

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIZERTAČNÍ PRÁCE

Brno, 2017

Ing. Jana Matláková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

REAKTIVNÍ ZPRACOVÁNÍ POLYPROPYLENU

REACTIVE MODIFICATION OF POLYPROPYLENE

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Jana Matláková

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

Mgr. František Kučera, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Ing. Jana Matláková**
Studijní program: Makromolekulární chemie
Studijní obor: Chemie makromolekulárních materiálů
Vedoucí práce: **Mgr. František Kučera, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název dizertační práce:

Reaktivní zpracování polypropylénu

Zadání dizertační práce:

Literární rešerše - vliv stabilizace a složení reakční směsi pro modifikaci na stupeň roubování PP
Experimentální část - vliv stabilizátorů, iniciátoru a složení monomeru na konverzi
Závěr

Termín odevzdání dizertační práce: 10.5.2017

Ing. Jana Matláková
student(ka)

Mgr. František Kučera, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Literární část popisuje princip radikálově iniciovaného roubování a vliv jednotlivých parametrů na průběh roubování. Rešerše shrnuje nejnovější poznatky v oblasti reaktivní modifikaci polypropylénu (PP), především je zaměřena na modifikaci PP pomocí anhydridů nenasycených kyselin. Teoretická část popisuje různé postupy a modifikace technologií za účelem zvýšení výtěžnosti roubování maleinanhydridu (MAH) na PP.

Experimentální část je založena na pozorování vlivu koncentrace stabilizátorů, struktury peroxidů a kombinace monomerů na průběh a výtěžnost roubování PP. V první části byla stanovena kritická koncentrace stabilizátoru na základě experimentálně získané závislosti výtěžnosti roubování PP pomocí MAH na koncentraci stabilizátorů. Kinetické schéma roubování MAH na PP v přítomnosti stabilizátorů bylo navrženo a porovnáno s experimentálními výsledky. Vliv stabilizátorů na rozsah nežádoucího β -štěpení PP byl posouzen na základě indexu toku taveniny (MFR) a reologických křivek PP-g-MAH.

V druhé části byl sledován vliv struktury peroxidu a koncentrace jednotlivých reaktantů na výtěžnost roubování MAH a anhydridu kyseliny itakonové (IAH) na PP. Počáteční rychlost roubování R_g byla experimentálně stanovena a následně porovnána s teoreticky vymezenou oblastí hodnot R_g . Rozsah β -štěpení PP byl výrazně ovlivněn strukturou a koncentrací peroxidu, jak ukázaly výsledky MFR a reologické křivky PP-g-MAH.

Poslední část je zaměřena na posouzení kombinace MAH a IAH jako komonomerů na konverzi roubování. Nejprve byly roztokovou homopolymerací MAH, IAH a kopolymerací MAH a IAH připraveny referenční polymery. Referenční polymery byly analyzovány FTIR, DSC, WAXS za účelem potvrzení pravděpodobné kopolymerace MAH a IAH. Simulací blokové polymerace MAH, IAH a směsi MAH a IAH „in situ“ v isothermickém kalorimetru byla sledována závislost reakční entalpie na čase. Následně byl modifikován PP kombinací MAH a IAH jako komonomerů za účelem posouzení vlivu na výtěžnost roubování.

KLÍČOVÁ SLOVA

Radikálové roubování, polypropylén, maleinanhydrid, anhydrid kyseliny itakonové, stabilizace

ABSTRACT

The theoretical part describes the principles of the free-radical induced grafting and the influence of various parameters on the reactions course. The literature research summarizes the latest knowledge in the field of the reactive modification of polypropylene (PP), it is mainly focused on the PP modification using an unsaturated acid anhydrides. Theoretical part describes the various procedures and modification of technology in order to increase the grafting yield of maleation.

The experimental part is determined by the influence of the stabilizers concentration, the peroxide structure, and the binary mixture of monomers on the grafting yield and the reaction course. In the first part, the critical stabilizers concentration was determined based on the experimentally obtained relationship between the grafting yield and the stabilizers concentration. A kinetic schema of grafting of MAH onto PP in the presence of stabilizers has been proposed and compared with the experimental results. The effect of the stabilizers on the extent of the undesirable β -scission was evaluated based on the melt flow rate (MFR) and the rheological curves of PP-*g*-MAH.

In the second part, the effect of the peroxide structure and the concentration of reactants on the grafting yield of PP modification with MAH and itaconic anhydride (IAH) was observed. The initial grafting yield R_g has been experimentally determined and compared with a defined area of theoretical values of R_g . The extent of β -scission was significantly influenced by the structure and the concentration of peroxide, as shown by the results of MFR and the rheological curves of PP-*g*-MAH.

The last part of the doctoral thesis is focused on the assessment of the combination of MAH and IAH as comonomers on the grafting yield. At first, the reference polymers were prepared using the solution polymerization of MAH, and IAH, and copolymerization of MAH with IAH. The reference polymers were analyzed by FTIR, DSC, WAXS to confirm the probable copolymerization of MAH and IAH. The dependence of the reaction enthalpy on the reaction time was observed using simulations of bulk polymerization of MAH, IAH and mixtures MAH and IAH “in situ” in isothermal calorimeter. PP was subsequently modified with a combination of MAH and IAH as comonomers in order to assess its effect on the grafting yield.

KEY WORDS

Radical grafting, polypropylene, maleic anhydride, itaconic anhydride, stabilization

Matláková, J. Reaktivní zpracování polypropylenu. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 2017. Vedoucí: Mgr. František Kučera, Ph.D.

Prohlášení

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

Poděkování

Ráda bych vyjádřila poděkování vedoucímu disertační práce Mgr. Františku Kučerovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k práci. Ráda bych poděkovala své rodině za podporu po celou dobu mého studia.

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1. PRINCIP ROUBOVÁNÍ.....	9
2.1.1. <i>Fundamentální popis roubování metodou „grafting from“</i>	10
2.1.2. <i>Kinetický popis roubování metodou „grafting from“</i>	13
2.1.3. <i>Parametry ovlivňující roubování</i>	16
2.2. ROUBOVÁNÍ DERIVÁTŮ NENASYCENÝCH DIKARBOXYLOVÝCH KYSELIN NA PP.....	18
2.2.1. <i>Roubování maleinanhydridu a jeho isostrukturálních analogů na PP</i>	18
2.2.2. <i>Možnosti zvýšení výtěžnosti roubování PP pomocí MAH</i>	20
3. CÍLE PRÁCE	21
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
4.1. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	22
4.2. METODY PŘÍPRAVY VZORKŮ.....	25
4.2.1. <i>Reaktivní zpracování polypropylénu</i>	25
4.2.2. <i>Roztoková polymerace IAH, MAH a kopolymerace IAH a MAH</i>	29
4.2.3. <i>Metody blokové polymerace IAH, MAH a kopolymerace IAH a MAH</i>	29
4.3. METODY CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ.....	30
4.3.1. <i>Titrační stanovení koncentrace naroubovaného monomeru</i>	30
4.3.2. <i>Stanovení funkčních skupin s využitím infračervené spektroskopie (FTIR)</i>	31
4.3.3. <i>Analýza PP-g-MAH rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS)</i>	31
4.3.4. <i>Stanovení indexu toku taveniny</i>	31
4.3.5. <i>Charakterizace reologického chování PP-g-MAH vzorků</i>	31
4.3.6. <i>Prokázání pomocí UV spektroskopie</i>	31
4.3.7. <i>Zjištění termické stability PP-g-MAH vzorků</i>	32
4.3.8. <i>Stanovení krystalinity a teploty tání metodou diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)</i>	32
4.3.9. <i>Širokouhlá rentgenová difrakce (WAXS)</i>	32
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	33
5.1. VLIV STABILIZACE NA ROUBOVÁNÍ MAH NA PP.....	33
5.1.1. <i>Mechanismus roubování PP pomocí MAH v přítomnosti stabilizátorů</i>	33
5.1.2. <i>Vliv koncentrace stabilizátorů na konverzi monomeru při roubování MAH na PP</i>	35
5.1.3. <i>Kinetické vyjádření závislosti R_g na koncentraci stabilizátorů</i>	37
5.1.4. <i>Vliv koncentrace stabilizátorů na β-štěpení PP</i>	43
5.2. VLIV STRUKTURY INICIÁTORU NA MODIFIKACI PP POMOCÍ ANHYDRIDŮ NENASYCENÝCH KYSELIN.....	46
5.2.1. <i>Vliv koncentrace reaktantů na roubování PP pomocí MAH a IAH iniciované L101 a TRI301</i>	46
5.2.2. <i>Porovnání teoreticky a experimentálně stanovené rychlosti roubování R_g</i>	49
5.2.3. <i>Vliv koncentrace a struktury peroxidu na β-štěpení</i>	55
5.3. VLIV SLOŽENÍ MONOMERŮ NA ÚČINNOST ROUBOVÁNÍ PP.....	58

5.3.1. Roztoková homopolymerace MAH, IAH a kopolymerace MAH-IAH	59
5.3.2. Blokovaná polymerace MAH, IAH a kopolymerace MAH a IAH	65
5.3.3. Reaktivní zpracování PP pomocí kombinace monomerů	68
6. ZÁVĚR.....	73
7. POUŽITÁ LITERATURA A REFERENČNÍ ZDROJE	74
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	80
9. SEZNAM OBRÁZKŮ.....	82
10. SEZNAM TABULEK	84

1. ÚVOD

Disertační práce je zaměřena na post-polymerační modifikaci, která poskytuje nové materiály zpracováním dostupných polymerů, kdy není vyžadována příprava nového monomeru. Jednou z nejdůležitějších technik modifikace polymerů je radikálově iniciované roubování. Nenasycené monomery jsou kovalentně navázány na reakční centrum na polymerním řetězci vytvořené abstrakcí vodíku radikálem. V praxi nejpoužívanější metodou je roubování v tavenině, jejíž hlavní výhodou je použití mixérů nebo extrudérů jako reaktorů, které umožňují radikálově roubování bez rozpouštědel. Přestože roubování MAH na PP bylo již publikováno v 70. letech 20. století [1-3], publikace [4-7] dokládají aktuálnost tématu.

Teoretická část práce popisuje radikálově iniciované roubování a parametry ovlivňující reakční průběh, mezi které se řadí na příklad struktura iniciátoru a monomeru, reakční teplota, čas a jiné. Struktura peroxidu řídí strukturu primárních radikálů, tím i jejich abstrakční schopnosti. Rešerše následně shrnuje nejnovější poznatky z oblasti reaktivního zpracování PP, především je zaměřena na modifikaci PP pomocí MAH.

Experimentální část práce nejprve sleduje vztah mezi koncentrací stabilizátorů a výtěžností roubování MAH na PP, kdy koncentrace stabilizátoru má stěžejní vliv na výtěžnost roubování, ale i na vlastnosti produktu. Literární rešerše ukázala, že vlivu stabilizace na průběh roubování nebyla doposud věnována dostatečná pozornost. Cílem této části práce je rozšířit znalosti o vlivu stabilizátorů na roubování MAH na PP. Bude sledován vliv koncentrace stabilizátoru na výtěžnost reakce, ale rovněž i na rychlost roubování. V dostupných literárních zdrojích nebyl dosud experimentálně sledován vliv koncentrace stabilizátoru na rychlost roubování. Koncentrace stabilizátoru pro následující části práce bude optimalizována.

Druhá část práce sleduje vliv struktury peroxidu na výtěžnost roubování MAH a IAH na PP. Cílem této části je porovnat účinnosti bifunkčního a trifunkčního peroxidu při modifikaci PP pomocí MAH a IAH. Předpokládá se, že dekompozicí trifunkčního peroxidu bude generována vyšší koncentrace primárních radikálů, čímž by mohla být zvýšena výtěžnost roubování. Vyšší počet peroxidových skupin ve struktuře výrazně ovlivní i počáteční rychlost roubování.

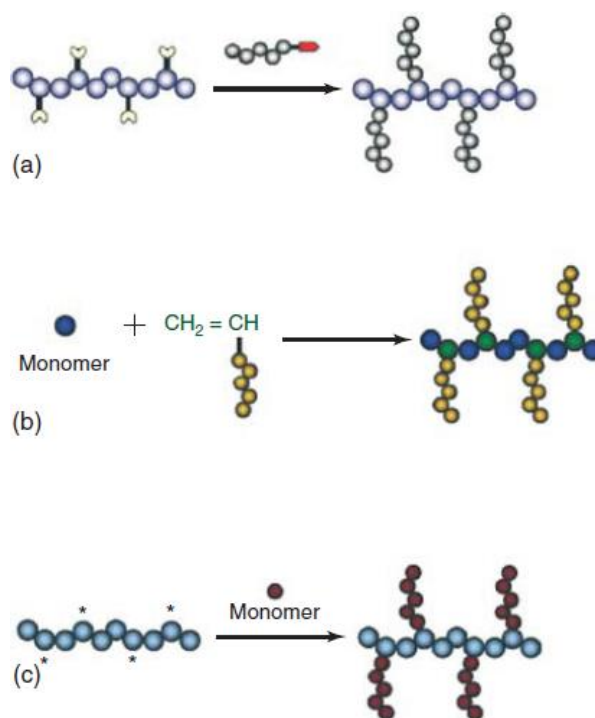
Poslední část práce bude posuzovat možnost kombinace MAH a IAH při roubování PP. Předpokládá se, že díky homopolymeračním schopnostem IAH by mohlo dojít ke kopolymeraci s MAH na vznikajících roubech obdobně, jak je popsáno u styrenu. Nejprve bude prozkoumána možnost kopolymerace MAH a IAH v homogenní fázi. Polymerací v roztoku budou připraveny referenční polymery. Závislost uvolněné reakční entalpie na čase bude sledována pomocí simulace blokové polymerace „in situ“ v kalorimetru. Následně bude posuzována kombinace MAH a IAH jako komonomery na konverzi roubování. Předpokládá se, že kombinace MAH a IAH by mohla ovlivnit účinnost roubování.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Princip roubování

Roubování (angl. grafting) je metoda, kdy monomer obsahující vinylovou skupinu je kovalentně navázán na polymerní řetězec. Na polymerní řetězec bývá roubován jednotlivý monomer nebo směs dvou či více monomerů. Směs monomerů může být roubována simultánně nebo postupně v jednotlivých reakčních krocích.

Roubované polymery je možné připravit třemi metodami: i) „grafting-onto“ – funkční skupina na konci řetězce molekuly reaguje s funkční skupinou přítomnou v řetězci makromolekuly (Obr. 1 a); ii) „grafting-through“ – makromonomery obsahující na svém konci funkční skupinu schopnou polymerace kopolymerují s komonomery v přítomnosti či absenci (v případě auto-iniciace) iniciátoru (Obr. 1 b); iii) „grafting-from“ – aktivní centrum vytvořené na polymerním řetězci reaguje s monomerem a dochází k iniciaci polymerace monomeru (Obr. 1 c). [8-11]



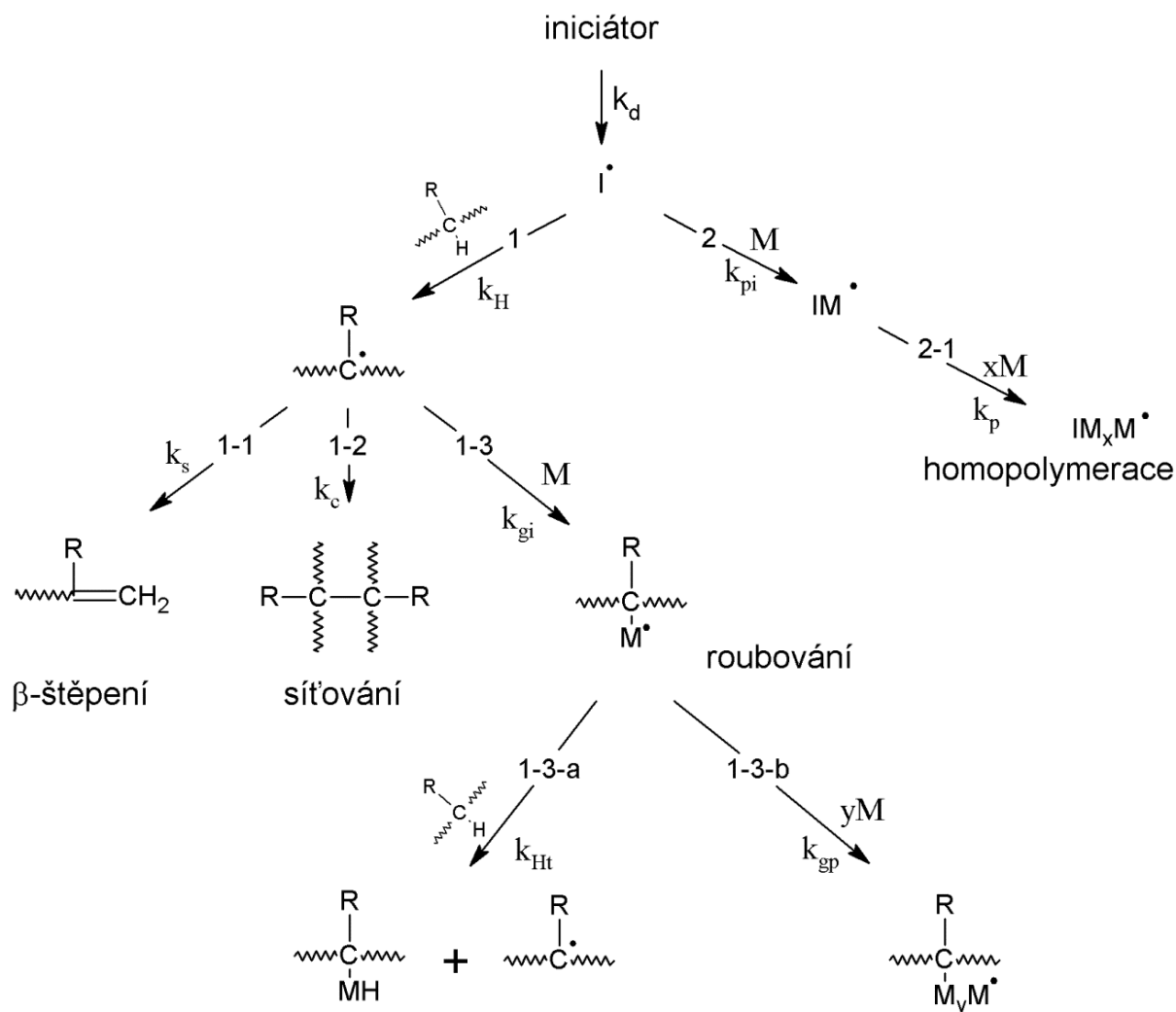
Obr. 1: Schématické znázornění roubování a) „grafting-onto“, b) „grafting-through“ a c) „grafting-from“ [9]

V závislosti na reakčních podmínkách roubování může probíhat v roztoku [12], v tavenině [13], v pevné fázi [14], suspenzní roubování [15] nebo emulzní roubování [16]. Roubování je možné iniciovat chemicky [17], fotochemicky [18], zářením (elektronovým svazkem [19], γ -zářením [20]), ultrazvukem [21], enzymaticky [22] či indukovat plazmou [23]. V předložené práci bude roubování iniciováno primárními radikály vzniklými termickým rozkladem vhodných peroxidů.

2.1.1. Fundamentální popis roubování metodou „grafting from“

Radikálově iniciovaná modifikace polyolefinu je nejrozšířenější metoda pro zavedení funkčních skupin na řetězec polyolefinu. Roubování je převážně založeno na reakcích v tavenině, které může probíhat v různých průmyslových zařízeních (extrudéry, mixéry hnětače).

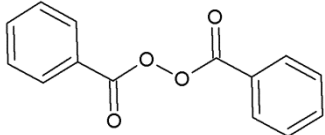
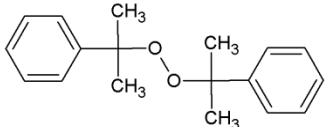
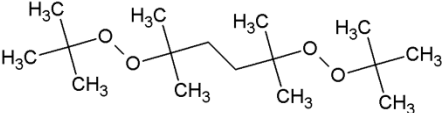
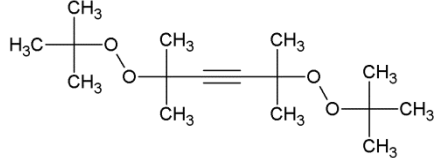
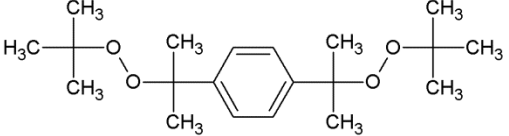
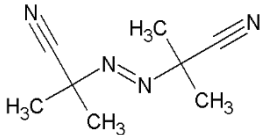
Reakční schéma radikálově iniciovaného roubování polymerního řetězce navržené Al-Malaikou [24] obsahuje tři typy reaktantů: polymer, nenasycený monomer (M) a iniciátor (I). Obecné schéma roubování je znázorněno na Obr. 2. Primární radikály jsou generovány dekompozicí iniciátoru (hydroperoxydy, peroxydy, azo-sloučeniny) přímo (termický rozklad) nebo nepřímo pomocí redoxního systému. Primární radikál může abstrahovat H z polymerního řetězce (reakce 1) nebo iniciovat homopolymeraci monomeru (reakce 2). Homopolymerace probíhá po reakci primárního radikálu s monomerem následnými adice monomeru za vzniku homopolymeru, příp. oligomeru (reakce 2-1). Roubování oligomeru nebo homopolymeru do struktury polymeru probíhá zřídka z důvodu nízké abstrakční kapacity. Roubování je iniciováno abstrakcí vodíku z polymerního řetězce a vznikem makroradikálu. V závislosti na struktuře makroradikálu probíhá jedna z reakcí – štěpení (reakce 1-1), síťování (reakce 1-2) nebo roubování (reakce 1-3). Štěpení řetězce je charakteristické pro polypropylen (PP) a etylen-propylen kopolymer (EPM) s vysokým obsahem propylenu. β -štěpení PP je způsobeno přítomností terciálního uhlíku v řetězci PP. Uhlík s hybridizací sp^3 podléhá rychleji štěpení než uhlíku s hybridizací sp nebo sp^2 . Síťování nebo větvení je charakteristické pro polyetylen a EPM s vysokým obsahem ethylenu. Reakcí monomeru s makroradikálem dochází k naroubování monomeru na polymerní řetězec a vytvoření rozvětveného makroradikálu. Monomer může být následně adován na rozvětvený makroradikál za vzniku dlouhého roubu (reakce 1-3-2). Rozvětvený makroradikál může vytvořit přenosem vodíku nový makroradikál (interamolekulární nebo intermolekulární přenos, reakce 1-3-1), na který může být navázán monomer. [24-26]



Obr. 2: Obecné schéma radikálové modifikace polyolefinu [24, 27]

Primární radikály jsou generovány dekompozicí iniciátoru (hydroperoxydy, peroxydy, azoslučeniny) přímo (termický rozklad) nebo nepřímo pomocí redoxního systému. Organické peroxydy mají ve své struktuře jednu nebo více slabých vazeb (vazebná energie $\sim 100\text{--}200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), které se při tepelné aktivaci homolyticky štěpí. Peroxidické vazby u vícefunkčního iniciátoru se štěpí nezávisle na sobě a vznikají odpovídající alkoxy a alkyl radikály. V Tab. 1 jsou uvedeny peroxydy používané pro roubování a jejich odpovídající radikály. Poločas rozpadu iniciátoru $\tau_{1/2}$ je důležitý parametr vypovídající o stabilitě peroxidu.

Tab. 1: Přehled organických iniciátorů a jejich odpovídajících radikálů [25]

iniciátor	radikál		T (°C)=f($\tau_{1/2}$)	
	primární	sekundární	10 h	1 h
<p>Dibenzoylperoxid (BPO)</p> 	benzoyloxy	fenyl	73	92
<p>Dikumylperoxid (DCP)</p> 	kumyloxy	methyl	117	137
<p>2,5-di(<i>tert</i>-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan (DTBPH)</p> 	<i>tert</i> -butoxy alkoxy	methyl alkyl	121	141
<p>2,2-di(<i>tert</i>-butylperoxy)-2,5-dimethylhexyn (DTBHY)</p> 	<i>tert</i> -butoxy alkoxy	methyl	132	152
<p>α,α'-di(<i>tert</i>-butylperoxy)diisopropylbenzen (DIPB)</p> 	<i>tert</i> -butoxy alkoxy	methyl	120	140
<p>2,2'-azobis(2-methylpropionitril) (AIBN)</p> 	2-kyanoprop- 2-yl		65	82

2.1.2. Kinetický popis roubování metodou „grafting from“

2.1.2.1. Iniclace

Iniclace je klíčovým krokem radikálově iniciovaného roubování. Iniciaci je možné rozdělit do tří částí:

- Vznik primárních radikálů
- Reakce primárních radikálů za vzniku dalších radikálů
- Adice monomeru na vytvořené reakční centrum a zahájení propagačních kroků

Primární radikály jsou generovány termickým rozkladem peroxidu. Reakce mezi primárním radikálem a monomerem může iniciovat homopolymeraci monomeru. Abstrakcí vodíku z polymeru primárním radikálem je vytvořen makroradikál.

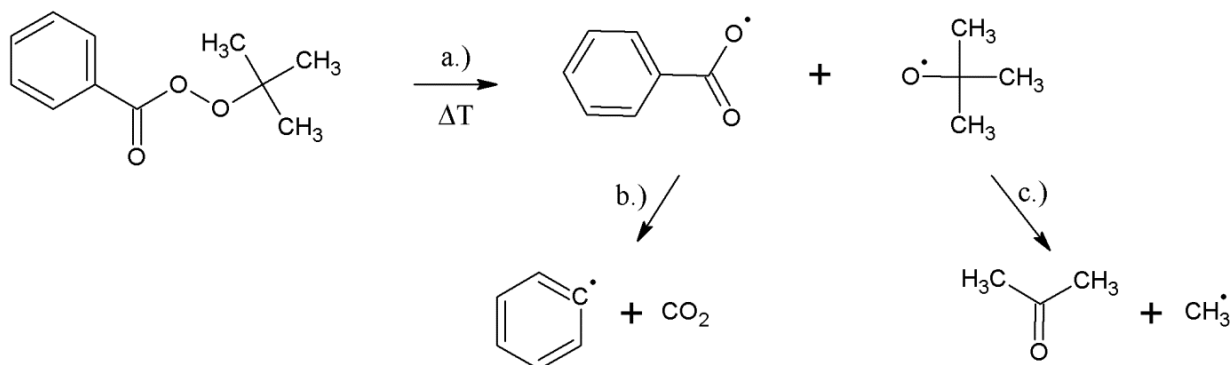
Vznik primárních radikálů je především závislý na struktuře peroxidu. Radikálové roubování je možné kontrolovat volbou peroxidu, který má nízkou toxicitu a těkavost, odpovídající $\tau_{1/2}$ a generuje primární radikály s dostatečnou abstrakční kapacitou. Rychlost vzniku a koncentrace primárních radikálů je možné kontrolovat změnou teploty a koncentrace peroxidu. Reakce primárních radikálů a následné kroky jsou závislé na mnoha faktorech, např. iniciátoru, polymerního substrátu, monomeru, rozpouštědla a jiné. [8, 24]

Iniciátor je na počátku homogenně distribuován, což je charakteristické pro jednofázové reakce za použití peroxidových iniciátorů. Rychlost vzniku primárních radikálů $[RO^\bullet]$ je definována vztahem:

$$\frac{d[RO^\bullet]}{dt} = f \cdot k_d \cdot [I] \quad (1)$$

kde $[I]$ je funkcí času, k_d rychlostní konstanta zahrnující stechiometrii rozkladu peroxidu. Většina peroxidů se rozkládá za vzniku dvou primárních radikálů, některé peroxidy poskytují jeden aktivní a druhý nereaktivní radikál. Konstanta f závisí na viskozitě a zahrnuje tzv. klecový efekt. Dva primární radikály v těsné blízkosti mohou navzájem kombinovat za vzniku nereaktivního produktu (např. vznik nereaktivního tetramethylsukcinonitrilu při dekompozici AIBN). Konstanta f bude nízká u vysoce viskózních reakčních systémů, protože $[RO^\bullet]$ klesá důsledkem rekombinačních reakcí primárních radikálů.

Dialkyl peroxidy jsou nejčastěji používány pro iniciaci roubování. Peroxidická vazba dialkyl peroxidů se homolyticky štěpí za vzniku odpovídajících alkoxy radikálů, jak je znázorněno na Obr. 3. Tepelným rozkladem *tert*-butyl peroxybenzoátu vzniká *tert*-butoxy radikál a benzoyloxy radikál (Obr. 3 reakce a.), zatímco dikumyl peroxid se rozkládá na kumyloxy radikály. Pokud *tert*-alkoxyradikál nereaguje s polymerním substrátem, příp. monomerem, dochází k β -štěpení *tert*-alkoxyradikálů. β -štěpení alkoxyradikálů probíhá přednostněji na nejslabší C-C vazbě. Fenyl radikál a CO_2 vzniká β -štěpením benzoyloxy radikálu (Obr. 3 reakce b.), methyl radikál a aceton z *tert*-butoxy radikálu (Obr. 3 reakce c.) a methyl radikál a acetofenon z kumyloxyradikálu. Rychlost β -štěpení *tert*-alkoxyradikálů je závislá na struktuře radikálu, kdy rychlost β -štěpení roste dle pořadí substituentů fenyl < methyl < isopropyl < *tert*-butyl < cyklohexyl. Následkem β -štěpení *tert*-alkoxyradikálů dochází ke snížení schopnosti abstrahovat vodík z polymerního řetězce. [10, 28, 29]



Obr. 3: Homolytické štěpení *tert*-butyl peroxybenzoátu (a.), β -štěpení benzoyloxy radikálu (b.) a *tert*-butoxy radikálu

Reaktivní centrum na polymerním řetězci je zavedeno abstrakcí vodíku pomocí primárního radikálu. Vznik reaktivního centra na polymerním řetězci je závislý na abstrakční schopnosti radikálu (i jeho prekurzoru) a na struktuře uhlovodíku (typ C–H vazby). Lepší abstrakční schopnost byla stanovena u radikálů soustředěných na heteroatomu. *Terc*-butoxy radikál abstrahuje vodík z uhlovodíku účinněji než benzoyloxy radikál. Fenyl radikál je v porovnání s methyl radikálem reaktivnější. Rozdíl reaktivity mezi fenyl a methyl radikálem je způsoben větší pevností C–H vazby v benzenu (vazebná energie $\text{C}_6\text{H}_5\text{–H} \sim 469 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) než v methanu (vazebná energie $\text{CH}_3\text{–H} \sim 439 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Methyl radikál je reaktivnější než ostatní primární alkylové radikály. Ethyl radikál neabstrahuje vodík ze substrátu, preferovaněji se aduje na nenasycenou vazbu C=C. Reaktivita methyl radikálu je přibližně stejná jako u alkoxy radikálu. Kyanoalkyl radikály abstrahují vodík ze substrátu minimálně, iniciují homopolymeraci monomeru než roubování. [8, 24, 29, 30]

Abstrakce vodíku není závislá nejen na struktuře radikálu, ale také na reaktivitě vodíku, jak je znázorněno v Tab. 2. Odtržení vodíku z terciálního alkanu ($(\text{R})_3\text{C–H}$) probíhá snadněji než u sekundárního alkanu ($(\text{R})_2\text{CH–H}$), ale v porovnání s primárním alkanem ($\text{RCH}_2\text{–H}$) probíhá snadněji. Primární vodíky jsou nejméně reaktivní. Z Tab. 2 vyplývá, že methyloxyl radikál je méně selektivní než *tert*-butoxyl při abstrakci H.

Tab. 2: Relativní reaktivita mezi alkoxy radikály a primárními, sekundárními a terciárními H [24]

	$(\text{R})_3\text{C–H}$	$(\text{R})_2\text{CH–H}$	$\text{RCH}_2\text{–H}$
CH_3^\bullet (kapalina, 110 °C)	46	4,3	1
$\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ (plyn, 250 °C)	27	8	1
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$	50	10	1

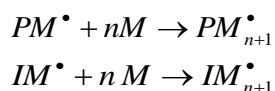
Rychlost vzniku reaktivního centra na polymerním řetězci je možné vyjádřit vztahem

$$\frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} = k_H \cdot [\text{I}^\bullet] \cdot [\text{PH}] \quad (2)$$

Posledním krokem iniciace je reakce radikálu P^\bullet s molekulou monomeru. Pokud P^\bullet je lokalizován na polymerním řetězci, dochází k „grafting from“ roubování. Pokud P^\bullet je malá molekula, bude potenciálně probíhat „grafting onto“ roubování.

2.1.2.2. Propagace

Propagace zahrnuje sekvenci reakcí probíhajících po ukončení iniciace a před terminací. Propagační reakce zahrnují sekvenci adicí monomeru na PM^\bullet nebo na IM^\bullet , jak je znázorněno na Obr. 4, nebo přenosové reakce.



Obr. 4: Schéma propagačních reakcí v průběhu roubování

Rychlost propagace vyjádřena jako úbytek monomeru je definována vztahem:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot (\sum [PM_n^\bullet] + \sum [IM_n^\bullet]) \quad (3)$$

kde k_p je rychlostní konstanta propagace, $[PM_n^\bullet]$ a $[IM_n^\bullet]$ koncentrace propagujících center na polymerním řetězci a center homopolymerace komonomeru. Rychlostní konstanta propagace pro homopolymerace monomeru je odlišná od rychlostní konstanty propagace roubování [31]. Vztah (3) je nutné upravit do tvaru:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{p,g} \sum [PM_i^\bullet] \cdot [M] + k_{p,h} \sum [IM_i^\bullet] \cdot [M] \quad (4)$$

kde $k_{p,g}$ a $k_{p,h}$ jsou rychlostní konstanty propagace pro roubování a homopolymeraci. Roubování a homopolymerace probíhají simultánně, ovlivňují se navzájem a je velmi obtížné oddělit tyto procesy. Shi et al. [32, 33] experimentálně stanovili rychlostní konstanty propagace pro roubování a homopolymeraci kyseliny akrylové (AA), kyseliny methakrylové (MAA) a methyl esteru kyseliny metakrylové (MMA). Rychlostní konstanta propagace roubování AA na LLDPE byla popsána vztahem (5) a souběžně probíhající homopolymerace vztahem (6). Experimentálně stanovené hodnoty rychlostních konstant propagace pro roubování rostla v pořadí: $MMA < MAA < AA$. Rozdíl v rychlostních konstantách propagace je spojen s reaktivitou monomeru.

$$\ln \left[\frac{k_{p,g}}{g \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}} \right] = (31,09 \pm 1,63) - (5130 \pm 737) \left(\frac{T}{K} \right)^{-1} \quad (5)$$

$$\ln \left[\frac{k_{p,h}}{g \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}} \right] = (33,77 \pm 1,26) - (6171 \pm 572) \left(\frac{T}{K} \right)^{-1} \quad (6)$$

Q. Shi et al. [32, 33] prokázali, že rychlost propagace je výrazně ovlivněna reakčními podmínkami. Bylo pozorováno, že rychlost propagace u statické kopolymerace (reakce probíhající v ESR trubicích) je o řád pomalejší než u kopolymerace probíhající v extrudéru. Homogenní disperze reaktantů je zajištěna při kopolymeraci v extrudéru.

2.1.2.3. *Terminace*

Iniciační a propagační reakce vedou ke vzniku nejrůznějších radikálů, které mohou terminovat různými reakcemi. Terminační reakce jsou obecně založeny na párování dvou radikálů za vzniku neradikálového produktu. Terminační reakce jsou rychlé, řízeny především difúzí. Roubování může být terminováno reakcí s radikálem na nízkomolekulární sloučenině. Terminace roubování může nastat reakcí s makroradikálem, což může vést k síťování mezi polymerními řetězci. Terminace roubování pomocí přenosu vodíku je doprovázeno přenosem reaktivního centra na jiný polymerní řetězec.

V případě, že polymerní radikál je mnohem objemnější než monomer, tak se zvyšující se viskozitou bude rychlostní konstanta terminace k_t klesat dříve než k_p . Důležitý důsledek závislosti k_t roubování na viskozitě je ten, že terminace nenastává reakcí dvou objemných radikálů. Polymerní makroradikál je terminován reakcí s malým pohyblivým radikálem. Roubování metodou „grafting onto“ je nepravděpodobné s výjimkou reakcí prováděných ve zředěných roztocích.

2.1.3. Parametry ovlivňující roubování

Výtěžek roubování je multiparametrickou funkcí iniciátoru (typ, koncentrace), monomeru, reakčního času, termodynamických podmínek, přítomnosti a absence stabilizátorů, pořadí technologických operací. Pro zjištění vlivu jedné z proměnných je nutné ponechat ostatní proměnné konstantní.

2.1.3.1. *Vliv iniciátoru*

Koncentrace a struktura primárních radikálů generované termickým rozkladem peroxidů ovlivňuje koncentraci makroradikálů, které reagují s monomerem. Volba organického peroxidu závisí na mnoha parametrech:

- rychlost dekompozice peroxidu (poločas rozpadu)
- chemické struktury peroxidu (koncentrace aktivního kyslíku)
- schopnost a účinnost primárních radikálů abstrahovat H z polymerního řetězce
- rozpustnost peroxidu v tavenině polymeru
- toxicita peroxidu
- těkavost peroxidu
- metoda zavedení peroxidu do taveniny – peroxid je možné dávkovat souběžně s polymerem, s monomerem nebo samostatně. Peroxid je možné dávkovat přímo, v roztoku monomeru nebo v rozpouštědle, či nasorbovat na polymer. [8, 25, 34]

2.1.3.2. *Vliv monomeru*

Pro roubování se používají různé molekuly, které ve své struktuře obsahují alespoň dvě funkční skupiny – požadovanou polární skupinu a C=C vazbu reagující s vytvořeným makroradikálem. Důležité parametry monomeru řídící proces roubování jsou:

- Reaktivita monomeru k iniciátoru a polymerním makroradikálům
- Schopnost homopolymerace
- Koncentrace monomeru
- Rozpustnost monomeru v tavenině polymeru
- Těkavost monomeru
- Metoda zavedení monomeru (monomer může být zaveden přímo do taveniny polymeru, adsorbován na polymer, rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle; metoda zavedení závisí na rozpustnosti monomeru v tavenině polymeru, stabilitě a těkavosti monomeru).

2.1.3.3. *Vliv struktury polyolefinu*

Struktura polyolefinu je určena monomery a komonomery, distribucí jejich sekvencí, přítomností a množstvím větví (krátké či dlouhé), přítomností C=C vazby nebo arylové jednotky. Struktura polyolefinu ovlivňuje jak rychlost vzniku reaktivního centra, tak stabilitu a reaktivitu vytvořeného reaktivního centra. Roubování bude upřednostňováno, pokud makroradikál je reaktivnější k monomeru, v opačném případě bude převažovat síťování. [8, 26]

2.1.3.4. *Vliv aditiv*

Aditiva působí obecně při roubování dvěma způsoby: jako lapače volných radikálů nebo jako přenosová činidla radikálu. Bylo prokázáno, že „electron donating“ komonomery zvýší výtěžnost roubování a potlačí vedlejší reakce. Komonomer minimalizuje množství vedlejších reakcí (β -štěpení, síťování) zachycením radikálů vytvořených na polymerním řetězci. Bylo prokázáno, že styren výrazně zvýší účinnost roubování MAH [35] nebo MMA [36].

Účinnost roubování je ovlivněna antioxidanty, primární (stericky bráněné fenoly) a sekundární (organické sulfidy a fosfity) antioxidanty. Pesetskii et al. [37] roubovali kyselinu itakonovou (IA) na lineární nízkohustotní PE (LLDPE) v přítomnosti primárních antioxidantů (např. pentaerythritol tetrakis(3-(3,4-di-*tert*-butyl-4-hydroxyfenyl)propionát nebo 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyfenyl-propanoát). Bylo pozorováno, že se zvyšující se koncentrací primárního antioxidantu klesala výtěžnost roubování. Při koncentracích primárních antioxidantů vyšší jak 0,3 hm% byl pozorován nárůst výtěžnosti roubování. Nárůst výtěžnosti roubování byl vysvětlen schopností antioxidantů přenést reakční centrum a iniciovat roubování. Pawda [38] pozoroval, že přídavek fenolického stabilizátoru kompletně potlačil roubování MAH na PE (tvrzení není podpořeno uvedením výsledků experimentů).

2.1.3.5. Vliv reakční teploty

Reakční teplota obecně ovlivňuje kinetické a termodynamické aspekty všech elementárních reakcí roubování. Na příklad zvýšením reakční teploty dojde ke zvýšení rychlosti dekompozice peroxidu. Závislost rychlostní konstanty na teplotě popisuje Arrheniův zákon:

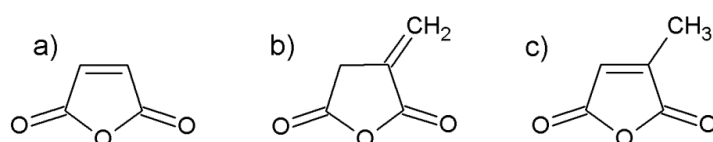
$$k_d = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (7)$$

Zvýšení reakční teploty zvýší rychlost dekompozice peroxidu a vznik primárních radikálů, ale dochází k nárůstu vedlejších reakcí (např. β -štěpení *terc*-butoxy radikálů). Vedlejší reakce snižují účinnost iniciátoru, čímž je následně ovlivněna i výtěžnost roubování.

2.2. Roubování derivátů nenasyčených dikarboxylových kyselin na PP

2.2.1. Roubování maleinanhydridu a jeho isostrukturálních analogů na PP

Anhydrid kyseliny maleinové (MAH) a jeho isostrukturální analogy (kyselina itakonová, kyselina citrakonová a jejich anhydridy, amidy, estery a nitril deriváty) jsou využívány pro modifikaci termoplastických polymerů, biopolymerů nebo kaučuků. MAH je rozsáhle používán pro modifikaci PP. Gaylord et al. [39] provedli prvotní studii modifikace PP pomocí MAH v tavenině. Moad [25], Russell [30] a Passaglia et al. [26] shrnuli poznatky o roubování polyolefinu v tavenině. Rzaev et al. [40] detailně shrnuli metody roubování MAH na polyolefiny reaktivní extruzí, povrchovou modifikací, roubování v roztoku nebo v pevné fázi. Radikálově iniciovaná post-polymerační modifikace je prováděna převážně v tavenině v extrudéru nebo v hnětači z důvodu praktičnosti, nízkých ekonomických nákladů a ekologického přístupu (absence rozpouštědla).



Obr. 5: Strukturní vzorec anhydridu kyseliny maleinové (a), anhydridu kyseliny itakonové (b), anhydridu kyseliny citrakonové (c)

Moghaddam et al. [41] studovali roubovací kopolymeraci MAH na PP „in situ“ pomocí spektroskopie v blízké infračervené oblasti (NIR). Modifikace PP pomocí MAH byla provedena při 200 °C, 210 °C a 220 °C a koncentracích $w(\text{MAH}) = 3,5\text{--}7,0 \text{ hm}\%$ a $w(\text{DCP}) = 0,25\text{--}0,5 \text{ hm}\%$. Analýzou NIR spekter získané „in situ“ v průběhu modifikace byly získány podobné výsledky bez ohledu na to, zda byl nebo nebyl použit DCP. Podobné výsledky ukázaly, že DCP nemění mechanismus roubování. Rychlostní konstanta ani aktivační energie roubování nebyly významně ovlivněny přítomností DCP. Aktivační energie roubování bez DCP byla stanovena na $(39,5 \pm 1,25) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, v přítomnosti DCP na $(44,7 \pm 0,88) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Bettini a Agnelli [13, 42, 43] sledovali vliv koncentrace MAH a iniciátoru, reakčního času a rychlosti rotoru na maleaci PP. Nárůst naroubované koncentrace MAH byl pozorován se zvyšující se koncentrací jak MAH, tak DTBPH. Bylo prokázáno, že vliv reakčního času a rychlosti rotoru na maleaci PP je závislý na koncentracích MAH a DTBPH. MAH je

efektivněji distribuován se zvyšující se rychlostí rotoru, fázová separace MAH a PP byla zaznamenána pouze při vysokých koncentracích MAH.

Cha a White sledovali vliv reakční doby na maleaci PP v laboratorním hnětači a v extrudéru. Koncentrace naroubovaného MAH se zvyšovala se zvyšující se koncentrací peroxidu. Maximum naroubovaného MAH bylo pozorováno při $w(\text{MAH}) = 4 \text{ hm\%}$ při zvyšující se koncentraci MAH. Bylo pozorováno, že vyšší koncentrace naroubovaného MAH byla získána u vzorků připravených v laboratorním hnětači v porovnání se vzorky připravenými v extrudéru. Kim et al. [44] pozorovali, že vyšší výtěžnost maleace byla dosažena u vzorků připravených v souběžně rotujícím dvou-šneku extrudéru než v extrudéru s protisměrně rotujícími šneky. Rozdíl mezi souběžně a protisměrně rotujícími šneky extrudéru byl snížen zavedením hnětacích disků.

García-Martínez et al. [45-47] porovnávali roubování PP pomocí MAH v roztoku a v tavenině. V roztoku byl dosažen stálý růst naroubované koncentrace MAH se zvyšující se koncentrací DCP, pokud $w(\text{MAH})$ byla nižší než 12 hm%. Roubování v roztoku bylo minimálně závislé na koncentraci DCP při $w(\text{MAH}) > 12 \text{ hm\%}$. Vyšší výtěžnost roubování MAH na PP byla získána v tavenině než v roztoku. Rozdíl ve výtěžnost roubování v roztoku a v tavenině byl přisouzen tomu, že při modifikaci v roztoku MAH reaguje jak s PP, tak i s rozpouštědlem (xylen).

Kyselina itakonová (IA) a její deriváty jsou získávány z neropných přírodních obnovitelných zdrojů, vedlejší produkt při fermentaci melasy. IA (příp. její deriváty) je možná ekologicky šetrnější náhrada MAH, který je vyráběn z petrochemických zdrojů. Pesetskii et al. [48] a Sadik et al. [49] sledovali vliv struktury peroxidu na průběh roubování PP pomocí IA. Roubování IA na PP bylo iniciováno pomocí DCP, DTBPH, DTBP, DIBP, DTBHY, 2,2-di(terc-butyl peroxy)-5,5,6-trimethyl bicyklo[2.2.1]heptan a 2,2-di(3-methyl-1-butyn-3-ylperoxy)-5,5,6-trimethyl bicyklo [2.2.1]heptan. Bylo zjištěno, že DIPB, DTBPH a DCP jsou nejvhodnější pro iniciaci roubování PP pomocí IA. Koncentrace naroubované IA vzrostla z 0,85 hm% při iniciaci DCP na 3,85 hm% při iniciaci DTBPH [49]. Rozdíl účinnosti mezi DCP a DTBPH byl přisouzen rozdílné rozpustnosti peroxidu v tavenině PP a rozdílnému $\tau_{1/2}$. IAH byl použit při modifikaci PE [50].

Devrim et al. modifikovali PP pomocí MAH a anhydridu kyseliny citrkonové (CAH) v roztoku 1,2,4-trichlorbenzenu. Charakteristický průběh závislosti naroubovaného koncentrace CAH na počáteční koncentraci CAH byl pozorován, koncentrace naroubovaného CAH rostla se zvyšující se koncentrací CAH do dosažení maxima a pak klesala. Maximální koncentrace naroubovaného CAH byla dosažena při $w(\text{CAH}) = 7,5 \text{ hm\%}$. Reaktivita CAH radikálů je nižší v porovnání s MAH, ale CAH byl roubován selektivněji než MAH důsledkem sterického bránění dvojně vazby CH_3 skupinou v α -poloze.

2.2.2. Možnosti zvýšení výtěžnosti roubování PP pomocí MAH

Významným parametrem ovlivňující radikálově iniciovaného roubování je makroradikál. Schopnost makroradikálu reagovat s monomerem nebo podléhat β -štěpení je určena stabilitou makroradikálu. Zvýšení stability makroradikálu a reaktivity je možné docílit:

- Přídavkem sloučeniny reagující rychle s makroradikály za vytvoření nově rezonančně stabilizovaného makroradikálu (nenasycené komonomery)
- Pomocí sloučeniny snižující okamžitou koncentraci makroradikálů pomocí reverzibilních radikálových reakcí
- Změnou technologických postupů

2.2.2.1. *Zvýšení výtěžnosti roubování MAH na PP přídavkem komonomeru zvyšující stabilitu makroradikálu*

Výtěžnost maleace PP byla ovlivňována přídavkem následujících komonomerů:

- Styren (popř. α -methylstyren)
- Deriváty furanu (např. butyl 3-(2-furanyl) propenoát)
- Dec-1-en
- Diallyl ftalát
- 2,2-bis-[(akryloyloxy)methyl]butyl akrylát

2.2.2.2. *Přídavek komonomerů ovlivňující koncentraci makroradikálů za účelem zvýšení výtěžnosti roubování*

Koncentrace PP^{*} makroradikálů byla kontrolována pomocí přídavku následujících sloučenin:

- Činidla pro RAFT (reverzibilní-adice/fragmentace-přenos) polymeraci (např. 1-bromo-2,5-pyrrolidindion)
- 2,2,6,6,-tetramethylpiperidin-1-oxyl
- Epoxidová pryskyřice a tetramethylthiuram disulfid

2.2.2.3. *Zvýšení výtěžnosti roubování pomocí netradičního komonomeru nebo změnou technologického postupu*

Zvýšení výtěžnosti roubování bylo sledováno u

- Přídavek rozpouštědla (např. toluen)
- Stabilizace radikálů pomocí oxidů vzácných zemin (např. Nd_2O_3)
- Nasorbování peroxidu do interlaminárního prostoru organicky modifikovaného montmorillonitu
- Superkritický CO_2

3. CÍLE PRÁCE

Z literární rešerše je zřejmé, že mechanismus reaktivního zpracování polyolefinů není zcela objasněn i přes velký počet publikací. Mnoho výzkumných týmů se soustředí na objasnění mechanismu roubování a na modifikování postupů umožňující zvýšení konverze monomerů. Cílem disertační práce je přispět k rozšíření znalostí o mechanismu roubování a posoudit možnou modifikaci stávajícího postupu za účelem zvýšení konverze monomerů. Řešení vytčeného cíle je možné shrnout do následujících bodů:

- Zkoumání vlivu koncentrace primárních a sekundárních antioxidantů na konverzi maleace PP, reakční kinetiku a vlastnosti PP-g-MAH
- Reaktivní modifikace PP pomocí anhydridů nenasycených kyselin iniciované nekonvenčním peroxidem. Hodnocení účinnosti strukturně rozdílných peroxidů při roubování PP pomocí anhydridů nenasycených kyselin. Porovnat reakční kinetiku a vlastnosti PP-g-MAH
- Posouzení vlivu kombinace MAH a IAH jako komonomerů na konverzi roubování. Využití modelové kopolymerace homogenní technikou pro přípravu referenčního polymeru.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Použité chemikálie

Polypropylén

PP H2m

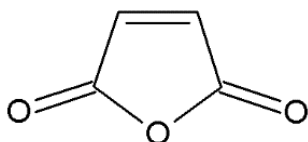
- Nestabilizovaný polypropylén ve formě prášku
- MFI (230°C; 2,16kg): 2 g/10 min
- Výrobce: Chemopetrol, a.s.

PP Mosten GB218 (PP GB218)

- Výrobce: UNIPETROL RPA, s.r.o.
- MFI(230 °C; 2,16 kg): 18 g/10 min
- Číslo šarže: P2010-3517 6267

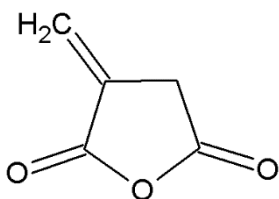
Maleinanhydrid (MAH)

- Výrobce: Sigma Aldrich
- $M_r = 98,06$
- CAS: 108-31-6



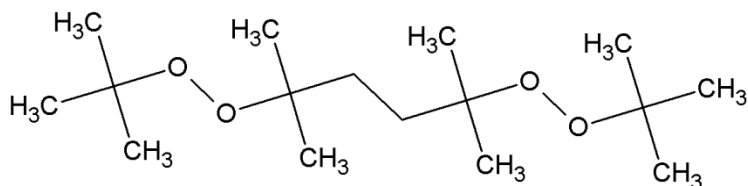
Anhydrid kyseliny itakonové (IAH)

- Výrobce: ZhongShun&Tech, Čína
- $M_r = 112,085$
- CAS: 2170-03-8



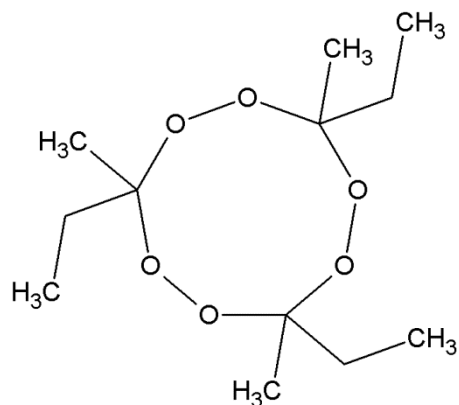
Luperox 101 (L101)

- 2,5-dimethyl-2,5-bis(*tert*-butylperoxy)hexan
- Výrobce: Sigma-Aldrich
- $M_r = 290,444$
- CAS: 78-63-7



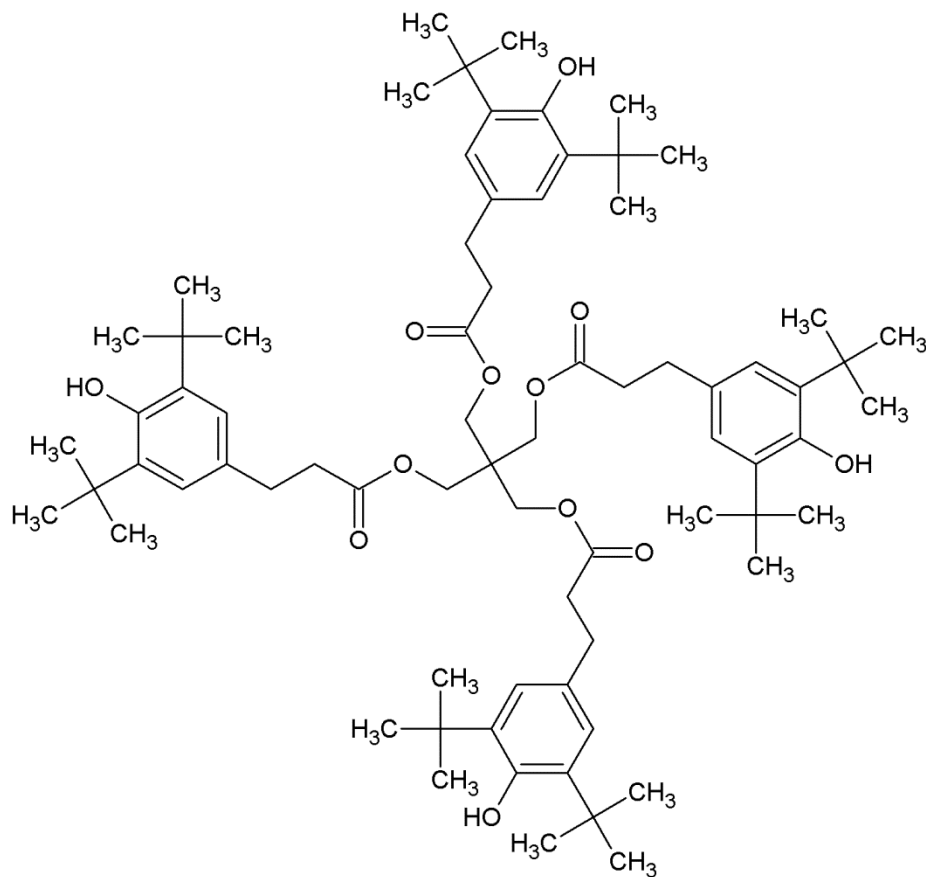
Trigonox 301 (TRI301)

- 3,6,9-triethyl-3,6,9-trimetyl-1,4,7-triperoxonan
- Koncentrace: 41 % roztok parafinovém oleji
- Výrobce: Akzo Nobel Polymer
- $M_r = 264,3$
- CAS: 24748-23-0



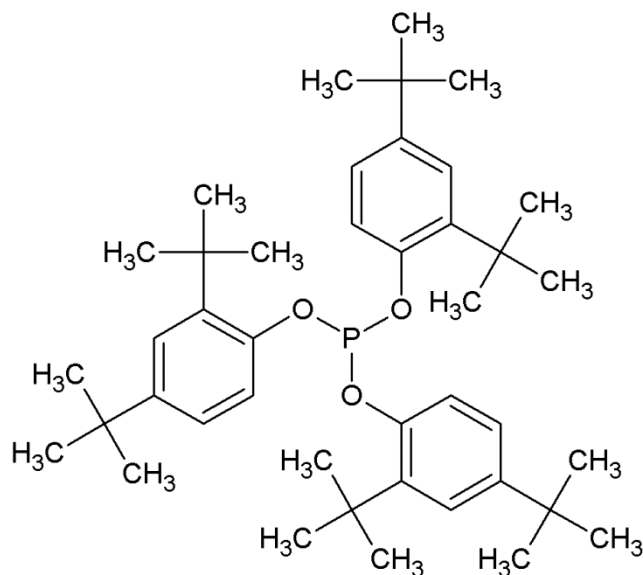
Irganox 1010 (IRN1010)

- Pentaeryttritl tetrakis(3-(3,4-di-*tert*-butyl-4-hydroxyfenyl)propionát)
- Výrobce: BASF
- $M_r = 1178$
- Rozpustnost: 47 g/100 ml acetonu
- CAS: 6683-19-8



Irgafos 168 (IRF168)

- Tris(2,4-di-terc-butylfenyl)fosfite
- Výrobce: BASF
- $M_r = 646,9$
- Rozpustnost: 1 g/100 ml acetonu
- CAS: 31570-04-4



Ostatní chemikálie:

Chemikálie	Výrobce	CAS	M_r
α, α' -azo-isobutyronitril, AIBN	Fluka	78-67-1	164,21
Aceton p.a.	Lach-Ner s.r.o	67-64-1	58,08
Xylen, směs izomerů p.a.	Lach-Ner s.r.o	1330-20-7	106,17
Toluen	Lach-Ner s.r.o	108-88-3	92,14
Ethyl-acetát	Lach-Ner s.r.o	141-78-6	88,11
Dibenzoyl peroxid	Sigma-Aldrich	94-36-0	242,23
Hydrogenftalan draselný	Sigma-Aldrich	877-24-7	204,22
Thymolová modř	Sigma-Aldrich	76-61-9	466,59

4.2. Metody přípravy vzorků

4.2.1. Reaktivní zpracování polypropylénu

4.2.1.1. *Metody dávkování reaktantů do reakční směsi*

Reaktivní zpracování polypropylénu bylo prováděno v mixéru Brabender. Reakční komora mixéru byla vyhřáta na 210 °C, otáčky mixéru byly nastaveny na 30 RPM. PP H2m byl vakuově sušen z důvodu minimalizování vlhkosti. Při stanovování optimální metody zavádění reaktantů bylo vybíráno z následujících postupů dávkování reaktantů do reakční směsi:

Metoda A – 22 g PP bylo kvantitativně převedeno do reakční komory mixéru. Po zplastifikování PP byl přidán MAH a homogenizován po dobu 1 min. Následně byl přidán L101. Po uplynutí reakční doby byl produkt vyjmut z komory mixéru.

Metoda B – MAH ($m = 0,125$ g) a L101 ($m = 0,083$ g) bylo rozpuštěno ve 20 ml acetonu. 25 g PP bylo smáčeno připraveným acetonovým roztokem za současného intenzivního míchání. Naimpregnovaný PP byl sušen při laboratorní teplotě nejprve volně, následně ve vakuové sušárně. Naimpregnovaný PP ($m = 22$ g) byl vsypán do vyhřáté komory mixéru a mísen po dobu 6 minut. Následně byl polymer vyjmut z komory.

Metoda C – Byly připraveny sáčky (o přibližné hmotnosti 50 mg), do kterých byly naváženy MAH ($m = 0,110$ g) a L101 ($m = 0,073$ g). Vztlínavost L101 po stěnách sáčku byla potlačena přidávkem PP prášku do sáčku. PP ($m = 22$ g) byl převeden do vyhřáté komory mixéru. Po zplastifikování PP byly přidány reaktanty (v sáčkách) otvorem v zátce kopírující tvar ústí mixéru. Otvor v zátce byl následně uzavřen a zátka byla zatížena. Po uplynutí reakční doby byl produkt vyjmut z reakční komory.

4.2.1.2. *Metoda přípravy PP-g-MAH pro pozorování vlivu stabilizátoru na výtěžnost maleace*

Vzorky sledující vliv stabilizátorů na výtěžnost roubování PP pomocí MAH byly připraveny dle metody C. PP ($m = 22$ g) byl převeden do komory mixéru vyhřáté na 210 °C. V průběhu plastifikace PP byly zavedeny do taveniny IRN1010 a IRF168 v připravených sáčkách. IRN1010 a IRF168 byly v tavenině homogenizovány po dobu 2 minut. Následně byly přidány MAH a L101 (v sáčkách). Složení jednotlivých vzorků použité pro sledování vlivu koncentrace stabilizátoru na výtěžnost maleace PP je uvedeno v Tab. 3 a Tab. 4.

Kinetický průběh roubování byl sledován na vzorcích připravených při rozdílných koncentracích IRN1010 a IRF168 (v hmotnostním poměru 1:1) a při rozdílných reakčních časech. Reakce byla terminována prudkým ochlazením po uplynutí reakční doby.

Tab. 3: Složení vzorků popisující vliv koncentrace IRN1010 a IRF168 na výtěžnost modifikace PP H2m pomocí MAH (vztaženo na hmotnost PP)

Vzorek	w(MAH) ₀ (hm%)	w(L101) ₀ (hm%)	w(IRN1010) ₀ (hm%)	w(IRF168) ₀ (hm%)
PPS000	0,5	0,3	0	0
PPS002	0,5	0,3	0,2	0,2
PPS003	0,5	0,3	0,3	0,3
PPS004	0,5	0,3	0,4	0,4
PPS005	0,5	0,3	0,5	0,5
PPS006	0,5	0,3	0,6	0,6
PPS007	0,5	0,3	0,7	0,7
PPS008	0,5	0,3	0,8	0,8
PPS009	0,5	0,3	0,9	0,9

Tab. 4: Složení reakční směsi sledující vliv koncentrace IRN1010 a IRF168 na výtěžnosti modifikace PP Mostenu GB218 (vztaženo na hmotnost PP)

Vzorek	w(MAH) ₀ (hm%)	w(L101) ₀ (hm%)	w(IRN1010) ₀ (hm%)	w(IRF168) ₀ (hm%)
PPS100	0,5	0,3	0	0
PPS101	0,5	0,3	0,1	0,1
PPS102	0,5	0,3	0,2	0,2
PPS103	0,5	0,3	0,3	0,3
PPS104	0,5	0,3	0,4	0,4
PPS105	0,5	0,3	0,5	0,5
PPS106	0,5	0,3	0,6	0,6
PPS107	0,5	0,3	0,7	0,7

4.2.1.3. *Metoda roubování PP a složení reakčních směsí pro sledování vlivu struktury iniciátoru na konverzi MAH a IAH*

Pro přípravu vzorků sledující vliv struktury peroxidů modifikaci PP pomocí MAH a IAH byly nejprve stanoveny experimentální podmínky. Pro porovnání účinnosti peroxidů při roubování PP pomocí MAH a IAH by měla být jejich rychlost rozpadu konstantní. Rozpad peroxidu je charakteristickou reakcí prvního řádu. Závislost koncentrace peroxidu na čase je popsána vztahem

$$[I] = [I]_0 \cdot e^{-k_d \cdot t} \quad (8)$$

Upravením výrazu (8) byl získán vztah

$$\frac{[I]}{[I]_0} = \frac{1}{2^n} \quad (9)$$

kde n je $n = \frac{t}{\tau_{1/2}}$. Bylo zjištěno, že iniciátor bude z 99 % zreagován, pokud n je rovno

6,64. Při předpokladu, že reakce bude probíhat 120 s, byl poločas rozpadu iniciátoru stanoven na 18,07 s. Reakční teploty byly stanoveny pro iniciátory L101 a TRI301 pomocí Arrheniovy rovnice (7). Reakční teplota pro L101 s předexponenciálním faktorem $A = 8,73 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$ a aktivační energií $E_a = 155,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ byla stanovena na 195 °C. Reakční teplota pro TRI301 s předexponenciálním faktorem $A = 1,02 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$ a aktivační energií $E_a = 150,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ byla stanovena na 205 °C.

Vzorky byly připraveny dle metody C s mírnými úpravami. Substrát PP Mosten GB218 ($m = 22 \text{ g}$) byl převeden do vyhřáté reakční komory mixéru. Reakční komora byla vyhřátá na 195 °C v případě L101 a 205 °C pro TRI301. V průběhu plastifikace PP byly zavedeny stabilizátory IRN1010 a IRF168 (hmotnostní poměr 1:1), jejichž koncentrace byla stanovena na základě výsledků z předchozí části práce. Reaktanty byly zavedeny do taveniny 2 minuty po zavedení stabilizátorů. Doba reakce byla 2 minuty. Pro možnost porovnání účinnosti peroxidových iniciátorů byly použity stejné koncentrace ($\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{PP}}^{-1}$).

Tab. 5: Složení reakční směsi popisující vliv $c(\text{L101})_0$ na konverzi MAH (vztaženo na hmotnost Mostenu GB218)

Vzorek	$w(\text{IRN1010})_0$ (hm%)	$w(\text{IRF168})_0$ (hm%)	$w(\text{MAH})_0$ (hm%)	L101	
				$c(\text{L101})_0$ ($\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{PP}}^{-1}$)	$w(\text{L101})_0$ (hm%)
PPML1	0,2	0,2	0,5	$0,4 \cdot 10^{-5}$	0,1
PPML2	0,2	0,2	0,5	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,3
PPML3	0,2	0,2	0,5	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,5
PPML4	0,2	0,2	0,5	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,7
PPML5	0,2	0,2	0,5	$3,5 \cdot 10^{-5}$	1,0
PPML6	0,2	0,2	0,5	$4,3 \cdot 10^{-5}$	1,2
PPML7	0,2	0,2	0,5	$6,5 \cdot 10^{-5}$	1,9
PPML8	0,2	0,2	0,5	$9,4 \cdot 10^{-5}$	2,7
PPML9	0,2	0,2	0,5	$13,0 \cdot 10^{-5}$	3,7

Tab. 6: Složení vzorků sledující vliv $c(\text{TRI301})_0$ na konverzi MAH (vztaženo na hmotnost Mostenu GB218)

Vzorek	$w(\text{IRN1010})_0$ (hm%)	$w(\text{IRF168})_0$ (hm%)	$w(\text{MAH})_0$ (hm%)	TRI301	
				$c(\text{TRI301})_0$ ($\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{PP}}^{-1}$)	$w(\text{TRI301})_0$ (hm%)
PPMT1	0,2	0,2	0,5	$0,4\cdot 10^{-5}$	0,6
PPMT2	0,2	0,2	0,5	$1,1\cdot 10^{-5}$	0,7
PPMT3	0,2	0,2	0,5	$1,8\cdot 10^{-5}$	1,2
PPMT4	0,2	0,2	0,5	$2,3\cdot 10^{-5}$	1,5
PPMT5	0,2	0,2	0,5	$3,4\cdot 10^{-5}$	2,3
PPMT6	0,2	0,2	0,5	$4,3\cdot 10^{-5}$	2,7
PPMT7	0,2	0,2	0,5	$6,5\cdot 10^{-5}$	4,4
PPMT8	0,2	0,2	0,5	$9,4\cdot 10^{-5}$	6,3
PPMT9	0,2	0,2	0,5	$13,0\cdot 10^{-5}$	8,5

Tab. 7: Složení reakční směsi popisující vliv $c(\text{L101})_0$ na konverzi IAH (vztaženo na hmotnost Mostenu GB218)

Vzorek	$w(\text{IRN1010})_0$ (hm%)	$w(\text{IRF168})_0$ (hm%)	$w(\text{IAH})_0$ (hm%)	L101	
				$c(\text{L101})_0$ ($\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{PP}}^{-1}$)	$w(\text{L101})_0$ (hm%)
PPIL1	0,2	0,2	0,5	$0,4\cdot 10^{-5}$	0,1
PPIL2	0,2	0,2	0,5	$1,1\cdot 10^{-5}$	0,3
PPIL3	0,2	0,2	0,5	$1,8\cdot 10^{-5}$	0,5
PPIL4	0,2	0,2	0,5	$2,3\cdot 10^{-5}$	0,7
PPIL5	0,2	0,2	0,5	$3,4\cdot 10^{-5}$	1,0
PPIL6	0,2	0,2	0,5	$4,3\cdot 10^{-5}$	1,2
PPIL7	0,2	0,2	0,5	$6,5\cdot 10^{-5}$	1,9
PPIL8	0,2	0,2	0,5	$9,4\cdot 10^{-5}$	2,7
PPIL9	0,2	0,2	0,5	$13,0\cdot 10^{-5}$	3,7

Tab. 8: Složení vzorků sledující vliv $c(\text{TRI301})_0$ na konverzi IAH (vztaženo na hmotnost Mostenu GB218)

Vzorek	$w(\text{IRN1010})_0$ (hm%)	$w(\text{IRF168})_0$ (hm%)	$w(\text{IAH})_0$ (hm%)	TRI301	
				$c(\text{TRI301})_0$ ($\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{PP}}^{-1}$)	$w(\text{TRI301})_0$ (hm%)
PPIT1	0,2	0,2	0,5	$0,4\cdot 10^{-5}$	0,6
PPIT2	0,2	0,2	0,5	$1,1\cdot 10^{-5}$	0,7
PPIT3	0,2	0,2	0,5	$1,8\cdot 10^{-5}$	1,2
PPIT4	0,2	0,2	0,5	$2,3\cdot 10^{-5}$	1,5
PPIT5	0,2	0,2	0,5	$3,4\cdot 10^{-5}$	2,3
PPIT6	0,2	0,2	0,5	$4,3\cdot 10^{-5}$	2,7
PPIT7	0,2	0,2	0,5	$6,5\cdot 10^{-5}$	4,4
PPIT8	0,2	0,2	0,5	$9,4\cdot 10^{-5}$	6,3
PPIT9	0,2	0,2	0,5	$13,0\cdot 10^{-5}$	8,5

4.2.1.4. *Metoda pro stanovení výtěžnosti roubování binární směsi monomerů*

Vzorky pro posouzení možnosti využití binární směsi MAH a IAH byly připraveny dle postup přípravy vzorků v části 4.2.1.3. Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.. Pro iniciaci roubování MAH na PP byl použit L101, proto reakční teplota byla 195 °C.

Tab. 9: Koncentrace reaktantů pro posouzení vlivu binární směsi monomerů na výtěžnost roubování

Vzorek	w(IRN1010) (hm%)	w(IRF168) (hm%)	w(L101) (hm%)	MAH		IAH	
				c(MAH) ₀ (mol·g _{PP} ⁻¹)	w(MAH) ₀ (hm%)	c(IAH) ₀ (mol·g _{PP} ⁻¹)	w(IAH) ₀ (hm%)
PP-g-MAH	0,2	0,2	0,5	1·10 ⁻⁴	1,0	0	0
PP-g-MAH/IAH	0,2	0,2	0,5	0,5·10 ⁻⁴	0,5	0,5·10 ⁻⁴	0,6
PP-g-IAH	0,2	0,2	0,5	0	0	1·10 ⁻⁴	1,1

4.2.1.5. *Přečištění roubovaných vzorků PP-g-MAH*

Vzorek PP-g-MAH byl po vyjmutí z komory mixéru rozstříhán na menší kousky o velikosti přibližně 5 mm a rozpuštěn ve vroucím xylenu. PP-g-MAH byl přesrážen do nadbytku acetonu za intenzivního míchání, odfiltrován na Büchnerově nálevce a promyt nadbytkem acetonu. Po odsátí na Büchnerově nálevce byl PP-g-MAH nejprve sušen při laboratorní teplotě, posléze vakuově do konstantní hmotnosti (12 h při teplotě 60 °C).

4.2.2. **Roztoková polymerace IAH, MAH a kopolymerace IAH a MAH**

Reakční aparatura pro roztokovou polymeraci MAH byla před zahájením polymerace propláchnuta inertní atmosférou z důvodu minimalizování přítomnosti vlhkosti. Monomer byl rozpuštěn v bezvodém ethylacetátu v baňce s kulatým dnem s magnetickým míchadlem, přívodem dusíku a chladičem při 80 °C. Polymerace byla prováděna při koncentraci monomeru 66,7 hm% a koncentraci iniciátoru (AIBN) byla 4 mol% vzhledem k monomeru. Polymerace byla provedena při 80 °C po dobu 12 hod v inertní atmosféře. Produkt polymerace byl vysrážen do nadbytku vychlazeného toluenu, odfiltrován a promyt nadbytkem toluenu. Polymer byl vakuově sušen do konstantní hmotnosti. [51]

4.2.3. **Metody blokové polymerace IAH, MAH a kopolymerace IAH a MAH**

4.2.3.1. *Simulace blokové polymerace „in situ“ v DSC*

Průběh blokové polymerace v tavenině byl sledován pomocí diferenčního kompenzačního kalorimetru DSC 2920, TA Instruments. Přibližně 5-10 mg směsi monomeru s BPO bylo naváženo do hliníkové pánvičky, která byla uzavřena víčkem nahoru. Vzorky byly zahřívány rychlostí 30 °C·min⁻¹ na reakční teplotu, při které byly vzorky následně udržovány po dobu 1 hod. Bloková polymerace byla sledována při teplotách 70 °C, 80 °C a 110 °C. Všechny experimenty byly provedeny v atmosféře dusíku.

4.2.3.2. Simulace blokové polymerace „in situ“ v izotermickém kalorimetru

Průběh radikálové polymerace v tavenině byl sledován pomocí izotermického kalorimetru TAMair, TA Instruments při teplotě 70 °C po 20 hodin. Pro eliminaci temperančního tepla byly použity admix-ampule, které umožnily vzorky předem nateperovat a následně provést „in situ“ polymeraci. Pro analýzu byly použity 2 g monomerů, 4 mol% BPO ($m \approx 0,26$ g).

Výparné teplo monomerů, které by ovlivnilo hodnotu tepelného toku, bylo eliminováno pomocí reference monomerů bez BPO.

Vzorky monomerů byly uvnitř kalorimetru temperovány do doby, než byla směrnice tepelného toku nižší než 4 $\mu\text{W}/15$ min. Iniciátor nebyl temperován spolu s monomery, protože temperace probíhala v řádu hodin a došlo by k rozkladu BPO.

Iniciátor byl dávkován při krátkodobém vytažení ampulí (vzorek i reference) z kalorimetru. Homogenizace vzorků probíhala pomocí admix-ampule. Vliv přídatku netemperovaného BPO byl kompenzován změřením temperačního tepla v oddělené ampuli (reference prázdná ampule). Naměřené temperační teplo bylo matematickou metodou odečteno od signálů vzorků.

4.3. Metody charakterizace připravených vzorků

4.3.1. Titrační stanovení koncentrace naroubovaného monomeru

Přečištěný vzorek dle postupu uvedeného v předchozím bodě byl rozpuštěn v xylenu (bod varu 138–139 °C). Po rozpuštění veškerého vzorku bylo do roztoku přidáno 0,1 ml destilované vody, pod zpětným chladičem byl roztok zahříván po dobu 1 hodiny. Poté byl titrován za horka isopropanolickým roztokem KOH o koncentraci 0,005–0,01 mol·dm⁻³. Pro indikaci bodu ekvivalence byl použit 1hm% etanolický roztok thymolové modři. Roztok KOH byl standardizován hydrogenftalanem draselným. Množství naroubovaného monomeru ve ztitrovaném vzorku byla stanovena dle vztahu:

$$m_{\text{monomer}} = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot (V_{\text{KOH,vz}} - V_{\text{KOH,0}}) \cdot M_{r,\text{monomer}}}{2} \quad (10)$$

kde m_{monomer} je hmotnost stanovovaného monomeru (převážně naroubovaného), c_{KOH} – molární koncentrace roztoku KOH, $V_{\text{KOH,vz}}$ – objem roztoku KOH spotřebovaný při titraci, $V_{\text{KOH,0}}$ – objem roztoku KOH pro slepý vzorek, $M_{r,\text{monomer}}$ – molekulová relativní hmotnost monomeru. Pro zpřesnění měření byla titrace opakována 3–4krát. Získané výsledky byly zprůměrovány a doplněny směrodatnou odchylkou.

Ze stanovených hodnot koncentrací naroubovaného MAH na PP byla určena konverze α , která je definována vztahem:

$$\alpha = \frac{m_{\text{MAH,g}}}{m_{\text{MAH,0}}} \quad (11)$$

kde $m_{\text{MAH,g}}$ je koncentrace naroubovaného MAH a $m_{\text{MAH,0}}$ – počáteční koncentrace MAH.

Pro stanovení čísla kyselosti (ČK) byl využit následující vztah:

$$\check{K} = \frac{c_{KOH} \cdot (V_{KOH,vz} - V_{KOH,0}) \cdot M_{r,KOH}}{m_{vz}} \quad (12)$$

kde $M_{r,KOH}$ – molekulová relativní hmotnosti KOH, m_{vz} – hmotnost vzorku roubovaného PP.

4.3.2. Stanovení funkčních skupin s využitím infračervené spektroskopie (FTIR)

Charakteristické funkční skupiny byly analyzovány pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Spektra vzorků PP a PP-g-MAH byla získána z fólií (vylišovaných při 200 °C, tloušťka 100 μm) pomocí FTIR spektrometru (Bruker, Tensor 27). Práškové vzorky byly analyzovány pomocí spektrometru v režimu totální reflexe (32 skenů, rozlišení 4 cm⁻¹).

4.3.3. Analýza PP-g-MAH rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS)

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) byla provedena pomocí Axis Ultra DLD spektrometru (Kratos Analytical Ltd., Manchester, UK) za použití monochromatického Al K α ($h\nu = 1486.7$ eV) zdroje rentgenového záření buzeného při 150 W (10 mA, 15 kV). Spektra byla získána analýzou oblasti ~ 300 × 700 μm. Tlak v přístroji byl nastaven na 2·10⁻⁸ Pa. Spektra byla analyzována pomocí softwaru CasaXPS verze 2.3.15 (Casa Software Ltd., Teignmouth, UK), byla provedena korekce na hlavní linii spekter uhlíku C1s k 284,8 eV.

4.3.4. Stanovení indexu toku taveniny

Měření indexu toku taveniny (MFR) bylo prováděno na přístroji Melting Flow Tester CEAST (Ceast MMF 70-24.000, Itálie). Při měření MFI byly použity tyto podmínky: teplota 190 °C, zatížení 1,2 kg, množství vzorku 6 g. Vzorky byly před vlastním měřením 4 minuty předeřhřívány. [52]

4.3.5. Charakterizace reologického chování PP-g-MAH vzorků

Reologické vlastnosti vzorků PP-g-MAH (lisované při 200 °C) byly určeny pomocí AR-G2 reometru (TA, Instrument, USA) vybaveným paralelními deskami o průměru 25 mm. Mezera mezi dvěma rovnoběžnými deskami byla udržována na 200 μm pro všechna měření. Teplota byla udržována na konstantní teplotě 190 °C za použití komory Enviromental Test Chamber (ETC). Tokové křivky poskytly informace o dynamické viskozitě s ohledem na strukturu polymeru při smykovém namáhání (s⁻¹).

4.3.6. Prokázání pomocí UV spektroskopie

UV spektra byla získána na V-730 UV-Visible/NIR spektrofotometru (Jusco, USA). UV spektra byla měřena při laboratorní teplotě. Vzorky PP a PP-g-MAH byly ve formě fólií (připraveny stejně jako pro FTIR spektroskopii). Vzorky rozpuštěné v hexanu byly měřeny v květech z křemenného skla (šířka 1 cm).

4.3.7. Zjištění termické stability PP-g-MAH vzorků

Termická stabilita vzorků byla stanovena pomocí TA instruments Q500 device. Termogravimetrická analýza (TGA) byla provedena v atmosféře dusíku. Vzorek (10-15 mg) umístěný v platinové pánvičce byl kontinuálně zahříván rychlostí 10 °C/min do teploty 550 °C.

4.3.8. Stanovení krystalinity a teploty tání metodou diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) byla použita pro analýzu termických vlastností PP-g-MAH (teplota tání, krystalinita). DSC analýza byla prováděna na přístroji TA Instrument, Differential Scanning Calorimeter. Vzorky byly zahřívány rychlostí 10 °C/min na teplotu 200°C. Vzorek byl při teplotě 200 °C ponechán po dobu 5 minut pro eliminaci tepelné paměti, poté byl ochlazen na teplotu 50 °C. Po eliminaci tepelné historie byl vzorek zahřát rychlostí 10 °C/min na teplotu 200 °C a následně ochlazen. Pro vyhodnocování termických vlastností zkoumaného vzorku byl použit druhý ohřev. Hmotnost vzorku se pohybovala v rozmezí 5-10 mg. Ohřev a ochlazení vzorku bylo prováděno v atmosféře dusíku (průtok dusíku byl nastaven na 70 ml/min).

Krystalinita vzorků byla vypočítána podle vztahu (13)

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100\% \quad (13)$$

ΔH_m entalpie tání, ΔH_m^0 entalpie tání 100% krystalického PP; $\Delta H_m^0 = 207,1 \text{ J/g}$ [53].

4.3.9. Širokouhlá rentgenová difrakce (WAXS)

Širokouhlá Rentgenová difrakce (WAXS) byla provedena na difraktometru MiniFlex 600, Rigaku. Pro měření bylo použito Cu K α záření buzené při napětí 40 kV a proudu 15 mA, Sollerova clona 5.0°, divergenční clona 1,250°, filtr K-beta(x1), SS 8.0 mm, RS 13.0 mm a IHS 10.0 mm. Difrakce byla měřena v rozsahu 2–60° 2 θ s krokem 0,02°. Práškový vzorek byl umístěn na skleněnou podložku

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1. Vliv stabilizace na roubování MAH na PP

5.1.1. Mechanismus roubování PP pomocí MAH v přítomnosti stabilizátorů

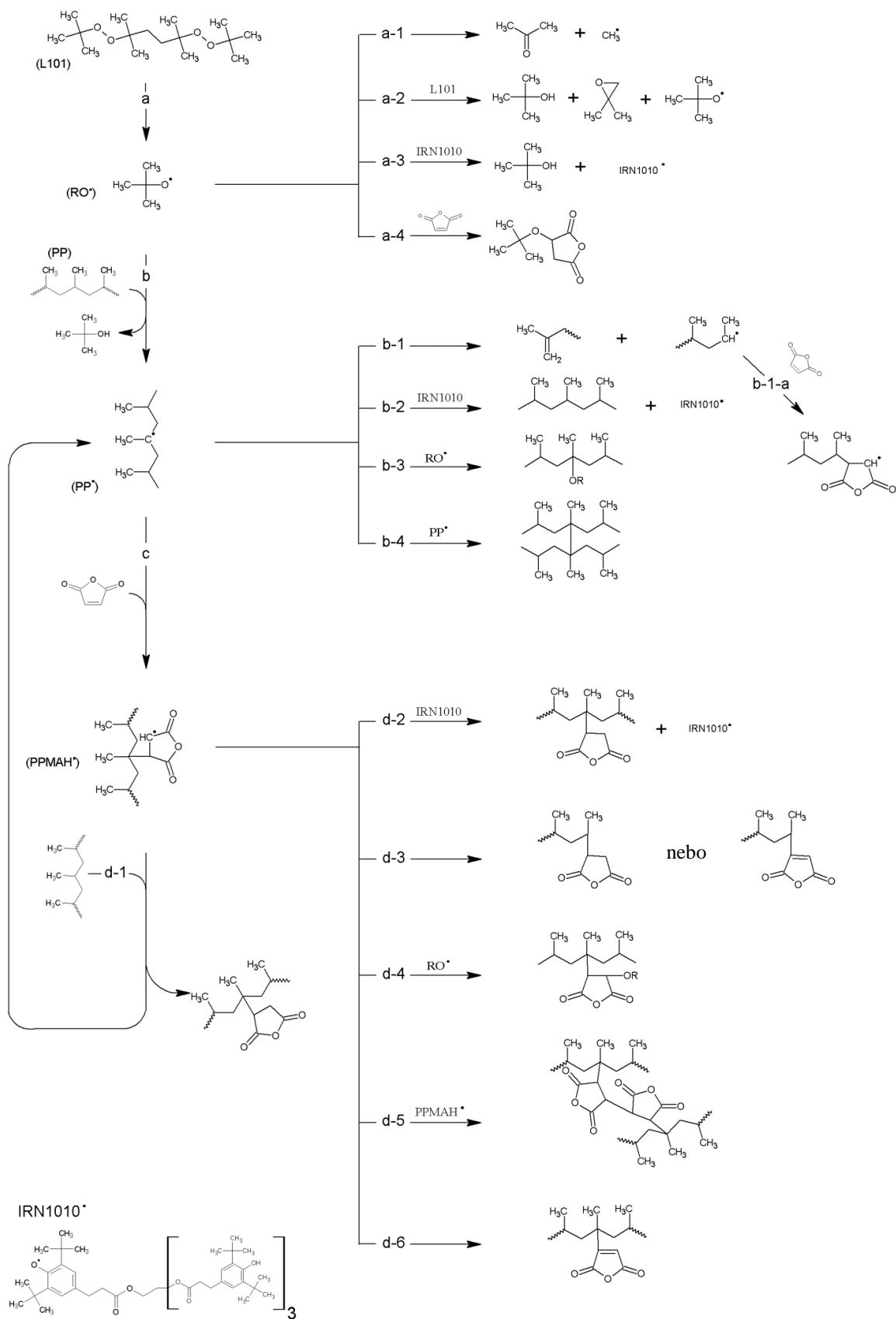
Modifikace PP pomocí maleinanhydridu MAH je všeobecně známý proces, jehož mechanismus byl diskutován v [54]. Radikálově iniciované roubování je komplex reakcí, které je možné rozdělit na požadované roubovací reakce a souběžně probíhající nežádoucí vedlejší reakce komplikující roubování. Reakční mechanismus roubování PP pomocí MAH bylo nutné doplnit reakcemi stabilizátorů ovlivňující roubování MAH. Navržený mechanismus MAH roubování na PP v přítomnosti stabilizátorů (IRN1010 a IRF168) je znázorněn na Obr. 6.

Hlavní reakce roubování jsou následující: a) termická dekompozice peroxidu (L101) a vznik primárních radikálů dle *reakce a*; b) vznik PP• důsledkem abstrakce vodíku (*reakce b*); c) adice monomeru (MAH) na PP• (*reakce c*); d) terminace PP-MAH• (*reakce d*). Hlavní reakce roubování jsou ovlivněny simultánně probíhajícími vedlejšími reakcemi. Nežádoucí vedlejší reakce jsou závislé na reakčních podmínkách (koncentrace peroxidu, monomeru a stabilizátoru, reakční teplotě, reaktivitě primárních radikálů, a jiné).

Primární radikál RO• může kromě abstrahování vodíku z PP podléhat β -štěpení (*reakce a-1*), interagovat s L101 (*reakce a-2*), MAH (*reakce a-4*) nebo IRN1010 (*reakce a-3*). Reakce výrazně snižují výtěžnost roubování. Pravděpodobnost, že RO• indukuje rozklad L101, roste se zvyšující se koncentrací L101. Lze předpokládat, že se zvyšující se koncentrací IRN 1010 bude růst pravděpodobnost reakce RO• s IRN 1010. Reakce RO• s MAH a následné adice MAH může iniciovat homopolymeraci MAH. Shi et al. uvedli, že adice MAH na RO-MAH• je upřednostňována, pokud koncentrace MAH je výrazně nižší než koncentrace peroxidu (DCP). Koncentrace MAH použita v této práci byla mnohem vyšší než koncentrace L101 a důsledkem toho je velice nízká pravděpodobnost vzniku poly(MAH). Pravděpodobnost homopolymerace MAH je velice nízká z důvodu vyšší procesní teploty než mezní polymerační teplota MAH. Mezní polymerační teplota MAH byla stanovena roztokovou polymerací na 108 °C pro $c(\text{MAH}) = 1 \text{ M}$ a 90 °C pro $c(\text{MAH}) = 0,4 \text{ M}$ [40].

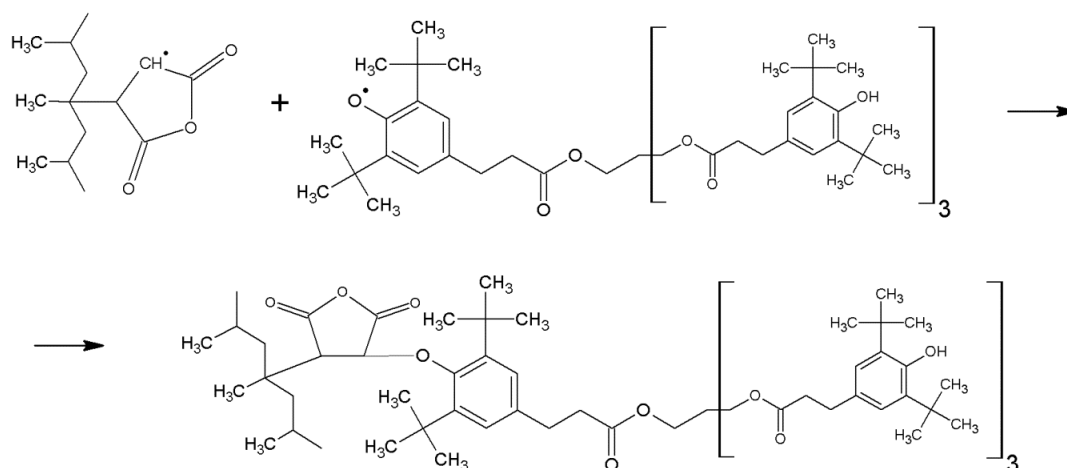
Makroradikál PP•, který vznikl podle *reakce b*, může podléhat degradaci nebo kombinačním reakcím. Degradace PP probíhá dle *reakce b-1* β -štěpením PP• za vzniku dvou kratších řetězců. Důsledkem β -štěpení PP• dojde k poklesu molekulové hmotnosti PP a viskozity taveniny. MAH se může roubovat na produkty β -štěpení PP• (*reakce b-1-a*). Bylo prokázáno pomocí NMR, že reakce mezi MAH a radikálem vytvořeným β -štěpením PP• probíhá s nízkou pravděpodobností. Reakční podmínky roubování v této práci nepodporují navázání MAH na PP pomocí ene-reakce. PP• makroradikál se stane nereaktivní pro roubování důsledkem reakce mezi PP• a IRN 1010 (*reakce b-2*) nebo s jinými radikály (např. *reakce b-3*). Kombinační reakce mezi PP• nejsou charakteristické pro PP (*reakce b-4*) a jsou nepravděpodobné.

Reaktivní centrum na PPMAH• může být deaktivováno několika způsoby, např. pomocí přenosu polymerem (intramolekulární nebo intermolekulární přenos, *reakce d-1*), interakcí PPMAH• s IRN 1010 (*reakce d-2*), jinými radikály (např. *reakce d-4*), s PP• nebo PPMAH• (*reakce d-5*) nebo podléhat disproporcionaci (*reakce d-6*). MAH naroubovaný na koncích řetězců PP vzniká důsledkem β -štěpení PPMAH• (*reakce d-3*) [55].



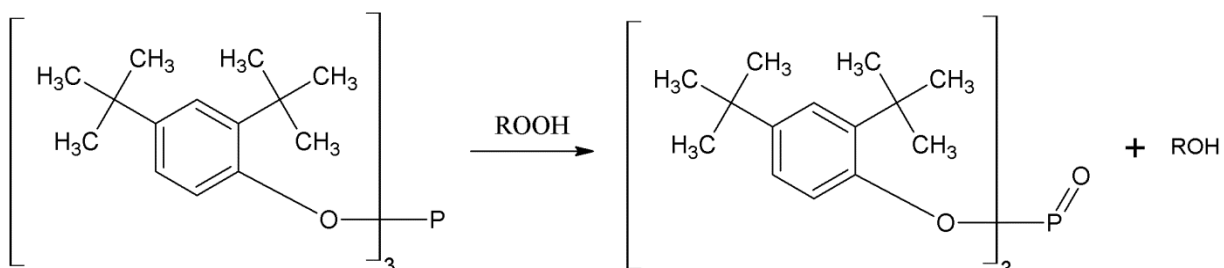
Obr. 6: Předpokládaný mechanismus radikálově iniciované roubování MAH na PP zahrnující: dekompozici L101 (a), generování PP• abstrakcí vodíku z PP (b), kovalentní navázání MAH na PP• (c) a terminační reakce (d). Hlavní reakce roubování byly doplněny pravděpodobnými vedlejšími reakcemi včetně reakcí IRN1010

Fenoxy-radikál odvozený od IRN1010 (IRN1010[•]) má nízkou reaktivitu důsledkem sterickeho bránění dvou *tert*-butyl skupin v ortho poloze vzhledem k O[•]. IRN1010[•] může účastnit terminačních reakcí a navázat se na řetězec PP. Na Obr. 7 je znázorněna pravděpodobná reakce IRN1010[•] s PPMAH[•] vedoucí k navázání IRN1010 na PP. Reakce mezi IRN1010[•] a PP[•], příp. PPMAH[•], byla potvrzena pomocí derivace UV spektra.



Obr. 7: Předpokládaná terminační reakce mezi IRN1010[•] a PPMAH[•] vedoucí k navázání IRN1010 na PP

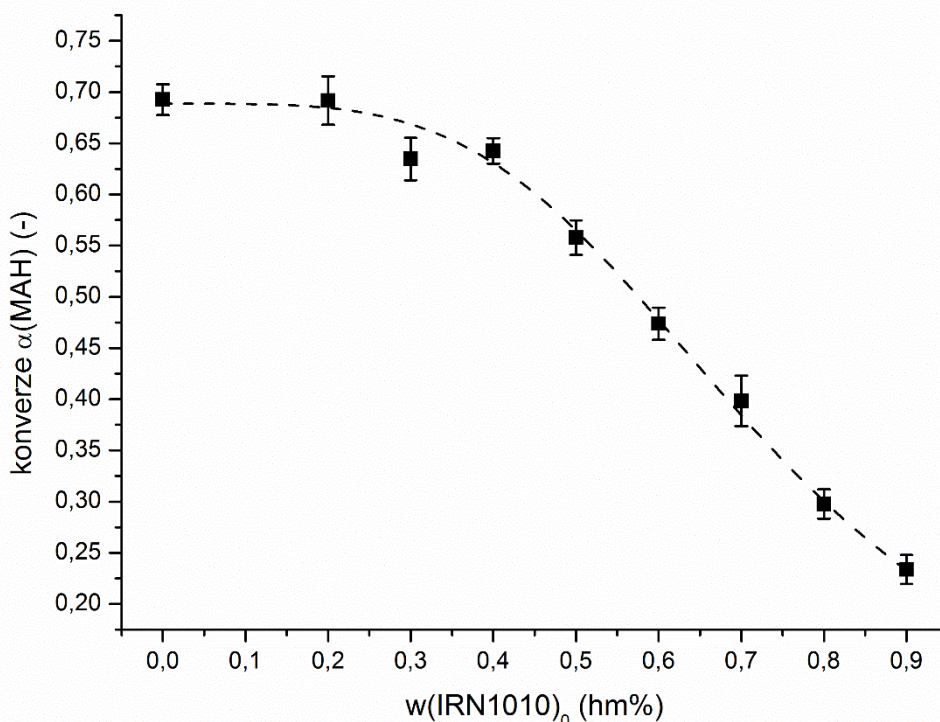
Jako sekundární stabilizátor bývá v PP často používán IRF168, který rozkládá hydroperoxydly dle mechanismu uvedeného na Obr. 8.



Obr. 8: Stabilizační mechanismus IRF168 rozkládající hydroperoxydly za vzniku tris(2,4-di-*tert*-butyl fenyl) esteru kyseliny fosforečné

5.1.2. Vliv koncentrace stabilizátorů na konverzi monomeru při roubování MAH na PP

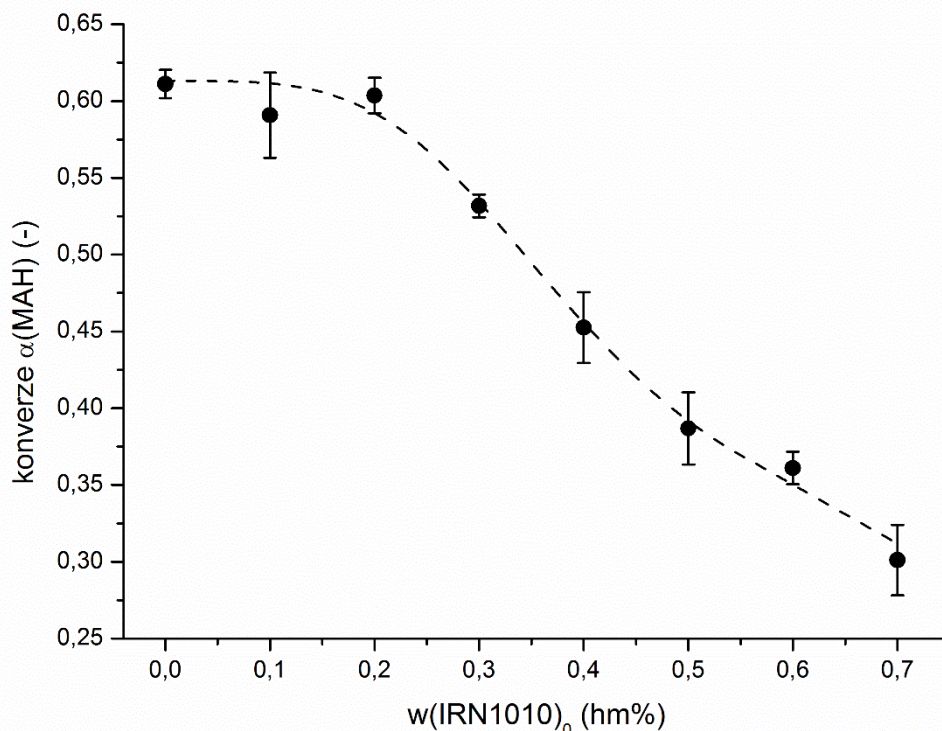
Vliv koncentrace stabilizátorů na konverzi maleace PP byl sledován na dvou PP substrátech, práškový H2m a komerční homopolymer Mosten GB218. Práškový PP H2m neobsahoval stabilizátory, zatímco Mosten GB218 byl stabilizován výrobcem [56]. Oktadecyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionát (Irganox 1076) a pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyfenyl)propionát) (Irganox 1010, IRN1010) jsou nejčastěji používané jako primární antioxidanty pro stabilizaci PP. Stabilizační efekt primárních antioxidantů je zvýšen přidávkou sekundárního antioxidantu, převážně tris(2,4-di-*tert*-butylfenyl) fosfit (Irgafos 168, IRF168), důsledkem synergického efektu mezi antioxidanty [57].



Obr. 9: Závislost konverze MAH na $w(\text{IRN1010})_0$ při modifikace PP H2m, $w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm}\%$, $w(\text{L101})_0 = 0,3 \text{ hm}\%$

Obr. 9 a Obr. 10 znázorňují závislost konverze roubování PP pomocí MAH na počáteční koncentraci IRN1010. V případě modifikace nestabilizovaného PP H2m (Obr. 9) byla dosažena maximální konverze při absenci stabilizátorů. Při $w(\text{IRN1010})_0 < 0,4 \text{ hm}\%$ byl relativní pokles konverze MAH do 10 % původní hodnoty konverze vzorku bez IRN1010. Koncentrace IRN1010 výrazně neovlivnila koncentraci PP* umožňující interakci s MAH. Při $w(\text{IRN1010})_0 > 0,4 \text{ hm}\%$ byl pozorován výrazný pokles konverze MAH. Makroradikál PP* pravděpodobně reagoval s vodíkem z IRN1010. Pokles konverze MAH byl pravděpodobně důsledkem nižší koncentrace PP*. Pozorovaná závislost mezi konverzí roubování MAH na PP a počáteční koncentrací IRN1010 značně odporuje závěrům autorům prací [37], kteří sledovali vliv koncentrace IRN1010 na roubování LDPE pomocí IA. Předpokládali, že při vysokých $w(\text{IRN1010})_0$ relativně stabilní IRN1010* může iniciovat vznik PP*. Pokles konverze MAH byl pozorován u vyšších $w(\text{IRN1010})_0$, než byly použity v [37]. Pozorovaná závislost vyvrací vysvětlení, že IRN1010* může iniciovat tvorbu PP*. Fenoxyl-radikál, vzniklý reakcí PP* s IRN1010, má nízkou reaktivitu důsledkem sterického bránění dvěma *terc*-butyl skupinami v ortho-poloze k fenolickému hydroxyly. Je málo pravděpodobné, že IRN1010* by mohl iniciovat tvorbu PP* vedoucí ke zvýšení konverze maleace PP.

Kritická koncentrace stabilizátoru ($w(\text{IRN1010})_c$) může být definována jako koncentrace, pod kterou není detekován účinek stabilizátoru [58]. Na základě výsledků (Obr. 9) byla stanovena $w(\text{IRN1010})_c = 0,4 \text{ hm}\%$ pro PP H2m. Hodnota $\alpha(\text{MAH})$ při $w(\text{IRN1010})_0 < 0,4 \text{ hm}\%$ neklesla o 10 % hodnoty $\alpha(\text{MAH})$ vzorku bez IRN1010. Pokles o 10 % hodnoty $\alpha(\text{MAH})$ vzorku s $w(\text{IRN1010})_0 = 0 \text{ hm}\%$ byla považována za kritickou koncentrací stabilizátoru.



Obr. 10: Vliv $w(\text{IRN1010})_0$ na konverzi MAH při modifikaci Mostenu GB218, $w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm}\%$, $w(\text{L101})_0 = 0,3 \text{ hm}\%$.

Nejvyšší konverze maleace PP Mostenu GB218 (Obr. 10) byla dosažena při absenci stabilizátorů. Nepatrný pokles $\alpha(\text{MAH})$ byl pozorován při $w(\text{IRN1010})_0 < 0,2 \text{ hm}\%$, výrazný pokles byl zaznamenán při $w(\text{IRN1010})_0 > 0,2 \text{ hm}\%$. Výrazný pokles $\alpha(\text{MAH})$ byl dosažen při nižší $w(\text{IRN1010})_0$ v porovnání s PP H2m. Rozdíl koncentrací, při kterých byl pozorován výrazný pokles konverze MAH, byl pravděpodobně důsledkem stabilizace Mostenu GB218 výrobcem. Kritická $w(\text{IRN1010})_c$ pro Mosten GB218 byla stanovena na $0,2 \text{ hm}\%$.

5.1.3. Kinetické vyjádření závislosti R_g na koncentraci stabilizátorů

Reakční mechanismus roubování monomeru na polyolefin byl navržen v několika člancích [50]. Kim a White [59] navrhli zjednodušené kinetické vyjádření maleace PP. Homopolymerace MAH v průběhu roubování je zanedbatelná z důvodu vyšší reakční teploty než mezní polymerační teplota (T_c) homopolymerace MAH, která byla stanovena roztokovou polymerací na $108 \text{ }^\circ\text{C}$ pro $c(\text{MAH}) = 1 \text{ M}$ a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pro $c(\text{MAH}) = 0,4 \text{ M}$ [59]. Homopolymerace MAH v tavenině polymeru je obtížná i z důvodu sterického bránění násobné vazby. Cha a White [44] předpokládali v navrženém reakčním schématu reakce s nečistotami. Primární antioxidant IRN1010 v polypropyleny může plnit funkci reagující nečistoty. Vliv nečistot byl zanedbáván při stanovování vztahu mezi počáteční rychlostí roubování R_g a koncentrací peroxidu, příp. monomeru [50]. V práci byl sledován vliv IRN1010 na R_g maleace PP.

Bylo nutné zavést některé předpoklady pro zjednodušení:

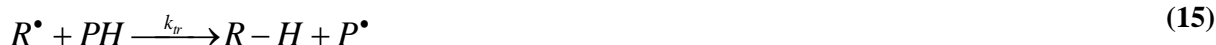
- Byla předpokládána platnost stacionárních podmínek při vzniku a zániku radikálů
- Nežádoucí reakce (včetně β -štěpení) byly zanedbány
- $IRN1010^\bullet$ se minimálně podílí na terminačních reakcích důsledkem nízké reaktivity
- Přenosové reakce byly zanedbány

Zjednodušené reakční schéma se skládá z následujících kroků:

- Termický rozklad peroxidu za vzniku primárních radikálů:



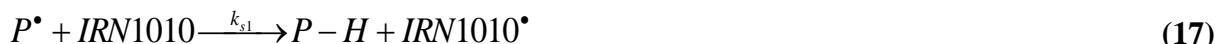
- Vznik makroradikálu abstrakcí vodíku z polymerního řetězce primárním radikálem



- Navázání monomeru na reakční centrum polymerního řetězce



- Reakce s $IRN1010$



- Terminace



Na základě rovnic (14)-(21) ze zjednodušeného reakčního schématu byly stanoveny kinetické rovnice koncentrace radikálů

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2 \cdot k_d \cdot [I] - k_{tr} \cdot [R^\bullet] \cdot [PH] \quad (22)$$

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = k_{tr} \cdot [R^\bullet] \cdot [PH] - k_g \cdot [P^\bullet] \cdot [M] - k_{s1} [P^\bullet] \cdot [IRN1010] - k_t \cdot [P^\bullet] \cdot ([P'^\bullet] + [PM'^\bullet]) \quad (23)$$

$$\frac{d[PM^\bullet]}{dt} = k_g \cdot [P^\bullet] \cdot [M] - k_{s2} \cdot [PM^\bullet] \cdot [IRN1010] - k_t \cdot [PM^\bullet] \cdot ([P'^\bullet] + [PM''^\bullet]) \quad (24)$$

Za předpokladu Bodensteinova principu stacionárních podmínek:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = \frac{d[P^\bullet]}{dt} = \frac{d[PM^\bullet]}{dt} = 0 \quad (25)$$

byly vyjádřeny koncentrace těchto radikálů:

$$[R^\bullet] = \frac{2 \cdot k_d \cdot [I]}{k_{tr} \cdot [PH]} \quad (26)$$

$$[P^\bullet] = \frac{k_{tr} \cdot [PH] \cdot [R^\bullet]}{k_g \cdot [M] + k_{s1} \cdot [IRN1010] + k_t \cdot ([P'^\bullet] + [PM''^\bullet])} \quad (27)$$

$$[PM^\bullet] = \frac{k_g \cdot [PH] \cdot [M]}{k_{s2} \cdot [IRN1010] + k_t \cdot ([P'^\bullet] + [PM''^\bullet])} \quad (28)$$

Stacionární rovnováha mezi vznikem a zánikem volných radikálů

$$v_i = v_t \quad (29)$$

poskytuje rovnici

$$2 \cdot k_d \cdot [I] = k_t ([P^\bullet] + [PM^\bullet])^2 + k_s \cdot ([P^\bullet] + [PM^\bullet]) \cdot [IRN1010] \quad (30)$$

kde rychlostní konstanty k_{s1} a k_{s2} byly zahrnuty do konstanty k_s .

Postupnými matematickými úpravami vztahu (30) byl získán výraz

$$[P^\bullet] + [PM^\bullet] = \sqrt{\frac{2 \cdot k_d}{k_t}} \cdot \left\{ \sqrt{1 + \frac{k_s^2 \cdot [IRN1010]^2}{8 \cdot k_t \cdot k_d [I]}} - \frac{k_s \cdot [IRN1010]}{\sqrt{8 \cdot k_t \cdot k_d \cdot [I]}} \right\} \cdot [I]^{1/2} \quad (31)$$

Pokud $[PM^\bullet]$ vzniká proporcionalně k $[P^\bullet]$

$$[PM^\bullet] = z \cdot [P^\bullet] \quad (32)$$

Pak platí

$$[P^\bullet] + z \cdot [P^\bullet] = \sqrt{\frac{2 \cdot k_d}{k_t}} \cdot \left\{ \sqrt{1 + \frac{k_s^2 \cdot [IRN1010]^2}{8 \cdot k_t \cdot k_d [I]}} - \frac{k_s \cdot [IRN1010]}{\sqrt{8 \cdot k_t \cdot k_d \cdot [I]}} \right\} \cdot [I]^{1/2} \quad (33)$$

$$[P^\bullet] = \frac{1}{1+z} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_d}{k_t}} \cdot \left\{ \sqrt{1 + \frac{k_s^2 \cdot [IRN1010]^2}{8 \cdot k_t \cdot k_d \cdot [I]}} - \frac{k_s \cdot [IRN1010]}{\sqrt{8 \cdot k_t \cdot k_d \cdot [I]}} \right\} \cdot [I]^{1/2} \quad (34)$$

Rychlost roubování R_g je možné definovat jako rychlost úbytku monomeru:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_g \cdot [P^\bullet] \cdot [M] \quad (35)$$

Dosažením výrazu (33) do rovnice (35) je možné rychlost roubování zapsat ve tvaru:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_g}{1+z} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_d}{k_t}} \cdot \left\{ \sqrt{1 + \frac{k_s^2 \cdot [IRN1010]^2}{8 \cdot k_d \cdot k_t \cdot [I]}} - \frac{k_s \cdot [IRN1010]}{\sqrt{8 \cdot k_d \cdot k_t \cdot [I]}} \right\} \cdot [I]^{1/2} \cdot [M] \quad (36)$$

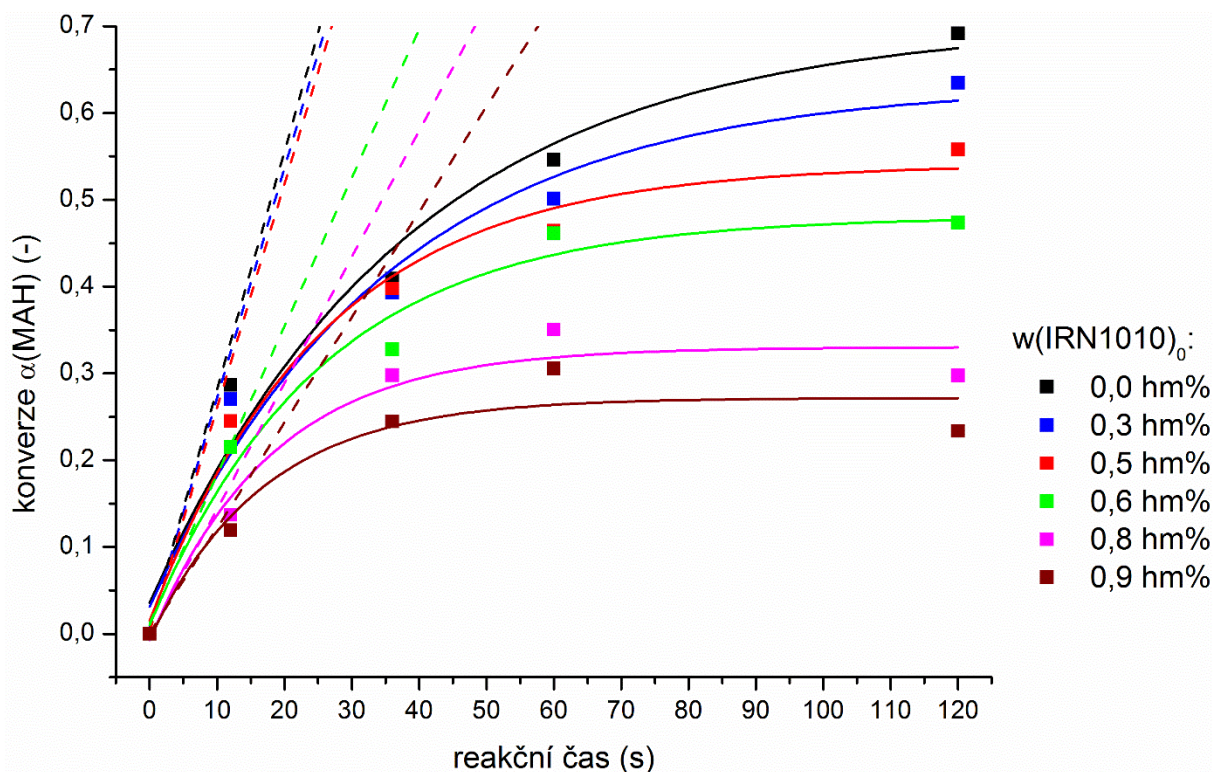
Pokud výraz (37) z rovnice (36) nabývá velmi malých hodnot

$$\sqrt{\frac{k_s^2 \cdot [IRN1010]^2}{8 \cdot k_d \cdot k_t \cdot [I]}} \approx 0 \quad (37)$$

rovnici popisující rychlost roubování R_g (36) je možné zjednodušit na tvar

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_g}{1+z} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_d}{k_t}} \cdot \left\{ 1 - \frac{k_s \cdot [IRN1010]}{\sqrt{8 \cdot k_d \cdot k_t \cdot [I]}} \right\} \cdot [I]^{1/2} \cdot [M] \quad (38)$$

Obr. 11 znázorňuje závislost konverze roubování MAH na reakčním čase. Pozorovaná závislost potvrdila předpoklad, že konverze MAH velmi rychle dosáhne maximální hodnoty, což je důsledkem krátkého $\tau_{1/2}$ L101 při 210 °C. Relativní část 40–50 % ze stanovené konverze bylo dosaženo v průběhu 12 s reakce. Plató konverze MAH bylo dosaženo v reakčním čase 60 s ($10 \cdot \tau_{1/2} = 60$ s). Delší reakční čas neměl výrazný vliv na konverzi MAH v důsledku úplného spotřebování L101. Rozdíl v závislosti konverze MAH na čase pro $w(IRN1010)_0 = 0-0,4$ hm% nebyl výrazný. Koncentrace PP^\bullet byla přibližně konstantní, neovlivněna IRN1010. Závislost konverze $\alpha(MAH)$ na reakčním čase byla ovlivněna při $w(IRN1010)_0 > 0,4$ hm%, kdy se vytvořila nižší koncentrace PP^\bullet následkem reakcí mezi IRN1010 a PP^\bullet .



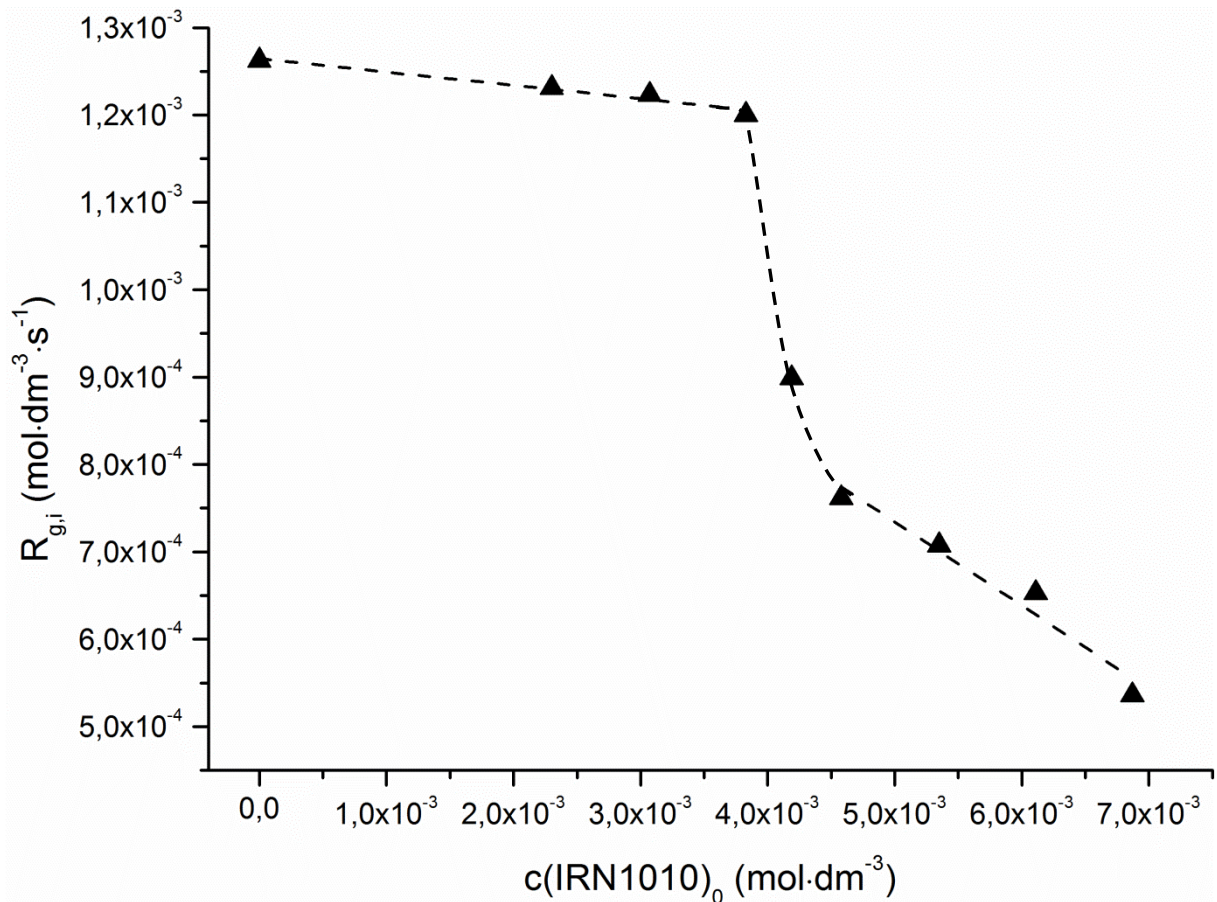
Obr. 11: Závislost konverze na reakčním čase proložena jednoduchou exponenciální křivkou (plná čára), počáteční rychlost roubování R_g (čárkovaná čára) odvozena z lineární části křivky exponenciální funkce

Počáteční rychlost roubování R_g byla stanovena pro různé počáteční koncentrace IRN1010 při 210 °C. Závislost konverze na reakčním čase (Obr. 11) byla proložena exponenciální funkcí definovanou rovnicí

$$y = y_0 + A \cdot e^{R_0 x} \quad (39)$$

Počáteční rychlost roubování (R_g) byla stanovena z lineární části sklonu proložené křivky (plné čára Obr. 11) [61, 62].

Obr. 12 znázorňuje závislost experimentálně stanovené R_g na $c(\text{IRN1010})_0$. Nejvyšší hodnota R_g byla stanovena při absenci stabilizátoru, pro $w(\text{IRN1010})_0 = 0-0,5 \text{ hm\%}$ byl pozorován nepatrný pokles R_g se zvyšující se koncentrací stabilizátoru. Závislost R_g na $w(\text{IRN1010})_0$ se skokově změnila při $w(\text{IRN1010})_0 = 0,6 \text{ hm\%}$, R_g lineárně klesala se zvyšující se $w(\text{IRN1010})_0$. Skoková změna závislosti R_g na $w(\text{IRN1010})_0$ byla potvrzena stanovením R_g pro $w(\text{IRN1010})_0 = 0,55 \text{ hm\%}$.



Obr. 12: Závislost počáteční rychlosti roubování R_g na $c(\text{IRN1010})_0$ při 210°C, $w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm\%}$, $w(\text{L101})_0 = 0,3 \text{ hm\%}$, substrát PP H2m (proložená křivka je pro názornost)

Na základě experimentálních výsledků bylo možné vztah (36), popř. (38), pro $w(\text{IRN1010})_0 = 0\text{--}0,5 \text{ hm\%}$ zjednodušit na tvar:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_g}{1+f} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_d}{k_t}} \cdot [I]^{1/2} \cdot [M] \quad (40)$$

Ze vztahu (40) vyplývá, že R_g je závislá na $[\text{MAH}]$ na druhé odmocnině $[\text{L101}]$. Zjednodušený tvar (40) byl aplikován v [50] při experimentálním stanovení vlivu koncentrace monomeru, příp. iniciátoru. Pro $w(\text{IRN1010})_0 > 0,6 \text{ hm\%}$ platí vztah (38), R_g je závislá na koncentraci monomeru, antioxidantu a druhé odmocnině koncentrace peroxidu.

Proložení lineární funkcí definovanou rovnicí (41) oblastí klesajících $R_{g,i}$ byla získána rovnice

$$y = b - a \cdot x \quad (41)$$

$$y = 0,0012 - 0,0960 \cdot x \quad (42)$$

Rovnice (38) a směrnice (41) byly porovnány

$$\frac{k_g}{1+z} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_d}{k_t}} \cdot \frac{k_s \cdot \sqrt{[I]} \cdot [M]}{\sqrt{8 \cdot k_d \cdot k_t \cdot [I]}} = a \quad (43)$$

Následnými úpravami byl získán výraz

$$\frac{k_g \cdot k_s}{(1+z) \cdot k_t} = \frac{2 \cdot a}{[M]} \quad (44)$$

Poměr rychlostních konstant $\frac{k_g \cdot k_s}{k_t}$ byl v rozmezí 4,1–8,2 dm³·mol⁻¹·s⁻¹ v závislosti na hodnotě z. Bylo zjištěno, že poměr $\frac{k_g}{1+z} \cdot \sqrt{\frac{1}{k_t}}$ byl 0,011 (dm³·mol⁻¹·s⁻¹)^{1/2} pro L101. Kim a White odhadli $\frac{k_{im} \cdot [Im]}{\sqrt{8 \cdot k_d \cdot k_t}} \approx 0,1$ na základě podmínek extruze.. Výraz $\frac{k_{im} \cdot [Im]}{\sqrt{8 \cdot k_d \cdot k_t}}$ byl odhadnut na 0,15~0,2 pro modifikaci PP pomocí MMA.

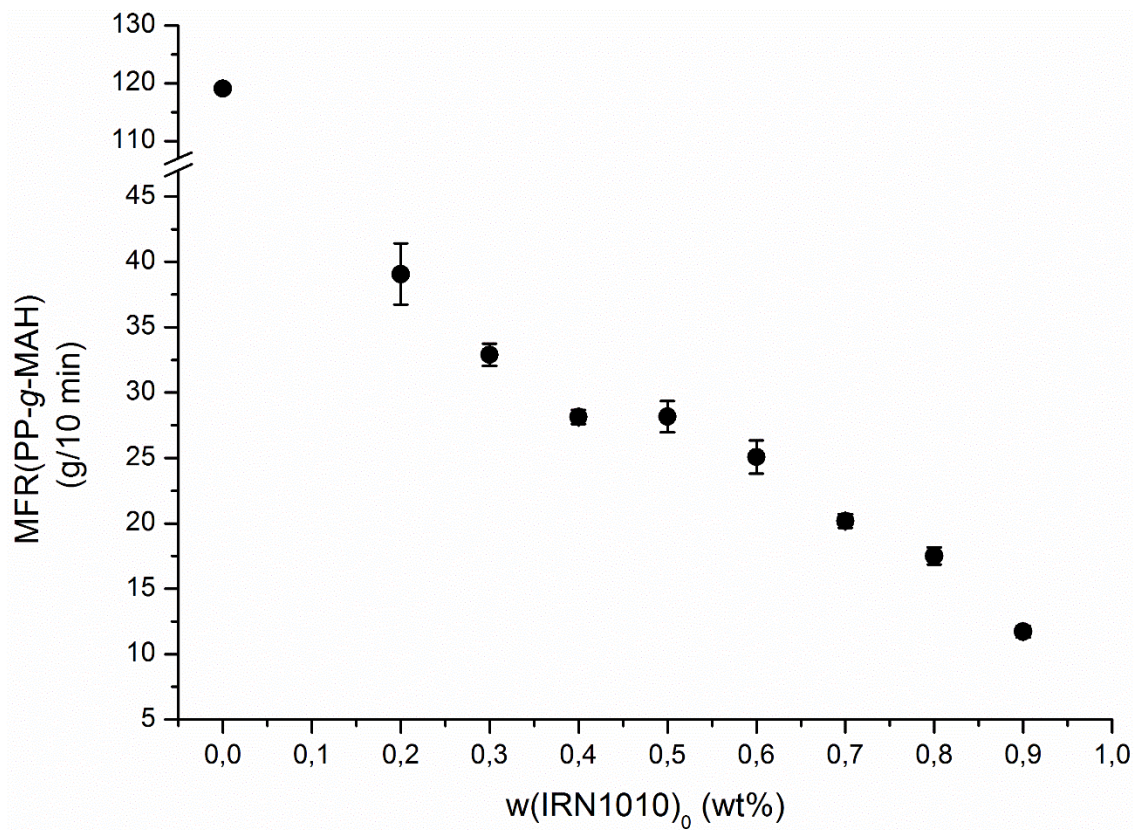
Ze vztahu (38) vyplývá, že R_g je výrazně závislá na $\frac{k_s \cdot [IRN1010]}{\sqrt{8 \cdot k_d \cdot k_t \cdot [I]}}$ při w(IRN1010)₀ > 0,6 hm%. a konstantní [MAH]₀, [I]₀. Rychlost roubování bude nulová, pokud

$$\frac{k_s}{\sqrt{k_t}} = \frac{\sqrt{8 \cdot k_d \cdot [I]}}{[IRN1010]} \quad (45)$$

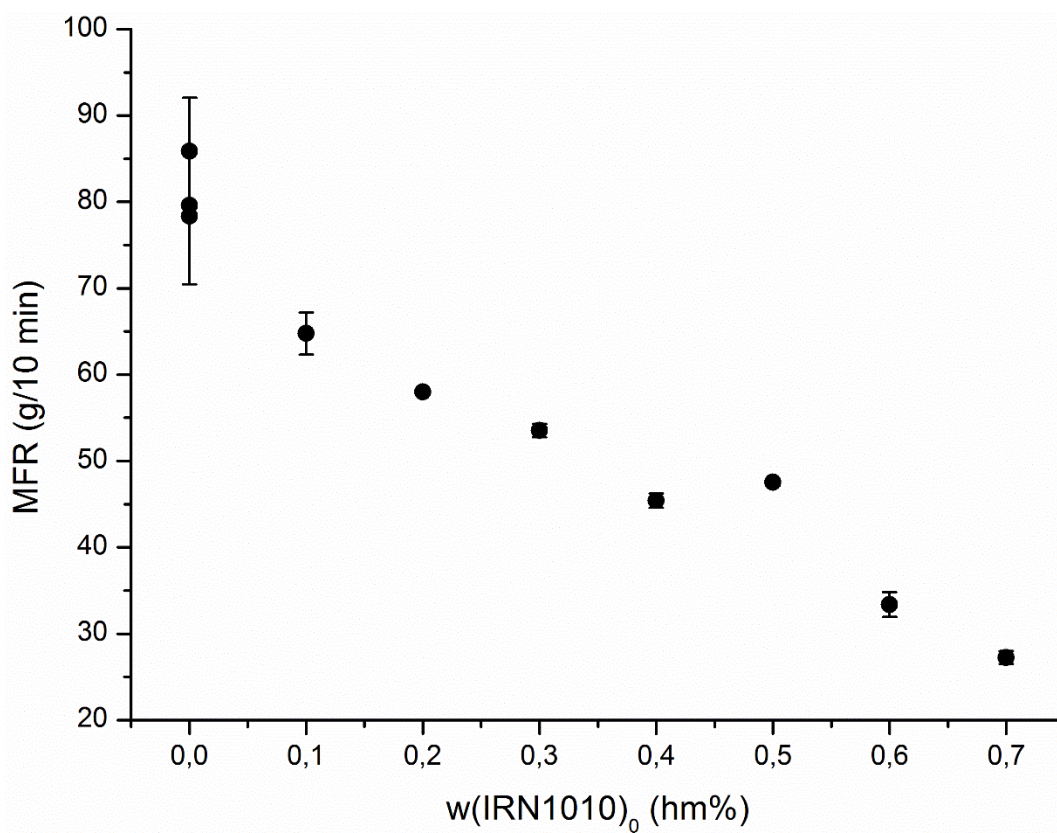
Na základě experimentálních výsledků a vztahu (45) byl stanoven poměr $\frac{k_s}{\sqrt{k_t}} = 8,07$ pro iniciátor L101. Lze předpokládat, že reaktivní centra budou terminována především důsledkem jejich reakce s IRN1010 (Obr. 6 reakce b-2), pokud $\frac{k_s}{\sqrt{k_t}} \geq 8,07$.

5.1.4. Vliv koncentrace stabilizátorů na β-štěpení PP

Roubování MAH na PP^{*} konkuruje β-štěpení PP^{*} makroradikálům (Obr. 6 reakce b-1). β-štěpení PP^{*} vede k nižší molekulové hmotnosti. MFR polymeru odráží molekulovou hmotnost polymeru. Hodnoty MFR roubovaných produktů klesaly se zvyšující se w(IRN1010)₀, viz Obr. 13 a Obr. 14. IRN1010 reaguje s PP^{*} (Obr. 6 reakce b-2), čímž výrazně ovlivňuje koncentraci PP^{*}. Důsledek nižší koncentrace PP^{*} je nižší jak konverze roubování, tak i rozsah β-štěpení. Nižší rozsah β-štěpení je reflektován nižšími hodnotami MFR. Vztah mezi koncentrací PP^{*} a MFR byl diskutován v [13] hodnoty MFR rostly se zvyšující se koncentrací PP^{*}.

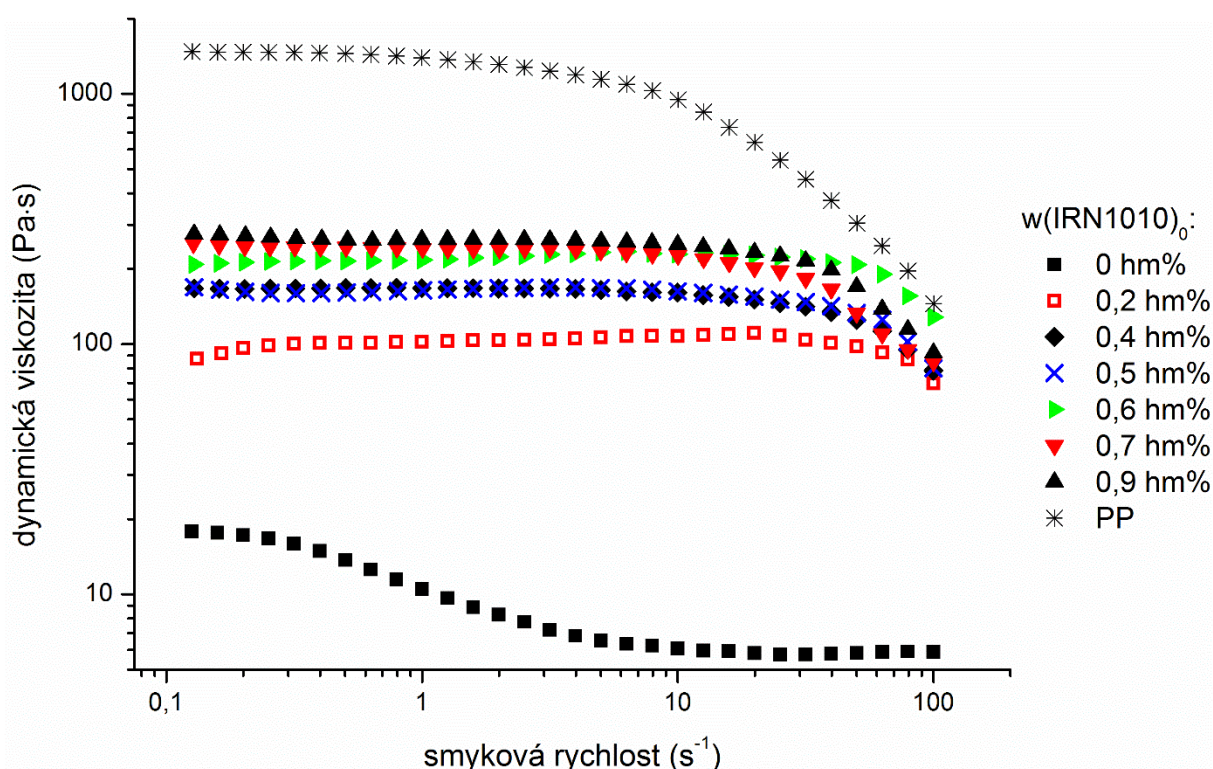


Obr. 13: Vztah mezi MFR a $w(\text{IRN1010})_0$ při modifikaci PP H2m ($w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm}\%$, $w(\text{L101})_0 = 0,3 \text{ hm}\%$)



Obr. 14: Závislost MFR na $w(\text{IRN1010})_0$ při modifikaci PP Mosten GB218 ($w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm}\%$; $w(\text{L101})_0 = 0,3 \text{ hm}\%$)

Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti všech produktů maleace PP H2m se dramaticky snížila v porovnání se vstupním PP H2m (viz Obr. 15). Dynamická viskozity byla stanovena podle metody uvedené v kapitole 4.3.5 při 190 °C.



Obr. 15: Závislost dynamické viskozity taveniny PP-g-MAH na smykové rychlosti; $w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm\%}$, $w(\text{L101})_0 = 0,3 \text{ hm\%}$

Dynamická viskozita PP-g-MAH s $w(\text{IRN1010})_0 = 0 \text{ hm\%}$ výrazně poklesla na $10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, což znamená, že v průběhu maleace proběhlo β -štěpení a molekulová hmotnost se snížila. Vztah mezi viskozitou a molekulovou hmotností byl potvrzen u radikálově iniciované degradace PP [63]. Vzorek PP-g-MAH s $w(\text{IRN1010})_0 = 0 \text{ hm\%}$ vykazuje typické pseudoplastické chování, struktura se během smykového namáhání zředovala. Pro roubované vzorky v přítomnosti IRN1010 a IRF168 se dynamická viskozita PP-g-MAH stala nezávislou na smykové rychlosti při nízkých smykových rychlostech, což odpovídá Newtonovské zóně. U vzorku PP-g-MAH s $w(\text{IRN1010})_0 = 0,2 \text{ hm\%}$ byla dynamická viskozita při nízkých smykových rychlostech výrazně nižší v porovnání se vzorky s vyšší $w(\text{IRN1010})_0$. $w(\text{IRN1010})_0 = 0,2 \text{ hm\%}$ byla nedostatečná pro úplné potlačení β -štěpení, ačkoliv β -štěpení bylo mírně potlačeno v porovnání se vzorkem připraveným v absenci stabilizátorů. Dynamická viskozita PP-g-MAH se mírně zvyšovala s rostoucí $w(\text{IRN1010})_0$ v rozmezí $w(\text{IRN1010})_0 = 0,4\text{-}0,9 \text{ hm\%}$. S ohledem na mírně zvyšující se dynamickou viskozitu bude pravděpodobně se molekulová hmotnost PP-g-MAH zvyšovat důsledkem nižšího rozsahu β -štěpení. Na základě výsledků stanovení viskozity je možné předpokládat, že potenciální zvýšení $w(\text{IRN1010})_0$ jen nepatrně ovlivní dynamickou viskozitu.

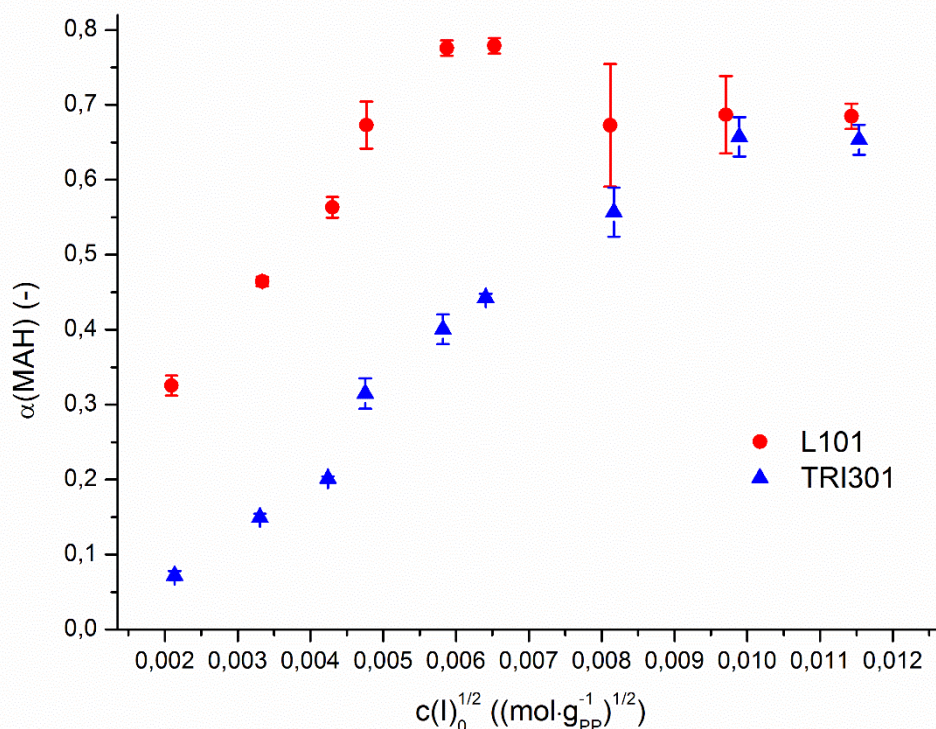
Na základě sledování vlivu koncentrace IRN1010 na konverzi MAH a reologické křivky PP-g-MAH je zřejmé, že $w(\text{IRN1010})_0 = 0,4 \text{ hm\%}$ je optimální pro získání vysoké konverze MAH a současně je omezen průběh β -štěpení. Při $w(\text{IRN1010})_0 > 0,4 \text{ hm\%}$ klesá konverze MAH a rozsah β -štěpení je dále minimálně ovlivněn.

5.2. Vliv struktury iniciátoru na modifikaci PP pomocí anhydridů nenasycených kyselin

Roubování, začíná termickou dekompozicí peroxidu a vznikem primárních radikálů. Primární radikály následně abstrahují vodík z PP a vytvářejí PP^{*} makroradikál, na který může být adován monomer. Výtěžnost a průběh roubování je závislé na reakčních podmínkách, především na struktuře a koncentraci reaktantů. 2,5-dimethyl-2,5-di(*terc*-butyl peroxy) hexan (komerční název Luperox 101, L101) je bifunkční peroxid běžně používaný pro síťování kaučuků a výrobu polypropylénu s řízenou reologií. Iniciátor 3,6,9-trietyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan (komerční označení Trigonox 301, TRI301) je cyklický peroxid vhodný pro výrobu polypropylénu s řízenou reologií. Je předpokládáno, že TRI301 by mohl být alternativou L101, a proto bude porovnána účinnost iniciátorů L101 a TRI301 při roubování PP pomocí MAH a IAH.

5.2.1. Vliv koncentrace reaktantů na roubování PP pomocí MAH a IAH iniciované L101 a TRI301

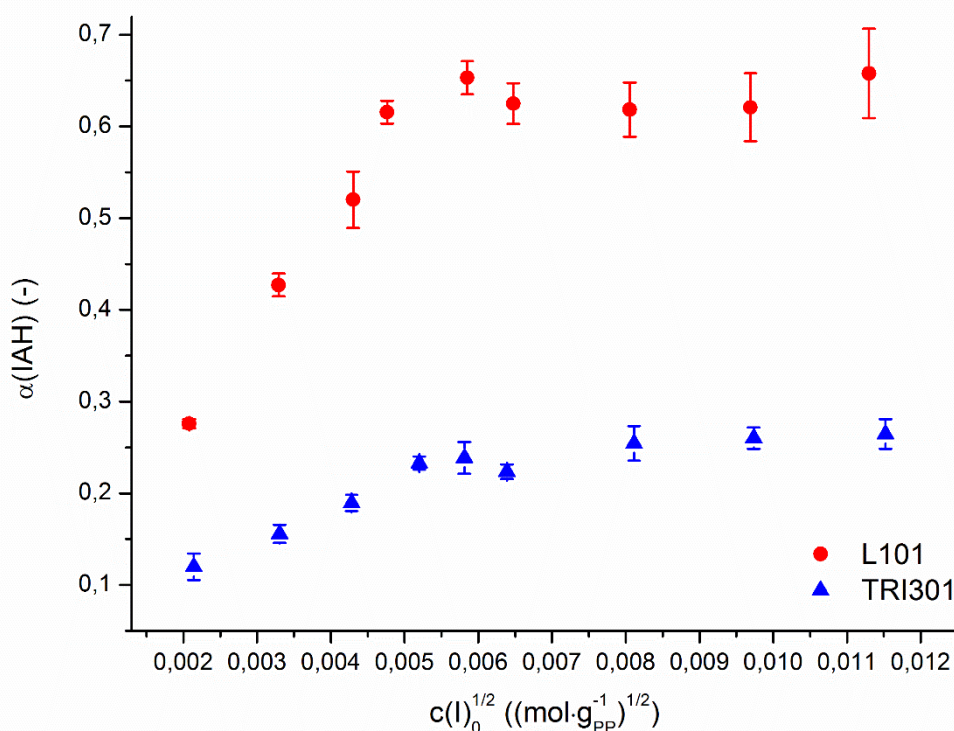
Závislost výtěžnosti roubování na koncentraci jednotlivých reaktantů byla sledována za současného porovnání účinnosti L101 a TRI301 při roubování MAH a IAH na PP. Vzorke sledující vliv koncentrace jednotlivých reaktantů na výtěžnost roubování PP pomocí MAH a IAH iniciované L101 a TRI301 byly připraveny podle metody popsané v kapitole 4.2.1.3. Reakční teplota byla zvolena tak, aby rychlost iniciace byla konstantní. Reakční teplota 195 °C byla pro L101 a 205 °C pro TRI301. Výtěžnost roubování byla posouzena na základě výsledků acido-bazických titrací roubovaných vzorku po odstranění nezreagovaných anhydridů.



Obr. 16: Vliv druhé odmocniny koncentrace peroxidů na konverzi MAH, $w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm\%}$; $T_{\text{L101}} = 195 \text{ °C}$; $T_{\text{TRI301}} = 205 \text{ °C}$

Obr. 16 a Obr. 17 znázorňují vztah mezi výtěžností roubování PP pomocí MAH a IAH na koncentraci iniciátoru. Koncentrace $c(\text{L101})_0$ a $c(\text{TRI301})_0$ ($\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{PP}}^{-1}$) byly použity pro porovnání jejich účinnosti při roubování PP pomocí MAH a IAH.

V případě roubování PP pomocí MAH (Obr. 16) bylo pozorováno, že konverze MAH rostla přibližně lineárně se zvyšující se $c(\text{L101})_0$ do dosažení maxima, při následném zvýšení $c(\text{L101})_0$ konverze MAH mírně poklesla. Maximální konverze MAH byla dosažena při $c(\text{L101})_0 = 3,9\text{--}4,1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}_{\text{PP}}^{-1}$. Konverze MAH rostla i se zvyšující se $c(\text{TRI301})_0$ do dosažení plata konverze MAH. Na základě experimentálních výsledků a literární rešerše je možné předpokládat, že případné zvýšení $c(\text{TRI301})_0$ nezpůsobí výrazný nárůst konverze MAH. Plató konverze nebo mírný pokles konverze bude pravděpodobně pozorován při $c(\text{TRI301})_0$ vyšších, než byly použity v této práci. Maximální konverze MAH bylo dosaženo při $c(\text{TRI301})_0 = 9,4 - 13,0\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}_{\text{PP}}^{-1}$.



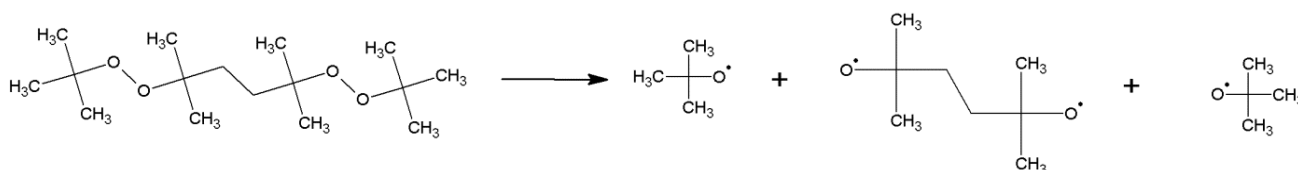
Obr. 17: Závislost konverze IAH na druhé odmocnině počáteční koncentrace L101 a TRI301, $w(\text{IAH})_0 = 0,5 \text{ hm}\%$; $T_{\text{L101}} = 195 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{TRI301}} = 205 \text{ }^\circ\text{C}$

Podobná závislost konverze monomeru na rostoucí $c(\text{iniciátor})_0$ byla pozorována i v případě roubování IAH (Obr. 17). Maximum konverze IAH bylo dosaženo při $c(\text{L101})_0 = 2,3\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1} \text{ PP}$. V porovnání s roubování MAH byla v případě iniciace TRI301 dosažena maximální konverze IAH při nižší koncentraci iniciátoru TRI301 ($c(\text{TRI301})_0 = 2,3\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}_{\text{PP}}^{-1}$). Se zvyšující se $c(\text{iniciátor})_0$ je generována vyšší koncentrace primárních radikálů iniciující vznik PP^* makroradikálů (Obr. 6 reakce b). Důsledkem zvýšení koncentrace PP^* je zvýšena pravděpodobnost roubování (Obr. 6 reakce c), ale rovněž β -štěpení (Obr. 6 reakce b-1). Lze předpokládat, že v důsledku vyššího rozsahu β -štěpení PP^* se sníží molekulová hmotnost maleovaného PP a zvýší MFR vzorků. V případě

L101 je možné se domnívat, že část *terc*-butoxy radikálů bude indukovat rozklad L101 při vysokých $c(L101)_0$ (Obr. 6 reakce a-2). Se zvyšující se $c(L101)_0$ roste pravděpodobnost, že primární *terc*-butoxy radikál bude deaktivován rekombinací s jiným radikálem (např. interakcí s PP^* , Obr. 6 reakce b-3).

Roubování závisí na reaktivitě monomeru k PP^* . Reaktivita monomeru je ovlivněna polaritou, stericím efektem a termodynamickým efektem. Výsledky (Obr. 16–Obr. 17) ukázaly, že konverze IAH byla nižší v porovnání s MAH. IAH má podobnou chemickou strukturu s MAH, IAH snadno homopolymeruje [64]. MAH homopolymeruje velmi obtížně za podmínek reaktivní extruze. Rozdílná reaktivita MAH a IAH je pravděpodobně hlavním důvodem rozdílné konverze MAH a IAH při modifikaci PP. Homopolymerace IAH probíhající simultánně s roubování snižuje výtěžnost roubování.

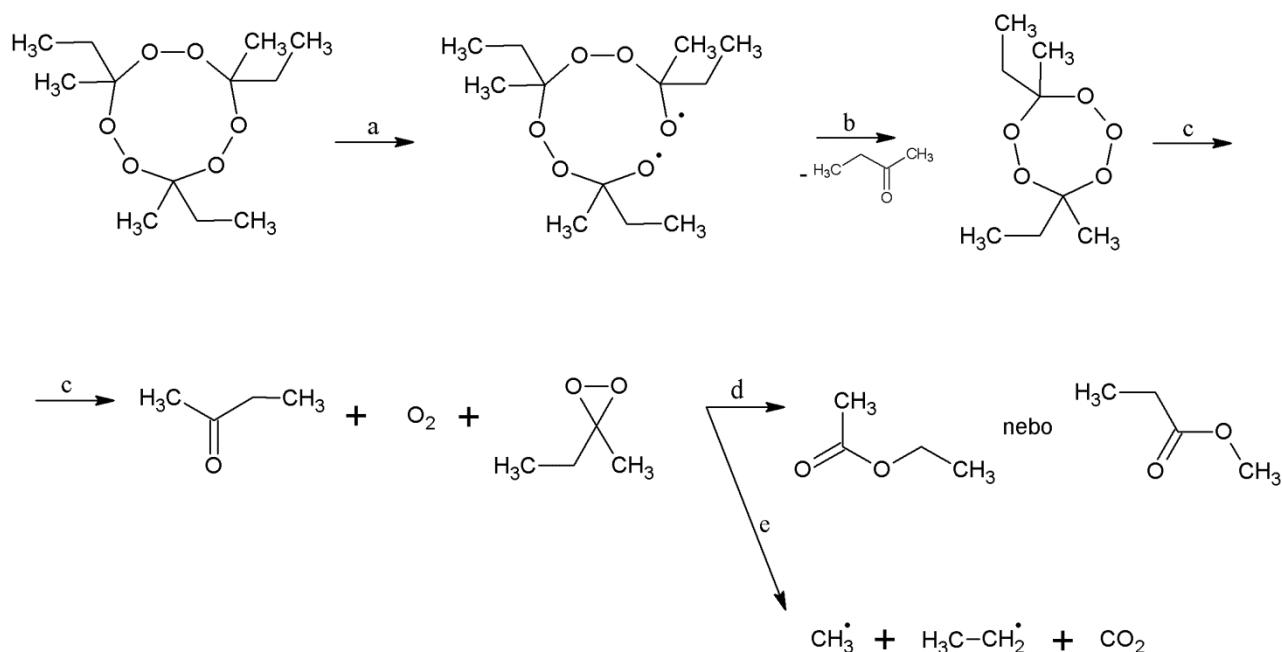
Výtěžnost roubování je výrazně závislá na struktuře peroxidu, $\tau_{1/2}$ peroxidu při reakční teplotě a koncentraci peroxidu. Vliv $\tau_{1/2}$ peroxidu byl eliminován pomocí reakčních teplot tak, aby rychlost iniciace byla konstantní. Pro posouzení vlivu struktury peroxidu na roubování PP pomocí anhydridů nenasycených kyselin byla použita shodná molární koncentrace peroxidů. Z Obr. 16 a Obr. 17 je patrné, že struktura peroxidů L101 a TRI301 výrazně ovlivňuje výtěžnost roubování PP pomocí MAH a IAH. TRI301 vykazoval nižší účinnost roubování v porovnání s L101 při daných experimentálních podmínkách. Rozdíl v účinnosti roubování L101 a TRI301 je pravděpodobně důsledkem rozdílné struktury peroxidů a reaktivity primárních radikálů odvozených z peroxidů. Dekompozicí L101 vznikají dva *terc*-butoxy radikály a alkyl radikál (viz Obr. 18). *Terc*-butoxy radikály snadno abstrahují vodík z PP.



Obr. 18: Vznik primárních radikálů rozpadem Luperoxu L101, v reakčním schématu není uveden vznik sekundárních radikálů

Termický rozklad TRI301 nebyl doposud publikován. TRI301 má podobnou strukturu s 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxacyclononanem, při jehož rozkladu je upřednostňován vznik methylových radikálů [65, 66]. Na Obr. 19 je znázorněn předpokládaný mechanismus rozkladu TRI301, který byl odvozen na základě podobnosti TRI301 a 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxacyclononanu.

Bylo předpokládáno, že rozklad TRI301 je iniciován homolytickým štěpením jedné z peroxidických vazeb (reakce a). Disociace druhé O-O vazby probíhá v následujícím kroku a dochází ke vzniku butanonu a 4,7-diethyl-4,7-dimethyl pentoxepanu (reakce b). Disociace O-O vazby a přilehlých C-O vazeb vede ke vzniku nestabilního sloučeniny, která se rozkládá za vzniku butanonu, O_2 a ethyl(methyl)dioxiran (reakce c). Ethyl(methyl)dioxiran může dojít k otevření kruhu a intramolekulárnímu přeuspořádání za vzniku ethylacetátu nebo methyl acetátu (reakce d). Ethyl(methyl)dioxiran se může rozložit za vzniku CO_2 , methyl a ethyl radikálu (reakce e).



Obr. 19: Předpokládaný mechanismus rozpadu TRI301

Methylový radikál abstrahuje vodík obtížně, přednostněji je adován na nenasycené sloučeniny. Rychlostní konstanta adice methyl radikálu na methyl akrylát byla stanovena na $3 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ při $60 \text{ }^\circ\text{C}$, což odpovídá $2 \cdot 3 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [30, 67]. Rychlostní konstanta abstrakce vodíku z isooktanu pomocí methylového radikálu byla stanovena na $1,2 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ při $160 \text{ }^\circ\text{C}$ [30, 67]. Ethyl radikál neabstrahuje vodík z PP, ethyl radikál je přednostněji adován na násobnou vazbu monomeru [24].

Z experimentálních výsledků je patrné, že výtěžnost roubování PP pomocí MAH a IAH je výrazně závislá na struktuře peroxidu. Při daných experimentálních podmínkách byla dosažena nižší výtěžnost roubování iniciované TRI301 v porovnání s L101. Pravděpodobnou příčinou rozdílné výtěžnosti roubování byl přisouzen rozdílnému mechanismu rozpadu L101 a TRI301 a rozdílné reaktivitě vzniklých radikálů projevující se v různé schopnosti abstrahovat vodík generovanými primárními radikály.

5.2.2. Porovnání teoreticky a experimentálně stanovené rychlosti roubování R_g

Rychlost roubování R_g je obecně definována jako rychlost úbytku monomeru (viz kapitola 5.1.3). V následující části bude experimentálně stanovena R_g a následně porovnána s oblastí hodnot R_g stanovených na základě rychlostních parametrů aplikovaných při matematické simulaci roubování.

Matematická simulace umožňuje predikovat strukturu polymerního řetězce. Zhu et al. [54] a Giudici et al. [69] matematicky simulovali roubování MAH na PP. Výsledky simulace byly uspokojivé při porovnání s experimentálními daty. Tab. 10 shrnuje důležité hodnoty rychlostních konstant použité při simulaci roubování MAH.

Tab. 10: Důležité rychlostní konstanty použité při matematické simulaci roubování MAH na PP

Parametr	Giudici [69]	Giudici [69]	Zhu [54]	Jednotka
Reakční teplota	185	230	190	°C
Peroxid	DCP	DTBPH	DCP	
k_d	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	s^{-1}
k_g	$2,73 \cdot 10^4$	$2,99 \cdot 10^4$	$1,09 \cdot 10^4$	$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
k_t	$1,99 \cdot 10^8$	$2,56 \cdot 10^9$	$1,99 \cdot 10^8$	$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

Aktivační energie (E_A) a předexponenciální faktor (A) pro roubování a terminaci (Tab. 11) byly stanoveny z rychlostních konstant pomocí Arrheniovy rovnice (7) (uvedené v kapitole 2.1.3.5).

Tab. 11: Aktivační energie a předexponenciální faktor pro roubování a terminaci

Reakce	E_A ($J \cdot mol^{-1}$)	A (s^{-1})
roubování	$3,9 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^4$
terminace	$1,09 \cdot 10^5$	$5,05 \cdot 10^{20}$

Rychlostní konstanty roubování a terminace při 195 °C a 205 °C byly vypočítány pomocí Arrheniovy rovnice (7) (uvedené v kapitole 2.1.3.5).

Tab. 12: Rychlostní konstanty rozpadu peroxidů, roubování a terminace při 195 °C a 205 °C

	Teplota		Jednotka
	195 °C	205 °C	
$k_d(L101)$	0,037	0,086	s^{-1}
$k_d(TRI301)$	0,017	0,039	s^{-1}
k_g	$2,79 \cdot 10^4$	$2,85 \cdot 10^4$	$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
k_t	$3,66 \cdot 10^8$	$6,57 \cdot 10^8$	$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

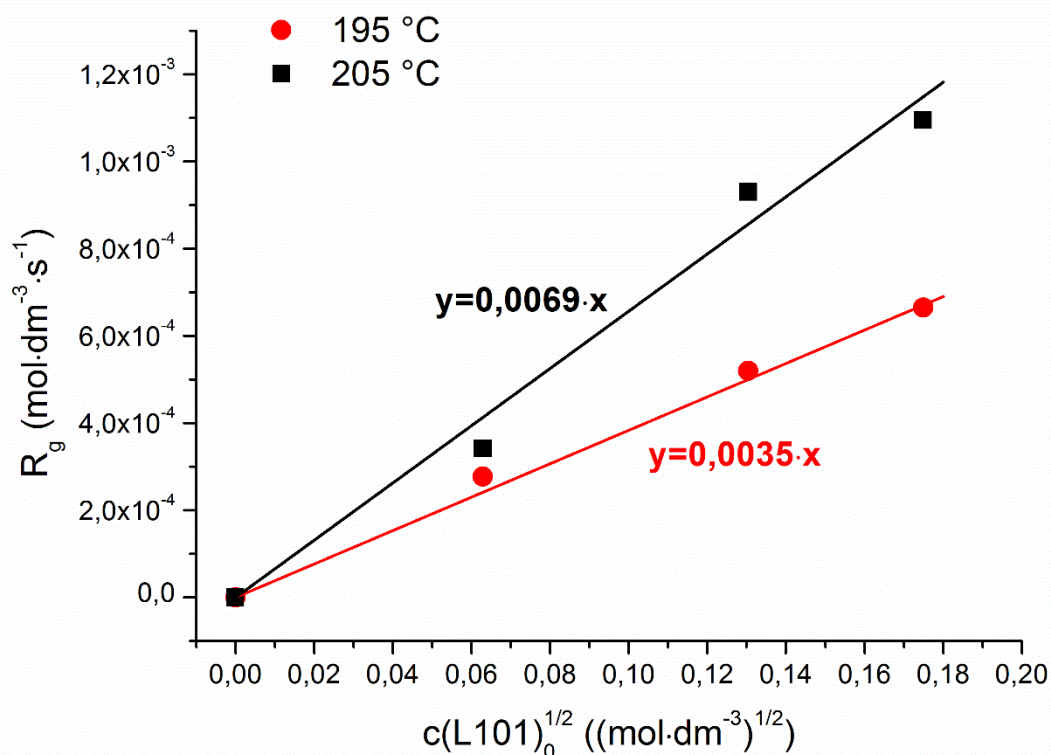
Rychlost roubování definovaná jako rychlost úbytku monomeru byla odvozena v kapitole 5.1.3. Rychlost roubování R_g (definovaná vztahem (40)) je závislá na druhé odmocnině koncentrace iniciátoru a koncentraci MAH. Koncentrace stabilizátoru neovlivnila R_g , jak bylo zjištěno v předchozí části práce. Na základě přepočítaných rychlostních konstant používaných pro simulaci bylo možné vypočítat teoretickou oblast hodnot R_g v závislosti na parametru z (parametr z je definován $z = \frac{[PM \cdot]}{[P \cdot]}$, viz kapitola 5.1.3). Přesná hodnota parametru z nebyla v dostupné literatuře publikována. Hraniční hodnoty R_g (stanovené v závislosti na hodnotě z) stanovené dle vztahu (40) pro L101 a TRI301 při 195 °C a 205 °C jsou uvedeny v Tab. 13 a Tab. 14. Následně byla oblast teoretických hodnot R_g porovnána s experimentálně stanovenými R_g .

Tab. 13: Teoreticky vymezená oblast R_g pro různé koncentrace L101 při 195 °C a 205 °C; $c(\text{MAH})_0 = 0,047 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

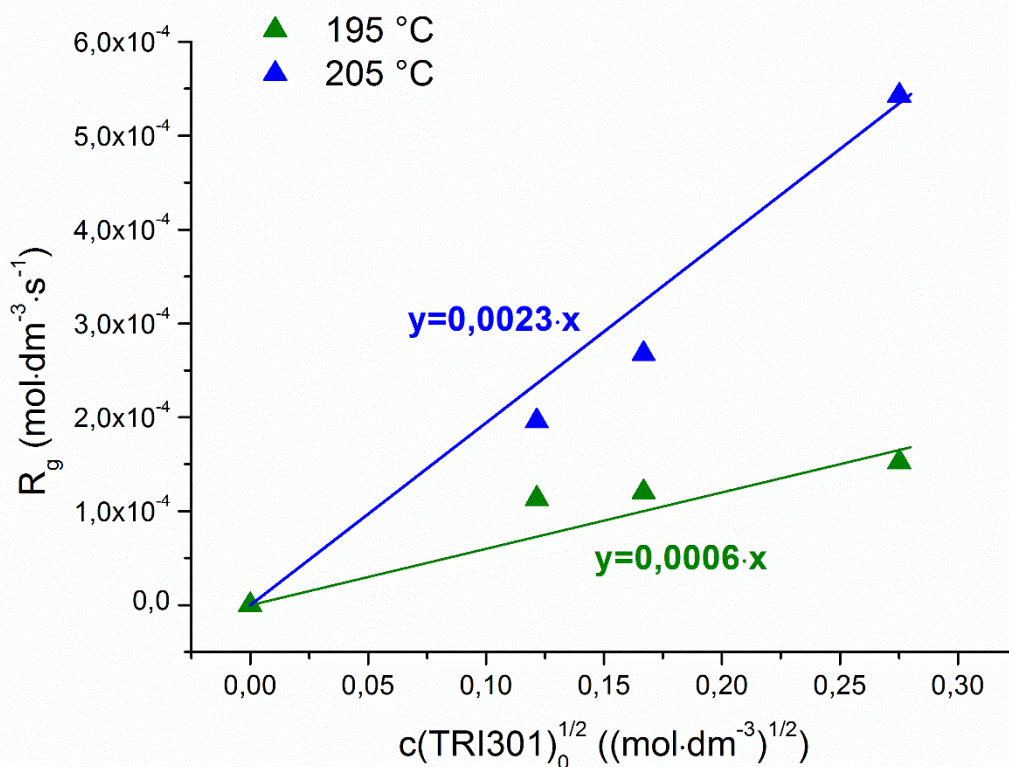
	195°C		205°C	
	$R_g \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$		$R_g \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$	
$c(\text{L101})_0$ ($\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1} \text{ PP}$)	$z = 0$	$z = 1$	$z = 0$	$z = 1$
0,4	$1,18\cdot 10^{-3}$	$0,59\cdot 10^{-3}$	$1,36\cdot 10^{-3}$	$0,68\cdot 10^{-3}$
1,8	$2,42\cdot 10^{-3}$	$1,21\cdot 10^{-3}$	$2,82\cdot 10^{-3}$	$1,41\cdot 10^{-3}$
3,4	$3,26\cdot 10^{-3}$	$1,63\cdot 10^{-3}$	$3,79\cdot 10^{-3}$	$1,89\cdot 10^{-3}$

Tab. 14: Teoreticky vymezená oblast R_g pro různé koncentrace TRI301 při 195 °C a 205 °C, $c(\text{MAH})_0 = 0,047 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

	195°C		205°C	
	$R_g \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$		$R_g \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$	
$c(\text{TRI301})_0$ ($\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1} \text{ PP}$)	$z = 0$	$z = 1$	$z = 0$	$z = 1$
1,8	$1,61\cdot 10^{-3}$	$0,80\cdot 10^{-3}$	$1,86\cdot 10^{-3}$	$0,93\cdot 10^{-3}$
3,4	$2,21\cdot 10^{-3}$	$1,10\cdot 10^{-3}$	$2,55\cdot 10^{-3}$	$1,28\cdot 10^{-3}$
8,4	$3,64\cdot 10^{-3}$	$1,82\cdot 10^{-3}$	$4,21\cdot 10^{-3}$	$2,10\cdot 10^{-3}$



Obr. 20: Experimentálně stanovené R_g pro různé $c(\text{L101})_0$ při 195 °C a 205 °C



Obr. 21: Závislost experimentálně stanovené R_g na $c(\text{TRI301})_0$ při 195 °C a 205 °C

Vztah mezi odmocninou $c(\text{L101})_0$ (příp. $c(\text{TRI301})_0$) a R_g vykazuje lineární závislost (viz Obr. 20 a Obr. 21). Rychlost roubování R_g rostla se zvyšující se koncentrací iniciátoru bez ohledu na jeho strukturu, což bylo v souladu se vztahem (40). Rychlost adice MAH na PP^{*} rostla s koncentrací PP^{*} makroradikálů. Při zvýšení reakční teploty probíhalo roubování větší rychlostí.

Směrnice závislosti R_g vs. $c(\text{L101})_0^{1/2}$ (příp. $c(\text{TRI301})_0^{1/2}$) představuje kombinaci rychlostních konstant (viz rovnice (40)), a konstantní $c(\text{MAH})_0$ ($c(\text{MAH})_0 = 0,047 \text{ mol·dm}^{-3}$). Na základě hodnot k_d peroxidů (uvedené v Tab. 12) a směrnice závislosti R_g vs. $c(\text{L101})_0^{1/2}$ (příp. $c(\text{TRI301})_0^{1/2}$) byl stanoven $\frac{k_g}{\sqrt{k_t}}$ v závislosti na parametru z (parametr z je definován

jako $z = \frac{[PM^\bullet]}{[P^\bullet]}$) pro L101 a TRI301 při 195 °C a 205 °C. Jednotlivé hodnoty $\frac{k_g}{\sqrt{k_t}}$ jsou

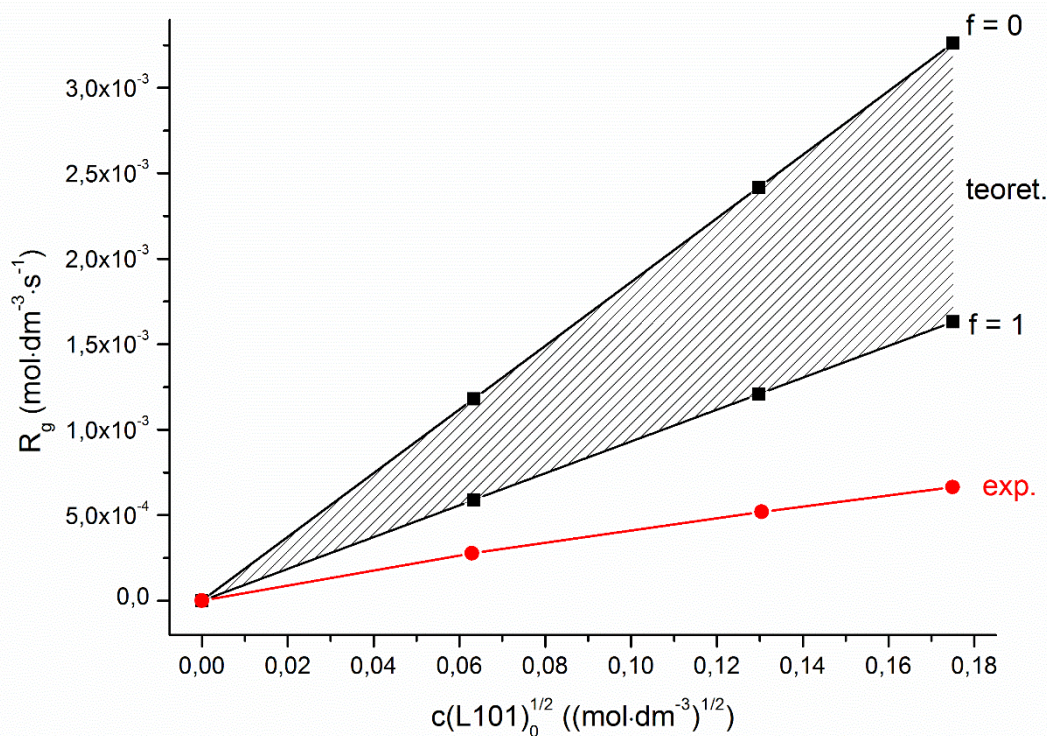
uvedeny v Tab. 15. Rychlost roubování iniciované L101 je přibližně dvakrát větší než reakce iniciovaná TRI301 při 205 °C. Cha a White určili poměr rychlostních konstant pro roubování MAH na PP iniciované pomocí L101(DTBPH) a DTBHY. Zjistili, že $\frac{k_g}{1+z} \cdot \sqrt{\frac{1}{k_t}}$ je pro L101 rovno $0,011 (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$ a pro DTBHY rovno $0,061 (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$. Hodnota $\frac{k_g}{1+z} \cdot \sqrt{\frac{1}{k_t}}$ je značně závislá na rychlosti rozkladu peroxidu a na rozsahu vedlejších reakcí.

Reakční teplota ovlivňuje rychlost rozpadu peroxidu a pravděpodobnost vedlejších reakcí.

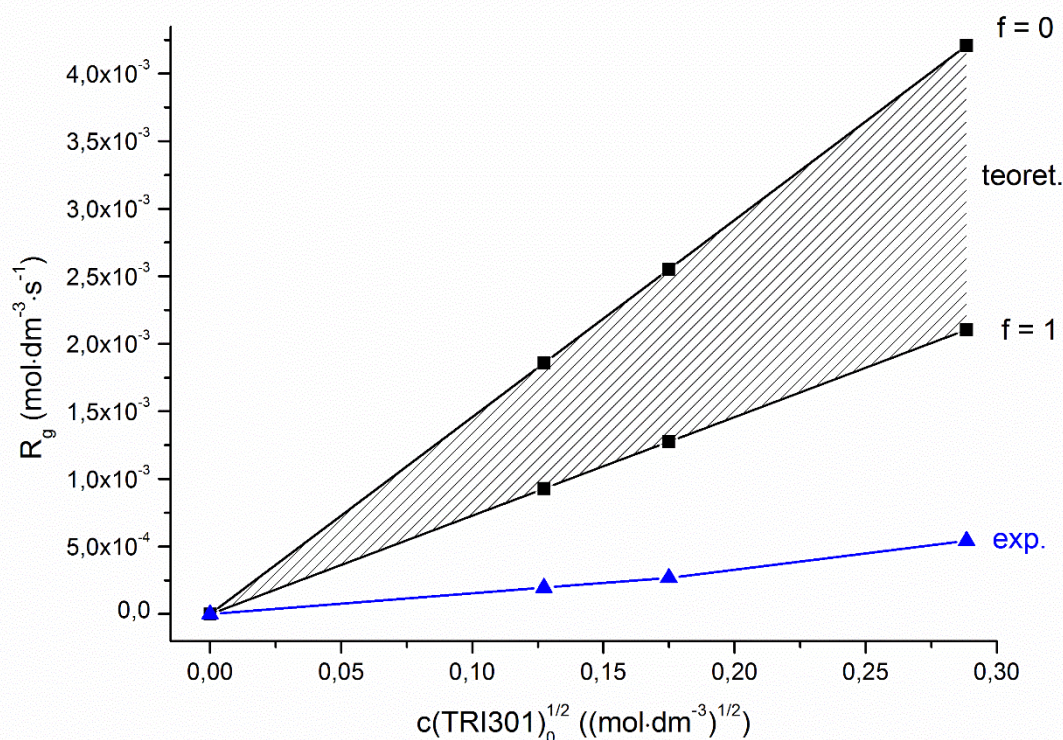
Tab. 15: Experimentální hodnoty $k_g \cdot k_t^{-1/2}$ v závislosti na reakční teplotě a peroxidu

Teplota	L101	TRI301
195 °C	$0,136 < \frac{k_g}{\sqrt{k_t}} < 0,274$ $(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$	$0,035 < \frac{k_g}{\sqrt{k_t}} < 0,069$ $(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$
205 °C	$0,177 < \frac{k_g}{\sqrt{k_t}} < 0,354$ $(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$	$0,088 < \frac{k_g}{\sqrt{k_t}} < 0,175$ $(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$

Obr. 22 a Obr. 23 porovnávají experimentálně stanovenou a teoreticky vymezenou oblast hodnot R_g v závislosti na parametru z .



Obr. 22: Porovnání experimentálně stanovenou R_g (červená) s teoreticky stanovenou oblastí hodnot R_g v závislosti na parametru f při teplotě 195 °C při iniciaci L101



Obr. 23: Porovnání experimentálně stanovené R_g (modrá) s teoreticky stanovenou oblastí hodnot R_g v závislosti na parametru z při teplotě 205 °C při iniciaci TRI301

Experimentálně stanovená R_g i teoreticky vymezená oblast hodnot R_g rostla se zvyšující se $(c(\text{L101})_0)^{1/2}$ (resp. $(c(\text{TRI301})_0)^{1/2}$). V porovnání s matematicky stanovenou oblastí hodnot R_g byla experimentální R_g výrazně nižší. Rozdíl mezi experimentální a teoretickou hodnotou lze přisoudit několika parametrům: účinnosti peroxidu, viskozitě reakčního systému, kinetickým parametrům a homogenitě reakčního systému.

Při teoretickém stanovení R_g bylo předpokládáno, že účinnost peroxidu při roubování je rovna 1. Primární radikály generované dekompozicí peroxidu abstrahují vodík z terciálního uhlíku na PP a vytvářejí PP^* makroradikál. Účinnost peroxidu snižují nežádoucí reakce, např. interakce s monomerem (Obr. 6 *reakce 1-d*), molekulou peroxidu (tzv. indukovaný rozpad peroxidu, *reakce a-2*), s nečistotou, primárním antioxidantem (*reakce a-3*) či jiným radikálem. Rychlost roubování je ovlivněna i rozsahem souběžně probíhajících vedlejších reakcí, převážně β -štěpení PP.

Rychlost roubování je ovlivněna viskozitou reakčního systému. Při vysokých viskozitách bude rychlost roubování omezena, difúze bude kontrolovat rychlost adice monomeru na PP^* makroradikál. Rychlost roubování bude klesat se zvyšující se viskozitou reakční směsi.

Teoretická oblast R_g byla vypočítána na základě přepočítaných kinetických parametrů používaných pro matematickou simulaci, které byly získány pomocí fitování modelových výsledků a experimentálních dat z literatury [69]. Reakční podmínky roubování v této práci se mohly odlišovat od podmínek přípravy vzorků, ze kterých byly kinetické parametry odvozeny.

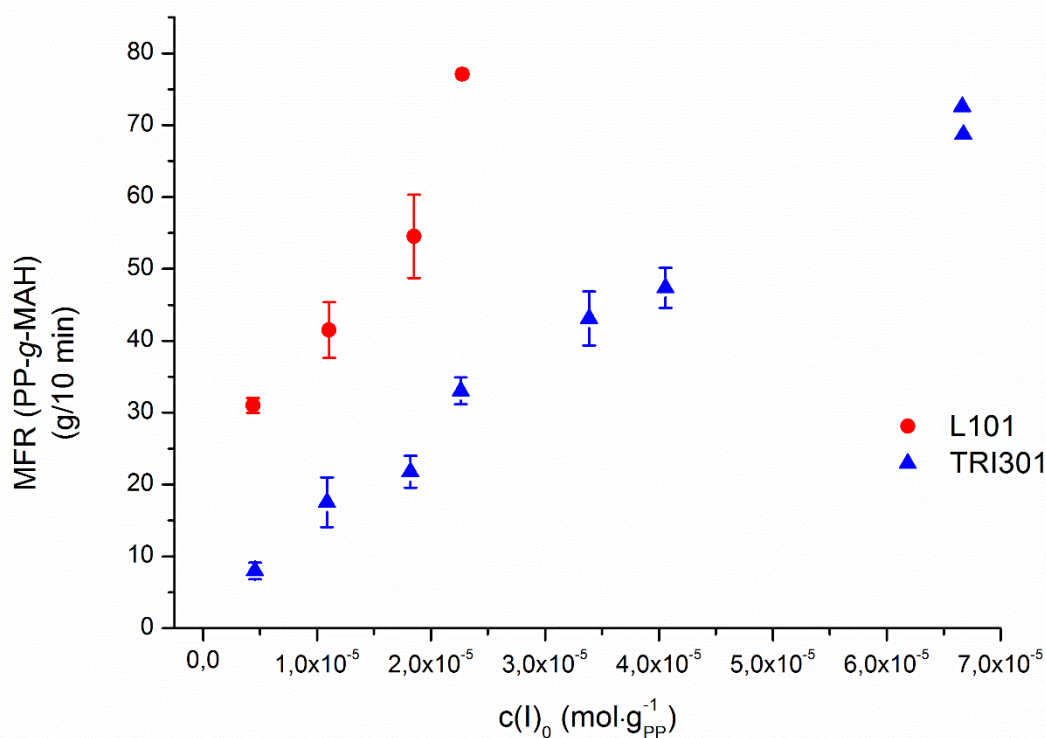
Bylo předpokládáno, že reakce probíhá homogenně. MAH, peroxid a odvozené radikály se úplně a homogenně rozmísí v tavenině PP. Je dobře známo, že MAH je velmi málo rozpustný

v tavenině PP (přibližně 0,35 hm% [70, 71]). Je pravděpodobné, že oddělená fáze MAH je v kontaktu s taveninou PP, ve které je omezené množství MAH rozpuštěno. Roubování PP probíhá homogenně, pokud koncentrace peroxidu je nízká, jak bylo prokázáno v [71].

Experimentálně stanovené hodnoty R_g kopírovaly trend matematicky simulovaných hodnot R_g , hodnoty rostly se zvyšující se koncentrací iniciátoru. Matematicky stanovená oblast hodnot R_g byla vyšší v porovnání s experimentálními hodnotami. Rychlost R_g rostla s reakční teplotou, což odpovídalo Arrheniovu zákonu (dle rovnice (7) uvedené v části 2.1.3.5).

5.2.3. Vliv koncentrace a struktury peroxidu na β -štěpení

Roubování je souběžně doprovázeno nežádoucím β -štěpení PP, které se projeví poklesem molekulové hmotnosti. Vliv struktury peroxidu na rozsah β -štěpení PP byl posouzen na základě výsledků MFR a reologického chování připravených vzorků PP-g-MAH. Lze očekávat, že rozsah β -štěpení PP poroste se zvyšující se koncentrací L101, resp. TRI301.

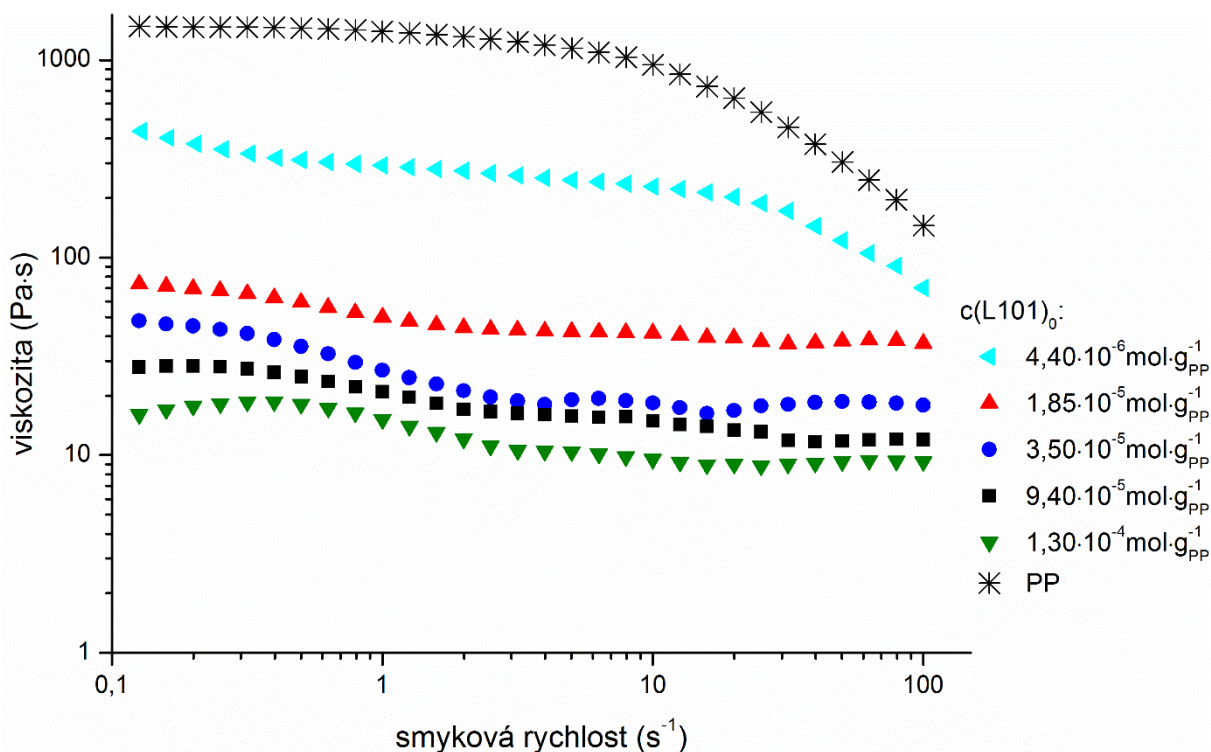


Obr. 24: Vliv koncentrace iniciátoru na MFR PP-g-MAH

Obr. 24 znázorňuje vztah mezi hodnotami MFR a $c(\text{iniciátor})_0$. Hodnoty MFR rostly se zvyšující se $c(\text{iniciátor})_0$ bez ohledu na strukturu peroxidu. Koncentrace primárních radikálů RO^\bullet roste s $c(\text{iniciátor})_0$, čímž dochází k zvýšení koncentrace PP^\bullet . Důsledkem vyšší PP^\bullet koncentrace je nejen zvýšení konverze MAH, ale i β -štěpení PP, které se projeví vyšší hodnotou MFR. Na základě výsledků lze očekávat, že hodnota MFR poroste s případným zvýšením koncentrace peroxidu.

Výrazně vyšší hodnoty MFR byly pozorovány u vzorků PP-g-MAH iniciované L101 v porovnání s TRI301. Rozdíl hodnot MFR mezi L101 a TRI301 lze přisoudit rozdílné struktuře peroxidů a reaktivitě odvozených primárních radikálů. *Terc*-butoxy radikály

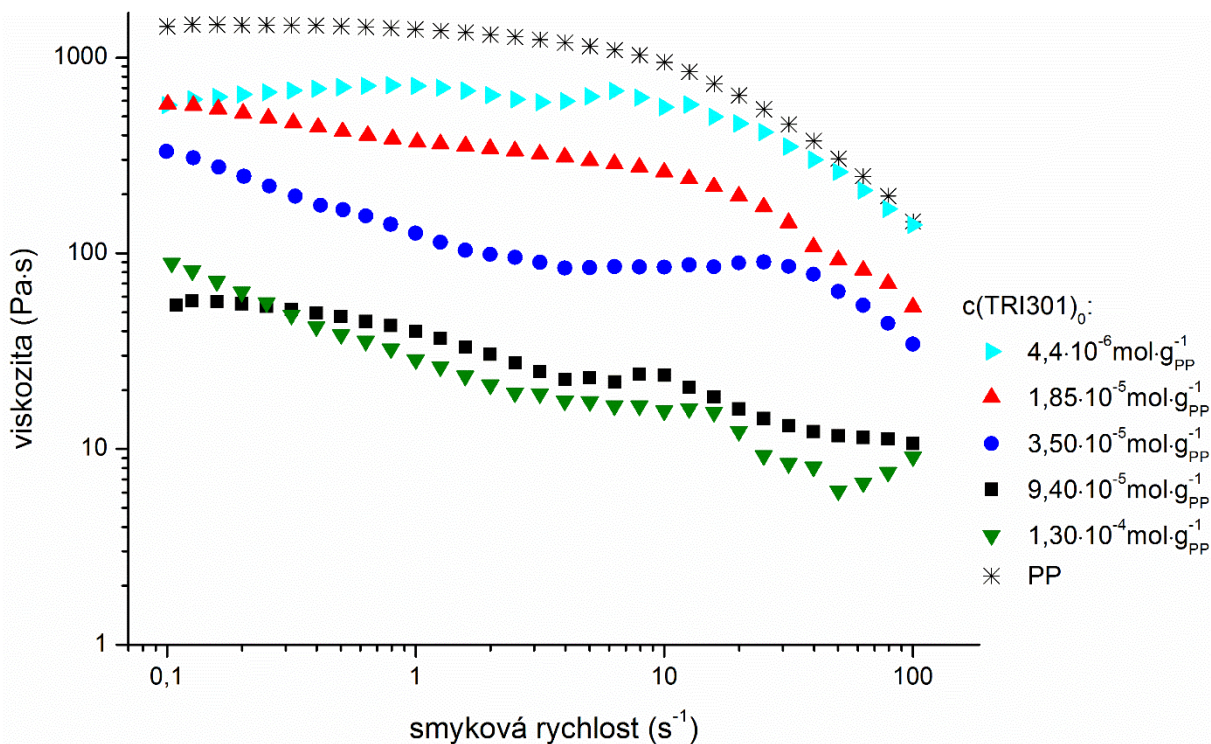
generované z L101 efektivněji abstrahují vodík z PP v porovnání s primárními radikály generované z TRI301.



Obr. 25: Závislost dynamické viskozity PP-g-MAH na smykové rychlosti pro různé $c(L101)_0$ při $w(MAH)_0 = 0,5 \text{ hm\%}$

Obr. 25 a Obr. 26 znázorňují tokové křivky, a to závislost dynamické viskozity PP-g-MAH na smykové rychlosti. V případě L101 (Obr. 25) byl pozorován výrazný pokles dynamické viskozity PP-g-MAH při nízkých smykových rychlostech. Dynamická viskozita poklesla přibližně na třetinu vstupního PP Mosten GB218 při srovnání s $c(L101)_0 = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}_{\text{PP}}^{-1}$. Dynamická viskozita PP-g-MAH mírně klesala se zvyšující se $c(L101)_0$ v rozmezí $c(L101)_0 = 1,85-13,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}_{\text{PP}}^{-1}$. Pokles dynamické viskozity je způsoben poklesem molekulové hmotnosti PP-g-MAH při β -štěpení.

Dlouhé polymerní řetězce jsou zapleteny, které důsledkem vysokých rychlostí deformace se rozplétají a dochází k poklesu viskozity. Vlivem β -štěpení klesla molekulová hmotnost PP-g-MAH oproti původnímu polymeru. Kratší řetězce se snáze orientují ve směru smykového. Pseudoplastické chování taveniny PP-g-MAH s nízkou koncentrací L101 bylo posunuto do vyšších smykových rychlostí důsledkem nižší molekulové hmotnosti a nižší pravděpodobnosti zapletenin. Pro roubované vzorky s vysokou koncentrací L101 byla dynamická viskozita závislá na smykové rychlosti, Newtonská zóna se posunula k nižším smykovým rychlostem. [72]



Obr. 26: Vztah mezi dynamickou viskozitou PP-g-MAH a smykovou rychlostí pro různé $c(\text{TRI301})_0$; $w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm}\%$

V případě TRI301 (Obr. 26) dynamická viskozita PP-g-MAH poklesla přibližně o polovinu v porovnání se vstupním PP Mosten GB218 při $c(\text{TRI301})_0 = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ PP}$. Dynamická viskozita PP-g-MAH klesala výrazněji s $c(\text{L101})_0$ v porovnání s $c(\text{TRI301})_0$. Pozorovaný rozdíl byl důsledkem rozdílného mechanismu dekompozice peroxidů a rozdílné reaktivity generovaných primárních radikálů.

Křivky závislosti dynamické viskozity PP-g-MAH iniciované TRI301 na smykové rychlosti (Obr. 26) vykazovaly odlišné chování v porovnání s předchozími výsledky. TRI301 je dodáván výrobcem jako 41% roztok v parafínovém oleji pro lepší distribuci iniciátoru v polymerní tavenině. Se zvyšující se $c(\text{TRI301})_0$ roste i podíl parafínového oleje přidaného do systému, který navíc může zastupovat funkci plastifikátoru. Obecně platí, že plastifikátory výrazně snižují viskozitu taveniny a ovlivňují reologické vlastnosti. Plastifikátory mají pseudoplastické chování, jejich viskozita klesá se zvyšující se smykovým zatížením. Tokové křivky vykazují náhodné difrakce od klesajícího charakteru pseudoplastických kapalin, což bylo nejspíše způsobeno rozdílným charakterem blíže nespecifikovaného pseudoplastického chování parafínového oleje.

Experimentální výsledky ukázaly, že rozsah β -štěpení PP roste se zvyšující se jak $c(\text{L101})_0$, tak i $c(\text{TRI301})_0$, jak bylo očekáváno. Na základě výsledků je možné konstatovat, že struktura peroxidového iniciátoru výrazně ovlivnila rovněž i rozsah nežádoucího β -štěpení. β -štěpení PP bylo pozorováno výrazněji u L101 v porovnání s TRI301. Rozdíl v β -štěpení PP byl pravděpodobně důsledkem rozdílné abstrakční schopnosti generovaných primárních radikálů.

5.3. Vliv složení monomerů na účinnost roubování PP

Výtěžnost modifikace PP lze zvýšit přidavkem komonomeru (viz kapitola 2.2.2). V publikacích je nejčastěji používán styren za účelem zvýšení konverze roubování. Z důvodu toxicity styrenu jsou hledány jiné alternativy ovlivňující výtěžnost roubování. Jahani et al. [73] použili binární směs monomerů (ethylakrylát a kyselina akrylová) při modifikaci PE. PP byl modifikován binární směsí MMA a n-butylakrylátu, kdy bylo provedeno „in situ“ roubování a mísení s kopolymerem methyl-methakrylát-co-n-butyl-akrylát [74].

V dostupných literárních zdrojích nebyla doposud nalezena možnost modifikace PP pomocí kombinace monomerů maleinanhydridu (MAH) a anhydridu kyseliny itakonové (IAH). Bylo předpokládáno, že účinnost modifikace PP pomocí MAH by mohla být zvýšena přidavkem IAH jako komonomeru, kdy by probíhala kopolymerace MAH a IAH. Pro posouzení možnosti kombinace MAH a IAH bylo nejprve nutné posoudit pravděpodobnost kopolymerace mezi MAH a IAH s využitím modelových polymerací v homogenní fázi. Následně byl sledován vliv kombinace MAH a IAH na výtěžnost roubování PP.

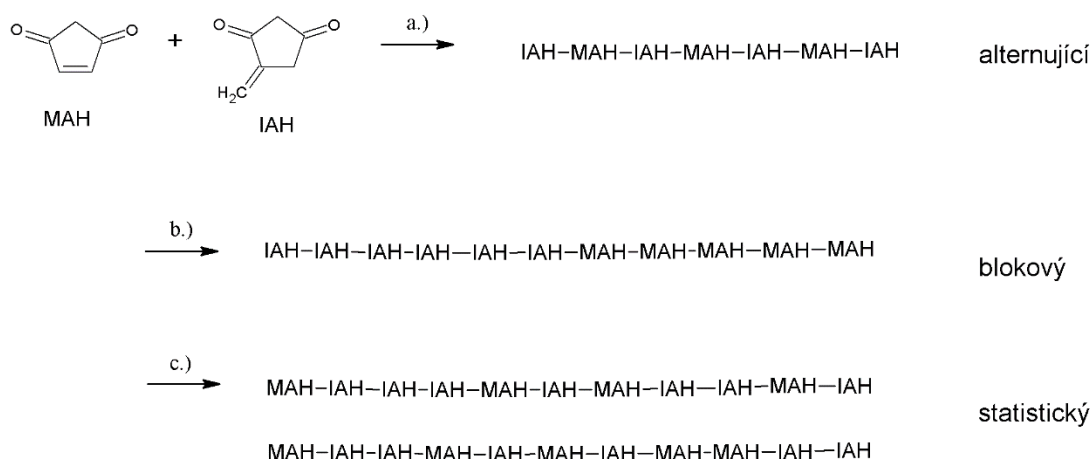
Maleinanhydrid je schopen homopolymerovat pouze při vysoké koncentraci primárních radikálů [75]. IAH homopolymeruje bez obtíží v porovnání s MAH. MAH a IAH snadno kopolymerují s většinou vinylovou komonomerů. Kopolymerační parametry (r) MAH, IAH a vybraných komonomerů jsou uvedeny v Tab. 16.

Tab. 16: Kopolymerační parametry MAH, IAH a vybraných komonomerů [10, 11]

Komonomer	MAH		IAH	
	r_1	r_2	r_1	r_2
Methyl methakrylát	-0,163 – 0,08	0,46 – 6,36	1,17	0,16
Styren	0 – 0,05	0 – 0,097	0,41	0,000
Vinyl-acetát	-0,058	0,019	1,57	-0,02
2-chloroethyl-akrylát	0,027	7,15	2,46	-0,02
Akrylonitril	0	6	4,83	0,03

Na základě kopolymeračních parametrů MAH, IAH a ST a možnosti IAH a ST homopolymerovat lze předpokládat, že by mohlo dojít ke kopolymeraci MAH a IAH. Předpokládalo se, že kopolymerace MAH a IAH by mohla mít podobný průběh jako kopolymerace MAH s jinými monomery.

Struktura MAH a IAH určuje, že kopolymerací vznikne převážně lineární kopolymer. Je pravděpodobné, že kopolymerací MAH a IAH by mohlo dojít k vytvoření kopolymeru s alternující strukturou, kdy MAH a IAH se pravidelně střídají. Převážně alternující charakter mají kopolymery vznikající z dvojice monomerů, kdy jeden z kopolymeračních parametrů je nulový. Je ale také možné, že by mohlo dojít k vytvoření statistického kopolymeru, monomery by byly nahodile zabudovány v řetězci kopolymeru. Hodnoty kopolymeračních parametrů při statistické kopolymeraci se pohybují mezi 0 a 1. Blokovaný kopolymer s dlouhými sekvencemi (Obr. 27 b) by se vytvořil, pokud by jeden kopolymerační parametr byl $r_1 < 1$ a druhý parametr $r_2 > 1$.



Obr. 27: Pravděpodobné struktury kopolymeru P(MAH-IAH)

Bylo předpokládáno, že MAH nebude vytvářet dlouhé sekvence na základě neochoty MAH homopolymerovat. Případnou kopolymerací MAH s IAH by se mohl vytvořit statistický kopolymer (Obr. 27 c), kdy MAH nebude pravděpodobně vytvářet dlouhé sekvence v kopolymeru. Bylo usuzováno, že v případném kopolymeru se budou nahodile střídat delší sekvence IAH a krátké sekvence MAH, sekvence MAH bude obsahovat jen maximálně dvě jednotky MAH. Počet jednotek IAH monomeru v IAH sekvencích bude nahodilý. Vznik kopolymeru s blokovou strukturou (Obr. 27 b) je málo pravděpodobný z důvodu neochoty MAH homopolymerovat.

Byla sledována pravděpodobnost kopolymerace MAH s IAH, která byla posouzena na základě porovnání výsledků modelových (ko)polymerací v homogenní fázi. Roztokovou polymerací byly připraveny referenční polymery, které byly analyzovány pomocí FTIR, DSC, WAXS.

5.3.1. Roztoková homopolymerace MAH, IAH a kopolymerace MAH-IAH

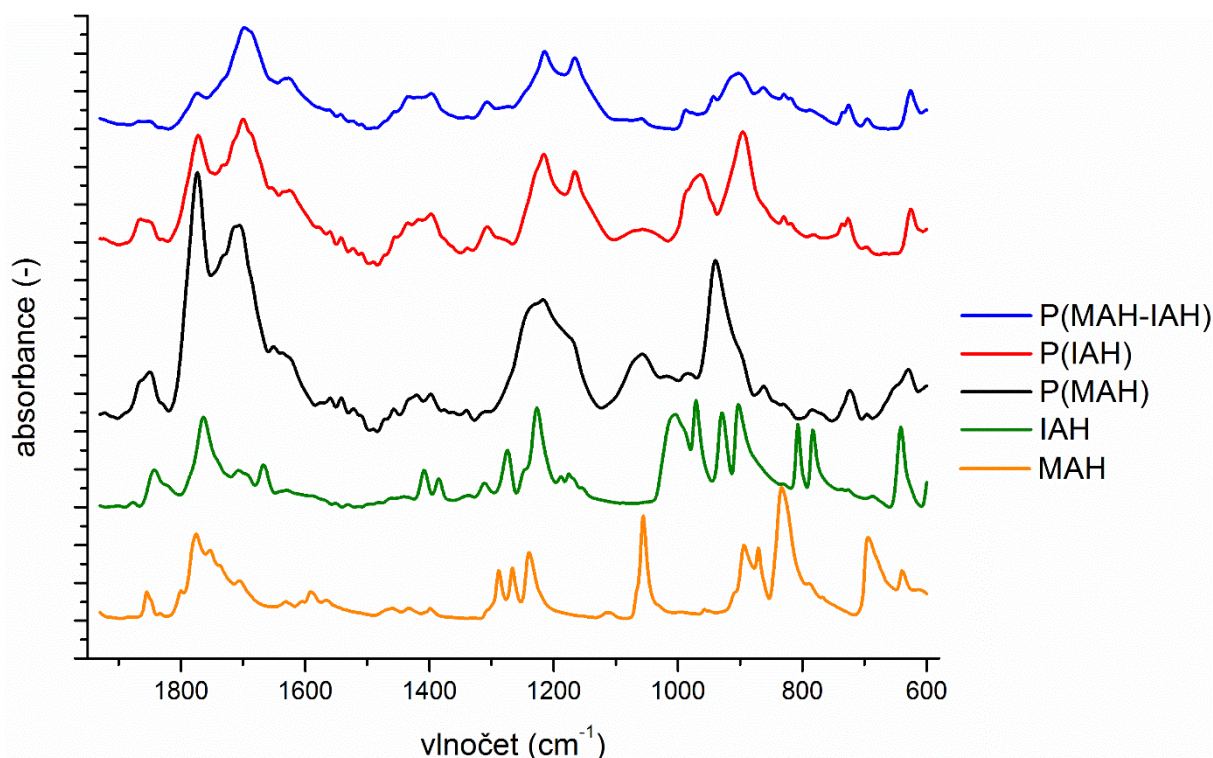
Referenční homopolymer MAH, IAH a polymer P(MAH-IAH) byl připraven roztokovou polymerací dle postupu popsaného v části 4.2.2. Pravděpodobnost kopolymerace MAH+IAH a struktura případného kopolymeru byla posouzena na základě detailní analýzy připravených referenčních polymerů pomocí FTIR spektroskopie, DSC a WAXS.

Tab. 17 shrnuje složení reakční směsi a výtěžnosti jednotlivých reakcí. Nejnižší výtěžnost polymerace byla u P(MAH), naopak nejvyšší u P(IAH) při daných experimentálních podmínkách. Nízká výtěžnost P(MAH) (přibližně 34 %) byla pravděpodobně důsledkem sterického bránění C=C vazby. Lang et al. [75, 76] dosáhli konverze přibližně 34 % při 5 hm% dibenzoylperoxidu v etyl-acetátu při 70 °C. Vyšší výtěžnost homopolymerace IAH byla nejspíše důsledkem odlišného uspořádání okolí C=C vazby v IAH oproti MAH. Výtěžnost kopolymerace MAH-IAH byla mezi 40–49 %.

Tab. 17: Složení reakční směsi pro roztokové polymerace a výtěžnost jednotlivých polymerací (80 °C; rozpouštědlo - etyl acetát)

Vzorek	Molární poměr MAH/IAH	[AIBN] (mol %)	Konverze (%)
P(MAH)	100/0	4,0	34,7
	100/0	4,0	32,6
P(IAH)	0/100	4,0	77,0
	0/100	4,0	75,6
P(MAH-IAH)	50/50	4,0	40,4
	50/50	4,0	49,3

Kvalitativní důkaz pravděpodobné kopolymerace MAH s IAH by mohla poskytnout analýza modelových (ko)polymerů pomocí FTIR spektroskopie. Pokles intenzity absorpce, příp. vymizení charakteristických vibrací pro C=C vazby by měl dokázat, že proběhla homopolymerace. Případný posun vlnočtů by charakterizoval kopolymeraci MAH s IAH.



Obr. 28: ATR-FTIR spektrum monomerů MAH, IAH a produktů roztokové polymerace P(MAH), P(IAH) a P(MAH-IAH) při 80 °C

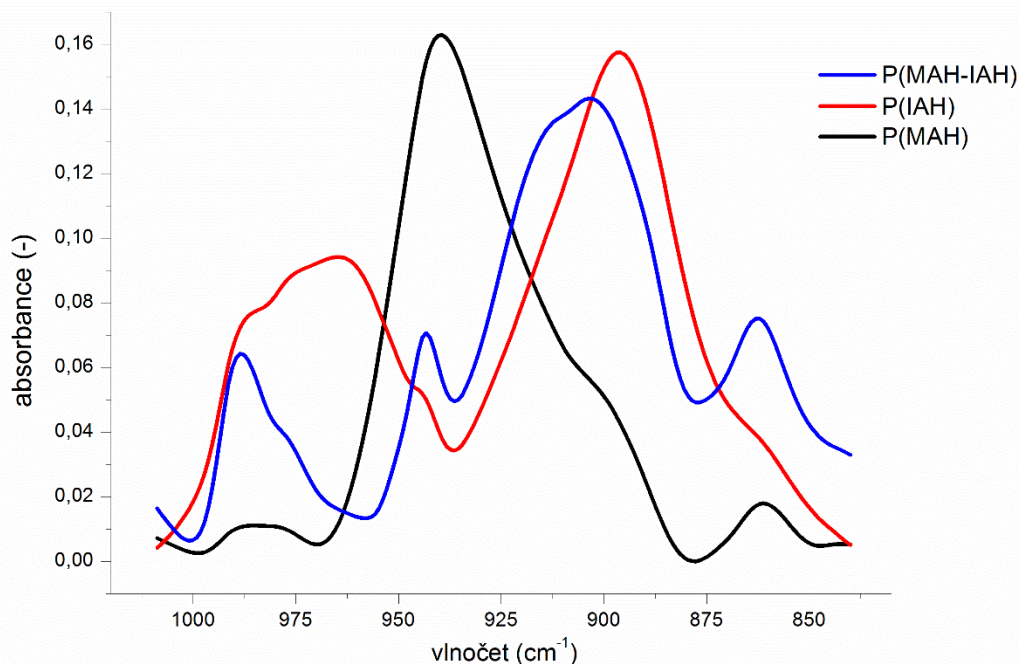
FTIR spektra IAH, MAH a produktů roztokové polymerace jsou znázorněna na Obr. 28. V FTIR spektru MAH byly pozorovány intenzivní absorční pásy charakteristické pro konjugovaný pětičlenný kruh anhydridu kyseliny. Absorpční pásy při 1854 a 1774 cm^{-1} byly přisouzeny $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$ a $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})$, v oblasti náleží 1290–1240 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ v anhydridu, pásy při 893 a 833 cm^{-1} přísluší $\gamma(\text{CH})$ v C=C vazbě a symetrické vibraci C-O. Absorpce v oblasti 695 cm^{-1} je charakteristická pro $\gamma(\text{CH})$ v $-\text{CH}=\text{CH}-$. Pás při vlnočtu 1056 cm^{-1} odpovídá deformační vibraci C-O-C pětičlenného cyklu, která je charakteristická pro MAH [77].

FTIR spektrum P(MAH) připraveného roztokovou polymerací vykazovalo charakteristické absorpční pásy pro anhydridové jednotky. Vlnočť $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$ a $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})$ při 1854 a 1774 cm^{-1} nebyl reakcí ovlivněn. Vibrace $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})$ při 1700 cm^{-1} naznačuje, že P(MAH) byl částečně hydrolyzován. Valenční vibrace C-O-C v oblasti 1290–1240 cm^{-1} se mírně posunuly k nižším vlnočtům pravděpodobně důsledkem ztráty konjugace. Absence absorpčních pásů (případně pokles intenzity) při vlnočtech 1056, 893 a 833 cm^{-1} potvrzuje, že za daných experimentálních podmínek došlo k homopolymeraci MAH. Absorpční pás při 940 cm^{-1} byl přisouzen $\nu(\text{C}-\text{O})$, která je charakteristická pro P(MAH) a mohla by být využita při analýze P(MAH-IAH).

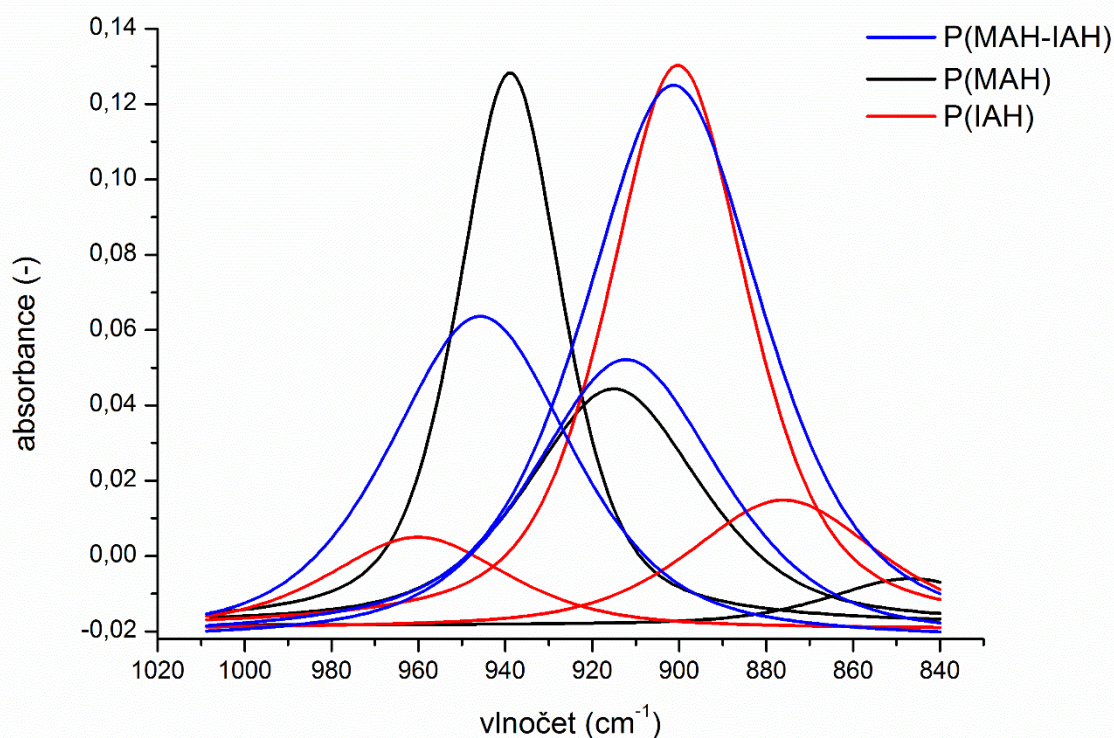
Valenční deformace C=O byly pozorovány v oblasti vlnočtů 1842 a 1765 cm^{-1} ve spektru IAH. Absorpční pásy při 1230, 980 a 900 cm^{-1} byly přisouzeny $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$. Vazba C=CH₂ byla charakterizována vibracemi v oblasti 1667 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1407 cm^{-1} $\delta(\text{CH})$ a 930 cm^{-1} $\gamma(\text{CH})$.

Ve spektru P(IAH) byly mírně posunuty $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$ při 1863 cm^{-1} a $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})$ při 1773 cm^{-1} v porovnání s IAH. Absorpční pásy charakteristické pro vazbu C=CH₂ (1667, 1407 a 930 cm^{-1}) nebyly pozorovány ve spektru P(IAH) v důsledku vymizení C=C vazeb homopolymerací IAH.

Vibrace $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$ a $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})$ byly pozorovány v 1850 cm^{-1} a 1772 cm^{-1} ve spektru P(MAH-IAH). Absorpční pásy v oblasti 1250–1100 cm^{-1} byly přisouzeny $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$. Absorpční pásy charakteristické pro C=CH₂ (při 1667, 1407 a 930 cm^{-1}) a pro deformační vibraci C-O-C při 1056 cm^{-1} (charakteristické pro MAH) nebyly detekovány ve spektru P(MAH-IAH) v důsledku vymizení C=C vazeb.



Obr. 29: Detail oblasti spekter v oblasti vlnočtů 1025–840 cm^{-1} prokazující rozdíl polohy absorpčních pásů

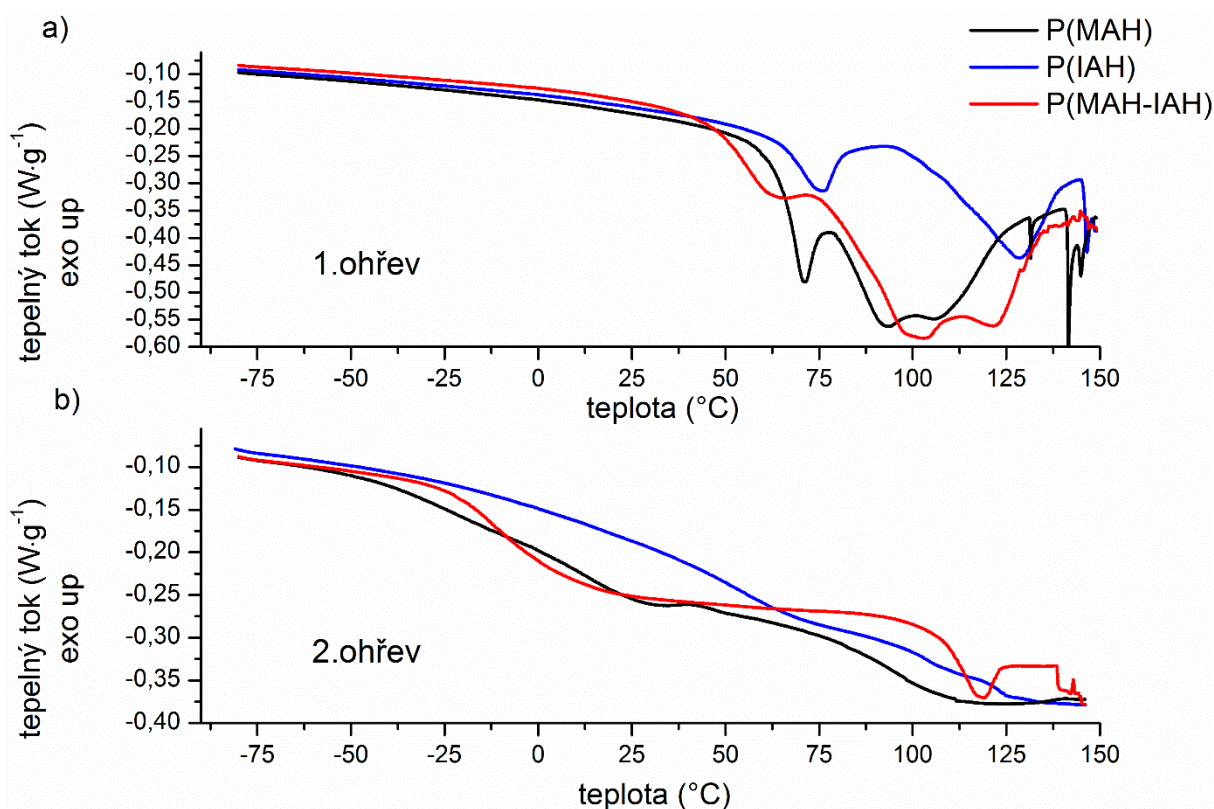


Obr. 30: Matematické rozložení spekter v oblasti 970–870 cm^{-1} potvrzující interakci mezi MAH a IAH ve vzorku P(MAH-IAH)

Výrazný rozdíl v FTIR spektrech P(MAH), P(IAH) a P(MAH-IAH) byl zaznamenán v oblasti 1025–840 cm^{-1} (Obr. 29), která je charakteristická pro $\nu(\text{C-O-C})$. Oblast vlnočtů 970–870 cm^{-1} byla matematicky rozložena s cílem potvrdit či vyvrátit domněnku, že MAH může interagovat s IAH při daných experimentálních podmínkách. Matematická dekonvoluce spekter v oblasti 970–870 cm^{-1} je znázorněna na Obr. 30. Spektrum P(MAH) bylo rozloženo na vibrační pásy při vlnočtech 938, 915 a 846 cm^{-1} , spektrum P(IAH) na vibrace při 960, 900 a 876 cm^{-1} a spektrum P(MAH-IAH) na vibrace při 945, 912 a 901 cm^{-1} . Porovnání rozložených spekter bylo pozorováno, že vibrační pásy při 945 a 912 cm^{-1} byly ve spektru P(MAH) i P(MAH-IAH). Vibrační pás při 900 cm^{-1} byl zaznamenán v rozloženém spektru P(IAH) i P(MAH-IAH). Na základě porovnání matematicky rozložených spekter P(MAH), P(IAH) a P(MAH-IAH) se dospělo k závěru, že za daných experimentálních podmínek došlo ke kopolymeraci MAH a IAH.

Detailní analýzou pomocí FTIR spektroskopie modelových sloučenin bylo prokázáno, že vzorek P(MAH-IAH) obsahoval charakteristické vibrace pro P(MAH) i P(IAH), což naznačuje, že mohlo dojít k polymeraci mezi MAH a IAH.

DSC analýza referenčních vzorů byla využita pro posouzení struktury vzorku P(MAH-IAH) a pravděpodobnosti kopolymerace MAH a IAH. Termické vlastnosti P(IAH) a P(MAH) nebyly v dostupné literatuře doposud publikovány. Předpokládalo se, že na základě rozdílných teplot tání a skelného přechodu P(MAH) a P(IAH) by mohla být odhadnuta struktura vzorku P(MAH-IAH). Pokud by P(MAH-IAH) byla směs polymerů P(MAH) a P(IAH), byly by pozorovány dva skelné přechody příslušející jednotlivým polymerům. V případě statistického kopolymeru by byl pozorován pouze jeden skelný přechod. Dva skelné přechody by byly pozorovány v případě blokového kopolymeru.



Obr. 31: DSC záznamy a) prvního ohřevu a b) druhého ohřevu vzorků P(MAH), P(IAH) a P(MAH-IAH) připravené v roztoku při 80 $^{\circ}C$.

DSC termogramy prvního a druhého ohřevu polymerů P(MAH), P(IAH) a P(MAH-IAH) jsou znázorněny na Obr. 31. DSC záznamy prvního ohřevu všech vzorků ukazují pouze výrazné endotermní píky. V případě P(MAH) byly pozorovány tři endotermní píky, které se překrývaly. Vrcholy endotermních piků byly při teplotách 71 $^{\circ}C$, 94 $^{\circ}C$ a 107 $^{\circ}C$. Teplota monomeru MAH byla stanovena na 55 $^{\circ}C$. Z tvaru endotermního píku lze usuzovat, že první pík s vrcholem při 71 $^{\circ}C$ mohl být skelný přechod z důvodu skokové změny tepelného toku. Z tvaru DSC křivky vyplývá, že skelný přechod byl doprovázen entalpickou relaxací a okamžitě přecházel do tání. Vzorek byl zahříván do 150 $^{\circ}C$, při vyšších teplotách by mohlo dojít k rozkladu vzorku, jak bylo zjištěno TGA analýzou. V oblasti teplot 140–150 $^{\circ}C$ byly pozorovány ostré endotermní píky, které byly pravděpodobně důsledkem uvolňováním nízkomolekulárních produktů při zahřívání vzorku. Výsledky prvního ohřevu P(MAH) naznačují, že vzorek P(MAH) byl semikrystalický.

V průběhu druhého ohřevu P(MAH) nebyl již pozorován endotermický pík tání, což značí, že během ochlazování nedošlo k rekrystalizaci. Kontinuálně klesající tepelný tok se zvyšující se teplotou ve druhém ohřevu naznačuje, že docházelo k zahřívání amorfni fáze a uvolňování řetězců ze zapletenin. Na záznamu ohřevu P(MAH) je možné pozorovat několik na sebe navazujících skelných přechodů. Vzorek P(MAH) byl při druhém měření DSC zcela amorfni.

DSC záznam prvního ohřevu P(IAH) ukázal dva endotermní píky tání při teplotách 75 $^{\circ}C$ a 129 $^{\circ}C$. Teplota tání monomeru IAH byla stanovena na 72 $^{\circ}C$. Lze předpokládat, že v průběhu ohřevu došlo k tání krystalické fáze. Ostré endotermní píky byly zaznamenány v oblasti 140–150 $^{\circ}C$.

Vzorek P(IAH) byl při druhém měření DSC zcela amorfní. Bylo zaznamenáno několik skelných přechodů amorfní fáze, přechody na sebe navazovaly. Autoři [51] publikovali, že vzorek P(IAH) je při druhém ohřevu zcela amorfní.

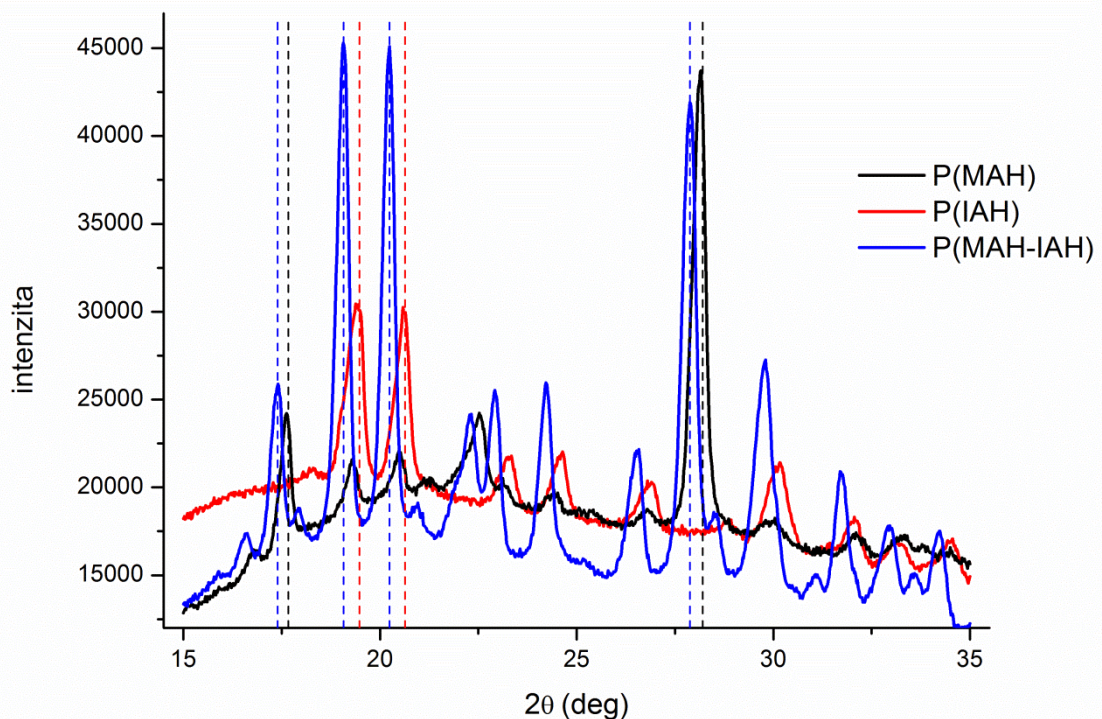
DSC termogram prvního ohřevu P(MAH-IAH) vykazoval tři endotermní píky s vrcholy při teplotách 65 °C, 103 °C a 122 °C. Lze se domnívat, že první endotermický pik příslušel skelnému přechodu, jak bylo pozorováno v případě P(MAH). V porovnání s P(MAH) nebyla pozorována entalpická relaxace u skelného přechodu, který rovněž přecházel do píku tání. Podobně jako u P(MAH) a P(IAH) tak i v případě P(MAH-IAH) byly pozorovány ostré endotermní píky v oblasti teplot 140-150°C.

V porovnání se záznamy druhého ohřevu P(MAH) a P(IAH) byly pozorovány u P(MAH-IAH) dva výrazné skelné přechody. Teplota prvního skelného přechodu T_g byla stanovena na -13 °C. Entalpická relaxace byla zaznamenána u druhého skelného přechodu při $T_g = 119^\circ\text{C}$.

Na základě porovnání DSC záznamů jednotlivých vzorků lze usoudit, že pravděpodobně došlo ke kopolymeraci mezi MAH a IAH. Záznam druhého ohřevu P(MAH-IAH) naznačuje, že vzorek má pravděpodobně blokovou strukturu. Lze se domnívat, že došlo k vytvoření bloků tvořené z P(MAH) a P(IAH). Neochota MAH homopolymerovat však nepodporuje vznik bloku P(MAH). Je pravděpodobné, že v průběhu kopolymerace MAH s IAH došlo k vytvoření bloku tvořeného z P(IAH) a bloku, který je tvořen z MAH a IAH.

Výsledky DSC analýzy ukázaly, že P(MAH), P(IAH) a P(MAH-IAH) jsou při druhém ohřevu zcela amorfní. DSC záznam P(MAH-IAH) naznačil, že v průběhu kopolymerace MAH s IAH došlo k vytvoření kopolymeru s blokovou strukturou.

Výrazné endotermní píky tání v prvních ohřevech u všech vzorků naznačují, že polymery získané z roztokové polymerace jsou semikrystalické. Analýza WAXS byla použita pro charakterizaci krystalické struktury P(MAH), P(IAH) a P(MAH-IAH).



Obr. 32: Detail XRD spektra prokazující posun difrakčních maxim k nižším úhlům 2θ

Obr. 32 porovnává difraktogramy P(IAH), P(MAH) a P(MAH-IAH), ve kterých byla pozorována amorfni i krystalická fáze. Difrakce při $2\theta = 9,5^\circ$, $19,2^\circ$ a $20,4^\circ$ byly přisouzeny charakteristickým difrakcím P(IAH). Difrakce při úhlu $2\theta = 17,5^\circ$ a $28,1^\circ$ byly charakteristické pro P(MAH). Charakteristické difrakce pro P(MAH) a P(IAH) byly detekovány v difraktogramu znázorněném na Obr. 32. Zbylá difrakční maxima o nižší intenzitě ve spektru P(MAH-IAH) byla rovněž identifikována v difraktogramech P(IAH) a P(MAH).

U vzorku P(MAH-IAH) bylo pozorováno posunutí difrakčních maxim k nižším difrakčním úhlům (Obr. 32). Posun k nižším hodnotám úhlů 2θ naznačuje, že mezirovinná vzdálenost vzrostla důsledkem interakcí mezi MAH a IAH, a došlo k nepatrné změně krystalové struktury, respektive ke změně mřížkových parametrů jednotlivých složek ve vzorku P(MAH-IAH). Přítomnost charakteristických difrakcí pro P(MAH) a P(IAH) a jejich posun ve spektru P(MAH-IAH) potvrzuje domněnku, že MAH a IAH může při daných experimentálních podmínkách kopolymerovat.

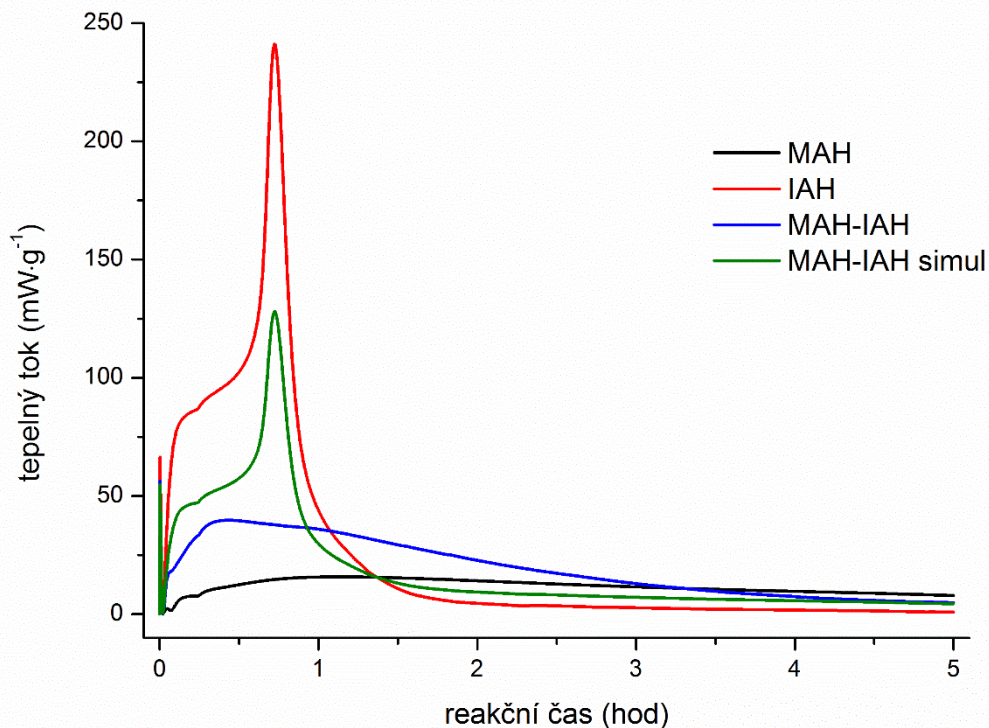
Na základě výsledků FTIR, DSC a WAXS analýzy lze usoudit, že MAH a IAH kopolymeroval za daných experimentálních podmínek. FTIR spektroskopii bylo prokázáno, že vzorek P(MAH-IAH) vykazoval charakteristické vibrace pro P(MAH) i P(IAH). DSC analýzou bylo zjištěno, že vzorek P(MAH-IAH) má pravděpodobně blokovou strukturu. Posuny difrakčních maxim XRD spekter prokazují kopolymeraci MAH-IAH. Aplikované analytické metody však neumožnily detailněji charakterizovat strukturu vzorku P(MAH-IAH). NMR analýza by umožnila přesněji popsat strukturu P(MAH-IAH). Kopolymerace MAH s IAH při různém poměru MAH a IAH by umožnily stanovit hodnoty kopolymeračních parametrů, což by mohl cíl dalšího výzkumu.

5.3.2. Bloková polymerace MAH, IAH a kopolymerace MAH a IAH

Radikálová polymerace MAH, IAH a kopolymerace MAH+IAH byla simulována „in situ“ pomocí izotermického kalorimetru TAMair, TA Instruments (dle postupu popsaného v kapitole 4.2.3.2) za účelem sledování závislosti reakčního tepla na čase. Simulace blokové polymerace byla provedena při teplotě 70°C .

Vztah mezi tepelným tokem a reakčním časem při homopolymeraci MAH a IAH a kopolymerace MAH-IAH je znázorněn na Obr. 33. V případě polymerace IAH bylo pozorováno, že tepelný tok po nepatrném poklesu vzrostl a procházel maximem. Při homopolymeraci IAH docházelo ke *gel-efektu* (Trommsdorffův efekt) a docházelo k autoakceleraci polymerace. Při gel-efektu vzrůstala viskozita, pravděpodobnost terminace dvou polymerních radikálů byla snížena důsledkem pomalejší difúze. Molekuly IAH mohly lépe difundovat k polymernímu aktivnímu centru, probíhala propagace homopolymerace IAH. Rychlost homopolymerace IAH následně klesala v důsledku vysoké viskozity prostředí, které ovlivnilo difúzi IAH k reakčním centrům (tzv. skelný efekt). Změny rychlosti polymerace se projevíly změnou tepelného toku.

Tepelný tok homopolymerace MAH (Obr. 33) pozvolněji narůstal do maxima, následně tepelný tok s reakčním časem mírně klesal. Po dosažení maxima nebyl pozorován prudký nárůst tepelného toku, což značí, že v průběhu homopolymerace MAH došlo k Trommsdorff-Norrish gelovému efektu.

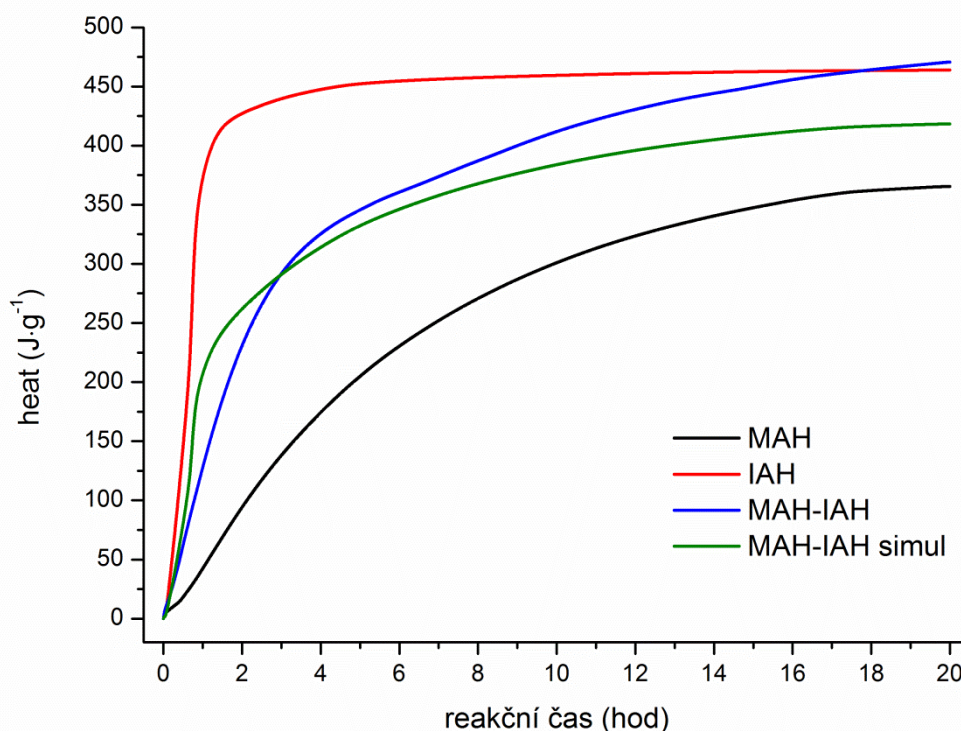


Obr. 33: „In situ“ polymerace MAH (černá), IAH (červená) a MAH-IAH (modrá) v izotermickém kalorimetru při 70 °C. Zelená křivka simuluje souběžné homopolymerace MAH a IAH, které se navzájem neovlivňují

V případě polymerace MAH-IAH, byl pozorován výrazný nárůst tepelného toku v počátku reakce (výrazně vyšší v porovnání s MAH). Tepelný tok po dosažení maxima klesal s reakčním časem, pokles toku byl výraznější než u MAH. Absence prudkého nárůstu tepelného toku indikovala, že nedošlo k Tromsdorff-Norrishovému gelovému efektu v průběhu reakce. Zelená křivka simuluje průběh souběžně probíhající homopolymerace IAH a MAH, kdy bylo předpokládáno, že homopolymerace MAH a IAH se navzájem neovlivňují.

Závislost celkové reakční entalpie na čase pro jednotlivé polymerace (Obr. 34) byla získána integrací kalorimetrických křivek na Obr. 33. Joshi [77] sledoval kinetiku homopolymerace MAH v tavenině při 74,5 °C a publikoval kalorimetricky stanovenou hodnotu polymerizační entalpie $-76 \pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Extrapolací na nulovou koncentraci iniciátoru (dibenzoylperoxid, BPO) byla stanovena $\Delta H = -59,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (hodnota bez vlivu iniciátoru). Gallo et al. [78] stanovili entalpii $-85,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ polymerace MAH v přítomnosti nadbytku dibenzoylperoxidu a při iniciaci AIBN $-95,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Vztah mezi reakční entalpií a časem pro homopolymeraci MAH je graficky znázorněn na Obr. 34. Počáteční nárůst entalpie byl pravděpodobně důsledkem vznikem iniciačních center, kdy došlo k dekompozici peroxidu a interakci generovaného primárního radikálu s MAH. Následné reakce MAH s iniciačními centry probíhaly pravděpodobně nižší rychlostí. Joshi [77] publikoval, že pro homopolymeraci MAH jsou charakteristické přenosové reakce. Lze se domnívat, že v průběhu homopolymerace MAH došlo k přenosu reakčního centra na jinou molekulu MAH nebo na vznikající polymer. Z Obr. 34 je patrné, že se zvyšujícím se reakčním časem docházelo k uvolňování reakčního tepla.



Obr. 34: Vztah mezi reakčním časem a entalpií pro homopolymeraci MAH (černá), IAH (červená), polymeraci MAH-IAH (modrá). Simulace pro souběžně probíhající homopolymeraci MAH a IAH při 70°C

Závislost reakčního tepla na čase pro homopolymeraci IAH (Obr. 34) je typická pro radikálové polymerace. Reakční entalpie prudce rostla důsledkem vzniku reakčních center a následných adicí IAH do maxima. Maximum uvolněné reakční entalpie bylo dosaženo v reakčním čase, kdy na **Obr. 33** byl pozorován Tromsdorff-Norrish gelový efekt. Prudký nárůst reakční entalpie naznačuje, že adice IAH na reakční centra probíhala vysokou rychlostí. V porovnání s MAH je zřejmé, že IAH homopolymerizuje bez obtíží. Entalpie homopolymerace byla kalorimetricky stanovena pro deriváty IAH – difenyl-itakonát $\Delta H = -14,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, dibenzyl itakonátu $\Delta H = -58,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a di-2-fenylethyl itakonátu $\Delta H = -5,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [79]. Otsu et al. [80] stanovili aktivační energii E_a pro homopolymeraci IAH na $102 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ při iniciaci 1,1'-azobis(cyklohexan karbonitrilem).

Závislost reakčního tepla polymerace MAH-IAH (**Obr. 34**) lze pravděpodobně rozdělit na dvě části. V první části docházelo k prudkému uvolňování reakčního tepla. Předpokládalo se, že adice monomerních jednotek na reakční centra jsou dominantní. Druhá část závislosti kopírovala tvar křivky homopolymerace MAH. Pozvolný nárůst reakční entalpie naznačuje, že kopolymerace nebyla ukončena a docházelo ke vzniku nových chemických vazeb doprovázené uvolněním energie. Na základě podobnosti křivek homopolymerace MAH a kopolymerace MAH s IAH se lze domnívat, že v průběhu kopolymerace MAH-IAH docházelo k přenosovým reakcím.

Zelená křivka simuluje vztah mezi reakčním časem a reakční entalpií pro souběžně probíhající homopolymeraci IAH a MAH, které se navzájem neovlivňují. Pokud by MAH a IAH souběžně homopolymerovaly a navzájem se neovlivňovaly, v počáteční fázi by k celkové reakční entalpii převážně přispívala homopolymerace IAH. Postupně by příspěvek homopolymerace MAH byl výraznější, protože homopolymerace IAH již kompletně proběhla.

Porovnání křivky simulace s experimentální kopolymerací MAH-IAH vyvrací předpoklad souběžně probíhajících homopolymerací MAH a IAH, které by se navzájem neovlivňovaly. Experimentální entalpie polymerace MAH-IAH v reakčním čase 20 hodin byla vyšší než entalpie matematické simulace polymerace MAH-IAH. Nárůst reakční entalpie experimentální kopolymerace MAH s IAH byl v počátku nižší v porovnání s matematickou simulací kopolymerace.

Na základě porovnání reakční entalpie homopolymerace MAH, IAH a kopolymerace MAH s IAH lze usoudit, že MAH s IAH za daných experimentálních podmínek interagoval. Experimentálně stanovený časový průběh uvolňování reakčního tepla kopolymerace MAH s IAH byl nižší než průběh homopolymerace IAH, ale současně byl vyšší než u MAH. Rozdíl v časových průběhách (ko)polymerací potvrzuje domněnku kopolymerace MAH s IAH.

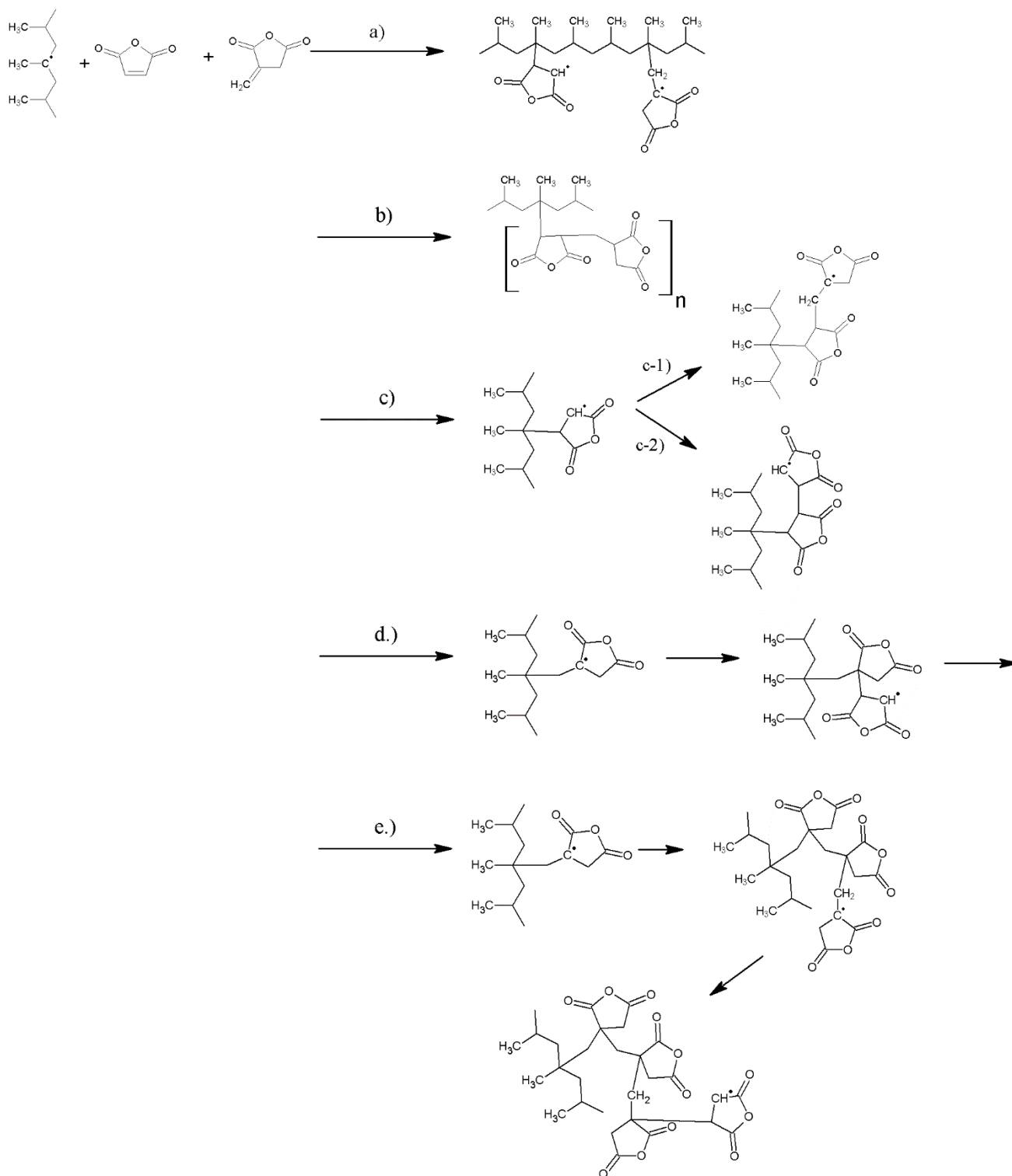
Simulací blokové (ko)polymerace „in situ“ v DSC a v isothermickém kalorimetru byl získán časový průběh uvolňování reakční entalpie (ko)polymerací a současně byla entalpie kvantifikována. Výsledky naznačují, že MAH s IAH interagoval za daných experimentálních podmínek.

5.3.3. Reaktivní zpracování PP pomocí kombinace monomerů

Literární část 2.2.2 shrnuje postupy vedoucí ke zvýšení účinnosti modifikace PP pomocí MAH. Přídavek komonomeru do reakční směsi roubování je pravděpodobněji nejvhodnější technologický postup vedoucí ke zvýšení účinnosti roubování. Literární rešerže ukazuje, že styren je hojně využíván jako komonomer při modifikaci PP. Bylo prokázáno, že zvýšení účinnosti roubování lze docílit i pomocí přídatku jiného komonomeru obsahující ve své struktuře C=C vazbu než styren, např. dec-1-en, diallyl ftalát.

Vliv kombinace MAH a IAH na výtěžnost roubování byla sledována v této části práce. Předpokládalo se, že IAH by mohl mít pozitivní vliv na výtěžnost roubování PP, jak bylo pozorováno i u jiných komonomerů s C=C vazbou. V předchozí části práce výsledky naznačily, že MAH a IAH mohou částečně kopolymerovat, proto má význam sledovat vliv kombinace MAH a IAH na výtěžnost roubování. Lze předpokládat, že reakční podmínky značně ovlivní reakce v tavenině. Kopolymerace MAH a IAH v roztoku probíhala v ideálních podmínkách, modelový systém. Roubování PP pomocí kombinace MAH a IAH v tavenině se značně odlišovalo od modelového systému. Lze předpokládat, že roubování bylo značně ovlivněno viskozitou prostředí, kdy pravděpodobnost reakce klesala s viskozitou prostředí. Současně se lze domnívat, že výtěžnost roubování byla ovlivněna účinností dispergace reaktantů.

Pravděpodobné reakce při modifikaci PP pomocí kombinace MAH a IAH jsou znázorněny na Obr. 35. MAH a IAH mohou být naroubovány na PP* jako izolované jednotky (*reakce a*); tzn. souběžně probíhající roubování MAH a IAH na PP, které se navzájem neovlivňuje.



Obr. 35: Pravděpodobné reakce PP• modifikace PP pomocí kombinace monomerů MAH a IAH. a) souběžné naroubování MAH a IAH na PP bez vzájemného ovlivnění; b) vznik kopolymeru MAH-co-IAH v reakční směsi a následné naroubování kopolymeru na PP; c) naroubování MAH na PP a následné interakce s IAH (reakce c-1) nebo s MAH (reakce c-2); d) naroubování IAH na PP a následná interakce s MAH (případně může dojít k vytvoření kopolymeru MAH-co-IAH); e) kontrola délky roubu IAH pomocí navázání MAH

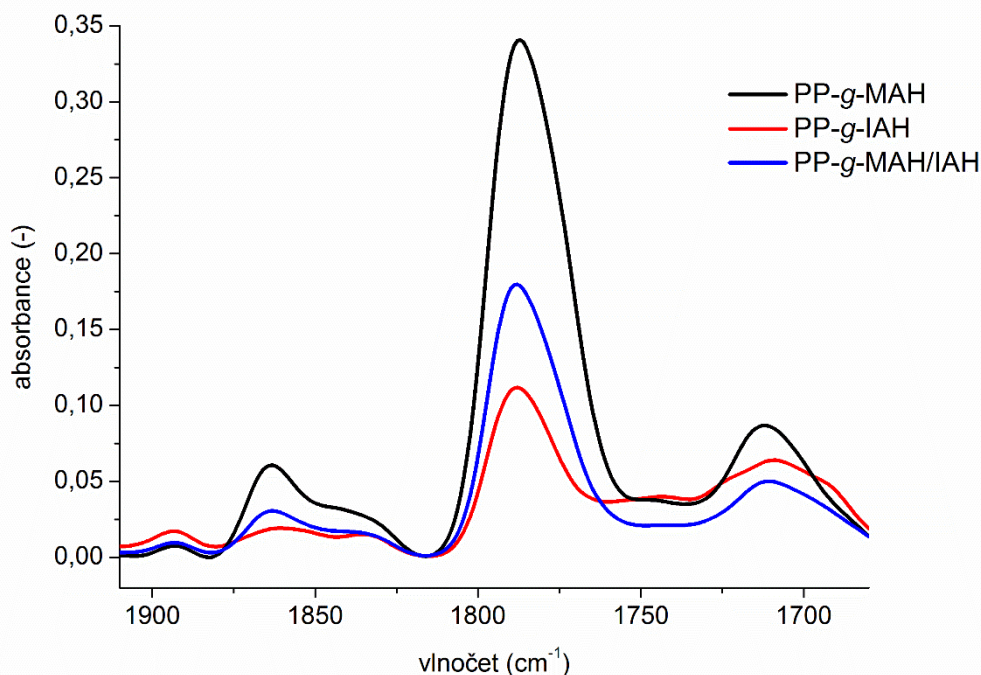
Reakce b představuje možnost vytvoření kopolymeru MAH-co-IAH v reakční směsi, následně kopolymer může být navázán na PP řetězec. Je možné, že nejprve dojde k naroubování MAH na PP^{*} a vzniku PP-g-MAH^{*} (*reakce c*), na který následně je adován IAH (*reakce c-1*). PP-g-MAH^{*} může reagovat s MAH (*reakce c-2*), ale z důvodu nízké tendence MAH homopolymerovat bude reakce probíhat s velmi nízkou pravděpodobností. Makroradikál PP^{*} nejprve interaguje s IAH (*reakce d*), poté může dojít k navázání MAH. Malá ochota MAH homopolymerovat neumožňuje další adici MAH na reakční centrum, ale může dojít k navázání IAH a vytvoření kopolymeru MAH-co-IAH s pravidelnější strukturou. *Reakce e* znázorňuje naroubování IAH na PP a vytvoření oligomerního roubu. Navázáním MAH bude kontrolována délka vznikajícího roubu na PP.

Vzorky sledující vliv kombinace MAH a IAH na výtěžnost modifikace PP byly připraveny dle postupu uvedeného v kapitole 4.2.1.4. Výtěžnost roubování byla posuzována podle čísla kyselosti (ČK). Tab. 18 shrnuje $c(\text{MAH})_0$, $c(\text{IAH})_0$ a dosažené hodnoty ČK. Nejvyšší ČK bylo dosaženo u PP-g-MAH, naopak nejnižší u PP-g-IAH. Číslo kyselosti u PP-g-MAH/IAH bylo vyšší než u PP-g-IAH, ale výrazné navýšení ČK nenastalo.

Tab. 18: Posouzení vlivu kombinace MAH a IAH na číslo kyselosti PP, PP-g-MAH a PP-g-IAH

Vzorek	$c(\text{MAH})_0$ ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ PP)	$c(\text{IAH})_0$ ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ PP)	Molární poměr	ČK (mg KOH/g vzorku)	α
PP-g-MAH	$1\cdot 10^{-4}$	0	100/0	$3,9 \pm 0,2$	$0,34 \pm 0,01$
PP-g- MAH/IAH	$0,5\cdot 10^{-4}$	$0,5\cdot 10^{-4}$	50/50	$3,8 \pm 0,1$	$0,34 \pm 0,01$
PP-g-IAH	0	$1\cdot 10^{-4}$	0/100	$2,9 \pm 0,1$	$0,26 \pm 0,01$

FTIR spektroskopie byla využita pro určení struktury roubu ve vzorku PP-g-MAH/IAH. FTIR spektra PP-g-MAH, PP-g-IAH a PP-g-MAH/IAH jsou znázorněna na Obr. 36. Valenční vibrace C=O v oblastech vlnočtů $1900\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ potvrzuje navázání MAH a IAH na PP.



Obr. 36: Detail oblasti FTIR spekter příslušející valenčním vibracím C=O

Absorpční pásy v oblasti $1900\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ příslušející $\nu_{\text{as}}\text{ C=O}$ a v oblasti $1800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ příslušející $\nu_{\text{s}}\text{ C=O}$ byly matematicky rozloženy s cílem určit strukturu roubu ve vzorku PP-g-MAH/IAH. Oblast vlnočtů $1900\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ všech modifikovaných vzorků byla rozložena do čtyř absorpčních pásů. Rozdíl v rozložených spektrech nebyl pozorován. Matematickým rozložením spekter v oblasti vlnočtů $1800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ nebylo možné určit strukturu roubu ve vzorku PP-g-MAH/IAH.

V kapitole 5.3.1 byly pozorovány výrazné rozdíly ve FTIR spektrech modelových polymerů v oblasti vlnočtů $1025\text{--}840\text{ cm}^{-1}$, které by mohly být vhodné pro stanovení struktury roubu při modifikaci PP pomocí kombinace MAH a IAH. Ve spektrech nemodifikovaného a modifikovaného PP byly v oblasti $1025\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ pozorovány absorpční pásy, které mohou příslušet PP a naroubovanému MAH, IAH nebo kopolymeru MAH-co-IAH. Vzhledem k nízké koncentraci naroubovaného MAH/IAH lze předpokládat, že vibrační pásy se překrývají. Z důvodu zjištění struktury roubu v PP-g-MAH/IAH byla provedena druhá derivace FTIR spekter, aby rozlišení překrývajících vibračních maxim bylo zvýšeno. Výrazné rozdíly v druhých derivacích spekter nebyly zaznamenány.

Struktura roubu ve vzorku PP-g-MAH/IAH nemohla být určena na základě výsledků FTIR analýzy. Druhá derivace spekter a matematické rozložení spekter nepomohly ke stanovení struktury roubu a pravděpodobného mechanismu modifikace PP pomocí kombinace MAH a IAH.

Termické vlastnosti vzorků modifikovaného PP byly nepatrně ovlivněny strukturou monomeru, příp. kombinací monomerů. Z podstaty metody TGA nebylo možné posoudit strukturu roubu a pravděpodobný mechanismus modifikace PP pomocí kombinace MAH a IAH. Termická stabilita PP-g-MAH/IAH byla nepatrně vyšší v porovnání s PP-g-MAH a PP-g-IAH.

Experimentální výsledky ukázaly, že výtěžnost roubování nebyla výrazně ovlivněna kombinací MAH a IAH v porovnání s výtěžností roubování MAH na PP. Je možné konstatovat, že vliv parametrů (např. viskozita reakční směsi, homogenita směsi a dispergace reaktantů) byl významný. Viskozita taveniny PP pravděpodobně ovlivnila difúzi reaktantů, kdy rychlost adice monomerů na reakční centrum byla pomalejší než u modelové polymerace.

Důsledkem polárního charakteru MAH a IAH mají omezenou mísitelnost s nepolárním PP. Koncentrace monomerů byla poměrně vysoká, čímž lze usuzovat, že v průběhu roubování mohlo dojít k fázové separaci. V případě fázové separace mohlo dojít k vytvoření dispergovaných částic, které by obsahovaly reaktanty. Lze předpokládat, že roubování probíhalo pouze na mezifázovém rozhraní. Velikost dispergovaných částic by bylo možné kontrolovat rychlostí mísení nebo vhodného smáčedla.

Lze se domnívat, že i reakční teplota výrazně ovlivnila výtěžnost roubování. Modelové polymerace byly provedeny v rozpouštědle při 80 °C, zatímco PP byl modifikován při 195 °C. Homopolymerace i kopolymerace mohou být omezeny mezní polymerační teplotou T_c . Je pravděpodobné, že T_c existuje i pro kopolymeraci MAH s IAH. Lze se domnívat, že roubování PP pomocí kombinace MAH a IAH probíhalo při teplotě vyšší než T_c pro kopolymeraci, čímž byla omezena pravděpodobnost kopolymerace MAH a IAH.

Modifikace PP pomocí kombinace MAH a IAH byla především kvalitativně charakterizována. Struktura vznikajícího roubu by byla pravděpodobně detailněji popsána analýzou NMR. Pro kvantitativní analýzu vlivu kombinace MAH a IAH by bylo nutné provést modifikaci PP s různými poměry MAH a IAH, což by mohlo být předmětem následujícího zkoumání.

6. ZÁVĚR

Disertační práce sleduje vliv stabilizátoru, struktury peroxidu a kombinace MAH a IAH jako komonomerů na konverzi roubování PP. Dostupné literární zdroje [37, 38] publikují závěry, které si odporují. Autoři [37] konstatovali, že stabilizátor může iniciovat roubování. Pawda [38] uvedl, že přídavek fenolického stabilizátoru naopak potlačí roubování. Cílem první části práce bylo stanovení vlivu stabilizátoru na účinnost modifikace PP pomocí MAH. Experimentální výsledky ukázaly, že výtěžnost roubování nezávisí jen na koncentraci monomeru a iniciátoru, jak bylo publikováno, ale také na koncentraci stabilizátoru. Na základě vlivu koncentrace stabilizátoru na konverzi α (MAH) byla stanovena kritická koncentrace stabilizátorů pro roubování ($w(\text{IRN1010})_c$). Hodnota konverze α (MAH) byla minimálně ovlivněna koncentrací $w(\text{IRN1010})_0$ při $w(\text{IRN1010})_0 < w(\text{IRN1010})_c$. Konverze α (MAH) výrazně klesala s $w(\text{IRN1010})_0$ při $w(\text{IRN1010})_0 > w(\text{IRN1010})_c$. Experimentálně bylo ověřeno, že vysoká $w(\text{IRN1010})_0$ výrazně snižuje rychlost roubování. Vysoká $w(\text{IRN1010})_0$ snížila α (MAH) a současně pravděpodobnost β -štěpení PP, což se projevilo především na tokových vlastnostech výsledného PP-g-MAH. Na základě jednotlivých výsledků byla optimalizována koncentrace stabilizátorů pro následné části práce.

Druhá část práce porovnávala peroxidy o různé chemické struktury při modifikaci PP pomocí MAH a IAH. Kvantitativní analýzou byl stanoven vztah mezi koncentrací reaktantů a konverzí roubování. Výtěžnost roubování rostla dle očekávání se zvyšující se koncentrací peroxidu, popř. monomeru. Experimentální výsledky ukázaly, že výtěžnost roubování je ovlivněna strukturou peroxidu, především strukturou generovaných primárních radikálů a jejich reaktivitou. Na základě podobnosti s jiným trifunkčním peroxidem byl navrhnout mechanismus dekompozice 3,6,9-triethyl-3,6,9-trimetyl-1,4,7-triperoxonanu. Struktura peroxidu ovlivnila rovněž i reakční kinetiku roubování. Byla stanovena teoretická oblast hodnot počátečních rychlostí roubování R_g iniciované pomocí 2,5-dimethyl-2,5-bis(*tert*-butylperoxy)hexanem a 3,6,9-triethyl-3,6,9-trimetyl-1,4,7-triperoxonanem. Následně byla teoretická oblast R_g porovnána s experimentálně stanovenou R_g .

V poslední části byl sledován vliv složení monomerů na účinnost roubování PP. Bylo předpokládáno, že účinnost roubování PP by mohla být zvýšena kombinací MAH a IAH. Nejprve byla věnována pozornost simulaci (ko)polymerace MAH a IAH v homogenní fázi. Výsledky dílčích analýz naznačily, že MAH a IAH pravděpodobně interagovaly při kopolymeraci v roztoku. FTIR spektroskopie, DSC a WAXS byly využity pro charakterizaci referenčních polymerů P(MAH), P(IAH) a P(MAH-IAH). Pomocí kalorimetrického měření „in situ“ bylo kvantifikováno uvolněné polymerační teplo (Obr.55) prokazující interakce MAH a IAH při blokové polymeraci. Následně byl experimentálně sledován vliv směsi monomerů MAH a IAH na výtěžnost roubování.

Hlavní přínosem disertační práce je rozšíření znalostí v oblasti vlivu stabilizace na konverzi roubování a reakční kinetiku. Experimentálně byly porovnány bifunkční peroxid 2,5-dimethyl-2,5-bis(*tert*-butylperoxy)hexan (Luperox 101) a trifunkční 3,6,9-triethyl-3,6,9-trimetyl-1,4,7-triperoxonan (Trigonox 301) při modifikaci pomocí MAH a IAH. Výsledky polymerací v homogenní fázi naznačily, že za daných experimentálních podmínek MAH a IAH mohou kopolymerovat.

7. POUŽITÁ LITERATURA A REFERENČNÍ ZDROJE

- [1] MINOURA Y., UEDA, M., MIZUNUMA, S., OBA, M. The reaction of polypropylene with maleic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science*. 1969, č. 13, s. 1625-1640. DOI: 10.1002/app.1969.070130805
- [2] GAYLORD, N. G., MISHRA, M. K. Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxides. *Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Letters*. 1983, č. 21, s. 23-30. DOI: 10.1002/pol.1983.130210104
- [3] PRABHU, K. N., MACKO, T., BRÜLL, R., REMERIE, K., TACX, J., GARG, P., GINZBURG, A. Separation of Maleic Anhydride grafted Polypropylene using Multidimensional High-Temperature Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2016. DOI:10.1016/j.chroma.2016.02.081
- [4] KALE, A., RAGHU, N., NATU, H. P., AGGARWAL, P., CHAUHAN, S. Effect of grafting yield and molecular weight of m-TMI-grafted-PP on the mechanical properties of wood fiber filled polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016, č. 133, 44196. DOI: 10.1002/app.44196
- [5] ZHOU, Y., HU, J., DANG, B., HE, J. Mechanism of highly improved electrical properties in polypropylene by chemical modification of grafting maleic anhydride. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016, č. 9, 415301 (s. 5). DOI: 10.1088/0022-3727/49/41/415301
- [6] XU, X., ZHANG, L., ZHOU, J., WANG, J., YIN, J., QIAO, J. Thermal Behavior of Polypropylene-g-glycidyl Methacrylate Prepared by Melt Grafting. *Journal of Macromolecular Science, part B: Physics*. 2015, č. 54, s. 32-44. DOI: 10.1080/00222348.2014.983856
- [7] BHATTACHARYA, A. RAWLINS, J. W., RAY, P. *Polymer grafting and crosslinking*. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2009, x, 341s. ISBN 978-047-0404-652.
- [8] SALDÍVAR-GUERRA, E., VIVALDO-LIMA, E. *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing*. Xxi, 622 s., ISBN 978-047-0630-327.
- [9] MOAD, G., SOLOMON, D., MOAD, G. *The Chemistry of radical polymerization*. 2nd fully rev. ed. Boston: Elsevier, 2006, xxvi, 639 s. ISBN 978-008-0442-860.
- [10] MATYJASZEWSKI, K., DAVID, T. P. *Handbook of radical polymerization*. Hoboken: Wiley-Interscience, c2002, xii, 920s. ISBN 04-713-9274-X.
- [1] LU, B., CHUNG, T. C. Synthesis of Maleic Anhydride Grafted Polyethylene and Polypropylene, with Controlled Molecular Structures. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2000, č. 38, s. 1337-1343 DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(20000415)38:8<1337::AID-POLA18>3.0.CO;2-8
- [11] BETTINI, S. H. P, AGNELLI, J. A. M. Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Processing. I. Effect of Maleic Anhydride and Peroxide Concentration on the Reaction. *Journal of Applied Polymer science*. 1999, č. 74, s. 247-255. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991010)74:2<247::AID-APP2>3.0.CO;2-A
- [12] SUN, M., ZHANG, X., CHEN, W., FENG, L. Surface functionalization of polypropylene-bearing isocyanate groups in solid state and their cyclotrimerization with diisocyanates. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015, č. 132, s. 42186. DOI: 10.1002/app.42186

- [13] ZHENG, Y., ZHAO, S., CHENG, L., LI, B. Synthesis and reaction kinetics model of suspension phase grafting polypropylene with dual monomers. *Polymer Bulletin*. 2010, č. 64, s. 771-782. DOI: .1007/s00289-009-0171-7
- [14] SEKO, N., NINH, N. T. Y., TAMADA, M. Emulsion grafting of glycidyl methacrylate onto polyethylene fiber. *Radiation Physics and Chemistry*. 2010, č. 79, s. 22-26. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2009.08.014
- [15] BRITO, G. F., XIN, J., ZHANG, P., MÊLO, T. J. A., ZHANG, J. Enhanced melt free radical grafting efficiency of polyethylene using a novel redox initiation method. *RSC Advances*. 2014, č. 50(4), s. 26425-26433. DOI: 10.1039/C4RA03607G
- [16] YU, H-Y., XU, Z-K., LEI, H., HU, M-X., YANG, Q. Photoinduced graft polymerization of acrylamide on polypropylene microporous membranes for the improvement of antifouling characteristics in a submerged membrane-bioreactor. *Separation and Purification Technology*. 2007, č. 53, s. 119-125. DOI: 10.1016/j.seppur.2006.07.002
- [17] MOUSAVI, S. A., DADBİN, S., FROUNCHI, M., VENERUS, D. C., MEDINA, T. G. Comparison of rheological behavior of branched polypropylene prepared by chemical modification and electron beam irradiation under air and N₂. *Radiation Physics and Chemistry*. 2010, č. 79, s. 1088-1094. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2010.04.010
- [18] RAMÍREZ-FUENTES, Y. S., BUCIO, E., BURILLO, G. Radiation-induced grafting of *N*-isopropylacrylamide and acrylic acid onto polypropylene films by two step method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2007, č. 265, s. 183-186. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.08.046
- [19] ZHANG, Y, CHEN, J., LI, H. Functionalization of polyolefins with maleic anhydride in melt state through ultrasonic initiation. *Polymer*. 2006, č. 47, s. 4750-4759. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.04.040
- [20] FILLAT, A., GALLARDO, O., VIDAL, T., PASTOR, F. I. J., DIAZ, P., RONCERO, M. B. Enzymatic grafting of natural phenols to flax fibres: Development of antimicrobial properties. *Carbohydrate Polymers*. 2012, č. 87, s. 146-152. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.07.030
- [21] MAZZEI, R., BERMÚDEZ, G. G., MASSA, G., FILEVICH, A. Grafting of polypropylene and poly(vinylidene fluoride) films implanted with Ar⁺ ions. *Nuclear instruments and Methods in Physics Research B*. 2007, č. 255, s. 314-320. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.11.122
- [22] AL-MALAIKA, S. *Reactive modifiers for polymers*. 1st ed. New York: Blackie Academic, 1997. ISBN 07-514-0265-6.
- [23] MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*. 1999, č. 24, s. 81-142. DOI: 10.1016/S0079-6700(98)00017-3
- [24] PASSAGLIA, E., COIAI, S., AUGIER, S. Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. *Progress in Polymer Science*. 2009, č. 34, s. 911-947. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.008
- [25] CHUNG, T. *Functionalization of polyolefins*. San Diego: Academic Press, c2002. ISBN 0121746518.
- [26] RADO, Rudolf. Premenné reakcie polymérov budené peroxidmi. 1 vyd. Bratislava: Alfa, t Pravda, 1970, 209.

- [27] DENISOV, E., DENISOVA, T. G., POKIDOVA T. *Handbook of free radical initiators*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2003, xxii, 879 s. ISBN 04-712-0753-5.
- [28] RUSSELL, K. E. Free radical graft polymerization and copolymerization at higher temperatures. *Progress in Polymer Science*. 2002, č. 27, s. 1007-1038. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00007-2
- [29] HUANG, N-J., SUNDBERG, D. C. Fundamental studies of grafting reactions on free radical copolymerization. I. A detailed kinetic model for solution polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 1995; č. 33, s. 2533-2549. DOI: 10.1002/pola.1995.080331502
- [30] SHI, Q., ZHU, L-C., CAI, C-L., YIN, J-H., COSTA, G. Graft chain propagation rate coefficient of acrylic acid in melt graft copolymerization with linear low density polyethylene. *Polymer*. 2006, č. 47, s. 1979-1986. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.01.012
- [31] SHI, Q., CAI, C-L., ZHU, L-C., YIN, J-H. Chain Propagation Kinetics on Melt Grafting Reaction. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2007, č. 208, s. 1803-1812. DOI: 10.1002/macp.200700087
- [32] BHATTACHARYA, A., MISRA, B. N. Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications. *Progress in Polymer Science*. 2004, č. 29, s. 767-814. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002
- [33] MA, P., JIANG, L., YE, T., DONG, W., CHEN, M. Melt Free-Radical Grafting of Maleic Anhydride onto Biodegradable Poly(lactic acid) by Using Styrene as a Comonomer. *Polymers*. 2016, č. 6, s. 1528-1543. DOI: 10.3390/polym6051528
- [34] HOU, L. L., ZHAO, M. Studies on the preparation of multi-monomer grafted PP by one-step extrusion and the blends with PVC. *eXPRESS Polymer Letters*. 2008, č. 2, s. 19-25. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2008.4
- [35] PESETSKII, S.S., B. JURKOWSKI, Y.M. KRIVOGUZ a Y.A. OLKHOV. Solubility of Additives: Grafting of Itaconic Acid onto LDPE by Reactive Extrusion. II. Effect of Stabilizers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, č. 81, s. 3439-3448. DOI: 10.1002/app.1800
- [36] PAWDA, A. R. Compatibilized Blends of Polyamide-6 and Polyethylene. *Polymer Engineering and Science*. 1992, č. 32, s. 1703-1710. DOI: 10.1002/pen.760322208
- [37] GAYLORD, N. G., MISHRA, M. K. Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxides. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*. 1983, č. 21, s. 23-30. DOI: 10.1002/pol.1983.130210104
- [38] RZAYEV, Z. M. O. Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials. *International Review of Chemical Engineering*. 2011, č. 3, s. 153-215. <http://arxiv.org/abs/1105.1260v1>
- [39] MOGHADDAM, L., RINTOUL, L., HALLEY, P. J., GEORGE, G. A., FREDERICKS, P. M. In-situ monitoring by fibre-optic NIR spectroscopy and rheometry of maleic anhydride grafting to polypropylene in a laboratory scale reactive extruder. *Polymer Testing*. 2012, č. 31, s. 155-163. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2011.10.002
- [40] BETTINI, S. H. P., AGNELLI, J. A. M. Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Processing. II. Effect of Rotor Speed and Reaction Time. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999, č. 74, s. 256-263. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991010)74:2<256::AID-APP3>3.0.CO;2-9

- [41] BETTINI, S. H. P., AGNELLI, J. A. M. Evaluation of methods used for analysing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing. *Polymer Testing*. 2000, č. 19, s. 3-15. DOI: 10.1016/S0142-9418(98)00066-X
- [42] KIM, B., WHITE, J.L. Simulation of Thermal Degradation, Peroxide Induced Degradation, and Maleation of Polypropylene in a Modular Co-Rotating Twin Screw Extruder. *Polymer Engineering and Science*. 1997, č. 37, s. 576-589. DOI: 10.1002/pen.11701
- [43] GARCÍA-MARTÍNEZ, J. M., ARESO, S., COLLAR, E. P. The Transient Nature of Maximum Maleic Anhydride Grafting of Polypropylene: A Mechanistic Approach Based on a Consecutive Reaction Model. II. A Comparison of the Batch Solution and Molten State Processes. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, č. 104, s. 345-351. DOI 10.1002/app.24458
- [44] GARCÍA-MARTÍNEZ, J. M., LAGUNA, O., COLLAR, E. P. Chemical Modification of Polypropylenes by Maleic Anhydride: Influence of Stereospecificity and Process Conditions. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998, č. 68, s. 483-495. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980418)68:3<483::AID-APP14>3.0.CO;2-W
- [45] GARCÍA-MARTÍNEZ, J. M., ARESO, S., COLLAR, E. P. The Transient Nature of Maximum Maleic Anhydride Grafting of Polypropylene: A Mechanistic Approach Based on a Consecutive Reaction Model. Part 1: Batch Solution Process. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, č. 102, s. 1182-1190. DOI: 10.1002/app.24413
- [46] PESETSKII, S. S., JURKOWSKI, B., MAKARENKO, R. Free Radical Grafting of Itaconic Acid and Glycidyl Methacrylate onto PP Initiated by Organic Peroxides. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, č. 86, s. 64-72. DOI: 10.1002/app.10911
- [47] SADIK, T., MASSARDIER, V., BEOQUART, F., TAHA, M. Radical Grafting of Polymer Monomers onto Polypropylene by Reactive Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013, č. 129, s. 2177-2188. DOI: 10.1002/app.38942
- [48] VERBEEK, C. J. R., HANIPAH, S. H. Grafting Itaconic Anhydride onto Polyethylene Using Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, č. 116, s. 3118-3126. DOI: 10.1002/app.31901
- [49] SHANG, S., HUANG, S., WEISS, R.A. Synthesis and Characterization of itaconic anhydride and stearyl methacrylate copolymers. *Polymer*. 2009, č. 50, s. 3119-3127. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.05.012
- [50] BERZIN, F., FLAT, J.-J., VERGNES, B. Grafting of maleic anhydride on polypropylene by reactive extrusion: Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on reaction yield and products characteristics. *Journal of Polymer Engineering*. 2013, č. 33 (8), s. 673-682. DOI: 10.1515/polyeng-2013-0130
- [51] BU, H-S., CHENG, S. Z .D., WUNDERLICH, B. Addendum to the thermal properties of polypropylene. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. 1988; č. 9, s. 75-77. DOI: 10.1002/marc.1988.030090205
- [52] ZHU, Y., AN, L., JIANG, W. Monte Carlo Simulation of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene at Higher Temperature. *Macromolecules*. 2003, č. 36, s. 3714-3720. DOI: 10.1021/ma0342168
- [53] ZHANG, R., ZHU, Y., ZHANG, J., JIANG, W., YIN, J. Effect of the Initial Maleic Anhydride Content on the Grafting of Maleic Anhydride onto Isotactic Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2005, č. 43, s. 5529-5534. DOI: 10.1002/pola.21038

- [54] http://www.unipetrol.cz/cs/NabidkaProduktu/PetrochemickeProdukty/Polyolefiny/Stranky/product_details_M.aspx?product=Mosten%20GB%20218
- [55] LUTZ, John T a Richard F GROSSMAN. *Polymer modifiers and additives*. New York: Marcel Dekker, c2001, xvi, 510 s. *Plastics engineering* (Marcel Dekker, Inc.), 62. ISBN 08-247-9949-6.
- [56] VERDU, Jacques. *Oxidative ageing of Polymers*. 1. London: ISTE, 2012. ISBN: 978-1-84821-336-4.
- [57] KEUM, J., WHITE, J. L. Simulations of Grafting Monomers and Associated Degradation of Polypropylene in a Modular Co-Rotating Twin Screw Extruder. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2005, č. 11, s. 143-149. DOI: 10.1002/vnl.20053
- [58] RUSSELL, K. E. Grafting of maleic anhydride to hydrocarbons below the ceiling temperature. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 1995, č. 33, s. 555-561. DOI: 10.1002/pola.1995.080330322
- [59] ZHOU, Z. F., HUANG, H., LIU, N. C. Kinetics and Mechanism of Grafting of Undecylenic Acid onto Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymer. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2001, č. 39, s. 486-494. DOI: 10.1002/1099-0518(20010215)39:4<486::AID-POLA1017>3.0.CO;2-B
- [60] SHI, Q., ZHU, L., CAI, Ch-L., YIN, J-H., COSTA G. Kinetics Study on Melt Grafting Copolymerization of LLDPE with Acid Monomers Using Reactive Extrusion Method. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, č. 101, s. 4301-4312. DOI: 10.1002/app.23877
- [61] BERZIN, F., VERGNES, B., DELAMARE, L. Rheological Behavior of Controlled-Rheology Polypropylenes Obtained by Peroxide-Promoted Degradation During Extrusion: Comparison Between Homopolymer and Copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001; 80(8): 1243-1252; DOI: 10.1002/app.1210
- [62] DROUGAS, J. GUILLE, R. L. Copolymerization of itaconic anhydride and styrene, determination of reactivity ratios. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 1961, č. 55, s. 297-302. DOI: 10.1002/pol.1961.1205516128
- [63] OXLEY, J. C., SMITH, J. L., CHEN, H. Decomposition of a multi-peroxide compound: triacetone Triperoxide (TATP). *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2002, č. 27, s. 209-216. DOI: 10.1002/1521-4087(200209)27:4<209::AID-PREP209>3.0.CO;2-J
- [64] DUBNIKOVA, F., KOSLOFF, R., ALMOG, J., ZEIRI, Y., BOESE, R., ITZHAKY, H., ALT, A., KEINAN, E. Decomposition of Triacetone Triperoxide is an Entropic Explosion. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, č. 127, s. 1146-1159. DOI:10.1021/ja0464903
- [65] MOAD, G., RIZZARDO, E., SOLOMON, D. H., BECKWITH, A. L. J. Absolute rate constants for radical-monomer reactions. The nitroxide method. *Polymer Bulletin*. 1992, č. 29, s. 647-652. DOI: 10.1007/BF01041150
- [66] ZYTOWSKI, T., FISCHER, H. Absolute Rate Constants and Arrhenius Parameters for the Addition of the Methyl Radical to Unsaturated Compounds: The Methyl Affinities Revisited. *Journal of the American Chemical Society*. 1997, č. 119(52), s. 12869-12878. DOI: 10.1021/ja973128y
- [67] GIUDICI, Reinaldo. Mathematical Modeling of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene. *Macromolecular Symposia*. 2007, č. 259, s. 354-364. DOI: 10.1002/masy.200751340

- [68] AkzoNobel, *Modification of polyolefins with maleic anhydride*, Technical Bulletin HP 92.077.04, February 2007, 12s
- [69] AGUIAR, L. G., PESSOA-FILHO, P. A., GUIDICI, R. Mathematical Modeling of the Grafting of Maleic Anhydride Onto Poly(propylene): Model Considering a Heterogeneous Medium. *Macromolecular Theory and Simulations*. 2011, č. 20, s. 837-849. DOI: 10.1002/mats.201100037
- [70] TABATABAEI, S. H., CARREAU, P. J., AJJI, A. Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes. *Chemical Engineering Science*. 2009, č. 64, s. 4719-4731. DOI: 10.1016/j.ces.2009.01.009
- [71] JAHANI, Y., VALAVI, A., ZIAEE, F. Reactive melt modification of polyethylene by ethyl acrylate/acrylic acid copolymers: rheology, morphology and thermal behavior. *Iranian Polymer Journal*. 2015, č. 24, s. 449-458. DOI: 10.1007/s13726-015-0336-1
- [72] JAHANI, Y., HOSSEINI, F. S., GOUDARZIAN, N. Rheology and Morphology of Polypropylene *In Situ* Grafted and Blended with Methyl Methacrylate/*n*-Buthylacrylate Copolymer. *Journal of Vinyl & Additive Technology*. 2015, č. 21, s. 290-298. DOI: 10.1002/vnl.21404
- [73] TRIVEDI, B. *Maleic Anhydride*. New York: Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 978-1-4757-0942-1.
- [74] LANG, J. L., PAVELICH, W. A., CLAREY, H. D. Homopolymerization of maleic anhydride. I. Preparation of the polymer. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 1963, č. 1; s. 1123-1136. DOI: 10.1002/pol.1963.100010405
- [75] JOSHI, R. M. The Free Radical Polymerization of Maleic Anhydride. *Die Makromolekulare Chemie*. 1962, č. 53, s. 33-45. DOI: 10.1002/macp.1962.020530105
- [76] GALLO, R., SEVERINI, F. Enthalpy of free radical polymerization of maleic anhydride. *Termochimica Acta*. 1989, č. 147, s. 93-99. DOI: 10.1016/0040-6031(89)85165-2
- [77] KATIME, I., MADDOZ, A., VELEDA, J. L.: The kinetics of bulk polymerization of itaconate derivatives. Part 2. Diphenyl, dibenzyl and di-2-phenylethyl itaconates. *Termochimica Acta*. 1993, č. 220, s. 91-101. DOI: 10.1016/0040-6031(93)80457-L.
- [78] OTSU, T., YANG, J-Z. Radical Polymerization of Itaconic Anhydride and Reactions of the Resulting Polymers with Amines and Alcohols. *Polymer International*. 1991, č. 25, s. 245-251. DOI: 10.1002/pi.4990250408

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

A	Předexponenciální faktor
AA	Kyselina akrylová
AIBN	2,2'-azo-bis(2-methylpropionitril)
BCP	<i>Terc</i> -butyl- α -kumyl peroxid
BFA	Butyl 3-(2-furanyl)propenoát
BPO	Dibenzoylperoxid
CAH	Anhydrid kyseliny citrakové
ČK	Číslo kyselosti
DCP	Dikumyl peroxid
DEM	Diethyl maleát
DIPB	α,α' -di(<i>terc</i> -butylperoxy)diisopropylbenzen
DMI	Dimethyl itakonát
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
DTBP	Di- <i>terc</i> -butylperoxid
DTBPH	2,5-di(<i>terc</i> -butylperoxy)-2,5dimethylhexan
DTBHY	2,5-di(<i>terc</i> -butylperoxy)2,5-dimethylhexyn
DVB	Divinyl benzen
E _A	Aktivační energie
ESI-MS	Hmotnostní spektroskopie s elektrosprejovou ionizací
GPC	Gelová permeační chromatografie
HDPE	Vysoko-hustotní polyetylen
HMCN	3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxa-cyklononan
IA	Kyselina itaková
IAH	Anhydrid kyseliny itakové
IRF168	Irgafos 168
IRN1010	Irganox 1010
k _d	Rychlostní konstanta rozpadu
k _g	Rychlostní konstanta roubování
k _p	Rychlostní konstanta propagace
k _{p,g}	Rychlostní konstanta roubování
k _{p,h}	Rychlostní konstanta propagace homopolymerace
L101	Luperox L101
LDPE	Nízko-hustotní polyetylen
LLDPE	Lineární nízko-hustotní polyetylen
MAA	Kyselina methakrylová
MAH	Maleinanhydrid
MMI	Monomethyl itakonát
NBS	1-bromo-2,5-pyrrolidindion
NIR spektroskopie	Spektroskopie v blízké infračervené oblasti
o-MMT	Organicky modifikovaný montmorillonit
PE	Polyetylen
PP	Polypropylén

PP H2m	Polypropylén H2m
PP(GB218)	Polypropylen Mosten GB218
RAFT polymerace	Reverzibilní-adice/fragmentace-přenos polymerace
R_g	Počáteční rychlost roubování
scCO ₂	Superkritický oxid uhličitý
ST	Styren
TATP	3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxacyclononan
TBHP	<i>Terc</i> -butyl peroxid
T_c	Mezní polymerační teplota
T_g	Teplota skelného přechodu
TGA	Termogravimetrická analýza
TRI301	Trigonox 301
XRD	Rentgenová difrakce
$\tau_{1/2}$	Poločas rozpadu
α	Konverze

9. SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Schématické znázornění roubování a) „grafting-onto“, b) „grafting-through“ a c) „grafting-from“ [9].....	9
Obr. 2: Obecné schéma radikálové modifikace polyolefinu [24, 27]	11
Obr. 3: Homolytické štěpení <i>terc</i> -butyl peroxybenzoátu (a.), β -štěpení benzoyloxy radikálu (b.) a <i>terc</i> -butoxy radikálu.....	14
Obr. 4: Schéma propagačních reakcí v průběhu roubování	15
Obr. 5: Strukturální vzorec anhydridu kyseliny maleinové (a), anhydridu kyseliny itakonové (b), anhydridu kyseliny citrkonové (c)	18
Obr. 6: Předpokládaný mechanismus radikálově iniciované roubování MAH na PP zahrnující: dekompozici L101 (a), generování PP* abstrakcí vodíku z PP (b), kovalentní navázání MAH na PP* (c) a terminační reakce (d). Hlavní reakce roubování byly doplněny pravděpodobnými vedlejšími reakcemi včetně reakcí IRN1010	34
Obr. 7: Předpokládaná terminační reakce mezi IRN1010* a PPMAH* vedoucí k navázání IRN1010 na PP.....	35
Obr. 8: Stabilizační mechanismus IRF168 rozkládající hydroperoxydy za vzniku tris(2,4-di- <i>terc</i> -butyl fenyl) esteru kyseliny fosforečné.....	35
Obr. 9: Závislost konverze MAH na $w(\text{IRN1010})_0$ při modifikaci PP H2m, $w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm\%}$, $w(\text{L101})_0 = 0,3 \text{ hm\%}$	36
Obr. 10: Vliv $w(\text{IRN1010})_0$ na konverzi MAH při modifikaci Mostenu GB218, $w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm\%}$, $w(\text{L101})_0 = 0,3 \text{ hm\%}$	37
Obr. 11: Závislost konverze na reakčním čase proložena jednoduchou exponenciální křivkou (plná čára), počáteční rychlost roubování R_g (čárkovaná čára) odvozena z lineární části křivky exponenciální funkce.....	41
Obr. 12: Závislost počáteční rychlosti roubování R_g na $c(\text{IRN1010})_0$ při 210°C, $w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm\%}$, $w(\text{L101})_0 = 0,3 \text{ hm\%}$, substrát PP H2m (proložená křivka je pro názornost).....	42
Obr. 13: Vztah mezi MFR a $w(\text{IRN1010})_0$ při modifikaci PP H2m ($w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm\%}$, $w(\text{L101})_0 = 0,3 \text{ hm\%}$).....	44
Obr. 14: Závislost MFR na $w(\text{IRN1010})_0$ při modifikaci PP Mosten GB218 ($w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm\%}$; $w(\text{L101})_0 = 0,3 \text{ hm\%}$)	44
Obr. 15: Závislost dynamické viskozity taveniny PP- <i>g</i> -MAH na smykové rychlosti; $w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm\%}$, $w(\text{L101})_0 = 0,3 \text{ hm\%}$	45
Obr. 16: Vliv druhé odmocniny koncentrace peroxidů na konverzi MAH, $w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm\%}$; $T_{\text{L101}} = 195 \text{ °C}$; $T_{\text{TRI301}} = 205 \text{ °C}$	46

Obr. 17: Závislost konverze IAH na druhé odmocnině počáteční koncentrace L101 a TRI301, $w(\text{IAH})_0 = 0,5 \text{ hm\%}$; $T_{\text{L101}} = 195 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{TRI301}} = 205 \text{ }^\circ\text{C}$	47
Obr. 18: Vznik primárních radikálů rozpadem Luperoxu L101, v reakčním schématu není uveden vznik sekundárních radikálů	48
Obr. 19: Předpokládaný mechanismus rozpadu TRI301	49
Obr. 20: Experimentálně stanovené R_g pro různé $c(\text{L101})_0$ při $195 \text{ }^\circ\text{C}$ a $205 \text{ }^\circ\text{C}$	51
Obr. 21: Závislost experimentálně stanovené R_g na $c(\text{TRI301})_0$ při $195 \text{ }^\circ\text{C}$ a $205 \text{ }^\circ\text{C}$	52
Obr. 22: Porovnání experimentálně stanovenou R_g (červená) s teoreticky stanovenou oblastí hodnot R_g v závislosti na parametru f při teplotě $195 \text{ }^\circ\text{C}$ při iniciaci L101	53
Obr. 23: Porovnání experimentálně stanovené R_g (modrá) s teoreticky stanovenou oblastí hodnot R_g v závislosti na parametru z při teplotě $205 \text{ }^\circ\text{C}$ při iniciaci TRI301	54
Obr. 24: Vliv koncentrace iniciátoru na MFR PP-g-MAH	55
Obr. 25: Závislost dynamické viskozity PP-g-MAH na smykové rychlosti pro různé $c(\text{L101})_0$ při $w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm\%}$	56
Obr. 26: Vztah mezi dynamickou viskozitou PP-g-MAH a smykovou rychlostí pro různé $c(\text{TRI301})_0$; $w(\text{MAH})_0 = 0,5 \text{ hm\%}$	57
Obr. 27: Pravděpodobné struktury kopolymeru P(MAH-IAH)	59
Obr. 28: ATR-FTIR spektrum monomerů MAH, IAH a produktů roztokové polymerace P(MAH), P(IAH) a P(MAH-IAH) při $80 \text{ }^\circ\text{C}$	60
Obr. 29: Detail oblasti spekter v oblasti vlnočtů $1025\text{--}840 \text{ cm}^{-1}$ prokazující rozdíl polohy absorpčních pásů	61
Obr. 30: Matematické rozložení spekter v oblasti $970\text{--}870 \text{ cm}^{-1}$ potvrzující interakci mezi MAH a IAH ve vzorku P(MAH-IAH)	62
Obr. 31: DSC záznamy a) prvního ohřevu a b) druhého ohřevu vzorků P(MAH), P(IAH) a P(MAH-IAH) připravené v roztoku při 80°C	63
Obr. 32: Detail XRD spektra prokazující posun difrakčních maxim k nižším úhlům 2θ	64
Obr. 33: „In situ“ polymerace MAH (černá), IAH (červená) a MAH-IAH (modrá) v izotermickém kalorimetru při $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Zelená křivka simuluje souběžné homopolymerace MAH a IAH, které se navzájem neovlivňují.....	66
Obr. 34:Vztah mezi reakčním časem a entalpií pro homopolymeraci MAH (černá), IAH (červená), polymeraci MAH-IAH (modrá). Simulace pro souběžně probíhající homopolymeraci MAH a IAH při 70°C	67
Obr. 35: Pravděpodobné reakce PP' modifikace PP pomocí kombinace monomerů MAH a IAH. a) souběžné naroubování MAH a IAH na PP bez vzájemného ovlivnění; b) vznik kopolymeru MAH-co-IAH v reakční směsi a následné naroubování kopolymeru na PP; c) naroubování MAH na PP a následné interakce s IAH (reakce c-1) nebo s MAH (reakce c-2); d) naroubování IAH na PP a následná interakce s MAH (případně může dojít k vytvoření kopolymeru MAH-co-IAH); e) kontrola délky roubu IAH pomocí navázání MAH.....	69
Obr. 36: Detail oblasti FTIR spekter příslušející valenčním vibracím C=O.....	71

10. SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Přehled organických iniciátorů a jejich odpovídajících radikálů [25]	12
Tab. 2: Relativní reaktivita mezi alkoxy radikály a primárními, sekundárními a terciárními H [24]	14
Tab. 3: Složení vzorků popisující vliv koncentrace IRN1010 a IRF168 na výtěžnost modifikace PP H2m pomocí MAH (vztaženo na hmotnost PP)	26
Tab. 4: Složení reakční směsi sledující vliv koncentrace IRN1010 a IRF168 na výtěžnosti modifikace PP Mostenu GB218 (vztaženo na hmotnost PP)	26
Tab. 5: Složení reakční směsi popisující vliv $c(L101)_0$ na konverzi MAH (vztaženo na hmotnost Mostenu GB218)	27
Tab. 6: Složení vzorků sledující vliv $c(TRI301)_0$ na konverzi MAH (vztaženo na hmotnost Mostenu GB218)	28
Tab. 7: Složení reakční směsi popisující vliv $c(L101)_0$ na konverzi IAH (vztaženo na hmotnost Mostenu GB218)	28
Tab. 8: Složení vzorků sledující vliv $c(TRI301)_0$ na konverzi IAH (vztaženo na hmotnost Mostenu GB218)	28
Tab. 9: Koncentrace reaktantů pro posouzení vlivu binární směsi monomerů na výtěžnost roubování	29
Tab. 10: Důležité rychlostní konstanty použité při matematické simulaci roubování MAH na PP	50
Tab. 11: Aktivační energie a předexponenciální faktor pro roubování a terminaci	50
Tab. 12: Rychlostní konstanty rozpadu peroxidů, roubování a terminace při 195 °C a 205 °C	50
Tab. 13: Teoreticky vymezená oblast R_g pro různé koncentrace L101 při 195 °C a 205 °C; $c(MAH)_0 = 0,047 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	51
Tab. 14: Teoreticky vymezená oblast R_g pro různé koncentrace TRI301 při 195 °C a 205 °C, $c(MAH)_0 = 0,047 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	51
Tab. 15: Experimentální hodnoty $k_g \cdot k_t^{-1/2}$ v závislosti na reakční teplotě a peroxidu	53
Tab. 16: Kopolymerační parametry MAH, IAH a vybraných komonomerů [10, 11]	58
Tab. 17: Složení reakční směsi pro roztokové polymerace a výtěžnost jednotlivých polymerací (80 °C; rozpouštědlo - etyl acetát)	60
Tab. 18: Posouzení vlivu kombinace MAH a IAH na číslo kyselosti PP, PP-g-MAH a PP-g-IAH	70