



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV ŘÍZENÉHO ODBOURÁNÍ NA STRUKTURU VYSOCE
HOUŽEVNATÉHO POLYPROPYLENU**

EFFECT OF CONTROLLED DEGRADATION ON THE STRUCTURE OF HIGH-IMPACT POLYPROPYLENE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Barbora Pragerová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. Zdeněk Buráň, CSc

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1756/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Barbora Pragerová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **RNDr. Zdeněk Buráš, CSc**

Název diplomové práce:

Vliv řízeného odbourání na strukturu vysoce houževnatého polypropylenu

Zadání diplomové práce:

Cílem práce je postihnout strukturní změny, ke kterým dochází během řízeného odbourání pomocí peroxidu v extruderu u heterofázové reaktorové směsi homopolymeru PP a E/P kopolymeru, připravené na ZN katalyzátoru.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

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

Bc. Barbora Pragerová
studentka

RNDr. Zdeněk Buráš, CSc
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Práce se zabývá vlivem řízeného odbourávání na strukturu etylen-propylenových kopolymerů. Studované vzorky byly vyrobeny reaktorově jako heterofázová směs homopolymeru PP a E/P kopolymeru na Zieglerových-Nattových katalyzátorech. Dva vzorky byly odbourány na vyšší index toku taveniny pomocí peroxidů. Tyto materiály byly poté porovnány s reaktorově připravenými vzorky o stejných indexech toku. Celkem bylo zkoumáno šest vzorků E/P kopolymerů, tedy dvě série po třech srovnávacích vzorcích.

U všech vzorků byl stanoven index toku taveniny a rozpustný podíl v xylenu (standardní metodou dle XS-ISO 16152 a také XS-FIPA). Dále pro zjištění podrobných informací o struktuře těchto materiálů byly granulované vzorky nejdříve podrobeny frakcionaci TREF (Temperature rising elution fractionation). Každý vzorek byl separován na tři frakce, u kterých byla poté stanovena např. distribuce molekulové hmotnosti pomocí gelové permeační chromatografie (GPC). Další informace poskytla nukleární magnetická rezonance (^{13}C NMR). Byly vyhodnoceny změny ve struktuře E/P kopolymerů po řízeném odbourávání a také byly porovnány tyto odbourané materiály s jejich reaktorovými ekvivalenty vyrobenými přímo s vyšším indexem toku.

ABSTRACT

This thesis deals with the effect of controlled degradation on the structure of ethylene-propylene copolymers. The studied samples were produced in reactor as a heterophase mixture of homopolymer PP and E/P copolymer on Ziegler-Natta catalysts. Two samples were degraded to a higher melt flow index using peroxides. These materials were then compared with reactor-prepared samples of the same melt flow index. In total, six samples of E/P copolymers were investigated, i.e. two series of three comparison samples each.

For all samples, the melt flow index and the soluble fraction in xylene were determined (using the standard method according to XS-ISO 16152 and also XS-FIPA). Furthermore, in order to obtain detailed information about the structure of these materials, the granular samples were first subjected to TREF (Temperature rising elution fractionation). Each sample was separated into three fractions for which the molecular weight distribution was then determined by gel permeation chromatography (GPC). Nuclear magnetic resonance ^{13}C NMR provided additional information. Changes in the structure of the E/P copolymers after controlled degradation were evaluated, and these degraded materials were also compared with their reactor equivalents produced directly with a higher melt flow index.

KLÍČOVÁ SLOVA

Frakcionace, E/P kopolymer, Zieglerovy-Nattovy katalyzátory, CRPP, TREF

KEYWORDS

Fractionation, E/P copolymer, Ziegler-Natta catalysts, CRPP, TREF

PRAGEROVÁ, Barbora. Vliv řízeného odbourání na strukturu vysoce houževnatého polypropylenu. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139230>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce RNDr. Zdeněk Buráň, CSc.

Prohlášení

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

.....
podpis studenta

Poděkování

Ráda bych poděkovala RNDr. Zdeňku Buráňovi, CSc. za odborné vedení, trpělivost a poskytnuté rady při zpracování diplomové práce. Za možnost realizace experimentu děkuji společnosti PIB, spol. s r. o. a všem, kteří se podíleli na měření. Zároveň bych také chtěla poděkovat za GPC měření panu prof. Mernovi a jeho týmu z VŠCHT.

OBSAH

1	TEORETICKÁ ČÁST	7
1.1	Polypropylen	7
1.2	Impakt E/P kopolymer	12
1.3	Odbourávání ICP	20
1.4	Frakcionace	22
1.5	Stanovení v xylenu rozpustného podílu – XS	24
1.6	Gelová permeační chromatografie	24
1.7	Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie	24
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
2.1	Použité materiály	27
2.2	Metody charakterizace	27
2.3	CEF	28
2.4	Index toku taveniny	28
2.5	XS na mokré cestě	28
2.6	XS FIPA	28
2.7	GPC	29
2.8	NMR	29
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	30
3.1	TREF	30
3.2	CEF	30
3.3	ITT	32
3.4	XS FIPA	33
3.5	XS WET	34
3.6	GPC	34
3.7	NMR	39
3.8	Hodnocení druhé série vzorků	45
4	ZÁVĚR	57
5	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	59
6	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	65
7	SEZNAM OBRÁZKŮ	66
8	PŘÍLOHY	68

CÍL PRÁCE

Tato práce postihuje strukturní změny, ke kterým dochází během řízeného odbourání pomocí peroxidů v extruderu u vzorků vyrobených reaktorově v heterofázové směsi homopolymeru PP a E/P kopolymeru na ZN katalyzátorech.

ÚVOD

Polypropylen (PP) je termoplastický polymer ze skupiny polyolefinů. Jde o druhý nejvíce vyráběný komoditní plast s širokou škálou využití. Celosvětová produkce PP v roce 2020 dosáhla 2,9 milionu metrických tun. Nevýhodou PP je jeho poměrně nízká rázová houževnatost, kterou však lze významně ovlivnit přidavkem EPR kaučuku post-reaktorově i reaktorově. Kopolymerací propylenu s etylenem vzniká houževnatý impaktní E/P kopolymer (ICP). Tato polymerace probíhá v reaktorech a je katalyzována Zieglerovými-Nattovými katalyzátory (dále jen ZN katalyzátory). Výsledný ICP je tvořen homopolypropylenovou maticí a E/P kopolymerní složkou. Často bývá tento systém označován jako polymerní slitina. Množství kopolymerní složky je zásadním faktorem ovlivňující výsledné mechanické vlastnosti. Zejména díky rázové odolnosti a tuhosti nachází tento materiál uplatnění v mnoha komerčních aplikacích [1].

V této práci je řešen vliv další modifikace ICP. Jednou z hlavních charakteristik polymerního materiálu je index toku taveniny, který hraje významnou roli při zpracovatelských procesech. Tuto vlastnost je možné upravovat post reaktorově pomocí řízeného odbourávání, nejčastěji pomocí peroxidů v extrudérech. Je tak možné připravit materiály o vyšším indexu toku. V literatuře je často řešen vliv tohoto odbourávání na reologii taveniny, nicméně podrobnější strukturní změny zatím nebyly popsány.

Všech šest zkoumaných vzorků bylo syntetizováno na ZN katalyzátorech. Dva vzorky byly odbourány na vyšší index toku, který odpovídal indexu toku srovnávacích nemodifikovaných vzorků (o stejném obsahu etylenu). K detailnějšímu zjištění struktury těchto materiálů byla použita metoda postupné extrakce rozpouštědlem za zvyšující se teploty (TREF). Struktura těchto materiálů a frakcí byla následně zkoumána pomocí vybraných strukturně-analytických metod. Šlo o stanovení indexu toku taveniny (ITT), rozpustného podílu v xylenu (dle XS ISO 16152 a XS FIPA), gelovou permeační chromatografií (GPC) a nukleární magnetickou rezonancí (NMR).

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Polypropylen

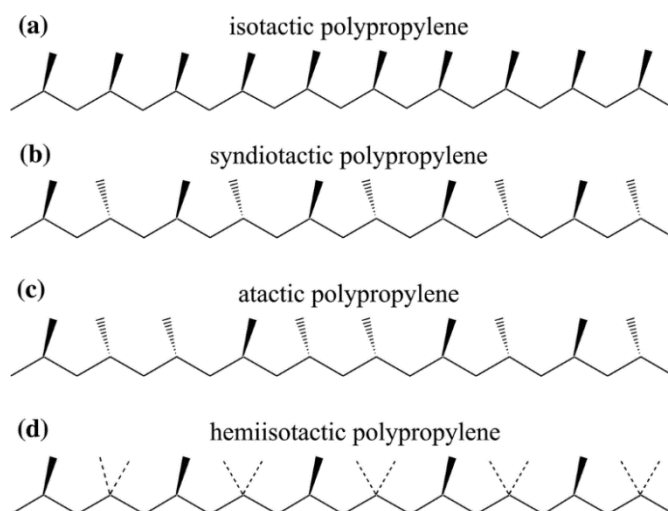
1.1.1 Historie

První krystalický polypropylen vyrobili chemici J. Paul Hogan a Robert L. Banks, ve společnosti Phillips Petroleum v roce 1951. Na uznání tohoto objevu museli však Hogan a Banks čekat 30 let, jelikož o patent požádalo ve stejném roce hned několik společností. Mezi nimi také italská firma Montecatini, jejíž první PP byl vyroben profesorem organické chemie Giulio Nattou za použití katalyzátoru profesora Karla Zieglera. Za tento objev získali Ziegler a Natta v roce 1963 Nobelovu cenu za chemii za úspěchy ve výzkumu polymerů. Komerční výroba krystalického izotaktického PP (iPP) byla firmou Montecatini (později Montedison) zahájena roku 1957.

Ačkoliv ZN katalyzátory od jejich objevení již prošly dlouhým vývojem, základní princip je využíván dodnes. Tím je kombinace sloučeniny přechodného kovu (transition-metal, TM) s volným koordinačním místem a alkylovým kokatalyzátorem kovu (typicky alkyl hliníku), který alkyluje TM za vzniku vazby kov-uhlík. První generace katalyzátorů byla založena na bázi chloridu titaničitého (TiCl_3). Dnes používané, ZN katalyzátory čtvrté generace využívají jako nosič vysoce aktivní chlorid hořečnatý (MgCl_2), jehož výtěžek polymerační reakce činí více než 100 kg PP na 1 g katalyzátoru. Izotaktický index (hmotnostní procento polymeru nerozpustného ve vroucím heptanu) se udává na 98–99 % [2, 3, 4].

1.1.2 Chemická struktura

Z hlediska chemické struktury je homopolymer PP poměrně jednoduchou makromolekulou. Obecně jsou polymery tvořeny opakujícími se konstitučními jednotkami (mery). Mer v případě PP tvoří dva uhlíky, přičemž na jednom je navázána methylová (CH_3 -) skupina. Na základě polohy této CH_3 - skupiny kolem stereogenního centra se rozlišují čtyři konfigurační struktury. Idealizované konfigurace jsou znázorněny na obr. 1. Izotaktický PP (iPP) má všechny CH_3 -skupiny orientovány na stejné straně hlavního řetězce. U syndiotaktického PP (sPP) dochází ke střídání polohy CH_3 - skupiny nad a pod řetězcem. Pokud jsou CH_3 - skupiny orientovány náhodně, jedná se o ataktický PP (aPP). Poslední, hemiizotaktický PP má stejně jako izotaktický nejvíce CH_3 skupin orientovaných na stejné straně, avšak některé CH_3 - skupiny jsou vloženy v pravidelných intervalech na druhou stranu řetězce.

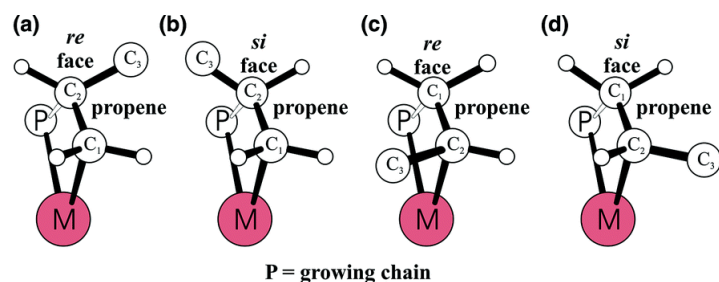


Obr. 1: Konfigurace PP: (a) izotaktický PP, (b) syndiotaktický PP, (c) ataktický PP a (d) hemiizotaktický PP [4]

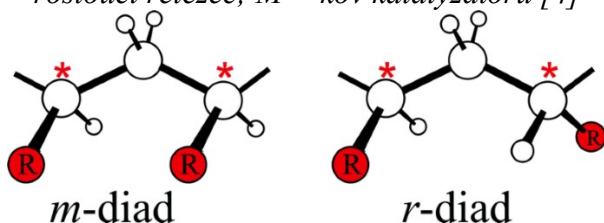
Stereoregularita PP se zpravidla určuje na základě nerozpustnosti iPP ve vřoucí heptanu (sPP a aPP se v heptanu rozpouští). Tento nerozpustný podíl PP se označuje jako index izotakticity a udává se v hmotnostních procentech. Konfigurace také významně ovlivňuje bod tání. Zatímco iPP má bod tání 171 °C, sPP (30 % krystalinita) má teplotu tání 130 °C [5, 6].

V pevném stavu vykazují iPP a sPP komplexní polymorfismus, ale zatímco v případě iPP jsou různé krystalové formy charakterizovány řetězcí s identickou konformací sbalených do různých jednotkových buněk anebo symetrických skupin, sPP vykazuje navíc polymorfismus vycházející z různých stabilních konformací řetězců. Tento fakt je dále komplikován skutečností, že v krystalech polymerů obecně a v případě iPP a sPP zvláště nelze předpokládat dokonalý trojrozměrný řád. Uvnitř mikrostruktury PP dochází k řadě konfiguračních a konstitučních defektů. Proto byly přijaty k popisu krystalové struktury pojmy „limitně uspořádané“ a „limitně neuspořádané“. Limitně uspořádaný model je idealizovaný popis struktury v dané prostorové skupině, jehož výsledkem je pevná pozice všech atomů krystalu s dokonalým trojrozměrným uspořádáním. Limitně neuspořádaný model představuje idealizovaný popis v prostorové skupině se statistickým obsazením některých nebo všech ekvivalentních pozic. Množství neuspořádanosti závisí na podmínkách krystalizace a na tepelném a mechanickém zpracování materiálu .

Konfigurace je definována již při polymeraci a polymer si ji zachovává, dokud chemicky nezreaguje. Při klasické syntéze za použití ZN katalyzátorů dochází k inserci monomeru propylenu na aktivní polymerační centrum katalyzátoru. Jak bude probíhat inserce monomeru na rostoucí řetězec závisí na selektivitě katalyzátoru. Protože má propen jedno stereogenní centrum, z hlediska regioselektivity jsou možné dva způsoby inserce monomeru, a těmi jsou 1,2 – primární inserce nebo 2,1 – sekundární inserce. Jak je znázorněno na obr. 2, stejné enantiomery (dvojice molekul, které jsou si navzájem zrcadlovými obrazy) vytváří sekvenci se stejnou konfigurací stereogenního uhlíku. Naopak opačné enantiomery poskytují opačné konfigurace. To je podstatou sterických diád označovaných jako meso (m) nebo racemo (r) zobrazených na obr. 3. M-diáda představuje sekvenci dvou jednotek se stejnou orientací, naopak r-diáda je tvořena dvěma jednotkami s opačnou orientací [7].

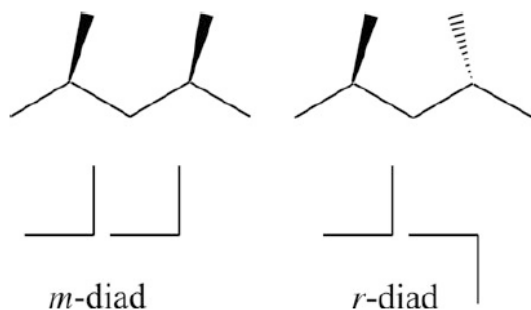


Obr. 2: Primární 1,2 (a, b) nebo sekundární 2,1 (c, d) inserce propenu na M-C vazbu; P = rostoucí řetězec; M = kov katalyzátoru [4]



Obr. 3: Sterické diády inserce propenu se stejnou (*m*-diad) a opačnou (*r*-diad) enantiomerií [4]

Často je možné v literatuře nalézt grafické „saw-horse“ znázornění diád nebo modifikované Fisherovy projekce viz obr. 4.



Obr. 4: Grafické znázornění diád pomocí „Saw-horse“ projekce (nahore) a Fisherovy projekce (dole) [4]¹

Správné určení mikrostruktury je základním zdrojem informací pro odvození vztahu k vlastnostem materiálu a také pro pochopení polymeračních mechanismů. Nejlepší regulaci mikrostruktury nabízí jednomístné homogenní katalyzátory např. na bázi biscyklopentadienových komplexů přechodných kovů (metallocenů). Lze tak připravit výsledné materiály s více termoplastickými nebo více elastomerními vlastnostmi [4].

1.1.3 Vlastnosti PP

Polypropylen je krystalický polymer o stupni krystalinity 60 až 75 %, což způsobuje neprůhlednou barvu. Obecně se M_w komerčních typů PP pohybuje v rozmezí $3 \cdot 10^5$ až $7 \cdot 10^5$. Vzhledem k výsledným mechanickým vlastnostem platí, že vyšší M_w zlepšuje tvrdost homopolymeru PP. Distribuce molekulových hmotností bývá široká – poměr M_w/M_n je

¹ Na obr. 3 a 4 je použito označení chiraloty re/si z latinského rectus (doprava) a sinister (doleva), v jiné literatuře bývá použito zkratk (R) a (S).

v rozmezí od 5 do 20, obvykle však okolo 9. Bod tání běžných typů PP bývá 160 až 170 °C. Hustota PP se pohybuje v rozmezí 0,90 až 0,92 cm⁻³ [8, 9, 10, 11].

1.1.4 Molární hmotnost

Polymerní materiály nebývají charakterizovány konkrétní hodnotou molární hmotnosti, nýbrž pomocí její distribuce (MWD), protože při polymeraci vznikají různě dlouhé řetězce. Experimentálně měřená molární hmotnost je dle vyhodnocení buď hmotnostně střední (M_W) nebo číselně střední (M_N). V případě polymerů jsou M_W a M_N definovány následovně:

$$M_W = \sum_{i=1}^N w_i M_{Wi} \quad (1)$$

kde w_i je hmotnostní podíl polymerního řetězce s molární hmotností M_{Wi} .

$$M_N = \sum_{i=1}^N X_i M_{Wi} \quad (2)$$

kde X_i označuje molární podíl řetězce o délce i .

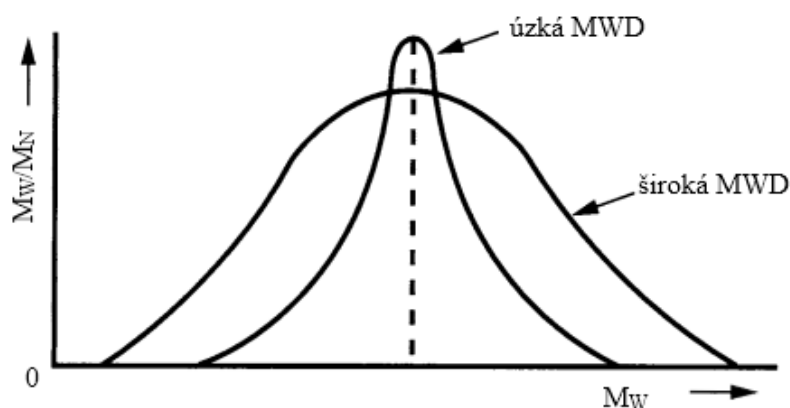
Obvykle se M_W experimentálně měří pomocí rozptylu světla. Princip spočívá v tom, že když světlo prochází roztokem polymeru, je rozptylováno jednotlivými molekulami, přičemž stupeň rozptylu světla vyplývá z velikosti molekul. Podmínkou pro toto stanovení je velmi zředěný roztok polymeru (koncentrace se blíží nule). Z celkového rozptylu světla lze matematicky odvodit celkovou MWD.

Další velmi často využívanou metodou pro stanovení M_W je gelová permeační chromatografie (GPC). Při této metodě roztok polymeru prochází válcovou kolonou, která je naplněna substrátem. Materiál uvnitř kolony dočasně zachytává nízkomolekulární molekuly, zatímco molekuly s vyšší molární hmotností prochází kolonou snadněji. Na konci kolony se poté měří koncentrace molekul v čase. Právě čas, za který molekula prošla kolonou, přímo souvisí s M_W [8, 10].

1.1.5 Distribuce molárních hmotností

Poměr M_W/M_N definuje stupeň polydisperzity polymeru. Pro všechny reálné polymery platí $M_W > M_N$. Například pro většinu komoditních iPP používaných pro výrobu folií je polydisperzita rovna přibližně 3,5. Zastoupení všech jednotlivých frakcí popisuje distribuční křivka (DK). Čím je index polydisperzity menší, tím je DK užší. Rozlišují se dva druhy DK podle způsobu vyhodnocení výsledků měření. Diferenciální DK popisuje závislost podílu jednotlivých frakcí na jejich molární hmotnosti viz obr. 5. Druhá, integrální DK je od počátku vykreslována postupným sčítáním všech frakcí.

Na hodnotě MWD je přímo závislý index toku taveniny (MFI), který je významným kritériem pro určení způsobu zpracování polymeru. Úzká MWD zlepšuje mechanické vlastnosti výsledných výrobků, zatímco široká MWD umožňuje snadnější zpracování např. při vstřikování (díky nižšímu MFI) [8, 9, 12, 13].



Obr. 5: Příklady úzké a široké distribuce molárních hmotností [12]

1.1.6 Krystalinita

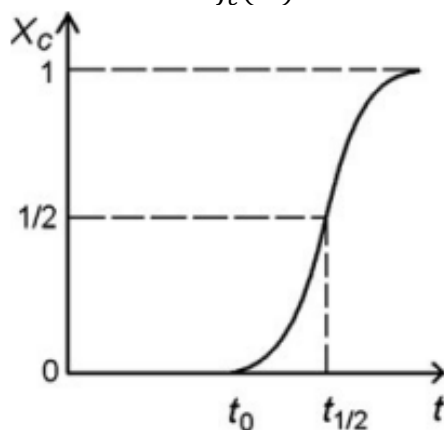
Krystalinita je poměr objemu či hmotnosti krystalické fáze ku celkovému objemu. Mezi konvekční metody pro charakterizaci krystalinity patří rentgenová difraktometrie (XRD), dilatometrie a DSC. V závislosti na měřené veličině se krystalinita dělí na hmotnostní f_c^w a objemovou f_c^V .

$$f_c^w = \frac{W_c}{W_c + W_a} \cdot 100\% \quad (3)$$

$$f_c^V = \frac{V_c}{V_c + V_a} \cdot 100\% \quad (4)$$

Indexy c a a v rovnicích 3 a 4 značí krystalickou a amorfní fázi. Často (převážně u polymerů s nízkou krystalinitou) je stanovována relativní krystalinita X_c , někdy také označována jako kinetická krystalinita. Její časová závislost je poté zaznamenávána do grafu znázorněném na obr. 6, ze kterého je určen poločas krystalizace $t_{1/2}$, při kterém je dosažena poloviční hodnota krystalinity. Reciproká hodnota času $t_{1/2}$ představuje celkovou rychlost krystalizace [14, 15].

$$X_c = \frac{f_c(t)}{f_c(\infty)} \quad (5)$$



Obr. 6: Závislost relativní (kinetické) krystalinity na čase [14]

Nárůst krystalického podílu v průběhu krystalizace lze popsat růstovým zákonem, tzv. Avramiho rovnicí. Tato teorie se zakládá na předpokladu růstu podílu zkrystalizované fáze

ze zárodků až do okamžiku srůstu. V obecném tvaru lze tuto rovnici použít pro jakýkoliv typ krystalizace i mimo polymery. Vývoj celkové krystalinity v čase vyjadřuje rovnice:

$$1 - \alpha(t) = \exp(-Kt^n) \quad (6)$$

kde t je čas od začátku krystalizace, $\alpha(t)$ je objemový podíl zkrystalizované fáze v čase t , K je konstanta pro danou teplotu krystalizace a n je Avramiho exponent. Koeficienty K a n jsou závislé na mechanismech nukleace a růstu [5, 16].

S rostoucí krystalinitou se obecně zvyšuje tuhost a modul pružnosti, naopak např. rázová houževnatost se snižuje [17].

1.2 Impakt E/P kopolymer

Na jednu stranu homopolymer iPP vyniká vlastnostmi jako je vysoká tuhost, dobrá chemická a tepelná odolnost, na straně druhé je křehký za nízkých teplot (teplota skelného přechodu je přibližně 0 °C) a má poměrně nízkou rázovou houževnatost. Z těchto důvodů byly do PP přidávány jednotky PE a byl tak vyvinut impakt E/P kopolymer (ICP), tedy houževnatý materiál kombinující rázovou odolnost a tuhost. Jde v podstatě o komplexní směsný systém, který se skládá z iPP matrice, etylen-propylenového náhodného (random) kopolymeru (EPR), etylen-propylenového multiblokového kopolymeru (PE-b-PP) a malého množství polyetylenů. Skladbu řetězce lze charakterizovat pomocí kontinuity mezi řetězcí a vnitřní polydisperzity. Právě vícefázová struktura tohoto materiálu je zodpovědná za výsledné vlastnosti. Podrobná znalost morfologie fází je klíčovým parametrem pro zlepšování mechanických a optických vlastností. Rázové vlastnosti jsou obecně závislé na krystalinitě matrice, velikosti a dispergaci částic kaučuku. Také optické vlastnosti obecně závisí na krystalinitě a krystalické struktuře, velikosti a kompozici částic kaučuku. Bylo zjištěno, že se snižující se krystalinitou kopolymeru se snižuje teplota tání [18, 19, 20, 21, 22].

Za účelem zlepšení rázových vlastností byly do struktury ICP přidávány různé elastomery jako jsou EPR a etylen-propylen-dienový kaučuk (EPDM). Částice elastomerů zpevňují matici díky rozptýlení napětí a zabráňují tak šíření trhlin. Typická houževnatost pak souvisí s obsahem kaučuku, tvarem, velikostí a distribucí částic. Závisí také na mezifázové adhezi a kompatibilitě mezi kaučukem a maticí. Byla nalezena závislost mezi houževnatostí a vzdáleností mezi dvěma kaučuky, která je označovaná jako maticové vazivo. Při tzv. kritické hodnotě tloušťky tohoto vaziva dochází k ostrému přechodu mezi houževnatostí a křehkostí. Pokud je průměrná tloušťka vaziva menší než kritická hodnota, bude materiál houževnatý a pokud je větší, bude křehký. Tento parametr je nezávislý na objemovém podílu kaučuku a velikosti částic. Je charakteristický pro daný systém za dané teploty a rychlosti deformace. V systému PP/EPDM bylo zjištěno, že směs s menšími částicemi je více houževnatá. Vzhledem k podobným složkám, lze závislost předpokládat také u ICP, který je však při stejném obsahu kaučuku mnohem houževnatější. Navíc kvůli přípravě ICP in-situ se špatně reguluje velikost dispergovaných částic. Korelaci mezi tloušťkou maticového vaziva a houževnatostí u ICP hledali F. Chen a kol. (2015). Experimentálně tak potvrdili předpoklad vyšší houževnatosti u vzorků s menší velikostí kaučuku [20, 23, 24, 25].

1.2.1 Zieglerovy-Nattovy katalyzátory

Jak už bylo zmíněno výše, ZN katalyzátory zaznamenaly od svého objevu řadu změn vedoucích k vyšším výtěžkům a většímu zastoupení iPP. První generace těchto katalyzátorů byla založena na směsi jedné z „fialových“ modifikací TiCl_3 v kombinaci s alkyl deriváty hliníku – např. AlEt_2Cl (dietylaluminiumchlorid). Tyto systémy vykazovaly nízkou reaktivitu kvůli využití pouze povrchových atomů titanu. Zvýšením specifického povrchu TiCl_3 na $150 \text{ m}^2/\text{g}$ došlo ke zvýšení produktivity ve stejném systému s AlEt_2Cl na 5 kg polymeru na 1 g katalyzátoru. Hlavním problémem těchto směsí byl však zbytkový hydrolyzovatelný chlor, který bylo nutno odstraňovat náročnými procesy.

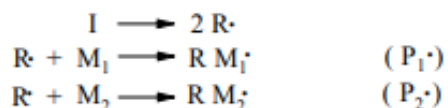
Následně byly vyvinuty TiCl_3 katalyzátory s větším specifickým povrchem, porézní morfologií označovány jako druhá generace. Stále bylo nutné odstraňovat rezidua katalyzátoru a ataktickou složku produktů pomocí heptanové extrakce.

Ke zvýšení produktivity ZN katalyzátorů třetí generace vedlo především přidání sloučenin s aktivním Ti, především TiCl_4 . Systém $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ dosahoval produktivity přes 10 kg polymeru na 1 g katalyzátoru, avšak podíl frakcí ataktického PP převyšoval 50 % hmotnosti. Stereoselektivita byla regulována až přidáním vhodné Lewisovy báze do kokatalyzátoru (externí donory) a/nebo do pevného katalyzátoru (interní donory).

Čtvrtá generace vysoce účinných katalyzátorů MgCl_2 byla modifikována aromatickými estery nesoucími funkci interních donorů a jako externí donory byly použity alkoxysilany nebo silyl-ethery. Jako interní donory elektronů je možno využít také 1,3-diethery, což umožňuje absenci externích Lewisových bází. Tyto systémy jsou označovány jako pátá generace ZN katalyzátorů. Výtěžnost činí až 100 kg polymeru na 1 g katalyzátoru, přičemž iPP představuje 98-99 % produktů [18, 26].

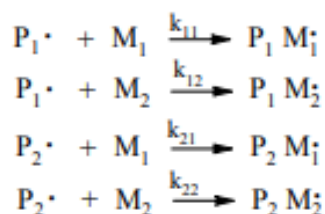
1.2.2 Radikálová kopolymerizace

Obdobně jako u radikálové homopolymerizaci jsou zde uplatněny tři elementární reakce: iniciace, propagace a terminace. Při iniciačních reakcích vznikají růstová centra dvojího typu, jak znázorňuje obecné schéma na obr. 7.



Obr. 7: Rozklad iniciátoru a vznik růstových center [27]

Následující propagační reakce vychází z předpokladu, že rychlost adice molekuly monomeru na růstové centrum závisí pouze na typu strukturní jednotky v rostoucím řetězci. V takovém případě jsou přípustné čtyři typy růstových reakcí, viz Obr. 8. Nakonec je růst řetězců ukončen terminačními reakcemi [27].

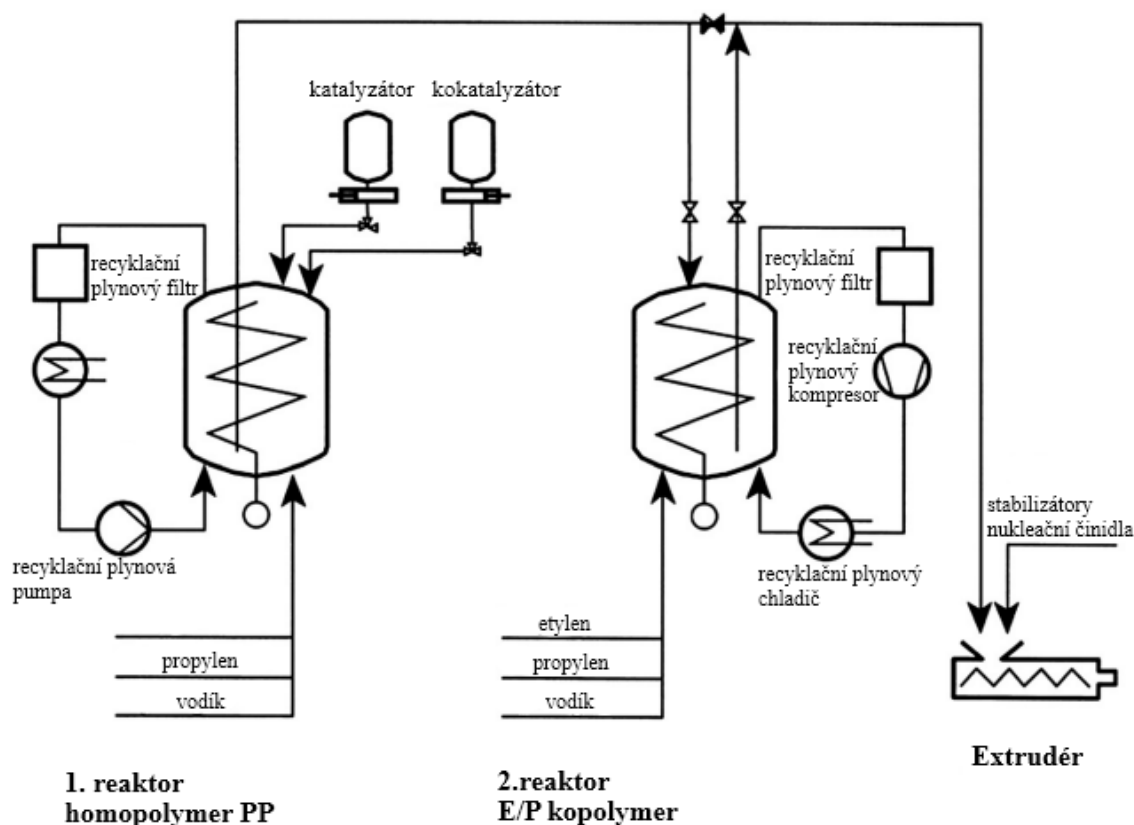


Obr. 8: Propagační reakce růstových center a monomerů [27, 28]

1.2.3 Výroba

Impakt kopolymer (ICP) lze připravit roztavením směsi iPP a EPR v extrudéru, ale jelikož jsou taveniny směsi vzájemně nemísitelné, dochází k separaci fází. Nízká mezifázová adheze takto fyzikálně připravené směsi iPP/EPR se projeví horší pevností. Proto se ICP dnes nejčastěji připravuje dvoustupňovou polymerací in-situ v plynné fázi. V prvním kroku je blokovou homopolymerací připraven polypropylen, který následně kopolymeruje s etylenem v reaktoru v plynné fázi za použití ZN katalyzátorů. Výhodou oproti suspenzní polymeraci je, že se výsledný produkt nemusí zbavovat rozpouštědla. Polymerace v plynné fázi je tedy jednodušší a zároveň ekonomičtější. První komerční postup polymerace PP v plynné fázi vyvinula firma BASF na konci 60. let 20. století [20, 25, 29].

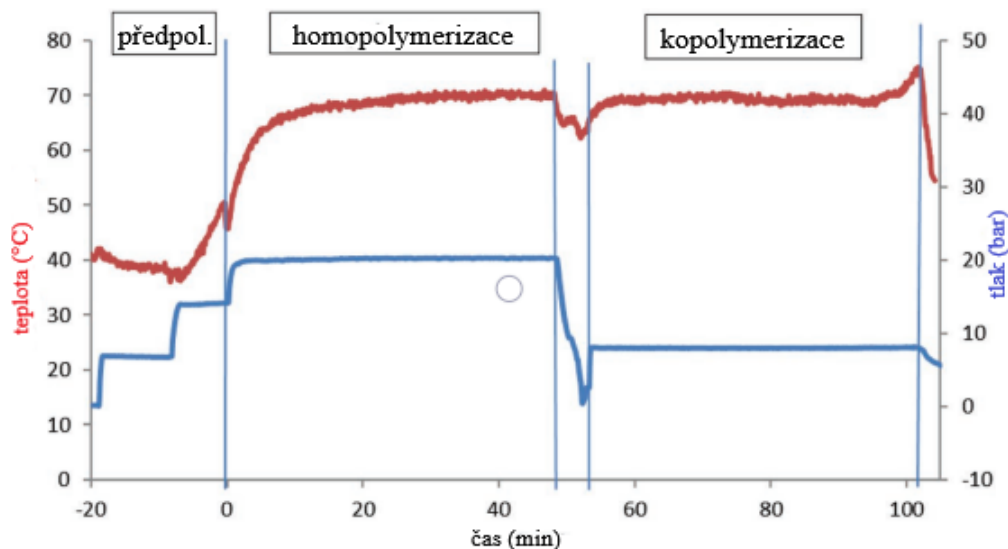
Jak už bylo zmíněno, výroba ICP vyžaduje dva reaktory. Schéma výrobního procesu je znázorněno na obr. 9. Do prvního reaktoru je přiváděn propylen, vodík, katalyzátor a v případě potřeby také kokatalyzátor. Produktem je matrice h-PP. V druhém reaktoru je přiváděn také kapalný ethylen a vzniká kopolymer. Reaktory jsou opatřeny speciálním spirálovitým míchadlem, které zabraňuje shlukování polymeru. Polymerizační teploty a tlaky se volí dle konkrétního druhu polymeru. Platí však, že teploty se pohybují v rozmezí 60–100 °C a tlaky 10–40 bar (1–4 MPa). Z prvního do druhého reaktoru je polymerní prášek přednášen pomocí poklesu tlaku. Ačkoliv jsou monomery přiváděny v kapalně fázi, v reaktoru dochází k okamžitému odpaření. Při homopolymerizaci je chlazení zajištěno zkapalněním plynu ve vodou chlazeném kondenzátoru. U kopolymerizace se jedná o dvoufázovou směs, a proto je chlazení založeno na kombinaci odpařování, kondenzace a expanzního chlazení (pomocí kompresoru a chladicí jednotky) [30].



Obr. 9: Schéma výrobního procesu ICP [30]

Jednou z patentovaných výrobních postupů je technologie Innovene. V prvním reaktoru je vyroben hPP polymerací v plynné fázi ve fluidní vrstvě. Z výchozí látky, propylenu o 99,5 % čistotě je nejdříve potřeba odstranit kyslík. Tento proces probíhá v odplyňovací koloně s molekulovými sítí a dochází k odstranění stopového množství vody a dalších nečistot. Následně propylen prochází před výměník tepla (chladič) a ještě před vstupem do reaktoru je zařazena sušička. Do reaktoru je propylen přiváděn při tlaku 34,5 baru a teplotě 65 °C. Tato teplota vyhovuje rosnému bodu monomeru. Zároveň je přidán katalyzátor na titanové bázi a ko-katalyzátor. K regulaci molekulové hmotnosti a selektivity se do katalyzátorů přidávají donory elektronů a vodík. Počátek reakce je velmi exotermický a odvod tepla je vzhledem k plynné fázi obtížný. Z tohoto důvodu je často prováděna ještě předpolymerizace. V experimentu Cancelas a kol. (2018) probíhala předpolymerace po dobu 10 minut při 7 barech a 40 °C bez přítomnosti vodíku. Následně byl přidán vodík, tlak byl zvýšen na 20 barů a teplota na 70 °C viz obr. 10. Po celou dobu polymerace se udržuje fluidní vrstva díky proudu plynu. Polymerní prášek je přiváděn do proplachovací věže, kde pomocí dusíku a páry odstraňují zbytkové monomery se zbytky katalyzátoru. Polymerační stupeň PP je stanoven pomocí reakční kinetiky a při dosažení jeho požadované hodnoty je polymerace zastavena. Homopolymer PP vyrobený v prvním reaktoru však stále obsahuje aktivní centra, na kterých pokračuje polymerace v druhém reaktoru, do kterého se přivádí etylen, propylen a vodík. Stupeň kopolymerizace je vypočten z poklesu tlaku a při dosažení požadované hodnoty je uzavřen přívod monomeru a reaktor je rychle ochlazen. Takto vzniklý prášek je dále

zpracováván v extrudéru, kde se přidávají různá aditiva v závislosti na použití a vzniká granulát polymeru [31, 32].



Obr. 10: Vývoj teploty a tlaku v průběhu polymerizace, Cancelas a kol. (2018) [32]

1.2.4 Krystalizace

Obecně lze krystalizaci polymerů z taveniny rozdělit do tří kroků: primární nukleace, růst krystalů a sekundární krystalizace. Při primární nukleaci po ochlazení taveniny na teplotu krystalizace vznikají v tavenině zárodky krystalů. Existují dva typy mechanismů primární nukleace: termální (homogenní, náhodná) a atermální (heterogenní, předeterminovaná). Zatímco při termální nukleaci se tvoří zárodky náhodně po celou dobu ochlazování, při atermální nukleaci je dosažen určitý počet zárodků, který se dál s časem nemění. Obvykle dochází ke kombinaci obou mechanismů. Poté následuje růst krystalických lamel a trojrozměrných struktur, nejčastěji radiálních a dendritických sférolitů. Sférolity mohou vznikat na heterogenních zárodcích (nepolymerních částicích), nebo na zárodcích homogenních, tedy na zárodcích tvořených samotným polymerem. Bylo zjištěno, že obsah etylenu v ICP a rychlost chlazení má významný vliv na tvorbu β -iPP. Strukturu ovlivňuje také teplota při vysoké teplotě, při které dochází převážně v iPP k oxidační degradaci a síťovacím reakcím [5, 14, 20, 58].

G. Natta a P. Corradini definovali na základě studií krystalické struktury PP vyrobených na ZN katalyzátorech základní principy polymerní krystalografie. Jde o postulát ekvivalence a princip minimální energie (1960). Aplikace těchto dvou teorií umožňuje předpovídat konformační strukturu výsledného polymeru.

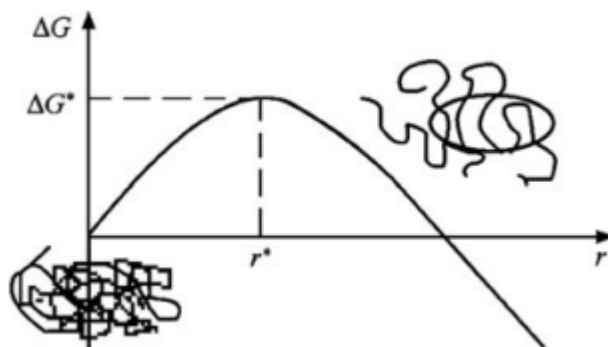
Princip ekvivalence: konformace polymerního řetězce v krystalickém stavu je definována řadou ekvivalentních strukturních jednotek, které zaujímají geometricky (ne nutně krystalograficky) rovnocenné polohy vzhledem k ose řetězce. Osa řetězce je rovnoběžná s krystalografickou osou krystalu.

Princip minimální vnitřní konformační energie: konformace polymerního řetězce v krystalu se blíží jednomu z minim vnitřní konformační energie, které by zaujmul izolovaný řetězec omezený principem ekvivalence [4].

1.2.5 Kinetika krystalizace

Teorie kinetiky krystalizace je možno rozdělit do dvou typů: termodynamické teorie a kinetické teorie. Termodynamické teorie jsou založeny na předpokladu, že uspořádání molekul v krystalu a způsob, jakým se molekuly do krystalu uspořádají, musí odpovídat minimu Gibbsovy volné energie. Tyto teorie však nekorespondují s experimentálními výsledky, což je vysvětleno tím, že každé minimum volné energie skladu řetězce musí být široké a mělké ve srovnání s volnou energií krystalizace. Proto se od nich polymerní vědecká komunita odklání.

Kinetické teorie růstu krystalů vycházejí z předpokladu, že perioda skládání téměř odpovídá největší krystalizační rychlosti. I když je volná energie systému snížena uložením části řetězce do systému, existuje ještě bariéra volné energie, která musí být překonána k dosažení ještě nižší volné energie. Z hlediska kinetiky je pak krystalizace polymerů typickým fázovým přechodem prvního řádu, který je řízen mechanismem nukleace a růstu. Kinetické teorie jsou v zásadě dvojího typu: entalpické teorie nukleace a entropické teorie. Jednou z entalpických nukleačních teorií je model znám jako Hoffmanova-Lauritzenova teorie (1960). Při izotermní krystalizaci za vysokých teplot lze pozorovat dlouhou inkubační dobu pro nukleaci a následně samovolně akcelerovaný růst krystalů. Inkubační doba je dána tvorbou zárodků, které musí dosáhnout kritické velikosti na obr. 11 označené jako r^* . Nová fáze musí překonat energetickou bariéru ΔG způsobenou nárůstem povrchové energie kolem její hranice.



Obr. 11: Závislost Gibbsovy volné energie pro tvorbu zárodků na velikosti krystalu; znázornění amorfního polymeru v objemu (vlevo dole) a uspořádané domény (vpravo nahoře) [14]

Celková změna Gibbsovy volné energie lze popsat rovnicí:

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3}r^3\Delta g + 4\pi r^2\sigma \quad (7)$$

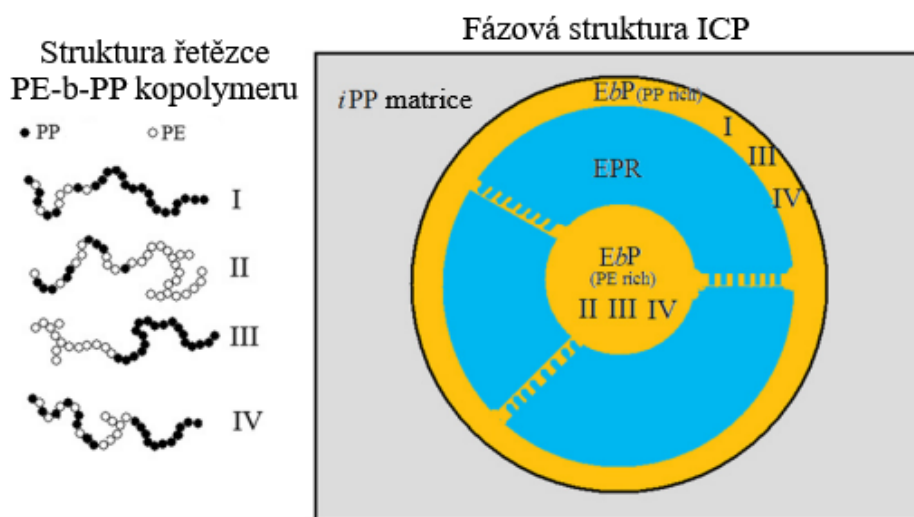
kde za předpokladu zárodku ve tvaru koule je r jeho poloměr, Δg je mezifázový rozdíl volné energie na jednotku objemu a σ představuje povrchové napětí.

Následná rychlost růstu krystalů se charakterizuje pomocí měření poloměru krystalu R nebo lineární velikosti jednovrstvého lamelárního útvaru v závislosti na čase t . Lineární rychlost je definována jednoduchou rovnicí $v = dR/dt$. Ve skutečnosti však působením tepelných

fluktuací na površích lamel krystalů není rychlost po celou dobu krystalizace lineární. Proto je detailní popis sekundární krystalizace poměrně složitý [14].

1.2.6 Morfologická struktura

Jak už bylo zmíněno výše, z hlediska molekulární struktury lze v ICP rozlišit tři hlavní složky: amorfni etylen-propylenový statistický kopolymer (EPR), fáze semi-krystalického etylen-propylenového kopolymeru o různých délkách (PE-b-PP) a vysoce izotaktický krystalický homopolymer propylenu (iPP). Pomocí ultramikrotomie a mikroskopu atomárních sil (AFM) byla morfologie zpočátku popsána jako komplex dispergovaných částic (Tan a spol., 2003). S využitím dalších analytických metod, jako je rentgenová difrakce (XRD), dynamicko-mechanická analýza (DMA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) byl později navržen model dispergovaných částic v matici iPP. Jádru těchto částic je tvořeno střídajícími se vrstvami PE-b-PP semi-krystalického kopolymeru a amorfním EPR kopolymerem, přičemž vnější vrstvou těchto částic je opět PE-b-PP. Čím více etylenu ICP obsahuje, tím větší jsou tyto částice. V PE-b-PP kopolymeru Zhang a kol. (2010) rozlišili 4 druhy řetězců, které označili I-IV viz obr. 12. Řetězce typu I nacházející se vrstvě mezi maticí iPP a EPR obsahují především PP segmenty, v systému působí jako kompatibilizátory. Uvnitř EPR jádra se nachází řetězce typu II tvořené převážně PE segmenty. Pokud má řetězec ekvivalentní množství PP a PE je označen jako typ III, přičemž se takovéto řetězce mohou vyskytovat buď v jádře nebo mohou tvořit můstek mezi jádrem a pláštěm EPR. Kdekoliv ve fázi PE-b-PP se mohou nacházet řetězce IV obsahující náhodné sekvence [20, 33, 34].



Obr. 12: Schéma řetězců PE-b-PP kopolymerů a fázová struktura ICP [33]

Teorie jádro-obal byla potvrzena řadou experimentů, např. Yong Chen a kol. (2005), kteří zkoumali strukturu komerčního vysoce houževnatého impakt kopolymeru (hiPP). Tento hiPP obsahoval poměrně vysoký podíl etylenu (27,3 mol%). Pomocí postupné xylenové extrakce byly získány 3 frakce (f_a , f_b a f_c) s mezními teplotami 100 a 130 °C. Složení těchto frakcí bylo analyzováno pomocí ^{13}C NMR a DSC. Frakce f_a , která byla rozpustná v xylenu při pokojové teplotě, se skládala převážně z amorfního EPR přičemž obsahovala také krátké segmenty PE a PP. Frakce f_b rozpustná v xylenu při 100 °C se skládala z širokého spektra E/P kopolymerů

s různými délkami segmentů a s malým obsahem homopolymeru PE. Třetí frakce, při 100 °C v xyleny nerozpustná, se skládala z převážně homopolymeru iPP. Nejvyšší hmotnostní podíl měla f_c (67,0 %), dále potom f_a (21,6 %) a f_b bylo stanoveno nejméně (11,4 %). Z uvedeného hmotnostního rozdělení je možné předpokládat, že v hiPP tvoří matici hPP (f_c) a zajišťuje tak dostatečnou tuhost, zatímco kaučukovitá složka (f_a) a segmenty E/P kopolymerů jsou zodpovědné za houževnatost [23, 34].

1.2.7 Nadmolekulární struktura

Uspořádání makromolekul vícesložkových polymerů lze pozorovat pomocí optické mikroskopie s fázovým kontrastem (PCM), rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Lze také využít optické polarizační mikroskopie (POM) nebo PCM s vyhřívaným stolem pro tepelně řízenou krystalizaci a sledovat tak vývoj morfologie v čase. Významnými metodami jsou také dynamické reologické testy, které jsou citlivé na změny ve struktuře už při malých amplitudách, které jsou pro materiál nedestruktivní [20].

1.2.8 Degradace

Organické materiály podléhají působením chemických a fyzikálních vlivů degradačním reakcím. Souhrnně jsou tyto změny označovány jako stárnutí polymeru. Většina těchto reakcí je uskutečněna v přítomnosti kyslíku a vzniká při nich celé spektrum oxidačních produktů jako jsou např. peroxidy, alkoholy, ketony apod. V materiálu se degradace projevuje zkracováním polymerního řetězce (tedy snižování M_r), může docházet také k síťování. Oxidaci urychluje zvýšená teplota nebo katalyzátory, kterými mohou být kovy a ionty kovů. Oxidační produkty jsou relativně snadno izolovatelné a analyzovatelné. Konečné polymerní díly obsahují vedle polymeru plniva, pigmenty a další aditiva, která mohou rovněž ovlivnit degradační reakce. Podle způsobu iniciace degradačních reakcí je rozdělujeme na termooxidační, mechanické a působením ultrazvuku, fotooxidační, chemické a degradace enzymy.

Degradace polymeru závisí také na jeho chemické struktuře. Bylo zjištěno, že délka izotaktické sekvence rozhoduje o výsledné stabilitě, přičemž materiál s delší izotaktickou sekvencí má nižší stabilitu. Ve studii Berzin a kol. (2001) bylo zjištěno, že degradace hPP je výraznější než u kopolymeru [35, 36, 37].

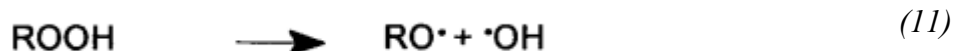
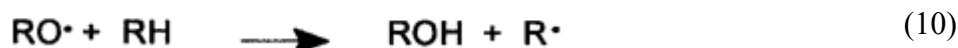
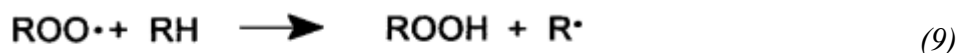
1.2.9 Autooxidace

Oxidace uhlovodíků probíhá autokatalyticky. Reakce probíhá nejdříve pomalu s krátkou indukční periodou a s koncentrací vznikajících hydroperoxidů se zrychluje. Autooxidace je řetězová reakce o třech krocích: iniciace, propagace a terminace. Iniciace je zahájena volnými radikály (rovnice 8), přičemž původ primárního alkylového radikálu je stále nevysvětlen. Jednou z možností jsou nečistoty v katalyzátoru.

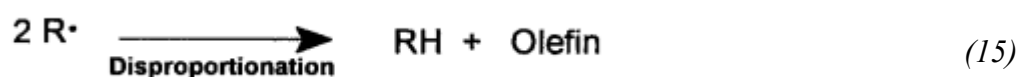
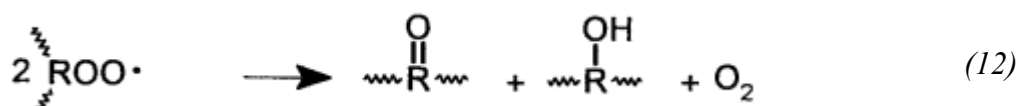


Alkylové radikály reagují s molekulárním kyslíkem prakticky samovolně za vzniku peroxy radikálů $\text{ROO}^{\bullet}$, které abstrahují vodík z C-H vazby za vzniku hydroxy peroxidů ROOH

viz rovnice (9 a 10). Tato reakce však vyžaduje odpovídající aktivační energii, a proto je určující pro rychlost autooxidace. Následuje rozklad hydroxy peroxidů viz rovnice 11.



Pokud je k dispozici dostatečné množství kyslíku a k tvorbě peroxy radikálů nedochází při příliš vysoké teplotě, dochází převážně k rekombinaci peroxy radikálů dle rovnice 12. V případě nedostatku kyslíku, tedy za podmínky, že koncentrace alkyl radikálů je mnohem vyšší než koncentrace peroxy radikálů, dochází k rekombinaci ostatních radikálů dle rovnic 13 a 14. Může také docházet k disproportionaci alkylových radikálů podle rovnice 15 [38].



1.3 Odbourávání ICP

Obecně je snaha degradační procesy potlačit, nicméně při řízené degradaci PP jsou naopak žádoucí. Jde o velmi ekonomický postreaktorový proces používaný pro výrobu PP s řízenou reologií (controlled-rheology polypropylene, CRPP). Jako zdroje volných radikálů, které napadají řetězec makromolekuly jsou využívány nejčastěji peroxidy, výjimečně nitroxidy. S rostoucí koncentrací peroxidu dochází k výraznému zúžení MWD, zvýšení MFI a snížení viskozity a elasticity. Vzhledem ke struktuře PP dochází ke snížení podílu iPP vlivem změny takticity, a tím tedy i ke snížení krystalinity. Bylo zjištěno, že sPP a aPP mají ve srovnání s iPP vyšší stabilitu, což bylo vysvětleno vyšší aktivační energií pro odstranění vodíku při racemickém uspořádání sousedních terciárních uhlíků [39, 40, 41, 42, 43].

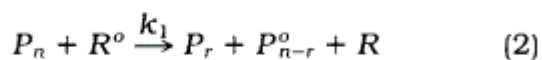
První praktická metoda pro výpočet degradačního chování polymeru byla popsána roku již roku 1966 (Boyd a Lin). Teorie se opírala o soubor rovnic popisující rychlost změny hodnot distribucí molárních hmotností. O 12 let později David a kol. navrhli na základě statistických údajů teorie štěpení řetězců a síťování při degradaci model, který předpovídá změny MWD. Dokázali, že M_N je nezávislá na počáteční MWD, jelikož se jedná pouze o štěpení hlavního řetězce. Výzkum pokračoval vytvořením kinetického modelu pro peroxidem iniciovanou degradační reakci.

Pravděpodobné schéma reakce se skládá z pěti částí, konkrétní předpokládané reakce jsou popsány na obr. 13. V uvedených rovnicích I představuje peroxidový iniciátor, R° je peroxidový radikál, k_d je rychlostní konstanta rozpadu peroxidu, P_n je polymerní o délce řetězce n , P° je radikál molekuly polymeru a k_{1-3} odpovídají příslušným reakčním konstantám.

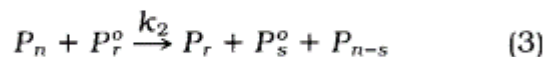
Iniciace:



Štěpení řetězce:



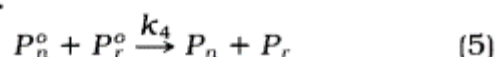
Přenos:



Termální degradace:

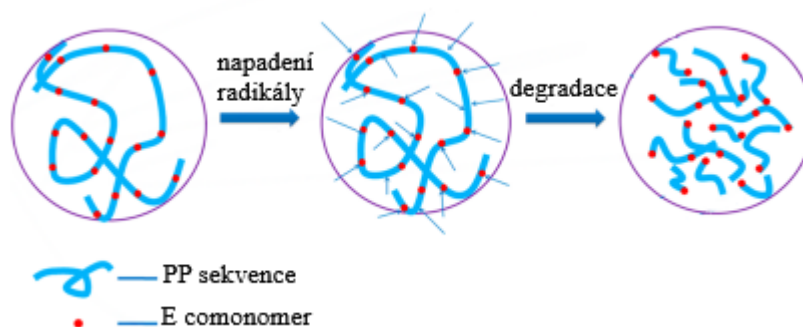


Terminace:



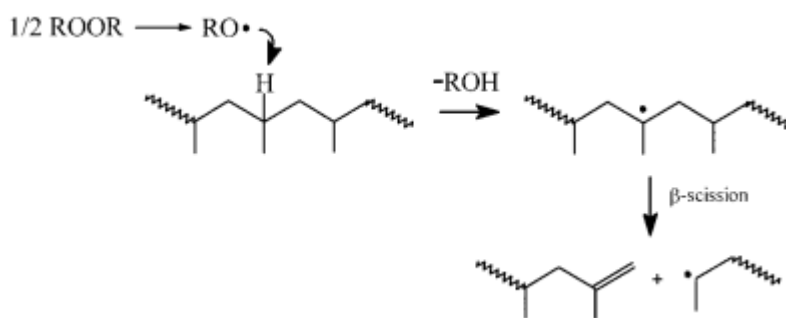
Obr. 13: Schéma degradačních reakcí PP

V prvním kroku dochází k rozkladu iniciátoru na volné radikály, které však mohou hned poté samočinně zanikat – rekombinovat. Volné radikály přednostně atakují jednotlivé terciární vodíky mezi etylenovými jednotkami nebo na koncích PP bloku, přiléhající k jedné nebo více etylenovým jednotkám, jak je znázorněno na obr. 14.



Obr. 14: Možné schéma degradačního mechanismu [22]

Terciální radikály P° na PP řetězcích vznikají třemi způsoby: pomocí abstrakce vodíku iniciačním radikálem, přenosem řetězce na polymer, anebo štěpením řetězce. Radikály mohou také abstrahovat blízké atomy vodíku z vlastních řetězců prostřednictvím tzv. řetězové chůze (chain-walking). Při štěpení řetězce nejdříve vzniká sekundární radikál, ale předpokládá se, že všechny tyto radikály se okamžitě transformují na terciální radikály pomocí kombinace řetězců a chain-walking reakcí. Tento předpoklad byl potvrzen řadou experimentálních studií, které nezjistily přítomnost měřitelného množství sekundárních radikálů. Schéma tohoto mechanismu je zobrazeno na obr. 15 [22, 37, 40, 44].



Obr. 15: Schéma peroxidem iniciovaného radikálového odbourávání PP [44]

V průběhu degradační reakce dochází také k větvení a síťování. Stupeň větvení nebo síťování a stupeň degradace závisí v podstatě na poměru ethanu k propanu, na původní molekulové hmotnosti polymeru a na množství peroxidu. Při vysokém obsahu etylenu (větším než 60 %) i peroxidu (3 %) je získán zcela zesíťovaný materiál. V případě kopolymerů je však obsah etylenu obvykle nižší než 10 % [37, 44].

Tato teorie byla experimentálně potvrzena Tzoganakis a kol. (1988). Řízená degradace probíhala za iniciace peroxidovými radikály ve skleněných ampulích a v jednošnekovém extrudéru. Index toku taveniny se s reakční dobou zvyšoval a asi po 10 minutách dosáhl konstantní hodnoty. Nejdůležitějším faktorem ovlivňující MFI byla koncentrace peroxidu, vliv rychlosti šneku nebyl významný. Se zvyšující se koncentrací peroxidu docházelo ke zvýšení MFI, zvýšení hmotnostního toku taveniny a snížení viskozity. Při dané koncentraci peroxidu a zvyšování rychlosti šneku bylo pozorováno mírné snížení viskozity polymeru. Výsledná MWD extrudovaných vzorků byla užší. Tímto experimentem byl potvrzen kinetický model pro peroxidem iniciovanou degradaci PP [45].

1.4 Frakcionace

K tomu, aby bylo možné podrobněji popsat a porozumět struktuře řetězců v polymeru, se často využívají frakcionační techniky. Ty na základě rozdílných vlastností jednotlivých složek polymeru, jako je například molekulová hmotnost, odlišná rozpustnost či teplota krystalizace, rozdělí polymer do požadovaných frakcí. Obecně lze tyto techniky rozdělit podle principu frakcionace na dvě skupiny: dělení dle molekulové hmotnosti a frakcionace na základě rozdílné stereoregularity. Mezi techniky z první zmíněné skupiny patří např. gelová permeační chromatografie. Druhou skupinu zastupují extrakční metody. V případě polymerů se využívá hlavně extrakce v xylenu či heptanu, přičemž se stanovuje rozpustný podíl v daném rozpouštědle [46].

Princip frakcionace lze popsat pomocí Flory-Huggingsovy statistické termodynamiky, která je vyjádřena rovnicí:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_u}{V_1} (v_1 - \chi_1 v_1^2) \quad (16)$$

kde T_m^0 je teplota tání čistého polymeru, T_m je rovnovážná teplota tání směsi polymeru a rozpouštědla, ΔH_u je teplo tání na jednu monomerní jednotku, V_u a V_1 jsou molární objemy monomerní jednotky a rozpouštědla, v_1 je objemový zlomek rozpouštědla a χ_1 je Flory-

Huggingsův termodynamický interakční parametr. Pro random kopolymery platí klasická Floryho rovnice:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln(p) \quad (17)$$

kde p je molární podíl krystalické frakce. Flory dokázal, že rovnice (16) se redukuje na stejnou rovnici jako (17) a nekrytalizující jednotky komonomeru, rozpouštědla a koncové skupiny polymeru mají stejný vliv na snížení teploty tání v případě jejich nízké koncentrace [47, 48].

1.4.1 TREF

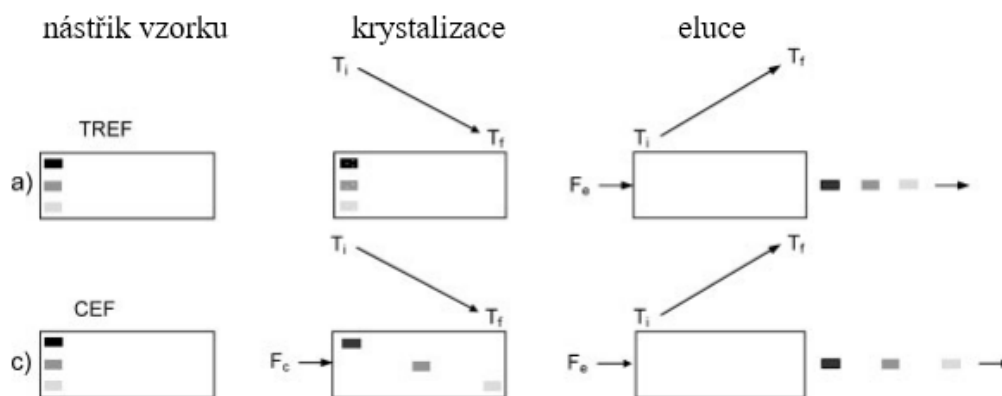
Technika TREF (z angl. Temperature Rising Elution Fractionation) je často využívanou separační metodou pro analýzu semi-krystalických polymerů vyvinutou koncem 70.let Wildem. Touto metodou nelze frakcionovat amorfní materiály. Využívá rozdílných krystalizačních schopností jednotlivých složek heterogenního systému. Krystalizovatelnost molekul polymeru je ovlivněna takticitou a začleněním komonomeru do polymerního řetězce. Pokud jsou jednotlivé frakce shromažďovány, jedná se o preparativní TREF. Může se však pouze sledovat jejich koncentrace pomocí infračerveného detektoru (IR), což je označováno jako analytická TREF (ATREF). Tyto dvě metody se liší také navázkou, přičemž při TREF se navážka pohybuje v rozmezí 1–10 g, k ATREF je potřeba méně než 0,5 g [49, 50, 51].

Frakcionace pomocí TREF se podobá separaci v kapalinové chromatografii. Mechanismus začíná rozpouštěním vzorku ve vhodném rozpouštědle při vysoké teplotě. Typickými rozpouštědly, která se při TREF používají jsou rozpouštědla s vysokým bodem varu, jde např. o trichlorbenzen (TCB), o-dichlorbenzen (ODCB) a další. Teplota rozpouštění se pohybuje někde mezi 140 až 160 °C. Koncentrace vzorku bývá kolem 0,5 % hm.. Poté je roztok zaveden do kolony obsahující inertní nosič, např. mořský písek, skleněné kapky nebo nerezová tělíska. Následuje pomalé ochlazování na laboratorní teplotu, přičemž dochází ke krystalizaci vzorku. Jako první se sráží vysoce krystalizovatelné frakce s vyšší teplotou tání. Je tedy zřejmé, že nejméně krystalické frakce se sráží jako poslední, a proto dochází k jejich usazování na povrchu. Pro kvantifikaci a získání těchto frakcí slouží druhý teplotní cyklus. Za zvyšující se teploty dochází k postupnému rozpouštění frakcí, přičemž se nejdříve rozpouští frakce s nižší krystalinitou. Poslední eluční frakce má nejvyšší krystalinitu. Zde se rozchází postup preparativní a analytické TREF. Zatímco u preparativní TREF jsou jednotlivé frakce zachycovány, v případě analytické TREF je měřena jejich koncentrace IR detektorem nebo pomocí GPC [47, 49].

1.4.2 CEF

Spolu s preparativní TREF je často využívaná analytická TREF, nebo její upravená verze neboli krystalizační eluční frakcionace (CEF). Tato metoda je známá od roku 2006. Výhodou je zkrácení doby frakcionace díky dynamické krystalizace v prvním kroku procesu. Krystalizace probíhá na nosiči již v koloně, přičemž působením malého průtoku rozpouštědla krystalizují různé frakce na různých místech kolony. Rychlost chlazení je obvykle 3 °C/min. Rozdíl mezi TREF a CEF je schématicky znázorněn na obr. 16. Při CEF i ATREF dochází k separaci podle krystalizovatelnosti polymerních řetězců. Na konci kolony je koncentrace

a složení měřeno pomocí IR detektoru. Tato metoda poskytuje informace o větvení řetězců [29, 49]



Obr. 16: Rozdíl mezi TREF a CEF [52]

1.5 Stanovení v xylenu rozpustného podílu – XS

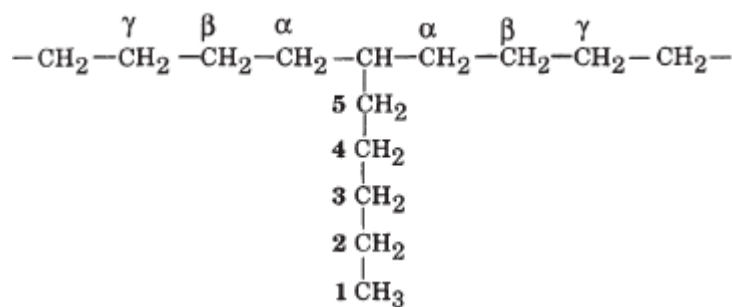
Za jednoduchou frakcionaci lze považovat také metodu stanovující podíl polymeru, který je rozpustný v xylenu (xylene soluble, XS). Jedná se o metodu, při které je nejdříve vzorek v xylenu zahříván na teplotu varu xylenu, za refluxu je rozpouštěn definovanou dobu dle normy a poté zchlazen a odfiltrován. Bylo zjištěno, že frakce rozpustná v xylenu obsahuje EPR kopolymer. Druhá frakce, která je v xylenu nerozpustná obsahuje iPP a PP homopolymer a malé množství etylenu. Nízký obsah složky rozpustné v xylenu znamená tedy nízký obsah EPR což z hlediska mechanických vlastností zhoršuje rázovou pevnost. Obsah XS by měl být kvůli zachování rovnováhy mezi houževnatostí a tuhostí výsledného materiálu okolo 20 % hm. [25, 53]

1.6 Gelová permeační chromatografie

Gelová permeační chromatografie (GPC) je vhodnou metodou pro stanovení distribuce molárních hmotností. Do gelem naplněné kolony je vstříknut zředěný roztok polymeru. Vzorek poté prochází kolonou, přičemž čas průtoku je závislý na velikosti molekuly. Velké molekuly jsou méně zachytávány póry gelu, a proto vychází z kolony nejdříve. Naopak menší molekuly se zdržují v koloně déle kvůli pronikání do objemu póru náplně. Koncentrace molekul na konci kolony je průběžně zaznamenávána pomocí indexu lomu světla nebo pomocí infračerveného (IR) detektoru [48].

1.7 Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie

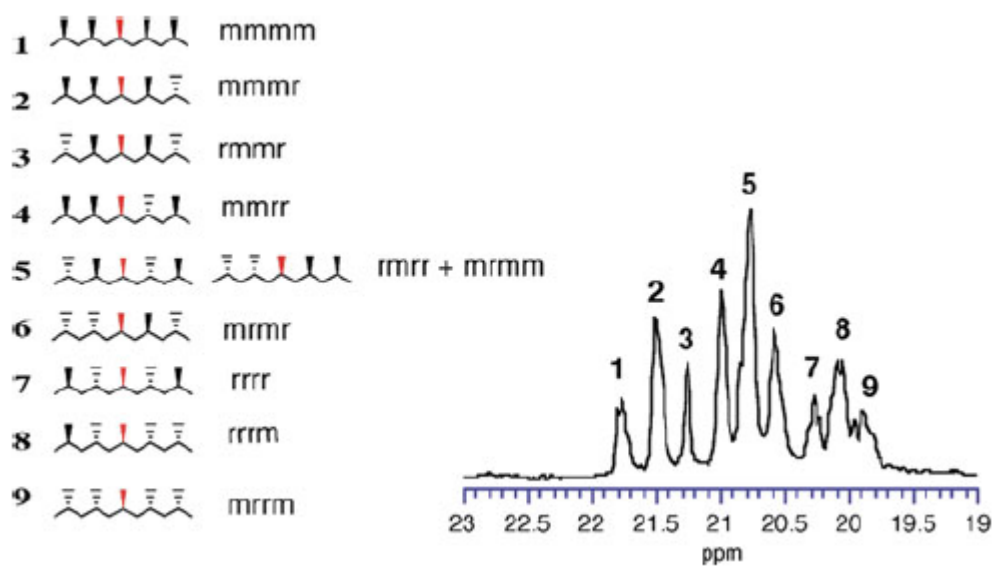
Nejllepšími metodami pro charakterizaci mikrostruktury jsou nukleárně magnetické metody. Mezi ty patří nukleární magnetická rezonanční (NMR) spektroskopie, jednodimenzionální (ID) a protonová NMR. Protonová NMR spektroskopie se využívá hlavně pro vyhodnocení skupin na konci řetězce nebo pro výpočet celkové úrovně větvení PP. Pro určení takticity a větvení řetězců se využívá analýzy NMR s využitím nuklidu uhlíku ^{13}C . Tato metoda poskytuje velmi podrobné informace o větvení uhlovodíkového řetězce, atomy uhlíku v blízkosti větvení jsou označeny dle schématu na obr. 17.



Obr. 17: Schéma označení atomů uhlíku v blízkosti větve polymerního řetězce [48]

Principem spektroskopie je interakce mezi zářením a hmotou. V případě NMR se jedná o elektromagnetické záření, které interaguje s jádry atomů mající magnetický moment. Jádra s lichým počtem protonů nebo neutronů se chovají jako magnetické dipóly. Jsou to např. ^{13}C , ^2H či ^{19}F . Tato jádra se mohou vyskytovat ve dvou energetických stavech (po a proti směru orientace vnějšího magnetického pole), přičemž přechod mezi těmito stavy je doprovázen absorpcí nebo vyzářením energie v radiofrekvenčním pásmu. V polymerech jsou takováto jádra přítomna pouze v malých koncentracích. Existují 2 módy měření NMR. Rezonanční podmínky jsou stanovovány buď při konstantní intenzitě magnetického pole nebo při konstantní frekvenci. Používány jsou obě.

Sekvence sousedících konfiguračních jednotek se nazývají diády, triády, tetrády a pentády. Pokud se řetězec skládá pouze z „meso“ diád (viz kap. 1.1.2) je dokonale izotaktický, zatímco řetězec složený pouze z „racemo“ diád je dokonale syndiotaktický. Ataktický řetězec obsahuje „meso“ a „racemo“ (dále jen m a r) diády v poměru 50:50. Posloupnost tří sousedních opakujících se jednotek vyjadřují triády. Jsou tedy možné následující triády: mmm, mmr, mrm, mrr, rmm a rrr. V NMR spektru je pak rezonance methylových skupin rozdělena do devíti hlavních píků, které jsou přiřazeny deseti pentádám (pentády mmrm a rmrr mají stejný posun). Těchto devět píků zobrazených na obr. 18 se seskupí do tří oblastí odpovídajících mm, mr a rr centrovaným pentádám. Součet intenzit pásů v každé oblasti poté odpovídá mm, mr a rr triádám a díky tomu lze měřit takticitu. Pro iPP je zásadní obsah mm triád nebo mmmm pentád [4, 48, 49].



Obr. 18: Přiřazení deseti dostupných pentád (vlevo) pro metylovou oblast ^{13}C NMR spektra (vpravo)[4]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité materiály

K frakcionaci bylo použito 6 granulátů ICP reaktorově připravených ve dvoustupňové polymeraci na ZN katalyzátoru, z nichž 2 byly řízeně odbourány na vyšší index toku. Přibližně stejný index toku jako odbouraný vzorek měl také reaktorově připravený polymer o vyšším indexu toku. Je tedy možné porovnat 2 skupiny materiálů. První skupina vzorků byla připravena s typickým podílem ethyleny v EPR kopolymeru 50 %. Tuto sadu tvořil neodbouraný K3543/03 (s indexem toku přibližně 0,3 g/10 min), odbouraný K3543/30 (index toku přibližně 30 g/10 min) a reaktorově připravený K3519 (opět s indexem toku přibližně 30 g/10 min). Druhá sada vzorků se lišila složením, nicméně koncept porovnání vzorků o rozdílných indexech toků byl stejný. Vzorky byly označeny K3532/03, K3532/30 a K3559.

2.2 Metody charakterizace

Frakcionace pomocí TREF Navážka vzorku pro frakcionaci byla optimalizována pomocí zkoušky rozpustnosti vzorku K3519 při 160 °C. S určitou rezervou byla nejdříve použita navážka 1,1 g a s přihlédnutím k průběhu frakcionace byla tato hmotnost později zvýšena na 1,3 g. Všechny frakcionace bylo nutné 1 až 2 krát opakovat, jelikož bylo potřeba získat dostatečné množství všech frakcí pro následnou analýzu složení. Stěžejním tedy bylo získat dostatek druhé frakce (F90), která tvořila pouze 3,6 – 5,2 % původního materiálu.

Frakcionace byla prováděna pomocí plně automatizovaného přístroje TREF od firmy Polymer Char. Hlavní část preparativního systému tvoří ocelová válcová nádoba, ve které probíhá rozpouštění vzorku. Jako rozpouštědlo byl použit dichlorbenzen (DCB). Počet frakcí a jejich teploty eluce bylo potřeba navrhnout tak, aby byly co nejzřetelněji odděleny 3 hlavní složky ICP. Teplota první frakce byla ze zkušeností z předchozích experimentů stanovena na 30 °C a třetí frakce byla 160 °C. Teplotu druhé frakce bylo potřeba optimalizovat. Byly provedeny 3 frakcionace vzorku K3519 s teplotami druhé frakce 90, 100 a 110 °C. Izolované frakce byly poté analyzovány pomocí CEF a NMR. Ukázalo se, že frakce 110 °C není vhodná, protože již zahrnuje značný podíl hPP. Ostré rozhraní mezi jednotlivými frakcemi vzhledem ke složité struktuře neexistuje. Potvrzuje to práce F. M. Mirabella (1993) při které byl ICP frakcionován na 12 frakcí. Následně bylo složení těchto frakcí určeno pomocí DSC a NMR. Majoritní podíl PP s minoritním zastoupením PE obsahovaly 3 frakce v 39 teplotním rozsahu od 95 do 110 °C. Zacur a kol. (1999) našli hranici mezi kopolymerem a hPP při teplotě 105 °C. S přihlédnutím k NMR výsledkům vzorku K3519 frakcí F90 a F100 byla zvolena pro tuto práci teplota druhé frakce 90 °C. Celkový přehled frakcí je uveden v tab. 1 [25, 54].

Tab. 1: Přehled elučních teplot při TREF

Označení frakce	Teplota eluce (°C)	TREF frakce (°C)
F30	30	30
F90	90	31-90
F160	160	91-160

Pomocí softwaru přístroje byly nastaveny parametry frakcionace. Vzorek byl rozpouštěn v ocelové nádobě ve 100 ml DCB za teploty 160 °C. Následně byl řízeně zchlazen. Za zvyšující teploty byly eluovány postupně všechny 3 frakce. Ty byly poté sráženy v methanolu s tím, že frakce F30 byla srážena 1 dm³ a zbylé 2 frakce přibližně 0,75 dm³ methanolu. Vše bylo uloženo do mrazáku po dobu 24 hod. Po této době byly odfiltrovány na polyvinylidenfluoridových (PVDF) filtrech o velikosti pórů 5 µm a stabilizovány pomocí směsi komerčně dostupných stabilizátorů rozpuštěných v acetonu.

2.3 CEF

Byl využit plně automatický CEF přístroj od firmy Polymer Char. Přístroj byl tvořen kolonou o rozměrech 300 x 10 mm a byl naplněn inertním Chromosorbem P (60/80). Jako rozpouštědlo byl použit 1,2-dichlorbenzen. K CEF bylo naváženo přibližně 18 mg vzorku. V softwaru přístroje byla zvolena rozpouštěcí teplota 160 °C. Poté byl vzorek stabilizován při 110 °C po dobu 12 min. Roztok byl poté chlazen rychlostí 2 °C/min na teplotu 35 °C. Eluce probíhala za zvyšující se teploty rychlostí 4 °C/min až na teplotu 140 °C.

2.4 Index toku taveniny

Pro měření indexu toku taveniny (ITT) se používají plastometry. Měření bylo provedeno na přístroji Dynisco Polymer test metodou Ratio test. Přibližně 5 g vzorku bylo nasypáno a řádně upěchováno do komory plastometru předeřhřáté na 230 °C. Zde byl vzorek temperován po dobu 300 s, přičemž byl převeden do taveniny. Poté bylo spuštěno závaží o hmotnosti 2,16 kg a byla zaznamenána rychlost průtoku taveniny tryskou o vnitřním průměru 2,095 mm ve spodní části komory. Z této rychlosti je pomocí přepočtu vyhodnocen index toku. Stejným postupem byl změřen ITT při zatížení 5 kg. Ve výsledcích budou udány hodnoty pro zatížení 21 N, což odpovídá závaží 2,16 kg a 49 N, které představuje hodnoty za použití 5 kg závaží [13, 55].

2.5 XS na mokré cestě

Amorfní (rozpuštěný) podíl polymeru v xylenu byl stanoven dle normy XS ISO 16152. Navážka vzorku je standardně 1 g, avšak vzhledem ke komplikovanosti struktury posuzovaných vzorků bylo potřeba navážku snížit. Při původní navážce bylo zřejmé, že výsledné hodnoty XS nejsou správné. Bylo tedy naváženo 0,5 g vzorku, který byl následně rozpouštěn ve 100 ml vroucího xylenu za refluxu po dobu 30 min. Baňka s horkým roztokem byla přesunuta do vodní lázně termostatované na 25 °C ± 0,5 °C. Následně byl tento roztok chlazen na 25 °C po dobu 1 hod. Po této době byl roztok protřepán a odfiltrován do kovových misek, ze kterých byl následně xylen odpařen. Po vysušení byly misky s XS podílem zváženy a byl dopočítán obsah XS.

2.6 XS FIPA

Zkouška je alternativou k normované metodě XS ISO 16152. Metoda je založená na stanovení frakce PP, která zůstává rozpuštěná po ochlazení roztoku PP v xylenu na teplotu 25 °C. Množství frakce je stanoveno z plochy signálu nízkoteplotní gelové permeační chromatografie

na základě kalibračních standardů. Zařízení se skládá z autosamopleru, pumpy, dělicí kolony, RI detektoru, detektorů rozptylů světla (LALS a RALS) a počítače s vyhodnocovacím softwarem.

2.7 GPC

Pro stanovení molekulových hmotností bylo použito vysokoteplotního přístroje SEC/GPC s infračerveným a viskozimetrickým detektorem od firmy Polymer Char. Přístroj je vybaven kolonou PLgel Olexis o rozměrech 7,8 x 300 mm. Jako rozpouštědlo bylo použito trichlorbenzenu s průtokem 1 ml/min. Rozpouštění vzorku probíhalo při teplotě 150–160 °C. Toto měření bylo provedeno na původních vzorcích a také na jednotlivých frakcích.

2.8 NMR

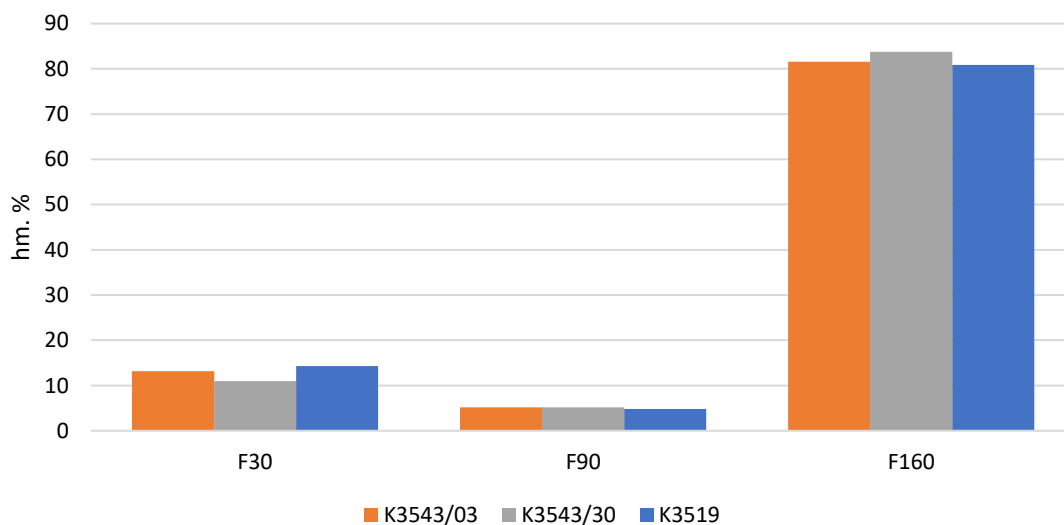
Měření probíhalo na přístroji 500 MHz Bruker Avance NEO. 250 mg vzorku bylo rozpuštěno v 1,2,4-trichlorbenzenu a deuterovaném benzenu. Vzorek byl stabilizován při teplotě 140 °C po dobu 6 hod pod dusíkovou atmosférou. Byl využit pulzní program zgpg 77 při 125 MHz a pulzu 77 ° (12μs). Repetiční čas, tj. doba prodlení mezi jednotlivými pulsy, byl 15 s. Maximální teplota se pohybovala okolo 125 °C. Pro eliminaci signálu emitovaného vodíkem, tedy dekapling, byl použit Waltz 65. Naměřené hodnoty byly vyhodnoceny pomocí Markovnikovy statistiky.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Hodnocení první série vzorků

3.1 TREF

Po vysušení byly jednotlivé frakce zváženy a jejich hmotnostní podíly (zprůměrované z jednotlivých frakcionací) jsou znázorněny na obr. 19. Výtěžek frakce F30 byl 11–14,3 hm. %, frakce F90 tvořila 4,8–5,2 hm. % a zbylých přibližně 81 hm. % bylo tvořeno frakcí F160. Z literatury je známo, že první frakce F30 je tvořena amorfním EPR kopolymerem, což bylo patrné již po odfiltrování. Tato frakce se chovala kaučukovitě. Frakci F90 tvoří semikrystalický PE-b-PP kopolymer a malý podíl h-PP, frakce F160 představuje homopolymer iPP, tedy matrici. Tyto předpoklady byly potvrzeny provedenými analýzami a bližší složení frakcí bude diskutováno v dalších kapitolách. Nejvíce zastoupená frakce F160 byla zatížena chybou, jelikož pravděpodobně docházelo ke ztrátám při filtraci. Tato ztráta se projevila především u vzorku K3543/30, jehož součet výtěžků frakcí činil 95,2 %. Z tohoto důvodu nelze tyto malé odlišnosti v zastoupení této frakce hodnotit [25, 26].



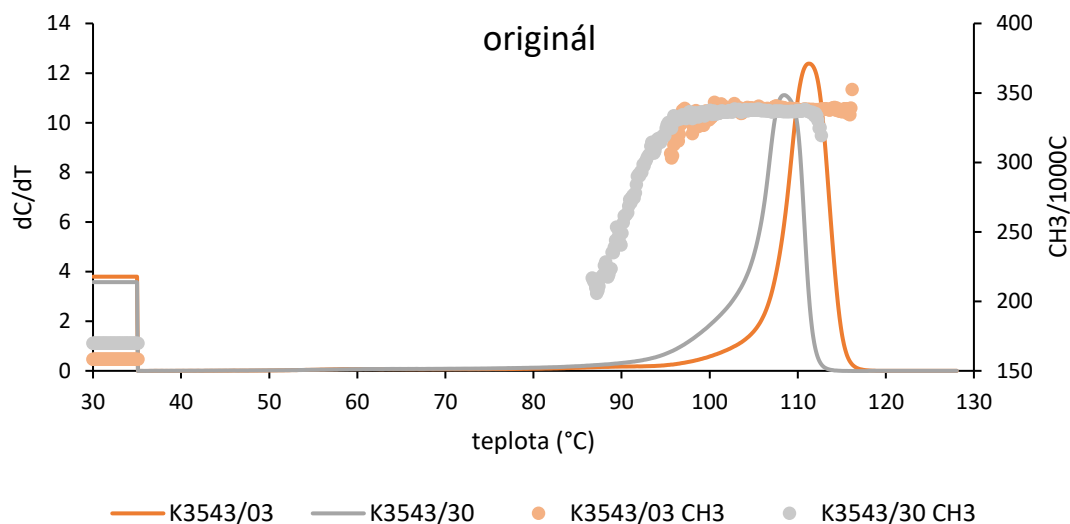
Obr. 19: Hmotnostní zastoupení jednotlivých frakcí vzorků první série, tj. K3543/03, K3543/30 a K3519

Při porovnání referenčního K3519 a odbouraného vzorku K3543/30 lze pozorovat, že odbouraný materiál obsahuje méně EPR kopolymeru a více PE-b-PP kopolymeru. Zároveň si lze povšimnout, že při odbourávání dochází k poklesu obsahu EPR kopolymeru, zatímco množství PE-b-PP zůstává konstantní. Předchozí studie naznačily, že při řízeném odbourání ICP dochází především k degradaci PP matrice a PE sekvence mají tendenci se větvit a sítovat radikálovou rekombinací. Tento předpoklad bude ještě dále diskutován u vyhodnocení GPC a NMR [22].

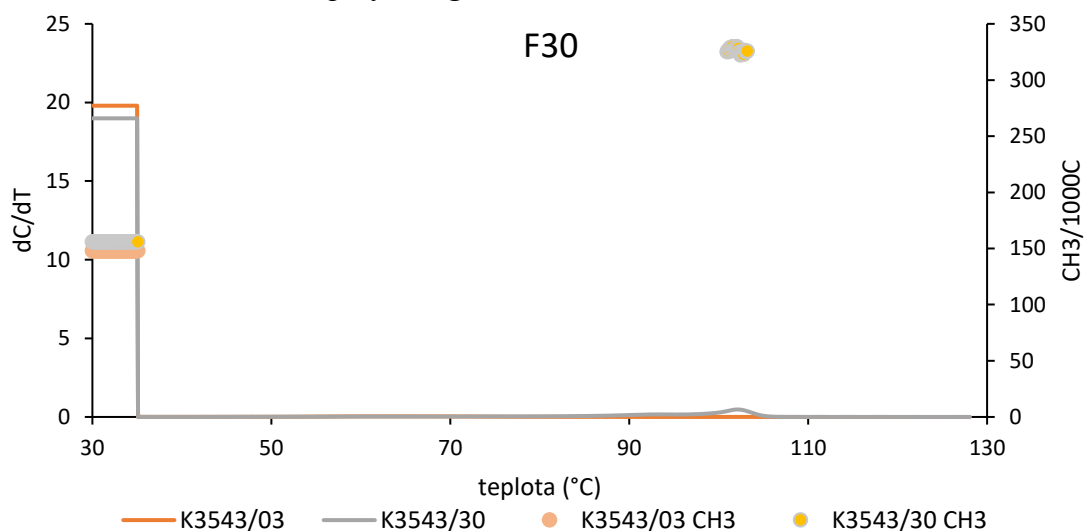
3.2 CEF

Pomocí CEF byly naměřeny koncentrace eluátu v závislosti na teplotě. Na obr. 20–23. jsou porovnány tyto závislosti originálních vzorků a jednotlivých frakcí. U originálních vzorků

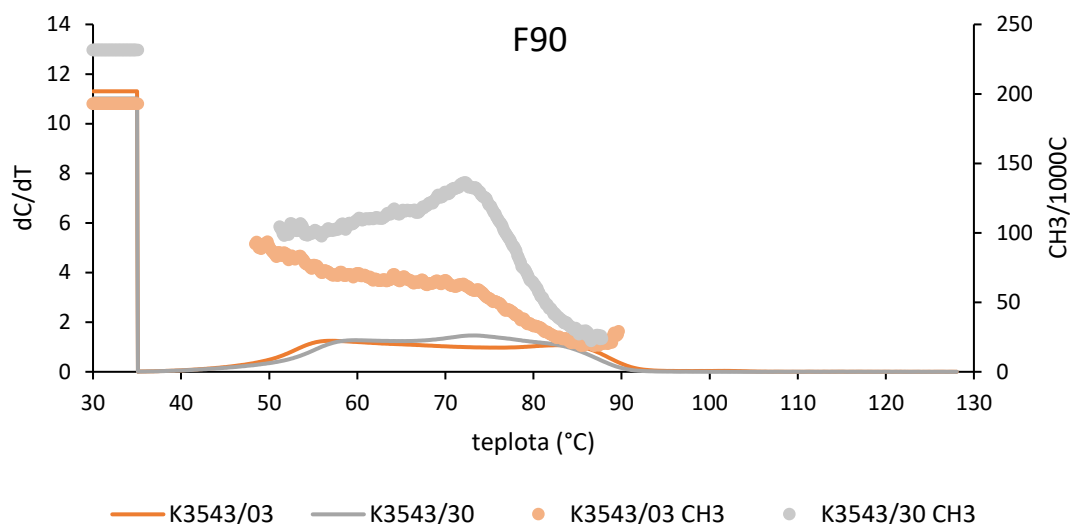
a u frakce F160 je možno pozorovat posun k nižším teplotám u vzorků po odbourání a snížení koncentrace C2 ve vzorku (měřeno jako poměr $\text{CH}_3/1000\text{C}$). U frakce F30 je zřetelný menší koncentrační pík u odbouraného vzorku. Zvýšení zastoupení CH_3 skupin se projevilo také u frakce F90, u které lze také pozorovat nárůst koncentrace v intervalu teplot přibližně 50–80 °C. Předpokládá se, že složky eluující v rozmezí teplot 30–60 °C jsou EP kopolymery bohaté na etylen (30–70 %) a ataktický polypropylen. Další složky eluující v teplotním intervalu 93–95 °C jsou homopolymery PE a za teplot 107–109 °C se eluuje iPP. Z obr. 20 a 23 je patrná degradace iPP. Koncentrační křivky frakcí F90 jsou velmi podobné, což potvrzuje výsledky TREF [25, 58].



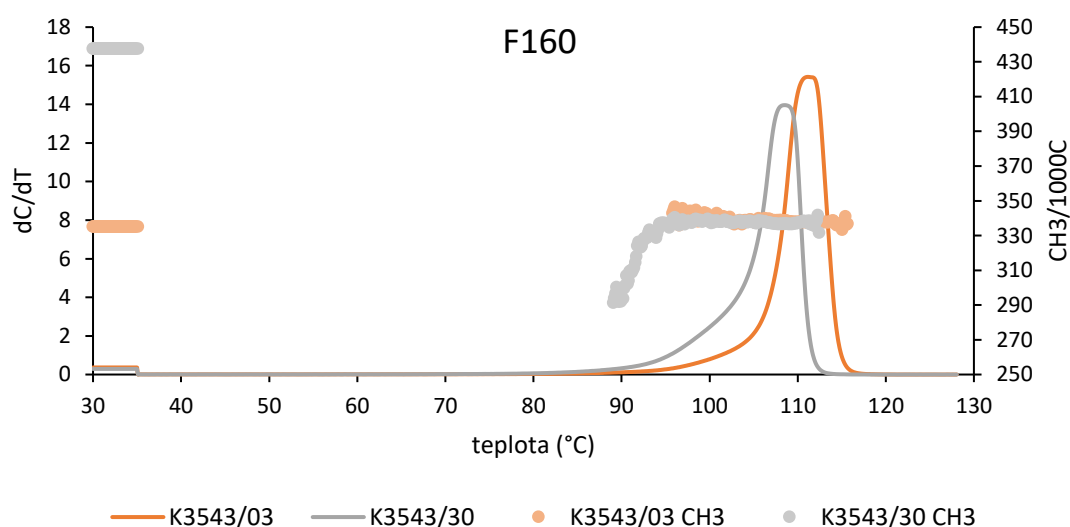
Obr. 20: CEF profil originálních vzorků K3543/03 a K3543/30



Obr. 21: CEF profil frakcí F30 vzorků K3543/03 a K3543/30



Obr. 22: CEF profil frakcí F90 vzorků K3543/03 a K3543/30



Obr. 23: CEF profil frakcí F160 vzorků K3543/03 a K3543/30

3.3 ITT

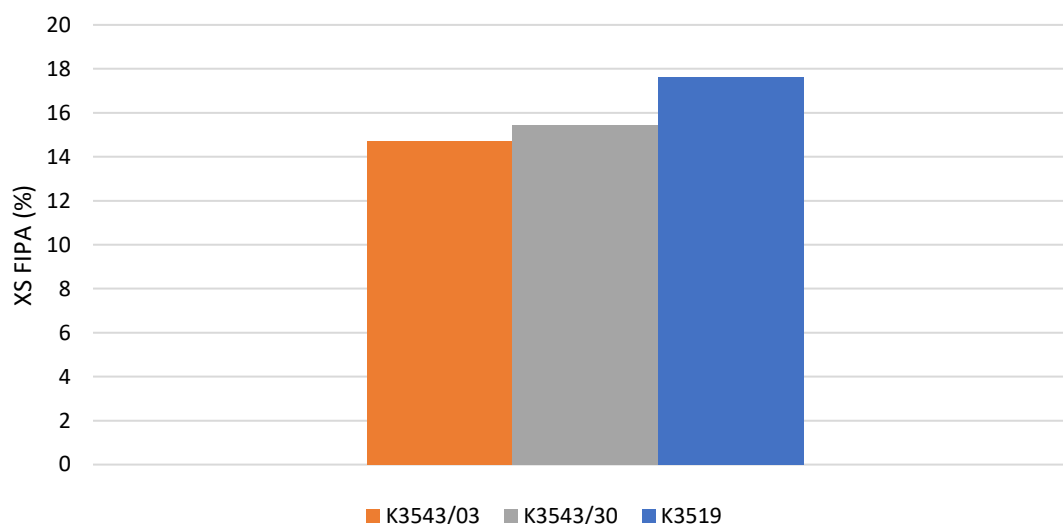
Indexy toku tavenin byly zprůměrovány ze dvou měření a byly shrnuty v tab. 2. Odbourané vzorky měly index toku taveniny přibližně o 6 rel. % nižší než reaktorové ekvivalenty. Dále byl dopočítán index polydisperzity jako poměr indexu toku při zatížení 21 N a 49 N. Tento index je možno vyjádřit také jako poměr hmotnostně střední a číselně střední molekulové hmotnosti. Bude dále uveden u výsledků z měření GPC. Výsledné hodnoty jsou vzhledem k odlišnému stanovení rozdílné, nicméně lze porovnat trendy. Nejvyšší index polydisperzity měl vzorek s nízkým indexem toku. Ukázalo se, že odbouraný vzorek má nižší index polydisperzity než reaktorově připravený vzorek. Berzin a kol. (2001) studovali rozdíly degradovaného hPP a E/P kopolymeru. Polydisperzita se v tomto experimentu u hPP snížila ze 6,4 na 2,5 a u kopolymeru z 5,4 na 3,4. Snižování indexu polydisperzity souvisí s mechanismem odbourávání, při kterém je vyšší pravděpodobnost napadení molekul s dlouhými řetězci. To potvrzuje také zúžení MWD diskutované u výsledků GPC viz kap. 3.6.

Tab. 2: Indexy toku taveniny při dvou různých zatížení a index polydisperzity vzorků první série

Vzorek	IT _{230 °C, 21 N}	IT _{230 °C, 49 N}	Index polydisperzity
	[g/10 min]	[g/10 min]	$\frac{IT_{230\text{ °C}, 21\text{ N}}}{IT_{230\text{ °C}, 49\text{ N}}}$
K3543/03	0,37	1,50	4,01
K3543/30	29,3	109	3,73
K3519	31,1	120	3,87

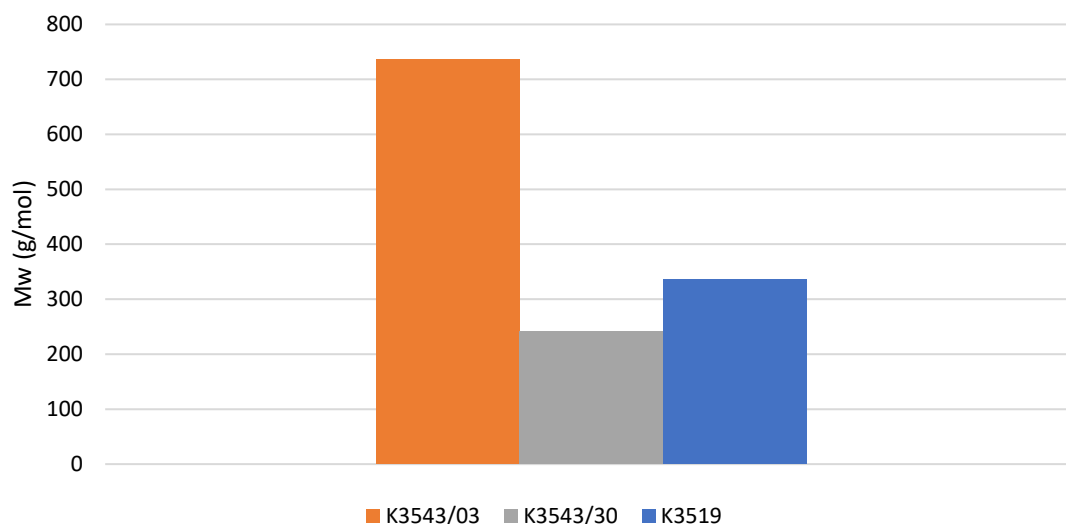
3.4 XS FIPA

Metodou XS FIPA byly stanoveny hodnoty amorfního podílu viz obr. 24. Záměrem bylo srovnávat vzorky o přibližně stejném podílu ethylenu, což bylo následně potvrzeno pomocí NMR. Hodnoty XS by tedy měly být přibližně stejné. Přesto si lze povšimnout, že neodbourané vzorky o vyšším IT měly oproti odbouraným mírně vyšší amorfní podíl.



Obr. 24: Hodnoty XS první série stanovené metodou XS FIPA

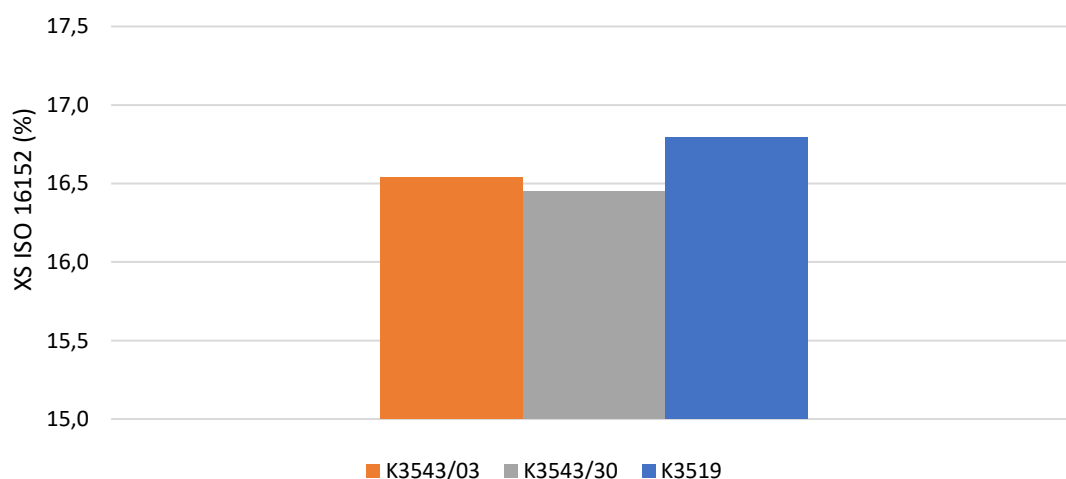
Přístroj FIPA umožňuje naměřit také molekulovou hmotnost rozpustného podílu. Předpokládané snížení molekulové hmotnosti bylo potvrzeno, viz obr. 25. Porovnáním vzorků s vyšším IT bylo zjištěno, že odbouraný vzorek má nižší M_w amorfní fáze. Molekulová hmotnost originálních vzorků a jednotlivých frakcí byla naměřená také pomocí GPC viz obr. 27, kde je tento trend potvrzen.



Obr. 25: Molekulové hmotnosti XS první série naměřené při XS FIPA

3.5 XS WET

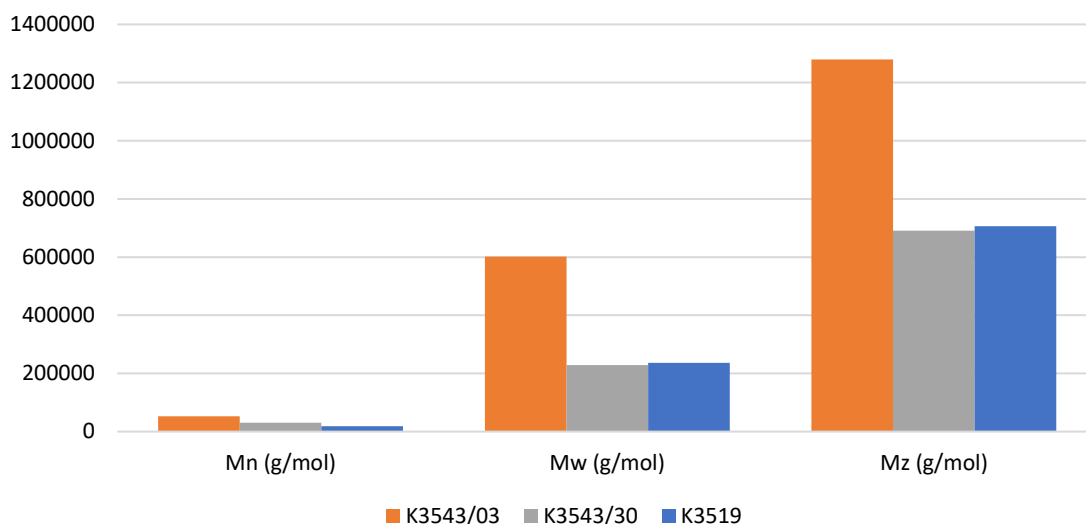
Stejně jako u metody XS FIPA byly naměřeny podobné hodnoty amorfního podílu viz obr. 26. Zároveň i zde byl naměřena nižší hodnota XS u odbouraného vzorku než u reaktorového vzorku o vyšším IT. Přesné hodnoty jsou uvedeny v příloze.



Obr. 26: Stanovené hodnoty XS první série metodou ISO 16152

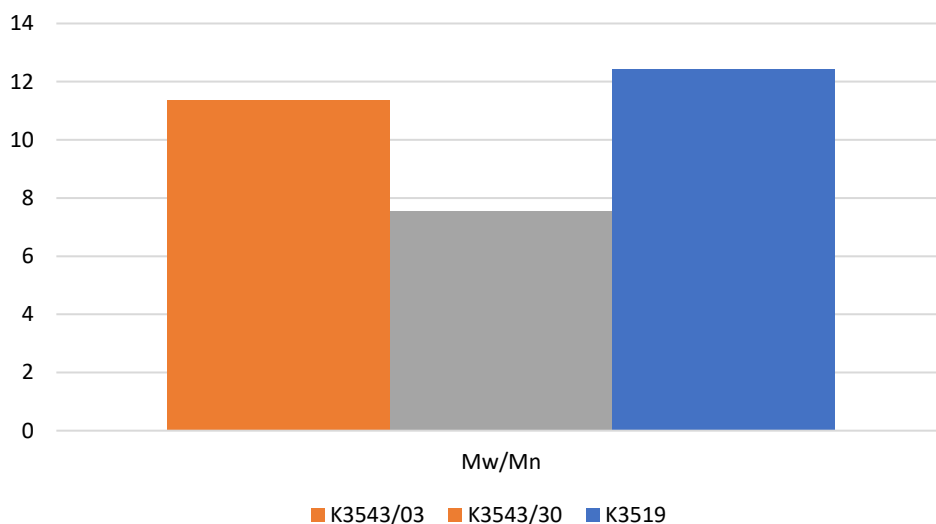
3.6 GPC

Naměřené hodnoty molekulových hmotností jsou zobrazeny na obr. 27. Odbouráním došlo k výraznému snížení molekulových hmotností. Například hodnota M_w byla snížena ze 601400 g/mol na 228700 g/mol, tedy více než 2,6 krát. Reaktorově připravené vzorky o vyšším indexu toku vykazovaly mírně vyšší M_w . Podrobné číselné hodnoty jsou uvedeny v příloze.



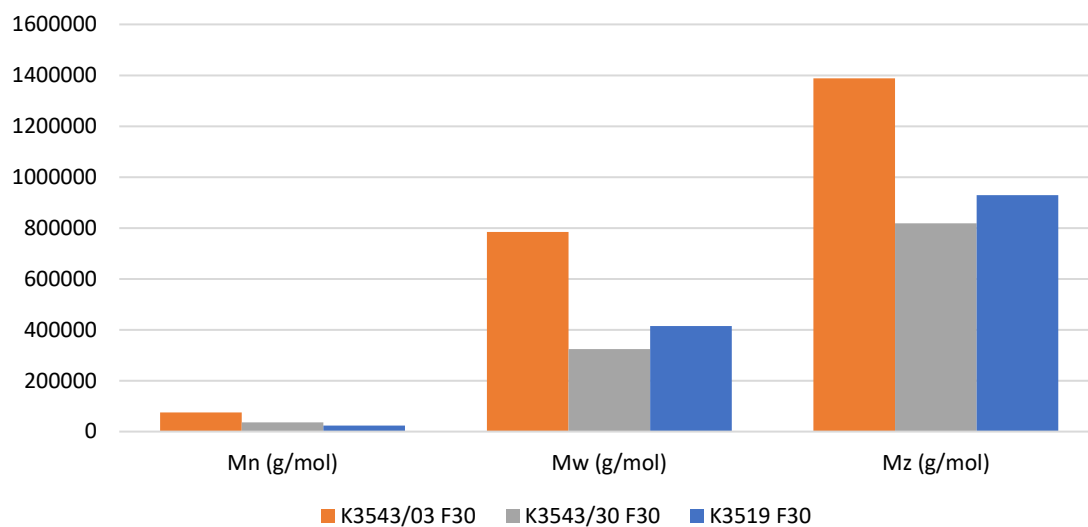
Obr. 27: Naměřené číselné, hmotnostní a Z-průměr hodnoty molekulových hmotností originálních vzorků první série

Vypočtený index polydisperzity je zobrazen na obr. 28. Odbouráním se index polydisperzity snížil o 34 rel. %. Vzorek s vyšším ITT měl indexy polydisperzity srovnatelný s neodbouraným vzorkem, tedy výrazně vyšší než odbouraný vzorek. Tyto výsledky korelují se zúžením distribuce molekulových hmotností, které je možno také pozorovat níže na obr. 32.

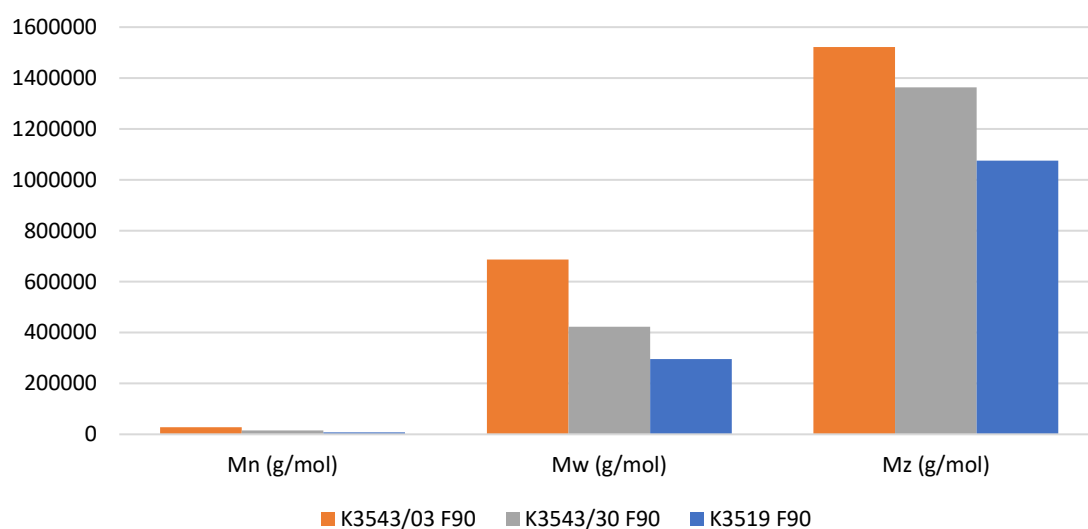


Obr. 28: Index polydisperzity originálních vzorků první série

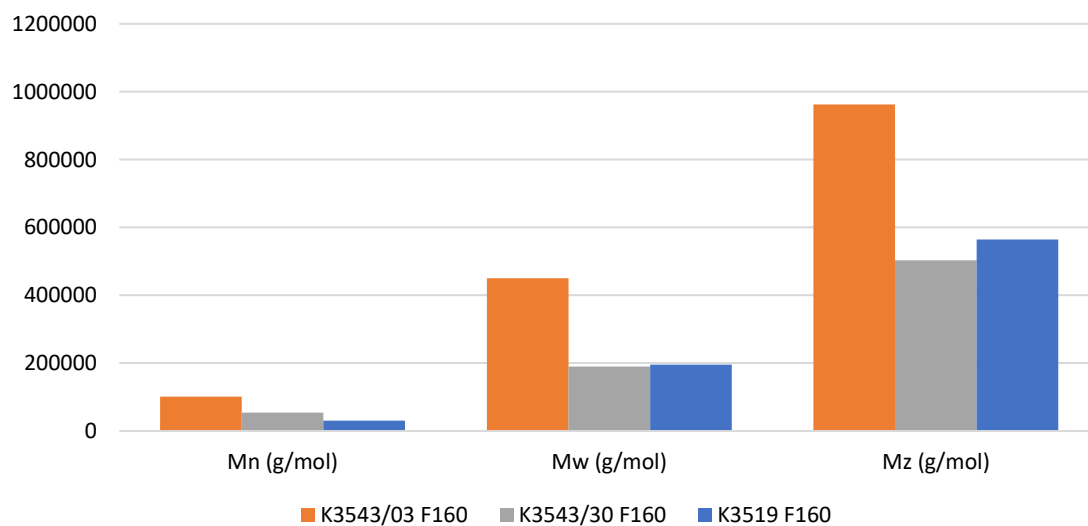
Molekulové hmotnosti frakcí F30 je zobrazena na obr. 29. Opět je patrné výrazné snížení molekulových hmotností u odbouraných vzorků. U frakce F30 se M_w snížila na polovinu. Také si lze všimnout, že odbouraný vzorek má nižší molekulovou hmotnost než reaktorově připravený ekvivalent. Stejně byly porovnány frakce F90 a F160 viz obr. 30 a 31. Zde lze pozorovat, že frakce F160 mají u vzorků s vyššími indexy toku na rozdíl od F30 a F90 přibližně stejnou M_w . Odbouráním byla M_w ponížena u frakce F90 o 38,5 rel. %, v případě frakce F160 tento rozdíl činil 57,9 rel. %.



Obr. 29: Molekulové hmotnosti frakcí F30 vzorků první série

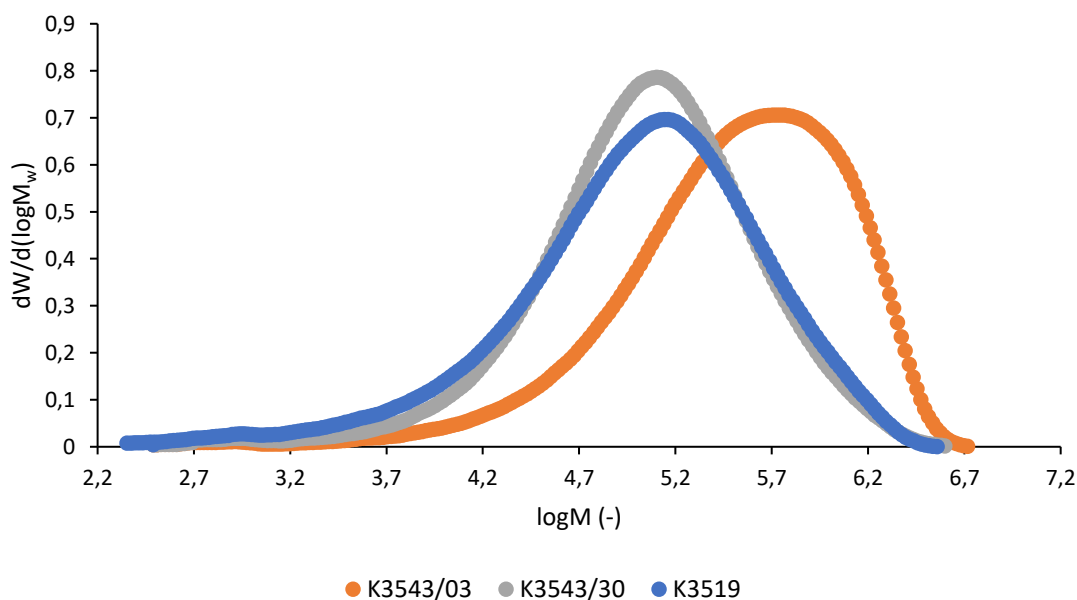


Obr. 30: Molekulové hmotnosti frakcí F90 vzorků první série

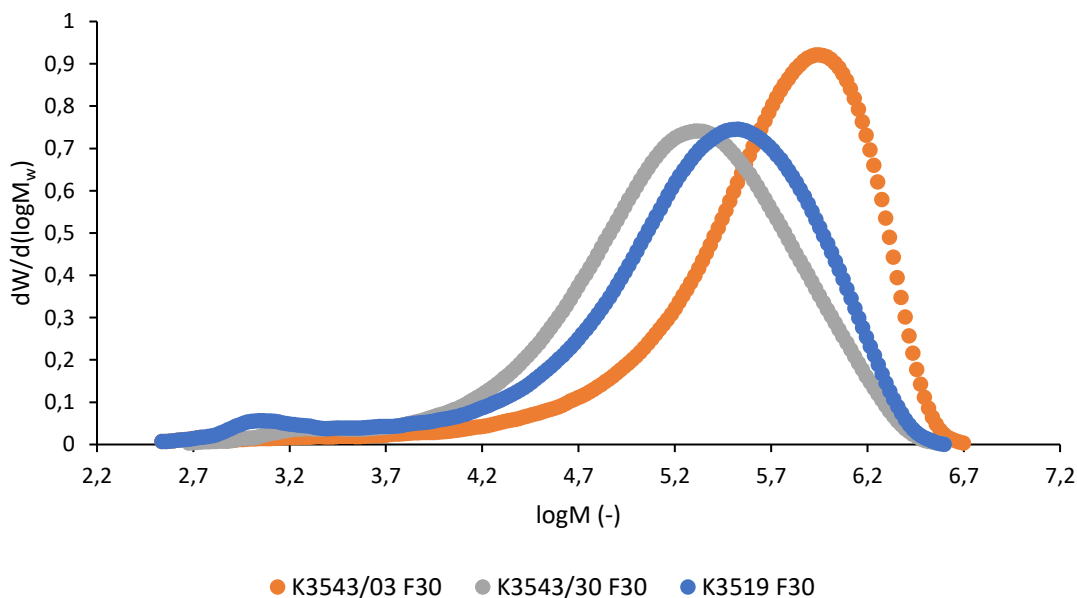


Obr. 31: Molekulové hmotnosti frakcí F160 vzorků první série

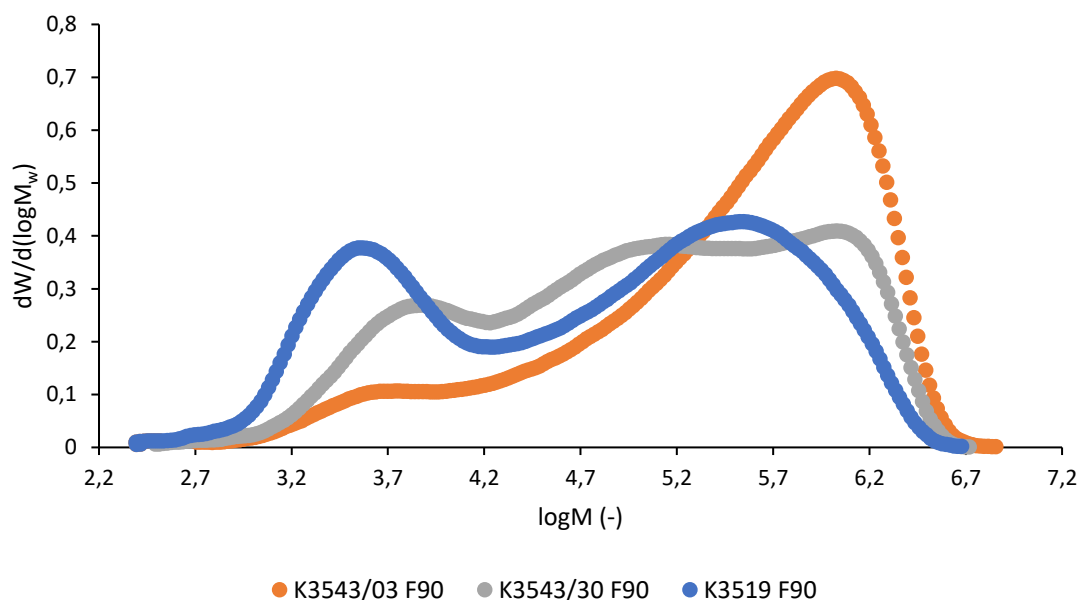
Byly porovnány distribuční křivky molekulových hmotností jednotlivých vzorků a jejich frakcí. Téměř všechny GPC křivky lze hodnotit jako jeden pík z velké části Gaussovského rozložení. Na obr. 32 lze pozorovat rozdíly mezi původním vzorkem K3543/03, odbouraným K3543/30 a reaktorovým K3519. Projevil se výrazný posun k nižším molekulovým hmotnostem u odbouraného vzorku. Zároveň došlo k zúžení MWD. Při porovnání reaktorově připraveného vzorku s odbouraným lze pozorovat užší MWD u odbouraného vzorku. Dále jsou porovnány jednotlivé frakce viz obr. 33–35. U frakce F30 došlo kromě posunutí k nižším M_w také k rozšíření MWD. Zúžení MWD odbouraného materiálu bylo patrné u frakce F160.



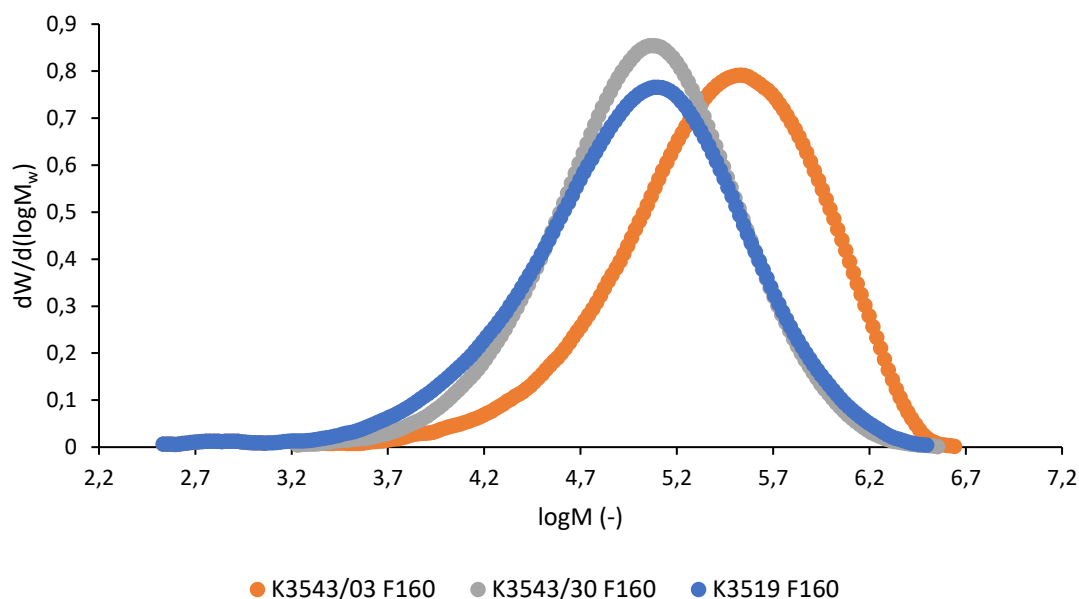
Obr. 32: Distribuční křivky molekulových hmotností vzorků první série



Obr. 33: Distribuční křivky frakcí F30 vzorků první série



Obr. 34: Distribuční křivky frakcí F90 vzorků první série

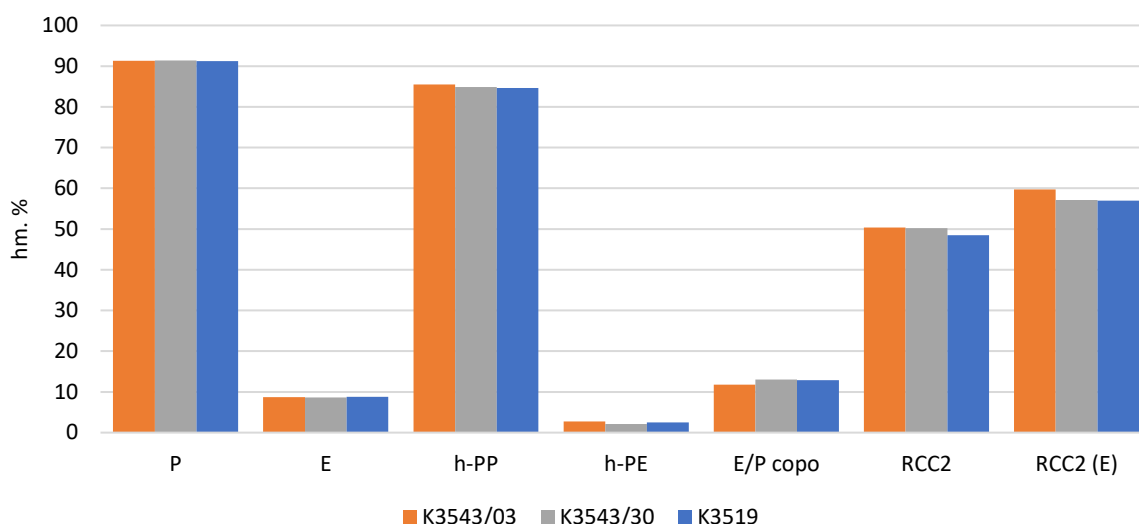


Obr. 35: Distribuční křivky frakcí F160 vzorků první série

3.7 NMR

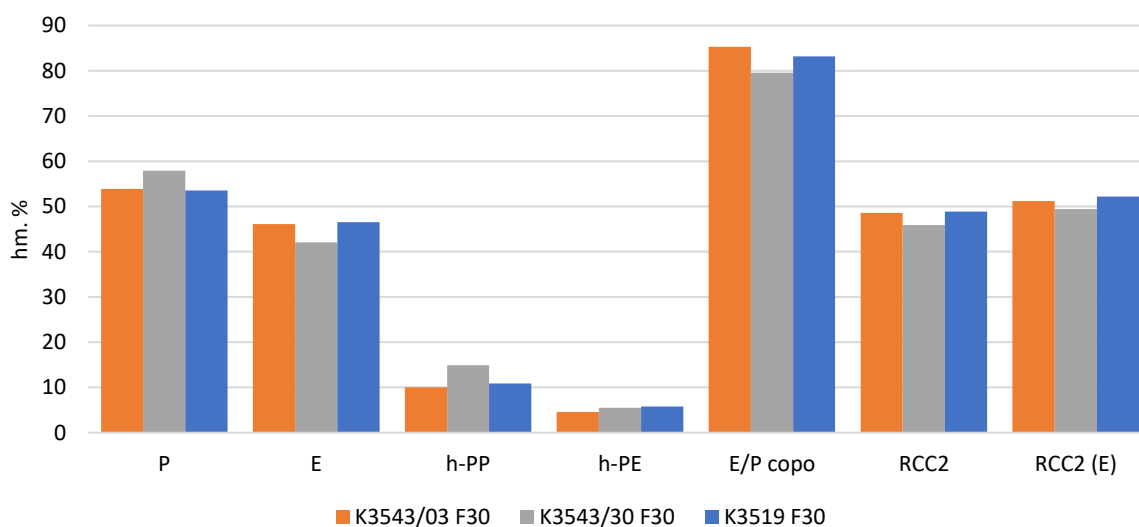
Výsledky NMR měření poskytly podrobné informace o složení materiálu. Souhrnné tabulky jsou uvedeny v příloze. Byl stanoven celkový obsah PP a PE, hmotnostní zastoupení homopolymeru PP, homopolymeru PE a E/P kopolymeru. Tyto informace jsou u jednotlivých originálních vzorků a jejich frakcí porovnány na obr. 36–38. Rozdělení na homopolymery a kopolymer chybí u frakce F160, jelikož ta obsahovala u všech vzorků více než 99,7 % PP. U originálních vzorků bylo potvrzeno, že celkový obsah propylenu a etylenu je přibližně stejný viz. obr. 36, tedy 8,6 % etylenu. Také hmotnostní zastoupení homopolymerů se v originálních vzorcích příliš nelišily. Všechny originální vzorky byly tvořeny přibližně z 84 % h-PP. Obsah h-PE byl stanoven na 2,4 %. Byl zaznamenán mírný nárůst celkového EPR kopolymeru

u odbouraných vzorků z 11,8 % na 13,0 %. Hodnota RCC2 představuje obsah etylenu v EPR. Pokud je do obsahu etylenu započítán také h-PE, značí se tato hodnota RCC2 (E). Obě tyto hodnoty se odbouráním mírně snižují.

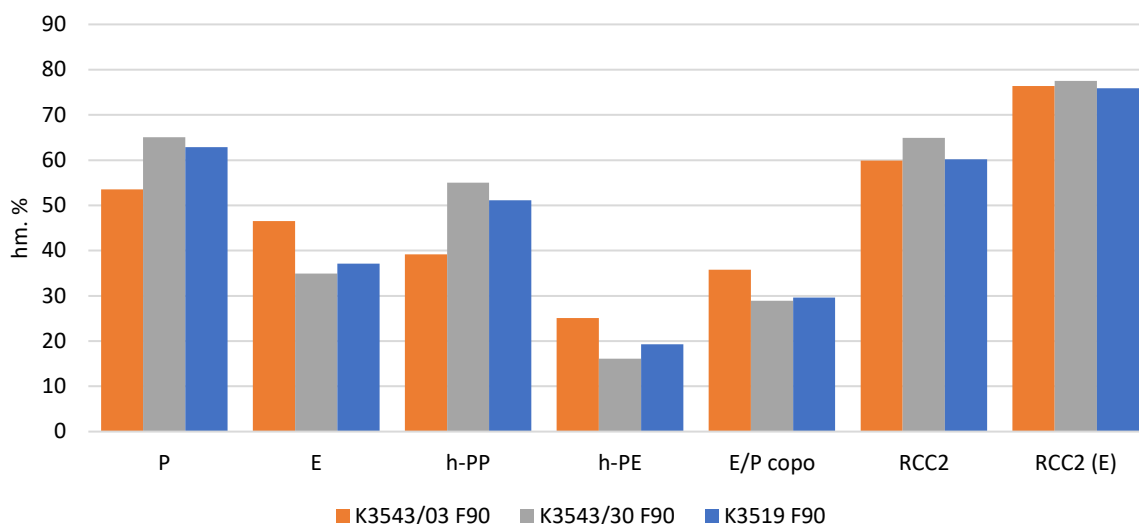


Obr. 36: NMR výsledky originálních vzorků první série

Na dalších grafech na obr. 37–38 lze pozorovat naměřené hmotnostní zastoupení složek u frakcí F30 a F90. Zde je možno detailněji vyhodnotit změny ve struktuře, ke kterým po odbourání došlo. Po odbourání došlo ve frakci F30 k poklesu EPR o 6,7 rel. % a nárůstu h-PP. Tento pokles EPR kopolymeru byl také zaznamenán dříve u výsledků TREF. Reaktorově připravené vzorky s vyšším indexem toku obsahovaly ve frakci F30 méně h-PP než odbourané vzorky. Odbouráním také došlo u frakce F30 k poklesu obsahu etylenu v EPR, naopak u frakce F90 byl tento obsah zvýšen. Ve frakci F90 došlo také k nárůstu h-PP a k poklesu EPR. Zároveň lze u frakce F90 pozorovat významný pokles celkového obsahu etylenu o 25 rel. %.

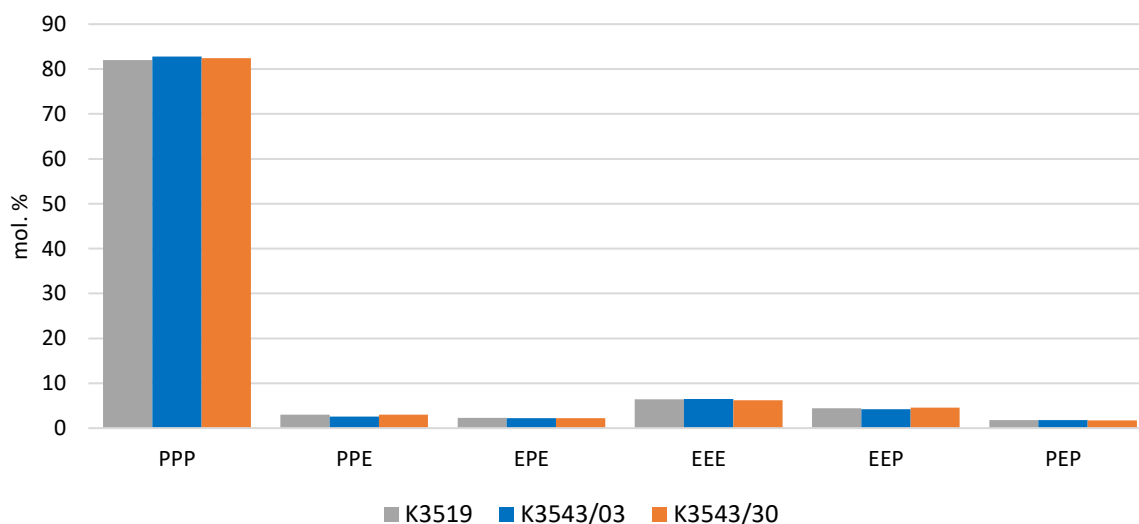


Obr. 37: NMR výsledky frakcí F30 vzorků první série

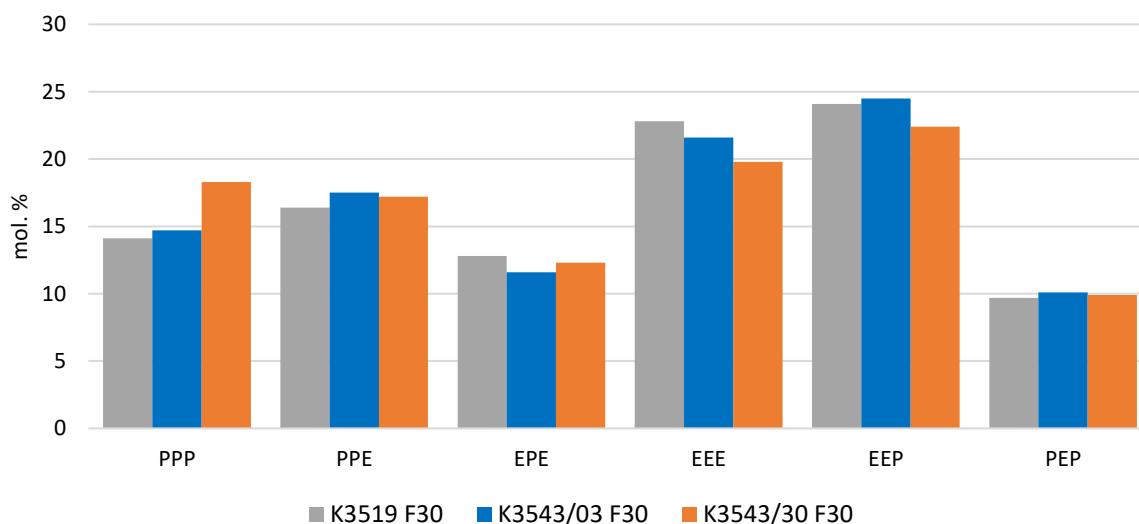


Obr. 38: NMR výsledky frakcí F90 vzorků první série

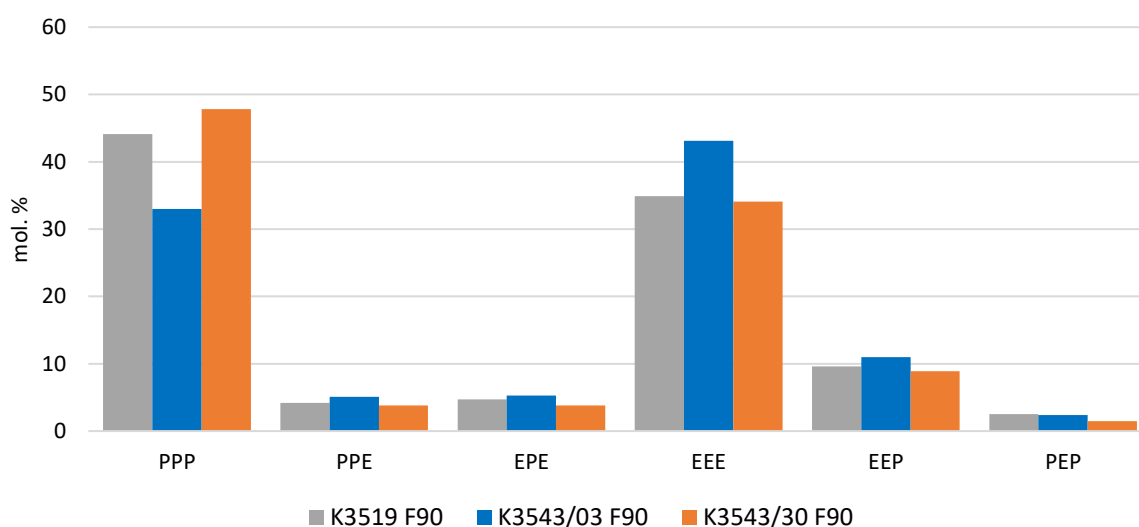
Na obr. 39–41 jsou zobrazeny molární podíly triád v originálních vzorcích a jejich frakcích. Podrobná tabulka je uvedena v příloze. Frakce F160 obsahuje více než 99,5 % propylenu, pouze malé množství homopolymeru PE a žádný E/P kopolymer, a proto u těchto frakcí nejsou zaznamenány triády. U jednotlivých frakcí lze pozorovat několik trendů. Triádová distribuce originálních vzorků se liší jen zanedbatelně. Ve frakci F30 došlo po odbourání k mírnému zvýšení podílu PPP a EPE triád. Triádová distribuce reaktorově připraveného vzorku s vyšším indexem toku vykazuje oproti odbouranému vzorku ve frakci F30 nižší podíl PPP. Dále po odbourání výrazně vzrostl podíl PPP triád ve frakci F90, naopak pokles byl zaznamenán u frakcí PPE, EPE, EEP a PEP.



Obr. 39: Molární zastoupení triád vzorků první série

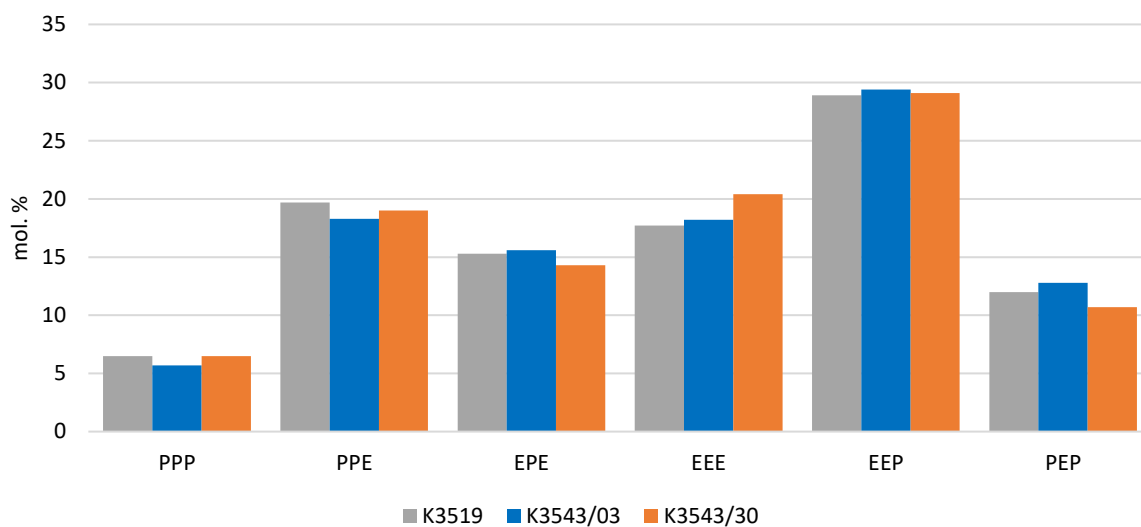


Obr. 40: Molární zastoupení triád frakce F30 vzorků první série

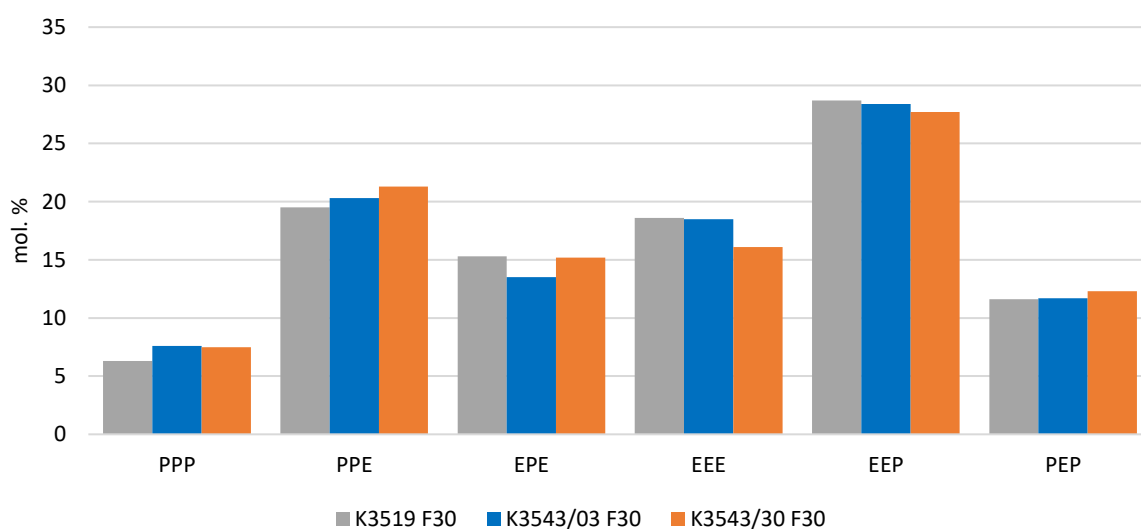


Obr. 41: Molární zastoupení triád frakce F90 vzorků první série

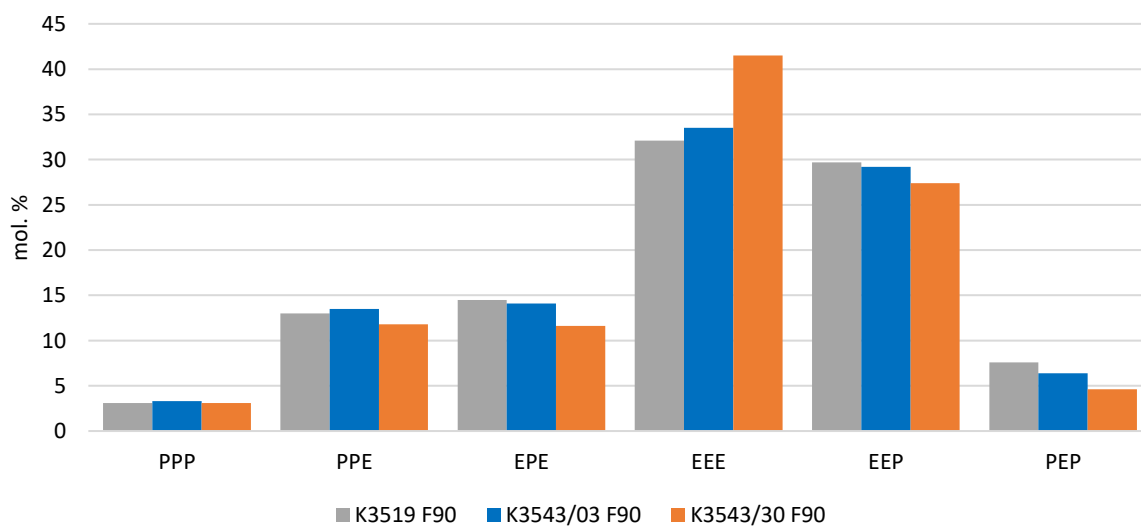
Dále NMR umožňuje zaměřit se na triádovou distribuci v EPR viz obr. 42–44. Rozdíly mezi jednotlivými vzorky nejsou příliš výrazné. Přesto si lze povšimnout u frakce F30 mírného nárůstu PPE a EPE triád a poklesu EEE a EEP triád. U frakce F90 pak došlo k poklesu PPE a PEP triád a k nárůstu EEE triád.



Obr. 42: Molární zastoupení triád v EPR vzorků první série



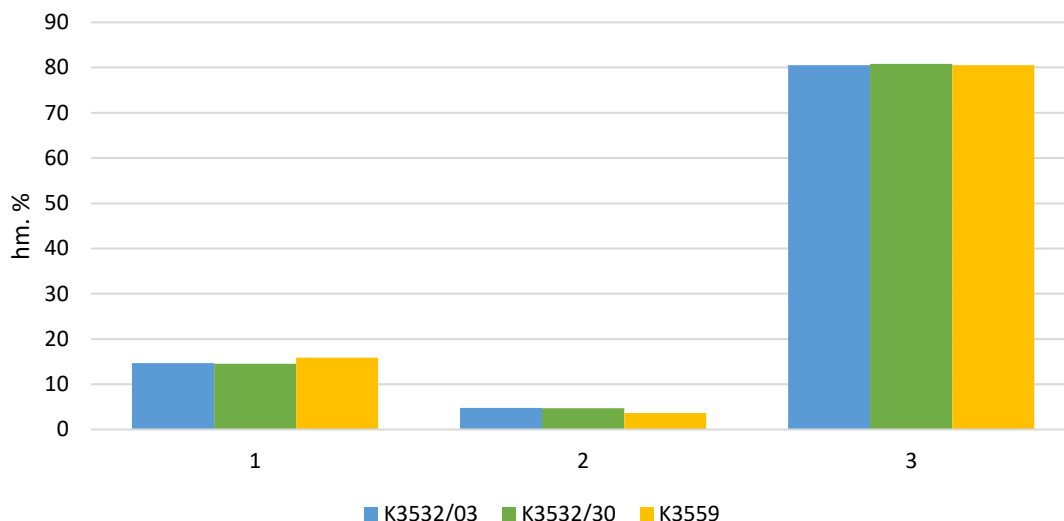
Obr. 43: Molární zastoupení triád v EPR frakci F30 vzorků první série



Obr. 44: Molární zastoupení triád v EPR frakci F90 vzorků první série

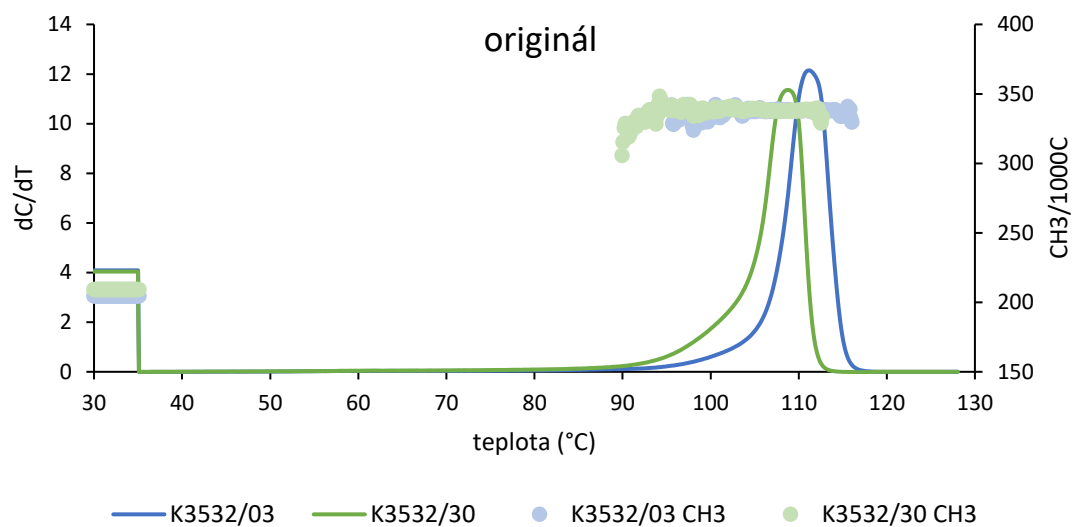
3.8 Hodnocení druhé série vzorků

U druhé série vzorků byly pozorovány obdobné trendy a jsou shrnuty níže. Frakcionací bylo získáno 14,7–15,9 hm. % frakce F30, dále 3,6–4,8 hm. % frakce F90 a přibližně 80 hm. % frakce F160 viz také obr. 45. Na rozdíl od první série nedošlo k významnému poklesu obsahu EPR kopolymeru. Z hlediska hmotnostního zastoupení nenastala změna podílu druhé frakce, tedy PP-b-PE kopolymeru. Vzorky s vyšším indexem toku se lišily podílem frakce F30 i F90. Odbouraný vzorek obsahoval méně EPR kopolymeru a více PP-b-PE kopolymeru.

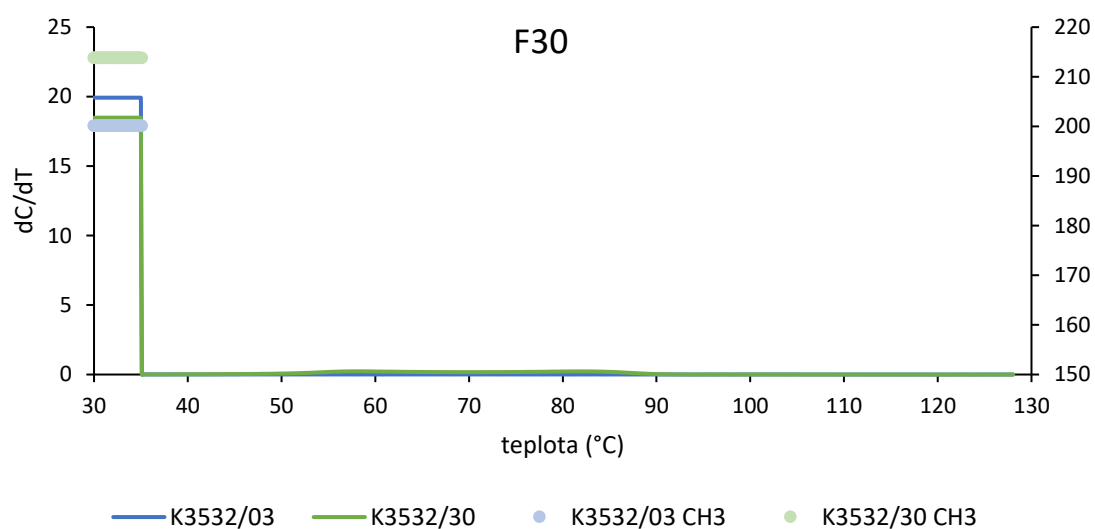


Obr. 45: Hmotnostní zastoupení jednotlivých frakcí vzorků druhé série, tj. K3532/03, K3532/30 a K3559

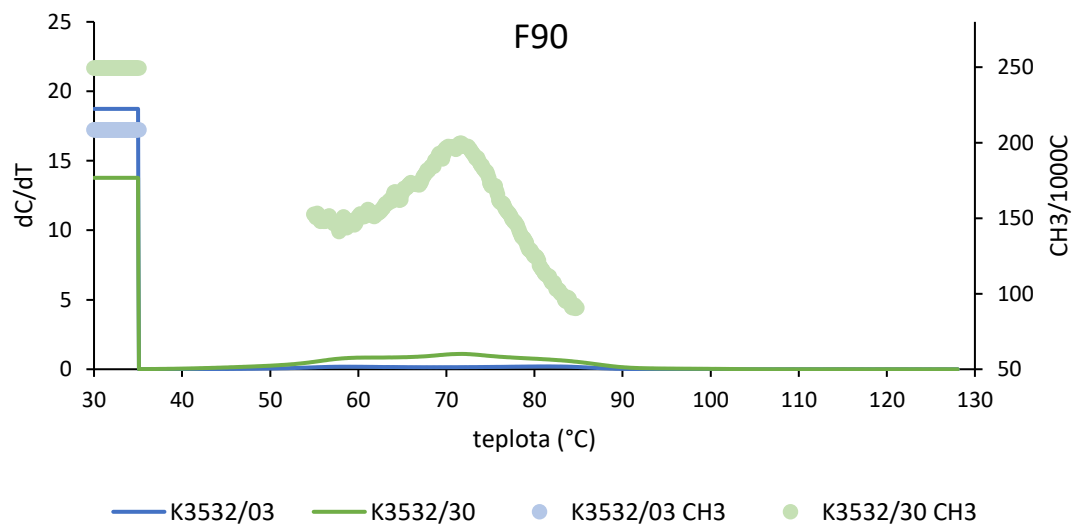
Výsledky CEF jsou shrnuty na obr. 46–49. Jak už bylo zmíněno výše, koncentrační pík nacházející se nad teplotou 90 °C odpovídá iPP. Obdobně jako u první série vzorků, byla koncentrace této frakce snížena a zároveň byl pík posunut k nižším teplotám viz obr. 46–49. U frakce F90 se pravděpodobně projeví rozdíly ve složení EPR kopolymeru mezi studovanými sériemi. První série obsahovala v originálních vzorcích v EPR kopolymeru přibližně 50 hm.% etylenu, zatímco druhá série pouze 35 hm. %. Krystalizující složky, které eluují v rozmezí teplot přibližně od 50 do 90 °C byly v případě první série zaznamenány u neodbouraného i odbouraného vzorku. U druhé série se tyto látky nacházely pouze u odbouraného vzorku.



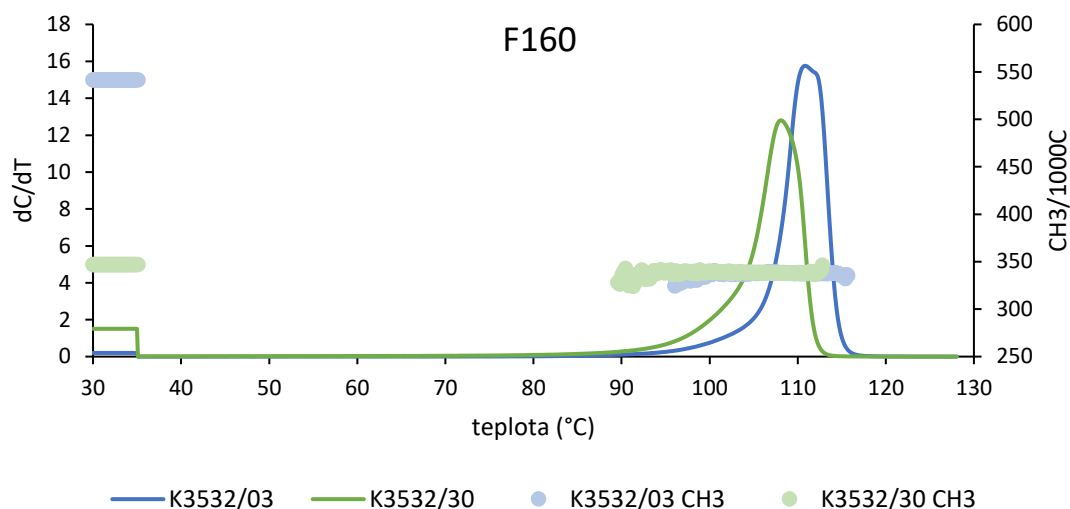
Obr. 46: CEF profil vzorků K3532/03 a K3532/30



Obr. 47: CEF profil frakcí F30 vzorků K3532/03 a K3532/30



Obr. 48: CEF profil frakcí F90 vzorků K3532/03 a K3532/30



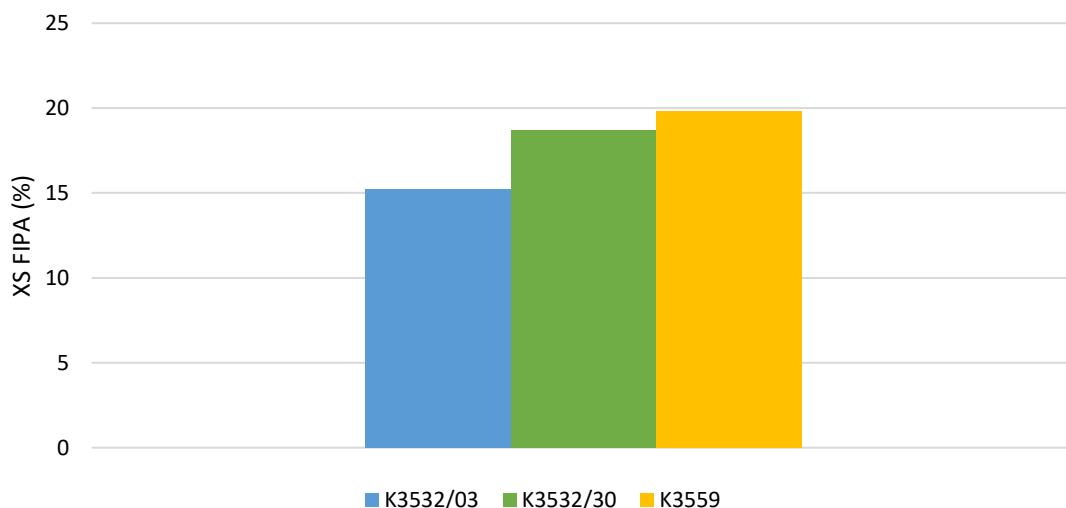
Obr. 49: CEF profil frakcí F160 vzorků K3532/03 a K3532/30

Index polydisperzity se po odbourání, stejně jako u první série snížil, viz tab. 3. Neodbouraný vzorek s vyšším IT měl vyšší index polydisperzity než vzorek po odbourání.

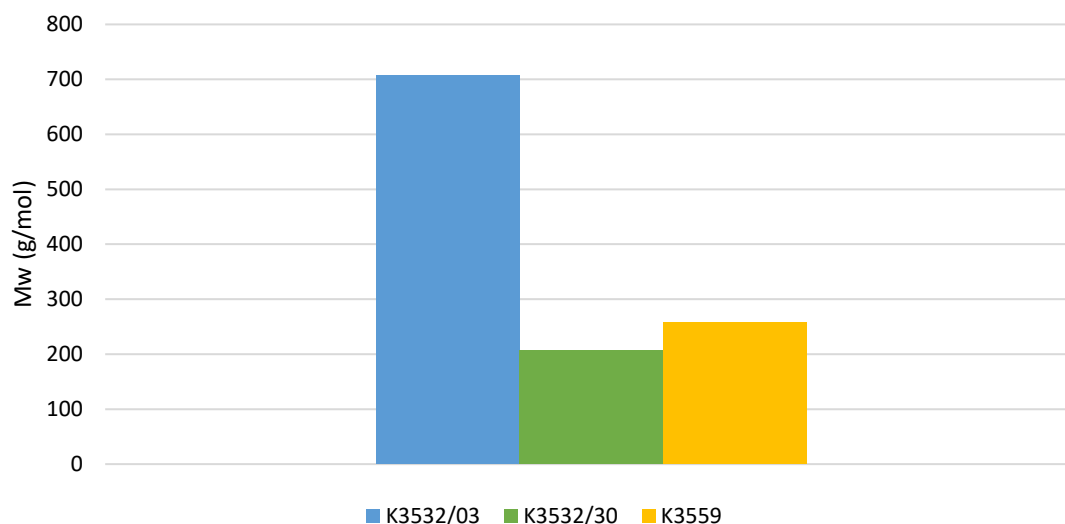
Tab. 3: Indexy toku taveniny při dvou různých zatížení a index polydisperzity - druhá série

Vzorek	IT _{230 °C, 21 N}	IT _{230 °C, 49 N}	Index polydisperzity
	[g/10 min]	[g/10 min]	$\frac{IT_{230\text{ °C}, 21\text{ N}}}{IT_{230\text{ °C}, 49\text{ N}}}$
K3532/03	0,39	1,55	3,99
K3532/30	28,3	102	3,59
K3559	30,6	119	3,88

Naměřené hodnoty amorfního podílu metodou XS FIPA jsou shrnuty na obr. 50. Je možno pozorovat větší rozdíly mezi hodnotami než u první série. Po odbourání došlo pravděpodobně k nárůstu amorfního podílu. Tento fakt lze podpořit degradací iPP pozorované pomocí CEF.

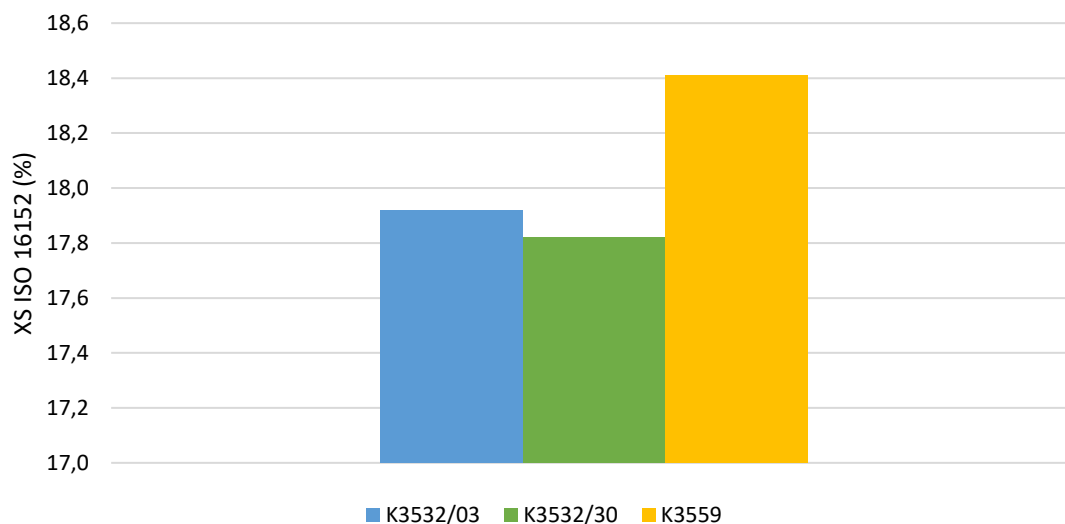


Obr. 50: Hodnoty XS druhé série stanovené metodou XS FIPA



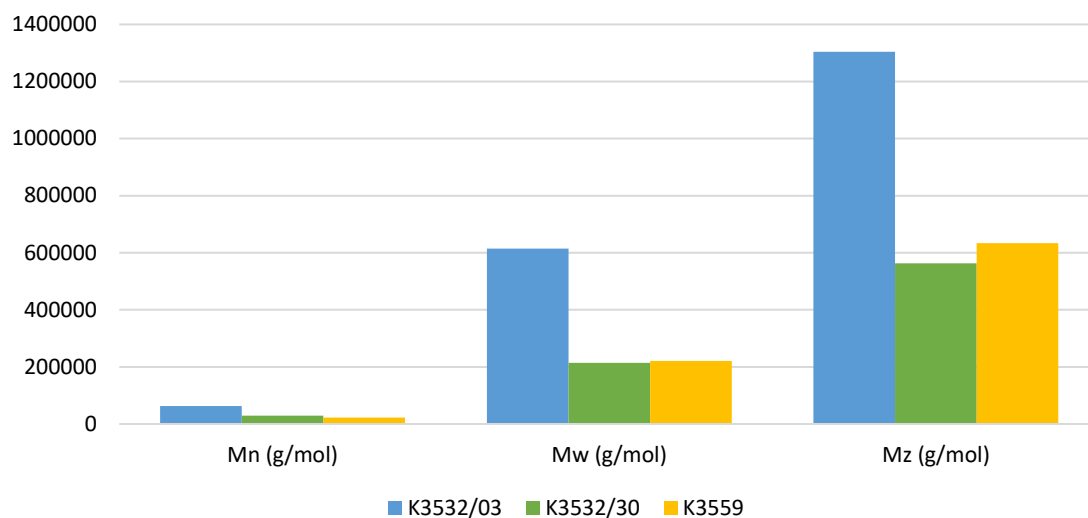
Obr. 51: Molekulové hmotnosti XS druhé série naměřené při XS FIPA

Výsledky stanovení rozpustného podílu v xylenu metodou XS ISO 16152 jsou shrnuty na obr. 52. Významně se liší pouze vzorek K3559, který vykazoval nejvyšší XS hodnotu také u metody FIPA diskutované výše.

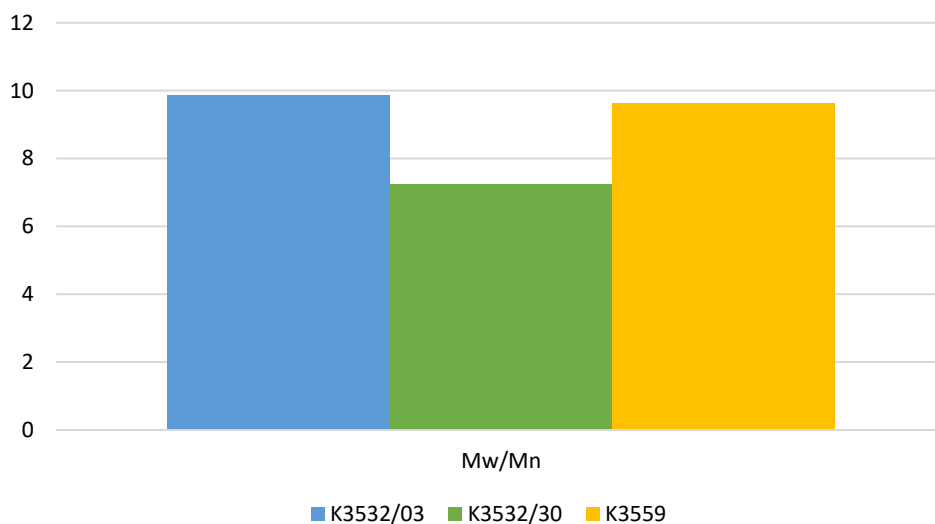


Obr. 52: Stanovené hodnoty XS druhé série metodou ISO 16152

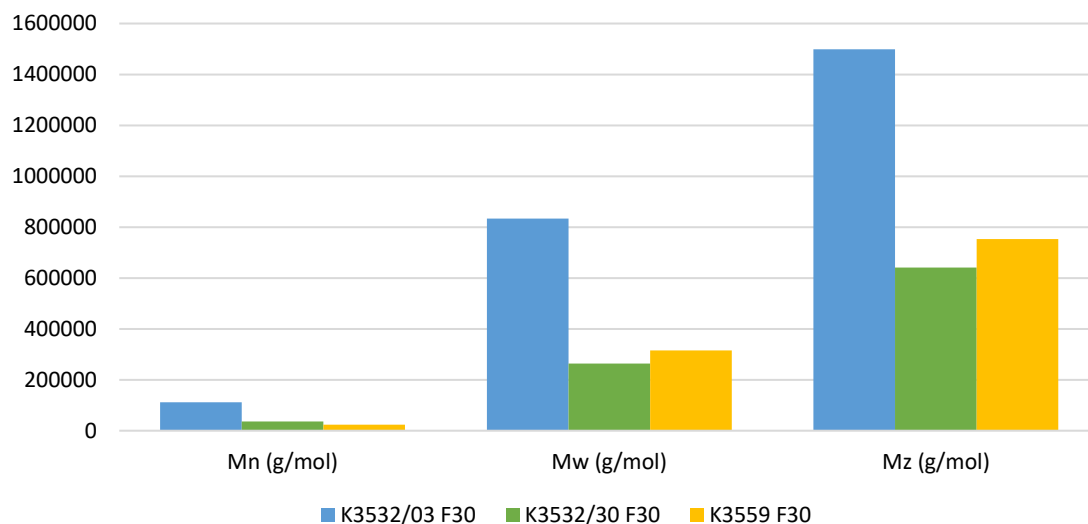
Výsledky GPC měření jsou shrnuty na obr. 53–57. Bylo potvrzeno výrazné snížení molekulové hmotnosti po odbourání. Zároveň odbouráním došlo ke snížení indexu polydisperzity. Molekulové hmotnosti vzorků s vyšším IT byly přibližně stejné. Pokud je tedy PP odbourán na určitý ITT, pravděpodobně bude obsahovat obdobnou distribuci molekulových hmotností jako při přípravě přímo v reaktoru (možno porovnat na obr. 58). Výjimkou je frakce F90, u které byla molekulová hmotnost v případě reaktorového vzorku nižší. Důvodem může být síťování po odbourávání.



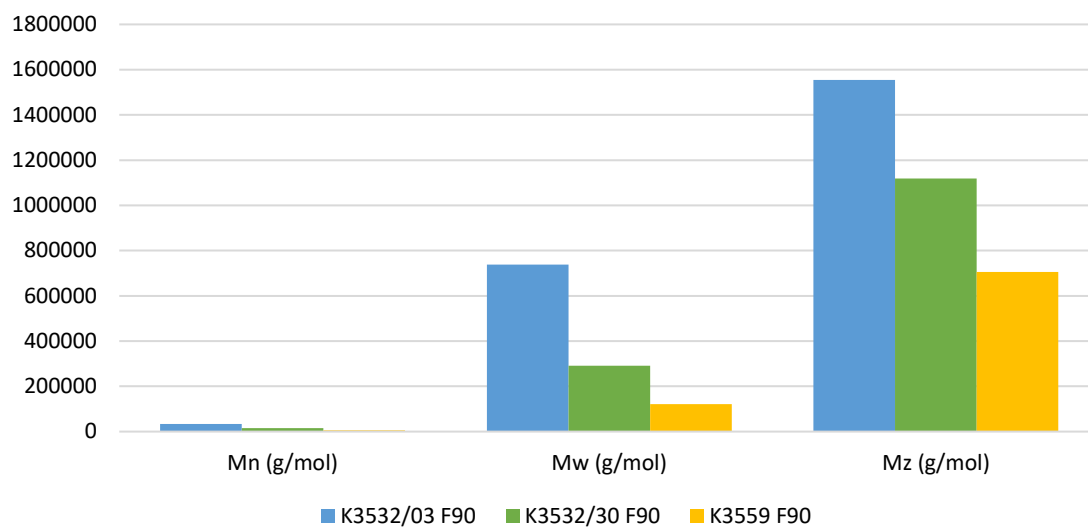
Obr. 53: Naměřené číselné, hmotnostní a Z-průměr hodnoty molekulových hmotností originálních vzorků druhé série



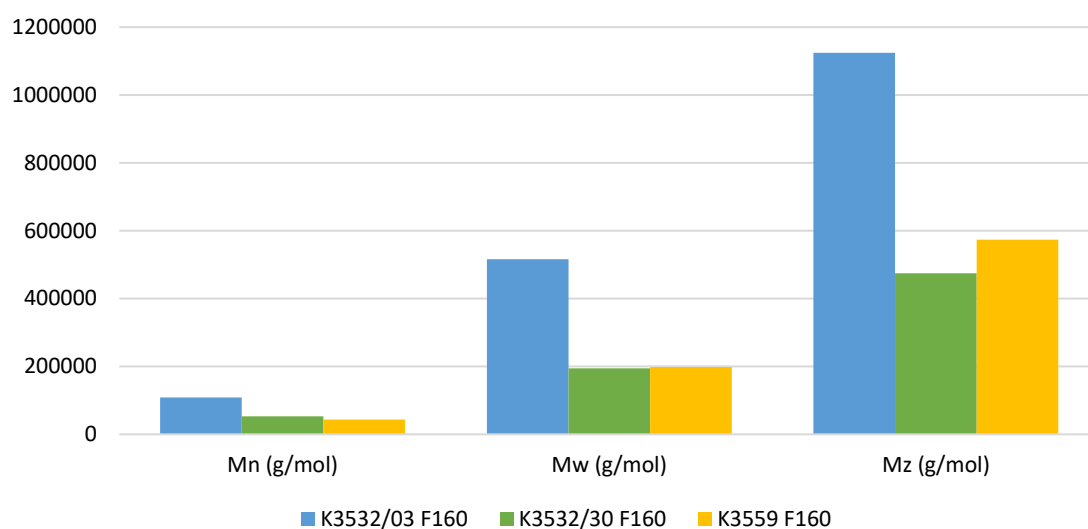
Obr. 54: Index polydispersity originálních vzorků druhé série



Obr. 55: Molekulové hmotnosti frakcí F30 vzorků druhé série

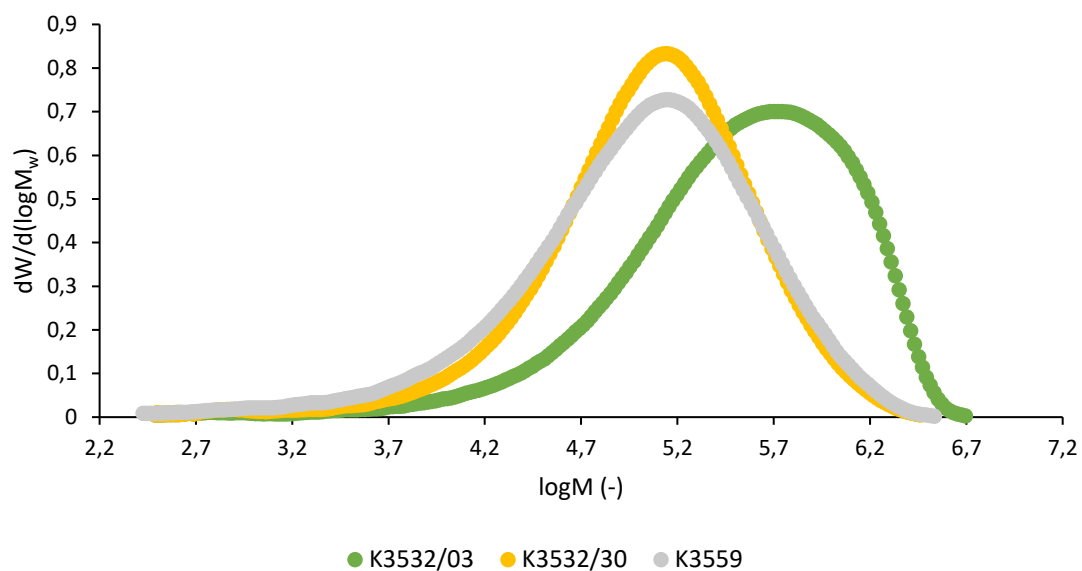


Obr. 56: Molekulové hmotnosti frakcí F90 vzorků druhé série

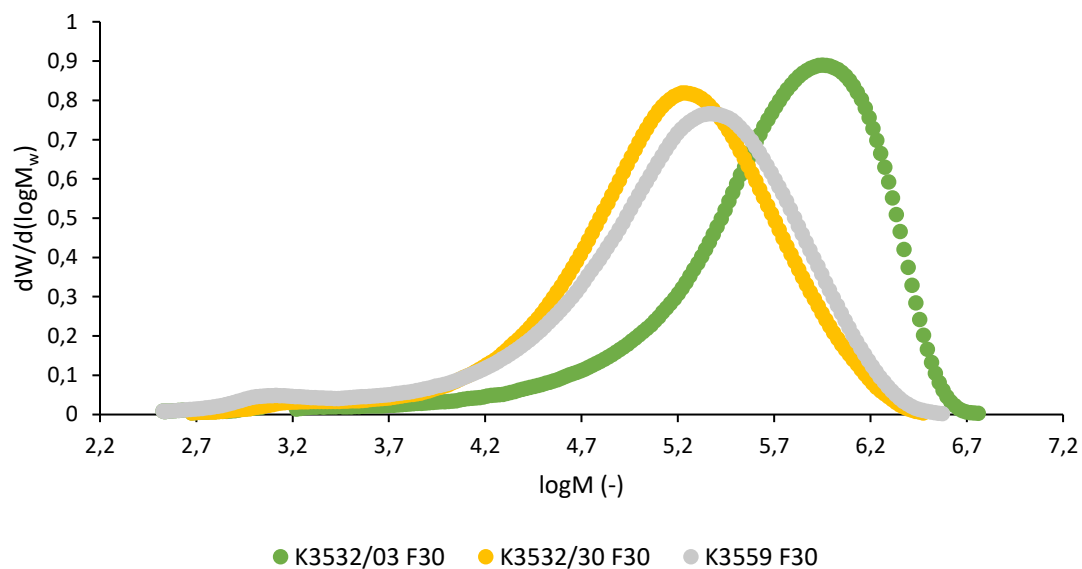


Obr. 57: Molekulové hmotnosti frakcí F160 vzorků druhé série

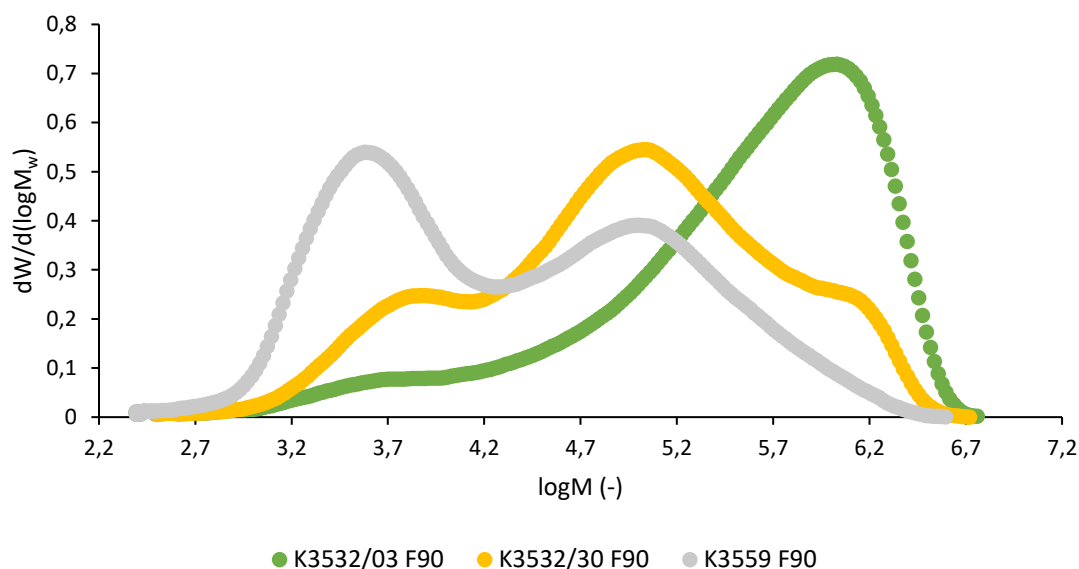
Z výsledků GPC byly také sestaveny distribuční křivky originálních vzorků a jejich frakcí viz. obr. 58–61. Při porovnání distribučních křivek vzorků druhé série lze opět potvrdit posunutí k nižším Mw a také zúžení MWD.



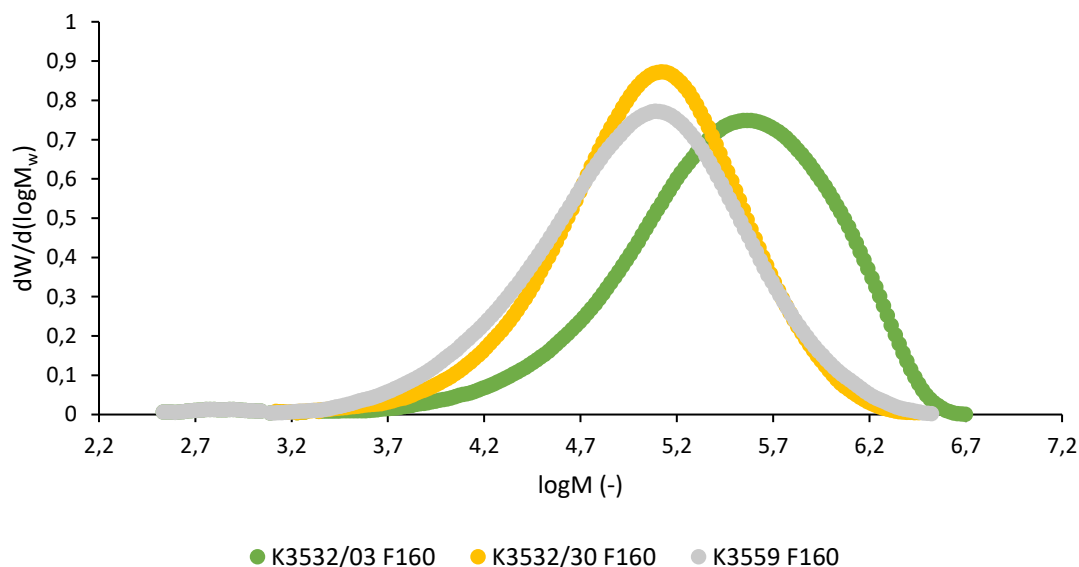
Obr. 58: Distribuční křivky molekulových hmotností vzorků druhé série



Obr. 59: Distribuční křivky frakcí F30 vzorků druhé série

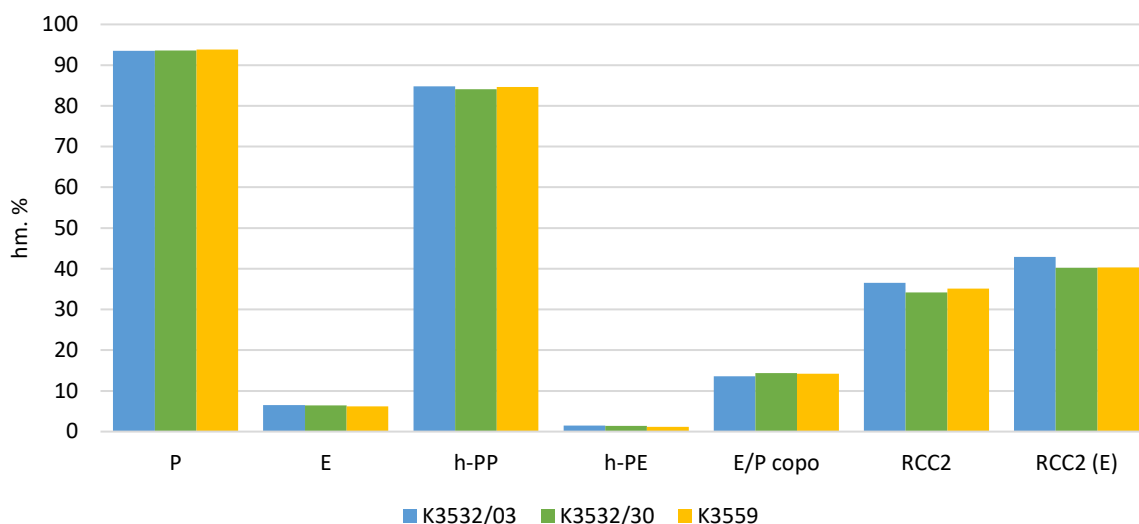


Obr. 60: Distribuční křivky frakcí F90 vzorků druhé série

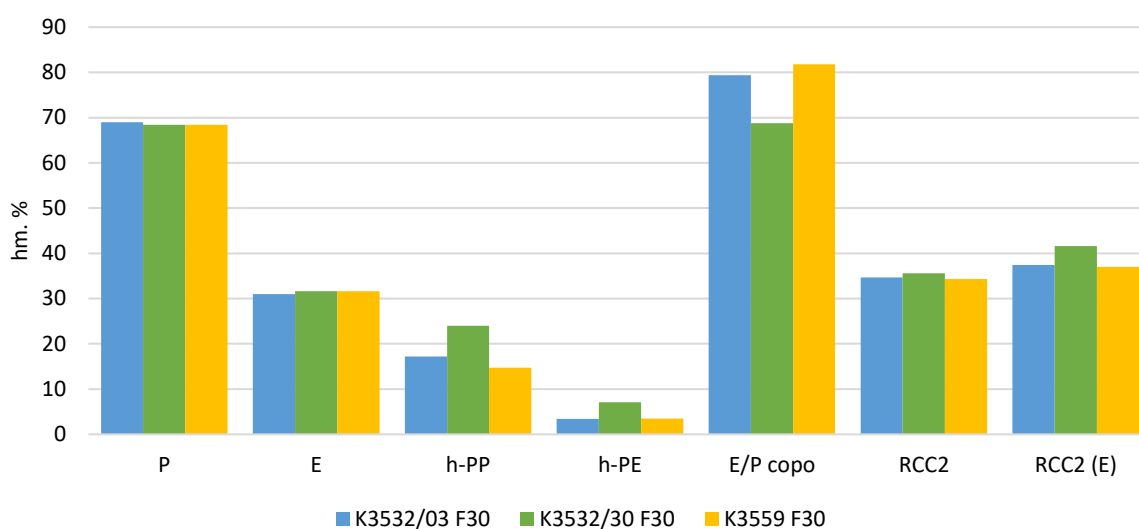


Obr. 61: Distribuční křivky frakcí F160 vzorků druhé série

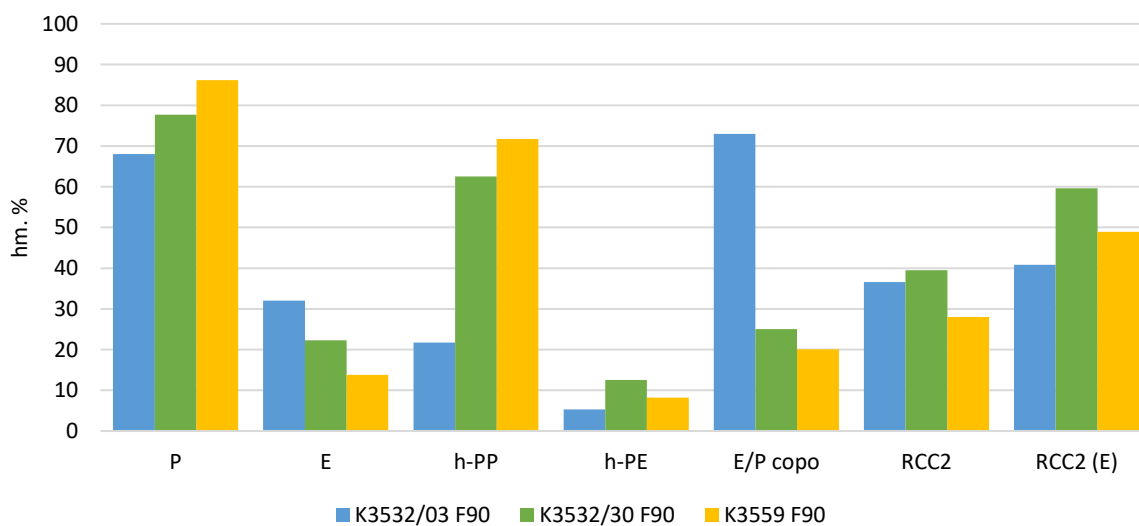
Výsledky NMR měření jsou zobrazeny na obr. 62–67. Podrobné tabulky s výsledky jsou uvedeny v příloze. V originálních vzorcích opět nelze považovat mírné rozdíly v hodnotách za významné a lze konstatovat, že se odbouráním podíly těchto složek nezměnily. Toto rozložení nebylo změněno ani v případě frakce F30. Ve frakci F90 byl zaznamenán nárůst propylenu. Změny v rozložení homopolymerů lze pozorovat u frakcí F30 i F160, kdy došlo v obou případech k nárůstu h-PP i h-PE. Naopak si lze povšimnout poklesu EPR kopolymeru, který je výrazně vyšší u frakce F90.



Obr. 62: NMR výsledky originálních vzorků druhé série

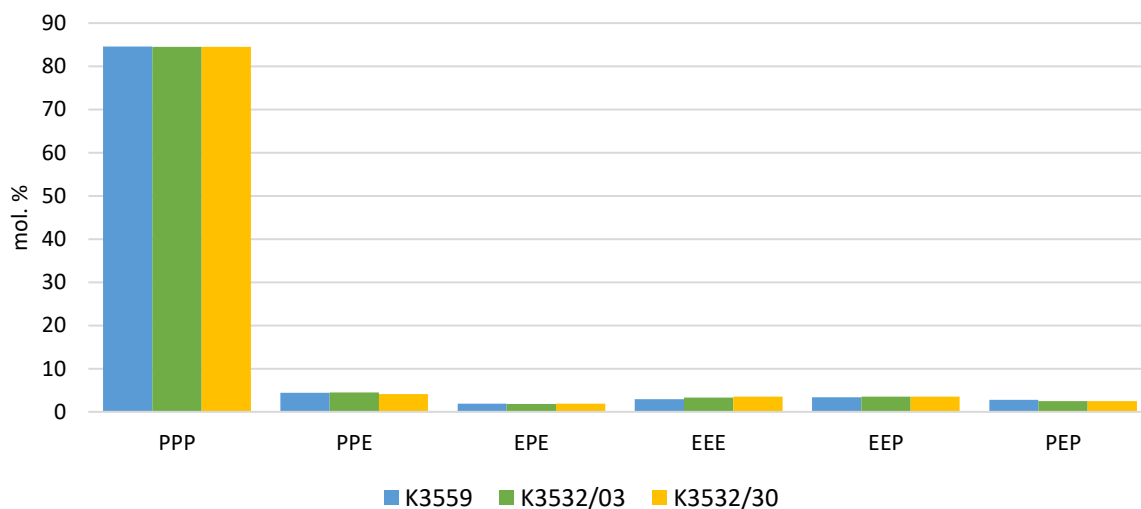


Obr. 63: NMR výsledky frakcí F30 vzorků druhé série

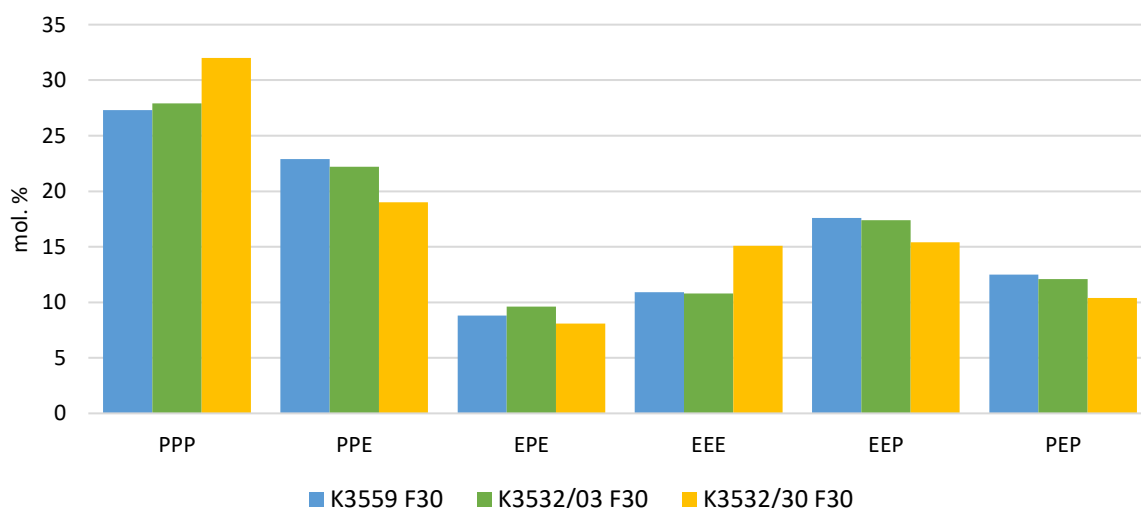


Obr. 64: NMR výsledky frakce F90 vzorků druhé série

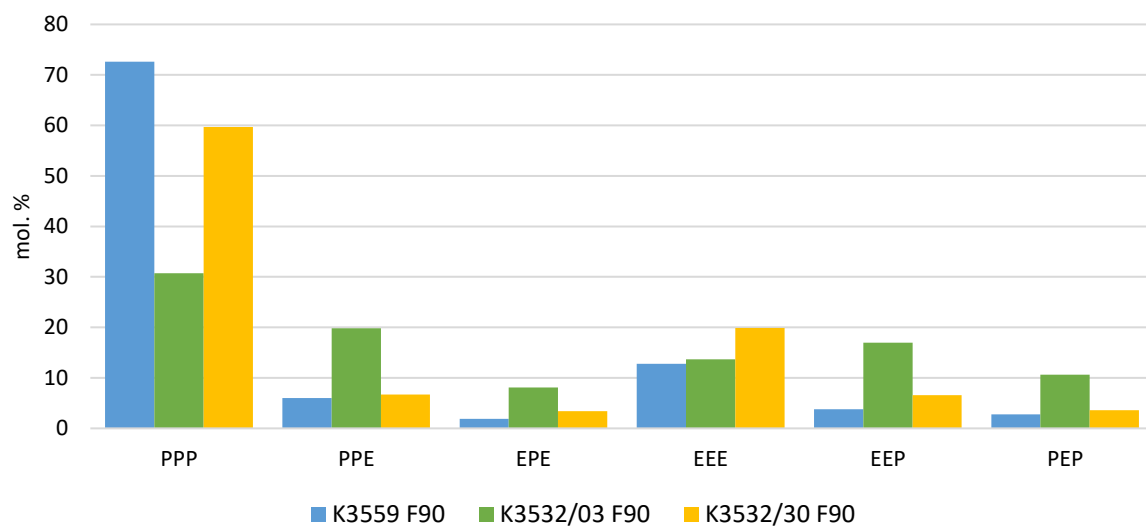
Z měření NMR byly také vyhodnoceny molární zastoupení triád viz obr. 65–67. Originální vzorky měly toto rozložení sekvencí monomerních jednotek téměř identické. Rozdíly byly patrné pouze u frakcí. Ve frakci F30 došlo k mírnému nárůstu PPP a EPE triád. Zbylé triády se odbouráním mírně snížily. Výraznější jsou rozdíly mezi vzorkem s vyšším IT, ale neodbouraným. Zde lze pozorovat nižší podíl PPP a EEE triád u odbouraných vzorků. Ve frakci F90 došlo k největší změně u zastoupení PPP triád kdy po odbourání došlo k jejich výraznému poklesu. Naopak byl zaznamenán nárůst PPE, EPE, EEP a PEP triád.



Obr. 65: Molární zastoupení triád vzorků druhé série



Obr. 66: Molární zastoupení triád frakce F30 vzorků druhé série



Obr. 67: Molární zastoupení triád frakce F90 vzorků druhé série

4 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala změnou struktury E/P kopolymerů při řízeném odbourání pomocí peroxidů. Bylo porovnáno celkem šest vzorků E/P kopolymerů připravených v plynné fázi na Zieglerových-Nattových katalyzátorech, z nichž dva byly odbourány na vyšší index toku. Byly tedy zkoumány dvě série, kterou vždy tvořily 3 vzorky podobného celkového složení. Indexy toku taveniny reaktorově připravených vzorků první série činily 31,1 a 0,37, přičemž v této sérii odbouraný materiál dosáhl hodnoty ITT 29,3. Druhá série byla sestavena z materiálů o indexech toku 30,6 a 0,39 s odbouraným vzorkem o ITT 28,3. Díky frakcionaci a následnému podrobení vybraným analytickým metodám byly hodnoceny nejen změny ve struktuře polymeru po odbourání, ale bylo možné vyhodnotit také rozdíly ve struktuře reaktorově připraveného a odbouraného E/P kopolymeru s vyšším indexem toku.

Změny ve struktuře v originálních vzorcích byly následující. Pomocí stanovení rozpustného podílu v xylenu nebyly zjištěny výrazné změny. Tato hodnota byla stanovena dle normy XS ISO 16152 a také pomocí XS FIPA. Pomocí metody FIPA byla vyhodnocena také molekulová hmotnost rozpustného podílu. Odbouráním dochází ke snížení M_w i v amorfní fázi. U originálních vzorků a jejich frakcí byla M_w měřena také pomocí GPC. Rozdíl M_w po odbourání byl u první série stanoven na 62 rel. % a v případě druhé série na 65 rel. %. Celková distribuce molekulových hmotností byla významně posunuta k nižším hodnotám a zároveň došlo k zúžení této křivky. Celkový úbytek PP v ICP nebyl zaznamenán. Přibližně shodné byly také distribuce triád stanovených pomocí NMR. Pouze při detailnější analýze EPR byly zaznamenány nárůsty EEE triád v těchto částech materiálu.

Strukturu E/P kopolymeru tvoří tři hlavní složky, které lze izolovat pomocí frakcionace na základě rozdílné schopnosti krystalizovat. V této práci byly zvoleny teploty frakcionace 30, 90 a 160 °C. Bylo potvrzeno, že první frakce F30 je tvořena převážně amorfním EPR kopolymerem. NMR analýza ukázala, že po odbourání došlo ke snížení podílu EPR o 6,7 hm. % v případě první série a o 13,4 hm. % u druhé série vzorků. Pomocí GPC byl potvrzen výrazný pokles molekulové hmotnosti ve frakci F30 po odbourání. Hmotnostně střední molekulová hmotnost byla snížena o 59 a 68 rel. %. Z hlediska distribuce molekulových hmotností tak došlo u frakce F30 k významnému posunu k nižším molekulovým hmotnostem a rozšíření píku Gaussovského rozdělení. Nakonec byly porovnány distribuce triád, přičemž zde nebyly po odbourání zaznamenány výrazné změny ani v celkové analýze ICP ani při zaměření se na EPR. Pouze došlo k mírnému zvýšení podílu PPP a EPE triád v ICP a ve srovnání s reaktorovým vzorkem obsahovala tato frakce u odbouraného vzorku nižší podíl PPP triád.

Druhá frakce F90 obsahovala semikrystalický PE-b-PP kopolymer. Stejně jako u F30 došlo k poklesu obsahu EPR a to o 19 a 66 rel. %. Naopak byl pozorován nárůst obsahu homopolymeru PP. Z hlediska triádového zastoupení pak došlo ke zvýšení PPP triád a poklesu všech ostatních. Při porovnání triád vzorků o vyšším ITT nebyla nalezena shoda mezi sériemi pravděpodobně kvůli rozdílnému síťování během krystalizace. Distribuční křivky molekulových hmotností byly u neodbouraných vzorků tvořeny výrazným píkem, po odbourání došlo k poklesu k nižším molekulovým hmotnostem a zároveň výraznému rozšíření distribuce. Stanovený pokles M_w činil 38 a 61 rel. %. Pomocí analytické TREF bylo také sledována změna

větvení pomocí obsahu CH_3 skupin na 1000 C. Zde bylo pozorováno zvýšení této hodnoty po odbourání za teplot eluce vzorku kolem 30 °C a také v rozmezí 50–90 °C.

Poslední frakce F160, která byla tvořena u všech vzorků více než z 99,7 % homopolymerem PP je dle předpokladu krystalickou matricí. Degradace i v této frakci byla dokázána analytickou TREF, kdy došlo k posunu k nižším elučním teplotám. Také zde byl pozorován posun distribuce molekulových hmotností k nižším hodnotám a zároveň zúžení píků Gaussovského rozdělení. Pokles M_w byl u frakce F160 stanoven na 58 a 62 %. Vzorky o vyšším ITT vykazovaly přibližně stejnou M_w , nicméně z hlediska distribuční křivky byl u odbouraného vzorku pozorován užší pík.

Obecně se nedá určit, že k degradaci ICP při radikálovém odbourávání dochází pouze v amorfní nebo krystalické části. Výrazné snížení molekulových hmotností bylo zaznamenáno u všech sledovaných frakcí. Z hlediska morfologie byl pozorován pokles EPR kopolymeru a nárůst homopolymeru PP. Pomocí analytické TREF byly prokázáno síťování během odbourávání. Právě výsledné zesíťování má vliv na konečnou strukturu odbouraného materiálu.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] <https://www.statista.com/statistics/1260421/polypropylene-fiber-productionworldwide/>
- [2] STINSON, STEPHEN. Discoverers of Polypropylene Share Prize. Chemical & Engineering News Archive [online]. 1987, 65(10) [cit. 2022-01-04]. ISSN 0009- 2347. Dostupné z: doi:10.1021/cen-v065n010.p030
- [3] MORRIS, Peter. Polymer Pioneers: A Popular History of the Science and Technology of Large Molecules (Center for History of Chemistry, No 5). 2nd ed. Pennsylvania: Chemical Heritage Foundation, 2005, 88 s. ISBN 978-0-941901- 03-1. P.76.
- [4] KARGER-KOCSIS, József a Tamás BÁRÁNY, ed. Polypropylene Handbook [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019 [cit. 2022-01-04]. ISBN 978-3-030-12902-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-12903-3
- [5] LEDNICKÝ, František. Mikroskopie a morfologie polymerů. V Liberci: Technická univerzita, 2009. ISBN 978-80-7372-487-0.
- [6] SHUBHRA, Quazi TH, AKMM ALAM a MA QUAIYYUM. Mechanical properties of polypropylene composites. Journal of Thermoplastic Composite Materials [online]. 2013, 26(3), 362-391 [cit. 2022-05-04]. ISSN 0892-7057. Dostupné z: doi:10.1177/0892705711428659
- [7] IEDEMA, Piet D., Klaas REMERIE, Desiree SEEGERs a Kimberley B. MCAULEY. Tacticity Changes during Controlled Degradation of Polypropylene. Macromolecules [online]. 2021, 54(19), 8921-8935 [cit. 2022-02-02]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.1c01383
- [8] CALHOUN, Allison. Polypropylene. Multilayer Flexible Packaging [online]. Elsevier, 2016, 2016, s. 35-45 [cit. 2022-01-04]. ISBN 9780323371001. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-37100-1.00003-X
- [9] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [10] FAN, Yandi, Chunyu ZHANG, Yanhu XUE, Xuequan ZHANG, Xiangling JI a Shuqin BO. Microstructure of two polypropylene homopolymers with improved impact properties. Polymer [online]. 2011, 52(2), 557-563 [cit. 2022-03-02]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2010.12.009
- [11] TZOGANAKIS, C., J. VLACHOPOULOS, A. E. HAMIELEC a D. M. SHINOZAKI. Effect of molecular weight distribution on the rheological and mechanical properties of polypropylene. Polymer Engineering and Science [online]. 1989, 29(6), 390-396 [cit. 2022-03-13]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.760290607
- [12] STOKLASA, Karel. Makromolekulární chemie I. Vyd. 2. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2005, dostupné online z https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/939/mod_resource/content/2/Skripta_MMCH_I.pdf

- [13] ROSATO, Dominick a Donald ROSATO. OVERVIEW. *Plastics Engineered Product Design* [online]. Elsevier, 2003, 2003, s. 1-45 [cit. 2022-01-05]. ISBN 9781856174169. Dostupné z: doi:10.1016/B978-185617416-9/50002-8
- [14] HU, Wenbing. *Polymer Crystallization*. HU, Wenbing. *Polymer Physics* [online]. Vienna: Springer Vienna, 2013, 2013-9-12, s. 187-221 [cit. 2022-01-05]. ISBN 978-3-7091-0669-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-7091-0670-9_10
- [15] CHENG, Stephen Z.D. a Bernard LOTZ. Enthalpic and entropic origins of nucleation barriers during polymer crystallization: the Hoffman–Lauritzen theory and beyond. *Polymer* [online]. 2005, 46(20), 8662-8681 [cit. 2022-01-05]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2005.03.125
- [16] GEDDE, Ulf W. *Polymer physics*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, c1999. ISBN 978-0-412-62640-1.
- [17] AMER, Ismael, Albert VAN REENEN a Touhami MOKRANI. The Influence of Molecular Weight and Tacticity on Thermal, Morphological and Mechanical Properties of Ziegler–Natta Catalyzed Isotactic and Syndiotactic Polypropylene Blends. *Materials Science* [online]. 2016, 22(3), 381-389 [cit. 2022-03-12]. ISSN 2029-7289. Dostupné z: doi:10.5755/j01.ms.22.3.9056
- [18] BUSICO, Vincenzo a Roberta CIPULLO. Microstructure of polypropylene. *Progress in Polymer Science* [online]. 2001, 26(3), 443-533 [cit. 2022-01-04]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/S0079-6700(00)00046-0
- [19] PASTOR-GARCÍA, María Teresa, Inmaculada SUÁREZ, María Teresa EXPÓSITO, Baudilio COTO a Rafael A. GARCÍA-MUÑOZ. Engineered PP impact copolymers in a single reactor as efficient method for determining their structure and properties. *European Polymer Journal* [online]. 2021, 157 [cit. 2022-01-04]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110642
- [20] SHANG-GUAN, YongGang, Feng CHEN a Qiang ZHENG. Microstructure, morphology, crystallization and rheological behavior of impact polypropylene copolymer. *Science China Chemistry* [online]. 2012, 55(5), 698-712 [cit. 2022-01-05]. ISSN 1674-7291. Dostupné z: doi:10.1007/s11426-012-4531-z
- [21] TANEM, B.S., T. KAMFJORD, M. AUGESTAD, T.B. LØVGREN a M. LUNDQUIST. Sample preparation and AFM analysis of heterophase polypropylene systems. *Polymer* [online]. 2003, 44(15), 4283-4291 [cit. 2022-02-23]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(03)00392-6
- [22] FAN, Jiashu a Jiachun FENG. Study on β -Nucleated Controlled-Rheological Polypropylene Random Copolymer: Crystallization Behavior and a Possible Degradation Mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2013, 52(2), 761-770 [cit. 2022-03-19]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie302474b
- [23] CHEN, Feng, Biwei QIU, Yonggang SHANGGUAN, Yihu SONG a Qiang ZHENG. Correlation between impact properties and phase structure in impact polypropylene copolymer. *Materials & Design* [online]. 2015, 69, 56-63 [cit. 2022-01-04]. ISSN 02613069. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2014.12.052

- [24] WU, Souheng. A generalized criterion for rubber toughening: The critical matrix ligament thickness. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 35(2), 549-561 [cit. 2022-01-04]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1988.070350220
- [25] MIRABELLA, Francis M. Impact polypropylene copolymers: fractionation and structural characterization. *Polymer* [online]. 1993, 34(8), 1729-1735 [cit. 2022-03-02]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(93)90333-6
- [26] SOGA, K. Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerizations. *Progress in Polymer Science* [online]. 1997, 22(7), 1503-1546 [cit. 2022-02-21]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/S0079-6700(97)00003-8
- [27] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [28] VESELÝ, Karel, 1992. *Polymery: Struktura, syntéza, vlastnosti, zpracování: Určeno posluchačům vys. škol a všem pracovníkům, kteří se zabývají problematikou polymerů*. Brno: Česká společnost průmyslové chemie – pobočka Uniplast. ISBN 80-020-0951-7
- [29] PASTOR-GARCÍA, María Teresa, Inmaculada SUÁREZ, María Teresa EXPÓSITO, Baudilio COTO a Rafael A. GARCÍA-MUÑOZ. Influence on properties and phase structure of single gas-phase reactor made impact polypropylene copolymers. *European Polymer Journal* [online]. 2018, 106, 156-168 [cit. 2022-05-02]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.07.015
- [30] MAIER, R.D., W. BIDELELL a A. SHAMIRI. Polypropylene: Gas-Phase Polymerization and Reactor Blends. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering [online]. Elsevier, 2016, 2016 [cit. 2022-05-08]. ISBN 9780128035818. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.03757-7
- [31] A. MADDAH, Hisham. Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal of Polymer Science*. 2016, 12. Dostupné z: doi:10.5923/j.ajps.20160601.01
- [32] CANCELAS, Aarón J., Lanti YANG, Robin GIROD, et al. The Effect of Reactor Conditions on High-Impact Polypropylene Properties and Gas Phase Polymerization Kinetics. *Macromolecular Reaction Engineering* [online]. 2018, 12(4) [cit. 2022-05-06]. ISSN 1862832X. Dostupné z: doi:10.1002/mren.201700063
- [33] ZHANG, Chunhui, Yonggang SHANGGUAN, Ruifen CHEN, Yuanzhi WU, Feng CHEN, Qiang ZHENG a Guohua HU. Morphology, microstructure and compatibility of impact polypropylene copolymer. *Polymer* [online]. 2010, 51(21), 4969-4977 [cit. 2022-02-22]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2010.08.021
- [34] SANTONJA-BLASCO, Laura, Wonchalerm RUNGSWANG a Rufina G. ALAMO. Characterization and Morphological Distribution of Ethylene Content in Impact Propylene Copolymers. *Macromolecular Symposia* [online]. 2018, 377(1) [cit. 2022-03-02]. ISSN 10221360. Dostupné z: doi:10.1002/masy.201700046
- [35] ZWEIFEL, Hans. *Stabilization of Polymeric Materials* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998 [cit. 2022-02-28]. ISBN 978-3-642-80307-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-80305-5

- [36] CHAMMINGKWAN, Patchanee, Fumitaka YAMAGUCHI, Minoru TERANO a Toshiaki TANIIE. Influence of isotacticity and its distribution on degradation behavior of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2017, 143, 253-258 [cit. 2022-03-12]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.024
- [37] BERZIN, F., B. VERGNES a L. DELAMARE. Rheological behavior of controlled-rheology polypropylenes obtained by peroxide-promoted degradation during extrusion: Comparison between homopolymer and copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2001, 80(8), 1243-1252 [cit. 2022-03-13]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1210
- [38] ZWEIFEL, Hans. *Stabilization of Polymeric Materials* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998 [cit. 2022-02-28]. ISBN 978-3-642-80307- 9. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-80305-5
- [39] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie I*. Vyd. 2. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2005, dostupné online z <https://docplayer.cz/43240315-Makromolekularni-chemie-i.html>
- [40] IEDEMA, Piet D., Klaas REMERIE, Desiree SEEGER a Kimberley B. MCAULEY. Tacticity Changes during Controlled Degradation of Polypropylene. *Macromolecules* [online]. 2021, 54(19), 8921-8935 [cit. 2022-02-02]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.1c01383
- [41] TZOGANAKIS, C., Y. TANG, J. VLACHOPOULOS a A. E. HAMIELEC. Controlled Degradation of Polypropylene: A Comprehensive Experimental and Theoretical Investigation. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* [online]. 1989, 28(3), 319-350 [cit. 2022-03-02]. ISSN 0360-2559. Dostupné z: doi:10.1080/03602558908048602
- [42] CHAMMINGKWAN, Patchanee, Fumitaka YAMAGUCHI, Minoru TERANO a Toshiaki TANIIE. Influence of isotacticity and its distribution on degradation behavior of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2017, 143, 253-258 [cit. 2022-03-12]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.024
- [43] SCORAH, Matthew J., Shuihan ZHU, Alexander PSARREAS, Neil T. MCMANUS, Ramdhane DHIB, Costas TZOGANAKIS a Alexander PENLIDIS. Peroxide-controlled degradation of polypropylene using a tetra-functional initiator. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2009, 49(9), 1760-1766 [cit. 2022- 03-12]. ISSN 00323888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.21416
- [44] MACHADO, A. V., J. M. MAIA, S. V. CANEVAROLO a J. A. COVAS. Evolution of peroxide-induced thermomechanical degradation of polypropylene along the extruder. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2004, 91(4), 2711- 2720 [cit. 2022-03-19]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.13476
- [45] TZOGANAKIS, C., J. VLACHOPOULOS a A. E. HAMIELEC. Production of controlled-rheology polypropylene resins by peroxide promoted degradation during extrusion. *Polymer Engineering and Science* [online]. 1988, 28(3), 170- 180 [cit. 2022-01-05]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.760280308

- [46] Polymer Fractionation [online]. Elsevier, 1967 [cit. 2022-02-20]. ISBN 9781483232454. Dostupné z: doi:10.1016/C2013-0-12492-0
- [47] MEYERS, Robert A., ed. Encyclopedia of Analytical Chemistry [online]. Chichester, UK: John Wiley, 2006 [cit. 2022-02-20]. ISBN 0471976709.
- [48] GEDDE, Ulf W. Polymer physics. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, c1999. ISBN 978-0-412-62640-1.
- [49] PASCH, Harald a Muhammad Imran MALIK. Advanced Separation Techniques for Polyolefins [online]. Cham: Springer International Publishing, 2014 [cit. 2022-03-02]. Springer Laboratory. ISBN 978-3-319-08631-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-08632-3
- [50] WILD, Leslie a G. GLÖCKNER. Temperature rising elution fractionation. Separation Techniques Thermodynamics Liquid Crystal Polymers [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991, 1990-6-7, s. 1-47 [cit. 2022- 03-13]. Advances in Polymer Science. ISBN 978-3-540-53135-7. Dostupné z: doi:10.1007/3-540-53135-1_4
- [51] SOARES, J.B.P. a A.E. HAMIELEC. Temperature rising elution fractionation of linear polyolefins. Polymer [online]. 1995, 36(8), 1639-1654 [cit. 2022-03-19]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(95)99010-R
- [52] MONRABAL, B., J. SANCHO-TELLO, N. MAYO a L. ROMERO. Crystallization Elution Fractionation. A New Separation Process for Polyolefin Resins. Macromolecular Symposia [online]. 2007, 257(1), 71-79 [cit. 2022-03-02]. ISSN 10221360. Dostupné z: doi:10.1002/masy.200751106
- [53] CHEN, Jinyao, Jian KANG, Junqi YANG, Shipeng ZHU, Feng YANG, Ya CAO, Ming XIANG a Huilin LI. Controlled properties of high-impact polypropylene in-reactor alloys by tailoring chemical structure and morphology. Journal of Polymer Research [online]. 2015, 22(9) [cit. 2022-03-02]. ISSN 1022-9760. Dostupné z: doi:10.1007/s10965-015-0816-1
- [54] ZACUR, R., G. GOIZUETA a N. CAPIATI. Polypropylene reactor blends: Composition evaluation by analytical TREF. Polymer Engineering & Science [online]. 1999, 39(5), 921-929 [cit. 2022-03-13]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.11481
- [55] Characterization Methods and Procedures. Polypropylene and other Polyolefins - Polymerization and Characterization [online]. Elsevier, 1990, 1990, s. 535-602 [cit. 2022-02-20]. Studies in Polymer Science. ISBN 9780444886903. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-88690-3.50018-6
- [56] H.J. Cai, X.L. Luo, D.Z. Ma, J.M. Wang, H.S. Tan, Structure and properties of impact copolymer polypropylene. I. Chain structure, J. Appl. Polym. Sci. 71 (1999) 93-101
- [57] CHERUTHAZHEKATT, Sadiqali, Nuria MAYO, Benjamin MONRABAL a Harald PASCH. Chemical Composition Separation of EP Copolymers by CEF and HT-SGIC: Crystallization versus Adsorption. Macromolecular Chemistry and Physics [online]. 2013, 214(19), 2165-2171 [cit. 2022-03-26]. ISSN 10221352. Dostupné z: doi:10.1002/macp.201300302

- [58] SHANGGUAN, Yonggang, Yihu SONG a Qiang ZHENG. Kinetic analysis on spherulite growth rate of polypropylene catalloys. Polymer [online]. 2007, 48(15), 4567-4577 [cit. 2022-01-05]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2007.05.066

6 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

<i>skratka/symbol</i>	<i>význam</i>
aPP	ataktický polypropylen
CEF	krystalizační eluční frakcionace
CRPP	controlled-rheology polypropylene (řízené odbourávání polypropylenu)
DK	distribuční křivka
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
E/P kopolymer, EPR	etylen-propylenový kopolymer
EbP, PE-b-PP	semi-krystalický etylen-propylenový kopolymer
EPDM	etylen-propylen-dienový kaučuk
GPC	gelová permeační chromatografie
hiPP	vysoce houževnatý impakt kopolymer
CH ₃ -	methyl
ICP	impakt kopolymer polypropylenu
iPP	izotaktický polypropylen
MFI	index toku taveniny
M _N	číselně střední molekulová hmotnost
M _w	hmotnostně střední molekulová hmotnost
MWD	distribuce molárních hmotností
NMR	nukleární magnetická rezonance
PE	polyetylen
PP	polypropylen
sPP	syndiotaktický polypropylen
TM	přechodný kov
TREF	temperature rising elution fractionation, postupná extrakce rozpouštědlem za zvyšující se teploty

7 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Konfigurace PP: (a) izotaktický PP, (b) syndiotaktický PP, (c) ataktický PP a (d) hemiizotaktický PP [4]	9
Obr. 2: Primární 1,2 (a, b) nebo sekundární 2,1 (c, d) inserce propenu na M-C vazbu; P = rostoucí řetězec; M = kov katalyzátoru [4]	10
Obr. 3: Stérické diády inserce propenu se stejnou (m-diad) a opačnou (r-diad) enantiomerií [4]	10
Obr. 4: Grafické znázornění diád pomocí „Saw-horse“ projekce (nahore) a Fisherovy projekce (dole) [4].....	10
Obr. 5: Příklady úzké a široké distribuce molárních hmotností	12
Obr. 6: Závislost relativní (kinetické) krystalinity na čase [14].....	12
Obr. 7: Rozklad iniciátoru a vznik růstových center [27]	14
Obr. 8: Propagační reakce růstových center a monomerů [27,28].....	15
Obr. 9: Schéma výrobního procesu ICP [30]	16
Obr. 10: Vývoj teploty a tlaku v průběhu polymerizace, Cancelas a kol. (2018) [32]	17
Obr. 11: Závislost Gibbsovy volné energie pro tvorbu zárodků na velikosti krystalu; znázornění amorfního polymeru v objemu (vlevo dole) a uspořádané domény (vpravo nahore) [14]	18
Obr. 12: Schéma řetězců PE-b-PP kopolymerů a fázová struktura ICP [33].....	19
Obr. 13: Schéma degradačních reakcí PP	22
Obr. 14: Možné schéma degradačního mechanismu [22]	22
Obr. 15: Schéma peroxidem iniciovaného radikálového odbourávání PP [44]	23
Obr. 16: Rozdíl mezi TREF a CEF [52].....	25
Obr. 17: Schéma označení atomů uhlíku v blízkosti větve polymerního řetězce [48].....	26
Obr. 18: Přiřazení deseti dostupných pentád (vlevo) pro metylovou oblast ^{13}C NMR spektra (vpravo)[4].....	27
Obr. 19: Hmotnostní zastoupení jednotlivých frakcí vzorků první série, tj. K3543/03, K3543/30 a K3519	31
Obr. 20: CEF profil originálních vzorků K3543/03 a K3543/30	32
Obr. 21: CEF profil frakcí F30 vzorků K3543/03 a K3543/30	32
Obr. 22: CEF profil frakcí F90 vzorků K3543/03 a K3543/30	33
Obr. 23: CEF profil frakcí F160 vzorků K3543/03 a K3543/30	33
Obr. 24: Hodnoty XS první série stanovené metodou XS FIPA.....	34
Obr. 25: Molekulové hmotnosti XS první série naměřené při XS FIPA	35
Obr. 26: Stanovené hodnoty XS první série metodou ISO 16152	35
Obr. 27: Naměřené číselné, hmotnostní a Z-průměr hodnoty molekulových hmotností originálních vzorků první série	36
Obr. 28: Index polydisperzity originálních vzorků první série	36
Obr. 29: Molekulové hmotnosti frakcí F30 vzorků první série.....	37
Obr. 30: Molekulové hmotnosti frakcí F90 vzorků první série.....	37
Obr. 31: Molekulové hmotnosti frakcí F160 vzorků první série.....	37
Obr. 32: Distribuční křivky molekulových hmotností vzorků první série	38
Obr. 33: Distribuční křivky frakcí F30 vzorků první série	38

Obr. 34: Distribuční křivky frakcí F90 vzorků první série	39
Obr. 35: Distribuční křivky frakcí F160 vzorků první série	39
Obr. 36: NMR výsledky originálních vzorků první série.....	40
Obr. 37: NMR výsledky frakcí F30 vzorků první série	40
Obr. 38: NMR výsledky frakcí F90 vzorků první série	41
Obr. 39: Molární zastoupení triád vzorků první série	41
Obr. 40: Molární zastoupení triád frakce F30 vzorků první série	42
Obr. 41: Molární zastoupení triád frakce F90 vzorků první série	42
Obr. 42: Molární zastoupení triád v EPR vzorků první série	43
Obr. 43: Molární zastoupení triád v EPR frakcí F30 vzorků první série	43
Obr. 44: Molární zastoupení triád v EPR frakcí F90 vzorků první série	43
Obr. 45: Hmotnostní zastoupení jednotlivých frakcí vzorků druhé série, tj. K3532/03, K3532/30 a K3559	44
Obr. 46: CEF profil vzorků K3532/03 a K3532/30	45
Obr. 47: CEF profil frakcí F30 vzorků K3532/03 a K3532/30	45
Obr. 48: CEF profil frakcí F90 vzorků K3532/03 a K3532/30	45
Obr. 49: CEF profil frakcí F160 vzorků K3532/03 a K3532/30	46
Obr. 50: Hodnoty XS druhé série stanovené metodou XS FIPA	46
Obr. 51: Molekulové hmotnosti XS druhé série naměřené při XS FIPA.....	47
Obr. 52: Stanovené hodnoty XS druhé série metodou ISO 16152.....	47
Obr. 53: Naměřené číselné, hmotnostní a Z-průměr hodnoty molekulových hmotností originálních vzorků druhé série	48
Obr. 54: Index polydisperzity originálních vzorků druhé série	48
Obr. 55: Molekulové hmotnosti frakcí F30 vzorků druhé série	48
Obr. 56: Molekulové hmotnosti frakcí F90 vzorků druhé série	49
Obr. 57: Molekulové hmotnosti frakcí F160 vzorků druhé série	49
Obr. 58: Distribuční křivky molekulových hmotností vzorků druhé série	50
Obr. 59: Distribuční křivky frakcí F30 vzorků druhé série.....	50
Obr. 60: Distribuční křivky frakcí F90 vzorků druhé série.....	51
Obr. 61: Distribuční křivky frakcí F160 vzorků druhé série.....	51
Obr. 62: NMR výsledky originálních vzorků druhé série	52
Obr. 63: NMR výsledky frakcí F30 vzorků druhé série.....	52
Obr. 64: NMR výsledky frakce F90 vzorků druhé série	52
Obr. 65: Molární zastoupení triád vzorků druhé série	53
Obr. 66: Molární zastoupení triád frakce F30 vzorků druhé série	53
Obr. 67: Molární zastoupení triád frakce F90 vzorků druhé série	54

8 PŘÍLOHY

Tab. 4: Hmotnostní zastoupení frakcí z TREF

	F30	F90	F160
	hm. %		
K3543/03	13,2	5,2	81,6
K3543/30	11,0	5,2	83,8
K3519	14,3	4,8	80,9
K3532/03	14,7	4,8	80,5
K3532/30	14,5	4,7	80,8
K3559	15,9	3,6	80,5

Tab. 5: Výsledky stanovení rozpustného podílu v xylenu

Vzorek	XS ISO 16152 (%)	XS FIPA (%)	Mw (g/mol)
K3543/03	16,5	14,7	737
K3543/30	16,5	15,5	241
K3519	16,8	17,7	338
K3532/03	17,9	15,2	707
K3532/30	17,8	18,7	207
K3559	18,4	19,8	258

Tab. 6: Naměřené hodnoty molekulových hmotností pomocí GPC

vzorek	PTREF (hm. %)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	IV (dL/g)
K3543/03		52900	601400	1279100	11,4	2,7
K3543/03 F30	13,2	75100	784700	1388300	10,4	3,3
K3543/03 F90	5,2	28300	686900	1521800	24,3	2,9
K3543/03 F160	84,6	101200	450800	962100	4,5	2,2
K3543/30		30300	228700	690600	7,5	1,3
K3543/30 F30	11,0	36800	324300	817800	8,8	1,7
K3543/30 F90	5,2	14800	422800	1363100	28,6	1,9
K3543/30 F160	79,0	53900	190000	503000	3,5	1,1
K3519		19000	236100	706300	12,4	1,3
K3519 F30	14,3	23200	414800	929300	17,9	2,0
K3519 F90	4,8	7700	295300	1075200	38,4	1,4
K3519 F160	79,2	30200	195800	564800	6,5	1,2
K3532/03		62300	614100	1304000	9,9	2,7
K3532/03 F30	14,7	111600	833700	1498400	7,5	3,4
K3532/03 F90	4,8	33100	737900	1554400	22,3	3,0
K3532/03 F160	78,9	108600	515900	1124300	4,8	2,4
K3532/30		29600	214400	562400	7,2	1,2
K3532/30 F30	14,5	36600	264000	641600	7,2	1,5

Tab. 7: Naměřené hodnoty molekulových hmotností – pokračování tab. 6

K3532/30 F90	4,7	15400	290900	1119500	18,9	1,4
K3532/30 F160	80,3	53000	194000	474500	3,7	1,2
K3559		23000	221300	633300	9,6	1,3
K3559 F30	15,8	23100	315000	753600	13,6	1,6
K3559 F90	3,6	5900	121800	706200	20,6	0,7
K3559 F160	77,9	43500	198600	573900	4,6	1,2

Tab. 8: Výsledky NMR měření (hmotnostní obsahy propylenu, etylenu, h-PP, h-PE, E/P kopolymeru a obsah etylenu v EPR)

	hm. %		h-PP	h-PE	hm. %		
	P	E			E/P copo	RCC2	RCC2 (E)
K3543/03	91,3	8,7	85,5	2,7	11,8	50,4	59,7
F30	53,9	46,1	10,0	4,6	85,3	48,6	51,2
F90	53,5	46,5	39,2	25,1	35,8	59,9	76,4
F160	99,7	0,3	99,7	0,3	0,0	0,0	0,0
K3543/30	91,4	8,6	84,9	2,1	13,0	50,2	57,1
F30	57,9	42,1	14,9	5,5	79,6	45,9	49,4
F90	65,1	34,9	55,0	16,1	28,9	64,9	77,5
F160	99,7	0,3	99,7	0,3	0,0	0,0	0,0
K3519	91,2	8,8	84,6	2,5	12,9	48,5	57,0
F30	53,5	46,5	10,9	5,8	83,2	48,9	52,2
F90	62,9	37,1	51,1	19,3	29,6	60,2	75,9
F160	99,8	0,2	99,8	0,2	0,0	0,0	0,0
K3532/03	93,5	6,5	84,8	1,5	13,6	36,5	42,9
F30	69,0	31,0	17,2	3,4	79,4	34,7	37,4
F90	68,0	32,0	21,7	5,3	73,0	36,6	40,8
F160	99,9	0,1	99,9	0,1	0,0	0,0	0,0
K3532/30	93,6	6,4	84,1	1,4	14,4	34,2	40,2
F30	68,4	31,6	24,0	7,1	68,8	35,6	41,6
F90	77,7	22,3	62,5	12,5	25,0	39,5	59,6
F160	99,9	0,1	99,9	0,1	0,0	0,0	0,0
K3559	93,8	6,2	84,6	1,2	14,2	35,1	40,3
F30	68,4	31,6	14,7	3,5	81,8	34,3	37,0
F90	86,2	13,8	71,7	8,2	20,1	28,0	48,9
F160	99,9	0,1	99,9	0,1	0,0	0,0	0,0

Tab. 9: Výsledky NMR měření - molární zastoupení triád

	mol. %					
	PPP	PPE	EPE	EEE	EEP	PEP
K3543/03	82,8	2,6	2,2	6,5	4,2	1,8
F30	14,7	17,5	11,6	21,6	24,5	10,1
F90	33,0	5,1	5,3	43,1	11,0	2,4
K3543/30	82,4	3,0	2,2	6,2	4,6	1,7
F30	18,3	17,2	12,3	19,8	22,4	9,9
F90	47,8	3,8	3,8	34,1	8,9	1,5
K3519	82,0	3,0	2,3	6,4	4,4	1,8
F30	14,1	16,4	12,8	22,8	24,1	9,7
F90	44,1	4,2	4,7	34,9	9,6	2,5
K3532/03	84,5	4,5	1,8	3,3	3,5	2,5
F30	32,0	19,0	8,1	15,1	15,4	10,4
F90	30,7	19,8	8,1	13,7	17,0	10,6
K3532/30	84,5	4,1	1,9	3,5	3,5	2,5
F30	27,9	22,2	9,6	10,8	17,4	12,1
F90	59,7	6,7	3,4	19,9	6,6	3,6
K3559	84,6	4,4	1,9	2,9	3,4	2,8
F30	27,3	22,9	8,8	10,9	17,6	12,5
F90	72,6	6,0	1,9	12,8	3,8	2,8

Tab. 10: Výsledky NMR měření - molární složení triád v EPR kopolymeru

	mol. %					
	PPP	PPE	EPE	EEE	EEP	PEP
K3543/03	5,7	18,3	15,6	18,2	29,4	12,8
F30	7,6	20,3	13,5	18,5	28,4	11,7
F90	3,3	13,5	14,1	33,5	29,2	6,4
K3543/30	6,5	19,0	14,3	20,4	29,1	10,7
F30	7,5	21,3	15,2	16,1	27,7	12,3
F90	3,1	11,8	11,6	41,5	27,4	4,6
K3519	6,5	19,7	15,3	17,7	28,9	12,0
F30	6,3	19,5	15,3	18,6	28,7	11,6
F90	3,1	13,0	14,5	32,1	29,7	7,6
K3532/03	17,8	27,6	10,7	7,4	21,2	15,2
F30	16,0	27,1	11,6	8,4	22,1	14,8
F90	16,1	26,6	10,9	9,3	22,8	14,3
K3532/30	14,8	26,5	12,4	8,0	22,5	15,8
F30	16,2	27,5	11,9	7,9	21,5	14,9
F90	13,0	25,0	12,6	11,6	24,5	13,3
K3559	16,1	27,3	11,8	6,7	21,2	17,0
F30	17,7	27,7	10,7	7,6	21,2	15,1
F90	25,9	28,2	9,0	6,0	17,8	13,1