

Charakterizace fázové struktury polymerů pomocí maloúhlové rentgenové difrakce

Bc. Adriana Ryzí

Diplomová práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Adriana Ryzí**

Osobní číslo: **T16198**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Charakterizace fázové struktury polymerů pomocí malouhlové rentgenové difrakce**

Zásady pro vypracování:

V rámci diplomové práce bude zpracována přehledná literární rešerše na téma fázové struktury polymerů a možností její charakterizace, přičemž zvláštní pozornost bude věnována polyolefinům a malouhlové rentgenové difrakci. Experimentální část bude směřována do oblasti polymorfní fázové struktury polypropylenu a její charakterizace pomocí zařízení pracujícím s malouhlovým rentgenovým rozptylem, které je dostupné na Ústavu inženýrství polymerů. Výsledkem experimentální části bude jednak popsání fázové struktury dostupných vzorků a porovnání s dosavadními výsledky z jiných metod, ale také vypracovaná metodika pro charakterizaci pomocí malouhlové rentgenové difrakce.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

O. Glatter, O. Kratky. Small Angle X-ray Scattering. Academic Press 1982. ISBN 9780122862809.

N. Stribeck, B. Smarsly. Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials. Springer Berlin 2005. ISBN-13 978-3-540-25323-5.

J. L. White, D. Choi. Polyolefins - Processing, Structure Development, and Properties. Hanser Publishers 2005.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

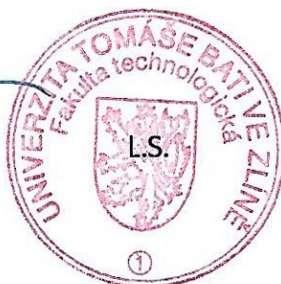
Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2018**

Ve Zlíně dne 1. března 2018



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 11. 5. 2018



.....

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; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce si klade za cíl charakterizovat fázovou strukturu polypropylenu pomocí malouhlové rentgenové difrakce, srovnat výsledky z této metody s ostatními používanými metodami k charakterizaci fázové struktury, konkrétně s diferencíální skenovací kalorimetrií a širokouhlou rentgenovou difrakcí, a vypracovat metodiku k malouhlové rentgenové difrakci. Charakterizovány byly dva materiály s třemi různými koncentracemi nukleačního činidla; polypropylen Mosten GB 005 s 0 %, 0,2 % a 0,5 % α nukleačního činidla Millad 3988 a polypropylen Mosten GB 003 s 0 %, 0,01 % a 0,03 % β nukleačního činidla NJ Star NU 100. Pomocí zvolených metod byla u vzorků stanovena teplota tání a krystalizace, krystalinita, podíl α a β fáze, dlouhá perioda, tloušťka lamel a tloušťka amorfnní vrstvy. Bylo zjištěno, že výsledky zvolených metod spolu korespondují.

Klíčová slova: polypropylen, polymorfismus, α fáze, β fáze, malouhlová rentgenová difrakce, SAXS

ABSTRACT

This diploma thesis aims to characterization of polypropylene structure by small-angle X-ray diffraction, to comparison of the results from this method with other methods for characterization of the phase structure, namely differential scanning calorimetry and wide-angle X-ray diffraction, and to development of a methodology for small-angle X-ray diffraction. Two materials with three different concentrations of the nucleating agent were characterized; polypropylene Mosten GB 005 with 0 %, 0.2 %, and 0.5 % concentration of the Millad 3988 (α -nucleating agent) and Mosten GB 003 polypropylene with 0 %, 0.01 % and 0.03 % concentration of the NJ Star NU 100 (β -nucleating agent). Using the chosen methods, the melting temperature, crystallization temperature, α and β phase content, long period, lamellar thickness and thickness of the amorphous layer were determined in the samples. It was found that the results from the methods used are consistent.

Keywords: polypropylene, polymorphism, α -phase, β -phase, small angle X-ray diffraction, SAXS

Děkuji Romanovi a Barboře.

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

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 POLYOLEFINY.....	12
1.1 POLYETYLEN.....	12
1.2 POLY-1-BUTEN.....	13
1.3 POLY-4-METYL-1-PENTEN.....	13
1.4 POLYPROPYLEN.....	14
1.4.1 Historie.....	15
1.4.2 Syntéza.....	15
1.4.3 Molekulární struktura.....	15
1.4.4 Nadmolekulární struktura izotaktického polypropylenu.....	16
1.4.4.1 α fáze.....	17
1.4.4.2 β fáze.....	17
1.4.4.3 γ fáze.....	18
1.4.4.4 Nukleační činidla.....	18
1.4.5 Vlastnosti iPP.....	19
1.4.6 Zpracování a aplikace iPP.....	20
2 METODY CHARAKTERIZACE FÁZOVÉ STRUKTURY.....	21
2.1 TERMICKÉ ANALÝZY.....	21
2.1.1 DSC.....	21
2.1.1.1 Charakterizace fázové struktury PP pomocí DSC.....	23
2.1.2 DTA.....	24
2.1.3 DMA.....	24
2.2 RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	24
2.2.1 WAXS.....	25
2.2.1.1 Charakterizace fázové struktury PP pomocí WAXS.....	27
2.2.2 SAXS.....	28
2.2.2.1 Interakce paprsku s materiálem.....	29
2.2.2.2 Interakce paprsku se strukturou materiálu.....	29
2.2.2.3 Strukturní faktor.....	30
2.2.2.4 Zařízení SAXS.....	31
2.2.2.5 Analýza SAXS.....	34
2.2.2.6 Charakterizace fázové struktury PP pomocí SAXS.....	36
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	39
3 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	40
3.1 POLYPROPYLEN.....	40
3.2 NUKLEAČNÍ ČINIDLA.....	40
3.2.1 Millad 3988.....	40
3.2.2 NJ Star NU 100.....	41
3.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	41
4 PŘÍSTROJE A METODY.....	42

4.1	DSC	42
4.2	WAXS	42
4.3	SAXS.....	43
5	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	45
5.1	VÝSLEDKY DSC.....	45
5.2	VÝSLEDKY WAXS.....	52
5.3	VÝSLEDKY SAXS	56
5.4	SHRnutí VÝSLEDKŮ	63
6	METODIKA SAXS	66
6.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ	66
6.2	SAXS A WAXS REŽIM	66
6.3	DOBA EXPOZICE	67
6.4	VÝŠKA BEAM STOPU.....	67
6.5	SAMOTNÉ MĚŘENÍ	68
6.6	VYHODNOCENÍ.....	68
6.7	REPRODUKOVATELNOST PAPRSKU	69
ZÁVĚR	70	
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	72	
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	79	
SEZNAM OBRÁZKŮ	82	
SEZNAM TABULEK.....	85	
SEZNAM PŘÍLOH.....	87	

ÚVOD

Plasty se v současné době používají v obrovském množství aplikací. Od obalů v potravinářském průmyslu, přes běžné spotřební zboží jako kuchyňské nádobí, elektrotechnika nebo větší domácí spotřebiče, až po automobilový průmysl a konstrukční prvky. Spotřeba plastů v budoucnu stále poroste, ačkoliv je v současné době kladen důraz na ekologii, recyklaci a návrat k přírodě šetrným materiálům.

Nejvyužívanější jsou komoditní plasty, mezi které patří polyetylen, polystyren, polyvinylchlorid a polypropylen [1]. Právě polypropylenu je v této diplomové práci věnována největší pozornost. Molekulární a nadmolekulární struktura dává polypropylenu jeho charakteristické vlastnosti. A protože je polypropylen polymorfní, každá jeho fáze (α , β , γ) má jiné vlastnosti [2]. Primárně krystalizuje polypropylen do monoklinické α fáze. Za speciálních podmínek (krystalizace ve smykovém poli nebo v teplotním gradientu) vzniká trigonální β fáze, jejíž přítomnost zlepšuje mechanické vlastnosti polypropylenu (houževnatost). Nejvíce je však možné ovlivňovat strukturu, a tím pádem i výsledné vlastnosti, přidáním nukleačního činidla, které podporuje růst požadované fáze [1].

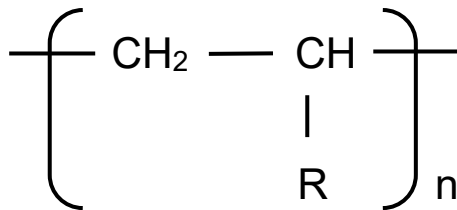
Různé vlastnosti různých fází určují výsledné použití. Proto je důležité charakterizovat fázovou strukturu polypropylenu a jednou z používaných metod je maloúhlová rentgenová difrakce. Fázová struktura polypropylenu byla v rámci mnoha vědeckých prací na Ústavu inženýrství polymerů zkoumána mnoha metodami (např. diferenciální skenovací kalorimetrií, širokoúhlovou rentgenovou difrakcí), nicméně metoda maloúhlového rozptylu použita nebyla. Cílem diplomové práce je tedy zjistit, zda je možné tuto metodu k charakterizaci fázové struktury polypropylenu využít, zda poskytne interpretovatelná data, a vypracovat metodiku.

Dále se diplomová práce věnuje srovnání výsledků z analýzy maloúhlovým rentgenovým rozptylem s ostatními metodami, konkrétně diferenciální skenovací kalorimetrií a širokoúhlovým rentgenovým rozptylem.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYOLEFINY

Polyolefiny patří do skupiny termoplastů. Jedná se o polymerní materiály s chemicky nejjednodušší strukturou, které vznikají polymerací alkenů. To znamená, že ve své struktuře obsahují pouze atomy uhlíku a vodíku [3]. Mezi polyolefiny s největším objemem výroby patří polyetylen (PE) a polypropylen (PP). Dalšími zástupci jsou pak poly-1-buten (PB-1) nebo poly-4-metyl-1-penten (PMP) [1].



Obrázek 1: Obecný vzorec polyolefinu

Tabulka 1: Názvy polyolefinů a jejich boční substituenty (R) [4]

Název polyolefinu	R
Polyetylen	— H
Polypropylen	— CH ₃
Poly-1-buten	— C ₂ H ₅
Poly-4-metyl-1-penten	— CH ₂ — $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

1.1 Polyetylen

Polyetylen je nepolární, jako všechny ostatní polyolefiny, semikrystalický polymer, který vzniká polymerací etenu. Podle větvení a délky řetězců se dále dělí na různé typy, které vykazují odlišné vlastnosti (molekulová hmotnost, hustota, stupeň krystalinity, tepelné a me-

chanické vlastnosti atd.) [4]. Mezi základní typy patří nízkohustotní polyetylen (LDPE), vysokohustotní polyetylen (HDPE), lineární nízkohustotní polyetylen (LLDPE) nebo polyetylen s ultravysokou molekulovou hmotností (UHMWPE). Polyetyleny vznikají radikálovou (LDPE) nebo iontovou (HDPE, LLDPE) polymerací, některé za pomoci různých katalyzátorů. LDPE má rozvětvenou strukturu, z toho plynoucí krystalický podíl (asi 50 %) a jednu z nejnižších hustot ((0,915 – 0,925) g/cm³). Naopak HDPE je lineární polymer s krystalickou fází až 95 % a hustotou (0,950 – 0,970) g/cm³. Různé struktury PE, které zapříčiňují různé vlastnosti, mají za následek i široké možnosti využití; od fólií a obalů, přes trubky a kanystry, až po kloubní náhrady a umělá kluziště [3].

1.2 Poly-1-buten

Jedná se opět o nepolární, semikrystalický polymer, který vzniká iontovou komplexně-kordinační polymerací 1-butenu za přítomnosti Ziegler-Nattových (ZN) nebo metallocenových katalyzátorů. Tím je zajištěno pravidelné uspořádání bočního řetězce a následná krystalizace. Jedná se tedy o lineární stereoregulární polymer, který může být izotaktický, syndiotaktický, případně ataktický [1]. PB-1 vykazuje polymorfní chování. Izotaktický poly-1-buten (iPB-1) může krystalizovat do tří fází (I, II, III). Z méně stabilní formy II, do které z taveniny krystalizuje nejdříve, postupně přechází do stabilnější formy I. Syndiotaktický poly-1-buten (sPB-1) může krystalizovat do dvou forem (I, II). Do jaké formy iPB-1 a sPB-1 zkrystalizuje, záleží na procesních podmínkách (teplota, tlak aj.), nicméně po čase se vždy dostává do stabilnější formy I. Co se vlastností týká, teplota tání (T_m) je asi 124 °C (forma II) a 135 °C (forma I), hustota je v rozmezí hodnot (0,89 – 0,915) g/cm³, teplota skelného přechodu (T_g) je (– 16) °C a Youngův modul (E) dosahuje až 500 MPa. PB-1 je odolný vůči creepu [5], což určuje i jeho využití v potrubích a foliích, které tak mohou být tenčí při stejných mechanických vlastnostech jako v případě PE nebo PP [4].

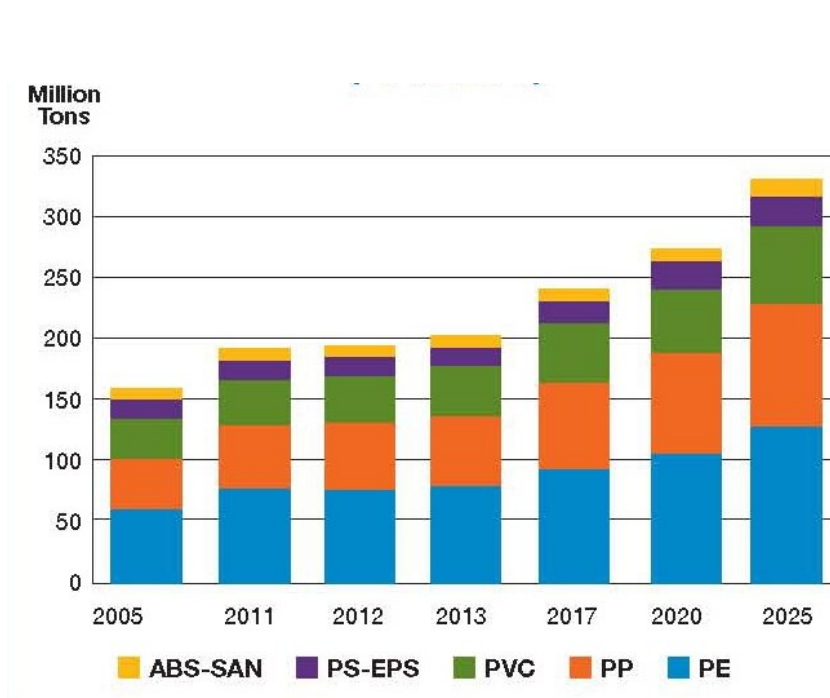
1.3 Poly-4-metyl-1-penten

Semikrystalický, nepolární, stereoregulární polymer, který se připravuje dimerací propenu (izotaktický PMP (iPMP) za přítomnosti ZN katalyzátorů). Z hlediska aplikace má význam pouze iPMP. PMP je také polymorfní, může krystalizovat do pěti fází (I, II, III, IV, V), nejstabilnější je fáze I [1]. Hodnota teploty tání se mění v závislosti na formě krystalické fáze, může dosahovat až 240 °C. Hustota je 0,83 g/cm³ [3], E modul 1,2 GPa a T_g 40 °C.

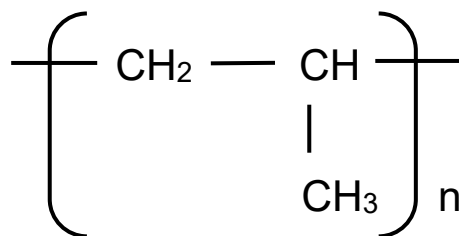
Dále vykazuje vysokou chemickou odolnost a dobré elektrické vlastnosti, proto je využíván na nádoby na chemikálie, laboratorní sklo nebo jako izolace kabelů [1].

1.4 Polypropylen

Polypropylen patří mezi komoditní plasty, jde o nejvyužívanější polyolefin hned po polyetylenu (obrázek 2). Jeho monomerní jednotka není symetrická (obrázek 3), polypropylen tedy může být stereoregulární [3]. Největší průmyslový význam má izotaktický polypropylen [1].



Obrázek 2: Spotřeba a předpokládaná spotřeba komoditních plastů ve světě [6]



Obrázek 3: Strukturální vzorec polypropylenu

1.4.1 Historie

Roku 1869 byl připraven polymer z propylenu, nicméně se jednalo pouze o lepkavou hmotu, která nenašla uplatnění [7]. Kolem roku 1953 byl syntetizován polypropylen, který vykazoval větší uspořádanost, a tedy i lepší vlastnosti, první syntetický stereoregulární polymer [8]. K této syntéze došlo v důsledku využití organokovových katalyzátorů, které vyvinul K. Ziegler, a poté využil G. Natta k syntéze izotaktického polypropylenu [9]. To vedlo roku 1957 ke komerční výrobě polypropylenu. Později byl vyvinut i syndiotaktický polypropylen (metallocénové katalyzátory) [10].

1.4.2 Syntéza

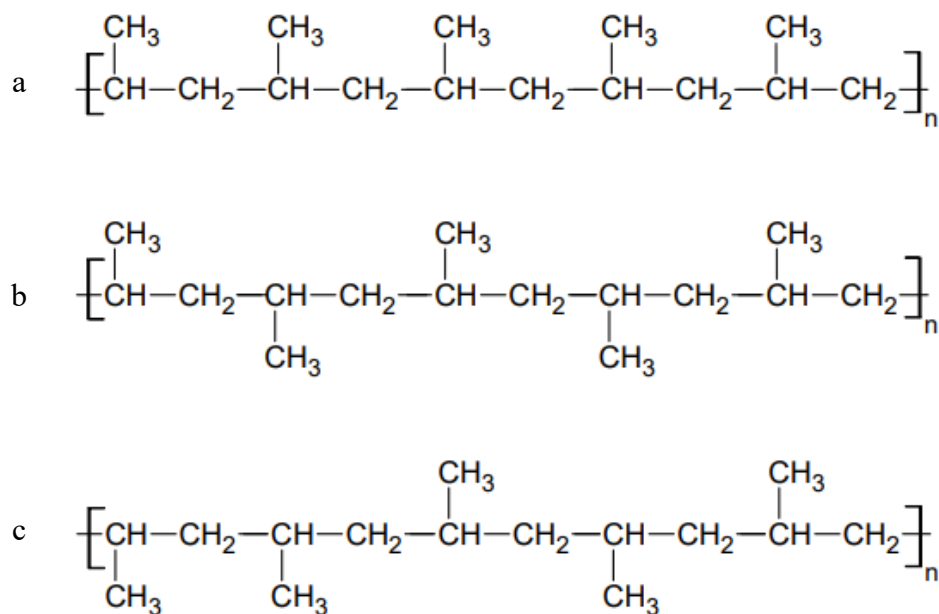
Polypropylen vzniká iontovou komplexně koordinační polymerací propylenu (obrázek 4), což je plyn bez barvy a zápachu s bodem varu $(-47,7)^\circ\text{C}$ [6]. Polymerace polypropylenu je založena na využití Ziegler-Nattových katalyzátorů. ZN katalyzátory jsou organokovové katalyzátory na bázi titanu a hliníku. Jedná se o pevné částice rozptýlené v prostředí, ve kterém polymerace probíhá. Díky ZN katalyzátorům vzniká prostorově pravidelně uspořádaný, tedy stereoregulární řetězec [10]. Není možné zabránit vzniku ataktického podílu. Tyto ataktické frakce je třeba odstranit. Odstranění se provádí již při polymeraci a využívá se rozpustnosti ataktického podílu v rozpouštědle [8].



Obrázek 4: Strukturální vzorec propylenu

1.4.3 Molekulární struktura

Vzhledem k tomu, že monomerní jednotka polypropylenu je nesymetrická [11], může se do výsledného řetězce skládat s různou orientací (obrázek 5). Metylové skupiny se skládají po stranách řetězce pravidelně (obrázek 5 a, b) nebo nepravidelně (obrázek 5 c) [12]. V prvním případě jsou metylové skupiny uspořádány na jedné straně řetězce (izotaktický polypropylen iPP), ve druhém případě se pravidelně střídají po obou stranách řetězce (syndiotaktický polypropylen sPP) a ve třetím případě se střídají nepravidelně (ataktický polypropylen). Protože prostorové uspořádání monomerní jednotky je dáno valenčními úhly, má řetězec iPP a sPP tvar šroubovice. V případě iPP jsou na jeden závit zapotřebí 3 monomerní jednotky [2].



Obrázek 5: Stereoizomery polypropylenu; (a) izotaktický polypropylen, (b) syndiotaktický polypropylen, (c) ataktický polypropylen [13]

1.4.4 Nadmolekulární struktura izotaktického polypropylenu

Polypropylen patří mezi semikrystalické polymery. Jeho krystalinita může dosahovat až 82 % [4]. Amorfni fáze může být tvořena ohyby řetězců, řetězci s nezařazenými konci, částmi průchozích molekul a jinak neuspořádanými makromolekulami [14]. Řetězce skládající se do lamel pak tvoří sférolity (obrázek 6) [15]. Izotaktický polypropylen může krystalizovat do více fází (α , β , γ , mezomorfní smektická), je polymorfní [16]. To, do jaké podoby zkrystalizuje, závisí na procesních podmínkách [2].



Obrázek 6: Sférolity polypropylenu v polarizovaném světle [17]

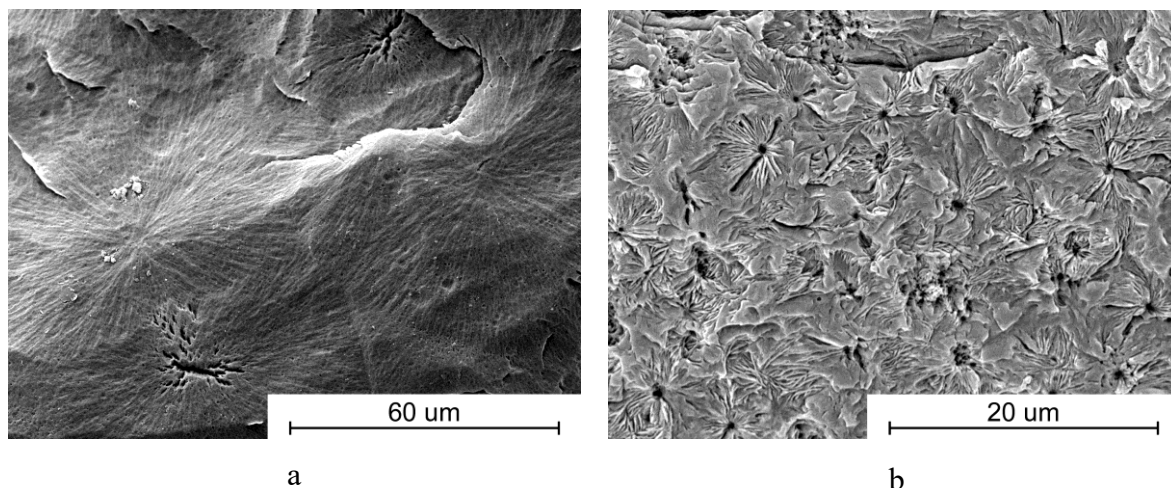
1.4.4.1 α fáze

Nejběžnější a nejstabilnější krystalická forma izotaktického polypropylenu, do které krystalizuje za běžných krystalizačních podmínek, je modifikace α [18]. α fáze má monoklinickou strukturu [2], teplota tání (T_m) je cca 170 °C a hustota 0,946 g/cm³ [19]. Tloušťka lamel α fáze je (5 – 20) nm [20]. Monoklinickou strukturu tvoří čtyři šroubovice iPP. Jejich rozměry jsou stanoveny na $a = 0,666$ nm, $b = 2,078$ nm, $c = 0,650$ nm, a úhly $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99,62^\circ$ [2]. Lamely rostou převážně v radiálním směru [20], nicméně mohou růst i tangenciálně. Tyto útvary pak vytvářejí sférolity, které mohou být trojího typu; s pozitivním, negativním a smíšeným dvojlomem. Lamely rostoucí v radiálním směru vytvářejí sférolity s negativním dvojlomem, zatímco lamely rostoucí v tangenciálním směru tvoří sférolity s pozitivním dvojlomem [2]. Sférolity s pozitivním a negativním dvojlomem tvoří charakteristickou strukturu tzv. Maltézského kříže (obrázek 6) [19].

1.4.4.2 β fáze

Modifikace β za běžných podmínek krystalizace není tak běžná. Vyšší obsah β fáze je možné získat za použití speciálních krystalizačních podmínek, jako je intenzivní chlazení taveniny, krystalizace ve smykovém poli, nebo přidáním nukleačních činidel [2]. β forma byla dříve považována za hexagonální, avšak bylo prokázáno, že se jedná o trigonální strukturu [19]. Teplota tání β fáze je cca 150 °C a hustota 0,921 g/cm³ [21]. Strukturální jednotka je tvořena třemi šroubovicemi a má rozměry $a = b = 1,101$ nm a $c = 0,650$ nm [19]. Struktura β fáze vykazuje negativní dvojlom [21].

β fáze proti α fázi vykazuje nižší teplotu tání, nižší hustotu a je méně náchylná k fotooxidaci [22]. Co se mechanických vlastností týká, má vyšší houževnatost a tažnost, nicméně nižší tuhost [23]. β fáze je méně stabilní a má tendenci se při zahřátí a následném chlazení nebo při mechanickém namáhání přeměňovat na α fázi [19].



Obrázek 7: α sférolity (a), β sférolity (b) (skenovací elektronová mikroskopie) [24]

1.4.4.3 γ fáze

Modifikace γ vzniká za velmi specifických podmínek, za vysokého tlaku, z iPP s nižší molekulovou hmotností, krystalizací ve smykovém poli nebo přidáním komonomeru (α -olefinu) [25]. Současně s γ fází vzniká i α fáze, se zvyšujícím se tlakem roste i obsah γ fáze, která se po překročení tlaku 200 MPa stává dominantní. Struktura γ fáze je ortorombická o rozměrech $a = 0,854$ nm, $b = 0,993$ nm, $c = 4,241$ nm [20]. Teplota tání γ fáze je cca 135 °C a hustota je srovnatelná s α fází [25].

1.4.4.4 Nukleační činidla

Krystalizace (přechod z kapalné do tuhé fáze) se skládá z procesu nukleace a následného růstu. Nukleace může být buď homogenní, nebo heterogenní. Homogenní nukleace není ničím kontrovaná, sférolity se v tavenině „náhodně“ objevují a nevznikají současně. V případě iPP mohou náhodně vznikat všechny fáze – v závislosti na podmínkách. Při heterogenní nukleaci jsou v tavenině přítomny částice (nukleační činidla) a nukleace probíhá současně v celé tavenině [26]. Různá nukleační činidla podporují vznik různých fází, a tím pádem i různé vlastnosti výsledného materiálu [23]. Pro PP to mohou být substituované sorbitolové acetal, organické soli nebo minerální plniva. Musí být stabilní, inertní, nerozpustná v tavenině polymeru. α nukleační činidla se používají jako zjasňovací činidla [22] (zlepšují transparentnost); patří mezi ně např. 1,2,3,4-bis-dibenzyliden sorbitol (DBS), 1,2,3,4-bis(p-metoxybenzyliden sorbitol) (DOS), 1,3;2,4-di(3,4-dimethylbenzyliden)sorbitol (DMDBS) β nukleační činidla se používají pro zvýšení houževnatosti a fotostability. Mezi β nukleační

činnidla patří např. vápenaté a zinečnaté soli polykarboxylových kyselin, diaminy adipové nebo suberové kyseliny, N', N'-dicyklohexyl-2,6-naftalendikarboxamid [27].

1.4.5 Vlastnosti iPP

Vlastnosti iPP vycházejí z jeho molekulové struktury. Proti PE má řetězec PP metylovou skupinu (terciální uhlík), která zlepšuje mechanické a tepelné vlastnosti a snižuje chemickou odolnost. Dále tyto vlastnosti závisí na molekulové hmotnosti, její distribuci, obsahu ataktického podílu, na fázích krystalického podílu, stupni krystalinity atd.

Běžně používaný PP má tzv. index izotakticity (90 – 95) %. Molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí (220 000 – 700 000) g/mol [19]. Hustota závisí na podílu amorfní a krystalické fáze i na různých krystalických fázích iPP, je uváděna mezi hodnotami (0,85 – 0,95) g/cm³. Teplota tání opět závisí na fázi PP, nicméně uvádí se v rozmezí hodnot (160 – 170) °C. Teplota skelného přechodu je pak (– 10) °C [20].

PP je nepolární, odolný vůči kyselinám a zásadám, není odolný vůči aromatickým a chlorovaným uhlovodíkovým rozpouštědlům (při teplotách nad 80 °C) a olejům. Je náchylný k fotooxidaci, čemuž se dá předejít použitím β nukleačních činidel [28].

Co se mechanických vlastností týká; Youngův modul má hodnotu přibližně 1 800 MPa, pevnost v tahu je asi 30 MPa a prodloužení při přetržení může dosahovat hodnot (50 – 300) % [2].

Tabulka 2: Srovnání vlastností PP obsahující α fázi (αPP) a PP obsahující β fázi (βPP) [20]

	αPP	βPP
Hustota [g/cm³]	0,946	0,921
Teplota tání [°C]	170	150
Youngův modul [MPa]	2 000	1 800
Mez pevnosti [MPa]	39,5	44,0
Prodloužení při přetržení [%]	420	480

βPP má nižší chemickou odolnost, vyšší rázovou houževnatost, nižší modul pružnosti (Youngův modul), vyšší tahové napětí a vyšší prodloužení. Dále vykazuje nižší hustotu, nižší teplotu tání, což je pravděpodobně způsobeno tím, že molekuly v βPP jsou dále od sebe [21].

1.4.6 Zpracování a aplikace iPP

Zpracovávání iPP závisí na indexu toku taveniny a ten na molekulové hmotnosti. Méně viskózní PP se mohou zvlákňovat (textilie, koberce) nebo vstříkovat (automobilový průmysl, krabičky, víčka, hračky, jako komoditní plast se používá téměř všude kde je vyžadován dobrý poměr cena/výkon). Více viskózní PP může být vyfukován (obalový průmysl, fólie), vytlačován (různé trubky, profily), zpracováván výtlačným vyfukováním (nádoby, kanystry). Je možné jej svařovat i tvarovat [28].

2 METODY CHARAKTERIZACE FÁZOVÉ STRUKTURY

Charakterizovat fázovou strukturu je možné mnoha způsoby, je možné použít termické analýzy, nejčastěji se využívá diferenciální skenovací kalorimetrie [29], pak samozřejmě mikroskopie, ať už světelná, pro větší struktury jako jsou sférolity, nebo elektronová, která dokáže zobrazit i samotné lamely [30]. V neposlední řadě rentgenová difrakce, širokouhlá pro menší struktury, malouhlová pro větší [31].

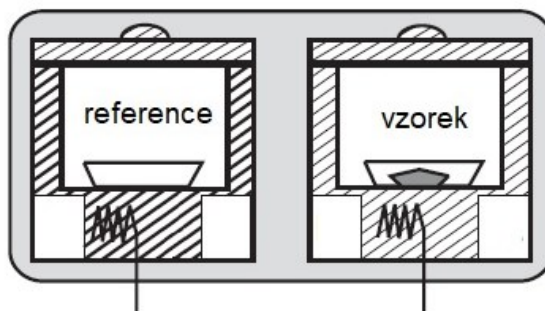
2.1 Termické analýzy

Jedná se o metody, které sledují teplotní chování polymerů. Zkušební vzorky polymerů jsou ohřívány nebo chlazeny za definovaných podmínek a v závislosti na teplotě nebo čase jsou sledovány fyzikální nebo chemické vlastnosti daného vzorku [29]. Každý materiál má charakteristické teplotní (časové) závislosti, pomocí kterých lze stanovit právě strukturní, teplotní, ale i mechanické vlastnosti.

Mezi termické analýzy, které dokážou stanovit teplotu tání, teplotu krystalizace, případně krystalinity, patří diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), diferenciální termická analýza (DTA), dynamická mechanická analýza (DMA) aj. [32].

2.1.1 DSC

Diferenciální skenovací (snímací) kalorimetrie je metoda, která sleduje množství tepla, které je látkou absorbováno nebo které látka uvolní [33]. Vzorek s referencí je ohříván nebo chlazen konstantní rychlostí. Vzhledem k tomu, že vzorek prochází fázovými změnami, tepelný tok se ve vzorku a referenci bude lišit. Sledován je rozdíl tepelných toků [32], protože teplota ve vzorku a referenci je udržována stejná, vzorek však spotřebuje nebo uvolní teplo na fázovou změnu [29]. Množství tepla potřebného k udržení stejné teploty je pak graficky znázorněn jako závislost na teplotě nebo čase [33].



Obrázek 8: Schéma uložení reference a vzorku [29]

Fázovými přechody se mění vnitřní energie zkoumaného vzorku, za konstantního tlaku je známa jako entalpie H . Změna mezi dvěma stavy je pak ΔH [29]:

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (1)$$

Kde: c_p ...tepelná kapacita

T ...teplota

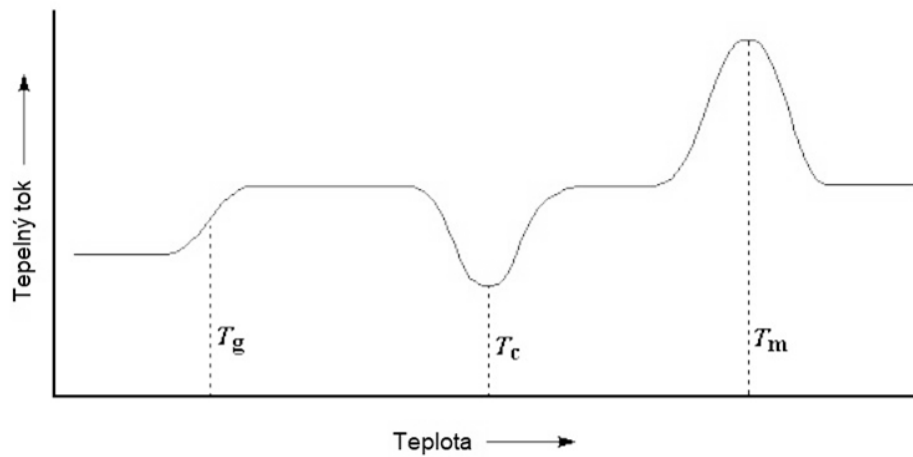
Krystalinitu vzorku X_c lze získat ze vztahu [27]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

Kde: ΔH_m ...teplo tání měřeného vzorku

ΔH_m^0 ...teplo tání ideálního neohrazeného monokrystalu tvořeného řetězcí o nekonečné molekulové hmotnosti

To znamená, že z DSC je možné získat informace o krystalinitě daného vzorku, z píků na křivce (obrázek 9) je pak možné odečíst teplotu tání (T_m) a teplotu krystalizace (T_c), z inflexního bodu teplotu skelného přechodu (T_g). Samozřejmě je získáno více informací, nicméně pro charakterizaci fázové struktury polypropylenu jsou tyto veličiny nejdůležitější [29].



Obrázek 9: Křivka DSC pro semikrystalický polymer [34]

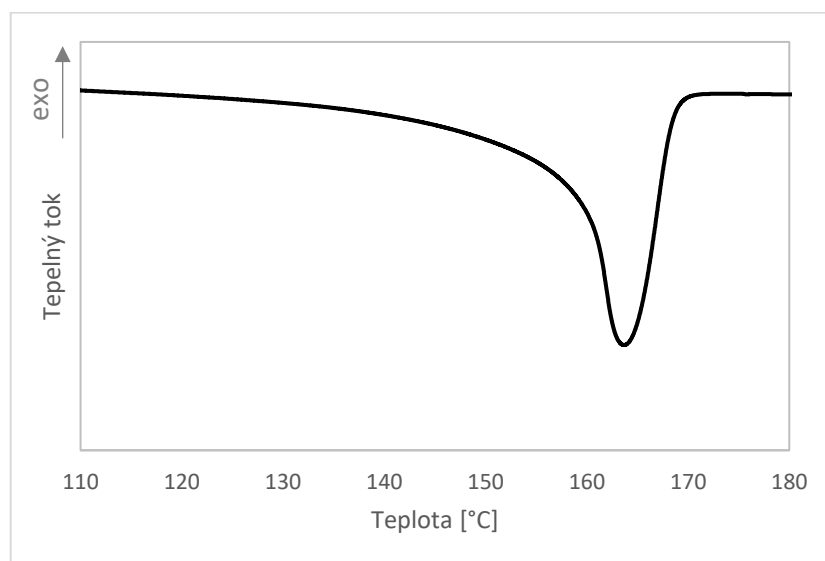
Dále je možné z teploty tání za použití Gibbs-Thomsonova vztahu [35; 36] získat tloušťku lamel (l_c):

$$l_c = \frac{2 \cdot \gamma_e}{\Delta H_m^0} \cdot \frac{T_m^0}{T_m^0 - T_m} \quad (3)$$

Kde: T_m^0 ...teplota tání ideálního neohrazeného monokrystalu tvořeného řetězci o nekonečné molekulové hmotnosti

γ_e ...povrchová energie krystalu

2.1.1.1 Charakterizace fázové struktury PP pomocí DSC

Obrázek 10: DSC křivka α fáze PP; tání

Na obrázku 10 je DSC záznam typický pro tání α fáze PP. Z maxima je možné ihned odečíst teplotu, při které materiál taje. Protože na křivce není žádný další pík, je možné předpokládat, že vzorek PP neobsahuje žádnou jinou fázi než α . Při znalosti ΔH_m^0 lze stanovit krystalinitu. Plocha píku je rovna ΔH_m , po dosazení do vztahu (2) je získána krystalinita. Po dosažení teploty tání do vztahu (3) je následně stanovena velikost lamel.

Tabulka 3: Vlastnosti α a β fáze iPP pro stanovení velikosti lamel pomocí DSC [18; 37]

	α fáze	β fáze
ΔH_m^0 [J/g]	209	177
T_m^0 [K]	481,15	449,15
γ_e [J/nm ²]	62,3	55

2.1.2 DTA

Diferenciální termická analýza je velmi podobná diferenciální skenovací kalorimetrii, není zde však sledován tepelný tok, ale rozdíl teplot mezi vzorkem a referencí. Vzorek s referencí jsou lineárně ohřívány nebo chlazeny [32]. Vzorek v důsledku změn v materiálu mění teplotu, která je zaznamenávána v závislosti na čase nebo teplotě. Z teplotní závislosti lze z příslušných píků stanovit T_m i T_c [29].

2.1.3 DMA

Dynamická mechanická analýza, jak z názvu vyplývá, popisuje mechanické chování materiálu [32]. Nicméně z teplotní závislosti je možné získat i informace o struktuře materiálu. Je zde sledována viskoelastická odezva materiálu, která je rozdělena do dvou složek, a to elastické a viskózní [29]. Vzorek je dynamicky namáhán, zároveň je ohříván nebo chlazen, může být i v izotermním prostředí, a z výsledné závislosti viskózní složky na teplotě lze stanovit T_m nebo T_g [33].

2.2 Rentgenová difrakce

Rentgenové záření bylo objeveno roku 1895 W. C. Röntgenem. Vzniká tak, že svazek elektronů, které vysílá žhavená katoda, je urychlen vysokým napětím, dopadá na anodu, kde se část energie přemění v teplo a část je vyzářena právě jako rentgenové záření [38]. Vlnová délka rentgenového záření je v rozmezí 10^{-8} m a 10^{-12} m, proto může být využíváno při studiu struktur, které mají srovnatelnou nebo větší velikost, tedy atomy, krystalové mřížky a jinak

uspořádané struktury, na kterých může docházet k difrakci rentgenova záření [39]. Jedná se v podstatě o stejný jev, jako je interference viditelného světla na tenké vrstvě, jen úhly nemusí být blízké 90° , ale mohou být jakékoliv [31]. Tento jev popisuje Braggův zákon. Ten říká, že paprsek rentgenova záření dopadající na roviny uspořádané struktury např. krystalu se od každé roviny odrazí s různým posunem proti původnímu paprsku, výsledný difrakovaný paprsek pak může interferovat [38], pokud splňuje právě Braggův zákon [26; 40]:

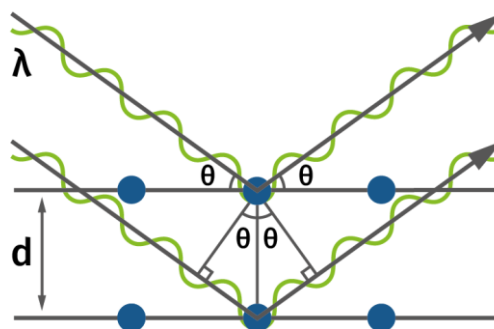
$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (4)$$

Kde: d ...vzdálenost rovin

θ ...difrakční úhel

n ...celé číslo které vyjadřuje, o kolik násobků vlnové délky je posunut jeden paprsek vůči druhému

λ ...vlnová délka použitého záření



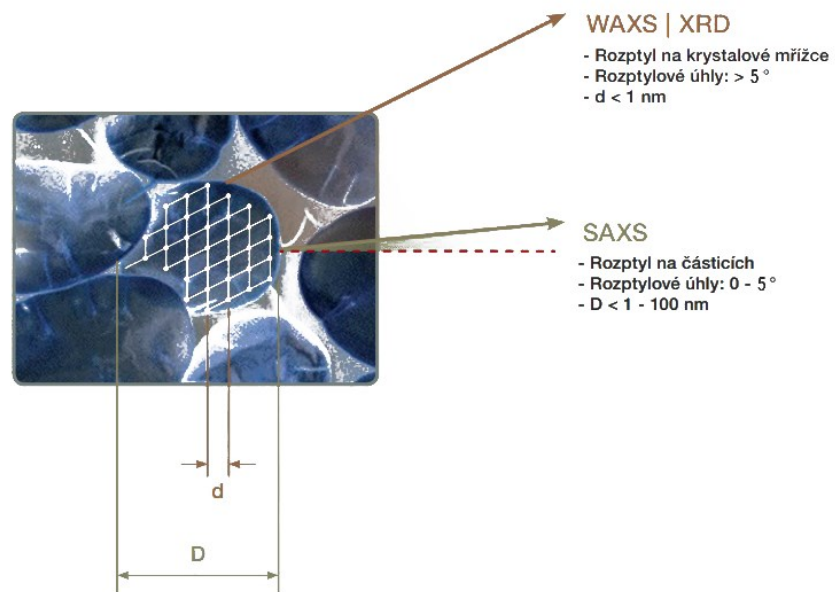
Obrázek 11: Odvození Braggova zákona [41]

Při změření úhlu (za předpokladu že λ je konstantní) je možné z Braggova zákona určit vzdálenost jednotlivých rovin v krystalu. Právě Braggova rovnice se v různých obměnách používá při metodách jako je širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXS) nebo maloúhlová rentgenová difrakce (SAXS) [42].

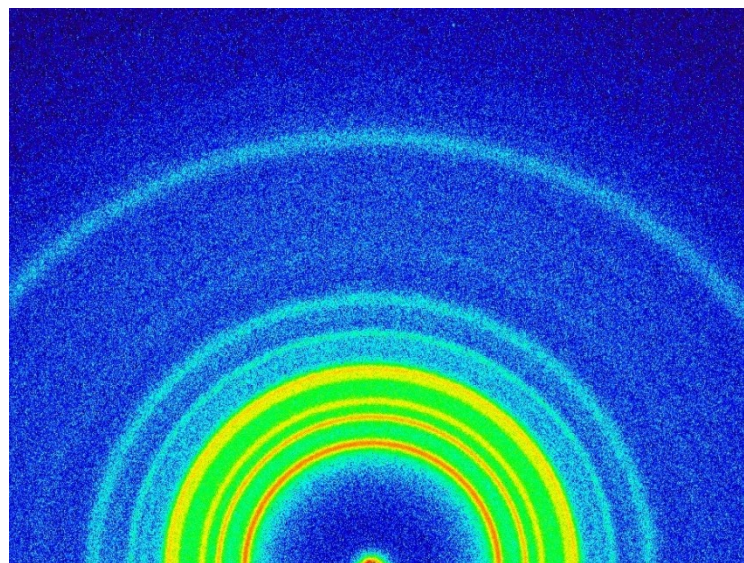
2.2.1 WAXS

Širokoúhlá rentgenová difrakce patří mezi metody rentgenové difrakční analýzy, pomocí které je možné charakterizovat strukturu materiálu, jeho morfologii, orientaci nebo stupeň krystalinity [43]. Difrakční úhel u metody WAXS $2\theta > 5^\circ$ [42], z Braggova zákona tedy

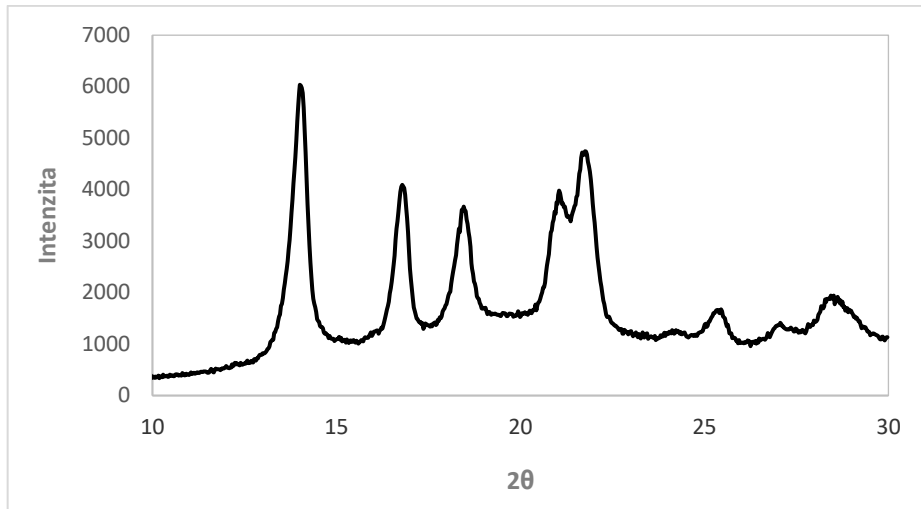
vyplývá, že širokoúhlá rentgenová difrakce dává informace o menších strukturách než SAXS (obrázek 12).



Obrázek 12: Velikost pozorovaných struktur pomocí WAXS a SAXS metody [44]



Obrázek 13: 2D záznam α fáze PP; bodová kolimace; WAXS



Obrázek 14: 1D záznam α fáze PP bodová kolimace; WAXS (výsledné spektrum)

2.2.1.1 Charakterizace fázové struktury PP pomocí WAXS

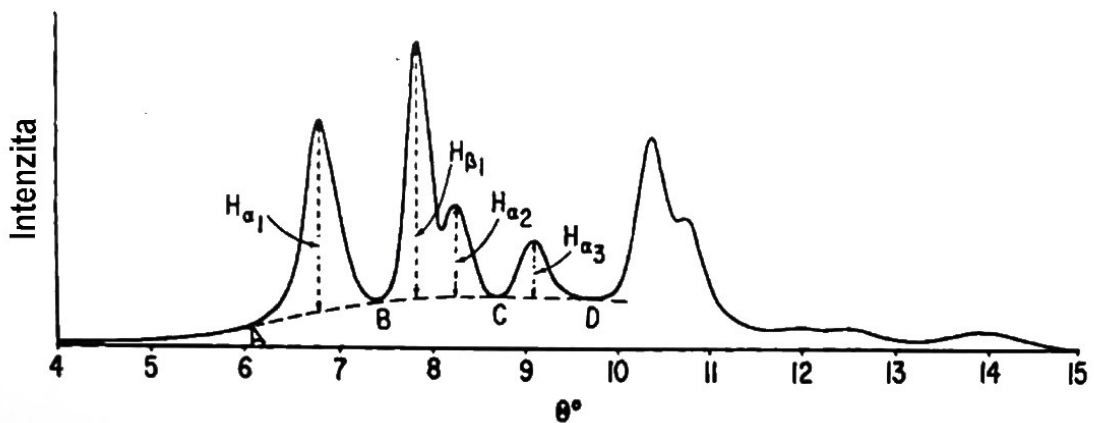
Podíl amorfní a krystalické fáze (krystalinitu X_c) zkoumaného PP vzorku lze vypočítat podle následujícího vztahu [45]:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

Kde: I_c ...intenzita krystalické fáze

I_a ...intenzita amorfní fáze

V praxi se spočítá plocha nad křivkou ABCD (obrázek 13), podělí se celkovou plochou pod křivkou a pro výsledek v procentech se vynásobí stem. Amorfní fáze se pak jednoduše odečte [39].



Obrázek 15: Rentgenové spektrum α a β fáze PP; vyhodnocení [39]

Pokud jsou ve vzorku přítomny 2 fáze, a to α a β (obrázek 13), je možné určit i zastoupení jednotlivých fází ve vzorku [39]:

$$k = \frac{H_{\beta 1}}{H_{\beta 1} + H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3}} \quad (6)$$

Kde: k ...podíl β fáze

$H_{\beta 1}$...výška píku charakteristického pro β fázi

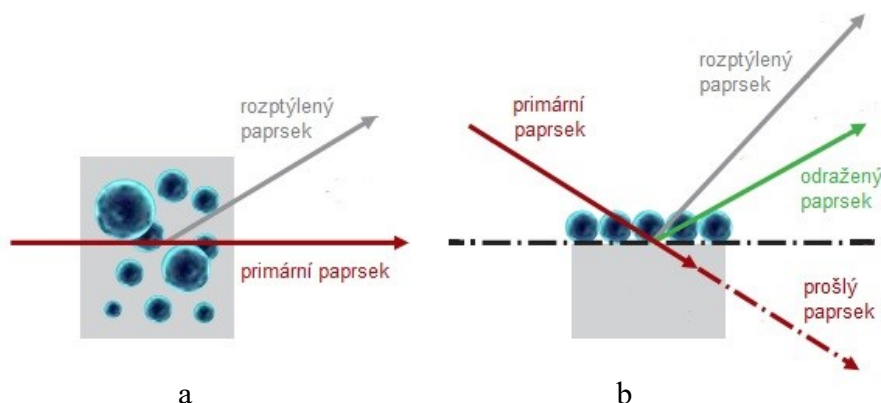
$H_{\alpha 1,2,3}$...výšky píků charakteristické pro α fázi

Analogicky je možné stanovit i podíl γ fáze, pokud je ve vzorku přítomna.

Výšku píků je nutné odečítat až po vyrovnání amorfního haló (křivky ABCD) [39]. Píky charakteristické pro α fázi se nachází zhruba na $14,2^\circ$, $16,9^\circ$ a $18,6^\circ 2\theta$ [46; 47]. β fáze má charakteristický pík $16^\circ 2\theta$ [16; 47]. Dosazením do Braggova zákona je možné vypočítat velikost měřených struktur.

2.2.2 SAXS

Maloúhlová rentgenová difrakce (SAXS) je analytická metoda, která dává informace o struktuře, velikosti nebo tvarech sledovaných částic. Zkoumané vzorky mohou být kapalné, plynné, pevné nebo i práškové, mohou obsahovat i různé materiály a částice. Paprsek záření obvykle prochází skrze vzorek, nicméně může být měřen i odražený paprsek [48] (obrázek 16). SAXS je přesná, nedestruktivní metoda, kterou je možné využít v mnoha oborech. Lze jím zkoumat biologické materiály, kovy, polymery, minerály, léčiva a mnoho dalších. Paprsek může ozařovat vzorek buď bodově (bodová kolimace), nebo čárově (čárová kolimace) [49]. Struktury, které je možné pomocí SAXS sledovat, jsou v rozmezí hodnot 1 nm a 100 nm, difrakční úhel je $(0 - 5)^\circ 2\theta$ [42].



Obrázek 16: Geometrie s prošlým (a) a s odraženým paprskem (b) [42]

Po ozáření vzorku rentgenovým paprskem rozptylují atomy uvnitř vzorku záření do všech směrů, to dává pozadí, které je všude stejné, a větší struktury mající jiné složení nebo jinou hustotu dávají další, tzv. přebytečný rozptyl, z něhož je možné posuzovat strukturu částic [50].

Jak již bylo zmíněno, rentgenové paprsky jsou elektromagnetické vlnění, jehož vlnová délka je v řádech od 10^{-8} m do 10^{-12} m. Elektrické a magnetické pole jsou k sobě navzájem kolmé a zároveň kolmé ke směru šíření vlny. Jako každé elektromagnetické záření i rentgenové paprsky mají vlnově-částicový charakter [42].

2.2.2.1 Interakce paprsku s materiálem

Existují dvě hlavní interakce rentgenova záření s látkou; jedná se o absorpci a transmisi záření. Část záření při kontaktu s materiálem projde, může být vychýlena z původního směru, a část je materiálem absorbována a přeměněna na jinou formu energie (např. teplo).

Vlnově-částicovým charakterem záření může dojít k vyražení elektronu z atomu a energie fotonu je absorbována, nicméně v atomu zůstane prázdné místo, které zaplní elektrony z vyšších vrstev, ty pak při sestupu na nižší energetickou hladinu vyzaří fluorescenční záření [50]. Absorpce závisí na druhu materiálu (jeho atomech) a na vlnové délce použitého záření.

Hodnoty tzv. koeficientu hmotnostní absorpce $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$, kde μ je lineární absorpční koeficient a ρ je hustota materiálu, jsou charakteristické pro daný materiál a z μ je možné získat tloušťku (d_{opt}), jakou má mít vzorek z daného materiálu pro analýzu pomocí SAXS [42]:

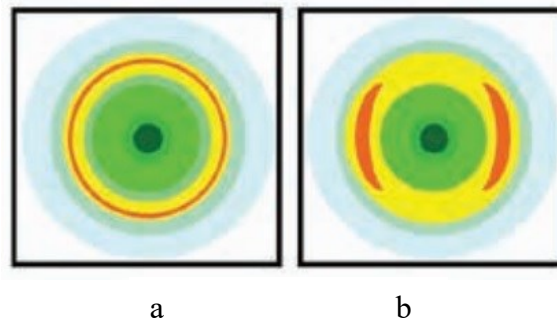
$$d_{opt} = \frac{1}{\mu} [cm] \quad (7)$$

Rozptýlené záření může mít stejnou nebo jinou vlnovou délku než původní záření, tzn. bez nebo se ztrátou energie [50]. Pokud foton narazí do elektronu, ztrácí část své energie a tím ztrácí informaci o struktuře materiálu, stává se z něj pozadí. Jedná se o neelastický rozptyl. Elastický rozptyl nastává, když se srazí foton s elektronem bez předání energie. Elektrony vyzařují záření o stejné vlnové délce a přenášejí na detektor informace o vzorku [42].

2.2.2.2 Interakce paprsku se strukturou materiálu

Rentgenové záření dopadá na vzorek, každý atom ve vzorku se stává sekundárním zdrojem záření a tyto vlny spolu interferují. Vzniká tak konstruktivní nebo destruktivní interference,

kterou zachytí detektor jako světlé nebo tmavé místo. Tento interferenční vzor je charakteristický pro vnitřní strukturu materiálu [51] (orientaci, vzdálenost uspořádaných vrstev atd.).



Obrázek 17: 2D záznam (a) izotropního a (b) neizotropního materiálu [42]

Každá vzdálenost se měří vzhledem k vlnové délce použitého záření. Aby byl výsledný difrakční obraz a následný 1D záznam nezávislý na vlnové délce, zavádí se funkce q (rozptylový vektor) [42]:

$$q = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin \theta \quad [1/nm] \quad (7)$$

Kde: λ ...vlnová délka použitého záření

θ ...difrakční úhel

2.2.2.3 *Strukturní faktor*

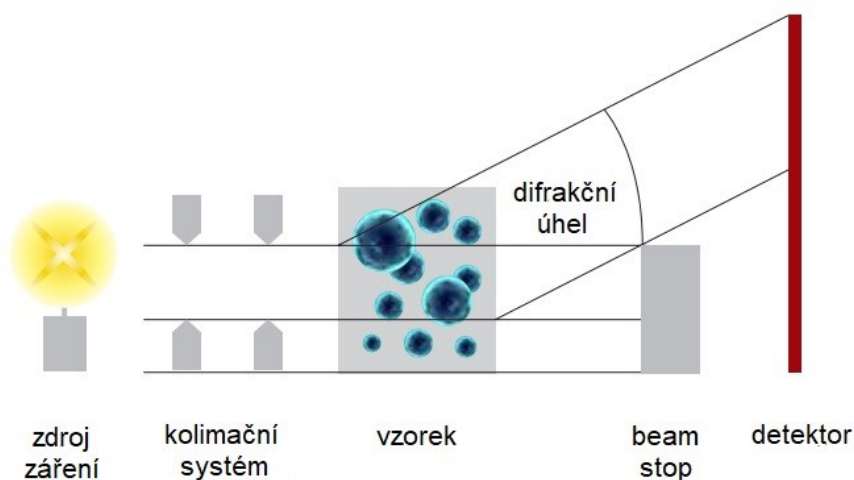
Pokud je ve vzorku pravidelná struktura nebo shluky částic, které jsou blízko u sebe, difrakční vzor bude obsahovat i příspěvky od okolních částic. Tento vzor se násobí tzv. strukturním faktorem jedné částice, známým také jako mřížkový faktor, protože obsahuje informace o poloze jednotlivých částic k sobě navzájem. Projeví se však pouze v malých úhlech. Na 1D záznamu je vidět pík, který je výraznější, čím víc je struktura uspořádaná. Tento pík se nazývá Braggův (q_{max}) a jeho poloha udává vzdálenost mezi uspořádanými strukturami (d_{bragg}) [42; 52]:

$$d_{bragg} = \frac{2 \cdot \pi}{q_{max}} \quad [nm] \quad (8)$$

Tento vztah je obměnou Braggovy rovnice (4). U semikrystalických polymerů jde o tzv. dlouhou periodu (LP) [53].

2.2.2.4 Zařízení SAXS

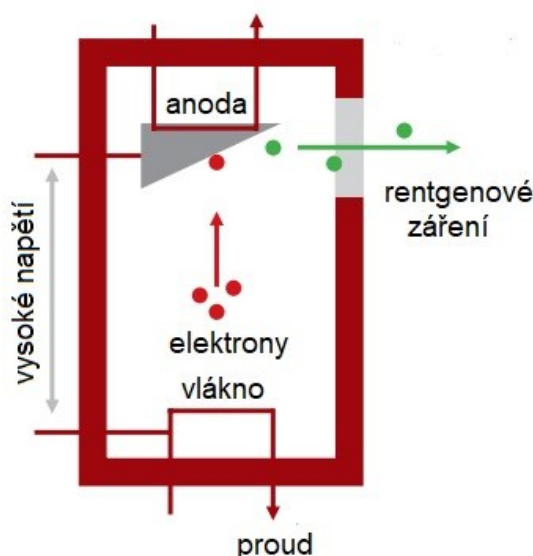
Mezi základní části zařízení pro analýzu malouhlovou rentgenovou difrakcí patří zdroj záření, kolimační systém, držák vzorku, beam stop a detekční systém. Zdroj ozařuje vzorek upnutý v držáku a dopadá na detektor, který měří záření v určitém rozsahu úhlů. Kolimační systém pak paprsek zúží a definuje nulový úhel. Beam stop zabraňuje, aby primární paprsek zasáhl detektor, protože pak by zastínil ostatní slabé, difraktované paprsky, a tím pádem i informace o zkoumaném materiálu [42].



Obrázek 18: Základní části zařízení SAXS [42]

Zdroj záření

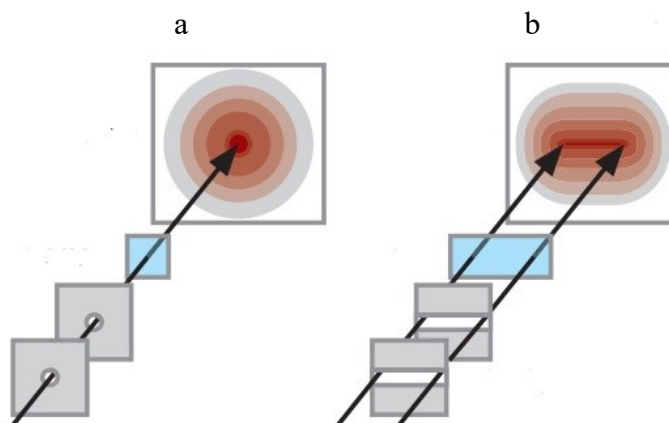
Zdrojem rentgenového záření je uzavřená rentgenová trubice (obrázek 19), rentgenová mikrotrubice nebo rotační anoda. Uzavřená rentgenová trubice pracuje tak, že elektrický proud žhaví vlákno, ze kterého jsou vysílány elektrony, jsou urychlovány vysokým napětím ((30 – 60) kV), narazí na anodu, zpomalí se a emitují rentgenové záření. Toto rentgenové záření je složeno z širokého spektra vlnových délek. Část urychlených elektronů vyrazí elektrony z anody, které jsou vyzářeny jako charakteristické fluorescenční záření, pro SAXS jde o vlnové délky charakteristické pro měď (CuK_α). Měděné trubice pracují obvykle s výkonem 2 kW, jehož lze dosáhnout napětím 40 kV a proudem 50 mA. Rotační anody byly vyvinuty kvůli životnosti zdroje, elektrony dopadající na anodu jsou pak rovnoměrně rozloženy po celém jejím obvodu. Rentgenové mikrotrubice jsou vhodné pro bodovou kolimaci, jedná se o velmi tenký svazek záření, mají tak nižší spotřebu energie, protože není potřeba kolimačními procesy absorbovat takové množství fotonů, jako u předchozích zdrojů záření [42].



Obrázek 19: Schéma uzavřené rentgenové trubice [42]

Kolimační systém

Největší problém v malouhlové rentgenové difrakci je oddělit signál z primárního paprsku a informaci z difraktovaného paprsku. Difraktovaný paprsek má daleko menší intenzitu než primární paprsek, který veškeré informace překryje. Proto je důležité, aby primární svazek měl co nejmenší rozptyl a k tomuto účelu je nutný kolimační systém [54]. Aby byl paprsek co nejužší, prochází soustavou štěrbin [42]. Ty musí být dostatečně úzké a dostatečně daleko od sebe, nicméně se tímto průchodem paprsku ztrácí značná energie záření, což není žádoucí [55]. Rentgenové záření navíc bývá polychromatické, je potřeba získat záření pouze jedné vlnové délky. To se děje při průchodu dalšími součástmi systému. Kolimační nástroje mohou být buď bodové, nebo čárové (obrázek 20).



Obrázek 20: Bodové (a) a čárové (b) kolimační nástroje [42]

Součástí bodových kolimačních nástrojů jsou malé kruhové otvory, které dávají paprsku tvar [48]. Ozařováno je tak velmi malé místo (0,3 mm v průměru) vzorku. 2D obraz se skládá z mnoha soustředných kružnic (obrázek 20 a) kolem primárního paprsku. Protože intenzita paprsku je malá, není rozlišení výsledného 2D i 1D záznamu příliš dobré. Nicméně je možné vyřešit tento problém delší dobou ozařování vzorku [49]. Bodové kolimační nástroje jsou nezbytné pro zkoumání orientovaných struktur. Čárové kolimační nástroje omezují paprsek na úzký pruh záření ((20 x 0,3) mm). Intenzita paprsku je mnohonásobně větší, dává tak výsledky s menším šumem při kratším čase [42].

Beam stop

Funkce beam stopu je zastínit primární paprsek. Používají se dva typy: blokují paprsek úplně (z olova nebo wolframu), snižují intenzitu primárního paprsku, aby bylo možné vyhodnotit slabé difraktované záření [42]. Ve druhém případě je jednodušší normalizace na primární paprsek. Materiál takového beam stopu může ovšem zkreslit výsledky, takže je nutná korekce [54].

Detektor

Používají se čtyři různé druhy detektorů, a to síťový detektor, CCD detektory, zobrazovací desky a polovodičové (nebo CMOS) detektory. Při výběru vhodného detektoru je nutné dbát na rozlišení daného detektoru, lineární dynamický rozsah, přesnost, citlivost, intenzitu, kterou detektor zaznamenává, i když paprsek detektor neozářuje, a rychlost snímání. Síťové detektory jsou složeny z tenkých drátků uvnitř plynové atmosféry. Když záření zasáhne vodič, vyvolá elektrický impuls. Tyto detektory však nemají dobré rozlišení, výhodou je, že dokážou filtrovat různé vlnové délky. CCD detektory fungují jako běžné kamery. Detekují viditelné světlo, které emituje speciální fluorescenční podložka. Mají vysoké rozlišení (záleží na velikosti čipu), nicméně je nutné snímat vícekrát. Zobrazovací desky jsou vyrobeny z materiálu, který dokáže uchovat energii záření tím, že jsou excitovány jejich elektrony. Elektrony jsou v metastabilním stavu a mohou se vrátit zpět ozářením laserovým paprskem. Zobrazovací desky jsou ohebné, různého tvaru, jsou exponovány stejně jako fotografický film a následně jsou skenovány. Po naskenování a před dalším použitím musí být „vymazány“. Dokud nedojde k poškození desky, je možné ji používat. Mají vysoký lineární dynamický rozsah, nicméně je třeba mít zařízení na skenování, tím se prodlužuje doba experi-

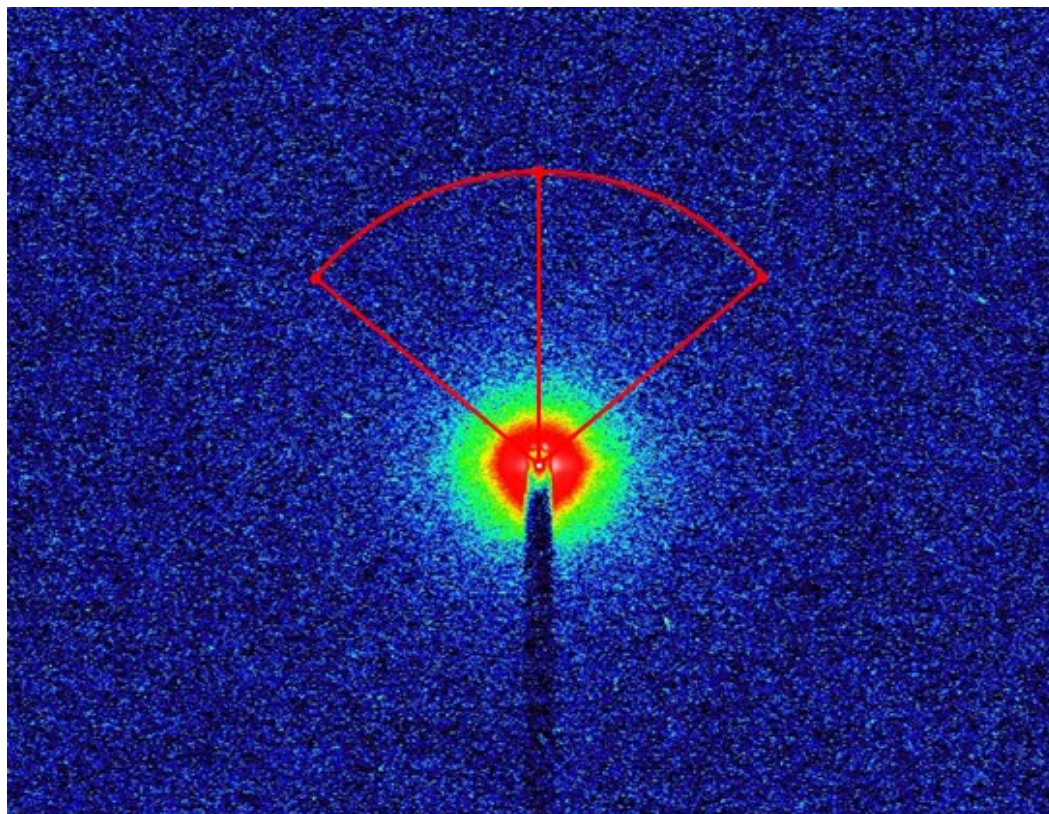
mentu, a pracovat při minimálním osvětlení, aby nedošlo k vymazání výsledků kvůli viditelnému světlu. Polovodičové detektory zaznamenávají rentgenové záření (fotony) přímo. Odolávají vysokým intenzitám záření, avšak patří mezi dražší, stejně jako CCD [42].

2.2.2.5 *Analýza SAXS*

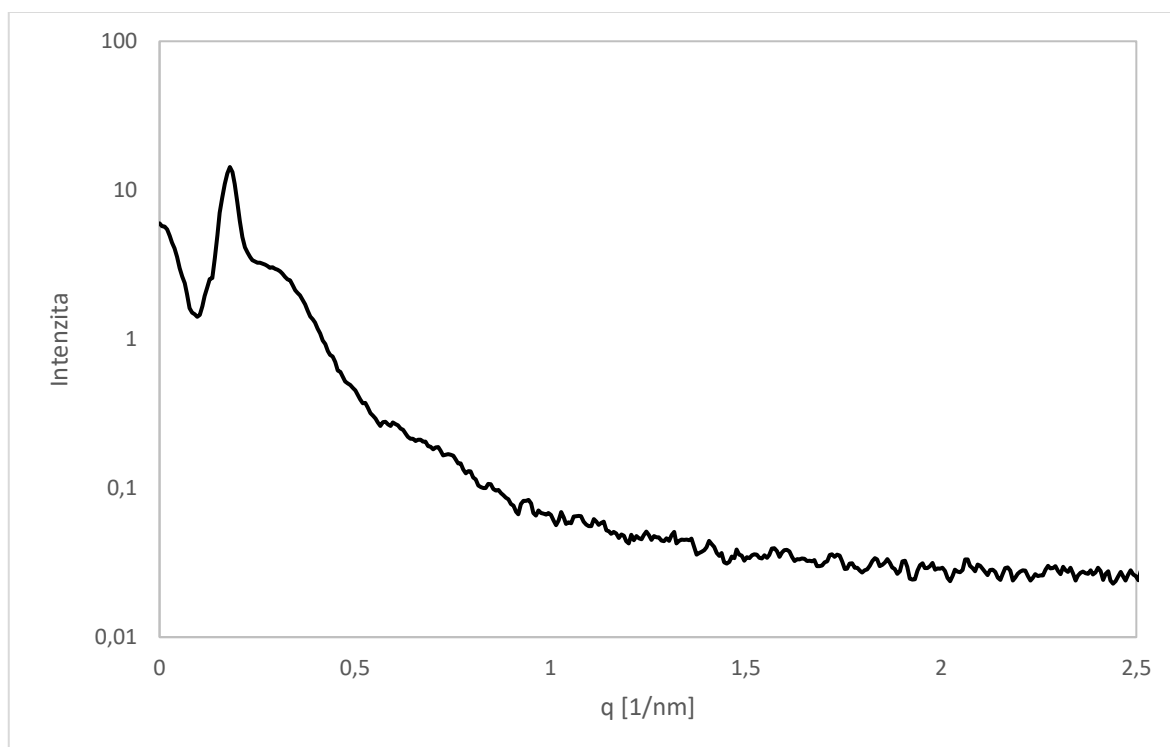
Pro analýzu maloúhlové rentgenové difrakce je důležité mít dobře připravený vzorek a získat kvalitní data z měření. Příprava vzorků pro SAXS analýzu zaleží na tom, jestli analýza probíhá v režimu transmisním nebo reflexním. V prvním případě jsou vhodné tenké vzorky (7), ve druhém není tloušťka tak důležitá. Vzorky mohou být kapalné, práškové, pevné, pasty, tenké filmy. Každý vyžaduje jiný držák a jiné příslušenství, např. kapaliny jsou umístěny do tenké kapiláry, pevné látky (destičky), pokud jsou dostatečně velké, jsou upnuté přímo v držáku, tenké filmy na substrátu, který nezkrusí informace [42].

Samotné měření probíhá ve vakuu. Paprsek prochází vzorkem (transmisní režim), je rozptýlen strukturou vzorku, primární paprsek je zastaven nebo ztlumen beam stopem a na detektor tak dopadají jen difraktované paprsky [56]. Aby bylo záření detekovatelné, musí být dostatečně intenzivní, což je zajištěno tloušťkou vzorku a délkou ozařování (expozicí). Čím tenčí je vzorek a čím delší je doba expozice, tím vyšší je intenzita záření. S delší dobou expozice se snižuje i šum. Vhodný čas je ale pro každý materiál a vzorek jiný. Pokud jsou sledovány částice v roztoku nebo matici, je důležité, aby částice a matrice měly jinou hustotu, tedy dobrý kontrast [42].

Rozptýlené paprsky, pokud se jedná o bodovou kolimaci, vytvoří charakteristický vzor soustředných kružnic (2D záznam). V případě izotropního materiálu je intenzita záření zachyceného na detektoru po obvodu kružnic stejná, proto by stačil 1D záznam, nicméně záleží na detektoru a příslušném softwaru, jestli je možné měřit pouze 1D záznam [48]. Pro přesnější a méně zašuměné výsledky je lepší zprůměrovat hodnoty intenzity 2D záznamu tak, že se definuje primární paprsek, z něj se vede výseč a jednotlivé body se sečtou a zprůměrují (zintegrují; obrázek 21). Z integrace vznikne 1D záznam, závislost intenzity na rozptylovém vektoru (obrázek 22) [49]. Čárová kolimace, na rozdíl od kruhové, neintegruje kruhovou výseč, ale definovaný obdélník vedoucí z primárního paprsku [42]. Tento záznam nese informace o vzdálenostech částic, izotropii atd. [57].



Obrázek 21: 2D záznam z analýzy SAXS s kruhovou výsečí se středem v místě primárního paprsku



Obrázek 22: Výsledný, zintegrovaný 1D záznam z analýzy SAXS

2.2.2.6 Charakterizace fázové struktury PP pomocí SAXS

Z Braggova zákona vyplývá, že čím je menší difrakční úhel, tím větší struktury mohou být pozorovány [58]. V případě WAXS analýzy jde o uspořádání atomů v mřížce, jejich vzdálenosti atd., řádově v desetinách nanometrů, a u SAXS analýzy o uspořádání a velikost lamel, řádově v jednotkách až desítkách nanometrů. Tloušťka lamely a odpovídající amorfni vrstvy je označována jako tzv. dlouhá perioda (LP ; obrázek 23) [52; 59]:

$$LP = \frac{2 \cdot \pi}{q_{max}} [nm] \quad (9)$$

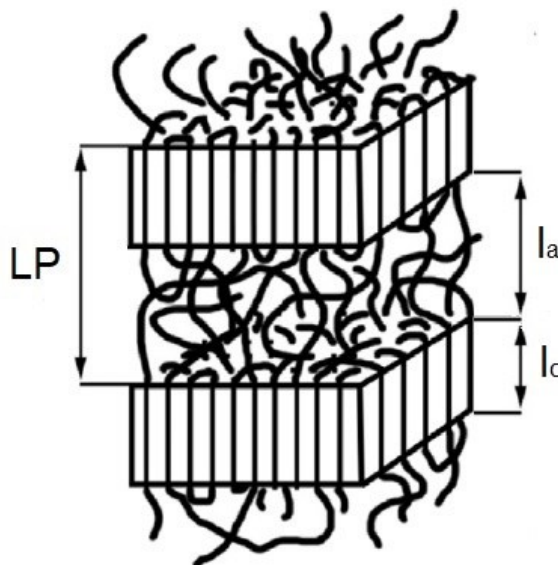
Prostor mezi lamelami je vyplněn amorfni fází (obrázek 23), proto není možné ve většině případů říci, že dlouhá perioda je rovna tloušťce lamel, toto tvrzení by platilo pouze pro polymer se 100 % krystalinitou. Za předpokladu, že se jedná o izotropní materiál, lze tloušťku lamel (l_c) stanovit z následujícího vztahu [45; 52]:

$$l_c = \frac{X_c}{100} \cdot LP [nm] \quad (10)$$

Kde: X_c ...krystalinita vzorku

A tloušťku amorfni fáze mezi lamelami (l_a) [52]:

$$l_a = LP - l_c [nm] \quad (11)$$



Obrázek 23: Dlouhá perioda (LP), tloušťka lamely (l_c) a tloušťka amorfni fáze (l_a) [35]

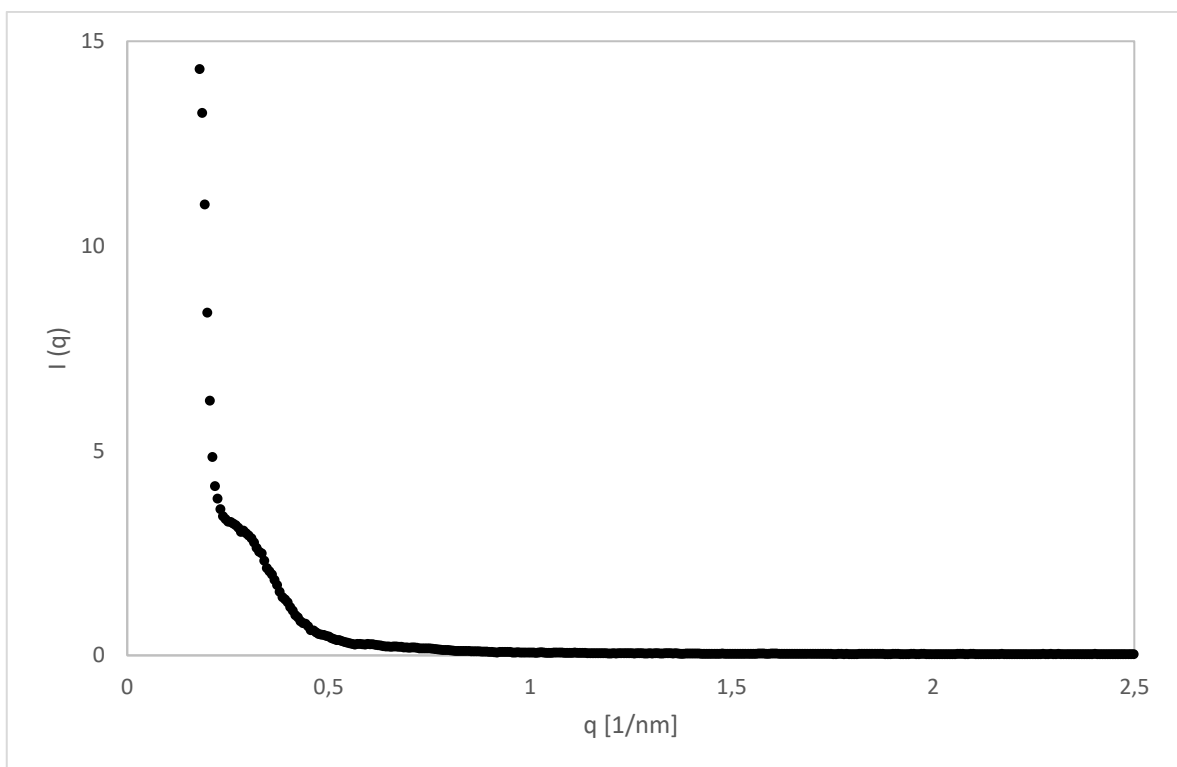
Aby bylo možné určit q_{max} , provádí se tzv. Lorentzova korekce [45; 52] (obrázek 25):

$$I_L = I(q) \cdot q^2 \quad (12)$$

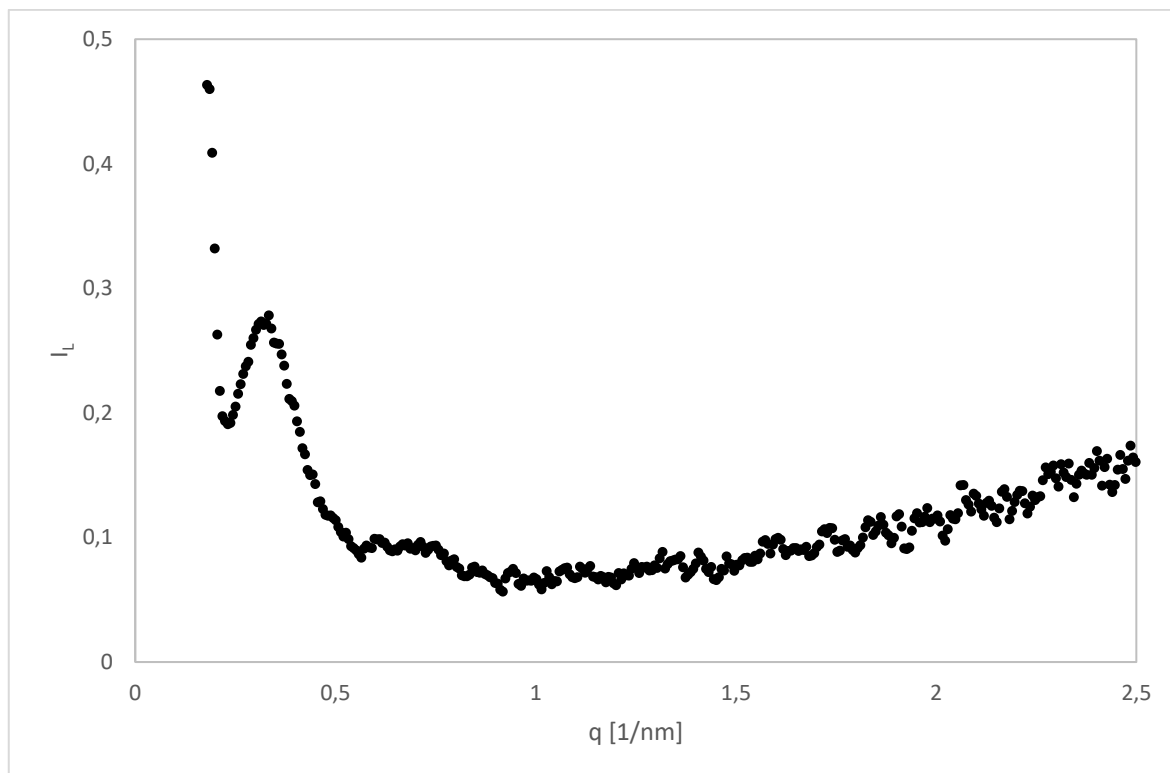
Kde: $I(q)$...nekorigovaná intenzita záření

I_L ...korigovaná intenzita záření

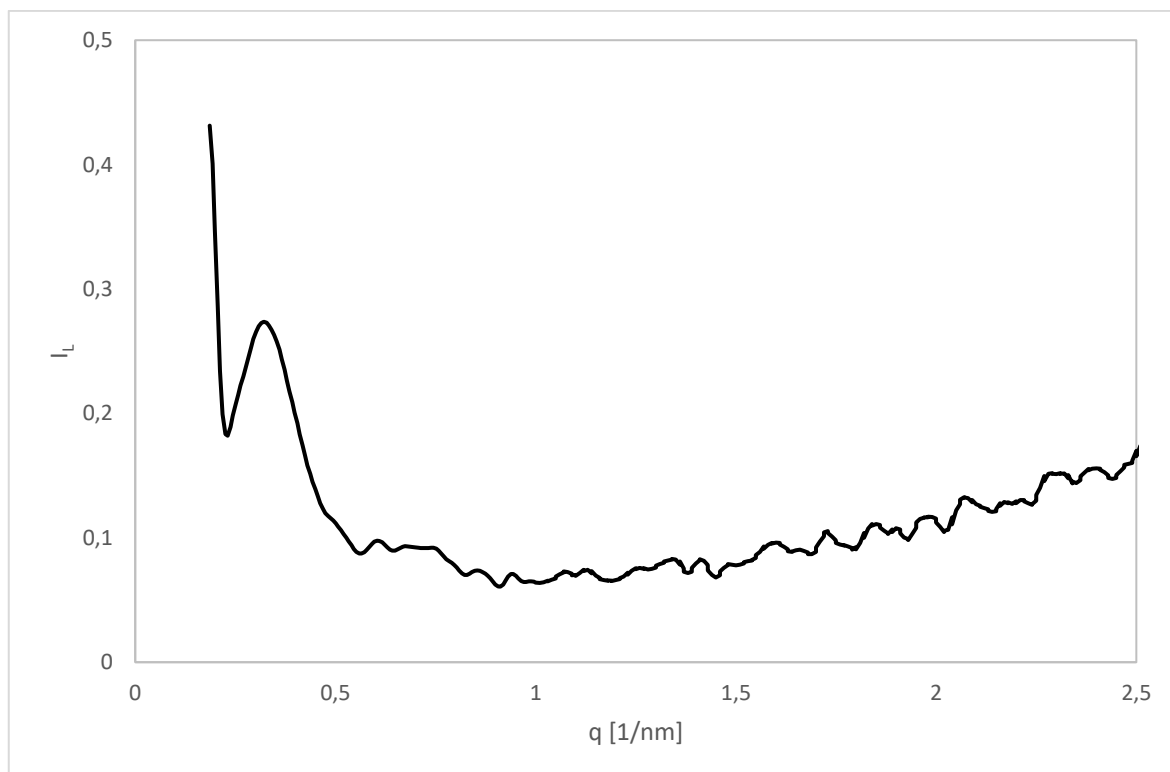
A následně je vynesena do grafu závislost korigované intenzity na rozptylovém vektoru. Jestliže je výsledná křivka (body) zašuměná, je nutné proložit naměřenými body vhodnou funkcí nebo křivku vyhladit (obrázek 26). Poté je možné odečíst q_{max} a určit tloušťku lamel [52].



Obrázek 24: Naměřená závislost intenzity na rozptylovém vektoru; SAXS



Obrázek 25: Závislost korigované (Lorentzova korekce) intenzity na rozptylovém vektoru;
SAXS



Obrázek 26: Vyhlazená křivka závislosti korigované intenzity na rozptylovém vektoru;
SAXS

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ

3.1 Polypropylen

V experimentální části byly použity dva polymerní materiály, PP Mosten GB 003 a PP Mosten GB 005. V obou případech se jedná o izotaktický homopolymer, který se používá v obalovém průmyslu jako fólie pro tvarování, monoaxiálně orientované fólie nebo na vstříkované technické díly [60]. Srovnání některých základních vlastností je v tabulce 4.

Tabulka 4: Charakteristické vlastnosti pro PP Mosten GB 003 a PP Mosten GB 005 [13]

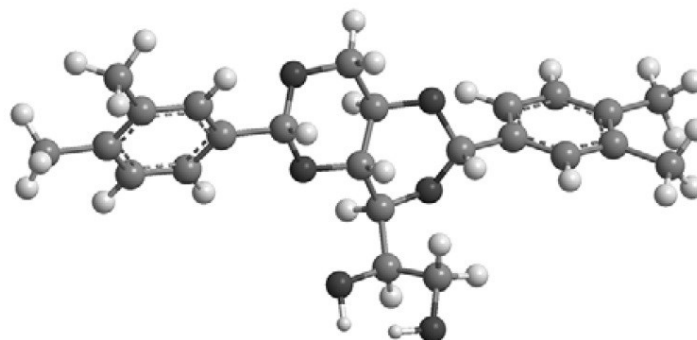
	PP Mosten GB 003	PP Mosten GB 005
ITT (230 °C/2,16 kg) [g/10 min]	3,2	5
Hustota [g/cm³]	0,907	0,908
Napětí na mezi kluzu [MPa]	34	34
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	1600	1600
Vrubová houževnatost Charpy 23 °C [kJ/m²]	5	4,5
Teplota měknutí dle Vicata (VST) [°C]	157	157
Tvrdost Shore D	65	65

3.2 Nukleační činidla

Aby mohly být zkoumány různé fáze polypropylenu, byla použita α a β nukleační činidla. Směs PP Mosten GB 003 a β nukleační činidlo NJ Star NU 100 ve třech různých koncentracích (0 %, 0,01 % a 0,03 %). Směs PP Mosten GB 005 a α nukleační činidlo Millad 3988 také ve třech různých koncentracích (0 %, 0,2 % a 0,5 %).

3.2.1 Millad 3988

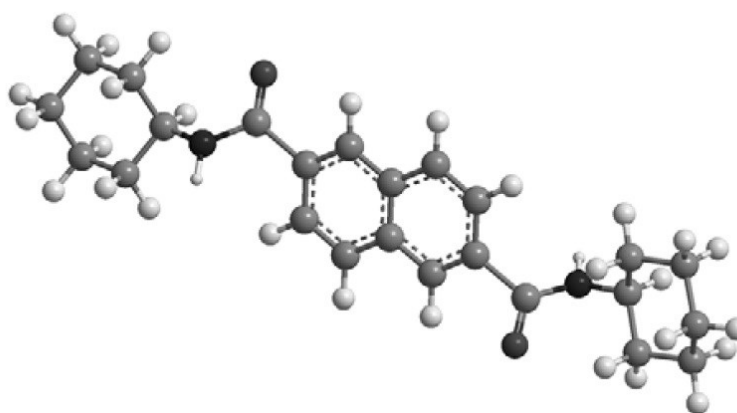
Millad 3988 se používá jako zjasňovací činidlo [22]. Po chemické stránce jde o 1,3;2,4-bis(3,4-dimethylbenzyliden)sorbitol (obrázek 27) s molekulovou hmotností 414,5 g/mol a teplotou tání 255 °C [26].



Obrázek 27: Strukturální vzorec Millad 3988 [22]

3.2.2 NJ Star NU 100

β nukleační činidlo NJ Star NU 100 se používá pro zvýšení houževnatosti PP [61]. Po chemické stránce jde o N', N'-dicyklohexyl-2,6-naftalendikarboxamid (obrázek 28) s molekulovou hmotností 378,5 g/mol a teplotou tání (380 – 390) °C [26].



Obrázek 28: Strukturální vzorec NJ Star NU 100 [22]

3.3 Příprava vzorků

Z granulátu směsí byly v ručním lisu vylisovány destičky o rozměrech (60 x 50 x 1) mm. Destičky byly lisovány při teplotě 210 °C po dobu 1 minuty a následně byly při teplotě 60 °C chlazeny v hydraulickém lisu po dobu 10 minut [22]. Tyto destičky byly použity při SAXS a WAXS analýze. Na DSC analýzu byly z těchto destiček vystříhány vzorky o hmotnosti cca 5 mg.

4 PŘÍSTROJE A METODY

Vzorky PP byly z hlediska struktury charakterizovány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXS) a maloúhlové rentgenové difrakce (SAXS). Výsledky z těchto metod se vzájemně doplňují a mohou být srovnávány.

4.1 DSC

Pro DSC analýzu byl použit Mettler Toledo STAR e System (obrázek 29), který je dostupný na Ústavu inženýrství polymerů. Pomocí DSC analýzy byla sledována teplota tání a krystalizace jednotlivých vzorků. Z teplot tání byla stanovena tloušťka lamel (Gibbs-Thomsonův vztah).

Vzorky o hmotnosti 5 mg byly umístěny do hliníkové pánvičky a vloženy spolu s referencí do dusíkové atmosféry (20 ml/min). Vzorek s referencí byl ohříván rychlostí 10 °C/min z teploty 20 °C na teplotu 220 °C, po dobu 5 min byla udržována teplota 220 °C (kvůli tepelné historii vzorku), ze které byl následně zchlazen rychlostí 10 °C/min na 100 °C (aby se předešlo rekrystalizaci z β na α fázi). Při 100 °C vzorek setrval 10 min a následně byl ohříván na 220 °C opět rychlostí 10 °C/min [22].



Obrázek 29: DSC přístroj Mettler Toledo STAR e System

4.2 WAXS

Analýza WAXS byla provedena pomocí PANalytical X'Pert PRO (obrázek 30) opět na Ústavu inženýrství polymerů. Z WAXS analýzy byla stanovena krystalinita jednotlivých vzorků, a pokud byla přítomná i β fáze, byl určen její podíl. Krystalinita byla použita v následné metodě (SAXS) pro stanovení velikosti lamel.

Destičky byly umístěny do držáku, ozařování probíhalo v reflexním režimu. Byla použita čárová kolimace s monochromatickým paprskem CuK_α (to znamená, že vlnová délka $\lambda = 0,154 \text{ nm}$), s operačním napětím $U = 40 \text{ kV}$ a proudem $I = 30 \text{ mA}$. Difrakční úhly byly sledovány v rozmezí $(10 - 30)^\circ 2\theta$ [47], s rychlostí snímání $0,03^\circ/\text{s}$.



Obrázek 30: WAXS přístroj PANalytical X'Pert PRO a detail držáku se vzorkem

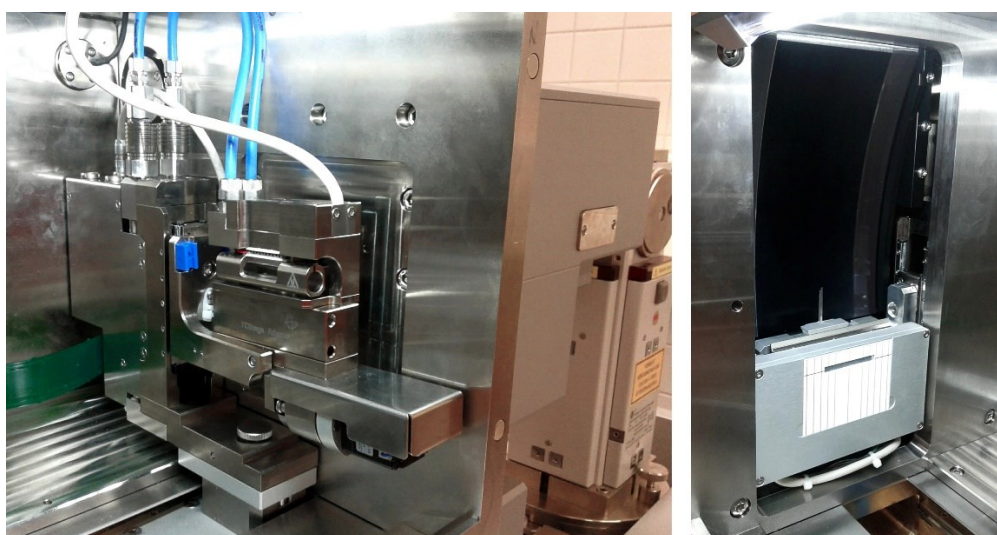
4.3 SAXS

Pro analýzu malouhlové rentgenové difrakce byl použit Anton Paar SAXSpace (obrázek 31; 32). SAXS analýza poskytla informace o dlouhé periodě, ze které lze s pomocí WAXS analýzy určit i tloušťku lamel vzorků.

Vzorky byly umístěny do držáku, vzdálenost mezi vzorkem a detektorem $SDD = 268,5 \text{ mm}$, použité záření CuK_α s bodovou kolimací, operačním napětím $U = 40 \text{ kV}$ a proudem $I = 50 \text{ mA}$. Doba expozice byla stanovena experimentálně, $t = 15 \text{ min}$. Jako detektor byly použity zobrazovací desky.



Obrázek 31: Přístroj SAXS Anton Paar SAXSpace (jeho část)

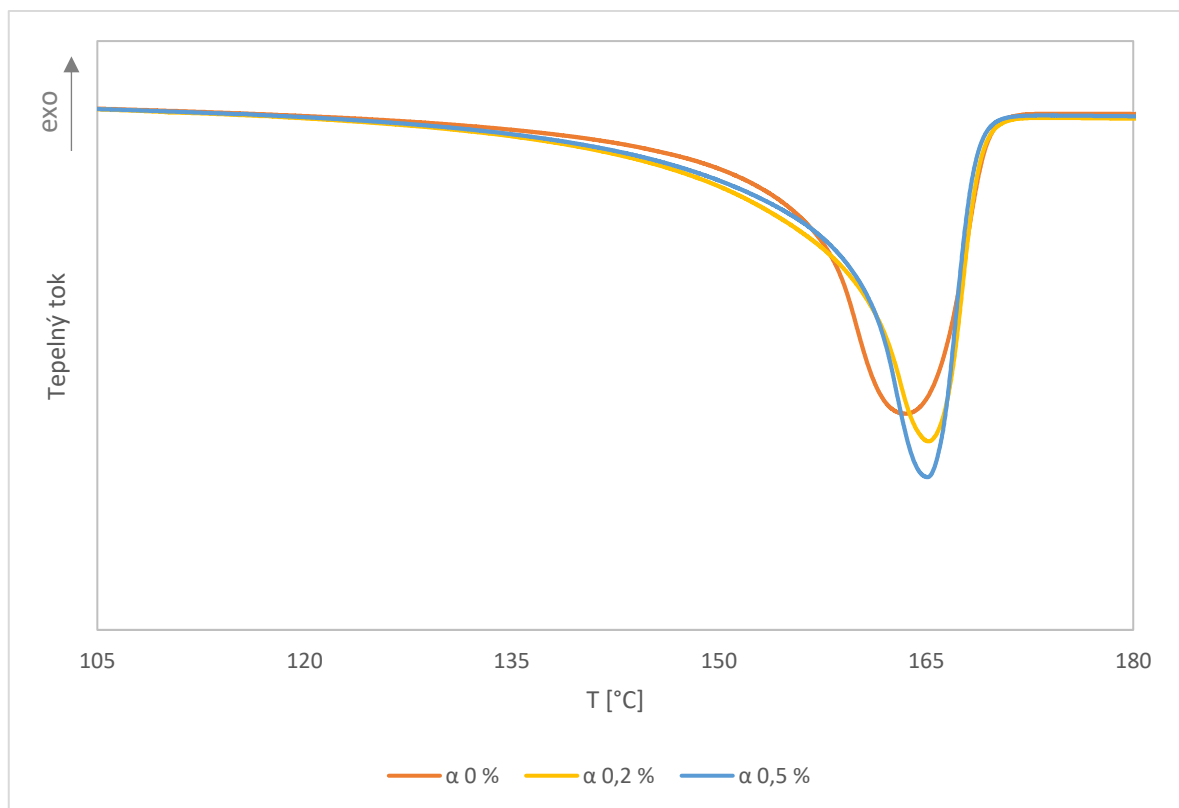


Obrázek 32: Přístroj SAXS, detail držáku vzorků a beam stopu

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Výsledky DSC

DSC analýza byla použita pro charakterizaci fázové struktury vzorků; zjištění teplot tání a krystalizace použitých materiálů, přítomnost α nebo β fáze (teplota tání α fáze je vyšší, pokud jsou v DSC záznamu dva píky, jsou ve vzorku přítomny dvě fáze). Následně byla z teplot tání určena tloušťka lamel jednotlivých vzorků (Gibbs-Thomsonův vztah, hodnoty konstant jsou k dispozici v tabulce 3). Tloušťky lamel jsou poté srovnávány v závislosti na koncentraci nukleačního činidla u nerekrystalizovaných i rekrystalizovaných vzorků.



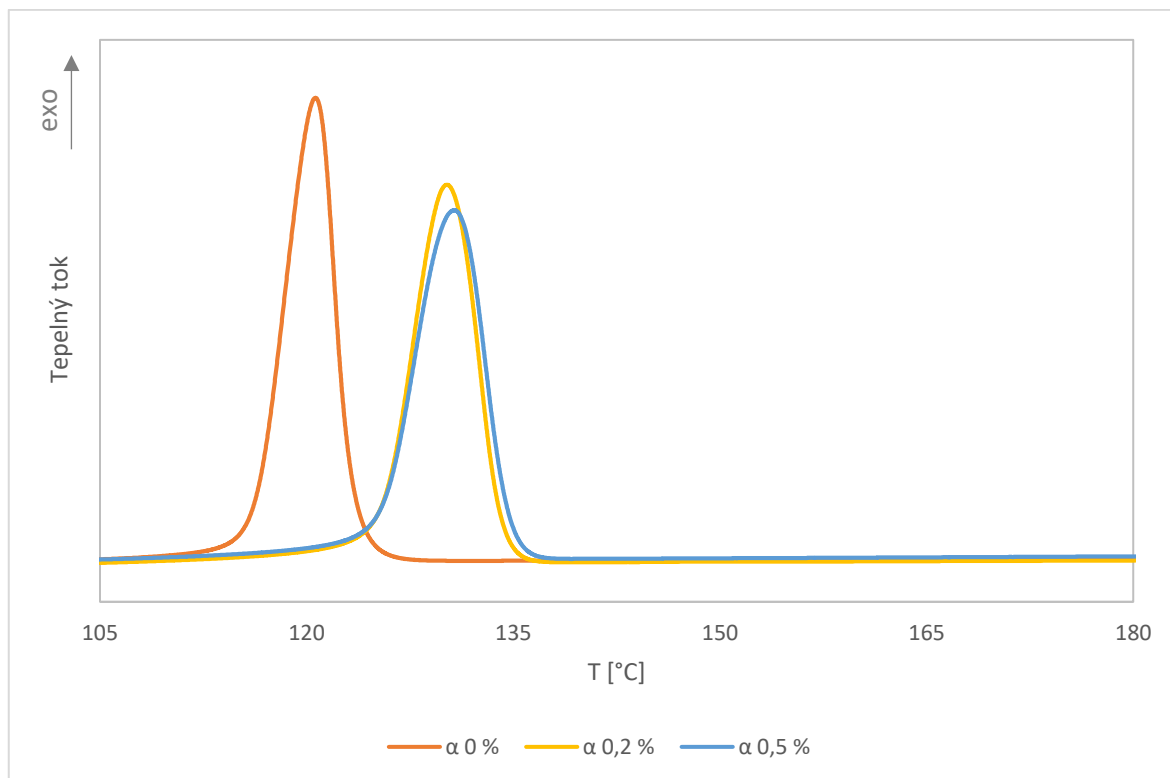
Obrázek 33: DSC záznam 1. tání (nerekrystalizovaný vzorek) PP Mosten GB 005 pro koncentrace 0 %, 0,2 % a 0,5 % nukleačního činidla Millad 3988

Tabulka 5: Naměřené hodnoty teplot tání (T_m) a vypočtené tloušťky lamel (l_c) pro různé koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 z DSC analýzy (nerekrytalizovaný vzorek)

koncentrace	$T_{m\alpha}$ [°C]	$l_{c\alpha}$ [nm]
0 %	163,5	6,5
0,2 %	165,2	6,7
0,5 %	165,1	6,7

Na obrázku 33 je grafický záznam DSC analýzy 1. tání vzorků PP Mosten GB 005. Je vidět, že vzorek obsahuje pouze jednu fázi, konkrétně fázi α . Ze záznamu je patrné, že vzorek s koncentrací nukleačního činidla Millad 3988 0 % má nejnižší teplotu tání ze všech tří vzorků, konkrétně 163,5 °C. Nicméně rozdíly mezi vzorky nejsou nijak výrazné. Hodnota teploty tání vzorku s koncentrací 0,2 % nukleačního činidla je 165,2 °C a vzorek s koncentrací 0,5 % nukleačního činidla Millad 3988 má jen o 0,1 °C nižší teplotu tání, tedy 165,1 °C (tabulka 5).

Z teplot tání přímo vyplývají hodnoty tloušťky α lamel, to znamená, že nejmenší tloušťku lamel má vzorek s koncentrací 0 %. Vzorky s koncentracemi 0,2 % a 0,5 % nukleačního činidla mají stejnou tloušťku lamel, a to 6,7 nm. Je možné říci, že přidáním nukleačního činidla Millad 3988 se tloušťka lamel mírně zvýší.

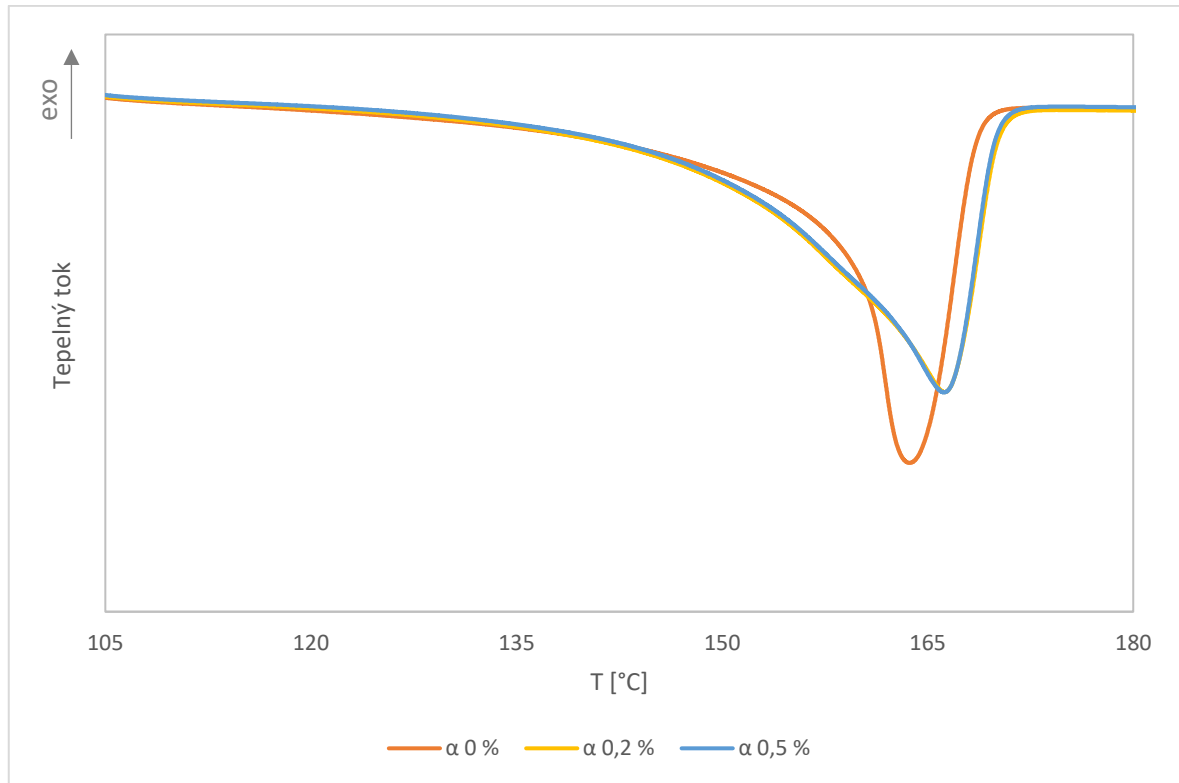


Obrázek 34: DSC záznam krystalizace (rekrytalizovaný vzorek) PP Mosten GB 005 pro koncentrace 0 %, 0,2 % a 0,5 % nukleačního činidla Millad 3988

Tabulka 6: Naměřené hodnoty teplot krystalizace (T_c) pro různé koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 z DSC analýzy (rekrytalizovaný vzorek)

koncentrace	T_c [°C]
0 %	120,6
0,2 %	130,2
0,5 %	130,7

Teplota krystalizace α fáze rekrytalizovaného vzorku PP Mosten GB 005, jak je vidět na obrázku 34, s koncentrací nukleačního činidla 0 % je o cca 10 °C nižší než u vzorků s přídatkem nukleačního činidla. Hodnota teploty krystalizace α fáze je 120,6 °C pro koncentraci 0 %, 130,2 °C pro koncentraci 0,2 % a 130,7 °C pro vzorek s koncentrací nukleačního činidla Millad 3988 0,5 % (tabulka 6). Přídavek nukleačního činidla Millad 3988 tedy zvyšuje teplotu krystalizace docela výrazně, z výsledků však vyplývá, že rozdílná koncentrace nevede k jiným T_c .



Obrázek 35: DSC záznam 2. tání (rekrytalizovaný vzorek) PP Mosten GB 005 pro koncentrace 0 %, 0,2 % a 0,5 % nukleačního činidla Millad 3988

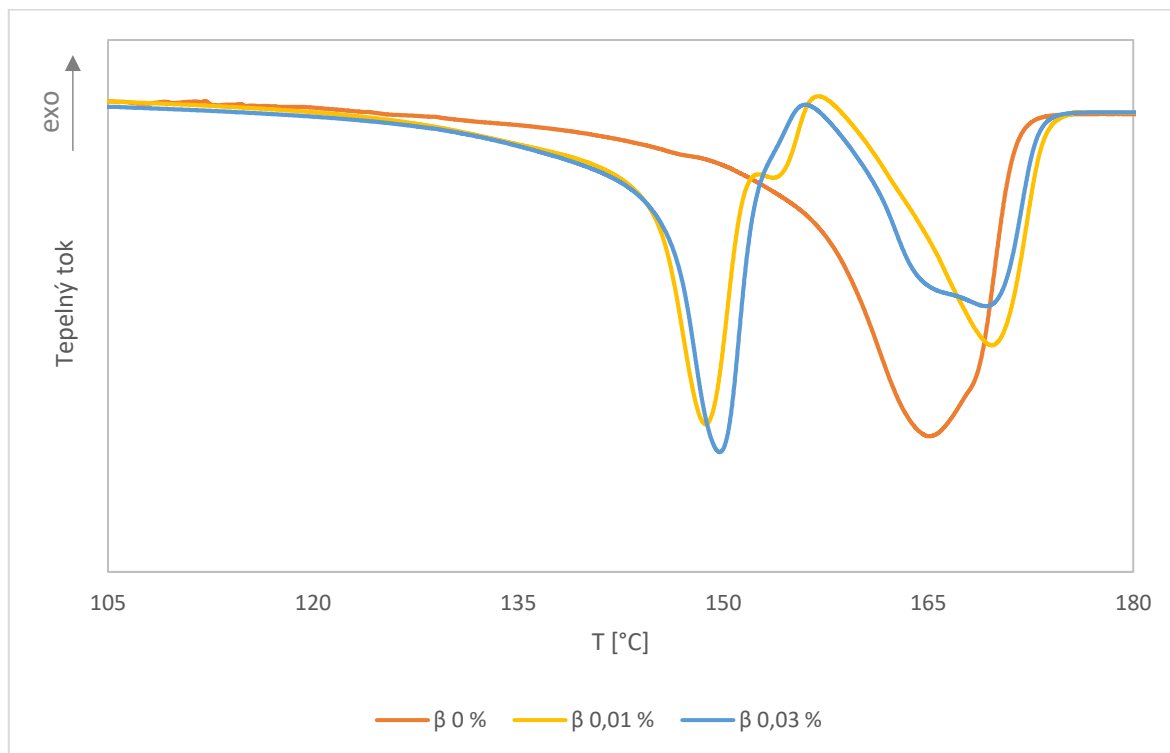
Tabulka 7: Naměřené hodnoty teplot tání (T_m) a vypočtené tloušťky lamel (l_c) pro různé koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 z DSC analýzy (rekrytalizovaný vzorek)

koncentrace	$T_{m\alpha}$ [°C]	$l_{c\alpha}$ [nm]
0 %	163,7	6,5
0,2 %	166,2	6,9
0,5 %	166,2	6,9

Hodnoty teplot tání α fáze vzorků PP Mosten GB 005 se po rekrytalizaci nijak dramaticky nezměnily. Teplota tání vzorku bez přídavku nukleačního činidla je 163,7 °C, v podstatě stejná jako u 1. tání, hodnoty teplot tání u vzorků s přídavkem nukleačního činidla se zvýšily cca o 1 °C. Po rekrytalizaci jsou tedy hodnoty teplot tání vzorků s koncentracemi nukleačního činidla Millad 3988 0,2 % a 0,5 % shodně 166,2 °C (tabulka 7).

To platí i pro tloušťky α lamel. Ty se sice s rekrytalizací zvětšily, nicméně pouze o desetiny nanometrů. Tloušťka lamel po rekrytalizaci je 6,5 nm pro koncentraci nukleačního činidla

0 % a 6,9 nm pro koncentrace 0,2 % a 0,5 % nukleačního činidla Millad 3988 (tabulka 7). Podstatnější než koncentrace je tedy tepelná historie vzorků.



Obrázek 36: DSC záznam 1. tání (nerekrytalizovaný vzorek) PP Mosten GB 003 pro koncentrace 0 %, 0,01 % a 0,03 % nukleačního činidla NJ Star NU 100

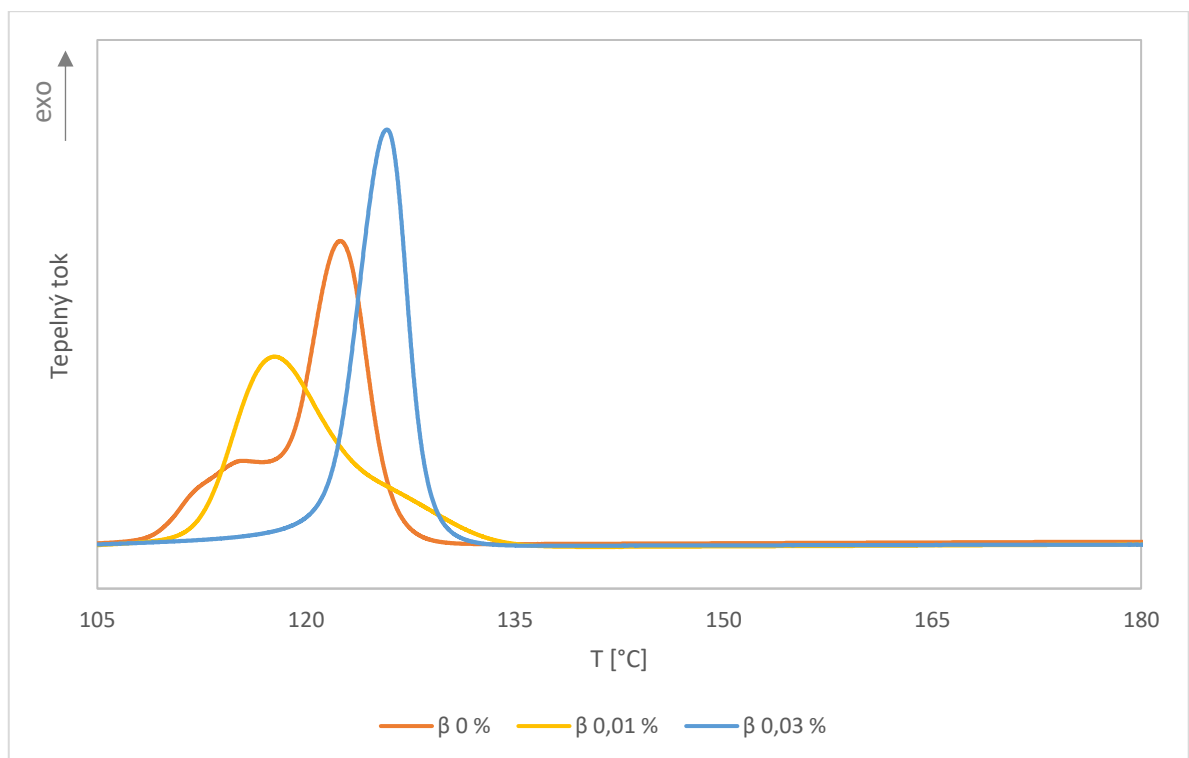
Tabulka 8: Naměřené hodnoty teplot tání (T_m) a vypočtené tloušťky lamel (l_c) pro různé koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 z DSC analýzy (nerekrytalizovaný vzorek)

konc.	$T_{m\alpha 1}$ [°C]	$T_{m\alpha 2}$ [°C]	$T_{m\beta 1}$ [°C]	$T_{m\beta 2}$ [°C]	$l_{c\alpha 1}$ [nm]	$l_{c\alpha 2}$ [nm]	$l_{c\beta 1}$ [nm]	$l_{c\beta 2}$ [nm]
0 %	165,1	168,2*	147,4*	-	6,7	*	*	-
0,01 %	-	169,6	148,7	153,9	-	7,5	10,2	12,6
0,03 %	165,1	169,2	149,8	153,8*	6,7	7,4	10,6	*

* nelze jednoznačně určit

Na obrázku 36 je DSC záznam pro materiál PP Mosten GB 003. Vzorky, které obsahují nukleační činidlo NJ Star NU 100, vykazují dva výrazné píky charakteristické pro α a β fázi. Dále je vidět více lokálních maxim u některých píků, to znamená, že fáze má více teplot tání, a tedy i různé velikosti lamel. Např. vzorek PP Mosten GB 003 s koncentrací nukleačního činidla 0,03 % má dvě teploty tání jak pro α , tak i pro β fázi. Obsahuje tedy lamely se čtyřmi různými tloušťkami. Zajímavé je, že vzorek bez nukleačního činidla obsahuje také velmi malé množství β fáze, což se potvrdilo i při WAXS analýze, nicméně s rekrystalizací tento pík mizí (viz níže). Označení maxim je následující (zleva doprava); $T_{m\beta1}$, $T_{m\beta2}$, $T_{m\alpha1}$, $T_{m\alpha2}$. To platí i pro rekrystalizovaný vzorek.

Hodnoty jednotlivých teplot tání a tloušťky lamel jsou uvedeny v tabulce 8. Teploty tání $T_{m\alpha1}$ jsou stejně jako tloušťky lamel $l_{\alpha1}$ shodné, nezáleží na koncentraci nukleačního činidla NJ Star NU 100. Velmi podobné tloušťky α lamel byly zjištěny u vzorků PP Mosten GB 005. Velikosti tloušťek lamel $l_{\alpha2}$ se s koncentrací nukleačního činidla výrazně nemění a jsou o cca 1 nm větší než $l_{\alpha1}$. Teploty tání $T_{m\beta1}$ mají vzestupnou tendenci, se zvyšující se koncentrací nukleačního činidla NJ Star NU 100 vzrůstá i tloušťka β lamel, konkrétně $l_{\beta1}$.



Obrázek 37: DSC záznam krystalizace (rekrystalizovaný vzorek) PP Mosten GB 003 pro koncentrace 0 %, 0,01 % a 0,03 % nukleačního činidla NJ Star NU 100

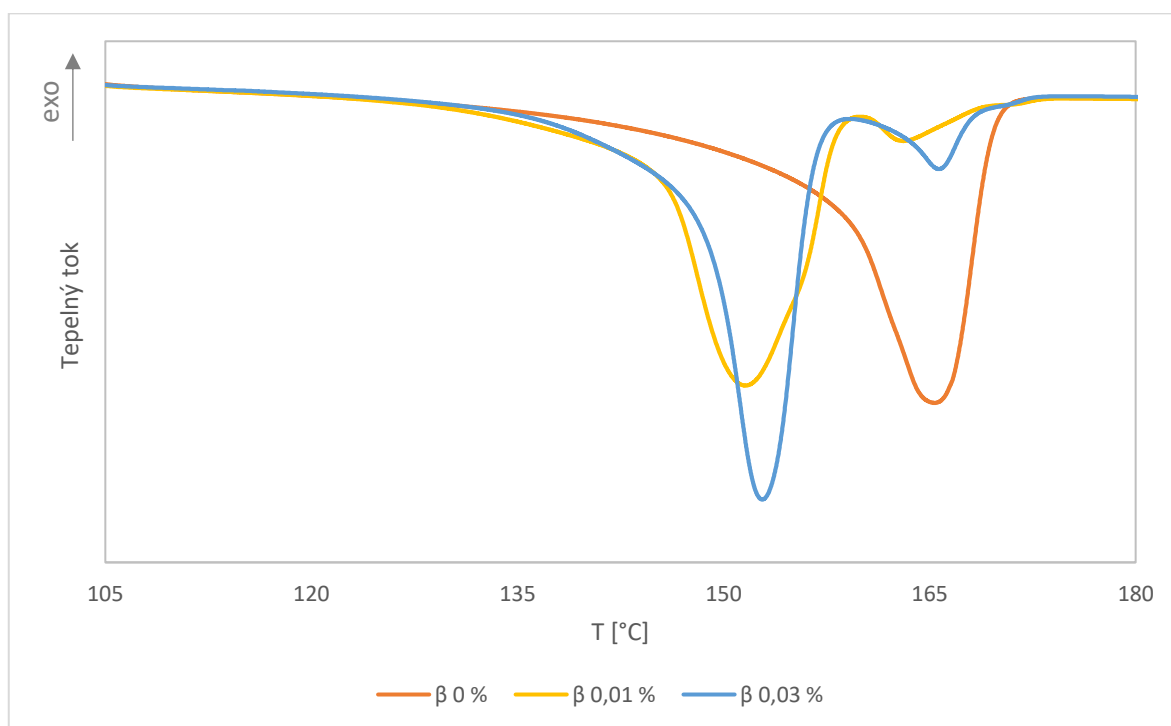
Tabulka 9: Naměřené hodnoty teplot krystalizace (T_c) pro různé koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 z DSC analýzy (rekrytalizovaný vzorek)

koncentrace	T_{c1} [°C]	T_{c2} [°C]
0 %	114,1	122,5
0,01 %	117,7	126,4*
0,03 %	-	125,8

* nelze jednoznačně určit

DSC záznam z krystalizace vzorků PP Mosten GB 003 je také zajímavý. Teplota krystalizace (T_{c1}) vzorku s koncentrací nukleačního činidla 0,01 % je nejnižší a teplota krystalizace (T_{c2}) vzorku s koncentrací nukleačního činidla 0,03 % je nejvyšší. Uprostřed se nachází teplota krystalizace (T_{c2}) vzorku bez nukleačního činidla (obrázek 37).

Teplota krystalizace vzorku bez přídavku nukleačního činidla je 122,5 °C a jedná se o α fázi. Teplota krystalizace β fáze ve vzorku s koncentrací nukleačního činidla 0,03 % je 125,8 °C. Nejnižší je teplota krystalizace vzorku s koncentrací 0,01 %, její hodnota je 117,7 °C (tabulka 9). Jedná se o jev, kdy se nukleační činidlo NJ Star NU 100 v příliš nízké koncentraci v polypropylenu rozpouští a snižuje tak teplotu krystalizace [62].



Obrázek 38: DSC záznam 2. tání (rekrytalizovaný vzorek) PP Mosten GB 003 pro koncentrace 0 %, 0,01 % a 0,03 % nukleačního činidla NJ Star NU 100

Tabulka 10: Naměřené hodnoty teplot tání (T_m) a vypočtené tloušťky lamel (l_c) pro různé koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 z DSC analýzy (rekrytalizovaný vzorek)

konc.	$T_{m\alpha 1}$ [°C]	$T_{m\alpha 2}$ [°C]	$T_{m\beta 1}$ [°C]	$T_{m\beta 2}$ [°C]	$l_{c\alpha 1}$ [nm]	$l_{c\alpha 2}$ [nm]	$l_{c\beta 1}$ [nm]	$l_{c\beta 2}$ [nm]
0 %	-	165,4	-	-	-	6,7	-	-
0,01 %	163,2	-	151,6	155,4*	6,4	-	11,4	*
0,03 %	-	165,7	152,8	-	-	6,8	12,0	-

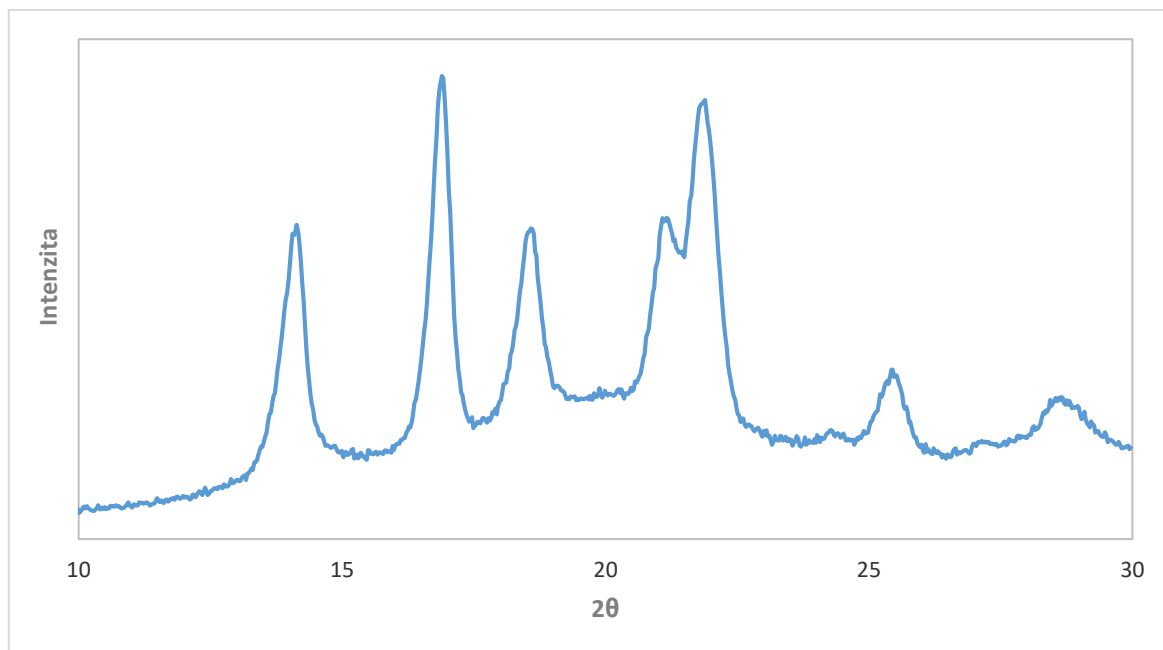
* nelze jednoznačně určit

Teploty tání α fáze rekrytalizovaných vzorků se začínají sjednocovat; α píky na DSC záznamu mají pouze jedno lokální maximum, tedy jednu teplotu tání. Po reakrytalizaci vzorek PP Mosten GB 003 s koncentrací nukleačního činidla 0 % již neobsahuje β fázi. Dvě teploty tání β fáze vykazuje pouze vzorek s koncentrací nukleačního činidla NJ Star NU 100 0,01 % (obrázek 38).

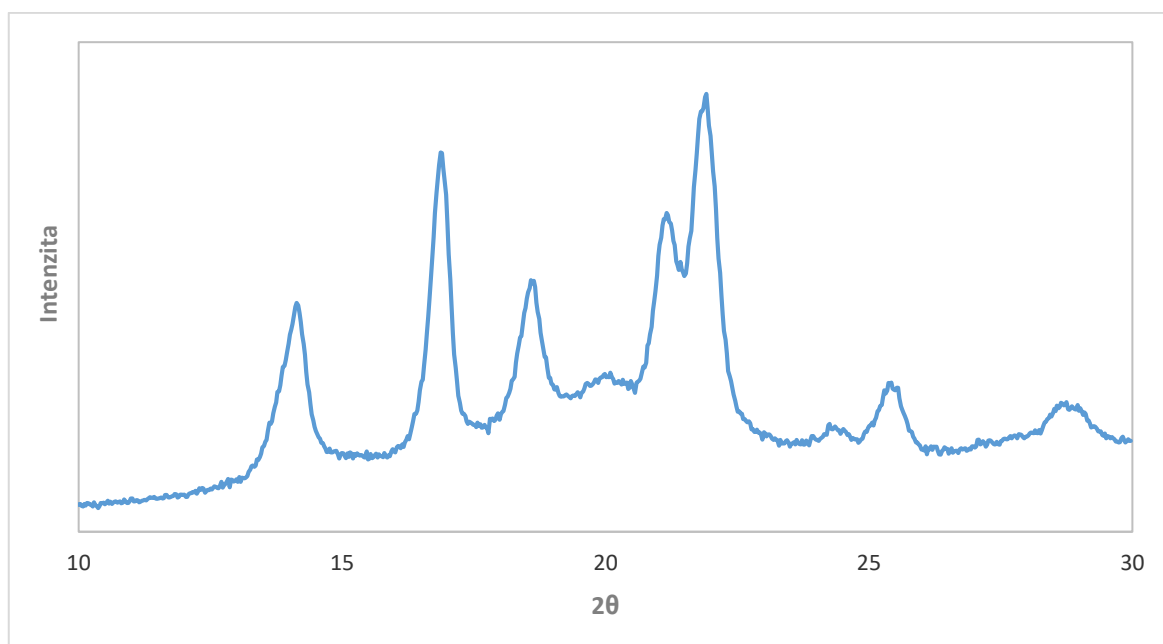
Teploty tání α fáze ($T_{m\alpha 1}$ i $T_{m\alpha 2}$) proti nereakrytalizovanému vzorku klesly, naopak teploty tání $T_{m\beta 1}$ a $T_{m\beta 2}$ se zvýšily, a tím pádem se zvětšila i tloušťka β lamel. Stejně jako u nereakrytalizovaných vzorků s koncentrací nukleačního činidla NJ Star NU 100, vzrostla i tloušťka lamel ($l_{c\beta 1}$). Hodnoty teplot tání a velikosti lamel rekrytalizovaných vzorků jsou uvedeny v tabulce 10.

5.2 Výsledky WAXS

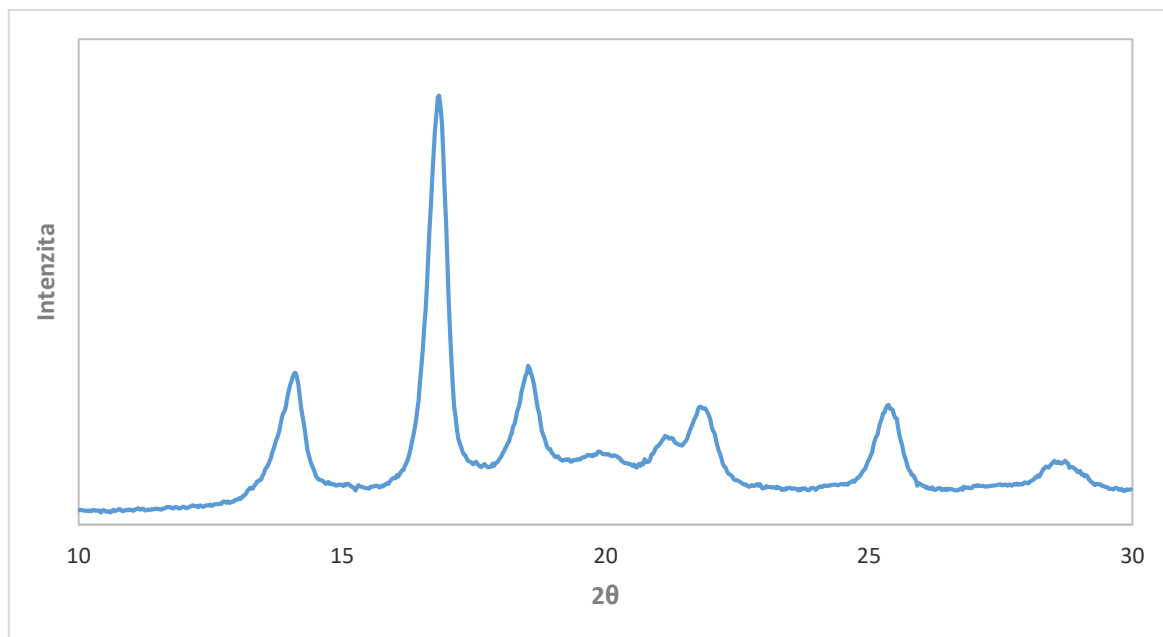
Z WAXS analýzy byly získány informace o podílu krystalické a amorfní fáze (krystalinity), která je dále zapotřebí v SAXS analýze (vztah 10), a informace o podílu α a β fáze.



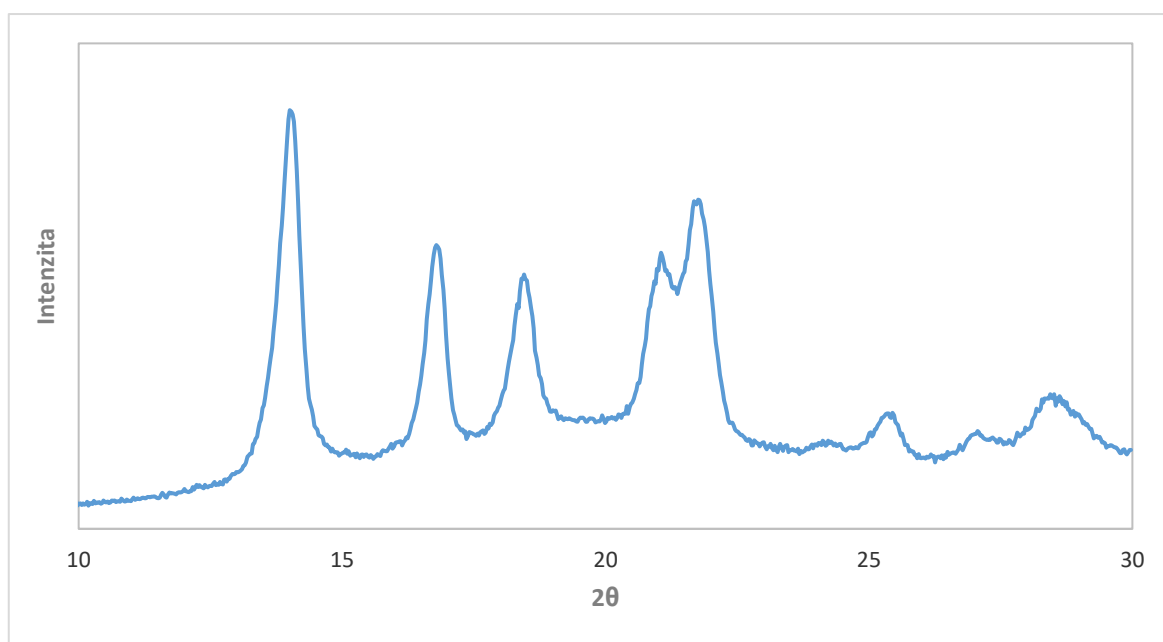
Obrázek 39: WAXS spektrum PP Mosten GB 005; koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 0 %



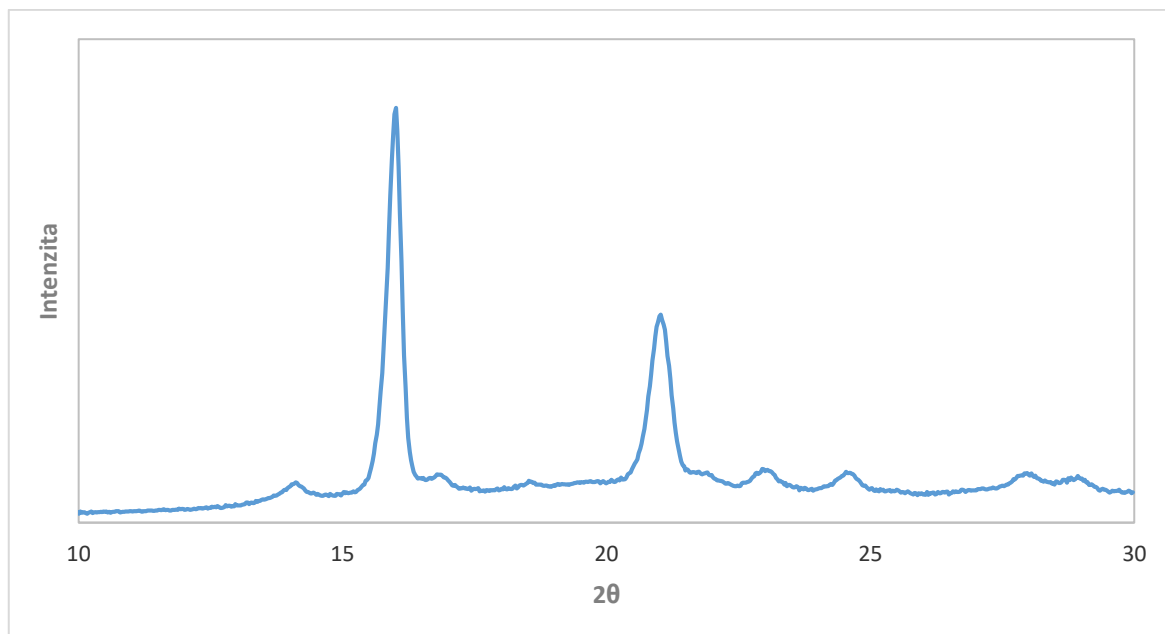
Obrázek 40: WAXS spektrum PP Mosten GB 005; koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 0,2 %



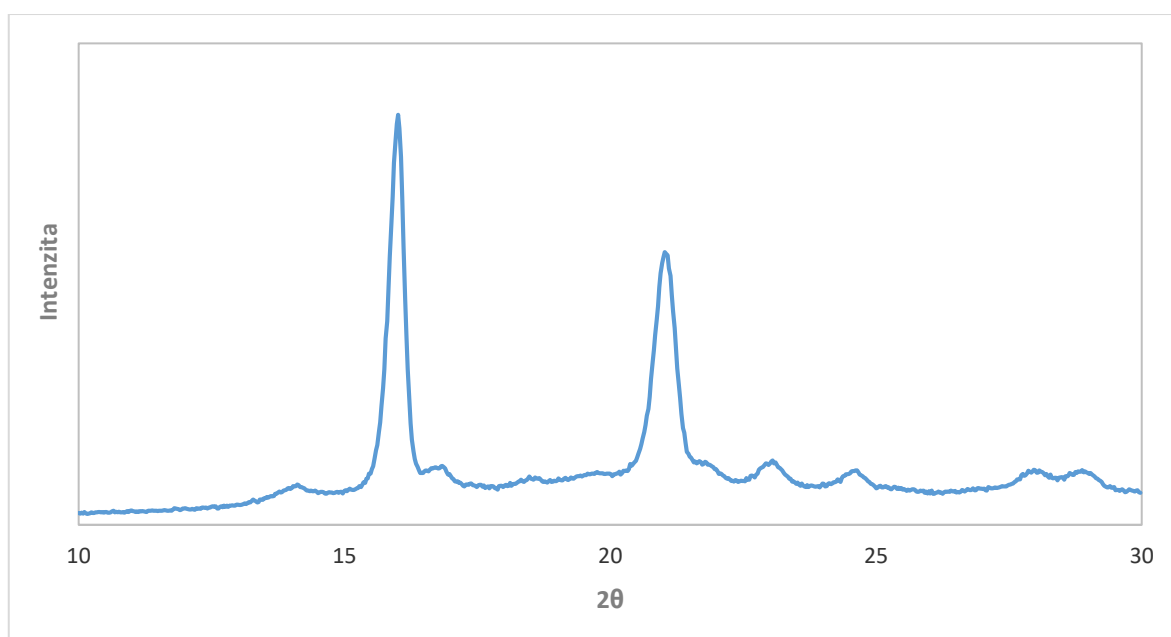
Obrázek 41: WAXS spektrum PP Mosten GB 005; koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 0,5 %



Obrázek 42: WAXS spektrum PP Mosten GB 003; koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 0 %



Obrázek 43: WAXS spektrum PP Mosten GB 003; koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 0,01 %



Obrázek 44: WAXS spektrum PP Mosten GB 003; koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 0,03 %

WAXS spektra vzorků PP Mosten GB 005 s 0 %, 0,2 % a 0,5 % nukleačního činidla Millad 3988 a vzorku PP Mosten GB 003 s 0 % nukleačního činidla NJ Star NU 100 jsou velmi podobná, píky na 14,2°, 16,9° a 18,6° 2θ jsou charakteristické pro α fázi. Pík na 16° 2θ [16],

charakteristický pro β fázi není na obrázcích 39 – 41 patrný, tyto vzorky tedy obsahují pouze α fázi. Na obrázku 42, který představuje WAXS spektrum vzorku PP Mosten GB 003 bez přídavku nukleačního činidla, je na $16^\circ 2\theta$ velmi malý pík, který značí přítomnost velmi malého množství β fáze. Převažuje však fáze α . Obrázky 43 a 44 představující spektra vzorků PP Mosten GB 003 s koncentracemi 0,01 % a 0,03 % nukleačního činidla NJ Star NU 100 naopak tento pík charakteristický pro β fázi mají velmi výrazný. Nicméně mají i píky odpovídající α fázi. To znamená, že v těchto vzorcích je i podíl α fáze.

Hodnoty krystalinity vzorků stejně jako podíly α a β fáze jsou uvedeny v tabulce 11. Největší krystalinity dosáhly vzorky PP Mosten GB 003 s koncentracemi β nukleačního činidla 0,01 % a 0,03 % (68 %), nejnižší pak vzorky PP Mosten GB 005 s 0 % a 0,2 % α nukleačního činidla (62 %). U vzorků s nukleačním činidlem NJ Star NU 100 je obsah β fáze 88 %. Vzorek PP Mosten GB 003 bez přídavku nukleačního činidla obsahuje 2 % β fáze.

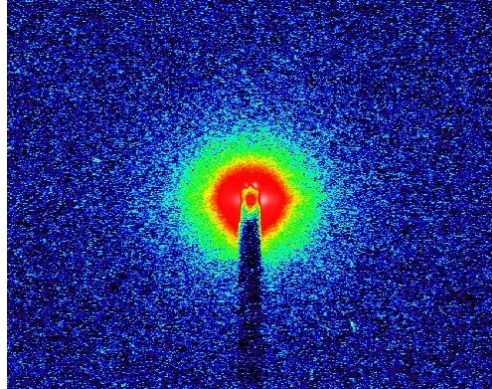
Je očividné, že obsah α a β fáze ve vzorcích PP Mosten GB 003 zjištěný metodou WAXS nekoresponduje s DSC metodou (1. tání; obrázek 36). Při opakovaném měření však byly výsledky DSC analýzy potvrzeny, nejedná se tedy o chybu měření.

Tabulka 11: Hodnoty krystalinity (X_c), poměr α a β fáze ve vzorcích stanovený z analýzy WAXS

koncentrace	X_c [%]	α fáze [%]	β fáze [%]
0 %, α	62	100	0
0,2 %, α	62	100	0
0,5 %, α	64	100	0
0 %, β	66	98	2
0,01 %, β	68	12	88
0,03 %, β	68	12	88

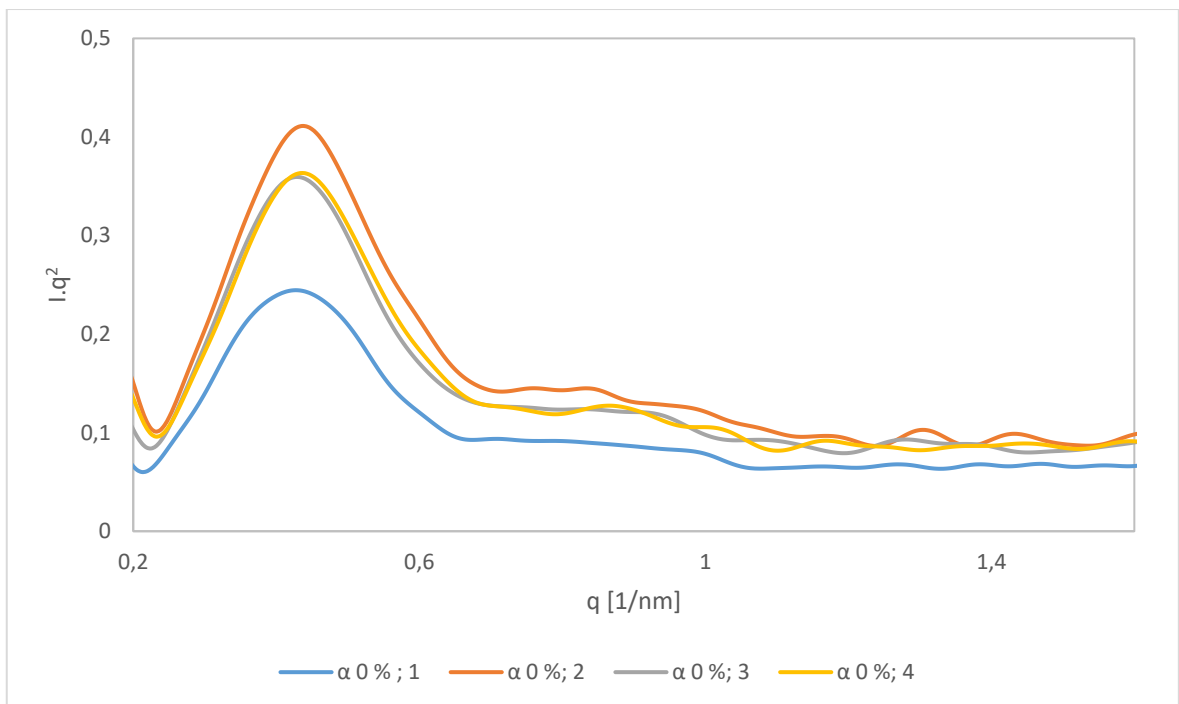
5.3 Výsledky SAXS

Analýza SAXS dává informace o izotropii a homogenitě vzorků [64]. Izotropie případně anizotropie je na první pohled patrná z 2D záznamu (obrázek 17). Dále poskytuje informace o dlouhé periodě, a po kombinaci výsledků z WAXS analýzy, i o tloušťce lamel a tloušťce amorfní fáze mezi lamelami.

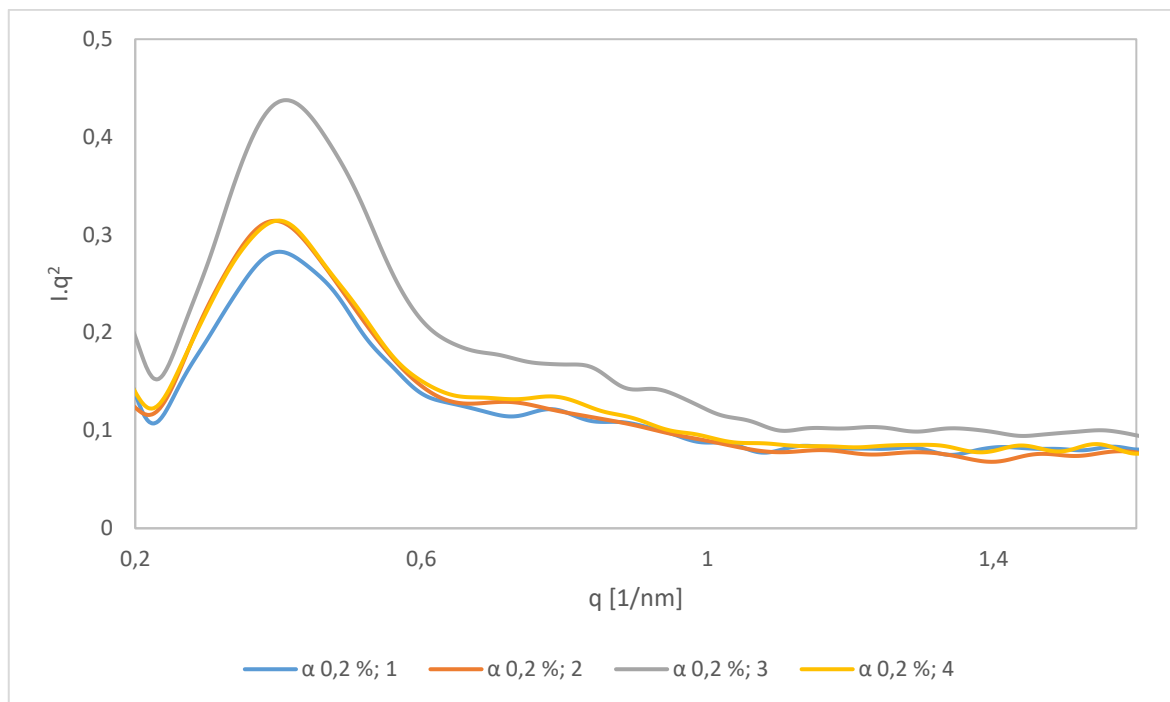


Obrázek 45: Ukázka 2D záznamu SAXS analýzy; vzorek PP Mosten GB 003 s koncentrací nukleačního činidla NJ Star NU 100 0,03 %

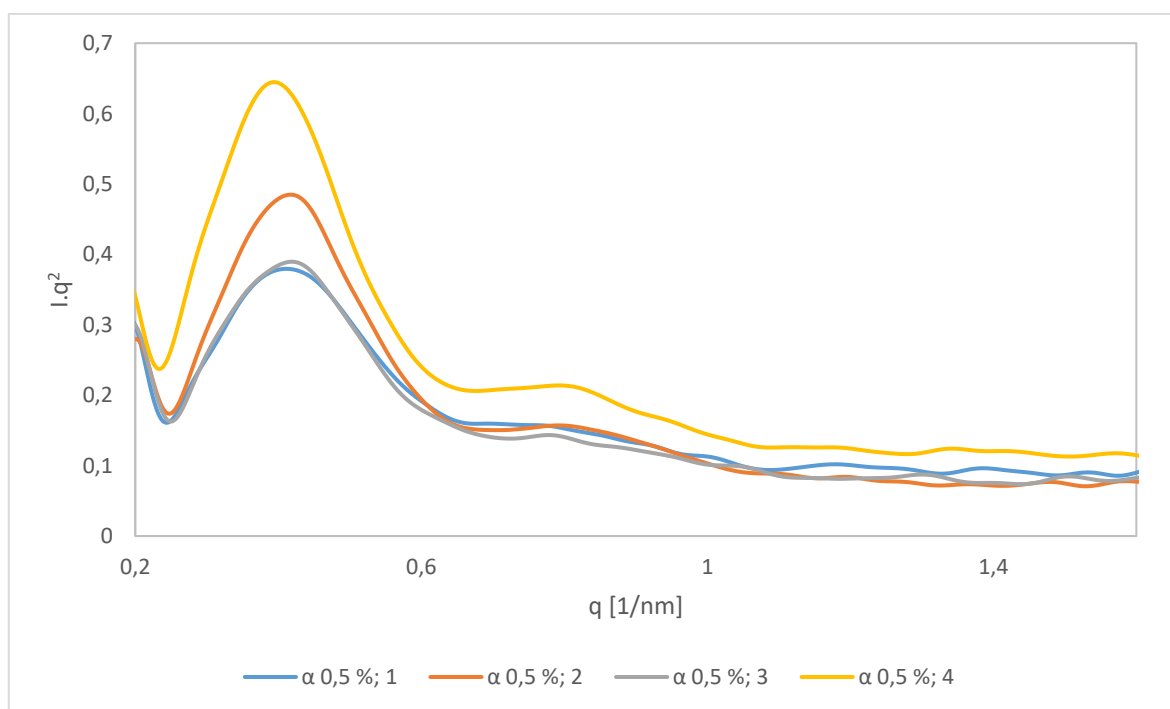
Na obrázku 45 je 2D záznam vzorku s koncentrací 0,03 % nukleačního činidla NJ Star NU 100. Rentgenový paprsek s bodovou kolimací vytváří difrakční vzory soustředných kružnic se stejnou intenzitou po obvodu charakteristické pro izotropní materiály [63]. Všechny ostatní vzorky vykazovaly stejný charakteristický vzor, některé měly pouze nejvyšší intenzitu posunutou dál od středu. Všechny materiály mají tedy izotropní charakter.



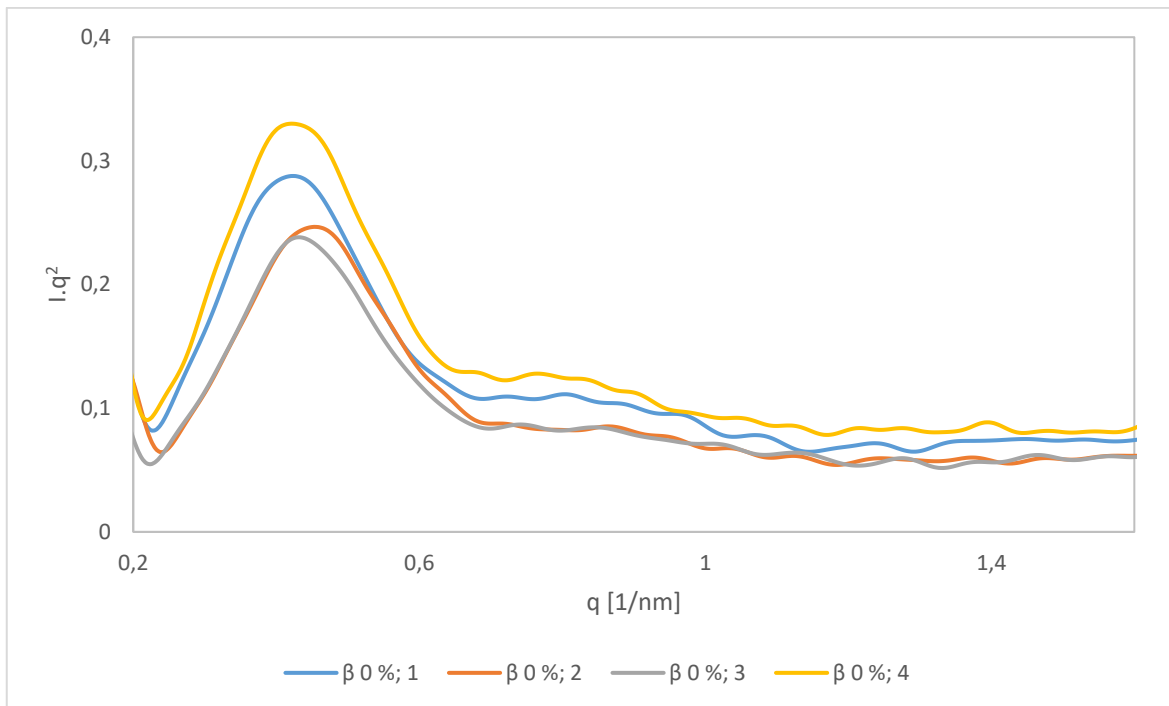
Obrázek 46: SAXS analýza PP Mosten GB 005; koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 0 %



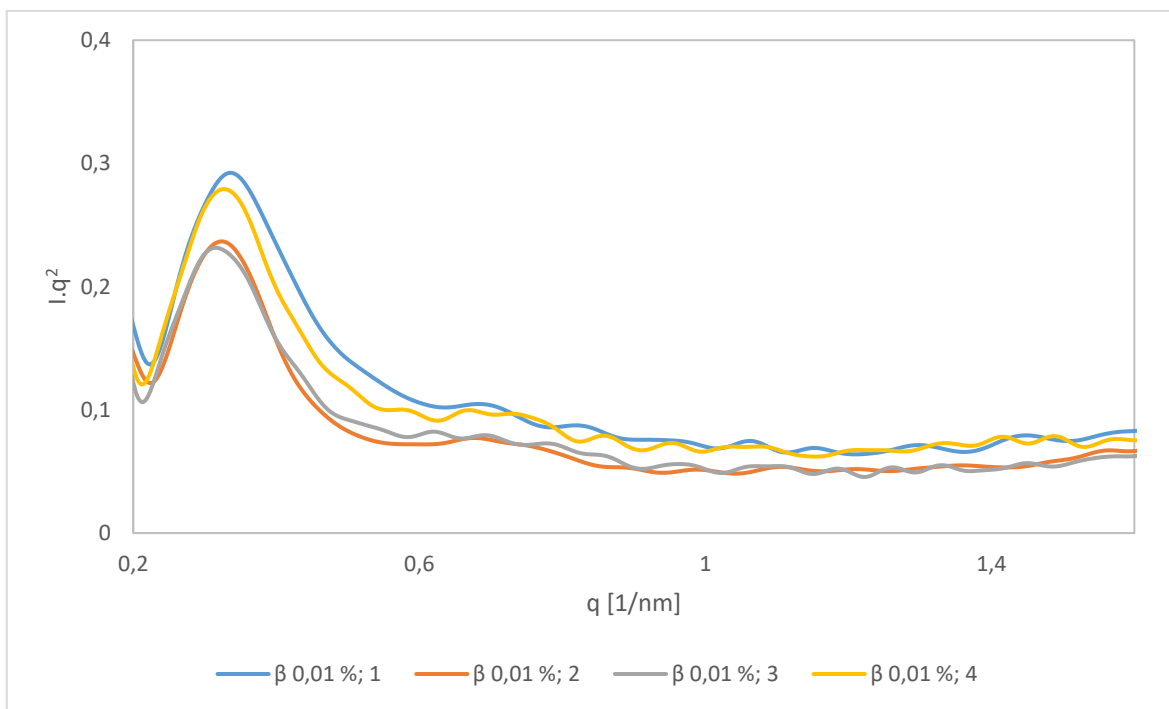
Obrázek 47: SAXS analýza PP Mosten GB 005; koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 0,2 %



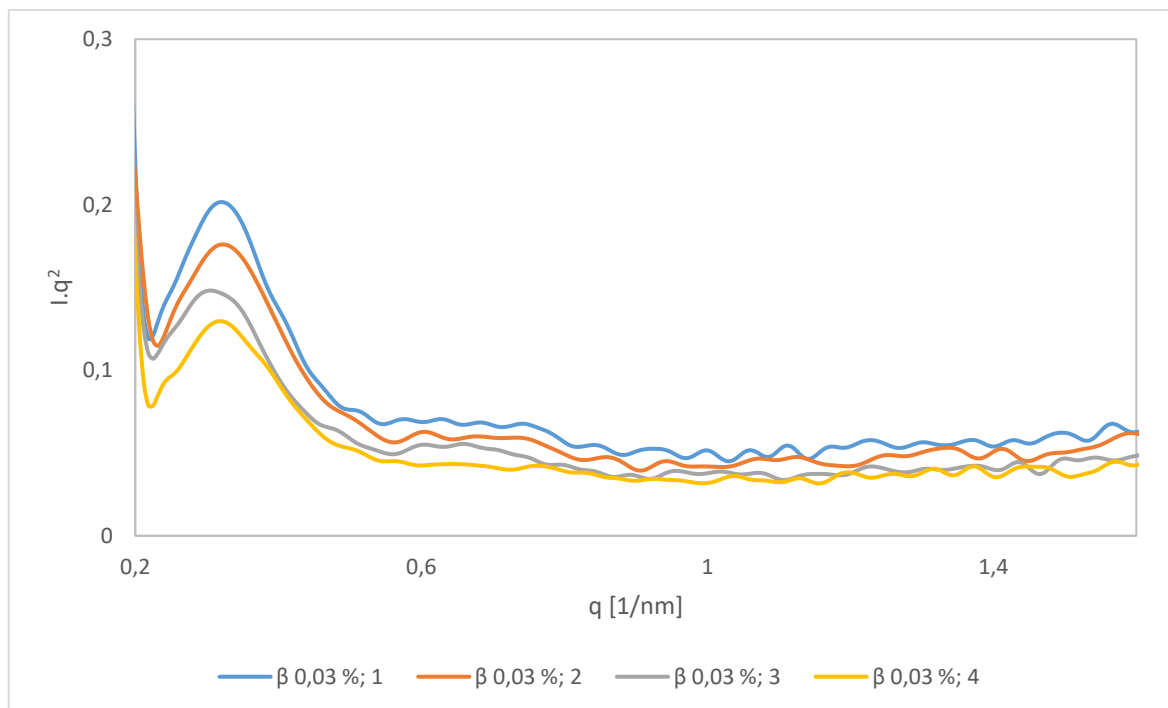
Obrázek 48: SAXS analýza PP Mosten GB 005; koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 0,5 %



Obrázek 49: SAXS analýza PP Mosten GB 003; koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 0 %



Obrázek 50: SAXS analýza PP Mosten GB 003; koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 0,01 %



Obrázek 51: SAXS analýza PP Mosten GB 003; koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 0,03 %

Všechny vzorky byly měřeny čtyřikrát (z každé strany), aby se předešlo případným chybám, a to hlavně v případě vzorků s koncentrací nukleačního činidla NJ Star NU 100 0,01 % a 0,03 %, protože tyto vzorky obsahují kromě β fáze i α fázi, která by mohla zkreslit výsledky. Z opakovaného měření byly navíc zjištěny informace o homogenitě materiálu. V tabulce 12 jsou uvedeny hodnoty rozptylových vektorů, jejich průměr a směrodatná odchylka každého ze vzorků. Směrodatná odchylka nepřekračuje u žádného ze vzorků 2 %. To znamená, že všechny struktury v celém objemu každého vzorku jsou víceméně stejné a každý vzorek je z hlediska dlouhé periody homogenní.

Na obrázcích 46 – 51 jsou zaznamenány hodnoty intenzit (po Lorenzově korekci) v závislosti na rozptylovém vektoru všech čtyř měření pro každý vzorek. Výsledné křivky jsou vyhlazeny, protože rozlišení zobrazovacích desek není natolik vysoké, aby výsledné naměřené křivky nebyly zašuměné. U nevyhlazených křivek by se mohla ztratit informace o hodnotě q_{max} , a tím pádem i následné informace o dlouhé periodě a tloušťce lamel.

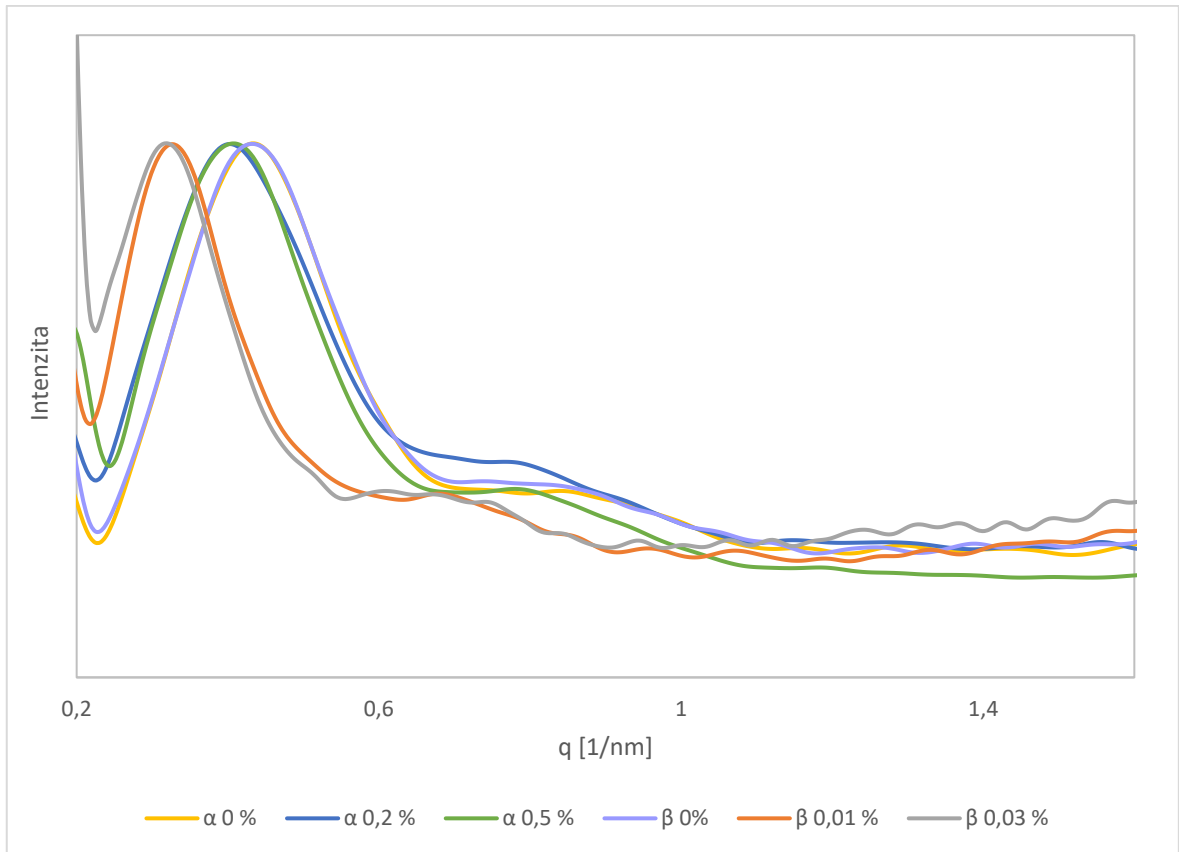
Intenzity vzorků PP Mosten GB 005 (α nukleační činidlo v různých koncentracích) jsou v průměru větší než hodnoty intenzit vzorků PP Mosten GB 003 (β nukleační činidlo v různých

ných koncentracích). To by mohlo být způsobeno rozdílnou tloušťkou vzorků. Lisované destičky mají mít tloušťku 1 mm, destičky z PP Mosten GB 005 tuto tloušťku mají, nicméně destičky z materiálu PP Mosten GB 003 mají tloušťku 1,1 mm, což by jednotlivým rozdílům intenzit mezi destičkami odpovídalo. Další rozdíly mezi nimi mohou být způsobeny lokální změnou tloušťky destičky. Rozdíl mezi těmito dvěma polypropyleny je v hodnotě indexu toku taveniny (*ITT*), $ITT_{(230\text{ }^{\circ}\text{C}/2,16\text{ kg})}$ PP Mosten GB 003 je 3,2 g/10 min, $ITT_{(230\text{ }^{\circ}\text{C}/2,16\text{ kg})}$ PP Mosten GB 005 pak 5 g/10 min (tabulka 4).

Intenzity záření na obrázcích 46 – 51 jsou různé i pro stejný vzorek, tzn. velikosti intenzit záření pro každou jednotlivou stranu jednoho vzorku jsou různé. Příčinou může být lokální změna tloušťky na různých místech destičky, další možností je, že zobrazovací deska (detektor) nebyla vystavena dostatečně dlouhou dobu záření, které předchází měření „vymázalo.“ Tato chyba je patrná na obrázku 56, kde bylo ozařováno stejné místo s pěti opakováními, a jediným rozdílem byla právě doba „mazání“ detektorů. Maximální hodnota intenzity však nenesou pro následnou analýzu žádnou důležitou informaci, jde pouze o její polohu na ose x (q_{max}).

Tabulka 12: SAXS analýza; hodnoty rozptylového vektoru q_{max} [1/nm] pro stanovení homogenity vzorků

	0 %, α	0,2 %, α	0,5 %, α	0 %, β	0,01 %, β	0,03 %, β
1	0,4304	0,4047	0,4111	0,4240	0,3340	0,3212
2	0,4368	0,3983	0,4175	0,4561	0,3212	0,3212
3	0,4304	0,4111	0,4175	0,4304	0,3148	0,3019
4	0,4368	0,3983	0,3918	0,4240	0,3276	0,3212
průměr	0,434	0,403	0,410	0,434	0,324	0,316
odchylka	0,004	0,007	0,013	0,016	0,009	0,010



Obrázek 52: SAXS analýza; srovnání zprůměrovaných a normalizovaných křivek jednotlivých materiálů

Na obrázku 52 je vidět, že vzorky obsahující α fázi mají hodnoty q_{max} posunuty více doprava než vzorky obsahující β fázi. Dále je vidět, že vzorky bez přídavku nukleačního činidla mají nejvyšší hodnoty q_{max} . Tyto hodnoty jsou zaznamenány v tabulce 12. Hodnoty q_{max} β fáze jsou o cca 1 1/nm menší než u α fáze. Z Braggova zákona plyne, že čím více jsou hodnoty q_{max} vlevo, tím větší zkoumané struktury jsou.

Tabulka 13: SAXS analýza; hodnoty rozptylového vektoru q_{max} , dlouhé periody LP , tloušťky lamel l_c a tloušťky amorfni části l_a charakterizující jednotlivé vzorky

koncentrace	q_{max} [1/nm]	LP [nm]	l_c [nm]	l_a [nm]
0 %, α	0,434	14,5	9,0	5,5
0,2 %, α	0,403	15,6	9,7	5,9
0,5 %, α	0,410	15,4	9,8	5,6
0 %, β	0,434	14,5	9,6	4,9
0,01 %, β	0,324	19,4	13,2	6,2
0,03 %, β	0,316	19,9	13,5	6,4

V tabulce 13 jsou naměřené průměrné hodnoty q_{max} (z tabulky 12) ze čtyř opakování pro každý vzorek. Dosazením q_{max} do vztahu (9) jsou vypočteny hodnoty dlouhé periody (LP), ze vztahu (10) je určena velikost tloušťky lamel (l_c) a po odečtení l_c tloušťka amorfni části (l_a). Je vidět, že vzorky obsahující β fázi mají o (4 – 5) nm větší dlouhou periodu než vzorky obsahující α fázi. A protože i krystalinita stanovená z WAXS analýzy pro β fázi je vyšší, je i výsledná tloušťka lamel β fáze vyšší než u α fáze.

Dlouhá perioda u vzorků bez nukleačního činidla je stejná (14,5 nm), u vzorků s nukleačním činidlem Millad 3988 je o cca 1 nm větší a u vzorků s NJ Star NU 100 o cca 5 nm větší. Velikost dlouhé periody vzorků s koncentracemi 0,2 % a 0,5 % Millad 3988 se výrazně neliší stejně jako u vzorků s koncentracemi 0,01 % a 0,03 % NJ Star NU 100.

Tloušťka lamel ve vzorcích, které mají koncentraci Millad 3988 0,2 % a 0,5 %, je o cca 1 nm vyšší než vzorek PP Mosten GB 005 bez nukleačního činidla (tabulka 13). Už s přídatkem 0,01 % β nukleačního činidla krystalizuje polypropylen primárně do β fáze. Tloušťka lamel β fáze při koncentracích 0,01 % a 0,03 % NJ Star NU 100 je výrazně větší než velikost α lamel v polypropyleny s 0 % β nukleačního činidla i než velikosti α lamel ve vzorcích PP Mosten GB 005. Velikosti tlouštěk lamel všech vzorků jsou uvedeny v tabulce 13.

5.4 Shrnutí výsledků

Fázová struktura polypropyleny byla charakterizována DSC, WAXS a SAXS analýzou. DSC analýza poskytla informace o teplotách tání a krystalizace vzorků a o tloušťce lamel. WAXS analýza stanovila krystalinitu vzorků a podíl α a β fáze ve vzorcích. SAXS analýza

poskytla informace o dlouhé periodě a tloušťce lamel. Shrnutí výsledků charakterizující fázovou strukturu vzorků s různými koncentracemi α a β nukleačních činidel je zpracováno v tabulkách 14 – 16. Protože se ve vzorcích nukleovaných β nukleačním činidlem NJ Star NU 100 vyskytují fáze α i β , byly jejich vlastnosti rozděleny do dvou tabulek, pro každou fázi zvlášť.

Tloušťky lamel z DSC analýzy jsou menší než při použití SAXS analýzy. Vzhledem k tomu, že se tloušťka lamel v DSC analýze zjišťuje pomocí tepelných vlastností a plasty obecně nemají dobrou tepelnou vodivost, mohou být výsledky zavádějící. Nicméně DSC analýza dokáže oddělit fáze a určit tak tloušťku lamel obou fází. Tloušťka lamel zjištěná ze SAXS analýzy by měla být přesnější.

Tabulka 14: Charakterizace fázové struktury PP Mosten GB 005 s přidavkem nukleačního činidla Millad 3988 ve třech koncentracích; α fáze

koncentrace [%]	0	0,2	0,5
T_m [°C]	163,5	165,2	165,1
T_c [°C]	120,6	130,2	130,7
l_c (DSC) [nm]	6,5	6,7	6,7
X_c [%]	62	62	64
LP [nm]	14,5	15,6	15,4
l_c (SAXS) [nm]	9,0	9,7	9,8
l_a [nm]	5,5	5,9	5,6

Tabulka 15: Charakterizace fázové struktury PP Mosten GB 003 s přidavkem nukleačního činidla NJ Star NU 100 ve třech koncentracích; α fáze

koncentrace [%]	0	0,01	0,03
T_m [°C]	165,1; 168,2*	169,6	165,1; 169,2
T_c [°C]	114,1; 122,5	-	-
l_c (DSC) [nm]	6,7; *	7,5	6,7; 7,4
X_c [%]	66	68	68
LP [nm]	14,5	-	-
l_c (SAXS) [nm]	9,6	-	-
l_a [nm]	4,9	-	-

* nelze jednoznačně určit

Tabulka 16: Charakterizace fázové struktury PP Mosten GB 003 s přidavkem nukleačního činidla NJ Star NU 100 ve třech koncentracích; β fáze

koncentrace [%]	0	0,01	0,03
T_m [°C]	147,4*	148,7; 153,9	149,8; 153,8*
T_c [°C]	-	117,7; 126,4	125,8
l_c (DSC) [nm]	*	10,2; 12,6	10,6; *
X_c [%]	66	68	68
LP [nm]	-	19,4	19,9
l_c (SAXS) [nm]	-	13,2	13,5
l_a [nm]	-	6,2	6,4

* nelze jednoznačně určit

Vzhledem k tomu, že byly použity dva různé polypropyleny (PP Mosten GB 003 a PP Mosten GB 005), každý s jiným nukleačním činidlem (PP Mosten GB 003 s β nukleačním činidlem NJ Star NU 100 a Mosten GB 005 s α nukleačním činidlem Millad 3988), mohlo by se zdát, že výsledné vlastnosti mohou být tímto ovlivněny. Nicméně jak vyplývá z analýzy DSC i SAXS, teploty tání α fáze u obou těchto polypropylenů (bez nukleačního činidla) se výrazně neliší a dlouhá perioda a následná tloušťka lamel, jsou také víceméně shodné (tabulky 14 – 16).

V tabulkách 14 – 16 jsou srovnávány DSC data nerekrystalizovaných vzorků, a to z toho důvodu, že jak SAXS, tak i WAXS měření probíhalo taktéž u nerekrystalizovaných vzorků.

6 METODIKA SAXS

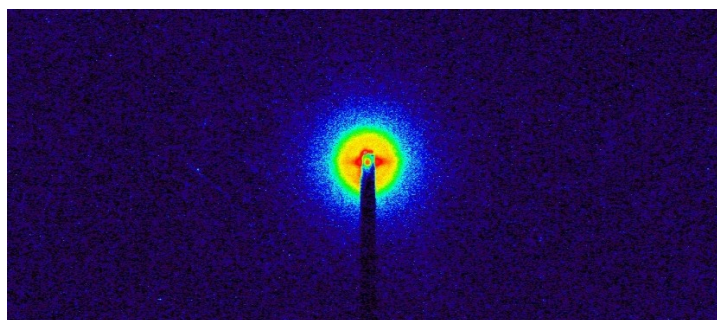
Metodika bude vypracována konkrétně pro přístroj Anton Paar SAXSpace, který je k dispozici na Ústavu inženýrství polymerů. Vyhodnocení naměřených dat se pak bude týkat polypropylenu, obecně jakéhokoliv semikrystalického polymeru. Předpokladem je, že primární paprsek je správně zkolimovaný a není třeba kolimaci provádět.

6.1 Příprava vzorků

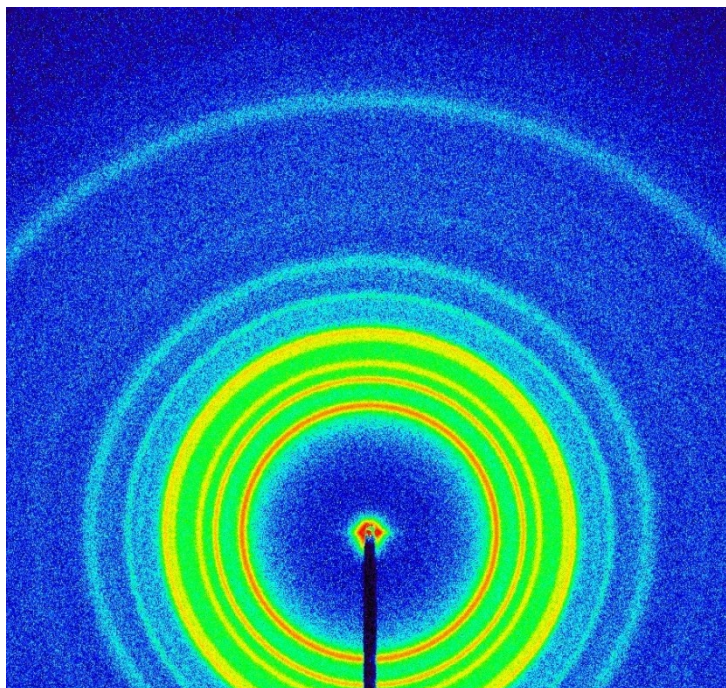
Anton Paar SAXSpace měří v transmisním režimu, tomu musí být přizpůsobena příprava vzorků [49]. Vzorky by měly mít co nejmenší tloušťku, i další rozměry by měly být menší, protože prostor pro ozařování a samotný držák vzorku je, co se rozměrů týká, omezený. Pokud se jedná o vylisované, vystříknuté destičky nebo vytlačené fólie, vhodný rozměr, se kterým se dá pracovat, aniž by musel být vzorek dále rozměrově upravován, je cca (50 x 50) mm. Z jednoho vzorku je možné získat mnoho SAXS záznamů, protože Anton Paar SAXSpace pracuje s bodovou kolimací a u tak rozměrného vzorku je možné měřit jakékoliv místo. V případě malých vzorků dokáže bez problému měřit vzorky o rozměrech (3 x 20) mm, s trochou šikvosti i menší, nicméně tyto menší vzorky musí být umístěny ve speciálním držáku.

6.2 SAXS a WAXS režim

To, jestli bude Anton Paar SAXSpace dávat záznamy SAXS (obrázek 53) nebo WAXS (až do $60^\circ 2\theta$; obrázek 54) spekter [49], závisí na tom, jaká vzdálenost je mezi vzorkem a detektorem (*SDD*). Pokud je vzorek v maximální vzdálenosti (což je 268,5 mm), je měřeno SAXS spektrum, pokud je vzdálenost minimální, je měřeno WAXS spektrum. Tomu musí být přizpůsoben i detektor, v současné době zobrazovací desky. Větší deska se používá pro WAXS, menší pak pro SAXS analýzu.



Obrázek 53: 2D SAXS záznam; Anton Paar SAXSpace; zobrazovací deska (detektor)



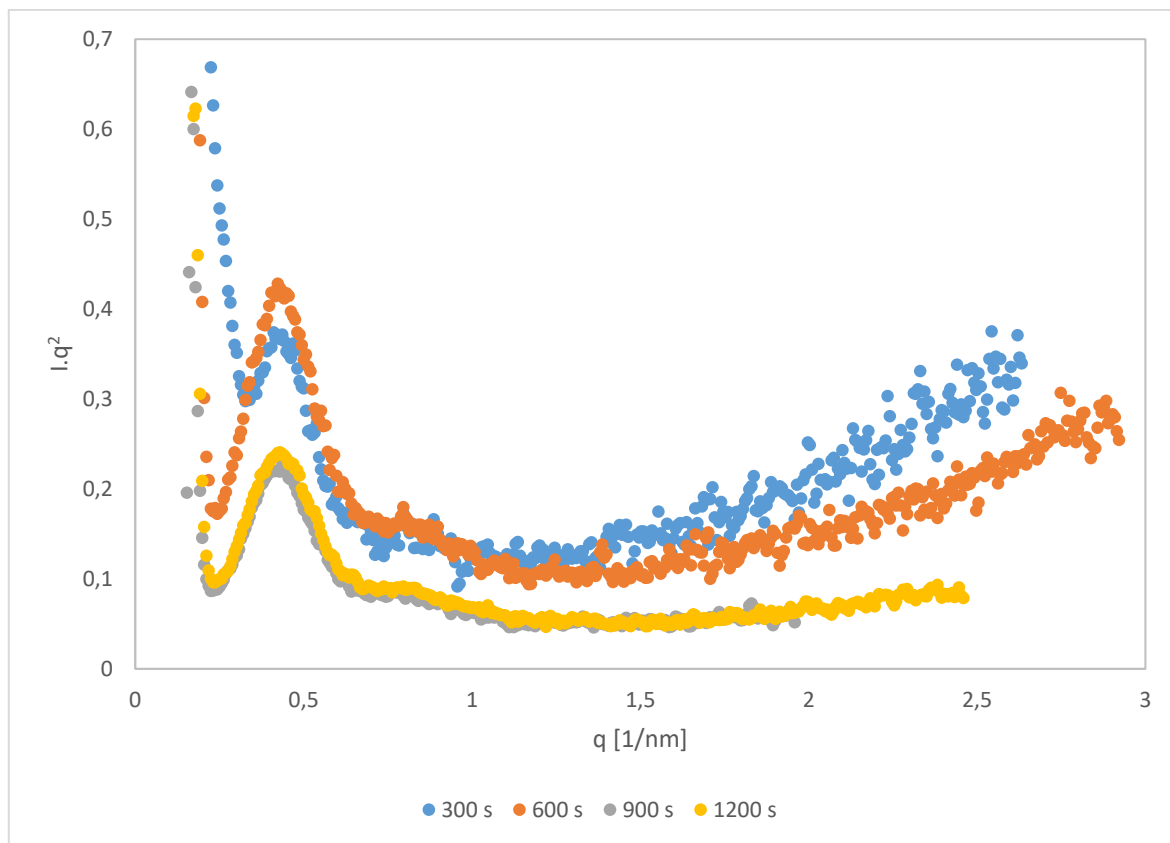
Obrázek 54: 2D WAXS záznam; Anton Paar SAXSpace; zobrazovací deska (detektor)

6.3 Doba expozice

Doba expozice se stanoví experimentálně. Samozřejmě záleží na tloušťce vzorku, čím je tloušťka menší, tím kratší doba ozařování bude potřeba. Na obrázku 55 jsou záznamy SAXS analýzy s různou dobou expozice pro tloušťku vzorku 1 mm. Ozařováno bylo stále stejné místo. Na první pohled je zřejmé, že časy 300 s a 600 s jsou nedostatečné. Bodů je malé množství a jejich rozptyl je vysoký. Záznamy SAXS analýzy s časy 900 s a 1200 s jsou už v pořádku, bylo by možné použít oba. Nicméně rychlost měření je důležitá, proto je lepší zvolit kratší čas.

6.4 Výška beam stopu

Aby informace o difraktovaném paprsku nebyla zastíněna primárním paprskem je třeba posunout beam stop do takové výšky, kdy už je primární paprsek zastíněn, nesmí však být vyšší, protože by mohl zastínit i difraktované paprsky a informace o materiálu by se také ztratila [42]. Ideální výška se opět určí experimentálně, závisí na provedené kolimaci primárního paprsku, na době expozice.



Obrázek 55: SAXS; ideální doba expozice

6.5 Samotné měření

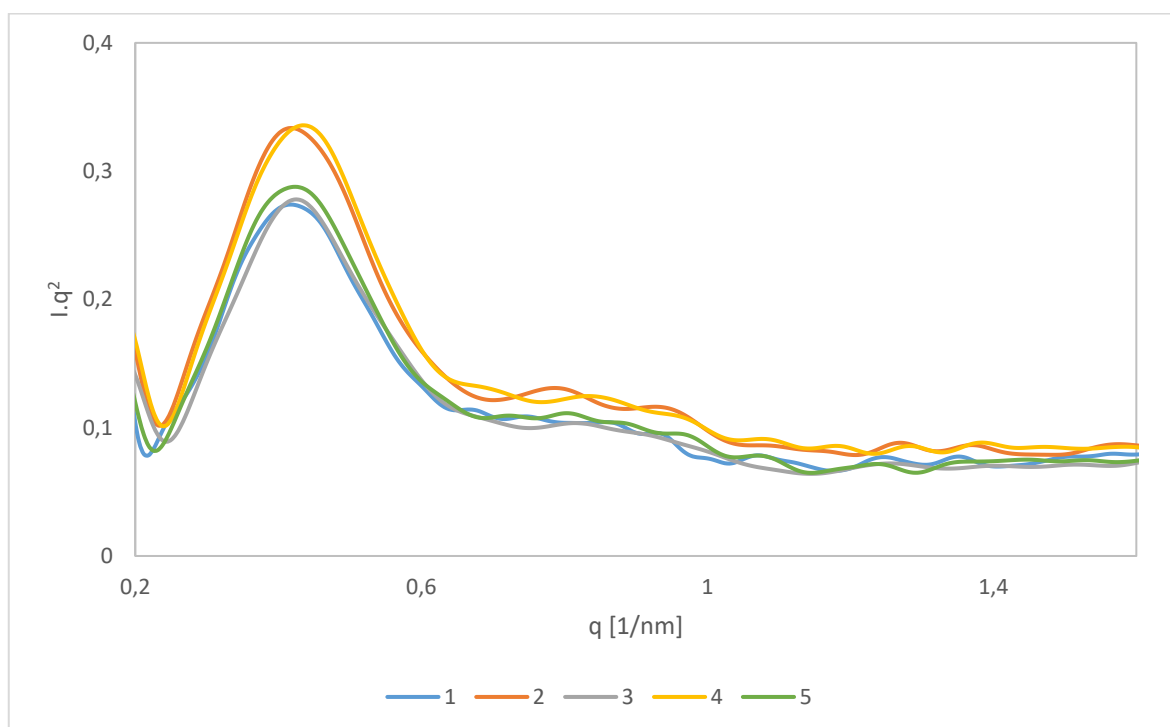
Do přístroje je umístěn detektor (zobrazovací deska). Zařízení SAXS pracuje ve vakuu, proto je po umístění vzorku do držáku odčerpán vzduch z komory, kde ozařování probíhá. Jakmile je tlak dostatečně nízký, může být zapnuto ozařování. Pokud má vzorek malý rozměr a je ve speciálním držáku, který umožňuje průchod paprsku pouze úzkou štěrbinou, musí být vzorek ve výšce, aby paprsek procházel touto úzkou štěrbinou. V případě rozměrnějšího vzorku je možné pouhým okem určit, vhodnou výšku, v případě úzké štěrbiny jsou k dispozici diody, které zhodnotí intenzitu procházejícího záření, výška, kde je intenzita maximální, je optimální výškou. Nyní je možné zapnout měření. Po skončení expozice je do komory vpuštěn vzduch, aby bylo možné exponovaný detektor vyjmout a naskenovat záznam do počítače [49].

6.6 Vyhodnocení

Samotné vyhodnocení je podrobně popsáno v kapitole 2.3.2.5 Analýza SAXS a 2.3.2.6 Charakterizace fázové struktury PP pomocí SAXS.

6.7 Reprodukovatelnost paprsku

Přesnost paprsku je dobré zkontrolovat tak, že se opakovaně změří jedno místo ve vzorku. Vzhledem k tomu, že se nejedná o destruktivní metodu, nehrozí nebezpečí poškození vzorku. Na obrázku 56 jsou záznamy pěti opakování. Je vidět, že ve dvou případech je intenzita vyšší, to je způsobeno tím, že detektor nebyl dostatečně dlouho ozařován světlem, které předchozí záznam vymazává. Nicméně hodnoty q_{max} se od sebe odchyľují minimálně (tabulka 17), tím pádem je možné změřit i další vzorky.



Obrázek 56: SAXS; reprodukovatelnost paprsku

Tabulka 17: SAXS; reprodukovatelnost paprsku, hodnoty q_{max} pro 5 opakování

opakování	q_{max} [1/nm]
1	0,4175
2	0,4175
3	0,4240
4	0,4368
5	0,4239
průměr	0,424
směrodatná odchylka	0,008

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo charakterizovat fázovou strukturu polypropylenu pomocí maloúhlové rentgenové difrakce, srovnat tyto výsledky s ostatními běžně používanými metodami, jako je diferenciální skenovací kalorimetrie, širokouhlá rentgenová difrakce, a vypracovat metodu k maloúhlové rentgenové difrakci.

Charakterizovány byly dva materiály; polypropylen Mosten GB 005 se třemi koncentracemi (0 %, 0,2 % a 0,5 %) nukleačního činidla Millad 3988 a polypropylen Mosten GB 003 se třemi koncentracemi (0 %, 0,01 % a 0,03 %) nukleačního činidla NJ Star NU 100. Nukleačními činidly bylo zajištěno, že vzorky obsahovaly různé fáze; nukleovaný PP Mosten GB 005 obsahoval α fázi a nukleovaný PP Mosten GB 003 β fázi.

Výsledky, které poskytla diferenciální skenovací kalorimetrie, potvrdily výskyt α fáze u vzorků nukleovaných nukleačním činidlem Millad 3988 a u vzorků bez nukleačního činidla. U vzorků nukleovaných nukleačním činidlem NJ Star NU 100 byly přítomny obě fáze. Teploty tání α fáze byly v rozpětí (163,5 – 169,6) °C, přičemž nejzajímavější bylo zjištění, že β nukleační činidlo u nerekrystovatelných vzorků mělo pozitivní vliv na tloušťku α lamel ve vzorku. U materiálu PP Mosten GB 005 zvýšil přídavek nukleačního činidla teplotu krystalizace (o cca 10 °C proti materiálu bez nukleačního činidla). Teploty tání β fáze jsou nižší než u vzorků s α fází, ale na rozdíl od α nukleovaných vzorků, kde nukleační činidlo sice teploty tání zvýšilo, ovšem s vyšší koncentrací nukleačního činidla už k žádnému zvýšení teploty tání nedošlo, u β nukleovaných vzorků se s vyšší koncentrací zvýšila i teplota tání. Teploty krystalizace β fáze jsou také zajímavé, protože u koncentrace 0,01 % NJ Star NU 100 došlo k rozpouštění nukleačního činidla v matici, a tím byla výrazně snížena teplota krystalizace. Tloušťky α lamel jsou menší, (6,5 – 7,5) nm, než β lamely s tloušťkou 10,2 nm a 10,6 nm.

Analýza vzorků širokouhlou rentgenovou difrakcí poskytla údaje o krystalinitě. Vzorky s α fází mají nižší krystalinitu, (62 – 64) %, než β nukleované vzorky, jejichž krystalinita je v rozmezí (66 – 68) %. Obsah β fáze v β nukleovaných vzorcích je pro obě koncentrace 88 %. Malý obsah β fáze byl přítomen i ve vzorku PP Mosten GB 003 bez nukleačního činidla (2 %).

Maloúhlová rentgenová difrakce poskytla informace o dlouhé periodě a velikosti lamel. Dlouhá perioda u materiálů bez přídavku nukleačních činidel je shodná (14,5 nm), vzorky nukleované α nukleačním činidlem mají dlouhou periodu o cca 1 nm větší (15,6 nm

a 15,4 nm) a β nukleované vzorky pak až o 5 nm větší (19,4 nm a 19,9 nm). Tloušťky lamel jednotlivých vzorků jsou o cca 3 nm větší než tloušťky lamel vypočtené z diferenciální skenovací kalorimetrie, (9,0 – 9,8) nm α lamely a 13,2 nm a 13,5 nm β lamely.

Výsledky všech použitých metod se vzájemně doplňují. Pro analýzu malouhlovou rentgenovou difrakcí je třeba znát krystalinitu určenou z širokouhlé rentgenové difrakce. Teplotní vlastnosti pak nelze stanovit jinak než z diferenciální skenovací kalorimetrie (z těchto tří použitých metod). Velikost lamel je možné určit z obou popsaných metod (DSC, SAXS), nicméně teploty tání, a tím pádem i tloušťky lamel, závisí na rychlosti ohřevu vzorků, proto je výhodnější používat malouhlovou rentgenovou difrakci. Ta navíc poskytne informace i o homogenitě a izotropii.

Další práce týkající se polymorfních polymerů by se měla věnovat využití širokouhlé a malouhlové rentgenové difrakce materiálů, které by byly vystaveny definovaným teplotním podmínkám; Ústav inženýrství polymerů pro takové experimenty potřebné vybavení má (teplotní celu pro zařízení WAXS i SAXS).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] L. CHVÁTALOVÁ, J. VÝCHOPŇOVÁ, R. ČERMÁK, M. RAAB: Netradiční polyolefiny: Struktura, vlastnosti a perspektivy. *Plasty a kaučuk*. 2007, ročník 44, strany 202 – 208.
- [2] S. BRÜCKNER, S. V. MEILLE: Polymorphism in crystalline polypropylene. V: J. KARGER-KOCSIS: *Polypropylene - An A-Z Reference*. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V., 1999, ISBN 9789401058995, strany 606 – 614.
- [3] H. G. ELIAS: *An introduction to plastics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, ISBN 3527296026.
- [4] J. R. FRIED: *Polymer science and technology*. New Jersey: Prentice Hall, 2003, ISBN 0130181684.
- [5] L. BENÍČEK, L. CHVÁTALOVÁ, M. OBADAL, R. ČERMÁK, V. VERNEY, S. COMMEREUC: Photodegradation of isotactic poly(1-butene): Multiscale characterization. *Polymer Degradation and Stability*. 2011, ročník 96, strany 1740 – 1744.
- [6] J. NAVRÁTILOVÁ: *Přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, Fakulta technologická, 2015.
- [7] J. KOTEK, M. RAAB, M. SOVA: Polypropylen na konci století – klasický materiál s nadějnou perspektivou. *Plasty a kaučuk*. 1998, ročník 35, strany 12 – 18.
- [8] H. LEDWINKA, W. NEIßL: Industrial polymerization processes. V: J. KARGER-KOCSIS: *Polypropylene - An A-Z Reference*. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V., 1999, ISBN 9789401058995, strany 314 – 319.
- [9] A. KUMAR, R. K. GUPTA: *Fundamentals of polymers*. New York: McGraw-Hill, 1998, ISBN 0070252246.
- [10] A. E. HAMIELEC, J. B. P. SOARES: Metallocene catalyzed polymerization: Industrial technology. V: J. KARGER-KOCSIS: *Polypropylene - An A-Z Reference*. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V., 1999, ISBN 9789401058995, strany 446 – 453.
- [11] V. M. LITVINOV: Molecular mobility and phase composition in polyolefins: From fundamental to applied research. V: H. N. CHENG, T. ASAKURA, A. D. ENGLISH: *NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative Strategies for Complex*

- Macromolecules*. Washington, DC: ACS Symposium Series; ACS Symposium Series, 2011, ISBN 9780841226678, strany 179 – 190.
- [12] J. KARGER-KOCSIS: Amorphous or atactic polypropylene. V: J. KARGER-KOCSIS: *Polypropylene - An A-Z Reference*. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V., 1999, ISBN 9789401058995, strany 7 – 12.
- [13] P. MLEJNEK: *Fotodegradace komerčních α -nukleovaných polypropylenů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2009. 85 stran, vedoucí diplomové práce Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.
- [14] F. LEDNICKÝ: *Mikroskopie a morfologie polymerů, díl 2.: Morfologie polymerů*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, ISBN 9788073724870.
- [15] K. STOKLASA: *Přednášky z předmětu Makromolekulární chemie I*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, Fakulta technologická, 2014.
- [16] M. OBADAL, R. ČERMÁK, K. STOKLASA: Tailoring of three-phase crystalline systems in isotactic poly(propylene). *Macromolecular Rapid Communications*. 2005, ročník 26, strany 1253 – 1257.
- [17] Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti. *Technická univerzita Liberec, Fakulta strojní*. [online], 2018, [citováno 2018-05-05]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm
- [18] A. GALESKI: Crystallization. V: J. KARGER-KOCSIS: *Polypropylene - An A-Z Reference*. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V., 1999, ISBN 9789401058995, strany 135 – 141.
- [19] J. VARGA: Spherulitic crystallization and structure. V: J. KARGER-KOCSIS: *Polypropylene - An A-Z Reference*. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V., 1999, ISBN 9789401058995, strany 760 – 768.
- [20] R. ČERMÁK: *Beta polypropylene: interrelations between structure, properties and processing*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2005. 125 stran, dizertační práce, školitel doc. Ing. Karel stoklasa, Csc.
- [21] J. VARGA, G. W. EHRENSTEIN: Beta-modification of isotactic polypropylene. V: J. KARGER-KOCSIS: *Polypropylene - An A-Z Reference*. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V., 1999, ISBN 9789401058995, strany 51 – 59.

- [22] J. VÝCHOPŇOVÁ, R. ČERMÁK, M. OBADA, M. RAAB, V. VERNEY, S. COMMEREUC: The role of specific nucleation in polypropylene photodegradation. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, ročník 92, strany 1763 – 1768.
- [23] J. VÝCHOPŇOVÁ, V. HABROVÁ, M. OBADAL, R. ČERMÁK, R. ČABLA: Crystallization of polypropylene with a minute amount of β -nucleator. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006, ročník 86, strany 687 – 691.
- [24] J. NAVRÁTILOVÁ: *Přednášky z předmětu Přísady do plastů*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, Fakulta technologická, 2017.
- [25] J. KRESSLER: Gamma-phase of isotactic polypropylene. V: J. KARGER-KOCSIS: *Polypropylene - An A-Z Reference*. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V., 1999, ISBN 9789401058995, strany 267 – 272.
- [26] M. JANÍČEK: *Crystallization of polymeric materials: Study of nucleation on active particles with large specific surface*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2015. 91 stran, dizertační práce, školitel doc. Ing. Roman Čermák Ph.D.
- [27] M. CIFERSKÁ: *Termální degradace nukleovaného polypropylenu*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2009. 92 stran, vedoucí diplomové práce Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.
- [28] J. BENTHAM: Appliances. V: J. KARGER-KOCSIS: *Polypropylene - An A-Z Reference*. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V., 1999, ISBN 9789401058995, strany 29 – 37.
- [29] G. W. EHRENSTEIN, G. RIEDEL, P. TRAWIEL: *Thermal analysis of plastics: Theory and practice*. Munich: Hanser, 2004, ISBN 9783446226739.
- [30] F. LEDNICKÝ: *Mikroskopie a morfologie polymerů, díl 1.: Mikroskopie polymerů a preparační techniky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, ISBN 9788073724863.
- [31] V. SHAH: *Handbook of plastics testing technology*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2003, ISBN 0471182028.
- [32] M. MRLÍK: *Přednášky z předmětu Kontrolní a zkušební metody*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, Fakulta technologická, 2017.

- [33] D. HANDS: Thermal properties. V: R. BROWN: *Handbook of polymer testing: Physical methods*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999, ISBN 0824701712, strany 597 – 616.
- [34] Diferenciální skenovací kalorimetrie. *Fakulta chemicko-inženýrská VŠCHT Praha* [online], 2018, [citováno 2018-05-05]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cw12js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
- [35] A. ROZANSKI, M. SAFANDOWSKA, A. KRAJENTA: DSC/SAXS analysis of the thickness of lamellae of semicrystalline polymersrestrictions in the case of materials with swollen amorphous phase. *Polymer Testing*. 2018, ročník 65, strany 189 – 196.
- [36] T. STERZYNSKI: Lamella dimension and distribution. V: J. KARGER-KOCSIS: *Polypropylene - An A-Z Reference*. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V., 1999, ISBN 9789401058995, strany 374 – 382.
- [37] B. MONASSE, J. M. HAUDIN: Growth transition and morphology change in polypropylene. *Colloid & Polymer Science*. 1985, ročník 263, strany 822 – 831.
- [38] X. D. GROS: Nondestructive testing. V: R. BROWN: *Handbook of polymer testing: Physical methods*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999, ISBN 0824701712, strany 773 – 840.
- [39] A. T. JONES, J. M. AIZLEWOOD, D. R. BECKETT: Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1964, ročník 75, strany 134 – 158.
- [40] S. V. MEILLE, S. BRÜCKNER: X-ray scattering. V: J. KARGER-KOCSIS: *Polypropylene - An A-Z Reference*. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V., 1999, ISBN 9789401058995, strany 890 – 895.
- [41] X-ray diffraction. American stress technologies [online], 2018, [citováno 2018-05-05]. Dostupné z: <https://www.stresstechbharat.in/en-us/products/x-ray-diffraction-equipment/x-ray-diffraction/>
- [42] H. SCHNABLEGGER, Y. SINGH: *The SAXS guide*. Graz: Anton Paar GmbH, 2013, ISBN 18012013.
- [43] R. ČERMÁK, M. OBADAL, P. PONÍŽIL, M. POLÁŠKOVÁ, K. STOKLASA, J. HEBKOVÁ: Injection-moulded α - and β -polypropylenes: II. Tensile properties vs.

- processing parameters. *European Polymer Journal*. 2006, ročník 42, strany 2185 – 2191.
- [44] SAXSpace: Modulární řešení analýzy nanostruktur. *Anton Paar* [online], 2018, [citováno 2018-05-05]. Dostupné z: <https://www.anton-paar.com/?eID=document-sDownload&document=54451&L=24>
- [45] H. J. M. CAELERS, E. M. TROISI, L. E. GOVAERT, G. W. M. PETERS: Deformation-induced phase transitions in iPP polymorphs. *Polymers*. 2017, ročník 9, strany 547 – 586.
- [46] M. RHOADES, N. WONDERLING, A. GOHN, J. WILLIAMS, D. MILEVA, M. GAHLEITNER, R. ANDROSCH: Effect of cooling rate on crystal polymorphism in beta-nucleated isotactic polypropylene as revealed by a combined WAXS/FSC analysis. *Polymer*. 2016, ročník 90, strany 67 – 75.
- [47] L. CHVÁTALOVÁ, J. NAVRÁTILOVÁ, R. ČERMÁK, M. RAAB, M. OBADAL: Joint effects of molecular structure and processing history on specific nucleation of isotactic polypropylene. *Macromolecules*. 2009, ročník 42, strany 7413 – 7417
- [48] *Instruction manual: SAXSquant and SAXStreat*. Graz: Anton Paar GmbH, 2013.
- [49] *Instruction Manual: SAXSpace*. Graz: Anton Paar GmbH, 2013.
- [50] G. POROD: General theory. V: O. GLATTER, O. KRATKY: *Small angle X-ray scattering*. New York: Academic Press, 1982, ISBN 012286280, strany 18 – 51.
- [51] N. STRIBECK, A. ZEINOLEBADI, S. FAKIROV, D. BHATTACHARYYA, S. BOTTA: Extruded blend films of poly(vinyl alcohol) and polyolefins: common and hard-elastic nanostructure evolution in the polyolefin during straining as monitored by SAXS. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2013, ročník 14.
- [52] SHU FENG, XINGQUAN XIONG, GUOLIANG ZHANG, NAN XIA, YONGMING CHEN, WEI WANG: Hierarchical structure in oriented fibers of a dendronized polymer. *Macromolecules*. 2009, ročník 42, číslo 1, strany 281 – 287.
- [53] M. JANÍČEK, R. ČERMAK, M. OBADAL, CH. PIE, P. PONÍŽI: Ethylene copolymers with crystallizable side chains. *Macromolecules*. 2011, ročník 44, strany 6759 – 6766.

- [54] O. KRATKY: Instrumentation: Experimental technique, slit collimation. V: O. GLATTER, O. KRATKY: *Small angle X-ray scattering*. New York: Academic Press, 1982, ISBN 012286280, strany 54 – 83.
- [55] K. C. HOLMES: Instrumentation: Point collimation and synchrotron radiation. V: O. GLATTER, O. KRATKY: *Small angle X-ray scattering*. New York: Academic Press, 1982, ISBN 012286280, strany 85 – 103.
- [56] H. LEOPOLD: Instrumentation: Data collection in X-ray small angle scattering. V: O. GLATTER, O. KRATKY: *Small angle X-ray scattering*. New York: Academic Press, 1982, ISBN 012286280, strany 105 – 118.
- [57] XIUHONG LI, K. SCHNEIDER, B. KRETZSCHMAR, M. STAMM: Deformation behavior of PP and PP/ZnO nanocomposites as studied by SAXS and WAXS. *Macromolecules*. 2008, ročník 41, strany 4371 – 4379.
- [58] N. STRIBECK, U. NÖCHEL, A. ALMENDÁREZ CAMARILLO, S. V. ROTH, M. DOMMACH, P. BÖSECKE: SAXS Study of oriented crystallization of polypropylene from a quiescent melt. *Macromolecules*. 2007, ročník 40, strany 4535 – 4545.
- [59] B. XIONG, J. KANG, R. CHEN, Y. MEN: Initiation of cavitation upon drawing of pre-oriented polypropylene film: In situ SAXS and WAXD studies. *Polymer*. 2017, ročník 128, strany 57 – 64.
- [60] M. HRABALOVÁ: *Photodegradation of beta-nucleated polypropylene: The effect of structure parameters*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2007. 78 stran, vedoucí diplomové práce Ing. Jana Výchopňová.
- [61] M. OBADALA, R. ČERMÁK, M. RAAB, V. VERNEYC, S. COMMEREUC, F. FRAÏSSE: Structure evolution of α - and β -polypropylenes upon UV irradiation: A multiscale comparison. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, ročník 88, strany 532 – 539.
- [62] 10) J. VARGA, A. MENYHÁRD: Effect of solubility and nucleating duality of N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide on the supermolecular structure of isotactic polypropylene. *Macromolecules*. 2007, ročník 40, strany 2422 – 2431.
- [63] E. L. HEELEY, T. GOUGH, D. J. HUGHES, W. BRAS, J. RIEGER, A. J. RYAN: Effect of processing parameters on the morphology development during extrusion

of polyethylene tape: An in-line small-angle X-ray scattering (SAXS) study. *Polymer*. 2013, ročník 54, strany 6580 – 6588.

- [64] G. HAUSER, J. SCHMIDTKE, G. STROBL, T. THURN-ALBRECHT: Investigating the mechanisms of polymer crystallization by SAXS experiments. V: P. CEBE, B. S. HSIAO, D. J. LOHSE: *Scattering from polymers: Characterization by X-rays, neutrons and light*. Washington, DC: ACS Symposium Series; ACS Symposium Series, 2000, ISBN 9780841236448, strany 140 – 151.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	Polyetylen.
PP	Polypropylen.
PB-1	Poly-1-butem
PMP	Poly-4mrtyl-1-penten.
R	Označení bočního substituentu.
atd.	A tak dále.
LDPE	Nízkohustotní polyetylen
HDPE	Vysokohustotní polyetylen.
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyetylen.
UHMWPE	Polyetylen s ultravysokou molekulovou hmotností.
ρ	Hustota [g/cm^3].
ZN	Ziegler-Nattovy katalyzátory.
iPB-1	Izotaktický poly-1-biten.
sPB-1	Syndiotaktický poly-1-buten.
T_m	Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$].
T_g	Teplota skelného přechodu [$^{\circ}\text{C}$].
E	Youngův modul [MPa].
iPMP	Izotaktický poly-4-metyl-1-penten.
cca	Cirka.
iPP	Izotaktický polypropylen.
sPP	Syndiotaktický polypropylen.
α, β, γ	Označení fáze polypropylenu.
a, b, c	Rozměry krystalické mřížky [nm].
α, β, γ	Úhly v krystalické mřížce [$^{\circ}$].

DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie.
DTA	Diferenční termická analýza.
DMA	Dynamická mechanická analýza.
H	Entalpie [J].
ΔH	Změna entalpie [J].
c_p	Tepelná kapacita za konstantního tlaku [J/K].
X_c	Krystalinita [%].
ΔH_m	Teplo tání vzorku [J/g].
ΔH_m^0	Rovnovážné teplo tání [J/g].
l_c	Tloušťka lamely [nm].
ΔT_m^0	Rovnovážná teplota tání [K].
γ_e	Povrchová energie krystalu [J/nm ²].
aj.	A jiné.
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie.
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie.
d	Vzdálenost mezi rovinami [nm].
θ	Difrakční úhel [°].
n	Celé číslo.
λ	Vlnová délka [nm].
WAXS	Širokoúhlová rentgenová difrakce
SAXS	Maloúhlová rentgenová difrakce.
1D, 2D	Jednorozměrný, dvourozměrný.
I_c	Intenzita krystalické fáze.
I_a	Intenzita amorfní fáze.
k	Podíl beta fáze.

$H_{\beta 1}$	Výška beta píku.
$H_{\alpha 1,2,3}$	Výšky alfa píků.
μ	Lineární absorpční koeficient [g/cm^2]
d_{opt}	Optimální tloušťka vzorku [cm].
q	Rozptylový vektor [$1/\text{nm}$].
π	Ludolfovo číslo.
sin	Funkce sinus.
d_{bragg}	Vzdálenost mezi strukturami [nm].
q_{max}	Poloha braggova píku [$1/\text{nm}$].
tzv.	Tak zvaný.
LP	Dlouhá perioda [nm].
U	Napětí [V].
A	Proud [A].
p	Výkon [W].
CuK_α	Označení měděné rentgenky.
CCD	Snímací čip.
CMOS	Snímací čip.
I_L	Intenzita po Lorentzově korekci.
$I(q)$	Intenzita bez Lorentzovy korekce.
ITT	Index toku taveniny [$\text{g}/10 \text{ min}$]
m	Hmotnost [g]
l_a	Tloušťka amorfní vrstvy [nm].
SDD	Vzdálenost mezi detektorem a vzorkem [mm].
konc.	Koncentrace.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Obecný vzorec polyolefinu	12
Obrázek 2: Spotřeba a předpokládaná spotřeba komoditních plastů ve světě [6]	14
Obrázek 3: Strukturní vzorec polypropylenu.....	14
Obrázek 4: Strukturní vzorec propylenu.....	15
Obrázek 5: Stereoizomery polypropylenu; (a) izotaktický polypropylen, (b) syndiotaktický polypropylen, (c) ataktický polypropylen [13]	16
Obrázek 6: Sfěrolity polypropylenu v polarizovaném světle [17].....	16
Obrázek 7: α sfěrolity (a), β sfěrolity (b) (skenovací elektronová mikroskopie) [24]	18
Obrázek 8: Schéma uložení reference a vzorku [29]	22
Obrázek 9: Křivka DSC pro semikrystalický polymer [34]	23
Obrázek 10: DSC křivka α fáze PP; tání	23
Obrázek 11: Odvození Braggova zákona [41].....	25
Obrázek 12: Velikost pozorovaných struktur pomocí WAXS a SAXS metody [44].	26
Obrázek 13: 2D záznam α fáze PP; bodová kolimace; WAXS	26
Obrázek 14: 1D záznam α fáze PP bodová kolimace; WAXS (výsledné spektrum) .	27
Obrázek 15: Rentgenové spektrum α a β fáze PP; vyhodnocení [39]	27
Obrázek 16: Geometrie s prošlým (a) a s odraženým paprskem (b) [42].....	28
Obrázek 17: 2D záznam (a) izotropního a (b) neizotropního materiálu [42]	30
Obrázek 18: Základní části zařízení SAXS [42].....	31
Obrázek 19: Schéma uzavřené rentgenové trubice [42]	32
Obrázek 20: Bodové (a) a čárové (b) kolimační nástroje [42]	32
Obrázek 21: 2D záznam z analýzy SAXS s kruhovou výsečí se středem v místě primárního paprsku.....	35
Obrázek 22: Výsledný, zintegrováný 1D záznam z analýzy SAXS	35
Obrázek 23: Dlouhá perioda (LP), tloušťka lamely (l_c) a tloušťka amorfni fáze (l_a) [35]	36
Obrázek 24: Naměřená závislost intenzity na rozptylovém vektoru; SAXS	37
Obrázek 25: Závislost korigované (Lorentzova korekce) intenzity na rozptylovém vektoru; SAXS	38
Obrázek 26: Vyhlazená křivka závislosti korigované intenzity na rozptylovém vektoru; SAXS	38
Obrázek 27: Strukturní vzorec Millad 3988 [22].....	41

Obrázek 28: Strukturní vzorec NJ Star NU 100 [22].....	41
Obrázek 29: DSC přístroj Mettler Toledo STAR e System.....	42
Obrázek 30: WAXS přístroj PANalytical X'Pert PRO a detail držáku se vzorkem	43
Obrázek 31: Přístroj SAXS Anton Paar SAXSpace (jeho část)	44
Obrázek 32: Přístroj SAXS, detail držáku vzorků a beam stopu.....	44
Obrázek 33: DSC záznam 1. tání (nerekrytalizovaný vzorek) PP Mosten GB 005 pro koncentrace 0 %, 0,2 % a 0,5 % nukleačního činidla Millad 3988.....	45
Obrázek 34: DSC záznam krystalizace (rekrytalizovaný vzorek) PP Mosten GB 005 pro koncentrace 0 %, 0,2 % a 0,5 % nukleačního činidla Millad 3988	47
Obrázek 35: DSC záznam 2. tání (rekrytalizovaný vzorek) PP Mosten GB 005 pro koncentrace 0 %, 0,2 % a 0,5 % nukleačního činidla Millad 3988.....	48
Obrázek 36: DSC záznam 1. tání (nerekrytalizovaný vzorek) PP Mosten GB 003 pro koncentrace 0 %, 0,01 % a 0,03 % nukleačního činidla NJ Star NU 100.....	49
Obrázek 37: DSC záznam krystalizace (rekrytalizovaný vzorek) PP Mosten GB 003 pro koncentrace 0 %, 0,01 % a 0,03 % nukleačního činidla NJ Star NU 100 ..	50
Obrázek 38: DSC záznam 2. tání (rekrytalizovaný vzorek) PP Mosten GB 003 pro koncentrace 0 %, 0,01 % a 0,03 % nukleačního činidla NJ Star NU 100.....	51
Obrázek 39: WAXS spektrum PP Mosten GB 005; koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 0 %.....	53
Obrázek 40: WAXS spektrum PP Mosten GB 005; koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 0,2 %.....	53
Obrázek 41: WAXS spektrum PP Mosten GB 005; koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 0,5 %.....	54
Obrázek 42: WAXS spektrum PP Mosten GB 003; koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 0 %.....	54
Obrázek 43: WAXS spektrum PP Mosten GB 003; koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 0,01 %.....	55
Obrázek 44: WAXS spektrum PP Mosten GB 003; koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 0,03 %.....	55
Obrázek 45: Ukázka 2D záznamu SAXS analýzy; vzorek PP Mosten GB 003 s koncentrací nukleačního činidla NJ Star NU 100 0,03 %.....	57

Obrázek 46: SAXS analýza PP Mosten GB 005; koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 0 %	57
Obrázek 47: SAXS analýza PP Mosten GB 005; koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 0,2 %	58
Obrázek 48: SAXS analýza PP Mosten GB 005; koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 0,5 %	58
Obrázek 49: SAXS analýza PP Mosten GB 003; koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 0 %	59
Obrázek 50: SAXS analýza PP Mosten GB 003; koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 0,01 %	59
Obrázek 51: SAXS analýza PP Mosten GB 003; koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 0,03 %	60
Obrázek 52: SAXS analýza; srovnání zprůměrovaných a normalizovaných křivek jednotlivých materiálů	62
Obrázek 53: 2D SAXS záznam; Anton Paar SAXSpace; zobrazovací deska (detektor)	66
Obrázek 54: 2D WAXS záznam; Anton Paar SAXSpace; zobrazovací deska (detektor)	67
Obrázek 55: SAXS; ideální doba expozice.....	68
Obrázek 56: SAXS; reprodukovatelnost paprsku	69

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Názvy polyolefinů a jejich boční substituenty (R) [4]	12
Tabulka 2: Srovnání vlastností PP obsahující α fázi (α PP) a PP obsahující β fázi (β PP) [20]	19
Tabulka 3: Vlastnosti α a β fáze iPP pro stanovení velikosti lamel pomocí DSC [18; 37].....	24
Tabulka 4: Charakteristické vlastnosti pro PP Mosten GB 003 a PP Mosten GB 005 [13]	40
Tabulka 5: Naměřené hodnoty teplot tání (T_m) a vypočtené tloušťky lamel (l_c) pro různé koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 z DSC analýzy (nerekrytalizovaný vzorek).....	46
Tabulka 6: Naměřené hodnoty teplot krystalizace (T_c) pro různé koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 z DSC analýzy (rekrytalizovaný vzorek)....	47
Tabulka 7: Naměřené hodnoty teplot tání (T_m) a vypočtené tloušťky lamel (l_c) pro různé koncentrace nukleačního činidla Millad 3988 z DSC analýzy (rekrytalizovaný vzorek).....	48
Tabulka 8: Naměřené hodnoty teplot tání (T_m) a vypočtené tloušťky lamel (l_c) pro různé koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 z DSC analýzy (nerekrytalizovaný vzorek)	49
Tabulka 9: Naměřené hodnoty teplot krystalizace (T_c) pro různé koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 z DSC analýzy (rekrytalizovaný vzorek)	51
Tabulka 10: Naměřené hodnoty teplot tání (T_m) a vypočtené tloušťky lamel (l_c) pro různé koncentrace nukleačního činidla NJ Star NU 100 z DSC analýzy (rekrytalizovaný vzorek).....	52
Tabulka 11: Hodnoty krystalinity (X_c), poměr α a β fáze ve vzorcích stanovený z analýzy WAXS	56
Tabulka 12: SAXS analýza; hodnoty rozptylového vektoru q_{max} [1/nm] pro stanovení homogenity vzorků.....	61
Tabulka 13: SAXS analýza; hodnoty rozptylového vektoru q_{max} , dlouhé periody LP , tloušťky lamel l_c a tloušťky amorfní části l_a charakterizující jednotlivé vzorky	63

Tabulka 14: Charakterizace fázové struktury PP Mosten GB 005 s přidavkem nukleačního činidla Millad 3988 ve třech koncentracích; α fáze.....	64
Tabulka 15: Charakterizace fázové struktury PP Mosten GB 003 s přidavkem nukleačního činidla NJ Star NU 100 ve třech koncentracích; α fáze.....	64
Tabulka 16: Charakterizace fázové struktury PP Mosten GB 003 s přidavkem nukleačního činidla NJ Star NU 100 ve třech koncentracích; β fáze.....	65
Tabulka 17: SAXS; reprodukovatelnost paprsku, hodnoty q_{max} pro 5 opakování.....	69

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: SAXS ANALÝZA

PŘÍLOHA P I: SAXS ANALÝZA

α 0 %	q_{\max}	LP	l_c
1	0,4304	14,5995	9,0517
2	0,4368	14,3846	8,9184
3	0,4304	14,5995	9,0517
4	0,4368	14,3846	8,9184
průměr	0,434	14,5	9,0
odchylka	0,004	0,2	0,1

β 0 %	q_{\max}	LP	l_c
1	0,4240	14,8206	9,7816
2	0,4561	13,7768	9,0927
3	0,4304	14,5995	9,6357
4	0,4240	14,8206	9,7816
průměr	0,434	14,5	9,6
odchylka	0,016	0,5	0,4

α 0,2 %	q_{\max}	LP	l_c
1	0,4047	15,5263	9,6263
2	0,3983	15,7766	9,7815
3	0,4111	15,2838	9,4760
4	0,3983	15,7766	9,7815
průměr	0,403	15,6	9,7
odchylka	0,007	0,3	0,2

β 0,01 %	q_{\max}	LP	l_c
1	0,3340	18,8108	12,7913
2	0,3212	19,5634	13,3031
3	0,3148	19,9625	13,5745
4	0,3276	19,1794	13,0420
průměr	0,324	19,4	13,2
odchylka	0,009	0,5	0,4

α 0,5 %	q_{\max}	LP	l_c
1	0,4111	15,2838	9,7817
2	0,4175	15,0485	9,6310
3	0,4175	15,0485	9,6310
4	0,3918	16,0355	10,2627
průměr	0,410	15,4	9,8
odchylka	0,013	0,5	0,3

β 0,03 %	q_{\max}	LP	l_c
1	0,3212	19,5634	13,3031
2	0,3212	19,5634	13,3031
3	0,3019	20,8121	14,1523
4	0,3212	19,5634	13,3031
průměr	0,316	19,9	13,5
odchylka	0,010	0,7	0,5