

Studium struktury a vlastností nukleovaných polypropylenů po temperování vysokou teplotou

Bc. Šárka Zatloukalová

Diplomová práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Šárka ZATLOUKALOVÁ**
Osobní číslo: **T13389**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium struktury a vlastností nukleovaných polypropylenů po temperování vysokou teplotou**

Zásady pro vypracování:

Diplomová práce se bude zabývat vlivem temperování vysokou teplotou na strukturu a vlastnosti čistého i nukleovaného polypropylenu. V teoretické části budou uvedeny vlastnosti a struktura polypropylenu, informace o jednotlivých nukleačních činidlech a použitých metodách analýzy. V experimentální části bude určený vliv temperování na jednotlivé vlastnosti a strukturu použitých materiálů.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- 1) WANG, Yan. Crystalline Structure Changes in Preoriented Metallocene-Based Isotactic Polypropylene upon Annealing: Metallocene-based Isotactic. The Journal of Physical Chemistry B. 2013, vol. 117, issue 23, s. 7697-7700. DOI: 10.1016/b0-08-043152-6/01379-6.
- 2) BURGT, Frank Peter Theodorus Johannes van der. Crystallization of isotactic polypropylene: the influence of stereo-defects. [S.l.: s.n.], 2002. ISBN 90-386-2674-6.
- 3) BRODA, Jan. Nucleating activity of the quinacridone and phthalocyanine pigments in polypropylene crystallization. Journal of Applied Polymer Science. 2003, vol. 90, issue 14, s. 3957-3964. DOI: 10.1002/app.13083.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

16. ledna 2015

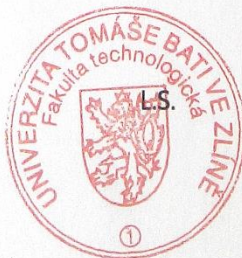
Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

děkan



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.

ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ZATLAKALOVÁ ŠARKA

Obor: INŽENÝRSTVÍ POLYMERŮ

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 30.4.2015

Zatlakalová

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

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

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá studiem struktury a vlastností nukleovaných polypropylenů po namáhání vysokou teplotou neboli temperací. V teoretické části jsou uvedeny základní vlastnosti, struktura, výroba a použití polypropylenu. Dále byl popsán proces krystalizace, funkce a základní rozdělení nukleačních činidel pro polypropylen, vliv temperace na strukturu a vlastnosti polymerů a popis jednotlivých experimentálních metod.

V praktické části je popsána příprava jednotlivých vzorků a jejich následné testování. Pro studium mechanických vlastností byly provedeny tahové zkoušky a zkoušky vrubové houževnatosti metodou Charpy. Morfologie byla sledována pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie a širokouhlé rentgenové difrakce. U temperovaných vzorků byl zjištěn například nárůst pevnosti, krystalinity nebo tloušťky lamel.

Klíčová slova: polypropylen, nukleační činidla, temperování

ABSTRACT

This Master Thesis deals with the study of the structure and properties of nucleic polypropylenes after high temperature annealing. Theoretical part mentions basic properties, structure, production and applications of polypropylene, which is followed by description of crystallization process and basic distribution of nucleating agents for polypropylene, the influence of annealing on the structure and properties of polymers and a description of each experimental methods.

The practical part describes the preparation of samples and their testing. To study the mechanical properties tensile tests and impact strenght by Charpy method were carried out. Morphology was studied by differential scanning calorimetry and X-ray wide angle diffraction. Annealed samples posses higher strenght, crystallinity and lamellar thickness.

Keywords: polypropylene, nucleating agents, annealing

Ráda bych poděkovala Ing. Lubomíru Beníčkoví Ph.D. za vedení mé diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Miroslavu Janíčkoví za pomoc při měření a přípravě vzorků a poděkování patří i projektu IGA/FT/2014/014.

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

Ve Zlíně dne

.....

Šárka Zatloukalová

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 STRUKTURA A VLASTNOSTI POLYPROPYLENU	12
1.1 MONOMER.....	12
1.2 STRUKTURA POLYPROPYLENU.....	12
1.3 VLASTNOSTI POLYPROPYLENU	14
1.4 ZPRACOVÁNÍ IZOTAKTICKÉHO POLYPROPYLENU.....	15
1.5 APLIKACE POLYPROPYLENU	15
2 KRYSTALIZACE A NUKLEAČNÍ ČINIDLA	16
2.1 KRYSTALIZACE POLYMERŮ	16
2.2 NUKLEACE	17
2.3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA PRO PP.....	18
2.3.1 Organogelátory.....	19
2.3.2 Kovové soli substituovaných aromatických heterocyklických fosfátů.....	19
2.3.3 Diaminy adipové nebo suberové kyseliny	19
2.3.4 Organické pigmenty	19
2.4 KRYSTALIZAČNÍ AKTIVAČNÍ ENERGIE NUKLEAČNÍCH ČINIDEL	20
3 VLIV TEMPERACE VYSOKOU TEPLOTOU NA STRUKTURU A VLASTNOSTI POLYMERU	21
4 EXPERIMENTÁLNÍ METODY	24
4.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	24
4.2 TAHOVÉ ZKOUŠKY	25
4.3 ZKOUŠKA RÁZOVÉ A VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI – METODA CHARPY.....	28
4.4 RENTGENOVÁ ANALÝZA – WAXS	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	32
5 MATERIÁLY	33
6 PŘÍPRAVA SMĚSÍ A VZORKŮ	35
6.1 PŘÍPRAVA MASTERBATCH	35
6.2 MÍCHÁNÍ	36
6.3 VSTŘIKOVÁNÍ VZORKŮ.....	37
6.4 PŮSOBENÍ TEPLoty (ANNEALING).....	37
6.5 DSC	38
6.6 MECHANICKÉ ZKOUŠKY	39
6.7 RENTGENOVÁ ANALÝZA – WAXS	39
7 VÝSLEDKY A DISKUZE	40
7.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	40
7.1.1 DSC analýza s různými rychlostmi chlazení	40
7.1.2 DSC analýza s konstantní rychlostí chlazení	42

7.2	TAHOVÉ ZKOUŠKY	50
7.3	ZKOUŠKY VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI – CHARPY	55
7.4	RENTGENOVÁ ANALÝZA – WAXS	57
ZÁVĚR		60
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		61
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		65
SEZNAM OBRÁZKŮ		66
SEZNAM TABULEK.....		67
SEZNAM GRAFŮ		68

ÚVOD

Syntetické polymerní materiály se staly nedílnou součástí dnešního světa. Jelikož se předpokládá, že už všechny významné monomery pro výrobu polymerů byly objeveny, tak se vývoj polymerních materiálů zaměřuje na modifikaci vlastností již stávajících polymerů.

Existuje několik možností modifikace polymerů – jako např. použití speciálních plniv a přísad do plastů nebo příprava směsí polymerů se synergickým účinkem. V této diplomové práci se budu zabývat možností modifikace vlastností izotaktického polypropylenu pomocí temperování vysokou teplotou, která je blízká teplotě tání iPP.

Celkem bylo zkoumáno šest různých materiálů, a to čistý iPP bez přísad a pět směsí iPP s nukleačními činidly. Dva typy nukleačních činidel podporují krystalizaci iPP do tzv. trigonální β -fáze, která má ale nižší teplotu tání než byla teplota temperování, proto se očekává rekrystalizace této struktury do monoklinické α -fáze.

Temperování vysokou teplotou by mělo mít vliv na strukturu a vlastnosti polymerů. Bylo sledováno několik materiálových charakteristik pro posouzení vlivu temperování, jako např. krystalinita, pevnost, vrubová houževnatost, tloušťka lamel a zastoupení obsahu α a β fáze. Také byla zjištěna aktivační energie krystalizace pro jednotlivá nukleační činidla pomocí Kissingerovy metody.

Z jednotlivých zkoušek byla provedena např. diferenciální skenovací kalorimetrie, širokoúhlá rentgenová difrakce, tahové zkoušky a zkouška vrubové houževnatosti.

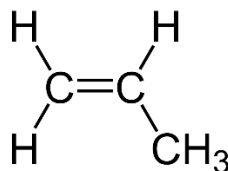
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 STRUKTURA A VLASTNOSTI POLYPROPYLENU

Polypropylen (PP) patří spolu s polyetylenem a polyvinylchloridem mezi nejvíce používané polymery. Je to termoplast ze skupiny polyolefinů, který se díky širokým možnostem jeho modifikace uplatňuje v mnoha aplikacích, jako např. vlákna, fólie, automobilové součásti, elektronika a řada dalších. Výhodou PP je i to, že jej lze zpracovávat všemi běžnými technologiemi zpracování plastů.

1.1 Monomer

Monomerem pro výrobu polypropylenu je propen, jehož sumární vzorec je C_3H_6 (Obr. 1), patří do skupiny alkenů. Propen je znám i pod názvy propylen, metyletylen nebo metylethen. Propen je za normálních podmínek bezbarvý, hořlavý plyn bez zápachu (někdy může páchnout po česneku) s bodem varu $-47,62\text{ }^\circ\text{C}$. Získává se pyrolýzou zejména zemního plynu, ropy a v menší míře černouhelného dehtu nebo břidlicového plynu. Použití propenu je hlavně monomer pro výrobu polypropylenu, ale využívá se i jako výchozí surovina pro přípravu propenalů, akrylonitrilu, kumenu, glycerinu, propylenoxidu a trimerů a tetramerů pro čisticí prostředky. Dále se využívá při kalibraci plyných směsí v petrochemickém průmyslu nebo při monitorování emisí v životním prostředí. [1, 2]

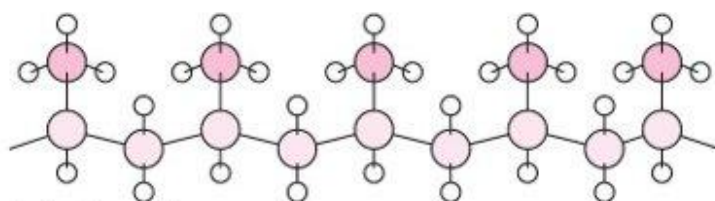


Obrázek 1 – vzorec propenu

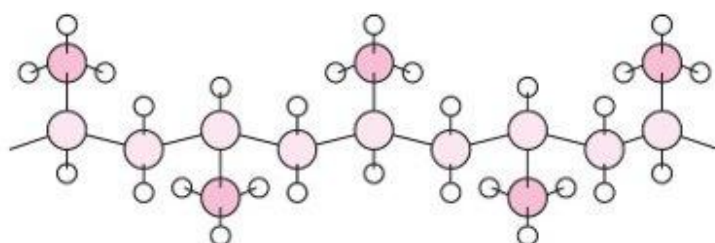
1.2 Struktura polypropylenu

Polypropylen je lineární polymer s charakteristickou metylovou skupinou $-\text{CH}_3$ na hlavním řetězci. Má semikrystalickou strukturu se stupněm krystalinity 60-75 %. PP polymeruje několika způsoby, radikálovou nebo kationtovou polymerací se získávají nízkomolekulární produkty s rozvětvenou ataktickou strukturou. Teprve s použitím Ziegler-Natta katalyzátorů od 50. let 20. století je PP schopen polymerovat na vysokomolekulární produkt s pravidelnou strukturou, jedná se o komplexně koordinační polymeraci. Později se začaly pro polymeraci PP používat i metallocenové katalyzátory.

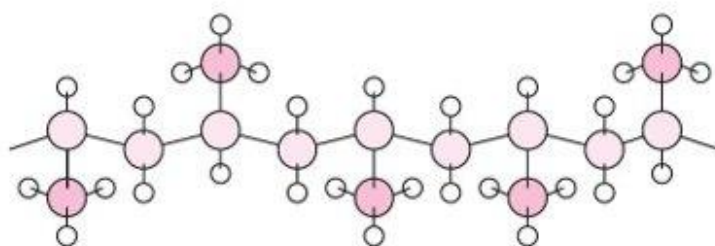
Stereochemická struktura PP může být ataktická, syndiotaktická nebo izotaktická. Pokud se substituent ukládá pravidelně po jedné straně roviny, ve které leží řetězec, jedná se o izotaktickou sterickou izomerii. Při pravidelném ukládání nad a pod rovinu je to syndiotaktická izomerie a při zcela statistickém ukládání substituentu je to izomerie ataktická (Obr. 2).



Izotaktický PP



Syndiotaktický PP



Ataktický PP

Obrázek 2 – Struktura PP [2]

Obecně platí, že nikdy není žádný PP stoprocentně izotaktický nebo syndiotaktický. Vždy je v polymeru určitý ataktický podíl. Množství izotaktického podílu se určuje na základě nerozpustnosti izotaktického PP ve vřoucím heptanu – tzv. index izotakticity, který se udává v hmotnostních procentech.

Ataktický PP má parafinický charakter, velmi nízké mechanické vlastnosti a odolnost vůči rozpouštědlům, komerčně se využívá pro výrobu chlorovaného PP, jako přísada do živých povrchů vozovek, pro výrobu lepidel a k izolaci elektrických kabelů.

Syndiotaktický PP se používá méně než izotaktický (iPP), protože jeho výroba je složitější a oproti iPP má také horší vlastnosti – nižší teplotu tání, nižší odolnost rozpouštědlům a horší mechanické vlastnosti.

Nejpoužívanějším typem je izotaktický PP, který má ze všech tří typů nejlepší mechanické vlastnosti a je tepelně nejodolnější. Díky vývoji katalyzátorů lze připravovat iPP s širokou škálou vlastností pro různé aplikace. Izotaktický PP je polymorfní, to znamená, že může krystalizovat do různých krystalických modifikací, a to α , β a γ . Při běžných podmínkách PP krystalizuje do monoklinické α -fáze, tato modifikace PP má nejvyšší teplotu tání ($T_m \sim 170$ °C). Při použití speciálních nukleačních činidel krystalizuje PP do trigonální β -fáze, která má nižší teplotu tání ($T_m \sim 150$ °C). Platí, že obsah β -fáze není nikdy stoprocentní a vždy se vyskytuje určitý podíl α -fáze. Posledním typem modifikace je γ -fáze, která má ortorombickou krystalickou mřížku a vzniká krystalizací za vysokého tlaku, ovšem její teplota tání je nízká ($T_m \sim 135$ °C). [3-6]

1.3 Vlastnosti polypropylenu

Vlastnosti PP závisí na jeho izotakticitě, molekulové hmotnosti a stupni polydisperzity. Je to nepolární semikrystalický polymer s nízkou hustotou, která se pohybuje v rozmezí hodnot od 0,90 až 0,92 g.cm⁻³. Protože se jedná o nepolární polymer, tak se špatně barví a nelze jej vysokofrekvenčně svařovat. Kvůli své vysoké krystalinitě (60-75 %) je neprůhledný. Krystalická struktura PP se dá velmi dobře ovlivnit způsobem jeho zpracování. Rychlým ochlazením taveniny se získá polymer s nízkým stupněm krystalinity, vhodný pro transparentní tenkostěnné výrobky, např. fólie. S přibývajícím stupněm krystalinity roste tuhost a klesá rázová houževnatost polymeru.

PP je odolný vůči kyselinám, alkoholům a zásadám, botná v ketonech, uhlovodících a esterech a rozpouští se v chlorovaných a aromatických uhlovodících za zvýšené teploty. Má dobrou odolnost vůči vroucí vodě a lze ho sterilizovat vodní parou. V mrazu je ale velmi křehký, a proto se nehodí pro aplikace, kde by byl vystaven nízkým teplotám. Jeho teplota skelného přechodu je kolem -3 °C. Kvůli přítomnosti terciárního uhlíku ve struktuře řetězce má PP horší odolnost proti povětrnosti, je vhodné jej tedy stabilizovat. K trhlinám a výraznému snížení mechanických vlastností u nestabilizovaných vzorků dochází už po několika týdnech vystavení na slunci.

PP není navlhavý a je hořlavý, hoří svítivým plamenem s modrou základnou a hoří i po vyjmutí z plamene. Často se do PP přidávají různá plniva – talek, saze, skleněná vlákna nebo elastomery. [4,5]

1.4 Zpracování izotaktického polypropylenu

PP se snadno zpracovává všemi běžnými technologiemi. Nejčastěji se zpracovává vstřikováním a vytlačováním při teplotách od 200—280 °C. Mezi další technologie zpracování PP patří vyfukování, zvlákňování a tvarování. Může se i lisovat, ale tato technologie je pro zpracování termoplastů nevýhodná, kvůli chlazení lisovací formy. PP se špatně barví a potiskuje, proto je nutné provést před vlastním potiskováním povrchovou úpravu jako např. ožehnutí plamenem nebo pomocí plazmatu. Také se snadno recykluje a recyklát se může v menších množstvích bez problémů přidávat k panenskému polymeru. [4,5]

1.5 Aplikace polypropylenu

Mezi hlavní oblasti použití PP patří zejména obalový průmysl, potřeby pro domácnost, nábytek, medicínský průmysl, vlákna a automobilový průmysl. PP se využívá u výrobků, u kterých je požadována tuhost, pevnost, elektroizolační vlastnosti, odolnost vůči mikroorganismům a nízká cena.

Velmi široké uplatnění nachází PP v obalovém průmyslu, kde se fólie používají v potravinářství pro balení potravin, pro výrobu kelímků a varných sáčků, v kosmetice na výrobu lahví a také se používá na výrobu přepravek.

Ve spotřebním průmyslu se PP používá např. na výrobky v elektronice (vysavače, mixéry, vysoušeče na vlasy, kryty vypínačů, žehličky), hračky, zahradní nábytek a mnoho dalších.

PP je významným plastem v textilním průmyslu. Vyrábí se z něj tkané i netkané textilie. Z PP vláken se např. vyrábí koberce, lana, filtry a pleny.

Různě modifikovaný PP se hojně používá v automobilovém průmyslu, kde používání plastů výrazně snižuje celkovou hmotnost automobilu. Směsi PP s elastomery nebo termoplastickými elastomery se používají na výrobu nárazníků. Dalšími aplikacemi jsou kryty zpětných zrcátek, poklice, spoilery nebo boční ochranné pruhy.

Významné je i používání PP ve zdravotnictví – centrifugační zkušavky, konektory, injekční stříkačky, svorky, syndiotaktický PP se používá na krevní vaky. [4, 5, 8]

2 KRYSTALIZACE A NUKLEAČNÍ ČINIDLA

2.1 Krystalizace polymerů

Krystalizace kapaliny při daných podmínkách (teplota, tlak) probíhá pouze tehdy, pokud je tento děj provázen poklesem Gibbsovy volné energie G_v . Podmínkou krystalizace je to, že volná energie krystalické fáze G_k musí být vždy nižší než volná energie fáze amorfnní, neboli kapalné G_l .

Krystalizační volná energie ΔG_v se skládá z entalpické (H) a entropické (S) složky:

$$\Delta G_v = (H_k - H_l) - T(S_k - S_l) \quad (1)$$

K poklesu entalpie a uvolnění krystalizačního tepla dochází při ukládání molekul kapaliny do krystalické mřížky. Entropie polymerní taveniny je velká, jelikož uspořádání nahodilých polymerních klubek může nabývat mnoho konformací, zatímco makromolekuly v krystalické mřížce jsou znehybněny a musí být ke svým sousedním makromolekulám orientovány určitým způsobem, takže je entropie nízká. Rozdíl krystalizační entropie a entropie polymerní taveniny je tedy záporný, z čehož vyplývá, že výraz $-T(S_k - S_l)$ bude kladný. To je pro proces krystalizace nepříznivé, proto je základní hnací silou krystalizace pokles entalpie.

Podle tohoto jednoduchého předpokladu by krystalizace měla probíhat už při malém podchlazení pod teplotu tání, což se ale děje jen v omezené míře, jelikož rychlost krystalizace je velmi nízká a optimální rychlost krystalizace probíhá až při značném podchlazení polymeru na teplotu krystalizace T_c , která je nižší. To je způsobeno tím, že povrchová volná energie krystalu je kladná a významně přispívá ke změně volné energie u malých krystalů a zárodků, které mají velký měrný povrch. Aby vzniknul stabilní krystal, musí překonat tzv. nukleační bariéru. To je stav, kdy je krystalizační volná energie maximální a zárodek dosáhne kritické velikosti. Za tímto bodem dochází k poklesu Gibbsovy volné energie.

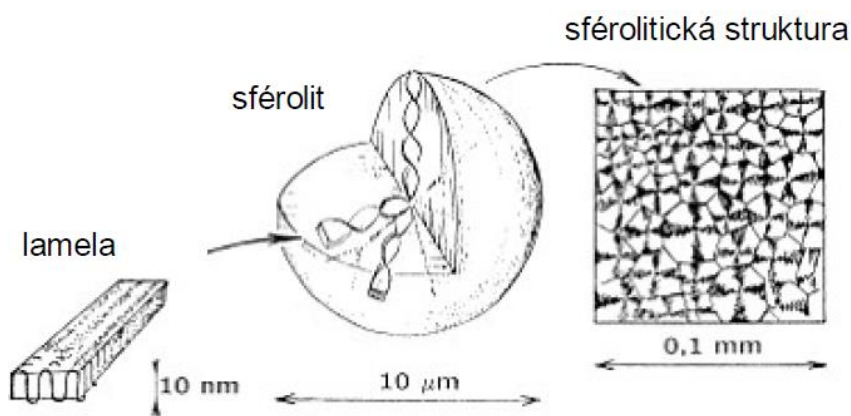
Za vznik zárodku mohou tepelné fluktuace, což jsou oblasti s místními výkyvy uspořádanosti, při nichž se vratně tvoří a zanikají malé zárodky.

Hlavním předpokladem krystalizace je geometrická pravidelnost dostatečně dlouhých řetězců, atomy a skupiny v hlavním řetězci musí mít pravidelně se opakující konfiguraci a musí být prostorově rozestavěny tak, aby byly schopné se naskládat do krystalické mřížky.

Oblast teplot, při nichž dochází ke krystalizaci, souvisí s tepelným pohybem částí makromolekul, tzv. segmentů. Spodní hranicí je teplota skelného přechodu T_g , pod níž ustává tepelný

pohyb a horní hranicí je teplota tání T_m , nad kterou je tepelný pohyb příliš intenzivní. Na teplotě je silně závislá i rychlost krystalizace, která je maximální přibližně uprostřed mezi T_g a T_m .

Růst krystalických útvarů probíhá tak, že nejprve se skládáním řetězců vytvářejí plošné útvary, tzv. lamely, přičemž jednotlivé řetězce se mohou skládat do více lamel. Takovéto řetězce se nazývají vazné makromolekuly a procházejí přes neuspořádaný amorfni mezilamelární prostor. Shlukováním lamel potom vznikají složitější prostorové útvary-sférolity. Sférolity jsou anizotropní útvary, které lze pozorovat v polarizovaném světle v mikroskopu, kde tvoří typické maltézské kříže. [9,10]



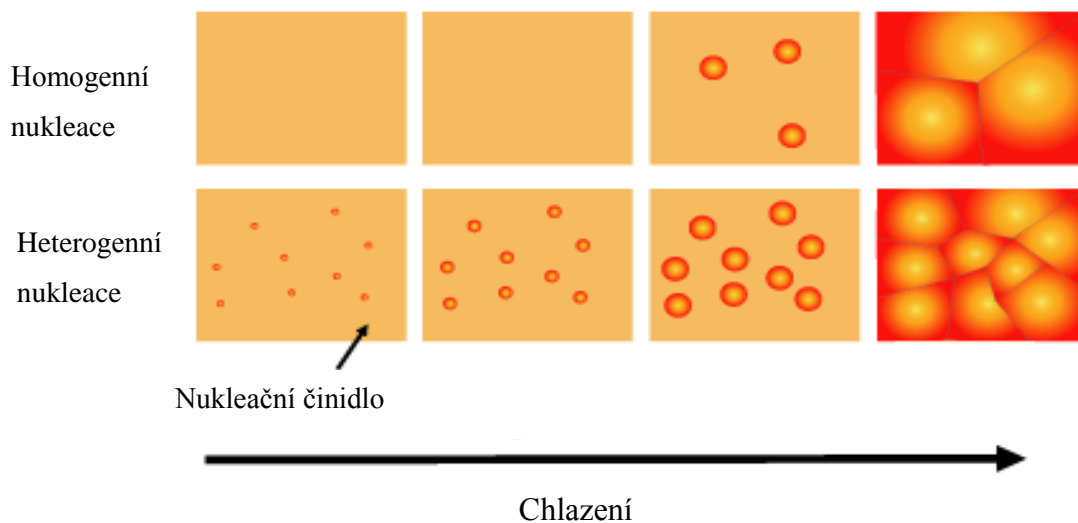
Obrázek 3 – Struktura růstu krystalizace [11]

2.2 Nukleace

Existují dva druhy nukleace, a to homogenní a heterogenní. O homogenní nukleaci se jedná v tom případě, že v systému nejsou přidány žádné cizí zárodky nebo povrchy. Nukleační zárodky vznikají nahodile v prostoru taveniny. Druhým typem je heterogenní nukleace, která nastává, pokud jsou v systému přítomné cizí povrchy, jako např. nečistoty, nukleační činidla, stěny nádob nebo zbytky katalyzátorů. Heterogenní nukleace je rychlejší a nukleační bariéra je v porovnání s homogenní nukleací menší.

Ovlivňováním procesu nukleace lze ovlivnit i výsledné vlastnosti polymeru. Při nižší teplotě krystalizace vznikne více nukleačních center, sférolity mají menší rozměry a vzniká jemnozrnná struktura.

Heterogenní nukleace zvyšuje rychlost krystalizace a pozitivní vlastností je i to, že sférolity jsou přibližně stejně velké, což má vliv na mechanické vlastnosti. [6, 9]



Obrázek 4 – Znárodnění rozdílu postupu krystalizace mezi homogenní a heterogenní nukleací [6]

2.3 Nukleační činidla pro PP

Nukleační činidla jsou široce používány pro modifikaci vlastností různých polymerů. Rychlost krystalizace a velikost krystalů má značný vliv na mechanické a optické vlastnosti, zejména u polypropylenu. Používáním nukleačních činidel se mohou vylepšit některé mechanické vlastnosti, jako např. tvrdost, pevnost a ohybový modul. Nukleační činidla pro zlepšení optických vlastností (průhlednost) se nazývají zjasňovací činidla. Jejich principem je to, že redukují velikost krystalů tak, aby jejich velikost byla menší než vlnová délka světla (400 nm).

Nukleační činidla by měla být nerozpustná v polymerní tavenině, mít podobnou krystalickou strukturu jako polymer, vyšší teplotu tání, dobrou dispergovatelnost v polymeru a měla by být stabilní a inertní vůči okolí. Jejich používání je výhodné u pomalu krystalizujících polymerů jako PP, PA a PET.

Pro PP se používají nejčastěji tyto skupiny nukleačních činidel:

2.3.1 Organogelátory

Organogelátory jsou α -nukleační činidla pro PP, která fungují jako zjasňovací činidla. Při zahřívání polymeru se organogelátory rozpouštějí a při následném ochlazení krystalizují dříve než polymer a přitom tvoří velmi hustou 3D síť, na které následně krystalizuje polymer. Polymer začne krystalizovat dříve a tím se zkracují zpracovatelské časy. Nejpoužívanějšími organogelátory jsou deriváty benzyliden sorbitolu – DBS, DOS, MBDS a DMDBS, rovněž známý pod komerčním názvem Millad 3988.

2.3.2 Kovové soli substituovaných aromatických heterocyklických fosfátů

Do této skupiny patří α -nukleační činidlo s komerčním názvem NA-11, které v polymeru tvoří fibrilární krystaly. Výrazně zlepšuje mechanické vlastnosti PP, zejména modul pružnosti v tahu i ohybu, HDT, ale i transparentnost a lesk produktu. NA-11 se používá i pro PA, PBT a PET. Do polymeru se přidává v koncentraci 0,1 %.

2.3.3 Diaminy adipové nebo suberové kyseliny

Jsou to specifická nukleační činidla, která podporují krystalizaci PP do β -fáze. Komerčním produktem je např. NJ Star NU 100. Již přidáním 0,03 hm. % tohoto činidla lze dosáhnout PP s až 90 % β -fáze. Výrobky s β -fází mají vyšší rázovou houževnatost, vyšší odolnost UV záření, ale nižší modul.

2.3.4 Organické pigmenty

Jako nukleační činidla pro barevné výrobky z PP se mohou používat i různé organické pigmenty. Pro krystalizaci do α -fáze se používají např. ftalokyaniny nebo isoindoliny. Jako první nukleační činidlo pro krystalizaci PP do β -fáze byl objeven chinakridon. Ftalokyaniny jsou modré a zelené pigmenty, isoindoliny žluté a oranžové a chinakridony jsou červené. Kvůli nepolární struktuře PP je jeho barvitelnost omezená, ovšem používáním pigmentů jako nukleačních činidel se mohou získat produkty s odpovídajícím odstínem. To je výhodné zejména u zvláknování PP. [6, 12-16]

2.4 Krystalizační aktivační energie nukleačních činidel

Důležitým parametrem krystalizace je její aktivační energie. Pro výpočet hodnoty krystalizační aktivační energie pro neizotermní podmínky je vhodná tzv. Kissingerova metoda.

$$\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right) = -\frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + konst. \quad (2)$$

Kde:

T_p – maximum krystalizačního píku pro danou rychlost ohřevu

q – rychlost ohřevu/chlazení

R – univerzální plynová konstanta (8,314 J/K.mol)

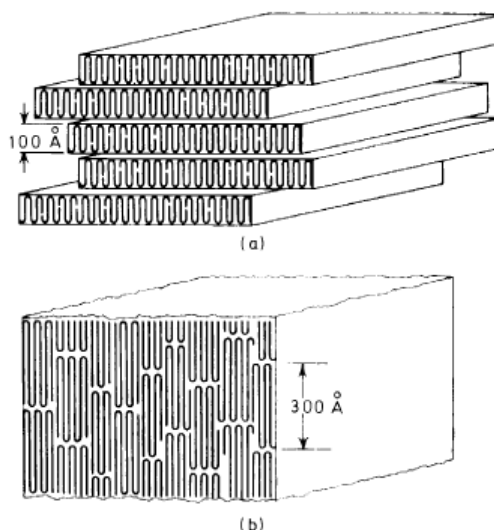
ΔE – aktivační energie krystalizace

Vynesením závislosti $\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right)$ na převrácené hodnotě T_p se získá přímka, z jejíž směrnice lze určit hodnotu aktivační energie. [17]

3 VLIV TEMPERACE VYSOKOU TEPLOTOU NA STRUKTURU A VLASTNOSTI POLYMERU

Účinky temperace vysokou teplotou na semikrystalický polymer blízko jeho teploty tání jsou dobře známy. Jsou pozorovány podstatné změny u morfologie polymeru a u jeho mechanických a fyzikálních vlastností. Ve většině případů není vzorek polymeru v úplné termodynamické rovnováze a má vysokou volnou energii systému, po temperaci teplotou blízkou T_m dochází k reorganizaci molekul a sníží se volná energie systému.

Jedním z efektů temperace je nárůst tloušťky krystalů. Existují dvě různé teorie zabývající se tímto jevem. První teorie je založena na tom, že existuje speciální difúzní mechanismus, který umožňuje segmentům molekul procházet skrz krystalické mřížky. Naopak druhá teorie předpovídá, že za zvýšení tloušťky může roztavení celých nebo jen částí krystalů a jejich následná rekrystalizace z taveniny. Tloušťka lamel se pak zvyšuje s teplotou a dobou trvání tepelného namáhání, a to lineárně. Měřením těchto změn ve struktuře polymeru se zabývá E. W. Fischer, který k tomu využívá elektronovou mikroskopii, malouhlovou rentgenovou analýzu SAXS a diferenciální skenovací kalorimetrii DSC.



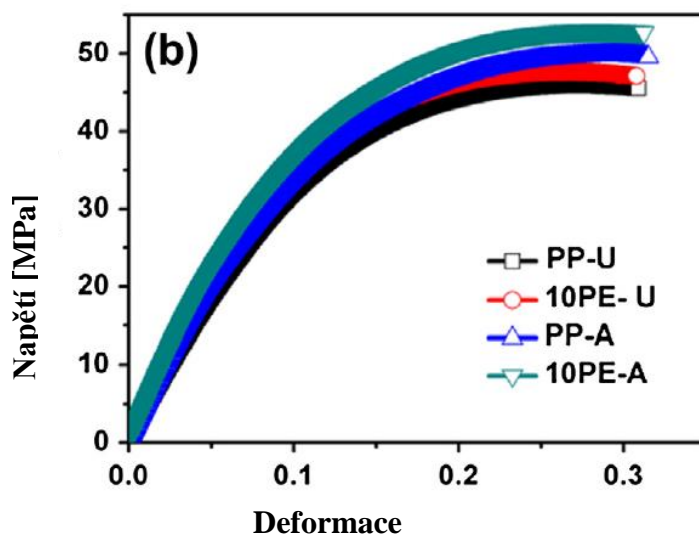
Obrázek 5 – uskupení řetězců a tloušťka lamel a) před temperací b) po temperaci [18]

To, který z těchto dvou procesů, zda rekrytalizace nebo nárůst tloušťky krystalů, bude dominovat, závisí na distribuci molekulových hmotností, teplotě krystalizace, rychlosti ohřevu a teplotě temperace.

Po temperování vysokou teplotou se vlivem rekrytalizace zvýší stupeň krystalinity a platí, že se zvyšující se teplotou a dobou trvání temperace roste stupeň krystalinity, a to lineárně. Této problematice se věnuje Aleksey D. Drozdov a zjistil, že stupeň krystalinity se změnil z hodnoty 41,6 % na 48,9 % při lineárně se zvyšující teplotě a době trvání temperace.

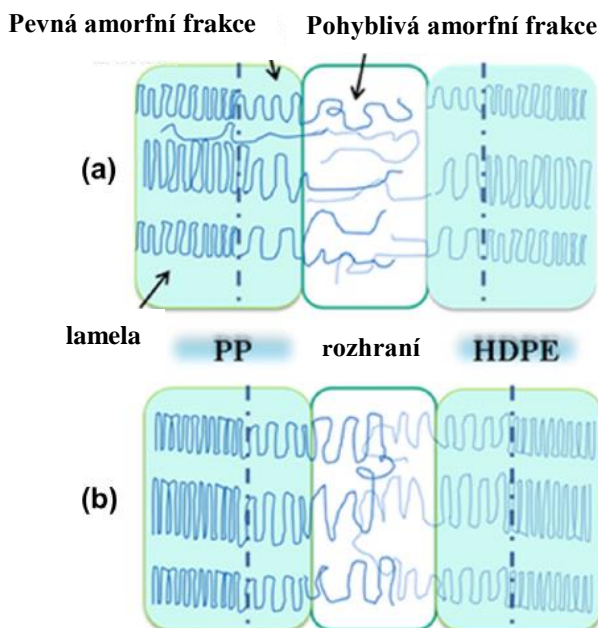
Temperace rovněž ovlivňuje mechanické vlastnosti polymeru, např. společně s nárůstem modulu pružnosti se zvyšuje pevnost polymeru. Další z mechanických vlastností, jejíž hodnoty se temperací zvyšují, je rázová houževnatost nebo prodloužení při přetržení.

Výzkumem tepelného namáhání se také zabýval Xiang Zhou a kolektiv. V jeho práci studuje synergický efekt tepelného namáhání a kopolymerace na mechanické vlastnosti izotaktického polypropylenu. Pro kopolymeraci byl použit vysokohustotní polyetylen. Při měření ohybového modulu bylo zjištěno, že vzorky vystavené tepelnému namáhání nabývají vyšších hodnot a kopolymerované vzorky po temperaci jsou na tom ještě lépe než vzorky čistého temperovaného PP.



Obrázek 6 – Křivky napětí-deformace pro ohybový modul, U – vzorky bez temperace, A – vzorky po temperaci, 10PE – kopolymer PP s obsahem 10 % HDPE [20]

Synergický efekt teploty a kopolymerace je vysvětlen zvýšením počtu zapletenin ve struktuře polymeru. To vede ke zvýšení rázové houževnatosti.



Obrázek 7 – schematické znázornění rozhraní PP a HDPE kopolymeru a) před teplotou b) po teplotě [20]

Při teplotě se mění uspořádání makromolekulárních řetězců jak v krystalické tak i v amorfni fázi polymeru. Dochází k poklesu množství amorfni řetězců, což vede ke snížení teploty skelného přechodu. Teplotou se může zvýšit i teplota tání polymeru a zvětší se rovnoměrnost struktury polymeru.

Teplota má vliv také na viskoelastické chování polymeru, snižuje studený tok, tzv. creep. A. D. Drozdov to vysvětluje tím, že v amorfni fázi dochází k tvorbě nerozvinutých krystalitů, které slouží jako překážky při posouvání polymerních řetězců. To vede k výraznému zvýšení životnosti produktů. [18-23]

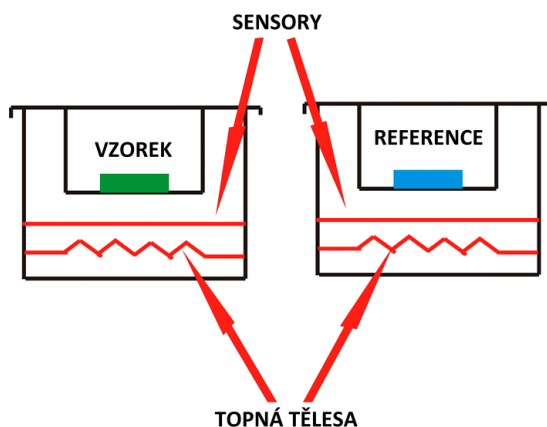
4 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

4.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), někdy se používá i název diferenční kompenzační kalorimetrie, je metoda termické analýzy založená na přísunu tepelné energie tak, aby teplota referenčního vzorku a teplota vzorku byla stejná. Množství tepla potřebného k udržení izotermních podmínek mezi vzorky může být sledováno v závislosti na čase nebo na teplotě.

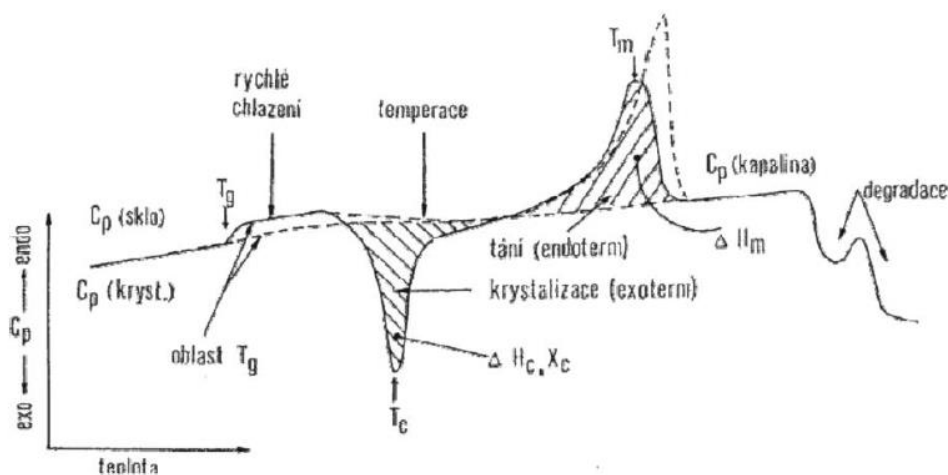
Pomocí DSC se určují např. teplota tání, teplota skelného přechodu, teplota krystalizace, teplota degradace, krystalinita nebo může sloužit jako kontrola vytvrzení.

Při měření na DSC probíhají dva různé procesy, a to endotermní a exotermní. K endotermnímu procesu dojde, pokud se zvýší tepelná kapacita sledovaného vzorku a v tom případě se zvýší množství dodávaného tepla do vzorku. Naopak při exotermním procesu se sníží tepelná kapacita vzorku a sníží se množství dodávaného tepla do vzorku. Tato kompenzace zajišťuje nulový teplotní rozdíl mezi sledovaným a referenčním vzorkem.



Obrázek 8 – schéma principu metody DSC [24]

Měřený vzorek může být buď v pevném skupenství, nebo v kapalném a používá se ho velmi malé množství, řádově v miligramech. Vzorek bývá umístěn v kovovém kelímku, který je obvykle z hliníku, ale používají se i kelímky ze zlata, stříbra nebo oceli. Referenční miska bývá prázdná, vyplněna jen inertním plynem, nejčastěji se používá dusík. Kvůli možné degradaci vzorku se měřicí komora neustále promývá inertním plynem.



Obrázek 9 – DSC křivka [25]

Typický záznam měření na DSC je zobrazen na Obr. 7, při vyhodnocování je třeba si uvědomit, že teplota i oblast tání jsou silně ovlivněné tepelnou a mechanickou historií daného vzorku a tvar křivky je závislý i na rychlosti změny teploty. Když je změna teploty příliš vysoká, tak se zvyšuje velikost píku a současně se maximum píku posunuje k vyšším teplotám. [24-26]

4.2 Tahové zkoušky

Tahová zkouška patří k základním metodám pro hodnocení mechanických vlastností materiálů. Pro polymerní materiály je zkouška normalizovaná jako česká technická norma ČSN EN ISO 527 (640604) Plasty – Stanovení tahových vlastností. Tahová zkouška se provádí na trhacím stroji, na kterém je zkušební těleso protahováno ve směru své podélné osy konstantní rychlostí do přetržení vzorku nebo do okamžiku předem zvolené hodnoty napětí v tahu nebo protažení.

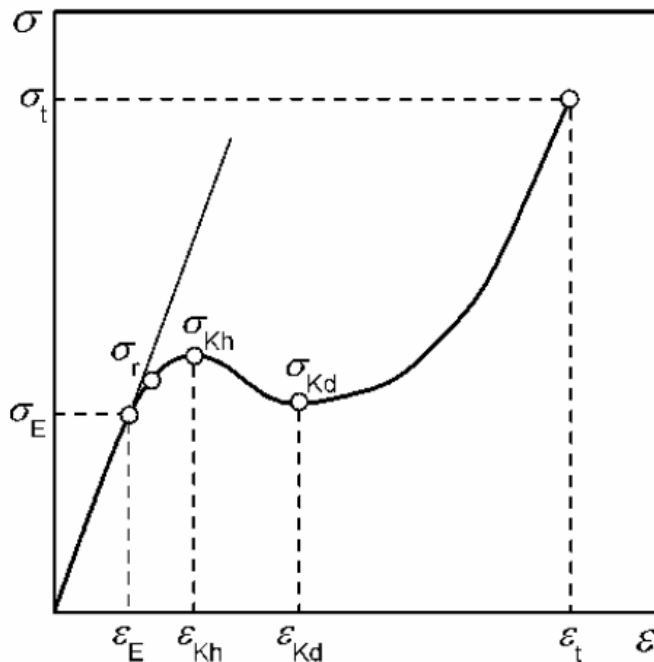
Zkušební těleso se po zatížení začne deformovat a měnit své rozměry. Při prodloužení zkušebního tělesa se mění jeho původní délka (poměrné prodloužení) a také velikost průřezu tělesa (poměrné zúžení). Vztah mezi poměrným prodloužením a poměrným zkrácením se nazývá Poissonův poměr. Pokud se během tahové zkoušky nemění objem zkušebního tělesa, tak hodnota Poissonova poměru nabývá hodnoty 0,5. Většinou je tato hodnota ale menší a platí, že vyšší hodnoty Poissonova poměru vypovídají o vyšší poddajnosti polymeru.

K popisu chování elastických materiálů v oblasti malých deformací slouží Hookův zákon, který popisuje vztah mezi napětím a deformací.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ [Pa]} \quad (3)$$

Kde E je tzv. Youngův modul (modul pružnosti), σ je napětí a ε je deformace.

Hodnota modulu se stanovuje z lineární oblasti tahové křivky, což je závislost napětí na deformaci. Hodnota modulu pružnosti je závislá na okolním prostředí, a proto je nutné vzorky před samotným měřením kondicionovat. Obecně platí, že materiály s vysokou tuhostí mají vysoké hodnoty modulu pružnosti. Další charakteristické body tahové křivky jsou zobrazeny na Obr. 8:

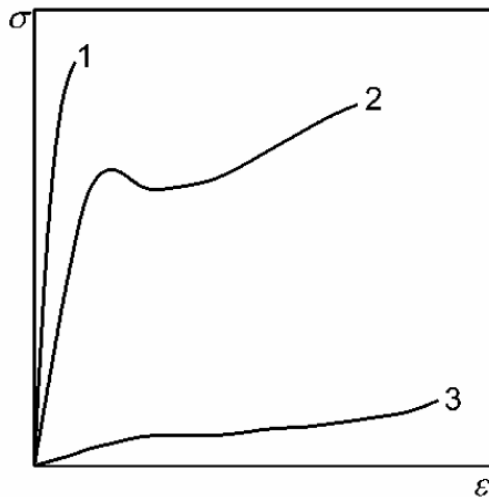


Obrázek 10 – Tahová křivka [28]

Bod na křivce označený jako σ_E je tzv. mez úměrnosti a v tomto bodě končí lineární oblast hookovského chování. Bod σ_r označuje mez pružnosti, což je místo, do kterého je deformace tělesa ještě vratná a po uvolnění napětí se deformace vrátí do původního stavu. Za tímto bodem dochází k mezi kluzu σ_K a nastává nevratná (plastická) deformace. Mez kluzu může být horní σ_{Kh} nebo v případě, že dochází k poklesu napětí za mezi kluzu, tak se minimum

na pokračující křivce označuje jako dolní mez kluzu σ_{Kd} . Bod σ_t je mez pevnosti v tahu, což je napětí potřebné k přetržení zkušebního tělesa vztažené na původní průřez.

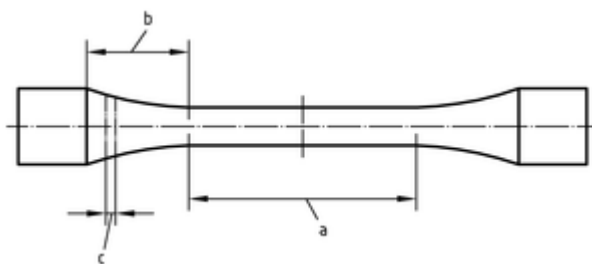
Tvar tahových křivek pro různé typy materiálů se liší.



Obrázek 11 – Tvary tahových křivek [28]

- 1- Tvrdé a tuhé materiály s vysokou pevností, křehký lom (PS, PMMA, pryskyřice)
- 2- Materiály s plastickým chováním a mezí kluzu, za kterou se materiál orientuje a přetrhne se až při mnohanásobném protažení (PP, PE)
- 3- Elastomery, tažný lom, velká deformace

Tvar zkušebních těles je normovaný, většinou se používá tvar oboustranných lopatek, ale je dovolen i tvar kroužků nebo vláknů. [26-29]



Obrázek 12 – Zkušební těleso ve tvaru oboustranné lopatky [29]

4.3 Zkouška rázové a vrubové houževnatosti – metoda Charpy

Zkoušky rázové a vrubové houževnatosti patří mezi dynamické zkoušky. Jsou založeny na tom, že zkušební těleso je namáháno rázem, tedy silou koncentrovanou do velmi krátké doby. Rázová houževnatost je rázová energie spotřebovaná k přeražení tělesa bez vrubu, která je vztažena na původní průřez tělesa. Při stanovení vrubové houževnatosti je zkušební těleso opatřeno vrubem dle příslušné normy (ČSN EN ISO 179-1 Plasty-Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy).

Rázová houževnatost:

$$A_n = \frac{W}{b \cdot h} \text{ [kJ} \cdot \text{m}^2] \quad (4)$$

Kde: W je deformační energie spotřebovaná k přeražení zkušební tělesa, b je šířka tělesa a h je tloušťka tělesa.

Vrubová houževnatost:

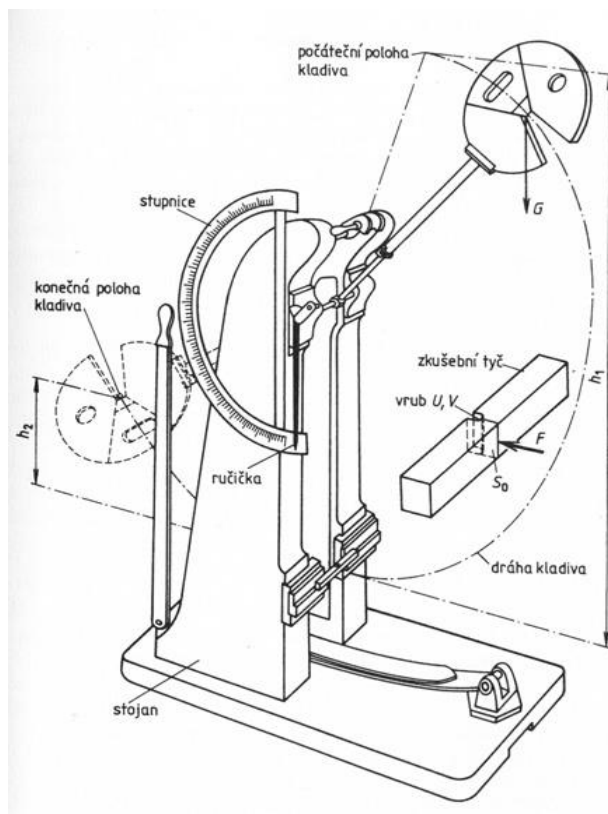
$$A_n = \frac{W}{b \cdot h_k} \text{ [kJ} \cdot \text{m}^2] \quad (5)$$

Kde: h_k je tloušťka v místě vrubu zkušební tělesa

Zkušební těleso je volně umístěné na podpěrách a následně je přeraženo úderem rázového kyvadla. Při stanovení vrubové houževnatosti je směr rázu veden na opačnou stranu, než na které je umístěn vrub. Vrubování tělesa se používá proto, aby lom proběhl uprostřed a kolmo na podélnou osu zkušební tělesa. Hodnoty vrubové houževnatosti jsou několikanásobně nižší než hodnoty rázové houževnatosti.

Zkušební tělesa jsou ve tvaru normovaných trámů. Vruby jsou také normované, vytváří se frézováním nebo pilováním. Nejvíce se používá vrub o šířce 2 mm a hloubce 3,3 mm.

Vzorky se musí před měřením kondicionovat na podmínky měření. [26,30,31]



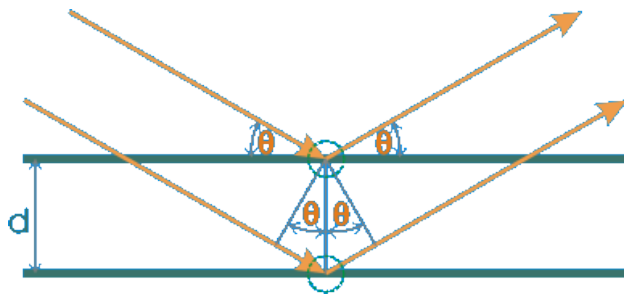
Obrázek 13 – Charpyho kladivo [31]

4.4 Rentgenová analýza – WAXS

Rentgenové záření je krátkovlnný a vysoce energetický svazek elektromagnetického spektra. Širokouhľá rentgenová analýza (WAXS) je založena na Braggově podmínce. Při difrakci elektronů s určitou vlnovou délkou λ na krystalické mřížce vzniká dráhový rozdíl, který způsobuje fázový posun vlnění.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (6)$$

Kde: d_{hkl} je vzdálenost mezitatomových rovin, θ je difrakční úhel, n je řád interference a λ je vlnová délka.



Obrázek 14 – Princip Braggovy podmínky [33]

WAXS je metoda vhodná k určení krystalinity polymerů. Z grafického vyhodnocení lze zjistit krystalickou část, která má výrazné a ostré píky a amorfní část, která má široký vrchol, tzv. amorfní halo. Dále se pomocí WAXS může určit např. hustota krystalické fáze, a to z rozměrů základní krystalické jednotky, stupeň orientace ze způsobu rozložení rozptýleného záření po obvodu reflexních kruhů nebo uložení atomů v základní krystalické buňce pomocí poloh reflexních stop. [32,33]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 MATERIÁLY

V této práci byl použitý komerční typ polypropylenu od firmy Borealis Polyolefine GmbH PP BE 50, což je homopolymer s vysokou molekulovou hmotností, s vysokou tuhostí a velkou odolností vůči tepelné degradaci. [34]

Bylo použito pět typů nukleačních činidel:

Tabulka 1 – Použitá nukleační činidla

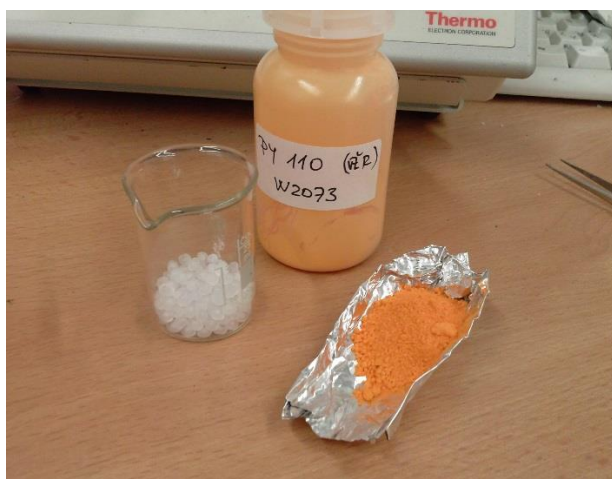
Nukleační činidlo	Popis	Forma
NJ STAR NU-100	β -krystalizační nukleační činidlo	Bílý prášek
MILLAD 3988	α -krystalizační nukleační a zjasňovací činidlo	Bílý prášek
PB 15 (VM 56C)	Ftalokyaninový pigment, α -krystalizační nukleační činidlo	Modrý prášek
Cromophtal Rd 2020	Chinakridonový pigment, β -krystalizační nukleační činidlo	Červený prášek
PY 110 W2073	Isoindolinový pigment, α -krystalizační nukleační činidlo	Žlutý prášek



Obrázek 15 – chinakridonové nukleační činidlo



Obrázek 16 – ftalokyaninové nukleační činidlo



Obrázek 17 – isoindolinové nukleační činidlo

6 PŘÍPRAVA SMĚSÍ A VZORKŮ

6.1 Příprava masterbatch

Masterbatch je koncentrovaná směs aditiva s polymerní matricí. Aditivem je nejčastěji pigment nebo barvivo, ale může to být i jiná přísada do plastů – antistatická činidla, stabilizátory, antimikrobiální přísady a další.

Příprava těchto masterbatchů probíhala na laboratorním mikrohnětiči Haake Minilab. Bylo připraveno celkem pět koncentrovaných směsí nukleačních činidel s polypropylenovou matricí. U všech směsí bylo smícháno 2,1 g nukleačního činidla a 4,2 g PP.

Tabulka 2 – Parametry míchání

Teplota míchání [°C]	180
Doba míchání [min]	10
Počet otáček za minutu	100

Po dokončení míchání se z mikrohnětiče vytlačila struna, která byla následně rozstříhána pro další míchání s polymerní matricí.



Obrázek 18 – Mikrohnětič Haake Minilab

6.2 Míchání

Připravené koncentrované směsi nukleačních činidel s PP matricí byly dále míchány s PP na laboratorním hnětiči Brabender na konečnou koncentraci 0,1 hm. % nukleačního činidla ve směsi. Materiál se nasypal do násypky vyhřátého hnětiče, ze kterého se vytlačovaly dvě struny na laboratorní odtah. Na tomto odtahu struny chladly na vzduchu a byly přímo napojené na laboratorní granulovačku.

Tabulka 3 – Parametry míchání na hnětiči Brabender

Materiál	Počet otáček za minutu	Teplota v hnětiči Brabender dle pásem [°C]		
		Vstupní	Přechodová	Výstupní
PP+Millad	70	178	203	200
PP+NJ Star	70	176	219	235
PP+isoindoline	60	182	221	225
PP+chinakridon	80	210	210	173
PP+ftalokyanin	80	211	220	173



Obrázek 19 – Vytlačené struny

6.3 Vstřikování vzorků

Vstřikování vzorků bylo provedeno na vstřikovacím stroji DEMAG Ergotech 50-200 system a byla použita forma pro vstřikování zkušebních těles pro tahové (tělesa typu 1A) a rázové zkoušky. Vstřikovalo se celkem šest různých materiálů – pět směsí PP + nukleační činidla a čistý PP BE 50. Vzorky čistého PP byly použity jako referenční materiál.

Tabulka 4 – Parametry vstřikování

Parametr	Hodnota
Vstřikovací tlak	120 [MPa]
Vstřikovací rychlost	40 [mm/s]
Dotlak	45 [MPa]
Doba dotlaku	25 [s]
Doba chlazení	28 [s]
Teplota ve vstupním pásmu	240 [°C]
Teplota v přechodovém pásmu	250 [°C]
Teplota ve výstupním pásmu	260 [°C]
Teplota trysky	260 [°C]
Teplota formy	60 [°C]

6.4 Působení teploty (annealing)

Vystříknuté vzorky byly ponechány jeden den při pokojové teplotě a poté byla jedna polovina vzorků umístěna do mrazáku (teplota -8 °C) a druhá polovina byla vystavena tepelnému namáhání v sušárně při teplotě 160 °C po dobu jedné hodiny. Po tomto tepelném namáhání byla vypnuta sušárna a vzorky byly ponechány v sušárně přes noc, kde pomalu chladly.

Poté byly vzorky také umístěny do mrazáku, aby byly vzorky uchovány v teplotě pod T_g a předešlo se strukturním změnám, které by mohla vyvolat okolní teplota. Před jednotlivými měřeními byly vzorky z mrazáku vytaženy, aby se mohly kondicionovat pro normou stanovené podmínky měření.

6.5 DSC

DSC analýza byla prováděna na přístroji Mettler Toledo DSC 1. Hmotnost vzorků byla přibližně 5 mg, vzorky byly umístěny do hliníkových kelímků a inertním plynem byl dusík s průtokem 20 ml/min. Výsledky byly zpracované v programu STARe Evaluation Software od firmy Mettler Toledo.

Za účelem zjištění krystalizační aktivační energie nukleačních činidel pomocí tzv. Kissingerovy metody byla provedena DSC analýza s různými rychlostmi chlazení v průběhu měření, zatímco DSC analýza s konstantní rychlostí chlazení sloužila pro zjištění teploty tání, teploty krystalizace, entalpie tání a následně se zjistila tloušťka lamel pomocí Thompson-Gibbsovy rovnice.

Pro měření byly zvoleny tyto teplotní režimy:

Tabulka 5 – Teplotní režim pro DSC analýzu s různými rychlostmi chlazení

Segment	Počáteční teplota [°C]	Koncová teplota [°C]	Rychlost ohřevu/chlazení [K/min]	Doba trvání při koncové teplotě [min]
1	25	190	100	3
2	190	25	25	3
3	25	190	20	3
4	190	25	40	3
5	25	190	20	3
6	190	25	30	3
7	25	190	20	3
8	190	25	10	3
9	25	190	20	3
10	190	25	20	3
11	25	190	20	1
12	190	25	100	Vyjmutí vzorku

Tabulka 6 – Teplotní režim pro DSC analýzu s konstantní rychlostí chlazení

Segment	Počáteční teplota [°C]	Koncová teplota [°C]	Rychlost ohřevu/chlazení [K/min]	Doba trvání při koncové teplotě [min]
1	25	200	20	3
2	200	25	20	1
3	25	200	20	0,5
4	200	25	200	Vyjmutí vzorku

6.6 Mechanické zkoušky

Pro tahové zkoušky a zkoušky vrubové houževnatosti bylo použito deset vzorků od každého materiálu. Pět vzorků bylo vystaveno tepelnému namáhání a dalších pět bylo uchováváno v mrazáku.

Vzorky pro tahovou zkoušku byly zhotoveny podle normy ČSN EN ISO 527 (640604), s typem zkušebních těles 1A. Zkouška probíhala na přístroji ZWICK 1456 při laboratorní teplotě (23 °C). Do 0,3 % prodloužení byla rychlost posuvu 1 mm/min, po překročení hodnoty 0,3 % prodloužení už byla rychlost posuvu 50 mm/min.

Pro stanovení vrubové houževnatosti metodou Charpy podle normy ČSN EN ISO 179-1 byl použit přístroj RESIL IMPACTOR Junior. Na vzorcích byl zhotoven vrub o hloubce 3,3 mm a o šířce 2 mm, zkušební tělesa jsou typu 1. Nominální energie rázového kyvadla je 15 J.

6.7 Rentgenová analýza – WAXS

Pro širokoúhlou rentgenovou analýzu byl použit přístroj Panalytical X'Pert PRO. Pomocí této metody se zjišťovala krystalická struktura vzorků. Jednotlivé vzorky byly před vlastním měření na WAXS obroušeny na vodní brusce Buehler Phoenix Alfa 1. Na každém vzorku byla změřena povrchová vrstva a jádro. Vyhodnocení výsledků bylo provedeno v programu Fityk.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

7.1.1 DSC analýza s různými rychlostmi chlazení

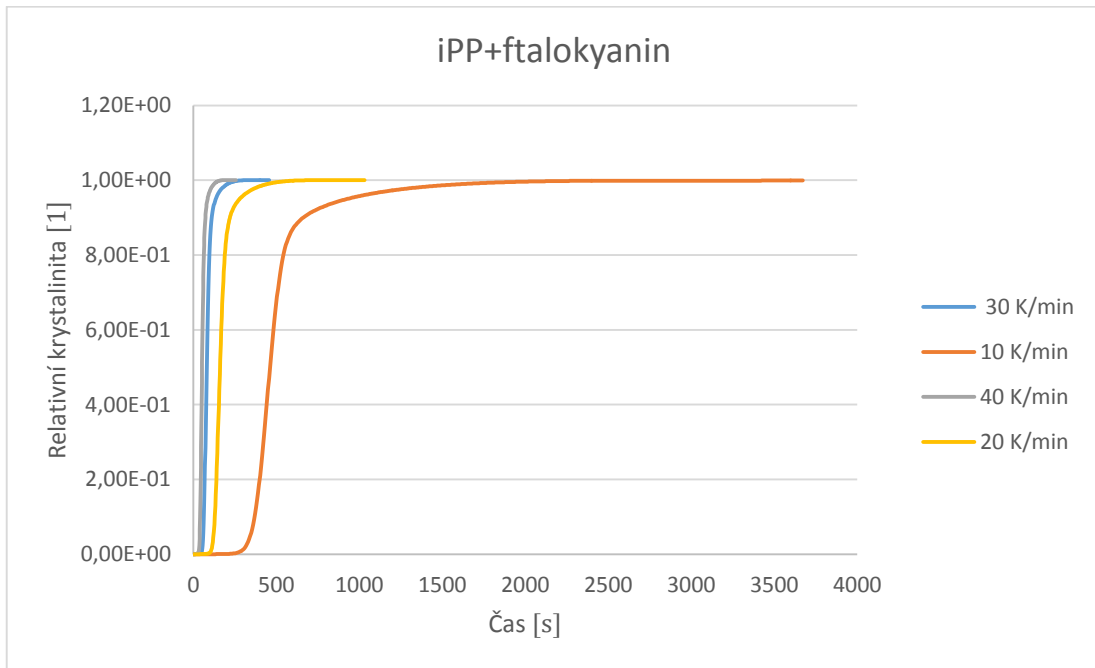
Pomocí této DSC analýzy se zjistila krystalizační aktivační energie jednotlivých nukleačních činidel. Při různých rychlostech chlazení se zjistil průběh krystalizace, relativní krystalinita a určila se teplota krystalizačního píku $T_{c \max}$, která se následně použila pro výpočet krystalizační aktivační energie pomocí Kissingerovy metody, která je určena ze směrnice závislosti $\ln(q/T_{c \max}^2)$ proti $1/T_{c \max}$. [35]

Tabulka 7 – Hodnoty teplot krystalizačního píku pro jednotlivé rychlosti ohřevu a materiály

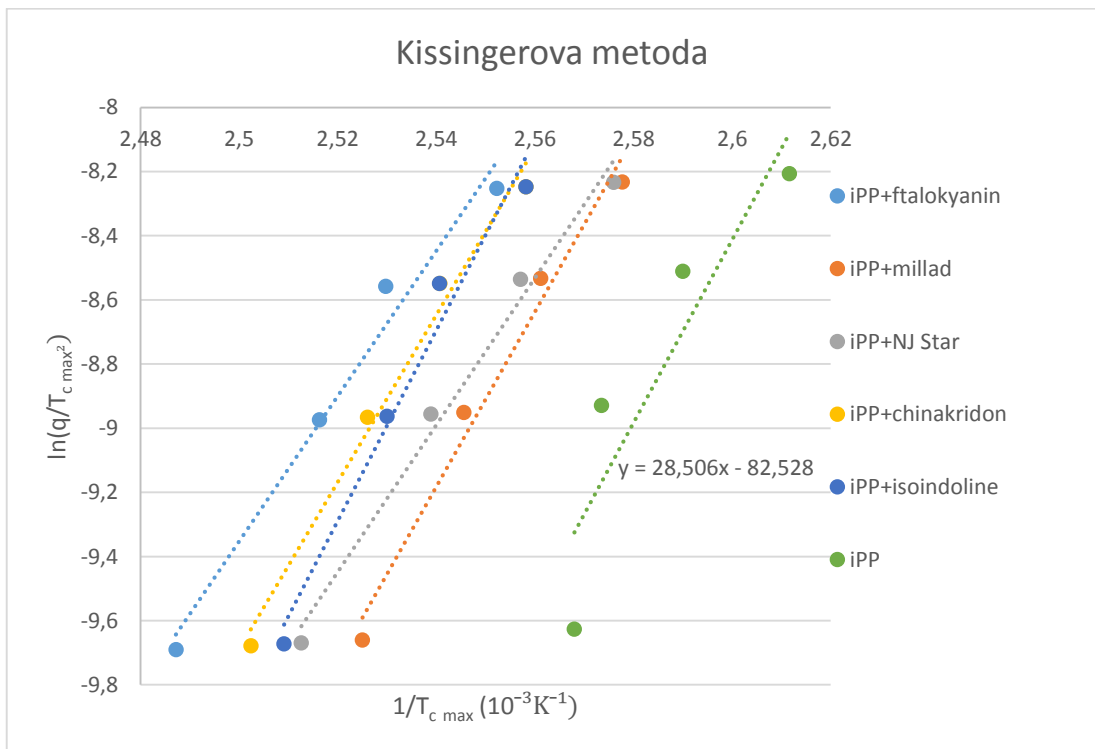
Materiál	Rychlost chlazení [K/min]				Krystalizační aktivační energie ΔE [kJ/mol]
	10	20	30	40	
	$T_{c \max}$ [°C]	$T_{c \max}$ [°C]	$T_{c \max}$ [°C]	$T_{c \max}$ [°C]	
<i>iPP</i>	116,26	115,43	112,95	109,76	28,51
<i>iPP+millad</i>	122,89	119,69	117,30	114,79	27,25
<i>iPP+NJ Star</i>	124,84	120,72	117,92	115,06	22,91
<i>iPP+chinakridon</i>	126,47	122,73	120,44	117,76	26,07
<i>iPP+ftalokyanin</i>	128,91	124,26	122,15	118,66	22,66
<i>iPP+isoindoline</i>	125,40	122,11	120,45	117,76	29,71

Jak je vidět v tabulce č. 7, tak teploty maxima krystalizačního píku klesají s rostoucí rychlostí chlazení. Nejvyšší hodnotu má materiál *iPP+ftalokyanin*. Naopak nejnižší teplotu má čistý *iPP*, což je v souladu s teorií, jelikož nukleační činidla, se používají pro zrychlení krystalizačního procesu.

V grafu č. 1 je ukázka závislosti relativní krystalinity na čase pro jednotlivé rychlosti chlazení. Je patrné, že při rychlosti chlazení 40 K/min, probíhá krystalizace nejrychleji. Při rychlosti chlazení 10 K/min krystalizace probíhá výrazně pomaleji.



Graf 1 – závislost relativní krystalinity na čase pro iPP+ftalokyanin



Graf 2 – Kissingerova metoda pro zjištění krystalizační aktivační energie

Nejvyšší hodnotu krystalizační aktivační energie má iPP+isoindoline, a to 29,71 kJ/mol. Druhou nejvyšší hodnotu má čistý iPP bez nukleačních činidel, ale získané body grafu nelze spolehlivě proložit přímkou. To může být způsobeno buď chybným měřením, nebo složitějším průběhem krystalizace. Nejnižší krystalizační aktivační energii má iPP+ftalokyanin, a to 22,66 kJ/mol. Velmi blízko k této hodnotě je i iPP+NJ Star.

7.1.2 DSC analýza s konstantní rychlostí chlazení

Tato DSC analýza byla použita pro zjištění krystalinity, teploty krystalizace, teploty prvního a druhého tání a ke zjištění tloušťky lamel pomocí Thompson-Gibbsovy rovnice pro jednotlivé materiály. Krystalinita se zjistila pomocí integrace plochy pod píkem krystalizace a následně vztažením na hodnotu 100% entalpie pro iPP – 207 J/g.

Tabulka 8 – Získané hodnoty DSC analýzy s konstantní rychlostí chlazení (temperované vzorky: označení A)

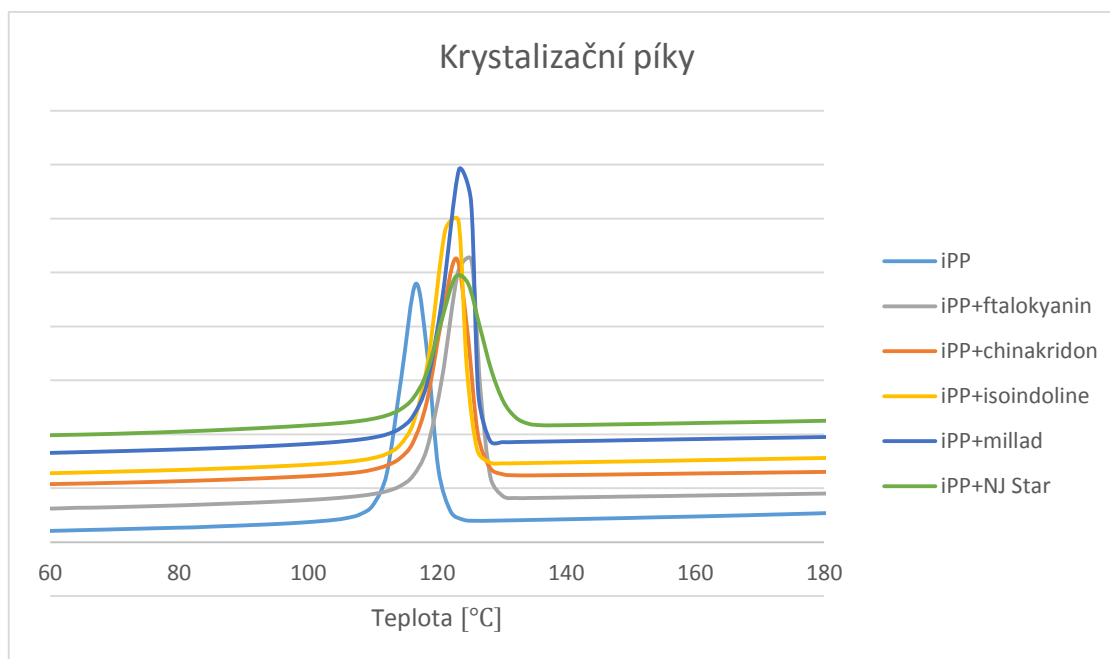
Materiál	T_c [°C]	T_{m1-α} [°C]	T_{m1-β} [°C]	T_{m2-α} [°C]	T_{m2-β} [°C]	Krystalinita [%]
<i>iPP</i>	116,67	162,03	-	161,27	-	36,82
<i>iPP-A</i>	117,11	173,06	-	161,66	-	40,34
<i>iPP+ftalokyanin</i>	124,39	163,23	-	163,19	-	43,58
<i>iPP+ftalokyanin-A</i>	124,75	172,51	-	163,11	-	38,15
<i>iPP+chinakridon</i>	122,97	164,56	147,01	162,93	150,17	37,93
<i>iPP+chinakridon-A</i>	122,99	173,14	-	162,95	150,13	37,47
<i>iPP+isoindoline</i>	122,41	162,97	-	162,89	-	40,50
<i>iPP+isoindoline-A</i>	122,38	169,84	-	162,44	-	41,34
<i>iPP+millad</i>	124,47	162,88	-	162,93	-	44,22
<i>iPP+millad-A</i>	124,78	169,57	-	162,58	-	47,00
<i>iPP+NJ Star</i>	123,51	164,09	147,20	165,68	150,83	37,03
<i>iPP+NJ Star-A</i>	124,10	172,35	-	165,07	150,60	37,24

Teplota krystalizace se po temperování vysokou teplotou jen mírně zvýšila, toto zvýšení nebylo nijak výrazné, nepřekročilo hodnotu 1 °C. Krystalizační teplota je u nukleovaných materiálů vyšší než u čistého iPP, a to až o 8 °C, což je žádoucí, jelikož nukleační činidla mají za úkol zrychlit proces krystalizace.

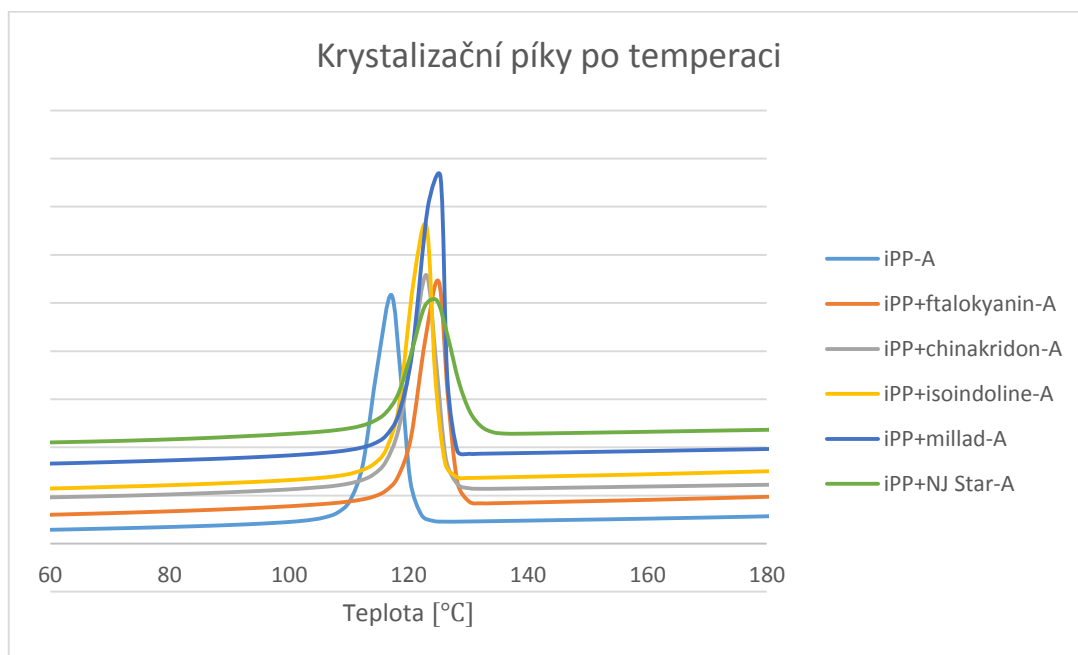
Výsledky temperace jsou vidět u prvního tání při DSC měření. Ve všech případech se temperací zvýšila teplota tání, a to dokonce o 7-11 °C. Nejvyšší zvýšení T_m je u čistého iPP a naopak nejnižší u iPP+millad. U materiálů, které nukleovaly do β -fáze, se zjistilo, že po temperaci tato β -fáze chybí. To je způsobeno tím, že temperace probíhala při teplotě 160 °C a teplota tání iPP s β -fází je přibližně 150 °C, tudíž se β -fáze roztavila a překrystalizovala do α -fáze.

Při druhém tání se výsledky hodnot teploty tání u netemperovaných a temperovaných materiálů téměř shodují a je znovu vytvořena β -fáze u materiálů, které prošly procesem temperace. Lze tedy jednoznačně říct, že temperace zvyšuje teplotu tání materiálu a při použití vysoké teploty temperace se roztaví β -fáze a překrystalizuje do α -fáze.

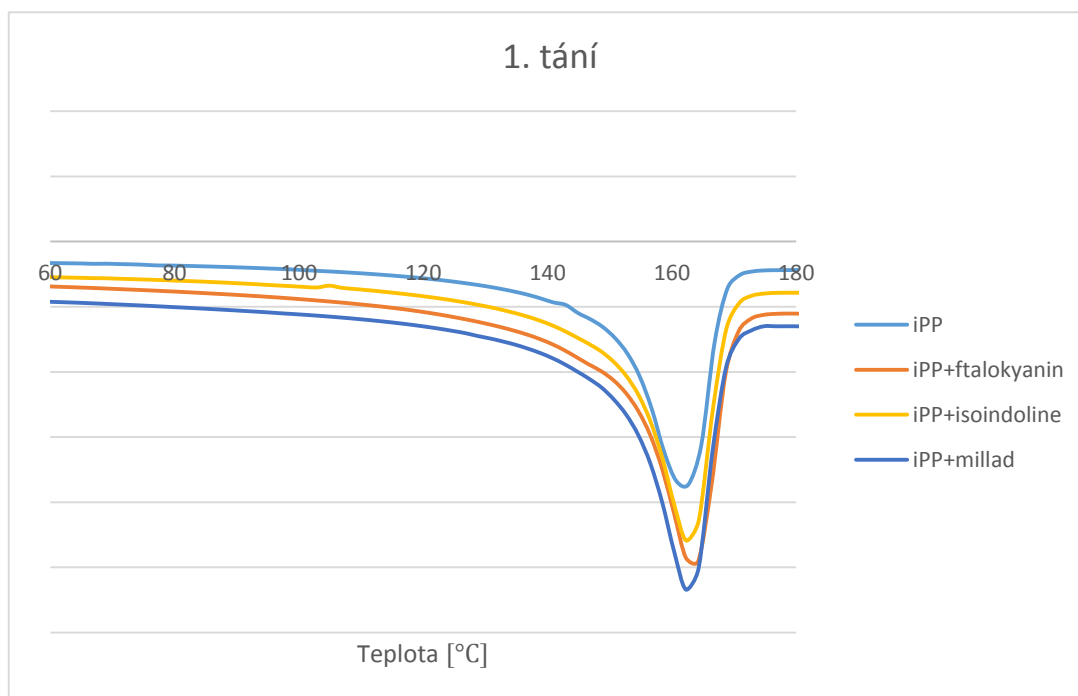
U většiny materiálů se krystalinita po temperace zvýšila. Nejvyšší krystalinitu má temperovaný iPP+millad s hodnotou 47 %. U materiálu iPP+ftalokyanin se krystalinita výrazně snížila, a to asi o 5 %. U materiálů s β -nukleačními činidly se krystalinita příliš nezměnila.



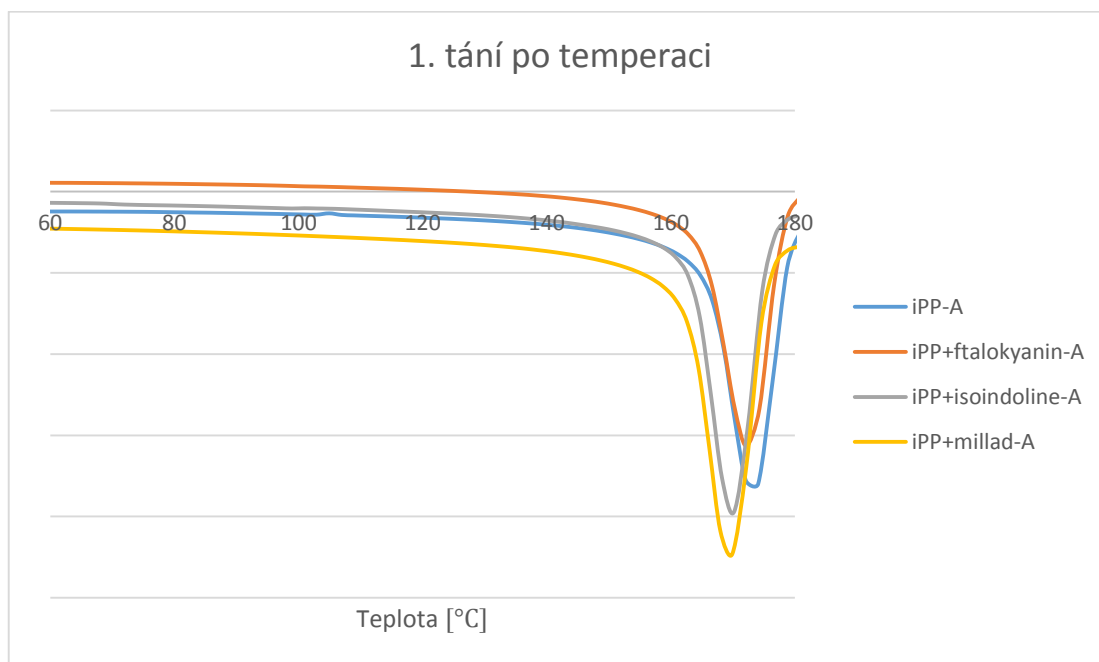
Graf 3 – Exotermie krystalizace pro jednotlivé materiály



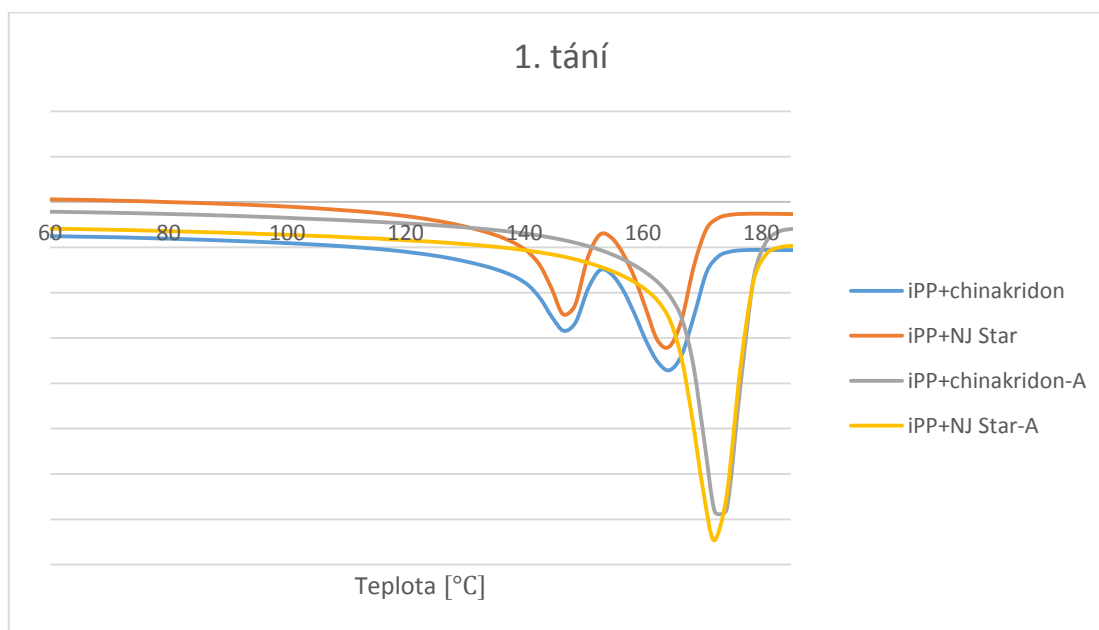
Graf 4 – Exotermie krystalizace pro jednotlivé materiály po temperaci



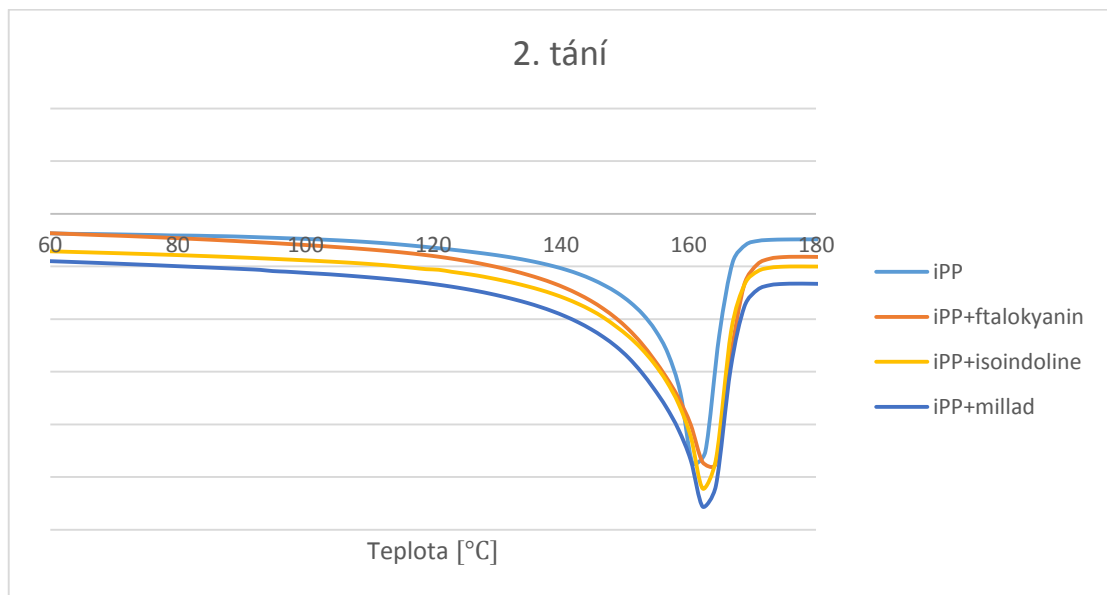
Graf 5 – Endotermie 1. tání pro materiály s α -fází



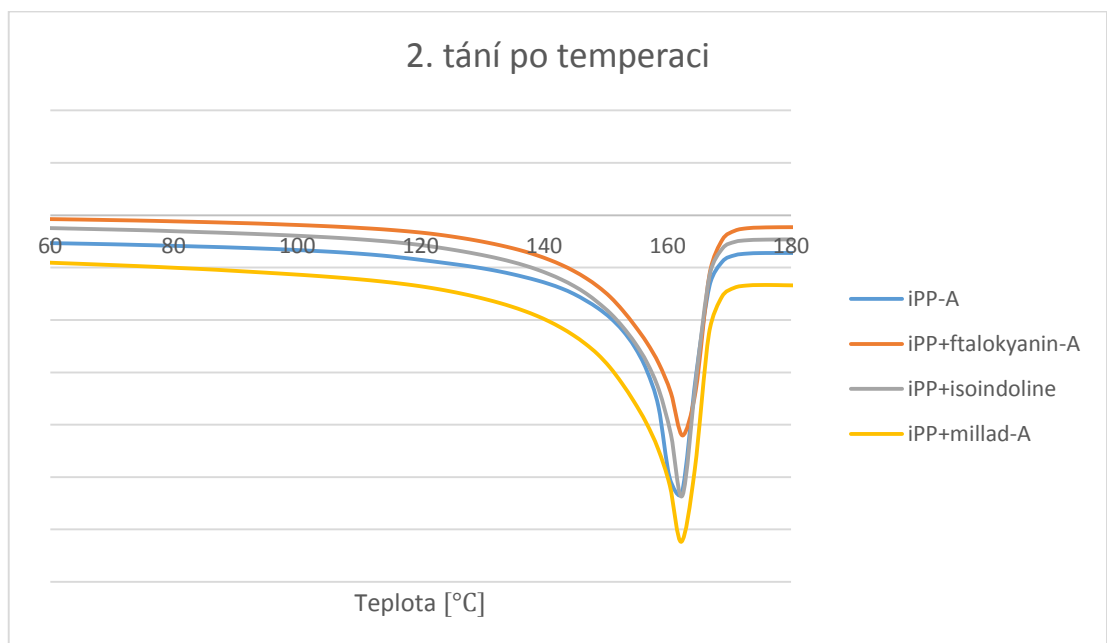
Graf 6 – Endotermy 1. tání pro materiály s α -fází po temperaci



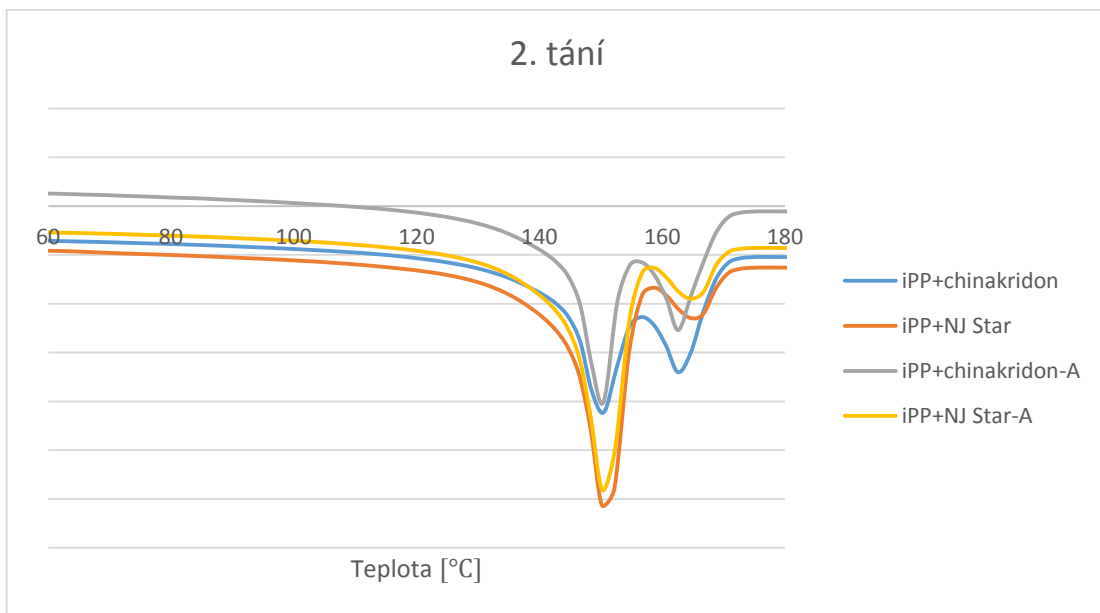
Graf 7 – Endotermy 1. tání pro materiály s β -fází před a po (označení A) temperaci



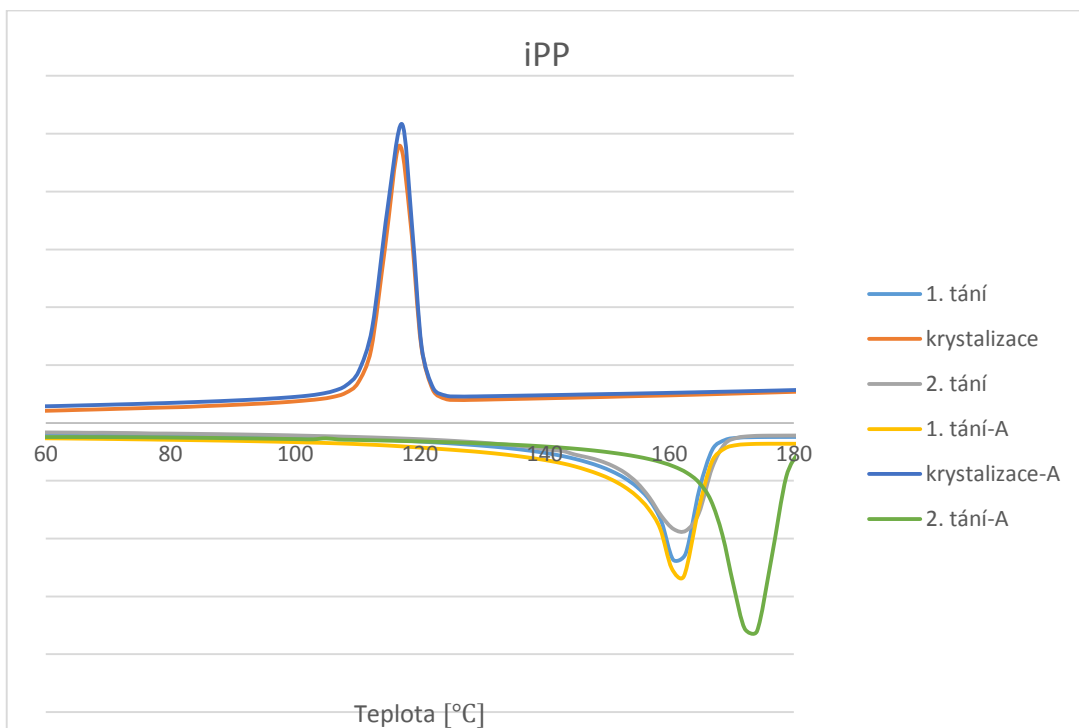
Graf 8 – Endotermy 2. tání pro materiály s α -fází



Graf 9 – Endotermy 2. tání pro materiály s α -fází po temperaci



Graf 10 – Endotermy 2. tání pro materiály s β -fází před a po (označení A) temperaci



Graf 11 – Příklad DSC křivky pro iPP před a po (označení A) temperaci

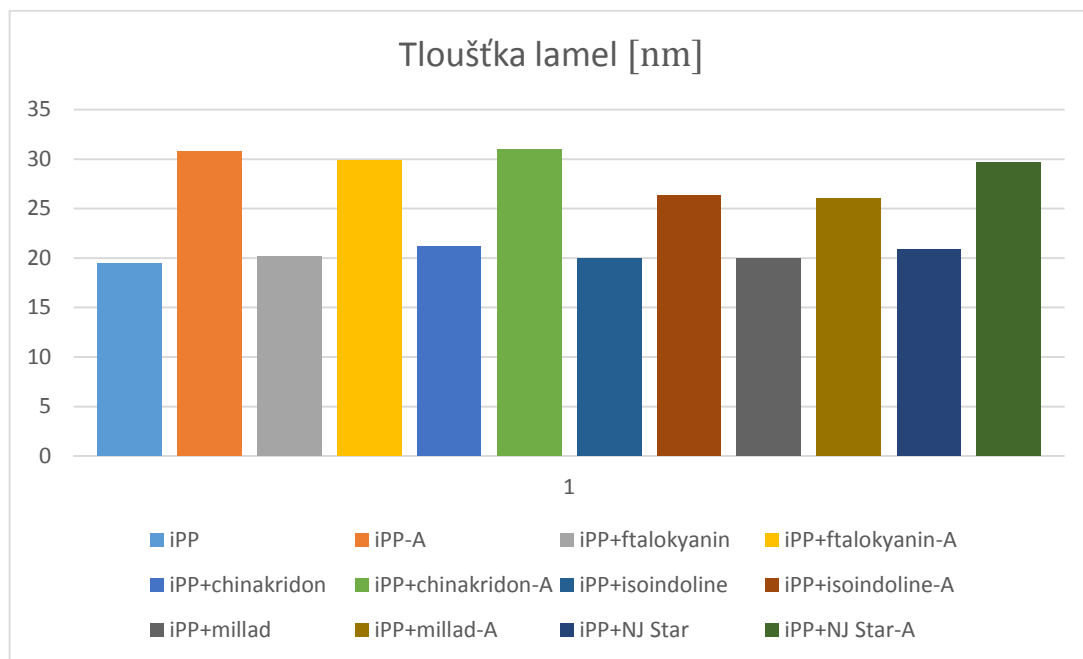
Tloušťka lamel se vypočítala pomocí modifikované Thompson-Gibbsovy rovnice:

$$l = \frac{2 \cdot \sigma_e T_m^0}{\Delta H_u^0 (T_m^0 - T_{m,i})} \quad (7)$$

Kde l je tloušťka lamely (m), $\sigma_e = 0,122 \text{ J/m}^2$ a je to bazální povrchová energie polymerních krystalů, $T_m^0 = 465 \text{ K}$ – termodynamická rovnovážná teplota tání, $\Delta H_u^0 = 196 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ a je to rovnovážné teplo tání a $T_{m,i}$ je teplota tání krystalitů tloušťky l (K). [36]

Tabulka 9 – Vypočítané hodnoty tloušťky lamel pro alfa a beta fázi zjištěné z prvního tání

Materiál	Tloušťka lamel fáze alfa [nm]	Tloušťka lamel fáze beta [nm]
<i>iPP</i>	19,4	-
<i>iPP-A</i>	30,8	-
<i>iPP+ftalokyanin</i>	20,2	-
<i>iPP+ftalokyanin-A</i>	29,9	-
<i>iPP+chinakridon</i>	21,2	12,9
<i>iPP+chinakridon-A</i>	30,9	-
<i>iPP+isoindoline</i>	20,0	-
<i>iPP+isoindoline-A</i>	26,3	-
<i>iPP+millad</i>	20,0	-
<i>iPP+millad-A</i>	26,0	-
<i>iPP+NJ Star</i>	20,9	13,0
<i>iPP+NJ Star-A</i>	29,7	-



Graf 12 – Porovnání tloušťky lamel před a po (označení A) temperaci

U všech materiálů se tloušťka lamel po temperaci podle očekávání zvýšila. Nejvyšší nárůst tloušťky lamel byl zjištěn u čistého iPP, a to o 11,4 nm, což je přibližně o jednu třetinu hodnoty tloušťky lamel. Podobně velký nárůst byl i u materiálů iPP+ftalokyanin, iPP+chinakridon a iPP+NJ Star. U všech materiálů byl nárůst nejméně o 6 nm.

Současně bylo také zjištěno, že tloušťka lamel β -fáze je výrazně nižší než tloušťka lamel v α -fázi. Tento rozdíl činí asi 8 nm.

7.2 Tahové zkoušky

Tahová zkouška byla provedena 5x pro jeden materiál. Při této zkoušce byly zjišťovány následné mechanické vlastnosti: modul pružnosti, pevnost na mezi kluzu, mez pevnosti a prodloužení při přetržení.

Tabulka 10 – Výsledky tahových zkoušek pro čistý iPP

<i>Čistý iPP</i>	Modul pružnosti [MPa]	Pevnost na mezi kluzu [N]	Mez pevnosti [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
Průměr	1756	1434	36,8	40,7
Směrodatná odchylka	36,7	5,1	0,1	2,0
<i>Čistý iPP - temperovaný</i>				
Průměr	2172	1396	40,2	112,5
Směrodatná odchylka	122,2	4,0	0,3	5,1
F test	0,039	0,650	0,133	0,108
T test	0,02441	0,00046	$3,15 \cdot 10^{-5}$	$3,03 \cdot 10^{-5}$

Tabulka 11 – Výsledky tahových zkoušek pro iPP+NJ Star

<i>iPP+NJ Star</i>	Modul pružnosti [MPa]	Pevnost na mezi kluzu [N]	Mez pevnosti [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
Průměr	1544	1262	32,3	116,4
Směrodatná odchylka	63,8	8,0	0,2	20,3
Rozptyl	4076	64	0,0	412
<i>iPP+NJ Star -temperovaný</i>				
Průměr	2264	1464	37,6	109,8
Směrodatná odchylka	160,4	2,5	0,1	4,4
Rozptyl	25636	6	0,0	19
F test	0,102	0,042	0,034	0,011
T test	0,00309	0,00000	0,00000	0,76585

Tabulka 12 – Výsledky tahových zkoušek pro iPP+ftalokyanin

<i>iPP+ftalokyanin</i>	Modul pružnosti [MPa]	Pevnost na mezi kluzu [N]	Mez pevnosti [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
Průměr	1756	1470	37,6	37,7
Směrodatná odchylka	81,5	7,1	0,2	2,7
<i>iPP+ftalokyanin -temperovaný</i>				
Průměr	2338	1390	39,2	128,6
Směrodatná odchylka	164,4	0,0	0,1	3,9
F test	0,203	0	0,644	0,491
T test	0,0199	0,0003	0,0002	0,0000

Tabulka 13 – Výsledky tahových zkoušek pro iPP+chinakridon

<i>iPP+chinakridon</i>	Modul pružnosti [MPa]	Pevnost na mezi kluzu [N]	Mez pevnosti [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
Průměr	1476	1230	31,5	164,2
Směrodatná odchylka	18,1	4,5	0,1	11,0
<i>iPP+chinakridon -temperovaný</i>				
Průměr	1978	1462	38,0	115,8
Směrodatná odchylka	104,6	2,0	0,3	3,2
F test	0,005	0,148	0,038	0,035
T test	0,0079	$4,37 \cdot 10^{-11}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	0,0095

Tabulka 14 – Výsledky tahových zkoušek pro iPP+isoindoline

<i>iPP+isoindoline</i>	Modul pružnosti [MPa]	Pevnost na mezi kluzu [N]	Mez pevnosti [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
Průměr	1720	1432	36,7	41,3
Směrodatná odchylka	82,6	3,7	0,1	4,0
<i>iPP+isoindoline -temperovaný</i>				
Průměr	2026	1368	38,8	121
Směrodatná odchylka	67,3	3,7	0,3	6,3
F test	0,700	1	0,030	0,401
T test	0,0208	$2,02 \cdot 10^{-6}$	0,0007	$1,67 \cdot 10^{-5}$

Tabulka 15 – Výsledky tahových zkoušek pro iPP+millad

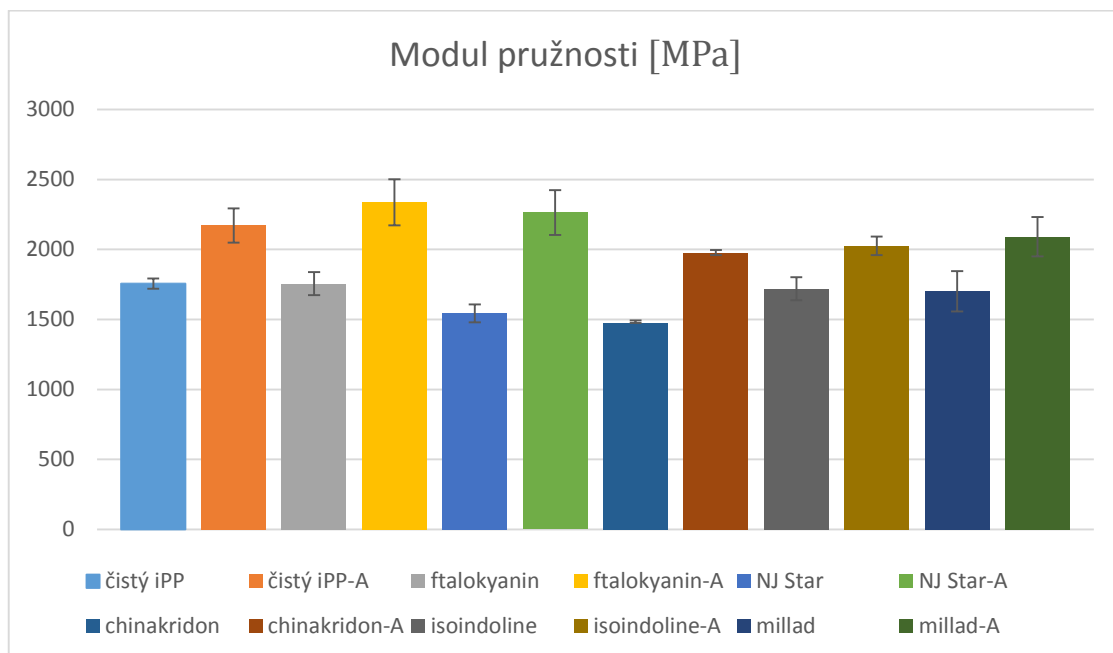
<i>iPP+millad</i>	Modul pružnosti [MPa]	Pevnost na mezi kluzu [N]	Mez pevnosti [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
Průměr	1702	1436	36,8	36,1
Směrodatná odchylka	144,4	4,0	0,1	2,0
<i>iPP+millad -temperovaný</i>				
Průměr	2092	1394	37,8	118,0
Směrodatná odchylka	140,8	2,5	0,1	4,5
F test	0,962	0,365	0,791	0,147
T test	0,0893	$6,09 \cdot 10^{-5}$	0,0001	$6,10 \cdot 10^{-6}$

U všech materiálů došlo vlivem teploty ke zvýšení modulu pružnosti. Nejvyšší nárůst modulu pružnosti je u materiálu iPP+NJ Star, a to z hodnoty 1544 MPa na 2264 MPa. Naopak nejnižší nárůst je u iPP+isoindoline, z 1720 MPa na 2026 MPa.

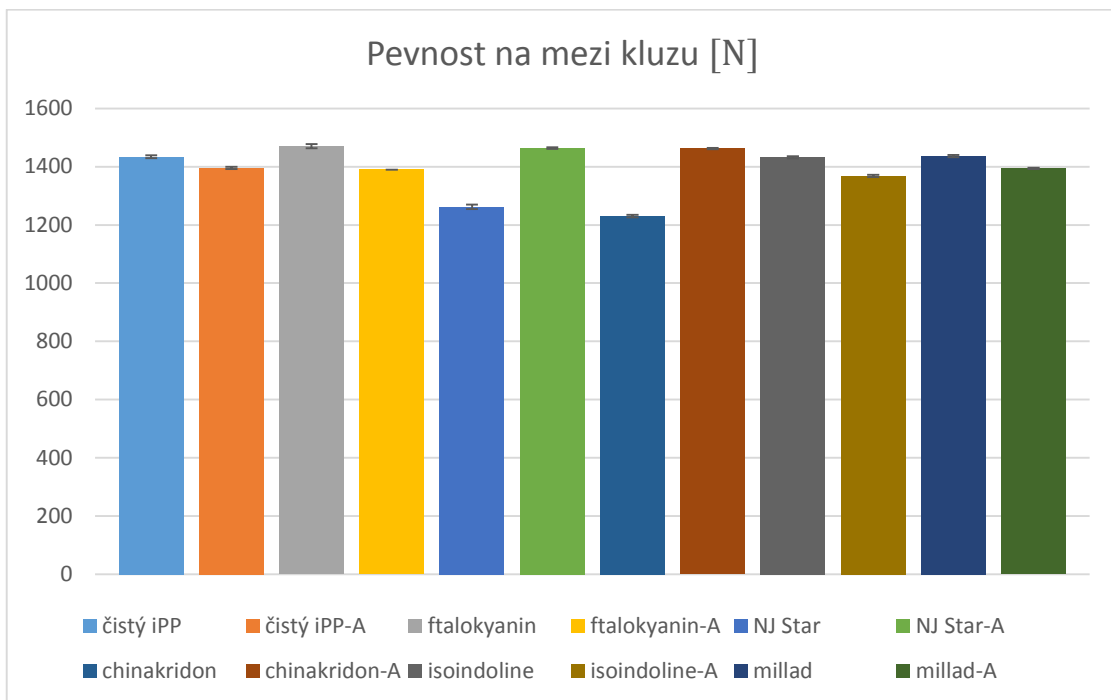
Téměř u všech materiálů se po teplotě mírně snížila pevnost na mezi kluzu. Pouze u materiálů iPP+NJ Star a iPP+chinakridon se pevnost na mezi kluzu výrazně zvýšila, a to asi o 200 N. Oba tyto materiály obsahují β -fázi. Je tedy možné, že toto zvýšení pevnosti na mezi kluzu způsobilo roztavení obsahu β -fáze po teplotě vysokou teplotou.

Rovněž hodnoty meze pevnosti jsou ve všech případech po teplotě vyšší než před tímto procesem. Největší rozdíl je patrný u materiálů iPP+NJ Star a iPP+chinakridon, tento rozdíl činí asi 5-6 MPa. U ostatních materiálů je tento rozdíl asi jen 1-2 MPa.

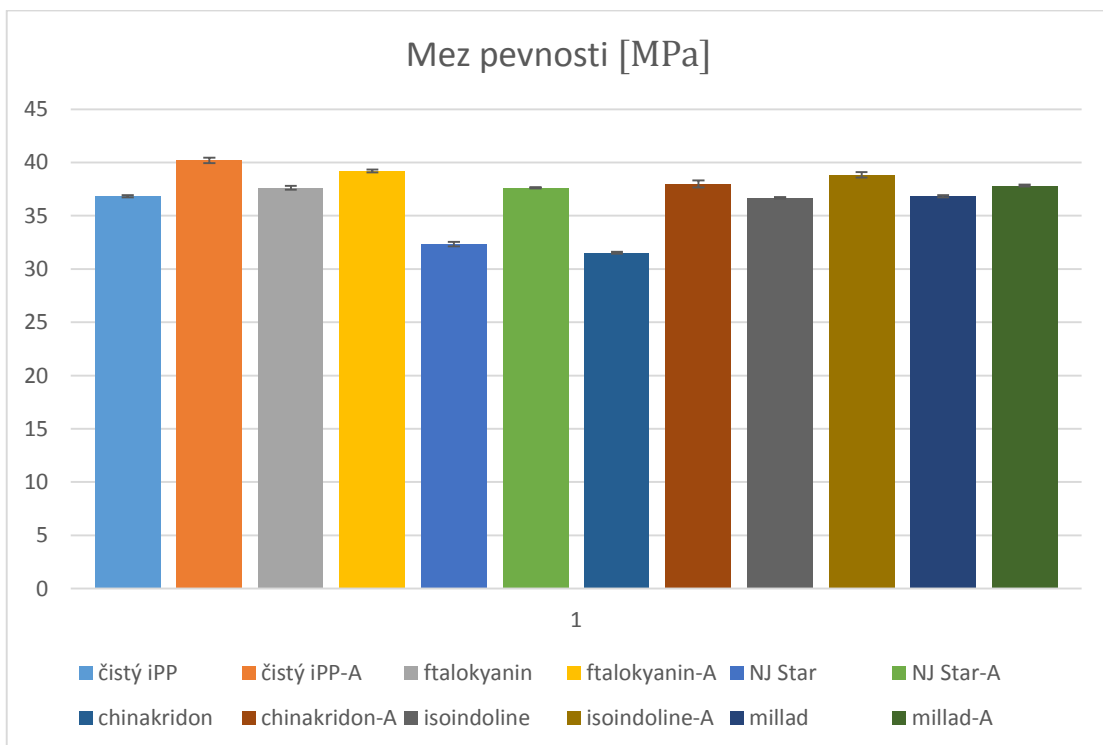
Skoro u všech materiálů se po teplotě zvýšily hodnoty prodloužení při přetržení (asi o 60-90 %). Pouze u materiálů iPP-NJ Star a iPP+chinakridon došlo k poklesu. U iPP+NJ Star byl tento pokles nízký (necelých 10 %), ale u iPP+chinakridon už je tento pokles výraznější, a to téměř o 50 %.



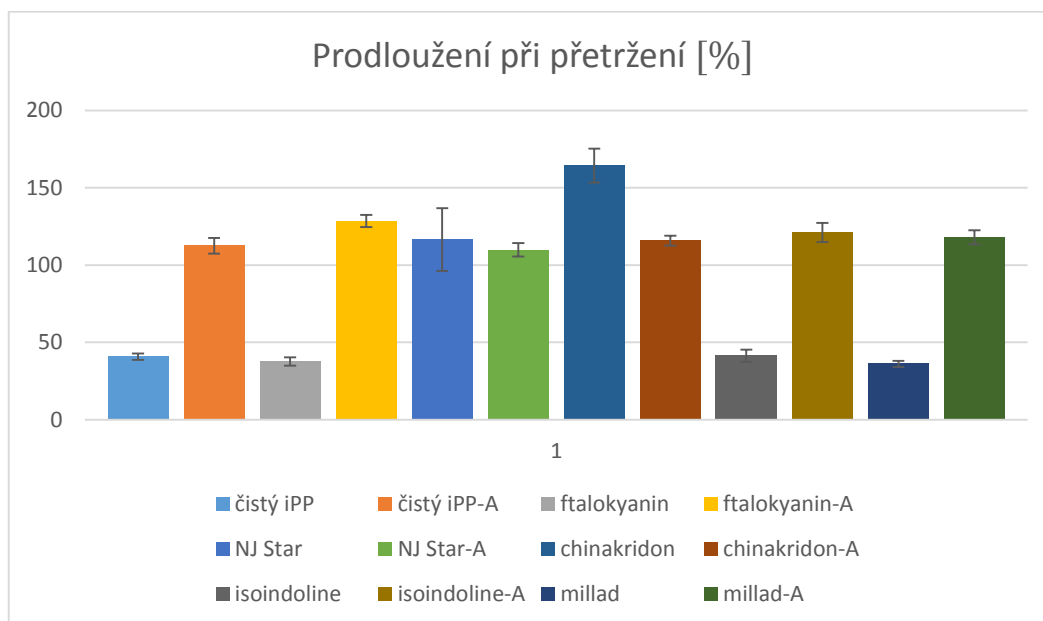
Graf 13 – Výsledky hodnot modulu pružnosti před a po (označení A) teplotě



Graf 14 – Výsledky hodnot pevnosti na mezi kluzu před a po (označení A) temperaci



Graf 15 – Výsledky hodnot meze pevnosti před a po (označení A) temperaci



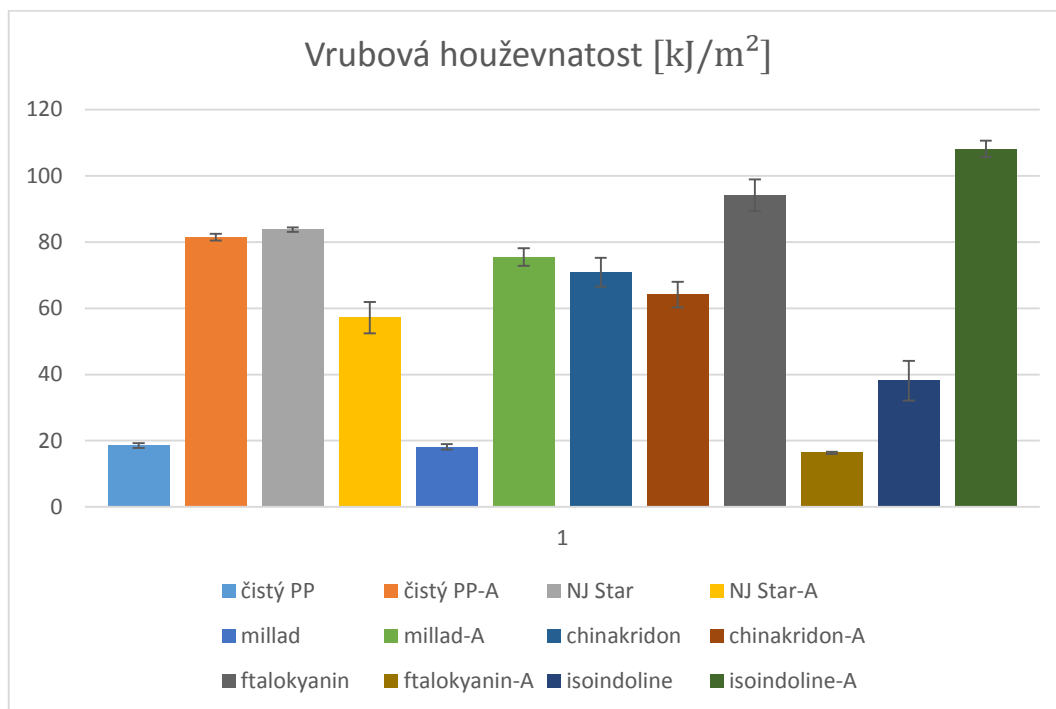
Graf 16 – Výsledky hodnot prodloužení při přetržení před a po (označení A) temperaturaci

7.3 Zkoušky vrubové houževnatosti – Charpy

Pro zkoušky vrubové houževnatosti metodou Charpy byly měřeny tyto charakteristiky: síla F_m , průhyb při maximální síle S_m a vrubovou houževnatost A_b .

Tabulka 16 – Výsledky zkoušky vrubové houževnatosti metodou Charpy

Materiál	F_m [N]	S_m [mm]	A_b [kJ/m ²]
iPP	1209 ± 77,4	0,78 ± 0,0	18,6 ± 1,1
iPP-A	1228 ± 36,9	0,87 ± 0,2	81,5 ± 3,5
iPP+NJ Star	1132 ± 27,8	1,62 ± 0,0	83,8 ± 0,7
iPP+NJ Star-A	1299 ± 89,2	0,95 ± 0,1	57,2 ± 4,7
iPP+millad	1053 ± 26,5	0,76 ± 0,0	18,2 ± 0,8
iPP+millad-A	1158 ± 51,2	0,78 ± 0,1	75,5 ± 2,7
iPP+chinakridon	1104 ± 49,5	1,49 ± 0,1	70,9 ± 4,4
iPP+chinakridon-A	1214 ± 19,4	1,18 ± 0,2	64,1 ± 3,9
iPP+ftalokyanin	1370 ± 86,5	1,00 ± 0,1	94,2 ± 4,8
iPP+ftalokyanin-A	1088 ± 58,8	0,75 ± 0,0	16,3 ± 0,5
iPP+isoindoline	1206 ± 63,6	0,86 ± 0,1	38,1 ± 6,0
iPP+isoindoline-A	1405 ± 57,0	1,61 ± 0,1	108,2 ± 2,5



Graf 17 – Výsledky hodnot vrubové houževnatosti před a po (označení A) temperaci

U materiálů iPP, iPP+millad a iPP+isoindoline vrubová houževnatost po temperaci prudce vzrostla, a to asi o 60 kJ/m². Naopak u materiálů iPP+NJ Star, iPP+chinakridon a iPP+ftalokyanin se vrubová houževnatost snížila. Nejvýraznější snížení vrubové houževnatosti je u iPP+ftalokyanin, kdy u netemperovaného vzorku dosahuje vrubová houževnatost poměrně vysoké hodnoty 94 kJ/m², ale u vzorků, které prošly procesem temperace, se houževnatost snížila až na hodnotu 16 kJ/m². U tohoto materiálu se rovněž jako u jediného nezvýšila po temperaci síla F, ale naopak se mírně snížila.

Materiály s β -fází (iPP+NJ Star a iPP+chinakridon) měly před temperací vysoké hodnoty vrubové houževnatosti a po temperaci se jejich houževnatost snížila. To je nejspíš způsobeno roztavením obsahu β -fáze, která v PP zvyšuje houževnatost.

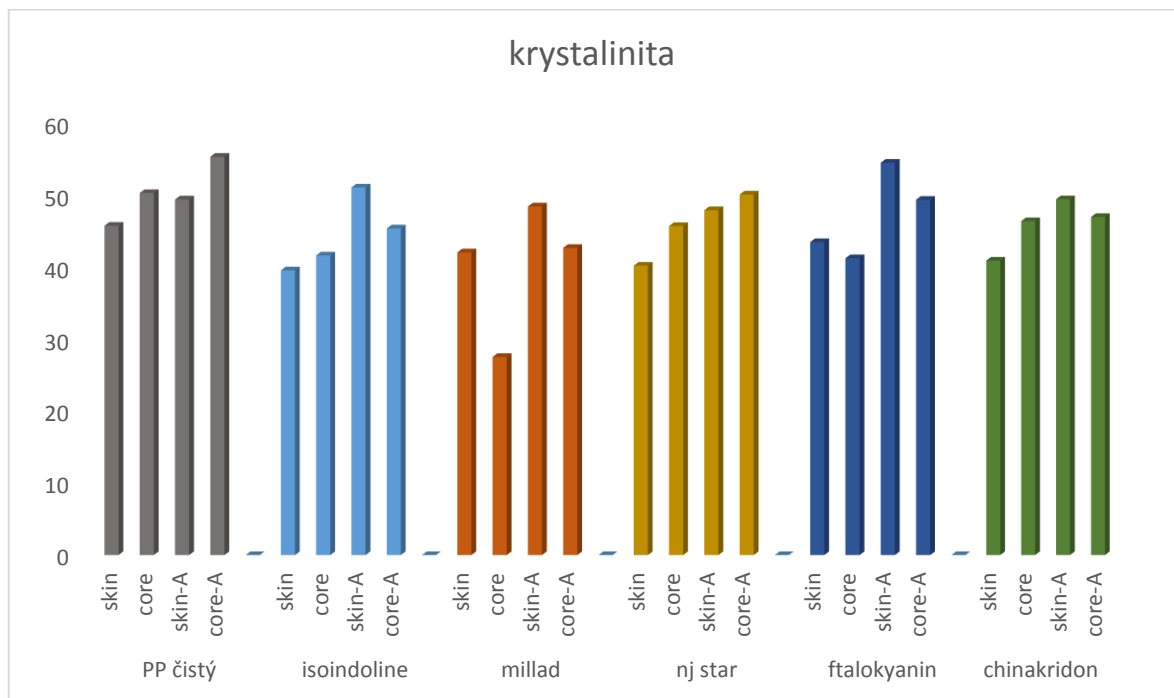
7.4 Rentgenová analýza – WAXS

Pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce se stanovila krystalinita, a také obsah monoklimatické α -fáze a trigonální β -fáze. Tyto charakteristiky byly měřeny v povrchové vrstvě a v jádru vzorků. Difrakční píky pro β -fázi odpovídají následujícím úhlům 2θ : 16,2 ° a 21,2 °.[37] Obsah β -fáze se zjišťoval u směsí, ve kterých byly použité specifické nukleační činidla, které podporují vznik β -fáze.

Tabulka 17 – Hodnoty krystalinity povrchové vrstvy a jádra před a po temperaci

Materiál	Krystalinita povrchové vrstvy [%]	Krystalinita jádra [%]	Krystalinita povrchové vrstvy po temperaci [%]	Krystalinita jádra po temperaci [%]
iPP	45,7	50,3	49,4	55,3
iPP+isoindoline	39,6	41,6	51,0	45,4
iPP+millad	42,0	27,6	48,4	42,7
iPP+NJ Star	40,2	45,7	47,9	50,1
iPP+ftalokyanin	43,5	41,2	54,5	49,3
iPP+chinakridon	40,9	46,4	49,4	46,9

Krystalinita se ve všech případech po namáhání vysokou teplotou zvýšila. Ve většině případů byl nejvyšší nárůst krystalinity u povrchové vrstvy. To je nejspíše způsobeno tím, že při vstřikovacím procesu se tato povrchová vrstva jako první dostane do kontaktu s chlazenou stěnou formy, a proto materiál v tomto místě nemá dostatek času na krystalizaci. Naopak při temperaci je povrchová vrstva vystavena jako první teplu, a proto na ní krystalizace probíhá v kratší době než u jádra.

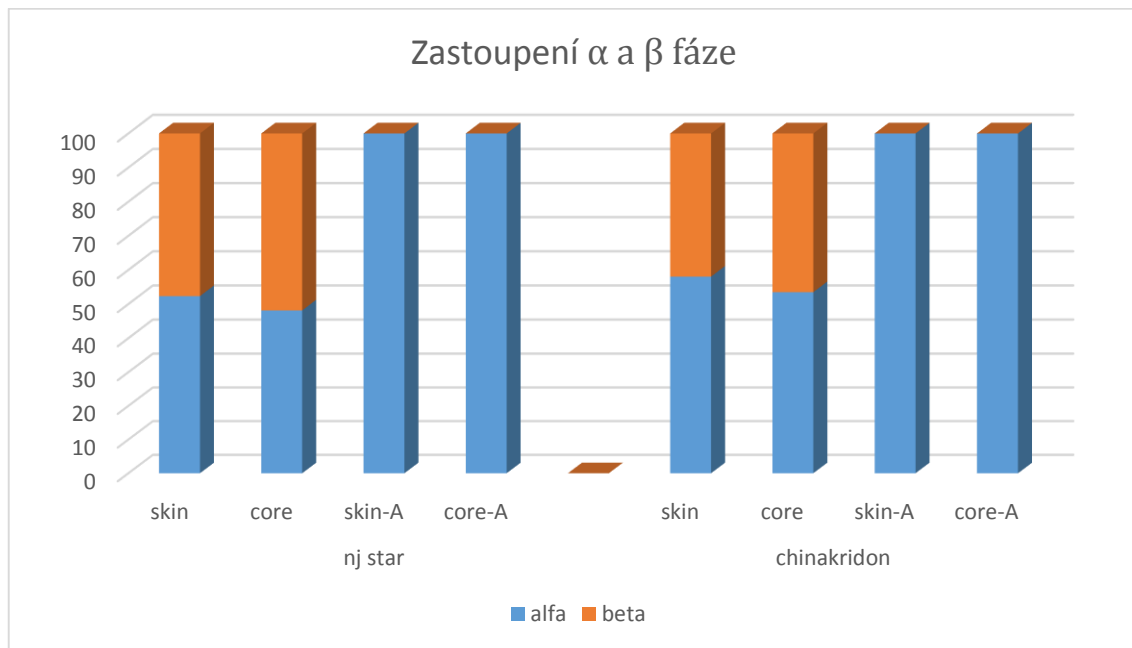


Graf 18 – Porovnání krystalinity v povrchové vrstvě (skin) a jádru (core) před a po (označení A) temperaci

Tabulka 18 – zastoupení α a β fáze v povrchové vrstvě a jádru u netemperovaných materiálů s použitím β -nukleačních činidel

Materiál	iPP+NJ Star	iPP+chinakridon
α -fáze v povrchové vrstvě	52,3	58,0
α -fáze v jádru	48,1	53,5
β -fáze v povrchové vrstvě	47,7	42,0
β -fáze v jádru	51,9	46,5

Jak je patrné z grafu č. 19, tak se obsah β -fáze po namáhání vysokou teplotou roztavil. Důvodem tohoto poklesu je to, že β -fáze má nižší teplotu tání než byla teplota temperace. Temperované vzorky tedy obsahují pouze α -fázi. Také bylo zjištěno, že obsah α -fáze je vyšší v povrchové vrstvě vzorků, zatímco obsah β -fáze je vyšší v jádru.



Graf 19 – Zastoupení α a β fáze v povrchové vrstvě (skin) a jádru (core) před a po (označení A) temperaci

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo zjistit, jaký vliv má temperování vysokou teplotou na strukturu a vlastnosti nukleovaných izotaktických polypropylenů. Celkem bylo porovnáváno šest materiálů, z toho jedním byl čistý iPP bez nukleačního činidla, tři iPP s α -nukleačními činidly a dva materiály s β -nukleačními činidly.

Byly provedeny dvě různé DSC analýzy, a to s různými rychlostmi chlazení a s konstantní rychlostí chlazení. Při DSC analýze s konstantní rychlostí chlazení bylo zjištěno, že vzorky, které prošly procesem temperování, mají vyšší teplotu tání než netemperované vzorky a u většiny temperovaných vzorků byla i vyšší krystalinita. Pomocí modifikované Thompson-Gibbsovy rovnice byly vypočítány tloušťky lamel a u temperovaných vzorků pak byla tloušťka lamel výrazně vyšší. Také se potvrdilo, že u vzorků s β -nukleačními činidly se po temperování tato fáze roztavila a struktura rekrystalizovala do α -fáze.

Při DSC analýze s různými rychlostmi chlazení byly určeny aktivační energie krystalizace tzv. Kissingerovou metodou a také byl posuzován vliv rychlosti chlazení na krystalizaci. Při vyšší rychlosti chlazení dochází i k vyšší rychlosti krystalizace.

Výsledky mechanických zkoušek ukázaly, že temperováním při vysoké teplotě lze zvýšit modul pružnosti nebo prodloužení při přetržení, a to u materiálů s α -fází. Vrubová houževnatost se u materiálů s obsahem β -fáze vlivem temperování snížila. Je to způsobeno tím, že iPP s β -fází je materiál s vysokou vrubovou houževnatostí a po temperování se tato fáze roztavila. U některých materiálů s α -fází došlo k výraznému zvýšení vrubové houževnatosti.

Pomocí širokoúhlové rentgenové difrakce byl zjištěn podíl α a β fáze a krystalinita ve vnější a vnitřní vrstvě materiálů. Bylo zjištěno, že ve všech případech se krystalinita po temperování zvýšila a výraznější nárůst byl u vnější vrstvy materiálů.

Z výsledků jednotlivých zkoušek lze říct, že temperování vysokou teplotou vede k vylepšení některých vlastností a mění se i struktura materiálu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Gas Encyclopedia: Propene. [online]. [cit. 2015-02-02]. Dostupné z: <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=54&CountryID=33&LanguageID=17>
- [2] Poly(propene) (Polypropylene). THE ESSENTIAL CHEMICAL INDUSTRY. [online]. [cit.2015-02-03]. Dostupné z:<http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polypropene.html>
- [3] Polypropylene. POLYMER SCIENCE LEARNING CENTER. [online]. The University of Southern Mississippi, 2005 [cit. 2015-02-03]. Dostupné z:<http://www.pslc.ws/macro/pp.htm>
- [4] MLEZIVA, Josef. *Polymer - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [5] KISSEL, William J. a James H. HAN Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes and Applications. KARIAN, Harutun G. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. New York: Marcel Dekker, c2003. Plastics engineering (Marcel Dekker, Inc.), 51. ISBN 0824740645.
- [6] NAVRÁTILOVÁ, Jana. UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, Fakulta technologická. *Příklady do plastů: Nukleární a zjasňovací činidla*.
- [7] Plastic Properties of Polypropylene (PP). DYNALAB CORP. [online]. [cit. 2015-02-04]. Dostupné z:http://www.dynalabcorp.com/technical_info_polypropylene.asp
- [8] MAIER, C. a T. CALAFUT. *Polypropylene the Definitive User's Guide and Data-book* [online]. Burlington: Elsevier, 1998 [cit. 2015-02-10]. ISBN 978-081-5518-716.
- [9] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987.
- [10] RYBNÍKÁŘ, F. *Makromolekulární chemie: skripta*. VUT ve Zlíně, Fakulta technologická, 2000.
- [11] Technologie II: Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti. [online]. [cit. 2015-02-10]. Dostupné z:http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm

- [12] Nucleating Agent. A. SCHULMAN. [online]. [cit. 2015-02-10]. Dostupné z: <http://www.aschulman.com/Europe/Masterbatch/CategoryPlusFunctionality/84096/24/Additive-Nucleating-Agent.aspx>
- [13] LYONDELL CHEMICAL COMPANY. *Tech.Topic: Additives: Nucleating and Clari-fying Agents*. Houston, Texas.
- [14] NA-11 Product Information. AMFINE CHEMICAL CORPORATION. [online]. [cit. 2015-02-12]. Dostupné z: http://www.amfine.com/na_11.shtml
- [15] PIETSCH, B. Pigmentation of Polypropylene. KARGER-KOCSIS, Edited by J. *Polypropylene an A-Z reference*. Dordrecht: Kluwer, 1999. ISBN 0412802007
- [16] BRODA, Jan. Nucleating activity of the quinacridone and phthalocyanine pigments in polypropylene crystallization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, vol. 90, issue 14, s. 3957-3964. DOI: 10.1002/app.13083.
- [17] MACIEJEWSKI, Marek. Computational aspects of kinetic analysis. *Thermochimica Acta* [online]. 2000, vol. 355, 1-2, s. 145-154. DOI: 10.1016/s0040-6031(00)00444-5.
- [18] FISCHER, E. W. Effect of annealing and temperature on the morphological structure of polymers. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 1972, vol. 31, 1-2. DOI: 10.1351/pac197231010113.
- [19] KARACAN, Ismail a Hüseyin BENLI. The influence of annealing treatment on the molecular structure and the mechanical properties of isotactic polypropylene fibers. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2011, vol. 122, issue 5, s. 3322-3338. DOI: 10.1002/app.34440.
- [20] ZHOU, Xiang, Jiachun FENG, Jianjun YI a Li WANG. Synergistic improvement of toughness of isotactic polypropylene: The introduction of high density polyethylene and annealing treatment. *Materials & Design* [online]. 2013, vol. 49, s. 502-510. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.01.069.
- [21] BAI, Hongwei, Hua DENG, Qin ZHANG, Ke WANG, Qiang FU, Zhijie ZHANG a Yongfeng MEN. Effect of annealing on the microstructure and mechanical properties of polypropylene with oriented shish-kebab structure. *Polymer International* [online]. 2011, vol. 61, issue 2, s. 252-258. DOI: 10.1002/pi.3180.

- [22] NA, Bing, Zhujun LI, Ruihua LV a Shufen ZOU. Annealing-induced structural rearrangement and its toughening effect in injection-molded isotactic polypropylene. *Polymer Engineering & Science*[online]. 2011, vol. 52, issue 4, s. 893-900. DOI: 10.1002/pen.22156.
- [23] DROZDOV, Aleksey D. *Effects of annealing and reinforcement with nanoparticles on the long-term response of semicrystalline polymers under creep and fatigue conditions*.
- [24] Termická analýza: Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). CHEMPOINT. [online]. [cit. 2015-02-19]. Dostupné z:<http://www.chempoint.cz/kucerik-2>
- [25] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI. *Termická analýza*. Olomouc, 2011.
- [26] BROWN, Roger. *Handbook of polymer testing: physical methods*. New York: Marcel Dekker, c1999, x, 845 p. *Plastics engineering* (Marcel Dekker, Inc.), 50. ISBN 0824701712.
- [27] ČSN EN ISO 527 (640604). *Plasty-Stanovení tahových vlastností*. Český normalizační institut, 1997.
- [28] Pevnost a lom látek: Tahová zkouška. [online]. [cit. 2015-02-24]. Dostupné z:http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/kontinuum/2_6
- [29] ISO 22088-6:2006(en): *Plastics — Determination of resistance to environmental stress cracking (ESC) — Part 6: Slow strain rate method*. [online]. [cit. 2015-02-24]. Dostupné z: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:22088:-6:ed-1:v1:en>
- [30] ČSN EN ISO 179-1. *Plasty-Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy*. Český normalizační institut, 2010.
- [31] Vlastnosti materiálů-Pružnost, pevnost: Obrázky. [online]. [cit. 2015-02-26]. Dostupné z:http://www.strojirenstvi.wz.cz/stt/rocnik1/06a_pruznost_pevnost.php
- [32] KRŇANSKÁ, Jana. *Rentgenová strukturní analýza: Teorie a praxe studia polymerů*. Zlín, 2014. Bakalářská práce. UTB ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Miroslav Janíček.
- [33] Elektronová mikroskopie: Interakce: Braggův zákon. [online]. [cit. 2015-02-27]. Dostupné z: http://www.paru.cas.cz/lem/bak/2_2.htm
- [34] Prospector: Borealis PP BE50 Datasheet. [online]. [cit. 2015-04-06]. Dostupné z: <http://plastics.ulprospector.com/datasheet/e78794/borealis-pp-be50>

- [35] ZHANG, Zishou, Chunyan CHEN, Chunguang WANG, Jieqi GUO a Kancheng MAI. Nonisothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene nucleated with a novel supported β -nucleating agent. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2010, vol. 103, issue 1, s. 311-318. DOI: 10.1007/s10973-010-0946-y.
- [36] SADÍLEK, Jiří. *VLIV TEPLOTNÍ HISTORIE NA VZTAH MEZI STRUKTUROU A VLASTNOSTMI ORIENTO VANÉHO POLYPROPYLENU*. Brno, 2010. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=33218. Disertační práce. VUT v Brně, Fakulta chemická.
- [37] ROMANKIEWICZ, STERZYNSKI a Witold BROSTOW. Structural characterization of α - and β -nucleated isotactic polypropylene. *Polymer International*. 2004, 53:2086-2091. DOI: 10.1002/pi.1632.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

T_m	teplota tání
T_g	teplota skelného přechodu
T_c	teplota krystalizace
$T_{c \max}$	maximum teploty krystalizace
PA	polyamid
PET	polyetylentereftalát
PBT	polybutylentereftalát
HDT	tepelná odolnost podle ISO/R75
UV	ultrafialové
SAXS	malouhlová rentgenová difrakce
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
HDPE	vysokohustotní polyetylen
ČSN	česká státní norma
EN	evropská norma
ISO	mezinárodní organizace pro normalizaci
WAXS	širokouhlová rentgenová difrakce

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 – vzorec propenu</i>	12
<i>Obrázek 2 – Struktura PP</i>	13
<i>Obrázek 3 – Struktura růstu krystalizace</i>	17
<i>Obrázek 4 – Znázornění rozdílu postupu krystalizace mezi homogenní a heterogenní nukleací</i>	18
<i>Obrázek 5 – uskupení řetězců a tloušťka lamel a) před temperací b) po temperaci</i> ..	21
<i>Obrázek 6 – Křivky napětí-deformace pro ohybový modul, U – vzorky bez temperace, A – vzorky po temperaci, 10PE – kopolymery PP s obsahem 10 % HDPE</i>	22
<i>Obrázek 7 – schematické znázornění rozhraní PP a HDPE kopolymeru a) před temperací b) po temperaci</i>	23
<i>Obrázek 8 – schéma principu metody DSC</i>	24
<i>Obrázek 9 – DSC křivka</i>	25
<i>Obrázek 10 – Tahová křivka</i>	26
<i>Obrázek 11 – Tvary tahových křivek</i>	27
<i>Obrázek 12 – Zkušební těleso ve tvaru oboustranné lopatky</i>	27
<i>Obrázek 13 – Charpyho kladivo</i>	29
<i>Obrázek 14 – Princip Braggovy podmínky</i>	30
<i>Obrázek 15 – chinakridonové nukleační činidlo</i>	34
<i>Obrázek 16 – ftalokyaninové nukleační činidlo</i>	34
<i>Obrázek 17 – isoindolinové nukleační činidlo</i>	34
<i>Obrázek 18 – Mikrohnětič Haake Minilab</i>	35
<i>Obrázek 19 – Vytlačené struny</i>	36

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 – Použitá nukleační činidla</i>	<i>33</i>
<i>Tabulka 2 – Parametry míchání</i>	<i>35</i>
<i>Tabulka 3 – Parametry míchání na hnětiči Brabender</i>	<i>36</i>
<i>Tabulka 4 – Parametry vstřikování</i>	<i>37</i>
<i>Tabulka 5 – Teplotní režim pro DSC analýzu s různými rychlostmi chlazení.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabulka 6 – Teplotní režim pro DSC analýzu s konstantní rychlostí chlazení.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabulka 7 – Hodnoty teplot krystalizačního píku pro jednotlivé rychlosti ohřevu a materiály.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabulka 8 – Získané hodnoty DSC analýzy s konstantní rychlostí chlazení (temperované vzorky: označení A)</i>	<i>42</i>
<i>Tabulka 9 – Vypočítané hodnoty tloušťky lamel pro alfa a beta fázi zjištěné z prvního tání.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabulka 10 – Výsledky tahových zkoušek pro čistý iPP</i>	<i>50</i>
<i>Tabulka 11 – Výsledky tahových zkoušek pro iPP+NJ Star</i>	<i>50</i>
<i>Tabulka 12 – Výsledky tahových zkoušek pro iPP+ftalokyanin</i>	<i>51</i>
<i>Tabulka 13 – Výsledky tahových zkoušek pro iPP+chinakridon.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabulka 14 – Výsledky tahových zkoušek pro iPP+isoindoline</i>	<i>52</i>
<i>Tabulka 15 – Výsledky tahových zkoušek pro iPP+millad.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabulka 16 – Výsledky zkoušky vrubové houževnatosti metodou Charpy</i>	<i>55</i>
<i>Tabulka 17 – Hodnoty krystalinity povrchové vrstvy a jádra před a po temperaci ...</i>	<i>57</i>
<i>Tabulka 18 – zastoupení α a β fáze v povrchové vrstvě a jádru u netemperovaných materiálů s použitím β-nukleačních činidel</i>	<i>58</i>

SEZNAM GRAFŮ

<i>Graf 1 - závislost relativní krystalinity na čase pro iPP+ftalokyanin</i>	41
<i>Graf 2 - Kissingerova metoda pro zjištění krystalizační aktivační energie</i>	41
<i>Graf 3 - Exotermy krystalizace pro jednotlivé materiály</i>	43
<i>Graf 4 - Exotermy krystalizace pro jednotlivé materiály po temperaci</i>	44
<i>Graf 5 - Endotermy 1. tání pro materiály s α-fází</i>	44
<i>Graf 6 - Endotermy 1. tání pro materiály s α-fází po temperaci</i>	45
<i>Graf 7 - Endotermy 1. tání pro materiály s β-fází před a po (označení A) temperaci</i>	45
<i>Graf 8 - Endotermy 2. tání pro materiály s α-fází</i>	46
<i>Graf 9 - Endotermy 2. tání pro materiály s α-fází po temperaci</i>	46
<i>Graf 10 - Endotermy 2. tání pro materiály s β-fází před a po (označení A) temperaci</i>	47
<i>Graf 11 - Příklad DSC křivky pro iPP před a po (označení A) temperaci</i>	47
<i>Graf 12 - Porovnání tloušťky lamel před a po (označení A) temperaci</i>	49
<i>Graf 13 - Výsledky hodnot modulu pružnosti před a po (označení A) temperaci</i>	53
<i>Graf 14 - Výsledky hodnot síly na mezi kluzu před a po (označení A) temperaci</i>	54
<i>Graf 15 - Výsledky hodnot meze pevnosti před a po (označení A) temperaci</i>	54
<i>Graf 16 - Výsledky hodnot prodloužení při přetržení před a po (označení A) temperaci</i>	55
<i>Graf 17 - Výsledky hodnot vrubové houževnatosti před a po (označení A) temperaci</i>	56
<i>Graf 18 - Porovnání krystalinity v povrchové vrstvě (skin) a jádru (core) před a po (označení A) temperaci</i>	58
<i>Graf 19 - Zastoupení α a βfáze v povrchové vrstvě (skin) a jádru (core) před a po (označení A) temperaci</i>	59