



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**IMIDACE CYKlickÝCH ANHYDRIDŮ A
MODIFIKOVANÝCH POLYOLEFINŮ**

IMIDATION OF CYCLIC ANHYDRIDES AND MODIFIED POLYOLEFINS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michal Šimonek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. František Kučera, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1480/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Michal Šimonek**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Mgr. František Kučera, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Imidace cyklických anhydridů a modifikovaných polyolefinů

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše: radikálové roubování polyolefinů, reakce anhydridů a maleovaných polymerů s aminy

Experimentální část: příprava a charakterizace nízkomolekulárních a polymerních imidů reakcí aminů s karbox. kyselinami a anhydridy

Diskuze výsledků

Závěr

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2020:

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

Michal Šimonek
student(ka)

Mgr. František Kučera, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zaměřuje na reakce vedoucí ke vzniku cyklických imidů a využití imidace k modifikaci polyolefinů. Teoretická část shrnuje dosavadní poznatky o vzniku imidů, funkcionalizaci polyolefinů radikálovým roubováním a využití reakce anhydridy modifikovaných polyolefinů s aminy. Specifita vzniku amonové kyseliny byla ověřena reakcí kyseliny jantarové s amoniakem v různých molárních poměrech. Byla posouzena vhodnost použití amonné soli kyseliny sukcinamové a samotné kyseliny sukcinamové pro přípravu sukcinimidu. Z vybraného komerčního aminu, Elastamine RE1-2007, byla obdobně připravena N-substituovaná kyselina sukcinamová a sukcinimid. Imidy modifikované polyolefiny byly prvně připraveny reakcí v roztoku toluenu a následně reakcí v tavenině ve vsádkovém hnětači Brabender za 60 a 120 rpm, reakční teploty 190 °C a reakčního času 16 minut. Přítomnost sledovaných skupin byla ve všech vzorcích prokázána FT-IR spektrometrií. Modifikované polyolefiny z reakcí v roztoku byly k určení vhodné teploty pro reakce v tavenině analyzovány pomocí DSC a TGA. Záznam točivého momentu ze vsádkového hnětače sloužil k charakterizaci míchání při reakcích v tavenině.

ABSTRACT

The main focus of the presented bachelor's thesis is on the reaction pathway that leads to the formation of cyclic imides and utilizing imidation as a way to modify polyolefins. The theoretical part serves as a summary of relevant information concerning the formation of imides, functionalization of polyolefins via radical-induced grafting, and exploitation of reactions between anhydride-modified polyolefins and various amines. The specificity of amic acid formation was tested via reactions of succinic acid and ammonia in different molar ratios. Suitability of succinamic acid and its ammonium salt to give succinimide was evaluated. Similarly, N-substituted succinamic acid and succinimide were prepared from commercial amine, Elastamine RE1-2007, and succinic acid. Imide modified polyolefins were prepared firstly by a reaction in a solution of toluene, secondly in the melt in Brabender laboratory kneader at 60 and 120 rpm respectively, reaction temperature of 190 °C and reaction time of 16 minutes. The presence of expected groups in all samples was determined by FT-IR spectrometry. Modified polyolefins from the reaction in a solution were analysed by DSC and TGA to determine suitable reaction temperature for experiments in the melt. Kneader torque traces were examined to characterize mixing during reactions in the melt state.

KLÍČOVÁ SLOVA

Reaktivní extruze, funkcionalizace polyolefinů, vznik imidů

KEYWORDS

Reactive extrusion, functionalization of polyolefins, formation of imides

ŠIMONEK, Michal. *Imidace cyklických anhydridů a modifikovaných polyolefinů*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124130>.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. 69 s. Vedoucí práce Mgr. František Kučera, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce Mgr. Františku Kučerovi, Ph.D. za věnovaný čas, odborné rady a cenné konzultace. Dále mé díky patří Ing. Radce Bálkové, Ph.D. za pomoc při měření a úvodu do interpretace FT-IR, DSC a TGA. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat Ing. Miroslavu Černému, Ph.D. za ochotu při zajištění technického zázemí pro vykonání experimentální části práce a Ing. Josefu Petrušovi, Ph.D. za proškolení při obsluze laboratorního hnětače.

OBSAH

ÚVOD	7
1 TEORETICKÁ ČÁST	8
1.1 Vznik imidů z aminů a cyklických anhydridů	8
1.1.1 Chemické vlastnosti aminů	8
1.1.2 Chemické vlastnosti anhydridů	10
1.1.3 Mechanismus vzniku imidů z aminů a cyklických anhydridů	12
1.2 Reaktivní extruze	13
1.2.1 Vliv procesních podmínek na průběh reakce	14
1.3 Modifikace polyolefinů nenasycenými monomery	15
1.3.1 Vliv kontroly reakce na výtěžnost roubování	17
1.3.2 Radikálové roubování na polypropylen	21
1.4 Reakce roubovaných polyolefinů s aminy	25
2 CÍL PRÁCE	30
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1 Použité materiály a chemikálie	31
3.2 Použité přístroje	32
3.3 Metody příprav vzorků	33
3.3.1 Příprava kyseliny sukcinamové z amoniaku a kyseliny jantarové	33
3.3.2 Příprava sukcinimidu ze sukcinamové kyseliny	33
3.3.3 Syntéza N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)] sukcinimidu	34
3.3.4 Příprava PP/LLDPE-g-{N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)]} maleimidu reakcí v roztoku	34
3.3.5 Stabilizace polyetheraminu pro reaktivní zpracování v tavenině	35
3.3.6 Příprava PP/LLDPE-g-{N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)]} maleimidu reaktivním zpracováním v tavenině	35
3.4 Metody analýzy vzorků	37
3.4.1 Měření FT-IR spekter připravených vzorků	37
3.4.2 Termogravimetrická analýza (TGA)	37
3.4.3 Stanovení bodu tání diferenční kompenzační kalorimetrií (DSC)	37
3.4.4 Stanovení hmotnostního zlomku MAH použitých polymerů	37
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	38
4.1 Vliv molárního poměru reaktantů na vznik amové kyseliny z amoniaku a dikarboxylové kyseliny	38

4.2	Vliv podmínek přípravy amové kyseliny na vznik imidu	41
4.3	Vliv průběhu reakce poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol) aminu s dikarboxylovou kyselinou na tepelnou stabilitu	42
4.4	Stanovení poměru reaktantů a vhodné teploty pro přípravu PP/LLDPE-g-{N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)]} maleimidu v tavenině.....	46
4.5	Vyhodnocení přípravy PP/LLDPE-g-{N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)]} maleimidu reaktivním zpracováním v tavenině	57
5	ZÁVĚR.....	61
6	SEZNAM ZDROJŮ	62
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	68

ÚVOD

Většina materiálů na bázi plastů je běžně produkována ve třech krocích. První je syntéza polymeru se základními vlastnostmi. Druhý krok je zpracování polymeru na polymerní materiál, v němž se obvykle upravují vlastnosti polymeru přidáním plniv a aditiv. Tento krok nejčastěji probíhá v extrudéru a poskytuje materiál ve formě granulátu postupujícího do třetího kroku, dalšího zpracování polymerního materiálu na konečný výrobek nebo technický díl. Současný trend v plastikářském průmyslu směřuje k produkci materiálů „šitých na míru.“ Velkovýrobci nemohou reagovat na požadovanou produkci malých množství speciálních plastů pro specifické aplikace, tj. produkují velké množství relativně úzkého portfolia surových materiálů. Materiál od velkovýrobce nepokrývá celou škálu aplikačních možností plastů. Jednou z metod, jak získávat nové polymerní materiály požadovaných vlastností je reaktivní extruze. Extrudér může být použit pro samotnou polymeraci nebo reakci polymeru v tavenině. Samotný koncept výroby pomocí reaktivní extruze je schopen uspokojit požadované přípravy malých množství speciálních plastů^[6].

Značné úsilí bylo věnováno použití roubovaných polymerů jako promotorů adheze mezi jednotlivými fázemi v polymerních směsích^{[7], [33]} a mezi plnivem v plastech nebo kompozitních materiálech s termoplastickou matricí^{[12], [21], [25]}. Výsledné materiály s roubovanými polymery disponují vlivem interakcí roubů s dispergovanou fází, výztuží nebo plnivem lepšími vlastnostmi než původní materiál bez obsahu roubovaného polymeru. Zvláštní pozornost si zaslouží použití roubovaných polymerů v reaktivní kompatibilizaci^{[23], [33]}, kde funkční skupiny roubů na polymeru tvoří kovalentní vazby s dispergovanou fází nebo plnivem za vytvoření difúzního fázového rozhraní^[7].

Nejčastěji se při post-reaktorové modifikaci roubovaných polymerů kvůli rychlému průběhu a tepelné stabilitě produktů^[28] využívá reakce anhydridů roubovaných na polymer s primárními aminy. Konečným produktem reakce anhydridu s primárním aminem je cyklický imid. Provázání složek kovalentními vazbami vede k výraznému zvýšení adheze i ve velmi nekompatibilních plněných polymerech^[29] nebo polymerních směsích^[33]. Reakce anhydridy modifikovaného polypropylenu s aminy terminovanými kopolymery ethylenglykolu a propylenglykolu je možno použít k úpravě vlastností polypropylenu pro specifické aplikace. Modifikací s kopolymerním aminem lze snížit povrchový izolační odpor pro aplikace v elektrotechnickém průmyslu^{[30], [31]}. Polymerní směsi polypropylenu s polymerními aminy jsou povrchově barvitelné komerčními disperzními i kyselými barvivy^[34], což přímo vybízí k použití povrchově barveného materiálu místo nákladně barveného do hmoty.

Předložená bakalářská práce se zabývá přípravou cyklických imidů za využití reakce primárních aminů s dikarboxylovými kyselinami a anhydridy dikarboxylových kyselin. Pozornost je věnována ověření průběhu reakce mechanismy popsány literaturou^{[1], [5]} na nízkomolekulárních modelových sloučeninách. K optimalizaci reakcí v tavenině jsou připraveny a charakterizovány imidy z vybraných komerčních aminů a maleovaných polyolefinů. Optimálních podmínek pro extruzi a principu imidace může být využito při kompatibilizaci polymerních směsí reaktivní extruzí, což by mohlo přispět k tvorbě nových materiálů.

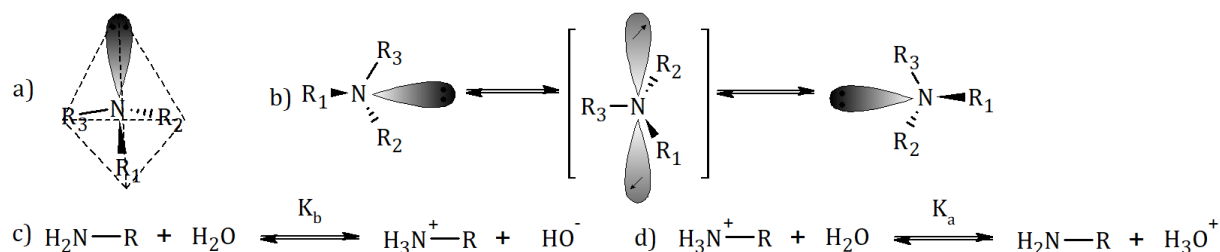
1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Vznik imidů z aminů a cyklických anhydridů

Pro úplné pochopení reakcí vedoucích ke vzniku imidů je nutné nejprve porozumět vlastnostem reaktantů a rozdílům v reaktivitě ovlivněným strukturou jednotlivých reaktantů. Konkrétně se jedná o cyklické anhydridy dikarboxylových kyselin a primární aminy.

1.1.1 Chemické vlastnosti aminů

Aminy jsou deriváty amoniaku a připomínají jej svou strukturou. Atom dusíku v aminech a amoniaku je přítomen v sp^3 hybridizaci. Vodíky nebo alkylové řetězce směřují do vrcholů tetraedru, čtvrtý orbital je zaplněn volným elektronovým párem. Vlivem elektrostatické repulze vazeb s volným elektronovým párem je struktura tetraedru aminu pod označením *a*) na Obr. 1 deformovaná. Chiralita aminů se třemi rozdílnými alkylovými řetězci je ovlivněna oscilací volného elektronového páru atomu dusíku. Inverze konfigurace *b*) probíhá přes tranzitní planární stav v sp^2 hybridizaci velmi rychle. Mimo rigidní cyklické struktury se dvěma až třemi vazbami na atom dusíku a kvartérní amoniové soli postrádající volný elektronový pár nelze enantiomery současnými metodami izolovat^{[1], [2], [3]}.



Obr. 1 Obecná struktura aminu *a*), inverze konfigurace chirálních aminů *b*), reakce aminu a amoniového iontu s vodou *c*), *d*) a příslušející disociační konstanty^{[1], [3]}

$$pK_{a/b} = -\log K_{a/b} \quad (1)$$

$$K_b = \frac{[RNH_3^+] \cdot [OH^-]}{[RNH_2]} \quad (2)$$

$$K_a = \frac{[RNH_2] \cdot [H_3O^+]}{[RNH_3^+]} \quad (3)$$

$$14 = pK_a + pK_b \quad (4)$$

Bazicitu je charakteristická vlastnost aminů popisující jejich schopnost vázat proton. Aminy jsou silnějšími bázemi než voda a jsou méně bazické než hydroxidové a alkoxidové ionty. Bazicitu aminů lze hodnotit disociačními konstantami reakcí *c*) a *d*) z Obr. 1. Pro snadnější orientaci se konvenčně užívají $pK_{a/b}$, definované (1) jako záporný dekadický logaritmus konstanty $K_{a/b}$. Disociační konstanta K_b je získána z (2), součinu rovnovážných koncentrací protonované formy aminu $[RNH_3^+]$ a hydroxidových aniontů $[OH^-]$ poděleného rovnovážnou koncentrací aminu $[RNH_2]$. Obdobně je K_a z (3) dána součinem rovnovážných koncentrací aminu a oxoniových kationtů $[H_3O^+]$ podělených rovnovážnou koncentrací protonované formy aminu^{[2], [3]}. Ve vodném prostředí mezi pK_a a pK_b platí vztah (4)^{[1], [4]}, disociační konstanty vybraných aminů jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1 Hodnoty pK_b vybraných aminů a pK_a protonované formy aminu, Ph = fenyl^[4]

Amin	Klasifikace	Vzorec	pK_a [-]	pK_b [-]
Amoniak	-	NH_3	9,25	4,75
Ethylamin	Primární alifatický	$CH_3CH_2NH_2$	10,65	3,35
Hexylamin	Primární alifatický	$CH_3(CH_2)_5NH_2$	10,56	3,44
Ethanolamin	Primární alifatický	$HOCH_2CH_2NH_2$	9,50	4,50
Glycin	Primární alifatický	$HOOCCH_2NH_2$	9,78	4,22
Diethylamin	Sekundární alifatický	$(CH_3CH_2)_2NH$	10,84	3,16
Triethylamin	Terciární alifatický	$(CH_3CH_2)_3N$	10,75	2,25
Triethanolamin	Terciární alifatický	$(HOCH_2CH_2)_3N$	7,76	6,24
Anilin	Primární aromatický	$PhNH_2$	4,87	9,13

Bazický charakter aminu roste se zvyšující se hodnotou pK_a a snižující se pK_b . Z uvedených dat v Tab. 1 lze pozorovat, že bazicita primárních, sekundárních a terciárních alifatických aminů je srovnatelná s bazicitou amoniaku. Délka alkylového řetězce má na pK_b z uvedených příkladů ethylaminu a hexylaminu malý vliv, což je způsobeno neaditivním charakterem kladného indukčního efektu. Aromatické aminy jsou výrazně méně bazické. Příčina leží ve stabilizaci spojené se zapojením volného elektronového páru atomu dusíku do konjugace aromatického jádra^[2].

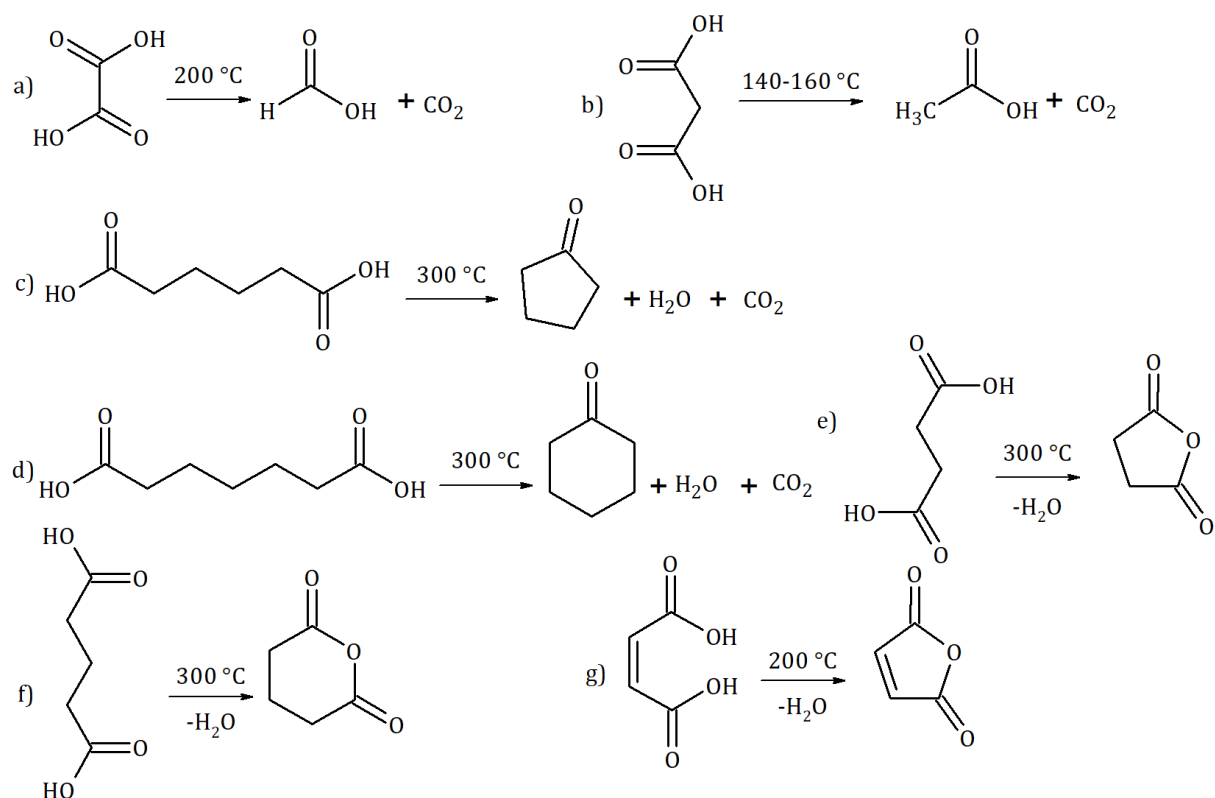
Přítomnost elektronakceptorních skupin na uhlovodíkovém řetězci způsobuje vlivem záporného indukčního efektu snížení bazického charakteru aminů. Na příkladu ethylaminu, ethanolaminu a glycinu můžeme z hodnot pK_b v Tab. 1 pozorovat vliv záporného indukčního efektu hydroxylové a karboxylové skupiny vedoucí ke snížení bazického charakteru. Glycin je α -aminokyselina nebo také primární alifatický amin s přítomnou elektronakceptorní karboxylovou skupinou v uhlovodíkovém řetězci. Obdobně se liší bazický charakter triethylaminu a triethanolaminu, u nichž je rozdíl v bazicitě výraznější než na předchozím příkladě primárních aminů. Elektrondonorní skupiny už ze samotné logiky věci působí opačně, zesilují kladný indukční efekt uhlovodíkového řetězce působící na aminoskupinu a zvyšují bazický charakter aminu^[2].

Aminy se účastní substitučních reakcí, kde vystupují jako nukleofily. Substituční reakce zahrnují náhradu jednoho atomu nebo skupiny atomů za druhou, probíhají adičně eliminačním mechanismem. Po vytvoření vazby se vstupující skupinou dochází ke štěpení původních vazeb probíhajícímu homologicky, radikálovým mechanismem, nebo heterolyticky. Při heterolytickém štěpení vazeb probíhající iontovým nebo polárním mechanismem zůstává vazebný elektronový pár s jedním z atomů původní vazby. Substituční reakce s aminy probíhají heterolytickým mechanismem. Donory elektronového páru v substitučních reakcích jsou nazývány nukleofily. Uvedená definice nukleofilů souvisí s bazicitou, podle Lewisovy teorie jsou bázemi látky schopné poskytnout elektronový pár. Na rozdíl od bazicity popisující sílu báze z rovnovážné konstanty nukleofilita charakterizuje reaktivitu v pomalých substitučních reakcích. Jinak řečeno síla báze koreluje s celkovou změnou energie reakce a nukleofilita souvisí s aktivační energií^{[1], [3]}.

1.1.2 Chemické vlastnosti anhydridů

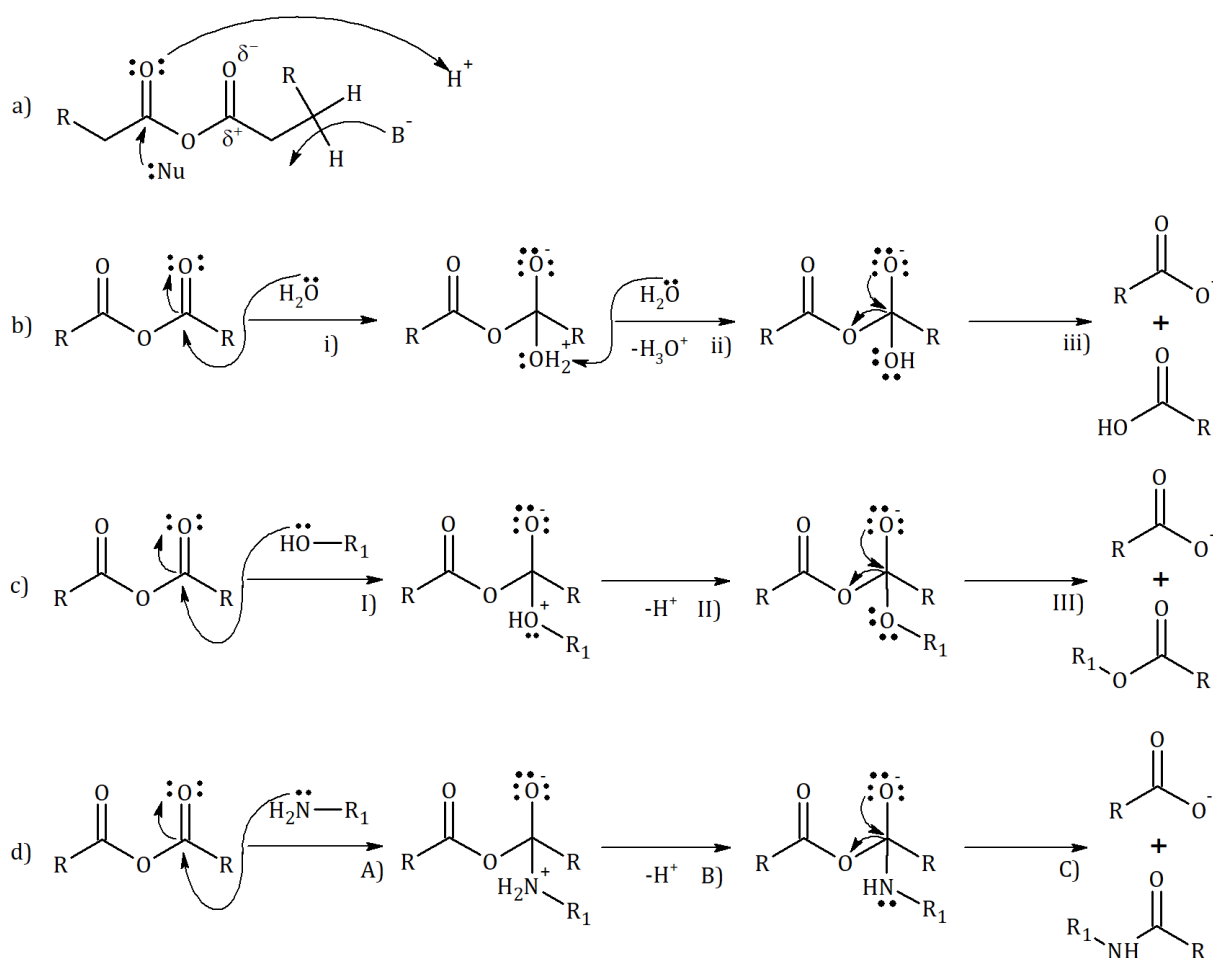
Anhydridy kyselin jsou funkčními deriváty karboxylových kyselin. Anhydridy odvozené od alifatických monokarboxylových kyselin s nižším počtem uhlíků jsou látky kapalné, ostatní jsou látky krystalické s vyšším bodem varu než analogická kyselina. Jak bude vysvětleno dále, cyklické anhydridy jsou svým chováním stejně jako analogické dikarboxylové kyseliny odlišné^[5].

Dikarboxylové kyseliny s pěti atomy uhlíku mezi karboxylovými funkcemi nebo počtem nižším se chovají odlišně od ostatních dikarboxylových kyselin, jejichž funkční skupiny reagují nezávisle na sobě^[1]. Rozdíly se projevují nejvíce v chování dikarboxylových kyselin s krátkým uhlovodíkovým řetězcem při zahřívání, což je zobrazeno na Obr. 2.



Obr. 2 Schéma reakcí při zahřívání neobvykle se chovajících dikarboxylových kyselin^{[1], [5]}

U kyselin schopných vytvořit pětičlenný nebo šestičlenný kruh dochází při zahřívání k cyklizaci. Z reakcí a) kyseliny šťavelové a malonové b) na Obr. 2 je zřejmé, že jmenované kyseliny mají pro splnění podmínky cyklizace příliš krátké řetězce a při zahřívání podléhají dekarboxylaci. Podobně kyselina adipová c) a pimelová d) dekarboxylují za vzniku cyklopentanonu a cyklohexanonu^[1]. Jediné dikarboxylové kyseliny s celkovým počtem atomů uhlíku v hlavním řetězci rovnému čtyřem nebo pěti při zahřívání poskytují cyklické anhydridy jako glutaranhydrid z kyseliny glutarové f). Pro předloženou práci jsou klíčové reakce kyseliny jantarové e) a kyseliny maleinové g), jejichž 2-substituované deriváty poskytují anhydridy ještě snadněji^[5]. Obecně anhydridy podléhají třem různým typům reakcí, jak naznačuje a) na Obr. 3.



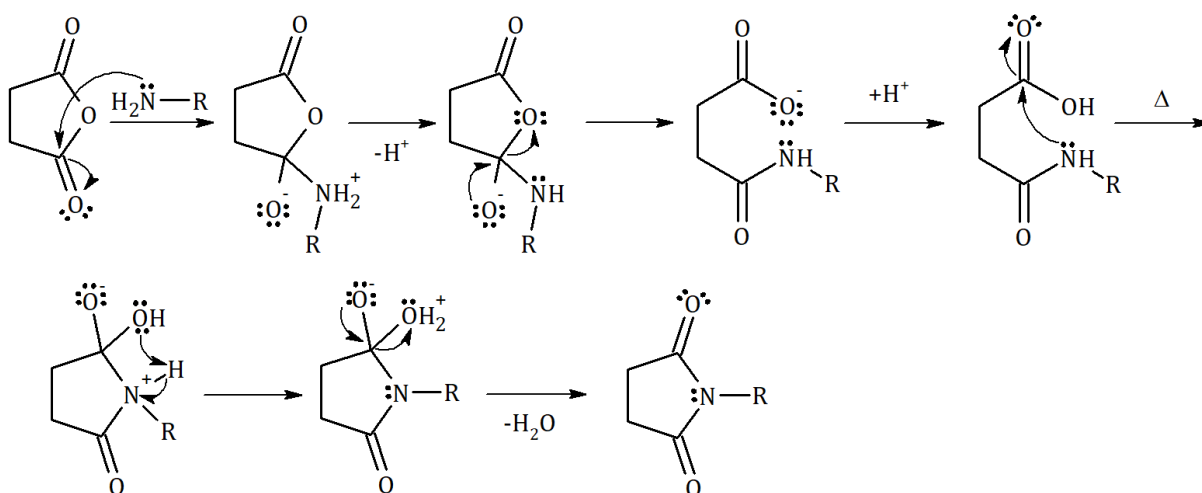
Obr. 3 Schéma reaktivity anhydridů a) reakční mechanismy reakcí anhydridů s nukleofily b), c), d)^[5]

První charakteristickou reakcí z Obr. 3 je odtržení protonu na α -uhlíku silnou bází B^- . Druhou reakcí je protonace kyslíku karboxylové skupiny. Za třetí má uhlík karboxylové skupiny v anhydridech parciální kladný náboj a snadno podléhá nukleofilnímu ataku od nukleofilního činidla Nu ^[5]. Protonace karboxylového kyslíku a odtrhnutí protonu z α -uhlíku nebudou dále diskutovány na rozdíl od poslední zmíněné reakce mající největší význam pro předloženou práci.

Mezi nukleofilní substituce probíhající na anhydridech, jejichž příklady jsou uvedeny na Obr. 3, patří hydrolýza b), kde se v kroku *i*) naváže voda na karboxylový uhlík. V kroku *ii*) je další molekulou vody odtržen proton za vzniku hydroxylové skupiny a následuje *iii*), kde se po eliminaci karboxylátového aniontu obnoví dvojná vazba kyslíku na uhlík za vzniku kyseliny. Obdobně probíhá i reakce s alkoholy za vzniku esterů c) a s aminy za vzniku amidů d) dílčími kroky *I–III*), respektive *A–C*)^[5]. Uhlovodíkový zbytek R_1 v případě c) nemůže být na hydroxylovou skupinu vázán z terciárního uhlíku, jelikož esterifikace s terciárními alkoholy probíhá adicí terciárního karbokationtu na karboxylový kyslík po odštěpení vody z alkoholu^{[3], [5]}. Příklad d) platí i pro sekundární aminy. Terciární aminy nejsou schopné reakci podstoupit, neboť nemají na dusíku vodík, který by po nukleofilním ataku mohly odštěpit a poskytují amoniové soli. Průběh reakce d) komplikuje vázání odstupujícího protonu na amin, což vede ke vzniku nereaktivní amoniové soli^[2].

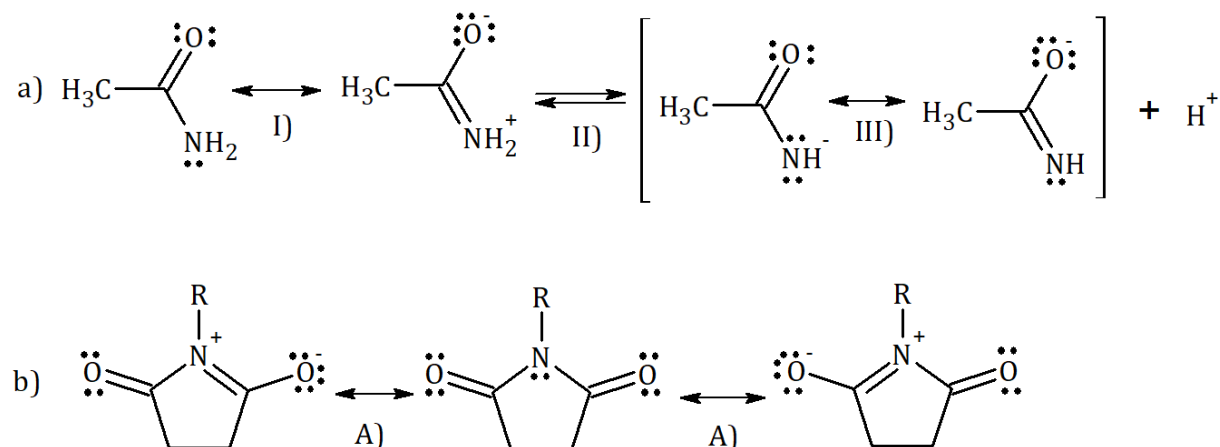
1.1.3 Mechanismus vzniku imidů z aminů a cyklických anhydridů

Cyklické anhydridy reagují s amoniakem a aminy jako typické anhydridy s nukleofilními činidly. Otevřením kruhu vzniká na jedné z karboxylových skupin amid, přičemž druhá funkční skupina zůstává ve formě soli nebo karboxylové kyseliny. Vznik soli nebo kyseliny na druhé funkční skupině ovlivňuje okolní prostředí, v bazickém prostředí, za přebytku aminu, bude docházet ke vzniku soli. Produkt pojmenovatelný jako „monoamid“ se nazývá amová kyselina. Anhydridy s pětičlenným cyklem selektivně s amoniakem nebo primárními aminy poskytují právě amovou kyselinu, amid na obou karboxylových funkcích vzniká pouze se sekundárními aminy^[5]. Mechanismus nukleofilní adice aminu následovaný eliminací je uveden na Obr. 4.



Obr. 4 Mechanismus vzniku imidu ze sukcinanhydridu a primárního aminu v neutrálním prostředí

Amová kyselina z Obr. 4 při intenzivním zahřívání označeném symbolem Δ poskytuje cyklický imid^{[1], [5]}. Cyklický imid vzniká nukleofilním atakem volného elektronového páru atomu dusíku v amidové funkční skupině na uhlík dosud nezreagované karboxylové funkce. Imidy mohou vznikat i z analogických dikarboxylových kyselin. Reakce probíhající s dikarboxylovými kyselinami se od reakce s anhydridy liší pouze ve vzniku amové kyseliny, k němuž dochází až za vyšších teplot a za odštěpení molekuly vody^[5]. Ačkoliv vznikají amidy i imidy podobným reakčním mechanismem jsou vlastnostmi odlišné, což lze částečně přisoudit rozdílné mezomerii uvedené na Obr. 5.



Obr. 5 Rezonanční struktury amidů a) a imidů b)^{[1], [5]}

Vznik imidu podmíněný vysokými teplotami lze vysvětlit amfoterním charakterem amidů. Pod označením *a)* na Obr. 5 jsou v kroku *I)* uvedeny rezonanční struktury amidové skupiny. Reakcí *II)* mohou za odštěpení protonu reagovat amidy existující v rezonančních strukturách *III)* kyselé. Jak bylo diskutováno v závěru kapitoly 1.1.1 nukleofilní charakter souvisí s bazickými vlastnostmi. Amfoterní amidy jsou špatnými nukleofily, aktivační energie následné nukleofilní adice amidu na uhlík karboxylové funkce je v porovnání s reakcí aminů mnohem vyšší. Průběh následné reakce amidů je podmíněn překonáním energetické bariéry, dodáním energie zahřátím^{[3], [5]}.

Mezomerie se u imidů projevuje výrazněji než u amidů. Na Obr. 5 jsou pod označením *b)* uvedeny rezonanční struktury sukcinimidu. Posun elektronové hustoty *A)* v jednotlivých rezonančních strukturách způsobuje slabě kyselé vlastnosti imidů a větší stabilizaci struktury v porovnání s amidy. Kyselé reakce imidů se využívá v Gabrielově syntéze aminů^{[1], [5]}.

1.2 Reaktivní extruze

Reaktivní extruze je proces zpracování taveniny polymeru v extrudéru za současně probíhající chemické reakce. V literatuře byly za využití extrudéru jako reaktoru popsány polymerace radikálové, iontové, kondenzační a koordinační. Kromě syntézy polymerů lze pomocí reaktivní extruze modifikovat polymery syntetizované konvenčním způsobem v reaktoru. V extrudéru je možné upravit zpracovávaný polymer radikálově iniciovaným síťováním nebo řízenou degradací, což vede jak ke zúžení distribuce molárních hmotností, tak snížení viskozity a k možnému zvýšení koncentrace aktivních míst pro radikálové roubování^[6].

Mezi výhody použití reaktivní extruze patří rychle probíhající reakce, relativně nízká cena provozu a vhodnost metody pro uplatnění v kontinuální výrobě. Průběh reakcí v uzavřeném extrudéru limituje možnosti kontaminace výsledného produktu. Při použití šnekového extrudéru není potřeba rozpouštědel a reakční teplo z taveniny odvádí povrch reaktoru extrudéru, který je v poměru k objemu taveniny v extrudéru velký^[6]. Odstraněním závislosti na rozpouštědle se eliminuje problém s oddělením rozpouštědla od výsledného produktu^[7]. Nízkomolekulární složky a nečistoty lze efektivně odstranit vakuovým odvodu^[8].

Nevýhody při použití extrudéru jako reaktoru většinou souvisí paradoxně s hlavními výhodami. Vlivem vysoké viskozity taveniny dochází k intenzivní disipaci energie. Krátká doba pobytu reaktantů v extrudéru omezuje použití reaktivní extruze pouze pro rychle probíhající reakce. Vysoké teploty nutné pro vytvoření taveniny vedou k nežádoucím reakcím jako je degradace polymerů nebo vzniku vazeb mezi řetězci a následné tvorbě sítí^{[8], [9]}.

Jedním z perspektivních využití reaktivní extruze je reaktivní kompatibilizace. Roubované nebo blokové kopolymery chovající se jako kompatibilizátory v polymerních směsích se tvoří *in situ* v průběhu míchání tavenin vhodně funkcionalizovaných polymerů. Polymer v první z fází má většinou na řetězci přítomny reaktivní skupiny a polymer v druhé fázi je postrádá. Do druhé z fází lze cíleně zavést na polymer reaktivní

skupiny nebo přidat funkcionalizovaný polymer mísitelný s oběma fázemi. V některých případech je nutné funkcionalizovat obě fáze. *In situ* tvořené kopolymerní kompatibilizátory se preferovaně vyskytují na fázovém rozhraní, kde snižují velikosti dispergované fáze a zlepšují adhezi míchaných fází vůči sobě, což vede k žádanému zlepšení mechanických vlastností^[7].

Reaktivní extruze se v běžné praxi používá k funkcionalizaci polyolefinů pomocí radikálově iniciovaného roubování. Nejvíce se k roubování užívá maleinanhydridu a vinylsilanů. Zavedením anhydridu na nepolární řetězec dochází ke zlepšení adheze polymeru např. ke skleněným vláknům apretovaným aminosilany^{[6], [8]}. Funkcionalizace pomocí alkoxyvinylsilanů je užívána pro výrobu vodou vytvrditelných zesíťovaných polyolefinů používaných pro ochranné pláště kabelů^[9]. Dále se reaktivní extruze nabízí pro alternativní recyklaci polyethylentereftalátu (PET) z opláchnutých drcených odpadních lahví. Ve dvojšnekovém extrudéru dochází po vzniku taveniny a aplikaci odvzdušnění k částečné hydrolyze s glykolem. Získaný produkt ve formě taveniny s nízkou viskozitou lze po odfiltrování nečistot na síť v hlavě extrudéru opět přímo použít jako surovinu pro výrobu PET. Další způsob úpravy méně kvalitního PET lze v extrudérech provést prodloužením řetězců pomocí reakce s „chain extendery“^{[6], [8]}.

1.2.1 Vliv procesních podmínek na průběh reakce

Pojem procesních podmínek v souvislosti s reaktivní extruzí souhrnně označuje teplotu v extrudéru, tlak působící na taveninu, geometrické parametry a konstrukci extrudéru a ze zpracovatelského hlediska nejdůležitější míchání.

Účinnost promíchání jednotlivých reaktantů s polymerem je klíčová, protože na ní závisí lokální koncentrace jednotlivých reagujících složek. V taveninách polymerů dochází k omezení míchání pomocí difúze, která probíhá ve vysoce viskózních taveninách běžně používaných polymerů velmi pomalu. Míchání je výhradně mechanické. V tavenině polymeru je charakter míchání chaotický. Účinnost míchání klesá s rostoucí viskozitou, závisí na rychlosti otáčení šroubu a průtoku. Viskoelastické tekutiny, míchání systémů s vysokou viskozitou a pseudoplastickým chováním stejně jako taveniny polymerů byly v minulosti různými metodami studovány. Byly aplikovány průhledné barely extrudéru, různé značkování studovaných vzorků barvivy, či sledování pomocí infračervené spektrometrie. I přes výsledky popsanych studií nebyl mechanismus chaotického míchání dosud zcela pochopen^{[8], [9]}.

Při charakterizaci účinku míchání na taveninu v extrudéru jsou rozlišovány dva druhy míchání, disperzivní a distributivní míchání. Jak vyplývá z názvů, při disperzivním míchání dochází k zmenšování velikosti aglomerátů disperzního podílu v tavenině, čehož se v extrudéru dosahuje použitím širokých hnětoucích diskových elementů, které na taveninu působí vysokým smykovým napětím. Distributivní míchání naopak získává na účinnosti s rostoucí smykovou rychlostí a smykovým prodloužením. Distributivního míchání je dosahováno použitím úzkých hnětoucích disků poskytujících vysoký poměr dělení toku vůči délce daného segmentu^{[7], [10]}.

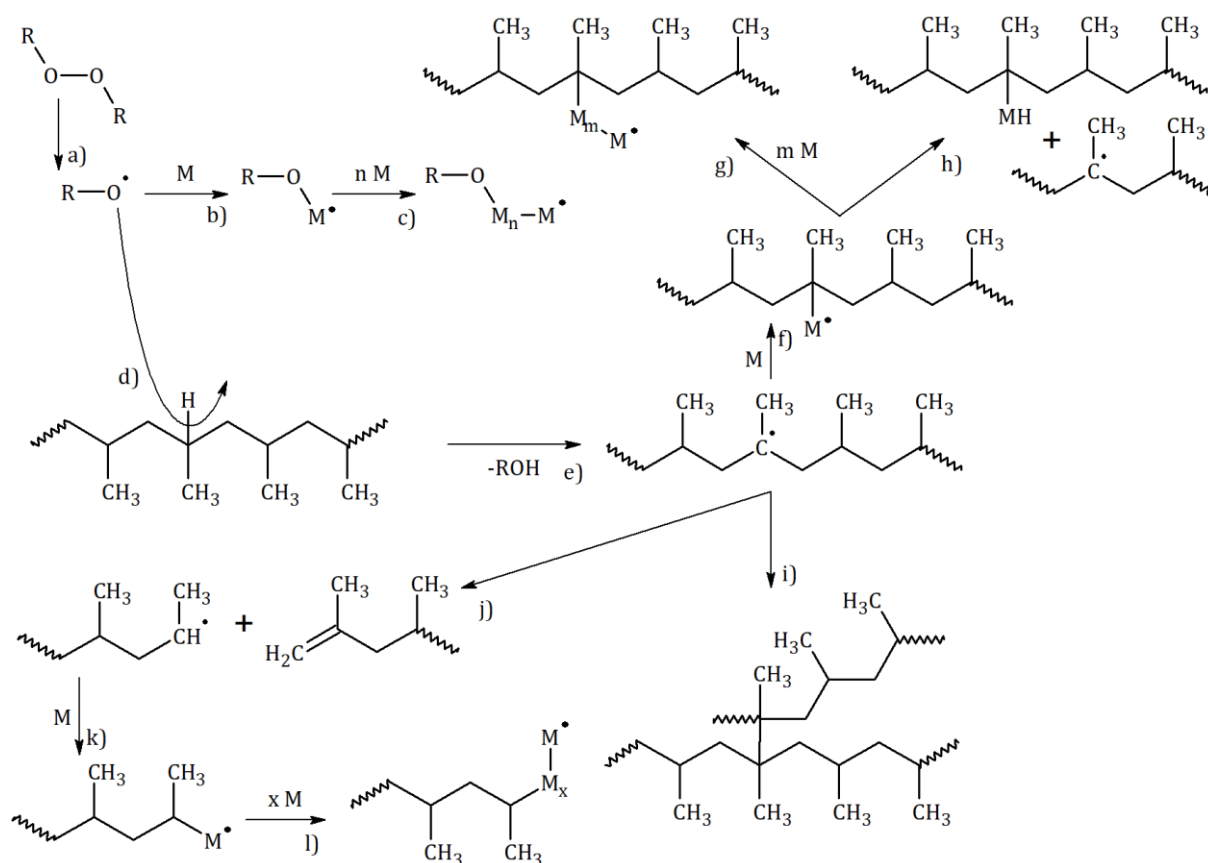
Do tavenin polymerů jsou při reaktivní extruzi často přidávány složky s nízkou viskozitou a různou mísitelností s taveninou. Při míchání nízkomolekulární složky s taveninou polymeru o vysoké viskozitě dochází ke vzniku komplexních toků vlivem lubrikace složky s nízkou viskozitou. Minoritní složky s nízkou viskozitou mají tendenci putovat do částí s vysokou smykovou rychlostí, kde se chovají jako lubrikanty a zpomalují proces míchání. Zpomalení mechanického míchání vede ke zvýraznění difúzního míchání, což následně zhorší homogenizaci jednotlivých komponentů. Segregace minoritní složky a taveniny polymeru závisí na vzájemné mísitelnosti^[8]. Při záměrné tvorbě finálních produktů s nízkou viskozitou lze proces upravit přidáním malého množství ředící složky společně s polymerem na začátku extrudéru a doplněním potřebného množství ředící složky před koncem barelu. Je zřetelné, že uvedený postup nelze použít pro procesy zahrnující probíhající reakci mezi taveninou polymeru a nízkomolekulární složkou^[10].

Za vyšších teplot využívaných k reakcím v taveninách dochází ke snížení poločasu probíhajících reakcí. Příkladem je vznik radikálů z iniciátoru, jehož nechtěné zintenzivnění vede k četnější degradaci polymeru. S rostoucí teplotou se taktéž mění velikost rychlostních konstant a specifita reakcí. Rozpustnost nízkomolekulárních složek v tavenině a reologické vlastnosti taveniny polymeru jsou ovlivněny růstem teploty. Obdobně mají vyšší tlaky vliv na zvýšení rozpustnosti iniciátoru a monomerů v tavenině polymeru. Naopak nižších tlaků je možné využít k omezení nežádoucích štěpných reakcí^[9]. Odvzdušnění či odplynění je proces odstranění vedlejších produktů, přebytných reaktantů, vzduchu a vlhkosti pocházející ze vstupního materiálu. Jedná se o důležitý krok, který ale může být zdrojem kontaminace, jelikož je barel v místě průduchu neúplný. Na taveninu polymeru je aplikováno vakuum odstraňující nežádoucí nízkomolekulární složky přecházející do plynné fáze. Je žádoucí optimalizovat parametry extrudéru, rychlost otáčení a plochu průduchu, aby nedocházelo ke zvýšené degradaci nebo kontaminaci taveniny v oblasti průduchu^{[7], [10]}.

Extrudéry používané pro reakce často disponují velkou flexibilitou při řazení a umístění disků na šnek, což umožňuje nastavit procesní podmínky speciálně pro daný proces. Výběrem a umístěním disků se dá ovlivnit většina dříve diskutovaných faktorů ovlivňujících průběh reakce. I když se jedná nedílnou součást popisu reaktivní extruze, tematicky přesahuje rozsah práce. Do většího detailu se problematice věnují *Berzin*^[11], částečně *Lechner*^[10] a *Baker*^[7].

1.3 Modifikace polyolefinů nenasycenými monomery

Díky dostupnosti, nízké ceně, rozšířené komerční aplikaci a nepřítomnosti reaktivních skupin po celém řetězci je nejvíce prozkoumána funkcionalizace polyolefinů. Nejčastější metodou vnášení funkční skupiny na polymer v reaktivní extruzi je radikálově iniciované roubování. Výsledkem roubování je mimo vzniku roubovaného kopolymeru také zkrácení či prodloužení řetězce, větvení a síťování^{[6], [9]}. Vlastnosti vstupního a roubovaného polymeru jsou odlišné, funkční skupiny roubu ovlivňují chemické vlastnosti, fyzikální a mechanické vlastnosti jsou výrazně ovlivněny rostoucí délkou rozvětvení^[12]. Obecný průběh radikálově iniciovaného roubování popisuje schéma uvedené dále na Obr. 6.



Obr. 6 Schéma probíhajících popsanych reakcí při radikálovém roubování polypropylenu monomerem M za iniciace primárními radikály $RO^\bullet$ ^[9], ^[13]

Reakce probíhající při roubování zobrazené na Obr. 6 se mohou rozdělit na následující jednotlivé kroky. V systému se reakcí označenou písmenem *a*), rozpadem iniciátoru, generují primární radikály za přítomnosti polymeru a nenasyceného monomeru. Vznik aktivního centra může nastat s polymerem i s monomerem. Aktivní centrum vznikající reakcí *b*) s monomerem vede k často nežádoucí homopolymeraci. Aktivní centrum vzniklé z monomeru reaguje řetězovou reakcí *c*) s dalšími monomery za vzniku oligomeru. Roubování vznikajících oligomerních radikálů na řetězec polymeru je málo běžné, protože polyolefiny postrádají dvojné vazby vhodné k radikálové adici a většina radikálů tvořených z běžně užívaných monomerů má velmi malou schopnost odtrhnout vodík z řetězce polymeru. Naopak primární radikály v porovnání s oligomerním radikálem snadno abstrahují vodík *d*) z řetězce polymeru, což vede k reakci *e*), vzniku makroradikálu. V závislosti na struktuře makroradikálu probíhají reakce třemi možnými způsoby. Při reakci s molekulou monomeru *f*) dochází k fixaci monomeru na řetězec, roubování. Makroradikál vznikající roubováním může dále reagovat *g*) s monomerem za vzniku delších roubů nebo dochází k přenosu s řetězcem polymeru *h*). Popsaný přenos z roubu je žádaným krokem, předpokládá se, že nově vzniklý radikál na řetězci polymeru bude opakovat popsany cyklus roubování, čímž se zvýší úspěšnost roubování. Další možné reakce, které poskytuje makroradikál jsou štěpení *j*) a síťování *i*)^[13]. Mimo dále popsanych bočných reakcí, štěpení, síťování a degradace způsobené smykovým namáháním, se také uplatňují nedefinované reakce vedoucí ke změně zabarvení finálních produktů^[9].

Rozpad makroradikálu na dva segmenty se nazývá β -štěpení. Štěpná reakce *j*) zobrazená na Obr. 6 vede ke snížení molekulové hmotnosti, což se projeví zvýšením nahodilosti délky polymerních řetězců. Pokles v molekulové hmotnosti snižuje viskozitu taveniny. V některých případech lze štěpné reakce využít ke zúžení polydisperzity a zlepšení zpracovatelnosti. Radikál vzniklý štěpením může tvořit s dalšími molekulami monomeru reakcí *l*) blokový kopolymer^[13]. Nejvíce se β -štěpení projevuje v delších řetězcích, které jsou kvůli vyššímu počtu vazeb statisticky více náchylné štěpným reakcím. Degradace vlivem teploty a smykového namáhání není žádoucí a předcházíme jí nastavením optimálních procesních parametrů^[9]. K síťování a tvorbě dlouhých větvení *l*) dochází při kombinaci dvou makroradikálů. Procesy kombinace jsou charakteristické tvořením gelů zvyšujících viskozitu a zhoršujících zpracovatelnost. Je nutné zohlednit, že vnášení polárních roubů na řetězec také vede k nárůstu viskozity taveniny, což ale není jednoznačným důkazem vzniku zesíťovaných produktů^[9]. Síťování je považováno za nežádoucí, ačkoliv některé aplikace pro přípravu polymerních filmů z nízkohustotních polyethylenů (LDPE, LLDPE) využívají částečného síťování. Na polypropylen (PP) jsou nejvíce tvořeny více stabilní terciární radikály spíše podléhající β -štěpení. Sekundární radikály na polyethylen (PE) jsou reaktivnější a snadněji tvoří s dalším makroradikálem PE síť^[13].

Úspěšnost roubování na polymer se většinou hodnotí pomocí výtěžnosti roubování vyjadřující podíl monomeru naroubovaného na polymer ku monomeru v nezreagované formě nebo tvořícím homopolymer^[9]. Obecně můžeme rozlišit dva přístupy, které se uplatňují při snaze řídit průběh reakcí v extrudéru a ovlivnit výtěžnost roubování. Prvním přístupem je řízení reakce pomocí procesních podmínek, jak již bylo naznačeno v kapitole 1.2.1. Druhému přístupu k řízení reakcí, cestě „chemické,“ je věnována následující kapitola.

1.3.1 Vliv kontroly reakce na výtěžnost roubování

Výtěžnost roubování lze mimo optimalizace procesních podmínek ovlivnit modifikováním mechanismů probíhajících chemických reakcí. První možností je retardace za přidání koagentu do reakční směsi. Koagent tvoří stabilní makroradikály, což vede k upřednostnění roubování před štěpením nebo vznikem zesíťovaných produktů^[8]. Nejdůležitějším přístupem ke kontrole reakcí je zvolení vhodného iniciátoru a s ním souvisejících faktorů. Mezi hlavní patří zvolení optimální koncentrace iniciátoru, protože zvyšováním koncentrace za určitou míru se již nezvyšuje výtěžnost roubování, naopak dochází k četnějšímu výskytu nežádoucích reakcí^[9]. Průběh roubování závisí na použité technologii přípravy, kromě nejvíce používaného roubování v tavenině lze provádět roubování v roztoku, pevné fázi, emulzi a suspenzi^[12]. Uvedeným metodám a vlivu technologického postupu na roubování je věnován konec kapitoly. Radikály vznikající tepelně mechanickou dekompozicí monomerů a polymeru jsou v extrudéru natolik málo četné, že je nelze použít jako zdroj primárních radikálů pro roubování. Nejvhodnějším řešením tvorby volných radikálů je přidání malého množství organických peroxidů jako iniciátoru. Méně často se používá ionizující zařízení. Organický peroxid poskytuje radikály homologickým štěpením labilní vazby mezi kyslíky peroxidové funkce^[13].

Poločas reakce rozpadu iniciátoru na radikály je veličina vycházející z chemické kinetiky popisující rozpad iniciátoru. Udává čas, za nějž polovina původního množství peroxidu podlehně rozpadu. Závisí primárně na teplotě a dále na tlaku. Čím rychleji probíhá rozpad, tím je poločas reakce nižší. Jedná se o nejdůležitější faktor při výběru vhodného iniciátoru pro roubování. Pouze pokud se vytvoří dostatečné množství primárních radikálů v daném časovém intervalu, dosahuje se žádané výtěžnosti roubování. Za ideálních podmínek se rozpad iniciátoru řídí kinetikou prvního řádu (5), kde se derivace koncentrace dc za čas dt rovná součinu rychlostní konstanty k a koncentrace c . Poločas reakce $t_{1/2}$ (6) je funkcí rychlostní konstanty, která z Arrheniovy rovnice (7) závisí na aktivační energii E_A , frekvenčním faktoru A , termodynamické teplotě T a univerzální plynové konstantě R ^[13].

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (5)$$

$$t_{1/2} = \ln\left(\frac{2}{k}\right) \quad (6)$$

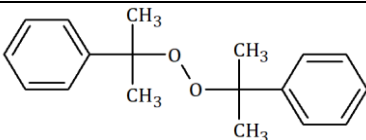
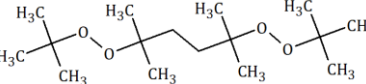
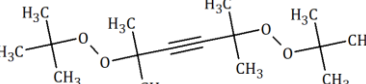
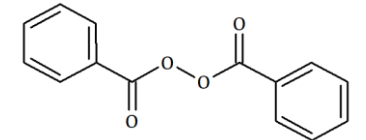
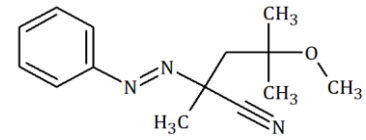
$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right)} \quad (7)$$

V aktivační energii a frekvenčním faktoru jsou vyjádřeny vlivy struktury a okolního prostředí. Přítomné elektrondonorní skupiny ve struktuře peroxidu jej destabilizují, naopak elektronakceptorní skupiny stabilizují peroxid. Vazebné napětí v původní struktuře peroxidu snižuje stabilitu a přispívá k vytvoření relativně stabilních primárních radikálů. Platí, že stabilnější radikál byl poskytnut méně stabilním peroxidem. Dále poločas reakce ovlivňují případné nečistoty a použité rozpouštědlo. Při vyšších koncentracích iniciátoru dochází k rozkladu iniciátoru reakcí s přítomnými vznikajícími volnými radikály. Tento jev se nazývá indukovaná dekompozice. Reálný průběh rozpadu iniciátoru se z uvedených důvodů řídí kinetikou prvního řádu pouze při velmi nízkých koncentracích^[13].

Iniciátor se mimo poločasu rozpadu pro roubování volí na základě vlastností ovlivňujících úspěšnost roubování. Důležitá je schopnost abstrakce vodíku z řetězce polymeru závisící také na struktuře polymeru, těkavost a nízká toxicita^[13]. Je žádoucí použít při roubování v extrudéru iniciátor, který se za čas průchodu barelem všechen rozpadne na radikály. V opačném případě dochází ke zhoršení stability získaného roubovaného polymeru vlivem zbytků peroxidu. Pokud se iniciátor rozpadá příliš rychle, dochází k zvýšení četnosti výskytu bočních reakcí. Za rychlého rozpadu iniciátoru může být výtěžnost roubování v některých místech snížena vlivem vyčerpání monomeru^[9]. Dalším sledovaným parametrem iniciátoru je účinnost, veličina popisující rozdíl mezi rychlostí iniciace a vždy vyšší rychlostí rozpadu iniciátoru. Běžně účinnost iniciátoru vyjadřuje zlomek vzniklých primárních radikálů reagujících s monomerem. V případě roubování je uvedená definice nevyhovující, neboť popisuje pouze nežádoucí vznik oligomerů. Pro roubování vyjadřuje efektivita iniciátoru část primárních radikálů odštěpujících vodík z polymerního řetězce, což vede k vytvoření makroradikálu^[13].

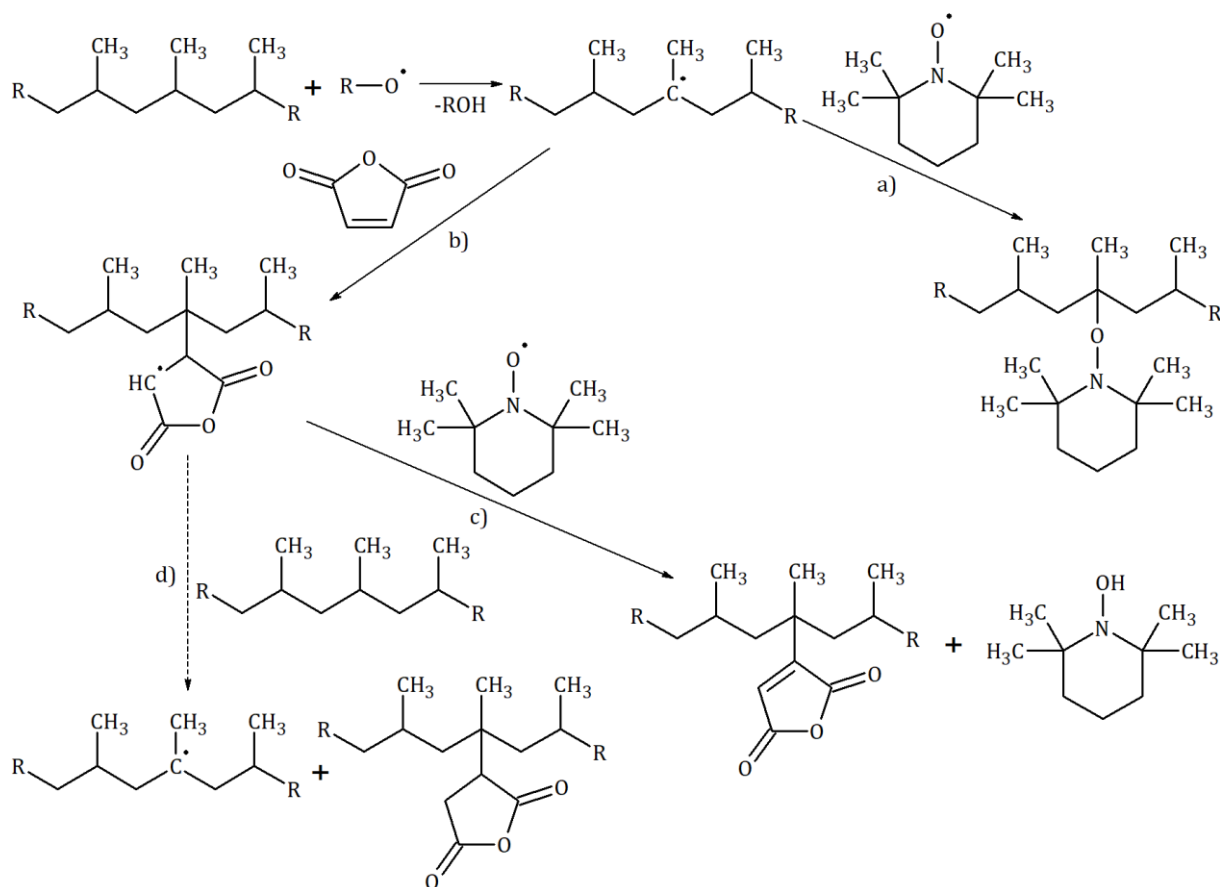
Nejvíce užívanými iniciátory jsou bisperoxosloučeniny, které se vyznačují vysokými poločasy rozpadu před dosažením zpracovatelských teplot. Významnými zástupci jsou 2,5-di(terc-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan běžněji pod obchodním názvem Luperox 101 a 2,5-di(terc-butylperoxy)-2,5-dimethylhex-3-yn, obchodně Luperox 130. Nejběžněji používaný dialkylperoxid je dikumylperoxid se srovnatelným poločasem rozpadu s dříve uvedenými peroxidy. Mimo peroxidy se méně často používají azosloučeniny charakteristické nižší tendencí podléhat indukované dekompozici v porovnání s peroxidy. Azobisisobutyronitril je v důsledku krátkého poločasu rozpadu nepoužitelný a rozpadem generované radikály mají nízkou schopnost abstrakce vodíku. Při popisu používaných iniciátorů uvádí *Moad*^[9] jedinou azosloučeninu, s níž v tavenině LLDPE úspěšně *Xie*^[14] rouboval, 4-methoxy-2,4-dimethyl-2-fenyldiazenylvaleronitril poskytující fenylové radikály. Použití diacylperoxidů, nejčastěji dibenzoylperoxidu, obchodně Luperox A 70, je omezeno krátkým poločasem rozpadu a značnou náchylností k indukované dekompozici. V Tab. 2 jsou uvedeny poločasy rozpadu používaných iniciátorů za některých teplot.

Tab. 2 Používané iniciátory při radikálově iniciovaném roubování, poločasy rozpadu^{[9], [14]}

Název	Vzorec	$\tau_{1/2}$ 100 °C [min]	$\tau_{1/2}$ 150 °C [min]	$\tau_{1/2}$ 200 °C [min]
Dikumylperoxid		890	9,2	0,25
Luperox 101		1700	14	0,3
Luperox 130		8200	45	0,74
Luperox A 70		29	0,38	0,013
C ₁₅ H ₂₁ N ₃ O		-	-	1,5

Při radikálově iniciovaném roubování v tavenině se často přidávají koagenty. Jedná se o látky, které pomáhají zvýšit výtěžnost roubování, zabránit síťování, štěpení polymeru a vzniku oligomerů^{[9], [15]}. Vzhledem ke snaze produkovat roubované polymery s definovanou strukturou roubů za minimalizace výskytu bočných reakcí se jako vhodné koagenty nabízejí sloučeniny schopné reverzibilně reagovat se vznikajícími makroradikály. Ve většině případů se jedná o sloučeniny s labilní vazbou atomu síry v molekule, nebo sloučeniny schopné tvořit nitroxylový radikál. Bylo ale prokázáno, že v naprosté většině případů je použití sloučenin síry nevhodné, jelikož místo řízení roubování vedou k bočným reakcím primárních radikálů s koagentem^[16].

V polymerní vědě se často nitroxylové radikály používají jako lapače radikálů v kontrolovaných polymeracích a světelných stabilizátorech ve formě stericky stíněných aminů. Stabilní radikál 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxy (TEMPO) je používán pro živé radikálové polymerace. Při reakci dochází k terminování rostoucího řetězce kombinací radikálu na uhlíku s TEMPO za vzniku slabé vazby mezi kyslíkem a uhlíkem, která se po rozpadu opět stává aktivním centrem^[17]. TEMPO bylo použito jako koagent pro roubování kyseliny akrylové a glycidylmethakrylátu na LDPE^[17], roubování maleinanhydridu (MAH) na PP za kontroly degradace^[16] a dále na LDPE^[18]. Všechny studie dospěly k velmi podobným výsledkům, použití TEMPO výrazně ovlivňuje průběh radikálově iniciovaného roubování v tavenině, kdy dochází k výraznému snížení výskytu štěpení a síťování za současného snížení výtěžnosti roubování. *Yang*^[17] přiřazuje pozorované chování reakci koagentu s monomerem. Naopak *Belekian*^[18] a *Drooghaag*^[16] uvádí, že TEMPO při roubování reaguje s makroradikály. Na základě charakterizace produktů roubování MAH na PP v přítomnosti TEMPO^[16] můžeme navrhnout reakční schéma uvedené na Obr. 7.



Obr. 7 Roubování monomeru maleinanhydridu na PP v přítomnosti TEMPO

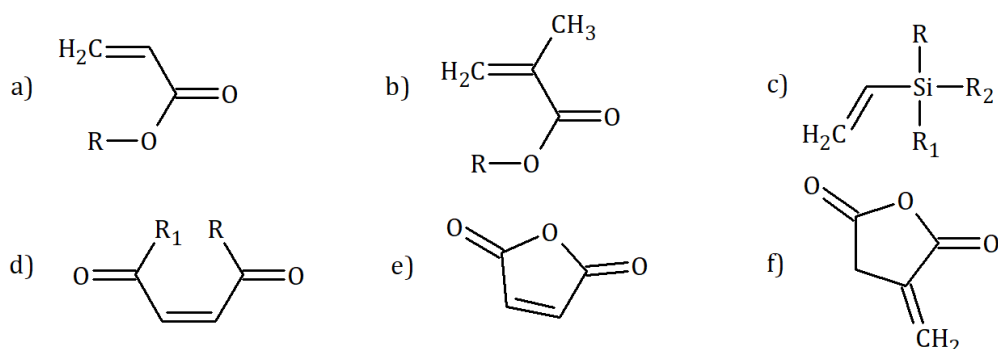
Při roubování v přítomnosti TEMPO zobrazeném na Obr. 7 dochází ke tvorbě makroradikálů, s nimiž se TEMPO velmi rychle reakcí označenou *a)* kombinuje. Roubování monomeru reakcí označenou *b)* je tedy kompetitivní s roubováním TEMPO. Pokud dochází k roubování MAH na PP, může TEMPO podléhat s nově vzniklým roubem disproportionaci *c)*. Reakce označená *c)* ústí v obnovení dvojné vazby na roubovaném postranním řetězci, což vede ke snížení počtu propagujících radikálů, aktivních molekul

TEMPO a omezení možného transferu *d*) z roubu na další řetězec polymeru. Omezení reaktivity vede k popsanému zachování původní délky řetězců za snížení výtěžnosti roubování^[16].

Roubované polymery se primárně vyrábí roubováním v tavenině. Mezi hlavní výhody reakcí v tavenině patří jednoduché provedení v rámci technologie, které není omezeno teplotou tání polymeru. Roubované polymery získané z roubování v tavenině dosahují omezeného hmotnostního zlomku roubovaných skupin. Technologie využívající roubování v roztoku, emulzi nebo suspenzi jsou charakteristické vynaložením vysokých nákladů souvisejících se spotřebovaným rozpouštědlem a izolací získaného produktu^[12]. Technologie roubování v pevné fázi je založena na roubování na amorfní části semikrystalického polymeru v malém množství rozpouštědla, obsahujícího nenasycený monomer a iniciátor. Reakce v pevné fázi při porovnání s roubováním v tavenině probíhají za výrazně nižších teplot. Hlavní výhodou je získání vysoce roubovaných polymerů a omezení či kontrolování rozsahu β -štěpení upravením reakční doby nebo reakčních podmínek^[12], ^[19].

1.3.2 Radikálové roubování na polypropylen

V minulosti bylo pro roubování použito velké množství různých monomerů a makromonomerů. Jako makromonomery chápeme oligomery, polymery nebo jiné sloučeniny s vysokou molekulovou hmotností, které ve své struktuře obsahují dvojnou vazbu vhodnou k radikálové adici. Dvojná vazba makromonomerů má obdobnou reaktivitu jako nízkomolekulární analoga, ale ze sterických vlivů dochází k výraznému omezení vzniku homopolymeru. Makromonomery jsou látky s vyšší molekulovou hmotností, nejsou těkavé. Nezreagovaný přebytek při zpracování nelze na rozdíl od běžných monomerů odstranit aplikováním vakuového odvzdušnění^[9]. Nejčastěji byly užívány 1-substituované a 1,1-disubstituované monomery zobrazené na Obr. 8.



Obr. 8 Obecné struktury monomerů používaných pro roubování

Sloučeniny zobrazené na Obr. 8 jsou deriváty kyseliny akrylové označené *a*), kyseliny methakrylové *b*), vinylsilanu *c*) a deriváty kyseliny maleinové *d*), jejichž nejdůležitějším zástupcem je MAH *e*). Zajímavou sloučeninou je anhydrid kyseliny itakonové pod označením *f*), možná základní chemikálie pro nahrazení akrylátových monomerů. Deriváty kyseliny maleinové jsou 1,2-disubstituované a svým chováním při radikálové adici se liší, jak bude vysvětleno na příkladu MAH.

Maleinanhydridem roubovaný PP (PP-g-MAH) je nejdůležitější komerčně používaný funkcionalizovaný PP. MAH se nejběžněji používá zvláště kvůli nízké ceně a vysoké reaktivitě anhydridové skupiny^[20]. Specifickou vlastností MAH je nízká schopnost homopolymerace vysvětlovaná sterickými faktory a nízkou stropní teplotou. Stropní teplota homopolymerace MAH se pohybuje pod 150 °C, což je nižší než spodní hranice zpracovatelských teplot PP^{[9], [21]}. Vlivem krátkých roubů na PP-g-MAH jsou fyzikálně mechanické vlastnosti dány PP za výrazné změny v chemických vlastnostech vyplývajících z přítomnosti roubů^[20]. *Lang*^[21] se zabýval syntézou homopolymeru z MAH s iniciací peroxidy, nebo γ -zářením. Z výsledků práce^[21] vyplývá, že MAH podléhá homopolymeraci velmi neochotně. Homopolymer byl připraven různými způsoby, všechny metody přípravy se vyznačovaly velmi nízkou konverzí. Výraznější vznik homopolymeru z MAH byl pozorován za dlouhých reakčních dob pouze v roztoku MAH v acetanhydridu.

Při popisu mechanismu roubování MAH na PP *Moad*^[9] kriticky shrnuje autory popisované struktury PP-g-MAH předpokládané na základě analýzy produktů roubování infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací (FT-IR). Největší pozornost je věnována produktům reakcí na terciárním uhlíku a méně sekundárním, jelikož možné produkty vznikající reakcí primárního radikálu nebyly pozorovány. Vyjádřená domněnka, že β -štěpení je významnou částí reakce vedoucí k produkci PP terminovaného MAH je založena na logickém základě. Nicméně tvorba blokového kopolymeru růstem řetězce ze vzniklého radikálu po navázání MAH na konec řetězce PP je vzhledem k dříve diskutovanému chování MAH při homopolymeraci^[21] velmi nepravděpodobná. Struktury PP-g-MAH vznikající při roubování jsou většinou autorů identifikovány jako jednotlivé nasycené a nenasycené cykly MAH roubované na řetězec PP^[9].

Ve snaze pochopit mechanismus vzniku PP-g-MAH a jeho výslednou strukturu připravoval *Shi*^[22] PP-g-MAH v korotujícím dvojšnekovém extrudéru za teplot pohybujících se v intervalu 180–190 °C. Získané produkty byly podrobeny analýze kapalinovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií. Při studiu produktů nebyl pozorován vznik homopolymeru z MAH a všechny produkty β -štěpení byly identifikovány jako PP řetězce terminované pouze jednou molekulou MAH. Produkty vznikající oxidací polymeru při roubování neměly podle autorů vliv na mechanismus roubování. Na základě uvedených výstupů pozorování a vyhodnocení analýz autoři^[22] předložili předpokládaný mechanismus vzniku PP-g-MAH při radikálovém roubování v tavenině, který je zobrazen na Obr. 9.

Podle schématu mechanismu z Obr. 9 na straně 23 navrženém *Shi*^[22] reagují primární radikály $RO\cdot$ s MAH reakcí označenou *a)* za následné disproportionace *b)* vedoucí k obnovení dvojné vazby v roubovaném kruhu MAH. Primární radikál může abstrahovat vodík z PP za tvorby sekundárního radikálu *c)*, který dále reaguje síťováním *d)* nebo se na něj roubuje MAH *e)* a opět je disproportionací *f)* obnovena dvojná vazba. Častěji nastává abstrakce vodíku za vzniku stabilnějšího terciárního radikálu *g)* reagujícího s MAH *h)* nebo se rozpadajícího β -štěpením *i)*. Produkt β -štěpení s radikálem na konci řetězce podléhá s MAH reakci *j)* za vzniku PP terminovaného MAH *k)*. Z reakce *h)* může produkt podléhat disproportionaci jako v ostatních případech roubování *l)* nebo dochází ke štěpení *m)* a PP zbytek s primárním radikálem dále reaguje s MAH *n)* za disproportionace *o)* vedoucí ke tvorbě kratšího řetězce PP terminovaného MAH. Kratší primární radikál z reakce *m)* mimo reakci s MAH podléhá transferu *p)*. Produkty transferu mohou být terciární nebo sekundární radikály vracející se do reakce cestami *q)*, *r)* a *s)*. Ač je popsán mechanismus pravděpodobný, autoři^[22] neuvádějí, s čím roubovaný MAH v reakcích *b)*, *f)*, *k)*, *l)*, *o)* podléhá disproportionaci. Obdobně v reakčním schématu není uvažován možný transfer radikálu vzniklého roubováním MAH na PP s dalším řetězcem polymeru vedoucí k nasycení roubovaného MAH.

Aplikace roubovaných polymerů byly nastíněny v úvodu práce. Značná pozornost je věnována vlivu roubovaných kopolymerů na mísitelnost fází při přípravě polymerních směsí^{[7], [23]}. Pro kompatibilizaci polymerních směsí se nabízejí i reaktivní „hřebenové“ roubované polymery. Název hřebenových polymerů je odvozen od struktury, v níž z hlavního řetězce polyolefinu vystupují naroubovaná větvení délky odpovídající oligomeru nebo polymeru s nízkou molekulovou hmotností. Nejvíce se pro účely přípravy hřebenových kompatibilizátorů používají monomery methylmethakrylát a glycidylmethakrylát^[24].

Roubované polymery se používají jako promotory adheze mezi částicovým nebo vláknovým plnivem a polymerní matricí^[6]. Z environmentálního hlediska je perspektivní použití pro kompozity s přírodními vlákny, což demonstroval *Gatenholm*^[25] při využití vláken z celulózy. Připravený kompozit s 5 % PP-g-MAH dosahoval až dvojnásobné pevnosti v tahu než samotný PP s celulózovými vlákny. Hydroxylové skupiny na vláknech celulózy a PP-g-MAH mohou reagovat za vzniku esteru, což se projeví ve výraznějším zlepšení adheze. Autoři průběh reakce pozorovali až při zpracování za teplot nad 180 °C.

Polymery obsahující nanoplňiva, dispergované částice s jedním nebo více rozměry v řádu nanometrů, jsou v současném výzkumu atraktivním tématem. V porovnání s běžnými plasty s mikroplnivými mají polymery s nanoplnivými výrazně lepší mechanické a tepelné vlastnosti. Mezi nanoplňiva patří exfoliované jílové minerály s vrstevnatou strukturou. Ke zlepšení adheze mezi nepolárními polymery a polárním jílem se využívá povrchové modifikace plniva organickými sloučeninami a roubovaných polymerů. *Moncada*^[26] studoval použití PP roubovaného kyselinou itakonovou pro přípravu nanokompozitů s organicky modifikovanými jílovými minerály. Výsledky pro PP roubovaný kyselinou itakonovou byly porovnány s komerčně dostupným PP-g-MAH.

Nanokompozity z komerčního polymeru vykazovaly nižší modul pružnosti a pevnost v tahu. Autoři interakci mezi plnivem a studovanými typy polymerních matric přisuzují vodíkovým vazbám hydroxylových skupin jílu s rouby. Rozdíl v chování PP roubovaného kyselinou itakonovou a PP-g-MAH autoři^[26] přisuzují větším počtu karbonylových skupin na delších roubech kyseliny itakonové tvořícím vodíkové můstky^[26]. Možný vznik esteru mezi jílem a roubem není kupodivu diskutován. Na rozdíl od jednotlivých roubů MAH v PP-g-MAH mohou delší rouby kyseliny itakonové efektivně dosáhnout povrchu jílu přes dlouhé řetězce nepolární modifikace a následně reagovat s hydroxylovou skupinou. Výrazný rozdíl v modulu pružnosti a pevnosti v tahu lze lépe vysvětlit intenzitou provázání matrice s jílem kovalentními vazbami.

1.4 Reakce roubovaných polyolefinů s aminy

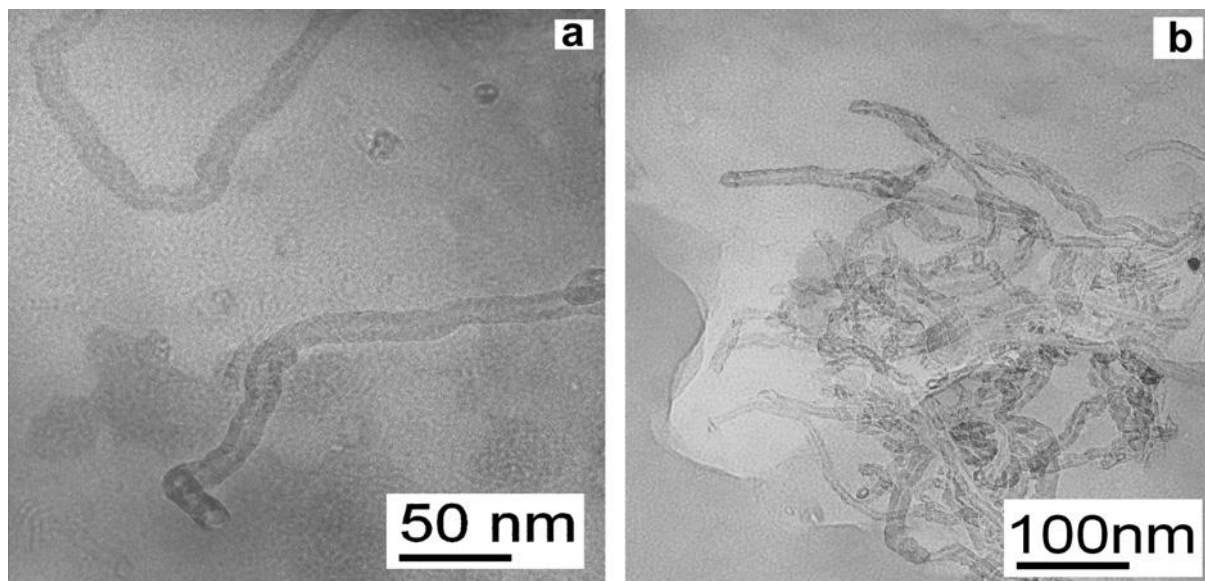
Reakce na polymerech se nejčastěji provádí v roztoku nebo tavenině. Reakce v tavenině mohou být ovlivněny degradací reaktantů a běžně jsou aplikovány v návaznosti na předchozí pokusy prováděné v roztoku. Roztokové reakce polyolefinů limituje omezená rozpustnost a náročná izolace produktů. Při studiu reakcí modelových sloučenin s roubovanými polyolefiny se někdy polyolefiny pro snadnější zpracování nahrazují jinými polymery s nepolárním charakterem a lepší rozpustností^[27]. Styren-ethylen-butadien-styren (SEBS), termoplastický elastomer s nepolárním charakterem, je snadno modifikován radikálovým roubováním MAH a je vhodný pro modelové studování reakcí probíhajících na roubovaných nepolárních polymerech^[28].

Chuang^[28] připravoval SEBS roubovaný maleinahydridem (SEBS-g-MAH) v roztoku. Následně studoval reakce připraveného SEBS-g-MAH s modelovými nízkomolekulárními alkoholy a aminy v roztoku xylenu. K esterifikaci byl použit glycerol a jako vhodné aminy byly použity ethanolamin a 2-amino-2-methylpropan-1-ol. Na základě interpretace FT-IR spekter produktů autoři uvádějí, že esterifikace probíhá výrazně pomaleji než reakce s aminy. Na rozdíl od reakce s ethanolaminem probíhající jednoznačně za vzniku imidu 2-amino-2-methylpropan-1-ol po reakci se SEBS-g-MAH poskytl imid, amid i ester za konverze všech původních anhydridových skupin. I když byly všechny nízkomolekulární složky přidány v ekvimolárním množství vůči anhydridovým skupinám na SEBS-g-MAH, nedošlo při reakci s glycerolem ke konverzi všech skupin anhydridu na ester. Ze zkoumání vlastností připravených modifikovaných SEBS-g-MAH vyplynulo, že nejlepší tepelnou stabilitu a mechanické vlastnosti při zátěži v tahu má SEBS-g-MAH modifikovaný ethanolaminem.

Huang^[27] důkladně studoval produkty reakcí aminů s maleovaným LDPE a SEBS-g-MAH. Mimo identifikace struktury produktů interpretací FT-IR spekter se zaměřil na tepelnou stabilitu za využití tandemu plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií pro identifikaci pyrolyzních produktů. Z interpretace FT-IR spekter produktů reakce aminů a SEBS-g-MAH bylo potvrzeno, že reakce v ekvimolárním zastoupení anhydridů a primárních aminů probíhá výhradně za produkce amonové kyseliny a následně imidu. Ke vzniku amonných solí dikarboxylových kyselin docházelo pouze při reakci s terciárním aminem, což odpovídá teoretickým poznatkům diskutovaným v závěru kapitoly 1.1.2. Na základě interpretace chromatogramů autoři^[27] došli k závěru, že imidy modifikovaný

LDPE je stabilní za teplot vyšších než 300 °C, i když bylo detekováno malé množství rozkladných produktů. Nepatrná degradace byla podle autorů^[27] způsobena přítomností malého množství amonové kyseliny, u níž během přípravy nedošlo k cyklizaci na imid.

Uhlíkové nanotrubicе jsou díky výborným elektrickým, mechanickým a tepelným vlastnostem atraktivním plnivem do polymerů. Ale při přípravě nanokompozitů s uhlíkovými nanotrubicemi se vykytuje značné množství problémů souvisejících s distribucí a deaglomerací plniva doprovázených špatnou adhezí nanotrubic k polymeru^[29]. Obdobně jako v případě organicky modifikovaných jílu^[21] se pro zlepšení adheze používá modifikace trubic malými organickými molekulami^[29]. Yang^[29] připravil aminy modifikované mnohostěnné uhlíkové nanotrubicе, které dále v kombinaci s PP-g-MAH použil pro přípravu plněného PP. Průběh reakce mezi aminy na trubicích a PP-g-MAH za vzniku imidu byla použita rentgenová fotoelektronová spektrometrie. Výrazné zlepšení disperze plniva v PP za použití PP-g-MAH bylo prokázáno pomocí transmisní elektronové mikroskopie, viz Obr. 10. Značná pozornost byla věnována mechanickým vlastnostem, modulu pružnosti, pevnosti v tahu, maximálnímu prodloužení v porovnání s PP a nanokompozity připravenými dříve. PP plněný uhlíkovými nanotrubicemi využívající reakce aminů s PP-g-MAH pro zprostředkování adheze předčil sledovanými mechanickými vlastnostmi nanokompozity s organicky modifikovanými jíly.



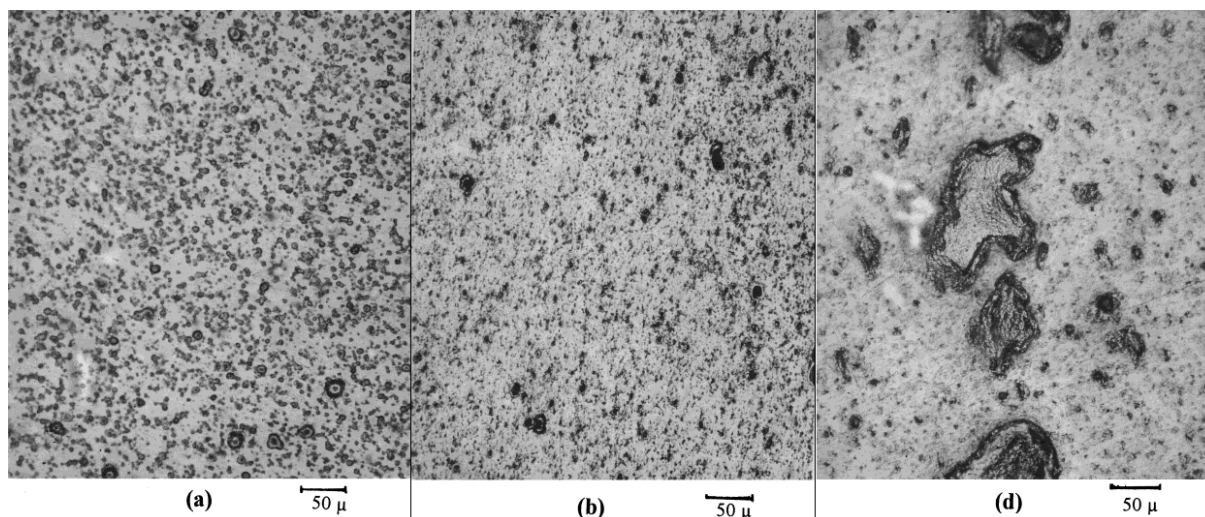
Obr. 10 Snímky nanokompozitu PP s uhlíkovými nanotrubicemi z transmisního elektronového mikroskopu, *a* s obsahem PP-g-MAH; *b* bez PP-g-MAH^[29]

Pro aplikace polymerních materiálů v elektrotechnickém průmyslu je důležitá vlastnost rozptylování statické elektřiny. Mnohé polymerní materiály využívaly pro zlepšení antistatických vlastností terminální modifikaci s polyethylenglykolem (PEG). Za využití reakce terminální aminoskupiny kopolymerů PEG a polypropylenglykolu (PPG) s PP-g-MAH Lin^[30] připravoval modifikovaný PP. Cílem studie bylo prozkoumat tepelnou odolnost a antistatické vlastnosti připravených modifikovaných polymerů. Na základě interpretace FT-IR spekter byly autory produkty reakce MAH roubů s aminy identifikovány jako směs amidů s imidy. Reakce s diaminy ústily ve vzniku zesíťovaných struktur, u nichž bylo možné kontrolovat zesíťování přípravou za nižších teplot. Povrchový

izolační odpor modifikovaných PP se v porovnání se samotným PP nebo PP-g-MAH snížil o dva až čtyři řády. Tepelná stabilita byla studována termogravimetrickou analýzou a tandemem plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií^[31]. Tepelná stabilita reaktantů a modifikovaného PP se vyvíjela odlišně při studiu v inertní a reaktivní atmosféře vzduchu. PP-g-MAH byl v porovnání s modifikovaným PP stabilnější v reaktivní atmosféře, ale ne v inertní. Rozdíl v trendu chování modifikovaných PP lze vysvětlit vyšší náchylností vazeb kyslík uhlík v PEG a PPG k oxidativnímu štěpení. V inertní atmosféře se mohl dusík modifikovaných PP chovat jako lapač vznikajících radikálů a přispět ke stabilizaci^[31].

Využití diaminy modifikovaných PP se nabízí i pro reaktivní kompatibilizaci polymerních směsí a upravení reologických vlastností taveniny PP. K pochopení vlivu délky řetězce modifikujícího aminu a počtu rozvětvení na reologické vlastnosti PP studoval *Kim*^[32] chování tavenin modifikovaných PP. Příprava vzorků reakcí v tavenině probíhala za teploty 185 °C ve vsádkovém hnětači, jako reaktanty byly zvoleny hexamethylendiamin, PPG/PEG oligomerní diamin a komerční PP-g-MAH. Z měření indexu toku připravených modifikovaných PP vyplývá, že modifikace PP s nízkým počtem interagujících skupin vede vlivem degradace ke zvýšení indexu toku. Naopak modifikace PP s vysokým počtem interagujících skupin vede k produkci nerozpustných gelů a výraznému snížení indexu toku taveniny. Změna v konzervativním modulu tavenin se v porovnání se vstupními polymery vyvíjela obdobně jako index toku.

Ve snaze porovnat efektivnost reaktivní kompatibilizace využívající reakce anhydridy roubovaných polymerů s PEG/PPG diaminy s kompatibilizací fyzikální připravoval *Phan*^[33] polymerní směsi složené z PP, ethylen-propylen-dienového kaučuku (EPDM) roubovaného MAH a PP-g-MAH. Jako kompatibilizátory byly použity dva druhy diaminů lišící se v průměrné molekulové hmotnosti pohybující se pro první amin okolo 400 g · mol⁻¹, u druhého 2000 g · mol⁻¹. Polymerní směsi byly připraveny v korotujícím dvoušnekovém extrudéru za teploty 200 °C. K dokázání průběhu reaktivní kompatibilizace byla použita FT-IR spektrometrie a dále byla pozornost věnována mechanickým vlastnostem. Konverze anhydridových skupin nebyla z FT-IR úplná, ale všechny skupiny při reakci poskytly imid jako produkt. Autoři se domnívají, že k neúplné konverzi došlo na EPDM. Diamin byl vyčerpán PP-g-MAH, do něhož se vlivem nižší molekulové hmotnosti PP snadněji difúzně diamin vmíchal a byl dostupný pro reakci na rozdíl od vysokomolekulárního EPDM. Průběh kompatibilizace byl sledován optickou mikroskopií po leptání dichlormethanem a vybrané snímky jsou uvedeny dále na Obr. 11.



Obr. 11 Snímky polymerních směsí PP-g-MAH a EPDM roubovaného MAH z optického mikroskopu; samotné (a); s 1,6 hm. % diaminu (b) a s 6 hm. % diaminu (d)^[33]

Směs využívající fyzikální kompatibilizaci (a) z Obr. 11 byla porovnávána se směsí po přidání diaminu (b) a (d). S přidavkem diaminu (b) došlo ke zmenšení velikosti částic dispergované fáze. Přílišný přídavek diaminu (d) vedl k tvorbě kusů EPDM s vnitřkem vyplněným inverzními fázemi. Ze dvou použitých diaminů byl účinnějším kompatibilizátorem diamin s nižší molekulovou hmotností. Průběh reaktivní kompatibilizace vedl k výraznějšímu snížení indexu toku a zvýšení pevnosti v tahu, maximálního prodloužení a rázové houževnatosti směsi při porovnání se směsí PP-g-MAH a EPDM roubovaného MAH bez diaminu^[33].

V publikovaných člancích *Kim*^[32] ani *Phan*^[33] neuvážili použití směsi diaminů s monoaminy, která by umožnila kontrolovat zesíťení produktů nastavením poměru aminů. Malé množství diaminu je pro zvýšení kompatibility polymerních směsí potřeba na fázových rozhraních. Přebytek vede k nežádoucímu síťování struktur, jak bylo pozorováno v obou případech. Přítomný monoamin by omezil síťování a přispěl v malé míře ke kompatibilizaci fyzikálně.

Použití PP v textilním průmyslu nejvíce omezuje špatná barvitelnost vyřešitelná pouze nákladným barvením do hmoty. Použití směsí PP s polyamidem 6 (PA6) kompatibilizovaných PP-g-MAH vede ke zlepšení povrchové barvitelnosti disperzními barvivy. Polymerní směs s PA6 nelze použít k barvení s kyselými barvivy, jejichž použití je podmíněno přítomností bazických skupin. *Asiaban*^[34] porovnával použití kopolymeru PEG/PPG terminovaného aminoskupinou pro přípravu barvitelných polymerních směsí PP se směsí PP s komerčními PA6. Motivací pro použití kopolymerních aminů je vysoký hmotnostní zlomek aminové skupiny v reaktantu, což by mělo v přítomnosti kyselých barviv zlepšit barvitelnost. Polymerní směsi byly připravovány ve vsádkovém hnětači, za teploty 190 °C byl promíchán PP s PP-g-MAH a následně přidán amin. Pro směsi s polyamidy následovalo po kroku promíchání PP zvýšení teploty na 240 °C, při níž byl do taveniny přidán podíl PA6. Během studie^[34] byly porovnávány tahové vlastnosti připravených polymerních směsí se samotným PP a směsí bez kompatibilizátoru, PP-g-MAH. V Tab. 3 jsou uvedeny vybrané porovnávané veličiny uvedené autory^[34].

Tab. 3 Hmotnostní zlomky w_i složek směsi, pevnost v tahu R_m , relativní prodloužení při přetržení ε_{max} a výsledek měření reflektance povrchů barvených kyselými barvivy převedený na maximální hodnotu K/S_{max} dle Kubelka-Munkovy teorie pro polymerní směsi připravené *Asiaban*^[34]

Vzorek	$w_{Amin/PA6}$ [-]	$w_{PP-g-MAH}$ [-]	R_m [MPa]	ε_{max} [%]	K/S_{max} [-]
PP	0	0	24,8	3,4	0,5
PP/PA6(1)	0,15	0	17,9	2,1	0,3
PP/PA6(2)	0,15	0	18,4	2,0	0,2
PP/(PEG-co-PPG)NH ₂	0,15	0	15,3	2,1	1,9
PP/PP-g-MAH/PA6(1)	0,15	0,15	23,6	4,3	0,1
PP/PP-g-MAH/PA6(2)	0,15	0,15	20,8	3,0	0,1
PP/PP-g-MAH/(PEG-co-PPG)NH ₂	0,15	0,15	19,4	5,4	5,1

Podle očekávání měla směs bez přítomnosti kompatibilizátoru nižší pevnost v tahu, což je zapříčiněno delaminací nekompatibilní směsi a částečnou degradací polymeru způsobenou tepelným a smykovým namáháním při přípravě v hnětači. Pevnosti v tahu všech kompatibilizovaných směsí byly srovnatelné s PP se stejnou tepelnou historií. Nejvyšší hodnoty relativního prodloužení při přetržení přesahující PP se stejnou tepelnou historií dosáhla z připravovaných vzorků kompatibilizovaná směs PP s PEG/PPG aminem. Barvitelnost připravených polymerních směsí byla kvantitativně hodnocena měřením reflektance. Barvitelnost produktů disperzními barvivy se výrazně zlepšila u všech směsí, ale při použití kyselých barviv se osvědčily pouze směsi s PEG/PPG aminem. Barvitelnost kompatibilizované směsi PP s PEG/PPG kyselým barvivem byla v porovnání s ostatními vzorky nesmírně vylepšena, jak naznačuje poslední sloupec v Tab. 3.

Asiaban^[34] správně konstatuje, že snížení pevností v tahu je mimo morfologie a adheze mezi složkami polymerní směsi ovlivněno tepelným a smykovým namáháním polymerů. Při přípravě došlo k částečné degradaci použitých polymerů, ale diskuze o možné úpravě reakčních podmínek není uvedena. Reakční teplota 240 °C je více než 20 °C vyšší než bod tání použitého PA6. Ve srovnání s ostatními termoplasty mají polyamidy obecně nízkou viskozitu taveniny^[35], čehož by se mohlo využít k přípravě za nižší teploty. Obdobně by se mohlo částečně předejít degradaci PP i aminu upravením reakčního času. Možného zlepšení pevností v tahu směsí s PEG/PPG aminem by bylo možné dosáhnout použitím menšího množství směsi mono a diaminů.

Modifikace imidy je v prezentované literatuře^{[27]–[34]} prováděna především za využití reakce aminů s maleovanými polyolefiny jako reaktivními intermediáty. Za využití poznatků z kapitoly 1.3.2 mohou být navrženy další dva postupy modifikace polyolefinů imidy zahrnující využití radikálově iniciovaného roubování. Za prvé, roubování monomerů nebo makromonomerů nenasyčených imidů. Za druhé, roubování anhydridu za současné reakce s dostatečně netěkavým aminem.

2 CÍL PRÁCE

V první části předložené práce bude cílem ověřit průběh reakce vzniku imidů z modelových nízkomolekulárních sloučenin a vybraného komerčního primárního aminu za identifikace produktů FT-IR spektrometrií. Nízkomolekulární model bude sloužit k potvrzení hypotézy založené na informacích získaných z teoretické části práce, specifity vzniku amové kyseliny.

Kombinace poznatků z teoretické části práce a charakterizace modelových sloučenin se využije ve druhé části práce, imidaci polyolefinů. Za využití reakcí komerčních maleovaných polyolefinů s vybraným aminem bude sledován vznik imidy modifikovaných polyolefinů v roztoku a v tavenině. Charakterizace bude věnována termickému chování vstupních surovin a modifikovaných polyolefinů připravených roztokově metodami diferenční kompenzační kalorimetrie a termogravimetrické analýzy. Průběh reakce bude ověřen FT-IR spektrometrií.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály a chemikálie

DuPont™ Fusabond® P 353 – chemicky modifikovaný polypropylen, granulát

Výrobce: DuPont

Melt Flow Rate (160 °C/325 g): 22,4 g · 10 min⁻¹

Index toku (190 °C/2,16 kg): 470 g · 10 min⁻¹

DuPont™ Fusabond® N 493 – anhydridem modifikovaný kopolymer ethylenu, granulát

Výrobce: DuPont

Index toku (190 °C/2,16 kg): 1,6 g · 10 min⁻¹

Tabond® 5007 SILON – chemicky modifikovaný polypropylen, granulát

Výrobce: SILON, s. r. o.

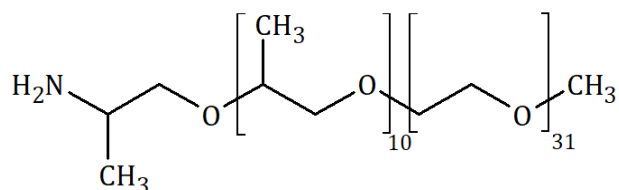
Index toku (230 °C/2,16 kg): 50 g · 10 min⁻¹

Elastamine® RE1-2007 – polyether monoamin založený na blokovém kopolymeru PEG a PPG s hydrofilním charakterem

Molekulová hmotnost $\cong 2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Poměr PG/EG = 10/31

Výrobce: HUNTSMAN



Tab. 4 Další použité chemikálie

Chemikálie	Čistota	M _r [-]	CAS	Výrobce
2,6-di-terc-butyl-4-methylfenol	≥99 %	220,35	128-37-0	Sigma-Aldrich
Amoniak vodný roztok	≥25 %	17,03	7664-41-7	Lach-Ner
Ethanol	≥96 %	46,07	64-17-5	Tereos TTD
Hydrogenftalan draselný	p. a.	204,22	877-24-7	Sigma-Aldrich
Hydroxid draselný	p. a.	56,11	1310-58-1	ONEX
Kyselina chlorovodíková	35 %	36,46	7647-10-0	ONEX
Kyselina jantarová	p. a.	118,09	110-15-6	PENTA
Plynný dusík	5.0	28,01	7727-37-9	SIAD
Toluen	p. a.	92,14	108-88-3	Lach-Ner
Xylen (směs izomerů)	≥95 %	106,17	1330-20-7	Lach-Ner

3.2 Použité přístroje

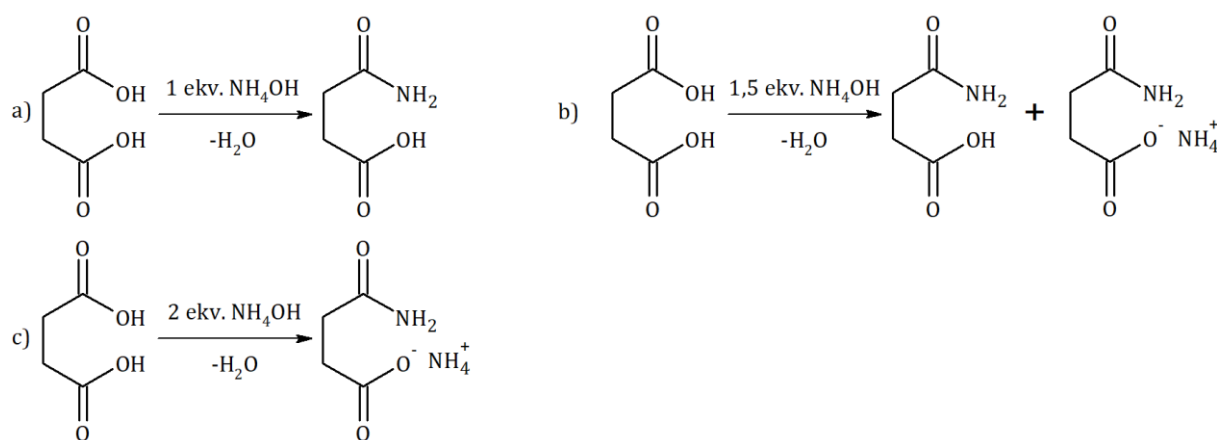
Tab. 5 Použité přístroje

Přístroj	Model	Výrobce
Analytické váhy	AB 204	Mettler Toledo
Diferenční kompenzační kalorimetr	DSC 2920	TA Instruments
FT-IR spektrometr	Tensor 27	Bruker
Laboratorní hnětač	Plastograph EC Plus W 50 EHT	Brabender
Sušárna	Venticell 111 Standard	BMT Medical Technology
Sušárna granulátu	KTX 50	Simar
TGA	TGA Q 500	TA Instruments
Vakuová sušárna	Vacucell 22	BMT Medical Technology

3.3 Metody příprav vzorků

3.3.1 Příprava kyseliny sukcinamové z amoniaku a kyseliny jantarové

Příprava kyseliny sukcinamové (SAA) byla inspirována částí popsané syntézy sukcinimidu (SIM), kterou uvádí *Cumming*^[37]. Reakce probíhaly podle reakčních schémat uvedených na Obr. 12. V kádince byla ve 25 cm³ vody za teploty 65 °C rozpuštěna kyselina jantarová (0,085 mol). Za udržování stálé teploty roztoku bylo pipetováno přesné množství vodného roztoku amoniaku ve třech různých molárních poměrech vůči kyselině jantarové (0,085 mol; 0,128 mol; 0,170 mol). Po deseti minutách byla reakční směs přiváděna po dobu dvaceti minut k varu a zahuštěna ke krystalizaci. Izolace produktů probíhala ochlazením reakční směsi v ledové lázni a následnou filtrací na Büchnerově nálevce. Produkty ve formě drobných bílých jehlicovitých krystalů byly sušeny vakuově za teploty 35 °C po dobu 15 hodin. Výtěžnost činila 40 % výtěžku teoretického.

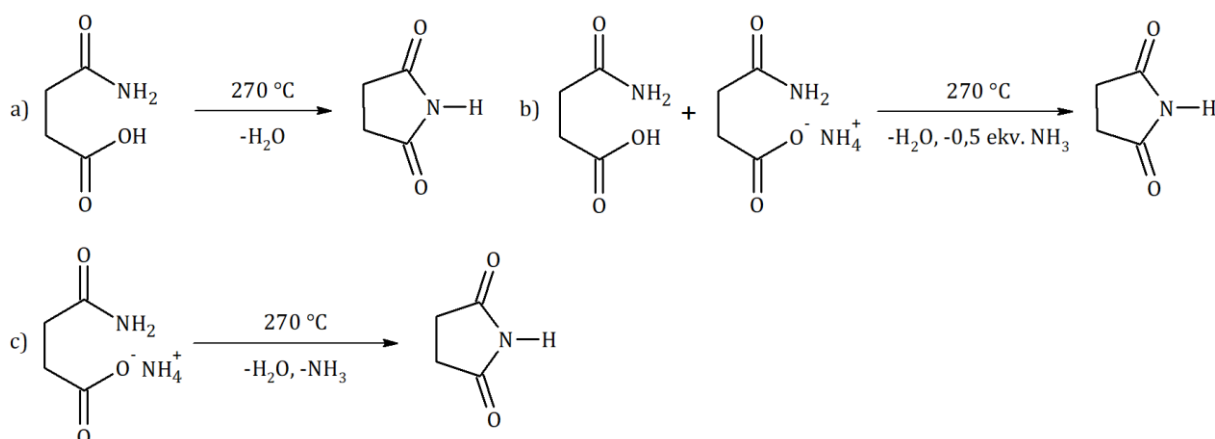


Obr. 12 Reakční schémata vzniku SAA1 a), SAA1,5 b), SAA2 c)

3.3.2 Příprava sukcinimidu ze sukcinamové kyseliny

Syntéza probíhala částečně podle postupu od *Clarke*^[38]. Vznik SIM ze SAA probíhal podle schémat uvedených dále na Obr. 13. Do Erlenmeyerovy baňky byla nasypána SAA1, SAA1,5 nebo SAA2 (0,038 mol). Hrdlo baňky bylo opatřeno chladičem. SAA byla zahříváním na vařiči rychle převedena v taveninu a přivedena k varu probíhajícím za přibližné teploty 270 °C po dobu 45 minut. V chladiči nebyly po ukončení zahřívání žádné krystaly, proto byl obsah baňky rozpuštěn ve vodě a za horka filtrován. Získaný tmavý oranžovožlutý roztok byl zahuštěn ke krystalizaci. Produkt získaný ochlazením zahuštěného roztoku byl filtrován na Büchnerově nálevce a promyt 5 cm³ chladného ethanolu. Sušení produktů ve formě jehlicovitých krystalů barvy „off-white“ probíhalo ve vakuu za teploty 35 °C po dobu 15 hodin.

První pokusy probíhající za nižších teplot poskytnuly produkt o nízké konverzi vstupní SAA na SIM. Proto je při přípravě žádaný intenzivní a rychlý ohřev a následně nesmí reakční teplota klesnout pod hodnotu přibližně 270 °C. Za striktního dodržování intenzivního dodávání tepla je možné dosáhnout výtěžku až 47 %.



Obr. 13 Reakční schémata vzniku SIM ze SAA1 a), SAA1,5 b), SAA2 c)

3.3.3 Syntéza N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)] sukcinimidu

Příprava N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)] sukcinamové kyseliny (NEL SAA) vycházela ze syntézy, kterou popsal *Bozdoğan*^[36]. Ve varné baňce byla ve 12 cm³ vody současně rozpuštěna kyselina jantarová (0,0075 mol) a Elastamine RE1-2007 (0,0075 mol). Reakční směs byla ve vroucí vodní lázni zahřívána a průběžně míchána po dobu 210 minut za teploty 98 °C. Po hodině a půl začalo docházet ke žloutnutí reakční směsi. Následovalo zahuštění do sucha za vzniku N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)] sukcinamové kyseliny ve formě viskózní olejovité žluté čiré kapaliny.

Získaná NEL SAA byla na základě výsledků termogravimetrické analýzy dále podrobena cyklizační reakci za vzniku imidu. Do dvouhrdlé baňky opatřené přívodem dusíku s teploměrem a Dimrothovým chladičem v sestupném uspořádání byla nalita NEL SAA (0,0047 mol). V průběhu doby 120 minut byl obsah baňky pod inertní atmosférou dusíku postupně ohřát na teplotu 110 °C. Obsah baňky byl dále ohřát na teplotu 170 °C, při níž byla po dobu tří hodin reakční směs zahřívána. Reakce byla zastavena, když ustal vývin bublin v reakční směsi po dobu 10 minut. Z rozkladné reakce byl ve dvouhrdlé baňce získán N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)] sukcinimid (NEL SIM) ve formě tmavé viskózní kapaliny a v předloze rozkladný produkt (RP) mající charakter bezbarvé kapaliny.

3.3.4 Příprava PP/LLDPE-g-{N-[(poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol))]} maleimidu reakcí v roztoku

Syntéza byla založena na postupu publikovaném *Lin*^[30]. Z hodnot hmotnostních zlomků roubovaných skupin použitých komerčních polymerů Tabond 5007 (T5007), Fusabond P353 (P353) a Fusabond N493 (N493) stanovených podle postupu v kapitole 3.4.4 byla vypočtena ekvimolární množství aminů podle rovnice (8).

$$m_{amin} = \frac{m_{polymer} \cdot \bar{w}_{MAH}}{M_{roubu}} \cdot M_{amin} \quad (8)$$

V 50 cm³ toluenu bylo pod inertní atmosférou dusíku rozpuštěno 20 g vysušeného PP/LLDPE-g-MAH za teploty 100 °C. Po celou dobu byl obsah trojhrdlé baňky míchán míchadlem za 200 rpm. Po rozpuštění polymeru bylo v jednom dílu přidáno ekvimolární množství Elastamine RE1-2007 (EL) vůči roubovům MAH a teplota byla zvýšena na 120 °C.

Reakční směs byla udržována 60 minut za refluxu. Oddestilování části toluenu probíhalo pro LLDPE 90 minut, u reakcí s PP 60 minut. Izolace produktů byla provedena přelitím velmi viskózního roztoku do 400 cm³ demineralizované vody za intenzivního míchání vody skleněnou tyčinkou. Produkty byly opakovaně promyty demineralizovanou vodou a volně sušeny od toluenu v digestoři po dobu dvou hodin. Dосуšení produktů probíhalo vakuově za teploty 80 °C po dobu 100 hodin.

3.3.5 Stabilizace polyetheraminu pro reaktivní zpracování v tavenině

Jelikož jsou polyethery náchylné k termooxidaci^[39], bylo pro reaktivní extruzi přistoupeno ke stabilizaci EL. Ze studia tepelné degradace a inhibice termooxidace polyolů *Hähner*^[39] uvádí, že kritická koncentrace fenolického stabilizátoru 2,6-di-terc-butyl-4-methylfenol (BHT) je 1720 ppm. Pro efektivní stabilizaci je nutné překročit kritickou koncentraci, proto bylo použito koncentrace 1800 ppm, jelikož je EL díky přítomnosti aminoskupiny a absenci hydroxylových skupin stabilnější^[31] než autory studované polyoly^[39]. Kritická koncentrace pro EL bude nižší, a použití koncentrace BHT mírně přesahující kritickou koncentraci pro polyol je dostatečné. Navážka EL z dále uvedené Tab. 6 byla sušena ve vakuové sušárně za teploty 35 °C po dobu 3 hodin. Termooxidační stabilizace probíhala rozpuštěním navážky BHT z Tab. 6 v příslušené navážce vysušeného EL za průběžného míchání po dobu jedné hodiny. Absorbovaná vzdušná vlhkost a vmíchané plyny do EL byly odstraněny aplikováním vakua na stabilizovaný EL po dobu pěti minut.

3.3.6 Příprava PP/LLDPE-g-{N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)]} maleimidu reaktivním zpracováním v tavenině

Při vmíchávání aditiv s nízkou viskozitou do tavenin polymerů se mohou projevit lubrikační efekty a difúzní míchání. Určujícím faktorem je poměr viskozit λ daný rovnicí (9) a limitní hodnota, při níž se difúzní míchání začíná projevovat, činí $\lambda = 10^{-3}$ [40].

$$\lambda = \frac{\eta_{aditivum}}{\eta_{polymer}} \quad (9)$$

Průběh reakce v tavenině mezi aditivem s nízkou viskozitou a polymerem ovlivňuje vzájemná mísitelnost. *Burch* studovala míchání polymerů s kompatibilními^[40] a nekompatibilními^[41] aditivy o nízké viskozitě ve vsádkovém hnětači. Z pozorování vývoje točivého momentu a morfologie kompatibilních systémů bylo zjištěno, že všechny systémy podléhají stejné inverzi fází. Kontinuální fázi tvoří nejdříve složka o nižší viskozitě a obaluje více viskózní polymer. Po postupném odtrhávání plátů do kontinuální fáze dochází za maximálního točivého momentu k záměně fází, kontinuální fázi se stává složka s vyšší viskozitou^[40]. Na rozdíl od kompatibilních formulací dosahují systémy s nižší mísitelností a nižším poměrem viskozit maxima točivého momentu a inverze fází po delších časech míchání^[41].

Burch^[41] také sledovala vliv dávkování na ustálení točivého momentu v nekompatibilních systémech. Podle výsledků je nejvhodnější současně dávkovat složky v pevném stavu, např. ve formě granulátu. Ustálení točivého momentu po následném dávkování taveniny nebo aditiva v kapalném stavu do taveniny je pomalejší, ale srovnatelné s nejrychlejším současným dávkováním obou složek v pevném stavu.

Vývoj morfologie při dávkování méně viskózní složky v kapalném stavu do taveniny polymeru je odlišný od běžné inverze fází. Méně viskózní složka putuje do míst s vyšší smykovou rychlostí odkud se vmíchává do taveniny více viskózního polymeru. Průběh mísení složek je shodný s běžnou inverzí fází, pláty či kapkovité útvary jednotlivých fází se na fázovém rozhraní odtrhávají a vstupují do druhé fáze. Za maxima točivého momentu dochází k vytvoření morfologie taveniny ve výsledku shodné s běžnou inverzí fází, pro mísitelné směsi kontinuální fáze, pro nemísitelné směsi dispergovaných kapek v kontinuální fázi více viskózního polymeru^[41].

Protože jsou použité komerční maleované polyolefiny ve formě taveniny v porovnání s EL velmi viskózní, budou se při reakci v tavenině projevovat lubrikační efekty a difúzní míchání. Na základě prezentovaných informací z literatury^{[40], [41]} byl zvolen postup plastifikace maleovaného polyolefinu s následným dávkováním EL do komory hnětače.

Komerční polyolefiny byly sušeny po dobu 4 hodin za teploty 80 °C v sušárně granulátu. Navážky byly vypočteny z hustot materiálů na úplné zaplnění komory hnětače o objemu 55 cm³. Množství EL bylo vypočteno podle rovnice (8) uvedené v kapitole 3.3.4. Navážky komerčních polyolefinů a EL stabilizovaného podle postupu v kapitole 3.3.5 jsou uvedeny v Tab. 6.

Tab. 6 Vypočtené navážky komponent vzorků pro reaktivní zpracování v tavenině

Vzorek	N493 [g]	P353 [g]	T5007 [g]	EL [g]	BHT [g]
N493 60	38,40	-	-	11,71	0,0211
P353 60/120	-	34,40	-	18,02	0,0325
T5007 60	-	-	38,90	12,72	0,0230

Příprava PP/LLDPE-g-{N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)]} maleimidu probíhala ve vsádkovém hnětači. Teplota tří ohřívacích zón komory hnětače byla nastavena na 190 °C. Navážka komerčního maleovaného polyolefinu byla nasypána do předeřáté komory se dvěma šneky hnětače rotujícími rychlostí 60 rpm a polyolefin byl plastifikován po dobu čtyř minut. Poté byla do hnětače v jednom dílu dávkována navážka EL. Reakce v tavenině byla prováděna po dobu 16 minut podobně jako v literatuře^[34].

K ověření pozitivního vlivu distributivního míchání, jehož intenzita roste se zvyšujícími se otáčkami míchacích šneků, na rychlejší ustálení točivého momentu byla reakce EL s P353 provedena ještě jednou za 120 rpm.

3.4 Metody analýzy vzorků

3.4.1 Měření FT-IR spekter připravených vzorků

Přítomnost sledovaných funkčních skupin v připravených vzorcích se projeví absorpcí vazebných přechodů charakteristických vazebných uskupení v infračervené oblasti elektromagnetického záření. FT-IR spektra byla měřena metodou úplného zeslabeného odrazu (ATR) v atmosféře okolního vzduchu s krystalem diamantu s absorpčními pásy v oblasti vlnočtů $2300\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. Spektra byla měřena v rozsahu vlnočtů $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ s rozlišením 4 cm^{-1} a počtem skenů 32. Fólie připravené z LLDPE a PP byly měřeny v transmisním módu. Postup přípravy fólií zahrnoval předeřtí vzorků o hmotnosti 10–20 mg mezi tenkými hliníkovými plechy ($25 \times 45 \times 0,1\text{ mm}$) v sušárně na teplotu $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 10 minut v duralových blocích. Následovalo lisování trvající 2 minuty. Po vyjmutí plechů z duralových bloků byla získána fólie tloušťky 170–230 μm . Měření v transmisním módu bylo prováděno k určení polohy píků karbonylové skupiny v rozsahu vlnočtů $1900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ s rozlišením 4 cm^{-1} a počtem skenů 64. Poloha píků naměřených spekter byla odečtena pomocí funkce „Find Peaks“ programu OMNIC 9.

3.4.2 Termogravimetrická analýza (TGA)

Podrobení vzorků termogravimetrické analýze sloužilo k posouzení tepelné stability používaných materiálů. Optimální množství vzorku odpovídající 10–20 mg bylo naváženo do platinové pánvičky. Měření probíhalo v dusíkové atmosféře, průtok dusíku při zahřívání byl $60\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, pro kalibraci byl použit průtok dusíku $40\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Rychlost zahřívání byla $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Měření probíhalo u kapalných vzorků EL, NEL SAA a NEL SIM od laboratorní teploty do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a pro modifikované polyolefiny do $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Analýza dat byla provedena v programu TA Universal Analysis 2000 4.5A.

3.4.3 Stanovení bodu tání diferenční kompenzační kalorimetrií (DSC)

Optimální množství vzorku pohybující se v rozmezí 5–7 mg bylo naváženo a zalisováno do hliníkové pánvičky. Jako reference byla použita identická pánvička s víčkem. Měření probíhalo v dusíkové atmosféře, průtok dusíku byl $70\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Rychlost zahřívání byla $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Ke chlazení byl použit vzduch. Opakování měření pro vyloučení zkreslení výsledků vlivem tepelné historie vzorku bylo prováděno za stejných podmínek jako první měření. Analýza dat byla provedena v programu TA Universal Analysis 2000 4.5A.

3.4.4 Stanovení hmotnostního zlomku MAH použitých polymerů

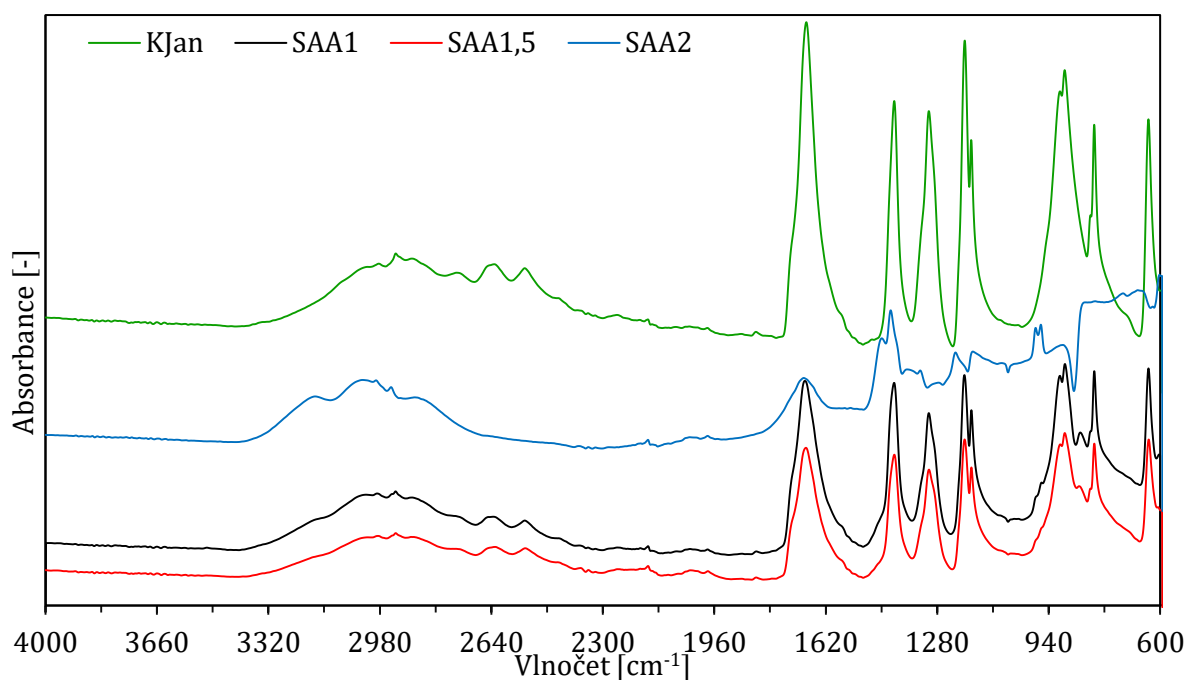
Hmotnostní zlomek MAH roubovaných komerčních polyolefinů byl stanoven volumetricky, zpětnou titrací. Byly připraveny odměrné roztoky $0,1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ hydroxidu draselného (KOH) v ethanolu a $0,25\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl). Standardizace roztoku KOH byla provedena $0,1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztokem hydrogenftalanu draselného ($\text{PhC}_2\text{O}_2\text{HK}$), odměrný roztok HCl by standardizován roztokem KOH. Pro vizuální indikaci bodu ekvivalence byly do titrovaného roztoku přidány tři kapky 1 % roztoku fenolftaleinu v ethanolu. Na analytických vahách navážené přesné množství vysušeného granulátu komerčního roubovaného polyolefinu pohybující se v rozmezí 0,3100–0,4500 g bylo rozpuštěno za refluxu ve 25 cm^3 vroucího xylenu. Do roztoku bylo pipetováno $2,5\text{ cm}^3$ standardizovaného roztoku KOH a přebytek byl titrován odměrným roztokem HCl do odbarvení. Všechny titrace byly provedeny třikrát.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Vliv molárního poměru reaktantů na vznik amové kyseliny z amoniaku a dikarboxylové kyseliny

K ověření specifity vzniku amové kyseliny byly provedeny tři syntézy s molárním poměrem kyseliny jantarové a amoniaku 1 : 1; 1 : 1,5 a 1 : 2. Kyseliny jantarové bylo použito jako vhodné modelové sloučeniny, jelikož se na MAH roubovaných polyolefinech vyskytují nasycené a nenasycené kruhy MAH. Místo anhydridu byla použita kyselina z hlediska proveditelnosti experimentu. Možné provedení reakce přidáním sukcinanhydridu do vodného roztoku amoniaku by bylo ovlivněno průběhem hydrolýzy a neideální distribucí sukcinanhydridu.

Předpokládá se, že přebytek amoniaku bude dále reagovat s SAA za vzniku amonné soli SAA, což se projeví změnou absorpčních pásů karboxylové skupiny v infračervené oblasti. K ověření hypotézy byla získána infračervená spektra kyseliny jantarové (KJan), SAA připravené z amoniaku v ekvimolárním množství vůči kyselině jantarové (SAA1), SAA připravené z 1,5násobku molárního množství amoniaku vůči kyselině jantarové (SAA1,5) a z dvojnásobného molárního množství amoniaku vůči kyselině jantarové (SAA2). Spektra KJan a vzorků SAA1–2 připravených podle postupu popsáno v kapitole 3.3.1 jsou uvedena na Obr. 14.



Obr. 14 Spektra KJan, vzorků SAA1, SAA1,5 a SAA2 získaná metodou ATR FT-IR

Ze spekter vzorků na Obr. 14 je patrný na první pohled největší rozdíl ve spektru SAA2 ve srovnání s výchozí látkou. Od KJan se SAA1 a SAA1,5 liší nejvíce rozšiřováním většiny píků spekter. Píky spekter jsou přiřazeny odpovídajícím přechodům vazeb v Tab. 7. Důvody přiřazení jsou následně detailně diskutovány, neboť poznatky z identifikace struktur budou využity ve složitějších systémech vzorků z modifikovaných polymerů.

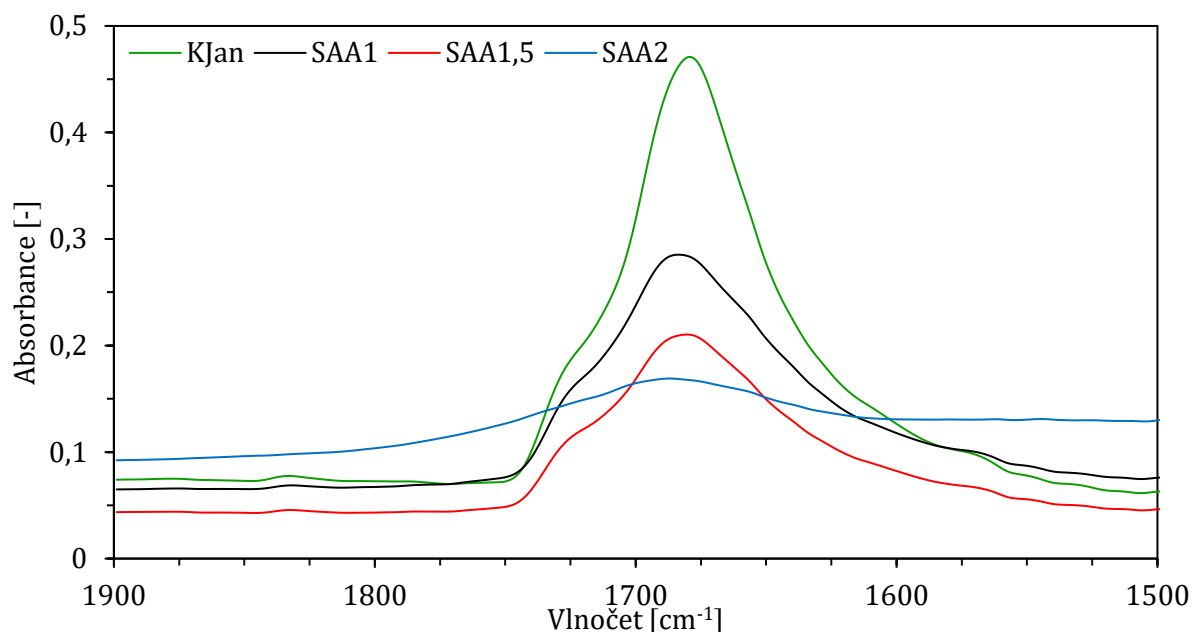
Tab. 7 Přečody vazeb určující přítomnost charakteristických vazebných seskupení vzorků KJan a SAA1–2 a odpovídající naměřené a tabelované^{[42], [43]} polohy píků

Přechod	Vlnočet [cm ⁻¹]	KJan [cm ⁻¹]	SAA1 [cm ⁻¹]	SAA1,5 [cm ⁻¹]	SAA2 [cm ⁻¹]
ν (NH) NH ₄ ⁺	3335–3030	-	-	-	3033
ν (OH) CO ₂ H	3300–2500	2631; 2539	2629; 2538	2628; 2537	-
ν_s (NH ₂) CONH ₂	3220–3180	-	-	-	3179
ν_{as} (CH ₂)	2955–2915	2932	2931	2932	2946
ν_s (CH ₂)	2880–2830	2876	2877	2877	2876
δ (NH ₄ ⁺)	1490–1325	-	-	-	1453
ν_s (C=O) CO ₂ ⁻	1440–1335	-	-	-	1372; 1332
ν (C-O)	1320–1280	1306	1305	1305	-
γ (O...HO)	970–895	891	890	891	-

U vzorků s přítomnou nedisociovanou karboxylovou funkční skupinou jsou mimo neidentifikovaných maxim v širokém píku valenčního přechodu OH vazby ν (OH) pozorována hlavně charakteristická ramena s píky o vlnočtech ~ 2630 cm⁻¹ a ~ 2538 cm⁻¹, kombinované pásy a overtóny valenčního přechodu ν (CO) a deformace δ (OH)^[43]. Vzorek SAA2 postrádá vlivem změny druhé karboxylové skupiny na amonnou sůl ve struktuře široký pík ν (OH) a pozorovaná maxima nesou důležitou informaci o charakteristických vazebných seskupeních sloučeniny. V diskutované oblasti lze rozlišit čtyři absorpční pásy, z nichž jsou nejsnáze identifikovatelné antisymetrické a symetrické valenční vibrace ν_{as} (CH₂) a ν_s (CH₂) s píky o vlnočtech 2946 cm⁻¹, respektive 2876 cm⁻¹. Přiřazení valenčních vibrací zmíněným píkům je založeno na společné charakteristice všech vzorků, dvou CH₂ skupinách mezi karboxylovými funkcemi. Výskyt méně výrazných píků s vlnočty ~ 2930 cm⁻¹ a ~ 2870 cm⁻¹ ve spektrech ostatních vzorků je jednoznačným důkazem správnosti přiřazení popisovaných valenčních vibrací CH₂ skupin. Druhé dva píky jsou přiřazeny valenční vibraci ν (NH) v amoniiovém iontu s maximem 3033 cm⁻¹ a symetrickému valenčnímu přechodu ν_s (NH₂) skupiny amidu. I když by se měl druhý vazebný přechod vyskytovat ve spektrech vzorků SAA1–2 a první jmenovaný pouze ve vzorcích SAA1,5 a SAA2, je možné píky pozorovat pouze u SAA2. Nejspíše je to způsobeno překryvem diskutovaných pásů s širokým absorpčním pásem ν (OH) z přítomné karboxylové funkce.

V oblastech vlnočtů pod 1500 cm⁻¹ jsou pozorovány ve spektru vzorku SAA2 dva poměrně intenzivní a dva široké méně intenzivní píky. *Socrates*^[43] uvádí, že valenční symetrická vibrace ν_s (C=O) karboxylátového aniontu se vyskytuje ve formě širokého dubletu či tripletu. Deformace δ (NH) amoniiového iontu se vyskytuje rovněž v dané oblasti vlnočtů a jedná se o intenzivní přechod^[43]. Na základě intenzity a šířky píků je možno intenzivní relativně štíhlý absorpční pás s maximem 1453 cm⁻¹ přiřadit deformaci δ (NH) a další dva píky z intervalu 1400–1330 cm⁻¹ přiřadit ν_s (C=O) karboxylátového aniontu. Poslední dva identifikované píky spekter KJan, SAA1 a SAA1,5 lze jednoznačně přiřadit karboxylové skupině. Jedná se o valenční přechod ν (C-O) kyslíku karboxylové funkce

s kyselým vodíkem s maximem $\sim 1305\text{ cm}^{-1}$ a široký pík mimorovinné deformace vodíkovým můstkem provázaných kyslíků γ ($\text{OH}\cdots\text{O}$). Ostatní píky v oblasti vlnočtů pod 1500 cm^{-1} nelze jednoznačně přiřadit, v dané oblasti se vyskytují dva a více přechodů podobných intenzit a šířek podle literatury^{[42], [43]} od sebe nerozlišitelných.



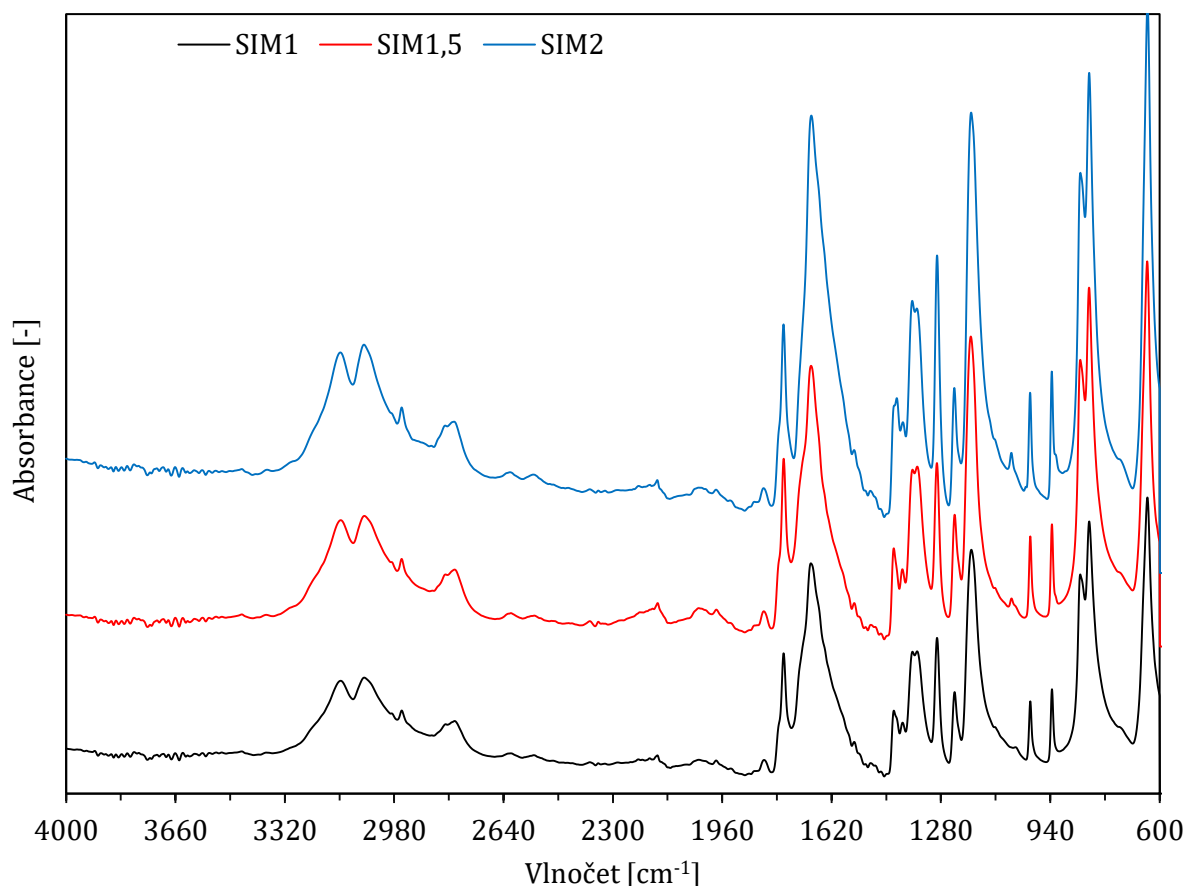
Obr. 15 Oblast FT-IR spekter valenčních přechodů karboxylové skupiny vzorků KJan a SAA1–2

Při zaměření na oblast spektra charakteristickou pro valenční přechod karboxylové skupiny ($\text{C}=\text{O}$) z Obr. 15 lze ve spektrech vzorků pozorovat pouze jeden pík odpovídající ν ($\text{C}=\text{O}$). Pozorovaný pík ve spektru vzorku SAA2 je velmi široký. Příčina nejspíše leží v signifikantním překryvu píků odpovídajícím rozlišitelnému valenčnímu přechodu ν ($\text{C}=\text{O}$) amidu s vlnočtem 1687 cm^{-1} , doplňkového pásu deformace δ (NH) a valenčnímu antisymetrickému přechodu ν_{as} ($\text{C}=\text{O}$) karboxylátového aniontu. Vliv ν_{as} ($\text{C}=\text{O}$) karboxylátového aniontu na tvar spektra dosvědčuje dříve diskutovaný triplet ν_{s} ($\text{C}=\text{O}$) z Tab. 7 na straně 39. Rozlišení mezi absorpcí ν ($\text{C}=\text{O}$) kyseliny, ν ($\text{C}=\text{O}$) amidu a doplňkovým pásem deformace δ (NH) amidu není ve vzorcích SAA1, SAA1,5 možné. Slinutí píků nemohlo být způsobeno kontaminací vodou, před a po vysušení měly SAA1–2 stejnou hmotnost. Část spektra kyseliny jantarové v diskutované oblasti odpovídá polohou píku 1679 cm^{-1} přechodu ν ($\text{C}=\text{O}$) karboxylové kyseliny, kde je vlivem intermolekulárních vodíkových můstků^[43] pík ν ($\text{C}=\text{O}$) posunut k nižším hodnotám vlnočtů. Náznak ramena v oblasti vlnočtů $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ ve spektru KJan je shodný se spektrem publikovaným společností *Bio-Rad*^[44].

Clarke^[38] uvádí jako meziprodukt syntézy sukcinimidu amonnou sůl kyseliny jantarové a Cumming^[37] hydrogensukcinát amonný. Spektra produktů SAA1 a SAA1,5 se tvarově příliš neliší od kyseliny jantarové a absorpční pásy charakteristické pro amonnou sůl jsou pozorované pouze u SAA2, je možné tvrdit, že reakce probíhá podle Robertse^[1] a Ferlese^[5]. Z kyseliny jantarové vzniká reakcí s amoniakem v prvním kroku sukcinamová kyselina a následně s přebytkem amoniaku dochází ke vzniku sukcinamátu amonného.

4.2 Vliv podmínek přípravy amové kyseliny na vznik imidu

Příprava sukcinimidu (SIM) intenzivním zahříváním produktu reakce kyseliny jantarové s amoniakem probíhá podle literatury^{[1], [5], [37], [38]} jednoznačně za vzniku imidu. Mimo možného uhelnatění zbytků reakční směsi nejsou v literatuře^{[37], [38]} popsány žádné bočné reakce. Nezávisle na meziproduktech ve formě SAA nebo amonné soli SAA se očekává vznik SIM. Na Obr. 16 lze pozorovat téměř identická spektra vzorků SIM1, SIM1,5 a SIM2 připravených z odpovídajících SAA1–2 podle postupu v kapitole 3.3.2. Identifikované píky spekter s vlnočty a odpovídající jednotlivé přechody vazeb jsou uvedeny v Tab. 8.



Obr. 16 Spektra vzorků SIM1, SIM1,5 a SIM2 získaná metodou ATR FT-IR

Tab. 8 Přechody vazeb určující přítomnost charakteristických vazebných seskupení vzorků SIM1–2 a odpovídající naměřené a tabelované^{[42], [43]} polohy píků

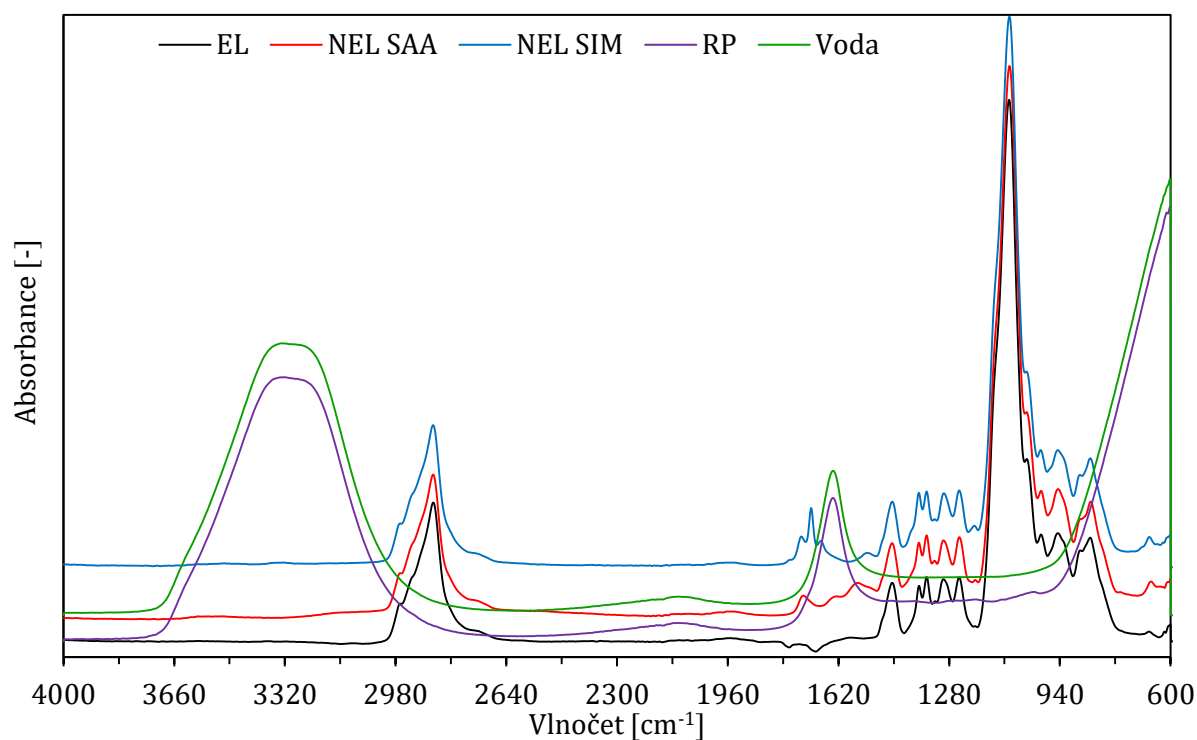
Přechod	Vlnočet [cm ⁻¹]	SIM1 [cm ⁻¹]	SIM1,5 [cm ⁻¹]	SIM2 [cm ⁻¹]
ν (NH) (OC) ₂ -NH	3250–3150	3146	3146	3147
ν_{as} (CH ₂)	2955–2915	2957	2956	2956
ν_s (CH ₂)	2880–2830	2820	2823	2823
ν_{as} (C=O) (OC) ₂ -NH	1800–1735	1769	1769	1769
ν_s (C=O) (OC) ₂ -NH	1750–1680	1684	1684	1683
ν (C ₂ N) (OC) ₂ -NH	1210–1140	1185	1187	1186
ω (NH) (OC) ₂ -NH	835–815	819	819	819

Valenční přechod ν (NH) funkční skupiny imidu s atomem vodíku je vlivem interakce s kyslíkem další C=O vodíkovými můstky posunutý k nižším vlnočtům^[43]. Píky symetrických a antisymetrických přechodů ν_s (CH), ν_{as} (CH) dvou CH₂ skupin jsou v SIM1, SIM1,5 a SIM2 vlivem napětí v pětičlenném kruhu posunuty k vyšším a pro symetrický přechod k nižším vlnočtům. Přítomnost píků odpovídajících antisymetrickým a symetrickým valenčním přechodům ν_{as} (C=O), ν_s (C=O) cyklického imidu dokazuje ve spojení s absencí intenzivního ostrého píku v oblasti vlnočtů $\sim 1860\text{ cm}^{-1}$, který by mohl indikovat anhydrid, vznik imidu s pětičlenným cyklem. Obdobně spektra neobsahují skupiny pásů v rozmezí vlnočtů $950\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ charakteristických pro anhydridy^[42]. Důkazem vzniku cyklického imidu je absence píku v oblasti vlnočtů $1510\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ odpovídajícího absorpci deformačního přechodu druhého pásu amidu δ (NH) vyskytujícího se v lineárních imidech^[42], ^[43]. Další charakteristické intenzivní pásy pro SIM jsou pozorovány pro valenční přechod ν (C₂N) s maximem $\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ a kývavou vibraci (wagging) vazby ω (NH) s píkem o vlnočtu 819 cm^{-1} .

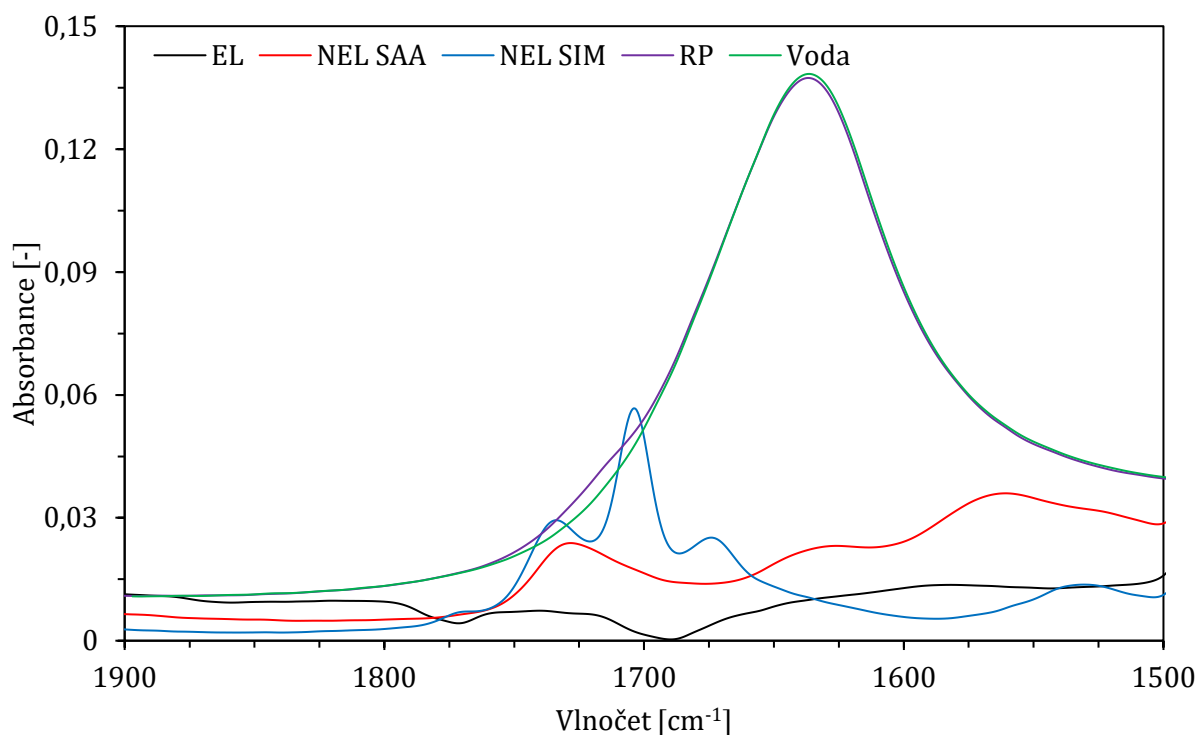
Na základě interpretace spekter připravených vzorků SIM1–2, velmi blízké poloze píků spektra a shodnému tvaru se spektrem studovaným *McKittrickem*^[45] lze potvrdit úvodní hypotézu. Všechny vzorky poskytly jednoznačně nezávisle na charakteru kyseliny sukcinamové (SAA) ve formě kyseliny nebo amonné soli jako produkt sukcinimid (SIM).

4.3 Vliv průběhu reakce poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol) aminu s dikarboxylovou kyselinou na tepelnou stabilitu

Cílem pozorování vlivu reakce kyseliny jantarové s polyether monoamimem, Elastamine RE1-2007 (EL), na tepelnou stabilitu získaných produktů připravených podle kapitoly 3.3.3 je ověřit předpoklad nejvyšší tepelné stability cyklického imidu vyjádřený v kapitole 1.4. EL by měl jako primární amin reagovat s kyselinou jantarovou (KJan) souhlasně s nízkomolekulárním modelem a poskytnout v prvním kroku N-substituovanou amovou kyselinu a následně N-substituovaný sukcinimid. Protože je při vyhodnocování vlivu průběhu reakce na tepelnou stabilitu žádané pracovat s identifikovanými sloučeninami, byl průběh reakce mezi KJan a EL ověřen pomocí FT-IR spektrometrie. Jelikož se podařilo ze syntézy N-substituovaného sukcinimidu získat vedlejší produkt, byl rovněž identifikován pomocí FT-IR spektrometrie. Vzhledem k povaze reakce je předpokládán vznik vody. Získaná spektra připravených vzorků se zaměřením na oblast valenčních přechodů C=O skupiny jsou uvedena na Obr. 17 a Obr. 18, z nichž jsou maxima absorpčních pásů dále přiřazena odpovídajícím přechodům vazeb v Tab. 9.



Obr. 17 Spektra EL, NEL SAA, NEL SIM, vody a RP získaná metodou ATR FT-IR



Obr. 18 Oblast FT-IR spekter valenčních přechodů karbonylové skupiny vzorků EL, NEL SAA, NEL SIM, vody a RP získaných metodou ATR

Spektrum rozkladného produktu (RP) z cyklizační reakce N-substituované sukcinamové kyseliny je velmi jednoduché a při porovnání se spektrem demineralizované vody na Obr. 17 je identické. Široký absorpční pás s maximem 3322 cm^{-1} odpovídá valenčnímu přechodu $\nu(\text{OH})$ vody, rovněž je přítomen doplňkový pás s maximem 1636 cm^{-1} odpovídající deformaci $\delta(\text{H}_2\text{O})$ v rovině.

Tab. 9 Přechny vazeb určující přítomnost charakteristických vazebných seskupení vzorků EL, NEL SAA a NEL SIM s naměřenými a tabelovanými^{[42], [43]} polohami píků

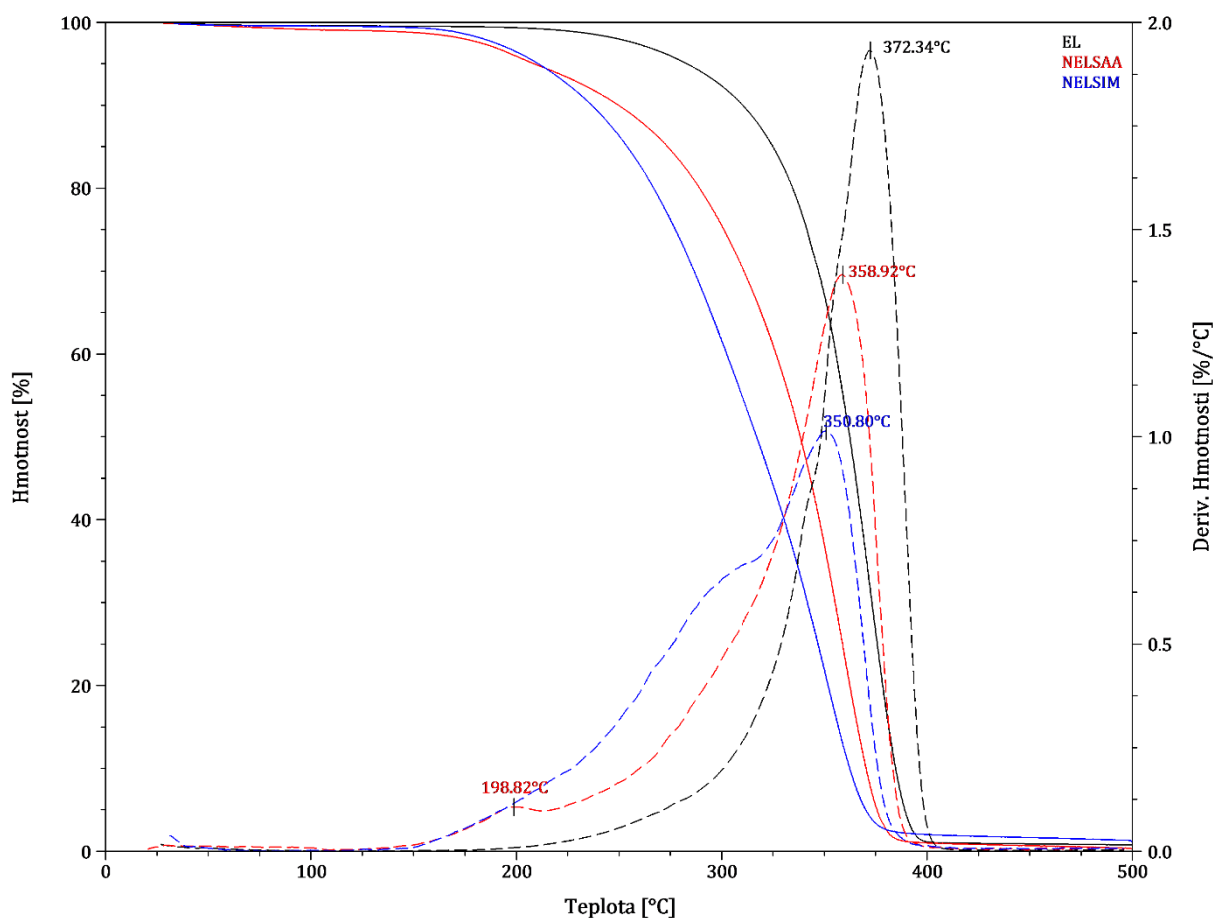
Přechod	Vlnočet [cm^{-1}]	EL [cm^{-1}]	NEL SAA [cm^{-1}]	NEL SIM [cm^{-1}]
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2975–2950	2966	2966	2966
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2880–2835	2864	2865	2865
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O}) (\text{OC})_2\text{-NR}$	1800–1735	-	-	1770
$\nu(\text{C=O}) \text{CO}_2\text{H}$	1740–1700	-	1728	1734; 1674
$\nu_{\text{s}}(\text{C=O}) (\text{OC})_2\text{-NR}$	1750–1680	-	-	1704
$\nu(\text{C=O}) \text{CONHR}$	1680–1630	-	1626	-
$\delta(\text{NH}) \text{CONHR}$	1570–1515	-	1561	-
$\delta_{\text{d}}(\text{CH}_3)$	1470–1440	1455	1455	1455
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1390–1345	1372	1373	1373
$\delta(\text{CH})$	1360–1320	1349	1349	1349
$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$	1150–1060	1096	1095	1095
$\nu_{\text{s}}(\text{COC})$	1140–820	1042	1042	1042

Všechny vzorky z Obr. 17 připravené z EL mají téměř identický tvar spektra v oblasti vlnočtů odpovídajícím symetrickým a antisymetrickým valenčním vibračním vazeb mezi atomy uhlíku řetězce polyetheru. Místo ostrých píků jednotlivých vazebných přechodů je přítomen jeden široký s jedním rozlišitelným ramenem 2966 cm^{-1} , antisymetrickým přechodem $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, a samotné maximum $\sim 2865 \text{ cm}^{-1}$ odpovídající symetrickému přechodu CH_2 skupiny $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$. Výskyt jednoho širokého píku nejspíše způsobuje vzájemný překryv jednotlivých absorpčních pásů $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ a $\nu(\text{CH})$ mezi dvěma dříve identifikovanými přechody odpovídajícím složení hlavního řetězce, který je kopolymerem PEG a PPG.

V oblasti spektra vzorku NEL SIM z Obr. 18 lze píky s vlnočty 1770 cm^{-1} a 1704 cm^{-1} přiřadit antisymetrickým a symetrickým valenčním přechodům vazeb C=O skupiny imidu s pětičlenným cyklem. V porovnání se spektrem SIM1–2 z kapitoly 4.2 je symetrický přechod N-substituovaného imidu posunut k vyššímu vlnočtu, 1704 cm^{-1} . Příčina leží v absenci intermolekulárních vodíkových můstků mezi kyslíkem C=O skupiny a vodíkem na atomu dusíku imidu. Absorpční pásy s vlnočtem 1734 cm^{-1} a 1674 cm^{-1} vzorku NEL SIM odpovídají valenčnímu přechodu C=O kyseliny jantarové. Nejspíše vlivem interakce vodíkovými můstky s kyslíky etherových vazeb^[42] řetězce NEL SIM od sebe lze odlišit rameno od zbytku píku pozorovaného ve spektru KJan na Obr. 15. Přítomnost absorpčních pásů pro KJan lze vysvětlit na základě studia provedeném Huang^[27], mimo cyklizace amové kyseliny za vzniku imidu dochází k rozpadu amové kyseliny na původní amin a odpovídající dikarboxylovou kyselinu. Pík o vlnočtu 1728 cm^{-1} vzorku NEL SAA přiřazený $\nu(\text{C=O})$ karboxylové kyseliny společně s prvním $\nu(\text{C=O})$ a druhým $\delta(\text{NH})$ pásem pro N-substituovaný amid s maximy 1626 cm^{-1} respektive 1561 cm^{-1} potvrzuje přítomnost N-substituované amové kyseliny.

V oblasti spekter z Obr. 17 uvedeném na straně 43 náležící deformačním přechodům CH_3 a CH_2 skupin jsou pozorovány tři rozlišitelné píky. I když je podle výrobce v EL více zastoupen PEG, odpovídají absorpční pásy píky spíše struktuře PPG. Lze identifikovat degenerovanou deformaci $\delta_d(\text{CH}_3)$ s maximem 1455 cm^{-1} , symetrickou deformaci $\delta_s(\text{CH}_3)$ o vlnótu píku $\sim 1373\text{ cm}^{-1}$ a rovinnou deformaci $\delta(\text{CH})$ s maximem 1349 cm^{-1} . Intenzivní absorpční pás s maximem $\sim 1095\text{ cm}^{-1}$ lze jednoznačně přiřadit antisymetrickému přechodu etherové vazby $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ doplněné méně intenzivním symetrickým přechodem ve formě ramena 1042 cm^{-1} . Mimo píků přiřazených se vyskytují v oblasti nižších vlnóťů další neidentifikované, které odpovídají přechodům vazeb určujícím strukturu uhlovodíkového řetězce, jež jsou z FT-IR spekter obtížně identifikovatelné^[42]. Není předpokládána složitá rozvětvená struktura vzorků, proto nejsou vazebné přechody uhlík-uhlík s vlnóty pod 1300 cm^{-1} identifikovány.

Informace o tepelné stabilitě Elastamine RE1-2007 (EL) a produktů reakce EL s kyselinou jantarovou byly získány pomocí měření TGA podle postupu uvedeného v kapitole 3.4.2. Z uvedených závislostí hmotnosti vzorku na teplotě uvedených na Obr. 19 je patrné, že původní EL je nejstabilnější. Následuje N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)] sukcinamová kyselina (NEL SAA) a nejméně stabilní je N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)] sukcinimid (NEL SIM).



Obr. 19 TGA termogramy vzorků EL, NEL SAA, NEL SIM; křivky první derivace podle teploty čárkované

Zintenzivnění degradace za nižších teplot náleží degradaci řetězce kopolymeru, jelikož na rozdíl od volné aminoskupiny chovající se jako lapač radikálů v EL^[30], ^[31] je atom dusíku ve skupině amidu či imidu vlivem substituce schopen stabilizovat řetězec kopolymeru při prvním štěpení etherových vazeb pouze v omezeném množství. Vyjádřená domněnka je podpořena snížením teploty a intenzity maxima hlavního rozkladného kroku na křivkách první derivace hmotnosti podle teploty. Obdobně lze z Obr. 19 na straně 45 ze křivek první derivace hmotnosti podle teploty pozorovat, že k degradaci začíná s rozdílem v intenzitě docházet u NEL SAA a NEL SIM po překročení teploty 150 °C. K rozkladu původního EL začíná docházet po překročení teploty 195 °C. Rozkladný krok ve vzorku NEL SAA o maximální intenzitě při teplotě 199 °C lze přiřadit vzniku imidu doprovázeného uvolněním vody. Vznik imidu byl dokázán analýzou produktů NEL SIM a RP po preparativním provedení rozkladu NEL SAA popsáním v kapitole 3.3.3. První změna barvy vzorku doprovázená vývinem bublin byla při provádění rozkladu pozorována za teploty 148 °C, což odpovídá začátku rozkladného kroku na křivce první derivace hmotnosti podle teploty.

Z interpretace FT-IR spekter lze vyvodit, že reakce kyseliny jantarové s Elastamine RE1-2007 probíhá souhlasně s nízkomolekulárním modelem. V prvním kroku vzniká amonová kyselina a za odštěpení vody vzniká zahříváním cyklický imid. Syntéza N-substituovaného sukcinimidu podle *Bozdoğan*^[36] poskytla za dodržení reakčních podmínek N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)] sukcinamovou kyselinu (NEL SAA). N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)] sukcinimid (NEL SIM) byl připraven tepelným rozkladem NEL SAA. Ačkoliv se průběhem reakce snížila tepelná stabilita připraveného vzorku, není z měření TGA identifikovatelný rozkladný krok související s rozpadem cyklického imidu a je možné potvrdit, že cyklický imid je produkt stabilnější než amonová kyselina.

4.4 Stanovení poměru reaktantů a vhodné teploty pro přípravu PP/LLDPE-g-{N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)]} maleimidu v tavenině

K provedení reakce v tavenině je nutné převést reaktanty do stavu kapalného, z čehož vyplývá, že interval teplot tání, respektive „bod“ tání (T_m), určují nejnižší teploty, při nichž lze reakce v tavenině provést. K určení intervalu teplot tání a vlivu navázání řetězců EL na chování použitých polyolefinů při tání byla použita diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). Je žádáno provádět reakce v tavenině při $T > T_m$, zvýšení teploty urychluje průběh reakcí a snižuje viskozitu. Při přípravě polymerů modifikovaných imidy v tavenině je nutné předejít nežádoucí degradaci a horní hranice použitelných teplot je omezena stabilitou vstupních surovin a produktů reakce. K posouzení tepelné stability jednotlivých látek byla použita TGA, kde byla sledována hranice výskytu hlavních rozkladných kroků. Tepelná stabilita amidy a imidy modifikovaných polymerů je na základě poznatků z kapitol 1.4 a 4.3 rozdílná. Při vyhodnocení analýz DSC a TGA je nutné brát v potaz vliv struktury na vlastnosti používaných polymerů při zahřívání. K usnadnění charakterizace připravených referenčních imidy modifikovaných polyolefinů FT-IR spektrometrií jsou získaná spektra srovnána se spektry již identifikovaných nízkomolekulárních modelových sloučenin z kapitol 4.1, 4.2 a 4.3.

Ačkoliv bylo v kapitole 1.4 uvedeno, že lze imidaci provádět třemi možnými způsoby, je obdobně jako v literatuře^{[27]–[34]} k přípravě imidy modifikovaných polyolefinů využíváno reakce aminů s MAH roubovanými polyolefiny, což umožňuje se výhradně soustředit na průběh vzniku imidů bez možných rušivých vlivů souvisejících s radikálově iniciovaným roubováním na řetězec polymeru probíhající v dalších dvou možných postupech (roubování nenasyčeného imidu nebo roubování nenasyčeným anhydridem za přítomnosti aminu).

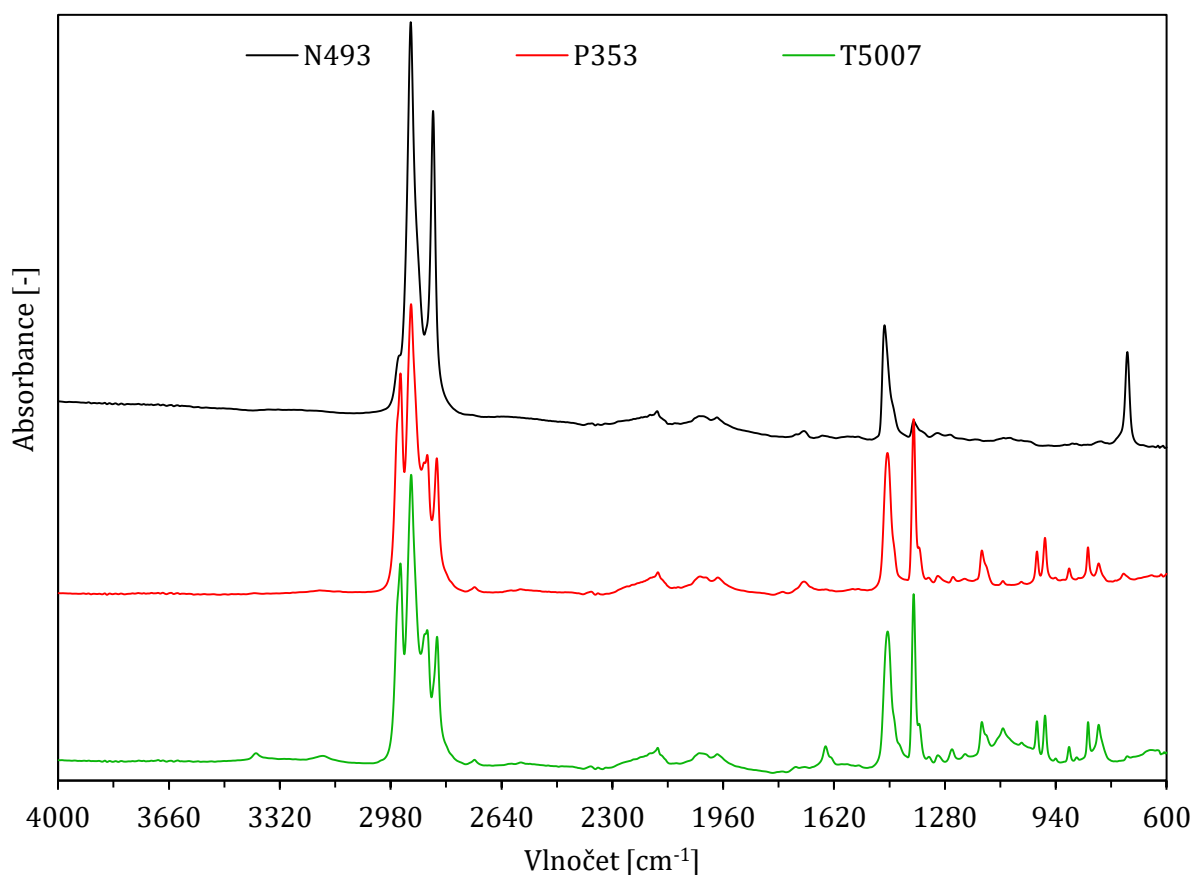
Stanovení hmotnostního zlomku MAH v použitých polyolefinech bylo provedeno k určení navážek aminu pro přípravu imidy modifikovaných polyolefinů neobsahujících volný amin a probíhalo zpětnou titrací. Přebytek aminu má negativní vliv na morfologii^[34], proto je žádané, aby všechen použitý amin reagoval s rouby MAH na řetězcích polymeru. Poznatky z kapitol 4.1 a 4.2 naznačují, že při vzniku imidu nezávisí na poměru reagujícího aminu a anhydridu či kyseliny, a proto je použito ekvimolárního poměru aminu vůči roubům MAH. Hodnota pH roztoku při stanovení byla po přidavku KOH podle univerzálního indikačního papírku 11. Disociační konstanty KJan ($pK_{a1} = 4,21$; $pK_{a2} = 5,64$)^[4] a kyseliny maleinové ($pK_{a1} = 1,92$; $pK_{a2} = 6,23$)^[4], vhodně reprezentují rouby MAH a za barevného přechodu fenolftaleinu (pH 8,2–8,9) určují, že všechny karboxylové funkce budou ve formě draselné soli. Úbytek přidaného množství KOH stanovený zpětnou titrací odpovídá polovině látkového množství přítomných roubů na polyolefinu. Z poznatků v kapitole 1.3.2 se roubovaný MAH vyskytuje ve formě jednotlivých kruhů a molární hmotnost jednoho molu roubovaných skupin MAH je $M_{roubu} = 99,065$ g. Přesné koncentrace použitých odměrných roztoků a vypočtené průměrné hmotnostní zlomky MAH použitých komerčních roubovaných polyolefinů získané z aritmetického průměru hmotnostních zlomků z rovnice (10) jsou uvedeny v Tab. 10.

$$w_{MAH} = \frac{c_{KOH} \cdot M_{roubu} \cdot \left(V_{KOH} - \frac{c_{HCl} \cdot V_{HCl}}{c_{KOH}} \right)}{2 \cdot m_{navážky}} \cdot 100\% \quad (10)$$

Tab. 10 Přesné koncentrace odměrných roztoků, průměrné hmotnostní zlomky MAH použitých polyolefinů

Roztok	c [mol · dm ⁻³]	Polymer	$\bar{w}_{MAH}$ [%]
PhC ₂ O ₄ HK	0,1000	T5007	1,62
KOH	0,0893	N493	1,51
HCl	0,0205	P353	2,58

V literatuře nebo materiálových listech není uváděn hmotnostní zlomek MAH komerčních polyolefinů. *Asiaban*^[34] se k použitému P353 vyjadřuje: „Hmotnostní zlomek MAH polymeru byl uváděn jako velmi vysoký.“ K identifikaci produktů přípravy roztokových referencí pomocí porovnání původního a výsledného stavu byla získána spektra původních roubovaných komerčních polyolefinů uvedená dále na Obr. 20 a následují odečtené polohy píků přechodů vazeb v Tab. 11.



Obr. 20 Spektra použitých komerčních roubovaných polyolefinů N493, P353 a T5007 z metody ATR FT-IR

Hmotnostní zlomek MAH polymerů lze rovněž stanovit pomocí kalibrační křivky po kvantifikaci píků C=O skupiny ve FT-IR spektru. Ačkoliv je běžné pomocí měření ATR FT-IR kvantifikovat hmotnostní zlomek anhydridy modifikovaných polymerů, jsou pro účely precizního přiřazení píků v oblasti pro C=O skupinu bez mnohonásobného zvětšení spekter na Obr. 20 přítomné široké píky nevhodné. Ke stanovení hmotnostního zlomku MAH pomocí FT-IR spektrometrie není rovněž přistoupeno, protože při kvantifikaci je nutné plochu píku proměnného píku C=O skupiny vztáhnout relativně k dalšímu charakteristickému píku společnému všem vzorkům, pro nějž bude kalibrace použita a bylo by nutné připravit dvě kalibrace odděleně pro PP a LLDPE. Důvodem je absence společného píku ležícího osamoceně na základní linii ve všech spektrech. Píky antisymetrických valenčních přechodů C=O skupiny cyklických anhydridů se vyskytují ve vlnočtech vyšších než 1800 cm^{-1} a zasahují do oblasti spektra s absorpčními pásy použitého krystalu diamantu. Jednoznačné kvalitativní přiřazení píků je z uvedených důvodů rovněž ztíženo a není pro měření v ATR módu provedeno.

Tab. 11 Naměřené a tabelované^{[42], [43]} polohy píků přechodů charakteristických vazebných seskupení použitých komerčních polyolefinů

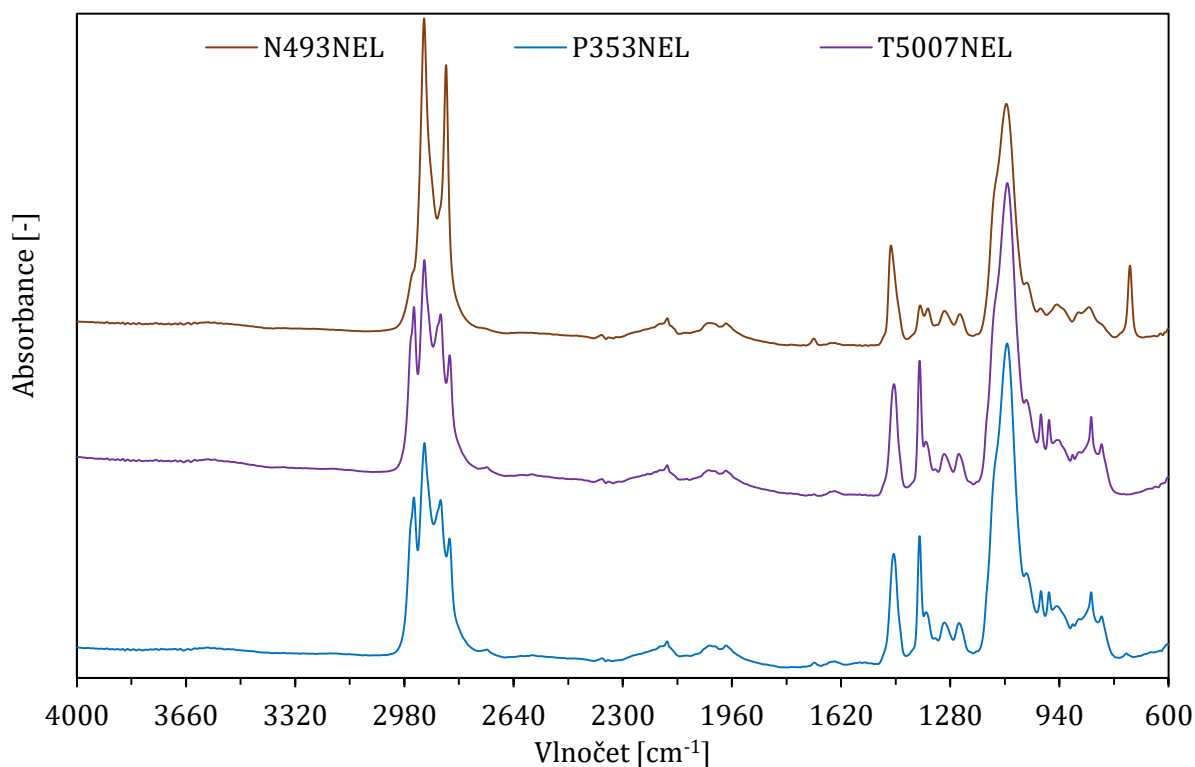
Přechod	Vlnočet [cm ⁻¹]	T5007 [cm ⁻¹]	N493 [cm ⁻¹]	P353 [cm ⁻¹]
ν_{as} (CH ₃)	2975–2950	2950	2958	2950
ν_{as} (CH ₂)	2940–2915	2918	2917	2918
ν (CH)	2890–2880	2877	-	2877
ν_s (CH ₃)	2885–2865	2868	-	2868
ν_s (CH ₂)	2870–2840	2838	2850	2838
δ (CH ₂)	1480–1440	-	1465	-
δ_d (CH ₃)	1465–1440	1456	-	1456
δ_s (CH ₃)	1390–1345	1376	1379	1376
δ (CH)	1360–1320	1359	-	1359
ρ (CH ₂)	735–720	-	720	-

V oblasti vyšších vlnočtů lze rozlišit jednotlivé symetrické a antisymetrické přechody CH₂ a CH₃ skupin. Absorpční pás valenčního přechodu ν (CH) je ve spektrech P353 a T5007 velmi málo výrazný a je pozorován jako rameno více intenzivního ν_s (CH₃). Pro N493 se antisymetrický valenční přechod CH₃ skupiny ν_{as} (CH₃) vyskytuje jako málo výrazné rameno s maximem 2958 cm⁻¹, ale symetrický přechod je překryt intenzivním píkem ν_s (CH₂).

V oblasti vlnočtů charakteristických pro rovinné deformace přechody CH₂ a CH₃ skupin jsou přítomny odpovídající doplňkové pásy k přiřazeným absorpčním pásům valenčních přechodů. Deformace δ (CH) je ve vzorcích P353 a T5007 opět pozorována jako rameno více intenzivního pásu symetrické deformace CH₃ skupiny δ_s (CH₃). Spektrum N493 obsahuje mimo intenzivního pásu deformace CH₂ skupiny zakrývající možný absorpční pás δ_d (CH₃) široký pík o vlnočtu 1379 cm⁻¹, který lze přiřadit δ_s (CH₃) a rozšíření směrem k nižším vlnočtům může indikovat δ (CH). Poslední ostrý absorpční pás s maximem 720 cm⁻¹ ve spektru N493 lze přiřadit kolébaté vibraci (rocking) CH₂ skupiny ρ (CH₂). Ve spektrech vzorků P353 a N493 se dále v oblasti vlnočtů pod 1300 cm⁻¹ vyskytují relativně málo intenzivní a často široké píky, které lze přiřadit přechodům uhlíkového skeletu polymeru. Jelikož je identifikace zmíněných přechodů pomocí FT-IR velmi obtížná^[42], nejsou obdobně jako v kapitole 4.3 identifikovány.

Z identifikovaných píků jednotlivých spekter lze potvrdit, že se v případě N493 jedná o LLDPE, protože se mimo charakteristických velmi intenzivních ostrých píků odpovídajícím přechodům CH₂ skupin vyskytují ve velmi malé míře píky pro přechody CH₃ skupin. Dále absence píků uhlíkového skeletu ve spektru N493 nepřipouští identifikaci jako LDPE. Obdobně jsou P353 a T5007 na základě interpretovaných spekter snadno klasifikovatelné jako PP, ačkoliv se liší v neidentifikovaných pících přechodů odpovídajícím přechodům uhlíkového skeletu.

K ověření průběhu reakce mezi použitými roubovanými polymery s EL a pozorování vlivu modifikace na vlastnosti při tepelném namáhání byly podle postupu v kapitole 3.3.4 připraveny referenční imidy modifikované polyolefiny. Spektra referenčních modifikovaných polyolefinů připravených roztokově jsou uvedena na Obr. 21 a odečtená maxima absorpčních pásů jsou přiřazena odpovídajícím přechodům v Tab. 12.



Obr. 21 Spektra modifikovaných polyolefinů připravených roztokově N493NEL, P353NEL a T5007NEL získaná metodou ATR FT-IR

Tab. 12 Naměřené a tabelované^{[42], [43]} polohy píků přechodů charakteristických vazebných seskupení připravených referenčních modifikovaných polyolefinů

Přechod	Vlnčet [cm ⁻¹]	T5007NEL [cm ⁻¹]	N493NEL [cm ⁻¹]	P353NEL [cm ⁻¹]
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2975–2950	2950	-	2950
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2940–2915	2918	2919	2917
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2885–2865	2867	-	2867
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2870–2840	2839	2850	2840
$\delta(\text{CH}_2)$	1480–1440	-	1465	-
$\delta_d(\text{CH}_3)$	1465–1440	1455	-	1456
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1390–1345	1376	1374	1376
$\delta(\text{CH})$	1360–1320	1355	1350	1355
$\nu_{as}(\text{COC})$	1150–1060	1102	1105	1103
$\nu_s(\text{COC})$	1140–900	1044	1042	1043
$\rho(\text{CH}_2)$	735–720	-	720	-

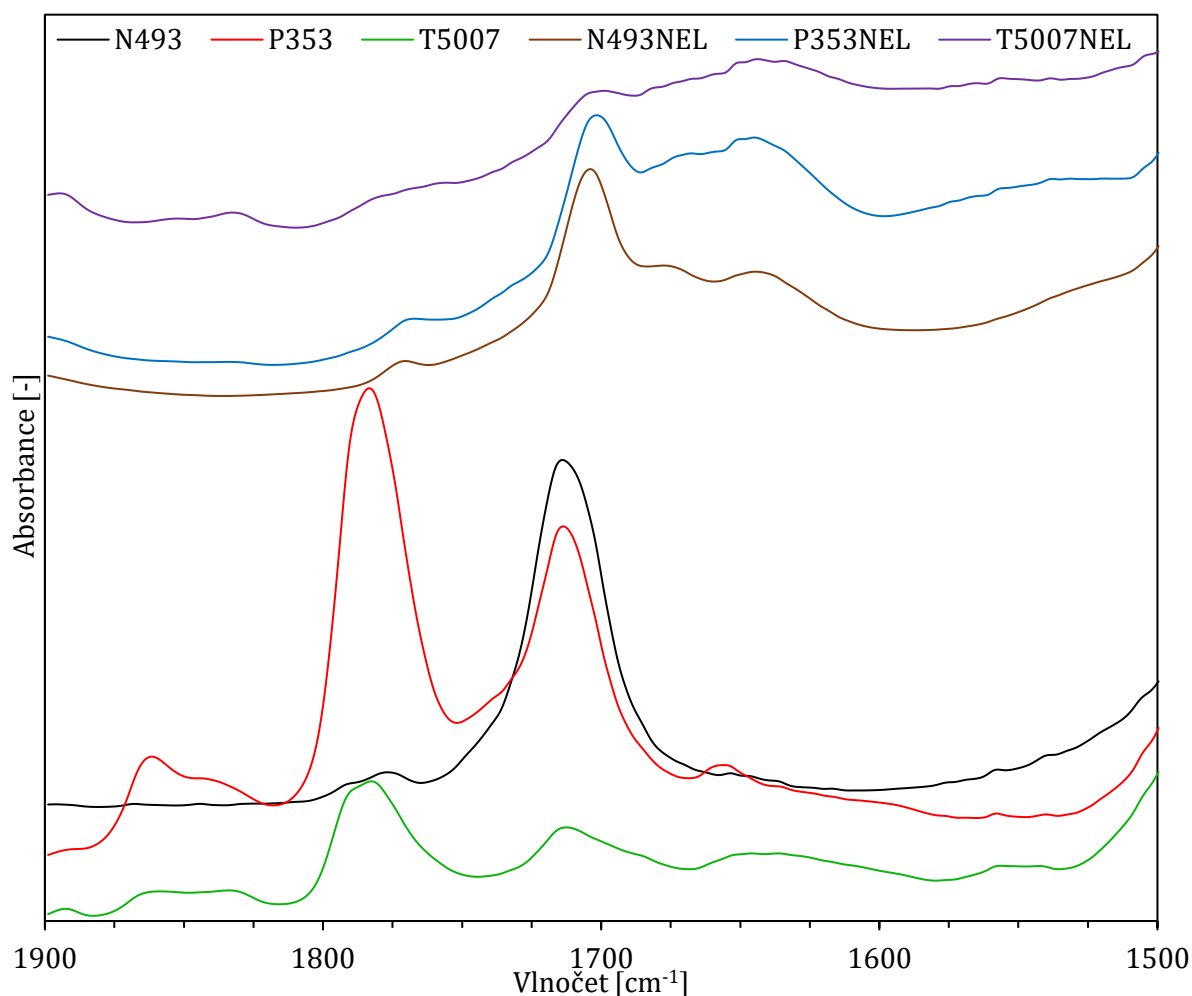
Při porovnání spekter modifikovaných referencí na Obr. 21 a původních komerčních polyolefinů z dříve diskutovaného Obr. 20 je zřejmé, že nedošlo ke změně polohy píků valenčních přechodů CH_2 a CH_3 skupin. Vlivem přítomnosti navázaného řetězce kopolymeru PEG a PPG dochází ke snížení intenzity poměru signál/šum a přechod valenční vibrace $\nu(\text{CH})$ pozorovaný ve spektrech P353 a T5007 není ve spektrech roztokových referencí rozlišitelný. Opět není možné z naměřených spekter jednoznačně interpretovat přechody v oblasti vlnočtů odpovídající $\text{C}=\text{O}$ skupině. Vlivem přítomnosti navázaného EL ve vzorku se snížila koncentrace $\text{C}=\text{O}$ skupin v celém vzorku. Snížení koncentrace $\text{C}=\text{O}$ skupin vedlo k ještě méně výrazným pozorovaným píkům než ve spektrech použitých původních polyolefinů.

Přítomnost navázaného EL výrazně ovlivňuje tvar spektra pod hodnotami vlnočtů 1500 cm^{-1} . Jsou přítomny píky odpovídající deformacím CH_3 skupin a valenčním přechodům etherových vazeb dříve přiřazeným samotnému EL v kapitole 4.3, z nichž vystupují intenzivnější píky náležící původním samotným komerčním roubovaným polyolefinům dříve pozorované na Obr. 20.

Spektra použitých komerčních roubovaných polyolefinů a modifikovaných roztokových referencí z měření v ATR módu odpovídají samotným polymerům. Ve spektrech modifikovaných polyolefinů připravených roztokově přibyly píky dříve pozorované ve spektru použitého EL. K jednoznačné interpretaci částí spekter náležící přechodům $\text{C}=\text{O}$ skupiny a jednoznačnému potvrzení průběhu reakce mezi roubovanými polyolefiny a EL bylo měření v ATR módu doplněno o měření v transmisním módu. Pro kvalitativní analýzu částí spekter v oblasti vlnočtů charakteristickým pro $\text{C}=\text{O}$ skupinu byly měřeny spektra fólií v transmisním módu podle postupu z kapitoly 3.4.1. Jednotlivé vlnočty píků přiřazené odpovídajícím přechodům v Tab. 13 byly odečteny ze spekter uvedených dále na Obr. 22. Signifikantní zvýšení optické dráhy použitím transmisního módu umožní získat v oblasti charakteristické pro valenční přechody vazeb $\text{C}=\text{O}$ skupiny spektra s odlišitelnými píky přechodů jednotlivých funkčních skupin.

Tab. 13 Tabelované^{[42], [43]} a naměřené polohy píků v oblasti valenčních přechodů karbonylové skupiny vzorků původních a modifikovaných polyolefinů získané měřením v transmisním módu

Přechod	Vlnočet [cm^{-1}]	T5007 [cm^{-1}]	N493 [cm^{-1}]	P353 [cm^{-1}]
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})(\text{OC})_2\text{-O}$	1870–1850	1859; 1834	-	1861; 1845
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})(\text{OC})_2\text{-O}$	1800–1760	1791; 1781	1791; 1777	1783
$\nu(\text{C}=\text{O})\text{CO}_2\text{H}$	1740–1700	1713	1714	1714
$\nu(>\text{C}=\text{C}<)$	1690–1665	1646	1654	1656
Přechod	Vlnočet [cm^{-1}]	T5007NEL [cm^{-1}]	N493NEL [cm^{-1}]	P353NEL [cm^{-1}]
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})(\text{OC})_2\text{-NR}$	1800–1735	1770	1770	1768
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})(\text{OC})_2\text{-NR}$	1750–1680	1699	1704	1702
$\nu(>\text{C}=\text{C}<)$	1680–1665	1644	1645	1645



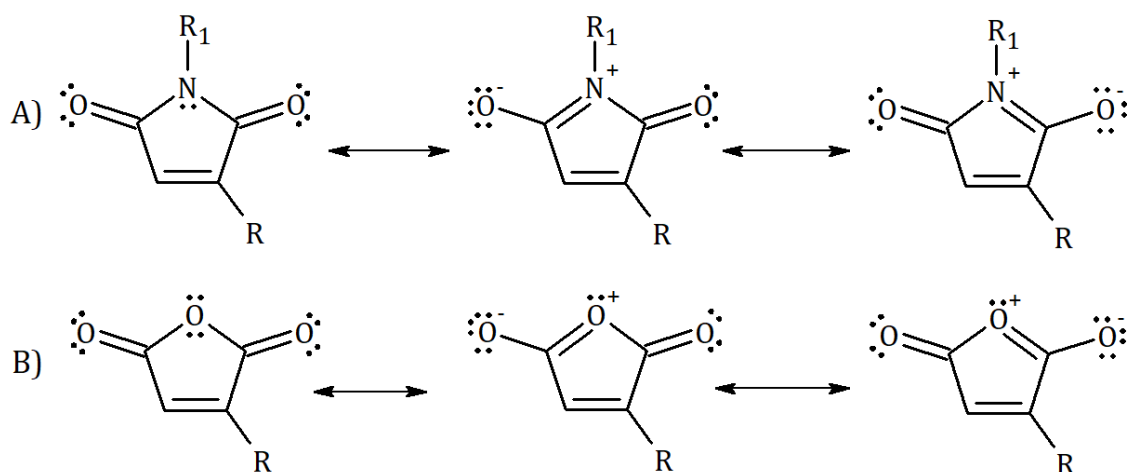
Obr. 22 Oblast spektra odpovídající valenčním přechodům C=O skupiny použitých komerčních roubovaných polyolefinů a referenčních modifikovaných polyolefinů připravených roztokově

Na Obr. 22 se ve sledované oblasti spekter původních roubovaných polyolefinů vyskytují čtyři hlavní absorpční pásy uvedené na straně 51 v Tab. 13. Pík o vlnočtu $\sim 1714 \text{ cm}^{-1}$ lze přiřadit valenčnímu přechodu $\nu(\text{C}=\text{O})$ karboxylové kyseliny vzniklé hydrolyzou roubovaného MAH na použitých polyolefinech. Obdobné absorpční pásy pozoroval Phan^[33] na polymerech roubovaných MAH a následně přiřadil karboxylové kyselině vzniklé hydrolyzou anhydridu vzdušnou vlhkostí. Ve spektrech T5007 a P353 jsou anhydridové skupiny málo hydrolyzované, na základě čehož lze charakterizovat strukturu roubů. Přítomnost více vrcholů s vlnočty $\sim 1860 \text{ cm}^{-1}$ a $\sim 1840 \text{ cm}^{-1}$ odpovídající $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ anhydridu ve spektrech T5007 a P353 svědčí společně se dvěma vrcholy $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ anhydridu s vlnočty 1791 cm^{-1} a 1781 cm^{-1} ve spektru T5007 o přítomnosti nasycených kruhů s vyššími hodnotami vlnočtů a nenasycených kruhů roubovaného MAH o nižších hodnotách vlnočtů maxim^[42]. [43]. Obdobně obsahuje spektrum N493 absorpční pás se dvěma maximy pro intenzivnější ze dvou přechodů $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ anhydridu s vlnočty obdobnými jako ve spektru T5007. Přítomnost dvojných vazeb dále indikuje poměrně slabá absorpce valenčního přechodu trisubstituované dvojné vazby v pětičlenném cyklu v cis-konfiguraci při vlnočtu $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$. Maximum leží v nižších hodnotách vlnočtů oproti tabelovaným^[43], jelikož $\nu(>\text{C}=\text{C}<)$ ovlivňuje napětí vazeb cyklu a přítomnost C=O skupin^[43].

Podobné absorpční pásy pozoroval při studiu roubování MAH na PP v přítomnosti TEMPO *Drooghaag*^[16] a tvrdí, že absence absorpčního pásu s maximem 1784 cm^{-1} je důkazem přítomnosti pouze jednoho kruhu MAH roubovaného na PP, nikoliv delších roubů. Přítomnost jiných než samotných roubovaných kruhů MAH na polymer lze v případě N493 a T5007 porovnáním hodnot vlnočtů píků náležícím $\nu_s(\text{C=O})$ anhydridu s hodnotou uvedenou *Drooghaag*^[16] zahrnout, ale ve vzorku P353 jsou píky $\nu_s(\text{C=O})$ anhydridu slinuty do jednoho širokého pásu s maximem 1783 cm^{-1} vymykajícím se dosud získaným experimentálním i teoretickým^{[21], [22]} poznatkům. Protože není znám způsob výroby P353, nelze potvrdit ani vyvrátit přítomnost delších roubů MAH ve vzorku P353.

Sledovaná oblast spekter roztokových referencí je uvedena v horní části Obr. 22. Tvar spektra všech vzorků je podobný a je možné rozlišit tři absorpční pásy. Nejintenzivnější pík o vlnočtu $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ může být společně s méně výrazným píkem $\sim 1770\text{ cm}^{-1}$ přiřazen symetrické $\nu_s(\text{C=O})$ respektive antisymetrické $\nu_{as}(\text{C=O})$ valenční vibraci imidu s pětičlenným cyklem. Polohou i poměrem intenzity píků mezi sebou odpovídají absorpční pásy cyklického imidu dříve studovanému spektru NEL SIM v kapitole 4.3.

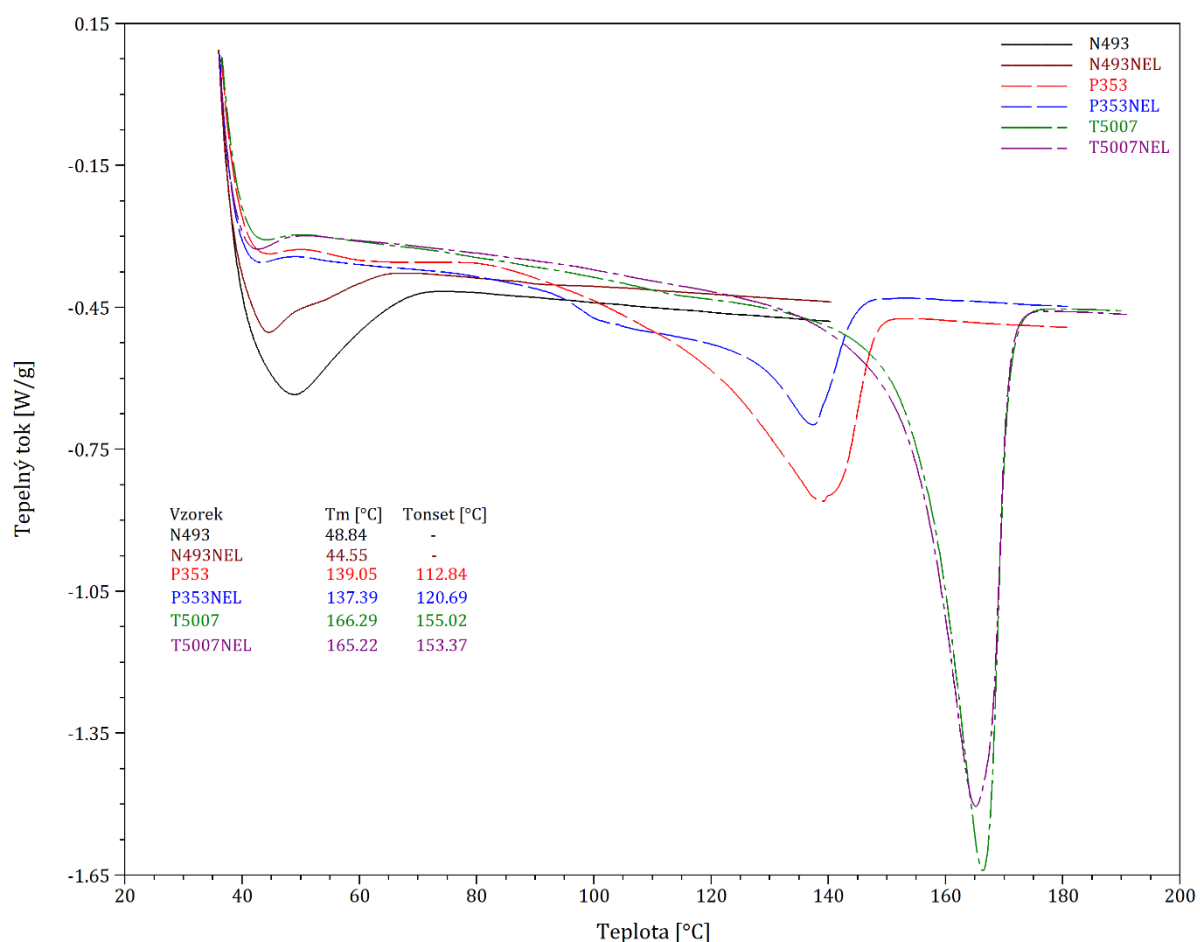
Třetí rozlišitelný pík spekter roztokových referencí o vlnočtu $\sim 1645\text{ cm}^{-1}$ je přiřazen valenčnímu přechodu $\nu(>\text{C}=\text{C}<)$ trisubstituované $\text{C}=\text{C}$ vazby pětičlenného cyklu v cis-konfiguraci. Nelze připustit identifikaci píku o vlnočtu $\sim 1645\text{ cm}^{-1}$ jako valenční přechod $\nu(\text{C=O})$ amidu, jelikož není pozorována jak absorpce valenčního přechodu $\nu(\text{C=O})$ karboxylové funkce amové kyseliny s vlnočtem přibližně 1730 cm^{-1} , tak doplňkový pás deformace $\delta(\text{NH})$ amidu s vlnočtem přibližně 1570 cm^{-1} . Valenční přechod $\nu(>\text{C}=\text{C}<)$ ve spektrech roztokových referencí je mnohem intenzivnější než v případě LLDPE/PP-g-MAH a dále leží maximum píku v nižší hodnotě vlnočtu. Příčina výraznějšího vlivu C=O skupin imidu na valenční přechod $\nu(>\text{C}=\text{C}<)$ leží nejspíše ve vyšší stabilizaci imidu rezonančními strukturami pod označením A) na Obr. 23 v porovnání s rezonančními strukturami anhydridů označenými B).



Obr. 23 Resonanční struktury nenasycených cyklických imidů A) a anhydridů B) se třemi substituenty na $\text{C}=\text{C}$ vazbě

Pomocí měření FT-IR vzorků v transmisním módu byly díky zvýšení optické dráhy získány spektra s vyšším poměrem signál/šum umožňujícím provést kvalitativní analýzu a posoudit přítomnost sledovaných charakteristických vazebných seskupení v komerčních polyolefinech a roztokových referencích. Na základě interpretace spekter lze tvrdit, že při reakci v roztoku došlo k navázání EL na anhydridové skupiny řetězců polymerů pomocí imidových vazeb. Přítomnost cyklických imidů byla dokázána jak shodou se spektrem NEL SIM z kapitoly 4.3 tak absencí absorpčních pásů odpovídajících amové kyselině.

Stanovení vhodné teploty k provedení reakcí v tavenině je provedeno na základě vyhodnocení analýz TGA a DSC. Interpretace získaných dat je založena na informacích prezentovaných v literatuře a poznatcích z interpretace FT-IR spekter. Ačkoliv je krystalizace a tání PP ovlivněna jak přítomností roubů, tak i rozvětvením, působí na polymer odlišně^[46]. Rozvětvený PP by se měl vyznačovat širším intervalem teplot tání, rozdílnou rychlostí a teplotou krystalizace^[46]. Při měření DSC probíhajícím podle postupu v kapitole 3.4.3 nebylo přistoupeno ke studiu krystalizace, jelikož použitý přístroj nedisponuje kontrolovaným chlazením a na rozdíl od průběhu tání pro reakce v tavenině není krystalizace významná. Získané křivky z druhého ohřevu jsou zobrazeny na Obr. 24.



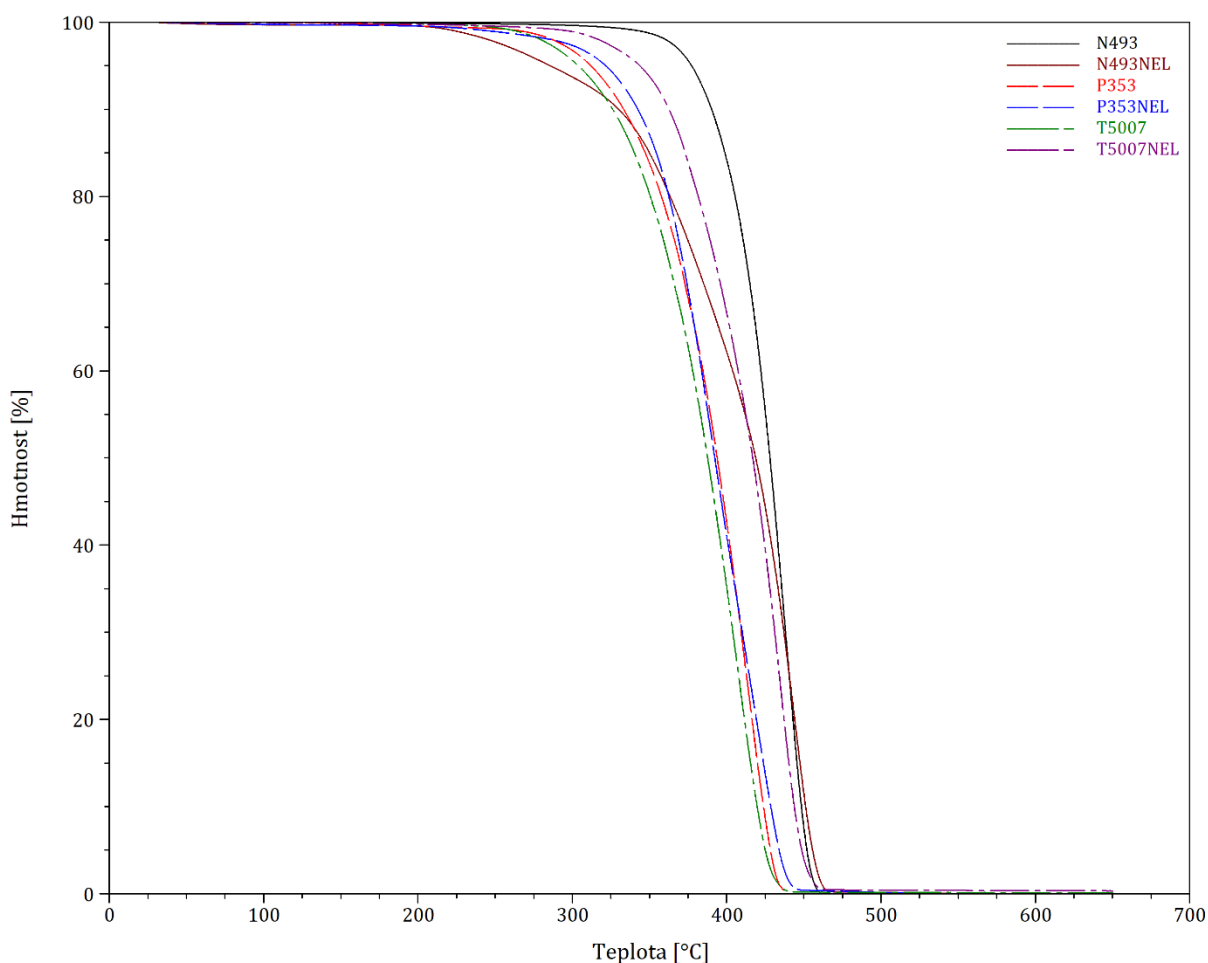
Obr. 24 DSC termogramy druhého ohřevu N493, P353, T5007 a roztokových referencí N493NEL, P353NEL, T5007NEL; Exo up

Z DSC termogramů uvedených na Obr. 24 lze pozorovat, že se interval teplot tání pro N493 a N493NEL pohybuje v porovnání s běžnými různými druhy PE^{[47], [48]} a ostatními vzorky ve velmi nízkých hodnotách. Modifikací reakcí s EL dochází ke snížení maxima endotermního píku T_m , ale měření bylo u N493 omezeno instrumentací, což znemožnilo odečet onsetové teploty píku. Použitý diferenční kompenzační kalorimetr má pracovní rozsah 35–400 °C a náběh signálu na základní čáru je v intervalu teplot tání polymeru. Zahřívání N493 založeném na LLDPE bylo prováděno až nad horní hranice T_m všech druhů PE^{[47], [48]} a žádný další endotermní pík nebyl pozorován. Lze tvrdit, že endotermní pík pohybující se pod teplotami 50 °C skutečně náleží tání vzorku N493.

T_m vzorku P353 se pohybuje v hodnotách běžných pro izotaktický PP s nižší molekulovou hmotností^[49]. Obdobně jako v roztokové referenci N493NEL došlo po reakci s EL v roztoku ke snížení T_m . Ačkoliv je pík P353NEL méně intenzivní než u původního polymeru, je onset píku tání vlivem ramena vyskytující se nad teplotou 100 °C posunut k vyšším teplotám. Rozšíření endotermního píku tání bylo pozorováno ve studii o krystalizaci směsí izotaktického a rozvětveného PP^[46] a bylo přiřazeno právě rozvětvením na řetězci izotaktického PP. Rozšíření endotermního píku tání po reakci PP-g-MAH s polyetheraminem taktéž pozorovali Lin^[30] a Asiaban^[34]. Ze všech použitých komerčních polyolefinů má z naměřených DSC křivek T5007 nejvyšší bod tání odpovídající hodnotám běžných izotaktických PP^{[46], [49]}, který se po modifikaci reakcí s EL mění ve stejném trendu jako u ostatních studovaných polyolefinů. Došlo k rozšíření píku tání a snížení T_m . Na rozdíl od P353NEL není pozorováno rameno a s ním spojený posun onsetové teploty píku k vyšším hodnotám. Rozdíl v chování roztokových referencí a původních roubovaných polyolefinů může sloužit jako další důkaz pro přítomnost dlouhých rozvětvení EL navázaného na polyolefin.

Odlišné chování P353 a T5007 může být způsobeno rozdílnou strukturou. Z pozorování FT-IR spekter se oba druhy PP lišily v neurčených přechodech uhlíkového skeletu, které byly pro T5007 více intenzivní.

Nejdůležitější pro stanovení vhodné zpracovatelské teploty je tepelná stabilita všech složek. Měření tepelné stability studovaných vzorků probíhalo termogravimetrickou analýzou (TGA) podle postupu z kapitoly 3.4.2 a získané závislosti hmotnosti na teplotě jsou uvedeny dále na Obr. 25.



Obr. 25 TGA termogramy původních a referenčních modifikovaných polyolefinů

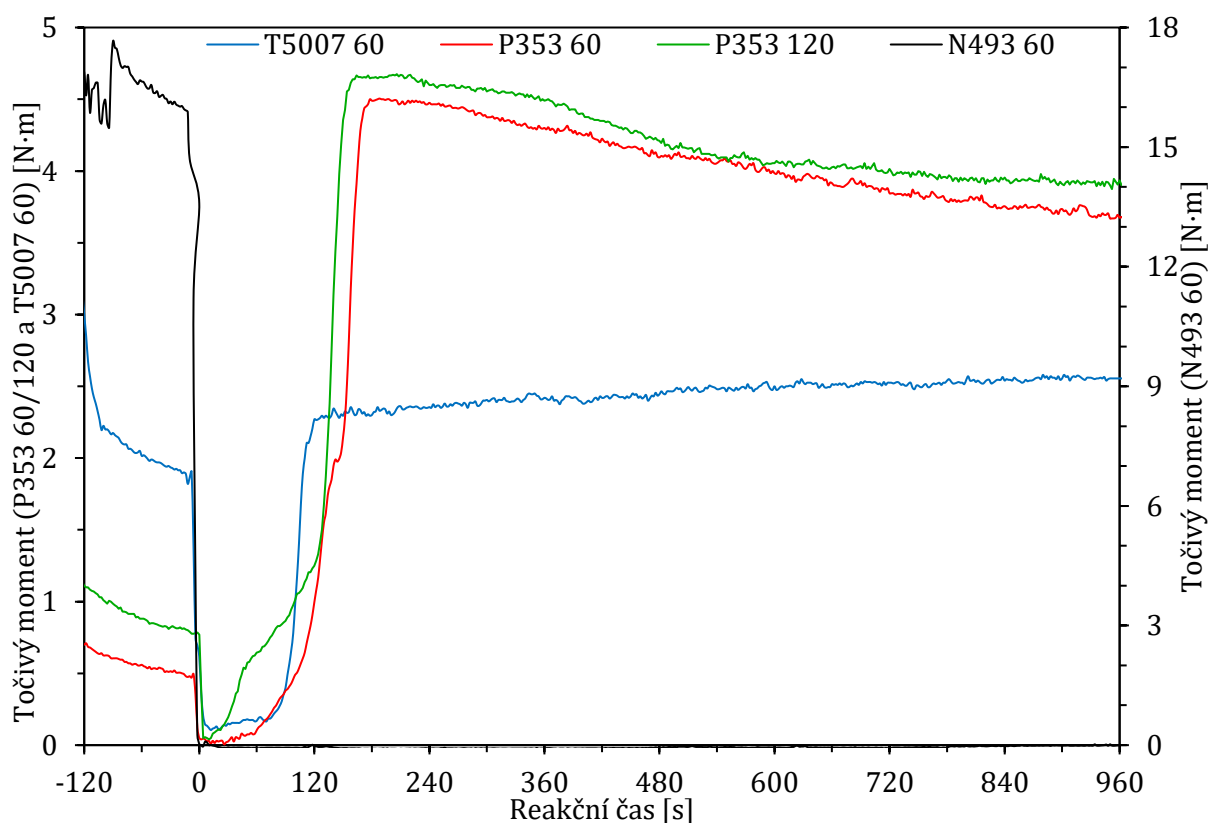
Tepelná stabilita všech vzorků založených na PP koreluje s výsledky od *Lin*^{[30], [31]}, kteří tvrdí, že imidy modifikované polyolefiny s rozvětvením z polyetheraminu jsou v inertní dusíkové atmosféře více stabilní než jejich prekurzory. V samotných P353 a T5007 se hlavní rozkladný krok začíná projevovat dříve než v imidy modifikovaných referencích připravených roztokově. Rozdíl ve stabilizaci je nejvíce patrný ve vzorku T5007NEL, kde je rozklad velmi výrazně ovlivněn stabilizací přítomných atomů dusíku z imidových skupin a je posunut k vyšším teplotám. Tepelná stabilita N493 a N493NEL se vyvíjela v odlišném směru. Původní N493 založený na LLDPE je nejstabilnější ze všech vzorků, což je zapříčiněno obecnou vysokou stabilitou všech druhů PE, které lze bez výrazné degradace zpracovávat i za teplot blízkých se 300 °C. Vnesení delších rozvětvení složených z PPG a PEG segmentů způsobilo výrazné snížení stability a lze pozorovat, že k rozkladu N493NEL dochází nad 200 °C.

Na základě výsledků posouzení tepelné stability používaných komerčních maleovaných polyolefinů a referenčních polyolefinů modifikovaných reakcí v roztoku se jako vhodné nabízí teploty do 200 °C. Je ovšem nutné brát v úvahu samotný EL, jehož hlavní rozkladný krok nastává po překročení 195 °C. Aby se předešlo možné degradaci vstupního aminu je nutné teplotu snížit, proto byla v kombinaci s termooxidační stabilizací EL pro provádění reakcí v tavenině zvolena jako vhodná teplota 190 °C, která odpovídá běžně užívaným zpracovatelským teplotám polyolefinů.

4.5 Vyhodnocení přípravy PP/LLDPE-g-{N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)]} maleimidu reaktivním zpracováním v tavenině

Evaluační výsledky přípravy polyolefinů modifikovaných imidy reakcí v tavenině je zaměřena na průběh reakce mezi maleovanými polyolefiny a Elastamine RE1-2007 (EL) sledováním točivého momentu. Dále jsou připravené vzorky charakterizovány pomocí FT-IR spektrometrie. Možná degradace v procesu přípravy je posouzena vizuálně a na základě vývoje točivého momentu v průběhu reakce.

Při zpracovávání tavenin polymerů ve vsádkových hnětačích je záznam vývoje točivého momentu hlavním zdrojem informací k posouzení kvality míchání, možnosti reakce mezi polymery, síťování či degradace^[50]. Protože se maleované polyolefiny a EL výrazně liší ve viskozitě, točivý moment při dávkování EL poklesne. Předpokládá se, že následně dojde k postupnému zvýšení točivého momentu souvisejícího s mísením složek. Průběhem reakce mezi polyolefinem a EL by mělo docházet ke zvýšení kompatibility dosud nezreagovaných složek a vývoj točivého momentu by se měl postupně zrychlovat. Zopakování reakce EL s P353 za 120 rpm sloužilo k ověření pozitivního vlivu distributivního míchání na mísení polymerů s nízkým poměrem viskozit. P353 byl vybrán, jelikož je dle indexu toku udávaného výrobcem nejméně viskózní. Předpoklad zvýšení intenzity distributivního míchání za zvýšení otáček šneků v hnětači se zakládá na poznatcích o vlivu smykové rychlosti na distributivní míchání z kapitoly 1.2.1 a popisu reologie ve vsádkových hnětačích od *Bousmina*^[50]. Záznamy vývoje točivého momentu v hnětači z přípravy polyolefinů modifikovaných imidy reakcí v tavenině (T5007 60, P353 60/120 a N493 60) jsou uvedeny na Obr. 26.



Obr. 26 Záznam točivého momentu ze vsádkového hnětače v závislosti na reakčním čase

Jak je zřejmé z Obr. 26 uvedeném na straně 57, točivý moment se v případě N493 60 vyvíjel odlišně od ostatních vzorků. Vnesení EL do reakční komory v nulovém reakčním čase způsobilo snížení snímaného točivého momentu na nulovou hodnotu a po celou dobu zvolené reakční doby nedošlo k pozorovatelné změně. Podobný vývoj točivého momentu v čase pozoroval u přípravy nekompatibilizované polymerní směsi PP s polyetheraminem *Asiaban*^[34]. Podle točivého momentu nedošlo v případě N493 ke smíchání aminu s polyolefinem a následnému průběhu reakce.

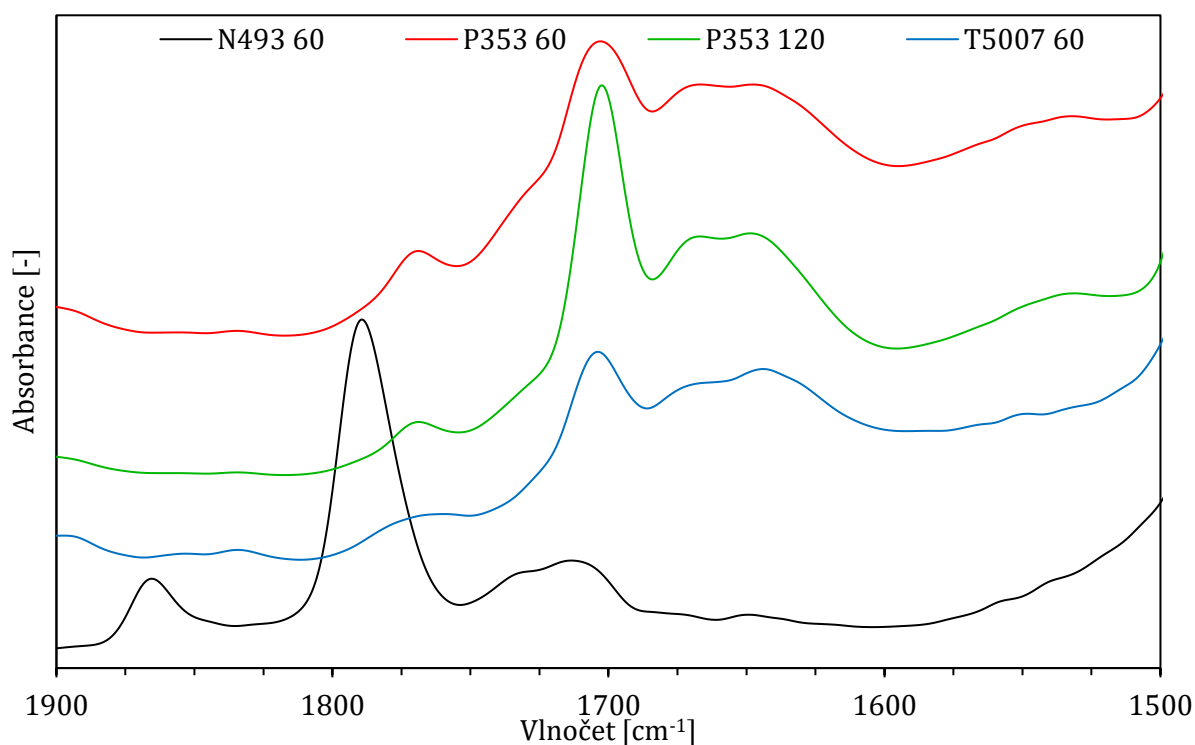
Točivý moment se v případě T5007 60 a P353 60 vyvíjel podle očekávání. Na počátku reakce došlo vlivem přítomnosti nenavázaného EL k projevení lubrikačních efektů. Po překročení 60 sekund reakčního času dochází k nárůstu točivého momentu souvisejícím s mísením složek. Točivý moment se rychle zvyšuje, dokud není dosaženo globálního maxima v čase 120 sekund pro T5007 60 a 176 sekund pro P353 60. Následuje ustálení točivého momentu a v případě P353 60 pozvolné klesání související s degradací. V záznamu točivého momentu z přípravy vzorku P353 60 lze pozorovat v oblasti strmého nárůstu točivého momentu lokální maximum v čase 142 sekund. Rychlejší ustálení točivého momentu je v případě T5007 60 způsobeno nižším hmotnostním zlomkem EL v připravovaném vzorku.

Záznam vývoje točivého momentu při přípravě P353 120 na Obr. 26 se v porovnání s přípravou P353 60 vyvíjel odlišně, jak bylo podle zvýšení intenzity míchání předpokládáno. Točivý moment po prvotním poklesu ihned začíná postupně růst do 120 sekundy odkud strmě roste do 160 sekundy v globálním maximu. Následně se točivý moment ustálí a pozvolna kvůli degradaci klesá. Zvýšení otáček vyústilo v přepokládané změně, došlo k výskytu globálního maxima dříve a výskyt lubrikačních efektů byl omezen.

Podle záznamu točivého omentu dochází v případě P353 60 a P353 120 po ustálení točivého momentu ke snížení točivého momentu souvisejícímu s degradací. Degradaci mimo záznam točivého momentu naznačuje také barevná změna vzorků P353 60/120, u nichž došlo k zabarvení do světle hněda. Žádné známky degradace nejsou pozorovány u T5007 60. Jak bylo v kapitole 4.4 při sledování tepelné stability zjištěno, T5007NEL byl ze všech imidy modifikovaných polyolefinů připravených roztokově nejstabilnější, a proto dává smysl, aby i T5007 60 připravený reakcí v tavenině byl velmi stabilní.

V nárůstu točivého momentu vzorků P353 60 a P353 120 jsou pozorovány dvě fáze. První trvá do lokálního maxima a nejspíše souvisí s vmícháním EL do polyolefinu. Druhá fáze a následný strmý růst lze vhodně vysvětlit urychlením reakce mezi anhydridovými skupinami a EL po vmíchání EL do polyolefinu, což vyčerpáváním volného EL zvýší viskozitu.

K posouzení průběhu reakce je sledována oblast spektra charakteristická pro valenční přechody C=O skupiny měřením FT-IR v transmisním módu podle postupu v kapitole 3.4.1. Transmisního módu bylo použito, protože v kapitole 4.4 bylo k prokázání průběhu reakce nutné spektra z měření ATR FT-IR doplnit o měření v transmisím módu. Naměřená spektra polyolefinů modifikovaných imidy připravených reakcí v tavenině jsou uvedena na Obr. 27 a odečtené vlnočty píků jsou uvedeny v Tab. 14.



Obr. 27 Oblast spektra odpovídající valenčním přechodům C=O skupiny modifikovaných polyolefinů připravených reakcí v tavenině

Tab. 14 Tabelované^{[42], [43]} a naměřené polohy píků v oblasti valenčních přechodů karboxylové skupiny vzorků polyolefinů modifikovaných imidy z reakce v tavenině získané měřením v transmisním módu

Přechod	Vlnčet [cm ⁻¹]	N493 60 [cm ⁻¹]	P353 60 [cm ⁻¹]	P353 120 [cm ⁻¹]	T5007 60 [cm ⁻¹]
$\nu_{as} (C=O) (OC)_2-O$	1870–1850	1865	-	-	-
$\nu_s (C=O) (OC)_2-O$	1800–1760	1790	-	-	-
$\nu_{as} (C=O) (OC)_2-NR$	1800–1735	-	1769	1769	1764
$\nu_s (C=O) (OC)_2-NR$	1750–1680	-	1703	1702	1704
$\nu (C=O) CO_2H$	1740–1700	1713	-	-	-
$\nu (>C=C<)$	1690–1665	1649	1648	1649	1644

Ve sledované oblasti spekter imidy modifikovaných polyolefinů připravených reakcí v tavenině uvedené na Obr. 27 je patrný výrazný rozdíl mezi N493 60 a ostatními vzorky. Podobně jako podle záznamu točivého momentu lze ze tvaru spektra vyvodit, že nedošlo k reakci mezi anhydridovými skupinami na N493 a aminovými skupinami EL. Ve spektru N493 60 jsou pozorovány čtyři píky odpovídající původnímu N493. Původní intenzivní pík odpovídající valenčnímu přechodu $\nu (C=O)$ karboxylové kyseliny s vlnčetem 1713 cm⁻¹ pozorovaný na Obr. 22 v kapitole 4.4 je velmi málo výrazný. Vlivem vysoké teploty ve vsádkovém hnětači došlo ke vzniku cyklického anhydridu, jehož přítomnost dosvědčují píky pro symetrický a antisymetrický přechod C=O skupiny v cyklickém anhydridu s vlnčety 1790 cm⁻¹, respektive 1865 cm⁻¹. Rovněž je přítomna velmi slabá absorpce valenčního přechodu trisubstituované C=C o vlnčtu 1649 cm⁻¹.

Spektra vzorků P353 60, P353 120 a T5007 60 z Obr. 27 jsou ve sledované oblasti téměř identická. Lze rozlišit tři hlavní absorpční pásy odpovídající struktuře N-substituovaného imidu s pětičlenným cyklem. Obdobně jako v případě roztokových referencí z Obr. 22 v kapitole 4.4 jsou pozorovány valenční symetrické a antisymetrické přechody C=O skupiny v cyklickém imidu s vlnočty $\sim 1703\text{ cm}^{-1}$, respektive $\sim 1769\text{ cm}^{-1}$. Poslední pík s vlnočtem $\sim 1648\text{ cm}^{-1}$ je přiřazen valenčnímu přechodu trisubstituované C=C v pětičlenném cyklu v cis-konfiguraci. Jelikož nejsou pozorovány absorpční pásy v (C=O) karboxylové kyseliny a δ (NH) N-substituovaného amidu, je vyloučena možná přítomnost amové kyseliny a přiřazení píku s maximem $\sim 1648\text{ cm}^{-1}$ v (C=O) amidu.

Reakce mezi Elastamine RE1-2007 (EL) a PP-g-MAH (T5007 a P353) proběhla v tavenině podle očekávání. Při zopakování reakce P353 s EL došlo za vyšších otáček k omezení lubrikačních efektů a rychlejšímu ustálení točivého momentu. Podle záznamu točivého momentu došlo při přípravě P353 60 a P353 120 k nežádoucí degradaci, která byla rovněž potvrzena barevnou změnou. Podle interpretace oblasti FT-IR spekter charakteristické pro valenční přechody C=O skupiny byl potvrzen průběh reakce mezi EL a PP-g-MAH za vzniku imidu s pětičlenným cyklem. Reakce v tavenině mezi N493, LLDPE-g-MAH, a EL neproběhla jak podle nulového točivého momentu, tak podle interpretace sledované oblasti FT-IR spektra.

5 ZÁVĚR

Teoretická část bakalářské práce objasňuje průběh reakcí vedoucích ke vzniku cyklických imidů, modifikaci polyolefinů radikálovým roubováním v tavenině a možnosti využití anhydridy roubovaných polyolefinů. Zvláštní pozornost je věnována reakcím primárních aminů s anhydridy modifikovanými polyolefiny.

V první části experimentů byla na reakcích kyseliny jantarové s amoniakem v různých molárních poměrech ověřena specifita vzniku amové kyseliny. Z pozorování absorpčních pásů charakteristických vazebných seskupení FT-IR spektrometrií v ATR módu byla vyvrácena možnost vzniku amonné soli kyseliny jantarové. Připravená kyselina sukcinamová i amonná sůl kyseliny sukcinamové poskytly při intenzivním zahřívání jako produkt sukcinimid.

Následně byla připravena N-substituovaná kyselina sukcinamová a N-substituovaný sukcinimid z kyseliny jantarové a komerčního aminu Elastamine RE1-2007 (EL). Vznik N-substituované kyseliny sukcinamové a sukcinimidu byl prokázán po interpretaci FT-IR spekter připravených vzorků a vedlejšího produktu cyklizační reakce. Ze sledování tepelné stability pomocí TGA vyplynulo, že cyklický imid je stabilní produkt neschopný výrazně stabilizovat rozpadající se řetězec polyetheru při tepelné degradaci.

Imidace polyolefinů byla v druhé polovině experimentální části nejprve prováděna reakcí mezi EL a LLDPE/PP-g-MAH v roztoku toluenu. Navázání EL na polyolefin bylo dokázáno přítomností absorpčních pásů EL ve spektrech z měření ATR FT-IR. Vznik cyklických imidů byl prokázán po interpretaci oblasti spekter v rozmezí vlnočtů $1900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ z měření FT-IR v transmisním módu. Sledování entalpických změn při tání pomocí DSC rovněž přineslo možný důkaz o navázání EL na PP. Podle sledování tepelné stability TGA byla vzhledem na nejnižší tepelnou stabilitu EL pro reakce v tavenině zvolena teplota $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ v kombinaci s termooxidační stabilizací EL pomocí BHT.

Imidace polyolefinů reakcí v tavenině probíhala v laboratorním hnětači Brabender za reakční doby 16 minut, 60 rpm a pro jeden druh PP i za 120 rpm. Po interpretaci záznamu točivého momentu a FT-IR spekter bylo prokázáno navázání EL na PP-g-MAH za vzniku cyklických imidů. Zvýšení otáček vyústilo v omezení lubrikačních efektů a snížilo čas potřebný k promíchání EL s PP-g-MAH. Reakce LLDPE-g-MAH s EL podle záznamu točivého momentu i FT-IR spektra za uvedených podmínek neproběhla.

Potenciálu imidace jako postupu k funkcionalizaci polymerů a přípravy nových materiálů dosud nebylo plně využito. Bakalářská práce může být chápána jako první krok ke tvorbě nových materiálů z imidy modifikovaných polymerů. Přináší sjednocené základní poznatky o vzniku a možnostech využití imidy modifikovaných polymerů. Dosažené výsledky mohou být potenciálně využity ke kompatibilizaci polymerních směsí za kontroly zesítnění použitím směsi mono- a diaminů. V návaznosti na dosažené poznatky by bylo vhodné stanovit optimální reakční čas, při kterém nedochází k degradaci použitých materiálů a je dosaženo maximální konverze roubů MAH na cyklický imid.

6 SEZNAM ZDROJŮ

- [1] ROBERTS, John D. a Marjorie C. CASERIO. *Basic principles of organic chemistry*. 2nd ed. Menlo Park, Calif.: W. A. Benjamin, c1977, ISBN 0-8053-8329-8.
- [2] VEČEŘA, Miroslav. Organické sloučeniny dusíku. ČERVINKA, Otakar. *Chemie organických sloučenin: Díl první*. 1. Praha: SNTL/ALFA, 1985, s. 912–1005. ISBN 04-632-85.
- [3] SOLOMONS, T. W. Graham, Craig B. FRYHLE a S. A. SNYDER. *Organic chemistry*. 12e. Hoboken, NJ: John Wiley, [2016]. ISBN 978-1-118-87576-6.
- [4] Dissociation Constants of Organic Acids and Bases. HAYNES, William M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97th edition. Boca Raton: CRC Press, 2016, s. 865–1051. ISBN 978-1-4987-5429-3.
- [5] FERLES, Miloslav. Karboxylové kyseliny. ČERVINKA, Otakar. *Chemie Organických Sloučenin: Díl druhý*. 1. Praha: SNTL/ALFA, 1987, s. 6-206. ISBN 04-630-87.
- [6] HOPMANN, Christian, Maximilian ADAMY a Andreas COHNEN. Introduction to Reactive Extrusion. BEYER, Günter a Christian HOPMANN, ed. *Reactive Extrusion* [online]. 1. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2017, 2017-10-06, s. 1-10 [cit. 2019-11-30]. DOI: 10.1002/9783527801541.ch1. ISBN 9783527801541. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527801541.ch1>
- [7] BAKER, Warren E., Chris E. SCOTT a Guo-Hua HU. *Reactive polymer blending*. 1. Cincinnati, OH: Hanser Gardner Publications, 2001. ISBN 1569903123.
- [8] CASSAGNAU, Philippe, Véronique BOUNOR-LEGARÉ a F. FENOUILLOT. Reactive Processing of Thermoplastic Polymers: A Review of the Fundamental Aspects. *International Polymer Processing* [online]. 2007, **22**(3), 218-258 [cit. 2019-10-09]. DOI: 10.3139/217.2032. ISSN 0930-777X. Dostupné z: <http://www.hanser-elibrary.com/doi/abs/10.3139/217.2032>
- [9] MOAD, Graeme. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science* [online]. 1999, **24**(1), 81-142 [cit. 2019-10-09]. DOI: 10.1016/S0079-6700(98)00017-3. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670098000173>
- [10] LECHNER, Frank. The Co-rotating Twin-Screw Extruder for Reactive Extrusion. BEYER, Günter a Christian HOPMANN, ed. *Reactive Extrusion* [online]. 1. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2017, 2017-10-06, s. 11-35 [cit. 2019-11-30]. DOI: 10.1002/9783527801541.ch2. ISBN 9783527801541. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527801541.ch2>
- [11] BERZIN, Françoise a Bruno VERGNES. Modeling of Twin Screw Reactive Extrusion. BEYER, Günter a Christian HOPMANN, ed. *Reactive Extrusion* [online]. 1. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2017, 2017-10-06, s. 37-70 [cit. 2019-11-30]. DOI: 10.1002/9783527801541.ch3. ISBN 9783527801541. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527801541.ch3>

- [12] RAPTHEL, Inno, Jochen WILMS a Frederik PIESTERT. Industrial Production and Use of Grafted Polyolefins. BEYER, Günter a Christian HOPMANN, ed. *Reactive Extrusion* [online]. 1. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2017, 2017-10-06, s. 375-405 [cit. 2019-11-30]. DOI: 10.1002/9783527801541.ch14. ISBN 9783527801541. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527801541.ch14>
- [13] HU, Guo-Hua., Jean Jacques FLAT a Morand LAMBLA. Free-radical grafting of monomers onto polymers by reactive extrusion: principles and applications. AL-MALAIKA, Sahar. *Reactive Modifiers for Polymers*. 1. London: Blackie Academic & Professional, 1997, s. 1-83. ISBN 978-94-010-7148-2.
- [14] XIE, Hai-Qi a Warren E. BAKER. Novel Azo Initiators for Polyolefin Modification and Grafting. CHUNG, T. C., ed. *New Advances in Polyolefins* [online]. 1. Boston, MA: Springer, 1993, s. 101-114 [cit. 2019-12-01]. ISBN 978-1-4613-6303-3. Dostupné z: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4615-2992-7>
- [15] CHANDRANUPAP, Pravitra a Satti N. BHATTACHARYA. Reactive processing of polyolefins with MAH and GMA in the presence of various additives. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2000, **2000**(78), 2405-2415 [cit. 2019-11-30]. DOI: 10.1002/1097-4628(20001220)78:13<2405::AID-APP180>3.0.CO;2-Y. ISSN 1097-4628. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001220\)78:13<2405::AID-APP180>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001220)78:13<2405::AID-APP180>3.0.CO;2-Y)
- [16] DROOGHAAG, X., D.D.J. ROUSSEAU, G.R.P. HENRY, M. SCLAVONS, V. CARLIER a J. MARCHAND-BRYNAERT. Mediated melt functionalization of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2010, **95**(3), 342-345 [cit. 2019-12-26]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.016. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391009003668>
- [17] YANG, Jinghui, Zhanhai YAO, Dean SHI, Hongliang HUANG, Yong WANG a Jinghua JING. Efforts to decrease crosslinking extent of polyethylene in a reactive extrusion grafting process. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2001, **79**(3), 535-543 [cit. 2019-12-26]. DOI: 10.1002/1097-4628(20010118)79:3<535::AID-APP170>3.0.CO;2-L. Dostupné z: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1097-4628\(20010118\)79:3%3C535::AID-APP170%3E3.0.CO;2-L](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1097-4628(20010118)79:3%3C535::AID-APP170%3E3.0.CO;2-L)
- [18] BELEKIAN, Denis, Emmanuel BEYOU, Philippe CHAUMONT, Philippe CASSAGNAU, Jean Jacques FLAT, Sebastien QUINEBÈCHE, Yohann GUILLANEUF a Didier GIGMES. Effect of nitroxyl-based radicals on the melt radical grafting of maleic anhydride onto polyethylene in presence of a peroxide. *European Polymer Journal* [online]. 2015, **66**, 342-351 [cit. 2019-12-26]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.02.012. ISSN 00143057. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305715000877>

- [19] LEE, Sunggyu, Ramesh RENGARAJAN a Vetkav R. PARAMESWARAN. Solid phase graft copolymerization: Effect of interfacial agent. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1990, **41**(78), 1891-1894 [cit. 2019-11-30]. DOI: 10.1002/app.1990.070410742. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1990.070410742>
- [20] CHUNG, T. C. New Maleic-anhydride-modified and Long-chain-branched Polyolefins. *Functionalization of polyolefins*. 1. San Diego: Academic Press, c2002, s. 227-245. ISBN 0-12-174651-8.
- [21] LANG, John L., W. A. PAVELICH a H. D. CLAREY. Homopolymerization of maleic anhydride. I. Preparation of the polymer. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* [online]. 1963, **1**(4), 1123-1136 [cit. 2019-10-12]. DOI: 10.1002/pol.1963.100010405. ISSN 04492951. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1963.100010405>
- [22] SHI, Dean, Jinghui YANG, Zhanhai YAO, Yong WANG, Hongliang HUANG, Wu JING, Jinghua YIN a Giovanna COSTA. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. *Polymer* [online]. 2001, **42**(13), 5549-5557 [cit. 2019-12-30]. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00069-6. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386101000696>
- [23] YUKIOKA, Satoshi a Takashi INOUE. Ellipsometric analysis on the in situ reactive compatibilization of immiscible polymer blends. *Polymer* [online]. 1994, **35**(6), 1182-1186 [cit. 2019-10-12]. DOI: 10.1016/0032-3861(94)90009-4. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386194900094>
- [24] LI, Yongjin, Wenyong DONG a Hengti WANG. Reactive Comb Compatibilizers for Immiscible Polymer Blends. BEYER, Günter a Christian HOPMANN, ed. *Reactive Extrusion* [online]. 1. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2017, 2017-10-06, s. 271-297 [cit. 2019-11-30]. DOI: 10.1002/9783527801541.ch10. ISBN 9783527801541. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527801541.ch10>
- [25] GATENHOLM, P., J. FELIX, C. KLASON a J. KUBÁT. Cellulose-Polymer Composites with Improved Properties. SALAMONE, J. C. a Judy S. RIFFLE, ed. *Advances in New Materials* [online]. 1. Boston, MA: Springer US, 1992, 1992, s. 75-82 [cit. 2019-12-28]. DOI: 10.1007/978-1-4615-3456-3_7. ISBN 978-1-4613-6530-3. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-3456-3_7
- [26] MONCADA, Edwin, Raúl QUIJADA, Ingo LIEBERWIRTH a Mehrdad YAZDANI-PEDRAM. Use of PP Grafted with Itaconic Acid as a New Compatibilizer for PP/Clay Nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics* [online]. 2006, **207**(15), 1376-1386 [cit. 2019-10-10]. DOI: 10.1002/macp.200600150. ISSN 1022-1352. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.200600150>

- [27] HUANG, Liyan, Yi SHI, Liusheng CHEN, Xigao JIN, Ronghua LIU, Mitchell A. WINNIK a David MITCHELL. Thermal decomposition of amide and imide derivatives of maleated polyethylene. *Journal of Polymer Science* [online]. 2000, **38**(4), 730–740 [cit. 2020-01-17]. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(20000215)38:4<730::AID-POLA8>3.0.CO;2-1. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000215\)38:4<730::AID-POLA8>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000215)38:4<730::AID-POLA8>3.0.CO;2-1)
- [28] CHUANG, Pao-Lin a Yu-Hsun NIEN. Synthesis and characterization of maleic anhydride grafted SEBS modified with ethanolamine, 2-amino-2-methyl-1-propanol or glycerine. *Journal of Polymer Research* [online]. 2019, **26**(3) [cit. 2020-01-17]. DOI: 10.1007/s10965-019-1723-7. ISSN 1022-9760. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10965-019-1723-7>
- [29] YANG, Bing-Xing, Jia-Hua SHI, K.P. PRAMODA a Suat Hong GOH. Enhancement of the mechanical properties of polypropylene using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* [online]. 2008, **68**(12), 2490–2497 [cit. 2020-01-17]. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.05.001. ISSN 02663538. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353808001826>
- [30] LIN, Jiang-Jen, Mang-Yao YOUNG, Shi-Min SHAU a I-Jein CHENG. Preparation and electrostatic dissipating properties of poly(oxyalkylene)imide grafted polypropylene copolymers. *Polymer* [online]. 2000, **41**(7), 2405–2417 [cit. 2020-01-17]. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00410-3. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386199004103>
- [31] LIN, Jiang-Jen, Shi-Min SHAU a Kuo-Min WEI. Thermal stability of poly(oxyalkylene)amine-grafted polypropylene copolymers. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2000, **70**(2), 171–184 [cit. 2020-01-17]. DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00103-8. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391000001038>
- [32] KIM, K. Y. a S. C. KIM. Side Chain Extension of Maleated Polypropylene with Diamine. *International Polymer Processing* [online]. 2004, **19**(4), 356–363 [cit. 2020-01-17]. DOI: 10.3139/217.1838. ISSN 0930-777X. Dostupné z: <http://www.hanser-elibrary.com/doi/abs/10.3139/217.1838>
- [33] PHAN, Tam Thi Minh, Anthony J. DENICOLA, JR. a Linda S. SCHADLER. Effect of addition of polyoxypropylenediamine on the morphology and mechanical properties of maleated polypropylene/maleated rubber blends. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1998, **68**(9), 1451–1472 [cit. 2020-01-17]. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980531)68:9<1451::AID-APP9>3.0.CO;2-A. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980531\)68:9<1451::AID-APP9>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980531)68:9<1451::AID-APP9>3.0.CO;2-A)

- [34] ASIABAN, Saeed a Siamak MORADIAN. Investigation of tensile properties and dyeing behavior of various polypropylene/amine modifier blends. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2012, **123**(4), 2162-2171 [cit. 2020-01-17]. DOI: 10.1002/app.34726. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.34726>
- [35] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [36] BOZDOĞAN, Burcu, Mehmet ERŞATIR, Onur DEMIRKOL, Dilek AKBAŞLAR a E. Sultan GIRAY. Simple and efficient synthesis of N-alkyl and N-aryl succinimides in hot water. *Synthetic Communications* [online]. 2016, **47**(3), 217-223 [cit. 2019-10-20]. DOI: 10.1080/00397911.2016.1258479. ISSN 0039-7911. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00397911.2016.1258479>
- [37] CUMMING, William M., Isaac Vance HOOPER a T. S. WHEELER. *Systematic organic chemistry: modern methods of preparation and estimation*. 3rd ed. New York: D. Van Nostrand Co., 1937, s. 299–300. ISBN 9781527777637.
- [38] CLARKE, H. T. a Letha Davies BEHR. SUCCINIMIDE. *Organic Syntheses* [online]. 1936, **16** [cit. 2020-01-18]. DOI: 10.15227/orgsyn.016.0075. ISSN 00786209. Dostupné z: <http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=CV2P0562>
- [39] HÄHNER, U., W.D. HABICHER a K. SCHWETLICK. Studies on the thermooxidation of ethers and polyethers: Part II—Inhibition of the thermooxidation of a polyether by phenolic antioxidants. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 1991, **34**(1-3), 119-124 [cit. 2020-03-08]. DOI: 10.1016/0141-3910(91)90115-8. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0141391091901158>
- [40] BURCH, Heidi E a Chris E SCOTT. Effect of viscosity ratio on structure evolution in miscible polymer blends. *Polymer* [online]. 2001, **42**(17), 7313-7325 [cit. 2020-04-28]. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00240-3. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386101002403>
- [41] BURCH, Heidi E. a Chris E. SCOTT. Effect of addition protocol on mixing in miscible and immiscible polymer blends. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2002, **42**(6), 1197-1209 [cit. 2020-04-28]. DOI: 10.1002/pen.11023. ISSN 0032-3888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.11023>
- [42] LIN-VIEN, Daimay, Norman B. COLTHUP, William G. FATELEY a Jeanette G. GRASSELLI. *The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*. Boston: Academic Press, c1991. ISBN 0-12-451160-0.
- [43] SOCRATES, George. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3rd. ed. Chichester, England: Wiley, 2001. ISBN 0-470-09307-2.
- [44] Succinic acid. In: *SpectraBase* [online]. [cit. 2020-02-22]. Dostupné z: <http://spectrabase.com/compound/9Xey7UdZlx4>

- [45] McKITTRICK, P. T. a J. E. KATON. Infrared and Raman Group Frequencies of Cyclic Imides. *Appl. Spectrosc.* [online]. 1990, **44**(5), 812–817 [cit. 2020-02-03]. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/as/abstract.cfm?URI=as-44-5-812>
- [46] TIAN, Jinghua, Wei YU a Chixing ZHOU. Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2007, **104**(6), 3592-3600 [cit. 2020-03-09]. DOI: 10.1002/app.26024. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.26024>
- [47] MENARD, Kevin a Noah MENARD. Thermal Analysis of Polyethylene. SPALDING, Mark A. a Ananda M. CHATTERJEE, ed. *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology* [online]. 1. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2017, 2017-11-21, s. 217-238 [cit. 2020-02-03]. DOI: 10.1002/9781119159797.ch6. ISBN 9781119159797. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119159797.ch6>
- [48] LI, Dawei, Liwei ZHOU, Xuan WANG, Lijuan HE a Xiong YANG. Effect of Crystallinity of Polyethylene with Different Densities on Breakdown Strength and Conductance Property. *Materials* [online]. 2019, **12**(11) [cit. 2020-02-03]. DOI: 10.3390/ma12111746. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/11/1746>
- [49] ADDEO, Antonio, PASQUINI, Nello, ed. *Polypropylene Handbook*. 2nd. ed. Cincinnati, OH: Hanser, 2005. ISBN 3-446-22978-7.
- [50] BOUSMINA, M., A. AIT-KADI a J. B. FAISANT. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. *Journal of Rheology* [online]. 1999, **43**(2), 415-433 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1122/1.551044. ISSN 0148-6055. Dostupné z: <http://sor.scitation.org/doi/10.1122/1.551044>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

γ (XY)	Mimorovinná deformace vazby XY
$\delta_{d/s}$ (XY)	Degenerovaná/symetrická rovinná deformace vazby XY
$\nu_{as/s}$ (XY)	Valenční antisymetrický/symetrický přechod vazby XY
ρ (XY)	Kolébavá vibrace (rocking) vazby XY
ω (XY)	Kývavá vibrace (wagging) vazby XY
ATR	Úplný zeslabený odraz
BHT	2,6-di-terc-butyl-4-methylfenol
C=C	Dvojná vazba mezi atomy uhlíku
CH ₂	Methylenová skupina
CH ₃	Methylová skupina
C=O	Karbonylová skupina
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
EL	Elastamine RE1-2007, komerční polyether monoamin založený na kopolymeru PEG a PPG
EPDM	Ethylen-propylen-dienový kaučuk
FT-IR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
HCl	Kyselina chlorovodíková
KJan	Kyselina jantarová
KOH	Hydroxid draselný
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen
LLDPE-g-MAH	Lineární nízkohustotní polyethylen roubovaný maleinanhydridem
MAH	Maleinanhydrid
N493	Fusabond N493, LLDPE-g-MAH
N493 60	Fusabond N493 modifikovaný reakcí s EL v tavenině připravený za 60 rpm
N493NEL	Referenční Fusabond N493 modifikovaný reakcí s EL v roztoku
NEL SAA	N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)] sukcinamová kyselina
NEL SIM	N-[poly(propylenglykol)-b-poly(ethylenglykol)] sukcinimid
O...HO	Vodíkovým můstkem vázané kyslíky
P353	Fusabond P353, PP-g-MAH

P353 60/120	Fusabond P353 modifikovaný reakcí s EL v tavenině připravený za 60/120 rpm
P353NEL	Referenční Fusabond P353 modifikovaný reakcí s EL v roztoku
PA6	Polyamid 6
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglykol
PET	Polyethylentereftalát
PhC ₂ O ₂ HK	Hydrogenftalan draselný
PP	Polypropylen
PPG	Polypropylenglykol
PP-g-MAH	Polypropylen roubovaný maleinanhydridem
RP	Rozkladný produkt prvního rozkladného kroku NEL SAA
rpm	Počet otáček za minutu (revolutions per minute)
SAA	Kyselina sukcinamová
SAA1-2	Kyselina sukcinamová připravená z molárního poměru amoniaku vůči kyselině jantarové rovnému 1-2
SEBS	Styren-ethylen-butadien-styren
SEBS-g-MAH	Styren-ethylen-butadien-styren roubovaný maleinanhydridem
SIM	Sukcinimid
SIM1-2	Sukcinimid připravený z odpovídajících vzorků SAA1-2
T5007	Tabond 5007, PP-g-MAH
T5007 60	Tabond 5007 modifikovaný reakcí s EL v tavenině připravený za 60 rpm
T5007NEL	Referenční Tabond 5007 modifikovaný reakcí s EL v roztoku
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxy
TGA	Termogravimetrická analýza
T _m	Teplota tání