

Izotermní krystalizace nukleovaného větveného polypropylenu

Vendula Machů

Bakalářská práce
2020

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Vendula Machů**
Osobní číslo: **T17029**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Izotermní krystalizace nukleovaného větveného polypropylenu**

Zásady pro vypracování

Polypropylen obsahující dlouhé větve (LCB-PP) vykazuje ve srovnání s běžným lineárním polypropylenem (PP) výrazně vyšší elongační viskozitu, je tudíž vhodnější pro zpracovatelské technologie jako tvarování, vyfukování či zpěňování. Dlouhé větve naroubované na hlavní řetězec však kromě pevnosti taveniny ovlivňují také krystalizační chování. Další možností, jak ovlivnit vlastnosti polypropylenu, je specifická nukleace, která samozřejmě také ovlivní krystalizační chování. Cílem této diplomové práce je studium izotermní krystalizace větveného polypropylenu čistého a obsahujícího specifické nukleační činidlo. K tomuto účelu se využije zejména diferenciální snímání kalorimetrie.

Seznam doporučené literatury:

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

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

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **22. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Ve Zlíně dne 19. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, 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.

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá izotermní krystalizací větveného polypropylenu čistého, s obsahem specifického β -nukleačního činidla a zjasňovacího α -nukleačního činidla. Proces izotermní krystalizace se sleduje pomocí diferenciální snímací kalorimetrie, vznikající morfologie pak pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce. Bylo zjištěno, že zatímco oba typy nukleačních činidel zásadně ovlivňují průběh izotermní krystalizace lineárního polypropylenu, na kinetiku krystalizace větveného polypropylenu mají vliv zanedbatelný či vůbec žádný. Rovněž morfologie lineárního polypropylenu značně závisí na přítomnosti nukleačních činidel, u větveného typu to však neplatí.

Klíčová slova: větvený polypropylen, LCB-PP, polypropylen s dlouhými větvemi, krystalizace, izotermní krystalizace, morfologie

ABSTRACT

Bachelor thesis deals with isothermal crystallization of branched polypropylene without nucleating agent, containing a specific β -nucleating agent and a brightening α -nucleating agent. The process of isothermal crystallization is monitored by differential scanning calorimetry, and the resulting morphology is monitored by wide-angle X-ray diffraction. It has been found that while both types of nucleating agents fundamentally affect the process of isothermal crystallization of linear polypropylene, they have an insignificant or no effect on the crystallization kinetics of branched polypropylene. The morphology of linear polypropylene also depends greatly on the presence of nucleating agents, but this is not the case for the branched type.

Keywords: branched polypropylene, LCB-PP, long chain branched polypropylene, crystallization, isothermal crystallization, morphology.

Ráda bych poděkovala vedoucí mé bakalářské práce, Ing. Janě Navrátilové, Ph.D., za její odborné vedení, pomoc při psaní práce, za poskytnutí cenných rad a za vynaložený čas při vzniku této práce.

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

OBSAH

ÚVOD.....	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 KRYSTALIZACE POLYMERŮ.....	11
1.1 NUKLEACE	12
1.2 RŮST KRYSTALŮ.....	13
1.2.1 Izotermní krystalizace	13
1.2.2 Neizotermní krystalizace.....	13
2 POLYPROPYLEN.....	15
2.1 LINEÁRNÍ POLYPROPYLEN	15
2.1.1 Stereoizomery	15
2.1.2 Nadmolekulární struktura.....	16
2.2 POLYPROPYLEN S DLOUHÝMI VĚTVEMI	18
2.2.1 Výroba.....	18
2.2.2 Vlastnosti.....	22
2.2.3 Zpracování.....	22
2.3 KRYSTALIZACE POLYPROPYLENU.....	24
2.3.1 α -nukleační činidla	24
2.3.2 β -nukleační činidla	26
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	28
3 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	29
3.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	29
3.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	29
3.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	30
4 METODY A ZAŘÍZENÍ	31
4.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	31
4.2 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	31
III VÝSLEDKY A DISKUZE.....	33
5 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	34
5.1 IZOTERMNÍ KRYSTALIZACE	35
5.2 TÁNÍ PO IZOTERMNÍ KRYSTALIZACI	41
VÝSLEDKY WAXS	49
5.2 RENTGENOGRAMY	49
5.3 KRYSTALINITA	63
ZÁVĚR	66
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	68

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	72
SEZNAM OBRÁZKŮ	74
SEZNAM TABULEK.....	76
SEZNAM PŘÍLOH.....	77

ÚVOD

Polymerní materiály jsou v současné době jedny z nejčastěji používaných materiálů. Při výběru materiálu pro danou aplikaci převažuje poměr cena/výkon, tudíž zpracovatel často sáhne po polypropylenu. [1]

Polypropylen (PP) lze nalézt v celé řadě aplikací. Je to univerzální termoplastický materiál, který se v hojně míře používá v obalovém, automobilovém i textilním průmyslu. Je relativně levný, dobře odolává chemikáliím, jak kyselinám, tak zásadám, pevnost v ohybu je poměrně vysoká a není navlhavý. Má nejvyšší teplotu tání ze všech komoditních termoplastů. Jednou z nevýhod polypropylenu je nízká pevnost taveniny, tedy nízká elongační viskozita. Právě v obalovém průmyslu, kde se polypropylen zpracovává pomocí metod vyfukování a tvarování, je tato vlastnost nežádoucí. Kromě nízké pevnosti taveniny, na venkovních podmínkách snadno podléhá fotodegradaci. V neposlední řadě kvůli semikrystalické struktuře není transparentní, což v obalovém průmyslu znamená značnou nevýhodu. Konečné vlastnosti polypropylenu určuje molekulární i nadmolekulární struktura. Změnou na molekulární úrovni či změnou morfologie je tedy možné měnit vlastnosti polypropylenu podle požadavků dané aplikace [2-6]

Jedním ze způsobů, jak získat polypropylen s vysokou pevností taveniny, je porušit přísnou linearitu řetězců a vytvořit tak větvení. Takový materiál se nazývá polypropylen s dlouhými větvemi (LCB-PP). V praxi se nejčastěji vyrábí začleněním větví na lineární řetězec radikálovým mechanismem pomocí peroxidů. [7]

Úprava morfologie, a tedy i různých fyzikálních vlastností, se provádí změnou krystalizačních podmínek. V případě polypropylenu je velmi efektivní přídavek nukleačních činidel. Existuje celá řada různých typů nukleačních činidel vhodných pro polypropylen. Zjasňující činidla, nejčastěji na bázi sorbitolu, vedou ke značné redukci velikosti krystalických útvarů, což má za následek zvýšení průhlednosti. Vzhledem k tomu, že polypropylen je polymorfní, je možné přidáním specifického nukleačního činidla iniciovat vznik preferované krystalické struktury. Polypropylen běžně krystalizuje do monoklinické α -modifikace, avšak pro některé aplikace je výhodnější trigonální β -modifikace vyznačující se zejména značně vyšší rázovou houževnatostí. [7-9]

Hlavním cílem této bakalářské práce je zhodnotit vliv nukleačních činidel na krystalizaci a výslednou morfologii LCB-PP.

I. TEORETICKÁ ČÁST

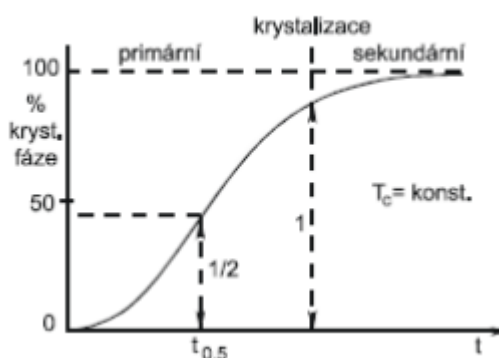
1 KRYSTALIZACE POLYMERŮ

Krystalizace je děj, při kterém se makromolekuly skládají do uspořádaných (krystalických) útvarů. Teplota krystalizace (T_c) se nachází mezi teplotou tání (T_m) polymeru a teplotou skelného přechodu (T_g). Schopnost krystalizace závisí především na pravidelnosti makromolekulárních řetězců. Čím pravidelnější je struktura polymeru, tím vyšší je pravděpodobnost, že bude krystalizovat. Krystalizace však neproběhne v celém objemu polymeru, vždy koexistuje s amorfni fází, a proto se polymery schopné krystalizace označují jako semikrystalické. Proces krystalizace i výsledná krystalická struktura jsou závislé na podmínkách krystalizace. Důležitou roli hrají především teplota krystalizace při izotermní krystalizaci a rychlost chlazení při neizotermní. [6,10]

Krystalizace hraje důležitou roli v průmyslovém zpracování krystalizace schopných polymerů, protože silně ovlivňuje reologické i mechanické vlastnosti polymerních tavenin. [6]

Krystalizace se dělí na primární a sekundární. Během **primární krystalizace** proběhne největší část krystalizačních změn. Při **sekundární krystalizaci** dochází pouze k „dokrystalizování“ polymeru a tento proces je velmi pomalý. Probíhá obvykle v řádech hodin až dnů. [7,11]

Při zvolené T_c probíhá krystalizace v čase proměnlivou rychlostí, která postupně roste. Je maximální okolo poloviny možné vzniklé krystalické fáze, a poté se snižuje limitně k nule. Časový průběh krystalizace má proto esovitý tvar, jak je patrné z *Obr. 1*. [8]



Obr. 1: Krystalizační izoterma polymerních materiálů [8]

Kinetiku krystalizace dělíme do dvou hlavních fází – nukleace a růst krystalů. Tyto fáze neprobíhají postupně, ale rozvíjí se současně. [11]

K popisu časového průběhu krystalizace lze použít tzv. Avramiho rovnici, která má tvar:

$$\theta_n = e^{-Kt^n} \quad (1)$$

kde

θ – zlomek nezkrytalizované fáze;

t – doba krystalizace;

K – konstanta závislá na charakteru nukleace a růstu;

n – nabývá hodnot 1,2,3, a to podle charakteru nukleace a růstu. [8]

1.1 NUKLEACE

Při nukleaci se snaží daný systém dosáhnout termodynamické rovnováhy. Popisuje se Gibbsovou teorií, podle které existuje v tavenině určitý počet krystalizačních zárodků, který se exponenciálně zmenšuje s jejich velikostí. [6,11]

Rozlišují se dva typy mechanismů nukleace: termální (homogenní, náhodná) a atermální (heterogenní). [10,12]

Při **homogenní nukleaci** se nadmolekulární morfologické útvary vyskytují v prostoru a čase zcela náhodně. Po roztavení a nové krystalizaci nejsou dané útvary na stejných místech pozorovány. Při **heterogenní nukleaci** zárodky vznikají na přítomných nehomogenitách (katalyzátory, antioxidanty, barviva, pigmenty, nečistoty). Při opakované krystalizaci se růst krystalů objevuje vždy na stejných místech. [11]

Bez ohledu na to, zda je nukleace homogenní nebo heterogenní, stále je silně ovlivněna molekulovou hmotností. [6]

Při krystalizaci hrají důležitou roli heterogenní nukleační zárodky, které jsou záměrně přidávány do polymeru. Tyto záměrně přidávané heterogenní zárodky se označují jako nukleační činidla. Značně ovlivňují krystalinitu a krystalickou strukturu, tudíž i výsledné vlastnosti. [8,9]

Zvyšují teplotu krystalizace, rychlost růstu sférolitů a jejich počet. Snižují ale jejich velikost. Některá nukleační činidla způsobují tak výrazné zmenšení sférolitů, že se materiál jeví jako transparentní, i když je semikrystalický. Při průchodu světla materiálem totiž nedojde k lomu

světla na rozhraní amorfni a krystalické fáze. Taková nukleační činidla se označují jako zjasňovací. [8]

Typickými nukleačními činidly jsou nerozpustná anorganická plniva (masek, kaolín, silikagel, TiO_2), soli karboxylových kyselin, sodné organofosfáty, vosky a ionomery s velikostí částic cca 3 μm a v koncentracích cca. 0,5 %. [9]

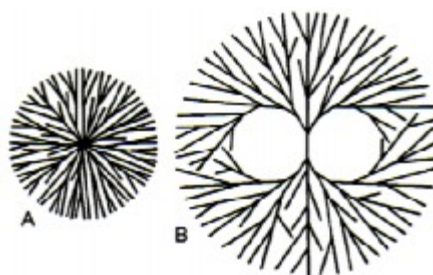
Důležitým faktorem při použití nukleačních činidel je dobrá dispergace v polymeru. Nehomogenní dispergace nukleačního činidla může způsobit nerovnoměrnou krystalickou strukturu, snížení transparentnosti a mechanických vlastností. [8]

1.2 RŮST KRYSTALŮ

Morfologie krystalických polymerů závisí na podmínkách, za kterých dochází k růstu krystalů. Dle působení teploty se dělí na izotermní a neizotermní krystalizaci. [6,12]

1.2.1 Izotermní krystalizace

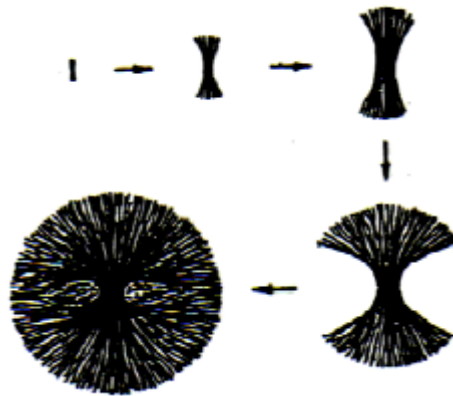
Izotermní krystalizace probíhá za konstantní teploty. Zárodek, který vzniká, má srovnatelné rozměry ve všech směrech a od počátku roste ve všech směrech rovnoměrně. Vzniká radiální kulový sférolit, při jehož růstu dochází k větvení a ohybu lamel, tudíž se prostor rovnoměrně zaplní (*Obr. 2*). [10,12]



Obr. 2: Radiální sférolit [10]

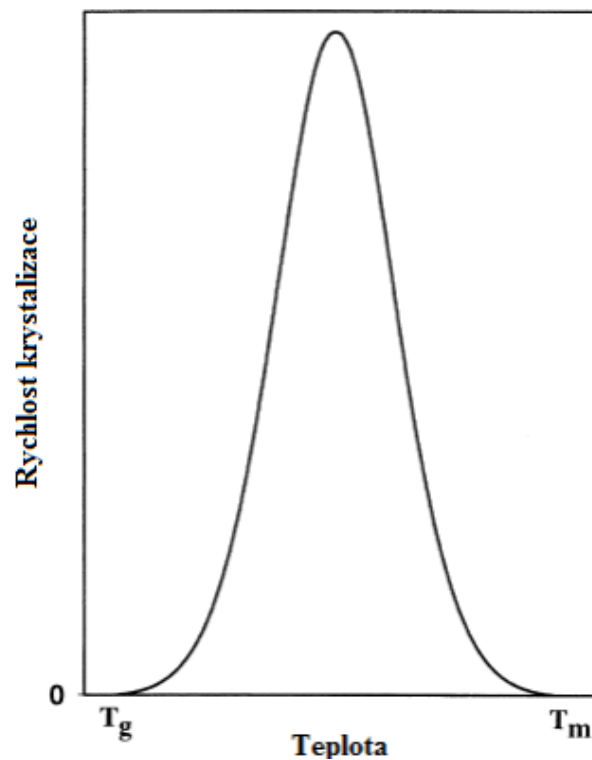
1.2.2 Neizotermní krystalizace

Neizotermní krystalizace se obecně provádí za podmínek stálého chlazení a preferuje růst lamel ve směru jeho délky, větví se a vytváří snopec, který se rozšiřuje a roste, až dojde k jeho uzavření. To je tzv. dendritický sférolit (*Obr. 3*). [8,12]



Obr. 3: Vývojová stádia dendritického sférolitu [8]

Závislost rychlosti růstu sférolitu na teplotě krystalizace vykazuje tzv. zvonovou křivku, kde maximum leží uprostřed mezi T_g a T_m (Obr. 4). [12]



Obr. 4: Rychlost krystalizace jako funkce teploty [12]

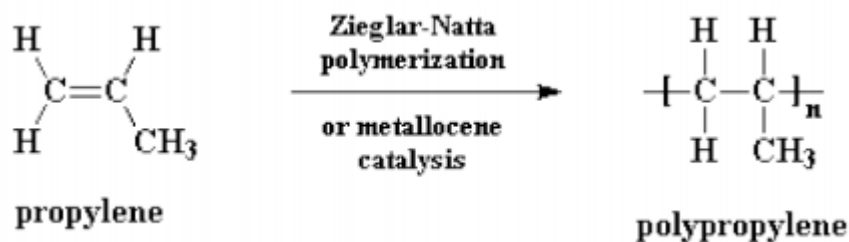
2 POLYPROPYLEN

Na trhu je celá řada různých typů polypropylenu vhodných pro různé aplikace. Jedná jak o homopolymery, lineární či větvené, s různou molární hmotností, tak o různé kopolymery.

2.1 LINEÁRNÍ POLYPROPYLEN

Polypropylen je termoplastický materiál, který se řadí mezi polyolefiny. Výroba polypropylenu probíhá polymerizací propylenových molekul (*Obr. 5*). [4]

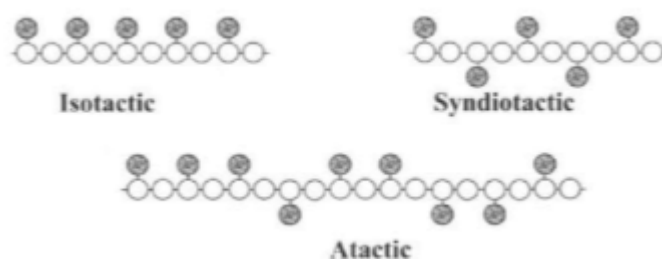
V roce 1954 byly objeveny Ziegler-Nattovy katalyzátory (ZN), díky kterým vznikl vysoce krystalický izotaktický polypropylen, který se v praxi používá nejběžněji. [7]



Obr. 5: Polymerace polypropylenu pomocí katalyzátorů [4]

2.1.1 Stereoizomery

Polypropylen se od etylenového monomeru liší tím, že má metylovou skupinu napojenou na jeden z olefinických uhlíků. Tato asymetrická povaha propylenového monomeru vytváří několik možností vzájemného spojení polymerního řetězce. V přítomnosti ZN nebo metallocenových katalyzátorů je polymerační reakce vysoce stereospecifická. Pokud jsou všechny metylové skupiny na jedné straně řetězce, tak je PP označován jako izotaktický. Takový PP má vysoký stupeň krystalinity. Pokud se skupiny pravidelně střídají na stranách řetězce, nazývá se syndiotaktický a při náhodném uspořádání metylových skupin podél řetězce je označován jako ataktický (*Obr. 6*). V praxi se vyrábí zejména izotaktický polypropylen. [2,13,14]



Obr. 6: Stereoizomery polypropylenu – vlevo izotaktický, vpravo syndiotaktický, dole ataktický [14]

2.1.2 Nadmolekulární struktura

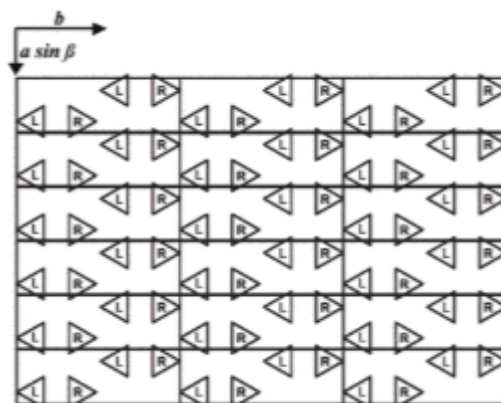
Izotaktický polypropylen je semikrystalický polymer vykazující polymorfní chování. Vyskytuje se ve třech krystalických modifikacích v závislosti na krystalizačních podmínkách (např. teplota, tlak, použití nukleačních činidel a další). [2,7]

2.1.2.1 α -modifikace

α -modifikace je nejběžnější a nejstabilnější krystalickou formou PP. Vzniká za běžných krystalizačních podmínek. Vytváří monoklinickou mřížku a skládá se ze šroubovic 3/1 (Obr. 7 a 8). Dominantní je radiální růst lamel. Teplota tání se pohybuje kolem 170 °C. [7,13,16]

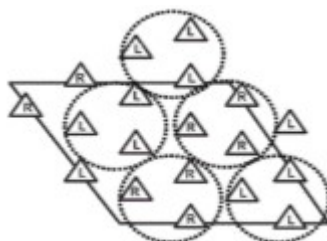


Obr. 7: 3/1 šroubovice PP [16]

Obr. 8: Monoklinická α -modifikace [16]

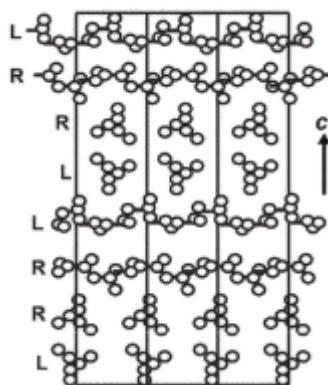
2.1.2.2 β -modifikace

β -modifikace vzniká za specifických podmínek, např. za použití nukleačních činidel. Vytváří trigonální mřížku a skládá se taktéž ze šroubovic 3/1 (Obr. 9). Teplota tání se pohybuje kolem 150 °C. Je termodynamicky nestabilní a při ohřevu nebo mechanickém namáhání rekrystalizuje do stabilní α -modifikace. [7,13,16]

Obr. 9: Trigonální β -modifikace [16]

2.1.2.3 γ -modifikace

γ -modifikace vytváří ortorombickou mřížku a může se vyskytovat v materiálech s nízkou molekulovou hmotností, u kopolymerů nebo během krystalizace za zvýšeného tlaku (Obr. 10). Teplota tání je kolem 135 °C. [7,13,16]



Obr. 10: Ortorombická γ -modifikace [16]

2.2 POLYPROPYLEN S DLOUHÝMI VĚTVEMI

Polypropylen se využívá v širokém spektru aplikací. Vyrábí se nejen lineární PP, ale i další modifikované verze. Polypropylen může být např. roubovaný maleinanhydridem, který zaručí potiskovatelnost nebo se na homopolymer PP zavádějí dlouhé boční řetězce, které zaručí vyšší pevnost taveniny. Takto modifikovaná verze PP se nazývá polypropylen s dlouhými větvemi (LCB-PP). [7]

2.2.1 Výroba

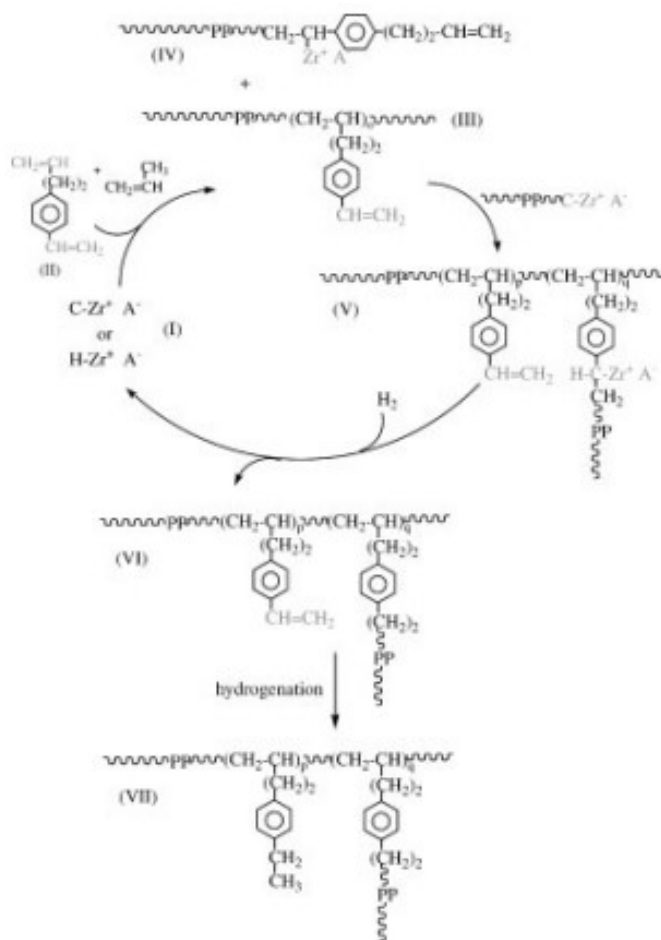
LCB-PP se nejčastěji vyrábí začleněním dlouhým větví na lineární řetězec PP. Tyto větve se do sebe během zpracování zaplétají, čímž zvyšují pevnost taveniny. Zavedení větví probíhá buď v tavenině za pomoci peroxidů, zářením elektronového paprsku nebo přímou polymerací pomocí metallocenového katalyzátoru za pomoci monomerů konjugovaného dienu v přítomnosti T-činidla. Populární technikou výroby LCB-PP se v průmyslových postupech stala i reaktivní extruze. [7,17,18]

2.2.1.1 Polymerace pomocí heterogenních katalyzátorů

Jednou z metod syntézy LCB-PP je tzv. onepot syntéza, která probíhá pomocí metallocenového katalyzátoru a T-činidla přímo v reaktoru. T-činidlo má dvě funkce, slouží jako komonomer a také jako přenašeč řetězce. Při polymeraci dochází ke vzniku trojfunkčních míst, kde může dojít k větvení. [19]

Obr. 11 znázorňuje reakční mechanismus LCB-PP za použití isospecifického metallocenového katalyzátoru $rac\text{-}Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}Ph\text{-}Ind)ZrCl_2/MAO$ a T-činidla, kterým je $p\text{-}(3\text{-}butenyl)styren$. Polymerační reakce probíhá v přítomnosti vodíku. [19]

Ke vzniku dlouhých větví vede zejména koncový styren na kopolymeru, který tedy zároveň slouží jako přenašeč řetězce. Hustota větvení je přímo úměrná koncentraci T-činidla. [19]

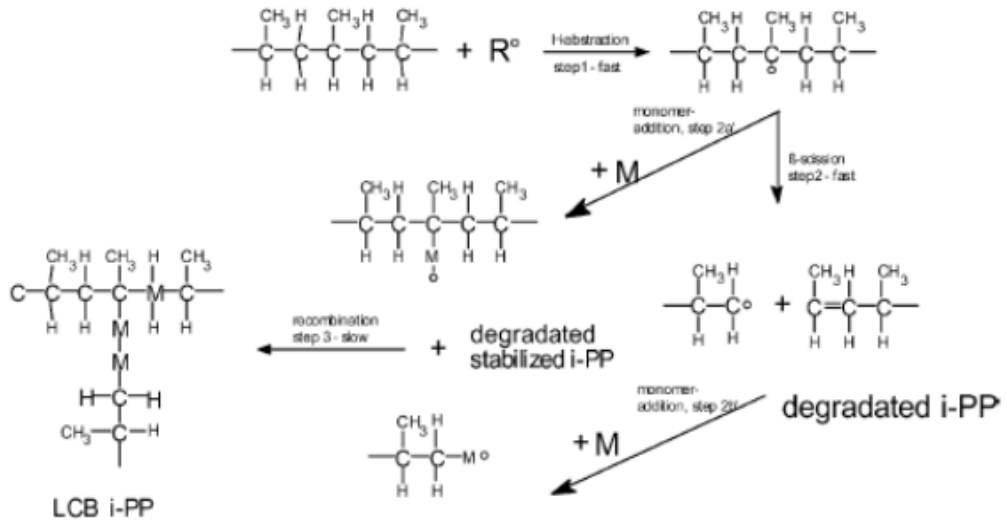


Obr. 11: Reakční mechanismus LCB-PP pomocí heterogenních katalyzátorů [19]

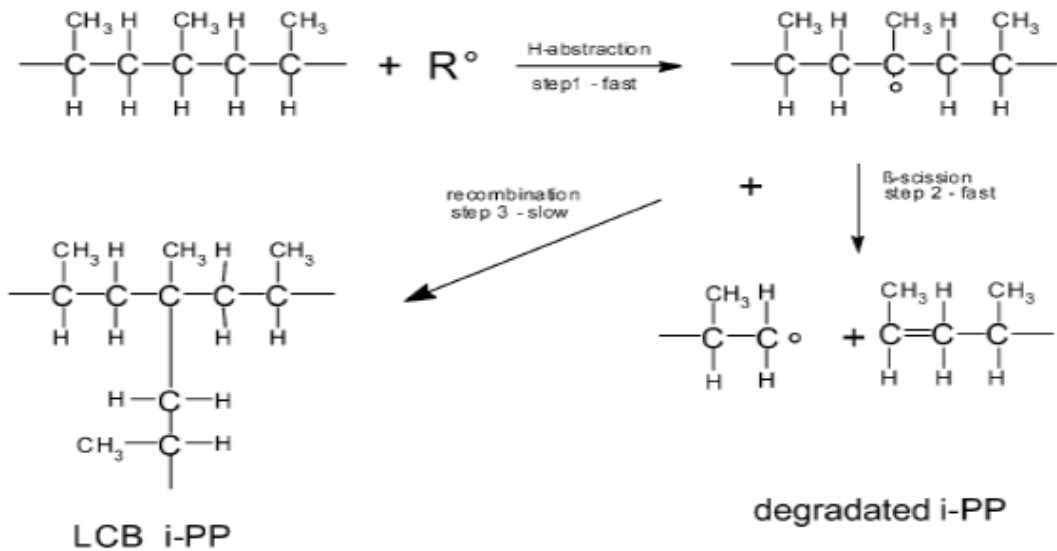
2.2.1.2 Výroba radikálovým mechanismem

Existují dvě metody radikálové modifikace. Jednou z nich je fyzikální, což je ozařování elektronovým paprskem. Druhá je chemická, při níž se používají peroxidy v kombinaci s multifunkčními monomery. V praxi se často provádí reaktivní extruze s peroxydikarbonáty. [6]

Obr. 12 a 13 ukazují dva mechanismy radikálových reakcí v inertní atmosféře a v přítomnosti monomeru. [6]



Obr. 12: Mechanismus radikálové reakce při vyšších teplotách v přítomnosti monomeru [6]



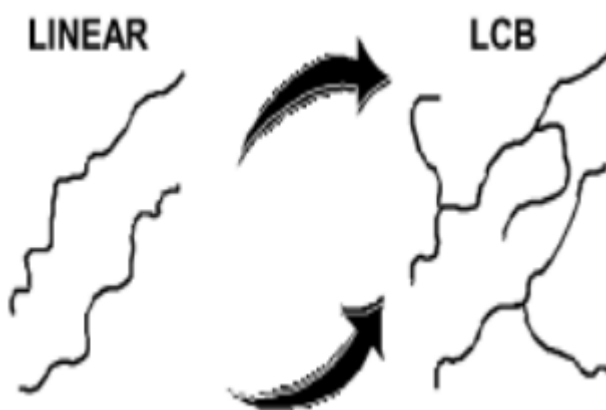
Obr. 13: Mechanismus radikálové reakce v inertní atmosféře v přítomnosti monomeru [6]

V praxi nejběžnější způsob výroby LCB-PP je reaktivní vytlačování lineárního PP v přítomnosti peroxydikarbonátu (PODIC). Množství vznikajících větví je možné kontrolovat pomocí typu a množství PODIC použitého pro modifikaci. [6]

Peroxidová struktura má přímý vliv na úroveň větvení modifikovaných PP. Záleží na druhu a množství použitého PODIC. PP má tendenci podlehnout β -štěpení, což souvisí s větvením a zesíťováním během reaktivní extruze. [1,6]

2.2.1.3 Výroba ionizujícím zářením

Ozáření polymerních materiálů ionizačním zářením (rychlé elektrony, gama záření, iontové paprsky) hraje důležitou roli při vzniku dlouhých větví s kontrolovanými reologickými vlastnostmi. Vznikají ionty, které mají vysokou energii a jsou v excitovaném stavu. Tyto ionty se poté rozpadají na volné radikály. Dochází ke vzniku nových uspořádání (Obr. 14). Stupeň přeměny závisí na struktuře polymeru, předúpravách, podmínkách během a po ozáření a také intenzitě dávky. [1,6]



Obr. 14: Lineární a rozvětvené řetězce [6]

2.2.2 Vlastnosti

Lineární polypropylen má velkou řadu výhod, ale vzhledem ke své nízké pevnosti taveniny je problém s jeho zpracováním v procesech, kde dochází k elongačnímu toku a k protahování taveniny. Polymery s dlouhými větvemi se využívají ve zpracovatelských technikách, které tuto vlastnost, tedy vysokou pevnost taveniny, vyžadují. Je to např. tvarování, vyfukování fólií, vytlačování, výroba pěny. [1,7,19]

Dlouhé větve ovlivňují také mechanické vlastnosti. Polymer se stává tužším a odolným proti namáhání pod napětím. Klesá jeho krystalinita, což způsobuje i lepší zpracovatelnost a vyšší průhlednost. [1]

V *Tab. 1* jsou srovnány mechanické vlastnosti LCB-PP a PP. LCB-PP má výrazně větší tahový modul pružnosti i tahové napětí na mezi kluzu než PP. [6]

Tab. 1: Srovnání mechanických vlastností LCB-PP a PP [6]

Vlastnost	Jednotka	LCB-PP (Daploy HMS)	Lineární PP
Tahový modul pružnosti	MPa	2 000	1 500
Tahové napětí na mezi skluzu	MPa	40	33
Teplota zborcení	°C	60	56
Vrubová rázová houževnatost (při teplotě 23 °C)	kJ/m ²	3	4
Vrubová rázová houževnatost (při teplotě -20 °C)	kJ/m ²	1	11

2.2.3 Zpracování

Běžný lineární PP se nejčastěji zpracovává technologií vstřikování, vyfukování či tvarování. Nicméně jak již bylo zmíněno, vyznačuje se nízkou elongační viskozitou, což komplikuje zpracování v procesech, kde dochází k elongačnímu toku a k protahování v tavenině. Pro tyto procesy se lépe hodí LCB-PP s vysokou pevností taveniny. Jedná se zejména o vytlačování pěny, vyfukování filmů a tvarování. [1,7]

2.2.3.1 Vytlačování pěny

Při expanzi pěny dochází ke zvýšení napětí mezi molekulami, proto je důležité používat materiály, které se vyznačují vysokou pevností taveniny. Nedochází pak ke zborcení a protržení stěn jednotlivých buněk. [1,6]

Typické použití PP pěn je: tepelně tvarovatelné technické filmy, desky a prkna; lehké obalové podnosy, kelímky, krabičky na balení potravin; mikrovlnné nádoby pro ohřev potravin; tepelně tvarovatelné technické pěny pro automobilový průmysl. [20]

2.2.3.2 Vyfukování fólií

Při vyfukování fólií se nízká pevnost taveniny PP projevuje nehomogenní tloušťkou, vráskami a bublinami na povrchu. Začlenění dlouhých větví do struktury PP snižuje zákal fólií a výrazně zvyšuje stabilitu vyfouknutého rukávu. [1,7]

Použití vyfukovaných fólií z LCB-PP: vrstvené průhledné fólie používané v potravinářském průmyslu, hygienické a laminované fólie. [1]

2.2.3.3 Tvarování

Tvarování PP za tepla je velmi obtížné, ale v posledních letech došlo k velkému pokroku. Aplikace jsou různé, od obalů potravin až po velké průmyslové části. [6]

Lineární polypropylen se tvaruje při teplotách 143 až 166 °C. Toto rozmezí teplot je poměrně malé. Proto se pro tvarování používají polypropyleny s vysokou pevností taveniny, rozšiřuje se tím zpracovatelské okno. [1]

2.3 KRYSTALIZACE POLYPROPYLENU

Polypropylen se vyznačuje prostorovou pravidelnou uspořádaností. V závislosti na podmínkách, při kterých krystalizace probíhá, může krystalizovat do tří krystalických modifikací, monoklinické α -modifikace, trigonální β -modifikace a ortorombické γ -modifikace. [1]

V praxi je nejběžnější α -modifikace, která má v porovnání s β -modifikací lepší chemickou odolnost, nižší hustotu krystalů, teplotu tání a entalpii tání. [8]

Když se na lineární řetězec PP začlení dlouhé boční řetězce, dojde ke změně molekulární architektury, což ovlivní nejen reologické vlastnosti, ale i proces krystalizace. Větvený PP krystalizuje při vyšší teplotě než lineární polypropylen, v podstatě se chová, jako by obsahoval heterogenní nukleační zárodky. Také velikost vzniklých krystalitů je výrazně menší než v případě lineárního polypropylenu. [6]

LCB-PP v porovnání s PP má větší tendenci tvořit kromě α -modifikace také γ -modifikaci, a to i za normálních tlaků. To je způsobeno narušením pravidelnosti řetězce právě místy větvení. Stejnou tendenci krystalizovat do γ -modifikace mají kopolymery polypropylenu, kde je pravidelnost struktury rovněž narušena. Krystaly α -modifikace jsou dokonalejší a roztaví se při vyšších teplotách a v užším teplotním rozmezí. γ -modifikace taje při nižších teplotách a v širším teplotním rozmezí. [1,6]

Jak již bylo zmíněno, polypropylen se vyskytuje ve třech krystalických modifikacích v závislosti na krystalizačních podmínkách. Přidáním určitého typu nukleačního činidla lze tedy ovlivnit vznikající morfologii. V praxi se v polypropylenu uplatňují jak α -nukleační činidla, která mají zrychlit proces krystalizace či zvýšit průhlednost, tak i specifická β -nukleační činidla způsobující krystalizaci do trigonální β -modifikace, která vykazuje jiné fyzikální vlastnosti vhodné pro určité aplikace. [8,21]

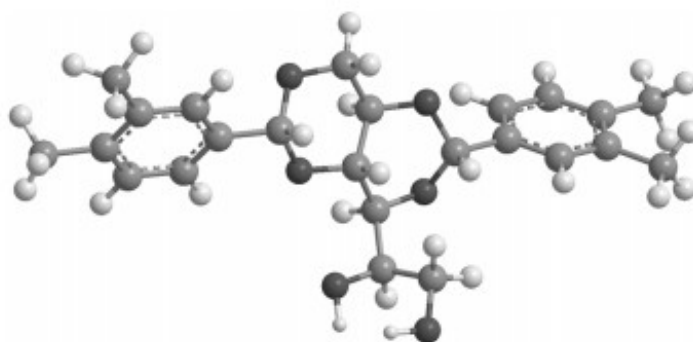
2.3.1 α -nukleační činidla

Důležitými α -nukleačními činidly jsou organogely. Řadí se mezi zjasňovací činidla, neboť výrazně snižují zákal polypropylenu. Při použití dochází k poklesu zákalu z 90 až na 28 %. Vznikají velmi malé krystality, které jsou menší než vlnová délka světla. Po průchodu světla se materiál jeví jako průhledný. [8]

Tato zjasňovací činidla se rozpustí v PP tavenině a následně při ochlazování dochází ke vzniku organogelové sítě s rozměry v nanometrech. Vzniklá síť je místem vzniku krystalizace PP. Výsledkem jsou velmi malé krystality. [8]

Mezi nejběžnější typy zjasňovacích činidel patří [8,21]:

- 1,2,3,4-bis-dibenzyliden sorbitol (DBS)
- 1,2,3,4-bis-(*p*-metoxybenzyliden sorbitol) (DOS)
- 1,2,3,4-bis-(*p*-metylbenzyliden sorbitol) (MBDS)
- 1,2,3,4-bis-(3,4-dimetylbenzyliden sorbitol) (DMDBS), komerčně známý jako Millad 3988 (*Obr. 15*).



Obr. 15: Molekulární struktura α -nukleačního činidla Millad 3988 (zjasňovací činidlo) [21]

V *Tab. 2* vidíme porovnání vlastností polypropylenu čistého a s nukleačními činidly. [13]

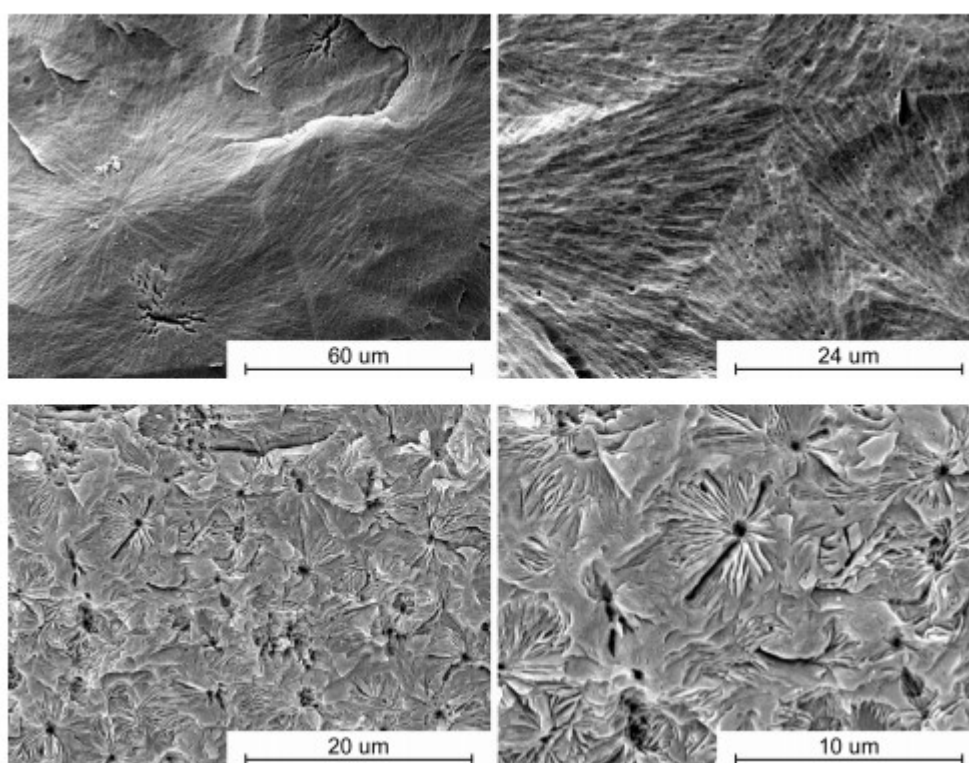
Tab. 2: Vliv nukleačního činidla na vlastnosti polypropylenu [13]

	Standardní PP	Nukleované PP
Odolnost proti rozdrčení	0	**
Odolnost vůči nárazu	0	0
Průhlednost homopolymeru	0	**
Smrštění, celkem	*	0
Schopnost vstřikování	0	**
Schopnost vytlačování	0	**
Schopnost tvarování	0	**

0 stejné * trochu lepší ** lepší

2.3.2 β -nukleační činidla

Použití β -nukleačních činidel vede k vytvoření dominantní β -modifikace v krystalické podílu polypropylenu. Závisí ovšem na konkrétním typu a koncentraci β -nukleačního činidla. β -krystaly mají teplotu tání typicky 12 až 14 °C pod teplotou tání α -modifikace. Jsou zcela odlišné od krystalitů α -modifikace, zejména tím, že obsahují větší množství spojovacích molekul. Na *Obr. 16* je srovnání morfologie α -modifikace bez nukleačních činidel a β -modifikace vzniklé v důsledku použití β -nukleačního činidla. [8,21]

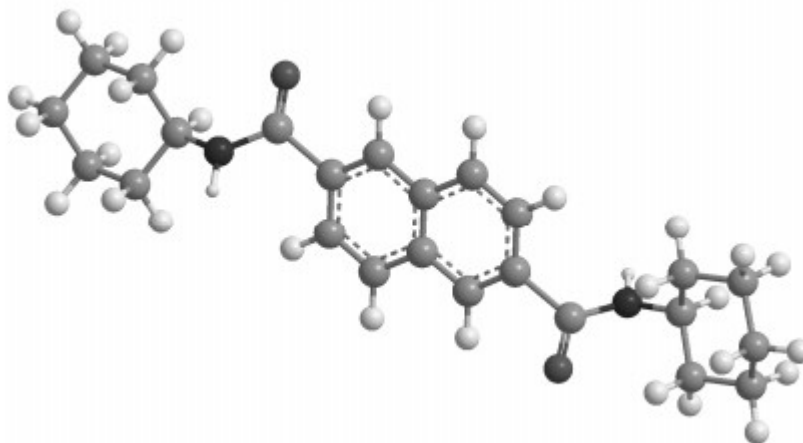


Obr. 16: Sférolitická struktura PP: α -modifikace bez nukleačních činidel (nahore); β -modifikace s β -nukleačním činidlem (dole) [8]

Mezi nejběžnější typy β -nukleačních činidel patří [8,21]:

- γ -chinakridon
- kalcium pimelát
- N,N-dicyklohexyl-2,6-naftalen dikarboxamid, komerčně známý jako NJ Star NU100 (*Obr. 17*)

Kalcium primelát je velmi účinný už při koncentracích 10 až 50 ppm a dává téměř 100 % β -modifikace. Při použití NJ Star NU100 vzniká vždy určité množství α -fáze. V současné době se vyvíjejí stále nové typy β -nukleačních činidel. [8]



Obr. 17: Molekulární struktura β -nukleačního činidla NJ Star NU100 [21]

V Tab. 3 je srovnání vlastností α -nukleovaných a β -nukleovaných polypropylenů. [21]

Tab. 3: Srovnání vlastností α -nukleovaných a β -nukleovaných polypropylenů [21]

Vlastnost	α lin PP	β lin PP
Modul pružnosti [GPa]	2,0	1,8
Napětí na mezi kluzu [MPa]	36,5	29,5
Deformace na mezi kluzu [%]	12	7
Napětí při tvorbě krčku [MPa]	27,5	28
Deformace při tvorbě krčku [%]	22	-
Pevnost v tahu [MPa]	39,5	44
Pevnost v tahu [%]	420	480

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 PŘÍPRAVA VZORKŮ

3.1 Použité materiály

Pro experiment byly použity komerčně dostupné homopolymery polypropylenu od firmy Borealis AG (materiálové listy jsou v příloze této práce – P I a P II):

- DaployTM WB140HMS jako zástupce polypropylenu s dlouhými větvemi. Dlouhé větve byly začleněny na hlavní řetězec roubováním monomeru radikálovým způsobem pomocí peroxidů.
- BoreleanTM HC300BF jako zástupce lineárního polypropylenu.

Dále byla použita komerčně dostupná nukleační činidla:

- α -nukleační činidlo 1,3:2,4-di(3,4-dimetylbenzyliden)sorbitol (Millad 3988) od firmy Milliken Chemical.
- β -nukleační činidlo N',N'-dicyklohexyl-2,6-naftalen-dikarboxamid (NJ Star NU 100) od firmy Rika, Int.

3.2 Příprava směsí

Do granulátu obou polypropylenů byly nejprve přidány 3 % hm. parafinového oleje pro lepší následnou dispergaci nukleačního činidla. Poté se přidaly 0,2 % hm. α -nukleačního činidla Millad 3988, respektive 0,03 % hm β -nukleačního činidla NJ Star NU 100 a ručně se směsi promíchaly. Následně proběhlo míchání ve dvoušnekovém vytlačovacím stroji Brabender. Vytlačené struny byly ochlazeny vzduchem a granulovány. Vytlačovací podmínky byly následující: rychlost míchání: 50 min⁻¹, teploty jednotlivých vytlačovacích zón 180, 200, 230 °C. Koncentrace nukleačních činidel byly zvoleny na základě předchozích studií [22-24]. Aby tyto čtyři připravené směsi mohly být srovnávány s čistými polypropyleny (lineárním i větveným) bez nukleačních činidel, byly tyto také obohaceny o parafinový olej ve stejné koncentraci a zpracovány stejným způsobem. Přehled označení jednotlivých směsí je v *Tab. 4*.

Tab. 4: Označení připravených směsí

	Bez nukleačních činidel	0,2 % hm. α -nukleačního činidla	0,03 % hm. β -nukleačního činidla
Lineární polypropylen	lin PP	α lin PP	β lin PP
Větvený polypropylen	LCB-PP	α LCB-PP	β LCB-PP

3.3 Příprava vzorků

Z daných směsí a z LCB-PP a PP bez nukleačních činidel byly v ručním lisu připraveny vzorky o rozměrech (125x125x1) mm a (60x125x0,5) mm. Lisování probíhalo při teplotě 210 °C po dobu 1 minuty. Krystalizace probíhala rovněž v lisu za teploty 60 °C po dobu 10 minut.

4 METODY A ZAŘÍZENÍ

4.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Izotermní krystalizace připravených šesti vzorků se sledovala pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru (DSC).

Pro měření byl použit přístroj DSC1 Mettler Toledo. Z vylisované destičky o tloušťce 1 mm daného materiálu byl odebrán vzorek o hmotnosti cca 6 mg a vložen do hliníkové misky. Ta byla následně uzavřena a vložena do měřicí komory DSC.

Teplotní program byl následující: ohřev z 50 °C na 220 °C rychlostí 10 °C/min, setrvání 5 min na této teplotě pro vymazání tepelné historie vzorku, ochlazení na krystalizační teplotu (130, 135, 140, 142, 144, 146, 148 a 150 °C) rychlostí 50 °C/min, setrvání na této teplotě do ukončení krystalizace (maximálně však 180 min), ochlazení na 50 °C rychlostí 10 °C/min, ohřev na 190 °C rychlostí 10 °C/min. Měření probíhalo v dusíkové atmosféře s průtokem 20 ml/s.

Z termogramů byly zjištěny teploty tání, tepla tání, tepla krystalizace a poločasy krystalizace.

4.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXS) poskytuje informace o morfologii zkoumaných vzorků. K tomuto účelu se použil přístroj X'Pert PRO, PANalytical, Malvern Panalytical, Velká Británie, s Bragg-Brentano geometrií v reflexním módu s monochromatickým zářením $\text{CuK}\alpha$ a niklovým filtrem. Přístroj byl vybaven teplotní celou Anton Paar TCU 110, do níž se vložil vzorek o rozměrech (10x14x0,5) mm. Teplotní režim byl nastaven takto: ohřev z 25 °C na 220 °C, setrvání na této teplotě 5 min, ochlazení na krystalizační teplotu (140 a 150 °C), setrvání na této teplotě 171 min, ochlazení na 50 °C. Rychlost ohřevu i chlazení byla 10 °C/min ve všech případech. Radiální snímky intenzity na difrakčním úhlu byly zaznamenány v rozmezí od 10 do 30 ° rychlostí 0,04 °/s, a to na začátku měření před ohřevem při teplotě 25 °C, poté po roztavení při 220 °C (zjištění záznamu taveniny), dále při dosažení krystalizační teploty a následně třikrát po minutě (bez započítání doby samotného měření cca 3 min), třikrát po dvou minutách a 18krát po pěti minutách. Celkový počet skenů v průběhu setrvání na krystalizační teplotě byl tedy 25 a celkový čas pak 171

min. Poté byl vzorek ochlazen na 50 °C a znovu změřen. Ze získaných rentgenogramů byla zjištěna krystalinita a polymorfní složení.

Krystalinita (X) byla vypočítána z difraktogramů jako podíl plochy pod difrakčními píky (I_c – vyjadřuje krystalickou fázi) a celkové plochy (I_c+I_A – vyjadřuje krystalickou i amorfni fázi).

$$X = I_c / (I_c + I_A) \cdot 100 \quad [\%] \quad (2)$$

Kvantitativní vyhodnocení polymorfního složení ve dvoufázovém systému α/β modifikací bylo provedeno podle Turner-Jones [25]:

$$B = \frac{H_\beta}{(H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3} + H_\beta)} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3)$$

kde H_{α_1} , H_{α_2} , H_{α_3} jsou intenzity (plochy pod píky) α -difrakčních píků odpovídající úhlům $2\theta = 14,20^\circ$, $17,00^\circ$ a $18,80^\circ$, a H_β je intenzita β -píky při $2\theta = 16,20^\circ$. Hodnota B tedy udává procentuální podíl β -modifikace v krystalickém podílu.

Ve dvoufázovém krystalickém systému γ/α modifikací jsou reflexe v úhlech $2\theta = 14,2^\circ$ a $17,0^\circ$ (H_{α_1} a H_{α_2}), typické pro obě α - i γ -modifikaci. Proto se podíl γ -modifikace (G) v krystalické fázi počítá podle Pae [26] jen z intenzit α_3 reflexe při $18,8^\circ$ (H_{α_3}) a γ reflexe při $20,05^\circ$ (H_γ). Tyto jsou specifické pro každou z modifikací.

$$G = \frac{H_\gamma}{(H_{\alpha_3} + H_\gamma)} \cdot 100 \quad [\%] \quad (4)$$

Vyhodnocení třífázového krystalického systému $\alpha/\beta/\gamma$ lze provést podle Obadala [27] následujícím způsobem:

Nejprve se vypočítá obsah β -modifikace v třífázovém systému:

$$K_\beta = \frac{H_\beta}{(H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3} + H_\beta + H_\gamma)} \cdot 100 \quad [\%] \quad (5)$$

Poté se stanoví společný podíl α - a γ -modifikace ($K_{\alpha+\gamma}$) jako:

$$K_{\alpha+\gamma} = 1 - K_\beta \quad (6)$$

Vzájemný vztah mezi α - a γ -modifikací (G) se vypočítá z již uvedené rovnice (4), takže obsah α -modifikace (K_α) a γ -modifikace (K_γ) ve třífázovém systému se stanoví jako:

$$K_\gamma = G \cdot K_{\alpha+\gamma} \quad (7)$$

$$K_\alpha = 1 - K_\beta - K_\gamma \quad (8)$$

III. VÝSLEDKY A DISKUZE

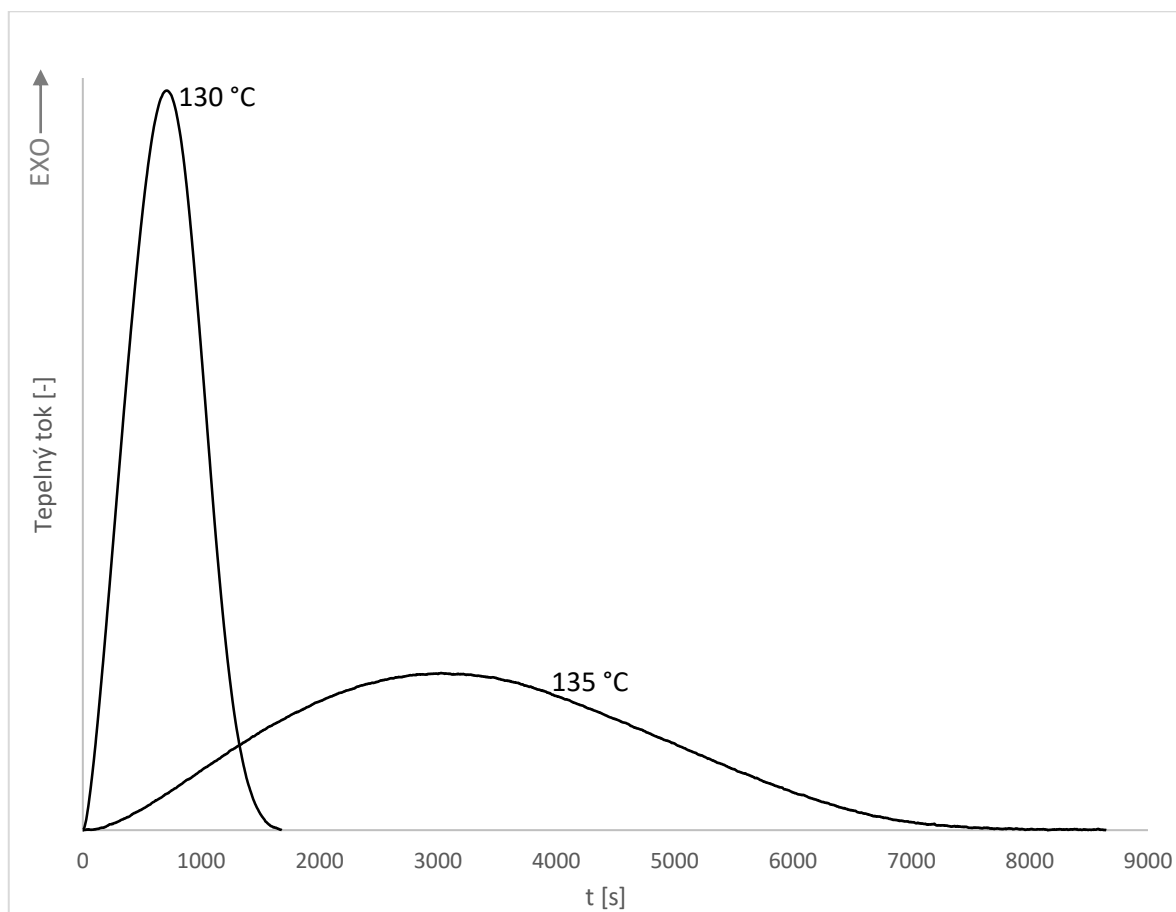
5 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE

Ke sledování izotermní krystalizace vzorků se využilo diferenciální snímací kalorimetrie. Kinetiku krystalizace lze matematicky popsat např. podle Avramiho [8], ale i bez matematického vyjádření lze podle získané křivky učinit jisté závěry, zejména při srovnávání různých vzorků. Zvláště užitečnou hodnotou je poločas krystalizace $\tau_{1/2}$. Termogramy tání poskytují informace o teplotě tání (za teplotu tání se považuje vrchol píku) i o polymorfním složení (charakter křivky). Z křivek je dále možné odečíst plochu pod píkem tání (teplo tání ΔH_m) a píkem krystalizace (teplo krystalizace ΔH_c).

Veškerá zjištěná data jsou uvedena v přehledné tabulce, která je přílohou P III této práce.

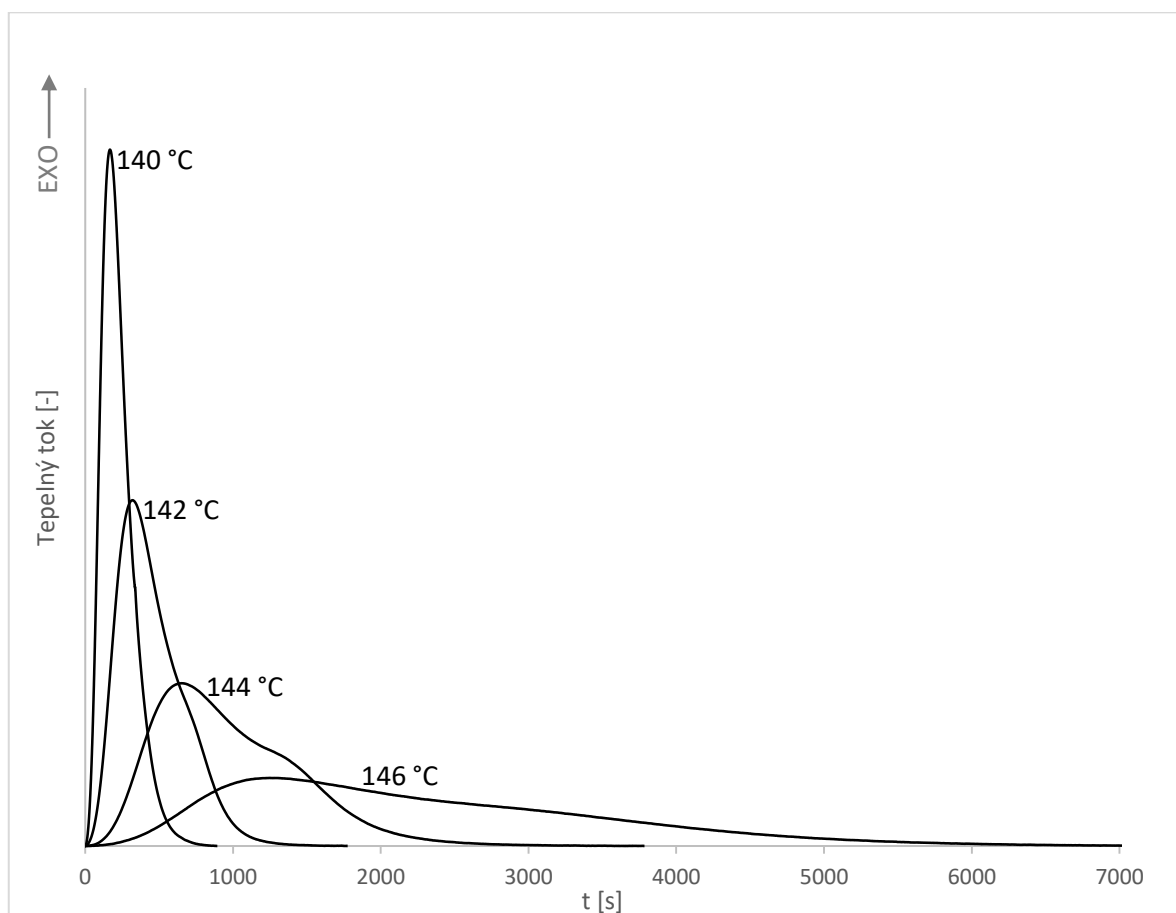
5.1 Izotermní krystalizace

Na *Obr. 18–23* jsou znázorněny exotermny izotermní krystalizace všech vzorků. Obecně lze ve všech případech pozorovat prodloužení času krystalizace s rostoucí teplotou krystalizace. Lineární polypropylen bez nukleačních činidel krystalizoval velmi pomalu, přičemž proces krystalizace byl ve stanoveném časovém intervalu dokončen jen u nejnižších použitých krystalizačních teplot 130 a 135 °C (*Obr. 18*). Zvýšení krystalizační teploty o 5 °C vede k prodloužení poločasu krystalizace z cca 12 minut na 63 minut. V případě větveného polypropylenu a všech nukleovaných materiálů (*Obr. 19–23*) naopak v grafech nejsou zobrazeny krystalizační exotermny při teplotách 130 a 135 °C, protože polymer krystalizoval velmi rychle již při ochlazování na danou krystalizační teplotu a píky nebyly kompletní.



Obr. 18: Krystalizační píky lineárního polypropylenu

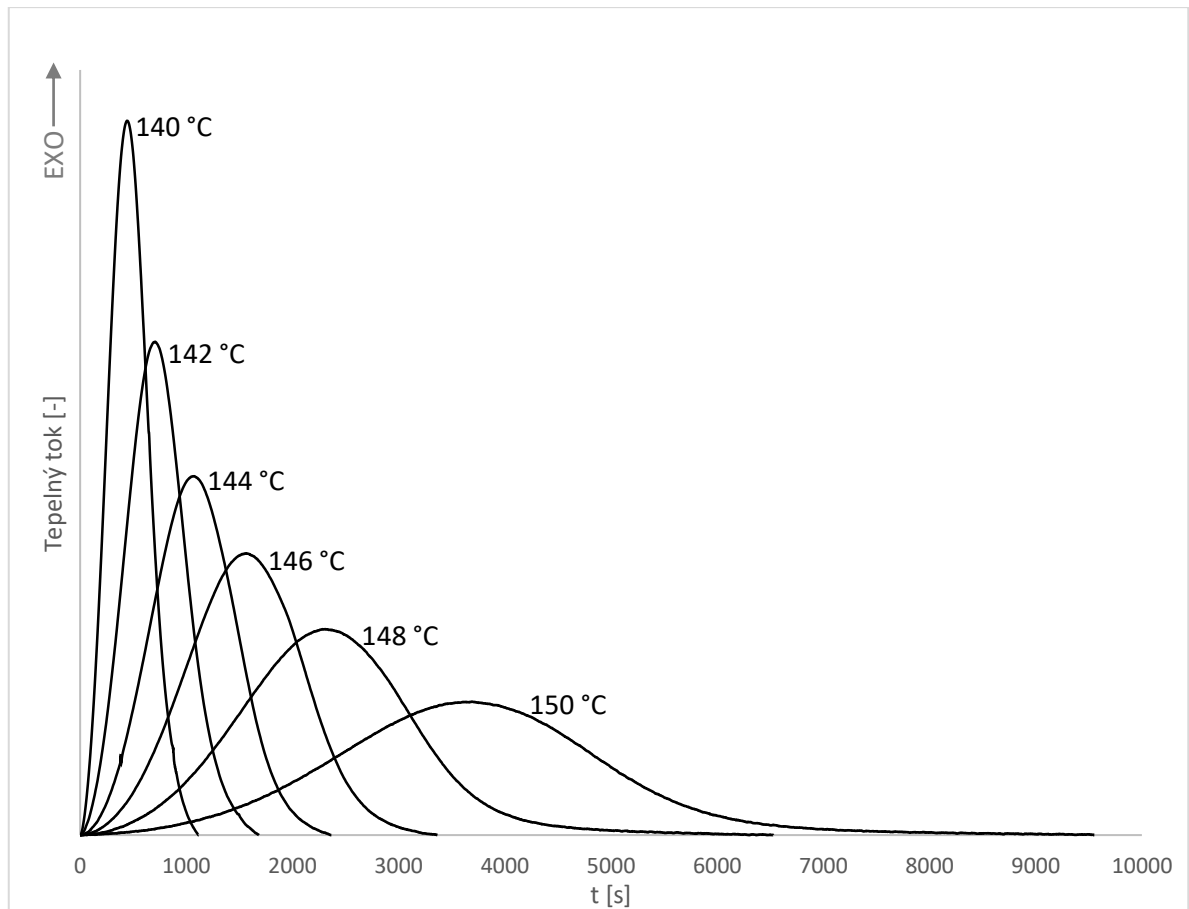
Lineární polypropylen obsahující α -nukleační činidlo vykazoval zajímavé krystalizační chování, jak ukazuje *Obr. 19*. Přídavek α -nukleačního činidla rozhodně urychlil krystalizaci: ke krystalizaci docházelo už při ochlazování na teplotu 130 a 135 °C, proto píky nebyly kompletní a nejsou zaznamenány v grafu. Zatímco krystalizační pík při 140 °C je poměrně symetrický, další zvýšení krystalizační teploty vede ke vzniku ramene (zdvojení), naznačující dva mechanismy krystalizace [28]. Krystalizace při nejvyšších teplotách 148 a 150 °C již byla velmi pomalá a ve stanoveném časovém intervalu (180 min) neproběhla kompletně. To je pravděpodobně způsobeno tím, že nukleační činidlo, které se rozpouští v tavenině polypropylenu, při takto vysokých krystalizačních teplotách ještě samo nezkrytalizovalo, a nemohlo tedy plnit svoji funkci. S rozpustností nukleačního činidla by mohly souviset i zdvojené píky při nižších krystalizačních teplotách.



Obr. 19: Krystalizační píky α -nukleovaného lineárního polypropylenu

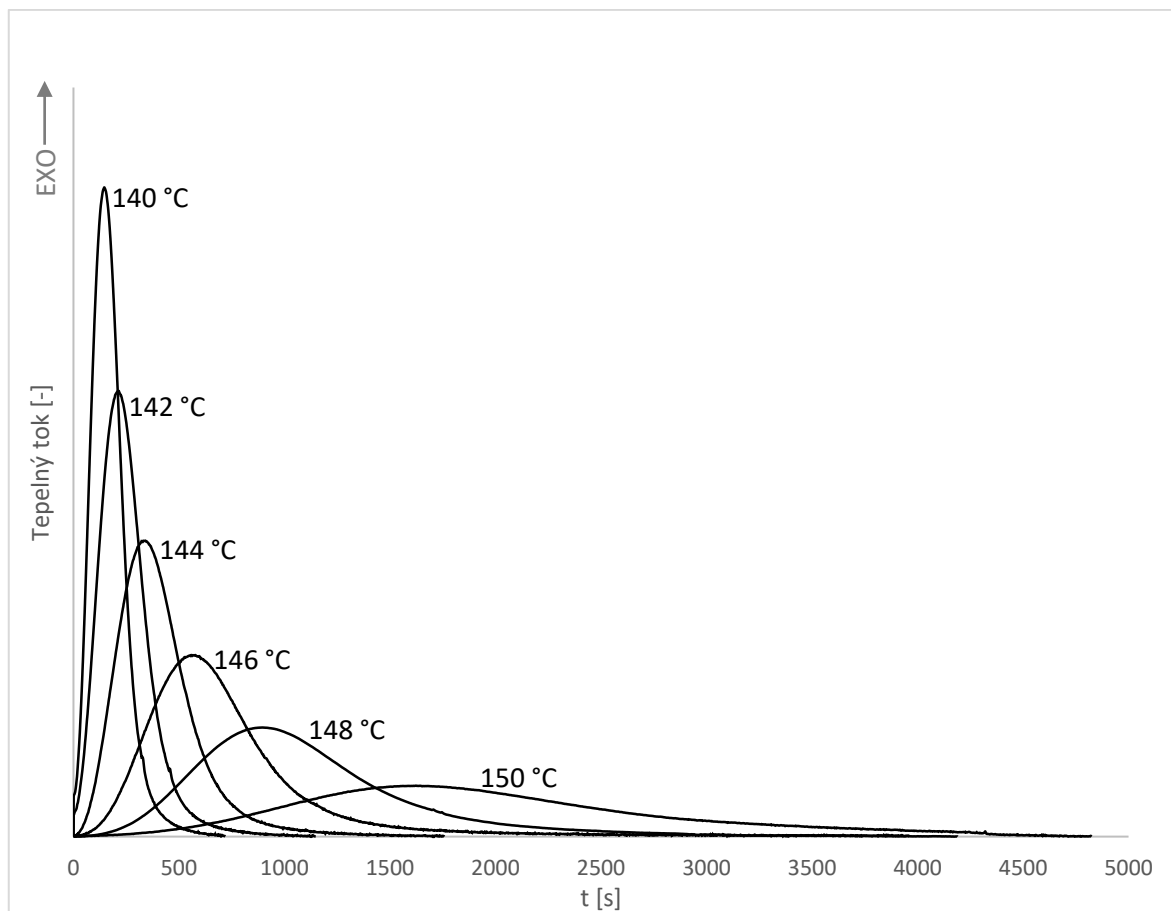
Na *Obr. 20* jsou vidět symetrické krystalizační exotermie β -nukleovaného lineárního polypropylenu. Opět nejsou zobrazeny píky při nízkých teplotách 130 a 135 °C, protože nebyly kompletní a ke krystalizaci docházelo již v průběhu ochlazování na krystalizační

teplotu. Nukleační činidlo tedy evidentně plní svou úlohu a proces krystalizace urychluje. S rostoucí krystalizační teplotou dochází k prodloužení času krystalizace.

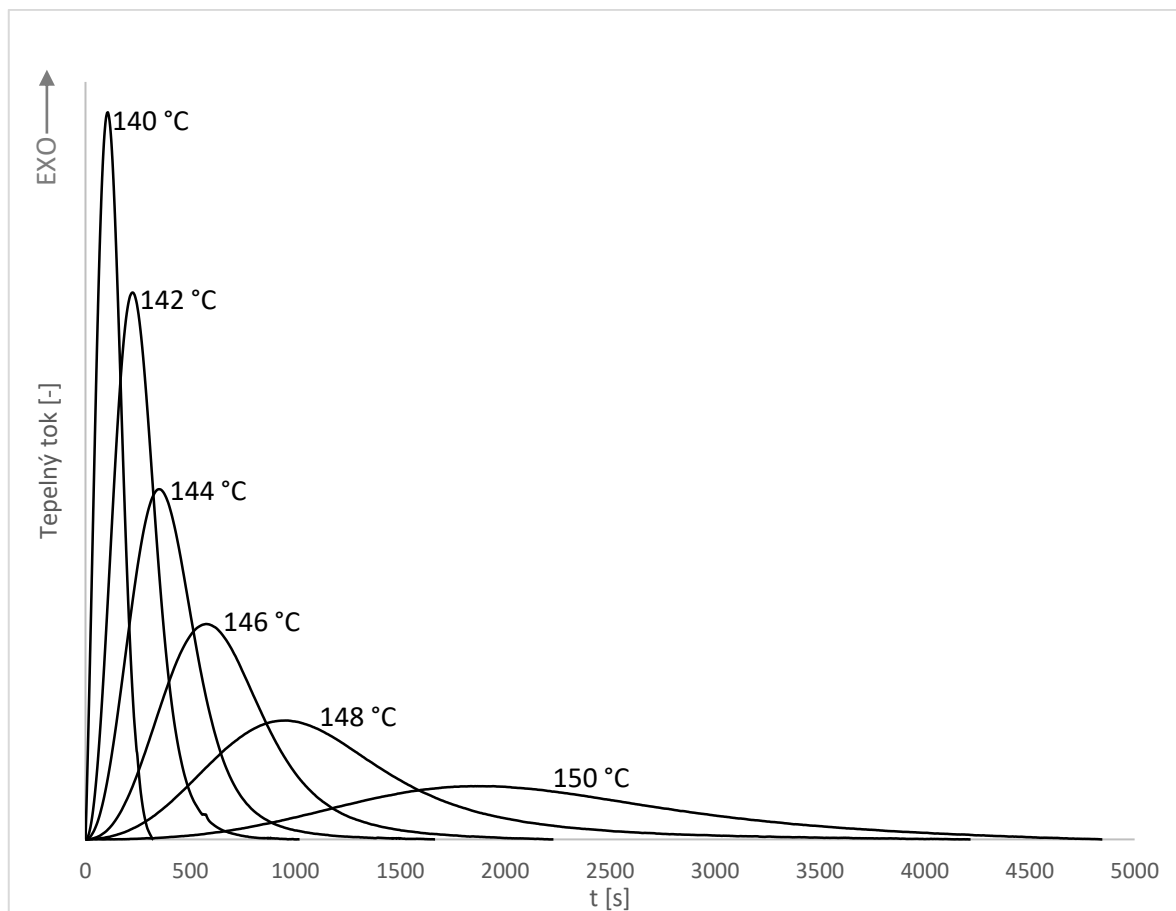


Obr. 20: Krystalizační píky β -nukleovaného lineárního polypropylenu

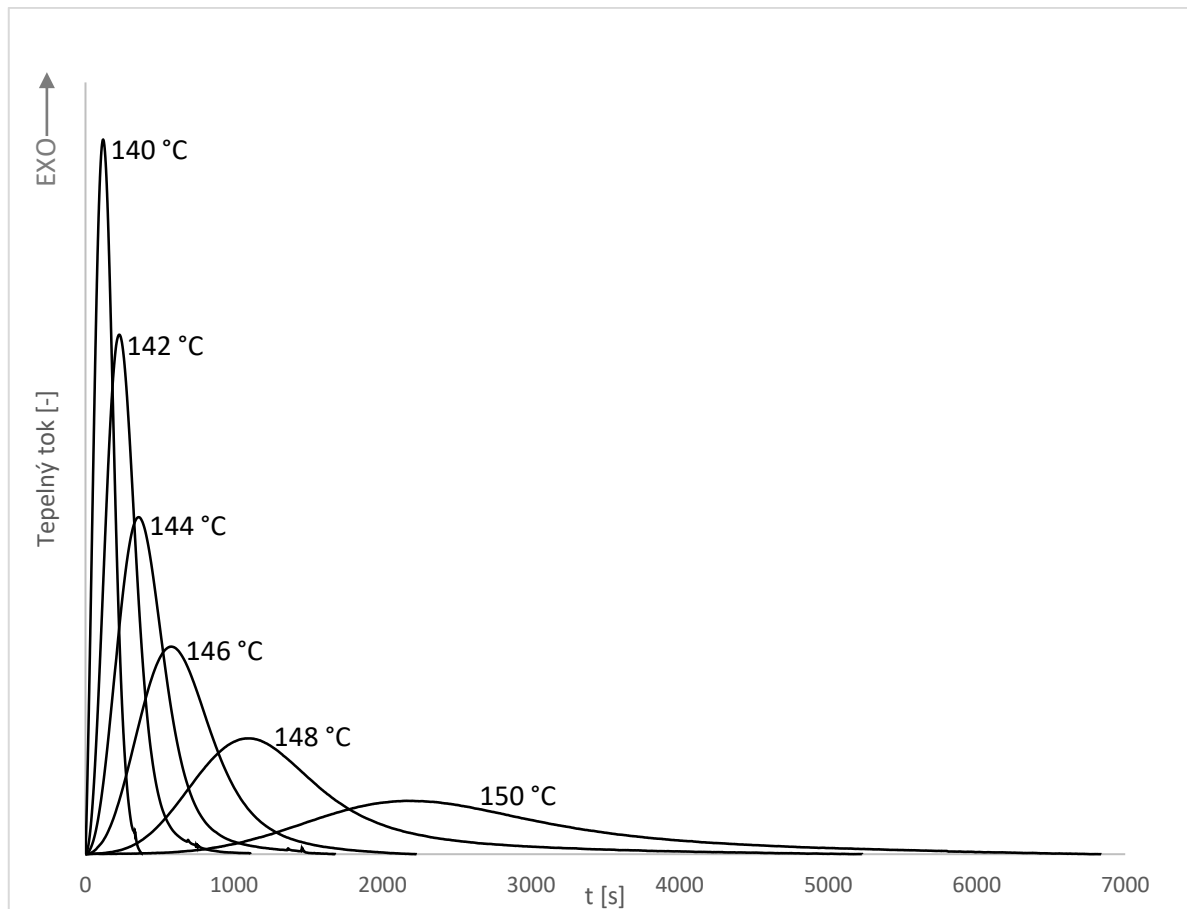
Na Obr. 21–23 jsou znázorněny krystalizační exotermny větveného polypropylenu čistého i nukleovaného. Z grafů je patrné, že průběhy izotermní krystalizace se u těchto vzorků výrazně neliší. Ve všech případech proběhla krystalizace rychle, exotermny při 130 a 140 °C nebyly kompletní a nejsou v grafech zakresleny. Zdá se, že přidavek nukleačních činidel nemá výrazný vliv na kinetiku krystalizace větveného polypropylenu. Naopak čistý větvený polypropylen se chová jako by heterogenní nukleační zárodky obsahoval již sám o sobě. Některé studie uvádějí, že větve v LCB-PP hrají roli nukleačních činidel [29,30]. Těmito heterogenními nukleačními zárodky by mohlo být místní sesíťování: při výrobě větveného polypropylenu se využívá radikálového mechanismu za přispění peroxidů, takže kromě větvení může docházet i ke vzniku gelu, případně i ke štěpení řetězců. Tato heterogenní samonukleace výrazně usnadňuje krystalizaci a přidavek nukleačních činidel evidentně nemá na kinetiku krystalizace výrazný vliv.



Obr. 21: Krystalizační píky větveného polypropylenu



Obr. 22: Krystalizační píky α -nukleovaného větveného polypropylenu

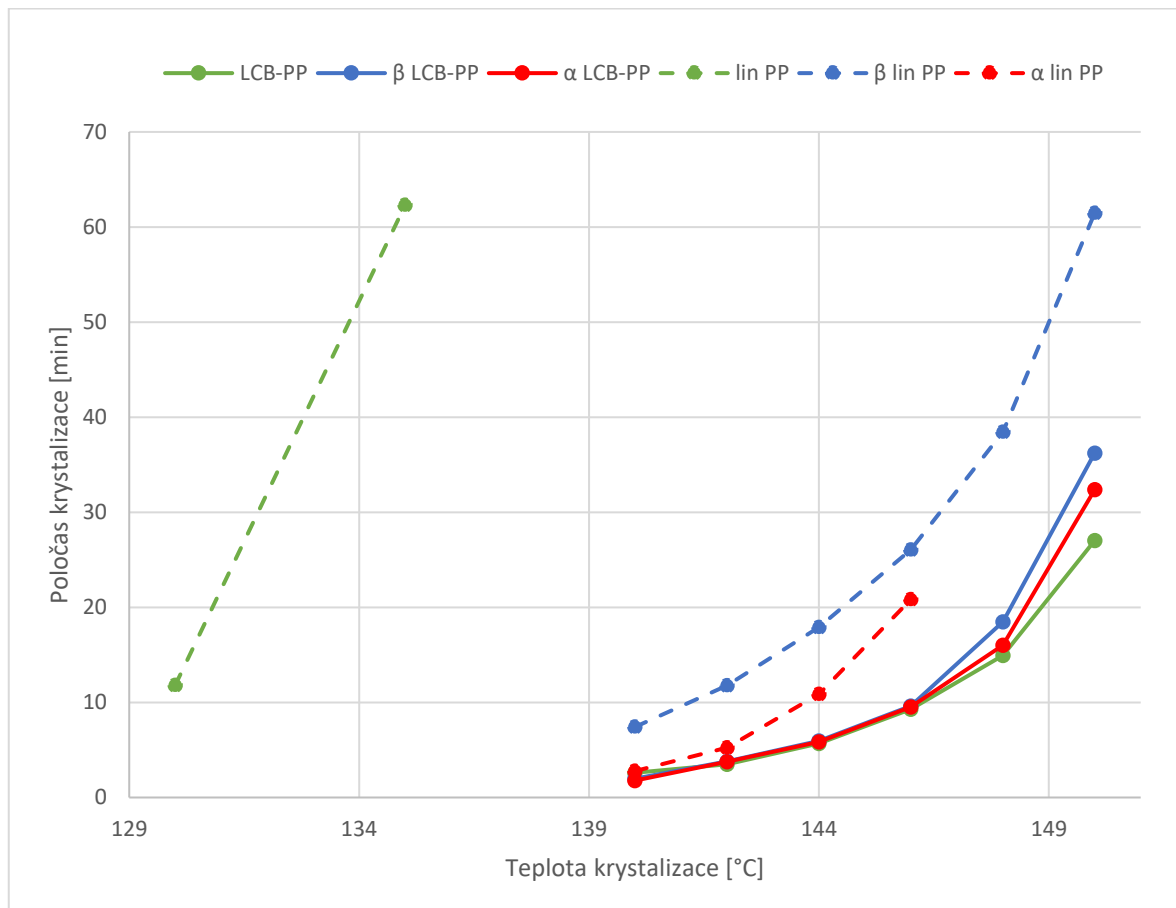


Obr. 23: Krystalizační píky β -nukleovaného větveného polypropylenu

Obr. 24 zobrazuje závislost poločasu krystalizace na teplotě krystalizace všech vzorků. Z grafu je jasně vidět, že přidavek obou nukleačních činidel do lineárního polypropylenu výrazně zrychlí krystalizaci, α -nukleační činidlo je při teplotách krystalizace 140 až 146 °C efektivnější než β -nukleační činidlo. Při vyšší krystalizační teplotě pak ztrácí svou schopnost nukleace. Poločas krystalizace vzorků LCB-PP bez i s nukleačními činidly má velmi podobný průběh. Rozdíly jsou významné pouze u vysokých krystalizačních teplot 148 a 150 °C, kdy přidavek nukleačních činidel vede ke zpomalení procesu krystalizace. To je pravděpodobně způsobeno tím, že samotná nukleační činidla při tak vysoké krystalizační teplotě nemusela zcela zkrystalizovat a mohla taveninu PP naředit. Nukleační činidla zrychlují krystalizaci LCB-PP pouze při teplotě krystalizace 140 °C, a to jen nepatrně (viz. tabulka v příloze P IV).

Významné zjištění je, že větvený polypropylen dokonce krystalizuje rychleji než lineární polypropylen obsahující nukleační činidla. To by mohlo vysvětlovat, proč nukleační činidla ve větveném polypropyleny nefungují. Samonukleace ve větveném polypropyleny

pravděpodobně způsobená přítomností sesíťovaných oblastí se uplatňuje přednostně a má tedy větší účinnost.

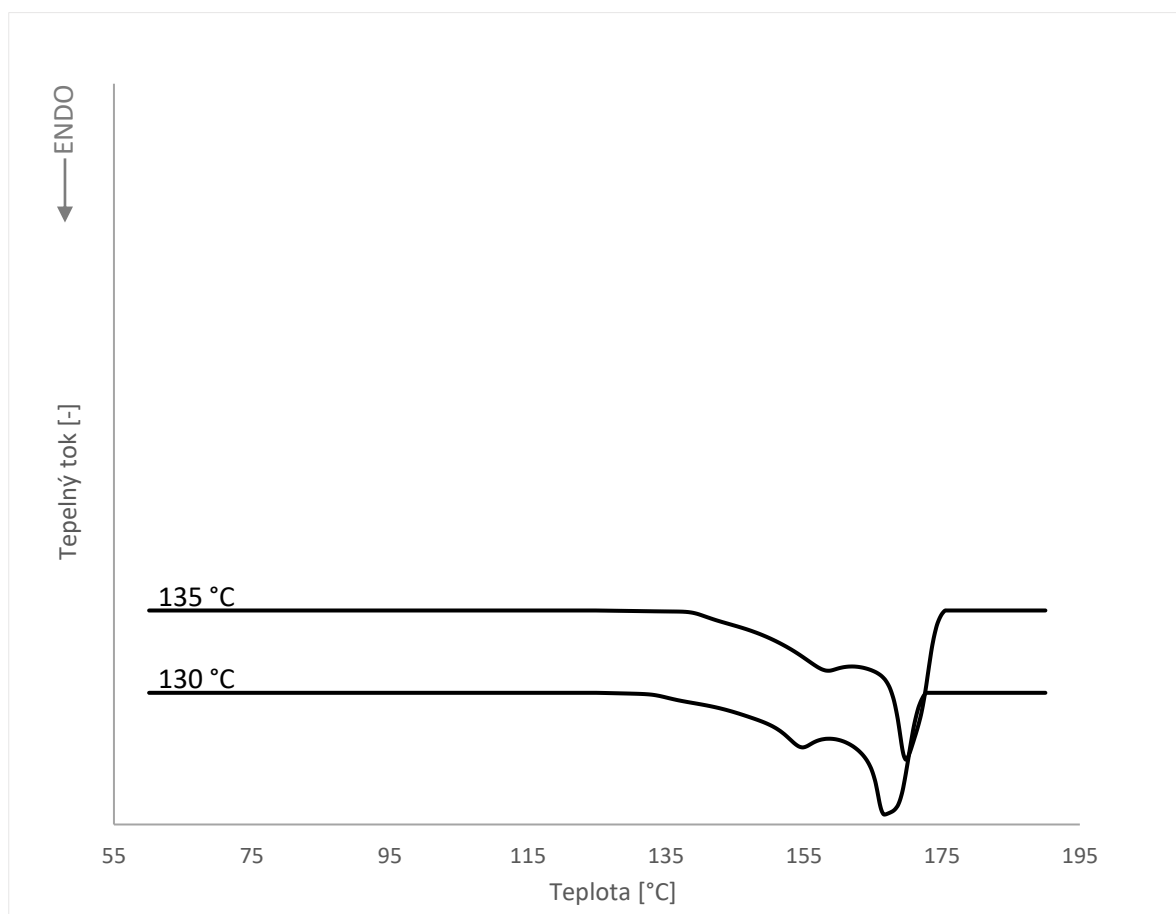


Obr. 24: Závislost poločasu krystalizace na teplotě krystalizace všech vzorků

5.2 Tání po izotermní krystalizaci

Na Obr. 25–30 jsou znázorněny endotermy tání všech izotermně zkrystalizovaných vzorků. Je potřeba doplnit, že vzorky byly po izotermní krystalizaci ochlazeny na teplotu 50 °C a teprve potom ohřívány na 190 °C, a to z důvodu zaručení kompletního zkrystalizování celého objemu vzorku. Ve všech grafech jsou uvedeny také termogramy tání vzorků, které krystalizovaly již při ochlazování na teplotu krystalizace (krystalizace tedy nebyla zcela izotermní). Týká se to krystalizačních teplot 130 a 135 °C všech vzorků kromě čistého lineárního polypropylenu. Ve všech grafech je patrné, že s rostoucí teplotou krystalizace roste také teplota tání, což odpovídá teorii. Při vyšší teplotě krystalizace vznikají lamely s větší tloušťkou, které pak následně vykazují vyšší teplotu tání.

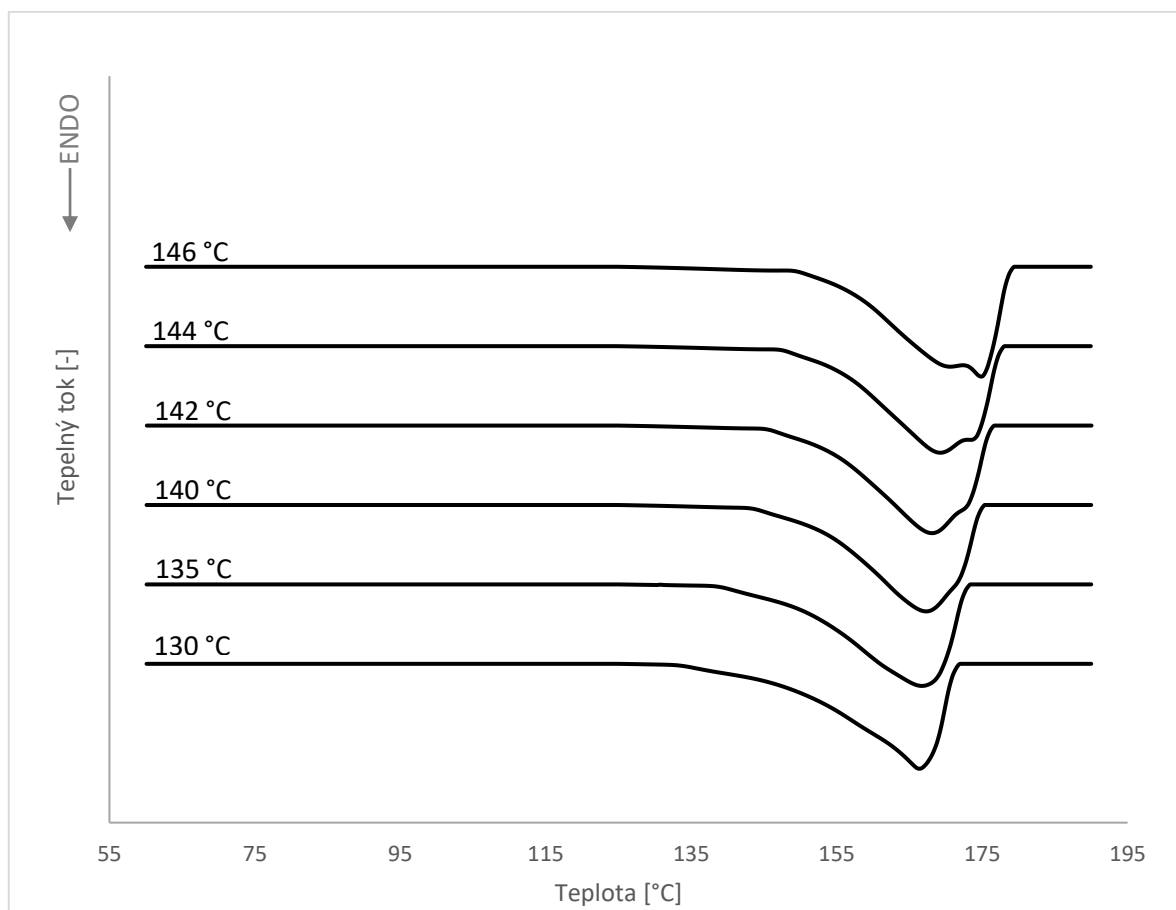
Čistý lineární polypropylen byl schopen zkrystalizovat ve stanoveném čase pouze při teplotě 130 a 135 °C, proto jsou na *Obr. 25* pouze dvě křivky. Oba termogramy vykazují dva vrcholy odpovídající dvěma teplotám tání při cca 155 a 167 °C, přičemž při vyšší teplotě krystalizace se zvyšují i tyto dvě teploty tání. Tyto dvě endotermy naznačují přítomnost dvou krystalických fází, pravděpodobně se jedná o trigonální β -modifikaci s nižší teplotou tání a termodynamicky stabilnější monoklinickou α -modifikaci s vyšší teplotou tání. Skutečně, β -fáze může při krystalizaci polypropylenu spontánně vznikat vedle α -fáze.



Obr. 25: Termogramy ohřevu lineárního polypropylenu

Termogramy α -nukleovaného lineárního polypropylenu jsou na *Obr. 26*. Chybí zde křivky ohřevu vzorků krystalizovaných při 148 a 150 °C, kdy krystalizace byla velmi pomalá a ve stanoveném čase neproběhla kompletně. Termogramy vzorků krystalizovaných při 130 a 135 °C vykazují jen jeden pík při teplotě cca 166 °C odpovídající tání α -fáze. Vyšší krystalizační teplota pak vede ke vzniku ramene na endotermu tání při vyšší teplotě, toto rameno dále s rostoucí krystalizační teplotou tvoří samostatný pík, až se následně stává píkem dominantním. Toto zdvojení je pravděpodobně způsobeno přítomností méně

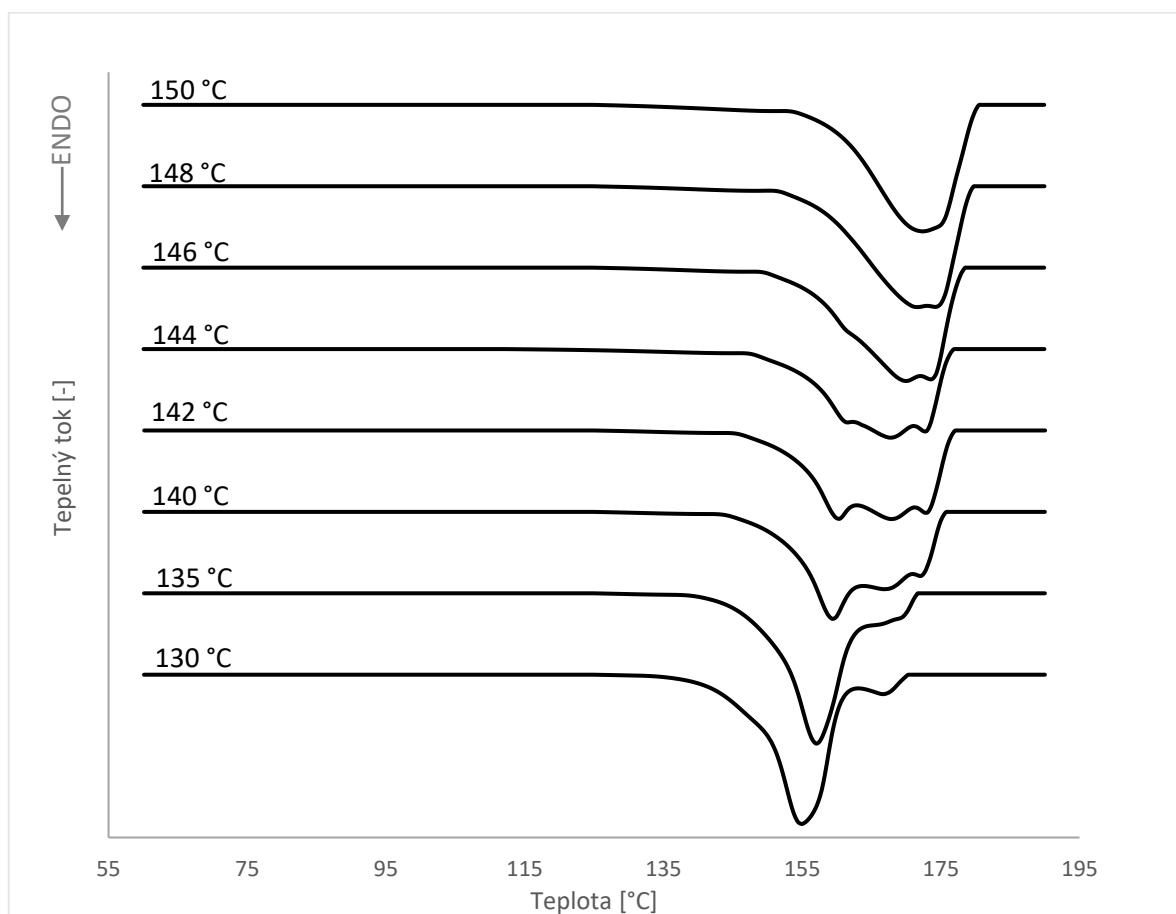
dokonalé modifikace α_1 (nižší teplota tání) a dokonalejší modifikace α_2 (vyšší teplota tání). Dá se předpokládat, že vznik těchto dvou modifikací je spojen se zdvojením krystalizačního píku (viz Obr. 19), nicméně může být také spojen s rekrytalizací z α_1 do α_2 modifikace při ohřevu [31].



Obr. 26: Termogramy ohřevu α -nukleovaného lineárního polypropylenu

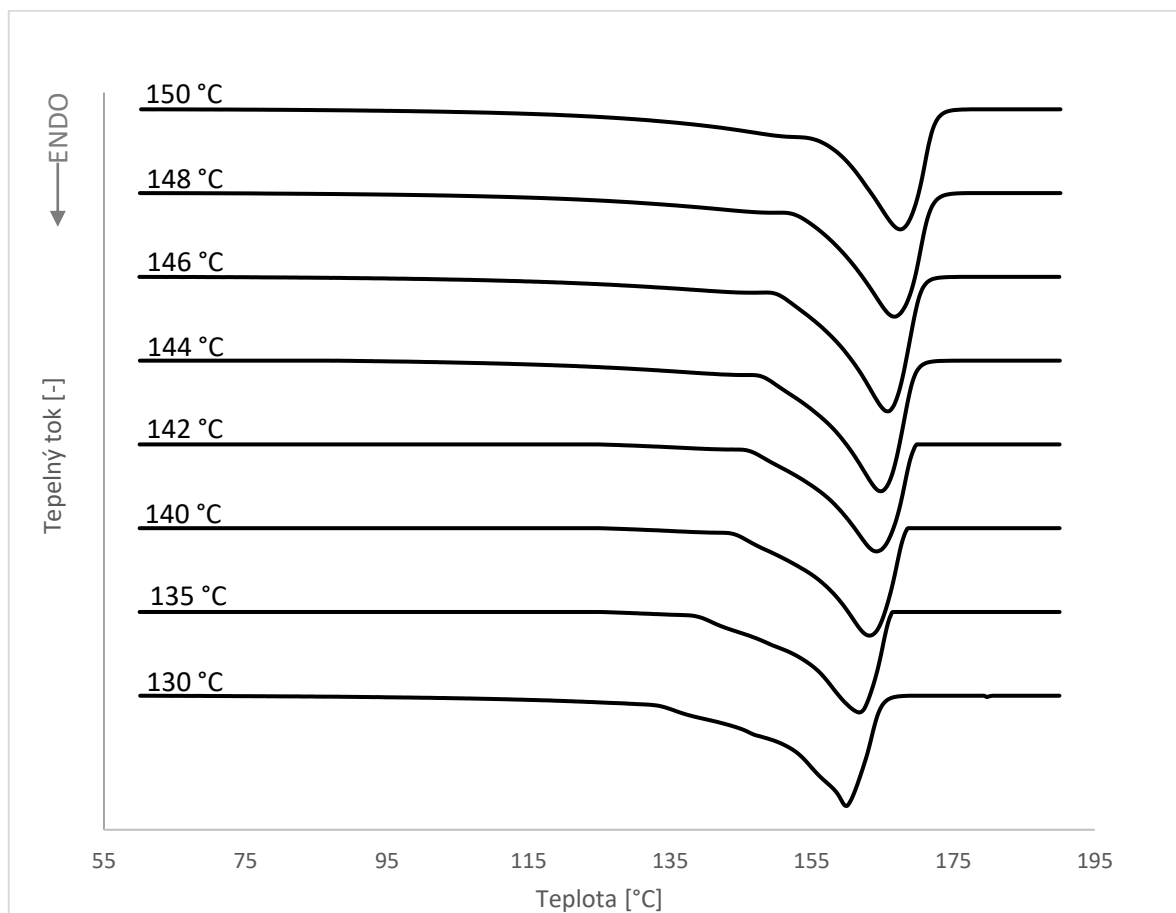
Obr. 27 znázorňuje termogramy tání β -nukleovaného lineárního polypropylenu. Je zřejmé, že na polymorfni složení má v tomto případě značný vliv krystalizační teplota. U vzorků krystalizovaných při nízké teplotě (130 a 135 °C) křivka tání vykazuje dva endotermie spojené s táním dominantní β -modifikace při nižší teplotě a táním α -modifikace při teplotě vyšší. Přesné polymorfni složení je však z DSC záznamu těžké určit, protože při ohřevu mohlo docházet k rekrytalizaci z méně stabilní β -modifikace do stabilnější α -modifikace. U termogramů tání vzorků krystalizovaných při teplotách 140, 142 a 144 °C jsou patrné tři píky, přičemž je zřejmé, že s rostoucí krystalizační teplotou vznikalo méně β -modifikace (nejnižší teplota tání). Dva píky při vyšších teplotách odpovídají tání α -modifikace s různou dokonalostí uspořádání. Je pravděpodobné, že α -modifikace vykazující vyšší teplotu tání

vznikala až při rekrystalizaci $\beta \rightarrow \alpha$ při ohřevu vzorku [32]. Vzorky krystalizované při nejvyšších teplotách 146, 148 a 150 °C vykazují jen minimální množství β -modifikace (nepatrné rameno u $T_c=146$ °C) nebo vůbec žádné ($T_c=148$ a 150 °C). To zcela odpovídá skutečnosti, že použité β -nukleační činidlo není zcela selektivní a částečně nukleuje také do α -modifikace [33], přičemž rychlost růstu β -modifikace je větší než α -modifikace v rozmezí teplot od cca 100 do cca 140 °C [34].

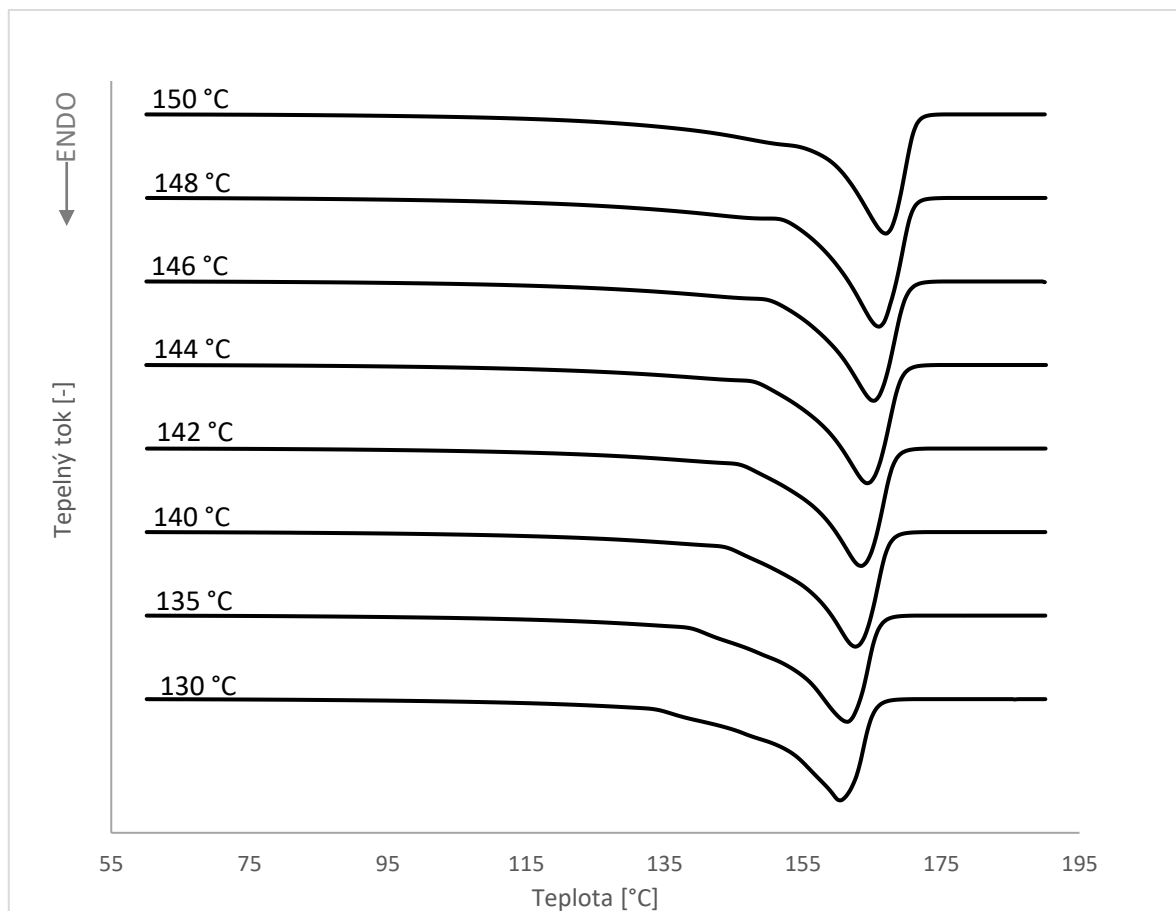


Obr. 27: Termogramy ohřevu β -nukleovaného lineárního polypropylenu

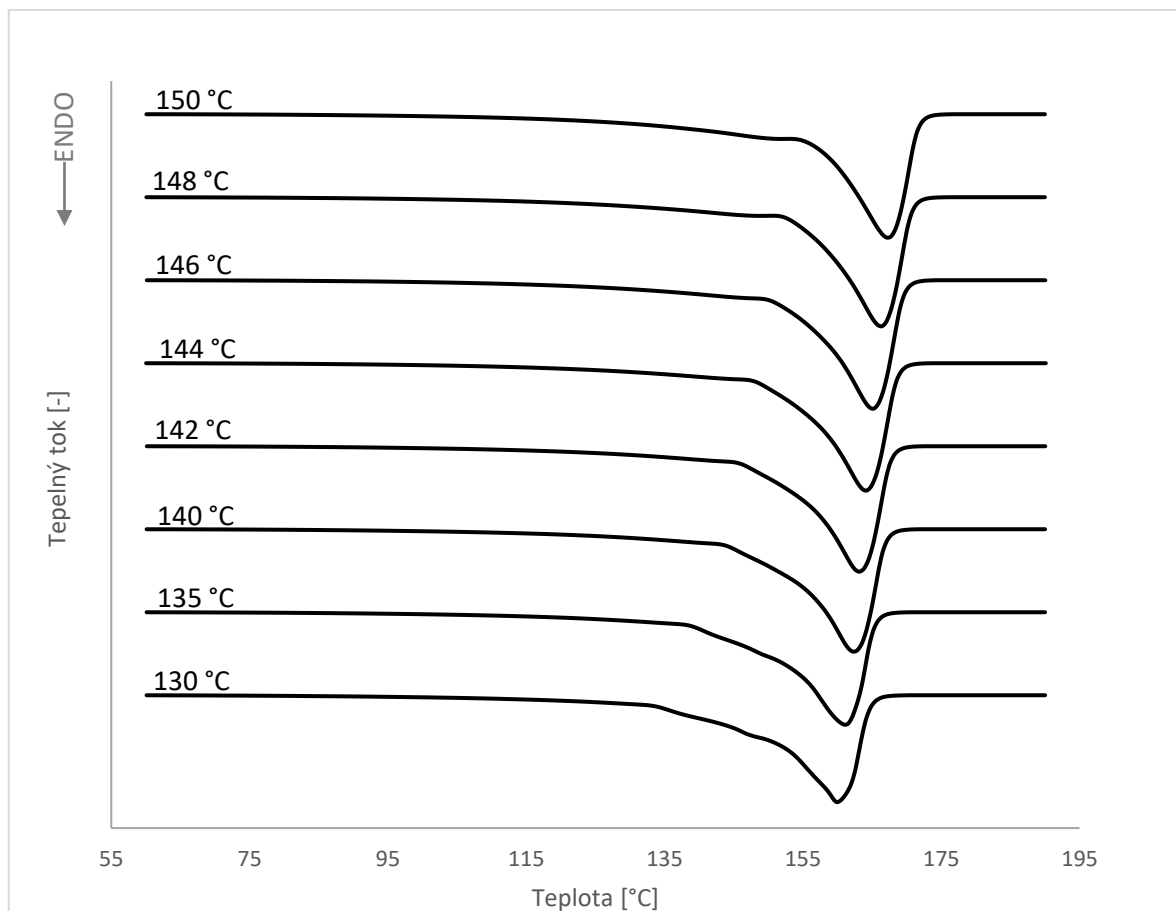
Na Obr. 28–30 jsou znázorněny křivky tání vzorků větveného polypropylenu čistého i s nukleačními činidly. Všechny termogramy mají podobný průběh, stejně jako v případě exotermů při izoterní krystalizaci (Obr. 21–23). Zdá se, že přidavek nukleačních činidel tedy nemá vliv na polymorfní složení a teplotu tání větveného polypropylenu. Termogramy tání ve všech případech vykazují pouze jeden pík odpovídající tání α -modifikace.



Obr. 28: Termogramy ohřevu větveného polypropylenu



Obr. 29: Termogramy ohřevu α -nukleovaného větveného polypropylenu

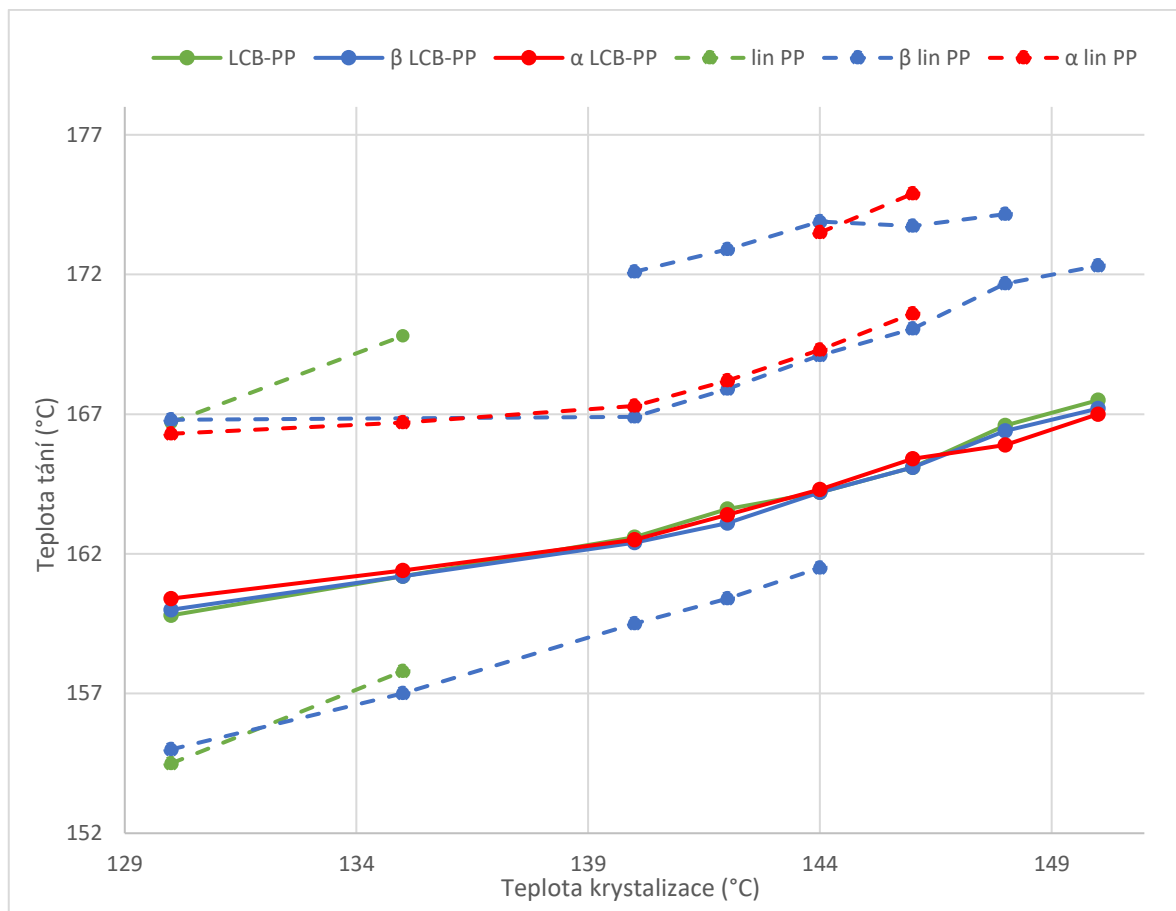


Obr. 30: Termogramy ohřevu β -nukleovaného větveného polypropylenu

Obr. 31 zobrazuje závislost teploty tání na teplotě krystalizace všech vzorků. V případě endotermů s více vrcholy jsou v grafu zaznamenány všechny hodnoty teplot tání. V grafu je jasně vidět, že s rostoucí teplotou krystalizace roste i teplota tání.

Teploty tání LCB-PP bez i s nukleačními činidly jsou si velmi podobné. Termogramy byly tvořeny vždy jen jedním vrcholem (Obr. 28–30) odpovídajícím α -modifikaci. Z grafu je také zřejmé, že teploty tání větveného polypropylenu jsou podstatně nižší než teploty tání α -modifikace vzorků lineárního PP (cca 162 vs. 167 °C u $T_c=140$ °C). Protože teplota tání je spojena s tloušťkou lamel, zdá se, že větvený PP tvoří tenčí lamely.

β -modifikace s teplotou tání kolem 155 °C byla pozorována jen u lineárního PP a β -nukleovaného lineárního PP (do teploty krystalizace 144 °C).



Obr. 31: Závislost teploty tání na teplotě krystalizace všech vzorků

VÝSLEDKY WAXS

Ke studiu morfologie izotermně zkrystalizovaných vzorků se použila širokouhlá rentgenová difrakce s využitím teplotní cely. Teploty krystalizace byly zvoleny 140 a 150 °C na základě výsledků z DSC jako reprezentativní. Po setrvání na teplotě krystalizace po dobu 171 minut byl vzorek ochlazen na teplotu 50 °C. Měření probíhalo po roztavení vzorku, po dosažení teploty krystalizace, v průběhu krystalizace ve stanovených intervalech a po ochlazení na 50 °C. Krystalinita a polymorfni složení jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulkách v příloze P IV. Je nutné doplnit, že teplotní poměry ve vzorku byly u WAXS jiné než u DSC, a to z důvodů rozdílené velikosti vzorku, atmosféry při měření a hlavně způsobem chlazení. U DSC se použilo chladicího zařízení a u WAXS se chladilo vzduchem. Proto není možné bez výhrad srovnávat výsledky z DSC a WAXS, i když stejné trendy pozorovat lze.

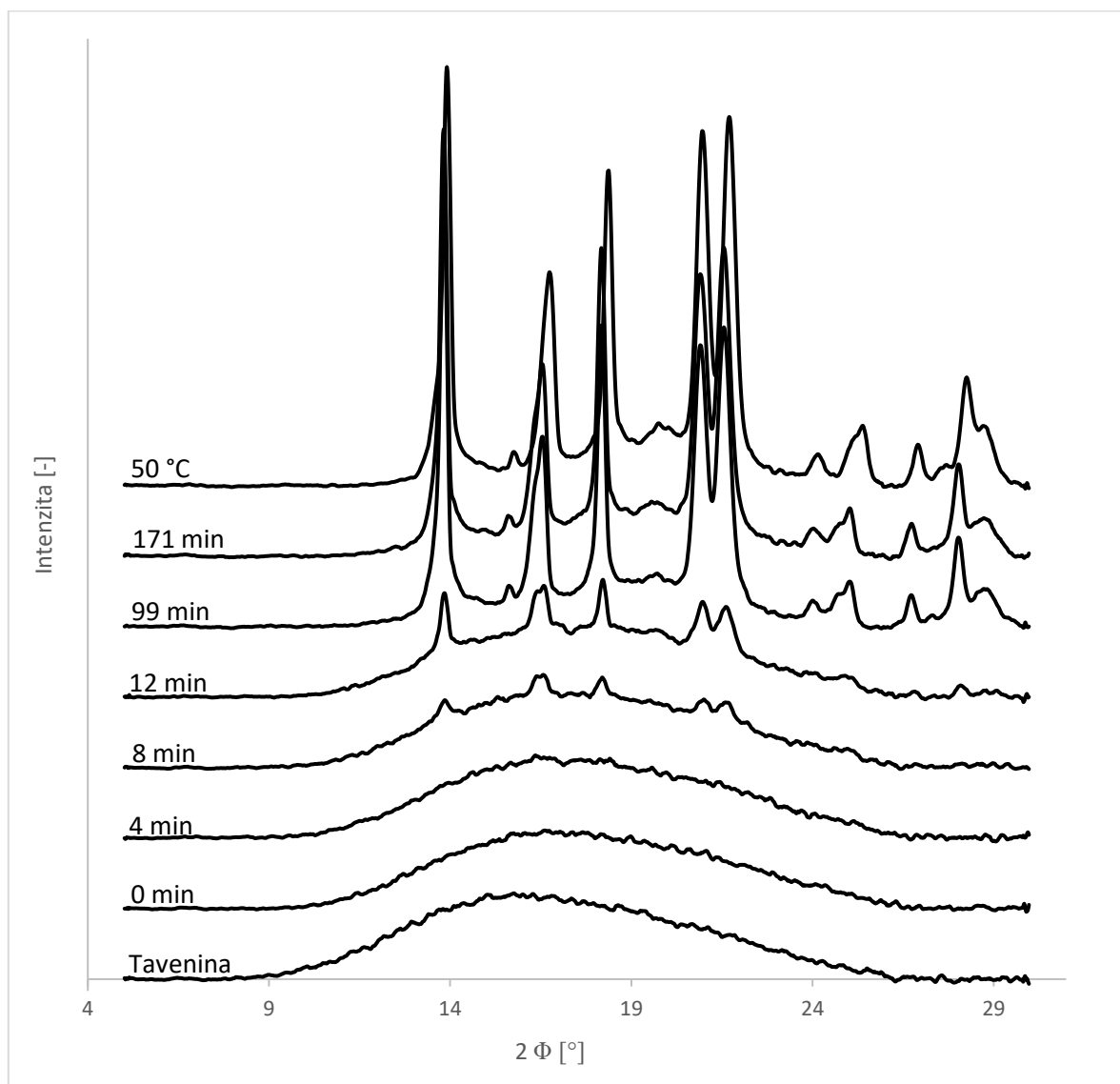
5.2 Rentgenogramy

Na *Obr. 32–43* jsou znázorněny rentgenogramy všech vzorků při teplotách krystalizace 140 a 150 °C ve vybraných časech krystalizace. Součástí grafu jsou také záznamy taveniny a záznamy vzorků po ochlazení na 50 °C.

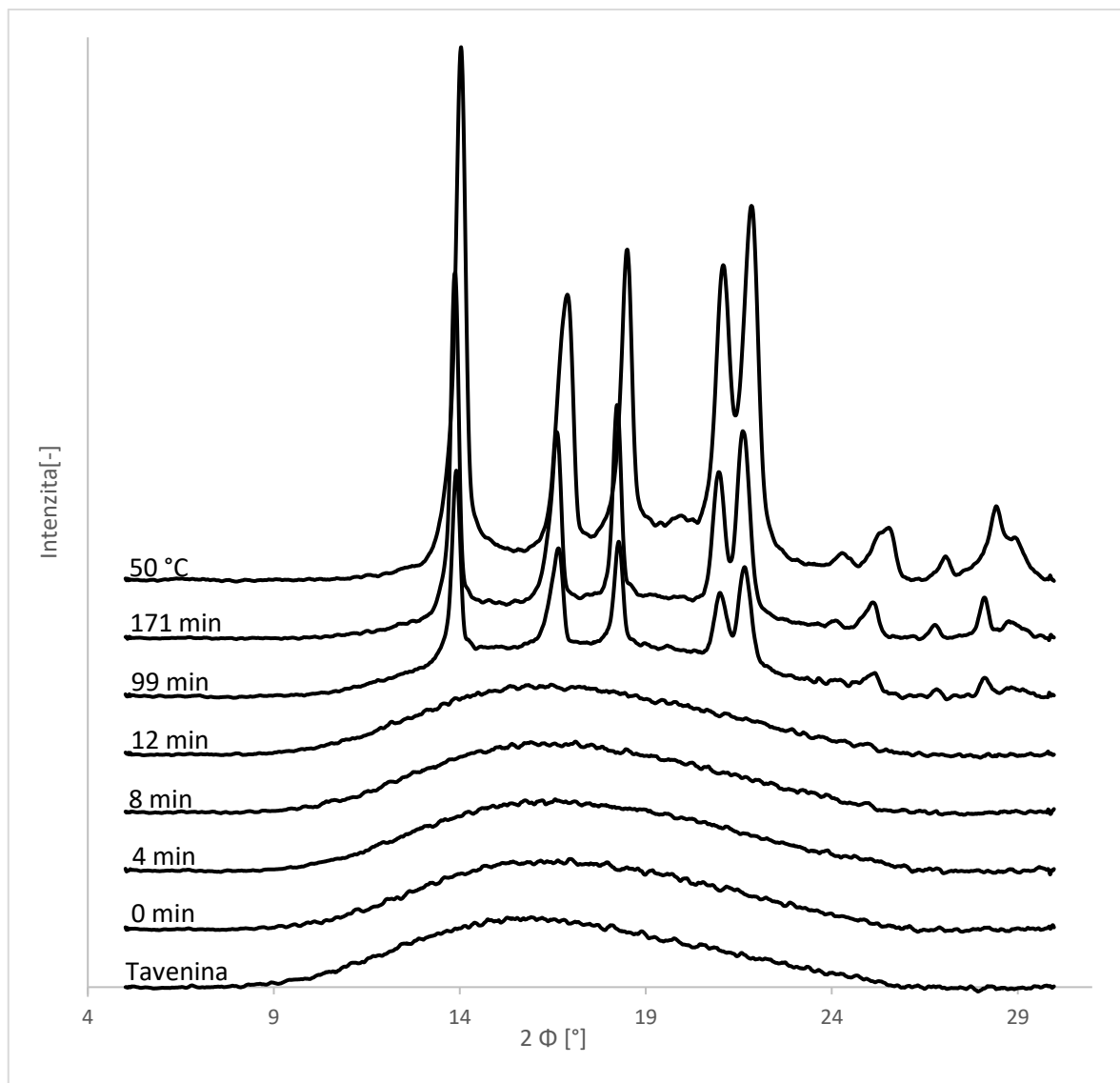
V rentgenogramu lineárního PP při teplotě krystalizace 140 °C (*Obr. 32*) lze pozorovat vznik difrakčních píků v čase 8 min po dosažení teploty krystalizace, a to v úhlech typických pro monoklinickou α -modifikaci (14,2, 17 a 18,8°). S rostoucím časem krystalizace roste i intenzita těchto píků. Při vyšších časech krystalizace se objevuje také malý difrakční pík v úhlu $2\theta=16,20^\circ$ odpovídající β -modifikaci, a širší malý pík v úhlu $2\theta=20,05^\circ$ odpovídající γ -modifikaci. β -modifikace může v čistém polypropylenu samovolně vznikat v množství závislém na podmínkách krystalizace. V termogramu tání čistého PP byla β -modifikace také pozorována (*Obr. 25*). γ -modifikace zpravidla vzniká při krystalizaci za vyšších tlaků či v kopolymerch a polypropylenech s defekty ve struktuře [35]. V tomto případě je množství obou modifikací β i γ velmi malé (viz tabulka v příloze P IV).

Na *Obr. 33* jsou rentgenogramy stejného materiálu, avšak krystalizovaného při teplotě 150 °C. Je vidět, že krystalizace probíhá pomaleji, první difrakční píky se objevují až při delších časech krystalizace a ani po 171 minutách neproběhla krystalizace v celém rozsahu. Dále je patrné, že β -modifikace při této krystalizační teplotě již nevzniká. Totéž se dá tvrdit i o γ -modifikaci. Velmi malé množství této modifikace by snad mohl naznačovat jen velmi

nevýrazný difrakční pík u vzorku ochlazeném na 50 °C, kdy došlo k dokrystalizování materiálu.

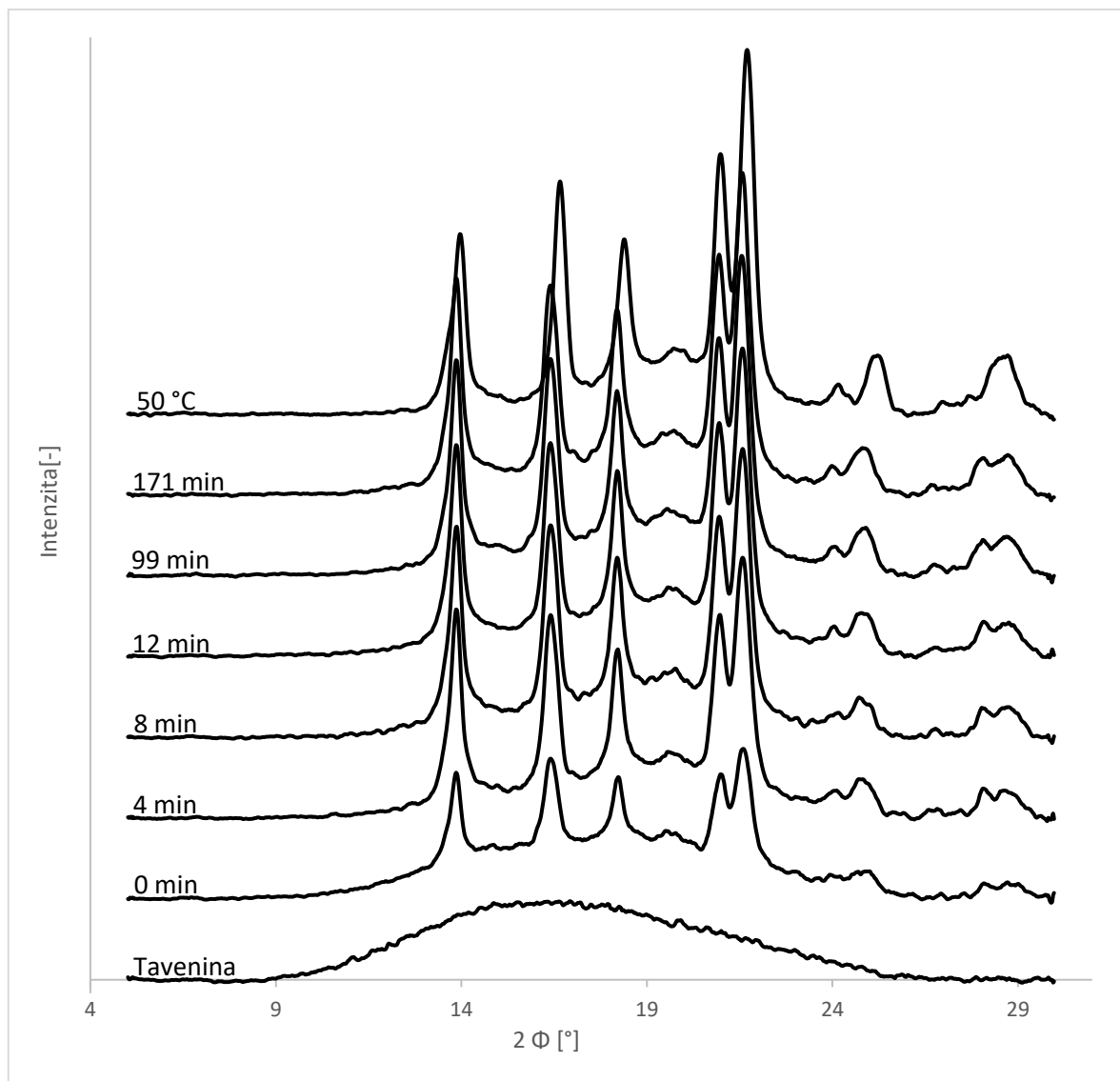


Obr. 32: Rentgenogram lineárního PP při teplotě krystalizace 140 °C

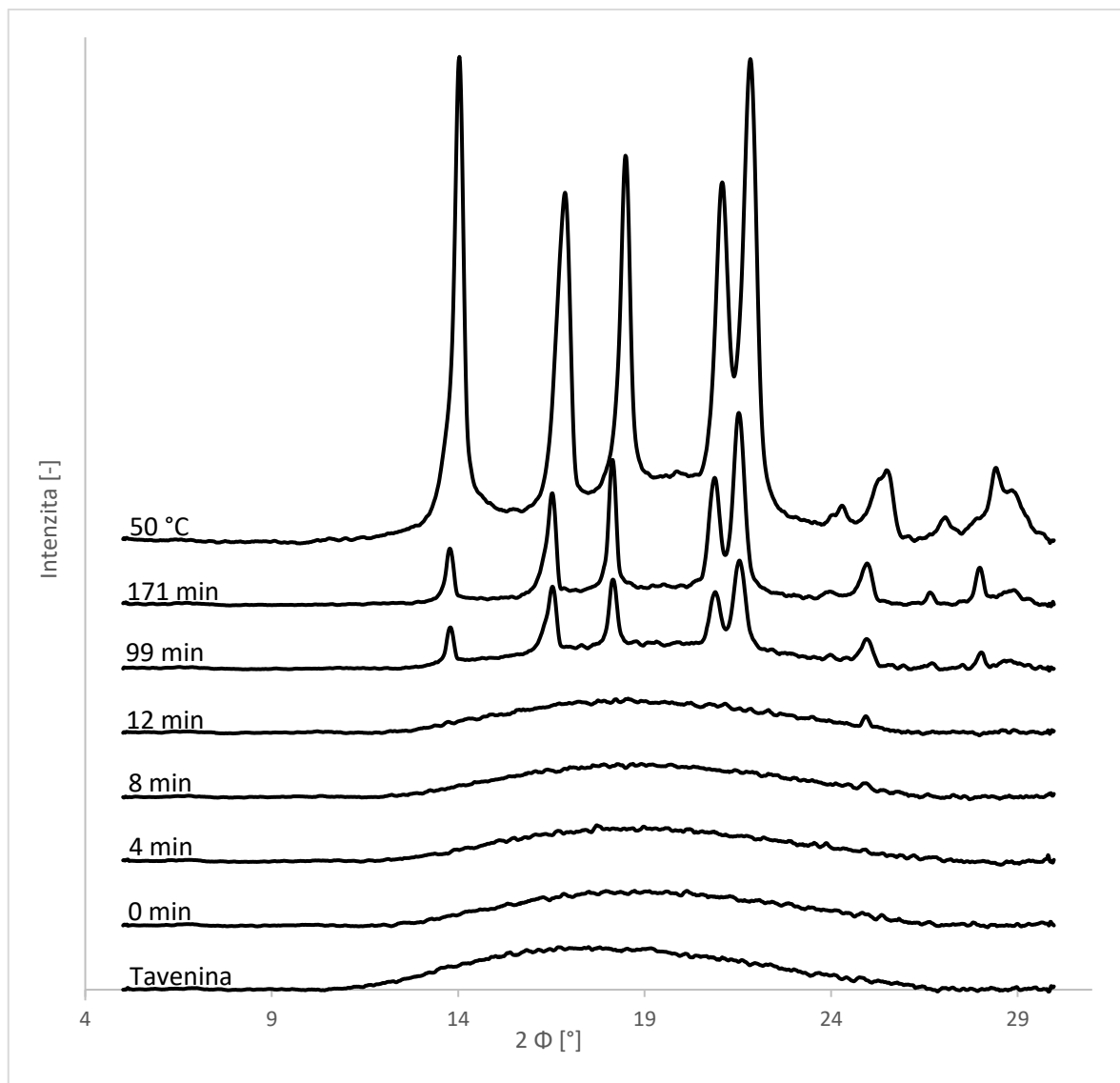


Obr. 33: Rentgenogram lineárního PP při teplotě krystalizace 150 °C

Obr. 34 a Obr. 35 zobrazují rentgenogramy α -nukleovaného lineárního PP při teplotě krystalizace 140, resp. 150 °C. Již po dosažení teploty krystalizace 140 °C (tedy v čase 0 min) jsou patrné difrakční píky typické pro α -modifikaci, materiál tedy krystalizoval už při ochlazování na krystalizační teplotu (Obr. 34). V rentgenogramech je také patrný malý širší pík poukazující na vznik malého množství γ -modifikace. Naproti tomu při teplotě krystalizace 150 °C se začínají objevovat difrakční píky až při delších časech krystalizace (více než 12 min) odpovídající výhradně vzniku α -modifikace (Obr. 35). Z grafu je také zřejmé, že k dokrystalizování došlo až po ochlazení na 50 °C – difrakční píky nabývají výrazně vyšších intenzit.

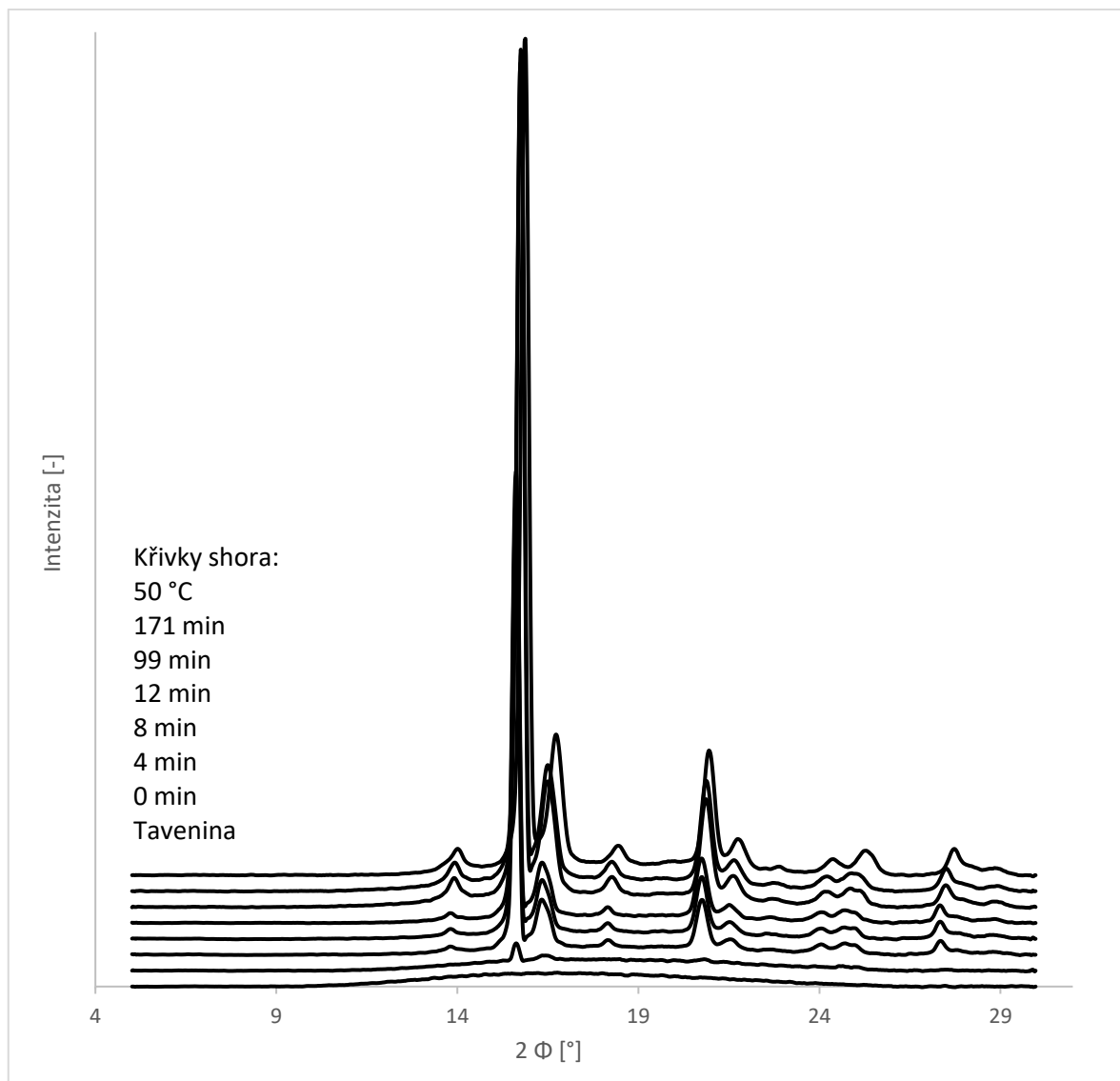


Obr. 34: Rentgenogram α -nukleovaného lineárního PP při teplotě krystalizace 140 °C

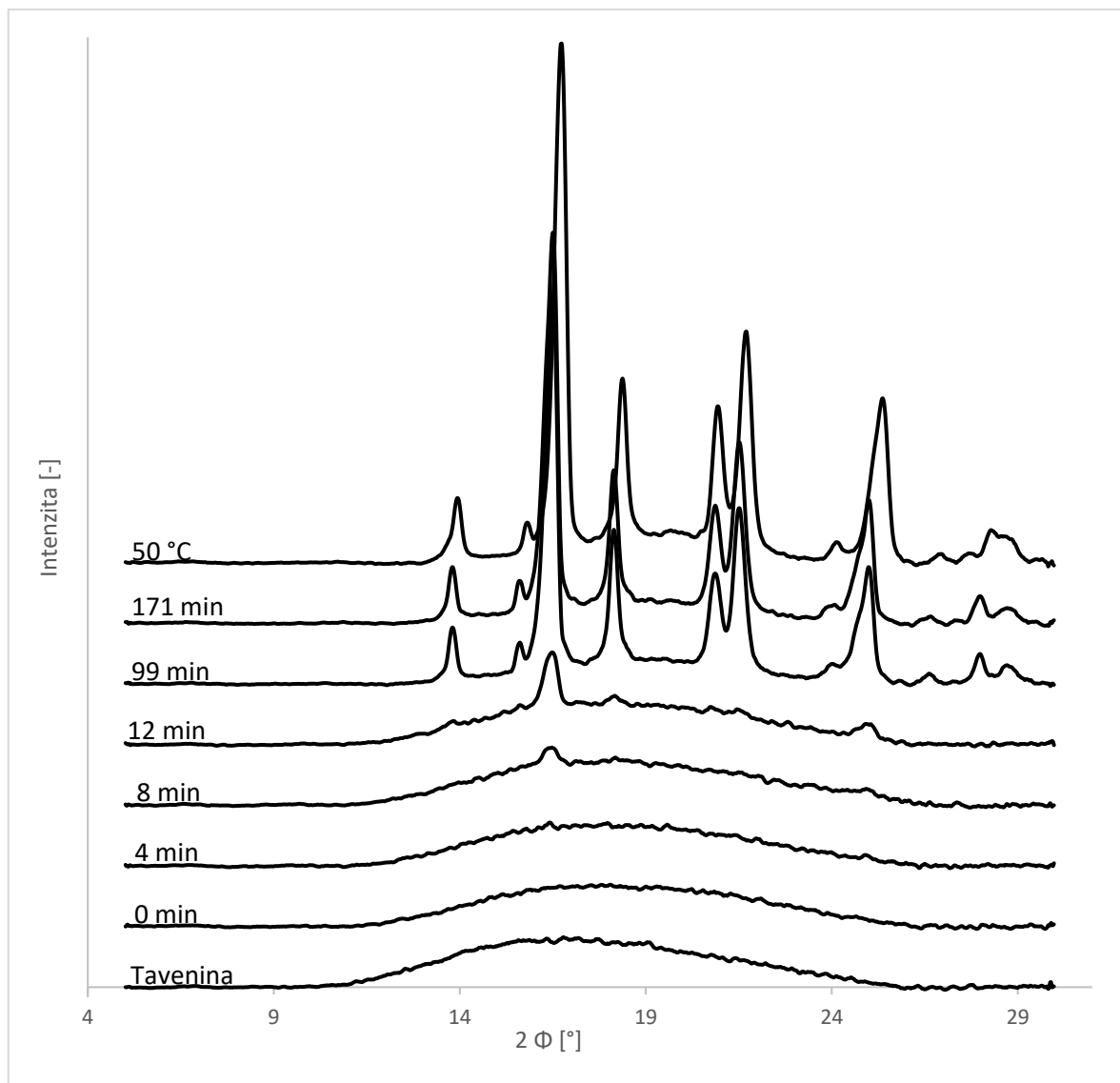


Obr. 35: Rentgenogram α -nukleovaného lineárního PP při teplotě krystalizace 150 °C

Rentgenogram β -nukleovaného lineárního PP při teplotě krystalizace 140 °C je znázorněn na Obr. 36. Je zcela odlišný od předchozích rentgenogramů, neboť dominantní je difrakční pík v úhlu 16,20 °, který odpovídá trigonální β -modifikaci. Difrakční píky typické pro α -modifikaci lze pozorovat také, avšak jen s malými intenzitami. V tomto případě tedy přidavek β -nukleačního činidla do polypropylenu vedl k majoritnímu vzniku β -modifikace, což koresponduje i s výsledky z DSC (Obr. 27). Situace je nicméně zcela jiná u stejného materiálu krystalizovaného při teplotě 150 °C, kdy β -difrakční pík je jen velmi malý (Obr. 37). Tyto výsledky se také dobře shodují s výsledky z DSC (Obr. 27).

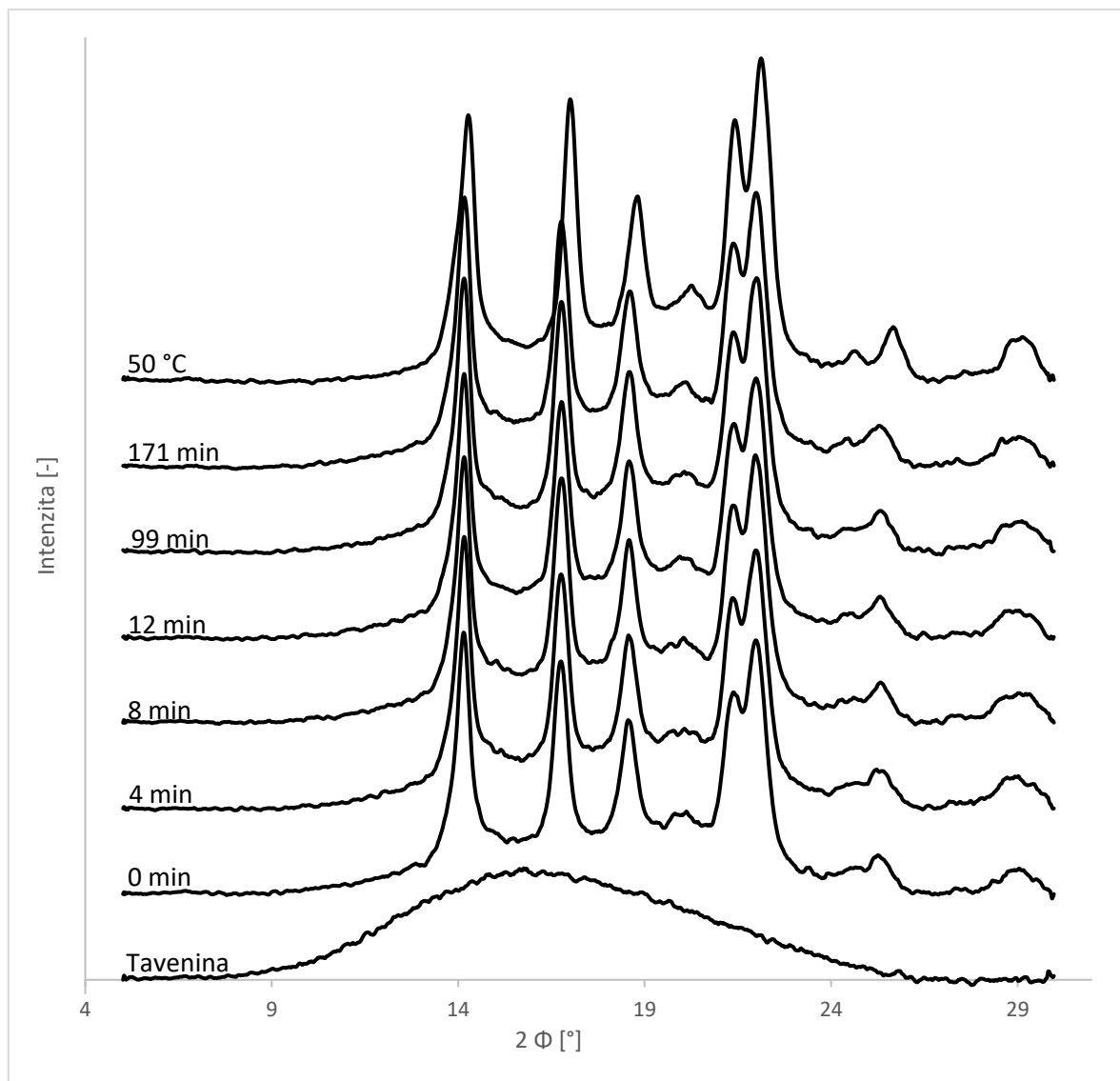


Obr. 36: Rentgenogram β -nukleovaného lineárního PP při teplotě krystalizace 140 °C

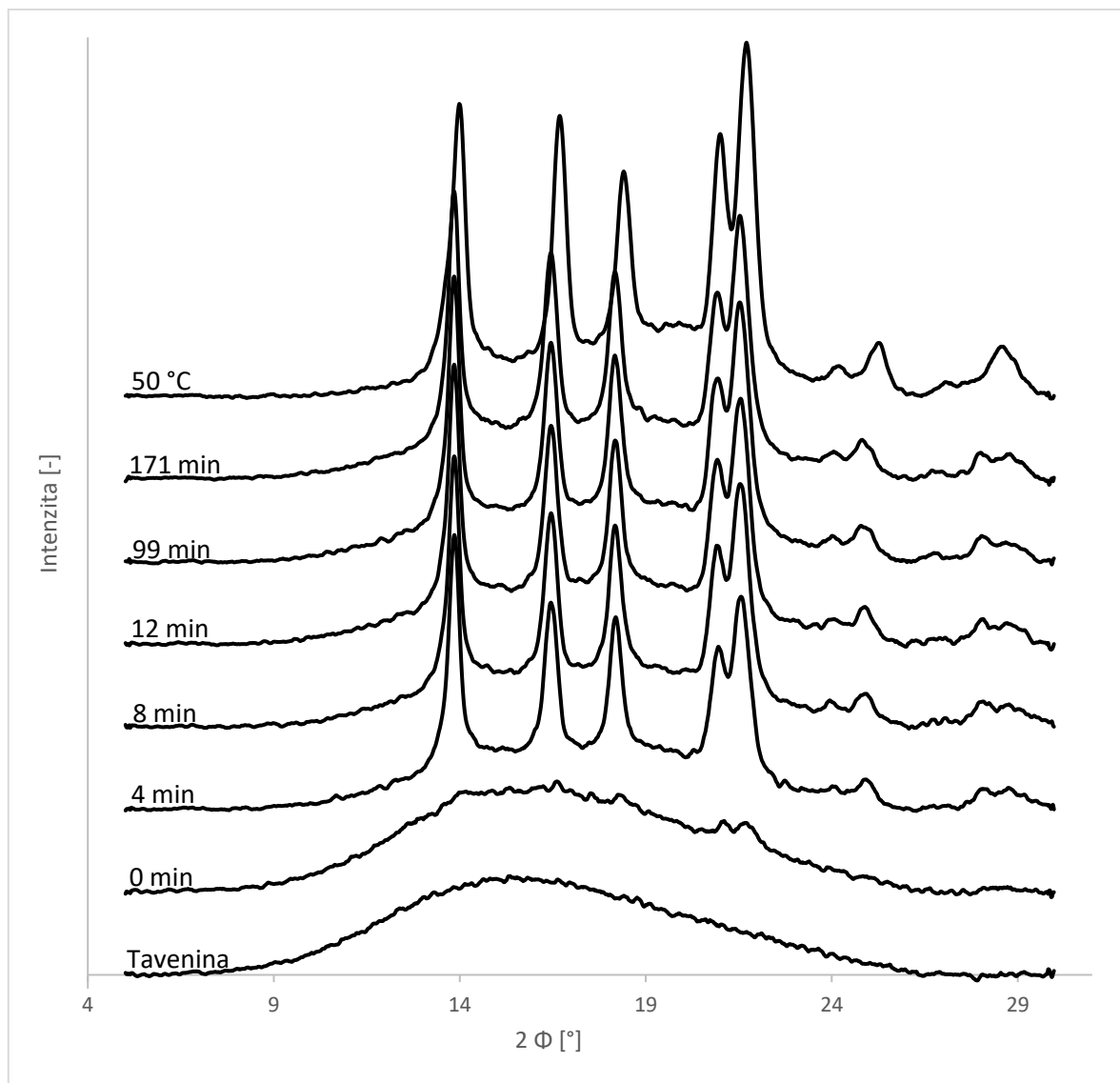


Obr. 37: Rentgenogram β -nukleovaného lineárního PP při teplotě krystalizace 150 °C

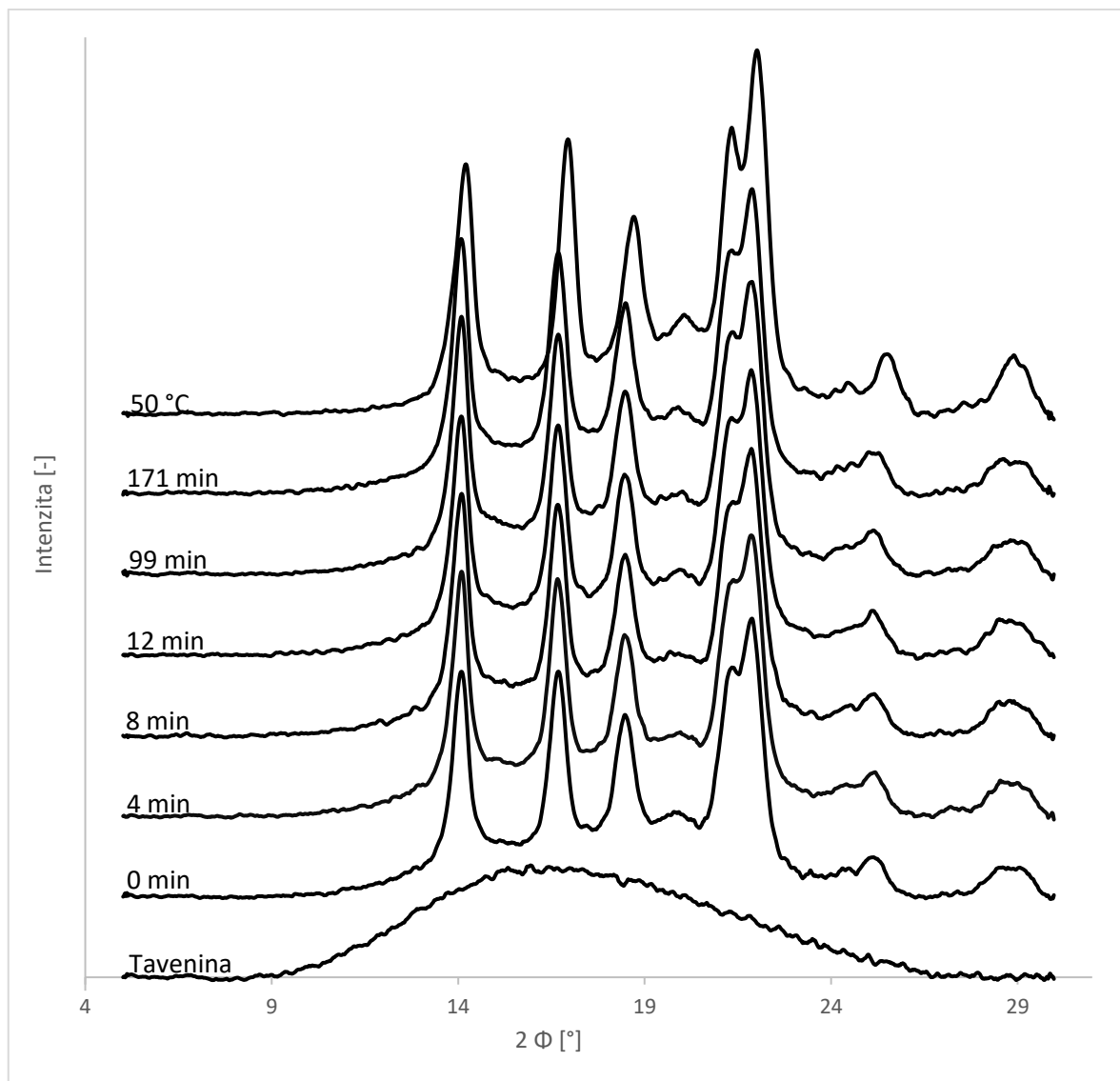
Na Obr. 38–43 jsou znázorněny rentgenogramy vzorků LCB-PP bez i s nukleačními činidly při teplotách krystalizace 140 °C a 150 °C. Obecně se dá konstatovat, že nukleační činidla neměla výrazný vliv na polymorfni složení LCB-PP. Materiál krystalizuje do α -modifikace a v případě krystalizační teploty 140 °C také v malém rozsahu do γ -modifikace. Vznik γ -modifikace se ve větveném PP dá očekávat, jelikož místa větvení jsou v podstatě defekty ve struktuře a takový materiál má pak zvýšenou tendenci krystalizovat do této modifikace [35]. β -modifikace u LCB-PP za daných podmínek nevzniká, což odpovídá i výsledkům z DSC (Obr. 28–30).



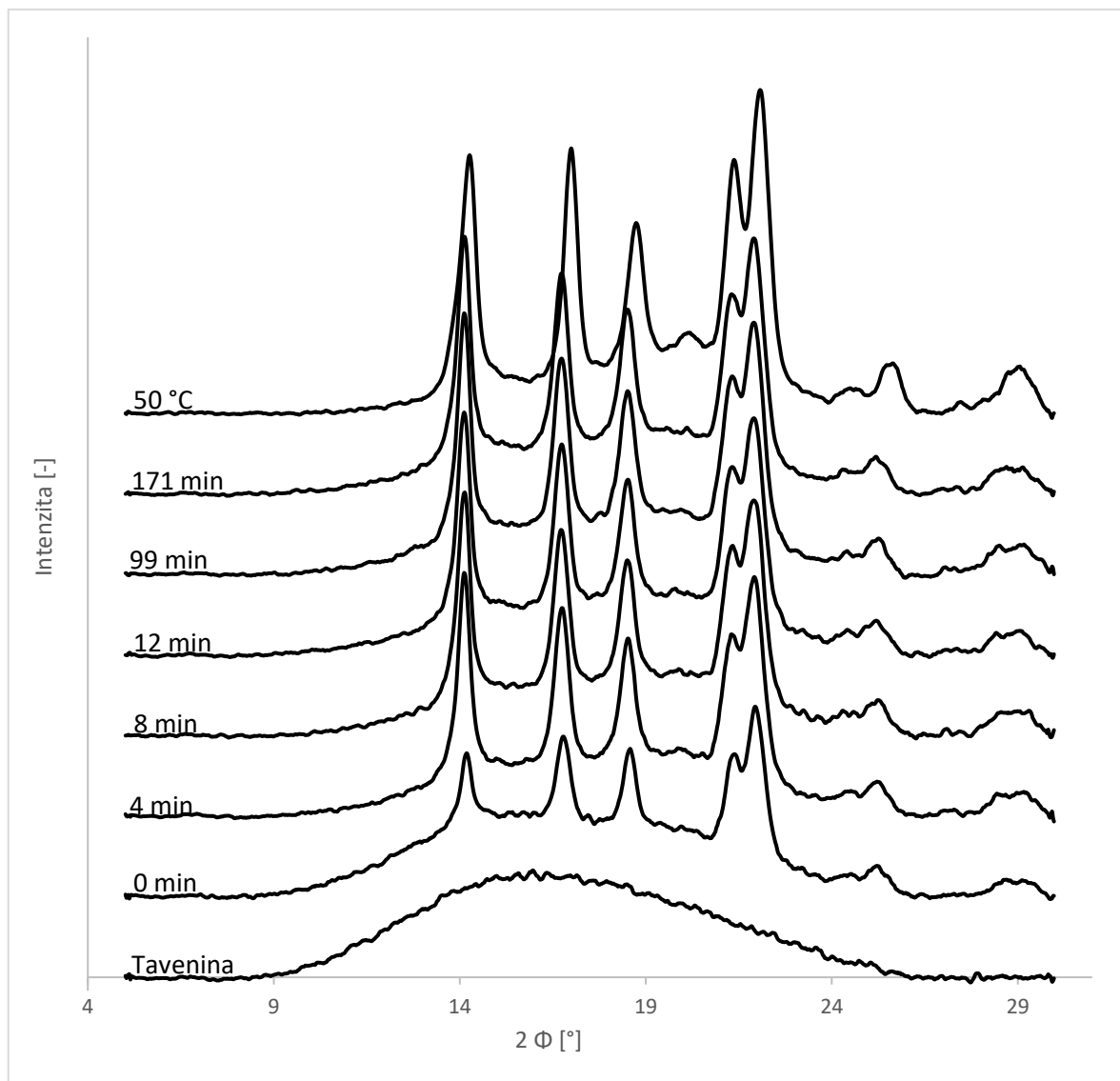
Obr. 38: Rentgenogram LCB-PP při teplotě krystalizace 140 °C



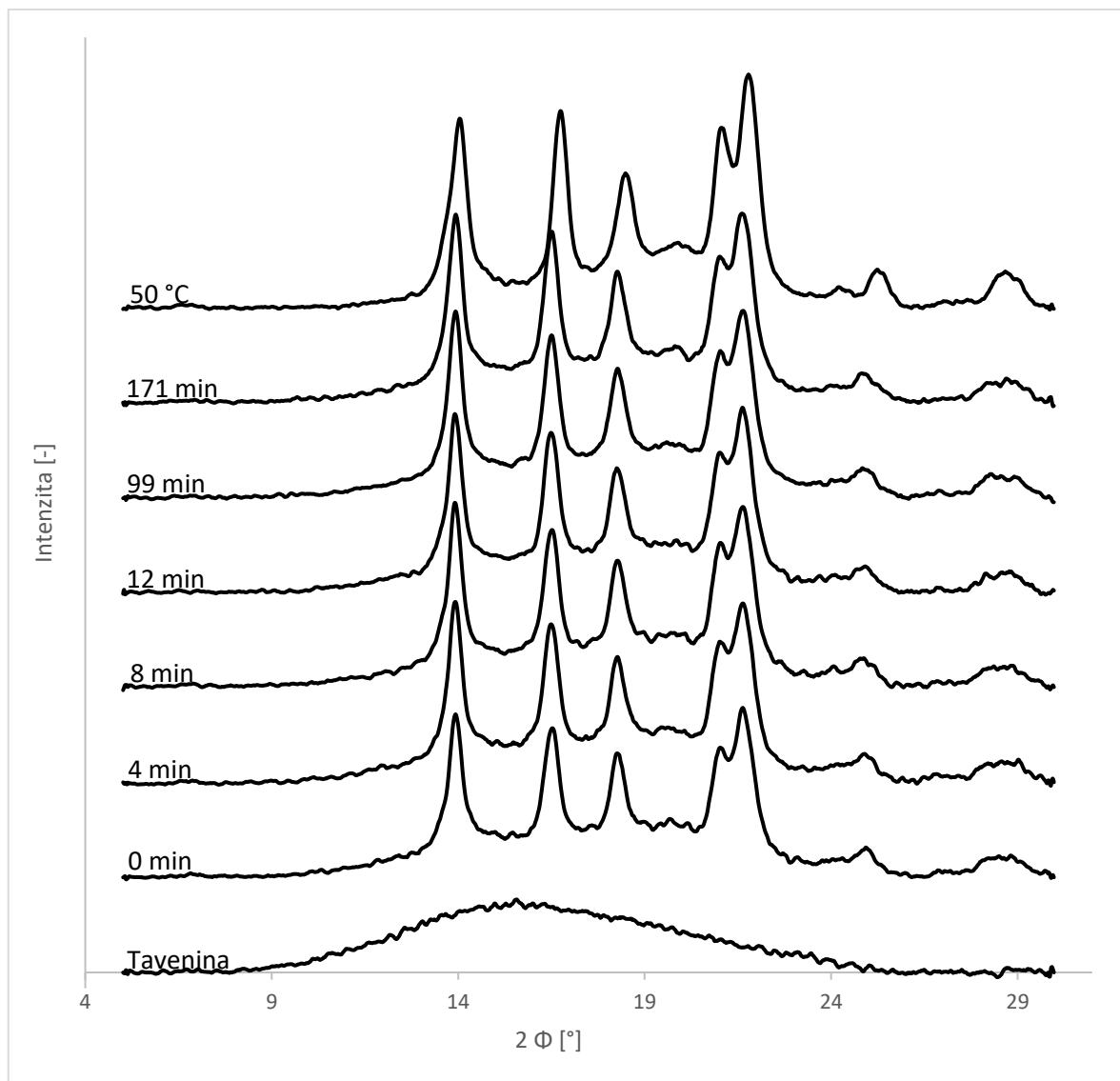
Obr. 39: Rentgenogram LCB-PP při teplotě krystalizace 150 °C



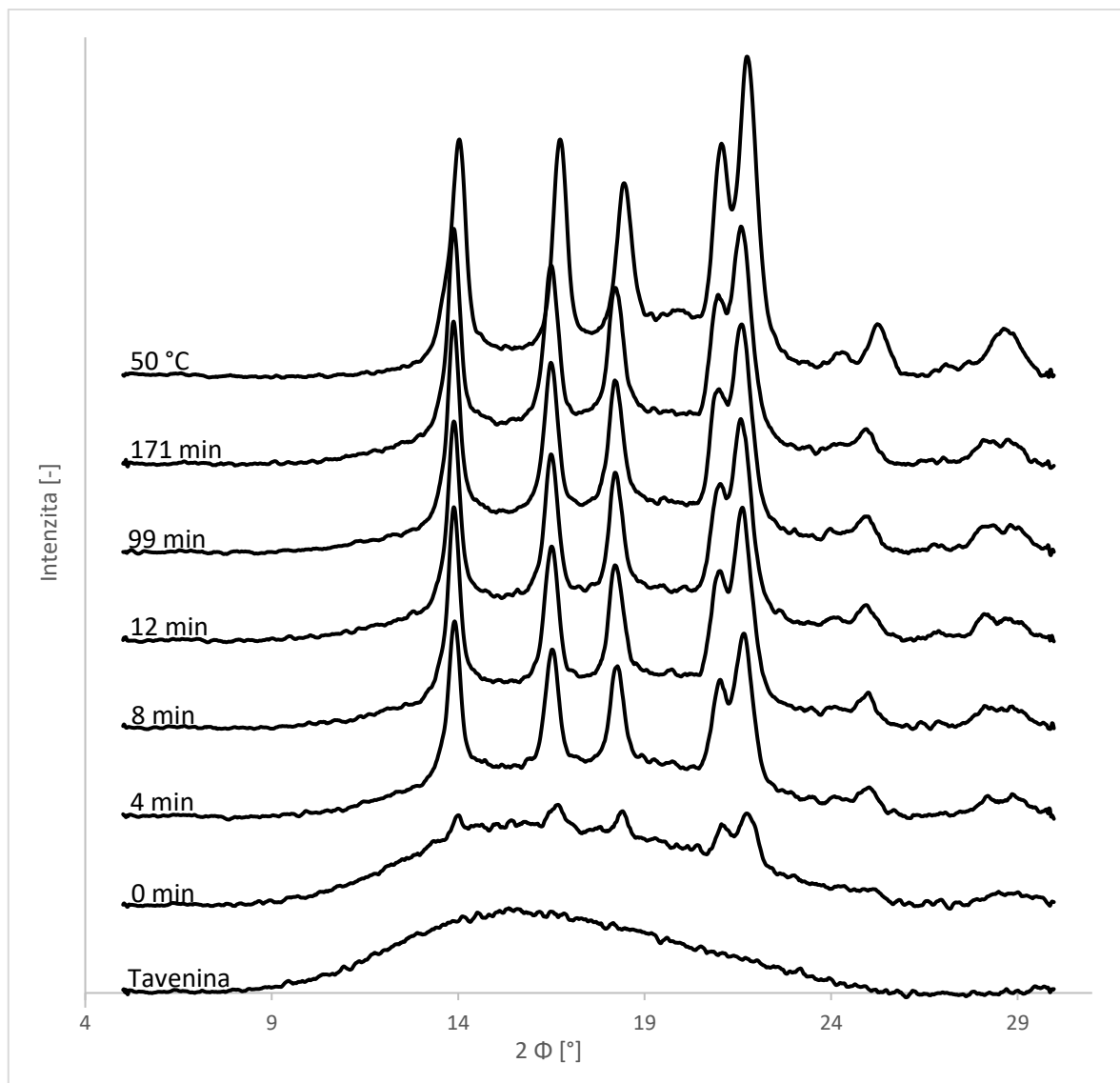
Obr. 40: Rentgenogram α -nukleovaného LCB-PP při teplotě krystalizace 140 °C



Obr. 41: Rentgenogram α -nukleovaného LCB-PP při teplotě krystalizace 150 °C



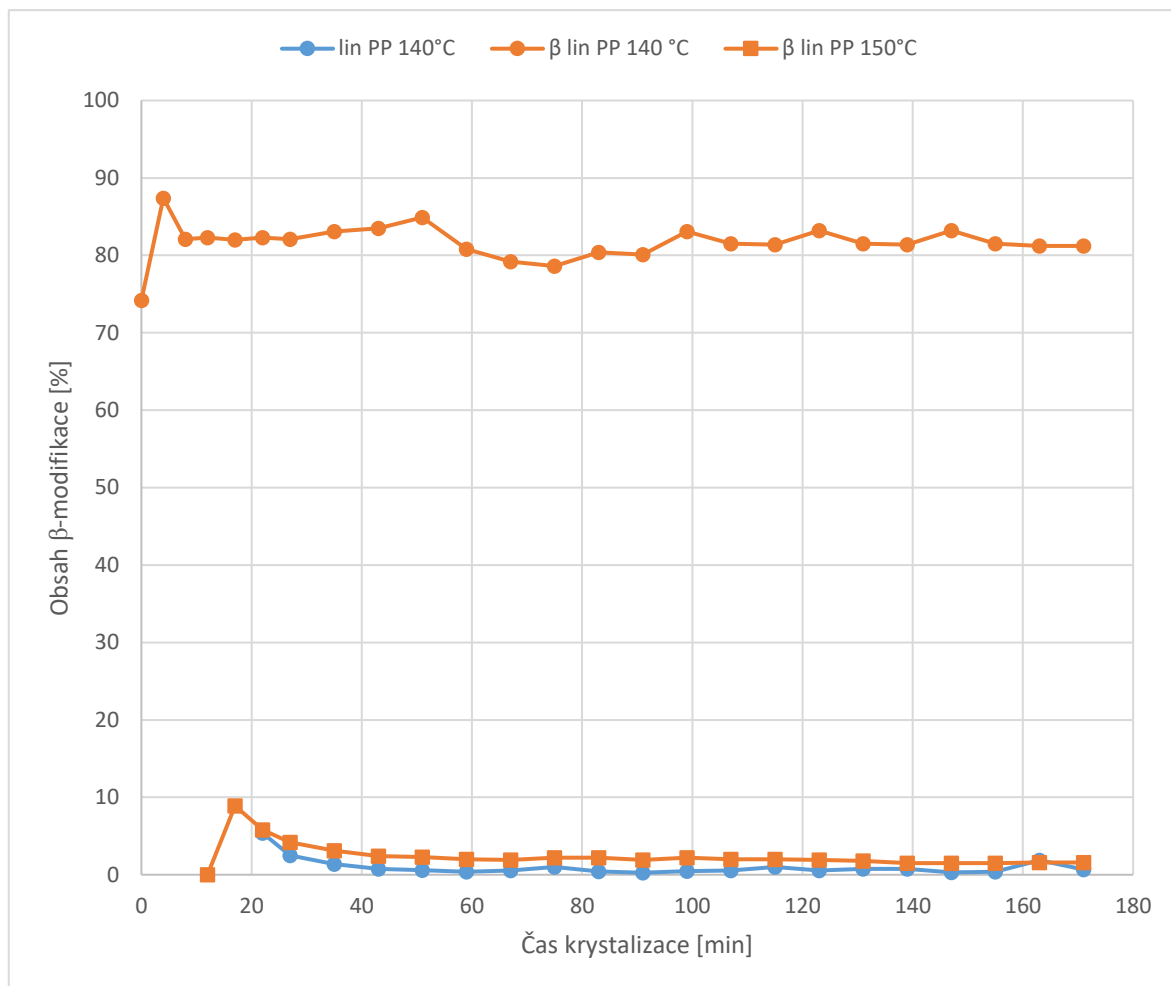
Obr. 42: Rentgenogram β -nukleovaného LCB-PP při teplotě krystalizace 140 °C



Obr. 43: Rentgenogram β -nukleovaného LCB-PP při teplotě krystalizace 150 °C

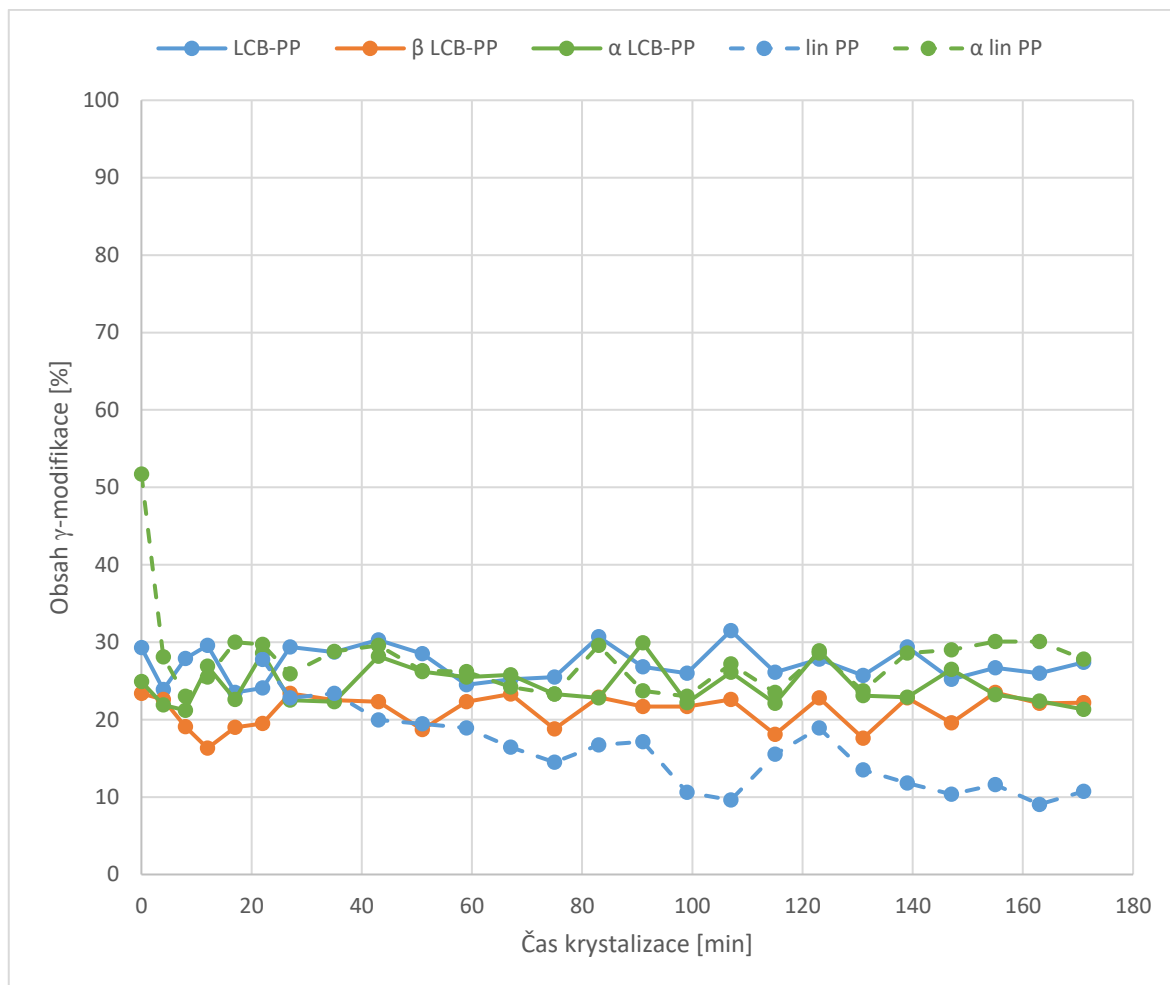
Obr. 44 znázorňuje závislost obsahu β -modifikace na čase krystalizace, zaznamenány jsou jen vzorky, kde byla tato krystalická forma pozorována. Obsah β -modifikace se objevuje pouze u lineárního PP při teplotě krystalizace 140 °C a dále u lineárního PP s β -nukleačním činidlem při teplotě krystalizace 140 i 150 °C. Nejvyšší obsah β -modifikace, kolem 80 %, vykazuje lineární β -nukleovaný polypropylen při teplotě krystalizace 140 °C. Takto vysoký podíl β -modifikace je pozorován už od začátku krystalizace a v průběhu celého měření. Přídavek β -nukleačního činidla tedy vedl k majoritnímu vzniku β -modifikace, což koresponduje i s výsledky z DSC (Obr. 27). Situace je zcela odlišná u stejného materiálu krystalizovaného při teplotě 150 °C, kdy se obsah β -modifikace pohybuje kolem 2,5 %. Tyto

výsledky se také dobře shodují s výsledky z DSC (Obr. 27). Čistý lineární polypropylen krystalizovaný při 140 °C obsahuje ještě o něco méně β -modifikace.



Obr. 44: Závislost obsahu β -modifikace na čase krystalizace

Ortorombická γ -modifikace byla pozorována jen u vzorků krystalizovaných při 140 °C (v některých případech také u vzorků krystalizovaných při 150 °C, ale až po ochlazení na 150 °C, viz tabulka v příloze P IV). Na Obr. 45 je zobrazena závislost obsahu γ -modifikace na čase krystalizace při teplotě krystalizace 140 °C. γ -modifikace se objevuje u všech pěti vzorků, kromě β -nukleovaného lineárního polypropylenu, kde je dominantní β -modifikace. Obsah γ -modifikace u těchto vzorků je velmi podobný, mezi 20–30 %. Vznik γ -modifikace se ve větveném polypropyleny dá očekávat, neboť místa větvení představují defekty ve struktuře a takový materiál má pak zvýšenou tendenci krystalizovat do této krystalické formy. Nejmenší obsah γ -modifikace obsahuje čistý lineární polypropylen, méně než 20 %, zajímavé však je, že přidavek α -nukleačního činidla vede k jeho zvýšení.



Obr. 45: Závislost obsahu γ -modifikace na čase krystalizace

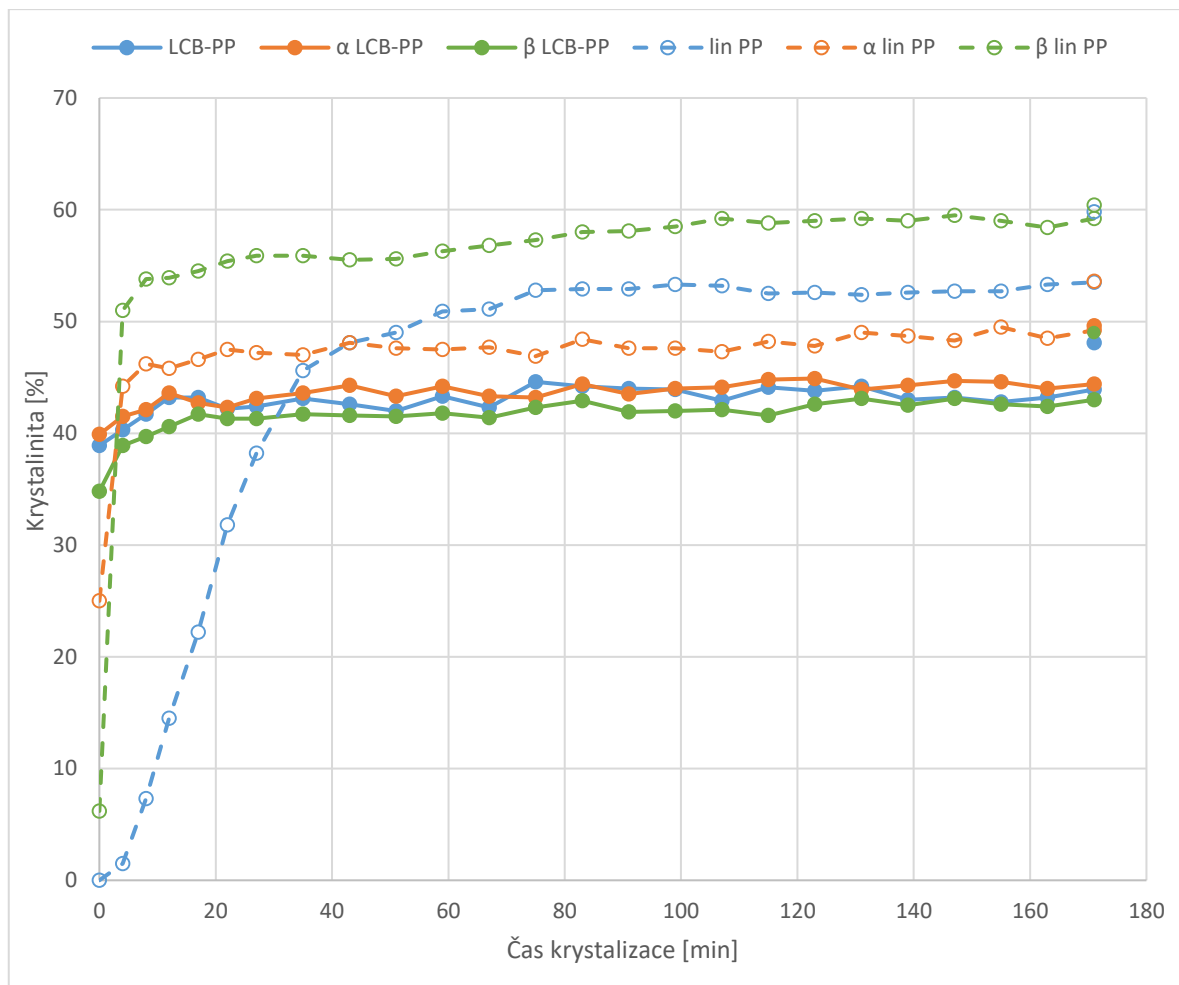
5.3 Krystalinita

Hodnoty krystalinity byly zjištěny z rentgenogramů a jsou pro všechny vzorky uvedeny v tabulce v příloze P IV.

Obr. 46 znázorňuje závislost krystalinity všech vzorků na čase krystalizace při teplotě krystalizace 140 °C. Je zřejmé, že přidavek nukleačního činidla (ať už α nebo β) do lineárního PP, značně zrychluje krystalizaci (jak bylo vidět i u DSC měření). Tato činidla mají také vliv na konečnou krystalinitu. Zatímco β -nukleovaný lineární PP vykazuje nejvyšší krystalinitu (cca 60 %), α -nukleovaný pak nejnižší (cca 50 %). Lineární PP bez nukleačních činidel dosahuje krystalinity kolem 54 %. Po následném ochlazení na 50 °C se krystalinita u všech vzorků zvýší (asi o 4 % u lin PP a α lin PP a o 1 % u β lin PP).

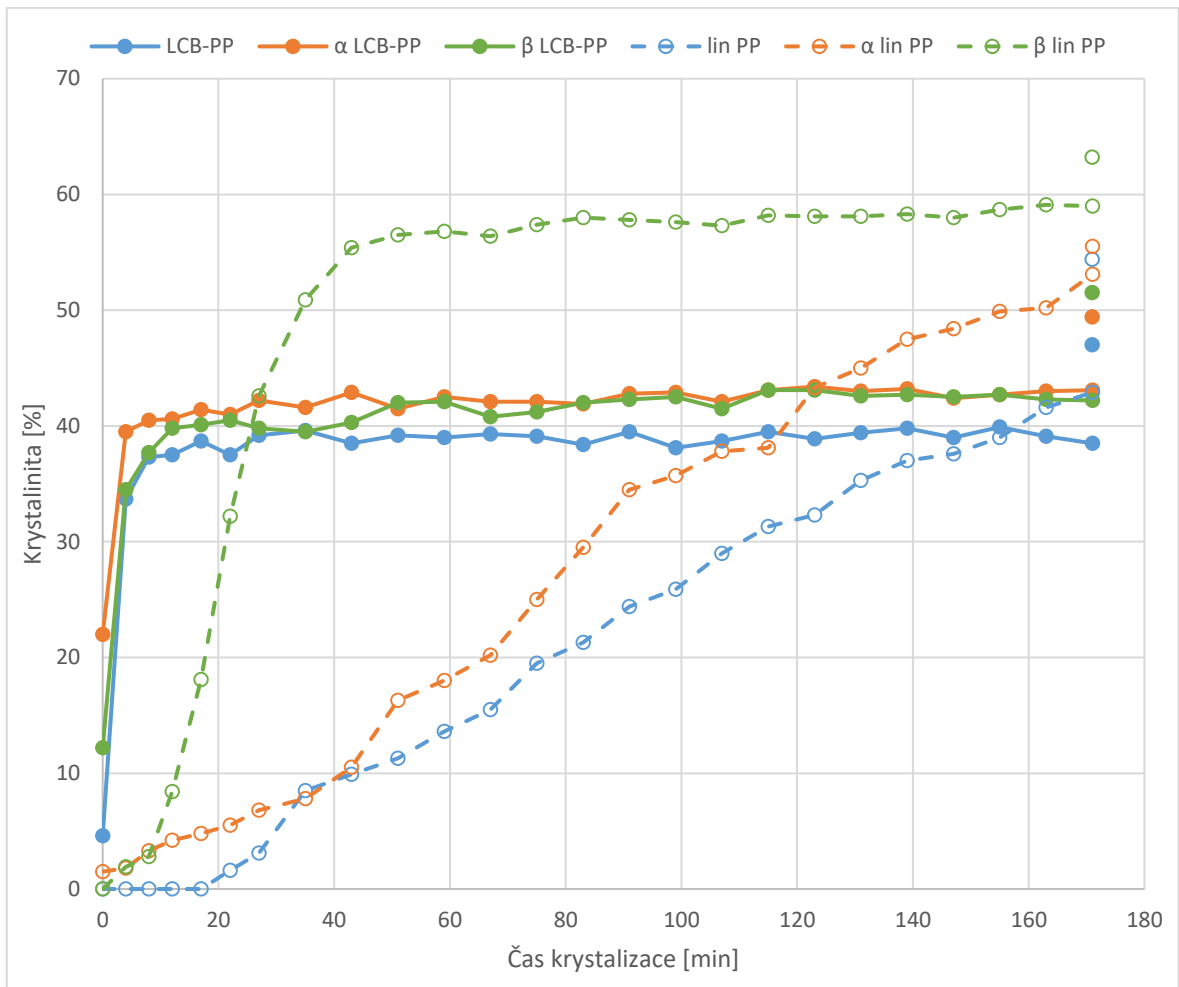
Naproti tomu vývoj krystalinity v čase u vzorků větveného polypropylenu je v podstatě stejný, liší se jen minimálně. Po ochlazení na 50 °C dojde k dokrystalizování, krystalinita narůstá přibližně o 5 % ve všech případech. Ve srovnání s lineárním polypropylenem jsou

hodnoty krystalinity nižší, což je pravděpodobně způsobeno nižší pravidelností řetězce v důsledku větvení.



Obr.46: Závislost krystalinity všech vzorků na čase krystalizace při T_c 140 °C

Obr. 47 znázorňuje závislost krystalinity všech vzorků na čase krystalizace při teplotě krystalizace 150 °C. V grafu je vidět, že vývoj krystalinity v čase u větveného PP čistého a s nukleačními činidly je opět velmi podobný. Jen čistý LCB-PP dosahuje asi o 3 % nižší krystalinity ve srovnání s nukleovanými LCB-PP. Ochlazení na 50 °C opět vedlo k dokrystalizování a zvýšení krystalinity tentokrát až téměř o 10 %, ačkoliv ustálené hodnoty krystalinity (kdy už se s časem krystalinita příliš nemění) dosáhly vzorky už v čase kolem 20 min. Co se týká lineárního PP, tak přidavek β -nukleačního činidla jednoznačně vedl ke zrychlení krystalizace a dosažená krystalinita je výrazně vyšší než u LCB-PP. V případě α -nukleačního činidla lze také pozorovat jistý nukleační účinek, avšak velmi malý. V lineárním polypropyleny v daném časovém intervalu evidentně nebyl proces krystalizace dokončen a následné ochlazení na 50 °C vedlo ke zvýšení krystalinity až o 11 %.



Obr. 47: Závislost krystalinity všech vzorků na čase krystalizace při T_c 150 °C

ZÁVĚR

Úkolem této bakalářské práce bylo zhodnotit vliv nukleačních činidel na proces izotermní krystalizace a výslednou morfologii větveného polypropylenu. Bylo připraveno šest vzorků: LCB-PP čistý a s α - a β -nukleačními činidly a stejně tak srovnávací lineární PP čistý a se stejnými nukleačními činidly. Vzorky byly analyzovány pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru, který poskytl informace o průběhu izotermní krystalizace, a pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce, která poskytla informace o vznikající morfologii.

Bylo zjištěno, že oba typy nukleačních činidel zásadně ovlivňují průběh izotermní krystalizace lineárního polypropylenu, ale na kinetiku krystalizace větveného polypropylenu mají zanedbatelný vliv. Přídavek obou nukleačních činidel do lineárního polypropylenu výrazně zrychlí krystalizaci, α -nukleační činidlo je při teplotách krystalizace 140 až 146 °C efektivnější než β -nukleační činidlo, ale při vyšší krystalizační teplotě pak ztrácí svou schopnost nukleace. U vzorků větveného polypropylenu bez i s nukleačními činidly má poločas krystalizace velmi podobný průběh. Jen nepatrně zrychlují nukleační činidla průběh krystalizace při teplotě 140 °C. Rozdíly jsou významné pouze u vysokých krystalizačních teplot 148 a 150 °C, kdy tato činidla vedou ke zpomalení krystalizace. Morfologii lineárního polypropylenu nukleační činidla rovněž značně ovlivňují, ale u větveného typu žádné významné změny zřetelné nejsou. Bylo zjištěno, že větvený polypropylen krystalizuje rychleji než lineární polypropylen obsahující nukleační činidla.

Teploty tání větveného polypropylenu bez i s nukleačními činidly jsou si velmi podobné, jsou tvořeny vždy jedním vrcholem, který odpovídá α -modifikaci. Teploty tání větveného polypropylenu jsou podstatně nižší, než teploty tání α -modifikace vzorků lineárního PP.

Hodnoty krystalinity byly zjištěny z rentgenogramů. Vyšších hodnot krystalinity dosahují vzorky lineárního polypropylenu ve srovnání s LCB-PP, což je nejspíš způsobeno nižší pravidelností řetězce v důsledku větvení. Přídavek β -nukleačního činidla do lineárního polypropylenu vedl k většinovému vzniku β -modifikace, avšak pouze u nižší teploty krystalizace 140 °C. Při teplotě krystalizace 150 °C vzniká pouze velmi malé množství β -modifikace, z důvodu menší rychlosti růstu než u α -modifikace, a také z důvodu dvojího nukleačního účinku použitého β -nukleačního činidla (do α - i β -modifikace). Naopak v LCB-PP β -modifikace nevzniká, ani v přítomnosti β -nukleačního činidla. Při teplotě krystalizace 140 °C byl pozorován vznik malého množství γ -modifikace, a to u všech LCB-PP vzorků a

α -nukleovaného lineárního PP a v menší míře také u čistého lineárního PP. Při teplotě krystalizace 150 °C u žádného vzorku γ -modifikace pozorována nebyla.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] FIALOVÁ, V., *Polypropylen s dlouhými větvemi*, Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2015.
- [2] KARIAN, H., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded*, Boca Raton, 2nd Edition, CRC Press, 2003, 576 p, ISBN 9780429213823.
- [3] BĚHÁLEK, L., *Polymery*, Brno, Code Creator, s. r. o., 2015, ISBN 978-80-88058-68-7.
- [4] WEISS, J., *Fyzikální stárnutí polypropylenu*, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno, 2011.
- [5] WHITE, J. L., CHOI, D. D., *Polyolefins – Processing, Structure Development, and Properties*, Hanser Publishers, 2005, 271 p, ISBN 978-1-56990-369-8.
- [6] KOVÁŘ, L., *High Pressure Crystallization of Long Chain Branched Polypropylene*, Master thesis, Tomas Bata University in Zlín, Faculty of Technology, Zlín, 2010.
- [7] NAVRÁTILOVÁ, J. *Makromolekulární chemie II – přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2019.
- [8] CIFERSKÁ, M., *Termální degradace nukleovaného polypropylenu*, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2009.
- [9] BAUR, E., OSSWALD, T. A., RUDOLPH, N., *Plastics Handbook – The Resource for Plastics Engineers*, 5th ed., Hanser Publishers, 2019, 665 p, ISBN 978-1-56990-559-3.
- [10] KRAJČÍK, L., *Vliv molekulové hmotnosti polypropylénu na izotermickou krystalizaci nanokompozitů*, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, Brno, 2013.
- [11] http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf [online], [cit. 2020-04-10]
- [12] KNOTKOVÁ, M., *Krystalizační chování kopolymerů poly(1-butenu)*, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2015.
- [13] MAIER, C., CALAFUT, T., *Polypropylene – The Definitive User’s Guide and Databook*, Plastics Design Library, 1998, 432 p, ISBN 978-1-884207-58-7.
- [14] KEHR, J. A., *Fusion-Bonded Epoxy (FBE) – A Foundation for Pipeline Corrosion Protection*, NACE International, 2011, 581 p, ISBN 978-1-57590-148-0.

[15] JANÍČEK, M., *Crystallization of Polymeric Materials: Study of Nucleation on Active Particles with Large Specific Surface*, Disertační práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2015.

[16] DUCHÁČEK, V., *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 2nd Edition, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2006, 280 p, ISBN 80-7080-617-6.

[17] BORSIG, E., VAN DUIN, M., GOTSIS, A. D., PICCHIONI, F., Long Chain Branching on Linear Polypropylene by Solid State Reactions, *European Polymer Journal*, 2008, Vol. 44, No. 1, pp. 200–212.

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.10.008>

[18] MOGILICHARLA, A., MAJUMDAR, S., MITRA, K., Kinetic Analysis and Optimalization of Long Chain Branched Polypropylene Polymerization System, *IFAC Proceedings Volumes*, 2014, Vol. 47, pp. 3992–3997.

<https://doi.org/10.3182/20140824-6-ZA-1003.01847>

[19] LANGSTON, J. A., COLBY, R. H., SHIMIZU, F., SUZUKI, T., AOKI, M., CHUNG, T. C. M., One-pot Synthesis of Long Chain Branch PP (LCBPP) Using Ziegler-Natta Catalyst and Branching Reagents, *Macromolecular Symposia*, 2007, Vol. 260, pp. 34–41.

<https://doi.org/10.1002/masy.200751406>

[20] RÄTZSCH, M., PANZER, U., HESSE, A., BUCKA, H., Developements in High Melt Strenght PP: Technology, Properties, Applications and Markets, *ANTEC 1999 Plastics: Bridging the Millennia*, 1999, Vol. 2, ISBN 978-1-56676-805-4.

[21] KUČEROVÁ, J., *Nucleating and Clarifying Agents for Polymers*, Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2008.

[22] RAAB, M., KOTEK, J., BALDRIAN, J., GRELLMANN, W., Toughness Profile in Injection-molded Polypropylene: The Effect of the β -modification, *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, Vol. 69, pp. 2255–2259.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980912\)69:11<2255::AID-APP18>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980912)69:11<2255::AID-APP18>3.0.CO;2-Y)

[23] OBADAL, M., CERMAK, R., BARAN, N., STOKLASA, K., SIMONIK, J., Impact Strength of β -Nucleated Polypropylene, *International Polymer Processing*, 2004, Vol. 19, pp. 35–39.

<https://doi.org/10.3139/217.1834>

[24] KRISTIANSEN, M., WERNER, M., TERVOORT, T., SMITH, P., The Binary System Isotactic Polypropylene/Bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol: Phase Behavior, Nucleation, and Optical Properties, *Macromolecules*, 2003, Vol. 36, pp. 5150–5156.

[25] JONES, A. T., AIZLEWOOD, J. M., BECKETT, D. R.: Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1964, Vol. 75, pp. 134–158.
<https://doi.org/10.1002/macp.1964.020750113>

[26] SAUER, J. A., PAE, K. D., Structure and Thermal Behavior of Pressure-crystallized Polypropylene, *Journal of Applied Physics*, 1968, Vol. 39, pp. 4959–4968.

<https://doi.org/10.1063/1.1655893>

[27] OBADAL, M., ČERMÁK, R., STOKLASA, K., Tailoring of Three-Phase Crystalline Systems in Isotactic Poly(propylene), *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, Vol. 26, pp. 1253–1257.

<https://doi.org/10.1002/marc.200500272>

[28] VÝCHOPŇOVÁ, J., HABROVÁ, V., OBADAL, M., ČERMÁK, R., ČABLA, R., Crystallization of Polypropylene with a Minute Amount of β -Nucleator, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, Vol. 86, pp. 687–691.

<https://doi.org/10.1007/s10973-006-7894-6>

[29] AURIEMMA, F., DE ROSA, C., BOSCATO, T., CORRADINI, P., The Oriented γ -Form of Isotactic Polypropylene, *Macromolecules*, 2001, Vol. 34, pp. 4815–4826.
<https://doi.org/10.1021/ma0100504>

[30] AURIEMMA, F., ALFONSO, G. C., DE ROSA, C., Polymer Crystallization I. From Chain Microstructure to Processing, *Advances in Polymer Science*, 2017, Vol. 276.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-49203-2>

[31] PHILLIPS, J. P., MEZGHANI, K., Polypropylene, Isotactic (Polymorphism). In: SALAMONE, J. C., *Polymeric Materials Encyclopedia*, Boca Raton (United States of America), CRC Press, 1996, ISBN 0-8493-2470-X.

[32] VARGA, J., Crystallization, Melting and Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene. In: Karger-Kocsis J, editor. *Polypropylene: Structure Blends and Composites*, vol. 1, London, Chapman & Hall, 1995.

[33] VARGA, J., MENYHÁRD, A., Effect of Solubility and Nucleating Duality of N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide on the Supramolecular Structure of Isotactic Polypropylene, *Macromolecules*, 2007, Vol. 40, pp. 2422–2431.

<https://doi.org/10.1021/ma062815j>

[34] LOTZ, B., α and β Phases of Isotactic Polypropylene: A Case of Growth Kinetics 'Phase Reentrancy' in Polymer Crystallization, *Polymer*, 1998, Vol. 39, pp. 4561–4567.

[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10147-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10147-1)

[35] KARGER-KOCSIS, J., *Polypropylene: An A-Z Reference*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1999, ISBN 978-0-412-80200-3.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP	Polypropylen
LCB-PP	Polypropylen s dlouhými větvemi
T_c	Teplota krystalizace [$^{\circ}\text{C}$]
[$^{\circ}\text{C}$]	Stupeň Celsia
T_m	Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]
T_g	Teplota skleného přechodu [$^{\circ}\text{C}$]
ZN	Ziegler-Nattovy katalyzátory
PODIC	Peroxydikarbonát
DBS	1,2,3,4-bis-dibenzyliden sorbitol
DOS	1,2,3,4-bis-(<i>p</i> -metoxybenzyliden sorbitol)
MBDS	1,2,3,4-bis-(<i>p</i> -methylbenzyliden sorbitol)
DMDBS	1,2,3,4-bis-(3,4-dimethylbenzyliden sorbitol)
MILLAD 3988	1,3:2,4-di(3,4-dimethylbenzyliden)sorbitol
NJ STAR NU100	N',N'-dicyklohexyl-2,6-naftalen-dikarboxamid
lin PP	Lineární polypropylen
α lin PP	α -nukleovaný lineární polypropylen
β lin PP	β -nukleovaný lineární polypropylen
α LCB-PP	α -nukleovaný polypropylen s dlouhými větvemi
β LCB-PP	β -nukleovaný polypropylen s dlouhými větvemi
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetr
WAXS	Širokoúhlá rentgenová difrakce
X	Krystalinita [%]
[%]	Procento
I_c	Krystalická fáze
I_c+I_A	Krystalická i amorfní fáze

B	Procentuální podíl β -modifikace v krystalickém podílu
$H_{\alpha 1, \alpha 2, \alpha 3}$	Intenzity α -difrakčních píků
H_{β}	Intenzita β -difrakčního píku
G	Podíl γ -modifikace
H_{γ}	γ -reflexe
K_{β}	Podíl β -modifikace
$K_{\alpha+\gamma}$	Podíl α - a γ -modifikace
K_{α}	Podíl α -modifikace
K_{γ}	Podíl γ -modifikace
ΔH_m	Entalpie tání [J/g]
[J/g]	Joule na gram
ΔH_c	Entalpie krystalizace [J/g]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Krystalizační izoterma polymerních materiálů [8].....	11
Obrázek 2 Radiální sférolit [10].....	13
Obrázek 3 Vývojová stádia dendrického sférolitu [8].....	14
Obrázek 4 Rychlost krystalizace jako funkce teploty [12].....	14
Obrázek 5 Polymerace polypropylenu pomocí katalyzátorů [4].....	15
Obrázek 6 Stereoizomery polypropylenu – vlevo izotaktický, vpravo syndiotaktický, dole ataktický [14].....	16
Obrázek 7 3/1 šroubovice PP [16].....	16
Obrázek 8 Monoklinická α -modifikace [16].....	17
Obrázek 9 Trigonální β -modifikace [16].....	17
Obrázek 10 Ortorombická γ -modifikace [16].....	18
Obrázek 11 Reakční mechanismus LCB-PP pomocí heterogenních katalyzátorů [19].....	19
Obrázek 12 Mechanismus radikálové reakce při vyšších teplotách v přítomnosti monomeru [6].....	20
Obrázek 13 Mechanismus radikálové reakce v inertní atmosféře v přítomnosti monomeru [6].....	20
Obrázek 14 Lineární a rozvětvené řetězce [6].....	21
Obrázek 15 Molekulární struktura α -nukleačního činidla Millad 3988 (zjasňovací činidlo) [21].....	25
Obrázek 16 Sférolitická struktura PP: α -modifikace bez nukleačních činidel (nahore); β -modifikace s nukleačním činidlem (dole) [8].....	26
Obrázek 17 Molekulární struktura β -nukleačního činidla NJ Star NU100 [21].....	27
Obrázek 18 Krystalizační píky lineárního polypropylenu.....	35
Obrázek 19 Krystalizační píky α -nukleovaného lineárního polypropylenu.....	36
Obrázek 20 Krystalizační píky β -nukleovaného lineárního polypropylenu.....	37
Obrázek 21 Krystalizační píky větveného polypropylenu.....	38

Obrázek 22 Krystalizační píky α -nukleovaného větveného polypropylenu.....	39
Obrázek 23 Krystalizační píky β -nukleovaného větveného polypropylenu.....	40
Obrázek 24 Závislost poločasu krystalizace na teplotě krystalizace všech vzorků.....	41
Obrázek 25 Termogramy ohřevu lineárního polypropylenu.....	42
Obrázek 26 Termogramy ohřevu α -nukleovaného lineárního polypropylenu.....	43
Obrázek 27 Termogramy ohřevu β -nukleovaného lineárního polypropylenu.....	44
Obrázek 28 Termogram ohřevu větveného polypropylenu.....	45
Obrázek 29 Termogram ohřevu α -nukleovaného větveného polypropylenu.....	46
Obrázek 30 Termogram ohřevu β -nukleovaného větveného polypropylenu.....	47
Obrázek 31 Závislost teploty tání na teplotě krystalizace všech vzorků.....	48
Obrázek 32 Rentgenogram lineárního PP při teplotě krystalizace 140 °C.....	50
Obrázek 33 Rentgenogram lineárního PP při teplotě krystalizace 150 °C.....	51
Obrázek 34 Rentgenogram α -nukleovaného lineárního PP při teplotě krystalizace 140 °C..	52
Obrázek 35 Rentgenogram α -nukleovaného lineárního PP při teplotě krystalizace 150 °C..	53
Obrázek 36 Rentgenogram β -nukleovaného lineárního PP při teplotě krystalizace 140 °C..	54
Obrázek 37 Rentgenogram β -nukleovaného lineárního PP při teplotě krystalizace 150 °C..	55
Obrázek 38 Rentgenoram LCB-PP při teplotě krystalizace 140 °C.....	56
Obrázek 39 Rentgenoram LCB-PP při teplotě krystalizace 150 °C.....	57
Obrázek 40 Rentgenoram α -nukleovaného LCB-PP při teplotě krystalizace 140 °C.....	68
Obrázek 41 Rentgenoram α -nukleovaného LCB-PP při teplotě krystalizace 150 °C.....	69
Obrázek 42 Rentgenoram β -nukleovaného LCB-PP při teplotě krystalizace 140 °C.....	60
Obrázek 43 Rentgenoram β -nukleovaného LCB-PP při teplotě krystalizace 150 °C.....	61
Obrázek 44 Závislost obsahu β -modifikace na čase krystalizace.....	62
Obrázek 45 Závislost obsahu γ -modifikace na čase krystalizace.....	63
Obrázek 46 Závislost krystalinity všech vzorků na čase krystalizace při $T_c=140$ °C.....	64
Obrázek 47 Závislost krystalinity všech vzorků na čase krystalizace při $T_c=150$ °C.....	65

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Srovnání mechanických vlastností LCB-PP a PP [6].....	22
Tabulka 2 Vliv nukleačního činidla na vlastnosti polypropylenu [13].....	25
Tabulka 3 Srovnání vlastností α -nukleovaných a β -nukleovaných polypropylenů [21].....	27
Tabulka 4 Označení připravených směsí.....	30

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Materiálový list Daploy firmy Borealis

Příloha P II: Materiálový list Borclean firmy Borealis

Příloha P III: Tabulka výsledků DSC

Příloha P IV: Tabulky krystalinity a polymorfního složení všech vzorků

PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST DAPLOY FIRMY BOREALIS

PRODUCT DATA SHEET

22.08.2017 Ed.1

Polypropylene Daploy™ WB140HMS

Description

Daploy WB140HMS is a structurally isomeric modified propylene homopolymer.

It is a long chain branched homopolymer

CAS-No. 9003-07-0

Applications

Daploy WB140HMS is recommended for:

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

Special Features

Daploy WB140HMS is optimised to deliver:

High stiffness
High service temperature
Excellent processability

Foamability in foam extrusion processes
Good insulation properties of foamed materials
Good thermal and acoustic insulation properties

Physical Properties

Property	Typical Value	Test Method
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	2,1 g/10min	ISO 1133
Tensile Modulus	2.020 MPa	ISO 527-2

Application Related Properties

Property	Typical Value	Test Method
Melt strength	36 c N	Borealis Method
Melt Extensibility	255 mm/sec	Borealis Method

Storage

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

Daploy is a trademark of the Borealis group.

Borealis AG | Wagrainstr. 17-19 | 1220 Vienna | Austria
Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333
FN 259558a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com



PŘÍLOHA P II: MATERIÁLOVÝ LIST BORCLEAN FIRMY BOREALIS

PRODUCT DATA SHEET

01-16-2016/04-1

Polypropylene Borclean™ HC300BF

Description

Borclean HC300BF is a high crystallinity homopolymer film resin.

CAS-No. 9003-07-0

Applications

Borclean HC300BF is recommended for:

ESPP Chemical film for separation Metallized film

Additives

Borclean HC300BF does not contain slip or antistatic additives.

Special Features

Borclean HC300BF is optimized to deliver:

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

Physical Properties

Property	Typical Value	Test Method
Melt Flow Rate (230 °C/10 kg)	3.3 g/10min	ISO 1133
Catalyst residues Titanium (Zr)	< 3 ppm	Borclean Method
Catalyst residues Aluminum (Zr)	< 3 ppm	Borclean Method
Catalyst residues Chloride (Zr)	< 3 ppm	Borclean Method
Total ash content	< 20 ppm	ISO 5983-1
Molecular weight distribution	Broad	

Electrical Properties

Property	Typical Value	Test Method
Dielectric constant	2.25	IEC 60248

Borclean is a trademark of the Borealis group.

Borealis AG | Polymerstraße 11-15 | 4000 Elmen | Austria
 Telephone: +43 1 224 00 00 | Fax: +43 1 22 400 100
 P.O. Box 1000 | 4000 Elmen | Austria | www.borealis.com



PŘÍLOHA P III: TABULKA VÝSLEDKŮ DSC

Výsledky DSC všech vzorků

Materiál	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	$\tau_{1/2}$ [min]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]
LCB-PP	130	-	-	159,8	113
	135	-	-	161,2	116
	140	84	2,60	162,6	119
	142	85	3,48	163,6	121
	144	91	5,67	164,2	122
	146	90	9,30	165,1	124
	148	85	14,93	166,6	130
	150	77	27,03	167,5	131
β LCB-PP	130	-	-	160,0	116
	135	-	-	161,2	118
	140	86	1,98	162,4	119
	142	88	3,8	163,1	121
	144	87	5,95	164,2	122
	146	85	9,63	165,1	123
	148	84	18,47	166,4	124
	150	75	36,23	167,2	125
α LCB-PP	130	-	-	160,4	113
	135	-	-	161,4	114
	140	80	1,78	162,5	115
	142	82	3,75	163,4	115
	144	82	5,85	164,3	116
	146	80	9,52	165,4	118
	148	79	16,03	165,9	124
	150	60	32,37	167,0	126
lin PP	130	121	11,81	166,7 (154,5)	141
	135	132	62,30	169,8 (157,8)	148
	140	-	-	-	-
	142	-	-	-	-
	144	-	-	-	-
	146	-	-	-	-
	148	-	-	-	-
	150	-	-	-	-
β lin PP	130	-	-	155,0 (166,8)	139
	135	-	-	157,0 (rameno)	143
	140	112	7,42	159,5 (166,9) (172,1)	147
	142	114	11,78	160,4 (167,9) (172,9)	149
	144	117	17,90	161,5 (169,1) (173,9)	150
	146	125	26,05	rameno (170,06) (173,73)	157
	148	130	38,45	rameno (171,67) (174,16)	157
	150	131	61,48	172,31	163
α lin PP	130	-	-	166,3	141
	135	-	-	166,7	145
	140	118	2,78	167,3	147
	142	122	5,32	168,2	150
	144	125	10,87	169,3 (173,46)	154
	146	128	20,83	174,89 (170,6)	154
	148	-	-	-	-
	150	-	-	-	-

PŘÍLOHA P IV: TABULKY KRYSTALINITY A POLYMORFNÍHO SLOŽENÍ VŠECH VZORKŮ

Krystalinita vzorků lineárního PP

lin PP				α lin PP				β lin PP			
$T_c=140\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=150\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=140\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=150\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=140\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=150\text{ }^\circ\text{C}$	
čas [min]	X [%]	čas [min]	X [%]	čas [min]	X [%]	čas [min]	X [%]	čas [min]	X [%]	čas [min]	X [%]
0	0	0	0	0	25,0	0	1,5	0	6,2	0	0
4	1,5	4	0	4	44,2	4	1,8	4	51,0	4	1,9
8	7,3	8	0	8	46,2	8	3,3	8	53,8	8	2,8
12	14,5	12	0	12	45,8	12	4,2	12	53,9	12	8,4
17	22,2	17	0	17	46,6	17	4,8	17	54,5	17	18,1
22	31,8	22	1,6	22	47,5	22	5,5	22	55,4	22	32,2
27	38,2	27	3,1	27	47,2	27	6,8	27	55,9	27	42,6
35	45,6	35	8,5	35	47,0	35	7,8	35	55,9	35	50,9
43	48,1	43	9,9	43	48,1	43	10,5	43	55,5	43	55,4
51	49,0	51	11,3	51	47,6	51	16,3	51	55,6	51	56,5
59	50,9	59	13,6	59	47,5	59	18,0	59	56,3	59	56,8
67	51,1	67	15,5	67	47,7	67	20,2	67	56,8	67	56,4
75	52,8	75	19,5	75	46,9	75	25,0	75	57,3	75	57,4
83	52,9	83	21,3	83	48,4	83	29,5	83	58,0	83	58,0
91	52,9	91	24,4	91	47,6	91	34,5	91	58,1	91	57,8
99	53,3	99	25,9	99	47,6	99	35,7	99	58,5	99	57,6
107	53,2	107	29,0	107	47,3	107	37,8	107	59,2	107	57,3
115	52,5	115	31,3	115	48,2	115	38,1	115	58,8	115	58,2
123	52,6	123	32,3	123	47,8	123	43,3	123	59,0	123	58,1
131	52,4	131	35,3	131	49,0	131	45,0	131	59,2	131	58,1
139	52,6	139	37,0	139	48,7	139	47,5	139	59,0	139	58,3
147	52,7	147	37,6	147	48,3	147	48,4	147	59,5	147	58,0
155	52,7	155	39,0	155	49,5	155	49,9	155	59,0	155	58,7
163	53,3	163	41,6	163	48,5	163	50,2	163	58,4	163	59,1
171	53,5	171	42,9	171	49,2	171	53,1	171	59,2	171	59
50 °C	59,8	50 °C	54,4	50 °C	53,6	50 °C	55,5	50 °C	60,4	50 °C	63,2

Polymorfni složení vzorků lineárního PP

čas [min]	lin PP					α lin PP				β lin PP			
	T _c =140 °C			T _c =150 °C		T _c =140 °C		T _c =150 °C		T _c =140 °C		T _c =150 °C	
	α [%]	β [%]	γ [%]	α [%]	γ [%]	α [%]	γ [%]	α [%]	γ [%]	α [%]	β [%]	α [%]	β [%]
0	0	0	0	100	0	48,3	51,7	100	0	0	74,2	0	0
4	0	0	0	100	0	71,9	28,1	100	0	12,6	87,4	0	0
8	0	0	0	100	0	77,0	23,0	100	0	17,9	82,1	0	0
12	0	0	0	100	0	74,5	25,5	100	0	17,7	82,3	0	0
17	0	0	0	100	0	70,0	30,0	100	0	18,0	82,0	91,1	8,9
22	66,9	5,4	27,8	100	0	70,3	29,7	100	0	17,7	82,3	94,2	5,8
27	74,7	2,5	22,8	100	0	74,1	25,9	100	0	17,9	82,1	95,8	4,2
35	75,3	1,4	23,4	100	0	71,2	28,8	100	0	16,9	83,1	96,9	3,1
43	79,3	0,8	20	100	0	70,4	29,6	100	0	16,5	83,5	97,6	2,4
51	80,0	0,6	19,4	100	0	73,7	26,3	100	0	15,1	84,9	97,7	2,3
59	80,7	0,4	18,9	100	0	73,8	26,2	100	0	19,2	80,8	98,0	2,0
67	83,0	0,6	16,5	100	0	75,8	24,2	100	0	20,8	79,2	98,1	1,9
75	84,5	1,0	14,5	100	0	76,7	23,3	100	0	21,4	78,6	97,8	2,2
83	82,8	0,4	16,7	100	0	70,4	29,6	100	0	19,6	80,4	97,8	2,2
91	82,6	0,3	17,2	100	0	76,3	23,7	100	0	19,9	80,1	98,1	1,9
99	88,9	0,5	10,6	100	0	77,0	23,0	100	0	16,9	83,1	97,8	2,2
107	89,9	0,5	9,6	100	0	72,8	27,2	100	0	18,5	81,5	98,0	2,0
115	83,5	1,0	15,5	100	0	76,5	23,5	100	0	18,6	81,4	98,0	2,0
123	80,5	0,6	18,9	100	0	71,4	28,6	100	0	16,8	83,2	98,1	1,9
131	85,8	0,7	13,5	100	0	76,3	23,7	100	0	18,5	81,5	98,2	1,8
139	87,5	0,7	11,8	100	0	71,4	28,6	100	0	18,6	81,4	98,5	1,5
147	89,4	0,3	10,4	100	0	71,0	29,0	100	0	16,8	83,2	98,5	1,5
155	88,0	0,4	11,6	100	0	69,9	30,1	100	0	18,5	81,5	98,5	1,5
163	89,1	1,9	9,1	100	0	69,9	30,1	100	0	18,8	81,2	98,4	1,6
171	88,6	0,7	10,7	100	0	72,2	27,8	100	0	18,8	81,2	98,4	1,6
50 °C	93,6	0,4	6,0	89,2	10,8	74,2	25,8	89,2	10,8	18,8	81,2	99,4	0,6

Krystalinita vzorků LCB-PP

LCB-PP				α LCB-PP				β LCB-PP			
$T_c=140\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=150\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=140\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=150\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=140\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=150\text{ }^\circ\text{C}$	
čas [min]	X [%]	čas [min]	X [%]	čas [min]	X [%]	čas [min]	X [%]	čas [min]	X [%]	čas [min]	X [%]
0	38,9	0	4,6	0	39,9	0	22,0	0	34,8	0	12,2
4	40,3	4	33,7	4	41,5	4	39,5	4	38,9	4	34,5
8	41,7	8	37,3	8	42,1	8	40,5	8	39,7	8	37,7
12	43,2	12	37,5	12	43,6	12	40,6	12	40,6	12	39,8
17	43,2	17	38,7	17	42,7	17	41,4	17	41,7	17	40,1
22	42,2	22	37,5	22	42,3	22	41,0	22	41,3	22	40,5
27	42,4	27	39,2	27	43,1	27	42,2	27	41,3	27	39,8
35	43,1	35	39,6	35	43,6	35	41,6	35	41,7	35	39,5
43	42,6	43	38,5	43	44,3	43	42,9	43	41,6	43	40,3
51	42,0	51	39,2	51	43,3	51	41,5	51	41,5	51	42,0
59	43,3	59	39,0	59	44,2	59	42,5	59	41,8	59	42,1
67	42,3	67	39,3	67	43,3	67	42,1	67	41,4	67	40,8
75	44,6	75	39,1	75	43,2	75	42,1	75	42,3	75	41,2
83	44,2	83	38,4	83	44,4	83	41,9	83	42,9	83	42,0
91	44,0	91	39,5	91	43,5	91	42,8	91	41,9	91	42,3
99	43,9	99	38,1	99	44,0	99	42,9	99	42,0	99	42,5
107	42,9	107	38,7	107	44,1	107	42,1	107	42,1	107	41,5
115	44,1	115	39,5	115	44,8	115	43,1	115	41,6	115	43,1
123	43,8	123	38,9	123	44,9	123	43,4	123	42,6	123	43,1
131	44,2	131	39,4	131	43,9	131	43,0	131	43,1	131	42,6
139	43,0	139	39,8	139	44,3	139	43,2	139	42,5	139	42,7
147	43,2	147	39,0	147	44,7	147	42,4	147	43,1	147	42,5
155	42,8	155	39,9	155	44,6	155	42,7	155	42,6	155	42,7
163	43,2	163	39,1	163	44,0	163	43,0	163	42,4	163	42,3
171	43,9	171	38,5	171	44,4	171	43,1	171	43	171	42,2
50 °C	48,1	50 °C	47,0	50 °C	49,6	50 °C	49,4	50 °C	49,0	50 °C	51,5

Polymorfni složení vzorků LCB-PP

	LCB-PP			α LCB-PP				β LCB-PP			
	$T_c=140\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=150\text{ }^\circ\text{C}$	$T_c=140\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=150\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=140\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c=150\text{ }^\circ\text{C}$	
čas [min]	α [%]	γ [%]	α [%]	α [%]	γ [%]	α [%]	γ [%]	α [%]	γ [%]	α [%]	γ [%]
0	70,7	29,3	100	75,1	24,9	100	0	76,6	23,4	100	0
4	76,1	23,9	100	78,1	21,9	100	0	77,4	22,6	100	0
8	72,1	27,9	100	78,8	21,2	100	0	80,9	19,1	100	0
12	70,4	29,6	100	73,1	26,9	100	0	83,7	16,3	100	0
17	76,5	23,5	100	77,4	22,6	100	0	81,0	19,0	100	0
22	75,9	24,1	100	71,4	28,6	100	0	80,5	19,5	100	0
27	70,6	29,4	100	77,5	22,5	100	0	76,6	23,4	100	0
35	71,3	28,7	100	77,7	22,3	100	0	77,5	22,5	100	0
43	69,7	30,3	100	71,8	28,2	100	0	77,7	22,3	100	0
51	71,5	28,5	100	73,8	26,2	100	0	81,3	18,7	100	0
59	75,5	24,5	100	74,5	25,5	100	0	77,7	22,3	100	0
67	74,8	25,2	100	74,2	25,8	100	0	76,7	23,3	100	0
75	74,5	25,5	100	76,7	23,3	100	0	81,2	18,8	100	0
83	69,3	30,7	100	77,2	22,8	100	0	77,1	22,9	100	0
91	73,2	26,8	100	70,1	29,9	100	0	78,3	21,7	100	0
99	74,0	26,0	100	77,8	22,2	100	0	78,3	21,7	100	0
107	68,5	31,5	100	73,9	26,1	100	0	77,4	22,6	100	0
115	73,9	26,1	100	77,9	22,1	100	0	81,9	18,1	100	0
123	72,2	27,8	100	71,1	28,9	100	0	77,2	22,8	100	0
131	74,3	25,7	100	76,9	23,1	100	0	82,4	17,6	100	0
139	70,6	29,4	100	77,1	22,9	100	0	77,2	22,8	100	0
147	74,8	25,2	100	73,5	26,5	100	0	80,4	19,6	100	0
155	73,3	26,7	100	76,8	23,2	100	0	76,5	23,5	100	0
163	74,0	26,0	100	77,6	22,4	100	0	77,9	22,1	100	0
171	72,6	27,4	100	78,7	21,3	100	0	77,8	22,2	100	0
50 °C	72,8	27,2	100	75,3	24,7	76,8	23,2	77,7	22,3	76,6	23,4