

Rekrytalizace a vylepšení struktury polypropylenu působením vysoké teploty

Bc. Daniela Herecová

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Daniela HERECOVÁ**
Osobní číslo: **T100028**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Rekrystalizace a vylepšení struktury polypropylenu působením vysoké teploty**

Zásady pro vypracování:

Cílem této práce je zhodnotit vliv molekulové hmotnosti na strukturu krystalické fáze a finální mechanické vlastnosti polypropylenu po působení vysoké teploty – annealingu. Zkušební tělesa budou připravena vstřikováním čistého a nukleovaného materiálu s různou molekulovou vahou. Polovina těles pak bude uschována v chladu, zatímco druhá bude podrobena annealingu. Připravená tělesa budou testována metodami dostupnými na UTB (zejména mechanická analýza v tahu a rázu, měření morfologie širokouhlym rozptylem RTG záření a termálními metodami).

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] Bai et al. Effect of annealing on the microstructure and mechanical properties of polypropylene with oriented shish-kebab structure. *Polymer International*. 61 (2012) 252–258.

[2] Na et al. Annealing-induced structural rearrangement and its toughening effect in injection-molded isotactic polypropylene. *Polymer Engineering & Science*. 52 (2012) 893–900.

[3] Kotek et al. Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and UV light. *European Polymer Journal*. 40 (2004) 2731–2738.

[4] Kotek et al. The effect of specific beta-nucleation on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 85 (2002) 1174–1184.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Lenka Chvátalová, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **11. února 2013**

Termín odevzdání diplomové práce: **17. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 3) odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;

- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

V Českém Těšíně 12. 5. 2013

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vlivem molekulové hmotnosti na strukturu krystalické fáze a finální mechanické vlastnosti polypropylenu po působení vysoké teploty – annealingu.

V teoretické části je popsáno základní rozdělení polypropylenu, jeho možné struktury, vlastnosti a použití. V praktické části byly připravené vzorky čistého a beta-nukleovaného polypropylenu podrobeny tepelnému působení, které způsobilo jak vylepšení alfa krystalitů, tak i rekrystalizaci beta-fáze do alfa-fáze v případě nukleovaných materiálů. Připravená tělesa byla testována mechanickou analýzou v tahu a rázu, morfologie byla sledována širokoúhlým rozptylem RTG záření a termálními metodami. U vzorků podrobených annealingu, zejména beta-nukleovaných, došlo ke značnému vylepšení mechanických vlastností, převážně pak pevnosti v tahu.

Klíčová slova: polypropylen, nukleace, beta-fáze, annealing, rekrystalizace

ABSTRACT

The main aim of this Master's Thesis is to evaluate the influence of molecular weight on crystalline phase structure and final mechanical properties of polypropylene subjected to thermal treatment – annealing.

Theoretical part deals with description of basic types of polypropylene, its structure, properties and application. Experimental part is focused on preparation of neat and beta-nucleated polypropylene subjected to annealing, which caused as improvement of alpha crystallites as beta to alpha recrystallization, in case of beta-nucleated material. Prepared samples were tested by tensile and impact testing, morphology was studied by wide-angle X-ray scattering and thermal analysis. Significant improvement of mechanical properties, especially tensile strength, showed the samples after annealing, particularly beta-nucleated polypropylenes.

Keywords: polypropylene, nucleation, beta-phase, annealing, recrystallization

Děkuji vedoucí mé diplomové práce Ing. Lence Chvátalové za poskytnutí informací, komentářů a obětování volného času.

Dále bych chtěla poděkovat mé rodině za velikou trpělivost a pomoc, bez které bych tuto práci nemohla dokončit.

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

V Českém Těšíně dne 12. 5. 2013

.....

Daniela Herecová

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYPROPYLEN	13
1.1 VÝROBA POLYPROPYLENU V ČR.....	13
1.2 CHEMICKÁ STRUKTURA.....	14
1.3 STRUKTURA A MORFOLOGIE IZOTAKTICKÉHO POLYPROPYLENU.....	16
1.3.1 Alfa-fáze.....	16
1.3.2 Beta-fáze	17
1.3.3 Gama-fáze	18
1.3.4 Smektická fáze	18
1.4 VLASTNOSTI POLYPROPYLENU	18
1.5 APLIKACE POLYPROPYLENU	19
1.5.1 Obalový průmysl.....	19
1.5.2 Automobilový průmysl	20
1.5.3 Lékařské aplikace.....	20
1.5.4 Vlákna	20
1.6 CHLAZENÍ A REKRYSALIZACE POLYPROPYLENU	21
2 VLASTNOSTI BETA NUKLEOVANÉHO PP	23
2.1 POUŽITÍ BETA NUKLEOVANÉHO PP.....	23
3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY	24
3.1 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	24
3.1.1 Faktory ovlivňující měření.....	25
3.2 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE (WAXS).....	26
Z difrakce záření X-paprsků v oblasti velkých uzlů lze získat tyto informace:	27
3.3 STANOVENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ	27
3.3.1 Zkušební tělesa.....	27
3.4 RÁZOVÉ ZKOUŠKY.....	29
3.4.1 Stanovení rázové houževnosti metodou Charpy	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	31
4 MATERIÁLY	32
4.1 TYPY POLYMERŮ	32
4.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	33
5 PŘÍPRAVA VZORKŮ	35
5.1 PŮSOBENÍ TEPLoty – ANNEALING	35
5.2 DSC.....	36
5.3 TAHOVÉ ZKOUŠKY	37
5.4 RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST METODOU CHARPY	37
6 METODY A ZAŘÍZENÍ	38

6.1	DSC	38
6.2	ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE	38
6.3	STANOVENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ	39
6.4	STANOVENÍ VRUBOVÉ HOUŽEVNOSTI – CHARPY	39
7	VÝSLEDKY A KOMENTÁŘE	40
7.1	DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	40
7.2	RENTGENOVÁ ANALÝZA	55
7.3	TAHOVÉ ZKOUŠKY	61
7.4	VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST	65
	ZÁVĚR	67
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	68
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	73
	SEZNAM OBRÁZKŮ	75
	SEZNAM TABULEK	77
	SEZNAM PŘÍLOH	78

ÚVOD

Skutečný rozvoj syntetických polymerů nastal ve dvacátých letech 20. století a významně k tomu přispěl Hermann Staudinger, který získal za svoji práci v makromolekulární chemii Nobelovu cenu. Ovlivnil celou řadu chemiků a ukázal na Staudingerovu modelu skutečné molekulární struktury polymerů a jejich možnosti syntetizovat [1].

Prudký nárůst výroby a spotřeby polymerních materiálů se od padesátých let 20. století nezastavil, ale ustálily se objevy nových typů polymerů. Utvořila se tak určitá hierarchie polymerních materiálů, které vynikají především nízkou cenou, ale také tím, že se dají modifikovat a výsledné fyzikálně-chemické parametry jsou skoro srovnatelné s polymery, které jsou mnohonásobně dražší jen tím, že mají lepší teplotní i chemickou odolnost, nebo jsou více ekologicky přijatelné.

Největší nárůst polymerních materiálů zaznamenaly komoditní plasty a to polyetylen, polypropylen, polystyren a polyvinylchlorid.

Zaměřila jsem se především na jeden typ polymeru a to beta-nukleovaný polypropylen. Je to jeden z nejdůležitějších semi-krystalických polymerů. Jeho modifikací docílíme lepších mechanických i fyzikálních vlastností.

V této diplomové práci bylo použito čtyř čistých a čtyř nukleovaných typů polypropylenů s různou molekulovou hmotností a různou teplotou přípravy, buď pomocí annealingu nebo vzorky byly uchovány v chladu. Bylo porovnáváno pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) hodnoty teplot tání a výskyt α nebo β -fází. Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXS) se použila pro stanovení obsahu α nebo β -fáze a krystalinity. Z mechanických zkoušek se prováděla zkouška tahem a rázová houževnatost. Vyhodnoceny byly nejvyšší a nejmenší hodnoty napětí na mezi kluzu, prodloužení při přetržení, modul pružnosti a vrubová houževnatost.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYPROPYLEN

Polypropylen (PP) byl poprvé syntetizován v 50. letech minulého století (1954 – polymerace s použitím katalyzátorů Ziegler – Natta). PP je univerzální termoplast, lze ho zpracovat různými běžnými technologickými postupy [2–4].

Počátkem 80. let vykázala výroba PP obrovský nárůst. Postupně pak dosáhla srovnatelných objemů s ostatními standardními plasty a v roce 1997 pak předstihla produkce polypropylenu dokonce tehdy nejpoužívanější plast – polyvinylchlorid. V současnosti je PP jeden z nejvíce vyráběných polymerů [5].

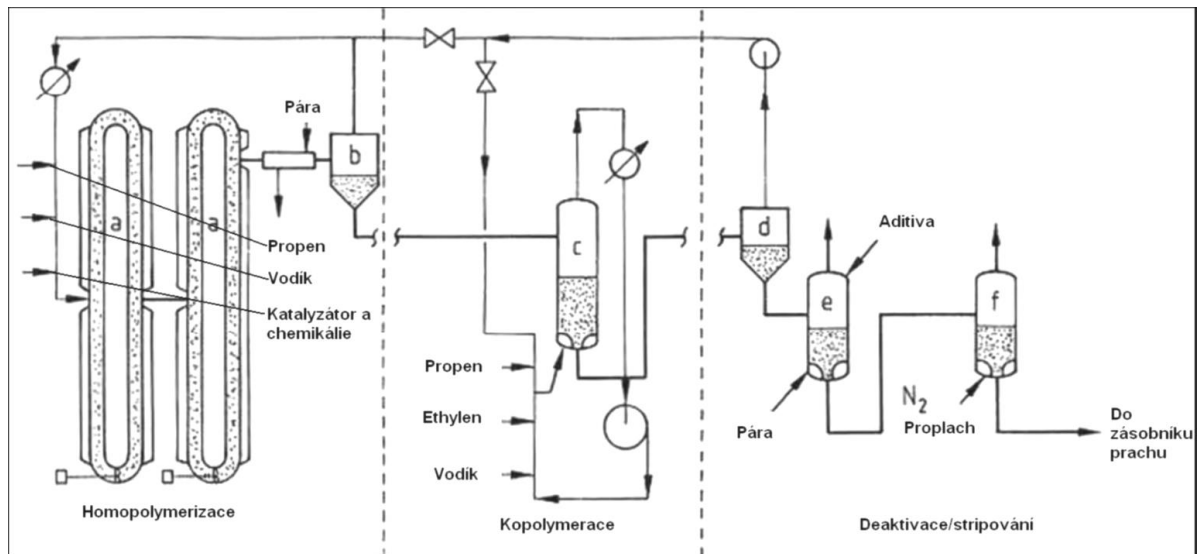
PP má řadu konkrétních ekonomických a chemických výhod, moderní zpracovatelské metody a levné suroviny. Stále více zpracovatelů se proto rozhoduje pro polypropylen a mění svou technologii [6].

1.1 Výroba polypropylenu v ČR

PP v ČR vyrábí firma Chemopetrol – UNIOTEROL RPA pod obchodním názvem PP Mosten. Projektová kapacita je 250 kt/rok. Obecně jsou používány dva typy výroby PP:

- proces v plynné fázi
- proces v suspenzi

Blokové schéma výroby PP v suspenzi je znázorněné na Obr. 1. PP, rozpouštědlo (např. C6–C7 nasycené uhlovodíky a katalyzátor) jsou kontinuálně vnášeny do reaktoru, který může být buď míchaný, nebo se smyčkou. Polymerace probíhá při teplotě 50–80 °C a tlacích pod 2 MPa. PP tvoří malé práškovité částice suspendované v rozpouštědle. Malé množství ataktického PP se vytvoří jako vedlejší produkt v polymeračním kroku a částečně se rozpustí v rozpouštědle. Suspenze je kontinuálně odebírána z posledního reaktoru poté, co byl nezreagovaný PP odstraněn ze suspenze a recyklován do reaktoru [7].



Obr. 1 Schéma výroby PP v suspenzi: a) reaktory se smyčkou, b) primární cyklón, c) kopolymerní fluidní lože, d) sekundární a kopolymerní cyklón, e) deaktivace, f) proplachování [7]

1.2 Chemická struktura

Důležitým pojmem pro pochopení vzájemných vztahů mezi strukturou PP a jeho vlastnosti je takticita, tedy míra vzájemné orientaci methylových skupin v řetězci PP. Vzájemná orientace sousedních methylových skupin má zásadní vliv na schopnost polymeru tvořit uspořádané oblasti vykazující některé vlastnosti krystalů (krystalinita), protože každá methylová skupina omezuje ohybnost polymerního řetězce a tím i možnost pravidelného uspořádání řetězce. Z hlediska orientace methylových skupin k hlavnímu řetězci rozeznáváme u PP 3 typy viz Obr. 2 [5, 8–10]:

Ataktický PP: uspořádání methylových skupin je nahodilý

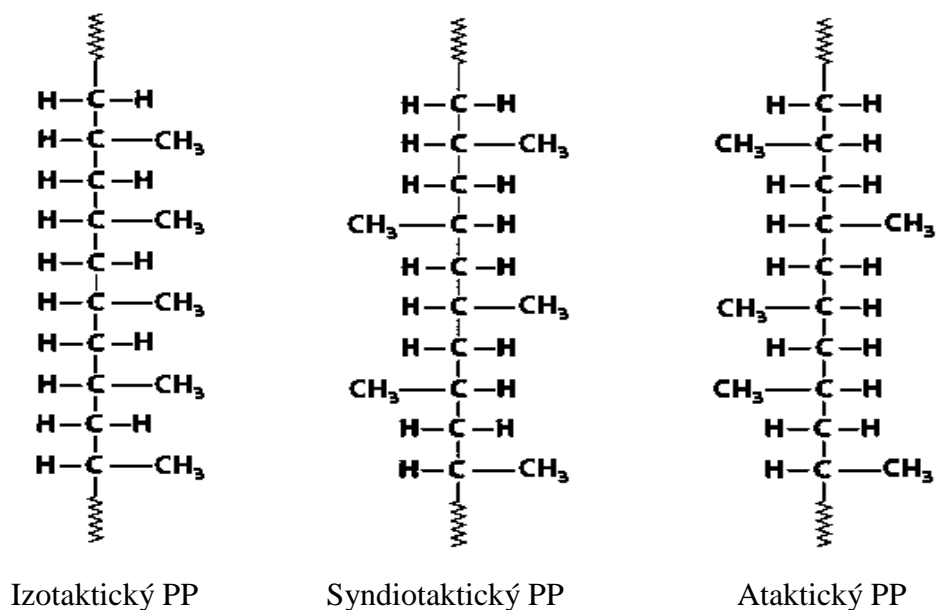
Historicky prvně vyrobený PP. Je to měkký, lepkavý materiál s nízkou pevností, nízkou teplotou tání, malou odolností proti rozpouštědlům a nízkou propustností pro plyny a páry. Ataktický PP byl původně vedlejším produktem izotaktického polypropylenu. V dnešní době je ale tento polypropylén žádoucím materiálem. Využívá se pro výrobu lepidel, plnivo do asfaltu, izolace elektrických kabelů apod. [6].

Syndiotaktický PP: pravidelné střídání methylových skupin

V dnešní době se vyrábí pomocí metallocenových katalyzátorů. Je vysoce průzračný, má vyšší houževnost, nižší bod tání 138 °C a nižší hustotu 0,89 g/cm³. Je stabilní pro gama záření a proto nachází uplatnění v medicíně [6].

Izotaktický PP: methylové skupiny jsou na stejné straně hlavního řetězce

PP nelze vyrobit 100% izotaktický. I za použití novějších katalyzátorů dosáhneme pouze 95 % izotaktického typu. Jeho předností je vysoký stupeň krystalinity od 40 až do 70 %, což vytváří polymer s vysokým bodem tání (160 °C až 180 °C) a vysokou hustotou vzhledem k ataktické formě. Z praktického hlediska je tento typ nejdůležitější [6].



Obr. 2 Schéma znázornění stereochemické konfigurace PP [11]

Tab. 1 Porovnání vlastností jednotlivých stereoizomerů polypropylenu [12]

Vlastnost	Ataktický	Izotaktický	Syndiotaktický
Hustota (g/cm ³)	0,85–0,90	0,92–0,94	0,80–0,91
Bod tání (°C)	nemá	165	135
Pevnost	velmi nízká	vysoká	střední
Rozpustnost v uhlovodíku při 20 °C	vysoká	nerozpouští se	střední

1.3 Struktura a morfologie izotaktického polypropylenu

Izotaktický polypropylen (iPP) se může vyskytovat ve čtyřech různých krystalických modifikacích:

- α -fáze (monoklinická)
- β -fáze (trigonální)
- γ -fáze (orthorombická)
- smektická (mezomorfní) fáze

Vznik jednotlivých struktur závisí na takticitě a krystalizačních podmínkách (teplota, tlak, rychlost chlazení aj.). Jednotlivé fáze mohou koexistovat a jedna krystalická fáze se může přeměnit v jinou se změnou podmínek [13].

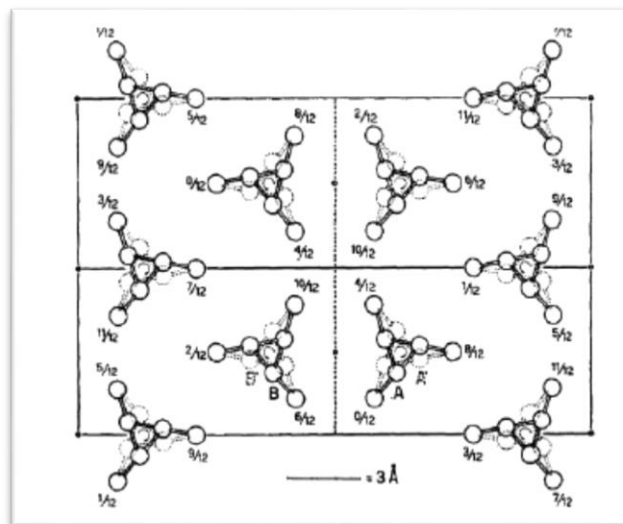
1.3.1 Alfa-fáze

Alfa struktura je nejstabilnější forma iPP (Obr. 3). Tvoří monoklinickou strukturu se čtyřmi šroubovicovými řetězci s rozměry: $a = 0,665\text{nm}$, $b = 2,096\text{ nm}$, $c = 0,650\text{ nm}$ a úhly: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99,33^\circ$. Hustota α -fáze je $0,936\text{ g/cm}^3$ [8, 15-19].

Alfa-fáze vytváří tři typy sférolitů:

- $\alpha_I = \text{sférolity s pozitivním dvojlomem}$
- $\alpha_{II} = \text{sférolity s negativním dvojlomem}$
- $\alpha_{III} = \text{sférolity se smíšeným dvojlomem}$

Růst lamel je radiální, ale mohou se také spojovat tangenciálně (tangenciální lamela). Tangenciální lamela vytvoří větvení kolmé od roviny radikální lamely. Lamelární struktura vytváří pozitivní, negativní a smíšený dvojlom. Negativní dvojlom je výsledkem dvojlomů sférolitů, ve kterých je dominantní radiální růst lamely, pozitivní dvojlom je pozorován u sférolitů, kde převažuje tangenciální lamela. Negativní a pozitivní dvojlom vytvoří strukturu „Maltézský kříž“ [5, 6, 20].

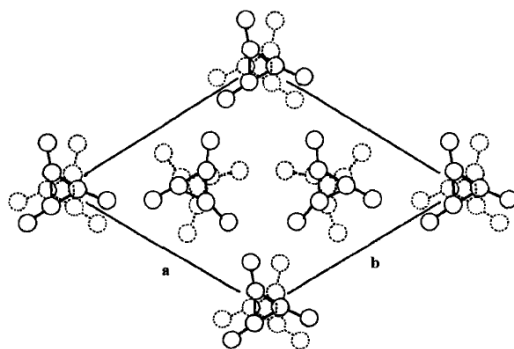


Obr. 3 Krystalická struktura α -fáze iPP [21]

1.3.2 Beta-fáze

Beta-fáze má trigonální (šestiúhelníkovou) strukturu s rozměry: $a = 1,274 \text{ nm}$, $c = 0,635 \text{ nm}$ a úhly $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (Obr. 4). Hustota β -fáze je $0,921 \text{ g/cm}^3$. [13, 22–24].

PP může v β -fázi vznikat krystalizací v teplotním gradientu nebo za přítomnosti specifických β -nukleačních činidel. Mezi nejběžnější β -nukleační činidla patří různé vápenné, zinečnaté soli alifatických, nebo aromatických dikarboxylových kyselin [13, 24, 25]. Vysoký obsah β -fáze ovlivňuje mechanické vlastnosti (modul pružnosti, rázová houževnatost, tažnost aj.) [5, 6, 20, 26–30].



Obr. 4 Krystalická struktura β -fáze iPP [21]

1.3.3 Gama-fáze

Gama-fáze byla prvně pozorována Addinkem a Beitanem v roce 1961 a od té doby je předmětem rozsáhlé studie. Byla popsána orthorhombická struktura s rozměry: $a = 0,654$ nm, $b = 2,14$ nm, $c = 0,650$ nm a úhly: $\alpha = 89^\circ$, $\beta = 99,6^\circ$, $\gamma = 99^\circ$. [20, 25, 26] Hustota γ -fáze je $0,954$ g/cm³. Gama-fáze se obvykle nevytvoří při typických podmínkách zpracování. Může se tedy vytvořit v případě nízkomolekulárního materiálu ($M_n \approx 6000$), během krystalizace za vyšších tlaků (překročení kritického tlaku 200 MPa) [5, 6, 14, 20].

1.3.4 Smektická fáze

Tato forma je považována za nekystalickou fázi, ležící mezi amorfni a krystalickou oblastí. Struktura má tvar šroubovice. Smektická forma má nízkou hustotu, malou velikost uspořádaných struktur a tyto vlastnosti vedou k vysoké jasnosti [5, 6, 14, 15]. Může vznikat rychlým ochlazením taveniny [31, 32].

1.4 Vlastnosti polypropylenu

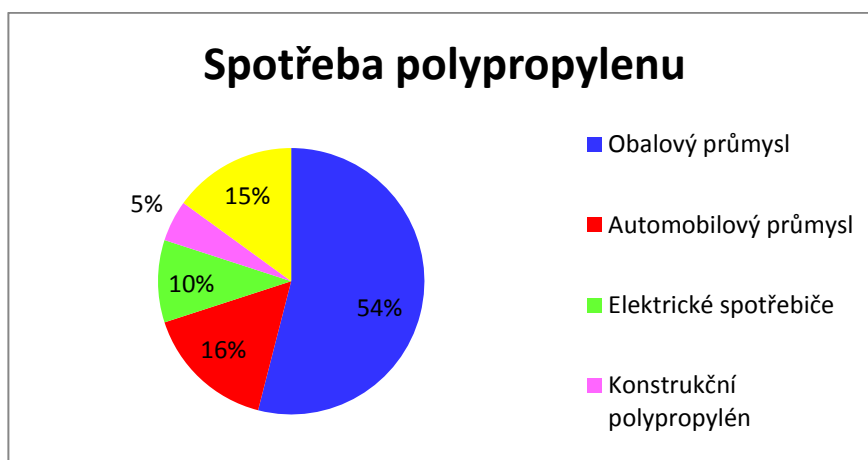
PP je jedním z nejlehčích z termoplastů ($\rho = 0,9$ g/cm³), vzhledem ke své krystalinitě je neprůhledný. Teplota tání čistého izotaktického PP (iPP) je 176°C , obchodní typy 160 – 170°C . PP vykazuje výborné elektroizolační vlastnosti a chemickou odolnost. Je použitelný pro tepelně náročnější aplikace (krátkodobě 135°C , dlouhodobě 100°C). Oproti HDPE má vyšší pevnost v tahu i tlaku, vyšší tvrdost a odolnost proti oděru, lepší odolnost vůči korozi za napětí a menší propustnost pro plyny. Z méně

výhodných vlastností je jeho křehkost při teplotách pod 0 °C a nižší odolnost vůči atmosférické oxidaci. Je chemicky odolný vůči většině organických rozpouštědel s výjimkou silných oxidačních činidel. Dá se modifikovat velkou řadou přísad (např. talkem, skelnými vlákny), kaučukem (reaktorová modifikace polypropylenu s elastomerem za účelem poklesu T_g – je aplikován k výrobě nárazníků) [13, 16, 33].

Mezi zpracovatelské metody patří: vstřikování, vyfukování, vytlačování, zvlákňování, tvarování [6].

1.5 Aplikace polypropylenu

Globální poptávka po PP dosáhla v roce 2009 36,5 miliónu tun. Největším spotřebitelem byl obalový průmysl s podílem 53 % a následuje automobilový průmysl s 16 % (Obr. 5) [34].



Obr. 5 Grafické znázornění spotřeby PP[34]

1.5.1 Obalový průmysl

Balení jsou všechny produkty vyrobené z libovolného materiálu a jakékoliv podstaty, použité nebo k použití na ochranné nádoby, ochranu, manipulaci, dovážku a prezentaci zboží z materiálů pro přepravu produktů, od výrobce k uživateli nebo spotřebiteli [24]. 1/3 aplikace PP představuje obalový průmysl. Používá se při balení potravinářských surovin, lékařských pomůcek, hraček aj. [5].

1.5.2 Automobilový průmysl

V automobilovém průmyslu je PP nejpoužívanějším polymerem, kde se využívá především jeho nízké hustoty, což je vhodným materiálem pro tento typ výroby, kde je především kladem důraz na celkovou spotřebu paliva, hmotnost vozidla a celkové náklady na výrobu. Používá se jak v interiéru, exteriéru tak pod kapotou [5].

Exteriér

Automobilové nárazníky se běžně vyrábějí z PP. Nárazníky musí mít dobrou tuhost a maximální odolnost proti nárazu a to i při nízkých teplotách, proto se PP používá spolu s EPM nebo EPDM.

Interiér

Vnitřní komponenty musí být v souladu s estetickými a bezpečnostními požadavky. Musí být odolné proti extrémním teplotám, vlhkosti, praskání či barevné změny. Aplikace jsou např. kliky, skříně klimatizační jednotky, koberce, lišty aj. [5].

1.5.3 Lékařské aplikace

Používání polypropylenu ve zdravotnictví má dlouhou tradici. Díky své všestranné použitelnosti, vysoké čistotě a chemické stabilitě je polypropylen pro lékařské aplikace často preferovaným řešením.

Běžně se PP používá ve zdravotnických pomůckách, jako jsou stříkačky, inhalátory a pumpy, a jako obalový materiál na krabičky, uzávěry a dávkovače. Kopolymer PP vyznačující se dobrou tekutostí a vysokou číroostí, je vhodný pro diagnostické aplikace, na stříkačky a podobné výrobky zdravotnické techniky. Tento typ je také navržen tak, aby odolával vysokoenergetickému záření, jako jsou paprsky gama, které se často používají ke sterilizaci tvářených dílů [11].

1.5.4 Vlákna

Výroba vláken začala v roce 1959. Vlákna se stávají důležitou surovinou v textilním průmyslu při výrobě technických textilií, koberců, plachet, ale i při výrobě plavek, bytových a dekoračních materiálů. PP vlákna se obtížně barví. Abychom docílili

různých barev, je nutné vlákna předem chemicky modifikovat pomocí akrylové kyseliny, vinyl acetátu, nebo částečnou oxidací methylových skupin [10].

1.6 Chlazení a rekrystalizace polypropylenu

Polyolefiny jsou semikrystalické polymery. Krystalizace konkrétního semikrystalického polymeru ve značné míře závisí na jeho molekulární struktuře. Vlivem rekrystalizace se ovlivňují některé mechanické vlastnosti, jako je pevnost v tahu nebo houževnatost. Důležitým faktorem je jejich rychlost krystalizace [37].

Při pozvolném ochlazování dochází k postupné krystalizaci. Probíhá tak, že nejdříve se napřimováním a otáčením části lineárních makromolekul fixují vzdálenosti totožných skupin. Napřimování vyžaduje určitou minimální sílu, kdežto otáčení nastává pozvolna překonáním potenciálových bariér tepelným pohybem. Až napřímená část makromolekuly s bočními skupinami v pravidelných vzdálenostech a pootočenými vždy o stejný úhel tvoří uspořádanou strukturu.

Temperaturami při středních teplotách lze tak dosáhnout toho, že polymer zkrystalizuje. Polymer má značný podíl amorfni a semikrystalické fáze a teplota je nad jeho teplotu skelného přechodu [38].

Změna rychlosti ochlazování (krystalizace) ovlivňuje také morfologickou a krystalickou strukturu. Snížení rychlosti krystalizace vede k [37]:

- vyšší krystalinita
- větší tloušťce lamel
- vyšší modul pružnosti
- vyšší mez kluzu
- nižší tažnost
- nižší pevnost za pokojové teploty
- vyšší koncentrace napětí na povrchu krystalů
- přechod z houževnatého do křehkého lomu

Je obecně známo, že vlastnosti konečného výrobku jsou úzce spjaty s nadmolekulární strukturou daného polymeru [39]. Tuhost a pevnost se přisuzují α -modifikaci, zatímco β -modifikace je charakteristická houževnatostí a dloužitelností, což je samozřejmě doprovázeno nižší tepelnou stabilitou [39–41, 33]. Transformace β -fáze do tepelně stabilní α -fáze se jeví zajímavě a slibně a to nejen z pohledu vědeckého, ale i aplikačního. Např. Bai a kol. [42] nebo Na a kol. [43] prokázali, že annealing – působení vyšší teploty, je účinná metoda podporující přeuspořádání polymerních řetězců. Obě skupiny vědců použili vstříkovaná zkušební tělíska a studovali vliv transformace vysoce orientovaného materiálu do termodynamicky stabilnější konformace na finální vlastnosti. Avšak, zatím téměř nikdo nevěnoval pozornost přímo rekrystalizaci β -fáze do α -fáze. Kotek a kol. [44] se danou problematikou zabývali pouze částečně. Zaměřili se na nižší teploty annealingu (80, 110 a 140 °C, což je stále pod teplotou tání β -fáze), kdy β -krystalita přetrvávala působení těchto teplot, ale došlo k jejich vylepšení.

Nicméně, dalo by se předpokládat, že působení ještě vyšší teploty, tj. nad teplotou tání β -fáze, ale stále pod teplotou tání α -fáze, povede k vytvoření silnějších a dokonalejších lamel a následně tím k vylepšení konečných mechanických vlastností, jak naznačuje práce Kotka a kol. [44].

2 VLASTNOSTI BETA NUKLEOVANÉHO PP

Růst β krystalů je vyšší než u α krystalů, v širokém teplotním rozmezí mezi 105 a 141 °C. Kromě rozdílu bodu tání, kdy α -fáze má bod tání cca 160 °C a β -fáze nižší cca o 12 až 14 °C, má i jiné fyzikální vlastnosti, jako je zlepšení rázové houževnatosti, snížení pevnosti v tahu, zvýšení prodloužení. Beta nukleace může být použita ke zlepšení tepelného tvarování PP, což je schopnost snížení hmotnosti materiálů. Mezi ekonomické výhody je poté zvýšení produktivity. Jedním z omezení použití beta nukleačního činidla je skutečnost, když PP obsahuje i alfa nukleační činidlo, které mohou poté interferovat s beta krystaly a tím mohou zabránit jakékoliv β -fázi [45–51].

2.1 Použití beta nukleovaného PP

Použití β -PP v některých oblastech průmyslu je žádané a to díky jeho vysoké rázové houževnatosti a dloužitelnosti. β -PP našel uplatnění např. pro průmyslové potrubní systémy, dielektrické kondenzátory, filmy podobné papíru, biaxiálně orientované mikroporézní filmy (plynoproustné membrány) a porézní vlákna s vylepšenou nasákavostí [13, 52, 53].

3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

3.1 Diferenciální snímací kalorimetrie

Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) je metoda, při které se rozdíl mezi rychlostí toku tepla v kelímku se zkušebním vzorkem a referenčním kelímkem derivuje jako funkce teploty, nebo času, přičemž je zkušební vzorek a referenční materiál podroben stejnému teplotnímu režimu ve specifikovaném prostředí pomocí symetrického měřicího systému (Obr. 6) [54].

Při stanovení DSC se postupovalo dle normy ČSN EN ISO 11357-1.

Aplikace DSC zahrnují především:

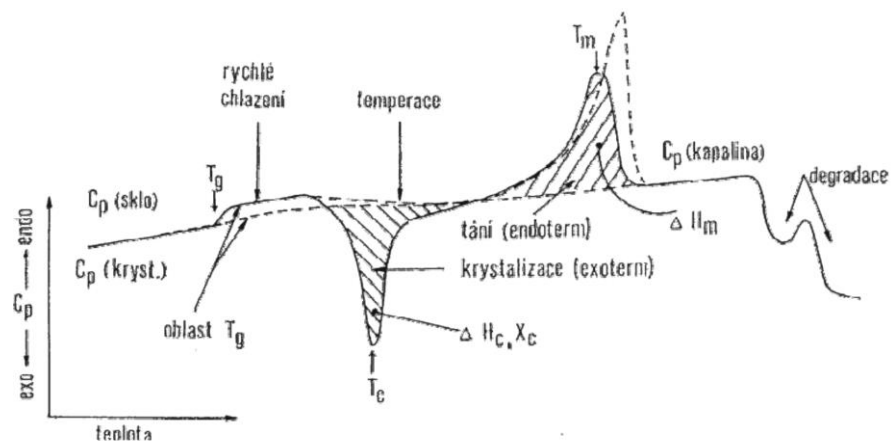
- určení měrného tepla (c_p)
- určení termodynamických parametrů, entalpie (H) a entropie (S)
- stanovení teploty skelného přechodu (T_g)
- určení krystaliniky (X_c), tepla krystalizace (ΔH_f) a rychlosti krystalizace (v_c)
- určení teploty tání (T_m), tepla tání (ΔH_m), stability krystalitů
- sledování kinetiky termické či oxidační degradace
- studium kinetiky polymerace [55]



Obr. 6 Příklad DSC zařízení [56]

Výstupem je závislost mezi termickými vlastnostmi a molekulární strukturou polymeru, jeho morfologií a požadavky na jeho výrobu. Toto ukazuje například na druh krystalické struktury, teplotu tání nebo skelného přechodu. Pokud se během výroby nebo použití polymeru změní teplotní poměry nebo chemické nebo mechanické parametry, pak se změní i jeho termické vlastnosti [55].

Z DSC křivky lze vyhodnotit přechodové teploty T_g a T_m , včetně teploty krystalizace T_c (Obr. 7).



Obr. 7 Schéma DSC křivky [21]

3.1.1 Faktory ovlivňující měření

Faktory metodické:

- rychlost ohřevu
- vliv atmosféry a způsobu komunikace atmosféry a vzorku
- velikost vzorku, jeho úprava, homogenita

Faktory měřicího charakteru:

- způsob ohřevu
- tvar ohřívací komory
- druh termočlánku
- rychlost a citlivost registračního systému [57]

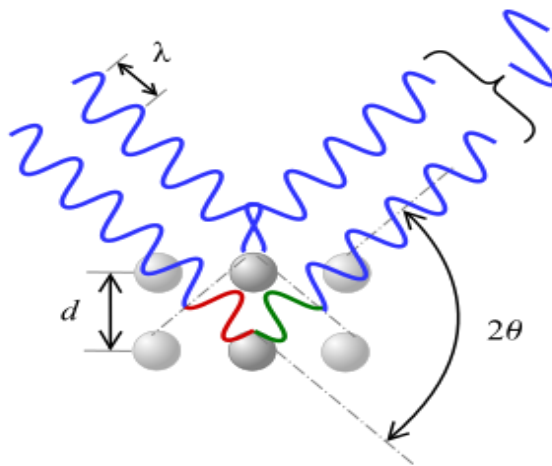
3.2 Širokouhľá rentgenová difrakce (WAXS)

Studium interakce rentgenového záření s krystalem mělo v prvních desetiletích 20. století zásadní význam pro poznání jak vlastností tohoto záření, tak i struktury krystalů. Prvními fyziky, kteří se těmito otázkami systematicky zabývali, byli Laue a otec a syn Braggové [58].

Braggův popis difrakce vychází z představy, že odražený paprsek vzniká „odrazem“ od určité soustavy rovnoběžných rovin, v nichž jsou atomy v krystalu lokalizovány. Dopadající odražený paprsek svírá s uvažovanou soustavou rovin stejný úhel θ , odpovídající zákonu odrazu – jak ukazuje Obr. 8. Z obrázku je patrné, že záření odražené různými atomy dané roviny se superponuje se stejnou fází, podobně jako je tomu při obyčejném odrazu na rovinném rozhraní. Naproti tomu záření odražené atomy ze sousední roviny ve vzdálenosti d má dráhový rozdíl $2d \sin(\theta)$. Záření odražené různými rovinami se tedy superponuje se stejnými fázemi, je-li splněna podmínka:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Tato Rovnice 1 se nazývá Braggova, v níž n je celé číslo reprezentující řád difrakce, λ je vlnová délka záření, d je mezivzrostová vzdálenost systému strukturálních rovin a θ je úhel mezi směrem odraženého záření a strukturálními rovinami [58].



Obr. 8 Schéma dopadu RTG záření dle Braggova zákona [59]

Z difrakce záření X-paprsků v oblasti velkých uzlů lze získat tyto informace:

- obsah krystalického podílu X_c (z intenzity krystalických a amorfních reflexí)
- uložení atomů v základní krystalické buňce a její rozměry (z poloh reflexních bod)
- hustota krystalické fáze (z rozměrů základní krystalické jednotky)
- velikost krystalitů (z rozšíření reflexních čar), resp. jejich odhad
- stupeň orientace (ze způsobu rozložení intenzity rozptýleného záření po obvodu reflexních kruhů) [60]

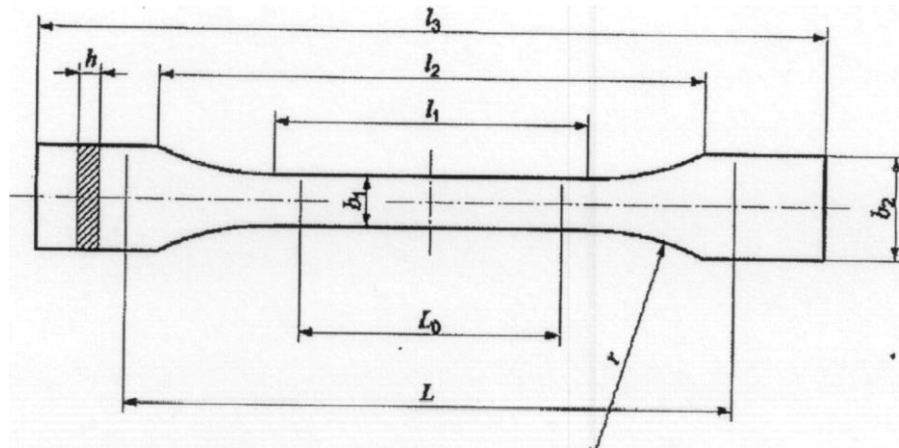
3.3 Stanovení tahových vlastností

Zkouška jednoosým tahem je základní zkouška, která je svým principem, jednoduchostí a účelností předurčena k tomu, aby se stala nejrozšířenější a nejuznávanější zkušební metodou na hodnocení mechanických vlastností materiálů [61].

Podstatou zkoušky je protahování zkušební tělesa ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí zkoušení do jeho porušení nebo do okamžiku, kdy napětí v tahu (zatížení) nebo protažení (poměrní prodloužení) dosáhnou předem zvolené hodnoty. Během zkoušky se měří zatížení na zkušební těleso a prodloužení. Obvykle se zkouší při okolní teplotě v rozmezí od 10 °C do 35 °C. Rychlost zatěžování se pohybuje od 1 do 500,0 mm.min⁻¹. Stanovení tahových vlastností plastů se řídí normou ČSN EN ISO 527-1 [61].

3.3.1 Zkušební tělesa

Zkušební tělesa jsou ve tvaru oboustranných lopatek typu 1A nebo 1B dle normy (Obr. 9). Tělesa musí být bez viditelných vad (nečistoty, vrypy aj.) a jsou připraveny buď přímo tvářením, nebo vstřikováním. Počet zkušebních těles je minimálně pět, může být i vyšší, je-li požadovaná větší přesnost středních hodnot. Přesnost středních hodnot vyjadřuje velikost intervalu spolehlivosti (95% spolehlivost). Rozměr zkušebních těles typu 1A a 1B jsou uvedeny v Tab. 2. Typ 1A je preferován pro přímo tvářená zkušební tělesa, typ 1B je pro mechanicky obrobená zkušební tělesa [61].



Obr. 9 Zkušební těleso typu 1A nebo 1B [61]

h = doporučená tloušťka

L = počáteční vzdálenost mezi čelistmi

L_0 = počáteční měřená délka

l_1 = délka zúžené rovnoběžné části

l_2 = rozpětí mezi širokými rovnoběžnými částmi

l_3 = celková délka

b_1 = šířka zúžené rovnoběžné části

b_2 = šířka konců

r = poloměr

K hlavním tahovým zkouškám patří hodnocení pevnosti v tahu, prodloužení, modul, tažnost a tahový modul [61].

Tab. 2 Rozměry zkušebních těles 1A a 1B [61]

	Typ zkušebního tělesa	1A (mm)	1B (mm)
l₃	Celková délka	170	≥ 150
l₁	Délka zúžené části s rovnoběžnými hranami	80 ± 2	60 ± 0,5
r	Poloměr	24 ± 1	60 ± 0,5
l₂	Vzdálenost mezi rozšířenými částmi s rovnoběžnými hranami	109,3 ± 3,2	108 ± 1,6
b₂	Šířka konců	20 ± 0,2	
b₁	Šířka zúžené části	10 ± 0,2	
h	Doporučená tloušťka	4 ± 0,2	
L₀	Počáteční měřená délka	75 ± 0,5	50 ± 0,5
L	Počáteční vzdálenost mezi čelistmi	115 ± 1	115 ± 1

3.4 Rázové zkoušky

Ke zjištění, jak se chová materiál při náhlém vzrůstu namáhání, slouží zkoušky rázem. Za rázové namáhání se považuje namáhání s rychlostí od 1 m/s do 10 m/s. Rázové zkoušky za normálních teplot a způsobu jakým působí síla při rázu lze tyto zkoušky rozdělit na:

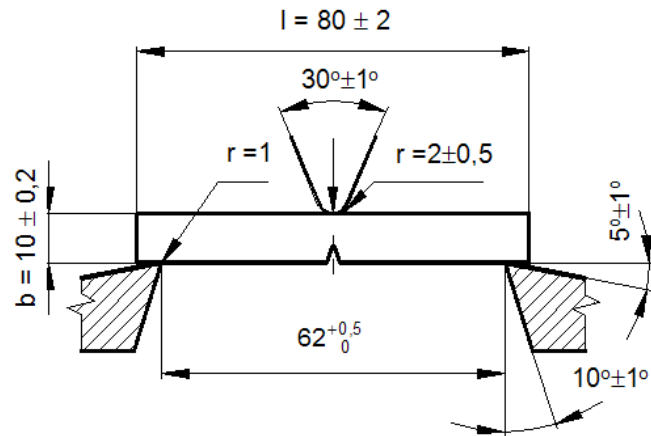
- rázové zkoušky v tahu a tlaku
- rázové zkoušky v ohybu
- rázové zkoušky v krutu [62]

Amorfní plasty – jsou při běžné teplotě křehké a při zkoušce nastává jejich porušení křehkým lomem ($T_g > 20\text{ °C}$).

Semikrystalické plasty – vykazují často tokovou houževnatost, kdy při zkoušce vůbec nepraskají ($T_g < 20\text{ °C}$). Jejich houževnatost se snižuje se zvyšujícím se stupněm krystalinity [62].

3.4.1 Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy

Zkušební tělesa jsou opatřeny vrubem (vrubová houževnatost). V našem případě byl vrub opatřen na užší straně zkušebního tělesa (Obr. 10) hloubky (poloměr) 0,2 mm a tvaru písmene V, tedy typ A dle normy ČSN EN ISO 179 – 1 [63].



Obr. 10 Zkušební těleso typu 1A opatřeno vrubem [63]

Vyjádření výsledků:

Do tabulky se uvede tři základní typy přeražení:

C = úplné přeražení

P = částečné přeražení

N = nepřeraženo

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 MATERIÁLY

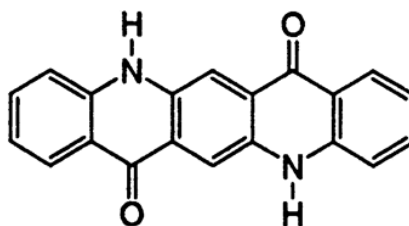
4.1 Typy polymerů

Materiály použité v této práci byly komerční typy PP. Výrobcem je Borealis Polyolefine GmbH, Rakousko. Základní charakteristiky použitých materiálů jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3 Vlastnosti použitých PP [18]

Typ	Mw	Mn	MFI [g/cm ³]
BE52	1 300 000	320 000	0,3
HB205TF	830 000	300 000	1,0
HD601CF	570 000	170 000	8,0
HF136MO	410 000	170 000	20,0

Za účelem připravit β -nukleovaný PP, bylo zamícháno do granulátů PP specifické nukleační činidlo Hostaperm Red E3B od firmy Zhejiang Euchem Chemical Co Čína. Jde o pigment, který je odolný vůči organickým rozpouštědlům, má tepelnou odolnost, vysokou světelnou stálost, odolnost proti povětrnostním vlivům. Jeho chemická struktura je znázorněna na Obr. 11 [18].

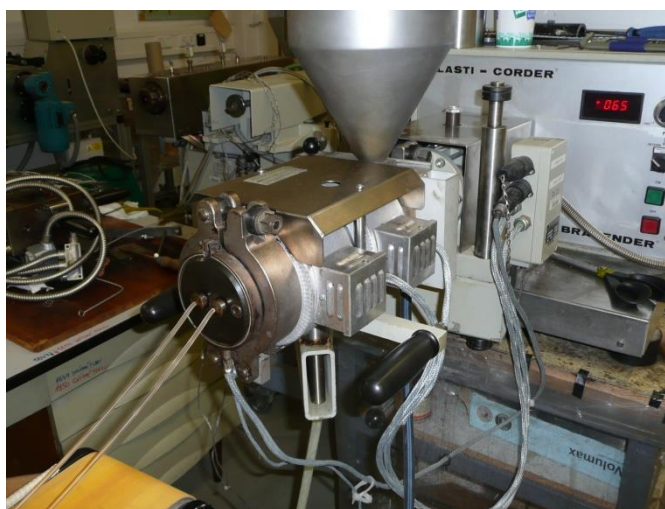


Obr. 11 Chemická struktura Hostaperm Red E3B [64]

4.2 Příprava směsí

Jednotlivé typy PP byly ručně zamíchány s β -nukleárním činidlem o koncentraci 1,2 hm. %. Připravené směsi byly vytlačeny ve struny na vytlačovacím stroji Brabender DSK 42/6D (Obr. 12) a následně nagraňulovány.

Zpracovatelné parametry vytlačování jsou uvedeny v Tab. 4. Byly lehce odlišné, z důvodu různého indexu tavenin PP.



Obr. 12 Vytlačovací stroj Brabender DSK 42/6D

Tab. 4 Zpracovatelské parametry vytlačování

HB205TF	
Vstupní pásma	180
Přechodové pásma	200
Výstupní pásma	200
Rychlost otáček šneku/min	65

HF136MO	
Vstupní pásma	160
Přechodové pásma	180
Výstupní pásma	180
Rychlost otáček šneku/min	45

BE52	
Vstupní pásma	190
Přechodové pásma	230
Výstupní pásma	200
Rychlost otáček šneku/min	60

HD601CF	
Vstupní pásma	180
Přechodové pásma	200
Výstupní pásma	200
Rychlost otáček šneku/min	55

5 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Zkušební tělíska pro jednotlivé zkoušky byla připravena jak z čistého PP, tak i nukleovaného vstřikováním na stroji DEMAG *ERGOtech 50-200 system*. Podmínky vstřikování jsou uvedeny v Tab. 5.

Tab. 5 Podmínky přípravy zkušebních těles

Podmínky	Hodnoty
Vstřikovací tlak	750 [bar]
Vstřikovací rychlost	40 [mm/s]
Dotlak	300 [bar]
Doba dotlaku	25 [s]
Doba chlazení	20 [s]
Teplota formy	50 °C
Vstupní pásmo	200 °C
Přechodové pásmo	220 °C
Výstupní pásmo	240 °C
Tryska	240 °C

5.1 Působení teploty – Annealing

Připravené vzorky byly ponechány při pokojové teplotě (25 °C) po 24 hod. Následně polovina z nich byla uložena do ledničky (5 °C), aby se zabránilo rekrystalizaci. Druhá polovina vzorků byla vystavena annealingu ve vzduchové sušárně. Teplota annealingu byla 160 °C po dobu 60 min. Poté bylo topení vypnuto, a vzorky byly ponechány v sušárně, kde pomalu schladly přes noc. Označení jednotlivých připravených vzorků je uvedeno v Tab. 6.

Tab. 6 Označení jednotlivých připravených vzorků

ITT (g/10 min)		Lednice (5 °C)	Annealing (160 °C)
0,3	Čistý	0,3	0,3-AN
	Nukleovaný	0,3-NU	0,3-NU-AN
1	Čistý	1	1-AN
	Nukleovaný	1-NU	1-NU-AN
8	Čistý	8	8-AN
	Nukleovaný	8-NU	8-NU-AN
20	Čistý	20	20-AN
	Nukleovaný	20-NU	20-NU-AN

5.2 DSC

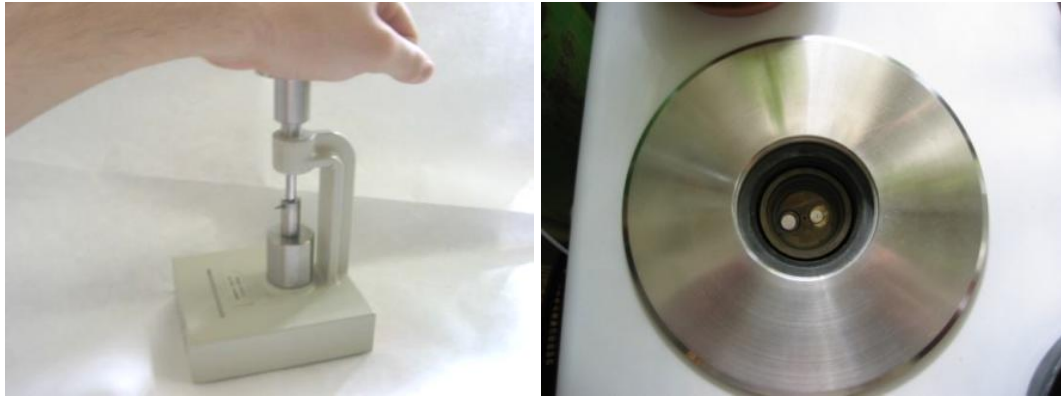
Vzorky pro DSC analýzu byly připraveny řezáním asi 7 mg materiálu na mikrotomu. Řezy byly kolmo na osu zkušební vzorku, aby byl zachován poměr mezi slupkou a jádrem, protože lze očekávat rozdílné fázové složení. Zvážený materiál byl uzavřen do hliníkových pánviček. Jednotlivé kroky znázorňuje Obr. 13.



a, navážka zkušební vzorku



b, vzorek je umístěn do Al kapsle



c, kapsle se vzorkem je zalisována d, kapsle je vložena do přístroje

Obr. 13 Schéma přípravy kapslí pro DSC

5.3 Tahové zkoušky

Zkušební tělíska pro tahovou zkoušku byla připravena vstříkáním dle normy ČSN 527 – 1, vzor tělíska 1A (Obr. 14).



Obr. 14 Tělíska typu 1A

5.4 Rázová houževnatost metodou Charpy

Jednotlivé vzorky dle normy ČSN EN ISO 179-1/A1 byly připraveny vstříkáním. Vzorky byly nutno opatřit vrubem, naležato pomocí přístroje CEAST, DAS JUNIOR 8000, hloubka vrubu byla 2 mm.

6 METODY A ZAŘÍZENÍ

6.1 DSC

Tepelní chování zkoumaných materiálů bylo sledováno pomocí DSC přístroje Mettler Toledo DSC 1. Všechna měření byla provedena v interním plynu, dusíku. Rychlost průtoku byla 20ml/min.

Pro analýzu vzorků byl použit následující teplotní režim:

- ohřev z 25 °C na 200° C při rychlosti 10 °C/min – první tání
- setrvání při teplotě 200 °C po dobu 2 min – eliminace tepelné historie
- chlazení z 200 °C na 25 °C při rychlosti chlazení 10 °C/min – krystalizace
- setrvání při teplotě 25 °C po dobu 2 min
- ohřev z 25 °C na 200 °C při rychlosti 10 °C/min – druhé tání neovlivněné zpracovatelskými podmínkami

6.2 Širokouhlá rentgenová difrakce

Tato metoda byla použita pro sledování krystalické struktury. Přístroj, který byl použit, byl od firmy PANalytical – X'PERT PRO MPD (MultiPurpose Diffractometr) s monochromatickým zářením CuK α a niklovým filtrem. Všechna měření byla řízena při 40 kV a 30 mA. Úhel dopadu od 10 ° do 30 ° (2 theta) s krokem 0,013 °. Byla měřena jak slupka, tak i jádro po odbroušení asi 1 mm povrchové vrstvy. Každé naměřené spektrum bylo dokonvolováno užitím Gaussova píku s fixním maximem na 17 ° (amorfní halo) [65-67] a až 6 dalšími píky definovanými funkcí Pearson VII (reflexe krystalické fáze):

$$I(2\theta) = I_{\max} \frac{w^{2m}}{\left[w^2 + (2^{1/m} - 1)(2\theta - 2\theta_0)^2 \right]^m} \quad (2)$$

kde w je poloviční šířka v polovině maxima, m je tvarový faktor, 2θ nezávisle proměnná a I_{\max} a $2\theta_0$ jsou souřadnice píku.

Celková krystalinita (X_c) pak byla vypočítána pomocí Rovnice 3, kde A_c a A_a jsou nařítované plochy krystalických a amorfních píkú [68].

$$X_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \quad (3)$$

Relativní podíl β -fáze (K_β) byl vypočítán podle metody Turner-Jones viz Rovnice 4, kde A_{300}^β je plocha reflexního píku odpovídající rovině (300), A_{110}^α , A_{040}^α a A_{130}^α jsou plochy rovin (110), (040) a (130).

$$K_\beta = \frac{A_{300}^\beta}{A_{300}^\beta + A_{110}^\alpha + A_{040}^\alpha + A_{130}^\alpha} \quad (4)$$

Celková krystalinita potom může být rozdělena na krystalinitu β -krystalu (X_β) a krystalinitu α -krystalu (X_α) viz Rovnice 5 a 6.

$$X_\beta = K_\beta \times X_c \quad (5)$$

$$X_\alpha = X_c - X_\beta \quad (6)$$

6.3 Stanovení tahových vlastností

Tahové vlastnosti zkušebních vzorkú byly testovány při pokojové teplotě (25 °C) na přístroji ZWICK 1456. Stanovení Youngova modulu bylo při rychlosti 1mm/min do 0,5% prodloužení. Další měření bylo při standardní rychlosti 100 mm/min.

6.4 Stanovení vrubové houževnatosti – Charpy

Ke stanovení vrubové houževnatosti byl použit přístroj RESIL IMPACTOR Junior. Nominální energie rázového kyvadla 15 J. Měření se provádělo pět krát u každého zkušebního tělesa.

7 VÝSLEDKY A KOMENTÁŘE

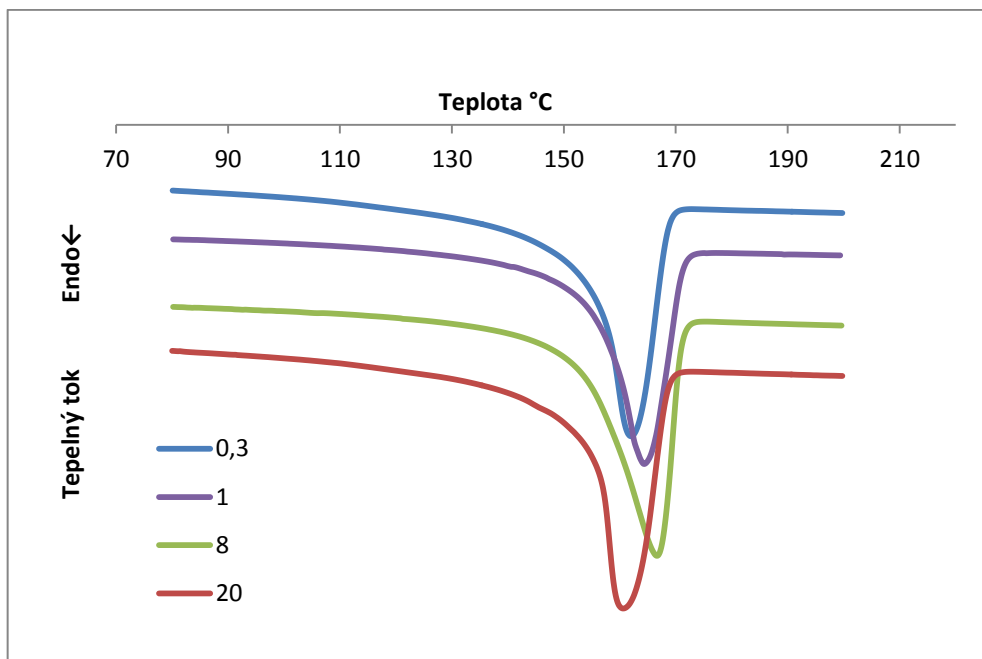
7.1 Diferenciální snímací kalorimetrie

Pro charakterizace prvního tání, krystalizace a druhého tání byla použita metoda DSC. Po kompletním roztavení materiálu, byly vzorky zchlazeny. Následně byly opět zahřívány, aby se zjistilo, zda nedošlo během annealingu k degradaci nebo nějakým dlouhotrvajícím změnám. Hodnoty jednotlivých teplot tání po 1. a 2. ohřevu a teplot krystalizace jsou uvedeny v Tab. 7.

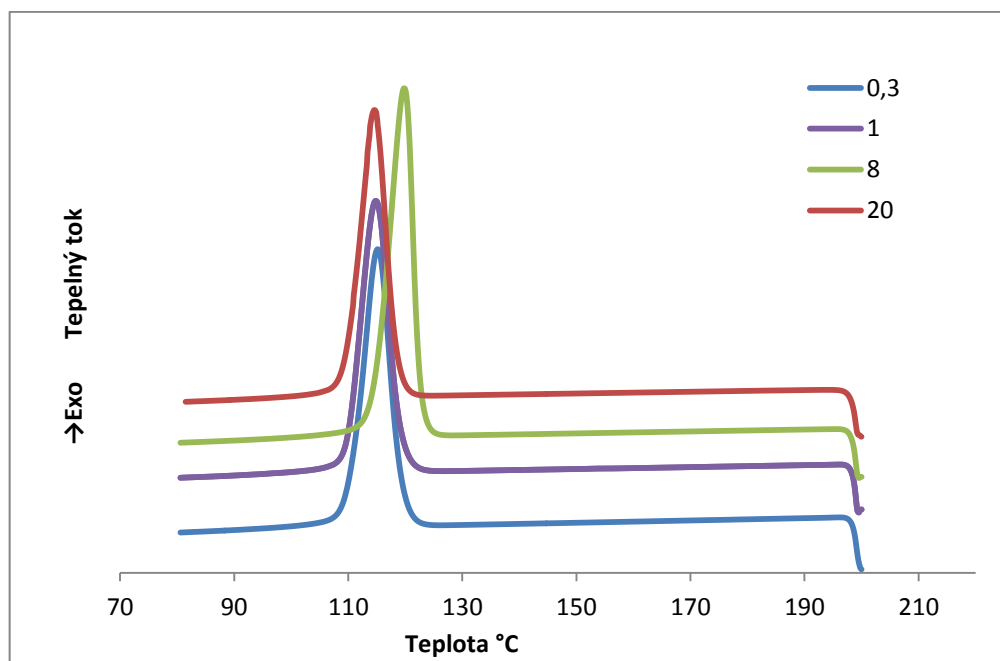
Tab. 7 Hodnoty teplot tání a krystalizace měřených vzorků

Materiál	1. teplota tání [°C]		Teplota krystalizace [°C]	2. teplota tání [°C]	
	α -fáze	β -fáze		α -fáze	β -fáze
0,3	165,4	-	115,2	162	-
0,3-AN	171	-	114,7	163	-
0,3-NU	166,4	147,9	123,3	167,9	149,6
0,3-NU-AN	171,8	-	123,7	167,7	149,5
1	164,6	-	114,8	161,9	-
1-AN	169,5	-	114,8	161,4	-
1-NU	165,2	145,8	124,7	167,6	149,8
1-NU-AN	170,7	-	124,3	167,9	149,9
8	166,6	-	119,9	162,6	-
8-AN	172,8	-	119,5	162,7	-
8-NU	165,8	145	125,2	168,1	150
8-NU-AN	170,6	-	124,7	168,4	150,2
20	164,6	-	114,8	161,9	-
20-AN	172,4	-	113,9	162	145,8
20-NU	164,8	144,7	123,7	166,7	149
20-NU-AN	170,4	-	123,8	166,6	149

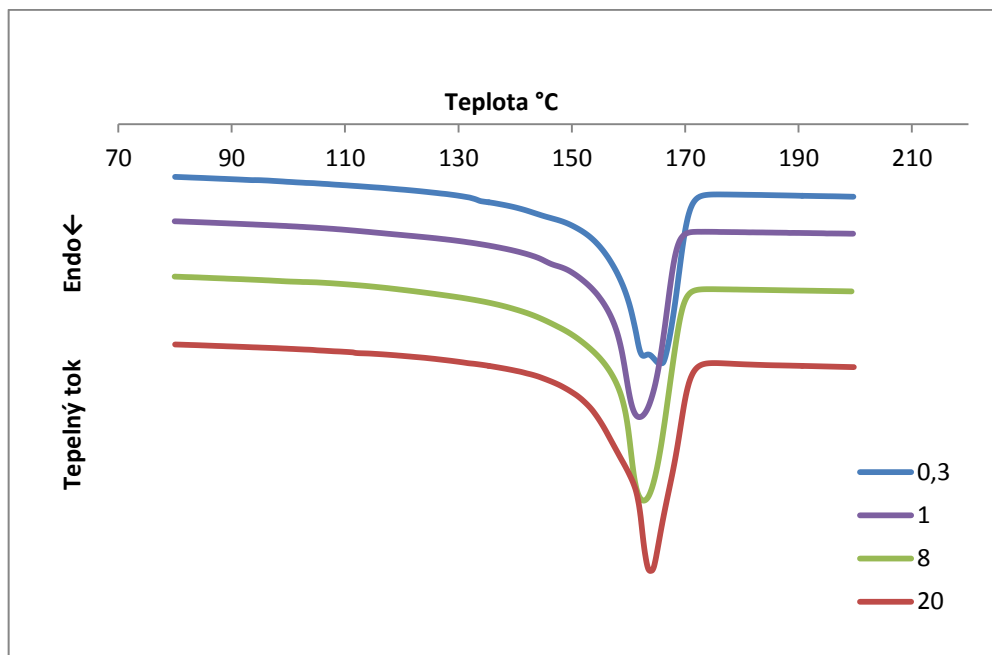
Na Obr. 15 až 17 jsou zaznamenány endotermy prvního a druhého tání a exotermy krystalizace čistých vzorků PP. Všechny vzorky krystalizovaly pouze do monoklinické α -fáze. Přesné hodnoty teplot jsou uvedeny v Tab. 7.



Obr. 15 Endotermy prvního tání čistých PP

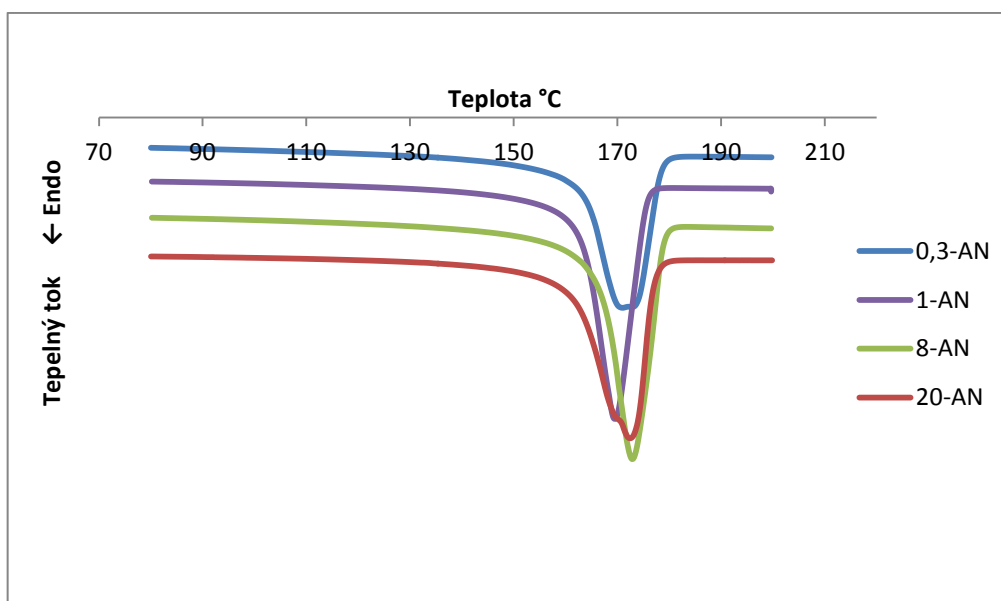


Obr. 16 Exotermy krystalizace čistých PP

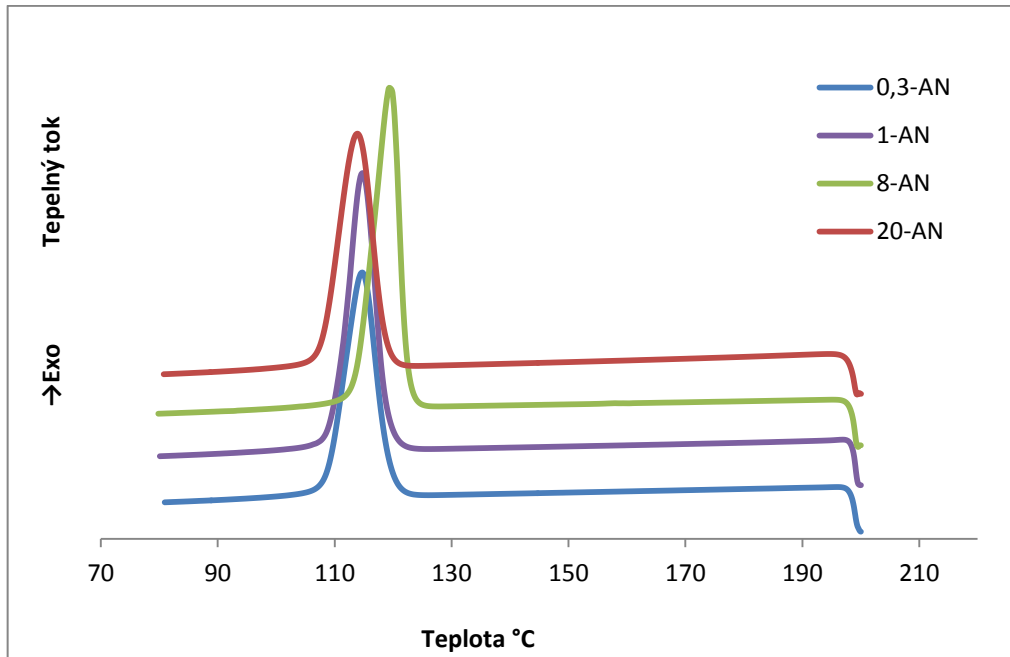


Obr. 17 Endotermy druhého tání čistých PP

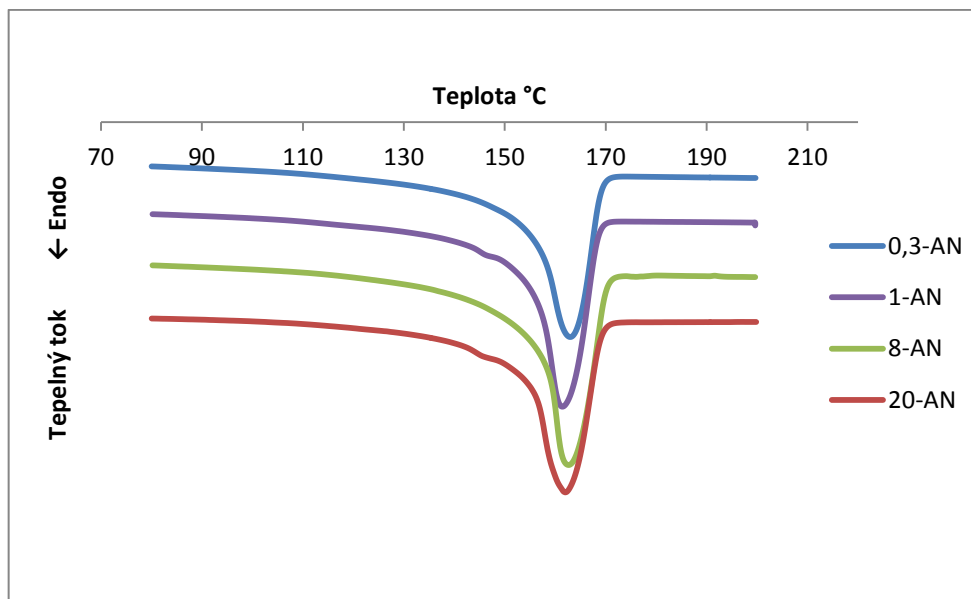
Na Obr. 18 až 20 jsou zaznamenány endotermy prvního a druhého tání a exotermy krystalizace čistých vzorků PP po annealingu. Jak je patrné, všechny vzorky také krystalizovaly do monoklinické α -fáze, avšak teploty tání jsou posunuty k vyšším hodnotám ve srovnání s čistými materiály. Přesné hodnoty teplot jsou uvedeny v Tab. 7.



Obr. 18 Endotermy prvního tání annealingovaných PP



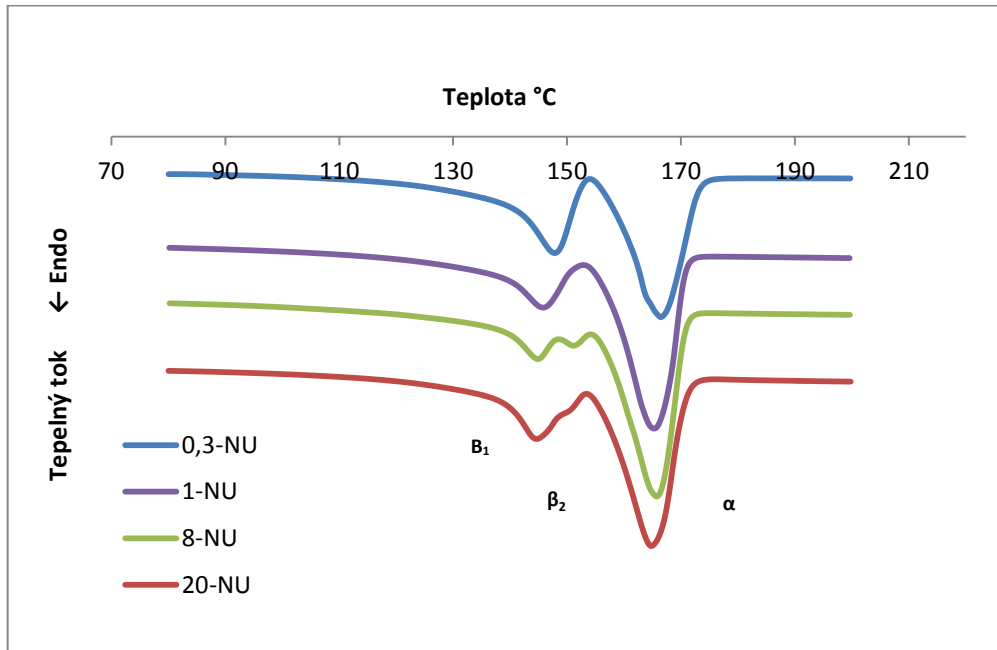
Obr. 19 Exotermie krystalizace annealovaných PP



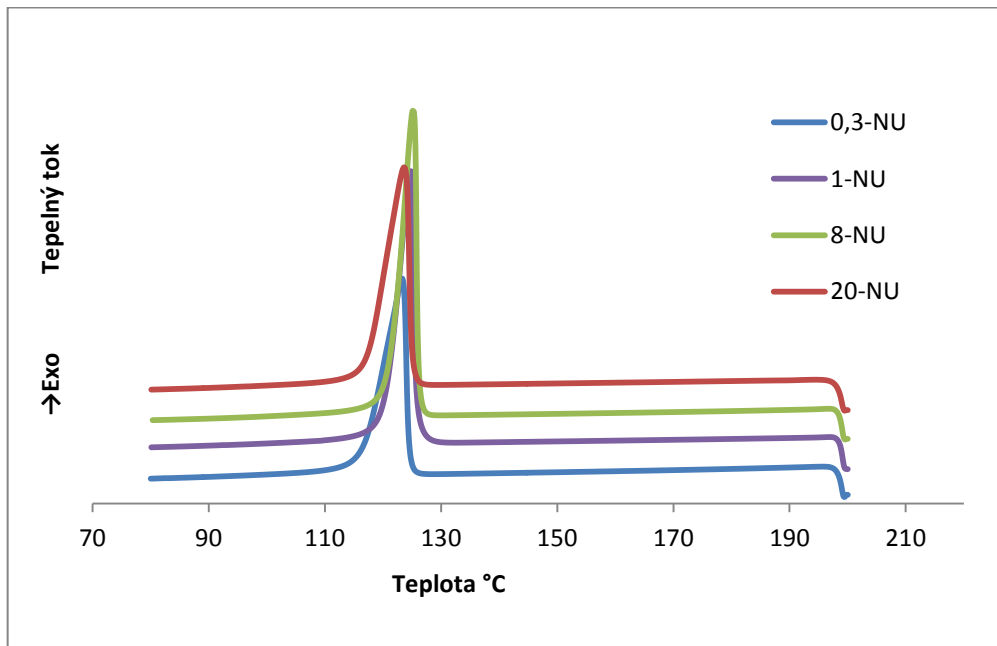
Obr. 20 Druhé tání annealovaných PP

Na Obr. 21 až 23 jsou zaznamenány endotermie prvního a druhého tání a exotermie krystalizace nukleovaných vzorků PP. Můžeme pozorovat poněkud komplikovanější profil tání se zdvojenými píky, kde kromě monoklinické fáze pozorujeme i trigonální β -fázi, která se vyznačuje nižší teplotou tání. Krystalizační píky jsou při vyšších teplotách než u

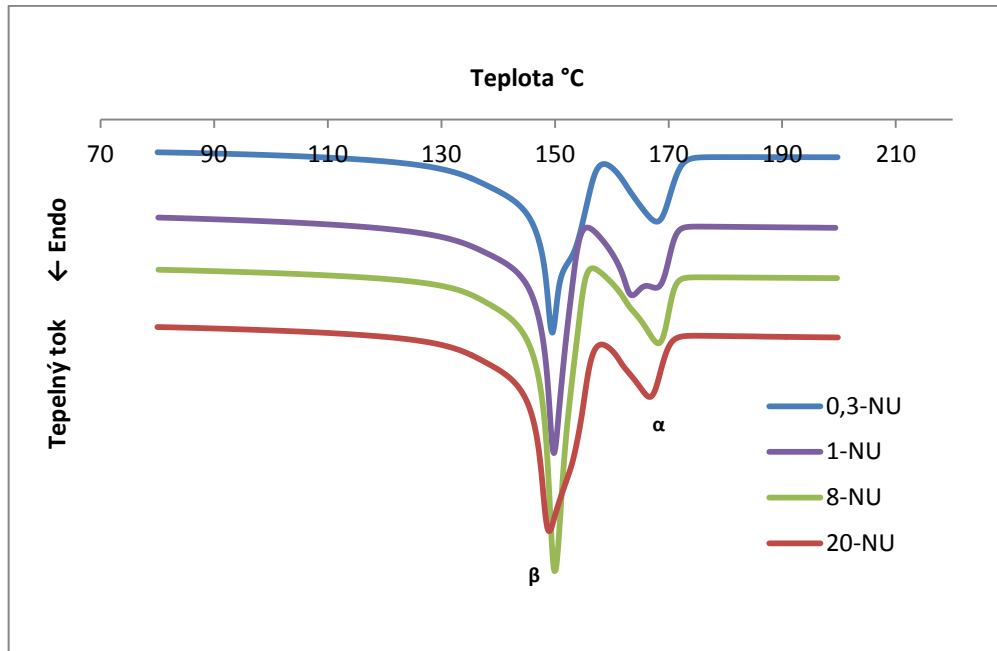
čistých vzorků, což indikuje, že materiál začíná krystalizovat do β -fáze. Přesné hodnoty teplot jsou uvedeny v Tab. 7.



Obr. 21 První tání nukleovaných PP

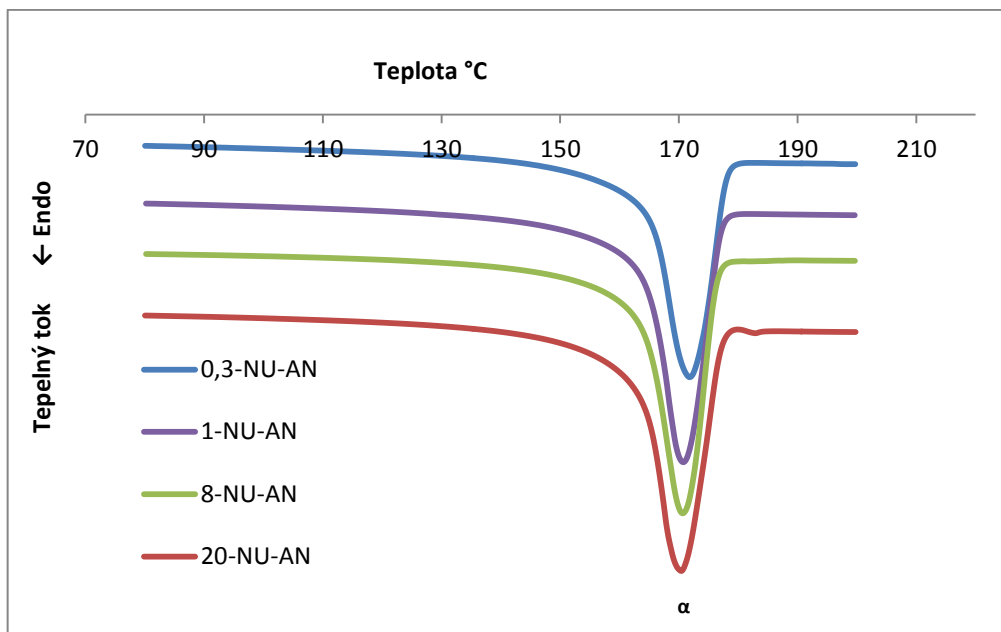


Obr. 22 Krystalizace nukleovaných PP

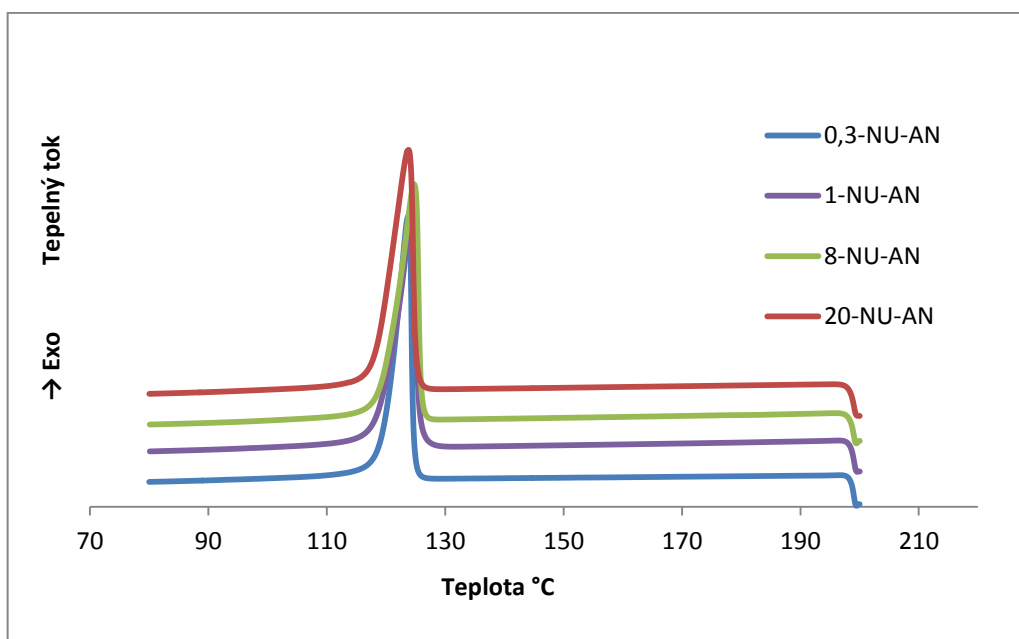


Obr. 23 Druhé tání nukleovaných PP

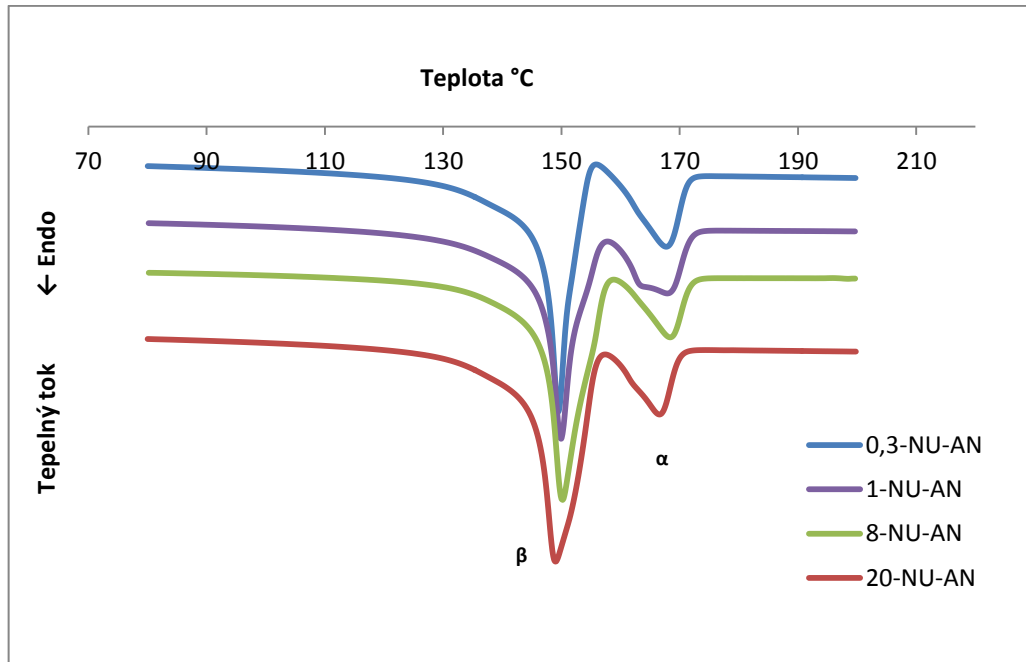
Obr. 24 až 26 zaznamenávají termogramy prvního a druhého tání a krystalizace nukleovaných vzorků PP po annealingu. Zatímco všechny vzorky nezávisle na ITT během prvního tání obsahují pouze monoklinickou α -fázi, při druhém tání se vedle α -fáze vyskytuje také trigonální β -fáze. Krystalizační píky jsou při vyšších teplotách než u čistých vzorků, což indikuje, že materiál začíná krystalizovat do β -fáze. Přesné hodnoty teplot jsou uvedeny v Tab. 7.



Obr. 24 První tání nukleovaných a annealingovaných PP



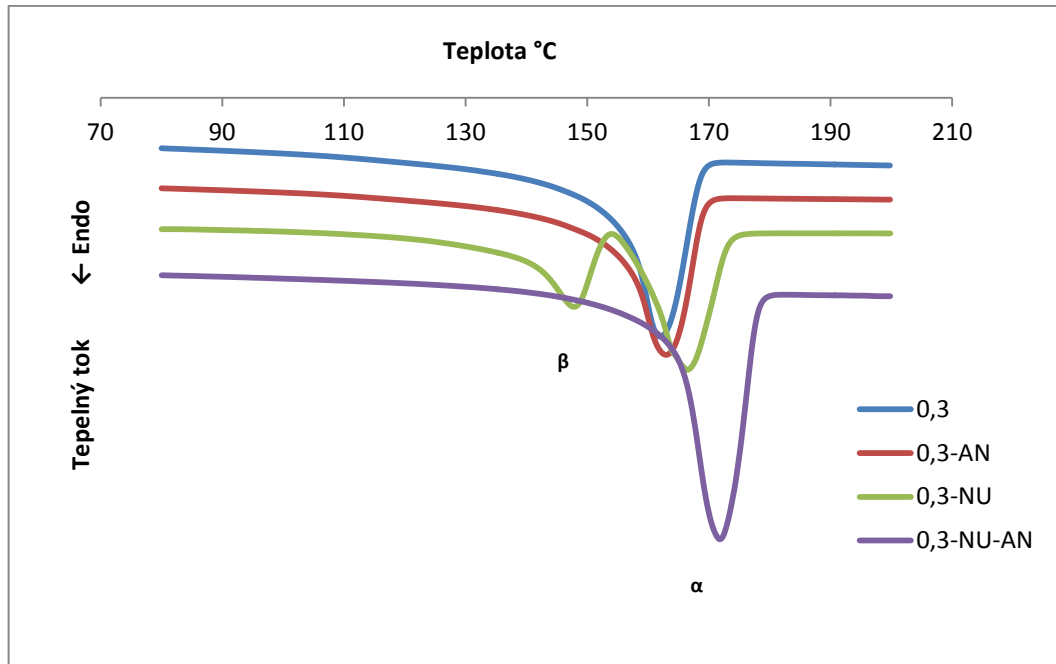
Obr. 25 Krystalizace nukleovaných a annealingovaných PP



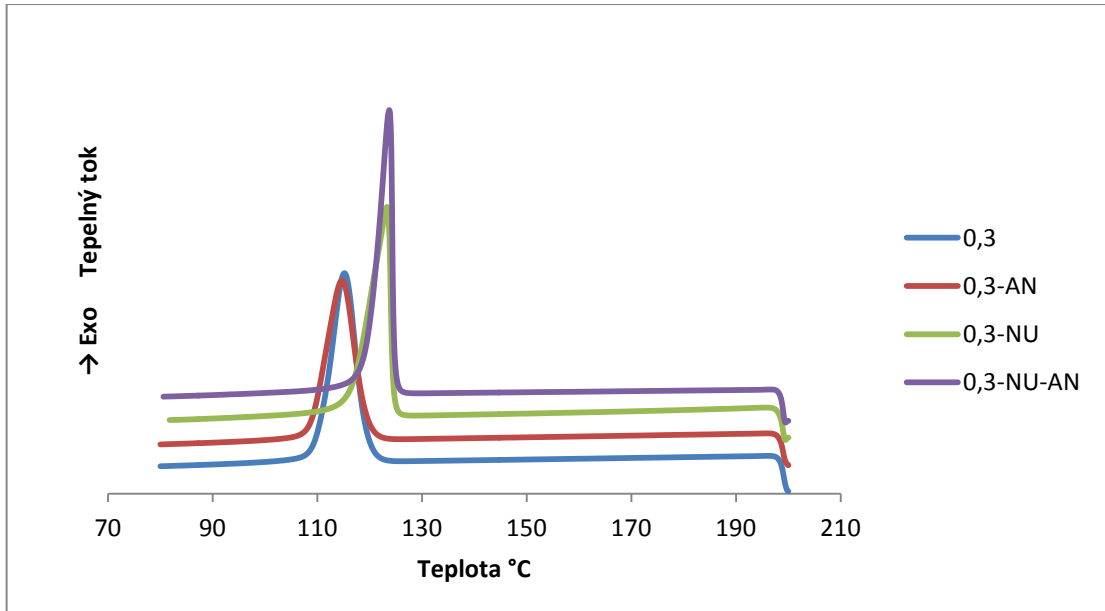
Obr. 26 Druhé tání nukleovaných a annealovaných PP

Porovnání v rámci jednoho materiálu

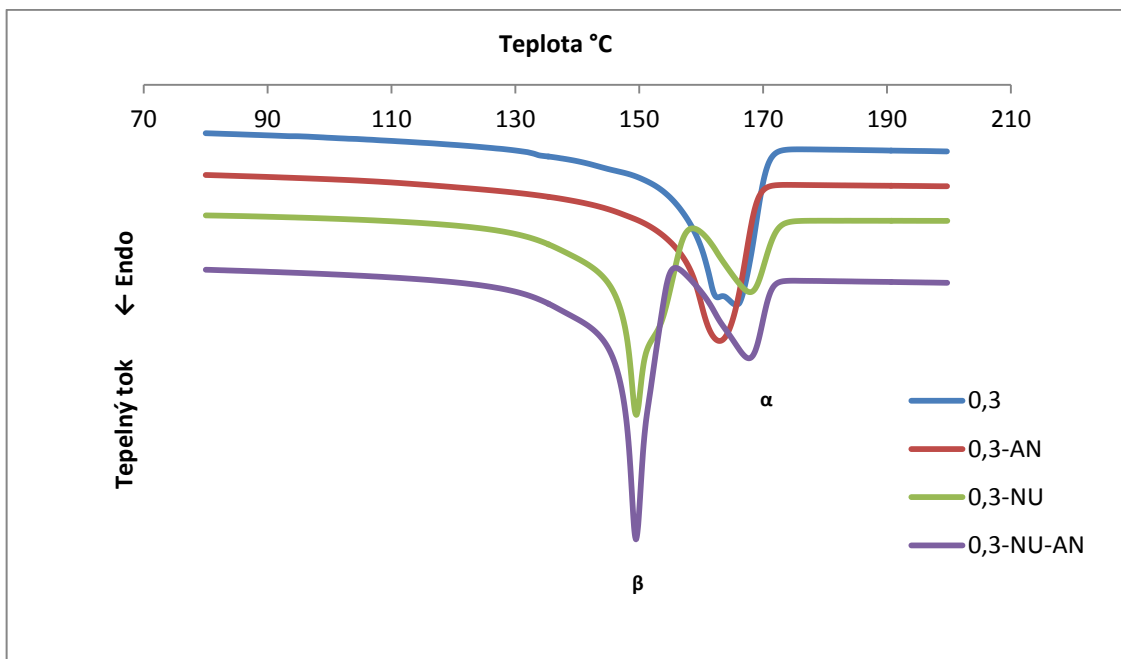
Na Obr. 27 až 29 jsou zaznamenány endotermy prvního a druhého tání a exotermy krystalizace vzorku 0,3 ve všech možnostech úpravy. První tání vzorku 0,3-NU a druhé tání vzorků 0,3-NU a 0,3-NU-AN vykazovalo tání se zdvojenými píky, kde kromě monoklinické fáze pozorujeme i trigonální β -fázi, která se vyznačuje nižší teplotou tání. Ostatní typy krystalizovaly pouze do monoklinické α -fáze. Přesné hodnoty teplot jsou uvedeny v Tab. 7.



Obr. 27 První tání 0,3 vzorku

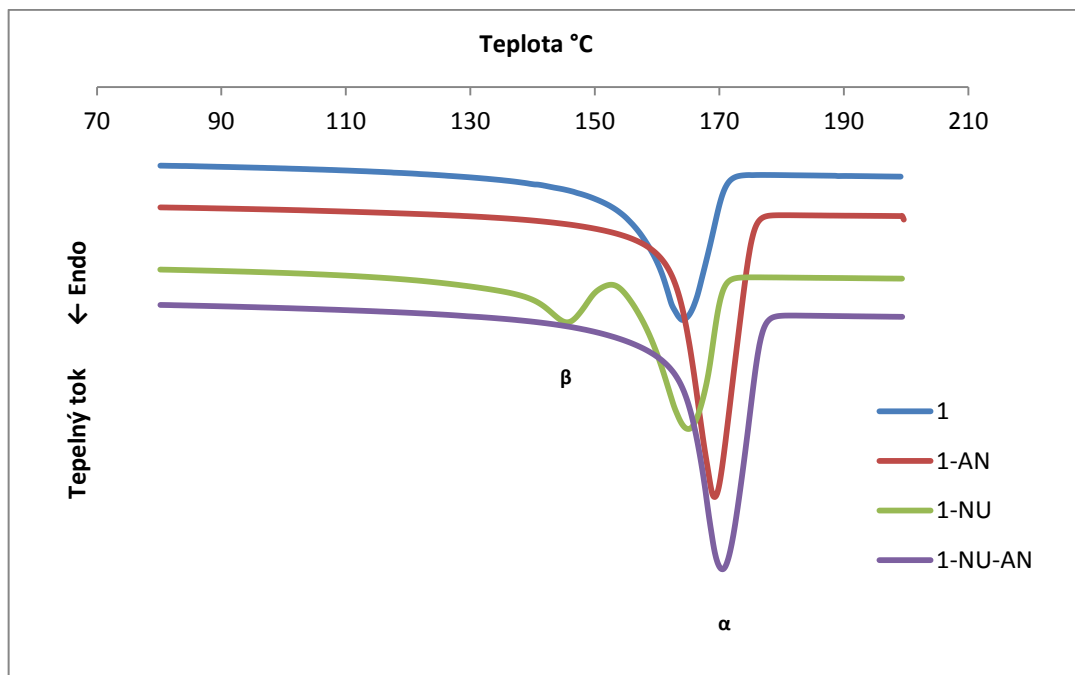


Obr. 28 Krystalizace 0,3 vzorku

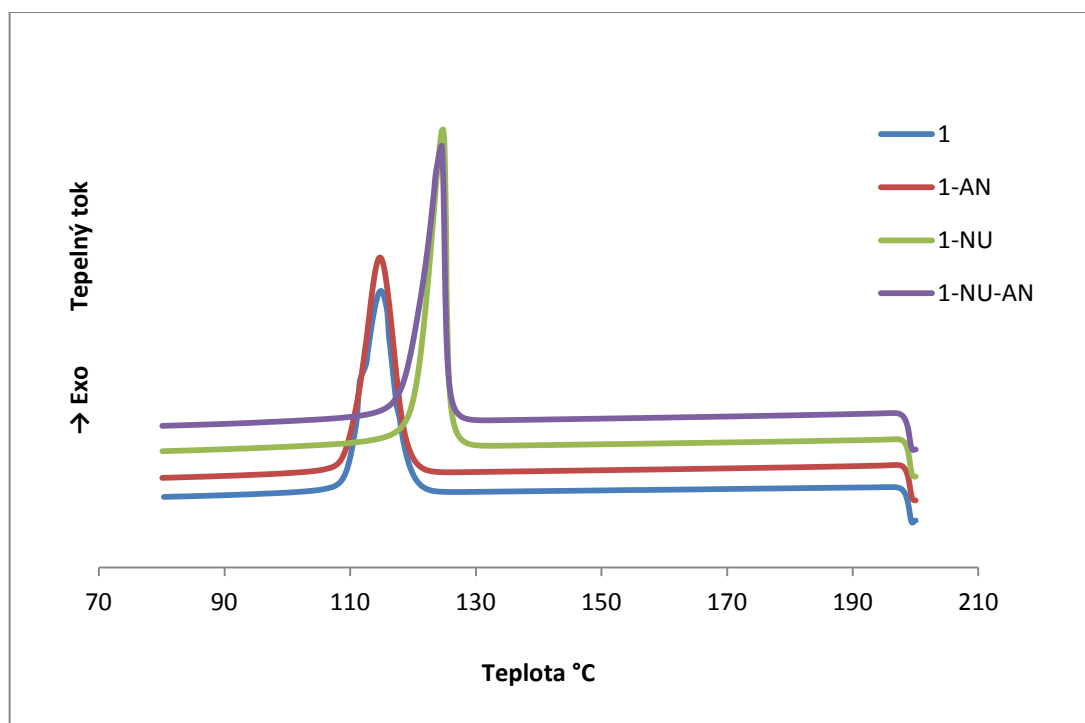


Obr. 29 Druhé tání 0,3 vzorku

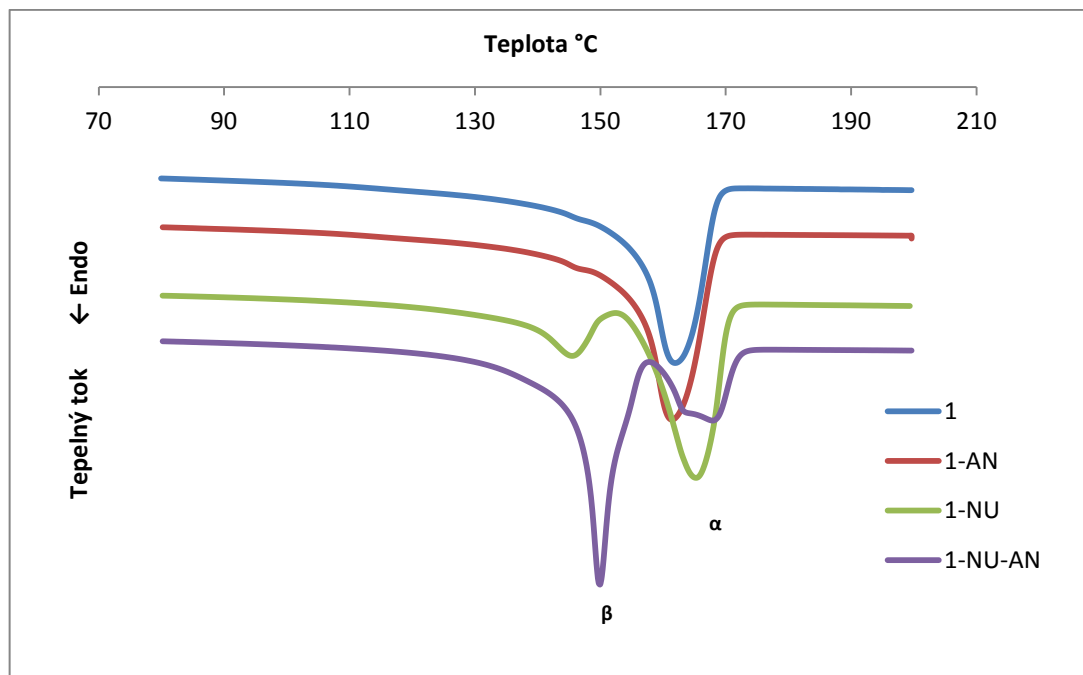
Na Obr. 30 až 32 jsou zaznamenány endotermy prvního a druhého tání a exotermy krystalizace vzorku 1 ve všech možnostech úpravy. První a druhé tání vzorku 0,3-NU vykazovalo tání se zdvojenými píky, kde kromě monoklinické fáze pozorujeme i trigonální β -fázi, která se vyznačuje nižší teplotou tání. Vzorky, které byly podrobeny annealingu vykazovaly vyšší hodnotu tání cca o 8 °C. Přesné hodnoty teplot jsou uvedeny v Tab. 7.



Obr. 30 První tání 1 vzorku

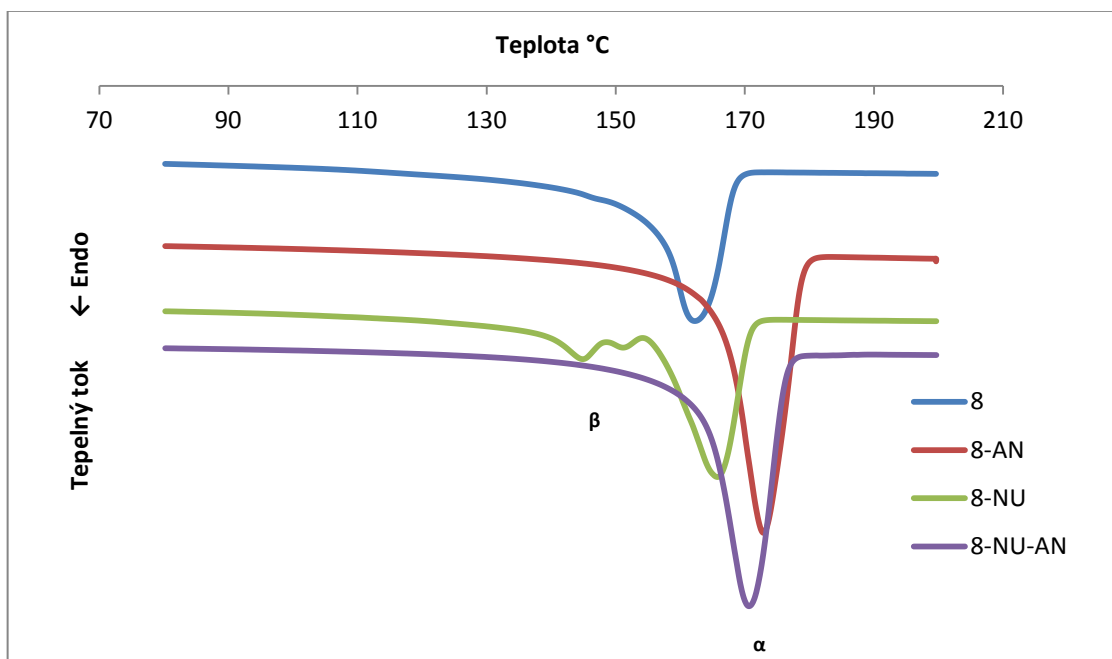


Obr. 31 Krystalizace 1 vzorku

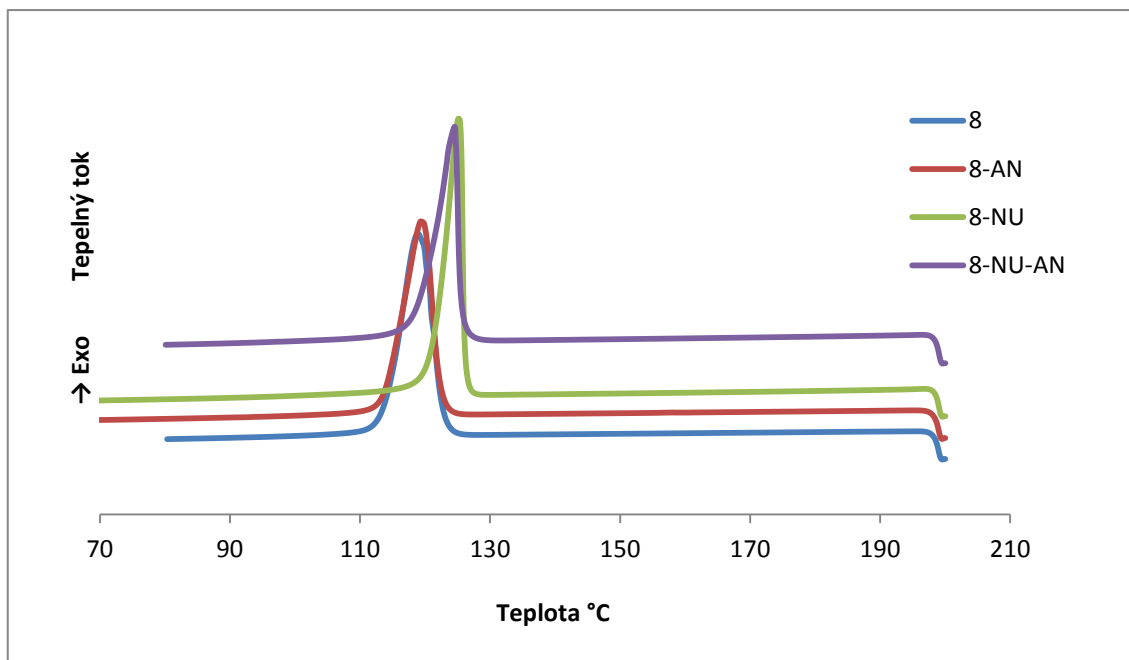


Obr. 32 Druhé tání 1 vzorku

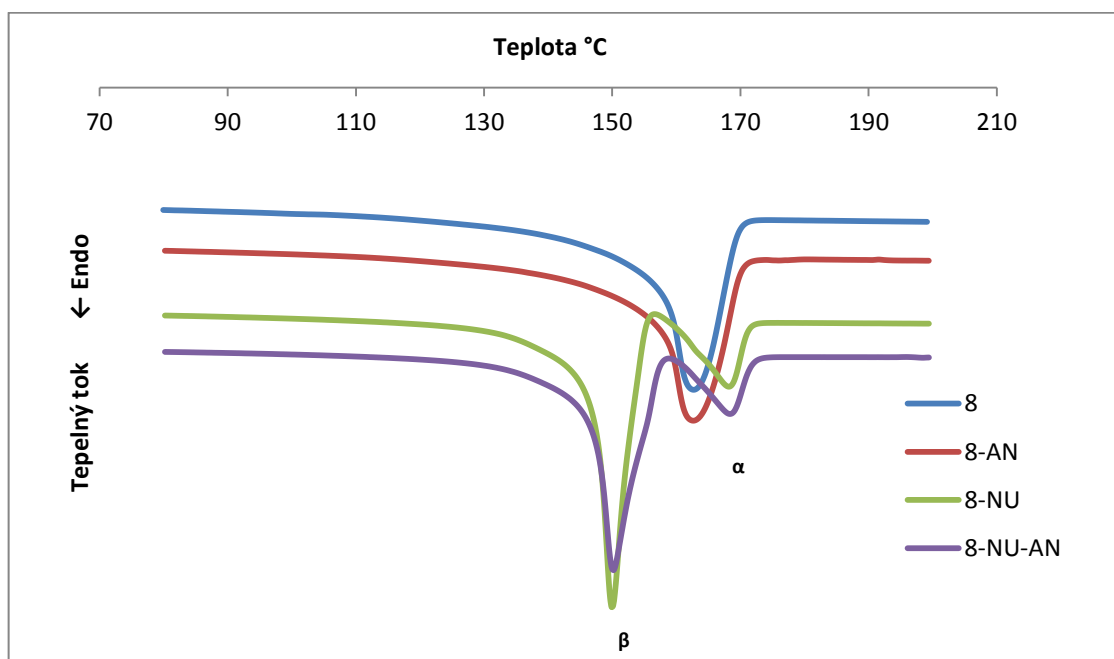
Na Obr. 33 až 35 jsou zaznamenány endotermy prvního a druhého tání a exotermy krystalizace vzorku 8 ve všech možnostech úpravy. První tání vzorku 8-NU a druhé tání vzorků 8-NU a 8-NU-AN vykazovalo tání se zdvojenými píky, kde kromě monoklinické fáze pozorujeme i trigonální β -fázi, která se vyznačuje nižší teplotou tání. Ostatní typy krystalizovaly pouze do monoklinické α -fáze. Přesné hodnoty teplot jsou uvedeny v Tab. 7.



Obr. 33 První tání 8 vzorku

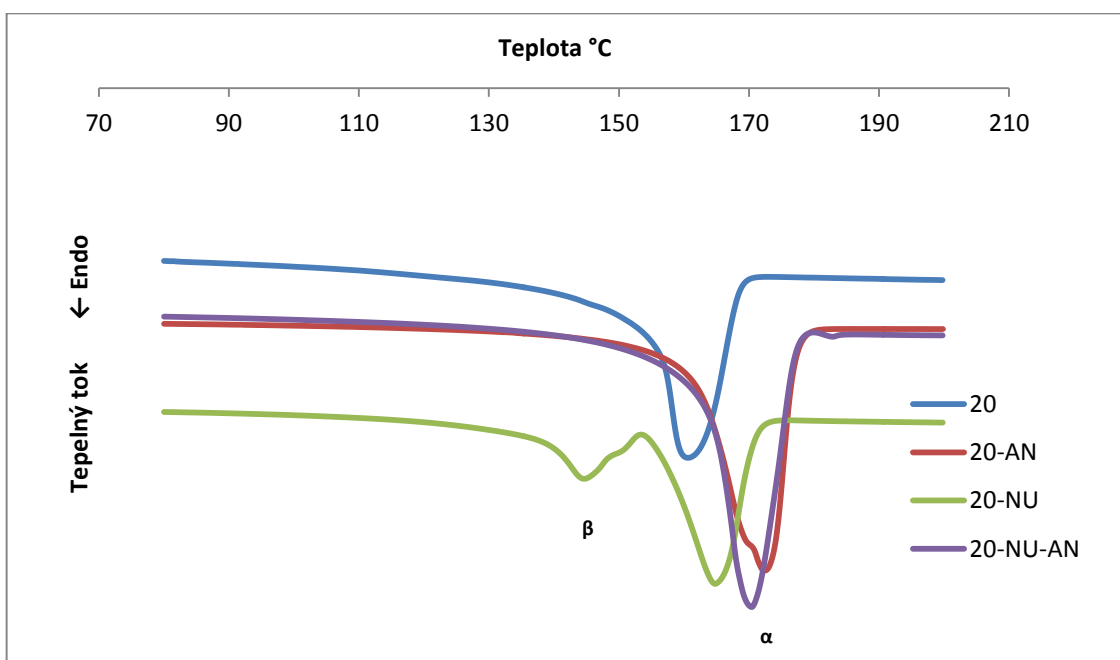


Obr. 34 Krystalizace 8 vzorku

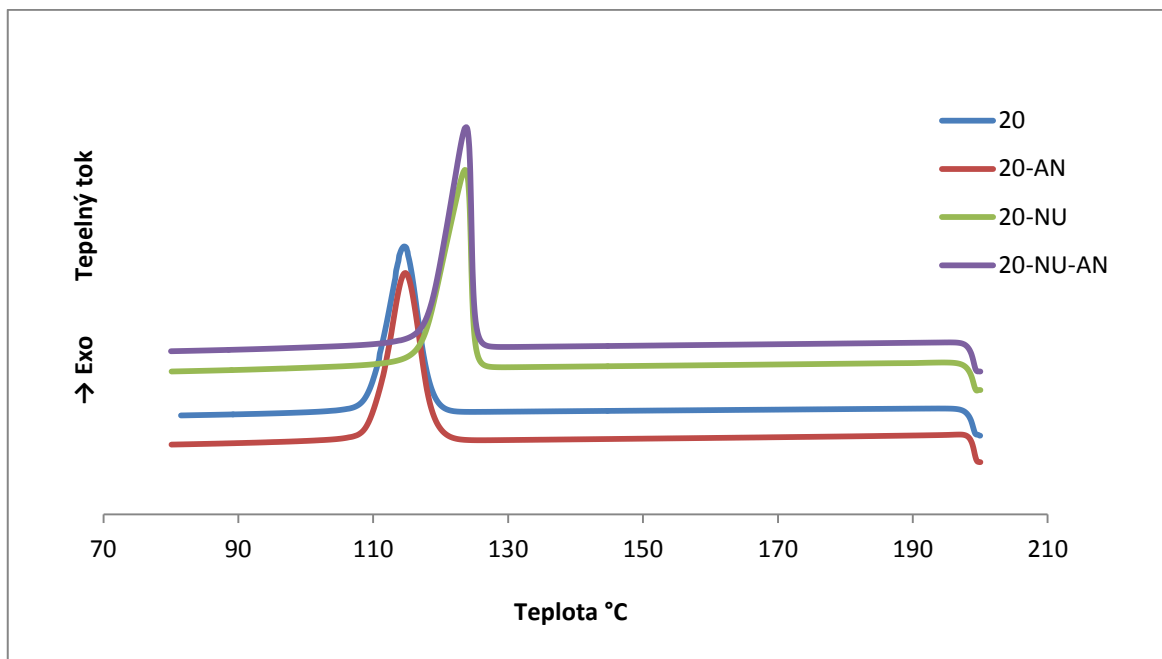


Obr. 35 Druhé tání 8 vzorku

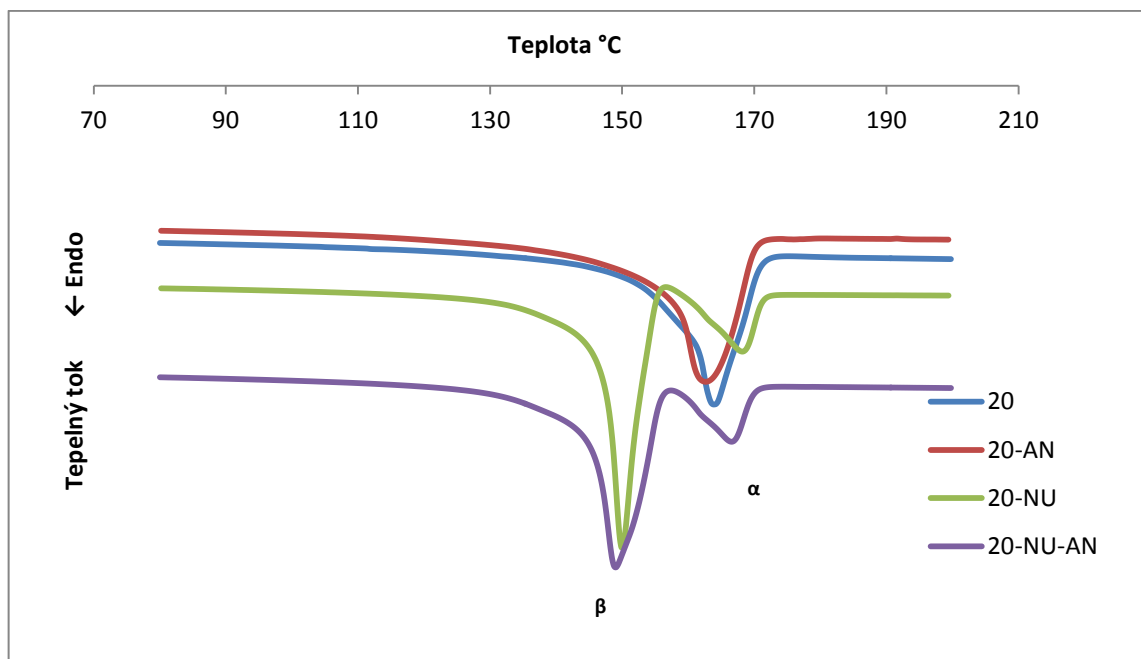
Na Obr. 36 až 38 jsou zaznamenány endotermie prvního a druhého tání a exotermie krystalizace vzorku 20 ve všech možnostech úpravy. První tání vzorku 20-NU a druhé tání vzorků 20-NU a 20-NU-AN vykazovalo tání se zdvojenými píky, kde kromě monoklinické fáze pozorujeme i trigonální β -fázi, která se vyznačuje nižší teplotou tání. Ostatní typy krystalizovaly pouze do monoklinické α -fáze. Přesné hodnoty teplot jsou uvedeny v Tab. 7.



Obr. 36 První tání 20 vzorku



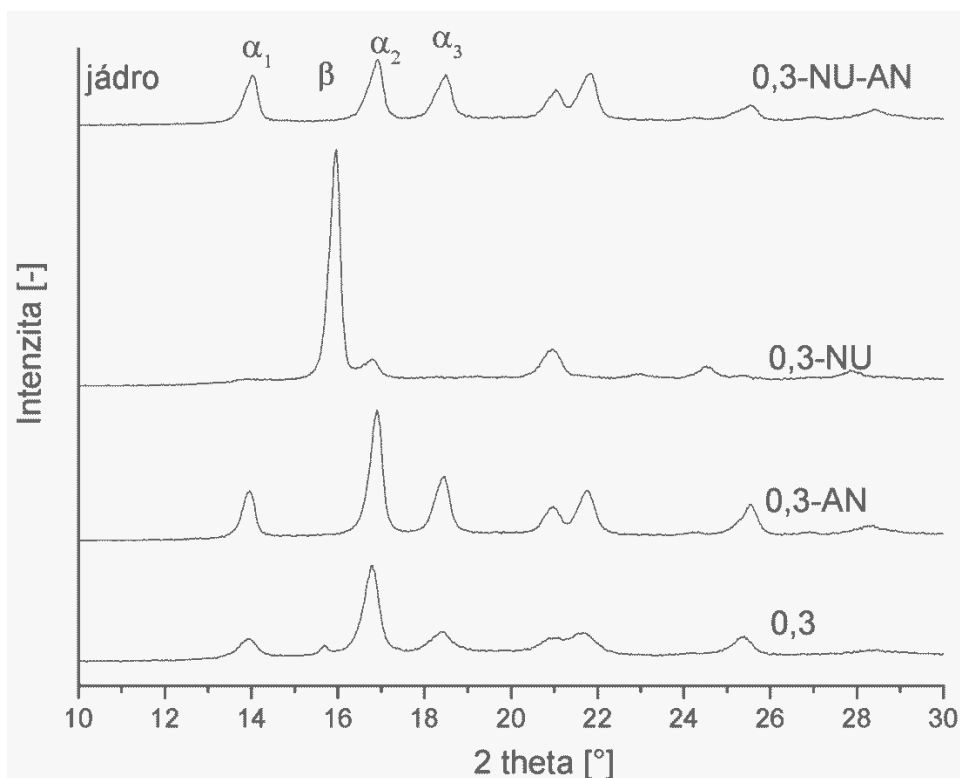
Obr. 37 Krystalizace 20 vzorku



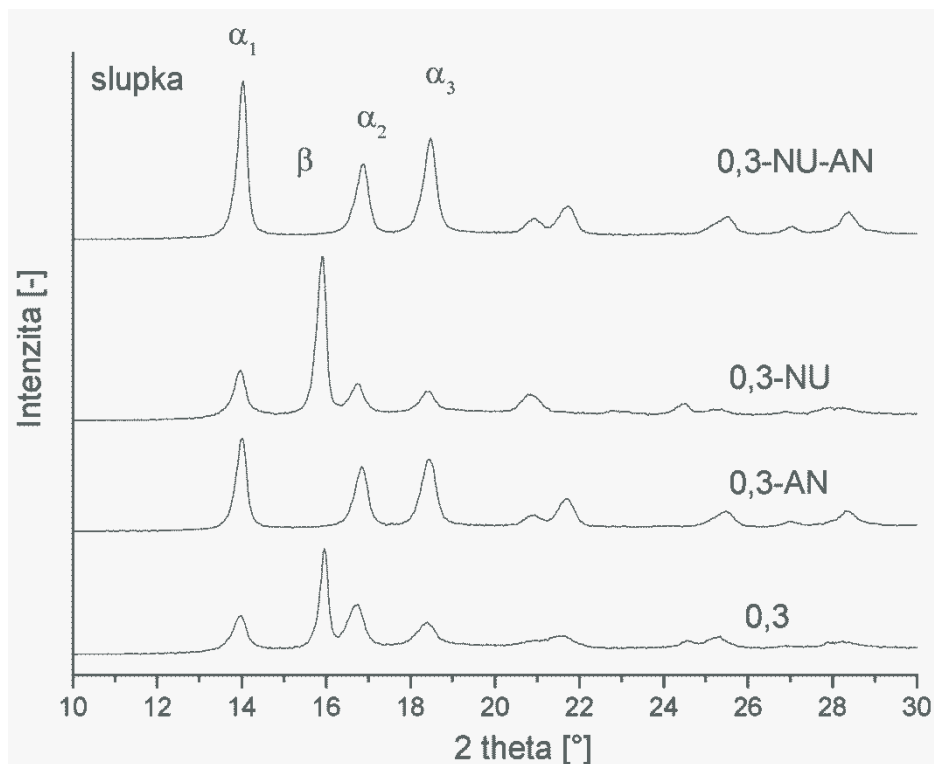
Obr. 38 Druhé tání 20 vzorku

7.2 Rentgenová analýza

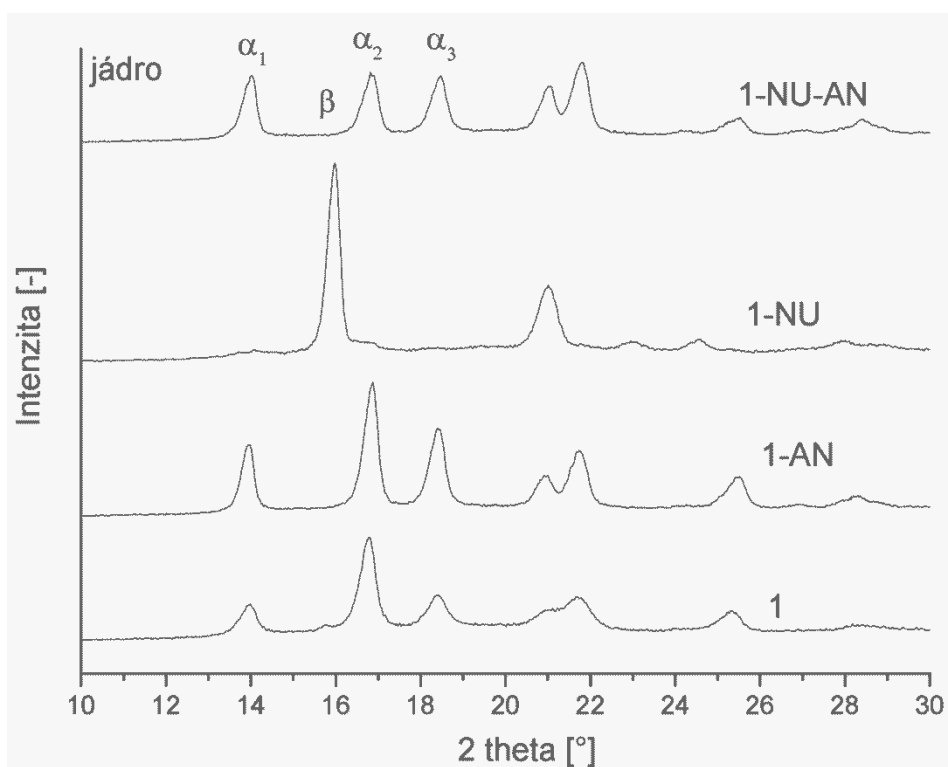
Na Obr. 39 až 46 jsou znázorněny difraktogramy jednotlivých vzorků, jak slupka, tak jádro. Difrakční píky pro monoklinickou α -fázi iPP odpovídají úhlům $2\theta = 14,2^\circ$, $17,0^\circ$ a $18,8^\circ$. Pík trigonální β -fázi iPP se vyskytuje v úhlu $2\theta = 16,2^\circ$. Jak je patrné z grafů, všechny vzorky, nezávisle na indexu toku taveniny (molekulové hmotnosti) a druhu přípravy, krystalizují téměř výhradně do monoklinické α -fáze (u čistých PP se vyskytuje zanedbatelné množství β -fáze). Jedinou výjimku tvoří vzorky s obsahem nukleačního činidla, bez annealingu (0,3-NU; 1-NU; 8-NU a 20-NU), kde je dominantní krystalizace do β -fázi.



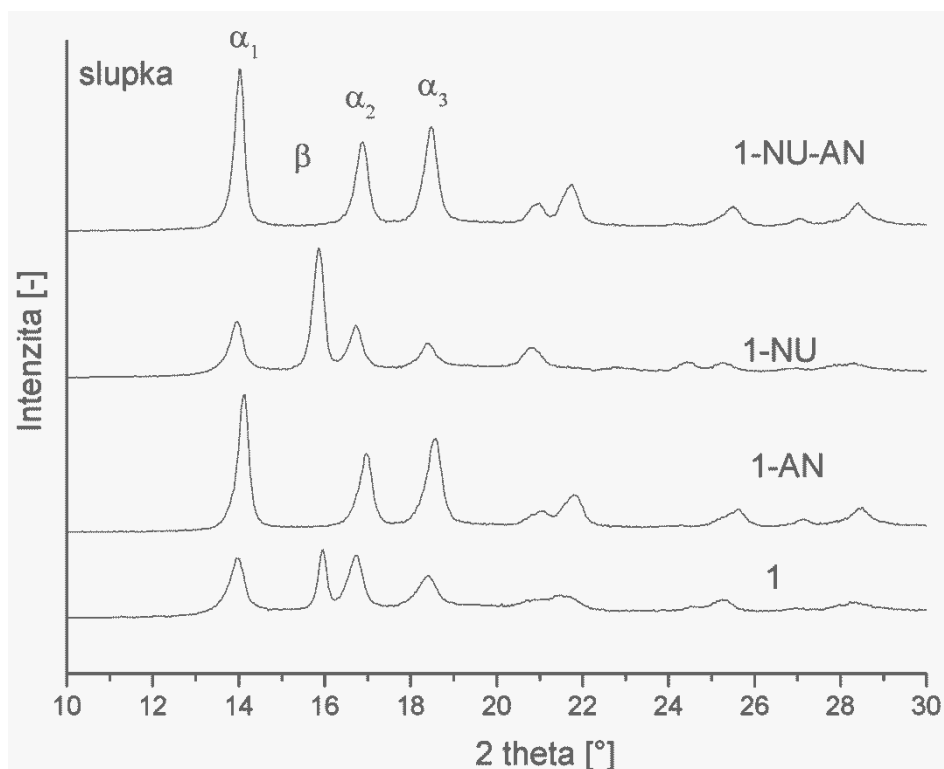
Obr. 39 Difraktogramy vzorků s ITT 0,3 g/10 min – jádro



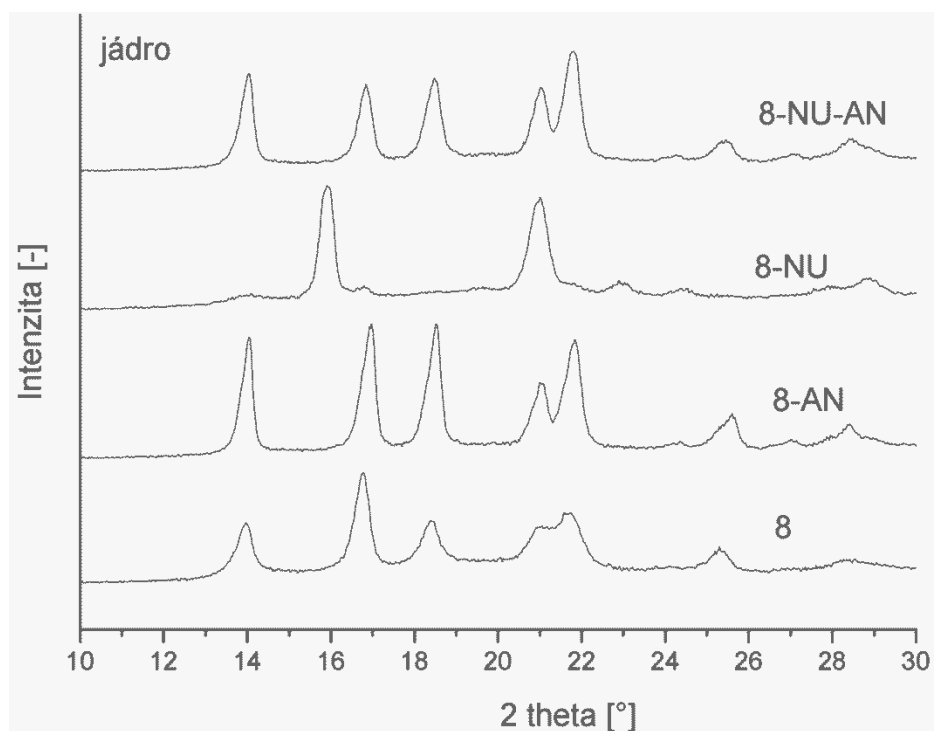
Obr. 40 Difraktogramy vzorků s ITT 0,3 g/10 min – slupka



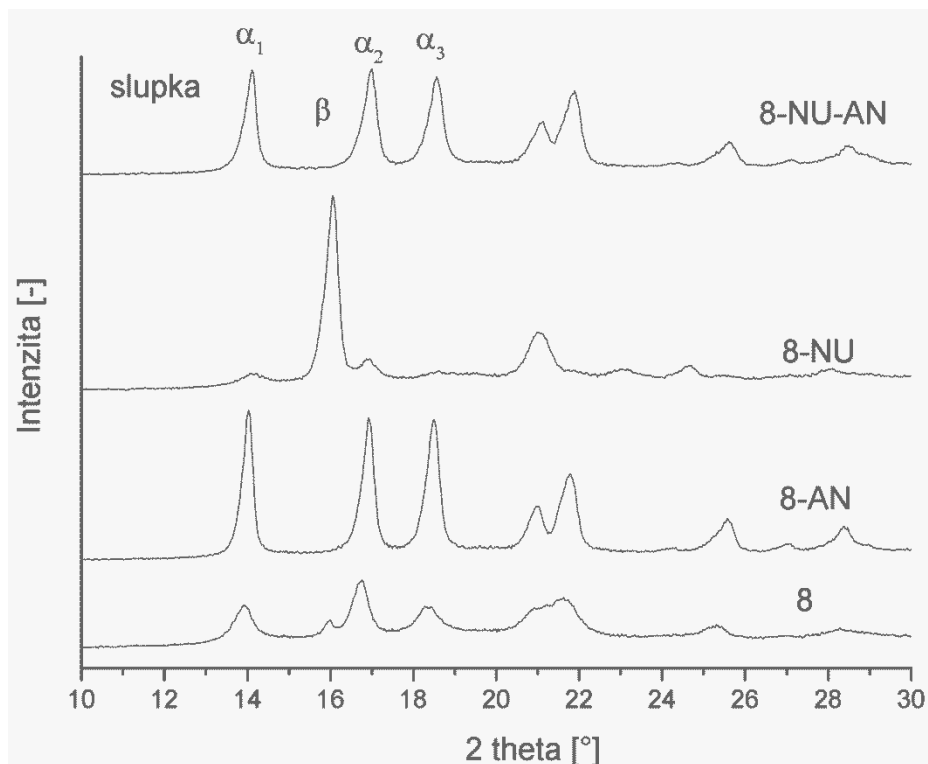
Obr. 41 Difraktogramy vzorků s ITT 1 g/10 min – jádro



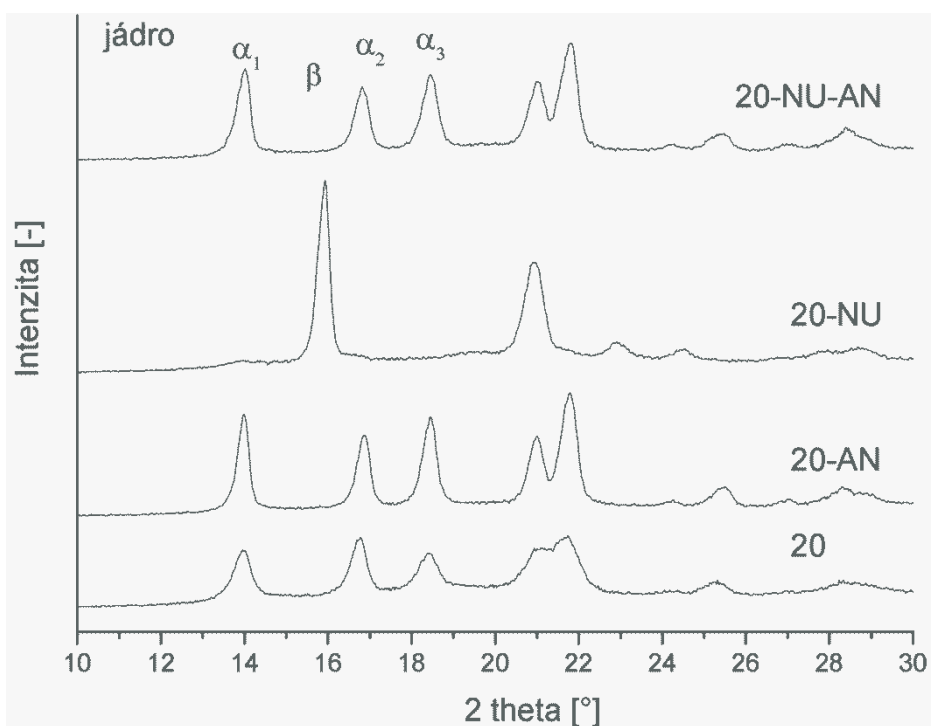
Obr. 42 Difraktogramy vzorků s ITT 1 g/10 min – slupka



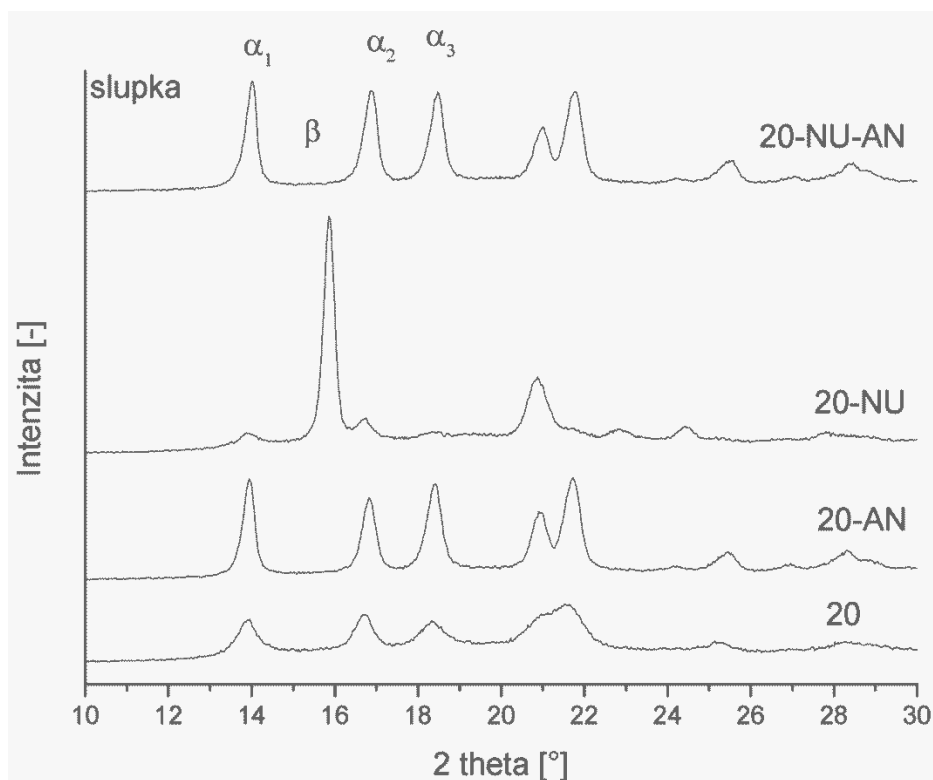
Obr. 43 Difraktogramy vzorků s ITT 8 g/10 min – jádro



Obr. 44 Difraktogramy vzorků s ITT 8 g/10 min – slupka

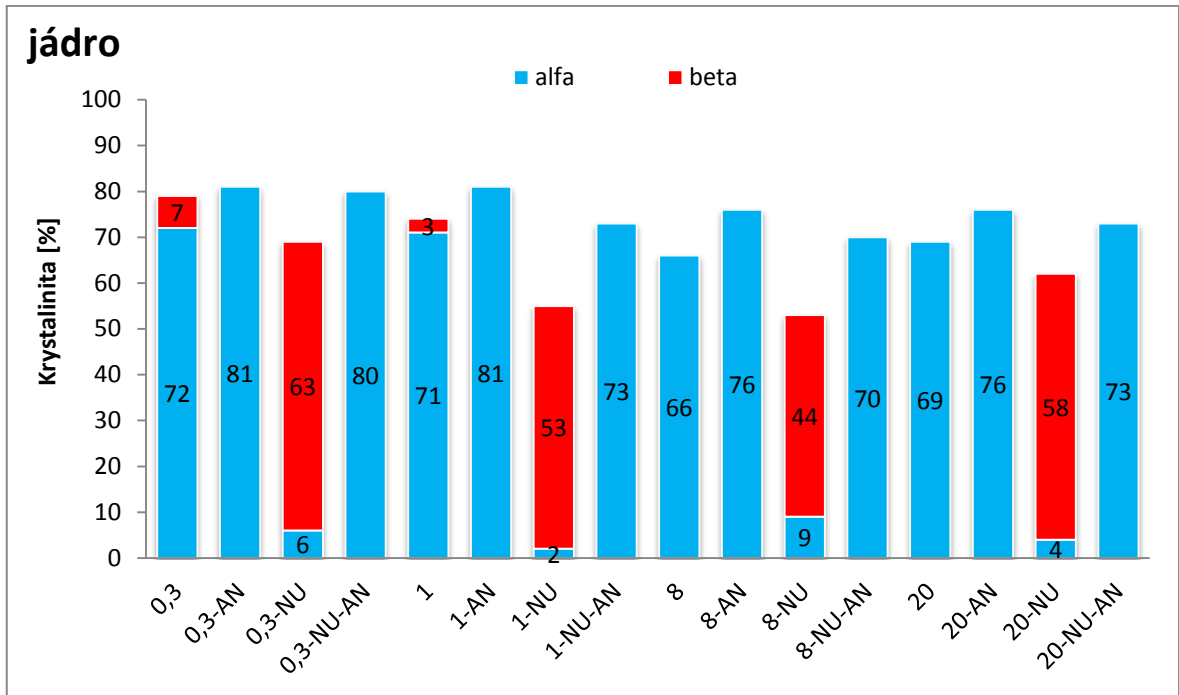


Obr. 45 Difraktogramy vzorků s ITT 20 g/10 min – jádro

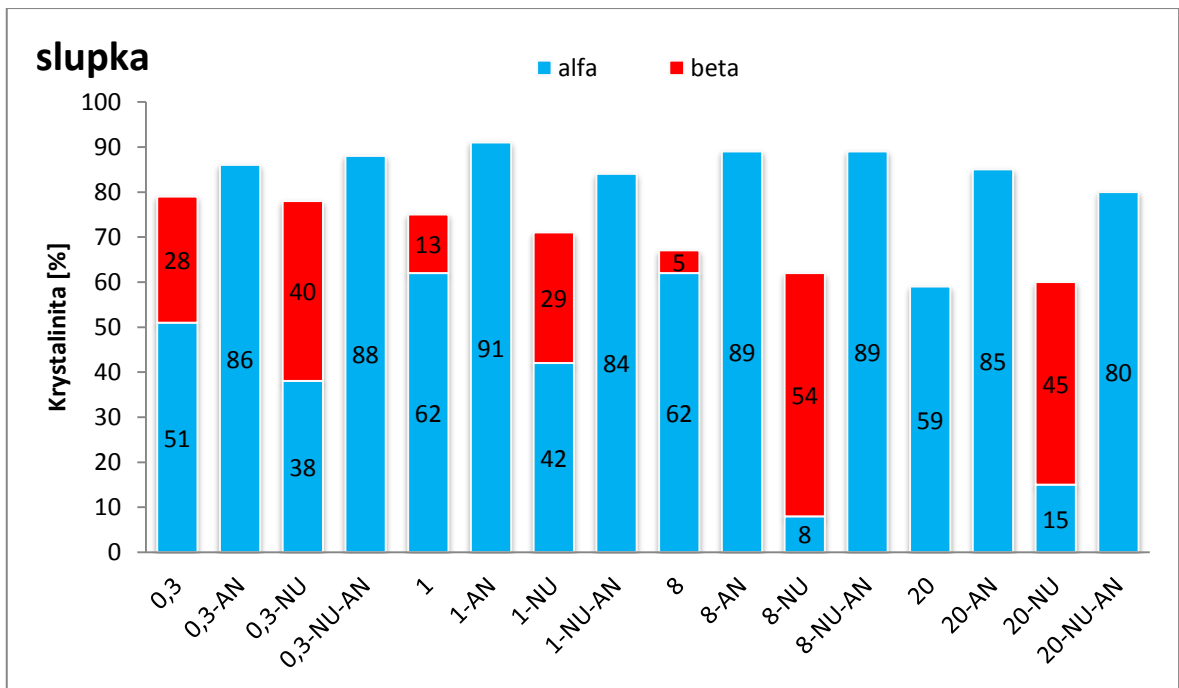


Obr. 46 Difraktogramy vzorků s ITT 20 g/10 min – slupka

Co se týče krystalinity jednotlivých vzorků (Obr. 47 jádro a Obr. 48 slupka) stanovené dekonvolucí rentgenogramů, je patrné, že narůstá po annealingu. Největší nárůst je patrný u nukleovaných vzorků polypropylenu měřených na slupce – povrchová vrstva, u nenukleovaných vzorků tento nárůst není tak výrazný. V případě vzorků měřených v jádře, rozdíly v krystalinitě před a po annealingu nebyly rovněž tak patrné. To může být zapříčiněno tím, že povrchová vrstva přichází nejdříve do kontaktu se studeným povrchem formy během vstřikování a tak tento materiál má méně času na to, aby vytvořil uspořádanou strukturu, ve srovnání se střední částí (jádre). Během následného annealingu je opět povrchová vrstva (slupka) první část vzorku, která se ohřívá a tudíž má více času na přeuspořádání jeho struktury a vytvoření dokonalejšího uspořádání s vyšší krystalinitou. V Příloze I jsou uvedeny příklady dekonvoluce spekter jednotlivých typů vzorků.



Obr. 47 Srovnání hodnot krystalinit vypočítaných dekonvolucí z rentgenových spekter na povrchu

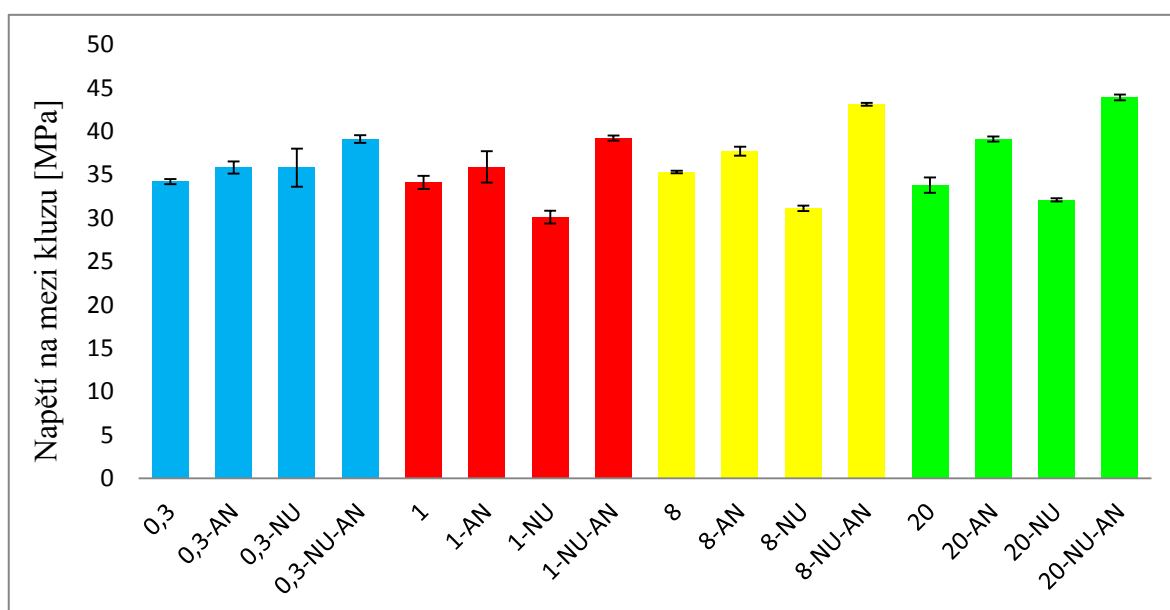


Obr. 48 Srovnání hodnot krystalinit vypočítaných dekonvolucí z rentgenových spekter v jádře

7.3 Tahové zkoušky

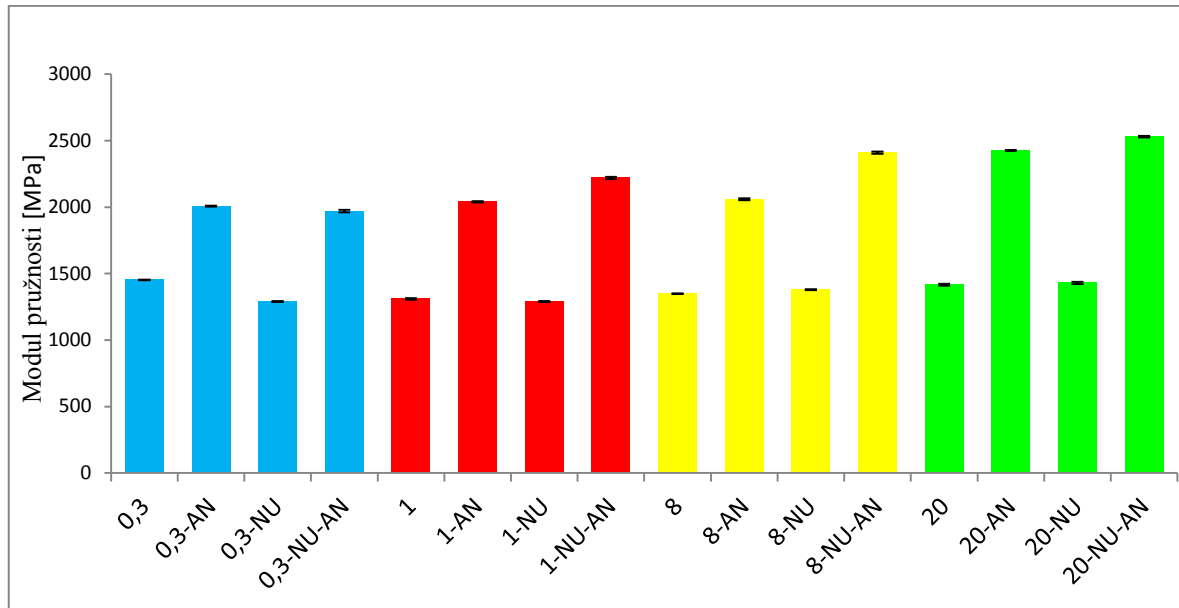
Tahová zkouška byla provedena průměrně u pěti vzorků pro každý materiál. Měřen byl modul pružnosti, prodloužení při přetržení a napětí na mezi kluzu. Jednotlivé hodnoty jsou zaznamenány na Obr. 49 až 51. Ukázka výstupu z tahové zkoušky je přiložena v Příloze II. Průběhy průměrných tahových křivek jednotlivých materiálů jsou zachyceny na Obr. 52 až 55.

Hodnoty napětí na mezi kluzu (Obr. 49) jednotlivých čistých materiálů se výrazněji neliší (asi 34 MPa). Annealingem došlo k nárůstu, s vyšším indexem toku taveniny je tento nárůst větší (u vzorku s ITT = 20 g/10 min z 33,8 MPa na 39,1 MPa). Hodnoty napětí na mezi kluzu téměř všech nukleovaných vzorků (kromě 0,3-NU ~ 35,8 MPa) jsou ve srovnání s čistými materiály nižší (asi 31 MPa). Avšak u těchto materiálů annealingem došlo k podstatně výraznějšímu nárůstu napětí na mezi kluzu (od 39,1 až 43,9 MPa). Tento nárůst je opět výraznější s vyšším indexem toku taveniny.



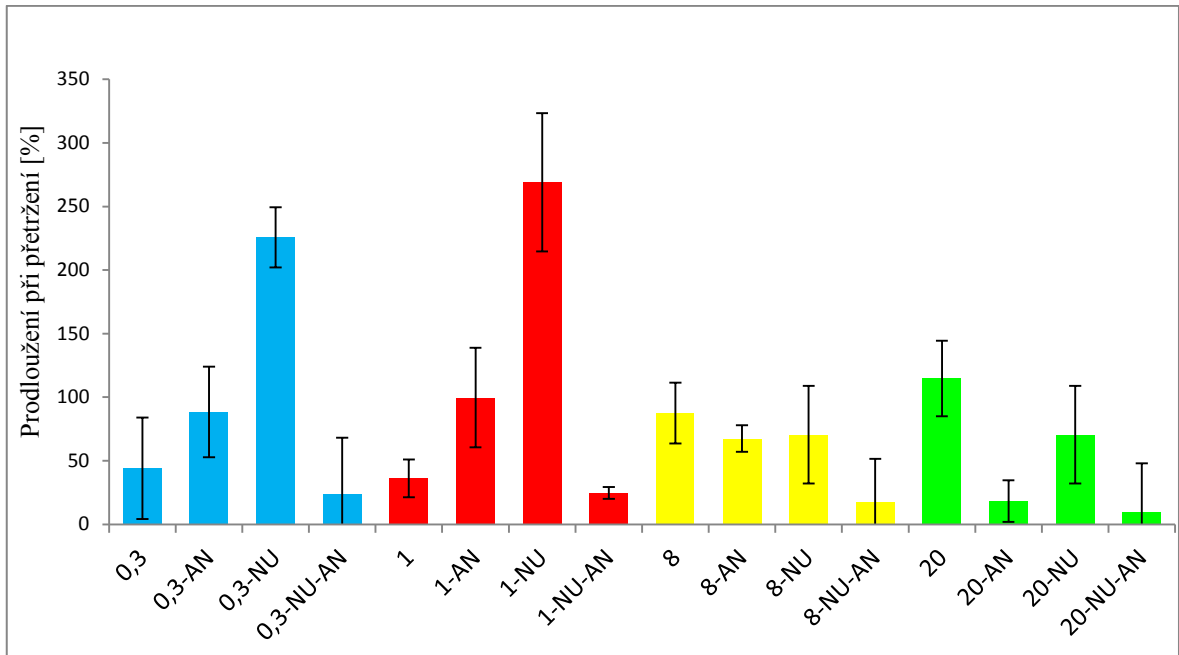
Obr. 49 Srovnání napětí na mezi kluzu pro jednotlivé materiály

Hodnoty modulu pružnosti (Obr. 50) u vzorků čistých a nukleovaných jsou skoro totožné nezávisle na molekulové struktuře (od 1290 po 1430 MPa). Avšak podstatně vyšší hodnoty vykazují vzorky po annealingu (2000–2400 MPa), zejména pak nukleované a annealingované (od 2000 po 2530 MPa). Největší nárůst je opět patrný u vzorků s nejvyšším ITT.

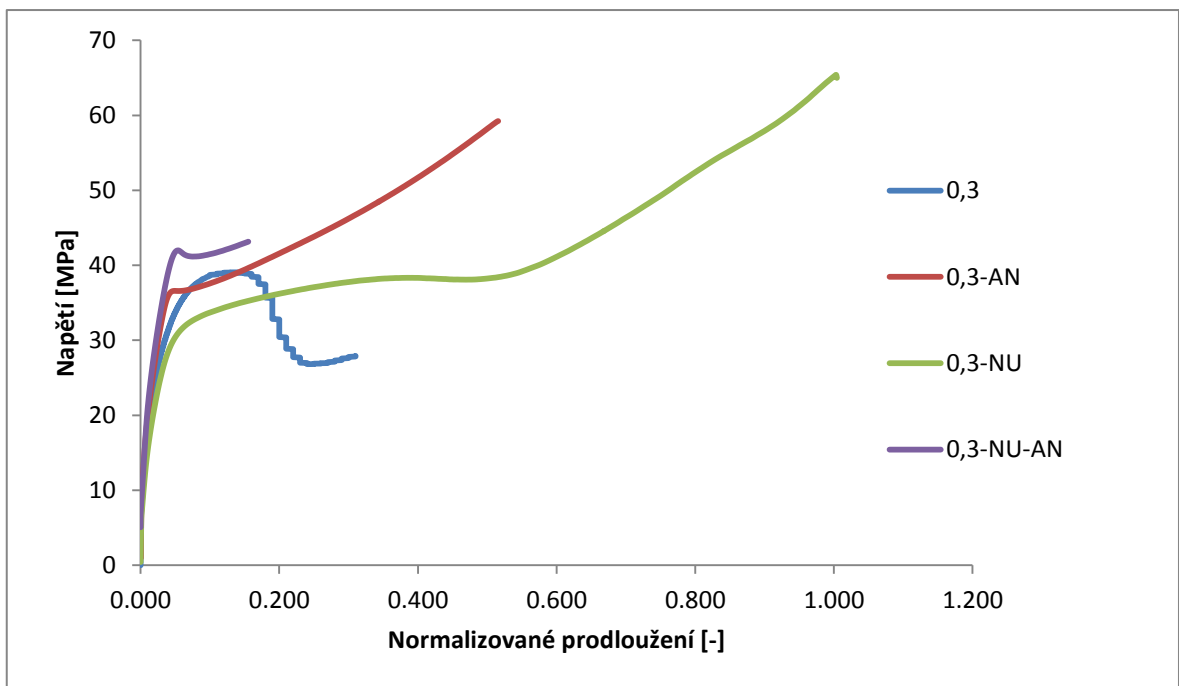


Obr. 50 Srovnání modulu pružnosti pro jednotlivé materiály

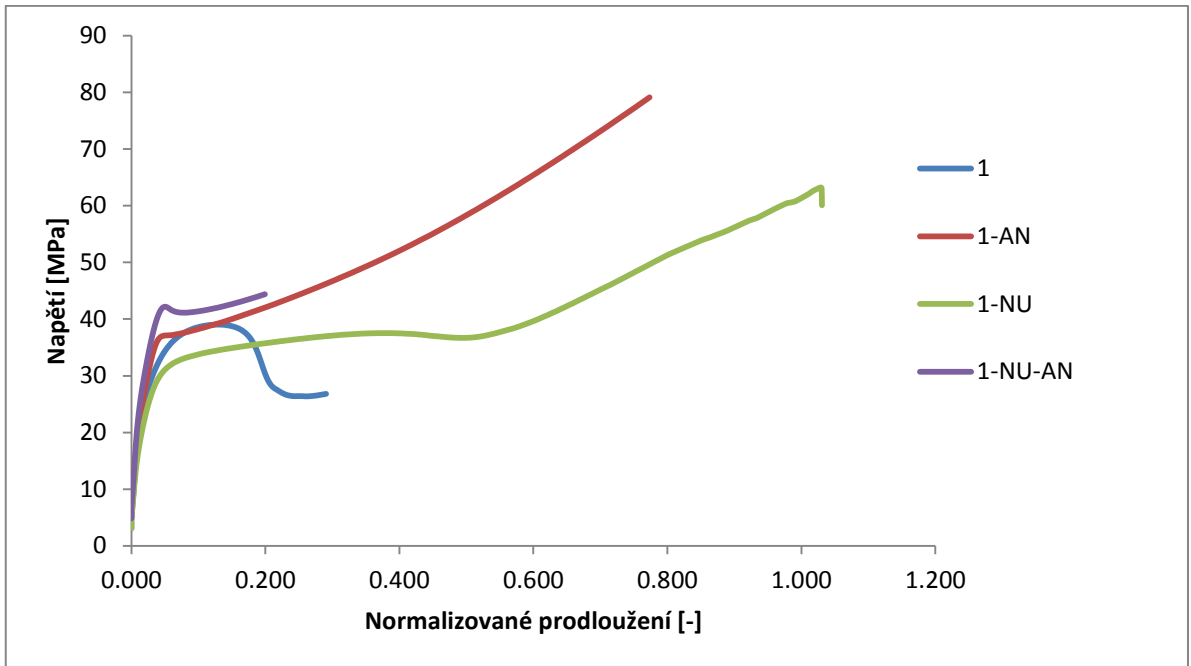
Hodnoty prodloužení při přetržení (Obr. 51) se taktéž výrazně liší a jsou závislé na molekulové hmotnosti. Čisté materiály s vyšší molekulovou hmotností (ITT 0,3 a 1 g/10 min) annealingem dosáhly vyšších hodnot prodloužení asi dvojnásobně. Nukleací materiálů s vyšší molekulovou hmotností došlo k nárůstu prodloužení téměř o 200 % ve srovnání s čistými materiály. Naopak u nukleovaných vzorků po annealingu došlo k poklesu až pod původní hodnoty (asi 24 %). U materiálů s nižší molekulovou hmotností (ITT 8 a 20 g/10 min) prodloužení při přetržení dosahuje nejvyšších hodnot u čistých vzorků. Nukleací a annealingem došlo k jeho poklesu.



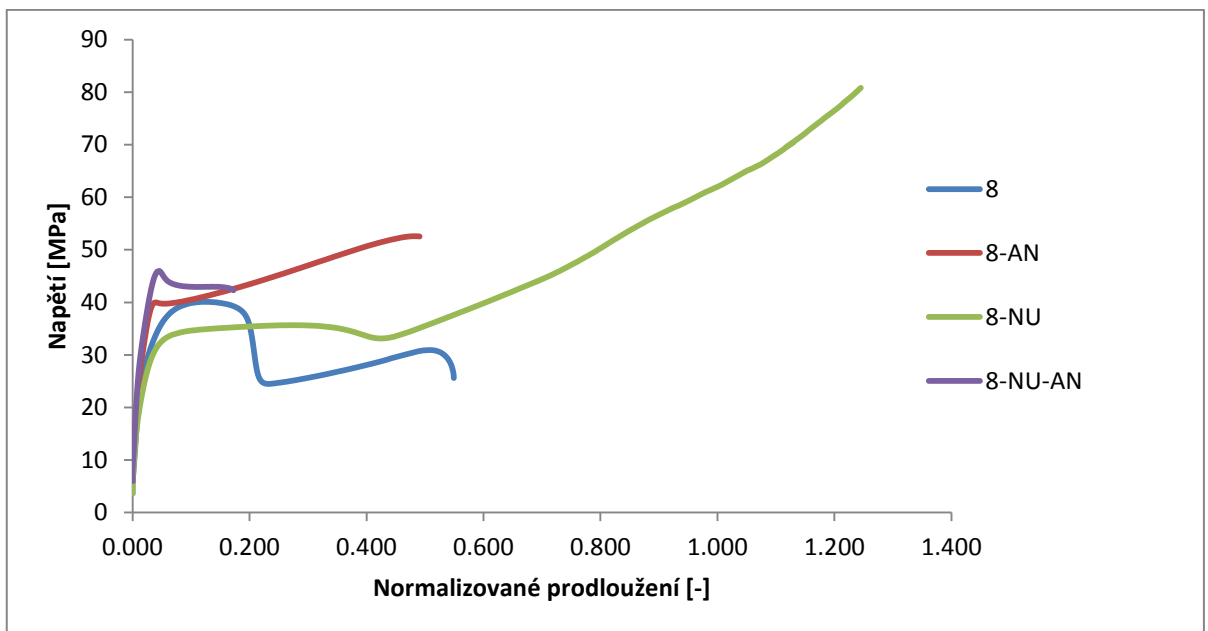
Obr. 51 Srovnání prodloužení při přetržení pro jednotlivé materiály



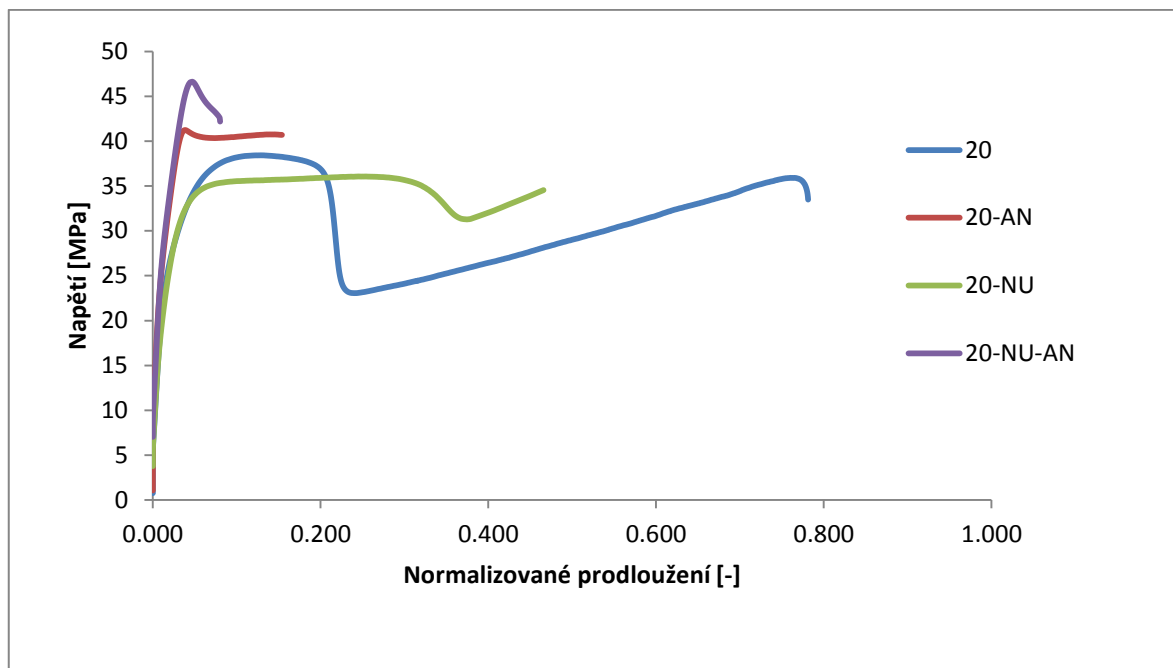
Obr. 52 Grafické znázornění tahové zkoušky pro vzorek s ITT 0,3 g/10 min



Obr. 53 Grafické znázornění tahové zkoušky pro vzorek s ITT 1 g/10 min



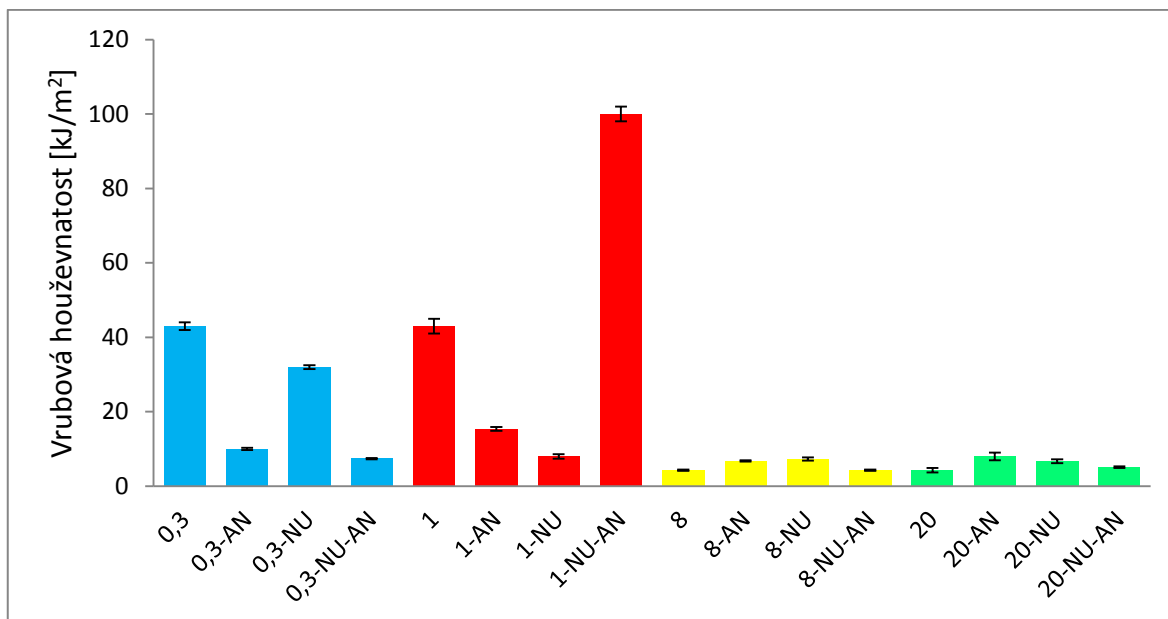
Obr. 54 Grafické znázornění tahové zkoušky pro vzorek s ITT 8 g/10 min



Obr. 55 Grafické znázornění tahové zkoušky pro vzorek s ITT 20 g/10 min

7.4 Vrubová houževnatost

Na Obr. 56 je znázorněna závislost vrubové houževnatosti na molekulové struktuře a způsobu přípravy vzorků. Je patrné, že materiály s nižším indexem toku taveniny vykazují vyšší houževnatost než s vyšším indexem toku. Dále ze zkoušky vrubové houževnatosti vyplynulo, že největší houževnatost má vzorek ITT 1 g/10 min nukleovaný a annealingovaný, a nejmenší vzorek ITT 8 g/10 min čistý. Tyto výsledky jsou v rozporu s jinými studii houževnatosti, kdy nukleovaný PP vykazuje vyšší houževnatost [J. Kotek, M. Raab, J. Baldrian, W. Grellmann, The effect of specific β -nucleation on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene, Journal of Applied Polymer Science. 85 (2002) 1174–1184].



Obr. 56 Srovnání vrubových houževnatostí jednotlivých materiálů

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo zhodnotit vliv molekulové hmotnosti polypropylenů a působení vysoké teploty – annealingu, na jejich krystalickou strukturu a finální mechanické vlastnosti. Bylo porovnáno celkem 16 vzorků, z toho čtyři byly čisté PP a čtyři β -nukleované, po působení různých teplot přípravy.

Výsledky DCS analýzy potvrdily, že vzorky podrobené annealingu vykazují vyšší teploty tání ve srovnání s původními vzorky. Beta-nukleované vzorky, které byly podrobeny annealingu rekrystalizovaly do α -fáze s podstatně vyšší teplotou tání.

Pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce byl sledován obsah α - a β -fáze a krystalinita. Všechny vzorky, nezávisle na molekulové hmotnosti a druhu přípravy, krystalizovali téměř do monoklinické α -fáze s výjimkou nukleovaných vzorků, kde je dominantní β -fáze. Srovnáním krystalinit jádru a slupky vzorků bylo zjištěno, že nejvyšší hodnoty jsou patrné u nukleovaných vzorků polypropylenů na slupce. Vyšší krystalinitu vykazovaly i vzorky, které byly podrobeny annealingu, kde byl dostatek času k uspořádání pravidelných struktur PP.

Výsledky tahových zkoušek ukázaly nárůst napětí na mezi kluzu a modulu pružnosti u vzorků po annealingu a zejména těch nukleovaných. Pozvolný nárůst lze pozorovat i se snižující se molekulovou hmotností vzorků.

Z výsledků jednotlivých zkoušek vyplývá, že annealing – působení teplotou vyšší než je teplota tání beta-fáze je účinná cesta, jak docílit transformace beta-fáze v alfa-fázi a tím vylepšit mechanické vlastnosti daných materiálů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Makromolekulární chemie [online]. Vesmír 88, 2009 [cit. 2013-05-02]. Dostupné z WWW: <<http://www.vesmir.cz/files/file/fid/5578/aid/8220>>.
- [2] BAILEY, M. S., BRAUER, D. *Polypropylene: New Array of Polymer Variations Expand End- use Applications*, Modern Plastics Encyclopedia, reference book (M603.1.5) – McGraw-Hill 1994.
- [3] ELBER, G. *Trade Journal* – Advanstar Communications 1993, 18, 5.
- [4] MONASSE, B., HAUDIN, J. M. *Molecular structure of polypropylene homo- and copolymers*. In: KARGER-KOCSIS, J. *Polypropylene: Structure, blends and composites*, Chapman & Hall, London 1995, ISBN 0-412-58430-1.
- [5] MAIER, C., CALAFUT T. *Polypropylene – The Definitive User's Guide and databook*, William Andrew, Oxford: 1998, ISBN 978-1-884207-58-7.
- [6] PEACOCK, J., W., CALHOUN A. *Polymer Chemistry Properties and Application*, Hanser Publishers, Munich 2006, ISBN 978-1-56990-397-1.
- [7] Výroba polypropylenu [online]. 2007-2013 [cit. 2013-2-27]. Dostupné z WWW: <<http://www.petroleum.cz>>.
- [8] CROMPON T. R. *Introduction to Polymer Analysis*, A Smithers Group Company, 2009, ISBN 978-1-84735-384-9.
- [9] CAPSHEW, C. *Polypropylene: A Commodity Plastic Reaches Record Highs in 1995 Production*, Modern Plastics Encyclopedia 1997, reference book (Vol. 73, No. 12) – McGraw-Hill 1997.
- [10] GRAVES, V. *Polypropylene: A Commodity Plastic Reaches Record Highs in 1994 Production*, In Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill 1996, PB-62.
- [11] Steinwall-polypropylene [online] 2012. [cit. 2013-5-1]: Dostupné z WWW: <<http://www.steinwall.com/ART-polypropylene.html>>.
- [12] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, 2 přeprac. vydání, Praha 2000, ISBN 80-85920-72-7.
- [13] KARGER-KOCSIS, J. *Polypropylene: An A-Z Reference*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Netherlands 1999, ISBN 0-412-80200-7.
- [14] WHITE J. L., CHOI D. D. *Polyolefins – Processing, Structure Development, and Properties*. Hanser Publishers, Munich 2005, ISBN 978-1-56990-369-7.
- [15] NATTA, G., CORRADINI, P. *Nuovo Cimento, Suppl.* 1960, 15, 40.

- [16] PADDEN, F. J., KEITH, H. D. *J. Appl. Phys.* 1959, 30, 1479.
- [17] TURNER-JONES, A., AIZLEWOOD, J. M., BECKETT, D. R. *J. Macromol. Chem.* 1964, 75, 134.
- [18] VARGA J. *J. Mater. Sci.* 1992, 27, 2557
- [19] PADDEN, F. J., KEITH, H. D. *J. Appl. Phys.* 1973, 44, 1217.
- [20] BRANDRUP, J., E. IMMERGUTT, E. H., GRULKE, E. A., *Polymer Handbook*, fourth edition. A Wiley-Interscience Publication, 1999, ISBN 978-0-471-16628-6.
- [21] CIFERSKÁ M. *Termální degradace nukleového polypropylenu*. Zlín, 2009. 92 s. Diplomová práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí diplomové práce Jana Navrátilová.
- [22] ADDINK, E. J., BIENTEMA, J. *Polymer* 1961, 2, 185.
- [23] LOTZ, B. *Polymer* 1998, 39, 19, 4561.
- [24] DORSET, D. L., MCCOURT, M. P., KOPP, S., SCHUMACHER, M., OKIHARA, T., LOTZ, B. *Polymer* 1998, 39, 25, 6331.
- [25] KOTEK, J., RAAB, M., BALDRIAN, J., GRELLMANN, W. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 85, 1174.
- [26] CHVÁTALOVÁ, L., NAVRÁTILOVÁ, J., ČERMÁK, R., RAAB, M., OBADAL, M. *Macromolecules* 2009, 42, 7413.
- [27] LIBSTER, D., ASERIN, A., GARTI, N. *Polym. Adv. Tech.* 2007, 18, 685.
- [28] VARGA, J., MENYHÁRD, D. *Macromolecules* 2007, 40, 2422.
- [29] OBADAL, M., ČERMÁK, R., RAAB, M., VERNEY, V., COMMEREUC, S., FRAÏSSE, F. *Polym. Degrad. Stabil.* 2005, 88, 532.
- [30] CERMAK, R., OBADAL, M., PONIZIL, P., POLASKOVA, M., STOKLASA, K., LENGALOVA, A. *Eur. Polym. J.* 2005, 41, 1838.
- [31] NATTA, G., PERALDO, M., CORRADINI, P. *Rend Accad Naz Lincei* 1959, 26,14
- [32] NATTA G. *Makromol. Chem.* 1960, 35, 94.
- [33] BAILEY, M. S., BRAUER, D., *Polypropylene: New Array of Polymer Variations Expand End- use Applications*, Modern Plastics Encyclopedia, reference book (M603.1.5) – McGraw-Hill 1994.
- [34] Global polypropylene Demand [online]. 2010 [cit. 2013-3-28]: Dostupné z WWW: <<http://marketpublishers.com/lists/8500/news.html>>.
- [35] ROUETTE H. K., *Encyclopedia of Textile Finishing*. Woodhead Publishing, 2001, ISBN 978-3-540-65031-7.

- [36] PORTNOY R. C., *Medical Plastics – Degradation Resistance and Failure Analysis*. William Andrew Publishing. 1998, ISBN 978-1-884207-60-0.
- [37] CRAFORD R. J., *Rotational Molding Technology*. William Andrew Publishing, 2002, ISBN 978-1-884207-85-5.
- [38] STOKLASA K., přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II, UTB, Zlín, FT, zimní semestr, 2010.
- [39] RAAB, M., KOTEK, BALDRIAN, J., GRELLMANN, W. Toughness Profile in Injection-Molded Polypropylene: The Effect of the β -Modification, *Journal of Applied Polymer Science*. 69 (1998) 2255–2259.
- [40] ČERMÁK, R., OBADAL M., PONÍŽIL, M., POLÁŠKOVÁ, M., STOKLASA, K., LENGALOVÁ, A. In jection-moulded α - and β -polypropylenes: I. Structure vs. processing parameters, *European Polymer Journal*. 41 (2005) 1838–1845.
- [41] R ČERMÁK, R., OBADAL M., PONÍŽIL, M., POLÁŠKOVÁ, M., STOKLASA, K., HECKOVÁ, J. Injecti on-moulded α - and β -polypropylenes: II. Tensile proper ties vs. processing parameters, *European Polymer Journal*. 42 (2006) 2185–2191.
- [42] BAI, H., Bai, DENG, H., ZHANG, Q., WANG, K., FU, Q., ZHANG, Z., et al., Effect of annealing on the microstructure and mechanical properties of polypropylene with oriented shish-kebab structure, *Polymer International*. 61 (2012) 252–258.
- [43] NA, B., LI, Z., LV, R., ZOU, S., Annealing-induced structural rearrangement and its toughening effect in injection-molded isotactic polypropylene, *Polymer Engineering & Science*. 52 (2012) 893–900.
- [44] VARGA, J. *Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene*, In: KARGER-KOCSIS, J., *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Chapman & Hall, London 1995, ISBN 0-412-58430-1.
- [45] MOLLOVA, A., ADNROSCH, R., MILEVA, D., GAHLEITNER, M., FUNAR, S. S., Crystallization of isotactic polypropylene containing beta – phase nucleating agent at rapid cooling, *European Polymer Journal*. 49 (2013) 1057–1065.
- [46] JACOBY, P., LEE, R. E., The use beta nucleation to produce microvoided oriented polypropylene films, *Society of Plastics Engineers* (2005) 3310.
- [47] VARGA, J., KARGER-KOCSIS, J., Effects of β α transformation on the static and dynamic tensile behavior of isotactic polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*. 62 (1996) 291-300.

- [48] VARGA, J., ANGLEW, J., *Macromolecular Chemistry*. 79 (1982).
- [49] VARGA, J. β -Modification of polypropylene and its two-component systems. *Journal Thermal Analysis*. 35 (1989) 1891-1912.
- [50] VARGA, J. β -modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties, and application. *Journal of Macromolecular Science*, vol. 41 (2002) 1121-1171.
- [51] OBADAL, M., ČERMÁK, R., BARAN, N., STOKLASA, K., ŠIMONÍK, J. *International Polymer Processing*, 19 (2004) 35.
- [52] CHENG, D. Z. S., JANIMAK, J. J., RODRIGUEZ, J. *Crystalline structures of polypropylene homo- and copolymers*, In: KARGER-KOCSIS, J., *Polypropylene: Structure, blends and composites*, Chapman & Hall, London 1995, ISBN 0-412-58430-1.
- [53] LIBSTER, D., ASERIN, A., GARTI, N. *Polym. Adv. Tech.* 2007, 18, 685.
- [54] ČSN EN ISO 11357-1. Diferenční snímací kalorimetrie (DSC). Praha: Český normalizační institut, 2009 - říjen. 30s.
- [55] Termická analýza [online], 2011 [cit. 2013-15-4]: Dostupné z WWW: <http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf>
- [56] Diferenciální skenovací kalorimetrie [online], 2013 [cit. 2013-4-22]: Dostupné z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p4/DSC.pdf>
- [57] PAVLÍNEK, V., Přednášky z předmětu Kontrolní a zkušební metody, UTB, Zlín, FT, letní semestr, 2010
- [58] Širokoúhlá rentgenová difrakce [online], 2013 [cit. 2013-3-28]: Dostupné z WWW: <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_421.pdf>
- [59] Schéma dopadu RTG [online], 2013 [cit. 2013-19-4]: Dostupné z WWW: <http://lukesformulas.wikia.com/wiki/File:400px-Braggs_Law.svg.png>
- [60] Širokoúhlá rentgenová difrakce [online], 2013 [cit. 2013-26-4]: Dostupné z WWW: <<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>>
- [61] ČSN ISO EN 527-1. Stanovení tahových vlastností. Praha: Český normalizační institut, 1997 – srpen. 28s.
- [62] Rázové zkoušky [online], 2013 [cit. 2013-26-4]: Dostupné z WWW: <http://www.techno-mat.cz/data/katedry/ksp/KSP_VIP_PR_06_CZE_Behalek_

Fyzikalni_a_mechanicke_vlastnosti_plastu.pdf>

- [63] ČSN EN ISO 179-1: 2000/A1. Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy-neinstrumentovaná rázová zkouška. Praha: Český normalizační institut, 2005 – červenec. 41s.
- [64] Pigment Hostaperm Red [online], 2013 [cit. 2013-2-22]: Dostupné z WWW: <<http://www.dyestuffintermediates.com/pigment-dye/pigment-violet-19.html>>
- [65] ALEXANDER, L., X-ray diffraction methods. *polymer science*, John Wiley & Sons Inc. New York, 1969
- [66] KONISHI, T., NISHIDA, T., KANAYA, T., Crystallization of Isotactic Polypropylene from Prequenched Mesomorphic Phase, *Macromolecules*. 39 (2006) 8035–8040
- [67] KOCH, S., SEIDLER, E., HALWAX, E., KOCH, S., BERNSTORFF, S., Microhardness of quenched and annealed isotactic polypropylene, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 5318–5326
- [68] HERMANS, P. H., WEIDINGER, A., On the determination of the crystalline fraction of polyethylenes from X-ray diffraction, *Die Makromolekulare Chemie*. 44 (1961) 24–36

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Al	hliník
c_p	měrné teplo
ČSN	česká státní norma
ČR	Česká Republika
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie
EN	evropská norma
EPM	ethylen-propylen
EPDM	ethylen- propylen-dien
H	entalpie
ΔH_f	teplo krystalizace
ΔH_m	teplo tání
ISO	mezinárodní organizace pro normalizaci
ITT	index toku taveniny
iPP	isotaktický polypropylén
nm	nanometr
MFI	index toku taveniny
MPa	megapascal
PP	polypropylén
PVC	polyvinylchlorid
RTG	rentgen
S	entropie
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota tání
v_c	rychlost krystalizace
WAXS	širokouhlá rentgenová difrakce

x_c	krystalinita
ρ	hustota
$^\circ$	stupeň
n	celé číslo reprezentující řád difrakce
λ	vlnová délka záření
d	mezirovinná vzdálenost systému strukturních rovin
θ	úhel mezi směrem difraktovaného záření a strukturními rovinami
h	doporučená tloušťka
L	počáteční vzdálenost mezi čelistmi
L_0	počáteční měřené délka
l_1	délka zúžené rovnoměrné části
l_2	rozpětí mezi širokými rovnoběžnými částmi
l_3	celková délka
b_1	šířka zúžené rovnoběžné části
b_2	šířka konců
r	poloměr
E_t	modul pružnosti v tahu
ε	poměrné prodloužení
ΔL_0	zvětšení vzdálenosti mezi čelistmi
σ_M	mez pevnosti v tahu
F_{max}	maximální hodnota síly
E_c	korigovaná energie v joulech
b_N	šířka zkušebního tělesa pod vrubem v milimetrech

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Schéma výroby PP v suspenzi: a) reaktory se smyčkou, b) primární cyklón, c) kopolymerní fluidní lože, d) sekundární a kopolymerní cyklón, e) deaktivace, f) proplachování [7].....	14
Obr. 2 Schéma znázornění stereochemické konfigurace PP [11]	15
Obr. 3 Krystalická struktura α -fáze iPP [21]	17
Obr. 4 Krystalická struktura β -fáze iPP [21]	18
Obr. 5 Grafické znázornění spotřeby PP[34].....	19
Obr. 6 Příklad DSC zařízení [56].....	24
Obr. 7 Schéma DSC křivky [21].....	25
Obr. 8 Schéma dopadu RTG záření dle Braggova zákona [59].....	26
Obr. 9 Zkušební těleso typu 1A nebo 1B [61].....	28
Obr. 10 Zkušební těleso typu 1A opatřeno vrubem [63]	30
Obr. 11 Chemická struktura Hostaperm Red E3B [64]	32
Obr. 12 Vytlačovací stroj Brabender DSK 42/6D	33
Obr. 13 Schéma přípravy kapslí pro DSC	37
Obr. 14 Tělísko typu 1A	37
Obr. 15 Endotermy prvního tání čistých PP	41
Obr. 16 Exotermy krystalizace čistých PP.....	41
Obr. 17 Endotermy druhého tání čistých PP.....	42
Obr. 18 Endotermy prvního tání annealingovaných PP	42
Obr. 19 Exotermy krystalizace annealingovaných PP	43
Obr. 20 Druhé tání annealingovaných PP.....	43
Obr. 21 První tání nukleovaných PP	44
Obr. 22 Krystalizace nukleovaných PP	44
Obr. 23 Druhé tání nukleovaných PP	45
Obr. 24 První tání nukleovaných a annealingovaných PP	46
Obr. 25 Krystalizace nukleovaných a annealingovaných PP	46
Obr. 26 Druhé tání nukleovaných a annealingovaných PP	47
Obr. 27 První tání 0,3 vzorku	48
Obr. 28 Krystalizace 0,3 vzorku	48
Obr. 29 Druhé tání 0,3 vzorku	49
Obr. 30 První tání 1 vzorku	50

Obr. 31 Krystalizace 1 vzorku	50
Obr. 32 Druhé tání 1 vzorku	51
Obr. 33 První tání 8 vzorku	51
Obr. 34 Krystalizace 8 vzorku	52
Obr. 35 Druhé tání 8 vzorku	52
Obr. 36 První tání 20 vzorku	53
Obr. 37 Krystalizace 20 vzorku	54
Obr. 38 Druhé tání 20 vzorku	54
Obr. 39 Difraktogramy vzorků s ITT 0,3 g/10 min – jádro	55
Obr. 40 Difraktogramy vzorků s ITT 0,3 g/10 min – slupka.....	56
Obr. 41 Difraktogramy vzorků s ITT 1 g/10 min – jádro	56
Obr. 42 Difraktogramy vzorků s ITT 1 g/10 min – slupka.....	57
Obr. 43 Difraktogramy vzorků s ITT 8 g/10 min – jádro	57
Obr. 44 Difraktogramy vzorků s ITT 8 g/10 min – slupka.....	58
Obr. 45 Difraktogramy vzorků s ITT 20 g/10 min – jádro	58
Obr. 46 Difraktogramy vzorků s ITT 20 g/10 min – slupka.....	59
Obr. 47 Srovnání hodnot krystalinit vypočítaných dekonvolucí z rentgenových spekter na povrchu.....	60
Obr. 48 Srovnání hodnot krystalinit vypočítaných dekonvolucí z rentgenových spekter v jádře	60
Obr. 49 Srovnání napětí na mezi kluzu pro jednotlivé materiály	61
Obr. 50 Srovnání modulu pružnosti pro jednotlivé materiály	62
Obr. 51 Srovnání prodloužení při přetržení pro jednotlivé materiály	63
Obr. 52 Grafické znázornění tahové zkoušky pro vzorek s ITT 0,3 g/10 min	63
Obr. 53 Grafické znázornění tahové zkoušky pro vzorek s ITT 1 g/10 min	64
Obr. 54 Grafické znázornění tahové zkoušky pro vzorek s ITT 8 g/10 min	64
Obr. 55 Grafické znázornění tahové zkoušky pro vzorek s ITT 20 g/10 min	65
Obr. 56 Srovnání vrubových houževnatostí jednotlivých materiálů	66

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Porovnání vlastností jednotlivých stereoizomerů polypropylenu [12].....	16
Tab. 2 Rozměry zkušebních těles 1A a 1B [62]	29
Tab. 3 Vlastnosti použitých PP [18]	32
Tab. 4 Zpracovatelské parametry vytlačování	33
Tab. 5 Podmínky přípravy zkušebních těles	35
Tab. 6 Označení jednotlivých připravených vzorků	36
Tab. 7 Hodnoty teplot tání a krystalizace měřených vzorků	40

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 VZOREK 8- JÁDRO	79
Příloha 2 VZOREK 0,3-AN-JÁDRO	80
Příloha 3 VZOREK 8-NU-JÁDRO	81
Příloha 4 VZOREK 1-NU-AN-JÁDRO	82
Příloha 5 Ukázka tahové zkoušky.....	83
Příloha 6 Ukázka DSC pro vzorek 0,3-NU-AN	84

PŘÍLOHA P I: UKÁZKA DEKONVOLUCE SPEKTRA

Peak Analysis

Data Set:[iPP9]iPP_9!B"iPP_9 jadro"

Date:2013-05-13

BaseLine:Line

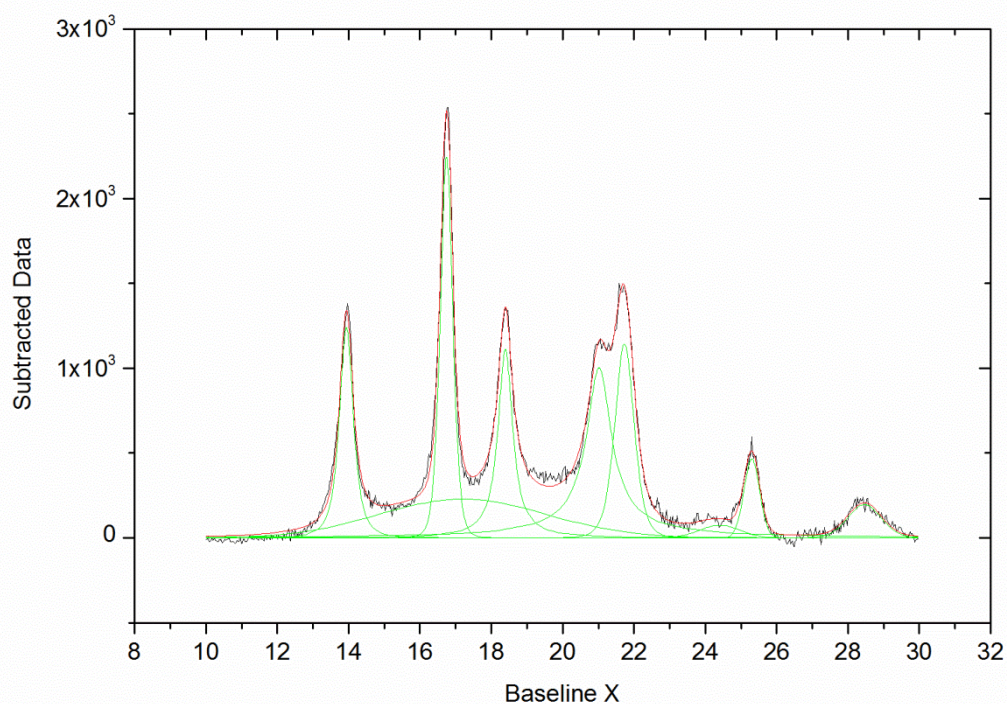
Chi^2=1,42584E+003

Adj. R-Square=9,92809E-001

of Data Points=769.

SS=1,04656E+006

Degree of Freedom=734.



Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	Gauss	1343.4621	5.52703	228.60061	17.2	19.14929
2.	PearsonVII	729.59488	0.45217	1240.80444	13.93802	10.39942
3.	PearsonVII	1045.45649	0.40602	2243.79072	16.74448	14.90161
4.	PearsonVII	859.2694	0.48858	1110.82765	—	12.24776
5.	PearsonVII	1608.92051	0.88544	1002.04689	—	22.93305
6.	PearsonVII	831.88236	0.63009	1143.0553	21.73227	11.85739
7.	PearsonVII	106.68756	1.32623	75.48264	24.4	1.52069
8.	PearsonVII	256.31732	0.51195	465.25579	25.30311	3.65347
9.	PearsonVII	234.13861	1.10149	196.46085	28.46145	3.33734

Příloha 1 VZOREK 8- JÁDRO

Peak Analysis

Data Set:[iPP2]iPP_2!B"iPP_2 jadro"

Date:2013-05-13

BaseLine:Line

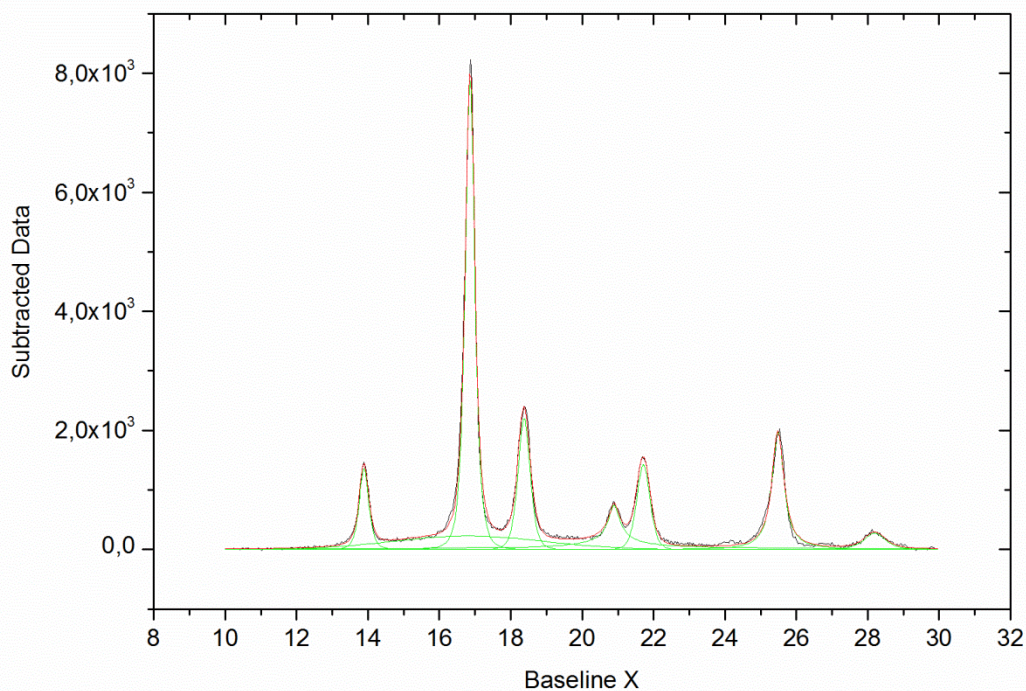
Chi²=5,19285E+003

Adj. R-Square=9,94211E-001

of Data Points=769.

SS=3,81674E+006

Degree of Freedom=735.



Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	Gauss	1195.56973	4.94253	227.38323	16.8	13.35285
2.	PearsonVII	505.40359	0.30992	1352.85725	13.88805	5.64466
3.	PearsonVII	0	0	0	-	0
4.	PearsonVII	3064.36968	0.31834	7869.38803	16.85654	34.22476
5.	PearsonVII	1012.31861	0.3964	2201.26422	18.37268	11.30619
6.	PearsonVII	1043.97836	0.49522	745.85514	-	11.65979
7.	PearsonVII	700.21078	0.43399	1424.32512	21.71479	7.82038
8.	PearsonVII	1196.17095	0.40451	1968.94708	25.48352	13.35957
9.	PearsonVII	235.64233	0.71535	271.22538	28.19454	2.6318

Příloha 2 VZOREK 0,3-AN-JÁDRO

Peak Analysis

Data Set:[iPP11]iPP_11!B"iPP_11 jadro"

Date:2013-05-13

BaseLine:Line

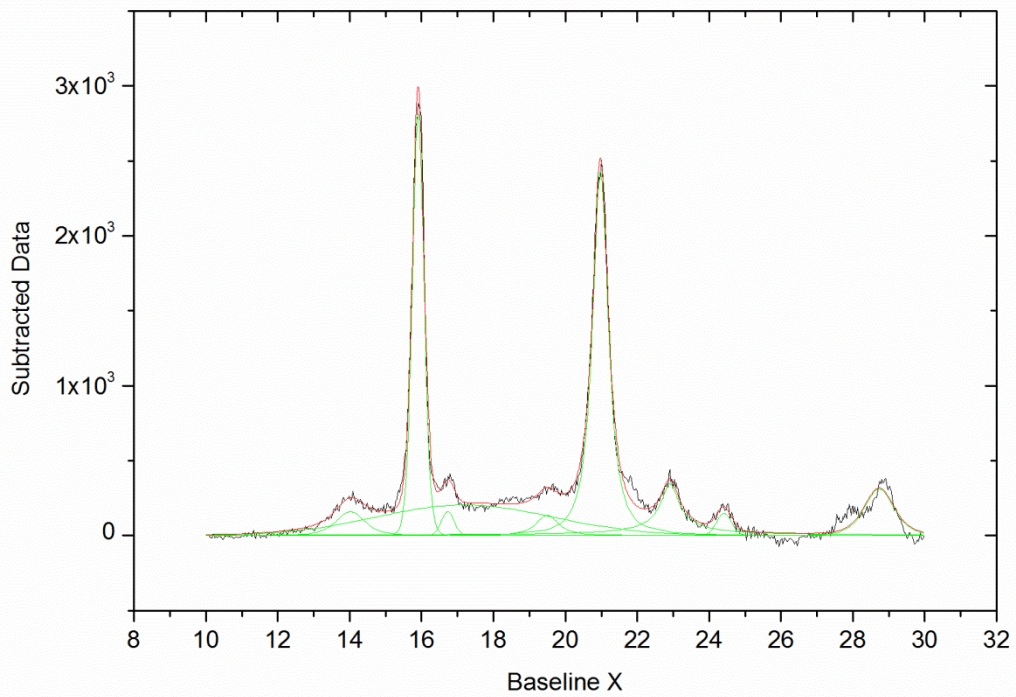
Chi²=2,01660E+003

Adj. R-Square=9,91042E-001

of Data Points=769.

SS=1,48018E+006

Degree of Freedom=734.



Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	Gauss	1259.31591	5.79846	204.38616	17.2	22.93542
2.	PearsonVII	182.27128	0.94203	159.34348	14.01626	3.31963
3.	PearsonVII	1171.67329	0.3786	2808.26572	15.90323	21.33922
4.	PearsonVII	71.2304	0.41742	160.11831	16.72834	1.29729
5.	PearsonVII	136.45282	0.75	134.86079	19.49477	2.48516
6.	PearsonVII	1724.25479	0.51541	2425.79182	20.97496	31.40317
7.	PearsonVII	522.98117	0.70473	345.86917	-	9.52485
8.	PearsonVII	76.89652	0.48748	148.0143	24.4133	1.40049
9.	PearsonVII	345.62741	0.97359	311.12784	28.73069	6.29477

Příloha 3 VZOREK 8-NU-JÁDRO

Peak Analysis

Data Set:[iPP8]iPP_8!B"iPP_8 jadro"

Date:2013-05-13

BaseLine:Line

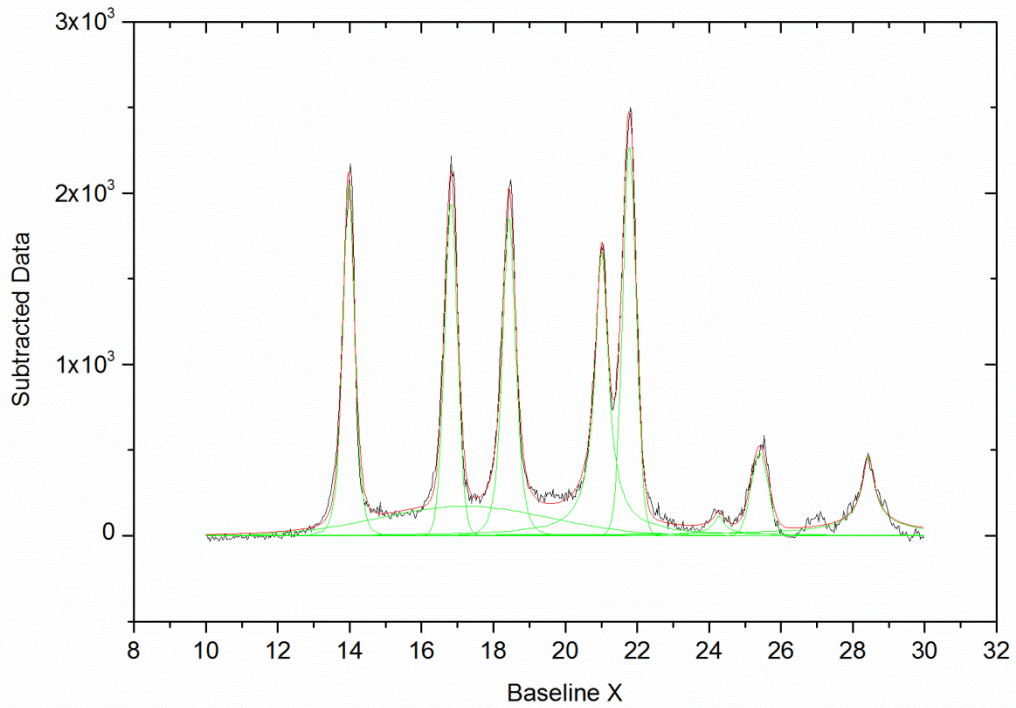
Chi²=2,93993E+003

Adj. R-Square=9,89605E-001

of Data Points=769.

SS=2,15791E+006

Degree of Freedom=734.

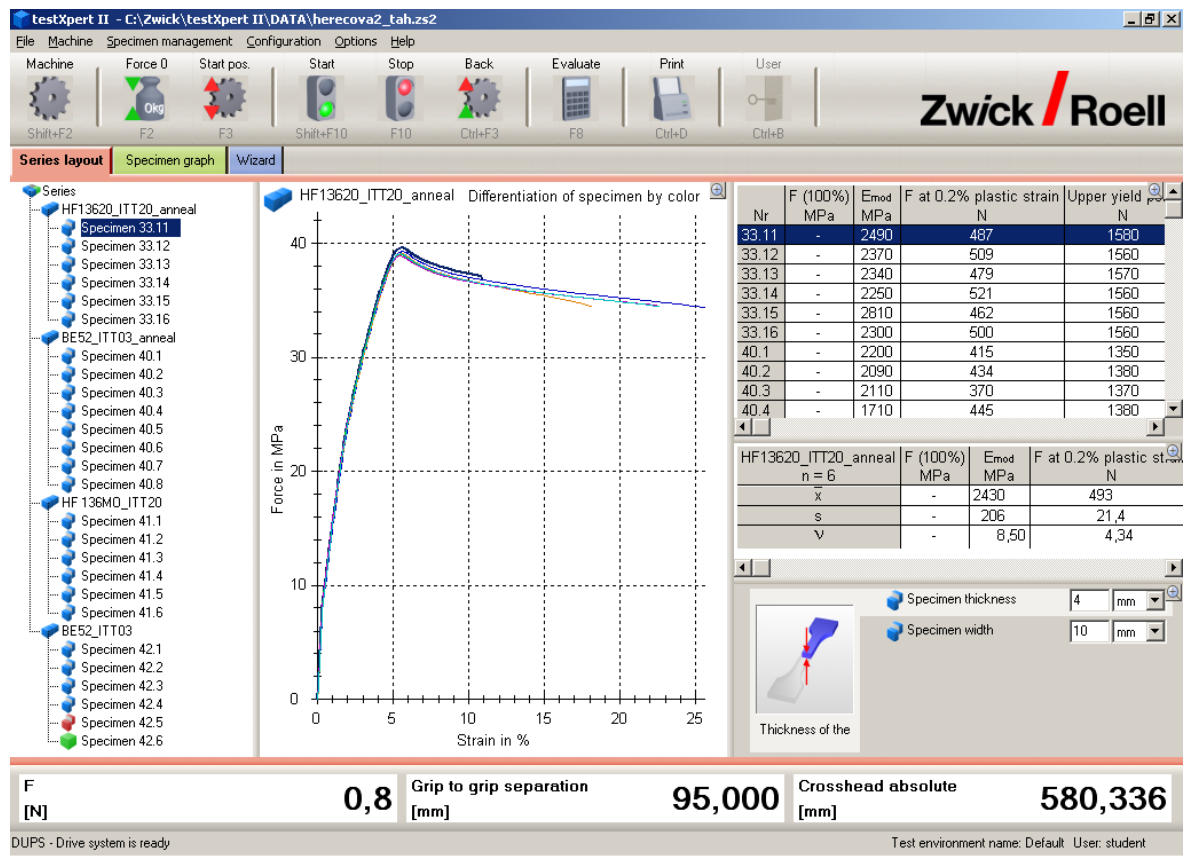


Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1.	Gauss	1025.34773	5.61114	171.88666	17.2	14.21566
2.	PearsonVII	913.49487	0.37913	2047.6805	13.97013	12.66491
3.	PearsonVII	895.49394	0.42386	1935.58168	16.81847	12.41534
4.	PearsonVII	948.5626	0.42478	1849.11052	18.434	13.15109
5.	PearsonVII	1346.79504	0.456	1654.04227	–	18.67228
6.	PearsonVII	1086.96171	0.44299	2263.91973	21.78091	15.06989
7.	PearsonVII	135.46275	0.40967	115.09979	–	1.87809
8.	PearsonVII	291.02111	0.56841	480.41203	25.40409	4.03478
9.	PearsonVII	569.66471	0.49852	463.25086	–	7.89796

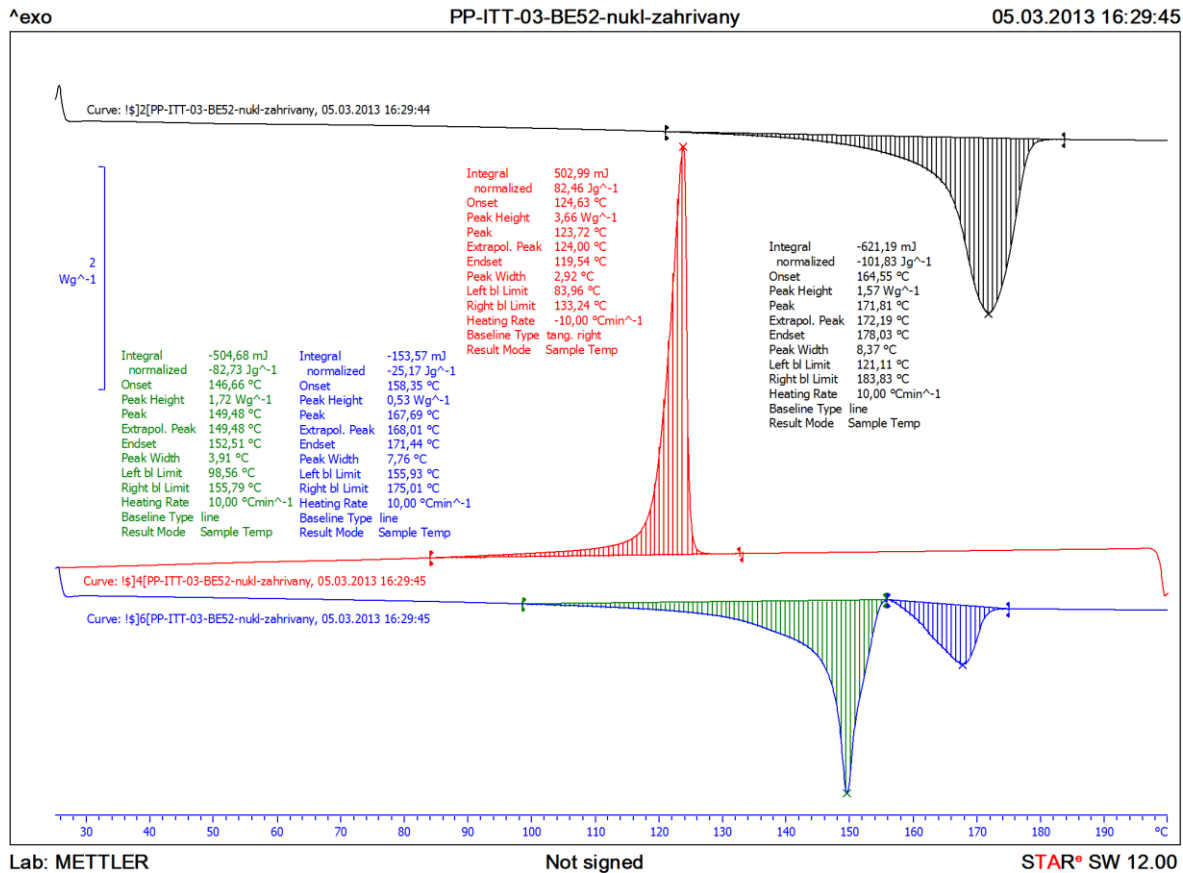
Příloha 4 VZOREK 1-NU-AN-JÁDRO

PŘÍLOHA P II: TAHOVÁ ZKOUŠKA



Příloha 5 Ukázka tahové zkoušky

PŘÍLOHA P III: DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE



Příloha 6 Ukázka DSC pro vzorek 0,3-NU-AN