

VLIV VSTŘIKOVACÍCH PODMÍNEK NA NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURU VĚTVENÉHO POLYPROPYLENU

Jiří Bulička

Bakalářská práce
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Jiří Bulíčka
Osobní číslo:	T17468
Studijní program:	B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Kombinovaná
Téma práce:	Vliv vstřikovacích podmínek na nadmolekulární strukturu větveného polypropylenu

Zásady pro vypracování

Větvený polypropylen (LCB-PP) je semikrystalický polymer, který vykazuje ve srovnání s běžným polypropylenem vyšší elongační viskozitu, čehož se využívá především pro procesy tvarování a vyfukování. Nicméně vstřikováním LCB-PP je možné připravit vzorky s rozdílnou morfologií jádra a povrchu. Cílem této práce bude připravit vzorky za různých podmínek vstřikování a následně charakterizovat morfologii v různých místech (skin-core) pomocí rentgenové difrakce, diferenciální skenovací kalorimetrie a optické mikroskopie

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

Seznam doporučené literatury:

1. Borsig, E.; van Duin, M.; Gotsis, A. D.; Picchioni, F. Long chain branching on linear polypropylene by solid state reactions. *European Polymer Journal*, 44 (2008) 200-212. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.10.008
2. Weng W.; Hu W.; Dekmezian A. H.; Ruff C. J. Long chain branched isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 35 (2002) 10, 3838-3843. DOI: 10.1021/ma020050j.
3. *Databáze knihovny UTB*

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Lenka Gajzlerová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **1. února 2021**
Termín odevzdání bakalářské práce: **21. 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 BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- 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 – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá.
Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta: Jiří Bulíčka

.....

Podpis studenta

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem vstřikovacích podmínek na nadmolekulární strukturu větveného polypropylenu. Teoretická část je věnována základním poznatkům o struktuře, vlastnostech, výrobě a využití lineárního a větveného polypropylenu. Dále je blíže popsána metoda vstřikování a vybrané analytické metody vhodné k analýze nadmolekulární struktury polymerů.

Praktická část je zaměřena na hodnocení polymorfního složení vzorků z větveného polypropylenu vyrobených vstřikováním za rozdílných procesních podmínek. Využity byly metody širokoúhlé rentgenové difrakce a elektronová mikroskopie.

Klíčová slova: polypropylen s dlouhými větvemi, nadmolekulární struktura, vstřikování, širokoúhlá rentgenová difrakce, elektronová mikroskopie

ABSTRACT

This Bachelor thesis deals with the influence of injection moulding conditions on the supermolecular structure of long-chain branched polypropylene. The theoretical part is devoted to basic knowledge about the structure, properties, production and use of linear and long-chain branched polypropylene. Furthermore, the technology of injection moulding and selected analytical methods suitable for the analysis of the supermolecular structure of polymers are described in more detail.

The practical part is focused on the evaluation of the polymorphic composition of long-chain branched polypropylene samples produced by injection moulding upon various processing conditions. Wide-angle X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used.

Keywords: long chain polypropylene, supramolecular structure, injection moulding, wide-angle X-ray diffraction, scanning electron microscopy

Poděkování

Chtěl bych poděkovat paní Ing. Lence Gajzlerové, Ph.D. za velkou ochotu při spolupráci během tvorby mé práce. Dále bych chtěl poděkovat rodině a kolegům v práci za podporu v průběhu mého studia.

OBSAH

ÚVOD.....	10
I. TEORETIKÁ ČÁST.....	11
1 POLYPROPYLEN.....	12
<i>1.1 Výroba polypropylenu.....</i>	<i>12</i>
1.1.1 Katalyzátory.....	13
<i>1.2 Struktura.....</i>	<i>14</i>
1.2.1 Izotaktický polypropylen.....	15
1.2.2 Ataktický polypropylen.....	16
1.2.3 Syndiotaktický polypropylen.....	16
1.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti.....	17
1.4 Využití polypropylenu.....	17
2 POLYPROPYLEN S DLOUHÝMI VĚTVEMI.....	18
2.1 Výroba.....	18
2.1.1 Výroba radikálovým mechanismem.....	18
2.1.1.1 Metoda chemická.....	18
2.1.1.2 Metoda fyzikální.....	18
2.1.2 Výroba pomocí heterogenních katalyzátorů.....	19
2.2 Struktura.....	19
2.3 Fyzikálně - chemické vlastnosti.....	19
2.4 Využití.....	20
3 VSTŘIKOVÁNÍ.....	21
3.1 Princip vstřikování.....	21
3.2 Faktory ovlivňující proces vstřikování.....	22
4 METODY ANALÝZY.....	23
4.1 Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXS).....	23
4.2 Vyhodnocení Skin-Core efektu.....	24

II. PRAKTICKÁ ČÁST	26
5 CÍLE BAKALAŘSKÉHÉ PRÁCE	27
6 POUŽITÉ MATERIÁLY	28
6.1 Příprava vzorků	28
7 VÝSLEDKY A DISKUZE	30
7.1 Výsledky analýzy WAXS	30
8 ZÁVĚR	51
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	52
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	55

ÚVOD

K nejvíce využívaným polymerům současnosti patří polypropylen, který se těší zájmu výrobců více než 50 let. Polypropylen (PP) patří do skupiny tzv. termoplastů. Vyrábí se polymerací propylenu za přítomnosti katalyzátorů. PP je semi-krystalický polymer s charakteristickou methylovou skupinou, jejíž prostorové uspořádání má zásadní vliv na mechanické a chemické vlastnosti PP. Nejvýznamnější a nejvyužívanější formou z hlediska fyzikálně-chemických vlastností je forma izotaktická PP (iPP) s pravidelným uspořádáním methylové skupiny [1–4].

Izotaktický PP, v závislosti na podmínkách, krystalizuje do tří různých forem: α , β a γ . Za běžných podmínek krystalizuje iPP do α -fáze, která má monoklinickou mřížku. Trigonální fáze β a ortorombická fáze γ potřebují ke svému vzniku specifické podmínky. Obsah a forma krystalických fází mají přímý vliv na mechanické a fyzikální vlastnosti polymeru [2, 4].

Úpravou struktury iPP, zavedením dlouhých postranních větví do základní struktury izotaktického polypropylenu, lze docílit zásadních změn některých mechanických vlastností, jako je mez pevnosti, tažnost, modul pružnosti. Takto upravený iPP je nazýván větvený polypropylen (LCB-PP). Větvený polypropylen se vyznačuje vyšší pevností taveniny, díky tomu LCB-PP nachází široké uplatnění i v oblastech zpracování, výroby a využití tam, kde to vlastnosti původního iPP nedovolují, popřípadě ztěžují [4, 5].

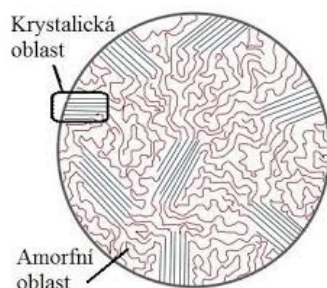
Jednou z možností výroby polymerních produktů je vstřikování, které je založeno na vstřikování roztaveného polymeru do uzavřené dutiny formy za řízených podmínek, jako je vstřikovací rychlost, teplota formy, dotlak atd. Účinkem rozdílných procesních podmínek a rozdílné kinetiky krystalizace na povrchu a v jádře vstřikovaných vzorků je možné docílit jejich rozmanitého polymorfního složení [6, 7].

Cílem této bakalářské práce je ověření vlivu vstřikovacích podmínek, konkrétně vstřikovací rychlosti, dotlaku a teploty formy na nadmolekulární strukturu LCB-PP. Struktura výsledných produktů při konkrétních změnách vstřikovacích parametrů bude ověřena pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce a elektronové mikroskopie.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYPROPYLEN

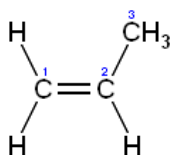
Polypropylen PP, patří do skupiny semikrystalických termoplastických polymerů (Obrázek 1). Díky svým vlastnostem, patří k nejběžněji používaným plastům v různých odvětvích průmyslu. Využíván je v automobilovém, potravinářském, textilním i chemickém průmyslu [2–5].



Obrázek 1: Semikrystalická struktura [9]

1.1 Výroba polypropylenu

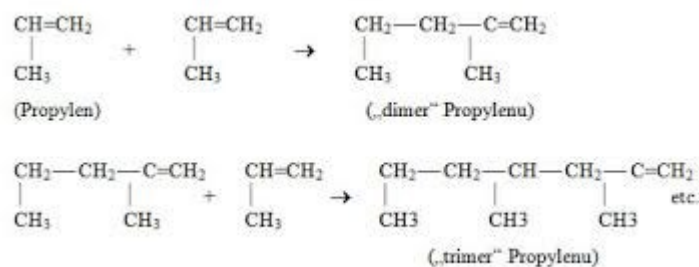
Základním monomerem pro výrobu polypropylenu je propylen (propen) jehož sumární vzorec je C_3H_6 . Jak je vidět na Obrázku 2 je propylen tvořen dvěma uhlíkovými atomy, mezi nimiž je dvojná vazba, a methylovou skupinou [4,5,8].



Obrázek 2: Strukturní vzorec propylenu [10]

Propylen je za normálních podmínek bezbarvý plyn bez zápachu. Je vyráběn pyrolýzou z vhodných uhlovodíkových surovin [8,12].

Základní chemickou reakcí při výrobě polypropylenu je **polymerace** viz. Obrázek 3. Polymerace je řetězová polyreakce, při níž dochází k přímé reakci monomerů, které se navzájem propojí do dlouhého řetězce za přítomnosti katalyzátoru. Základem této reakce je „otevření“ dvojná vazby monomeru propylenu. Tím je umožněno navázání dalších monomerů a jejich spojení do polymeru. Při této reakci nedochází k tvorbě vedlejšího produktu [8, 15].



Obrázek 3: Polymerace propylenu [11]

Proces polymerace prochází třemi fázemi:

- **Iniciace**

V této fázi dochází k aktivaci molekuly monomeru (M) působením reaktivních látek tzv. **iniciátorů** (katalyzátorů). Iniciátorem může být volný radikál (R·) nebo iont (I), který vznikl rozpadem reaktivní látky, ale i dodaná energie.

- **Propagace**

Fáze, při níž dochází k řetězovému růstu.

- **Terminace.**

Konec řetězové reakce [8, 16].

1.1.1 Katalyzátory

Do roku 1954 byly vyráběny pouze nízkomolekulární látky pomocí radikálové a iontové polymerace. Výsledkem těchto reakcí byl však rozvětvený, ataktický oligomer (nízký stupeň polymerace). Teprve s objevem Ziegler-Nattových (Z-N) katalyzátorů v roce 1954 nastal průlom ve výrobě vysokomolekulárního polypropylenu s pravidelným uspořádáním struktury. Nové typy Z-N katalyzátorů jsou tvořeny komplexem TiCl_4 s tzv. interním donorem (např. dialkylftalát) naneseným na sloučenině hořčíku (MgCl_2) nebo $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$). Při polymerní reakci pak dochází k aktivaci katalyzátorem triethylalumiem společně s externím donorem, kterým bývá například: dicyklopentylidimethoxysilanem [18, 20, 21]. Jedná se o heterogenní katalyzátory. Výsledkem polymerace je tak směs izotaktického a ataktického polypropylenu a jejich kombinací, přičemž množství určitého typu propylenu závisí na použitém katalyzátoru, rozpouštědlu a na podmínkách polymerace. Se zvyšujícím množstvím ataktického podílu dochází ke zhoršení mechanických vlastností [15, 19 – 21].

V současné době jsou již často využívány modernější katalyzátory založené na bázi metalocenu (např. methylaluminiumoxid), pomocí nichž je získán iPP s menším obsahem

ataktického podílu, s užší distribucí molekulových hmotností a s lepšími mechanickými vlastnostmi [15, 18–20].

Celý proces výroby PP se skládá z několika fází:

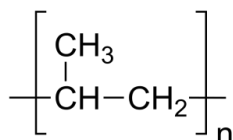
- vlastní polymerace propylenu,
- extrakce ataktického podílu,
- filtrace extrahovaného polymeru,
- odstranění zbytků katalyzátoru a sušení [15, 17–19].

Obecně existují 2 typy výroby PP:

- **v plynné fázi** – polypropylen je vyráběn z plynného propylenu za přítomnosti tuhého katalyzátoru
- **v suspenzi** – moderní výroba polypropylenu, která na místo rozpouštědla využívá kapalný monomer [15, 21]

1.2 Struktura polypropylenu

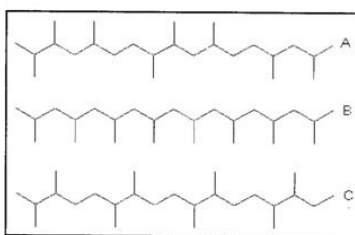
Polypropylen je lineární polymer řazený do skupiny tzv. *polyolefinů*. Základní jednotka polypropylenu je tvořena třemi atomy uhlíku a šesti atomy vodíku (viz. Obrázek 4) [1, 5, 8].



Obrázek 4: Základní jednotky polypropylenu [22]

Polypropylen se vyskytuje ve třech modifikacích (Obrázek 5), do kterých je rozdělen na základě postavení methylové skupiny základní jednotky k hlavnímu uhlíkatému řetězci:

- Ataktický polypropylen (aPP): nepravidelné uspořádání methylové skupiny (Obrázek 5 A).
- Izotaktický polypropylen (iPP): methylová skupina se vyskytuje na jedné straně vzhledem k základnímu uhlíkovému řetězci (Obrázek 5 B).
- Syndiotaktický polypropylen (sPP): methylová skupina je uložena ve struktuře střídavě (Obrázek 5 C) [12–14, 22].



Obrázek 5: Molekulární uspořádání polypropylenu [11]

Prostorové uspořádání tzv. **takticita** methylové skupiny ovlivňuje zcela zásadně mechanické a chemické vlastnosti polypropylenu jako je pevnost, tvrdost, teplotu tání [12, 14, 15] viz. Tabulka 1. Rostoucí stupeň uspořádanosti má za následek růst krystalinity, zvyšování bodu tání, pevnosti a tvrdosti [12, 14].

Tabulka 1: Vlastnosti polypropylenu v závislosti na prostorovém uspořádání [24]

Polypropylen	Hustota [g/cm ³]	Teplota tání [°C]	Mez pevnosti [MPa]	Rozpustnost v uhlovodících při 23 °C
Izotaktický (čistý)	0,905 + 0,920	176	vysoká	nerozpustný
Syndiotaktický	0,890 + 0,910	135	střední	středně rozpustný
Ataktický (kašovitý stav)	0,850 + 0,900	nemá	velmi nízká	snadno rozpustný

1.2.1 Izotaktický polypropylen

Ve struktuře izotaktického polypropylenu (iPP) jsou všechny -CH₃ skupiny orientované na jednu stranu (viz. Obrázek 5B). Tato forma polypropylenu se nikdy nevyskytuje v 100% čisté formě, obsahuje vždy určité množství ataktického propylenu. Poměr těchto dvou forem se nazývá **index takticity**. Obsah ataktické části má velký vliv na vlastnosti izotaktického polypropylenu, ovlivňuje jeho mechanické a chemické vlastnosti, například vyšší množství ataktického podílu způsobuje snížení teploty tání [14, 15, 17, 23]. Ze všech forem polypropylenu má iPP největší význam, a to díky svým vlastnostem. Za normálních podmínek je to tuhý, tvrdý polymer [12, 15, 23]. Je nerozpustný ve všech organických rozpouštědlech. Rozpustný je až při teplotě 90 °C v chlorovaných, aromatických a uhlovodíkových rozpouštědlech [12, 20, 23]. Je to krystalický a pevný materiál. V současné době patří iPP k nejvyužívanějším průmyslovým polymerům.

Izotaktický polypropylen je polymorfní materiál. Může krystalizovat v několika různých modifikacích:

- α fáze-monoklinická fáze

- β fáze-trigonální fáze
- γ fáze-orthorombická fáze
- smectická fáze – mezomorfni fáze [20,21]

Vznik jednotlivých typů struktur závislý na podmínkách krystalizace (tlak, teplota, chlazení atd.). Za nejstabilnější a nejčastější formu, ve které iPP krystalizuje, je považována α fáze. Její vznik je možný i za normálních podmínek. Tato fáze je charakterizována vysokým modulem pružnosti a pevnosti v tahu [12, 22, 23].

Fáze β vyžaduje pro svou krystalizaci speciální podmínky, např. dodání β nukleačního činidla. Polypropylen modifikovaný β činidlem má prokazatelně vyšší hodnoty některých mechanických vlastností především pak vrubové houževnatosti, tažnosti [12, 22, 23].

Fáze γ potřebuje ke svému vzniku vyšší tlak a také přítomnost komonomeru [12, 22].

Běžně se mohou ve struktuře iPP vyskytovat všechny formy vedle sebe. Často při změně podmínek dochází ke změně jedné krystalické formy v druhou [15,17,22,23].

1.2.2 Ataktický polypropylen

Methylové skupiny jsou ve struktuře ataktického polypropylenu (aPP) uspořádány zcela nahodile (viz. Obrázek 5A). Ataktický polypropylen vznikl původně jako vedlejší produkt při výrobě iPP. Má velmi nízký bod tání, nízkou pevnost, je lepidlý a málo odolný proti rozpouštědlům. Dříve byl považován spíše za nežádoucí produkt, ale dnes našel své uplatnění při výrobě lepidel, jako plnidlo do asfaltů atd. [12, 15].

1.2.3 Syndiotaktický polypropylen

Pro syndiotaktický polypropylen (sPP) je charakteristické střídání methylových skupin (viz. Obrázek 5C). Moderní metallocenové katalyzátory umožňují výrobu většího množství tohoto typu polypropylenu. Ten je pro průmysl zajímavý nejen svými vlastnostmi jako nižší hustota, nízký bod tání, vyšší houževnatost, je odolný proti γ záření, ale i svým zajímavým vzhledem – je průzračný. Proto je tento typ PP využíván především v medicíně [12, 15, 22].

1.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti

Rozmezí teplot využití polypropylenu je docela široké a to od +5 °C do 100 °C. Plastickým se stává při teplotě cca 140 °C. Teplota tání polypropylenu je okolo 160 °C [1, 8, 12, 15].

Je recyklovatelný. Je zdravotně nezávadný, pevný, a to i přes poměrně nízkou hmotnost, je odolný vůči vysokým teplotám, je málo hořlavý, je odolný olejům i organickým rozpouštědlům a alkoholu. Rozpustný je v xylenech a tetrahydronaftalenu.

Další předností tohoto plastu je jeho hmotnost, je velice lehký. Dále zpracovatelnost, dá se velice dobře svařovat, ohýbat i jinak obrábět, ale je špatně lepitelný [5, 8].

1.4 Využití polypropylenu

Spektrum využití polypropylenu je velice široké. Používá se pro potrubní systémy, bazény, nádrže, lana, k izolaci elektrických kabelů, ale i jednorázových dětských plen, obalů v potravinářském průmyslu, díly automobilů aj. je zpracovatelný vstřikováním, vytlačováním, vyfukováním, tvarováním, zvlákňováním [8, 15].

2 POLYPROPYLEN S DLOUHÝMI VĚTVEMI

Základem tohoto polymeru je lineární iPP, na který jsou navázány boční řetězce jiného monomeru. Výsledkem je produkt s kontrolovanými *reologickými vlastnostmi* (molekulová hmotnost, distribuce molekulové hmotnosti) [14, 15, 17, 19].

2.1 Výroba

Výroba propylenu s dlouhými větvemi je založena na navázání bočních větví jiného monomeru, oligomeru nebo makromeru na základní homopolymer [22, 23]. Tento proces bývá také nazýván jako „roubování“. Boční řetězce mohou být zavedeny:

- radikálovým mechanismem
- pomocí heterogenních katalyzátorů [14, 16, 25]

2.1.1 Výroba radikálovým mechanismem

Tento typ výroby lze rozdělit dále na dvě metody, a to na metodu chemickou a fyzikální. Na začátku reakce dochází k uvolnění vodíku z řetězce polymeru, čímž vzniká volný radikál. Dalším krokem je β -štěpení. Dále pak je možná rekombinace dvou radikálů bimodálním rozvětveným řetězcem polypropylenu. Faktory ovlivňující tento typ reakce jsou: kyslík, morfologie a snížení β -štěpení [16, 23].

2.1.1.1 Metoda chemická

Chemická metoda je založena na působení peroxidů spolu s multifunkčními monomery anebo na tzv. reaktivním vytlačování za pomoci peroxykarbonátů [16, 22]. Mezi nejvíce využívané metody patří reaktivní vytlačování PP s peroxykarbonáty (PODIC). Metoda může být řízena množstvím a druhem peroxykarbonátu. Je to reakce reverzibilní (vratný) [14, 16, 23].

2.1.1.2 Metoda fyzikální

Tato metoda využívá ionizující záření, jako jsou např. iontové paprsky, rychlé elektrony a γ záření. Působením tohoto záření vznikají energeticky nabuzené ionty, které se rozpadají na volné radikály. Ty vedou k reakcím, které stejně jako v předchozí metodě peroxidy, způsobují změny v uspořádání struktury výchozího materiálu. Reakce je ovlivněna podmínkami prostředí, výchozí strukturou polymeru, intenzitou záření [17, 22]. Metodu lze použít za přítomnosti kyslíku, ale i vakuu nebo v prostředí inertního plynu za dodržení určitých

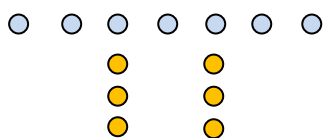
podmínek. Jelikož ionizující záření ovlivňuje vlastnosti všech makromolekulárních látek, probíhá celý proces ve speciální pevné nádobě [15, 17, 23].

2.1.2 Výroba pomocí heterogenních katalyzátorů

K zavedení bočních větví na PP mohou být využity Ziegler-Nattových katalyzátorů nebo metallocenových katalyzátorů [25].

2.2 Struktura

Neexistuje přesná definice „dlouhých větví“. Z hlediska reologických vlastností, se za „dlouhé“ považují větve 2Me, kde Me je hmotnost délky řetězce mezi spleteninami [23]. Vložení dlouhých větví do struktury lineárního polypropylenu dochází ke změně struktury a ovlivněn je i proces krystalizace. Viz. Obrázek 6. Struktura polymeru je jemnozrná. Studie také potvrdily, že LCB PP má tendenci krystalizovat do ortorombické fáze γ [23, 25].



Obrázek 6: Schematické znázornění struktury LCB-PP [vlastní zpracování]

2.3 Fyzikálně - chemické vlastnosti

Výsledkem zavedení boční řetězců je zlepšení mechanických vlastností jako zvýšení meze pružnosti (okolo 2000 MPa), ale také zvýšení pevnosti taveniny a houževnatosti [19, 20, 25]. Zavedení bočních řetězců má vliv i další vlastnosti viz. Obrázek 7.

LINEÁRNÍ	ROZVĚTVENÉ	SESÍŤOVANÉ
<ul style="list-style-type: none"> ▪ vyšší hustota materiálu ▪ vyšší pevnost ▪ vyšší modul pružnosti ▪ nižší tažnost ▪ vyšší teplotní odolnost ▪ dobrá tekutost taveniny ▪ snadná krystalizace 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ nižší hustota materiálu ▪ nižší pevnost ▪ nižší modul pružnosti ▪ vyšší tažnost ▪ nižší teplotní odolnost ▪ nižší tekutost taveniny ▪ nižší schopnost krystalizace 	<p><i>Vlastnosti závisí na hustotě sítě. S vyšší hustotou sítě se materiál vyznačuje zpravidla:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ vysokou pevností ▪ vysokým modulem pružnosti ▪ vysokou teplotní odolnosti ▪ velmi nízkou tažností

Obrázek 7: Srovnání fyzikálních vlastností polypropylenu a propylenu s bočními větvemi [24]

2.4 Využití

Díky svým vlastnostem má LCB PP široké uplatnění. Na rozdíl od iPP je lépe zpracovatelný, je odolný proti namáhání, má jemnější strukturu. Využíván je hojně v automobilovém průmyslu, stavebnictví, ale i v potravinářském průmyslu. Vyráběny jsou z něj potravinářské, hygienické a laminované fólie, potravinářské obaly odolných proti teplotě, technické pěny, pěnové fólie atd. [2, 8, 15, 25].

3 VSTŘIKOVÁNÍ

3.1 Princip vstřikování

Jeden ze způsobů, jak dosáhnout určitého přesného tvaru výrobku je technologický proces vstřikování. Materiál je vstříknut pod velkým tlakem a rychlostí do uzavřené dutiny formy. Tam se ochladí a ztuhne na finální výrobek. Patří k nejvyužívanějším technologiím zpracování plastů [6,7,26].

Vstřikování je metoda výroby použitelná u většiny termoplastů. Je vhodná především pro sériovou výrobu, kdy po nastavení vstupních podmínek, lze vyrobit potřebné množství shodných výrobků. Výhody a nevýhody této výrobní metody jsou shrnuty v Tabulce 2 [6,7,16,26].

Tabulka 2: Výhody a nevýhody vstřikování, vlastní zpracování [6]

Vstřikování	
výhody	nevýhody
Krátká doba zpracovatelnosti	Požizovací cena stroje
Lze vyrobit i velmi složité tvary	Časová náročnost na výrobu forem
Lze vyrobit sérii shodných produktů	Vysoká cena forem
System lze automatizovat	Odbornost pracovníků

Do násypky vstřikovacího stroje je nasypán plast, nejčastěji ve formě granulí. Odtud je pomocí pracovní části vstřikovacího stroje (šnekem nebo pístem) odebírán a přemístěn do tavicí komory. Zde dochází k tavení. Tavenina je pak vstřikována do dutiny formy, kterou celou zaplní a dostane tak její tvar a objem. Následuje fáze dotlaku důležitá pro snížení procesu smrštění a rozměrových změn. Konečnou fází je ochlazování ve formě a vznik konečného produktu. Po zchladnutí se forma otevře a vyjde z ní požadovaný výrobek. Celý proces se pak může cyklicky neustále opakovat [6,7,26].

3.2 Faktory ovlivňující proces vstřikování

Výše byl popsán průběh vstřikování, ale jen velmi jednoduše. Ve skutečnosti to tak jednoduché není. Proces vstřikování a zdárný průběh závisí na mnoha technologických parametrech. Mezi nejvýznamnější patří:

- vstřikovací rychlost
- vstřikovací tlak
- doba dotlaku
- teplota taveniny
- teplota formy [6,7]

Příklady doporučených teplot pro určité druhy plastů a teploty forem jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3: Doporučené teploty plastů a teploty forem pro vstřikovací proces [27]

Termoplast	Teplota taveniny [°C]	Teplota formy [°C]
HDPE	180 - 280	30 - 60
LDPE	170 - 270	20 - 60
PP	180 - 280	20 - 90
PA 6	240 - 280	40 - 100
PA 6.6	260 - 300	60 - 100
PBT	230 - 270	30 - 90
POM	180 - 230	40 - 120
PEEK	380 - 430	160 - 220
ABS	190 - 270	50 - 80
PS	170 - 270	20 - 80
PC	270 - 320	85 - 120
PMMA	200 - 260	30 - 80
SAN	200 - 270	50 - 80
PVC	190 - 220	20 - 70

4 METODY ANALÝZY

4.1 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXS) patří dnes k nejběžněji využívaným metodám při stanovení struktury polymerů. Širokoúhlá difrakce a rozptyl se týkají rentgenové difrakce v difrakčním úhlu $2\theta > 5^\circ$, na rozdíl od maloúhlového rozptylu rentgenového záření (SAXS) s $2\theta < 5^\circ$ [28].

Pomocí této metody lze stanovit stupeň krystalinity, velikost krystalů i relativní množství jednotlivých krystalických fází. Metoda využívá monochromatické rentgenové záření [28-30].

Metoda WAXS je založena na rozdílném chování elektronů v krystalické a amorfni struktuře při působení rentgenového záření. Jak již bylo dříve zmíněno, není možné nikdy získat polymer, jehož struktura by byla čistě jen krystalická. Polymery vždy obsahují určité množství amorfního podílu [28, 29, 31].

Při dopadu rentgenového paprsku dochází k vzájemné interakci elektronů zkoumaného materiálu. Ty začnou kmitat na frekvenci shodné s frekvencí příchozího paprsku. Pokud paprsek dopadá na krystalický materiál, dochází ke konstruktivní interferenci a paprsek rozdělí vzorek v přesně definovaných směrech [29, 31, 32].

Záznam, který je výsledkem měření, je *difraktogram*. Pro krystalické oblasti jsou charakteristické ostré píky a naopak amorfni části se vyznačují širokými ale neostrými píky [30-32].

Na základě naměřených hodnot lze získat informace o:

- stupni krystalinity
- velikosti krystalů
- hustotě krystalické fáze
- stupni orientace
- deformacích [30, 32]

Obsah krystalické fáze tzv. krystalinity lze získat výpočtem z rovnice [23]:

$$X_c = \frac{l_c}{l_c + l_a} \cdot 100\% \quad (1)$$

kde l_c je plocha píků, která je charakteristická pro krystalickou fázi,
 l_a je plocha pod píky charakteristickou pro fázi amorfni.

Obsah jednotlivých fází je vypočten z intenzit jednotlivých píků a z úhlů charakteristických pro jednotlivé fáze α , β γ [23].

Při výpočtu jednotlivých fází se vychází z jednotlivých píků a úhlů, které jsou pro fáze α , β a γ charakteristické. Pro fázi α je charakteristický úhel v 2θ úhel $14,20^\circ$, $17,0^\circ$ a $18,80^\circ$, pro fázi β je to v 2θ úhel $16,20^\circ$ a pro fázi γ v 2θ je to úhel $20,05^\circ$ [23].

V případě, že systém je pouze dvousložkový a to α/β fázi nebo α/γ fázi je možné vypočítat hodnotu B , jejíž hodnota vyjadřuje relativní hodnotu obsahu β fáze. Dále lze zjistit hodnotu veličiny G vyjadřující relativní obsah fáze γ [23].

$$B = \frac{H\beta}{H\alpha_1 + H\alpha_2 + H\alpha_3 + H\beta} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$G = \frac{H\gamma}{H\alpha_3 + H\gamma} \cdot 100\% \quad (3)$$

Jednotlivé obsahy fází lze v případě, že se v systému vyskytují α , β a γ fáze, vypočítat dle vzorců [23]:

$$K = \frac{H\beta}{H\alpha_1 + H\alpha_2 + H\alpha_3 + H\gamma + H\beta} \cdot 100\% \quad (4)$$

$$K\alpha + \gamma = 1 - K\beta \quad (5)$$

Kde $K\beta$ vyjadřuje hodnotu relativního obsahu β fáze v třífázovém krystalickém systému. $K\alpha + \gamma$ značí hodnotu společného obsahu α a γ fáze. Přepočtový vztah pro zjištění relativního obsahu $K\alpha$ a $K\gamma$ fáze se získá úpravou rovnic (3) a (5) [23].

$$K\gamma = G \cdot K\alpha + \gamma \quad (6)$$

$$K\alpha = 1 - K\beta - K\gamma \quad (7)$$

4.2 Vyhodnocení Skin-Core efektu

Vyhodnocení Skin-Core

V průřezu tloušťky vstříkovaného konečného výrobku lze rozeznat 3 vrstvy, které vznikají při fázi ochlazování výrobku a to:

- povrchovou (skin) vrstvou: vrstva vzorku, která přiléhá k povrchu dutiny formy, proto zde dochází k velmi rychlému chladnutí taveniny,

- přechodovou vrstvu: vrstva nacházejí se mezi vrstvou povrchovou a vrstvou jádra, ovlivněna je jak rychlým ochlazováním povrchové vrstvy, tak i pomalým chladnutím vrstvy jádra polymeru,
- jádro (core): je vrstva ve středu výrobku, kde dochází k velmi pomalému chlazení taveniny [23].

Složení těchto částí a jejich poměr v průřezu tloušťky vzorku, má velký vliv na mechanické vlastnosti vstříkovaného výrobku, proto je důležité sledovat je. Tento efekt bývá předmětem zkoumání jak analýzou WAXS, tak i polarizační metodou.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE BAKALAŘSKÉHÉ PRÁCE

Hlavním cílem experimentální části bylo ověření vlivu vstřikovacích podmínek na nadmolekulární strukturu rozvětveného polypropylenu za využití metod skenovací elektronové mikroskopie a širokoúhlové rentgenové difrakce hodnocením skin-core efektu.

6 Použité materiály

Pro analýzu byl použit polypropylen s dlouhými větvemi Daploy WB130HMS od firmy Borealis, Vídeň, Rakousko. Fyzikální vlastnosti, deklarované výrobcem, jsou shrnuty v Tabulce 4.

Tabulka 4: Fyzikální vlastnosti BB2581 dle materiálového listu výrobce (vlastní zpracování) [35]

Fyzikální vlastnosti BB2581		
Fyzikální vlastnost	Hodnota	Metoda zkoušení
Hustota	958 kg / m ³	ISO 1183
Průtok taveniny (190 ° C / 2,16 kg)	0,3 g / 10 min	ISO 1133
Průtok taveniny (190 ° C / 5 kg)	1,3 g / 10 min	ISO 1133
Průtok taveniny (190 ° C / 21,6 kg)	28 g / 10 min	ISO 1133
Modul ohybu (1 mm / min)	1400 MPa	ISO 178
Tahový modul (1 mm / min)	1 300 MPa	ISO 527-2
Pevnost v tahu při výtěžku (50 mm / min)	8%	ISO 527-2
Napětí v tahu při výtěžku (50 mm / min)	29 MPa	ISO 527-2
Tepelná odchylka Teplota (0,45 MPa)	80 °	ISO 75-2
Odolnost proti praskání vlivem prostředí (Antarox 10%) (F50)	100 h	ASTM D 1693-A
Tvrдость	D 65	ISO 868

6.1 Příprava vzorků

Zkušební vzorky o rozměrech 80 x 10 x 4 mm byly vstříkovány pomocí vstříkovacího stroje Demag NC4. Byly použity čtyři sady parametrů zpracování: D-set (dotlak se měnil v rozmezí 30–70 MPa po 10 MPa), v T-setu byla teplota formy přesně řízena (zvýšena ze 40 na 120 °C po 20 °C), zatímco v R-sadě 1 a R-sadě 2 (rychlost vstříkování se zvýšila z 20 na 140 mm/s v 30 mm/s kroku a teplota formy byla volena 40 nebo 120 °C). Další parametry byly po celou dobu zpracování udržovány na stejné úrovni, jak je shrnuto v tabulce 5. Pro srovnání vlivu parametrů zpracování na molekulární strukturu materiálu byly testovací vzorky také lisovány: teplota lisování 210 °C po dobu 5 minut a teplota chlazení 60 °C po dobu 5 min.

Tabulka 5: Parametry vstřikování u jednotlivých setů

	Parametr	Jednotka	Hodnota
	Teplota topných zón	°C	190; 220; 230
	Teplota taveniny (tryska)	°C	240
	Čas udržovacího tlaku	s	60
T-SET	Teplota formy	°C	40 / 60 / 80 / 100 / 120
	Vstřikovací rychlost	mm/s	80
	Dotlak	MPa	50
D-SET	Dotlak	MPa	30 / 40 / 50 / 60 / 70
	Teplota formy	°C	40
	Vstřikovací rychlost	mm/s	80
R-SET1	Vstřikovací rychlost	mm/s	20 / 50 / 80 / 110 / 140
	Teplota formy	°C	40
	Dotlak	MPa	50
R-SET2	Vstřikovací rychlost	mm/s	20 / 50 / 80 / 110 / 140
	Teplota formy	°C	120
	Dotlak	MPa	50

Následně byly vzorky charakterizovány širokoúhlým rentgenovým rozptylem a skenovací elektronovou mikroskopií. Pro sledování vlivu zpracovatelských podmínek na polymorfni složení LCB-PP jak ve slupce, tak v jádře vzorku, vzorky byly zbrušeny pomocí vodní brusky Buehler Phoenix Alpha1 na tloušťku cca 2 mm.

Morfologie vzorků byla pozorována skenovacím elektronovým mikroskopem Phenom Pro. Vzorky byly zlomeny v tekutém dusíku. Povrchy zlomených vzorků byly poté leptány (1 % KMnO_4 v koncentrované H_3PO_4) a následně pokoveny slitinou zlata a palladia.

7 Výsledky a diskuze

S využitím analytické metody WAXS byly zjištěny informace o stupni krystalinity a o krystalické struktuře analyzovaných vzorků připravených při různých podmínkách vstřikování. Difraktogramy a grafy odpovídající jednotlivým vstřikovaným sériím jsou uvedeny na Obrázcích 8 až 36, použité vstřikovací podmínky jsou uvedeny vždy v názvu grafu.

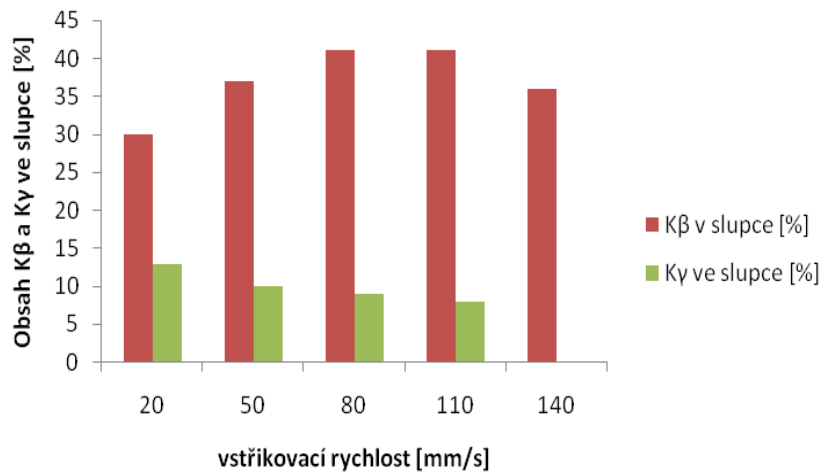
7.1 Výsledky analýzy WAXS

1) Obsah fází v závislosti na změně vstřikovací rychlosti – R-SET1

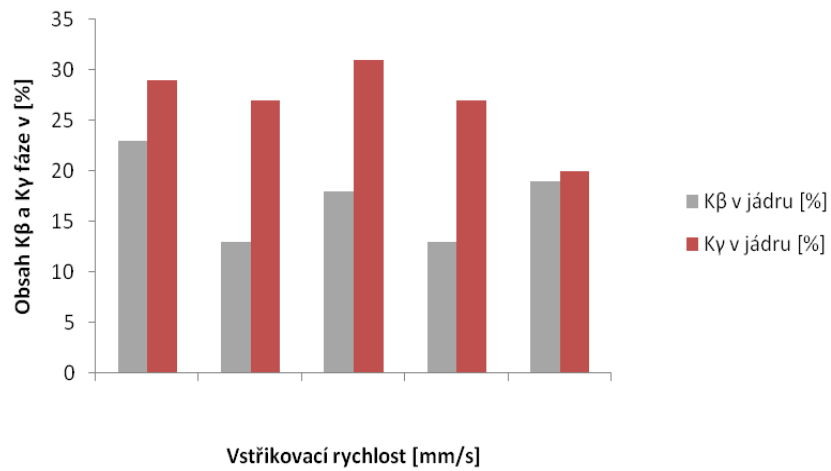
Na základě naměřených dat byl vypočítán obsah fází β a γ ve slupce a jádře LCB-PP vzorků. Následně byl sestrojen graf (Obrázek 8 a 9). Z grafu je patrné, že obsah fáze je závislý na hodnotě vstřikovací rychlosti, a to především obsah β fáze v povrchové částí LCB-PP neboli slupce. Nejvyšší obsah β fáze ve slupce odpovídá vstřikovací rychlosti 110 mm/s a 140 mm/s. Obsah β fáze v jádru LCB-PP má trend opačný, největší obsah této fáze odpovídá rychlosti 20 mm/s.

Tabulka 6: Obsah fází v závislosti na změně vstřikovací rychlosti, série R-SET1

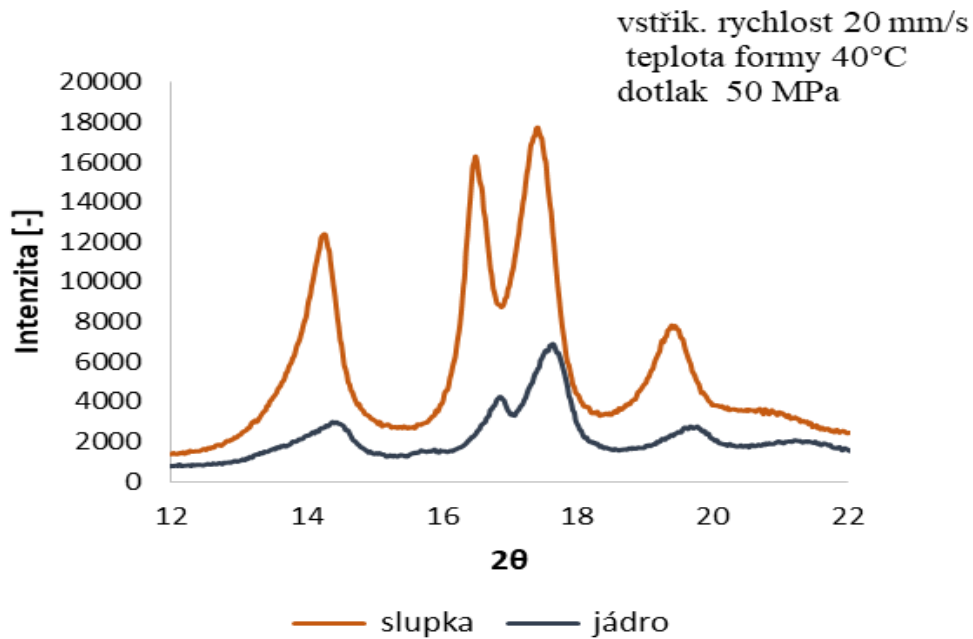
Obsah fází, série S-SET1						
Vstřikovací podmínky			K β ve slupce	K γ ve slupce	K β v jádru	K γ v jádru
vstřikovací rychlost	teplota formy	dotlak				
[mm/s]	[°C]	[MPa]	[%]	[%]	[%]	[%]
20	40	50	30	13	23	29
50	40	50	37	10	13	27
80	40	50	41	9	18	31
110	40	50	41	8	13	27
140	40	50	36	0	19	20



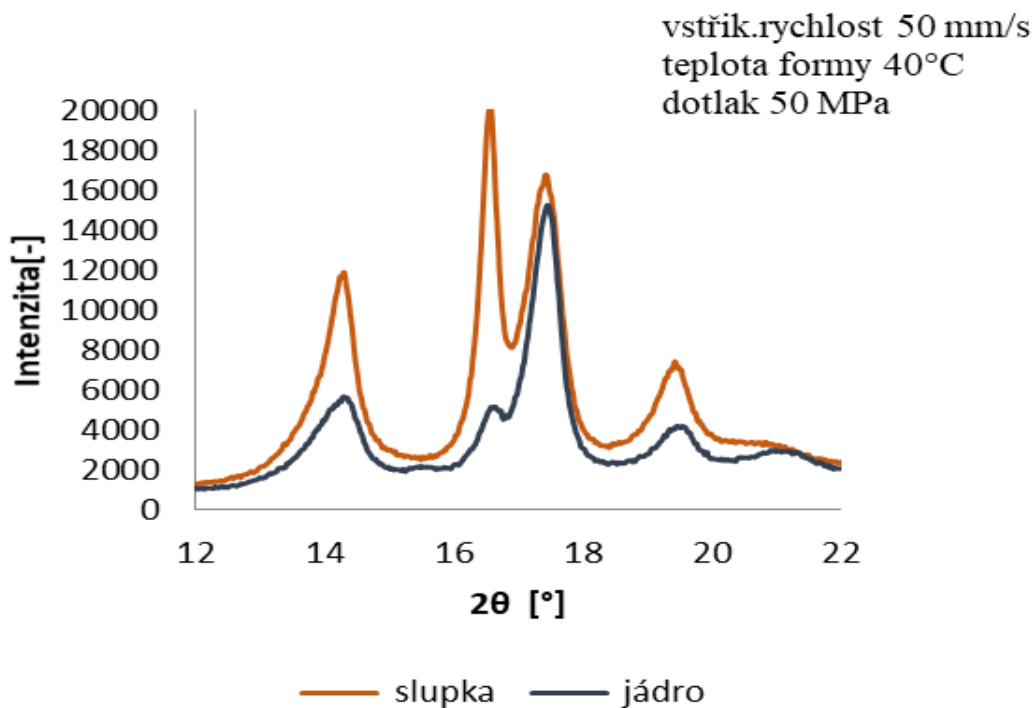
Obrázek 8: Graf závislost obsahu Kβ a Kγ fáze (slupka) na vstřikovací rychlosti – R-SET1



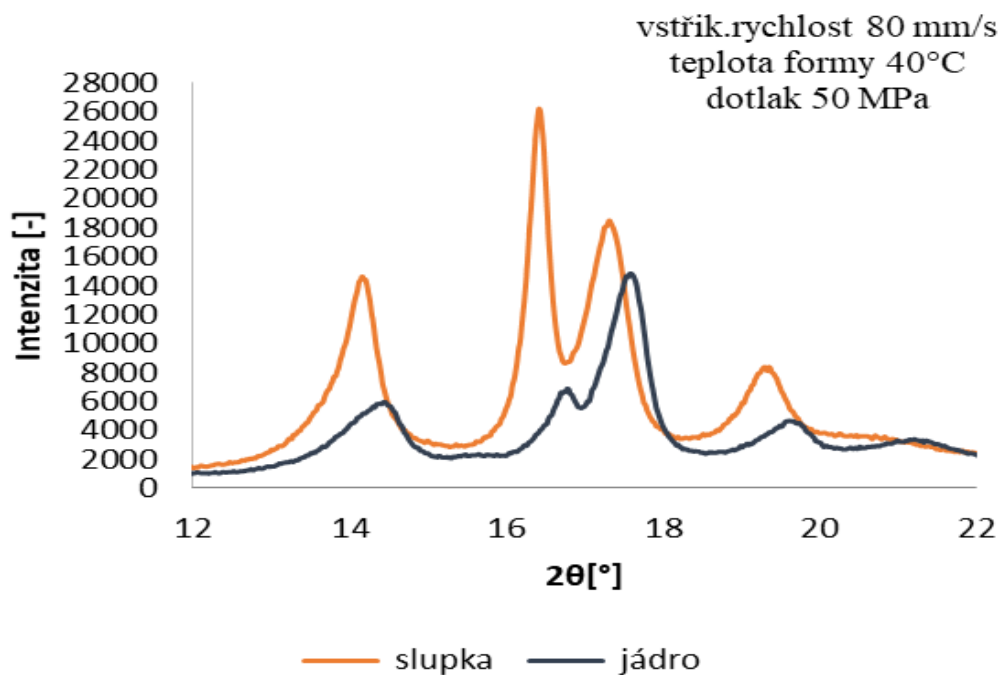
Obrázek 9: Graf závislost Kβ a Kγ fáze (jádro) na vstřikovací rychlosti – R-SET1



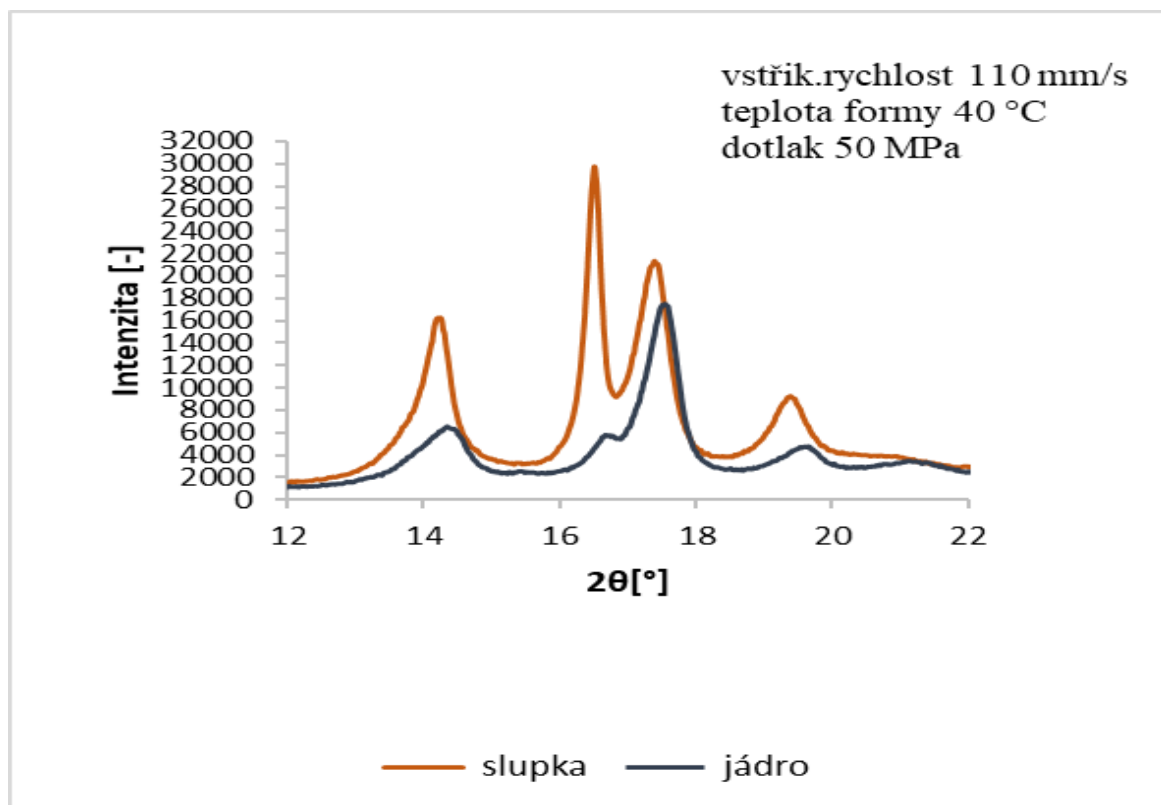
Obrázek 10: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 20 mm/s



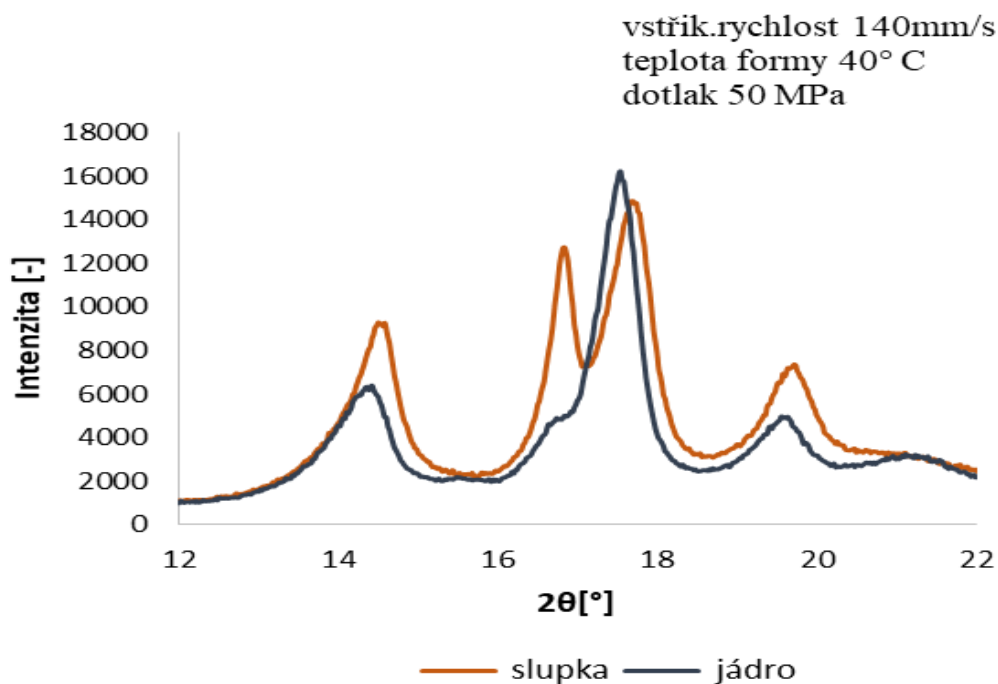
Obrázek 11: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 50 mm/s



Obrázek 12: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 80 mm/s



Obrázek 13: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 110 mm/s



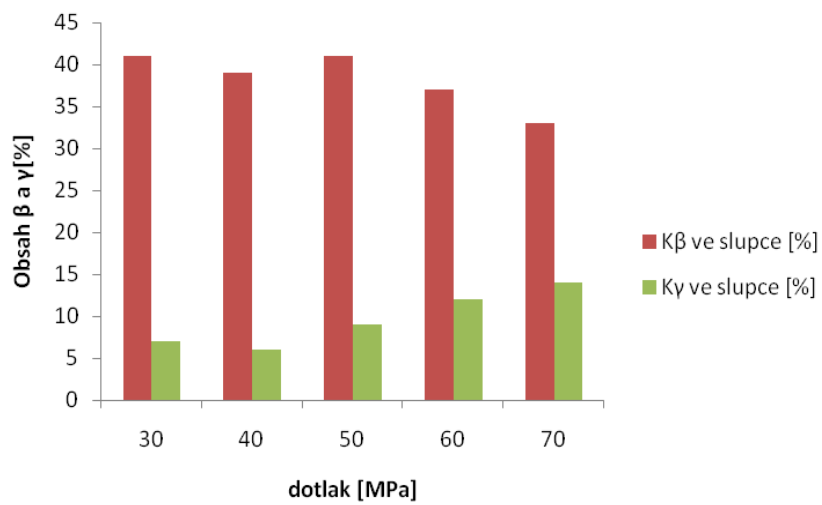
Obrázek 14: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 140 mm/s

2) Obsah fází v závislosti na změně dotlaku

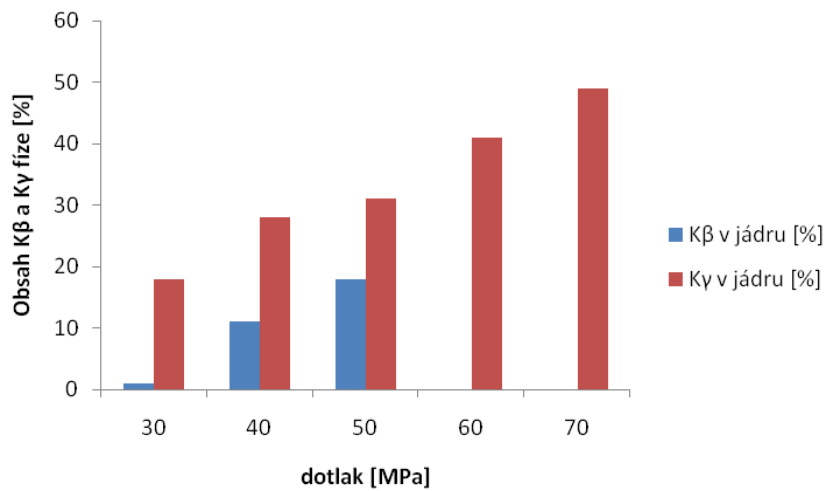
V grafech (Obrázek 15 a 16) vidíme, jak se mění obsah fází β a γ v závislosti na dotlaku. Ve slupce je vysoký obsah $K\beta$, nejvyšší obsah této fáze je při dotlaku 30 a 50 MPa, v jádru je obsah fáze $K\beta$ největší při dotlaku 40 a 50 MPa. Naopak nulový obsah je spojen vyšším dotlakem a to 60 a 70 MPa. Obsah fáze γ v obou oblastech má rostoucí charakter. S rostoucím dotlakem vzrůstá i její obsah. Tyto výsledky jsou ve shodě s výzkumem Navrátilové a kol. [36], tvorba gama fáze je podpořena vyšším tlakem.

Tabulka 7: Obsah fází v závislosti na změně dotlaku, série D-SET

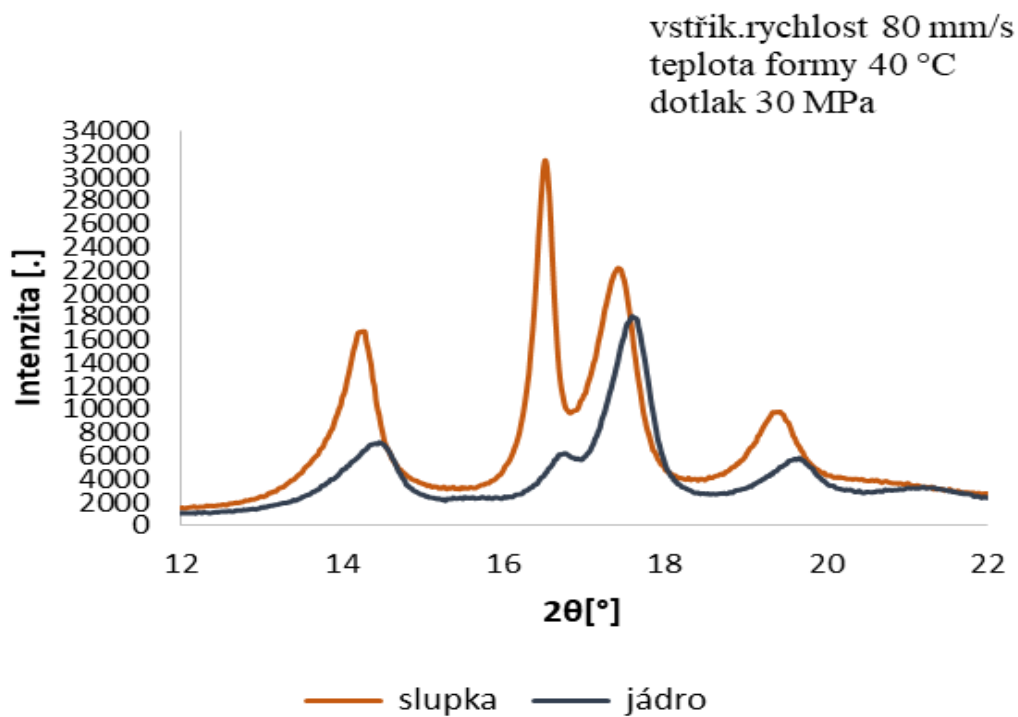
Obsah fází, série P-SET						
Vstřikovací podmínky			K β ve slupce	K γ ve slupce	K β v jádru	K γ v jádru
vstřikovací rychlost	teplota formy	dotlak				
[mm/s]	[°C]	[MPa]	[%]	[%]	[%]	[%]
80	40	30	41	7	1	18
80	40	40	39	6	11	28
80	40	50	41	9	18	31
80	40	60	37	12	0	41
80	40	70	33	14	0	49



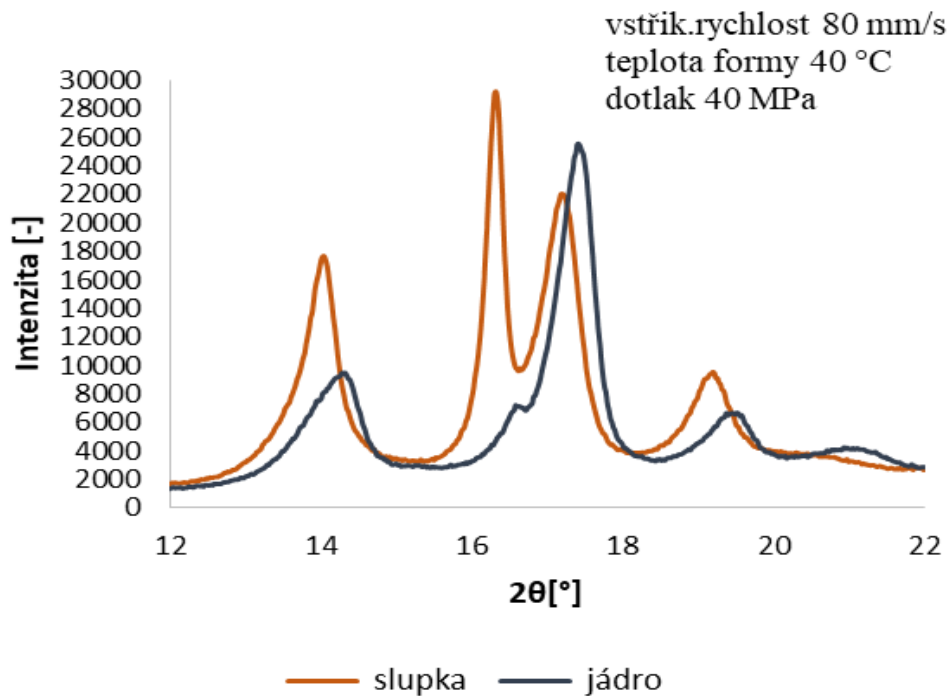
Obrázek 15: Graf závislosti obsahu Kβ a Kγ fáze (slupka) na dotlaku – D-SET



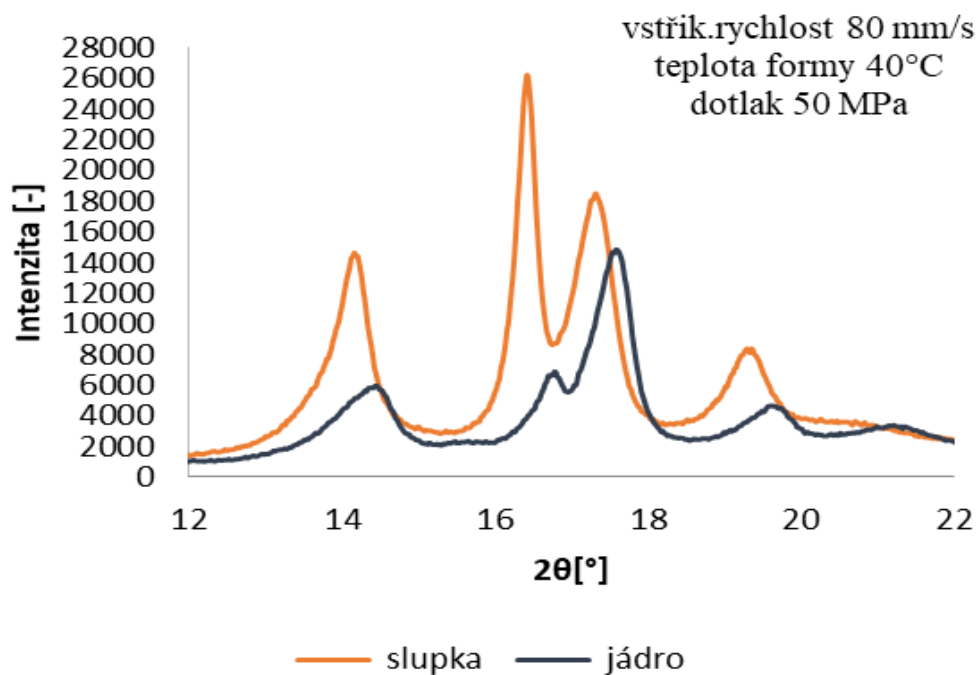
Obrázek 16: Graf závislosti obsahu Kβ a Kγ fáze (jádro) na dotlaku – D-SET



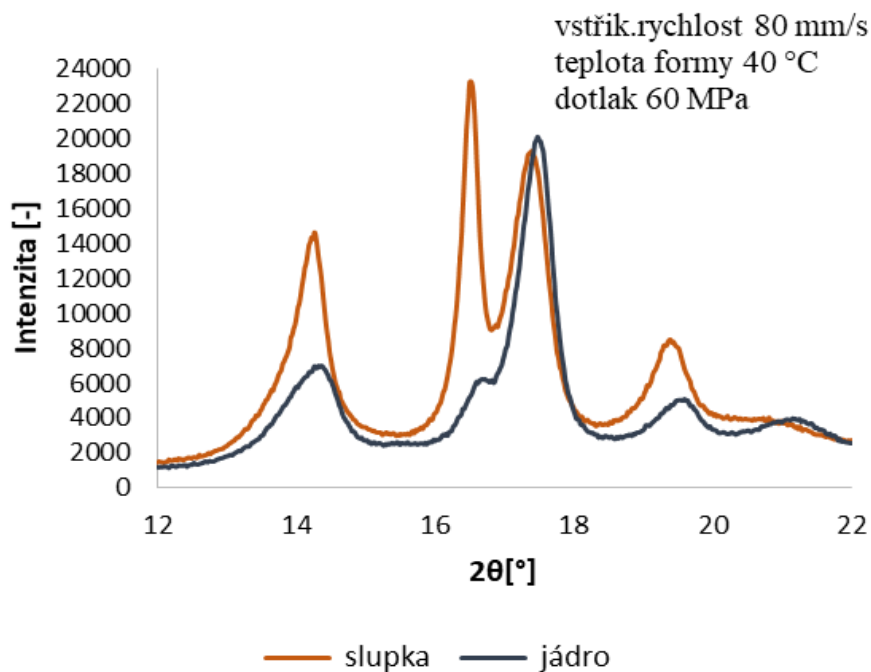
Obrázek 17: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně dotlaku 30 MPa



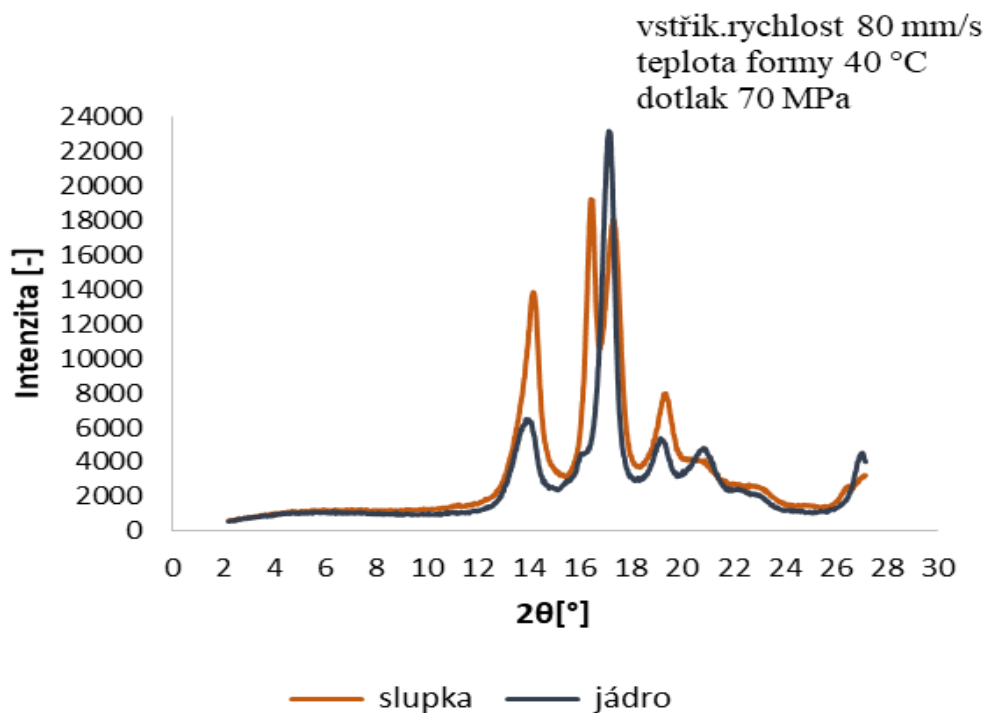
Obrázek 18: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně dotlaku 40 MPa



Obrázek 19: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně dotlaku 50 MPa



Obrázek 20: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně dotlaku 60 MPa



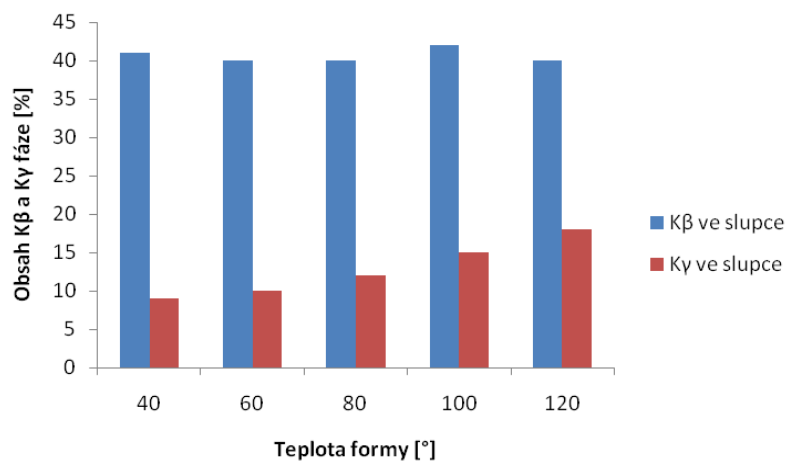
Obrázek 21: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně dotlaku 70 MPa

Obsah $K\beta$ ve slupce zůstal na stejné úrovni po celou dobu testu, hodnota $K\beta$ v jádru kolísala. Hodnota $K\gamma$ ve slupce pomalu rostl společně s rostoucí teplotou. Obsah $K\gamma$ byl nejvyšší při 120 °C, s rostoucí teplotou formy narůstal pomalu i jeho obsah.

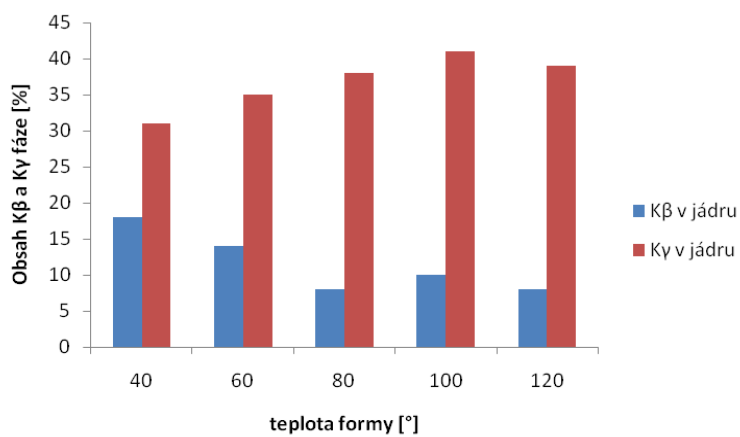
3) Obsah fází v závislosti na změně teploty vstřikovací formy

Tabulka 8: Obsah fází v závislosti na změně vstřikovací teploty, série T-SET

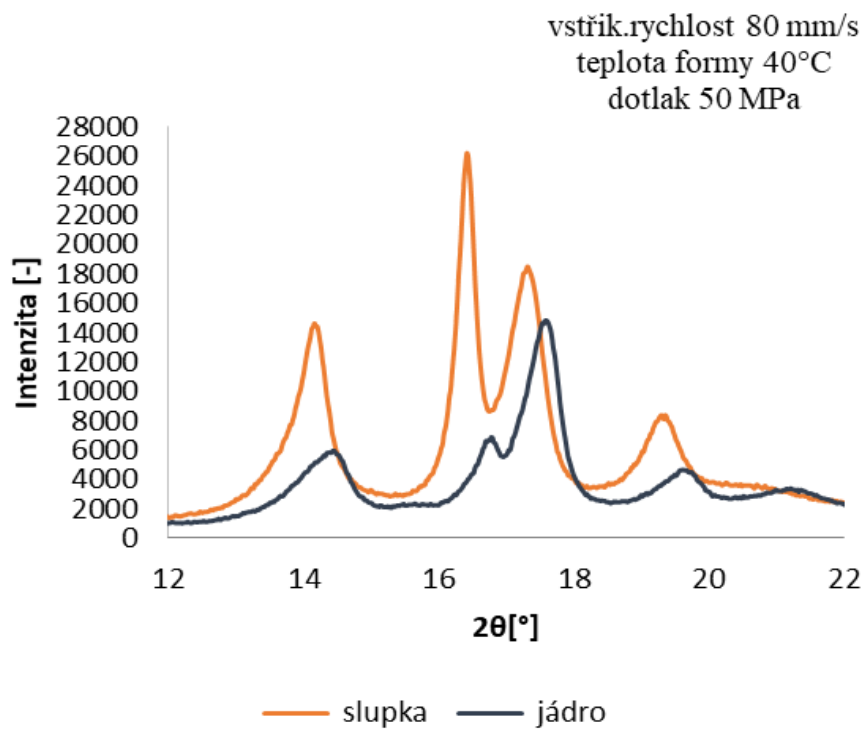
Obsah fází, série T-SET						
Vstřikovací podmínky			K β ve slupce	K γ ve slupce	K β v jádru	K γ v jádru
vstřikovací rychlost	teplota formy	dotlak				
[mm/s]	[°C]	[MPa]	[%]	[%]	[%]	[%]
80	40	50	41	9	18	31
80	60	50	40	10	14	35
80	80	50	40	12	8	38
80	100	50	42	15	10	41
80	120	50	40	18	8	39



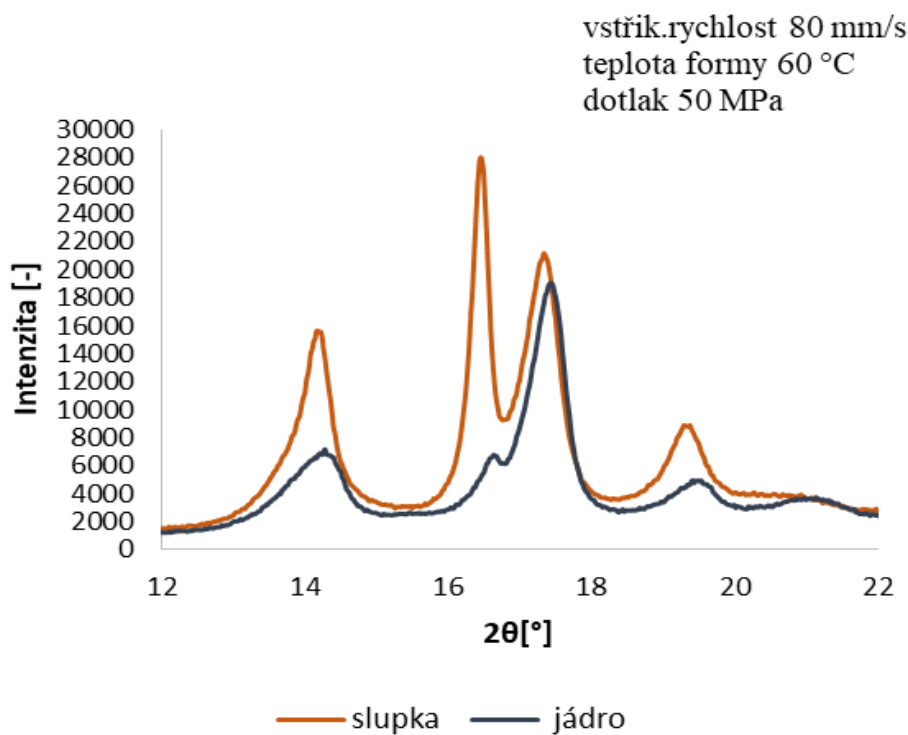
Obrázek 22: Graf závislosti obsahu Kβ a Kγ fáze (slupka) na teplotě formy – T-SET



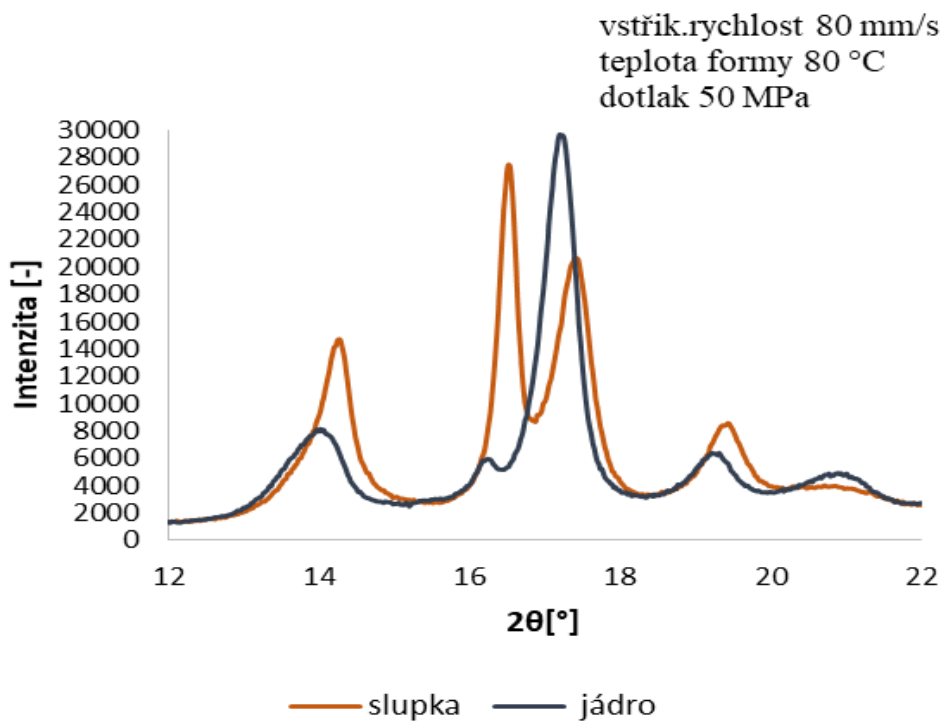
Obrázek 23: Graf závislosti obsahu Kβ a Kγ fáze (jádro) na teplotě formy – T-SET



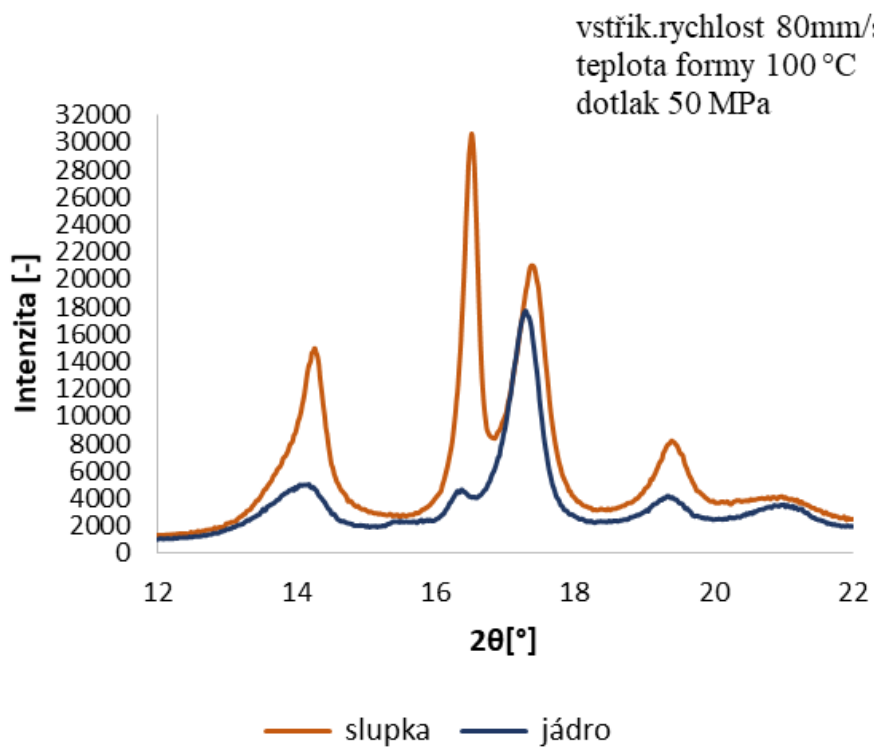
Obrázek 24: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně teplotě formy 40 °C



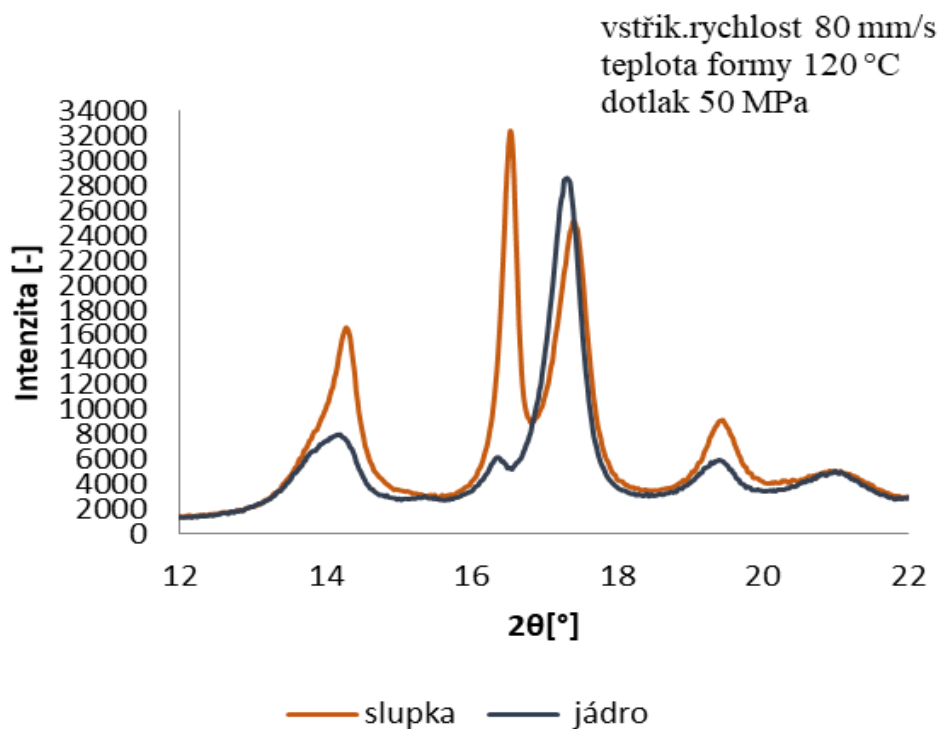
Obrázek 25: Difraktogram slupky a jádra při změně teplotě formy 60 °C



Obrázek 26: Difraktogram slupky a jádra při změně teplotě formy 80 °C



Obrázek 27: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně teplotě formy 100 °C



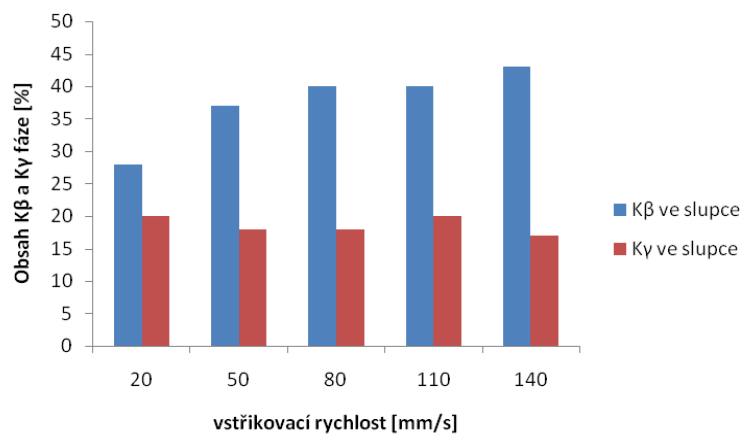
Obrázek 28: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně teplotě formy 120 °C

4) Obsah fází v závislosti na změně vstřikovací rychlosti při vyšší teplotě formy – R-SET2

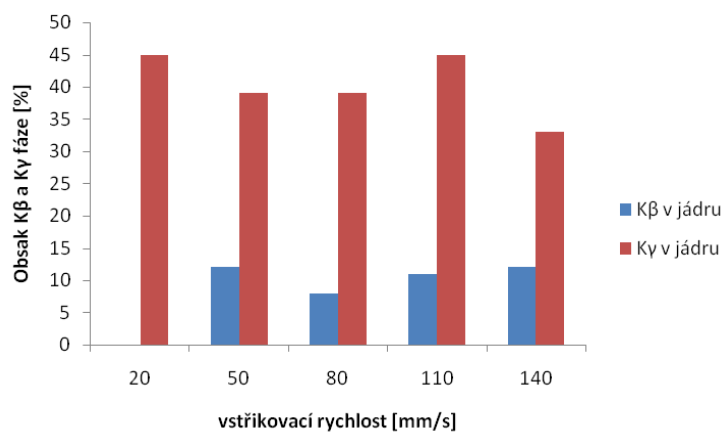
K β fáze se choval značně rozdílně ve slupce a v jádru. V jádru hodnota K β rostla pomalu nahoru a v jádru hodnota kolísala a při vstřikovací rychlosti 20 mm/s byla dokonce nulová. Fáze K γ ve slupce také kolísala a v jádru byla její hodnota vysoká a to 45 %.

Tabulka 9: Obsah fází v závislosti na změně vstřikovací rychlosti při vyšší teplotě formy, série R-SET2

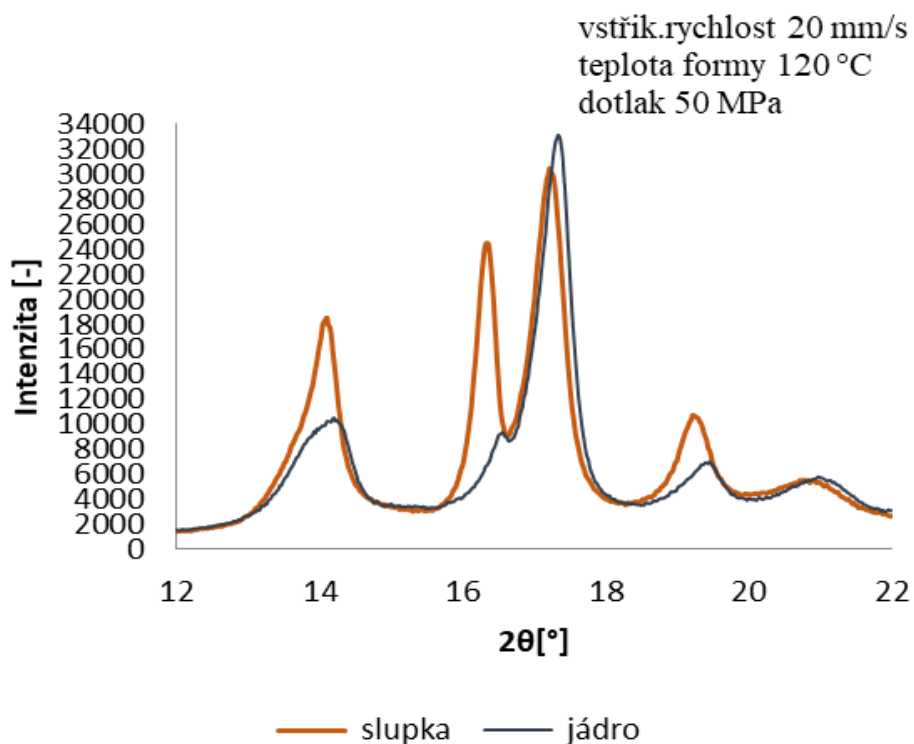
Obsah fází, série S-SET2						
Vstřikovací podmínky			K β ve slupce	K γ ve slupce	K β v jádru	K γ v jádru
vstřikovací rychlost	teplota formy	dotlak				
[mm/s]	[°C]	[MPa]	[%]	[%]	[%]	[%]
20	120	50	28	20	0	45
50	120	50	37	18	12	39
80	120	50	40	18	8	39
110	120	50	40	20	11	45
140	120	50	43	17	12	33



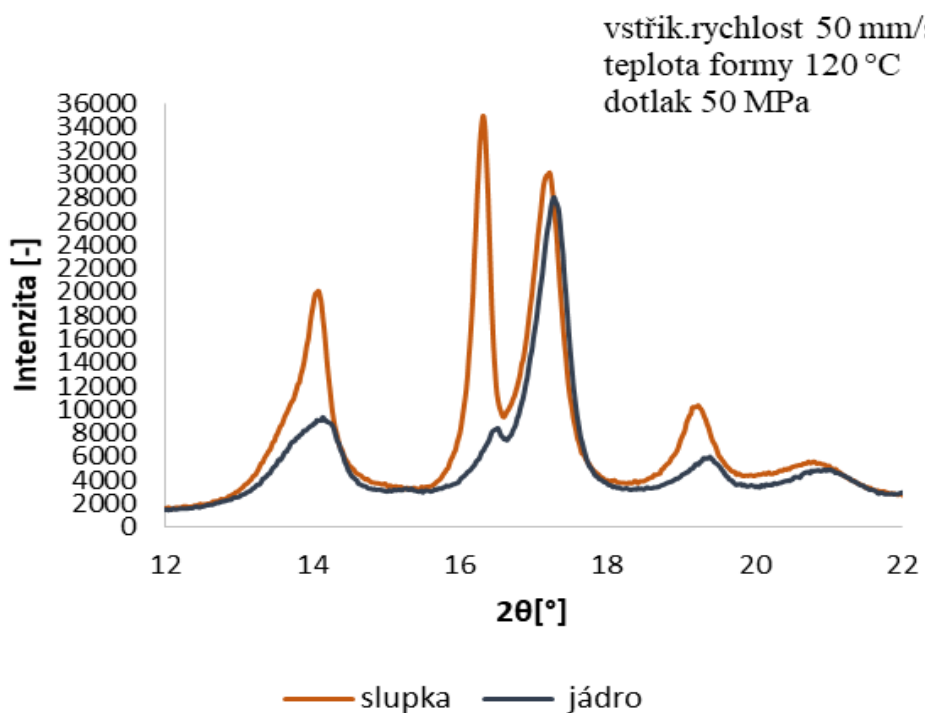
Obrázek 29: Graf závislosti Kβ a Kγ fáze (slupka) na vstřikovací rychlosti za zvýšené teploty –S-SET2



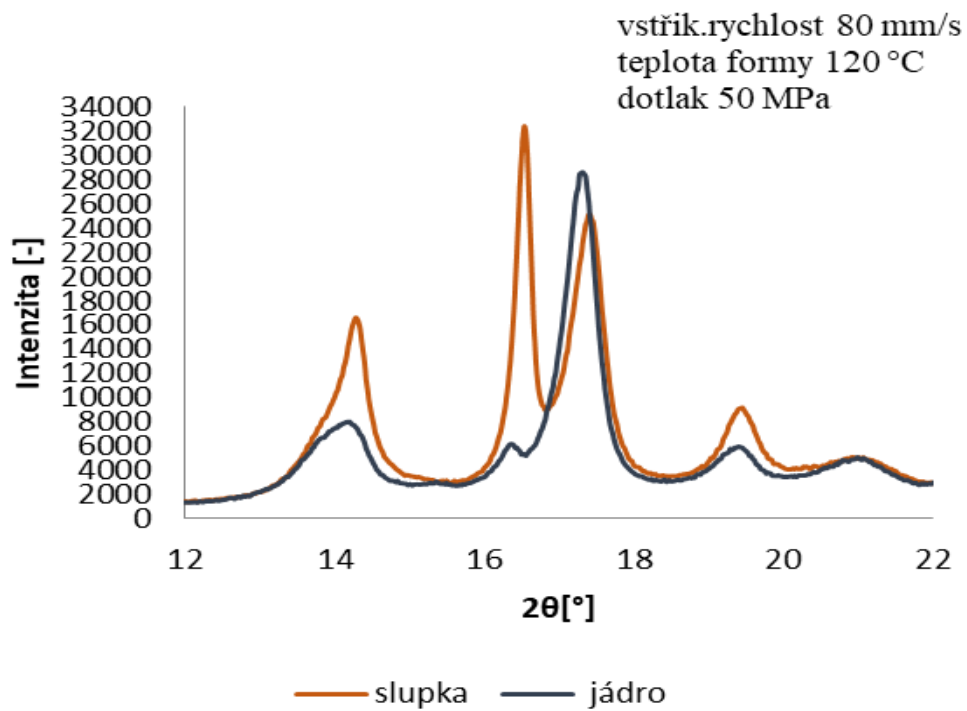
Obrázek 30: Graf závislosti Kβ a Kγ fáze (jádro) na vstřikovací rychlosti za zvýšené teploty –S-SET2



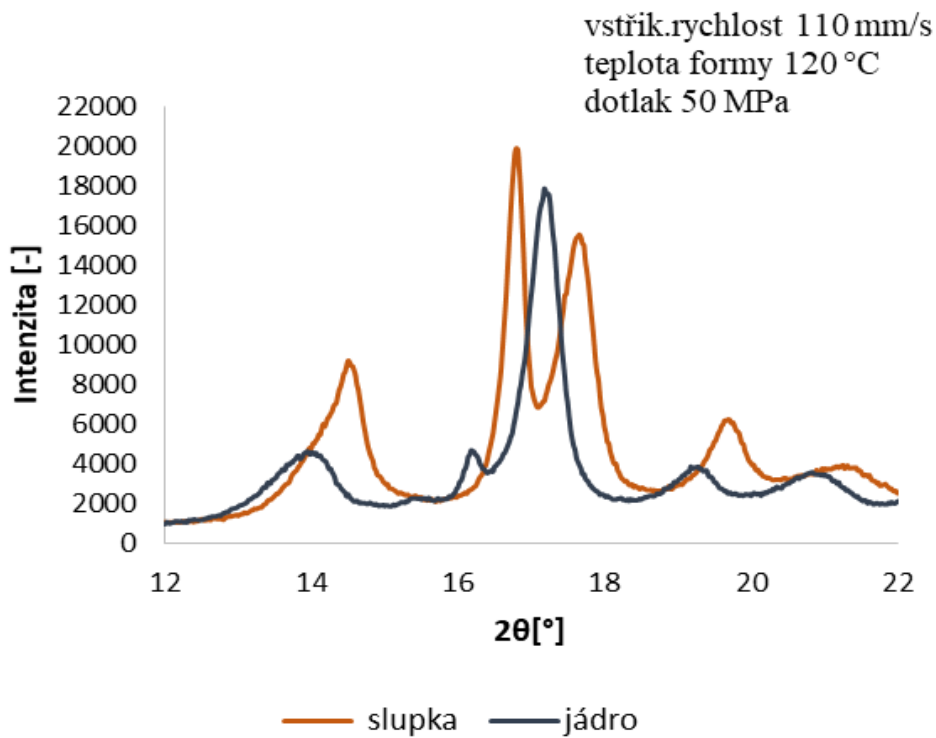
Obrázek 31: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 20 mm/s, teplotě formy 120 °C a dotlaku 50 MPa



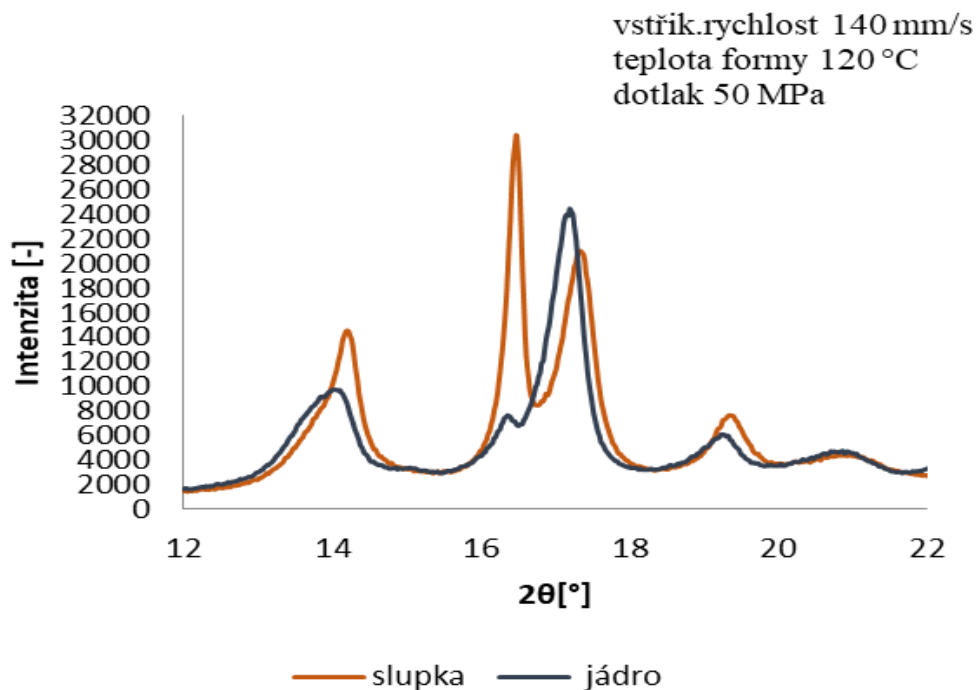
Obrázek 32: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 50 mm/s, teplotě formy 120 °C a dotlaku 50 MPa



Obrázek 33: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 80 mm/s, teplotě formy 120 °C a dotlaku 50MPa



Obrázek 34: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 110 mm/s, teplotě formy 120 °C a dotlaku 50 MPa

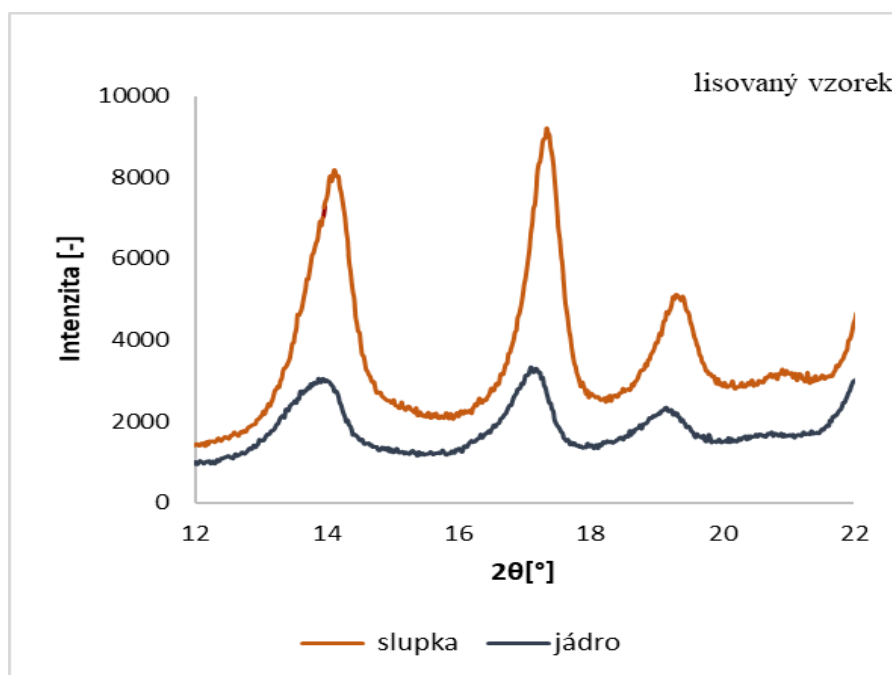


Obrázek 35: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 140 mm/s, teplotě formy 120 °C a dotlaku 50 MPa

5)

Tabulka 10: Obsah fází $K\beta$ a $K\gamma$ v lisovaném vzorku

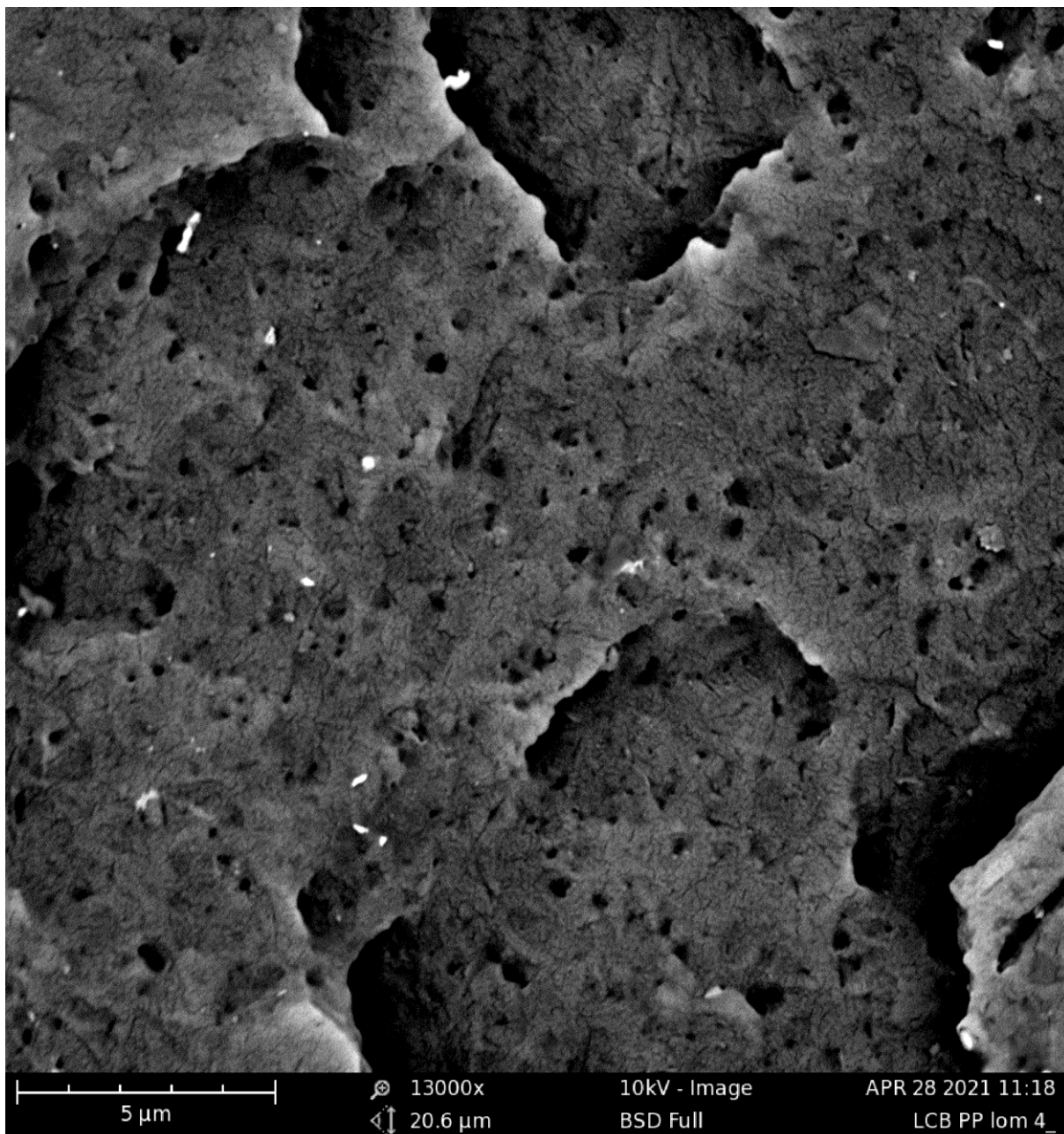
Lisovací vzorek	$K\beta$ ve slupce	$K\gamma$ ve slupce	$K\beta$ v jádru	$K\gamma$ v jádru
	[%]	[%]	[%]	[%]
	0	7	0	27



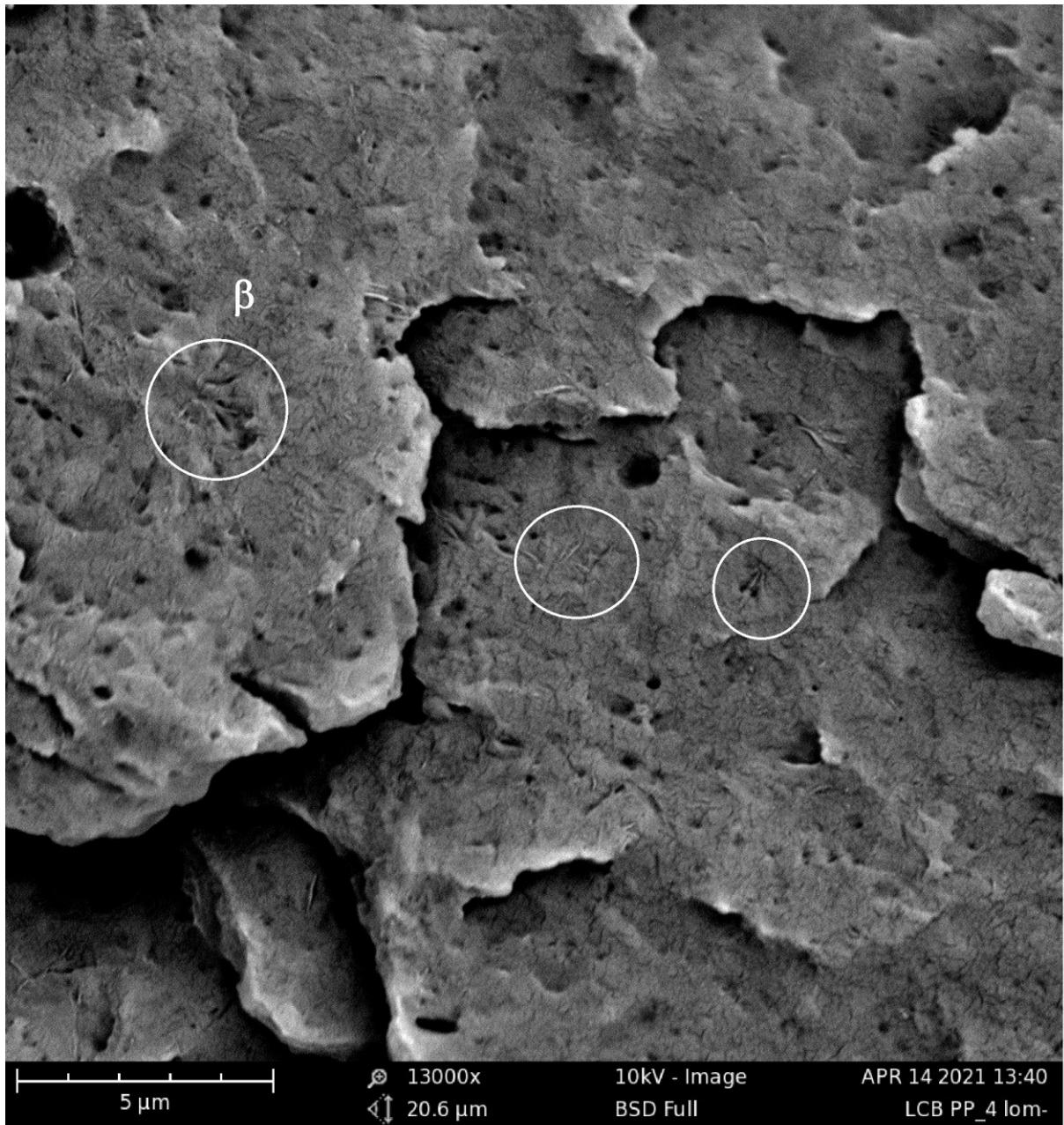
Obrázek 36: Difraktogram lisovaného vzorku

7.2 Skenovací elektronová mikroskopie

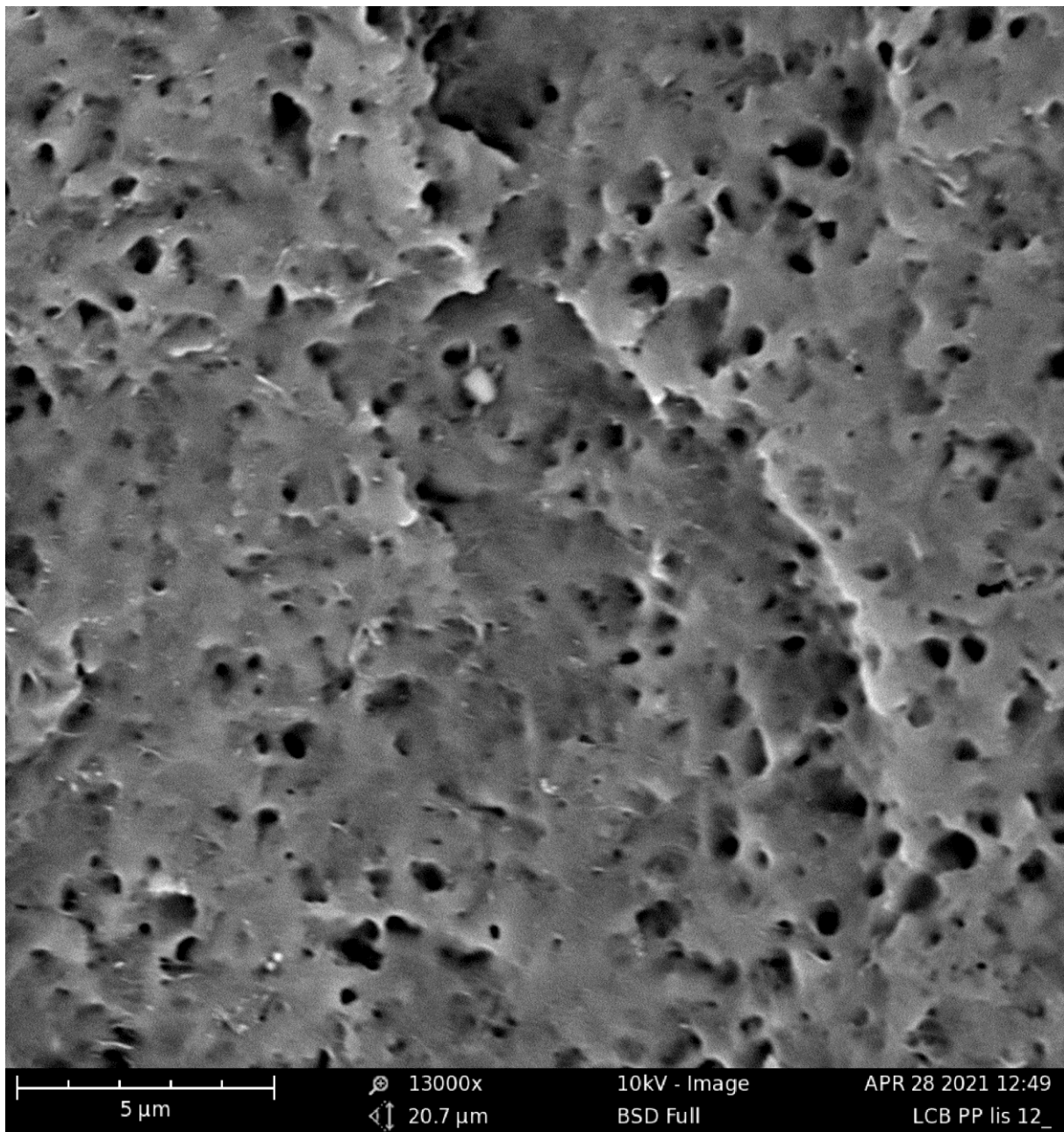
Skenovací elektronová mikroskopie byla použita pro pozorování a popis vyšší strukturní úrovně morfologie, jako je lamelární struktura a tvar sférolitů. Povrchy kryo-nalámaných vstřikovaných vzorků ve slupce a v jádře a lisovaného vzorku jsou prezentovány na Obrázku 37–39. Na snímcích LCB-PP, jak vstřikovaných, tak lisovaných, nejsou patrné klasické sférolity, které jsou pozorovatelné u lineárního polypropylenu. Krystaly jednotlivých fází koexistují mikroskopicky a nelze je od sebe odlišit, na rozdíl od koexistence α - a β - fáze v lineárním PP [37]. Pouze u vstřikovaných vzorků v jádře (viz obrázek 38) jsou patrné β -sférolity. Ve slupce se dá jejich výskyt také přepokládat dle WAXS měření, ale nejspíš jsou tak malé, že nejsou při použitém zvětšení pozorovatelné. LCB-PP může tvořit rozvětvené okrajové lamely během rychlého chlazení a ploché lamelové struktury při pomalé krystalizaci [37]. LCB struktura působí jako heterogenní nukleační činidlo a ovlivňuje růstový vzorec krystalu. Tak jako výsledkem mohla být morfologie LCB-PP směs, která obsahuje tyčinkovité, diskovité a sférolitové krystalinity.



Obrázek 37: R-set2-rychlost 110 mm/s (slupka)



Obrázek 38: R-set2-rychlost 110 mm/s (jádro)



Obrázek 39: Lisovaný vzorek

8 Závěr

Tato práce byla věnována ověření vlivu vstřikovacích parametrů jako je vstřikovací rychlost, dotlak a teplota formy na nadmolekulární strukturu LCB-PP. V teoretické části byla blíže popsána struktura, vlastnosti, výroba a využití polypropylenu a polypropylenu s dlouhými větvemi. Dále byla teoretická část zaměřena na proces vstřikování. Přiblíženy byly také analytické metody širokoúhlé rentgenové difrakce WAXS a skenovací elektronové mikroskopie, které byly využity v praktické části.

Praktická část byla založena na ověření vlivu vstřikovacích podmínek na nadmolekulární strukturu LCB-PP vzorků.

Na základě získaných dat a difraktogramů z analýzy WAXS byl vypočítán obsah β a γ fází při konkrétních parametrech vstřikování. Změna vstřikovací rychlosti při teplotě formy 40 °C a dotlaku 50 MPa, měla vliv především na fázi β v povrchové části vzorku, kdy nejvyšší obsah byl naměřen při rychlosti 80 a 110 mm/s. Naopak obsah fáze β v jádře vzorku se zvyšující se rychlostí klesal. Obsah fáze γ měl opačný trend. Se zvyšující se rychlostí klesal i obsah této fáze jak v povrchové části, tak i v části jádra.

Další měření proběhla za změny dotlaku, přičemž vstřikovací rychlosti byla 80 mm/s a vstřikovací teplota 40 °C. Při těchto parametrech dochází se zvýšením dotlaku ke snížení obsahu β fáze v povrchové části vzorku. V oblasti jádra je obsah β fáze minimální. Obsah fáze γ se opět chová opačným způsobem, s rostoucím dotlakem roste její obsah.

Další měření proběhlo za změny teploty vstřikovací formy, při hodnotě vstřikovací rychlosti 80 mm/s a hodnotě dotlaku 50 MPa. Naměřené obsahy obou fází v obou částech vzorku prokázaly jen minimální změny v obsahu.

Dále byl sledován vliv změny vstřikovací rychlosti při zvýšené teplotě vstřikovací formy 120 °C a dotlaku 50 MPa. Opět byl naměřen zvyšující se obsah β fáze v povrchové části v závislosti na zvyšující se rychlosti. Obsah fáze γ se naopak snižoval.

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byla pozorována nadmolekulární struktura lisovaných i vstřikovaných vzorků. Struktura LCB-PP je velice jemnozrná, ale nelze rozlišit jednotlivé sférolity od sebe. Pouze u vstřikovaných vzorků v jádře je možné rozpoznat obsah β -fáze.

Provedeným experimentem byl prokázán jasný vliv zpracovatelských podmínek na polymorfní složení větveného polypropylenu, což může mít zásadní vliv na mechanické vlastnosti daných výrobků a v návaznosti na to i na možné praktické aplikace. Proto by bylo vhodné v dalším kroku testovat zmíněné mechanické vlastnosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BOENIG H. V.: *Polyolefins: Structure and Properties*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1966. 319 p. S. BRÜCKNER, S. V. MEILLE: Polymorphism in crystalline polypropylene.
- [2] MAIER, C., CALAFUT, T.: *Polypropylene – The Definitive User's Guide and Databook. 1st ed.* Norwich: Plastics Design Library, 1998, ISBN 1-884207-58-8
- [3] KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene - An A-Z Reference*. Dordrecht: Springer Science+Business Media B. V., 1999, ISBN 9789401058995
- [4] PEACOCK, J., W., CALHOUN A.: *Polymer Chemistry Properties and Application*, Hanser Publishers, Munich 2006, ISBN 978-1-56990-397-1.
- [5] WEISS, VIKTORIE A ELENA STŘIHAVKOVÁ. *Polymery*. Ústí nad Labem: Univerzita J. E. Purkyně, Fakulta výrobních technologií a managementu, 2014. ISBN 978-80-7414-738-8.
- [6] ZEMAN, L. *Vstřikování plastů: úvod do vstřikování termoplastů*. Praha: BEN -technická literatura, 2009. ISBN 978-807-3002-503.
- [7] *Technologie vstřikování plastů*. [online]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/184/03.html>
- [8] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J.: *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd., Praha: Sobotáles, 2000. 544 s. ISBN 80-85920-72-7
- [9] AUTOR NEUVEDEN. *Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti* [online]. [cit. 18. 1. 2021]. Dostupný na www: <https://publi.cz/books/180/03.html>
- [10] NEZNÁMÝ. *Propen* [online]. [cit. 10. 2. 2021]. Dostupný na www: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Propen>
- [11] NEZNÁMÝ. *Petroleum* [online]. [cit. 20. 2. 2021]. Dostupný na www: <http://www.petroleum.cz>
- [12] MEISSNER, B. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1967.
- [13] VARGA J., EHRENSTEIN GW. *Beta-modifikace izotaktického polypropylenu*. In: KARGER-KOCSIS J. (eds) *Polypropylen*. Řada polymerních věd a technologií, svazek 2. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4421-6_8, 1999.
- [14] ZÁMORSKÝ, Z. *Nauka o polymerech*. Brno, 1985.
- [15] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 8070806176.
- [16] JARUŠEK, J. *Metody zkoumání polymerů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1984

- [17] ŠŇUPÁREK, J. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 3., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
- [18] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [19] ŠŇUPÁREK, J. *Úvod do makromolekulární chemie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-7194-562-5.
- [20] ZASPALOVÁ, J. *Polymery kolem nás*. Vzdělávací modul chemie: výukový a metodický text: Přírodní vědy a matematika na středních školách v Praze: aktivně, aktuálně a s aplikacemi - projekt OPPA. Praha: P3K, 2012. ISBN 978-80-87186-76-3.
- [21] LENG, Y. *Materials characterization: introduction to Natta G., Corradini P.: Structure and properties of isotactic polypropylene*. [online] *Nuovo Cimento*, 15(10), 40-51 (1960). [cit. 2020-05-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF02731859>
- [22] AUTOR NEUVEDEN. *Polypropylen* [online]. [cit. 18. 1. 2021]. Dostupný na www: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polypropylen#/media/Soubor:Polypropylene.svg>
- [23] OBADAL M., ČERMÁK R., STOKLASA K.: *Tailoring of three-phase crystalline systems in isotactic poly (propylene)*. [online] *Macromolecular Rapid Communications*, 26(15), 1253-1257 (2005). [cit. 2020-05-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/marc.200500272>
- [24] NEZNÁMÝ. *publi.cz* [online]. [cit. 20. 2. 2021]. Dostupný na www: <https://publi.cz/books/180/18.html>
- [25] LI S., XIAO M., GUAN Y., et al. *A Novel Strategy for The Preparation of Long Chain Branching Polypropylene and the Investigation on Foamability and Rheology*. *Eur. Polym. J.*, 2012, 48(2), pp. 362-371
- [26] OLOUCH, J. *Strojírenské výrobky z plastů vyráběné vstřikováním*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986
- [27] NEZNÁMÝ. *Technologie vstřikování*. <https://publi.cz/books/184/03.html> [online]. [cit. 20. 2. 2021]. Dostupný na www: <https://publi.cz/books/184/03.html>

- [28] VALVODA, V. *Rentgenová strukturní analýza*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1982.
- [29] LOUB, J. *Krystalová struktura, symetrie a rentgenová difrakce*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1987.
- [30] *Analytické metody v mineralogii*. Institut geologického inženýrství [online]. [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/malis/Analytick%20metody.pdf>
- [31] *Interpretace difraktogramů* [online]. [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/9367/mod_resource/content/3/MNI_Strukturn%C3%AD%20rentgenografie_2_Metody%20a%20aplikace.pdf
- [32] Fzu.cz: *Difrakce záření* [online]. [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: 25. <https://www.fzu.cz/~knizek/prednaska/Diffraction.pdf>
- [33] *Microscopic and spectroscopic methods*. Hoboken, NJ: J. Wiley, c2008, xii, 337 p. ISBN 04-708-2298-8.
- [34] PLACHÝ, R. *Polarizační mikroskopie* [online]. [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: <http://biologie.upol.cz/mikroskopie/polarizacni%20mikroskopie.htm>
- [35] *BB2581* [online]. [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: <https://www.borealisgroup.com/product/bb2581/datasheets?context=https://www.borealisgroup.com&search-global-search&index-search=products&id-search=331275>
- [36] NAVRÁTILOVÁ J., GAJZLEROVÁ L., KOVÁŘ L., ČERMÁK R.: *Long-chain branched polypropylene: crystallization under high pressure and polymorphic composition* [online]., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 143, 3377-3383 (2021). [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: doi.org/10.1007/s10973-020-09931-1
- [37] GAJZLEROVÁ L., NAVRÁTILOVÁ, J., RYZI A., SLABĚNÁKOVÁ T., ČERMÁK R.: *Joint effects of long-chain branching and specific nucleation on morphology and thermal properties of polypropylene blends*. [online] *eXPRESS Polymer Letters*, 14(10) 952-961 (2020) [cit. 2021-05-05]. Dostupné z: doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.77

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP	polypropylen
M	monomer
R•	radikál
I	iont
Z-N	Zieglerovy-Nattovy katalyzátory
iPP	isotaktický polypropylen
aPP	ataktický polypropylen
sPP	syndiotaktický polypropylen
LCB-PP	polypropylen s dlouhými řetězci
Me	měrná hmotnost
WAXS	širokoúhlá difraktografická analýza
X [%]	krystalinita
lc	plocha pásů pro krystalickou fázi
la	plocha pásů pro amorfni fázi
H	intenzita
K α	relativní podíl α -fáze
K β , B	relativní podíl β -fáze
K γ , G	relativní podíl γ -fáze

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Semikrystalická struktura [9].....	12
Obrázek 2: Strukturní vzorec propylenu [10].....	12
Obrázek 3: Polymerace propylenu[11]	13
Obrázek 4: Základní jednotky polypropylenu [22]	14
Obrázek 5: Molekulární uspořádání polypropylenu [11]	15
Obrázek 6: Schematické znázornění struktury LCB-PP [vlastní zpracování]	19
Obrázek 7: Srovnání fyzikálních vlastností polypropylenu a propylenu s bočními větvemi [24]	19
Obrázek 8: Graf závislost obsahu $K\beta$ a $K\gamma$ fáze (slupka) na vstřikovací rychlosti – R-SET1..	31
Obrázek 9: Graf závislost $K\beta$ a $K\gamma$ fáze (jádro) na vstřikovací rychlosti – R-SET1	31
Obrázek 10: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 20 mm/s.	32
Obrázek 11: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 50 mm/s.....	32
Obrázek 12: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 80 mm/s	33
Obrázek 13: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 110 mm/s	33
Obrázek 14: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 140 mm/s	34
Obrázek 15: Graf závislosti obsahu $K\beta$ a $K\gamma$ fáze (slupka) na dotlaku – D-SET	35
Obrázek 16: Graf závislosti obsahu $K\beta$ a $K\gamma$ fáze (jádro) na dotlaku – D-SET	35
Obrázek 17: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně dotlaku 30 MPa.....	36
Obrázek 18: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně dotlaku 40 MPa.....	36
Obrázek 19: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně dotlaku 50 MPa.....	37
Obrázek 20: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně dotlaku 60 MPa.....	37
Obrázek 21: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně dotlaku 70 MPa.....	38
Obrázek 22: Graf závislosti obsahu $K\beta$ a $K\gamma$ fáze (slupka) na teplotě formy – T-SET	39
Obrázek 23: Graf závislosti obsahu $K\beta$ a $K\gamma$ fáze (jádro) na teplotě formy – T-SET	39
Obrázek 24: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně teplotě formy 40 °C.....	40
Obrázek 25: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně teplotě formy 60 °C	40
Obrázek 26: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně teplotě formy 80 °C	41
Obrázek 27: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně teplotě formy 100 °C.....	41
Obrázek 28: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně teplotě formy 120 °C.....	42
Obrázek 29: Graf závislosti $K\beta$ a $K\gamma$ fáze (slupka) na vstřikovací rychlosti za zvýšené teploty –S-SET2.....	43
Obrázek 30: Graf závislosti $K\beta$ a $K\gamma$ fáze (jádro) na vstřikovací rychlosti za zvýšené teploty –S-SET2.....	43
Obrázek 31: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 20 mm/s, teplotě formy 120 °C a dotlaku 50 MPa.....	44
Obrázek 32: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 50 mm/s, teplotě formy 120 °C a dotlaku 50 MPa.....	44
Obrázek 33: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 80 mm/s, teplotě formy 120 °C a dotlaku 50 MPa.....	45
Obrázek 34: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 110 mm/s, teplotě formy 120 °C a dotlaku 50 MPa.....	45
Obrázek 35: Difraktogram slupky a jádra LCB-PP při změně vstřikovací rychlosti 140 mm/s, teplotě formy 120 °C a dotlaku 50 MPa.....	46
Obrázek 36: Difraktogram lisovaného vzorku.....	46
Obrázek 37: R-set2-rychlost 110 mm/s (slupka).....	48

Obrázek 38: R-set2-rychlost 110 mm/s (jádro).....	49
Obrázek 39: Lisovaný vzorek.....	50

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Vlastnosti polypropylenu v závislosti na prostorovém uspořádání [24].....	15
Tabulka 2: Výhody a nevýhody vstřikování, vlastní zpracování [6]	21
Tabulka 3: Doporučené teploty plastů a teploty forem pro vstřikovací proces [27].....	22
Tabulka 4: Fyzikální vlastnosti BB2581 dle materiálového listu výrobce (vlastní zpracování) [35].....	28
Tabulka 5: Parametry vstřikování u jednotlivých setů.....	29
Tabulka 6: Obsah fází v závislosti na změně vstřikovací rychlosti, série R-SET1	30
Tabulka 7: Obsah fází v závislosti na změně dotlaku, série D-SET	34
Tabulka 8: Obsah fází v závislosti na změně vstřikovací teploty, série T-SET.....	38
Tabulka 9: Obsah fází v závislosti na změně vstřikovací rychlosti při vyšší teplotě formy, série R-SET2	42
Tabulka 10: Obsah fází $K\beta$ a $K\gamma$ v lisovaném vzorku.....	46