

Závislost struktury polypropylenu na extrémní rychlosti chlazení

Bc. Radek Holubář

Diplomová práce



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Radek HOLUBÁŘ**
Osobní číslo: **T13372**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Závislost struktury polypropylenu na extrémní rychlosti chlazení**

Zásady pro vypracování:

Diplomová práce se bude zabývat vlivem extrémně rychlého chlazení/ohřevu na vzniklou strukturu čistého i nukleovaného polypropylenu. V teoretické části bude věnována pozornost struktuře polypropylenu, použitým nukleačním činidlům a užitým metodám termické analýzy. Experimentální část se bude zabývat vyšetřením efektivity nukleačních činidel při chlazení vysokou rychlostí. Výsledkem bude zpřesnění dosud známých poznatků pomocí nové technologie čipové kalorimetrie (FlashDSC), která umožňuje simulovat reálné zpracovatelské rychlosti, např. vstřikování.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Corradini, P., Petraccone, V., De Rosa, C., & Guerra, G. (1986). On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 19(11), 2699-2703. doi:10.1021/ma00165a006

Schawe, J. E. K. (2013). Influence of processing conditions on polymer crystallization measured by fast scanning DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116(3), 1165-1173. doi:10.1007/s10973-013-3563-8

Van Drongelen, M., van Erp, T. B., & Peters, G. W. M. (2012). Quantification of non-isothermal, multi-phase crystallization of isotactic polypropylene: The influence of cooling rate and pressure. *Polymer*, 53(21), 4758-4769. doi:10.1016/j.polymer.2012.08.003

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Martina Polášková, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

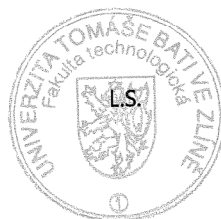
16. ledna 2015

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně

.....

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

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

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení 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; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

V této práci je studována struktura čistého a nukleovaného izotaktického polypropylenu vzniklá při vysokých rychlostech chlazení. Použitá nukleační činidla byla běžná barviva s α specifickou (ftalokyanin a indolon) a nespecifickou (chinakridon) nukleační aktivitou. Kromě barviv bylo použito bezbarvé, komerčně dostupné, nukleační činidlo NJ Star NU-100. Koncentrace zmíněných přísad je 0,1 hm. %. Nukleační aktivita a efektivita jednotlivých látek byla zkoumána a zhodnocena pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) a flash DSC, které umožnilo aplikaci extrémních rychlostí chlazení a dotažení izotermních podmínek. Přítomnost β fáze je vidět na záznamech chlazení z flash DSC projevující se krystalizačním píkem mezi rychlostmi chlazení 10–800 K/s a to pouze u vzorku s NJ Star NU-100. Záznamy ohřevů získaných pomocí flash DSC nenesou stopy po přítomnosti β fáze i přes to, že tání β fáze je pozorovatelné na záznamech ohřevu z DSC. Absence β fáze je dána nejen vysokými rychlostmi chlazení, ale i vyšší rychlostí krystalizace α fáze při daných teplotách izotermní krystalizace nebo aplikovaných rychlostech chlazení při neizotermní krystalizaci. Ukázalo se, že čistý polypropylen přestává krystalizovat při rychlosti chlazení 250 K/s, zatímco krystalizace nukleovaných materiálů prudce klesá až od rychlosti chlazení 600 K/s. Krystalizace zcela ustává při rychlosti chlazení 1200 K/s.

Klíčová slova: izotaktický polypropylen, nukleační činidlo, izotermní krystalizace, neizotermní krystalizace, flash DSC

ABSTRACT

Structure of neat and nucleated isotactic polypropylene created under extreme cooling rates is studied in this thesis. The nucleating agents were commonly used colorants with α -specific nucleating activity (phtalocyanine and indolone) and non-specific nucleating activity (quinacridone). The fourth nucleating agent is non-coloring commercially available NJ Star NU-100. Concentration of mentioned additives in isotactic polypropylene was 0.1 wt. %. Nucleating ability and efficiency of individual substances was investigated and assessed DSC and flash DSC, which enabled application of extreme cooling rates and isothermal conditions. The β phase presence in flash DSC records is indicated by crystallization peak only in non-isothermal cooling of sample with NJ Star NU-100 between cooling rates 10–800 K/s. The record of melting obtained from flash DSC did not show evidence of the β phase presence, although the β phase is present in the DSC records. The absence of the β phase is probably caused not only by extreme cooling rates but also by higher crystallization rate of the α phase at the given temperatures of isothermal crystallization, or given cooling rates during non-isothermal method. It was found, that neat isotactic polypropylene cease to crystallize at cooling rates of about 250 K/s, while crystallization of nucleating materials disappears at cooling rates of about 600 K/s at which the amount of amorphous material grows. Crystallization completely disappears at cooling rates above 1200 K/s.

Keywords: isotactic polypropylene, nucleating agent, isothermal crystallization, non-isothermal crystallization, flash DSC

Děkuji svým rodičům za podporu a poskytnutí dobrých studijních podmínek v průběhu mého studia. Bez nich by tato práce nejspíš ani nevznikla. Dále bych chtěl vyjádřit svůj dík ing. Martině Poláškové, Ph.D., která byla vždy velmi nápomocná a ochotná při řešení problémů týkajících se této DP. Na závěr bych rád vyjádřil ještě jeden dík, který patří ing. Miroslavu Janíčkovi, Ph.D., který mě naučil spoustu věcí a díky němu mě studium bavilo až dokonce. Nadále děkuji projektu IGA/FT/2014/014, v rámci kterého byla moje diplomová práce řešena.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné. Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 TERMODYNAMIKA KRYSTALIZACE POLYMERŮ	12
1.1 OBECNÝ PRINCIP NUKLEACE A RŮSTU KRYSTALŮ	12
1.2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ.....	12
1.2.1 Rovnovážná teplota tání neohraničeného krystalu	14
2 POLYPROPYLEN	15
2.1 STRUKTURA A VLASTNOSTI PP.....	15
2.1.1 Stereoizomerie PP	15
2.1.2 Polymorfismus	16
3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA	20
3.1 SPECIFICKÁ A NESPECIFICKÁ NUKLEAČNÍ ČINIDLA	20
3.1.1 Specifická NC	20
3.1.2 Nespecifická NC.....	22
II PRAKTICKÁ ČÁST	24
4 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	25
4.1 KONVENČNÍ DSC.....	25
4.2 FLASH DSC	26
4.3 ANALÝZA TERMOGRAMŮ.....	27
5 MATERIÁLY	29
5.1 PŘÍPRAVA MATERIÁLŮ.....	29
5.1.1 Příprava vzorků na FDSC	29
5.2 CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ	31
5.2.1 Neizotermní krystalizace za použití konvenčního DSC	31
5.2.2 Izotermní a neizotermní krystalizace pomocí FDSC.....	31
6 VÝSLEDKY	34
6.1 IZOTERMNÍ KRYSTALIZACE	34
6.2 NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE.....	42
ZÁVĚR	51
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	52
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	57
SEZNAM OBRÁZKŮ	59
SEZNAM TABULEK	61

ÚVOD

Vztah mezi nadmolekulární strukturou a výslednými vlastnostmi polymerních materiálů se stal v posledním desetiletí objektem zájmu již mnoha vědeckých prací (1–5). Vedle zpracovatelských podmínek, které mají zásadní vliv na kvalitu a druh vzniklé fázové struktury, lze výslednou strukturu krystalických polymerních materiálů řídit také pomocí nukleačních činidel. Vliv jednotlivých aspektů od sebe nelze jednoduše oddělit. Nevhodným nastavením zpracovatelských podmínek se nukleační aktivita přidaných činidel nemusí stihnout projevit. Proto je nutné studovat výslednou strukturu polymerních látek s nukleačními činidly za podmínek odpovídajících reálným.

Některé ze zmíněných studií zkoumaly komerčně dostupné nukleační činidlo NJ Star NU-100, které je známé pro svou duální selektivitu α i β fáze (6, 7). Zmíněné studie byly provedeny pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). Tato technika je však omezena špatným přestupem tepla mezi senzorem a celou hmotou vzorku. Nová technologie, využívající čipové snímací kalorimetrie, umožňuje nejen simulovat a měřit procesy chlazení, které se běžně vyskytují v průmyslu, ale i studovat procesy při reálných izotermních podmínkách díky tomu, že teplotní skoky mezi izotermami mohou být provedeny dostatečně rychle, aby se materiál nestihl přetransformovat (2, 8).

Cílem této práce je zhodnotit strukturu čistého a nukleoovaného izotaktického polypropylenu v závislosti na extrémních rychlostech chlazení. Jako nukleační činidla byla zvolena tři běžně průmyslově používaná barviva a jedno komerční, bezbarvé, nukleační činidlo. Pro simulaci reálných zpracovatelských podmínek budou pomocí flash DSC aplikovány extrémní rychlosti chlazení a izotermní krystalizace při různých teplotách.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TERMODYNAMIKA KRYSTALIZACE POLYMERŮ

1.1 Obecný princip nukleace a růstu krystalů

Primární podmínkou pro začátek krystalizace je z termodynamického hlediska pokles Gibbsovy volné energie (ΔG). Volná energie krystalické fáze G_K musí být nižší než volná energie kapalně, amorfni fáze G_L . Pokud $G = H - TS$, podmínkou krystalizace je:

$$\Delta G = G_K - G_L = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (1)$$

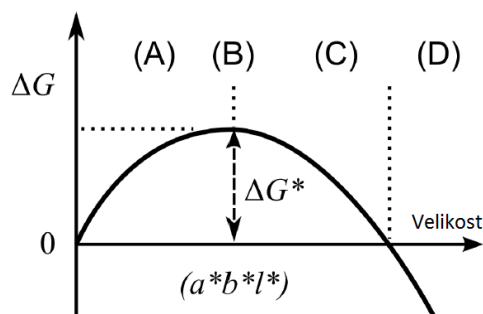
Uspořádání částic do krystalické mřížky je obvykle doprovázeno s uvolněním tepla, tudíž změna entalpie (ΔH) je záporná, což je prospěšné pro kritéria dané v rovnici 1. Změna entropie ΔS je také záporná, což má za následek zvýšení Gibbsovy energie. Z těchto důvodů je řídicí silou krystalizace pokles ΔH , která musí překonat součin teploty a změny entropie $T\Delta S$. Z tohoto popisu vyplývá, že materiál by měl krystalizovat lehce pod teplotou tání (T_m) nebo po krátkém podchlazení, ale ve skutečnosti většina polymerních materiálů krystalizuje znatelně pod T_m , při teplotě krystalizace (T_c). (9)

1.2 Krystalizace polymerů

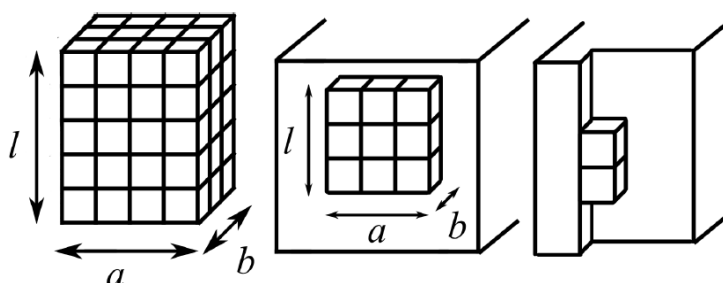
Krystalizace je vždy započatá vznikem zárodku, což je osamocená částice, jejíž povrch brání celému procesu příspěvkem kladné volné povrchové energie σ k celkové volné energii systému. Tato komplikace je významná zejména v prvním okamžiku formace zárodku a růstu, kvůli velkému specifickému povrchu (viz obrázek 1). Změna volné energie ΔG (J) při vzniku zárodku o rozměrech a , b , představující rozměry základny a l , představující délku segmentu (obrázek 2), je rovna součtu změny volné energie zkrystalizovaného objemu ΔG_v [J/m^3] s volnou povrchovou energií všech vzniklých povrchů (9):

$$\Delta G = abl \Delta G_v + 2ab\sigma_{ab} + 2al\sigma_{al} + 2bl\sigma_{bl} \quad (2)$$

Kde σ_{ab} , σ_{al} , σ_{bl} , ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) jsou povrchové volné energie na plochách ab , al , bl , vztažené na jednotku plochy. Obrázek 1 schematicky znázorňuje závislost ΔG na velikosti uspořádaného útvaru, vyjádřenou rovnicí (2). Vznik zárodku je vyvolán tepelnými fluktuacemi, kdy se lokálně vytvářejí a zanikají malé uspořádané shluky molekul. (9)



Obrázek 1 – ΔG jako funkce velikosti zárodku. A: podkritický zárodek (embryo), B: kritický zárodek o rozměrech a^* , b^* , l^* , C: nadkritický zárodek, D: stabilní zárodek (krystal), ΔG^* : nukleační bariéra (9)



Obrázek 2 – Schéma zárodků, zleva: primární, sekundární, terciální (9)

Se zavedením předpokladů, že entalpie tání $\Delta H_m = (H_L - H_K)$ a entropie tání $\Delta S_m = (S_L - S_K)$ jsou nezávislé na teplotě a destička má rozměry $a = b$; l je mnohem menší než a , $\sigma_{bl} = \sigma_{al}$, σ_{ab} není o mnoho menší než σ_{al} , je možné poslední dva členy na straně rovnice 2 zanedbat. Povrchová energie plochy ab bude nadále značena σ_e . Neohraničený krystal taje při rovnovážné teplotě tání (T_m^0), při níž je $-\Delta G_v = 0$, takže $\Delta H_m = T_m^0 \Delta S_m$, $\Delta S_m = \Delta H_m / T_m^0$. S ohledem na dané předpoklady je možné ΔG_v při teplotě T vyjádřit vztahem:

$$\Delta G_v = -\Delta H_m (T_m^0 - T) / T_m^0 \quad (3)$$

Po dosazení do rovnice (2) je krystalizační volná energie destičkového krystalu:

$$\Delta G = -a^2 l \frac{\Delta H_m}{T_m^0} (T_m^0 - T) + 2a^2 \sigma_e \quad (4)$$

Za předpokladu $\Delta H_m \approx \Delta h_v$ a $\Delta G = 0$ při teplotě tání T_m lze rovnici (4) vyjádřit následovně:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_v l} \right) \quad (5)$$

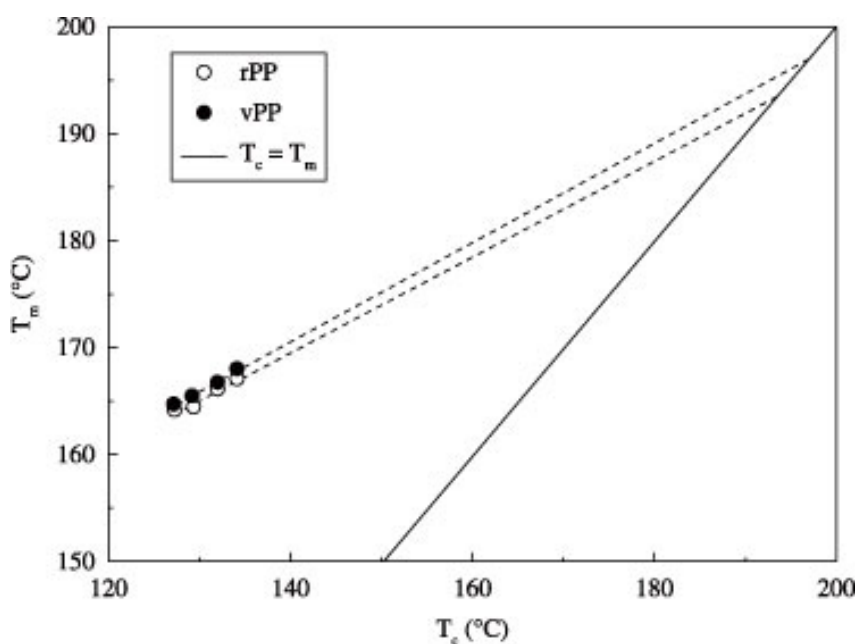
Kde Δh_v představuje objemové teplo tání a l je tloušťka monokrystalu. (9)

Rovnice (5) je často označována jako Gibbs-Thomsonova.

1.2.1 Rovnovážná teplota tání neohraničeného krystalu

„Rovnovážná teplota tání T_m^0 je teplota, při které vymizí nejlépe vyvinuté krystaly získané dlouhodobou temperací polymeru na teploty blízké teplotě tání“ (9).

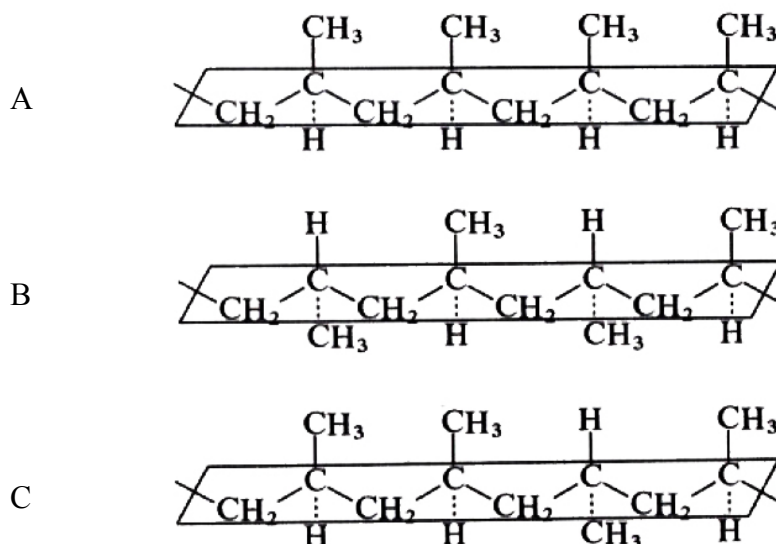
Hodnota T_m^0 je také zjistitelná pomocí Hoffmann-Weeksovy lineární extrapolační metody. Tato metoda je reprezentována grafem, který je na obrázku 3, v němž se protínají závislosti experimentálně změřených teplot tání (T_m) na různých teplotách krystalizace (T_c) s tzv. rovnovážnou přímkou, kde $T_m = T_c$. V bodě, kde se tyto lineární regrese protnou, se nachází hodnota T_m^0 . (10)



Obrázek 3 – Hoffmann-Weeksova extrapolační metoda (11)

2 POLYPROPYLEN

Polypropylen (PP) (obrázek 4) je semikrystalický polymer vyvinut v roce 1954 G. Nattou, který zjistil, že některé katalyzátory Zieglerova typu jsou schopny polymerovat propylen na vysokomolekulární polymery s pravidelnou strukturou, vysokým bodem tání a dobrými mechanickými vlastnostmi. (12, 13)



Obrázek 4 – A: Izotaktický PP, B: Syndiotaktický PP, C: Ataktický PP (12)

2.1 Struktura a vlastnosti PP

Molární hmotnost (M_w) se u obchodních typů pohybuje mezi 100 000 až 600 000. Díky částečné krystalinitě je PP mléčně zakalený a neprůhledný. Bod tání čistého izotaktického PP je 176 °C a jeho hustota je 0,90 až 0,92 g/cm³. PP botná v ketonech, uhlovodících a esterech. Dobře odolává vroucí vodě a sterilizaci vodní párou. Jeho tepelná použitelnost je krátkodobě do 135 °C, dlouhodobě 100 °C. Díky bočním methylovým skupinám je citlivější na oxidaci. PP má malou propustnost pro plyny a páry. Jeho vlastnosti závisí na M_w , stupni polydisperzity a izotakticitě. (12)

2.1.1 Stereoizomerie PP

Polymerizace asymetrické molekuly propylenu vede ke třem možným způsobům uspořádání: hlava-hlava, hlava-pata, pata-pata. Sterický efekt methylové skupiny vysoce upřednostňuje uspořádání hlava-pata, které má za následek velikou chemickou pravidelnost řetězce PP. (14)

PP může existovat ve třech konfiguracích: izotaktický, syndiotaktický a ataktický. Tato konfigurace závisí na orientaci bočních methylových skupin připojených k alternujícímu atomu uhlíku. V izotaktickém polypropyleny (iPP) (obrázek 4A), který je nejběžnější komerční produkt, jsou methylové skupiny ve stejné konfiguraci a jsou na stejné straně polymerního řetězce. Díky tomuto pravidelnému, opakujícímu se uspořádání má iPP nejvyšší stupeň krystalinity, která se pohybuje mezi 60 až 75 %. V případě syndiotaktického PP (obrázek 4B), jsou alternující boční methylové skupiny na opačných stranách polymerního řetězce. Boční methylové skupiny ataktického polypropyleny (obrázek 4C) mají nahodilou orientaci po stranách polymerního řetězce. Množství ataktického, syndiotaktického a izotaktického PP je ovlivnitelné katalyzátory, které jsou použity při polymeraci. Podíl izotaktického PP se v obchodních typech pohybuje od 94 do 98 %. (13)

V tabulce 1 jsou uvedeny vlastnosti jednotlivých izomerů PP. Z tabulky je patrné, že relativně nejhorší vlastnosti má ataktický PP, který se nevyrábí a je snahou, aby jeho podíl v polymeru byl co nejmenší. (12)

Tabulka 1 – Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP (12)

Vlastnosti	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota [g/cm^3]	0,92–0,94	0,80–0,91	0,85–0,90
Bod tání [$^{\circ}\text{C}$]	165	135	-
Rozpusťnost v uhlovdíku při 20°C	nerozpouští se	střední	vysoká
Pevnost	vysoká	střední	velmi nízká

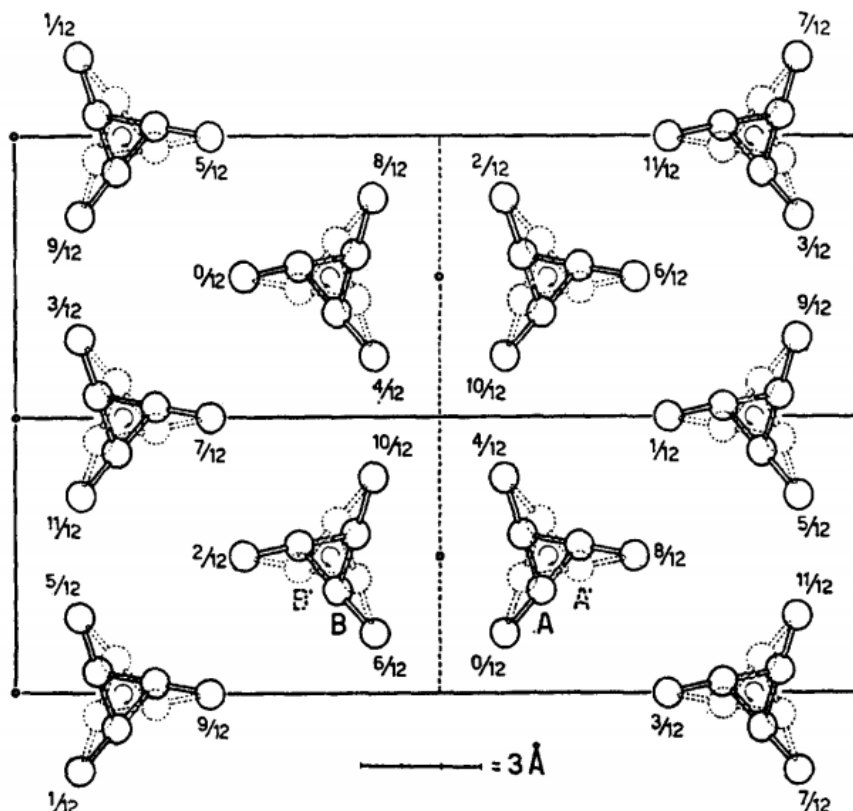
2.1.2 Polymorfismus

PP může existovat v odlišných morfologických fázích, závislejících na takticitě polymeru a na krystalizačních podmínkách jako je tlak, teplota a rychlost chlazení. Odlišné krystalické fáze mohou koexistovat a jedna se může přeměnit v druhou v závislosti na změně podmínek. (13)

α fáze izotaktického polypropyleny

α fáze (iPP) je primární krystalickou strukturou, znázorněnou na obrázku 5, vznikající při normálních zpracovatelských podmínkách. Polymerní řetězce α fáze iPP tvoří spirálovitou strukturu v monoklinické krystalické mřížce (13). Rozměry mřížky jsou dle Lotze $a = 6,65 \text{ \AA}$, $b = 20,96 \text{ \AA}$, $c = 6,5 \text{ \AA}$, $\beta = 99^{\circ} 80'$ (15). Dle Maiera jsou rozměry krystalické mřížky takovéto: $20,8 \text{ \AA} \times 6,6 \text{ \AA} \times 6,5 \text{ \AA}$. Řetězce se skládají do lamel o tloušťce 50–200 \AA . Při

růstu lamel převládá radiální růst, prokazující negativní dvojlom pod polarizačním mikroskopem. Některé lamely se můžou tangenciálně větvit a ty vykazují pozitivní dvojlom (13). Teplota tání se pohybuje okolo 170 °C a hustota temperovaných vzorků je 0,94 g/cm³ (16).



Obrázek 5 – Krystalická struktura α fáze iPP (15)

β fáze iPP

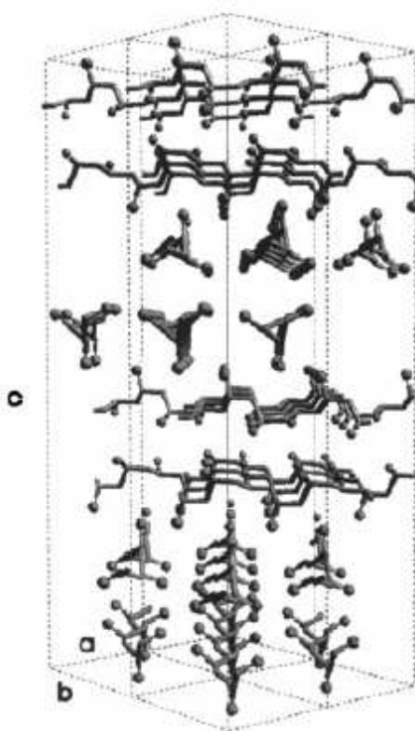
Při vyšším podchlazení se v komerčním iPP objevuje kromě α fáze i β fáze. Vznik β fáze je v iPP podporován krystalizací v teplotním gradientu nebo ve smykm, či tahem namáhané tavenině. Krystalická struktura β fáze byla dříve považována za hexagonální, ale dle Vargy a kol. (17) má trigonální krystalickou mřížku o rozměrech $a = b = 11,01 \text{ \AA}$, $c = 6,5 \text{ \AA}$ a obsahuje tři isochirální šroubovice. Studie zabývající se β nukleovaným iPP popisují vznik β -iPP mezi horní ($T_{(\beta\alpha)} = 140\text{--}141 \text{ }^\circ\text{C}$) a spodní ($T_{(\alpha\beta)} \sim 105 \text{ }^\circ\text{C}$) hraniční teplotu. V tomto teplotním intervalu převládá rychlost růstu β fáze nad rychlostí růstu α fáze a můžou vzniknout odlišné nadmolekulární srůstky β iPP. (17–19)

Lamely β fáze se skládají do snopkovitých sférolitů. Tato struktura má oproti struktuře α fáze nižší modul pružnosti, nižší napětí na mezi kluzu při daném protažení, ale má vyšší rázovou houževnatost a vyšší hodnotu síly při přetržení. β fáze vykazuje negativní dvojlom

v polarizovaném světle a při zahřívání rekrystalizuje na α fázi. PP může krystalizovat do β fáze, kromě speciálních teplotních podmínek také po přidání nukleačních činidel, jako jsou např. směs kyseliny pimelové a stearátu vápenatého. (13)

γ fáze iPP

Tato fáze má ortorombickou krystalickou mřížku tvořenou dvojvrstvami složených z paralelních šroubovic, jak je vidět na obrázku 6 (20). Lamely této fáze jsou neparalelní a zkřížené, vytvářející perovitou strukturu zobrazenou na obrázku 7. γ fáze obvykle nevzniká při běžných zpracovatelských podmínkách, ale objevuje se u materiálů s nízkou molekulární hmotností ($M_n \approx 6000$) při krystalizaci za zvýšeného tlaku nebo u řetězců s regulárními defekty vyniklými při použití metallocénových katalyzátorů. Při krystalizaci za atmosférického tlaku je přítomná pouze α fáze. Se zvyšujícím se tlakem ubývá podíl α fáze a zvyšuje se podíl γ fáze. Při tlaku 200 MPa se stává γ fáze dominantní. (13)



Obrázek 6 – Krystalická struktura γ fáze iPP (14)



Obrázek 7 – Perovitá struktura γ fáze (13)

Smechtická fáze iPP

Smechtická, nebo také mezomorfni fáze iPP, je přechodovou fází mezi krystalickou a amorfni strukturou. Smechtickou fází lze získat velmi rychlým ochlazením taveniny iPP. (21) Dřívější experimenty naznačily, že tato forma může být parakrystalická fáze vznikající kvůli deformaci, či zakřivení krystalické mřížky. Mezi poruchy mřížky patří (i) atomy vytlačené ze své původní polohy kvůli okolnímu amorfni materiálu, (ii) změny ve skládání polymerního řetězce, (iii) přítomnost atomu cizího materiálu v mřížce a (iv) šroubovitě dislokace, které narušují strukturu sférolitu růstem lamel v nepatřičném místě. Ve smechtické fází mají polymerní řetězce tendenci vytvářet šroubovicovou strukturu, ale krystalická mřížka, ani lamely nejsou zdatelně zformovány. Z pozorování této struktury byl patrný nedostatek lamelárního uspořádání ve spojení s nízkou hustotou a malou velikostí uspořádaných struktur. (13)

3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA

Nukleační činidla (NC) jsou aditiva způsobující heterogenní nukleaci, která je charakteristická různou rychlostí a relativně nízkým podchlazením. Svoji přítomností jsou NC v polymerní tavenině vnímána jako cizí částice a způsobují pokles volné energie potřebné k formaci kritického zárodku. Tyto materiály umožňují polymeru krystalizovat zpravidla při vyšší teplotě, vytvářejí větší množství menších sférolitů a vylepšují jejich optické a mechanické vlastnosti. Malé sférolity mohou vylepšit ohybový modul a křehkost. Zmenšení sférolitů pozitivně ovlivňuje optické vlastnosti, snižuje zakalení a tím pádem zlepšuje průhlednost polymeru. Díky vyšší teplotě krystalizace polymeru lze zrychlit výrobní cykly a zvýšit produktivitu výroby. (22)

3.1 Specifická a nespecifická nukleační činidla

Nukleační činidla se dají rozlišovat podle počtu fází, jejichž růst při nukleaci indukují. V případě, že dané NC indukuje růst pouze jedné fáze nezávisle na termodynamických podmínkách, je nazýváno specifickým NC, pokud NC indukuje růst dvou a více fází, dá se považovat za nespecifické NC

3.1.1 Specifická NC

Vápenatá sůl kyseliny pimelové

Použití vápenaté soli kyseliny pimelové produkuje velké množství β fáze v iPP už při nízkých koncentracích. Varga a kol. uvádí, že při koncentraci 10 ppm je v pozorovaném vzorku iPP 96,3 % β fáze z celkové krystalinity. Její efektivita je podobná dvou komponentnímu β nukleačnímu činidlu skládajícího se ze stearátu vápenatého a kyseliny pimelové, které aplikoval poprvé Shi a kol. (23)

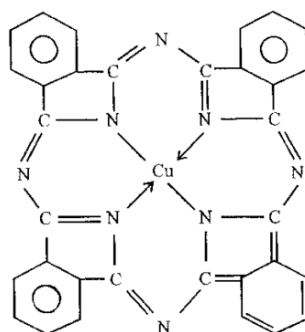
Vápenatá sůl kyseliny suberové

Tato látka je vysoce β selektivním nukleačním činidlem. Při koncentraci 10 ppm je v pozorovaném vzorku iPP 95 % β fáze z celkové krystalinity. Při 100 ppm je obsah β fáze maximální a činí 99 %. (23)

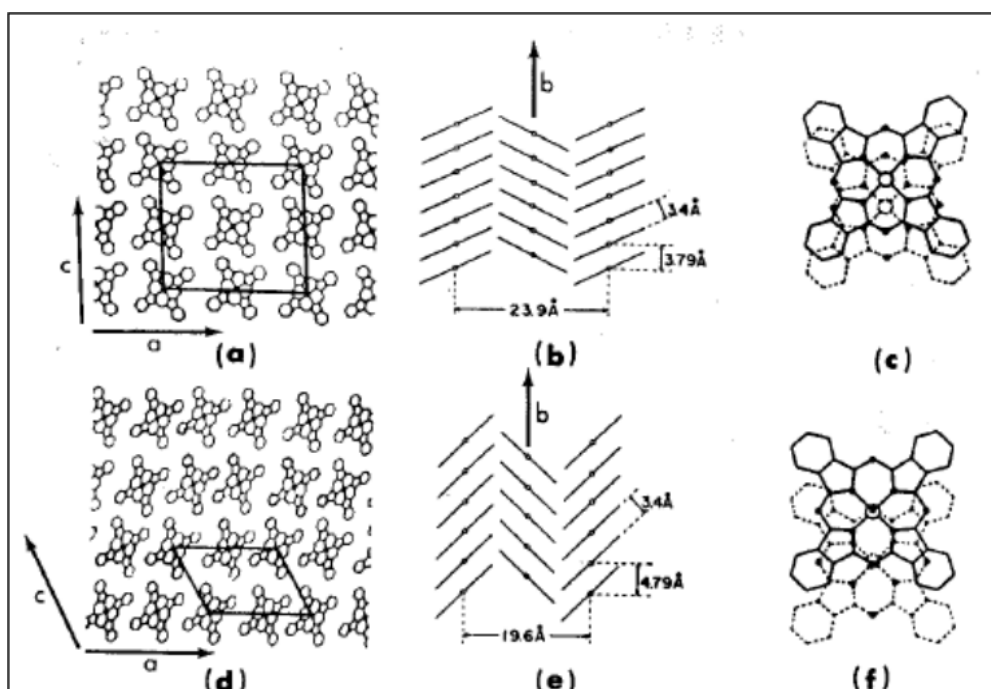
Ftalokyanin

Ftalokyanin je nepolární, polycyklická planární organická molekula, jejíž struktura je na obrázku 6. Je používána jako modrý pigment a je také známa pro dobrou nukleační aktivitu α

fáze iPP (24) (25). Molekuly této látky snadno vytvářejí krystaly, jejichž polymorfy se označují α , β , γ , δ . Dva nejpoužívanější a nejvýznamnější jsou polymorfy α a β , jejichž struktura je na obrázku 5. Vliv těchto dvou pigmentů na T_c je nezanedbatelný. Willis a kol. uvádí, že 0,05 hm. % α ftalokyaninu v PP zvýší jeho T_c ze 122 °C (čistý iPP) na 139 °C, v případě β CuPc se T_c zvýší na 132 °C. (25)



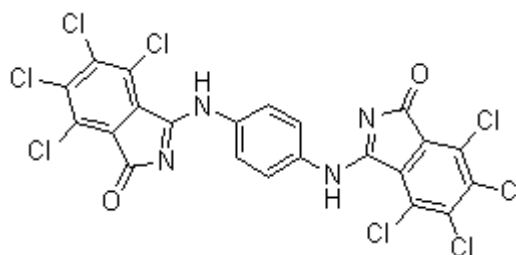
Obrázek 8 – Chemická struktura ftalocyaninu (24)



Obrázek 9 – (a)-(c) α CuPc, (d)-(f) β CuPc, (a) a (d) rovina (010), (b) a (e) rovina (100) a (001), (c) a (f) osa b, pohled shora (25)

1H-Isoindol-1-on (Indolon)

Komerční název tohoto organického pigmentu je Pigment Yellow 110 a jak z názvu vyplývá, má žlutou barvu. Tento pigment je s výhodou využíván i jako α nukleační činidlo. Jeho chemická struktura je na obrázku 7. (26)

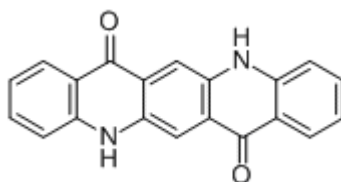


Obrázek 10 – Chemická struktura Pigment Yellow 110 (27)

3.1.2 Nespecifická NC

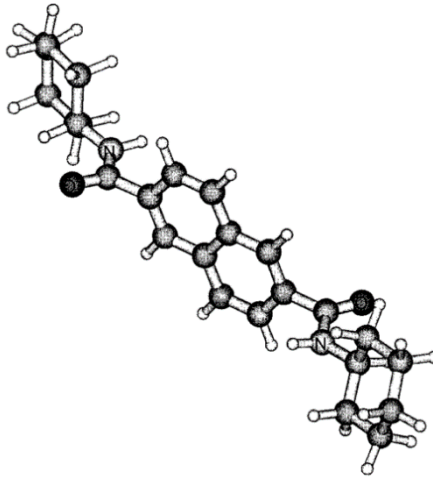
γ chinakridon

Chinakridon (obrázek 7) má ve své γ krystalické modifikaci růžovou barvu. Má monoklinickou krystalickou mřížku o rozměrech: $a = 13.76 \text{ \AA}$, $b = 3.90 \text{ \AA}$, $c = 13.44 \text{ \AA}$ a $\beta = 100.3^\circ$. Je používán jako jeden z nejlepších β nukleujících pigmentů, avšak Rybníkář a kol. zjistili, že dokáže nukleovat i α fázi iPP. Formace čisté β fáze nastane při T_c 135 °C a formace čisté α fáze při T_c 145 °C. (28)

Obrázek 11 – Chemická struktura γ chinakridon (29)

N,N-dicyklohexyl-2,6-naftalen dikarboxamid (NJ Star NU-100)

NJ Star (obrázek 6) je komerčně využíván jako β nukleační činidlo, ale studie zabývající se touto látkou prokazují, že z části nukleuje i α fázi. Varga a kol. a Kotek a kol. zjistili, že kritická koncentrace NJ Star, při níž je v iPP většina β fáze, je 300 ppm. Se zvyšující se koncentrací činidla se obsah β fáze zvyšuje minimálně. (23, 30)



Obrázek 12 – Struktura molekuly NJ Star (30)

II. PRAKTICKÁ ČÁST

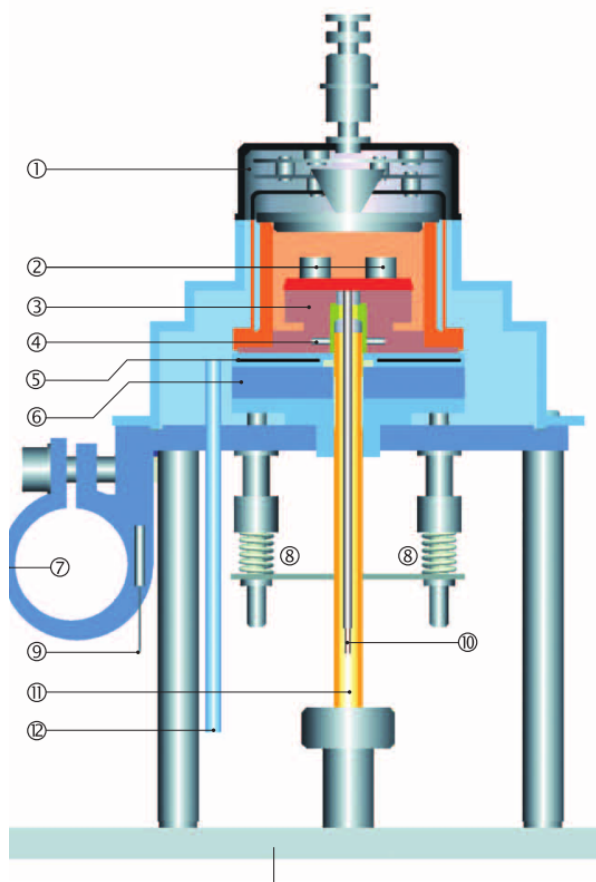
4 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE

Principem diferenciální skenovací kalorimetrie (anglicky Differential Scanning Calorimetry zkráceně DSC) je měření množství uvolněného nebo spotřebovaného tepla při tepelně zabarvených dějích. V předložené práci byly využity dvě techniky DSC:

4.1 Konvenční DSC

Konvenčním DSC byl stroj firmy Mettler-Toledo s označením DSC-1. Toto zařízení je DSC s tepelným tokem (heat flux DSC), které má referenční i studovaný vzorek umístěn na samostatných teplotních čidlech v jedné měřicí cele. Vzorek i reference jsou spojeny tepelným mostem (obrázek 13). Pokud dojde k exotermickému nebo endotermickému ději, který způsobí rozdíl teploty mezi vzorkem a referencí, je tento rozdíl teplot přístrojem zaznamenán jako tepelný tok mezi nimi. (31)

Typické navážky jsou asi 10 mg a efektivní rychlosti měření jsou v řádu 300 K/min v případě ohřevu a 50 K/min v případě chlazení. (32)

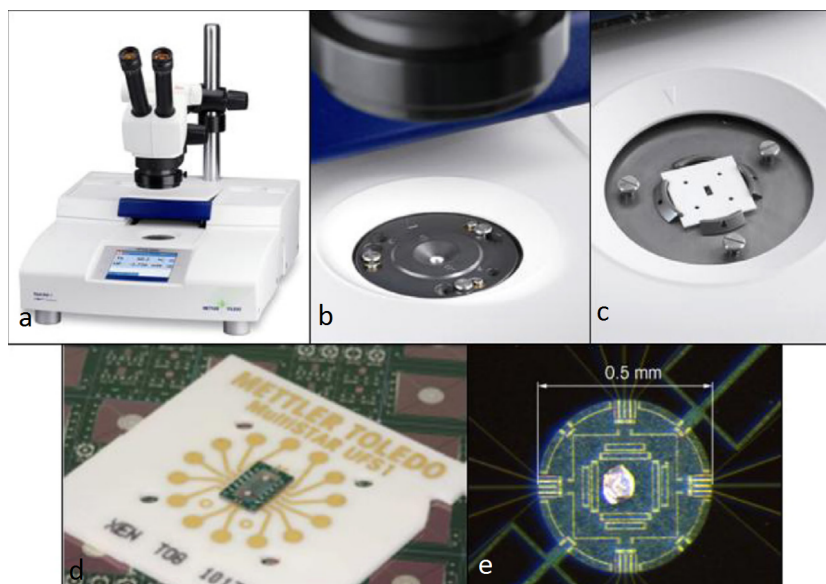


Obrázek 13 – Princip měření DSC s tepelným tokem. (32)

Kde: 1) kryt měřící cely, 2) kelímky na DSC senzoru, 3) stříbrná pec, 4) teplotní čidlo, 5) topné těleso, 6) tepelný odpor pro chladič, 7) chladicí příruba, 8) kompresní pružiny, 9) teplotní čidlo chladicí příruby, 10) vedení DSC signálu do zesilovače, 11) vstup „proplachovacího“ plynu, 12) vstup suchého plynu.

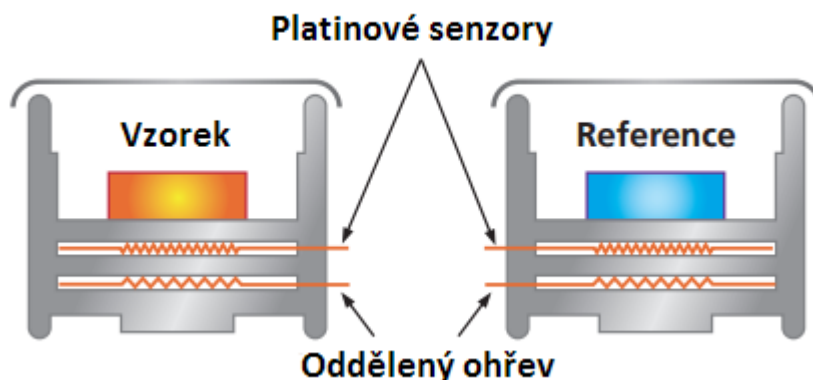
4.2 Flash DSC

Tento přístroj se od konvenčního DSC liší zejména rozsahem rychlostí ohřevu a tomu odpovídající nutností zmenšení velikosti vzorku. Výrobce udává nejvyšší efektivní rychlost ohřevu FDSC 2 400 000 K/min. Maximální efektivní rychlost chlazení je FDSC 240 000 K/min. Oproti konvenčnímu DSC má Flash DSC (FDSC) vzorek o hmotnosti v řádu 10 ng až 1 μg , který je umístěn v aktivní ploše čipu. V rámci tohoto čipu jsou přitom umístěny jak termočlánky pro snímání teploty, tak i odporové obvody pro temperaci vzorku. Vlastní čip je umístěn na destičce o velikosti zhruba 2×2 cm (viz obrázek 14) a jeho rozměr je přibližně 3×7 mm. Aktivní plocha čipu pak představuje plochu o rozměru $0,5 \times 0,5$ mm. Referencí je potom druhá prázdná plocha čipu. Svou konstrukcí je tak FDSC zařízením s kompenzací příkonu (power compensated DSC), pro které je charakteristické oddělení cely pro vzorek a referenci (obrázek 15). Každá z těchto cel má pak nezávislý ohřev, pomocí jeho regulace dosahuje prakticky nulového rozdílu teplot vzorku a reference. (33, 34)



Obrázek 14 – a) FDSC přístroj s binokulárním mikroskopem nad prostorem pro senzor, b) prostor pro uložení senzoru, c) pohled na horní stranu senzoru umístěného ve FDSC, d) detail čipu na spodní straně destičky senzoru, e) aktivní zóna čipu se vzorkem (2)

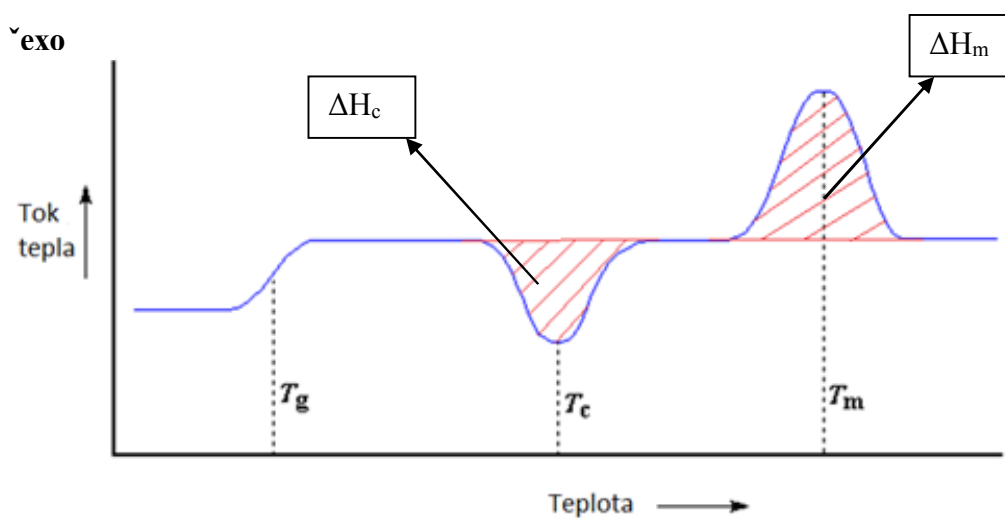
Praktické využití FDSC je velmi široké, protože je vhodné pro detailní analýzu procesů zahrnujících vytváření struktury v materiálech, přímé měření rychlých krystalizačních procesů, určování reakční kinetiky rychlých reakcí, zkoumání vlivu přísad při rychlostech běžně se vyskytujících v reálných zpracovatelských procesech v průmyslu a rozsáhlou termální analýzu materiálů ve velmi krátkém čase. (32, 34)



Obrázek 15 – schéma DSC s kompenzací příkonu (33)

4.3 Analýza termogramů

Analýzou záznamu DSC neboli termogramu lze získat množství energie (dějová entalpie, ΔH), které se musí do systému dodat při změně jeho stavu. Samotná DSC křivka představuje závislost tepelného toku na teplotě (viz obrázek 16).



Obrázek 16 – Vzorový termogram (38)

Na obrázku 16 můžeme vidět několik jevů odpovídajících různým fázovým přeměnám. T_g je teplota skelného přechodu, kterou reprezentuje skoková změna toku tepla. T_c je teplota krystalizace a T_m je teplota tání, které reprezentují lokální extrémy na křivce záznamu (píky). ΔH_c je entalpie krystalizace, tedy energie uvolněná při zkrystalizování, zatímco ΔH_m entalpie tání, tedy teplo (energie), které bylo spotřebováno táním krystalické fáze ve vzorku. Porovnáním těchto hodnot s teoretickými tabulkovými hodnotami entalpie tání plně krystalického materiálu (ΔH_m^0) lze spočítat krystalinitu materiálu dle rovnice 7, kde w značí hmotnostní procenta matrice v kompozitu (pro nekompozitní materiály $w = 1$). Tabelované hodnoty plně krystalických materiálů jsou: HDPE = 293 J/g; iPP = 207 J/g. (35)

$$X_c [\%] = \frac{\Delta H_m}{w \times \Delta H_m^0} \times 100 \quad (6)$$

5 MATERIÁLY

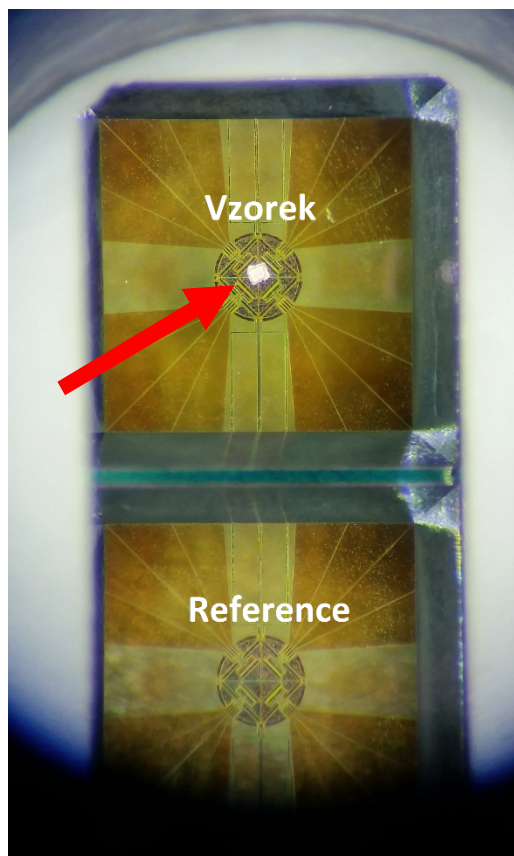
5.1 Příprava materiálů

Jako základní materiál pro přípravu vzorků pro studium krystalizace při vysokých rychlostech byl použit iPP Borealis HB205TF s indexem toku taveniny 1 g/10 min, hmotnostně průměrnou molekulovou hmotností 830 000 a indexem polydisperzity 2,8 (7). Materiál byl nukleován čtyřmi NC zmíněnými v kapitole 3 – konkrétně ftalokyanin (Phth), indolon (Ind), chinakridon (Qui) a NJ Star NU-100 (NJStar). NC jsou používána ve velmi nízkých koncentracích, v této práci jde o koncentraci 0,1 hm. %. Pro dosažení dobré distribuce NC v iPP bylo míchání těchto látek provedeno ve čtyřech, po sobě jdoucích krocích. Prvním krokem byla příprava koncentráту NC s koncentrací NC 30 hm. % pomocí protiběžného laboratorního hnětiče Thermo-Haake při 50 ot/min, teplotě taveniny 180 °C a čase míchání jedné minuty. Dalším krokem bylo zředění tohoto koncentráту na 1 hm. % v protiběžném dvoušnekovém vytlačovacím nástavci připojeném na pohonnou jednotku Brabender PL2000. Vytlačená struna byla nasekána a granulát byl smíchán s čistým iPP, aby konečná koncentrace NC byla 0,1 hm. %. V obou krocích byla nastavena teplotní pásma na 180-200-220 °C (od násypky k hlavě). Rychlost otáček šneků byla nastavena na 55 ot/min. Čtvrté míchání bylo vedlejším efektem při přípravě testovacích vzorků vstřikováním. Vstřikovaná tělesa nejsou studována v této práci, ale byl z nich odebrán vzorek materiálu, který byl charakterizován pomocí DSC a FDSC.

5.1.1 Příprava vzorků na FDSC

Jak už bylo řečeno v kapitole 4, vzorky pro FDSC mají hmotnost 10–1000 ng a příprava a umístění vzorku do aktivní zóny čipu probíhá následovně:

Nejprve byla granule daného materiálu rozlisována v laboratorním lisu při teplotě 180 °C na tenkou fólii. Z vylisované folie byl vystřižnut klín, ze kterého byla pod mikroskopem uříznuta špička, která byla několikrát rozřezána, až byl získán vzorek o velikosti odpovídající asi čtvrtině velikosti aktivní zóny čipu (Obrázek 17). Dalším krokem bylo přenesení vzorku do aktivní zóny čipu pomocí přírodního chloupku. Poté následovalo roztavení a rozetření vzorku po ploše aktivní zóny čipu pro jeho fixaci a dobrý přestup tepla a následně určení jeho hmotnosti.



Obrázek 17 – Detail velikosti vzorku

Určení hmotnosti vzorku ve FDSC

Pro určení hmotnosti vzorku vloženého ve FDSC je nezbytné mít vzorek stejného materiálu o známé hmotnosti pro změření v konvenčním DSC. Oba vzorky se v daných přístrojích roztaví a následně zkrystalizují za stejných podmínek (stejnou rychlostí). Poté se roztaví rychlostí, která již odpovídá jednotlivým technikám. Z obou termogramů se integrací odečte entalpie tání (obrázek 18). Zjištěné teplo odpovídá množství roztavené krystalické fáze. Díky známé hmotnosti vzorku z DSC a jeho entalpii tání se přímou úměrou vypočítá hmotnost vzorku odpovídající entalpii tání získané z FDSC termogramu. Vzorový příklad pro určení hmotnosti iPP:

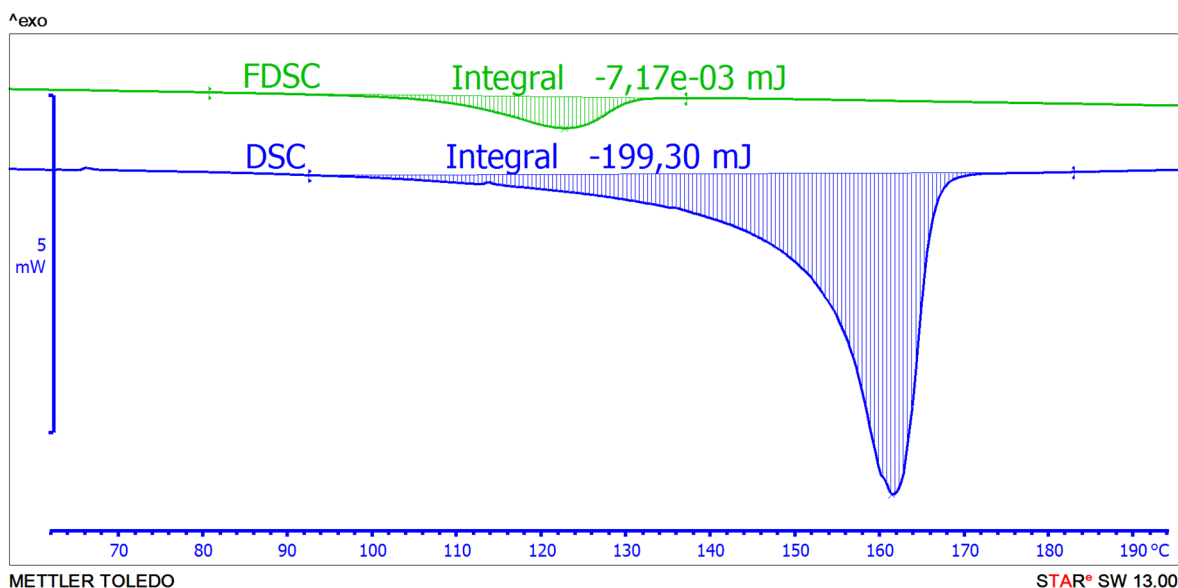
DSC: 199,30 mJ..... 2,1 mg

FDSC: $7,17 \cdot 10^{-3}$ mJ.....m [mg]

$$m = \frac{7,17 \cdot 10^{-3} \cdot 2,1}{199,30}$$

$$m = 75,55 \text{ ng}$$

Kde m představuje váhu vzorku pro FDSC



Obrázek 18 – Porovnání záznamů z DSC a FDSC pro určení hmotnosti

5.2 Charakterizace materiálů

Výše zmíněné materiály byly charakterizovány pomocí konvenčního DSC a FDSC několika teplotními programy: neizotermní krystalizace na DSC, izotermní a neizotermní krystalizace na FDSC.

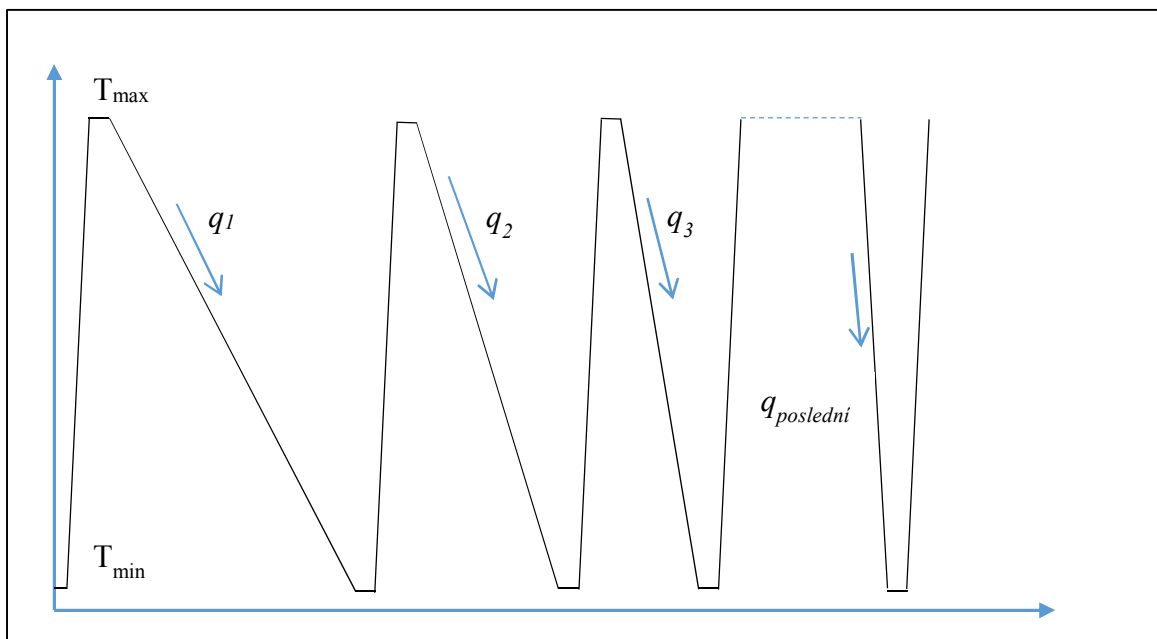
5.2.1 Neizotermní krystalizace za použití konvenčního DSC

Pro studium daných materiálů při neizotermní krystalizaci za nízkých rychlostí chlazení a ohřevu bylo použito Mettler-Toledo DSC 1 (DSC). Vzorky o hmotnosti ~ 5 mg byly vloženy do hliníkových kelímků o objemu $20 \mu\text{l}$ a měřeny zároveň s prázdným (referenčním) kelímkem. V měřicí komoře byl stálý průtok dusíku nastaven na 20 ml/min . Všechna měření byla zahájena ohřevem materiálu na $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a ponechána při této teplotě po dobu dvou minut. Materiál byl následně chlazen rychlostmi 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75, 100, 150, 200 a 300 K/min na $0 \text{ }^\circ\text{C}$ a při této teplotě ponechán po dobu dvou minut, aby se ustálil tepelný tok. Pro analýzu struktury vzniklé v průběhu chlazení byl materiál ve všech případech zahříván rychlostí 20 K/min a získaný záznam byl následně vyhodnocen pomocí STARe Evaluation Software.

5.2.2 Izotermní a neizotermní krystalizace pomocí FDSC

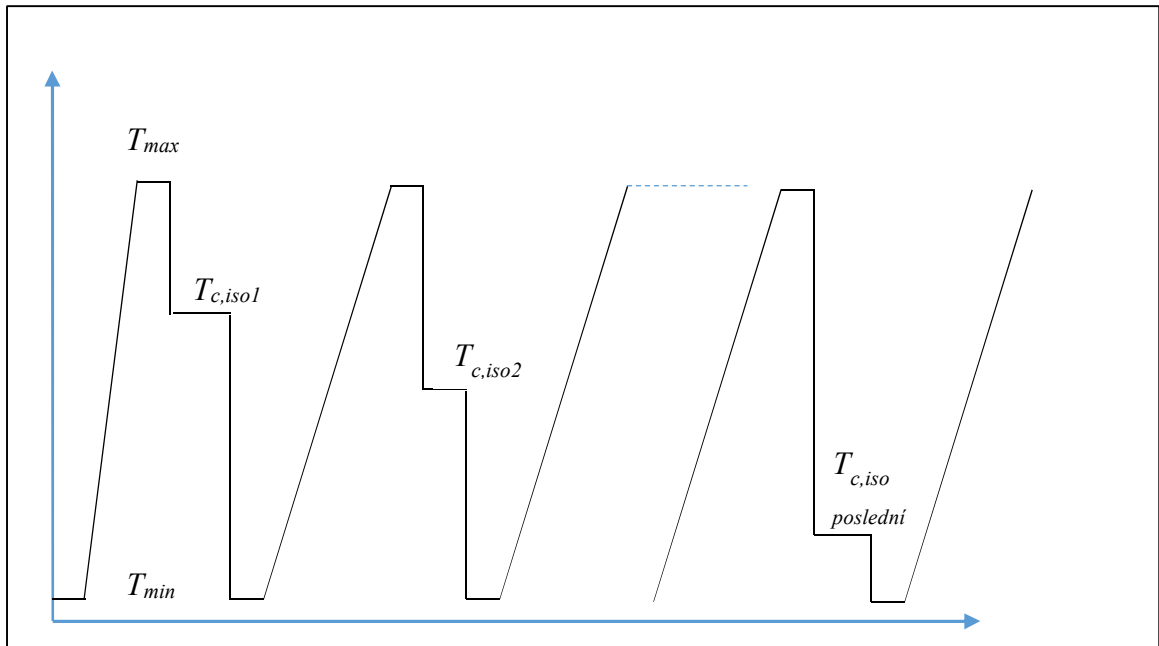
Pro izotermní a neizotermní krystalizaci bylo použito Mettler-Toledo Flash DSC 1. Vzorky byly umístěny na příslušné senzory čipů a následně byla pomocí metody popsané výše určena jejich hmotnost.

Neizotermní měření bylo provedeno opakovaným chlazením a tavením studovaného materiálu. Rychlosti chlazení (q) byly zvoleny v rozmezí začínajícím na 5 K/s (300 K/min) a rostoucím na 40 000 K/s (2 400 000 K/min), kdy materiál nekystalizuje i když je nukleován. Rychlosti chlazení jsou rozděleny kvazi-logaritmicky s menšími rozestupy v přechodové oblasti rychlostí 500 – 2500 K/s. Teplotní program je znázorněn na obrázku 18. Analýza vzniklé struktury vzorků byla provedena zahřátím rychlostí 1 000 K/s (60 000 K/min). Rozsah teplot měření byl od -75 °C do 200 °C s krátkými isothermami (0,2 s) mezi chlazením a ohřevem.



Obrázek 19 – Schéma neizotermní metody

Při izotermní krystalizaci byly vzorky zahřívány rychlostí 1 000 K/s na teplotu 200 °C a nechány při této teplotě po dobu 0,2 s. Následně byly prudce zchlazeny rychlostí 10 000 K/s na teplotu izotermní krystalizace ($T_{c,iso}$) začínající na teplotě 120 °C a končící na teplotě 5 °C s krokem 5 °C, přičemž vzorky byly při této teplotě ponechány po dobu jedné sekundy v rozmezí 60 – 120 °C a tři sekund v rozmezí 5 – 55 °C. Po izotermní krystalizaci byly vzorky schlazeny rychlostí 10 000 K/s na teplotu -75 °C, při níž byly ponechány po dobu 0,2 s. Teplotní program je znázorněn na obrázku 19. Vzniklá struktura byla analyzována stejným způsobem jako při neizotermní krystalizaci.



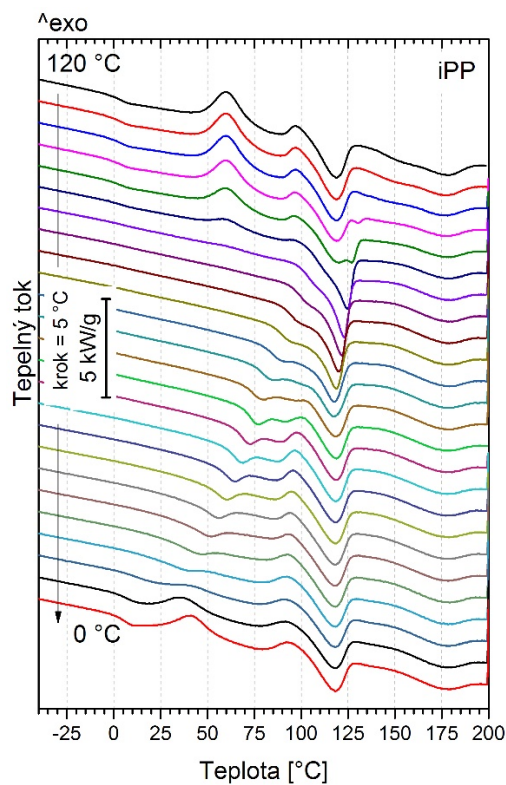
Obrázek 20 – Schéma izotermní krystalizace

Zvolená omezení v podobě maximální teploty izotermní krystalizace, respektive času izotermní krystalizace, a minimální rychlosti chlazení při neizotermní studii, byla do značné míry ovlivněna přítomností termoforetických jevů (36). Při navážkách v řádu desítek nanogramů již docházelo k excentrickému posuvu taveniny a tedy snižování hmotnosti navážky na čipu FDSC. Pro omezení termoforetického jevu proto byly zvoleny poměrně nízké teploty, krátké časy a vyšší rychlosti.

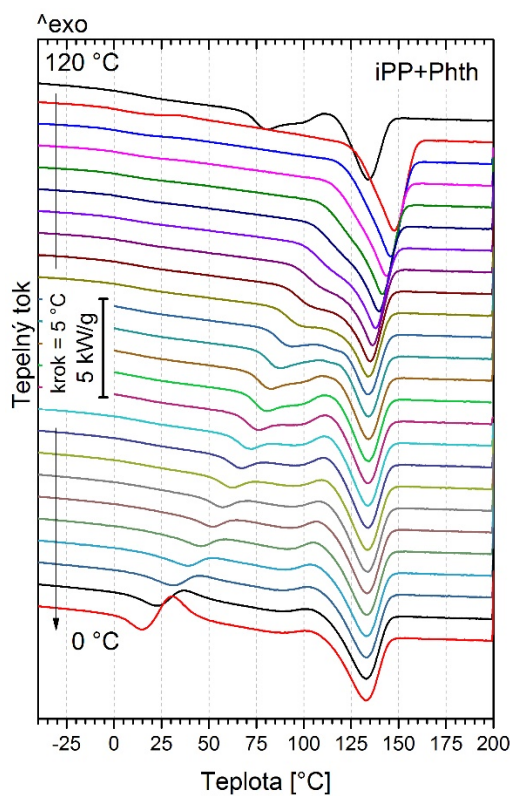
6 VÝSLEDKY

6.1 Izotermní krystalizace

Na obrázcích 21 – 25 jsou zobrazeny termogramy jednotlivých materiálů získané zahříváním izotermně zkrystalizovaných vzorků. Horní křivky u všech vzorků (tzn. křivky ohřevů následující po $T_{c,iso}$ 120 °C) mají zřetelný pík studené krystalizace. V případě čistého iPP (obrázek 21), se studená krystalizace objevuje ve všech záznamech tání následujících po izotermní krystalizaci při 120 – 95 °C, zatímco iPP+Phth (obrázek 22) studenou krystalizaci nevykazuje. Tento jev je způsoben nízkou rychlostí krystalizace iPP při zvýšených teplotách. Materiál by bezpochyby zkrystalizoval kompletně, pokud by krystalizační čas byl dostatečně dlouhý, ale v tomto případě by měření bylo značně ovlivněno termoforézou. Při pohledu na první termogram iPP+Phth, který následuje po $T_{c,iso}$ 120 °C (obrázek 22), není pozorovatelná studená krystalizace, ale široký pík okolo 80 °C, což je tání mezomorfnní fáze. Zmíněný endotermní pík okolo 80 °C nejspíše doprovázen krystalizací překrývající pík tání (37). Z absence studené krystalizace lze vyvodit, že Phth je vysoce aktivní NC s nukleační aktivitou přesahující ostatní NC (obrázky 23 – 25). Studená krystalizace se opět objevuje v termogramech následujících po izotermní krystalizaci při teplotách blízkým 0 °C, což jsou teploty blízké T_g iPP. Tyto výsledky jsou v souladu s teorií, která říká, že rychlost krystalizace je nízká jak při vysokých teplotách, tak při T_g (38).

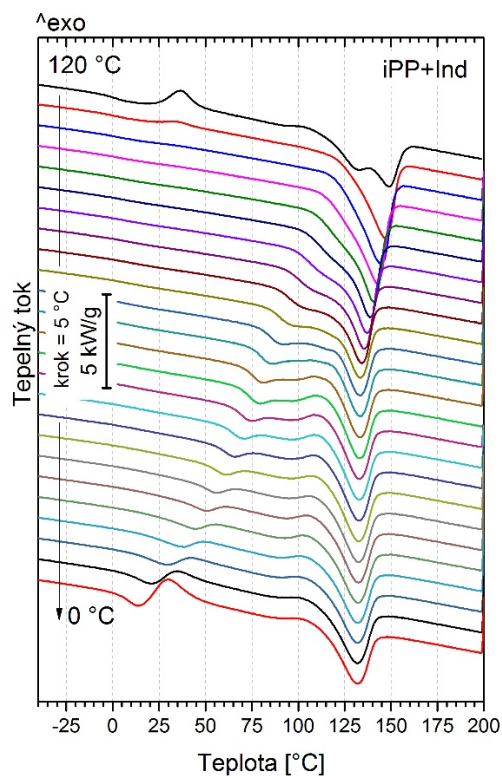


Obrázek 21 – DSC záznamy získané táním čistého iPP zkrystalizovaného při jednotlivých

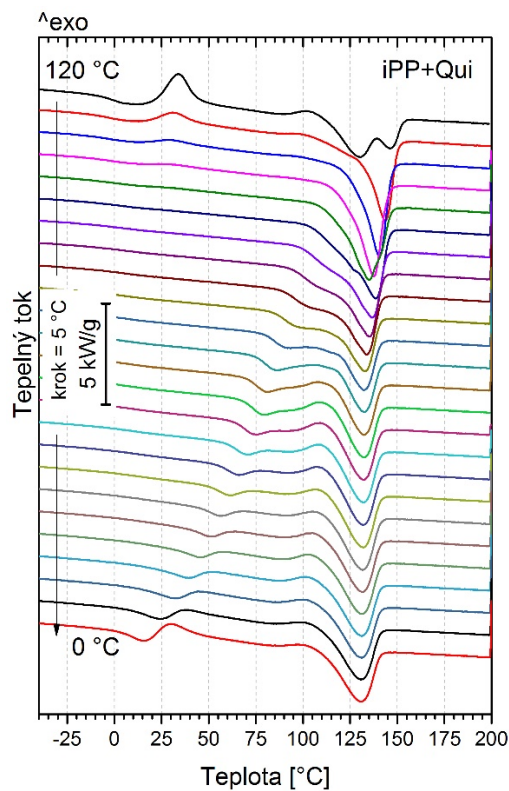
 $T_{c,iso}$ 

Obrázek 22 – DSC záznamy získané táním iPP s Phth zkrystalizovaného při jednotlivých

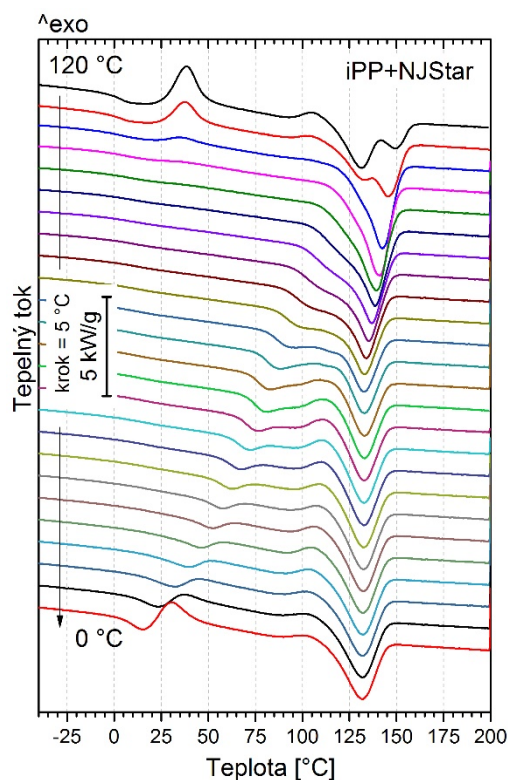
 $T_{c,iso}$



Obrázek 23 – DSC záznamy získané táním iPP s Ind zkrystalizovaného při jednotlivých $T_{c,iso}$



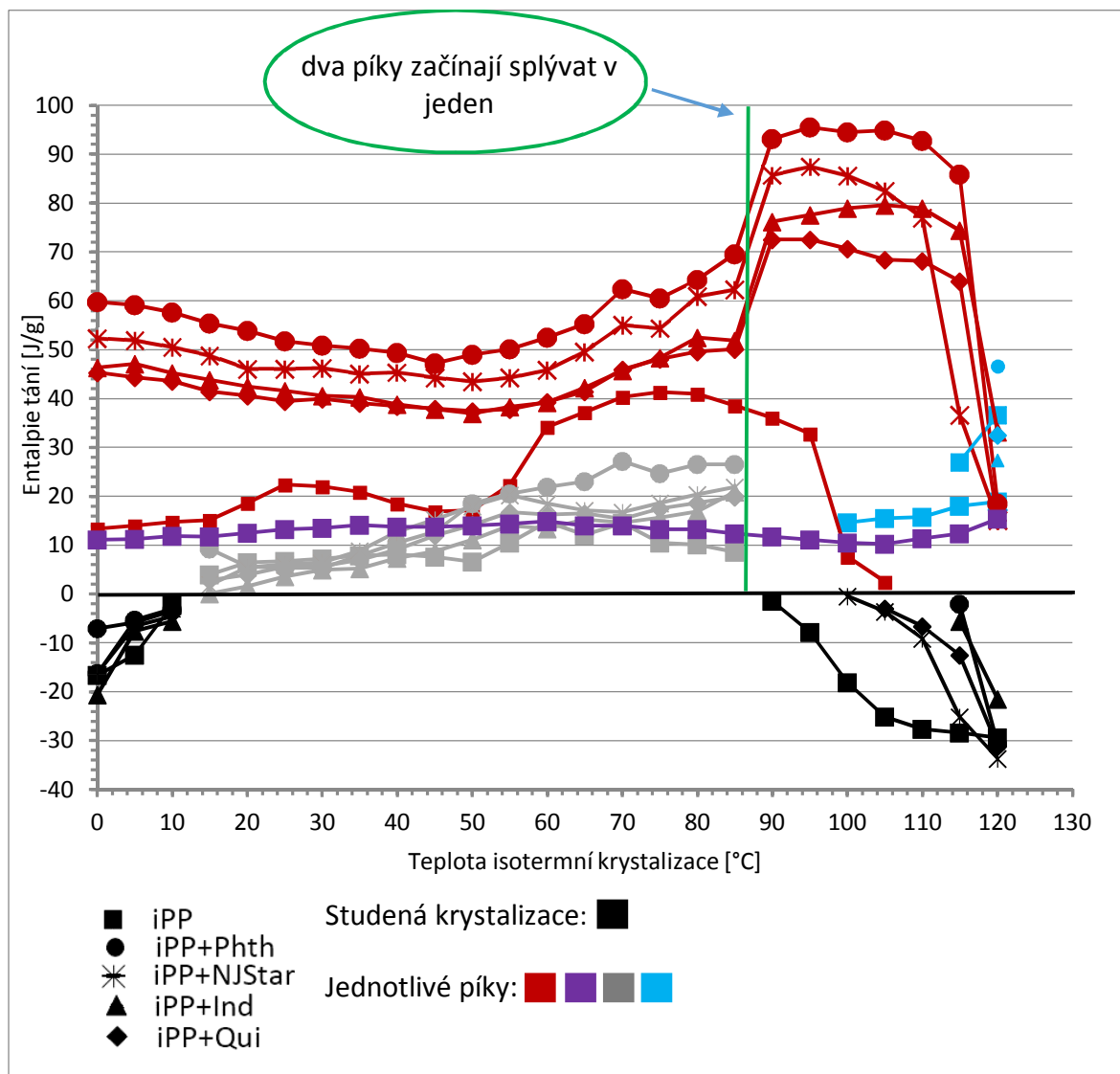
Obrázek 24 – DSC záznamy získané táním iPP s Qui zkrystalizovaného při jednotlivých $T_{c,iso}$



Obrázek 25 – DSC záznamy získané táním iPP s Phth zkrystalizovaného při jednotlivých $T_{c,iso}$

Při pohledu na jednotlivé píky reprezentující tání, lze pozorovat několik jevů. Pík tání iPP se nachází mezi 120 a 125 °C (obrázek 21). Struktura vzniklá během studené krystalizace taje při ~ 115 °C. Endotermní pík odpovídající tání izotermně vytvořené krystalické struktury se objevuje až ve čtvrtém záznamu na obrázku 21, který odpovídá tání po izotermní krystalizaci při 105 °C. Tento pík v jednotlivých záznamech narůstá na intenzitě, která následně klesá zároveň s klesající $T_{c,iso}$ a zůstává téměř stejný od $T_{c,iso}$ 60 °C (viz obrázek 26). Další endotermní pík se objevuje zhruba při teplotě 175 °C. Tento pík odpovídá ve všech případech zhruba 15 J/g. Jelikož je tento pík pozorovatelný pouze u čistého iPP, můžeme říct, že základy tohoto píku vznikly v průběhu chlazení a krystalizace, která nastává v polymeru sama o sobě, nikoliv však přítomností NC. Růst zmíněné struktury je však rychle potlačen růstem kompetitivní struktury nízké kvality. Uspořádanost a množství této struktury může být dále zvýšeno během následného zahřívání a reorganizace po překročení T_g a roz-tání přítomné méně kvalitní fáze. Větší kvalita krystalické struktury pak může odpovídat změřenému T_m , které je dokonce vyšší, než obvyklé hodnoty pro iPP (39).

Obrázek 26 ukazuje závislost ΔH_m na teplotě izoterní krystalizace. Jak už bylo řečeno, nukleační aktivita Phth je nejvyšší, čemuž odpovídá nejvyšší hodnoty ΔH_m , a zároveň absence studené krystalizace u iPP+Phth. V pořadí druhým nejsilnější NC je NJStar následováno Ind. Nejnižší nukleační aktivitu má Qui.



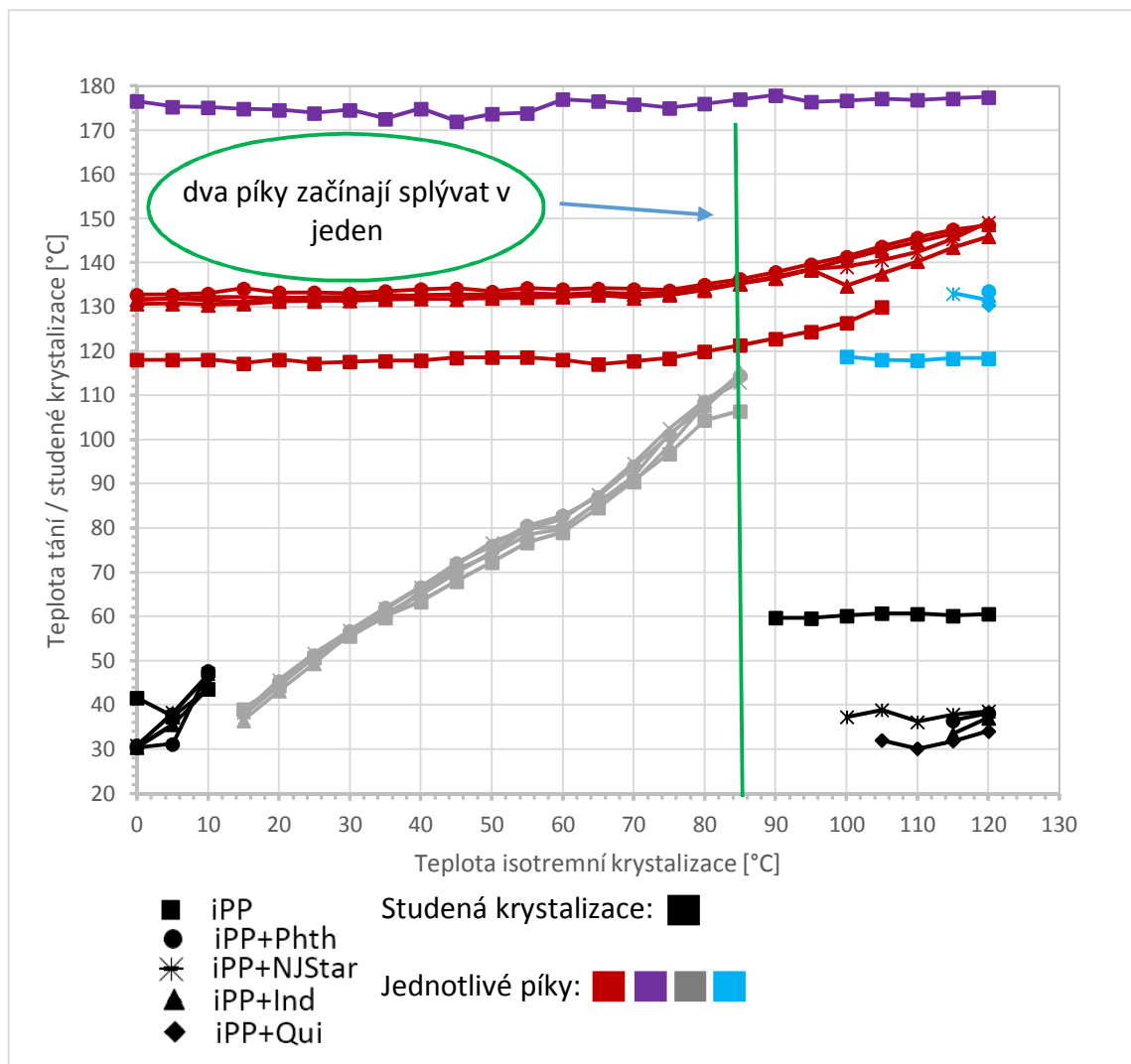
Obrázek 26 – Závislost ΔH_m jednotlivých píků na $T_{c,iso}$

Při pohledu na termogramy ohřevů (obrázky 21 – 25) je zřetelná asymetrie píku tání, která se zvyšuje se snižující se $T_{c,iso}$. Tato asymetrie je způsobena přítomností minimálně dvou krystalických fází – α fází a mezomorfní fází, jejíž kvalita klesá se snižující se $T_{c,iso}$ (rovnice 5). Okolo $T_{c,iso} = 80^\circ\text{C}$ se pík mezomorfní fáze stává rozlišitelným a analyzovatelným. Jeho ΔH_m je vyobrazeno na obrázku 26 šedou barvou pro každý studovaný vzorek zvlášť a hodnoty se pohybují zhruba mezi 1 – 25 J/g. Z obrázku 26 a termogramů (obrázky 21 – 25) je

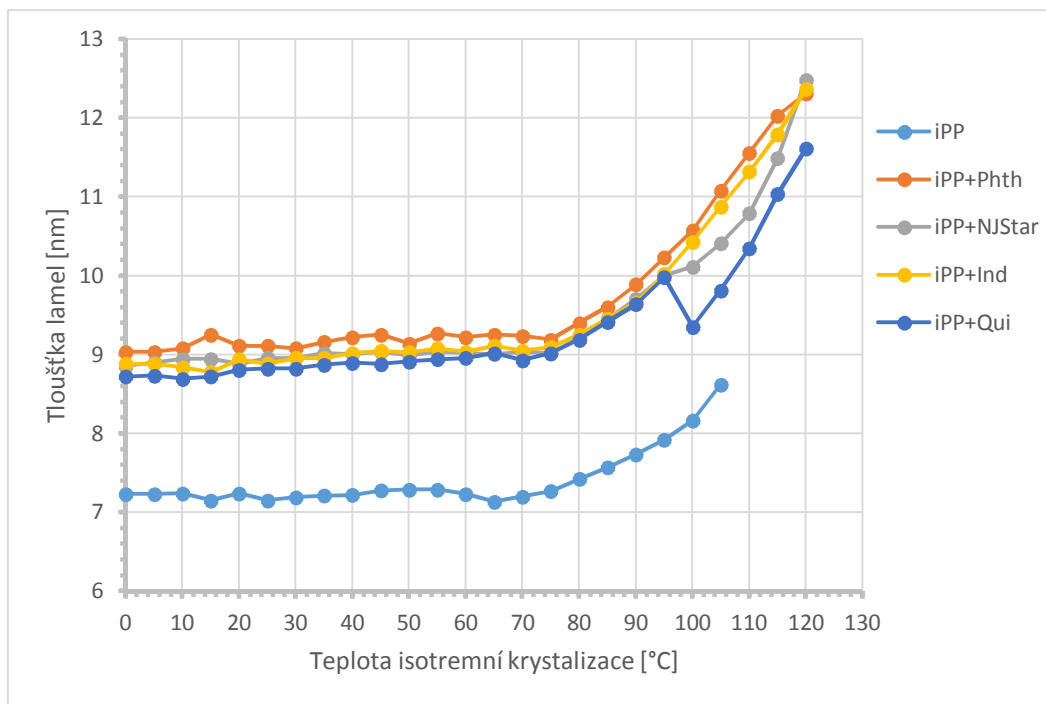
dobře viditelný trend tohoto píku – s klesající $T_{c,iso}$ se jeho T_m posouvá k nižším hodnotám a při $T_{c,iso} \approx 15$ °C splývá s T_g , což komplikuje jeho vyhodnocení.

Zaměříme-li se na fázové složení studovaných materiálů, Phth i Ind nukleují pouze α fázi, která vzniká samovolně při chladnutí i nenukleovaného iPP. Na obrázcích 21–23 (iPP, iPP+Ind a iPP+Phth) je α fáze jasně zřetelná, avšak T_m je nižší než očekávaných ~ 160 °C. Tyto relativně nízké hodnoty T_m odpovídají po přepočtu pomocí rovnice 5 tloušťce lamel 70 – 125 nm (viz obrázek 28). Na druhou stranu termogramy na obrázcích 23 – 25 ukazují dva překrývající se píky, kde jeden má maximum při ~ 130 °C a druhý při ~ 140 °C. V případě iPP+Ind (obrázek 23) je nejspíš endotermní pík s maximem při nižší teplotě svázán se studenou krystalizací podchlazeného polymeru, protože teplo uvolněné studenou krystalizací a spotřebované při následném tání je téměř stejné. Nejedná se tedy zřejmě o projev tání β fáze. Obdobná situace je i u β -nukleujících Qui a NJStar (obrázky 24 a 25), kde na druhou stranu lze β fázi očekávat. Přesto je tento pík spíše méně vyvinutá krystalická α fáze, vznikající při studené krystalizaci.

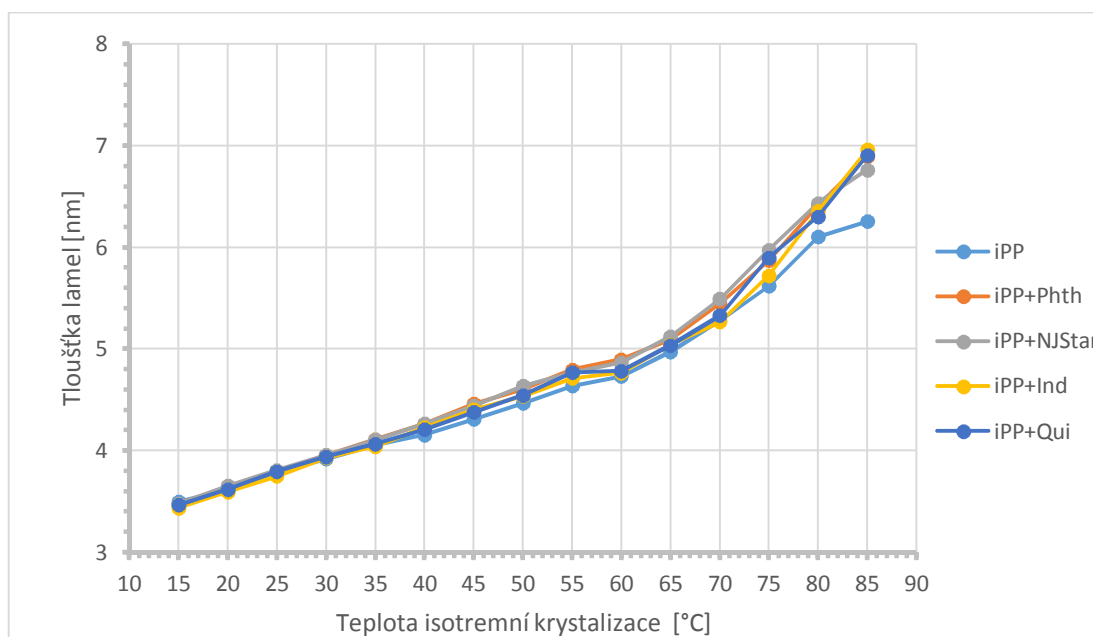
Změřené T_m shrnuje obrázek 27, kde jsou jednotlivé teploty vyneseny v závislosti na $T_{c,iso}$. Na první pohled je patrné (stejně jako na obrázcích 21 – 25), že teplota tání struktury vytvořené izotermní krystalizací (červená barva) zůstává v rozmezí $T_{c,iso}$ 0 – 70 °C téměř neměnná. Při vyšších $T_{c,iso}$ je pozorovatelný nárůst T_m . Zmíněný nárůst je v souladu s nukleační teorií, která definuje kritickou velikost zárodku (38). T_m iPP přestává klesat při ~ 120 °C a T_m ostatních nukleovaných materiálů přestává klesat při ~ 130 °C. Protože vzorek byl na ploše chipu rozprostřen pro zajištění dobrého kontaktu a přestupu tepla, lze předpokládat, že krystalizace i tání byly ovlivněny povrchovými silami. Poměr objemu a povrchu vzorku byl totiž 529 mm^{-1} a tloušťka rozetřené vrstvy asi 40 μm . Neměnnost T_m mezi $T_{c,iso}$ 0 – 70 °C může být způsobena právě těmito silami a prostorovou omezeností. Z toho plyne, že na data získaná isotermní krystalizací na FDSC nelze aplikovat Hoffmann-Weeksovu extrapolační metodu a získat rovnovážnou teplotu tání neohrazeného krystalu u studovaných materiálů.


 Obrázek 27 – Závislost teploty tání a teploty studené krystalizace na $T_{c,iso}$

Na obrázku 28 je vynesena závislost tloušťky lamely na $T_{c,iso}$. Pro všechny vzorky platí stejný trend – se zvyšující se $T_{c,iso}$ je tloušťka lamel téměř neměnná až po $T_{c,iso} \approx 75$ °C, kde se jejich tloušťka začne zřetelně zvětšovat. Nukleované materiály dosahují tloušťky lamel až ~12 nm, zatímco iPP dosahuje tloušťky lamely maximálně ~8,5 nm.

Obrázek 28 – Závislost tloušťky lamel na $T_{c,iso}$

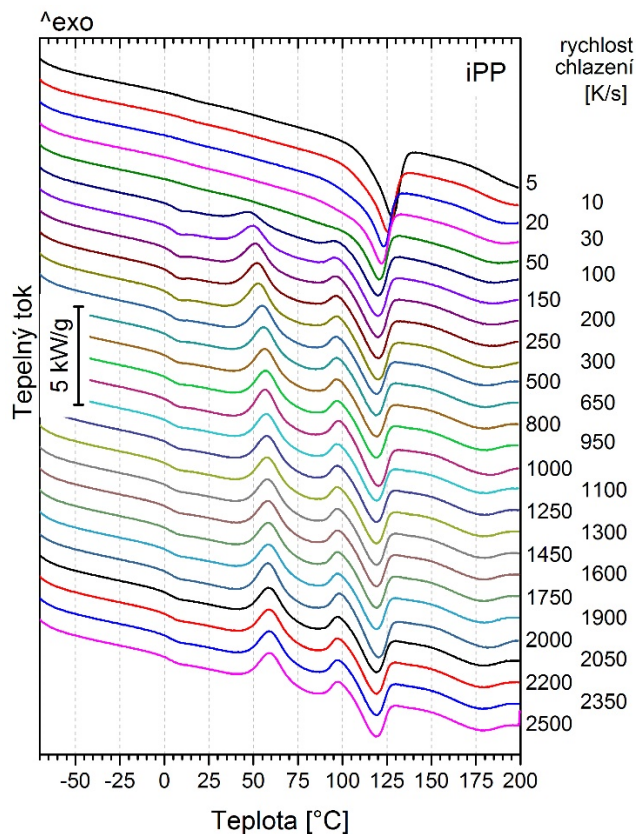
Obrázek 29 ukazuje tloušťky lamel smektické fáze v závislosti na $T_{c,iso}$. Jak je vidět – s klesající $T_{c,iso}$, tloušťka lamel klesá. Nejvyšší hodnota se pohybuje okolo 7 nm a nejnižší hodnota je $\sim 3,5$ nm. Tyto krajní hodnoty jsou však diskutabilní, protože vyhodnocování DSC záznamů v těchto bodech bylo komplikované kvůli překrývání píku mezomorfni fáze s píkem studené krystalizace při nižších $T_{c,iso}$ a píkem tání struktury vytvořené izoterní krystalizací při vyšších $T_{c,iso}$.

Obrázek 29 – Závislost tloušťky lamel smektické fáze na $T_{c,iso}$

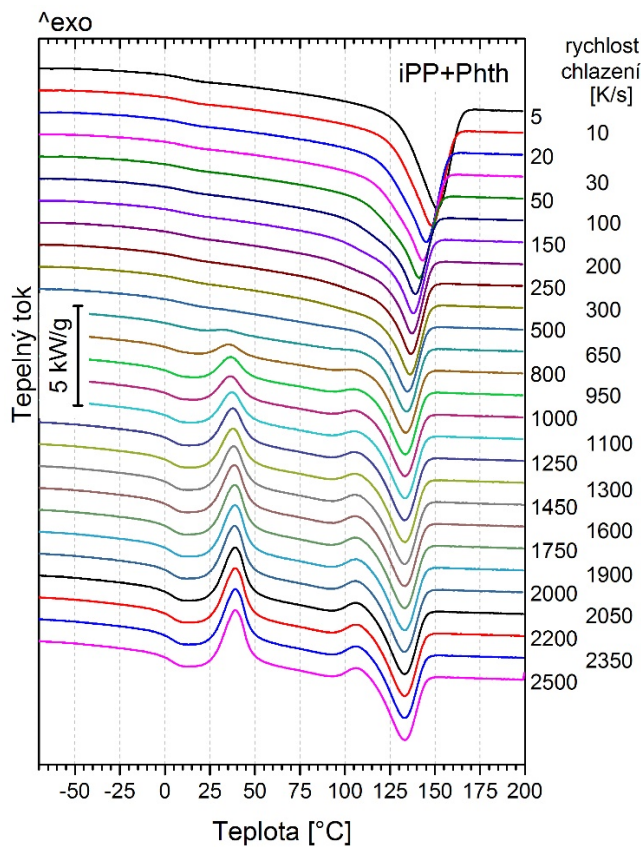
Qui a NJStar β fázi prokazatelně nukleují, jak dokazují záznamy z neizotermní studie pomocí konvenčního DSC dále v textu (viz kapitola 6.2). Záznamy na obrázcích 24 a 25 by proto měly obsahovat endotermní pík odpovídající tání β fáze. Při srovnání píků tajících při ~ 130 °C lze přisoudit jejich původ ve studené krystalizaci, jak již bylo řečeno výše, protože jejich ΔH_m zhruba odpovídá teplu uvolněnému touto krystalizací. Z toho vyplývá, že spíše než β fázi je diskutovaný pík táním α fáze s relativně nízkou kvalitou. Absenci β fáze lze vysvětlit rozdílnými rychlostmi růstu α a β fáze za daných teplot (6). Zejména NJStar je známé pro svou nespecifickou nukleační schopnost, tedy nukleaci obou dvou zmíněných fází. Můžeme tak předpokládat, že β fáze byla nukleována, ale vzápětí byla přerostena α fází, kterou lze pak nalézt ve zde prezentovaných záznamech (6).

6.2 Neizotermní krystalizace

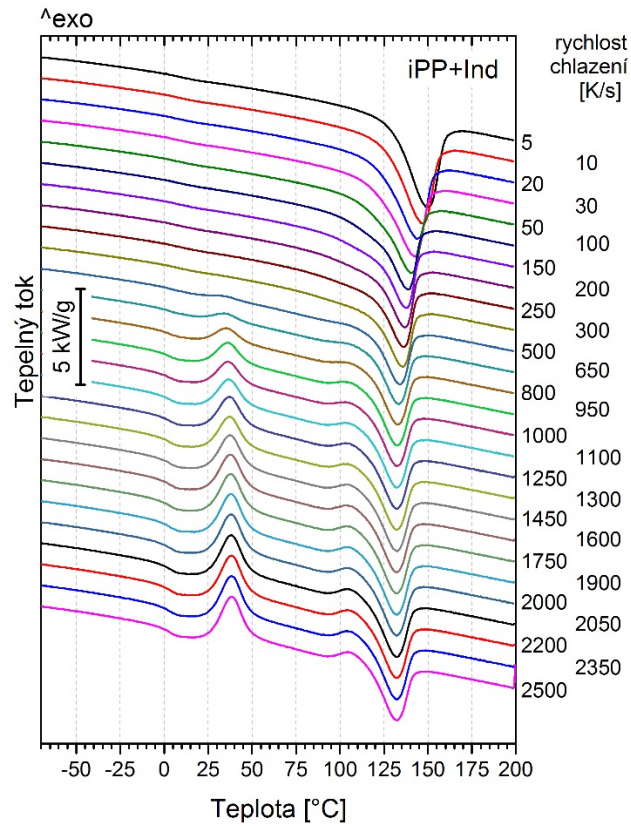
Na obrázcích 30 – 34 jsou záznamy tání následující po neizotermní krystalizaci. Obrázek 30 ukazuje, že při rychlostech chlazení vyšších než 50 K/s iPP zcela nekrytalizuje a s rostoucí rychlostí chlazení se zvyšuje obsah amorfní fáze, což se projevuje studenou krystalizací okolo 50 – 60 °C. U nukleovaných materiálů se objevuje studená krystalizace až v záznamech tání následujících po neizotermní krystalizaci s rychlostí chlazení 500 K/s. Výjimkou je iPP+Phth, u kterého se studená krystalizace objevuje až u 650 K/s. Píky studené krystalizace iPP mají maxima zhruba při 50 – 60 °C, zatímco u nukleovaných materiálů se tato hodnota pohybuje zhruba mezi 30 – 40 °C. Struktura vzniklá při různých rychlostech chlazení taje v případě iPP při ~ 120 °C, zatímco u nukleovaných materiálů taje v rozmezí asi 130 – 150 °C (obrázky 31 – 34). Stejně jako při izotermní krystalizaci se u iPP objevuje endotermní pík při ~ 175 °C, jehož původ je nejspíš stejný jako v případě izotermní krystalizace.



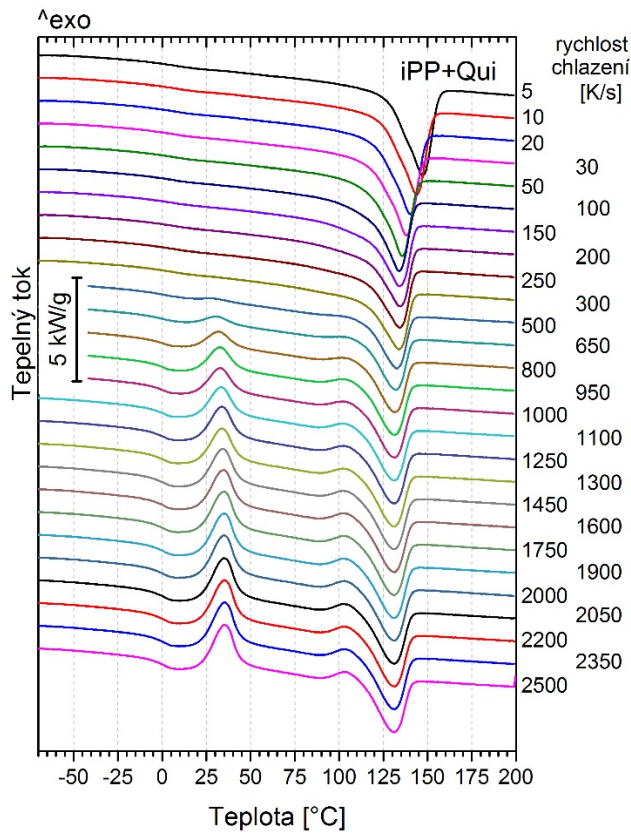
Obrázek 30 – DSC záznamy získané táním iPP po zchlazení různými rychlostmi



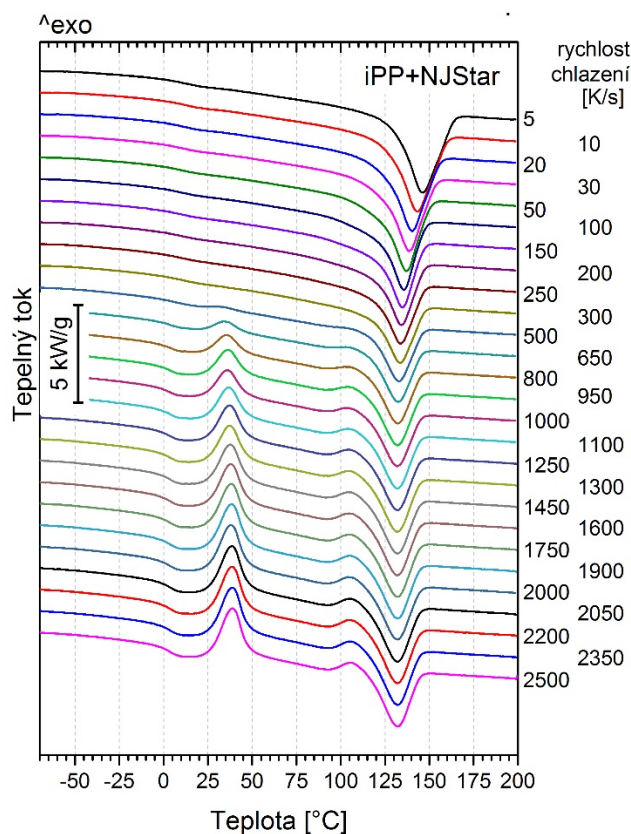
Obrázek 31 – DSC záznamy získané táním iPP+Phth po zchlazení různými rychlostmi



Obrázek 32 – DSC záznamy získané táním iPP+Ind po zchlazení různými rychlostmi



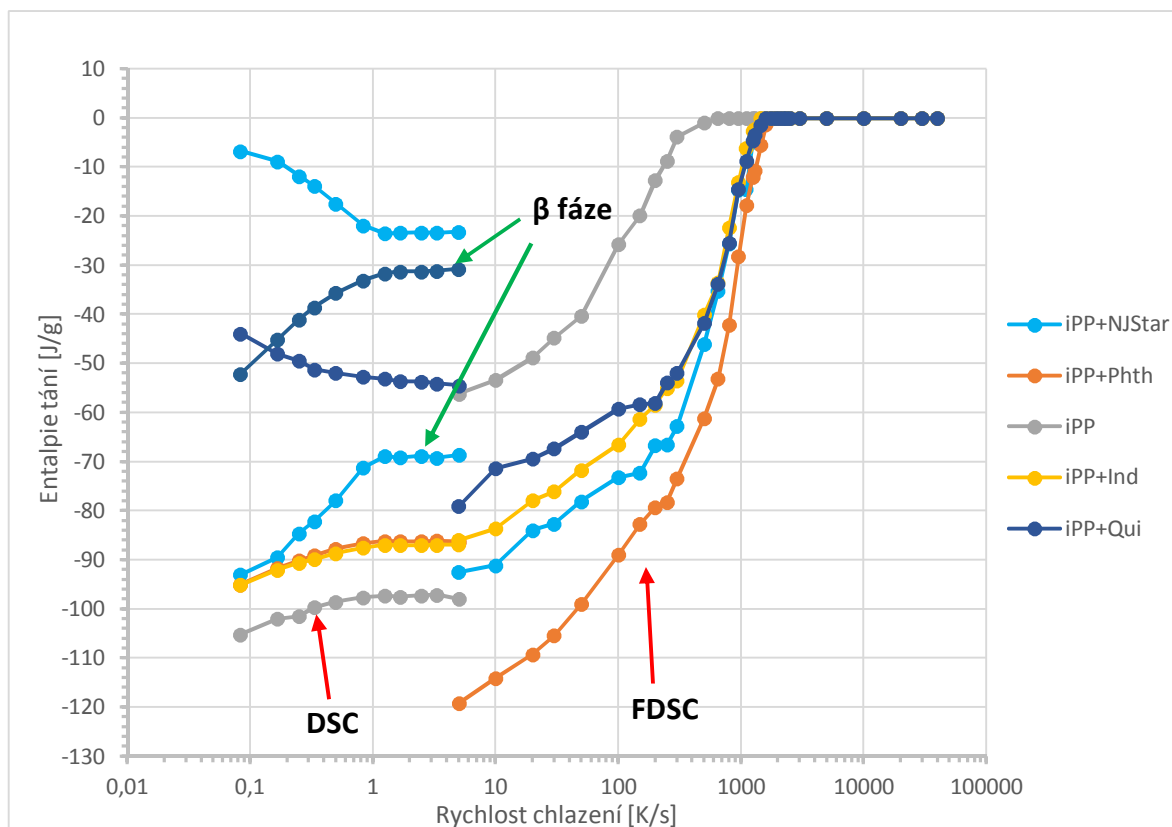
Obrázek 33 – DSC záznamy získané táním iPP+Qui po zchlazení různými rychlostmi



Obrázek 34 – DSC záznamy získané táním iPP+NJStar po zchlazení různými rychlostmi

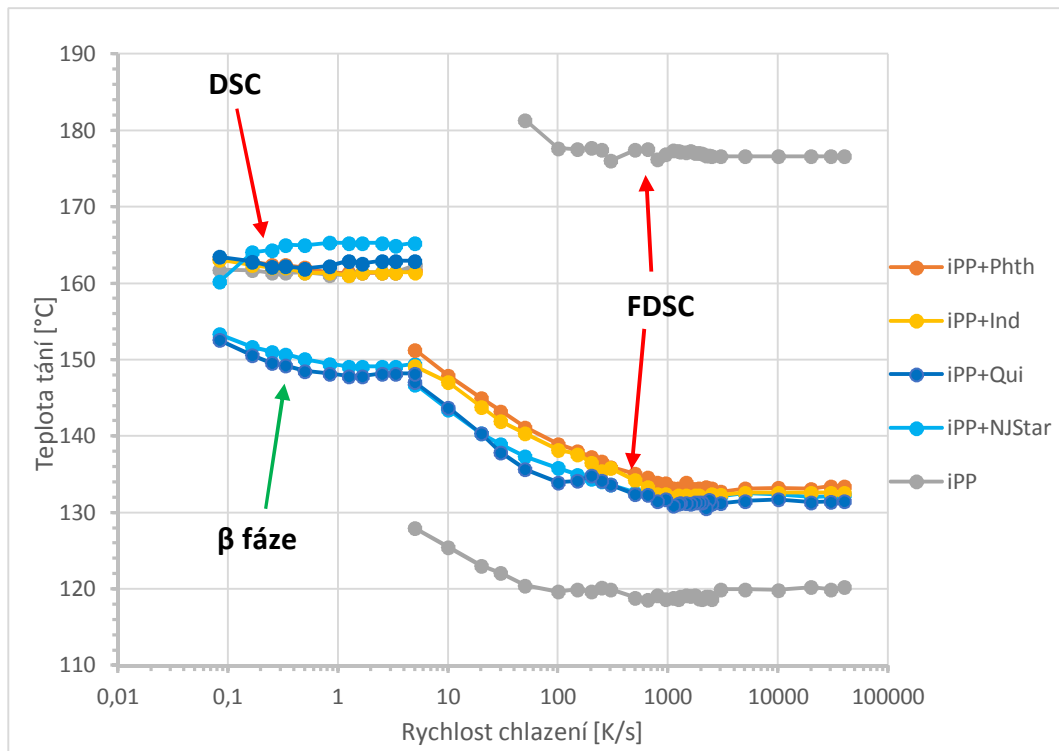
Na obrázku 35 je porovnání entalpií tání získaných analýzou záznamů FDSC a DSC v závislosti na jednotlivých rychlostech chlazení, které záznamům předcházely při neizotermní krystalizaci. Srovnání hodnot z DSC a FDSC je možné pouze v případě neizotermní krystalizace, protože izotermní podmínky jsou při měření na DSC nedosažitelné kvůli konstrukci zařízení a velikosti vzorku. V diskutovaném obrázku jsou u iPP+Qui a iPP+NJStar v datech naměřených na DSC (nižší rychlosti chlazení) uvedené dvě závislosti odpovídající dvěma píkům. Oba píky jsou zřetelné při všech rychlostech chlazení z DSC, ale jejich intenzita se mění. Teplota tání píky odpovídajícímu tání β fáze klesá a ustaluje se při zhruba -30 J/g pro iPP+NJStar a pro iPP+Qui při asi -70 J/g. Opačný trend je pozorovatelný u tepla tání píky odpovídajícímu α fázi, které se zvyšuje a ustaluje se na asi -55 J/g pro iPP+Qui a pro iPP+NJStar asi na -25 J/g. Tyto trendy potvrzují fakt, že zvyšování rychlosti chlazení napomáhá tvorbě α krystalitů. Zejména v případě iPP+Qui klesl obsah β fáze o ~ 50 % oproti iPP+NJStar, kde obsah β fáze klesl o ~ 35 %. Podobné chování bylo popsáno Kangem a kol. (40), který studoval NC na bázi lanthanoidů s dvojí selektivitou. Z prezentovaných záznamů lze tedy usoudit, že NJStar je lepší β NC než Qui. Z FDSC dat lze soudit, že při tání struktury vzniklé při rychlosti chlazení 5 K/s, spotřebují nukleované materiály podstatně více energie

než čistý materiál. Konkrétně iPP+Phth spotřebuje až 120 J/g; iPP+NJStar ~90 J/g; iPP+Ind ~85 J/g; iPP+Qui ~80 J/g; iPP ~55 J/g. Po odečtení entalpie studené krystalizace, která se objevuje u jednotlivých materiálů při vysokých rychlostech chlazení (~1100 K/s u nukleovaných materiálů a ~500 K/s u iPP), je výsledná entalpie tání takřka nulová.



Obrázek 35 – Teplo tání v závislosti na rychlosti předcházejícího chlazení

Obrázek 35 ukazuje diskontinuitu v překrývajících se bodech dat z DSC a FDSC. Tato nesrovnalost je s velkou pravděpodobností způsobena velikostí a tvarem vzorku měřených jednotlivými technikami. Zatímco DSC mělo poměrně velký vzorek s malou plochou pro přestup tepla (dno pánvičky), u FDSC mohly být výsledky ovlivněny malou navázkou s velkým specifickým povrchem. Oba faktory pak zřejmě znemožňují zmíněná data proložit bez korekce a to i v případě T_m (obrázek 36). Obě tyto veličiny (ΔH_m i T_m) nezávisí jen na rychlosti chlazení a ohřevu, ale i na přestupu tepla skrz vzorek. Rychlost ohřevu totiž může ovlivnit strukturu, např. annealingem, po celou dobu zahřívání od překročení T_g až po dosažení T_m .

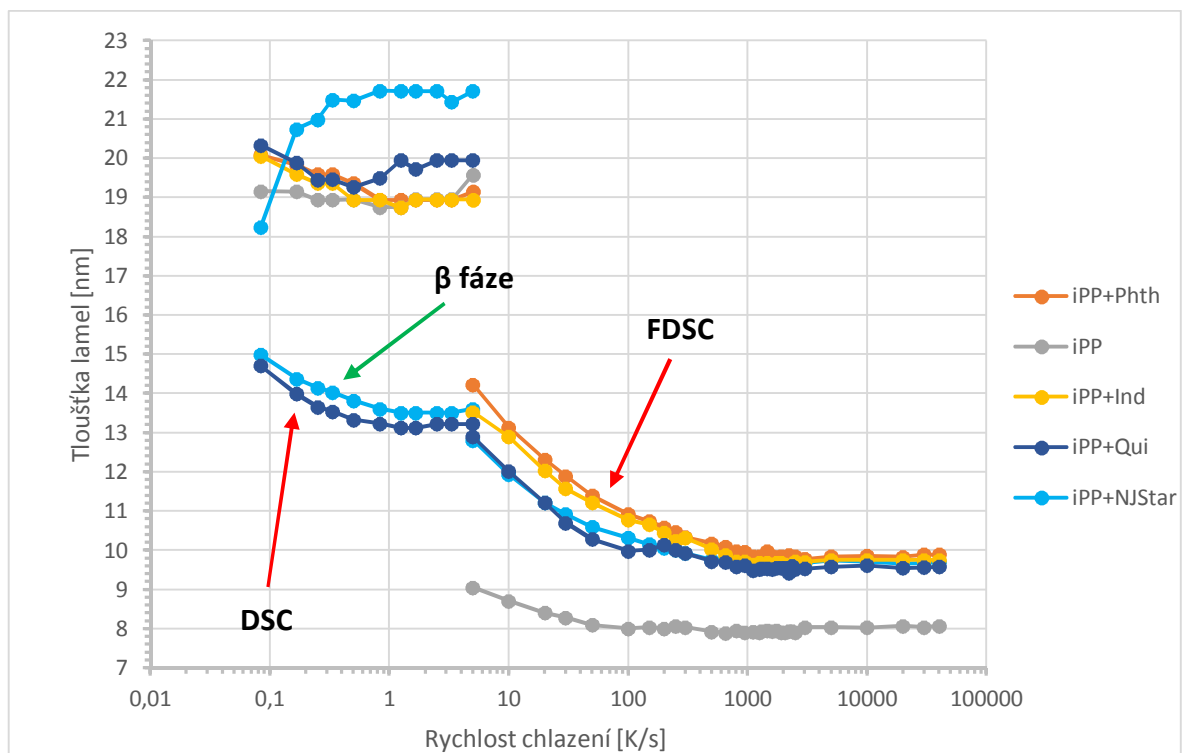


Obrázek 36 – Závislost teploty tání na rychlosti předcházejícího chlazení

Na obrázku 36 je téměř ve všech případech vidět pokles T_m se zvyšující se rychlostí chlazení, což je způsobeno zmenšováním krystalitů a ztenčováním lamel (viz obrázek 37). Jediný mírný nárůst T_m je pozorován u α fáze, která vznikla po roztavení β fáze v případě iPP+NJStar a iPP+Qui, kde T_m α fáze dosahuje hodnoty ~ 165 °C. Tento nárůst je způsoben tím, že α krystality využily pro svůj růst materiál z roztavené β fáze, což je běžně pozorovatelné při teplotě iPP nad T_m β fáze (41–43). Toto chování může být i příčinou výskytu endotermního píku při ~ 175 °C na FDSC záznamech. V DSC datech lze kromě T_m α fáze (160–165 °C) vidět i T_m β fáze, začínající na ~ 155 °C a končící na ~ 148 °C u vzorku iPP+NJStar a iPP+Qui. FDSC data mají bez výjimky klesající trend. V případě nukleovaných materiálů se nejvyšší T_m pohybuje okolo 150 °C, v případě iPP je nejvyšší T_m ~ 130 °C. Tyto hodnoty jsou zaznamenány po rychlosti chlazení 5 K/s. Hodnoty teploty tání začínají být téměř neměnné od ~ 1100 K/s a ustalují se u nukleovaných materiálů na ~ 130 – 135 °C, u iPP jsou prakticky neměnné od rychlostí chlazení ~ 500 K/s a ustalují se na ~ 120 °C. Zde je vhodné podotknout, že krystalická fáze odpovídající tomuto tání vznikla až při samotném ohřevu studenou krystalizací z podchlazené taveniny.

Jak už bylo řečeno, tloušťka lamel klesá s rostoucí rychlostí chlazení, stejně jako T_m (obrázek 37). Jediný nárůst tloušťky lamel je pozorovatelný v DSC datech u lamel α fáze rekrystalizované z β fáze. Tloušťka takto vzniklých lamel je u iPP+NJStar až ~ 22 nm a u iPP+Qui

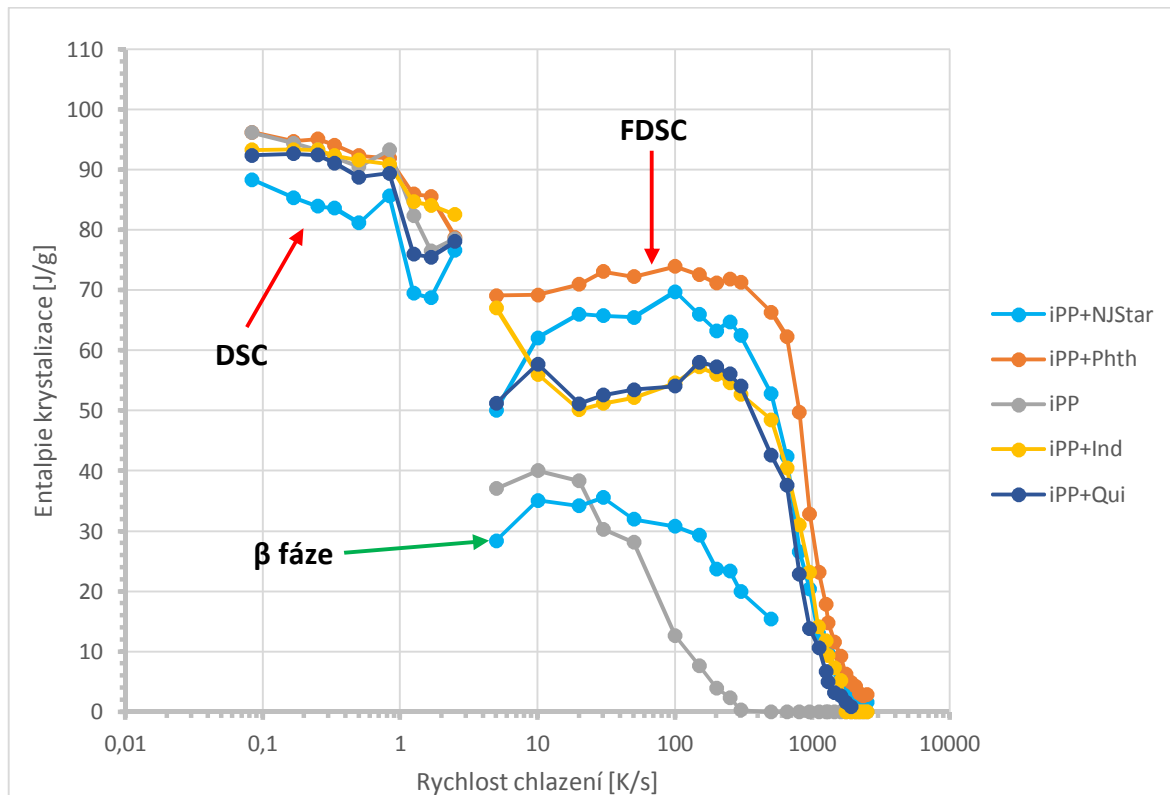
~20 nm při rychlosti chlazení 0,08 K/s. Při stejné rychlosti dosahují lamely β fáze obou zmíněných materiálů téměř stejné tloušťky ~15 nm, klesající na ~13,5 nm při zvyšování rychlosti na 5 K/s. FDSC data ukazují, že lamely nukleovaných materiálů (~13–14 nm) jsou tlustší než lamely iPP (~9 nm). U rychlosti chlazení ~500 K/s se tloušťka lamel iPP ustaluje na ~8 nm a s rostoucí rychlostí chlazení zůstává téměř neměnnou. U nukleovaných materiálů se tloušťka ustaluje při ~1100 K/s na ~100 nm. Již výše bylo řečeno, že nad tyto rychlosti chlazení materiál nekystalizuje a uvedené lamely vznikají studenou krystalizací.



Obrázek 37 – Tloušťka lamel v závislosti na rychlosti chlazení

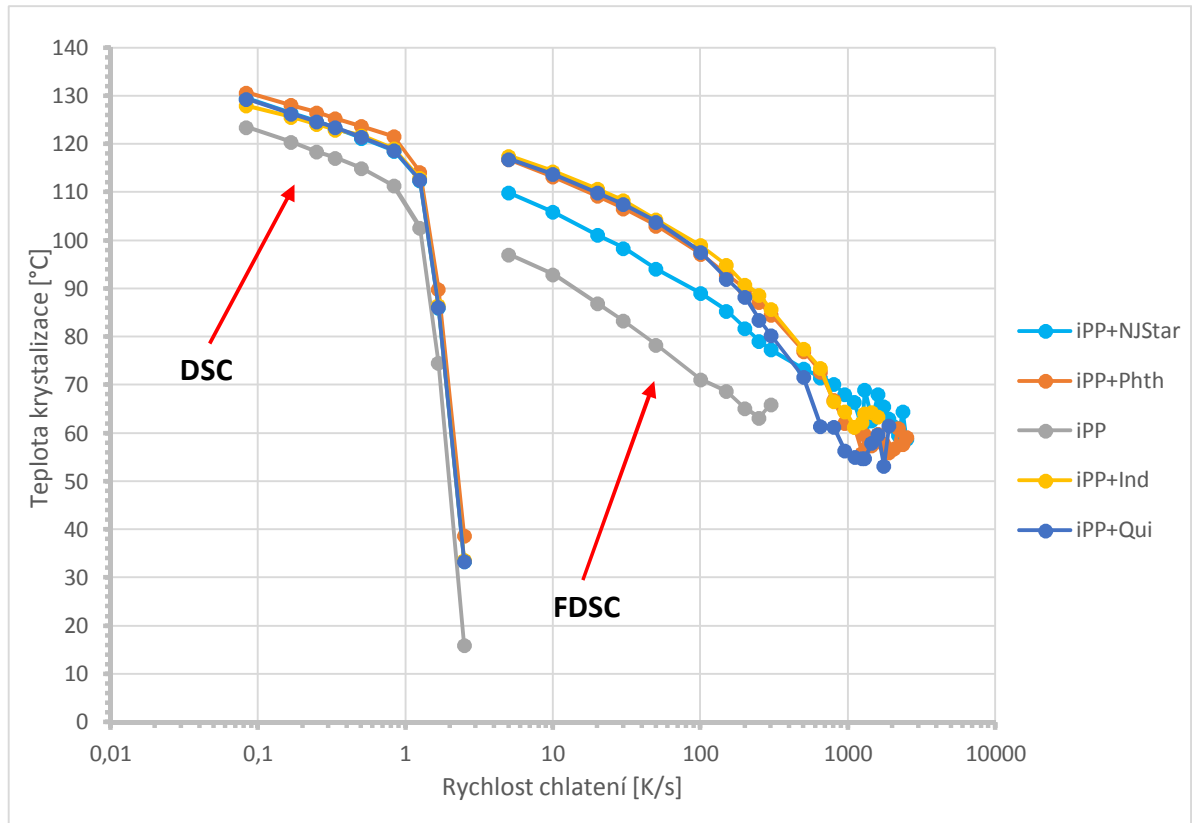
Na obrázku 38 je vynesena závislost tepla vydaného krystalizací na rychlosti chlazení. Oproti uvedeným výsledkům analýzy ohřevů je zde pozorovatelná menší diskontinuita mezi daty z DSC a FDSC. Data získaná z DSC ukazují, že vydané teplo mírně klesá u všech materiálů. Kvůli velikosti vzorku, schopnosti snímání přístroje a zhoršenému přestupu tepla, je obtížné dosáhnout stejné rychlosti chlazení v celém objemu vzorku. Při analýze pomocí FDSC uvolňuje nejméně krystalizačního tepla iPP a je vidět, že toto teplo klesá výrazně a u rychlosti chlazení ~300 K/s zcela zaniká. Nukleované materiály uvolňují znatelně více krystalizačního tepla, které rapidně klesá od rychlostí chlazení ~300 K/s a asi u 1100 K/s zcela zaniká. Data na obrázku 38 jsou zhruba porovnatelná s daty entalpie tání na obrázku 35. Vzniklé nesrovnalosti jsou pravděpodobně způsobeny studenou krystalizací.

zací, ale trend zůstává stejný. Potvrdilo se, že Phth je neaktivnější NC, protože teplo vydané iPP+Phth je největší. Druhé neaktivnější NC je na základě změřených dat NJStar, následované Ind a Qui, jejichž hodnoty uvolněného tepla jsou téměř stejné.

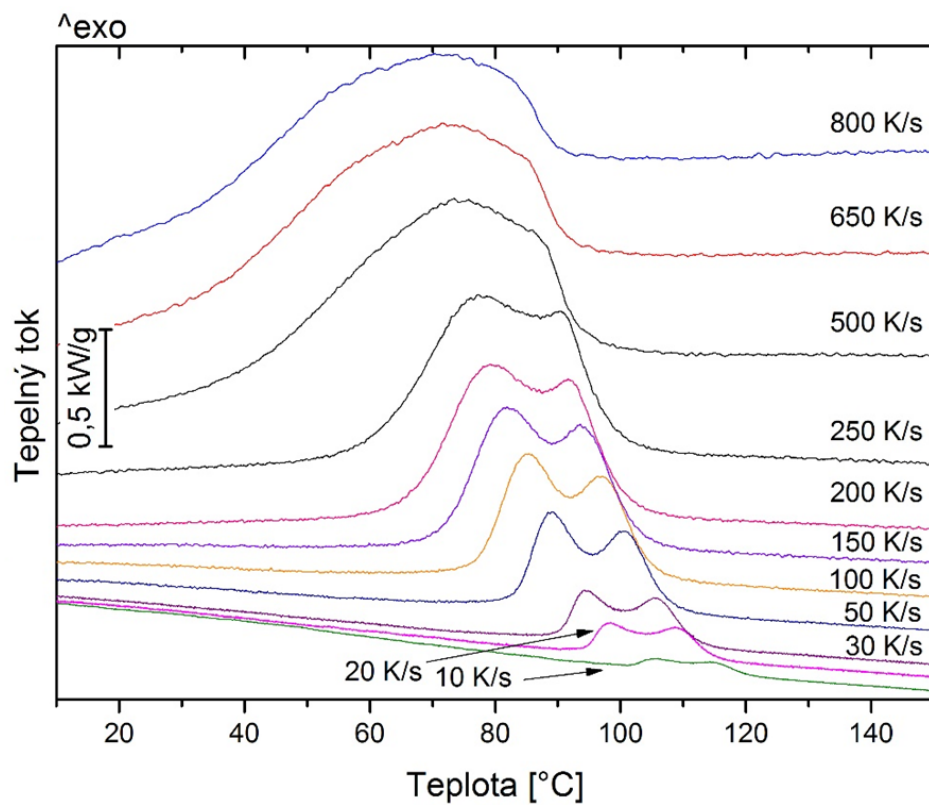


Obrázek 38 – Krystalizační teplo v závislosti na rychlosti chlazení

Závislost T_c na rychlosti chlazení z obrázku 39 demonstruje výše zmíněné vlivy a omezené rozlišení DSC, které se projevují náhlým poklesem T_c při vyšších rychlostech chlazení. V tomto případě se jedná o chybu měření, protože DSC již při těchto rychlostech chlazení není schopno efektivně chladit vzorek. Při zanedbání těchto hodnot je vidět kontinuální pokles T_c s rostoucí rychlostí chlazení. Teplota krystalizace iPP je dle očekávání nejnižší při všech rychlostech chlazení. Druhých nejnižších hodnot dosahuje teplota krystalizace α fáze iPP+NJStar ve FDSC datech. Na obrázku 40 jsou záznamy chlazení iPP+NJStar, v nichž lze pozorovat krystalizaci α i β fáze současně. Pík krystalizace α fáze je nejvýraznější a β fáze postupně s rostoucí rychlostí chlazení ubývá. Entalpie a teploty krystalizace pozorované β fáze jsou vyneseny v obrázcích 38 a 39, avšak její T_c se překrývá s ostatními daty. Ostatní vzorky měly vždy pouze jeden krystalizační pík, jejich grafy proto nejsou uvedeny. Je známo, že NJStar nukleuje současně α i β fázi, přičemž v DSC je zpravidla pozorován jen jeden krystalizační pík. Jak ukazuje obrázek 40, FDSC umožňuje pozorovat obě krystalizace současně.



Obrázek 39 – Závislost teploty krystalizace na rychlosti chlazení



Obrázek 40 – Záznamy vybraných rychlostí chlazení iPP+NJStar

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo studium struktury čistého a nukleovaného polypropylenu vzniklé za extrémních rychlostí chlazení. Použitá NC byla ftalokyanin a indolon, jakožto α specifická NC a chinakridon a NJ Star NU-100, jakožto nespecifická NC. Dalším cílem bylo zhodnotit efektivitu a nukleační aktivitu jednotlivých činidel.

Materiály byly charakterizovány pomocí DSC a FDSC. Byla provedena neizotermní krystalizace, díky níž materiály krystalizovaly za různých rychlostí chlazení. Dále byla aplikována metoda izotermní krystalizace v rozmezí 0 – 120 °C s krokem 5 °C pomocí FDSC.

Přítomnost β fáze je vidět na záznamech chlazení z FDSC projevující se krystalizačním píkem mezi rychlostmi chlazení 10 – 800 K/s a to pouze u vzorku s NJ Star NU-100. V záznamech ohřevů z FDSC nebyla zjištěna přítomnost β fáze u žádného ze zkoumaných materiálů, ale objevovala se pouze v záznamech ohřevů z DSC u vzorků s chinakridonem a NJ Star NU-100. Absence β fáze je dána nejen vysokými rychlostmi chlazení při neizotermní krystalizaci, ale i vyšší rychlostí krystalizace α fáze při daných teplotách izotermní krystalizace.

Diskontinuita dat mezi DSC a FDSC je přítomna z důvodů nízké rychlosti snímání a velikosti vzorku DSC, zatímco data z FDSC jsou nejspíše ovlivněna povrchovými silami a termofórezou. Bylo zjištěno, že Hoffmann-Weeksova extrapolační metoda není aplikovatelná na data z izotermní krystalizace.

Všechna data ukázala, že ftalokyanin je nejaktivnější NC a nejméně aktivní je chinakridon. Nukleační aktivita NJ Star NU-100 a indolonu se střídá v závislosti na aplikované metodě. Čistý iPP přestává krystalizovat při rychlosti chlazení 250 K/s, zatímco nukleované materiály krystalizovat přestávají až u rychlosti chlazení 600 K/s a při vyšších rychlostech chlazení roste obsah amorfni fáze. Nad rychlostmi 1200 K/s krystalizace zcela ustala.

Z toho plyne, že vstřikované komponenty s β nukleačním činidlem budou mít povrchovou vrstvu tvořenou spíše α než β fází, což je způsobeno extrémní rychlostí chlazení. Tenkostěnné produkty pak budou obsahovat pouze α fázi, za předpokladu běžných rychlostí chlazení aplikovaných v průmyslu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. SCHAWWE, J. E. K. Influence of processing conditions on polymer crystallization measured by fast scanning DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2014, roč. 116, s. 1165–1173. ISSN 13886150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-013-3563-8
2. MATHOT, Vincent, Marek PYDA, Thijs PIJPERS, Geert VANDEN POEL, Ernst VAN DE KERKHOF, Sander VAN HERWAARDEN, Floor VAN HERWAARDEN a Archi LEENAERS. The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers. *Thermochimica Acta* [online]. 2011, roč. 522, s. 36–45. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2011.02.031
3. VÝCHOPŇOVÁ, Jana, Roman ČERMÁK, Martin OBADAL, Miroslav RAAB, Vincent VERNEY a Sophie COMMEREUC. The role of specific nucleation in polypropylene photodegradation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2007, roč. 92, s. 1763–1768. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.07.010
4. ČERMÁK, Roman, Martin OBADAL, Petr PONÍŽIL, Martina POLÁŠKOVÁ, Karel STOKLASA a Jitka HEČKOVÁ. Injection-moulded α - and β -polypropylenes: II. Tensile properties vs. processing parameters. *European Polymer Journal* [online]. 2006, roč. 42, s. 2185–2191. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.03.014
5. ČERMÁK, Roman, Martin OBADAL, Petr PONÍŽIL, Martina POLÁŠKOVÁ, Karel STOKLASA a Anežka LENGÁLOVÁ. Injection-moulded α - and β -polypropylenes: I. Structure vs. processing parameters. *European Polymer Journal* [online]. 2005, roč. 41, s. 1838–1845. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.02.020
6. VARGA, József a Alfréd MENYHÁRD. Effect of solubility and nucleating duality of N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide on the supermolecular structure of isotactic polypropylene. *Macromolecules* [online]. 2007, roč. 40, s. 2422–2431. ISSN 00249297. Dostupné z: doi:10.1021/ma062815j
7. CHVÁTALOVÁ, Lenka, Jana NAVRÁTILOVÁ, Roman ČERMÁK, Miroslav RAAB a Martin OBADAL. Joint effects of molecular structure and processing history on specific nucleation of isotactic polypropylene. *Macromolecules* [online]. 2009, roč. 42, s. 7413–7417. ISSN 00249297. Dostupné z: doi:10.1021/ma9005878
8. POEL, Geert Vanden, Daniel ISTRATE, Agnieszka MAGON a Vincent MATHOT. Performance and calibration of the Flash DSC 1, a new, MEMS-based fast scanning calorimeter. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2012, roč. 110, s. 1533–1546. ISSN 13886150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-012-2722-7
9. MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. Krystalizace. In: *Fyzika polymerů*. Praha: SNTL, 1987, s. 100–115.

10. MARAND, H, J XU a S SRINIVAS. Determination of the Equilibrium Melting Temperature of Polymer Crystals: Linear and Nonlinear Hoffman-Weeks Extrapolations. *Macromolecules* [online]. 1998, roč. 31, s. 8219–8229. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma980747y
11. RODRIGUES, Arieny, Juliano MARINI, Rosario E. S. BRETAS, Sebastião V. CANEVAROLO, Benjamim de M. CARVALHO a Luís A. PINHEIRO. Effect of compatibilization and reprocessing on the isothermal crystallization kinetics of polypropylene/wood flour composites. *Polímeros Ciência e Tecnologia* [online]. 2013, roč. 23, č. 3, s. 312–319 [vid. 15. březen 2015]. ISSN 1678-5169. Dostupné z: doi:10.4322/polimeros.2013.032
12. MLEZIVA, Jaroslav a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymer* [online]. 2. vydání. 1993 [vid. 26. březen 2013]. ISBN 8085920727. Dostupné z: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Polymer#7>
13. MAIER, C.; CALAFUT, T. *Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook* [online]. B.m.: William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998. ISBN 978-0-8155-1871-6. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPTDUGD02/viewerType:toc/root_slug:polypropylene-definitive/url_slug:polypropylene-definitive/
14. VAŠEK, Leoš. *PHOTODEGRADATION OF α -NUCLEATED POLYPROPYLENE* [online]. [vid. 5. březen 2015]. B.m., 2008. Thomas Bata University in Zlín. Dostupné z: <https://digilib.k.utb.cz/handle/10563/5574>
15. LOTZ, B., J.C. WITTMANN a A.J. LOVINGER. Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis. *Polymer* [online]. 1996, roč. 37, č. 22, s. 4979–4992 [vid. 21. leden 2015]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(96)00370-9
16. CIFERSKÁ, Monika. *Termální degradace nukleovaného polypropylenu* [online]. [vid. 5. březen 2015]. B.m., 2009. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné z: <https://digilib.k.utb.cz/handle/10563/8677>
17. VARGA, József. β -MODIFICATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE: PREPARATION, STRUCTURE, PROCESSING, PROPERTIES, AND APPLICATION. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2002, roč. 41, č. 4, s. 1121–1171 [vid. 21. leden 2015]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1081/MB-120013089
18. VARGA, J. a G. W. EHRENSTEIN. High-temperature hedritic crystallization of the β -modification of isotactic polypropylene. *Colloid & Polymer Science* [online]. 1997, roč. 275, č. 6, s. 511–519 [vid. 15. únor 2015]. ISSN 0303-402X. Dostupné z: doi:10.1007/s003960050113

19. HRABALOVÁ, Marta. *Photodegradation of beta-nucleated polypropylene: the effect of structure parameters* [online]. B.m., 2007. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Dostupné z: https://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/3305/hrabalov%C3%A1_2007_dp.pdf?sequence=1
20. ZAPALA, Kinga, Ewa PIORKOWSKA, Anne HILTNER a Eric BAER. High-pressure crystallization of isotactic polypropylene droplets. *Colloid and Polymer Science* [online]. 2012, roč. 290, č. 16, s. 1599–1607 [vid. 18. únor 2015]. ISSN 0303402X. Dostupné z: doi:10.1007/s00396-012-2686-y
21. CALDAS, V, G.R BROWN, R.S NOHR, J.G MACDONALD a L.E RABOIN. The structure of the mesomorphic phase of quenched isotactic polypropylene. *Polymer* [online]. 1994, roč. 35, č. 5, s. 899–907. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(94)90931-8
22. LIBSTER, Dima, Abraham ASERIN a Nissim GARTI. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies* [online]. 2007, roč. 18, č. 9, s. 685–695 [vid. 19. únor 2015]. ISSN 10427147. Dostupné z: doi:10.1002/pat.970
23. MENYHÁRD, a., J. VARGA a G. MOLNÁR. Comparison of different -nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2006, roč. 83, s. 625–630. ISSN 13886150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-005-7498-6
24. BRODA, Jan, Czesław ŚLUSARCZYK a Andrzej WŁOCHOWICZ. Influence of heat-stabilization on supermolecular structure of colored PP fibers. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1999, roč. 73, s. 477–488. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990725)73:4<477::AID-APP3>3.0.CO;2-K
25. WILLIS, Michael James. *Structural and Polymorphic Considerations on the Effects of Copper Phthalocyanine Pigment on Polypropylene Nucleation* [online]. B.m., 2007. University of Cincinnati. Dostupné z: https://etd.ohiolink.edu/!etd.send_file?accession=ucin1179176317&disposition=inline
26. SUZUKI, Shigeru a Jin MIZUGUCHI. Pigment-induced crystallization in colored plastics based on partially crystalline polymers. *Dyes and Pigments* [online]. 2004, roč. 61, s. 69–77. ISSN 01437208. Dostupné z: doi:10.1016/j.dyepig.2003.09.003
27. CHEMNET. *5590-18-1 Pigment Yellow 110* [online]. [vid. 8. března 2015]. Dostupné z: <http://www.chemnet.com/cas/en/5590-18-1/Pigment-Yellow-110.html>
28. MATHIEU, C., a. THIERRY, J. C. WITTMANN a B. LOTZ. Specificity and versatility of nucleating agents toward isotactic polypropylene crystal phases. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* [online]. 2002, roč. 40, č. May, s. 2504–2515. ISSN 08876266. Dostupné z: doi:10.1002/polb.10309

29. CHEMICAL BOOK. *Vzorec quinacridonu* [online]. [vid. 10. březen 2015]. Dostupné z: http://www.chemicalbook.com/CASEN_1047-16-1.htm
30. KOTEK, Ji, Miroslav RAAB, Josef BALDRIAN a Wolfgang GRELLMANN. The effect of specific β -nucleation on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2002, roč. 85, s. 1174–1184. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.10701
31. ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza* [online]. 2011. [vid. 19. březen 2015]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
32. METTLER-TOLEDO. *DSC 1* [online]. 2011. [vid. 19. březen 2015]. Dostupné z: http://cs.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysis/TA-Products/51724556C_V06.11_DSC1_Bro_e.pdf
33. PERKINELMER. *PrkinElmer DSC* [online]. [vid. 19. březen 2015]. Dostupné z: http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/44-74432bro_dscfamilybrochure.pdf
34. METTLER-TOLEDO. *Flash DSC 1* [online]. 2010. [vid. 19. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.xensor.nl/pdf/files/divers/brochureFlash.pdf>
35. AMICO, Teresa D, Craig J DONAHUE a Elizabeth A RAIS. Thermal Analysis of Plastics. *Journal of Chemical Education* [online]. 2008, roč. 85, s. 404–407. ISSN 00219584. Dostupné z: doi:10.3139/9783446434141
36. WASHINGTON UNIVERSITY IN ST. LOUIS. Thermophoresis. *Aerosol Science & Engineering* [online]. 2010. [vid. 19. březen 2015]. Dostupné z: <http://aerosols.wustl.edu/Education/Thermophoresis/section02.html>
37. YAMAMOTO, Yuzo, Yuichi INOUE, Teruaki ONAI, Chikashi DOSHU, Hiroshi TAKAHASHI a Hiroki UEHARA. Deconvolution analyses of differential scanning calorimetry profiles of β -crystallized polypropylenes with synchronized X-ray measurements. *Macromolecules* [online]. 2007, roč. 40, s. 2745–2750. ISSN 00249297. Dostupné z: doi:10.1021/ma062784s
38. WUNDERLICH, Bernhard. *Macromolecular Physics*. 1976, roč. 2, č. Crystal Nucleation, Growth, Annealing, s. 461.
39. BRANDRUP, J., E. H. IMHERGUT a E. A. GRULKE. *Polymer Handbook*. 4th vyd. Hoboken, New Jersey: New Jersey : Wiley-Interscience, c1999, 1999. ISBN 0471479365.
40. KANG, Jian, Hongmei PENG, Bin WANG, Zhengfang CHEN, Jingping LI, Jinyao CHEN, Ya CAO, Huilin LI, Feng YANG a Ming XIANG. Comparative study on the crystallization behavior of β -isotactic polypropylene nucleated with different β -nucleation agents -effects of thermal conditions. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2014, roč. 131, s. n/a–n/a. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.40115

41. NA, Bing, Zhujun LI, Ruihua LV a Shufen ZOU. Annealing-induced structural rearrangement and its toughening effect in injection-molded isotactic polypropylene. *Polymer Engineering and Science* [online]. 2012, roč. 52, s. 893–900. ISSN 00323888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.22156
42. BAI, Hongwei, Feng LUO, Tiannan ZHOU, Hua DENG, Ke WANG a Qiang FU. New insight on the annealing induced microstructural changes and their roles in the toughening of β -form polypropylene. *Polymer* [online]. 2011, roč. 52, s. 2351–2360. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2011.03.017
43. KOTEK, Jiří, Ivan KELNAR, Josef BALDRIAN a Miroslav RAAB. Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and UV light. *European Polymer Journal* [online]. 2004, roč. 40, s. 2731–2738. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.07.017

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie.
FSDC	Flash diferenciální skenovací kalorimetrie.
G	Gibbsova volná energie.
G_K	Volná energie krystalické fáze
G_L	Volná energie kapalně, amorfni fáze.
HDPE	Vysokohustotní polyethylen.
H_K	Entalpie krystalické fáze.
H_L	Entalpie amorfni fáze.
Ind	Indolon.
iPP	Izotaktický polypropylen.
iPP+Ind	Isotaktický polypropylen nukleovaný indolonem.
iPP+NJStar	Isotaktický polypropylen nukleovaný NJStar NU-100.
iPP+Phth	Isotaktický polypropylen nukleovaný ftalokyianinem.
iPP+Qui	Isotaktický polypropylen nukleovaný chinakridonem.
l	Délka segmentu.
m	Hmotnost.
M_w	Molární hmotnost.
NC	Nukleační činidla.
NJStar	NJ Star NU-100.
Phth	Ftalokyanin.
PP	Polypropylen.
q	Rychlost chlazení.
Qui	Chinakridon.
S_K	Entropie krystalické fáze.

S_L	Entropie amorfnní fáze.
T	Teplota.
$T_{(\alpha\beta)}$	Spodní hraniční teplota.
$T_{(\beta\alpha)}$	Horní hraniční teplota.
T_c	Teplota krystalizace.
$T_{c,iso}$	Teplota izotermní krystalizace.
T_g	Teplota skelného přechodu.
T_m	Teplota tání.
T_m^0	Rovnovážná teplota tání neohraničeného krystalu
w	Hmotnostní procento matrice.
X_c	Množství krystalické fáze.
ΔG	pokles Gibbsovy volné energie
ΔG^*	Nukleační bariéra.
ΔG_v	Změna volné energie zkrystalizovaného objemu.
ΔH	Změna entalpie.
ΔH_m	Změna entalpie tání.
ΔH_m^0	Entalpie tání plně krystalického materiálu.
Δh_v	Objemové teplo tání.
ΔS	Změna entropie.
ΔS_m	Změna entropie tání.
σ_{ab}	Povrchová volná energie na ploše ab .
σ_{al}	Povrchová volná energie na ploše al .
σ_{bl}	Povrchová volná energie na ploše bl .
σ_e	Povrchová energie plochy ab .
T_m^0	Rovnovážná teplota tání neohraničeného krystalu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – ΔG jako funkce velikosti zárodku. A: podkritický zárodek (embryo), B: kritický zárodek o rozměrech a^* , b^* , l^* , C: nadkritický zárodek, D: stabilní zárodek (krystal), ΔG^* : nukleační bariéra (3)	13
Obrázek 2 – Schéma zárodků, zleva: primární, sekundární, terciální (3)	13
Obrázek 3 – Hoffmann-Weeksova extrapolační metoda (7)	14
Obrázek 4 – A: Izotaktický PP, B: Syndiotaktický PP, C: Ataktický PP (9)	15
Obrázek 5 – Krystalická struktura α fáze iPP (13).....	17
Obrázek 6 – Krystalická struktura γ fáze iPP (11).....	18
Obrázek 7 – Perovitá struktura γ fáze (10)	19
Obrázek 8 – Chemická struktura ftalocyaninu (22)	21
Obrázek 9 – (a)-(c) α CuPc, (d)-(f) β CuPc, (a) a (d) rovina (010), (b) a (e) rovina (100) a (001), (c) a (f) osa b, pohled shora (24).....	21
Obrázek 10 – Chemická struktura Pigment Yellow 110 (26).....	22
Obrázek 11 – Chemická struktura γ chinakridon (28)	22
Obrázek 12 – Struktura molekuly NJ Star (29)	23
Obrázek 13 – Princip měření DSC s tepelným tokem. (31)	25
Obrázek 14 – a) FDSC přístroj s binokulárním mikroskopem nad prostorem pro senzor, b) prostor pro uložení senzoru, c) pohled na horní stranu senzoru umístěného ve FDSC, d) detail čipu na spodní straně destičky senzoru, e) aktivní zóna čipu se vzorkem (2).....	26
Obrázek 15 – schéma DSC s kompenzací příkonu (32).....	27
Obrázek 16 – Vzorový termogram (38)	27
Obrázek 17 – Detail velikosti vzorku.....	30
Obrázek 18 – Porovnání záznamů z DSC a FDSC pro určení hmotnosti	31
Obrázek 19 – Schéma neizotermní metody	32
Obrázek 20 – Schéma izotermní krystalizace.....	33
Obrázek 21 – DSC záznamy získané táním čistého iPP zkrystalizovaného při jednotlivých $T_{c,iso}$	35
Obrázek 22 – DSC záznamy získané táním iPP s Phth zkrystalizovaného při jednotlivých $T_{c,iso}$	35
Obrázek 23 – DSC záznamy získané táním iPP s Ind zkrystalizovaného při jednotlivých $T_{c,iso}$	36

Obrázek 24 – DSC záznamy získané táním iPP s Qui zkrystalizovaného při jednotlivých $T_{c,iso}$	36
Obrázek 25 – DSC záznamy získané táním iPP s Phth zkrystalizovaného při jednotlivých $T_{c,iso}$	37
Obrázek 26 – Závislost ΔH_m jednotlivých píků na $T_{c,iso}$	38
Obrázek 27 – Závislost teploty tání a teploty studené krystalizace na $T_{c,iso}$	40
Obrázek 28 – Závislost tloušťky lamel na $T_{c,iso}$	41
Obrázek 29 – Závislost tloušťky lamel smektické fáze na $T_{c,iso}$	41
Obrázek 30 – DSC záznamy získané táním iPP po zchlazení různými rychlostmi ...	43
Obrázek 31 – DSC záznamy získané táním iPP+Phth po zchlazení různými rychlostmi	43
Obrázek 32 – DSC záznamy získané táním iPP+Ind po zchlazení různými rychlostmi	44
Obrázek 33 – DSC záznamy získané táním iPP+Qui po zchlazení různými rychlostmi	44
Obrázek 34 – DSC záznamy získané táním iPP+NJStar po zchlazení různými rychlostmi	45
Obrázek 35 – Teplo tání v závislosti na rychlosti předcházejícího chlazení.....	46
Obrázek 36 – Závislost teploty tání na rychlosti předcházejícího chlazení	47
Obrázek 37 – Tloušťka lamel v závislosti na rychlosti chlazení	48
Obrázek 38 – Krystalizační teplo v závislosti na rychlosti chlazení.....	49
Obrázek 39 – Závislost teploty krystalizace na rychlosti chlazení	50
Obrázek 40 – Záznamy vybraných rychlostí chlazení iPP+NJStar	50

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP (9)..... 16

