

VARGA CSILLA<sup>1</sup>, SIMON-STÖGER LILLA<sup>1</sup>

# ÉSZTER TÍPUSÚ KOMPATIBILIZÁLÓ ADALÉKOK JELLEMZÉSE INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIÁVAL ÉS OSZCILLÁCIÓS REOMETRIÁVAL

## INFRARED SPECTROSCOPY AND OSCILLATORY RHEOMETRY FOR CHARACTERIZATION OF ESTER TYPE COMPATIBILIZING ADDITIVES

A kísérleti olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer észter származékainak szerkezetvizsgálatára a műszeres analitikai gyakorlatban elterjedt módszereket alkalmaztunk. A titrálással becsült savszám és elszappanosítási szám alapján meghatároztuk a funkciócsoportok arányát, a szerkezet pontosabb felderítésére pedig FT-IR spektroszkópiás és oszcillációs reometriai méréseket (amplitúdó és frekvencia pásztázás) végeztünk. Az FT-IR vizsgálatok eredményei alapján az észter funkciócsoporttal rendelkező adalékok jellemzésére bevezettük az észter-index (ÉI) fogalmát. Dinamikus nyíróreometriai vizsgálatokkal meghatároztuk az adalékok lineáris viszkoelasztikus tartományának felső határát ( $\gamma_L$ ), „null” nyírási viszkozitását ( $\eta_0$ ), valamint a tárolási ( $G'$ ) és veszteségi ( $G''$ ) modulusok értékeit szobahőmérsékleten. Az FT-IR spektrometria és az oszcillációs reometria kombinálása olyan összefüggéseket eredményezett, melyek felhasználhatók a kísérleti adalékok reprodukálhatóságának, illetve ipari léptékű előállításának minősítésére is.

During the experimental work classic and instrumental analytical methods have been used for the investigation of the experimental olefin-maleic-anhydride copolymer ester derivatives. A titration-based acid number and saponification number measurement have been performed to estimate the ratio of functional groups, but to determine the structure more specifically, FT-IR spectroscopic and oscillation rheometric measurements (amplitude and frequency sweep tests) have been carried out. Based on the results of the FT-IR experiments the concept of ester index (EI) has been defined for characterizing the ratio of ester functional groups in the additive. The upper limit of the linear viscoelastic range ( $\gamma_L$ ) and the values of the storage ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli of the additives have been measured by dynamic shear rheology at room temperature. The combination of FT-IR spectrometry and oscillatory rheometry has resulted in such relationships that can be used for qualifying experimental additives in terms of reproduction and industrial-scale manufacturing.

### 1. BEVEZETÉS

A termékefejlesztés során sokkal kedvezőbb mechanikai, termikus és reológiai jellemzők érhetőek el a különböző összetételű kompozitokban kompatibilizálás révén a kölcsönhatások és az egymásban való oldhatóság fokozásának köszönhetően, legyen szó akár originális, akár hulladék alapanyagról [1-3]. A kereskedelmi kompatibilizáló adalékok és kapcsoló ágensek két fő csoportra oszthatók kémiai szerkezetük szerint: szilán típusú és

maleinsav-anhidridet (MSA) tartalmazó polimer típusú adalékokra [4-6]. Az utóbbira jelentős számú példa található a szakirodalomban, mint pl. maleinsav-anhidriddel ojtott polimerek vagy kopolimerek [7-8]. Az MSA meghatározó szerepet tölt be az összeférhetőség javítása területén, mivel reaktivitásának köszönhetően képes kovalens kötést is kialakítani [9]. Az MSA gyűrűk

<sup>1</sup> Pannon Egyetem, Fenntarthatósági Megoldások Kutatólaboratórium, 8200 Veszprém, Egyetem utca 10.

aránya ezekben a kompatibilizáló szerekben fontos információt hordoz, amelyet az adalék állagától függően a savszám vagy a maleinsav-anhidrid tartalom határoz meg [10]. A funkcionizált MSA-t tartalmazó adalékokról azonban sem a savszám, sem az MSA tartalom nem nyújt elegendő információt egy adott kompozit rendszerhez megfelelő kompatibilizáló adalék kiválasztásához.

A Pannon Egyetemen szintetizált kísérleti olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékok, melyekben az anhidrid gyűrűt különböző vegyületekkel funkcionizáltuk, számos kompozit rendszerben előnyösebbnek bizonyultak már a kereskedelmi, MSA-val ojtott polimer típusú adalékokhoz képest [11-16]. Az olefin-maleinsav-anhidrid alapú adalékok szintézise a megfelelő kémiai szerkezettel rendelkező adalék alkalmazását teszi lehetővé a legkülönbözőbb kompozit rendszerekben, mivel az adalék szerkezete a polimer és/vagy gumi komponens polaritásához igazítható.

Tervezhetőség szempontjából az adalékszerkezet vizsgálata és annak megfelelő szintű ismerete ugyanakkor kritikus tényező. A polimer típusú adalékok szerkezetének vizsgálatára egyaránt alkalmazhatók a klasszikus és a műszeres analitikai gyakorlatban elterjedt módszerek. Klasszikus titrimetriás módszerek közül a funkciós csoportok meghatározására savszám és elszappanosítási szám mérése, míg a szerkezet pontosabb felderítésére az MSA tartalom, jód(-bróm) szám meghatározás alkalmazható. Az FT-IR (Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia) alkalmas az adalékszerkezet meghatározására és a hatásmechanizmus tanulmányozására, míg oszcillációs reometriával a reológiai és viskoelasztikus jellemzők vizsgálhatók. Az adalékok molekulatömegének meghatározása gélkromatográfiás módszerrel történhet.

Manapság az FT-IR spektroszkópiát egyszerűsége és precizitása okán előszeretettel alkalmazzák különféle polimerek és társított rendszerek szerkezetének vizsgálatára. Mivel az FT-IR kvalitatív és kvantitatív vizsgálatra egyaránt alkalmas módszer, ezért a kísérleti adalékok szerkezeti vizsgálatának is egyszerű módját teszi lehetővé, mert információt nyerhetünk az adalékban különböző kémiai környezetben jelenlévő funkciós csoportok arányáról. Az FT-IR módszert számos tanulmányban [17, 18] kifejezetten MSA és karbonil-csoport meghatározására használták, mivel a maleinsav-anhidrid karbonil-csoportjainak vegyértékzártsági és azok származékai könnyen meghatározhatók az 1900  $\text{cm}^{-1}$ -1600  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám tartományban. Az MSA-val ojtott polimer típusú kompatibilizáló adalékok egyik legfontosabb jellemzője az ojtási hatékonyság, amely az MSA-csoportok

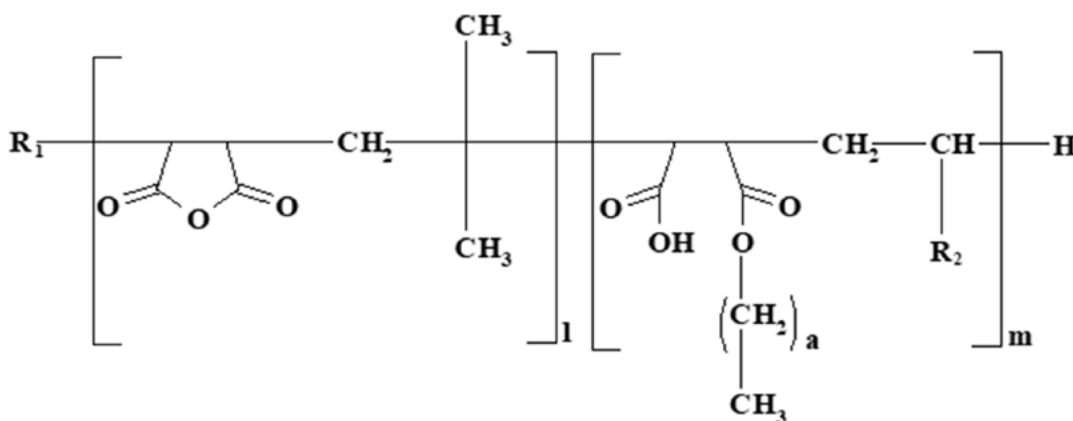
polimer láncre rákapcsolódó arányát jelenti. Ez karbonil-csoportok alapján FT-IR mérésekkel is meghatározható.

Machado és mtsai [19] FT-IR vizsgálattal határozták meg az ojtási hatékonyságot, dinamikus reológiai mérésekkel pedig a térhálóság és a degradáció mértékét. A tárolási ( $G'$ ) és veszteségi ( $G''$ ) modulusok meghatározása kiemelkedő jelentőségű a polimerek reológiája területén. A SAOS (kis amplitúdójú oszcillációs nyírás) vizsgálatokat lineáris viskoelasztikus tartományban kis amplitúdók beállításával végzik, míg a LAOS (nagy amplitúdójú oszcillációs nyírás) tesztek a nem-lineáris régióban. A közepes amplitúdójú terminális zóna mérési eredményeit a gyakorlatban például minőségellenőrzéshez használják fel, ahol a  $G'$  és  $G''$  értékeket a frekvencia függvényében veszik fel SAOS mérésekkel. Általánosságban a nem-lineáris viskoelasztikus tartomány tanulmányozása LAOS vizsgálatokkal a különböző polimer rendszerek topológiai és morfológiai jellemzőinek tanulmányozására koncentrálnak [20].

A kísérleti munkánk kettős célt szolgált. Egyrészt egy könnyű és gyors értékelési módszer fejlesztését a különböző kémiai környezetben lévő, olefin-maleinsav-anhidrid kopolimerek észter származékaiiban található karbonil-csoportok arányára az FT-IR spektrum alapján. Másrészt egy fenntarthatóbb módszer kifejlesztését, amellyel mind a vegyszerigény, az energiafelhasználás és a humán erőforrás igény is csökkenthető a klasszikus titráláshoz képest. Továbbá vizsgáltuk az oszcillációs reológiai mérések többlet információ tartalmát az adalék kémiai szerkezetére, reológiai jellemzőire és viselkedésére.

## 2. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Az adalékokat kétlépcsős szintézissel állítottuk elő. Első lépésben a kopolimer láncot szintetizáltuk olefin és maleinsav-anhidrid monomerekből, majd az anhidrid gyűrűket alkohol reagenssel funkcionizáltuk. Az észterezést 90-200 °C hőmérséklet tartományban 1-8 órán keresztül végeztük. A végtermékből vákuumdesztillációval távolítottuk el a szerves oldószert. A módszerfejlesztés során ugyanazt a kopolimer láncot használtuk fel az adalékszintézishez. Ezzel kizártuk a kopolimer lánc különbözőségeiből adódó reológiai eltéréseket, mivel az ojtott MSA-tartalom mellett ez is befolyásoló tényező az MSA-val ojtott poliolefin reológiai tulajdonságaira [19]. Az alkohol molarányának széles tartományát választottuk ki az észterezéshez, hogy vizsgálni tudjuk a különböző mértékben észterezett szintézistermékek jellemzőit (1. ábra).



1. ábra: A kísérleti olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú észter származékok lehetséges szerkezete ( $R_1$ : olefin monomer szénatomszámának megfelelő hosszúságú alkil-lánc;  $R_2$ :  $R_1$ -2 szénatomszámú alkil-lánc; a: 3-15; l: 1-5; m: 1-5)

1. táblázat: A kísérleti adalékok jellemző tulajdonságai

Adalék	Savsám, mg KOH/g minta	Elszappanosítási szám, mg KOH/g minta	Kinematikai viszkozitás*, mm <sup>2</sup> /s	Sűrűség*, g/cm <sup>3</sup>
AD-1	110,2	100,6	0,7135	0,7040
AD-2	99,0	101,2	0,7720	0,7270
AD-3	91,6	115,1	0,9411	0,7331
AD-4	108,0	113,5	0,8930	0,7303

\*10 m% n-heptán oldatban

Titrláson alapuló klasszikus analitikai méréseket végeztünk a kompatibilizáló adalékok jellemzése céljából, melynek eredményét az 1. táblázat foglalja össze.

A mérések során az összehasonlíthatóság érdekében azonos vastagságú részekről készültek a felvételek. FT-IR spektroszkópiával vizsgáltuk a funkcionizált olefin-maleinsav-anhidrid kopolimerek kémiai szerkezetét. Az FT-IR spektrumokat Shimadzu IR Tracer 100 készülékkel rögzítettük 4000 cm<sup>-1</sup>-600 cm<sup>-1</sup> hullámszám tartományban. Összesen 32 felvételt készítettünk 4 cm<sup>-1</sup> felbontással, germánium kristályon.

Az adalékok viszkoelasztikus jellemzőinek meghatározását oszcillációs reométerrel végeztük (MCR 302, Anton Paar). A méréshez lap-lap mérőgeometriával (PP; lapátmérő=25 mm) rendelkező feltétrendszert alkalmaztunk, a réstávolságot 1,0 mm-re állítottuk. Elsőként amplitúdó pásztázást végeztünk konstans 1 Hz frekvencián és 25 °C-on minden adalékra a lineáris viszkoelasztikus (LVE) tartomány meghatározása céljából. Ezek alapján biztosítottuk, hogy a méréseket az LVE tartományon belül végezzük és elkerüljük a molekulaláncok irreverzibilis szerkezeti deformációját. Végül frekvencia pásztázást végeztünk ( $\omega = 0,1...628$  rad/s) szobahőmérsékleten, 1% konstans nyírási amplitúdó mellett.

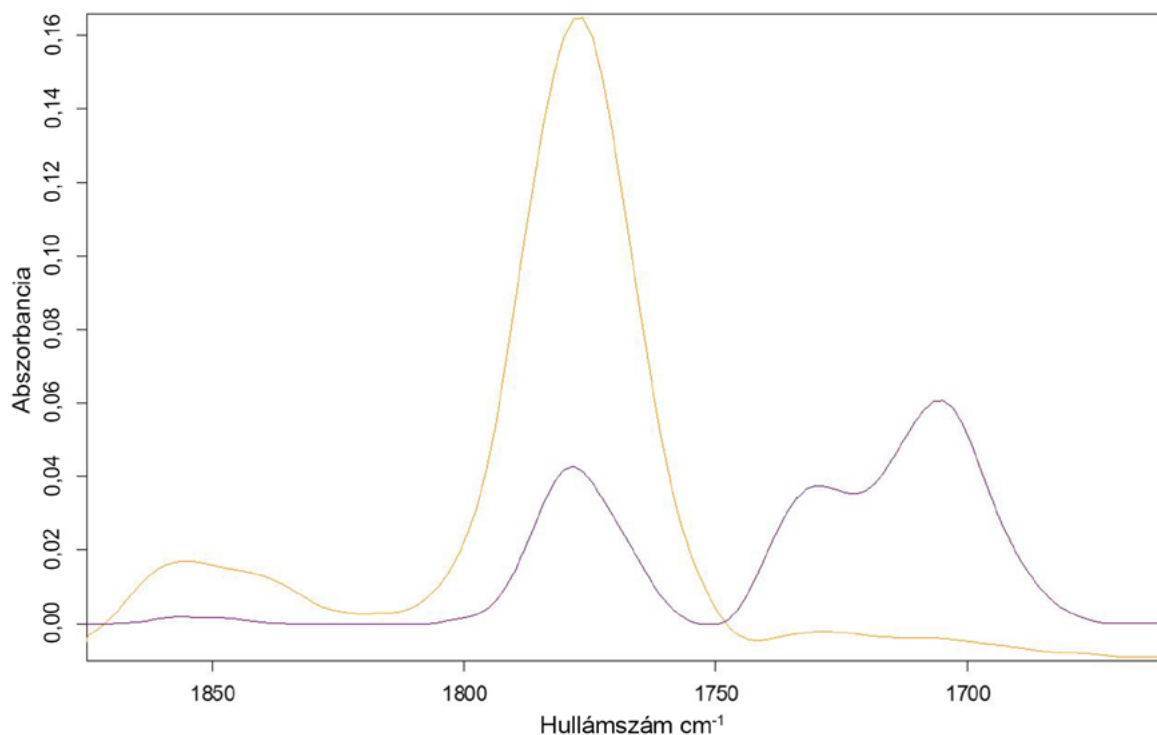
## 3. EREDMÉNYEK

### 3.1. KÉMIAI SZERKEZET JELLEMZÉSE FT-IR SPEKTROSKÓPIÁVAL

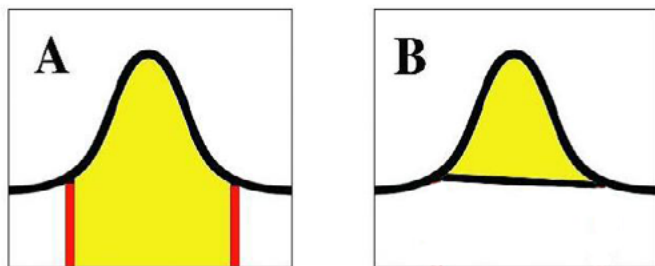
Mivel az adalékok előállításánál olyan reagens molarányt alkalmaztunk, amely alapján valószínűsíthető volt, hogy reagálatlan kiindulási anyag, vagyis anhidrid is maradt a termékben, a karbonil-rezgéseket használtuk fel a különböző származékok relatív mennyiségének meghatározásához. Ezek a rezgések ugyanis a köztitermékek és az adalékok FT-IR spektrumában is jól elkülönülnek és nagy intenzitású jelet adnak (2. ábra).

A karbonil-csoportokra jellemző abszorpciós csúcsok alatti területek meghatározásához figyelembe vettük, hogy az adott elnyelési tartományban a csúcsok egymáshoz közel helyezkednek el. Ezért az OPUS 5.5 szoftver integrálási módszerei közül a 3. ábra szerinti „A” és „B” módszereket választottuk ki az FT-IR spektrumok mennyiségi értékeléséhez.

A „B” módszer alkalmazása körültekintést igényel a csúcsok átfedése miatt. Néhány cm<sup>-1</sup>-es eltolódás előfordulhat, amit figyelembe kell venni az integrálási terület pontos meghatározásakor.



◁ 2. ábra: AD-4 jelű adalék FT-IR spektruma a vizsgált hullámhossz tartományban (narancs: olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer, lila: AD-4; alkohol reagenssel szintetizált termék)



△ 3. ábra: A kiválasztott FT-IR integrálási módszerek („A” és „B” módszer)

A különböző mólarányban csak alkohol komponenst tartalmazó adalékok FT-IR spektrumai alapján az adalék reagálatlan karbonsav-anhidrid és észter/félészter típusú szubsztituált dikarbonsav-anhidrid származékokból épült fel. A vizsgált jellemző karbonil-rezgések tehát  $1778\text{ cm}^{-1}$ ,  $1733\text{ cm}^{-1}$  és  $1699\text{ cm}^{-1}$ -nél található az adalék spektrumában (2. ábra).

A kiindulási kopolimerben az anhidrid gyűrűre jellemző két karbonil vegyértékrezgés  $1855\text{ cm}^{-1}$  és  $1778\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál jelent meg [19]. Az adalékban az  $1778\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő elnyelési sáv tehát az anhidrid gyűrű formájában megjelenő karbonil-csoportok egyik jellemző vegyértékrezgése. Intenzitásának csökkenése az észterezésnek köszönhető.

A szabad karboxil-csoportra utaló karbonil rezgés alapján az anhidrid észterezési reakciója során a gyűrű felnyílik. A két karbonil-csoport közül csak az egyik lép reakcióba az alkohollal, tehát félészter keletkezik, a másik karbonil-csoport pedig szabadon marad. A karbonil vegyértékrezgési sávok megjelenésére az egyes származékok spektrumai szolgáltattak példát (4. ábra).

Az  $1707\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál megjelenő sáv eltolódott ( $1699\text{ cm}^{-1}$ ), amely az elreagált anhidridből származó karbonil-csoportok, vagyis a képződő származékok, mint például a félészterben lévő szabad karboxil-csoport jellemző rezgése. Az új csúcs megjelenése  $1733\text{ cm}^{-1}$ -nél a felszakadó anhidrid gyűrűkből kialakuló

félészter észter-csoportjainak karbonil-rezgésére utal. Ezen rezgések aránya az adalékokban az alkalmazott komponensektől és azok mólarányától függően változott.

Az „A” és „B” módszerekkel meghatározott integrált területek az 5. ábrán hasonlíthatók össze a kiválasztott AD-4 adalék esetében. Az „A” módszerrel jól láthatóan kiküszöbölhető az egymáshoz közel elhelyezkedő csúcsok átfedéséből adódó eltolódás.

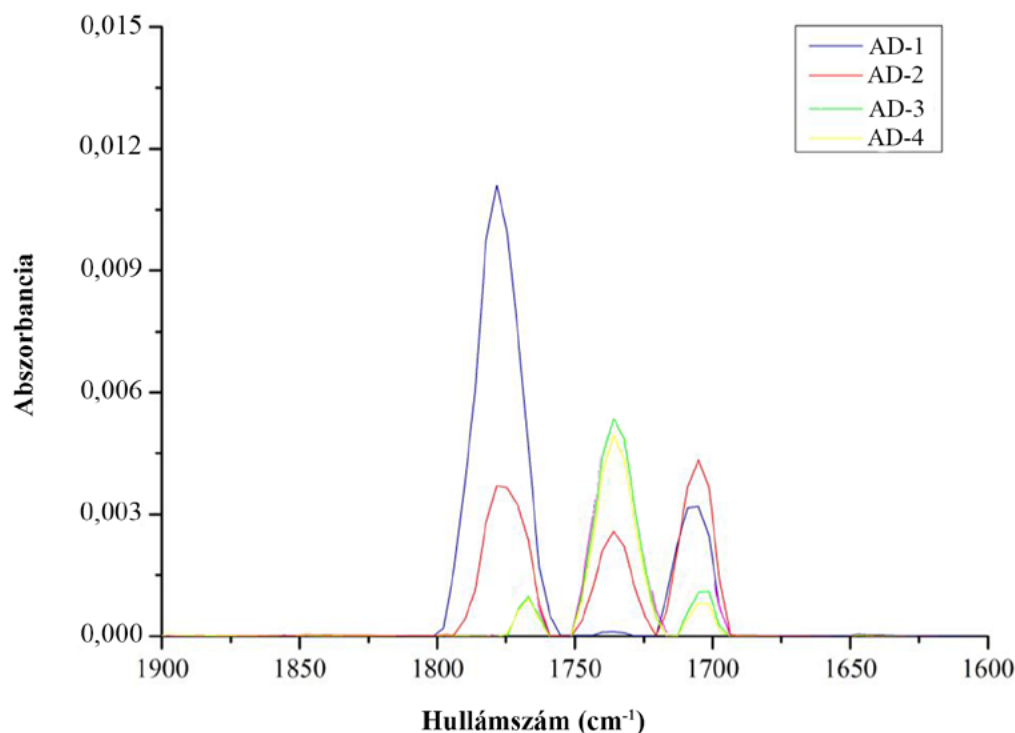
Az FT-IR spektrumban az integrált területek aránya alapján számítottuk a különböző származékok arányát az összes karbonil-csoportot tartalmazó funkciós csoport területéhez viszonyítva (2. táblázat).

Kisebb mólarányban a felnyíló anhidrid gyűrűnek kezdetben mindig csak az egyik szabad karboxil-csoportja fog reakcióba lépni az alkohollal, míg a másik ág szabadon marad. A mólarány növelésével azt várnánk, hogy a másik szabad karboxil-csoport is reagálni fog a nagyobb arányban hozzáadott alkohollal, azonban az észterezés egyensúlyi reakció, tehát egy bizonyos mólarány felett már nem épül be újabb molekula.

Az integrálási eredmények értékelése alapján bevezettük az észter-index (ÉI) fogalmát, amellyel az olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer észter származékok szerkezete egységesen jellemezhető. Az ÉI fogalma alatt az észter funkciós csoport vegyértékrezgésére jellemző csúcs ( $\nu=1740\text{ cm}^{-1}$ - $1730\text{ cm}^{-1}$ ) alatti integrált területnek az összes karbonil-csoport (anhidrid, észter, szabad karboxil) tartozó csúcs alatti integrált területéhez viszonyított százalékban kifejezett értékét értjük (2. táblázat).

### 3.2. REOLÓGIA

Mivel az FT-IR kiértékelések alapján a tanulmányozott kísérleti adalékok szerkezetében az észter funkciós csoport arányok változtak, így az oszcillációs reometriai mérések során célunk annak vizsgálata volt, miként jelenik meg a csoport arányok változása a reogramokon, illetve miként kombinálhatók az így nyert



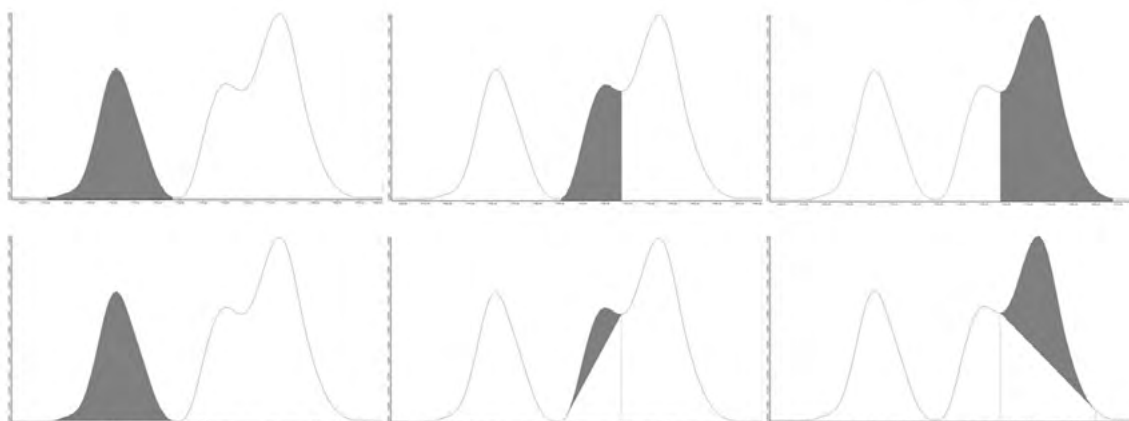
◁ 4. ábra: Az észterezés előrehaladásának kimutatása az alkohollal különböző mólarányban reagáltatott olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer FT-IR spektrumában

integrálási  
módszer

„A”

1778  $cm^{-1}$ 1733  $cm^{-1}$ 1699  $cm^{-1}$ 

„B”



△ 5. ábra: A különböző abszorpciós csúcsok alatti integrált területek

2. táblázat: Származékok FT-IR integrált területekből számított aránya

adalék	alkohol reagens mólaránya	összes integrált terület		reagálatlan gyűrűk aránya		észter csoportok aránya		észter-index, %	
		A	B	A	B	A	B	A	B
AD-1	0,25	2,1353	1,4038	0,5008	0,4892	0,2150	0,2446	21,5	24,5
AD-2	0,50	3,3028	2,4767	0,5692	0,4721	0,3210	0,3279	32,1	32,8
AD-3	0,75	3,1082	1,7499	0,2933	0,2892	0,6870	0,6108	68,7	61,1
AD-4	0,90	4,0021	2,1627	0,2542	0,1439	0,7140	0,6561	71,4	65,6

információk az FT-IR eredményekkel. Az olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer származékok reológiai vizsgálatai közül elsőként amplitúdó pásztázást végeztünk a lineáris viszkoelasztikus tartományának meghatározása céljából. Általános elv, hogy a moduluszok bármelyikének 5%-os változása a kezdeti értékhez képest az LVE tartomány elhagyására utal. Ugyanis, ha az alkalmazott nyírás meghaladja az LVE tartomány felső határát, akkor az adalék szerkezete irreverzibilis változáson megy keresztül, vagyis a minta már nem képes tartós ellenállást kifejteni a deformációval szemben és szerkezeti destrukció következik be.

### 3.2.1. AMPLITÚDÓ PÁSZTÁZÁS

A szintézis során különböző mólarányban alkalmazott reagensek eltérő félészter arányt eredményeztek az adalékokban, amelyek hatása a fizikai megjelenésből adódó különbségek miatt már az amplitúdó pásztázás során is megnyilvánult.

A különböző reagens mólaránnyal előállított észter származékok amplitúdó pásztázásának görbéit a 6. ábra jól szemlélteti.

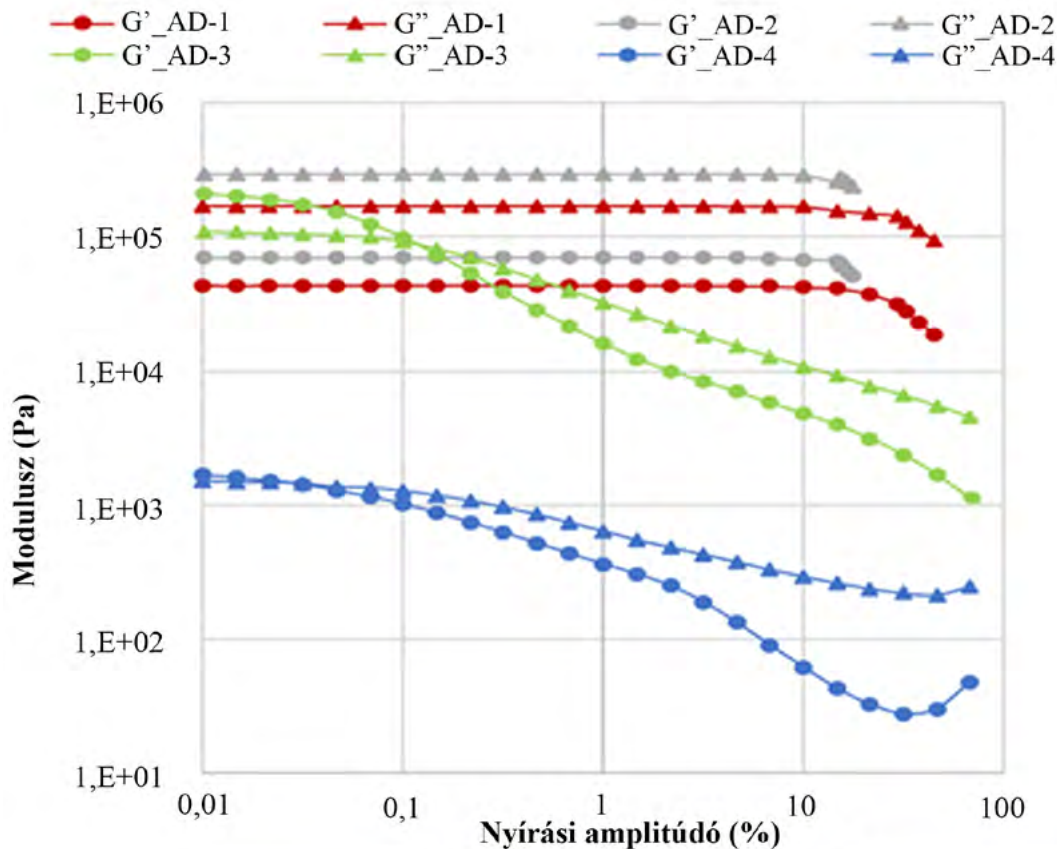
A tárolási és veszteségi modulusz görbék egymáshoz viszonyított elhelyezkedése alapján megállapítható, hogy az AD-1 és AD-2 adalékok folyadék jellegűek. Az LVE tartományban a veszteségi modulusz ugyanis nagyobb értéket vett fel, mint a tárolási modulusz. Ezzel szemben az AD-3 és AD-4 adalékok a veszteségi modulusznál nagyobb tárolási moduluszsal rendelkeznek a

vizsgált LVE szakaszon, vagyis szilárd jelleget mutatnak. A moduluszok görbéinek egymáshoz való viszonya többlet információt is hordoz magában. AD-3 és AD-4 észter származékok esetében a  $G'$  és  $G''$  értékek közel azonosak vagy azonos nagyságrendbe estek egymással, amely arra utal, hogy az adalékok nem tisztán elasztikus vagy viszkózus jellegűek [21]. A másik két adalék esetében (AD-1, AD-2) a tárolási és veszteségi modulusz görbék közötti távolság nőtt, vagyis a minták már viszkózus jelleget mutattak. Az amplitúdó pásztázás  $G'$  görbéje alapján a 6. ábrán látható módon meghatározható az egyes adalékok LVE tartományának felső határa ( $\gamma_L$ ) is [21].

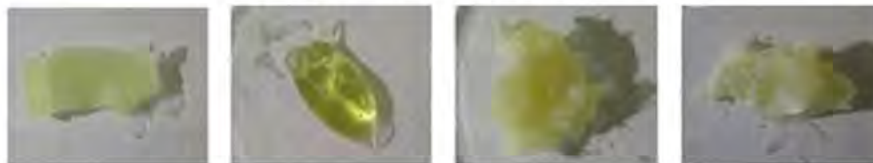
Az AD-1 és AD-2 viszonylag széles LVE tartománnyal rendelkezik, rendre 15% és 10% nyírási amplitúdó esetén érték el a felső határt. Ezzel ellentétben az AD-3 nagyon szűk, már 0,02 %-os nyírási amplitúdó esetén elhagyta az LVE tartományt, azaz gyakorlatilag alig van LVE tartománya az adott mérési körülmények között. Az AD-4 származék szintén nem rendelkezik LVE tartománnyal a görbék lefutása alapján. Ennek magyarázata, hogy a minta kezdetben szilárd volt és a nyírás növelésének hatására megfolyt, így a keresztelési körfrekvenciát követően  $G''$  meghaladta  $G'$  értékét.

Megfigyelhető, hogy a vizsgált adalékok fizikai jellege, az észter funkciós csoport aránya és az LVE tartomány felső határának értéke összefüggésben áll egymással. A reagens mólarány növelésével növekedett az észter funkciós csoportok aránya, míg az LVE régió felső határértéke csökkent. Az eredményeket a 6. ábra szemlélteti.





6. ábra: Különböző észter-indexszel rendelkező kopolimer észter származékok tárolási ( $G'$ ) és veszteségi ( $G''$ ) moduluszai szobahőmérsékleten a nyírási amplitúdó függvényében,  $\omega=10$  rad/s



Adalék száma	AD-1	AD-2	AD-3	AD-4
Észter-index (%)	21,5	32,1	68,7	71,4
Fizikai megjelenés	Viszkózus	Viszkózus	Gélszerű/szilárd	Gélszerű/szilárd

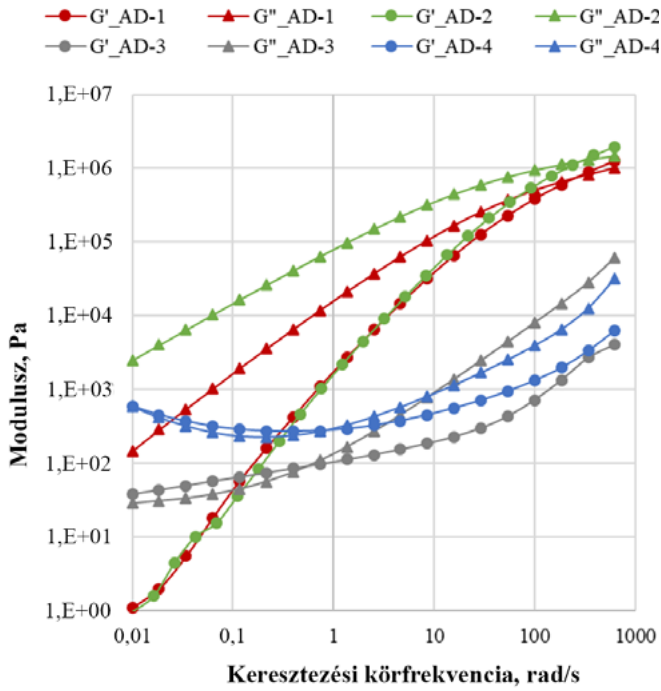
### 3.2.2. FREKVENCIA PÁSZTÁZÁS

A frekvencia pásztázáshoz a nyírási amplitúdót alapvetően az LVE tartományon belül célszerű megválasztani [21]. Az összehasonlíthatóság céljából kezdetben azonban egységesen 1%-os nyírási amplitúdót alkalmaztunk a mérések során. A 7. és 8. ábra négy eltérő molarányú és különböző észter-indexszel rendelkező észter származék frekvencia pásztázásának eredményét szemlélteti.

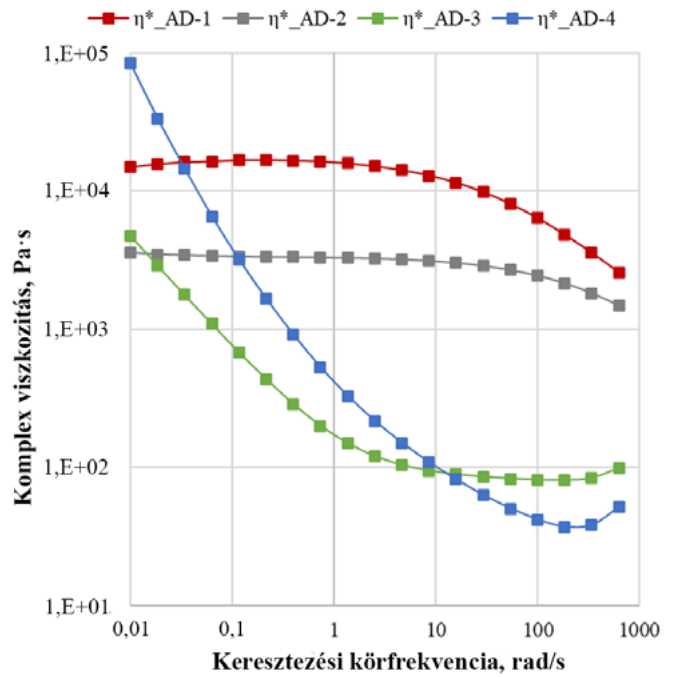
Adott nyírási amplitúdó esetén ( $\gamma=1\%$ ) a két-két adalék reogramja jelentősen különbözött egymástól. Az AD-3 és AD-4 jelű adalék tárolási és veszteségi moduluszainak egymáshoz való relációja és a komplex viszkozitás görbék (8. ábra) lefutása enyhén térhálós polimer szerkezetre utaltak [21]. A  $G'$  görbéken kis körfrekvencia tartományban platószerű szakasz jelent meg, valamint a komplex viszkozitások ebben a tartományban végtelen érték felé tartanak, mely a keresztlinket tartalmazó polimer reogramjára jellemző. Ugyan minden jel arra utal, hogy az AD-3 és AD-4 keresztlinket tartalmaznak, azonban ezen polimer típusú adalékoknál a kapott eredmények nem értelmezhetők térhálósodásként, sokkal inkább a minták gélszerű állapotát tükrözik.

A kritikus igénybevétel alatt gyakran a tárolási modulusz ( $G'$ ) független a frekvenciától, ahogy az egy jól strukturált vagy szilárd anyagtól elvárható, mert a részecskék erős kapcsolatban állnak egymással. A tárolási és veszteségi moduluszok kis körfrekvenciákon (0,010-0,734 rad/s) tapasztalható platója jól számszerűsíthető a veszteségi tényezővel ( $\tan \delta=G''/G'$ ), amely a minta elasztikus jellegét mutatja [21]. A 9. ábra alapján jól látható, hogy kis körfrekvenciákon nem volt jelentős eltérés különböző alkohol reagens molarányú adalék veszteségi tényezői között.

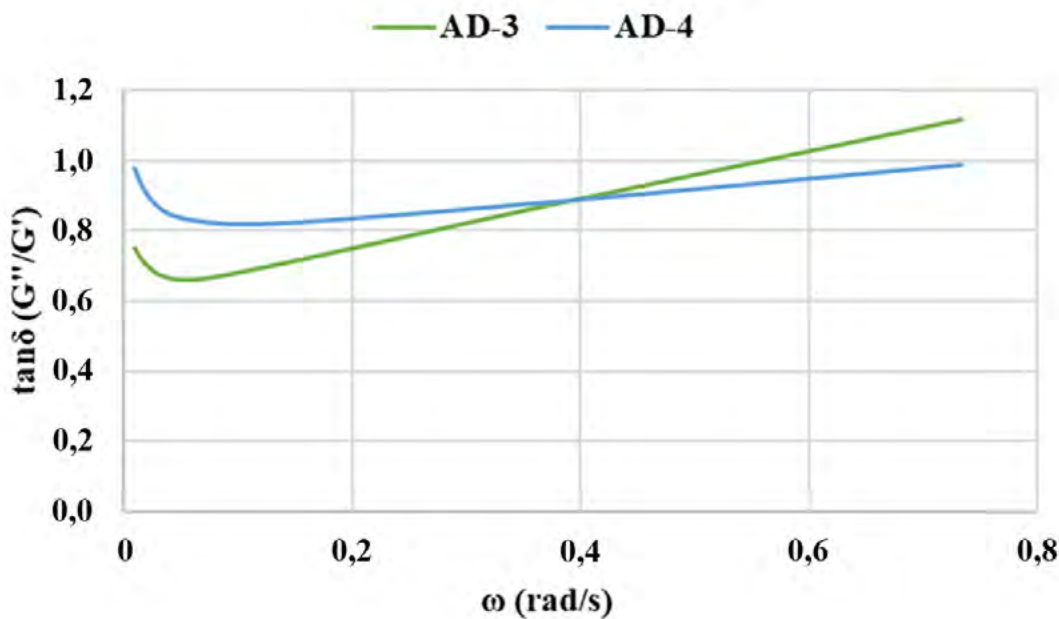
Abban az esetben, amikor AD-3 és AD-4 modulusz görbéi elhagyják a keresztelési körfrekvenciát, a rendszer szerkezete gyengül és a veszteségi ( $G''$ ) modulusz fog dominálni a tárolási ( $G'$ ) felett. A keresztelési körfrekvencia felett a viszkozitásnak általában függetlennek kellene lennie a frekvenciától, viszont azt tapasztaljuk, hogy a moduluszok értéke kis mértékben függ a körfrekvencia növelésétől, vagyis a molekulák közti erős kapcsolat megszűnt. Az AD-1 és AD-2 származékok a nem térhálós anyagoknak megfelelő reogramot eredményeznek, ugyanis teljesen, hogy a veszteségi modulusz nagyobb, mint a tárolási.



△ 7. ábra: Különböző észter-indexszel rendelkező kopolimer észter származékok tárolási (G') és veszteségi (G'') moduluszai szobahőmérsékleten a körfrekvencia függvényében,  $\gamma=1\%$



△ 8. ábra: Különböző észter-indexszel rendelkező kopolimer észter származékok komplex viszkozitása szobahőmérsékleten a körfrekvencia függvényében,  $\gamma=1\%$



◁ 9. ábra: AD-3 és AD-4 adalékok veszteségi tényezője a 0,01-0,734 rad/s körfrekvencia tartományban

## 4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleti olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer észter származékok szerkezetének vizsgálatával foglalkoztunk. A tudományos közlemények alapján a klasszikus titráláson alapuló módszerek mellett FT-IR spektroszkópiai és dinamikus nyíró reometriai vizsgálatokat alkalmaztunk. A származékok észterezés utáni relatív

arányát a karbonil vegyértékregzések alapján határoztuk meg, mivel valószínűsíthető, hogy reagálatlan anhidrid gyűrűk maradnak a termékben az adalékok előállítás során alkalmazott reagens mólarányból adódóan. A vegyértékregzéshez tartozó integrált területek alapján bevezettük az észter-index (ÉI) fogalmát, amely megadja az észter funkciók arányát az adalékban. Összefüggést figyeltünk meg az adalék halmazállapota, az

észter funkciós csoportok aránya és az LVE tartomány felső határa között. A reagens molarányának növelése a szintézis során az észter-csoportok arányának növekedését eredményezte, míg az LVE tartomány felső határának értéke csökkent. Az FT-IR spektrometria és az oszcillációs reometria kombinálása olyan összefüggéseket eredményezett, melyek a jövőben felhasználhatók kísérleti kompatibilizáló adalékok, különösképpen a maleinsav-anhidrid tartalmú adalékok reprodukálhatóságának, illetve ipari léptékű előállításának minősítésére is. A módszerkombinációk a későbbiekben lehetővé teszik, hogy a vegyszer- és időigényes titrálós mérések kiküszöbölhetőek legyenek az olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer származékok minősítése során. A megállapításaink szobahőmérsékleten értendők, így a későbbiekben további vizsgálatok szükségesek annak felderítése érdekében, hogy ezek az összefüggések a polimerek feldolgozási hőmérsékletén és körülményei között is érvényesek-e.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

*Jelen publikáció/kutatás a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által biztosított forrásból a 2022-1.1.1-KK-2022-00002 azonosító számú, „Hulladékgazdálkodási Kompetencia Központ létrehozása a Pannon Egyetemen” című projekt keretében jött létre.*

*Varga Csilla kutatómunkája a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült.*

*Köszönet Martinecz Rékának a kísérleti munkák megvalósításában való részvételéért.*

## IRODALOMJEGYZÉK

- [ 1 ] Z. Mousavi, M. C. Heuzey, P. J. Carreau, Compatibilized polylactide/polyamide 11 blends containing multiwall carbon nanotubes: Morphology, rheology, electrical and mechanical properties, *Polymer* 276 (2023) 125906.
- [ 2 ] P. Singh, P. Katiyar, H. Singh, Impact of compatibilization on polypropylene (PP) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) blend: A review, *Mater. Today: Proc.* 78 (2023) 189-197.
- [ 3 ] Y. Wang, S. Zhang, H. Jiang, Y. Lin, H. Xing, T. Tang, Insight on compatibilization of LLDPE/PS blends from morphology, interfacial state, mechanical properties and melt properties: Comb-like copolymer vs diblock copolymer, *Polymer* 218 (2021) 123540.
- [ 4 ] N. Yao, H. Wang, L. Zhang, D. Yue, M. Tian, One-pot solvothermal synthesis of silane-functionalized carbon nanodots as compatibilizers for the immiscible TPU/MVQ blends, *Appl. Surf. Sci.* 530 (2020) 147124.
- [ 5 ] X. Ge, Z. Zhang, H. Yu, B. Zhang, U. R. Cho, Study on viscoelastic behaviors of bentonite/nitrile butadiene rubber nanocomposites compatibilized by different silane coupling agents, *Appl. Clay Sci.* 157 (2018) 274-282.
- [ 6 ] K. Chen, P. Li, X. Li, C. Liao, X. Li, Y. Zuo, Effect of silane coupling agent on compatibility interface and properties of wheat straw/polylactic acid composites, *Int. J. Biol. Macromol.* 182 (2021) 2108-2116.
- [ 7 ] G. Chen, Y. Zhang, X. Zhou, J. Xu, Synthesis of styrene-maleic anhydride copolymer esters and their surface enriched properties when blending with polyethylene, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1107-1110.
- [ 8 ] W. Miao, W. Cheng, Z. Wang, R. Wang, J. Peng, Q. Zhu, Influence of n-butyl acrylate and maleic anhydride copolymer on the structure and properties of phenolic resin, *Mater. Today Commun.* 23 (2020) 100879.
- [ 9 ] R. John, K. Schreiter, K. Trommler, C. Siegel, A. Wagenführ, S. Spange, Maleic anhydride copolymers as adhesion-promoting reagent in wood veneer/biopolyethylene composite materials, *Polym. Compos.* 40 (2019) 1979-1988.
- [ 10 ] F. Sarasini, J. Tirillo, L. Ferrante, C. Sergi, F. Sbardella, P. Russo, G. Simeoli, D. Mellier, A. Calzolari, Effect of temperature and fiber type on impact behavior of thermoplastic fiber metal laminates, *Compos. Struct.* 223 (2019) 110961.
- [ 11 ] B. Tóth, Cs. Varga, L. Bartha, Olefin-maleic-anhydride copolymer based additives: A novel approach for compatibilizing blends of waste polyethylene and crumb rubber, *J. Waste Manag.* 38 (2015) 65-71.
- [ 12 ] L. Simon-Stöger, Cs. Varga, E. Greczula, B. Nagy, A journey into recycling of waste elastomers via a novel type of compatibilizing additives, *EXPRESS Polym. Lett.* 13 (2019) 443-455.
- [ 13 ] N. Bianka, Cs. Varga, K. Kontos, L. Simon-Stöger, Remarkable role of experimental olefin-maleic-anhydride copolymer based compatibilizing additives in blends of waste PET bottles and polyamide, *Waste Biomass Valorization* 12 (2021) 3035-3047.
- [ 14 ] L. Simon-Stöger, Cs. Varga, Valorization of waste polyethylene by blending with ethylene-vinylacetate and incorporating a new type of compatibilizer, *J. Vinyl Addit. Technol.* 27 (2021) 332-346.
- [ 15 ] T. Kovács, L. Simon-Stöger, B. Heller, Cs. Varga, Enhancing properties of PC/PA blends via compatibilization of olefin-maleic-anhydride copolymer based additives in masterbatch form, *J. Polym. Res.* 28 (2021) 294.
- [ 16 ] Cs. Varga, B. Heller, L. Simon-Stöger, É. Makó, A Practical Manner To gtr recycling in waste HDPE/ABS, *J. Poly. Res.* 29 (2022) 329.
- [ 17 ] G. Busca, G. Ramis, V. Lorenzelli, On the mechanism of the selective oxidation of C4 linear hydrocarbons to maleic anhydride: An FT-IR study of the adsorption and oxidation of 1,3-butadiene on vanadia-titania, *J. Mol. Catal.* 55 (1989) 1-11.
- [ 18 ] S. R. Goswami, S. Wang, P. Gnanasekar, P. Chauhan, N. Yan, Catalyst-free esterification of high amylose starch with maleic anhydride in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride: The effect of amylose content on the degree of MA substitution, *Carbohydr. Polym.* 234 (2020) 115892.
- [ 19 ] A. V. Machado, J. A. Covas, M. van Dublin, Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting, *Polymer* 42 (2001) 3649-3655.
- [ 20 ] L. Sangroniz, M. Fernandez, A. Santamaria, Polymers and rheology: A tale of give and take, *Polymer* 271 (2023) 125811.
- [ 21 ] T. G. Mezger, Oscillatory tests, in T. G. Mezger, *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*, Vincentz Network, (2014) pp. 135-212.