



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# VLIV KATALYTICKÉHO SYSTÉMU NA STRUKTURU E/P KOPOLYMERŮ

EFFECT OF CATALYTIC SYSTEM ON THE STRUCTURE OF E/P COPOLYMERS

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Vít Kolomazník

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. Zdeněk Buráň, CSc

BRNO 2019

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1341/2018 Akademický rok: 2018/19  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Vít Kolomazník**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **RNDr. Zdeněk Buráň, CSc**

### Název diplomové práce:

Vliv katalytického systému na strukturu E/P kopolymerů

### Zadání diplomové práce:

Vliv průmyslově používaných Ziegler–Nattových katalyzátorů na zakomponování ethylenových segmentů v E/P kopolymeru. Studium výsledné struktury řetězců pomocí frakcionace a následných strukturně–analytických metod.

### Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019:

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

-----  
Bc. Vít Kolomazník  
student(ka)

-----  
RNDr. Zdeněk Buráň, CSc  
vedoucí práce

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

V Brně dne 31.1.2019

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

## **Abstrakt**

Práce se zabývá strukturou etylen-propylenových kopolymerů (E/P kopolymerů) vyrobených polymerací v plynné fázi. Cílem bylo zjistit vliv použitých katalyzátorů na rozložení etylenových jednotek ve výsledném materiálu. Byly studovány tři kopolymery s majoritním obsahem propylenu připravené na komerčních Zieglerových-Nattových katalyzátorech s interními donory (ID) na bázi diéteru nebo ftalátu.

Kopolymery byly frakcionovány na základě schopnosti krystalizovat a podle molekulové hmotnosti. U jednotlivých frakcí byl pak pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR) určen hmotnostní obsah etylenu a rozložení etylenových jednotek v kopolymerním řetězci. Pomocí dalších strukturně analytických metod bylo zjištěno, že ftalátový interní donor podporuje za určitých podmínek k tvorbě etylenových bloků, zatímco diéterový ID tuto schopnost postrádá.

## **Abstract**

Thesis is focused on structural study of ethylene-propylene copolymers (E/P copolymers) produced by gas phase polymerization. Goal of work was to determine the effect of used catalysts on the distribution of ethylene units in the resulting material. Three E/P copolymers were prepared on commercial Ziegler Natta catalysts with diether or phthalate based internal donors.

The copolymers were fractionated according crystallization ability and molar mass. Next, the mass content and the distribution of the ethylene units in the copolymer were determined in each fraction by nuclear magnetic resonance (NMR). Together with other structural analytical methods, phthalate internal donor has been found to produce ethylene blocks under certain conditions, while the diether ID lacks this ability.

## **Klíčová slova**

E/P kopolymer, Zieglerovy-Nattovy katalyzátory, TREF, frakcionace, NMR

## **Keywords**

E/P copolymer, Ziegler–Natta catalysts, TREF, fractionation, NMR

KOLOMAZNÍK, Vít. *Vliv katalytického systému na strukturu E/P kopolymerů*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/118033>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce RNDr. Zdeněk Buráň, CSc.

### **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**

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce RNDr. Zdeňku Buráňovi, CSc. za odborné vedení, ochotu, podnětné rady a poskytnuté konzultace. Dále pak děkuji společnosti PIB, spol. s. r. o. za umožnění realizace diplomové práce a všem, kteří se podíleli při pomoci.

## Obsah

1	Úvod .....	7
2	Teoretická část .....	8
2.1	Vlastnosti polypropylenu a E/P kopolymeru .....	8
2.2	Koordinační kopolymerace .....	11
2.2.1	Zieglerovy-Nattovy katalyzátory .....	11
2.2.2	Vliv přítomnosti externího donoru a vodíku na kinetiku polymerace .....	12
2.2.3	ZN katalyzátory na bázi diéteru a ftalátu použité pro E/P kopolymer .....	14
2.2.4	Kinetika polymerace $\alpha$ -olefinů na heterogenních Zieglerových-Nattových katalyzátorech .....	17
2.3	Frakcionace .....	19
2.3.1	TREF .....	19
2.3.1.1	Mechanismus frakcionace .....	20
2.3.1.2	Preparativní TREF .....	21
2.3.1.3	Analytická TREF .....	22
2.3.1.4	Vlastnosti používaných rozpouštědel při TREF analýze .....	24
2.3.1.5	Teoretický model separace TREF .....	24
2.3.2	Frakcionace použitím koagulantu .....	28
2.3.2.1	Interakční parametry a vliv molekulové hmotnosti .....	28
3	Experimentální část .....	32
3.1	Vzorky .....	32
3.2	Metody frakcionace .....	32
3.2.1	Frakcionace TREF .....	33
3.2.2	MWF .....	33
3.2.3	Extrakce v xylenu .....	34
3.3	Metody vyhodnocení .....	35
3.3.1	$^{13}\text{C}$ NMR .....	35
3.3.2	GPC .....	36
3.3.3	DSC .....	36
3.3.4	FTIR .....	36
3.3.5	ITT .....	36
3.3.6	Zkouška rozpustnosti .....	37
4	Výsledky a diskuze .....	38
4.1.1	Zkouška rozpustnosti .....	38
4.1.2	Hodnocení originálních vzorků .....	38
4.1.3	Frakcionace TREF .....	40
4.1.3.1	Hodnocení nejméně krystalických frakcí F30 .....	47

4.1.3.2	Hodnocení středně krystalických frakcí F90 a F100.....	48
4.1.3.3	Hodnocení vysoce krystalických frakcí F110 a F160 .....	49
4.1.4	Frakcionace MWF.....	49
5	Závěr.....	56
6	Seznam použitých zdrojů.....	58
7	Seznam použitých zkratk a symbolů .....	61

# 1 ÚVOD

O polymerní materiály je čím dál větší zájem a s tím je spojeno i zvyšování nároků na jejich vlastnosti. Jednou z možností, jak tyto vlastnosti modifikovat, je kopolymerace. Právě kopolymerací etylenu a propylenu je vyráběna značná část polymerních materiálů, které se uplatňují v mnoha odvětvích, především v automobilovém a elektronickém průmyslu. I malé frakce olefinických komonomerů, náhodně zabudovaných do izotaktických polypropylenových (iPP) řetězců, mohou významně ovlivnit vlastnosti materiálů. Jde především o rázovou pevnost a tvrdost, které se mohou měnit s rostoucím obsahem komonomeru. Díky těmto závislostem je pak možné přizpůsobit vlastnosti těchto materiálů, založených na komoditních polyolefinech, specifickým aplikacím [1].

Při polymeraci má na výsledný polymer či kopolymer vliv i použitý katalyzátor. Ten určuje například zakomponování komonomeru, konečnou délku řetězců, jejich strukturu a polydisperzitu. Dnes se při polymeraci olefinů s bočními skupinami převážně používají převážně Zieglerovy-Nattovy katalyzátory, díky kterým lze dosáhnout vysoké stereoregularity [2]. Pro znalosti a následnému předpovídání vlastností je nutné porozumět struktuře polymeru, kterou katalyzátor modifikuje také.

V této práci bude vypracována rešerše o vlivu použitých katalyzátorů na strukturu běžně vyráběných E/P kopolymerů, u kterých se obsah etylenu pohybuje okolo 1,5 %. Všechny byly syntetizovány na Zieglerových-Nattových katalyzátorech s interními donory na bázi diéteru nebo ftalátu. Pro detailnější zjištění struktury byl materiál rozdělen použitím metody TREF (temperature rising elution fractionation) a MWF (molecular weight fractionation) na frakce podle schopnosti krystalizovat a molekulové hmotnosti, které se tak liší svým chemickým složením a morfologií. Struktura použitých vzorků a jednotlivých frakcí byla zkoumána pomocí vybraných strukturně-analytických metod. Jde především o infračervenou spektrometrii s Fourierovou transformací (FTIR), gelovou permeační chromatografii (GPC), diferenční skenovací kalorimetrii (DSC) a nukleární magnetickou rezonanci (NMR), extrakci v xylenu a měření indexu toku taveniny (ITT).

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Vlastnosti polypropylenu a E/P kopolymeru

Fyzikální a mechanické vlastnosti polymerů jsou komplexní souhra morfologie a chemické struktury polymeru. Zatímco chemická struktura se vytváří během syntézy, molekulární konformace a distribuce krystalové morfologie jsou tvarovány během postsyntetického zpracování. Konformace a morfologie jsou závislé na podmínkách zpracování, protože tvorba fyzikální struktury v polymerech, jako je polyetylen a polypropylen, je často určována kinetikou krystalizace. Podmínkami při zpracování lze ovlivnit například množství různých fází, typ vytvořených krystalů, orientaci apod.

Polypropylen (PP) jakožto homopolymer, je jedním z nejčastěji užívaných polymerů, se kterým se setkáváme v denním životě. Jedná se o ekonomicky významný materiál s jedinečnou kombinací fyzikálních, mechanických, tepelných a elektrických vlastností. Komerčně je k dispozici ve formě homopolymeru, náhodných či blokových kopolymerů nebo modifikovaného rázového kopolymeru označovaného jako impaktní kopolymer. Dále byl také vyvinutý typ kopolymeru s nízkým zastoupením olefinických jednotek. Jedná se například o etylenové, butenové a hexenové komonomery v zastoupení jednotek hmotnostních procent. Tyto kopolymery vynikají oproti homopolymeru lepší rázovou pevností při nízké teplotě, odolností proti prasknutí a dalšími vlastnostmi [3].

Při důkladnější studii, zabývající se vlastnostmi rozdílných vzorků PP homopolymeru a E/P kopolymerů, byla zjištěna řada závislostí. Pro znázornění byly ve studii [3] vybrány kromě samotného homopolymeru také čtyři E/P kopolymery s různým obsahem etylenu (E, tab. 1), kdy všechny zkoumané vzorky byly syntetizovány polymerací v plynné fázi s použitím Zieglerových-Nattových katalyzátorů (ZN katalyzátorů).

Tabulka 1: Charakteristiky vzorků [3].

Vzorek	E [mol. %]	$M_w$ [kg·mol <sup>-1</sup> ]	$M_w/M_n$	ITT [g·10 min <sup>-1</sup> ]
iPP	0,0	360	5,0	8
PR4	4,1	310	3,4	8
PR6	5,9	310	3,4	8
PR7	7,1	310	3,4	8
IEPC23	23,4	365	-	6

Obsah etylenu a jeho zakomponování řetězců byl měřen pomocí nukleární magnetické rezonance. Obsah etylenu v PP homopolymeru byl stanoven na 0,0 mol. %. Tato informace je důležitá, neboť je nutné si uvědomit, že v průmyslu se etylen používá k aktivaci ZN katalyzátorů, což vede k vytvoření náhodných kopolymerů s obsahem etylenu od 0,1 do 0,3 mol. %. U kopolymerů byla přítomnost etylenu popsána pomocí triádových sekvencí (tab. 2) a poměru izolovaných etylenových sekvencí (PEP) k etylenovým triádám EEE, EEP a PEP, kdy se tento poměr označuje I.

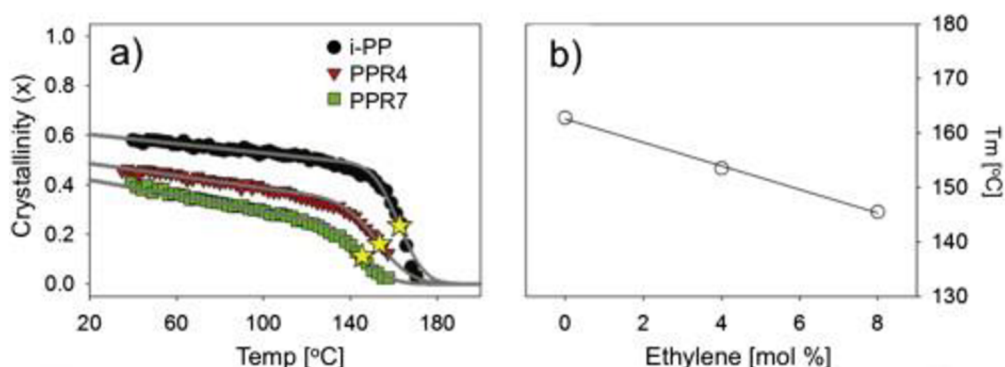


Tabulka 2: Triádové sekvence etylenu a propylenu E/P kopolymerů [3].

Vzorek	E [mol %]	PPP [%]	PPE [%]	EPE [%]	PEP [%]	PEE [%]	EEE [%]	I [%]	nP
PR4	4,1	90,6	6,1	0,0	2,4	0,5	0,4	73	32
PR6	5,9	86,0	7,9	0,2	3,9	1,4	0,6	67	22
PR7	7,1	83,3	9,1	0,5	4,5	1,8	0,7	65	18
IEPC23	23,4	67,9	5,5	3,6	2,9	7,7	12,4	13	12

Z naměřených výsledků je patrné, že s rostoucím obsahem etylenu je pozorováno vyšší množství izolovaných etylenových jednotek. Avšak ve srovnání poměrů triádové sekvence PEP všech vzorků je hodnota pro vzorky PPR6 a PPR7 podobná, což naznačuje stejnou statistiku polymerizace. Vzorek IEPC23, který má výrazně vyšší obsah etylenu, vykazuje vyšší relativní množství PEE a EEE sekvencí, což je známkou vyšší pravděpodobnosti tvorby bloků etylenu. V souladu s tímto zjištěním je pozorováno mnohem nižší množství izolovaného zabudování etylenu (hodnota I a PEP).

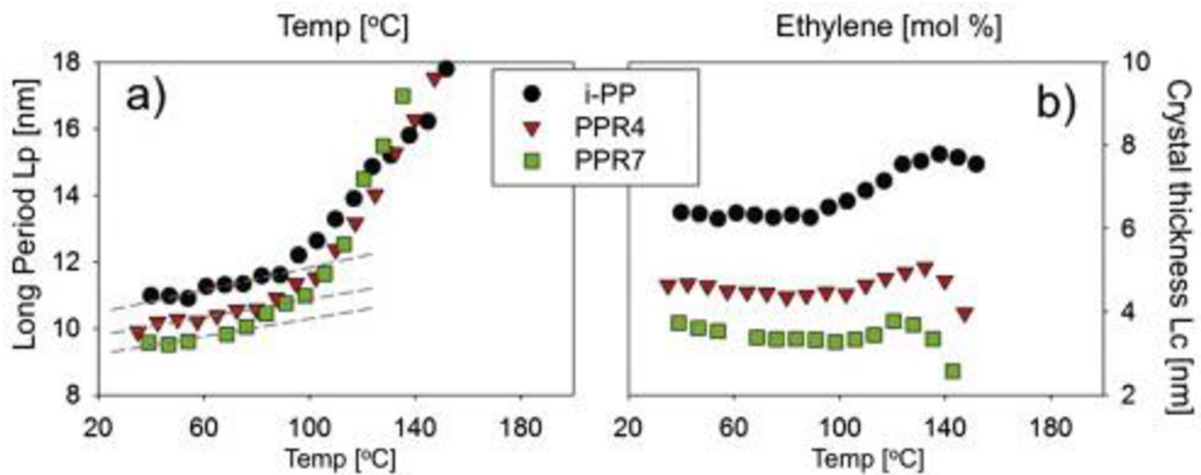
Obsah etylenu má za následek také změnu vlastností polymeru, které jsou spojeny s teplotou tání a množstvím krystalické fáze. Alamo a spol. pomocí NMR měření E/P kopolymerů zjistili, že přednostně se etylen vyskytuje v nekystalické fázi, a to přibližně dvojnásobně oproti celkové koncentraci [1]. Jak bylo očekáváno, vzorky s přítomností etylenu jako komonomeru vykazují nižší krystalinitu a teplotu tání ( $T_m$ ), než homopolymer iPP. Tyto účinky lze v podstatě připisovat kratší délce krystalizovatelných propylenových sekvencí (tab. 2, ozn. nP), kdy čistý homopolymer vykazuje průměrnou hodnotu meso sekvence 126 jednotek propylenu za sebou. Etylenové jednotky tak působí jako poruchy v řetězci, brání růstu krystalů a vynucují skládání řetězce [4]. Teplota tání zkoumaných vzorků byla definována jako teplota, při níž je rychlost tavení nejvyšší (obr. 1a). Z naměřených výsledků pak lze uvést, že dochází k jejímu snížení o přibližně 2 °C na molární procento etylenu (obr. 1b).



Obr. 1: závislost krystalického podílu na teplotě (a) a teploty tání na molárním procentu etylenu (b) [3].

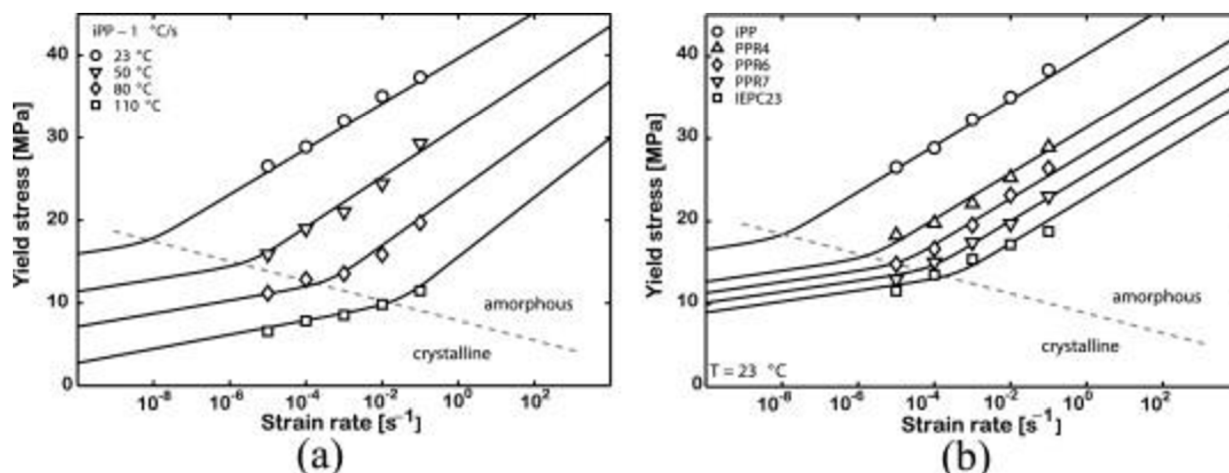
Tepelná stabilita krystalů závisí nejen na jejich tloušťce, ale také na množství poruch v krystalové mřížce, včetně zabudování etylenu. Délka krystalických sekvencí v závislosti na

teplotě byla měřena pomocí rentgenového rozptylu (obr. 2a). Ze závislosti je patrné, že v průběhu ohřevu dochází ke zvyšování krystalického podílu. Důvodem je re-krystalizace, na kterou mají vliv zejména nejmenší krystaly, krystaly s největšími vadami a jejich části. V tomto procesu zmizí také některé fluktuace hustoty uvnitř krystalů v kratších délkách. Při ohřevu však zůstává průměrná tloušťka krystalů téměř nezměněna až do teploty okolo 100 °C (obr. 2b), kdy krystaly největší tloušťky vykazuje homopolymer (iPP) s hodnotou okolo 7 nm. Při vyšších teplotách před bodem tání mají krystaly tendenci se zesilovat, což je nejpatrnější u homopolymeru. U ostatních krystalů je zesílení méně výrazné, co může být způsobeno vyšším obsahem etylenu v oblastech rozhraní.



Obr. 2: Závislost délky krystalických sekvencí na teplotě (a) a tloušťky krystalů (b) na teplotě [3].

Pro porozumění vztahů mezi molekulární strukturou a mechanickými vlastnostmi byla u vzorků provedena dynamicko-mechanická analýza při různé rychlosti namáhání. Závislost meze kluzu na rychlosti namáhání homopolymeru propylenu při různých teplotách je znázorněna na obr. 3a. Z naměřených dat vyplývá, že se se zvyšující teplotou hodnota meze kluzu snižuje. V grafu lze také vidět změnu závislosti uvnitř sledovaného rozsahu teplot a deformací. Změna směrnice naznačuje, že existují dva procesy molekulární deformace. Eyringova teorie předpokládá, že tyto dva procesy jednají nezávisle na sobě a jejich příspěvky k deformaci jsou aditivní. Jedná se o intralamelární (krystalický) skluz a interlamelární (amorfní) skluz. Interlamelární skluz se projevuje především při namáhání za nižších teplot, kdy je pohyblivost amorfních řetězců nízká. Změna pohyblivosti řetězců, která má za následek strukturální reorganizaci v amorfní fázi během interlamelárních skluzů, odpovídá rychlosti deformace při teplotě skelného přechodu. Při měření za stejné teploty je napětí na mezi kluzu přímo úměrné rychlosti deformace. Tento jev je vysvětlen nižší pohyblivostí řetězců při nižších teplotách. Při měření nad 50 °C je pohyblivost řetězců natolik velká, že se projevuje intralamelární skluz a krystalická fáze se tak stává faktorem určujícím závislost mezního napětí při daném kmitočtu.



Obr. 3: Závislost mezního napětí na rychlosti oscilace při různých teplotách homopolymeru (a) a kopolymerů při laboratorní teplotě (b) [3].

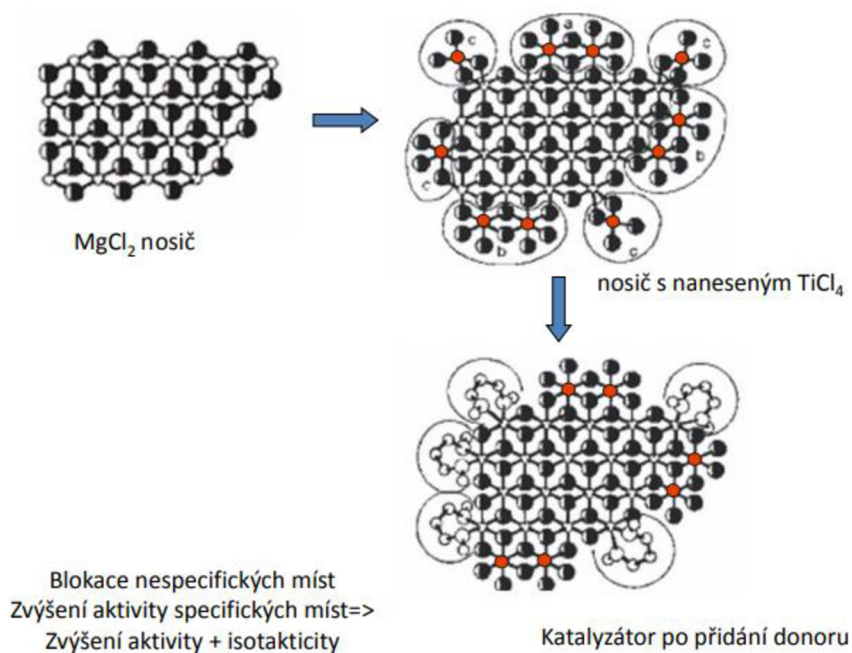
Na obrázku 3b je znázorněna závislost mezního napětí na rychlosti oscilace pro homopolymer a kopolymery při laboratorní teplotě. Lze vidět, že zvyšující se koncentrace etylenu způsobuje snížení hodnoty meze kluzu, nad kterou se už uplatňuje plastická deformace. Důvodem je zvýšení molekulární mobility v amorfni fázi po vložení etylenových komonomerních jednotek. Čím větší je tedy koncentrace etylenu v kopolymeru, tím je četnější oblast mobilnějších řetězců v amorfni fázi, a proto je amorfni fáze vzorku PPR7 mobilnější než v PPR4 apod. Tento jev také vysvětluje snižování mezního napětí při pokojové teplotě s rostoucím obsahem etylenu díky nižší bariéře pro interlamelární skluz [3].

## 2.2 Koordinační kopolymerace

### 2.2.1 Zieglerovy-Nattovy katalyzátory

Jednou oblastí důležitých katalyzátorů jsou tzv. Zieglerovy-Nattovy katalyzátory, které se využívají při koordinační polymeraci olefinů. Výroba katalyzátorů čtvrté generace spočívá v nanesení aktivní složky TiCl<sub>4</sub> v množství 1–3 % Ti na nosič. Tím je většinou chlorid hořečnatý MgCl<sub>2</sub> ve formě kulovitých částic. Je využíván kvůli své hexagonální krystalické struktuře a podobné meziatomové vzdálenosti hořečnatých a titaničitých iontů v krystalové mřížce [5]. Vliv struktury použitého nosiče při kopolymeraci etylenu a 1-butenu zkoumal Pirinen a spol. Byl vyvozen závěr, že i přes rozdílnou morfologii, a tedy při použití krystalického nebo amorfniho MgCl<sub>2</sub>, byly oba nosiče při kopolymeraci vysoce aktivní [6].

Původní nosičové katalyzátory na bázi chloridu hořečnatého byly pro polymeraci propylenu nepoužitelné, neboť nebyly schopny stereospecifického zabudování monomeru. Řešením bylo přidání vhodného modifikátoru s elektron-donorovými schopnostmi, označovaného jako interní donor (ID). Možnostmi jsou diétery, ftaláty, aromatické estery jako benzoáty apod., které se do katalytického systému přidávají už během přípravy. Ty zajišťují stabilizaci malých primárních krystalitů MgCl<sub>2</sub>, které jsou vhodné ke koordinaci aktivní složky katalyzátoru TiCl<sub>4</sub> (obr. 4).

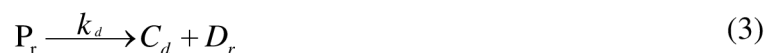


Obr. 4: Znárodnění stabilizace krystalitů MgCl<sub>2</sub> [7].

Interní donor se pevně váže na pozice nosiče, které by při navázání TiCl<sub>4</sub> způsobily vznik aktivních center s nižší izospecificitou. Kromě interních donorů se vyrobený katalyzátor používá vždy v kombinaci s kokatalyzátorem a externím donorem (ED). Typickým představitelem kokatalyzátoru je například trietylaluminium (TEA), externího donoru pak dimethoxysilany. Ty se koordinačně zachycují na povrch krystalitů MgCl<sub>2</sub> nebo TiCl<sub>4</sub> a nahrazují interní donor extrahovaný TEA. Jak kokatalyzátor, tak ED se přidávají do reakčního systému na začátku polymerace. Celkovou izospecificitu katalyzátoru ovlivňuje kombinace interního a externího donoru a množství externího donoru [8].

### 2.2.2 Vliv přítomnosti externího donoru a vodíku na kinetiku polymerace

Kinetické konstanty pro polymeraci polypropylenu při použití Zieglerového-Nattového katalyzátoru první generace odhadnul Matos a spol [9]. Došli také k rozvinutí matematického modelu pro strukturu vlastnosti polypropylenu, nicméně to vše bez zahrnutí vlivu externích donorů. Zjednodušený kinetický model pro polymeraci polypropylenu při použití Zieglerových-Nattových katalyzátorů 4. generace, tedy s přítomností externího donoru, včetně aktivačních energií, popsali poprvé Alshaiban a Soares [10]. Vývoj modelu rychlosti polymerace je založen na aktivaci, propagaci a terminaci polymerního řetězce a je popsán podle rovnic 1–3:



kde C je prekurzor katalyzátoru, Al je kokatalyzátor, k je rychlostní konstanta aktivace,  $P_0$  je aktivované místo katalyzátoru bez monomeru, M je monomer,  $P_r$  je rostoucí řetězec s délkou r,  $k_p$  je rychlostní konstanta propagace,  $C_d$  je deaktivované místo katalyzátoru,  $D_r$  je inaktivní polymerní řetězec délky r,  $k_d$  je rychlostní konstanta deaktivace katalyzátoru.

Je důležité si uvědomit, že popsaný polymerační mechanismus je zjednodušením skutečného chování Zieglerových-Nattových katalyzátorů, neboť tyto komplexy mohou mít více typů aktivních míst, z nichž každý může být reprezentován svou kinetickou rovnicí s různými kinetickými parametry. Z následujících předpokladů lze pak odvodit rychlost polymerace  $R_p$ , která je dána rovnicí 4:

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot Y^0 \quad (4)$$

kde M je koncentrace monomeru a  $Y^0$  je celkový počet živých řetězců (nebo katalytických center).

Experimentálně se rychlost polymerace měří jako rychlost absorpce monomerů [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ] podle rovnice 5:

$$R_p^{\text{exp}} = \frac{dM}{dt} \quad (5)$$

kde M je počet molů monomeru přiváděných do reaktoru.

Vzhledem k tomu, že kokatalyzátor je obvykle přítomen ve velkém přebytku, lze předpokládat, že součin  $k_a \cdot [Al]$  je konstantní a lze jej označit jako  $K_a$ . Matematickým odvozením rovnic se získá rychlost polymerace popsána pomocí rychlostních konstant podle rovnice 6 [10]:

$$R_p = k_p [M] \frac{[C]_0 \left\{ 1 - \exp \left[ -K_a t \left( 1 - (k_d / K_a) \right) \right] \right\} \exp(-k_d t)}{1 - (k_d / K_a)} \quad (6)$$

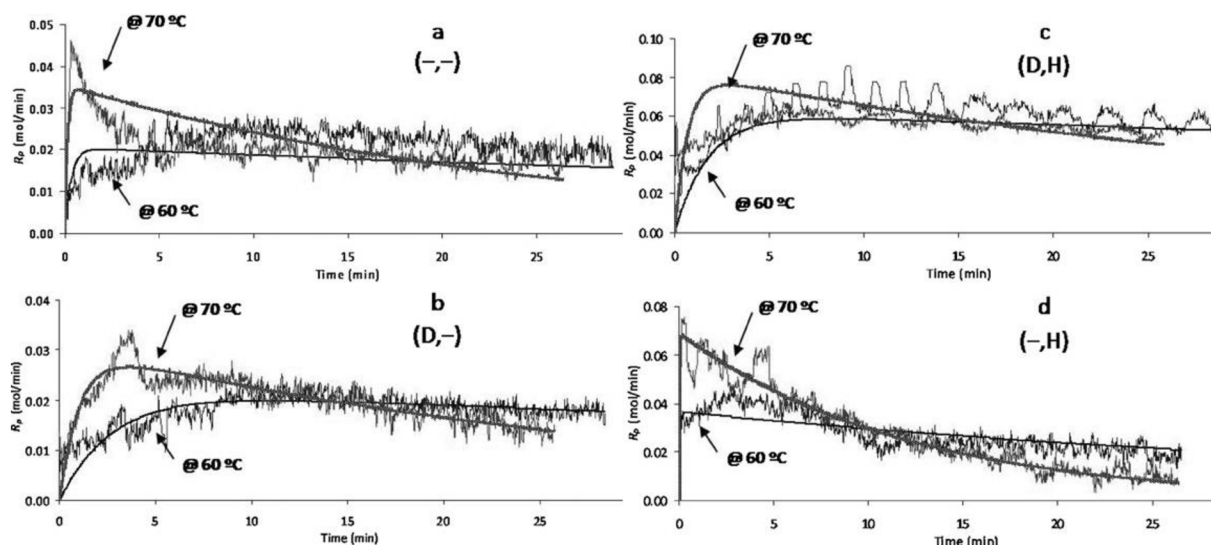
Kinetické konstanty mohou s kombinací Arrheniova zákona také sloužit pro odhad aktivačních energií podle rovnice 7:

$$k_j = A_j \cdot e^{(E_j/RT)} \quad (7)$$

kde index  $j$  označuje aktivaci (a), propagaci (p) nebo deaktivaci (d),  $T$  je teplota polymerace a  $E$  označuje zdánlivou aktivační energii.

Alshaiban a Soares zjišťovali hodnoty kinetických konstant a aktivačních energií při použití nebo absenci externího donoru a vodíku při homopolymeraci propylenu. Obrázek 5 ukazuje teoretickou a experimentální závislost rychlosti růstu řetězců na čase pro případy, kdy byl nebo nebyl přítomen externí donor a přebytek vodíku. Písmena v závorce označují přítomnost donoru (D) nebo vodíku (H), případně jejich absenci (-). Jak lze vidět, model přiměřeně odpovídá odhadnutým teoretickým konstantám. Při porovnání naměřených výsledku je patrné, že rychlost polymerace se zvyšuje při použití externího donoru, vodíku nebo obou současně. Přítomnost nebo absence jednotlivých komponent má také za následek ovlivňování jednotlivých rychlostních konstant v různé míře. Zkráceně lze také říci, že při zvyšování teploty s přítomností vodíku dochází k rychlejší aktivaci polymerace, pravděpodobně kvůli uvolnění 2-1-terminovaných míst. Přítomnost externího donoru pak zvyšuje počet specifických míst katalyzátoru na úkor nespecifických, čímž dochází ke zvyšování stereoregularity.

Při vyhodnocení polymerace s externím donorem nebo vodíkem bylo dosaženo závěru, že aktivační energie nejsou výrazně ovlivněny jejich přítomností nebo absencí. Z těchto poznatků lze vyvodit, že neovlivňují povahu a mechanismus aktivních míst. Jak bylo řečeno, tak donor i vodík mění jejich rovnováhu, což lze kvantifikovat jako změnu předexponenciálních hodnot zdánlivých kinetických konstant v Arrheniově zákoně [10].



Obr. 5: Experimentální a teoretická závislost rychlosti růstu řetězce na čase při 60 a 70 °C [10].

### 2.2.3 ZN katalyzátory na bázi diéteru a ftalátu použité pro E/P kopolymer

Studii zkoumajících vliv katalyzátorů použitých při kopolymeraci E/P kopolymerů je podstatně méně než při polymeraci samotných homopolymerů. Song a spol. zkoumali strukturu E/P kopolymerů syntetizovaných na katalyzátorech obsahujících interní donory na bázi diéteru (2,2-diizobutyl-1,3-dimethoxypropan) a ftalátu (diizobutylftalát).

Polymerace probíhala v obou případech kontinuálně při teplotě 70 °C. Do reaktoru byly nepřetržitě přiváděny monomery, připravený katalyzátor, dicyklopentyldimethoxysilan jako externí donor elektronů a vodík.

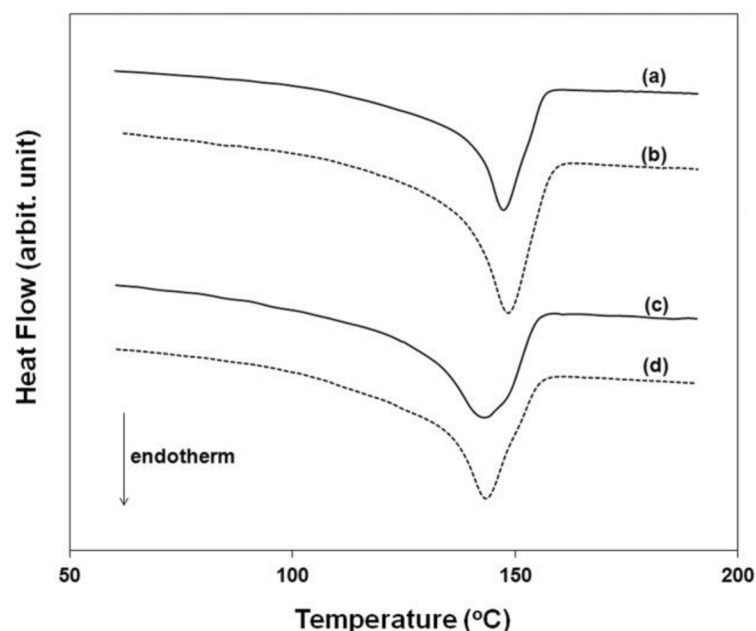
Podle průzkumů je distribuce chemického složení širší se snižující se molekulovou hmotností a zvyšováním blokových sekvencí. Proto byla průměrná molekulová hmotnost polymerů řízena rychlostí přivodu vodíku tak, aby byla na konci polymerace na podobné hodnotě. Rychlost přísunu vodíku při použití katalyzátoru s interním donorem na bázi diéteru tak činil přibližně 60 %, čímž se odstranil výše zmíněný vliv molekulové hmotnosti na distribuci chemického složení. Výsledky kopolymerace jsou uvedeny v tabulce 3.

Výsledná molekulová hmotnost byla nepatrně vyšší při použití katalyzátoru s interním donorem na bázi ftalátu. Kopolymery s diéterovým ID měly zase užší distribuci molekulové hmotnosti ( $M_w/M_n = 4,0$  až  $4,4$  vs.  $5,6$  až  $6,0$ ). U stejného interního donoru byla také naměřena vyšší inkorporace etylenu. Přesný poměr zabudovaného etylenu k etylenu dávkovaného do reaktoru je  $2,32$  a  $2,04$ , zatímco při použití ID na bázi ftalátu je tento poměr  $1,74$  a  $1,9$ . Teplota tání naměřených polymerů byla přibližně stejná, a to okolo 145 °C.

Tabulka 3: Výsledky kopolymerace propylenu a etylenu [11].

Katalyzátor	Označení vzorku	podávaný	$M_w$ [kg·mol <sup>-1</sup> ]	$M_w/M_n$	$T_m$ [°C]	Poměr inkorporace C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [mol%]				
diéterový	D1	1,9	180,4	4,4	147,4	2,32
	D2	2,6	181,7	4,0	143,2	2,04
ftalátový	F1	2,3	193,9	6,0	148,4	1,74
	F2	2,9	205,0	5,6	143,5	1,9

U kopolymerů byla provedena také diferenciální skenovací kalorimetrie. Z naměřených výsledků (obr. 6) je patrné, že píky u kopolymerů s diéterovým ID jsou znatelně širší. Tento jev je výrazný v případě kopolymeru s vyšším obsahem etylenu (D2). Výsledky tak ukazují, že kopolymery syntetizované za použití katalyzátoru s interním donorem na bázi diéteru mají strukturálně odlišné polymerní řetězce ve srovnání s těmi, které se tvoří za použití ftalátového ID. Izotermické krystalizační chování bylo také pozorováno za použití optické mikroskopie, přičemž kopolymery na bázi rozdílných katalyzátorů vykazovaly odlišné krystalizační vzory. Kopolymery syntetizované s diéterovým ID měly v počátečním stádiu vyšší počet jader a na konci menší sférolity než ty, které byly vytvořeny s ftalátovým ID. Výsledky GPC sice ukazují, že katalyzátor s diéterovým interním donorem produkuje kopolymery s nižší distribucí molekulové hmotnosti, nicméně pokud jde o mikrostrukturu, pak závislosti tepelného toku na teplotě při tání nebo krystalizaci ukazují, že katalyzátor diéterovým ID produkuje kopolymery s různými polymerními řetězci.



Obr. 6: Výsledky DSC analýzy zkoumaných kopolymerů. (a) D1, (b) F1, (c) D2 a (d) F2.

Měření nukleární magnetickou rezonancí ověřilo sekvenci monomerů kopolymerů (tab. 4). Zřetelný rozdíl spočívá v triádové sekvenci „EEE“, kdy katalyzátor s diéterovým ID vykazuje výrazně vyšší hodnotu. Z těchto výsledků lze vidět, že tento katalyzátor produkuje kopolymer s výrazně četnějšími etylenovými bloky.

Tabulka 4: Monomerní sekvence polymerů [mol. %] a vlastnosti frakcí [hmot. %] [11].

Vzorek	PPP	PPE	EPE	PEP	EEP	EEE	XS	XIS	HIS
D1	89,5	6,0	0,2	2,9	0,4	1,0	-	-	-
D2	86,7	7,8	0,3	3,8	0,6	0,8	4,6	36	59,4
F1	89,6	6,2	0,3	3,2	0,5	0,3	-	-	-
F2	85,8	8,2	0,5	4,1	0,9	0,4	4,9	32,9	62,2

Pro podrobnější analýzu byly kopolymery D2 a F2 rozděleny do tří částí: těžko krystalizovatelná frakce (XS), středně krystalizovatelná frakce (XIS) a vysoce krystalizovatelná frakce (HIS) (tab. 5). Jejich hmotnostní zastoupení u vzorků D2 a F2 je uvedené v tabulce 4, přičemž se výsledky téměř neliší. Po NMR analýze jednotlivých frakcí bylo ale zjištěno, že u kopolymeru s diéterovým ID je triádová „EEE“ sekvence, vztažena k celkovému obsahu etylenu v kopolymeru, ve vysoce krystalizovatelné frakci mnohem vyšší (22,3 %), než je tomu u kopolymeru s ID na bázi ftalátu (5,9 %). Naopak je tomu u těžko krystalizovatelné frakce XS, kdy je hodnota u diéterového ID 10,5 % a u ftalátového 16,5 %. Z těchto výsledků je patrné, že HIS frakce u kopolymeru s diéterovým ID tvoří blokovou etylenovou sekvenci a je pravděpodobné, že právě tato frakce vede k výše uvedenému krystalizačnímu chování [11].



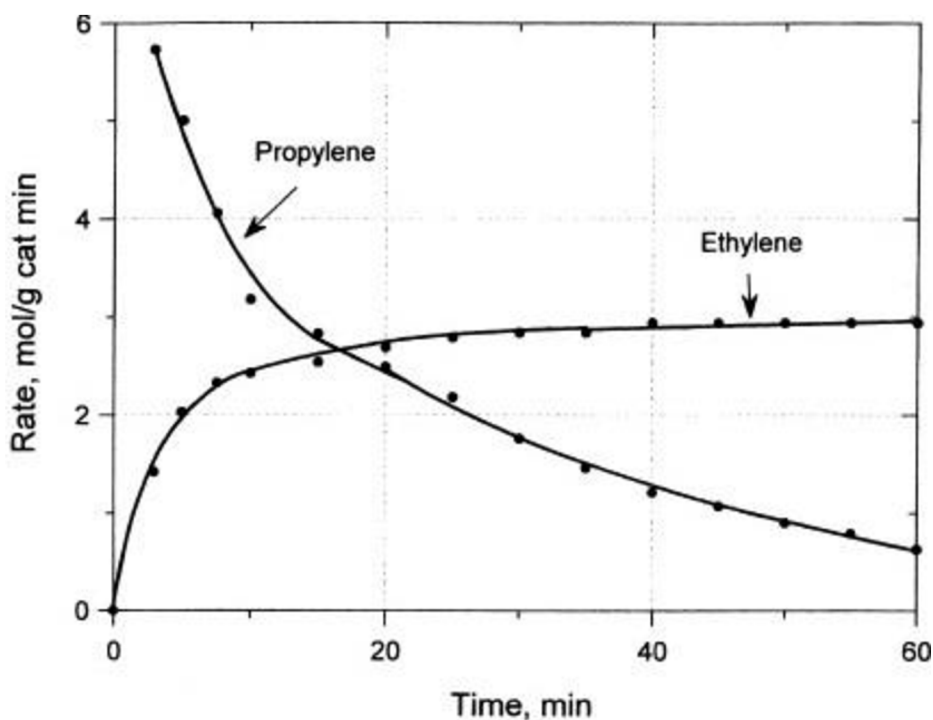
Tabulka 5: Vlastnosti jednotlivých frakcí vzorků D2 a F2

Vzorek	Frakce	Zastoupení [mol. %]		Zastoupení triádových sekvencí [mol. %]						T <sub>m</sub> [°C]
		P	E	PPP	PPE	EPE	PEP	EEP	EEE	
D2	XS	80,9	19,1	55,2	22,0	3,6	11,8	5,3	2,0	77,1
	XIS	94,2	5,8	84,7	9,3	0,2	4,5	0,6	0,7	136,8
	HIS	96,4	3,6	91,0	5,4	0,1	2,6	0,1	0,8	146,0
F2	XS	77,6	22,4	51,9	21,0	5,0	11,6	6,9	3,7	78,6
	XIS	94,6	5,4	86,1	8,2	0,4	4,1	0,6	0,6	137,5
	HIS	96,6	3,4	90,8	5,7	0,1	2,8	0,3	0,2	144,6

#### 2.2.4 Kinetika polymerace $\alpha$ -olefinů na heterogenních Zieglerových-Nattových katalyzátorech

Rychlost polymerace na Zieglerových-Nattových katalyzátorech není konstantní. V první fázi je nárůst rychlosti vysoký, dále pak záleží na použitém monomeru. Ze všeho nejdříve ale musí dojít ke vzniku aktivního centra. Jeho samotné formování nastává přibližně 0,01 s po začátku reakce, přičemž výsledná aktivní forma je dokončena během první desetiny vteřiny [12].

Závislost rychlosti homopolymerace na čase etylenu a propylenu lze vidět na obrázku 7. Při porovnání je patrné, že kinetické profily obou monomerů jsou velmi rozdílné. U propylenu dochází k velmi prudkému nárůstu rychlosti, přičemž její maximální hodnota nastane téměř okamžitě a následně dochází k jejímu snižování. U etylenu je tomu jinak. Rychlost polymerace se pomalu zvyšuje, až dosáhne konstantní hodnoty a tato rychlost je pak stabilní po několik hodin. Závislosti byly zkoumány na katalytických systémech  $\text{TiCl}_4/\text{DBP}/\text{MgCl}_2\text{-AlEt}_3/\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ . Nicméně bylo zjištěno, že při použití čistého TEA jako kokatalyzátoru je kinetika homopolymerace v podstatě totožná, ale rychlost reakce a produktivita jsou poloviční. Při kopolymeraci etylenu a  $\alpha$ -olefinu je kinetika polymerace opět odlišná. Aktivní centra se tvoří mnohem rychleji a reakční rychlost je podstatně vyšší, ale katalyzátor se stává méně stabilní. Kinetika je tak podobná homopolymeraci propylenu (obr. 8) [13].

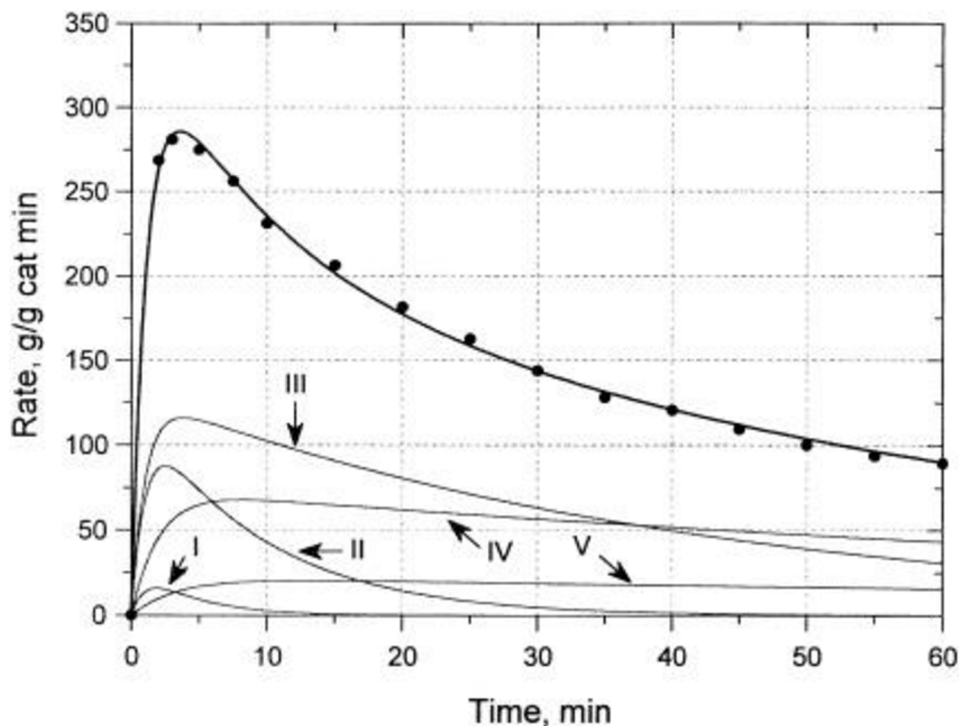


Obr. 7: Srovnání kinetiky homopolymerace etylenu a propylenu na katalyzátoru  $TiCl_4/DBP/MgCl_2-TEA/PhSi(OEt)_3$  [13].

Tyto rozdílné závislosti jsou vysvětleny několika teoriemi. Jedna z nich spočívá v přítomnosti dvou různých skupin aktivačních center, které se mohou u katalyzátorů na bázi titanu vytvořit.

Aktivní centra první skupiny (obr. 8, centra I–III) jsou schopné homopolymerace i kopolymerace etylenu i  $\alpha$ -olefinů, přičemž při kopolymeračních reakcích vytváří tato centra náhodné kopolymery. Jedná se o čtyři až šest typů aktivních center, která jsou z pohledu kinetiky ovšem nestabilní. Všechny se liší svou stereospecifitou, průměrnou molekulovou hmotností produkujících řetězců a při kopolymeraci různým množstvím zakomponovaného kopolymeru. Oproti druhé skupině se tvoří podstatně rychleji, avšak také rychleji zanikají. Při polymeraci jsou většinou deaktivovány po 90–120 min reakce. Jejich rychlostní konstanta deaktivace  $k_d$  nabývá hodnot od  $3 \cdot 10^{-2}$  do  $13,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  a jsou aktivovány v přítomnosti  $\alpha$ -olefinů, neboť u nich dochází k začlenění do Ti-H vazby. To vysvětluje primární rozdíl v kinetických profilech etylenových homopolymerací a kopolymerací [13].

Aktivní centra druhé skupiny lze rozdělit na dva typy (obr. 8, centra IV, V). Vytváří se relativně pomalu a poté vykazují velmi stabilní kinetické chování. Efektivně polymerují pouze etylen, přičemž nejsou schopné homopolymerace  $\alpha$ -olefinů. Tato skutečnost také přispívá k vysvětlení rozdílů kinetických profilů na obr. 7. Při kopolymeraci etylenu s  $\alpha$ -olefiny pak tato centra velmi neochotně začleňují  $\alpha$ -olefinové jednotky k etylenovým. To je také důvod, proč je jejich životnost vysoká i při kopolymeraci. Hodnota  $k_d$  nabývá přibližně pětkrát menší hodnotu než u aktivních center první skupiny [13].



Obr. 8: Separace kinetických křivek pro jednotlivá aktivační centra při kopolymeraci etylen/1-hexen [13].

## 2.3 Frakcionace

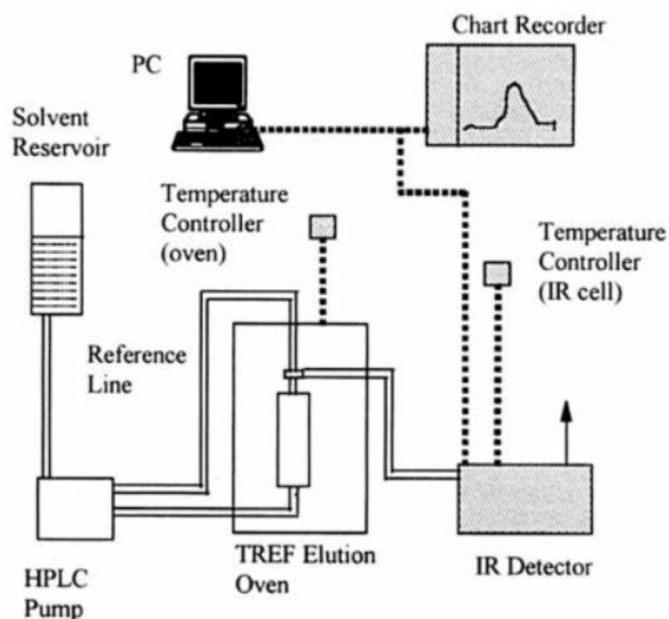
Jednou z možností, jak detailněji prozkoumat strukturu řetězců v polymeru, je podrobit jej frakcionaci. Dochází tak k rozdělení materiálu na frakce lišící se svými vlastnosti, například molekulovou hmotností, teplotou krystalizace, odlišné rozpustnosti apod. Obecně je frakcionačních technik mnoho, přičemž se rozlišují dva základní typy, podle kterých dělení materiálu probíhá. Prvním z nich je dělení podle molekulové hmotnosti, kam se řadí například gelová permeační chromatografie. U druhé skupiny technik dochází k dělení materiálu na základě rozdílné stereoregularity. Hlavním představitelem jsou extrakční metody, u polymerů především často používaná extrakce v xylenu a heptanu [14].

### 2.3.1 TREF

TREF (Temperature rising elution fractionation) je technika umožňující frakcionaci semikrystalických polymerů na základě rozdílné teploty krystalizace jednotlivých řetězců. Termín poprvé použil v roce 1965 Shirayama [15] a od roku 1982 bylo o metodě zveřejněno mnoho publikací [16], které sloužily pro podrobnější charakterizaci polyolefinů. Spočívá v postupné separaci na základě zvyšování teploty roztoku polymeru a následné filtraci. Polymery jsou v podstatě heterogenní materiály, kdy heterogenita může být způsobena mnoha způsoby. Například samotnou délkou řetězců, dále pak jejich chemickým složením, a tedy přítomností komonomerů nebo komonomerních bloků, stupněm větvení, lokálními defekty, síťovanými strukturami apod.

Všechny tyto formy heterogenity mohou mít za následek změnu vlastností a tím také změnu hodnoty teploty tání a schopnosti krystalizovat. Na tomto principu dochází k rozdělení materiálu z roztoku, jehož teplota se postupně zvyšuje.

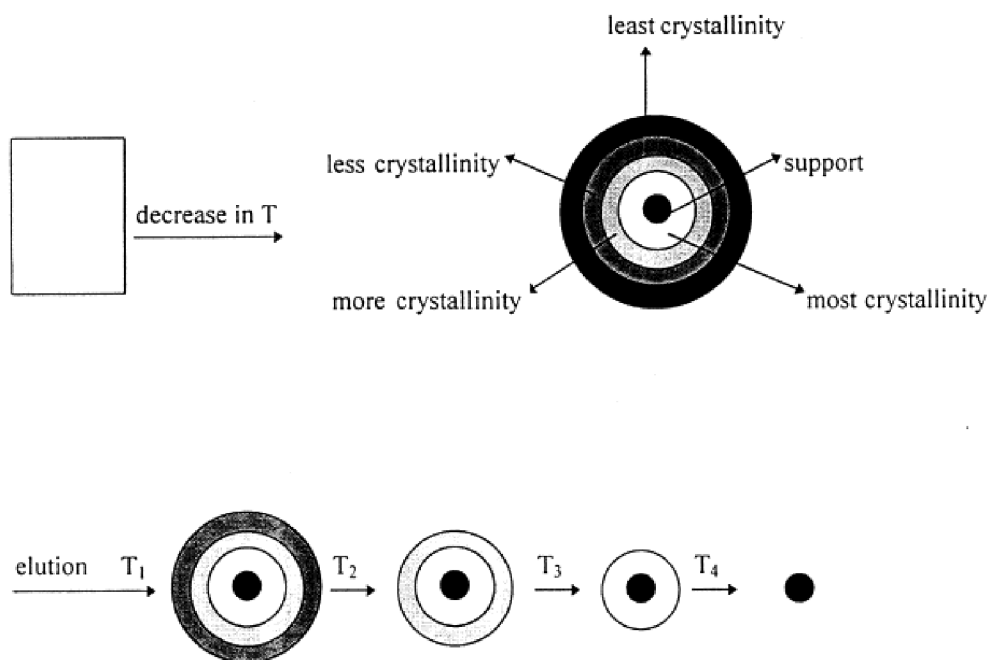
Samotný postup frakcionace se může lišit, přičemž podle podmínek dochází k rozdělení na analytickou TREF (ATREF) a preparativní TREF (PTREF), (obr. 9). Za účelem separace vzorku a dalšího zkoumání jednotlivých frakcí je vhodná metoda PTREF, při které lze pracovat s relativně velkými hmotnostmi vzorku (0,5–10 g). Pro analytickou metodu, kdy je požadována pouze detekce jednotlivých frakcí a zjištění jejich elučního času a teploty bez nároku na návratnost vzorku, je vhodnější ATREF. Důvodem je mimo jiné nižší navážka, která se obvykle pohybuje pod 0,5 g vzorku [17]. Jednotlivé metody budou popsány v kapitolách 2.3.1.2. a 2.3.1.3.



Obr. 9: Schéma aparatury TREF [18].

### 2.3.1.1 Mechanismus frakcionace

Separční mechanismus frakcionace TREF je zobrazen na obr. 10, přičemž je složen ze dvou hlavních kroků. V prvním se zředěný roztok polymeru smísí s inertním nosičem, například mořským pískem, silikagelem, skleněnými kuličkami apod. Celá tato směs se poté pomalu chladí na teplotu místnosti, přičemž dochází k postupné krystalizaci vzorku. Vysoce krystalizovatelné frakce se vyznačují vyšší teplotou tání oproti méně krystalizovatelným nebo zcela amorfním, a proto u nich dochází k vyloučení z roztoku ve formě sraženiny jako první. Naopak, frakce s nejmenší krystalinitou se vysráží jako poslední a usazuje se v povrchové vrstvě. Tento proces je velmi důležitý a pomalá rychlost ochlazování je klíčová, neboť zajišťuje, že polymerní frakce se srážejí podle krystalinity. Rychlá rychlost chlazení pak může vést ke krystalizaci frakcí s různou krystalinitou, což je nežádoucí.



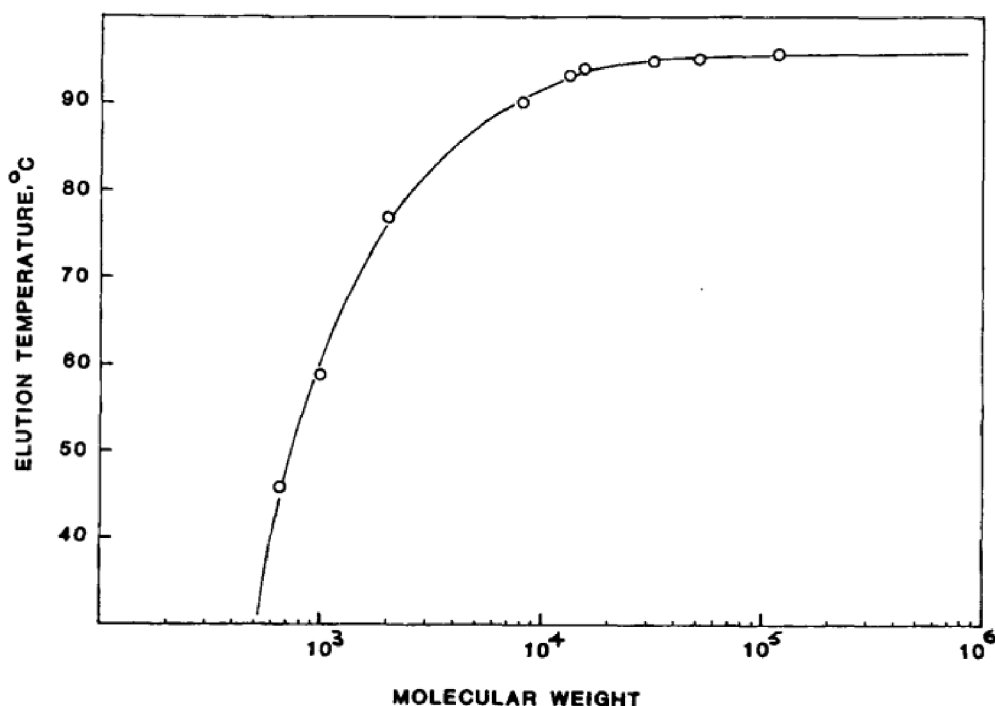
Obr. 10: Schéma separačního mechanismu TREF [19].

Ve druhém kroku dochází k eluci vysráženého polymeru rozpouštědlem při stoupající teplotě, ať už kontinuálně nebo v několika krocích. Při nižších teplotách se rozpouštějí frakce s menší krystalinitou (nejvzdálenější vrstva) a následně při zvyšování teploty dochází rozpouštění frakcí s krystalinitou vyšší.

Mechanismus separace TREF má oproti mnoha jiným frakcionačním metodám dvě výhody. Zaprvé dochází před samotnou frakcionací při snižující se teplotě k úplnému rozpuštění materiálu, čímž se eliminuje účinek předchozí historie krystalizace polymeru při frakcionaci. V jiných metodách, jako například extrakce rozpouštědly, může být špatně krystalizovaný vzorek extrahován při nižší teplotě než vzorek stejného složení, ale dobře krystalizovaný, takže může docházet k působení vlivu nadmolekulární struktury na samotnou extrakci. Druhá výhoda spočívá v pravidelném uspořádání frakcí ještě před frakcionací. Tím se snižuje účinek zapletení polymerních řetězců a usnadňuje se tak jejich dělení [19].

### 2.3.1.2 Preparativní TREF

Jako první popsali funkci preparativní TREF Desreux a Spiegels už v roce 1950, kdy provedli frakcionaci polyetyleny za použití eluce s rostoucí teplotou [20]. Při měření pak zjistili, že separace při vzrůstající teplotě více závisí na schopnosti frakcí krystalizovat než na jejich molekulové hmotnosti (obr. 11). Jejich techniku poté zdokonalili Wijga a spol. při frakcionaci polypropylenu. Jednalo se o skleněnou nádobu, ve které byl roztok petroleje a polypropylenu ochlazený na pokojovou teplotu. Semikrystalický polymer byl eluován petrolejem při postupně zvyšující se teplotě od 30 do 150 °C v celkem 13 krocích. V každém kroku tak při preparativní TREF dojde ke zvýšení teploty, následnému ustálení a eluci.

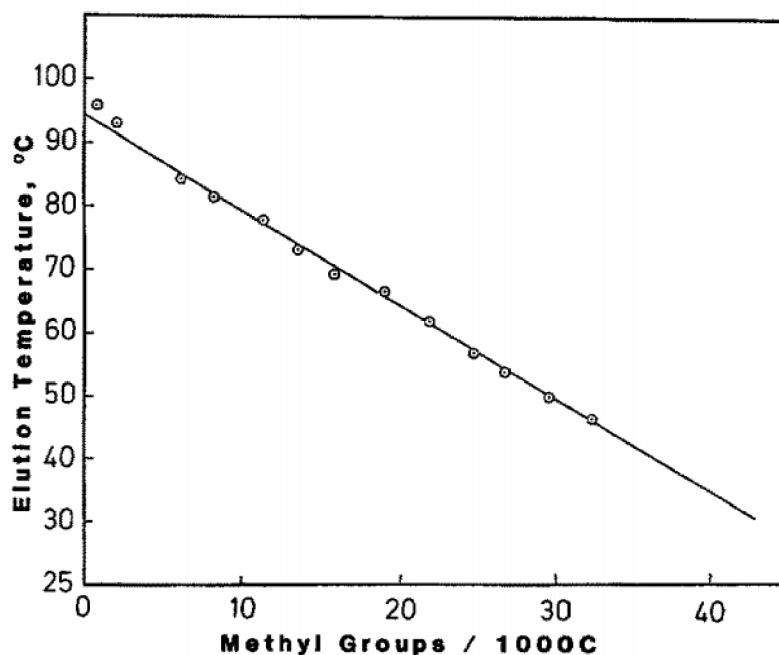


Obr. 11: Závislost teploty eluce na molekulové hmotnosti [16].

Nedílnou součástí úspěšné separace je také úplné rozpuštění vzorku před samotným měřením a jeho řízeným chlazením na teplotu začínající frakcionace. Právě rychlost chlazení je klíčovým bodem pro dosažení úspěšné frakcionace. Wild a Ryle došli k závěru, že optimální separace probíhá při rychlosti chlazení nižší než  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  [21]. Při této rychlosti dochází k pomalé krystalizaci, která není závislá na molekulové hmotnosti [17]. Jednotlivé frakce získané preparativní TREF je možné dále charakterizovat pomocí NMR nebo DSC.

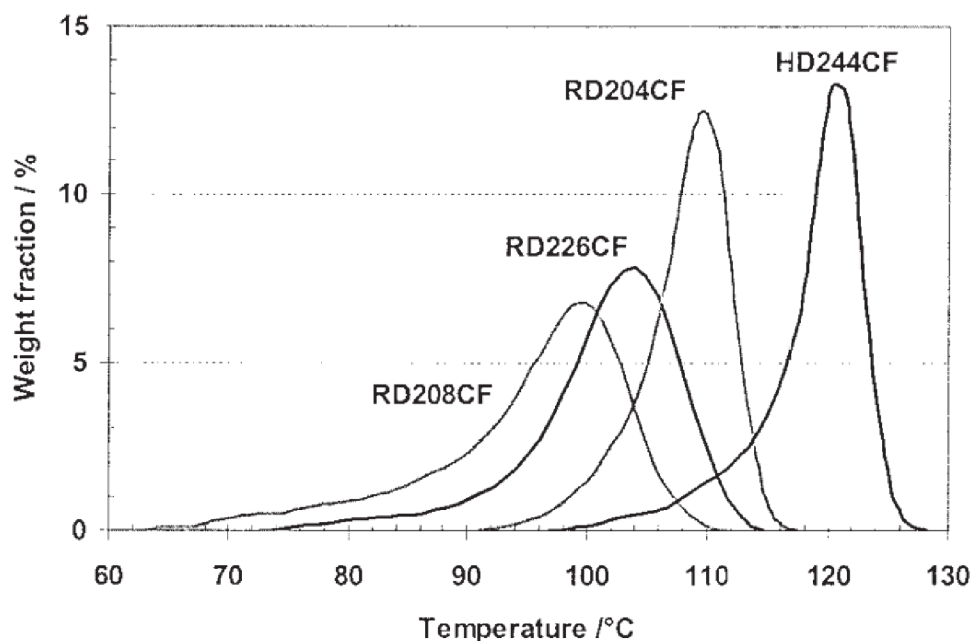
### 2.3.1.3 Analytická TREF

Podstatným rozdílem mezi ATREF a výše popsanou PTREF je, že při analytické separaci dochází k rozpuštění vzorku, poté k jeho srážení při snižující se teplotě a následně probíhá jeho postupné rozpouštění při kontinuálním průtoku rozpouštědla. Jako první tento systém popsali opět Wild a Ryle, kdy použili komponenty z vylučovací chromatografie. Pro první měření použili 0,2 g polymerního vzorku, který byl rozpuštěn v trichlorbenzenu (TCB) a následně chlazen rychlostí  $1,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  na laboratorní teplotu. Poté začala eluce při vzrůstající teplotě  $8 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  při konstantním průtoku rozpouštědla  $6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Byl použit detektor využívající měření indexu lomu a pro kalibraci byla využita rozdílná teplota tání vzorků s různým počtem metylových skupin (obr. 12). Tato závislost byla použita pro vyhodnocení frakcí nízkohustotního polyetyleny (LDPE) a lineárního nízkohustotního polyetyleny (LLDPE). Refraktometrický detektor byl pak zaměněn za infračervený, který je dostatečně citlivý a zároveň stabilní při teplotních výkyvech [17]. Výhodou analytické TREF je plná automatizovanost a možnost propojení s dalšími analytickými nástroji, např. již zmíněná infračervená spektroskopie nebo GPC. Struktura polymerních frakcí tak může být vyhodnocována v průběhu měření [19].



Obr. 12: Kalibrační křivka pro vyhodnocení postranních řetězců LDPE a LLDPE, závislost teploty eluce na počtu metylových skupin [17].

Gahleitner a spol. použili analytickou TREF k frakcionaci E/P kopolymerů, přičemž bylo zjištěno, že zabudování komonomeru vede nejen ke snížení maximální teploty eluce, ale také k rozšíření rozsahu elučních teplot (obr. 13). Tento účinek je výraznější s rostoucím obsahem etylenu a odráží nehomogenitu ve způsobu, jakým je komonomer začleněn do řetězců PP [4].

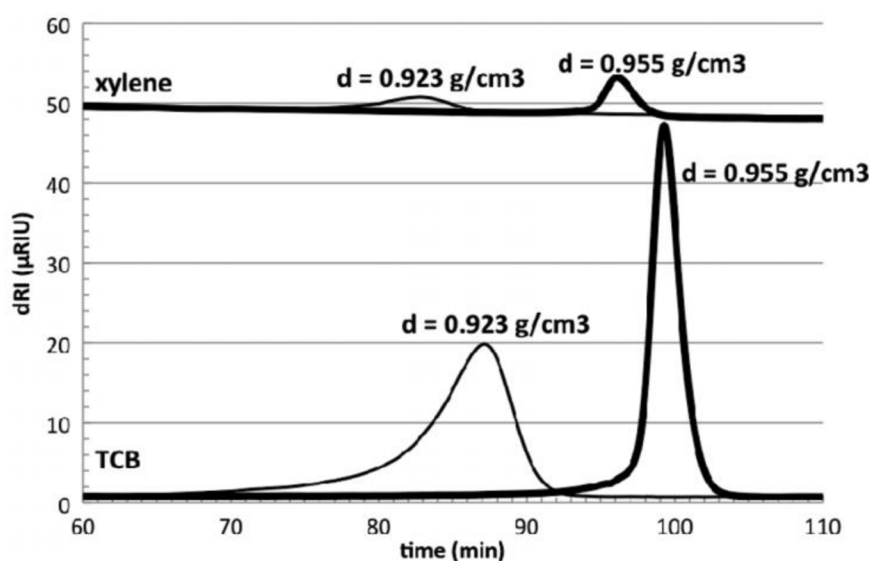


Obr. 13: Výsledky analytické TREF čtyř různých EP/PP kopolymerů [4].

### 2.3.1.4 Vlastnosti používaných rozpouštědel při TREF analýze

Volba rozpouštědla je při TREF analýze důležitým krokem kvůli separaci a následnému analytickému měření. Pro rozpouštění polyolefinů se nejčastěji používá 1,2,4-trichlobenzen nebo 1,2-dichlorbenzen. Výhodou je především vysoká hodnota  $dn/dc$  pro roztoky polyetylenu a polypropylenu [22] a transparentnost v infračervené oblasti absorpce skupin  $-CH_2-$  a  $-CH_3$ . Nevýhodou je však vysoká teplota varu TCB. Samotná frakcionace spočívá v několika krocích, a to pomalé vstříkování polymeru do horké kolony, pomalé chlazení, zahřívání, eluce frakcí, srážení, filtraci a sušení. Nízká volatilita TCB v posledním kroku sušení limituje používání TCB při TREF analýze.

Z tohoto důvodu je možné využít jako rozpouštědlo xylen, který má mnohem nižší teplotu varu (138 °C). Bohužel nemůže být xylen použit při analýze s infračerveným detektorem, neboť absorbuje záření v infračervené oblasti  $-CH_2-$  skupin. Při použití detektorů využívajících měření indexu lomu není také výběr xylenu jako rozpouštědla zcela optimální, a to kvůli velmi nízké hodnotě  $dn/dc$  polyetylenových roztoků. Ta je přibližně  $10\times$  menší než u roztoku TCB (obr. 14). Několik studií také zkoumalo teplotu tání vzorků polymerů při použití obou rozpouštědel [22], [23]. První studie vyhodnotila eluční teplotu vzorků vyšší v případě použití xylenu, pravděpodobně ale nebyl uvažován vliv změny teploty mezi frakcionační nádobou a detektorem. Po opravě této chyby byla stanovena teplota eluce vzorků v TCB vyšší o 3,7 °C ve všech zkoumaných případech.



Obr. 14: Překrytí termogramů (diferenciální signál detektoru indexu lomu v závislosti na čase) pro dva PE kopolymery ( $\rho=0,923$  a  $0,955 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) v roztoku xylenu a TCB [22].

### 2.3.1.5 Teoretický model separace TREF

Princip frakcionace TREF je založen na schopnosti molekul krystalizovat při určité teplotě. Pro přesnější pochopení byly provedeny měření s LLDPE. Důvodem je zásadní role vlivu bočních řetězců při krystalizaci, přičemž pořadí vyloučení frakce je při zvyšující se teplotě od nejvíce rozvětvené frakce k nejméně větvené. Jak již bylo zmíněno, vliv



molekulové hmotnosti při dostatečně pomalé krystalizaci a eluci je považován za zanedbatelný, a to především, pokud je střední molekulová hmotnost relativně vysoká [24].

Bylo vyvinuto několik matematických modelů, které umožňují kvantitativní popsání frakcionačního mechanismu TREF a všechny lze rozdělit do dvou skupin podle obecného přístupu. První skupina modelů popisuje frakcionaci TREF podle Stockmayerového bivariantního rozdělení, a tedy za předpokladu, že všechny polymerní molekuly se specifickým obsahem komonomeru jsou frakcionovány při stejné eluční teplotě. Druhá skupina modelů předpokládá, že řídicí proces frakcionace TREF určuje rovnováha mezi pevnou látkou a kapalinou mezi polymery ve formě krystalu a polymery ve zředěném roztoku. Oba modelové přístupy předpokládají, že k frakcionaci dochází při termodynamické rovnováze [25].

Pro matematický popis je důležité si uvědomit, že při frakcionaci dochází v každém kroku k rovnováze mezi kapalinou a pevnou látkou. Důležitá je také skutečnost, že průměrná molekulová hmotnost komerčně vyráběného polymeru může být o dva řády vyšší, než je průměrná délka krystalu. Je tedy možné, že se jeden řetězec podílí na tvorbě více krystalů s různými tloušťkami. Pro zjednodušení vychází následující matematický model z představy, že se každý řetězec podílí na tvorbě právě jednoho krystalu. Určen je především pro kopolymery, u kterých dochází ke střídání krystalizovatelných homopolymerních bloků délky  $L_i$  charakterizovanými konkrétní teplotou tání  $T_m$  a entalpií tání  $\Delta H_m$  a nekrystalizovatelných, vysoce větvených bloků ( $\Delta L_i$ ) s odlišnými hodnotami  $T_m$  a  $\Delta H_m$ . Následně tedy podle rovnic 8 a 9 platí:

$$x_i = L_i + \Delta L_i \quad (8)$$

$$L_i = x_i \cdot C_i \quad (9)$$

kde  $C_i$  je střední hodnota krystalického podílu dané frakce [24].

Do ustanovení rovnováhy roztok – pevná látka dochází k uvolňování určitých řetězců do roztoku. Za určité teploty tak roztok obsahuje frakci s konkrétními bloky délky  $L_i$ . Platí, že při této rovnováze a za dané teploty je chemický potenciál  $i$ -bloku v čistém krystalickém stavu rovný jeho chemickému potenciálu v kapalném nasyceném roztoku. Pro zjištění chemického potenciálu je nutný výpočet Gibbsovy volné energie. Vztah mezi Gibbsovou volnou energií a složením roztoku udává Flory-Hugginsova rovnice pro polydisperzní roztok polymer – rozpouštědlo (rovnice 10):

$$\Delta G^m = RT \left\{ \sum n_i \ln \phi_i + n_0 \ln \phi_0 + n_0 Y_0 \chi (\sum \phi_i) \right\} \quad (10)$$

kde  $\Delta G^m$  je volná Gibbsova energie,  $n_i$  je počet molů bloků velikosti  $x_i$ ,  $n_0$  je počet molů rozpouštědla,  $\phi_i$  je objemový zlomek  $i$ -té komponenty v roztoku,  $\phi_0$  je objemový zlomek rozpouštědla v roztoku a  $\chi$  je interakční parametr, který pro systém xylen – PE nabývá hodnoty 0,1.

Při rovnováze dále platí vztah  $i$ -té složky mezi volnou Gibbsovou energií, entalpií a entropií podle rovnic 11–13:

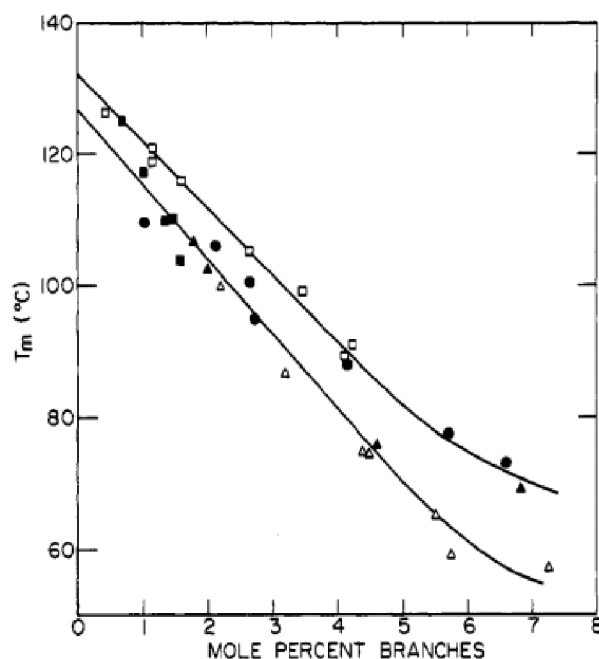
$$\Delta G_{Fi}^{\circ} = \Delta H_{Fi} - T \cdot \Delta S_{Fi} \quad (11)$$

$$\Delta S_{Fi} = \frac{\Delta H_{Fi}}{T_{Fi}} \quad (12)$$

$$\Delta G_{Fi}^{\circ} = \Delta H_{Fi} \left( 1 - \frac{T}{T_{Fi}} \right) \quad (13)$$

kde  $\Delta G_{Fi}^{\circ}$  je volná Gibbsova energie uvolněná při tání jednoho molu frakce velikosti  $x_i$ ,  $\Delta H_{Fi}$  je molární entalpie tání čistého krystalu frakce velikosti  $x_i$  a  $T_{Fi}$  je teplota tání čistého krystalu frakce velikosti  $x_i$  [24].

Vliv přítomnosti bočních skupin kopolymerů etylenu na teplotu tání je patrný na obr. 15. Jak lze vidět, s rostoucím zastoupením teplota tání klesá a samotná přítomnost ovlivňuje také zastoupení krystalické fáze.



Obr. 15: Závislost teploty tání krystalizovatelných frakcí kopolymerů etylenu na procentuálním množství bočních řetězců. Hydrogenovaný polybutadien ( $\Delta$ ); etylen-vinyl acetát ( $\bullet$ ); diazoalkan kopolymer s propylenovými bočními skupinami ( $\blacktriangle$ ); etylen-buten kopolymer ( $\square$ ); etylen-okten kopolymer ( $\blacksquare$ ) [26].

Pro vztah mezi Entalpií a délkou krystalických segmentů v řetězci odvodili pomocí dříve naměřených hodnot [26], [27] Bujaro a spol. následující vztah (rovnice 14):

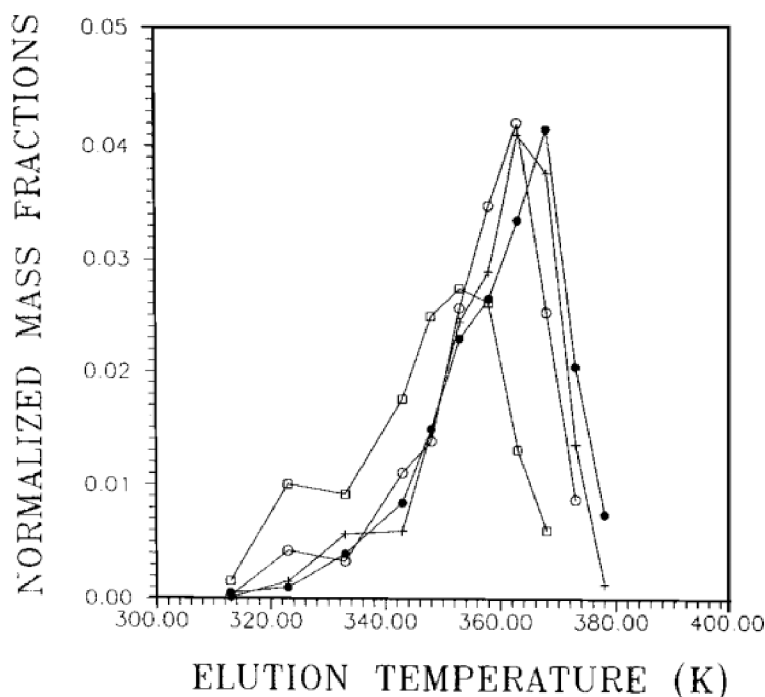
$$\Delta H_{Fi} = 2,546 \frac{L_i}{1,4} - 7,32 \quad (14)$$

Spojením rovnic 8–13 dostáváme výslednou závislost mezi teplotami tání konkrétní frakce, jejího objemového zastoupení a velikostí jejich řetězců podle rovnice 15 [24]:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{Fi}} - \frac{R}{\Delta H_{Fi}} \cdot \left\{ 1 + \ln \phi_i + x_i \left[ - \left( \frac{\sum \phi_i}{\bar{x}_n} + \frac{\phi_0}{Y_0} \right) + \chi \phi_0^2 \right] \right\} \quad (15)$$

kde T je rovnovážná teplota pevného polymeru a kapalného roztoku,  $\bar{x}_n$  je číselně střední velikost frakce v kapalném roztoku,  $Y_0$  je molární objem počítán pro poměr rozpouštědlo/monomer a  $\sum \phi_i$  je celkový objem polymeru v kapalném roztoku.

Srovnání matematického modelu s experimentálními daty bylo provedeno na etylen-butenovém kopolymeru vyráběného v plynné fázi za použití Zieglerova-Nattova katalyzátoru. Vzorek byl rozpouštěn v xylynu a při různých teplotách rozdělen do 11 frakcí. Předpokládá se, že délky krystalizovatelných polymerních bloků by měly být distribuovány na základě Gaussovské funkce. Vliv zakomponování Gaussovského rozložení do matematického modelu z 10 a 20 % lze vidět na obr. 16 (□ a ■).



Obr. 16: Závislost hmotnostního podílu frakcí v závislosti na teplotě. Experimentální výsledky (●); Modelový matematický předpoklad (+); 90% matematický předpoklad s příspěvkem vlivu Gaussovského rozložení (○); 80% matematický předpoklad s příspěvkem vlivu Gaussovského rozložení (□) [24].

### 2.3.2 Frakcionace použitím koagulantu

Další typ frakcionace polymeru je založen na separaci frakcí srážením, přičemž se jedná o jednu z nejpoužívanějších metod pro výrobu membrán a vláken. K roztoku rozpuštěného polymeru se přidá koagulant, který způsobí vyloučení polymeru v nerozpuštěné podobě. Dojde tedy k jeho vysrážení, přičemž koagulant i rozpouštědlo musí být vzájemně mísitelné. Obvykle tak existují tři nastavitelné komponenty pro přizpůsobení mikroskopické morfologie, a to koagulant (1), rozpouštědlo (2) a polymer (3). Ty dohromady tvoří ternární systémy, ve kterých hrají důležitou roli parametry binárních termodynamických interakcí. Jedná se o parametr interakce mezi rozpouštědlem a koagulantem  $\chi_{1,2}$ , mezi polymerem a rozpouštědlem  $\chi_{2,3}$ , a mezi polymerem a koagulantem  $\chi_{1,3}$ . Jejich vzájemné účinky jako jedni z prvních zpracovali Altena [28] a Yilmaz [29] pomocí binodálních křivek už dávno. Oba se ve svých pracích shodli na tom, že interakční parametr rozpouštědla a srážedla je závislý na koncentraci rozpouštědla. Obvykle tedy dochází k vyjádření parametru  $\chi_{1,2}$  jako  $g_{1,2}$  a další dva parametry se považují za nezávislé na koncentraci rozpouštědla a koagulantu. Yilmaz a kol. pak navrhli pro  $g_{1,2}$  přesnější matematické vyjádření dle rovnice 16 [30]:

$$g_{1,2} = \alpha + \frac{\beta}{1 - \gamma \cdot \varphi_2} \quad (16)$$

kde  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  jsou empirické koeficienty a  $\varphi_2$  je objemový zlomek rozpouštědla.

Konkrétně tyto parametry určují umístění a tvar oblasti mísitelnosti specifického systému ve fázovém diagramu. Obecně se oblast mísitelnosti snižuje s nárůstem  $\chi_{1,2}$  a  $\chi_{2,3}$ , zatímco se zvyšující hodnotou  $g_{1,2}$  se zvětšuje. Kromě toho interakční parametry hrají také důležitou roli při určování vývoje kompozice polymerního filmu po ponoření rozpuštěného polymeru do koagulantu. Podle rychlosti srážení polymeru dochází k okamžité separaci polymeru a také zpožděným procesům, což vede k různým typům membránové struktury. Pomalá rychlost srážení bude produkovat membrány s „houbovitými“ morfologiemi s nízkou afinitou k solím a nízkým průtokem vody, zato rychlé srážení bude mít za následek vznik membrán s velkými komorami, vysokou afinitou k solím a vysokým tokem vody [31]. Obecně tedy platí, že pokud je mísitelnost vysoká, koagulant může snadno proniknout do roztoku a vytvořit struktury s velkými komorami, zatímco nízká mísitelnost obvykle vede ke struktuře podobné houbičce [30].

#### 2.3.2.1 Interakční parametry a vliv molekulové hmotnosti

Metody pro získání interakčních parametrů jsou různé. Tradičně se  $\chi_{1,2}$ , neboli  $g_{1,2}$ , vypočítá na základě údajů o aktivitě nebo přebytku Gibbsovy volné energie z literatury. Interakční parametr  $\chi_{2,3}$  lze získat rozptylem světla, osmometrickými měřeními nebo jinými relativně komplikovanými metodami, jako je měření indexu lomu. Existuje však také jednoduchý způsob používající rovnic s parametry rozpustnosti, ve kterých může být interakční parametr aproximován pomocí rovnice 17:

$$\chi_{2,3} = \frac{v_2}{RT(\delta_2 - \delta_3)^2} + 0,34 \quad (17)$$

kde  $v_2$  je molární objem rozpouštědla,  $R$  je plynová konstanta,  $T$  je teplota a  $\delta_2$  a  $\delta_3$  jsou parametry rozpustnosti rozpouštědla a polymeru v daném prostředí.

Tento způsob je však vhodný pouze pro nepolární systémy, protože entalpie v této rovnici nebere v úvahu specifické interakce, jako je například vodíková vazba. Interakční parametr  $\chi_{1,3}$  má značný vliv na velikost a umístění oblasti nemísitelnosti. Je obtížné jej určit z důvodu neexistujících homogenních směsí polymeru a koagulantu pro přímé experimentální zkoušky. Nejrozšířenější metodou je měření bobtnání pomocí Floryho-Rehnerově rovnice (rovnice 18), která považuje rovnováhu mezi koagulantem a nerozpuštěným polymerem při vysoké koncentraci polymeru [30].

$$\chi_{1,3} = -\frac{\ln(1 - \phi_3) + \phi_3}{\phi_3^2} \quad (18)$$

Hodnota parametru při nízké koncentraci může být stanovena měřením rozptylu světla, ale hodnoty se značně liší od hodnot při vysoké koncentraci [32]. Pokud ovšem měřená data nepokrývají široký rozsah koncentrací, mohou být interakční parametry  $\chi_{2,3}$  a  $\chi_{1,3}$  použity jako konstanty [28],[29].

Obvykle se tyto metody používají nezávisle k určení jednoho nebo dvou ze tří interakčních parametrů v ternárním systému a ostatní se získávají výpočtem z literatury. Li a spol. [30] navrhnul integrální postup, který dokáže zároveň stanovit všechny tři interakční Flory-Hugginsovy parametry současně, což zahrnuje pouze měření viskozity, bodu zákalu a výpočet Flory-Hugginsové volné energie, přičemž experimentální ověření bylo aplikováno na ternární systém PES/NMP/voda (obr. 17). Při stanovení interakčního parametru pomocí vnitřní viskozity dochází k extrapolaci dle rovnice 19:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad (19)$$

kde  $[\eta]$  je vnitřní viskozita,  $\eta_{sp}$  je specifická viskozita,  $\eta_r$  je relativní viskozita a  $k_H$  je Hugginsova konstanta. Následně lze pro jednoduchost použít Rudinův model [33], který vychází oproti jiným možným měřicím technikám (rozptyl světla, osmometrie nebo index lomu) ze surových experimentálních dat  $[\eta]$  a  $[\eta]\theta$  (vnitřní viskozita v ideálním rozpouštědle). Tento model považuje polymerní roztok za zředěnou suspenzi nestlačitelných kulovitých útvarů a může být použit pro výpočty osmotického tlaku, sekundárního viriálního koeficientu a Flory-Hugginsova interakčního parametru polymerních roztoků. Modifikace s Mark-Houwinkovou rovnicí poskytne výpočet sekundárního viriálního koeficientu (rovnice 20):

$$A_2^* = \frac{16\pi \cdot N_A \cdot [\eta] \cdot (1 - [\eta]_\theta / [\eta])}{9,3 \cdot 10^{24} \cdot M_n \cdot \left[ 1 + ([\eta] - [\eta]_\theta) \cdot (1 - \exp(-c/c^*) / [\eta]_\theta) \right]} \quad (20)$$

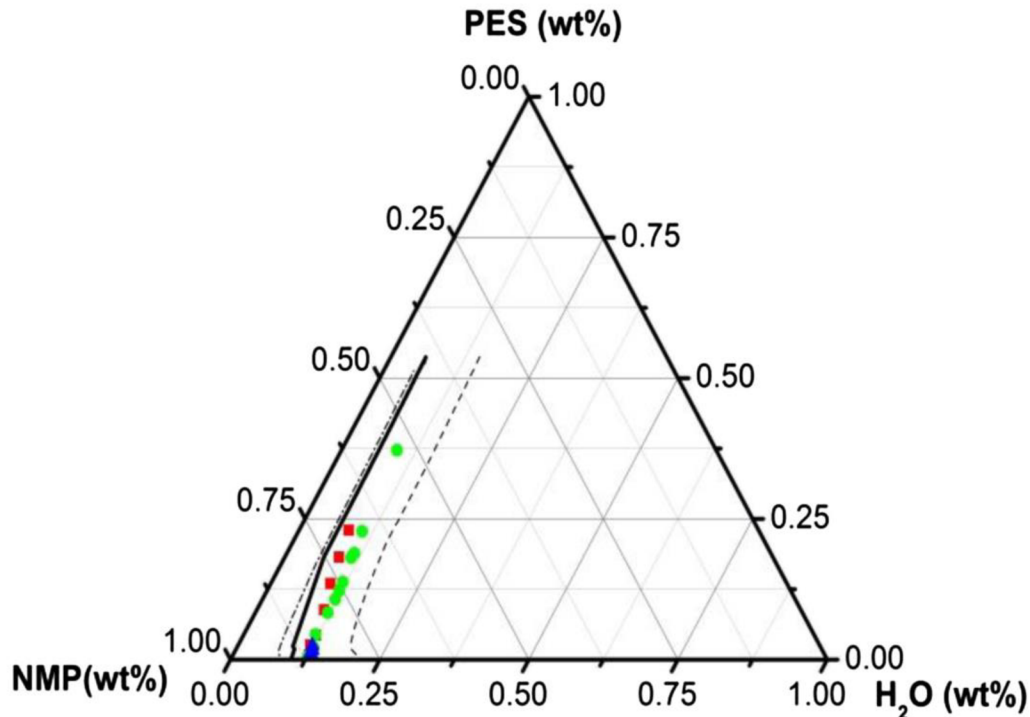
kde  $M_n$  je viskozitní molekulová hmotnost polymeru,  $N$  je Avogadrova konstanta,  $c$  je koncentrace polymeru ( $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ),  $c^*$  je kritická koncentrace.

Při tomto vyjádření lze vzhledem ke koncentraci polymeru (ozn.  $c$ ) možno vypočítat hodnotu (ozn.  $A_2^*$ ) pro každou koncentraci binárního roztoku polymeru a následně osmotický tlak roztoku (ozn.  $\Pi$ ) podle rovnice 21. Interakční parametr je poté vypočítán podle rovnice 22 [30]:

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_n} \left( 1 + \frac{A_2^* \cdot M_n \cdot c}{2} \right) \quad (21)$$

$$\chi_{23} = 0,5 - A_2 \rho_3^2 V_2 \quad (22)$$

kde  $M_n$  je číselně střední molekulová hmotnost polymeru.



Obr. 17: Srovnání vypočtených binodálních křivek s experimentálními daty pro systém PES/NMP/H<sub>2</sub>O: (▲) experimentální data měřená metodou zákalu; (■) data metodou zákalu podle Li a spol.; (●) data metodou zákalu podle Barzina a spol.; (- -) binodální křivka vypočtená pomocí modelu PES-1; (-) binodální křivka vypočtená pomocí modelu PES-5; (-.-) binodální křivka vypočtená podle modelu PES-6 [30].

Z rovnic 20 a 21 je patrné, že separace je mimo jiné závislá také na molekulové hmotnosti polymeru. Podobná závislost lze vidět i ve Flory-Hugginsově rovnici (23), kterou Sagedhi a spol. dále modifikovali pro prediktivní konstrukci diagramů ternárních roztoků [34]:

$$\frac{\Delta G_m}{kT} = \frac{\varphi_A}{N_A \nu_A} \cdot \ln \varphi_A + \frac{\varphi_B}{N_B \nu_B} \cdot \ln \varphi_B + \frac{\varphi_A \varphi_B}{\sqrt{\nu_A \nu_B}} \chi_{AB} \quad (23)$$

kde  $\varphi_i$  prezentuje objemový zlomek,  $N_i$  počet segmentů v objemu  $\nu_i$  pro molekuly  $i$ ,  $k$  Boltzmannovu konstantu a  $\chi_{A/B}$  Flory-Hugginsovův interakční parametr. Index A a B označuje komponenty. Zde lze pro součin  $N_i \cdot \nu_i$  použít rovnost dle rovnice 24, a tedy je patrný také vliv molekulové hmotnosti polymeru:

$$N_i \nu_i = M_w / \rho^* \quad (24)$$

kde  $M_w$  je molekulová hmotnost polymeru a  $\rho^*$  je mřížka kapaliny velikosti Sanchezovy a Lacombeho konstanty [34], [35].

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Vzorky

Pro měření byly použity tři vzorky E/P kopolymerů s označením R1806, R1877 a R2930. Vyrobeny byly v 50 litrovém laboratorním reaktoru, přičemž vzorky R1806 a R1877 byly dále stabilizovány a extrudovány do granulí. Hlavní rozdíl vzorků je ten, že kopolymer R1806 je vyráběn pomocí katalyzátoru s interním donorem na bázi ftalátu, kopolymery R1877 a R2930 pak s interním donorem na bázi diéteru, přičemž každý interní donor má jiné chemické složení. Vzorek R1877 byl připraven na předpolymerovaném katalyzátoru.

Všechny kopolymerní vzorky byly vybrány tak, aby obsahovaly přibližně stejné množství zakomponovaného etylenu (stanoveno pomocí NMR) a měly stejnou molekulovou hmotnost stanovenou pomocí měření ITT (tab. 6). Přesné hodnoty byly zjištěny pomocí  $^{13}\text{C}$  NMR, GPC a plastometru.

Tabulka 6: naměřené hodnoty původních vzorků

Vzorek	ID	ITT [ $\text{g}\cdot 10 \text{ min}^{-1}$ ]	XS [hm. %]	Obsah etylenu [hm. %]
R1806	Ftalátový	0,30	3,0	1,5
R1877	Diéterový, předpolymerovaný	0,30	5,2	1,3
R2930	Diéterový	0,29	3,7	1,5

### 3.2 Metody frakcionace

Pro detailnější měření strukturních vlastností byly vzorky frakcionovány na 5 frakcí podle schopnosti krystalizovat metodou TREF a na 3 frakce podle molekulové hmotnosti (MWF, molecular weight fractionation), přičemž každá poskytuje jiné informace o strukturních vlastnostech polymeru.

Následně byly všechny připravené vzorky a frakce studovány pomocí strukturně-analytických metod NMR, GPC, DSC, FTIR a extrakcí v xylenu. Byl popsán vliv daného typu katalyzátoru na výslednou strukturu polymeru i jednotlivých frakcí.

V případě TREF byl každý kopolymerní vzorek rozdělen na pět frakcí podle teploty eluce. První frakce byla eluována při 30 °C (ozn. F30), druhá při 90 °C (ozn. F90), třetí při 100 °C (ozn. F100), čtvrtá při 110 °C (ozn. F110) a pátá při 160 °C (ozn. F160).

U MWF byla provedena frakcionace vzorků do tří frakcí podle molekulové hmotnosti, která souvisí s rozpustností polymeru ve směsi polárního a nepolárního rozpouštědla. U první frakce bylo množství polárního rozpouštědla (koagulantu) v roztoku 70 % (ozn. F1), u druhého 65 % (ozn. F2) a u třetího 0 % (ozn. F3).



### 3.2.1 Frakcionace TREF

Jeden gram vzorku polymeru byl rozpuštěn ve 200 ml o-dichlorbenzenu (ODCB) stabilizovaném 0,1 % BHT (butylhydroxytoluen) při teplotě 160 °C a při této teplotě stabilizován po dobu 90 min. Poté došlo k jeho ochlazení na teplotu 95 °C, při které byl roztok stabilizován ještě 45 min. Následně nastala krystalizace rychlostí 0,10 °C·min<sup>-1</sup> na teplotu 30 °C. Opět došlo ke stabilizaci roztoku po dobu 30 min a k odebrání první frakce F30. Poté se teplota zvýšila na hodnotu, při které se odebírala další frakce, došlo ke 30 minutové stabilizaci a postup se opakoval až do 160 °C, při které se odebírala poslední pátá frakce F5. Při této teplotě byla také provedena kontrola proplachu nádoby čistým rozpouštědlem, zda dochází k úplnému rozpuštění vzorku, a tedy k úplnému převedení kopolymeru do frakcí. Přehled jednotlivých frakcí je uveden v tabulce 7.

Tabulka 7: Přehled jednotlivých frakcí

Označení frakce	Teplota eluce [°C]
F30	30
F90	90
F100	100
F110	110
F160	160

Frakce byly vysráženy v 0,5 dm<sup>3</sup> metanolu a po dobu 24 hod uchovány při -20 °C. Následně přefiltrovány na filtru s velikostí pórů 5 µm a poté byl ke vzorkům přidán stabilizátor Irganox B225 rozpuštěný v acetonu tak, aby jeho koncentrace činila 0,5 hm. %. Po odpaření acetonu byl vzorek sušen při teplotě 120 °C po dobu jedné hodiny, následně zvážen a vypočten hmotnostní podíl jednotlivých frakcí podle rovnice 25:

$$w(F30) = \frac{m(F30)}{m(F30) + m(F90) + m(F100) + m(F110) + m(F160)} \cdot 100 \% \quad (25)$$

kde  $w(F30)$  je hmotnostní podíl frakce F30 a  $m(F30)$  až  $m(F160)$  jsou hmotnosti jednotlivých frakcí.

### 3.2.2 MWF

Přibližně 750 mg vzorku bylo po dobu 2 h a při teplotě 160 °C rozpuštěno v ODCB stabilizovaném 0,1 % BHT. Následně byl roztok zchlazen na 120 °C a přidán koagulant DEGMBE (dietylenglykolmonobutyléter) tak, aby výsledný objem roztoku činil 300 ml a koncentrace složek odpovídala hodnotám uvedených v tabulce 8. Poté došlo ke stabilizaci roztoku po dobu 1 hod a následně k filtraci rozpuštěné fáze. Proces se opakoval do poslední třetí frakce, která obsahovala jen čisté rozpouštědlo.

Tabulka 8: Přehled frakci MWF

Označení frakce	Množství rozpouštědla [%]	Množství koagulantu [%]
F1	30	70
F2	35	65
F3	100	0

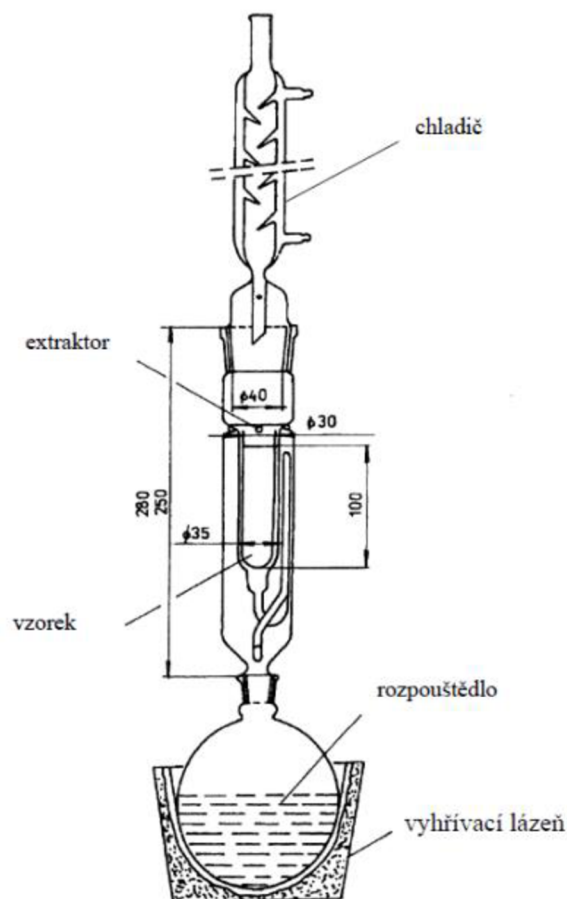
Jednotlivé frakce pak byly stabilizovány a sušeny stejně jako frakce TREF.

### 3.2.3 Extrakce v xylenu

Pro extrakci v xylenu použit Soxhletův extraktor (obr. 18). K 2 g vzorku bylo přidáno 100 ml xylenu stabilizovaného BHT o koncentraci  $0,02 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Směs se zahřála na teplotu varu a nechala pod refluxem po dobu 30 min. Následně došlo k ochlazení roztoku ve vodní lázni na teplotu  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a v tomto stavu byl ponechán 60 min. Ochlazený roztok byl poté zfiltrován a rozpouštědlo odpařeno. Bylo stanoveno množství extrahovaných látek podle rovnice 26:

$$w_{ext} = \frac{m_{ext}}{m_0} \cdot 100 \% \quad (26)$$

kde  $w_{ext}$  je hmotnostní podíl extrahovaných látek,  $m_{extr}$  je hmotnost extrahované látky a  $m_0$  je navážka vzorku.



Obr. 18: Schéma aparatury používané pro extrakci dle ČSN ISO 9113.

### 3.3 Metody vyhodnocení

#### 3.3.1 $^{13}\text{C}$ NMR

Nukleární magnetická rezonance využívající jader nuklidu  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  NMR) byla vybrána pro zjištění detailní struktury a složení vzorků a frakcí. Z naměřených dat bylo vyhodnoceno především molární a hmotnostní zastoupení etylenu a propylenu, střední délka jejich sekvencí a také molární distribuce diád a triád.

Pro měření bylo použito 80–210 mg vzorku se stabilizační směsí. Tu tvořilo 0,5 % Irganoxu B225 a 0,15 % CaSt. Následně byla směs rozpuštěna ve 2 ml 1,2,4-trichlorbenzenu a 0,5 ml deuterovaného benzenu při teplotě 140 °C a stabilizována po dobu 6–8 hodin v dusíkové atmosféře.

Měření bylo provedeno na přístroji Bruker AVANCE III pulzním programem Zgpg 77 při 125 MHz, pulzu 77 ° a 11,74 T. Repetiční čas, tj. doba prodlení mezi jednotlivými pulsy, byl 15 s a akviziční čas 2,16 s. Maximální teplota se pohybovala okolo 125 °C a rotace kyvety okolo 8 Hz. Pro eliminaci signálu emitovaného vodíkem, tedy dekapling, byl použit Waltz 65, hodnota SW pak byla 60 ppm a TD 32 k. Pro získání optimálního poměru signál-šum, bylo použito 500 skenů.

### 3.3.2 GPC

GPC analýza sloužila pro zjištění molekulových hmotností. Měření byly nejen původní vzorky, ale také jednotlivé frakce pro vzájemné porovnání.

Měření probíhalo na přístroji SEC/GPC Polymer Char obsahující dvě kolony. Stacionární fází zde byl PLgel Olexis s rozměrem 7,8×300 mm o velikosti zrn 13 μm. Jako mobilní fáze byl použit 1,2,4-trichlorbenzen s rychlostí průtoku 1 ml·min<sup>-1</sup> o teplotě 150 °C. Objem roztoku vzorku činil 200 μl o koncentraci 200 mg·ml<sup>-1</sup>.

### 3.3.3 DSC

Pro zjištění teplot tání a entalpií tání byly kopolymerní vzorky i jednotlivé frakce měřeny diferenční skenovací kalorimetrií. Měření probíhalo na kalorimetru DSC Q100 dodaném firmou TA Instruments. Kalibrace kalorimetru byla provedena na indiu a samotné měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku podle normy ČSN EN ISO 11357-3.

Navážka vzorku byla okolo 5 mg, přičemž pro jednotnost byl každý vzorek stabilizován a lisován do válečku při 200 °C po dobu jedné minuty. Následně byly změřeny dva teplotní cykly ohřevu a chlazení z důvodu odstranění předchozí tepelné historie vzorků a získání jednoznačné materiálové identifikace. Teplotní rozsah měření se pohyboval mezi 50–200 °C a rychlost ohřevu i chlazení byla nastavena na 10 °C·min<sup>-1</sup>. Z DSC záznamu pak byly vyhodnoceny především teploty druhého tání (ozn.  $T_{pm2}$ ), teplota píku krystalizace (ozn.  $T_{pc}$ ), entalpie druhého tání a krystalizace (ozn.  $\Delta H_{m2}$  a  $\Delta H_c$ ).

### 3.3.4 FTIR

Pro detailnější zkoumání struktury byla u vzorků použita metoda FTIR. Ze změřených spekter byla potvrzena přítomnost etylenu a zhodnoceno jeho zakomponování v polymerních řetězcích. Jelikož je kvantitativní hodnocení etylenu pomocí FTIR kalibrováno z výsledků NMR, v této práci posloužilo jen jako semikvantitativní metoda pro přesnější zjištění a následného potvrzení struktury vzorků.

Pro měření byl použit FTIR spektrometr značky Nicolet iS50 s rozlišením 2 cm<sup>-1</sup>, počet skenů byl 32. Ve snaze dosáhnout stejné tloušťky vzorku byly vzorky i frakce použité pro měření lisovány (viz kap. 3.3.3 DSC) do fólií. Vyhodnocena spektra byla normalizována na stejnou tloušťku vzorků, jako referenční byl použit propylenový pás 1897 cm<sup>-1</sup>.

### 3.3.5 ITT

Měření indexu toku taveniny probíhalo na přístroji Dynisco Polymer test metodou Ratio test. Vzorek byl za sucha stabilizován 0,5 hm. % BHT a následně nasypán do plastometru, kde byl při 230 °C převeden do taveniny a udržován při této teplotě po dobu 5 minut. Poté bylo na taveninu aplikováno závaží 2,16 kg a měřena rychlost průtoku taveniny, ze které byl vypočítán index toku.

### **3.3.6 Zkouška rozpustnosti**

Zkouška rozpustnosti byla provedena na původních vzorcích pro zjištění úplného rozpuštění vzorku při měření TREF a MWF, a tedy ke kvantitativnímu převedení originálního vzorků do jednotlivých frakcí. Měření probíhalo ve vyhřívaném stojanu REACTI-THERM firmy Thermo SCIENTIFIC. Původní vzorek byl v různých množstvích rozpuštěn v 20 ml ODCB stabilizovaném 0,1 % BHT. Následně byly vzorky za stálého míchání zahřívány na teplotu 150 °C a po dvou hodinách provedena kontrola rozpustnosti jednotlivých koncentrací.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1.1 Zkouška rozpustnosti

U originálního vzorku R1806 byla provedena zkouška rozpustnosti, pomocí které byla zjištěna maximální navážka vzorků a teplota eluce poslední frakce při TREF a MWF frakcionaci (tab. 9). U ostatních vzorků je zkouška kvantitativního převedení vzorku do frakcí popsána v kapitole 4.1.3 TREF.

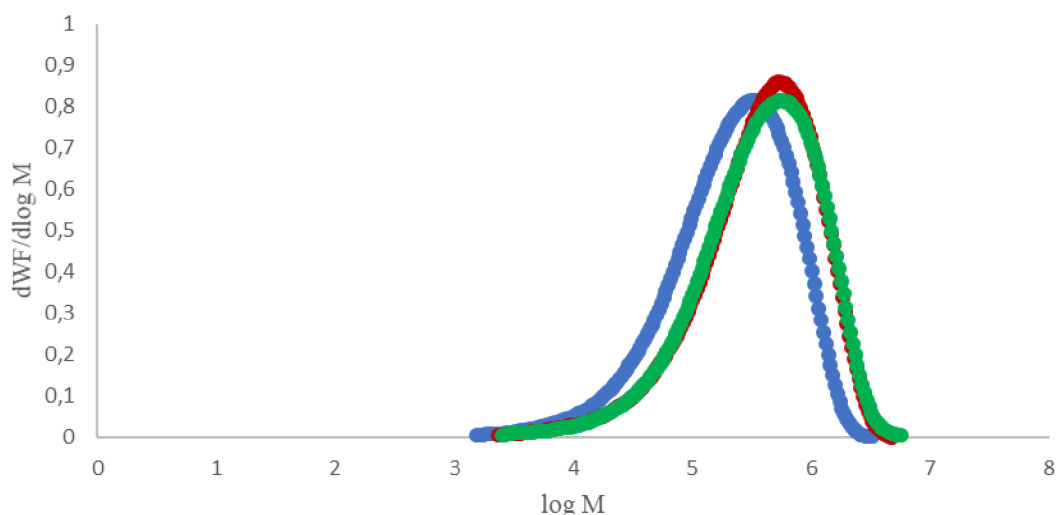
Tabulka 9: Zkouška rozpustnosti vzorku R1806 při různé koncentraci a teplotě 150 °C.

Koncentrace [ $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	Rozpustnost
31,1	ne
16,7	po 4 hod
13,3	Po 2 hod
10,0	Po 2 hod

Z naměřených dat byla navážka vzorků u TREF frakcionace zvolena přibližně na 1000 mg, u MWF na 750 mg. Důvodem nižší navážky u MWF je fakt, že rozpouštění před první filtrací probíhá pouze v 90 ml ODCB. U TREF frakcionace je možné z naměřených výsledků navážku zvýšit, avšak byla upravena podle doporučení výrobců přístroje.

### 4.1.2 Hodnocení originálních vzorků

U originálních vzorků vykazujících téměř stejnou hodnotu indexu toku byla změřena molekulová hmotnost pomocí GPC (obr. 19). Výsledná data v podobě závislosti hmotnostního zlomku ( $dWF/d\log M$ ) na hmotnosti molekul ( $\log M$ ) ukázaly vzájemnou podobnost. Všechny GPC křivky představují jeden velký pík převážně Gaussovského rozložení. Kopolymery R1877 a R2930 vykazují velmi podobné hodnoty, vzorek R1806 s ID na bázi ftalátu pak posun k nižším molekulovým hmotnostem.



Obr. 19: Závislost hmotnostního podílu na molekulové hmotnosti původních vzorků. ●R1806, ●R1877, ●R2930.

Dle NMR měření vykazují všechny vzorky přítomnost přibližně 1,5 hm. % etylenu (tab. 10). Při porovnání triád PEE a EEE je patrné, že vzorek R1806 s ftalátovým ID obsahuje kromě izolované etylenové jednotky také menší množství za sebou řazených etylenových jednotek. Tento fakt podporuje i výskyt diádových sekvencí EE v polymeru. U vzorků R1877 a R2930, které obsahují diéterový ID, naopak sekvence EEE ani EEP naměřena nebyla. Toto zjištění nekoreluje s hodnotami ze studie, kterou provedl Song [11], kdy byly taktéž porovnány E/P kopolymery s ftalátovým a diéterovým interním donorem. Přítomnost triádové sekvence EEE v této studii byla u kopolymeru s diéterovým ID znatelně vyšší (1,0 % vs 0,3 %). Faktem může být, že se hmotnostní podíly etylenu zkoumaných vzorků ze studie [11] pohybovaly okolo 4,5 mol. %, nicméně i přesto naše měření ukazují spíše opačné výsledky.

Tabulka 10: Výsledky NMR měření původních vzorků.

Originální vzorky	R1806.		R1877		R2930	
	mol. %	wt. %	mol. %	wt. %	mol. %	wt. %
Triádová distribuce						
PPP	94,1		94,4		94,0	
PPE	3,8		3,7		3,7	
EPE	0,0		0,0		0,0	
PEP	1,9		1,9		2,2	
EEP	0,2		0,0		0,0	
EEE	0,1		0,0		0,0	
Diádová distribuce						
PP	95,9		96,5		95,9	
PE	3,8		3,5		4,1	
EE	0,2		0,0		0,0	
P in RC	97,8	98,5	98,1	98,7	97,8	98,5
E in RC	2,2	1,5	1,9	1,3	2,2	1,5
Stř. délka sekvence E	1,1		1,0		1,1	
Stř. délka sekvence P	51,1		52,5		47,4	

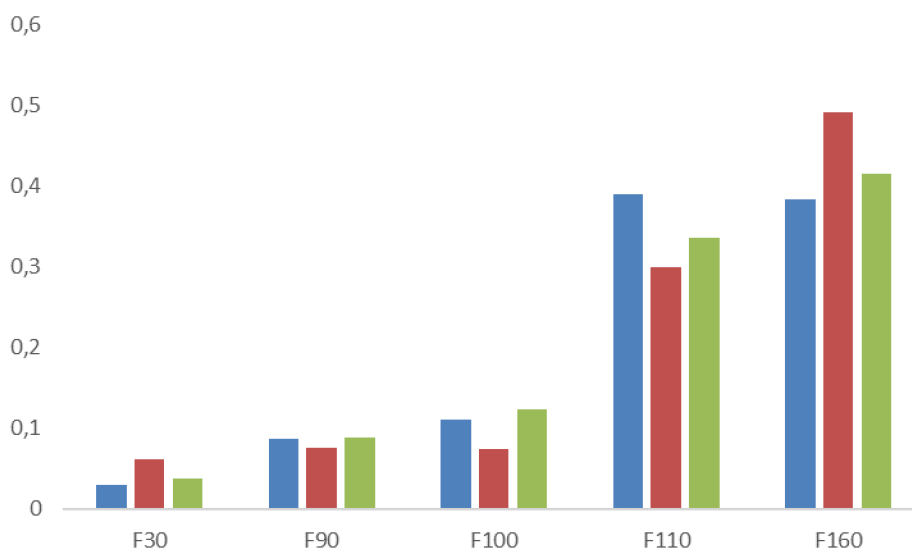
Při porovnání výsledků DSC (tab. 11) lze vidět, že všechny teploty tání vykazují hodnoty okolo 150 °C. Výrazný rozdíl je pak v entalpiích tání, které se velmi liší. U vzorků však nebyla zohledněna rozdílná izotacticita propylenových sekvencí, a proto slouží tato analýza pouze k orientačnímu vyhodnocení.

Tab. 11: teplota a entalpie tání druhého ohřevu originálních vzorků.

	R1806	R1877	R2930
$T_m$ [°C]	152,8	153,2	149,6
$\Delta H$ [j·g <sup>-1</sup> ]	94,8	89,5	77,6

### 4.1.3 Frakcionace TREF

Metodou TREF byly všechny tři vzorky frakcionovány na 5 frakcí při teplotě eluce 30, 90, 100, 110 a 160 °C. Cílem bylo dosáhnout frakcionace na základě schopnosti materiálu krystalizovat a vzájemně porovnat vlastnosti vzniklých frakcí mezi sebou. Jelikož se hmotnostní podíl etylenu všech tří původních vzorků pohybuje okolo 1,5 hm. % a *i* index toku taveniny je velmi podobný, lze vzájemně porovnat také stejné frakce různých původních vzorků a naměřené hodnoty se závěry uvedených v teoretické části v kapitole 2.2.3. Výsledek frakcionace, a tedy hmotnostní výtěžky jednotlivých frakcí, lze vidět na obr. 20.



Obr. 20: Hmotnostní rozložení frakcí F30–F160 původních vzorků po frakcionaci TREF [%]. ●R1806, ●R1877, ●R2930.

Z výsledků frakcionace vzorků je patrné, že největší část kopolymerních vzorků je tvořena vysoce krystalickými frakcemi F110 a F160. U vzorku R1806, který obsahuje ID na bázi ftalátu, je vidět u těchto dvou frakcí téměř shodné rozložení, zato u obou vzorků s ID na bázi diéteru je frakce F160 oproti F110 zastoupena ve větším množství. Celkové množství vysoce krystalické fáze (součet F110 a F160) je nejvyšší u R1806, a to 77,31 %. U vzorku R1877 pak 71,81 % a u R2930 74,98 %. Katalyzátor s ID na bázi ftalátu tak poskytuje větší množství vysoce krystalické fáze, což se shoduje se závěry ze studie, kterou provedl Song [11]. Hmotnostní výtěžky středně krystalických frakcí F90 a F100 jsou u všech vzorků přibližně srovnatelné, pouze F100 vzorku R1877 je nižší. Zato je ale u tohoto vzorku největší podíl nízkokrystalické až amorfni frakce F30, který činil 6,1 hm. % oproti 2,9 hm. % (R1806) a 3,7 hm. % (R2930). Dá se tak říct, že vzorek s ftalátovým ID podporuje tvorbu málo krystalické a amorfni frakce ze všech vzorků nejméně, přičemž velmi záleží také na tom, jestli katalyzátor byl předpolymerován nebo ne. Se studií dle Songa se tyto závěry ale neshodují, neboť při jeho měření bylo zastoupení nízkokrystalické frakce u obou vzorků přibližně stejné (4,6 hm. % u diéterového ID a 4,9 hm. % u ftalátového ID).



U všech vzorků bylo pomocí  $^{13}\text{C}$  NMR zjištěno množství etylenu zakomponovaného v řetězcích, diádové a triádové sekvence a střední délka etylenových a propylenových sekvencí (tab. 12). Z tabulky je patrné, že se mezi sebou liší nejen jednotlivé frakce, ale také stejné frakce různých vzorků.

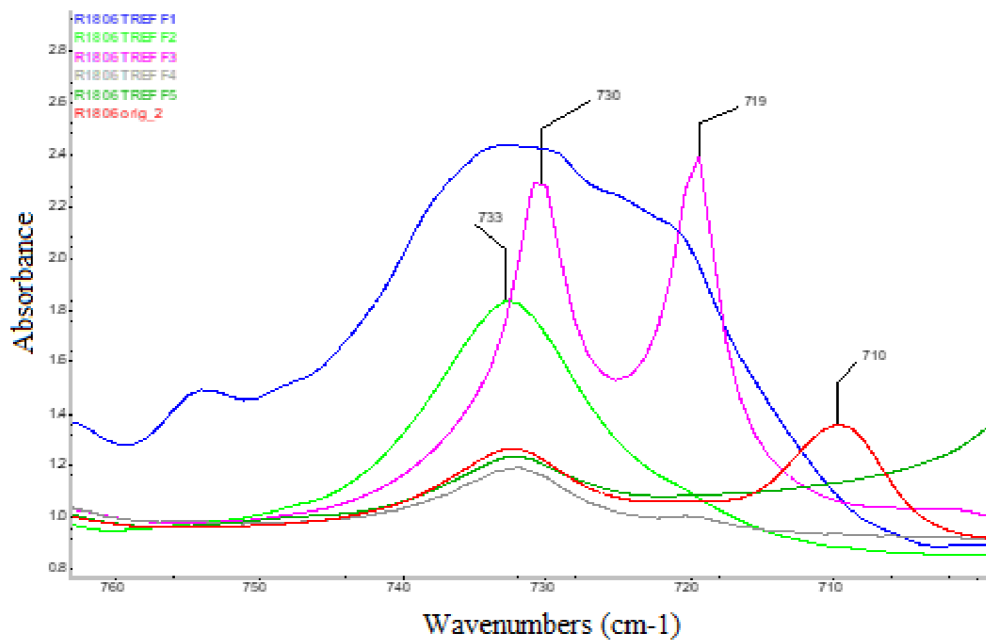
Tabulka 12: Výsledky NMR měření původních vzorků a jednotlivých frakcí TREF.

<b>R1806</b>	<b>Orig.</b>	<b>R30</b>	<b>F90</b>	<b>F100</b>	<b>F110</b>	<b>F160</b>
Triádová distribuce	mol. %	mol. %	mol. %	mol. %	mol. %	mol. %
PPP	94,1	57,7	81,9	91,0	96,2	96,3
PPE	3,8	20,6	9,1	4,5	2,4	2,5
EPE	0,0	3,4	0,5	0,0	0,0	0,0
PEP	1,9	10,0	4,4	2,3	1,4	1,2
EEP	0,2	6,2	0,9	0,2	0,0	0,0
EEE	0,1	2,0	3,2	2,0	0,0	0,0
Diádová distribuce						
PP	95,9	68,4	86,6	93,0	97,4	97,6
PE	3,8	26,8	9,9	4,9	2,6	2,4
EE	0,2	4,8	3,6	2,1	0,0	0,0
P in RC	97,8	81,7	91,5	95,5	98,6	98,8
E in RC	2,2	18,3	8,5	4,5	1,4	1,2
Stř. délka sekv. E	1,1	1,4	1,7	1,9	1,1	1,0
Stř. délka sekv. P	51,1	6,1	18,4	40,8	77,1	81,2
<b>R1877</b>	<b>Orig.</b>	<b>R30</b>	<b>F90</b>	<b>F100</b>	<b>F110</b>	<b>F160</b>
Triádová distribuce	mol. %	mol. %	mol. %	mol. %	mol. %	mol. %
PPP	94,4	64,2	87,5	94,2	96,2	96,5
PPE	3,7	18,0	8,0	3,8	2,5	2,4
EPE	0,0	2,4	0,5	0,0	0,0	0,0
PEP	1,9	9,5	3,8	2,1	1,3	1,1
EEP	0,0	4,0	0,4	0,0	0,0	0,0
EEE	0,0	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0
Diádová distribuce						
PP	96,5	73,5	91,7	96,3	97,2	97,7
PE	3,5	22,8	8,1	3,7	2,8	2,3
EE	0,0	3,7	0,2	0,0	0,0	0,0
P in RC	98,1	84,6	95,9	97,9	98,7	98,9
E in RC	1,9	15,4	4,1	2,1	1,3	1,1
Stř. délka sekv. E	1,0	1,3	1,0	1,0	1,0	1,0
Stř. délka sekv. P	52,5	7,4	22,9	49,9	78,6	84,5

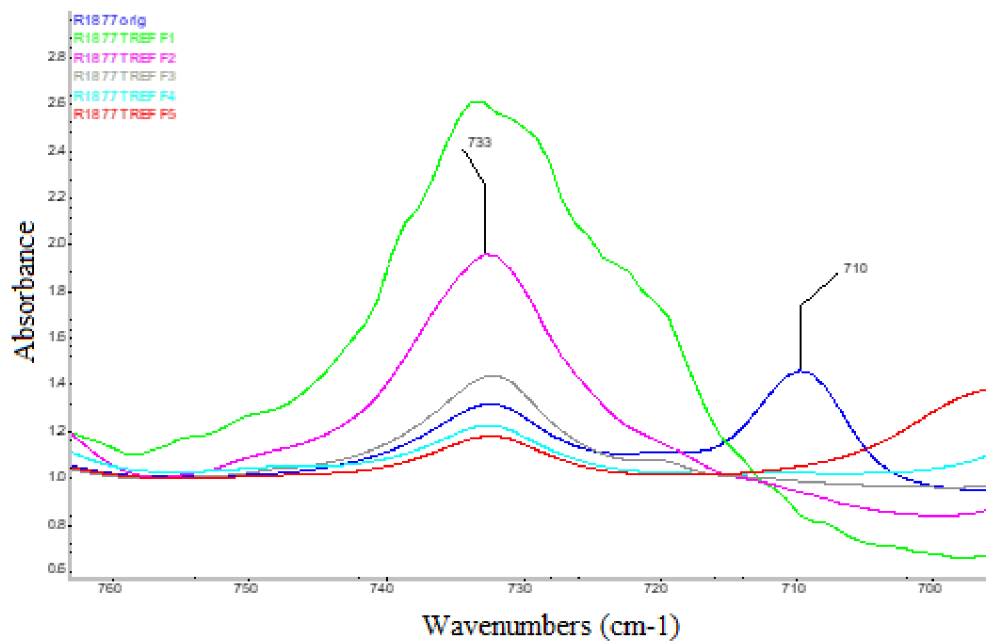
<b>R2930</b>	<b>Orig.</b>	<b>R30</b>	<b>F90</b>	<b>F100</b>	<b>F110</b>	<b>F160</b>
Triádová distribuce	mol. %	mol. %	mol. %	mol. %	mol. %	mol. %
PPP	94,0	65,4	85,6	93,0	95,9	96,0
PPE	3,7	18,1	9,4	4,4	2,7	2,6
EPE	0,0	2,3	0,5	0,0	0,0	0,0
PEP	2,2	9,3	4,3	2,4	1,4	1,4
EEP	0,0	4,0	0,4	0,1	0,0	0,0
EEE	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0
Diádová distribuce						
PP	95,9	74,9	90,7	95,0	97,4	97,3
PE	4,1	22,5	9,1	5,0	2,6	2,7
EE	0,0	2,6	0,2	0,1	0,0	0,0
P in RC	97,8	85,8	95,4	97,4	98,6	98,6
E in RC	2,2	14,2	4,6	2,6	1,4	1,4
Stř. délka sekv. E	1,1	1,3	1,0	1,1	1,0	1,0
Stř. délka sekv. P	47,4	7,6	19,9	41,3	72,1	72,1

Při porovnání dat vždy platí, že s vyšší frakcí ubývá přítomného etylenů. Tato skutečnost podporuje tvrzení, že etylenové jednotky způsobují poruchy v řetězci a snižují tak schopnost polymerního řetězce krystalizovat.

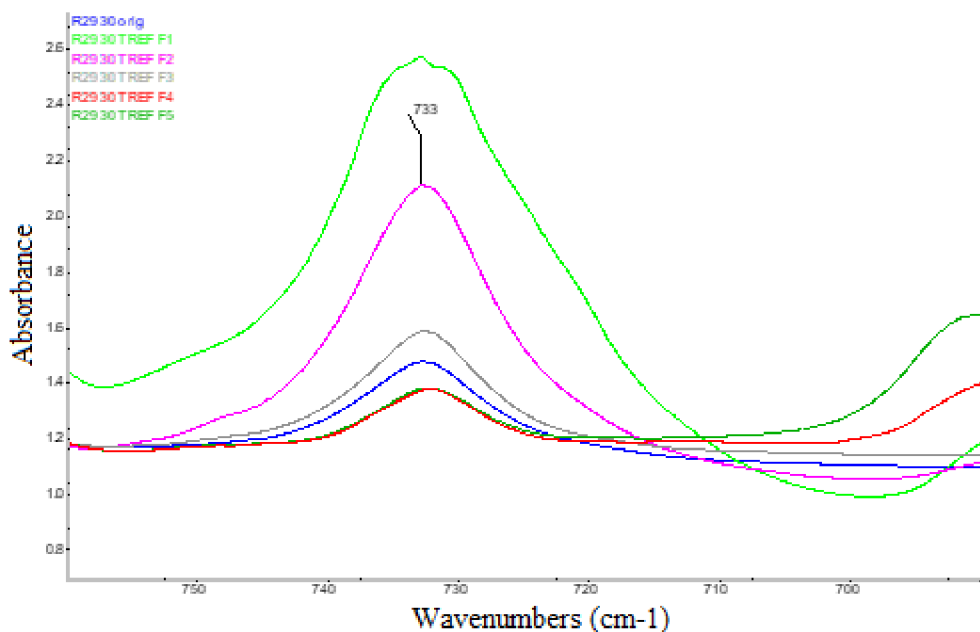
Jednotlivé frakce a originální vzorky byly měřeny také pomocí FTIR (obr. 21-23), kde se obsah etylenů v jednotlivých frakcích potvrdil zvětšujícím se píkem při  $733\text{ cm}^{-1}$ . Při tomto kmitočtu dochází ke změně rotačně-vibračního stavu  $\text{CH}_2$  skupiny, konkrétně se jedná o deformačně kyvadlový pohyb vodíkových vazeb. Znatelný rozdíl ve spektrech, a tedy i ve struktuře, jde pak vidět při porovnání frakcí F3, kdy je tento rozdíl vysvětlen v kapitole 4.1.4.2. U některých spekter kopolymerních vzorků a frakcí jsou přítomny i nežádoucí píky. Jde především o zbytkové množství rozpouštědla ODCB, čemuž přísluší pík při  $750\text{--}755\text{ cm}^{-1}$  a které se nepodařilo odstranit. Originální vzorky R1806 a R1877 dále vykazují pík při  $710\text{ cm}^{-1}$ , který je typický pro benzoát sodný a který je součástí aditivační receptury. Ten byl při extrakci a filtraci odstraněn, a proto se již u jednotlivých frakcí nenachází.



Obr. 21: FTIR spektrum vzorku R1806 a jeho frakcí po frakcionaci TREF: ● F30; ● F90; ● F100; ● originál; ● F110; ● F160.

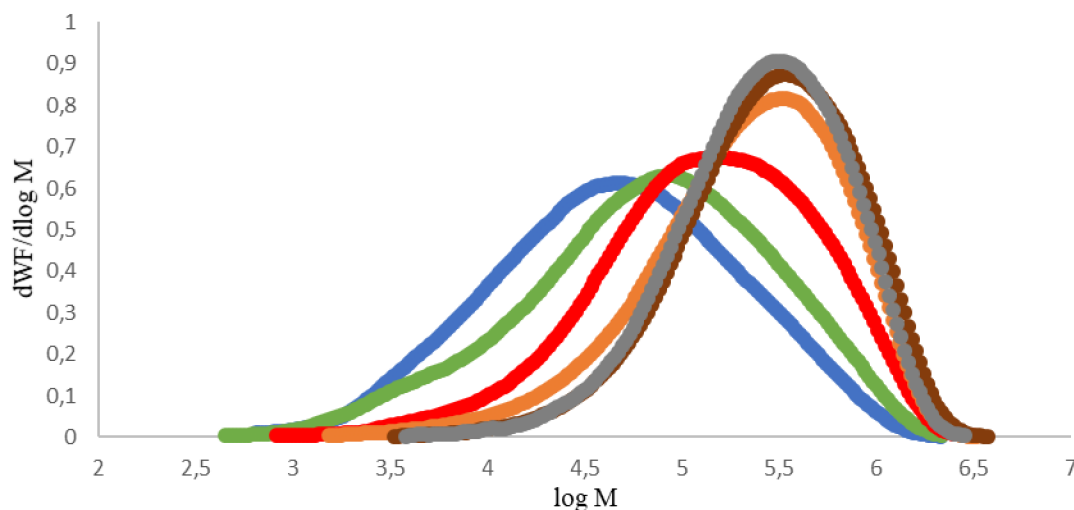


Obr. 22: FTIR spektrum vzorku R1877 a jeho frakcí po frakcionaci TREF: ● F30; ● F90; ● F100; ● originál; ● F110; ● F160.

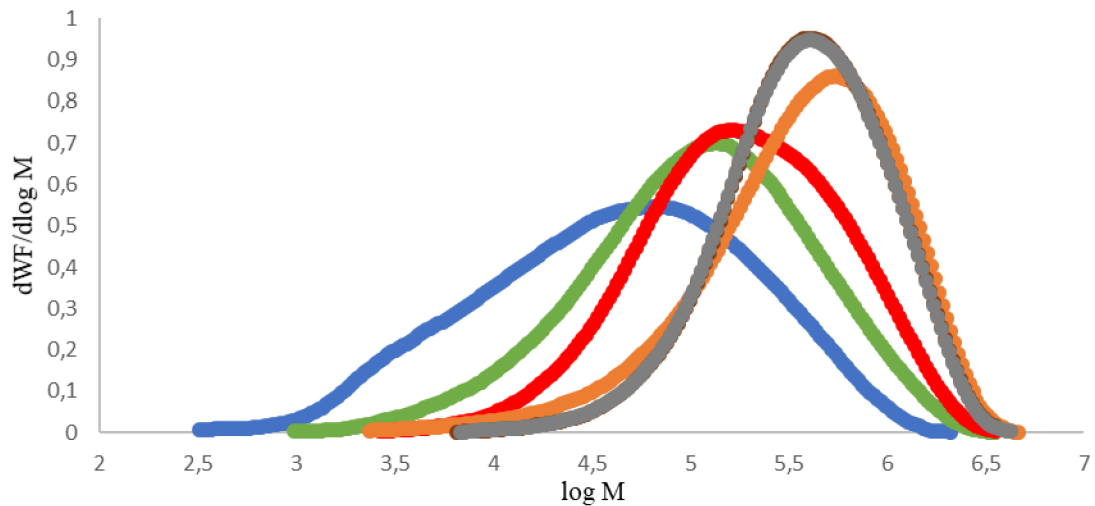


Obr. 23: FTIR spektrum vzorku R2930 a jeho frakcí po frakcionaci TREF: ● F30; ● F90; ● F100; ● originál; ● F110; ● F160.

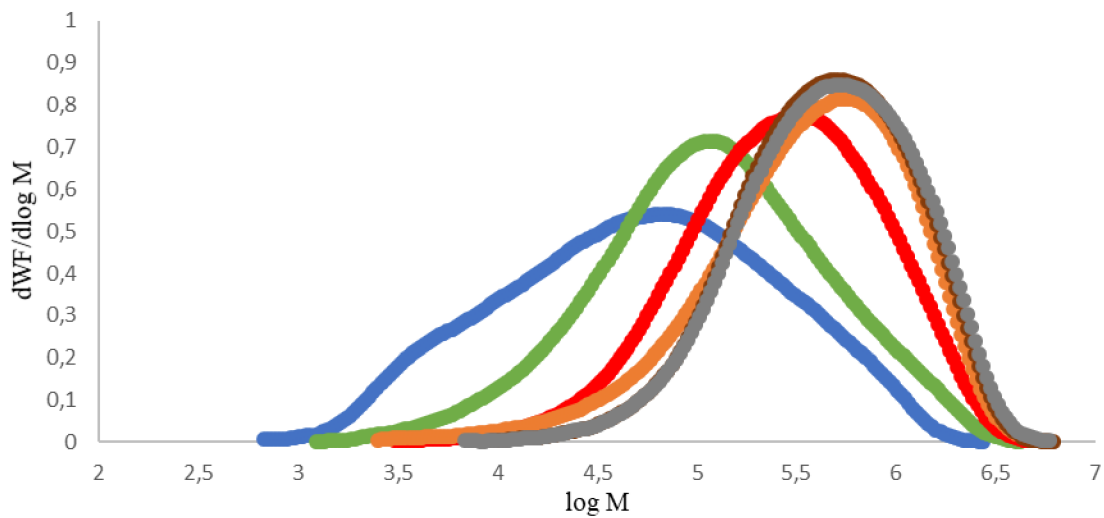
Pomocí GPC byla změřena molekulová hmotnost frakcí a originálů (obr. 24-26). I zde je patrný trend, který se vyskytuje u všech vzorků. Jde o rozšiřování píku, které je způsobené rozložením přítomného etylenu. Tuto závislost popsal Gahleitner a spol. ve své studii [4] a je vysvětlena nehomogenitou ve způsobu, jakým je komonomer začleněn do řetězců polypropylenu (izolované jednotky nebo bloky). Jednoznačně nejvíce je tento jev vidět u frakce F30, která má u všech vzorků oproti ostatním frakcím výrazně větší zastoupení etylenu.



Obr. 24: Naměřené hodnoty molekulových hmotností původního vzorku R1806 a jeho jednotlivých TREF frakcí. ● F30; ● F90; ● F100; ● F110; ● F160; ● originál.



Obr. 25: Naměřené hodnoty molekulových hmotností původního vzorku R1877 a jeho jednotlivých TREF frakcí. ● F30; ● F90; ● F100; ● F110; ● F160; ● originál.



Obr. 26: Naměřené hodnoty molekulových hmotností původního vzorku R2930 a jeho jednotlivých TREF frakcí. ● F30; ● F90; ● F100; ● F110; ● F160; ● originál.

Hodnoty číselných a hmotnostně středních molekulových hmotností jsou uvedeny v tabulce 13. Jak lze vidět, kromě posledních vysoce krystalických frakcí platí, že s rostoucí frakcí je vyšší i molekulová hmotnost.

Tab. 13: Číselně a hmotnostně střední molekulová hmotnost a polydisperzita vzorků a TREF frakcí.

		Mn [g·mol <sup>-1</sup> ]	Mw[g·mol <sup>-1</sup> ]	Mw / Mn
R1806	Orig.	83 100	355 100	4,3
	F30	16 600	114 500	6,9
	F90	20 100	163 500	8,1
	F100	49 100	264 800	5,4
	F110	142 300	429 600	3,0
	F160	139 400	385 800	2,8
R1877	Orig.	137 500	591 100	4,3
	F30	12 200	116 200	9,5
	F90	41 300	230 200	5,6
	F100	85 300	330 800	3,9
	F110	220 500	554 700	2,5
	F160	218 300	555 000	2,5
R2930	Orig.	139 400	608 700	4,4
	F30	16 500	148 900	9,0
	F90	46 800	260 500	5,6
	F100	130 200	468 100	3,6
	F110	250 900	671 000	2,7
	F160	251 900	701 100	2,8

U všech frakcí byla pomocí DSC měřena i teplota a entalpie tání, přičemž pro vyhodnocení bylo počítáno s hodnotou při druhém ohřevu (tab. 14). Z výsledků je patrné, že celková entalpie frakcí se zvyšuje s teplotou eluce. Entalpie jednotlivých frakcí budou zvlášť rozebrány v následujících kapitolách.

Tab. 14: teplota a entalpie tání druhého ohřevu originálních vzorků a jejich TREF frakcí.

		R1806	R1877	R2930
Orig.	T <sub>m</sub> [°C]	152,8	153,2	149,6
	ΔH [j·g <sup>-1</sup> ]	94,8	89,5	77,6
F30	T <sub>m</sub> [°C]	151,1	150,0	150,9
	ΔH [j·g <sup>-1</sup> ]	2,7	1,7	19,9
F90	T <sub>m</sub> [°C]	131,5	129,3	128,1
	ΔH [j·g <sup>-1</sup> ]	50,3	41,8	45,1
F100	T <sub>m</sub> [°C]	124,0; 146	146,4	145,9
	ΔH [j·g <sup>-1</sup> ]	30,2; 55,5	83,6	84,9
F110	T <sub>m</sub> [°C]	154,4	155,4	153,2
	ΔH [j·g <sup>-1</sup> ]	88,2	87,4	93,4
F160	T <sub>m</sub> [°C]	154,4	154,2	153,8
	ΔH [j·g <sup>-1</sup> ]	96,9	95,6	95,7

#### 4.1.3.1 Hodnocení nejméně krystalických frakcí F30

U frakce F30, u které dochází k rozpuštění a eluci při nejnižší teplotě, se předpokládá nejnižší zastoupení krystalické fáze, tudíž převážně amorfni struktura. Potlačení tvorby krystalů ve struktuře je způsobeno především přítomností etylenu, která byla ověřena  $^{13}\text{C}$  NMR (tab. 10). Jak lze vidět, oproti ostatním frakcím má F30 vzorku s ftalátovým ID obsah etylenu vyšší, než u frakcí F30 kopolymerů s diéterovým ID (R1806 18,3 mol. %, R1877 15,4 3 mol. % a R2930 14,2 mol. %). Co se týče detailnějšího srovnání etylenu ve frakcích F30, je vidět výrazné zastoupení triády EEE u R1806 a R1877. Z této triády lze usuzovat, že předpolymerovaný katalyzátor s diéterovým ID vytváří u nejméně krystalických frakcí časté bloky etylenu. Navíc hodnota střední délky E je u tohoto vzorku také nejvyšší, i když samotné zastoupení etylenu je ze zkoumaných vzorků na druhém místě.

FTIR spektra frakcí F30 vykazují také rozdílný charakter a potvrzují výsledky NMR. U všech frakcí F30 je vidět velmi široký pás, který odpovídá přítomnosti etylenu. Kromě píku při  $733\text{ cm}^{-1}$  odpovídající izolovaným etylenovým jednotkám a píku při  $730\text{ cm}^{-1}$  odpovídající krystalickým doménám etylenu lze také u vzorků R1806 a R1877 vidět i přítomnost pásu při  $720\text{ cm}^{-1}$ , který přísluší dlouhým etylenovým sekvencím, přičemž se všechny píky vzájemně překrývají.

Hmotnostní výtěžek této frakce jednotlivých vzorků byl porovnán s hmotnostmi získaných při extrakci původních vzorků v xylenu. Xylenová extrakce je běžně používaná metoda pro stanovení nekrystalických struktur v PP homopolymeru a E/P kopolymerů. Hodnoty získané frakcionací i extrakcí jsou uvedeny v tabulce 15.

Tabulka 15: Procentuální zastoupení frakcí F30 a podíly získané extrakcí.

Vzorek	Podíl získaný frakcionací [hm. %]	Podíl získaný extrakcí [hm. %]
R1806	2,9	3,0
R1877	6,2	5,2
R2930	3,7	3,7

Při porovnání hodnot je kromě vzorku R1877 patrná velká shoda. Nicméně je nutné poznamenat, že u xylenové extrakce může být vznesena chyba přítomností nízkomolekulárních aditiv a u frakcionace pak provedena chyba při samotné filtraci a manipulaci se vzorkem. I přesto se dá ale říct, že spolu výtěžky korelují a předpoklady o získání nekrystalických podílů obou metod jsou potvrzeny.

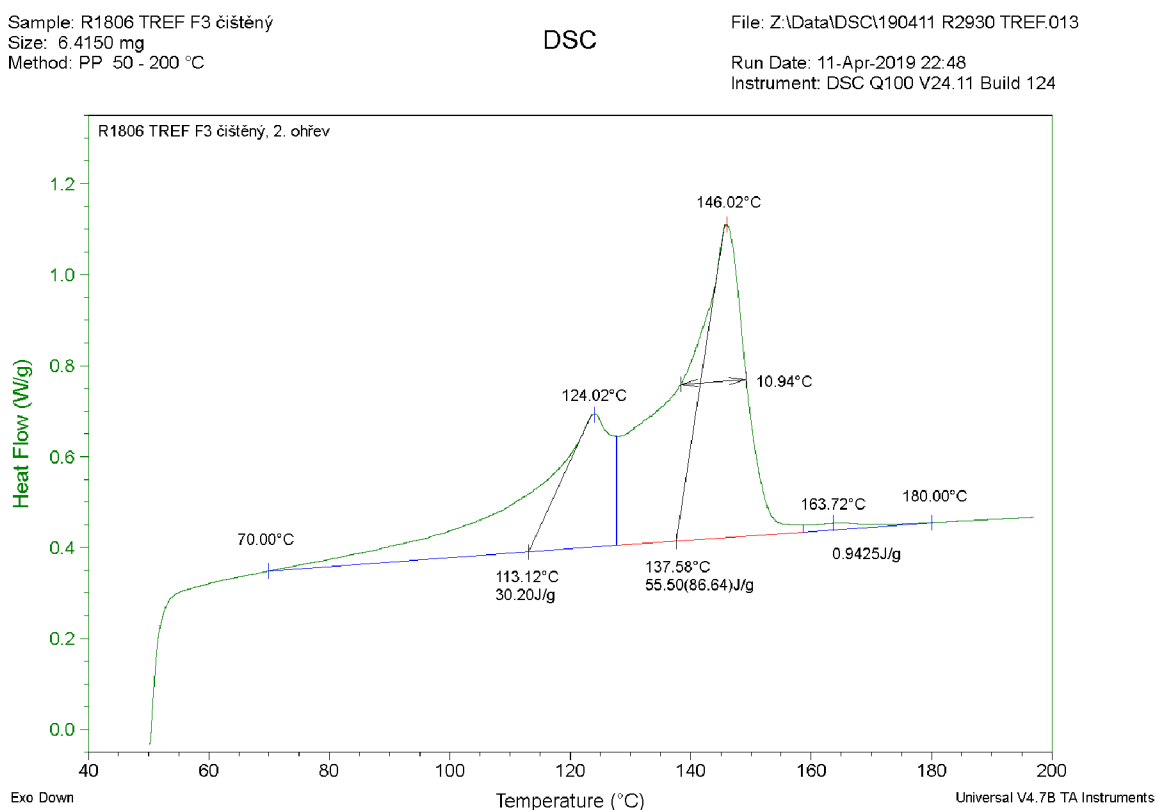
Při porovnání hodnot entalpií jsou hodnoty frakcí F30 oproti zbylým frakcím jednoznačně nejnižší. I přesto ale frakce F30 vzorku R2930 vykazuje oproti ostatním frakcím F30 mnohonásobně vyšší hodnotu. Důvodem může být nejvyšší obsah propylenu a také nejdelší délka jeho sekvencí, které jsou již schopny krystalizovat.

#### 4.1.3.2 Hodnocení středně krystalických frakcí F90 a F100

Hmotnostní zastoupení středně krystalických frakcí F90 a F100 všech vzorků bylo podobné, nicméně jejich struktura je velmi odlišná. Ze získaných dat NMR a FTIR plyne snad největší rozdíl mezi oběma druhy interních donorů. U vzorku R1806 je výrazná přítomnost diády EE a triády EEE, která charakterizují vznik bloků etylenu. Tento fakt podporují hodnoty triád PEP, EEP a EEE, které nepodléhají statistice. U náhodného rozložení etylenu by se totiž postupně snižovaly, což je patrné u obou vzorků s diéterovým ID.

Nejen, že vzorek R1806 obsahuje dlouhé sekvence etylenu, tyto bloky jsou u frakce F100 podle FTIR spektra schopny krystalizovat (obr. 21). Jde konkrétně o pík při  $730\text{ cm}^{-1}$ , který je typický pro krystalickou sekvenci etylenu. Tím dochází i k rapidnímu zvětšení píku při  $719\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá součtu amorfních a krystalických etylenových řetězců. Tyto píky nejsou u frakcí F100 u obou vzorků s diéterovým ID přítomné, a tudíž se zde etylen vyskytuje převážně v izolovaných jednotkách, čemuž odpovídá i poměr triád PEP, EEP a EEE.

Schopnost etylenových bloků frakce F100 vzorku R1806 krystalizovat byla potvrzena i pomocí DSC. Naměřená křivka závislosti tepelného toku na teplotě této frakce vykazovala dvě maxima, a to při  $124$  a  $146\text{ °C}$  (obr. 27). Lze usuzovat, že první maximum odpovídá krystalickým etylenovým segmentům, druhé pak propylenovým. Tento jev byl naměřen pouze u frakce F100 vzorku R1806.



Obr. 27: závislost změny tepelného toku na teplotě při DSC frakce F100 vzorku R1806, průběh druhého tání.



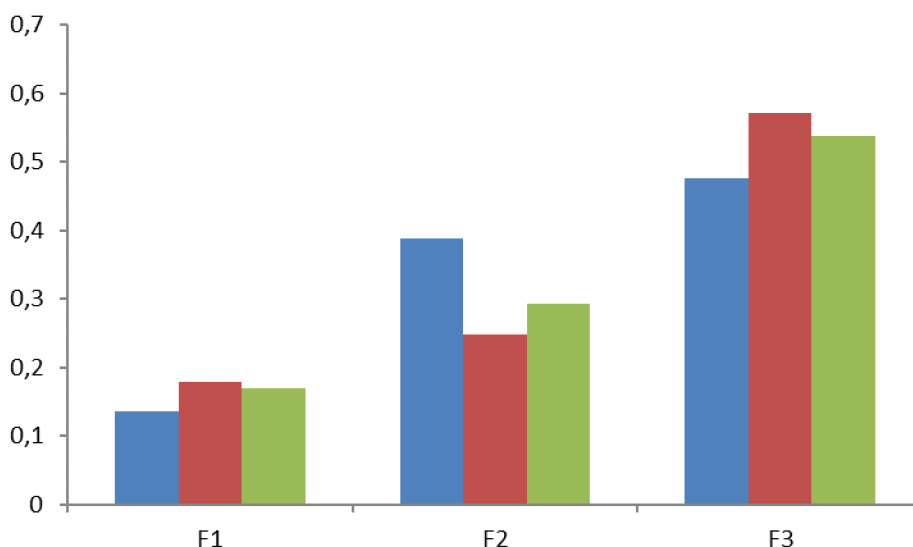
### 4.1.3.3 Hodnocení vysoce krystalických frakcí F110 a F160

Vysokokrystalické frakce F110 a F160 mají ve všech původních vzorcích nejvýraznější hmotnostní zastoupení. Z naměřených dat NMR je vidět, že obsahují ze všech frakcí nejméně přítomného etylenu, který je navíc rozmístěn izolovaně. Zde se výsledky opět dostávají do sporu se Songovou studií [11], u které byly i ve vysokokrystalických frakcích naměřeny triády EEE, především pak u vzorků s diéterovým ID. Obě frakce jsou z hlediska molekulárních hmotností velmi podobné. Výjimkou je pouze vzorek R1806, kdy je GPC křivka frakce F160 mírně posunuta k nižším MW.

Jak bylo očekáváno, teploty tání i entalpie tání budou mít ze všech frakcí nejvyšší hodnoty. Teploty tání se přibližují hodnotám čistého polypropylenu, což je potvrzeno jeho majoritním hmotnostním obsahem.

### 4.1.4 Frakcionace MWF

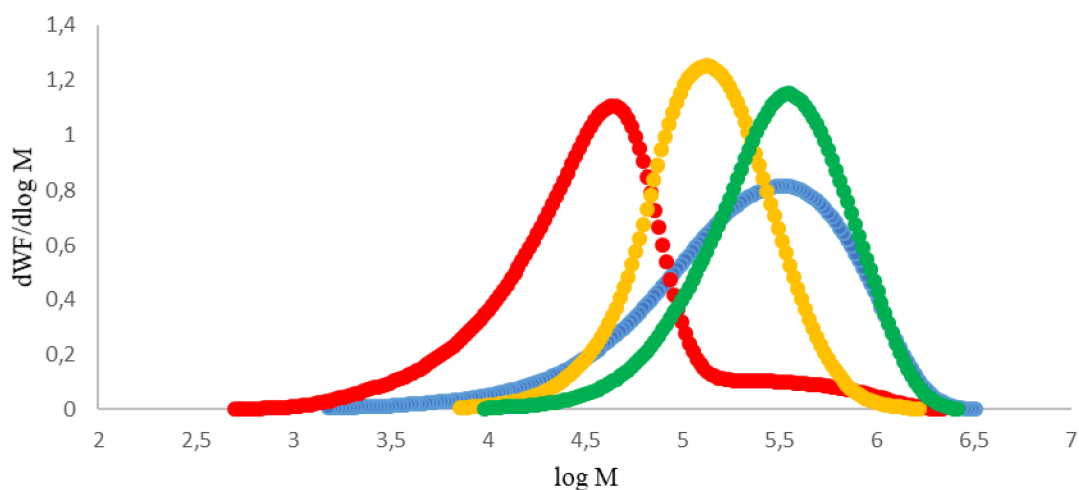
U frakcionace MWF, kde bylo cílem frakcionovat původní materiály podle molekulové hmotnosti, bylo k rozdělení vzorků do frakcí využito rozdílné rozpustnosti polymerních řetězců ve směsi rozpouštědla a koagulantu (tab. 7). Hmotnostní podíly jednotlivých frakcí jsou znázorněny na obrázku 28. Při porovnání lze vidět, že hmotnostní podíl frakcí F2 a F3 je u vzorku R1806 s ID na bázi ftalátu přibližně stejný, zato u obou vzorků s diéterovým ID je podíl F3 oproti F2 téměř dvojnásobný. Důvodem tak velkého rozdílu může být také fakt, že molekulová hmotnost vzorku R1806 je nepatrně nižší. Hmotnostní zastoupení frakce F1 vykazuje u všech vzorků přibližně stejnou hodnotu, a to okolo 16 hm. %.



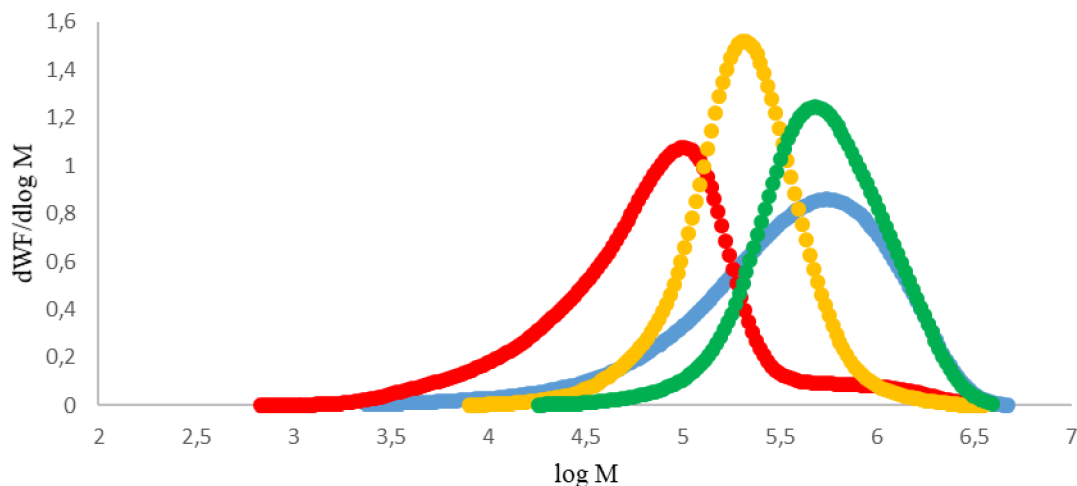
Obr 28: hmotnostní rozložení frakcí F1–F3 původních vzorků po frakcionaci MWF [%]. ●R1806, ●R1877, ●R2930.

U všech frakcí byla následně změřena molekulová hmotnost a tím i potvrzená schopnost požadované separace (obr. 29–31). Z grafů lze vidět, že molekulové hmotnosti jednotlivých frakcí jsou řazeny za sebou. U frakcí F1 lze vidět přítomnost vysokomolekulárních řetězců. Tato chyba je způsobena konstrukcí přístroje, kdy ve válcovitém prostoru filtru dochází

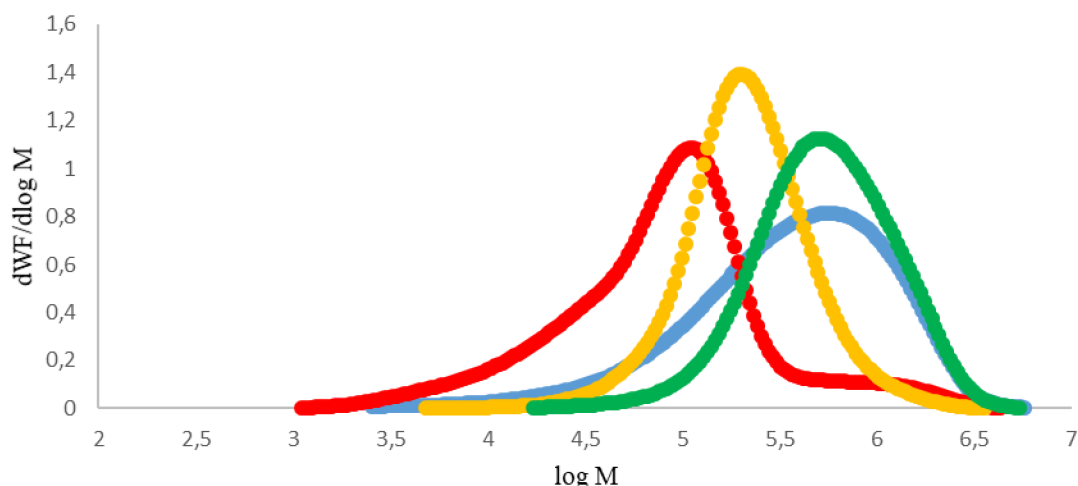
k nedokonalému kontaktu polárního rozpouštědla (koagulantu) s roztokem polymeru. Příspěvek vysokomolekulárních řetězců je však zanedbatelný, a proto nebyla vzniklá chyba uvažována.



Obr. 29: Naměřené hodnoty molekulových hmotností původního vzorku R1806 a jeho jednotlivých MWF frakcí. ● F1, ● F2 ● F3 ● originál.



Obr. 30: Naměřené hodnoty molekulových hmotností původního vzorku R1877 a jeho jednotlivých MWF frakcí. ● F1, ● F2 ● F3 ● originál.



Obr. 31: Naměřené hodnoty molekulových hmotností původního vzorku R2930 a jeho jednotlivých MWF frakcí. ● F1, ● F2 ● F3 ● originál.

Hodnoty číselných a hmotnostně středních molekulových hmotností jsou uvedeny v tabulce 16. Původní vzorek R1806 vykazuje posun k nižším molekulovým hmotnostem, a tak lze předpokládat, že i jeho frakce budou vykazovat nižší hodnoty. Na rozdíl od frakcionace TREF se hodnoty polydisperzity při MWF všech frakcí F2 a F3 pohybují okolo dvou, což je další známka úspěšného dělení. Frakce F1 vykazuje vysokou míru polydisperzity kvůli přítomným vysokomolekulárním řetězcům.

Tab. 16: Číselně a hmotnostně střední molekulová hmotnost a polydisperzita vzorků a TREF frakcí.

		Mn [g·mol <sup>-1</sup> ]	Mw [g·mol <sup>-1</sup> ]	Mw / Mn
R1806	Orig.	83 100	355 100	4,3
	F1	19 300	82 800	4,3
	F2	98 100	174 100	1,8
	F3	199 300	404 000	2,0
R1877	Orig.	137 500	591 100	4,3
	F1	18 100	108 800	6,0
	F2	152 800	257 200	1,7
	F3	371 000	666 200	1,8
R2930	Orig.	139 400	608 700	4,4
	F1	13 700	87 400	6,4
	F2	155 500	281 000	1,8
	F3	368 100	712 700	1,9

Jednotlivé frakce se liší nejen svým hmotnostním zastoupením a molekulové hmotností, ale také podílem etylenu (tab. 17, E in RC). To platí jak mezi sebou při hodnocení jednoho vzorku, tak u stejných frakcí různých vzorků. U obou vzorků s diéterovým ID platí, že hmotnostní obsahu etylenu klesá s rostoucím řetězcem, a tedy, že každá vyšší frakce má jeho menší podíl. Lze tak předpokládat, že diéterový ID přednostně způsobuje zakomponování

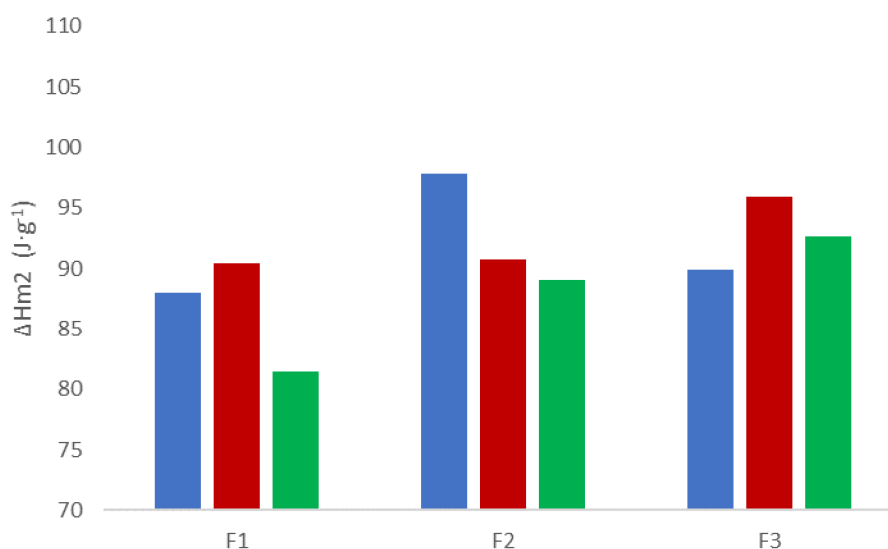
etylenu do kratších řetězců. To ale neplatí u vzorku R1806 s ftalátovým ID. Zde je podíl etylenu ve frakci F3 oproti F2 lehce vyšší. Zajímavým faktem také je, že i přes zvýšený obsah etylenu je střední délka propylenových sekvencí frakce F3 vzorku R1806 vyšší. Při porovnání triád je u této frakce pak překvapující výskyt triády EEE. Můžeme tedy říci, že tento typ interního donoru upřednostňuje u dlouhých řetězců blokový charakter.

Tabulka 17: Výsledky NMR měření původních vzorků a jednotlivých frakcí MWF.

<b>R1806</b>	<b>Orig.</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>
Triádová distribuce	mol. %	mol. %	mol. %	mol. %
PPP	94,1	90,9	94,4	94,9
PPE	3,8	5,4	3,8	3,0
EPE	0,0	0,3	0,0	0,0
PEP	1,9	2,7	1,8	1,6
EEP	0,2	0,5	0,0	0,0
EEE	0,1	0,2	0,0	0,5
Diádová distribuce				
PP	95,9	93,9	96,4	96,5
PE	3,8	5,6	3,6	3,0
EE	0,2	0,5	0,0	0,5
P in RC	97,8	96,6	98,2	97,9
E in RC	2,2	3,4	1,8	2,1
Stř. délka sekvence E	1,1	1,1	1,0	1,4
Stř. délka sekvence P	51,1	32,5	53,1	62,8
<b>R1877</b>	<b>Orig.</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>
Triádová distribuce	mol. %	mol. %	mol. %	mol. %
PPP	94,4	91,0	95,3	96,2
PPE	3,7	5,7	3,1	2,6
EPE	0,0	0,3	0,0	0,0
PEP	1,9	2,3	1,6	1,2
EEP	0,0	0,5	0,0	0,0
EEE	0,0	0,2	0,0	0,0
Diádová distribuce				
PP	96,5	94,1	96,9	97,5
PE	3,5	5,5	3,1	2,5
EE	0,0	0,4	0,0	0,0
P in RC	98,1	97,1	98,4	98,8
E in RC	1,9	2,9	1,6	1,2
Stř. délka sekvence E	1,0	1,0	1,0	1,0
Stř. délka sekvence P	52,5	34,1	62,6	79,5

<b>R2930</b>	<b>Orig.</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>
Triádová distribuce	mol. %	mol. %	mol. %	mol. %
PPP	94,0	89,5	93,8	95,3
PPE	3,7	6,7	4,0	3,1
EPE	0,0	0,6	0,0	0,0
PEP	2,2	2,8	2,1	1,6
EEP	0,0	0,5	0,2	0,0
EEE	0,0	0,0	0,0	0,0
Diádová distribuce				
PP	95,9	93,4	95,7	96,8
PE	4,1	6,4	4,2	3,2
EE	0,0	0,2	0,1	0,0
P in RC	97,8	96,7	97,8	98,4
E in RC	2,2	3,3	2,2	1,6
Stř. délka sekvence E	1,1	0,9	1,1	1,0
Stř. délka sekvence P	47,4	27,8	47,2	62,1

Odlišnost vzorku R1806 je potvrzena i měřenou entalpií tání při druhém ohřevu pomocí DSC (obr. 32). U obou vzorků s diéterovým ID je patrná zvyšující se závislost entalpie tání druhého ohřevu u jednotlivých frakcí. Jak bylo dle NMR výsledků očekáváno, frakce vzorku R1806 tento trend nesplňují. I přes nejdelší střední délku sekvencí propylenu má frakce F3 nižší hodnotu entalpie, což vysvětluje vyšší přítomnost etylenu



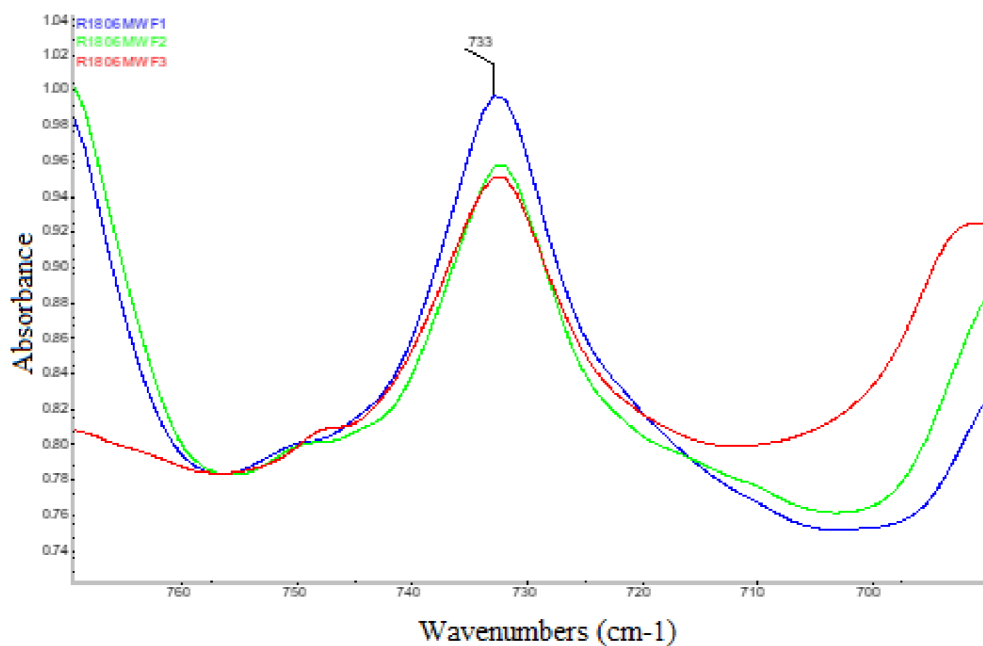
Obr. 32: Grafické znázornění entalpií tání při druhém ohřevu frakcí F1–F3; ●R1806, ●R1877, ●R2930

Teploty tání jednotlivých frakcí jsou uvedeny v tabulce 18. Při jejich porovnání lze vidět, že se všechny, na rozdíl od frakcí TREF, pohybují okolo 150 °C.

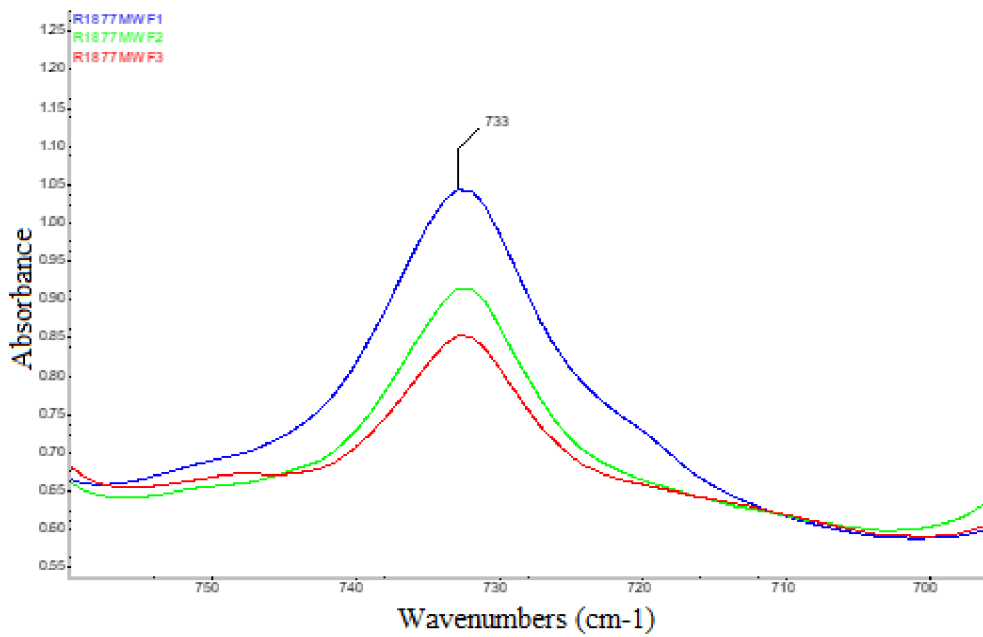
Tab. 18: Teploty a entalpie tání při druhém ohřevu frakcí F1–F3 původních vzorků po frakcionaci MWF.

		R1806	R1877	R2930
F1	$T_m$ [°C]	148,8	152,0	147,8
	$\Delta H$ [J·g <sup>-1</sup> ]	88,0	90,4	81,4
F2	$T_m$ [°C]	152,2	151,9	150,4
	$\Delta H$ [J·g <sup>-1</sup> ]	97,8	90,7	89,1
F3	$T_m$ [°C]	151,6	151,9	151,8
	$\Delta H$ [J·g <sup>-1</sup> ]	89,9	95,9	92,6

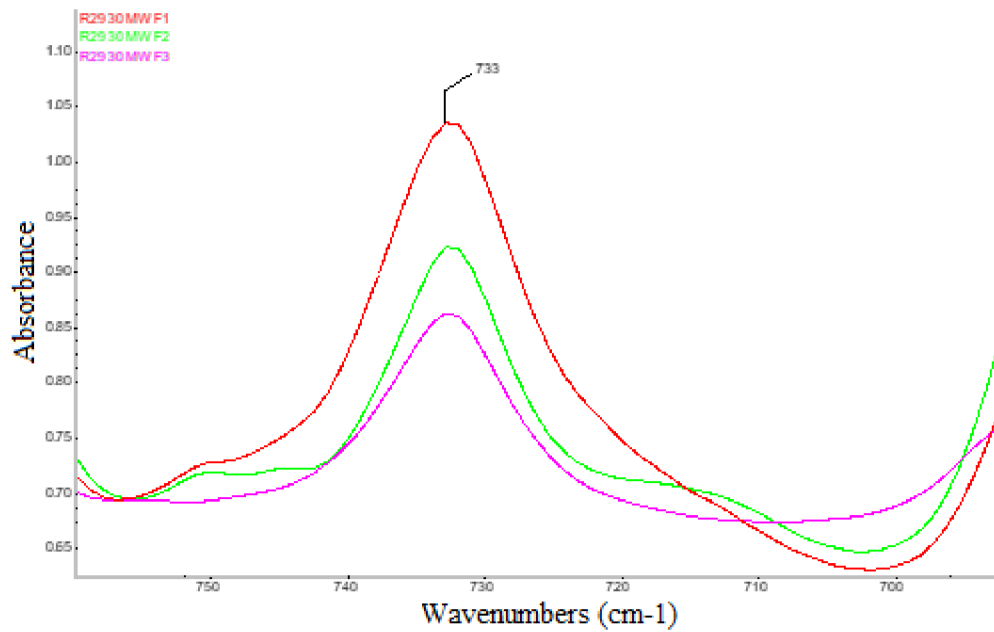
Stejně jako u TREF frakcionace byla i u MWF frakcí potvrzena přítomnost etylenu pomocí FTIR (obr. 33–35). Z grafů je patrná přímá závislost u frakcí R1877 a R2930, a tedy, že s rostoucí frakcí se pík při 733 cm<sup>-1</sup> zvětšuje. U vzorku R1806 je pík frakce F1 výrazně větší a frakce F2 a F3 jsou přibližně stejné. Opět je u některých frakcí vidět malý pík při 750–755 cm<sup>-1</sup> připadající ODCB.



Obr. 33: FTIR spektrum vzorku R1806 a jeho frakcí po frakcionaci MWF. ● F1; ● F2; ● F3.



Obr. 34: FTIR spektrum vzorku R1877 a jeho frací po frakcionaci MWF: ●F1; ●F2; ●F3.



Obr. 35: FTIR spektrum vzorku R2930 a jeho frací po frakcionaci MWF: ●F1; ●F2; ●F3.

## 5 ZÁVĚR

V diplomové práci byl zkoumán vliv interních donorů na výslednou strukturu E/P kopolymerů. Pro detailní studium struktury byly vybrány tři vzorky se stejnou molekulovou hmotností, indexem toku taveniny a obsahem etylenu, avšak všechny byly syntetizované na katalyzátorech s jinými interními donory, které byly bázi diéteru nebo ftalátu. Následně byla u vzorků provedena frakcionace pomocí TREF na pět frakcí a pomocí MWF na tři frakce. Ty byly dále zkoumány pomocí strukturně-analytických metod a výsledky porovnány mezi sebou.

Frakcionací TREF byl původní vzorek rozdělen na frakce podle schopnosti krystalizovat a účinnost frakcionace byla ověřena DSC měřeními frakcí. Bylo prokázáno, že entalpie tání se zvyšuje s rostoucí teplotou eluce.

Všechny vzorky obsahovaly nízkokrystalickou až amorfni část (frakce F30), u které byl naměřen vysoký podíl etylenu, a to okolo 16 mol. %. Podíl této frakce tvoří 3–5 hm. % vzorku a hmotnostně se shoduje s částí materiálu, která je za studena rozpustná v xylenu. Frakcionace TREF, kdy je teplota eluce 30 °C, tedy podává podobné výsledky jako xylenová extrakce. Pomocí GPC pak byla u těchto vzorků naměřena poměrně nízká molekulová hmotnost. Lze říci, že u všech zkoumaných vzorků platí přednostní zabudování etylenu do nejkratších řetězců, které jsou pak amorfniho charakteru.

Největší vliv ID na strukturu polymeru byl pozorován u středněkrystalických frakcí, které prošly elucí při 90 a 100 °C. NMR měřeními se zjistilo, že u frakce F100 vzorku R1806 (ID na bázi ftalátu) se vytvářely řetězce, kde byl etylen zabudován do bloků, přičemž u vzorků s diéterovým ID tento jev pozorován nebyl. Pomocí DSC a FTIR bylo u této frakce dále zjištěno, že kromě propylenových segmentů jsou schopny tvořit krystaly i tyto etylenové bloky. Část materiálu syntetizovaného s ftalátovým ID tak může krystalizovat ve dvou rozdílných krystalových strukturách, kdy u jedné je v majoritním podílu etylen, u druhé propylen.

Nejmenší podíl etylenu byl ve všech vzorcích u vysokokrystalických frakcí, které tvořily přibližně 70 hm. % a kde byl etylen zastoupen okolo 1,2 mol. %. Přítomen zde byl ve formě izolovaných etylenových jednotek, které neměly velký vliv na schopnost dlouhých propylenových sekvencí krystalizovat, a tak byly teplota a entalpie tání těchto frakcí jednoznačně nejvyšší. Pomocí GPC pak byl u těchto frakcí zjištěna největší molekulová hmotnost.

Kromě frakcionace TREF byl materiál podroben i frakcionaci do tří frakcí podle molekulové hmotnosti. Pomocí GPC byla účinnost frakcionace potvrzena a frakce se lišily nejen molekulovou hmotností, ale i obsahem etylenu. U obou vzorků s diéterovým ID byl prokázán snižující se obsah etylenu se zvyšující se molekulovou hmotností. Tato skutečnost ale neplatila u vzorku s ftalátovým ID, neboť frakce F3 oproti frakci F2, byť byla tvořena delšími řetězci, obsahovala větší obsah etylenu, který byl navíc přítomen v krátkých blocích. Podle výsledků DSC je také patrné, že přítomný etylen snižuje hodnotu entalpie tání frakce.



Další rozdíly oproti frakcionaci TREF je ten, že všechny frakce vzniklé MWF mají přibližně stejnou hodnotu teploty tání pohybující se okolo 150 °C a frakce F2 a F3 vykazují výrazně nižší hodnotu polydispersity.

Z výsledků práce vyplývá, že interní donory mají vliv na strukturu E/P kopolymerů a na způsob, jakým je etylen zakomponován do řetězců. Krátké bloky etylenu schopné krystalizace se vyskytují u vzorků s ID na bázi ftalátu, u vzorků vyráběných s diéterovými ID pozorovány nebyly. Navíc při porovnání se studií Songa [11] je patrné, že výslednou strukturu ovlivňuje nejen typ interního donoru, ale přímo jeho chemické složení.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ALAMO, Rufina G., D. L. VANDERHART, Marc R. NYDEN a L. MANDELKERN. Morphological Partitioning of Ethylene Defects in Random Propylene–Ethylene Copolymers †. *Macromolecules* [online]. 2000, **33**(16), 6094–6105. ISSN 0024-9297, 1520-5835. Dostupné z: doi:10.1021/ma000267i
- [2] PROKOPOVÁ, Irena a VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Makromolekulární chemie*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [3] AGARWAL, Vipin, Tim B. VAN ERP, Luigi BALZANO, Markus GAHLEITNER, Matthew PARKINSON, Leon E. GOVAERT, Victor LITVINOV a Arno P.M. KENTGENS. The chemical structure of the amorphous phase of propylene–ethylene random copolymers in relation to their stress–strain properties. *Polymer* [online]. 2014, **55**(3), 896–905. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2013.12.051
- [4] GAHLEITNER, Markus, Pirjo JÄÄSKELÄINEN, Ewa RATAJSKI, Christian PAULIK, Jens REUSSNER, Johannes WOLFSCHWENGER a Wolfgang NEIßL. Propylene-ethylene random copolymers: Comonomer effects on crystallinity and application properties: PP-Ethylene Random Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2005, **95**(5), 1073–1081. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.21308
- [5] KASHIWA, Norio. The discovery and progress of MgCl<sub>2</sub>-supported TiCl<sub>4</sub> catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2004, **42**(1), 1–8. ISSN 0887-624X, 1099-0518. Dostupné z: doi:10.1002/pola.10962
- [6] PIRINEN, Sami, Kumudini JAYARATNE, Peter DENIFL a Tuula T. PAKKANEN. Ziegler–Natta catalysts supported on crystalline and amorphous MgCl<sub>2</sub>/THF complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2014, **395**, 434–439. ISSN 13811169. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcata.2014.09.013
- [7] ASUA, José M., ed. *Polymer reaction engineering*. Oxford ; Ames, Iowa: Blackwell Pub, 2007. ISBN 978-1-4051-4442-1.
- [8] MOORE, Edward P., ed. *Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications*. Munich ; New York : Cincinnati: Hanser Publishers ; Hanser/Gardner Publications, 1996. ISBN 978-3-446-18176-2.
- [9] KISSIN, Yury V., Rikuo OHNISHI a Takehito KONAKAZAWA. Propylene Polymerization with Titanium-Based Ziegler-Natta Catalysts: Effects of Temperature and Modifiers on Molecular Weight, Molecular Weight Distribution and Stereospecificity. *Macromolecular Chemistry and Physics* [online]. 2004, **205**(3), 284–301. ISSN 1022-1352, 1521-3935. Dostupné z: doi:10.1002/macp.200300108
- [10] ALSHAIBAN, Ahmad a João B. P. SOARES. Effect of Hydrogen and External Donor on Propylene Polymerization Kinetics with a 4th-Generation Ziegler-Natta Catalyst. *Macromolecular Reaction Engineering* [online]. 2012, **6**(6–7), 265–274. ISSN 1862832X. Dostupné z: doi:10.1002/mren.201200002
- [11] SONG, Bo Geun, Young Heon CHOI a Son-Ki IHM. Characteristics of diether- and phthalate-based Ziegler-Natta catalysts for copolymerization of propylene and ethylene and terpolymerization of propylene, ethylene, and 1-butene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2013, **130**(2), 851–859. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.39244
- [12] MORI, Hideharu, Mikio YAMAHIRO, Minoru TERANO, Masato TAKAHASHI a Tetsuya MATSUKAWA. Lifetime of growing polymer chain in stopped-flow propene

- polymerization using pre-treated Ziegler catalysts. *Macromolecular Chemistry and Physics* [online]. 2000, **201**(3), 289–295. ISSN 1022-1352, 1521-3935. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1521-3935(20000201)201:3<289::AID-MACP289>3.0.CO;2-M
- [13] KISSIN, Yury V. Multicenter nature of titanium-based Ziegler-Natta catalysts: Comparison of ethylene and propylene polymerization reactions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2003, **41**(12), 1745–1758. ISSN 0887-624X, 1099-0518. Dostupné z: doi:10.1002/pola.10714
- [14] PAUKKERI, Ritva a Arja LEHTINEN. Thermal behaviour of polypropylene fractions: 1. Influence of tacticity and molecular weight on crystallization and melting behaviour. *Polymer* [online]. 1993, **34**(19), 4075–4082. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(93)90669-2
- [15] SHIRAYAMA, Kenzo, Takayuki OKADA a Shin-Ichiro KITA. Distribution of short-chain branching in low-density polyethylene. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* [online]. 1965, **3**(3), 907–916. ISSN 04492951, 15426246. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1965.100030306
- [16] WILD, L., T. R. RYLE, D. C. KNOBELOCH a I. R. PEAT. Determination of branching distributions in polyethylene and ethylene copolymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* [online]. 1982, **20**(3), 441–455. ISSN 00981273, 15429385. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1982.180200307
- [17] WILD, Leslie a G. GLÖCKNER. Temperature rising elution fractionation. In: *Separation Techniques Thermodynamics Liquid Crystal Polymers* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1990 [vid. 2019-02-03], s. 1–47. ISBN 978-3-540-53135-7. Dostupné z: doi:10.1007/3-540-53135-1\_4
- [18] ZACUR, R., G. GOIZUETA a N. CAPIATI. Polypropylene reactor blends: Composition evaluation by analytical TREF. *Polymer Engineering & Science* [online]. 1999, **39**(5), 921–929. ISSN 0032-3888, 1548-2634. Dostupné z: doi:10.1002/pen.11481
- [19] XU, Junting a Linxian FENG. Application of temperature rising elution fractionation in polyolefins. *European Polymer Journal* [online]. 2000, **36**(5), 867–878. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/S0014-3057(99)00143-3
- [20] DESREUX, V. a M. C. SPIEGELS. Fractionnement par extraction du polythène. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* [online]. 1950, **59**(7–8), 476–489. ISSN 00379646. Dostupné z: doi:10.1002/bscb.19500590707
- [21] WILD, L. a T. R. RYLE. Crystallizability distributions in polymers: A new analytical technique. *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*. 1977, **18**(2), 182–187.
- [22] COTO, Baudilio, José María ESCOLA, Inmaculada SUÁREZ a M. Joaquina CABALLERO. Determination of dn/dc values for ethylene–propylene copolymers. *Polymer Testing* [online]. 2007, **26**(5), 568–575. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2007.02.001
- [23] GLÖCKNER, Gottfried. Temperature rising elution fractionation: A review. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1990, **45**(0), 1–24. ISSN 00218995, 10974628. Dostupné z: doi:10.1002/app.1990.070450002
- [24] BORRAJO, Julio, Cristina CORDON, José M. CARELLA, Susana TOSO a Graciela GOIZUETA. Modelling the fractionation process in TREF systems: Thermodynamic simple approach. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. 1995, **33**(11), 1627–1632. ISSN 08876266, 10990488. Dostupné z: doi:10.1002/polb.1995.090331107

- [25] SIRIWONGSARN, Ekaphol, Siripon ANANTAWARASKUL, Nuttawat CHOKPUTTANAWUTTILERD, Abdulaziz A. ALGHYAMAH a João B. P. SOARES. Mathematical Modeling of Temperature Rising Elution Fractionation (TREF) of Polyethylene and Ethylene/1-Olefin Copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics* [online]. 2012, **213**(18), 1892–1906. ISSN 10221352. Dostupné z: doi:10.1002/macp.201200238
- [26] ALAMO, Rufina, Roman DOMSZY a Leo MANDELKERN. Thermodynamic and structural properties of copolymers of ethylene. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1984, **88**(26), 6587–6595. ISSN 0022-3654, 1541-5740. Dostupné z: doi:10.1021/j150670a022
- [27] ALAMO, R. G. a L. MANDELKERN. Thermodynamic and structural properties of ethylene copolymers. *Macromolecules* [online]. 1989, **22**(3), 1273–1277. ISSN 0024-9297, 1520-5835. Dostupné z: doi:10.1021/ma00193a045
- [28] ALTENA, Frank W. a C. A. SMOLDERS. Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent. *Macromolecules* [online]. 1982, **15**(6), 1491–1497. ISSN 0024-9297, 1520-5835. Dostupné z: doi:10.1021/ma00234a008
- [29] YILMAZ, L. a A. J. MCHUGH. Analysis of nonsolvent–solvent–polymer phase diagrams and their relevance to membrane formation modeling. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1986, **31**(4), 997–1018. ISSN 00218995, 10974628. Dostupné z: doi:10.1002/app.1986.070310404
- [30] XU, Li a Feng QIU. Simultaneous determination of three Flory–Huggins interaction parameters in polymer/solvent/nonsolvent systems by viscosity and cloud point measurements. *Polymer* [online]. 2014, **55**(26), 6795–6802. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2014.10.045
- [31] GUILLEN, Gregory R., Yinjin PAN, Minghua LI a Eric M. V. HOEK. Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2011, **50**(7), 3798–3817. ISSN 0888-5885, 1520-5045. Dostupné z: doi:10.1021/ie101928r
- [32] LI, Zhansheng a Chengzhang JIANG. Determination of the nonsolvent–polymer interaction parameter  $\chi_{13}$  in the casting solutions. *Journal of Membrane Science* [online]. 2000, **174**(1), 87–96. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7388(00)00382-3
- [33] KOK, Chong Meng a Alfred RUDIN. Prediction of osmotic pressures of polymer solutions. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1981, **26**(11), 3575–3582. ISSN 00218995, 10974628. Dostupné z: doi:10.1002/app.1981.070261106
- [34] SADEGHI, Arash, Hadi NAZEM, Mashallah REZAKAZEMI a Saeed SHIRAZIAN. Predictive construction of phase diagram of ternary solutions containing polymer/solvent/nonsolvent using modified Flory-Huggins model. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2018, **263**, 282–287. ISSN 01677322. Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2018.05.015
- [35] BOUDOURIS, D., L. CONSTANTINOUCI a C. PANAYIOTOU. A Group Contribution Estimation of the Thermodynamic Properties of Polymers <sup>†</sup>. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 1997, **36**(9), 3968–3973. ISSN 0888-5885, 1520-5045. Dostupné z: doi:10.1021/ie970242g

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

E/P kopolymer	etylen-propylenový kopolymer
Interní donor	ID
NMR	nukleární magnetické rezonance
iPP	izotaktický polypropylen
TREF	temperature rising elution fractionation
MWF	molecular weight fractionation
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
GPC	gelová permeační chromatografie
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
NMR	nukleární magnetická rezonance
ITT	index toku taveniny
PP	polypropylen
ZN katalyzátory	Ziegler-Nattovy katalyzátory
T <sub>m</sub>	Teplota tání
ED	externí donor
TEA	triethylaluminium
XS	těžko krystalizovatelná frakce
XIS	středně krystalizovatelná frakce
HIS	vysoce krystalizovatelná frakce
ATREF	Analytická TREF
PTREF	Preparativní TREF
TCB	trichlorbenzen
LDPE	nízkohustotní polyetylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyetylen
ODCB	o-dichlorbenzen
BHT	butylhydroxytoluen
<sup>13</sup> C NMR	nukleární magnetická rezonance využívající jader nuklidu <sup>13</sup> C
DEGMBE	dietylglykolmonobutyléter