



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MODIFIKACE POLYETHYLENU REAKTIVNÍM
KOMPANDOVÁNÍM**

MODIFICATION OF POLYETHYLENE BY REACTIVE COMPOUNDING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ondřej Horkel

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1174/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Ondřej Horkel**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Modifikace polyethylenu reaktivním kompaundováním

Zadání diplomové práce:

Vypracovat literární rešerši na téma modifikace PE vhodnými monomery se zaměřením na strukturu adamantanu

Připravit laboratorní vzorky funkcionalizovaného PE

Vyhodnotit základní vlastnosti vzorků a doporučit další postup výzkumu

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2018

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

Bc. Ondřej Horkel
student(ka)

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá problematikou radikálově iniciované kompaundace polyethylenu 1-vinyladamantanem. Teoretická část se zaměřuje na teorii roubovacích procesů, na problematiku vlivu procesních parametrů na jejich průběh a na vlastnosti použitého monomeru. V části praktické byly navrženy dvě série pokusů, v obou případech byl použit polyethylen LITEN MB 87, jako iniciátor (2,5-dimethyl-2,5-bis(tert-butylperoxy)hexan) neboli Trigonox 101 a ke stabilizaci byly použity látky označované jako Ionol a Irgafos 168. Pokusy byly prováděny v hnětiči Brabender, teplota byla 180 – 185 °C, doba reakce 5 minut. K vyhodnocení vlastností připravených vzorků byla použita zkouška v tahu, zkouška vrubové houževnatosti Charpy, měření indexu toku taveniny, analýza točivého momentu při hnětení a analýza IR spektra vzorků. Pomocí těchto experimentů bylo zjištěno, že již obsah iniciátoru 2 hm. % způsobuje za těchto podmínek přílišné síťování. Dále bylo zjištěno, že za těchto podmínek provedená modifikace nezlepšuje tahové vlastnosti vzorků, mírně však navyšuje houževnatost. Vliv modifikace na MFI je třeba dále prověřit. FTIR analýzou byla zjištěna přítomnost nezreagovaného monomeru na základě výskytu pásů vinylových skupin.

Abstract

This Master's thesis deals with the problematics of radically initiated compounding of polyethylene by 1-vinyladamantane. Theoretical part focuses on the theory of grafting processes and how they are influenced by chosen process parameters, as well as the properties of used monomer. In experimental part, two sets of experiments were designed, in both cases the chemicals used were polyethylene LITEN MB 87, (2,5-dimethyl-2,5-bis(tert-butylperoxy) hexane), also called Trigonox 101, as the initiator, and chemicals called Ionol and Irgafos 168 as stabilizers. The experiments were carried out in a Brabender batch mixer, the temperature was 180 – 185 °C, the reaction time was 5 minutes. The analytic methods used to evaluate the prepared samples' properties were the tensile testing, the Charpy notch test, measuring of the melt flow index, analyzing the torque during kneading and the analysis of infrared spectra of the samples. By carrying out of these experiments it was found that excessive crosslinking was present with mass fraction of initiator being as low as 2 %. It was also concluded that under these conditions the modification does not improve tensile properties of the material, but it does improve the impact strength, albeit slightly. The influence of the modification on flow properties needs to be investigated further. A presence of vinyl groups was observed in infrared spectra, suggesting the presence of ungrafted vinyladamantane.

Klíčová slova

Polyethylen, adamantan, vinyladamantan, roubování, kompaundace, síťování.

Keywords

Polyethylene, adamantane, vinyladamantane, grafting, compounding, crosslinking.

HORKEL, O. *Modifikace polyethylenu reaktivním kompaundováním*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 59 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

Prohlášení

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

.....

Podpis studenta

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé Diplomové práce, doc. RNDr. Jaroslavu Petrůjovi, CSc., za jeho vedení, nápady a cenné připomínky v průběhu vytváření této práce. Dále patří mé velké díky zaměstnancům Polymer Institute Brno, především Mgr. Petře Zbořilové, PhD., za ochotu a spolupráci při plánování a provádění experimentů. Nakonec chci poděkovat doc. Ing. Jiřímu Krajčovičovi, PhD., za zajištění pro tuto práci nezbytné suroviny.

OBSAH

1. ÚVOD.....	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 Roubování polyolefinů	8
2.1.1 Reaktivní extruze.....	9
2.2 Procesní podmínky ovlivňující roubování	10
2.2.1 Vliv struktury a koncentrace iniciátoru	10
2.2.2 Vliv struktury polyethylenu	17
2.2.3 Boční reakce doprovázející roubování	17
2.2.4 Další vlivy	18
2.3 Mechanismy degradace polyolefinů	19
2.4 Adamantan jako monomer při roubování	21
2.4.1 Vinyladamantan	22
2.4.2 Další deriváty adamantanu	23
2.5 Další průmyslově využívané metody kompaundace PE	24
2.5.1 Roubování PE maleinanhydridem.....	24
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	27
3.1 Použité chemikálie.....	27
3.2 Použité přístroje	29
3.3 Metody přípravy vzorků.....	29
3.3.1 Příprava první série testovaných vzorků	29
3.3.2 Příprava druhé série testovaných vzorků	30
3.4 Příprava PE-g-VA	30
3.5 Analytické metody	31
3.5.1 Tahová zkouška.....	31
3.5.2 Stanovení vrubové houževnatosti.....	32
3.5.3 Stanovení indexu toku.....	32
3.5.4 FTIR spektroskopie připravených vzorků.....	32
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	33
4.1 Posouzení míry naroubování monomeru pomocí analýzy točivého momentu .	33
4.1.1 Analýza točivých momentů první série.....	33

4.1.2	Analýza točivých momentů druhé série	34
4.2	Vliv obsahu iniciátoru a monomeru na mechanické vlastnosti materiálu v tahu	
	35	
4.2.1	Tahové zkoušky první série.....	36
4.2.2	Tahové zkoušky druhé série	40
4.3	Měření vrubové houževnatosti vzorků	43
4.4	Měření indexu toku taveniny vzorků	45
4.5	Posouzení míry naroubování z FTIR spekter vzorků	46
5.	ZÁVĚR.....	49
6.	NÁVRH DALŠÍHO POSTUPU.....	50
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	51
8.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	56
9.	SEZNAM OBRÁZKŮ	57
10.	SEZNAM TABULEK.....	58
11.	SEZNAM GRAFŮ	59

1. ÚVOD

Výroba polymerů je v současné době jedním z nejdůležitějších odvětví materiálového průmyslu. Polymery zastávají nenahraditelnou roli mezi moderními materiály, a to nejen díky svým vlastnostem a své ceně, ale také díky variabilitě jejich vlastností. Nejvýznamnější skupinou polymerů jsou polyolefiny, zejména polyethylen (PE) a polypropylen (PP). Tyto materiály si svou oblibu získaly zejména svými velice dobrými mechanickými a chemickými vlastnostmi a svou cenou. Stále však existuje snaha jejich vlastnosti dále vylepšit. Jednou z významných metod modifikace polyolefinů je radikálově iniciovaná reaktivní kompaundace neboli roubování, tedy úprava vlastností plastu pomocí navázání bočních skupin na jejich řetězec. Například v průmyslové výrobě již běžně využívané roubování polyethylenu maleinanhydridem zlepšuje některé jeho negativní vlastnosti, jmenovitě jeho špatnou adhezi ke kovům a sklu, díky zvýšení jeho polaritu.

Adamantan je molekula vzbuzující zájem díky její neobvyklé struktuře podobné diamantu. Jde o tuhou, polycyklickou, vysoce symetrickou molekulu, jejíž přítomnost na skeletu polymeru dokáže dle dostupných publikací příznivě ovlivňovat takové vlastnosti, jako je jeho pevnost nebo termická stabilita. To již několik desetiletí podněcuje snahy o jeho naroubování na některé z komerčně významných polymerů. Možnost funkcionizace polyethylenu tímto monomerem však dosud nebyla, i navzdory jeho komerční oblíbenosti, řádně prozkoumána. Nabízí se zde tedy atraktivní možnost nalézt způsob, jak vlastnosti PE pomocí kompaundace adamantanem zlepšit, a dále tak rozšířit jeho využitelnost na trhu.

Cílem této práce je vypracovat literární rešerši na téma modifikace polyethylenu vhodnými monomery se zaměřením na strukturu adamantanu, konkrétně s využitím 1-vinyladamantanu. Dalším cílem práce je navrhnout pomocí dostupných literárních odkazů postup přípravy funkcionizovaného PE, na základě tohoto průzkumu pak připravit laboratorní vzorky, vyhodnotit jejich vlastnosti a doporučit další postup výzkumu.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Roubování polyolefinů

Termín roubování (angl. grafting) označuje sled reakcí, při nichž dochází k navázání monomeru na polymerní řetězec pomocí kovalentní vazby. Z hlediska typu polymerních reakcí jde o reakci polymeranalogickou. Tento proces je obecně možné rozdělit na tři fáze: iniciace, propagace a terminace.

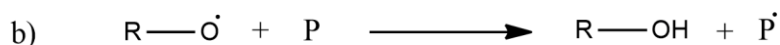
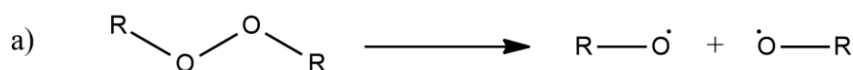
Prvním krokem je iniciace, což je v podstatě reakce, případně sled reakcí, kdy dochází ke vzniku aktivního centra polymerace. Iniciovat roubování je možno jak chemicky, tak například fotochemicky, zářením či ultrazvukem. Nejrozšířenějším mechanismem iniciace je však metoda chemická, konkrétně radikálové štěpení. Iniciace je zde dosaženo rozpadem organických peroxidů, látek obsahujících tepelně nestabilní O-O vazbu. Tím dojde ke vzniku reaktivního primárního radikálu, jenž následně atakuje řetězec polyethylenu za odštěpení atomu vodíku z jeho řetězce. Výsledkem je makroradikál, na nějž se v dalším kroku může vázat monomer. Na rychlost této fáze má rozhodující vliv koncentrace peroxidu a teplota reakce.

Druhý krok, propagace, je ve své podstatě mnohonásobně se opakující adice na aktivní centrum makroradikálu. Může zde tak vzniknout buď monomerní roub navázaný na polymerní řetězec, případně se zde můžou navazovat další monomery za vzniku oligomerního až polymerního roubu. Kromě propagačních reakcí zde dochází i k dalším reakcím, které propagaci konkurují. Z toho vyplývá, že pokud má být roubování úspěšné, rychlost propagace musí být o několik řádů vyšší než reakce konkurenční.

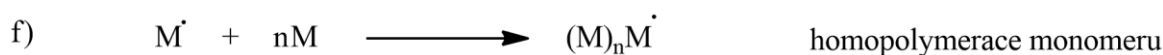
Posledním krokem je terminace, což je fáze, při které probíhá reakce, případně sled reakcí vedoucí k zániku aktivního centra a ukončení procesu roubování. Existuje několik možností, jak může terminace probíhat: rekombinace (spojení dvou roubů), disproportionace (přenos atomu vodíku z jednoho radikálu na druhý), případně inhibice přidáním jiné látky [1].

Na **Obr. 1** je vyobrazeno obecné schéma radikálové modifikace polyolefinů. Toto schéma obsahuje tři typy reaktantů: monomer (M), polymer (P) a iniciátor. Nejprve dojde ke vzniku primárního radikálu rozkladem iniciátoru (reakce *a*). Tohoto rozkladu je možné dosáhnout přímo pomocí tepelné energie, nebo nepřímo pomocí redoxního systému. Dále existují dvě možné, konkurenční reakce, jež můžou být tímto rozpadem iniciovány. První cesta (reakce *b*) vede k abstrakci vodíku z polymerního řetězce, čímž vznikne makroradikál. Na takto iniciovaný polymerní řetězec se může navázat monomer (reakce *d*). Dále může dojít k homopolymeraci (reakce *c*, *f*), tedy k reakci primárního radikálu s monomerem, na nějž se následně adují další monomery za vzniku oligomeru, případně homopolymeru. Reakce *g* a *h* představují terminaci rekombinací, tedy zánik aktivních center spojením dvou radikálů. Reakce *i* znázorňuje terminaci disproportionací, jež nastane, pokud dojde k předání radikálu z jednoho aktivního centra na druhé a na jednom z nich vznikne dvojná vazba. Reakce *j* je takzvaný přenos neboli transfer, tedy proces, při němž dochází k předání radikálu jiné molekule. Transferem nedochází k terminaci roubovacího procesu [2].

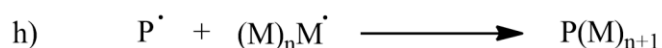
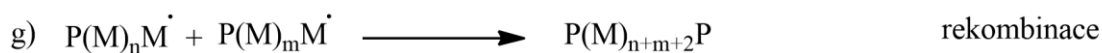
Iniciace



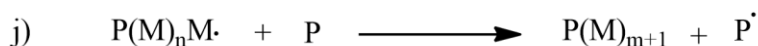
Propagace



Terminace



Transfer



Obr. 1 Obecné schéma průběhu radikálové modifikace polyolefinu [2]

2.1.1 Reaktivní extruze

Termín reaktivní extruze označuje sled reakcí probíhajících v tavenině v extrudéru. V současné době jde o nejrozšířenější způsob, jak provádět kompaundaci polymerů. Reaktanty zde musí být ve skupenství vhodném pro extruzi, v úvahu tedy připadá extruze prováděná s roztavenými polymery, kapalnými monomery a rozpuštěnými polymery (tato však v praxi není příliš využívána) [3].

Typy chemických reakcí dosažitelných reaktivní extruzí lze rozdělit do následujících kategorií: polymerace v bloku, roubování, kopolymerace, síťovací reakce, kontrolovaná degradace polymerů a modifikace funkčních skupin polymeru [4].

Pomocí této technologie lze v současné době připravit velké množství produktů. Mezi hlavní výhody syntézy roubovaných polyolefinů pomocí reaktivní extruze oproti jiným metodám patří především:

- absence rozpouštědel,
- jednoduchá izolace produktu,
- krátké reakční časy,
- kontinuální proces,
- relativně malé pořizovací náklady zařízení.

K potenciálním nevýhodám tohoto procesu oproti tomu patří:

- nutnost docílit dokonalého promíchání reaktantů a substrátů,
- vysoké reakční teploty nutné k vytvoření polymerní taveniny,
- přítomnost bočních síťovacích nebo degradačních reakcí.

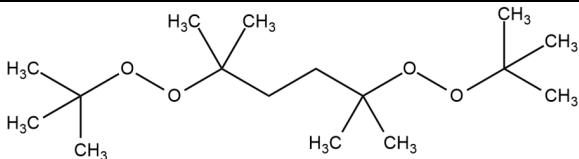
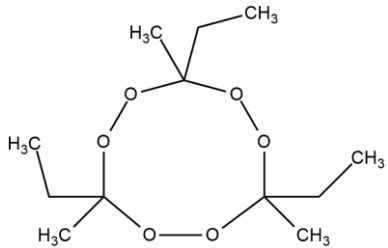
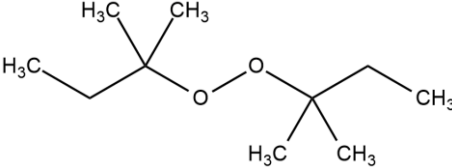
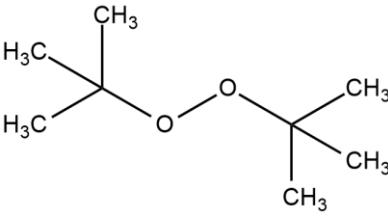
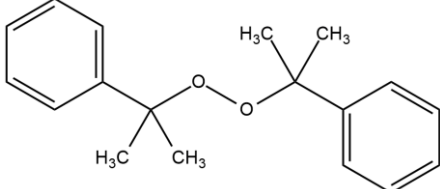
V případě modifikace polyolefinů jsou však potenciální enviromentální a ekonomické výhody dostatečné k tomu, aby ospravedlnily snahu o vyřešení všech těchto komplikací [5].

2.2 Procesní podmínky ovlivňující roubování

2.2.1 Vliv struktury a koncentrace iniciátoru

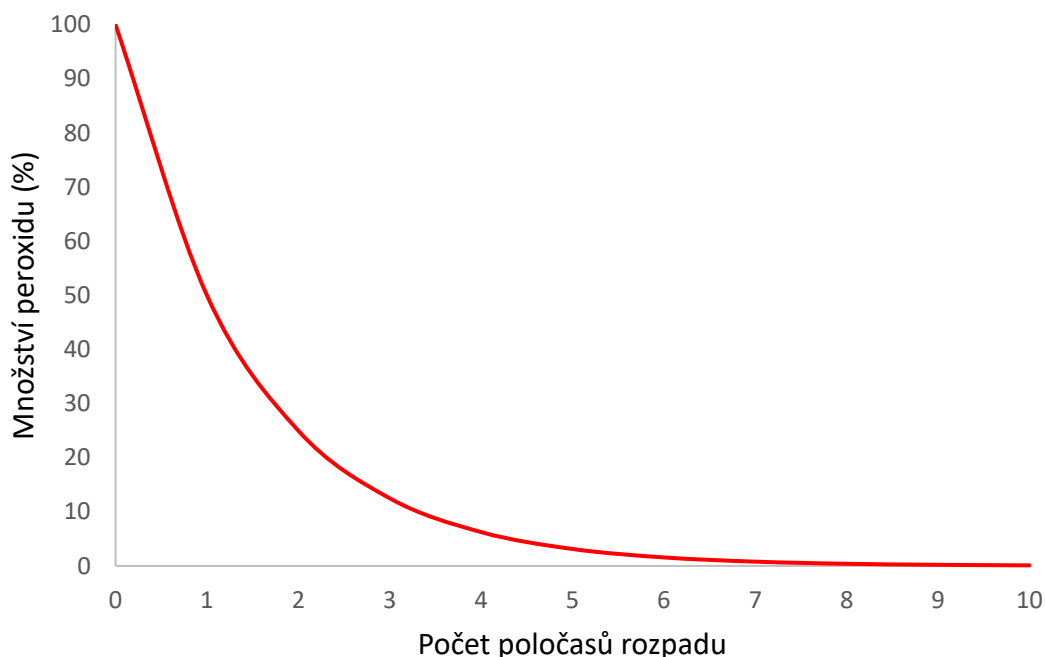
Správná volba iniciátoru má zásadní vliv na výsledek roubování. Zásadním parametrem, na který je třeba brát při výběru ohled, je poločas rozkladu (angl. half-life), tedy čas, za který se rozloží při dané teplotě polovina iniciátoru. Je zde tedy nutné vzít v úvahu, kolik poločasů rozpadů daný iniciátor při dané teplotě a danému reakčnímu času podstoupí. Je-li čas strávený v reaktoru příliš nízký, případně teplota příliš nízká, nedojde k rozložení dostatečného množství iniciátoru, což se negativně projeví na výtěžnosti roubování a je také ekonomicky nevýhodné. Navíc je nežádoucí, aby v materiálu zůstávalo zbytkové množství iniciátoru, neboť může postupně docházet k jeho aktivaci i za nízkých teplot, a materiál tak může ještě poměrně dlouhou dobu po roubování měnit své mechanické a chemické vlastnosti. Naopak, pokud je teplota či doba reakce příliš vysoká, dojde k nárůstu množství volných radikálů v systému, což má za následek zvýšené množství bočních reakcí, v případě polyethylenu především síťování rekombinací. Tento proces opět sníží konverzi monomeru, neboť tato je limitována rychlostí difuze monomeru v tavenině. Obecně je doporučeno zvolit takové parametry, aby došlo během procesu k 5 – 7 poločasům rozpadu. Při pěti poločasech rozpadu zbývá v tavenině teoreticky 3,125 % nerozloženého peroxidu. Závislost množství peroxidu v systému na počtu poločasů rozpadů je znázorněna na Graf 1 níže [2][5].

Tab. 1 Struktura a poločasy rozpadů některých komerčně dostupných iniciátorů [6] [7] [8]

Název	Strukturní vzorec	T při $\tau_{1/2} = 10$ h [°C]	T při $\tau_{1/2} = 1$ h [°C]
Luperox 101		115	134
Luperox 301		125	146
Luperox DTA		123	143
Luperox DI		129	149
Luperox DCP		117	137

Průběh procesu lze ovlivnit také koncentrací iniciátoru. Jeho větší množství má za následek lepší konverzi monomeru, ale zvyšuje se také četnost bočních reakcí. Mezi další vlastnosti, na něž je třeba brát při přípravě ohled, patří rozpustnost iniciátoru v tavenině, jeho skupenství při pracovních teplotách a případně jeho těkavost nebo toxicita [5]. V

Tab. 1 výše jsou uvedeny některé komerčně dostupné peroxidy, v tomto případě všechny dostupné od firmy Luperox, společně se základními údaji o poločasech rozpadu.

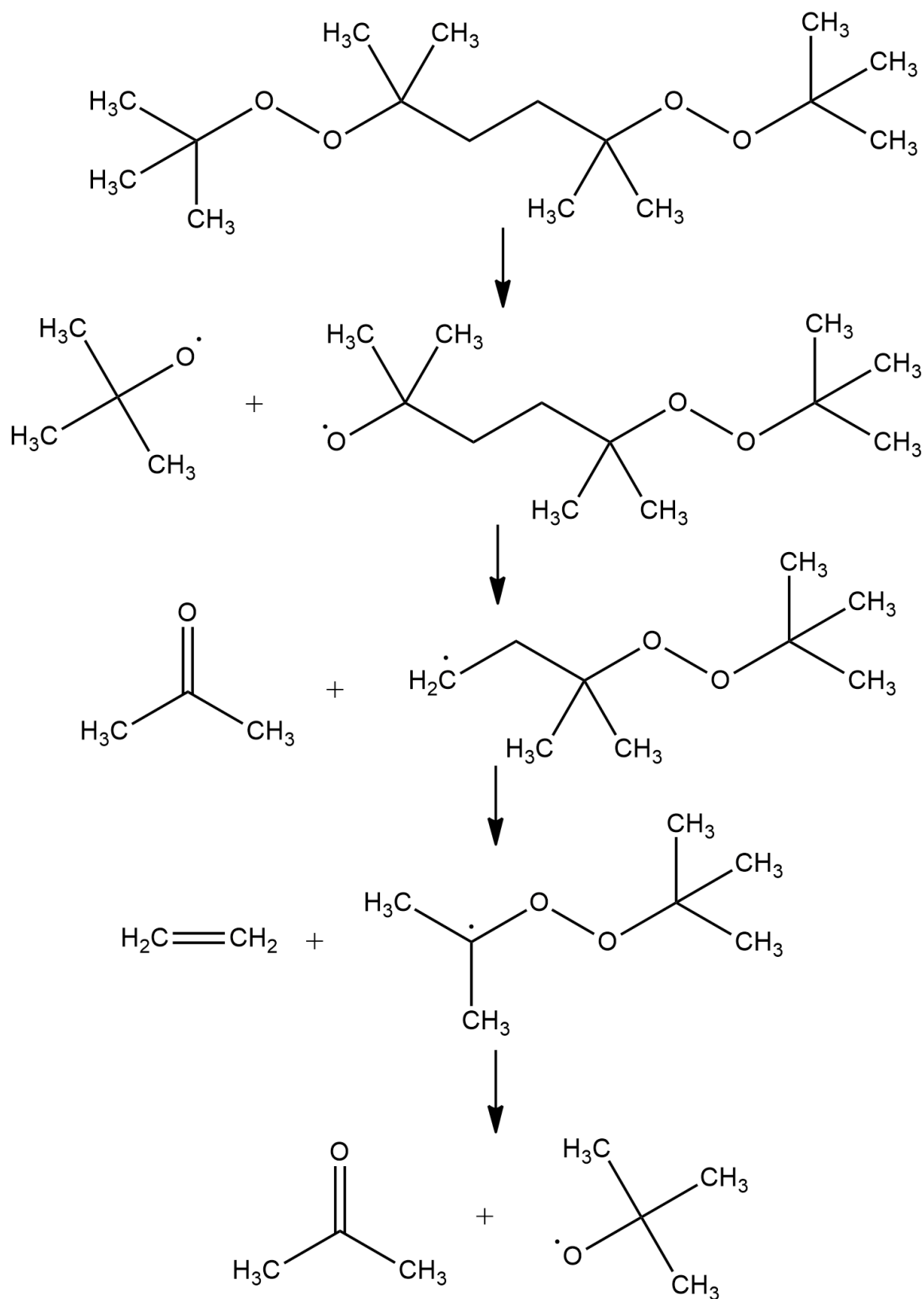


Graf 1 Závislost množství peroxidu v systému na počtu poločasů rozpadu

Mechanismus rozkladu iniciátoru

Jak již bylo zmíněno výše, rozklad organických peroxidů probíhá formou homolytického štěpení O-O vazby a vytvoření příslušných primárních alkoxy radikálů. Pokud tyto primární radikály včas nepodstoupí reakci s polymerním řetězcem, případně s monomerem, dojde k jejich opětovnému rozkladu na sekundární radikály [5].

Mechanismy rozkladu bisperoxy sloučenin jsou o něco složitější. Mezi bisperoxy sloučeniny patří některé z nejpoužívanějších iniciátorů, neboť jsou poměrně málo těkavé a nenáročné na manipulaci. Důležitým poznatkem je, že obě peroxy vazby se štěpí nezávisle na sobě za vzniku různých alkoxy a alkyl radikálů a nereaktivních produktů rozštěpení molekul (například aceton), případně fragmentů iniciátoru. Na Obr. 2 je znázorněno schéma rozkladu 2,5-di(terc-butylperoxy)-2,5-dimethylhexanu na primární radikály, jmenovitě především terc-butoxy radikály. Tyto dále mohou podléhat štěpení na sekundární radikály, konkrétně methylové, jak je vyobrazeno na Obr. 3 [9].



Obr. 2 Schéma rozkladu 2,5-di(terc-butylperoxy)-2,5-dimethylhexanu (Trigonox 101)



Obr. 3 Rovnice rozpadu *tert*-butoxy radikálu

Teplotní a strukturní vlivy

Reakční teplota je důležitým faktorem kinetiky všech elementárních kroků roubování. Zvyšování reakční teploty například zvyšuje rychlost rozpadu peroxidů. Závislost rychlosti reakce na teplotě je popsána Arrheniovým zákonem:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}, \quad (1)$$

kde k je rychlostní konstanta, A je předexponenciální faktor, E_A je aktivační energie reakce, R je molární plynová konstanta a T je teplota reakce.

Roubování polymerní taveniny se běžně provádí při teplotách vyšších (o 50 – 150 °C) než roubování v roztoku. Používané teploty běžně překračují 150 °C a mohou dosáhnout až 300 °C. Obecně vyšší teplota výrazně urychluje samotný proces roubování, avšak zároveň komplikuje prakticky všechny ostatní kroky procesu (viz Obr. 1). Dále také lze obecně říci, že aktivační energie rozpadu organických peroxidů se pohybuje v rozmezí 100 – 150 kJ/mol, s čímž souvisí fakt, že při zvýšení teploty o 5 – 10 °C sníží čas poločasu rozpadu o polovinu [2].

Rozklad peroxidů je reakce probíhající podle kinetiky prvního řádu a je definována jako:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \quad (2)$$

kde $t_{1/2}$ je poločas rozpadu peroxidu. Tento tedy závisí pouze na rychlostní konstantě k . Rychlost rozpadu peroxidu je ovlivněna třemi strukturními faktory:

- relativní stabilita vzniklých radikálů – čím větší je stabilita vznikajících radikálů, tím menší je stabilita peroxidu samotného,
- sferický faktor – peroxidy s vysokým vnitřním pnutím mají nižší stabilitu, neboť porušení struktury sníží celkovou energii molekuly,
- elektronické efekty – elektron donorní substituenty peroxid destabilizují, zatímco elektron akceptorní substituenty jej stabilizují.

Tyto tři faktory ovlivňují v Arrheniově rovnici (1) jak předexponenciální faktor A , tak aktivační energii E_A . Závislost poločasu rozpadu na teplotě jde tedy zapsat jako:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{A} e^{\frac{E_A}{R \cdot T}}. \quad (3)$$

Co se strukturních vlivů týče, obecně rychlost poločasu rozpadu roste v řadě aryl ~ primární alkyl < sekundární alkyl < terciární alkyl. V případě arylové funkční skupiny je rychlost rozkladu dále ovlivněna jeho substituenty, jejich polohou a jejich indukčním efektem [10].

Kromě teploty je poločas rozpadu také závislý na tlaku. Tento fakt lze vysvětlit tím, že před rozštěpením iniciátoru prochází vazba kyslík-kyslík přechodným stavem, v němž se zvětšuje

její objem (vazba se tedy rozpíná). Vyšší tlak způsobí obtížnější dosažení tohoto objemu, což způsobí zpomalení procesu rozpadu. Vliv tlaku je obecně mnohem nižší, než vliv teploty. Pro zdvojnásobení poločasu rozpadu organického peroxidu oproti jeho hodnotě za atmosférického tlaku je zapotřebí dosáhnout tlaku přibližně 3 000 atmosfér [11].

Účinnost iniciátoru

Tato veličina, označovaná jako f , byla zavedena v oboru polymerace z toho důvodu, že experimentálně zjištěná rychlost polymerace je často nižší než rychlost odhadovaná na základě znalosti rychlosti rozkladu iniciátoru. Ve své podstatě lze tuto veličinu považovat za poměr primárních radikálů vzniklých rozkladem iniciátoru, které reagují s monomerem, vůči celkovému množství vzniklých primárních radikálů. Taková definice samozřejmě není vhodná pro radikálové roubování, neboť v tomto případě je reakce primárních radikálů s monomery (homopolymerace) považována za negativní faktor. Jinak řečeno, čím více primárních radikálů zreaguje s monomerem, tím méně jich zbývá k abstrakci vodíku na polymerním skeletu. Pro tento vědní obor byla tedy zavedena jiná verze účinnosti iniciátoru, označovaná jako f_g , tedy účinnost roubování. Tato veličina označuje zlomek primárních radikálů iniciátoru, které abstrahují vodíkový atom z polymeru za vzniku příslušného makroradikálu. Z této definice je zřejmé, že tyto dvě veličiny jsou si úměrné, jinak řečeno, čím účinněji látka iniciuje roubování, tím hůře iniciuje polymeraci, a naopak [12].

Jedním z důležitých faktorů ovlivňujících účinnost roubování je takzvaný klecový efekt (z angl. cage effect). Principem tohoto jevu je, že primární radikály vzniklé rozkladem iniciátoru jsou po svém vzniku enkapsulovány molekulami polymeru a monomeru, jsou tak vlastně „uvězněny v kleci“. Pravděpodobnost, že primární radikály z takovéto klece uniknou, se pohybuje dle E. T. Denisova [13] v rozmezí 0,01 – 0,1. Uvnitř klece mohou radikály buď reagovat s polymerem nebo monomerem ve stěně, nebo, což je hlavní důvod snižování účinnosti tímto mechanismem, dojde k jejich vzájemné rekombinaci za vzniku dále nereaktivních produktů [2] [14].

Schopnost iniciátoru abstrahovat vodík

Tato schopnost iniciátoru je závislá na dvou faktorech: na struktuře primárních radikálů a na typu vazby mezi uhlíkem a vodíkem na polymerním skeletu. Ze všech navržených teorií a modelů postihujících vztah těchto dvou faktorů ke schopnosti abstrahovat uhlík je nejčastěji používána rovnice M. G. Evanse a M. Polanyiho [15]. Tato rovnice uvádí do vztahu aktivační energii ΔE a celkovou změnu enthalpie ΔH^0 :

$$\Delta E = \alpha H^0 + C, \quad (4)$$

kde α a C jsou konstanty. ΔH^0 je rozdíl mezi disociační energií vazby, která má být roztržena, a nově vznikající vazby. Hodnota této energie vypovídá o reaktivitě a stabilitě jak radikálu, tak abstrahovaného vodíku [16]. Problémem této rovnice je, že zahrnuje pouze reaktivitu radikálu a selektivitu vodíku při abstrakci, avšak nepostihuje některé další efekty, jako je sterické bránění, rezonance elektronů a polarita sloučenin [17].

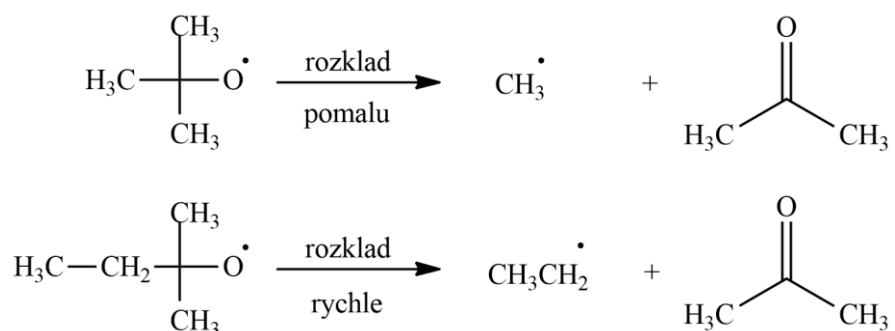
Tab. 2 Disociační energie a aktivační energie při abstrakci vodíku [18] [19]

Prekursor k abstrakci	Energie H vazby (kJ/mol)	ΔE za použití CH_3^* (kJ/mol)
$(R)_3C - H$	404	31,4
$(R)_2CH - H$	413	37,7
$RCH_2 - H$	423	43,5
$CH_3 - H$	439	–
$RO - H$	439	–
$RCOO - H$	444	–
$C_6H_5 - H$	469	–
$HO - H$	498	–

Výše na Tab. 2 jsou uvedeny disociační konstanty a aktivační energie potřebné k odtržení vodíku z různých typů prekursorů obsahujících vodík. Lze zde vidět, že vodík na terciárním uhlíku je nejsnáze odštěpitelný, a jeho radikál je tím pádem nejstabilnější, po něm následuje sekundární a pak primární. Nejstabilnější ze zmíněných je vazba vodíku v molekule vody, její příslušný hydroxylový radikál je tedy ze všech nejreaktivnější.

Výše zmíněná nižší stabilita a zvýšená reaktivita způsobuje, že radikál je při abstrakci rychlejší a méně selektivní. Důsledkem tohoto faktu je, že methylové a alkoxylové radikály jsou v abstrakci vodíku účinnější a jsou považovány za vhodnější k roubování, síťování a degradačním reakcím. Oproti tomu radikály na substituovaném uhlíku, jako je například ethylový radikál, mají menší tendenci abstrahovat vodík, což zvyšuje pravděpodobnost, že iniciují tvorbu dvojných vazeb mezi uhlíky, jsou tedy vhodnější pro polymeraci.

Dobrým příkladem je di-*tert*-butyl peroxid a di-*tert*-amyl peroxid. Důvodem je, že primární radikály obou těchto polymerů, *t*-butoxy radikál i *t*-amyl oxy radikál, mohou procházet dalším rozkladem (lze vidět na Obr. 4).

**Obr. 4** Rovnice rozkladu primárního radikálu di-*tert*-butyl peroxidu a di-*tert*-amyl peroxidu

Jelikož rozklad *t*-butoxy radikálu probíhá rychle, v systému je během reakce zastoupen jak radikál primární, tak sekundární. Obě tyto molekuly patří, jak bylo zmíněno výše, do skupiny vysoce reaktivních sloučenin a mají vysokou tendenci abstrahovat vodík. Oproti tomu je rozklad *t*-amloxy radikálu mnohem rychlejší, což znamená, že v systému je jako potenciální iniciátor zastoupen z velké míry jen příslušný sekundární radikál, tedy radikál ethylový. Tento je mnohem stabilnější, má menší tendence abstrahovat vodík a větší tendence iniciovat polymeraci [2].

2.2.2 Vliv struktury polyethylenu

Shieh et al. [20] a Azizi et al. [21] prováděli výzkum vlivu struktury polyethylenu na účinnost roubování silanu. Základními zkoumanými typy PE byly lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE), nízkohustotní polyethylen (LDPE) a vysokohustotní polyethylen (HDPE). HDPE má ze všech zmíněných nejmenší počet rozvětvení. LLDPE má vyšší počet větvení, než LDPE (vyplývá z faktu, že délka bočních větví LDPE je větší, avšak oba dva materiály mají přibližně stejnou hustotu, větvení na LLDPE musí tedy být více). LLDPE má tudíž ze všech tří nejvíce terciárních vodíků. HDPE má největší množství zbytkových vinylových skupin na řetězci, tudíž má největší počet allylových vodíků. Vazebné energie jsou: $410 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro primární vodík, $397 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro sekundární vodík, $385 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro terciární vodík a $368 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro vodík allylový. Výtěžnost roubování těchto tří struktur rostla v pořadí HDPE < LDPE < LLDPE.

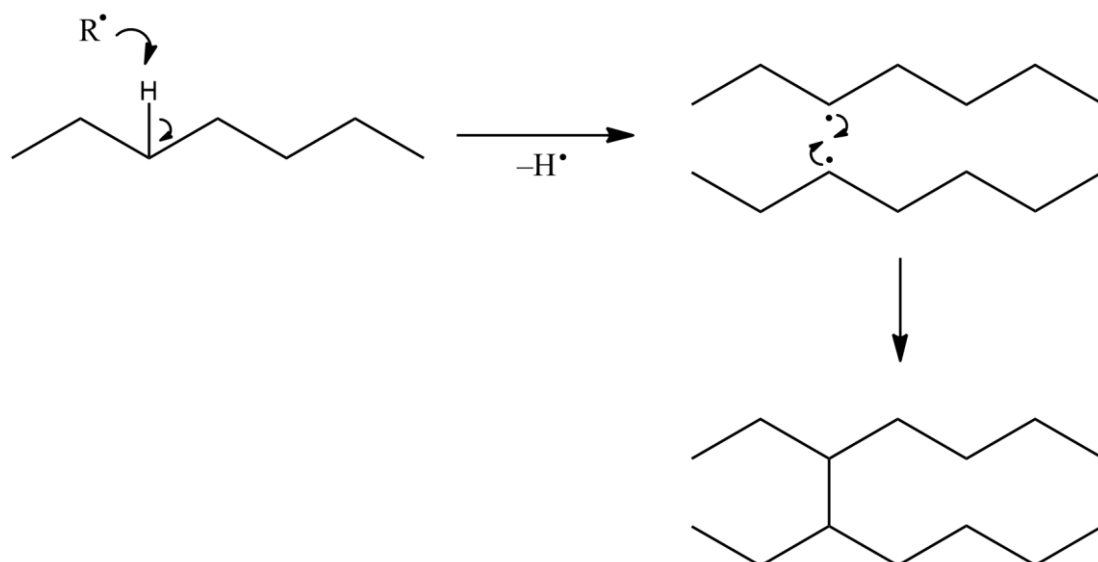
2.2.3 Boční reakce doprovázející roubování

Charakteristickým rysem zpracování polymerních tavenin je přítomnost bočních reakcí. Mezi tyto patří:

- síťování polyolefinů způsobené přítomností radikálů,
- štěpení řetězce polyolefinů způsobené přítomností radikálů,
- štěpení řetězce způsobené smykovým namáháním taveniny,
- homopolymerace monomeru.

Kromě těchto uvedených dochází také k méně prozkoumaným bočním reakcím vedoucím k zabarvení produktu. Jednou z nejdůležitějších výzev při provádění reaktivní extruze je schopnost minimalizovat, případně alespoň kontrolovat výše zmíněné boční reakce při současné maximalizaci výtěžnosti roubování k dosažení co možná nejoptimálnějších vlastností produktu.

Všechny typy polyethylenů jsou náchylné k větvení nebo síťování způsobenému spojením dvou makroradikálů (schéma vyobrazeno na Obr. 5). Typickým výsledkem tohoto procesu je vznik gelu nebo částečně nerozpustného produktu. Nárůsty točivého momentu během extruze jsou často považovány za důkaz síťování. Na druhou stranu, v případě roubování za účelem zvýšení polaritý polymerního řetězce je zvýšení točivého momentu připisováno specifickým interakcím naroubovaných polárních funkčních skupin. V takovémto případě je tedy nutno brát jakékoli měření výskytu síťování založené pouze na sledování viskozity s rezervou [5].



Obr. 5 Schéma radikálově iniciovaného síťování PE [5]

2.2.4 Další vlivy

V Tab. 3 je uveden souhrn pravděpodobných vlivů změny procesních parametrů na výskyt bočních reakcí a také na výtěžek roubování. Je důležité poznamenat, že tento souhrn je velmi zjednodušen, neboť mezi faktory je silná vzájemná korelace a většina z nich má své optimální hodnoty.

Tab. 3 obecný vliv efektů procesních parametrů na boční reakce a výtěžnost roubování [5]

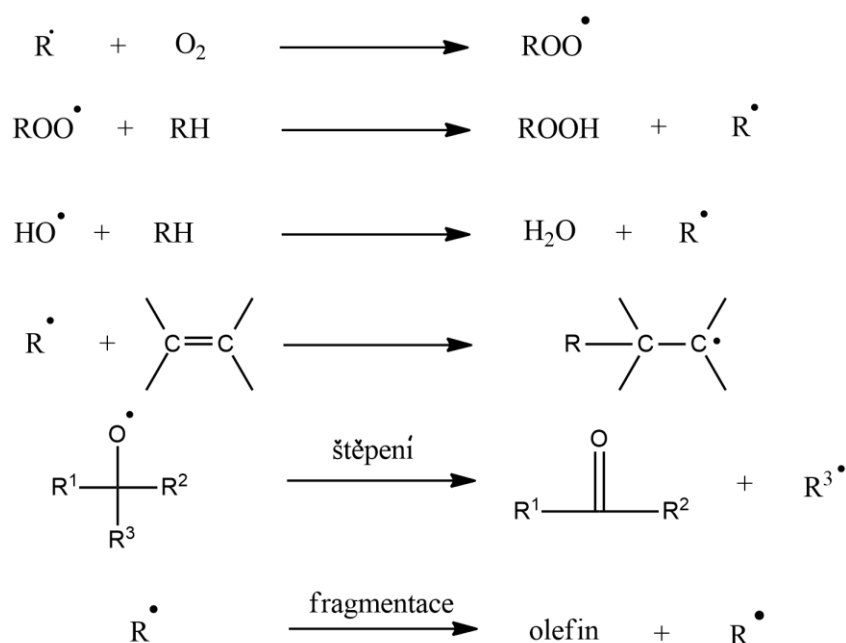
Parametr	Minimalizace			Maximalizace
	Síťování	Štěpení	Homopolymerace	Roubování
Účinnost míchání	Zvýšit	Zvýšit	Zvýšit	Zvýšit
Teplota	Zvýšit	Snížit	–	Zvýšit
Tlak	Zvýšit	Snížit	Zvýšit	Zvýšit
Koncentrace monomeru	–	Zvýšit	Zvýšit	Zvýšit
Koncentrace radikálů	Snížit	Snížit	Snížit	Zvýšit
Koncentrace koagentů	–	Zvýšit	–	Zvýšit

2.3 Mechanismy degradace polyolefinů

Řetězce nasycených uhlovodíků jsou strukturou, která je poměrně náchylná k oxidaci. Typický polyolefinický řetězec obsahuje primární (CH_3-), sekundární ($-\text{CH}_2-$) a terciární ($-\text{RCH}-$) uhlíky, z nichž obzvlášť posledně jmenované představují velmi citlivé reakční místo [22] [23].

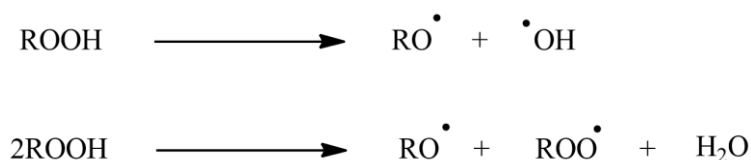
Veškerá degradace polyolefinů probíhá radikálově. Nejdříve je však takovou reakci iniciovat. Běžnými mechanismy iniciace jsou teplo, záření (UV, ionizující) a mechanické napětí. Tyto vlivy běžně způsobí homolytické štěpení vazeb C-H nebo C-C v uhlovodíkovém řetězci, čímž dojde ke vzniku vysoce reaktivních alkyl radikálů (C^*). V závislosti na typu substituce mohou takto vzniknout jak primární, tak sekundární a terciární radikály, lišící se svou reaktivitou.

Pokud k této iniciaci dojde v atmosféře obsahující kyslík, může dojít k rychlé reakci alkyl radikálu s kyslíkem a následnou sérií možných reakcí, jak lze vidět na Obr. 6.



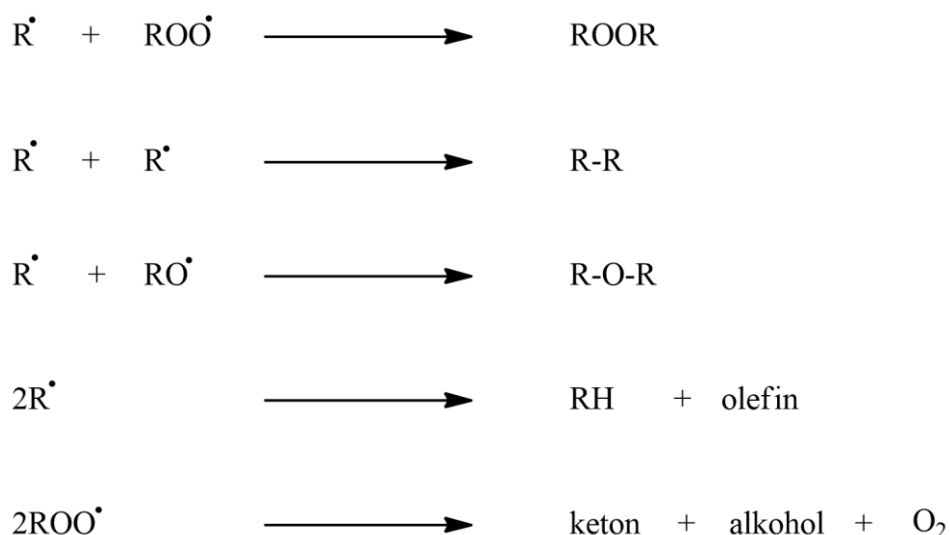
Obr. 6 Možné reakce polyolefinů v prostředí vzdušného kyslíku [24]

Nejdůležitějšími intermediáty vzniklými v průběhu propagace štěpení polyolefinů jsou hydroperoxidy (ROOH). Mají relativně vysokou citlivost na teplo i na UV záření a při svém homolytickém štěpení způsobují větvení, jež je zodpovědné za akceleraci celého degradačního procesu.



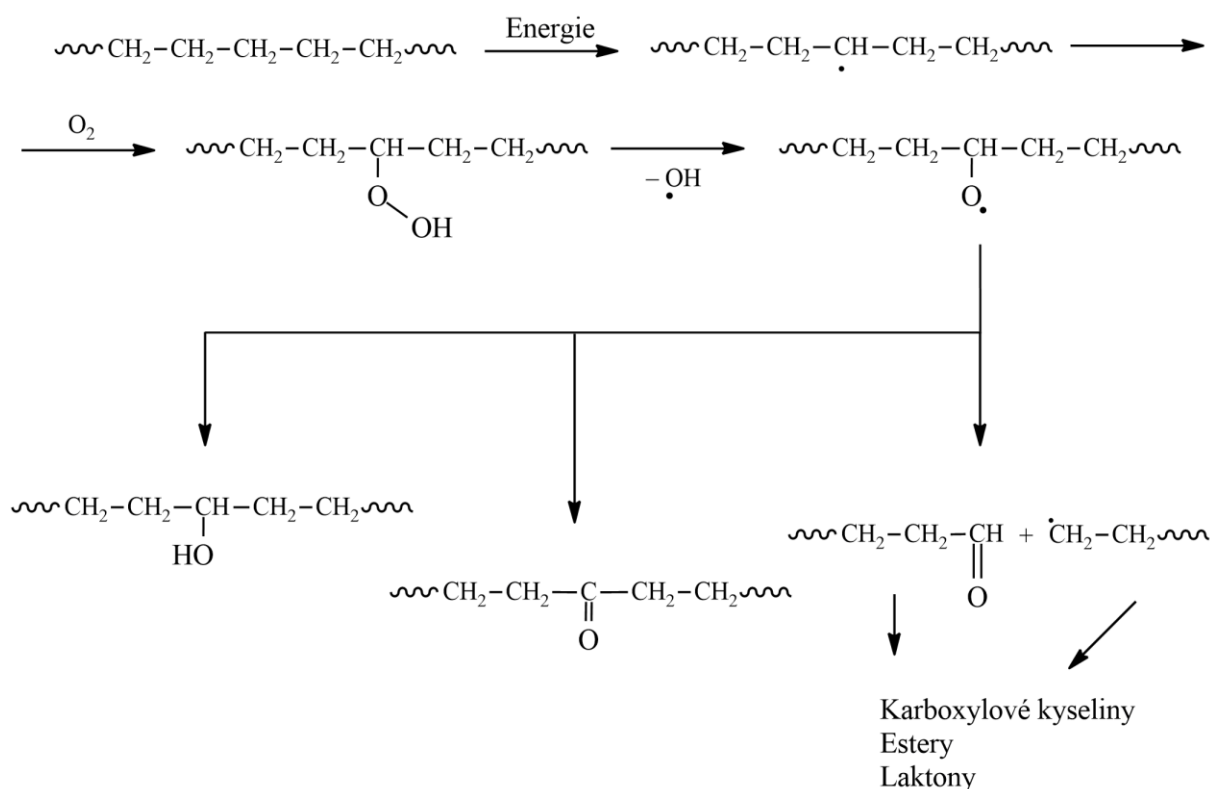
Obr. 7 Štěpné reakce funkční skupiny ROOH [24]

Jakmile dosáhne koncentrace radikálů v systému určité kritické meze, začnou nabývat důležitosti terminační reakce mezi nimi.



Obr. 8 Reakce terminující proces degradace polyolefinů [24]

Jak lze z výše uvedených schémat vidět, degradace polyolefinů je komplexní sled následných radikálových reakcí, v nichž hraje funkční skupina hydroperoxidů důležitou roli jakožto reakční intermediát [25]. Co se kinetiky tohoto procesu týče, rozlišují se zde tři fáze. V první fázi, nazývané fáze indukce, je spotřeba kyslíku poměrně malá a stejně nízká je i tvorba hydroperoxidu. Jakmile však obsah hydroperoxidu v systému vzroste na určitou úroveň, dojde k autokatalýze degradačních procesů a spotřeba kyslíku rapidně vzroste. Ve třetí fázi degradace opět klesne vlivem terminace, avšak není úplně zastavena, dokud je dostatek substrátu a přístup ke kyslíku [26].

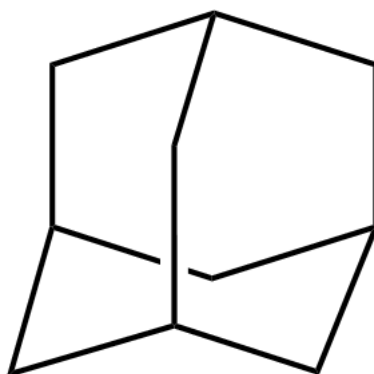


Obr. 9 Zjednodušený mechanismus termooxidace polyethylenu

Hydroperoxid na řetězci může například způsobovat větvení polymeru, může však být i prekurzorem ke vzniku nízkomolekulárních produktů, což má za následek změnu molekulové hmotnosti a její distribuce v polymeru [27]. Na Obr. 9 výše je vyobrazen souhrn možných produktů termooxidace polyethylenu.

2.4 Adamantan jako monomer při roubování

Tato organická sloučenina byla poprvé izolována z ropy v Hodoníně v roce 1933 S. Landou [28], kde také dostala název adamantan, z řeckého slova pro diamant. Takový název tato molekula dostala, neboť má stejnou strukturu jako mřížka diamantu. Systematický název adamantanu je tricyklo[3.3.1.1^{3,7}]dekan a lze na něj také pohlížet jako na tři vzájemně propojené molekuly cyklohexanu v židličkové konfiguraci.



Obr. 10 *Strukturní vzorec adamantanu*

Struktura adamantanu je zajímavá i z dalších hledisek. Například je považována za molekulu bez vnitřního pnutí, protože se v něm nenacházejí žádné příliš ostré úhly. Všechny vazby zde navíc mají stejnou délku. Z toho vyplývá, že všechny sekundární uhlíky jsou si v molekule rovnocenné, stejně jako všechny uhlíky terciární.

Jeho na organickou molekulu neobvyklá struktura (vyobrazena na Obr. 10) má za následek vysoce neobvyklé fyzikální a chemické vlastnosti. Krystalizuje do kubické, plošně centrované mřížky, vlastnost taktéž na organickou molekulu neobvyklá [29]. Terciární uhlíky jsou reaktivnější než sekundární a snadněji formují karbokationty. Reakce adamantanu však vyžadují striktnější volbu podmínek, než je tomu u látek, které nejsou polycyklické. Provést eliminační reakci je téměř nemožné. Substituční reakce na terciárních uhlících jsou však poměrně snadně proveditelné a poskytují poměrně vysoké výtěžky díky absenci zpětných reakcí.

Možnost navázat adamantan jako boční skupinu, případně jej dokonce zavést do páteřního řetězce kopolymeru, vzbuzuje velký zájem, neboť adamantylová skupina v polymeru má tendence ovlivňovat vlastnosti jako tuhost polymeru, jeho teplotu skelného přechodu, jeho teplotní stabilitu nebo jeho rozpustnost [30]. Další oblastí, v níž jsou deriváty adamantanu hojně zkoumány a využívány, je medicína. Tyto látky zde figurují jako nejrozsáhlejší fyziologicky aktivní substance. Například 1-aminoadamantan (amantadin) je účinné profylaktikum proti některým typům virových onemocnění (dokáže zabránit viru v penetraci buňky) a také dokáže zabránit tvorbě některých typů sarkomu [31].

Za laboratorních podmínek jde o bezbarvou, krystalickou pevnou látku s charakteristickou vůní kafru. Je nerozpustný ve vodě, avšak dobře rozpustný v organických rozpouštědlech. Jeho teplota tání poměrně vysoká, 269 °C, avšak již za laboratorních podmínek sublimuje. Jeho základní fyzikální a chemické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce níže. Jeho syntéza je v současné době poměrně snadno proveditelná přeuspořádáním tetrahydrodicyklopentadienu, připraveného hydrogenací Diels-Alderova dimeru cyklopentadienu, s chloridem hlinitým. Schéma je uvedeno na obrázku níže.



Obr. 11 Schéma syntézy adamantanu [32]

Tab. 4 Některé základní fyzikální a chemické vlastnosti adamantanu [33]

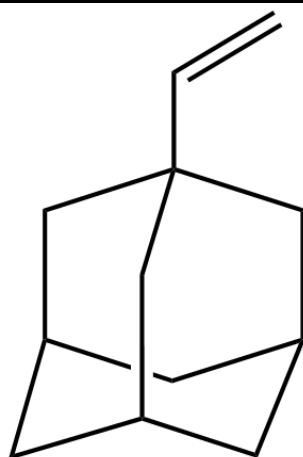
Vlastnost	Hodnota
Sumární vzorec	C ₁₀ H ₁₆
Molární hmotnost	136,24 g·mol ⁻¹
Bod tání	269 °C
Bod varu	Nelze stanovit
Rozpustnost ve vodě	Špatná
Rozpustnost v dalších látkách	Rozpustný v org. rozpouštědlech

2.4.1 Vinyladamantan

Jde o derivát adamantanu připravený navázáním vinylové skupiny na terciární uhlík. Za laboratorní teploty je vinyladamantan bezbarvá kapalina s charakteristickým zápachem. Na Obr. 12 je znázorněn jeho strukturní vzorec. Jak lze vidět v Tab. 5, vinylová skupina má velmi výrazný vliv na jeho fyzikální vlastnosti. Zde je nutno zdůraznit, že tyto vlastnosti jsou pouze teoreticky vypočteny, neboť žádné experimentálně zjištěné informace nebyly nalezeny.

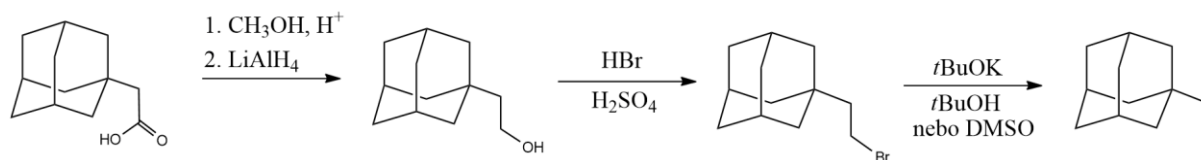
Tab. 5 Některé základní fyzikální vlastnosti vinyladamantanu (odhadnuty pomocí programu *EPI Suite*TM) [34]

Vlastnost	Hodnota
Sumární vzorec	C ₁₂ H ₁₈
Molární hmotnost (g·mol ⁻¹)	162,27
Bod tání (°C)	11,57
Bod varu (°C)	199,97
Tenze par (25 °C, mm Hg)	0,518



Obr. 12 Strukturní vzorec vinyladamantanu

Existuje několik možností, jak vinyladamantan připravit. Na Obr. 13 je uvedena možnost výroby z komerčně dostupné kyseliny adamantan-1-karboxylové dle Fokin et al [35]. Tato nejdříve podstoupí kyselé katalyzovanou esterifikaci a redukcí na alkohol, poté substituci halogenem pomocí 45% HBr za katalýzy H₂SO₄. Tyto tři kroky mají kvantitativní výtěžnost. Nakonec molekula podstoupí dehydrobromaci pomocí *t*BuOK v prostředí *t*BuOH nebo dimethylsulfoxidu (DMSO) za vzniku vinyladamantanu. Tato reakce měla v této studii výtěžnost 90 %.



Obr. 13 Možný způsob laboratorní přípravy vinyladamantanu [35]

2.4.2 Další deriváty adamantanu

Roubování adamantanu na skelet polyethylenu není třeba provádět pouze prostřednictvím radikálové adice dvojně vazby vinyladamantanu, v úvahu připadají i další deriváty. Další možností je strukturu adamantanu do skeletu nezavádět roubováním, ale pomocí kopolymerace, případně přímo pomocí polymerace jeho derivátů.

Poly-1-adamantylmethakrylát

Matsumoto et al. [36] provedli radikálovou polymeraci 1-adamantylmethakrylátu za vzniku poly-1-adamantylmethakrylátu. V této studii porovnávali tento materiál s jinými substituenty methakrylátu (např. methylmethakrylát, *terc*-butylmethakrylát nebo cyklohexanmethakrylát) a také s methakryláty nasubstituovanými deriváty adamantanu (3,5-dimethyl-1-adamantylmethakrylát). Důraz zde byl kladen na vliv velikosti substituentu na reakční kinetiku a výsledné tepelné vlastnosti polymeru. Bylo zjištěno, že existuje kladná korelace mezi rychlostí konverze a molekulovou hmotností výsledných polymerů. Tento jev lze vysvětlit vyšší reaktivitou příslušného radikálu a také nižší mírou terminace způsobenou vyšší viskozitou taveniny. Dále bylo zjištěno, že přítomnost adamantanu na skeletu velmi výrazně zvyšuje teplotu skelného přechodu (v případě 1-adamantylmethakrylátu až nad teplotu rozkladu).

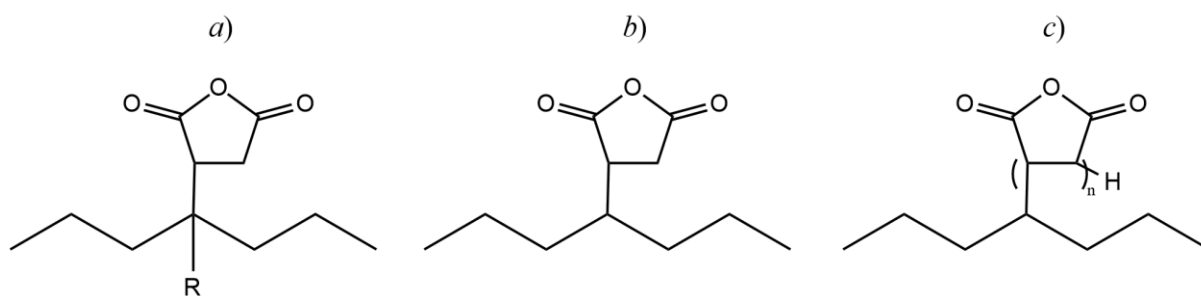
2.5 Další průmyslově využívané metody kompaundace PE

Metoda radikálově iniciované modifikace polyethylenu vinyladamantanem je dosud poměrně málo prozkoumanou oblastí, avšak v průmyslu se již běžně využívá modifikace jinými látkami. Poznatky z těchto technologií jsou pro tuto práci nedocenitelné, neboť pro lepší pochopení její problematiky je zde nutnost hledat a využívat analogie.

Polyethylen je ve světě jedním z nejrozšířenějších polymerů, neboť vykazuje celou řadu dobrých vlastností, jako je například jeho pevnost, chemická stabilita, biokompatibilita a reologie. Problémem však je fakt, že jde o polymer hydrofobní. To je překážka, pokud okolnosti vyžadují použití polyethylenu například jako matrici kompozitů s polárními plnivými (jíl, skelná vlákna, kovové mikročástice či nanočástice atd.), jako polymerní směs například s polyamidy, nebo jako ochrannou vrstvu na kovové povrchy. V takovýchto případech je nutné polymer modifikovat tak, aby obsahoval polární funkční skupiny na svém páteřním řetězci, čímž se zabrání vzniku hrubého a nestabilního fázového přechodu a špatné vzájemné adhezi povrchů [37]. Radikálově iniciovaným roubováním takových polárních skupin, jako je kyselina akrylová, maleinanhydrid nebo glycidyl methakrylát, na polyethylen dokáže zvýšit jeho hydrofilitu, snížit velikost mezifázového rozhraní a zvýšit adhezi matrice a plniva [38] [39].

2.5.1 Roubování PE maleinanhydridem

Ze všech monomerů je k roubování polyethylenu nejpoužívanější maleinanhydrid (MAH) díky své vysoké výtěžnosti roubování, která plyne z jeho velmi nízké tendenci k homopolymeraci [40]. Byl proveden obsáhlý výzkum na téma roubování HDPE, LLDPE a také kopolymeru polyethylenu s polypropylenem. Během provádění prvních studií zaměřených na tuto problematiku se zdálo, že roubování MAH je vždy do jisté míry doprovázeno síťováním polymeru, což bylo indikováno zhoršenou rozpustností produktu [41]. Výzkum se tehdy zaměřoval především na nalezení vhodných koagentů, které by síťování produktu zmírnily, případně úplně zastavily. Poznatky modernější literatury však dokazují, že síťování může být do velké míry potlačeno i vhodnými podmínkami při extruzi při zachování vysoké výtěžnosti roubování (>80 %) [42].

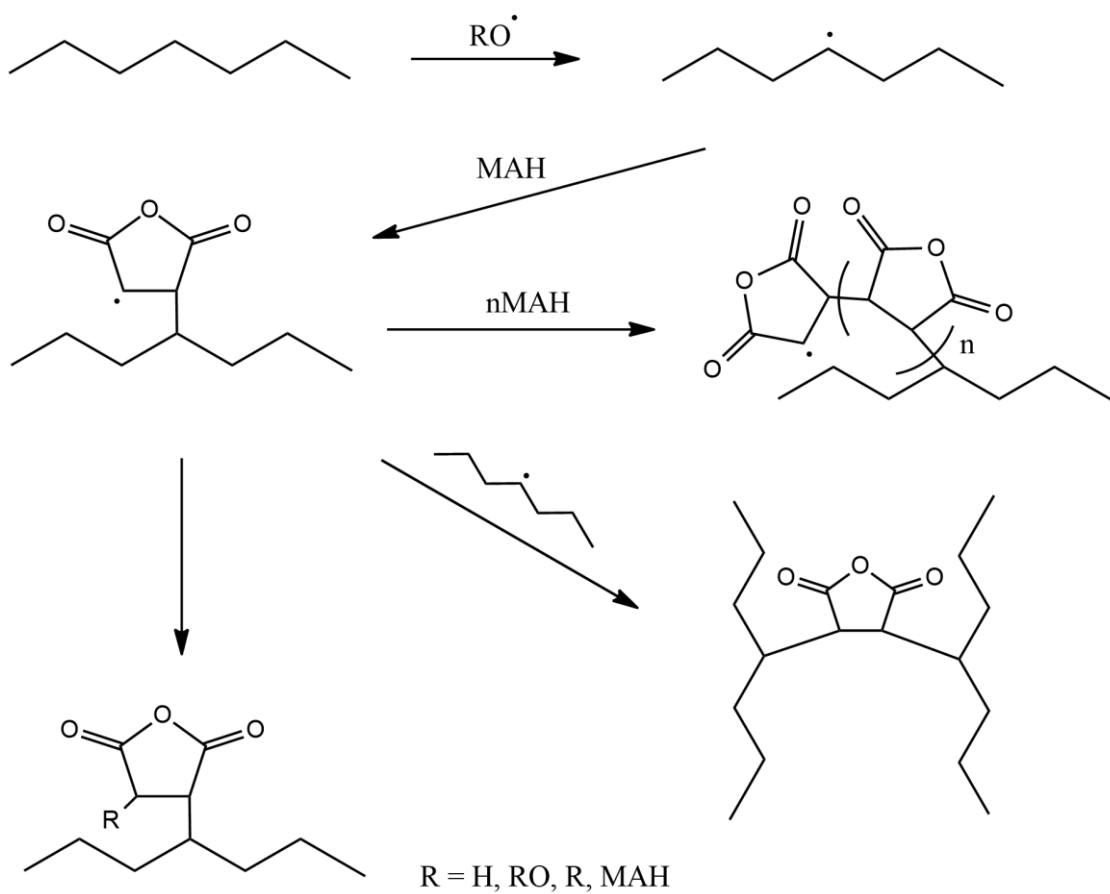


Obr. 14 Možné typy roubů na řetězci polyethylenu

Jedním z faktorů je typ uhlíku, na který má MAH tendenci se navázat (možnosti naznačeny na Obr. 14). Polyethylen obsahuje ve svých řetězcích jak sekundární, tak terciární uhlíky (místa, z nichž vyrůstají boční větve, případně terciární uhlíky inkorporované kopolymerací s propenem). Heinen et al. [43] použili metodu roubování PE pomocí MAH obsahujícího uhlík ^{13}C s následnou analýzou ^{13}C nukleární magnetickou rezonancí. Bylo zjištěno, že v případě EP kopolymeru a LLDPE má MAH tendenci vázat se na terciární uhlíky, jak je na Obr. 14 znázorněno jako možnost *a* (R zde vyjadřuje alkyl v případě EP kopolymeru a methyl v případě LLDPE). Bylo také zjištěno, že testovaný polymer musí obsahovat sekvence minimálně čtyř po sobě jdoucích sekundárních uhlíků, aby bylo pozorováno navázání na tento sekundární uhlík (znázorněno jako možnost *b*).

Dalším faktorem je, jestli dochází k tvorbě monomerních, nebo polymerních roubů. Poznatkem Heinen et al. v tomto případě bylo, že v HDPE naroubované molekuly MAH figurují převážně jako oligo(MAH) bloky (znázorněno jako možnost *c*). V případě EP kopolymeru a LLDPE byla pozorována přítomnost oligomerních roubů na sekundárních uhlících a monomerních roubů na uhlících terciárních. Bray et al. [42] zjistili, že pro LLDPE jsou charakterističtější spíše oligomerní bloky. Důležitým poznatkem Heinen et al. zde je, že oligomerní rouby jsou krátké, a většinou nepřesahují délku dvou molekul MAH.

Schéma roubování MAH na polyethylen je vyobrazeno na Obr. 15. Jako možnosti, jakými může reakce probíhat, je zde uveden růst roubu, terminace rekombinací a také rekombinace s dalším makroradikálem. V posledním zmíněném případě tak molekula MAH vytvoří uzel, a napomáhají tak síťování.



Obr. 15 Zjednodušené schéma roubování maleinanhydridu na polyethylen [44]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Polymer

Polyethylen

polymerní fluff PE LITEN MB 87

kopolymer s úzkou distribucí molekulových hmotností

výrobce: Unipetrol RPA

MFI (190 °C/2,16 kg) = 17 – 28 g/10 min (ČSN EN ISO 1133-1)

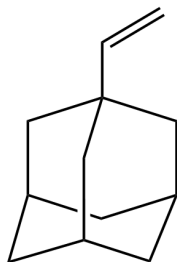
Monomer

1-vinyladamantan

CAS: 6600-42-6,

výrobce: FCH VUT, doc. Ing. Jiří Krajčovič, Ph.D.

$M_w = 162,27 \text{ g/mol}$



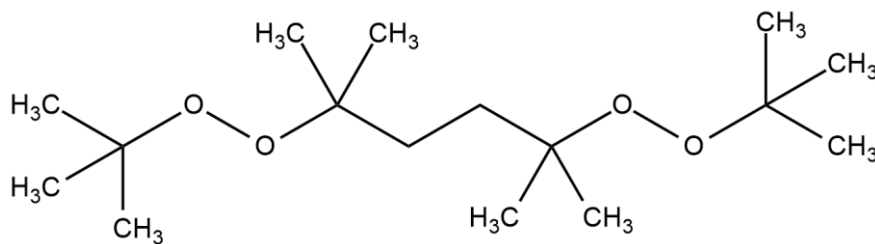
Iniciátor

Trigonox 101 (2,5-dimethyl-2,5-bis(tert-butylperoxy)hexan)

výrobce: Unipetrol RPA

$M_w = 290,44 \text{ g/mol}$

CAS: 78-63-7



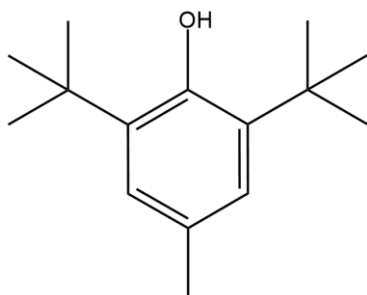
Antioxidant

Ionol (2,6-diterc-butyl-4-methylfenol, butylhydroxytoluen)

Výrobce: Ciba-Geigy AG

CAS: 128-37-0

$M_w = 220,18 \text{ g/mol}$



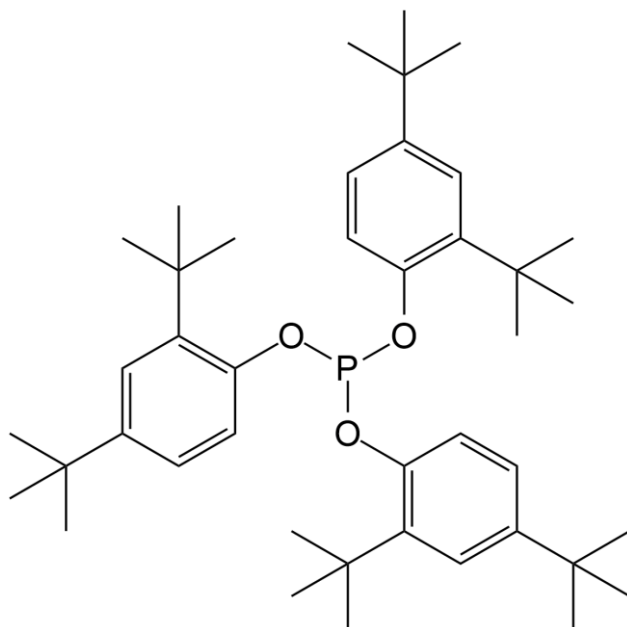
Inhibitor

Irgafos 168 (tris(2,4-di-terc-butylfenyl)fosfit)

Výrobce: Ciba-Geigy AG

CAS: 31570-04-4

$M_w = 646,9 \text{ g/mol}$



Další chemikálie

Aceton

Parafínový olej

3.2 Použité přístroje

Mixér Plasti-Corder Brabender 50 ml

Mechanický lis na přípravu fólií Fontijne Holland

Zařízení pro zkoušku pevnosti v tahu Instron 3366

Zařízení pro zkoušku vrubové houževnatosti Zwick HIT25P

Zařízení pro měření indexu toku Dynisco LMI5000

FTIR Tensor 27 od firmy Bruker

Analytické váhy

3.3 Metody přípravy vzorků

3.3.1 Příprava první série testovaných vzorků

Pro každý vzorek byla do plastové misky nasypána navážka 50 g polyethylenu. Následovně byla připravena impregnační směs. Do 50ml kádinky bylo na analytických vahách naváženo určené množství Ionolu, Irgafosu 168 a vinyladamantanu (všechny navážky uvedeny v Tab. 6). Tato směs byla poté mícháním rozpuštěna v 20 ml acetonu, výsledný roztok byl poté přelit do misky s polymerem a rozmíchán. Takto připravená směs byla ponechána v sušárně nastavené na teplotu 30 °C po dobu 24 hodin (takto nízká teplota byla nastavena vzhledem k podezření na těkavost vzorku). Iniciátor byl navážen na analytických vahách přímo v injekční stříkačce a touto byl poté do směsi vstříknut.

Navážky zde byly zvoleny na základě disertační práce Ing. Pavla Koláře „Modifikace polypropyleny maleinhydridem“ [45]. Hmotnost Trigonoxu 101 je pro tuto sérii navržena tak, aby hmotnostní poměry byly 2 % a 4 %. Hmotnostní poměr monomeru vůči iniciátoru je určen jako 1 : 2. Jelikož do hnětiče nebylo možno vkládat celých 50 g polymeru, bylo z připravené směsi odváženo 45 g a množství peroxidu bylo na místě přepočítáno (bylo použito pouze 90 % hmotností Trigonoxu 101 uvedených v Tab. 6).

Tab. 6 Navážky pro přípravu první série vzorků

Vzorek	PE [g]	Irgafos 168 [g]	Ionol [g]	T 101 [g]	T 101 [hm %]	VA [g]	W(VA) [hm. %]
Blank 0	50	0,05	0,05	–	–	–	–
Blank 1-1	50	0,05	0,05	1	2	–	–
Blank 1-2	50	0,05	0,05	2	4	–	–
PE VA 1-1	50	0,05	0,05	1	2	0,5	1
PE VA 1-2	50	0,05	0,05	2	4	1	2

3.3.2 Příprava druhé série testovaných vzorků

Zde byla také pro každý vzorek použita navážka 50 g polyethylenu navážená do plastové misky. Do 50ml kádinky bylo na analytických vahách naváženo určené množství Ionolu a Irgafosu 168. Do této směsi bylo přilito přibližně 20 ml acetonu, látky v něm byly mícháním rozpuštěny a celá směs byla přelita do misky s polymerem. Poté byl polymer promíchán a celá směs byla ponechána k sušení za laboratorní teploty po dobu 48 hodin. Z vinyladamantanu byl připraven zásobní roztok smícháním s parafinovým olejem v hmotnostním poměru 1 : 1. Z Trigonoxu 101 byl taktéž připraven zásobní roztok smícháním s parafinovým olejem v hmotnostním poměru 1 : 1. Oba tyto zásobní roztoky byly poté zvlášť navažovány přímo v injekčních stříkačkách a vstříkovány do polymeru.

Navážky monomeru a iniciátoru zde byly oproti první sérii pozměněny. Na základě konzultace s pracovníkem firmy SILON s.r.o. Planá nad Lužnicí bylo určeno, že množství iniciátoru by mělo být 5 – 15 mol. % monomeru. Z praktických důvodů (možnost porovnávat všechny vzorky s jedním slepým vzorkem *Blank 2*) bylo rozhodnuto, že koncentrace iniciátoru bude konstantní a koncentrace monomeru se bude měnit tak, aby byl pokryt rozsah již zmíněných 5 – 15 mol. %. Je zde důležité poznamenat, že celková množství obou složek byla volena s ohledem na fakt, že monomer byl pro tuto práci k dispozici pouze ve velmi omezené míře. Množství iniciátoru tedy bylo zvoleno jak s ohledem na dostupné odborné publikace, tak se záměrem, aby vypočtené příslušné navážky vinyladamantanu nebyly příliš velké.

Příklad výpočtu navážky VA při použití 0,1 g Trigonoxu 101 pro PE VA 2-1:

$$\frac{n_{T\ 101}}{0,15} = n_{VA}$$

$$m_{VA} = n_{VA} \cdot M_{VA} = \frac{n_{T\ 101}}{0,15} \cdot M_{VA} = \frac{0,1}{290,4 \cdot 0,15} \cdot 162,3 = 0,373\text{ g}$$

Tab. 7 Navážky pro přípravu druhé série vzorků

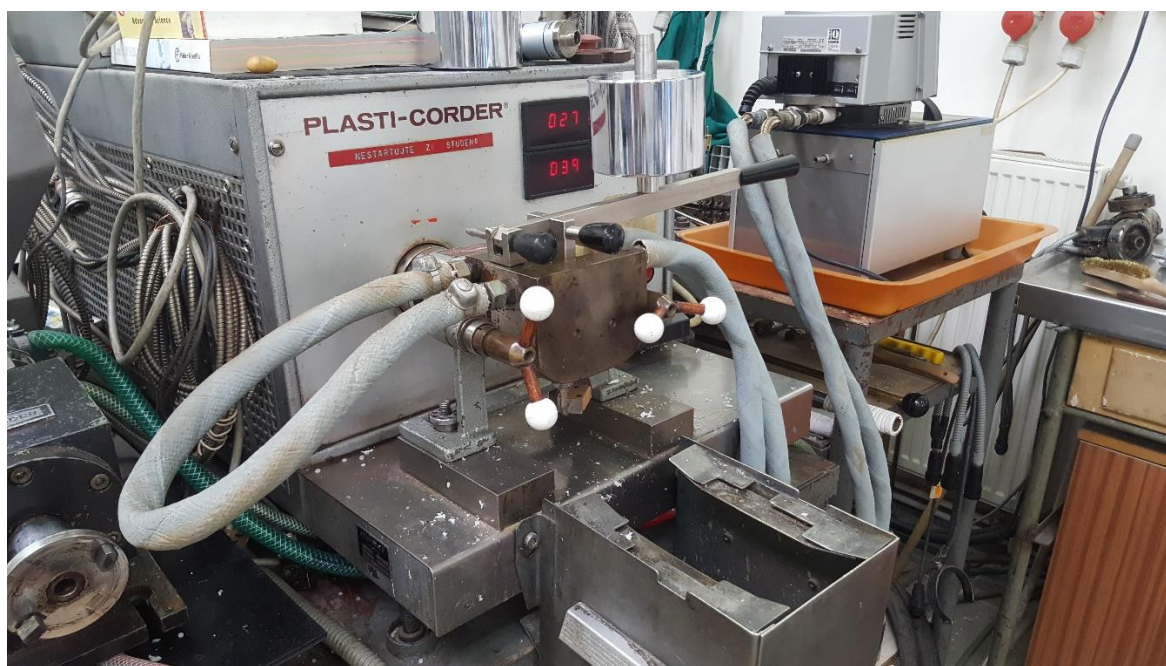
Vzorek	PE [g]	Irgafos 168 [g]	Ionol [g]	T 101 [g]	VA [g]	W(VA) [hm. %]	T 101/VA [mol %]
<i>Blank 2</i>	50	0,05	0,05	0,1	0	0	–
PE VA 2-1	50	0,05	0,05	0,1	0,373	0,75	15
PE VA 2-2	50	0,05	0,05	0,1	0,470	0,94	12
PE VA 2-3	50	0,05	0,05	0,1	0,700	1,4	8
PE VA 2-4	50	0,05	0,05	0,1	1,120	2,24	5

3.4 Příprava PE-g-VA

Pro samotné roubování byl použit Plasti-Corder Brabender s komorou o objemu 50 ml a měřením točivého momentu. Vnitřek komory byl vyhříván na 180 °C v případě první série vzorků a na 185 °C v případě série druhé. Důvodem zvýšení teploty byla možnost porovnat

výsledky se souběžně probíhající prací Bc. Jana Svítla zaměřené na stejnou metodu kompaundace polypropylenu. Při teplotě 180 °C byl poločas rozpadu iniciátoru vypočítán na 34,6 s, za dobu reakce (5 minut) se tedy v systému teoreticky odehrálo přibližně 9 poločasů rozpadu. V případě druhé série byl poločas rozpadu 22 s, počet poločasů rozpadu tedy byl přibližně 14. Rychlost otáčení hnětiče byla nastavena na 40 ot/min. Do komory byla kvantitativně převedena předem připravená navážka 45 g připraveného vzorku a zde byla ponechána, dokud se polymer neroztavil. Poté byl do směsi vstříknut Trigonox 101 pomocí injekční stříkačky (a ve stejnou dobu i vinyladamantan v případě druhé série experimentů). Komora byla uzavřena a polymer byl takto ponechán po dobu 10 minut v případě první série vzorků a 5 minut v případě série druhé (zde bylo zapotřebí méně času, neboť polymeru bylo ponecháno o 5 minut více času k plastifikaci). Po uběhnutí času bylo hnětení zastaveno, polymer byl vyjmut z hnětiče a okamžitě předběžně vylisován.

Ze vzorků byly následně vylisovány destičky o přesně definovaných rozměrech. Za tímto účelem bylo použito lisovací zařízení Fontijne Holland s programovatelnou teplotou. Pro tahové zkoušky byl vyroben výlisek o tloušťce 1 mm, pro zkoušky rázové houževnatosti byly připraveny výlisky o tloušťce 4 mm.

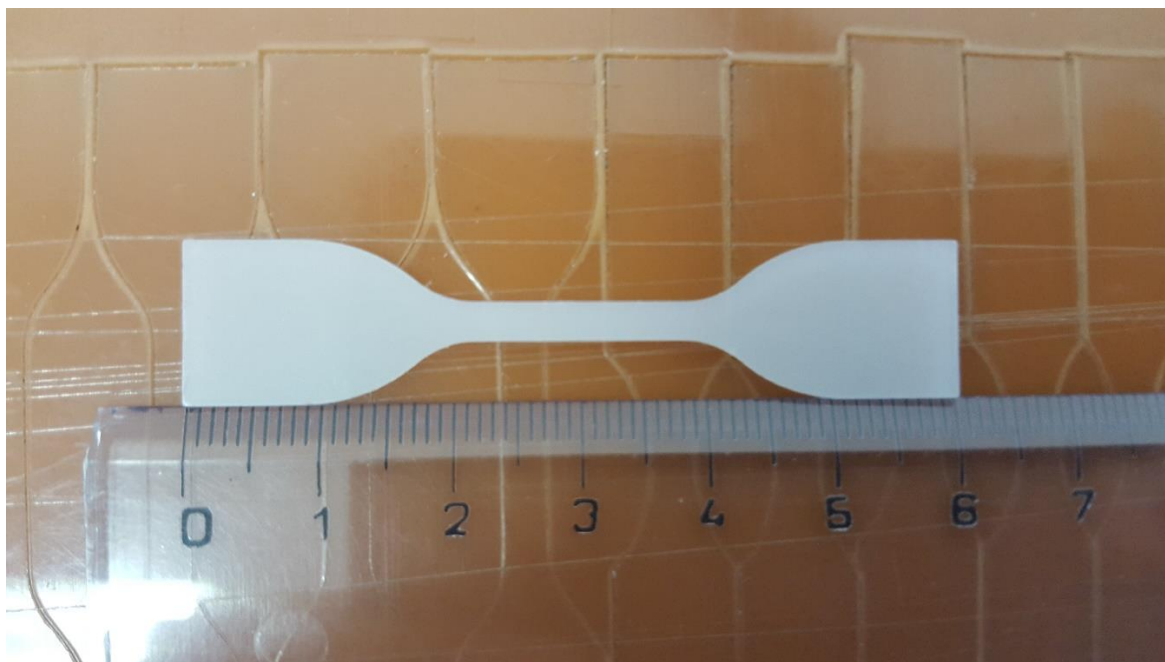


Obr. 16 Hnětič Plasti-Corder Brabender s komorou o objemu 50 ml

3.5 Analytické metody

3.5.1 Tahová zkouška

Pro provedení zkoušky pevnosti v tahu bylo použito zařízení Instron 3366. Tahová zkouška byla provedena dle normy ČSN EN ISO 527-1 na polovičním tělese typu 5B (ČSN ½). Byla použita hlava 1 kN a rychlost odtahu byla nastavena na 50 mm/min, předběžné zatížení vzorku bylo 1 N.



Obr. 17 PE tělíska připravené pro zkoušku v tahu.

3.5.2 Stanovení vrubové houževnatosti

Pro stanovení vrubové houževnatosti byl použit přístroj Zwick HIT25P s energií kyvadla 1 J (pouze u vzorku *Blank 0* byla energie kyvadla 0,5 J). Zkouška byla provedena dle normy ČSN EN ISO 179-1. Použitá tělíska měla rozměr 6 x 4 x 50 mm s U vrubem 0,8 mm do hloubky 1,3 mm.

3.5.3 Stanovení indexu toku

Pro stanovení indexu toku vzorků byl použit přístroj Dynisco LMI5000. Index byl měřen za teploty 190 °C při zatížení 2,16 kg, jako vzorek byla nastříhána tělíska po provedení zkoušky vrubové houževnatosti. Pro každou zkoušku bylo použito 5 g vzorku. Byl nastaven přehřev po dobu 5 min, z každého vzorku byly odebírány 3 odřezky, interval odebírání se v závislosti na tokových vlastnostech vzorku pohyboval v rozmezí 15 – 30 s.

3.5.4 FTIR spektroskopie připravených vzorků

Infračervená analýza byla provedena na přístroji Tensor 27 od firmy Bruker. Vzorek byl změřen v režimu na průchod ve střední infračervené oblasti (MIR), počet skenů byl 32 s rozlišením 4 cm⁻¹. V případě měření IR spektra monomeru byla použita technika na průchod mezi dvěma KBr destičkami. K naměření byl použit program Omnic, k vyhodnocení výsledných spekter byl použit program Opus 6.0.

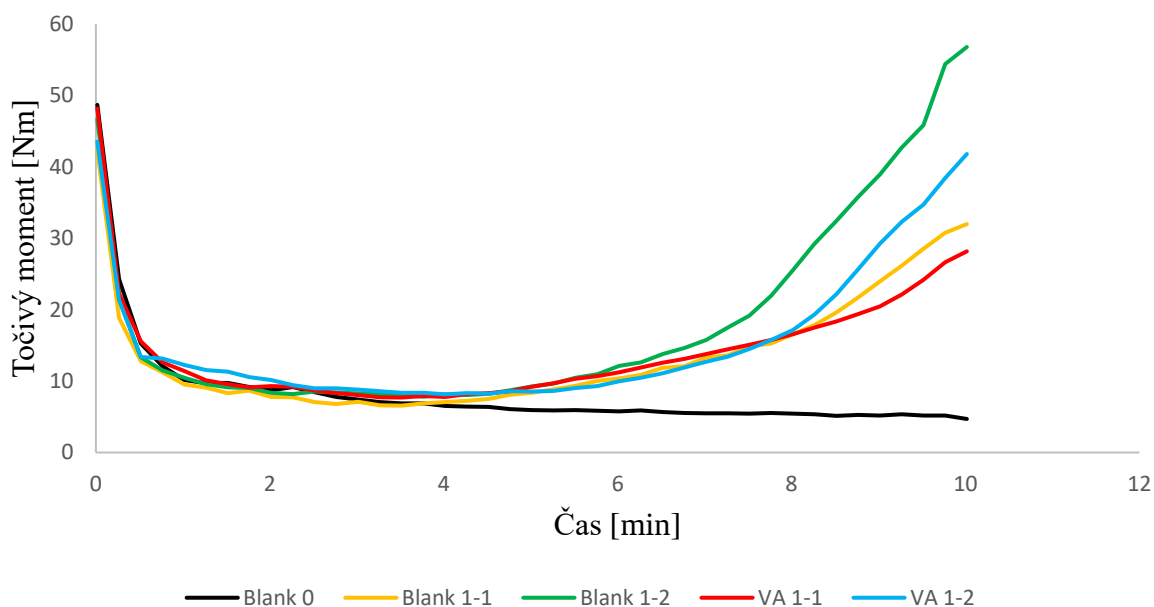
4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Posouzení míry naroubování monomeru pomocí analýzy točivého momentu

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.2.3, změna točivého momentu je dobrým ukazatelem typu reakcí probíhajících v tavenině při roubovacím procesu. V případě polyethylenu je typickou reakcí za přítomnosti peroxidů síťování. Pokud v systému dojde k síťovacím procesům, molekulová hmotnost roste teoreticky až do bodu, kdy může vzniknout jediná zesíťovaná makromolekula. Tento proces se projeví nárůstem točivého momentu. Pokud je však v systému přítomen monomer schopný navázání na řetězec polymeru namísto dalšího řetězce, působí roubování jako konkurenční reakce. V přítomnosti iniciátoru i monomeru by tedy měl točivý moment být nižší než v systému se stejným množstvím iniciátoru, avšak s absencí monomeru.

4.1.1 Analýza točivých momentů první série

V první sérii bylo celkem připraveno pět vzorků. Vzorek *Blank 0* byl pouze nastabilizován pomocí Ionolu a Irgafosu 168, avšak nebyl v něm přítomen ani iniciátor, ani monomer. Tento vzorek byl připraven, aby bylo patrné chování polymeru s teoretickou absencí jak síťovacích, tak roubovacích reakcí, které by nějak změnilo jeho mechanické vlastnosti. Dvojice vzorků *Blank 1-1* – *VA 1-1* a *Blank 1-2* – *VA 1-2* měly vždy stejné množství iniciátoru, avšak jen do jednoho z dvojice byl přidán monomer. Důvodem byla možnost porovnání točivého momentu jak v přítomnosti reakce konkurující síťování, tak v její absenci. Pro lepší přehlednost grafů byly použity průměrné hodnoty točivého momentu každých 15 sekund.



Graf 2 Záznam točivých momentů vzorků první série

Z Graf 2 je patrné, že změny točivého momentu nastávají až přibližně od páté minuty. Důvodem bylo pravděpodobně to, že teprve po 5 minutách se polymer dostatečně prohřál tak, aby začal být patrný rozklad iniciátoru. Tento fakt byl důvodem, proč byly vzorky druhé série ponechány prvních pět minut k dostatečnému prohřevu, až poté k nim byl přidán iniciátor a monomer. Samotné roubování pak probíhalo pouze dalších 5 minut. Předpokládá se, že takto zůstaly skutečné reakční časy v obou sériích přibližně stejné.

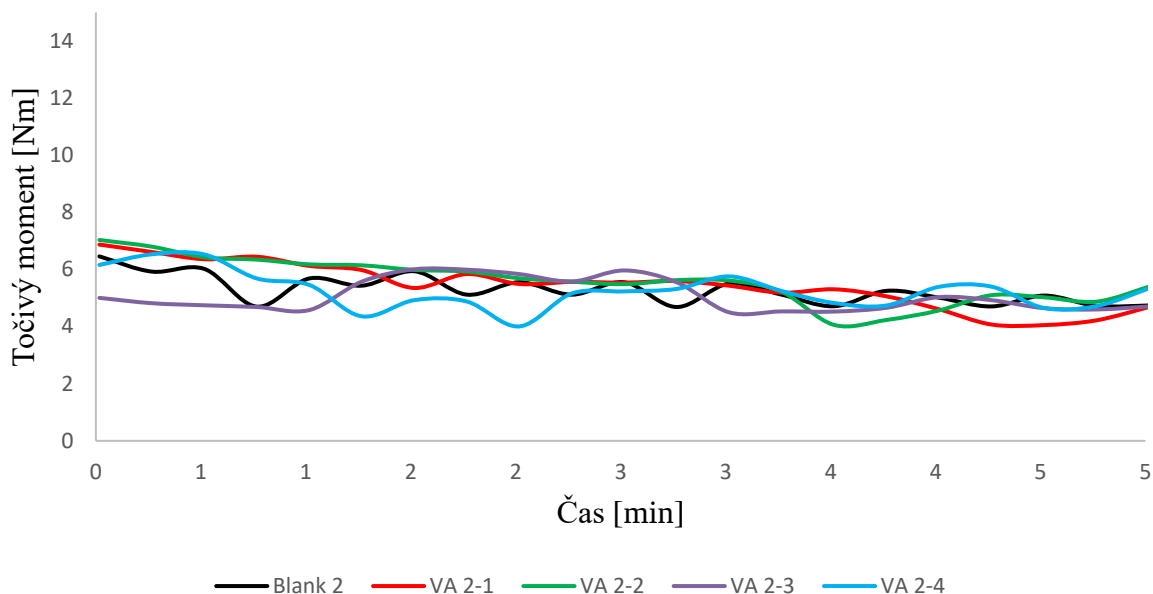
Ve vzorku *Blank 0* neprobíhají žádné reakce, jež by měly významný vliv na točivý moment. Ten v tomto případě klesá jen velmi nepatrně, a je spíše známkou postupného prohřívání a homogenizace polymeru.

Vzorek *Blank 1-2* vykazoval díky nejvyššímu obsahu iniciátoru a absenci monomeru nejvyšší točivý moment ze všech měřených vzorků. Vysoká míra zesíťování zde byla patrná i pouhým okem, neboť polymer v průběhu zahřívání ztratil téměř veškerou průhlednost a jeho konzistence se změnila (byla v něm patrná nehomogenně rozložená místa, kde polymer ztvrdl, dokonce až „zpráškovatěl“). Oproti tomu je patrné, že točivý moment vzorku *VA 1-2* byl po 10 minutách přibližně o 20 % nižší. Stejně tak vzorek *VA 1-1* má o něco nižší točivý moment, než vzorek *Blank 1-1*. Z toho lze předpokládat, že zde bylo roubování opravdu dosaženo. Tento předpoklad však v tomto případě nelze spolehlivě potvrdit jinou metodou, neboť míra zesíťování byla i tak příliš vysoká, což se negativně projevilo na ostatních mechanických zkouškách či je dokonce znemožnilo.

Je důležité poznamenat, navrhování první série pokusů bylo cíleno na otestování chování polymeru při neobvykle vysokých navážkách iniciátoru a monomeru. Jednak byly tyto zmíněny ve výše zmíněné disertační práci [45] jakožto množství poskytující vysokou účinnost roubování, jednak byla tato série míněna jako jakási „zátěžová zkouška“ polymeru, tedy experiment s cílem zjistit, jestli jsou tato množství již příliš vysoká. Již po zjištění faktů uvedených v této kapitole bylo zřejmé, že tyto navážky opravdu příliš vysoké jsou, alespoň za použitých podmínek reakce.

4.1.2 Analýza točivých momentů druhé série

Oproti první sérii zde byla množství iniciátoru i monomeru výrazně snížena. Pro srovnání všech roubovaných vzorků s polymerem, jež prošel pouze síťováním, byl navržen vzorek *Blank 2*. Další vzorky obsahovaly postupně se zvyšující množství monomeru.



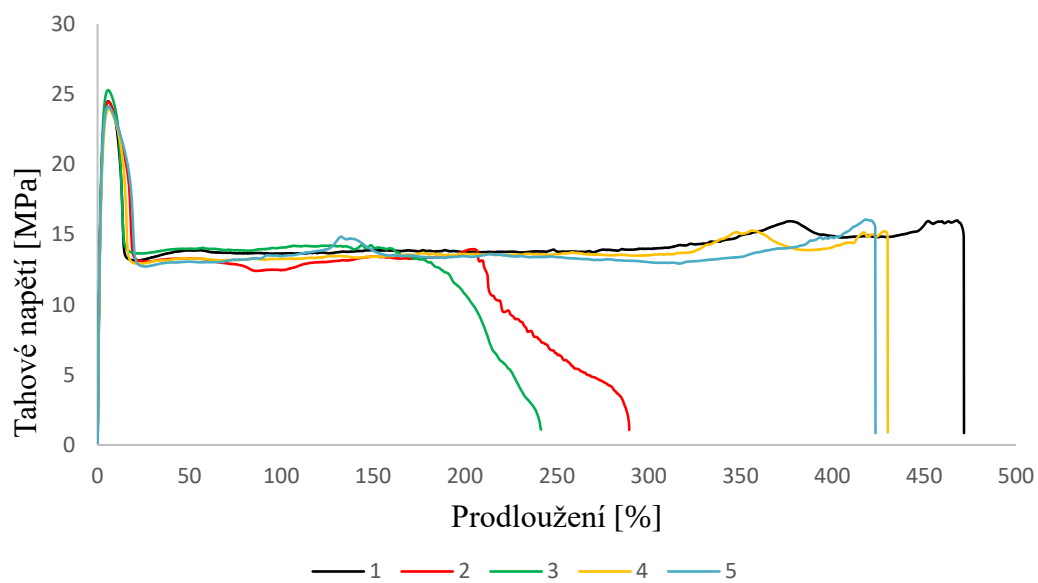
Graf 3 Záznam točivých momentů vzorků druhé série

Z Graf 3 je patrné, že v tomto případě množství iniciátoru nebylo dostatečné na to, aby se materiál nějak výrazněji zasít'oval, resp. ne dost na to, aby se tato změna projevila na jeho točivém momentu. Ty se zde jeví jako téměř konstantní a rovnocenné (viditelné odchylky jsou způsobeny pravděpodobně jen chybou přístroje).

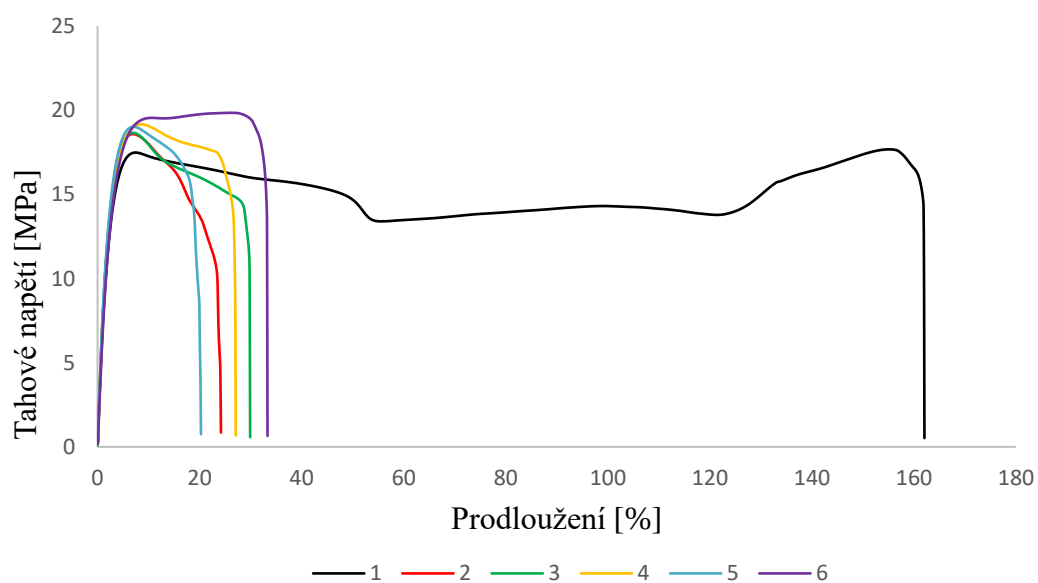
4.2 Vliv obsahu iniciátoru a monomeru na mechanické vlastnosti materiálu v tahu

Byla provedena tahová zkouška zkušebních tělísek. Výsledky tahových zkoušek (pevnost a tažnost) jsou uvedeny v Tab. 8 a Tab. 9. Pro výpočet výsledků uvedených v těchto tabulkách byly některé tahové křivky pro zachování nízké směrodatné odchylky zanedbány, neboť lze předpokládat, že ve vzorcích nebyla dokonalá homogenita, některé vzorky tedy kvůli těmto defektům praskaly již při menším prodloužení. Ve výjimečných případech byly zanedbány i vzorky dosahující neobvykle vyšší tažnosti než ostatní (např. pokus 1 vzorku *Blank 1-1*), jelikož zjevně nereprezentovaly typické chování daného vzorku v tahu.

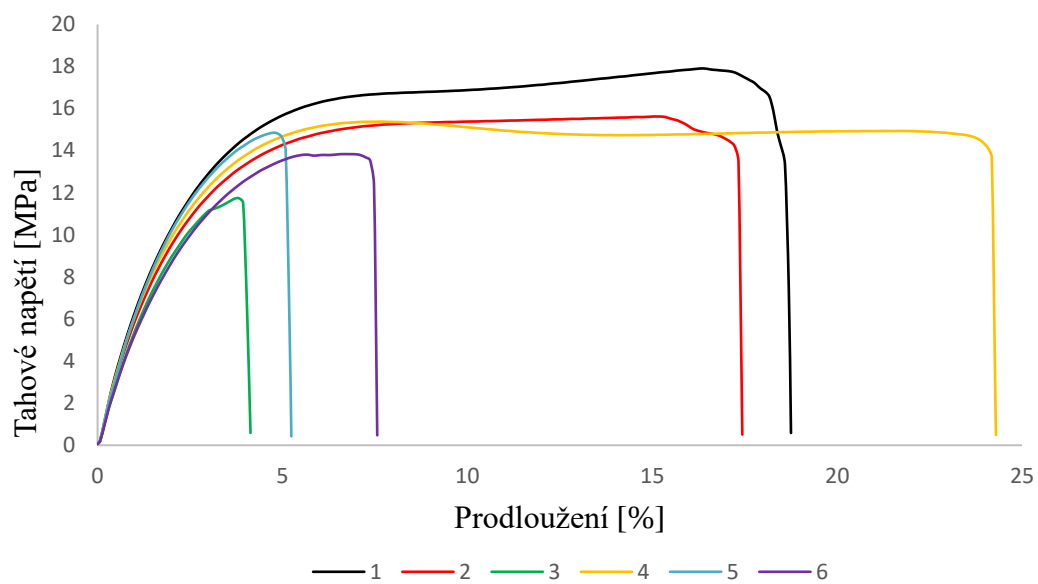
4.2.1 Tahové zkoušky první série



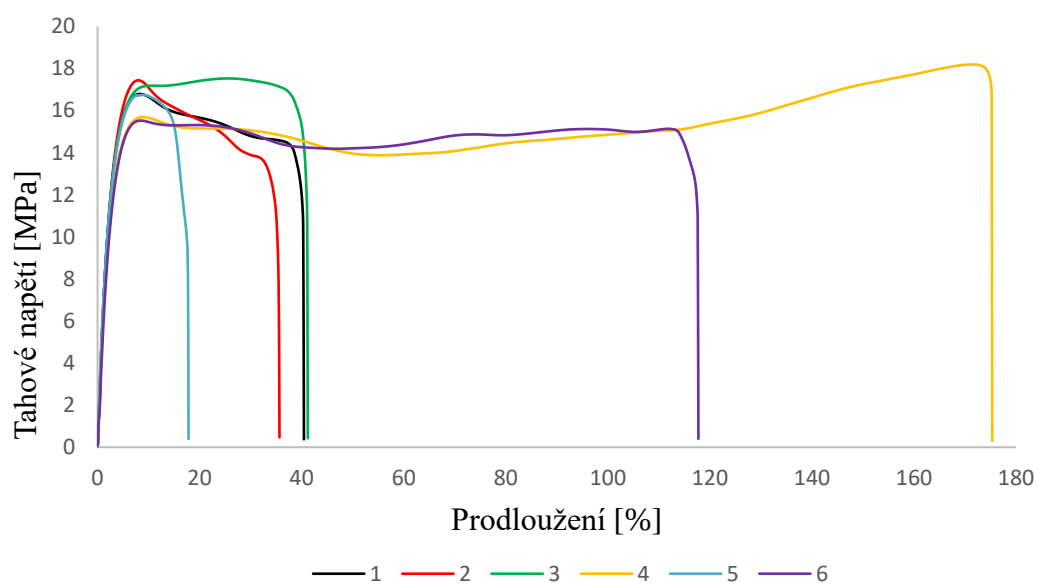
Graf 4 Tahové křivky vzorku Blank 0



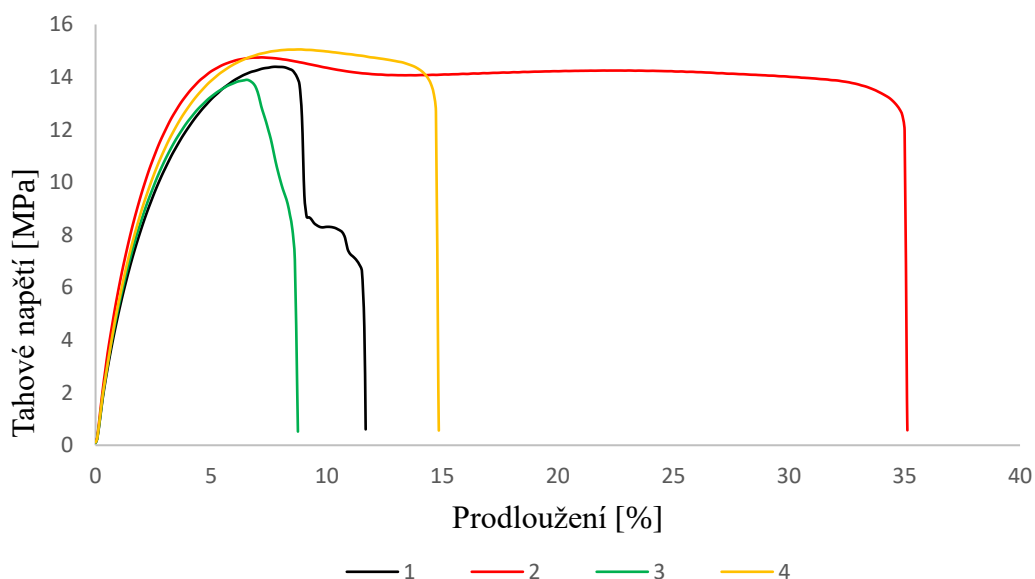
Graf 5 Tahové křivky vzorku Blank 1-1



Graf 6 Tahové křivky vzorku Blank 1-2



Graf 7 Tahové křivky vzorku VA 1-1

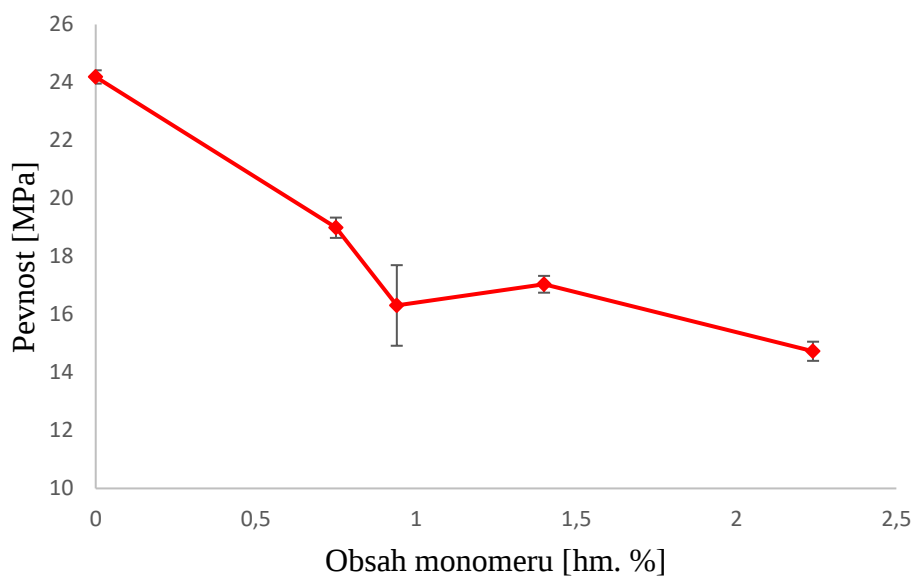


Graf 8 Tahové křivky vzorku VA 1-2

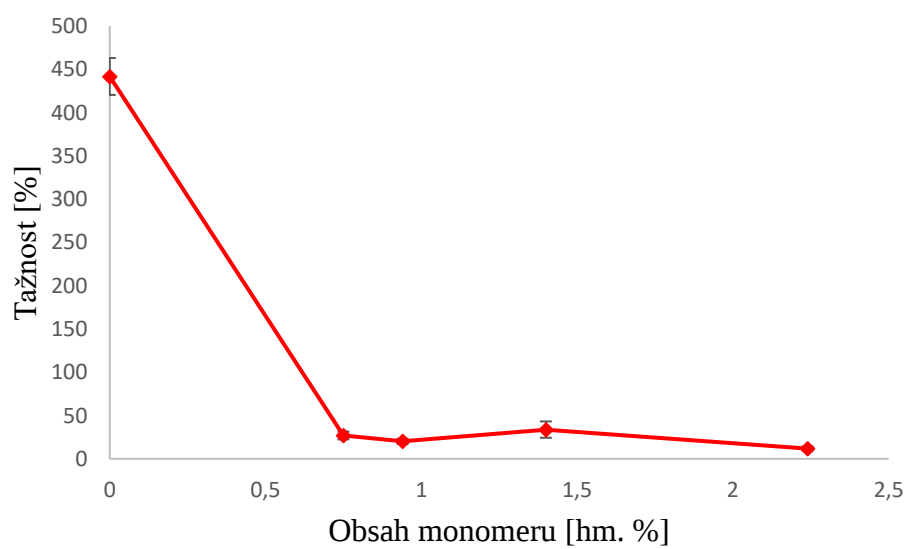
Tab. 8 Výsledky tahových zkoušek vzorků první série, kde $W(VA)$ = hmotnostní zlomek vinyladamantanu; $\bar{R}_m$ = průměrná pevnost v tahu; ΔR_m = směrodatná odchylka pevnosti v tahu; δR_m = relativní odchylka pevnosti v tahu; $\bar{A}$ = průměrná tažnost; ΔA = směrodatná odchylka tažnosti; δA = relativní odchylka tažnosti

Vzorek	$W(VA)$ [hm. %]	$\bar{R}_m$ [MPa]	ΔR_m [MPa]	δR_m [%]	$\bar{A}$ [%]	ΔA [%]	δA [%]
Blank 0	0	24,19	0,23	0,94	441,8	21,32	4,83
Blank 1-1	0,75	18,99	0,35	1,85	26,96	4,49	16,66
Blank 1-2	0,94	16,31	1,39	8,52	20,17	2,98	14,77
VA 1-1	1,4	17,04	0,29	1,70	33,75	9,45	28,01
VA 1-2	2,24	14,73	0,33	2,24	11,80	2,49	21,11

V tabulce výše je patrné, že nejlepších výsledků pevnosti i tažnosti zde dosahoval vzorek *Blank 0*. Ani jeden z modifikovaných vzorků nedosáhl tak vysoké pevnosti (nejblíže je vzorek *Blank 1-1*) a tažnost je v tomto případě zcela nesrovnatelná. Navíc zde vzorky dosahovaly poměrně nekonzistentních výsledků tažnosti (relativní odchylky jsou i přes zanedbání některých krajních hodnot poměrně vysoké). Důvodem byly pravděpodobně nehomogenity ve struktuře tělísek. Je dále patrné, že pro pevnost a tažnost vzorku je v tomto případě vhodnější spíše nižší obsah iniciátoru, neboť vzorky s jeho nižší koncentrací (*Blank 1-1* a *VA 1-1*) dosahovaly lepších výsledků než vzorky s koncentrací vyšší. Vzorek *VA 1-2* dosahoval nejhorších výsledků jak co do pevnosti, tak do tažnosti. Závislosti výsledných hodnot na obsahu monomeru ve vzorcích jsou uvedeny v Graf 9 a Graf 10.

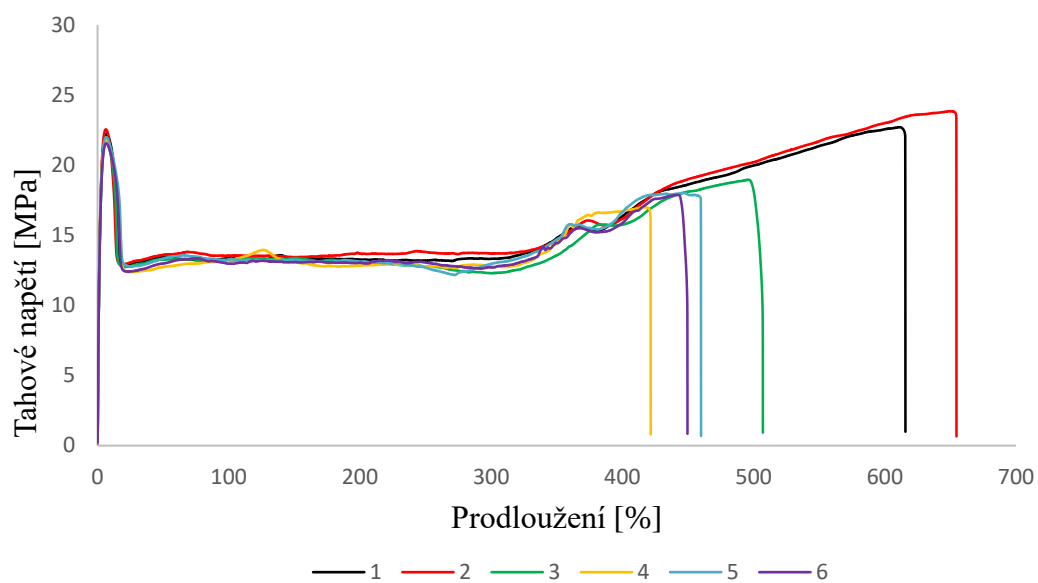


Graf 9 Závislost pevnosti na obsahu monomeru vzorků první série

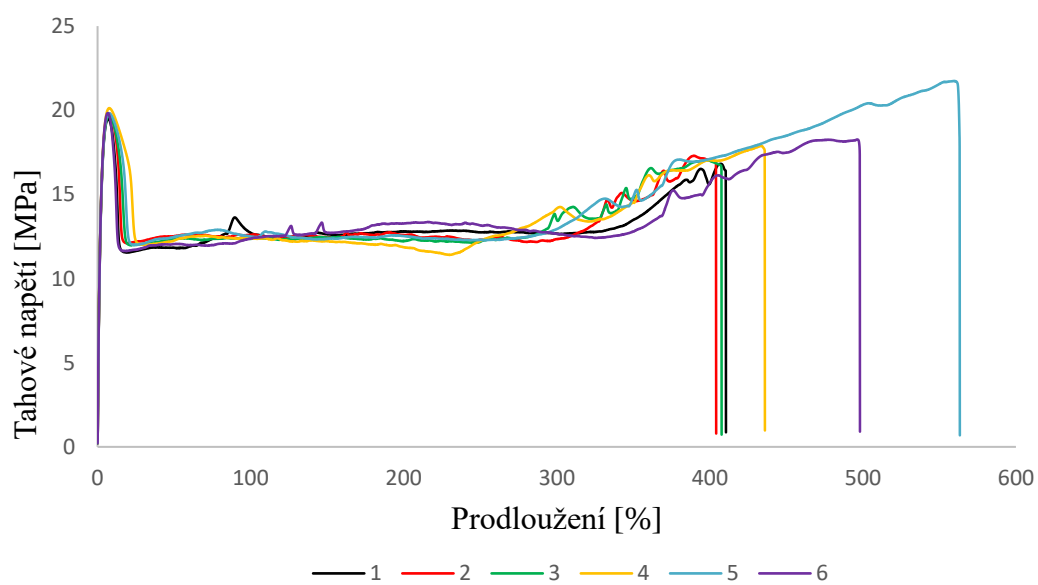


Graf 10 Závislost tažnosti na obsahu monomeru vzorků první série

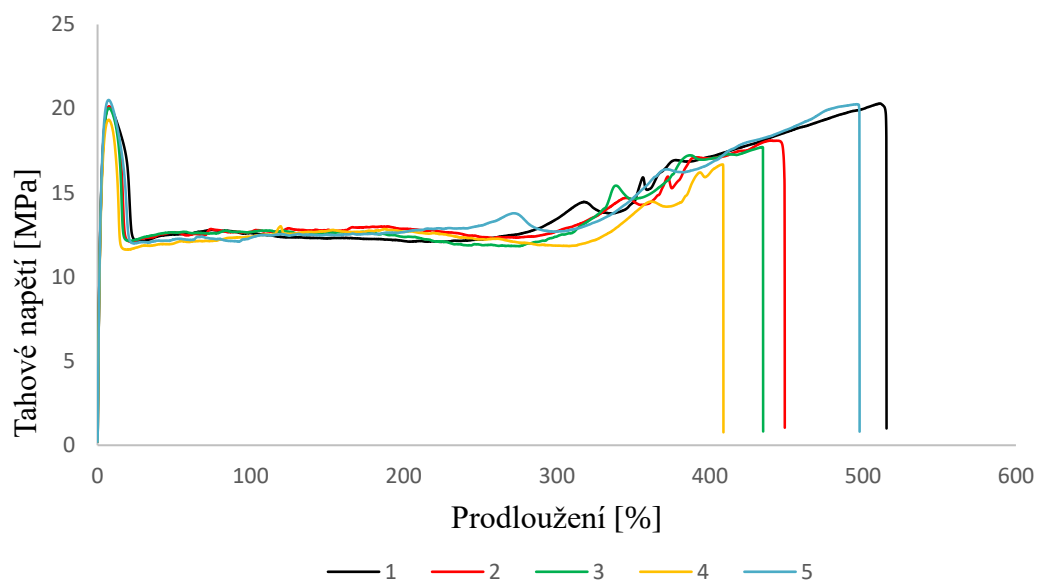
4.2.2 Tahové zkoušky druhé série



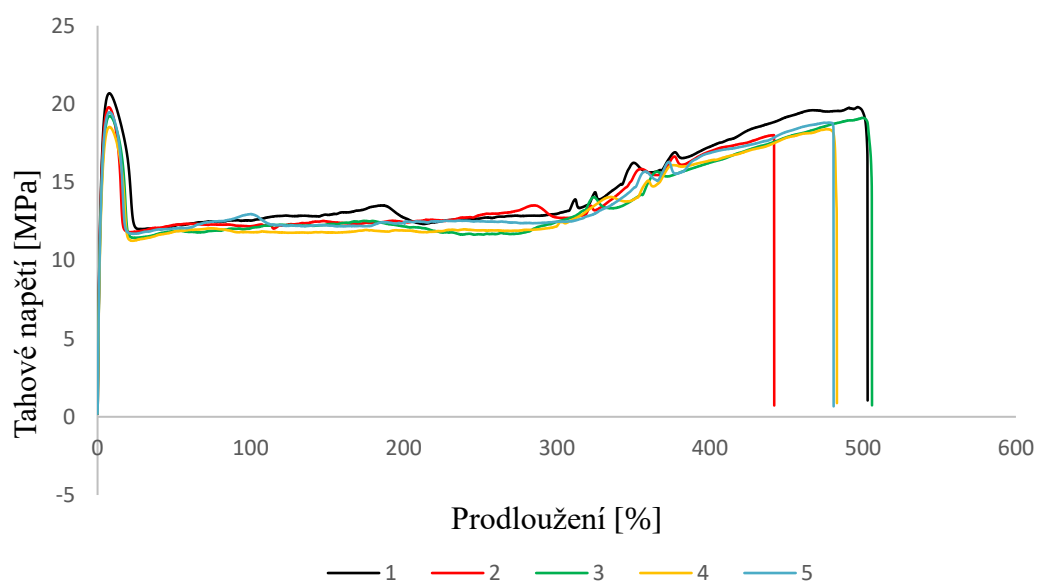
Graf 11 Tahové křivky vzorku Blank 2



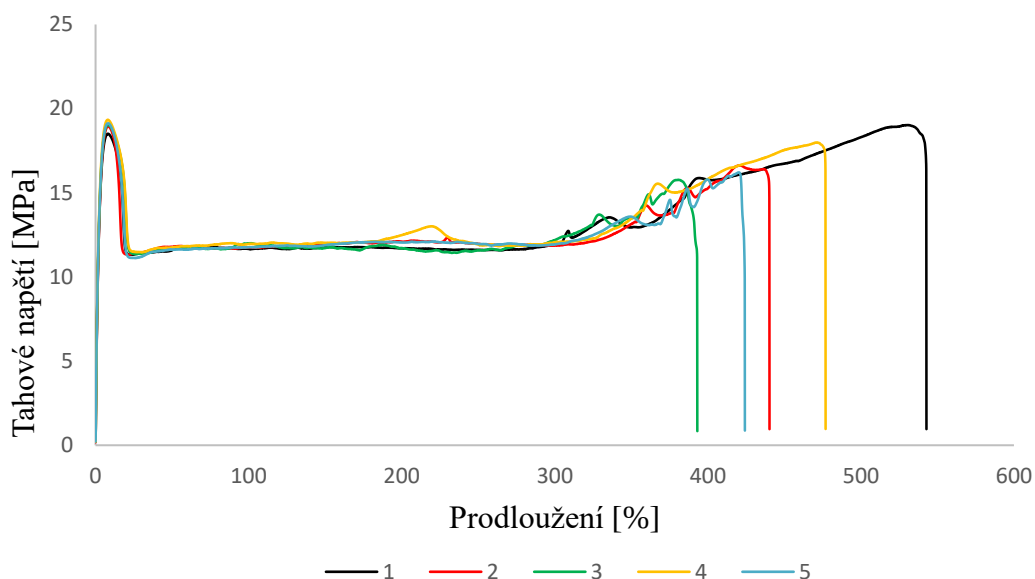
Graf 12 Tahové křivky vzorku VA 2-1



Graf 13 Tahové křivky vzorku VA 2-2



Graf 14 Tahové křivky vzorku VA 2-3



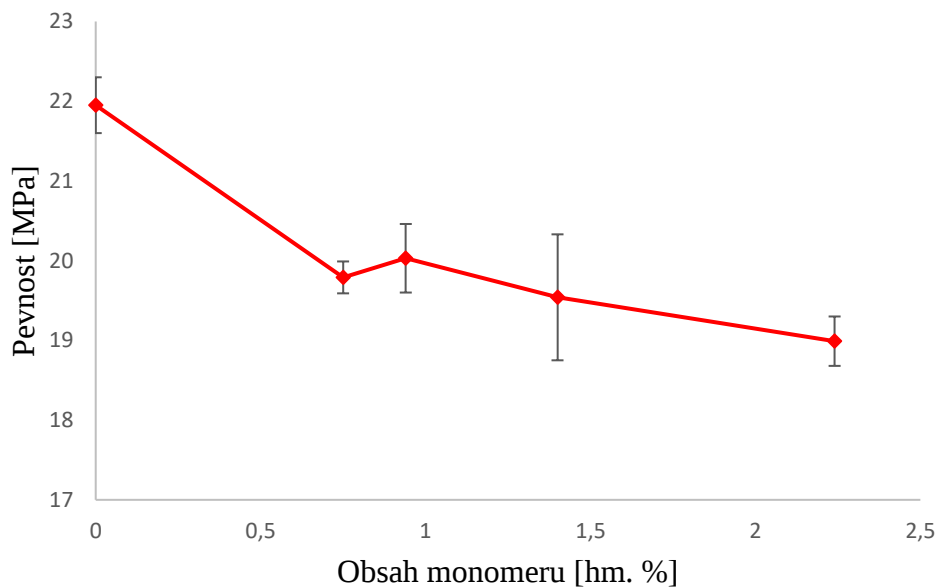
Graf 15 Tahové křivky vzorku VA 2-4

Tab. 9 Výsledky tahových zkoušek vzorků druhé série, kde $W(VA)$ = hmotnostní zlomek vinyladamantanu; $\bar{R}_m$ = průměrná pevnost v tahu; ΔR_m = směrodatná odchylka pevnosti v tahu; δR_m = relativní odchylka pevnosti v tahu; $\bar{A}$ = průměrná tažnost; ΔA = směrodatná odchylka tažnosti; δA = relativní odchylka tažnosti

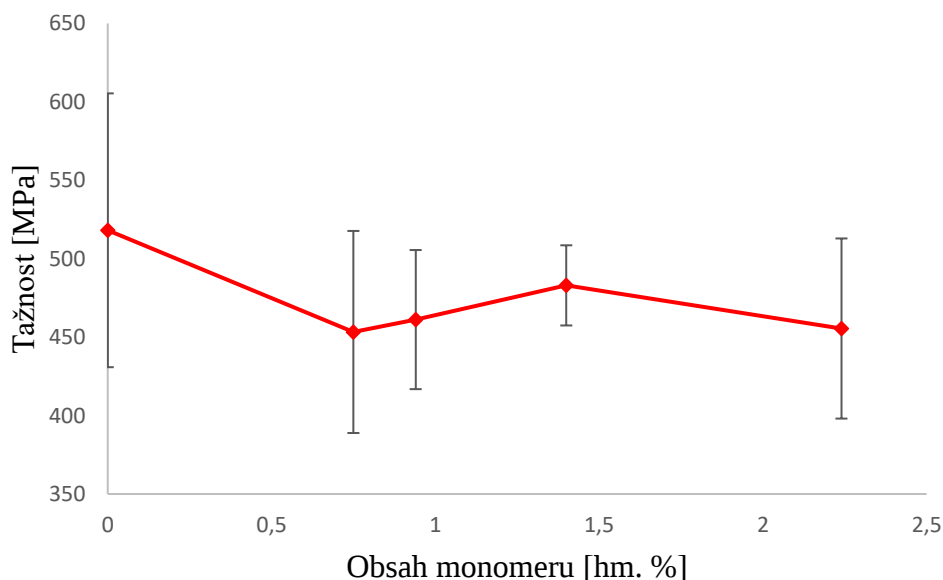
Vzorek	$W(VA)$ [hm. %]	$\bar{R}_m$ [MPa]	ΔR_m [MPa]	δR_m [%]	$\bar{A}$ [%]	ΔA [%]	δA [%]
Blank 2	0	21,95	0,35	1,61	518,13	87,28	16,84
VA 2-1	0,75	19,79	0,2	1,01	453,3	64,4	14,21
VA 2-2	0,94	20,03	0,43	2,15	461,2	44,35	9,62
VA 2-3	1,4	19,54	0,79	4,04	483	25,55	5,29
VA 2-4	2,24	18,99	0,31	1,63	455,5	57,42	12,61

Z Tab. 9 je patrné, že v tomto případě dosahoval nejlepších výsledků *Blank 2*, tedy vzorek obsahující pouze iniciátor. Po přidání monomeru měla pevnost i tažnost vzorku tendenci se snižovat, ovšem jen mírně. Z monomerní modifikovaných vzorků dosáhl nejvyšší pevnosti v tahu VA 2-2, nejvyšší tažnosti vzorek VA 2-3 (v tomto případě však výsledek nelze považovat za dostatečně průkazný kvůli poměrně velkým relativním odchylkám).

Z tahových zkoušek nelze jednoznačně určit, zda k naroubování monomeru došlo, či nikoli. Jedna z možných teorií je, že k naroubování došlo, avšak na pevnost a tažnost vzorku má v tomto případě větší kladný vliv mírné zesíťování způsobené přítomností iniciátoru. Roubování tomuto procesu konkuruje, a výsledné hodnoty tak zhorší. Další možností však také je, že v materiálu zůstal nenaroubovaný monomer, jež zhoršoval jeho mechanické vlastnosti. Závislosti výsledných hodnot na obsahu monomeru ve vzorcích jsou uvedeny v Graf 16 a Graf 17.



Graf 16 Závislost pevnosti na obsahu monomeru vzorků druhé série



Graf 17 Závislost tažnosti na obsahu monomeru vzorků druhé série

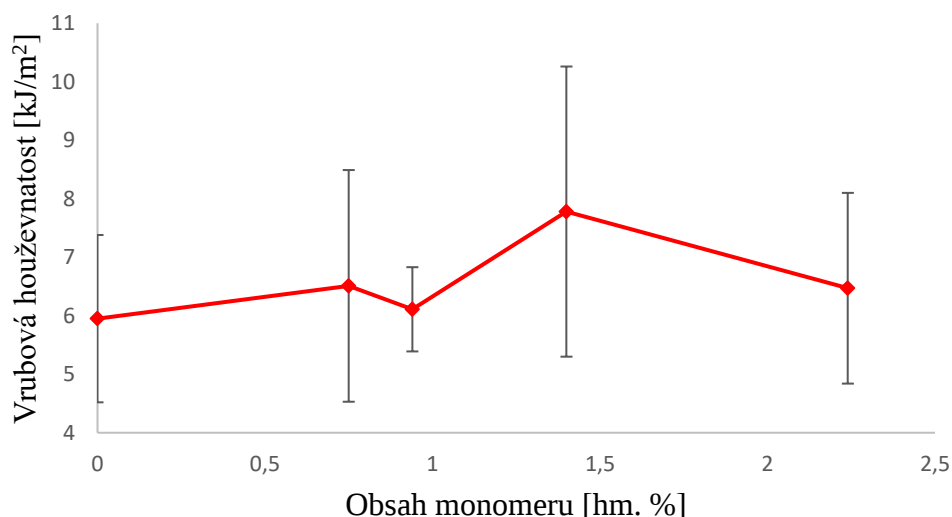
4.3 Měření vrubové houževnatosti vzorků

Byla měřena závislost vrubové houževnatosti materiálu na obsahu monomeru. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v Tab. 10 níže. Při měření vzorků první série bylo zjištěno, že kromě *Blanku 0* byly všechny příliš zesíťované na to, aby je bylo možno přerazit (a to i za použití kyvadla o energii 4 J). Výsledky první série zde proto nejsou uvedeny a vzorek *Blank 0* (materiál, jež byl upraven pouze stabilizací) byl pro srovnání přidán mezi výsledky série druhé.

Tab. 10 Hodnoty měření vrubové houževnatosti, kde $W(VA)$ = hmotnostní zlomek vinyladamantanu; $\overline{KCV}$ = průměrná vrubová houževnatost; ΔKCV = směrodatná odchylka vrubové houževnatosti; δKCV = relativní odchylka vrubové houževnatosti

Vzorek	$W(VA)$ [hm. %]	$\overline{KCV}$ [kJ/m ²]	ΔKCV [kJ/m ²]	δKCV [%]
Blank 0	0	2,14	0,48	22,43
Blank 2	0	5,95	1,43	24,03
VA 2-1	0,75	6,51	1,98	30,41
VA 2-2	0,94	6,11	0,72	11,78
VA 2-3	1,4	7,78	2,48	31,88
VA 2-4	2,24	6,47	1,63	25,19

Z tabulky je patrné, že vzorek *Blank 0* jako jediný z měřených neprošel síťováním, neboť má výrazně nižší rázovou houževnatost než ostatní vzorky. Druhou nejnižší houževnatost má vzorek *Blank 2*. Všechny vzorky obsahující monomer tedy vykazují houževnatost vyšší než vzorky obsahující pouze iniciátor. Nejvyšší hodnoty vrubové houževnatosti dosáhl vzorek VA 2-3, tento výsledek je však zároveň zatížen nejvyšší chybou, tento výsledek proto nelze brát jako průkazný. Výsledná závislost vrubové houževnatosti na obsahu monomeru je vyobrazena na Graf 18 (jelikož je zde účelem porovnat vliv přítomnosti monomeru na polymer se stejným obsahem iniciátoru, vzorek *Blank 0* není do grafu zahrnut).



Graf 18 Závislost vrubové houževnatosti na obsahu monomeru

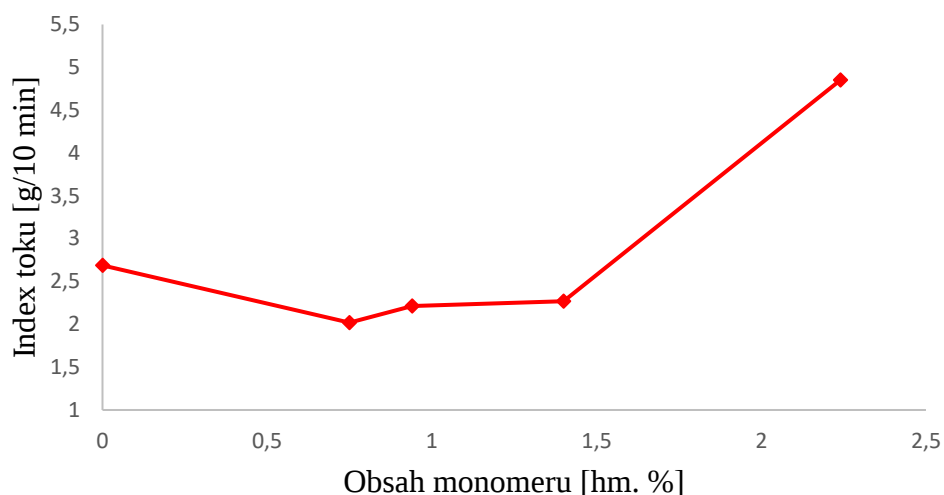
4.4 Měření indexu toku taveniny vzorků

Byla změřena hodnota MFI (Melt Flow Index) vzorků pro posouzení vlivu modifikace polyethylenu vinyladamantanem na jeho tokové vlastnosti. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 11. V případě první série bylo možné změřit pouze vzorek *Blank 0*, ostatní polymery byly příliš zesíťované a z přístroje je nebylo možné vytlačit ani za mnohem vyšší teploty, než při jaké se polyethylen vytlačuje běžně. Proto je tento vzorek uveden v tabulce spolu se vzorky druhé série, pouze pro možnost porovnání s původním, nemodifikovaným polyethylenem. Každý vzorek byl změřen dvakrát, v tabulce jsou uvedeny obě hodnoty a jejich průměry.

Tab. 11 Hodnoty indexů toku naměřených vzorků, kde $W(VA)$ = hmotnostní zlomek vinyladamantanu

Vzorek	$W(VA)$ [hm. %]	$MFI\ 1$ [g/10 min]	$MFI\ 2$ [g/10 min]	$\overline{MFI}$ [g/10 min]
<i>Blank 0</i>	0	25,915	23,217	24,566
<i>Blank 2</i>	0	2,760	2,613	2,687
VA 2-1	0,75	1,940	2,1	2,020
VA 2-2	0,94	2,201	2,222	2,212
VA 2-3	1,4	2,287	2,253	2,270
VA 2-4	2,24	5	4,7	4,850

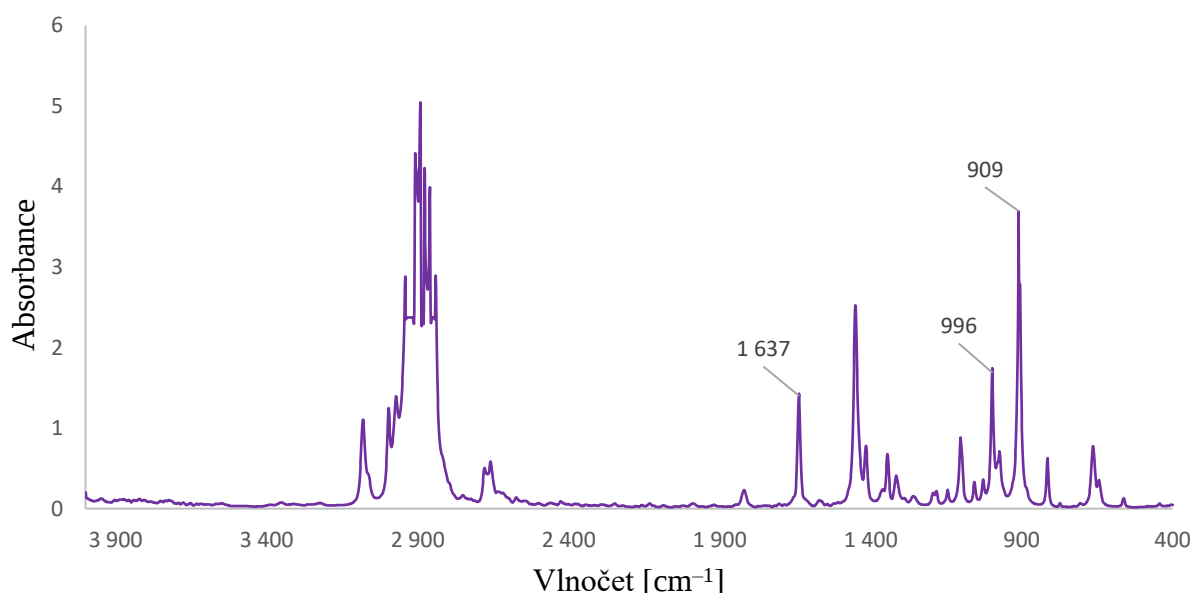
Z Tab. 11 lze vyčíst, že již malé množství iniciátoru mělo výrazný vliv na tokové vlastnosti polyethylenu, neboť vzorek *Blank 0* má mnohem vyšší index toku než vzorky ostatní. Co se druhé série týče, lze pozorovat, že po přidání monomeru se index toku snížil, avšak se zvyšujícím se množstvím monomeru rostl. Tento jev je možné vysvětlit tak, že přítomnost vinyladamantanu má tendenci index toku snižovat, avšak jelikož byl monomer před přidáním rozmíchán v parafinovém oleji v poměru 1 : 1, se zvyšujícím se množstvím monomeru vzrůstalo i množství přítomného oleje. Ten mohl způsobovat nárůst indexu toku. Závislost indexu toku vzorků na obsahu monomeru je vyobrazena na Graf 19 (stejně jako v předchozí kapitole, vzorek *Blank 0* není jakožto materiál neobsahující stejné množství iniciátoru pro toto srovnání žádoucí, není tedy v grafu zobrazen).



Graf 19 Závislost indexu toku vzorků na obsahu monomeru

4.5 Posouzení míry naroubování z FTIR spekter vzorků

Byl proveden pokus o kvantifikaci výtěžnosti roubování pomocí porovnání FTIR spekter připravených vzorků s čistým vinyladamantanem (jeho spektrum je vyobrazeno na **Graf 20**). Jediná struktura, která je na FTIR spektru charakteristická pro vinyladamantan, a ne pro polyethylen, je vinylová skupina. Na grafu níže jsou vyznačeny její charakteristické pásy. Vinylovou skupinu charakterizuje valenční vibrace v oblasti $1680 - 1620 \text{ cm}^{-1}$, zde konkrétně pík v oblasti 1637 cm^{-1} , její přítomnost pak potvrzují pásy 996 cm^{-1} a 909 cm^{-1} [46].



Graf 20 IR spektrum vinyladamantanu

Pro pokus o kvantifikaci výtěžnosti roubování byl zvolen pík 996 cm^{-1} . Jak lze pozorovat v detailu spektra v Graf 21, tento pík vykazuje tendenci se se vzrůstajícím hmotnostním zlomkem

VA zvyšovat. Jelikož však přítomnost vinylových skupin ve vzorku dokazuje pouze přítomnost nenaroubovaného VA, výpočet se zde zakládá na porovnání naměřených intenzit s teoreticky vypočtenými intenzitami pro případ, že by byla výtěžnost roubování nulová, a v systému by tedy zůstal veškerý monomer nezreagovaný.

Nejdříve byla vypočtena hodnota I_{VA} neboli teoretická intenzita píku čistého vinyladamantanu, kdyby byl měřen ve vrstvě o stejné tloušťce jako polyethylen (pro měření PE byla použita destička o tloušťce 1 mm, tloušťka vrstvy VA mezi dvěma KBr destičkami byla pomocí mikroskopu určena na 0,04 mm). Poté byly na základě této informace vypočteny teoretické intenzity píků A_T pro případ, že by byla výtěžnost roubování nulová, na základě znalosti hmotnostního zlomku VA v každém vzorku. Nakonec byla vypočtena procentuální hodnota poměru výšek píku naměřeného a píku teoretického a z ní byl proveden dopočet do sta jako výsledná hodnota α , tedy výtěžnost roubování uvedená v procentech (výsledky uvedeny v Tab. 12).

Příklad výpočtu výtěžnosti roubování pro vzorek VA 2-1:

$$I_{VA} = \frac{1,506}{0,04} = 36,94$$

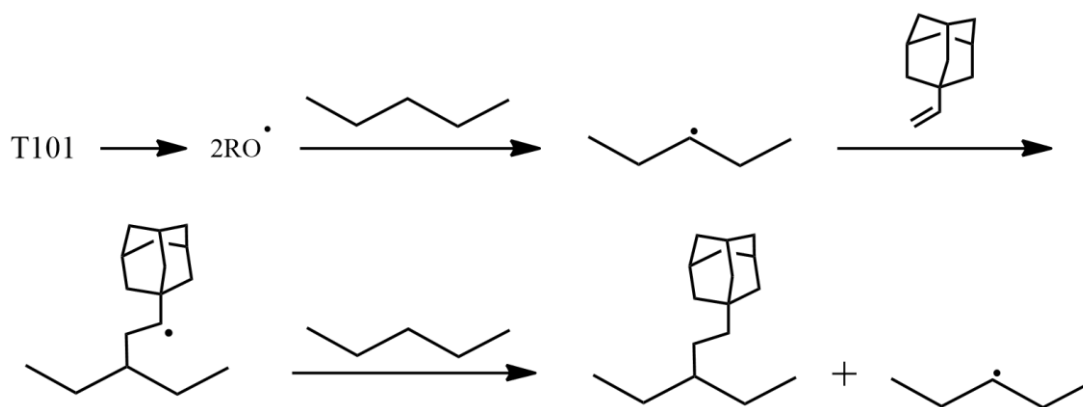
$$A_T = \frac{W(VA) \cdot I_{VA}}{100} = 0,28$$

$$\alpha = 100 - \left(\frac{A}{A_T} \cdot 100 \right) = 73,88 \%$$

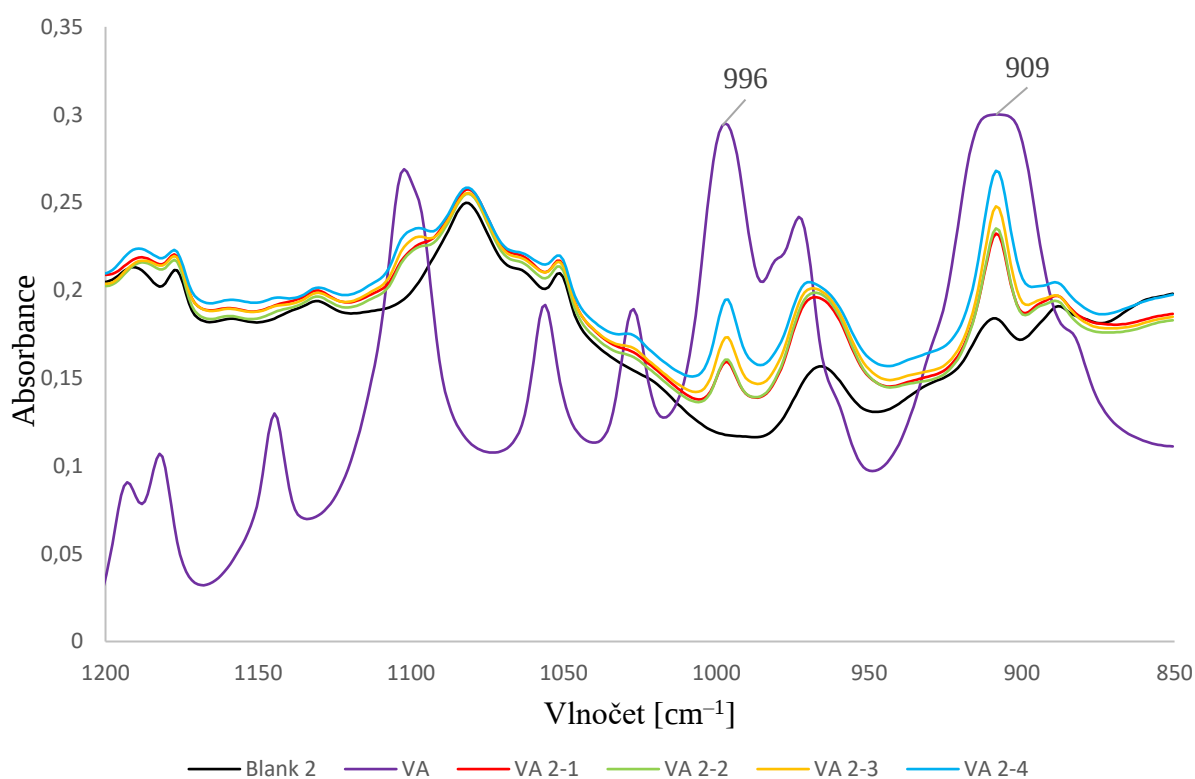
Tab. 12 Kvantifikace výtěžnosti roubování vzorků druhé série, kde $W(VA)$ = hmotnostní zlomek VA; A = naměřená intenzita píků; A_T = teoretická intenzita píků při nulové výtěžnosti roubování; α = výtěžnost roubování VA

Vzorek	$W(VA)$ [hm. %]	Tloušťka [mm]	A	A_T	α [%]
VA 2-1	0,75	1	0,07	0,28	73,88
VA 2-2	0,94	1	0,08	0,35	76,97
VA 2-3	1,40	1	0,18	0,52	65,20
VA 2-4	2,24	1	0,17	0,83	79,82
VA	100	0,04	1,506	—	—

Na Obr. 18 je vyobrazen předpokládaný zjednodušený mechanismus roubování VA na polyethylen s transferem jakožto mechanismem ukončení růstu roubu. Vzhledem k tomu, že radikálové adice neprovází přechodný vznik karbokationtu, předpokládá se, že tato reakce probíhá anti-Markovnikovsky, tedy že se VA váže na skelet přes β uhlík, tedy uhlík nejvzdálenější od struktury adamantylu.



Obr. 18 Zjednodušené schéma předpokládaného mechanismu roubování VA na polyethylen



Graf 21 Detail spekter měřených vzorků a vinyladamantanu v oblasti 1200 – 850 cm⁻¹ (vzorky VA 2-1 – 2-4 obsahovaly vzrůstající koncentraci VA)

Z Tab. 12 je patrné, že nejvyšší výtěžnost roubování byla zaznamenána u vzorku VA 2-4. Je zde důležité poznamenat, že tento výpočet v žádném případě nepředstavuje spolehlivý důkaz o naroubování monomeru na polyethylen. Jde pouze o teoretický výsledek založený na předpokladu, že VA je ve vzorcích rozložen rovnoměrně, a především, že vinyladamantan neprochází během procesu jinými transformačními reakcemi, například hydrogenací na ethyladamantan.

5. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo shrnout současné poznatky o modifikaci polyethylenu a navrhnout vhodný postup jeho modifikace derivátem adamantanu. Bylo prováděno radikálově iniciované roubování 1-vinyladamantanu na polyethylen za teplotního rozsahu 180 – 185 °C, za použití Trigonoxu 101 jakožto iniciátoru. Reakce byla prováděna v hnětiči Brabender, doba reakce byla 5 minut. Celkově byly připraveny dvě série pokusů o pěti vzorcích. V první sérii byl hmotnostní zlomek iniciátoru 2 – 4 hm. % a monomeru 1 – 2 hm. %. V druhé sérii byl hmotnostní zlomek iniciátoru 0,2 hm. % a monomeru 0,75 – 2,24 hm. %. Lišila se také metoda dávkování monomeru. Následně byl měřen vliv provedené modifikace na některé mechanické vlastnosti připraveného polymeru.

Měřeními točivého momentu při reakci bylo zjištěno, že při koncentracích iniciátoru 2 hm. % a více dochází k pozorovatelným síťovacím reakcím a že přítomnost VA těmto reakcím konkuruje, neboť točivý moment snižuje. Při koncentraci iniciátoru 0,2 hm. % (druhá série experimentů) tyto jevy pozorovány nebyly. V rámci této práce nebyla provedena kvantifikace výtěžnosti roubování, pouze lze předpokládat jeho výskyt na základě výše zmíněných změn točivého momentu při přípravě vzorků první série.

Dále byl měřen vliv obsahu iniciátoru a monomeru na vlastnosti materiálu v tahu. Bylo zjištěno, že již obsah iniciátoru 2 hm. % je příliš vysoký, a způsobuje neúnosnou míru síťování, jež se negativně projevuje na pevnosti a tažnosti materiálu. V případě druhé série pokusů, tedy za použití 0,2 hm. % iniciátoru, bylo naopak zjištěno, že téměř nezávisle na obsahu monomeru je tato koncentrace pro výraznou změnu tahových vlastností materiálu nedostačující, neboť pevnosti ani tažnosti vzorků se výrazně nezměnily, pouze nepatrně klesly.

Bylo provedeno měření vrubové houževnatosti polymeru. Vzorky obsahující 2 hm. % iniciátoru a více nebylo možné změřit, neboť u nich došlo k přílišnému zesíťování. V případě vzorků s hmotnostním zlomkem iniciátoru 0,2 % bylo zjištěno, že obsah monomeru má pozitivní vliv na vrubovou houževnatost materiálu, nejvíce pak v případě obsahu VA 1,4 hm. % (tento výsledek je však vhodné ověřit, neboť vykazuje poměrně velkou chybu).

V případě měření tokových vlastností polyethylenu bylo zjištěno, že menší množství (např. 0,75 hm. %) má tendenci jeho index toku snižovat, zatímco vyšší množství (2,24 hm. %) tento naopak zvyšovat. Vzhledem k faktu, že v těchto vzorcích byl přítomen parafinový olej ve stejném množství jako monomer, však tyto výroky nelze tvrdit s jistotou. Pokud se zde přítomnost parafinového oleje opravdu projevuje zvýšením indexu toku, lze předpokládat, že samotná přítomnost naroubovaného VA index toku polymeru snižuje.

Byla provedena FTIR analýza vzorků s obsahem iniciátoru 0,2 hm. %. Kvantifikací intenzit píků vinylových skupin bylo vypočteno, že maximální výtěžnosti roubování bylo dosaženo v případě vzorku VA 2-4, a to 79,82 %. Tento výsledek je však pouze teoretický a je třeba jej ověřit jinými metodami.

Další výzkum této problematiky by mohl vést k navržení postupu, jak v industriálním měřítku vyrábět reaktivní extruzí polyethylen vhodný například pro aplikace vyžadující vysokou rázovou houževnatost, případně polyethylen použitelný za vysokých provozních teplot.

6. NÁVRH DALŠÍHO POSTUPU

Jelikož bylo k dispozici jen malé množství monomeru, mohlo být bohužel provedeno pouze poměrně malé množství experimentů. Proto by bylo především vhodné počet těchto experimentů v dalším studiu těchto reakcí významně zvýšit. Ze stejného důvodu nemohly být pokusy dostatečně opakovány, navrhuji tedy do budoucna prověřit spolehlivost výsledků opakovaným měřením. Dále je též nezbytné prozkoumat vliv dalších procesních podmínek (např. teplota, čas, typ iniciátoru). V této práci byly tedy provedeny pouze základní orientační experimenty optimalizace množství iniciátoru i monomeru, kterých však prozatím dosaženo ani nemohlo být. Vliv všech výše jmenovaných parametrů na vlastnosti výsledného produktu je tedy nutné nadále podrobně zkoumat. Dále navrhuji pokusit se omezit degradační reakce probíhající při procesu zavedením inertní bezkyslíkaté atmosféry (například použitím suchého ledu).

V přesném určování některých vlastností brání současná metodika úpravy vzorků. Vzorky bude do budoucna nezbytné pro některé analýzy předem přechistit a zbavit je nezreagovaného monomeru, jenž by vnášel chybu do měření.

Příprava vzorků byla v rámci této práce prováděna na hnětiči, což umožňuje přípravu pouze malého množství polymeru, navíc jde o metodu poměrně nespolehlivou, neboť je zde velký prostor pro zanášení chyby do postupu přípravy. Pokud bude v budoucnosti pro výzkum zprostředkováno dostatečné množství vinyladamantanu, bylo by na místě další výzkum provádět metodou reaktivní extruze.

Pro určení dalších vlastností produktu a pro přesnější určení výtěžnosti roubování je také třeba zaměřit se i na další analytické metody. Jednak navrhuji použít plynovou chromatografii (konkrétně například metodu headspace) pro charakterizaci těkavých zbytků obsažených v polymeru. Tato metoda by umožnila lépe pochopit, jakými dalšími transformacemi vinyladamantan kromě roubování prochází a jaké další nízkomolekulární produkty jsou přítomny. Dále je vhodné pokusit se zjistit výtěžnost roubování, například pomocí gelové permeační chromatografie. Dalším možným postupem by bylo použít metodu DSC (diferenční skenovací kalorimetrie) pro zjištění vlivu roubování VA na krystalinitu vzorku.

Na adamantan lze navázat i jiné funkční skupiny, existuje zde tedy i možnost použít jiný jeho derivát a roubování případně provést přes jiný typ vazby. Případně lze tento postup i zkombinovat s navázáním jiného roubu, například na PE nejdříve navázat kyselinu methylnmethakrylovou a na ni následně naroubovat VA.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KUČERA, Miloslav. *Vznik makromolekul*. Brno: VUTUM, 2003. ISBN 80-214-2127-4.
- [2] ED. BY S. AL-MALAIKA. *Reactive modifiers for polymers*. London [u.a.], 1997. ISBN 07-514-0265-6.
- [3] WEIL, Edward D. Reactive extrusion, M. Xanthos, ed., Hanser Publishers, Munich, Germany, 1992, 304 pp. price: \$85.00. (Distributed in the U.S. and Canada by Oxford University Press, New York.). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 1992, **31**(5), 1343-1343 [cit. 2018-05-02]. DOI: 10.1002/pola.1993.080310533. ISSN 0887624X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.1993.080310533>
- [4] JEZIÓRSKA, R.M. Reactive extrusion of polymers. *Advances in Polymer Processing* [online]. Elsevier, 2009, 2009, , 143-172 [cit. 2018-05-03]. DOI: 10.1533/9781845696429.1.143. ISBN 9781845693961. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845693961500060>
- [5] MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*. 1999, **24**(1), 83 - 84. DOI: 10.1016/S0079-6700(98)00017-3. ISBN 10.1016/S0079-6700(98)00017-3. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670098000173>
- [6] Curing Agent DHBP. *Hnyxchem* [online]. Farida, 2009 [cit. 2018-02-20]. Dostupné z: http://www.hnyxchem.com/product/1_3.html
- [7] Trigonox 101. *AkzoNobel* [online]. 2015 [cit. 2018-02-20]. Dostupné z: http://www.pcpds.akzonobel.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pds_id=526
- [8] *Luperox* [online]. [cit. 2018-04-07]. Dostupné z: <https://www.luperox.com/en/>
- [9] TANG, F. a E. S. HUYSER. ChemInform Abstract: THERMAL DECOMPOSITION OF BIFUNCTIONAL PEROXIDES. *Journal of Organic Chemistry* [online]. [cit. 2018-04-07]. DOI: 10.1002/chin.197741117. ISBN 10.1002/chin.197741117. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/chin.197741117>
- [10] MATYJASZEWSKI, K. a Thomas P. DAVIS. *Handbook of radical polymerization*. Hoboken: Wiley-Interscience, c2002. ISBN 04-713-9274-X.
- [11] LUFT, Gerhard a Hans SEIDL. Metering of peroxidic polymerization initiators at elevated pressure. *Angewandte Makromolekulare Chemie* [online]. 1980, **86**(1), 93-107 [cit. 2018-04-07]. DOI: 10.1002/apmc.1980.050860107. ISSN 00033146. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/apmc.1980.050860107>
- [12] SMETS, G. a E. DYSSELEER. *Die Makromolekulare Chemie* [online]. **91**(1), 160-174 [cit. 2018-04-08]. DOI: 10.1002/macp.1966.020910111. ISSN 0025116X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.1966.020910111>

- [13] DENISOV, E. T. Cage effects in a polymer matrix. *Die Makromolekulare Chemie* [online]. 1984, **8**(S19841), 63-78 [cit. 2018-04-08]. DOI: 10.1002/macp.1984.020081984106. ISSN 0025116X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.1984.020081984106>
- [14] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [15] EVANS, M. G. a M. POLANYI. Inertia and driving force of chemical reactions. *Transactions of the Faraday Society* [online]. 1938, **34**, 11- [cit. 2018-04-08]. DOI: 10.1039/tf9383400011. ISSN 0014-7672. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=tf9383400011>
- [16] KRECH, R. H. a D. L. MCFADDEN. An empirical correlation of activation energy with molecular polarizability for atom abstraction reactions. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1977, **99**(26), 8402-8405 [cit. 2018-04-08]. DOI: 10.1021/ja00468a005. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00468a005>
- [17] *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 2nd ed. New York: Wiley, 1988, 708 - 869. ISBN 0471809454.
- [18] SEAKINS, Paul W., Michael J. PILLING, Jukka T. NIIRANEN, David GUTMAN a L. N. KRASNOPEROV. *Kinetics and thermochemistry of R hydrogen bromide .dblarw. RH bromine atom reactions: determinations of the heat of formation of ethyl, isopropyl, sec-butyl and tert-butyl radicals* [online]. 1992, (92) [cit. 2018-04-11]. DOI: 10.1021/j100203a050. ISBN 10.1021/j100203a050. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100203a050>
- [19] BALDWIN, R. R. a R. W. WALKER. Activation energies of hydrogen atom abstractions from alkanes by free radicals. *Perkin Transactions 2* [online]. 1973, (361) [cit. 2018-04-11]. DOI: 10.1039/P29730000361. ISBN 10.1039/p29730000361. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=p29730000361>
- [20] Shieh, Y.-T. and Liu, C.-M. (1999), Silane grafting reactions of LDPE, HDPE, and LLDPE. *J. Appl. Polym. Sci.*, 74: 3404–3411. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19991227)74:14<3404::AID-APP14>3.0.CO;2-S
- [21] *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2009, **15**(3). ISSN 10835601. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/vnl.20194>
- [22] EDITED BY GERALD SCOTT. *Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilisation*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. ISBN 978-940-1138-383.
- [23] LINCOLN HAWKINS., W. *Polymer Degradation and Stabilization*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. ISBN 978-3-642-69376-2.
- [24] TOCHÁČEK, Jiří. *Degradation and stability of polyolefins: Degradace a stabilita polyolefinů : short version of habilitation thesis in macromolecular chemistry*. Brno: VUTIUM, 2015. ISBN 978-80-214-5134-6.
- [25] GUGUMUS, F. Re-examination of the role of hydroperoxides in polyethylene and polypropylene: chemical and physical aspects of hydroperoxides in polyethylene. *Polymer*

- Degradation and Stability* [online]. 1995, **49**(1), 29-50 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1016/0141-3910(95)00060-Y. ISBN 10.1016/0141-3910(95)00060-Y. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/014139109500060Y>
- [26] BUTLER, Chase H. a Paul M. WHITMORE. Measurement of peroxides in the volatile degradation products of polypropylene photooxidation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2013, **98**(1), 471-473 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.004. ISBN 10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012003874>
- [27] SHLYAPNIKOV, Yu. A. a I. A. SERENKOVA. High-temperature oxidation of polymers. *Angewandte Makromolekulare Chemie* [online]. 1983, **114**(1), 1-11 [cit. 2018-04-24]. DOI: 10.1002/apmc.1983.051140101. ISSN 00033146. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/apmc.1983.051140101>
- [28] LANDA, S. a V. MACHÁČEK. Sur l'adamantane, nouvel hydrocarbure extrait du naphte. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 1933, **5**, 1-5. DOI: 10.1135/cccc19330001. ISSN 0010-0765. Dostupné také z: <http://cccc.uochb.cas.cz/5/0/0001/>
- [29] FORT, Raymond C. a Paul von R. SCHLEYER. Adamantane: Consequences of the Diamondoid Structure. *Chemical Reviews*. 1964, **64**(3), 277-300. DOI: 10.1021/cr60229a004. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/cgi-bin/doilookup/?10.1021/cr60229a004>
- [30] VAN REENEN, AJ. *The use of adamantane-containing compounds in polymer chemistry*. Stellenbosch, 2005. Disertační práce. University of Stellenbosch.
- [31] VERNIER, V. The toxicologic and pharmacologic properties of amantadine hydrochloride. *Toxicology and Applied Pharmacology* [online]. 1969, **15**(3), 642-665 [cit. 2018-05-02]. DOI: 10.1016/0041-008X(69)90066-0. ISSN 0041008X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0041008X69900660>
- [32] ADAMANTANE. *Organic Syntheses* [online]. 1962, **42**, 8 [cit. 2018-05-02]. DOI: 10.15227/orgsyn.042.0008. ISSN 00786209. Dostupné z: <http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=CV5P0016>
- [33] Figshare. *Jean-Claude Bradley Open Melting Point Dataset* [online]. figshare, 2014 [cit. 2018-02-19]. Dostupné z: www.figshare.com
- [34] 1-vinyladamantane. *ChemSpider* [online]. 2015 [cit. 2018-03-28]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.496404.html>
- [35] FOKIN, Andrey A., Ekaterina D. BUTOVA, Anastasiya V. BARABASH, Nhan N. HUU, Boryslav A. TKACHENKO, Natalie A. FOKINA a Peter R. SCHREINER. Preparative Synthesis of Vinyl Diamondoids. *Synthetic Communications*. 2013, **43**(13), 1772-1777. DOI: 10.1080/00397911.2012.667491. ISSN 0039-7911. Dostupné také z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00397911.2012.667491>
- [36] MATSUMOTO, Akikazu, Satoshi TANAKA a Takayuki OTSU. Synthesis and characterization of poly(1-adamantyl methacrylate): effects of the adamantyl group on

- radical polymerization kinetics and thermal properties of the polymer. *Macromolecules* [online]. 1991, **24**(14), 4017-4024 [cit. 2018-05-03]. DOI: 10.1021/ma00014a008. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00014a008>
- [37] MEISTER, John J. *Polymer modification: principles, techniques, and applications*. New York: Marcel Dekker, c2000. *Plastics engineering* (Marcel Dekker, Inc.), 60. ISBN 08-247-0078-3.
- [38] ZHOU, Jiansong a Fengyuan YAN. Effect of polyethylene-graft-maleic anhydride as a compatibilizer on the mechanical and tribological behaviors of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/copper composites. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2004, **93**(2), 948-955 [cit. 2018-04-25]. DOI: 10.1002/app.20489. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.20489>
- [39] SONG, Yujun a Changgeng LIU. Waste-reducing preparation of PE-g-MAH and PE-g-DBM via solid phase grafting reaction and their application as compatibilizers. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2006, **101**(6), 3781-3790 [cit. 2018-04-25]. DOI: 10.1002/app.23584. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.23584>
- [40] OLIPHANT, K.E., K.E. RUSSELL a W.E. BAKER. Melt grafting of a basic monomer on to polyethylene in a twin-screw extruder: reaction kinetics. *Polymer* [online]. 1995, **36**(8), 1597-1603 [cit. 2018-04-25]. DOI: 10.1016/0032-3861(95)99004-E. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/003238619599004E>
- [41] JEZIÓRSKA, R.M. Reactive extrusion of polymers. *Advances in Polymer Processing* [online]. Elsevier, 2009, 2009, , 143-172 [cit. 2018-04-26]. DOI: 10.1533/9781845696429.1.143. ISBN 9781845693961. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845693961500060>
- [42] BRAY, Tracey, Sam DAMIRIS, Andrew GRACE, Graeme MOAD, Michael O'SHEA, Ezio RIZZARDO a Gary VAN DIEPEN. Developments in the synthesis of maleated polyolefins by reactive extrusion. *Macromolecular Symposia* [online]. 1998, **129**(1), 109-118 [cit. 2018-04-26]. DOI: 10.1002/masy.19981290110. ISSN 10221360. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/masy.19981290110>
- [43] HEINEN, W., C. H. ROSENMÖLLER, C. B. WENZEL, H. J. M. DE GROOT, J. LUGTENBURG a M. VAN DUIN. 13 C NMR Study of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethene, Polypropene, and Ethene–Propene Copolymers: revue littéraire mensuelle. *Macromolecules* [online]. 1996, [1923]-, **29**(4), 1151-1157 [cit. 2018-04-25]. DOI: 10.1021/ma951015y. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma951015y>
- [44] ZHU, Yutian, Ronghua ZHANG a Wei JIANG. Grafting of maleic anhydride onto linear polyethylene: A Monte Carlo study. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2004, **42**(22), 5714-5724 [cit. 2018-04-26]. DOI: 10.1002/pola.20401. ISSN 0887-624X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.20401>

- [45] KOLÁŘ, Pavel. *Modifikace polypropylenu maleinanhydridem*. Praha, 1989. Disertační práce. Československá akademie věd.
- [46] The Infrared Spectroscopy of Alkenes. *Spectroscopy Online* [online]. 2016 [cit. 2018-05-11]. Dostupné z: <http://www.spectroscopyonline.com>

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$\bar{R}_m$	průměrná pevnost
$\bar{A}$	průměrná tažnost
$\overline{KCV}$	průměrná vrubová houževnatost
$t_{1/2}$	poločas rozpadu
A	předexponenciální faktor
A_T	teoretická intenzita píku vzorků
CAS	Chemical Abstracts Service
DMSO	dimethylsulfoxid
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
E_A	aktivační energie
EP	ethylen-propylen (kopolymer)
f	účinnost iniciátoru
f_g	účinnost roubování
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HDPE	vysokohustotní polyethylen
I_{VA}	teoretická intenzita píku vinyladamantanu
k	rychlostní konstanta rozkladné reakce
LDPE	nízkohustotní polyethylen
LLDPE	lineární nízkohustotní polyethylen
MAH	maleinanhydrid
MFI	Melt Flow Index, index toku
mm Hg	milimetr rtuťového sloupce
PE	polyethylen
R	molární plynová konstanta
T 101	Trigonox 101
$t\text{BuOH}$	<i>terc</i> -butoxy alkohol
$t\text{BuOK}$	<i>terc</i> -butoxid draselný
VA	vinyladamantan
W	hmotnostní zlomek
α	výtěžnost roubování
ΔH^0	celková změna enthalpie

9. SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 <i>Obecné schéma průběhu radikálové modifikace polyolefinu [2]</i>	9
Obr. 2 <i>Schéma rozkladu 2,5-di(terc-butylperoxy)-2,5-dimethylhexanu (Trigonox 101)</i>	13
Obr. 3 <i>Rovnice rozpadu terc-butoxy radikálu</i>	14
Obr. 4 <i>Rovnice rozkladu primárního radikálu di-terc-butyl peroxidu a di-terc-amyl peroxidu</i>	16
Obr. 5 <i>Schéma radikálově iniciovaného síťování PE [5]</i>	18
Obr. 6 <i>Možné reakce polyolefinů v prostředí vzdušného kyslíku [22]</i>	19
Obr. 7 <i>Štěpné reakce funkční skupiny ROOH [24]</i>	19
Obr. 8 <i>Reakce terminující proces degradace polyolefinů [24]</i>	20
Obr. 9 <i>Zjednodušený mechanismus termooxidace polyethylenu</i>	20
Obr. 10 <i>Strukturní vzorec adamantanu</i>	21
Obr. 11 <i>Schéma syntézy adamantanu [32]</i>	22
Obr. 12 <i>Strukturní vzorec vinyladamantanu</i>	23
Obr. 13 <i>Možný způsob laboratorní přípravy vinyladamantanu [35]</i>	23
Obr. 14 <i>Možné typy roubů na řetězci polyethylenu</i>	25
Obr. 15 <i>Zjednodušené schéma roubování maleinanhydridu na polyethylen [44]</i>	26
Obr. 16 <i>Hnětič Plasti-Corder Brabender s komorou o objemu 50 ml</i>	31
Obr. 17 <i>PE tělísko připravené pro zkoušku v tahu</i>	32
Obr. 18 <i>Zjednodušené schéma předpokládaného mechanismu roubování VA na polyethylen</i>	48

10. SEZNAM TABULEK

Tab. 1 <i>Struktura a poločasy rozpadů některých komerčně dostupných iniciátorů [6] [7] [8]</i>	11
Tab. 2 <i>Disociační energie a aktivační energie při abstrakci vodíku [18] [19]</i>	16
Tab. 3 <i>obecný vliv efektů procesních parametrů na boční reakce a výtěžnost roubování [5]</i>	18
Tab. 4 <i>Některé základní fyzikální a chemické vlastnosti adamantanu [33].....</i>	22
Tab. 5 <i>Některé základní fyzikální vlastnosti vinyladamantanu (odhadnuty pomocí programu EPI Suite TM) [34].....</i>	23
Tab. 6 <i>Navážky pro přípravu první série vzorků</i>	29
Tab. 7 <i>Navážky pro přípravu druhé série vzorků</i>	30
Tab. 8 <i>Výsledky tahových zkoušek vzorků první série, kde $W(VA)$ = hmotnostní zlomek vinyladamantanu; R_m = průměrná pevnost v tahu; ΔR_m = směrodatná odchylka pevnosti v tahu; δR_m = relativní odchylka pevnosti v tahu; A = průměrná tažnost; ΔA = směrodatná odchylka tažnosti; δA = relativní odchylka tažnosti</i>	38
Tab. 9 <i>Výsledky tahových zkoušek vzorků druhé série, kde $W(VA)$ = hmotnostní zlomek vinyladamantanu; R_m = průměrná pevnost v tahu; ΔR_m = směrodatná odchylka pevnosti v tahu; δR_m = relativní odchylka pevnosti v tahu; A = průměrná tažnost; ΔA = směrodatná odchylka tažnosti; δA = relativní odchylka tažnosti</i>	42
Tab. 10 <i>Hodnoty měření vrubové houževnatosti, kde $W(VA)$ = hmotnostní zlomek vinyladamantanu; KCV = průměrná vrubová houževnatost; ΔKCV = směrodatná odchylka vrubové houževnatosti; δKCV = relativní odchylka vrubové houževnatosti</i>	44
Tab. 11 <i>Hodnoty indexů toku naměřených vzorků, kde $W(VA)$ = hmotnostní zlomek vinyladamantanu</i>	45
Tab. 12 <i>Kvantifikace výtěžnosti roubování vzorků druhé série, kde $W(VA)$ = hmotnostní zlomek VA; A = naměřená intenzita piků; A_T = teoretická intenzita piků při nulové výtěžnosti roubování; α = výtěžnost roubování VA</i>	47

11. SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Závislost množství peroxidu v systému na počtu poločasů rozpadu	12
Graf 2 Záznam točivých momentů vzorků první série	33
Graf 3 Záznam točivých momentů vzorků druhé série	35
Graf 4 Tahové křivky vzorku Blank 0	36
Graf 5 Tahové křivky vzorku Blank 1-1	36
Graf 6 Tahové křivky vzorku Blank 1-2	37
Graf 7 Tahové křivky vzorku VA 1-1	37
Graf 8 Tahové křivky vzorku VA 1-2	38
Graf 9 Závislost pevnosti na obsahu monomeru vzorků první série	39
Graf 10 Závislost tažnosti na obsahu monomeru vzorků první série	39
Graf 11 Tahové křivky vzorku Blank 2	40
Graf 12 Tahové křivky vzorku VA 2-1	40
Graf 13 Tahové křivky vzorku VA 2-2	41
Graf 14 Tahové křivky vzorku VA 2-3	41
Graf 15 Tahové křivky vzorku VA 2-4	42
Graf 16 Závislost pevnosti na obsahu monomeru vzorků druhé série	43
Graf 17 Závislost tažnosti na obsahu monomeru vzorků druhé série	43
Graf 18 Závislost vrubové houževnatosti na obsahu monomeru	44
Graf 19 Závislost indexu toku vzorků na obsahu monomeru	46
Graf 20 IR spektrum vinyladamantanu	46
Graf 21 Detail spekter měřených vzorků a vinyladamantanu v oblasti $1200 - 850 \text{ cm}^{-1}$ (vzorky VA 2-1 – 2-4 obsahovaly vzrůstající koncentraci VA).	48