5	5 190
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,0 ± 0,1	61

Hodnoty MVR výchozích PP se liší zhruba o jeden řád, což při jejich zpracování způsobovalo značné rozdíly v hodnotách kroutícího momentu šneku. Z tab. 11 a 12 vyplývá, že použití L101 při zpracování obou typů PP zapříčiňuje účinnější β-štěpení PPb. Při použití H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se však z dvojice PP účinněji odbourává PPa.

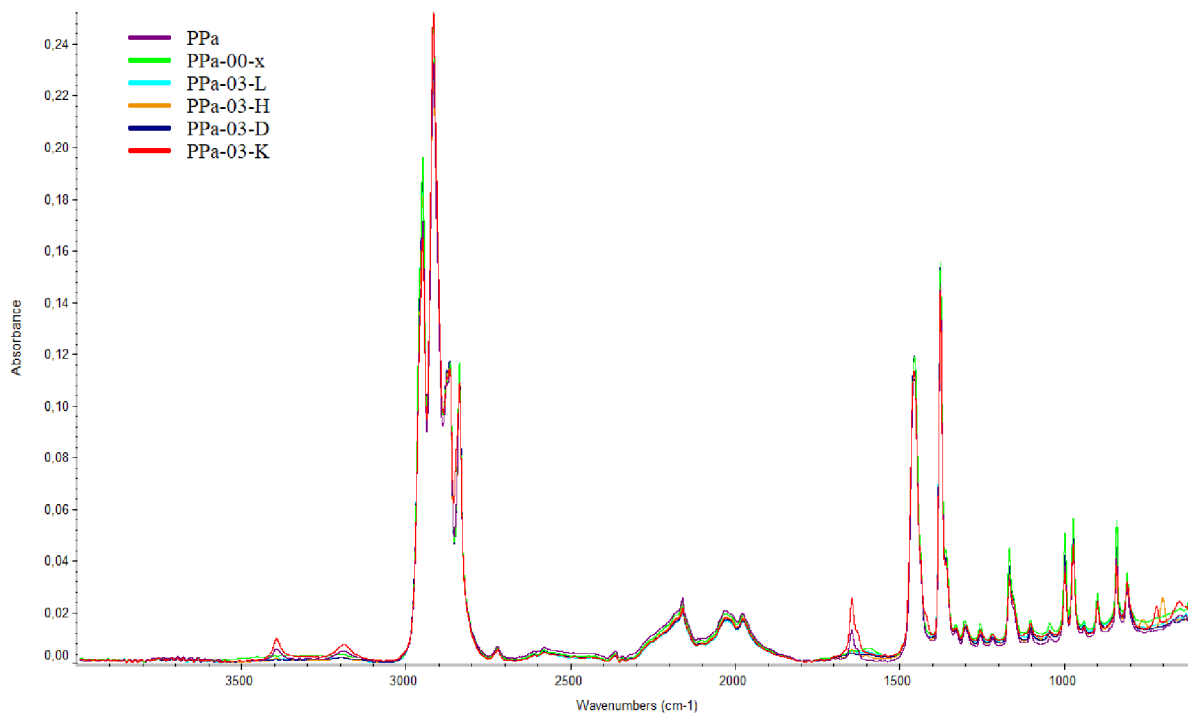
U PPa byl dále studován vliv teploty zpracování na jeho tokové vlastnosti při použití různých koncentrací L101. Na obr. 24 odpovídá první bod výchozímu polymeru. Je vidět, že různé zpracovatelské teploty se na změně tokových vlastností studovaného polymeru začnou více projevovat až při použití koncentrací iniciátoru vyšších než 0,05 hm. %. Lineární průběh změn tokových vlastností PPa během zpracování v přítomnosti L101 lze očekávat při koncentracích vyšších než 0,2 hm. %. Čím vyšší je zpracovatelská teplota, tím se generuje vyšší počet primárních radikálů, které způsobují účinnější β-štěpení, a tedy i vyšší hodnoty MVR.

**Obr. 24** Závislost MVR vzorků PPa na koncentraci L101 při třech teplotách zpracování



### 6.1.2 FTIR analýza vzorků PP

Na obr. 25 je uvedeno FTIR spektrum vzorků PPa. V rozmezí vlnočtů  $3\,450\text{--}3\,150\text{ cm}^{-1}$  jsou u nezpracovaného PPa a vzorku PPa-03-K pozorovatelné dva pásy, jež odpovídají valenčním vibracím O-H skupin, což je možné potvrdit doplňkovými pásy při  $1\,645\text{ cm}^{-1}$ . Detekce O-H skupin poukazuje na přítomnost vody ve zmíněných vzorcích. Vibrace při výše uvedených vlnočtech lze pozorovat i u aminů, které se do polymerů aditivují jakožto UV stabilizátory (HALS). Nicméně FTIR spektra ostatních zpracovaných vzorků nevykazovala tak intenzivní pásy při vlnočtech  $3\,450\text{--}3\,150\text{ cm}^{-1}$  a  $1\,645\text{ cm}^{-1}$ , takže je velice nepravděpodobné, že by zmíněná aditiva případně zůstala pouze v PPa-03-K.



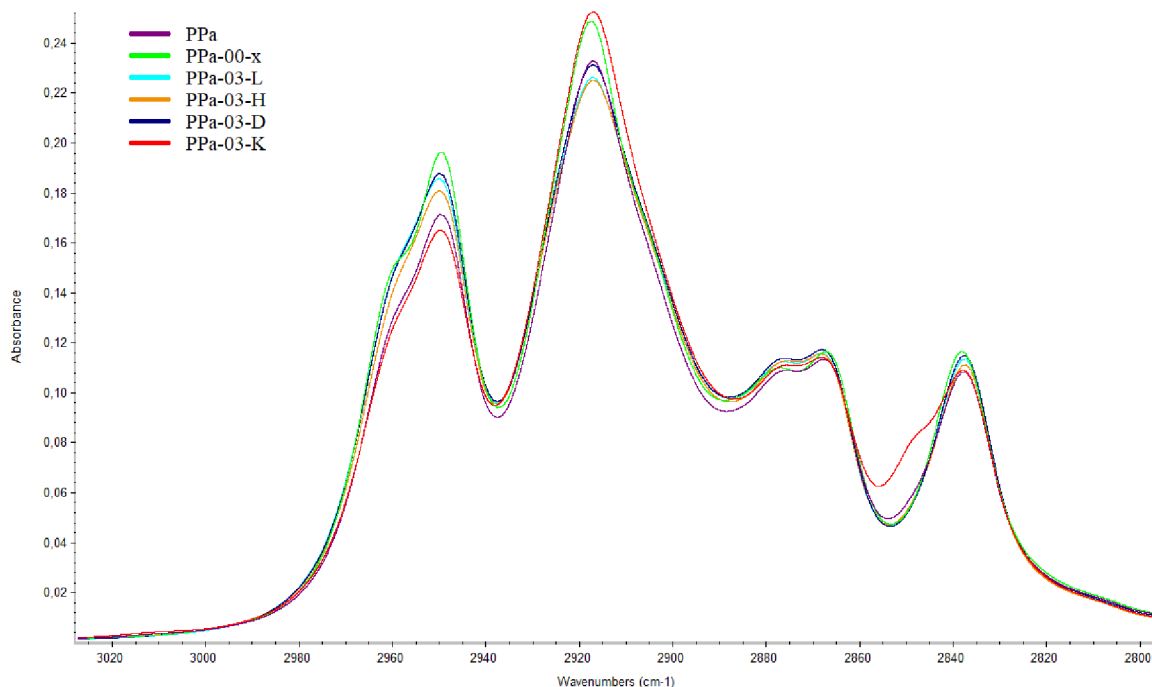
Obr. 25 FTIR spektrum vzorků PPa

Při vlnočtu okolo  $1\,600\text{ cm}^{-1}$  se u zpracovaných vzorků vyskytují pásy, které by mohly potvrzovat přítomnost dvojných vazeb ( $\text{C}=\text{C}$ ) vzniklých v důsledku  $\beta$ -štěpení. U vzorku PPa-03-K je patrné rameno pásu při  $1\,419\text{ cm}^{-1}$ , které mohlo souviset s výskytem  $\text{C}=\text{C}$ .

Další změna je pozorovatelná u vzorku PPa-03-H, který obsahuje oproti ostatním dva pásy při  $760$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ . Zmíněné pásy patrně odkazují na deformační vibrace C-H v  $\text{-R}=\text{CH}_2$  koncových skupinách, které vznikají při  $\beta$ -štěpení.

Minimálně u vzorku PPa-03-H byly očekávány pásy odpovídající  $\text{C}=\text{O}$  skupinám, které mohly vznikat v důsledku termooxidační degradace během zpracování. Nicméně u žádného ze zpracovaných vzorků nebyl výskyt těchto skupin pomocí FTIR spektroskopie prokázán.

Na obr. 26 jsou vidět rozdíly v intenzitě pásů jednotlivých vzorků při vlnočtu  $2\,950\text{ cm}^{-1}$ , které odpovídají valenčním vibracím C-H skupin z  $-\text{CH}_3$ . Je patrné, že u zpracovaných vzorků kromě PPa-03-K docházelo ke zvýšení poměru  $-\text{CH}_3$  (koncových) skupin ku  $-\text{CH}_2-$  skupinám (pásky při vlnočtu  $2\,917\text{ cm}^{-1}$ ) oproti nezpracovanému PPa, což poukazuje na zkracování uhlovodíkových řetězců, a tedy i na probíhající proces odbourávání.



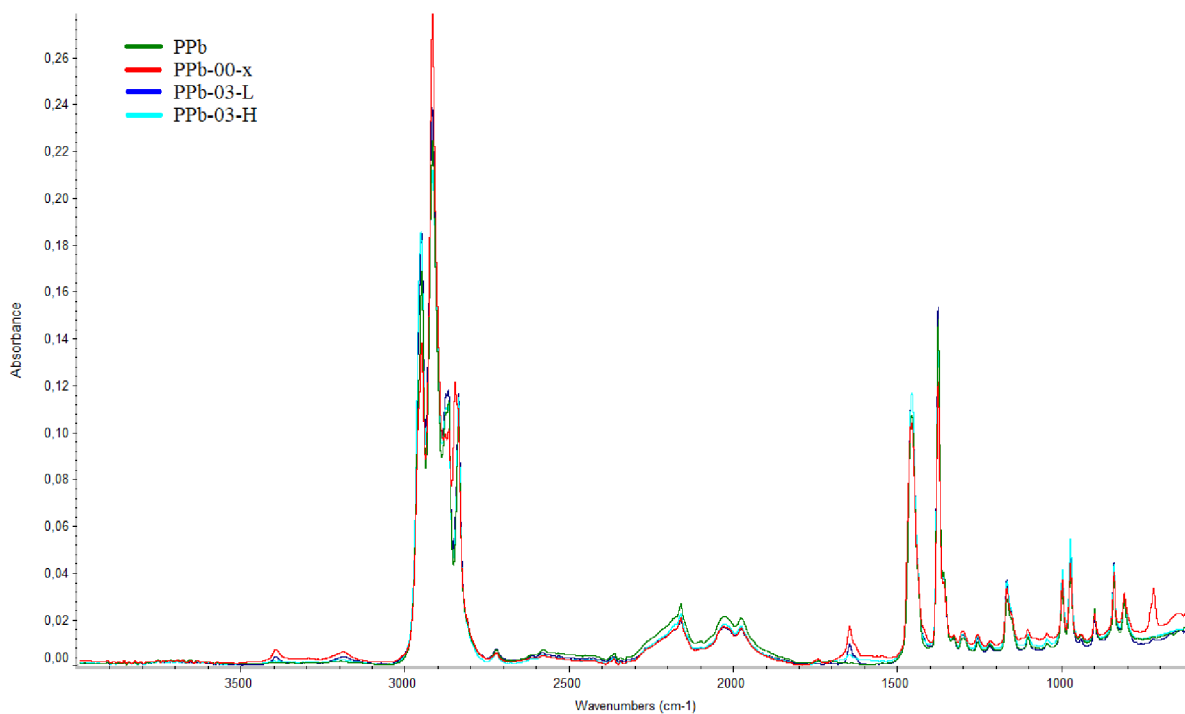
**Obr. 26** Detail oblasti valenčních vibrací  $-\text{CH}_3$  a  $-\text{CH}_2-$  skupin u vzorků PPa

U PPa-03-K je naopak možné vidět, že se u něho nezvýšila koncentrace  $-\text{CH}_3$  skupin ve srovnání s nezpracovaným PPa, ale zvýšil se počet skupin  $-\text{CH}_2-$ . Na obr. 25 je pouze u tohoto vzorku patrný pás při vlnočtu  $720\text{ cm}^{-1}$ , který by mohl odpovídat  $=\text{CH}_2$  skupinám, jež mohly vzniknout vlivem  $\beta$ -štěpení při zpracování. Dále se nabízí, že pás při vlnočtu  $720\text{ cm}^{-1}$  by mohl příslušet sekvenci  $-\text{CH}_2-$  skupin o délce větší než tři. Tyto sekvence se však u PP nevyskytují a jsou typické pro PE. Na základě těchto poznatků lze usuzovat, že vzorek PPa-03-K mohl být kontaminován LDPE Bralenem RB 03-23, který se používal při čištění komory extrudéru. Nicméně výsledky reologické analýzy vzorku PPa-03-K v tab. 11 na str. 41 nenasvědčují možnou kontaminaci Bralenem, neboť se MVR vzorku PPa-03-K zvýšil o 146 % oproti nezpracovanému PPa (při zpracování probíhá u LDPE síťování, které naopak MVR snižuje).

FTIR spektra jednotlivých vzorků PPb zobrazuje obr. 27. Je zřejmé, že ve vzorcích PPb-00-x a PPb-03-L byly nepatrné stopy vody, neboť u nich byly rovněž detekovány pásy v rozmezí vlnočtů  $3\,400\text{--}3\,200\text{ cm}^{-1}$  a  $1\,645\text{ cm}^{-1}$ . Málo intenzivní pás při vlnočtu  $1\,645\text{ cm}^{-1}$  se však objevuje i u vzorku PPb-03-H. Lze tedy usuzovat, že detekované pásy u zpracovaných vzorků PPb při vlnočtu  $1\,645\text{ cm}^{-1}$  by eventuálně mohly patřit dvojným vazbám  $\text{C}=\text{C}$ , což by u PPb-00-x, PPb-03-L a PPb-03-H potvrzovalo  $\beta$ -štěpení během zpracování.

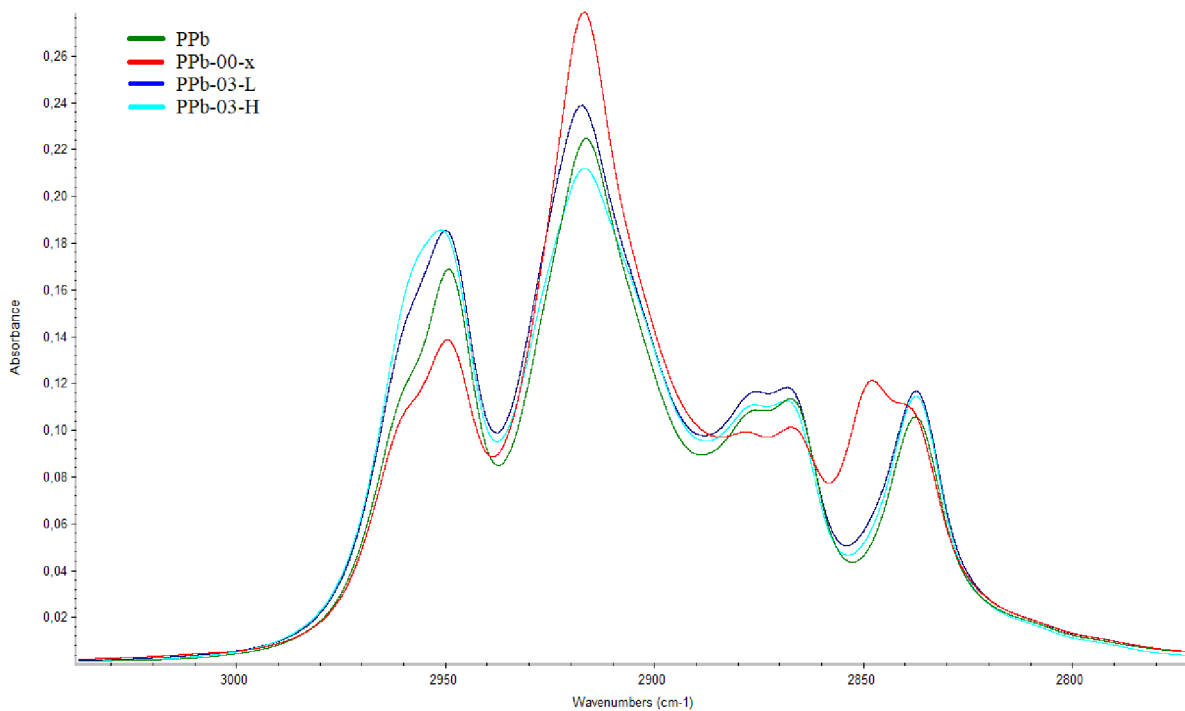
U PPb-00-x je při vlnočtu  $1\,742\text{ cm}^{-1}$  možné pozorovat nepatrný pás, který by mohl poukazovat na přítomnost karbonylových sloučenin, jež mohly vzniknout při zpracování vlivem termooxidační degradace. Nicméně intenzita zmíněného pásu je velice malá a lze tedy říci, že k tomuto procesu docházelo pouze v minimální míře.





**Obr. 27** FTIR spektrum vzorků PPb

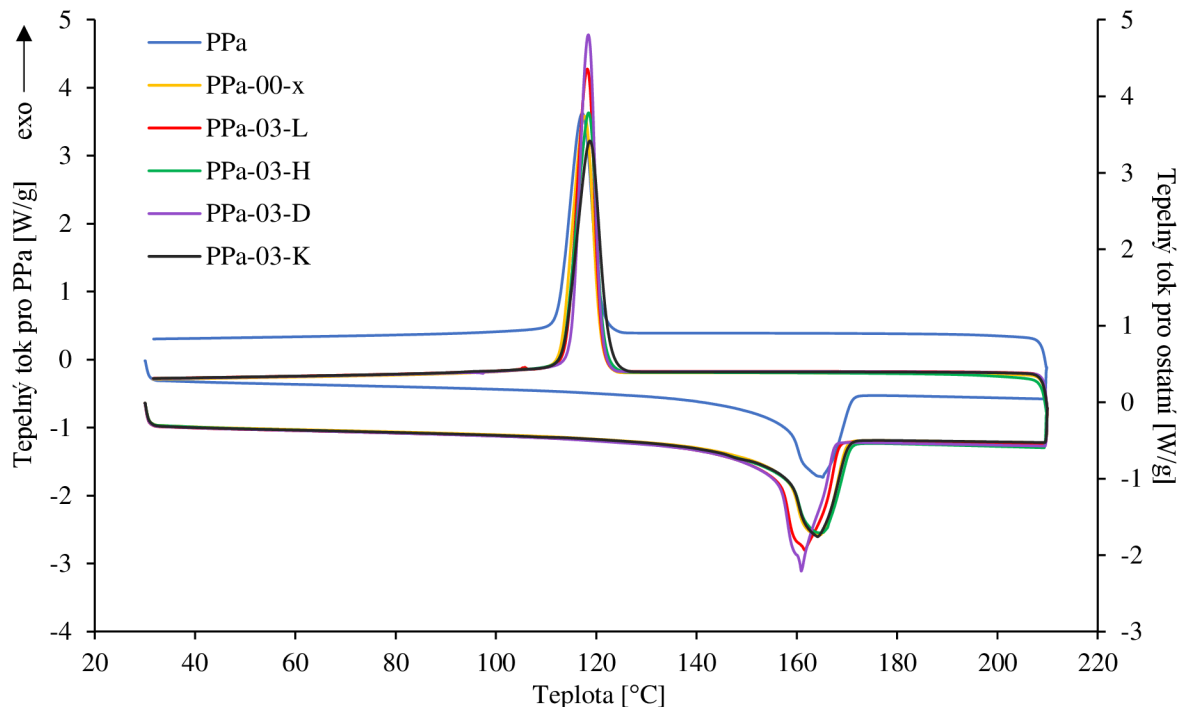
Při pohledu na obr. 28 je možné vidět, že se u PPb-00-x zvýšil poměr  $-CH_2-$  skupin ku  $-CH_3$  skupinám ve srovnání s nezpracovaným PPb. Vyšší koncentraci  $-CH_2-$  skupin potvrzuje u vzorku PPb-00-x i pás při vlnočtu  $720\text{ cm}^{-1}$  (obr. 27), který pravděpodobně přísluší koncovým skupinám  $=CH_2$ , jež mohly vznikat v důsledku  $\beta$ -štěpení během zpracování. Nevylučuje se ani, že vzorek PPb-00-x mohl být stejně jako PPa-03-K kontaminován LDPE Bralenem RB 03-23, který se používal pro čištění extrudéru.



**Obr. 28** Detail oblasti valenčních vibrací  $-CH_3$  a  $-CH_2-$  skupin u vzorků PPb

### 6.1.3 Posouzení chemické degradace vzorků PPA DSC analýzou

Na obr. 29 jsou znázorněny DSC křivky vzorků PPA. V tab. 13 jsou dále uvedeny hodnoty  $T_{eim}$ ,  $T_m$ ,  $T_{eic}$ ,  $T_c$ ,  $\Delta H_m$  a  $w_c$  těchto vzorků. Pro lepší rozlišení byla DSC křivka PPA vůči ostatním posunuta.



Obr. 29 DSC křivky pro vzorky PPA

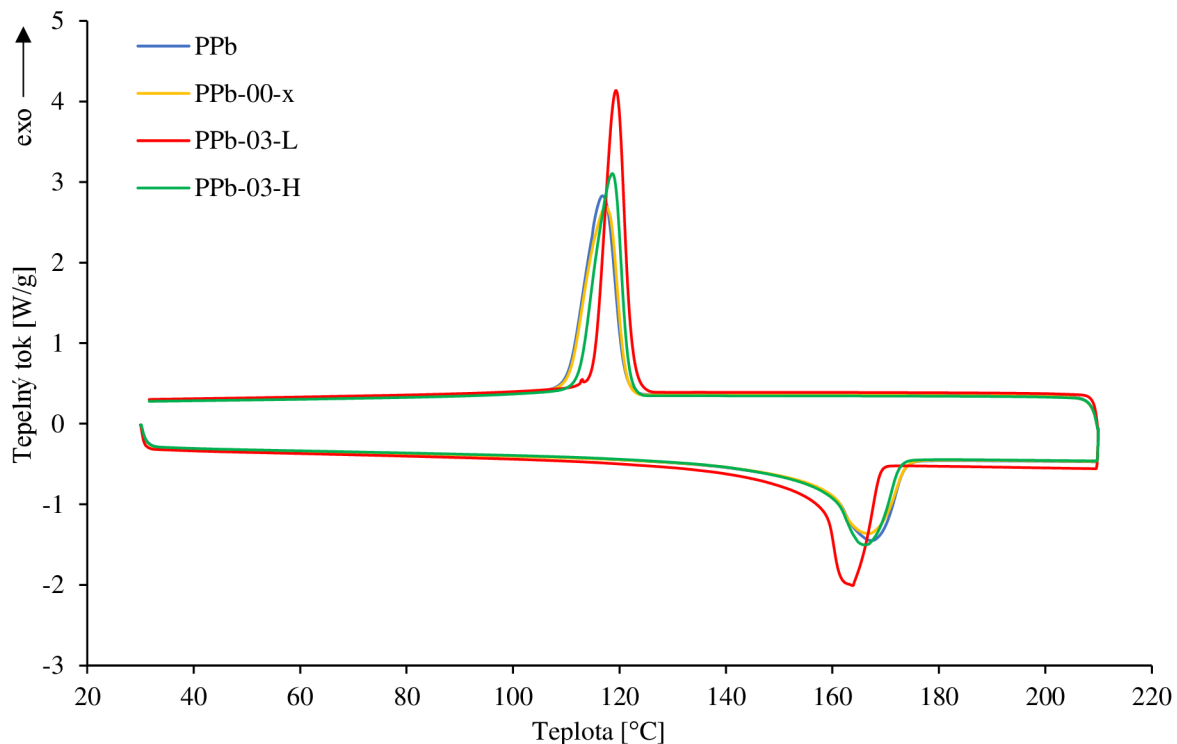
Tab. 13 Hodnoty  $T_{eim}$ ,  $T_m$ ,  $T_{eic}$ ,  $T_c$ ,  $\Delta H_m$  a  $w_c$  pro vzorky PPA ( $\Delta H_m^0$  je 207 J/g) [64]

Vzorek	$T_{eim}$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_{eic}$ [°C]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$w_c$ [%]
PPa	156,8	165,2	120,9	117,2	105,2	50,8
PPa-00-x	156,9	164,5	120,9	117,7	108,2	52,3
PPa-03-L	155,6	161,6	120,9	118,2	113,8	55,0
PPa-03-H	156,9	164,6	121,4	118,5	102,4	49,4
PPa-03-D	155,7	160,9	120,9	118,4	110,7	53,5
PPa-03-K	156,8	164,1	122,4	118,7	109,8	53,1

Z tab. 13 je patrné, že u zpracovaných vzorků docházelo ke snížení jejich hodnot  $T_m$ , což potvrzuje chemickou degradaci, tedy rozštěpení řetězců a vznik menších krystalitů, které tají při nižší teplotě. Přítomnost organických peroxidů při zpracování PPA způsobuje oproti anorganickým peroxidům vyšší chemickou degradaci. Tuto skutečnost potvrzuje i reologická analýza (tab. 11 na str. 41).

Největší množství krystalické fáze vykazoval PPa-03-L, což u něho potvrzuje nejvyšší degradaci ze všech zpracovaných vzorků, a tedy i nejvyšší zastoupení krátkých řetězců, které se oproti dlouhým řetězcům snadněji uspořádávají. Na základě výsledků DSC lze říci, že se u vzorku PPa-03-L nejvíce zúžila distribuce molárních hmotností (zvýšil se podíl krátkých řetězců vůči dlouhým) a zároveň došlo k největšímu snížení molární hmotnosti ( $M_n$ ).

Z DSC křivek (obr. 30) je zřejmé, že L101 způsobuje oproti  $H_2O_2$  vyšší odbourávání PPb při zpracování, neboť minimum endotermního píku tání u vzorku PPb-03-L bylo oproti ostatním zaznamenáno při nižších teplotách. Dále je možné u PPb-03-L pozorovat ve srovnání s nezpracovaným PPb zvýšení krystalinity, což poukazuje na snadnější přeskupení štěpených řetězců při zvýšené teplotě. Z tohoto důvodu také PPb-03-L dosahuje nejvyšší hodnoty  $T_c$  (119,3 °C) a zároveň  $T_{eic}$  (122,3 °C). Příslušné hodnoty pro jednotlivé vzorky PPb jsou uvedeny v tab. 14.



**Obr. 30** DSC křivky pro vzorky PPb

**Tab. 14** Hodnoty  $T_{eim}$ ,  $T_m$ ,  $T_{eic}$ ,  $T_c$ ,  $\Delta H_m$  a  $w_c$  pro vzorky **PPb** ( $\Delta H_m^0$  je 207 J/g) [64]

Vzorek	$T_{eim}$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_{eic}$ [°C]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$w_c$ [%]
PPb	157,2	167,1	120,9	116,8	102,6	49,5
PPb-00-x	157,1	166,6	121,1	117,5	99,2	47,9
PPb-03-L	157,7	163,8	122,3	119,3	111,9	54,1
PPb-03-H	157,7	165,8	121,7	118,7	99,1	47,9

## 6.2 Zpracování vzorků polyethylenu (HDPE a LDPE)

### 6.2.1 Vliv peroxidů na tokové vlastnosti HDPE a LDPE při zpracování

Z tab. 15 a 16 je zřejmé, že při zpracování obou typů PE docházelo převážně k jejich síťování. Přítomnost iniciátorů L101 a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces síťování ještě více podpořila. Stanovení MVR výchozích polymerů bylo provedeno při závažích 2,16 kg a 5 kg. Použití většího závaží bylo zvoleno z důvodu možnosti porovnání hodnot MVR výchozích polymerů s hodnotami MVR zesíťovaných vzorků, neboť závaží 2,16 kg bylo pro zpracované vzorky nedostatečné.

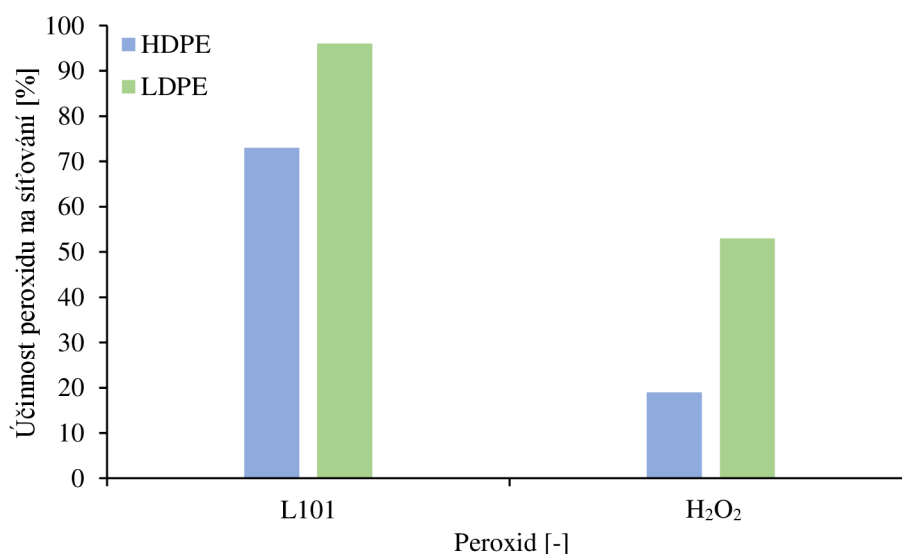
**Tab. 15** Hodnoty MVR vzorků HDPE – koncentrace peroxidů 0,3 hm. %

	Peroxid	MVR (190/5) [cm <sup>3</sup> /10 min]	Pokles MVR [%]
<b>HDPE</b>	x	24,6 ± 0,1	17
MVR (190/2,16)			
10,1 ± 0,1 cm <sup>3</sup> /10 min	L101	8,0 ± 0,1	73
MVR (190/5)			
29,6 ± 0,1 cm <sup>3</sup> /10 min	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24,0 ± 0,1	19

**Tab. 16** Hodnoty MVR vzorků LDPE – koncentrace peroxidů 0,3 hm. %

	Peroxid	MVR (190/5) [cm <sup>3</sup> /10 min]	Pokles MVR [%]
<b>LDPE</b>	x	31,4 ± 0,1	50
MVR (190/2,16)			
20,5 ± 0,1 cm <sup>3</sup> /10 min	L101	2,6 ± 0,1	96
MVR (190/5)			
62,9 ± 0,2 cm <sup>3</sup> /10 min	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	29,4 ± 0,1	53

Na základě procentuálního poklesu MVR zpracovaných vzorků vůči MVR výchozích polymerů (tab. 15 a 16) lze porovnat účinnost L101 a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na proces síťování HDPE a LDPE, ke kterému dochází při zpracování.

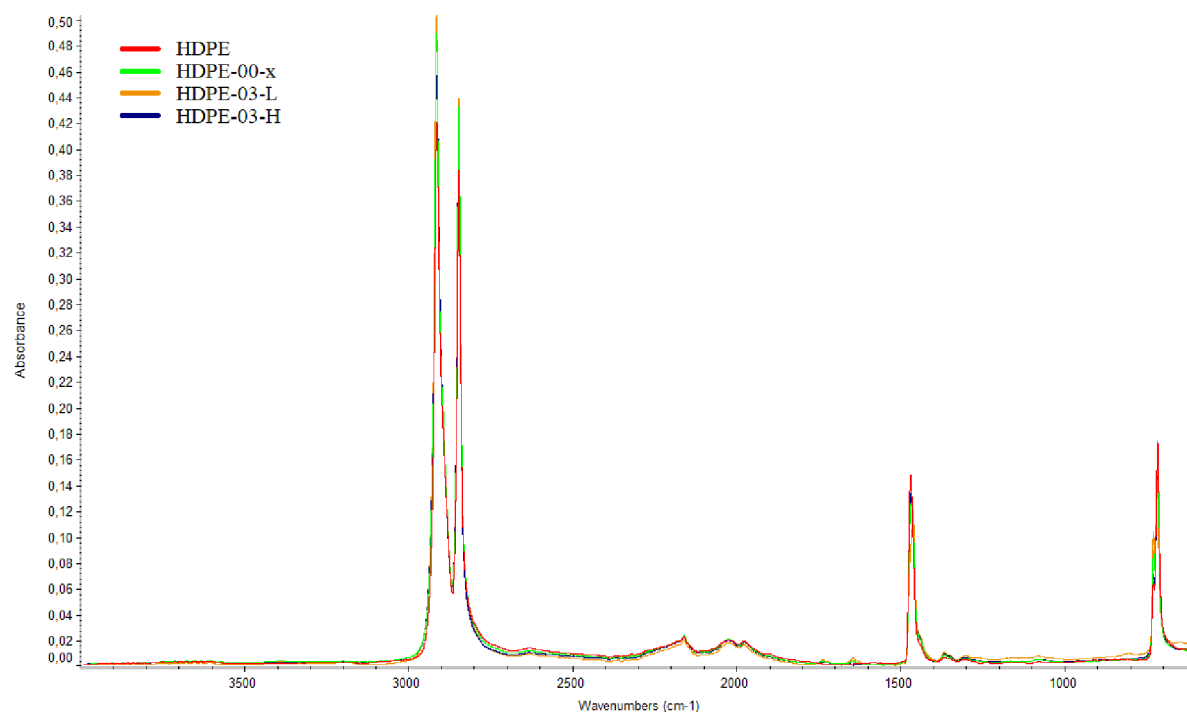


**Obr. 31** Účinnost L101 a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na proces síťování HDPE a LDPE při jejich zpracování

Z grafické závislosti na obr. 31 lze usoudit, že LDPE oproti HDPE při zpracování ochotněji síťuje, neboť obsahuje více potencionálních míst, kde k síťování může docházet (LDPE je rozvětvený). Dále je možné říci, že L101 má oproti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vyšší účinnost na síťování obou PE během zpracování. Síťování u vzorků HDPE a LDPE bylo způsobeno povahou sekundárních makroradikálů, které díky své vyšší reaktivitě oproti terciárním makroradikálům (u PP) ochotně interagují za vzniku síťovaných produktů.

### 6.2.2 Strukturální analýza vzorků PE pomocí FTIR

Získaná FTIR spektra vzorků HDPE (obr. 32) obsahují ve valenční oblasti hlavní intenzivní pásy, které přiřazujeme symetrickým a asymetrickým vibracím C-H v -CH<sub>2</sub>- skupinách. U zpracovaných vzorků (nejvíce u HDPE-03-L) je možné vidět málo intenzivní pásy při vlnočtech v rozmezí 1 800–1 600 cm<sup>-1</sup>, které pravděpodobně přísluší C=O skupinám. Přítomnost těchto skupin potvrzuje fakt, že při zpracování vzorků HDPE docházelo vedle síťování také k oxidaci.

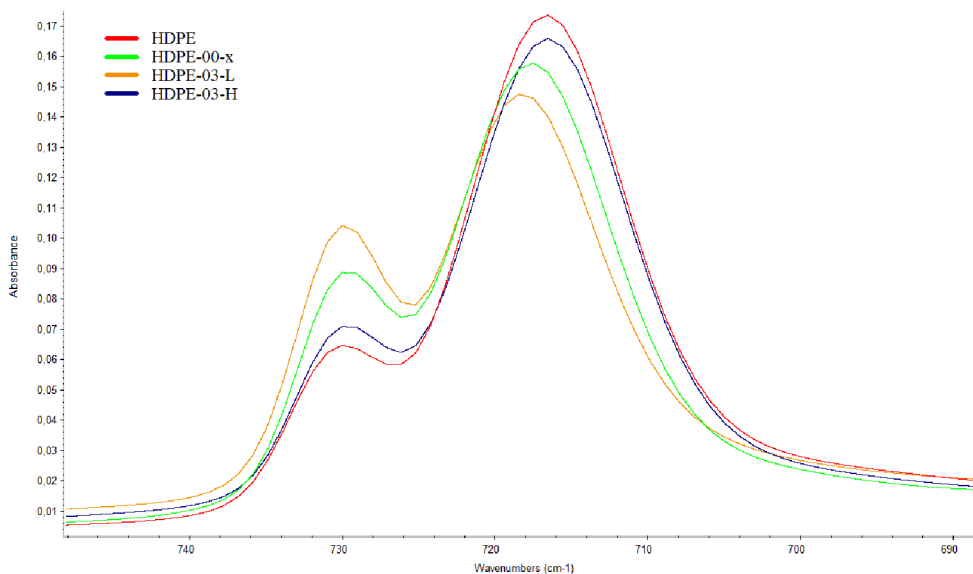


Obr. 32 FTIR spektrum vzorků HDPE

Rozštěpení pásů v oblasti vlnočtů okolo 720 cm<sup>-1</sup> (obr. 33) způsobuje krystalinita, kterou lze u vzorků HDPE určit na základě poměrů pásů při vlnočtech 718 a 730 cm<sup>-1</sup>, jež odpovídají deformačním vibracím C-H v -CH<sub>2</sub>- skupinách. Čím vyšší je poměr intenzit pásů při vlnočtech 718 a 730 cm<sup>-1</sup>, tím vyšší je i množství krystalické fáze vzorku [65].

Tab. 17 Poměry intenzit pásů při 718 a 730 cm<sup>-1</sup> u vzorků HDPE – určení krystalinity

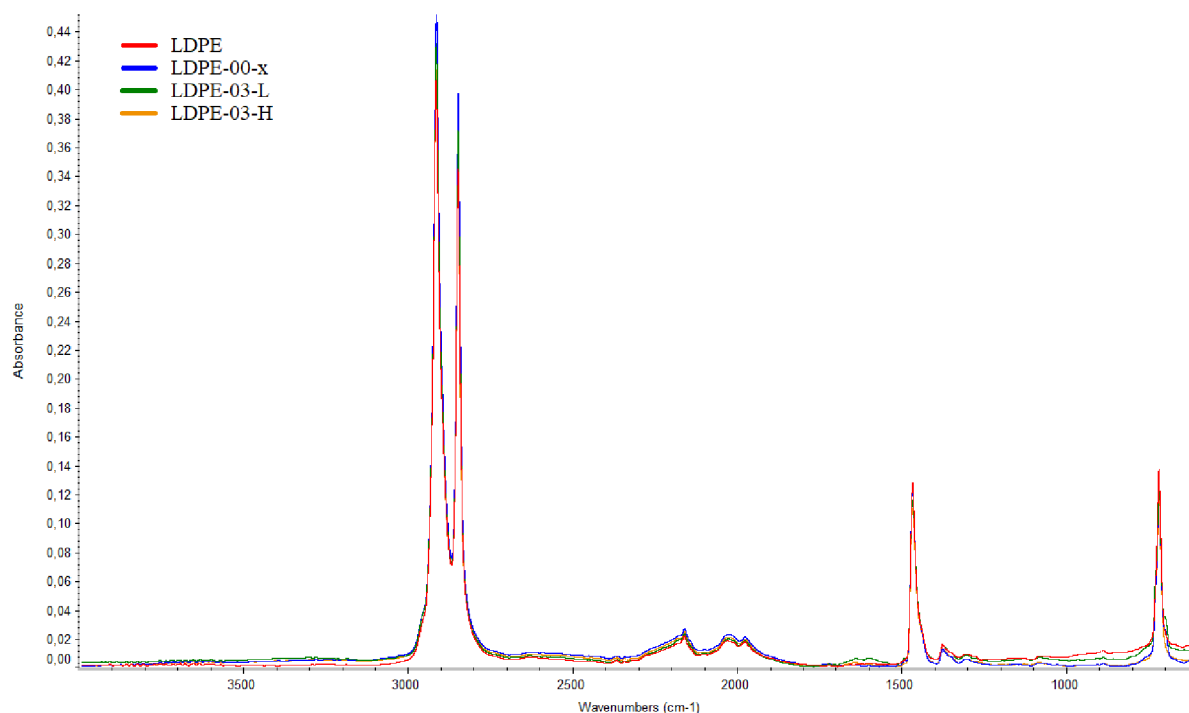
Vzorek	Poměr pásů při vlnočtu 718 a 730 cm <sup>-1</sup>
HDPE	2,72
HDPE-00-x	1,80
HDPE-03-L	1,44
HDPE-03-H	2,37



**Obr. 33** Detail pásů -CH<sub>2</sub>- skupin u vzorků HDPE při vlnočtech 730 a 718 cm<sup>-1</sup>

Z tab. 17 je patrné, že nejvyšší krystalinitu vykazuje nezpracovaný HDPE, poté HDPE-03-H, následně HDPE-00-x a nejnižší krystalický podíl má HDPE-03-L. Stanovení stupně krystalinity ( $w_c$ ) u vzorků HDPE pomocí FTIR analýzy koreluje s výsledky DSC, které se nacházejí v kapitole 6.2.3 na str. 50.

Na obr. 34 jsou zobrazena FTIR spektra vzorků LDPE. Přítomnost -CH<sub>2</sub>- skupin prokazují absorpční pásy jejich valenčních vibrací s maximy 2 915 a 2 849 cm<sup>-1</sup> a pásy deformačních vibrací při vlnočtech 1 468 a 718 cm<sup>-1</sup>. U vzorků s peroxidy (LDPE-03-L a LDPE-03-H) se při vlnočtu 1 650 cm<sup>-1</sup> objevují pásy s malou intenzitou, které je možné přiřadit vibracím C=O skupin. Při zpracování LDPE v přítomnosti peroxidů tedy také docházelo k málo četným oxidačním reakcím, nicméně převažovaly reakce síťovací, na které poukazují i výsledky reologické analýzy v tab. 16 na str. 47.

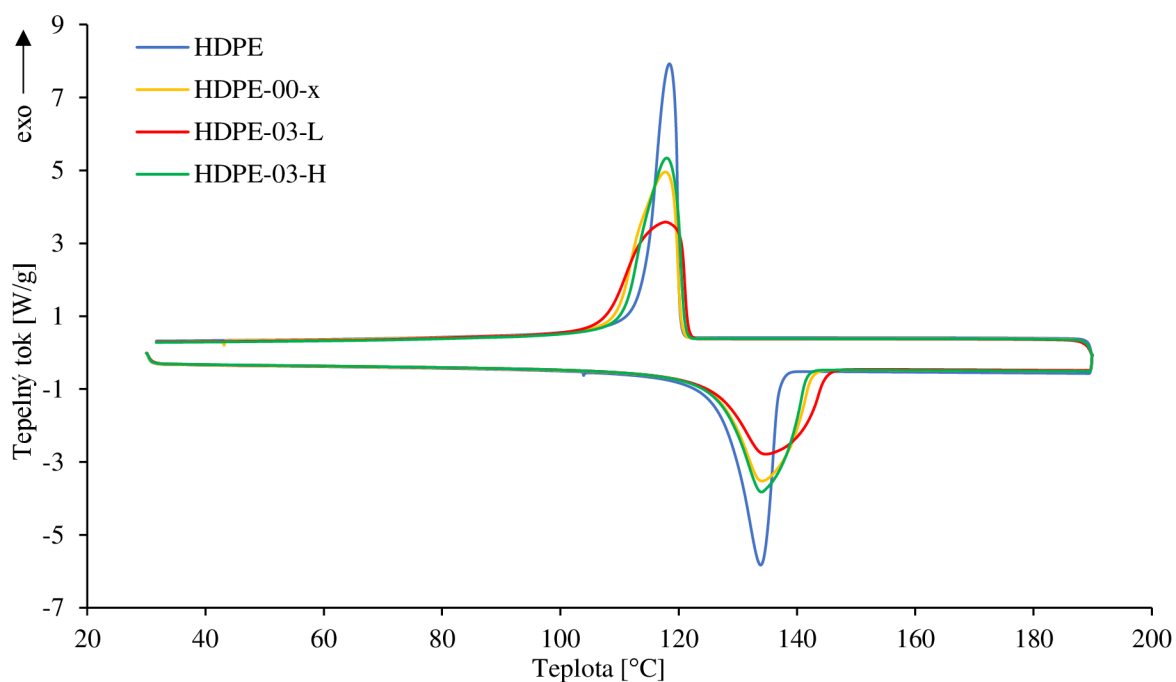


**Obr. 34** FTIR spektrum vzorků LDPE

Porovnáním FTIR spekter vzorků HDPE a LDPE je možné pozorovat různé intenzity charakteristických absorpčních pásů při vlnočtech v rozmezí 3 000–2 800  $\text{cm}^{-1}$ , které odpovídají valenčním vibracím  $-\text{CH}_2-$  skupin. Výsledky ukazují, že vzorky HDPE mají větší plochu zmíněných absorpčních pásů ve srovnání se vzorky LDPE, čímž lze potvrdit vyšší koncentraci  $-\text{CH}_2-$  skupin u HDPE. Dále je patrné, že se u vzorků LDPE vyskytují v oblasti vlnočtů 720  $\text{cm}^{-1}$  pouze velice málo rozštěpené pásy, což je způsobeno nižší krystalinitou LDPE oproti HDPE. Pásy v oblasti vlnočtů 720  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají deformačním vibracím C-H v  $-\text{CH}_2-$  skupinách [65].

### 6.2.3 DSC analýza vzorků PE

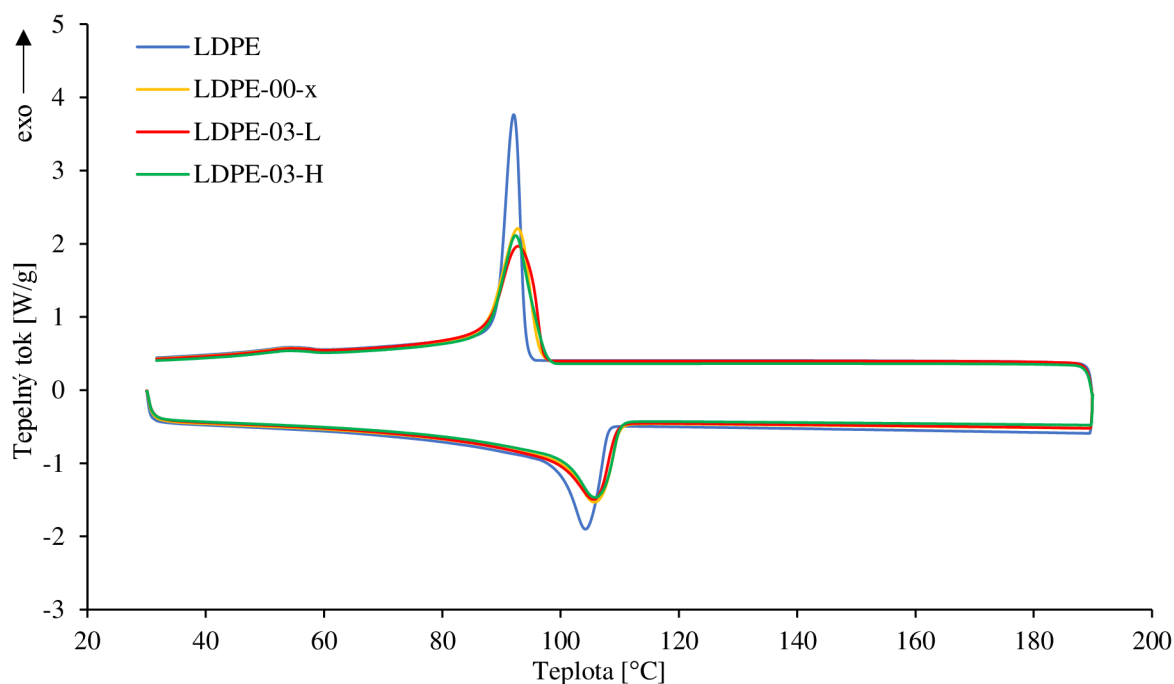
Z DSC křivek pro vzorky HDPE a LDPE (obr. 35 a 36) lze usoudit, že zpracování těchto polymerů bez peroxidů způsobovalo nepatrný nárůst hodnot  $T_m$ , což poukazuje na proces síťování, který je zřejmý i z výsledků reologické analýzy (tab. 15 a 16 na str. 47). Nicméně je možné vidět, že zpracované vzorky s peroxidy nevykazovaly značné změny v hodnotách  $T_m$  a  $T_c$  oproti zpracovaným materiálům bez peroxidů. Dále jsou zajímavé změny šířek píků zpracovaných vzorků, které jsou způsobeny různorodější tloušťkou lamel a velikostí krystalitů ve srovnání s výchozími materiály.



Obr. 35 DSC křivky pro vzorky HDPE

Tab. 18 Hodnoty  $T_{eim}$ ,  $T_m$ ,  $T_{eic}$ ,  $T_c$ ,  $\Delta H_m$  a  $w_c$  pro vzorky HDPE ( $\Delta H_m^0$  je 293 J/g) [64]

Vzorek	$T_{eim}$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_{eic}$ [°C]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$w_c$ [%]
HDPE	127,5	133,9	120,1	118,4	232,2	79,3
HDPE-00-x	126,3	134,1	120,4	117,8	225,3	76,9
HDPE-03-L	125,4	134,7	121,6	117,8	215,4	73,5
HDPE-03-H	126,5	134,0	121,0	118,0	229,9	78,5



**Obr. 36** DSC křivky pro vzorky LDPE

**Tab. 19** Hodnoty  $T_{eim}$ ,  $T_m$ ,  $T_{eic}$ ,  $T_c$ ,  $\Delta H_m$  a  $w_c$  pro vzorky LDPE ( $\Delta H_m^0$  je 293 J/g) [64]

Vzorek	$T_{eim}$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_{eic}$ [°C]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$w_c$ [%]
LDPE	98,0	104,2	94,0	92,1	111,2	37,9
LDPE-00-x	97,2	105,7	96,3	92,7	106,9	36,5
LDPE-03-L	95,5	105,6	97,1	92,8	107,8	36,8
LDPE-03-H	97,2	105,8	97,0	92,4	100,1	34,2

Na základě naměřených hodnot pro oba typy PE (tab. 18 a 19) lze říci, že proces síťování způsoboval u zpracovaných vzorků posunutí hodnot  $T_m$  k vyšším hodnotám, protože docházelo k prodlužování řetězců (zvýšení  $M_n$ ) v důsledku vzniku příčných vazeb. Síťování mělo vliv i na stupeň krystalinity ( $w_c$ ) zmíněných vzorků. Příčné vazby brání pohyblivosti řetězců, které se pak složitěji uspořádávají a zpracované vzorky obou typů PE tak dosahovaly nižších hodnot  $w_c$  oproti výchozím materiálům.

Dále je možné pozorovat patrný rozdíl v morfologii HDPE a LDPE. Vzorky HDPE dosahují díky vyššímu krystalickému podílu i vyšších hodnot  $T_m$  a  $T_c$  ve srovnání se vzorky LDPE.



## 6.3 Radikálové modifikace vzorků polyethyltereftalátu (PET) při zpracování

### 6.3.1 Změna tokových vlastností vzorků PET

Z důvodu složitého stanovení MVR u PET byly speciálně nastaveny podmínky měření (teplota 255 °C, závaží 1,2 kg), jež umožnily získání takových hodnot MVR, které bylo možné porovnat mezi sebou. U PET se využívá stanovení limitního viskozitního čísla (LVČ), které by však při srovnání s hodnotami MVR ostatních polymerů nemělo význam.

Vzorky PET byly před stanovením MVR sušeny při 85 °C po dobu 4 h v proudové sušárně. PET patří mezi navlhavé polymery a přítomnost vody by zkreslovala tokové vlastnosti vzorků.

**Tab. 20** Hodnoty MVR vzorků PET – koncentrace peroxidů 0,3 hm. %

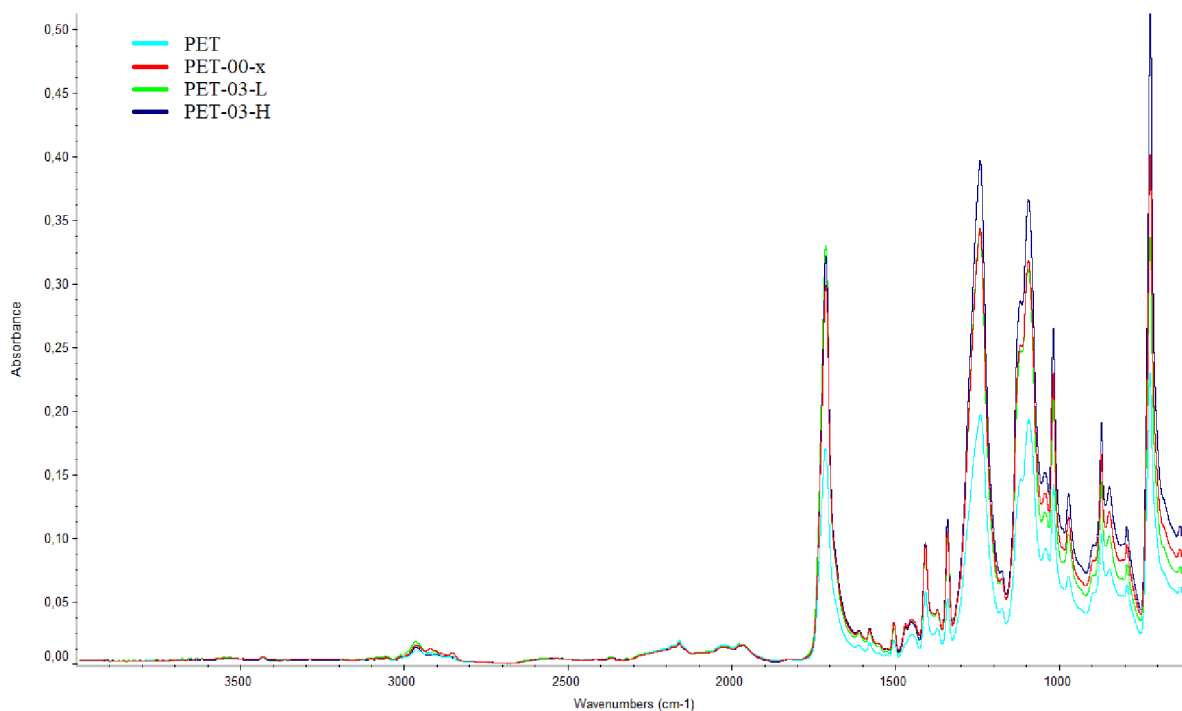
	Peroxid	MVR (255/1,2) [cm <sup>3</sup> /10 min]	Nárůst MVR [%]
<b>PET</b>	x	278,1 ± 3,3	991
MVR (255/1,2)	L101	347,6 ± 3,0	1 263
25,5 ± 0,5 cm <sup>3</sup> /10 min	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	322,7 ± 1,8	1 165

Na základě hodnot MVR vzorků PET (tab. 20) je možné usoudit, že při jejich zpracování docházelo k vysokému odbourávání. Pozoruhodné je, že účinnost H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na proces odbourávání PET je srovnatelná s účinností L101. Důvodem bude skutečnost, že při termickém rozkladu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vzniká vedle nižší koncentrace radikálů ve srovnání s L101 voda, která způsobuje hydrolyzu esterových vazeb v PET a zvýšení MVR.

### 6.3.2 Rozbor FTIR spekter vzorků PET

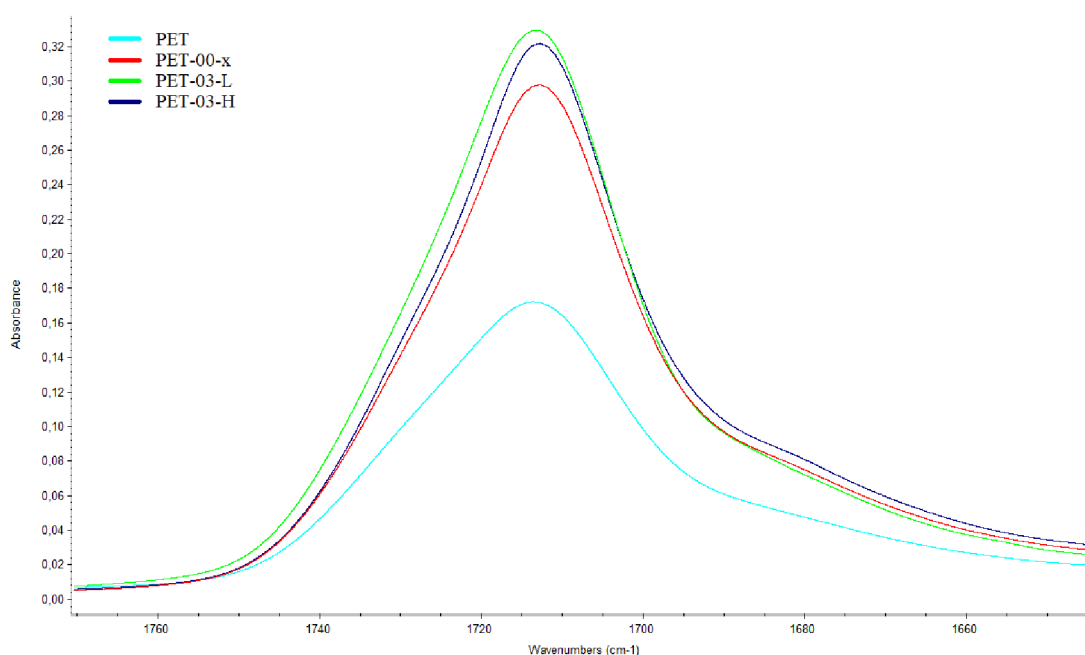
Na obr. 37 jsou uvedena FTIR spektra vzorků PET. Pásky při vlnočtu 3 432 cm<sup>-1</sup> přísluší charakteristickým stretching vibracím -OH skupin, které se v PET vyskytují na koncích řetězců. Zpracované vzorky vykazují větší plochu zmíněných pásků, a tedy vyšší koncentraci koncových -OH skupin.

Významné jsou především pásky v oblasti valenčních vibrací při vlnočtu 1 713 cm<sup>-1</sup>, které odpovídají funkčním skupinám -COOH. Na základě plochy každého pásu lze vyhodnotit kvantitu těchto funkčních skupin v jednotlivých vzorcích PET.



**Obr. 37** FTIR spektrum vzorků PET

Z obr. 38 je patrné, že nezpracovaný PET obsahoval nejmenší počet -COOH skupin, neboť se nacházejí jen na koncích řetězců. Při zpracování PET dochází ke štěpení esterových vazeb vlivem hydrolyzy, což vede ke zvýšení počtu -COOH skupin, a tedy i ke zvětšení plochy pásu.

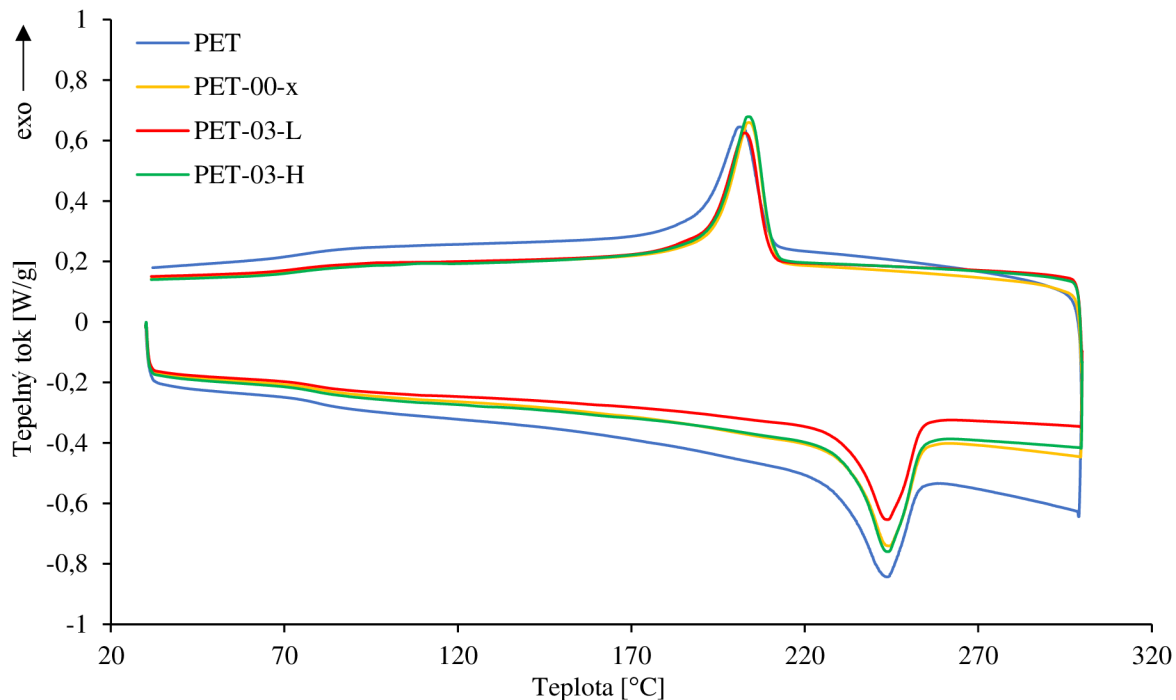


**Obr. 38** Detail pásů valenčních vibrací C=O skupin u vzorků PET při  $1713\text{ cm}^{-1}$

Výše uvedený obr. 38 potvrzuje výsledky reologické analýzy vzorků PET (tab. 20 na str. 52), u kterých bylo zjištěno, že při jejich zpracování dochází k účinnému odbourávání (hydrolyze) a přítomnost peroxidů tento proces ještě podpoří. U vzorků PET-03-L a PET-03-H jsou vidět pouze malé rozdíly ve velikostech ploch absorpčních pásů při vlnětu  $1713\text{ cm}^{-1}$  a lze tedy potvrdit, že přítomnost  $\text{H}_2\text{O}_2$  přispívá k odbourávání PET podobně jako L101, což je přisuzována vznikající vodě při termickém rozkladu  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 6.3.3 DSC analýza vzorků PET

Z DSC křivek vzorků PET (obr. 39) je možné odečíst hodnoty  $T_g$ , které jsou společně s dalšími vyhodnocenými hodnotami uvedeny v tab. 21. Na DSC křivce nezpracovaného PET (jemný prášek) je možné vidět odlišný tepelný tok ve srovnání s ostatními vzorky.



Obr. 39 DSC křivky pro vzorky PET

Tab. 21 Hodnoty  $T_g$ ,  $T_{eim}$ ,  $T_m$ ,  $T_{eic}$ ,  $T_c$ ,  $\Delta H_m$  a  $w_c$  pro vzorky PET ( $\Delta H_m^0$  je 140 J/g) [64]

Vzorek	$T_g$ [°C]	$T_{eim}$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_{eic}$ [°C]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$w_c$ [%]
PET	80,4	229,2	243,5	209,7	201,3	36,6	26,2
PET-00-x	80,2	232,0	244,0	210,6	203,9	41,2	29,4
PET-03-L	79,3	231,5	243,7	209,6	202,6	38,7	27,6
PET-03-H	79,9	231,9	243,7	210,6	203,7	43,6	31,2

Pro posouzení entalpických změn u vzorků PET byly vyhodnoceny i jejich  $T_g$ . Z tab. 21 je vidět, že změny v  $T_g$  vykazují očekávaný trend podle výsledků MVR (tab. 20 na str. 52), tedy že přítomnost peroxidů podporuje chemickou degradaci PET při jeho zpracování a že  $H_2O_2$  má na odbourávání PET podobnou účinnost jako L101 díky uplatňujícímu se mechanismu hydrolyzy, který je uveden na obr. 9 na str. 20.

## 6.4 Reaktivní extruze vzorků polyamidu 6 (PA)

### 6.4.1 Stanovení tokových vlastností u vzorků PA

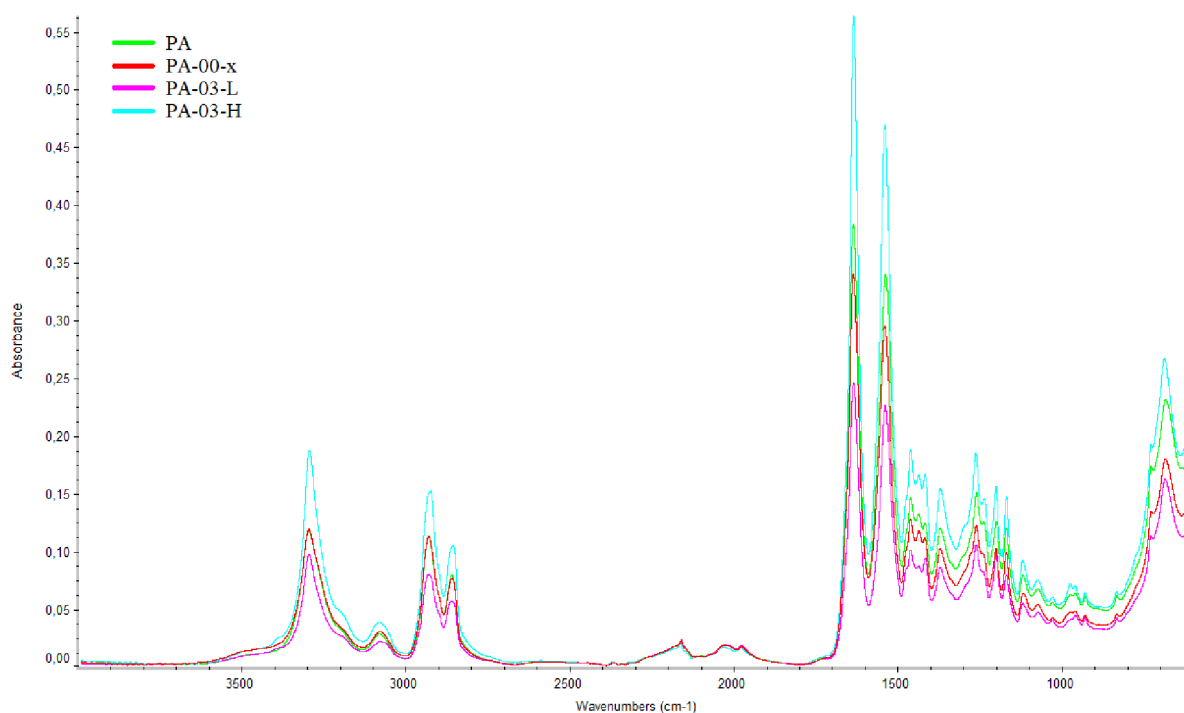
Z tab. 22 je zřejmé, že při zpracování vzorků PA docházelo k odbourávání. Nicméně MVR zpracovaných vzorků se příliš nelišily od MVR výchozího polymeru a lze tedy říci, že ani přítomnost peroxidů v koncentraci 0,3 hm. % nezpůsobila výrazné snížení molární hmotnosti PA při zpracování. Účinnost  $H_2O_2$  na proces odbourávání je opět srovnatelná s účinností L101, neboť vznikající voda při termickém rozkladu  $H_2O_2$  zřejmě atakovala amidové jednotky a způsobovala hydrolýzu. Před stanovením MVR byly vzorky PA sušeny stejně jako vzorky PET, protože makromolekuly PA jsou silně polární a jednoduše absorbují vodu vytvořením vodíkových můstků.

**Tab. 22** Hodnoty MVR vzorků PA – koncentrace peroxidů 0,3 hm. %

	Peroxid	MVR (230/2,16) [cm <sup>3</sup> /10 min]	Nárůst MVR [%]
<b>PA</b>	x	27,1 ± 0,1	8
MVR (230/2,16)	L101	30,7 ± 0,1	23
25,0 ± 0,1 cm <sup>3</sup> /10 min	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30,4 ± 0,1	22

### 6.4.2 FTIR spektrum vzorků PA

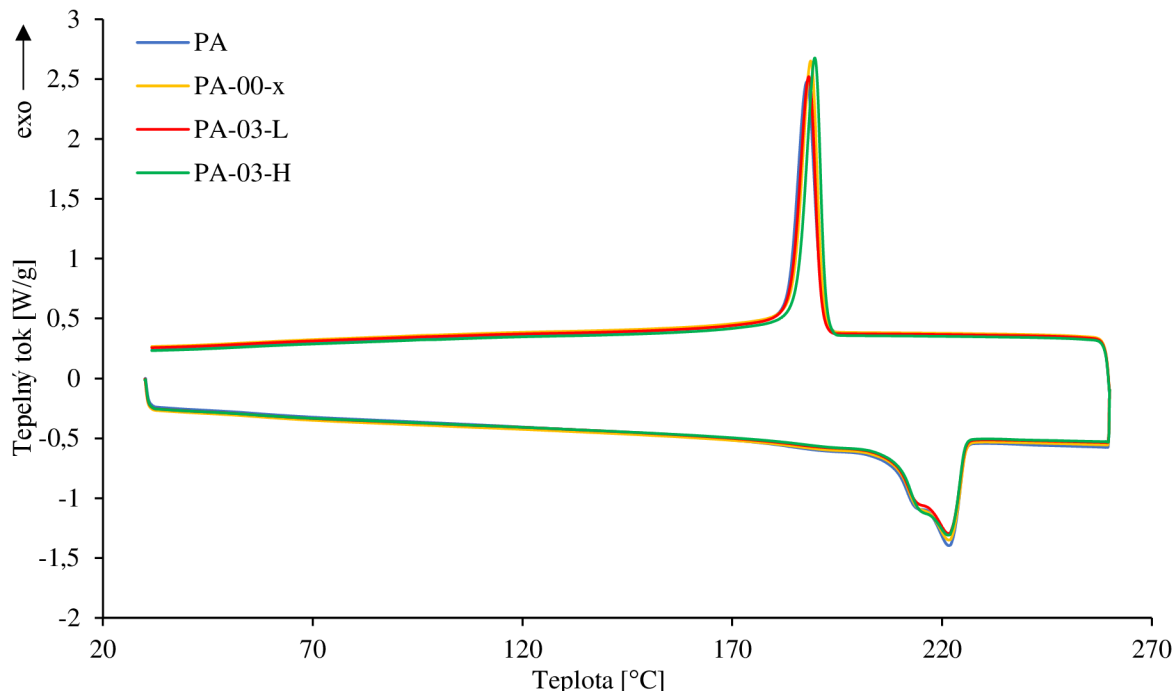
Na obr. 40 jsou zobrazena FTIR spektra vzorků PA. Pásky při 3 300 cm<sup>-1</sup> náleží valenčním vibracím N-H v amidových skupinách. Zmíněné pásky mají u vzorků PA-03-L a PA-03-H ramena při 3 395 cm<sup>-1</sup>, která by mohla značit zvýšený počet koncových -NH<sub>2</sub> skupin a odkazovat tak na proces odbourávání (hydrolýzu) u těchto vzorků. Mechanismus hydrolýzy PA 6 je uveden na obr. 10 na str. 21. V rozmezí vlnočtů 3 000–2 800 cm<sup>-1</sup> se vyskytují intenzivní pásky, které přísluší -CH<sub>2</sub>- skupinám. Při vlnočtu 975 cm<sup>-1</sup> se u PA-03-H objevuje málo intenzivní pás, který by mohl odpovídat vibracím C-H ve vinylamidových skupinách.



**Obr. 40** FTIR spektrum vzorků PA

### 6.4.3 DSC analýza vzorků PA

Na obr. 41 jsou znázorněny DSC křivky pro vzorky PA z 2. cyklu měření. Je zřejmé, že endotermní píky tání analyzovaných vzorků mají téměř totožný tvar, a navíc se jejich minima, která odpovídají hodnotám  $T_m$ , vyskytují prakticky při stejných teplotách (tab. 23).

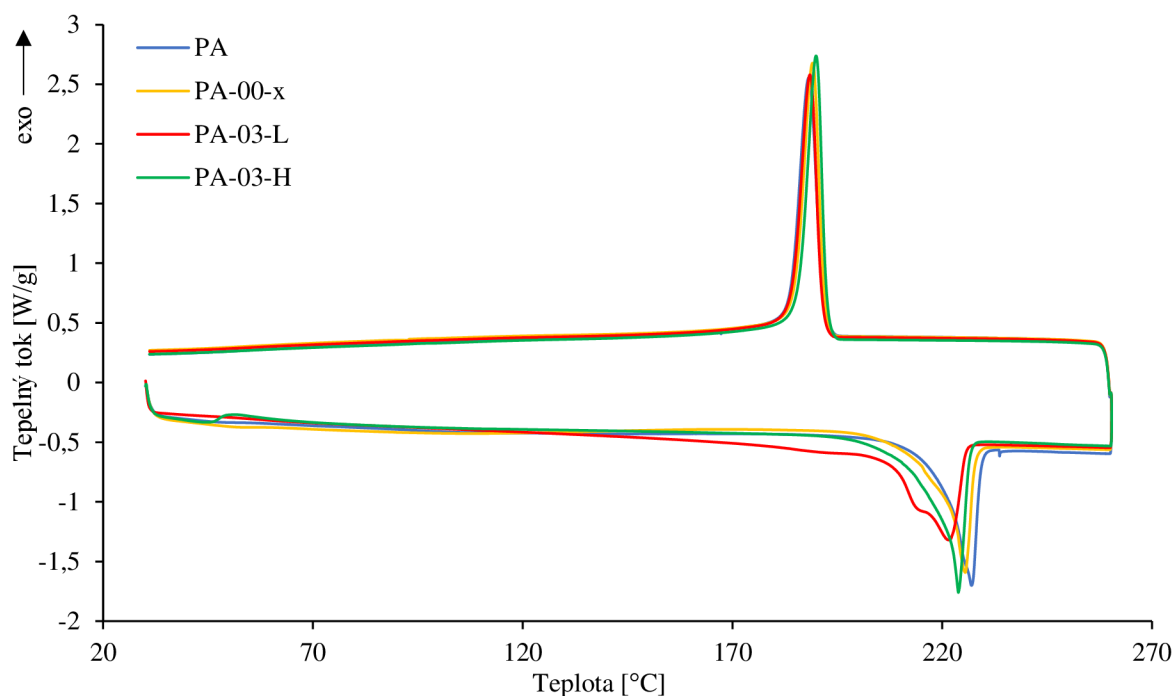


**Obr. 41** DSC křivky pro vzorky PA z 2. ohřevu

**Tab. 23** Hodnoty  $T_{eim}$ ,  $T_m$ ,  $T_{eic}$ ,  $T_c$ ,  $\Delta H_m$  a  $w_c$  pro vzorky **PA z 2. ohřevu** ( $\Delta H_m^0$  230 J/g) [64]

Vzorek	$T_{eim}$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_{eic}$ [°C]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$w_c$ [%]
PA	206,6	221,6	191,3	187,7	81,1	35,3
PA-00-x	207,3	221,6	191,6	188,7	77,0	33,5
PA-03-L	206,9	221,4	191,2	188,2	81,0	35,2
PA-03-H	207,8	221,5	191,2	189,7	80,0	34,8

Pro posouzení entalpických změn u vzorků PA byla vyhodnocena data i z 1. ohřevu. Na DSC křivkách vzorků PA z 1. ohřevu (obr. 42) je vidět, že endotermní pík tání vzorku PA-03-L je oproti ostatním širší a shoduje se s endotermním píkem tání z 2. ohřevu (obr. 41). Z toho lze usoudit, že zpracovaný PA v přítomnosti L101 obsahoval nejružnorodější tloušťky lamel a velikosti krystalitů, což poukazuje i na největší změnu distribuce molárních hmotností ve srovnání s ostatními vzorky.



**Obr. 42** DSC křivky pro vzorky PA z 1. ohřevu

**Tab. 24** Hodnoty  $T_{eim}$ ,  $T_m$ ,  $T_{eic}$ ,  $T_c$ ,  $\Delta H_m$  a  $w_c$  pro vzorky **PA z 1. ohřevu** ( $\Delta H_m^0$  230 J/g) [64]

Vzorek	$T_{eim}$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_{eic}$ [°C]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$w_c$ [%]
PA	220,3	227,0	191,7	188,2	44,3	19,3
PA-00-x	220,8	225,5	191,9	189,1	43,5	18,9
PA-03-L	206,9	221,5	191,4	188,4	81,6	35,5
PA-03-H	219,8	223,8	192,5	189,9	60,8	26,5

Z tab. 24 je patrné, že v porovnání s nezpracovaným PA došlo k největšímu snížení  $T_m$  u vzorku PA-03-L (rozdíl 5,5 °C). Nejdříve tály užší lamely a méně dokonalé krystality, které ve struktuře převažovaly. Při zpracování PA měla přítomnost H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oproti L101 menší vliv na změnu jeho  $T_m$ . Je tedy zřejmé, že použití iniciátoru L101 způsobuje ve srovnání s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> účinnější chemickou degradaci PA při zpracování. Reologická analýza vzorků PA (tab. 22 na str. 55) skutečně odhalila vyšší MVR u PA-03-L ( $30,7 \pm 0,1$  cm<sup>3</sup>/10 min) oproti PA-03-H ( $30,4 \pm 0,1$  cm<sup>3</sup>/10 min), nicméně rozdíl  $0,3 \pm 0,1$  cm<sup>3</sup>/10 min lze považovat za zanedbatelný.

## 6.5 Zpracování vzorků polystyrenu (PS)

### 6.5.1 Posouzení účinnosti peroxidů na odbourávání PS při zpracování

Vzorky PS s koncentrací peroxidů 0,3 hm. % nevykazovaly při zpracování velké změny v tokových vlastnostech ve srovnání s výchozím materiálem. Proto byla pro potvrzení procesu odbourávání PS připravena další sada vzorků s koncentrací 0,6 hm. % peroxidů. Z výsledků je patrné (tab. 25), že vyšší koncentrace L101 způsobila četnější radikálové reakce, a tedy i značné zvýšení MVR u PS, zatímco použití vyšší koncentrace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mělo jen zanedbatelný vliv na změnu tokových vlastností studovaného polymeru.

**Tab. 25** Hodnoty MVR vzorků PS – koncentrace peroxidů 0,3 a 0,6 hm. %

	Koncentrace [hm. %]	Peroxid	MVR (200/5) [cm <sup>3</sup> /10 min]	Nárůst MVR [%]
PS MVR (200/5) 10,4 ± 0,1 cm <sup>3</sup> /10 min	0,3	x	12,4 ± 0,2	19
		L101	15,9 ± 0,2	53
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,6 ± 0,1	21
	0,6	L101	43,2 ± 0,1	315
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,1 ± 0,1	26

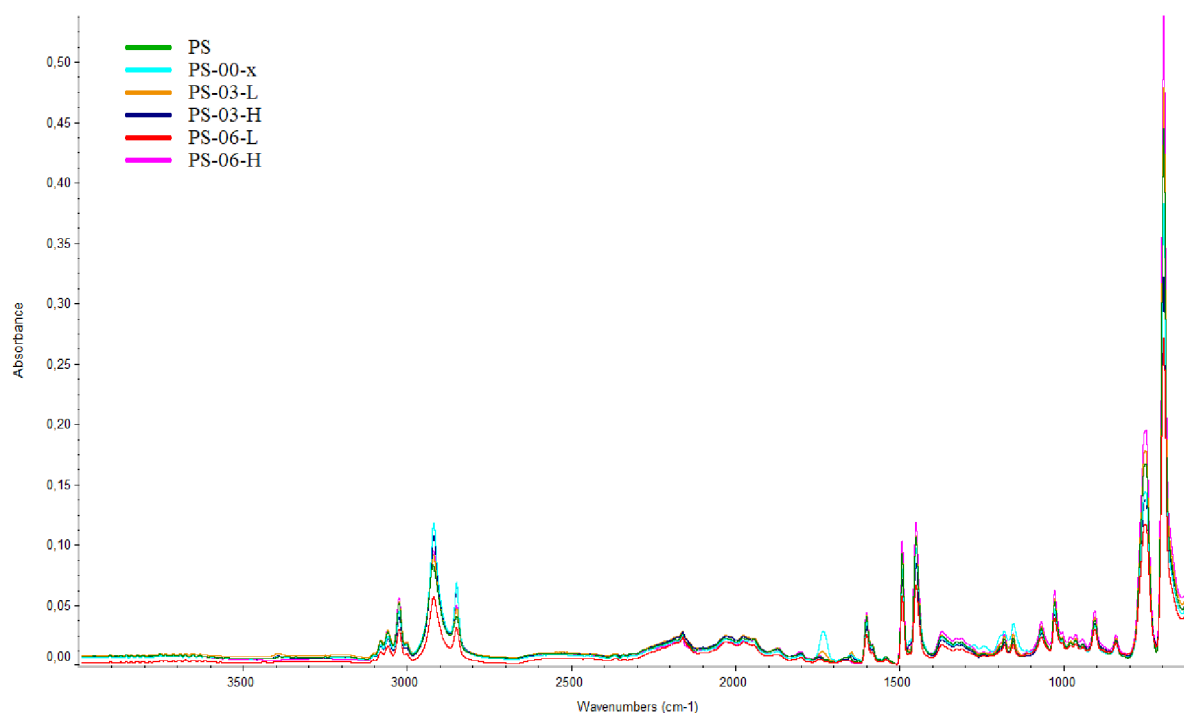
Při odtahu vytlačované struny byl cítit nepříjemný zápach, který byl způsoben uvolňováním styrenu a dalších oligomerů. Tato skutečnost potvrzuje, že při zpracování PS dochází k jeho odbourávání (depolymeraci).

Aby bylo možné vytlačované struny navíjet do kruhového svazku, bylo zapotřebí struny protahovat přes chladicí lázeň kratší dobu, neboť PS patří za standardních podmínek mezi křehké materiály a jeho ochlazení pod  $T_g$  (~100 °C) by vedlo k popraskání strun při jejich ohybu [66].

### 6.5.2 Strukturní analýza vzorků PS pomocí FTIR

Na obr. 43 je uvedeno FTIR spektrum vzorků PS. U vzorků PS-00-x, PS-03-L a PS-03-H lze pozorovat pásy při 3 394 cm<sup>-1</sup>, které odpovídají valenčním vibracím O-H skupin a značí stopová množství vody. Zmíněné skupiny je možné potvrdit doplňkovými pásy při 1 645 cm<sup>-1</sup>. Absorpční pásy v rozmezí vlnočtů 3 100–3 000 cm<sup>-1</sup> přísluší valenčním vibracím C-H v benzenových kruzích, které potvrzují pásy při 1 600, 1 492 a 1 451 cm<sup>-1</sup> (C=C vazby v aromátech). Absorpční pásy při 752 a 696 cm<sup>-1</sup> naznačují existenci monosubstituovaných benzenových kruhů. Ve valenční oblasti jsou dále vidět pásy při 2 920 a 2 851 cm<sup>-1</sup>, které přísluší methylenovým skupinám.

U vzorků PS-00-x a PS-03-L jsou vidět relativně intenzivní pásy při 1 735 cm<sup>-1</sup>, které odpovídají valenčním vibracím C=O skupin, jež u zmíněných vzorků vznikaly vlivem oxidace při zpracování. Pásy v rozmezí 1 290–1 190 cm<sup>-1</sup> by karbonylové funkční skupiny mohly potvrzovat. Oxidace u zmíněných vzorků byla pravděpodobně způsobena vlivem nepravidelného dávkování do extrudéru.



Obr. 43 FTIR spektrum vzorků PS

## 6.6 Reaktivní extruze vzorků polymethylmethakrylátu (PMMA)

### 6.6.1 Stanovení MVR u vzorků PMMA

Na základě poznatků z teoretické části byla při zpracování PMMA očekávána depolymerace podobně jako u PS. Naměřené hodnoty MVR (tab. 26) poukazují na snížení viskozity taveniny zpracovaných vzorků PMMA, což potvrzuje proces odbourávání při zpracování. V případě PMMA byly rovněž zpracovány vzorky s koncentrací peroxidů 0,6 hm. %. Z tab. 26 je zřejmé, že se zvyšující se koncentrací peroxidů dochází i k účinnějšímu odbourávání PMMA.

Tab. 26 Hodnoty MVR vzorků PMMA – koncentrace peroxidů 0,3 a 0,6 hm. %

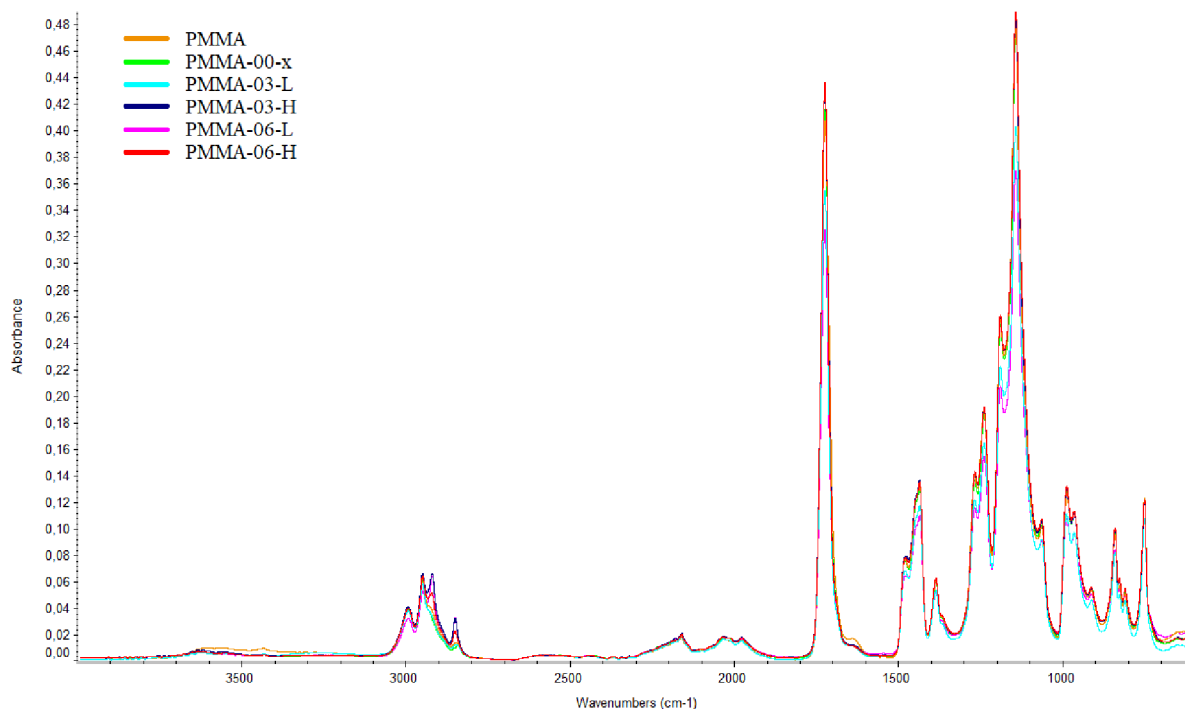
	Koncentrace [hm. %]	Peroxid	MVR (230/3,8) [cm <sup>3</sup> /10 min]	Nárůst MVR [%]
PMMA MVR (230/3,8) 3,5 ± 0,1 cm <sup>3</sup> /10 min	0,3	x	3,9 ± 0,1	11
		L101	5,6 ± 0,2	60
	0,6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,9 ± 0,1	40
		L101	7,1 ± 0,1	103
	0,6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,7 ± 0,1	63

Během reaktivní extruze vzorků PMMA byl patrný zápach uvolňujícího se monomeru. Ze strun, jež byly získány zpracováním vzorků s L101, byl monomer cítit i po delší době, čímž bylo možné potvrdit vyšší účinnost L101 na proces odbourávání PMMA ve srovnání s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Při odtahu vytlačených strun bylo zapotřebí postupovat obdobně jako u PS, neboť  $T_g$  PMMA se pohybuje okolo 105 °C [67].



## 6.6.2 FTIR analýza vzorků PMMA

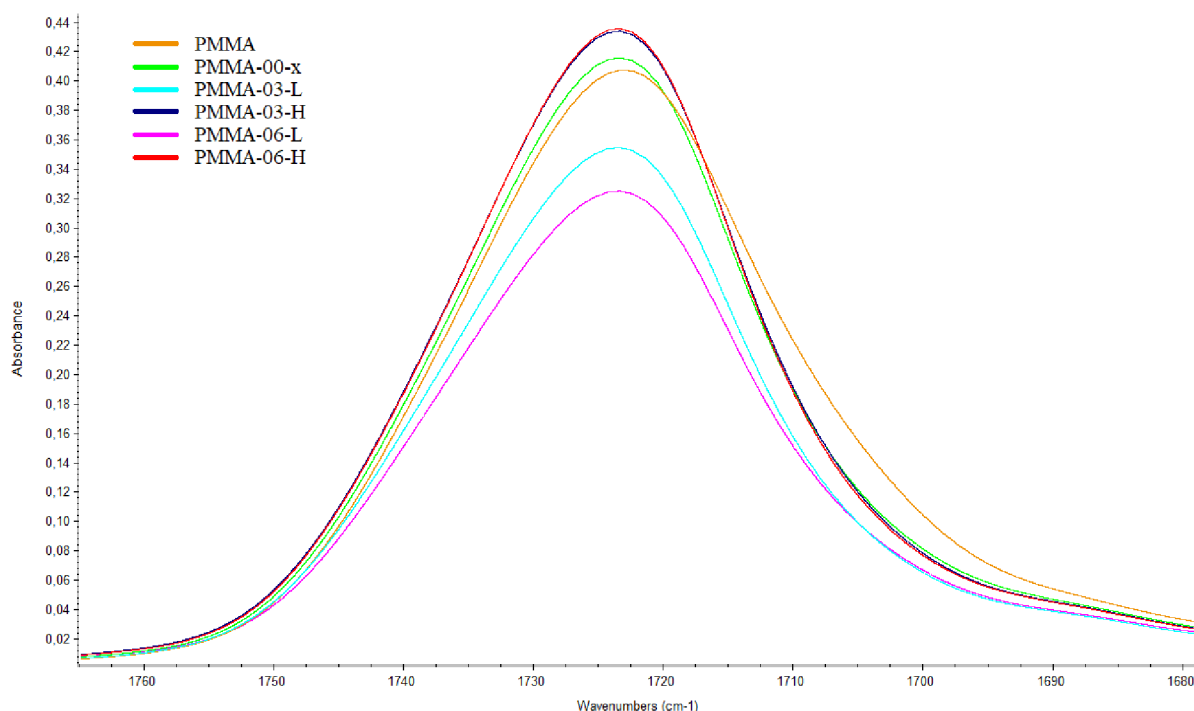
Na obr. 44 je znázorněno FTIR spektrum vzorků PMMA. U nezpracovaného PMMA je vidět málo intenzivní pás při  $3\,435\text{ cm}^{-1}$ , který poukazuje na přítomnost vlhkosti (valenční vibrace O-H skupin). Stopové množství vody lze u PMMA potvrdit pásem při  $1\,645\text{ cm}^{-1}$ . Pásky při vlnočtech  $2\,994$ ,  $2\,950$ ,  $2\,920$  a  $2\,850\text{ cm}^{-1}$  odpovídají valenčním vibracím C-H v  $-\text{CH}_3$  a  $-\text{CH}_2-$  skupinách.



Obr. 44 FTIR spektrum vzorků PMMA

Intenzivní absorpční pásy při  $1\,724\text{ cm}^{-1}$  přísluší valenčním vibracím C=O skupin. Další pásy se vyskytují v rozmezí vlnočtů  $1\,500$ – $1\,350\text{ cm}^{-1}$  a odpovídají deformačním vibracím C-H v  $-\text{CH}_3$  skupinách (přítomnost C-CH<sub>3</sub> a O-CH<sub>3</sub> skupin). Charakteristické absorpční pásy při  $1\,300$ – $1\,050\text{ cm}^{-1}$  potvrzují karbonylové skupiny v PMMA.

Z obr. 45 je zřejmé, že pásy při  $1\,724\text{ cm}^{-1}$  (valenční vibrace C=O), vykazují rozdílné plochy, ze kterých lze vyhodnotit kvantitu karbonylových skupin v jednotlivých vzorcích PMMA. Lze diskutovat, že při zpracování PMMA v přítomnosti L101 a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> probíhaly radikálové modifikace odlišným mechanismem. U PMMA-03-L a PMMA-06-L se snížila koncentrace C=O skupin ve srovnání s nezpracovaným PMMA vlivem odbourávání (depolymerace) monomeru, jehož zápach byl ze vzorků patrný i po delší době. Nicméně u PMMA-03-H a PMMA-06-H se koncentrace karbonylových skupin oproti nezpracovanému PMMA zvýšila, což poukazuje na reakce makroradikálů PMMA s kyslíkem, který vzniká při termickém rozkladu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a tedy na mechanismus termooxidační degradace.



Obr. 45 Detail pásů valenčních vibrací C=O skupin u vzorků PMMA při  $1724\text{ cm}^{-1}$

## 6.7 Zpracování akrylonitrilbutadienstyrenu (ABS) v přítomnosti peroxidů

### 6.7.1 Vliv peroxidů na tokové vlastnosti ABS při zpracování

Pro stanovení MVR bylo zapotřebí použít závaží 10 kg, proto byly tokové vlastnosti jednotlivých vzorků ABS analyzovány na přístroji, který je vybaven pneumatickým zvedákem závaží. V tab. 27 jsou uvedeny hodnoty MVR vzorků ABS.

Tab. 27 Hodnoty MVR vzorků ABS – koncentrace peroxidů 0,3 a 0,6 hm. %

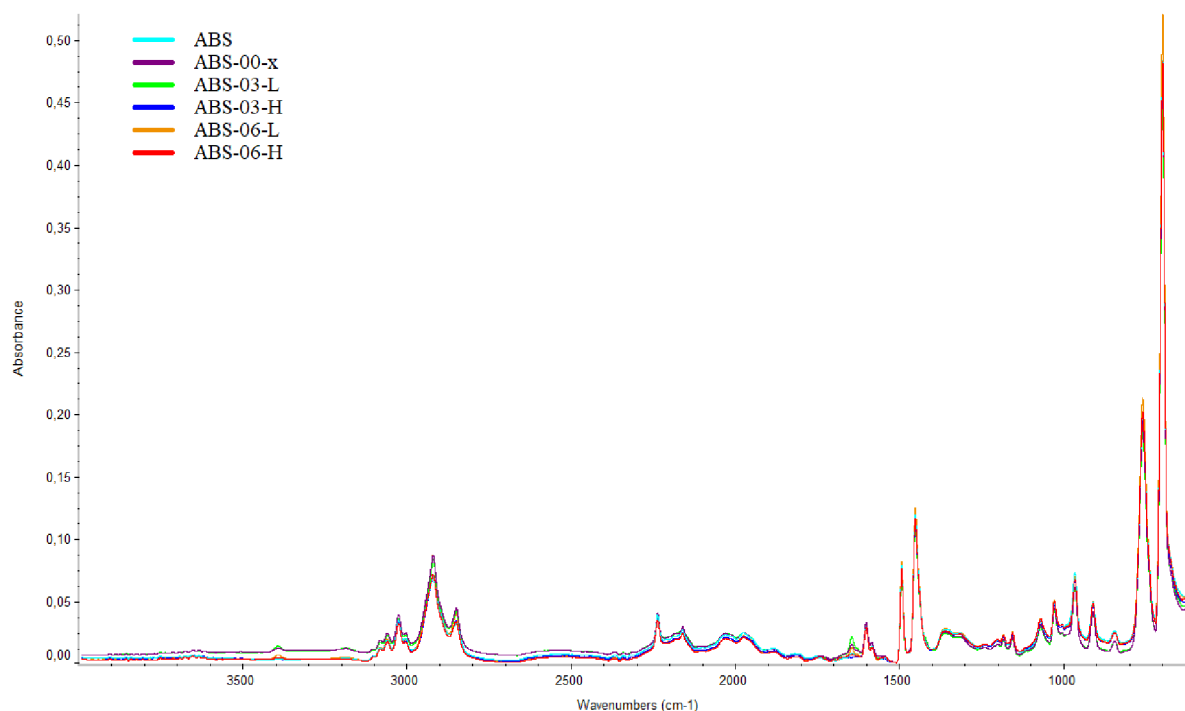
	Koncentrace [hm. %]	Peroxid	MVR (220/10) [cm <sup>3</sup> /10 min]	Nárůst MVR [%]	
ABS MVR (220/10) 5,7 ± 0,1 cm <sup>3</sup> /10 min	0,3	x	7,0 ± 0,1	23	
		L101	11,2 ± 0,1	96	
	0,6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,3 ± 0,1	46	
		L101	13,3 ± 0,1	133	
			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,9 ± 0,1	56

Na základě hodnot MVR vzorků ABS (tab. 27) lze diskutovat, že při zpracování tohoto polymeru dochází pouze k odbourávání. Síťování butadienové fáze (BR), které by mohlo probíhat podle navrženého mechanismu v teoretické části (obr. 13 na str. 25), nebylo při použití L101 a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> potvrzeno. Výsledky reologické analýzy vzorků ABS ukazují, že se zvyšující se koncentrací peroxidů docházelo i ke zvyšování MVR, z čehož lze usoudit, že štěpení řetězců převládalo nad případným síťováním BR fáze.

Z tab. 27 je dále patrné, že použití L101 způsobuje při zpracování ABS mírně účinnější degradaci ve srovnání s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## 6.7.2 FTIR analýza vzorků ABS

Na obr. 46 jsou u několika vzorků ABS (ABS-00-x, ABS-03-L a ABS-06-L) opět pozorovatelné pásy okolo  $3\,400$  a  $1\,645\text{ cm}^{-1}$ , které potvrzují stopová množství vody. Za pásy v rozmezí  $3\,100\text{--}2\,800\text{ cm}^{-1}$  jsou zodpovědné styrenové jednotky, ale i  $-\text{CH}_2-$  skupiny z akrylonitrilových a butadienových jednotek. Pro ABS je charakteristický pás při vlnočtu  $2\,238\text{ cm}^{-1}$ , který přísluší nitrilovým skupinám. Intenzita těchto skupin je však v jednotlivých FTIR spektrech ovlivněna odezvou diamantu. Přítomnost styrenových jednotek je dále možné prokázat pásy při vlnočtu  $1\,600\text{ cm}^{-1}$ , které náleží valenčním vibracím C-H v benzenových kruzích. Na styrenové jednotky poukazují i intenzivní pásy při  $1\,500\text{--}1\,400\text{ cm}^{-1}$ , jež odpovídají vibracím C=C v aromátech. Pásy při vlnočtech  $967$  a  $911\text{ cm}^{-1}$  přísluší dvojným vazbám v butadienových jednotkách.



Obr. 46 FTIR spektrum vzorků ABS

U zpracovaných vzorků ABS nebyly pozorovány změny v intenzitách vibračních pásů, které by poukazovaly na vznik nových funkčních nebo vazebných skupin.

## 7. ZÁVĚR

V teoretické části jsou shrnuty poznatky a studie o radikálových modifikacích PP, HDPE, LDPE, PET, PA, PS, PMMA a ABS pomocí peroxidů.

Experimentální část byla založena na reaktivní extruzi výše uvedených polymerů v přítomnosti vybraných peroxidů. Pro detailní studium radikálových modifikací zmíněných polymerů byla provedena reologická (MVR), strukturní (FTIR) a termická (DSC) analýza.

Účinnost jednotlivých peroxidů na změnu tokových vlastností studovaných polymerů byla posouzena výpočtem procentuální změny MVR zpracovaných vzorků od MVR výchozích polymerů. Výsledky reologické analýzy ukázaly, že polymery modifikované L101 vykazovaly větší změny MVR ve srovnání se zpracovanými polymery v přítomnosti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Na základě výše zmíněných poznatků lze usoudit, že H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sice způsobuje modifikační reakce polymerů při zpracování, nicméně četnost těchto reakcí je při použití L101 vyšší.

Peroxidy způsobovaly největší změny v tokových vlastnostech u vzorků PP, které podléhaly β-štěpení. U vzorku PPa-03-L se MVR zvýšil oproti výchozímu polymeru o 2 852 % a u PPb-03-L dokonce o 5 190 %. Účinnost H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na odbourávání PP byla mnohonásobně menší, neboť MVR u PPa-03-H se zvýšil ve srovnání s nezpracovaným polymerem o 87 % a u PPb-03-H o 61 %. PPa byl navíc zpracován i v přítomnosti DCP a K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, nicméně po získání podobných hodnot MVR s PPa-03-L a PPa-03-H nebyly uvedené peroxidy dále použity pro přípravu vzorků ostatních polymerů. FTIR analýza zpracovaných vzorků PP poukazuje na přítomnost dvojných vazeb (pásky okolo 1 600, 1 419, 720 cm<sup>-1</sup>), které vznikaly v důsledku β-štěpení. DSC analýza potvrzuje u vzorků PPa s organickými peroxidy oproti vzorkům s anorganickými peroxidy vyšší chemickou degradaci na základě nižších hodnot *T<sub>m</sub>*.

Proces síťování, který probíhal při zpracování HDPE a LDPE, byl také ovlivněn přítomností peroxidů. Nicméně u obou typů PE měl H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na proces síťování jen zanedbatelný vliv. Snížení MVR od výchozího polymeru bylo u HDPE-00-x 17 % a u HDPE-03-H 19 %. Podobně tomu bylo i u LDPE, kdy se MVR u LDPE-00-x snížil o 50 % a u LDPE-03-H o 53 % ve srovnání s výchozím materiálem. Pomocí FTIR analýzy byly u některých vzorků HDPE a LDPE zjištěny málo intenzivní pásky v rozmezí 1 800–1 600 cm<sup>-1</sup> (skupiny C=O), které poukazují na nepatrný proces oxidace při zpracování. DSC analýza odhalila u obou typů PE zvýšení *T<sub>m</sub>*, což značí nárůst molární hmotnosti (*M<sub>n</sub>*) v důsledku vzniku příčných vazeb.

Hydrolyza a termická degradace způsobovala u vzorků PET a PA zvýšení hodnot MVR. Při termickém rozkladu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vzniká voda, která zapříčiňuje účinnější hydrolyzu u zmíněných polymerů, a proto vzorky s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosahovaly podobných hodnot MVR jako vzorky s L101. Je však nutné podotknout, že peroxidy způsobují u PET ve srovnání s PA vyšší hodnoty MVR zhruba o jeden řád. Na základě ploch charakteristických absorpčních pásek, které potvrzují přítomnost -COOH (1 713 cm<sup>-1</sup>) u PET a -NH<sub>2</sub> (3 395 cm<sup>-1</sup>) u PA, bylo možné určit kvantitu těchto skupin. Ukázalo se, že zpracované vzorky vykazovaly vyšší plochy zmíněných pásek ve srovnání s nezpracovanými polymery, což potvrzuje proces degradace. Na degradaci (hydrolyzu) poukazuje i DSC analýza, neboť u zpracovaných vzorků PET docházelo ke snížení *T<sub>g</sub>* a u zpracovaných vzorků PA ke snížení *T<sub>m</sub>* (1. ohřev).

Pro detailnější studium radikálových reakcí u PS a PMMA byly připraveny vzorky s koncentrací 0,3 a 0,6 hm. % peroxidů. U PS-03-L se zvýšila hodnota MVR o 53 % oproti výchozímu PS a u PS-06-L o 315 %. Použití  $H_2O_2$  mělo na změnu tokových vlastností PS pouze zanedbatelný vliv, protože se MVR PS-00-x zvýšil oproti PS o 19 % a MVR u PS-03-H vzrostl pouze o 21 % (u PS-06-H o 26 %). U PMMA byl očekáván podobný trend. Vzorek PMMA-00-x vykazoval oproti výchozímu polymeru zvýšení MVR o 11 %. V případě PMMA-03-L hodnota MVR vzrostla o 60 %, což je velice podobné s PS-03-L (o 53 %). Nicméně vyšší koncentrace L101 nezpůsobila při zpracování PMMA podobné zvýšení MVR jako u PS-06-L (o 315 %). Hodnota MVR PMMA-06-L se oproti PMMA zvýšila pouze o 103 %. Použití  $H_2O_2$  bylo u PMMA ve srovnání s PS na změnu tokových vlastností účinnější. Vzorek PMMA-03-H vykazoval o 40 % (PMMA-06-H o 63 %) vyšší MVR než PMMA. FTIR spektra vzorků PS nevykazují kromě pásů při  $1735\text{ cm}^{-1}$  u PS-00-x a PS-03-L další významné rozdíly. Zmíněné pásy přísluší vibracím C=O skupin, které pravděpodobně vznikly u uvedených vzorků při oxidaci, která mohla být způsobena vlivem nepravidelného dávkování vzorků do extrudéru. Z FTIR spekter vzorků PMMA jsou hlavně zajímavé rozdíly v plochách absorpčních pásů jednotlivých vzorků při  $1724\text{ cm}^{-1}$  (vibrace C=O skupin), ze kterých bylo určeno, že PMMA se v přítomnosti L101 odbourával depolymerací a při použití  $H_2O_2$  probíhala termooxidační degradace.

Reologická analýza vzorků ABS ukázala, že zvýšení koncentrace peroxidů z 0,3 na 0,6 hm. % nezpůsobuje příliš velké změny tokových vlastností. Pomocí FTIR analýzy nebylo potvrzeno očekávané síťování butadienové fáze a lze říci, že při zpracování ABS v přítomnosti peroxidů probíhá hlavně odbourávání.

Pro detailnější studium vlivu vybraných peroxidů na proces zpracování použitých polymerů by bylo u zpracovaných vzorků vhodné stanovit distribuci molárních hmotností. Na výsledky této diplomové práce by se dalo navázat studií, která by spočívala ve zpracování směsi z použitých polymerů v přítomnosti peroxidů. To by mohlo přispět k vývoji technologie recyklace směsného polymerního odpadu, u které je jedním z hlavních cílů, aby se při zpracování řádově snížila viskozita a umožnila se tak výroba recyklovaného materiálu. Hlavní výhodou použití  $H_2O_2$  při zpracování směsného polymerního odpadu by byla jeho nízká cena a dále také skutečnost, že jedinými produkty jeho rozkladu jsou kyslík a voda. Nabízí se možnost, že účinnost  $H_2O_2$  na radikálové modifikace polymerů by se dala zvýšit jeho redoxním rozkládaním.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PlasticsEurope: *Plastics - the Facts 2020* [online]. 2020. [cit. 2020-12-16]. Dostupné z: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020>
- [2] AZIZI, H., I. GHASEMI a M. KARRABI, 2008. Controlled-peroxide degradation of polypropylene. *Polymer Testing*. 27 (5), s. 548-554. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2008.02.004. [cit. 2020-12-16].
- [3] AL-MALAIKA, S., 1997. *Reactive modifiers for polymers*. Free-radical grafting of monomers onto polymers by reactive extrusion: principles and applications. s. 1–83. London. ISBN 07-514-0265-6. [cit. 2020-12-18].
- [4] ŠIMONEK, Michal. Imidace cyklických anhydridů a modifikovaných polyolefinů. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124130>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. 69 s. Vedoucí práce Mgr. František Kučera, Ph.D. [cit. 2020-12-18].
- [5] KELÍŠEK, P. Funkcionalizace polypropylenu roubováním. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 32 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc. [cit. 2020-12-19].
- [6] PETRUŠ, J. *Aditivace plastů* [přednáška]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. 2. 11. 2020. [cit. 2020-12-26].
- [7] HAMPAPA, B. Reakce HDPE v tavenině iniciované peroxidy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 61 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc. [cit. 2020-12-21].
- [8] BĚŤÁK, L. Příprava materiálů na bázi reaktivně modifikovaných polyolefinů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 66 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. František Kučera, Ph.D. [cit. 2020-12-25].
- [9] MATLÁKOVÁ, J. Reaktivní zpracování polypropylenu. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 2017. Vedoucí: Mgr. František Kučera, Ph.D. [cit. 2020-12-26].
- [10] AL-MALAIKA, S., 1997. *Reactive modifiers for polymers*. Modification of polypropylene by organic peroxides. s. 84–132. London. ISBN 07-514-0265-6. [cit. 2020-12-29].
- [11] TRIACCA, V. J., P. E. GLOOR, S. ZHU, A. N. HRYMAK a A. E. HAMIELEC, 1993. Free radical degradation of polypropylene: Random chain scission. *Polymer Engineering and Science*. 33 (8), s. 445-454. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.760330802. [cit. 2020-12-31].
- [12] RYU, S. H., C. G. GOGOS a M. XANTHOS. Parameters affecting process efficiency of peroxide-initiated controlled degradation of polypropylene. *Advances in Polymer Technology*. 11 (2), s. 121-131. ISSN 07306679. Dostupné z: doi:10.1002/adv.1991.060110205. [cit. 2020-12-31].
- [13] PABEDINSKAS, A. a W. R. CLUETT, 1994. Controller design and performance analysis for a reactive extrusion process. *Polymer Engineering and Science*. 34 (7), s. 585-597. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.760340707. [cit. 2020-12-31].
- [14] BERZIN, F., B. VERGNES a L. DELAMARE, 2001. Rheological behavior of controlled-rheology polypropylenes obtained by peroxide-promoted degradation during extrusion: Comparison between homopolymer and copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*. 80 (8), s. 1243-1252. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1210. [cit. 2020-12-31].

- [15] Moad, G., Dagley, I. J., Habsuda, J., Garvey, C. J., Li, G., Nichols, L., Simon, G. P., & Nobile, M. R. (2015). Aqueous hydrogen peroxide-induced degradation of polyolefins: A greener process for controlled-rheology polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 117, 97 - 108. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.001> [cit. 2021-01-01].
- [16] AZIZI, Hamed a Ismaiel GHASEMI, 2004. Reactive extrusion of polypropylene: production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation. *Polymer Testing*. 23 (2), s. 137-143. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9418(03)00072-2. [cit. 2021-01-01].
- [17] Tamboli, S M, Mhaske, S T a Kale, D D, 2004. Crosslinked polyethylene. *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*. Vol. 11 (6), s. 853-864. ISSN 0975-0991.
- [18] Introduction to Ziegler-Natta polymerization: Introduction to polyolefins. *Semantic Scholar* [online]. 2010. [cit. 2021-01-21]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/INTRODUCTION-TO-ZIEGLER-NATTA-POLYMERIZATION-1.1-TO/8d0038cf0b4725ceca9e24e62daca08a7e580524>
- [19] MOSS, Serge a Hans ZWEIFEL, 1989. Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions. *Polymer Degradation and Stability*. 25 (2-4), s. 217-245. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/S0141-3910(89)81009-2. [cit. 2021-01-22].
- [20] ANBARASAN, Ramasatamy, Odile BABOT a Bernard MAILLARD, 2004. *Journal of Applied Polymer Science*. 93 (1), s. 75-81. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.20390. [cit. 2021-01-22].
- [21] NĚMEČEK, Jiří. Možnosti síťování polyolefinů. Zlín, 2013. Dostupné také z: [http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/25520/n%20me%20ek\\_2013\\_bp.pdf?sequence=1](http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/25520/n%20me%20ek_2013_bp.pdf?sequence=1). Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. 48 s. Vedoucí práce Petra Trňáčková. [cit. 2021-01-22].
- [22] New Study Gives "Green" Light to PET Bottles over Glass or Aluminum: Better Environmental Footprint. *PET Resin Association* [online]. 2010 [cit. 2021-02-02]. Dostupné z: [http://www.petresin.org/news\\_GreenLighttoPETBottles.asp](http://www.petresin.org/news_GreenLighttoPETBottles.asp)
- [23] POSPÍŠIL, L. *Recyklace PET* [přednáška]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. 12. 10. 2020. [cit. 2021-02-02].
- [24] AWAJA, Firas a Dumitru PAVEL, 2005. Recycling of PET. *European Polymer Journal*. 41 (7), s. 1453-1477. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005. [cit. 2021-02-05].
- [25] Možnosti recyklace plastů. *Enviweb.cz* [online]. 2011. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/88360>. [cit. 2021-02-05].
- [26] ASSADI, R, X COLIN a J VERDU, 2004. Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion. *Polymer*. 45 (13), s. 4403-4412. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2004.04.029. [cit. 2021-02-05].
- [27] DATTA, Janusz, Kamila BŁAŻEK, Marcin WŁOCH a Radosław BUKOWSKI, 2018. A New Approach to Chemical Recycling of Polyamide 6.6 and Synthesis of Polyurethanes with Recovered Intermediates. *Journal of Polymers and the Environment*. 26 (12), s. 4415-4429. ISSN 1566-2543. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-018-1314-4. [cit. 2021-02-10].

- [28] Chemical Depolymerization, 1999. *Feedstock recycling of plastic wastes*. Cambridge: Royal Soc. of Chemistry, s. 52-56. RSC clean technology monographs. ISBN 0-85404-531-7. [cit. 2021-02-10].
- [29] PRADEEPA, K. G., G. M. SHASHIDHARA a G. M. CHANDRIKA, 2019. Thermal and mechanical properties of polyamide 6/poly(vinyl alcohol) blends with and without peroxides. *International Journal of Plastics Technology*. 23 (2), s. 132-145. ISSN 0972-656X. Dostupné z: doi:10.1007/s12588-019-09242-7. [cit. 2021-02-10].
- [30] Polystyrene, 1999. *Feedstock recycling of plastic wastes: Thermal Processes*. Cambridge: Royal Soc. of Chemistry, s. 86-91. RSC clean technology monographs. ISBN 0-85404-531-7. [cit. 2021-02-09].
- [31] MAHARANA, T., Y. S. NEGI a B. MOHANTY, 2007. Review Article: Recycling of Polystyrene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 46 (7), s. 729-736. ISSN 0360-2559. Dostupné z: doi:10.1080/03602550701273963. [cit. 2021-02-09].
- [32] XUE, Feng, Daisuke TAKEDA, Takao KIMURA a Masahiro MINABE, 2004. Effect of organic peroxides on the thermal decomposition of expanded polystyrene with the addition of  $\alpha$ -methylstyrene. *Polymer Degradation and Stability*. 83 (3), s. 461-466. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2003.08.007. [cit. 2021-02-09].
- [33] YANG, M. a Y. SHIBASAKI, 1998. Mechanisms of Thermal Degradation of Polystyrene, Polymethacrylonitrile, and Their Copolymers on Flash Pyrolysis. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*. 36 (13), s. 2315-2330. ISSN 0887-624X. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19980930)36:13<2315::AID-POLA19>3.0.CO;2-D. [cit. 2021-02-09].
- [34] POSPÍŠIL, L. *Metody termického rozkladu a energetické využití* [přednáška]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. 30. 11. 2020. [cit. 2021-02-19].
- [35] KAMINSKY, W. a J. FRANCK, 1991. Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 19, 311-318. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/0165-2370(91)80052-A. [cit. 2021-02-19].
- [36] Other Plastics, 1999. *Feedstock recycling of plastic wastes: Thermal processes*. Cambridge: Royal Soc. of Chemistry, s. 98-99. RSC clean technology monographs. ISBN 0-85404-531-7. [cit. 2021-02-19].
- [37] POPESCU, Violeta, Cornelia VASILE, Mihai BREBU, et al., 2009. The characterization of recycled PMMA. *Journal of Alloys and Compounds*. 483 (1-2), 432-436. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.148. [cit. 2021-02-19].
- [38] MADRAS, Giridhar a Vishal KARMORE, 2001. Continuous distribution kinetics for oxidative degradation of PMMA in solution. *Polymer Degradation and Stability*. 72 (3), 537-541. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/S0141-3910(01)00056-8. [cit. 2021-02-19].
- [39] MANRING, Lewis E., 1991. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 4. Random side-group scission. *Macromolecules*. 24 (11), 3304-3309. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma00011a040. [cit. 2021-02-19].
- [40] BOLDIZAR, Antal, Kenneth MÖLLER, Robert WOJNAROWSKI a Michael LING, 2003. Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing: Detection of degradation of ABS materials via DSC. *Polymer Degradation and Stability*. 81 (2), 359-366. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/S0141-3910(03)00107-1. [cit. 2021-02-10].



- [41] BLOM, Henk, Rosa YEH, Robert WOJNAROWSKI a Michael LING, 2006. RETRACTED: Detection of degradation of ABS materials via DSC. *Thermochimica Acta*. 442 (1-2), 64-66. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2006.01.015. [cit. 2021-02-10].
- [42] LUNA, Carlos B. B., Danilo D. SIQUEIRA, Edcleide M. ARAÚJO, Renate M. R. WELLEN a Tomás JEFERSON ALVES DE MÉLO. Approaches on the acrylonitrile-butadiene-styrene functionalization through maleic anhydride and dicumyl peroxide. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. ISSN 1083-5601. Dostupné z: doi:10.1002/vnl.21804. [cit. 2021-02-10].
- [43] LOAN, L. D. Crosslinking efficiencies of dicumyl peroxide in unsaturated synthetic rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*. 7 (6), 2259-2268. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1963.070070624. [cit. 2021-02-11].
- [44] VALENTÍN, J. L., A. RODRÍGUEZ, A. MARCOS-FERNÁNDEZ a L. GONZÁLEZ, 2005. Dicumyl peroxide cross-linking of nitrile rubbers with different content in acrylonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*. 96 (1), 1-5. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.20615. [cit. 2021-02-11].
- [45] RAGAERT, Kim, Laurens DELVA, Kevin VAN GEEM a R. NAVARRO, 2017. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*. 69 (8), 24-58. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2017.07.044. [cit. 2021-02-11].
- [46] VIVIER, T. a M. XANTHOS. Peroxide modification of a multicomponent polymer blend with potential applications in recycling. *Journal of Applied Polymer Science*. 54 (5), 569-575. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1994.070540507. [cit. 2021-02-19].
- [47] TAKAGI, Junichi a Kenkichi ISHIGURE, 2017. Thermal Decomposition of Hydrogen Peroxide and Its Effect on Reactor Water Monitoring of Boiling Water Reactors. *Nuclear Science and Engineering*. 89 (2), 177-186. ISSN 0029-5639. Dostupné z: doi:10.13182/NSE85-A18191. [cit. 2021-5-14].
- [48] PETRUŠ, J. *Oxidační degradace plastů, degradace při termickém zpracování* [přednáška]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. 5. 10. 2020. [cit. 2021-05-10].
- [49] PP Mosten GB 218. *Material Data Center* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: <https://www.materialdatacenter.com/mb/material/pdf/457135/457135/MostenGB218>
- [50] PP Mosten GB 002. *Material Data Center* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: <https://www.materialdatacenter.com/mb/material/pdf/457132/457132/MostenGB002>
- [51] PE-HD LITEN® MB 71. *Unipetrol* [online]. [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: [https://www.unipetrol.cz/cs/NabidkaProduktu/PetrochemickeProdukty/Polyolefiny/Technical%20datasheet/Technical%20datasheet%20LITEN%20MB%2071\\_cz\\_01.pdf](https://www.unipetrol.cz/cs/NabidkaProduktu/PetrochemickeProdukty/Polyolefiny/Technical%20datasheet/Technical%20datasheet%20LITEN%20MB%2071_cz_01.pdf)
- [52] LDPE Bralen VA 20-60. *Hekuplast* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: [https://www.hekuplast.cz/data\\_1/soubory/17.pdf](https://www.hekuplast.cz/data_1/soubory/17.pdf)
- [53] PA Slovamid BT 000. *Plastcom* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: <https://plastcom.sk/wp-content/uploads/2014/02/Materialovy-list-101000-SLOVAMID-6-BT.pdf>
- [54] PS Krasten 154. *Material Data Center* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: <https://www.materialdatacenter.com/mb/material/pdf/453451/453451/SynthosPSGP154>
- [55] PMMA Altuglas V825T 101. *Material Data Center* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: <https://www.materialdatacenter.com/mb/material/pdf/416615/416615/AltuglasV825T101Clear>

- [56] ABS Magnum 3504. *Material Data Center* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: <https://www.materialdatacenter.com/mb/material/pdf/437209/437209/MAGNUM3504>
- [57] Luperox® 101, 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane. *Sigma Aldrich* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/388092?lang=en@ion=CZ&cm\\_sp=Insite-\\_caSrpResults\\_srpRecs\\_srpModel\\_78-63-7-\\_srpRecs3-1](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/388092?lang=en@ion=CZ&cm_sp=Insite-_caSrpResults_srpRecs_srpModel_78-63-7-_srpRecs3-1)
- [58] Dicumyl peroxide. *Sigma Aldrich* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/329541?lang=en@ion=CZ&cm\\_sp=Insite-\\_caSrpResults\\_srpRecs\\_srpModel\\_80-43-3-\\_srpRecs3-1](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/329541?lang=en@ion=CZ&cm_sp=Insite-_caSrpResults_srpRecs_srpModel_80-43-3-_srpRecs3-1)
- [59] Hydrogen peroxide 30%. *Sigma Aldrich* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/hydrogenperoxide303401772284111?lang=en@ion=CZ>
- [60] Potassium persulfate. *Sigma Aldrich* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/216224?lang=en@ion=CZ&cm\\_sp=Insite-\\_caSrpResults\\_srpRecs\\_srpModel\\_k2s2o8-\\_srpRecs3-1](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/216224?lang=en@ion=CZ&cm_sp=Insite-_caSrpResults_srpRecs_srpModel_k2s2o8-_srpRecs3-1)
- [61] Potassium persulfate: Half-life. *Chemical Book* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_cb6854294.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb6854294.htm)
- [62] Acetone. *Sigma Aldrich* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/650501?lang=en@ion=CZ&cm\\_sp=Insite-\\_caSrpResults\\_srpRecs\\_srpModel\\_67-64-1-\\_srpRecs3-1](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/650501?lang=en@ion=CZ&cm_sp=Insite-_caSrpResults_srpRecs_srpModel_67-64-1-_srpRecs3-1)
- [63] Isopropyl alcohol. *Sigma Aldrich* [online]. [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/isopropylalcohol60106763011?lang=en@ion=CZ>
- [64] Polymer Heats of Fusion. *TA Instruments* [online]. [cit. 2021-6-7]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN048.pdf>
- [65] BÁLKOVÁ, R. *Infračervená spektroskopie* [přednáška]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. 5. 11. 2019. [cit. 2021-5-18].
- [66] Polystyrene: Glass transition temperature. *Wikipedia* [online]. [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polystyrene>
- [67] Polymethylmethacrylate: Glass transition temperature. *Wikipedia* [online]. [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl\\_methacrylate\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate))

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

A	frekvenční faktor
ABS	akrylonitrilbutadienstyren
ATR	metoda zeslabené úplné reflektance (Attenuated Total Reflection)
BaO	oxid barnatý
BHT	butylhydroxytoluen
BR	butadienový kaučuk (polybutadien)
<i>c</i>	koncentrace peroxidu
CH <sub>3</sub> •	methylový radikál
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO•	terc-butoxylový radikál
CH <sub>3</sub> O•	methoxylový radikál
CR-PP	reologicky řízený polypropylen
DBP	dibenzoylperoxid
DCP	dikumylperoxid
DMDPB	2,3-dimethyl-2,3-difenylbutan
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
DTBPH	2,5-bis(terc-butylperoxo)-2,5-dimethylhexan
<i>E<sub>a</sub></i>	aktivační energie
EPS	expandovaný polystyren
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HALS	stericky bráněné alifatické aminy (Hindered Amine Light Stabilizers)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peroxid vodíku
HCl	kyselina chlorovodíková
HDPE	vysokohustotní polyethylen
HIPS	houževnatý polystyren (High Impact Polystyrene)
HO•	hydroxylový radikál
HOO•	hydroperoxylový radikál
IPA	isopropanol
<i>k</i>	rychlostní konstanta rozpadu peroxidu
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	peroxodisíran draselný
L101	Luperox 101
LDPE	nízkohustotní polyethylen

LSP	polymerace v kapalném skupenství (Liquid State Polymerisation)
LVČ	limitní viskozitní číslo
MA	maleinanhydrid
MFI	index toku taveniny (Melt Flow Index)
MFR	hmotnostní index toku taveniny (Melt Flow Rate)
$M_n$	střední molární hmotnost
MVR	objemový index toku taveniny (Melt Volume Rate)
NaOH	hydroxid sodný
NBR	akrylonitrilbutadienový kaučuk
$p$	tlak
P•	alkylový radikál
PA	polyamid
PE	polyethylen
PET	polyethylentereftalát
PMMA	polymethylmethakrylát
POOH	hydroperoxid
PO•	alkoxylový radikál
POO•	alkylperoxylový radikál
PP	polypropylen
PPa	PP Mosten GB 218
PPb	PP Mosten GB 002
PS	polystyren
PVC	polyvinylchlorid
PVOH	polyvinylalkohol
$R$	molární plynová konstanta
rPET	recyklovaný polyethylentereftalát (recycled PET)
SAN	styrenakrylonitril
SEM	skenovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
SSP	polymerace v pevném skupenství (Solid State Polymerisation)
$t$	čas
$T$	teplota
TBCP	terc-butylkumylperoxid

$T_c$	teplota krystalizace
$T_{eic}$	onsetová teplota píku krystalizace
$T_{eim}$	onsetová teplota píku tání
$T_g$	teplota skelného přechodu
$T_m$	teplota tání
UV	ultrafialové (Ultra Violet)
$\nu$	rychlost rozpadu peroxidu
VOC	těkavé organické sloučeniny (Volatile Organic Compounds)
$w_c$	stupeň krystalinity
$\tau_{1/2}$	poločas rozpadu
$\Delta H_m$	entalpie tání
$\Delta H_m^0$	rovnovážné teplo tání

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obr. 1</b> Obecné schéma radikálových modifikací polymeru [3] .....	9
<b>Obr. 2</b> Mechanismus termické dekompozice Luperoxu 101 [8].....	12
<b>Obr. 3</b> Mechanismus termické dekompozice DCP [9].....	13
<b>Obr. 4</b> Závislost MFR dvou typů PP na rychlosti přidávání peroxidů [15] .....	15
<b>Obr. 5</b> Mechanismus odbourávání PP [10] .....	16
<b>Obr. 6</b> Struktura HDPE a LDPE [18].....	17
<b>Obr. 7</b> Struktura nezesítěného a zesítěného LDPE [17].....	17
<b>Obr. 8</b> Mechanismus síťování PE [17].....	18
<b>Obr. 9</b> Mechanismus hydrolytické a termické degradace PET [24].....	20
<b>Obr. 10</b> Mechanismus kyselého hydrolyzy PA 6 a bazického hydrolyzy PA 66 [28] .....	21
<b>Obr. 11</b> Mechanismus termické degradace PS [33] .....	23
<b>Obr. 12</b> Mechanismus termické depolymerace PMMA dle Manringa [39].....	24
<b>Obr. 13</b> Navržený mechanismus degradace ABS a případného síťování BR fáze [45].....	25
<b>Obr. 14</b> SEM snímky plastové směsi bez peroxidu a s obsahem peroxidu 1 hm. % [46].....	26
<b>Obr. 15</b> Mechanismus termického rozkladu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> při reaktivní extruzi [47].....	27
<b>Obr. 16</b> Příklad radikálových reakcí PP při zpracování v přítomnosti H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [48].....	28
<b>Obr. 17</b> Mechanismy poklesu $M_n$ u PP při zpracování v přítomnosti H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [48] .....	29
<b>Obr. 18</b> Závislost $\ln(\tau_{1/2})$ na $1/T$ pro K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....	33
<b>Obr. 19</b> Vakuová odparka RVO 400 A (INGOS) .....	34
<b>Obr. 20</b> Plastograph EC Plus s jednošnekovým extrudérem 19/25 D (Brabender GmbH)...	36
<b>Obr. 21</b> Nastavení topných zón extrudéru .....	37
<b>Obr. 22</b> Melt Flow Tester MF20 (CEAST).....	38
<b>Obr. 23</b> Melt Flow Indexer LMI5000 Series (Dynisco).....	38
<b>Obr. 24</b> Závislost MVR vzorků PPa na koncentraci L101 při třech teplotách zpracování ...	41
<b>Obr. 25</b> FTIR spektrum vzorků PPa.....	42
<b>Obr. 26</b> Detail oblasti valenčních vibrací -CH <sub>3</sub> a -CH <sub>2</sub> - skupin u vzorků PPa .....	43
<b>Obr. 27</b> FTIR spektrum vzorků PPb.....	44
<b>Obr. 28</b> Detail oblasti valenčních vibrací -CH <sub>3</sub> a -CH <sub>2</sub> - skupin u vzorků PPb .....	44
<b>Obr. 29</b> DSC křivky pro vzorky PPa.....	45
<b>Obr. 30</b> DSC křivky pro vzorky PPb.....	46
<b>Obr. 31</b> Účinnost L101 a H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na proces síťování HDPE a LDPE při jejich zpracování ....	47

<b>Obr. 32</b> FTIR spektrum vzorků HDPE .....	48
<b>Obr. 33</b> Detail pásů -CH <sub>2</sub> - skupin u vzorků HDPE při vlnočtech 730 a 718 cm <sup>-1</sup> .....	49
<b>Obr. 34</b> FTIR spektrum vzorků LDPE.....	49
<b>Obr. 35</b> DSC křivky pro vzorky HDPE .....	50
<b>Obr. 36</b> DSC křivky pro vzorky LDPE.....	51
<b>Obr. 37</b> FTIR spektrum vzorků PET.....	53
<b>Obr. 38</b> Detail pásů valenčních vibrací C=O skupin u vzorků PET při 1 713 cm <sup>-1</sup> .....	53
<b>Obr. 39</b> DSC křivky pro vzorky PET.....	54
<b>Obr. 40</b> FTIR spektrum vzorků PA.....	55
<b>Obr. 41</b> DSC křivky pro vzorky PA z 2. ohřevu.....	56
<b>Obr. 42</b> DSC křivky pro vzorky PA z 1. ohřevu.....	57
<b>Obr. 43</b> FTIR spektrum vzorků PS .....	59
<b>Obr. 44</b> FTIR spektrum vzorků PMMA.....	60
<b>Obr. 45</b> Detail pásů valenčních vibrací C=O skupin u vzorků PMMA při 1 724 cm <sup>-1</sup> .....	61
<b>Obr. 46</b> FTIR spektrum vzorků ABS .....	62
<b>Obr. 47</b> FTIR spektrum L101 .....	84
<b>Obr. 48</b> FTIR spektrum H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	84
<b>Obr. 49</b> FTIR spektrum DCP .....	85

## SEZNAM TABULEK

<b>Tab. 1</b> Disociační energie vazeb pro tvorbu různých radikálů podle typu prekurzoru [3]....	11
<b>Tab. 2</b> Relativní reaktivita radikálů vůči typu atomu uhlíku v polymerním řetězci [3] .....	13
<b>Tab. 3</b> Složení plastové směsi (studie Viviera a Xanthose) [46].....	26
<b>Tab. 4</b> Seznam použitých přístrojů .....	33
<b>Tab. 5</b> Značení iniciátorů při zápisu vzorků .....	34
<b>Tab. 6</b> Hmotnostní koncentrace peroxidů v připravených vzorcích.....	35
<b>Tab. 7</b> $\tau_{1/2}$ jednotlivých peroxidů při teplotě 260 °C .....	36
<b>Tab. 8</b> Doby průchodů tavenin polymerů komorou extrudéru při 260 °C .....	37
<b>Tab. 9</b> Podmínky stanovení MFI u jednotlivých vzorků polymerů.....	39
<b>Tab. 10</b> Nastavení koncových teplot jednotlivých polymerů při DSC analýze.....	39
<b>Tab. 11</b> Hodnoty MVR vzorků PPa – koncentrace peroxidů 0,3 hm. %.....	41
<b>Tab. 12</b> Hodnoty MVR vzorků PPb – koncentrace peroxidů 0,3 hm. % .....	41
<b>Tab. 13</b> Hodnoty $T_{eim}$ , $T_m$ , $T_{eic}$ , $T_c$ , $\Delta H_m$ a $w_c$ pro vzorky PPa .....	45
<b>Tab. 14</b> Hodnoty $T_{eim}$ , $T_m$ , $T_{eic}$ , $T_c$ , $\Delta H_m$ a $w_c$ pro vzorky PPb .....	46
<b>Tab. 15</b> Hodnoty MVR vzorků HDPE – koncentrace peroxidů 0,3 hm. % .....	47
<b>Tab. 16</b> Hodnoty MVR vzorků LDPE – koncentrace peroxidů 0,3 hm. %.....	47
<b>Tab. 17</b> Poměry intenzit pásů při 718 a 730 $\text{cm}^{-1}$ u vzorků HDPE – určení krystalinity .....	48
<b>Tab. 18</b> Hodnoty $T_{eim}$ , $T_m$ , $T_{eic}$ , $T_c$ , $\Delta H_m$ a $w_c$ pro vzorky HDPE .....	50
<b>Tab. 19</b> Hodnoty $T_{eim}$ , $T_m$ , $T_{eic}$ , $T_c$ , $\Delta H_m$ a $w_c$ pro vzorky LDPE .....	51
<b>Tab. 20</b> Hodnoty MVR vzorků PET – koncentrace peroxidů 0,3 hm. %.....	52
<b>Tab. 21</b> Hodnoty $T_g$ , $T_{eim}$ , $T_m$ , $T_{eic}$ , $T_c$ , $\Delta H_m$ a $w_c$ pro vzorky PET.....	54
<b>Tab. 22</b> Hodnoty MVR vzorků PA – koncentrace peroxidů 0,3 hm. %.....	55
<b>Tab. 23</b> Hodnoty $T_{eim}$ , $T_m$ , $T_{eic}$ , $T_c$ , $\Delta H_m$ a $w_c$ pro vzorky PA z 2. ohřevu .....	56
<b>Tab. 24</b> Hodnoty $T_{eim}$ , $T_m$ , $T_{eic}$ , $T_c$ , $\Delta H_m$ a $w_c$ pro vzorky PA z 1. ohřevu .....	57
<b>Tab. 25</b> Hodnoty MVR vzorků PS – koncentrace peroxidů 0,3 a 0,6 hm. %.....	58
<b>Tab. 26</b> Hodnoty MVR vzorků PMMA – koncentrace peroxidů 0,3 a 0,6 hm. %.....	59
<b>Tab. 27</b> Hodnoty MVR vzorků ABS – koncentrace peroxidů 0,3 a 0,6 hm. % .....	61
<b>Tab. 28</b> Doba průchodu taveniny PPa komorou extrudéru .....	78
<b>Tab. 29</b> Doba průchodu taveniny PPb komorou extrudéru .....	78
<b>Tab. 30</b> Doba průchodu taveniny HDPE komorou extrudéru .....	78
<b>Tab. 31</b> Doba průchodu taveniny LDPE komorou extrudéru.....	78



<b>Tab. 32</b> Doba průchodu taveniny PET komorou extrudéru .....	79
<b>Tab. 33</b> Doba průchodu taveniny PA komorou extrudéru .....	79
<b>Tab. 34</b> Doba průchodu taveniny PS komorou extrudéru .....	79
<b>Tab. 35</b> Doba průchodu taveniny PMMA komorou extrudéru .....	79
<b>Tab. 36</b> Doba průchodu taveniny ABS komorou extrudéru.....	79
<b>Tab. 37</b> Výkon extrudéru při zpracování PPa .....	80
<b>Tab. 38</b> Výkon extrudéru při zpracování PPb .....	80
<b>Tab. 39</b> Výkon extrudéru při zpracování HDPE .....	80
<b>Tab. 40</b> Výkon extrudéru při zpracování LDPE .....	80
<b>Tab. 41</b> Výkon extrudéru při zpracování PA .....	81
<b>Tab. 42</b> Výkon extrudéru při zpracování PS .....	81
<b>Tab. 43</b> Výkon extrudéru při zpracování PMMA .....	81
<b>Tab. 44</b> Výkon extrudéru při zpracování ABS.....	81
<b>Tab. 45</b> Hodnoty MVR pro vzorky PPa – zpracování při 220 °C a 60 rpm, inic. L101 .....	82
<b>Tab. 46</b> Hodnoty MVR pro vzorky PPa – zpracování při 240 °C a 60 rpm, inic. L101 .....	82
<b>Tab. 47</b> Hodnoty MVR pro vzorky PPa – zpracování při 260 °C a 60 rpm, inic. L101 .....	82
<b>Tab. 48</b> Hodnoty MVR pro vzorky PPa – zpracování při 260 °C a 30 rpm, inic. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	82
<b>Tab. 49</b> Hodnoty MVR pro vzorky PPa – zpracování při 260 °C a 60 rpm, inic. DCP.....	83
<b>Tab. 50</b> Hodnoty MVR pro vzorky PPb – zpracování při 260 °C a 60 rpm, inic. L101.....	83
<b>Tab. 51</b> Hodnoty MVR pro vzorky PPb – zpracování při 260 °C a 30 rpm, inic. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	83

## SEZNAM PŘÍLOH

<b>Příloha 1 Doby průchodů tavenin jednotlivých polymerů komorou extrudéru.....</b>	<b>78</b>
PPa.....	78
PPb .....	78
HDPE .....	78
LDPE.....	78
PET.....	79
PA.....	79
PS .....	79
PMMA.....	79
ABS .....	79
<b>Příloha 2 Výkon extrudéru při zpracování jednotlivých polymerů .....</b>	<b>80</b>
PPa.....	80
PPb .....	80
HDPE .....	80
LDPE.....	80
PET.....	81
PA.....	81
PS .....	81
PMMA.....	81
ABS .....	81
<b>Příloha 3 Hodnoty MVR vzorků PPa a PPb.....</b>	<b>82</b>
PPa.....	82
PPb .....	83
<b>Příloha 4 FTIR spektra použitých peroxidů.....</b>	<b>84</b>
L101 .....	84
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	84
DCP.....	85
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....	85

## PŘÍLOHY

### Příloha 1 Doby průchodů tavenin jednotlivých polymerů komorou extrudéru

#### PPa

**Tab. 28** Doba průchodu taveniny **PPa** komorou extrudéru

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Doba průchodu taveniny [s]
220	30	93
	60	50
	80	40
240	30	96
	60	54
	80	44
260	30	100
	60	60
	80	45

#### PPb

**Tab. 29** Doba průchodu taveniny **PPb** komorou extrudéru

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Doba průchodu taveniny [s]
240	30	98
	60	55
	80	42
260	30	103
	60	59
	80	45

#### HDPE

**Tab. 30** Doba průchodu taveniny **HDPE** komorou extrudéru

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Doba průchodu taveniny [s]
260	30	105
	60	61
	80	46

#### LDPE

**Tab. 31** Doba průchodu taveniny **LDPE** komorou extrudéru

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Doba průchodu taveniny [s]
260	30	102
	60	57
	80	44

## PET

**Tab. 32** Doba průchodu taveniny **PET** komorou extrudéru

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Doba průchodu taveniny [s]
260	30	103
	60	58
	80	46

## PA

**Tab. 33** Doba průchodu taveniny **PA** komorou extrudéru

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Doba průchodu taveniny [s]
260	30	109
	60	54
	80	41

## PS

**Tab. 34** Doba průchodu taveniny **PS** komorou extrudéru

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Doba průchodu taveniny [s]
260	30	101
	60	50
	80	34

## PMMA

**Tab. 35** Doba průchodu taveniny **PMMA** komorou extrudéru

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Doba průchodu taveniny [s]
260	30	113
	60	56
	80	40

## ABS

**Tab. 36** Doba průchodu taveniny **ABS** komorou extrudéru

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Doba průchodu taveniny [s]
260	30	106
	60	52
	80	39

## Příloha 2 Výkon extrudéru při zpracování jednotlivých polymerů

### PPa

**Tab. 37** Výkon extrudéru při zpracování PPa

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Výkon extrudéru [g/min]
240	30	20,1
	60	36,2
	80	45,2
260	30	18,4
	60	35,1
	80	44,6

### PPb

**Tab. 38** Výkon extrudéru při zpracování PPb

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Výkon extrudéru [g/min]
240	30	20,1
	60	38,8
	80	49,2
260	30	19,1
	60	37,7
	80	47,6

### HDPE

**Tab. 39** Výkon extrudéru při zpracování HDPE

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Výkon extrudéru [g/min]
260	30	18,7
	60	36,2
	80	46,1

### LDPE

**Tab. 40** Výkon extrudéru při zpracování LDPE

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Výkon extrudéru [g/min]
260	30	18,2
	60	35,2
	80	44,5

## PET

Polymer PET, který byl k dispozici ve formě prášku, bylo obtížné rovnoměrně dávkovat. Proto nebylo možné určit výkon extrudéru při jeho zpracování.

## PA

**Tab. 41** Výkon extrudéru při zpracování PA

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Výkon extrudéru [g/min]
260	30	21,9
	60	40,3
	80	50,7

## PS

**Tab. 42** Výkon extrudéru při zpracování PS

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Výkon extrudéru [g/min]
260	30	21,1
	60	39,7
	80	50,1

## PMMA

**Tab. 43** Výkon extrudéru při zpracování PMMA

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Výkon extrudéru [g/min]
260	30	22,2
	60	40,8
	80	51,1

## ABS

**Tab. 44** Výkon extrudéru při zpracování ABS

Teplota [°C]	Počet otáček [rpm]	Výkon extrudéru [g/min]
260	30	21,6
	60	40,0
	80	50,1

### Příloha 3 Hodnoty MVR vzorků PPa a PPb

#### PPa

**Tab. 45** Hodnoty MVR pro vzorky PPa – zpracování při 220 °C a 60 rpm, iniciátor L101

	Koncentrace peroxidu [hm. %]	MVR (230/2,16) [cm <sup>3</sup> /10 min]
<b>PPa</b> 220 °C, 60 rpm iniciátor L101	0	30,3 ± 0,8
	0,05	74,4 ± 0,1
	0,10	101,0 ± 0,7
	0,15	135,5 ± 1,5
	0,20	236,8 ± 0,7
	0,30	598,2 ± 0,4

**Tab. 46** Hodnoty MVR pro vzorky PPa – zpracování při 240 °C a 60 rpm, iniciátor L101

	Koncentrace peroxidu [hm. %]	MVR (230/2,16) [cm <sup>3</sup> /10 min]
<b>PPa</b> 240 °C, 60 rpm iniciátor L101	0	30,5 ± 0,5
	0,05	78,9 ± 1,2
	0,10	140,8 ± 0,8
	0,15	229,9 ± 0,2
	0,20	295,2 ± 1,8
	0,30	693,9 ± 4,2

**Tab. 47** Hodnoty MVR pro vzorky PPa – zpracování při 260 °C a 60 rpm, iniciátor L101

	Koncentrace peroxidu [hm. %]	MVR (230/2,16) [cm <sup>3</sup> /10 min]
<b>PPa</b> 260 °C, 60 rpm iniciátor L101	0	30,7 ± 0,2
	0,05	81,5 ± 0,9
	0,10	156,5 ± 0,6
	0,15	243,1 ± 1,3
	0,20	364,5 ± 0,6
	0,30	737,9 ± 1,3

**Tab. 48** Hodnoty MVR pro vzorky PPa – zpracování při 260 °C a 30 rpm, iniciátor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

	Koncentrace peroxidu [hm. %]	MVR (230/2,16) [cm <sup>3</sup> /10 min]
<b>PPa</b> 260 °C, 30 rpm iniciátor H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0	30,7 ± 0,2
	0,05	34,0 ± 0,1
	0,10	37,4 ± 0,2
	0,15	41,7 ± 0,3
	0,20	44,2 ± 0,3
	0,30	46,7 ± 0,7

**Tab. 49** Hodnoty MVR pro vzorky **PPa** – zpracování při **260 °C** a **60 rpm**, iniciátor **DCP**

	<b>Koncentrace peroxidu [hm. %]</b>	<b>MVR (230/2,16) [cm<sup>3</sup>/10 min]</b>
<b>PPa</b> 260 °C, 60 rpm iniciátor DCP	0	30,5 ± 0,5
	0,05	84,3 ± 0,3
	0,10	153,2 ± 0,8
	0,15	283,9 ± 0,4
	0,20	365,1 ± 0,1
	0,30	515,6 ± 0,8

**PPb****Tab. 50** Hodnoty MVR pro vzorky **PPb** – zpracování při **260 °C** a **60 rpm**, iniciátor **L101**

	<b>Koncentrace peroxidu [hm. %]</b>	<b>MVR (230/2,16) [cm<sup>3</sup>/10 min]</b>
<b>PPb</b> 260 °C, 60 rpm iniciátor L101	0	3,8 ± 0,1
	0,05	20,5 ± 0,5
	0,10	32,9 ± 0,1
	0,15	70,1 ± 0,5
	0,20	72,7 ± 0,4
	0,30	164,0 ± 0,5

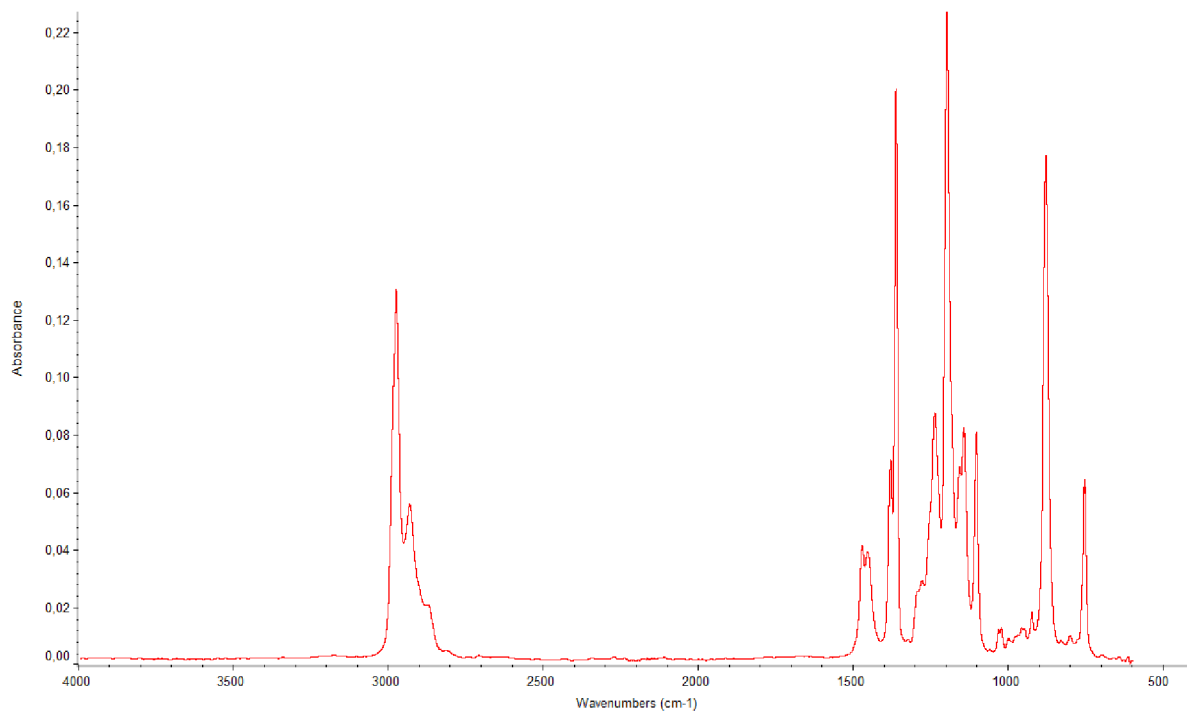
**Tab. 51** Hodnoty MVR pro vzorky **PPb** – zpracování při **260 °C** a **30 rpm**, iniciátor **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

	<b>Koncentrace peroxidu [hm. %]</b>	<b>MVR (230/2,16) [cm<sup>3</sup>/10 min]</b>
<b>PPb</b> 260 °C, 30 rpm iniciátor H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0	3,5 ± 0,1
	0,05	3,6 ± 0,1
	0,10	3,8 ± 0,1
	0,15	4,0 ± 0,1
	0,20	4,2 ± 0,1
	0,30	5,0 ± 0,1



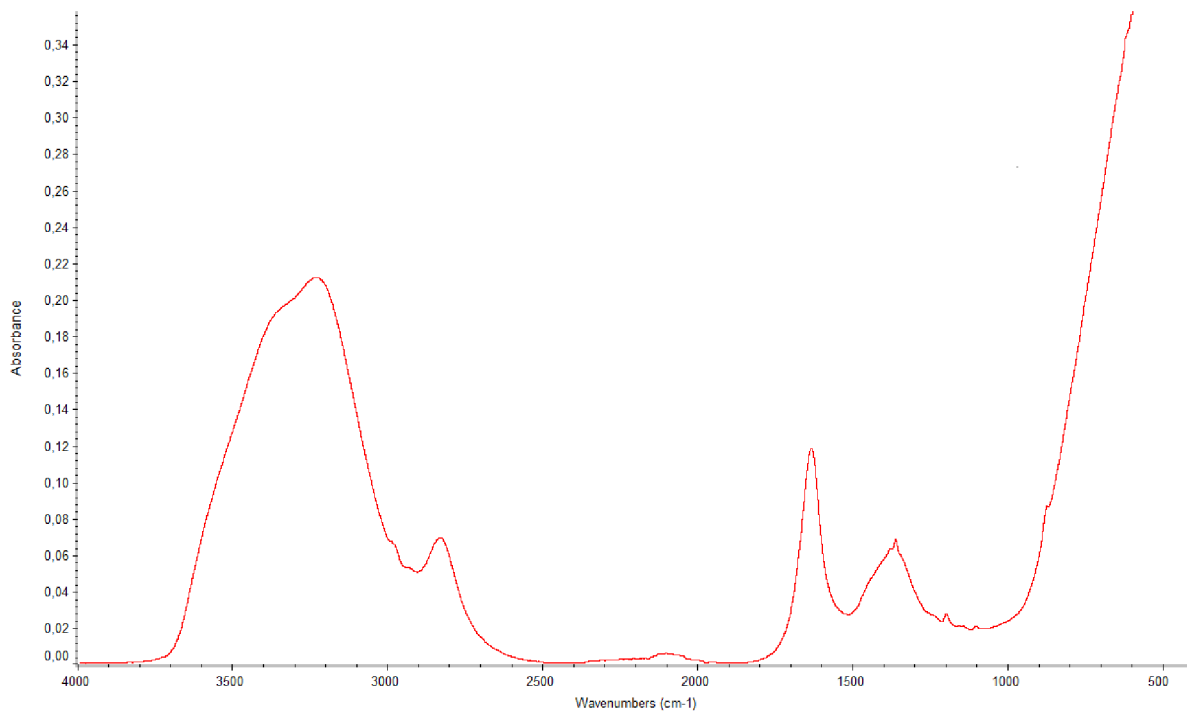
## Příloha 4 FTIR spektra použitých peroxidů

### L101



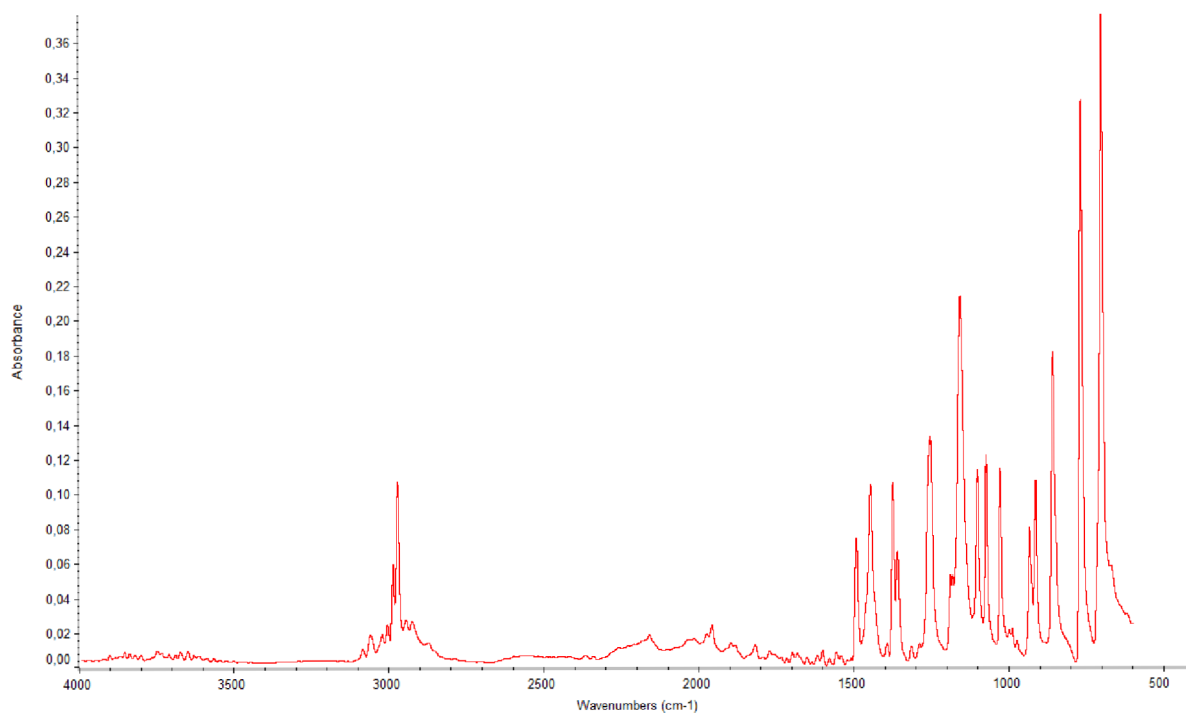
Obr. 47 FTIR spektrum L101

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Obr. 48 FTIR spektrum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## DCP



**Obr. 49** FTIR spektrum DCP

## K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

FTIR spektrum K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> se nepodařilo správně naměřit, neboť i při opakovaných měřeních byla získána spektra s příliš zvednutými pozadími.