Neizotermní krystalizace směsí lineárního a větveného polypropylenu s beta-nukleačním činidlem

Bc. Michal Kudláček

Diplomová práce
2021

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	**Bc. Michal Kudláček**
Osobní číslo:	**T19487**
Studijní program:	**N0722A130001 Inženýrství polymerů**
Studijní obor:	**Inženýrství polymerů**
Forma studia:	**Prezenční**
Téma práce:	**Neizotermní krystalizace směsí lineárního a větveného polypropylenu s beta-nukleačním činidlem**

Zásady pro vypracování

Polypropylen obsahující dlouhé větve (LCB-PP) vykazuje ve srovnání s běžným lineárním polypropylenem (PP) výrazně vyšší pevnost taveniny, je tudíž vhodnější pro zpracovatelské technologie jako tvarování, vyfukování či zpěňování. Vytváření směsí těchto dvou polymerů může vést k optimalizaci vlastností pro danou aplikaci. Změna molekulové struktury ve větveném polypropylenu má vliv také na krystalizační chování. Zejména použití specifického beta-nukleačního činidla nemá stejný účinek, jako v případě lineárního polypropylenu. Řešením by mohla být právě příprava směsí. Cílem této diplomové práce je studium neizotermní krystalizace směsí LCB-PP a PP s přídavkem beta-nukleačního činidla. K tomuto účelu se využije zejména diferenciální snímací kalorimetrie a širokoúhlá rentgenografie.

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

Seznam doporučené literatury:

1. J. Varga. Crystallization, Melting and Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene. In: J. Karger-Kocsis. Polypropylene: Structure, Blends and Composites, vol. 1. London: Chapman & Hall, 1995.
2. J. Varga. Beta-modification of isotactic polypropylene: Preparation, structure, processing, properties, and application. Journal of Macromolecular Science ? Physics, 2002, 41:1121.
3. J. Tian, W. Yu, Ch. J. Zhou. Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104:3592.
4. Z. Su, H. Wang, J. Dong, X. Zhang, X. Dong, Y. Zhao, J. Yu, Ch. C. Han, D. Xu, D. Wang. Conformation transition and crystalline phase variation of long chain branched isotactic polypropylenes (LCB-iPP). Polymer, 2007, 48:870.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA
DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta: Michal Kudláček

……..
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá problematikou krystalizace směsí lineárního a rozvětveného polypropylenu s přídavkem beta-nukleačního činidla. Zaměření je na tvorbu krystalické beta fáze, která směsím dodává větší houževnatost a tažnost, což rozšiřuje jejich aplikační potenciál. Cílem práce bylo charakterizovat krystalickou strukturu směsí lineárního polypropylenu a polypropylenu s dlouhými větvemi s přídavkem nukleačního činidla při zvyšujících se rychlostech chlazení pomocí běžné a flash diferenciální skenovací kalorimetrie, širokoúhlé rentgenové difrakce a optické a elektronové mikroskopie. Bylo zjištěno, že přídavek větveného polypropylenu k lineárnímu vede ke snižování obsahu beta fáze, naopak vede ke vzniku určitého podílu gama fáze. Kromě toho, na polymorfní složení má vliv také rychlost chlazení, vyšší rychlost chlazení podporuje vznik beta fáze. Jako nejvýhodnější byl vyhodnocen přídavek 1 hm. % větveného polypropylenu k lineárnímu.

Klíčová slova: polypropylen, PP, beta-nukleace, polymerní směsi, polypropylen s dlouhými větvemi, WAXD, SEM, DSC

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on crystallization of linear and long-chain branched polypropylene blends with beta-nucleating agent. Primary goal is to induce creation of crystalline beta phase, which provides blends with higher toughness and ductility, thus widening their application potential. The goal of this work was to characterize crystalline structure of linear and long-chain branched polypropylene blends with beta-nucleating agent crystallized during increasing cooling rates using conventional and flash differential scanning calorimetry, wide-angle x-ray diffraction and optical and electron microscopy. It was found that addition of long-chain branched polypropylene to linear polypropylene reduces fraction of beta phase, while inducing creation of small amount of gamma phase. Besides that, cooling rate was also found to be affecting polymorphic structure, with increasing cooling rates, beta phase fraction also increased. The best results were observed in blends with 1 wt. % content of long-chain branched polypropylene.

Keywords: polypropylene, PP, beta-nucleation, polymer blends, long-chain branched polypropylene, WAXD, SEM, DSC

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval vedoucí mé diplomové práce Ing. Janě Navrátilové, Ph. D.,za cenné rady a pomoc s vypracováním práce, Ing. Soně Zenzingerové, za odbornou pomoc při měření na Flash DSC, paní Jiřině Dohnalové, za pomoc při měření na rentgenu a elektronovém mikroskopu, a také své rodině, za celkovou podporu při studiu.

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

OBSAH

ÚVOD **10**
I. TEORETICKÁ ČÁST **11**
1 KRYSTALIZAČNÍ TERMODYNAMIKA **12**
1.1 PRINCIP NUKLEACE A RŮSTU KRYSTALŮ 12
1.2 KRYSTALIZACE V POLYMERECH 12
2 POLYPROPYLEN **16**
2.1 STRUKTURA A VLASTNOSTI PP 16
2.1.1 Molární hmotnost a její vliv na vlastnosti PP 16
2.1.2 Stereoizomerie PP 17
2.1.3 PP obsahující dlouhé větve 17
2.2 MORFOLOGIE PP 18
2.2.1 Polymorfismus 18
3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA **21**
3.1 SPECIFICITA NUKLEAČNÍCH ČINIDEL 21
3.1.1 Specifická NC 21
3.1.2 Nespecifická NC 22
II. PRAKTICKÁ ČÁST **23**
4 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍSTROJE **24**
4.1 MATERIÁLY 24
4.1.1 Lineární polypropylen 24
4.1.2 Polypropylen obsahující dlouhé větve 24
4.1.3 β-nukleační činidlo 24
4.2 PŘÍSTROJE 25
4.2.1 Diferenciální skenovací kalorimetr (DSC) 25
4.2.2 Flash DSC 25
4.2.3 Optický mikroskop 26
4.2.4 Elektronový mikroskop (SEM) 26
4.2.5 Širokoúhlý rentgenový difraktometr (WAXD) 26
5 CHARAKTERIZACE KRYSTALIZACE POMOCÍ DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC) A FLASH DSC (FDSC) **28**
5.1 NEIZOTERMNÍ PROGRAM PRO DSC 28
5.1.1 Příprava vzorků pro DSC 28
5.1.2 Teplotní program DSC 28
5.2 VÝSLEDKY NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE DSC 29

5.3 NEIZOTERMNÍ PROGRAM PRO FDSC 40
5.3.1 Příprava vzorků pro FDSC 40
5.3.2 Teplotní program FDSC 40
5.3.3 Určení hmotnosti vzorku v FDSC 41
5.4 VÝSLEDKY NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE FDSC 42
6 ZKOUMÁNÍ FÁZOVÉHO SLOŽENÍ SMĚSÍ ŠIROKOÚHLOU RENTGENOVOU DIFRAKCÍ (WAXD) 47
6.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO WAXD 47
6.2 VÝSLEDKY MĚŘENÍ WAXD 47
7 CHARAKTERIZACE REKRYSTALIZOVANÝCH SMĚSÍ OPTICKOU A SKENOVACÍ ELEKTRONOVOU MIKROSKOPIÍ (SEM) 56
7.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ NA OPTICKOU MIKROSKOPII 56
7.2 VÝSLEDKY OPTICKÉ MIKROSKOPIE 56
7.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ NA ELEKTRONOVOU MIKROSKOPII 59
7.4 VÝSLEDKY ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE 60
ZÁVĚR 63
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 64
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK 70
SEZNAM OBRÁZKŮ 71
SEZNAM TABULEK 75
SEZNAM PŘÍLOH 76
PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST BORCLEAN™ HC310BF 77
PŘÍLOHA P II: MATERIÁLOVÝ LIST DAPLOY™ WB140HMS 80

ÚVOD

Primárním cílem přípravy polymerních směsí je dosažení takových materiálových vlastností, jakých by s použitím čistého materiálu nebylo možno dosáhnout. Smícháním dvou a více typů polymerů, popř. dalších aditiv (např. nukleační činidla, stabilizátory, …), se eliminují materiálové nedostatky čistého materiálu. [1, 2]

V konkrétním případě lineárního polypropylenu (dále jen LIN-PP) jsou velice žádané jeho mechanické vlastnosti ve výsledném produktu, jako je vysoká chemická odolnost, dobrá teplotní stabilita, vysoká pevnost v tahu a tuhost, ovšem díky lineárním řetězcům má tavenina LIN-PP nízkou pevnost taveniny a je tedy obtížné jen zpracovávat např. tvarováním či vyfukováním. [1, 2]

Po letech testování se došlo k závěru, že nejjednodušší způsob, jak zlepšit zpracovatelnost LIN-PP je buď jeho smíchání s jinými polyolefiny, nebo kopolymerací propenu s jinými olefinovými komponenty. Tímto způsobem se do polymeru zavedou krátké větve, které zlepšují zpracovatelnost a mění mechanické vlastnosti. K lepší pevnosti taveniny pak vede začlenění dlouhých větví na hlavní řetězec (LCB – long-chain branches), čehož se v praxi docílí nejčastěji pomocí peroxidů radikálovým mechanismem [3]. Vytvářením směsí lineárního a větveného PP (LCB-PP) pak lze kontrolovat reologické a tedy zpracovatelské vlastnosti materiálu.

Polypropylen (PP) je semi-krystalický polymer. Vzhledem k jeho polymorfismu se rozlišují tři krystalografické modifikace, a to fáze α, fáze β a fáze γ. Za běžných podmínek dochází při krystalizaci PP pouze k tvorbě stabilní α fáze, další dvě fáze vznikají spíše okrajově ve velmi malém podílu. Pokud je ovšem žádoucí v materiálu dosáhnout větší houževnatosti a tažnosti, je preferován vznik meta-stabilní β fáze, která tyto vlastnosti posiluje za cenu zhoršené tuhosti oproti α fázi. K tomu se běžně používají specifická β-nukleační činidla. [4]

Cílem této práce bylo zjistit krystalizační chování polypropylenových směsí s obsahem β-nukleačního činidla při neizotermním režimu chlazení pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a určit obsah krystalické fáze a jednotlivých krystalografických modifikací pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXS).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KRYSTALIZAČNÍ TERMODYNAMIKA

1.1 Princip nukleace a růstu krystalů

Základní podmínkou pro nastartování procesu krystalizace je z hlediska termodynamiky pokles Gibbsovy volné energie (ΔG). Vzhledem k tomu, že formace krystalické mřížky je proces endotermní, tedy se uvolňuje energie v podobě tepla, je z výpočetního hlediska charakterizován zápornou změnou entalpie (ΔH). Pokud vycházíme ze základní rovnice o změně Gibbsovy volné energie, tedy následující rovnice [5]:

$$\Delta G_v = \Delta H - T\Delta S < 0 \qquad \text{(Rce. 1)}$$

, lze vyvodit, že změna entropie (ΔS) je záporná, což je spojeno s uspořádáváním molekul do krystalické mřížky. Pro popis materiálu obsahujícího amorfní i krystalickou složku tedy pak můžeme tuto rovnici upravit. Volná energie krystalické fáze G_K musí být podle výše zmíněného principu menší, než volná energie amorfní fáze G_A, tedy [5]:

$$\Delta G_v = G_K - G_A < 0 \qquad \text{(Rce. 2)}$$

S ohledem na výše zmíněné lze říct, že hnacím parametrem pro krystalizaci je jednoznačně pokles ΔH. Ta musí překonat termodynamickou změnu struktury, která je charakterizována součinem teplotní změny a změny entropie $T\Delta S$.

Z výše zmíněných zákonitostí lze vyvodit, že ke krystalizaci v materiálu by mělo docházet mírně pod teplotou tání (T_m). U polymerních materiálů se ovšem jedná o větší pokles pod T_m a tento bod se uvádí jako teplota krystalizace (T_c). [5]

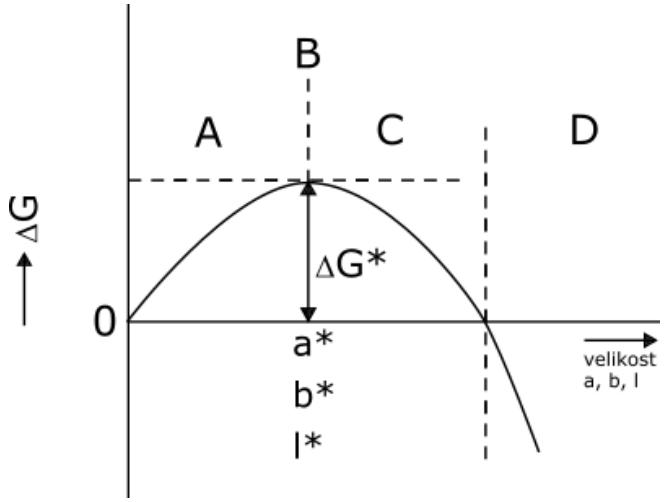
1.2 Krystalizace v polymerech

Počátek krystalizace vždy souvisí se vznikem zárodečného jádra. Rostoucí krystal na tomto jádru ale svým povrchem brání procesu krystalizace, a to příspěvkem kladné volné povrchové energie σ k celkové volné energii systému. Tento jev je významnější zejména u krystalů menších rozměrů, neboť jejich měrný povrch je velký.

Změna volné energie ΔG při vzniku malého krystalu o specifických rozměrech a, b, l (obrázek) lze matematicky vyjádřit pomocí rovnice [5]:

$$\Delta G = abl\Delta G_v + 2ab\sigma_{ab} + 2al\sigma_{al} + 2bl\sigma_{bl} \qquad \text{(Rce. 3)}$$

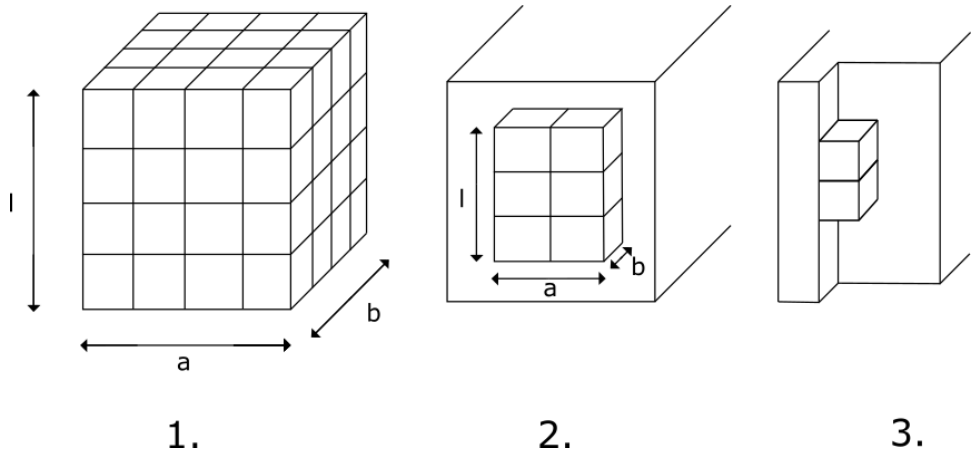
kde ΔG [J] je krystalizační volná energie reálného krystalu, ΔG_v [J.m^{-3}] je krystalizační volná energie neohraničeného krystalu vztažená na jednotku objemu; σ_{ab}, σ_{al}, σ_{bl} [J.m^{-2}] jsou povrchové volné energie vztažené ke svým respektivním plochám. [5]



Obr. 1 Změna Gibbsovy volné energie jako funkce velikosti zárodku. A: podkritická oblast; B: kritický bod o rozměrech a, b*, l*; C: nadkritická oblast; D:oblast stabilního zárodku (krystal); ΔG*: nukleační bariéra [5]*

Schématické znázornění závislosti ΔG podle rovnice (Rce. 3) na velikosti uspořádaného útvaru je vidět na obrázku (*Obr. 1*, [5]). Z tohoto obrázku je patrné, že má-li dojít k vytvoření stabilního krystalu, musí zárodek překonat oblast kladných hodnot ΔG a zdolat tzv. nukleační bariéru ΔG^*, tedy bod na křivce, kde je krystalizační volná energie maximální a zárodek dosahuje kritických rozměrů a^*, b^*, l^*. Po překonání této bariéry (oblast C) dochází ke zmenšení volné energie, zárodek dosahuje nadkritických rozměrů, ovšem zárodek stále není plnohodnotným krystalem, a tedy ještě nedochází k samovolnému růstu. Ten nastává, až když se volná energie dostane do záporné oblasti (oblast D), ve které je zárodek již stabilní, stává se tedy malým krystalem, který dále zvětšuje své rozměry. [5]

Vznik zárodku je spojován s tepelnou fluktuací, tedy lokálními výkyvy uspořádanosti systému, při kterých současně vznikají a zanikají krystalicky uspořádané molekulové shluky malých rozměrů. Zárodky se rozlišují na tři typy, které jsou vizuálně znázorněny na obrázku níže (*Obr. 2*, [5]), a to primární, ty vznikají v prázdném prostoru, sekundární, ty vznikají na již existující ploše krystalu a jedná se o dvourozměrný zárodek, a terciární, ty vznikají na vnitřní hraně a jedná se o lineární zárodky. Tvorba sekundárních zárodků je energeticky méně náročná, má tedy nižší nukleační bariéru, než vytvoření primárního zárodku, a to kvůli menšímu vzrůstu povrchu. [5]



Obr. 2 Schéma možných typů zárodku: 1. primární; 2. sekundární; 3. terciární [5]

Po úpravě předchozí rovnice (Rce. 3) při zavedení následujících podmínek se získá závislost teploty tání T_m destičkových polymerních monokrystalů na jejich tloušťce l. Zavedením předpokladu, že entropie tání $\Delta S_m = (S_A - S_K)$ a entalpie tání $\Delta H_m = (H_A - H_K)$ jsou na teplotě prakticky nezávislé, rozměry destičky jsou: $a = b$, z toho vyplývá, že $\sigma_{al} = \sigma_{bl}$; l je mnohonásobně menší než a; σ_{ab} není o moc větší než σ_{al}, tedy lze zanedbat poslední dva členy uvedené v rovnici (Rce. 3) a vzhledem k zanedbání dalších povrchových energií bude energie plochy ab zjednodušena na σ_p. Neohraničený krystal má volnou energii $-\Delta G_v = 0$ právě při teplotě tání T_m^0. Z tohoto vyplývá, že $\Delta H_m = T_m^0 \Delta S_m$ a tedy $\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m^0}$. S použitím dříve uvedených předpokladů pro tloušťku krystalu lze ΔG_v při určité teplotě T vyjádřit vztahem [5]:

$$\Delta G_v = \frac{-\Delta H_m (T_m^0 - T)}{T_m^0} \qquad \text{(Rce. 4)}$$

a po dosazení do rovnice (Rce. 3) se získá krystalizační volná energie destičkového krystalu [5]:

$$\Delta G = -a^2 l \frac{\Delta H_m}{T_m^0} (T_m^0 - T) + 2a^2 \sigma_p \qquad \text{(Rce. 5)}$$

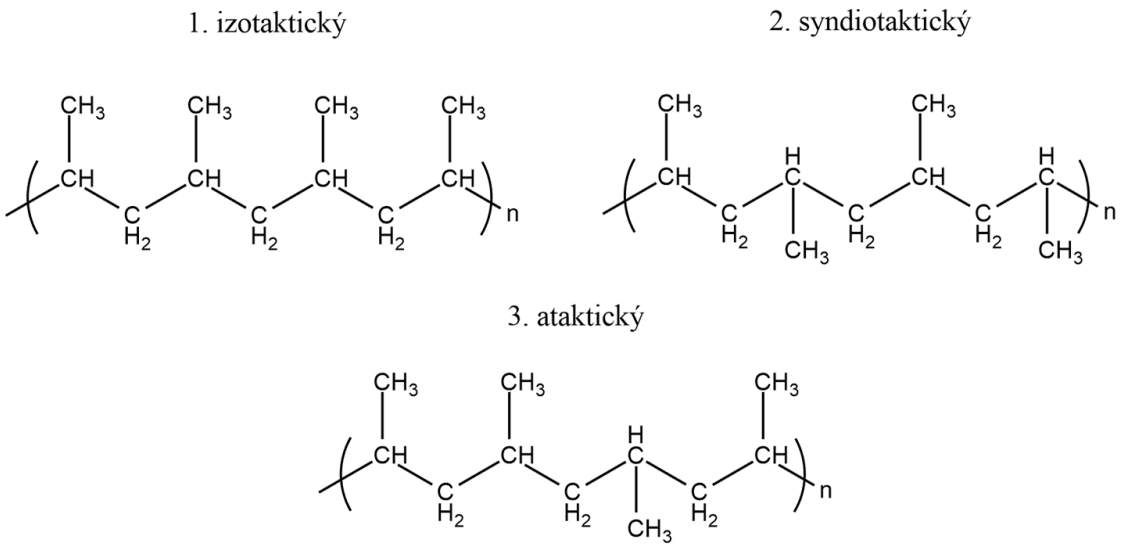
Při teplotě tání T_m se dosáhne podmínky, že $\Delta G = 0$ a po upravení rovnice (Rce. 5) je možné takovou teplotu tání vypočíst [5]:

$$T_m = T_m^0 - \frac{2\sigma_p T_m^0}{\Delta H_m l} \qquad \text{(Rce. 6)}$$

Předchozí rovnice (Rce. 6) je také známa jako jedna z variací Gibbs-Thompsonových rovnic. [5, 6]

2 POLYPROPYLEN

Polypropylen (PP) je semikrystalický, termoplastický polymer patřící do skupiny polyolefinů. Jeho vlastnosti se značně odvíjejí od takticity, tedy uspořádání bočních skupin na hlavním řetězci, rozlišujeme PP izotaktický (iPP), syndiotaktický (sPP) a ataktický (aPP), viz (*Obr. 3*, [7]). Tvorba větví v PP vede také k odlišným vlastnostem, zejména k lepší zpracovatelnosti v komerčních aplikacích, jelikož oproti lineárnímu PP (LIN-PP) disponuje vyšší pevností v tavenině a má lepší tahovou viskozitu. [7]



Obr. 3 Typy takticity polypropylenu [7]

2.1 Struktura a vlastnosti PP

Vlastnosti PP se také odvíjejí od jeho molární hmotnosti a stereoizometrie řetězce. [7]

2.1.1 Molární hmotnost a její vliv na vlastnosti PP

Molární hmotnost (M_w) komerčně používaného PP se pohybuje v rozmezí 200 000 až 700 000 g/mol. S velikostí molekul se také mění index toku taveniny (ITT), a to v rozmezí od 0,3 g/10 min do 1 000 g/10 min. Pro různé aplikace se tedy používají PP o jiných molárních hmotnostech a s tím souvisejícím ITT, např. pro vytlačování desek či fólií se používají materiály s ITT<2. S molární hmotností polypropylenu je úzce spjata houževnatost materiálu, a to tak, že s rostoucí molární hmotností také roste. To má za následek lepší

odolnost vůči nárazu a lepší tuhost v tavenině důsledkem vyšší schopnosti elongace. Zároveň však s rostoucí M_w roste také zákal, snižuje se modul pružnosti a klesá rozpustnost. [7]

2.1.2 Stereoizomerie PP

Způsob, jakým asymetrické molekuly propylenu polymerizují má za následek tři možné konfigurace zapojení do hlavního řetězce: hlava-hlava, hlava-pata a pata-pata. Díky použití stereospecifických Ziegler-Nattových či metalocenových katalyzátorů upřednostňují molekuly propylenu propojení hlava-pata. Pokud by v řetězci vznikaly vazby hlava-hlava, nebo pata-pata, docházelo by k narušení pravidelné alternace postranních methylenových skupin, což vede ke zhoršení vlastností, zejména pak teploty tání T_m, která značně klesá. [7]

Jak bylo výše zmíněno, typy PP se rozlišují i podle své takticity, tedy orientace bočních skupin na hlavním řetězci, jak jsou zobrazeny na obrázku (*Obr. 3*). Izotaktický PP (iPP) je nejběžněji používaný typ PP a jeho boční methylenové skupiny jsou orientovány na jednu stranu polymerního řetězce. Díky tomuto pravidelnému uspořádání dosahuje iPP vysoké krystalinity, a to 60 až 75 %. Syndiotaktický PP (sPP) je charakteristický pravidelnou alterací orientace bočních methylenových skupin a komerčně se vyrábí za použití metalocenových katalyzátorů. Ataktický PP (aPP) obsahuje boční skupiny ve zcela náhodné orientaci po stranách polymerního řetězce. Většina vyrobených PP je izotaktických s malým obsahem ataktické složky. Podíl iPP se v komerčně používaných PP pohybuje mezi 94 a 98 %. [7–9]

V následující tabulce (*Tab. 1*) jsou uvedeny některé vlastnosti PP v závislosti na takticitě.

Tab. 1 Základní vlastnosti polypropylenu podle jeho takticity [10]

Vlastnost	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota [g.cm^{-3}]	0,92–0,94	0,80–0,91	0,85–0,90
Teplota tání [°C]	160–166	130	-
Krystalinita	až 70 %	~30 %	-

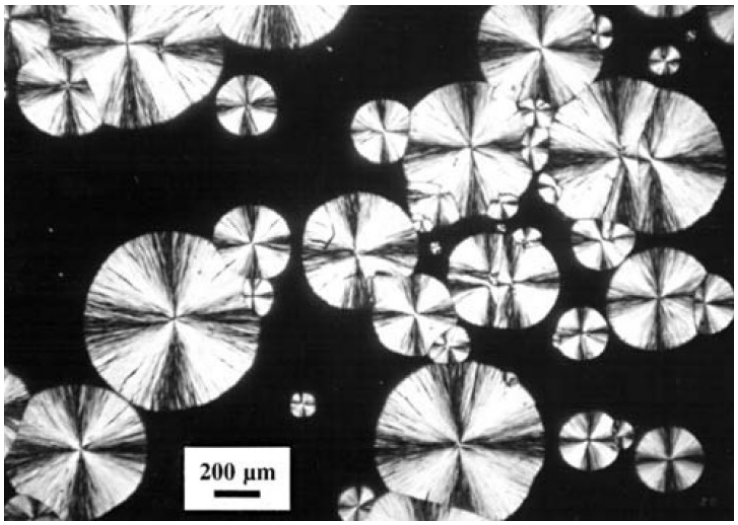
2.1.3 PP obsahující dlouhé větve

Běžný iPP má nedostatky, co se týče zpracovatelnosti. Přidáním dlouhých větví na hlavní řetězec iPP se získá materiál, označovaný jako LCB-PP (long chain branched), který má výbornou tahovou pevnost taveniny. Jeho výroba, pomocí přímé syntézy za přítomnosti

metalocenových katalyzátorů [3, 11], vysoko-energetického ozařování [12] nebo chemickou modifikací po polymerizaci [13, 14], je dražší, což ztěžuje jeho využití v komerčních aplikacích. Přidává se tak v malém množství do směsí s běžným iPP, kterému výrazně zlepší zpracovatelnost za současného zachování žádoucích materiálových vlastností iPP. [15, 16]

2.2 Morfologie PP

Nejmenší krystaly v krystalické struktuře jsou ve velikosti nanometrů (nm). Řetězce PP tvoří helixovou (spirálovitou) strukturu, to je způsobeno přítomností bočních methylenových skupin. Tyto spirálové řetězce se poté překládají a vzniká uspořádaný plochý útvar, lamela. Typické lamelární útvary jsou 2 až 50 nm tlusté a ~10^4 nm v plošných rozměrech. Lamely, které rostou v radiálním směru, tvoří makro útvary, sférolity (*Obr. 4*, [17]), které v polarizovaném světle tvoří vzor maltézského kříže. Ty mohou být o velikosti mezi 1 a 50 μm. [5, 7, 17]



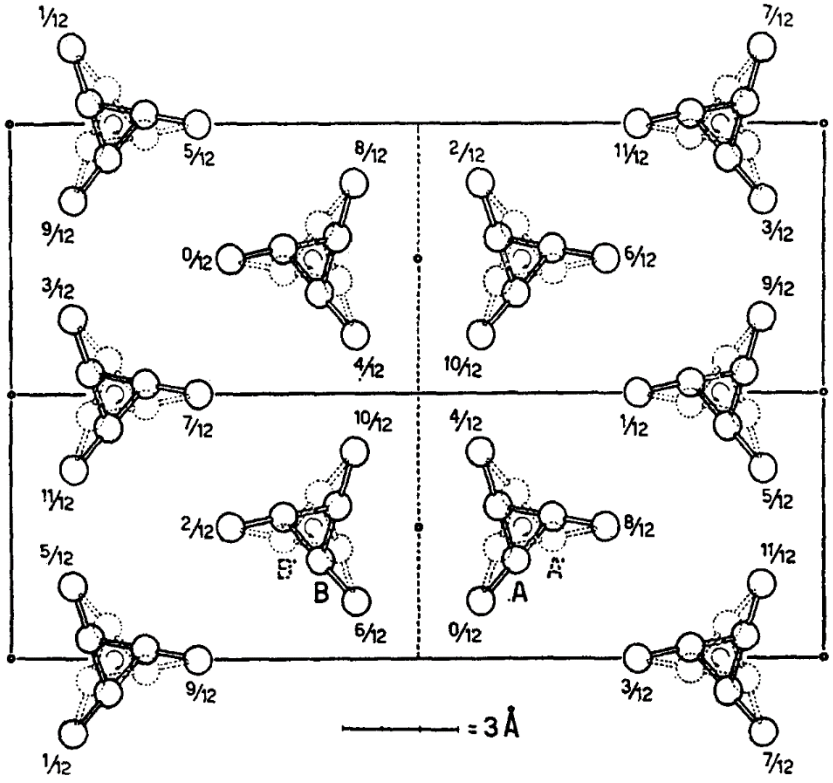
Obr. 4 Sférolity PP tvořící obrazec maltézského kříže [17]

2.2.1 Polymorfismus

Polypropylen existuje ve třech morfologických modifikacích, jejichž výskyt může být ovlivněn způsobem krystalizace, např. tlakem, teplotou a rychlostí chlazení. Tyto formy mohou existovat v materiálu i pospolu a při změně vnějších podmínek mohou přecházet mezi jednotlivými modifikacemi. [7]

2.2.1.1 α fáze izotaktického PP

Primární fází, která vzniká při běžných zpracovatelských podmínkách, je α fáze, znázorněna na obrázku níže (*Obr. 5*, [18]). Řetězce tvořící α fázi tvoří v monoklinické krystalické mřížce spirálovitou strukturu s rozměry 2,08 nm x 0,66 nm x 0,65 nm a skládají se do lamel o tloušťce 50 až 20 nm. U těchto lamel převládá radiální růst, který je charakteristický negativním dvojlomem při pozorování v polarizovaném světle pod mikroskopem. Může docházet také k tangenciálnímu růstu, takový krystal je pak charakteristický pozitivním dvojlomem. [7, 18, 19]



Obr. 5 Struktura krystalu α fáze v iPP [18]

Důležitá pro identifikaci α fáze při termických analýzách je T_m, ta se pohybuje kolem 170 °C. [18]

2.2.1.2 β fáze izotaktického PP

Tvorba β fáze nastává v iPP při krystalizaci v teplotním gradientu, po přidání specifických nukleačních činidel, nebo v tahem namáhané tavenině. [7]

Dříve se předpokládalo, že β fáze v iPP tvoří hexagonální krystalickou mřížku, která je méně uspořádaná, než α fáze. Tuto skutečnost ovšem vyvrátil ve své studii Lotz [20] a Meille a kol. [21], kde bylo zjištěno, že β fáze tvoří trigonální mřížku o rozměrech $a = b = 1{,}101$ nm, $c = 0{,}65$ nm, která obsahuje tři izochirální spirály. K největšímu nárůstu β fáze dochází v teplotním okně 141 °C a 105 °C, kde svou rychlostí růstu převládá nad rychlostí růstu α-fáze. [18, 22]

Lamely β fáze se skládají do svazkovitě vypadajících sférolitů. Díky této struktuře dosahuje materiál oproti α fázi lepší houževnatosti a pevnosti v tahu, ale má nižší modul pružnosti a napětí na mezi kluzu. [22]

V polarizovaném světle vykazuje β fáze negativní dvojlom a při ohřevu nebo tahovém namáhání (fenomén zpevňování vlivem tahového napětí) dochází k rekrystalizaci na α fázi. [22]

2.2.1.3 γ fáze izotaktického PP

Tvorba γ-fáze nastává při vysokých tlacích, za použití materiálu s malou M_w (~6 000), nebo pokud je na řetězci přítomen běžný defekt vzniklý za použití metalocenových katalyzátorů. Struktura byla popsána jako ortorombická mřížka tvořená dvouvrstvou složenou z paralelních šroubovic a úhlem mezi jednotlivými vrstvami 80°. [7, 23]

γ fáze se tvoří vedle α fáze, se kterou má velmi podobné rozměry. Typicky se α fáze tvoří za atmosférických podmínek a se zvyšujícím se tlakem se začíná tvořit γ fáze, tedy dochází ke koexistenci obou fází. Dominantní se γ fáze stává v případě, že přesáhneme tlakovou hranici 200 MPa. [7, 24]

3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA

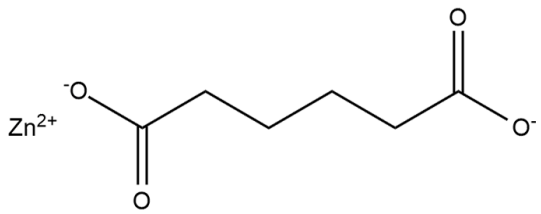
Nukleační činidla (NC) jsou aditiva do polymerních materiálů, která způsobují heterogenní nukleaci v materiálu charakteristickou různou rychlostí nukleace a potřebou relativně malého podchlazení. Jejich vliv na nukleaci připomíná chování nečistoty v polymeru, tedy způsobují pokles volné energie potřebné k vytvoření zárodku. Při použití NC dochází v polymeru ke krystalizaci při vyšších teplotách, tvoří se větší množství sférolitů a dochází ke zlepšení optických a mechanických vlastností. Díky vyšší teplotě krystalizace lze dosáhnout kratších výrobních cyklů a tím zvýšit produktivitu výroby materiálu. [25]

3.1 Specificita nukleačních činidel

NC se zpravidla rozdělují podle počtu fází, kterým indukují nukleaci. NC označujeme jako specifické pouze v případě, že indukuje tvorbu pouze jedné fáze, a to nezávisle na termodynamických podmínkách. V případě, že NC indukuje tvorbu více než jedné fáze, považujeme ho za nespecifické.

3.1.1 Specifická NC

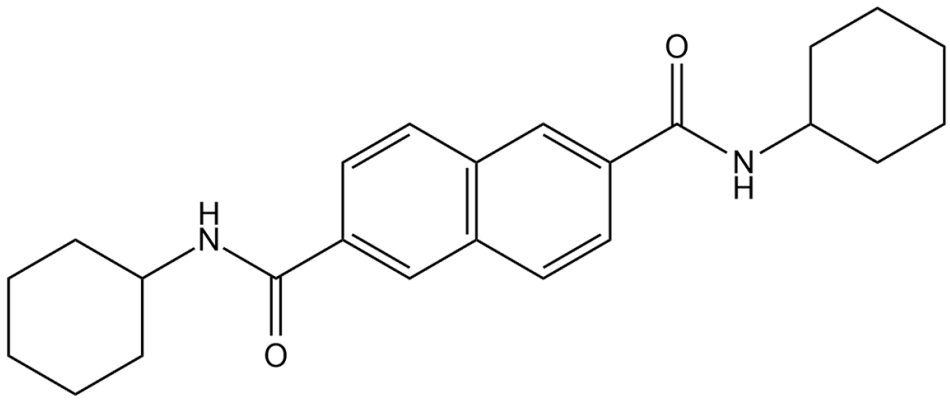
Mezi specifická NC se řadí např. adipát zinku (ZA, *Obr. 6*, [26]), který je specifický pro indukci nukleace β fáze. Přidává se ve množstvích kolem 0,1 hm. %. Ovšem jeho účinnost je velice vysoká, při jeho běžném přidání se dosahuje obsahu β fáze až 92 % a ve svém výzkumu Zhaem a kol. [27] zjistil, že při reakci prekurzorů ZA, tedy oxidu zinečnatého (ZnO) a kyseliny adipové, in situ je možné dosáhnout až 99% podílu β fáze.



Obr. 6 Chemická struktura adipátu zinku [26]

3.1.2 Nespecifická NC

Komerčně využívaným NC je NJ Star NU-100, neboli *N,N'*-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxyamid (*Obr. 7*, [28]). Ačkoliv výrobce udává, a i je tak primárně využíván, že se jedná o β-specifické NC [28], studie zabývající se touto látkou prokázaly, že funguje i jako částečné NC pro α fázi. Kotek a kol. [29] zjistili, že kritické množství NJ Star NU-100, při níž výrazně převažuje indukce tvorby β fáze je 300 ppm a další přídavek NC zvyšuje efektivitu pouze minimálně. Tuto skutečnost potvrdil i Menyhárd a kol. [30]



Obr. 7 Chemická struktura molekuly NJ Star NU-100 [28]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍSTROJE

V této části jsou popsány materiály použité pro výrobu polymerních směsí a přístroje použité pro neizotermní krystalizace a následnou charakteristiku krystalické struktury. Použité směsi nebyly vyrobeny v rámci této práce, ale vychází z výzkumu Gajzlerové a kol. [2]

4.1 Materiály

Pro přípravu směsí byly použity lineární polypropylen, polypropylen obsahující dlouhé větve a β-nukleační činidlo. Tyto směsi se liší různým poměrem jednotlivých polypropylenů, β-nukleační činidlo bylo vždy přidáváno v poměru 0,03 hm. %. Zastoupení polymerů ve směsích a označení směsí je uvedeno v následující tabulce (*Tab. 2*).

Tab. 2 Složení a označení zkoumaných směsí

	L-PP-N	SM-1-N	SM-2-N	SM-5-N	SM-10-N	SM-20-N	SM-50-N	LCB-PP-N
LIN-PP	100	99	98	95	90	80	50	0
LCB-PP	0	1	2	5	10	20	50	100

4.1.1 Lineární polypropylen

Jako LIN-PP byl použit komerčně dostupný homopolymer Borclean HC310BF (Borealis Company, Vídeň, Rakousko).

4.1.2 Polypropylen obsahující dlouhé větve

Jako LCB-PP byl použit polymer Daploy WB140HMS (Borealis Company, Vídeň, Rakousko).

4.1.3 β-nukleační činidlo

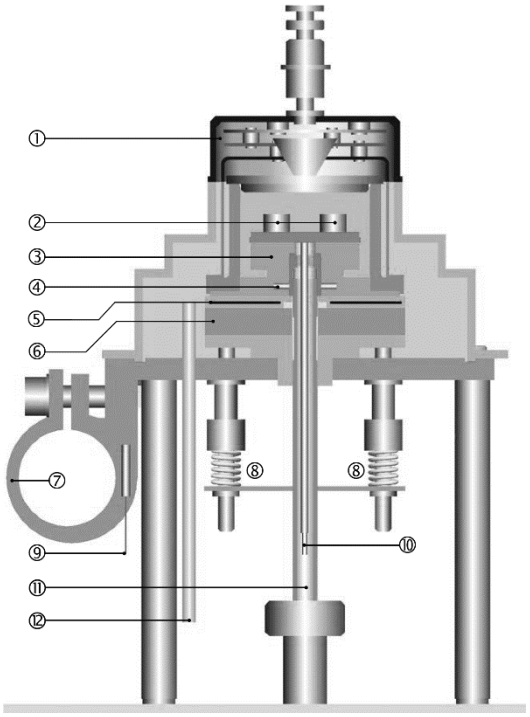
Jako β-nukleační činidlo byl použit *N,N'*-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxyamid, také označovaný jako NJ Star NU-100 (Rika Int., Manchester, Velká Británie).

4.2 Přístroje

Pro charakterizaci krystalizace a fázového složení směsí byly použity následující přístroje.

4.2.1 Diferenciální skenovací kalorimetr (DSC)

Pro charakterizaci krystalizačního procesu byl použit přístroj Mettler Toledo DSC 1 (Mettler–Toledo AG, Analytical, Švýcarsko) (*Obr. 8*, [31]). Vyhodnocení naměřených křivek pak bylo provedeno v programu Mettler Toledo STAR^e Evaluation Software od stejného výrobce.



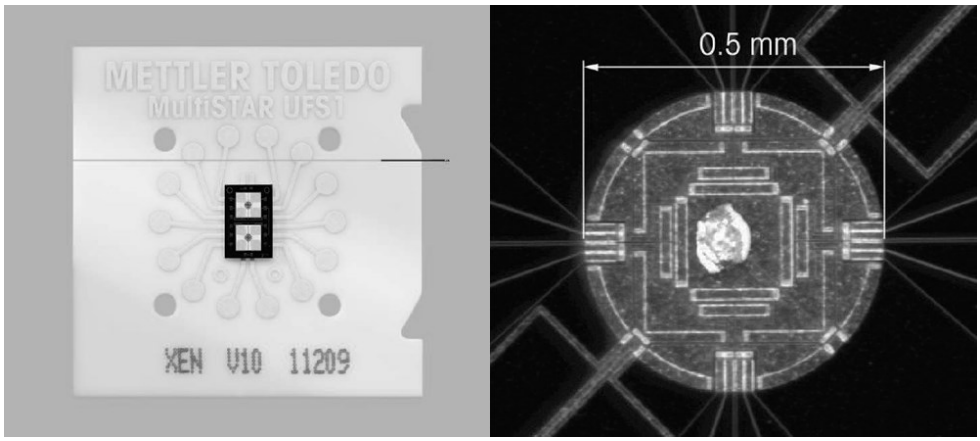
Obr. 8 Schéma přístroje DSC [31]

Přístrojové části: 1) Kryt teplotní cely, 2) pánvičky na senzoru, 3) stříbrná pec, 4) senzor tepelného toku, 5) topné těleso, 6) tepelně odpor pro chladič, 7) chladící příruba, 8) kompresní pružiny, 9) senzor chladící příruby, 10) čistý signál DSC pro zesilovač, 11) vstup čistícího plynu, 12) vstup suchého plynu. [31]

4.2.2 Flash DSC

Pro charakterizaci krystalizačního procesu při extrémně vysokých teplotních gradientech byl použit přístroj Mettler Toledo Flash DSC 1 (Mettler–Toledo AG, Analytical, Švýcarsko) spolu s mikročipovým sensorem UFS 1 MultiSTAR od stejného výrobce, příklad velikosti

vzorku na senzoru je vidět na obrázku (*Obr. 9*, [32]). Vyhodnocení pak probíhalo ve výše zmíněném programu Mettler Toledo STAR^e Evaluation Software.



Obr. 9 Sensor UFS 1 pro FDSC (vlevo) a znázornění velikosti měřeného vzorku (vpravo) [32]

4.2.3 Optický mikroskop

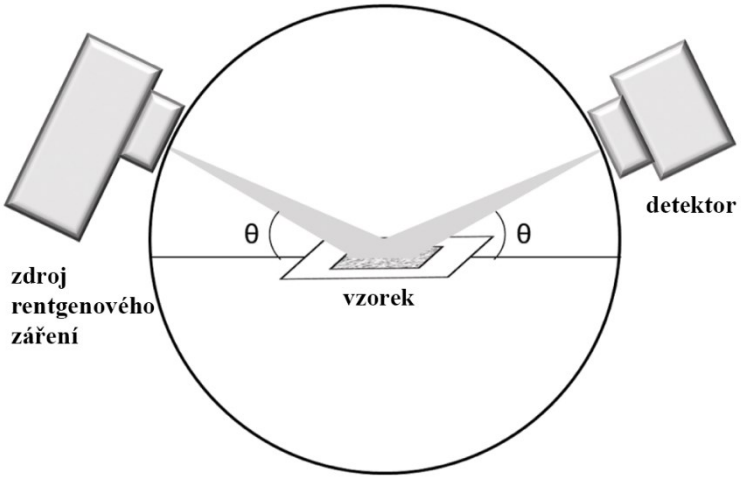
Pro charakterizaci krystalické struktury optickou metodou byl použit polarizační optický mikroskop Olympus BX41-P (Olympus Corporation, Japonsko) vybavený snímacím čipem Infinity 2-2C (Lumenera, Kanada) a přídavným ohřevným hot stage modulem Linkam TP 94 (Linkam Scientific Instruments, Velká Británie).

4.2.4 Elektronový mikroskop (SEM)

Pro charakterizaci krystalické struktury skenovací elektronovou metodou byl použit stolní rastrovací elektronový mikroskop Phenom Pro (Thermo Fisher Scientific Inc., USA). Vzorky byly před vlastní charakterizací pokoveny tenkou vrstvou zlata pomocí naprašovačky SC7620 Mini (Quorum Technologies, Velká Británie).

4.2.5 Širokoúhlý rentgenový difraktometr (WAXD)

Pro charakterizaci fázového složení rekrystalizovaných materiálů byl použit širokoúhlý rentgenový difraktometr X'Pert PRO (Malvern PANanalytical, Velká Británie) využívající Bragg–Bretanovu geometrii, jejíž schéma je zobrazeno na obrázku (*Obr. 10*, [33]), v odrazovém režimu a vybavený CuKα zářičem s Ni filtrem (λ = 0,154 nm). Měření byla provedena v úhlovém rozsahu 2θ = 5–30°. Vyhodnocení vzorků pak bylo provedeno v programu X'Pert HighScore ver. 2.2.



Obr. 10 Schéma Bragg–Bretanovy geometrie [33]

5 CHARAKTERIZACE KRYSTALIZACE POMOCÍ DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC) A FLASH DSC (FDSC)

Princip měření DSC spočívá ve sledování tepleného toku mezi nádobou se studovaným vzorkem a prázdnou, referenční nádobou. Výkyvy v tepelném toku u vzorku mohou být endotermické (např. tání), nebo exotermické (např. krystalizace) a na naměřené křivce se projevují ve formě píků. [34]

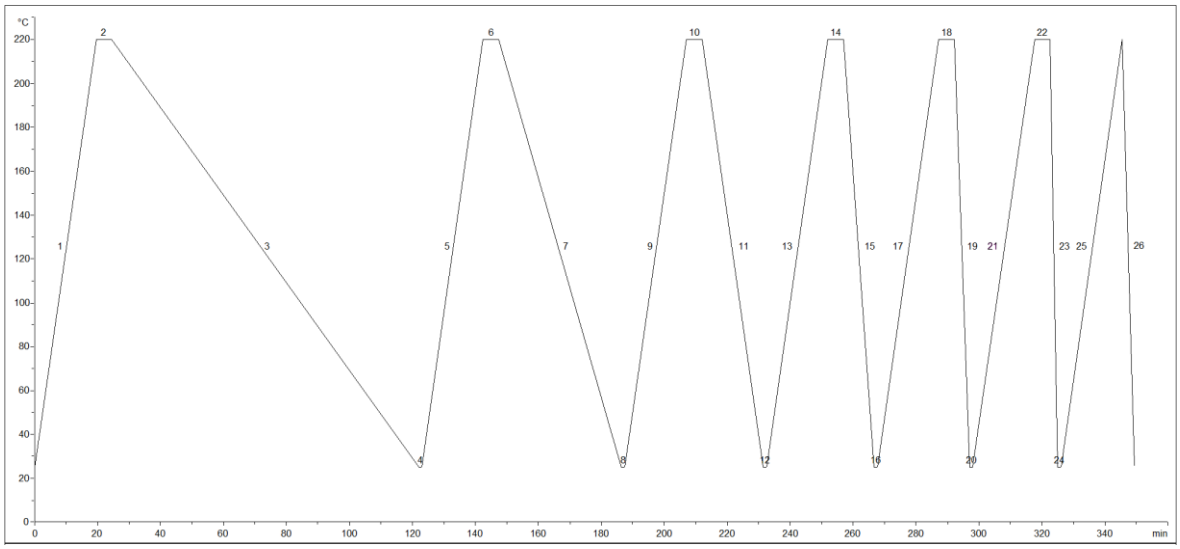
5.1 Neizotermní program pro DSC

5.1.1 Příprava vzorků pro DSC

Vzorky pro DSC byly připraveny z lisovaných destiček jednotlivých materiálů o rozměrech 12,5 cm x 12,5 cm x 0,1 cm, připravených v ručním lisu při teplotě lisování 210 °C a chlazených v hydraulickém lisu o teplotě 60 °C. Pomocí skalpelu byl odříznut vzorek o hmotnosti ~5 mg, který byl přesně zvážen na analytických vahách ve standardizované hliníkové pánvičce určené pro DSC.

5.1.2 Teplotní program DSC

Vlastní měření bylo prováděno v inertní dusíkové atmosféře, aby nedocházelo k degradaci vzorků. Teplotní program, jak je znázorněno na obrázku (*Obr. 11*), sestává z šesti cyklů měření, přičemž v každém cyklu dochází k ohřevu vzorku z počáteční teploty 25 °C na konečnou teplotu 220 °C rychlostí 10 °C/min, následnému ustálení při teplotě 220 °C po dobu 5 minut a následnému ochlazení vzorku stanovenou rychlostí na teplotu 25 °C, kde došlo k ustálení vzorků po dobu 5 minut. Rychlosti, použité pro chlazení vzorků, byly zvoleny s ohledem na kapacitu přístroje, a to 80 °C/min, 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min a 2 °C/min. Výsledky měření při rychlosti 80 °C/min však vykazovaly mnoho nepřesností, a to z důvodu nedostatečného ochlazovacího výkonu přístroje, proto byly z vyhodnocení vyřazeny.



Obr. 11 Program neizotermního měření vzorků pro DSC

5.2 Výsledky neizotermní krystalizace DSC

Z DSC záznamů chlazení (*Obr. 14 – Obr. 21*) lze pozorovat, že se zvyšováním rychlosti chlazení dochází k rozšiřování píků a ke zvýšení jejich intenzity. Dalším pozorovaným jevem je posun krystalizačních píků k nižším teplotám se zvyšováním rychlosti chlazení. To je způsobeno zpožděnou reakcí materiálu na změnu vnějších podmínek a je to očekávaný jev.

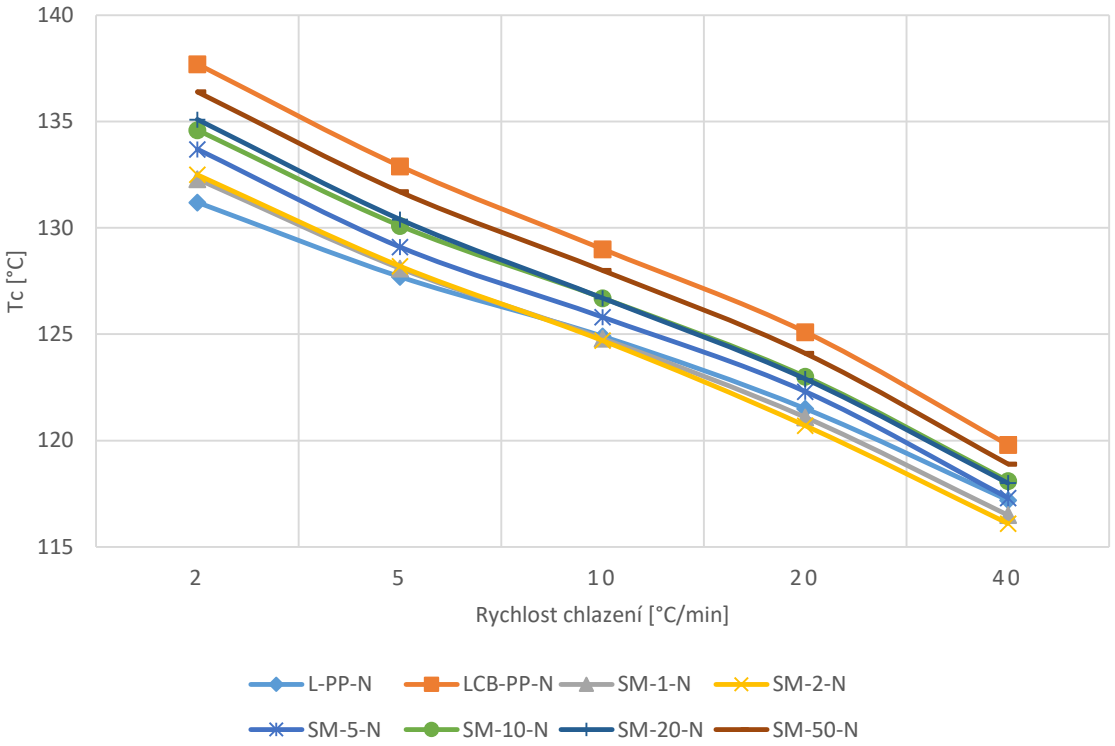
Vyšší krystalizační teplota LCB-PP (*Tab. 3*, *Obr. 12*) již byla popsána Tian J a kol. [35]. Dlouhé větve mohou hrát úlohu v samonukleaci a tak zvýšit celkovou rychlost krystalizace. Vyšší rychlost krystalizace může také způsobit přítomnost zesíťovaných oblastí, které mohly vzniknout při samotné výrobě větveného polymeru (dlouhé větve se začleňují radikálovým mechanismem pomocí peroxidů). Při reakci může docházek kromě vzniku dlouhých větví také ke štěpení řetězců a k síťování. Právě lokální zesítění může snížit entropii taveniny a sloužit jako nukleační zárodek během krystalizace. Dlouhé větve naopak představují defekty ve struktuře a zpomalují rychlost krystalizace [37]. Krystalizační teploty směsí pak v případě nižších rychlostí ochlazování rostou s přídavkem LCB-PP do lineárního polypropylenu. Je vidět, že ani přídavek nukleačního činidla do lineární PP nevede k tak vysoké krystalizační teplotě, která by byla srovnatelná s krystalizační teplotou LCB-PP.

Pozoruhodným je ovšem posun píků u vzorků SM-1-N a SM-2-N při rychlostech chlazení 10 °C/min, 20 °C/min a 40 °C/min, jak lze pozorovat z tabulky (*Tab. 3*) a grafu (*Obr. 12*),

kdy očekávaným chováním je posun do intervalu mezi dvěma extrémy, tedy mezi L-PP-N a LCB-PP-N, ovšem tyto materiály vykazují nižší teplotu krystalizace, než čistý lineární PP. V těchto případech tedy velmi malé množství LCB-PP v nukleovaném lineárním PP slouží jako překážka krystalizace, která vede ke snížení krystalizační teploty.

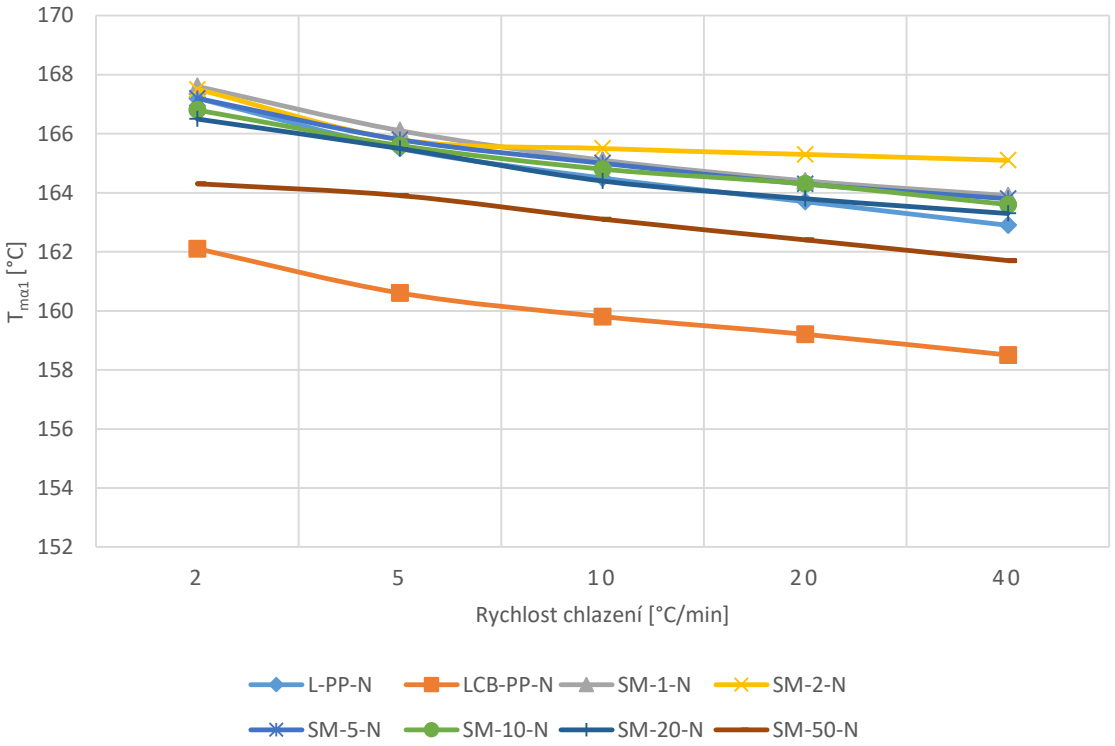
Tab. 3 Souhrn teplot krystalizace a tání získaných z vyhodnocení DSC termogramů pro různé rychlosti chlazení

Materiál	Rychlost chlazení [°C/min]	T_c [°C]	$T_{m\alpha1}$ [°C]	$T_{m\alpha2}$ [°C]	$T_{m\beta}$ [°C]
L-PP-N	2	131,2	167,2		154,7
	5	127,7	165,5	169,5	152,1
	10	124,9	164,5	169,5	150,8
	20	121,5	163,7	169,1	149,6
	40	117,2	162,9	168,2	148,5
LCB-PP-N	2	137,7	162,1		
	5	132,9	160,6		
	10	129,0	159,8		
	20	125,1	159,2		146,2
	40	119,8	158,5		145,0
SM-1-N	2	132,3	167,6		154,5
	5	128,1	166,1		152,5
	10	124,8	165,1		151,1
	20	121,1	164,4	169,8	149,8
	40	116,5	163,9	169,3	148,4
SM-2-N	2	132,5	167,5		154,6
	5	128,2	165,8		152,6
	10	124,7	165,5		151,2
	20	120,7	165,3		150,0
	40	116,1	165,1		148,7
SM-5-N	2	133,7	167,2		
	5	129,1	165,8		152,0
	10	125,8	165,0		150,8
	20	122,3	164,3		149,5
	40	117,3	163,8		148,5
SM-10-N	2	134,6	166,8		
	5	130,1	165,6		
	10	126,7	164,8		150,5
	20	123,0	164,3		149,5
	40	118,1	163,6		148,3
SM-20-N	2	135,1	166,5		
	5	130,4	165,5		150,8
	10	126,7	164,4		149,8
	20	122,9	163,8		148,6
	40	118,0	163,3		147,3
SM-50-N	2	136,4	164,3		
	5	131,7	163,9	158,5	
	10	128,0	163,1	157,0	
	20	124,1	162,4		
	40	118,9	161,7		146,1



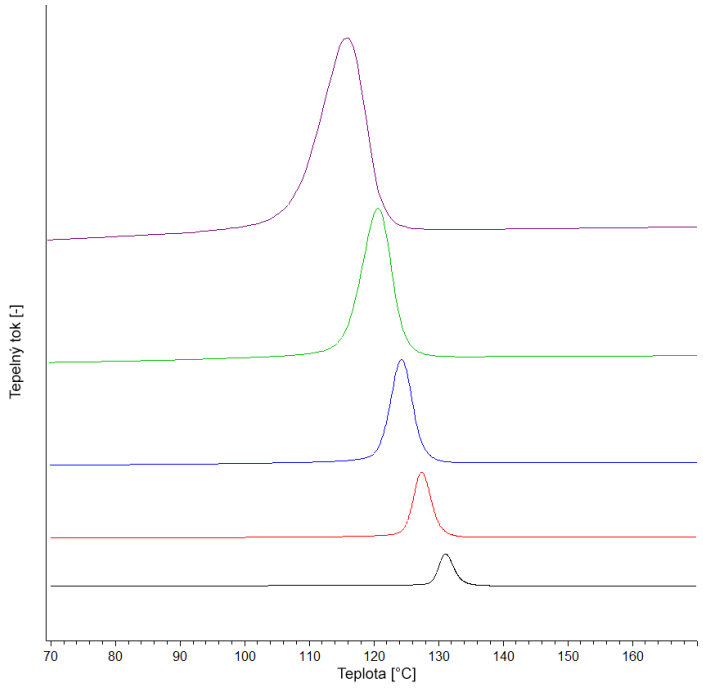
Obr. 12 Závislost teploty krystalizace materiálu vyhodnocené pomocí DSC na rychlosti chlazení

Ze záznamů tání (*Obr. 22 – Obr. 26*) lze pozorovat, že obsah β fáze s rostoucím množstvím LCB-PP ve směsích klesá a v případě vyšších koncentrací či čistého LCB-PP již β fáze není patrná. Použité β-nukleační činidlo tedy zjevně nemá vliv na vznik β fáze ve větveném polypropylenu. Efekt samonukleace popsaný výše tedy překonává efekt β-nukleačního činidla. Polymorfní složení je však lépe vyhodnotit z analýzy WAXS, jelikož při ohřevu na DSC může docházet k rekrystalizaci z β do α fáze. Ačkoliv teploty tání (T_m) jednotlivých fází v různých materiálech jsou ve většině případů velice podobné, s rostoucí rychlosti chlazení T_m klesá, jak je zobrazeno v grafu (*Obr. 13*). To je důsledek tvorby menších krystalů (a menší tloušťky lamel) vlivem vyšší rychlosti chlazení. Opět lze pozorovat pozoruhodný trend u vzorků SM-1-N, SM-2-N, SM-5-N a SM-10-N, kdy $T_{m\alpha1}$ s rostoucí rychlostí dochází k posunu píků mimo intervaly čistých materiálů k vyšším hodnotám. Toto však může být způsobeno rekrystalizačními procesy v průběhu ohřevu, kdy může docházet jednak k již zmíněné rekrystalizaci z β do α fáze, ale také z α_1 do lépe uspořádané α_2 fáze. [39]

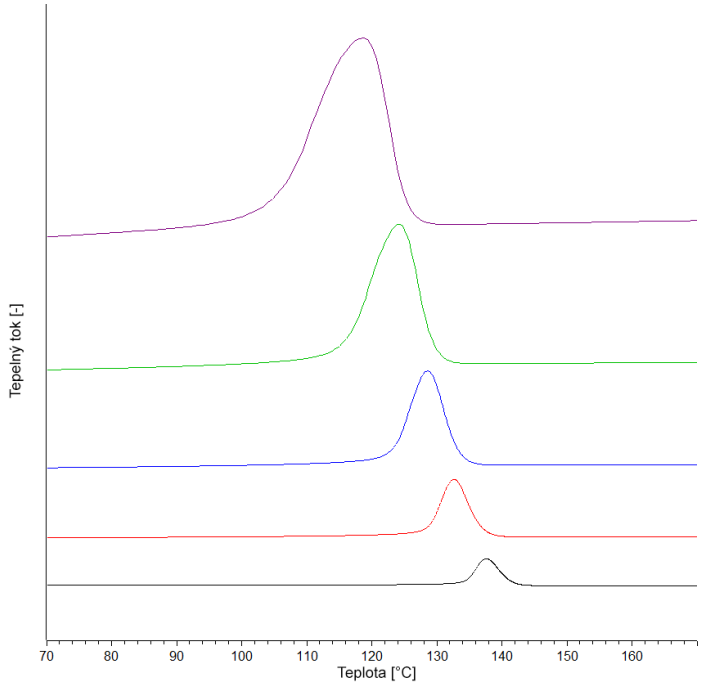


Obr. 13 Závislost teploty tání fáze α_1 vyhodnocené pomocí DSC na rychlosti chlazení

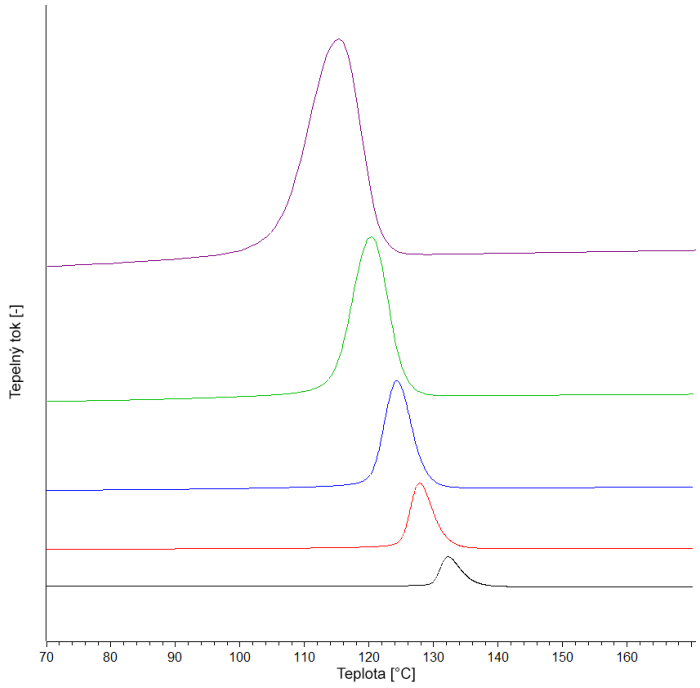
Záznamy krystalizace:



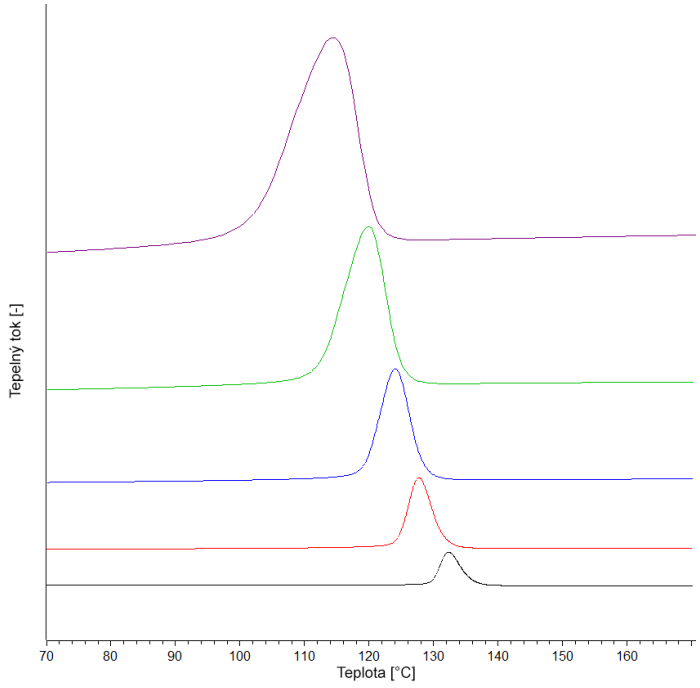
Obr. 14 DSC záznamy chlazení L-PP-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)



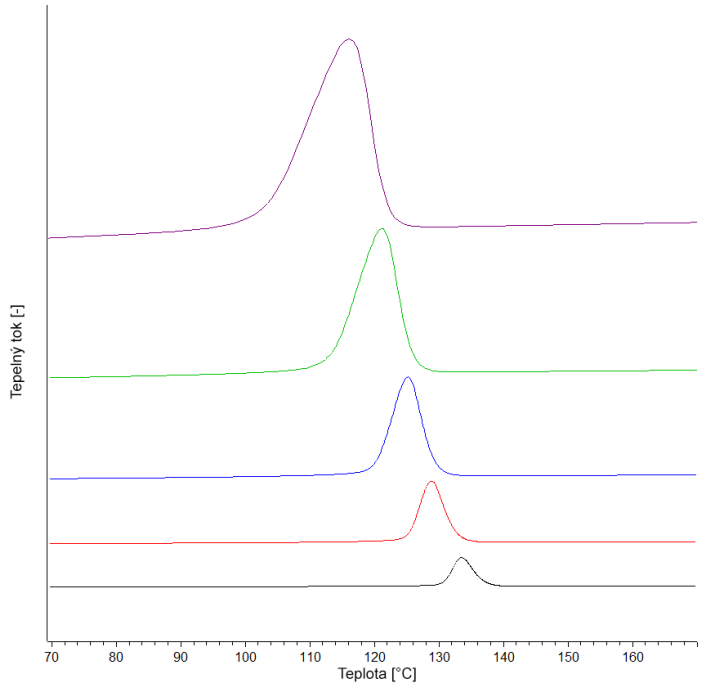
Obr. 15 DSC záznamy chlazení LCB-PP-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)



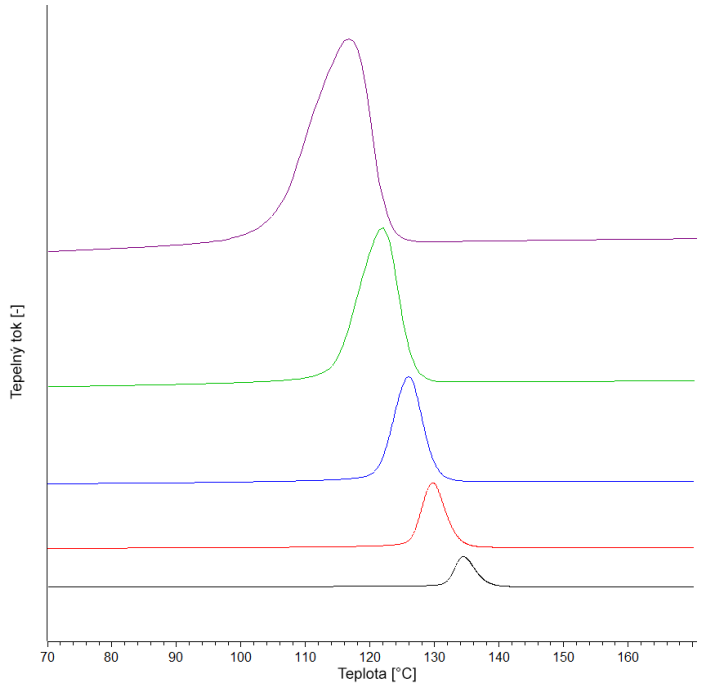
Obr. 16 DSC záznamy chlazení SM-1-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)



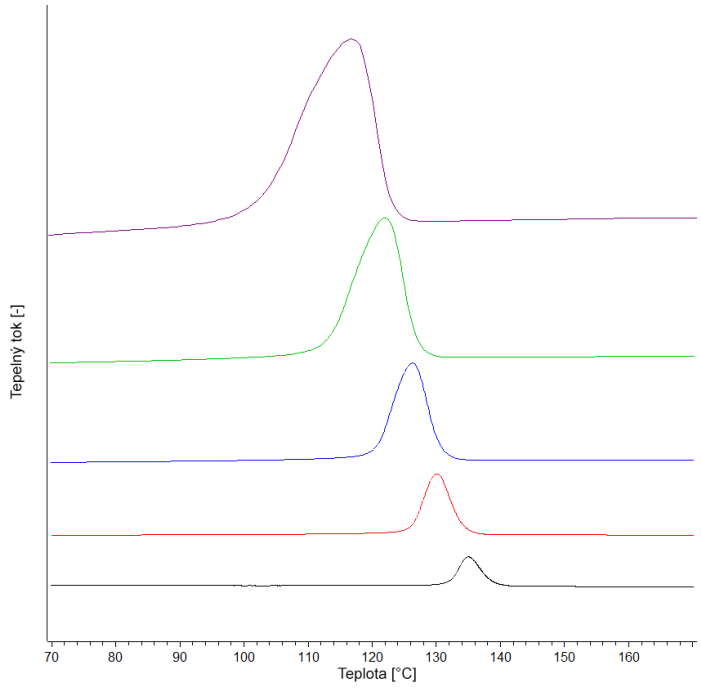
Obr. 17 DSC záznamy chlazení SM-2-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)



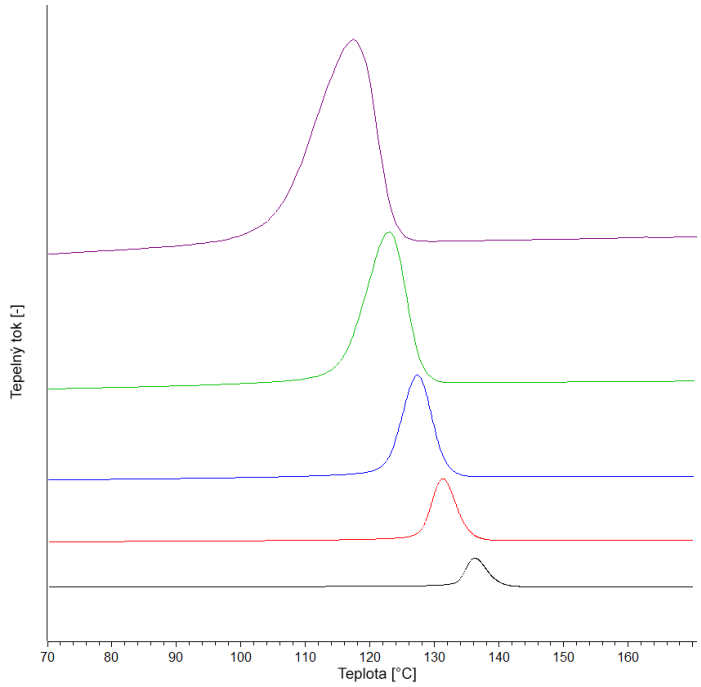
Obr. 18 DSC záznamy chlazení SM-5-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)



Obr. 19 DSC záznamy chlazení SM-10-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)

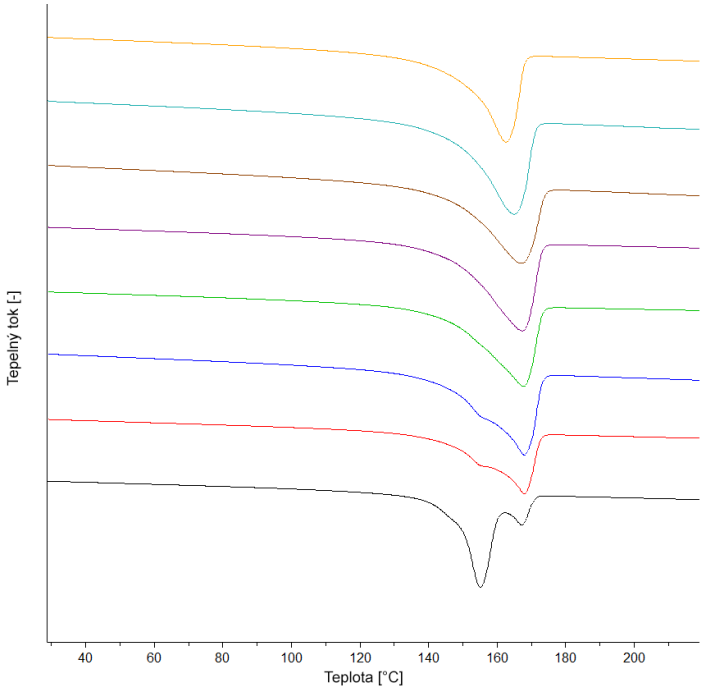


Obr. 20 DSC záznamy chlazení SM-20-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)

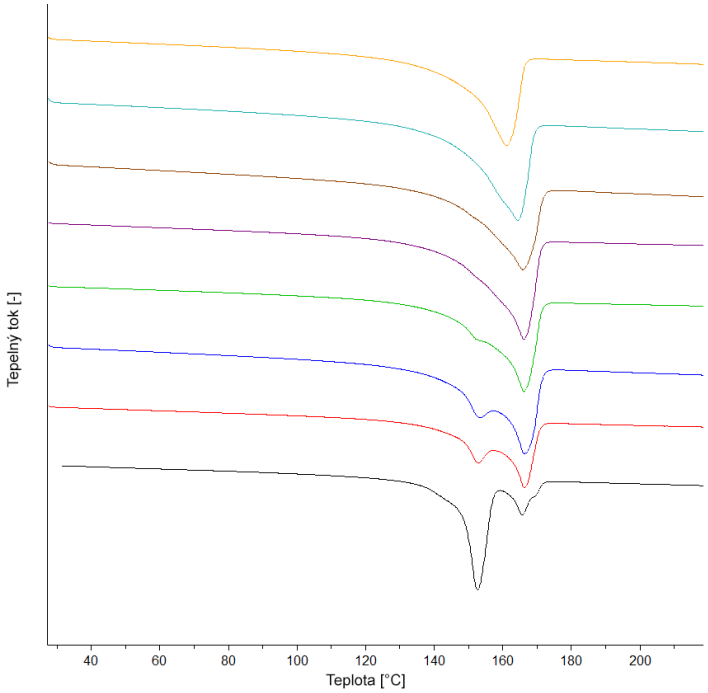


Obr. 21 DSC záznamy chlazení SM-50-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)

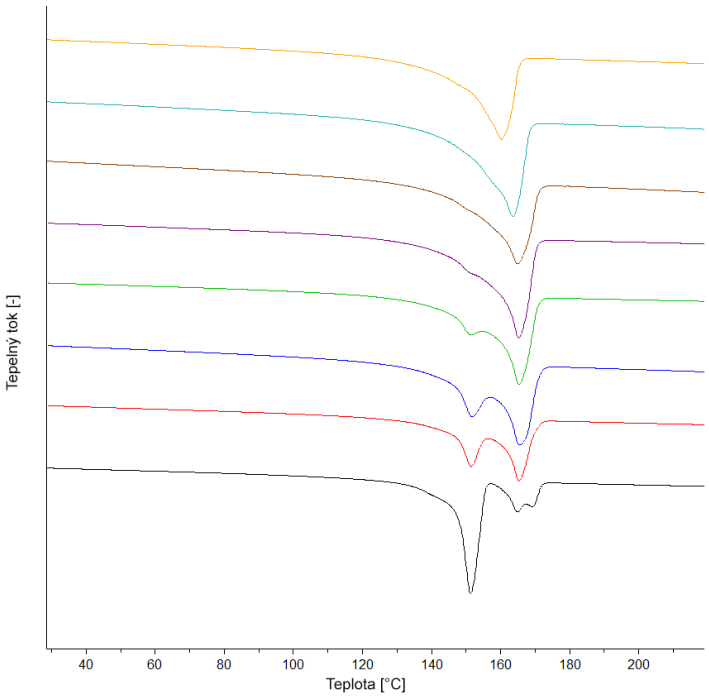
Záznamy tání:



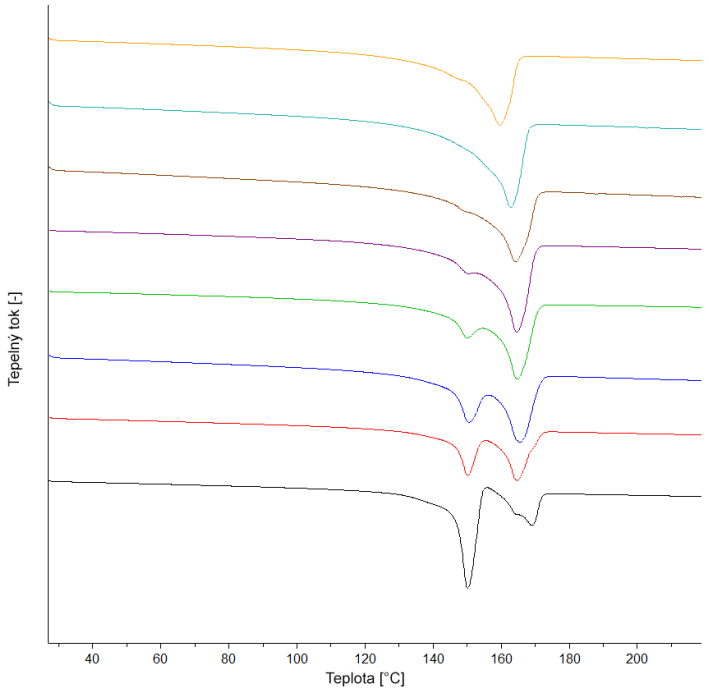
Obr. 22 DSC záznamy tání materiálů krystalizovaných rychlostí 2 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-50-N, SM-20-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N)



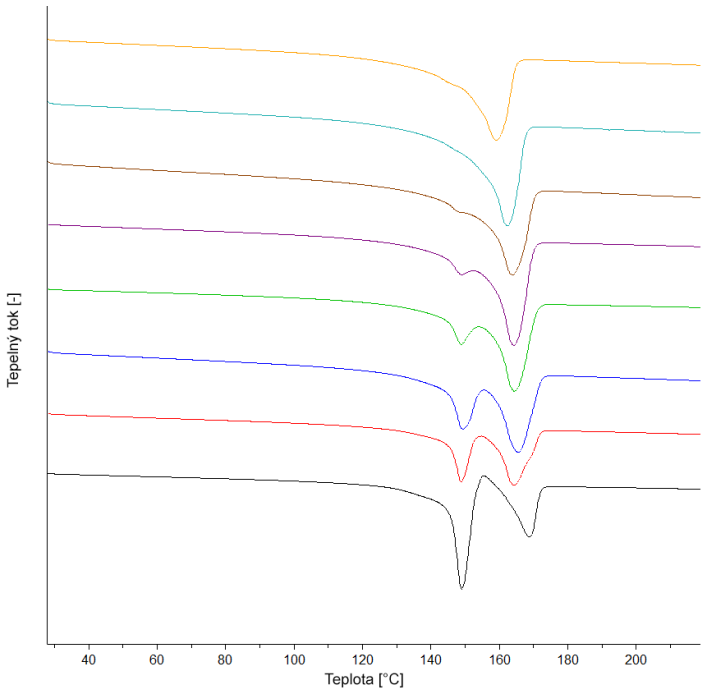
Obr. 23 DSC záznamy tání materiálů krystalizovaných rychlostí 5 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-50-N, SM-20-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N)



Obr. 24 DSC záznamy tání materiálů krystalizovaných rychlostí 10 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-50-N, SM-20-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N)



Obr. 25 DSC záznamy tání materiálů krystalizovaných rychlostí 20 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-50-N, SM-20-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N)



Obr. 26 DSC záznamy tání materiálů krystalizovaných rychlostí 40 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-50-N, SM-20-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N)

5.3 Neizotermní program pro FDSC

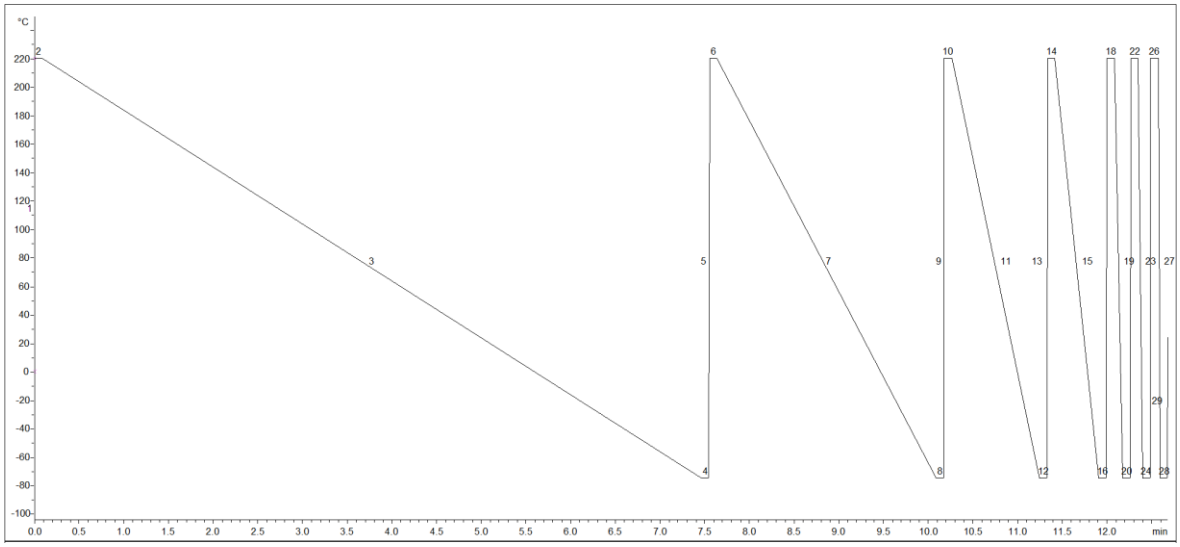
5.3.1 Příprava vzorků pro FDSC

Vzhledem k extrémně malé potřebné navážce vzorku byla příprava prováděna pod optickým mikroskopem, který je součástí přístroje. Vzorek byl na skleněném podkladu odříznut pomocí skalpelu, následně byl s extrémní opatrností přenesen pomocí vlasové pinzety na určené místo na čipu. Jelikož hmotnost připraveného vzorku nelze určit konvenčními metodami, je zapotřebí její výpočet s pomocí reference na standardní DSC, viz kapitola 5.3.3.

5.3.2 Teplotní program FDSC

Teplotní program, jak je znázorněno na obrázku (*Obr. 27*), sestává ze sedmi cyklů měření, přičemž v každém cyklu dochází k ohřevu vzorku z počáteční teploty -75 °C na konečnou teplotu 220 °C rychlostí 60 000 °C/min, následnému ustálení při teplotě 220 °C po dobu 5 sekund, poté k ochlazení vzorku stanovenou rychlostí na teplotu -75 °C, kde došlo k ustálení vzorků po dobu 5 sekund. Výjimkou je první a poslední cyklus, který začíná, resp.

končí, na teplotě 25 °C, a to z důvodu vložení a vyjmutí vzorků při laboratorní teplotě. Teploty použité pro chlazení vzorků byly zvoleny 6 000 °C/min, 3 000 °C/min, 600 °C/min, 300 °C/min, 120 °C/min a 40 °C/min. Měření tak malou rychlostí, jako je 40 °C/min je zařazeno pouze z důvodu určení hmotnosti měřeného vzorku, jelikož konvenčními metodami není možné tak malý vzorek zvážit.



Obr. 27 Program neizotermního měření vzorků na FDSC

5.3.3 Určení hmotnosti vzorku v FDSC

K určení hmotnosti vzorku v FDSC je nutné mít vzorek stejného materiálu o známé hmotnosti změřený v konvenčním DSC. Pro oba tyto vzorky (v FDSC i DSC) je nutné do cyklu začlenit program se stejnými rekrystalizačními podmínkami, tedy v případě této práce při stejné rychlosti chlazení. Z důvodu kapacity běžného DSC byla zvolena rychlost 40 °C/min. Po této rekrystalizaci je vzorek roztaven rychlostí, která odpovídá dané technice. Z integrací píků termogramů (*Obr. 28*) se odečte entalpie tání, vypočtené teplo pak odpovídá množství roztavené krystalické fáze. S využitím znalosti hmotnosti vzorku u DSC a jeho entalpie tání lze pomocí trojčlenky vypočítat hmotnost vzorku, která odpovídá entalpii tání vypočtené z termogramu FDSC. Vzorové určení hmotnosti:

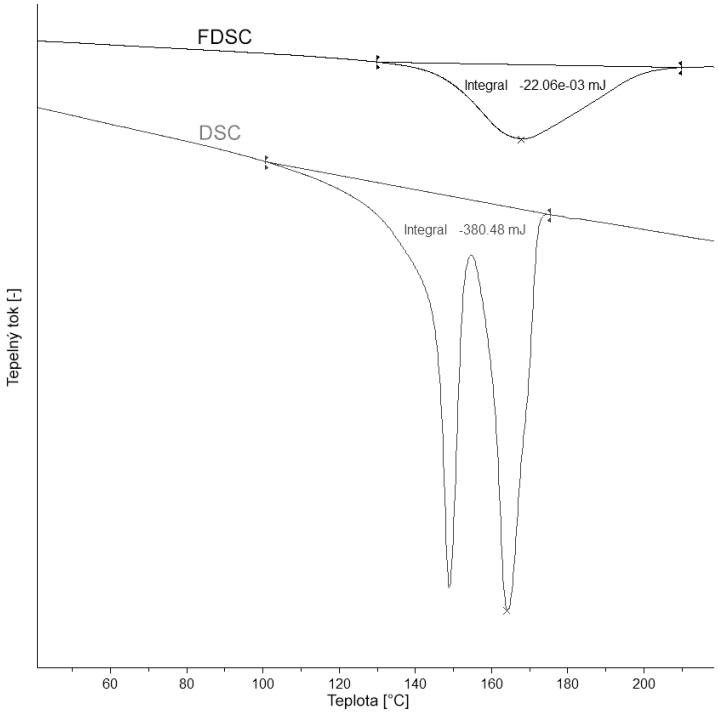
$$DSC: 380{,}48\ mJ \ldots\ldots\ldots 3{,}14\ mg$$

$$\underline{FDSC: 22{,}06 \cdot 10^{-3}\ mJ \ldots\ldots\ldots\ldots m}$$

$$m = \frac{22{,}06 \cdot 10^{-3} \cdot 3{,}14\ mg}{380{,}48\ mJ}$$

$$\boldsymbol{m = 182,06\ ng}$$

kde m je hmotnost vzorku na FDSC.

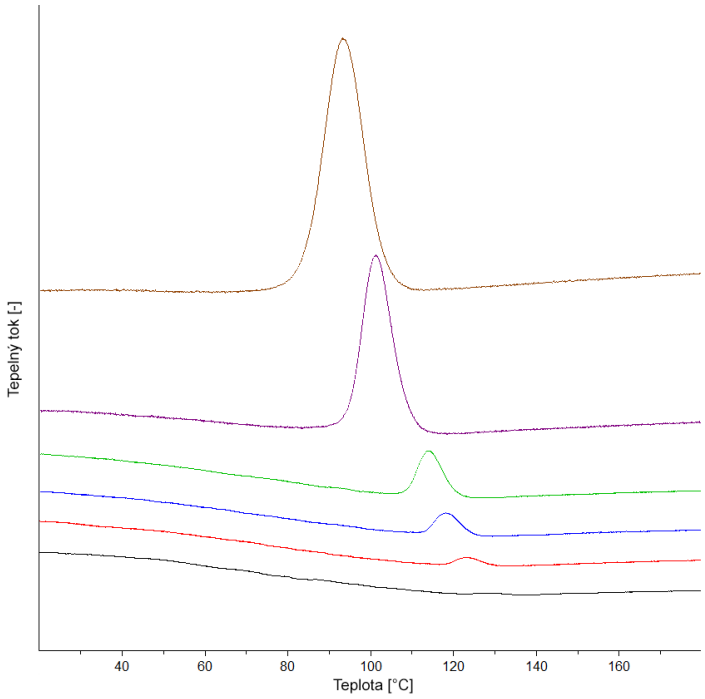


Obr. 28 Integrované termogramy DSC a FDSC pro zjištění hmotnosti vzorku na FDSC

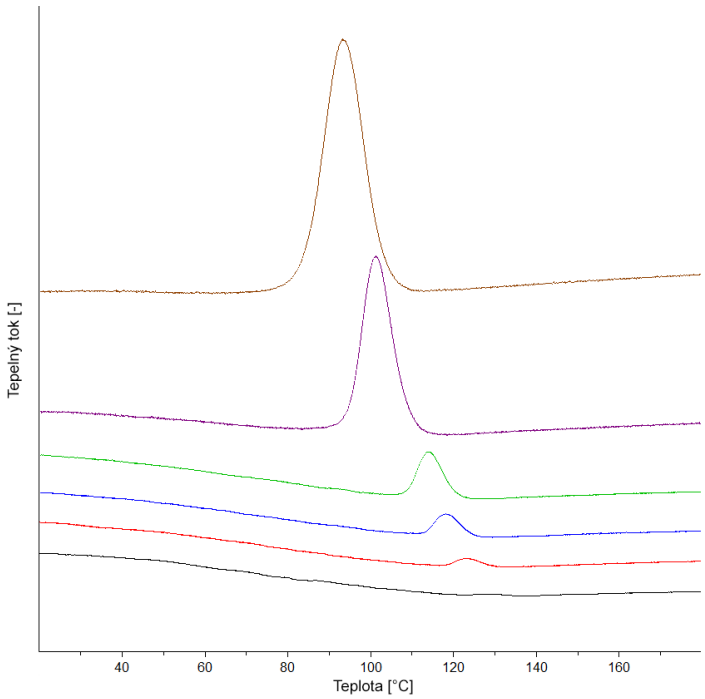
5.4 Výsledky neizotermní krystalizace FDSC

Z technických důvodů bylo možné na FDSC změřit pouze dva vzorky, byly tedy vybrány reprezentativní vzorky směsí SM-1-N a SM-10-N.

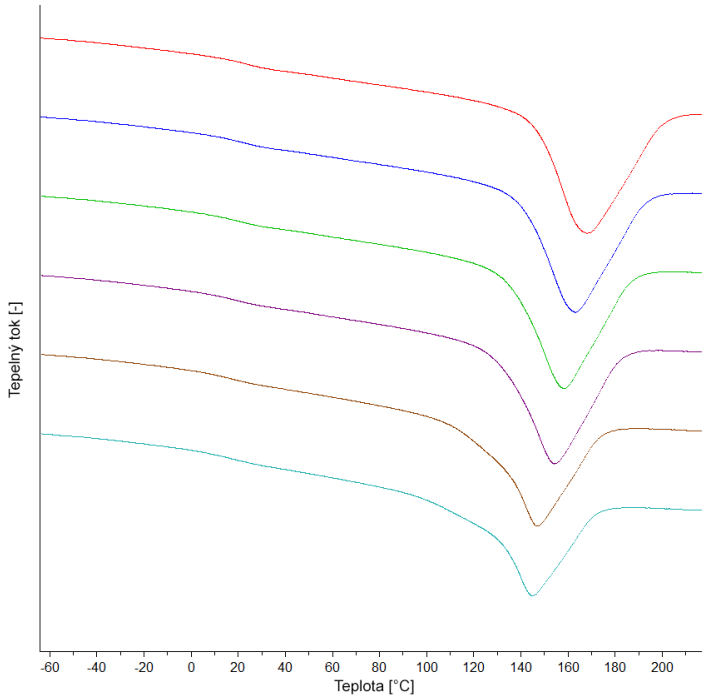
Jak lze vidět na záznamech chlazení (*Obr. 29*, *Obr. 30*) a v tabulce (*Tab. 4*), s rostoucí rychlostí chlazení dochází k posunu krystalizačních píků k nižším teplotám. Při nízkých rychlostech chlazení (40 °C/min a 120 °C/min) lze pozorovat u vzorku SM-10-N nižší T_c, než u vzorku SM-1-N, nicméně při zvýšení rychlosti, jak lze vidět z grafu (*Obr. 33*), je pak zřejmé, že vyšší obsah LCB-PP iniciuje krystalizaci už při vyšších teplotách, což podporuje zjištění stejné závislosti z měření na běžném DSC. Tyto rozdíly v teplotách krystalizace jsou však velmi malé a dá se tvrdit, že zanedbatelné.



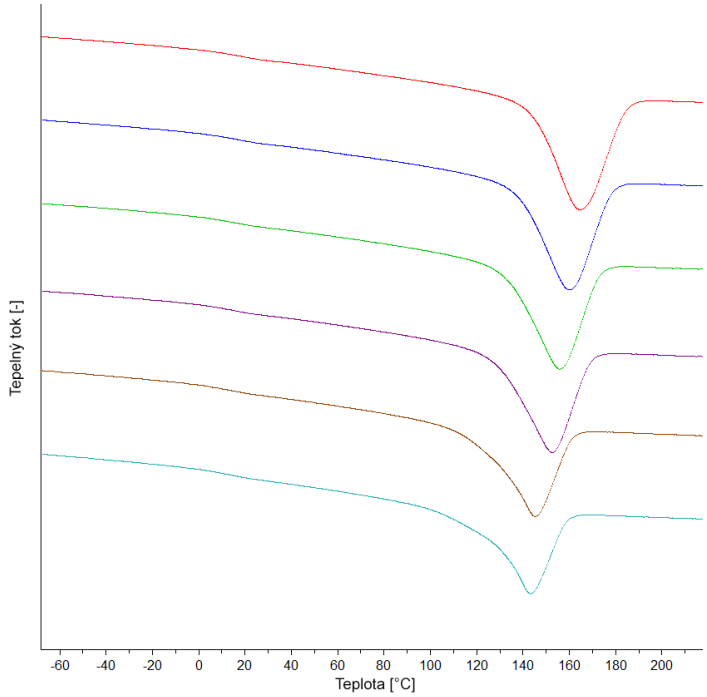
Obr. 29 FDSC záznamy chlazení vzorků SM-1-N různými rychlostmi (shora 6 000 °C/min, 3 000 °C/min, 600 °C/min, 300 °C/min, 120 °C/min, 40 °C/min)



Obr. 30 FDSC záznamy chlazení vzorků SM-10-N různými rychlostmi (shora 6 000 °C/min, 3 000 °C/min, 600 °C/min, 300 °C/min, 120 °C/min, 40 °C/min)



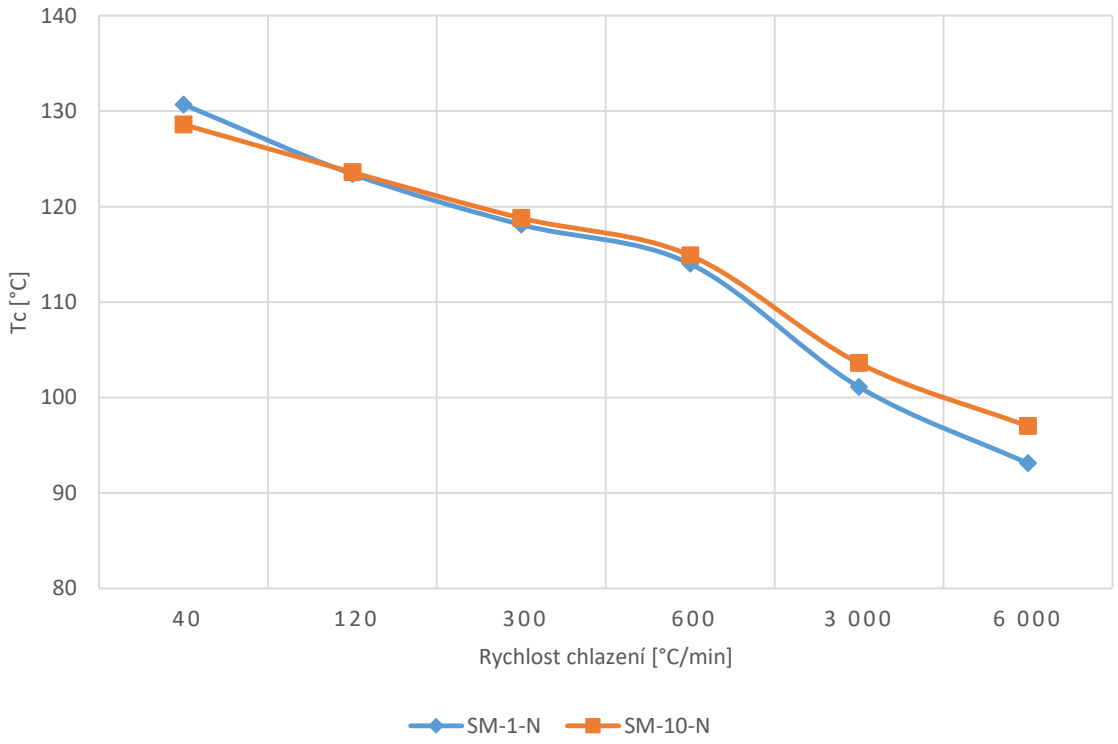
Obr. 31 FDSC záznamy tání vzorků SM-1-N po krystalizaci různými rychlostmi (shora 40 °C/min, 120 °C/min, 300 °C/min, 600 °C/min, 3 000 °C/min, 6 000 °C/min)



Obr. 32 FDSC záznamy tání vzorků SM-10-N po krystalizaci různými rychlostmi (shora 40 °C/min, 120 °C/min, 300 °C/min, 600 °C/min, 3 000 °C/min, 6 000 °C/min)

Tab. 4 Souhrn teplot krystalizace a tání získaných vyhodnocením FDSC termogramů pro různé rychlosti chlazení

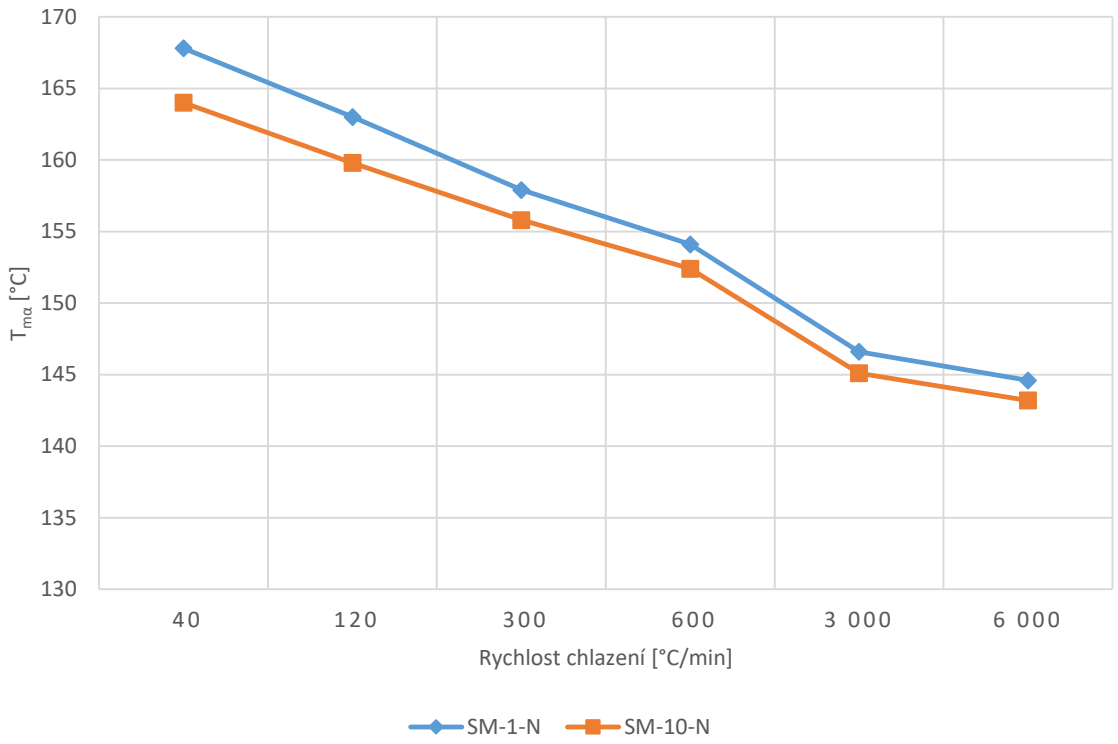
Materiál	Rychlost chlazení [°C/min]	T_c [°C]	$T_{m\alpha}$ [°C]
SM-1-N	40	130,7	167,8
	120	123,4	163,0
	300	118,1	157,9
	600	114,0	154,1
	3 000	101,1	146,6
	6 000	93,1	144,6
SM-10-N	40	128,6	164,0
	120	123,6	159,8
	300	118,8	155,8
	600	114,9	152,4
	3 000	103,6	145,1
	6 000	97,0	143,2



Obr. 33 Závislost teploty krystalizace materiálu vyhodnocené pomocí FDSC na rychlosti chlazení

Pro tání je u obou materiálů pozorovatelný pouze jeden pík, který náleží fázi α. Lze tedy vyvodit, že při použitých rychlostech chlazení nemá nukleační činidlo vliv na morfologické složení materiálu. Ze záznamů tání (*Obr. 31*, *Obr. 32*) lze také pozorovat, že při zvyšující se

rychlosti chlazení dochází k tvorbě menších nedokonalých krystalů a tedy i posunu teploty tání k nižším teplotám, jak je znázorněno v grafu (*Obr. 34*).



Obr. 34 Závislost teploty tání fáze α vyhodnocené pomocí FDSC na rychlosti chlazení

6 ZKOUMÁNÍ FÁZOVÉHO SLOŽENÍ SMĚSÍ ŠIROKOÚHLOU RENTGENOVOU DIFRAKCÍ (WAXD)

6.1 Příprava vzorků pro WAXD

Vzorky pro WAXD byly vytvořeny z destiček o tloušťce 0,5 mm, aby bylo možné vzorky usadit do tepelně vodivého nosiče a uložit je do teplotní cely použitelné pro Bragg–Bretanovu geometrii. Mezi vzorek a tepelně vodivý nosič byla také aplikována tepelně vodivá pasta, aby nedocházelo k energetickým ztrátám vzniklým v důsledku přítomnosti vzduchových kapes mezi vzorkem a nosičem.

Vzorky byly v teplotní cele vystaveny cyklu ohřevů a chlazení, kdy z počáteční teploty 25 °C byly ohřáty rychlostí 20 °C/min, ta byla zvolena z důvodu kapacity přístroje, na teplotu 220°C, na které byly ponechány po dobu 5 minut, aby došlo k jejich ustálení a poté bylo změřeno intenzitní spektrum amorfní fáze. Po doměření amorfního spektra byly vzorky ochlazeny na teplotu 25 °C a to jednou z požadovaných rychlostí, tedy 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min nebo 20 °C/min. Po zchlazení na požadovanou teplotu bylo u vzorků změřeno intenzitní spektrum zkrystalizovaného materiálu.

6.2 Výsledky měření WAXD

Pro vyhodnocení krystalické fáze vzorků bylo zapotřebí nejdříve charakterizovat amorfní fázi ve vzorku. To bylo provedeno pomocí změřených amorfních spekter, kterými byla v programu X'Pert HighScore po odečtení vzduchového pozadí proložena charakterizující křivka. Parametry této křivky byly pak u spekter rekrystalizovaných vzorků použity jako vložené pozadí definující obsah amorfní fáze.

Po odečtení vzduchového pozadí u spekter vzorků a vložení pozadí pro definici amorfní fáze byla odečtena celková krystalinita materiálu. Vzhledem ke kompenzaci nedokonalého proložení křivek amorfní fáze byly naměřené hodnoty krystalinity zaokrouhleny na celá čísla.

Pro morfologickou charakterizaci byly v programu definovány píky charakteristické pro α, β a γ fáze. Píky charakteristické pro α fázi se vyskytují zejména při úhlech 2θ: 14,2°, 17,0° a 18,8°. Fázi β charakterizuje pík pozorovaný při úhlu 2θ: 16,2°. Fáze γ je charakteristická třemi píky, nicméně díky své struktuře sdílí dva z nich s fází α, které se vyskytují při úhlech 2θ: 14,2°, 17,0° a 20,05°.

Pro charakterizaci polypropylenových systémů se používají rovnice vycházející z Turner-Jonesových výpočtů [36]. Pokud se jedná o dvoufázový systém α a β, obsah β fáze v krystalické struktuře lze vypočítat podle rovnice [36]:

$$B = \frac{H_\beta}{\left(H_{\alpha1} + H_{\alpha2} + H_{\alpha3} + H_\beta\right)} \quad \text{(Rce. 7)}$$

kde $H_{\alpha1}$, $H_{\alpha2}$ a $H_{\alpha3}$ jsou odrazové intenzity, po řadě odpovídající úhlům 2θ = 14,2°, 17,0° a 18,8° a H_β je odrazová intenzita odpovídající úhlu 2θ = 16,2°.

Pokud se jedná o dvoufázový systém α a γ, využívá se pouze odrazových intenzit, které tyto dvě fáze nesdílí, tedy pro fázi α je to intenzita při úhlu 2θ = 18,8° a pro fázi γ je to intenzita při úhlu 2θ = 20,05°. Tyto odrazové intenzity jsou jediné unikátní pro každou z těchto fází a obsah γ fáze v krystalické struktuře lze tedy vypočítat podle rovnice [38]:

$$G = \frac{H_\gamma}{\left(H_{\alpha3} + H_\gamma\right)} \quad \text{(Rce. 8)}$$

kde H_γ je odrazová intenzita odpovídající úhlu 2θ = 20,05°.

Jedná-li se o třífázový systém α, β, γ, lze obsah jednotlivých fází vypočítat pomocí kombinace předchozích dvou rovnic (Rce. 7, Rce. 8). Vzhledem k tomu, že fáze β má pouze jeden charakteristický pík, který není sdílen s žádnou jinou fází, vypočítá se obsah β fáze podle rovnice [40]:

$$K_\beta = \frac{H_\beta}{\left(H_{\alpha1} + H_{\alpha2} + H_{\alpha3} + H_\beta + H_\gamma\right)} \quad \text{(Rce. 9)}$$

Společný podíl α a γ fáze lze pak vypočítat jednoduše jako [40]:

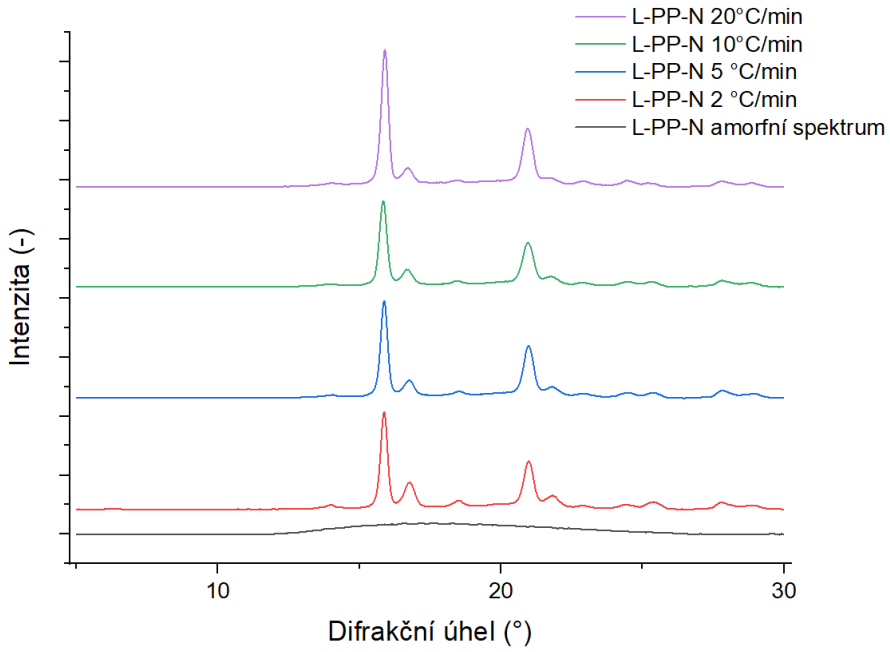
$$K_{\alpha+\gamma} = 1 - K_\beta \quad \text{(Rce. 10)}$$

Jelikož tímto způsobem se dosáhne na definovaný dvoufázový systém α a γ, lze využít Rce. 8, ze které lze vypočítat podíl γ, a její výsledek využít pro výpočet obsahu γ fáze ve třífázovém systému tímto způsobem [40]:

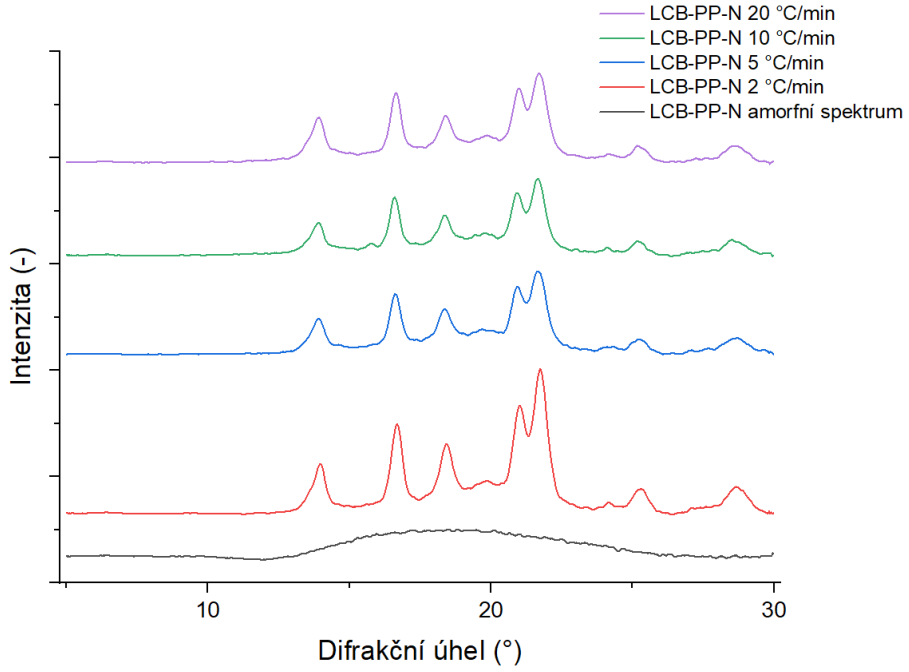
$$K_\gamma = G \times K_{\alpha+\gamma} \quad \text{(Rce. 11)}$$

a podíl α fáze jako [40]:

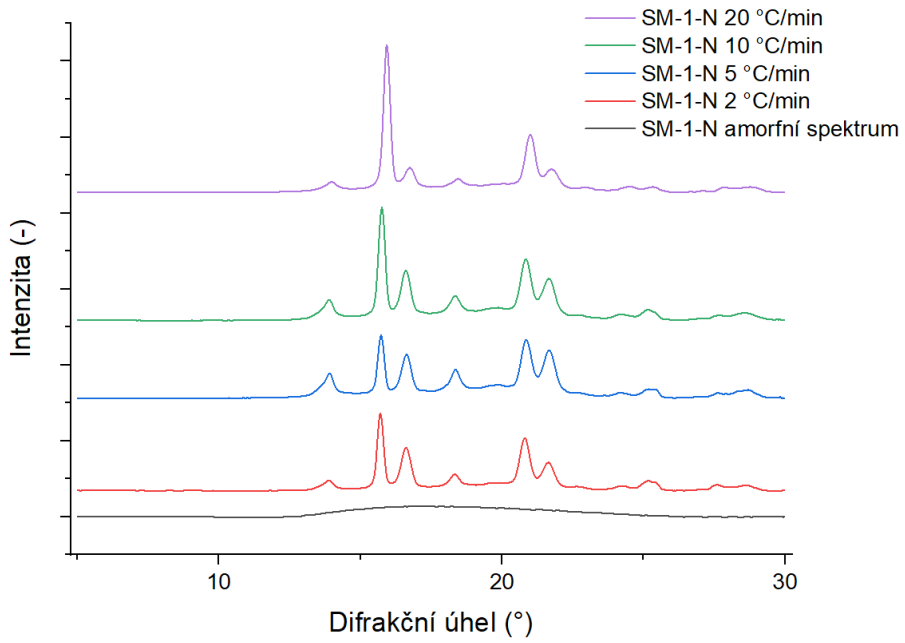
$$K_\alpha = 1 - K_\beta - K_\gamma \quad \text{(Rce. 12)}$$



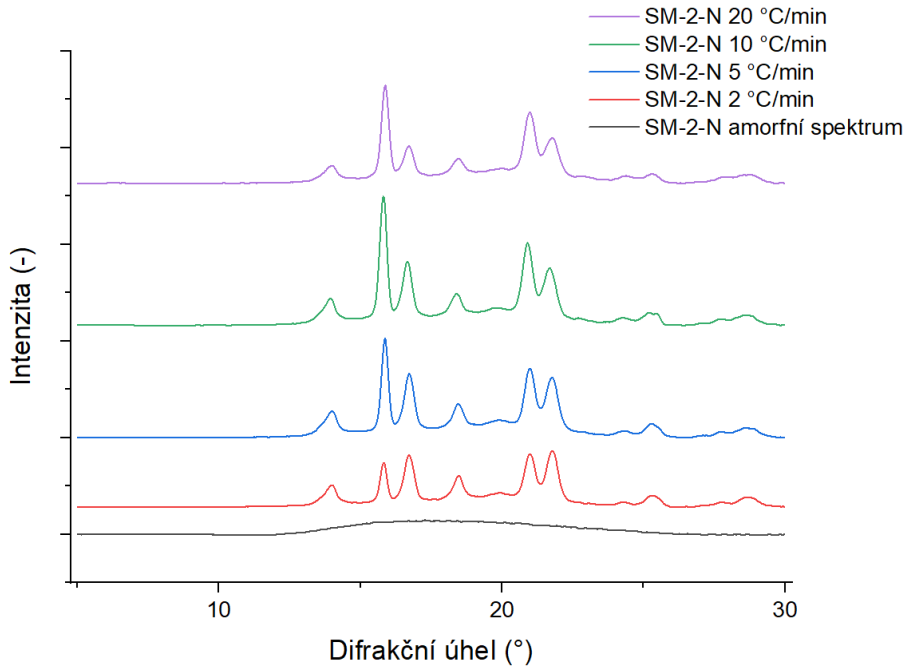
Obr. 35 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro L-PP-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C



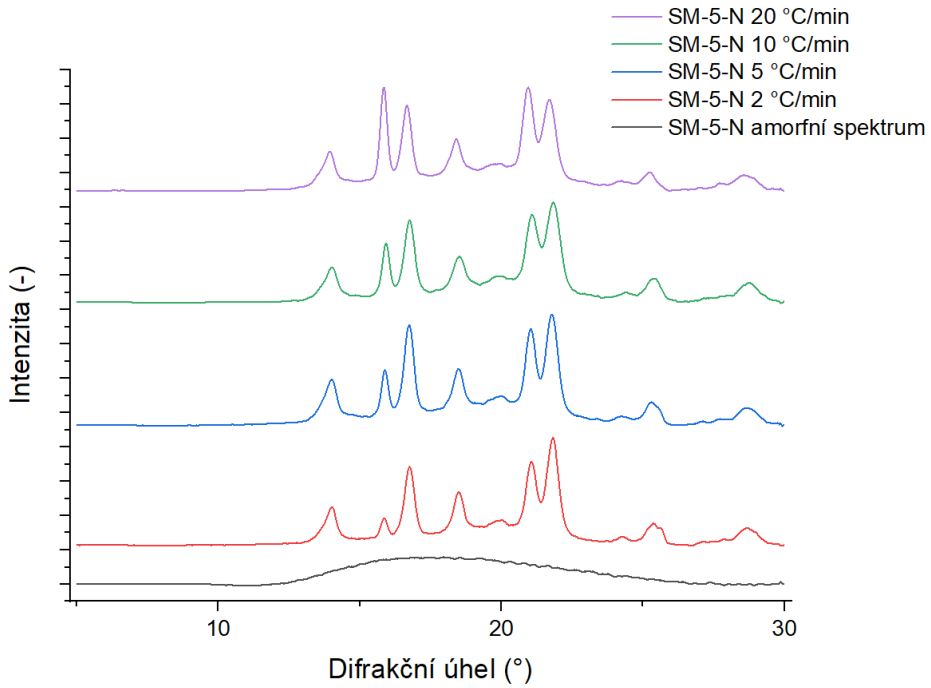
Obr. 36 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro LCB-PP-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C



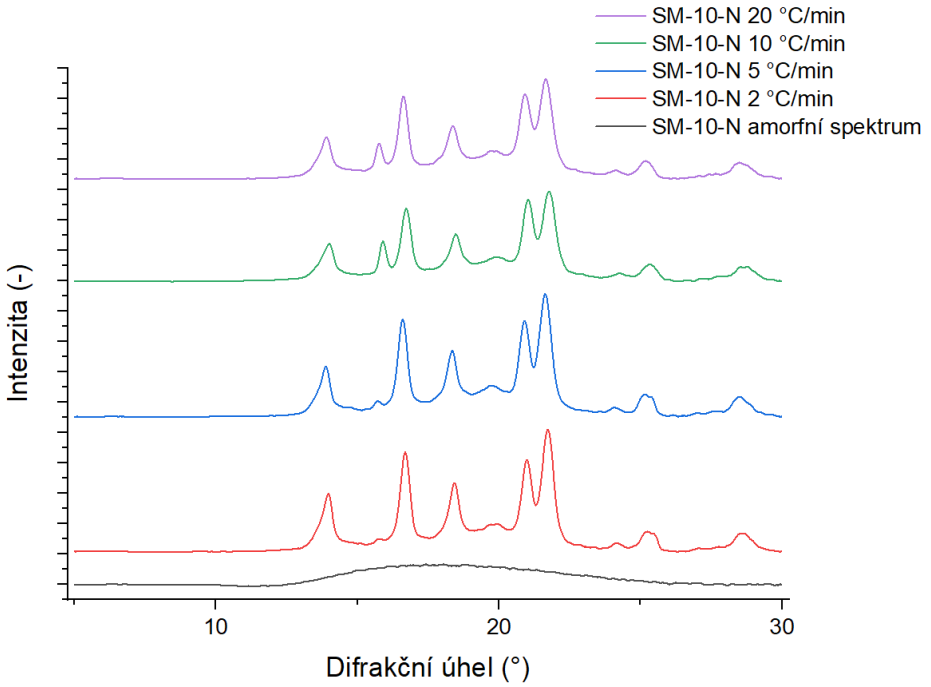
Obr. 37 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro SM-1-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C



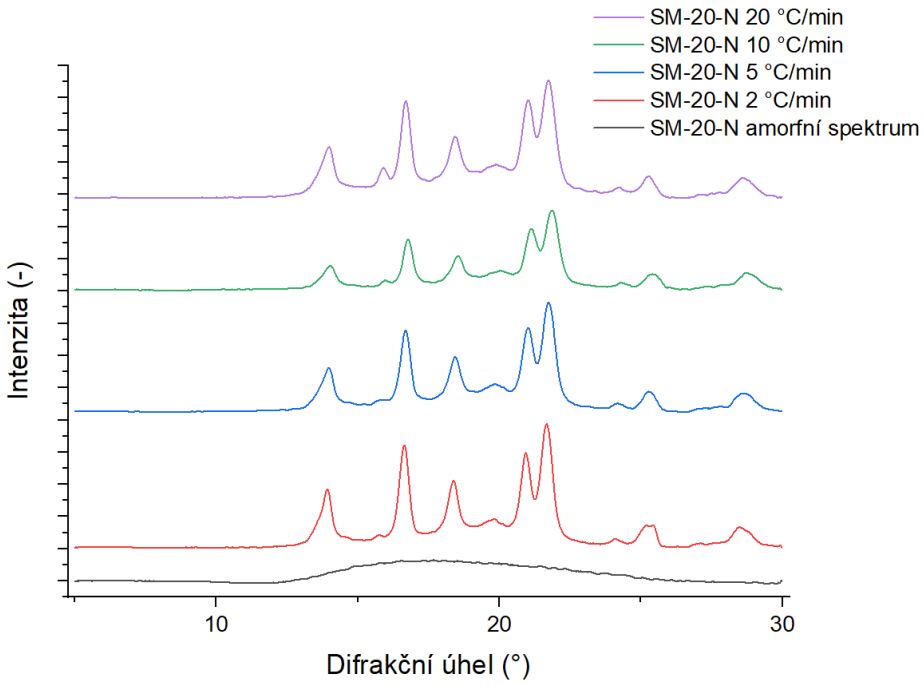
Obr. 38 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro SM-2-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C



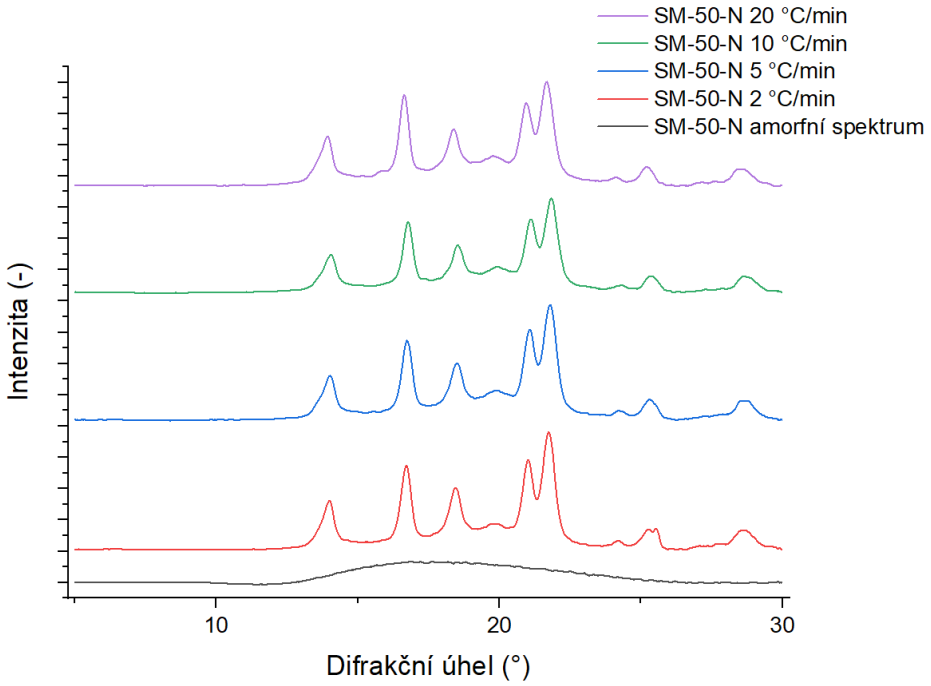
Obr. 39 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro SM-5-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C



Obr. 40 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro SM-10-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C



Obr. 41 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro SM-20-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C



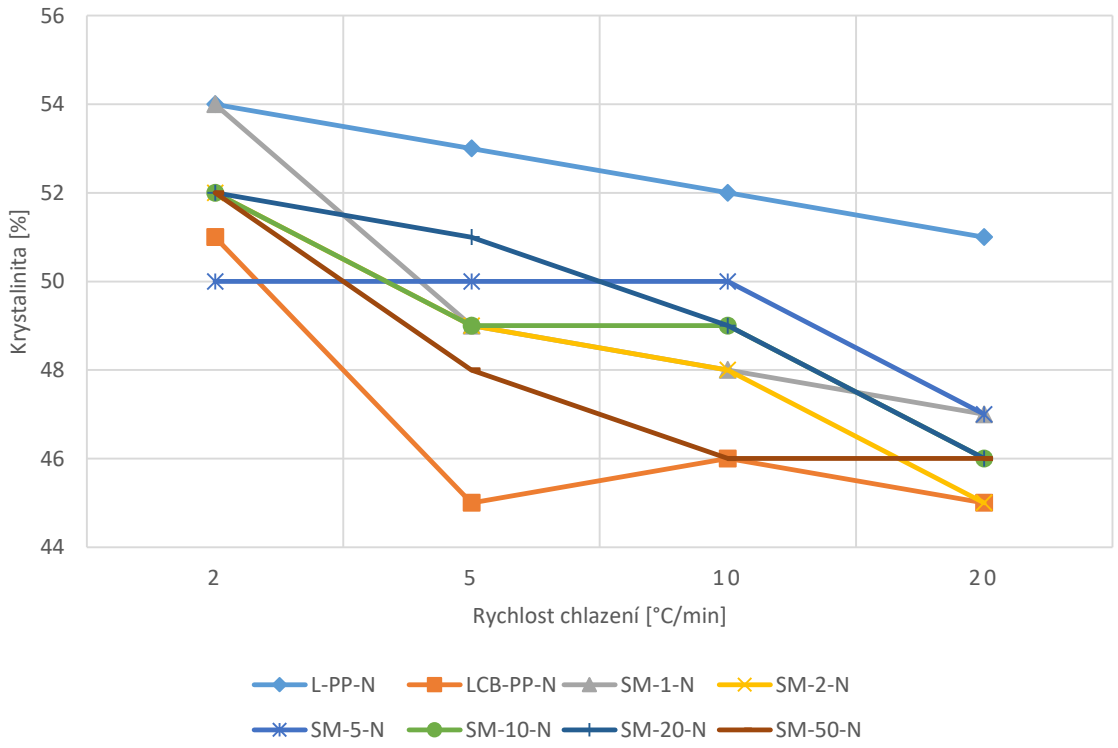
Obr. 42 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro SM-50-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C

Tab. 5 Krystalinita a obsah jednotlivých polymorfních fází ve zkoumaných materiálech určených pomocí WAXD

Materiál	Rychlost chlazení [°C/min]	Krystalinita [%]	obsah α fáze [%]	obsah β fáze [%]	obsah γ fáze [%]
L-PP-N	2	54	29,1	70,9	–
	5	53	17,7	82,3	–
	10	52	16,7	83,3	–
	20	51	12,5	87,5	–
LCB-PP-N	2	51	65,6	–	34,4
	5	45	50,6	–	49,4
	10	46	62,3	1,2	36,5
	20	45	57,4	–	42,6
SM-1-N	2	54	39,8	48,1	12,2
	5	49	56,7	32,5	10,7
	10	48	31,0	53,9	15,1
	20	47	19,2	80,8	–
SM-2-N	2	52	61,9	25,7	12,3
	5	49	51,6	39,7	8,7
	10	48	40,7	52,6	6,7
	20	45	30,5	58,0	11,5
SM-5-N	2	50	78,8	8,3	12,9
	5	50	69,2	13,1	17,7
	10	50	68,4	20,5	11,0
	20	47	41,3	34,7	24,0
SM-10-N	2	52	87,2	0,3	12,5
	5	49	80,0	2,1	17,8
	10	49	69,0	14,2	16,8
	20	46	76,4	11,6	12,0
SM-20-N	2	52	84,8	0,2	15,0
	5	51	78,5	0,2	21,3
	10	49	76,4	1,9	21,8
	20	46	79,3	4,7	16,1
SM-50-N	2	52	89,7	–	10,3
	5	48	84,3	–	15,7
	10	46	82,6	–	17,4
	20	46	82,6	0,7	16,8

U vzorků byly pomocí naměřených intenzit (*Obr. 35 – Obr. 42*) vypočteny obsahy jednotlivých morfologických modifikací s využitím rovnic (Rce. 7 – Rce. 12) a přehledně vloženy do tabulky (*Tab. 5*) spolu s celkovými krystalinitami kontrolovaně krystalizovaných materiálů.

Z této tabulky lze obecně pozorovat, že při zvyšující se rychlosti chlazení zpravidla narůstá obsah β fáze, pokud je přítomna. Naopak celková krystalinita materiálů při zvyšující se rychlosti chlazení klesá, jak lze pozorovat v grafu (*Obr. 43*).



Obr. 43 Závislost krystalinity jednotlivých materiálů na rychlosti chlazení

U L-PP-N, bylo dosaženo nevyššího podílu β fáze, a to 87,5 % z krystalického podílu, při rychlosti chlazení 20 °C/min. Tento materiál by tedy měl disponovat vysokou houževnatostí a pevností v tahu, ovšem jedná se o lineární PP a byl by tedy problém s jeho zpracovatelností některými technologiemi. U LCB-PP-N se β fáze netvoří téměř vůbec, což je způsobeno přítomností dlouhých větví na hlavním řetězci a samonukleačního efektu, který byl popsán výše. Výsledky z WAXS jsou v dobré shodě s výsledky z DSC.

U směsí disponuje nejvyšším obsahem β fáze vzorek SM-1-N, a to 80,8 % z krystalického podílu, při rychlosti chlazení 20 °C/min, kdy dochází k tvorbě pouze dvoufázového systému α, β. Ovšem tato směs disponuje menší celkovou krystalinitou, což v praxi nemusí být úplně

výhodné, pro materiálovou charakterizaci by tedy bylo zapotřebí provést mechanické zkoušky, které nejsou součástí této práce. Už malý přídavek LCB-PP by měl ovšem výrazně zlepšit zpracovatelnost L-PP-N a tato směs (SM-1-N) by se tedy svou strukturou nejvíce podobala žádanému L-PP-N, což může vést k jejímu komerčnímu úspěchu. Výhodou je i rychlost chlazení použitá u tohoto vzorku, jelikož se jedná o poměrně vysokou rychlost, znamená to v praxi zkrácení výrobních cyklů, což je velice žádoucí.

Dle požadavků na zpracovatelnost by také šla velice dobře využít směs SM-2-N, ve které se u vyšších rychlostí chlazení obsah β fáze pohyboval přes 50 %, u rychlosti 10 °C/min byl její obsah 52,6 % a u rychlosti 20 °C/min byl její obsah 58,0 %. Je ovšem potřeba zmínit, že celková krystalinita těchto dvou vzorků byla v porovnání s jinými vzorky nižší, což by mohlo mít vliv na mechanické vlastnosti materiálu.

Vzorky s vyšším obsahem LCB-PP stále vykazovaly tvorbu β fáze, ovšem v daleko menším měřítku, než vzorky SM-1-N a SM-2-N. Zvýšený obsah LCB-PP také způsobuje cenový nárůst materiálu, vzhledem k pořizovací ceně LCB-PP, což by se nemuselo finančně vyplatit. Záviselo by na požadované zpracovatelnosti směsi, která ale nebyla předmětem této práce, ovšem s vyššími přídavky LCB-PP se neočekává benefit adekvátní k cenovému nárůstu.

Z tabulky lze také pozorovat, že ve směsích se obsah γ fáze pohybuje ve velice podobných hodnotách v relaci k rychlosti chlazení, což značí, že přítomnost LCB-PP sama o sobě částečně indukuje její tvorbu, jelikož v L-PP-N se γ fáze vůbec nevyskytuje. Obecně platí, že krystalizace větveného PP je srovnatelná s krystalizací kopolymerů PP. Narušení pravidelnosti řetězce (komonomerem či větvením) podporuje vznik γ fáze [41]. Publikované studie naznačují [42, 43], že molekulová struktura větví hraje při krystalizaci významnou roli. Velmi krátké větve s izotaktickou strukturou způsobují krystalizaci do γ fáze, zatímco dlouhé izotaktické větve obvykle krystalizují výhradně do α fáze. Významnou úlohu v polymorfním složení sehrává také tlak [37].

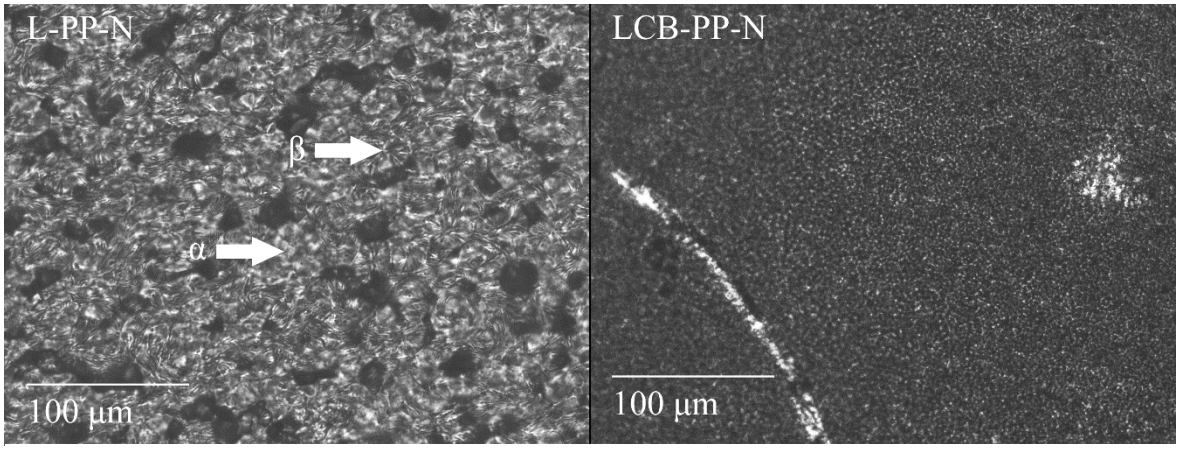
7 CHARAKTERIZACE REKRYSTALIZOVANÝCH SMĚSÍ OPTICKOU A SKENOVACÍ ELEKTRONOVOU MIKROSKOPIÍ (SEM)

7.1 Příprava vzorků na optickou mikroskopii

Vzorky použité pro optickou mikroskopii byly vytvořeny z vylisované fólie materiálu, kdy malá část z výše popsané vylisované desky byla rozlisována v ručním lisu bez použití formy. Z té byl ustřižen vzorek o rozměrech přibližně 0,5 x 0,5 cm a následně byl položen na vyčištěné krycí sklíčko na topnou jednotku hot stage. Takto připravený vzorek byl na hot stage zahřátý z počáteční teploty 25 °C na teplotu 220 °C rychlostí 50 °C/min, kde byl ponechán k ustálení po dobu 5 minut. Poté byl vzorek ochlazen požadovanou rychlostí na teplotu 25 °C a byly pořízeny snímky pomocí fotografického čipu zabudovaného v mikroskopu. Pro každou rychlost chlazení byl vyroben nový vzorek. Rychlosti použité pro tento experiment byly 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min a 2 °C/min, aby bylo dosaženo souladu s dalšími metodami.

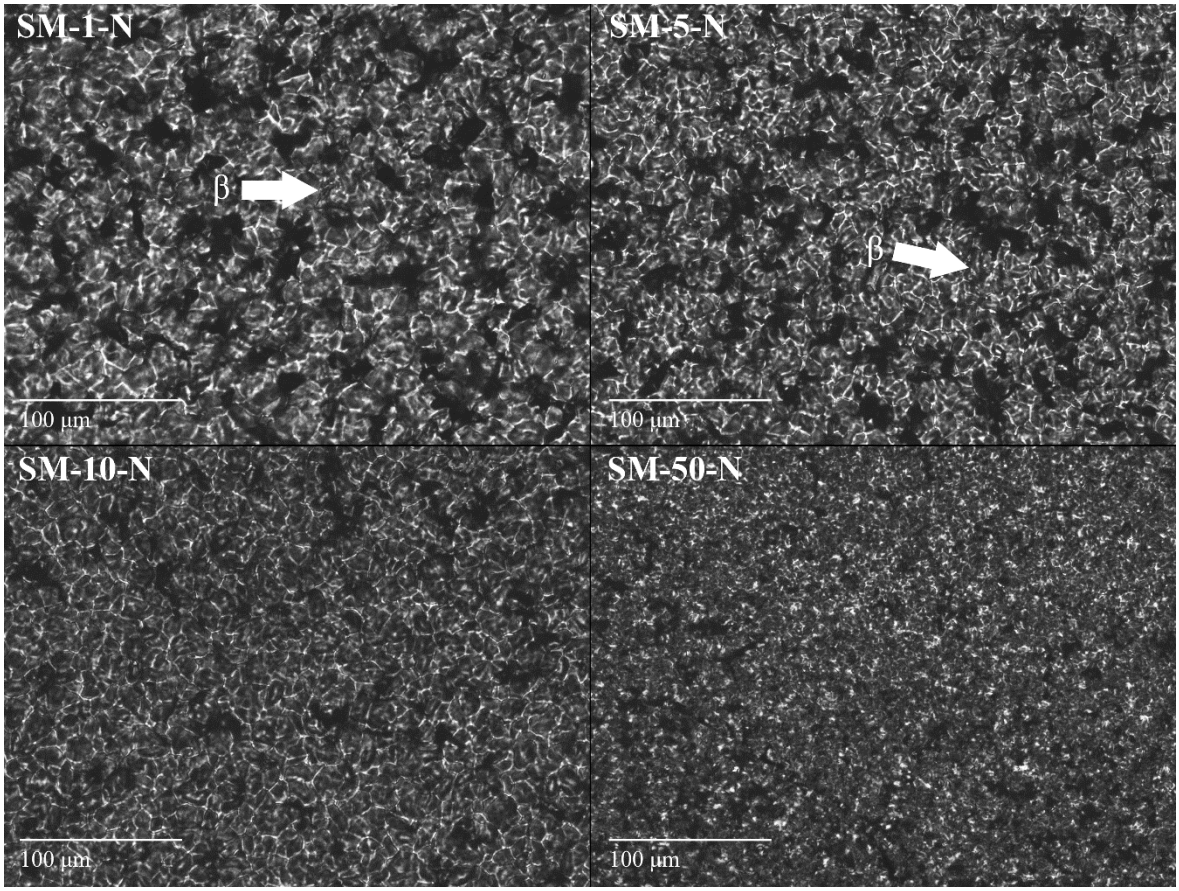
7.2 Výsledky optické mikroskopie

Při pozorování v polarizovaném světle je jasně patrné (*Obr. 44*), že v L-PP-N se při rychlosti chlazení 2 °C/min tvoří velké procento β fáze, s občasným výskytem fáze α. Velikost vytvořených krystalů v tomto materiálu se pohybovala kolem 18,48 ± 5,27 μm, jak je možné vidět v tabulce (*Tab. 6*). V LCB-PP-N byla velikost krystalů výrazně menší a při použitém zvětšení nebylo možné opticky rozeznat, o jakou fázi se jedná.



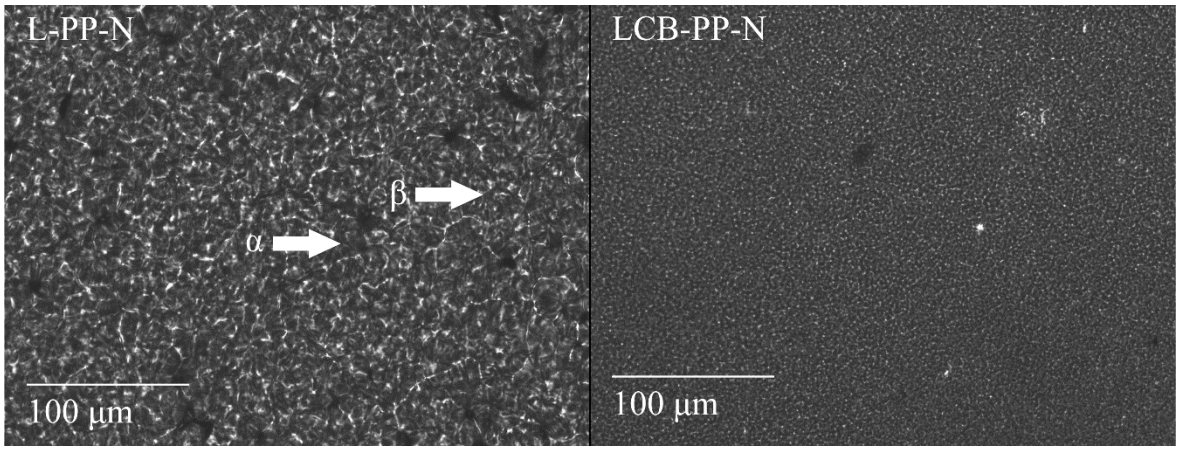
Obr. 44 Snímky z optického mikroskopu při zvětšení 200x pro L-PP-N (vlevo) a LCB-PP-N (vpravo) krystalizovaných při rychlosti 2 °C/min

S rostoucím obsahem LCB-PP ve směsích lze pozorovat zmenšující se velikost vytvořených krystalů a zároveň úbytek β fáze, jak je možno pozorovat na pořízených snímcích (*Obr. 45*). U vzorku SM-10-N je kvůli zmenšující se velikosti krystalů velice obtížné rozeznat, zda se β fáze vůbec vytvořila, což je potvrzeno morfologickou charakterizací pomocí WAXD, kde bylo zjištěno, že obsah β fáze je pouze 0,3 % z vytvořené krystalické fáze. U vzorku SM-50-N není β fáze pozorována vůbec.



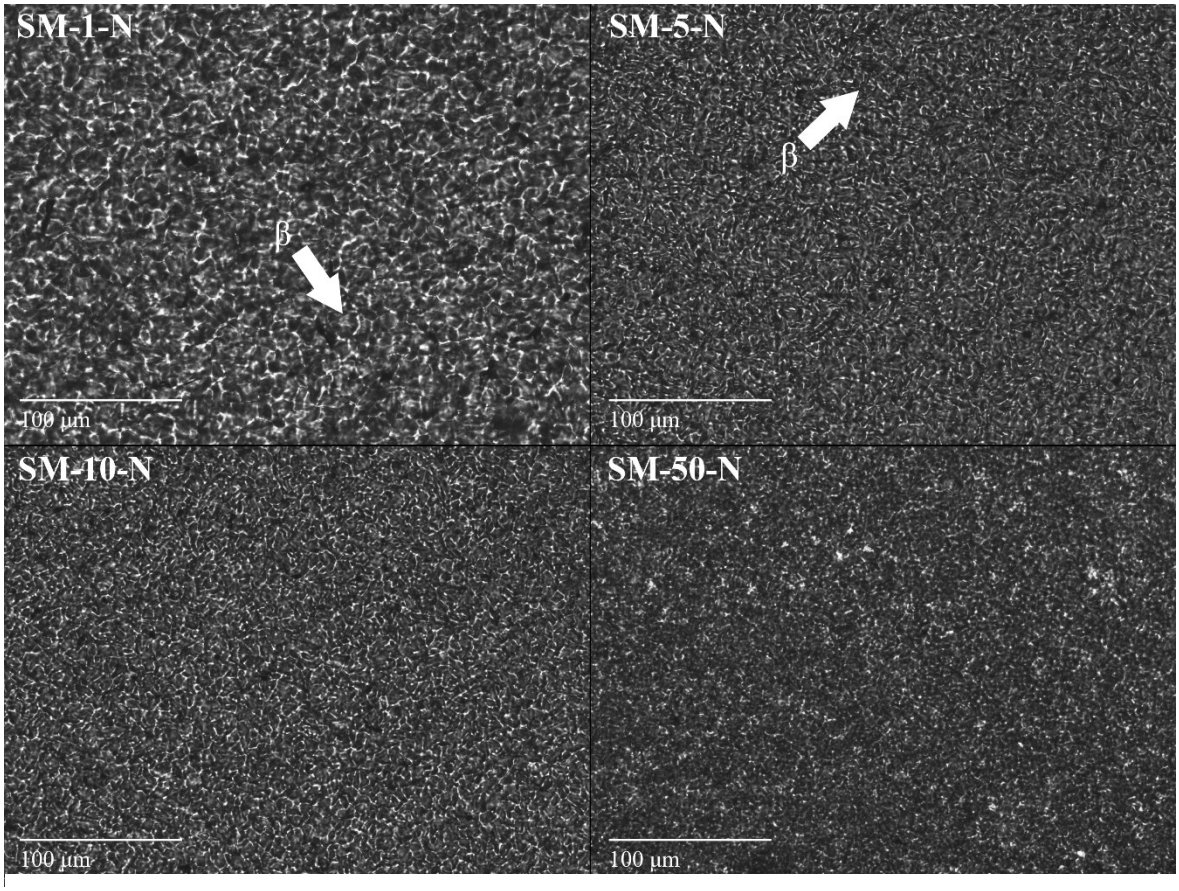
Obr. 45 Snímky z optického mikroskopu při zvětšení 200x pro SM-1-N (vlevo nahoře), SM-5-N (vpravo nahoře), SM-10-N (vlevo dole) a SM-50-N (vpravo dole) krystalizovaných při rychlosti 2 °C/min

Pro lepší porovnání a při uvážení dat získaných z WAXD byly charakterizovány i vzorky krystalizované vysokou rychlostí, a to 20 °C/min. Tato rychlost byla zvolena jako nejrychlejší, které bylo možné spolehlivě dosáhnout s využitím hot stage bez efektivní chladící komory. U těchto vzorků lze pozorovat, dle očekávání, že velikost krystalů je při rychlejším ochlazování menší, což zhoršuje rozpoznání morfologických fází



Obr. 46 Snímky z optického mikroskopu při zvětšení 200x pro L-PP-N (vlevo) a LCB-PP-N (vpravo) rekrystalizovaných při rychlosti 20 °C/min

U čistých nukleovaných materiálů vyšší rychlost chlazení způsobila primárně zmenšení krystalů, u L-PP-N pak došlo k tvorbě většího procenta β fáze, jak lze pozorovat na snímku (*Obr. 46*). U dalších vzorků nebylo možné rozeznat morfologické fáze.



Obr. 47 Snímky z optického mikroskopu při zvětšení 200x pro SM-1-N (vlevo nahoře), SM-5-N (vpravo nahoře), SM-10-N (vlevo dole) a SM-50-N (vpravo dole) krystalizovaných při rychlosti 20 °C/min

Ve směsích chlazených vyšší rychlostí docházelo opět k tvorbě krystalů menších rozměrů a s vyšším obsahem β fáze. Jak lze vidět na snímcích (*Obr. 47*), β fázi ve vzorku SM-1-N lze pozorovat ve zvýšené míře oproti vzorku stejného materiálu, který byl chlazen pomalou rychlostí, a s přihlédnutím k datům z WAXD lze pozorovat, že obsah β fáze by při rychlejším chlazení měl být téměř dvojnásobný. Pro směsi s vyšším obsahem LCB-PP-N je přesné určení výskytu β fáze kvůli velikosti krystalů velice obtížné, ovšem u SM-5-N je ještě možné některé rozeznat od α fáze.

Tab. 6 Naměřené velikosti vytvořených krystalů ze snímků optické mikroskopie

Materiál	Rychlost chlazení [°C/min]	Průměr krystalů [μm]	Směrodatná odchylka [μm]
L-PP-N	2	18,48	± 5,27
	10	25,69	± 6,13
	20	17,05	± 4,90
SM-1-N	2	13,49	± 2,58
	10	12,18	± 3,60
	20	11,99	± 2,61
SM-10-N	2	11,02	± 2,86
	10	6,15	± 0,96
	20	7,68	± 1,88

7.3 Příprava vzorků na elektronovou mikroskopii

Pro charakterizaci materiálů na elektronovém mikroskopu byly použity reprezentativní vzorky vytvořené na hot stage. Pro porovnání byly vytvořeny snímky pro čisté materiály, tedy L-PP-N a LCB-PP-N, a jako směsi byly zvoleny SM-1-N a SM-10-N. Jako zkoumané rychlosti chlazení byly zvoleny 2 °C/min a 10 °C/min.

Aby bylo možné zkoumat jejich povrchovou strukturu pod elektronovým mikroskopem, byly podrobeny leptacímu procesu. Před samotným vložením do leptací lázně byly vzorky odmaštěny ethanolem. Leptání bylo provedeno v 1% roztoku manganistanu draselného v 85% kyselině fosforečné po dobu jedné hodiny. Poté byly vzorky vyndány z leptacího roztoku, následovalo opláchnutí vzorků v destilované vodě a jejich ponechání v odmáčecí lázni po dobu 2 hodin. Po uplynutí stanovené doby byly vzorky přesunuty do lázně peroxidu vodíku na dobu 5 minut. Pro konečné vyčištění byly vzorky promyty vodou, nechány

v odmáčecí lázni po dobu 15 minut a po uplynulé době byly ponechány k vyschnutí na vzduchu.

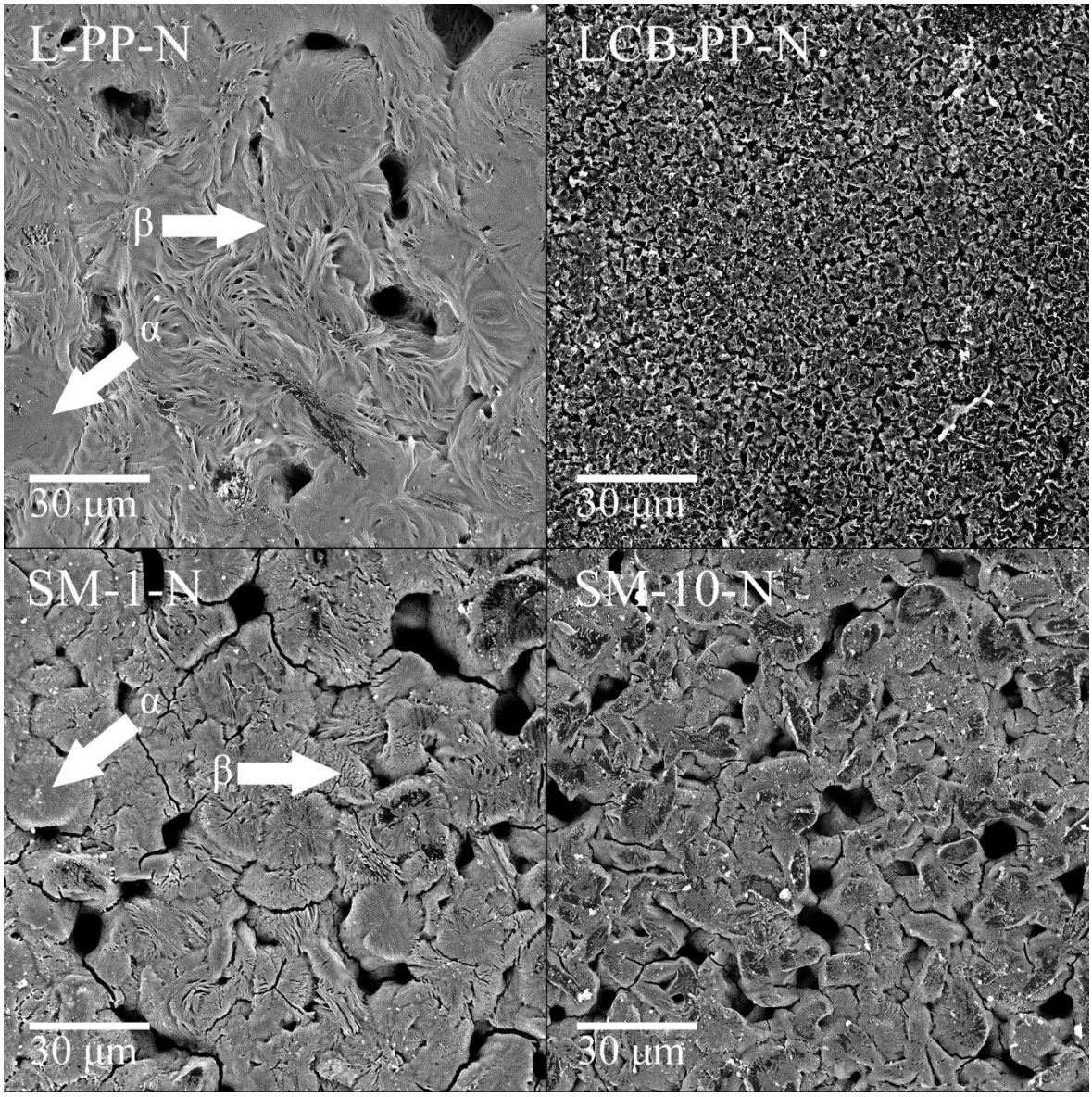
Vyleptané vzorky byly umístěny na nosný disk opatřený oboustrannou páskou, aby nedošlo k odlepení vzorku. Poté byly umístěny do naprašovačky, kde byly povrchově opatřeny tenkou zlatou vrstvou. Takto připravené vzorky byly poté vloženy do komory elektronového mikroskopu a pozorovány při napětí elektronového zdroje 10 kV.

7.4 Výsledky elektronové mikroskopie

Na pořízených snímcích (*Obr. 48*) lze pozorovat, že při krystalizační rychlosti 2 °C/min L-PP-N tvoří relativně velké krystaly (26,75 ± 6,27 μm) α i β fáze, oproti tomu LCB-PP-N vytváří pouze fázi α a velikost krystalů je velice malá (3,06 ± 1,64 μm), jak lze pozorovat v tabulce (*Tab. 7*). Přídavek LCB-PP ve směsích způsobil zmenšení krystalů, jak je komentováno již u optické mikroskopie, a zvýšenou tvorbu α fáze oproti L-PP-N. U vzorku SM-1-N lze vidět téměř stejné zastoupení obou fází, vzorek SM-10-N vykazuje pouze přítomnost fáze α, ačkoliv jeho krystaly vypadají narušeny při leptání a mohou zlehka připomínat krystaly β fáze.

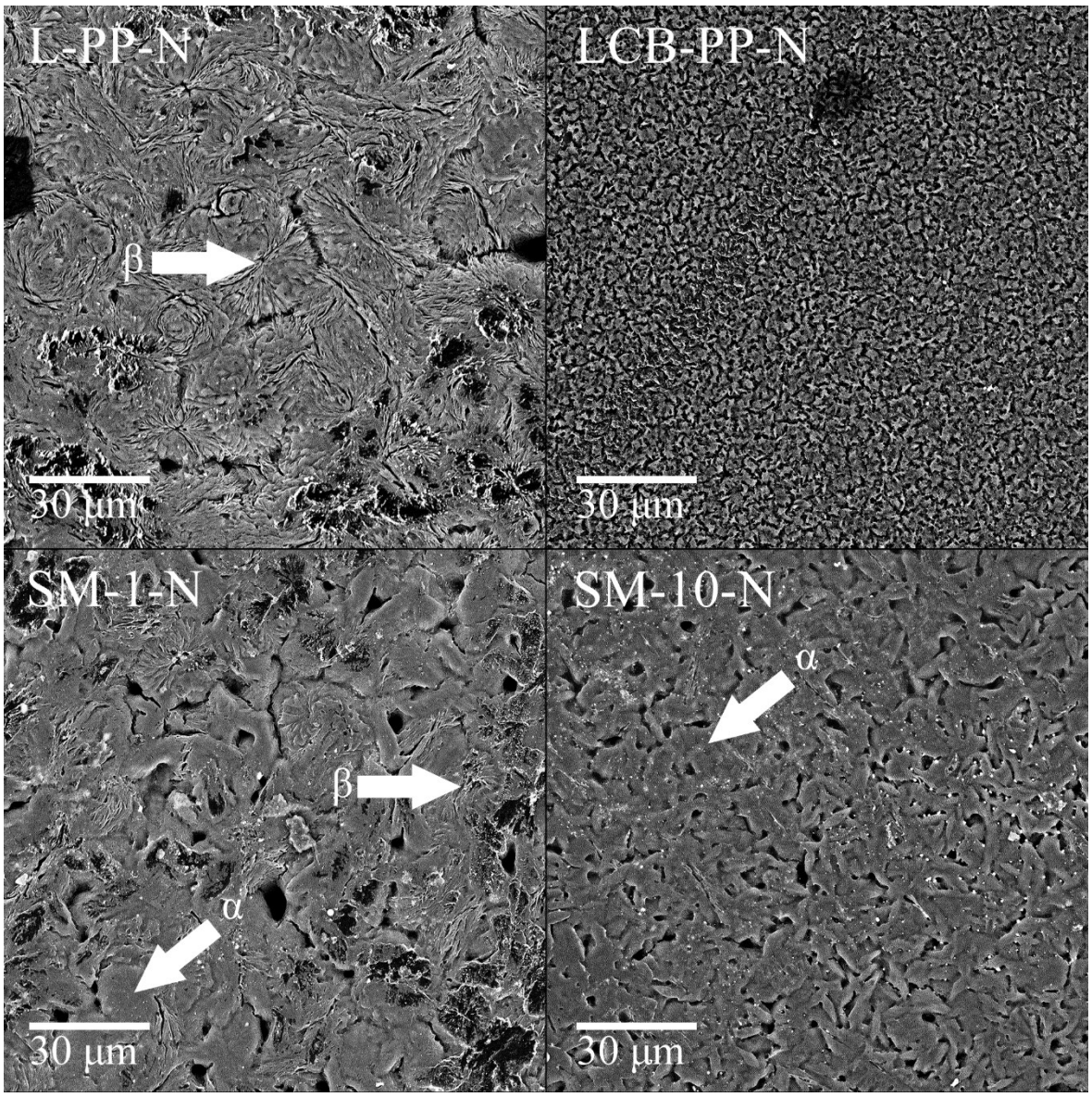
Tab. 7 Naměřené velikosti vytvořených krystalů ze snímků SEM

Materiál	Rychlost chlazení [°C/min]	Průměr krystalů [μm]	Směrodatná odchylka [μm]
L-PP-N	2	26,75	± 6,27
	10	21,72	± 5,75
LCB-PP-N	2	3,06	± 1,64
	10	2,24	± 0,83
SM-1-N	2	15,92	± 3,08
	10	13,35	± 4,62
SM-10-N	2	11,87	± 2,68
	10	3,35	± 1,06



Obr. 48 SEM snímky pořízené při zvětšení 2000x pro L-PP-N (vlevo nahoře), LCB-PP-N (vpravo nahoře), SM-1-N (vlevo dole) a SM-10-N (vpravo dole) krystalizovaných při rychlosti 2 °C/min

Vzorky chlazené vyšší rychlostí, tedy 10 °C/min, obecně vykazují větší podíl β fáze, jak lze vidět na snímcích (*Obr. 49*), což je v souladu s charakterizací pomocí WAXD. Ve vzorku L-PP-N se vyskytují krystaly o rozměrech 21,72 ± 5,75 μm a je velice obtížné pozorovat krystaly α fáze, na indukci tvorby β fáze ve vzorku LCB-PP-N opět neměla vliv ani zvýšená rychlost chlazení, oproti rychlosti 2 °C/min došlo pouze ke zmenšení krystalů. U vzorku SM-1-N lze pozorovat relativně podobné zastoupení α i β fáze, ve vzorku SM-10-N pak výrazně převažuje výskyt fáze α, ovšem stále lze pozorovat některé krystaly β fáze.



Obr. 49 SEM snímky pořízené při zvětšení 2000x pro L-PP-N (vlevo nahoře), LCB-PP-N (vpravo nahoře), SM-1-N (vlevo dole) a SM-10-N (vpravo dole) krystalizovaných při rychlosti 10 °C/min

ZÁVĚR

Přídavek β-nukleačního činidla vedl k efektivnímu vytvoření β fáze v případě lineárního PP. Ve větveném polypropylenu se jeho účinek neprokázal. Ve směsích pak vznikala β fáze v závislosti na podílu LCB-PP: s jeho rostoucím podílem obsah β fáze klesal. Na množství β fáze ve vzorcích měla také vliv rychlost chlazení. Obecně lze tvrdit, že s rostoucí rychlostí chlazení rostl i obsah β fáze v krystalickém podílu.

Největší podíl β fáze byl dle měření z WAXD a DSC vytvořen při rychlosti 20 °C/min. Při této rychlosti se ovšem ve všech materiálech dosahuje menší krystalinity, oproti materiálům chlazených rychlostí 2 °C/min byla krystalinita nižší o 7 % u vzorků SM-1-N a SM-2-N, o 6 % u vzorků LCB-PP-N, SM-10-N, SM-20-N a SM-50-N a pouze o 3 % nižší u vzorků L-PP-N a SM-5-N. Celkově se podíl krystalické fáze v materiálech pohyboval mezi 45 – 54 %, kdy obecně nejnižší krystalinity dosahoval LCB-PP-N, ze směsí pak SM-50-N.

Pro zjištění dopadu celkové krystalinity na materiálové vlastnosti by bylo zapotřebí provést mechanické zkoušky, s jejichž pomocí by bylo možné určit, zda je komerčně výhodnější využít vyšších rychlostí chlazení, při kterých dosahujeme menší celkové krystalinity, menší velikosti krystalů, ale výrazně většího podílu β fáze, což by mělo za následek kratší výrobní cykly, nebo zda má vyšší krystalinita a menší podíl β fáze dostatečný vliv na materiálové vlastnosti, které by byly důvodem pro extrémní prodloužení výrobních cyklů. Z teoretického hlediska se jeví jako přijatelnější první možnost, tedy využít vyšších rychlostí chlazení.

Nejvýhodnější pro použití v komerčních aplikacích se pak jeví směs SM-1-N, která při rychlosti chlazení 20 °C/min dosahuje podílu β fáze 80,8 %, což je pouze o 6,7 % méně, než v žádaném L-PP-N chlazeném při stejných podmínkách, ovšem tato směs má o 4 % nižší celkovou krystalinitu. I SM-2-N vykazovala relativně vysoký obsah β fáze při vysokých rychlostech chlazení a bylo by vhodné ji zahrnout do úvah o využití v komerčních aplikacích. Tyto dvě směsi by tedy byly nejvhodnější k využití v různých komerčních zpracovatelských technologiích, a to v závislosti na změně reologických vlastností směsí, které nebyly předmětem této práce. Ovšem již malým přídavkem LCB-PP by mělo dojít k výraznému zlepšení zpracovatelských vlastností L-PP, a tedy k usnadnění jeho použití např. pro tvarování či vyfukování.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] **ZENG, W., J. C. LIU, J. F. ZHOU, J. Y. DONG a S. K. YAN**. A comparison study on the melt crystallization kinetics of long chain branched and linear isotactic polypropylenes. *Chinese Science Bulletin* [online]. 2008, **53**(2), 188–197. ISSN 10016538. doi:10.1007/s11434-007-0491-7

[2] **GAJZLEROVA, L., J. NAVRATILOVA, A. RYZI, T. SLABENAKOVA a R. CERMAK**. Joint effects of long-chain branching and specific nucleation on morphology and thermal properties of polypropylene blends. *Express Polymer Letters* [online]. 2020, **14**(10), 952–961. ISSN 1788618X. doi:10.3144/expresspolymlett.2020.77

[3] **BING, L. a T. C. CHUNG**. Synthesis of long chain branched polypropylene with relatively well-defined molecular structure. *Macromolecules* [online]. 1999, **32**(25), 8678–8680. ISSN 00249297. doi:10.1021/ma991010r

[4] **VARGA, J. a A. MENYHÁRD**. Crystallization, melting and structure of polypropylene/poly(vinylidene-fluoride) blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2003, **73**(3), 735–743. ISSN 13886150. doi:10.1023/A:1025870111612

[5] **MEISSNER, B. a V. ZILVAR**. *Fyzika Polymerů* [online]. Praha: SNTL - Bratislava, 1987. Dostupné z: https://pol.vscht.cz/studium/studmat/fyzikapolymeru

[6] **MAKKONEN, L.** *The Gibbs-Thomson equation and the solid-liquid interface* [online]. B.m.: American Chemical Society. 19. únor 2002 [vid. 2021-04-26]. ISSN 07437463. doi:10.1021/la011290f

[7] **MAIER, C. a T. CALAFUT**. *Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook* [online]. B.m.: William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998 [vid. 2020-11-23]. ISBN 978-1-884207-58-7. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPTDUGD02/viewerType:toc//root_slug:polypropylene-definitive/url_slug:polypropylene---the-definitive-users-guide-and-databook?b-q=polypropylene

[8] **QIAN, C., Y. ZHAO, Z. WANG, L. LIU a D. WANG**. Probing the difference of crystalline modifications and structural disorder of isotactic polypropylene via high-resolution FTIR spectroscopy. *Polymer* [online]. 2021, **224**, 123722 [vid. 2021-04-

27]. doi:10.1016/j.polymer.2021.123722

[9] **CORRADINI, P., F. AURIEMMA a C. DE ROSA**. Crystals and Crystallinity in Polymeric Materials [online]. 2006 [vid. 2021-04-27]. doi:10.1021/ar040288n

[10] **HOLUBÁŘ, R.** *Závislost struktury polypropylenu na extrémní rychlosti chlazení* [online]. B.m., 2015. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Dostupné z: http://hdl.handle.net/10563/33373

[11] **WENG, W., W. HU, A. H. DEKMEZIAN a Ch. J. RUFF**. Long Chain Branched Isotactic Polypropylene [online]. 2002 [vid. 2021-04-28]. doi:10.1021/ma020050j

[12] **LIU, Y., B. TIAN a X. LIU**. Preparation of polypropylene blends with the long chain branched behavior through reactive blending induced by pre-irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 2020, **177**(September), 109188. ISSN 18790895. doi:10.1016/j.radphyschem.2020.109188

[13] **MOGILICHARLA, A., S. MAJUMDAR a K. MITRA**. Multiobjective optimization of long-chain branched propylene polymerization. *Polymer Engineering and Science* [online]. 2015, **55**(5), 1067–1076. ISSN 15482634. doi:10.1002/pen.23977

[14] **BORSIG, E., M. VAN DUIN, A. D. GOTSIS a F. PICCHIONI**. Long chain branching on linear polypropylene by solid state reactions. *European Polymer Journal* [online]. 2008, **44**(1), 200–212. ISSN 00143057. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.10.008

[15] **REICHELT, N., M. STADLBAUER, R. FOLLAND, C. B. PARK a J. WANG**. PP-blends with tailored foamability and mechanical properties. *Cellular Polymers* [online]. 2003, **22**(5), 315–327 [vid. 2021-04-28]. ISSN 02624893. doi:10.1177/026248930302200503

[16] **NAGUIB, H. E., C. B. PARK, U. PANZER a N. REICHELT**. Strategies for achieving ultra low-density polypropylene foams. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2002, **42**(7), 1481–1492 [vid. 2021-04-28]. ISSN 0032-3888. doi:10.1002/pen.11045

[17] **WINKLER, A. a G. KLOOSTERMAN**. *A critical review of fracture mechanics as a tool for multiaxial fatigue life prediction of plastics* [online]. B.m.: Gruppo Italiano Frattura. 1. červen 2015. ISSN 19718993. doi:10.3221/IGF-ESIS.33.32

[18] **LOTZ, B., J. C. WITTMANN a A. J. LOVINGER**. *Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis*. 1996.

[19] **TJONG, S. C., R. K.Y. LI a T. CHEUNG**. Mechanical behavior of CaCO3 particulate-filled β-crystalline phase polypropylene composites. *Polymer Engineering and Science* [online]. 1997, **37**(1), 166–172. ISSN 00323888. doi:10.1002/pen.11657

[20] **LOTZ, B., S. KOPP a D. DORSET**. Sur une structure cristalline originale de polymères en conformation hélicoïdale 31 ou 32. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série II, Mécanique, physique, chimie, astronomie*. 1994, **319**(2). ISSN 1251-8069.

[21] **MEILLE, Stefano V., Dino R. FERRO, S. BRÜCKNER, Andrew J. LOVINGER a Frank J. PADDEN**. Structure of β-Isotactic Polypropylene: A Long-Standing Structural Puzzle. *Macromolecules* [online]. 1994, **27**(9), 2615–2622 [vid. 2021-04-28]. ISSN 15205835. doi:10.1021/ma00087a034

[22] **VARGA, J.** β-MODIFICATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE: PREPARATION, STRUCTURE, PROCESSING, PROPERTIES, AND APPLICATION. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2002, **41**(4–6), 1121–1171 [vid. 2021-04-28]. ISSN 0022-2348. doi:10.1081/MB-120013089

[23] **ZAPALA, K., E. PIORKOWSKA, A. HILTNER a E. BAER**. High-pressure crystallization of isotactic polypropylene droplets [online]. nedatováno. doi:10.1007/s00396-012-2686-y

[24] **MEZGHANI, K. a P. J. PHILLIPS**. The γ-phase of high molecular weight isotactic polypropylene. II: The morphology of the γ-form crystallized at 200 MPa. *Polymer* [online]. 1997, **38**(23), 5725–5733. ISSN 00323861. doi:10.1016/S0032-3861(97)00131-6

[25] **LIBSTER, D., A. ASERIN a N. GARTI**. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies* [online]. 2007, **18**(9), 685–695 [vid. 2021-04-28]. ISSN 10427147. doi:10.1002/pat.970

[26] **YANG, Y., Z. XIN, S. ZHAO, Y. SHI, S. ZHOU, J. ZHOU a C. YE**. Nucleation effects of zinc adipate as β-Nucleating agent in ethylene-propylene block copolymerized polypropylene. *Journal of Polymer Research* [online]. 2017, **24**(9), 143 [vid. 2021-04-28]. ISSN 1022-9760. doi:10.1007/s10965-017-1300-x

[27] **ZHAO, S., W. QIN, Z. XIN, S. ZHOU, H. GONG, Y. NI a K. ZHANG**. In situ generation of a self-dispersed β-nucleating agent with increased nucleation efficiency in isotactic polypropylene. *Polymer* [online]. 2018, **151**, 84–91. ISSN 00323861. doi:10.1016/j.polymer.2018.07.023

[28] *NJ Star NU-100 Material Sheet* [online]. [vid. 2021-04-28]. Dostupné z: https://www.nj-chem.co.jp/en/app/upload/product/pdf/ac64232cc33b7ac0103b82cf67c53c0a.pdf

[29] **KOTEK, J., M. RAAB, J. BALDRIAN a W. GRELLMANN**. The effect of specific β-nucleation on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2002, **85**(6), 1174–1184. ISSN 00218995. doi:10.1002/app.10701

[30] **MENYHÁRD, A., J. VARGA a G. MOLNÁR**. Comparison of different -nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. B.m.: Springer, 2006, s. 625–630 [vid. 2021-04-28]. ISSN 13886150. doi:10.1007/s10973-005-7498-6

[31] *Thermal Analysis Excellence DSC 1 STAR e System Innovative Technology Versatile Modularity Swiss Quality Differential Scanning Calorimetry for Routine and Research* [online]. [vid. 2021-05-05]. Dostupné z: https://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysi/TA-PDF/30129252_V02.14_DSC1_Bro_en_WEB.pdf

[32] *The Revolutionary Flash DSC 1: Optimum Performance for Metastable Materials - METTLER TOLEDO* [online]. [vid. 2021-05-05]. Dostupné z: https://www.mt.com/sg/en/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_UC323.html

[33] **UNRUH, Daniel K. a Tori Z. FORBES**. X-ray Diffraction Techniques. In: *Analytical Geomicrobiology* [online]. B.m.: Cambridge University Press, 2019 [vid. 2021-05-05], s. 215–237. doi:10.1017/9781107707399.009

[34] **ŠTARHA, Pavel**. *Termická analýza* [online]. [vid. 2021-05-05]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/upload/30/termicka_analyza_1.pdf

[35] **TIAN, Jinghua, Wei YU a Chixing ZHOU**. Crystallization behaviors of linear and

long chain branched polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2007, **104**(6), 3592–3600 [vid. 2021-05-12]. ISSN 00218995. doi:10.1002/app.26024

[36] **JONES, A. Turner a Jean AIZLEWOOD**. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Die Makromolekulare Chemie* [online]. 1964, **75**(1), 134–158. ISSN 0025-116X. doi:10.1002/macp.1964.020750113

[37] **NAVRATILOVA, Jana, Lenka GAJZLEROVA, Lukas KOVAR a Roman CERMAK**. Long-chain branched polypropylene: crystallization under high pressure and polymorphic composition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2021, **143**(5), 3377–3383 [vid. 2021-05-12]. ISSN 15882926. doi:10.1007/s10973-020-09931-1

[38] **PAE, K. D.** γ–α Solid–solid transition of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* [online]. 1968, **6**(4), 657–663 [vid. 2021-05-07]. ISSN 04492978. doi:10.1002/pol.1968.160060401

[39] **PHILLIPS, P. J. a K. MEZGHANI**. Polypropylene, isotactic (polymorphism). In: J. C. SALAMONE, ed. *The polymeric materials encyclopedia*. B.m.: CRC Press, 1996, s. 6637. ISBN 0-8493-2470-X.

[40] **OBADAL, M., R. ČERMÁK a K. STOKLASA**. Tailoring of three-phase crystalline systems in isotactic poly(propylene). *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2005, **26**(15), 1253–1257. ISSN 10221336. doi:10.1002/marc.200500272

[41] **TIAN, Jinghua, Wei YU a Chixing ZHOU**. Crystallization kinetics of linear and long-chain branched polypropylene. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* [online]. 2006, **45 B**(5), 969–985 [vid. 2021-05-12]. ISSN 00222348. doi:10.1080/00222340600870507

[42] **VANDERHART, D. L., Rufina G. ALAMO, Marc R. NYDEN, M. H. KIM a L. MANDELKERN**. Observation of resonances associated with stereo and regio defects in the crystalline regions of isotactic polypropylene: toward a determination of morphological partitioning. *Macromolecules* [online]. 2000, **33**(16), 6078–6093 [vid. 2021-05-12]. ISSN 00249297. doi:10.1021/ma992041p

[43] **THOMANN, R., H. SEMKE, R. D. MAIER, Y. THOMANN, J. SCHERBLE, R. MÜLHAUPT a J. KRESSLER**. Influence of stereoirregularities on the formation of the γ-phase in isotactic polypropene. *Polymer* [online]. 2001, **42**(10), 4597–4603.

ISSN 00323861. doi:10.1016/S0032-3861(00)00675-3

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

LIN-PP	lineární polypropylen
LCB-PP	polypropylen obsahující dlouhé větve
PP	polypropylen
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
WAXD	širokoúhlá rentgenová difrakce
iPP	izotaktický polypropylen
sPP	syndiotaktický polypropylen
aPP	ataktický polypropylen
ITT	index toku taveniny
NC	nukleační činidla
ZA	adipát zinku
FDSC	flash diferenciální skenovací kalorimetrie (ultrarychlá)
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
T_c	teplota krystalizace
T_m	teplota tání
$T_{m\alpha 1}$	teplota tání fáze α_1
$T_{m\alpha 2}$	teplota tání fáze α_2
$T_{m\beta}$	teplota tání fáze β

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Změna Gibbsovy volné energie jako funkce velikosti zárodku. A: podkritická oblast; B: kritický bod o rozměrech a, b*, l*; C: nadkritická oblast; D:oblast stabilního zárodku (krystal); ΔG*: nukleační bariéra [5]* 13

Obr. 2 Schéma možných typů zárodku: 1. primární; 2. sekundární; 3. terciární [5] 14

Obr. 3 Typy takticity polypropylenu [7] 16

Obr. 4 Sférolity PP tvořící obrazec maltézského kříže [17] 18

Obr. 5 Struktura krystalu α fáze v iPP [18] 19

Obr. 6 Chemická struktura adipátu zinku [26] 21

Obr. 7 Chemická struktura molekuly NJ Star NU-100 [28] 22

Obr. 8 Schéma přístroje DSC [31] 25

Obr. 9 Sensor UFS 1 pro FDSC (vlevo) a znázornění velikosti měřeného vzorku (vpravo) [32] 26

Obr. 10 Schéma Bragg–Bretanovy geometrie [33] 27

Obr. 11 Program neizotermního měření vzorků pro DSC 29

Obr. 12 Závislost teploty krystalizace materiálu vyhodnocené pomocí DSC na rychlosti chlazení 32

Obr. 13 Závislost teploty tání fáze α_1 vyhodnocené pomocí DSC na rychlosti chlazení 33

Obr. 14 DSC záznamy chlazení L-PP-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) 34

Obr. 15 DSC záznamy chlazení LCB-PP-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) 34

Obr. 16 DSC záznamy chlazení SM-1-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) 35

Obr. 17 DSC záznamy chlazení SM-2-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) 35

Obr. 18 DSC záznamy chlazení SM-5-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) 36

Obr. 19 DSC záznamy chlazení SM-10-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min).....36

Obr. 20 DSC záznamy chlazení SM-20-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min).....37

Obr. 21 DSC záznamy chlazení SM-50-N při různých rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min).....37

Obr. 22 DSC záznamy tání materiálů krystalizovaných rychlostí 2 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-50-N, SM-20-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N).....38

Obr. 23 DSC záznamy tání materiálů krystalizovaných rychlostí 5 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-50-N, SM-20-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N).....38

Obr. 24 DSC záznamy tání materiálů krystalizovaných rychlostí 10 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-50-N, SM-20-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N).....39

Obr. 25 DSC záznamy tání materiálů krystalizovaných rychlostí 20 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-50-N, SM-20-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N).....39

Obr. 26 DSC záznamy tání materiálů krystalizovaných rychlostí 40 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-50-N, SM-20-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N).....40

Obr. 27 Program neizotermního měření vzorků na FDSC.....41

Obr. 28 Integrované termogramy DSC a FDSC pro zjištění hmotnosti vzorku na FDSC ..42

Obr. 29 FDSC záznamy chlazení vzorků SM-1-N různými rychlostmi (shora 6 000 °C/min, 3 000 °C/min, 600 °C/min, 300 °C/min, 120 °C/min, 40 °C/min).....43

Obr. 30 FDSC záznamy chlazení vzorků SM-10-N různými rychlostmi (shora 6 000 °C/min, 3 000 °C/min, 600 °C/min, 300 °C/min, 120 °C/min, 40 °C/min).....43

Obr. 31 FDSC záznamy tání vzorků SM-1-N po krystalizaci různými rychlostmi (shora 40 °C/min, 120 °C/min, 300 °C/min, 600 °C/min, 3 000 °C/min, 6 000 °C/min).....44

Obr. 32 FDSC záznamy tání vzorků SM-10-N po krystalizaci různými rychlostmi (shora 40 °C/min, 120 °C/min, 300 °C/min, 600 °C/min, 3 000 °C/min, 6 000 °C/min).....44

Obr. 33 Závislost teploty krystalizace materiálu vyhodnocené pomocí FDSC na rychlosti chlazení.....45

Obr. 34 Závislost teploty tání fáze α vyhodnocené pomocí FDSC na rychlosti chlazení....46

Obr. 35 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro L-PP-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C 49

Obr. 36 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro LCB-PP-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C 49

Obr. 37 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro SM-1-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C 50

Obr. 38 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro SM-2-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C 50

Obr. 39 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro SM-5-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C 51

Obr. 40 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro SM-10-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C 51

Obr. 41 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro SM-20-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C 52

Obr. 42 Intenzitní spektra naměřená pomocí WAXD při 25 °C pro SM-50-N chlazené rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a amorfní spektrum naměřené z roztaveného materiálu při 220 °C 52

Obr. 43 Závislost krystalinity jednotlivých materiálů na rychlosti chlazení 54

Obr. 44 Snímky z optického mikroskopu při zvětšení 200x pro L-PP-N (vlevo) a LCB-PP-N (vpravo) krystalizovaných při rychlosti 2 °C/min 56

Obr. 45 Snímky z optického mikroskopu při zvětšení 200x pro SM-1-N (vlevo nahoře), SM-5-N (vpravo nahoře), SM-10-N (vlevo dole) a SM-50-N (vpravo dole) krystalizovaných při rychlosti 2 °C/min 57

Obr. 46 Snímky z optického mikroskopu při zvětšení 200x pro L-PP-N (vlevo) a LCB-PP-N (vpravo) rekrystalizovaných při rychlosti 20 °C/min 58

Obr. 47 Snímky z optického mikroskopu při zvětšení 200x pro SM-1-N (vlevo nahoře), SM-5-N (vpravo nahoře), SM-10-N (vlevo dole) a SM-50-N (vpravo dole) krystalizovaných při rychlosti 20 °C/min 58

Obr. 48 SEM snímky pořízené při zvětšení 2000x pro L-PP-N (vlevo nahoře), LCB-PP-N (vpravo nahoře), SM-1-N (vlevo dole) a SM-10-N (vpravo dole) krystalizovaných při rychlosti 2 °C/min 61

Obr. 49 SEM snímky pořízené při zvětšení 2000x pro L-PP-N (vlevo nahoře), LCB-PP-N (vpravo nahoře), SM-1-N (vlevo dole) a SM-10-N (vpravo dole) krystalizovaných při rychlosti 10 °C/min 62

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Základní vlastnosti polypropylenu podle jeho takticity [10] 17

Tab. 2 Složení a označení zkoumaných směsí 24

Tab. 3 Souhrn teplot krystalizace a tání získaných z vyhodnocení DSC termogramů pro různé rychlosti chlazení 31

Tab. 4 Souhrn teplot krystalizace a tání získaných vyhodnocením FDSC termogramů pro různé rychlosti chlazení 45

Tab. 5 Krystalinita a obsah jednotlivých polymorfních fází ve zkoumaných materiálech určených pomocí WAXD 53

Tab. 6 Naměřené velikosti vytvořených krystalů ze snímků optické mikroskopie 59

Tab. 7 Naměřené velikosti vytvořených krystalů ze snímků SEM 60

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Materiálový list Borclean™ HC310BF

Příloha P II: Materiálový list Daploy™ WB140HMS

PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST BORCLEAN™ HC310BF

PRODUCT DATA SHEET

02.03.2017 Ed.1

Polypropylene

Borclean™ HC310BF

Description

Borclean HC310BF - is a high cristallinity homopolymer film resin.

Applications

Borclean HC310BF is recommended for:

BOPP Dielectrical film for capacitors

Metallisable film

Additives

Borclean HC310BF does not contain slip or antiblock additives.

Special Features

Borclean HC310BF is optimised to deliver:

Super high purity
Improved high thermal stability
Low dissipation factor
Good stiffness
Easy surface roughness control
Outstanding processability
Metallisable
Very low ash content

Physical Properties

Property	Typical Value Data should not be used for specification work	Test Method
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	3,3 g/10min	ISO 1133
Catalyst residues Titanium (ICP)	< 3 ppm	Borealis Method
Catalyst residues Aluminium (ICP)	< 3 ppm	Borealis Method
Catalyst residues Chloride (XRF)	< 3 ppm	Borealis Method
Total ash content	< 20 ppm	ISO 3451-1
Molecular weight distribution	Broad	

Electrical Properties

Property	Typical Value Data should not be used for specification work	Test Method
Dielectric constant	2,25	IEC 60250

Borclean is a trademark of the Borealis group. Borclean is a trademark of the Borealis group.

Borealis AG | Wagramer Strasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria
Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com

BOREALIS

Polypropylene

Borclean HC310BF

Storage

Borclean HC310BF has a minimum shelf life of 18 months from production date if stored in unopened original packages, under dry and clean conditions and protected from UV light.

Recommended storage time at customer should not exceed 6 months.
Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

Safety

The product is not classified as dangerous.

Please see our "Safety data sheet" / "Product safety information sheet" for details on various aspects of safety, recovery and disposal of the product. For more information, contact your Borealis representative.

Recycling

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.

Related Documents

The following related documents are available on request, and represent various aspects on the usability, safety, recovery and disposal of the product.

"Safety data sheet" / "Product safety information sheet"
Statement on compliance to food contact regulations
Statement on chemicals, regulations and standards

Borealis AG | Wagramer Strasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria
Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com

Polypropylene

Borclean HC310BF

Disclaimer

The product(s) mentioned herein are not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications.

To the best of our knowledge, the information contained herein is accurate and reliable as of the date of publication; however we do not assume any liability whatsoever for the accuracy and completeness of such information.

Borealis makes no warranties which extend beyond the description contained herein. Nothing herein shall constitute any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.

It is the customer's responsibility to inspect and test our products in order to satisfy itself as to the suitability of the products for the customer's particular purpose. The customer is responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of our products.

No liability can be accepted in respect of the use of any Borealis product in conjunction with any other products and/or materials. The information contained herein relates exclusively to our products when not used in conjunction with any other material unless as specifically provided for in the test methods stated above.

Borealis AG | Wagramer Strasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria
Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com

PŘÍLOHA P II: MATERIÁLOVÝ LIST DAPLOY™ WB140HMS

PRODUCT DATA SHEET

22.09.2017 Ed.1

Polypropylene
Daploy™ WB140HMS

Description
Daploy WB140HMS is a structurally isomeric modified propylene homopolymer.

It is a long chain branched homopolymer

CAS-No. 9003-07-0

Applications
Daploy WB140HMS is recommended for:

Foamed application in automotive, food packaging or other foamed sheet converting technologies.

Special Features
Daploy WB140HMS is optimised to deliver:

High stiffness
High service temperature
Excellent processability
Foamability in foam extrusion processes
Good insulation properties of foamed materials
Good thermal and acoustic insulation properties

Physical Properties

Property	Typical Value Data should not be used for specification work	Test Method
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	2,1 g/10min	ISO 1133
Tensile Modulus	2.000 MPa	ISO 527-2

Application Related Properties

Property	Typical Value Data should not be used for specification work	Test Method
Melt strength	36 c N	Borealis Method
Melt Extensibility	255 mm/sec	Borealis Method

Storage
Daploy WB140HMS should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light. Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

Daploy is a trademark of the Borealis group.

Borealis AG | Wagramer Strasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria
Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com

BOREALIS

Polypropylene

Daploy WB140HMS

Safety

The product is not classified as dangerous.

Please see our "Safety data sheet" / "Product safety information sheet" for details on various aspects of safety, recovery and disposal of the product. For more information, contact your Borealis representative.

Recycling

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.

Related Documents

The following related documents are available on request, and represent various aspects on the usability, safety, recovery and disposal of the product.

"Safety data sheet" / "Product safety information sheet"
Statement on chemicals, regulations and standards
General statement on compliance to food contact regulations
Statement on BSE / TSE

Disclaimer

The product(s) mentioned herein are not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications.

To the best of our knowledge, the information contained herein is accurate and reliable as of the date of publication; however we do not assume any liability whatsoever for the accuracy and completeness of such information.

Borealis makes no warranties which extend beyond the description contained herein. Nothing herein shall constitute any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.

It is the customer's responsibility to inspect and test our products in order to satisfy itself as to the suitability of the products for the customer's particular purpose. The customer is responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of our products.

No liability can be accepted in respect of the use of any Borealis product in conjunction with any other products and/or materials. The information contained herein relates exclusively to our products when not used in conjunction with any other material unless as specifically provided for in the test methods stated above.

Borealis AG | Wagramer Strasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria
Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com