

Polyetylen roubovaný vinyl silanem

Bc. Petr Krčmář

Diplomová práce
2011

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petr KRČMÁŘ**
Osobní číslo: **T090242**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Polyetylen roubovaný vinyl silanem**

Zásady pro vypracování:

- (1) V teoretické části bude vypracovaná rešerše na téma měření obsahu gelu a zkoumání struktury síťovaných polymerů.
- (2) Obsahem diplomové práce je zkoumání chemické struktury radikálově roubovaného polyethylenu (PE), který je naroubován vinyl silanovou sloučeninou umožňující síťovat polymer při reakci s vodou dokonce již při pokojových podmínkách. Stejně tak se bude zkoumat vliv vzniklé sítě na morfologické vlastnosti PE a proto práce zahrne víc strukturních druhů polyethylenu (HDPE, LDPE), které se případně mohou lišit obsahem síťovacích komponent. – Pro oddělení síťované složky PE od nesíťované se použije extrakční metoda v xylenu spojená s výpočtem obsahu gelu, – složení jednotlivých částí se bude zkoumat pomocí infračervené spektroskopie (FTIR), – samotný vliv síťové struktury na morfologii PE bude sledován pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC).

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

SIRISINHA K., CHIMDIST S.; Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials; Polymer testing; 2006; Vol. 25; p. 518-526.

BARZIN J., AZIZI H., MORSHEDIAN J.; Preparation of Silane-Grafted and Moisture Cross-Linked Low Density Polyetylen: Part I: Factors Affecting Performance of Grafting and Cross-Linking; Polymer-Plastics Technology and Engineering; 2006; Vol. 45; p. 979-983.

SHIEH Y.T., HSIAO K. I., Thermal Properties of Silane-Grafted Water-Crosslinked Polyetylene; Journal of Applied Polymere Sience; 1998; Vol. 70; p. 1075-1082.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Miroslav Pastorek

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

11. února 2011

Termín odevzdání diplomové práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 11. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 16.5.2011

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá zkoumáním vlastností síťovaného i nesíťovaného silanem roubovaného polyethylenu. Síťováním se dosahuje zlepšení mechanických vlastností materiálu, který se potom využívá v různých aplikacích. Vliv síťování se sledoval pomocí metody Infračervené spektroskopie a Diferenciální skenovací kalorimetrie a výsledky se porovnaly s nesíťovaným materiálem. Rovněž se zkoumal obsah gelu v síťovaných vzorcích, jenž je dominantním parametrem, který ovlivňuje vlastnosti a řídí chování síťovaného polyethylenu. Ke stanovení obsahu gelu byla použita extrakce v xylenu pod zpětným chladičem (oddělení sol-gel) a nerozpustná frakce gelu byla opět podrobena zkoumání výše zmíněnými metodami.

Klíčová slova: Silanem roubovaný polyetylen, síťování, extrakční metody.

ABSTRACT

The master thesis deals with investigating the properties of crosslinked and uncrosslinked silane grafted polyethylene. Generally, crosslinking improves mechanical properties; therefore it is useful in many applications. Crosslinked effect was followed by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry and the results were compared with uncrosslinked material. Gel content of crosslinked samples was also investigated since it is dominating parameter which affects properties and prescribes the behavior of a given type of crosslinked polyethylene. Reflux extraction in xylene (solution sol-gel) was used for determination of gel content and insoluble gel fraction was investigated again by the methods mentioned above.

Keywords: Silane grafted polyethylene, crosslinking, extraction methods.

Na tomto místě chci poděkovat především svému vedoucímu diplomové práce Ing. Miroslavu Pastorkovi za odborné vedení, rady a cenné připomínky, které mi při vyhotovování praktické části poskytl. Také bych chtěl poděkovat paní Ivě Macíkové za pomoc při přípravě vzorků pro měření.

Poděkování patří i mým rodičům, za velkou podporu během celého mého studia.

Motto:

„Rozdávat rady je zbytečné. Moudrý si poradí sám a hlupák stejně neposlechne.“

Mark Twain

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně 16.5.2011

.....

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 SÍŤOVÁNÍ POLYETYLENU	12
1.1 SÍŤOVÁNÍ POMOCÍ SILANŮ	13
1.2 POLYETYLEN ROUBOVANÝ SILANY	14
1.2.1 Sioplas technologie	16
1.2.2 Monosil technologie.....	16
1.2.3 Dry-sil technologie	17
1.3 KOPOLYMERY ETYLEN-VINYL SILAN.....	18
2 EXTRAKČNÍ METODY POLYMERŮ	19
2.1 SOXHLETOVA EXTRAKCE.....	21
2.1.1 Konvenční Soxhletova extrakce.....	21
2.1.2 Vysokotlaká Soxhletova extrakce	22
2.1.3 Ultrazvuková Soxhletova extrakce	23
2.1.4 Soxhletova extrakce pomocí mikrovlnného záření	24
2.2 EXTRAKCE SUPERKRTITICKOU TEKUTINOU (SFE).....	25
2.2.1 Rozpouštěcí účinnost superkritické tekutiny.....	26
2.2.2 SFE - princip metody	27
2.2.3 Proces SFE	28
2.3 EXTRAKCE POD ZPĚTNÝM CHLADIČEM	29
3 STANOVENÍ STUPNĚ SÍŤOVÁNÍ	30
3.1 AMERICKÁ NORMA ASTM-D2765	30
II PRAKTICKÁ ČÁST	32
4 PŘÍPRAVA VZORKŮ	33
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	33
4.2 EXTRAKCE V XYLENU	35
5 MĚŘENÍ	38
5.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	38
5.2 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	39
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	40
6.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	40
6.2 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	45
ZÁVĚR	57
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	58
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	62
SEZNAM OBRÁZKŮ	63
SEZNAM TABULEK	65
SEZNAM SCHÉM	66

ÚVOD

Polyetylen je jedním z nejvíce produkovaných polymerů na světě s širokým rozsahem použitelnosti. Jeho roční produkce je odhadována na více než 60 miliónů tun. Polyetylen jako první připravil v roce 1898 chemik Hans von Pechmann zahříváním diazometanu. Průmyslově použitelná syntéza polyetyleny byla objevena náhodou až v roce 1933 chemiky Ericem Fawcettem a Reginaldem Gibsonem. Stalo se tak ve společnosti ICI Chemicals při míchání směsi etylenu a benzaldehydu za vysokého tlaku. Protože byla reakce iniciovaná kyslíkem, který do aparatury pronikl, nedařilo se dlouho tento experiment úspěšně reprodukovat. Až o 2 roky později se to podařilo Michaelu Perrinovi, čímž položil základy pro výrobu vysokotlakého polyetyleny (LDPE), která začala v roce 1939. V roce 1953 vyvinul německý chemik Karl Ziegler a Ital Giulio Natta Zieglerův – Nattův katalyzátor, který umožnil polymeraci etylenu uskutečnit při normálním tlaku, kdy vzniká nízkotlaký polyetylen (HDPE) [1].

Zlepšení vlastností, jako například tepelná odolnost, odolnost proti tvorbě trhlin nebo oděru a odolnost proti povětrnostním vlivům, lze dosáhnout síťováním [1]. První síťovaný polyetylen byl připraven v 30. letech 19. století ozářením svazkem elektronových paprsků [2].

Síťování je široce používanou metodou pro modifikace vlastností polymerních materiálů. Tento proces spočívá ve vytvoření 3D struktury - gelu - způsobující podstatné změny ve vlastnostech materiálů. Mezi nejčastější příklady aplikace síťování zahrnujeme kaučuky a termosetické pryskyřice. Nicméně síťované polyolefiny, zejména polyetylen, mají rovněž velký význam.

Pro síťování polyolefinů mohou být použity různé metody síťování. Všechny komerčně používané postupy jsou založeny na tvorbě polyalkenových makroradikálů v určité fázi procesu. Běžné způsoby, kterými lze zahájit síťování jsou tepelný rozklad organických peroxidů, vysokoenergetické záření (nejčastěji gama nebo elektronovým svazkem) a roubování silanových skupin. Jiné postupy pro zahájení síťování polyolefinů jsou méně často používané nebo byly zkoumány v laboratoři. Patří mezi ně vysokofrekvenční ohřev, iniciace tepelným rozkladem azo- esterů nebo etherů, UV záření, redoxní iniciace a iniciace pomocí volných radikálů.

Síťování polyolefinů může být zahájeno buď v tavenině (např. tepelný rozklad peroxidů) nebo v tuhém stavu (vysoko energetické záření - záření gama nebo elektronovým svazkem). Síťování v tavenině vede k homogenní distribuci vazeb, zatímco proces v pevném stavu probíhá většinou v amorfní oblasti nebo na hranicích krystalitů. Tento rozdíl vede k určité rozdílnosti v konečném chování síťovaného materiálu [3].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SÍŤOVÁNÍ POLYETYLENU

Ve světovém plastovém průmyslu je polyetylen, co se objemu zpracování týká, lídrem s četnými aplikacemi. Nicméně kvůli jeho nízké horní zpracovatelské teplotě je běžný polyetylen nevhodný pro aplikace vyžadující nepřetržité tlakové namáhání při teplotách až 100°C (např. horká voda v potrubí) nebo náhlé zvýšení teploty nad určitou mez během vytlačování či dočasné elektrické přetížení v kabelech. Jak ukazuje Tabulka 1, některé vlastnosti polyetyleny se síťováním výrazně zlepšují [4].

Tabulka 1: Změny vlastností po sesíťování [4].

Vlastnosti Polyetyleny	Změna vlastností po síťování
Index toku taveniny	Snížení
Hustota	Beze změn/snížení
Molekulární hmotnost	Výrazný nárůst
Pevnost v tahu	Beze změn/mírný nárůst
Prodloužení při přetržení	Snížení
Rázová houževnatost	Výrazné zlepšení
Odolnost proti otěru	Značné zlepšení
Odolnost proti vzniku trhlin	Značné zlepšení
Elastické vlastnosti	Značné zlepšení
Živostnost	Nárůst
Teplotní odolnost	Značné zlepšení
Chemická odolnost	Výrazný nárůst

Polyetylen nemá žádné reaktivní skupiny schopné síťování. Z toho důvodu musí být při síťování přítomna jiná složka.

Hlavní metody jak získat síťovaný PE jsou:

- síťování pomocí záření (PEX-c)
- síťování peroxidy (PEX-a)
- síťování pomocí silanů (PEX-b)

Další metoda síťování je například pomocí Azo sloučenin [5].

1.1 Síťování pomocí silanů

Mechanické, elektrické a tepelné chování PE síťovaného pomocí silanů je stejně dobré nebo lepší než PE síťovaného pomocí peroxidů. Odolnost proti tepelné degradaci je rovněž stejně dobrá, ne-li lepší než u PE síťovaného pomocí peroxidů [6].

Jeden z hlavních limitujících faktorů etylenových polymerů síťovaných pomocí silanů, které obsahují alkoxy-silanové skupiny je ten, že pokud vystavíme polymer vlhkosti může dojít k předčasné síťovací reakci. Předčasné síťování se může vyskytovat dokonce bez přítomnosti silanolových kondenzačních katalyzátorů. Předčasné síťování nepříznivě působí na bod tání (snižuje ho) a může mít za následek špatnou zpracovatelnost a nepříznivý povrchový vzhled. V mezních případech je vytlačování polyetyleny obsahujícího silan v podstatě nemožné [7].

Zde jsou hlavní metody jak připravit polymer obsahující silanové skupiny schopné síťovací reakce:

- a. Radikálová roubovací reakce vinylového silanu na řetězec PE využívající malého množství peroxidu
- b. Výroba kopolymeru etylenu a vinylového silanu.

Síťování přes silanové funkční skupiny je často vyvoláno působením vlhkosti [4].

1.2 Polyetylen roubovaný silany

Nejběžnějším silanem používaným při výrobě síťovaného PE je vinyl trimethoxysilan. Tento silan je do PE naroubován s využitím peroxidů. Při výrobě tohoto PE se při vysoké teplotě smíchá ve vytlačovacím lisu peroxid, silan a PE [8]. Radikálová chemická reakce roubovaného PE zahrnuje rozštěpení peroxidu za vzniku volných radikálů. Volný radikál pak může vázat vodík z polymerního řetězce a může dojít k roubování (Schéma 1). V dalším kroku reaguje tento radikál s vazbou vinyl alkoxy-silanu, přičemž se vinyl alkoxy-silan naváže na polyetylenový řetězec a radikál na vinyl skupinu (Schéma 2) [9].

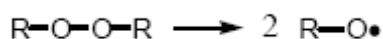


Schéma 1

Použití peroxidu k tomu, aby došlo k naroubování vinylového silanu na hlavní řetězec, vede k vedlejším reakcím, zejména k prodloužení řetězců právě kvůli volným radikálům. Volné radikály také mohou vyvolávat vznik oligomerní struktury vinyl silanu na hlavním řetězci. Tyto reakce jsou však nežádoucí. Z tohoto důvodu mají roubované polymery pomocí vinyl silanu nevýhodu oproti kopolymerům vinyl silanu a etylenu.

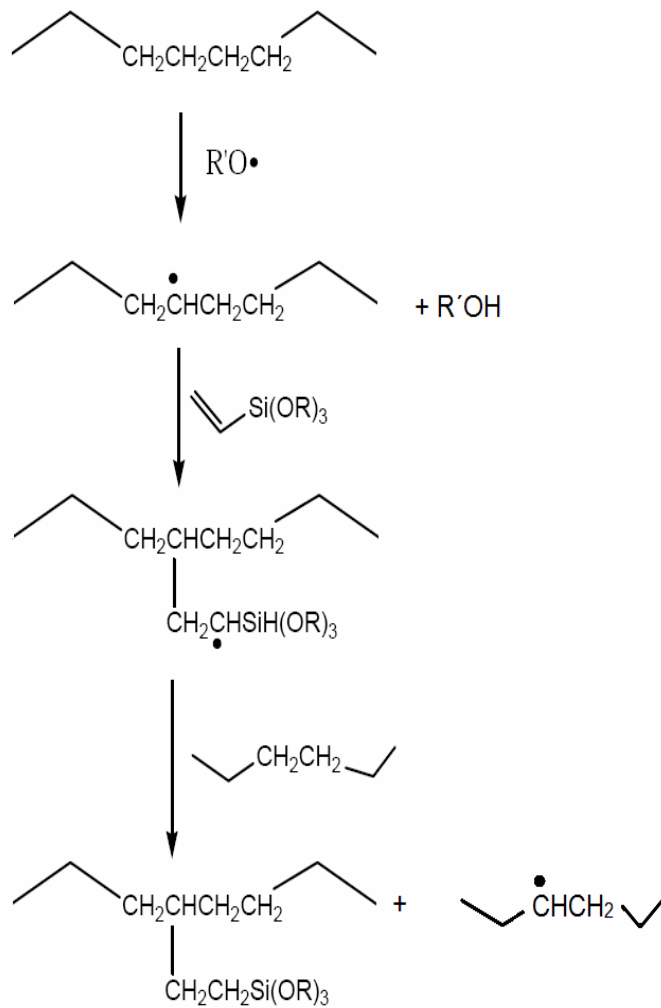


Schéma 2 [10]

Dvě hlavní technologie používané pro výrobu síťovaných produktů metodou roubování silanů jsou: Sioplas technologie a Monosil technologie. Třetí, relativně nová technologie je tzv. Dry-sil technologie. Všechny tyto technologie jsou založené na vinylových silanových funkčních skupinách, a tak podstata síťovacích reakcí je stejná [10].

1.2.1 Sioplas technologie

Sioplas® proces byl vyvinut v roce 1968 Midland Silicones Co. (Dow Corning, Co.) [11]. V této metodě je směs silanu a peroxidu přidávána do roztaveného polyetyleny, což vede k silan roubovací reakci, tedy klasické řetězové reakci volných radikálů zahrnující rovněž katalyzátor. Silan roubovací reakce se obvykle provádí v roztaveném polyetyleny reaktivním vytlačováním v extruderu – kontinuální proces. Roubovací reakce v extruderu (140 do 240 °C) je velmi rychlá [4].

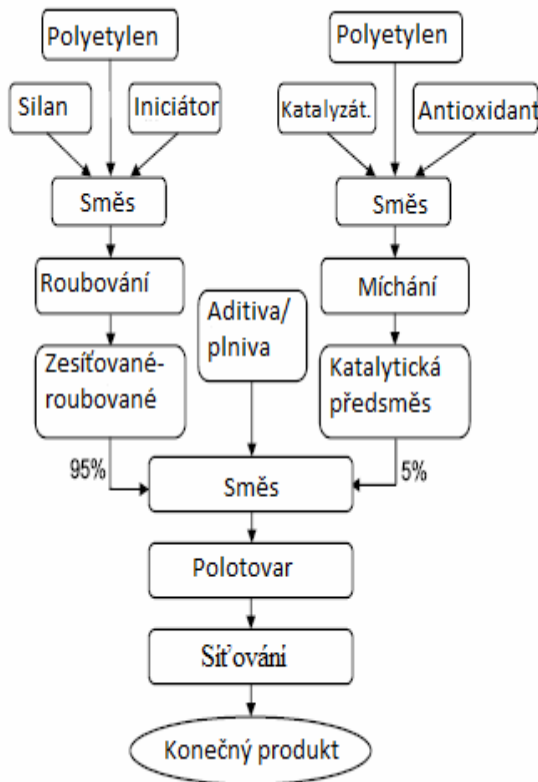
Obvykle se používá extruder s vysokým smykem nebo extruder ve smyslu rotující dvoušroubovice. Jsou používány extrudery s L:D poměrem v rozsahu 30 až 36, nebo KO-hnětiče, stejně jako Buss-hnětiče. Dávkování může být kontinuální nebo diskontinuální a míchání složek je buď v zásobníku extruderu nebo se roztok silanu a peroxidu přímo vstříkuje do roztaveného polymeru. Poté jsou roubované polymery granulovány a mohou být uloženy na suchém místě, obvykle v uzavřených vakuových pytlích (i když ne více než 6 až 9 měsíců, neboť by mohlo dojít k předčasnému zesíťování). Při výrobě konečného produktu se vytvoří předsměs (skládá z polyetyleny, katalyzátoru, antioxidantu, vlastního stabilizátoru a vnitřního maziva), která se smísí s výše uvedenými granulami v typickém hmotnostním poměru 5:95 - výsledná směs se roztaví a následuje vytlačování do výrobku (Obr. 1) [12].

1.2.2 Monosil technologie

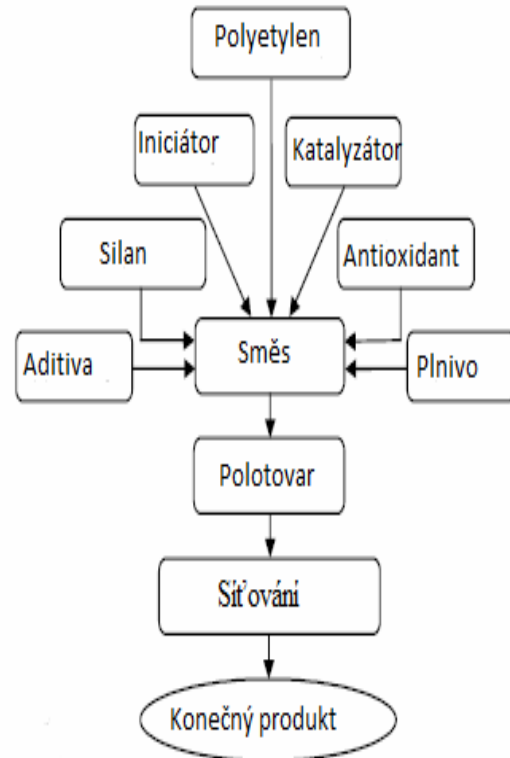
Monosil® proces vyvinul BICC Limited and Establishments Maillefer SA v roce 1974 [13].

Jedná se o jednofázový proces pomocí speciálního extruderu s vysokým L: D poměrem. Maillefer vyvinul speciální šnek s geometrií L:D poměru 24 až 30, vzhledem k tomu pak Monosil® proces používá jednošnekové vytlačovací stroje se speciálně upravenými šrouby. Nicméně, jednofázové síťování silanem se nyní také provádí pomocí dvoušnekového vytlačovací stroje. Silan je naroubován do polyetyleny a k síťování dochází v přítomnosti vlhkosti. V tomto procesu jsou všechny složky přidávány přímo do extruderu, a to představuje riziko předčasného sesíťování (Obr. 2). Nevýhody tohoto procesu jsou vysoké počáteční investice, vysoký stupeň specializace řízení tohoto procesu a ztráty. Kromě toho některé chemické látky zasahují do roubovací reakce, důležité je proto správné

nastavení tohoto procesu a obvyklé know-how technologie je poskytováno dle materiálu dodavatelskou firmou [7].



Obr. 1 : Sioplas® proces [7].



Obr. 2 : Monosil® proces [7].

1.2.3 Dry-sil technologie

Relativně nová metoda v síťování pomocí silanů je metoda Dry-silan technologie. Je velmi podobná Monosil® s tím rozdílem, že namísto použití kapalných přísad jsou zde silan, iniciátor a katalyzátor absorbovány do porézní pryskyřice (obvykle polypropylen, etylen vinyl acetát (EVA), HDPE nebo LDPE), jež se nazývá předsměsí. Dry-silan koncentráty (ve formě granulí nebo prášku) jsou k dispozici s různým obsahem silanu v rozmezí 40 až 70 hmotnostních %. Dry-silan technologii lze použít pro širokou škálu LDPE a LLDPE. Dry-silan koncentráty jsou citlivé na vlhkost [7].

1.3 Kopolymery etylen-vinyl silan

Etylen-vinyl silanové (EVS) kopolymery jsou vyráběné volnou radikálovou polymerací podle původního procesu výroby polyetylenu za vysokého tlaku. Do reaktoru je kromě etylenu přidáváno také malé množství vinyl silanu a stopové množství radikálového iniciátoru (např. peroxidy nebo azo sloučeniny). Vytvořené radikály zahájí polymeraci za tlaku 200-300 MPa a teploty 200-350 °C.

Proces kopolymerace vyřešil většinu problémů spojených se staršími silanovými technologiemi [14]. Tímto způsobem lze síťovat polymer vytvořený již v procesu polymerace bez potřeby dalších přísad. Ve srovnání se sloučeninami roubovanými pomocí silanů je skladovatelnost a odbyt mnohem lepší v těchto kopolymerech [15,16]. Před tvářením je EVS kopolymer smíchaný s katalyzátorem a potom vytvarovaný na požadovaný tvar. Tento proces je důležitý k tomu, aby nedocházelo k předčasné síťovací reakci.

EVS kopolymer může obsahovat až 30 hm.% silanových skupin, ale většinou komonomer obsahuje zhruba 0,1 až 5 hm.% vinyl silanu. Jestliže je obsah silanové sloučeniny nadměrně vysoký, prodloužení v tahu a tepelná odolnost síťovaného produktu se zmenšuje. Kvůli zlepšení vlastností a síťujícího účinku je EVS kopolymer modifikovaný ostatními komonomery, jako je například kyselina etylen akrylová, butyl akrylát a metyl akrylát. Tyto komonomery díky svému kyselému charakteru umožňují síťovací reakci EVS kopolymeru při zanedbatelném množství vlhkosti [17]. Další komonomery mohou být vinyl estery, jako jsou například vinylacetát nebo vinylbutyrát, nenasycené organické kyseliny, nenasycené aromatické monomery jako styren a α -methylstyren a vinylové etery jako vinylmetyl eter a vinylfenyl eter. Tyto monomery mohou být v kopolymeru etylenu v různých formách, například naroubované nebo blokové formě [18]. Kopolymer etylen-vinyl silan může před síťováním obsahovat až 75 % známých anorganických plniv, jako například titanová běloba, uhličitan vápenatý, silikagely, saze, jíla a další nebo jiné polymerní materiály jako například polyetylen [19].

2 EXTRAKČNÍ METODY POLYMERŮ

Extrakce je separační metoda, při které přechází složka ze směsi látek v kapalně či tuhé fázi do jiné kapalně fáze. Na rozdíl od sublimace, destilace a krystalizace je extrakce výhodná pro izolaci například tepelně nestabilních látek, protože může probíhat jak za pokojových podmínek, tak při chladu. Obecně platí, že opakovaná extrakce menším množstvím rozpouštědla je účinnější než přímá extrakce za použití celé dávky rozpouštědla [20].

Extrakci můžeme klasifikovat podle zúčastněných fází:

1. Kapalina-kapalina (LLE) - z analytického hlediska nejdůležitější, dnes už vytlačována extrakcemi tuhými fázemi (SLE).
2. Plyn-kapalina (GLE) - extrakce těkavých látek plynem z kapaliny - použití v plynové chromatografii.
3. Tuhá fáze-kapalina (SLE)

Dále podle způsobu provedení:

1. Jednostupňová - mezi fázemi se ustavuje jedna rovnováha. Roztřepání v dělicí nálevce.
2. Mnohostupňová - proces ustavení rovnováhy se mnohokrát opakuje v oddělených krocích. Například extrakce podle Craiga.
3. Kontinuální - fáze jsou v neustálém kontaktu. Příkladem je Soxhletova extrakce.

Nakonec to je podle charakteru extrahovaných látek:

1. Extrakce organických látek
2. Extrakce anorganických látek
3. Extrakce iontů [21].

Existují různé extrakční techniky, jako například var pod zpětným chladičem (konvenčně reflux), Soxhletova extrakce, ultrazvukové extrakce, které můžeme označit jako tzv. tradiční extrakční metody. Extrakce pomocí mikrovlnného záření (MAE), urychlená extrakce rozpouštědlem (ASE) a extrakce superkritickou tekutinou (SFE) jako tzv. nové extrakční metody. Nové metody je možné použít za zvýšených teplot a tlaků, ačkoli se mikrovlnné extrakce mohou používat také za atmosférického tlaku (např. „Soxwave“ extrakce). Tradiční metody jsou prováděny za atmosférického tlaku [22].

Hlavní nevýhody konvenčního refluxu a Soxhletovy extrakce jsou obvykle dlouhé doby extrakce, možné degradace cílových směsí (vzhledem k vlivu lokálního přehřátí) a omezené možnosti volby rozpouštědla. Ultrazvukové extrakce jsou také časově náročné, vyžadují velké množství rozpouštědel, někdy vznikají až nebezpečné sloučeniny, a proto vyžadují další ošetření a koncentrační kroky. V nedávné době byly MAE a ASE použity jako alternativní laboratorní metody extrakce, které se ukázaly být výrazně rychlejší. MAE vyžaduje i méně rozpouštědla a nabízí vyšší hodnotu výtěžnosti ve srovnání se Soxhletovou extrakcí. Bylo zjištěno, že organické přísady lze snadno extrahovat pomocí MAE [23]. U metody ASE je nejdůležitější a zároveň nejtěžší správný výběr rozpouštědla [22]. MAE se obvykle provádí při vyšších teplotách (125 do 140 °C). U ASE se ukázalo, že může být efektivní při extrakci z environmentálních vzorků a dává velký potenciál pro extrakci z polymerů. Hlavním problémem může být výběr extrakčního rozpouštědla, které nerozpouští polymer za vysokých teplot. Extrakce superkritickou tekutinou (SFE) je proces s vysokým stupněm automatizace. Možnost upravit účinnost rozpouštědla (obvykle superkritickými CO₂) pomocí jednoduchých změn tlaku a teploty dělá SFE velmi selektivní a tím vhodnou pro selektivní extrakci. Extrakce z polymerů je jedna z novějších možností použití SFE. Rané pokusy zjistily, že SFE polymerů je realizovatelná extrakční metoda a může být mnohem rychlejší než tradiční metody [23,24].

2.1 Soxhletova extrakce

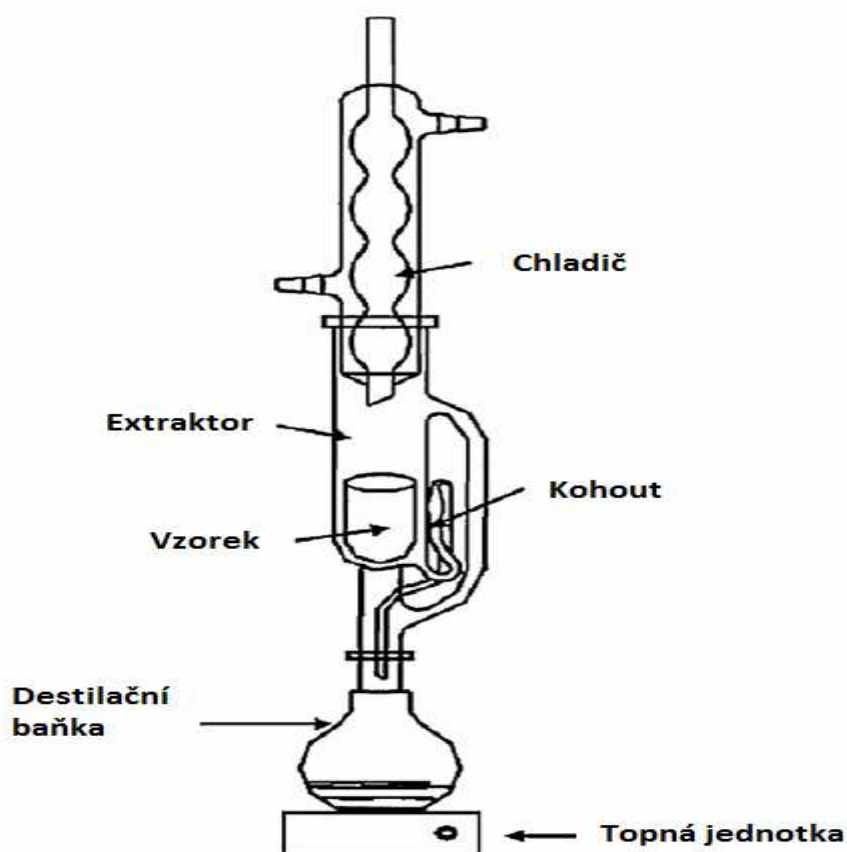
V roce 1879 von Soxhlet vyvinul nový extrakční systém (Soxhletovu extrakci), která je dlouhodobě nejpoužívanější extrakční metodou. Ve skutečnosti byla Soxhletova extrakce více jak sto let standardní technikou a nové metody měření jsou založené právě na této metodě. Přednosti a nedostatky Soxhletovy extrakce se staly vodítky pro vývoj různých modifikací určených ke zlepšení stávajících nebo pozdějších metod. Většina změn hlášených v posledních několika desetiletích byla zaměřena na přiblížení Soxhletovy metody k novějším technikám, které se týkají přípravy vzorků, zkrácení doby extrakce s použitím pomocných energií [25].

2.1.1 Konvenční Soxhletova extrakce

Ve svém klasickém provedení, které bylo původně používáno k určení tuku v mléce, je vzorek umístěn v patroně, rozpouštědlo po záhřevu na svůj bod varu kondenzuje v patroně, vymývá analyty a vrací se s nimi do varné baňky, kde se opět odpařuje (Obr. 3). Tato operace se opakuje, dokud není extrakce kompletní. Soxhletova extrakce je tedy kontinuální proces.

Konvenční Soxhletova extrakce má některé zajímavé výhody. Vzorek se opětovně dostává do kontaktu s čerstvým extraktem, což usnadňuje posun fázové rovnováhy [25].

Kromě toho není nutná filtrace po skončení extrakce a vzorek může být použit pro souběžné paralelní extrakce. S tím jsou spojeny rovněž nízké náklady na základní vybavení. Mezi nejzávažnější nedostatky Soxhletovy extrakce, ve srovnání s dalšími technikami, patří dlouhá doba potřebná k extrakci a velké množství rozpouštědla, čímž dochází k jeho plýtvání, což je nejen nákladné, ale může způsobovat problémy životního prostředí. Vzorky jsou obvykle extrahovány při bodu varu rozpouštědla po dlouhou dobu, a to může mít za následek tepelný rozklad teplotně nestabilních vzorků. Rovněž neposkytuje konvenční Soxhletův extraktor žádnou agitaci, která by přispěla k urychlení procesu. A nakonec je Soxhletovu metodu obtížné automatizovat [25,26,27].



Obr. 3: Konvenční Soxhletova extrakční aparatura [25].

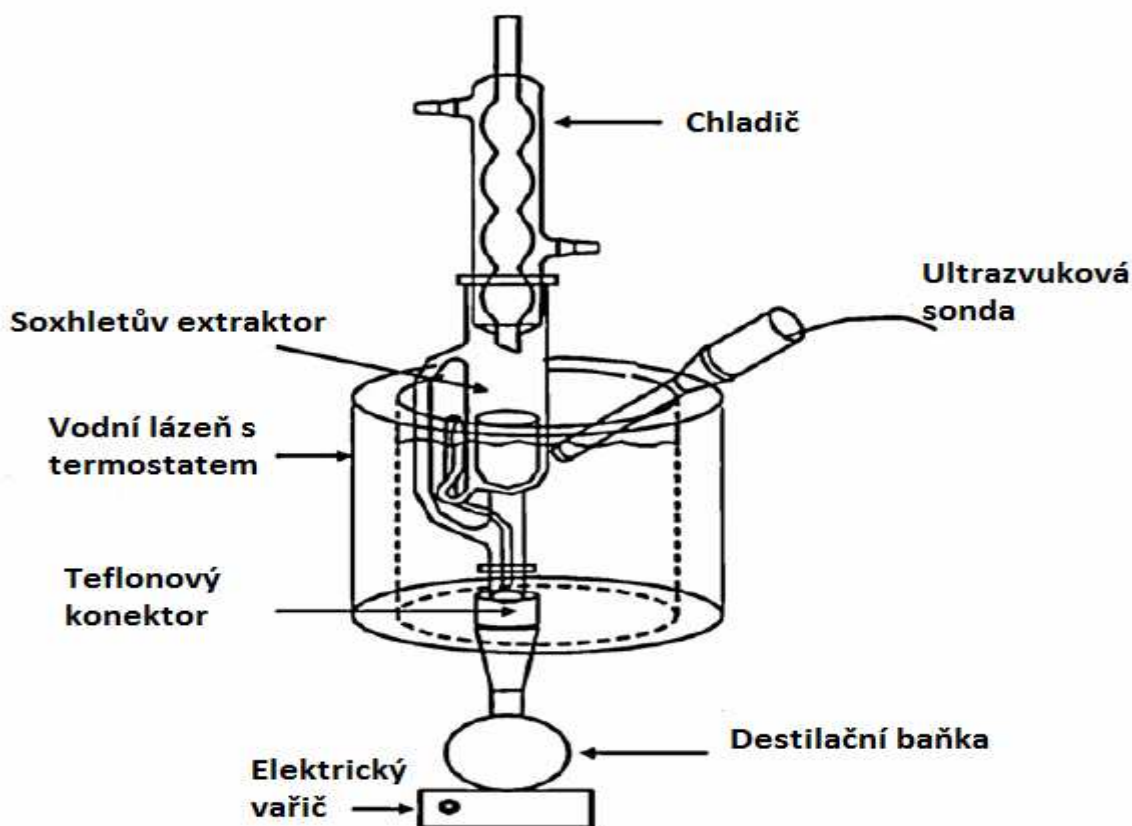
2.1.2 Vysokotlaká Soxhletova extrakce

Vysokotlaké Soxhletovy extrakce je dosaženo tím, že je extraktor umístěn v nerezovém autoklávu nebo se použije extrakce superkritickou tekutinou. Zvláštností vysokotlaké Soxhletovy extrakce je to, že extraktanty nedosáhnou superkritických podmínek. Jedná se například o nízký bod varu rozpouštědla nebo plynů za normálního tlaku a teploty. Objev Soxhletovy vysokotlaké extrakce (cca 7-10 MPa) by měl zkrátit dobu extrakce a snížit spotřebu rozpouštědla. Vysokotlaké Soxhletovy extrakce bylo například použito k izolaci organochlorových pesticidů a polychlorovaných bifenyly (PCB) před rozhodnutím o certifikaci nezávadnosti brambor, mrkve, olivového oleje a lyofilizované tkáně rybích vzorků. V této aplikaci bylo použito oxidu uhličitýho jako extrakčního média. Extrakční aparatura byla ponořena v lázni s termostatem a chladicím systémem k dosažení kondenzace extraktantu. Další aplikací byla například frakcionace polyetyleny s nízkou molekulovou hmotností (LMWPE). Bylo zjištěno, že kapalný CO₂ je vhodné rozpouštědlo pro uhlovo-

díky o nejnižší molekulové hmotnosti, ale nepodařilo rozpustit uhlovodíky o molekulové hmotnosti vyšší než u C-40 a C-50. V takovém případě se jevila jako vhodné rozpouštědlo kapalina pentanu [25].

2.1.3 Ultrazvuková Soxhletova extrakce

Extrakce na základě fyzikálně-chemických principů Soxhleta s využitím ultrazvuku byla navržena, vyrobena a použita týmem vědců k extrakci celkového množství tuku z olejnatých semen jako je slunečnice, řepka a sojové boby. Tato metoda používá konvenční Soxhletův extraktor, ten je však umístěn v lázni s termostatem, na kterou působí ultrazvuk pomocí ultrazvukové sondy, jak je ukázáno na Obr. 4. Použitím ultrazvuku dosáhneme podobných nebo dokonce lepších výsledků než u běžné Soxhletovy [25,27,28].

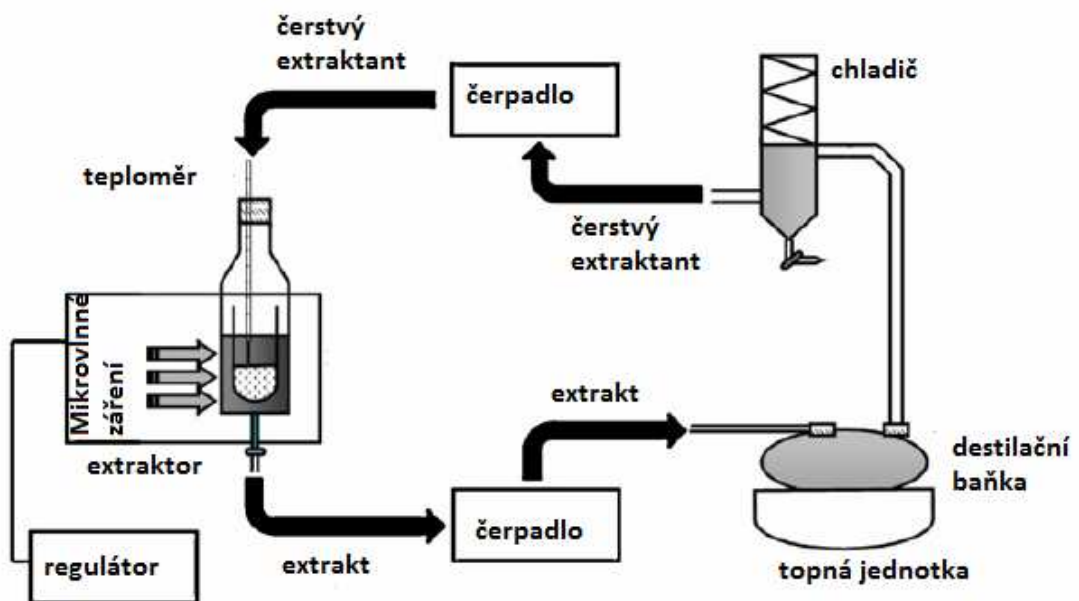


Obr. 4: Ultrazvuková Soxhletova extrakce [25].

2.1.4 Soxhletova extrakce pomocí mikrovlnného záření

Ze všech pokusů o zlepšení výkonnosti Soxhletovy extrakce byl nejúspěšnější ten s použitím mikrovlnného záření, který nabízí širší škálu postupů (Obr. 5). Ve skutečnosti je Soxhletova extrakce pomocí mikrovlnného záření nejzajímavějším zlepšením konvenční Soxhletovy extrakce. Soxhletova extrakce pomocí mikrovlnného záření se liší hlavně v některých nebo rovnou ve všech čtyřech aspektech od jiných mikrovlnných extrakčních technik, kterými jsou:

1. Extrakční nádoba je otevřená, takže se vždy pracuje za normálního tlaku.
2. Mikrovlnné záření je mířeno přímo na vzorek.
3. Extrakce je zcela anebo částečně prováděna konvenční Soxhletovou metodou.
4. Není nutná následná filtrace [25,27,29,30].



Obr. 5 Soxhletova extrakce mikrovlnným zářením [25].

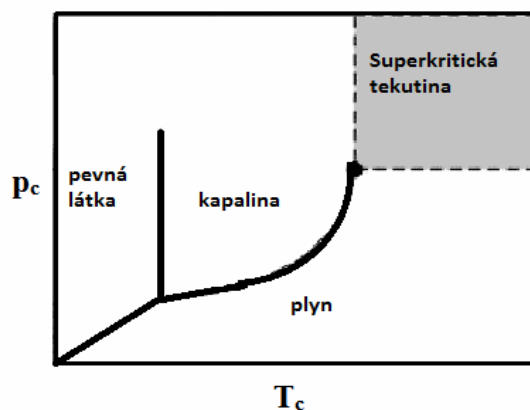
2.2 Extrakce superkritickou tekutinou (SFE)

Frakcionace polymerů pomocí superkritické fluidní extrakce (SFE) se používá po celou řadu let. Tyto procesy se opíraly o znalosti fázového chování a rozpustnosti. Polymer se extrahuje postupně v po sobě jdoucích časových intervalech. V každém časovém intervalu je tlak konstantní, ale vyšší než v intervalu předchozím. Extrakce bude pokračovat v každém časovém intervalu až do doby, kdy se vyextrahuje alespoň malé množství polymeru při tomto tlaku. Tohle pravidlo však není směrodatné, protože v zásadě všechny polymery nakonec budou extrahovat i v případě, že proces pokračuje po dostatečně dlouhou dobu. Čas je tak důležitým parametrem při superkritické extrakci polymeru [24].

SFE se používá ve velkém měřítku pro extrakci některých potravinářských a eterických olejů a farmaceutických výrobků z rostlin. Díky nízké viskozitě a s tím související vysoké difúzi nadkritické tekutiny se jedná o poměrně rychlou metodu. Extrakce může být do jisté míry selektivní tím, že můžeme snadno a zpětně korigovat hustotu média a extrahovaného materiálu pouhým snížením tlaku, čímž se superkritická tekutina vrátí do plynné fáze a vypaří se [31]. Nejběžnější nadkritické rozpouštědlo je nicméně oxid uhličitý.

Od konce roku 1970 byla superkritická tekutina použita k izolaci přírodních produktů, ale dlouhou dobu se tato metoda soustředila jen na několik málo produktů. Nyní se vývoj těchto procesů a zařízení začíná konečně vyplácet a jednotlivá průmyslová odvětví se stále více a více zajímají o tyto superkritické technologie [32]. U této metody extrakce je díky fyzikálně-chemickým vlastnostem dané tekutiny, jako je hustota, vodivost, dielektrická konstanta a viskozita snadné ovládat změnu tlaku nebo teploty, aniž by byla překročena hranice fázového přechodu. Fázový diagram jedné látky lze vidět na Obr. 6. Rozpustnost superkritické tekutiny závisí na její hustotě, kterou lze na rozdíl od kapalných rozpouštědel velmi snadno regulovat změnou tlaku nebo teploty. Zejména v blízkosti kritických bodů stačí malé izotermické zvýšení tlaku, které výrazně zvyšuje hustotu tekutiny, zatímco se tento účinek snižuje s rostoucí vzdáleností od kritických bodů. Tímto způsobem je rozpouštěcí účinnost tekutiny řízena snadněji než u kapalných rozpouštědel [31]. V poslední době byla vyzkoušena superkritická tekutina s vyšším difúzním koeficientem, nižší viskozitou a povrchovým napětím než u kapalných rozpouštědel, což vede k příznivějšímu přenosu hmoty [33]. Poptávka po nových analytických metodách v potravinářství a vědě o životním prostředí vyžaduje stále nové informace o zpracování, kontrole jakosti, znečištění životního prostředí a rychlejší, výkonnější a levnější analytické postupy, které jsou vyža-

dovány chemiky, regulačními agenturami a laboratořemi zabývajícími se kontrolou pro splnění těchto požadavků, a to může být dosaženo právě pomocí SFE [33].



Obr. 6: Fázový diagram jedné látky,

T_c – kritická teplota,

p_c – kritický tlak [34].

2.2.1 Rozpouštěcí účinnost superkritické tekutiny

Hustota superkritické tekutiny je mimořádně citlivá na malé změny teploty a tlaku v blízkosti kritického bodu. Hustoty kapalné fáze jsou blíže k organickým kapalným látkám, rozpustnost pevných látek může být o 3-10 řádů vyšší. Rozpouštěcí síla tekutiny může být vyjádřena parametrem rozpustnosti, což je druhá odmocnina hustoty kohezní energie. Diagram parametru rozpustnosti oxidu uhličitého v závislosti na tlaku by se pak podobal diagramu závislosti hustoty na tlaku [33]. To potvrzuje fakt, že rozpouštěcí síla superkritické tekutiny závisí na hustotě tekutiny. Z toho plyne možnost ovládat rozpustnost pevných látek již nepatrnou změnou teplot a tlaků. Další atraktivní funkcí superkritické tekutiny je, že vlastnosti leží na mezi plynů a kapalin. Hustoty superkritických tekutin jsou podobné kapalinám, zatímco viskozita a difúzní koeficienty jsou blíže k plynům. Tím superkritická tekutina může difundovat rychleji do pevné matrice než kapalina a přitom si zachovat dostatečnou rozpouštěcí sílu k extrakci rozpuštěné látky z pevné matrice [32,34].

Co se týká látek s vysokou molekulovou hmotností a polárních sloučenin není CO_2 velmi dobré rozpouštědlo. Pro zvýšení rozpustnosti těchto látek v superkritickém oxidu

uhlíčitým se používá malé množství (v rozmezí 0 až 20 mol %) polárních nebo nepolárních modifikátorů (metanol). Tyto modifikátory silně ovlivňují rozpuštěné látky a výrazně zvyšují rozpustnost [31,32].

2.2.2 Extrakce superkritickou tekutinou – princip metody

Superkritická extrakce byla aplikována na velké množství pevných látek. Požadovaný produkt může být buď přímo extrakt nebo se extrahuje z vlastní pevné fáze. Výhodou použití extrakce superkritickou tekutinou je snadnost oddělení extrahované látky z roztoku od superkritické kapaliny jednoduchou expanzí. Kromě toho mají superkritické tekutiny vynikající schopnost přenosu hmoty ve srovnání s kapalnými rozpouštědly a vysoké hodnoty difúze a velmi nízké povrchové napětí, které umožňuje snadné proniknutí do porézní struktury pevné matrice tak, aby se uvolnily rozpuštěné látky [32,35]. Extrakce rozpustných látek z pevné fáze probíhá čtyřmi různými mechanismy. Jestliže neexistují žádné interakce mezi rozpouštěnou látkou a pevnou fází, jedná se o prosté rozpouštění rozpustné látky ve vhodném rozpouštědle, které nerozpustí pevnou fázi [32]. Pokud existuje interakce mezi pevnou fází a rozpouštěnou látkou, pak se extrakční proces nazývá desorpce a adsorpční izoterma rozpouštěné látky na pevné fázi v přítomnosti rozpouštědla určuje rovnováhu.

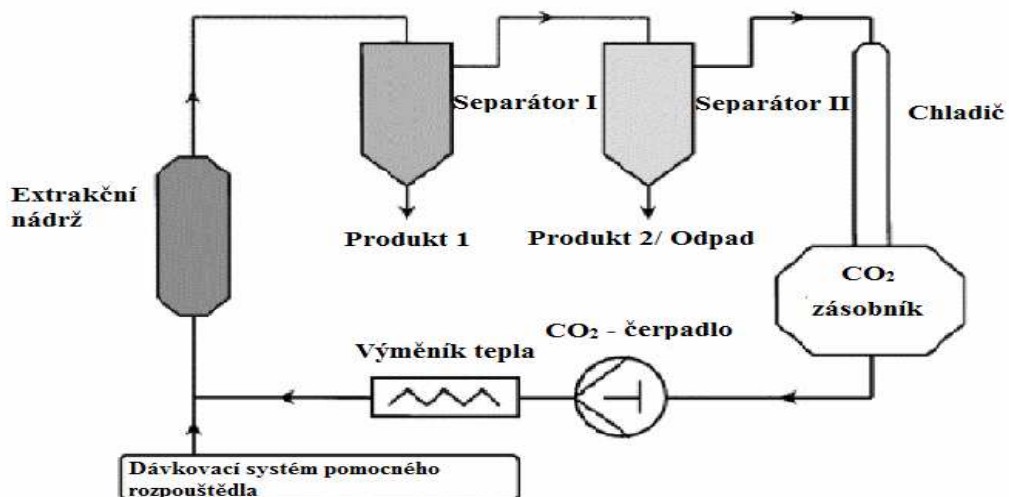
Většina extrakčních procesů pevných látek, jako je například regenerace aktivního uhlí, patří do této kategorie. Třetím mechanismem je bobtnání pevné fáze rozpouštědlem doprovázenou extrakcí zachycených rozpuštěných látek během prvních dvou mechanismů, jako například extrakce pigmentů nebo zbytků rozpouštědel z polymerních matic. Čtvrtý mechanismus je reaktivní extrakce, kde nerozpustné látky reagují s rozpouštědlem a reakční produkty se stávají díky tomu rozpustné, a proto extrahovatelné, jako například u získávání ligninu z celulózy. Extrakce je vždy následována dalším oddělovacím procesem, kde se vyextrahované látky oddělují od rozpouštědla [34].

Další důležitý aspekt při superkritické extrakci se vztahuje k interakci rozpouštědlo/rozpuštěná látka. Normálně určuje interakce mezi pevnou a rozpouštěnou látkou snadnost extrakce, tzn. síla adsorpční izotermy je určena interakcí mezi adsorbentem a adsorbátem. Nicméně při použití superkritické tekutiny ovlivňuje vzájemná interakce mezi rozpouštědlem a rozpouštěnou látkou adsorpční vlastnosti kvůli velkým záporným parciálním

molárním objemům a parciálním molárním entalpiím superkritických tekutin [34,35]. Termodynamické parametry, které řídí extrakci, jsou teplota, tlak, adsorpční rovnovážná konstanta a rozpustnost organických látek v superkritické tekutině. Podobně jako u zpětného chování, co se rozpustnosti v superkritické tekutině týká, mohou adsorpční rovnovážné konstanty buď snížit nebo zvýšit teplotu za isobarických podmínek. Je to především kvůli negativním parciálním molárním vlastnostem superkritické tekutiny. Kromě výše uvedených faktorů, hraje klíčovou roli taky desorpční proces [34].

2.2.3 Proces SFE

Zjednodušený proces SFE metody je na Obr. 7. Typický extrakční postup je následující. Surovina je vkládána do extrakční nádrže, která je vybavena regulátory teploty a tlakovými ventily na obou koncích k udržení požadovaných extrakčních podmínek. Extrakční nádrž je natlakovaná tekutinou pomocí čerpadla, které zajišťuje cirkulaci kapaliny v celém systému. Z nádrže jsou tekutina a rozpuštěné složky převedeny do separátoru, kde se rozpouštěcí účinnost tekutin snižuje zvyšováním teploty nebo, což je více pravděpodobné, se snižuje tlakem systému. Výrobek je pak vypuštěn přes ventil, který se nachází v dolní části separátoru [31,32].



Obr. 7: Zjednodušené schéma SFE [34].

2.3 Extrakce pod zpětným chladičem (konvenčně Reflux)

Konvenční reflux technologie je často používaná metoda pro extrakci látek. Metoda je založena na rozpuštění a následném srážení polymerního materiálu a s tím spojené uvolňování látek obsažené v polymeru. Výběr vhodných rozpouštědel pro tento typ extrakce je omezen na úzkou skupinu aromatických látek. Tyto látky se při vysokých teplotách (110 do 140°C) úplně rozpouštějí v polymerní matici. Nejvíce dostupná rozpouštědla jsou například toluen a xylen [23].

3 STANOVENÍ STUPNĚ SÍŤOVÁNÍ

Mnoho důležitých vlastností síťovaného materiálu se liší stupněm síťování. Proto stanovení stupně síťování nám poskytuje informace o způsobu řízení procesu a hodnocení jakosti hotových výrobků. Stupeň síťování polymerů se zvyšuje s časem síťování, naopak klesá s nárůstem krystalického podílu v polymerních materiálech. Při určování stupně síťování metodou, která je široce používaná, vycházíme z normy ASTM D2765 (standardní testovací metody pro stanovení obsahu gelu ze síťovaných polyolefinů). Zkušební metody se zaměřují na stanovení obsahu gelu (nerozpustné frakce) vytvořené v síťovaných polyolefinech po extrakci rozpouštědly, jako je například xylen. Měření obsahu gelu je cesta jak přímo určit stupeň síťování. Kromě toho je významná míra absorpce rozpouštědla a my můžeme při těchto experimentech rovněž stanovit poměr hmotnosti vzorku před extrakcí a po extrakci a následném sušení. Přestože jsou obě techniky velmi užitečné v souvislosti se stupněm síťování, jsou tyto testy hlavně časově náročné a vyžadují velké množství rozpouštědla na extrakci. Obě techniky se rovněž liší nejednoznačným vysvětlením vlivu síťování na vlastnosti polymeru a vlivu delšího síťovacího času při silanových síťovacích reakcích. Velká pozornost musí být rovněž kladena při analýze obsahu gelu u vzorků s nízkým stupněm síťování [36].

3.1 Americká norma ASTM-D2765

Obsah gelu v síťovaných polyolefinech lze zjistit za pomoci rozpouštědel, jako je dekahydronaftalen či xyleny. Jsou použitelné pro síťované polyolefiny všech hustot, včetně těch, které obsahují plniva.

Existuje hlavní metoda, která umožňuje úplnou extrakci v co nejkratším čase, kterou je třeba použít pro rozhodující testy a 2 alternativní metody. První z nich se liší od hlavní zkušební metody pouze v přípravě vzorků - vyžaduje použití hoblin získaných na vybraných místech polymeru oproti mletému vzorku požadovanému hlavní zkušební metodou. Vzhledem k tomu, že hobliny jsou větší, je extrakci vystaven menší celkový povrch vzorku, takže tato zkušební metoda udává běžně hodnoty výtěžku extrakce asi o 1 až 2% nižší, než u hlavní metody. Druhá z alternativních testovacích metod vyžaduje, aby byl vzorek jako jeden kus extrahován v xylenu při konstantní teplotě 110 °C.

Kvůli této teplotě a formě vzorku udává extrakce ještě menší výtěžky (o 3 až 9% méně, než hlavní zkušební metody).

Extrakční testy mohou být provedeny na materiálech libovolného tvaru. Jsou zvláště užitečné pro elektrické izolace, neboť vzorky mohou být vybrány z těch částí izolace, které jsou nejvíce citlivé na nedostatečné síťování [37].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA VZORKŮ

4.1 Použité materiály

Jedná se o zesíťovaný kompaund (směs) podle SIOPLAS-systému, složený ze silanem roubovaného polyetylenu a katalytické předsměsi která obsahuje kromě katalyzátoru i antioxidant a deaktivátor kovu.

Tento systém umožňuje vytlačovat kompaund (směs) jako běžný termoplastický polymer, který umožňuje dosáhnout vysoké úrovně síťování během procesu. Konečný výrobek má všechny významné vlastnosti jako polyetylen síťovaný jinými metodami.

Pro práci byly použity dva roubované polymery na bázi LLDPE a dva roubované polymery na bázi HDPE, všechny polymery mají rozdílný obsah vinyl silanu:

1. LLDPE_1 s 1,2 % vinyl silanu
2. LLDPE_2 s 1,4 % vinyl silanu
3. HDPE_1 s 1,25 % vinyl silanu
4. HDPE_2 s 1,1 % vinyl silanu

V případě použitých předsměsí, pro LLDPE polymery se použila předsměs, kterou budeme označovat KAT_1 a pro HDPE polymery se použila předsměs KAT_2. Obě předsměsi obsahují cínový katalyzátor.

Vzorky (Obr. 8) byly připraveny válcováním na dvouválcí Collin W 100 T (Obr. 9) tloušťky cca 1 mm, a to sice 2 způsoby – bez přídavku předsměsi anebo s přídavkem předsměsi v poměru 95:5. Teplotní nastavení stroje bylo v rozmezí 150°C - 180°C a rychlost otáčení 20 ot./min. Vzorky byly následně rozděleny na dvě části, z níž jedna byla síťovaná ve vodě v tlakovém hrnci při 105°C -107°C (Obr. 10). Následně byly síťované vzorky vysušeny v sušárně při 110 °C po dobu 30 min. Zvlášť byli vyválcované i obě předsměsi. Celkový přehled vzorků je v Tabulce 2.



Obr. 8 Připravená fólie válcováním LLDPE_2 SKN.



Obr. 9 Dvouválec Collin W 100 T.



Obr. 10 Tlakový hrnec pro sítování vzorků.

Tabulka 2: Přehled připravených vzorků a význam použitých zkratk.

Materiál	Význam zkratky	Materiál	Význam zkratky
<i>LLDPE_1</i> <i>BKN</i>	LLDPE_1 Bez katalyzátoru, nesít'ovaný	<i>HDPE_1</i> <i>BKN</i>	HDPE_1 Bez katalyzátoru, nesít'ovaný
<i>LLDPE_1</i> <i>BKS</i>	LLDPE_1 Bez katalyzátoru, sít'ovaný	<i>HDPE_1</i> <i>BKS</i>	HDPE_1 Bez katalyzátoru, sít'ovaný
<i>LLDPE_1</i> <i>SKN</i>	LLDPE_1 S katalyzátorem, nesít'ovaný	<i>HDPE_1</i> <i>SKN</i>	HDPE_1 S katalyzátorem, nesít'ovaný
<i>LLDPE_1</i> <i>SKS</i>	LLDPE_1 S katalyzátorem, sít'ovaný	<i>HDPE_1</i> <i>SKS</i>	HDPE_1 S katalyzátorem, sít'ovaný
<i>LLDPE_2</i> <i>BKN</i>	LLDPE_2 Bez katalyzátoru, nesít'ovaný	<i>HDPE_2</i> <i>BKN</i>	HDPE_2 Bez katalyzátoru, nesít'ovaný
<i>LLDPE_2</i> <i>BKS</i>	LLDPE_2 Bez katalyzátoru, sít'ovaný	<i>HDPE_2</i> <i>BKS</i>	HDPE_2 Bez katalyzátoru, sít'ovaný
<i>LLDPE_2</i> <i>SKN</i>	LLDPE_2 S katalyzátorem, nesít'ovaný	<i>HDPE_2</i> <i>SKN</i>	HDPE_2 S katalyzátorem, nesít'ovaný
<i>LLDPE_2</i> <i>SKS</i>	LLDPE_2 S katalyzátorem, sít'ovaný	<i>HDPE_2</i> <i>SKS</i>	HDPE_2 S katalyzátorem, sít'ovaný
<i>KAT_1</i>	Katalytická předsměs	<i>KAT_2</i>	Katalytická předsměs

4.2 Extrakce v Xylenu (Oddělení SOL-GEL)

Extrahovalo se v 100 ml baňce se zpětným chladičem po dobu 8 hodin (Obr. 11). Pro extrakci bylo použito 50 ml Xylenu na 0,125 g sít'ovaného vzorku s katalyzátorem, který byl umístěn v nerezové síťce (Obr. 12). Extrakce probíhala při teplotě varu Xylenu (140°C).

Po uplynutí 8 hodin a oddělení rozpustné složky (SOL) a nerozpustné (GEL) byl Xylen oddestilován a SOL kvantitativně přenesen na Petriho misku (Obr. 13). Následovalo sušení v sušárně při 110°C po dobu 3 hodin. Každý materiál byl extrahován dvakrát a vypočítané obsahy gelů jsou v Tabulce 3.

Obsah gelů byl vypočítán podle následujícího vzorce:

$$X = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (1)$$

X – obsah gelu [%]

m_1 – hmotnost vzorku před extrakcí [g]

m_2 – hmotnost vzorku po extrakci a vysušení [g]

Tabulka 3: Výsledky Extrakce SOL-GEL.

Vzorek	1. Měření			2. Měření			Průměr [%]
	m_1 [g]	m_2 [g]	Obsah gelu [%]	m_1 [g]	m_2 [g]	Obsah gelu [%]	
LLDPE_1 SKS	0,1200	0,0850	70,83	0,1245	0,0878	70,52	70,68
LLDPE_2 SKS	0,1247	0,0830	66,56	0,1195	0,0791	66,19	66,38
HDPE_1 SKS	0,1243	0,0976	78,52	0,1263	0,0912	72,21	75,37
HDPE_2 SKS	0,1250	0,0976	78,08	0,1218	0,0932	76,52	77,30

Z výsledků extrakce je možné zpozorovat, že obsah gelu není přímo úměrný obsahu vinyl silanu, jak by se dalo předpokládat. Může to být způsobené molekulární strukturou samotných látek; roubovací místa a následně tvorba příčných vazeb nemusí být rovnoměrná v celém objemu, protože nejstabilnější roubovací místa jsou na terciárních uhlících, kterých má materiál na bázi HDPE méně než materiál na bázi LLDPE. Výsledky extrakce mohou být ale ovlivněni i rozdílnou rozpouštěcí schopností makromolekul, tzn. dobou extrakce, teplotou, a/nebo koncentrací.



Obr. 11: Extrakční aparatura.



Obr. 12: Extrahovaný vzorek.



Obr. 13: SOL po extrakci.

5 MĚŘENÍ

5.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

V metodě DSC se kalibrovalo na Indium a při měření BASELINE se postupovalo následujícím způsobem:

1. Ohřev: 30°C - 200°C (10°C/min)
2. Chlazení: 200°C - 30°C (10°C/min)
3. Ohřev: 30°C - 200°C (10°C/min)

Při měření vzorků:

1. Ohřev: 40°C - 150°C (10°C/min)
2. Chlazení: 150°C - 40°C (10°C/min)
3. Ohřev: 40°C - 150°C (10°C/min)

Pracovalo se na přístroji *PerkinElmer Pyris 1 DSC* (Obr. 14). Všechna měření probíhala v dusíkové atmosféře (20ml/min).

V Tabulce 4 jsou uvedeny teplotní intervaly, ve kterých se zjišťovaly teploty tání a tepla tání jednotlivých vzorků.

Tabulka 4: Teplotní intervaly pro vyhodnocení DSC.

Vzorek	Ohřev [°C]	Chlazení [°C]
<i>LLDPE_1</i>	80°C - 125°C	87°C - 115°C
<i>LLDPE_2</i>	80°C - 130°C	91°C - 119°C
<i>HDPE_1</i>	105°C - 134°C	97°C - 123°C
<i>HDPE_2</i>	105°C - 134°C	100°C - 123°C
<i>Gely LLDPE</i>	80°C - 125°C	80°C - 116°C
<i>Gely HDPE</i>	85°C - 135°C	85°C - 124°C
<i>Soly všech</i>	100°C - 123°C	100°C - 114°C



Obr. 14: PerkinElmer Pyris 1 DSC.

5.2 Infračervená spektroskopie

Vzorky byly připraveny nařezáním plátků v příčném směru o tloušťce 40 μm na MICROTOMU (rotační mikrotom Leica RM 2255).

Transmisní spektra byla změřena na přístroji FTIR AVATAR 320 NICOLET (Obr. 15) při rozlišení 2 cm^{-1} , měřená oblast byla od 4000 cm^{-1} – 550 cm^{-1} .



Obr. 15: FTIR Avator 320 NICOLET – s nadstavcem pro měření transmisních spekter.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Infračervená spektroskopie

Podstatou infračervené spektroskopie je interakce infračerveného záření se vzorkem, kdy mluvíme v případě, že vzorek foton pohltí o absorpční infračervené spektroskopii a v případě vyzáření fotonu o emisní infračervené spektroskopii. Tato technika měří pohlcení či vyzáření infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78 – 1000 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$. Celá oblast bývá rozdělena na blízkou ($13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), střední ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) a vzdálenou infračervenou oblast ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$), přičemž nejpoužívanější je střední oblast [38].

Díky infračervené spektroskopii můžeme sledovat stupeň síťování, protože v průběhu síťovacích reakcí dochází k reakci určitých vazeb na jiné charakteristické vazby. Dochází k poklesu píků metoxy skupin (Si-OCH_3) (Tab. 5), v důsledku jejich reakcí s vodou. Naopak píky siloxanových vazeb (Si-O-Si) narůstají, protože tyto vazby vznikají kondenzačními reakcemi. Vinyl trimetoxysilan má schopnost síťování přes všechny tři metoxy skupiny, a vytvářet tedy lineární i cyklické siloxany.

Siloxanové vazby jsou nejčastější v oblasti vlnočtu $1100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$. Lineární, nízkomolekulární siloxan je schopný absorbce v oblasti kolem 1050 cm^{-1} . Při rostoucí molekulární hmotnosti se tato oblast rozšiřuje až na oblast $1100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$. Dlouhé siloxanové molekuly mají píky široké s maximy kolem 1085 cm^{-1} a 1025 cm^{-1} . Cyklické formy siloxanů (trimery), jsou nejčastější v oblasti $1020\text{-}1010 \text{ cm}^{-1}$, což je o zhruba 60 cm^{-1} méně než ostatní cyklické siloxany ($1090\text{-}1070 \text{ cm}^{-1}$) [39].

Samotné měření katalytických předsměsí (Obr. 16) poukázalo na výskyt vibrací kyslíkových vazeb (C=O , C-O-C , aj.), vibrací CH_2 vazeb a dalších souvisejících se složením předsměsí. Taky je na první pohled vidět několik odlišných píků, i když většina píků, hlavně v intervalu od $1400\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$, jsou si polohou totožná, ne však intenzitou.

Dané spektra jsou ve „full-scale“ zobrazení, ve skutečnosti intenzity vazeb u KAT_1 jsou mnohokrát intenzivnější, což je i důvodem, proč se některé vibrace projeví i ve spektrech výchozích látek které KAT_1 obsahuje.

Tabulka 5: Vlnočty charakteristických Si skupin [39].

Vlnočť vazby [cm^{-1}]	Chemická skupina
~1190 ~1100 (1095) 850 – 800 (800)	Si-O-CH ₃
1090-1020 (1065, 1025)	Si-O-Si
1480-1440 (1467) 2940-2915 2870-2840 2970-2950 2885-2865 725-720	-CH ₂ - -CH ₂ - (acyklický, asym.) -CH ₂ - (acyklický, sym.) -CH ₃ (asym.) -CH ₃ (sym) -(CH ₂) _n -
3670-3580 3550-3230 3590-3400	Volná OH OH vázaná vodíkovým můstkem (intermolekulárně) OH vázaná vodíkovým můstkem (intramolekulárně)
1745-1715	Nasycený alifatický keton a aldehyd (C=O)
1150-1060 1205-1125	Nasycený alifatický ether (C-O-C) Alifatický terc. alkohol (C-O)

Na obrázcích 17-20 jsou spektra jednotlivých materiálů síťovaných, nesíťovaných s katalyzátorem i bez katalyzátoru. Všechny spektra jsou ve „full-scale“ zobrazení, kde absolutní intenzita vazeb nemusí souhlasit s daným vyobrazením, pro porovnání spekter je ale toto zobrazení lepší.

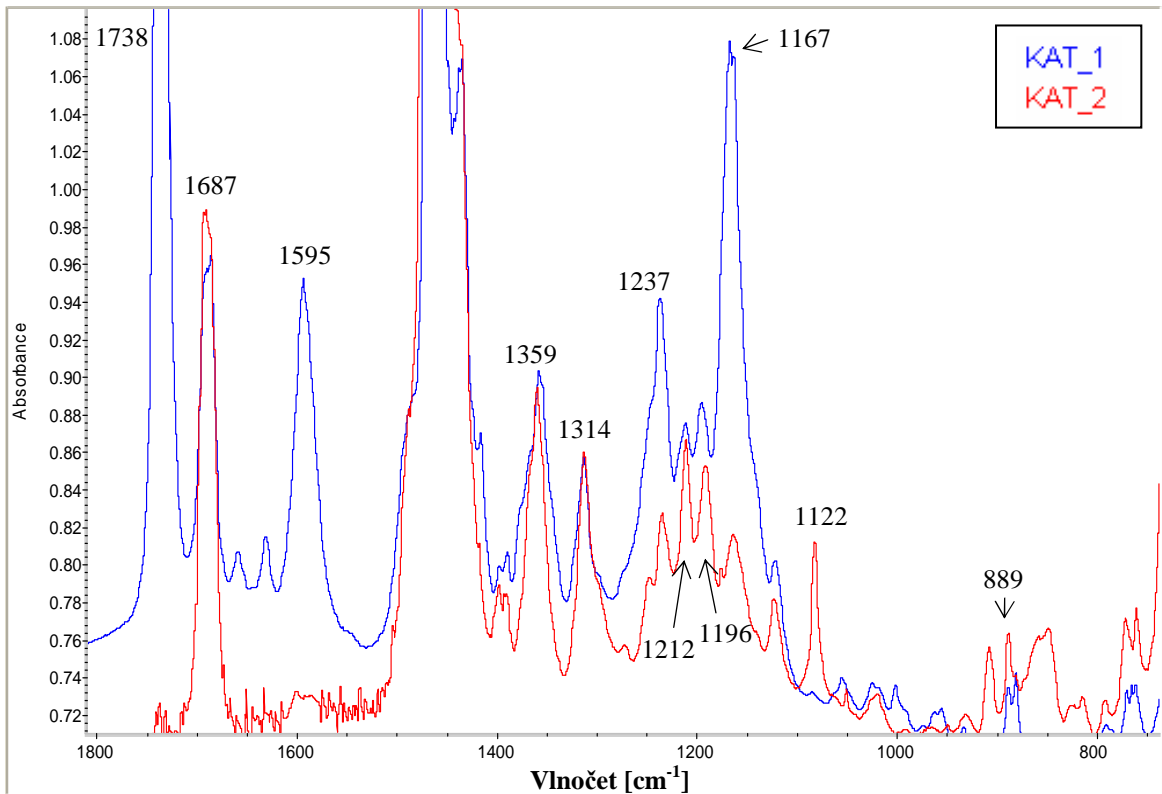
Při porovnání HDPE_1 s HDPE_2 (Obr. 17 a 18) je vidět, že u obou směsí se nejvíce odlišuje spektrum síťovaného s katalyzátorem (SKS) a ostatní se od sebe v podstatě neliší. Na obrázcích jsou patrné vibrace CH₂ vazeb, dále pak silanových metoxy vazeb (Si-

OCH₃) při 1190 cm⁻¹, 1092 cm⁻¹ a 800 cm⁻¹. Jak síťování probíhá, klesají postupně intenzity těchto vibrací a naopak narůstají vibrace Si-O-Si, což je vidět jen u SKS vzorků. Nejvýraznější pokles je u 1092 cm⁻¹ a 800 cm⁻¹ kde tato vibrace zcela vymizí. Vznik Si-O-Si skupin se dokonce projeví více vibracemi (1065 cm⁻¹, 1051 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹), které souvisí s odlišným chemickým uspořádáním siloxanových vazeb.

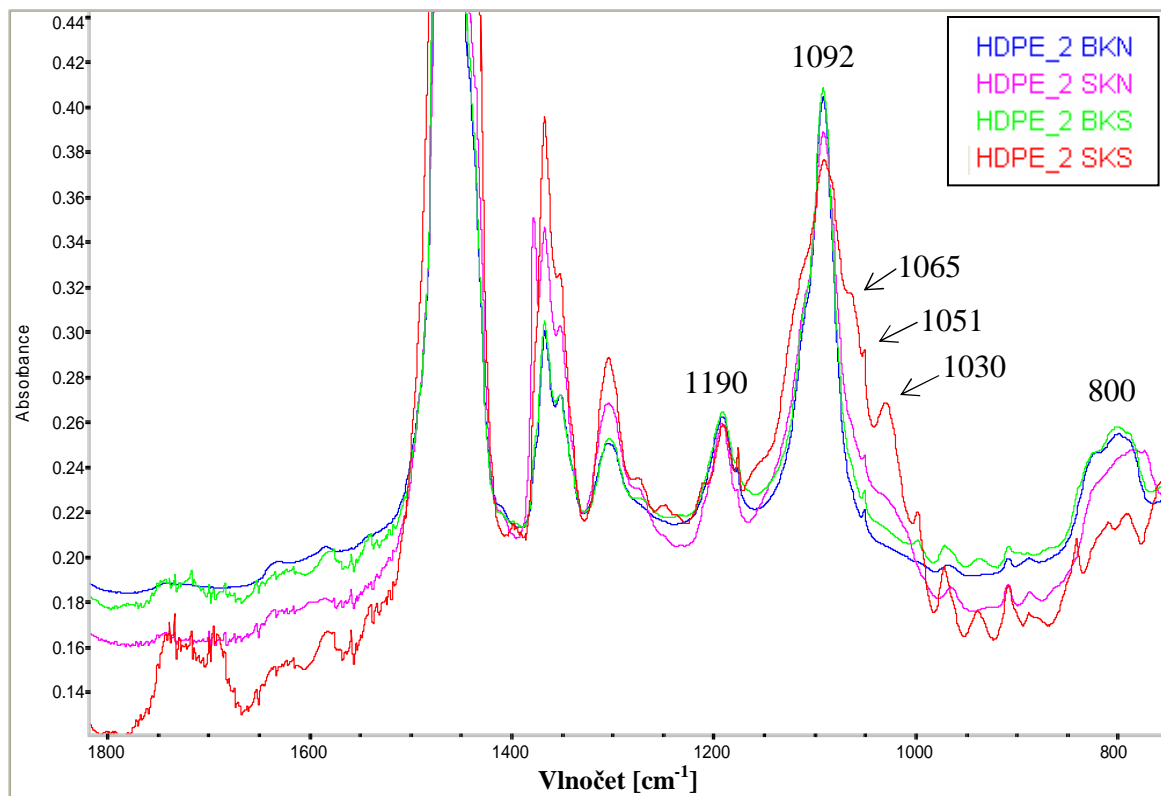
Odlišně se projevují spektra LLDPE_1 a LLDPE_2, které obsahují jiný katalyzátor, KAT_1, a teda se projevují dalšími vibracemi (1740 cm⁻¹, 1645 cm⁻¹, 1593 cm⁻¹ a 1162 cm⁻¹), jak bylo zmíněno výše. Tyto vibrace odlišují směsi bez katalyzátoru od směsí s katalyzátorem.

Chování obou LLDPE materiálu je však odlišné. Zatím co LLDPE_1 se chová podobně jako HDPE materiály, tj. chemickou změnu projevuje jen vzorek síťovaný a s katalyzátorem, u LLDPE_2 zjevně neproběhlo síťování jen u SKS vzorku, ale i u vzorku síťovaném bez katalyzátoru (BKS). Navíc, na tomto spektru je vidět i nárůst vibrace při 1740 cm⁻¹, který může souviset i s termooxidací a tvorbou C=O vazeb. Znečištění tohoto vzorku předsměsí se dá vyloučit, protože kromě vibrace při 1740 cm⁻¹ neobsahuje spektrum žádné jiné píky charakteristické pro předsměs.

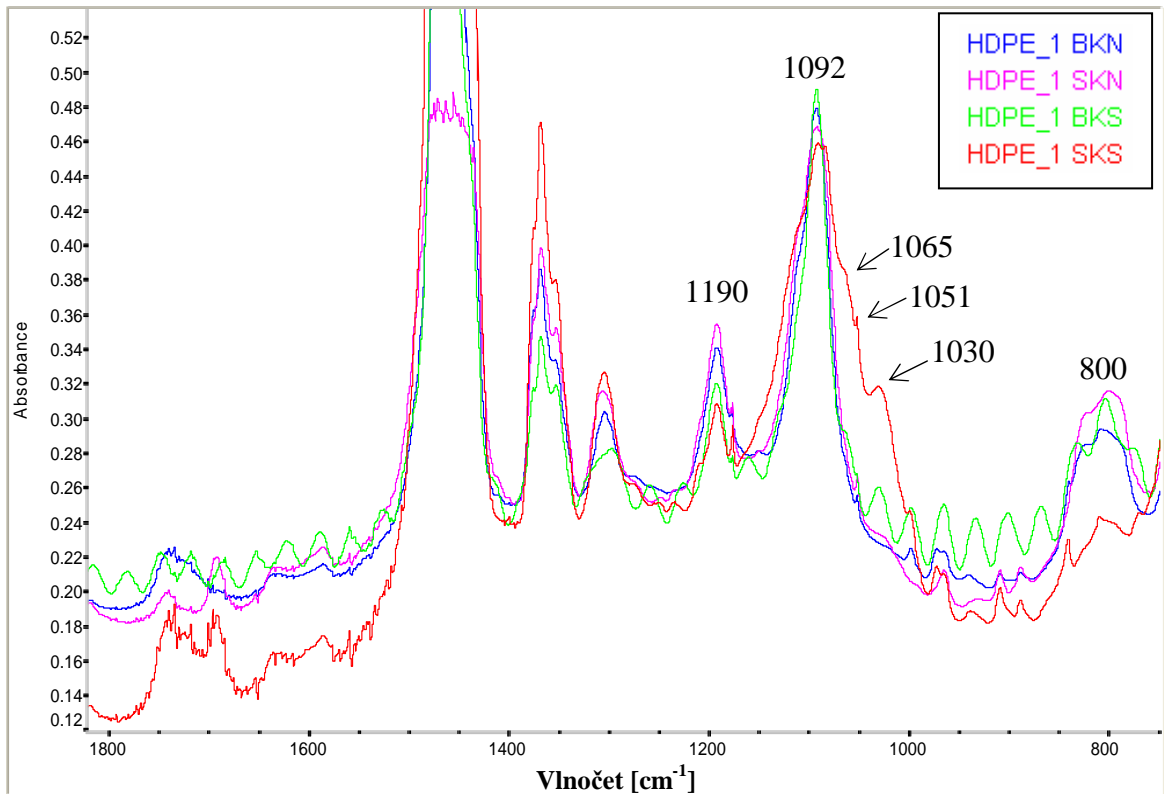
Je zajímavé, že vzorek s největším obsahem silanu, současně s nejmenším obsahem gelu, vykazuje i dobrou síťovací schopnost i bez katalyzátoru. Samozřejmě, u vzorku s katalyzátorem a síťovaném je zesíťování výraznější, co je vidět i na spektru (LLDPE_2 SKS).



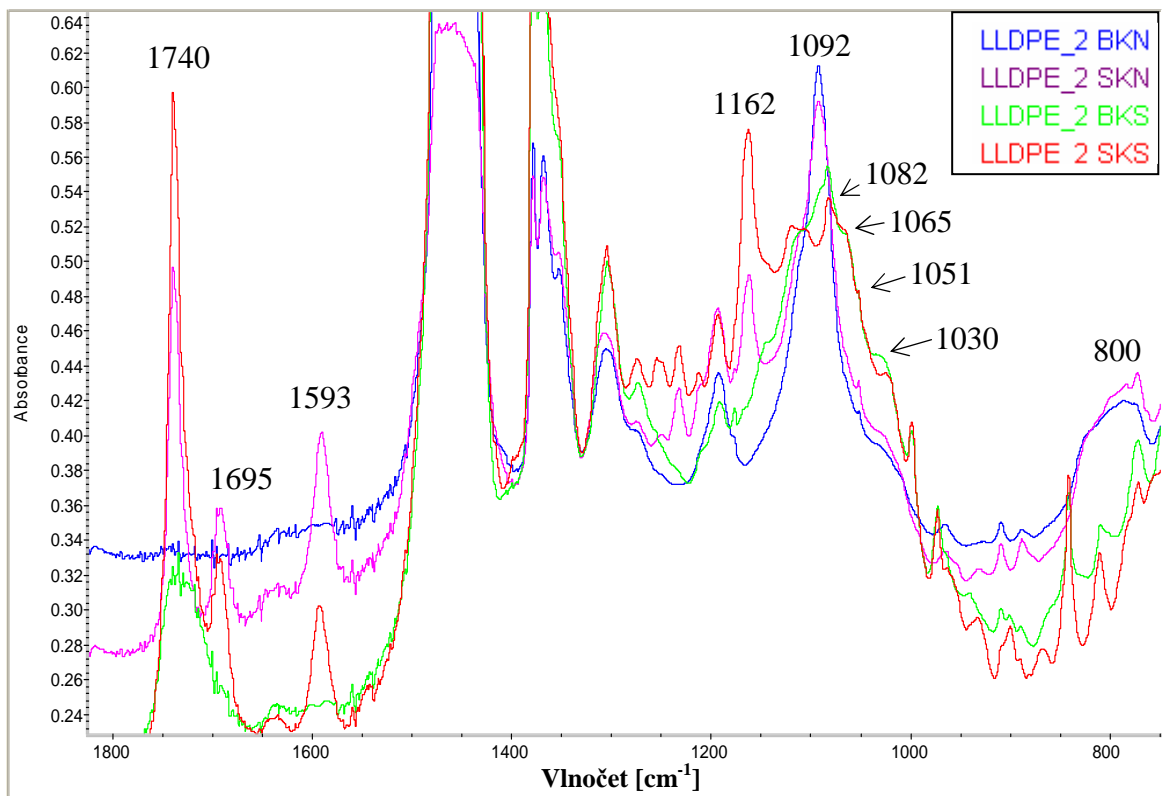
Obr. 16: IČ spektra katalytických předsměsí s vyznačenými vlnočtami vazeb.



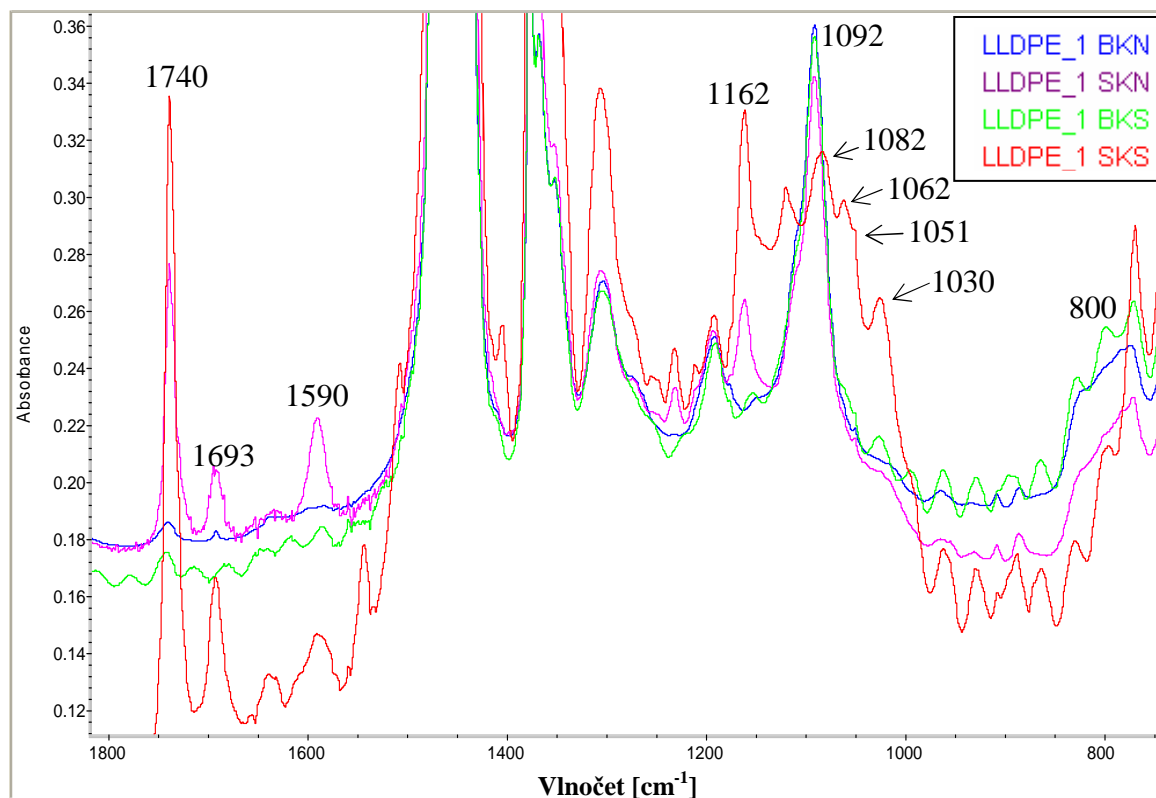
Obr. 17: IČ spektra směsi HDPE₂ s vyznačenými vlnočtami vazeb.



Obr. 18: IČ spektra směsi HDPE_1 s vyznačenými vlnočty vazeb.



Obr. 19: IČ spektra směsi LLDPE_2 s vyznačenými vlnočty vazeb.



Obr. 20: IČ spektra směsi LLDPE_1 s vyznačenými vlnočtami vazeb.

6.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie

DSC patří do skupiny termických analytických metod. Metoda je založená na principu vyrovnání teplotních rozdílů vzniklých mezi zahřívaným vzorkem a referenční látkou, tedy k udržení izotermních podmínek. Výsledkem je závislost rozdílu tepelného toku uvolňovaného z měřeného a referenčního vzorku na teplotě v případě dynamického měření nebo na čase při konstantní teplotě v případě izotermického měření. Výskyt extrémů na měřených křivkách odpovídá exo- nebo endotermickým procesům probíhajícím v měřeném vzorku. Tím lze určit například fázové přechody, bod tání a tuhnutí, krystalizaci, čistotu, tepelnou kapacitu, oxidačně-redukční reakce.

Diferenciální skenovací kalorimetrie byla použita pro stanovení tepla a teplot tání a krystalizace. Teplota byla odečtena z nejvyššího exotermního respektive nejnižšího endotermního vrcholu a teplo bylo vyhodnocené z plochy pod křivkou. Teplo i teplota byly získány prostřednictvím softwaru dodávaného k DSC analyzátoru. Přehled výsledků je znázorněn v Tabulce 6.

Společným znakem všech vzorků na bázi HDPE je to, že mají obecně větší jak teplotu tání a krystalizace, tak i teplo tání a krystalizace, oproti vzorkům na bázi LLDPE. Na Obrázcích 21-23 můžeme vidět termogramy nesíťovaných vzorků bez katalyzátoru. Endotermní křivky HDPE materiálů jsou téměř identické a teplota tání dosahuje hodnoty kolem 128°C. Situace u exotermních křivek je obdobná s tím, že vzorek HDPE_2 BKN má výraznější pík při teplotě asi 115°C. U HDPE směsi je oproti LLDPE směsi patrné už z tvaru křivky spotřeba většího tepla tání a taky větší uvolnění tepla při pozvolném ochlazení, při němž dochází k postupné krystalizaci. Souvisí to právě s molekulární strukturou daných směsí, s pravidelností, pohyblivostí i větvením řetězců. Nejnižších hodnot tepla a teplot tání i krystalizace dosahuje vzorek LLDPE_1 BKN.

Termogramy vzorků síťovaných bez katalyzátoru (BKS) na Obrázku 24-26 jsou téměř totožné s termogramy BKN vzorků. Patrné rozdíly u BKS vzorků jsou jen u 1. ohřevu, který odráží předcházející procesní historii. V tomto případě se jedná o síťování při cca 107 °C a následné sušení při 110 °C. U těchto materiálů jsou to teploty dostatečné na to, aby docházelo k rekrystalizaci částí krystalického podílu. To se projevilo u LLDPE směsi výraznějším píkem při cca. 119 °C, u HDPE směsi se to projevilo rozšířením a změnou tvaru ramena do formujícího sekundárního píku. Nezdá se, že by zesíťování u BKS vzorku LLDPE_2, dokázané FTIR analýzou, mělo nějaký vliv na průběh křivek.

Na obrázcích 27-32 jsou termogramy vzorků obsahujících 5% katalyzátoru. Na první pohled jsou vidět rozdíly oproti vzorkům bez katalyzátoru. U vzorků s katalyzátorem a nesíťovaných (SKN) jsou u 1. ohřevu nejvíc viditelné změny LLDPE materiálu, kde dochází celkově k poklesu tepla tání. Nejvíc jsou ovšem ovlivněné křivky při chlazení, které jsou spojené s krystalizací. Naproti vzorkům bez katalyzátorů jsou píky širší a méně výrazné (hlavně u HDPE_2). Následný ohřev je skoro totožný s 1. ohřevem. Nežádoucí síťování při pokojové teplotě, způsobené přítomností katalyzátorů, by mohlo tímto způsobem ovlivnit krystalizační schopnosti materiálu. Ovšem, FTIR analýza neprokázala síťování u žádného ze vzorků. Další možností je, že krystalizaci ovlivňují aditiva přítomné v katalytických předsměsí.

Průběhy křivek u vzorků s katalyzátorem a síťovaných (Obr. 30-32) jsou podobné s SKN vzorky. Pokles tepla tání a krystalizace je ale výraznější, způsobené pravděpodobně síťováním. Opět je tady u 1. ohřevu patrná rekrystalizace způsobena procesem síťování. Tato změna není ale tak výrazná jak v případě BKS vzorků z důvodu přítomnosti příčných

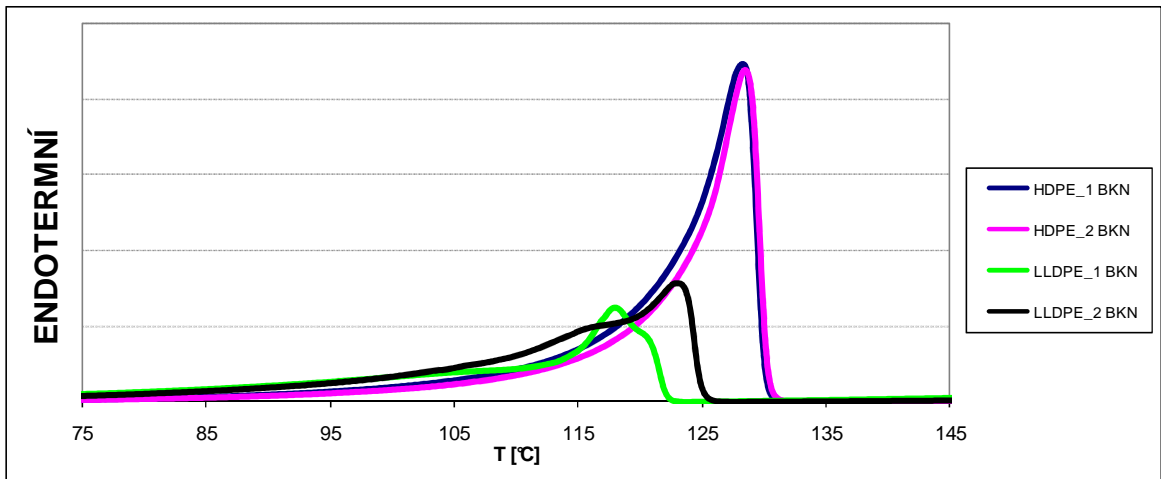
vazeb, které omezují pohyb segmentů a brání tak i rekrystalizaci. Celkově se největší změny projeví u LLDPE_1 a HDPE_2, které jsou pravděpodobně nejvíc citlivé na síťování a přítomnost aditiv.

Z Tabulky 6 je možné vyčíst, že k nejlepší rekrystalizaci dochází u HDPE_1. Rovněž je možné vyčíst, že u CTC směsí klesají tepla krystalizace a 2. tání v pořadí: BKN, BKS, SKN a SKS

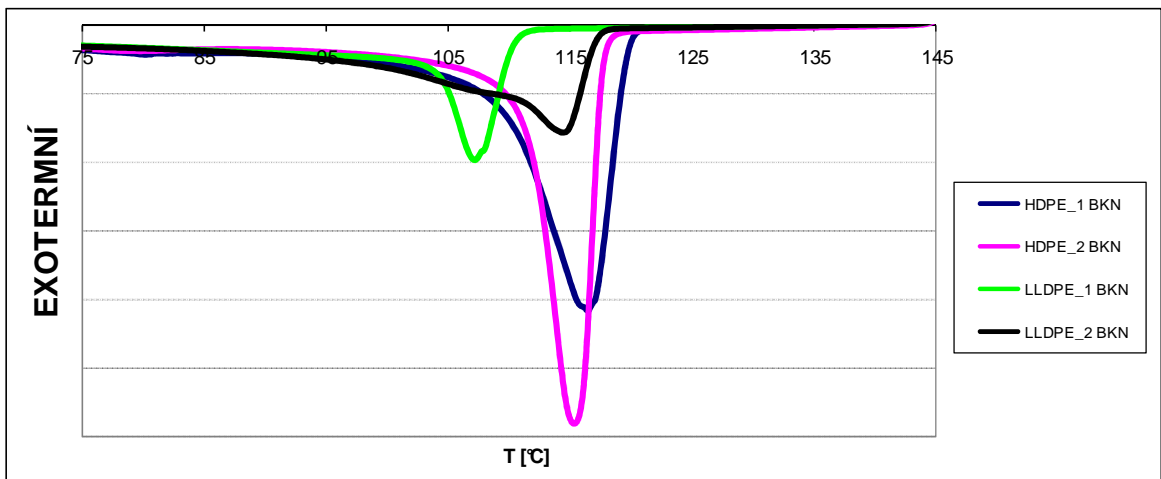
Obrázky 33-35 představují termogramy vyextrahovaných gelů, vzorků síťovaných a s katalyzátorem. Opět jsou na 1. ohřevu patrný výrazný vliv rekrystalizace způsobené podmínkami extrakce. Celkově všechny křivky vykazují menší tepla oproti neextrahovaným protějškům a i menší vrcholové teploty krystalizace a 2. tání (viz. Tabulka 7). Tyto změny můžeme přisuzovat zesíťované, nerozpustné struktuře, která má pravděpodobně omezenější schopnost pohybu segmentů a menší pravidelnou strukturou, což vede k poklesu teplot tání a krystalizace, k rozšířením píků a podobně.

Naproti tomu, termogramy solů (Obr. 36-38) mají rozdílný tvar křivek než je tomu u gelů. Křivky jsou podstatě užší, značící úzký interval tání i krystalizace. Nejvíce je to viditelné právě u krystalizace. U solů by se dalo předpokládat, že obsahují molekuly nezesíťované, rozpustné, a teda s pravidelnější strukturou než gely, což se projeví právě úzkým píkem fázové přeměny, ale taky pravděpodobně i vyšší teplotou fázové přeměny. V tomto případě jsou teploty i tepla výrazně menší než u gelů, což může být způsobené degradací tenkého filmu solu po dobu sušení (110 °C, 3 hod.), nebo i přednostně rozpustnými kratšími řetězci, vyextrahovanými aditivou apod. Zajímavý jsou i výrazně větší tepla u LLDPE_2 oproti předcházejícím případům, což by mohlo značit rozdílnou rozpouštěcí schopnost řetězců a složení tohoto materiálu.

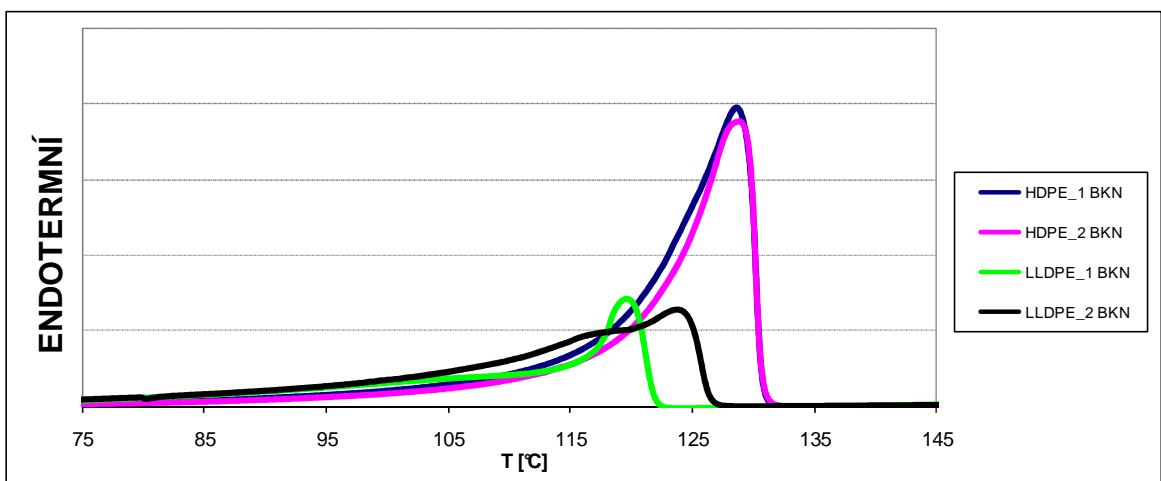
Na obrázku 39 a v Tabulce 8 jsou pro porovnání křivky a hodnoty obou katalytických předsměsí. Protože se přidávají do směsi jen v obsahu 5 %, je otázka, do jaké míry jejich samotná krystalická struktura ovlivňuje průběhy DSC křivek, nebo do jaké míry průběhy DSC křivek ovlivňují přítomné chemické látky.



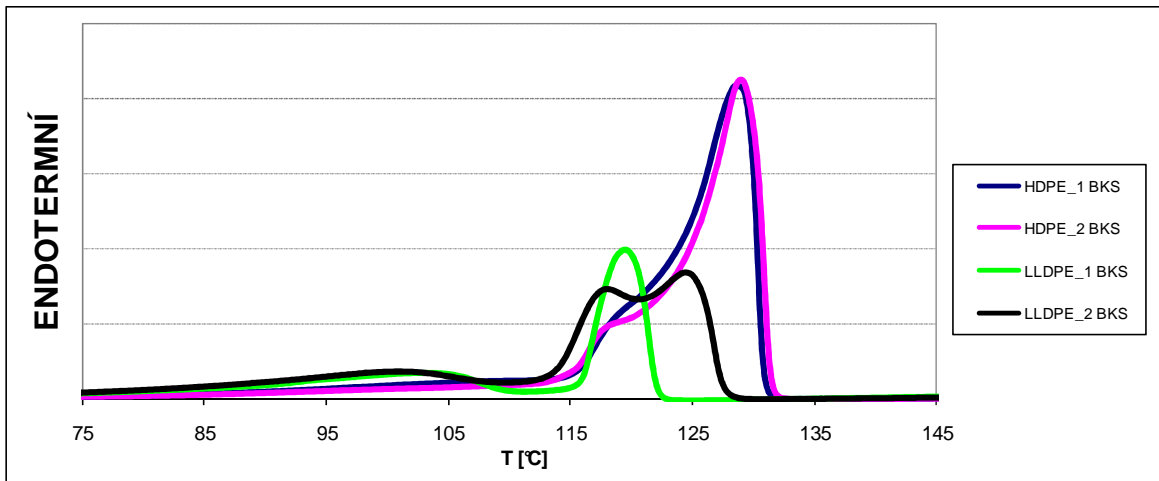
Obr. 21: DSC křivky BKN materiálů – Ohřev1.



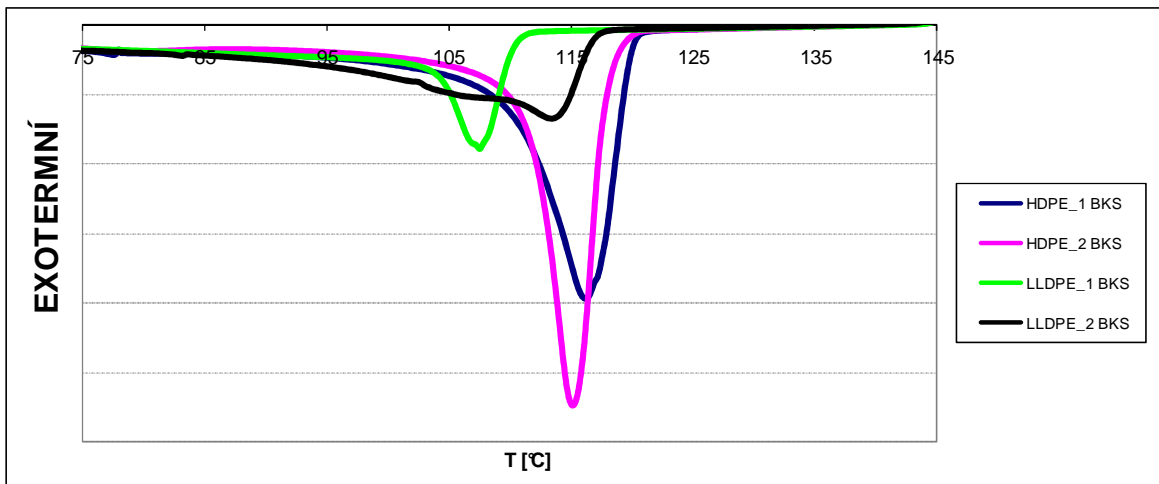
Obr. 22: DSC křivky BKN materiálů – Chlazení.



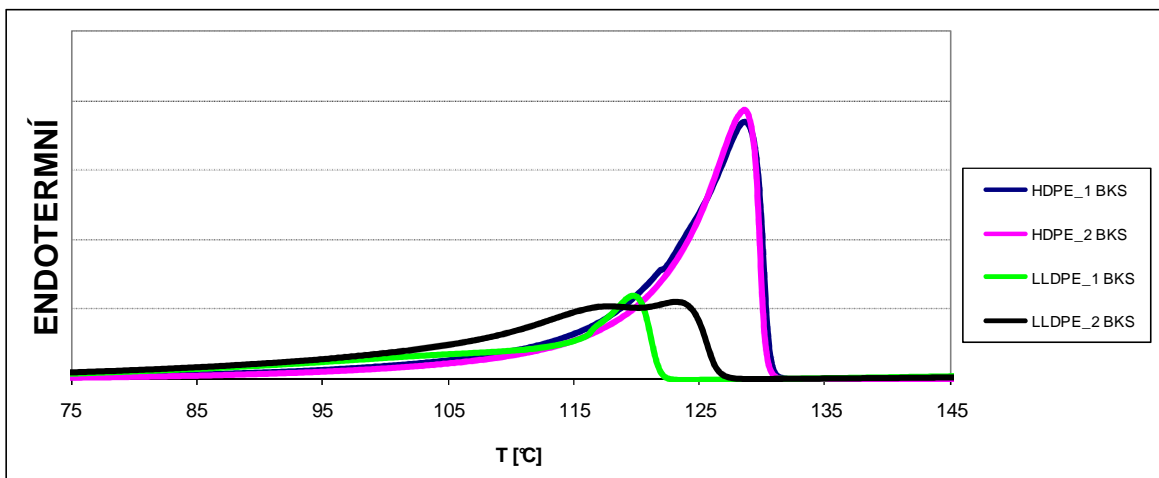
Obr. 23: DSC křivky BKN materiálů – Ohřev2.



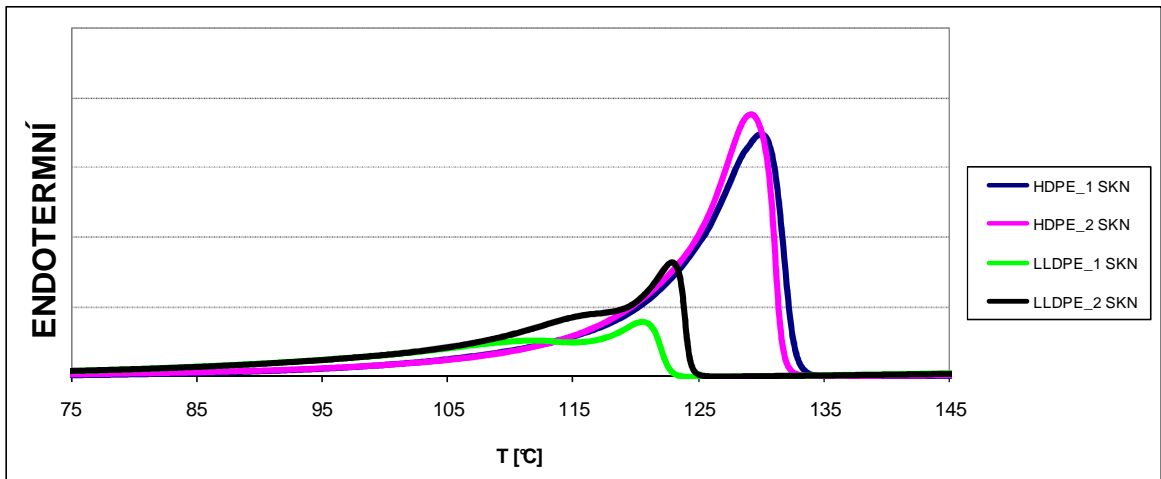
Obr. 24: DSC křivky BKS materiálů – Ohřev1.



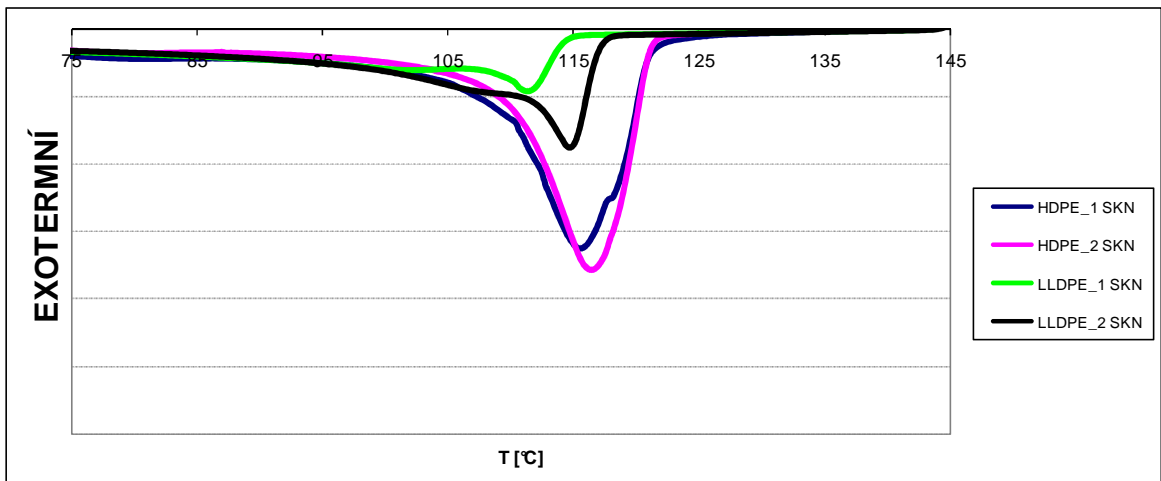
Obr. 25: DSC křivky BKS materiálů – Chlazení.



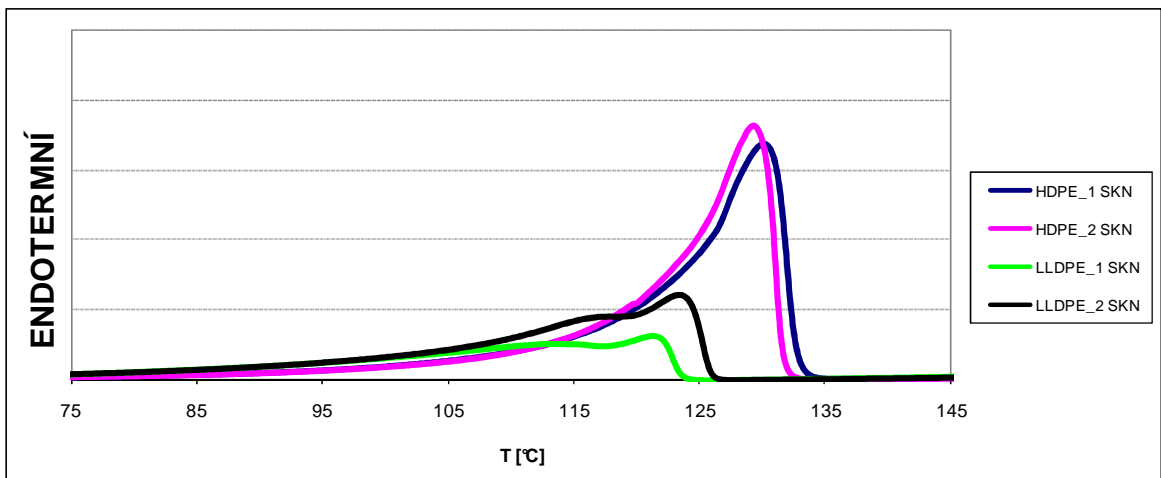
Obr. 26: DSC křivky BKS materiálů – Ohřev2.



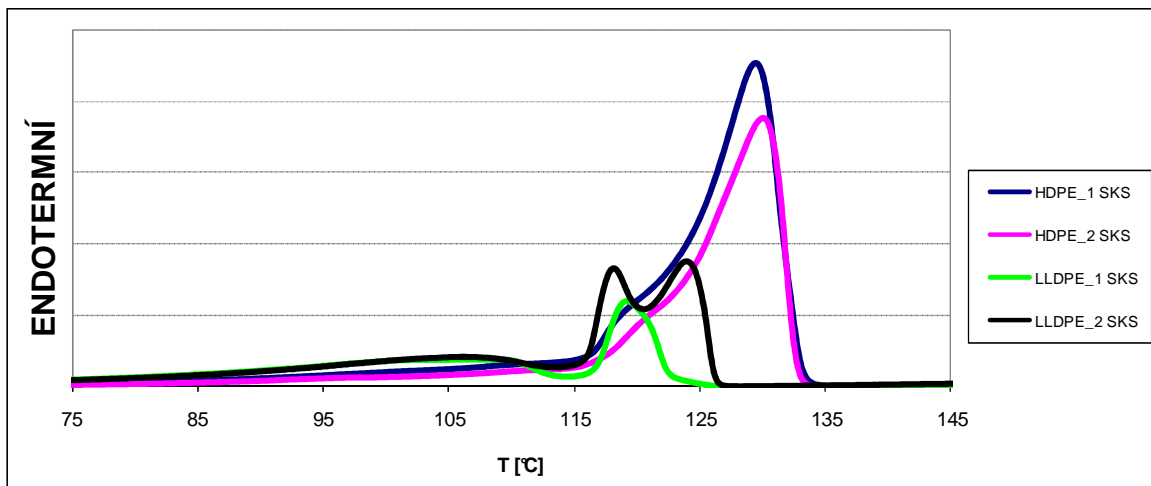
Obr. 27: DSC křivky SKN materiálů – Ohřev1.



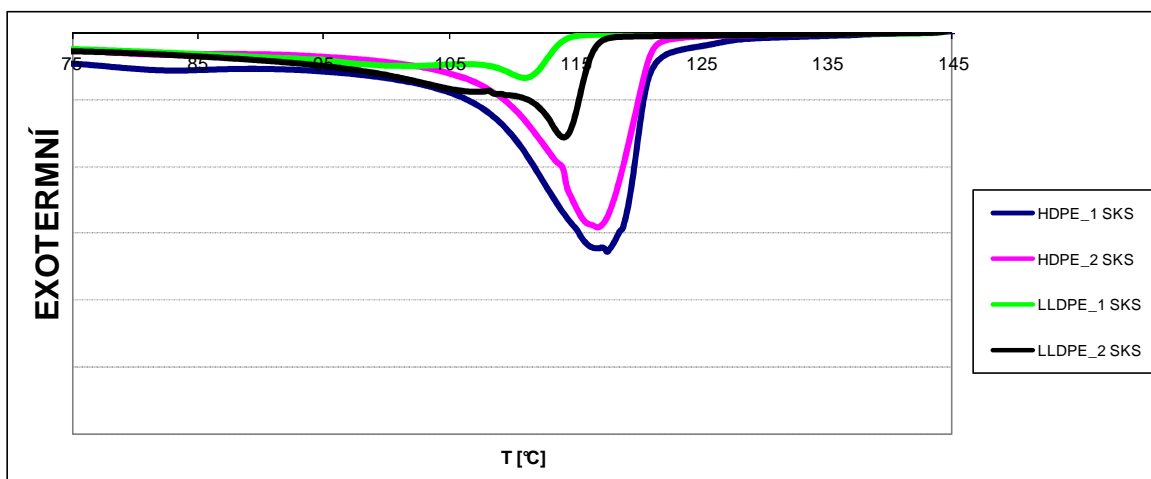
Obr. 28: DSC křivky SKN materiálů – Chlazení.



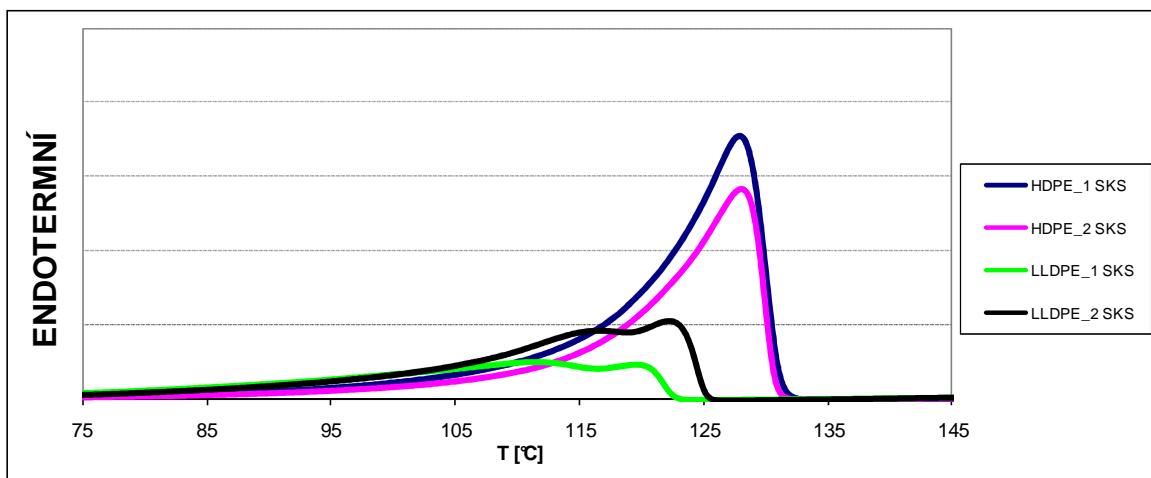
Obr. 29: DSC křivky SKN materiálů – Ohřev2.



Obr. 30: DSC křivky SKS materiálů – Ohřev1.



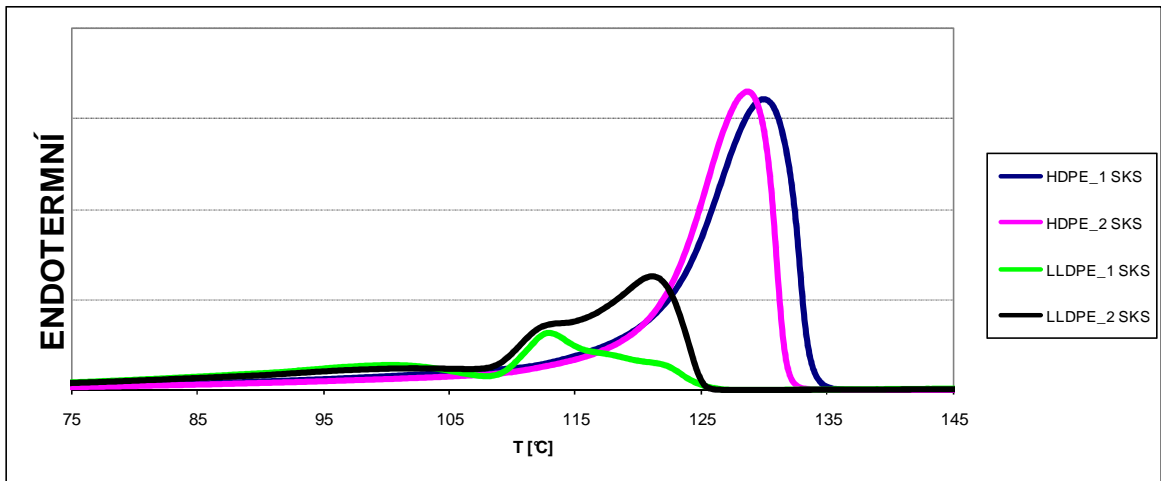
Obr. 31: DSC křivky SKS materiálů – Chlazení.



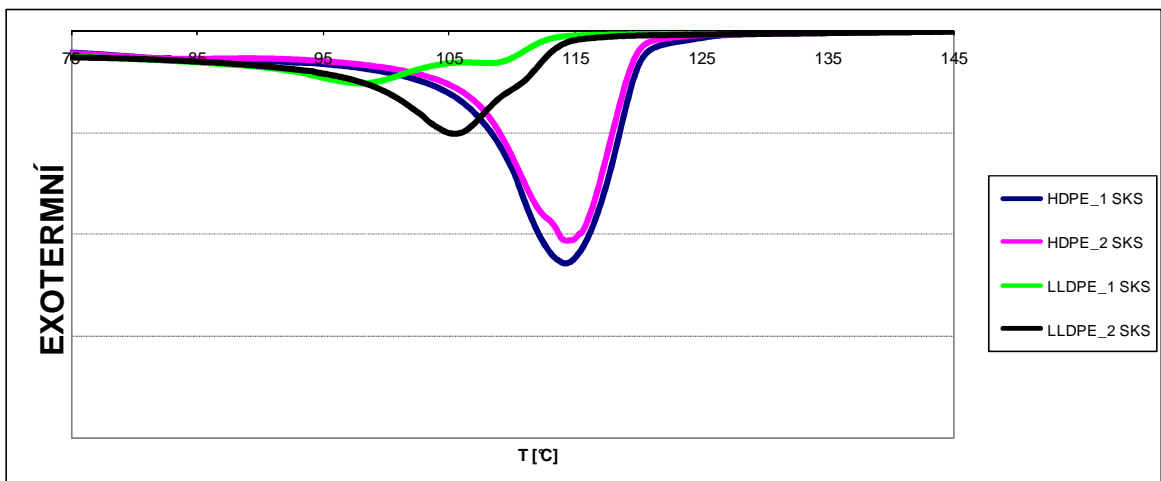
Obr. 32: DSC křivky SKS materiálů – Ohřev2.

Tabulka 6: Výsledky DSC pro jednotlivé materiály.

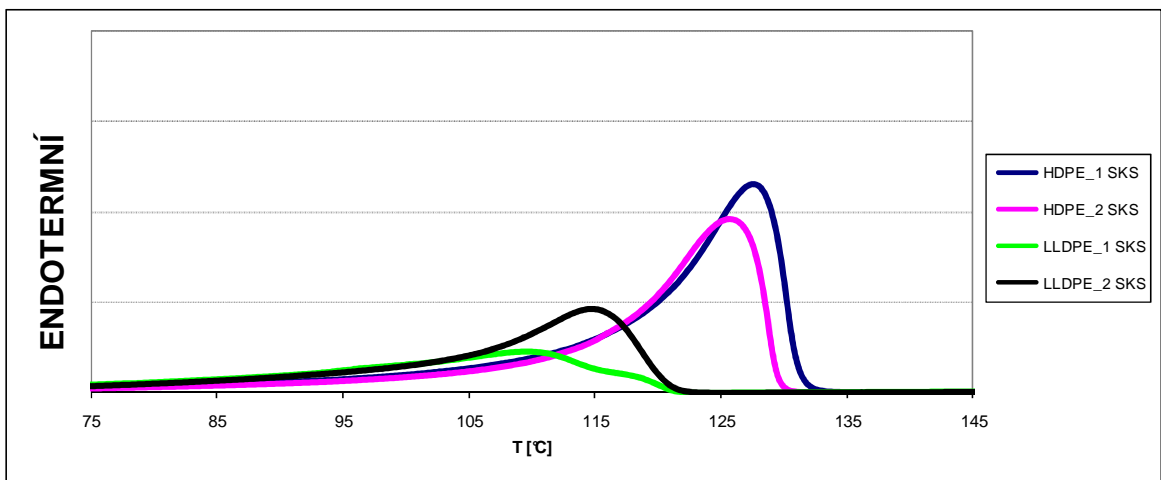
DSC	Ohřev 1		Chlazení		Ohřev 2	
<i>Materiál</i>	<i>Teplota Peaku [°C]</i>	<i>ΔH [J/g]</i>	<i>Teplota Peaku [°C]</i>	<i>ΔH [J/g]</i>	<i>Teplota Peaku [°C]</i>	<i>ΔH [J/g]</i>
LLDPE_1 BKN	117,91	79,65	107,12	-57,65	119,53	79,72
LLDPE_1 BKS	119,35	76,80	107,50	-53,60	119,72	74,39
LLDPE_1 SKN	120,60	70,69	111,35	-45,64	121,33	68,56
LLDPE_1 SKS	119,16	61,21	110,99	-38,99	111,82	62,62
LLDPE_2 BKN	122,91	118,21	114,41	-83,77	123,64	120,44
LLDPE_2 BKS	124,36 117,88	127,40	113,37	-80,37	123,31	119,85
LLDPE_2 SKN	122,90	108,06	114,73	-80,03	123,45	107,73
LLDPE_2 SKS	123,97 117,88	113,12	114,01	-75,78	122,19	107,03
HDPE_1 BKN	128,31	176,53	116,50	-165,29	128,68	180,44
HDPE_1 BKS	128,50	174,68	116,13	-152,86	128,50	166,18
HDPE_1 SKN	129,94	171,87	115,59	-150,61	130,12	169,14
HDPE_1 SKS	129,52	202,87	117,49	-156,47	127,94	180,98
HDPE_2 BKN	128,44	161,44	115,22	-148,34	128,81	163,00
HDPE_2 BKS	128,99	173,14	115,04	-143,93	128,65	158,17
HDPE_2 SKN	129,16	172,22	116,40	-150,23	129,34	168,58
HDPE_2 SKS	130,05	165,36	116,71	-126,07	128,10	142,71



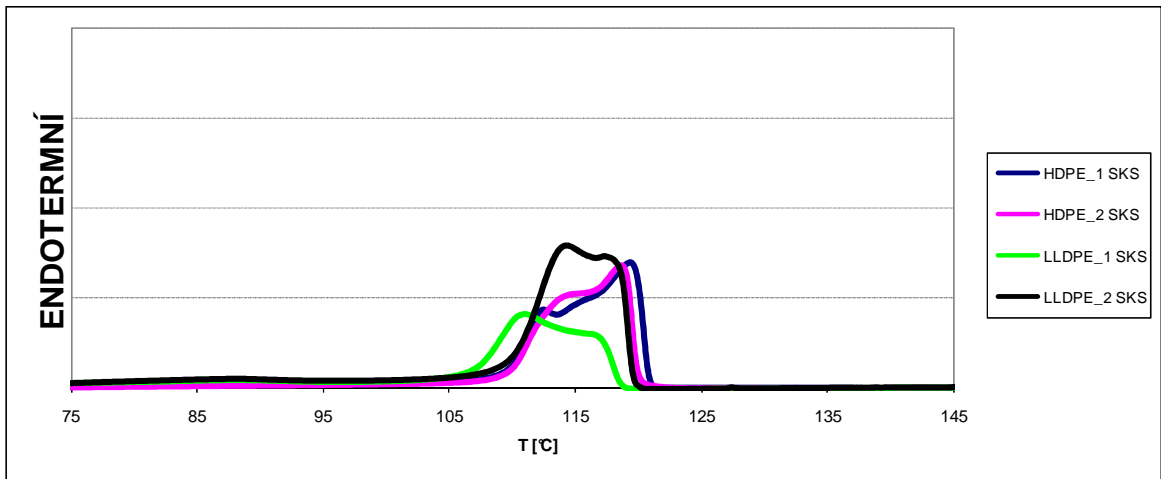
Obr. 33: DSC křivky GELU SKS materiálů – Ohřev1.



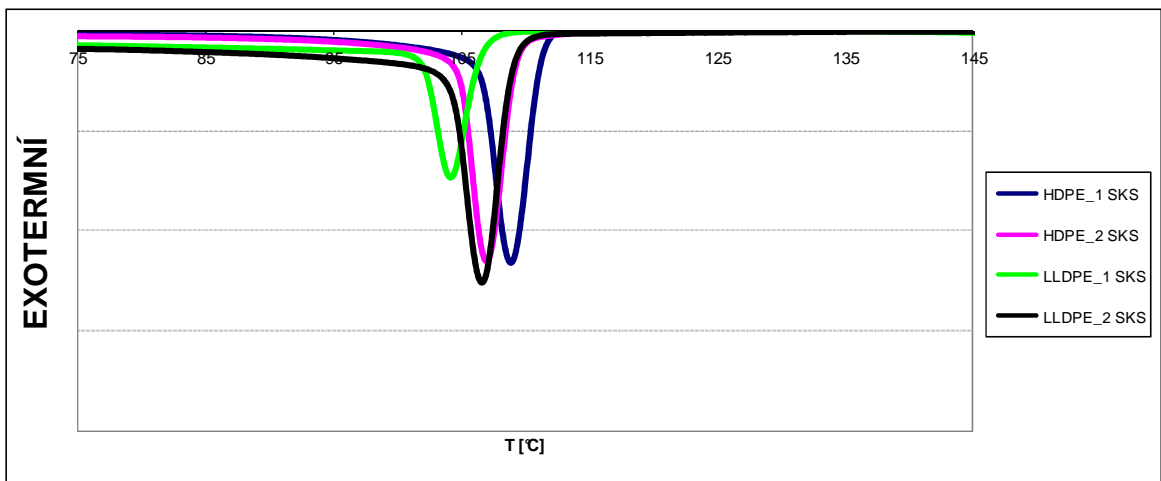
Obr. 34: DSC křivky GELU SKS materiálů – Chlazení.



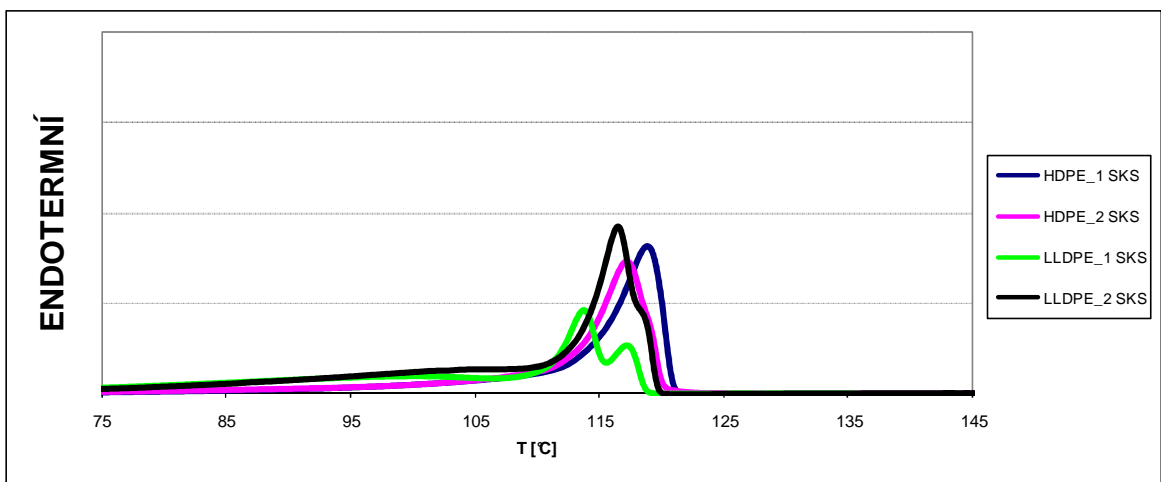
Obr. 35: DSC křivky GELU SKS materiálů – Ohřev2.



Obr. 36: DSC křivky SOLU SKS materiálů – Ohřev1.



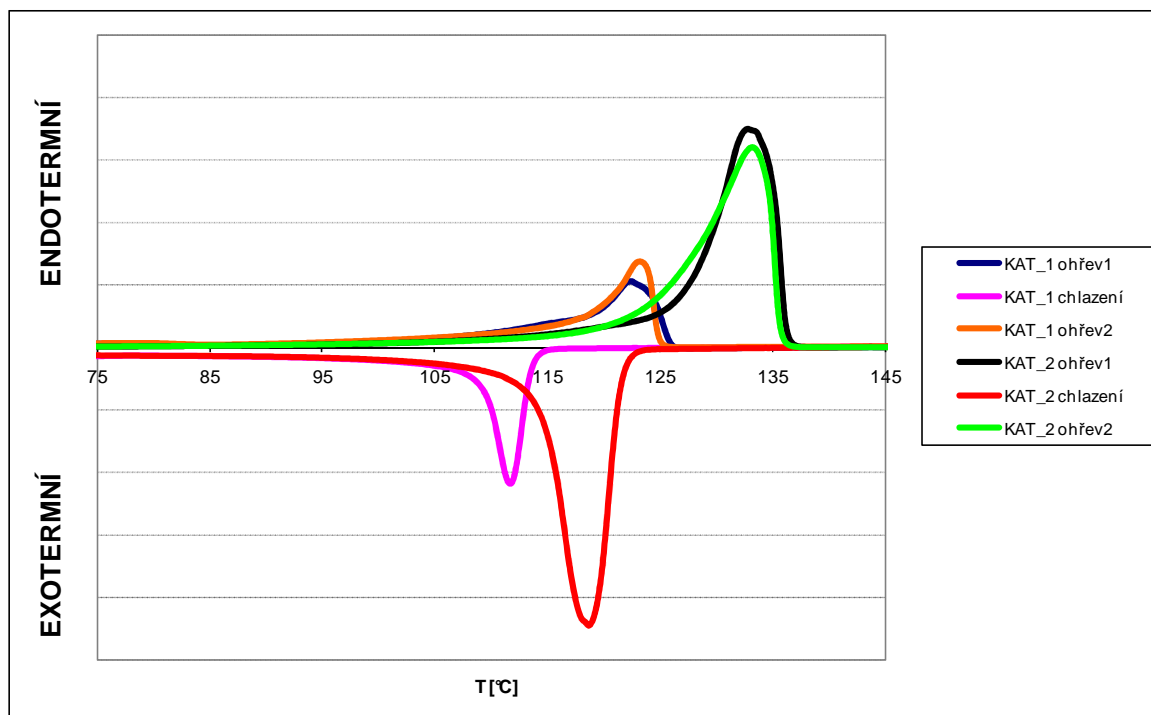
Obr. 37: DSC křivky SOLU SKS materiálů – Chlazení.



Obr. 38: DSC křivky SOLU SKS materiálů – Ohřev2.

Tabulka 7: Výsledky DSC pro SOL-GEL jednotlivých materiálů.

GEL	Ohřev 1		Chlazení		Ohřev 2	
<i>Materiál</i>	<i>Teplota Peaku [°C]</i>	<i>ΔH [J/g]</i>	<i>Teplota Peaku [°C]</i>	<i>ΔH [J/g]</i>	<i>Teplota Peaku [°C]</i>	<i>ΔH [J/g]</i>
LLDPE_1 SKS	112,92	47,95	98,16	-37,38	110,46	18,00
LLDPE_2 SKS	121,13	84,37	105,50	-67,70	114,73	81,10
HDPE_1 SKS	129,96	192,81	114,31	-134,92	127,59	165,39
HDPE_2 SKS	128,67	174,70	114,33	-118,80	125,75	138,00
SOL	Ohřev 1		Chlazení		Ohřev 2	
<i>Materiál</i>	<i>Teplota Peaku [°C]</i>	<i>ΔH [J/g]</i>	<i>Teplota Peaku [°C]</i>	<i>ΔH [J/g]</i>	<i>Teplota Peaku [°C]</i>	<i>ΔH [J/g]</i>
LLDPE_1 SKS	110,89	40,66	104,12	-20,73	113,69	23,75
LLDPE_2 SKS	114,20	53,38	106,63	-32,30	116,52	37,41
HDPE_1 SKS	119,54	62,19	108,88	-45,59	118,81	52,64
HDPE_2 SKS	118,61	57,33	106,92	-40,10	117,13	47,90



Obr. 39: DSC křivky katalytických předsměsí.

Tabulka 8: Výsledky DSC pro obě katalytické předsměsi.

DSC	Ohřev 1		Chlazení		Ohřev 2	
	Teplota Peaku [°C]	ΔH [J/g]	Teplota Peaku [°C]	ΔH [J/g]	Teplota Peaku [°C]	ΔH [J/g]
KAT_1	122,34	60,22	111,65	-59,01	123,17	59,39
KAT_2	132,95	152,69	118,66	-152,79	133,12	150,35

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo porovnat krystalinitu a změny chemických a morfologických vlastností síťovaného i nesíťovaného silanem roubovaného polyetyleny. Vzorky byly vyválcovány na fólie, a to 2 způsoby - bez přídavku katalytické předsměsi anebo s přídavkem katalytické předsměsi v poměru 95:5. Následně byly vzorky rozděleny na polovinu, přičemž polovina vzorků byla síťována v tlakovém hrnci. Rovněž se sledoval obsah gelu (nerozpustné frakce) u síťovaných vzorků s katalyzátorem, získaného extrakcí v xylenu. Změny ve vlastnostech se sledovaly pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie a infračervené spektroskopie.

Extrakcí v xylenu, při které došlo k oddělení rozpustné frakce (solu) a nerozpustné frakce (gelu) bylo zjištěno, že obsah gelu u vzorků na bázi HDPE je vyšší než u vzorků na bázi LLDPE, a to až o 11%. Nejvyšší průměrný obsah gelu byl zjištěn u vzorku HDPE který obsahuje 1,1% silanu. Naproti tomu nejnižší průměrný obsah gelu byl u vzorku který obsahuje 1,4% silanu.

Infračervená spektroskopie dokázala podstatný vliv katalytické předsměsi na kinetiku síťování. Změna spekter způsobená síťováním je zjevná, jediné směs LLDPE_2 ukázala schopnost síťovat za zvýšené teploty i bez přítomnosti katalyzátoru. V závislosti na chemické struktuře katalytické předsměsi je možné její přítomnost vyčíst i z IČ spektra daného vzorku.

Při sledování fázových přechodů diferenciální snímací kalorimetrii byl prokázán vliv síťování na morfologické uspořádání. Již samotný proces síťování, který probíhá za zvýšených teplot, může způsobit rekrystalizaci vzorků, ale vytvořené příčné vazby naopak negativně ovlivňují schopnost krystalizovat. Nejvíce náchylné na morfologické změny způsobené síťováním a složením se projeví směsi LLDPE_1 a HDPE_2.

Bylo dokázáno i rozdílné tepelné chování extrahovaných gelů a solů. Zatímco krystalizační schopnost gelů je omezená z důvodu síťování, nepravidelnosti apod., krystalizace solů je značně jednodušší, což se projevuje úzkými intervaly tání i krystalizace.

Struktura makromolekul výchozích materiálu je tedy velmi důležitá, nejdřív z hlediska roubování, následně i ve schopnosti síťovat a krystalizovat. Proto je volba výchozího materiálu velmi důležitá a předurčuje výsledné vlastnosti konečných produktů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PALMLÖF, M. *Crosslinking of ethylene copolymers*. Chalmers University of Technology, Thesis for the degree of Doctor of Philosophy. Göteborg, 1999. ISBN 91-7197-835-6; p. 1-14.
- [2] RAFF, R., A., V., ALLISON, J., B.; *Polyethylene*; Interscience Publisher INC.; New York; 1956; p. 1-18.
- [3] CHODÁK, I.; *Properties of crosslinked polyolefin-based materialy*; Progress in Polymer Science; 1995; Vol. 20; p. 1169-1199.
- [4] MORSHEDIAN, J., HOSEINPOUR, M., P.; *Polyethylene Cross-linking by Two-step Silane Method: A Review*; Iranian Polymer Journal; 2009; p. 103-128
- [5] AUBERT, M., ROTH, M., PFAENDNER, R. et al.; *Azoalkanes: A novel class of additives for cross-linking and controlled degradation of polyolefins*; Macromolecular Materials and Engineering; 2007, Vol. 292; p. 707-714.
- [6] PAPE, G., P.; *Moisture crosslinking process for foamed polymers*; *Journal of Vinyl & Additive Technology*; 2000; Vol. 6; p. 49-52.
- [7] MEVERDEN, C., C., SILVERMAN, R., L.; *Filled hydrolysable copolymer compositions resistant to premature crosslinking*; 1994; U.S. Patent 5312861.
- [8] SHIEH, Y., T., LIU, CH., M.; *Silane grafting reactions of LDPE, HDPE, and LLDPE*; Journal of Applied Polymer Science; 1999; Vol. 74; p. 3404-3411.
- [9] SPENCER, M., PARENT, J. S., WHITNEY, R., A.; *Composition distribution in polyethylene-graft-vinyltrimethoxysilane*; Polymer; 2003; Vol. 44; p. 2015-2023.
- [10] FABRIS, F., W., STEDILE, F., C., MAULER, R., S. et al.; *Free radical modification of LDPE with vinyltriethoxysilane*; European Polymer Journal; 2004; Vol. 40; p. 1119-1126.
- [11] SCOTT, H., G.; *Crosslinking of a polyolefin with a silane*, US Patent 3,646,155 (Feb 29, 1972).

- [12] Micropol Limited, ISOPLAS crosslinkable polyethylene, [cit. 2011-04-07];
URL:<<http://www.isoplas.co.uk/download/Isoplas-Crosslinkable-Polyethylene.pdf>>.
- [13] SWABRICK, P., GREEN, W., Maillefer C, *Manufacture of extruded products*, US Patent 4,117,195 (Sep 26, 1978)
- [14] NATHAN, L., Z., CHARLESTON, W., V.; *Heat curing of ethylene/vinylsilane copolymers*; 1965; U.S. Patent 3225018.
- [15] HJERTBERG, T., PALMLÖF, M., SULTAN, B., Å; *Chemical reactions in crosslinking of copolymers of ethylene and vinyltrimethoxy silane*; Journal of Applied Polymer Science; 1991; Vol. 42; p. 1185-1192.
- [16] PALMLÖF, M., HJERTBERG, T., SULTAN, B., Å; *Crosslinking reactions of ethylene vinyl silane copolymers at processing temperatures*; Journal of Applied Polymer Science; 1991; Vol. 42; p. 1193-1203.
- [17] PALMLÖF, M., HJERTBERG, T.; *Catalysis of the Crosslinking reaction of ethylene vinyl silane copolymers using carboxylic acids and DBTDL*; Journal of Applied Polymer Science; 1999; Vol. 72; p. 521-528.
- [18] ISHINO, I., OHNO, A., ISAKA, T.; *Silane-crosslinkable copolymer composition*; 1987; U.S. Patent 4689369.
- [19] PRASSAS, M., HENCH, L., L.; *Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites*; eds. HENCH, L., L., ULRICH, D., R.; John Wiley & Sons; New York; 1984; p. 100-125.
- [20] EXTRAKCE; [cit. 2011-04-30]
URL:<http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/labtechold/soubory/operace/separacni_metody/extrakce.pdf>.
- [21] EXTRAKCE; [cit. 2011-04-30]
URL:< <http://web.natur.cuni.cz/~pcoufal/extrakce.pdf>>.

- [22] VANDENBURG, J., H., CLIFFORD, A., A., et al.; *Comparison of pressurised fluid extraction and microwave assisted extraction with atmospheric pressure methods for extraction of additives from polypropylene*; School of Chemistry, University of Leeds, 1999.
- [23] ARIAS, M., PENICHET, I., YSAMBERTT, F., et al.; *Fast supercritical fluid extraction of low- and high-density polyethylene additives: Comparison with conventional reflux and automatic Soxhlet extraction*; J. of Supercritical Fluids; 2009; Vol. 50; p. 22-28.
- [24] CLIFFORD, A., A., BARTLE, D., K., GELEBART, I., ZHUANG, Z.; *Fractionation of polymers using supercritical fluid extraction*; Journal of Chromatography; 1997; Vol. 785; p. 395-401
- [25] LUQUE DE CASTRO, M., D., PRIEGO – CAPOTE, F.; *Soxhlet extraction: Past and present panacea*; Journal of Chromatography A; 2010; Vol. 1217; p. 2383-2389.
- [26] SPORRING, S., SVENSMARK, B., et al.; *Comprehensive comparison of classic Soxhlet extraction with Soxtec extraction, ultrasonication extraction, supercritical fluid extraction, microwave assisted extraction and accelerated solvent extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in soil*; Journal of Chromatography A; 2009; Vo. 1090; p. 1-9.
- [27] WANG, P., ZHANG, W., et al.; *Evaluation of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples*; Analytica Chimica Acta; 2010; Vol. 663; p. 43-48.
- [28] LUQUE-GARCÍA, J., L., LUQUE DE CASTRO, M., D.; *Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds*; Journal of Chromatography A; 2004; Vol, 1034; p. 237-242.
- [29] VIROT, M., TOMAO, V., et al.; *New microwave-integrated Soxhlet extraction An advantageous tool for the extraction of lipids from food products*; Journal of Chromatography A; 2007; Vol. 1174; p. 138-144.

- [30] PRADOS-ROSALES, R., C., HERRERA, M., C., et al.; *Study of the feasibility of focused microwave-assisted Soxhlet extraction of N-methylcarbamates from soil*; Journal of Chromatography A; 2002; Vol. 953; p. 133-140.
- [31] BRAVI, E., PERRETTI, G., et al.; *Supercritical fluid extraction for quality control in beer industry*; J. of Supercritical Fluids; 2007; Vol. 42; p. 342-346.
- [32] BANNER, G.; *Supercritical fluids: technology and application to food processing*; Journal of Food Engineering; 2005; Vol. 67; p. 21-33.
- [33] MENDIOLA, A., J., HERRERO, M., et al.; *Use of compressed fluids for sample preparation: Food applications*; Journal of Chromatography A; 2007; Vol. 1152; p. 234-246.
- [34] ABBAS, K., A., MOHAMED, A., et al.; *A Review on Supercritical Fluid Extraction as New Analytical Method*; American Journal of Biochemistry and Biotechnology; 2008, p. 345-353.
- [35] MONTAÑÉS, F., CORZO, N., et al.; *Selective fractionation of carbohydrate complex mixtures by supercritical extraction with CO₂ and different co-solvents*; J. of Supercritical Fluids; 2008; Vol. 45, p. 189-194.
- [36] SIRISINHA, K., SIRINYA, CH.; *Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials*; Polymer testing 2006; Vol. 25; p. 518-526.
- [37] ASTM D2765 - 01(2006) *Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics*; [cit. 2011-04-13]
URL: <<http://www.astm.org/Standards/D2765.htm>>.
- [38] INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE; [cit. 2011-05-10]
URL:< <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>>
- [39] SOCRATES, G.; *Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts – Second Edition*; John Wiley & Sons Ltd; 1994; ISBN 0 471 94230 8.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ASE	Urychlená extrakce rozpouštědlem
ASTM	Americká organizace standardů
BKN	Bez katalyzátoru nesíťovaný
BKS	Bez katalyzátoru síťovaný
DBTL	Dibutyltin dilaurát
DOTL	Dioctyltin dilaurát
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
EVA	Etylen-vinyl acetát
EVS	Etylén-vinyl silonový kopolymer
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GLE	Extrakce plyn-kapalina
HDPE	Vysokohustotní polyetylen
LDPE	Nízkohustotní polyetylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyetylen
LLE	Extrakce kapalina-kapalina
LMWPE	Polyetylen s nízkou molekulovou hmotností
MAE	Extrakce pomocí mikrovlnného záření
PCB	Polychlorované bifenyly
PE	Polyetylen
PEX	Síťovaný polyetylen
PEX-a	Peroxidy síťovaný polyetylen
PEX-b	Silanem síťovaný polyetylen
PEX-c	Zářením síťovaný polyetylen
SFE	Extrakce superkritickou tekutinou
SKN	S katalyzátorem nesíťovaný
SKS	S katalyzátorem síťovaný
SLE	Extrakce tuhá fáze-kapalina

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Sioplas ® proces[7]</i>	17
<i>Obr. 2: Monosil ® proces[7]</i>	17
<i>Obr. 3: Konvenční Soxhletova extrakční aparatura[25]</i>	22
<i>Obr. 4: Ultrazvuková Soxhletova extrakce[25]</i>	23
<i>Obr. 5: Soxhletova extrakce mikrovlnným zářením[25]</i>	24
<i>Obr. 6: Fázový diagram jedné látky[34]</i>	26
<i>Obr. 7: Zjednodušené schéma SFE [34]</i>	28
<i>Obr. 8: Připravená fólie válcováním LLDPE_2 SKN</i>	34
<i>Obr. 9: Dvouválec Collin W 100 T</i>	34
<i>Obr. 10: Tlakový hrnec pro sítování vzorků</i>	34
<i>Obr. 11: Extrakční aparatura</i>	37
<i>Obr. 12: Extrahovaný vzorek</i>	37
<i>Obr. 13: SOL po extrakci</i>	37
<i>Obr. 14: PerkinElmer Pyris 1 DSC</i>	39
<i>Obr. 15: FTIR Avatar 320 NICOLET</i>	39
<i>Obr. 16: IČ spektra katalytických předsměsí s vyznačenými vlnočtami vazeb</i>	43
<i>Obr. 17: IČ spektra polymeru HDPE_2 s vyznačenými vlnočtami vazeb</i>	43
<i>Obr. 18: IČ spektra polymeru HDPE_1 s vyznačenými vlnočtami vazeb</i>	44
<i>Obr. 19: IČ spektra polymeru LLDPE_2 s vyznačenými vlnočtami vazeb</i>	44
<i>Obr. 20: IČ spektra polymeru LLDPE_1 s vyznačenými vlnočtami vazeb</i>	45
<i>Obr. 21: DSC křivky BKN materiálů – Ohřev1</i>	48
<i>Obr. 22: DSC křivky BKN materiálů – Chlazení</i>	48
<i>Obr. 23: DSC křivky BKN materiálů – Ohřev2</i>	48
<i>Obr. 24: DSC křivky BKS materiálů – Ohřev1</i>	49
<i>Obr. 25: DSC křivky BKS materiálů – Chlazení</i>	49
<i>Obr. 26: DSC křivky BKS materiálů – Ohřev2</i>	49
<i>Obr. 27: DSC křivky SKN materiálů – Ohřev1</i>	50

<i>Obr. 28: DSC křivky SKN materiálů – Chlazení</i>	<i>50</i>
<i>Obr. 29: DSC křivky SKN materiálů – Ohřev2.....</i>	<i>50</i>
<i>Obr. 30: DSC křivky SKS materiálů – Ohřev1</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 31: DSC křivky SKS materiálů – Chlazení.....</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 32: DSC křivky SKS materiálů – Ohřev2</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 33: DSC křivky GELU SKS materiálů – Ohřev1</i>	<i>53</i>
<i>Obr. 34: DSC křivky GELU SKS materiálů – Chlazení</i>	<i>53</i>
<i>Obr. 35: DSC křivky GELU SKS materiálů – Ohřev2.....</i>	<i>53</i>
<i>Obr. 36: DSC křivky SOLU SKS materiálů – Ohřev1</i>	<i>54</i>
<i>Obr. 37: DSC křivky SOLU SKS materiálů – Chlazení.....</i>	<i>54</i>
<i>Obr. 38: DSC křivky SOLU SKS materiálů – Ohřev2</i>	<i>54</i>
<i>Obr. 39: DSC křivky katalytických předsměsí</i>	<i>56</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Změny vlastností po sesíťování [4]</i>	<i>12</i>
<i>Tabulka 2: Přehled připravených vzorků a význam použitých zkratk.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabulka 3: Výsledky Extrakce SOL-GEL.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabulka 4: Teplotní intervaly pro vyhodnocení DSC</i>	<i>38</i>
<i>Tabulka 5: Vlnočty charakteristických Si skupin [39]</i>	<i>41</i>
<i>Tabulka 6: Výsledky DSC pro jednotlivé materiály.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabulka 7: Výsledky DSC pro SOL-GEL jednotlivých materiálů.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabulka 8: Výsledky DSC pro obě katalytické směsi</i>	<i>56</i>

SEZNAM SCHÉM

<i>Schéma 1: Proces roubování.....</i>	<i>14</i>
<i>Schéma 2: Proces roubování.....</i>	<i>15</i>