

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Jernej LEITINGER

**EVALVACIJA METOD ZA DOLOČANJE
STOPNJE GRAFTIRANJA MALEIN ANHIDRIDA
NA POLIMERE**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, marec 2026

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**EVALVACIJA METOD ZA DOLOČANJE
STOPNJE GRAFTIRANJA MALEIN ANHIDRIDA
NA POLIMERE**

Magistrsko delo

| | |
|--------------------|----------------------------|
| Študent: | Jernej LEITINGER |
| Študijski program: | Tehnologija polimerov |
| Mentorica: | izr. prof. dr. Irena PULKO |
| Somentorica: | asist. Rebeka LORBER |

Slovenj Gradec, marec 2026

IZJAVA

Podpisani Jernej Leitinger izjavljam, da:

- je bilo predloženo magistrsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo magistrsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršne koli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo magistrskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve magistrskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja, ter pravico ponuditi magistrsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____ Podpis: _____

ZAHVALA

Rad bi se zahvalil mentorici izr. prof. dr. Ireni Pulko za vso njeno usmeritev. Še posebej pa se zahvaljujem somentorici asist. Rebeki Lorber za vso njeno strokovno pomoč pri opravljanju tega magistrskega dela (zlasti pri izvedbi eksperimentalnega dela). Zahvaljujem se tudi Fakulteti za tehnologijo polimerov za uporabo njihovih prostorov oziroma laboratorijev, instrumentov, kemikalij in drugega inventarja. Prav tako bi se tudi rad zahvalil svoji družini in vsem drugim, ki so me kakor koli podpirali pri pisanju tega magistrskega dela ali mi na kakršen koli drug način izkazovali podporo v času mojega študija.

POVZETEK

Evalvacija metod za določanje stopnje graftiranja malein anhidrida na polimere

V magistrskem delu smo proučili in izvedli določitev stopenj graftiranja malein anhidrida na polimere. Stopnjo graftiranja smo določili za vzorce polipropilena in akrilonitril butandien stirena. Prvotno smo izvedli karakterizacijo izbranih materialov, in sicer smo izvedli termogravimetrično analizo in diferenčno dinamično kalorimetrijo. Osrednje raziskovalno delo je bila eksperimentalna določitev stopnje graftiranja malein anhidrida preiskovanih vzorcev. Stopnje graftiranja preiskovanih vzorcev so bile že poznane oziroma so bile deklarirane s strani proizvajalcev oziroma predelovalcev preiskovanih materialov. Za določitev stopenj graftiranja smo najprej uporabili metodo povratne titracije in nato še metodo kvantitativne Fourierjeve transformacijske infrardeče spektroskopije. Primerjali smo eksperimentalno določene stopnje graftiranja z znanimi oziroma s strani proizvajalcev materialov deklariranimi vrednostmi stopenj graftiranja. Prav tako smo primerjali rezultate eksperimentalno določenih stopenj graftiranja med seboj, in sicer znotraj uporabljenih metod kot tudi med njimi. Ugotovili smo, da so bile, s povratno titracijo, eksperimentalno določene stopnje graftiranja večinoma nekoliko višje od deklariranih. V primeru določitve stopnje graftiranja z uporabo kvantitativne Fourierjeve transformacijske infrardeče spektroskopije smo dobili večja odstopanja med eksperimentalno določenimi in deklariranimi stopnjami graftiranja. Specifično smo, pri evalvaciji s povratnimi titracijami, v povprečju dobili relativna odstopanja stopnje graftiranja graftiranih vzorcev približno 9 % pri ABS vzorcih in približno 61 % pri PP vzorcih. Pri evalvaciji s kvantitativno Fourierjevo transformacijsko infrardečo spektroskopijo pa so določena relativna odstopanja stopenj graftiranja bila cca. 113 % pri ABS vzorcih in cca. 41 % pri PP vzorcih. Na splošno lahko zaključimo, da so rezultati določitve stopnje graftiranja malein anhidrida, pridobljeni z metodo povratnih titracij zanesljivejši od tistih, pridobljenih s kvantitativno Fourierjevo transformacijsko infrardečo spektroskopijo.

Ključne besede:

Evalvacija metod, graftiranje, PP, ABS, malein anhidrid, PP-g-MA, ABS-g-MA, titracija, FTIR, karakterizacija.

SUMMARY

Evaluation of methods for determining the degree of grafting of maleic anhydride onto polymers

In this master thesis, we researched and determined the degrees of grafting of maleic anhydride (grafted) onto polymers. We evaluated and determined the grafting degree for samples of polypropylene and acrylonitrile butadiene styrene. We initially performed characterizations of our researched materials, specifically we performed thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. Our main research was the experimental determination of the degrees of grafting of maleic anhydride of our tested (i.e. research) samples/materials. The grafting degrees of the tested samples were already known, or rather, were declared by the manufacturers of the tested materials. To determine the degrees of grafting, we first used back titration methods, and then quantitative Fourier transform infrared spectroscopy methods. We compared the experimentally determined grafting degrees with the known grafting degrees, as declared by the manufacturers. We also compared the results of the experimentally determined grafting degrees with each other, within the methods used, as well as between them. We found that in the case of titration determined grafting degrees, in most cases, the experimentally determined grafting degrees were slightly higher than the declared ones. In the case of determination using quantitative Fourier transform infrared spectroscopy, however, we found greater deviations between the experimentally determined and declared grafting degrees. Specifically, in the evaluation via back titrations, we on average obtained relative deviations of grafting degrees, of the grafted samples, of approx. 9 % for the ABS samples and approx. 61 % for the PP samples. In the evaluation via quantitative Fourier transform infrared spectroscopy, however, the determined relative deviations in the degrees of grafting, of the grafted samples, of approx. 113 % for the ABS samples and approx. 41 % for the PP samples. So, in general, we can conclude that the obtained results of the degrees of grafting of maleic anhydride, as determined via back titration methods, are better than those obtained via quantitative Fourier transform infrared spectroscopy methods.

Keywords:

Evaluation of methods, grafting, PP, ABS, maleic anhydride, PP-g-MA, ABS-g-MA, titration, FTIR, characterization.

KAZALO VSEBINE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | UVOD | 1 |
| 1.1 | Cilji in hipoteze | 2 |
| 2 | TEORETIČNI DEL | 3 |
| 2.1 | Osnove | 3 |
| 2.2 | Graftiranje polimerov | 4 |
| 2.3 | Strategije sinteze graft polimerov | 5 |
| 2.4 | Razdelitev graftirnih metod | 7 |
| 2.4.1 | Kemično pogojeno graftiranje | 7 |
| 2.4.2 | Radiacijsko pogojeno graftiranje | 9 |
| 2.4.3 | Z ultravijolično svetlobo pogojeno graftiranje | 10 |
| 2.4.4 | Mikrovalovno pogojeno graftiranje | 10 |
| 2.4.5 | Fotokemično pogojeno graftiranje | 10 |
| 2.4.6 | Plazemsko pogojeno graftiranje | 11 |
| 2.4.7 | Encimsko pogojeno graftiranje | 11 |
| 2.4.8 | Aktivatorji | 12 |
| 2.5 | Vplivi na graft kopolimerizacije | 12 |
| 2.6 | Malein anhidrid | 13 |
| 2.7 | Graftirani materiali | 16 |
| 2.8 | Karakterizacija graftiranih polimerov | 17 |
| 2.8.1 | Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija | 18 |
| 2.8.2 | Jedrska magnetna resonanca | 21 |
| 2.8.3 | Titracija | 23 |
| 3 | EKSPERIMENTALNI DEL | 28 |
| 3.1 | Preiskovani materiali | 28 |
| 3.1.1 | Polipropilen | 29 |
| 3.1.2 | Akilonitril butandien stiren | 30 |
| 3.2 | Priprava vzorcev, izvedba povratnih titracij in testne priprave | 32 |
| 3.2.1 | Titracija vzorcev | 37 |
| 3.3 | Izvedba ATR-FTIR (spektroskopske) določitve stopnje graftiranja | 39 |
| 3.3.1 | Izvedba ATR-FTIR spektroskopije in uporaba umeritvene krivulje | 41 |
| 3.4 | Druge analize | 43 |
| 3.4.1 | Termogravimetrična analiza | 43 |
| 3.4.2 | Diferenčna dinamična kalorimetrija | 44 |
| 4 | REZULTATI IN DISKUSIJA | 45 |
| 4.1 | Pridobljene bazne informacije o materialih | 45 |
| 4.2 | Določitev stopnje graftiranja z uporabo povratnega titriranja | 48 |
| 4.3 | Določitev stopnje graftiranja z uporabo kvantitativne ATR-FTIR | 53 |
| 4.4 | Primerjava rezultatov | 56 |
| 5 | SKLEP | 58 |

| | |
|---|----|
| SEZNAM LITERATURE IN VIROV | 60 |
| SEZNAM TABEL | 69 |
| SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV | 70 |
| SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC | 71 |
| PRILOGE | 73 |
| Priloga 1: Slike ATR-FTIR spektrov vzorcev, uporabljenih za določitev umeritvene krivulje za materiale PP oziroma vzorce | 73 |
| Priloga 2: Slike ATR-FTIR spektrov vzorcev, uporabljenih za določitev umeritvene krivulje za materiale ABS oziroma vzorce | 75 |
| Priloga 3: Slike ATR-FTIR spektrov vzorcev vseh materialov (po končnem obarjanju) | 77 |
| Priloga 4: Grafi analiz TGA | 81 |
| Priloga 5: Grafi analiz DSC | 83 |
| Priloga 6: Tabele volumnov oziroma količin porabljenih titrantov | 86 |

1 UVOD

Graftiranje malein anhidrida (MA) na polimere je široko uporabljena tehnika za izboljšanje lastnosti polimerov. To izboljšanje po navadi vidimo kot povečanje adhezije, združljivosti (zlasti s polarnimi polimeri ali polarnimi polnili) in hidrofilitnosti graftiranega polimernega materiala oziroma kompozita v primerjavi z negraftiranim. Izboljšanje lastnosti je posledica uvedbe polarnih funkcionalnih skupin na polimerno verigo, zato se graftiranje MA uporablja oziroma je še posebej uporabno za nepolarne polimere, zlasti za polietilen (PE) in polipropilen (PP). Graftiranje malein anhidrida je še posebej pomembno pri proizvodnji kompatibilizatorjev [1, 2].

Stopnja izboljšanja lastnosti polimerov, graftiranih z MA, je seveda najbolj odvisna od dosežene stopnje graftiranja MA na samo polimerno verigo. Stopnja graftiranja (angl. »*degree of grafting*« ali DoG ali DOG ali DG, tudi angl. »*grafting degree*« ali GD ali Gd, ter tudi angl. »*grafting percentage*« oziroma angl. »*grafting yield*« ali %G) pove količino MA, ki je vezan na polimerno verigo prek kovalentnih vezi. Pogosto je tudi pomembna učinkovitost graftiranja (angl. »*grafting efficiency*« ali GE ali Ge), ki pove odstotek graftirnega reagenta, ki se med reakcijo graftiranja dejansko veže na primarno polimerno verigo. Eden od redkeje uporabljenih parametrov je tudi frekvenca graftiranja (angl. »*grafting frequency*«), ki poda povprečno število graftiranih enot na določeno število ponavljajočih se enot osnovnega polimera. Stopnja graftiranja je kvantitativno merilo, ki poda masni (lahko tudi molski) odstotek kovalentno vezanih enot MA na verigo polimera. Določanje stopnje graftiranja je pomembno za primerjavo sprememb, doseženih z graftiranjem, zlasti za primerjavo kompatibilnostnih (kot seveda tudi drugih, npr. mehanskih) lastnosti modificiranih materialov v primerjavi z nemodificiranimi materiali. Možnost takšnih primerjav je pomembna, saj so mnogi graftirani polimerni materiali prilagojeni za določeno aplikacijo [2–4].

V literaturi lahko najdemo opisanih več različnih metod za določitev stopnje graftiranja MA na različne polimere. Te metode se razlikujejo po specifičnosti, občutljivosti, ločljivosti in primernosti za različne polimerne materiale. Klasične titracijske metode zagotavljajo relativno preprost način določanja stopnje graftiranja prek reakcij kislinskih in bazičnih skupin, vendar imajo po navadi slabšo selektivnost. Spektroskopske tehnike, zlasti Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija (angl. »*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*« ali FTIR) in jedrska magnetna resonanca (angl. »*Nuclear Magnetic Resonance*« ali NMR), omogočajo vpogled na molekularni ravni, pri čemer NMR omogoča tudi določitev samih mest graftiranja. S termogravimetrično analizo (angl. »*Thermogravimetric Analysis*« ali TGA) v kombinaciji z analizo sproščenih plinov lahko tudi posredno ocenimo stopnjo graftiranja na podlagi produktov degradacije. Za določitev distribucije graftiranja MA je v literaturi, za specifične primere, zaslediti uporabo gelske permeacijske kromatografije (angl. »*Gel Permeation Chromatography*« ali GPC), še pogosteje pa elementarno analizo [5].

1.1 Cilji in hipoteze

Pregled literature in popis različnih metod za določanje stopnje grafitiranja malein anhidrida na polimere ter eksperimentalne določitve stopnje grafitiranja malein anhidrida preiskovanih polimerov sta osrednji temi oziroma cilja tega magistrskega dela. V ta namen smo proučili literaturo na temo določevanja stopnje grafitiranja polimerov kot tudi literaturo o grafitiranju polimerov splošneje. Eksperimentalno smo izvedli določitev stopnje grafitiranja komercialno dostopnih polimerov PP in ABS (graftiranih in negraftiranih) z uporabo povratne titracije in kvantitativne ATR-FTIR spektroskopije.

Predvidevali smo oziroma hipoteze so bile, da bodo eksperimentalno določene stopnje grafitiranja malein anhidrida pri preiskovanih vzorcih enake ali nekoliko nižje od njihovih deklariranih vrednosti. Prav tako smo pričakovali, da bodo rezultati določanja stopnje grafitiranja z uporabo povratnih titracij primerljivi oziroma podobni rezultatom, pridobljenim s kvantitativno ATR-FTIR spektroskopijo.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Osnove

Primarna polimerna veriga graft kopolimera, imenovana tudi osnovna polimerna veriga, je polimerna makromolekula, na katero so vezane stranske verige, imenovane tudi veje oziroma s tujko grafti. Stranske verige se lahko na primarno verigo vežejo med samo sintezo primarne verige (npr. med kopolimerizacijo) ali v postopkih, izvedenih po sintezi same primarne polimerne verige. V prvem primeru praviloma dobimo polimere s homogonejšimi lastnostmi. Slednji primer pa je drugačen in po navadi znanstveno zanimivejši, saj omogoča modifikacijo številnih polimernih materialov, vključno z naravnimi in sintetičnimi vlakni ali anorganskimi in kovinskimi delci. Površinske modifikacije se pogosto izvajajo po tehniki »graftiranja od«, zato je ta metoda občasno v literaturi opisana tudi kot površinsko injicirana polimerizacija (angl. »*surface initiated polymerization*« ali SIP). Primarne verige ali splošnejše osnove za graftiranje polimerov so lahko sintetični polimeri, bioosnovani polimeri ali razne anorganske in kovinske površine [5].

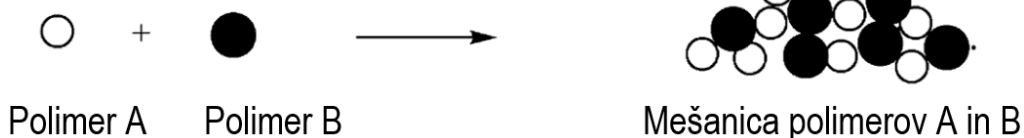
Sintetični polimeri so polimeri, ki jih ne najdemo v naravi. Biopolimeri pa so polimeri, ki so ali bioosnovani ali biorazgradljivi ali oboje hkrati. Na primer polisaharidi so v zadnjem času postali pomembni oziroma znanstveno in komercialno zanimivejši zaradi svojih dobrih lastnosti, kot so razpoložljivost, biokompatibilnost, nizka cena in netoksičnost. Številni kopolimeri na osnovi polisaharidov se uporabljajo kot nosilci za dostavo zdravil, kot embalaža za živila in za čiščenje odpadnih voda. Med najbolj raziskanimi graftiranimi polisaharidi so celuloza, lignin, hitin, hitozan in škrob. Povečano je tudi zanimanje za površinsko modifikacijo anorganskih in kovinskih delcev, ki omogoča tvorbo prevlek na površini (angl. »*polymer shells*«). Takšne polimerne prevleke lahko pomembno spremenijo medfazne lastnosti modificiranih delcev. Ena najpogosteje proučevanih anorganskih površin, ki se funkcionalizira z graftiranjem, je silicijev dioksid oziroma silika [5].

Raziskovanje tehnik graftiranja polimerov sega skoraj 70 let v preteklost, v konec petdesetih let prejšnjega stoletja. Zgodnje študije so se osredotočale predvsem na polimere na osnovi akrilamida in akrilonitrila. Velik porast raziskav, povezanih s sintezo materialov z nadzorovanimi oziroma posebej prirejenimi (mikro)strukturami z uporabo tehnik graftiranja polimerov, je omogočil napredek tehnike povratne deaktivacijske radikalske polimerizacije (angl. »*reversible deactivation radical polymerization*« ali RDRP) v zadnjih treh desetletjih. Glavne poti RDRP so nitroksidno posredovana polimerizacija (angl. »*nitroxide mediated polymerization*« ali NMP), povratno adicijska fragmentacijska polimerizacija (angl. »*reversible addition fragmentation transfer polymerization*« ali RAFT) in polimerizacija s prenosom atoma (angl. »*atom transfer radical polymerization*« ali ATRP). Uporabljajo se tudi druge tehnike graftiranja polimerov, kot sta polimerizacija z odpiranjem obroča (angl. »*ring opening polymerization*« ali ROP) in klik kemija (angl. »*click chemistry*«) [5].

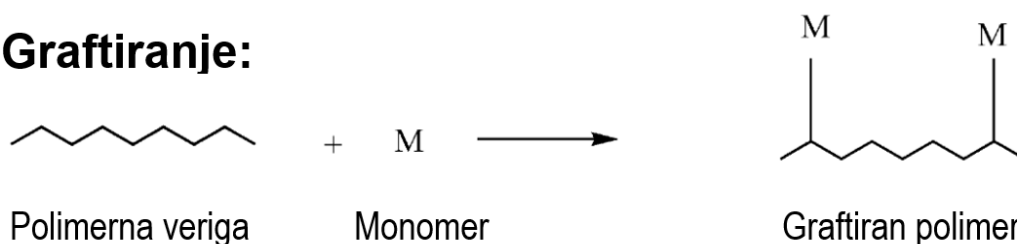
2.2 Graftiranje polimerov

Obstaja velika težnja za izvedbo spreminjanja lastnosti polimerov v skladu z želenimi specifikacijami, ki so zasnovane za specifične končne aplikacije. Obstaja več načinov za spreminjanje lastnosti polimerov. Poznamo polimerno mešanje (s tujko blendanje; angl. »*blending*«), graftiranje (angl. »*grafting*«) ter temperiranje oziroma strjevanje (angl. »*curing*«). Mešanje se nanaša na fizikalno mešanje dveh (ali več) polimerov za doseganje zahtevanih lastnosti. Pri graftiranju gre za metodo, pri kateri se monomeri kovalentno vežejo (modificirajo) na polimerno verigo. Temperiranje oziroma strjevanje pa je proces, pri katerem se s polimerizacijo (mešanice) oligomerov ustvari premaz (oziroma sloj), ki je s fizikalnimi silami pripet na neko podlago. S temperiranjem oziroma strjevanjem se doseže gladek videz, saj se zapolnijo vse vdolbine na površini. Ta proces (strjevanja) se nekoliko razlikuje od strjevanja (oziroma vulkanizacije) gume, pri kateri nastanejo (navzkrižne) kemične vezi med polimernimi verigami. Obstaja določena neuskkljenost izrazov, pri čemer se izraza vulkanizacija (angl. »*vulcanization*«) in strjevanje (angl. »*curing*«) v angleški literaturi uporabljata kot medsebojno zamenljiva, vendar se izraz strjevanje nanaša oziroma uporablja za splošnejše kontekste zamreževanja in izboljševanja lastnosti polimerov, izraz vulkanizacija pa se nanaša le na zamreževanje in izboljšanje lastnosti gum. Ena izmed glavnih razlik med graftiranjem in strjevanjem je hitrost samih postopkov. Postopek graftiranja lahko traja nekaj minut, ur ali celo več dni, medtem ko je strjevanje običajno hiter proces, ki se (lahko) zgodi v sekundah. Shematski prikaz omenjenih modifikacij polimerov je prikazan na sliki 1 [6].

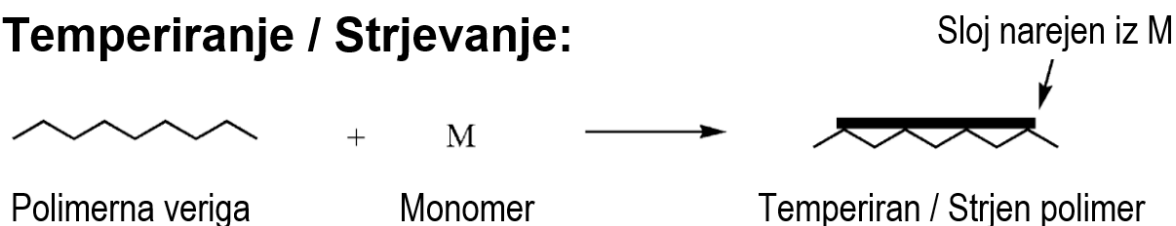
Mešanje:



Graftiranje:



Temperiranje / Strjevanje:



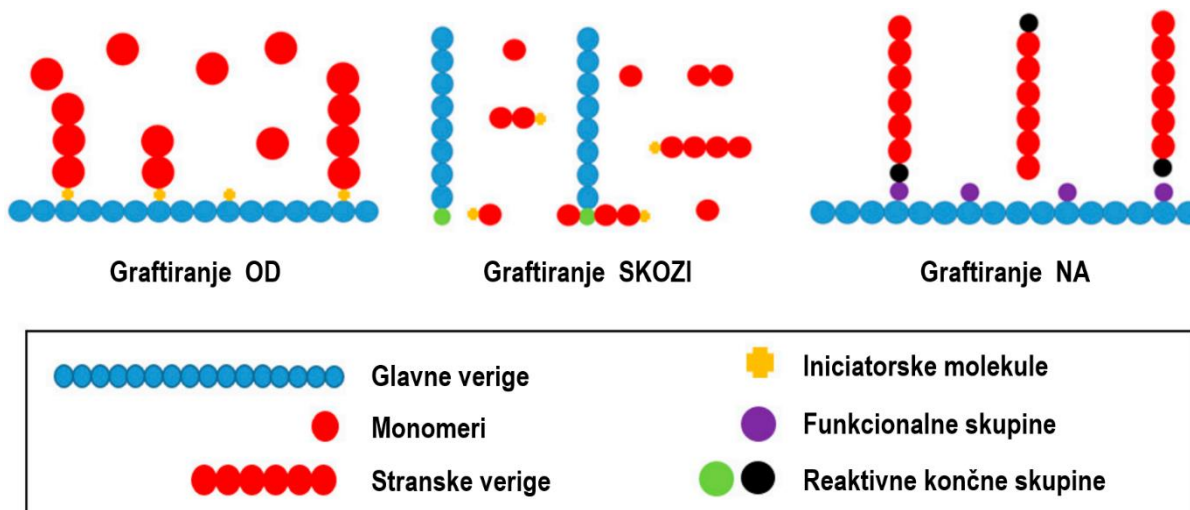
Slika 1: Shematski prikaz osnovnih metod modifikacije polimerov [6]

Graft kopolimeri, neokrajšano poimenovani tudi grafitirani kopolimeri ali splošneje grafitirani polimeri, so sestavljeni iz vej polimernih segmentov, kovalentno vezanih na primarne polimerne verige. Kopolimeri, ki vsebujejo samo eno vejo, so ponekod poimenovani miktoarm zvezdasti polimeri (angl. »*miktoarm star copolymers*«). Primarna veriga in stranske veje so lahko homopolimerne (sestavljene iz enakih ponavljajočih se enot) ali kopolimerne (sestavljene iz različnih ponavljajočih se enot). Če je polimerna molekula homopolimer, je reakcijska pot za njen nastanek (tj. za nastanek njenih stranskih vej) včasih imenovana polimerno razvejanje (angl. »*polymer branching*«). Izraz grafitiranje polimerov pa se običajno obravnava kot ime za kemične reakcije za proizvodnjo materialov, katerih veje se (kemično) razlikujejo od primarne polimerne verige. Številne zgodnje oziroma klasične reakcije grafitiranja so vodile do stranskih vej, ki so bile praviloma enako dolge in naključno razporejene po celotni dolžini primarne verige. Takšna struktura je posledica sintezne poti oziroma postopka, uporabljenega za njihov nastanek. Skozi čas so bile razvite naprednejše metode, ki omogočajo sintezo graft kopolimerov z enakomerno razporejenimi vejami enake dolžine, s katerimi je mogoče izredno dobro nadzorovati mikrostrukturo in sestavo graft kopolimerov. Z vidika površinske kemije je to opredelitev grafitiranja polimerov mogoče razširiti tudi na kompozite, pri katerih lahko primarno verigo sestavlja raznolika paleta materialov. Z grafitiranjem polimerov je mogoče sintetizirati materiale z izboljšanimi ali na splošno drugačnimi oziroma posebej (za potrebe končnih aplikacij) prilagojenimi lastnostmi. Samo grafitiranje lahko razdelimo na dve veliki skupini, in sicer na grafitiranje z enim monomerom (torej z eno samo vrsto monomera) in na grafitiranje z mešanico dveh ali več vrst monomerov. Prva običajno poteka v enem koraku, druga pa se lahko izvede ali s hkratno ali z zaporedno uporabo dveh ali več monomerov [5, 6].

2.3 Strategije sinteze graft polimerov

Obstajajo tri splošne metode za sintezno (naključno) razvejanih grafitiranih kopolimerov. Te so »graitiranje na« (angl. »*grafting to*«, v nekateri literaturi tudi imenovano angl. »*grafting onto*«), »graitiranje od« (angl. »*grafting from*«) in »graitiranje skozi« (angl. »*grafting through*«). »Graitiranje skozi« je ponekod v literaturi poimenovano tudi kot makromonomerna metoda (angl. »*macromonomer method*«) ali okrajšano kot makromerna metoda (angl. »*macromer method*«). Metoda »graitiranja na« vključuje uporabo primarne verige, ki vsebuje funkcionalne skupine, ki so naključno razporejene vzdolž (te primarne) verige in stranskih vej (oziroma verig) z reaktivnimi končnimi skupinami. Reakcija med funkcionalnimi skupinami na primarni verigi in reaktivnimi končnimi skupinami na stranskih vejah vodi do nastanka graft kopolimerov. Pri metodi »graitiranja od« se naključno vzdolž primarne verige ustvarjajo (kemično) aktivna mesta. Ta mesta lahko sprožijo polimerizacijo drugega monomera (ali že prisotnega polimera oziroma pogosteje oligomera) v bližini primarne verige, kar vodi do nastanka graft kopolimerov. Kot že prej omenjeno, se metoda »graitiranja od« pogosto uporablja za površinske modifikacije, zato je tudi znana kot površinsko iniciirana polimerizacija. Tretja splošna metoda za sintezo graft kopolimerov je metoda

»graftiranja skozi« oziroma makromonomerna metoda. Pri njej makromonomeri predstavljajo oligomerne ali polimerne verige z vsaj eno končno skupino, na kateri lahko poteče polimerizacija. Graft kopolimer nastane s kopolimerizacijo prisotnih makromonomerov z drugim monomerom (nizke molekulske mase). Na sliki 2 lahko vidimo shematski prikaz vseh treh metod [3, 5, 7].



Slika 2: Shematski prikaz splošnih metod sinteze graft kopolimerov [5]

Najpogostejši kemični metodi (oziroma tehniki) graftiranja polimerov sta »graftiranje na« in »graftiranje od«. S tehniko »graftiranja na« se lahko pridobijo boljše definirani graftirni segmenti, saj je polimerizacija neodvisna od povezovanja med primarno verigo in stranskimi verigami. Z uporabo metode »graftiranja od« pa je po navadi mogoče doseči višjo stopnjo graftiranja zaradi odsotnosti sterične oviranosti, ki je prisotna pri uporabi metode »graftiranja na«. Vsaka od tehnik graftiranja ima svoje prednosti in slabosti v smislu zmožnosti doseganja različnih stopenj graftiranja, razporeditve stranskih verig, dolžine stranskih verig ter seveda tudi dejanske enostavnosti in hitrosti izvajanja samih kemičnih reakcij oziroma metod splošneje. Mogoče je tudi kombinirati različne metode za pripravo posebnih graftiranih materialov. Prednosti in slabosti posameznih metod so povzete v nadaljnjih alinejah [5].

Prednosti »graftiranja na« so:

- možnost nadzora molskih mas primarnih verig;
- mogoče je doseči ozke porazdelitve molskih mas primarnih verig;
- možnost nadzora molskih mas stranskih verig in
- mogoče doseganje ozke porazdelitve molskih mas stranskih verig.

Njegove slabosti pa so:

- nižje stopnje graftiranja;
- dokaj nizke molske mase stranskih verig in
- nezmožnost sinteze polimernih krtač (angl. »*polymer brushes*«).

Prednosti »graftiranja od« so:

- možnost nadzora molskih mas primarnih verig;
- mogoče doseganje ozke porazdelitve molskih mas primarnih verig;
- mogoče sintetiziranje polimernih krtač in
- višje stopnje graftiranja.

Njegove slabosti pa so:

- težji nadzor molskih mas stranskih verig;
- širša porazdelitev molskih mas stranskih verig in
- nezmožnost izolacije stanskih verig za karakterizacijo.

Prednosti »graftiranja skozi« so:

- možnost nadzora molskih mas stranskih verig;
- mogoče doseganje ozke porazdelitve molskih mas stranskih verig;
- mogoče sintetiziranje polimernih krtač in
- višje stopnje graftiranja.

Njegovi slabosti sta:

- nizke molske mase stranskih verig in
- nezmožnost izolacije primarnih verig za karakterizacijo.

Izraz polimerne krtače se pri tem nanaša na specifično obliko graftiranih polimerov, kjer so polimerne verige gosto zložene, in se tako prisiljene raztezati stran od površine, na katero so graftirane [7].

2.4 Razdelitev graftirnih metod

Poleg splošne razdelitve glede na sintezo graft kopolimerov, ki jo nekateri avtorji označujejo kot strategijo graftiranja polimerov, obstajajo tudi razvrstitve, ki temeljijo na samem mehanizmu reakcije oziroma poteku uporabljene metode. Med avtorji v sodobni literaturi ter med sodobnimi in starejšimi viri se pojavljajo določene razlike, vendar lahko metode v splošnem razdelimo na tiste, ki so sprožene oziroma pogojene kemično, fotokemično, encimsko, radiacijsko (vključno z mikrovalovno obdelavo) in plazemsko. Tako kemične kot radiacijske metode pa je mogoče nadalje podrobno razčleniti [3, 6].

2.4.1 Kemično pogojeno graftiranje

Kemično graftiranje je pogosto uporabljena metoda graftiranja, ki jo lahko razdelimo na graftiranje prek prostih radikalov (oziroma graftiranje prek radikalov), graftiranje prek žive polimerizacije (angl. »*living polymerization*«) in ionsko graftiranje. Pri graftiranju s prostimi radikali poteka nastajanje prostih radikalov, ki se prenesejo na substrat (oziroma začetni polimer) in reagirajo z monomeri, da nastanejo graft

kopolimeri. Za grafitiranje polimerov obstajajo različne metode in tehnike polimerizacije, vendar se postopki s prostimi radikali tretirajo kot najučinkovitejši zaradi njihove fleksibilnosti oziroma možnosti uporabe različnih kemičnih skupin in njihove tolerance do prisotnosti nečistoč. Prosti radikali so pri tej metodi lahko generirani z obsevanjem makromolekul, kar povzroči homolitsko cepitev molekule. Dolgotrajnost oziroma obstojnost teh prostih radikalov je odvisna od obnašanja primarne polimerne verige, ki je bistven parameter za oblikovanje stabilnih grafitiranih polimerov. Drugi dejavniki, ki vplivajo na grafitiranje prek prostih radikalov, so še kemična narava sestavin (primarne verige, monomeri, iniciatorji, topila itd.) in njihove interakcije. Ta metoda grafitiranja se uporablja za proizvodnjo velikega dela vseh dostopnih grafitiranih polimerov (po nekaterih podatkih tudi do 60 % vseh). Grafitiranje prek prostih radikalov pa ima nekatere slabosti, zlasti potrebo iniciatorja za začetek reakcije, možnost nastanka nereaktivnega polimera prek procesa terminacije, široka distribucija dobljenih molskih mas produktov in relativna počasnost mnogih reakcij [3, 6, 8].

Postopki kemičnega grafitiranja prek radikalov

Grafitiranje prek prostih radikalov se lahko razdeli še naprej na konvencionalno polimerizacijo s prostimi radikali (angl. »*conventional free radical polymerization*« ali FRP) in radikalsko polimerizacijo z reverzibilno deaktivacijo (angl. »*reversible deactivation radical polymerization*« ali RDRP). Pogosto je tudi uporabljen postopek, oziroma tehnologija reaktivne ekstruzije (angl. »*reactive extrusion*« ali REX). Konvencionalna polimerizacija s prostimi radikali je ena izmed najosnovnejših oblik polimerizacije, ki poteka v treh korakih. Najprej poteče iniciacija, pri čemer se tvorijo prosti radikali, nato propagacija, pri čemer prosti radikali reagirajo z monomeri, in na koncu terminacija (s kombinacijo, disproporcinacijo ali s prenosom na drugo majhno molekulo), pri čemer se polimerizacija zaključi. Zaradi istočasnega poteka vseh teh reakcij konvencionalna polimerizacija s prostimi radikali poda široko distribucijo molskih mas. Radikalska polimerizacija z reverzibilno deaktivacijo je podobna živi polimerizaciji, vendar je ne moremo uvrstiti mednje, saj sta prenos (radikala na drugo molekulo) in terminacija še vedno prisotni. Je tehnika, ki temelji na prostih radikalih, ki med polimerizacijo nadzorujejo rast polimernih molekul oziroma drugače – pri njej je mogoče hitro in učinkovito nadzorovati aktivacijo in deaktivacijo propagacije ter s tem rast verig. Polimerni radikali se reverzibilno deaktivirajo z učinkom regulatorjev (posebnih molekul), ki delujejo v okviru nekaterih razmeroma novih kemičnih reakcij. Te tehnike omogočajo razvoj naprednih materialov z različnimi arhitekturami in dobro opredeljenimi mikrostrukturami. Poleg uradnega imena se RDRP včasih imenuje tudi kontrolirana, regulirana oziroma nadzorovana radikalska polimerizacija z reverzibilno deaktivacijo (angl. »*controlled radical polymerization*«), saj je prek nadzorovanja rasti verig mogoče kontrolirati distribucijo molskih mas. REX je skupina tehnik za proizvodnjo in modificiranje polimerov, ki se običajno izvajajo v enopolžnih ali dvopolžnih ekstruderjih. Z reaktivno ekstruzijo se pogosto grafitirajo poliolefini, pri čemer reakcije potekajo v talini med postopkom ekstrudiranja. Poleg grafitiranja se pri reaktivni ekstruziji lahko izvajajo tudi funkcionalizacija, nadzorovana degradacija in

reaktivno mešanje polimerov. V literaturi lahko najdemo tudi opisane postopke (mehansko-kemičnega) grafitiranja MA prek uporabe planetarnih krogličnih mlinov (angl. »*planetary ball mill*«) [3, 5, 9].

Poleg grafitiranja s prostimi radikali obstajata še dve vrsti kemičnega grafitiranja, to sta grafitiranje prek žive polimerizacije in ionsko grafitiranje. Živa polimerizacija je vrsta polimerizacije, pri kateri nimamo terminacije ali prenosa radikala (na drugo molekulo). Živi polimeri so tako tisti, ki ohranjajo sposobnost dolgotrajne rasti in rast verig do neke (največje) želene velikosti. Živa polimerizacija po navadi omogoča doseganje regulirane molekulske mase in nizke polidisperznosti (angl. »*dispersity*«, некоč poimenovano tudi polidisperznost angl. »*polydispersity*«, ali tudi indeks polidisperznosti, angl. »*polydispersity index*«). Zadnja vrsta kemičnega grafitiranja pa je ionsko grafitiranje. Ionsko grafitiranje je podobno metodam, ki za iniciacijo uporabljajo proste radikale, vendar pri tej metodi kemični iniciatorji ne tvorijo prostih radikalov, temveč tvorijo kationske ali anionske centre, ki sprožijo postopek grafitiranja [6, 8].

2.4.2 Radiacijsko pogojeno grafitiranje

Podobno kot kemično grafitiranje lahko radiacijsko pogojeno grafitiranje (ponekod v literaturi poimenovano s kratico RIGS, angl. »*radiation induced graft polymerization*«) razdelimo naprej na grafitiranje prek prostih radikalov in na ionsko grafitiranje. Za spreminjanje lastnosti polimera z uporabo oziroma prek iniciacije z ionizirajočo radiacijo oziroma sevanjem obstaja več postopkov. Vse takšne tehnike grafitiranja izkoriščajo sposobnost ionizirajočega sevanja, da tvori aktivno mesto v polimerni verigi. Ta aktivna mesta so običajno prosti radikali in največji delež reakcij grafitiranja s sevanjem poteka po mehanizmu prostih radikalov. Pri obsevanju makromolekule pride do homolitske cepitve, kar povzroči nastanek prostih radikalov. Radiacijsko grafitiranje je zlasti zanimivo za naravno prisotne polimere (npr. celulozo), saj v teh primerih že imamo primarno polimerno verigo, na kateri lahko poteče grafitiranje. V primerih, kjer se osnovni polimer prideluje sintetično, je relativno lahko vpeljati kemične postopke grafitiranja že med samim postopkom sinteze osnovnega polimera. Radiacijsko pogojeno grafitiranje je relativno preprost, natančen in lahko nadzorovan postopek, pri katerem ne potrebujemo katalizatorjev ali (kemičnih) iniciatorjev za začetek postopka. Pri tem je pomemben medij, saj če na primer obsevanje izvajamo na zraku, lahko na polimeru nastanejo peroksidi. Življenjska doba prostega radikala je odvisna od narave primarne polimerne verige. Prosti radikali nastanejo zaradi absorpcije (radiacijske) energije v polimeru. Reakcije (radiacijsko pogojenega) grafitiranja prek prostih radikalov, lahko razvrstimo še naprej glede na specifičen postopek izvedbe. Po navadi jih razdelimo na postopek predhodnega obsevanja (angl. »*pre-irradiation technique*«), peroksidacijski postopek (angl. »*peroxidation technique*«) oziroma peroksidacijsko obsevanje in postopek skupnega obsevanja (angl. »*mutual irradiation technique*«), ki je predvsem v starejši literaturi poimenovan kot postopek hkratnega obsevanja (angl. »*simultaneous radiation technique*«) [6, 8, 10].

2.4.3 Z ultravijolično svetlobo pogojeno grafitiranje

Omenjene tehnike grafitiranja z ionizirajočim sevanjem je mogoče prilagoditi tudi za grafitiranje z UV žarki. UV žarki so tako kot ionizirajoče sevanje (tj. uporaba žarkov gama oziroma gama sevanja) del spektra elektromagnetnega valovanja, vendar imajo nižjo energijo kot žarki gama. Kopolimerizacija z UV žarki ni tako prilagodljiva kot postopki, ki temeljijo na ionizirajočem sevanju, vendar je v posebnih primerih lahko uporabna alternativa. Bistvena omejitev grafitiranja z UV žarki je razmeroma slaba prodornost žarkov, kar omejuje njegovo uporabo, na površinsko kopolimerizacijo in relativno tanke filme (če ne potrebujemo prozornih filmov). Poleg tega je koncentracija stabilnih in dolgo obstojih prostih radikalov, ki nastanejo pri delovanju UV žarkov na polimere, na splošno prenizka, da bi lahko sprožili grafitiranje, s katerim bi lahko dosegali visoke stopnje grafitiranja, primerljivim s postopkom predhodnega obsevanja. Če pa uporabimo postopek skupnega obsevanja, lahko ustrezen monomer deluje kot fotoiniciator (ali ločeno dodamo spojino, ki bo delovala kot senzibilizator), pri čemer bo grafitiranje poteklo brez težav, zlasti če je monomer v uparjeni fazi ali je raztopljen oziroma nabreknjen, v ustreznem topilu [10].

2.4.4 Mikrovalovno pogojeno grafitiranje

Realitvno podobno ostalim radiacijskim postopkom je še mikrovalovno pogojeno grafitiranje oziroma mikrovalovno podprta polimerizacija (angl. »*microwave assisted polymerization*« ali MAP). Mikrovalovi so prav tako del spektra elektromagnetnega valovanja, vendar z bistveno nižjo energijo kot žarki gama (ionizirajočega sevanja) in tudi nižjo energijo kot UV žarki. Grafitiranje s pomočjo mikrovalov je dokaj privlačna in ekološka metoda. S to vrsto grafitiranja lahko omejimo uporabo nevarnih topil kot tudi nastanek stranskih produktov. Mikrovalovno sevanje povzroči cepitev polarnih vezi, pri čemer se na primarni polimerni verigi ustvarijo prosti radikali. Ta vrsta grafitiranja lahko poteka brez kakršnih koli iniciatorjev ali katalizatorjev, vendar je uporaba iniciatorjev priporočljiva, saj v mnogih primerih uporaba iniciatorjev pospeši grafitiranje oziroma je potrebna, da grafitiranje sploh poteče. Med prednosti mikrovalovno podprtega grafitiranja prištevamo nastanek aktivnih mest s cepitvijo vezi O-H, kar je v številnih primerih ključno za nastanek polimerne verige. Poleg tega je metoda primerna za izvajanje grafitiranja brez uporabe topil, kar dodatno izboljša njen okoljski profil [11].

2.4.5 Fotokemično pogojeno grafitiranje

Fotokemično grafitiranje je vrsta grafitiranja, pri kateri je grafitiranje inducirano z absorpcijo svetlobe. Ta absorpcija svetlobe se zgodi na kromoforih (tj. delih molekul, ki so odzivni na svetlobo, kot tudi odgovorni za barvo), prisotnih na polimeru. Ko kromofor na makromolekuli absorbira svetlobo, preide v vzbujeno stanje, v katerem lahko disociira oziroma razpade v reaktivne proste radikale. Ti sproščeni radikali lahko nato sprožijo postopek grafitiranja. Če absorpcija svetlobe ne privede do nastanka prostih radikalov (s pretrganjem vezi) na polimerni verigi, lahko ta proces spodbudimo

z dodatkom fotoiniciatorjev. Fotoiniciatorji so spojine kot benzoin etil eter, barvila kot Na-2,7-antrakinonsulfonat, akrilirano azo barvilo, aromatski ketoni (kot sta benzofenon in ksanton) ali kovinski ioni. To pomeni, da lahko postopek fotokemičnega grafitiranja poteka na dva načina – s fotoiniciatorji ali brez njih. Postopki brez fotoiniciatorjev vključujejo nastanek prostih radikalov na primarni polimerni verigi, ki reagirajo s prostimi radikali monomera in tako tvorijo graft kopolimer. Pri postopkih s fotoiniciatorji pa fotoiniciator po izpostavljenosti svetlobi tvori proste radikale, ki nato difundirajo do polimerne verige, kjer reagirajo oziroma odcepijo vodikove atome iz verige osnovnega polimera. S tem na osnovni verigi nastanejo prosti radikali (oziroma nevezani valenčni elektroni), potrebni za grafitiranje [6, 8].

2.4.6 Plazemsko pogojeno grafitiranje

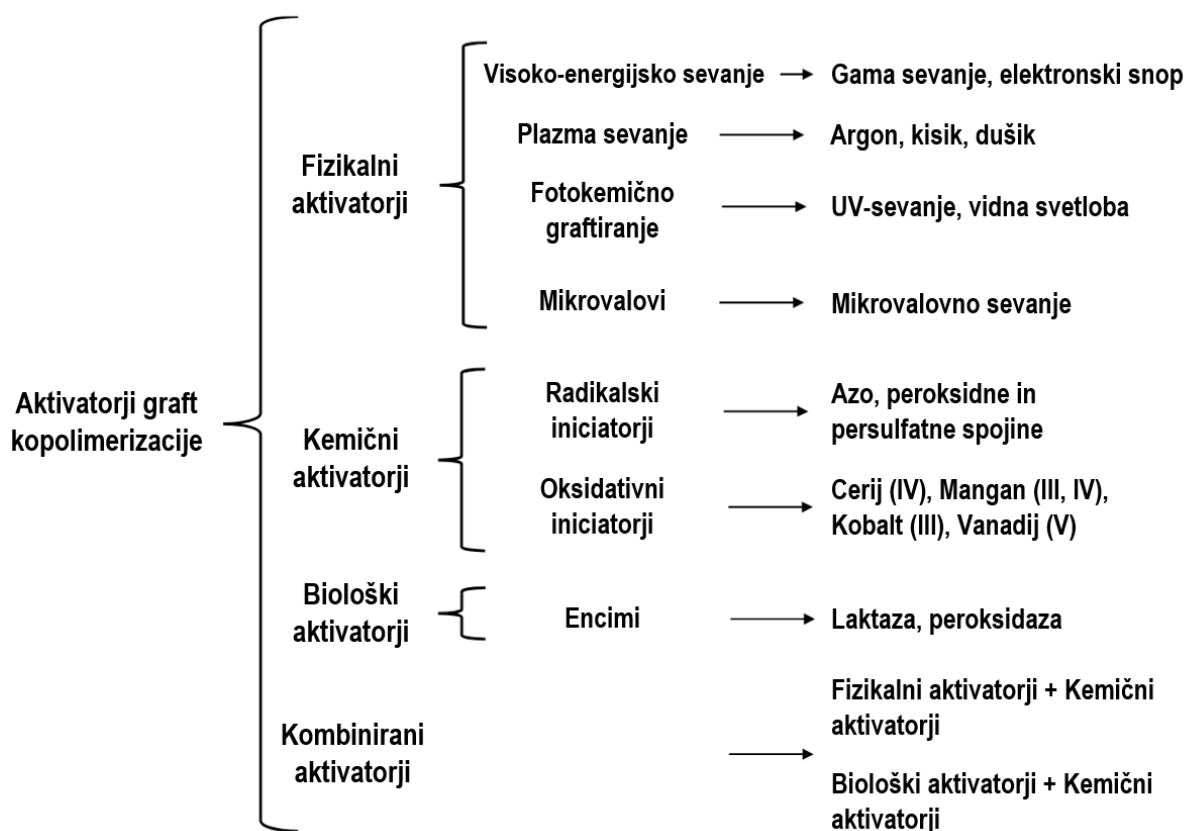
Plazemsko pogojeno grafitiranje je podobno tako fotokemičnemu kot tudi radiacijskemu grafitiranju. Grafitiranje se začne s plazmo, pri čemer imajo elektroni v plazmi zadostno energijo, da povzročijo cepitev vezi v polimeru, kar povzroči nastanek prostih radikalov, ki nato sprožijo graft kopolimerizacijo. Pogoji doseženi z uporabo plazme, ponujajo približno enake možnosti grafitiranja kot ionizirajoče sevanje, saj so glavni procesi v plazmi elektronsko (inducirano) vzbujanje, ionizacija in razcep (vezi). Tako imajo pospešeni elektroni iz plazme dovolj energije, da povzročijo cepitev kemičnih vezi v polimerni verigi in posledično nastanek radikalov. Ta metoda se lahko izvaja brez dodajanja kakršnih fotoiniciatorjev, vendar lahko njihov dodatek izboljša uspešnost postopka. Metoda oziroma postopek plazemsko pogojenega grafitiranja je omejen na površinsko grafitiranje (modifikacije na površini se zgodijo le v rangu globine nekaj nanometrov) [6, 8, 11].

2.4.7 Encimsko pogojeno grafitiranje

Od vseh omenjenih postopkov grafitiranja je encimsko pogojeno grafitiranje najnovejše. Pri encimskem grafitiranju (ki je ponekod poimenovano tudi kot biokemično grafitiranje) se za induciranje postopka grafitiranja uporabljajo posebni encimi. Podobno kot pri ostalih postopkih encimi posredno ali neposredno sprožijo nastanek prostih radikalov, ki inducirajo grafitiranje. Na primer tirozinaza (encim, odgovoren za omejevanje proizvodnje melanina v koži) lahko pretvori fenol v reaktivni kinon, ki lahko nato (neencimsko) reagira naprej s hitozanom. Pri grafitiranju nekaterih bioosnovanih in biorazgradljivih polimerov so bili uporabljeni oksidativni encimi, kot so peroksidaze in laktaze, za uspešno grafitiranje prek (oksidacije) fenolnih skupin (na ligninu). Ti encimi ustvarjajo radikale na primarnih polimernih verigah, ki lahko nato reagirajo z monomerom, da poteče graft kopolimerizacija. Encimi katalizirajo reakcije modifikacije oziroma grafitiranja polimerov prek funkcionalnih skupin, ki so na koncih verig, vzdolž glavne verige ali na stranskih verigah in tako spodbujajo zelo specifične, nedestruktivne spremembe na primarnih polimernih verigah pod blagimi reakcijskimi pogoji. Encimi se uporabljajo tudi v kombinaciji s kemičnimi iniciatorji za doseganje učinkovitejših postopkov graft kopolimerizacije [5, 6, 8].

2.4.8 Aktivatorji

Zelo podobno prej navedenim razdelitvam (oziroma na neki način inverzna razdelitev) je razdelitev glede na vrsto aktivatorjev (kar je tukaj sinonim za iniciatorje), potrebnih za sprožitev grafitiranja oziroma za ustvarjanje grafitirnih mest v primarni polimerni verigi. Kot je prikazano na sliki 3, lahko grafitirne aktivatorje razdelimo na: fizikalne (angl. »*physical activators*«), kemične (angl. »*chemical activators*«), biološke (angl. »*biological activators*«) in kombinirane oziroma združene aktivatorje (angl. »*combined activators*«). Pri tem so kombinirani aktivatorji zlasti združeni fizikalni in kemični aktivatorji kot tudi že prej omenjena kombinacija encimskih in kemičnih aktivatorjev oziroma iniciatorjev [5].



Slika 3: Shematski prikaz izbranih aktivatorjev, uporabljenih pri grafitiranju [5]

2.5 Vplivi na grafit kopolimerizacije

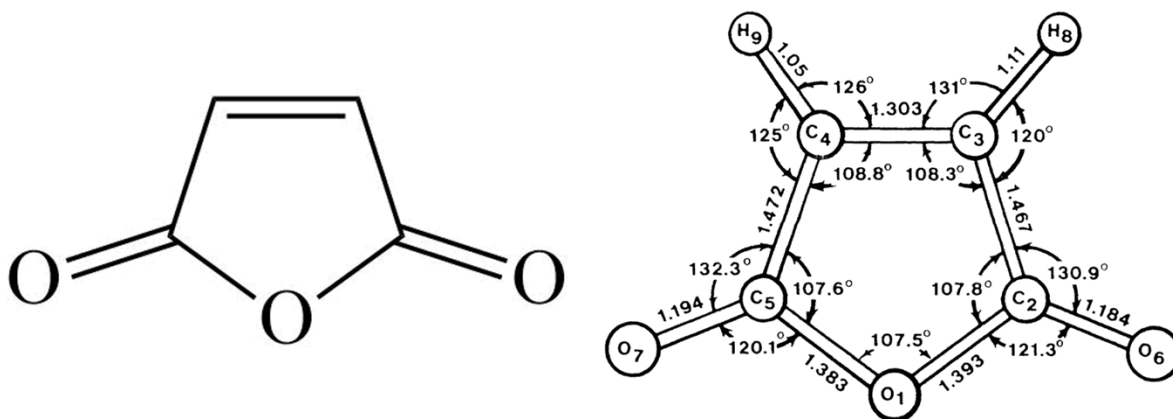
Na uspeh oziroma potek grafit kopolimerizacije vplivajo mnogi dejavniki. Med te spadajo na primer efekti oziroma vplivi primarne polimerne verige, monomerov, temperature, topil, iniciatorjev ipd. Poznavanje teh vplivov oziroma spremenljivk je pomembno, saj je od njih odvisna dosežena stopnja grafitiranja oziroma izkoristek grafit kopolimerizacije. Poleg zgoraj omenjenih spremenljivk je pomembna tudi uporabljena metoda (oziroma postopek), koncentracije prisotnih spojin, struktura prisotnih spojin in reakcijski časi. Optimizacija parametrov, izhajajočih iz spremenljivk, je bistvena za doseganje največjega izkoristka grafitiranja. Predlagani so bili teoretični modeli (ampak

so ti redko uporabljeni) za optimizacijo nekaterih parametrov kot tudi za napovedovanje končne strukture in lastnosti graft kopolimerov, vendar so vplivi glavnine dejavnikov poznani večinoma iz prakse oziroma raziskav, narejenih za specifične graft kopolimere. Veliko literature o modeliranju graftiranja je na graftiranju (zlasti vinil monomerov ali polimerov) na poliolefine [6, 11, 12].

Graftiranje vključuje (kovalentno) vezavo monomera na vnaprej prisotno polimerno verigo. Iz tega razloga lahko rečemo, da ima narava primarne polimerne verige (kot so njene fizikalne lastnosti, kemična sestava, oblika verige ipd.) pomembno vlogo pri graftiranju. V večini primerov obstaja optimalna koncentracija oziroma količina primarne verige v primerjavi z graftirno spojino, pri kateri dobimo maksimalno stopnjo graftiranja. Na primer znano je, da se pri graftiranju škroba (St) s poliakrilno kislino (PAA) ali z polietilmetakrilatom (PEMA) stopnja graftiranja prvotno viša s koncentracijo škroba in nato začne dosegati plato. Do tega pride, ker pri višji koncentraciji radikali reagirajo z molekulami škroba, pri čemer v neki točki pridemo do največje vrednosti prisotnih radikalov na molekuli, nad to koncentracijo pa je graftiranje efektivno konstantno. Podoben vpliv ima tudi koncentracija iniciatorjev, pri čemer povišana koncentracija iniciatorjev pospeši hitrost reakcije, nad določeno stopnjo koncentracije pa hitrost neha naraščati. Enako kot vplivi primarne verige so tudi vplivi monomerov pomembni za graftiranje. Glavnega pomena pri tem je reaktivnost monomerov, ki je odvisna od polarne in sterične narave monomera, nabreknenosti oziroma sposobnosti nabrekljivosti primarne polimerne verige (v prisotnosti monomerov) in koncentracije monomerov. V mnogih raziskavah, kjer so bili raziskovani vplivi monomerov (pri graftiranju na specifično primarno verigo), so bile določene hierarhije monomerov glede na reaktivnost monomerov in posledično uspešnost graftiranja [6, 11, 12].

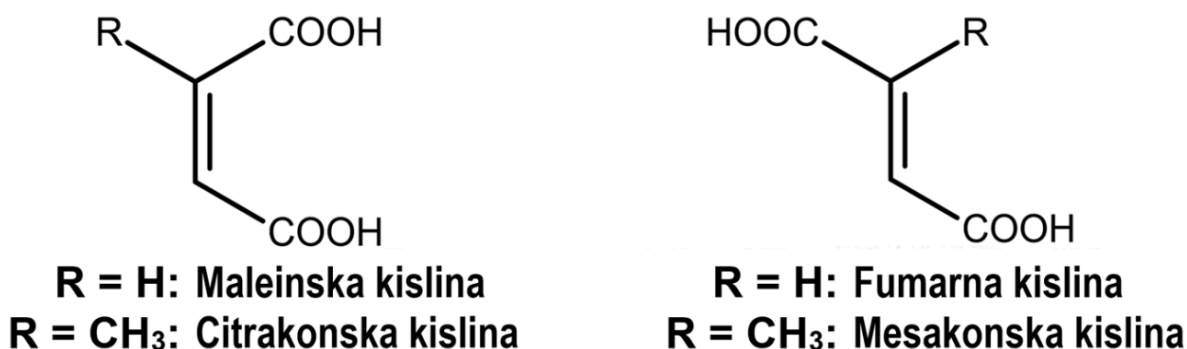
2.6 Malein anhidrid

Malein anhidrid je organska spojina s formulo $C_2H_2(CO)_2O$ oziroma $C_4H_2O_3$ in uradnim kemičnim imenom po IUPAC-u 2,5-furandion oziroma furan-2,5-dion. Malein anhidrid je kislinski anhidrid maleinske kisline, njegova strukturna formula je prikazana na sliki 4. MA je brezbarvna do bela trdna (higroskopična) snov z ostrim kiselkastim vonjem. Je pomembna industrijska kemikalija, z znatnim komercialnim pomenom, ki se proizvaja v velikih količinah. Svetovno se ga proizvede več kot 2,5 milijona ton na leto (največ v Aziji in severni Ameriki). Njegova glavna uporaba je v premazih in polimerih. MA je planarna molekula, ki kristalizira v obliki ortorombičnih igel. Maleinski anhidrid je bil prvič proizveden oziroma sintetiziran pred približno 150 leti z dehidracijo maleinske kisline. MA je eden od najpomembnejših anhidridov v komercialni uporabi (poleg anhidrida očetne in ftalne kisline) [13–16].

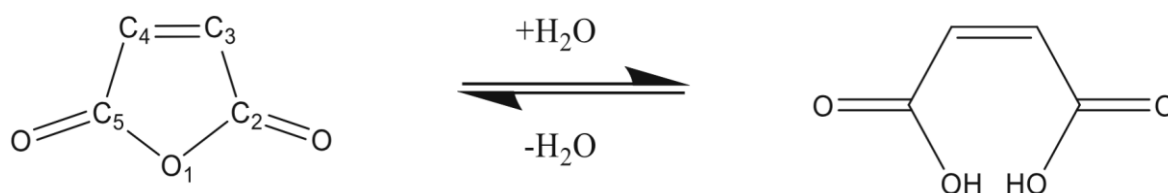


Slika 4: Strukturalna formula malein anhidrida (levo) in molekula malein anhidrida z označenimi koti in razdaljami (v angstromih) med atomi (desno) [14]

Malein anhidrid je derivat maleinske kisline (angl. »*maleic acid*«). Maleinska kislina ni prisotna v naravi. Prvič jo je sintetiziral francoski kemik Théophile-Jules Pelouze, leta 1834 pri segretju jabolčne kisline (angl. »*malic acid*«). Maleinska kislina se proizvaja v industrijskem merilu že od leta 1928, malein anhidrid pa od leta 1933. V nasprotju z malein anhidridom, ki je komercialno pomembna spojina, maleinska kislina ni komercialno oziroma ekonomsko pomembna. Uporablja se v manjših količinah za maleinatne smole in v kopolimerih pri (maleinsko kislinških) estrih. Pravilno kemično ime maleinske kisline je cis-butandiojska kislina. Navedba (cis-trans) geometrijske izomerne predpone je pomembna, saj imajo drugi geometrijski izomeri butandiojske kisline (slika 5) drugačne lastnosti. Izomeri maleinske kisline so citrakonska kislina (angl. »*citraconic acid*«), fumarna kislina (angl. »*fumaric acid*«) in mesakonska kislina (angl. »*mesaconic acid*«). Na sliki 6 pa lahko vidimo pretvorbo maleinske kisline v malein anhidrid [13, 17].



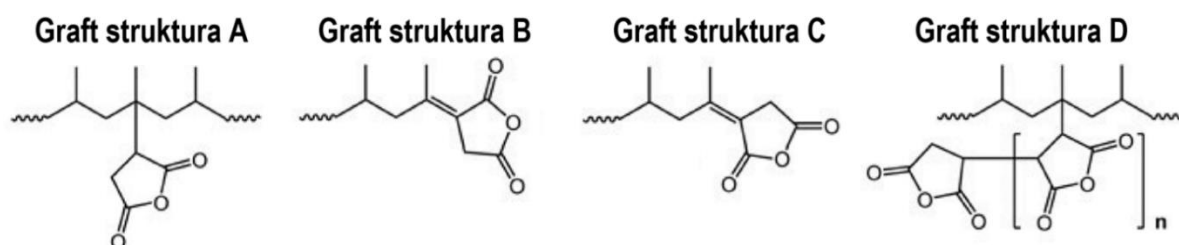
Slika 5: Geometrijski (cis-trans) izomeri butandiojske kisline [13]



Slika 6: Malein anhidrid (levo) in maleinska kislina (desno) pri reakcijah hidrolize ter dehidrolize [17]

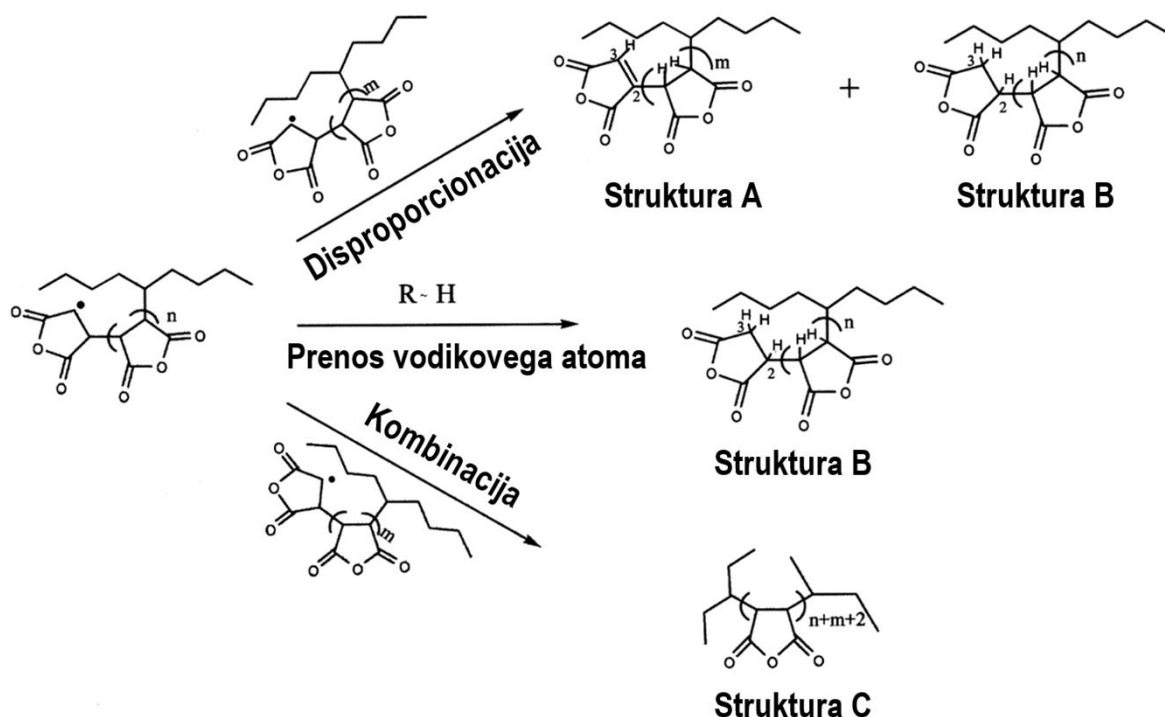
V literaturi so opisane različne reakcije malein anhidrida s polimeri. Prvotno je obstajalo mnenje oziroma prepričanje, da polimerizacija MA med sabo (pri graftiranju polimerov) ni potekla, vendar so razne raziskave ugotovile prisotnost oligo-MA (oziroma poli-MA) na vejah graftiranih polimerov [13, 15, 18].

Pomembno je tudi, da kadar govorimo o graftiranju MA na polimere, po navadi rečemo, da smo graftirali MA na polimer oziroma, da so na primarno polimerno verigo graftirane MA skupine. Vendar v večini primerov ne drži, da je na primarno polimerno verigo graftiran MA. Pri reakciji graftiranja pride do reakcije dvojne vezi, ki je prisotna v obroču MA (tj. vez med ogljikovima atomoma C₃ in C₄, pri prikazu na sliki 4). Petčlenski obroč se ohrani, vendar je na primarno polimerno verigo vezan sukcinski anhidrid (angl. »succinic anhydride« ali SA). Prav tako, ko govorimo o graftiranih verigah polimeriziranega MA, po navadi govorimo o polimeriziranem SA oziroma oligo-SA. Na sliki 7 so prikazani načini (oziroma strukture) graftiranega MA (oziroma SA) na (poliolefinске) polimere [19–22].



Slika 7: Graft strukture MA graftiranih polimerov (specifično prikazani PP-g-MA) [21]

Na sliki 7 lahko pod graft strukturo A vidimo SA, pripet na metinski (oziroma terciaren) ogljik PP, v obliki enojnega SA; pod strukturama B in C lahko vidimo (v dveh mogočih oblikah) anhidridni obroč SA, pripet na konec verige PP prek dvojne vezi; pod strukturo D pa lahko vidimo SA, pripet na verigo PP v obliki (SA) oligomera oziroma kot oligo-SA. Na končno oziroma dobljeno strukturo MA graftiranega polimera pa pomembno vplivajo tudi reakcije terminacije, ki so prikazane na sliki 8 [21].



Slika 8: Reakcije terminacije graftiranega MA (specifično prikazani PE-g-MA) [23]

Pri tem lahko na sliki 8 vidimo, da makroradikali reagirajo oziroma, da potečejo tri glavne reakcije terminacije. To so disproporcionacija, prenos atoma (v tem primeru vodika) in kombinacija (oziroma rekombinacija). MA je močan akceptor elektronov, zato obstaja tendenca k terminacijama disproporcionacije in prenosa atoma (ki obe vodita do strukture B). To pomeni, da je možnost nastanka strukture C zelo majhna. Prav tako je relativno redko imeti dolge oziroma daljše (stranske) vege MA. V literaturi je navedena povprečna dolžina graftiranih MA skupin le od okoli 1 do 2 enot, do (maksimalno) okoli 7 ponavljajočih se enot. Tako v večini primerov dobimo graftirane stranske veje, ki so iz dveh ali ene ponavljajoče se enote, ali splošno krajše MA veje s končno nasičeno MA enoto [23].

2.7 Graftirani materiali

Veliko razvoja je bilo vloženega v razvoj metod za graftiranje MA (ali kopolimerov, ki vsebujejo MA) na primarno polimerno verigo različnih nasičenih kot tudi nenasičenih polimernih materialov. Na splošno se graftiranje z MA še vedno raziskuje oziroma uporablja kot tehnika za izboljšanje fizikalno-kemičnih lastnosti različnih polimerov, saj povečuje polariteto in s tem hidrofilitnost in adhezijo. Omogoča tudi (funkcionalnost za) zamreževanje (kot tudi druge kemične modifikacije), spodbuja (oziroma izboljšuje) združljivost z drugimi polimeri in polnili, ter zagotavlja izboljšano toplotno odpornost. V gumarski panogi oziroma pri elastomerih se graftiranje raziskuje za proizvodnjo (elastomernih) materialov z izboljšano zeleno trdnostjo (tj. trdnost in druge lastnosti gume pred končno toplotno obdelavo), vulkanizacijo in odpornostjo na utrujanje, kot tudi za zmanjšanje oksidativnosti teh materialov. Pri graft kopolimerih so lahko tako primarna polimerna veriga kot stranske veje homopolimerne. Možna je tudi

kombinacija, pri kateri je primarna polimerna veriga homopolimerna, stranske verige pa kopolimerne (ali obratno). Poleg tega so lahko tako primarna veriga kot tudi stranske verige kopolimerne, vendar z različno kemično sestavo. Vse te možnosti so za kopolimere (z MA in drugimi spojinami) v različnem obsegu že raziskane, pri čemer je mnogo rezultatov oziroma ugotovitev, navedenih v patentni literaturi [24].

Ena od pomembnih aplikacij grafitiranega MA je njegova uporaba kot kompatibilizator v obliki poliolefinov, grafitiranih z MA. Poliolefini imajo zaradi svoje nepolarne narave slabo združljivost z drugimi materiali (kot so polarni polimeri ali anorganska polnila), kar onemogoča oziroma otežuje pripravo uporabnih mešanih materialov (blendov). Uporaba kompatibilizatorjev omogoča, da sicer nezdružljivi polimeri tvorijo mešanice z edinstvenimi lastnostmi, ki jih ni mogoče doseči z nobenim od posameznih sestavnih materialov. Kompatibilizator kot vrsta površinsko aktivne snovi (lahko) zmanjša površinsko napetost in izboljša medfazno kohezijo med dispergirano fazo in kontinuirano fazo v mešanici. Poliolefini, grafitirani z maleinskim anhidridom (v literaturi včasih, vendar redko, označeni kot PO-g-MA) so pomembni funkcionalizirani poliolefini zaradi svoje relativno nizke cene in dobre procesibilnosti. Imajo široko polje uporabe v polimernih mešanicah, polimerih in anorganskih polnilih, polimernih in organskih vlaknih, kompozitnih ojačitvah in adhezivnih [25].

2.8 Karakterizacija grafitiranih polimerov

Karakterizacija je bistven korak pri proučevanju grafitiranih kopolimerov, saj je pri tem pridobljeno znanje pomembno za sklepanje o vplivih med strukturo in lastnostmi. Pri grafitiranih kopolimerih (kot pri vseh kopolimerih) je vedno do določene mere prisotna heterogenost. Heterogenost je lahko prisotna v molski masi, v sestavi ter v arhitekturi kopolimera, kar vključuje porazdelitev števila in položajev stranskih vej oziroma grafitirnih mest. Pri karakterizaciji graft kopolimerov se določa oziroma se pridobijo informacije na primer o povprečnih molskih masah, povprečni sestavi, homogenosti ter informacije o arhitekturnih značajih preiskovanih kopolimerov. Poleg tega je včasih zaželena oziroma je zanimanja vredna tudi informacija o velikosti posamezne makromolekule. Zaradi napak v sintezah, ki se lahko zgodijo pri pripravi vsakega (sintetičnega) polimera, je nastali material kompleksen in je njegove lastnosti mogoče določiti le z uporabo kombiniranih analitičnih tehnik [7].

Karakterizacija grafitiranih polimernih materialov lahko zahteva uporabo različnih analiznih tehnik (oziroma metod), kombiniranih analiznih tehnik (oziroma metod) ali obojega, predvsem zaradi številnih možnih kombinacij primarnih polimernih verig in grafitirnih materialov. Karakterizacijske metode lahko razdelimo na direktne oziroma neposredne in indirektne oziroma posredne. Neposredne metode so tiste, ki se uporabljajo za ugotavljanje sprememb v kemični strukturi grafitiranih materialov, kot so vezi med primarno polimerno verigo in stranskimi vejami. Te metode vključujejo na primer jedrsko magnetno resonanco, specifično protonsko NMR (angl. »*proton nuclear magnetic resonance*« ali H-NMR ali $^1\text{H-NMR}$) in ogljično-13 oziroma karbonsko-13

NMR (angl. »*carbon-13 nuclear magnetic resonance*« ali C13-NMR ali ^{13}C -NMR). Posredne metode pa so analize, ki temeljijo na poznavanju oziroma določitvi razlik v lastnostih med začetnimi (tj. negraftiranimi) materiali in grafitiranimi materiali. Med posredne metode uvrščamo analize, kot so na primer mikroskopija, termična analiza, spektroskopija, analiza reologije, kromatografija, mehanska analize itd. Nekatere instrumentalne karakterizacijske metode, uporabljene za MA grafitirane polimere, so povzete v tabeli 1 [5].

Tabela 1: Izbrane karakterizacijske metode, uporabljene za graft polimere [5]

| Karakterizacijska metoda | Uporaba |
|--|---|
| Jedrska magnetna resonanca (NMR) | Določi vrsto grafitirane skupine in mesto, kjer je graft pripet na primarno polimerno verigo. H-NMR in C13-NMR se uporabljata glede na kemično naravo materiala. |
| Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija (FTIR) | Identifikacija specifičnih funkcionalnih skupin, grafitiranih na primarno polimerno verigo. Mogoča kvantitativna opredelitev grafitiranih funkcionalnih skupin v (najpogosteje poliolefinskih) kopolimerih z analizo (intenzivnosti) značilnih referenčnih trakov in njihovo primerjavo s kalibracijsko krivuljo znanih koncentracij iste funkcionalne skupine. |
| Rentgenska difrakcija (XRD) | Se uporablja za opredelitev sprememb kristaliničnosti. Grafitiranje polimerov je povezano s spremembami v spektrih XRD. |
| Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) | Uporaba za potrditev, ali je do grafitiranja sploh prišlo in za opredelitev površinske morfologije grafitiranih materialov. |
| Velikostno izključitvena kromatografija (SEC) | Omogoča določitev masnih povprečij molskih mas (M_w ali M_n) in porazdelitev masnih povprečnih molskih mas (MWD) grafitiranih verig. Pri tem je treba verige predhodno ločiti od primarne polimerne verige, da lahko analiziramo samo grafte. |
| Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) | Se uporablja za opredelitev sprememb kristaliničnosti s termičnim obnašanjem med primarno polimerno verigo in grafitiranimi materiali. |
| Termogravimetrična analiza (TGA) | Uporaba za opredelitev sprememb v (termičnih) degradacijskih profilih med primarno polimerno verigo in grafitiranim materialom. |

Ostaja relativno veliko raziskav o materialih, grafitiranih z malein anhidridom (MA). Odvisno od raziskave so razni avtorji preverjali, ali stopnjo grafitiranja MA na določen polimerni material ali kakšno specifično lastnost dobljenega materiala ali bolj temeljne vidike kot dejansko izvedljivost grafitiranja s specifičnim osnovnim materialom z določenim postopkom grafitiranja ali ob prisotnosti (ali odsotnosti) določene spojine (ali pri specifični koncentraciji spojine). V literaturi najpogosteje najdemo uporabljene primarno FTIR, NMR (zlasti ^1H -NMR) in titracije za karakterizacijo MA grafitiranih polimerov. Pri čemer se FTIR in NMR uporabljata primarno za dokazovanje poteka grafitiranja nasploh in titracije (kot včasih tudi FTIR) za dokazovanja dejanske stopnje grafitiranja. V nadaljevanju so opisane nekatere metode, uporabljene pri karakterizacijah.

2.8.1 Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija

Pri infrardeči spektroskopiji s Fourierjevo transformacijo vzorec obsevamo z infrardečo svetlobo. Instrument meri količino absorbirane, prepuščene in/ali odbite svetlobe po interakciji svetlobe z vzorcem, meritev (tj. absorbanca ali transmitanca) pa je podana

kot funkcija valovnega števila (kar je recipročna vrednost valovne dolžine). Valovno število (λ) se pri FTIR meri v enotah recipročnih centimetrov (cm^{-1}), valovna dolžina pa se klasično meri v nanometrih (nm). Pri FTIR dobljeni grafi oziroma spektri nudijo informacije o molekularnih vibracijah, ki so lahko uporabljene za identifikacijo kemičnih in fizikalnih lastnosti funkcionalnih skupin v preiskovanem vzorcu. V osnovi velja, da FTIR instrumenti zbirajo interferograme z uporabo interferometra in nato izvedejo Fourierjevo transformacijo dobljenih interferogramov, da dobimo infrardeči (IR) spekter, ki ga je mogoče interpretirati. Moderni spektrometri FTIR hkrati zbirajo signal pri vseh valovnih dolžinah. FTIR je osrednja (spektroskopska) analitska metoda, s pomočjo katere določimo prisotnost specifičnih (funkcionalnih) skupin in vezi, prisotnih v vzorcih. FTIR analize je mogoče izvajati v trdnem, tekočem ali plinastem stanju [26].

Čeprav je iz izmerjenega IR-spektra mogoče pridobiti kvantitativne informacije, se v veliki večini primerov FTIR uporablja kot kvalitativna in primerjalna tehnika. Pomanjkljivost oziroma slabost uporabe FTIR za kvantitativne analize je, da je FTIR pri tem relativna metoda, zato pri kvantitativni analizi potrebujemo umeritvene krivulje. Za delovanje oziroma uporabo FTIR mora biti (preiskovana) molekula IR aktivna, kar pomeni, da mora imeti dipolni moment, ki se z absorpcijo fotona (ki je posledica IR-valovanja) spremeni. Molekula absorbira foton, ko ima IR valovanje enako frekvenco, kot je vibracija vezi (v molekuli oziroma preiskovani skupini). Večina (novejših) FTIR uporablja metodo oslabiljenega popolnega odboja (angl. »*Attenuated Total Reflectance*« ali ATR). Ta metoda se včasih okrajša kot ATR-FTIR. Pri tem se morajo uporabiti kristali ATR, ki imajo večji lomni količnik, kot preiskovan vzorec. V splošni uporabi so kristali ATR iz germanija (Ge), cinkovega selenida (ZnSe) in diamanta. Ker imamo pri ATR-FTIR tesni stik med preiskovano površino vzorca in kristalom ATR, je omogočeno snemanje spektrov z visoko intenziteto. Spektre z visoko intenziteto dodatno zagotavlja tudi prodorna globina IR žarkov, ki znaša nekaj mikrometrov. Tako se IR žarki ne samo odbijejo od površine, temveč lahko tudi prodrejo (malo) globlje v material. Sama globina penetracije je odvisna od valovne dolžine in geometrije, vendar se v praksi giblje med 0,5 do 5 mikrometrov. Pri tem oziroma zaradi tega je seveda pomembna visoka homogenost (med površino in materialom tik pod površino) preiskovanega vzorca [27, 28].

Infrardeča spektroskopija je ena izmed najpogosteje uporabljenih metod za identifikacijo in pogosto tudi kvantifikacijo grafitiranih polimerov. Pri kvantitativnem merjenju se spektri FTIR običajno merijo na filmih, stisnjenih v talini. Postopek vključuje določitev intenzivnosti frekvenčnega traku (oziroma spektra), ki je posledica določene funkcionalnosti (tj. grafitirane spojine oziroma funkcionalnih skupin na grafitirani spojinii), glede na dobljen grafitirni spekter in določitev spektra, ki ga je mogoče pripisati primarni poliolefinski verigi. Za pretvorbo podatkov o intenzivnosti v podatke o koncentraciji je potrebna umeritvena krivulja, pripravljena na podlagi standardiziranih vzorcev, ki vsebujejo znane koncentracije skupin (v našem primeru MA). Pri tem je pomembno, da se zavedamo, da intenzivnosti poliolefinskih spektrov (oziroma katerih koli preiskovanih spektrov primarnih polimernih verig), ki se uporabljajo kot referenca, niso

odvisni le od vrste določene poliolefinske verige ali drugega polimera, ampak tudi od specifičnega razreda oziroma tipa primarnega polimera (npr. PE nekega tipa enega proizvajalca bo imel nekoliko drugačen spekter kot PE nekega tipa drugega proizvajalca) [1].

Pri sami karakterizaciji je prav tako treba biti pozoren na dejanske spektre oziroma trakove pripisane MA. Obstaja problem, saj so grafitirane enote MA (v kakršni koli obliki) po svoji naravi nestabilne in se pri mirovanju hitro pretvorijo v (graftirane) maleinske kisline (pri čemer je stopnja in hitrost pretvorbe odvisna od razpoložljive vlage). Slednji zaplet je mogoče odpraviti s sušenjem vzorcev pred analizo. V MA grafitiranih polimerih (poliolefinih) je v literaturi navedeno valovno število za karbonilno skupino (C=O) v MA 1792 cm^{-1} in 1860 cm^{-1} , pri čemer sta ti števili povezani z (graftiranimi) enojnimi enotami MA na primarno verigo. Odvisno od literature imata ti dve števili odstopanje do $\pm 4\text{ cm}^{-1}$. Prav tako je navedeno, da sta v regiji med 1780 cm^{-1} in 1800 cm^{-1} , dejansko dva traka (spektra), specifično pri 1792 cm^{-1} in 1784 cm^{-1} . Ta trakova se nanašata na bloke polimerizirane MA, torej oligomerne segmente MA kot tudi izolirane enote MA. Same anhidridne funkcionalne skupine dajo trakove pri okoli 1790 cm^{-1} in 1860 cm^{-1} zaradi simetričnega in asimetričnega načina raztezanja, pri čemer je nižji frekvenčni trak po navadi intenzivnejši in se zato običajno uporablja za kvantifikacijo [1].

Če povzamemo ugotovitve raznih avtorjev pri uporabi FTIR, lahko na primer rečemo, da so De Roover in sodelavci pri analizi PP-g-MA navedli, da je treba zagotoviti popolno odsotnost nezreagiranih MA enot (za določitev DG), saj le-te dajo absorpcijske trakove v enakih mestih kot grafitiran MA (pri 1785 cm^{-1}), kar lahko preverimo z odsotnostjo traka pri 720 cm^{-1} [29]. Luna in sodelavci so pri analizi grafitiranja akrilonitril butadien stirena (ABS) z MA (ABS-g-MA) navedli izračun DG z relativno površino absorpcijskega traka, pri čemer je bila relativna DG ocenjena z razmerjem absorpcijske površine med trakovima 1780 cm^{-1} in 2240 cm^{-1} [30]. Zhao in sodelavci so pri analizi grafitiranja izotaktičnega polibuten-1 (iPB-1) z MA (iPB-1-g-MA) navedli izračun relativne DG z integracijo površin trakov pri 1780 cm^{-1} in 2720 cm^{-1} [31]. Hwang in sodelavci so pri analizi grafitiranja poli(L-mlečne kisline) (PLLA) z MA (PLLA-g-MA) navedli karakterističen trak za grafitiran MA pri 1850 cm^{-1} (za asimetrično raztezanje karbonilnih skupin anhidrida) [32]. Bettini in Agnelli sta pri analizi PP-g-MA navedla izračun DG z razmerjem trakov pri 1790 cm^{-1} in 1167 cm^{-1} , za relativno oceno zreagiranega MA [33]. Sheshkali in sodelavci pa so pri analizi grafitiranja PE visoke gostote (HDPE) z MA (HDPE-g-MA) navedli absorpcijske trakove anhidridov od 1830 do 1750 cm^{-1} , trakove karboksilnih kislin od 1750 do 1660 cm^{-1} in trakove metilenskih (CH₂) skupin v PE verigi od 760 do 680 cm^{-1} [34].

Kot zanimivost lahko tudi omenimo na novo objavljeno sklopljeno metodo, razvito s strani Arndt in sodelavcev, pri kateri se uporablja visoko temperaturna (angl. »*high temperature*« ali HT) gelska permeacijska kromatografija z infrardečo (IR) detekcijo (HT-GPC-IR) kot tudi z ultravijolično detekcijo (HT-GPC-UV), s katero lahko (pri

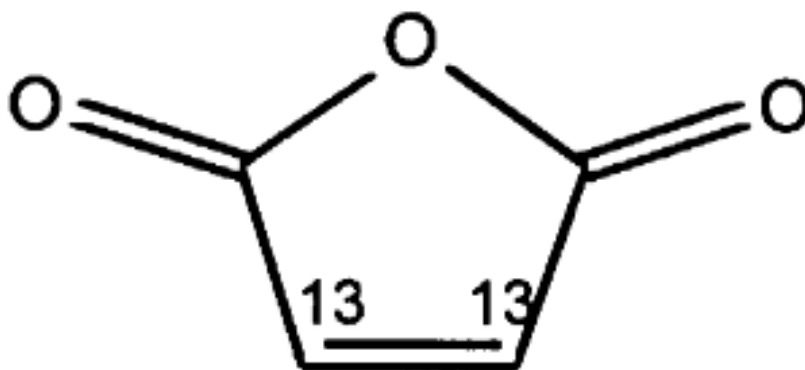
zadostni DG MA na poliolefine) ugotovimo dejansko distribucijo MA na sami primarni polimerni verigi (kot funkcijo molske mase preiskovanega poliolefina) [35].

2.8.2 Jedrska magnetna resonanca

Jedrska magnetna resonanca je (spektroskopska) analizna tehnika, pri kateri z opazovanjem oziroma analiziranjem (atomskih) jeder določamo fizikalne, kemične in elektronske lastnosti preiskovanih vzorcev. NMR se lahko uporablja, kadar ima preiskovana molekula (oziroma neka skupina v molekuli) jedrski magnetni moment (μ). Jedrski magnetni moment pa imajo vse molekule, ki imajo neničelni spin (I) atomskih jeder. Namesto (krajšega) poimenovanja spin se pogosto tudi uporablja (daljše) poimenovanje spina kot spinsko kvantno število. Neničelni spin jeder imajo vsa (atomska) jedra, ki imajo neparno število ali protonov ali nevtronov (v svojih jedrih). Pri NMR absorpcija elektromagnetnega (EM) valovanja oziroma polja v radiofrekvenčnem (RF) območju od 1 do 500 MHz v zunanjem magnetnem polju vzbudi jedro atoma, da preide iz nivoja z nizko energijo na nivo z višjo energijo. Pri jedrih s spinskim kvantnim številom 0,5 (to so zlasti ^1H , ^{13}C in ^{19}F), ki je literaturi vedno navedeno kot ulomek (torej $I = \frac{1}{2}$), se magnetni moment razporedi v dva nivoja, vzporedno z zunanjim magnetnim poljem (nivo z nižjo energijo) ali nasproti magnetnemu polju (nivo z višjo energijo). Razlika v energiji obeh nivojev je odvisna od giromagnetnega razmerja jedra (γ) in jakosti zunanjega magnetnega polja (B_0) na jedro. Frekvenca valovanja, pri kateri magnetni moment iz nivoja, vzporednega z zunanjim magnetnim poljem, preskoči na nivo, ki je nasproten zunanjemu magnetnemu polju, je resonančna frekvenca. Pri NMR torej vzorec izpostavimo EM in RF poljem oziroma sevanju. EM polje povzroči nastanek razlike v energijskih nivojih (jeder z neničelnim spinom) oziroma orientacijo magnetnih momentov jeder z zunanjim magnetnim poljem. RF polje pa ustvari drugo magnetno polje (B_1), ki povzroči tranzicijo jeder iz osnovnega (nizkoenergijskega) stanja v vzbujeno (visokoenergijsko) stanje. NMR signal pridobimo, ko detektiramo čas oziroma relaksacijo, potrebno za povrnitev (jeder) v osnovno stanje, po prenehanju delovanja RF polja oziroma sevanja [36, 37].

Spektroskopija NMR ima prednost pred FTIR kot tudi večino drugih spektroskopskih metod, saj so preiskovani kemični zamiki oziroma signali zelo občutljivi (na kemično okolje). Tako bi bilo v idealnem primeru mogoče ugotoviti ne le naravo (graftirane) skupine, ampak tudi, kako in kje je ta vezana na primarno polimerno verigo. Glavna omejitev spektroskopije NMR, kadar se ta uporablja za določanje skupin, ki so graftirane, je povezana s pogosto nizko koncentracijo teh skupin. Ta je pri mnogih graftiranih polimerih običajno v območju od 0,1 mol% do 2 mol%. Težavo predstavlja tudi relativna širina signalov NMR, ki izhajajo iz dejanskih skupin, vezanih na polimer. Širjenje (linij) signalov se lahko včasih zmanjša z uporabo višjih temperatur pri analizi, vendar se lahko v mnogih primerih opažena disperznost kemičnega premika nanaša na izjemno občutljivost NMR signala na (kemično okolje) opazovanega atomskega jedra. Zaradi taktičnosti polimernih verig ni vedno mogoče obravnavati graftiranih skupin, kot da se te nahajajo v enem samem (enakem) kemičnem okolju [1].

Protonska NMR oziroma ^1H -NMR spektroskopija se lahko uporablja za kvalitativno kot tudi kvantitativno analizo grafitiranih skupin, kjer so signali, ki so posledica grafitiranih skupin, različni od signalov, ki so posledica primarne polimerne verige. Pri tem so premiki (povzeti iz raziskave poliolefinov grafitiranih z MA) navedeni od 2,5 ppm do 3,5 ppm za MA in od 4 ppm do 5 ppm za polimeriziran MA (oziroma oligo-MA) pri ^1H -NMR analizi. Uporaba karbonske jedrske magnetne resonance oziroma ^{13}C -NMR je za analizo grafitiranih skupin otežena zaradi (po navadi) nižje stopnje grafitiranja kot tudi relativno slabe občutljivosti karbonske NMR. Problem je, da je v naravi oziroma v naravnih spojinah od vsega ogljika (na Zemlji) le okoli 1,1 % izotopa ogljika-13 (^{13}C), ki se zaznava pri ^{13}C -NMR. Možna rešitev slabe občutljivosti ^{13}C -NMR je uporaba monomerov (oziroma spojin ali skupin), obogatenih s ^{13}C atomi, torej spojin, kjer se je pri njihovi sintezi uporabil redkejši izotop ogljik-13 za zamenjavo v naravi izobilno prisotnega izotopa ogljika-12 (^{12}C). Primer takšne spojine lahko vidimo na sliki 9. Zaradi relativne zahtevnosti uporabe metode ^{13}C NMR se pri karakterizaciji polimerov, grafitiranih z MA, večina avtorjev uporablja metode ^1H NMR, zato je na splošno na voljo tudi več literature s tega področja [1].



Slika 9: Malein anhidrid s prikazanima zamenjanima ^{13}C atomoma [1]

Če še povzamemo ugotovitve raznih avtorjev pri (razen če je drugače navedeno) uporabi ^1H -NMR, lahko na primer rečemo, da so Hwang in sodelavci pri analizi PLLA-g-MA navedli premik od 2 ppm do 3 ppm, povezan s sukcinjskim anhidridom, kot dokaz za uspešno izvedeno grafitiranje [32]. Bettini in Agnelli sta pri analizi PP-g-MA, z uporabo ^{13}C -NMR, navedla signal za (graftirane) anhidridne karbonilne skupine od 172 ppm do 175 ppm, vendar nista mogla dokazati grafitiranja, saj je bil signal preslab, da bi ga lahko razlikovala od šuma [38]. Heinen in sodelavci so uspešno uporabili ^{13}C obogaten MA za določitev oziroma dokaz grafitiranja MA na HDPE, LDPE, izotaktičnem PP (iPP) in etilen-propilen kopolimeru (EPM) [39]. Qi in sodelavci so pri analizi ABS-g-MA navedli signal pri 3,736 ppm, povezan s protonom na anhidridu, kot dokaz za uspešno izvedeno grafitiranje [40].

2.8.3 Titracija

Titracija oziroma titracijske tehnike so (kvantitativne analizne tehnike) osnovane na ugotavljanju množine dodane snovi (tj. reagenta oziroma titranta), ki je stehiometrijsko enakovreden množini merjene snovi (tj. analita). Pri titraciji postopoma dodajamo analitu reagent (oziroma titrant). Dodajanje reagenta oziroma titranta se najpogosteje uravnava z merjenjem volumna. V tem primeru (merjenja volumna) takšne titracije imenujemo volumetrijske. Natančnejše dovajanje titranta je mogoče z merjenjem njegove mase, pri čemer takšne titracije imenujemo gravimetrične, v primeru nastanka oziroma proizvodnji titranta z elektrolizo pa takšne titracije imenujemo kulometrične. V praksi se zaradi svoje enostavnosti in hitrosti izvajanja največ uporabljajo volumetrijske titracijske metode. Pri titraciji titrant dovajamo z bireto, dokler nista množini analita in reagenta oziroma titranta kemično ekvivalentni. Ta ekvivalenca je dosežena, ko je preiskovani snovi (analitu) dodano (stehiometrijsko) ekvivalentno število molov titranta. Predpogoji za izvedbo volumetrijske titracije so popolnost reakcije (tj. velika ravnotežna konstanta titracije oziroma reakcije), ki poteče med izvedbo same titracije, zadostna hitrost (same) reakcije in poznavanje stehiometrijskega odnosa med komponentami (tj. med reaktanti in produkti oziroma med analitom in titrantom). Konstanta ravnotežja (titracije oziroma reakcije) mora biti pri tem tako velika, da je ravnotežna koncentracija reaktantov (v končni točki) vsaj 1000-krat manjša od začetne koncentracije reaktantov [41].

Pri volumetrijskih titracijah je napaka meritve (oziroma analize) odvisna od dveh dejavnikov – od napake v poznavanju koncentracije titranta in od napake pri določitvi končne točke titracije. Kljub temu se (volumetrijska) titracija tretira kot zelo natančna analizna tehnika. Visoko natančnost lahko dosegamo, kadar so napake v poznavanju koncentracije in merjenju volumna porabe (reagenta) zanemarljive (tj. da relativna napaka ne presega cca. 0,1 %). Iz tega razloga je pomembno, da titrante umerjamo oziroma standardiziramo ter da končno točko titracije določimo čim zanesljivejše. V primeru gravimetrijske titrimetrije merimo maso dodanega titranta, koncentracijo titranta pa v tem primeru pogosto izrazimo (oziroma je uporabno, da se ta izrazi) v masni molarnosti oziroma molalnosti (z enoto mol/kg). Prednost gravimetrijskih titracij je, da se lahko masa (titranta) meri približno 500-krat natančnejše od volumna (saj je 1 kapljica približno 50 μ l oziroma 50 mg, z analizno tehtnico pa lahko meri maso do cca. \pm 0,1 mg natančnosti) [41].

Značilnost titracij je, da se koncentracija titrantov v bližini končne točke zelo hitro spreminja. Med dodajanjem določenega (merljivega) volumna titranta (tj. po navadi kisline ali baze) predhodno odmerjenemu volumnu analita (tj. po navadi baze ali kisline) se pH tudi ves čas spreminja. Odvisnost pH od dodanega volumna titranta se ponazarja s titracijskimi krivuljami (pri katerih imamo po navadi na ordinatni osi pH raztopine, na abscisni osi pa volumen dodanega titranta v mililitrih). Glavna značilnost titracijskih krivulj je (v večini primerov) strmi del, ki sovpada z ekvivalentno točko titracije oziroma z nevtralizacijo raztopine (titranta in analita). V splošnem velja, da

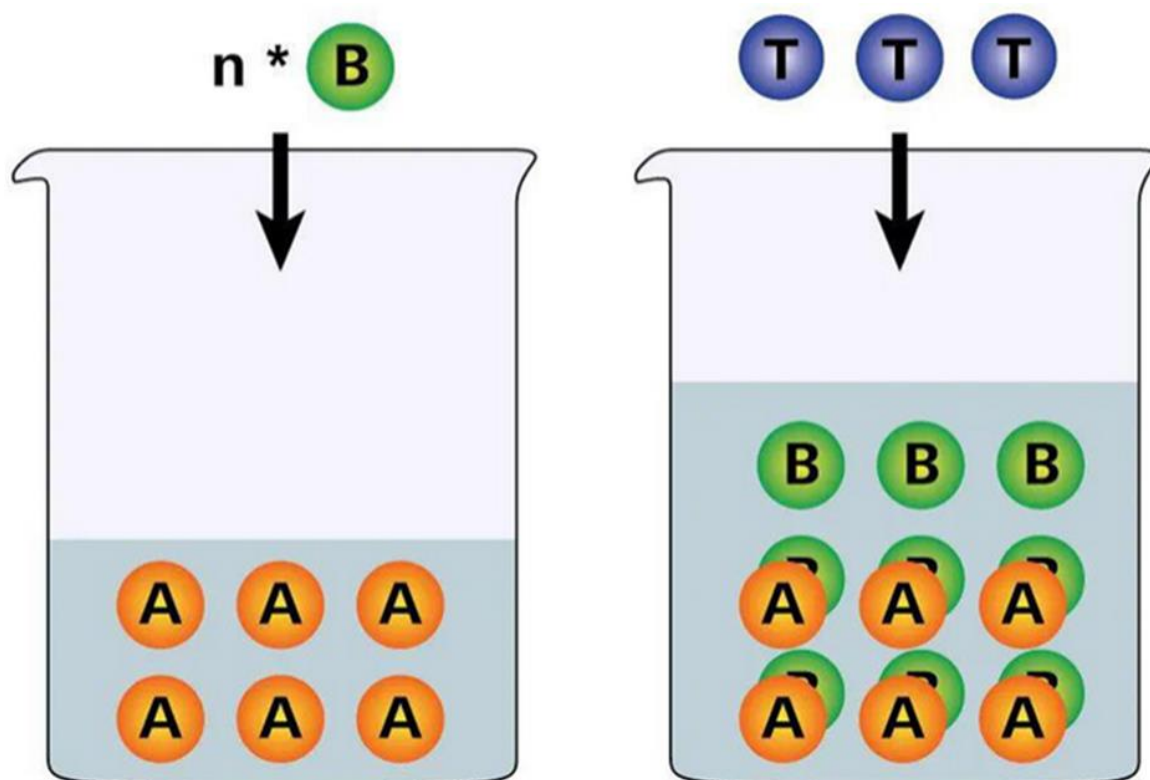
titracijske krivulje ponazarjajo odvisnost (neke) merjene veličine (po navadi pH ali potenciala) od volumna (dodanega) titranta. Pri titracijah velja tudi splošno pravilo oziroma načelo, da naj bo (molska) koncentracija titranta enaka ali največ 10-krat večja od (molske) koncentracije analita. To je povezano z najmanjšim možnim volumnom (titranta), ki ga lahko (natančno) dodamo, saj če je koncentracija titranta (glede na analit) več kot 10-krat višja, je napaka titracije tudi posledično zato večja. To višanje napake velja tudi pri ostalih tipih titracij oziroma tudi za ostale instrumentalne načine določanja končne točke titracije, pri katerih merimo spreminjanje merjene veličine z nekim (ustreznim) senzorjem (npr. uporaba steklene elektrode za določanje pH) [41–43].

Titracijske metode lahko razdelimo na dva načina. Lahko jih razdelimo glede na način (izvedbe) titracije ali glede na naravo kemične reakcije (ki med titracijo poteče). Glede na način (izvedbe) razdelimo titracije na direktne in povratne. Pri direktnih titracijah dodajamo (merljivo) količino titranta (z znano koncentracijo) neposredno (oziroma direktno) v odmerjeno količino vzorca oziroma analita. Pri povratnih titracijah, ki jim tudi rečemo indirektno titracije, retitracije, reverzne titracije ali kontra titracije (angl. »*back titration*«, tudi angl. »*residual titration*«), pa odmerjeni količini vzorca dodamo presežek (približno 1 do 2 ml) standardnega titranta, pri čemer nezreagirano količino (tega) presežka, nato določimo (pri reakciji) s titracijo z drugim titrantom. Direktne titracije so hitrejše in se maltretirajo kot natančnejše v primerjavi s povratnimi titracijami, zato se te uporabljajo pogosteje (kot povratne). Specifično so povratne titracije primerne predvsem v primerih, ko je komponenta oziroma spojina, ki jo želimo (prek titracije) opredeliti oziroma analizirati, kemično nestabilna ali hlapna, ali v primerih, kadar je oziroma bi bila prva (tj. v primeru direktne titracije edina) reakcija prepočasna, ali kadar nimamo na voljo (ali iz kakšnih drugih razlogov ne moremo uporabiti) ustreznega indikatorja [41, 44].

Za izvedbo titracij morajo biti vse uporabljene snovi v tekočem agregatnem stanju oziroma v raztopinah. Iz tega razloga je treba trdne vzorce (če se ti uporabljajo pri titraciji) raztopiti ali tako obdelati (npr. z ekstrakcijo ali temperaturno obdelavo), da je te mogoče raztopiti. Včasih je pri titracijah tudi treba dodati oziroma uporabiti razne pomožne spojine (ali raztopine). Na primer redoks titracije je pogosto treba izvesti pri določeni vrednosti pH in pri posrednih titracijah je treba pretvoriti (oziroma zreagirati) analit v reaktivno obliko, ki lahko nato nadalje reagira s titranom pri titraciji. Med titracijo je tudi pomembno oziroma zaželeno, da se reakcijska zmes (titracije) meša oziroma da zagotovljena zadostna zmožnost poteka reakcij med analitom in titranom, kar tudi omogoči hitrejši potek reakcij [45].

Ena izmed pomembnejših oblik titracij je kontra titracija oziroma povratna titracija. V nasprotju z direktnimi titracijami, pri katerih neki analit (A) direktno reagira s titrantom (T), so povratne titracije podkategorija indirektnih titracij. Indirektno titracije se uporabljajo, kadar na primer ni na voljo ustrezen senzor ali kadar je reakcija (ki poteče med titracijo) prepočasna za praktično izvedbo direktne titracije. Med povratno titracijo

se analitu (A) doda specifična količina (volumna) prvotnega (ali prvega) titranta (B). Ta prvi titrant (B) je običajno neki pogost titrant. Količina prvotnega titranta (B) se izbere tako, da po njegovi interakciji oziroma reakciji z analitom (A) ostane (ta prvotni titrant) v presežku. Ta presežek se nato titrira s titrantom (T) oziroma z drugim titrantom (ki reagira s prvim titranom). Količina analita (A) se tako lahko določi iz razlike med (poznano) dodano količino prvega titranta (B) in preostalem presežkom titranta (B). Kot pri vseh titracijah morajo biti poznana stehiometrična razmerja med reakcijami, ki potečejo med titracijo. Shematski prikaz dogajanja v raztopini med titracijo lahko vidimo na sliki 10, kjer je analit označen z A, prvotni titrant je označen z B in drugi titrant je označen s T. Enake označbe so tudi uporabljene prej v odstavku [46].



Slika 10: Prikaz dogajanja v raztopini med izvedbo povratne titracije [46]

Povratne titracije se v glavnem izvajajo v štirih primerih: kadar je analit hlapen ali netopna sol; kadar je reakcija med analitom in titrantom prepočasna za praktično izvedbo direktne titracije; kadar imamo reakcije med šibkimi kisljinami in šibkimi bazami in kadar nimamo primerne metode zaznavanja končne točke (oziroma indikacijske metode) za izvedbo direktne titracije [46].

Razvite so bile različne kemične metode oziroma titracije za določanje (reaktivnih) skupin, grafitiranih na polimere. Splošen postopek določanja grafitiranja MA na poliolefine je v različni literaturi opisan tako: najprej je od (graftiranega) polimera treba izločiti preostali MA, tako da se ta raztopi v ustreznem topilu (pogosto v ksilenu) in nato obori (na primer v acetonu). Ta prvotni postopek filtracije oziroma prečiščenja ni bil vedno izveden, po navadi je bil izveden, kadar se je poleg določitve dejanske stopnje

graftiranja tudi izvajala sinteza samega z MA graftiranega polimera. Po tem prečiščenju ali kar prvotno se graftirane enote MA pretvorijo v ustrezno dikarboksilno kislino s segrevanjem s povratnim tokom (oziroma pod refluksom) v (nasičenem) ksilenu. Ta vroča raztopina (dikislina) se nato nevtralizira z dodatkom presežka (etanolnega) KOH ali NaOH, raztopina se nato kontra titrira s HCl (pri čemer je indikator npr. timol modro ali fenolftalein). Pri takšnih titracijah je pomembno, da raztopina med postopkom titracije ostane pri povišani temperaturi, da se s tem prepreči obarjanje polimera (čeprav je v mnogi literaturi navedeno ohlajanje raztopine pred titracijo s HCl). Ena od pomembnih (čeprav očitnih) omejitev določitve DG s titracijami je potreba po pristnosti funkcionalnih skupinah na graftiranih vejah (v graftiranem polimeru), ki so odvisne od pH (npr. zlasti karboksilne skupine) [1, 47].

Večina opisanih postopkov se nanaša oziroma izhaja iz raziskav, pri katerih se je najprej izvedlo graftiranje MA na neki polimer in se je nato izvedla karakterizacija s titriranjem (in drugimi postopki) za določitev stopnje graftiranja (in drugih lastnosti). Lahko omenimo, da je eden od primarnih (in pogosto citiranih) avtorjev na temo titracij (MA) graftiranih polimerov Norman G. Gaylord. Po pregledu literature lahko rečemo, da so titracije, ki so jih avtorji opisali v literaturi, potekale po naslednjem načinu. Najprej se je izvedla sinteza oziroma je potekla graft kopolimerizacija, pri čemer je nastal MA graft kopolimer. Pri izvedbi dejanske titracije (kot tudi nekaterih drugih karakterizacijskih metodah) je bilo treba izbrati ustrezno topilo za raztopitev pridobljenega graft kopolimera, ali vsaj za doseg zadostnega nabrekanja, da so bile graftirane MA skupine sproščene (mobilne), tako da so lahko reagirale pri titraciji. Po sintezi je bilo treba izvesti filtracijo oziroma prečiščenje reakcijske zmesi, da so se lahko znebili odvečnega nezreaganega MA kot tudi po možnosti ostalih primesi ali kemikalij, ki so se uporabljale pri kopolimerizaciji (npr. iniciatorji). Ta filtracija se je izvajala po navadi z refluksom (pogosto pri povišani temperaturi) ali tudi z uporabo Soxhletovega aparata. V nekaterih raziskavah so tudi določili gel točko kot pomoč pri določitvi stopnje grafitiranja. Sama uporabljena titracija pa je bila po navadi reverzna oziroma kontra titracija (angl. reverse titration ali angl. back titration) z uporabo indikatorjev (včasih tudi potencimetrično) za zaznavo končne točke, vendar so v literaturi opisane tudi uporabe direktne titracije kot tudi viskometrične, potencimetrične in konduktometrične titracije [1].

Če še povzamemo titracijske metode raznih avtorjev, lahko rečemo na primer, da so De Roover in sodelavci pri analizi PP-g-MA navedli uporabo toluena (pri temperaturi vrenja) in vode za raztopitev PP-g-MA in uporabo direktne titracije z uporabo 0,025 M kalijevim hidroksidom (KOH) v raztopini metanola in benzilnega alkohola v razmerju 1 : 9 (v/v) z indikatorjem fenolftaleinom (v metanolu) [29]. Luna in sodelavci so pri analizi ABS-g-MA navedli uporabo direktne titracije pri refluksu s tetrahidrofuranom (THF) (pri 120 °C za 1 uro) in titracijo z 0,1 M (etanolnim) KOH z indikatorjem timol modrim v dimetilformamidu (DMF) [30]. Dos Anjos in sodelavci so pri analizi ABS-g-MA najprej po graftiranju izvedli prečiščenje z raztapljanjem v acetonu in obarjanje v etanolu (dva krat), da so se znebili ostankov MA in iniciatorja. Nato so ABS-g-MA

raztopili v acetonu in etanolu v razmerju 10 : 1 (v/v). Izvedli so kontra titracijo, najprej z 1 M natrijevim hidroksidom (NaOH), z Yamada univerzalnim indikatorjem in nato z 0,1 M vodikovim kloridom (HCl) [2].

V literaturi lahko tudi zasledimo opise oziroma razprave o problematiki določanja končne točke titracije (pri določevanju vsebnosti MA). Nekateri avtorji so zato namesto (zaznave končnih točk s pomočjo) barvnih indikatorjev uporabili potenciometrične (ali konduktometrične) titracije, pri katerih pa je treba biti pozoren na izbiro topila. Mnogi avtorji tudi navajajo slabo ponovljivost mnogih titracijskih metod določanja stopnje graftiranja MA na polimerih in posledično priporočajo prečiščenje oziroma filtracijo uporabljenega analiznega materiala kot tudi primerjavo titracijskih rezultatov (MA graftiranja) s kvantitativno analizo FTIR graftiranega MA [29, 48–51].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

Pri eksperimentalnem delu magistrskega dela smo se osredotočili na analizo določitev stopnje graftiranja malein anhidrida na preiskovanih vzorcih na bazi PP in ABS. Stopnjo graftiranja smo določili s povratnimi titracijami in ATR-FTIR spektroskopijo. Prav tako smo poleg teh dveh osrednjih analiz magistrskega dela izvedli še analize DSC in analize TGA preiskovanih materialov. Ti dve dodatni analizi smo izvedli za pridobitev osnovnih informacij o naših preiskovanih materialih.

3.1 Preiskovani materiali

Stopnjo graftiranja smo določili na različnih tipih ABS-a in PP-ja. Pri tem smo preiskali štiri različne tipe PP-jev in dva različna tipa ABS-ov, vendar smo pri enem ABS-u uporabili dve različni šarži enakega tipa ABS-a. Tako smo torej skupno imeli sedem različnih vzorcev polimernih materialov, štiri vzorce PP-jev in tri vzorce ABS-ov. Od teh vzorcev smo imeli dva vzorca, ki sta bila negraftirana (enega pri PP-jih in enega pri ABS-ih). V tabeli 2 lahko vidimo: poimenovanje polimernih materialov, njihove laboratorijske oznake (uporabljene v laboratoriju med dejanskim izvajanjem eksperimentalnega dela), oznake, ki so bile navedene oziroma napisane na steklovinu in drugem laboratorijskem inventarju in s strani proizvajalcev (oziroma predelovalcev), deklarirane vrednosti masnih stopenj graftiranja malein anhidrida na polimere – izražene v masnem odstotku.

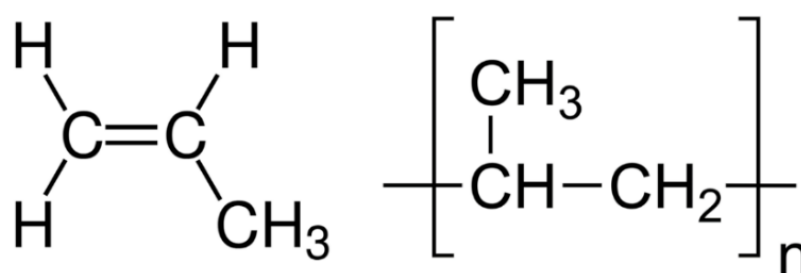
Tabela 2: Proizvajalci, poimenovanje, laboratorijske oznake in deklarirane masne stopnje graftiranja malein anhidrida preiskovanih polimernih materialov

| Proizvajalec | Polimerni material (trgovsko ime – če je znano) | Dolga laboratorijska oznaka | Laboratorijska oznaka | Deklarirana stopnja graftiranja MA |
|---------------|--|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Graft Polymer | ABS-MAH-05025CA | ABS-MAH-05025CA | ABS-1 | 2,5 % |
| Graft Polymer | ABS-MAH-05025CA | ABS-MAH-05025CA-drugi | ABS-11 | 2,5 % |
| Trinseo | MAGNUM™ 3904 | ABS-Trinseo-Magnum-3904 | ABS-2 | 0,0 % |
| Exxon Mobil | Exxelor™ PO 1020 | PP-MAH-PO1020 | PP-4 | 0,50 – 1,00 % |
| SABIC | SABIC® PP QR673K | PP-Sabic-QR673K | PP-3 | 0,0 % |
| Exxon Mobil | Exxelor™ PO 1015 | PP-Exxelor-PO1015 | PP-2 | 0,25 – 0,50 % |
| Graft Polymer | PP-MAH-00530C | PP-MAH-00530C | PP-1 | 3,0 % |

Kot lahko vidimo v tabeli 2, imajo nekateri polimerni materiali stopnjo graftiranja, navedeno kot eksaktno številko, nekateri pa zgolj kot interval. Številke v tabeli so izvzete iz tehničnih listov materialov, ki so jih objavili proizvajalci (oziroma predelovalci) materialov, ali iz drugih publikacij oziroma objav proizvajalcev (oziroma predelovalcev) v primerih, kjer tehnični listi niso na voljo. Poleg navedenih oznak za polimerne materiale smo med eksperimentalnim delom tudi uporabljali oznaki »A« za aceton in »K« za ksilen, ki sta služila kot topila za preiskovane polimerne materiale oziroma vzorce.

3.1.1 Polipropilen

Polipropilen (znan tudi kot polipropen) je bil prvi od dveh skupin (graftiranih in negraftiranih) polimernih materialov, uporabljenih v tem magistrskem delu. PP je termoplastični polimer, ki spada med najbolj proizvajane polimere na svetu. Proizvaja se z verižno polimerizacijo (monomera) propilena oziroma pravilneje propena (propen in ponavljajoča se enota polipropilena sta na sliki 11). PP spada v skupino poliolefinov, ima (delo) kristalinični in nepolarni značaj. Polipropilen ima okvirno temperaturo taljenja (ali tečenja) približno 160 °C (in manj) in temperaturo steklastega prehoda okoli –10 °C, čeprav sta obe temperaturi močno odvisni od taktičnosti in (posledično tudi) stopnje kristaliničnosti (specifičnega) obravnavanega (polimernega) materiala. Uradna splošna oznaka polipropilena (po ISO 1043-1) je PP [52, 53].



Slika 11: Monomer propilen (levo) in polimer polipropilen (desno) [54, 55]

Pri tem magistrskem delu smo uporabili štiri različne polipropilene, od tega so bili trije graftirani z MA in eden negraftiran. Negraftiran material je bil PP s trgovskim imenom SABIC PP QR673K, ki smo ga v laboratoriju označevali kot PP-3. SABIC je registrirano trgovsko ime savdsko-arabskega podjetja SABIC. Za ta material (tj. vzorec PP-3) je bil na voljo tehnični list, tako da so nekatere lastnosti materiala povzete v tabeli 3.

Tabela 3: Izbrane lastnosti materiala vzorca PP-3 (PP SABIC QR673K) [56]

| Lastnost | Vrednost | Enota | Testna metoda |
|---|----------|-------------------|---------------|
| Gostota | 0,905 | g/cm ³ | ASTM D1505 |
| Natezni E modul (pri 1 mm/min) | 1,05 | GPa | ISO 527-2 1A |
| Natezna trdnost (pri 50 mm/min) | 25 | MPa | ISO 527-2 1A |
| Raztezek (pri natezni trdnosti) | 13 | % | ISO 527-2 1A |
| Zarezna udarna žilavost (Izodov test pri 23 °C) | 5 | kJ/m ² | ISO 180/1A |
| Zarezna udarna žilavost (Izodov test pri 0 °C) | 2 | kJ/m ² | ISO 180/1A |
| Zarezna udarna žilavost (Charpyjev test pri 23 °C) | 6 | kJ/m ² | ISO 179/1eA |
| Zarezna udarna žilavost (Charpyjev test pri 0 °C) | 2 | kJ/m ² | ISO 179/1eA |
| Temperatura toplotnega odklona – HDT/B (pri 0,45 MPa) | 75 | °C | ISO 75 |
| Temperatura toplotnega odklona – HDT/A (pri 1,8 MPa) | 50 | °C | ISO 75 |
| Trdota po Shoru (D-lestvica/Shore D) | 62 | HS (D) | ISO 868 |
| Indeks tečenja taline – MFI (pri 230 °C in 2,16 kg) | 25 | g/10 min | ISO 1133 |

Poleg že prej omenjenega negraftiranega PP (tj. vzorec PP-3) pa smo pri analizi uporabili tudi tri druge z MA graftirane PP-je. To so bili PP-ji poimenovani kot PP-1,

PP-2 in PP-4. Od teh sta bila vzorca PP-2 in PP-4 polipropilena s trgovskima imenoma Exxelor PO 1015 (za vzorec PP-2) in Exxelor PO 1020 (za vzorec PP-4). Exxelor je registrirano trgovsko ime oziroma znamka ameriškega podjetja Exxon Mobil Corporation. Materiali pod trgovskim imenom Exxelor so razni modificirani poliolefini, ki jih je prvotno razvil in proizvajal Exxon Mobil (oziroma njegova hčerinska družba Exxon Mobil Chemical Company), vendar se je leta 2022 trgovsko ime (Exxelor) prodalo nizozemskemu podjetju The Compound Company (pred letom 2017 imenovanim Resin Products & Technology BV). Trgovsko ime Exxelor se je v letu 2025 ukinilo in vsi materiali so se preimenovali oziroma je od takrat naprej v uporabi trgovsko ime Yparex. Za oba materiala (tj. PP-2 in PP-4) sta na voljo (kratka) tehnična lista, tako imamo v tabeli 4 povzete nekatere lastnosti teh materialov [57].

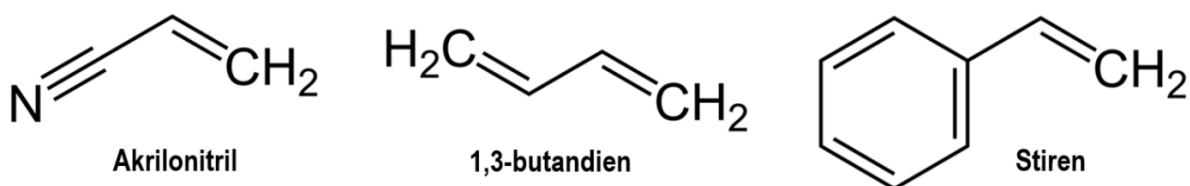
Tabela 4: Izbrane lastnosti materialov vzorcev PP-2 (Exxelor PO 1015) in PP-4 (Exxelor PO 1020) [58, 59]

| Lastnost | Vrednost za PP-2 | Vrednost za PP-4 | Enota | Testna metoda |
|---|------------------|------------------|-------------------|--------------------|
| Gostota | 0,9 | 0,9 | g/cm ³ | Exxon Mobil metoda |
| Indeks porumenenja | < 20 | < 30 | YI | ASTM E313 |
| Vsebnost hlapnih spojin | < 0,2 | < 0,3 | m% | AM-S 350.03 |
| Indeks tečenja taline – MFI (pri 190 °C in 1,2 kg) | 22 | 110 | g/10 min | ISO 1133 |
| Indeks tečenja taline – MFI (pri 230 °C in 2,16 kg) | 150 | 430 | g/10 min | ISO 1133 |

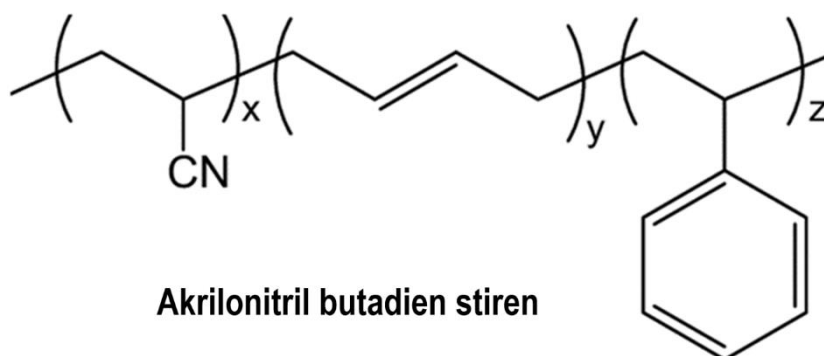
Poleg že prej omenjenih Exxelorjev (vzorcev PP-2 in PP-4) in Sabica (vzorca PP-3) smo med izvedbo eksperimentalnega dela še uporabljali oziroma analizirali vzorec oziroma material PP-MAH-00530C (ki smo ga označili kot PP-1) proizvajalca Graft Polymer. Za ta material ni bil na voljo tehnični list (niti kakršne koli druge informacije ali dokumentacija).

3.1.2 Akrilonitril butadien stiren

Akrilonitril butadien stiren je pa bil drugi od dveh skupin (graftiranih in negraftiranih) polimernih materialov, uporabljenih v tem magistrskem delu. ABS je standardni (včasih opredeljen tudi kot inženirski) termoplastični polimer amorfnega značaja. Je kopolimer (specifično terpolimer), narejen s polimerizacijo akrilonitrila in stirena ob prisotnosti butandiena (njegovo makromolekulo in monomere lahko vidimo na sliki 12 in sliki 13). Akrilonitril butadien stiren ima okvirno temperaturo steklastega prehoda okoli 105 °C in uradno splošno oznako ABS (po mednarodnem standardu ISO 1043-1) [52, 60, 61].



Slika 12: Monomeri v ABS [62]



Slika 13: Makromolekula ABS, pri čemer so (x) ponavljajoče se enote akrilonitrila, (y) ponavljajoče se enote butandiena in (z) ponavljajoče se enote stirena [63]

Kot je bilo že prej omenjeno, smo v tem magistrskem delu za pripravo (ABS) vzorcev uporabili dva različna materiala ABS (tj. z MA grafitiran in negrafitiran material). Od teh dveh materialov oziroma granulotov smo analizirali tri različne vzorce, saj smo pri grafitiranem granulatu ABS analizirali dve različni šarži. Negrafitiran material je bil ABS, s trgovskim imenom ABS Trinseo Magnum 3904. Magnum je registrirano trgovsko ime ameriškega podjetja Trinseo (nekoč imenovanega Styron), vendar je bil sam material proizveden v Sloveniji s strani slovenskega podjetja Graft Polymer. Graft Polymer pa je tudi proizvajalec uporabljenega grafitiranega materiala. Ta material je bil ABS, grafitiran z malein anhidridom, s trgovskim imenom GRAFTABOND ABS-MAH 05025 CA, pri čemer je GRAFTABOND registrirano trgovsko ime podjetja Graft Polymer. Za grafitiran material ABS tehnični listi niso na voljo, vendar je, kot je bilo že prej omenjeno, njegova stopnja grafitiranja bila 2,5 %. Za negrafitiran material ABS pa je tehnični list bil na voljo, tako da so nekatere izbrane lastnosti materiala povzete v tabeli 5 [64].

Tabela 5: Izbrane lastnosti materiala vzorca ABS-2 (ABS Trinseo Magnum 3904) [64]

| Lastnost | Vrednost | Enota | Testna metoda |
|--|-----------|-------------------|---------------|
| Gostota | 1,05 | g/cm ³ | ISO 1183 |
| Nasipna gostota | 0,65 | g/cm ³ | ISO 60 |
| Skrček (v orodju) | 0,4 – 0,7 | % | ISO 294-4 |
| Vsebnost hlapnih spojin (VOC) | 20 | µg/g | VDA 277 |
| Natezni E modul | 1,82 | GPa | ISO 527-1/1 |
| Natezna trdnost | 39 | MPa | ISO 527-2/50 |
| Raztezek pri natezni trdnosti | 3,6 | % | ISO 527-2/50 |
| Upogibni E modul (pri 2 mm/min) | 2,14 | GPa | ISO 178 |
| Upogibna trdnost (pri 2 mm/min) | 58 | MPa | ISO 178 |
| Zarezna udarna žilavost (Charpyjev test pri 23 °C) | 37 | kJ/m ² | ISO 179/1eA |
| Temperatura toplotnega odklona – HDT (pri 1,8 MPa) | 97 | °C | ISO 75-2/A |
| Indeks tečenja taline – MFI (pri 220 °C in 10 kg) | 4,5 | g/10 min | ISO 1133 |

3.2 Priprava vzorcev, izvedba povratnih titracij in testne priprave

Vse povratne titracije smo opravili oziroma izvajali na FTPO v laboratoriju za sintezo polimernih materialov. Pred izvedbo eksperimentalnega dela oziroma pripravo dejanskih vzorcev magistrskega dela za izvedbo titracij smo izvedli nekaj testnih oziroma preizkusnih priprav. Izvedli smo testno raztapljanje in testno vakuumsko filtriranje grafitranega materiala PP kot tudi grafitiranega materiala ABS. Pri tem smo preizkusili in primerjali več različnih izvedb, specifično smo variirali količino oziroma maso grafitiranega granulata, količino oziroma volumen uporabljenega topila in pri vakuumskem filtriranju vrsto filtra (oziroma filter »papirja«). Tudi sama uporaba vakuumskega filtriranja je bil rezultat testiranja, prvotno smo poskusili filtrirati raztopljeni granulati s filtrirnim papirjem na liju, kar ni uspelo zaradi (prevelikega) ostajanja materiala na filtrirnem papirju. Iz tega razloga smo se odločili za uporabo vakuumskega filtriranja.

Prvotno smo testirali uporabo 10 g oziroma 5 g granulata in 200 ml oziroma 150 ml topila (tj. acetona ali ksilena). Po testiranju smo se odločili za pripravo vzorcev uporabiti oziroma smo najboljše rezultate dosegli pri uporabi 5 g granulata, raztopljenega v 150 ml topila, z vakuumsko filtracijo (z uporabo filtrirnih papirjev pri vzorcih PP in kovinskih mrež pri vzorcih ABS). Pred dejansko filtracijo smo morali doseči še popolno raztopitev granulata. Pri vzorcih PP smo to dosegli z mešanjem (z magnetnim mešalom) in segrevanjem (granulata PP v ksilenu) pod refluxom za približno 2 uri pri približno 130 °C. Za materiale ABS smo granulati le mešali 2 uri. Po potrebi smo bučke z raztopljenim granulatom ABS občasno hitro pogreli na kalotah (za doseganje hitrejšega raztapljanja).

Po končanem segrevanju, torej ko se je granulati popolnoma raztopil, smo dobljen raztopljen granulati oborili, da smo ga lahko nadaljnje vakuumsko filtrirali. Vzorce ABS smo oborili tako, da smo raztopljen granulati vlili v kristalizirke s 150 ml deionizirane vode. Vzorce PP pa smo oborili tako, da smo raztopljen granulati vlili v kristalizirke s 150 ml acetona (ker sta voda in aceton netopili za ABS in PP). Dobljeno oborino smo nato še vakuumsko filtrirali, pri čemer smo pri materialih PP uporabili papirnate filtre, pri materialih ABS pa kovinsko mrežne filtre. Material, ki je ostal v kristalizirki, kot tudi oborino, ki je ostala na filtru, smo naknadno večkrat spirali z enakim netopilom, s katerim smo ga oborili. Na koncu smo filtre z dobljeno oborino prenesli iz Buchnerjevih lijakov na urna steka in jih dali sušiti v vakuumski sušilnik pri 50 °C. Na sliki 14 in sliki 15 lahko vidimo končno pripravo testnih vzorcev.



Slika 14: Oborina pri vlitju raztopljenega vzorca (ABS) v netopilo (tj. »V« za vodo)



Slika 15: Vakuumsko filtriranje (in spiranje) testnega vzorca PP

Po informacijah, pridobljenih pri testnih izvedbah raztapljanja, obarjanja in vakuumskega filtriranja (testnih) vzorcev, smo postopek oziroma postopke ponovili za vzorce dejanskih materialov. Dobljeno oborino smo nato prenesli (skupaj s filtrirnimi papirji) na urna stekla, ki smo jih dali sušiti v vakuumski sušilnik pri 50 °C. Na sliki 16 in sliki 17 pa lahko vidimo še vakuumsko filtriranje vzorcev in posušene filtre vzorcev.



Slika 16: Vakuumsko filtriranje oziroma nučiranje vzorcev



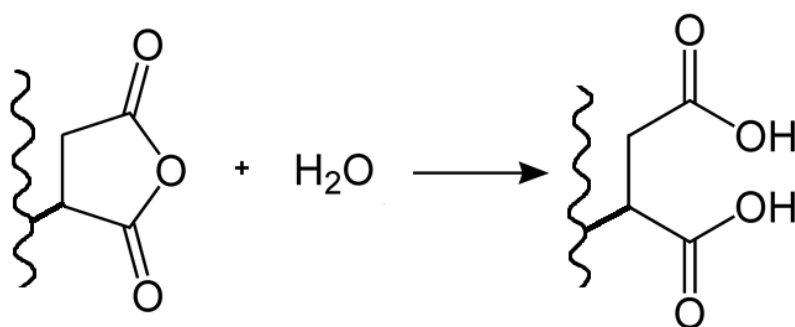
Slika 17: Filtri (z vzorci materialov) po sušenju

To prvotno raztapljanje, obarjanje in vakuumsko filtriranje smo izvedli, da smo se (v idealnem primeru) znebili vseh morebitnih nečistoč oziroma primesi iz polimernega granulata oziroma da smo prišli do vzorcev, ki so, kolikor je mogoče, sestavljeni iz le čistega polimera (graftiranega z malein anhidridom). Po sušenju smo iz filtrov prenesli ves prečiščen polimerni material oziroma maksimalno maso vzorca, ki smo jo lahko prenesli iz filtrov. V primeru vzorca PP-1 (ki je na sliki 17 enak vzorcema PP-11) nam iz filtrov ni uspelo pridobiti zadostne količine materiala, kar je tudi razvidno s slike 18. Iz tega razloga smo prečiščenje vzorca PP-1 (tj. raztapljanje, obarjanje in vakuumsko filtriranje) ponovili, tokrat z uporabo 10 g granulata, da smo na koncu pridobili zadostno količino prečiščenega vzorca graftiranega materiala (tj. vsaj cca. 2 g).

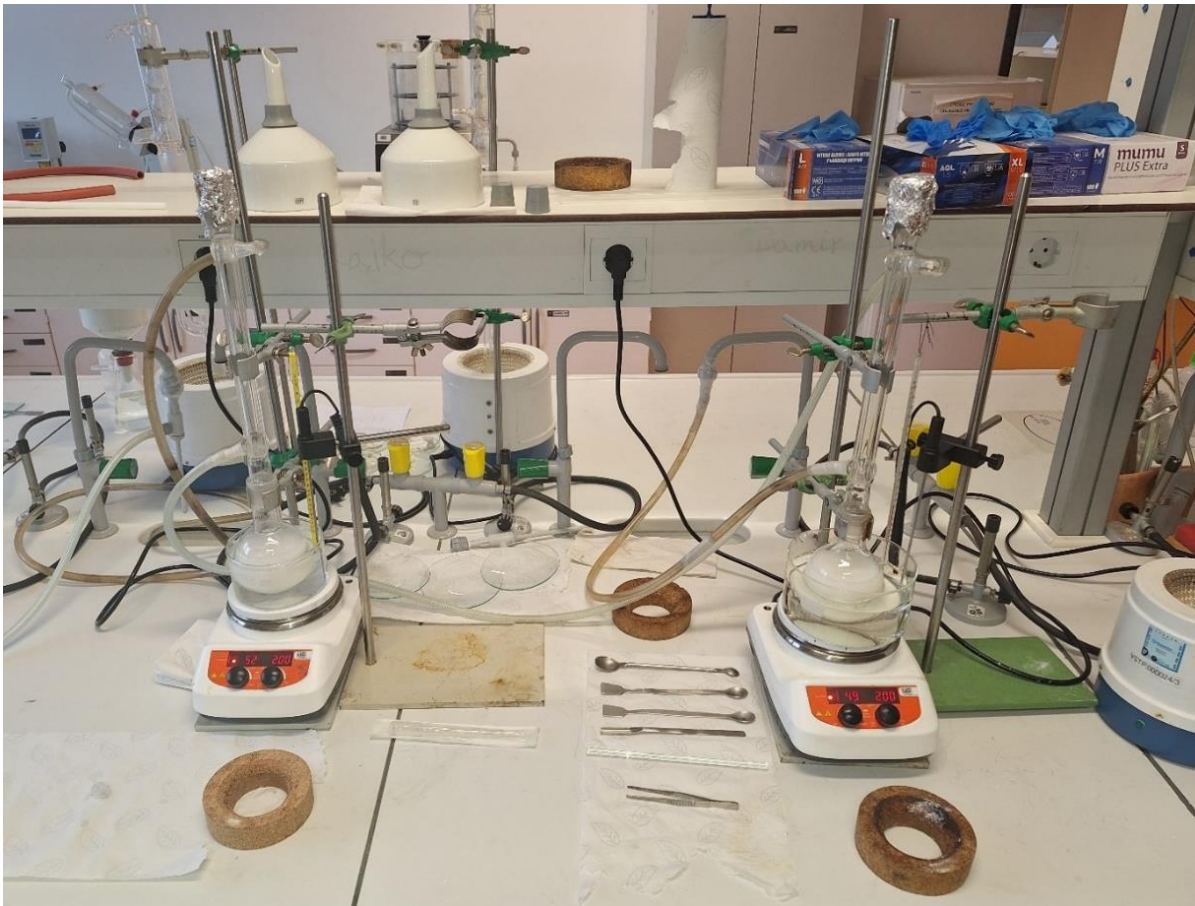


Slika 18: Vsi (prvotni) prečiščeni vzorci preiskovanih polimernih materialov

Ko smo pridobili zadostno maso (tj. vsaj cca. 2 g) prečiščenih vzorcev vseh preiskovanih polimernih materialov, smo izvedli hidrolizo vzorcev. Natehtali in prenesli smo 2 g prečiščenega vzorca polimernega materiala v bučke in ponovili postopek, ki smo ga uporabili pri prečiščenju granulata, vendar smo tokrat nas prečiščen material raztopili v 200 ml topila in na koncu nismo izvedli obarjanja. Ko so se prečiščeni vzorci popolnoma raztopili v ustreznem topilu, kar je trajalo približno 1 uro mešanja in segrevanja, pod reflukso pri 130 °C za vzorce PP in pri 50 °C za vzorce ABS, smo želeli, da v vzorcih graftiranega materiala poteče hidroliza oziroma da anhidridne ($R-C(=O)-O-C(=O)-R'$ ali $(RCO)_2O$) skupine v graftiranem malein anhidridu reagirajo, tako da dobimo (dve) karboksilni ($COOH$) skupini. V splošnem poteče reakcija $(RCO)_2O + H_2O \rightarrow 2R-COOH$, ki jo lahko tudi vidimo na sliki 19. Hidrolizo smo izvedli tako, da smo po popolni raztopitvi prečiščenih vzorcev v bučke s pomočjo kapalke dodali 0,1 ml deionizirane vode. Po dodatku vode smo nato celotno reakcijsko zmes nadaljnje mešali in segrevali še vsaj 2 uri, tako da smo zagotovili, da so reakcije hidrolize anhidridnih skupin potekle. Hidrolizo smo izvedli oziroma karboksilne skupine smo želeli pridobiti zato, da lahko na njih nadaljnje potečejo kislinsko-bazne reakcije pri prihodnjih titracijah. Potek hidrolize in končne bučke s hidroliziranimi (in raztopljenimi) vzorci lahko vidimo na sliki 20 in sliki 21.



Slika 19: Hidroliza malein anhidrida v dve karboksilni kislini [65]



Slika 20: Potek hidrolize prečiščenih vzorcev po dodatku vode (vzorcev ABS)



Slika 21: Vsi končni hidrolizirani in raztopljeni vzorci preiskovanih materialov pred izvedbo titracij (v ospredju vzorci PP od 1 do 4 (iz leve proti desni) in v ozadju vzorci ABS od leve proti desni ABS-2, ABS-1 in ABS-11)

3.2.1 Titracija vzorcev

Ko smo imeli vse vzorce hidrolizirane in raztopljene, smo začeli z izvedbo titracij. Izvajali smo povratne titracije, kar pomeni, da smo vzorcem dodali znano količino (oziroma množino) močne baze (v našem primeru je bil to kalijev hidroksid ali KOH), ki je zreagirala s karboksilnimi skupinami. Nato smo povratno titrirali nezreagiran ostanek KOH z močno kislino (v našem primeru je bila to klorovodikova kislina ali HCl). Pred izvedbo titracij smo pripravili titranta. To sta bila 0,05 molarna raztopina klorovodikove kisline, ki smo jo pripravili z redčenjem 37 % raztopine HCl, ter 0,05 molarna raztopina kalijevega hidroksida, ki smo jo pripravili z raztapljanjem 85 m% KOH. Prav tako smo pripravili raztopino indikatorja, ki je bil fenolftalein (1 g fenolftaleina smo raztopili v 100 ml merilni bučki).

Titranta smo pripravili tako, da smo v primeru KOH-ja natehtali potrebno količino KOH (v 250 ml merilno bučko), v primeru HCl-a pa smo s merilno pipeto prenesli potrebno količino raztopine HCl (v 250 ml merilno bučko), ki smo jo nato dopolnili z deionizirano vodo. Pred izvedbo dejanskih meritev smo izvedli dve testni titraciji (eno za vzorce PP in eno za vzorce ABS), pri čemer smo ugotovili, da uporaba teh titrantov (tj. KOH in HCl v vodnih raztopinah) ni primerna, saj je prihajalo do obarjanja materiala (zlasti pri testnem vzorcu ABS) iz titracijske zmesi. Iz tega razloga smo raztopini titranta kot tudi raztopino indikatorja pripravili ponovno, vendar smo jih tokrat raztopine pripravili v etanolu. Po ponovitvi testnih titracij smo dobili boljše rezultate (tj. material vzorcev se ni več obarjal iz titracijske zmesi), zato smo za nadaljnje titracije uporabljali titrante v etanolnih raztopinah. Ko smo imeli pripravljene vse reagente (titrante, indikator, vzorce, druge kemikalije ipd.) in laboratorijski inventar (birete, polnilno pipeto, erlenmajerice, čaše, kapalke ipd.), smo začeli z izvedbo titracij.

Prvoten postopek, ki smo ga ubrali, je bil naslednji: najprej smo z uporabo 20 ml polnilne pipete prenesli alikvot preiskovanega vzorca v 250 ml erlenmajerico, mu dodali 2 do 3 kapljice indikatorja fenolftaleina in ga titrirali z 0,05 M raztopino KOH do pojava rožnatega (tj. vijoličnega/pink) obarvanja (slika 22). Po zapisu porabljene količine KOH smo nato še dodali 0,5 ml prebitka KOH (pri čemer je rožnato obarvanje postalo intenzivnejše). Nato smo titracijsko zmes titrirali še s kislinskim titrantom (0,05 M HCl), dokler se reakcijska zmes ni razbarvala, tako da smo prišli nazaj do (relativno) prozornih raztopin (pri paralelkah PP) oziroma belkastih raztopin (pri paralelkah ABS). Pred izvedbo titracij na dejanskih vzorcih (aliquotih) smo izvedli še titracije samih topil, v katerih so bili vzorci raztopljeni. Titracija topil je potekala po čisto enakem postopku, kot je potekala titracija vzorcev s polimerom. Iz podatkov o porabljenih količinah KOH oziroma HCl pri titracijah topil smo lahko izračunali množino porabljenih titrantov, ki sta se porabila za reakcije s topili. Te porabljene množine smo nato odšteli od porabe titrantov pri dejanskih vzorcih, ki (tj. razlike po odštetju množine) smo jih nato uporabili pri izračunih za stopnjo grafitiranja MA.



Slika 22: Primer (rožnatega) obarvanja med izvedbo titracij, (na levi) prvotna pojava barve ob dodatku KOH, (na sredini) intenzivnejše obarvanje po dodatku prebitka KOH in (na desni) razbarvanje po dodatku HCl

Po predhodno navedenih postopkih smo tako izvedli titracije za vse vzorce. Za pridobitev boljših oziroma natančnejših podatkov smo za vsak vzorec izvedli tri paralelne titracij. Tako smo pri izračunih uporabili povprečne vrednosti porabljenih količin titrantov. Vse skupaj smo tako naredili 21 titracij in dodatno še titracije za topila ter testne titracije. Vendar smo po izvedbi vseh titracij in nadaljnjih izračunih ugotovili, da smo bili rezultati (stopnje graftiranja) nesmiselni, saj so bile dobljene stopnje graftiranja veliko prenizke, ponekod tudi negativne. Predvidevali smo, da je mogoč razlog slab potek reakcij med karboksilnimi skupinami, prisotnimi na graftiranih polimernih verigah in KOH med titracijami, zlasti ker smo med titriranjem opazili, da je včasih po dodatku KOH rožnato obarvanje po določenem času izginilo (pri nekaterih vzorcih tudi po dodatku 0,5 ml prebitka KOH).

Tako smo se odločili vse titracije ponoviti, vendar smo tokrat modificirali postopek izvedbe titracij. Postopek je bil po glavnini podoben prej uporabljenemu, vendar smo tokrat po prvotni titraciji (in zabeleženju porabljene količine KOH) dodali 2,0 ml prebitka KOH in ne (le) 0,5 ml. Nato smo naredili teste, pri čemer smo vzorce mešali in rahlo segrevali za različne količine časa, tako da smo ugotovili, če se porabljena količina HCl pri nadaljnjih titracijah spreminja (specifično, če se povečuje). Ugotovili smo, da predhodno segretje in mešanje vzorcev s prebitkom KOH daje po titraciji s HCl boljše rezultate. Tako smo rožnate titracijske zmesi (tj. po prvotni titraciji in dodatku prebitka KOH) mešali in rahlo segrevali pri približno 30 do 40 °C za okoli 3 ure. Ta novi postopek smo nato uporabili pri ponovitvi vseh 21 titracij vzorcev kot tudi pri ponovljenih titracijah za topila.

Pri izvedbi titracij smo poleg že omenjene problematike poteka reakcij med karboksilnimi skupinami in KOH naleteli tudi na težave pri prenosu vzorcev iz bučk v erlenmajerice, saj je prihajalo do zamašitve konice polnilne pipete. Prav tako je bila težava očiščenje oziroma nezmožnost očiščenja polnilne pipete. Med izvedbo titracij smo tudi ugotovili (prek titracije titrantov KOH s HCl), da je množinska koncentracija

KOH titranta bila bližje 0,055 M raztopini (specifično 0,0546 M) kot 0,05 M, tako da smo pri izračunanih uporabili višjo vrednost. Prav tako smo bili presenečeni na razliko obarvanja med vzorcema ABS-1 in ABS-11, po izvedbi titracij, saj sta bila to vzorca enakega materiala (ABS-MAH-05025CA), le iz različnih šarž. Med izvajanjem titracij je prišlo tudi do nepričakovanega in nesproženega zloma bučke z vzorcem PP-4. Zaradi tega smo morali ponovno izvesti hidrolizo vzorca PP-4.

Po izvedbi teh titracij lahko zdaj še retrospektivno komentiramo glede našega (postopka) izvedbe titracij. Zlasti lahko rečemo, da bi lahko izbrani postopek nekoliko poenostavili. Specifično bi lahko postopek po hidrolizi prečiščenih vzorcev skrajšali. Za prihodnje bi bilo preprostejše postopek izvesti na sledeči način, in sicer bi najprej izvedli raztopitev prečiščenih in hidroliziranih vzorcev, vendar bi po hidrolizi že dodali prebitek močne baze, da bi lahko reakcija med nastalimi karboksilnimi kislinami in močno bazo že potekla. Iz prakse lahko rečemo, da bi bilo smotrno dodati vsaj trikrat več močne baze, kot pričakujemo, da bi se je porabilo za reakcijo le med dejanskimi karboksilnimi kislinami in bazo. To reakcijsko oziroma titracijsko zmes bi nato še mešali in (rahlo) segrevali dalj časa (še vsaj okoli 3 ure), pri čemer bi dobili raztopino, ki je že uporabna za nadaljnje titriranje z močno kislino. Tej raztopini bi nato še dodali indikator, in če bi se raztopina rožnato obarvala (v primeru uporabe indikatorja fenolftaleina), bi vedeli, da imamo raztopino primerno za nadaljnje titracije. Nato bi na tako pridobljenem vzorcu izvedli titracijo z močno kislino.

3.3 Izvedba ATR-FTIR (spektroskopske) določitve stopnje grafitiranja

Po izvedbi titracij oziroma določitvi stopnje grafitiranja MA z uporabo povratnih titracij smo se odločili izvesti še določitev stopnje grafitiranja MA z uporabo metode ATR-FTIR spektroskopije. Prvotno smo si za to ATR-FTIR spektroskopijo morali pripraviti vzorce, ki smo jih lahko analizirali, kot tudi vzorce z znano stopnjo grafitiranja za izdelavo umeritvene krivulje. Najprej smo izvedli obarvanje končnih vzorcev, ki smo jih uporabljali pri postopku titracij (tj. prečiščene in hidrolizirane vzorce pred dejansko izvedbo titriranja). Te oborjene materiale smo nato prenesli v male vrečke in so nato služili kot vzorci pri kvantitativni ATR-FTIR (slika 23).

Prav tako smo si morali posebej pripraviti vzorce za izdelavo umeritvene krivulje. Pripravo vzorcev za izdelavo umeritvene krivulje smo izvedli na FTPO, v laboratoriju za sintezo polimernih materialov na tamkajšnjem gnetilniku Thermo Scientific HAAKE PolyLab OS RheoDrive 4, z dodanim Thermo Scientific HAAKE Rheomix 3000 OS 567-1030 (torej RheoDrive je specifično operacijski sistem oziroma osnovna platforma torzičnega reometra; Rheomix pa je modularni dodatek v obliki laboratorijskega gnetilnika), oba ameriškega proizvajalca Thermo Fisher Scientific (slika 24). Rheomix 3000 OS 567-1030 laboratorijski gnetilnik ima obratovalno temperaturo do 400 °C, maksimalne obrate do 250 RPM (oziroma obratov na minuto) in maksimalni obratovalni navor do 300 Nm [66, 67].



Slika 23: Končni vzorci za kvantitativno ATR-FTIR spektroskopijo



Slika 24: Laboratorijski gnetilnik HAAKE Rheomix 3000 (in torzični reometer)

Vzorci smo pripravili tako, da smo negraftiranima granulatoma dodali znane količine maleinske kisline in jih nato procesirali na gnetilniku. Kot negraftirana polimerna materiala smo uporabili granulata vzorcev PP-3 in ABS-2. Obema smo dodali maleinsko kislino, tako da smo imeli po 1, 2, 3 in 4 masne odstotke maleinske kisline v 50 g skupne mase pri vsakem vzorcu. Vsako od formulacij za vzorce umeritvene krivulje smo nato procesirali na gnetilniku, pri čemer smo morali biti zaradi visoke temperature posebej previdni. Pozorni smo morali biti tudi pri čiščenju polžev (oziroma gnetil) in notranjih površin orodja, da na njih ni ostal nesprocesiran material. Na koncu smo dobili osem vzorcev za pripravo umeritvenih krivulj. Materiale smo procesirali pri 60 obr./min pri 180 °C za vzorce PP in 220 °C za vzorce ABS, za 4 do 5 minut (dokler se merjen navor na gnetilniku ni ustalil na približno enakem nivoju kot pred dodatkom vzorca).

3.3.1 Izvedba ATR-FTIR spektroskopije in uporaba umeritvene krivulje

Ko smo imeli pripravljene vse vzorce (slika 26), smo jim posneli ATR-FTIR spektre. ATR-FTIR spektroskopijo smo izvajali na FTPO v laboratoriju za termično karakterizacijo na ATR-FTIR spektrometru SPECTRUM 65, ameriškega proizvajalca PerkinElmer (slika 25). Za izvedbo smo uporabili ATR-FTIR s tako imenovano metodo popolnega oslabiljenega odboja (angl. »Attenuated Total Reflectance« ali ATR) z uporabo diamantnega kristala. Pred začetkom meritev (kot tudi pred vsako nadaljnjo meritvijo) smo z etanolom očistili kristal ter posneli ozadje (ozadje smo posneli samo ob prvem zagonu oziroma meritvi). Vsakega od vzorcev smo nanесли na kristal in izvedli meritev. Med izvedbo meritev smo se soočili s težavo nizke začetne prepustnosti (transmitance) pri večini vzorcev. Da bi dosegli sprejemljiv nivo signala (tj. začetno transmitanco pod 60 %), je bilo potrebno večkratno repositioniranje vzorcev na senzorju ATR. Spektre smo snemali v območju med 4000 cm^{-1} in 600 cm^{-1} , pri čemer je bila končna kakovost spektra zagotovljena s povprečjem 64 skenov na posamezen vzorec.



Slika 25: ATR-FTIR spektrometer SPECTRUM 65



Slika 26: Vzorci ABS za pripravo umeritvene krivulje pri kvantitativni ATR-FTIR

ATR-FTIR spektre lahko vidimo na slikah v prilogah 1, 2 in 3. Pri tem so v prilogi 1 spektri vzorcev za določitev umeritvene krivulje materialov PP, v prilogi 2 spektri vzorcev za določitev umeritvene krivulje materialov ABS in v prilogi 3 spektri vseh (preiskovanih) materialov oziroma vzorcev. Na slikah oziroma spektrih imamo označene značilne oziroma karakteristične trakove (z njihovimi odstotki transmittance). Specifično imamo na vsakem spektru označene referenčne trakove (oziroma valovna števila), ki se nanašajo na dejanski merjen material in trakove, ki se nanašajo na malein anhidrid. Pri tem smo značilne trakove za (hidroliziran) malein anhidrid opredelili pri cca. 1720 cm^{-1} (oziroma med 1710 do 1735 cm^{-1}), kar ustreza karbonilni skupini v dikarboksilnih kislinskih skupinah. Referenčne trakove (za materiala) pa smo opredelili pri cca. 1455 cm^{-1} za PP (za striženje metilenskih skupin) in pri cca. 1600 cm^{-1} za ABS (za aromatski obroč stirena).

Prvotno smo nameravali primerjati površino pod karakterističnimi trakovi, vendar so nekatere površine trakov relativno majhne (ali pa se površine trakov na spektrih sploh ne vidijo in imamo le ramena »trakov«). Iz tega razloga smo za primerjavo transmittanc karakterističnih trakov uporabili le karakteristične največje vrednosti oziroma točke (pri »vrhu«). Umeritvene krivulje smo dobili tako, da smo delili transmittance, značilne za materialne reference, s transmittancami, značilnimi za (hidroliziran) malein anhidrid (ali maleinsko kislino v primeru vzorcev umeritvenih krivulj). Ta razmerja smo nato nanegli na graf (na abscisno os) s stopnjami (tj. masnimi odstotki) dodane maleinske kisline (na ordinatno os). Povezavo med posameznimi razmerji in ustrezno stopnjo dodane maleinske kisline smo poznali iz formulacije umeritvenih vzorcev. Iz teh podatkov smo nato izrisali linearno trendno črto (eno za vzorce PP in eno za vzorce ABS). Na to črto smo nato nanegli razmerja, pridobljena iz dejanskih (preiskovanih, tj. grafitiranih in negrafitiranih) materialov oziroma vzorcev, pri čemer smo lahko z ordinatne osi odčitali (z ATR-FTIR) ocenjeno stopnjo grafitiranja malein anhidrida.

3.4 Druge analize

Poleg glavne analize določitve stopnje graftiranja MA z uporabo povratne titracije in naknadne določitve stopnje graftiranja MA z uporabo ATR-FTIR spektroskopije smo na preiskovanih vzorcih izvedli tudi karakterizacije s TGA in DSC za karakterizacijo termičnih lastnosti vzorcev.

3.4.1 Termogravimetrična analiza

Ena od dveh dodatnih karakterizacij je bila termogravimetrična analiza. TGA smo izvedli na FTPO v laboratoriju za termično karakterizacijo, na tamkajšnjem termogravimetričnem analizatorju TGA/DSC 3+, švicarskega proizvajalca METTLER TOLEDO (slika 42). Meritve smo izvedli tako, da smo od zrnč granulatov vzorcev odščipnili majhen košček granule in ga vstavili v 70 μ l keramičen lonček. Vse analizirane vzorce smo testirali po enaki metodi. Ko so se vzorci ogreli oziroma ko se je temperatura ustalila pri 30 $^{\circ}$ C, smo najprej vzorce segreli od 30 $^{\circ}$ C do 600 $^{\circ}$ C s hitrostjo segrevanja 20 K/min v dušikovi (N_2) atmosferi (pri pretoku dušika 20 ml/min). Nato smo preklopili na kisikovo (O_2) atmosfero (pri pretoku kisika 20 ml/min), v kateri smo vzorce segrevali še naprej od 600 $^{\circ}$ C do 900 $^{\circ}$ C. Po koncu analize smo keramičen lonček očistili z etanolom, ga obrisali in nato ponovili postopek za ostale vzorce materialov.



Slika 42: Termogravimetrični analizator TGA/DSC 3+

3.4.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Druga dodatna analiza, ki smo jo izvedli, je bila diferenčna dinamična kalorimetrija. Meritve DSC smo izvedli na FTPO v laboratoriju za termično karakterizacijo na tamkajšnjem diferenčnem dinamičnem kalorimetru DSC 2, švicarskega proizvajalca METTLER TOLEDO (slika 43). Podobno kot za TGA smo od granul odščipnili majhen košček vzorca, ki smo vstavili v 40 μ l aluminijasti lonček, ki smo nato s pomočjo majhne stiskalnice zaprli s predhodno preluknjanim pokrovom. Mase vzorcev so bile od 6 mg do 15 mg. Vse vzorce materialov smo testirali z enako metodo. Testna metoda je bila naslednja:

- izotermni segment pri 25 °C za 1 min,
- (prvo) segrevanje od 25 °C do 200 °C, s hitrostjo 10 K/min,
- izotermni segment pri 200 °C za 5 min,
- (prvo) ohlajanje iz 200 °C na 25 °C, s hitrostjo –10 K/min,
- izotermni segment pri 25 °C za 5 min,
- (drugo) segrevanje od 25 °C do 200 °C, s hitrostjo 10 K/min,
- izotermni segment pri 200 °C za 5 min in
- (drugo) ohlajanje iz 200 °C na 25 °C, s hitrostjo –10 K/min.

Pri čemer je vsak od navedenih korakov potekal v dušikovi (N_2) pri pretoku 20 ml/min.



Slika 43: Diferenčni dinamični kalorimeter DSC 2

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Pridobljene bazne informacije o materialih

Termične lastnosti materiala smo pridobili s termogramov, pridobljenih z meritvami TGA in DSC. V prilogi 4 imamo na sliki 47, sliki 48 in sliki 49 podane krivulje TGA. Pri tem so na grafu na sliki 47 prikazani rezultati TGA vzorcev ABS, na grafu na sliki 48 so prikazani rezultati vzorcev PP; na grafu na sliki 49 pa so prikazani rezultati TGA (specifično oziroma ločeno) vzorca PP-1 (tj. PP-MAH-00530C), saj se njegovi rezultati nekoliko razlikujejo od ostalih vzorcev. V prilogi 5 so na slikah od 50 do 55, prikazane krivulje DSC za vsak posamezni vzorec. V tabeli 6 so zbrani rezultati izvedenih analiz TGA vseh vzorcev (razen vzorca PP-1 oziroma PP-MAH-00530C). Rezultati vzorca PP-1 so prikazani ločeno v tabeli 7. V tabeli 8 pa imamo zbrane rezultate vseh izvedenih meritev vzorcev DSC. V tabelah rezultatov analiz TGA lahko najdemo podatke o temperaturah degradacije (T_d), razpadih (v dušiku in kisiku) in o vsebnosti oziroma ostanku saj.

Tabela 6: Zbrani rezultati TGA analiz vzorcev (razen vzorca PP-MAH-00530C)

| Vzorec – dolga laboratorijska oznaka | T_{d1} – temperatura degradacije 1 – v dušiku (°C) | T_{d2} – temperatura degradacije 2 – v dušiku (°C) | Razpad – v dušiku (%) | Razpad – v kisiku (%) | Vsebnost saj (%) |
|--------------------------------------|--|--|-----------------------|-----------------------|------------------|
| ABS-MAH-05025CA | 435,7 | 457,1 | 95,3 | 4,2 | 0,5 |
| ABS-Trinseo-Magnum-3904 | 439,5 | / | 99,9 | 0,5 | / |
| PP-MAH-PO1020 | 468,4 | / | 100 | / | / |
| PP-Sabic-QR673K | 459,5 | / | 100 | / | / |
| PP-Exxelor-PO1015 | 473,4 | / | 100 | / | / |

Pri vseh vzorcih (razen pri ABS-MAH-05025CA) lahko opazimo samo en razpad oziroma stopnico na TGA krivulji (kot tudi en pripadajoči minimum na termogramu DTG). Ta minimum (T_{d1}) predstavlja temperaturo degradacije polimera. Temperature degradacije predstavljajo razpad polimernih matric analiziranih materialov. V primeru vzorca ABS-MAH-05025CA lahko na termogramu DTG vidimo še drugi minimum oziroma razpad pri nekoliko višji temperaturi. Lahko predvidevamo, da (enako kot pri ostalih vzorcih) prva temperatura degradacije predstavlja razpad polimerne (ABS) matrice, druga pa razpad neke druge komponente, prisotne v polimernem materialu. Na žalost za material ABS-MAH-05025CA (kot tudi za kateri koli drugi material) nimamo na voljo informacij o dejanski sestavi oziroma formulaciji polimernega materiala, tako lahko le špekuliramo o možnih dodatkih, ki bi lahko bili prisotni v materialu (npr. stabilizatorji, antioksidanti, barvila ipd.).

Prav tako lahko vidimo, da imamo (pri ABS-MAH-05025CA) prisotnih nekaj anorganskih dodatkov, saj lahko vidimo nekaj ostanka po razpadu (v kisikovi atmosferi). Poleg ostanka imamo (pri ABS-ih) tudi prisoten (predhodni) razpad ob preklopu na kisikovo atmosfero, kar predstavlja karbonski oziroma ogljični ostanek (tj.

saje), ki so stabilne v inertni (tj. v našem primeru dušikovi) atmosferi, ampak razpadejo (tj. zgorijo) oziroma oksidirajo v oksidativni (tj. v našem primeru kisikovi) atmosferi.

Pri primerjavi temperatur degradacije lahko tudi opazimo, da se v prisotnosti grafitiranega malein anhidrida temperature degradacije povišajo, vendar za največ 3 % (pri vzorcih PP) in ne več kot za 4 % (pri vzorcih ABS, pri primerjavi z drugo temperaturo degradacije). Iz termogramov DTG je razvidno, da se pri grafitiranih materialih začetek degradacije tudi nekoliko (za približno 60 °C oziroma 3 min) zakasni (vsaj pri vzorcih PP). V vseh primerih je opaziti, da skoraj ves material (razen PP-1) razpade (v cca. 99 do 100 % merilu) v dušikovi atmosferi (torej pod 600 °C), kar narekuje odsotnost anorganskih dodatkov ali drugih zelo (termalno) stabilnih primesi (razen nekaterih pri ABS-ih). Pri vzorcih PP lahko opazimo popolni razpad že v inertni (dušikovi) atmosferi. Na grafih TGA lahko vidimo več kot 100 % razpad analiziranega vzorca. To lahko pripišemo k napaki izvedbe meritve ali napaki merilne naprave.

Tabela 7: Rezultati TGA analize vzorca PP-MAH-00530C (tj. PP-1)

| Vzorec – dolga lab. oznaka | T_{d1} (v N ₂) (°C) | Razpad 1 (v N ₂) (%) | T_{d2} (v N ₂) (°C) | Razpad 2 (v N ₂) (%) | T_{d3} (v N ₂) (°C) | Razpad 3 (v N ₂) (%) | Razpad – v kisiku (%) | Saje (%) |
|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------|
| PP-MAH-00530C | 162,2 | 2,4 | 351,6 | 4,1 | 479,7 | 93,1 | 0,9 | / |

V nasprotju z vsemi ostalimi vzorci lahko pri vzorcu PP-MAH-00530C (PP-1) opazimo več stopenj degradacije. Enako kot pri ostalih materialih imamo osrednjo oziroma največjo stopnjo degradacije pri razpadu (polimerne) matrice, ki jo pri vzorcu PP-MAH-00530C predstavlja razpad 3. Po degradaciji 3 imamo prisotno tudi majhno (tj. 0,9 %) degradacijo v kisikovi atmosferi, ki (enako kot pri ostalih vzorcih) predstavlja karbonske ostanke (pirolize), ki oksidirajo le v kisikovi atmosferi. Enako kot pri ostalih vzorcih PP nimamo prisotnega nobenega anorganskega ostanka. Različno kot pa ostali vzorci PP pa pri vzorcu PP-MAH-00530C lahko tudi vidimo dva manjša (in popolnoma ločena) razpada pred glavnim razpadom matrice. Ta razpada sta najprej manjši (2,4 %) razpad pri temperaturi degradacije 162 °C in nekoliko večji (4,1 %) razpad pri temperaturi degradacije 352 °C. Zaradi odsotnosti informacij o formulaciji preiskovanih polimernih materialov lahko le špekuliramo o dejanskem viru oziroma vzroku teh dodatnih razpadov.

Poleg analize TGA smo izvedli tudi analizo DSC. V tabeli 8 so zbrani rezultati meritev izvedenih analiz DSC. V tabeli lahko najdemo podatke o temperaturah taljenja (T_m), talilnih entalpijah (ΔH_m), temperaturah steklastega prehoda (T_g), toplotni kapaciteti (pri konstantnem tlaku) (ΔC_p), entalpijah kristalizacije (ΔH_c) in temperaturah kristalizacije (T_c). Specifično imamo prikazane podatke, pridobljene iz meritev, izvedenih med prvim ohlajanjem in drugim segrevanjem.

Tabela 8: Zbrani rezultati DSC analiz vzorcev

| Vzorec – dolga laboratorijska oznaka | Drugo segrevanje – Segment 6 | | | | | Prvo ohlajanje – Segment 4 | | | |
|--------------------------------------|------------------------------|---------------|--------------------|------------|---------------------|----------------------------|--------------------|------------|---------------------|
| | T_{m1} (°C) | T_{m2} (°C) | ΔH_m (J/g) | T_g (°C) | Δc_p (J/gK) | T_c (°C) | ΔH_c (J/g) | T_g (°C) | Δc_p (J/gK) |
| ABS-MAH-05025CA | 137,4 | / | 1,05 | 103,4 | 0,174 | 105,3 | 4,23 | / | / |
| ABS-Trinseo-Magnum-3904 | / | / | / | 106,0 | 0,210 | / | / | 100,2 | 0,163 |
| PP-MAH-PO1020 | 156,5 | 164,4 | 80,48 | / | / | 126,0 | 75,29 | / | / |
| PP-Sabic-QR673K | 139,0 | 149,9 | 66,25 | / | / | 118,5 | 59,50 | / | / |
| PP-Exxelor-PO1015 | 134,4 | 152,8 | 68,07 | / | / | 123,8 | 61,18 | / | / |
| PP-MAH-00530C | 165,1 | / | 17,66 | / | / | 104,3 | 17,43 | / | / |

Prvo segrevanje pri DSC karakterizaciji služi oziroma se uporablja za brisanje termične zgodovine preiskovanih vzorcev (tako da se meritve nanašajo le na dejanske lastnosti vzorcev). Prvo segrevanje je interesa v primerih, kjer je sama zgodovina materiala tema raziskovanja. Iz tega razloga se rezultati prvega segrevanja praviloma ne upoštevajo, ker niso zmeraj znanstvenega zanimanja, saj nanje vpliva predhodna predelava in obremenitve materiala. Tako smo pri karakterizaciji uporabili podatke prvega ohlajanja in drugega segrevanja. Krivulje prvega ohlajanja so na slikah grafov (v prilogi 5) označene z rdečo barvo kot segment 4 (oziroma »Seg.: 4«). Krivulje drugega segrevanja pa so označene z modro barvo kot segment 6 (oziroma »Seg.: 6«). Poleg prvih ohlajanj in drugega segrevanja imamo (na grafih v prilogi 5) označena še prva segrevanja v črni barvi kot segment 2 in še druga ohlajanja v zeleni barvi kot segment 8.

Pri materialih PP lahko v vseh primerih razberemo temperature taljenja vzorcev. Temperature steklastega prehoda ne vidimo, saj imajo polimerni materiali PP T_g izven uporabljenega merilnega območja. Pri vzorcih PP (razen PP-MAH-00530C) lahko pri drugem segrevanju opazimo dva vrha taljenja, višjega pri nad cca. 149 °C in nižjega pod cca. 139 °C (razen pri PP-MAH-PO1020). Pri vzorcu PP-MAH-00530C opazimo le en talilni vrh pri 165,1 °C. Dva različna vrha bi se lahko nanašala na dva različna materiala oziroma komponenti prisotni v vzorcu, vendar glede na relativno bližino temperatur talilnih vrhov (razlike v temperaturah so le okoli 10 °C) lahko ugibamo, da se talilna vrha nanašata na (taljenje) različnih polimorfnih oziroma kristalnih struktur/domen, prisotnih v vzorcih PP. Možnost prisotnosti različnih kristalnih domen bi lahko ugotovili z izvedbo analize DSC pri različnih hitrostih segrevanja. Če bi talilna vrha izginila pri večjih hitrostih segrevanja, bi to nakazovalo na prisotnost različnih kristalnih domen v materialu [68, 69].

V splošnem lahko tudi vidimo, da imajo grafitirani PP-ji višje temperature tališča (kot tudi temperaturo kristalizacije, razen pri PP-MAH-00530C) kot negrafitiran PP. Pri ABS vzorcih pa lahko vidimo temperature steklastega prehoda oziroma temperature steklastega prehoda z relaksacijo. Nimamo prisotnega pravega taljenja materiala, saj je ABS amorfen polimerni material, tako da nima sam temperature taljenja, ampak ima temperaturo tečenja. Pri grafitiranem ABS (tj. ABS-MAH-05025CA) pa lahko vidimo tudi manjši talilni vrh (pri 137,4 °C), ki se lahko nanaša na dodatke, prisotne v materialu.

Pri vzorcu ABS-MAH-05025CA med ohlajanjem prav tako ni mogoče jasno določiti steklastega prehoda, kar gre pripisat širokemu temperaturnemu območju prehoda oziroma prekrivanju s termičnimi učinki drugih komponent. V splošnem ugotavljamo, da prisotnost grafitiranega malein anhidrida na matrico ABS nima bistvenega vpliva na temperaturo steklastega prehoda.

4.2 Določitev stopnje grafitiranja z uporabo povratnega titriranja

Titriranje je bil prvi od dveh ubranih načinov za določitev oziroma preverjanje stopnje grafitiranja malein anhidrida na polimere (ABS in PP). V prilogi 6 lahko v tabeli 11, tabeli 12 in tabeli 13 vidimo vse količine titrantov KOH in HCl, ki smo jih dodali oziroma so se porabili med izvajanjem titracij za določitev stopnje grafitiranja. V tabeli 11 lahko vidimo prvotno porabljene količine KOH, ki smo jih morali dodati vzorcem, da je prišlo do preskoka barve indikatorja (tj. do rožnatega obarvanja). Navedene imamo porabljene količine titrantov za vsakega od vzorcev, kot tudi količine za topila, uporabljena za raztopitev polimernih materialov. Poleg samih količin lahko vidimo tudi (izračunane) povprečne količine za vsak vzorec in topilo, ki smo ga uporabili pri vseh nadaljnjih izračunih za določitev stopnje grafitiranja. V tabeli 11, tabeli 12 in tabeli 13 imamo tudi navedene standardne deviacije oziroma standardne odklone porabljenih količin titrantov.

V tabeli 12 lahko vidimo skupne količine porabljenega KOH po dodatku dveh mililitrov (2 ml) prebitka KOH vzorcem. V tabeli 13 lahko vidimo količine HCl, potrebne oziroma porabljene za preskok barve (tj. iz rožnate oziroma vijoličaste do brezbarvne oziroma belkaste) pri vseh vzorcih (in topilih). Če se osredotočimo na porabljene količine KOH, navedene v tabeli 12 (ki so v bistvu enake kot te navedene v tabeli 11, le da so za 2 ml višji), in količine HCl, navedene v tabeli 13, lahko opazimo nekatere zanimivosti. Vidimo lahko, da so porabljene količine KOH za vzorce PP (tj. vzorce PP-1, PP-2, PP-3 in PP-4) zelo konsistentne, z največjo razliko 0,05 ml porabljene količine KOH. Glede na relativno majhnost razlike lahko to razliko prepisemo napakam pri merjenju ali odčitavanju porabljenih količin KOH kot pa kakršnim koli dejanskim razlikam med vzorci oziroma paralelkami vzorcev. Nizke razlike med porabljenimi količinami KOH tudi pogojuje dobljeno nizko stopnjo standardne deviacije.

Pri vzorcih ABS (tj. ABS-11, ABS-1 in ABS-2) lahko vidimo nekoliko večje razlike pri porabi KOH med vzorci. Zanimivo pri tem je, da opazimo razlike med vzorcema ABS-1 in ABS-11 kot tudi med paralelkami znotraj teh vzorcev. To je še posebej zanimivo glede na dejstvo, da vzorca ABS-1 in ABS-11 vsebujeta enak (graftiran) material ABS le iz različnih šarž. Iz tega lahko sklepamo, da obstajajo določene razlike med šaržama teh z MA grafitiranih materialov ABS (tj. med šaržama ABS-MAH-05025CA). Z določenega vidika pa bi lahko rekli, da te razlike niso preveč presenetljive, saj je splošno znano iz tehnološke prakse (polimernih materialov), da obstajajo razlike v sestavi (in posledično lastnostih) med različnimi šaržami že pri osnovnih polimernih materialih, kaj šele pri grafitiranih materialih. Opazimo lahko tudi razlike med

porabljenimi količinami KOH, med samimi paralelkami znotraj vzorcev ABS-1 in ABS-11 kot tudi pri vzorcu ABS-2. Te razlike so relativno večje, kot so te med paralelkami vzorcev PP. Pri ABS-1 lahko vidimo razlike tudi do 0,4 ml porabljenega KOH (ker je razlika za več kot 10 % glede na celotno količino KOH, ali skoraj 23 %, če ne upoštevamo pribitka KOH). Te večje razlike med paralelkami ne moremo pripisati le manjšim sistematskim napakam pri izvedbi titracij. Iz tega lahko sklepamo, da so obstajale razlike v vsebnosti raztopljenega polimera med samimi ali kvotami oziroma paralelkami vzorcev. Predvidevamo, da so te razlike nastale med prenosom raztopljenega polimera iz bučke vsebujoče celotnega vzorca v (erlenmajerice uporabljene za) manjše alikvote. Najverjetnejše je, da so te alikvote zato vsebovale nekoliko različne količine raztopljenega vzorca, kar je razlog za različne količine porabljenega KOH.

Pri porabljenih količinah HCl (prikazanih v tabeli 13) lahko opazimo podobno dogajanje kot pri porabah KOH. V splošnem lahko vidimo, da so razlike v porabljenih količinah (HCl) znotraj alikvot vzorcev nekoliko višje (za okoli 0,4 ml), kot so te bile pri porabah KOH (razen pri topilih). Podobno kot pri porabah KOH lahko vidimo relativno večje razlike (okoli 0,65 ml) med porabami pri vzorcih ABS v primerjavi z vzorci PP (ki so približno 0,4 ml). Opazimo, da imamo pri vzorcu ABS-2 največjo razliko v porabi HCl, za kar 1,3 ml (kar je več kot 200 % razlike relativno med najmanjšo količino in največjo količino HCl). Drugo največjo razliko imamo pri PP-3, ki znaša 0,9 ml HCl (ali skoraj 80 % relativno na največjo in najmanjšo količino). Veliki razliki med ABS-2 in PP-3 sta še posebej zanimivi glede na to, da sta ta dva vzorca vsebovala negraftirane materiale. Večje razlike med porabami HCl v primerjavi s KOH lahko pripišemo (poleg že prej omenjenih razlik v paralelkah zaradi morebitnih različnih vsebnosti raztopljenega vzorca) potrebi segrevanja in mešanja vzorcev po dodatku prebitka KOH. Med tem segrevanjem in mešanjem je lahko prihajalo do kakršnega koli izhlapevanja iz paralelk vzorcev. Prav tako so lahko vplivale manjše razlike v časih segrevanja in mešanja paralelk vzorcev (v vseh primerih pa smo ciljali na 3 ure mešanja in segrevanja).

Iz vrednosti porabljenih količin oziroma povprečnih količin titrantov smo izračunali končne vrednosti oziroma masne odstotke stopnje graftiranja vzorcev MA (kot je prikazano v tabeli 9). V vsakem alikvotu vzorca smo imeli 10 % skupne mase tega vzorca. Te mase imamo navedene v tretjem stolpcu (»Titrirana masa vzorca (g)«) tabele 9. Pri izračunih vrednosti, prikazanih v tabeli 9, smo uporabili naslednje enačbe. Najprej smo izračunali potrebne oziroma porabljene množine titrantov (KOH in HCl) za vsako komponento po enačbi 1.

$$n_t = c_t * V_t \quad (1),$$

pri čemer je:

- n_t - množina titranta (mol),
- c_t - množinska koncentracija titranta (mol/l) in
- V_t - volumen titranta (l).

Ko smo imeli izračunane porabljene množine za vsako komponento, smo z enačbo 2 izračunali množino titrantov, potrebnih za reakcijo s hidroliziranim MA.

$$n_{t,MA} = n_{t,vse} - n_{t,topilo} - n_{t,prebitek} \quad (2),$$

pri čemer je:

- $n_{t,MA}$ - množina titranta za reakcijo s hidroliziranim MA (mol),
- $n_{t,vse}$ - celokupna porabljena množina titrantov (mol),
- $n_{t,topilo}$ - množina titrantov, porabljenih za topilo (mol), in
- $n_{t,prebitek}$ - množina titrantov, porabljenih za prebitek (mol).

Pri tem smo dobili množino KOH, porabljeno za reakcijo s hidroliziranim MA (s preostalim KOH) in množino HCl, potrebno za reakcijo s preostalim HOK po prvotni titraciji vzorcev. Nato smo po enačbi 3 odšteli ti množini, tako da smo dobili množino KOH, ki je reagiral s hidroliziranim MA. To množino smo tudi delili z dva (oziroma množili z 0,5), ker imamo na hidroliziranih MA prisotni dve karboksilni kislinski skupini.

$$n_{MA} = 0,5 * (n_{KOH,MA} - n_{HCl,MA}) \quad (3),$$

pri čemer je:

- n_{MA} - množina zreagirane MA (mol),
- $n_{KOH,MA}$ - množina KOH za reakcijo s hidroliziranimi MA (mol) in
- $n_{HCl,MA}$ - množina HCl za povratno titracijo (reakcijo preostalega KOH) (mol).

Tako smo dobili množine zreagirane MA. Te množine imamo navedene v četrtem stolpcu tabele 9. Dobljene množine smo nato po enačbi 4 množili z molsko maso MA, da smo pridobili maso grafitiranega MA.

$$m_{MA} = n_{MA} * M_{MA} \quad (4),$$

pri čemer je:

- m_{MA} - masa grafitiranega MA (g),
- n_{MA} - množina reagiranega MA (mol) in
- M_{MA} - molska masa MA (g/mol).

Mase grafitiranega MA imamo navedene v petem stolpcu tabele 9. Te mase smo nato po enačbi 5 delili z maso titriranega vzorca (iz tretje vrstice tabele 9), da smo dobili (brezdimenzijsko) masno stopnjo grafitiranja. To (brezdimenzijsko) masno stopnjo grafitiranja smo nato še množili s 100, da smo pridobili odstotke masne stopnje grafitiranja MA, ki jih imamo navedene v predzadnjem/šestem stolpcu (»Vmesna DG (m%)«) tabele 9.

$$Vmesna DG_{MA} = \frac{m_{MA}}{m_{titr,vzorec}} * 100 \quad (5),$$

pri čemer je:

- $m_{\text{vmesna DG}_{\text{MA}}}$ - vmesna (tj. neodšteta) masa stopnja graftiranja (m%),
- m_{MA} - masa graftiranega MA (g) in
- $m_{\text{titr. vzorec}}$ - titrirana masa vzorca (g).

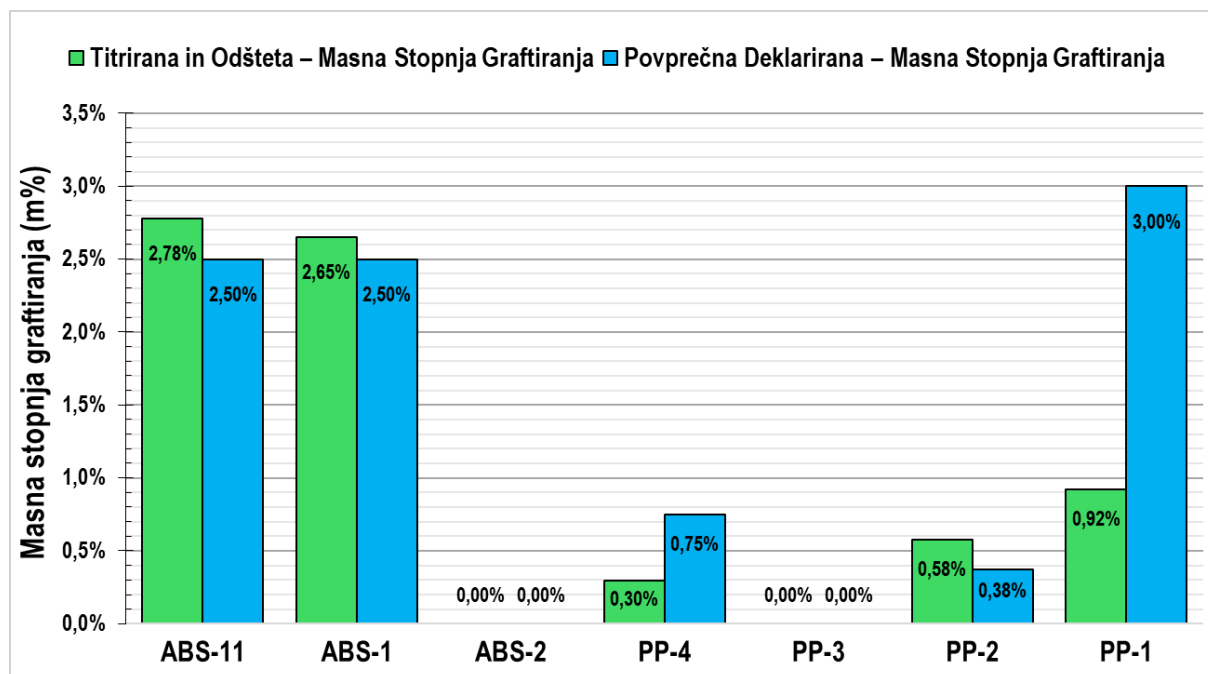
V zadnjih dveh stolpcih tabele 9 pa lahko vidimo končne izračunane masne stopnje graftiranja MA. Razlika med predzadnjim/šestim stolpcem (»Vmesna DG (m%)«) in zadnjim/sedmim stolpcem (»(Odšteta) DG (m%)«) je, da smo pri zadnjem še odšteli dobljeno vmesno stopnjo graftiranja negraftiranih vzorcev (to sta ABS-2 in PP-3) od graftiranih. Oziroma od vzorcev ABS-1 in ABS-11 smo odšteli vmesno vrednost graftiranja od ABS-2 in od vzorcev PP-4, PP-2 ter PP-1 smo odšteli vmesno vrednost graftiranja vzorca PP-3, zato je ta DG »odšteta«.

Tabela 9: Končne dobljene stopnje graftiranja (prek titriranja) in drugi pomembni vmesni rezultati

| Laboratorijska oznaka | Skupna masa vzorca (g) | Titrirana masa vzorca (g) | Množina zreagiranega MA (mol) | Masa graftiranega MA (g) | Vmesna DG (m%) | (Odšteta) DG (m%) |
|-----------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------|----------------|-------------------|
| ABS-11 | 2,4877 | 0,2488 | $9,69 \cdot 10^{-5}$ | $9,51 \cdot 10^{-3}$ | 3,82 | 2,78 |
| ABS-1 | 1,9574 | 0,1957 | $7,37 \cdot 10^{-5}$ | $7,23 \cdot 10^{-3}$ | 3,69 | 2,65 |
| ABS-2 | 2,0022 | 0,2002 | $2,13 \cdot 10^{-5}$ | $2,09 \cdot 10^{-3}$ | 1,04 | 0,00 |
| PP-4 | 1,9840 | 0,1984 | $1,84 \cdot 10^{-5}$ | $1,80 \cdot 10^{-3}$ | 0,91 | 0,30 |
| PP-3 | 2,0043 | 0,2004 | $1,25 \cdot 10^{-5}$ | $1,23 \cdot 10^{-3}$ | 0,61 | 0,00 |
| PP-2 | 2,0001 | 0,2000 | $2,42 \cdot 10^{-5}$ | $2,38 \cdot 10^{-3}$ | 1,19 | 0,58 |
| PP-1 | 2,0016 | 0,2002 | $3,13 \cdot 10^{-5}$ | $3,07 \cdot 10^{-3}$ | 1,53 | 0,92 |

Iz zadnjih dveh stolpcev tabele 9 lahko opazimo pri vmesnih (tj. neodštetih) stopnjah graftiranja, da smo dobili v vseh primerih dokaj velike vrednosti graftiranja kot tudi, da smo pri negraftiranih vzorcih (ABS-2 in PP-3) dobili vrednost stopnje graftiranja 1,04 % in 0,61 %. Iz tega lahko sklepamo, da imamo v vzorcih še dodatne primesi (ki so lahko reagirale s KOH in HCl med titracijo) in so zvišale izračunano stopnjo graftiranja. Iz tega razloga smo odšteli dobljene (vmesne) stopnje graftiranja negraftiranih materialov od graftiranih materialov (kar, kot smo že prej omenili, prikazuje zadnji stolpec tabele 9, (tj. »(Odšteta) DG (m%)«). Ta odšteta stopnja graftiranja predstavlja končno stopnjo graftiranja, ugotovljeno pri titracijah. Med računanjem (končne oziroma odštete) stopnje graftiranja smo tudi že odšteli oziroma upoštevali ves vpliv, ki je nastal zaradi dodanega KOH (tj. KOH, ki je bil dodan kot prebitek), kot tudi KOH in HCl, ki sta se porabila zaradi morebitnih vplivov (stranskih) reakcij oziroma zaradi vplivov kislosti ali bazičnosti samih topil. Prav tako smo tudi že upoštevali vplive, ki bi se lahko zgodili med izvedbo titracije oziroma bi lahko vplivali na končni rezultat titracije (to so na primer vplivi laboratorijske steklovine ali vpliv kislosti zaradi mogočega vstopa atmosferskega ogljikovega dioksida v reakcijsko zmes med mešanjem in podobno). Iz tega razloga lahko le ugibamo o možnih dodatkih (ali drugih vplivih), ki bi lahko povečali dobljeno oziroma izračunano stopnjo graftiranja.

Zaradi boljše predstave dobljenih rezultatov stopnje graftiranja imamo na sliki 29 še (v modrih stolpcih) grafično prikazane stopnje graftiranja (oziroma povprečne stopnje graftiranja), ki so specificirane oziroma deklarirane za preiskovane polimerne materiale s strani (njihovih) proizvajalcev oziroma predelovalcev. V (zelenih stolpcih) pa imamo grafično prikazane še končne oziroma odštete stopnje graftiranja.



Slika 29: Graf deklariranih in s titriranjem določenih stopenj graftiranja MA vzorcev

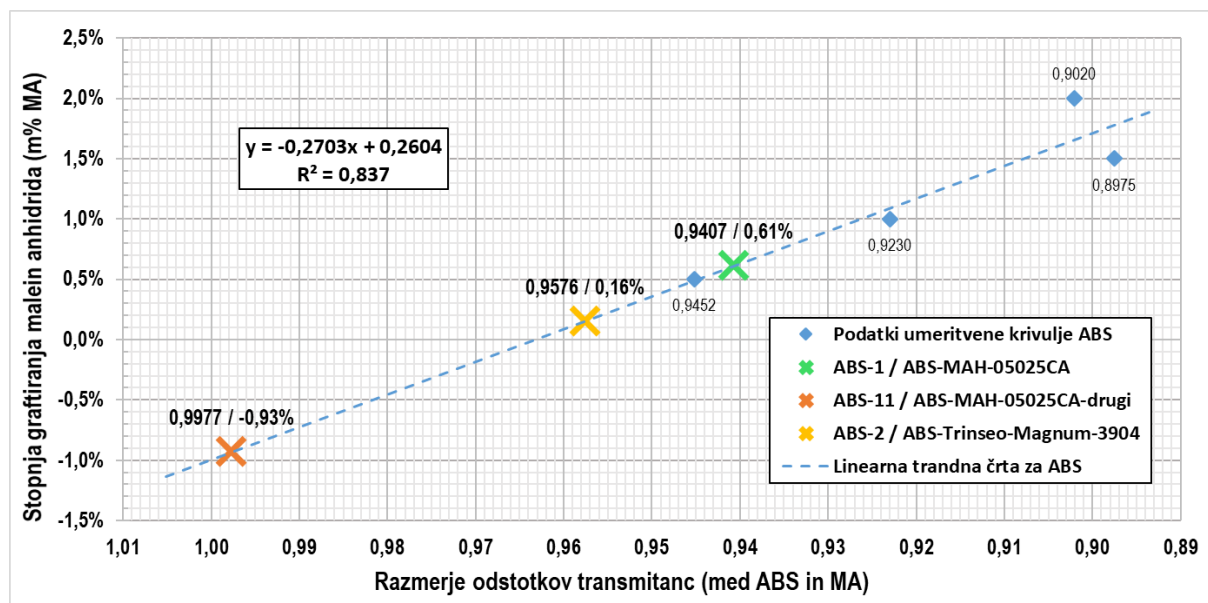
S slike 29 lahko vidimo, da so deklarirane vrednosti stopnje graftiranja relativno blizu (s titriranjem) določenim odštetim stopnjam graftiranja. Opazimo razlike med vzorci ABS in PP, pri čemer imajo vzorci ABS manjša odstopanja kot vzorci PP. Pri vzorcih ABS imamo največje odstopanje pri ABS-11, kjer imamo za okoli 11 % relativno višjo DG, kot je deklarirana. Pri vzorcih PP pa imamo največje odstopanje pri vzorcu PP-1, pri čemer je deklarirana stopnja graftiranja za več kot 220 % višja kot odšteta stopnja graftiranja (oziroma je odšteta DG le okoli 31 % deklarirane). Povprečno imamo pri graftiranih vzorcih ABS približno 9 % odstopanje (odštete) DG relativno na deklarirano DG. Pri graftiranih vzorcih PP pa imamo približno 61 % odstopanje (odštete) DG relativno na deklarirano DG oziroma približno 57 %, če ne upoštevamo (odstopajočega) vzorca PP-1. Tudi če predvidevamo najugodnejši primer za vzorce PP (tj. da predpostavimo najmanjše deklarirane stopnje graftiranja intervalov DG vzorcev PP-4 in PP-2) je odstopanje vzorcev PP še vedno okoli 42 % (oziroma 28 % brez vzorca PP-1), kar je še vedno bistveno višje od odstopanj vzorcev ABS. O mogočih vzrokih odstopanj med vzorci ABS in PP lahko le špekuliramo, vendar lahko ugibamo, da so morda posledica vplivov, izhajajočih iz lažjega obarjanja vzorcev ABS, kot tudi boljše topnosti ABS vzorcev v primerjavi z vzorci PP. Prav tako lahko špekuliramo o vzrokih za višje in nižje določene DG v primerjavi deklariranih DG. Predlagamo lahko, da je razlog za višje določene stopnje graftiranja morda prisotnost nezreagiranih oziroma negraftiranih MA skupin v preiskovanem materialu, ki nam jih v

celoti ni uspelo odstraniti s spiranjem vzorcev pri vakuumskem filtriranju. Razlog za nižje določene DG pa je lahko nepopolnost reakcij hidrolize med samo titracijo kot tudi razlogi, navedenimi pri vzrokih odstopanj, saj vidimo nižjo določeno DG le pri vzorcih PP.

Za nadaljnje oziroma prihodnje raziskave bi priporočili, da se namesto hidroliziranja in nato ločenega dodajanja KOH po hidroliziranju (in ohladitvi) že med hidroliziranjem oziroma pred njim doda znan (in zadostno velik) prebitek KOH. Ta zmes se nato še pred ohladitvijo (in morebitnim izstopom dela raztopljenega vzorca) razdeli na alikvote in (povratno) titrira s HCl. Prav tako bi bilo priporočljivo uporabiti polimerne materiale, za katere je poznano, ali vsebujejo le sam polimerni material in grafitiran MA. Priporočljivo je, ker v glavnini raziskav, objavljenih v znanstveni literaturi, ki opisujejo določitev MA prek povratnih (ali direktnih) titracij, je prvi korak sinteza oziroma izvedba grafitiranja MA na preiskovan polimer, saj je s tem znana celotna formulacija grafitiranega polimernega materiala. Seveda je takšna raziskava snovno in vsebinsko drugačna od tega magistrskega dela, saj smo uporabili komercialno dostopne MA grafitirane polimerne materiale (za katere ne vemo točne formulacije, saj te formulacije niso javno objavljene in predstavljajo trgovske skrivnosti proizvajalcev oziroma predelovalcev grafitiranih materialov). Alternativno bi lahko verodostojnost rezultatov tudi izboljšali, če bi za vsak preiskovan grafitiran polimerni material preiskali tudi (po enakem postopku) negrafitirano verzijo tega polimernega materiala (idealno bi to bili materiali istega proizvajalca, enake šarže in enakega tipa materiala). Tako bi lahko odšteli morebitno pozitivno vrednost, dobljeno pri negrafitirani verziji materiala od grafitirane. Podobno smo naredili v tem magistrskem delu, vendar sta bila naša vzorca negrafitiranih polimernih materialov različnih tipov v primerjavi z grafitiranimi tipi vzorcev.

4.3 Določitev stopnje grafitiranja z uporabo kvantitativne ATR-FTIR

Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija je bila drugi ubrani način za določitev oziroma preverjanje stopnje grafitiranja MA vzorcev. Na grafih (slika 30 in slika 31) lahko vidimo končne rezultate določitve stopnje grafitiranja MA, pri uporabi kvantitativne karakterizacije z ATR-FTIR spektroskopijo. Na obeh grafih je prikazano naslednje: podatki, uporabljeni za določitev umeritvene krivulje (označeni z modrimi diamanti), in linearna trendna črta, ki predstavlja umeritveno krivuljo (tj. modra črtkana črta). Poleg tega so prikazane določene stopnje grafitiranja oziroma so nanešena razmerja transmitanc vzorcev, označena z barvnimi križci na umeritveni krivulji. Na grafih so prav tako navedeni: enačba umeritvene krivulje, determinacijski koeficient (R^2) in legenda.

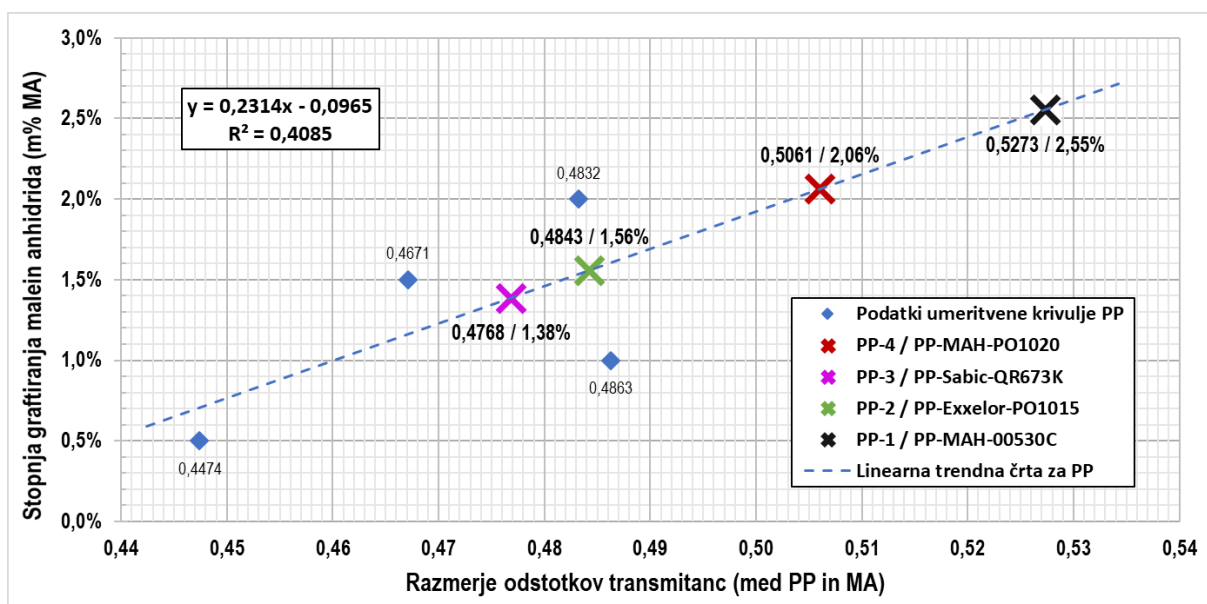


Slika 30: Graf umeritvene krivulje z nanesenimi rezultati določitve stopnje grafitiranja MA na ABS z uporabo ATR-FTIR spektroskopije

Na grafu (slika 30) imamo prikazane rezultate preiskovanih vzorcev ABS. Opazimo lahko, da imamo determinacijski koeficient (tj. R^2 vrednost) enak 0,837, kar pomeni, da je (Pearsonov) korelacijski koeficient (tj. kvadratni koren R^2 vrednosti) enak 0,92. Ali drugače, imamo zmerno stopnjo korelacije (podatkov) za umeritveno krivuljo. Vidimo lahko, da smo dobili stopnje grafitiranja: 0,61 % za vzorec ABS-1, stopnjo grafitiranja $-0,93$ % za vzorec ABS-11, in stopnjo grafitiranja 0,16 % za vzorec ABS-2 (za spomin, vzorec ABS-2 je bil negraftiran in vzorca ABS-1 in ABS-11 sta imela deklarirano stopnjo grafitiranja 2,5 %). Če v tem primeru, enako kot pri titracijskih rezultatih določitve DG, odštejemo dobljeno stopnjo grafitiranja negraftiranega vzorca (tj. ABS-2) od grafitiranih, dobimo DG 0,45 % za vzorec ABS-1 in DG $-1,09$ % za vzorec ABS-11. Odštetje vrednosti DG negraftiranih vzorcev od grafitiranih smo izvedli zaradi konsistentnosti rezultatov med obema metodama. V primeru (kvantitativne) ATR-FTIR je odštetje (rezultatov) nekoliko manj smiselno (v primerjavi s titracijskimi postopki), saj je znano, da bodo polimeri (že) znotraj enakega razreda oziroma tipa (istega materiala) imeli nekoliko drugačne spektre.

Pri vzorcih ABS lahko opazimo velika odstopanja v rezultatih določene DG (v obe smeri). Veliko odstopanje med vzorci ABS-1 in ABS-11 je še posebej presenetljivo glede na to, da sta to vzorca enakega materiala (tj. ABS-MAH-05025CA) iz različnih šarž. V primeru teh grafitiranih vzorcev ABS imamo odstopanje med določeno DG relativno na deklarirano DG, približno 144 % v primeru vzorca ABS-11 in 82 % v primeru vzorca ABS-1 (oziroma povprečno odstopanje 113 %). Seveda dejanska stopnja grafitiranja ne more biti negativna, torej če predpostavimo, da je stopnja grafitiranja lahko najmanj 0 %, je povprečno odstopanje 91 %. Glede na velika odstopanja in negativno določeno DG lahko špekuliramo o možnih vzrokih rezultatov. Možen vzrok je napaka meritve zaradi razlik (heterogenosti) med površino in notranjostjo preiskovanih vzorcev. Z ATR-FTIR lahko merimo le nekaj mikrometrov

globoko v vzorec. Tako je mogoče, da so bili grafitirani MA v vzorcih ABS prisotni bolj v notranjosti vzorcev, in tako niso bili zanesljivo izmerjeni. Ugibamo lahko tudi, da je v primeru vzorca ABS-11 prišlo do degradacije (ali drugačne spremembe) materiala. Na spremembo ali degradacijo materiala lahko domnevamo tudi iz razloga, da smo pri titracijah vzorcev ABS-11 (in ABS-1) dobili veliko boljše rezultate. Pomembno je tudi, da omenimo napako določitve stopnje grafitiranja, ki je nastala zaradi ekstrapolacije umeritvene krivulje. Opazimo, da smo umeritveno krivuljo izrisali in nanjo nanašali meritve relativno daleč izven polja, kjer imamo dejanske umeritvene podatke. To je problematično, saj ni priporočljivo ekstrapolirati umeritvenih krivulj oziroma trendnih črt in nanj nanašati podatke izven polja, kjer imamo dejanske umeritvene podatke. Ravno pri vzorcu ABS-11 (katerega naneseva meritev je najdlje od umeritvenih podatkov) vidimo največje odstopanje od deklarirane vrednosti stopnje grafitiranja MA.



Slika 31: Graf umeritvene krivulje z nanesenimi rezultati določitve stopnje grafitiranja MA na PP z uporabo ATR-FTIR spektroskopije

Na grafu (slika 31) pa imamo še podatke od vzorcev PP (določitve DG z uporabo kvantitativne ATR-FTIR). Opazimo lahko, da imamo pri vzorcih PP veliko slabši determinacijski koeficient (specifično je R^2 enak 0,4085) v primerjavi z vzorcem ABS. Pri tem je (Pearsonov) korelacijski koeficient enak okoli 0,64, kar nakazuje na medlo korelacijo podatkov umeritvene krivulje. Podobno kot pri vzorcih ABS smo dobili pozitivno (tj. 1,38 %) stopnjo grafitiranja pri negraftiranem vzorcu (tj. PP-3). Za spomin, povprečne deklarirane stopnje grafitiranja MA so bile: 0,75 % za PP-4, 0,375 % za PP-2 in 3,0 % za PP-1. Enako kot pri rezultatih titracij in pri kvantitativnih ATR-FTIR rezultatih ABS vzorcev smo najprej odšteli vrednost DG negraftiranega vzorca od DG grafitiranih vzorcev. Tako dobimo odšteto stopnjo grafitiranja 0,68 % pri PP-4, 0,18 % DG pri PP-2 in 1,17 % DG pri vzorcu PP-1. To predstavlja odstopanja približno 9 % za vzorec PP-4, 52 % za vzorec PP-2 in 61 % za vzorec PP-1. Tako imamo v povprečju odstopanje približno 41 %, določenih DG relativno na deklarirane DG.

Graftirani PP vzorci so imeli povprečno odstopanje okoli 41 %, graftirani ABS vzorci pa 113 %. Zanimivo je, da so rezultati (pridobljeni z ATR-FTIR) graftiranih PP vzorcev nekoliko boljši kot ti od graftiranih ABS vzorcih. Pozorni moramo biti glede slabšega determinacijskega koeficienta oziroma korelacijskega koeficienta pri PP vzorcih v primerjavi z ABS vzorci. To lahko nakazuje na naključje (boljših) rezultatov pri PP vzorcih, glede na ABS vzorce. Podobno kot prej (pri ATR-FTIR določitvi DG ABS vzorcev) imamo problem z nanašanjem vrednosti meritev vzorcev na umeritveno krivuljo izven polja dejanskih umeritvenih podatkov (tj. za zadnjim umeritvenim podatkom), saj imamo izrazito nelinearnost umeritvene krivulje. Možen vzrok za večja odstopanja pri PP vzorcih, kot tudi za slabši determinacijski koeficient, je lahko na primer, površinska narava ATR-FTIR spektroskopije, ki je lahko vplivna zaradi nehomogenost preiskovanih vzorcev med njihovo površino in notranjostjo. Poleg tega so mogoči tudi vplivi zaradi šuma, saj zlasti pri nižjih stopnjah graftiranja lahko razmerje med velikosti signalov vzorcev in šuma ima vpliv na določeno DG (ali drugače, pri nižjih DG majhne absolutne napake, prinesejo večje relativne napake). V splošnem lahko tako rečemo, da je metoda kvantitativne ATR-FTIR spektroskopije neprimerna za določitve DG MA.

4.4 Primerjava rezultatov

Po določitvi stopenj graftiranja MA preiskovanih vzorcev, preko uporabe metod povratnih titracij in kvantitativne ATR-FTIR spektroskopije, smo primerjali rezultate določitve DG MA dosežene pri obeh metodah. V tabeli 10 imamo tako zbrane glavne rezultate obeh metod (s stopnjami graftiranja MA deklariranih s strani proizvajalcev oziroma predelovalcev preiskovanih materialov).

Tabela 10: Zbrani rezultati določitve stopnje graftiranja MA preiskovanih vzorcev

| Laboratorijska oznaka vzorca | Deklarirana DG MA (m%) | Povratne titracije | | Kvantitativna ATR-FTIR | |
|------------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| | | Neodšteta DG MA (m%) | Končna (odšteta) DG MA (m%) | Neodšteta DG MA (m%) | Končna (odšteta) DG MA (m%) |
| ABS-11 | 2,50 | 3,82 | 2,78 | -0,93 | -1,09 |
| ABS-1 | 2,50 | 3,69 | 2,65 | 0,61 | 0,45 |
| ABS-2 | 0,00 | 1,04 | 0,00 | 0,16 | 0,00 |
| PP-4 | 0,50 – 1,00 | 0,91 | 0,30 | 2,06 | 0,68 |
| PP-3 | 0,00 | 0,61 | 0,00 | 1,38 | 0,00 |
| PP-2 | 0,25 – 0,50 | 1,19 | 0,58 | 1,56 | 0,18 |
| PP-1 | 3,00 | 1,53 | 0,92 | 2,55 | 1,17 |

Iz tabele 10 lahko vidimo, da so rezultati določitve stopnje graftiranja MA bili boljši pri uporabi povratnih titracij v primerjavi s kvantitativno ATR-FTIR spektroskopijo. Povprečno odstopanje od deklariranih vrednosti DG MA je pri povratno titracijskih določitvah bilo okoli 9 % za ABS vzorce in okoli 61 % za PP vzorce, pri kvantitativnih ATR-FTIR določitvah pa okoli 113 % za ABS vzorce in okoli 41 % za PP vzorce. Rezultati določitve DG MA kvantitativne ATR-FTIR se tako razlikujejo od povratno

titracijsko določenih DG MA za okoli 111 % v primeru grafitiranih ABS vzorcev in za okoli 74 % v primeru grafitiranih PP vzorcev. Špekuliramo lahko o mogočih razlogih za odstopanja med metodama. Na primer lahko predvidevamo, da je slabša topnost PP vzorcev imela vpliv na večje odstopanje v primeru titracijske določitve DG MA. Prav tako lahko predvidevamo, da je v primeru večjega odstopanja, pri kvantitativnih ATR-FTIR določitvah, mogoč vpliv imela heterogenost ABS vzorcev med površino in notranjostjo preiskovanega vzorca.

Zanimivo je tudi, da smo pri povratnih titracijah boljše rezultate dobili pri grafitiranih ABS vzorcih, pri kvantitativni ATR-FTIR spektroskopiji pa pri grafitiranih PP vzorcih. Verodostojnost rezultatov prav tako ni enakovredna. Titracije so absolutne metode, s katerimi smo lahko direktno preiskovali stopnjo grafitiranega MA, pri kvantitativni ATR-FTIR spektroskopski določitvi DG MA pa je bilo potrebno umerjanje. Boljše rezultate titracij še nadaljnje krepí dejstvo, da je bil eden od dveh determinacijskih koeficientov (specifično koeficient PP vzorcev) precej slab pri ATR-FTIR določitvi DG MA. V globali lahko tako rečemo, da so rezultati pridobljeni preko kvantitativne ATR-FTIR spektroskopije slabši in neprimerljivi z rezultati DG MA določenimi s povratnimi titracijami, oziroma da je metoda kvantitativne ATR-FTIR spektroskopije nepravilna, oziroma neprimerna za določitev stopnje grafitiranja malein anhidrida (preiskovanih polimernih materialov).

5 SKLEP

V magistrskem delu smo raziskali grafitiranje polimernih materialov. Osredotočili smo se na grafitiranje malein anhidrida na polimera PP in ABS. Preiskovani materiali so obsegali štiri vzorce PP in tri vzorce ABS. Med vzorci PP so bili trije grafitirani z malein anhidridom (MA) in eden negrafitiran, ki je služil kot referenca. Grafitirani vzorci PP so se med seboj razlikovali po tipu polimera in stopnji grafitiranja. Pri ABS smo analizirali dva grafitirana vzorca istega tipa, vendar iz različnih proizvodnih šarž, ter en negrafitiran vzorec. To je omogočilo primerjavo določitve stopnje grafitiranja tudi znotraj istega tipa materiala. Osrednji namen raziskave je bila proučitev praktične izvedljivosti določitve stopnje grafitiranja MA z dvema različnima metodama, in sicer s povratno titracijo in kvantitativno ATR-FTIR spektroskopijo. Pridobljene rezultate smo primerjali z deklariranimi vrednostmi proizvajalcev ter medsebojno med obema metodama. Za določitev osnovnih termičnih lastnosti materialov smo med delom izvedli še diferenčno dinamično kalorimetrijo in termogravimetrično analizo.

Pričakovati je bilo, da se bodo eksperimentalno določene stopnje grafitiranja MA približno ujemale z dejanskimi deklariranimi vrednostmi stopnje grafitiranja preiskovanih materialov (ali da bodo eksperimentalno določene le nekoliko nižje), kar je bila tudi naša prva hipoteza. Če se osredotočimo na DG določene titracijsko, lahko rečemo, da je hipoteza potrjena (ali vsaj delno potrjena), saj če pogledamo t. i. odštete stopnje grafitiranja, se te kar dobro ujemajo z deklariranimi vrednostmi (zlasti pri ABS vzorcih), vsekakor pa ne moremo reči, da so titracijske eksperimentalno določene DG manjše od deklariranih, saj so le-te v vseh primerih višje (razen pri vzorcih PP-1 in PP-4). Povprečno odstopanje določenih stopenj grafitiranja MA od deklariranih je bilo pri titracijskih določitvah okoli 9 % za ABS vzorce in okoli 61 % za PP vzorce. V primeru kvantitativne ATR-FTIR spektroskopske določitve stopenj grafitiranja MA pa lahko prav tako rečemo, da smo hipotezo delno potrdili. V vseh primerih smo določili manjše stopnje grafitiranja, kot so bile deklarirane. Vendar smo v glavnini primerov dobili velika odstopanja (relativno tudi do več kot 150 %; kar velja za vzorec ABS-11) med deklariranimi in eksperimentalno (z ATR-FTIR) določenimi vrednostmi DG. Povprečno odstopanje stopenj grafitiranja MA pri kvantitativni ATR-FTIR določitvi pa je bilo okoli 113 % pri ABS vzorcih in okoli 41 % pri PP vzorcih.

Pri primerjavi rezultatov eksperimentalnih določitve stopenj grafitiranja MA med seboj (tj. med titracijami in ATR-FTIR) lahko tako ugotovimo, da so rezultati, pridobljeni s povratnimi titracijami, boljši od teh, pridobljenih z ATR-FTIR spektroskopijami, saj imajo titracijski rezultati povprečno manjša odstopanja od deklariranih vrednostih DG. Kar je bilo tudi pričakovati, saj je titracijska določitev predstavljala absolutno metodo določitve DG MA, ATR-FTIR pa predstavlja relativno metodo določitve, tako je bilo že zaradi same narave metode več možnosti za napake. Natančnost določitve DG MA s kvantitativno ATR-FTIR je že zaradi slabših determinacijskih koeficientov (zlasti pri PP vzorcih), vprašljive uporabnosti oziroma ustreznosti. Dejanske razlike v rezultatih določitve DG MA, s kvantitativno ATR-FTIR v primerjavi s povratnimi titracijami, pa so

bile okoli 74 % v primeru grafitiranih PP vzorcev in okoli 111 % v primeru grafitiranih ABS vzorcev. Zaključimo lahko, da določitev stopnje grafitiranja MA, z uporabo kvantitativne ATR-FTIR spektroskopije, v tem primeru ni primerna, oziroma da je druga hipoteza, o podobnosti oziroma primerljivosti rezultatov določitve DG MA preko povratnih titracij v primerjavi s kvantitativno ATR-FTIR, ovržena.

Za nadaljnje raziskave bi predlagali še študijo primerjave rezultatov določitve DG s povratno titracijo in ATR-FTIR, pri čemer bi sami sintetizirali oziroma grafitirali MA na preiskovane polimere. To je priporočljivo, saj bi tako lahko kontrolirali celotno sestavo preiskovanih vzorcev. Prav tako bi bilo tudi smotno uporabiti oziroma preveriti uporabo FTIR spektroskopije s KBr ploščicami, saj bi s tem lahko omejili vpliv heterogenosti preiskovanih vzorcev.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] G. Moad, Synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion, *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999) 81–142. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00017-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00017-3).
- [2] E.G.R. dos Anjos, J. Marini, L.S. Montagna, T.L. do Amaral Montanheiro, F.R. Passador, Reactive processing of maleic anhydride-grafted ABS and its compatibilizing effect on PC/ABS blends, *Polimeros.* 30 (2020). <https://doi.org/10.1590/0104-1428.09220>.
- [3] P. Purohit, A. Bhatt, R.K. Mittal, M.H. Abdellattif, T.A. Farghaly, Polymer Grafting and its chemical reactions, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 10 (2023). <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.1044927>.
- [4] E. Passaglia, S. Coiai, F. Cicogna, F. Ciardelli, Some recent advances in polyolefin functionalization, *Polym. Int.* 63 (2014) 12–21. <https://doi.org/10.1002/pi.4598>.
- [5] M.Á. Vega-Hernández, G.S. Cano-Diaz, E. Vivaldo-Lima, A. Rosas-Aburto, M.G. Hernández-Luna, A. Martínez, J. Palacios-Alquisira, Y. Mohammadi, A. Penlidis, A Review on the Synthesis, Characterization, and Modeling of Polymer Grafting, *Processes.* 9 (2021) 375–469. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/pr9020375>.
- [6] A. Bhattacharya, B.N. Misra, Grafting: A versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 767–814. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002>.
- [7] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, P. Driva, M. Chatzichristidi, G. Sakellariou, D. Lohse, Graft Copolymers, in: H.F. Mark (Ed.), *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, 4th ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2010. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst150.pub2>.
- [8] D.V. Gowda, T.M. Koshy, G. Karunakar, A. Srivastava, S. Tom, A. Moin, Polymer Grafting - An Overview, *Am. J. Pharmtech Res.* 6 (2016) 1–13. <https://ajptr.com/archive/volume-6/april-2016-issue-2>.
- [9] W. Qiu, T. Endo, T. Hirotsu, A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 1979–1984. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.03.016>.
- [10] J.L. Garnett, Grafting, *Radiat. Phys. Chem.* 14 (1979) 79–99. <https://doi.org/10.1385/1-59745-003-0:39>.
- [11] S. Choudhary, K. Sharma, V. Sharma, V. Kumar, Chapter 8: Grafting Polymers, in: T.J. Gutiérrez (Ed.), *React. Funct. Polym. Vol. Two - Modif. React. Compat. Blends*, Springer Nature, Cham, Zug, Switzerland, 2020: pp. 199–243. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-45135-6>.
- [12] S.N. Bhattacharyya, D. Maldas, Graft copolymerization onto cellulose, *Prog. Polym. Sci.* 10 (1984) 171–270. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(84\)90002-9](https://doi.org/10.1016/0079-6700(84)90002-9).
- [13] K. Lohbeck, H. Haferkorn, W. Fuhrmann, N. Fedtke, Maleic and Fumaric Acids, in: B. Elvers, C. Ley (Eds.), *Ullmann's Encycl. Ind. Chem. Vol. 22*, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Baden-Württemberg, Germany, 2000: pp. 145–155. https://doi.org/10.1002/14356007.a16_053.

- [14] B.C. Trivedi, B.M. Culbertson, Chapter 1: Introduction, in: *Maleic Anhydride*, 1st ed., Plenum Press and Springer, Boston, Massachusetts, USA, 1982: pp. 1-16 (of the book's 2013 reprint). https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0940-7_1.
- [15] T.R. Felthouse, J.C. Burnett, B. Horrell, M.J. Mummey, Y.-J. Kuo, *Maleic Anhydride, Maleic Acid, and Fumaric Acid*, in: C. Ley (Ed.), *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* Vol. 15, 5th ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2001. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471238961.1301120506051220.a01.pub2>.
- [16] M.A. Tallon, Part II, Chapter 2: Reactions Involving Maleic Anhydride, in: O.M. Musa (Ed.), *Handb. Maleic Anhydride Based Mater. Synth. Prop. Appl.*, 1st ed., Springer Nature, Bridgewater, New Jersey, USA, 2016: pp. 59–149. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29454-4_2.
- [17] D.K. Hood, O.M. Musa, Part I, Chapter 1: Progress in Maleic Anhydride Production, in: O.M. Musa (Ed.), *Handb. Maleic Anhydride Based Mater. Synth. Prop. Appl.*, 1st ed., Springer Nature, Bridgewater, New Jersey, USA, 2016: pp. 3–55. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29454-4_1.
- [18] N.G. Gaylord, Poly(maleic Anhydride), *J. Macromol. Sci. Part C.* 13 (1975) 235–261. <https://doi.org/10.1080/15321797508080011>.
- [19] K. Plochocka, X. (Jay) Liu, M.A. Tallon, O.M. Musa, R.L. McMullen, Part III: Maleic Anhydride-Derived Polymers, in: O.M. Musa (Ed.), *Handb. Maleic Anhydride Based Mater. Synth. Prop. Appl.*, 1st ed., Springer Nature, Bridgewater, New Jersey, USA, 2016: pp. 211–398. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29454-4_4 and [10.1007/978-3-319-29454-4_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-29454-4_5) and [10.1007/978-3-319-29454-4_6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-29454-4_6) and [10.1007/978-3-319-29454-4_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-29454-4_7).
- [20] R.L. McMullen, D.K. Hood, O.M. Musa, Part IV: Applications, in: O.M. Musa (Ed.), *Handb. Maleic Anhydride Based Mater. Synth. Prop. Appl.*, 1st ed., Springer Nature, Bridgewater, New Jersey, USA, 2016: pp. 441–628. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29454-4_8 and [10.1007/978-3-319-29454-4_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-29454-4_9) and [10.1007/978-3-319-29454-4_10](https://doi.org/10.1007/978-3-319-29454-4_10).
- [21] K. Miyauchi, K. Saito, 1H NMR assignment of oligomeric grafts of maleic anhydride-grafted polyolefin, *Magn. Reson. Chem.* 50 (2012) 580–583. <https://doi.org/10.1002/mrc.3839>.
- [22] N.G. Gaylord, M. Mehta, Role of Homopolymerization in the Peroxide-Catalyzed Reaction of Maleic Anhydride and Polyethylene in the Absence of Solvent., *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Lett.* 20 (1982) 481–486. <https://doi.org/10.1002/pol.1982.130200903>.
- [23] L. Yang, F. Zhang, T. Endo, T. Hirotsu, Structural characterization of maleic anhydride grafted polyethylene by 13C NMR spectroscopy, *Polymer.* 43 (2002) 2591–2594. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00802-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00802-3).
- [24] B.C. Trivedi, B.M. Culbertson, Chapter 11: Graft Copolymers, in: *Maleic Anhydride*, 1st ed., Plenum Press and Springer, Boston, Massachusetts, USA, 1982: pp. 459-478 (of the book's 2013 reprint). https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0940-7_11.

- [25] C. Zhiguo, (Coace Chemical Company), [Auxiliary series] maleic anhydride graft compatibilizer – Industry News, (2023). <https://www.coacechem.com/auxiliary-series-maleic-anhydride-graft-compatibilizer/> (accessed June 5, 2025).
- [26] M. Žigon, Zbrano gradivo in zapiski predavanj (PKPMZK): Preizkušanje in Karakterizacija Polimernih Materialov ter Zagotavljanje Kakovosti – UV, IR in Raman spektroskopije, FTPO. (2021).
- [27] M. Huskić, Zbrano gradivo in zapiski predavanj (KPPM): Karakterizacija Polimerov in Polimernih Materialov – Ultravijolična in vidna (UV-VIS) spektroskopija in infrardeča (IR) spektroskopija, FTPO. (2024).
- [28] M. Žigon, Zbrano gradivo in zapiski predavanj (KPPM): Karakterizacija Polimerov in Polimernih Materialov – Infrardeča (IR) spektroskopija, FTPO. (2022).
- [29] B. De Roover, M. Sclavons, V. Carlier, J. Devaux, R. Legras, A. Momtaz, Molecular Characterization of Maleic Anhydride-Functionalized Polypropylene, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 33 (1995) 829–842. <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330509>.
- [30] C.B.B. Luna, D.D. Siqueira, E.M. Araújo, R.M.R. Wellen, T.J.A. de Mélo, Approaches on the acrylonitrile-butadiene-styrene functionalization through maleic anhydride and dicumyl peroxide, *J. Vinyl Addit. Technol.* 27 (2020) 308–318. <https://doi.org/10.1002/vnl.21804>.
- [31] Y. Zhao, C. Ma, S. Cheng, W. Xu, Y. Du, Y. Bao, Z. Xiao, Maleic anhydride-grafted isotactic polybutene-1 and modified polyamide 6, *Polymers (Basel)*. 10 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.3390/polym10080872>.
- [32] S.W. Hwang, S.B. Lee, C.K. Lee, J.Y. Lee, J.K. Shim, S.E.M. Selke, H. Soto-Valdez, L. Matuana, M. Rubino, R. Auras, Grafting of maleic anhydride on poly(L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties, *Polym. Test.* 31 (2012) 333–344. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.12.005>.
- [33] S.H.P. Bettini, J.A.M. Agnelli, Evaluation of methods used for analyzing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing, *Polym. Test.* 19 (2000) 3–15. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(98\)00066-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(98)00066-X).
- [34] H.R.Z. Sheshkali, H. Assempour, H. Nazockdast, Parameters Affecting the Grafting Reaction and Side Reactions Involved in the Free-Radical Melt Grafting of Maleic Anhydride onto High-Density Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (2007) 1869–1881. <https://doi.org/10.1002/app.25391>.
- [35] J.H. Arndt, T. Macko, J. Vanderfeesten, H. Verhoogt, R. Brüll, Characterizing graft distribution in maleic anhydride grafted polyethylene – GPC with IR and UV-detection, *J. Chromatogr. A.* 1714 (2024) 464557. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464557>.
- [36] M. Huskić, Zbrano gradivo in zapiski predavanj (KPPM): Karakterizacija Polimerov in Polimernih Materialov – Ramanska spektroskopija, jedrska magnetna resonančna (NMR) in elektronska spinska resonančna (ESR) spektroskopija, ter masna (MS) spektroskopija, FTPO. (2024).

- [37] M. Žigon, Zbrano gradivo in zapiski predavanj (PKPMZK): Preizkušanje in Karakterizacija Polimernih Materialov ter Zagotavljanje Kakovosti – Jedrska magnetna resonanca (NMR), FTPO. (2021).
- [38] S.H.P. Bettini, J.A.M. Agnelli, Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.* 85 (2002) 2706–2717. <https://doi.org/10.1002/app.10705>.
- [39] W. Heinen, C.H. Rosenmöller, C.B. Wenzel, H.J.M. De Groot, J. Lugtenburg, M. Van Duin, ¹³C NMR Study of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethene, Polypropene, and Ethene-Propene Copolymers, *Macromolecules*. 29 (1996) 1151–1157. <https://doi.org/10.1021/ma951015y>.
- [40] R. Qi, Z. Chen, C. Zhou, Solvothermal preparation of maleic anhydride grafted onto acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS), *Polymer*. 46 (2005) 4098–4104. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.116>.
- [41] B. Pihlar, H. Prosen, Poglavlje 5: Titrimetrijska analiza, in: *Uvod v Anal. Kem.*, 1st ed., Univerza v Ljubljani, FKKT, Ljubljana, Slovenija, 2021: pp. 81–85.
- [42] M. Sušec, M. Turičnik, Zbrano gradivo in zapiski predavanj (SK): Splošna Kemija – Ravnotežja v vodnih raztopinah, FTPO. (2020).
- [43] B. Čeh, Poglavlje 12.3: Kisline in baze po Brønsted-Lowryju, in: *Splošna Kem.*, 1st ed., Univerza v Ljubljani, FKKT, Ljubljana, Slovenija, 2018: pp. 237–250.
- [44] B. Pihlar, H. Prosen, Poglavlje 6: Obarjalne titracije | Poglavlje 7: Nevtralizacijske titracije | Poglavlje 8: Kompleksometrijske titracije, in: *Uvod v Anal. Kem.*, 1st ed., Univerza v Ljubljani, FKKT, Ljubljana, Slovenija, 2021: pp. 87–137.
- [45] L. Meier, (Metrohm AG), Titration – definition and principles, Metrohm AG | Blog. (2024). <https://www.metrohm.com/en/discover/blog/2024/titration-definition-principles.html> (accessed May 6, 2025).
- [46] L. Meier, (Metrohm AG), What to consider during back-titration, Metrohm AG | Blog. (2020). <https://www.metrohm.com/en/discover/blog/20-21/what-to-consider-during-back-titration.html> (accessed May 6, 2025).
- [47] M. Omichi, H. Hoshina, H. Morishima, K. Ohshima, N. Seko, Accurate measurement of the localized degree of grafting using thermogravimetric analysis, *Polym. Degrad. Stab.* 231 (2025) 111087. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.111087>.
- [48] A. Brown, K. Fujimori, A method for the determination of maleic anhydride content in copolymers, *Polym. Bull.* 16 (1986) 441–444. <https://doi.org/10.1007/BF00955576>.
- [49] M. Sclavons, P. Franquinet, V. Carlier, G. Verfaillie, I. Fallais, R. Legras, M. Laurent, F.C. Thyron, Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy, *Polymer*. 41 (2000) 1989–1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00377-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00377-8).
- [50] M. Sclavons, V. Carlier, B. De Roover, P. Franquinet, J. Devaux, R. Legras, The Anhydride Content of Some Commercial PP-g-MA: FTIR and Titration, *J. Appl. Polym. Sci.* 62 (1996) 1205–1210. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19961121\)62:8<1205::aid-app10>3.0.co;2-6](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19961121)62:8<1205::aid-app10>3.0.co;2-6).

- [51] A.S. Kate, K.C. Basavaraju, A simple potentiometric titration method for estimation of maleic anhydride in high molecular weight styrene-maleic anhydride copolymer, *Polym. Test.* 65 (2018) 369–373. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.12.016>.
- [52] ISO 1043-1 (4th ed.); Plastics – Symbols and abbreviated terms | Part 1: Basic polymers and their special characteristics (International Standard as amended in 2016; and reviewed and confirmed in 2022), ISO/TC 61/SC 1 – International Organization for Standardization; Technical Committee 61 (Plastics); Subcommittee 1 (Terminology), ISO Publ. (2011). <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/50590/99add128bc6743ca9fc346ac41b70faa/ISO-1043-1-2011.pdf>.
- [53] T.G. Heggs, Polypropylene, in: B. Elvers, C. Ley (Eds.), *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* Vol. 29, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Baden-Württemberg, Germany, 2011: pp. 381–416. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/14356007.o21_o04.
- [54] Jü – Public domain via Wikimedia Commons, Propene Structural Formula V1.svg, (2017). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Propene_Structural_Formula_V1.svg#Summary (accessed January 2, 2026).
- [55] Edgar181 – Public domain via Wikimedia Commons, Polypropylene.svg, (2011). <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polypropylene.svg#Summary> (accessed January 2, 2026).
- [56] Saudi Basic Industries Corporation (SABIC); a subsidiary of Saudi Aramco (officially the Saudi Arabian Oil Company), Technical Data Sheet (TDS of); Sabic® PP QR673K, (2024). <https://www.sabic.com/en/search/product-documents?q=SABIC+PP+QR673K>.
- [57] The Compound Company, History (of The Compound Company), (2025). <https://thecompoundcompany.com/company/history/> (accessed January 3, 2026).
- [58] Exxon Mobil Chemical Company (a subsidiary of Exxon Mobil Corporation), Technical Data Sheet (TDS of); Exxelor™ PO 1015 (the Exxelor trade name is now owned by “The Compound Company” and is now sold under the trade name Yparex), (2012). <https://thecompoundcompany.com/product/yparex-po-1015/>.
- [59] Exxon Mobil Chemical Company (a subsidiary of Exxon Mobil Corporation), Technical Data Sheet (TDS of); Exxelor™ PO 1020 (the Exxelor trade name is now owned by “The Compound Company” and is now sold under the trade name Yparex), (2012). <https://mychem.ir/uploads/tds/31118.pdf>.
- [60] E.N. Peters, Chapter 11: Plastics: Thermoplastics, Thermosets, and Elastomers, in: M. Kutz (Ed.), *Handb. Mater. Sel.* (Reprinted from *Mech. Eng. Handbook*, 2nd Ed., 1998), 1st ed., John Wiley & Sons, New York, New York, USA, 2002: pp. 335–355. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470172551.ch11>.
- [61] J. Maul, B.G. Frushour, J.R. Kontoff, H. Eichenauer, K.-H. Ott, C. Schade, Polystyrene and Styrene Copolymers, in: B. Elvers, C. Ley (Eds.), *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* Vol. 29, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Baden-Württemberg, Germany, 2007: pp. 475–522. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/14356007.a21_615.pub2.

- [62] Jü – Public domain via Wikimedia Commons, ABS Monomers V3.svg, (2019). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ABS_Monomers_V3.svg#Summary (accessed January 2, 2026).
- [63] C.M.D. de Silva, A.L.A. Silva, R.P. Pereira, A.M. Rocco, Conductivity and Thermal Behaviour of Sulfonated ABS Membranes for Fuel Cell Applications, *ESC Trans.* 25 (2009) 881–889. <https://doi.org/10.1149/1.3210642>.
- [64] Trinseo (formerly Styron of the Dow Chemical Company), Technical Data Sheet (TDS of); ABS Trinseo Magnum™ 3904, (2025). <https://catalog.ulprospector.com/docselect.aspx?l=11770&E=31913&DOC=DO WTDS&DS=432&DK=STD&DC=en>.
- [65] Drdoht – Public domain via Wikimedia Commons, Hydrolysis of Succinic Anhydride, (2016). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrolysis_of_Succinic_Anhydride.png#Summary (accessed December 28, 2025).
- [66] Thermo Fisher Scientific Inc., HAAKE PolyLab OS Modular Torque Rheometer (brochure) | Mixer and extruder system, (2023). <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/brochures/Brochure-PolyLab-OS-EN-digital.pdf>.
- [67] Thermo Fisher Scientific Inc., HAAKE™ Rheomix OS Lab Mixers for the HAAKE™ PolyLab™ OS system, (2025). <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-1030> (accessed January 8, 2026).
- [68] A. Menyhárd, G. Faludi, J. Varga, β -Crystallisation tendency and structure of polypropylene grafted by maleic anhydride and its blends with isotactic polypropylene, *J. Therm. Anal. Calorim.* 93 (2008) 937–945. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8569-7>.
- [69] Y. Wang, Y. Shi, W. Shao, Y. Ren, W. Dong, F. Zhang, L.Z. Liu, Crystallization, Structures, and Properties of Different Polyolefins with Similar Grafting Degree of Maleic Anhydride, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 675. <https://doi.org/10.3390/polym12030675>.

SEZNAM SLIK

| | |
|---|----|
| Slika 1: Shematski prikaz osnovnih metod modifikacije polimerov [6] | 5 |
| Slika 2: Shematski prikaz splošnih metod sinteze graft kopolimerov [5] | 6 |
| Slika 3: Shematski prikaz izbranih aktivatorjev, uporabljenih pri graftiranju [5] | 13 |
| Slika 4: Strukturna formula malein anhidriha (levo) in molekula malein anhidrida z označenimi koti in razdaljami (v angstromih) med atomi (desno) [14] | 14 |
| Slika 5: Geometrijski (cis-trans) izomeri butandiojske kisline [13] | 15 |
| Slika 6: Malein anhidrid (levo) in maleinska kislina (desno) pri reakcijah hidrolize ter dehidrolize [17] | 15 |
| Slika 7: Graft strukture MA graftiranih polimerov (specifično prikazani PP-g-MA) [21] | 16 |
| Slika 8: Reakcije terminacije graftiranega MA (specifično prikazani PE-g-MA) [23] | 16 |
| Slika 9: Malein anhidrid s prikazanima zamenjanima ¹³ C atomoma [1] | 22 |
| Slika 10: Prikaz dogajanja v raztopini med izvedbo povratne titracije [46] | 25 |
| Slika 11: Monomer propilen (levo) in polimer polipropilen (desno) [54, 55] | 29 |
| Slika 12: Monomeri v ABS [62] | 30 |
| Slika 13: Makromolekula ABS, pri čemer so (x) ponavljajoče se enote akrilonitrila, (y) ponavljajoče se enote butandiena in (z) ponavljajoče se enote stirena [63] | 31 |
| Slika 14: Oborina pri vlitju raztopljenega vzorca (ABS) v netopilo (tj. »V« za vodo) | 33 |
| Slika 15: Vakuumsko filtriranje (in spiranje) testnega vzorca PP | 33 |
| Slika 16: Vakuumsko filtriranje oziroma nučiranje vzorcev | 34 |
| Slika 17: Filtri (z vzorci materialov) po sušenju | 34 |
| Slika 18: Vsi (prvotni) prečiščeni vzorci preiskovanih polimernih materialov | 35 |
| Slika 19: Hidroliza malein anhidrida v dve karboksilni kislini [65] | 35 |
| Slika 20: Potek hidrolize prečiščenih vzorcev po dodatku vode (vzorcev ABS) | 36 |
| Slika 21: Vsi končni hidrolizirani in raztopljeni vzorci preiskovanih materialov pred izvedbo titracij (v ospredju vzorci PP od 1 do 4 (iz leve proti desni) in v ozadju vzorci ABS od leve proti desni ABS-2, ABS-1 in ABS-11) | 36 |
| Slika 22: Primer (rožnatega) obarvanja med izvedbo titracij, (na levi) prvotna pojava barve ob dodatku KOH, (na sredini) intenzivnejše obarvanje po dodatku prebitka KOH in (na desni) razbarvanje po dodatku HCl | 38 |
| Slika 23: Končni vzorci za kvantitativno ATR-FTIR spektroskopijo | 40 |
| Slika 24: Laboratorijski gnetilnik HAAKE Rheomix 3000 (in torzični reometer) | 40 |
| Slika 25: ATR-FTIR spektrometer SPECTRUM 65 | 41 |
| Slika 26: Vzorci ABS za pripravo umeritvene krivulje pri kvantitativni ATR-FTIR | 42 |
| Slika 42: Termogravimetrični analizator TGA/DSC 3+ | 43 |
| Slika 43: Diferenčni dinamični kalorimeter DSC 2 | 44 |
| Slika 29: Graf deklariranih in s titriranjem določenih stopenj graftiranja MA vzorcev | 52 |
| Slika 30: Graf umeritvene krivulje z nanesenimi rezultati določitve stopnje graftiranja MA na ABS z uporabo ATR-FTIR spektroskopije | 54 |
| Slika 31: Graf umeritvene krivulje z nanesenimi rezultati določitve stopnje graftiranja MA na PP z uporabo ATR-FTIR spektroskopije | 55 |

| | |
|---|----|
| Slika 32: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP z 0,5 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale PP (FTIR_822_2025_0268_0.5%_PP-MA) | 73 |
| Slika 33: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP z 1,0 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale PP (FTIR_822_2025_0268_1.0%_PP-MA) | 73 |
| Slika 34: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP z 1,5 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale PP (FTIR_822_2025_0268_1.5%_PP-MA) | 74 |
| Slika 35: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP z 2,0 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale PP (FTIR_822_2025_0268_2.0%_PP-MA) | 74 |
| Slika 36: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS z 0,5 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale ABS (FTIR_822_2025_0268_ABS-MA_0.5%) | 75 |
| Slika 37: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS z 1,0 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale ABS (FTIR_822_2025_0268_ABS-MA_1.0%) | 75 |
| Slika 38: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS z 1,5 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale ABS (FTIR_822_2025_0268_ABS-MA_1.5%) | 76 |
| Slika 39: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS z 2,0 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale ABS (FTIR_822_2025_0268_ABS-MA_2.0%) | 76 |
| Slika 40: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS-11 oziroma ABS-MAH-05025CA-drugi (FTIR_822_2025_0268_ABS-MAH-05025CA-drugi) | 77 |
| Slika 41: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS-1 oziroma ABS-MAH-05025CA (FTIR_822_2025_0268_ABS-MAH-05025CA) | 77 |
| Slika 42: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS-2 oziroma ABS-Trinseo-Magnum-3904 (FTIR_822_2025_0268_ABS-Trinseo-Magnum-3904) | 78 |
| Slika 43: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP-4 oziroma PP-MAH-PO1020 (FTIR_822_2025_0268_PP-MAH-PO1020) | 78 |
| Slika 44: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP-3 oziroma PP-Sabic-QR673K (FTIR_822_2025_0268_PP-Sabic-QR673K) | 79 |
| Slika 45: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP-2 oziroma PP-Exxelor-PO1015 (FTIR_822_2025_0268_PP-Exxelor-PO1015) | 79 |
| Slika 46: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP-1 oziroma PP-MAH-00530C (FTIR_822_2025_0268_PP-MAH-00530C) | 80 |
| Slika 47: Graf krivulj analiz TGA vzorcev ABS | 81 |
| Slika 48: Graf krivulj analiz TGA vzorcev PP | 81 |
| Slika 49: Graf krivulj analize TGA vzorca PP-1 oziroma A PP-MAH-00530C (TGA_822_2025_0268_PP-MAH-00530C) | 82 |
| Slika 50: Graf krivulj analize DSC vzorca ABS-1 oziroma ABS-MAH-05025CA (DSC_822_2025_0268_ABS-MAH-05025CA) | 83 |

| | |
|---|----|
| Slika 51: Graf krivulj analize DSC vzorca ABS-2 oziroma ABS-Trinseo-Magnum-3904 (DSC_822_2025_0268_ABS-Trinseo-Magnum-3904) | 83 |
| Slika 52: Graf krivulj analize DSC vzorca PP-4 oziroma PP-MAH-PO1020 (DSC_822_2025_0268_PP-MAH-PO1020) | 84 |
| Slika 53: Graf krivulj analize DSC vzorca PP-3 oziroma PP-Sabic-QR673K (DSC_822_2025_0268_PP-Sabic) | 84 |
| Slika 54: Graf krivulj analize DSC vzorca PP-2 oziroma PP-Exxelor-PO1015 (DSC_822_2025_0268_PP-EXXELOR-PO1015) | 85 |
| Slika 55: Graf krivulj analize DSC vzorca PP-1 oziroma PP-MAH-00530C (DSC_822_2025_0268_PP-MAH-00530C) | 85 |

SEZNAM TABEL

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Izbrane karakterizacijske metode, uporabljene za graft polimere [5] | 18 |
| Tabela 2: Proizvajalci, poimenovanje, laboratorijske oznake in deklarirane masne stopnje graftiranja malein anhidrida preiskovanih polimernih materialov | 28 |
| Tabela 3: Izbrane lastnosti materiala vzorca PP-3 (PP SABIC QR673K) [56] | 29 |
| Tabela 4: Izbrane lastnosti materialov vzorcev PP-2 (Exxelor PO 1015) in PP-4 (Exxelor PO 1020) [58, 59] | 30 |
| Tabela 5: Izbrane lastnosti materiala vzorca ABS-2 (ABS Trinseo Magnum 3904) [64] | 31 |
| Tabela 6: Zbrani rezultati TGA analiz vzorcev (razen vzorca PP-MAH-00530C) | 45 |
| Tabela 7: Rezultati TGA analize vzorca PP-MAH-00530C (tj. PP-1) | 46 |
| Tabela 8: Zbrani rezultati DSC analiz vzorcev | 47 |
| Tabela 9: Končne dobljene stopnje graftiranja (prek titriranja) in drugi pomembni vmesni rezultati | 51 |
| Tabela 10: Zbrani rezultati določitve stopnje graftiranja MA preiskovanih vzorcev | 56 |
| Tabela 11: Prvotno dodane količine kalijevega hidroksida za preskok barve | 86 |
| Tabela 12: Skupne količine dodanega kalijevega hidroksida (tj. z 2 ml prebitka KOH) | 86 |
| Tabela 13: Dodane količine vodikovega klorida za razbarvanje raztopine vzorcev | 86 |

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

- M_w - masno povprečje molskih mas (g/mol)
 λ - valovno število, uporabljeno pri FTIR spektroskopiji (cm^{-1})
 μ - jedrski magnetni moment (J/T ali $\text{A}\cdot\text{m}^2$)
 l - spin (oziroma spinsko kvantno število) (l)
 γ - jedrsko giromagnetno razmerje (MHz/T ali $\text{s}^{-1}\cdot\text{A}^{-1}$)
 B_0 - (jakost) zunanega magnetnega polja (T)
 B_1 - (jakost) drugega (ne-zunanega) magnetnega polja (T)
 T_d - temperatura degradacije ($^{\circ}\text{C}$)
 T_m - temperatura taljenja ($^{\circ}\text{C}$)
 ΔH_m - talilna entalpija (J/g)
 T_g - temperatura steklastega prehoda ($^{\circ}\text{C}$)
 Δc_p - sprememba toplotne kapacitete (oziroma sprememba specifične toplote) ($\text{J/g}\cdot\text{K}$)
 ΔH_c - entalpija kristalizacije (J/g)
 T_c - temperatura kristalizacije ($^{\circ}\text{C}$)
 n_i - množina i -te spojine (mol)
 c_i - molska koncentracija i -te spojine (ali molarnost i -te spojine) (mol/l)
 V_i - volumen i -te spojine (l)
 m_i - masa i -te spojine (g)
 M_i - molska masa i -te spojine (g/mol)
 DG_{MA} - masna stopnja grafitiranja malein anhidrida (m%)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

MA (ali MAH ali MAn ali MAnh) - malein anhidrid (angl. »*maleic anhydride*«)

PE - polietilen (tudi polieten)

PP - polipropilen (tudi polipropen)

DG (ali DOG ali DoG ali GD ali Gd) - stopnja graftiranja (angl. »*degree of grafting*«)

%G - stopnja (ali odstotek) graftiranja (angl. »*grafting percentage / grafting yield*«)

GE (ali Ge) - učinkovitost graftiranja (angl. »*grafting efficiency*«)

FTIR - Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija

NMR - jedrska magnetna resonanca

TGA - termogravimetrična analiza

GPC - gelska permeacijska kromatografija

SIP - površinsko injicirana polimerizacija (tudi površinsko sprožena polimerizacija)

RDRP - radikalska polimerizacija z reverzibilno deaktivacijo

NMP - nitroksidno posredovana polimerizacija

RAFT - povratna adicijska fragmentacijska polimerizacija

ATRP - polimerizacija s prenosom atoma

ROP - polimerizacija z odpiranjem obroča

FRP - konvencionalna polimerizacija s prostimi radikali

REX - reaktivna ekstruzija

UV žarki - ultravijolični žarki

MAP - mikrovalovno podprta polimerizacija

St - škrob

PAA - poliakrilna kislina

PEMA - polietilmetakrilat

IUPAC - Mednarodna zveza za čisto in uporabno kemijo

PP-g-MA - polipropilen graftiran z malein anhidridom

SA - sukcinjski anhidrid (tudi jantar anhidrid, angl. »*succinic anhydride*«)

PO-g-MA - poliolefin graftiran z malein anhidridom

¹H-NMR (ali H-NMR) - protonska jedrska magnetna resonanca

¹³C-NMR (ali C13-NMR) - kabonska-13 (ali ogljična-13) jedrska magnetna resonanca

XRD - rentgenska difrakcija (tudi difrakcija rentgenskih žarkov)

SEM - vrstična elektronska mikroskopija

SEC - velikostna izključitvena kromatografija

MW - masno povprečje molskih mas

MWD - porazdelitev masnega povprečja molskih mas

DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

IR - infrardeče (valovanje) ali infrardeč (spekter)

ATR - oslabljen (popolni) odboj

ABS - akrilonitril butadien stiren

ABS-g-MA - akrilonitril butadien stiren graftiran z malein anhidridom

iPB-1 - izotaktični polibuten-1

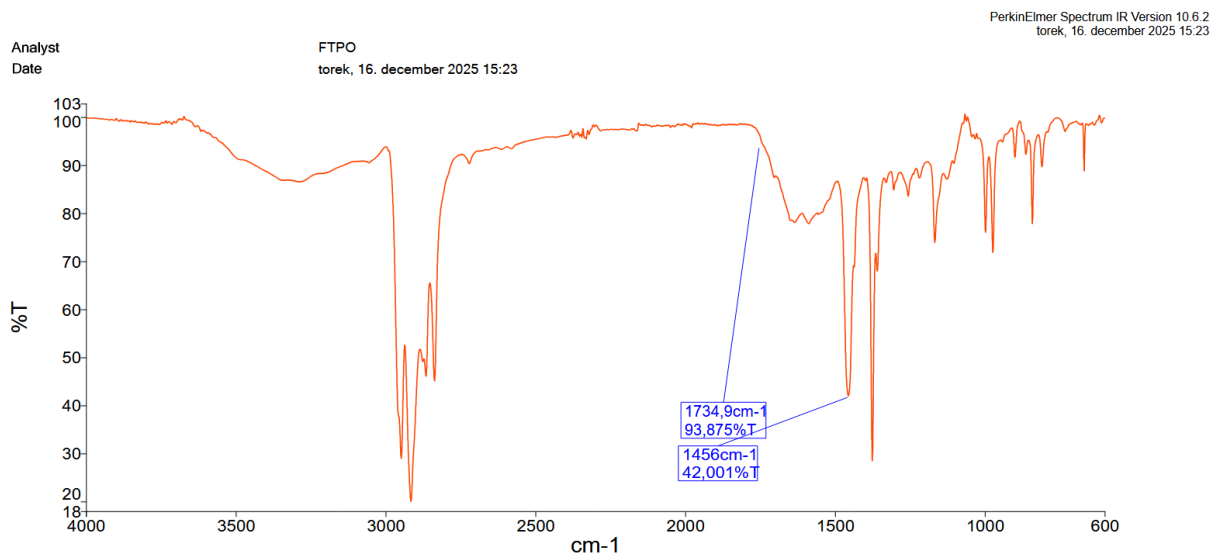
iPB-1-g-MA - izotaktični polibuten-1 graftiran z malein anhidridom

PLLA - poli(L-mlečna kislina)

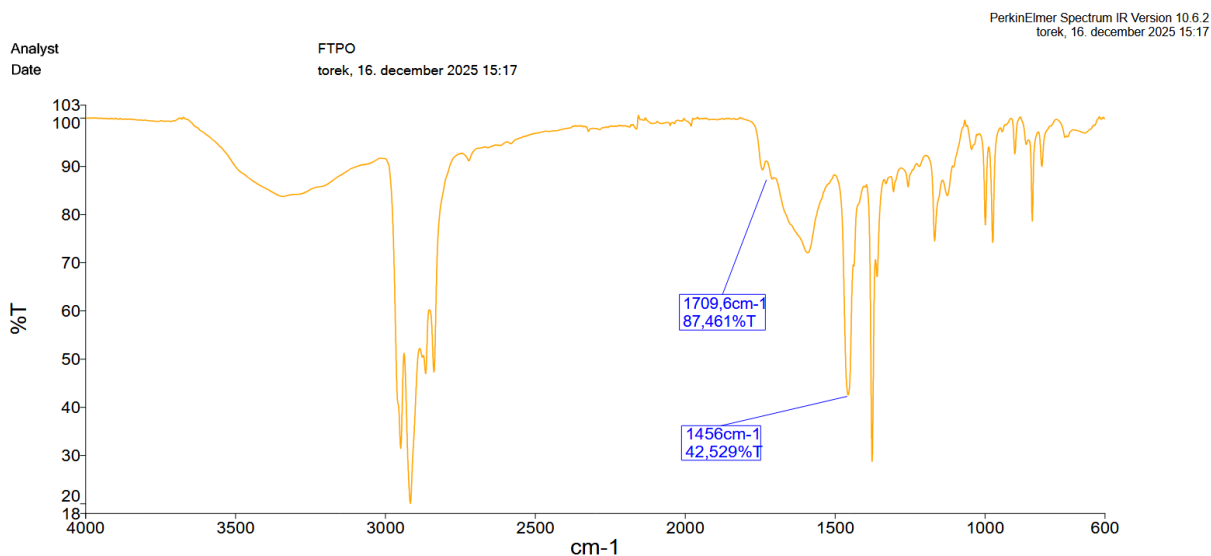
PLLA-g-MA - poli(L-lečna kislina) grafitirana z malein anhidridom
HDPE (ali PE-HD) - polietilen (ali polieten) visoke gostote
HDPE-g-MA - polietilen (ali polieten) visoke gostote grafitiran z malein anhidridom
CH₂ - metilenska skupina
HT - visoko temperaturna (od kratice HT-GPC-IR)
EM - elektromagnetno valovanje (ali elektromagnetno polje)
RF - radiofrekvenčno valovanje (ali radiofrekvenčno polje)
¹H - protij oziroma vodik-1
¹³C - ogljik-13 (tudi karbon-13)
¹⁹F - fluor-19
¹²C - ogljik-12 (tudi karbon-12)
LDPE (ali PE-LD) - polietilen (ali polieten) nizke gostote
iPP - izotaktični polipropilen (tudi izotaktični polipropen)
EPM - etilen-propilen kopolimer
KOH - kalijev hidroksid
NaOH - natrijev hidroksid
HCl - klorovodikova kislina (tudi vodikov klorid ali želodčna kislina)
THF - tetrahidrofur
DMF - dimetilformamid
ISO - mednarodna organizacija za standardizacijo
ASTM - ameriško društvo za testiranje in materiale
HDT - temperatura toplotnega odklona (ali popačenja) (tudi temperatura uporabnosti)
MFI (ali MFR) - indeks tečenja taline
VOC - hlapne organske spojine
VDA - (nemška) zveza avtomobilske industrije
FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov
DTG - derivativna termogravimetrična (analizna) krivulja
KBr - kalijev bromid
FKKT - Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
TDS - tehnični list
ESC - Elektrokemično društvo

PRILOGE

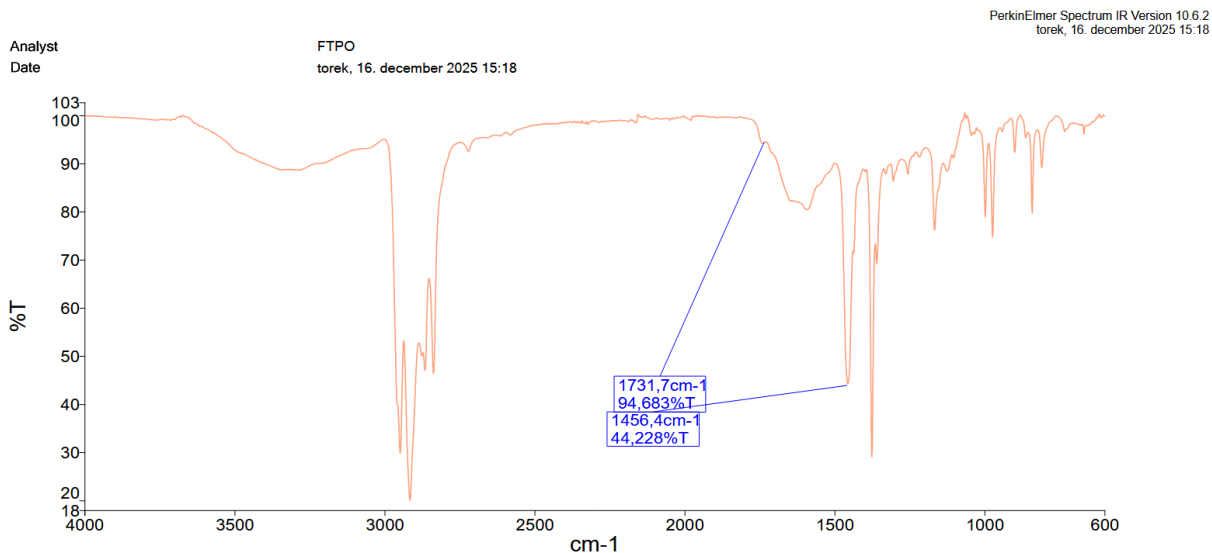
Priloga 1: Slike ATR-FTIR spektrov vzorcev, uporabljenih za določitev umeritvene krivulje za materiale PP oziroma vzorce



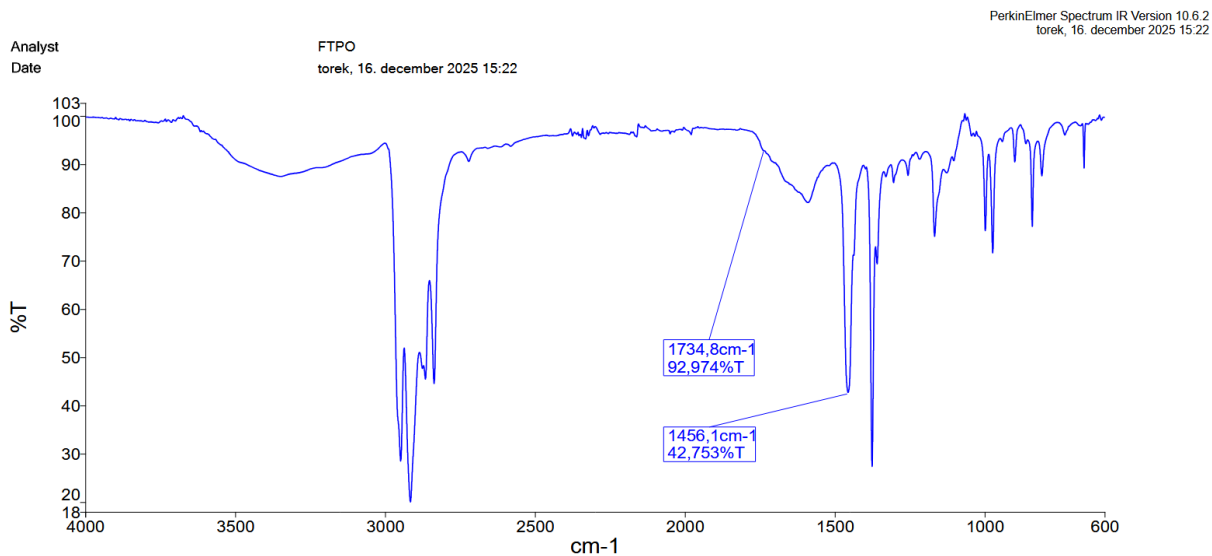
Slika 32: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP z 0,5 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale PP (FTIR_822_2025_0268_0.5%_PP-MA)



Slika 33: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP z 1,0 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale PP (FTIR_822_2025_0268_1.0%_PP-MA)

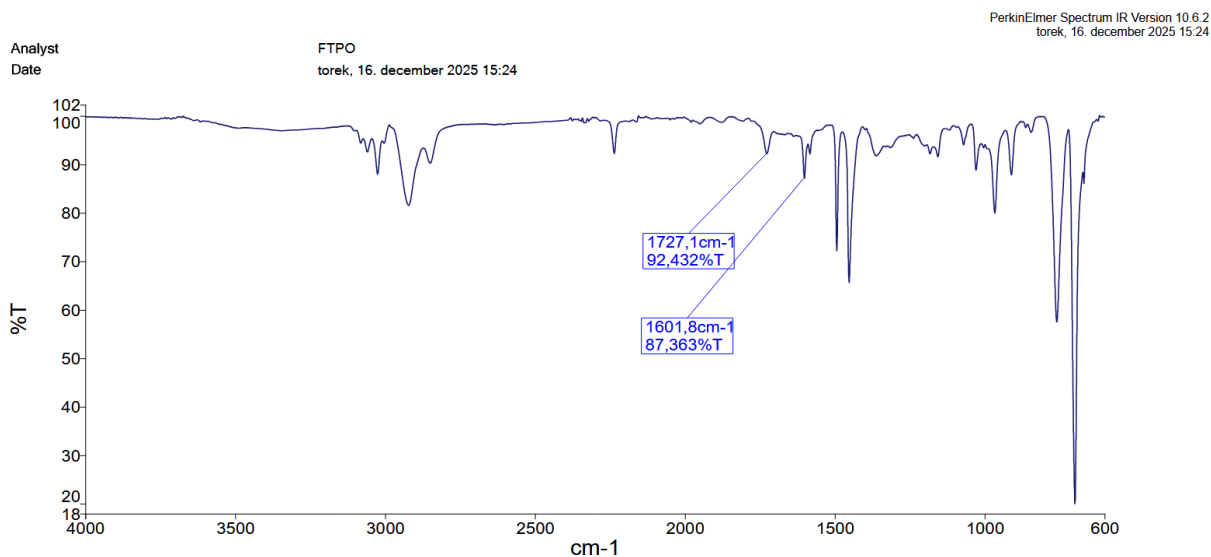


Slika 34: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP z 1,5 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale PP (FTIR_822_2025_0268_1.5%_PP-MA)

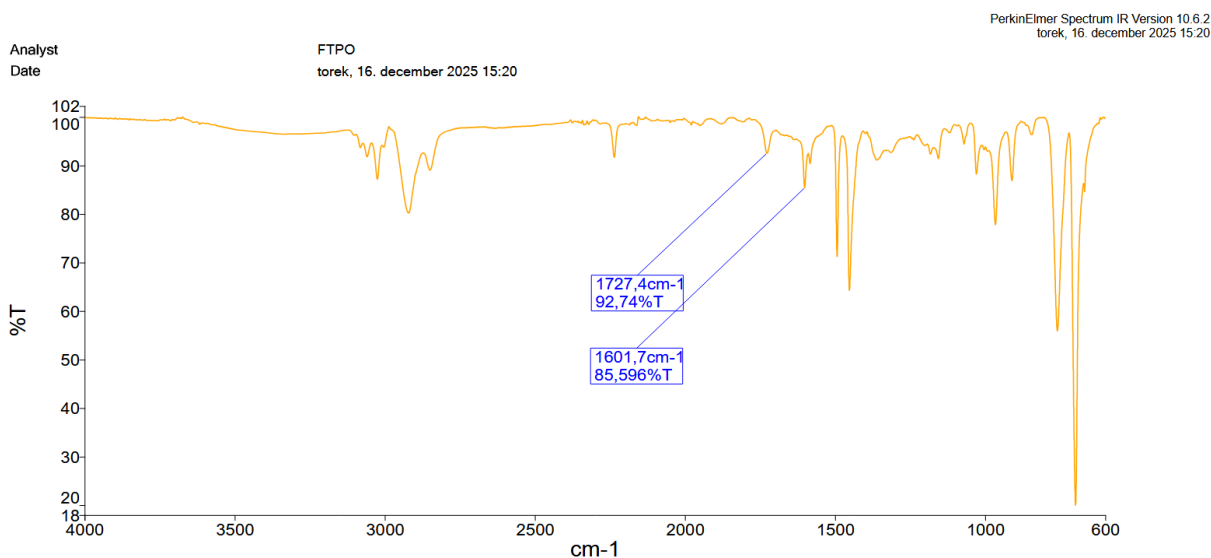


Slika 35: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP z 2,0 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale PP (FTIR_822_2025_0268_2.0%_PP-MA)

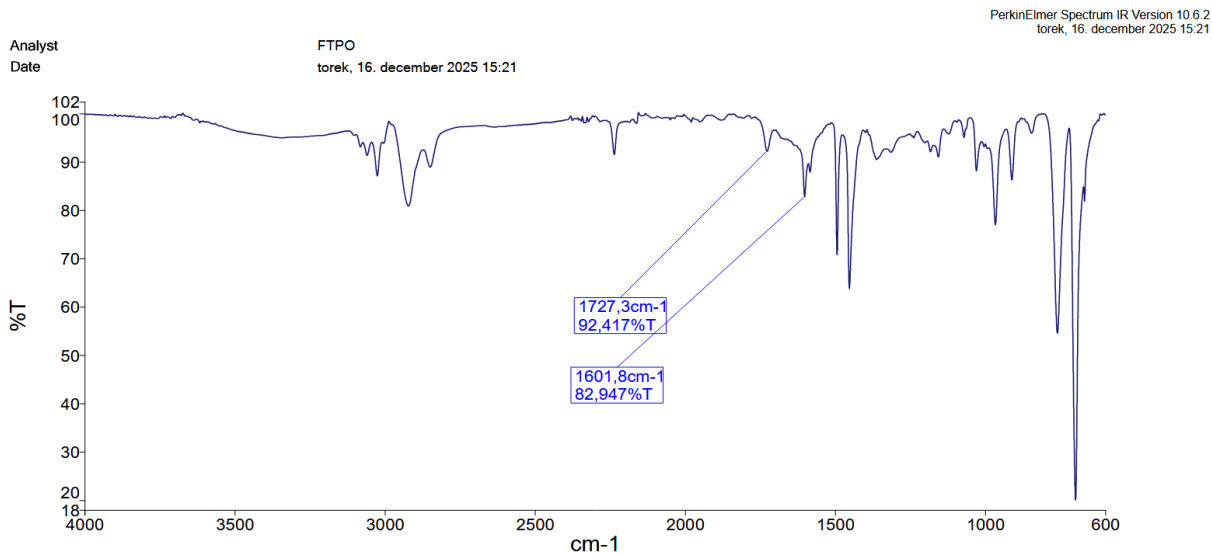
Priloga 2: Slike ATR-FTIR spektrov vzorcev, uporabljenih za določitev umeritvene krivulje za materiale ABS oziroma vzorce



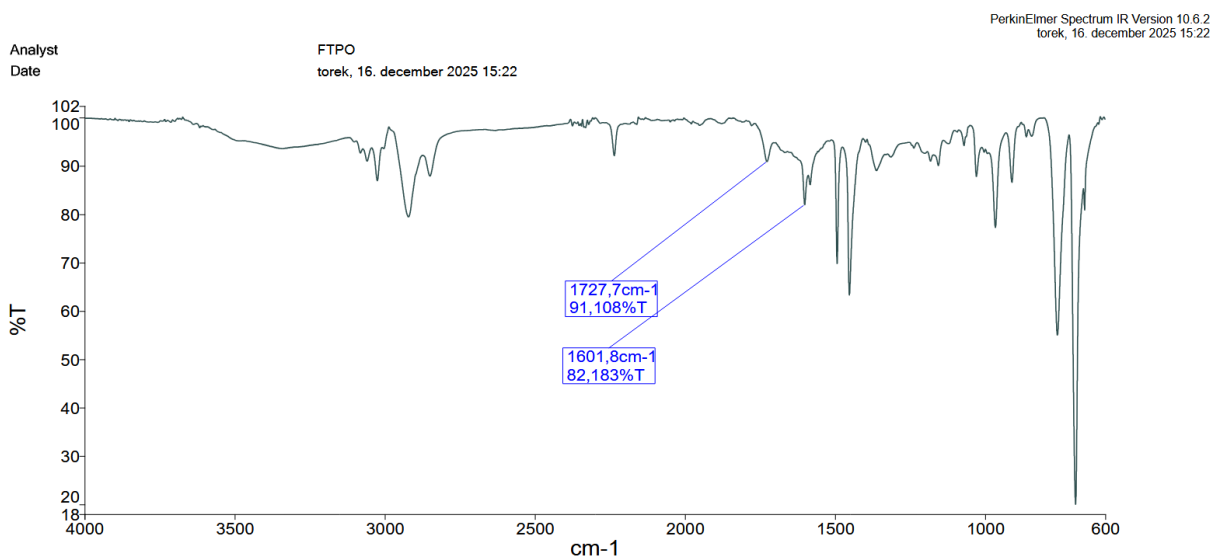
Slika 36: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS z 0,5 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitrane materiale ABS (FTIR_822_2025_0268_ABS-MA_0.5%)



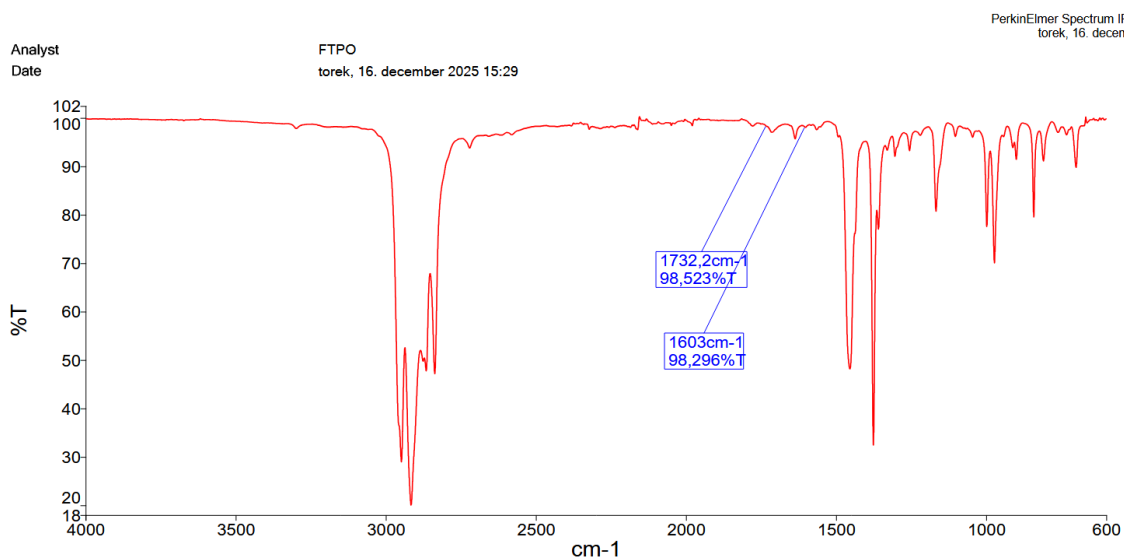
Slika 37: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS z 1,0 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitrane materiale ABS (FTIR_822_2025_0268_ABS-MA_1.0%)



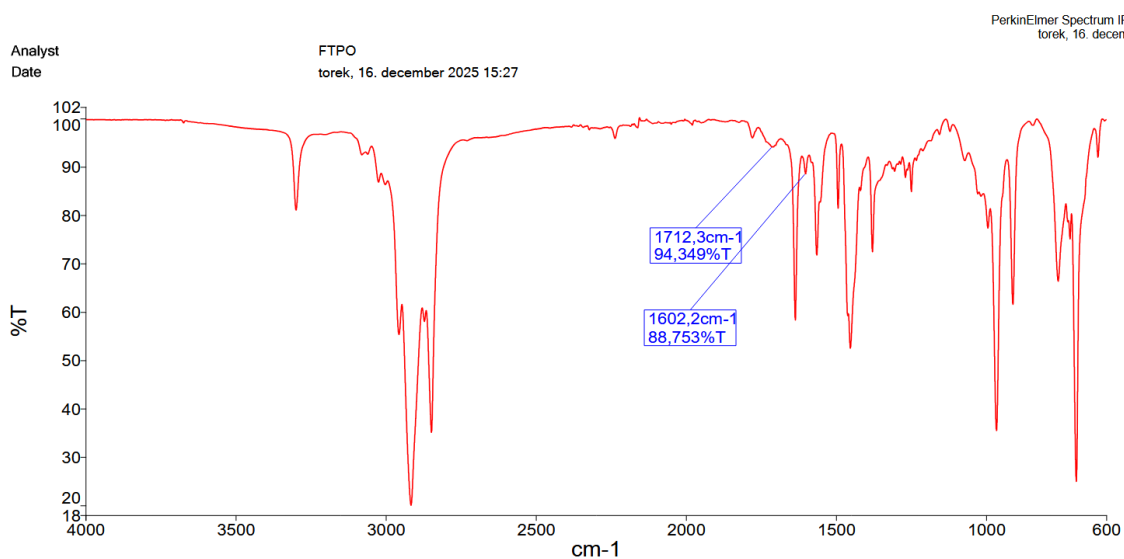
Slika 38: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS z 1,5 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale ABS (FTIR_822_2025_0268_ABS-MA_1.5%)



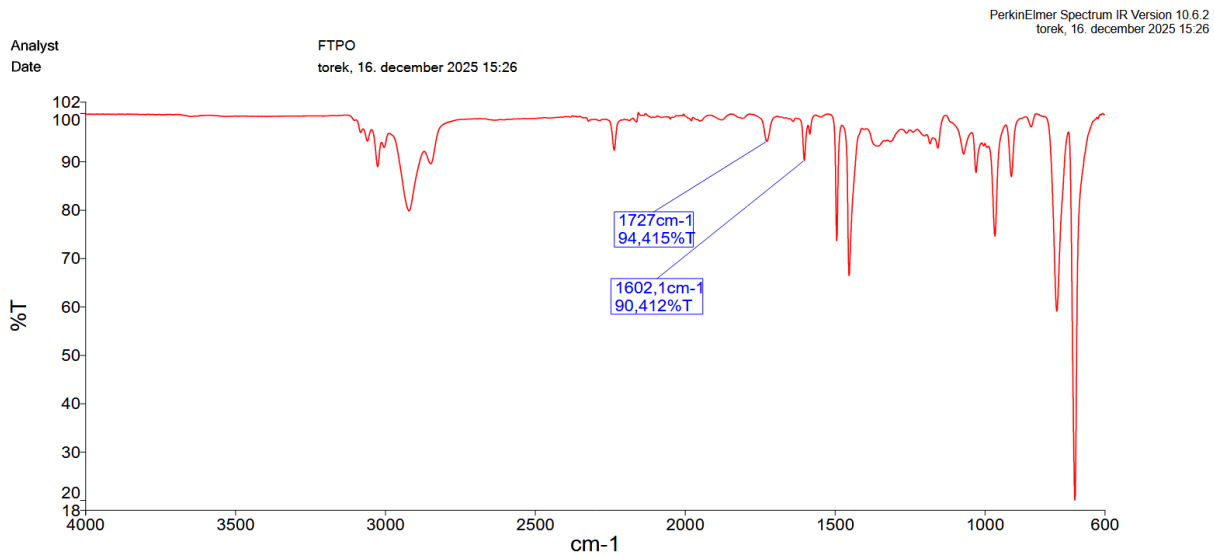
Slika 39: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS z 2,0 % MA za izdelavo umeritvene krivulje za grafitirane materiale ABS (FTIR_822_2025_0268_ABS-MA_2.0%)

Priloga 3: Slike ATR-FTIR spektrov vzorcev vseh materialov (po končnem obarjanju)

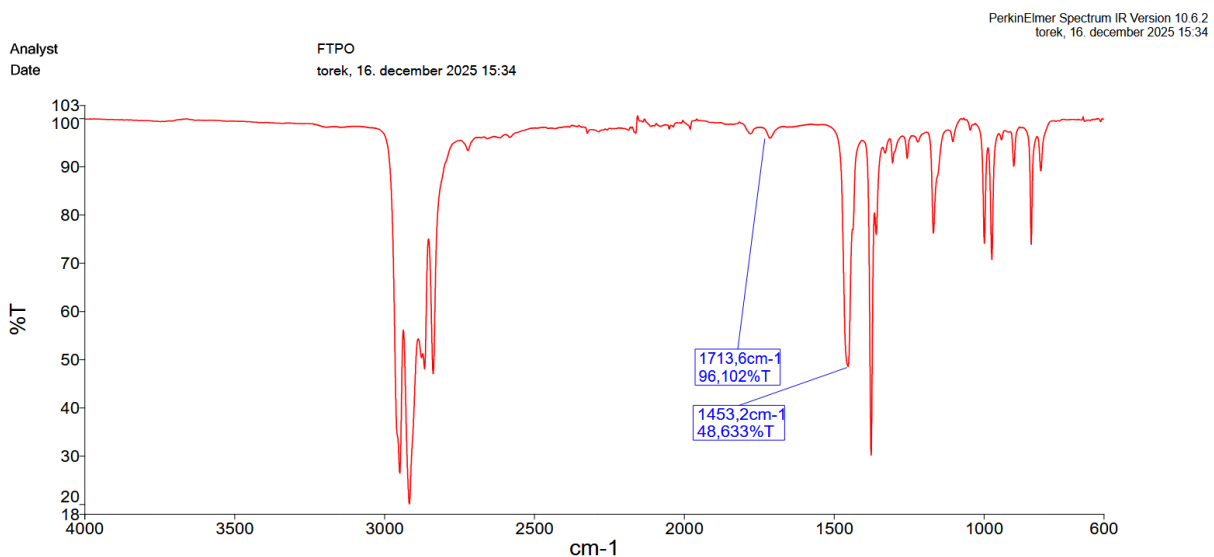
Slika 40: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS-11 oziroma ABS-MAH-05025CA-drugi (FTIR_822_2025_0268_ABS-MAH-05025CA-drugi)



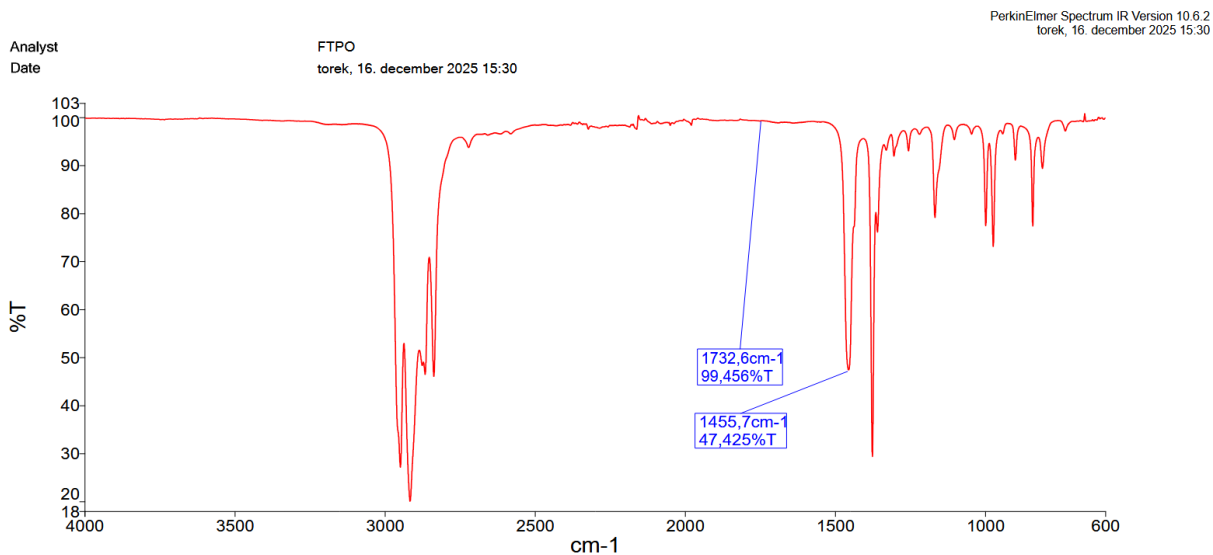
Slika 41: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS-1 oziroma ABS-MAH-05025CA (FTIR_822_2025_0268_ABS-MAH-05025CA)



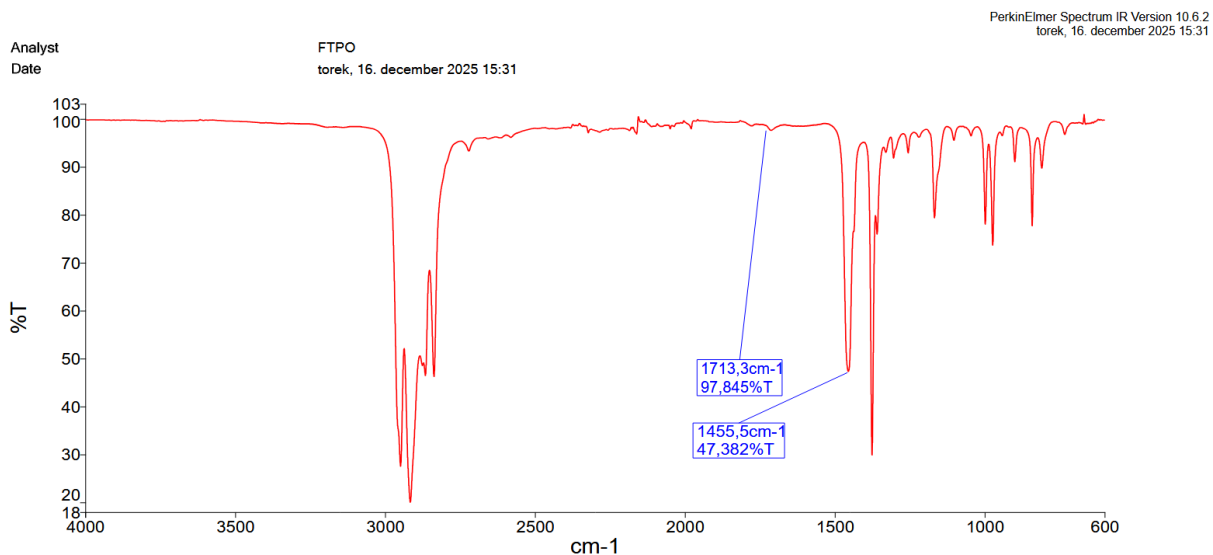
Slika 42: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca ABS-2 oziroma ABS-Trinseo-Magnum-3904 (FTIR_822_2025_0268_ABS-Trinseo-Magnum-3904)



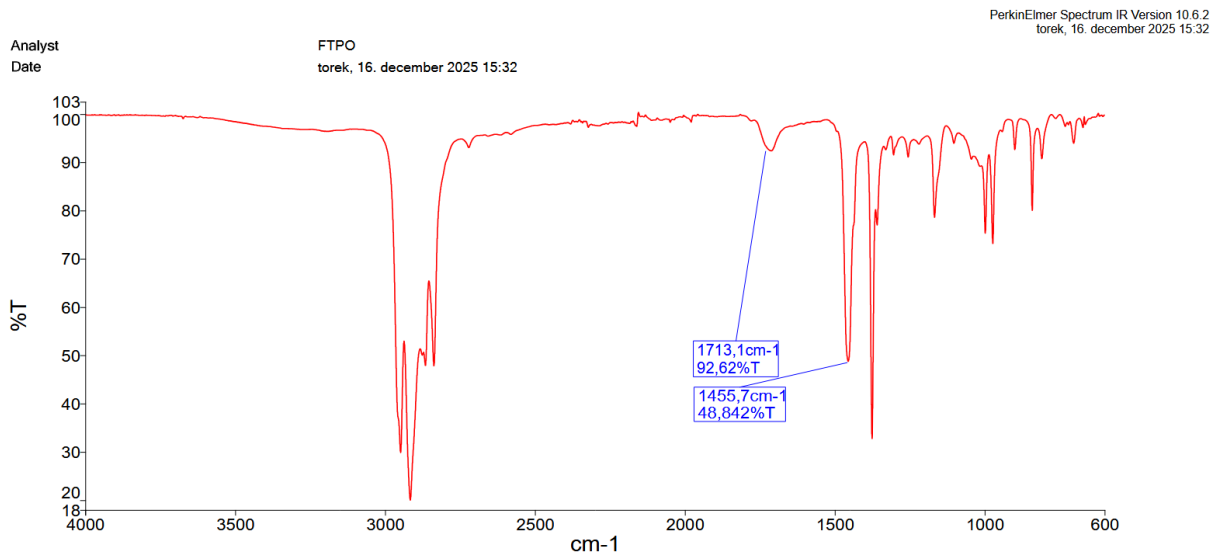
Slika 43: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP-4 oziroma PP-MAH-PO1020 (FTIR_822_2025_0268_PP-MAH-PO1020)



Slika 44: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP-3 oziroma PP-Sabic-QR673K (FTIR_822_2025_0268_PP-Sabic-QR673K)

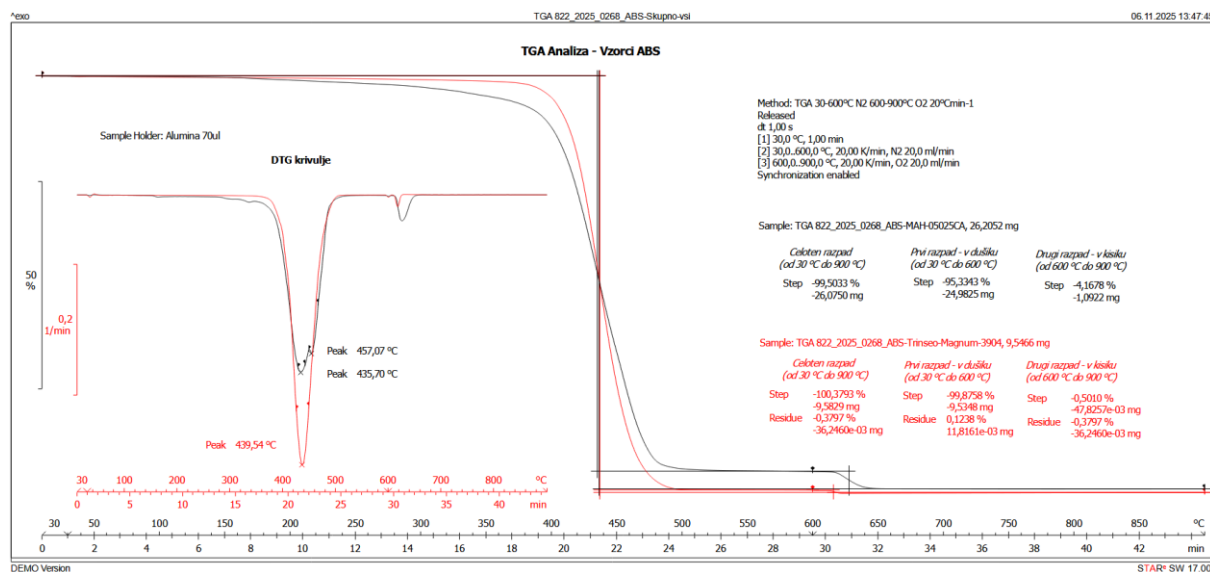


Slika 45: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP-2 oziroma PP-Exxelor-PO1015 (FTIR_822_2025_0268_PP-Exxelor-PO1015)

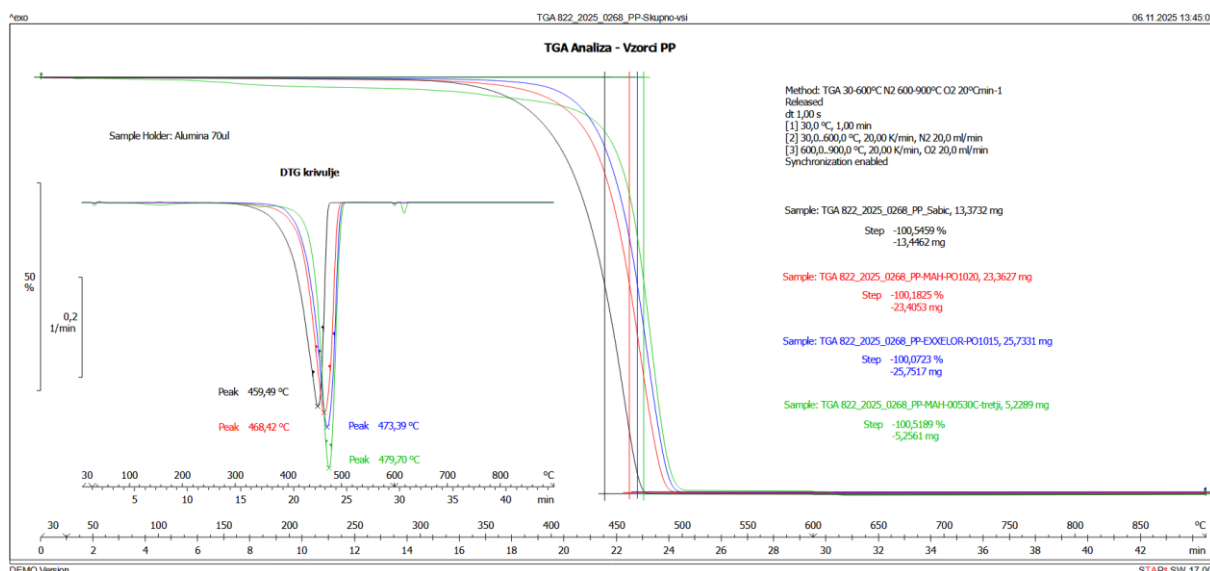


Slika 46: Spekter ATR-FTIR spektroskopije vzorca PP-1 oziroma PP-MAH-00530C
(FTIR_822_2025_0268_PP-MAH-00530C)

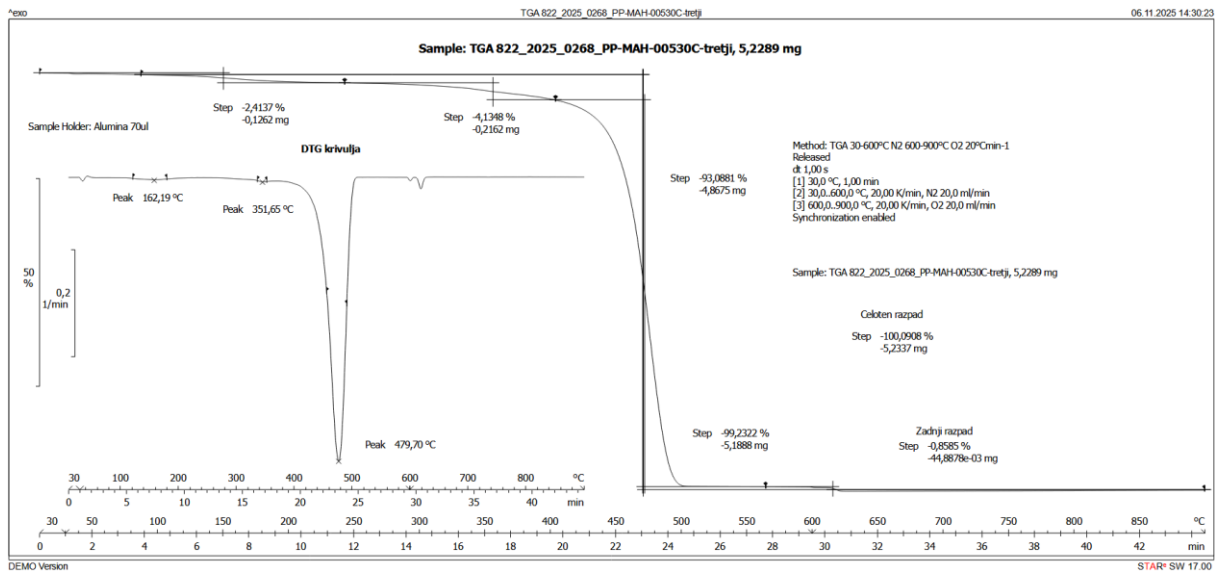
Priloga 4: Grafi analiz TGA



Slika 47: Graf krivulj analiz TGA vzorcev ABS

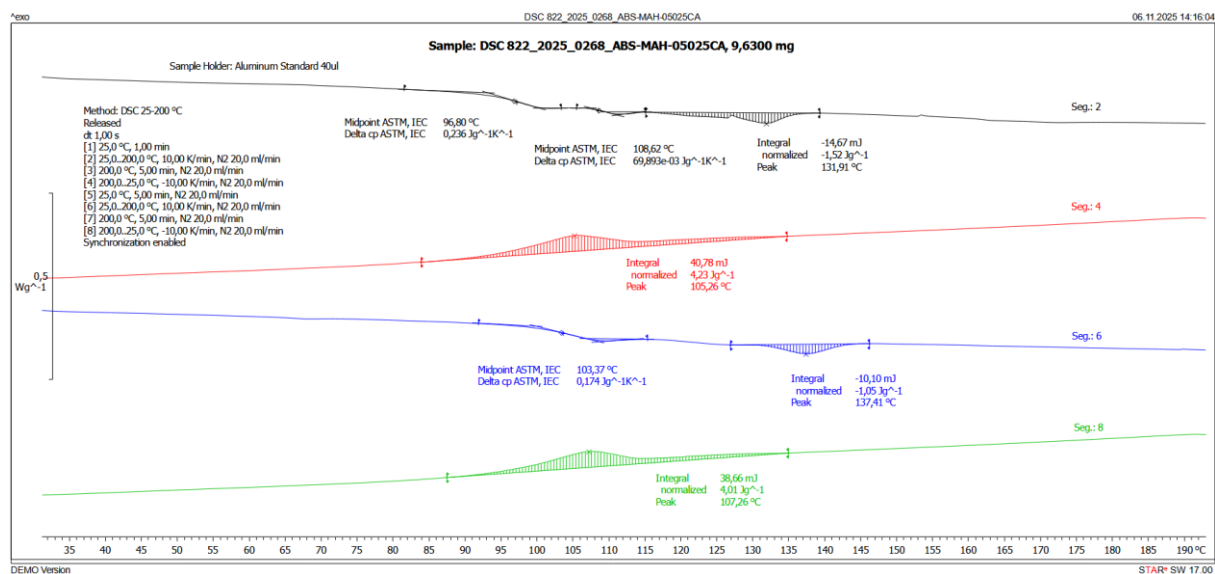


Slika 48: Graf krivulj analiz TGA vzorcev PP

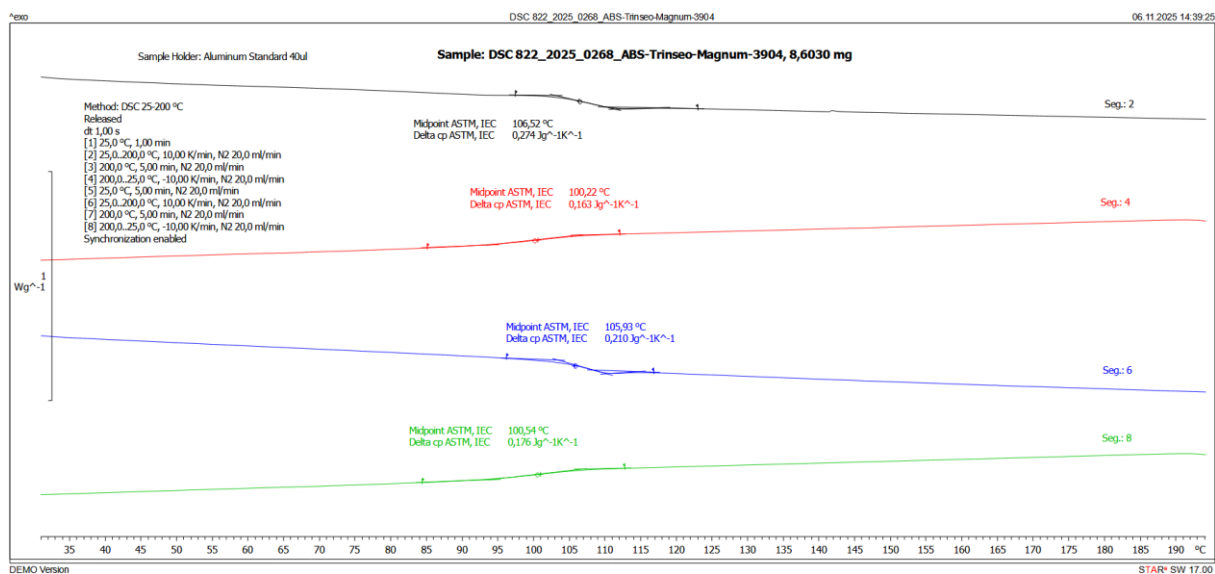


Slika 49: Graf krivulj analize TGA vzorca PP-1 oziroma A PP-MAH-00530C (TGA_822_2025_0268_PP-MAH-00530C)

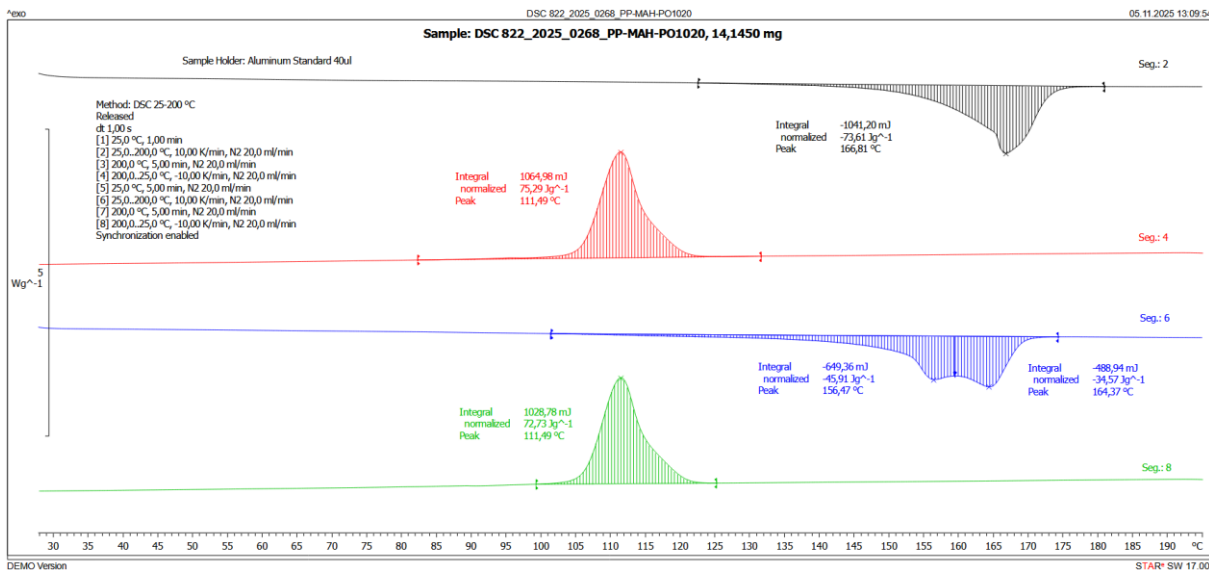
Priloga 5: Grafi analiz DSC



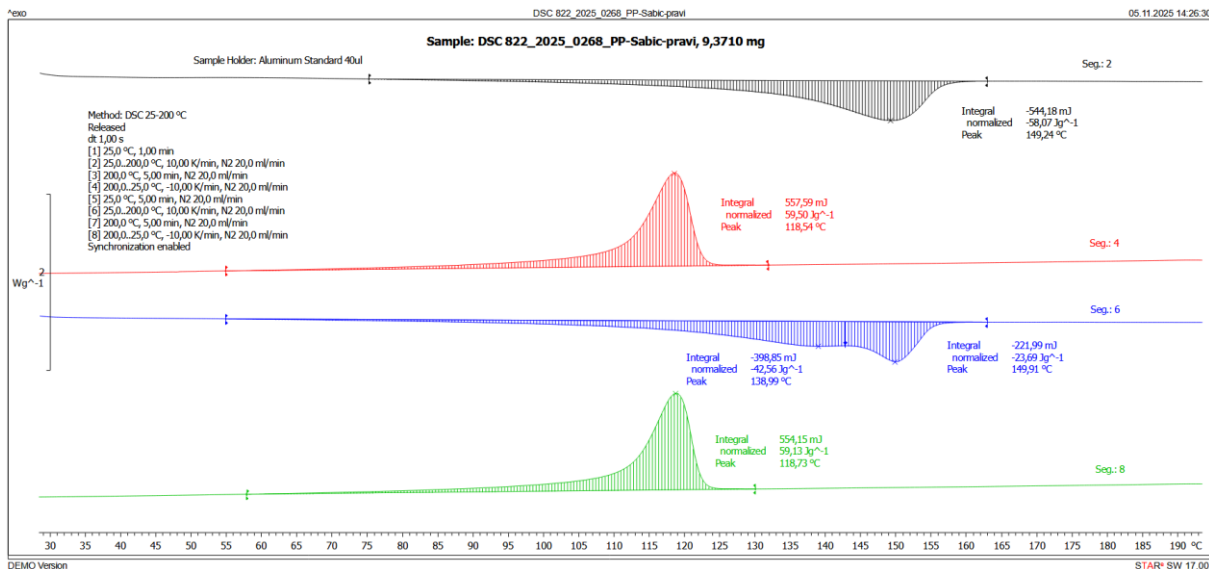
Slika 50: Graf krivulj analize DSC vzorca ABS-1 oziroma ABS-MAH-05025CA (DSC_822_2025_0268_ABS-MAH-05025CA)



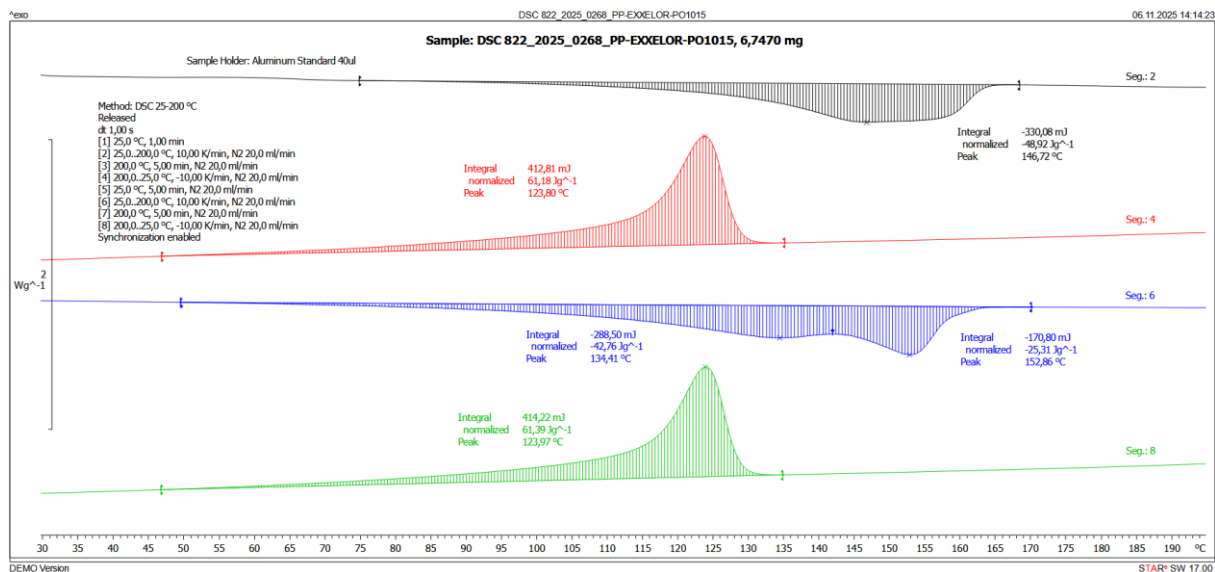
Slika 51: Graf krivulj analize DSC vzorca ABS-2 oziroma ABS-Trinseo-Magnum-3904 (DSC_822_2025_0268_ABS-Trinseo-Magnum-3904)



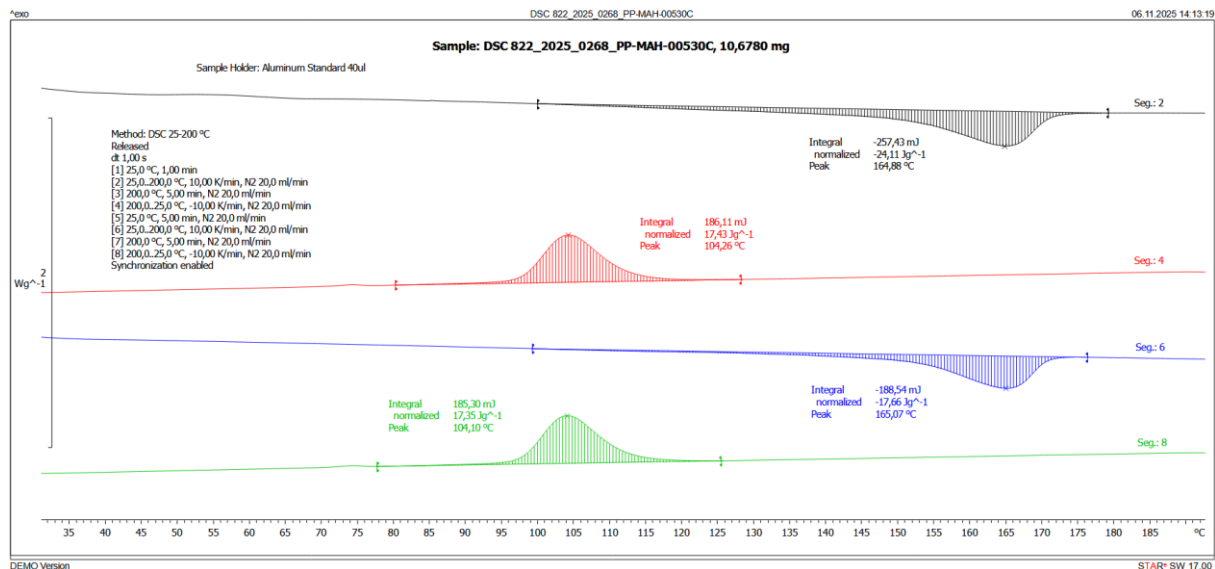
Slika 52: Graf krivulj analize DSC vzorca PP-4 oziroma PP-MAH-PO1020 (DSC_822_2025_0268_PP-MAH-PO1020)



Slika 53: Graf krivulj analize DSC vzorca PP-3 oziroma PP-Sabic-QR673K (DSC_822_2025_0268_PP-Sabic)



Slika 54: Graf krivulj analize DSC vzorca PP-2 oziroma PP-Exxelor-PO1015 (DSC_822_2025_0268_PP-EXXELOR-PO1015)



Slika 55: Graf krivulj analize DSC vzorca PP-1 oziroma PP-MAH-00530C (DSC_822_2025_0268_PP-MAH-00530C)

Priloga 6: Tabele volumnov oziroma količin porabljenih titrantov*Tabela 11: Prvotno dodane količine kalijevega hidroksida za preskok barve*

| Laboratorijska oznaka | Volumen 1 (ml) | Volumen 2 (ml) | Volumen 3 (ml) | Povprečen volumen (ml) | Standardna deviacija (ml) |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|---------------------------|
| ABS-11 | 2,30 | 2,30 | 2,20 | 2,27 | $5,77 * 10^{-2}$ |
| ABS-1 | 2,15 | 1,95 | 1,75 | 1,95 | 0,20 |
| ABS-2 | 0,25 | 0,55 | 0,30 | 0,37 | 0,16 |
| PP-4 | 0,05 | 0,10 | 0,05 | 0,07 | $2,89 * 10^{-2}$ |
| PP-3 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,00 |
| PP-2 | 0,10 | 0,10 | 0,05 | 0,08 | $2,89 * 10^{-2}$ |
| PP-1 | 0,10 | 0,10 | 0,05 | 0,08 | $2,89 * 10^{-2}$ |
| A | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,00 |
| K | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,00 |

Tabela 12: Skupne količine dodanega kalijevega hidroksida (tj. z 2 ml prebitka KOH)

| Laboratorijska oznaka | Volumen 1 (ml) | Volumen 2 (ml) | Volumen 3 (ml) | Povprečen volumen (ml) | Standardna deviacija (ml) |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|---------------------------|
| ABS-11 | 4,30 | 4,30 | 4,20 | 4,27 | $5,77 * 10^{-2}$ |
| ABS-1 | 4,15 | 3,95 | 3,75 | 3,95 | 0,20 |
| ABS-2 | 2,25 | 2,55 | 2,30 | 2,37 | 0,16 |
| PP-4 | 2,05 | 2,10 | 2,05 | 2,07 | $2,89 * 10^{-2}$ |
| PP-3 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 0,00 |
| PP-2 | 2,10 | 2,10 | 2,05 | 2,08 | $2,89 * 10^{-2}$ |
| PP-1 | 2,10 | 2,10 | 2,05 | 2,08 | $2,89 * 10^{-2}$ |
| A | 2,35 | 2,35 | 2,35 | 2,35 | 0,00 |
| K | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 0,00 |

Tabela 13: Dodane količine vodikovega klorida za razbarvanje raztopine vzorcev

| Laboratorijska oznaka | Volumen 1 (ml) | Volumen 2 (ml) | Volumen 3 (ml) | Povprečen volumen (ml) | Standardna deviacija (ml) |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|---------------------------|
| ABS-11 | 0,15 | 0,25 | 0,25 | 0,22 | $5,77 * 10^{-2}$ |
| ABS-1 | 0,40 | 1,00 | 1,00 | 0,80 | 0,35 |
| ABS-2 | 1,90 | 0,60 | 1,00 | 1,17 | 0,67 |
| PP-4 | 1,20 | 1,15 | 1,45 | 1,27 | 0,16 |
| PP-3 | 1,25 | 1,15 | 2,05 | 1,48 | 0,49 |
| PP-2 | 1,10 | 1,10 | 0,95 | 1,05 | $8,66 * 10^{-2}$ |
| PP-1 | 0,85 | 0,80 | 0,65 | 0,77 | 0,10 |
| A | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 0,00 |
| K | 1,95 | 1,95 | 2,05 | 1,98 | $5,77 * 10^{-2}$ |