

Vliv přídavku polypropylenu roubovaného maleinanhydridem na účinnost specifické nukleace

Bc. Marek Štefka

Diplomová práce
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Marek Štefka
Osobní číslo:	T21525
Studijní program:	N0722A130001 Inženýrství polymerů
Forma studia:	Kombinovaná
Téma práce:	Vliv přídavku polypropylenu roubovaného maleinanhydridem na účinnost specifické nukleace

Zásady pro vypracování

Izotaktický polypropylen se využívá v mnoha odvětvích díky dobrým vlastnostem a zpracovatelnosti při nízké ceně. Je však nepolární a neobsahuje funkční skupiny, tudíž jeho funkcionalizací značně rozšíříme jeho aplikační potenciál, např. ve směsích či kompozitech. Nejvýznamnějším komerčním funkcionalizovaným polypropylenem je polypropylen modifikovaný maleinanhydridem. Některé aplikace naopak vyžadují vyšší houževnatost použitého polypropylenu, čehož můžeme docílit přídavkem β -nukleačního činidla, či snížení zákalu pomocí α -nukleačního činidla. Cílem této práce je připravit směsi lineárního polypropylenu s polypropylenem modifikovaným maleinanhydridem a α -či β -nukleačním činidlem. U připravených směsí charakterizovat nadmolekulární strukturu, tepelné a optické vlastnosti.

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

Seznam doporučené literatury:

Databáze knihovny UTB

Korčušková, M., Petruš, J., Lepcio, P., Kučera, F., Jančář, J.: Novel approaches for functionalization of polypropylene by maleimides, *Polymer*, 238, 2022

Karger-Kocsis, J.: Polypropylene: Structure, Blends and Composites, vol. 1. London: Chapman & Hall, 1995, ISBN 978-0-412-58430-5

Zweifel, H.: Plastics additives handbook, Mnichov – Hanser, 2001, ISBN 1-56990295-X

Bart, J. C. J.: Additives in polymers: Industrial analysis and applications, NJ: Wiley, 2005, ISBN 0470850620

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

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2023**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 10. února 2023

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:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce je studovat vliv přídavku polypropylenu roubovaného maleinanhydridem na účinnost specifické nukleace. Izotaktický polypropylen se komerčně velmi využívá na různé aplikace, protože poskytuje dobré vlastnosti při nízké ceně a je snadno zpracovatelný. Polypropylen je však nepolární, neobsahuje funkční skupiny, takže jeho roubování značně rozšiřuje aplikační potenciál. Nejvýznamnějším komerčním funkcionalizovaným polypropylenem je polypropylen modifikovaný maleinanhydridem (PP-g-MAH). Některé aplikace vyžadují buď vyšší houževnatost použitého polypropylenu, čehož můžeme docílit přídavkem β -nukleačního činidla, anebo snížení zákalu pomocí α -nukleačního činidla. U připravených směsí byla charakterizována nadmolekulární struktura, tepelné a optické vlastnosti. Tyto vlastnosti byly zkoumány pomocí zkoušky tahem, rázové houževnatosti metodou Charpy, diferenciální snímací kalorimetrií, širokoúhlé rentgenové difrakce, spektrofotometrií a polarizačním mikroskopem. Pomocí zvolených metod byl u vzorků stanoven modul pružnosti, napětí při přetržení, teplota tání, teplota krystalizace a zakalenost. Bylo zjištěno, že přídavek PP-g-MAH může zlepšit optické vlastnosti směsí, nicméně méně než zjasňovací činidla. Dále bylo prokázáno jednak zvýšení rázové houževnatosti, jednak snížení modulu pružnosti v případě α - i β -nukleovaných směsí. Rovněž bylo prokázáno, že je schopen urychlit krystalizaci a tím zlepšit zpracovatelské časy.

Klíčová slova: polypropylen, polypropylen roubovaný maleinanhydridem, polymorfismus, nukleace, nukleační činidla

ABSTRACT

This Master thesis aims to investigate the effect of addition maleic anhydride-grafted polypropylene on specific nucleation efficiency. The isotactic polypropylene is commercially used for very different applications, because it provides good properties and excellent processing in low price. However, polypropylene is non-polar, free of functional groups, so that the functionalization greatly extends the application potential. The most important commercial functionalized polypropylene is polypropylene grafted maleic anhydride, because of good combination of low prices of maleic anhydride, high efficiency and good processability. On the other hand some applications require either a higher toughness of used polypropylene which can be achieved by adding a β -nucleating agent or reducing haze by using an α -nucleating agent. The supramolecular structure, thermal and optical properties of the prepared mixtures were characterized by using a tensile test, Charpy impact strength, differential scanning calorimetry, wide-angle X-ray diffraction, spectrophotometry and polarization microscopy. The impact toughness, tensile stress, melting temperature, crystallization temperature and haze were determined with the help of the selected methods. It was found that the addition of PP-g-MAH can improve the optical properties of the blends, however less than the clarifying agents. Furthermore, on the one hand an increase in impact strength was demonstrated, and on the other hand a decrease in the modulus of elasticity in the case of α - and β -nucleated blends. It has been shown to be able to make quicker crystallization and thereby improve processing times as well.

Keywords: polypropylene, polypropylene grafted maleic anhydride, polymorphism, nucleation, nucleating agents

Rád bych poděkoval vedoucí mé diplomové práce Ing. Lence Gajzlerové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, ochotu a trpělivost při zpracování teoretické či praktické části.

Dále mé poděkování směřuje Ing. Janě Navrátilové, Ph.D. za rady a pomoc při práci v laboratoři.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYPROPYLEN	12
1.1 VLASTNOSTI POLYPROPYLENU	12
1.2 VÝROBA POLYPROPYLENU	13
1.3 POLYMERACE POLYPROPYLENU	13
1.4 STEREOIZOMERIE POLYPROPYLENU.....	14
1.5 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA POLYPROPYLENU.....	15
1.5.1 α -fáze.....	15
1.5.2 β -fáze.....	15
1.5.3 γ -fáze	15
2 NUKLEACE	16
2.1 HOMOGENNÍ NUKLEACE	16
2.2 HETEROGENNÍ NUKLEACE	16
2.2.1 α -nukleační činidla	17
2.2.2 β -nukleační činidla.....	17
3 RADIKÁLOVÉ ROBOVÁNÍ POLYPROPYLENU	18
3.1 RADIKÁLOVÝ MECHANISMUS	19
3.1.1 Vedlejší reakce při roubování	21
3.1.2 Způsoby roubování.....	22
4 ANALYTICKÉ METODY	24
4.1 SPEKTROFOTOMETRIE	24
4.2 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE	24
4.3 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	25
4.4 ZKOUŠKA RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI METODOU CHARPY	26
4.5 TAHOVÁ ZKOUŠKA	27
4.6 POLARIZAČNÍ MIKROSKOP	28
II PRAKTICKÁ ČÁST	30
5 MATERIÁLY	31
6 MÍCHÁNÍ SMĚSÍ	32
7 PŘÍPRAVA VZORKŮ	34
7.1 LISOVÁNÍ	34
7.1.1 Vzorky pro spektrofotometrii.....	34
7.1.2 Vzorky pro diferenciální snímací kalorimetrii.....	34
7.2 VSTŘIKOVÁNÍ.....	34

7.2.1	Vzorky pro stanovení mechanických vlastností.....	35
7.2.2	Vzorky pro širokoúhlou rentgenovou difrakci.....	35
7.2.3	Vzorky pro polarizační mikroskop.....	35
8	METODY ANALÝZY	36
8.1	SPEKTROFOTOMETRIE	36
8.2	ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	36
8.3	DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	37
8.4	TAHOVÁ ZKOUŠKA	38
8.5	RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST METODOU CHARPY	38
8.6	POLARIZAČNÍ MIKROSKOP	38
9	STATISTICKÉ METODY	39
III	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	40
10	SPEKTROFOTOMETRIE	41
11	ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE	42
12	DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	50
12.1	TEPLOTA TÁNÍ.....	50
12.2	TEPLOTA KRYSTALIZACE.....	54
13	RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST METODOU CHARPY.....	58
14	TAHOVÁ ZKOUŠKA	60
15	POLARIZAČNÍ MIKROSKOP	64
16	ZÁVĚR.....	68
17	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	70
18	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	78
19	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	81
20	SEZNAM TABULEK	83
21	SEZNAM PŘÍLOH	84

ÚVOD

Polyolefiny, v popředí s lineárním polypropylenem, se díky svým vlastnostem, jako je široká přizpůsobitelnost aplikačním vlastnostem a výroba z relativně levných surovin, řadí mezi nejrozšířenější syntetické polymery. V současnosti tvoří objemově více než 60 % všech vyrobených syntetických polymerů. Nicméně jejich špatná kompatibilita s jinými polymery, zejména polárními, omezuje širší pole aplikací. Jejich zvláštní pozornost také vyžaduje přilnavost k materiálům, jako je dřevo, kovy nebo výztužná vlákna. Zavedení polárních funkčních skupin je jedním z řešení těchto problémů, kterého lze dosáhnout naroubováním vhodných polárních monomerů na polymerní řetězec. Doposud nejvíce prozkoumaným a technologicky ověřeným postupem je roubování maleinanhydridu na polypropylen [1]. Cílem roubování je především zlepšit kompatibilitu hydrofobního polypropylenu s hydrofilnějšími složkami v polymerních směsích, což zlepšuje vlastnosti takových materiálů [2].

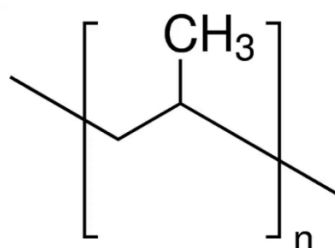
Polypropylen patří mezi nejvýznamnější semikrystalické polymery. Je charakterizován vysoce krystalickým podílem a je polymorfní. To znamená, že je schopen vytvářet různé krystalické formy. Nejvýznamnější je α -fáze a β -fáze. Monoklinická α -fáze vzniká za běžných krystalizačních podmínek. Nicméně známé je i použití α -nukleačních činidel především z důvodu zkrácení zpracovatelských časů nebo pro vylepšení některých vlastností, jako např. čirost. Na druhou stranu nevýhodou této fáze je nízká houževnatost. Pro zvýšení houževnatosti je zapotřebí navýšení podílu β -fáze, kterou dosáhneme za specifických podmínek či užitím β -nukleačních činidel [3].

Úkolem této diplomové práce je připravit a zkoumat směsi lineárního polypropylenu s polypropylenem modifikovaným maleinanhydridem společně s α - či β - nukleačním činidlem. Směsi byly charakterizovány pomocí spektrofotometrie sloužící ke zjištění transparentnosti směsí. Prostřednictvím širokoúhlé rentgenové difrakce a polarizačního mikroskopu byla studována morfologie vstříkovaných vzorků. Tepelné vlastnosti byly sledovány pomocí diferenciální snímací kalorimetrie a jednotlivé mechanické vlastnosti byly získány tahovou zkouškou a zkouškou rázové houževnatosti.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYPROPYLEN

Lineární polypropylen (L-PP) (Obrázek 1) se svým strukturním chováním řadí mezi semikrystalické termoplastické polymery. Svou přízeň si získal díky svým fyzikálním a chemickým vlastnostem, nízké ceně a dobré zpracovatelnosti. Využívá se v odvětvích jako je potravinářství, elektronika, hračky a výroba automobilových dílů [4]. Lze jej tedy zpracovávat téměř všemi konvekčními metodami jako vstřikování, vytlačování či tvarování [5].



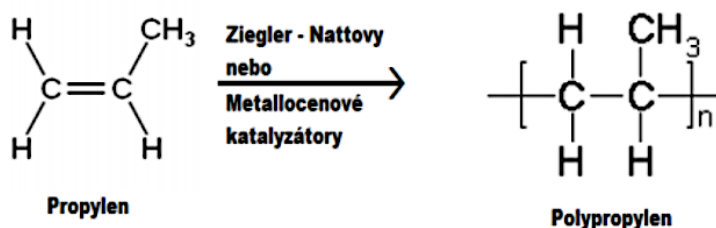
Obrázek 1: Chemická struktura polypropylenu [6]

1.1 Vlastnosti polypropylenu

Jedná se o částečně krystalický polymer s obsahem krystalické fáze v rozmezí 45–70 % a vzhledem ke své krystalinitě je zpravidla neprůhledný [5]. Rovněž je vysoce neutrální vůči chemicky agresivním kyselinám, zásadám a rozpouštědlům. Na druhou stranu není odolný vůči nepolárním kapalinám, např. benzenu. Další vlastností polypropylenu je jeho nízká propustnost pro vodní páry. Kromě dobrých izolačních parametrů se tento materiál vyznačuje také nenasákavostí [7]. Polypropylen je velmi náchylný na oxidaci v důsledku přítomnosti terciárního vodíku na atomu uhlíku vázaného na připojenou metylovou skupinu. Proto je tedy nutné přidávek stabilizátorů, aby za normálních podmínek zpracování nedocházelo k oxidativnímu štěpení řetězce, které snižuje molekulovou hmotnost [3]. Má nízkou pevnost v tavenině (nízká elongační viskozita), tudíž při zpracovávání může dojít ke značným komplikacím, jako je např. zhoršení kvality výrobku při vytlačování. Teplota tání polypropylenu se pohybuje v rozmezí 160–170 °C [8]. Nevýhodou polypropylenu (PP) je citlivost na ultrafialové záření, při němž dochází k jeho degradaci. Je velmi křehký pod teplotou 0 °C, proto není vhodný pro venkovní použití bez přídavku stabilizátorů [9].

1.2 Výroba polypropylenu

Základním monomerem pro výrobu polypropylenu je propylen, bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, který se získává pyrolýzou uhlovodíků či ropy. Polymerační reakce, při kterých dochází ke spojování propylenových molekul, probíhají za pomoci Ziegler-Nattových katalyzátorů (ZN) či metallocenových katalyzátorů (Obrázek 2). Při výrobě izotaktického polypropylenu (iPP) dominují ZN katalyzátory, nejčastěji tvořené komplexem TiCl_3 , triethylaluminiumem a MgCl_2 . Jde o tuhé částice rozptýlené v polymerizujícím prostředí. Výsledný produkt proto obsahuje vedle izotaktického podílu ještě určitý ataktický podíl. Přítomnost ataktického podílu zhoršuje mechanické vlastnosti a může docházet k fotooxidační degradaci [10]. Oproti tomu použití metallocenových katalyzátorů produkuje polypropylen s dlouhými větvemi (LCB-PP). Vlivem těchto větví má polypropylen vysokou pevnost taveniny, proto se někdy nazývá jako polypropylen s vysokou pevností taveniny. [11].



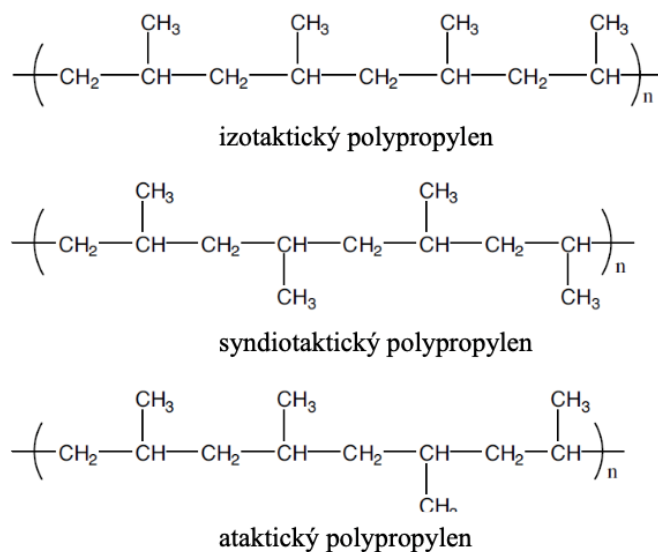
Obrázek 2: Výroba polypropylenu [12]

1.3 Polymerace polypropylenu

Polymerace Ziegler-Natta nebo metallocenovými katalyzátory je vysoce stereospecifickou reakcí, kde se molekuly monomeru propylenu napojují na řetězec jen určitým způsobem a s určitou orientací. Tato orientace závisí na struktuře katalyzátoru, a to krystalické i chemické. Molekuly propylenu se navazují za sebe v polymerním řetězci a mohou se za sebe řadit třemi způsoby: hlava-pata, hlava-hlava, pata-pata, přičemž nejvýhodnější formou je uspořádání hlava-pata. Spojení hlava-hlava nebo pata-pata není příliš obvyklé, navíc při tomto spojení dochází k narušení krystalické struktury, což vede ke snížení teploty tání polymeru. Výsledkem je vysoce pravidelný polymerní řetězec polypropylenu vytvářející trojrozměrnou strukturu. Dochází tedy k postupnému prodlužování polymerního řetězce, přičemž nedochází k napadení uhlíku metylové skupiny, což by poté vedlo k větvení řetězce [8].

1.4 Stereoizomerie polypropylenu

Základní stavební jednotkou polypropylenu je metylová skupina $-CH_3$, která má značný vliv na konečné vlastnosti v závislosti na uložení v makromolekule [5]. Rovněž i použitý katalyzátor, rozpouštědlo a podmínky polymerace ovlivňují prostorové uspořádání bočních substituentů v rostoucích řetězcích makromolekul. Rozlišujeme tři možnosti umístění boční metylové skupiny na lineárním řetězci. A to izotaktické, syndiotaktické (sPP) či ataktické (aPP) umístění (Obrázek 3) [3].



Obrázek 3: Molekulární struktura polypropylenu [3]

Pokud jsou všechny metylové skupiny uspořádány na jedné straně řetězce, tak je PP označován jako izotaktický. Takové pravidelné molekulární řetězce jsou schopny krystalizace. Krystalické oblasti materiál ztužují a propůjčují mu uspokojivou pevnost, houževnatost i teplotní odolnost a zároveň také nejvyšší stupeň krystalinity [13, 14]. Pokud se skupiny pravidelně střídají po obou stranách hlavního řetězce, nazývá se syndiotaktický, nicméně vzhledem k jeho vyšší ceně nenašel ještě uplatnění pro nejrůznější aplikace [14]. Dva zmíněné typy, iPP a sPP, jsou schopné krystalizace, jelikož mají pravidelnou strukturu řetězce. V ataktickém polypropylenu jsou řetězce vytvořeny nepravidelným poskládáním metylové skupiny kolem hlavního řetězce. Proto se sousední řetězce nemohou k sobě těsněji přiblížit, a tedy ani krystalizovat. Výsledkem je zcela amorfní materiál sloužící jako tavné lepidlo pro polypropylenové materiály. V praxi se vyrábí zejména izotaktický polypropylen, přičemž nikdy nezískáme 100% iPP [3, 13, 15].

1.5 Nadmolekulární struktura polypropylenu

Izotaktický polypropylen existuje ve třech krystalických formách, jimiž jsou α - (monoklinická), β - (trigonální) a γ - (ortorombická) fáze. Další formou je také smektická, též mezomorfní forma, která má uspořádání ležící mezi amorfni a krystalickou fází [5].

1.5.1 α -fáze

α -fáze je nejběžnější krystalickou formou iPP. Vzniká z taveniny za běžných krystalizačních podmínek. Hustota této modifikace je $0,94 \text{ g/cm}^3$ a teplota tání se pohybuje kolem $170 \text{ }^\circ\text{C}$ [5]. Tato fáze je typická svými vlastnostmi, jako je vysoký modul pružnosti a pevnost v ohybu [16].

1.5.2 β -fáze

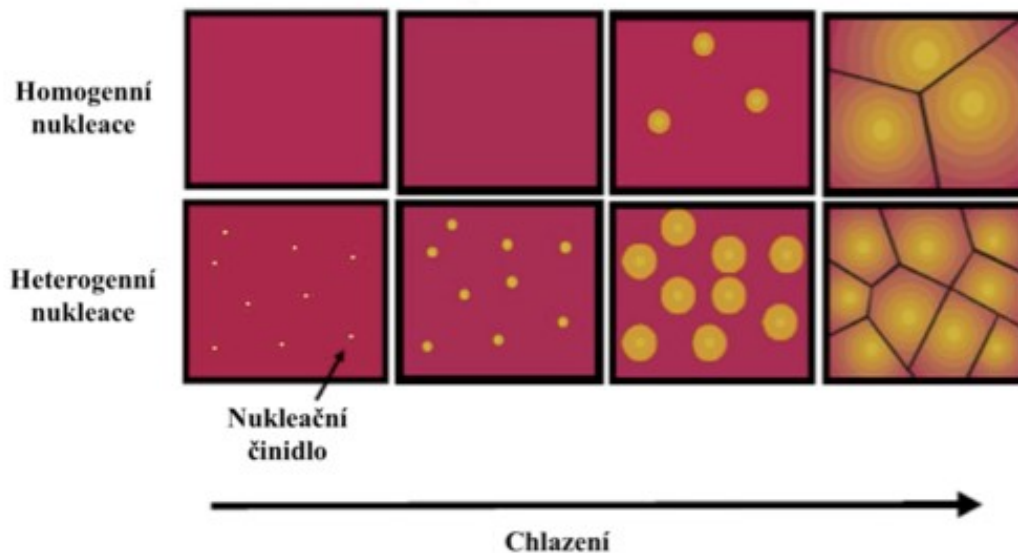
β -fáze je trigonální modifikace, kterou je obtížné získat za normálních zpracovatelských podmínek. Pro efektivní tvorbu β -fáze se do polypropylenu přidávají tzv. β -nukleační činidla [17]. Přítomnost β -fáze ovlivňuje vlastnosti materiálu, jako je vyšší rázová houževnatost, prodloužení při přetržení nebo nižší mez kluzu [18, 19]. Teplota tání β -fáze se pohybuje okolo $150 \text{ }^\circ\text{C}$, hustota je $0,921 \text{ g/cm}^3$ [3]. Je termodynamicky nestabilní a při ohřevu nebo mechanickém namáhání má tendenci se transformovat do stabilní α -fáze [20, 21].

1.5.3 γ -fáze

Ortorombická γ -fáze je nejvíce zvláštní krystalografická modifikace polypropylenu. Nevzniká za normálních podmínek zpracování, vzniká za specifických krystalizačních podmínek, jako je zvýšený tlak nebo při krystalizaci polypropylenových frakcí o nízké molární hmotnosti. Může vznikat také u PP připraveného pomocí metallocenových katalyzátorů kvůli strukturním defektům polymerního řetězce [19, 22]. Za atmosférického tlaku vzniká primárně α -fáze, za zvyšujícího se tlaku koexistují jak α -fáze tak γ -fáze [3, 22]. Teplota tání je kolem $135 \text{ }^\circ\text{C}$ [23].

2 NUKLEACE

Existují dva typy nukleace, heterogenní a homogenní (Obrázek 4) [24].



Obrázek 4: Srovnání heterogenní a homogenní nukleace [24]

2.1 Homogenní nukleace

Při homogenní nukleaci se nové krystalizační zárodky (nuklea) vytváří bez vlivu cizích částic, kde nuklea mohou vznikat v jakémkoliv čase a místě taveniny. Po roztavení a nové krystalizaci nejsou stejné útvary na stejných místech pozorovány. Krystalizační zárodky vznikají lineárně v polymeru především v důsledku lokálního kolísání teploty a seskupením neuspořádaných polymerních řetězců z rovnovážného stavu taveniny do určité kritické velikosti. V běžných podmínkách krystalizace polymerů je však tento případ velmi řídkým jevem [25, 26, 27]. Výsledkem této nukleace je nehomogenní materiál, protože velikost jednotlivých sférolitů se může významně lišit v závislosti na čase, během kterého probíhal sférolitický růst [25].

2.2 Heterogenní nukleace

U heterogenní nukleace dochází ke vzniku primárního zárodka na cizím povrchu. Tyto cizí částice lze v polymerní tavenině docílit přidávkou nukleačních činidel. Nukleační činidla jsou chemické látky, které slouží jako heterogenní částice, kde po začlenění do polymeru umožní vytvoření jader pro růst krystalů v tavenině a poskytují vyšší teplotu krystalizace.

Nukleační činidla dokáží vyvolat krystalizaci do konkrétní krystalické fáze, jsou široce používána k urychlení kinetiky krystalizace a ke zlepšení mechanických vlastností [28, 29]. Na druhou stranu některá nukleační činidla mohou vyvolat menší rázovou houževnatost. Nukleace zpravidla probíhá následovně. Nejprve dojde k rozpuštění činidla v tavenině polymeru. Při ochlazení taveniny polymeru dochází ke krystalizaci nukleačního činidla ve formě trojrozměrné vláknité sítě. Tato síť s velkým povrchem následně slouží jako místo vzniku velmi malých nukleačních zárodků, které mohou zlepšit optické vlastnosti polymeru [29].

2.2.1 α -nukleační činidla

Přítomnost α -nukleačních činidel vede ke zvýšení jasů z důvodu vzniku malých krystalů, které způsobují snížení rozptylu světla při průchodu materiálem. Mezi nejběžnější nukleační činidla patří: 1,2,3,4-bis-(dibenzyliden sorbitol) (DBS), 1,2,3,4-bis-(p-methoxybenzyliden sorbitol) (DOS), 1,2,3,4-bis-(p-methylbenzyliden-sorbitol) (MBDS) a 1,2,3,4-bis-(3,4-dimethylbenzyliden sorbitol) (DMDBS). DMDBS je nejúspěšnějším zjasňovacím činidlem a je znám pod komerčním názvem Millad 3988. Nicméně vzhledem ke své chemické struktuře na bázi cukru může způsobit nežádoucí účinky při zpracování, kdy během jeho tepelného rozkladu může zhoršit optické účinky [29].

2.2.2 β -nukleační činidla

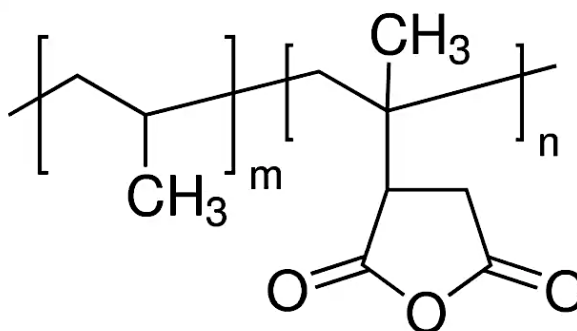
β -fáze v iPP vzniká pouze v malém množství za normálních podmínek. Vyššího obsahu β -fáze může být dosaženo pomocí teplotního gradientu, krystalizace ve smykovém poli, dloužení taveniny během krystalizace nebo přidavkem β -nukleačních činidel. Jedním z nejúčinnějších β -nukleačních činidel je komerčně dostupný N, N'-dicyklohexyl-2,6-naftalen dikarboxamid, který je znám pod obchodním názvem NJ Star NU 100. Optimální koncentrace tohoto činidla byla stanovena na 0,03 hm. % [29].

3 RADIKÁLOVÉ ROUBOVÁNÍ POLYPROPYLENU

Roubování, též modifikace nebo funkcionalizace, polyolefinů je dlouhodobou vědeckou výzvou a průmyslově důležitou oblastí, což představuje cestu k rozšíření aplikací polyolefinů a produktů s vyšší hodnotou. Roubování polymeru znamená navázání polárních skupin na nepolární řetězec polymeru, čímž dochází ke zlepšení některých vlastností, jako jsou: barvitelnost, houževnatost, hydrofilita [30]. To je zvláště důležité v případě izotaktického PP s rychle rostoucím komerčním využitím díky nízké ceně, dobrým mechanickým vlastnostem, snadnému zpracování a vynikající recyklovatelnosti. Je však nepolární a neobsahuje funkční skupiny, což vede ke snížení kompatibility s jinými polymery, tudíž roubováním značně rozšíříme jeho aplikační potenciál. Cílem roubování je především zlepšit kompatibilitu hydrofobního PP s hydrofilnějšími složkami v polymerních směsích a kompozitech, což zlepšuje vlastnosti takových materiálů, ale také ovlivňuje tepelnou stabilitu výsledného materiálu [2]. Nejznámější je anhydrid kyseliny maleinové, označovaný jako maleinanhydrid (MAH) (Obrázek 5). Struktura polypropylenu roubovaného maleinanhydridem (PP-g-MAH) je znázorněna na Obrázku 6 [3].



Obrázek 5: Maleinanhydrid [31]

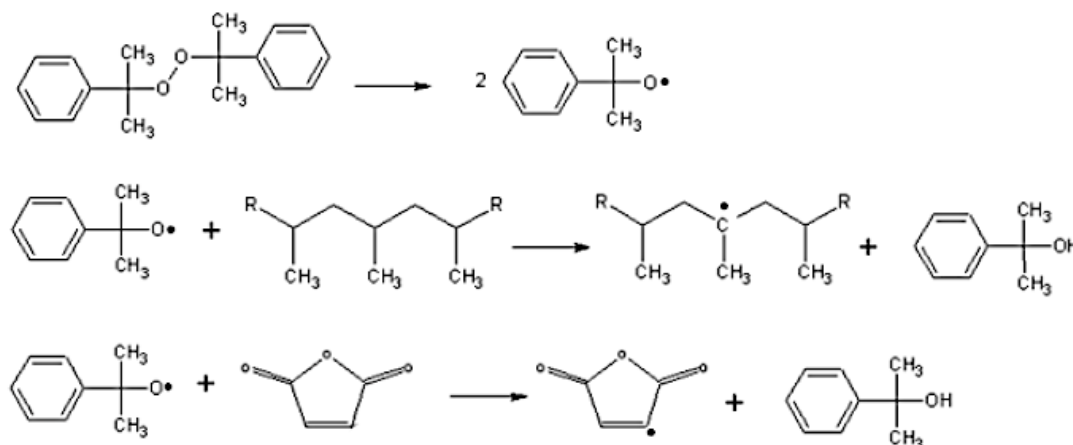


Obrázek 6: Polypropylen roubovaný maleinanhydridem (PP-g-MAH) [32]

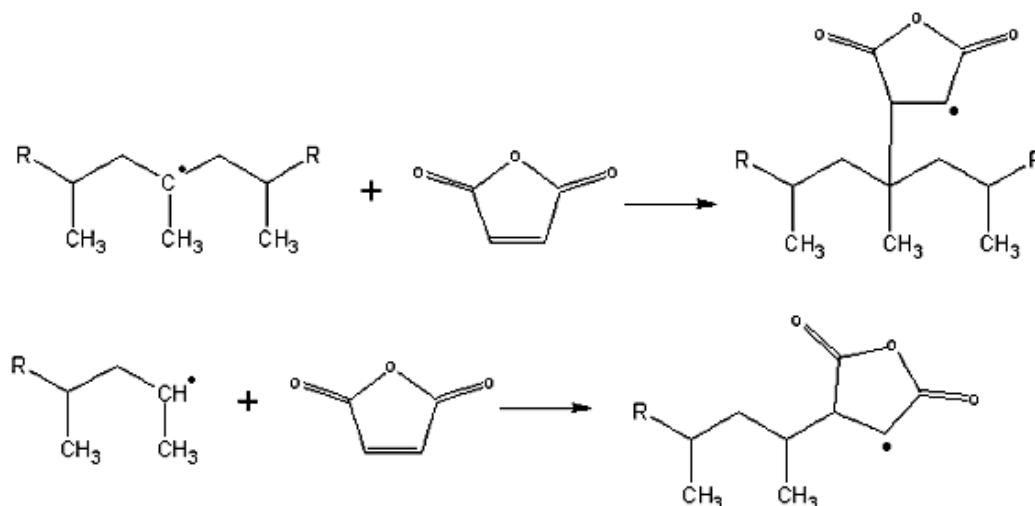
Vzhledem k jedinečné kombinaci nízkých nákladů na maleinanhydrid našel široké uplatnění díky své velké oblibě z důvodu zlepšení adheze antikorozičního nátěru na kovové trubky, lamináty či vícevrstvé listy papíru pro balení chemikálií [2, 33].

3.1 Radikálový mechanismus

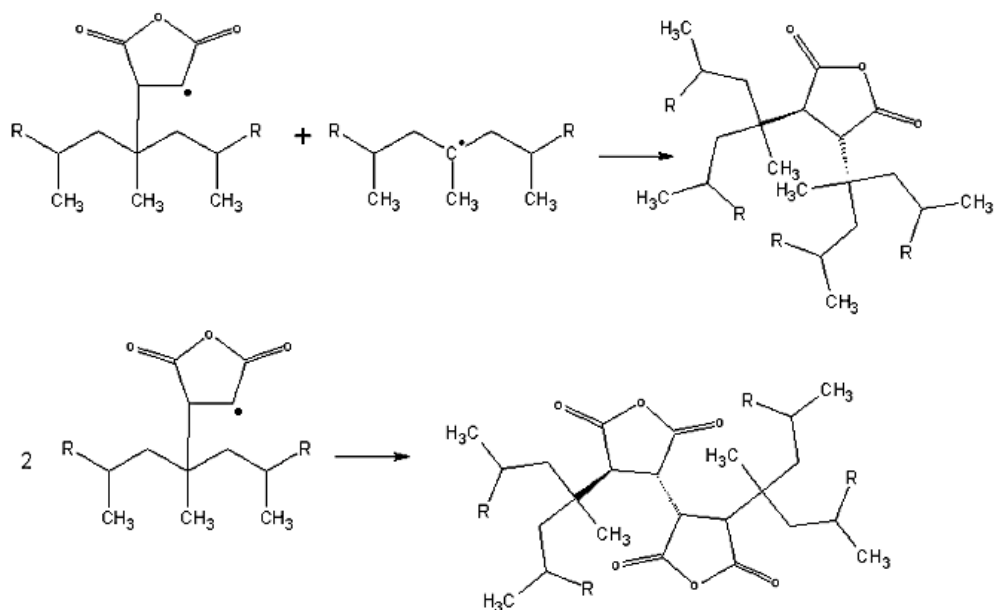
Modifikace PP nejčastěji probíhá radikálovým mechanismem [2]. Průběh radikálové reakce lze obecně rozdělit na tři části: iniciace, propagace a terminace.



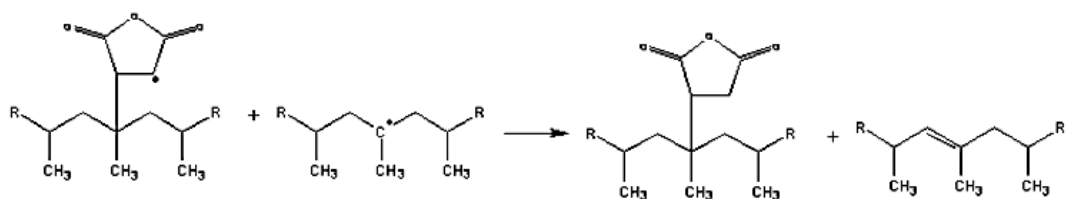
Obrázek 7: Iniciace radikálového mechanismu PP roubovaného MAH [34]



Obrázek 8: Propagace radikálového mechanismu PP roubovaného MAH [34]



Obrázek 9: Rekombinace radikálového mechanismu PP roubovaného MAH [34]

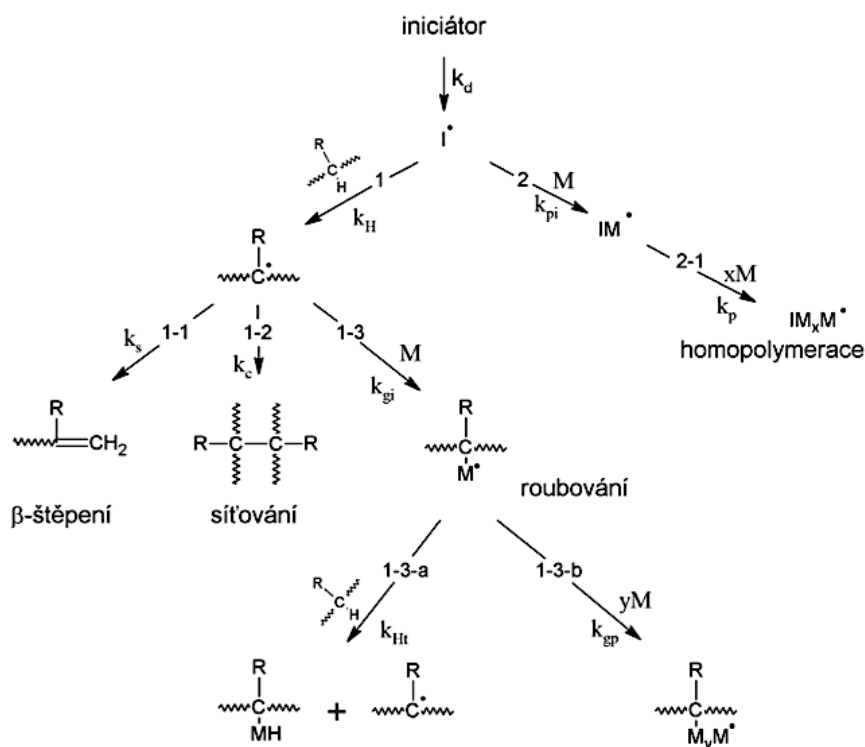


Obrázek 10: Disproporcionace radikálového mechanismu PP roubovaného MAH [34]

Iniciace (Obrázek 7), jako první fáze radikálové polymerace, spočívá ve vytvoření primárního radikálu, nejčastěji termickým rozkladem iniciátoru obsahující nestabilní kyslík-kyslík vazbu. Tento radikál následně atakuje monomer za vzniku aktivního centra. Vznik aktivního centra v polypropylenu je doprovázen odštěpením vodíku z terciárního, případně sekundárního uhlíku, přičemž vzniká stabilnější makroradikál s aktivním centrem, který poskytuje místo pro adici monomeru. Druhou fází, nazývanou propagace (Obrázek 8), se rozumí prodlužování řetězce a jeho roubování, kde se opakuje reakce monomeru s aktivním centrem. Konečnou fází je terminace. Dochází k zániku několika aktivních center několika způsoby: rekombinace (Obrázek 9), disproporcionace (Obrázek 10) nebo reakce s inhibitory [35].

3.1.1 Vedlejší reakce při roubování

V průběhu roubování se vyskytují mimo jiné i vedlejší reakce, které mají zásadní vliv na výsledné mechanické, chemické a fyzikální vlastnosti polymeru. Jsou to především štěpení řetězce (tzv. β -štěpení), síťování, homopolymerace monomeru (Obrázek 11) a další reakce jako je degradace polymeru způsobená termickým i chemickým namáháním [36].



Obrázek 11: Obecné schéma radikálové reakce polyolefinu [36]

V závislosti na struktuře makroradikálu probíhá jedna z reakcí. Primární radikál, který vzniká rozpadem iniciátoru, může generovat makroradikál odtržením vodíku z hlavního řetězce polyolefinu (reakce 1), může zahájit volnou homopolymeraci (reakce 2) anebo degradaci. Makroradikál generovaný (reakcí 1) může poskytnout makromolekuly β -štěpením (reakce 1-1), síťováním (reakce 1-2) nebo roubování (reakce 1-3). β -štěpení je monomolekulární reakce charakteristická pro polypropylen. Je způsobena přítomností terciárního uhlíku v řetězci PP, zatímco síťování a roubování probíhá vazbou makroradikálů. Monomer může být následně navázán na rozvětvený makroradikál za vzniku dlouhého roubu (reakce 1-3-b) [36, 37].

3.1.1.1 β -štěpení

Velmi důležitou vedlejší chemickou reakcí je tzv. β -štěpení. U polypropylenu obsahující terciární uhlíky dochází k odtržení vodíku primárním radikálem vzniklým rozpadem iniciátoru a vzniká makroradikál. Makroradikál polymerního řetězce podléhá rychlé reakci, při níž se rozpadá na dvě části, z nichž jedna je zakončena dvojnou vazbou. Při β -štěpení je polymerní řetězec degradován, kdy dochází ke snížení molekulové hmotnosti a snížení viskozity taveniny, a tím i lepší zpracovatelnost při vstřikování. Studie Shi *et al.* [38] se zabývala reakčním mechanismem roubování MAH na PP reakcí v tavenině, a došli k závěru, že všechny makroradikály se neúčastní β -štěpení, které vede k degradaci polymeru, nebo rekombinace sekundárních makroradikálů, které vedou ke snížení molekulové hmotnosti.

β -štěpení je ovlivněno strukturou a koncentrací iniciátoru. Obecně platí, že se zvyšující se koncentrací iniciátoru dochází ke vzniku většího počtu makroradikálů a tím související větší pravděpodobnost degradace řetězců β -štěpením. Štěpení molekul je také spojeno s délkou řetězce – čím delší řetězec polymeru, tím je pravděpodobnost β -štěpení větší. Zvýšení výtěžku roubováním lze docílit použitím komonomeru, nejčastěji styrenu, a tím upřednostnit reakci monomeru s makroradikálem [37, 39, 40].

Ve studii Yazdami-Pedram *et al.* [30] dospěli k závěru, že makroradikály PP podstupují přednostně právě β -štěpení díky charakteru reakce (rychlá) oproti samotné roubovací reakci. K roubování monomeru pak dochází nejčastěji právě na radikály na koncích řetězce než podél celé jeho délky. Toto tvrzení potvrzuje značný pokles viskozity, který je žádoucí při zpracování polymeru metodou vstřikování.

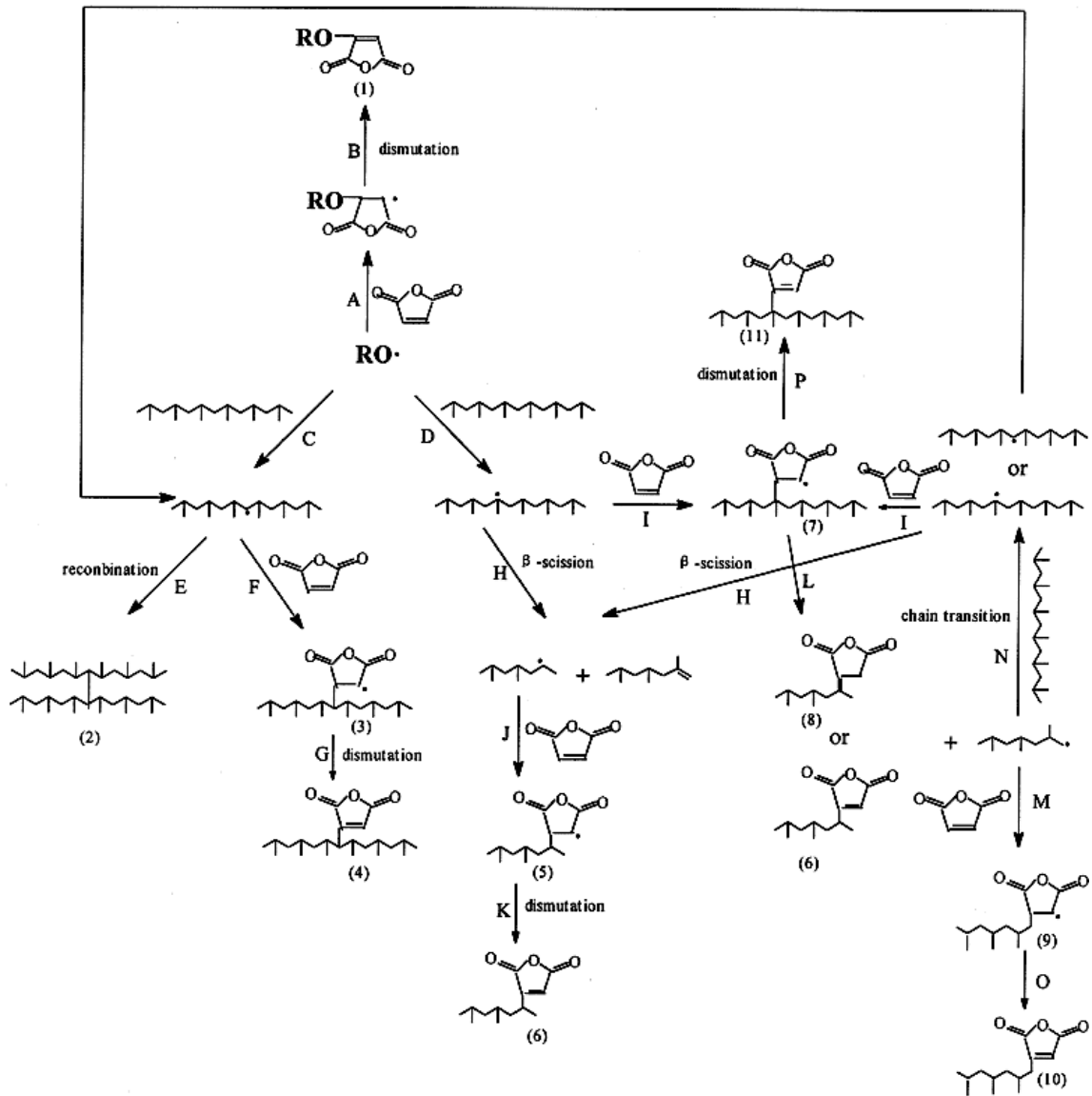
3.1.1.2 Homopolymerace monomeru

Schopnost homopolymerace monomeru probíhá za daných reakčních podmínek a je dána jeho koncentrací, polymerační teplotou a rovněž strukturou monomeru. V práci, kterou se zabývali Yazdami-Pedram bylo zjištěno, že při vyšších teplotách, nad kterou polymerace již neprobíhá, je možné homopolymeraci omezit či dokonce úplně eliminovat [30, 41].

3.1.2 Způsoby roubování

Proces roubování MAH na PP může probíhat v pevném stavu, tavenině nebo v roztoku. Doposud nejefektivnějším způsobem je modifikace v tavenině. Tento proces se nazývá reakční vytlačování (Obrázek 12), při níž se roztavený polymer mísí s iniciátorem, nejčastěji

dilaurylperoxid, a monomerem v extrudéru. Výhoda této metody spočívá ve vysoké konverzi monomeru, nepřítomnosti rozpouštědla a možnost kontinuální výroby a s tím spojené nižší náklady na provoz. Nevýhodou je větší pravděpodobnost degradace materiálu vzhledem k vysokým zpracovatelským teplotám a nižší reakční výtěžky než ty získané z roztoku [3, 42].



Obrázek 12: Navržený mechanismus roubování MAH na PP reaktivním vytlačováním [42]

4 ANALYTICKÉ METODY

Spektrofotometrická metoda se řadí jako jedna z nejlepších analytických nástrojů pro stanovení optických vlastností. Pro studium nadmolekulární struktury jsou vhodné metody širokouhlá rentgenová difrakce (WAXD), diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) či polarizační mikroskopie. Pro charakterizaci mechanických vlastností jsou vhodné metody rázová houževnatost metodou Charpy a tahová zkouška.

4.1 Spektrofotometrie

Spektrofotometrie je metoda poukazující na zakalenost vzorku, resp. opacitu či zákal. Základem měření je pohlcování světla různých vlnových délek spektra. Opacita je schopnost látky zeslabit záření všech vlnových délek, které jí prochází. Lze ji vyjádřit jako míru neprůsvitnosti látky a určuje se podílem množství záření dopadajícího na látku a procházejícího látkou [43]. Zákal ovlivňuje hned několik faktorů, jako jsou nečistoty obsažené v materiálu, plniva, pigmenty aj. Obecně platí, že čím nižší je hodnota zákalu, tím vyšší je jasnost materiálu [5].

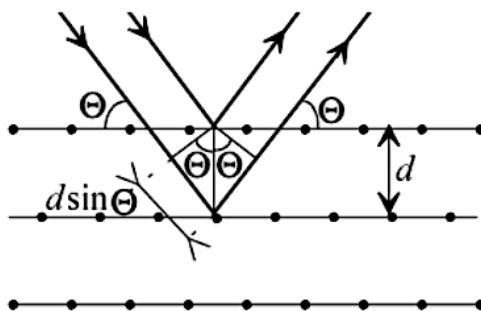
4.2 Širokouhlá rentgenová difrakce

Širokouhlá rentgenová difrakce je analytická metoda, která se velmi často používá pro zjišťování krystalické struktury polymerů a rovněž i pro stanovení velikosti sférolitů nebo pro odhad stupně krystalinity a relativního množství jednotlivých krystalických fází [44]. Tato metoda využívá krátkovlnné elektromagnetické spektrum z oblasti $0,1 \times 10^{-10}$ až 100×10^{-10} m, kde vlnová délka tohoto ionizujícího záření (též „rentgenovo“) odpovídá meziatomovým vzdálenostem ve většině struktur pevných látek, a tak může při jeho dopadu docházet k difrakci (ohybu) na elektronech jednotlivých atomů. Při dopadu rentgenova záření na atomy studovaného materiálu dochází k jeho difrakci a rozptylu v nejrůznějších směrech. K vytvoření difrakčního úhlu musí rentgenový paprsek dopadnout na vzorek a vytvořit odražené světlo pod úhlem $2\theta > 5^\circ$ [45, 46].

Aby došlo ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření (Obrázek 13), musí být splněna Braggova podmínka, která říká, že dráhový rozdíl musí být celočíselným násobkem vlnové délky [45, 47]:

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

kde: d – vzdálenost mezi rovinami; θ – Braggův úhel; n – řád difrakce; λ – vlnová délka [46].



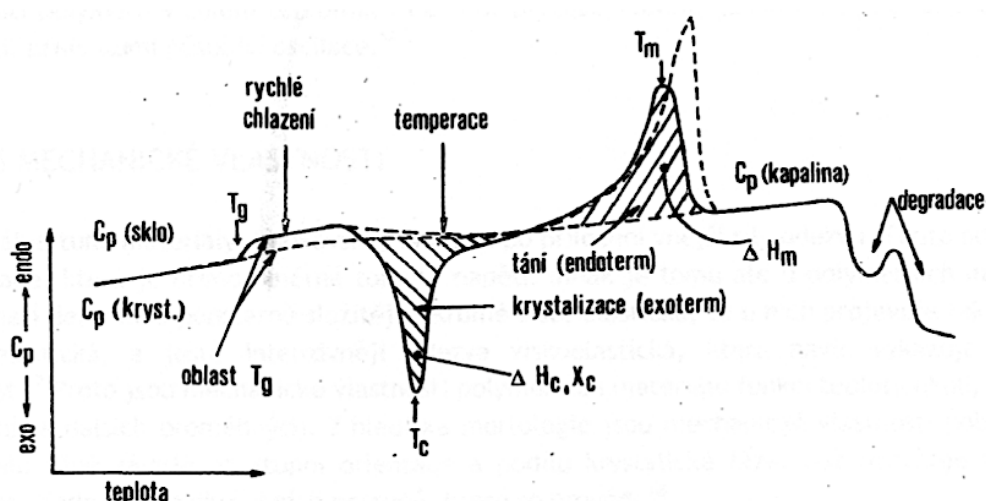
Obrázek 13: Braggova difrakce [48]

Širokouhľá rentgenová difrakce je vhodná pro polymery skládající se z krystalické a amorfni části, která je nedílnou součástí i pro krystalické polymery. Amorfni oblast polymeru je na obrazu důsledkem difrakce tvořena velmi širokými a neostrými píky, kdežto krystalické oblasti jsou tvořeny ostrými píky. Výstupem z měření je závislost intenzity difrakce na úhlu 2θ , což je úhel mezi dopadem a odrazem rentgenova záření [46].

4.3 Diferenciální snímací kalorimetrie

Pro charakterizaci teplotního chování polymerů se využívá termických analýz, zejména diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). Pojem diferenciální (diferenční) vyjadřuje, že se měřená teplota vzorku porovnává s teplotou materiálu referenčního vzorku podle předem stanoveného programu. Při této metodě jsou zkušební vzorky vystaveny lineárnímu ohřevu, resp. chlazení, v atmosféře s inertním plynem (nejčastěji dusík, argon), a přitom se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu. Základem metody je zachování stejné teploty sledovaného vzorku a reference společně s udržení nulového teplotního rozdílu. Pokud se ve vzorku neodehrávají žádné změny, mají oba stejnou teplotu. Pakliže u sledovaného vzorku dojde k nějaké změně (např. tání, tuhnutí, krystalizace) vzorek buď teplo spotřebovává (endotermická změna pro tání), nebo teplo uvolňuje (exotermická změna pro krystalizaci). Tato energetická diference narušuje rovnováhu mezi sledovaným a referenčním vzorkem. Udržení nulového teplotního rozdílu lze docílit dodáním energie do sledovaného vzorku (endotermní děj) nebo do referenčního vzorku (exotermní děj) [49].

U této metody je možné použít velmi malé množství vzorku (1–100 mg) a jsme schopni stanovit teplotu tání, teplotu krystalizace, teplotu skelného přechodu, stupeň krystalinity i měrnou tepelnou kapacitu (Obrázek 14) [49].



Obrázek 14: Modelová křivka DSC [49]

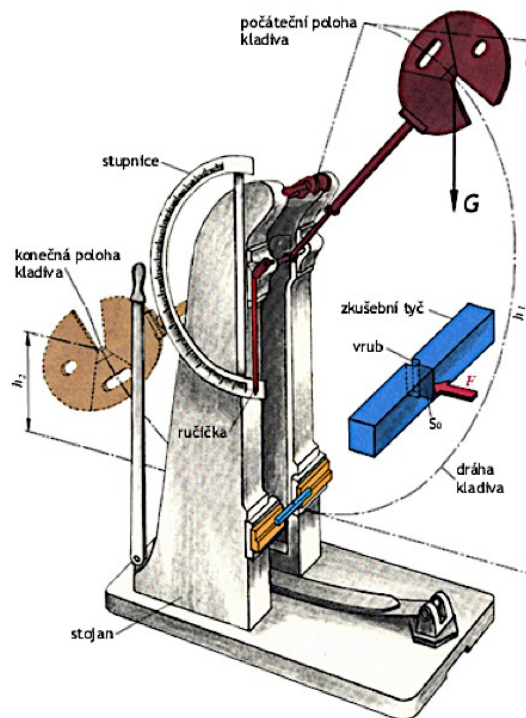
Každému fázovému přechodu odpovídá charakteristická změna. První oblastí je teplota skelného přechodu (T_g), při které polymer přechází z tvrdé, sklovité formy, do formy měkké, kaučukovité. Se vzrůstající teplotou začne dominovat exotermní pík směřující dolů určující proces krystalizace. Rovněž na něj navazuje endotermní pík určující teplotu tání. Teplota tání je definovaná jako teplota, při níž dochází k roztavení polymeru. Na základě fázových přechodů lze provést identifikaci polymerů [49].

4.4 Zkouška rázové houževnatosti metodou Charpy

Tato zkouška je jedna z nejpoužívanějších pro stanovení houževnatosti či křehkosti materiálu. Houževnatost představuje komplexní vlastnost zatěžovaného tělesa, která souvisí zejména se schopností materiálu odolávat iniciaci a šíření trhliny, tedy s jeho odolností vůči porušení [50, 51].

Rázová houževnatost je definována jako kinetická energie kyvadlového rázového kladiva nutná k přeražení zkušebního tělesa opatřeného vrubem vztažena na plochu příčného průřezu po odečtení vrubu. Mluvíme tedy o souvislosti se schopností materiálu absorbovat energii při vzniku lomu, kdy tato hodnota je ukazatelem houževnatosti materiálu [52].

Zkušební těleso opatřeno vrubem je umístěno vodorovně na dvou podpěrách tak, aby vrub ležel na protilehlé straně, než na kterou dochází k dopadu kladiva. Těleso je přeraženo rázovým kyvadlem (otáčivým kladivem) uprostřed, jak ukazuje následující Obrázek 15 [52].



Obrázek 15: Charpyho kyvadlové kladivo [53]

4.5 Tahová zkouška

Tahová zkouška patří k základním metodám sloužící k hodnocení mechanických vlastností materiálu. Podstatu zkoušky jde nejlépe vysvětlit na hranolu o definovaném průřezu, který se zatíží jednosměrnou tahovou silou. Po zatížení se začne hranol deformovat ve směru protažení a v důsledku toho měnit své rozměry až do okamžiku, kdy dojde k vyrovnání mezi deformací a vyvozeným napětím, při němž dojde k celkové destrukci vzorku [54].

Protažení při přetržení, které se zkráceně označuje jako tažnost, lze definovat:

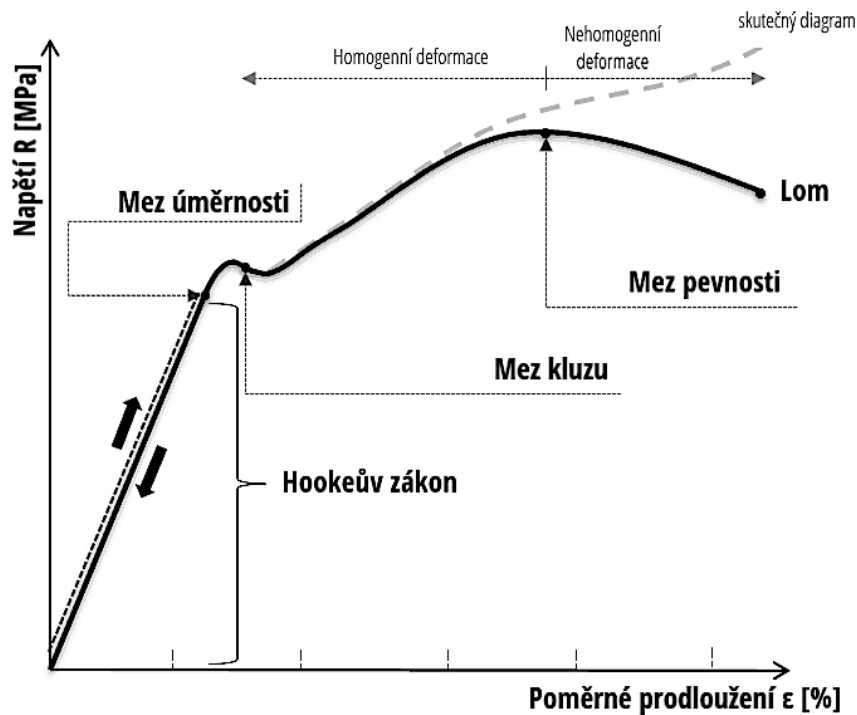
$$\varepsilon_t = \frac{L_t - L_0}{L_0} \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

kde:

ε_t tažnost [%]

L_t délka zkušebního tělesa při přetržení [m]

L_0 původní délka vzorku [m]



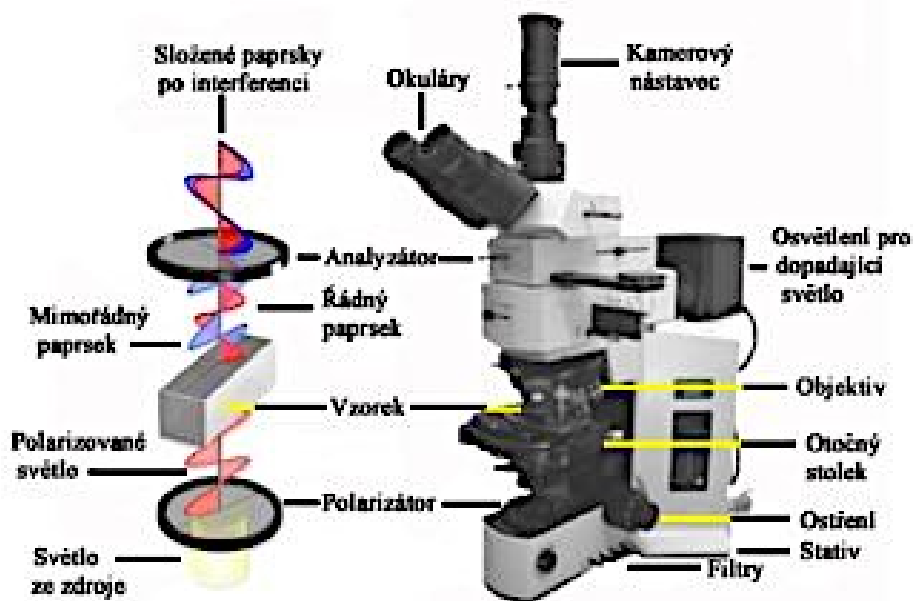
Obrázek 16: Obecná křivka tahové zkoušky [55]

Na Obrázku 16 lze naléznout několik důležitých bodů, které vypovídají o tahovém chování zkoušeného materiálu. V první fázi tahové zkoušky je závislost napětí na poměrném prodloužení lineární (uplatňuje se Hookův zákon). Až do meze úměrnosti jsou veškeré deformace vzorku elastické (vratné). To znamená, že pokud bychom v tuto chvíli zkoušku přerušili, vzorek by se vrátil do původního tvaru. V oblasti mezi mezí úměrnosti a mezí kluzu je sice deformace stále ještě elastická, závislost napětí na prodloužení už ale není lineární. Po dosažení meze kluzu dochází ke vzniku plastické (nevratné) deformaci materiálu. Tato deformace je až do meze pevnosti rovnoměrná (homogenní) v celém objemu zkušebního tělesa. Mez pevnosti označuje maximální napětí, při kterém je ještě deformace tělesa rovnoměrná. Poté nastává deformace tělesa tzv. nehomogenní, při níž je deformace lokalizována do jednoho místa. Dojde k poklesu napětí a u některých materiálů může docházet k tvorbě krčku. Tato deformace pokračuje až do úplného vyčerpání plasticity materiálu, kdy nastává lom vzorku [54, 55].

4.6 Polarizační mikroskop

Optický polarizační mikroskop je soustava čoček, která je navíc vybavena dvěma polarizačními vrstvami, jež jsou vůči sobě pootočený o 90°. První je umístěn mezi zdrojem

světla a zkoumaným vzorkem, druhý je umístěn mezi zkoumaným vzorkem a okem (Obrázek 17) [56].



Obrázek 17: Princip polarizační mikroskopie [56]

Nepolarizované světlo vstupuje do polarizátoru, kde je určitým směrem polarizováno. Polarizované světlo dále dopadá na vzorek. Nejčastějšími vzorky této metody jsou krystaly, neboť vykazují tzv. dvojlom. Světlo po průchodu vzorkem pokračuje do analyzátoru, kde dojde k další polarizaci. Za analyzátozem dochází k interferenci světelných vln (tyto dvě vlny jsou vůči sobě fázově posunuty), které jsme schopni pozorovat v okuláru [57].

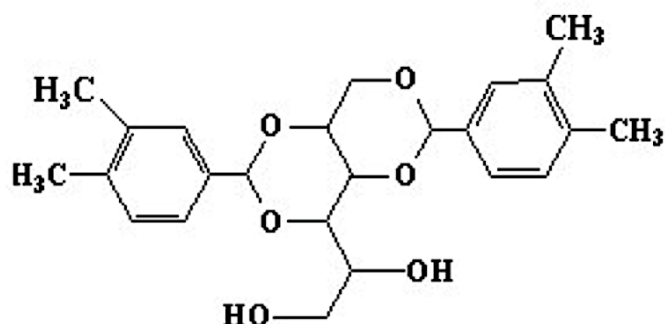
II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 MATERIÁLY

Pro experimentální účely byly použity dva polymery, lineární polypropylen a polypropylen roubovaný maleinanhydridem, a dva druhy nukleačních činidel.

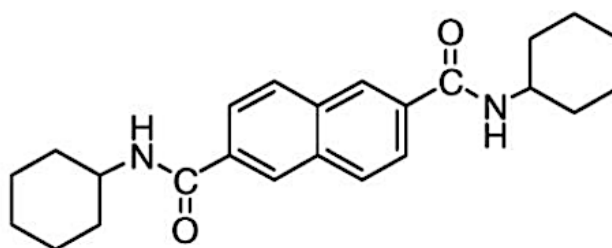
Prvním zvoleným typem polypropyleny byl lineární polypropylen označován jako Borclean HC310BF (Borealis, Vídeň, Rakousko) s uvedeným indexem toku taveniny 3,3 g/10 min (230 °C; 2,16 kg, ISO 1133). Druhý byl použit polypropylen vysoce funkcionalizovaný maleinanhydridem označován jako SCONA TPPP 8112 GA (BYK-Chemie GmbH, Wesel, Německo) s uvedeným indexem toku taveniny >80 g/10 min. Výrobce poskytnuté materiálové listy jsou umístěny v Přílohách č. 1 a č. 2.

Pro získání α -fáze ve směsích bylo použito α -nukleační činidlo Millad 3988 na bázi 1,2,3,4-bis(3,4-dimetylbenzyliden) sorbitolu (Obrázek 18) vyrobené firmou Milliken Chemical (Belgie) v koncentraci 0,2 hm. %. Vlastnosti tohoto zjasňovacího činidla jsou uvedeny v Příloze č. 3.



Obrázek 18: Chemický vzorec Millad 3988

Pro získání β -fáze bylo použito β -nukleační činidlo NJ Star NU 100 (NU 100) na bázi N,N'-dicyklohexyl-2,6-naftalendikarboxamidu (Obrázek 19) vyrobené firmou New Japan Chemicals co. v koncentraci 0,03 hm. %. Další vlastnosti tohoto materiálu jsou uvedeny v Příloze č. 4.



Obrázek 19: Chemický vzorec NJ Star NU 100

6 MÍCHÁNÍ SMĚSÍ

Směsi polypropylenů s různým procentuálním zastoupením nukleačních činidel byly připraveny následovně. Pro každou směs byl nejprve smíchán lineární polypropylen, v případě maleinanhydričkových směsí i přídavek 2 hm. % polypropylenů roubovaného maleinanhydridem (PP-g-MAH), společně s 0,3 hm. % parafinového oleje za účelem lepší dispergace (Tabulka 1). Tyto směsi byly ručně míchány po dobu 5 minut a poté do nich bylo přidáno buď 0,2 hm. % α -nukleačního činidla Millad 3988 (Tabulka 2) nebo 0,03 hm. % β -nukleačního činidla NJ Star NU 100 (Tabulka 3)

Tabulka 1: Směsi bez nukleačních činidel

směs	označení	L-PP		PP-g-MAH		paraf. olej			suma
		hm. %	[g]	hm. %	[g]	hm. %	[g]	[ml]	[g]
směs 1	L-PP	99,7	2492,5	0	0	0,3	7,5	8,6	2500
směs 2	L-PP + MAH	97,7	2442,5	2	50	0,3	7,5	8,6	2500

Tabulka 2: Směsi s přídatkem α -nukleačního činidla

směs	označení	α -nukl. č.		L-PP		PP-g-MAH		paraf. olej			suma
		hm. %	[g]	hm. %	[g]	hm. %	[g]	hm. %	[g]	[ml]	[g]
směs 3	L-PP + α -NČ	0,2	5,0	99,5	2487,5	0	0	0,3	7,5	8,6	2500
směs 4	L-PP + α -NČ + MAH	0,2	5,0	97,5	2437,5	2	50	0,3	7,5	8,6	2500

Tabulka 3: Směsi s přídatkem β -nukleačního činidla

směs	označení	β -nukl.č.		L-PP		PP-g-MAH		paraf. olej			suma
		hm. %	[g]	hm. %	[g]	hm. %	[g]	hm. %	[g]	[ml]	[g]
směs 5	L-PP + β -NČ	0,03	0,75	99,67	2491,75	0	0	0,3	7,5	8,6	2500
směs 6	L-PP + β -NČ + MAH	0,03	0,75	97,67	2441,75	2	50	0,3	7,5	8,6	2500

Takto připravené předsměsi byly míchány ručně po dobu nejméně 10 minut a následně byly zamíchány a vytlačeny na dvoušnekovém vytlačovacím stroji Scientific od společnosti LabTech Engineering Co. Teplota jednotlivých pásem byla v rozmezí 180–210 °C. Rychlost otáček na vytlačovacím stroji byla v rozmezí 30–40 otáček/min. Jednotlivé vytlačené struny

z dvoušneku byly opět regranulovány na granulovacím zařízení Brabender za účelem následující přípravy vzorků.

7 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Zkušební vzorky pro jednotlivé analytické metody byly připraveny z regranulovaných směsí pomocí dvou různých metod, a to lisováním a vstřikováním.

7.1 Lisování

Lisování bylo prováděno pomocí ručního lisu, kdy při teplotě 210 °C byly vylisovány destičky o rozměrech 12,50x12,50x0,05 cm.

Podmínky pro lisování:

- Navážka vzorku: 8 gramů
- Teplota lisování: 210 °C

Postup při lisování:

- 2 minuty předehřev vzorku
- 1 minuta lisování
- 4 minuty chlazení při teplotě 60 °C

7.1.1 Vzorky pro spektrofotometrii

Vzorky pro spektrofotometr byly použity vylisované destičky.

7.1.2 Vzorky pro diferenciální snímací kalorimetrii

Jednotlivé vzorky pro DSC, které byly vyseknuty z vylisovaných destiček, o hmotnosti přibližně 5 mg, byly umístěny do hliníkové mističky a poté uzavřeny pokličkou, do níž byla jehlou udělána dírka.

7.2 Vstřikování

Zkušební tělesa pro tahovou zkoušku, rázovou houževnatost, širokoúhlou rentgenovou difrakci a polarizační mikroskop byla připravena metodou vstřikování na vstřikovacím stroji DEMAG Ergotech 50-200 system. Vstřikovací parametry jsou uvedeny v Tabulce 4, teploty jednotlivých topných zón jsou uvedeny v Tabulce 5.

Tabulka 4: Vstřikovací parametry stroje

Vstřikovací tlak [bar]	800
Vstřikovací rychlost [mm/s]	50
Dotlak [bar]	285
Čas dotlaku [s]	25
Čas chlazení [s]	15
Teplota formy [°C]	50

Tabulka 5: Teplotní zóny stroje

Tryska [°C]	240
Výstupní pásmo [°C]	230
Přechodové pásmo [°C]	220
Vstupní pásmo [°C]	180
Plnění [°C]	40
Olej [°C]	45

7.2.1 Vzorky pro stanovení mechanických vlastností

Vstřikováním bylo připraveno pro každou směs patnáct testovacích lopatek určených pro tahovou zkoušku a patnáct testovacích tělísek, resp. trámečků, o rozměrech 80x10x4 mm.

7.2.2 Vzorky pro širokoúhlou rentgenovou difrakci

Trámečky posloužily jako vzorky pro širokoúhlou rentgenovou difrakci, kdy z jedné strany byly zbroušeny na 2 mm za účelem získání jádra.

7.2.3 Vzorky pro polarizační mikroskop

Zkušební vzorky pro polarizační mikroskopii byly nařezány z trámečků na rotačním mikrotonu Leica RM 2255. Vzorek o tloušťce 20 μm byl umístěn na podložní sklíčko, zakápnutý parafinovým olejem a zakrytý krycím sklíčkem.

8 METODY ANALÝZY

8.1 Spektrofotometrie

Opacita byla změřena pomocí spektrofotometru UltraScan PRO od firmy HunterLab. Zákal vyjadřuje míru neprůsvitnosti látky a určuje se jako podíl množství záření dopadající na látku a procházející látkou. Lze jej definovat jako tu část viditelného světla rozptýlenou v úhlech větších než $2,5^\circ$ [58].

8.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Studium jednotlivých krystalických fází a stanovení stupně krystalinity bylo zajištěno pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce XRDanalysis PRO od firmy Anton Paar v režimu na odraz.

Celková krystalinita všech vzorků byla odečtena z jednotlivých difraktogramů po odečtení amorfního halo. Krystalinita (X) udává množství krystalického podílu, který se vyjadřuje jako poměr intenzit krystalické části (I_C) a amorfní části (I_A) podle rovnice (3) [19]:

$$X = \frac{I_C}{I_C + I_A} \cdot 100 [\%] \quad (3)$$

Výpočet obsahu jednotlivých fází se stanovuje z intenzit úhlů, které jsou charakteristické pro α -, β - a γ -fázi. Charakteristický úhel pro α -fázi je v $2\theta = 14,20^\circ$, $17,00^\circ$ a $18,80^\circ$; pro β -fázi v $2\theta = 16,20^\circ$ a γ -fázi v $2\theta = 20,05^\circ$ [19].

Pro vyhodnocení dvoufázových krystalických systémů, a to α/β fázi, resp. α/γ fázi, lze použít dva základní vztahy. V krystalickém systému α/β se relativní obsah β -fáze vypočítá dle rovnice (4) [19]:

$$K_{\alpha/\beta} = \frac{H_\beta}{H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3} + H_\beta} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

kde:

$K_{\alpha/\beta}$ relativní obsah β -fáze

H_β plocha β -píku

$H_{\alpha 1}$, $H_{\alpha 2}$, $H_{\alpha 3}$ plochy α -píků [19]

V případě systému α/γ jsou intenzity úhlu $2\theta = 14,20^\circ$, $17,00^\circ$ společné pro α -fázi i γ -fázi. Proto se relativní obsah γ -fáze počítá pouze z intenzit pro α_3 -fázi ($2\theta = 18,80^\circ$) a γ -fázi ($2\theta = 20,05^\circ$) a to podle rovnice (5):

$$K_{\alpha/\gamma} = \frac{H_\gamma}{H_{\alpha_3} + H_\gamma} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

kde:

$K_{\alpha/\gamma}$ relativní obsah γ -fáze

H_γ plocha γ -píku [19]

Vyskytuje-li se v systému kombinace $\alpha/\beta/\gamma$ -fáze, postupujeme podle rovnice (6):

$$K_\beta = \frac{H_\beta}{H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3} + H_\beta + H_\gamma} \cdot 100 [\%] \quad (6)$$

kde:

K_β relativní obsah β -fáze ve třífázovém systému polypropylenu [19]

Společný obsah α/γ -fáze v třífázovém systému ($K_{\alpha+\gamma}$) lze definovat pomocí rovnice (7) [19]:

$$K_{\alpha+\gamma} = 1 - K_\beta \quad (7)$$

Vzájemný vztah u třífázového systému mezi α -fází a γ -fází se získá po úpravě již zmíněné rovnice (5) a rovnice (7), proto tedy jednotlivý obsah K_α a K_γ vypočítáme pomocí rovnic (8) a (9) [19]:

$$K_\gamma = K_{\alpha/\gamma} - K_{\alpha+\gamma} \quad (8)$$

$$K_\alpha = 1 - K_\beta - K_\gamma \quad (9)$$

8.3 Diferenciální snímací kalorimetrie

Tepelné chování zkoumaných směsí bylo sledováno pomocí diferenciálního snímacího kalorimetru Mettler Toledo STAR^o System. Jako proplachovací plyn byl použit dusík. Připravené vzorky byly v prvním kroku zahřívány z 50°C na 220°C při rychlosti zahřívání $10^\circ\text{C}/\text{min}$, poté byly taveny při 220°C po dobu 5 minut z důvodu vymazání předchozí tepelné historie. Následně byly vzorky ochlazeny z 220°C na 50°C rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$, kde setrvaly po dobu 1 minutu při teplotě 50°C a poté byly opět zahřívány na 190°C rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a hned zchlazeny na 50°C rychlostí $50^\circ\text{C}/\text{min}$.

8.4 Tahová zkouška

Pro získání modulu pružnosti, pevnosti v tahu či prodloužení při přetržení byl použit zkušební přístroj Galdabini Quasar 25, který slouží pro charakterizaci mechanických vlastností.

Modul pružnosti v tahu lze vypočítat podle normy ČSN EN ISO 527-1 a to pomocí rovnice:

$$Et = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (10)$$

kde:

Et modul pružnosti v tahu, vyjádřený v megapascálech (MPa)

σ_1 napětí v MPa při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_1 = 0,05 \%$

σ_2 napětí v MPa při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_2 = 0,25 \%$

Pevnost v tahu je za daných podmínek maximální napětí vzorku při zatížení.

Prodloužení (ε) při přetržení vyjadřuje celkové protažení vzorku v době jeho přetržení.

8.5 Rázová houževnatost metodou Charpy

Zkouška rázové houževnatosti metodou Charpy byla provedena pomocí kladiva od společnosti Tinius Olsen model Impact 503 podle normy ČSN EN ISO 179-1.

8.6 Polarizační mikroskop

Morfologie vzorků byla zkoumána pomocí optického mikroskopu Olympus BX41 v programu InfinityCapture s integrovaným digitálním fotoaparátem.

9 STATISTICKÉ METODY

Pro zpracování výsledků byly použity následující vztahy:

Střední hodnota (aritmetický průměr) je definován jako součet všech hodnot náhodné proměnné x_i dělený počtem hodnot N . Vypočtený průměr pak udává, jaká stejná část z úhrnu hodnot sledované číselné proměnné připadá na jednu jednotku souboru. Výpočet podle rovnice (11) [48, 59]:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (11)$$

Směrodatná odchylka výběrového souboru se počítá jako druhá odmocnina z rozptylu podle rovnice (12) [48, 59]:

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (12)$$

Směrodatná odchylka průměru, též výběrová chyba průměru, je definována jako směrodatná odchylka všech možných výběrových průměrů z jednoho souboru, vypočítaných pro výběry o rozsahu N členů. Vyjadřuje kolísání výběrových průměrů kolem teoretické (skutečné) střední hodnoty v celém základním souboru a vypočítá se podle rovnice (13) [48, 59]:

$$\sigma = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (13)$$

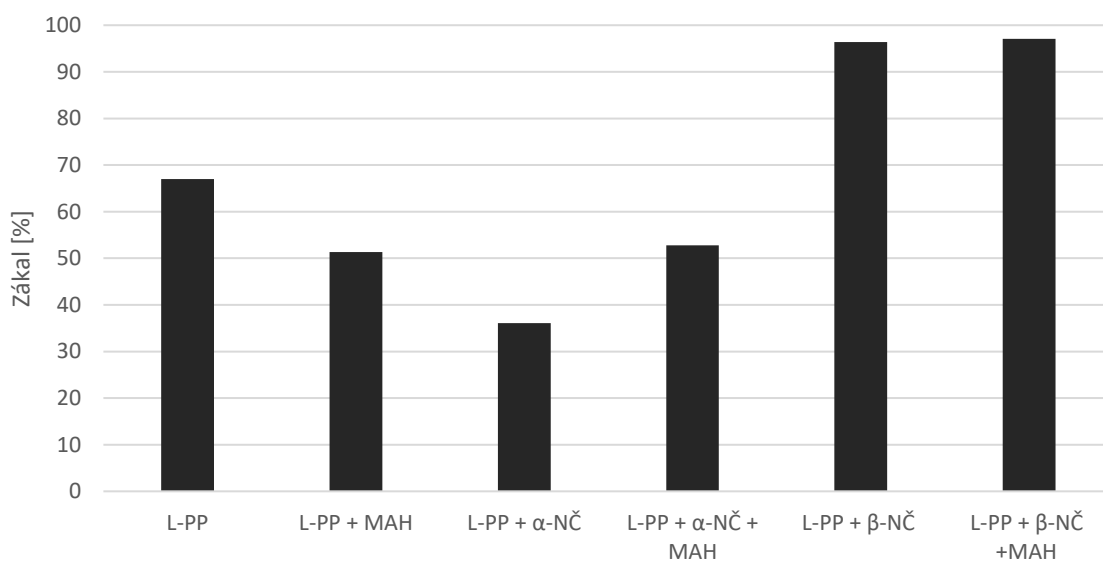
III. VÝSLEDKY A DISKUZE

10 SPEKTROFOTOMETRIE

Z Obrázku 20 je patrné, že nejnižší hodnoty zakalenosti dosahuje směs s přídavkem zjasňovacího činidla Millad 3988. Nicméně i přidáním PP-g-MAH došlo ke snížení zákalu, resp. u směsi L-PP + α -NČ o 30 % a k méně výraznému poklesu u směsi L-PP + MAH o 15 % oproti čistému polypropylenu (67 %). Lze usoudit, že přídavek PP-g-MAH může fungovat jako zjasňovací činidlo. Ke snížení zákalu pravděpodobně došlo díky menším krystalům, které mohly ve směsi po přidání PP-g-MAH vzniknout. Malé krystaly vedou k menšímu rozptylu světla, které jsou schopny snížit celkový zákal směsi. Stojí za povšimnutí, že přídavek PP-g-MAH do α -nukleované směsi dokonce nepatrně zvýšil zakalenost vzorku (o 1 %) v porovnání s L-PP + MAH (Tabulka 6). Na druhou stranu přídavek β -nukleačního činidla do L-PP způsobil významné zhoršení opacity vzorku u směsi s i bez přídavku PP-g-MAH, což je dáno přítomností β -fáze, která způsobuje výrazně větší rozptyl světla než α -fáze.

Tabulka 6: Naměřené hodnoty zákalu [%]

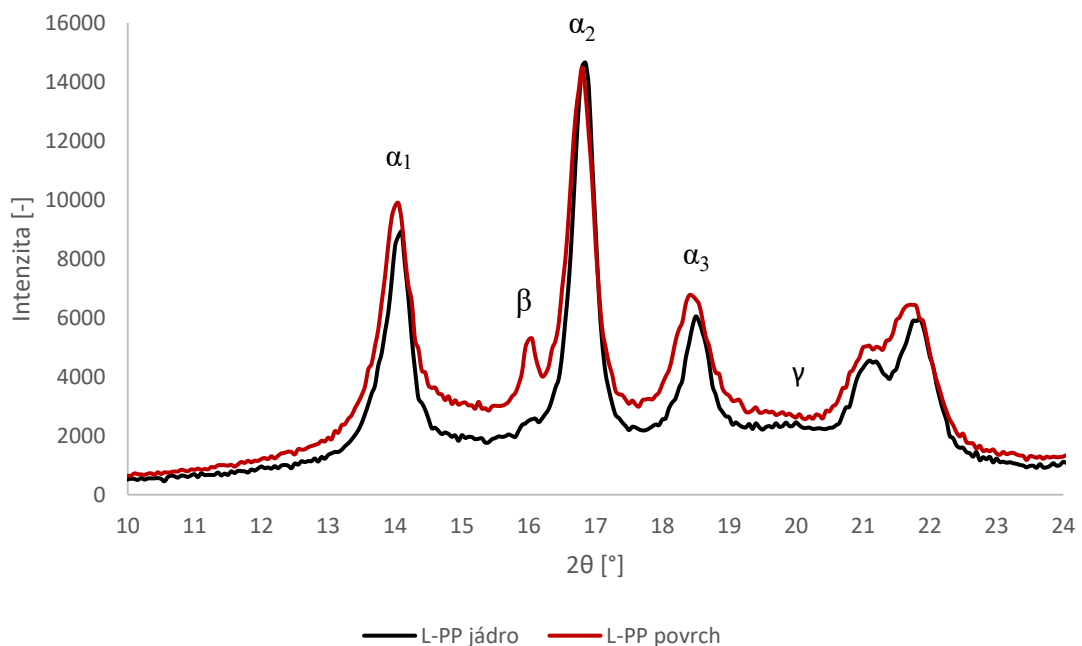
L-PP	67,0
L-PP + MAH	51,3
L-PP + α -NČ	36,1
L-PP + α -NČ + MAH	52,8
L-PP + β -NČ	96,4
L-PP + β -NČ + MAH	97,1



Obrázek 20: Zakalenost směsí

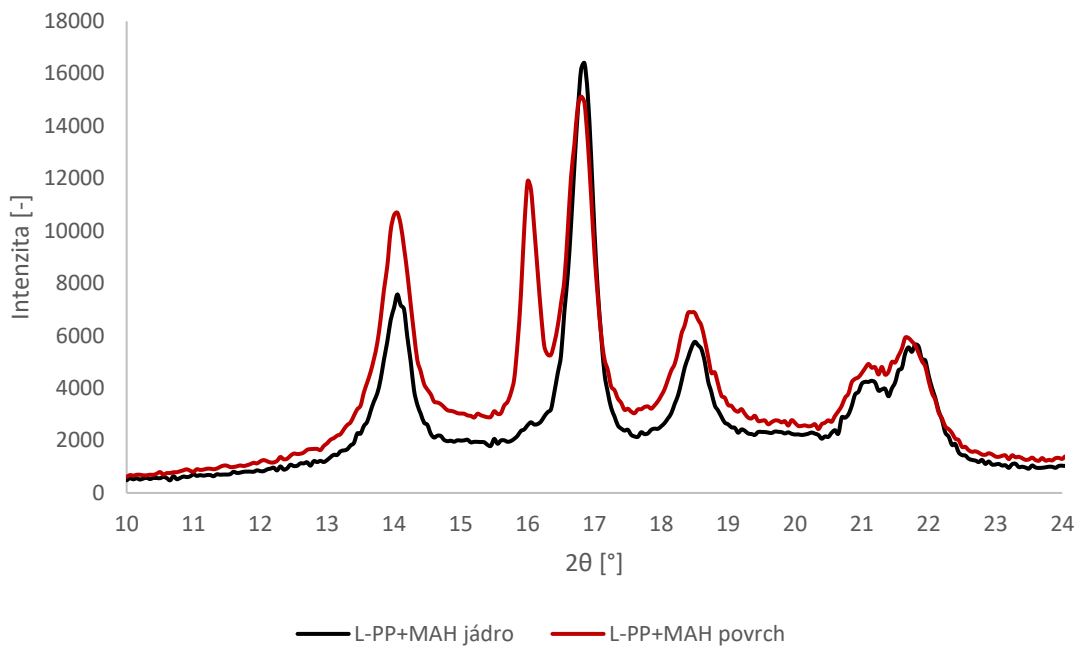
11 ŠIROKOÚHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE

Použitím širokoúhlé rentgenové difrakce se získaly informace o stupni krystalinity a o krystalické struktuře vzorků z pohledu jádra a povrchu. Jednotlivé difraktogramy směsí jsou uvedeny na Obrázku 21–26. Lze zpozorovat charakteristické difrakční píky typické pro třífázový krystalický systém, a to α -fáze α_1 ($2\theta = 14,20^\circ$), α_2 ($17,00^\circ$) a α_3 ($18,80^\circ$), dále β -fázi ($16,20^\circ$) a γ -fázi ($20,05^\circ$). Na Obrázku 27 lze vidět srovnání všech jednotlivých difraktogramů, u kterých lze zpozorovat změnu výskytu jednotlivých fází na povrchu i v jádře.



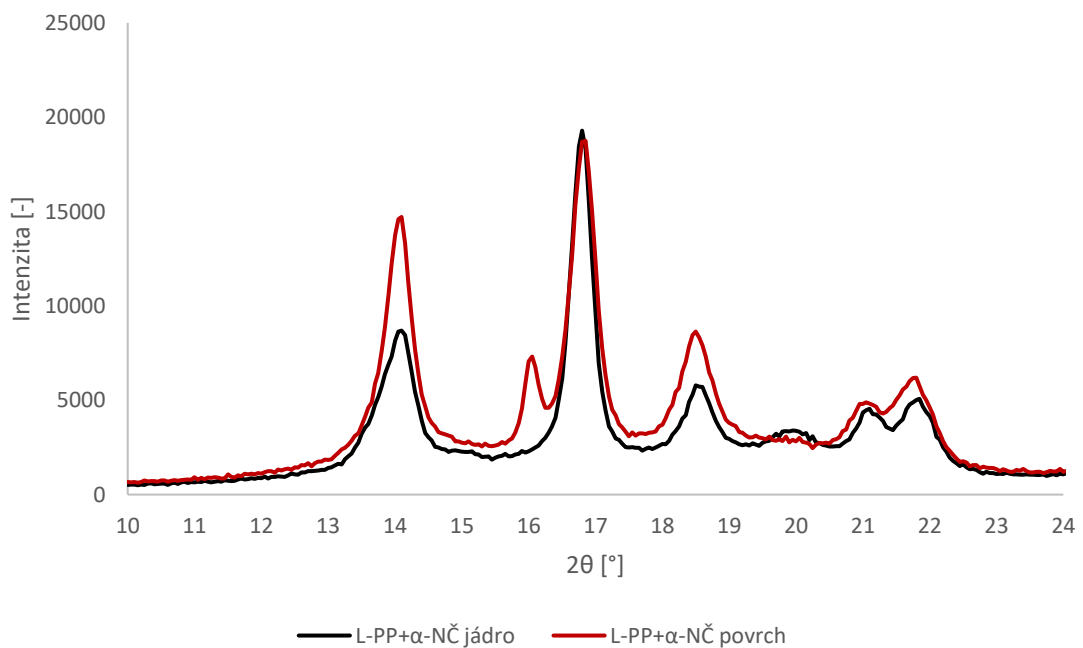
Obrázek 21: Difraktogram L-PP

Z Obrázku 21 je patrné, že převládající krystalická fáze je monoklinická α -fáze. Jsou zde pozorovány všechny tři píky, které jsou pro α -fázi charakteristické. Pík odpovídající trigonální β -fázi je patrný na povrchu i v jádře, nicméně v jádře má tento pík velmi malou intenzitu a obsah β -fáze je zde tedy velmi malý (Tabulka 8). V oblasti $2\theta = 20,05^\circ$ si lze všimnout malého píku typického pro γ -fázi v případě difrakční křivky pro jádro.

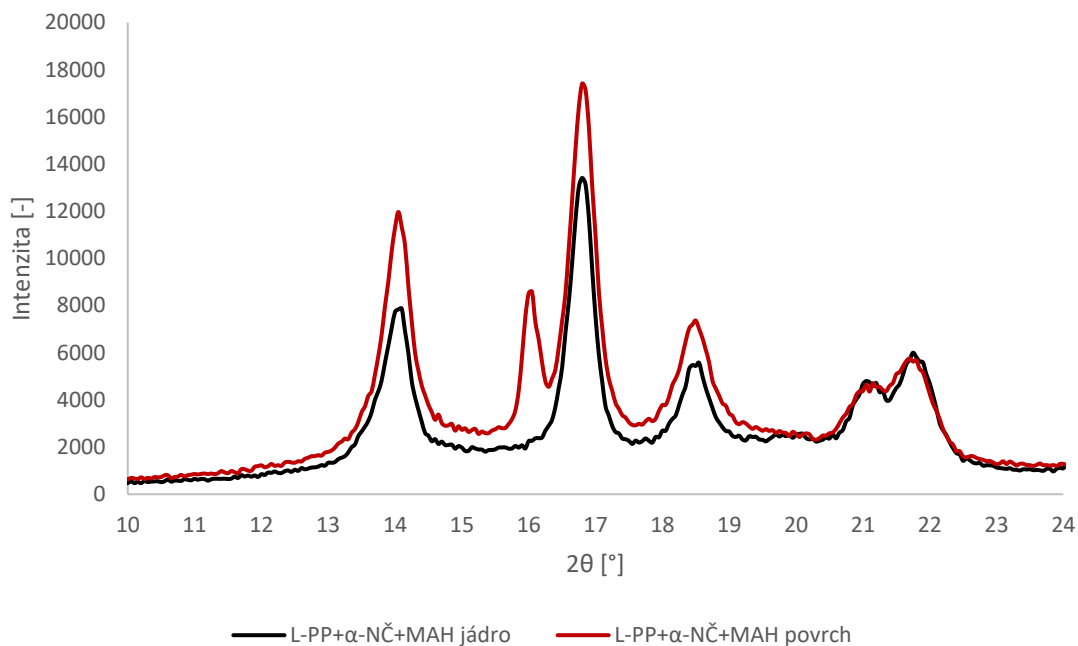


Obrázek 22: Difraktogram L-PP + MAH

S přidavkem PP-g-MAH do L-PP (směs L-PP + MAH) došlo oproti čistému L-PP k výskytu dominantního β -píku na povrchu, což je patrné z Obrázku 22. Oproti tomu v jádře je β -fáze velmi malá, dosahuje pouze 2 %, stejně jako v případě jádra u L-PP.

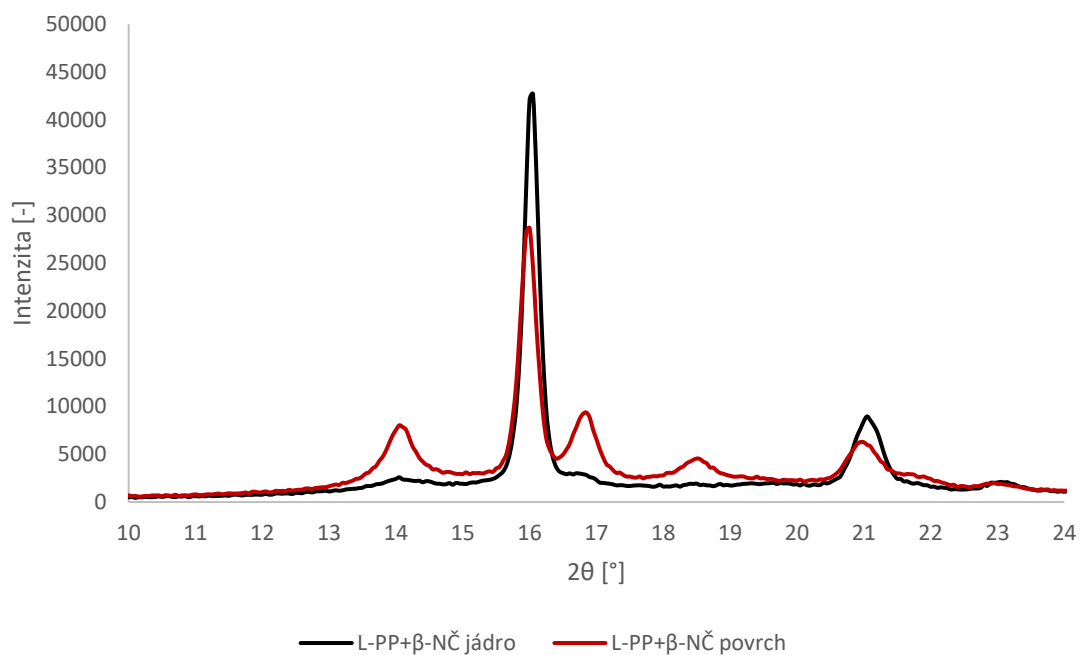
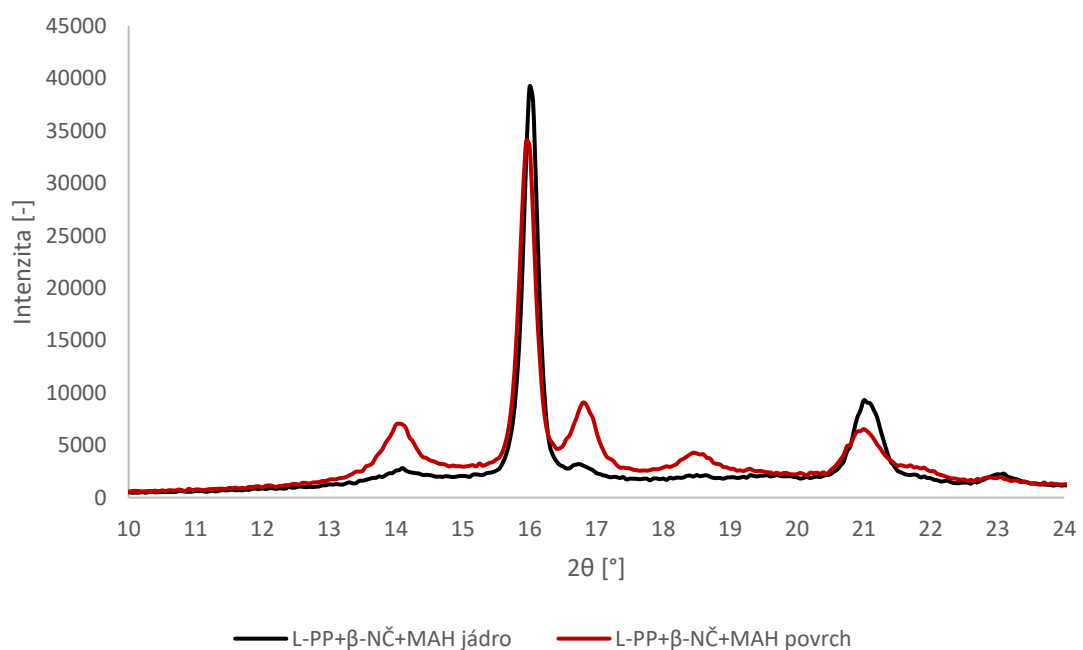
Obrázek 23: Difraktogram L-PP + α -NČ

Na Obrázku 23 je vidět na difrakční křivce pro jádro pík charakterizující γ -fázi v oblasti $2\theta = 20,05^\circ$, nicméně v difraktogramu pro povrch se tento pík neprojevil. Je to dáno nepřítomností γ -fáze na povrchu. Přídavkem α -nukleačního činidla došlo k úplnému vymizení β -fáze z jádra, avšak na povrchu se stále nachází pík odpovídající β -fázi, který ovšem vykazuje menší intenzitu než v případě jádra u směsi L-PP + MAH (Obrázek 22).

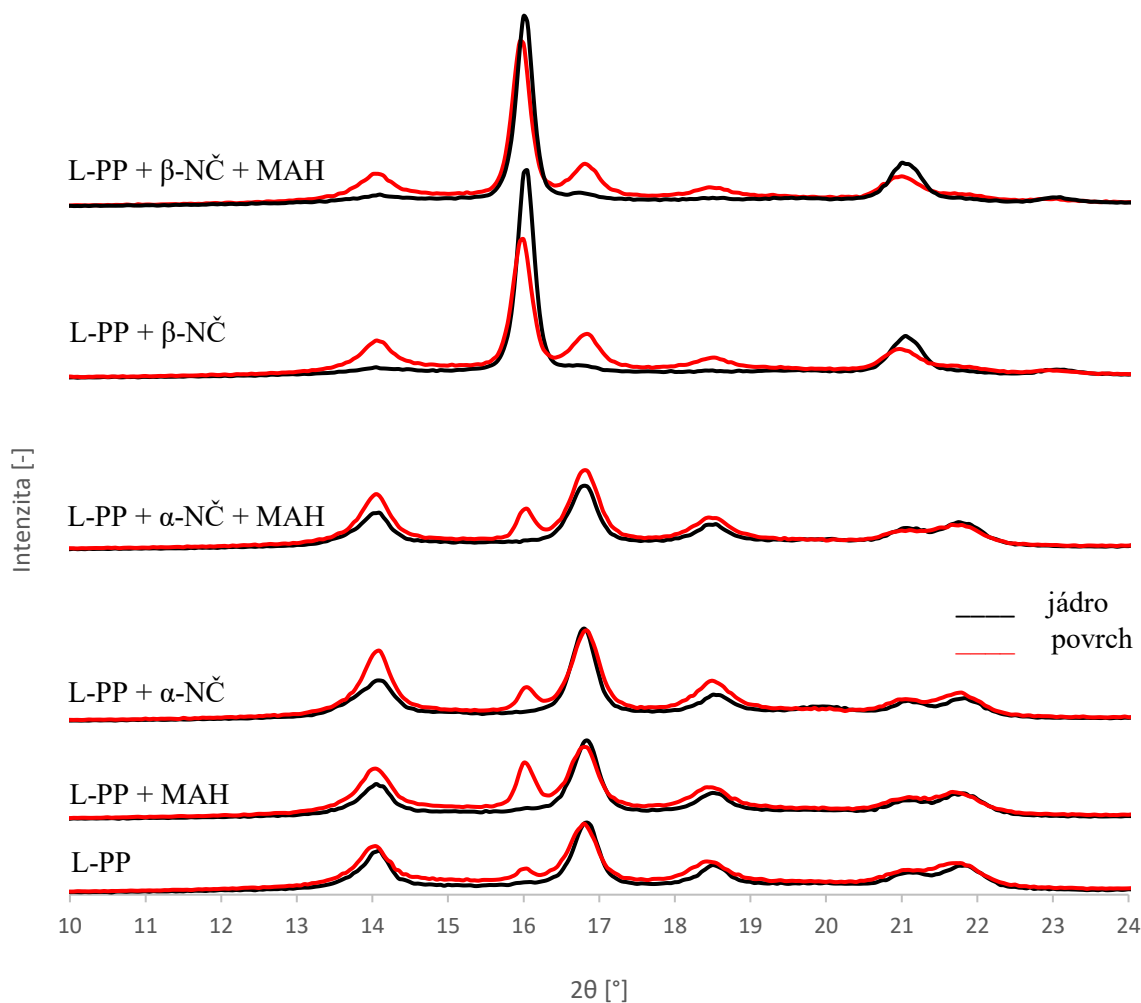


Obrázek 24: Difraktogram L-PP + α -NČ + MAH

V případě polypropylenu s přídavkem α -nukleačního činidla i PP-g-MAH (směs L-PP + α -NČ + MAH) opět pozorujeme β -pík na povrchu a oproti směsi bez přídavku PP-g-MAH (Obrázek 23) vykazuje větší intenzitu. Je tedy pravděpodobné, že přídavek PP-g-MAH do L-PP podporuje vznik β -fáze. Stojí za povšimnutí, že difrakční křivky pro jádro, na Obrázku 21, 23 a 24, jako jediné vykazují pík pro γ -fázi.

Obrázek 25: Difraktogram L-PP + β -NČObrázek 26: Difraktogram L-PP + β -NČ + MAH

Na Obrázku 25 a 26 odpovídající vzorkům L-PP + β -NČ a L-PP + β -NČ + MAH nelze přehlédnout dominantní pík v oblasti $2\theta = 16,20^\circ$, z čehož je jasně patrné, že přidavek β -nukleační činidla má silný vliv na tvorbu β -fáze.

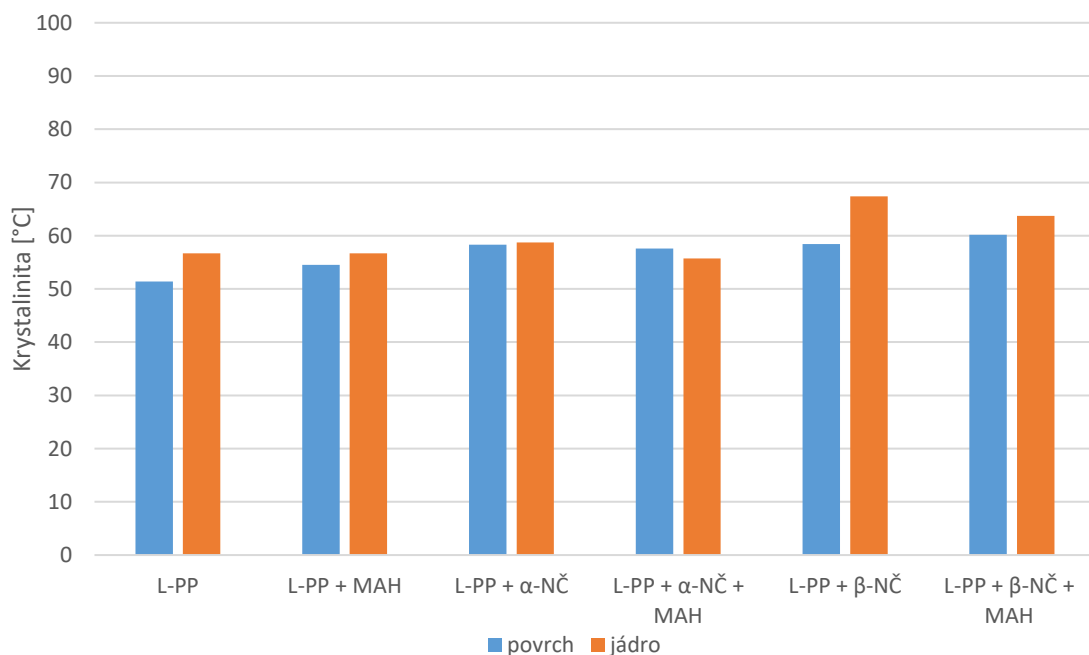


Obrázek 27: Přehled difraktogramů jednotlivých směsí

Obrázek 27 srovnává difraktogramy povrchu a jádra všech směsí. U směsí s přídavkem NU 100 dominuje pík v oblasti typické pro β -fázi a rovněž u píků charakteristických pro α -fázi došlo ke snížení intenzity. Je patrné, že přídavkem 0,2 hm. % Millad 3988 dojde ke zvýšení velikosti píků α -fáze. Lze zpozorovat trend, kde u směsí bez β -nukleačního činidla se obsah β -fáze značně projevuje jen v případě povrchu, nikoliv v jádře. Podle Vargy *et al.* [60] je to dáno tím, že během smykového namáhání taveniny z kinetických důvodů dojde k převládnutí tvorby β -sférolitických jader, které ukončují růst monoklinické α -fáze na již vytvořených α -jádrech. Tento jev je označován jako α - β sekundární nukleace. Rovněž lze zpozorovat zajímavý trend, že přídavek polypropylenu roubovaného maleinanhydridem do směsí bez β -nukleačního činidla značně potlačil tvorbu β -píku.

Tabulka 7: Krystalinita [%]

označení	povrch	jádro
L-PP	51	57
L-PP + MAH	55	57
L-PP + α -NČ	58	59
L-PP + α -NČ + MAH	58	56
L-PP + β -NČ	58	67
L-PP + β -NČ + MAH	60	64

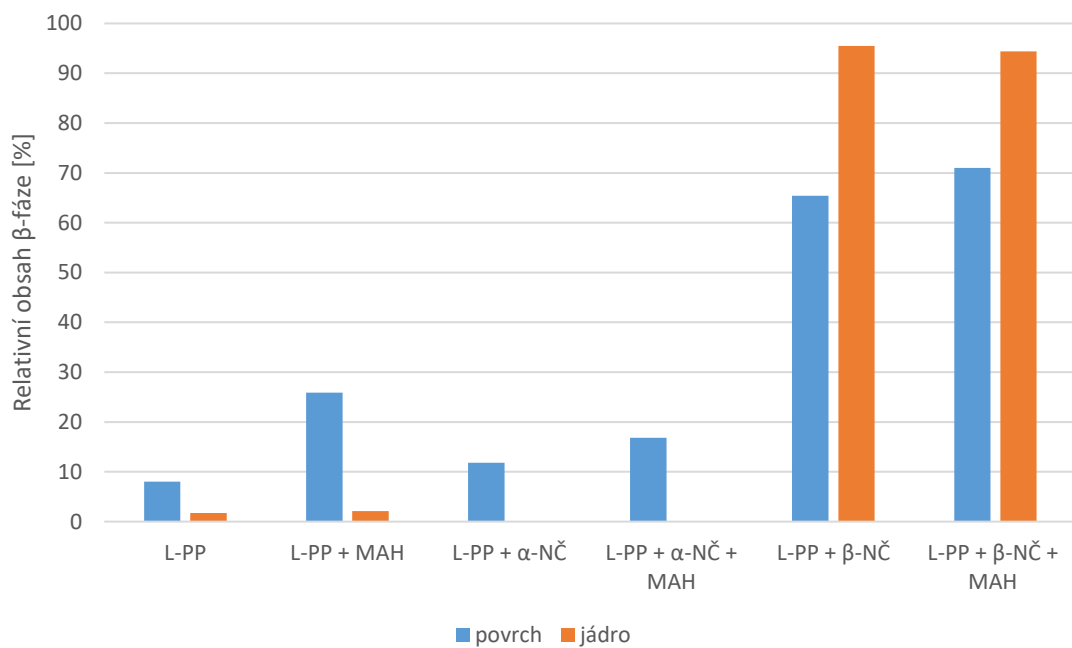


Obrázek 28: Krystalinita směsí

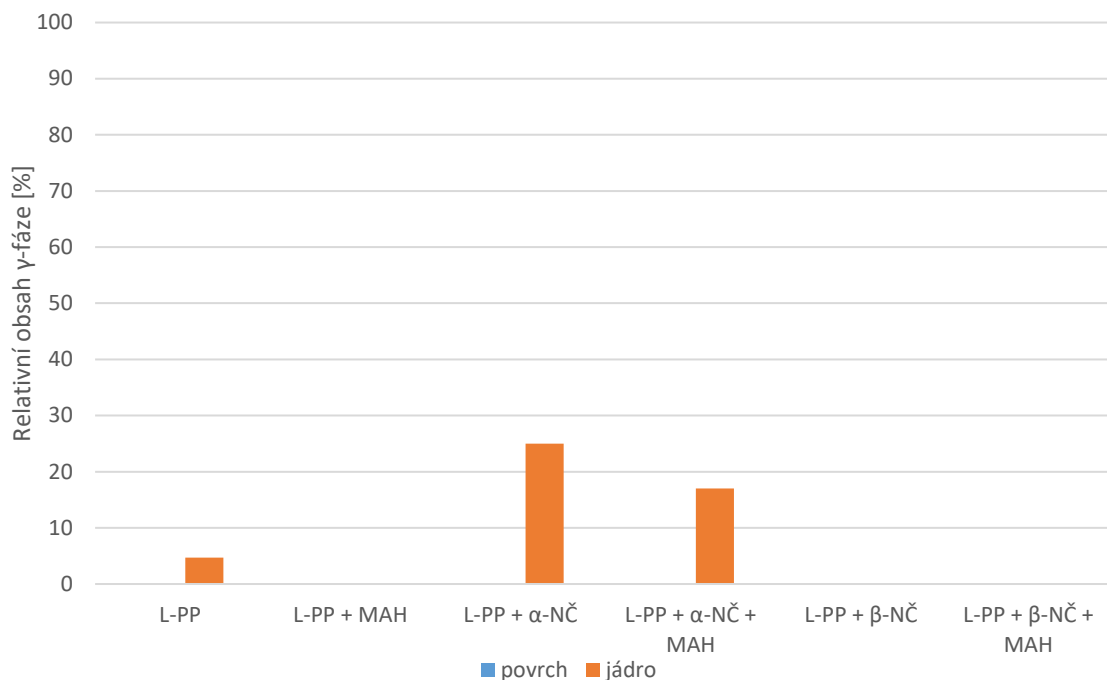
Celková krystalinita (Obrázek 28) všech směsí v jádře i na povrchu dosahovala více než 50 %, nezávisle na složení směsí (Tabulka 7). Lze zpozorovat, že krystalinita všech směsí, s výjimkou L-PP + α -NČ + MAH, je v jádře o něco vyšší. To může být zapříčiněno teplotou vstřikovací formy, kdy nejdříve dojde ke kontaktu povrchu vstřikovaného vzorku s formou, která má nižší teplotu než vstřikovaný vzorek, tím má tedy materiál na povrchu méně času na vytvoření uspořádané struktury ve srovnání s jádrem. Celkově mírně vyšší hodnoty krystalinity vykazují β -nukleované směsi oproti čistým či α -nukleovaným směsí. Krystalinita směsi L-PP + PP-g-MAH je větší než krystalinita čistého PP, což je pravděpodobně způsobeno sníženou molekulovou hmotností v důsledku roubování.

Tabulka 8: Relativní obsah β -fáze [%]

označení	povrch	jádro
L-PP	8	2
L-PP + MAH	26	2
L-PP + α -NČ	12	0
L-PP + α -NČ + MAH	17	0
L-PP + β -NČ	65	96
L-PP + β -NČ + MAH	71	94

Obrázek 29: Relativní obsah β -fázeTabulka 9: Relativní obsah γ -fáze [%]

označení	povrch	jádro
L-PP	-	5
L-PP + MAH	-	-
L-PP + α -NČ	-	25
L-PP + α -NČ + MAH	-	17
L-PP + β -NČ	-	-
L-PP + β -NČ + MAH	-	-

Obrázek 30: Relativní obsah γ -fáze

Příslušné procentuální zastoupení β -fáze a γ -fáze je znázorněno na Obrázku 29–30. Pro zjištění relativního obsahu jednotlivých krystalických fází byly použity rovnice 4–9. Výsledky ukazují, že směsi bez přídavku β -nukleačního činidla detekují vyšší množství β -fáze na povrchu ve srovnání s jádrem (Tabulka 8). Po přídavku 0,03 hm. % NU 100 krystalizuje L-PP + β -NČ a L-PP + β -NČ + PP-g-MAH v jádře převážně do β -fáze. Tento rozpor lze objasnit pomocí předchozích studií Vargy *et al.* [60], kteří odhalili, že v případě β -nukleovaných vzorků je detekován pokles obsahu β -fáze na povrchu. Za zmínku také stojí fakt, že přídavek PP-g-MAH potlačuje tvorbu β -fáze na povrchu u β -nenuklovaných směsí. Z Obrázku 30 je patrné, že γ -fáze vzniká pouze u čistého polypropylenu a u směsí s přídavkem Millad 3988. Konkrétní hodnoty obsahu γ -fáze jsou uvedeny v Tabulce 9.

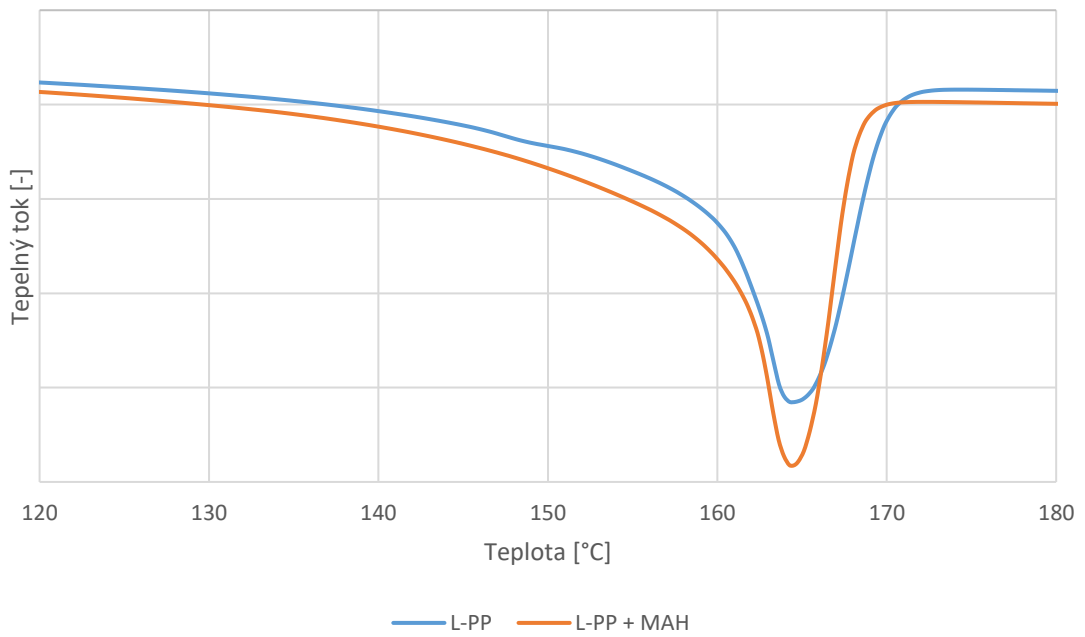
12 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE

Pomocí DSC analýzy se sledovalo tepelné chování vzorků, kde byly zjištěny teploty tání a teploty krystalizace připravených směsí. Teplota tání byla zkoumána z druhého ohřevu. Za hodnoty teploty tání a krystalizace jsou považovány maxima jednotlivých píků. Na Obrázku 35 lze vidět srovnání všech jednotlivých křivek termogramů pro tání a na Obrázku 40 porovnání termogramů krystalizačních křivek.

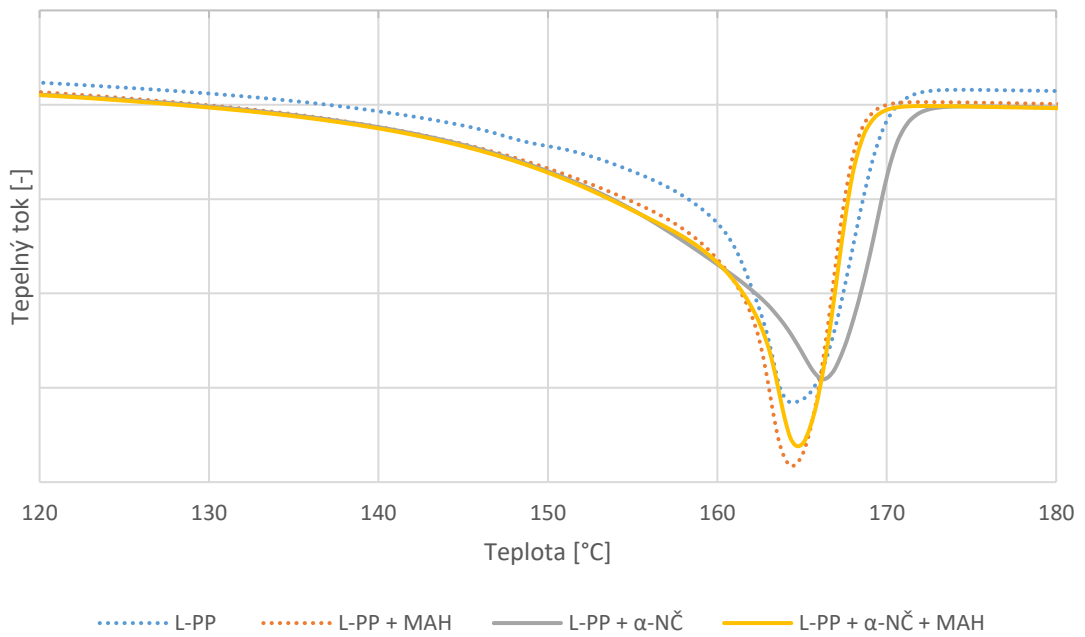
12.1 Teplota tání

Vývoj křivek teplot tání studovaných vzorků je uveden na Obrázku 35. Endotermní křivky s či bez přídavku Millad 3988 jsou si velmi podobné, vykazovaly pouze jeden pík tání, čemuž odpovídala teplota tání monoklinické α -fáze (cca 165 °C) (Obrázek 31–32). Nedošlo k žádné výrazné změně v tepelném chování vzorků. β -nukleované vzorky vykazují dva dominantní píky tání; píky s menší hodnotou teploty tání, přibližně 151 °C (Obrázek 33), odpovídají trigonální β -fázi L-PP a píky s větší hodnotou teploty tání (přibližně 170 °C) odpovídají koexistenci α -fáze. Je důležité poznamenat, že tento druhý pík neodráží přítomnost α -fáze původního vzorku, ale dočasnou rekrystalizaci během zahřívání v DSC komoře [61].

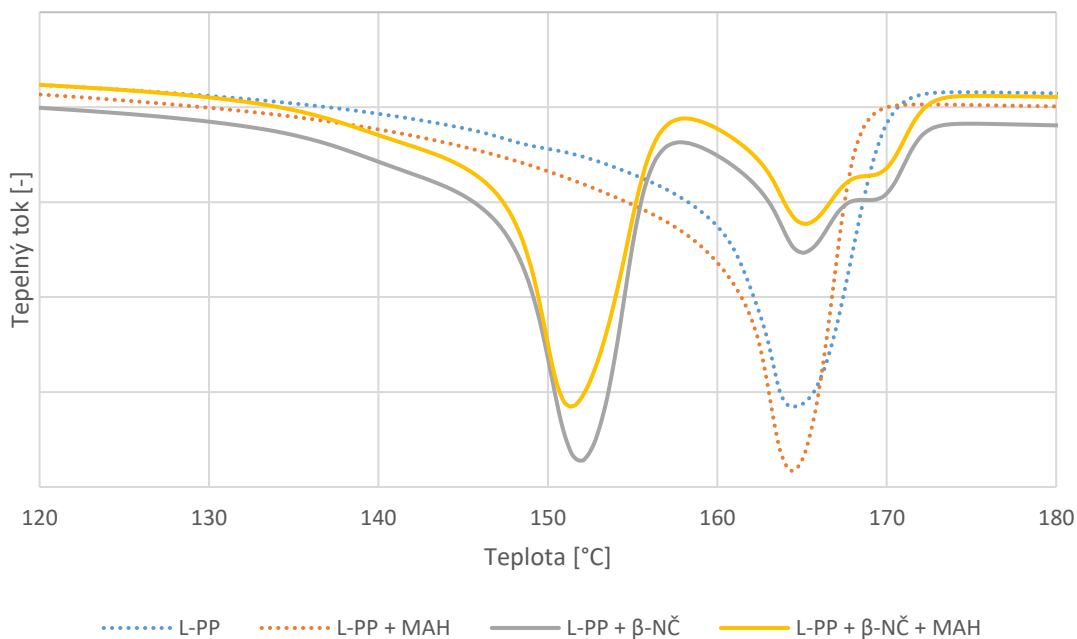
Obecně α -krystalická modifikace vykazuje výrazně vyšší teplotu tání než β -fáze. Je patrné, že L-PP, α -PP a takové směsi s přídavkem PP-g-MAH krystalizují pouze do α -fáze.



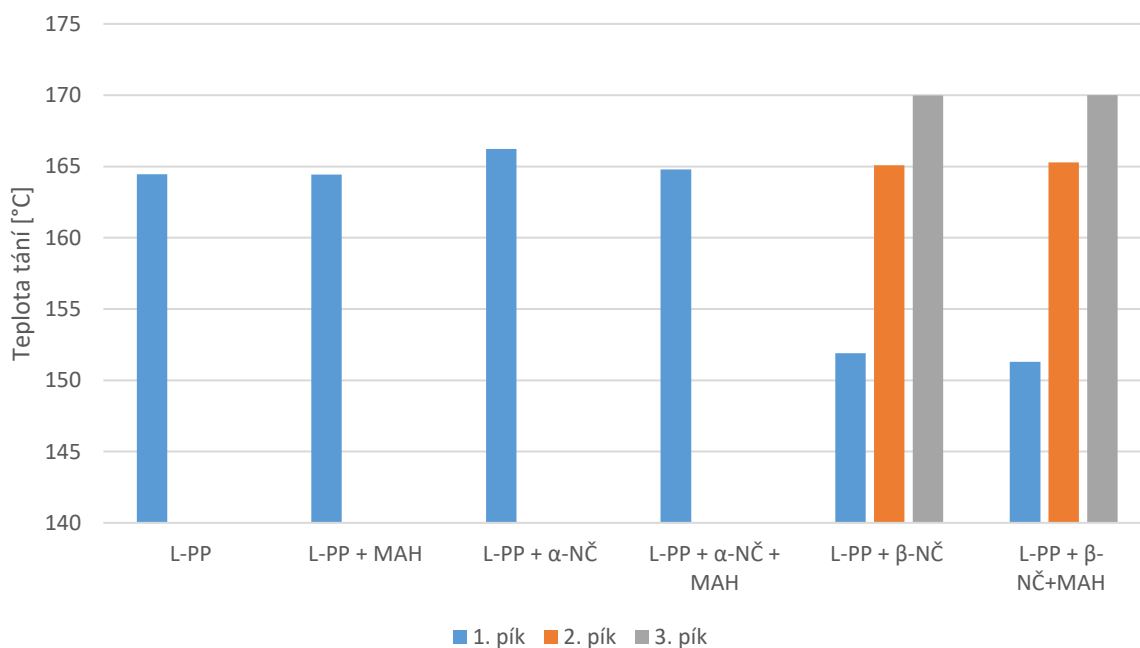
Obrázek 31: Závislost tepelného toku na teplotě u L-PP a směsi s přidavkem PP-g-MAH



Obrázek 32: Závislost tepelného toku na teplotě u směsi s Millad 3988 s/bez PP-g-MAH



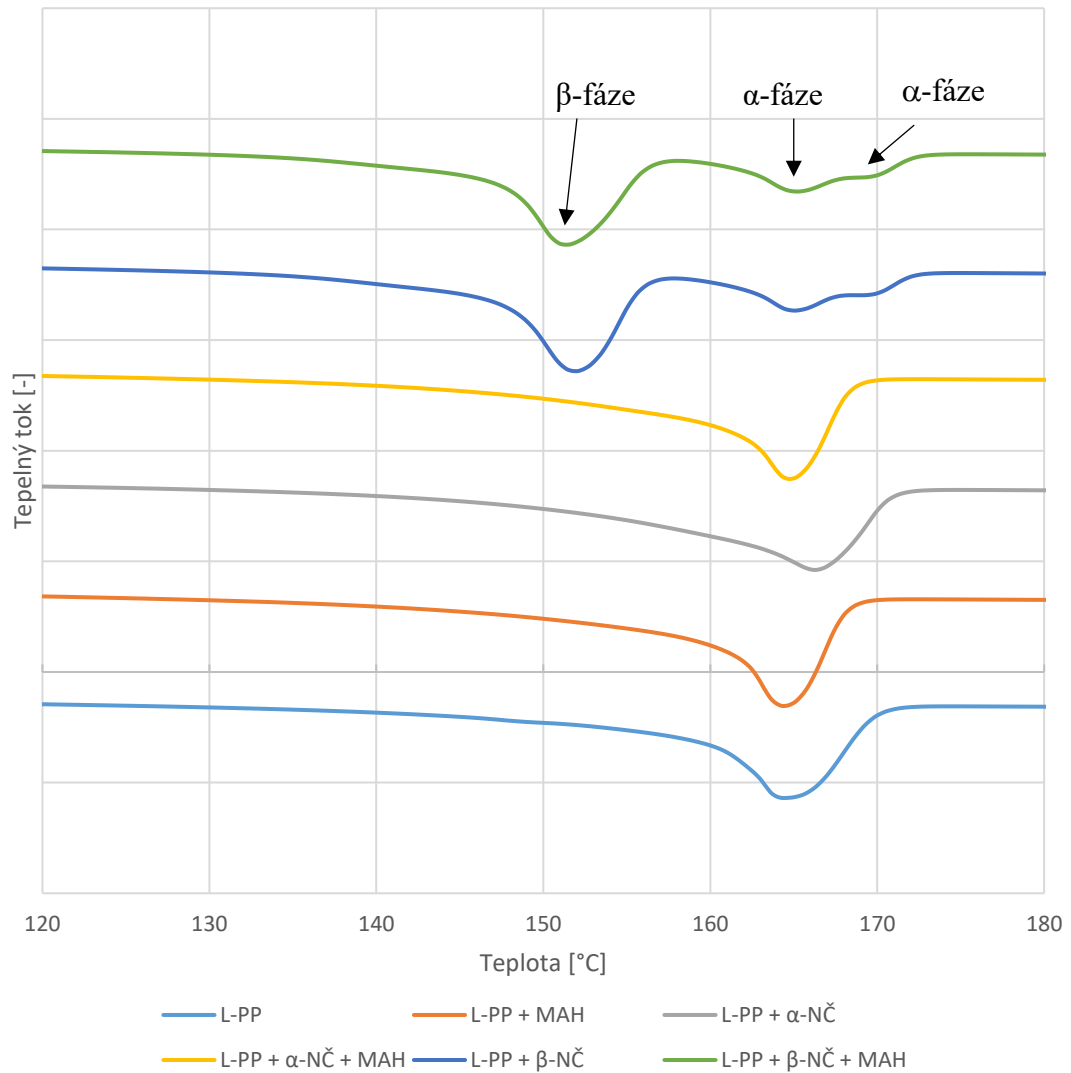
Obrázek 33: Závislost tepelného toku na teplotě u směsí s NU 100 s/bez PP-g-MAH



Obrázek 34: Teploty tání jednotlivých směsí

Jak je vidět z Obrázku 34, β -nukleační činidla zvýšila teplotu tání jednotlivých vzorků. Nicméně za zmínku stojí fakt, že přidavkem Millad 3988 do čistého polypropylenu došlo ke zvýšení teploty tání o 2 °C. Tuto skutečnost lze podložit poznatky Wypycha [44], který se ve své knize zmiňuje, že přidavek α -NČ zvyšuje teplotu tání polypropylenu o cca 3 °C. Přídavek polypropylenu roubovaného maleinanhidridem nemá výrazný vliv na vývoj teplot

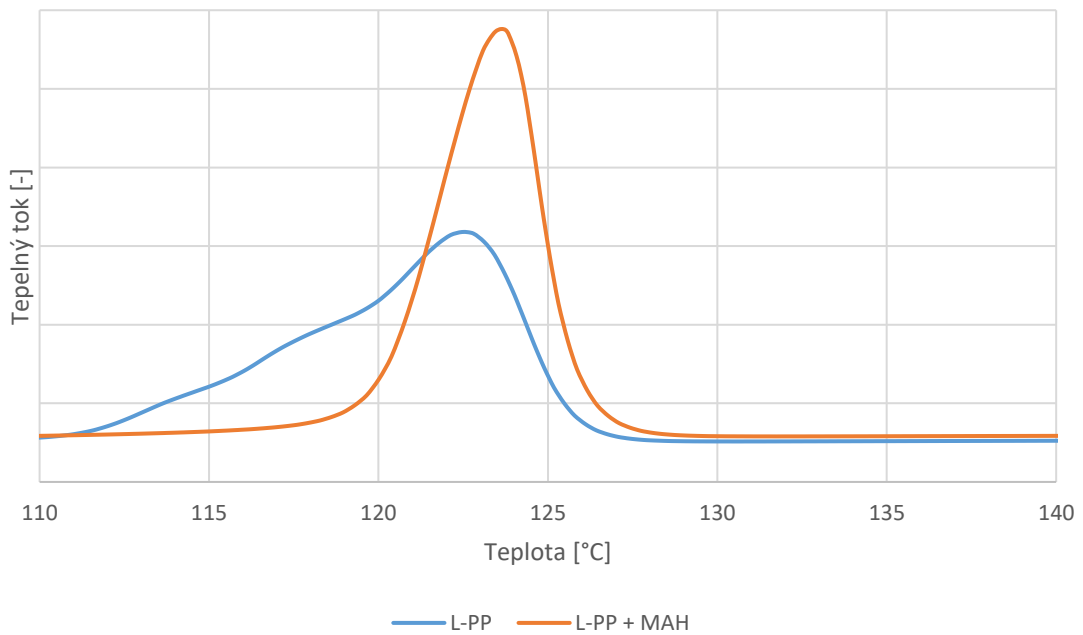
tání vzorků, teploty zůstávají prakticky stejné. Mírný pokles je pozorován jen u L-PP + α -NČ + MAH.



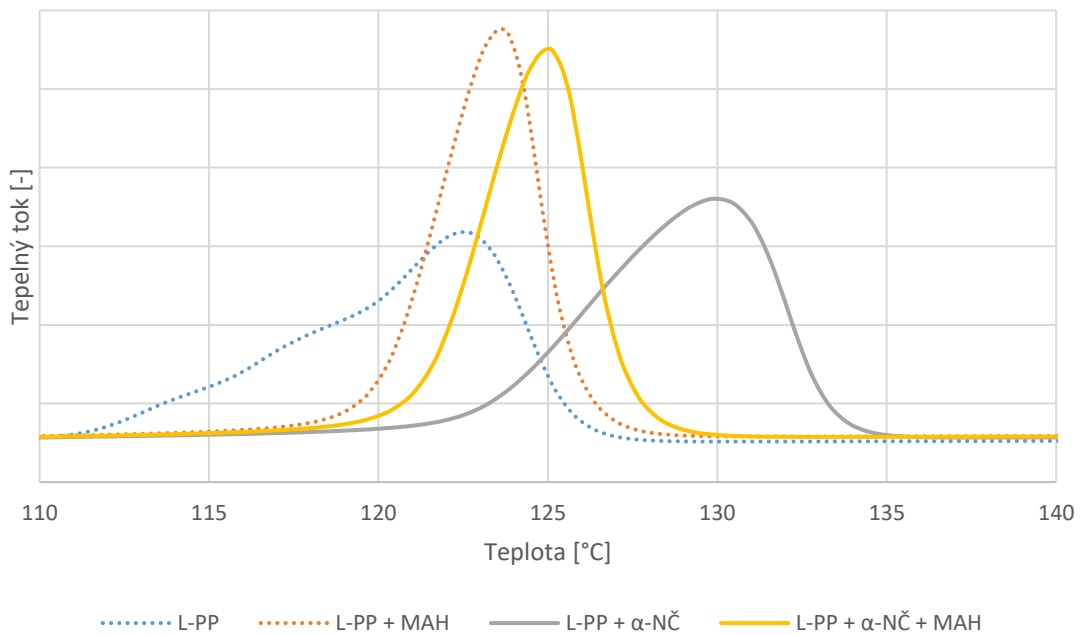
Obrázek 35: Přehled závislosti tepelného toku na teplotě jednotlivých směsí

12.2 Teplota krystalizace

Grafické znázornění teplot krystalizace se nachází na Obrázcích 36–38. Teplota krystalizace nenukleovaných směsí vykazuje nižší hodnotu, než je tomu u směsí nukleovaných pomocí α - i β -NČ. Teplota krystalizace L-PP je 122 °C a byla mnohem nižší než v případě L-PP + α -NČ (130 °C). S přidavkem β -nukleačního činidla došlo jen k nepatrnému zvýšení teploty krystalizace, a to cca o 2 °C v porovnání s čistým L-PP (Tabulka 10). Na druhou stranu přidavek činidla Millad 3988 zvýšil teplotu krystalizace o 7 °C (Obrázek 39). Toto tvrzení lze rovněž doložit studií Sowinski *et. al* [62], kteří došli k závěru, že teplota krystalizace se přidavkem α -nukleačního činidla značně zvýšila v porovnání s čistým polypropylenem. Také s přidavkem polypropylenu roubovaného maleinanhydridem k čistému L-PP došlo k nepatrnému zvýšení teploty krystalizace. Dále měl přidavek PP-g-MAH vliv na šířku krystalizačního píku u směsi L-PP + MAH a L-PP + α -NČ + MAH, kdy přidavkem došlo ke zúžení krystalizačního píku oproti stejným směsím bez obsahu PP-g-MAH, což vede ke zrychlení krystalizace. Je to dáno tím, že krystalizace PP-g-MAH probíhá především heterogenní nukleací, zatímco krystalizace L-PP probíhá jak heterogenní, tak homogenní nukleací. Homogenní nukleace začíná spontánně pod bodem tání polymeru, vyžaduje delší dobu, zatímco heterogenní jádra se tvoří současně, jakmile se dosáhne krystalizační teploty. Homogenní nukleace proto vyžaduje více času při vyšších krystalizačních teplotách. Doba dosažení maximálního stupně krystalizace je tedy u L-PP delší než u PP-g-MAH [63]. Zrychlení krystalizace vede ke zkrácení zpracovatelských časů během procesů vytlačování a vstřikování [28, 29]. Naopak u směsi L-PP + β -NČ + MAH nedošlo v porovnání se směsí L-PP + β -NČ ke zúžení píku a obě směsi vykazují pík se stejným trendem. Teplota krystalizace směsí L-PP + β -NČ + MAH a L-PP + β -NČ je téměř srovnatelná.

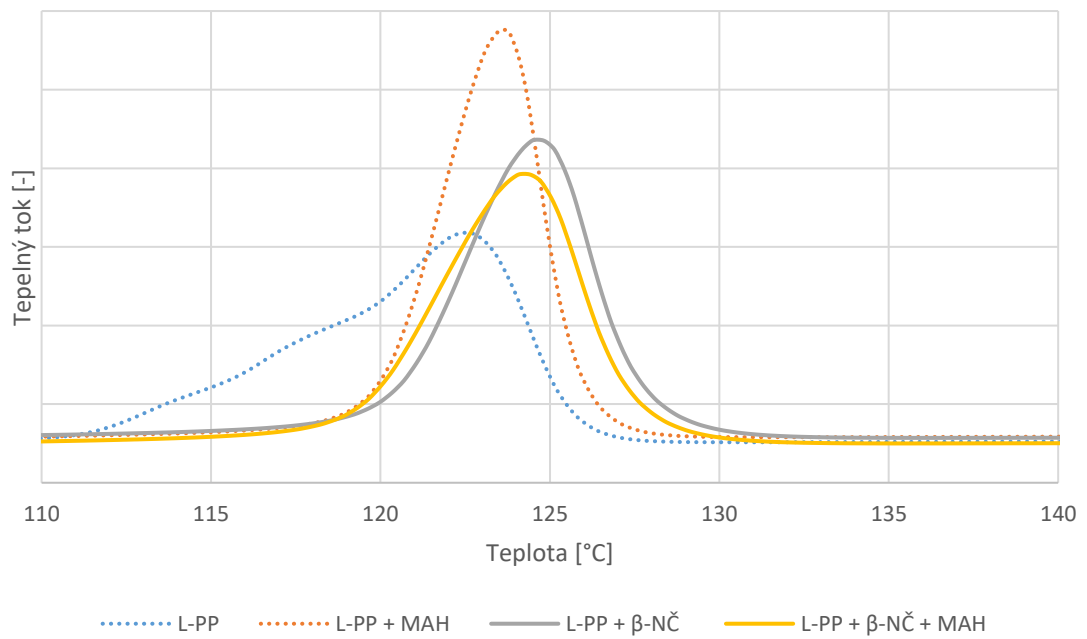


Obrázek 36: Závislost tepelného toku na teplotě u L-PP a s přidavkem PP-g-MAH

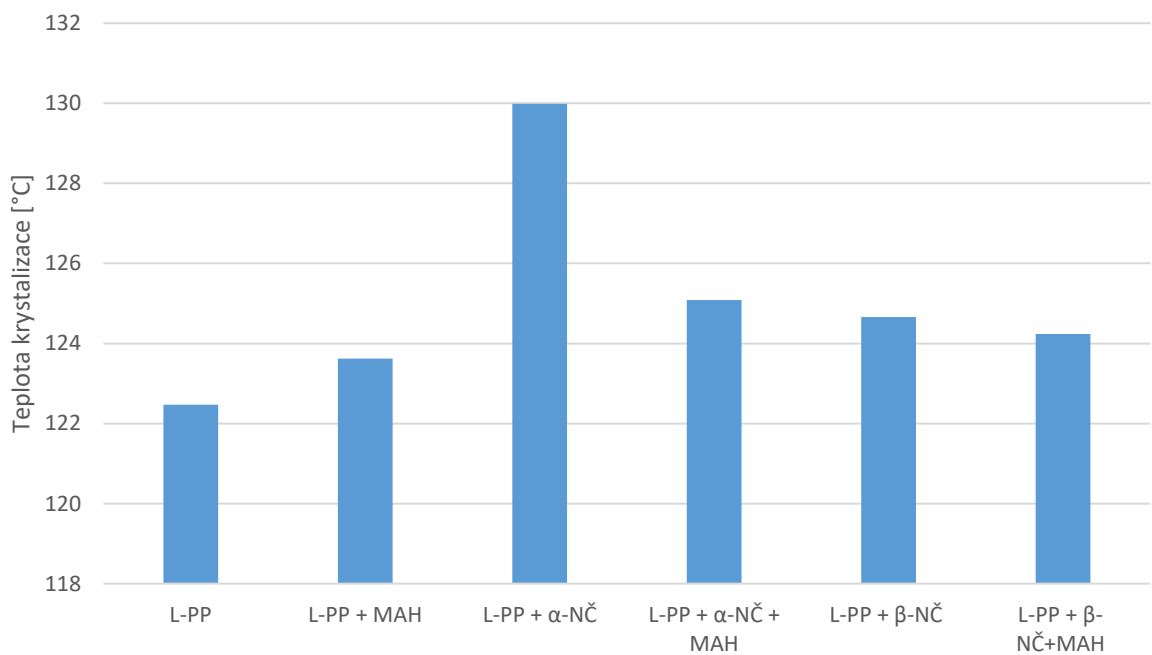


Obrázek 37: Závislost tepelného toku na teplotě u směsi s Millad 3988 s/bez PP-g-MAH

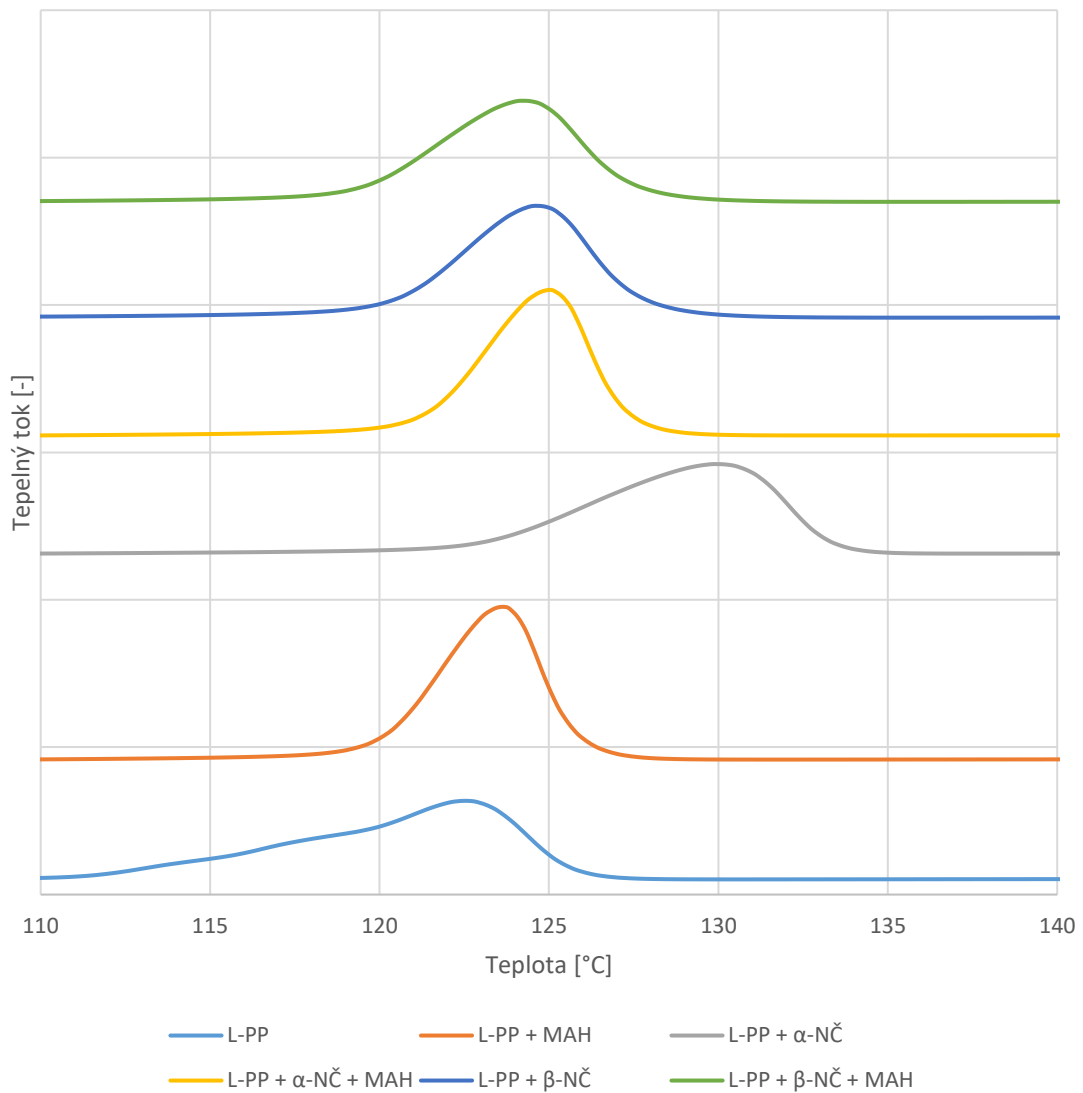
Přidavek PP-g-MAH do čistého L-PP a přidavek α -nukleačního činidla způsobil zúžení píku; to může být pravděpodobně doprovázeno zrychlením krystalizace, což naznačuje, že polypropylen roubovaný maleinanhydridem působí jako nukleační činidlo. Toto tvrzení lze rovněž podložit studií [63]. Stojí za zmínku, že termogram L-PP + α -NČ vykazuje podobný trend jako v případě L-PP.



Obrázek 38: Závislost tepelného toku na teplotě u směsí s NU 100 s/bez PP-g-MAH



Obrázek 39: Srovnání teplot krystalizace jednotlivých směsí



Obrázek 40: Přehled teplot krystalizace jednotlivých směsí

Tabulka 10: Hodnoty teploty tání a krystalizace získané z vyhodnocení DSC pro charakteristické píky PP

označení	teplota tání		teplota krystalizace	
	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]	ΔH_c [J/g]	T_c [°C]
L-PP	-114,89	164,45	110,87	122,47
L-PP + MAH	-121,58	164,43	117,34	123,62
L-PP + α-NČ	-123,46	166,23	119,81	129,99
L-PP + α-NČ + MAH	-114,77	164,78	115,91	125,08
L-PP + β-NČ	-75,42	151,91	110,43	124,66
	-25,65	165,08		
	-1,83	169,97		
L-PP + β-NČ + MAH	-69,93	151,30	109,93	124,24
	-24,90	165,28		
	-1,65	170,00		

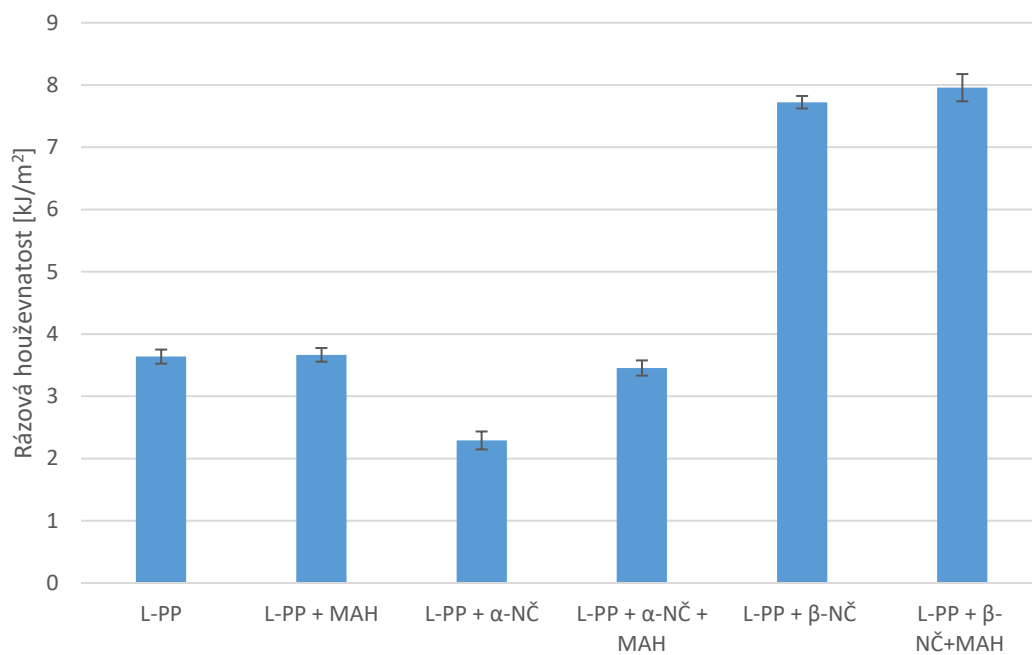
13 RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST METODOU CHARPY

Dále byl studován vliv přídavku polypropylenu roubovaného maleinanhydridem společně s přídavkem nukleačních činidel do směsí s lineárním polypropylenem na rázovou houževnatost. Výsledky měření jsou uvedeny na Obrázku 41, konkrétní dosažené hodnoty jsou v Tabulce 11. Celkem bylo provedeno deset měření pro každou směs.

Směsi s přídavkem β -nukleačního činidla dosahovaly nejvyšší rázové houževnatosti ze všech porovnávaných směsí, je tedy zjevné, že β -nukleační činidlo zvyšuje rázovou houževnatost polypropylenu. To lze pravděpodobně vysvětlit tím, že v α -sférolitech najdeme jak radiální, tak tangenciální lamely. Naproti tomu v β -formě nejsou žádné tangenciální lamely. Pouze radiální uspořádání lamel v β -sférolitech je pravděpodobně původem vyšší rázové houževnatosti této krystalické formy polypropylenu [64]. Naopak α -nukleační činidlo dosahovalo opačného účinku, kdy s jeho přídavkem do směsí došlo k poklesu rázové houževnatosti. Nicméně toto tvrzení je v rozporu s tvrzením Wypycha [65], který tvrdí, že přídavek α -nukleačního činidla vede ke zlepšení rázové houževnatosti L-PP. Přídavek polypropylenu roubovaného maleinanhydridem neměl na rázovou houževnatost téměř žádný vliv, pouze v případě směsi L-PP + α -NČ + MAH došlo ke zvýšení rázové houževnatosti přibližně o 1 kJ/m² oproti směsi L-PP + α -NČ.

Tabulka 11: Tabulka hodnot rázové houževnatosti směsí [kJ/m²]

označení	\bar{x} [kJ/m ²]	s [kJ/m ²]	σ [kJ/m ²]
L-PP	3,64	0,32	0,11
L-PP + MAH	3,66	0,31	0,11
L-PP + α -NČ	2,29	0,41	0,14
L-PP + α -NČ + MAH	3,45	0,35	0,12
L-PP + β -NČ	7,72	0,28	0,10
L-PP + β -NČ + MAH	7,96	0,62	0,22



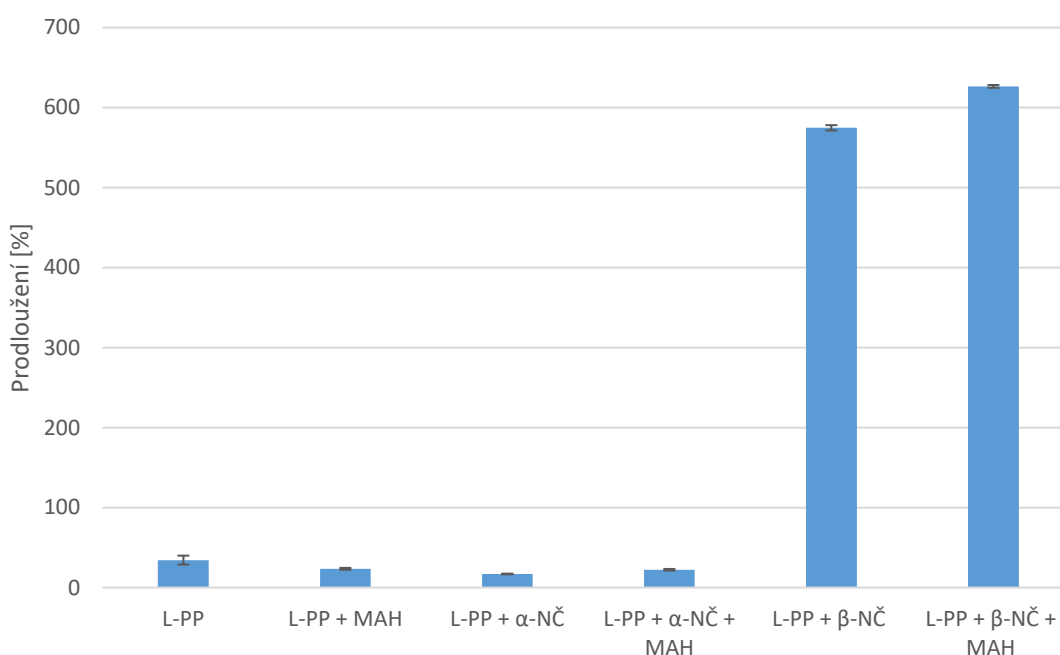
Obrázek 41: Srovnání rázové houževnatosti metodou Charpy jednotlivých směsí

14 TAHOVÁ ZKOUŠKA

Mechanické vlastnosti vstříkovaných vzorků byly získány tahovou zkouškou. Měřením byly získány hodnoty poměrného prodloužení při přetržení, pevnost v tahu, z nichž následně byl vypočten modul pružnosti v tahu (Rovnice 10) v souladu s normou ČSN EN ISO 527-1. Výsledky měření jsou uvedeny na Obrázku 42–44, konkrétní dosažené hodnoty jsou v Tabulce 12–14.

Tabulka 12: Hodnoty prodloužení [%]

označení	\bar{x} [%]	s [%]	σ [%]
L-PP	34	14,72	5,56
L-PP + MAH	23	3,07	1,16
L-PP + α -NČ	17	1,13	0,43
L-PP + α -NČ + MAH	22	2,54	0,96
L-PP + β -NČ	575	8,09	3,30
L-PP + β -NČ + MAH	627	4,23	1,73



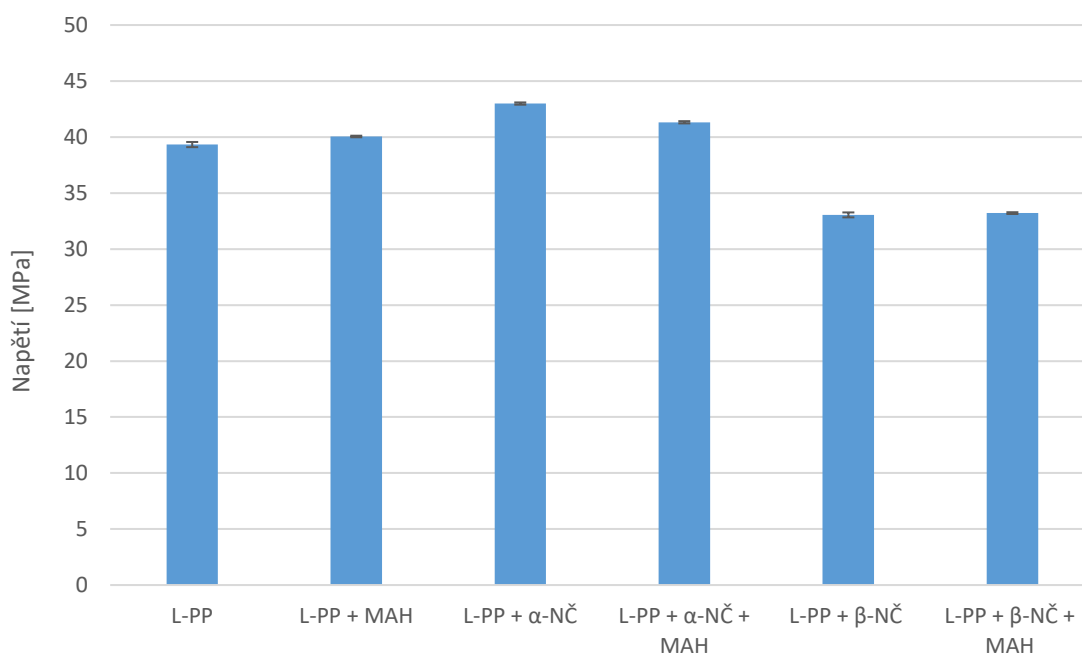
Obrázek 42: Srovnání prodloužení při přetržení jednotlivých směsí

Na Obrázku 42 lze jasně zpozorovat, že přidavek β -nukleačního činidla způsobil mnohonásobné protažení jednotlivých vzorků. U směsí s přidavkem polypropylenu roubovaného maleinanhydridem došlo k největšímu nárůstu tažnosti u směsi L-PP + β -NČ + MAH, jeho tažnost činila 627 % v porovnání se vzorky L-PP + MAH a L-PP + α -NČ + MAH, které dosáhly hodnoty tažnosti okolo 22 %, což jsou jedny

z nejnižších hodnot ze všech zkoumaných vzorků. Přídavek PP-g-MAH do čistého polypropylenu se projevil nižší hodnotou prodloužení při přetržení, nicméně v případě nukleovaných směsí měl přídavek opačný charakter, resp. zvýšení tažnosti. Směsi bez přídavku PP-g-MAH opět zaznamenaly nejvyšších hodnot v případě L-PP + β -NČ (575 %), oproti směsi L-PP či L-PP + α -NČ, nicméně hodnota prodloužení při přetržení je nižší v porovnání se směsí L-PP + β -NČ + MAH (627 %). Lze tedy konstatovat, že přídavek polypropylenu roubovaného maleinanhydridem přispívá k tažnosti α - i β - nukleovaných vzorků.

Tabulka 13: Hodnoty pevnosti v tahu [MPa]

označení	\bar{x} [MPa]	s [MPa]	σ [MPa]
L-PP	39,33	0,60	0,23
L-PP + MAH	40,05	0,18	0,07
L-PP + α -NČ	42,99	0,26	0,10
L-PP + α -NČ + MAH	41,32	0,27	0,10
L-PP + β -NČ	33,05	0,39	0,22
L-PP + β -NČ + MAH	33,21	0,09	0,07

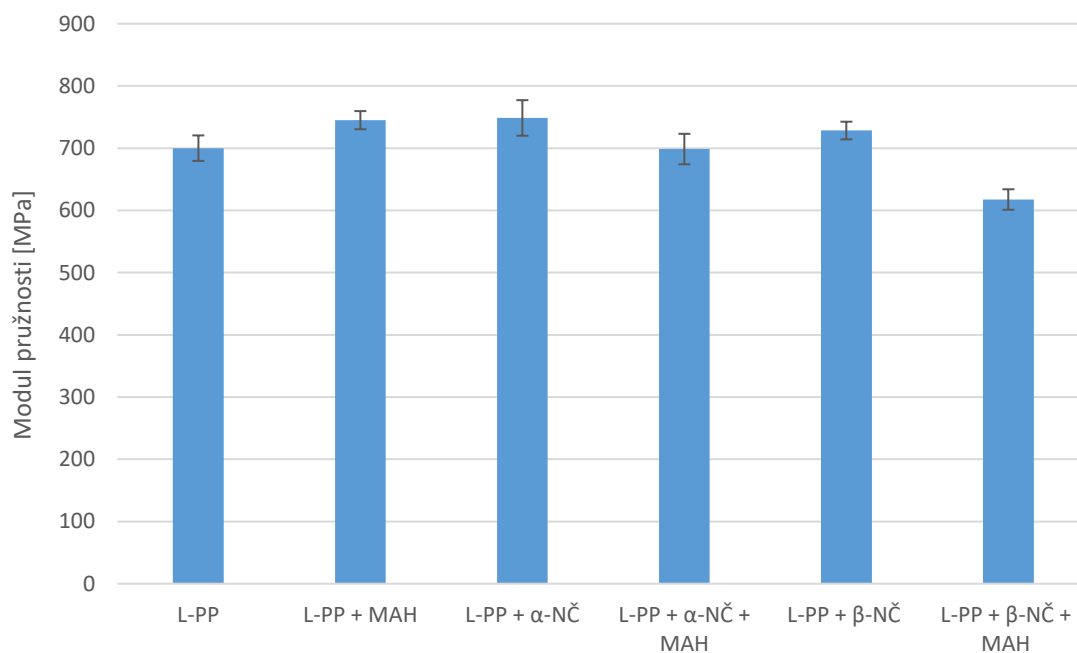


Obrázek 43: Srovnání pevností v tahu jednotlivých směsí

Na Obrázku 43 stojí za zmínku, že vyšší pevnost je hlavní výhodou α -PP ve srovnání s β -PP. V Tabulce 13 lze zpozorovat, že přídavek PP-g-MAH neměl téměř žádný vliv na maximální hodnoty napětí jednotlivých vzorků s výjimkou L-PP + α -NČ + MAH, u níž došlo ke snížení o přibližně 2 MPa.

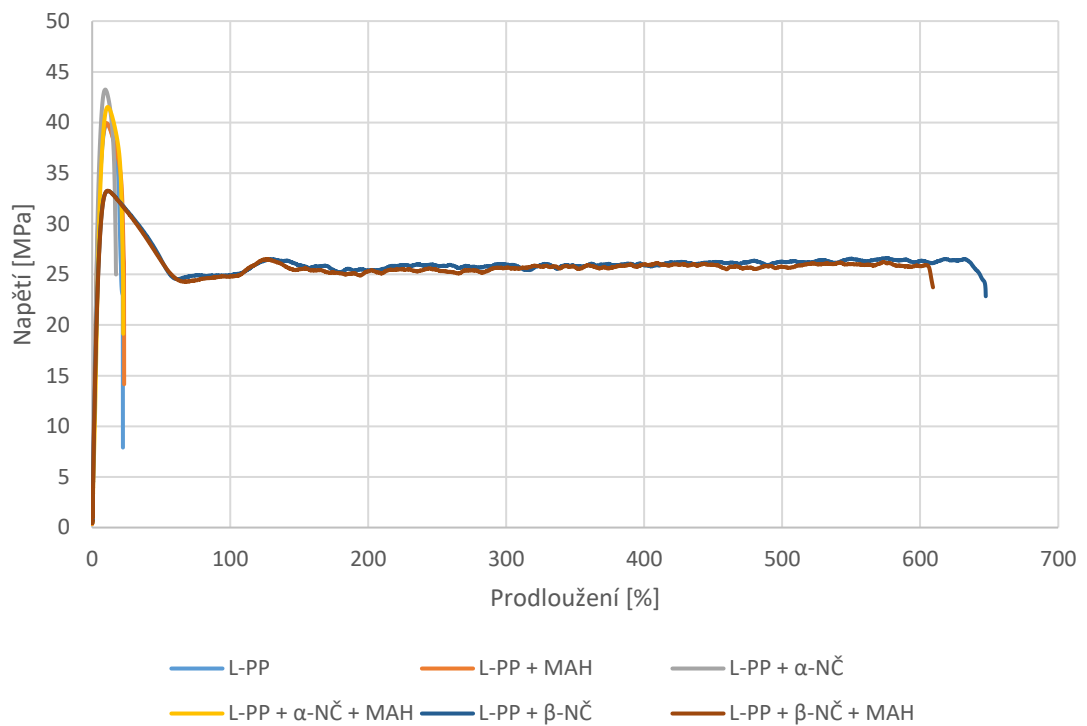
Tabulka 14: Hodnoty pro modul pružnosti v tahu [MPa]

označení	\bar{x} [MPa]	s [MPa]	σ [MPa]
L-PP	700	54,31	20,53
L-PP + MAH	745	38,51	14,56
L-PP + α -NČ	749	75,65	28,59
L-PP + α -NČ + MAH	699	64,92	24,54
L-PP + β -NČ	728	37,64	14,23
L-PP + β -NČ + MAH	618	43,54	16,45



Obrázek 44: Srovnání modulu pružnosti v tahu jednotlivých směsí

Obecně se dá tedy konstatovat, že vzhledem k horší termodynamické stabilitě β -fáze ve srovnání s α -fází lze předpokládat, že modul pružnosti v tahu u vzorků s převažující β -fází by měl být nižší než u vzorků sestávajících z prakticky čisté α -formy (Obrázek 44).



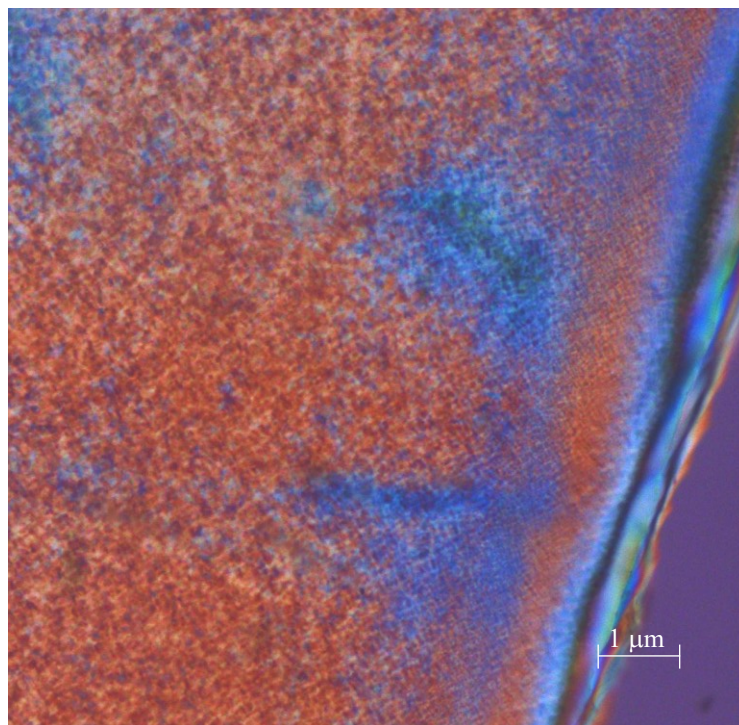
Obrázek 45: Srovnání tahových zkoušek pro jednotlivé směsi

Na Obrázku 45 lze pozorovat vynikající tažnost β -nukleovaného polypropylenu, která byla prokázána hodnotami prodloužení při přetržení, přičemž byly několikanásobně vyšší než hodnoty lineárního či α -PP.

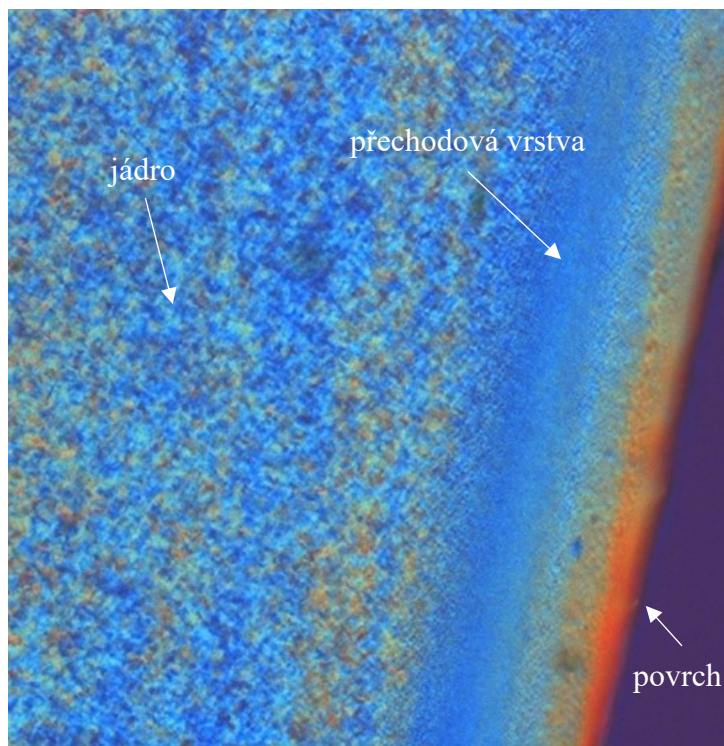
15 POLARIZAČNÍ MIKROSKOP

Pro popis struktury povrch-jádro byl použit polarizační mikroskop se zvětšením 100x. Morfologie povrchu-jádra jsou znázorněny na Obrázku 46–51. Na Obrázku 47 lze pozorovat sférolitickou strukturu jádra přecházející přes přechodovou vrstvu až k povrchu.

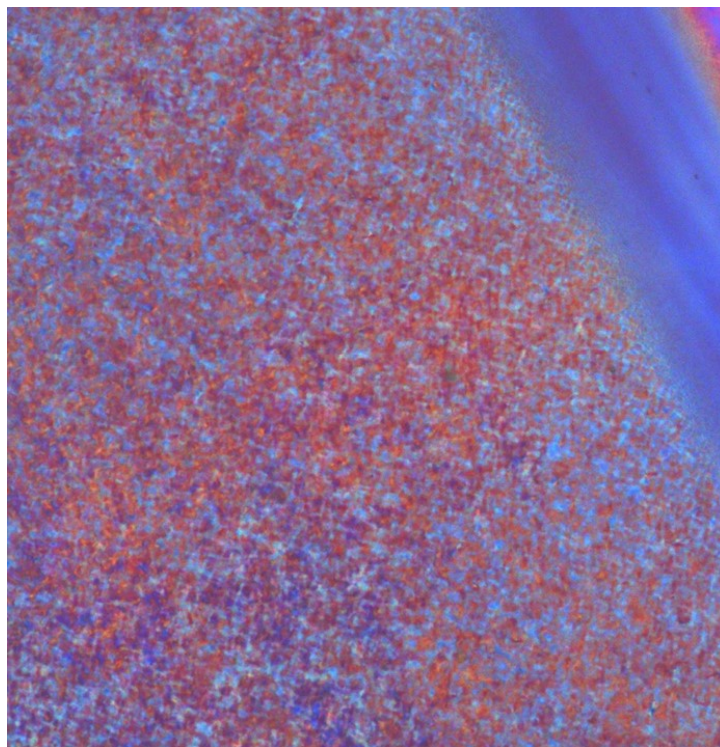
Není možné jasně určit typické sférolity charakteristické pro danou fázi. Nicméně u směsi je jistá zrnitá struktura pozorovatelná. V případě β -nukleovaných směsí je vidět hrubší struktura (Obrázek 51) než v případě jemnozrnější struktury pro α -nukleované směsi (Obrázek 48).



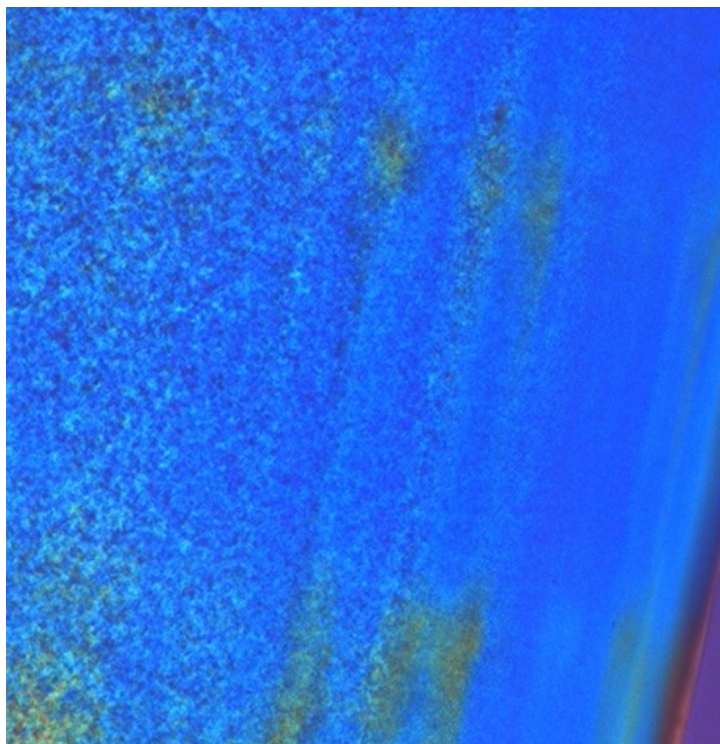
Obrázek 46: Morfologie jádra a povrchu L-PP, zvětšeno 100x



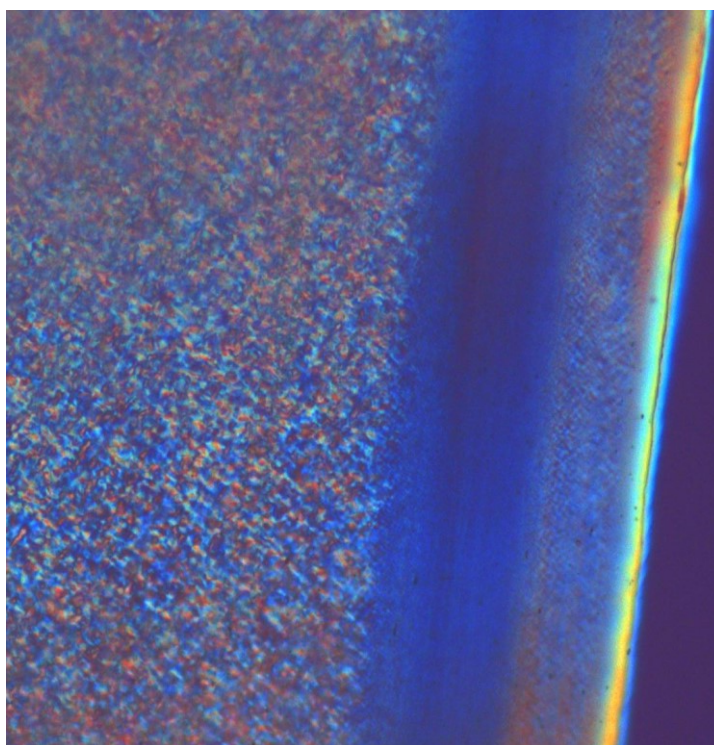
Obrázek 47: Morfologie jádra a povrchu L-PP + MAH, zvětšeno 100x



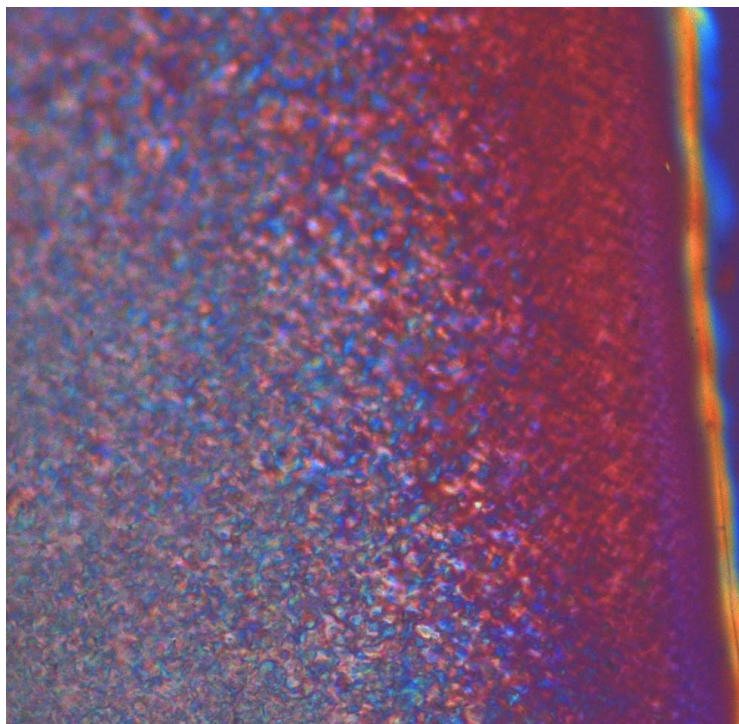
Obrázek 48: Morfologie jádra a povrchu L-PP + α -NČ, zvětšeno 100x



Obrázek 49: Morfologie jádra a povrchu L-PP + α -NČ + MAH, zvětšeno 100x



Obrázek 50: Morfologie jádra a povrchu L-PP + β -NČ, zvětšeno 100x



Obrázek 51: Morfologie jádra a povrchu L-PP + β -NČ + MAH, zvětšeno 100x

16 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo zhodnocení vlivu přídatku polypropylenu roubovaného maleinanhydridem na účinnost specifické nukleace. Bylo připraveno šest vzorků, z nichž do směsi lineárního polypropylenu, α -nukleovaného polypropylenu (Millad 3988) nebo β -nukleovaného polypropylenu (NJ STAR NU 100), byl přidán polypropylen roubovaný maleinanhydridem. V praktické části byly pomocí metody lisování připraveny destičky pro diferenciální snímací kalorimetrii a spektrofotometrii. Metodou vstřikováním byly poskytnuty dva druhy zkušebních tělísek: lopatky a trámečky. Z lopatek byly vyrobeny vzorky pro tahovou zkoušku, z trámeček vzorky pro rázovou houževnatost, polarizační mikroskopii a širokoúhlou rentgenovou difrakci.

Z měření opacity bylo zjištěno, že přídatek PP-g-MAH může fungovat jako zjasňovací činidlo, nicméně v menší míře než α -nukleační činidlo Millad 3988. Lze tedy konstatovat, že přídatek polypropylenu roubovaného maleinanhydridem podporuje tvorbu malých krystalů, které vedou ke snížení zákalu. V případě α -nukleované směsi došlo dokonce ke zvýšení zákalu o 1 % v porovnání s L-PP + MAH. Na druhou stranu přídatek β -nukleačního činidla do L-PP způsobil významné zhoršení opacity vzorku u směsi s i bez přídatku PP-g-MAH.

Studium tepelného chování všech vzorků ukázalo, že přídatek polypropylenu roubovaného maleinanhydridem nemá výrazný vliv na vývoj teplot tání vzorků. β -nukleované vzorky vykazovaly dva dominantní píky tání, pík při nižší teplotě odpovídá trigonální β -fázi, při vyšší teplotě se jedná o α -pík. Zbylé vzorky vykazovaly pouze jeden pík charakteristický pro monoklinickou α -fázi. Obecně α -krystalická modifikace vykazovala výrazně vyšší teplotu tání než β -fáze. Vlivem přídatku Millad 3988, NU 100 a PP-g-MAH do L-PP došlo ke zvýšení teploty krystalizace i ke zúžení krystalizačního píku. Přídatkem α -nukleačního činidla Millad 3988 se teplota krystalizace zvýšila o 7 °C, přídatkem β -nukleačního činidla o 2 °C a v neposlední řadě přídatkem PP-g-MAH o přibližně 1 °C oproti L-PP.

Analýza vzorků pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce poskytla informace o krystalinitě a relativním obsahu krystalických fází. Bylo potvrzeno, že přídatek β -nukleačního činidla značně zvýšil tvorbu β -fáze. Nicméně i přídatek PP-g-MAH měl podobný účinek, kdy zvyšoval relativní obsah β -fáze v povrchu u všech směsí. Krystalinita, vypočtená z difraktogramů širokoúhlé rentgenové difrakce, se pohybovala přes 50 %. Krystalinita jádra všech směsí byla vyšší než krystalinita povrchu s výjimkou L-PP + α -NČ + MAH. Celkově

mírně vyšší hodnoty krystalinity vykazují β -nukleované směsi oproti čistým či α -nukleovaných směsím. Přídavek PP-g-MAH se nejvíce projevil u čistého polypropylenu, kde zvýšil krystalinitu povrchu o 4 %, avšak u zbylých směsí neměl téměř žádný vliv.

Z hlediska mechanických vlastností přídavek β -nukleačního činidla značně zvýšil rázovou houževnatost polypropylenu, ovšem přídavek Millad 3988 vedl k poklesu rázové houževnatosti. Přídavek polypropylenu roubovaného maleinanhydridem neměl na rázovou houževnatost téměř žádný vliv.

Tahovou zkouškou bylo zjištěno, že přídavek PP-g-MAH do čistého polypropylenu se projevil nižší hodnotou prodloužení při přetržení, na druhou stranu v případě nukleovaných směsí měl opačný charakter. Nejvyšší tažnosti dosahovaly vzorky s přídavkem NU 100, nejnižší s přídavkem Millad 3988. Nicméně v případě pevnosti v tahu dominovaly α -nukleované směsi nad čistými či β -nukleovanými.

Z mikroskopie nešlo jasně určit typické sférolitické útvary, avšak v případě β -nukleovaných směsí je vidět hrubší struktura v porovnání s α -nukleovanou směsí obsahující jemnozrnnější strukturu.

17 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] K.N. Prabhu, T. Macko, R. Brüll, K. Remerie, J. Tacx, P. Garg, A. Ginzburg. Separation of maleic anhydride grafted polypropylene using multidimensional high-temperature liquid chromatography. [online]. *Journal of Chromatography A*. 1441. (2016). 96–105. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021967316302266?via%3Dihub>
- [2] M. Korčušková, J. Petruš, P. Lepcio, F. Kučera, J. Jančář. Novel approaches for functionalization of polypropylene by maleimides. [online]. *Polymer*. 238. (2022). 124398. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124398>.
- [3] J. Navrátilová. Seminář z předmětu Makromolekulární chemie II – T5MCII- seminar2. Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, zimní semestr, 2020. [cit. 2023-05-02].
- [4] R. Doufnoune, T. Baouz, and S. Bouchareb. Influence of functionalized reduced graphene oxide and compatibilizer on mechanical, thermal and morphological properties of polypropylene/polybutene-1 (PP/PB-1) blends. [online]. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 33(16). (2019). 1729-1757. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: doi: 10.1080/01694243.2019.1611367.
- [5] J. Navrátilová. Přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II – Přednáška č. 2 PP, PB, PMP, POM. Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, zimní semestr, 2020. [cit. 2023-05-02].
- [6] Sigmaaldrich. Polypropylene. [online]. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/substance/polypropylene123459003070>
- [7] PCC Group. Polypropylen – vlastnosti, použití a vše, co o něm potřebujete vědět. [online]. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.products.pcc.eu/cs/blog/polypropylen-vlastnosti-pouziti-a-vse-co-o-nem-potrebujete-vedet/>
- [8] C. Maire, T. CALAFUT. *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. [online]. *Norwich, NY: Plastics Design Library*. (1998). Kap. 1.4.4 Characteristics of

- polypropylene produced using metallocene catalysts. ISBN 1-884207-58-8. [cit. 2023-05-02].
- [9] J. Mleziva, J. Šňupárek. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přeprac. vyd.* Praha. [online]. Sobotáles. (2000). ISBN 80-859-2072-7. [cit. 2023-05-02].
- [10] L. Lapčík, M. Raab. *Nauka o materiálech II*. Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. (2004). ISBN 80-7318-229-7. [cit. 2023-05-02].
- [11] S. Zhou, W. Wang, Z. Xin, S. Zhao, Y. Shi. Relationship between molecular structure, crystallization behavior, and mechanical properties of long chain branching polypropylene. [online]. *Journal of Materials Science*. 51. (2016). 5598–5608. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9856-0>
- [12] P. Mlejnek. Fotodegradace komerčních α -nukleovaných polypropylenů. [online]. Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. (2009). 85. stran. Vedoucí diplomové práce Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://digilib.k.utb.cz/handle/10563/8094>.
- [13] P. Dahal, Y.C. Kim. Preparation and characterization of modified polypropylene by using electron beam irradiation. [online]. *J. Ind. Eng. Chem.* (2013). [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.02.027>.
- [14] M. Raab. *Materiály a člověk: Netradiční úvod do současné materiálové vědy*. Pořadí vydání: druhé. Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. (2020). 232 stran. ISBN: 978-80-7454-901-4. [cit. 2023-05-02].
- [15] D.C. Li, T. Liu, L. Zhao, W.K. Yuan. Foaming of linear isotactic polypropylene based on its non-isothermal crystallization behaviors under compressed CO₂. [online]. *The Journal of Supercritical Fluids*. 60. (2011). 89–97. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.07.015>
- [16] K. Zhu, Q. Ding, Ch. Hua, H. Fu, J. Yao. Effect of β -nucleating agent on crystallization of post-consumer polypropylene. [online] *Thermochimica Acta*. 675. (2019). 63-68. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.03.017>
- [17] R. Krache, R. Benavente, J.M. López-Majada, J.M. Perena, M.L. Cerrada, E. Pérez. Competition between α , β , and γ polymorphs in a β -nucleated metallocenic isotactic polypropylene. [online]. *Macromolecules*. 40 (19). (2007). 6871–6878. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma0710636>.

- [18] D. Libster, A. Aserin, N. Garti. Advanced nucleating agents for polypropylene. [online]. *Polym. Adv. Technol.* 18(9). (2007). 685–695. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pat.970>.
- [19] L. Gajzlerova, J. Navratilova, A. Ryzi, T. Slabenakova, R. Cermak. Joint effects of long-chain branching and specific nucleation on morphology and thermal properties of polypropylene blends. [online]. *Express Polym. Lett.* 14. (2020). 952–961. [cit. 2023-05-02] Dostupné z: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.77>.
- [20] C. Maire, T. CALAFUT. *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. [online]. *Norwich, NY: Plastics Design Library*. (1998). Kap. 2.2.2. β -forms of isotactic polypropylene. ISBN 1-884207-58-8. [cit. 2023-05-02].
- [21] V. Ducháček. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 2. vyd. [online]. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Praha. (2006). 280. ISBN 80-7080-617-6. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/001.html
- [22] F. Auriemma, C. De Rosa, A. Malafronte, M. Scoti, R. Di Girolamo. Solid State Polymorphism of Isotactic and Syndiotactic Polypropylene. [online]. *Polypropylene Handbook*. Springer, Cham. (2019). In: Karger-Kocsis, J., Bárányi, T. ISBN 978-3-030-12902-6. [cit. 2023-05-02].
- [23] *Termoplasty – základní druhy*. [online]. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/18.html>.
- [24] D. L. Dotson. A novel nucleating agent for polyethylene. [online]. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.tappi.org/content/events/07place/papers/dotson.pdf>
- [25] Dostupné z www [cit. 2023-05-02]: <https://pol.vscht.cz/files/uzel/0011617/07+KAPITOLA+5.pdf?redirected>.
- [26] Studium kinetiky krystalizace polymerů. [online]. Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf
- [27] Y. G. Lu, B. H. Wang, N. Jia, J. B. Chen, C. Y. Shen, B. Zhang. Crystallization studies on heterogeneous melts of polybutene-1. [online]. *Polymer*. 261 (7). (2022). 125408. [cit. 2023-05-02] Dostupné z: <https://doi/10.1016/j.polymer.2022.125408>.

- [28] A.G. Simanke, A.P. De Azeredo, C. De Lemos, R.S. Mauler. Influence of nucleating agent on the crystallization kinetics and morphology of polypropylene. [online]. *Polimeros*. (2016). [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2053>.
- [29] D. Libster, A. Aserin, N. Garti. Advanced nucleating agents for polypropylene. [online]. *Polym. Adv. Technol.* 18(9). (2007). 685–695. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pat.970>.
- [30] M. Yazdani-Pedram, H. Vega, R. Quijada. Modification of poly(propylene) through grafting with dimethyl itaconate in solution. [online]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 199 (11). (1998). 2495–2500. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/120953/Modification%20YAZDANI%2C%201998.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [31] Avantor. Anhydrid kyseliny maleinové for synthesis, Sigma-Aldrich. [online]. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://cz.vwr.com/store/product/2360531/anhydrid-kyseliny-maleinove-for-synthesis-sigma-aldrich>
- [32] Sigmaaldrich. Polypropylene-graft-maleic anhydride. [online]. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/427845>
- [33] Z. M. Wang, H. Hong, T. C. Chung. Synthesis of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene with High Molecular Weight Using Borane/O₂ Radical Initiator and Commercial PP Polymers. [online]. *Macromolecules*. 38 (22). (2005). 8966–8970. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma0516182>
- [34] A. Oromiehie, H. Ebadi-Dehaghani, S. Mirbagheri. Chemical Modification of Polypropylene by Maleic Anhydride: Melt Grafting, Characterization and Mechanism. [online]. *J. Ind. Eng. Chem.* 5 (2). (2014). 117–122. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2014.V5.363>
- [35] K. Stoklasa. Makromolekulární chemie I. [online]. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. (2005). [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://adoc.pub/makromolekularni-chemie-i.html>
- [36] E. Passaglia, S. Coiai, S. Augier. Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. [online]. *Progress in Polymer*

- Science*. 34 (9). (2009). 911–947. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.008>
- [37] G. Moad. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. [online]. *Progress in Polymer Science*. 24 (1). (1999). 81–142. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00017-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00017-3)
- [38] D. Shi, J. Yang, Y. Wang, H. Huang, W. Jing, J. Yin, G. Costa. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. [online]. *Polymer*. 42 (13). (2001). 5549–5557. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00069-6)
- [39] S. Al-Malaika. *Reactive modifier for polymers, 1st ed.* [online]. London: Blackie Academic & Professional. 400. (1997). ISBN: 07-514-0265-6. [cit. 2023-05-02].
- [40] Z. M. O. Rzayev. Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: high performance engineering materials. [online]. *Int. Rev. Chem. Eng.* 3 (2). (2011). 153–215. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://arxiv.org/pdf/1105.1260.pdf>
- [41] B. De dRoover, J. Devaux, R. Legras. Maleic anhydride homopolymerization during melt functionalization of isotactic polypropylene. [online]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*. 34 (7). (1996). 1195–1202. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199605\)34:7<1195::AID-POLA5>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199605)34:7<1195::AID-POLA5>3.0.CO;2-2)
- [42] Y. Guldočan, E. Sinan, Z. M. O. Rzaev, E. Piskin.. Comparison of maleic anhydride grafting onto powder and granular polypropylene in the melt by reactive extrusion. [online]. *Journal of Applied Polymer Science*. 92 (6). (2004). 3675–3684. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.20304>
- [43] Spektrofotometrie. [online]. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <http://vyuka.eparo.cz/isame/spektrofotometrie.pdf>
- [44] G. Wypych. *Handbook of Nucleating Agents*. [online] Toronto: ChemTec Publishing. (2016). 217-223. Kap. 13. Important Analytical Methods Used in the Studies of Nucleating Agents. ISBN 978-1-895198-93-5. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://vdoc.pub/documents/handbook-of-nucleating-agents-21dl0cr0srr0>

- [45] Dostupné z www [online]. [cit. 2023-05-02]: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010VJZ2B/handbook-nucleating-agents/polypropylene>
- [46] Y. Leng. Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods: Second edition. [online]. (2013). [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9783527670772>.
- [47] W.Fendt. Braggův zákon. [online]. (2021). [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: https://www.walter-fendt.de/html5/phcz/braggreflection_cz.htm
- [48] P. Ponížil, Z. Janáček. Úvod do fyziky pevných. [online]. Kap. 1.4. Difrakce na krystalech. s. 13–19. Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. [cit. 2021-05-15]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/svpl/fp11.pdf>.
- [49] Kontrolní a zkušební metody. [online]. Kap. 6. Termické analýzy. Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf.
- [50] D. Ličková. Vrubová houževnatost. [online]. Ostrava. Vlastnosti a zkoušení materiálu. 10 cvičení. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: http://homel.vsb.cz/~lic098/files/10.cviceni_VZM.pdf
- [51] R. Klement. Dynamické zkoušení rázové a vrubové houževnatosti plastů. [online]. (2015). [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.techportal.cz/33/dynamicke-zkousky-razove-a-vrubove-houzevnatosti-plastu-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EqQUkSFod1GxjXYYvwykix0/>
- [52] Kap. 11. Dynamické zkoušky. Rázová a vrubová houževnatost [online]. Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_11.pdf
- [53] D. Ličková. Vlastnosti a zkoušení materiálu. Vrubová houževnatost. [online]. Ostrava. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: http://homel.vsb.cz/~lic098/files/10.cviceni_VZM.pdf
- [54] Kap. 9. Statistické zkoušky krátkodobé. Tahové zkoušky. [online]. Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_09.pdf

- [55] Matca. Zkouška tahem. [online]. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/zkouska-tahem/>
- [56] Č. Malík. Není světlo jako světlo - souboj optického a polarizačního mikroskopu. [online]. (2016). [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://tydenvedy.fjfi.cvut.cz/2016/cd/sbpdf/mikroskopy.pdf>
- [57] P. Pokorný. *Světelná mikroskopie a její aplikace*. [online]. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství. Brno. (2010). [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/30291651.pdf>
- [58] M. Štefka. Vliv větvení polypropylenu a alfa-nukleačního činidla na tepelné vlastnosti, morfologii a optické vlastnosti směsí lineárního a větveného polypropylenu. [online]. Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. (2021). 66. stran. Vedoucí diplomové práce Ing. Lenka Gajzlerová, Ph.D. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://digilib.k.utb.cz/handle/10563/47320>
- [59] Charakteristiky variability. Směrodatná odchylka. [online]. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://cit.vfu.cz/statpotr/POTR/Teorie/Predn1/variabil.htm>
- [60] J. Varga, J. Karger-Kocsis. Rules of supermolecular structure formation in sheared isotactic polypropylene melts. [online]. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 34. (1996). 657–670. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199603\)34:4<657::AID-POLB6>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199603)34:4<657::AID-POLB6>3.0.CO;2-N)
- [61] J. Výchopňová, R. Čermák, M. Obadal, M. Raab, V. Verney, S. Commereuc. The role of specific nucleation in polypropylene photodegradation. [online]. *Polymer Degradation and Stability*. 92 (10). (2007). 1763–1768. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391007002261>
- [62] P. Sowinski, E. Piorkowska, S. A. E. Boyer, J. Haudin. Nucleation of crystallization of isotactic polypropylene in the gamma form under high pressure in nonisothermal conditions [online]. *European Polymer Journal*. 85. (2016). 564–574. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305716307388?via%3Dihub>
- [63] Y. Seo, J. Kim, K. U. Kim, Y. C. Kim. Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene. [online]. *Polymer*. 41 (7).

- (2000). 2639–2646. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199004255>
- [64] A. Romankiewicz. T. Sterzynski. W. Brostow. Structural characterization of α - and β -nucleated isotactic polypropylene. [online]. *Polymer International*. 53 (12). (2004). 2086–2091. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pi.1632?saml_referrer
- [65] G. Wypych. *Handbook of nucleating agents*. [online] Toronto: ChemTec Publishing. (2016). 198–209. Kap. 12. Effect of nucleating agents on physical-mechanical properties. ISBN 978-1-5231-0186-3. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://vdoc.pub/documents/handbook-of-nucleating-agents-21dl0cr0srr0>

18 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

°	Stupeň
°C	Stupeň Celsia
ΔH_m	Teplo tání
ΔH_c	Teplo krystalizace
aj.	A jiné
aPP	Ataktický polypropylen
d	Vzdálenost mezi rovinami
DBS	1,2,3,4-bis-dibenzyliden sorbitol
DMDBS	1,2,3,4-bis-(3,4-dimethylbenzyliden sorbitol)
DOS	1,2,3,4-bis-(p-metoxybenzyliden sorbitol)
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
g	Gram
$H_{\alpha 1}, H_{\alpha 2}, H_{\alpha 3}$	Plochy α -píků
H_{β}	Plocha β -píku
H_{γ}	Plocha γ -píku
-CH ₃	Metylová skupina
I _A	Amorfní část
I _C	Krystalická část
iPP	Izotaktický polypropylen
K_{α}	Relativní obsah α -fáze v třífázovém systému
$K_{\alpha+\gamma}$	Společný obsah α/γ -fáze v třífázovém systému
$K_{\alpha/\beta}$	Relativní obsah β -fáze
$K_{\alpha/\gamma}$	Relativní obsah γ -fáze
K_{β}	Relativní obsah β -fáze ve třífázovém systému
L ₀	Původní délka vzorku

K_γ	Relativní obsah γ -fáze v třífázovém systému
L-PP	Lineární polypropylen
L_t	Délka zkušebního tělesa při přetržení
m	Metr
MAH	Maleinanhydrid
MBDS	1,2,3,4-bis-(p-metylbenzyliden sorbitol)
mg	Miligram
$MgCl_2$	Chlorid hořečnatý
min	Minuta
mm	Milimetr
n	Řád difrakce
N	Počet hodnot
např.	Například
NČ	Nukleační činidlo
NU 100	β -nukleační činidlo NJ Star NU 100
PP	Polypropylen
PP-g-MAH	Polypropylen roubovaný maleinanhydridem
resp.	Respektive
s	Směrodatná odchylka výběrového souboru
sPP	Syndiotaktický polypropylen
T_g	Teplota skelného přechodu
T_c	Teplota krystalizace
$TiCl_3$	Chlorid titanitý
T_m	Teplota tání
WAXD	Širokouhlá rentgenová difrakce
X	Krystalinita

\bar{x}	Střední hodnota (aritmetický průměr)
x_i	Náhodná proměnná
ZN	Ziegler-Natta katalyzátory
ε_t	Tažnost
θ	Braggův úhel
λ	Vlnová délka
μm	Mikrometr
E_t	Modul pružnosti v tahu
ε	Prodloužení
σ	Směrodatná odchylka průměru
σ_1	Napětí při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_1 = 0,05 \%$
σ_2	Napětí při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_2 = 0,25 \%$

19 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Chemická struktura polypropylenu [6]	12
Obrázek 2: Výroba polypropylenu [12].....	13
Obrázek 3: Molekulární struktura polypropylenu [3].....	14
Obrázek 4: Srovnání heterogenní a homogenní nukleace [24].....	16
Obrázek 5: Maleinanhydrid [31].....	18
Obrázek 6: Polypropylen roubovaný maleinanhydridem (PP-g-MAH) [32]	18
Obrázek 7: Iniciace radikálového mechanismu PP roubovaného MAH [34].....	19
Obrázek 8: Propagace radikálového mechanismu PP roubovaného MAH [34].....	19
Obrázek 9: Rekombinace radikálového mechanismu PP roubovaného MAH [34]	20
Obrázek 10: Disproporcionace radikálového mechanismu PP roubovaného MAH [34]....	20
Obrázek 11: Obecné schéma radikálové reakce polyolefinu [36]	21
Obrázek 12: Navržený mechanismus roubování MAH na PP reaktivním vytlačováním [42]	23
Obrázek 13: Braggova difrakce [48]	25
Obrázek 14: Modelová křivka DSC [49].....	26
Obrázek 15: Charpyho kyvadlové kladivo [53].....	27
Obrázek 16: Obecná křivka tahové zkoušky [55].....	28
Obrázek 17: Princip polarizační mikroskopie [56].....	29
Obrázek 18: Chemický vzorec Millad 3988	31
Obrázek 19: Chemický vzorec NJ Star NU 100	31
Obrázek 20: Zakalenost směsí	41
Obrázek 21: Difraktogram L-PP	42
Obrázek 22: Difraktogram L-PP + MAH	43
Obrázek 23: Difraktogram L-PP + α -NČ.....	43
Obrázek 24: Difraktogram L-PP + α -NČ + MAH.....	44
Obrázek 25: Difraktogram L-PP + β -NČ.....	45
Obrázek 26: Difraktogram L-PP + β -NČ + MAH	45
Obrázek 27: Přehled difraktogramů jednotlivých směsí.....	46
Obrázek 28: Krystalinita směsí.....	47
Obrázek 29: Relativní obsah β -fáze.....	48
Obrázek 30: Relativní obsah γ -fáze	49
Obrázek 31: Závislost tepelného toku na teplotě u L-PP a směsi s přídatkem PP-g-MAH	51
Obrázek 32: Závislost tepelného toku na teplotě u směsí s Millad 3988 s/bez PP-g-MAH	51

Obrázek 33: Závislost tepelného toku na teplotě u směsí s NU 100 s/bez PP-g-MAH.....	52
Obrázek 34: Teploty tání jednotlivých směsí	52
Obrázek 35: Přehled závislosti tepelného toku na teplotě jednotlivých směsí.....	53
Obrázek 36: Závislost tepelného toku na teplotě u L-PP a s přídavkem PP-g-MAH.....	55
Obrázek 37: Závislost tepelného toku na teplotě u směsí s Millad 3988 s/bez PP-g-MAH	55
Obrázek 38: Závislost tepelného toku na teplotě u směsí s NU 100 s/bez PP-g-MAH.....	56
Obrázek 39: Srovnání teplot krystalizace jednotlivých směsí	56
Obrázek 40: Přehled teplot krystalizace jednotlivých směsí	57
Obrázek 41: Srovnání rázové houževnatosti metodou Charpy jednotlivých směsí.....	59
Obrázek 42: Srovnání prodloužení při přetržení jednotlivých směsí	60
Obrázek 43: Srovnání pevností v tahu jednotlivých směsí.....	61
Obrázek 44: Srovnání modulu pružnosti v tahu jednotlivých směsí	62
Obrázek 45: Srovnání tahových zkoušek pro jednotlivé směsi	63
Obrázek 46: Morfologie jádra a povrchu L-PP, zvětšeno 100x	64
Obrázek 47: Morfologie jádra a povrchu L-PP + MAH, zvětšeno 100x	65
Obrázek 48: Morfologie jádra a povrchu L-PP + α -NČ, zvětšeno 100x	65
Obrázek 49: Morfologie jádra a povrchu L-PP + α -NČ + MAH, zvětšeno 100x.....	66
Obrázek 50: Morfologie jádra a povrchu L-PP + β -NČ, zvětšeno 100x	66
Obrázek 51: Morfologie jádra a povrchu L-PP + β -NČ + MAH, zvětšeno 100x.....	67

20 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Směsi bez nukleačních činidel.....	32
Tabulka 2: Směsi s přídavkem α -nukleačního činidla.....	32
Tabulka 3: Směsi s přídavkem β -nukleačního činidla.....	32
Tabulka 4: Vstřikovací parametry stroje	35
Tabulka 5: Teplotní zóny stroje	35
Tabulka 6: Naměřené hodnoty zákalu [%]	41
Tabulka 7: Krystalinita [%]	47
Tabulka 8: Relativní obsah β -fáze [%]	48
Tabulka 9: Relativní obsah γ -fáze [%]	48
Tabulka 10: Hodnoty teploty tání a krystalizace získané z vyhodnocení DSC pro charakteristické píky PP.....	57
Tabulka 11: Tabulka hodnot rázové houževnatosti směsí [kJ/m^2]	58
Tabulka 12: Hodnoty prodloužení [%]	60
Tabulka 13: Hodnoty pevnosti v tahu [MPa].....	61
Tabulka 14: Hodnoty pro modul pružnosti v tahu [MPa].....	62

21 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č. 1: Borclean HC310BF

Příloha č. 2: SCONA TPPP 8112 GA

Příloha č. 3: Millad 3988

Příloha č. 4: NJ STAR NU 100

PŘÍLOHA Č. 1: BORCLEAN HC310BF

PRODUCT DATA SHEET

02.03.2017 Ed.1

Polypropylene Borclean™ HC310BF

Description

Borclean HC310BF - is a high crystallinity homopolymer film resin.

Applications

Borclean HC310BF is recommended for:

BOFP 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	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	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 22 400 533
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com





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



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.

PŘÍLOHA Č. 2: SCONA TPPP 8112 GA

SCONA TPPP 8112 GA

Adhesion promoter for TPE-S overmolding compounds and coupling agent for natural fiber compounds in polypropylene.

Product Data

Composition

Polypropylene highly functionalized with maleic anhydride

Typical Properties

The values indicated in this data sheet describe typical properties and do not constitute specification limits.

MFR (190 °C, 2.16 kg): > 80 g/10 min

Drying loss (3 h, 110 °C): < 0.5 %

MAH content: 1.4 %

Supplied as: Granulate

Food Contact Legal Status

For the current food contact legal status, please contact our product safety department or visit www.byk.com for further information.

Storage and Transportation

Storage temperature max. 35 °C, relative humidity < 80 %. Avoid direct sunlight and contact with water.

Special Note

The modifier is also available as a powder under the name SCONA TPPP 8112 FA.

Applications

Thermoplastics

Special Features and Benefits

In TPE-S overmolding compounds, the modifier improves adhesion on hard substrates (such as PC, PA, ABS).

Due to the high grafting level, only part of the PP in the TPE compound must be replaced with the modifier.

In PP natural fiber compounds, the product significantly improves the mechanical properties and reduces water absorption.

SCONA TPPP 8112 GA

Data Sheet
Issue 06/2013

Recommended Levels

0.8-3 % additive (as supplied) based upon total formulation, depending on the natural fiber content in fiber compounds as well as the PP content in overmolding compounds. The above recommended levels can be used for orientation. Optimal levels are determined through a series of laboratory tests.

Incorporation and Processing Instructions

Distribute the modifier homogeneously in the compound.



Additive Guide



BYK-Chemie GmbH
P.O. Box 10 02 45
46462 Wiefel
Germany
Tel. +49 281 670-0
Fax. +49 281 65735

info@byk.com
www.byk.com/additives

ANTI-TERRA®, BYK®, BYK-DYNWET®, BYK-SILCLEAN®, BYKANDL®, BYKETOL®, BYKJET®, BYKORPLAST®, BYKULVEM®, CARBOBYK®, DESPERBYK®, DISPERPLAST®, LACTIMON®, NANNOBYK®, PAPERBYK®, SILBYK®, VISCOBYK®, and Greenability® are registered trademarks of BYK-Chemie. AQUACER®, AQUAWAT®, AQUATIX®, CERACOL®, CERAFAK®, CERARLUDR®, CERAWAT®, CERATIX®, HORDAMER®, and MINERPOL® are registered trademarks of BYK-Cera.

SCONAP® is a registered trademark of BYK-Konetta.

This information is given to the best of our knowledge. Because of the multitude of formulations, production, and application conditions, all the above-mentioned statements have to be adjusted to the circumstances of the processor. No liabilities, including those for patent rights, can be derived from this fact for individual cases.

This issue replaces all previous versions – Printed in Germany

PŘÍLOHA Č. 3: MILLAD 3988

MILLAD® 3988
MSDS Number: 360102

Page 1
March 22, 2001

MATERIAL SAFETY DATA SHEET



1. CHEMICAL PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

Product Identification

Product Name: MILLAD® 3988
Chemical Family: Sorbitol acetal
CAS Number: Blend

Company Identification

Milliken Chemical
P.O. Box 817
1440 Campton Road
Inman, SC 29349 USA
1-864-472-9041 (For questions and emergencies)
1-800-424-9300 or 1-703-527-3887 (CHEMTREC)



PRODUCT USE:

Plastic additive

2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

<u>Chemical Name</u>	<u>Amount</u>	<u>CAS Number</u>
3,4-DIMETHYLBENZYLIDENE SORBITOL		135861-56-2
WATER		7732-18-5

(See Section 8 for exposure guidelines)

(See Section 15 for regulatory information)

UNCONTROLLED DOCUMENT



3. HAZARDS IDENTIFICATION

***** EMERGENCY OVERVIEW *****
*
* CAUTION *
*
* As with most powdered materials, explosive mixtures *
* can be formed at sufficient concentrations of dust *
* with air. The health hazards of this product *
* should be low under normal industrial and *
* commercial uses. *
*

HMIS Rating - Health: 0
Flammability: 1
Reactivity: 0
Personal Protection Index: B

POTENTIAL HEALTH EFFECTS

EYE:

Dust may be irritating to the eye. Not known to cause permanent injury to eye tissue.

SKIN:

May cause slight irritation. Prolonged or repeated contact may irritate the skin and cause a skin rash (dermatitis).

INHALATION:

Dust may be slightly irritating to respiratory tract

INGESTION:

No hazards expected in normal industrial use

4. FIRST AID MEASURES

EYE CONTACT FIRST AID:

In case of contact, immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes. Get medical attention if irritation develops or persists.

SKIN CONTACT FIRST AID:

Wash affected area with large amounts of soap and water. Get medical attention if irritation develops or persists.

UNCONTROLLED DOCUMENT



(section 4 continued)

INHALATION FIRST AID:

If exposed to excessive levels of dust, remove to fresh air. Get medical attention if cough or other symptoms develop.

INGESTION FIRST AID:

If swallowed, immediately give 2 glasses of water. Contact a physician. Never give anything by mouth to an unconscious person.

5. FIRE FIGHTING MEASURES

FLAMMABLE PROPERTIES

COC Flash Point: N/A

Autoignition Temperature: N/A

FLAMMABLE LIMITS IN AIR

LEL: N/A

UEL: N/A

EXTINGUISHING MEDIA:

Water, carbon dioxide, foam or dry powder. Use water spray to cool fire exposed containers.

FIRE & EXPLOSION HAZARDS:

Explosive mixtures can be formed with sufficient concentrations of dust combined with air. The dust explosion class for this product is St1. The minimum Explosible Concentration was determined to be 15 g/m3.

FIRE FIGHTING INSTRUCTIONS:

As in any fire, wear self-contained breathing apparatus pressure-demand MSHA/NIOSH (approved or equivalent) and full protective gear. Avoid breathing smoke, fumes, and decomposition products.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

SAFEGUARDS (PERSONNEL):

If excessive dust is created, wear dust mask or respirator to keep exposure below the Permissible Exposure Level for particulate matter. Wear safety goggles.

SPILL PROCEDURE:

Contain spilled material. Take up and place in secure closed containers. All waste materials should be packaged, labeled, and transported in accordance with all national, state/provincial, and local requirements.

UNCONTROLLED DOCUMENT



(section 6 continued)

INITIAL CONTAINMENT:

Contain spilled material. All waste materials should be packaged, labeled, and transported in accordance with all national, state/provincial, and local requirements.

7 HANDLING AND STORAGE

HANDLING (PERSONNEL):

Avoid prolonged contact with skin or eyes. Do not handle in a manner that creates excessive dust.

HANDLING (PHYSICAL ASPECTS):

Provide appropriate ventilation. Secure container after each use. Avoid extreme temperatures.

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

ENGINEERING CONTROLS:

Good general ventilation should be sufficient to control airborne levels.

EYE / FACE PROTECTION REQUIREMENTS:

Chemical goggles are recommended to avoid contact with eyes.

SKIN PROTECTION REQUIREMENTS:

For brief contact, normal work attire should be sufficient. When prolonged or frequently repeated contact could occur, use protective clothing impervious to this material.

RESPIRATORY PROTECTION REQUIREMENTS:

Under normal use conditions, with adequate ventilation, no special respiratory protective equipment is required. If airborne concentrations exceed the OSHA exposure limit for dust, a NIOSH approved dust mask is recommended.

EXPOSURE GUIDELINES:

Particulates not otherwise regulated

Recommended Exposure Limit: 5 mg/m³

OSHA TWA: 15 mg/m³

UNCONTROLLED DOCUMENT



9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

FORM: Powder
COLOR: White
ODOR: No odor
SOLUBILITY IN WATER ...: Nil
% VOLATILES: <1 (water) % @ 100

STABILITY AND REACTIVITY

STABILITY:

This product is stable at ambient conditions

POLYMERIZATION:

Hazardous polymerization will not occur

INCOMPATIBILITY WITH OTHER MATERIALS:

Avoid contact with acids and oxidizing agents

DECOMPOSITION:

Decomposition may produce fumes, smoke, oxides of carbon and hydrocarbons

TOXICOLOGICAL INFORMATION

MILLAD® 3988

Test Code: Skir nsitization
Species: Guinea
Results: Not a sitizer

Test Code: Primary Ocular Irritation and Reversibility
Species: Rabbit
Results: Application of Millad® 3988 provoked a weak irritation

Test Code: 13 Week Oral Toxicity
Species: Rat
Results: 2000 ppm is considered the no effect leve

ECOLOGICAL INFORMATION

UNCONTROLLED DOCUMENT



section 12 continued)

MILLAD® 3988

Test Code: Acute Toxicity (48 Hours)
Species: Daphnia
Results: EC50 was estimated to be higher than the limit of solubility.

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

WASTE DISPOSAL:

All waste materials should be packaged, labeled, and transported in accordance with all national, state/provincial, and local requirements

TRANSPORTATION INFORMATION

PRODUCT LABEL MILLAD® 3988
D.O.T. HAZARD CLASS .. Non-Hazardous

REGULATORY INFORMATION

CHEMICAL INVENTORY INFORMATION:

This material or all of its components are listed on the Inventory of Existing Chemical Substances under the Toxic Substance Control Act (TSCA).

OTHER INFORMATION

REASON FOR ISSUE ...: Regulatory Databases Updated
PREPARED BY: Nathan Mehl
APPROVED BY: Nathan Mehl
TITLE: R&D Associate
APPROVAL DATE: February 15, 2001
SUPERCEDES DATE: October 26, 2000
MSDS NUMBER: 360102

The information contained in this Material Safety Data Sheet is furnished without warranty, expressed or implied, except that it is accurate to the best knowledge of Milliken Chemical. The data on this sheet are related only to the specific material designated herein. Milliken Chemical assumes no legal responsibility for use or reliance upon these data.

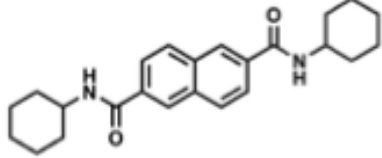
END OF MSDS

UNCONTROLLED DOCUMENT



PŘÍLOHA Č. 4: NJ STAR NU 100



Product name	NJSTAR NU-100	
Chemical name	2,6-Naphthalenedicarboxamide, N2,N6-dicyclohexyl-	
Molecular formula (M.W.)	C24H30N2O2 (378)	Structural formula of NJSTAR NU-100 
ENCS No	4-1799	
CAS RN [®]	153250-52-3	
EINECS No	430-540-6	
TSCA	Listed	

Applications	β -Nucleating Agents for Polypropylene / Nucleating Agents for Plastics
Feature/Function	NJSTAR NU-100 is a high performance beta nucleating agent in polypropylene (PP). NJSTAR NU-100 improves impact strength, stiffness and heat resistance of PP. NJSTAR NU-100 is white powder with high thermal stability chemical structure (melting point over 380°C) and has stable for acid and alkali. It can be used in engineering plastics (PA, PC, PET etc.).

<Representative properties>			
Appearance	white, powder	Melting point (°C)	380-390
Water content (%)	≤1		

Packing	Paper bag (10kg)
---------	------------------

For inquiries, contact us:	Develop Sales Dept., New Japan Chemical co., ltd. Tokyo office +81-3-5540-8105, Osaka office +81-6-6203-3963
----------------------------	---

<About handling of the descriptions herein>

Descriptions herein were created based on materials, information, and data that have been obtained to date, but the data, evaluations, risks, etc. described are not warranted at all. In addition, the items described are intended for usual ways of handling, and therefore if the product is handled in a special manner, handle it after taking a safety measure appropriate for the application or usage.

