

Studium historických materiálů na bázi izotaktického polypropylenu

Martin Stašek

Bakalářská práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin Stašek**

Osobní číslo: **T12330**

Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium historických materiálů na bázi izotaktického polypropylenu**

Zásady pro vypracování:

1. Napsat literární rešerši týkající se struktury a fyzikálních vlastností izotaktického polypropylenu a problematiky fyzikálního stárnutí polymerů.
2. Změřit vybrané vlastnosti na historických vstříkovaných vzorcích PP.
3. Zpracovat a kriticky zhodnotit výsledky experimentů.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Ward, I. M., Sweeney, J.: *The Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley 2005.
2. Lapčík, L., Raab M.: *Nauka o materiálech II*, skripta UTB ve Zlíně 2004.
3. Sližová, M., Raab, M.: Orientation of HDPE inclusions within solid-state drawn rubber-modified isotactic polypropylene: DSC insight. *J. of Appl. Polym. Sci.*, 2013,1,603-609.
4. Meissner, B., Zilvar, V.: *Fyzika polymerů*, Praha 1987.

Vedoucí bakalářské práce:

RNDr. Marta Sližová, CSc.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

16. ledna 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

22. května 2015

Ve Zlíně dne 10. února 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ 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, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně22.5.2015.....

..........

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 nahlížení 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 požítovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdaním 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 vzdělávacímu 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). Odporují-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 výdělků jim 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 přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá fyzikálně stárnoucím izotaktickým polypropylenem. Teoretická část se zaměřuje na jeho strukturu s důrazem na krystalické útvary, dále je věnována jeho vlastnostem, přičemž podrobněji jsou rozebírány vlastnosti polypropylenu Mosten 58412, což je typ, na kterém byly měřeny jeho vlastnosti před 25 lety v rámci různých kvalifikačních prací. Nakonec je zmíněna problematika fyzikálního stárnutí a degradace tohoto materiálu. Experimentální část je věnována měření vybraných vlastností daného typu materiálu a jejich porovnání s hodnotami získanými při předchozích měřeních a následně je hodnoceno, jak se tyto vlastnosti mění s časem.

Klíčová slova: izotaktický polypropylen, struktura, vlastnosti, fyzikální stárnutí

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with isotactic polypropylene. The theoretical part focuses on its structure with emphasis on crystalline formations, further it is focused on its properties and mainly the properties of polypropylene Mosten 58412 are analyzed in more details, which is a type of polypropylene on which its properties were studied 25 years ago within the various theses. In the end there are mentioned the problems of physical aging and degradation of this material. The experimental part focuses on measuring of selected properties of this type of a material and their comparison with values obtained during the previous measurement. In the end there is evaluated how these properties change over time.

Keywords: isotactic polypropylene, structure, properties, physical aging

Rád bych poděkoval vedoucí mé bakalářské práce RNDr. Martě Sližové, CSc. za příkladné vedení, odborné rady, poskytnuté podklady a celkovou pomoc a čas věnované mi při tvorbě této práce. Taktéž děkuji RNDr. Petru Sližovi za tvorbu programu v MS Excel, jehož pomocí byla počítána krystalinita, Jiřině Dohnalové za měření RTG difrakce, Ing. Eriku Wrzucionkovi za pomoc měření AFM a Ing. Janovi Kotěnovi za pomoc měření SEM.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYPROPYLEN	12
1.1 HISTORICKÝ VÝVOJ.....	12
1.2 SOUČASNÁ VÝROBA V ČR.....	13
1.3 STRUKTURA A MORFOLOGIE POLYPROPYLENU.....	15
1.3.1 Molekulární struktura.....	15
1.3.1.1 Izotaktický polypropylen (iPP).....	16
1.3.1.2 Syndiotaktický polypropylen (sPP).....	17
1.3.1.3 Ataktický polypropylen (aPP).....	18
1.3.2 Nadmolekulární struktura.....	19
1.3.2.1 Amorfni fáze.....	19
1.3.2.2 Krystalická fáze.....	20
1.3.2.3 Krystalografické modifikace izotaktického polypropylenu.....	25
1.4 VLASTNOSTI POLYPROPYLENU.....	28
1.4.1 Chemické vlastnosti.....	28
1.4.2 Elektrické vlastnosti.....	29
1.4.3 Mechanické vlastnosti.....	29
1.4.4 Termické vlastnosti.....	32
1.4.5 Hustota.....	33
1.5 FYZIKÁLNÍ STÁRNUTÍ A DEGRADACE.....	34
1.5.1 Fyzikální stárnutí.....	34
1.5.2 Degradace.....	35
II PRAKTICKÁ ČÁST	36
2 CHARAKTERISTIKA MATERIÁLU	37
3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY	38
3.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO MIKROSKOPII.....	38
3.2 OPTICKÁ POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE.....	39
3.3 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	40
3.4 MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL (AFM).....	41
3.5 HUSTOTNÍ MĚŘENÍ.....	42
3.6 TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	43
3.7 RÁZOVÉ ZKOUŠKY.....	44
3.8 RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	45
4 NAMĚŘENÉ VÝSLEDKY A DISKUSE	46

4.1	OPTICKÁ POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE	46
4.2	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	51
4.3	MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL (AFM).....	58
4.4	TAHOVÉ ZKOUŠKY	61
4.5	RÁZOVÉ ZKOUŠKY.....	64
4.6	HUSTOTNÍ MĚŘENÍ.....	66
4.7	RENTGENOVÁ DIFRAKCE	69
ZÁVĚR		72
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		74
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		78
SEZNAM OBRÁZKŮ		79
SEZNAM TABULEK.....		82
SEZNAM PŘÍLOH.....		83

ÚVOD

Polypropylen je druhý nejvíce využívaný polymerní materiál na světě, tvořící čtvrtinu veškeré světové produkce plastů. Obecně jej řadíme mezi komoditní plasty, avšak díky nepřeberným možnostem jeho modifikací lze získat materiály s velmi odlišnými výslednými vlastnostmi. Proto jej lze použít k mnoha různým typům aplikací, které jej mohou řadit i mezi plasty konstrukční, případně až mezi speciální materiály. Modifikovaný polypropylen je možno vytvořit různými cestami. Během samotné polymerizace je to například řízení distribuce molekulových hmotností, produkcí polypropylenu s převažující takticitou, tvorbou kopolymerů nebo produkcí reaktorových směsí. Další možností tvorby modifikovaného polypropylenu jsou úpravy při zpracování extruzí, jako je například řízená chemická degradace nebo příprava směsí s částicovými plnivými či různými vlákny (nejčastěji kaučukovými a skelnými). Využití jako komoditního plastu nachází polypropylen při výrobě různých obalů, hraček, drobného spotřebního zboží, sportovních potřeb a případně dílů domácích spotřebičů. V rámci konstrukčních plastů se polypropylen používá převážně k výrobě interiérních i exteriérních částí automobilů a trubek pro domovní rozvody. Jako speciální plast se pak používá hlavně ve zdravotnictví k výrobě netkaných textilií jako jsou zdravotní roušky a pláště, případně k výrobě dílů injekčních stříkaček.

Vzhledem k širokému spektru použití tohoto materiálu je nutná studie struktury a vlastností jednotlivých modifikovaných typů, aby materiál opravdu splňoval výsledné požadavky na danou aplikaci a taktéž studie, jak se budou tyto vlastnosti a struktura měnit v průběhu času. Cílem této bakalářské práce je právě toto studium struktury a vlastností a jejich časových změn u průmyslově vyráběného izotaktického polypropylenu typu Mosten 58412. Výsledkem by pak měl být souhrn získaných poznatků a porovnání změn, oproti poznatkům získaných před 25 lety.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYPROPYLEN

1.1 Historický vývoj

Polypropylen byl poprvé připraven již v roce 1869 Berthelotem, pomocí reakce kyseliny sírové s polypropylenem. Avšak tímto způsobem vznikla pouze lepkavá sraženina, která v dané době nenašla žádné uplatnění. Pravý rozvoj tohoto polymeru započal o necelých 100 let později, kdy v roce 1952 byly vyvinuty organokovové katalyzátory na bázi titanu a hliníku chemikem Karlem Zieglerem, který je použil k nízkotlaké polymerizaci etylenu. O rok později pak Giulio Natta použil tyto katalyzátory k vůbec první syntéze stereoregulárního – izotaktického polypropylenu. V roce 1963 za tyto objevy dostali společně Nobelovu cenu za chemii. [1,2]

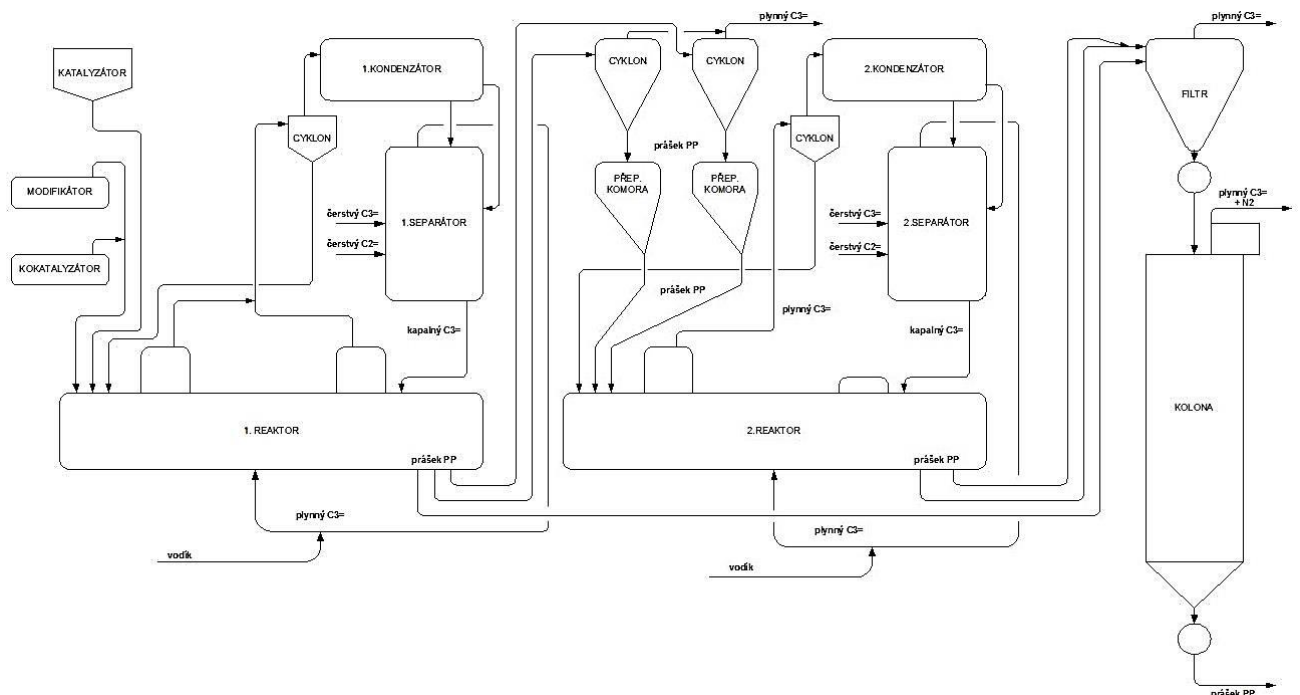
Následně bylo zjištěno, že přítomnost ataktického podílu řetězce výrazně zhoršuje mechanické vlastnosti polymeru a také jeho odolnost vůči fotooxidační degradaci. Pro průmyslové aplikace je důležité, aby obsah izotaktické složky polypropylenu byl alespoň 95%, v případě použití vláken pak alespoň 97%. Z tohoto důvodu byl další vývoj zaměřen hlavně na vývoj kvalitnějších katalyzátorů, pomocí kterých bylo možné vyrábět izotaktický polypropylen, s nižším a nižším obsahem ataktického podílu. Během následujících 60 let bylo vytvořeno celkem 5 generací katalyzátorů. Od 1. generace na bázi $TiCl_3$, jejichž účinnost dosahovala produkce 5-10% ataktického podílu v celkovém obsahu polypropylenu, až po současné metallocenové katalyzátory 5. generace, které dosahují účinnosti produkce téměř 100% izotaktického podílu. Prokopová [4] ve své práci uvádí, že *typ metallocenových katalyzátorů má 10-100x vyšší katalytickou aktivitu v porovnání s klasickými Zieglerovými-Nattovými katalyzátory. Polymery připravené účinkem těchto katalyzátorů mají užší distribuci molárních hmotností a lepší mechanické vlastnosti než polymery získané při použití heterogenních katalyzátorů.* Nejmodernějšími polymerizačními postupy již tedy lze vyrobit téměř čistý izotaktický, popřípadě syndiotaktický polypropylen. Během vývoje se ovšem našly různé perspektivní aplikace pro využití převážně ataktického polypropylenu, proto došlo k navýšení poptávky po tomto typu, původně odpadního produktu a obdobně jako pro izotaktický polypropylen, byly pro ataktický polypropylen vytvořeny speciální postupy výroby.[3,5]

1.2 Současná výroba v ČR

Jedinou průmyslovou výrobu polypropylenu v České republice zajišťuje petrochemická firma Unipetrol RPA v Litvínově (dříve známo jako Chemopetrol Litvínov) pod firemním názvem MOSTEN. Do roku 2002 byla používána metoda výroby polypropylenu v suspenzi. Pomocí této metody nebylo možno dosáhnout požadované čistoty polymeru v souvislosti s pracnou a nákladnou regenerací a taktéž díky současně vznikající formě ataktického polypropylenu, který svým nízkomolekulárním a lepivým charakterem negativně ovlivňoval výsledné vlastnosti vyráběného polypropylenu.[5]

Z výše uvedených důvodů přešla firma na výrobu polypropylenu v plynné fázi pomocí technologie AMOCO, ve výrobní jednotce dodanou firmou Foster Wheeler z Itálie. Celková produkce dosahuje hodnoty 250 000 tun polymeru za rok. Z toho zhruba 200 000 tun/rok činí produkce homopolymeru polypropylenu a zbývajících 50 000 tun/rok zůstává na kopolymery polypropylen/polyetylen.[6]

Schéma této metody výroby je uvedeno na obrázku č. 1.



Obr. 1 – Schéma výroby polypropylenu v plynné fázi [5]

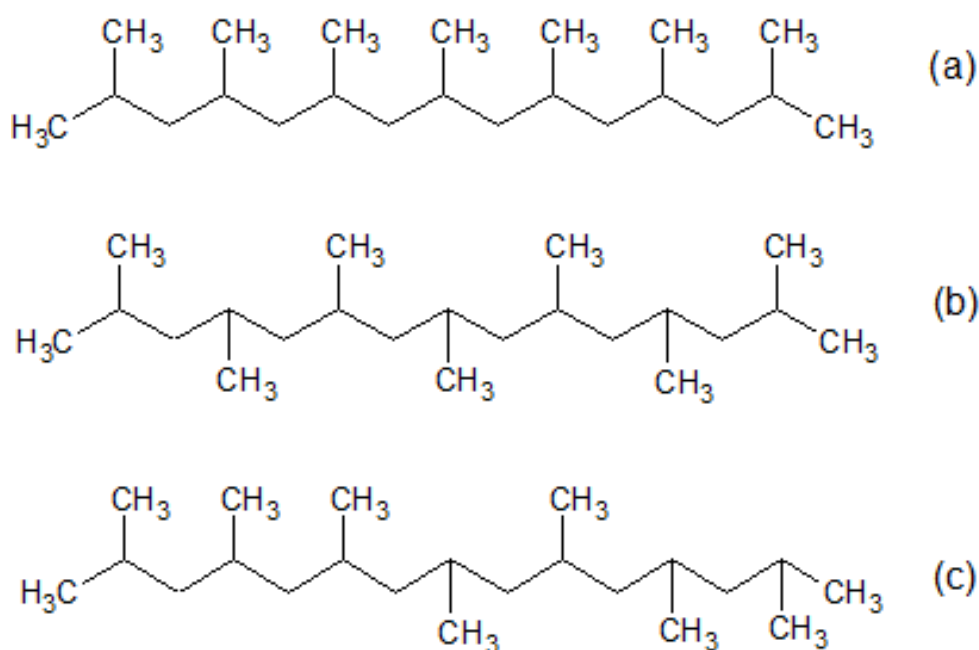
Při této metodě se používají katalyzátory 4. generace v kombinaci s katalyzátory Ziegler-Nattovými, což umožňuje výrobu polypropylenu s vysokou mírou takticity, tudíž není nutné odstraňování ataktického podílu. Taktéž odpadá nutnost vypírání rozpouštědla.

Tato technologie využívá dvou reaktorů zapojených do série, kvůli vyšší produktivitě katalyzátoru, vzhledem ke zvýšené době zdržení v reaktorech. Sériové zapojení je taktéž nutné při výrobě rázově vysoce odolných polymerů. V tomto procesu se používá horizontální reaktor s míchaným ložem s tím, že daná konstrukce reaktoru zajišťuje pístový tok, který napomáhá zlepšit vlastnosti výrobku a minimalizovat časy přeměny jakosti výrobku. Do reaktoru se přímo dávkuje katalyzátory s modifikátory, případně kokatalyzátory, což jsou katalyzátory, používané spolu s jinými katalyzátory a tyto se mohou navzájem ovlivňovat, například mohou měnit jejich specifickou aktivitu. Polypropylen se přivádí z adsorpčních kolon, kde se zbavuje nečistot, vody a stop alkoholu. Na výstupu je práškový polypropylen separován pomocí textilních filtrů a nezreagované páry monomeru jsou odnášeny do kondenzátoru a separátoru a následně se vrací zpět do reaktoru. Zkondenzovaný recyklovaný monomer nastříkovaný na hlavu reaktoru poskytuje jeho chlazení, zatímco nez kondenzované plynné monomery a vodík jsou vstříkovány na dno a udržují složení plynu. Práškový polymer je pak odváděn do deaktivací kolony, kde dochází k deaktivaci zbytků unášeného katalyzátoru, případně kokatalyzátoru, za pomoci promývání dusíkem s malým množstvím vody. Odtud se pak polymer dopravuje pneumaticky do granulární linky, kde dochází k dalším úpravám jako například stabilizace, homogenizace, plastifikace nebo hnětení. Výsledná směs se nakonec taví a lisuje na pelety, které jsou následně expedovány. [5,6]

1.3 Struktura a morfologie polypropylenu

1.3.1 Molekulární struktura

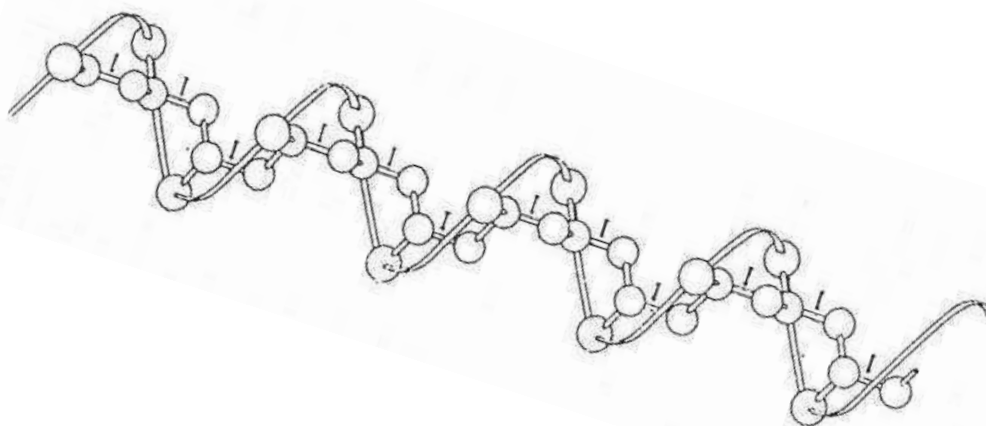
Základním stavebním kamenem polypropylenu je monomerní jednotka propylenu, skládající se pouze z uhlíků a vodíků, tudíž má nepolární charakter a poměrně přesné prostorové uspořádání určené pevně danými valenčními úhly mezi jednotlivými uhlíky. Tyto monomerní jednotky jsou nesymetrické a díky tomu se mohou do makromolekulárního řetězce skládat různými způsoby a tak mohou vznikat stereoizomery polypropylenu. Jednotlivé typy stereoizomerů se určují v rámci orientace metylových substituentů vzhledem k hlavnímu řetězci makromolekuly a každý typ má své charakteristické vlastnosti. Obecně nelze vyrobit polymer tvořený pouze jednou formou takticity. Určitá část polymeru bude vždy ataktická. Celkem rozlišujeme tři typy stereoizomerů, jejichž znázornění je na obrázku č. 2.



Obr. 2 – Stereoizomery polypropylenu: a) izotaktický, b) syndiotaktický, c) ataktický

1.3.1.1 Izotaktický polypropylen (iPP)

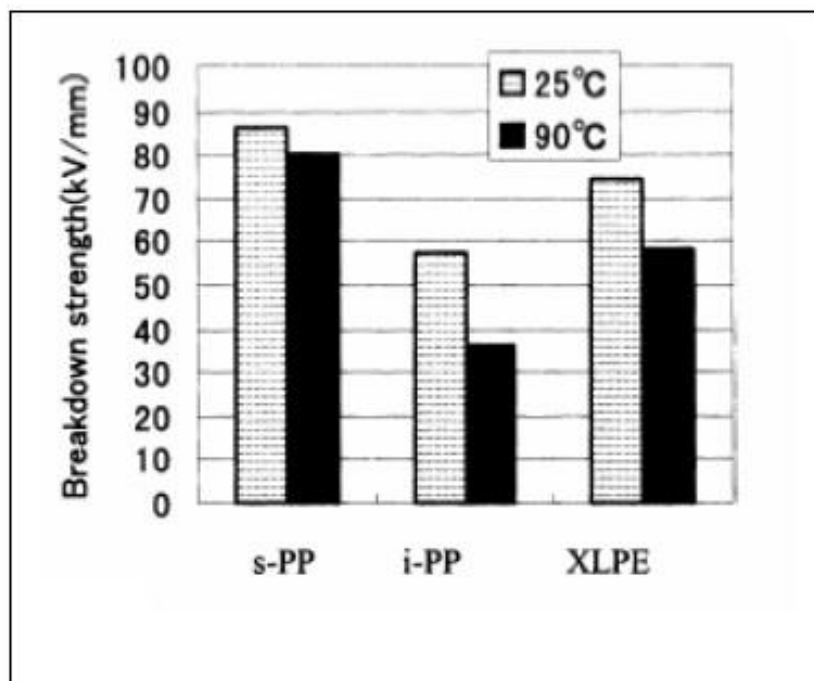
Metylové substituenty jsou uspořádány pravidelně na jednu stejnou stranu hlavního uhlíkového řetězce. Díky tomu má celá makromolekula tvar šroubovice (Obrázek č. 3). Tato šroubovice má periodu identity tvořenou třemi monomerními jednotkami a její délka je 0,65nm a o této vlastnosti hovoříme jako o ternární symetrii. Vzhledem k ose šroubovice jsou jednotlivé metylové substituenty vzájemně pootočený o 120° , což by mělo odpovídat pravé gauche konformaci. Ovšem podle Meissnera [7] je pro vytvoření šroubovice výhodnější, pokud se v izotaktickém polymeru střídá konformace trans s konformací gauche pravou. Samotná šroubovice má pak čtyři možná geometrická uspořádání: pravotočivé, levotočivé a v každé z nich může být metylová skupina směřována šikmo nahoru nebo dolů. Zmíněné vlastnosti následně umožňují skládání segmentů řetězce do vyšších krystalických struktur (viz. 1.3.2.2 *Krystalická fáze* Krystalická fáze). Kvantita i kvalita vzniklých krystalických struktur závisí nejen na vnitřních parametrech, ale také na vnějších podmínkách během výroby a následného zpracování polymeru. V závislosti na těchto podmínkách může být dosaženo poměrně širokého intervalu stupně krystalinity 40 – 70%. Díky tomu lze částečně řídit růst krystalických útvarů a získat tak materiály s odlišnými vlastnostmi. Proto lze tento typ označit jako prakticky nejdůležitější stereoizomer polypropylen. Srovnání některých vlastností pro jednotlivé stereoizomery polypropylen je zobrazeno v tabulce č. 1. [3,8,9]



Obr. 3 – Šroubovice makromolekuly izotaktického polypropylen [2]

1.3.1.2 Syndiotaktický polypropylen (sPP)

Syndiotaktický polypropylen je taktéž symetrický, ovšem jedná se o symetrii kvartérní. Je to z důvodu, že methylové skupiny se pravidelně střídají po obou stranách hlavního uhlíkového řetězce. Perioda identity je tedy tvořena čtyřmi monomerními jednotkami a její délka je 0,74 nm. Tento typ je také schopen krystalizace. Vzhledem k tomu, že jeho krystalická struktura je mnohem komplexnější a taktéž segmenty jeho řetězce jsou ohebnější než u izotaktického polypropylenu, dochází ke zlepšení některých vlastností (elasticita, odolnost vůči UV záření nebo odolnost proti přetržení) oproti izotaktickému polypropylenu. Avšak kvůli vytváření komplexnější krystalické struktury trvá krystalizace velmi dlouhou dobu a i tak nemůže být dosaženo tak vysoké krystalinity, jako u polypropylenu izotaktického. Z tohoto důvodu nedosahuje takového uplatnění v praxi, jako předchozí typ. Nejčastěji se využívá k výrobě porézních membrán, jejichž póry jsou menší, než póry v membránách z izotaktického polypropylenu. Taktéž narůstá jeho použití jako elektroizolace vysokonapěťových kabelů, jelikož má lepší elektroizolační vlastnosti (viz. Obr. 4) než XLPE, který se pro tento případ zatím používá nejčastěji.[3,9]



Obr. 4 – Odolnost vůči vysokému napětí pro střídavý proud [20]

1.3.1.3 *Ataktický polypropylen (aPP)*

Ataktický polypropylen není symetrický. Monomerní jednotky se na sebe vážou nahodile, tudíž i metylové substituenty jsou natočeny nahodile vzhledem k hlavnímu uhlíkovému řetězci. Ten to typ, je tvořen pouze amorfni fází a není schopný krystalizace. Je to měkký lepidlý materiál s nízkou hustotou i teplotou tání a malou odolností proti rozpouštědům. Za pokojové teploty má medovitou konzistenci a proto nelze použít jako konstrukční materiál. Původně byl vytvářen jako vedlejší odpadní produkt izotaktického polypropyleny. V současnosti si však již našel své uplatnění pro výrobu lepidel, plniv do asfaltů atd. a díky tomu stoupá poptávka po jeho výrobě. [3,9]

Tab. 1 – Srovnání vybraných vlastností stereoizomerů polypropyleny [3]

Vlastnost	Ataktický	Izotaktický	Syndiotaktický
Hustota (kg/m ³)	850 - 900	920 - 940	890 - 910
Teplota tání (°C)	T _g = -10°C	165	135
Pevnost	velmi nízká	vysoká	střední
Rozpustnost v uhlovodících při 20°C	vysoká	nerozpouští se	střední

1.3.2 Nadmolekulární struktura

V rámci nadmolekulární struktury polymeru se zabýváme vzájemným uspořádáním řetězců makromolekul a s tím spojenou tvorbou různých organizovaných útvarů, zejména pak krystalických útvarů. Toto uspořádávání je řízeno termodynamickými zákony a výsledná struktura je výsledkem dvou jevů. První je snaha systému dosáhnout minima volné entalpie rovnoběžným uspořádáním řetězců. Zvlášť je to pak tendence k dosažení nejpravděpodobnější konformace a s tím spojené zvýšení entropie systému. Obecně lze tedy polymer v rámci nadmolekulární struktury rozdělit na dvě rozdílné fáze – krystalickou a amorfní.

1.3.2.1 Amorfní fáze

Tento stav je charakteristický velmi nahodilými konformacemi řetězců, které jsou z energetických důvodů svinuty do různě objemných statistických klubek. Rozměry klubek jsou přímo závislé na vnějších podmínkách, v přední řadě je to tlak, teplota a koncentrace nečistot (rozpouštědla, změkčovadla). Tvar a rozměry těchto klubek se taktéž mohou měnit nad teplotou skelného přechodu a v tavenině za přítomnosti mechanického napětí, kdy dochází k rozplétání klubek a k natáhnutí a vyrovnání řetězců do určité mezní hodnoty. Existující modely amorfní struktury nejsou zcela jednotné, což je dáno nízkým kontrastem této struktury a taktéž nízká citlivost detekčních metod na hranici rozlišení. Pomocí neutronové difrakce bylo potvrzeno náhodné rozložení statistických klubek v objemu polymeru. Taktéž bylo prokázáno, že jednotlivá klubka jsou do sebe více či méně zapletena a toto zapletání vzrůstá spolu se zvyšující se molekulovou hmotností. Toto zapletení má pak významný vliv na výsledné vlastnosti polymeru, převážně v pevném stavu. Je důležité podotknout, že při dostatečné rychlosti chlazení lze získat čistě amorfní polymer, i když za normálních podmínek tvoří i krystalickou fázi. Pro izotaktický polypropylen je tato kritická hodnota chlazení 10 000°C/min. Vzhledem k polymeru tvoří amorfní fáze měkkou matici, ve které jsou zakotveny krystalické útvary. V rámci lamelární struktury pak amorfní fáze tvoří ohebné části řetězců, které zajišťují možnost skládat řetězec jako skládaný metr. [1,10]

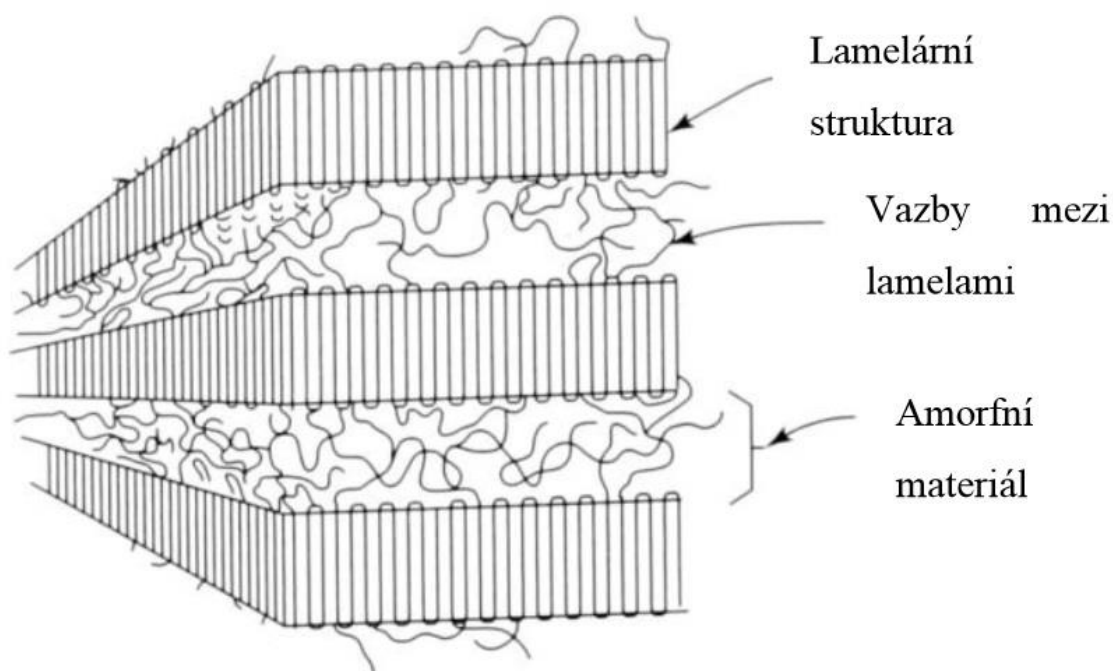
1.3.2.2 Krystalická fáze

Stejně jako u nízkomolekulárních látek mohou vznikat útvary s pravidelným uspořádáním, kterým říkáme krystaly, mohou tyto pravidelné útvary vznikat u látek vysokomolekulárních. Ovšem u těchto látek jsou tyto útvary nazývány krystality, to proto, aby bylo jasné, že vzhledem ke skutečným krystalům jsou méně dokonalé. Na druhou stranu oproti anorganickým krystalům mohou vznikat podstatně složitější krystalické struktury. Jak již bylo řečeno, polymer nemůže být tvořen pouze čistě krystalickou fází. Vždy obsahuje určité procento fáze amorfní. Podíl krystalické fáze v polymeru nám určuje tzv. stupeň krystalinity a jeho hodnota má významný vliv na výsledné vlastnosti polymeru. Obecně můžeme říct, že krystalickou fází tvoří uspořádané segmenty makromolekul uložené těsně vedle sebe, přičemž za jejich soudržnost mohou sekundární vazby mezi jednotlivými segmenty. Podle způsobu uspořádání a v závislosti na vnějších podmínkách pak vznikají různé krystalické útvary.

a) Monokrystaly

Monokrystaly, zvané též lamely jsou považovány za základní morfologickou formu semikrystalického polymeru. Vznikají za laboratorních podmínek při pomalé izotermní krystalizaci z velmi zředěných roztoků, výjimečně pak z tavenin při velmi pomalém ochlazení. Tyto útvary mají destičkovitý tvar a za konstantních podmínek krystalizace mají velmi uspořádaný charakter a stejnou tloušťku. Tato tloušťka se pohybuje v intervalu $(7 - 14) \pm 2$ nm a je silně závislá na způsobu přípravy a teplotě krystalizace, kdy exponenciálně roste spolu se zvyšující se teplotou. Zajímavé je, že tloušťka nezávisí na relativní molekulové hmotnosti, respektive na délce řetězce polymeru. Bylo zjištěno, že přednostně krystalizují molekuly s optimální molekulovou hmotností (pro polyetylen asi 10 000). Molekuly, které mají větší nebo menší délku, případně obsahující poruchy na řetězci a nečistoty, vcházejí do krystalitů později, popřípadě jsou úplně vytlačovány do amorfní fáze. Pomocí elektronové difrakce bylo prokázáno, že osy souběžně skládaných segmentů řetězce jsou kolmé na rovinu těchto lamel, které se říká bazální rovina. S tím souvisí důkaz, že průměrná délka molekul je tisíckrát větší, než tloušťka lamely, což bylo vysvětleno pomocí teorie *skládání řetězců*, jenž nám říká, že se makromolekuly pravidelně ohýbají na povrchu lamely a opakovaně vstupují do téže lamely. Vzdálenost protilehlých ohybů je označována jako perioda skládání a odpovídá tloušťce lamely. Uvádí se, že ohyb řetězce je tvořen zhruba 5 – 6 atomy uhlíku a perioda skládání asi 50 – 60 atomy uhlíku. Na obrázku č. 5 je možno vidět znázornění lamelární struktury. [4,11,12]

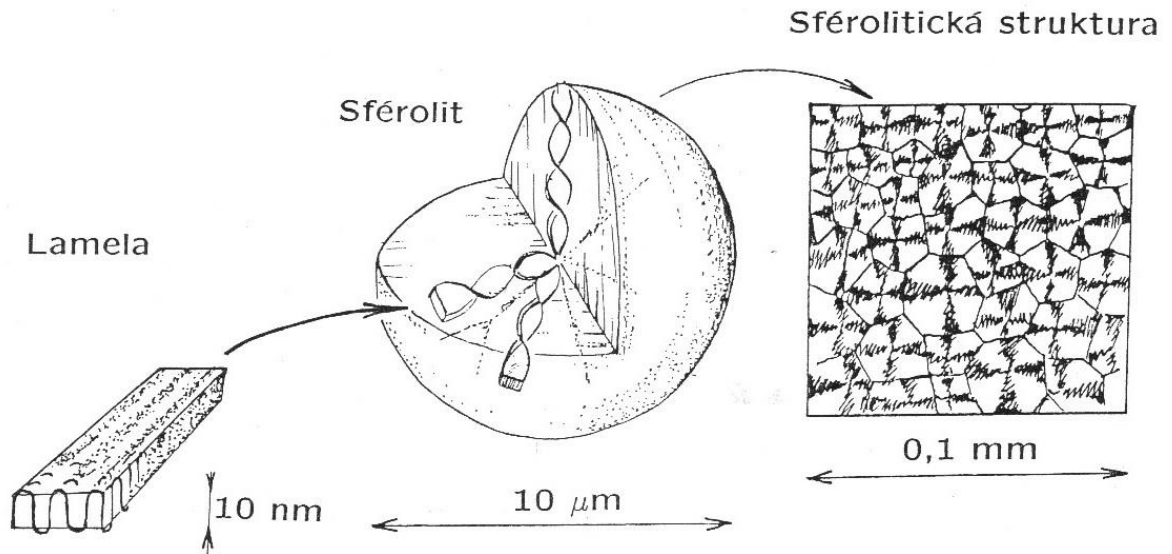
Pomocí rentgenové difrakce s polyetylenem byl vytvořen tzv. *switch-board* model, který do jisté míry odpovídá původní představě roztřepených micel. V rámci této teorie bylo zjištěno, že hodnoty gyračních poloměrů molekul lineárního polyetyleny v tavenině a v krystalu se téměř neliší. Díky tomu bylo vyvozeno, že tyto molekuly nemohou krystalizovat do lamely ohýbáním řetězců a opětovným začleněním do krystalitu, jelikož by vznikaly seskupenější útvary, které by měly mít menší gyrační poloměr. Spíše se předpokládalo, že se molekula zabuduje do krystalitu prakticky ve stejném rozložení, jako v amorfni fázi, jen se v určitých úsecích napřímí a ztuhne v lamelu, s víceméně náhodnými ohyby. Tento model však počítá s proměnlivou tloušťkou lamel v rámci rozdílných rozměrů klubek. To bylo ale opakovaně vyvráceno rentgenovou difrakcí, která potvrzuje geometrickou pravidelnost krystalických lamel. [4]



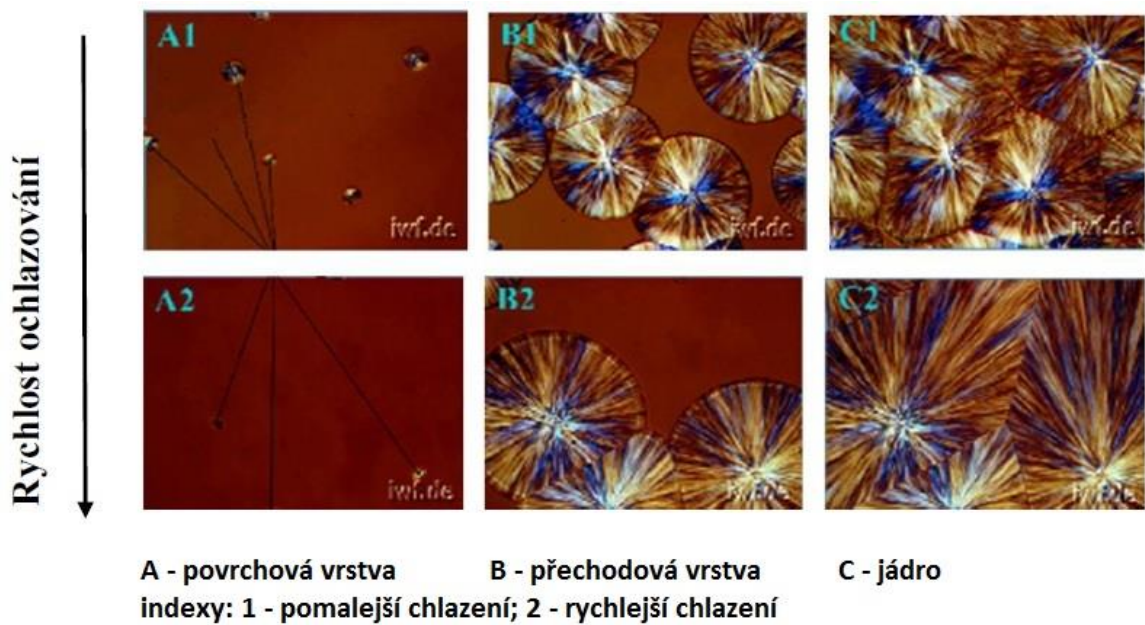
Obr. 5 – Lamelární struktura polymeru [13]

b) Sfěrolity

Sfěrolity vznikají v polymeru, který tuhne z taveniny dostatečně pomalu a bez působení mechanického napětí, případně krystalizací z koncentrovaných roztoků. Předpokládá se, že jsou tvořeny pomocí seskupení mnoha krystalických, bočně nedokonalých a vrtulovitě stočených lamel, které vyrůstají z jednoho společného zárodku a dále se rozrůstají radiálně (do všech směrů). Do určitého okamžiku vzájemného setkání dvou sfěrolitů, mají kulovitý tvar a jejich velikost roste za izotermních podmínek s časem. Při vzájemném setkání dochází k zastavení radiálního růstu a sfěrolity dále dorůstají v prostorové mnohostěny, tvořící pak výslednou sfěrolitickou strukturu. Znárodnění růstu od lamely až do sfěrolitické struktury je na obrázku č. 6. Jejich velikost a počet závisí především na podmínkách nukleace a právě kvantita a kvalita sfěrolitů má výrazný vliv na výsledné optické a mechanické vlastnosti polymeru. Jejich velikost se může pohybovat v poměrně širokém intervalu (0,5 – 100) μm . Obecně lze říci, že při rychlém ochlazení vzniká tzv. jemnozrná struktura s velkým množstvím malých sfěrolitů, případně pouze zárodků, u kterých nedochází k dalšímu růstu sfěrolitů. Naopak s pomalým chlazením vzniká tzv. hrubozrná struktura s menším počtem sfěrolitů, které rostou do větších rozměrů do zaplnění téměř celého objemu polymeru. S tím pak souvisí sfěrolitické rozložení ve vstřikovaných tělesech, kdy je povrchová rychle ochlazená, čímž dochází ke vzniku jemnozrné struktury, případně pak orientované struktury. Naopak v jádře tělesa je odvod tepla nejpomalejší, díky čemuž se v něm vytváří hrubozrná struktura. Mezi jádrem a povrchem lze pak najít ještě přechodovou vrstvu, kde mohou vznikat středně velké sfěrolity, které ale ještě netvoří sfěrolitickou strukturu. Tomuto jevu se říká skin-core efekt a je znázorněn na obrázku č. 7. Důležitou vlastností sfěrolitů je taktéž schopnost způsobovat dvojlom v polarizovaném světle. V polarizačním mikroskopu se pak tyto sfěrolity jeví jako charakteristické útvary s tmavými a světlými segmenty a díky těmto útvarům se vytvářejí tzv. maltézské kříže. Dvojlom se pak může vyskytovat ve dvou typech – pozitivní a negativní. To, jaký dvojlom sfěrolit vykazuje, závisí na vzájemném uspořádání lamel při růstu sfěrolitu, jež může být tangenciální nebo radiální. Obecně obsahují sfěrolity oba typy uspořádání lamel, proto je konečný typ dvojlomu výsledkem vzájemného poměru obou způsobů uspořádání. Varga [16] pak ještě navíc rozlišuje prstencové a radiální sfěrolity, přičemž ty prstencové se projevují pravidelnými koncentrickými kroužky, jež nasvědčují právě zkrucování lamel podél osy růstu. [3,11,14,15]



Obr. 6 – Strukturní hierarchie semikrystalického polymeru od lamely, přes sférolit k sférolitické struktuře [11]

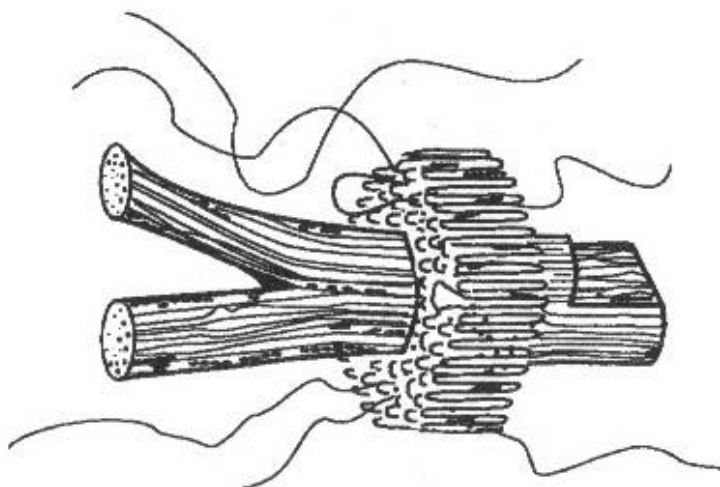


Obr. 7 – Průběh krystalizace v závislosti na rychlosti chlazení a vrstvě polymeru, zobrazený v polarizačním mikroskopu [17]

c) Fibrilární krystaly

Fibrilární krystaly mohou vznikat vlivem mechanického napětí ve smykových polích, případně při nukleaci na cizím povrchu. To může nastat například při vstřikování nebo vytlačování taveniny. Povrchové vrstvy tekoucí taveniny jsou zde namáhány tahovým napětím, což vede k orientaci makromolekulárních řetězců ve směru toku taveniny. Naopak blíže ke středu tělesa působí převážně napětí smykové, což vede k tvorbě lamelárních, případně sférolitických struktur. Následkem toho je výskyt skin-core efektu u vstřikovaných těles z izotaktického polypropylenu, což jako první dokázal Kantz a kol. [18] Obecně se jedná o řádkově orientované struktury, tvořící fibrily, případně až vlákna. Fibrily jsou tvořeny skládanými řetězci, stejně jako lamely, avšak oproti lamelám zde dochází ke skládání řetězce ve směru působícího napětí. Vlákna jsou pak tvořena seskupením více fibril. Pomocí různých metod dlužení lze pak dosáhnout orientace makromolekul, případně tvorby fibril a vláken v celém objemu polymeru. Nejvíce typickým představitelem takového procesu je orientace jednoosým dlužením, které může ještě probíhat za horka nebo za studena, v závislosti na teplotě dlužení. [3,14,16]

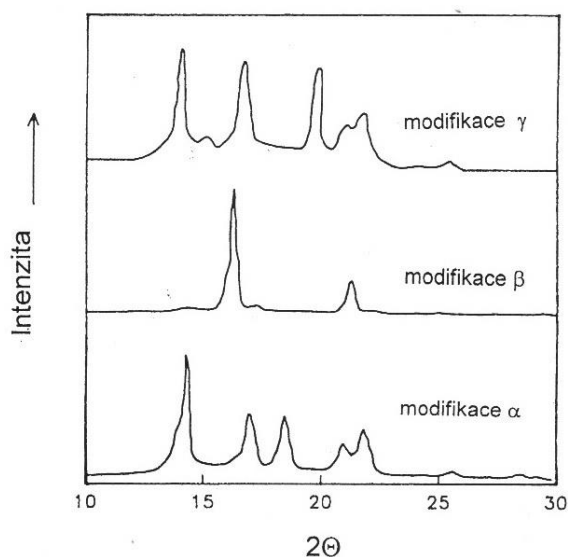
V ještě výraznějších smykových polích, zejména pak v intenzivně promíchávaných se může tvořit struktura označovaná jako ražniči, případně shis-kebab. Model takové struktury je na obrázku č. 8. Část shis je tvořena vláknitými krystaly orientovanými ve směru toku taveniny, a na nich jsou jakoby navlečeny krystalické lamely, které zaujímají podstatnou část objemu. [3]



Obr. 8 – Shis-kebab struktura [3]

1.3.2.3 Krystalografické modifikace izotaktického polypropylenu

Izotaktický polypropylen je polymorfní polymer. Ze strukturního hlediska může v teplotním intervalu mezi teplotou tání T_m a teplotou skelného přechodu T_g krystalizovat ve třech krystalografických modifikacích: α -fáze, β -fáze, γ -fáze a čtvrtým speciálním případem je smektická forma. Tyto jednotlivé fáze se mohou přeměňovat v jiné, stejně jako mohou koexistovat pospolu. Vznik a přeměny jednotlivých struktur závisí hlavně na takticitě řetězce a na podmínkách krystalizace. Cheng a kolektiv [1] studovali jednotlivé fáze pomocí širokouhlé rentgenové difrakce (WAXS) a zjistili, že křivka pro každou fázi má specifický tvar a charakteristické píky, což je znázorněno na obrázku č. 9.



Obr. 9 – Difraktogramy modifikací α , β a γ izotaktického polypropylenu [1]

Nejstabilnější je modifikace α , která vzniká nad teplotou 130°C . Předpokládá se, že sousední řetězce v její základní krystalické buňce jsou uloženy s opačným smyslem šroubovice. Tvoří monoklinickou strukturu, jejíž elementární buňka má následující parametry: $a = 0,666 \text{ nm}$, $b = 2,078 \text{ nm}$, $c = 0,6495 \text{ nm}$, $\beta = 99,62^{\circ}$ a $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$ [19]. Daný typ modifikace studoval Guerra se svými kolegy [21] a uvádí, že se α -fáze může vyskytovat s různým stupněm uspořádání s náklonem metylových skupin nahoru nebo dolů. Vycházeli ze dvou mezních situací a to že fáze α_1 je tvořena náhodným rozložením náklonu metylových skupin a fáze α_2 je tvořena segmenty s výrazným uspořádáním. Pomocí metody WAXS zjistili, že difraktogramy obou mezních případů se liší pouze intenzitami reflexí. Předpokládali tedy, že každý typ má jinou teplotu tání, přičemž tato se zvyšuje s rostoucím

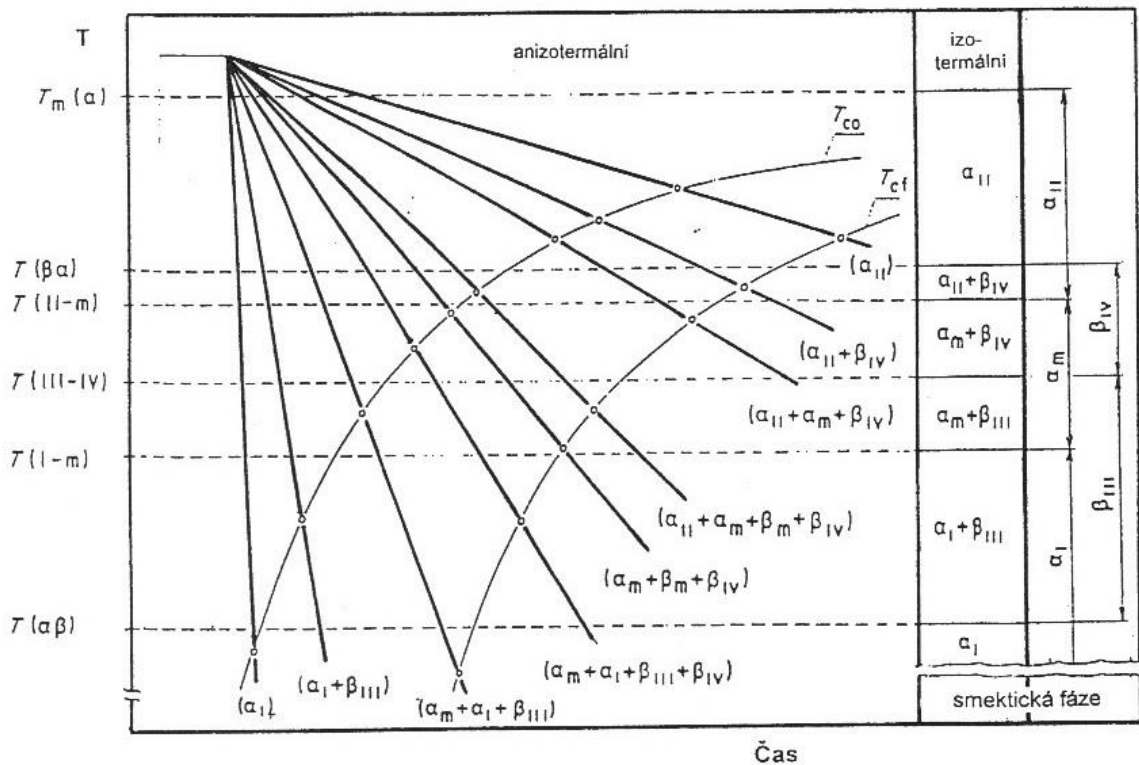
stupněm uspořádání. Současně pomocí DSC měření ukázali, že neuspořádaná modifikace přechází na uspořádanější při teplotě nad 150°C a tedy, že je tento přechod uskutečňován rekrystalizací přes taveninu. I když vše ukazovalo na to, že by se měly mezní modifikace α_1 a α_2 výrazně lišit bodem tání, vykazoval temperovaný materiál na DSC křivce pouze jedno maximum, což bylo nakonec vysvětleno existencí plynulé řady přechodných struktur mezi oběma mezními případy.

Modifikace β vzniká při teplotách krystalizace 110 až 120°C zpravidla za přítomnosti specifických nukleačních činidel (nejúčinnější je kyselina pimelová a stearát vápenatý v poměru 1:1), smykového napětí, případně v rámci zonální krystalizace a krystalizace v teplotním gradientu. Na rozdíl od předchozí, má modifikace β sousední řetězce v krystalické buňce uloženy se stejným smyslem šroubovic. Elementární buňka β modifikace tvoří trigonální strukturu s parametry: $a = b = 1,247$ nm, $c = 0,635$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$ a $\gamma = 120^\circ$ [1,22]. Tato modifikace je termodynamicky nestabilní a při ohřevu může přecházet v modifikaci α . Varga zjistil, že tendence k přechodu $\beta \rightarrow \alpha$ je dána teplotní historií materiálu a dochází k němu, pokud byly vzorky před tavením ochlazeny pod kritickou teplotu, která leží v rozmezí 100 - 110 °C. Pokud tomu tak není, β modifikace se chová jako termodynamicky stabilní. Tento přechod může vznikat taktéž vlivem orientace při procesu dloužení. [16,23,24]

Modifikace γ se obvykle netvoří při typických podmínkách zpracování. Může vznikat krystalizací nízkomolekulárních podílů za vyššího tlaku (nad 200 MPa) nebo při degradaci vzorku, ovšem během této krystalizace již nevznikají vyšší krystalické útvary (sférolity). Elementární buňka tvoří triklinickou strukturu s parametry: $a = 0,654$ nm, $b = 2,14$ nm, $c = 0,650$ nm, $\alpha = 89^\circ$, $\beta = 99,6^\circ$ a $\gamma = 99^\circ$ [25]. Modifikace γ je stabilní při teplotách pod 110°C. [14,26]

Speciálním případem je pak tzv. *smektická* fáze, která může vznikat pomocí velmi rychlého ochlazení taveniny. Tato fáze je méně uspořádaná než výše uvedené modifikace, avšak stále obsahuje drobné oblasti s určitým stupněm uspořádání, které tvoří přechod mezi amorfni a krystalickou strukturou polypropylenu. Pomocí rentgenové difrakce bylo zjištěno, že difraktogramy této fáze obsahují dvě difuzní maxima a několik difrakčních maxim, které jsou ale méně výrazná. [3,14]

V rámci výše zmíněných krystalografických modifikací bylo Keithem a jeho spolupracovníky klasifikováno pět typů sférolitů, tvořících se v průběhu krystalizace v závislosti na podmínkách přípravy, což je znázorněno na obrázku č. 10. Sférolity typu α se vyznačují neobvyklým větvením radiálních lamel pod úhlem téměř 90° , tedy obsahuje lamely radiálně i tangenciálně uspořádané. Právě na jejich vzájemném poměru pak závisí znaménko výsledného optického dvojlomu. Pokud převažuje tangenciální větvení, výsledný dvojlom je pozitivní a vzniká při teplotách pod 134°C (α_{II}) a naopak, při převážení radiálního větvení se jedná o dvojlom negativní, vznikající při teplotách nad 137°C (α_I). Hraniční situace pak nastává při stejném poměru, kdy nastává dvojlom smíšený (α_m). V případě sférolitů typu β dochází k větvení radiálních lamel pod ostrými úhly, tudíž vykazují pouze negativní dvojlom. Ovšem rozlišuje se mezi dvěma typy. První, bez extinčních pásů vzniká při teplotách pod 128°C (β_{III}) a druhý, s extinčními pásy, vznikající v intervalu $128 - 132^\circ\text{C}$ (β_{IV}). [14,22]



Obr. 10 – Tvorba jednotlivých typů sférolitů v průběhu krystalizace [16]

1.4 Vlastnosti polypropylenu

Obecně je polypropylen jeden z nejllehčích termoplastů, což je dáno jeho nízkou hustotou. Ta se samozřejmě mění se stupněm krystalinity, jehož hodnota pro izotaktický polypropylen je poměrně vysoká a dosahuje 60 - 75%. Díky tomu je neprůhledný s lehce nažloutlým zákalem, ovšem vzhledem k jeho nízkým zpracovatelským teplotám je dobře barvitelný, jelikož nedochází k degradaci barvicích pigmentů. [30]

Při jeho zapálení hoří světlým plamenem s namodralým středem, přičemž nedochází k jeho odkapávání a jeho zápach je typicky parafínový.

1.4.1 Chemické vlastnosti

Mezi dalšími vlastnostmi polypropylenu, které bychom mohli vyzdvihnout, patří jeho výborná odolnost vůči polárním rozpouštědlům, jež je dána nepolárním charakterem polypropylenu. Je nerozpustný ve všech organických rozpouštědlech až do 90°C, kdy se začíná rozpouštět v chlorovaných a aromatických uhlovodících a botná v ketonech, uhlovodících a esterech. Výjimkou jsou silná oxidační činidla (dýmavá kyselina dusičná a koncentrovaná kyselina sírová), která mohou způsobovat botnání a následnou degradaci i za nižších teplot. [3,31]

Další výhodou je, že nepropouští plyny a páry, s čím souvisí jeho nízká navlhavost. Pro granulát se uvádí nasákavost menší než 0,1%, díky čemu odpadáva nutnost předsoušení materiálu před samotným zpracováním a taktéž nutnost balení do ochranných obalů při jeho přepravě. Vzhledem k tomu, že jeho nasycený řetězec je tvořen pouze uhlíky a vodíky, je zdravotně nezávadný. [32]

Mezi jeho hlavní nevýhody, kromě níže zmíněné křehkosti za nižších teplot, je náchylnost ke korozi působením tenzoaktivních látek za současně přítomného mechanického napětí. To způsobuje tvorbu větších či menších puklin, v závislosti na působících faktorech. [3]

Další výraznou nevýhodou je poměrně nízká odolnost vůči UV záření. Odolnost lze zlepšit použitím stabilizátorů, což jsou látky, které absorbují UV záření a přeměňují jej na záření energeticky chudší. Takovými stabilizátory mohou být například deriváty benzofenonu, kyseliny salicylové, prostorově stíněné aminy a případně pigmenty (zvláště bílé). Ovšem Veselý [35] ve své práci uvádí, že i takto ošetřené materiály mají maximální životnost na slunci 5 let.

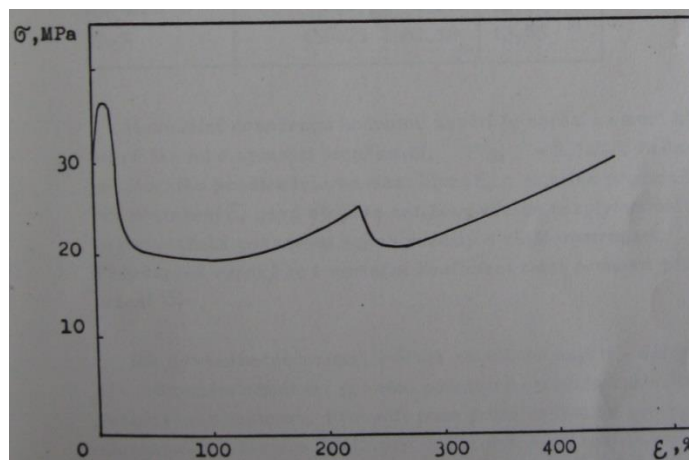
1.4.2 Elektrické vlastnosti

Vzhledem k tomu, že polypropylen neobsahuje delokalizované elektrony, které by se mohly volně pohybovat materiálem, má velmi dobré izolační vlastnosti v široké škále frekvencí, jako vysoká izolační pevnost, nízká dielektrická konstanta a nízký ztrátový činitel. V rámci aplikací, kdy je potřeba elektrická vodivost polypropylenu, se do něj přidávají vodivé materiály, například uhlík. [33,34]

1.4.3 Mechanické vlastnosti

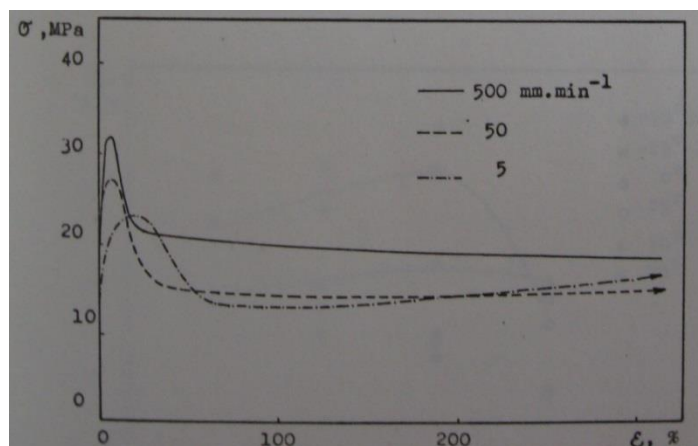
Polypropylen má za normálních podmínek poměrně vysokou mez pevnosti v tahu i tlaku, tvrdost, houževnatost a odolnost proti otěru. Ovšem při poklesu teploty do záporných hodnot, se houževnatost výrazně snižuje a materiál je za těchto podmínek křehký, což je způsobeno nízkou hodnotou skelného přechodu polypropylenu kolem 5°C. Modifikací pomocí kaučuků dochází ke snížení teploty skelného přechodu a tím ke zvýšení houževnatosti při záporných teplotách, čehož se využívá k výrobě automobilových nárazníků. [3,27]

Zkoumání mechanických vlastností izotaktického polypropylenu typu Mosten 58412 se věnovala před 30 lety ve své práci Handlová [28]. Ukázala, že tahová křivka získaná za laboratorní teploty (23°C) a rychlosti posuvu čelistí $v = 50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, tvarově odpovídá křivkám typických krystalických polymerů, tedy obsahuje výraznou mez kluzu, oblast orientace a zpevnění i konečné přetržení (Obrázek č. 11). V oblasti tvorby krčku se na křivce objevuje menší maximum, svědčící o částečné přestavbě struktury v průběhu orientace.



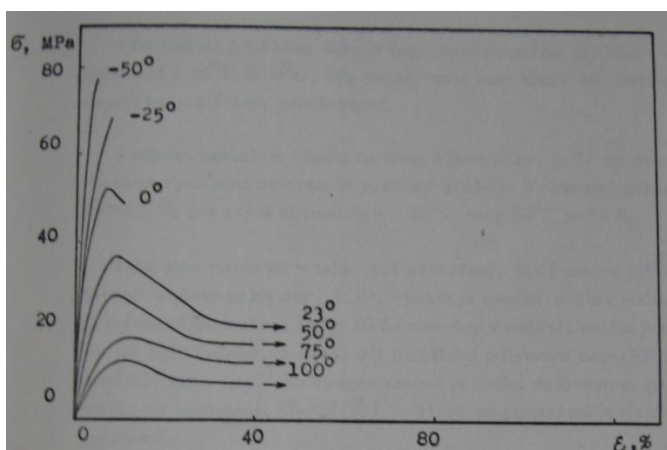
Obr. 11 – Tahová křivka PP Mosten 58412, $t = 23^\circ\text{C}$, $v = 50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ [28]

Průběh závislosti napětí na deformaci je velmi výrazně ovlivněn především rychlostí zatěžování a teplotou. Z tohoto důvodu byly zkoušky provedeny taktéž při snížených a zvýšených teplotách s různou rychlostí deformace. Získané veličiny jsou přehledně uvedeny v příloze č. 1, avšak je nutné podotknout, že z experimentálních důvodů byly některé kombinace podmínek měření vynechány. Při oněch dalších měření Handlová zjistila, že v oblasti teploty kolem -50°C dochází i při velmi malých rychlostech deformace ($v = 0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$) k rychlému růstu napětí až do maximální hodnoty (60-80 MPa). Během velmi krátké doby tak dojde k nashromáždění velkého množství energie, jež se nestačí rovnoměrně rozložit do celého objemu tělesa a v nejslabších místech tělesa pak dochází k překročení kritického napětí a lomu. Proto bylo další měření vlivu deformační rychlosti na průběh deformační křivky prováděno při teplotě 50°C , což je znázorněno na obrázku č. 12. Lze vypořadovat, že s klesající rychlostí deformace dochází ke snížení a rozšíření oblasti meze kluzu. Díky naměřeným datům lze konstatovat, že pevnost v tahu roste se zvyšující se rychlostí deformace. Obdobně je tomu u meze pevnosti při přetržení. Pevnost taktéž roste se zvyšující se rychlostí deformace až do rychlosti $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Při dalším zvyšování rychlosti dochází naopak k poklesu pevnosti.



Obr. 12 – Tahové křivky PP při různých rychlostech deformace, $t = 23^{\circ}\text{C}$ [28]

Obdobně bylo provedeno měření při rychlosti deformace $v = 50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ v oblasti teplot od -50°C do 75°C s teplotním intervalem 25°C , což je znázorněno na obrázku č. 13. Ze získaných výsledků vyplývá, že přechod křehkého lomu k lomu houževnatému probíhá v rozmezí teplot od -25°C do 0°C , kdy se v tahové křivce objevuje mez kluzu. U teplot na 0°C dochází k poklesu meze kluzu se zvyšující se teplotou. Lze tedy říci, že se vzrůstající teplotou se snižuje pevnost materiálu.



Obr. 13 - Tahové křivky PP při různých teplotách, $v = 50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ [28]

Další vlastností polypropylenu, kterou se Handlová [28] zabývala, je rázová houževnatost, která byla měřena pomocí Charpyho kladiva. Hlavním cílem, krom získání absolutních hodnot houževnatosti, byla snaha stanovit přibližnou teplotu křehnutí polymeru. Proto bylo měření provedeno v intervalu teplot od -45°C do 23°C . Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 2. Můžeme vidět, že do teploty 0°C houževnatost roste, se zvyšující se teplotou, ovšem tyto změny jsou poměrně malé. Až v oblasti 0°C až 10°C vidíme prudký nárůst energie potřebné k přeražení zkušebního tělesa, kdy při teplotě 10°C je rázová houževnatost maximální v celé sledované oblasti a 3,8x větší, než při teplotě 0°C . Při dalším zvyšování teploty pak houževnatost mírně klesá a při laboratorní teplotě 23°C již nedochází k lomu zkušebního tělesa. Lze tedy konstatovat, že polypropylen Mosten 58412 ztrácí svou křehkost v intervalu teplot od 0°C do 10°C a stává se více houževnatým materiálem.

Tab. 2 – Rázová houževnatost v závislosti na teplotě [28]

$T, ^\circ\text{C}$	58412	
	$a_n, \text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	
	\bar{x}	$V, \%$
- 45	11,82	4,21
- 40	12,11	4,74
- 30	12,50	6,33
- 25	13,50	3,10
- 20	13,91	5,70
- 15	17,25	6,27
- 10	16,82	3,51
0	17,90	8,20
10	86,40	7,85
15	78,42	13,25
23	bez lomu	

1.4.4 Termické vlastnosti

Handlová [28] se taktéž zabývala tepelnými vlastnostmi polypropylenu Mosten 58412. Konkrétně měřila teploty tání za použití diferenciální termické analýzy (DTA), která je založena na měření rozdílu teplot zkoumaného a referenčního vzorku a pomocí termomechanické analýzy (TMA), jež je založena na penetraci hrotu do vzorku za použití minimální přitlačné síly. V rámci metody DTA byla naměřena teplota tání $T_m = 163^\circ\text{C}$, v rámci TMA pak $T_m = 167,2^\circ\text{C}$. Rozdíl mezi získanými hodnotami je poměrně malý, proto je můžeme označit za odpovídající a je dán nejspíše odlišnými principy použitých metod. V porovnání s ostatními plasty má polypropylen poměrně vysoký bod tání a s tím související vysoká maximální teplota použití až 135°C . Zajímavé je, že při měření polypropylenu s plnivem CaCO_3 vykazovala teplota tání s rostoucí koncentrací plniva jen minimální pokles, konkrétně 2°C v celé koncentrační oblasti. Tudiž lze konstatovat, že přítomnost daného typu plniva v matrici polypropylenu snižuje teplotu tání jen nevýrazně.

1.4.5 Hustota

Studiem hustoty polypropylenu Mosten 58412 se zabýval před 23 lety ve své práci Zakopal [29]. V rámci experimentu použil metodu stanovení hustoty pomocí hydrostatického vážení, za použití destilované vody při teplotě 20°C. Pro výchozí zkušební těleso (lopatku) byla naměřena hustota $\rho = 0,906 \text{ g.cm}^{-3}$. Další měření bylo provedeno pro tělesa dloužená za různých teplot a také tělesa se změněnou tepelnou historií před samotným dloužením. Výsledky těchto měření jsou v příloze č. 2. Můžeme z nich vyvodit, že od teploty dloužení 110°C dochází ke zvýšení hustoty a tato se ještě dále zvyšuje s dále se zvyšující teplotou. Pod touto teplotou byly naměřeny nižší hodnoty hustoty, což je nejspíše dáno tvorbou mikro dutin vznikajících kvůli neschopnosti rychlého přeuspořádání segmentů řetězců, odpovídající rychlosti dloužení. Tvorbu mikro dutin také potvrzuje výskyt výrazného bílého zákalu u těles dloužených pod teplotou 110°C. Obdobně tomu je i u těles s jinou tepelnou historií před samotným dloužením. Liší se pouze teplotou, od které dochází k nárůstu hustoty a byla určena jako 130°C.

1.5 Fyzikální stárnutí a degradace

Struktura polypropylenu se mění s časem obdobně jako u jiných polymerních materiálů. Tyto změny lze sledovat různými chemickými a fyzikálními metodami, pomocí měření řady vlastností v rámci časové závislosti. Změny mohou nastávat samovolně nebo jsou vyvolány působením vnějších vlivů. Souhrnně je lze označit pojmy stárnutí a degradace, přičemž se tyto termíny do určité míry překrývají, ale nejsou úplně totožné. Termínem fyzikální stárnutí se bere v potaz především časový faktor, přičemž nemusí nutně docházet ke zhoršování vlastností a tyto změny probíhají zpravidla samovolně. Naopak pod pojmem degradace rozumíme změny vyvolané vnějšími vlivy, mající za následek zhoršení výsledných vlastností polymeru. [3]

1.5.1 Fyzikální stárnutí

U semikrystalických polymerů, tedy i u polypropylenu, je fyzikální stárnutí pozorováno nad teplotou skelného přechodu, což souvisí s pohyblivostí amorfní fáze. To je dáno tím, že fyzikální stárnutí je důsledkem především dokrystalizací a zmenšováním volného objemu mezi molekulárními řetězci, na což má přímý vliv právě pohyblivost amorfní fáze. Míra těchto změn na jednotku času je dána rozdílem teploty stárnutí a teploty skelného přechodu. Projevy stárnutí tedy rostou se zvyšující se teplotou skladování polymeru, při které ke stárnutí dochází. Vzhledem k tomu, že polypropylen má teplotu skelného přechodu poměrně nízkou, dochází u něj k fyzikálnímu stárnutí již za laboratorních podmínek. Ke zmenšování volného objemu dochází vlivem zvýšení mobility amorfní fáze, tedy i rozbalování statistických klubek a zamotaných řetězců, což má za následek růst tuhosti, tvrdosti a meze kluzu, ale taktéž pokles tažnosti a houževnatosti. Například podle Eliska [42] poklesla lomová houževnatost u vzorků PP starých 7 let, uložených ve tmě při laboratorní teplotě, o maximálně 6% což není mnoho, ale je nutno brát v potaz, že vzorky nebyly nijak zatěžované, tak jako by k tomu došlo při jejich praktické aplikaci. V rámci dokrystalizace nebo taktéž sekundární krystalizace dochází vlivem tepelného pohybu ke snižování koncentrace defektů a ke zdokonalování stávajících krystalů začleňováním některých makromolekul do existujících lamel, které byly zpočátku nekystalické a pro špatnou krystalizační schopnost byly vypuzeny z primárních krystalů, což má za následek zvýšení tloušťky těchto lamel. Důsledkem zmíněných procesů je zvyšování krystalické fáze, tedy krystalinity a s tím spojené zvýšení hustoty polymeru. [3,36,37]

Podle Verma [38] dochází v rámci sekundární krystalizace taktéž k tvorbě sekundárních lamelárních svazků, jež se zabudovávají do tzv. kapalných kapes, kterými jsou odděleny primární lamelární svazky tvořící sférolity. To má sice za následek pokles hustoty zbylé amorfni fáze, avšak celková hustota polymeru tím roste v důsledku objemové kontrakce materiálu, způsobené pod tlakem v oněch kapalných kapsách.

1.5.2 Degradace

Polymery jsou během své existence vystaveny zpravidla dvěma degradačním etapám. První etapa se vyskytuje již při zpracování samotného polymeru, je krátká, ale poměrně intenzivní. V důsledku vysoké teploty a smykovému namáhání může docházet k odbourávání makromolekulárního řetězce a uvolňování plynných zplodin, případně ke štěpení řetězců ve střední části řetězce, kde jsou chemické vazby vystaveny největšímu tahu. Výsledkem zmíněných procesů bývá zpravidla snižování molekulové hmotnosti, případně pak vznik nových, převážně kyslíkatých chemických sloučenin, které následně iniciují druhotnou fotooxidační nebo termooxidační degradaci polymeru. Z toho vyplývá, že již zpracování polymerní taveniny může podstatně ovlivnit dlouhodobou stabilitu materiálu v pevném stavu a proto je nutno polymer chránit vhodnými stabilizátory již při samotném zpracování. Druhou etapou je pak degradace polymeru v pevném stavu a probíhá po celou dobu existence materiálu. Z hlediska působícího degradačního faktoru ji lze rozdělit na oxidační, fotooxidační, termickou, radiační, chemickou a mikrobiologickou. Zpravidla je ovšem polymer během svého života vystaven kombinaci těchto faktorů. U izotaktického polypropylenu je nejvýraznější vliv fotooxidační degradace, vznikající převážně v důsledku působení ultrafialového záření, kdy jeho vlivem dochází ke štěpení makromolekulárních řetězců a vzniku hydroxylových a karbonylových skupin. Konečným důsledkem je pak vznik trhlin, které jsou příčinou pronikavého zkřehnutí materiálu, tedy snížení tažnosti a houževnatosti tohoto materiálu. Nechráněný polypropylen bývá ve venkovním prostředí znehodnocen již v řádech několika měsíců. Proto se opět používá stabilizátorů, které zamezují tvorbu radikálů, případně deaktivují radikály v polymeru již vytvořené. Mezi tyto látky řadíme primární i sekundární antioxidanty, fotooxidanty a světelné stabilizátory. Zajímavý je také fakt, že u orientovaného polypropylenu je degradace výrazně anizotropní, což má souvislost právě s orientovanou strukturou. Tažnost a houževnatost tak klesá s expoziční dobou ve směru orientace mnohem pomaleji než ve směru příčném. [3,36,39]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

2 CHARAKTERISTIKA MATERIÁLU

Pro studium struktury a vlastností historického izotaktického polypropylenu byl zvolen komerční typ homopolymeru Mosten 58412, vyráběný firmou Unipetrol RPA v Litvínově. Základní charakteristiky stanovené za standardních laboratorních podmínek Státním výzkumným ústavem materiálů v Praze z roku 1989 jsou uvedeny v tabulce č. 3 [28]

Tab. 3 – Charakteristiky polypropylenu Mosten 58412 [28]

izotakticitá	97 až 98 %
index toku	3 až 4 g/10 min
hustota	0,905 až 0,910 g/cm ³
molekulová hmotnost M_w	150 000 až 200 000
M_w/M_n	9
tepelná stabilita podle Vicata	147 °C
modul pružnosti*	1530 MPa
rázová houževnatost*	167 kJ m ⁻²
vrubová houževnatost*	3.8 kJ m ⁻²
tvrdost*	35 MPa
teplota tání	161 až 168 °C

Původní zkušební tělesa pro tahové zkoušky o rozměrech (10x4x150) mm a takéž trámková a destičková tělesa byla připravena vstřikováním ve VÚMCH v Brně. Všechna zkušební tělesa byla vyrobena před 25 lety a uskladněna v kartonové krabici v laboratoři za nepřístupu světla. Podmínky vstřikovacího procesu jsou obsaženy v tabulce č. 4. [14]

Tab. 4 – Podmínky vstřikovacího procesu [14]

teploty sekcí stroje	210/220/230 °C
teplota trysky	230 °C
teplota formy	60 °C
vstřikovací tlak	37,5 MPa
doba vstřiku	3,5 s
dotlak	38 s
doba chlazení	53 s
doba cyklu	57 s

3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

3.1 Příprava vzorků pro mikroskopii

Pro přípravu vzorků pro mikroskopii bylo využito dvou typů mikrotomů. Jako první byl použit Mikrotom sáňkový (Obrázek č. 14), vyrobený firmou Meopta v Československu. Druhým přístrojem byl pak poloautomatický rotační mikrotom Leica RM 2245 (Obrázek č. 15), vyrobený firmou Leica Biosystems v Německu. U vzorků byl kladen důraz hlavně na jejich požadovanou tloušťku 30 μm , důležitou především pro optickou polarizační mikroskopii, aby nedocházelo k překryvu jednotlivých vrstev. Při použití sáňkového mikrotomu zůstávali odřezané vzorky rovné, ale jednotlivé řezy neudržovaly přednastavenou tloušťku. U rotačního mikrotomu zase docházelo ke sbalování odřezků, které se mnohdy nepodařilo vyrovnat. Z těchto důvodů bylo potřeba přípravu vzorků mnohokrát opakovat, dokud vzorek nesplňoval požadované vlastnosti, tedy dokud nebyl rovný a dostatečně tenký.



Obr. 14 – Mikrotom sáňkový



Obr. 15 – Rotační mikrotom Leica RM 2245

3.2 Optická polarizační mikroskopie

Pro zkoumání struktury bylo použito světelného polarizačního mikroskopu PM 303 (Obrázek č. 16), dodaného firmou INTRACO MICRO s.r.o. a vyrobeného v Japonsku. Výsledné snímky byly pořízeny fotoaparátem Canon PowerShot G10 připojeným k počítači a zaznamenávány programem Remote Capture DC. V rámci mikroskopie byla kromě hodnocení struktury měřena velikost sférolitů a vláken pomocí normovaného měřítka o velikosti 1 mm s nejmenším dílkem stupnice 10 μm . Veškerá měření byla provedena za laboratorních podmínek.

Parametry polarizačního mikroskopu PM 303:

světelný zdroj: halogenová lampa (6 V, 30 W)

zvětšení okuláru: 10x

zvětšení objektivu: 5x, 10x, 25x, 40x



Obr. 16 – Polarizační mikroskop PM 303

3.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie byla provedena za použití elektronového mikroskopu Phenom Pro (Obrázek č. 17), vyrobeného firmou PhenomWorld roku 2011 v Eindhovenu v Holandsku. V rámci této metody nemusela být tloušťka vzorků tak malá, jako v případě polarizační mikroskopie, avšak musely být dodrženy maximální možné rozměry 30x30x30 mm, aby bylo možno vzorky upnout k terčiku. Rozsah zvětšení tohoto přístroje je 80 – 45000x a nejmenší rozlišovací schopnost je 17 nm.



Obr. 17 – Skenovací elektronový mikroskop Phenom Pro

3.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

V rámci mikroskopie atomárních sil bylo použito přístroje NTEGRA-Prima (Obrázek č. 18), vyrobená ruskou firmou NT-MDT. Vzorčky měly obdobné rozměry, jako pro skenovací elektronovou mikroskopii, avšak důraz byl kladen rovnost měřeného povrchu, aby nedošlo ke zničení sondy. Získané snímky byly dále zpracovány pomocí programu Gwyddion. Snímky byly pořizovány pomocí různých módů mikroskopu, konkrétně: Height rozlišující rozdílnou výšku povrchu, Phase rozlišující zpoždění signálu v rámci rozdílné hustoty a Mag rozlišující elektromagnetickou odezvu. Měření bylo provedeno za laboratorních podmínek.

Parametry přístroje:

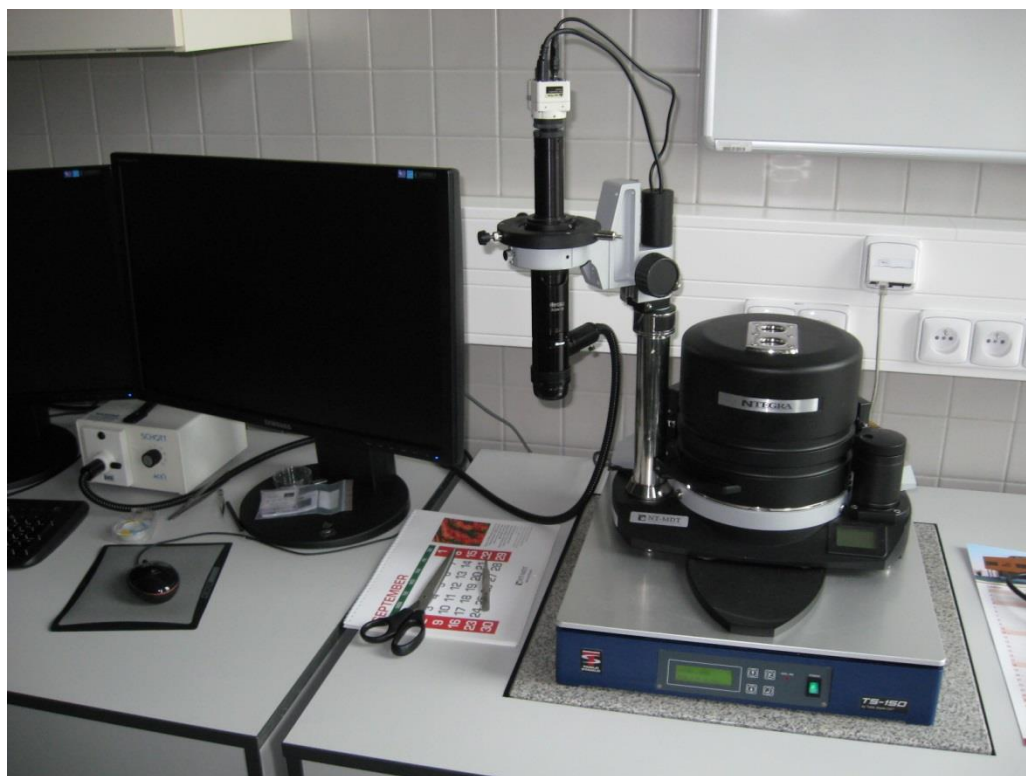
měřicí mód: semikontaktní

sonda: NSG10 pro nekontaktní módy

rychlost skenování: cca 0,3 Hz

rozlišení: 256x256 dpi

skenovaná plocha: 50x50 μm



Obr. 18 – Mikroskop atomárních sil NTEGRA-Prima

3.5 Hustotní měření

Měření hustoty bylo provedeno pomocí metody hydrostatického vážení, za použití analytických vah RADWAG AS 220.R2 (Obrázek č. 19), vyrobené českou firmou RADWAG v roce 2014. Váhy obsahují speciální soupravu a program pro měření hustoty. Jako imerzní kapalina byl použit denaturovaný líh, jehož hustota byla stanovována zvlášť před každým měřením hydrostatickou metodou pomocí skleněné koule, z důvodu závislosti hustoty na teplotě. Teploty měření byly laboratorní a nepřesahovali rozmezí 20 - 25°C.

Parametry hydrostatických vah:

maximální zatížení: 220 g

minimální zatížení: 10 mg

rozlišovací schopnost: 1 mg

odchylka vážení: 0,1 mg



Obr. 19 – Hydrostatické váhy RADWAG AS 220.R2

3.6 Tahové zkoušky

Tahové zkoušky byly provedeny na trhacím stroji SHIMADZU AG-X (Obrázek č. 20), vyrobený japonskou firmou Shimadzu Scientific Instruments. Této zkoušce byly podrobeny pouze lopatky, vyrobené podle normy ČSN 64 0605, určené právě pro tahové zkoušky. Trhací stroj byl připojen k počítači a k vyhodnocení bylo použito softwaru Trapezium-X a získaná data byla následně převedena do programu MS Excel, kde byly vytvořeny výsledné grafy.

Parametry trhacího stroje SHIMADZU AG-X:

maximální síla: 10 kN

maximální síla působící na čelist: 1 kN

výška pracovního prostoru: 1150 mm

šířka pracovního prostoru: 425 mm

maximální rychlost posuvu: 1650 mm/min



Obr. 20 – Trhací stroj SHIMADZU AG-X

3.7 Rázové zkoušky

Pro měření rázové houževnatosti byla použita metoda Charpy, za použití Charpyho kladiva (Obrázek č. 21), vyrobeného německou firmou Werkstoffprüfmaschinen-Leipzig GmbH roku 1968 v Německu. Tato metoda byla použita pro měření houževnatosti pouze u trámků a destiček, z důvodu nedostatečného množství lopatek, které byly přednostně použity pro zkoušky tahové.

Parametry Charpyho kladiva:

délka ramena kladiva: 220 mm

hmotnost kladiva: 0,937 kg

energie kladiva: 3,924 J



Obr. 21 – Charpyho kladivo

3.8 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce byla měřena na Ústavu inženýrství polymerů technologické fakulty UTB. Získaná spektra byla následně zpracována v MS Excel, pomocí programu vytvořeného pro výpočet krystalinity ze získaných difraktogramů. Byla vyhodnocena krystalinita trámek, destiček a lopatek dloužených i nedloužených. K samotnému měření bylo použito přístroje X'Pert PRO, vyrobeného nizozemskou firmou PANalytical. Všechna měření byla provedena za laboratorních podmínek.

Specifikace přístroje X'Pert PRO:

provozní napětí a proud: 40 kV, 30 mA

vlnová délka záření: Cu K- α 0,154056 nm; Cu K- α 0,15418 nm



Obr. 22 – Zařízení X'Pert Pro pro rentgenovou difrakci

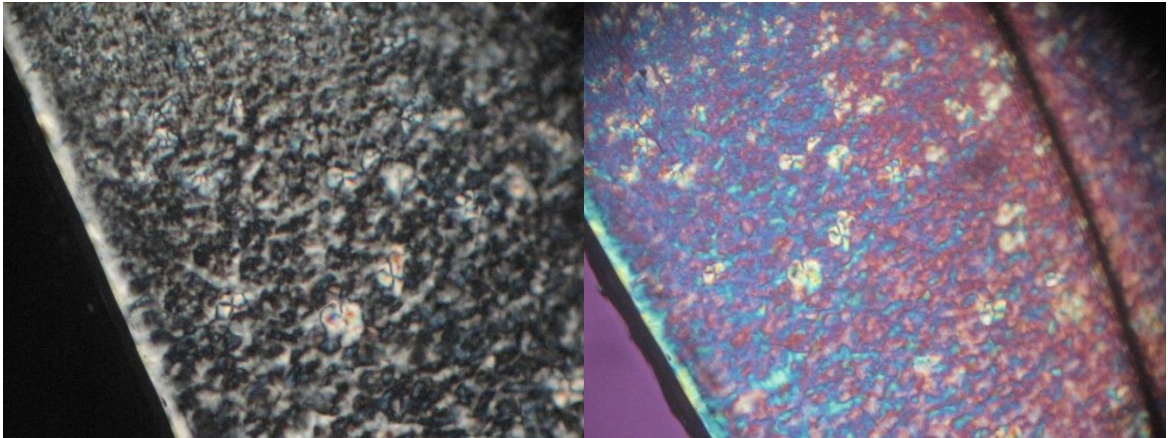
4 NAMĚŘENÉ VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Optická polarizační mikroskopie

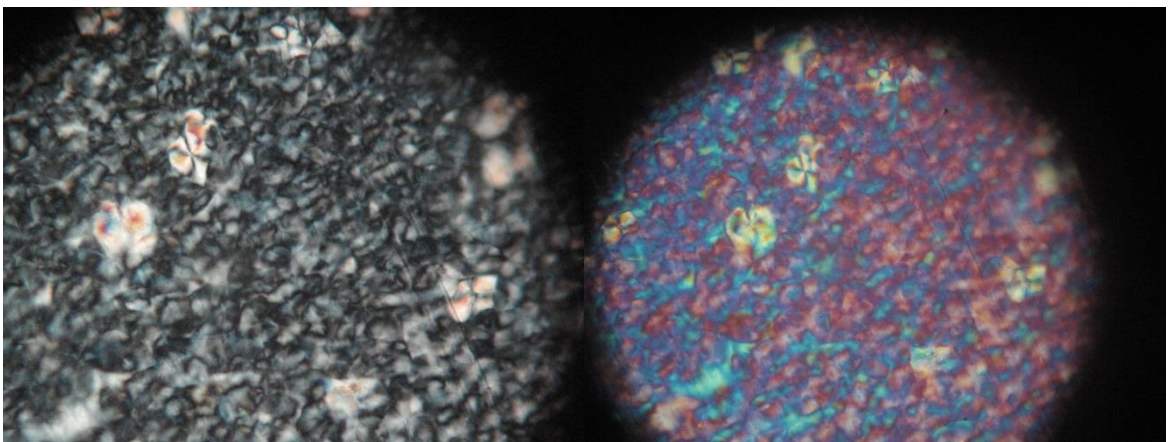
U všech vstříkovaných zkušebních těles byl potvrzen výskyt skin-core efektu. Lze pozorovat okrajovou vrstvu, která neobsahuje žádné vyšší krystalické útvary. Zajímavé je, že u trámkových těles je tato okrajová vrstva tlustší (cca 120 μm), než u těles destičkových (cca 50 μm), což by odpovídalo rychlejšímu a rovnoměrnějšímu ochlazování okrajů trámkových těles. U nedloužených lopatek byla tloušťka obdobná jako u destičkových lopatek, minimálně ve střední části tělesa. Z okrajů lopatek se nepodařilo připravit vhodné vzorky. V přechodové vrstvě je pak možno vidět výskyt menších sférolitů, jejichž velikost se zvětšuje směrem k jádru tělesa. Mezi α -sférolity (zabarvené pod IR kompenzátořem) byl pozorován taktěž výskyt β -sférolitů (jasně zářící s použitím i bez použití IR kompenzátořru), přičemž jejich koncentrace byla mnohem větší u destičkových těles, což by zase odpovídalo rychlejšímu ochlazování dané vrstvy. Tato nejasnost může být způsobena krystalizací v odlišném teplotním gradientu, případně výskytem rozdílného napětí při procesu vstříkování v závislosti na rozdílném tvaru vstříkovaných těles. Tomu nasvědčuje i fakt, že v jádru všech těles nebyly tyto β -sférolity pozorovány, jelikož zde dochází jen k velmi pomalému ochlazování a napětí při vstříkování je zde taktěž nejmenší. Lze pozorovat, že v jádru se vyskytují převážně α -sférolity s negativním dvojlomem, což odpovídá teorii zmíněné v kapitole o krystalografických modifikacích. Na snímcích si můžeme všimnout sférolitů s pozitivním dvojlomem, případně s dvojlomem smíšeným, avšak kvůli jejich malému počtu nejsou vždy patrné na pohled. Všechny tyto sférolity jsou již poměrně velké, rostlé do sebe a vytváří tak rozsáhlou sférolitickou strukturu.

V rámci optické mikroskopie byla taktěž měřena velikost jednotlivých sférolitů, pomocí normovaného měřítka. Nejmenší sférolity typu α , jež se podařilo změřit pod 250 násobným zvětšením (u většího zvětšení byl problém zaostřit strukturu), dosahují velikosti (10 ± 5) μm , největší pak velikosti (90 ± 5) μm . Rozpětí je poměrně velké a je dáno vlastnostmi jednotlivých vrstev. Pro sférolity typu β je toto rozpětí menší, což souvisí s výskytem tohoto typu sférolitu pouze v přechodové vrstvě. Jejich nejmenší naměřená velikost dosahuje (20 ± 5) μm a největší pak (60 ± 5) μm . Zjištěné hodnoty by neměly být brány jako hraniční, jelikož by se teoreticky v tělesech mohly objevovat menší sférolity, které se nepodařilo změřit, jelikož i při dodržení tloušťky vzorku 30 μm , docházelo k interferenci

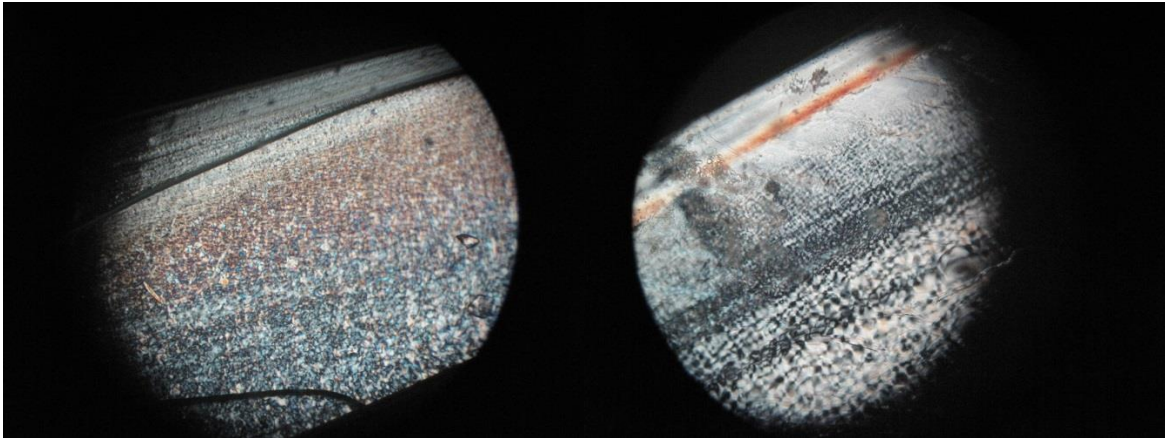
světla od jednotlivých vrstev. Stejně tak by tělesa mohla obsahovat větší sférolity vzniklé díky dostatečnému prostoru kolem jednotlivých nukleačních zárodků.



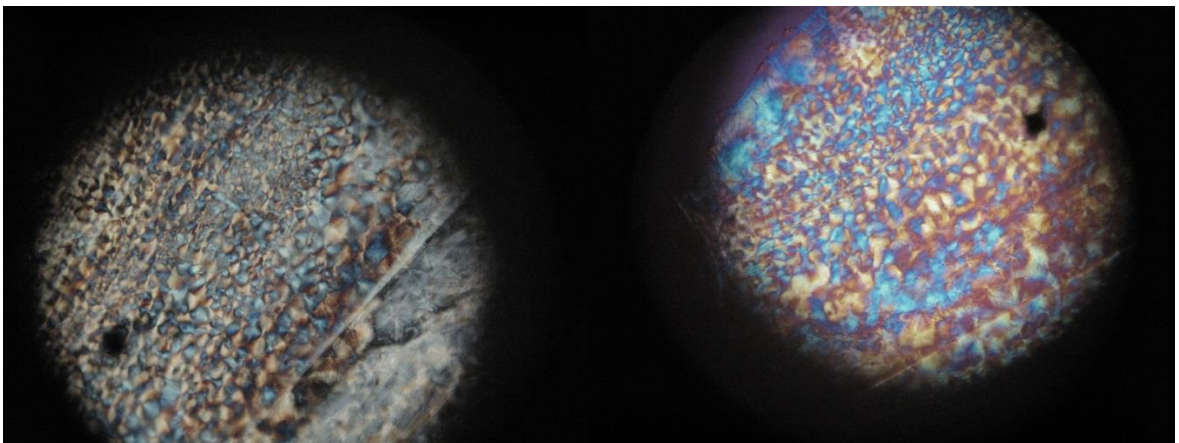
Obr. 23 – Okrajová a přechodová vrstva destičky pod polarizovaným světlem (vlevo) a za použití IR kompenzátoru (vpravo), zvětšení 100x



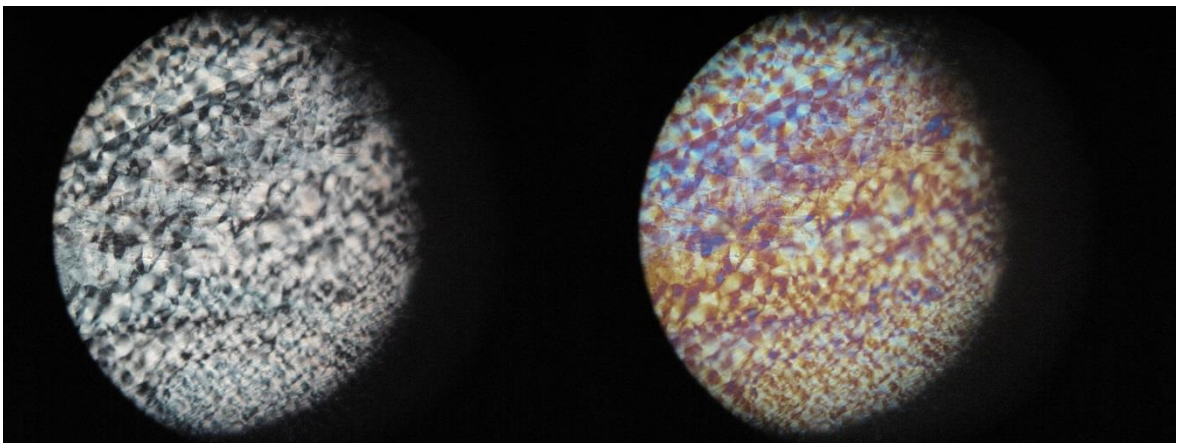
Obr. 24 – Přechodová vrstva destičky pod polarizovaným světlem (vlevo) a za použití IR kompenzátoru (vpravo), zvětšení 250x



Obr. 25 – Okrajová a přechodová vrstva trámku při zvětšení 100x (vlevo) a 250x (vpravo)

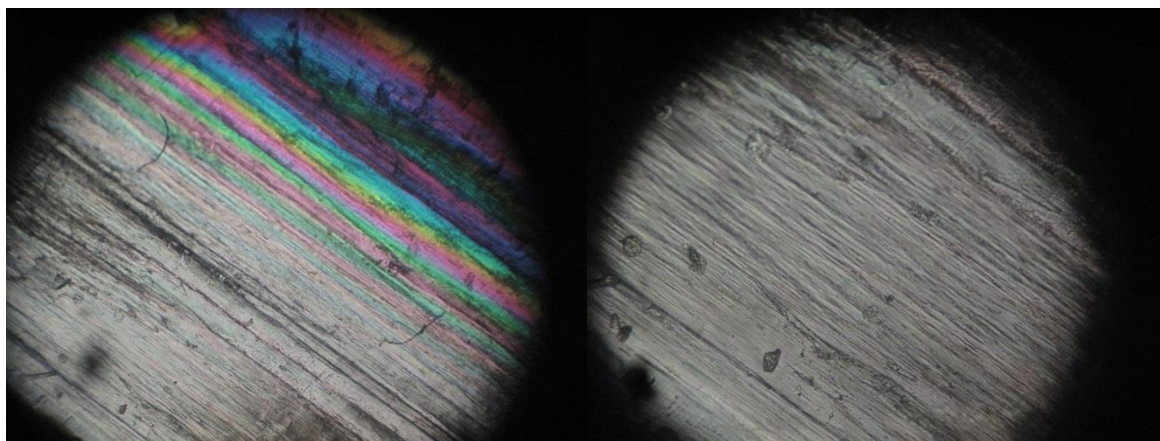


Obr. 26 – Jádru destičky pod polarizovaným světlem (vlevo) a za použití IR kompenzátoru (vpravo), zvětšení 250x

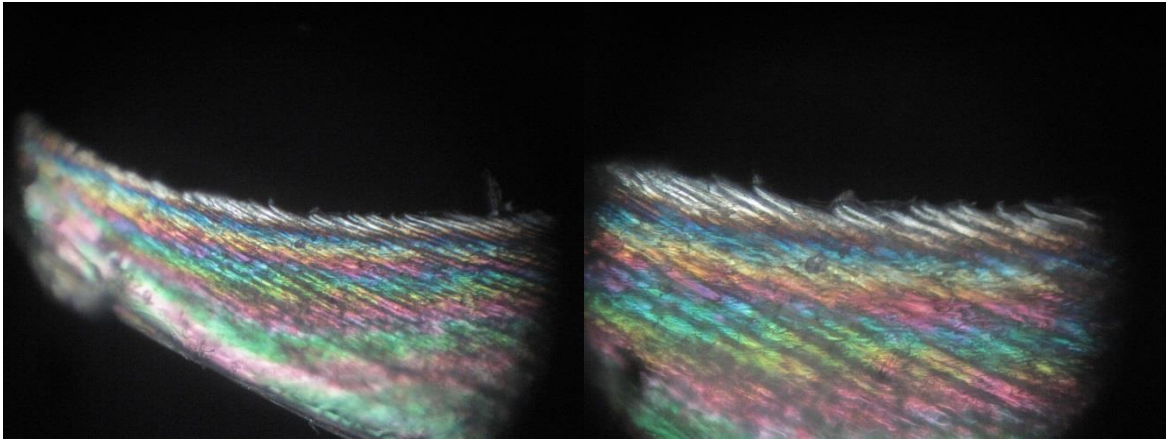


Obr. 27 – Jádru trámku pod polarizovaným světlem (vlevo) a za použití IR kompenzátoru (vpravo), zvětšení 250x

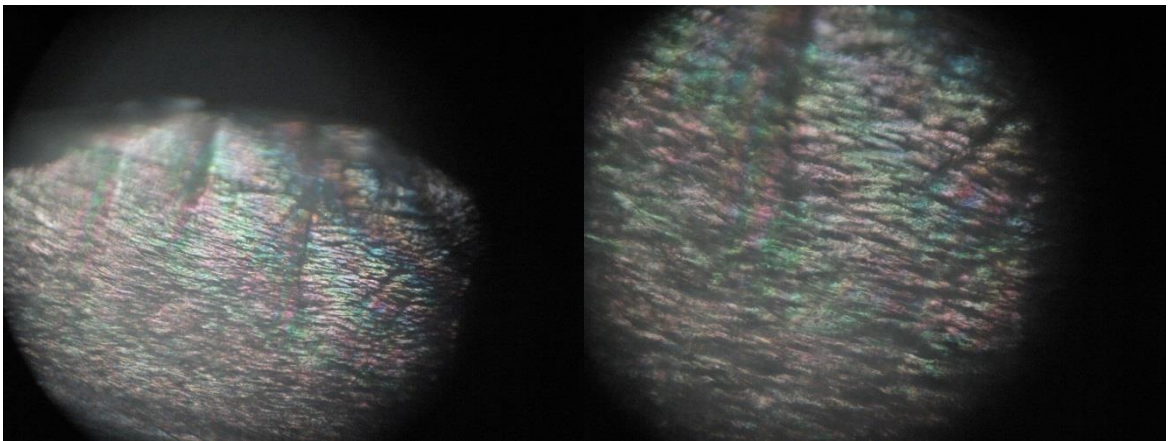
V rámci polarizační optické mikroskopie byly taktéž zkoumány vzorky dložených těles za různých teplot. Při teplotě dložení 100°C, se zvětšením 100x, můžeme vidět orientovanou strukturu, ovšem hranice fibril nejsou dobře viditelné. Jednotlivé fibrily jsou dobře patrné až při použití 250 násobného zvětšení. Potvrzuje se, že již za této teploty jsou všechny fibrily orientovány téměř rovnoběžně ve směru dložení. U těles dložených při teplotě 150°C se nepodařilo připravit dostatečně tenké vzorky, aby byla eliminována interference jednotlivých vrstev, což nasvědčuje hustější struktuře, vznikající díky většímu propojení fibril v příčném směru, než u teploty dložení 100°C. Toto bohužel nebylo potvrzeno pomocí normovaného měřítka, jelikož se nedaly správně odhadnout hranice jednotlivých fibril. Pod mikroskopem byly pozorovány taktéž vzorky, jež se před samotným dložením podrobily temperaci v teplotě 150°C po dobu 4 hodin a následně byly rychle ochlazeny. Na jejich snímcích můžeme vidět, že při teplotě dložení 100°C vzniká taktéž orientovaná struktura, avšak tato struktura obsahuje větší množství mikroductin, což se projevuje vyšší mírou zákalu. Více mikroductin v objemu tělesa může mít i pozitivní vliv, například zvýšení modulu v ohybu.



Obr. 28 – Dložené těleso při teplotě 100°C při zvětšení 100x (vlevo) a 250x (vpravo)



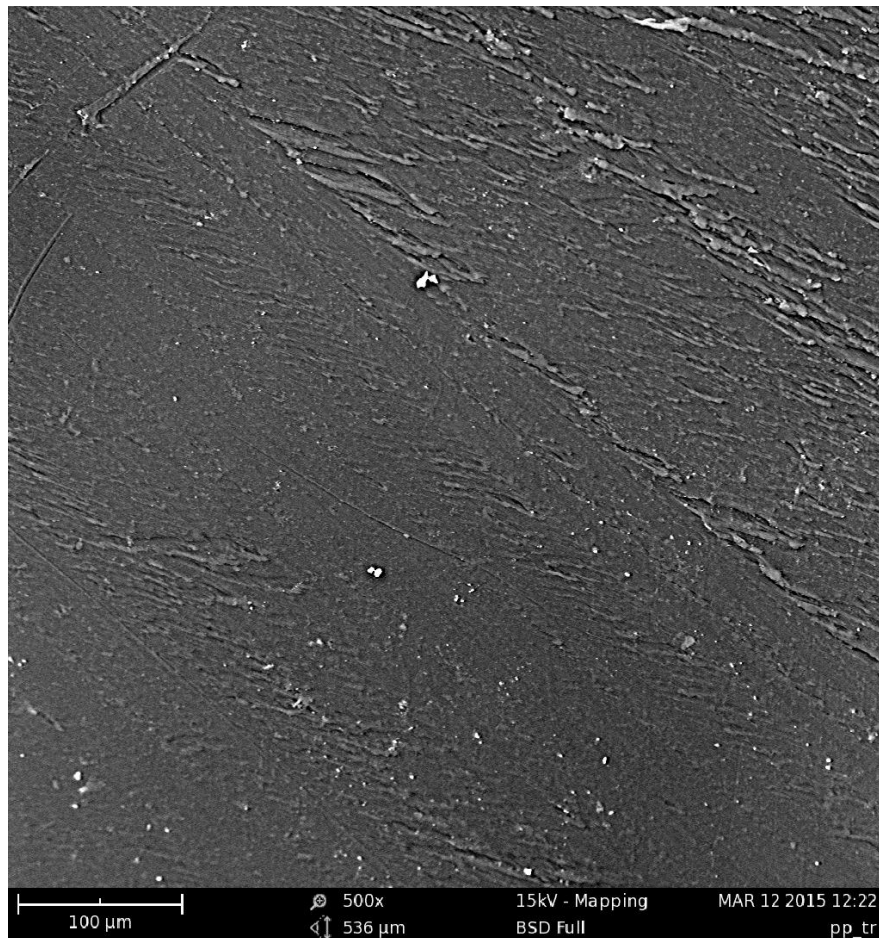
Obr. 29 – Dloužené těleso při teplotě 150°C při zvětšení 100x (vlevo) a 250x (vpravo)



Obr. 30 – Dloužené těleso při teplotě 100°C se změněnou teplotní historií při zvětšení 100x (vlevo) a 250x (vpravo)

4.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

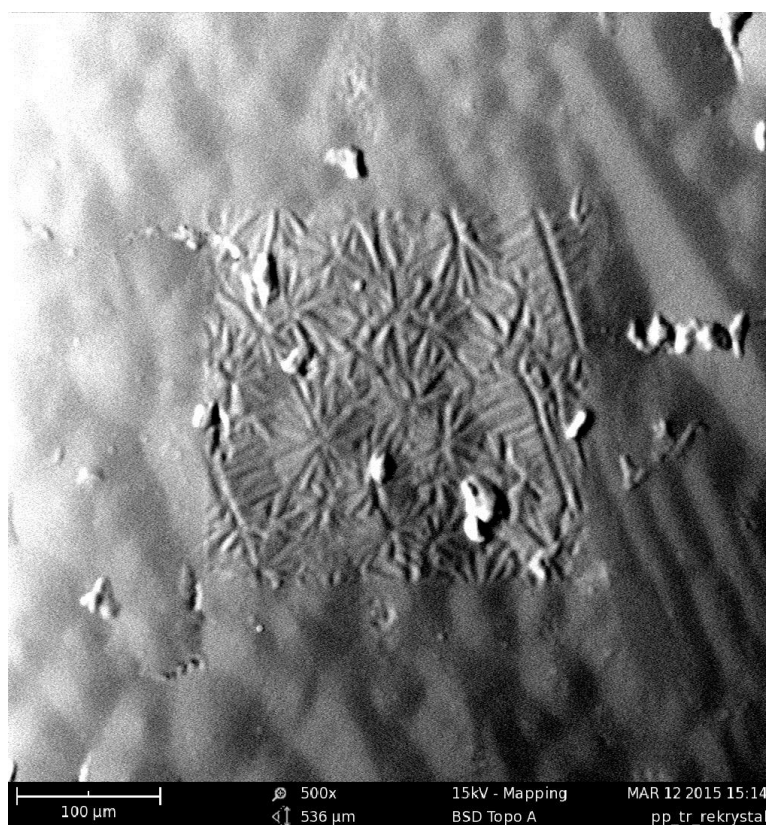
V rámci skenovací elektronové mikroskopie byly vzorky připraveny pomocí mikrotomu do požadovaných rozměrů, bez jakékoliv následné úpravy. To se ukázalo jako nešťastné rozhodnutí, zvláště v případě nedloužených těles. Ze snímků vyplývá, že pro použití dané metody je potřeba upravit povrch vzorku například leptáním kyselinou, jelikož na mnou získaných snímcích bez této úpravy vidíme pouze rýhy od nože mikrotomu. Z tohoto důvodu byly vzorky zahřáty na teplotu zhruba 120 °C a následně chlazeny volně na vzduchu. Po této úpravě je jasně vidět, že se i na odřezané povrchové vrstvě sférolity objevují a jejich velikost se shoduje s velikostí naměřenou pomocí polarizační mikroskopie. Tudíž i neupravený vzorek obsahoval tyto sférolity, pouze nebyly zachytitelné kvůli převažující deformaci způsobené nožem. Navíc čím blíže jsme obraz přiblížili, tím více docházelo k natavování vzorku a struktura sférolitů tak byla více patrná, což opět nefungovalo u neupravených vzorků.



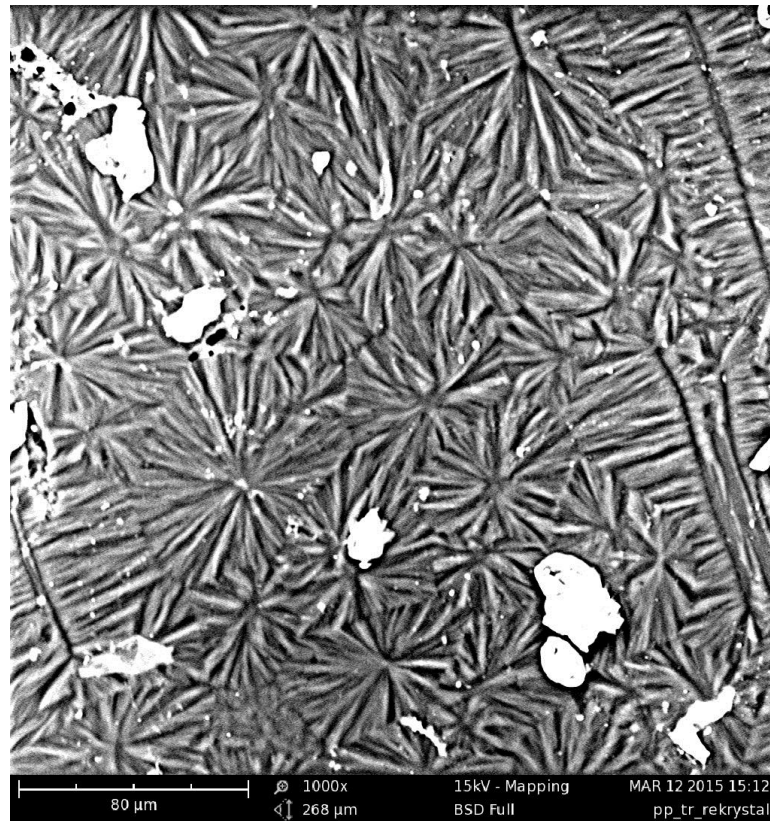
Obr. 31 – Neupravený trámek bez sférolitické struktury, zvětšení 500x



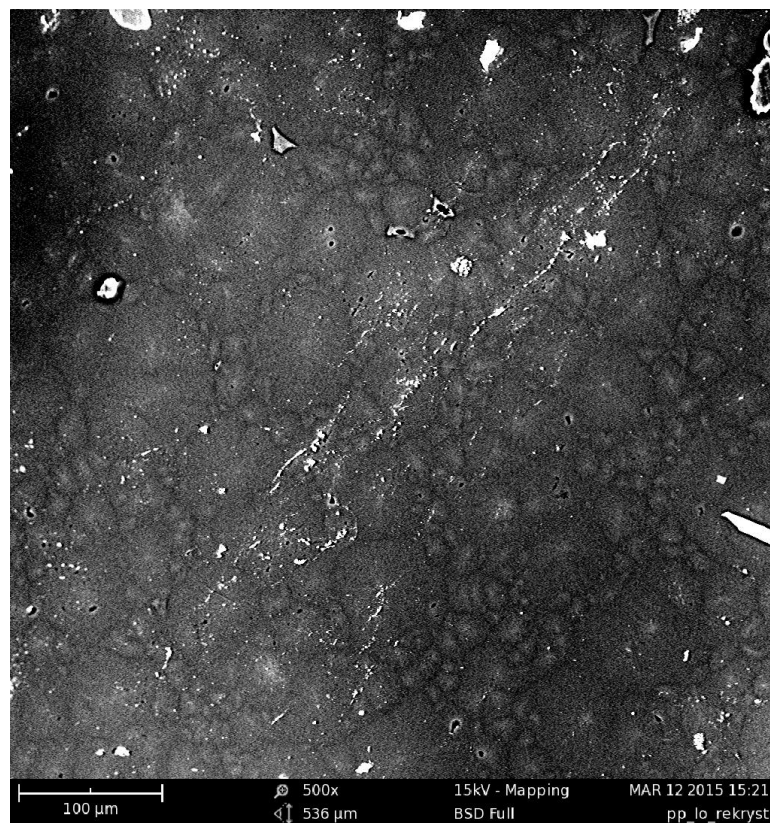
Obr. 32 – Rekrytalizovaný trámek se sférolitickou strukturou, zvětšení 390x



Obr. 33 – Rekrytalizovaný trámek s výraznější sférolitickou strukturou, zvětšení 500x

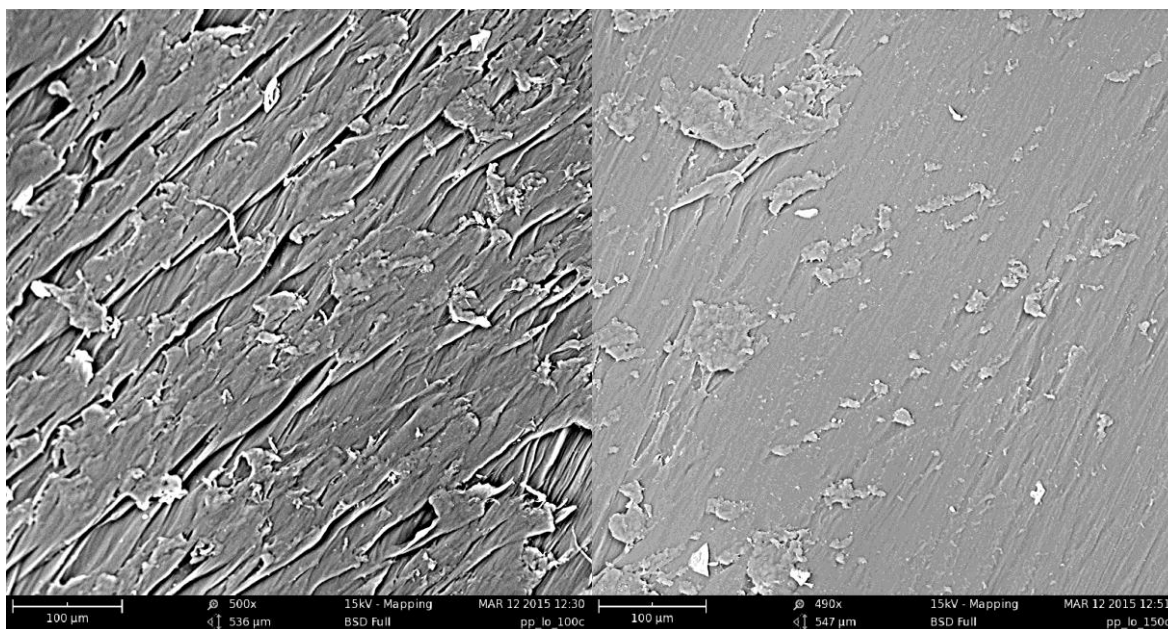


Obr. 34 – Rekrystalizovaný trámek - natavená oblast, zvětšení 1000x

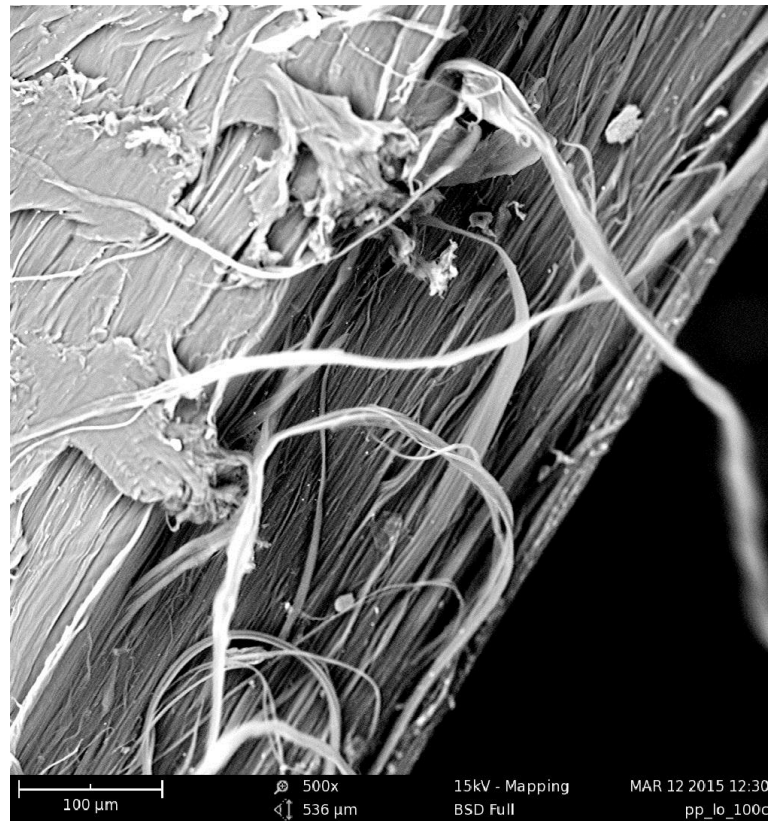


Obr. 35 – Rekrystalizovaná lopatka se sférolitickou strukturou, zvětšení 500x

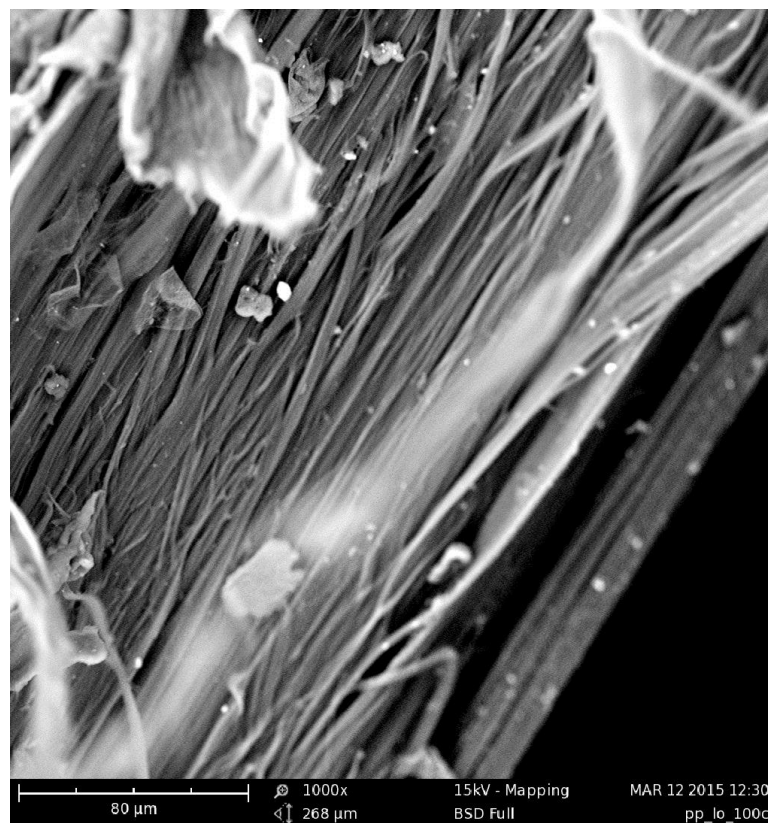
U dloužených těles, se výše zmíněný problém nevyskytoval, jelikož nebyla odřezávána povrchová vrstva, protože při pokusu o odřezání docházelo k odtrhávání vláken a vzorek tak nebylo možno připravit do požadovaných rozměrů. Díky tomu můžeme vidět, že povrchová vrstva u těles dloužených při teplotě 100°C je zřetelně nesouvislá, s čímž souvisí vznik mikroductin. Naopak u těles dloužených při teplotě 150°C lze pozorovat mnohem kompaktnější povrchovou vrstvu, ve které se těchto popraskaných částí objevuje jen minimum. Díky nerovnoměrnému seřezání se podařilo najít místa, kde povrchová vrstva chyběla a mohla být pozorována podpovrchová struktura. Na snímcích je dobře vidět, že u těles dloužených při teplotě 100°C jsou podél směru dloužení oddělovány větší svazky fibril, než u těles dloužených při teplotě 150°C. S tím souvisí fakt, že tělesa dloužená pod teplotou 110°C obsahují více mikroductin, díky čemu mají také nižší hustotu. U těles dloužených při 100°C se změnou tepelnou historií můžeme pozorovat, že všechny fibrily jsou orientovány ve směru dloužení, ale množství mikroductin v objemu těles je mnohem větší a také jsou uspořádány pravidelněji, než u dříve zmiňovaných těles. To potvrzuje myšlenku, že tělesa si opravdu pamatují svoji tepelnou historii a tato má vliv na dloužící proces.



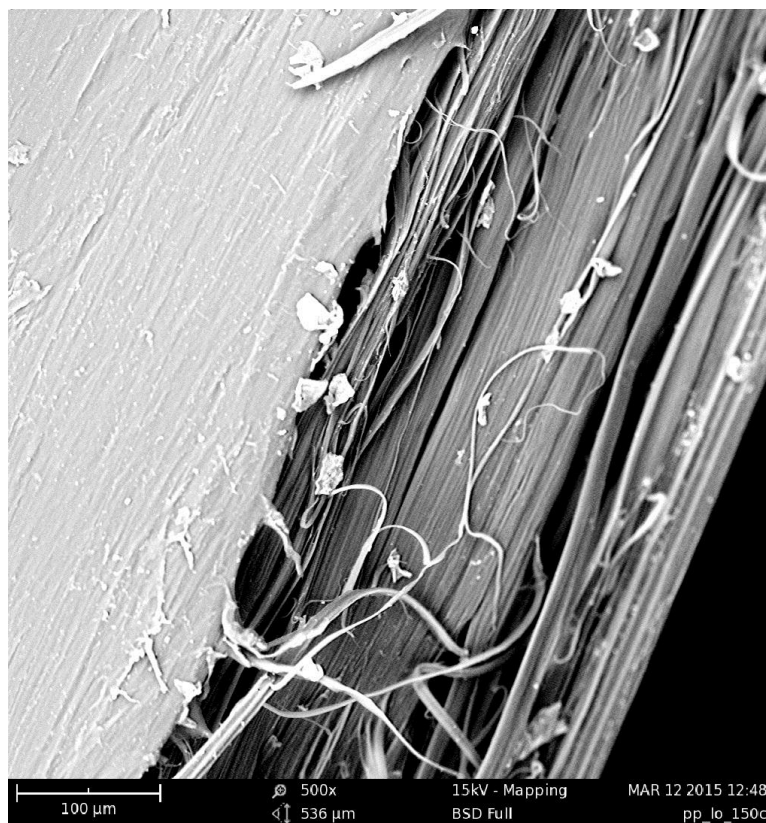
Obr. 36 – Povrch těles dloužených při teplotě 100°C (vlevo), zvětšení 500x a 150°C (vpravo), zvětšení 490x



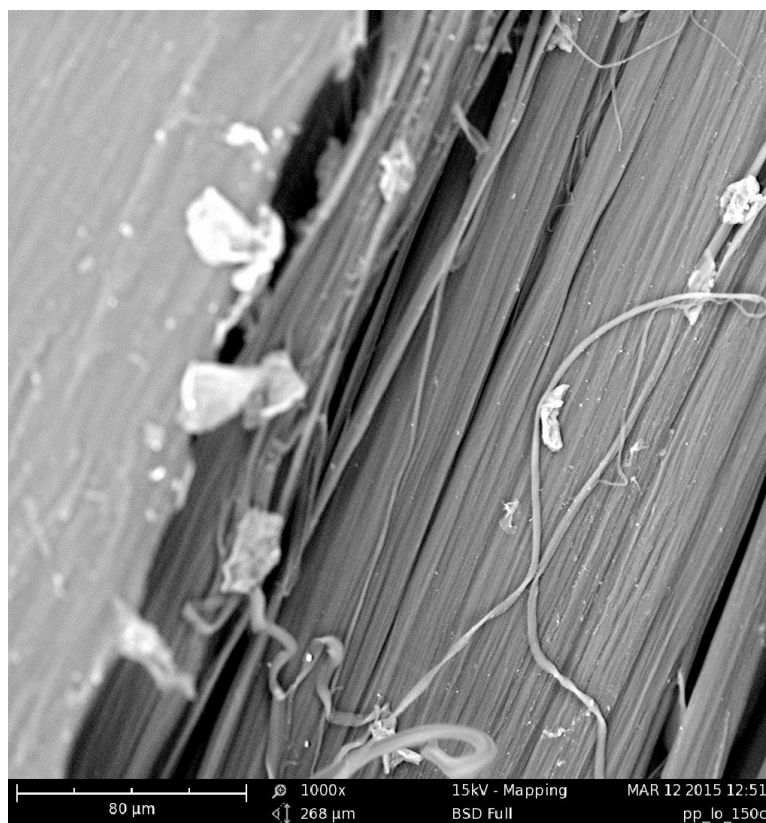
Obr. 37 – Těleso dloužené při teplotě 100°C, zvětšení 500x



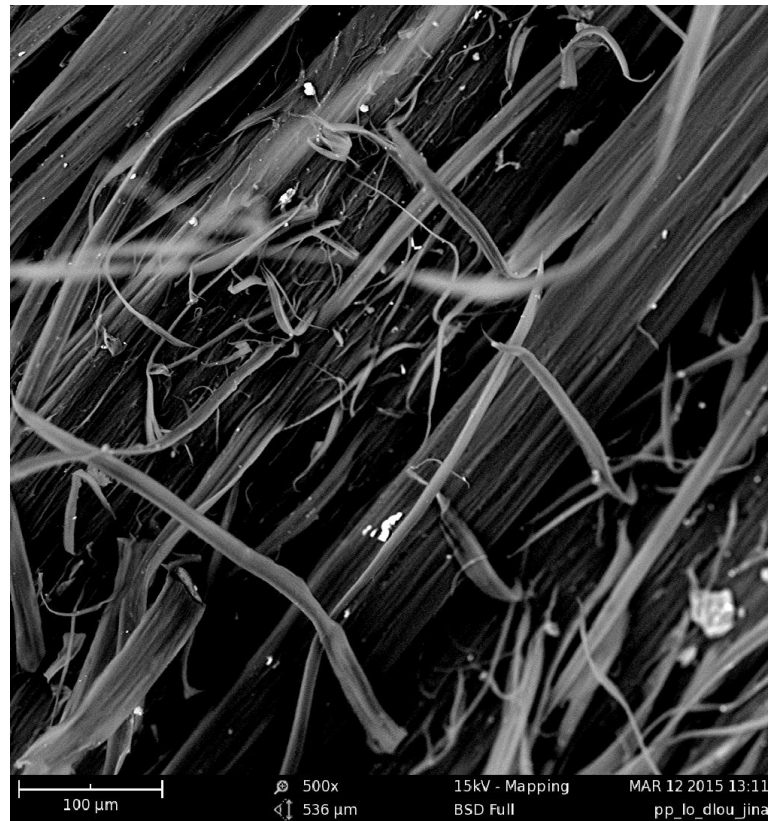
Obr. 38 – Těleso dloužené při teplotě 100°C, zvětšení 1000x



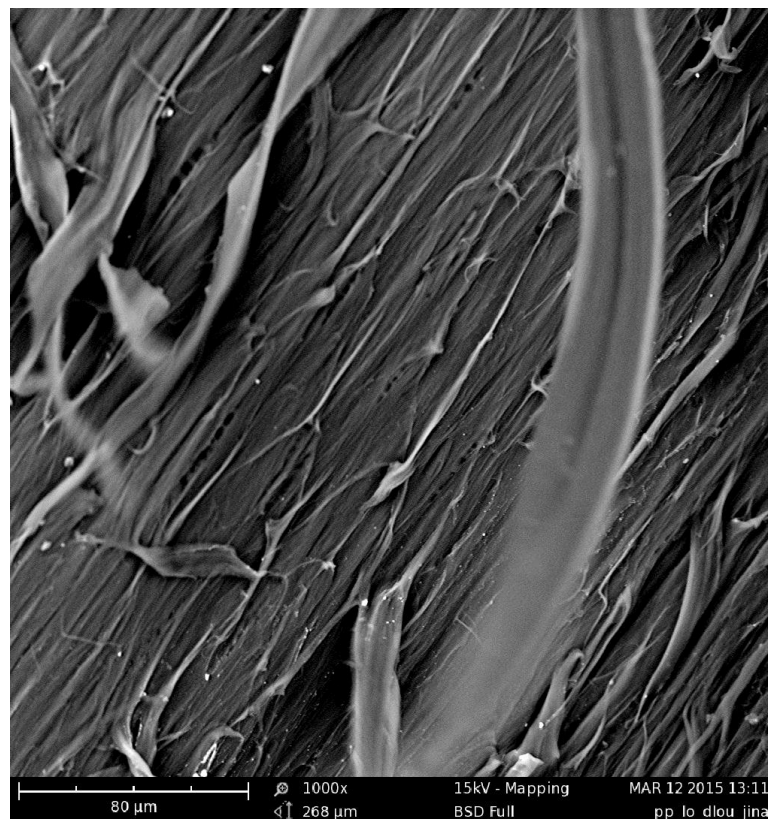
Obr. 39 – Těleso dloužené při teplotě 150°C, zvětšení 500x



Obr. 40 – Těleso dloužené při teplotě 150°C, zvětšení 1000x



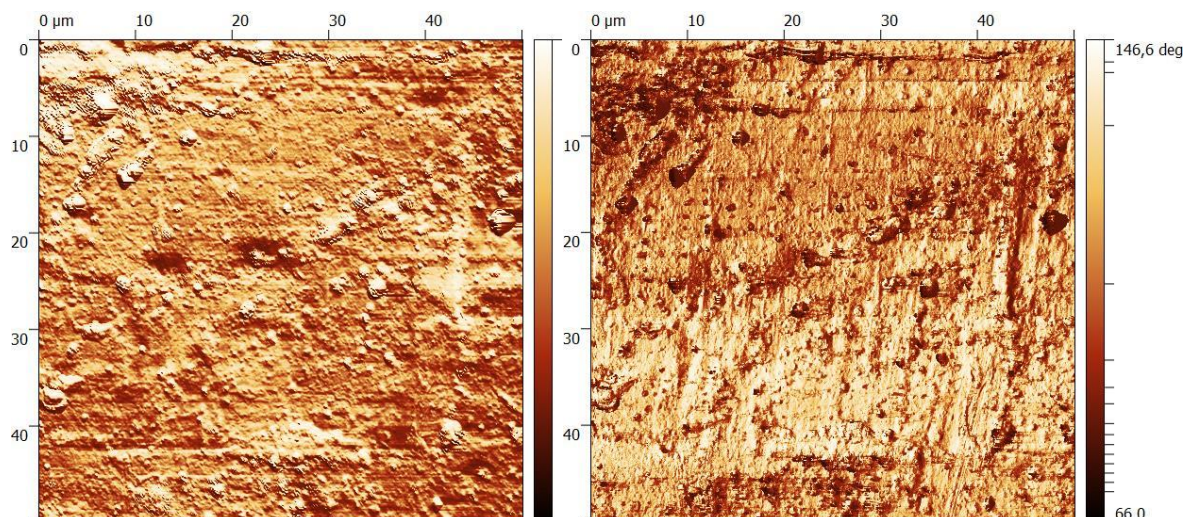
Obr. 41 – Těleso dlužené při teplotě 100°C se změněnou teplotní historií, zvětšení 500x



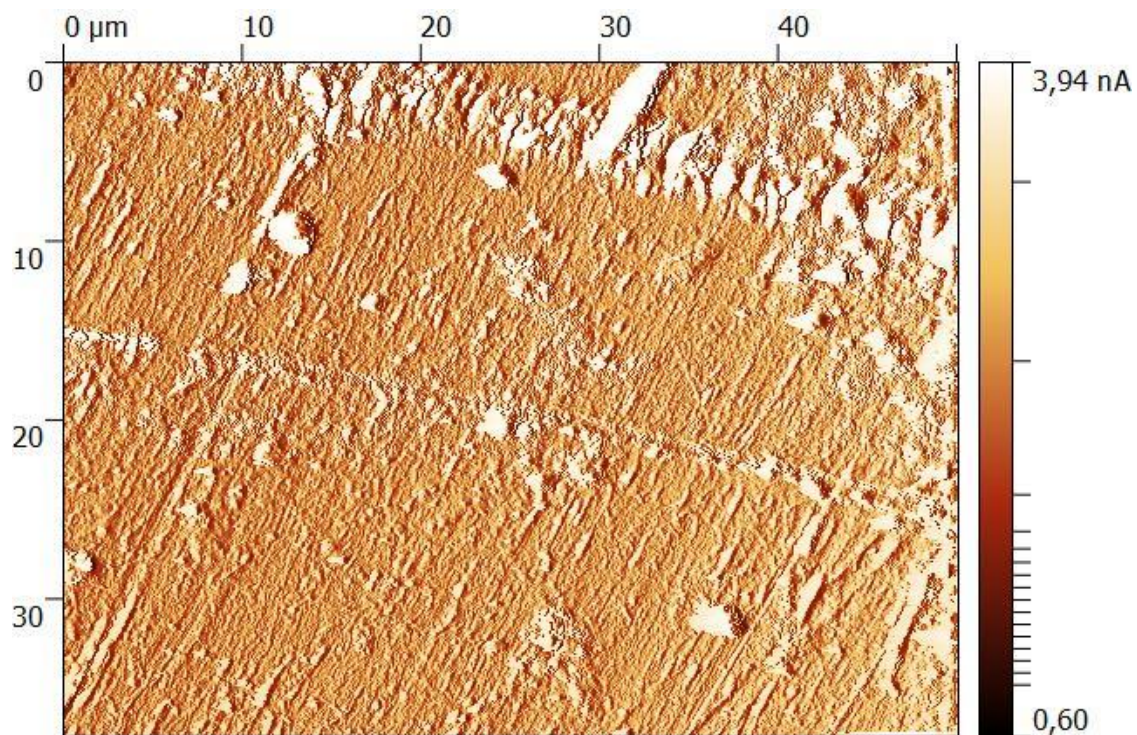
Obr. 42 – Těleso dlužené při teplotě 100°C se změněnou teplotní historií, zvětšení 1000x

4.3 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

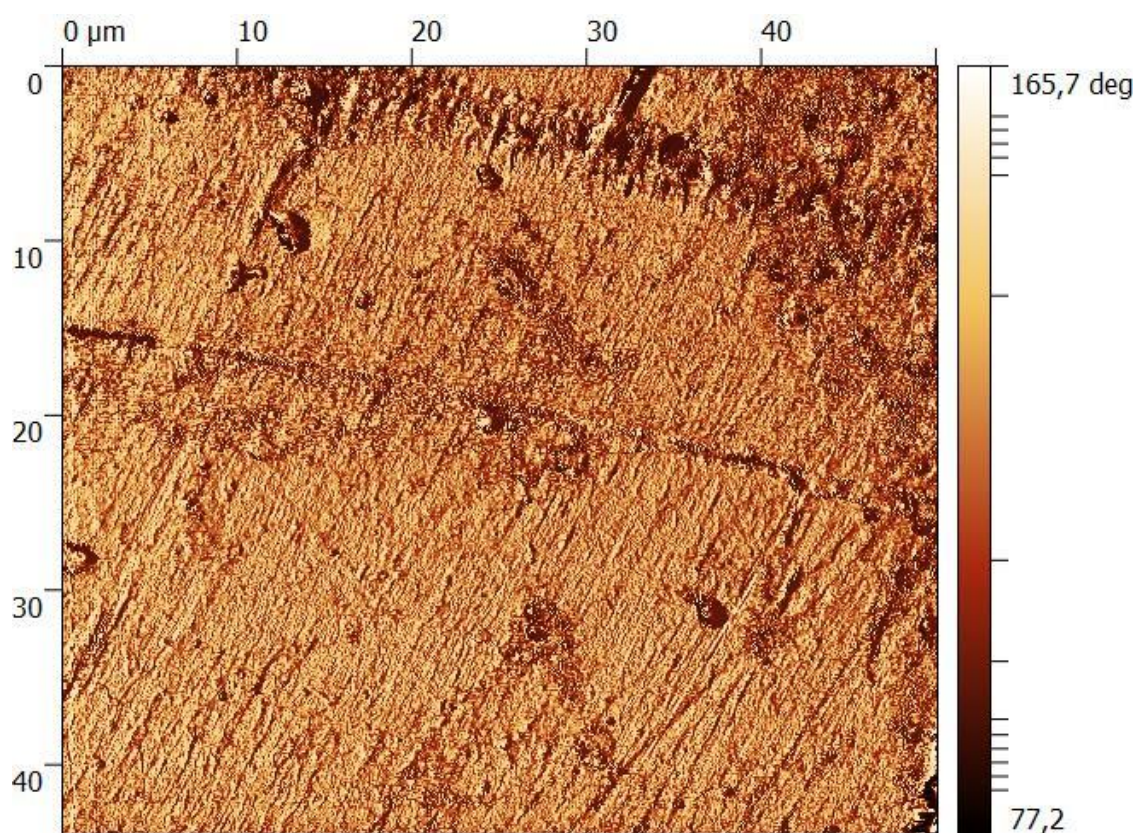
Pomocí mikroskopie atomárních sil bylo dosaženo paradoxně horších výsledků, než u ostatních metod, i když by tato metoda měla mít nejlepší rozlišení. To může být způsobeno použitím již mnohokrát použité a tím pádem nekvalitní sondy a taktéž chybějící úpravou povrchu po přípravě vzorků. V rámci módu Height tak nebyly pořízeny žádné relevantní snímky, krom jednoho, na kterém se po vystínování vyskytovaly radiální útvary vystupující z povrchu, ovšem nemůžeme s jistotou tvrdit, že jde o sférolity, jelikož jejich velikost je mnohem menší, než velikost zjištěná pomocí předchozích metod. Taktéž jsou tyto útvary poměrně daleko od sebe a netvoří typickou sférolitickou strukturu. Při použití módu Phase byly tyto nesrovnalosti potvrzeny. U dloužených těles byla situace lepší, jelikož v rámci módů Phase a Mag byla na snímcích patrná struktura fibril orientovaných ve směru dloužení, avšak není zde tak dobře patrný rozdíl mezi jednotlivými teplotami, jako při použití skenovací elektronové mikroskopie. Taktéž snaha převést snímky do 3D topografie nebyla odměněna úspěchem, jelikož z výsledné topografie nebyla rozlišitelná žádná struktura, ani samotná orientace do směru dloužení. Některé snímky bylo nutno ořezat, protože obsahovaly výrazné defekty znehodnocující výsledný obrázek. Při pokusu získat snímky dloužených těles se změněnou teplotní historií už zasahovaly tyto defekty prakticky do celého obrázku tak moc, že jej nebylo možné eliminovat v editačním programu a tím pádem nejsou vůbec prezentovány.



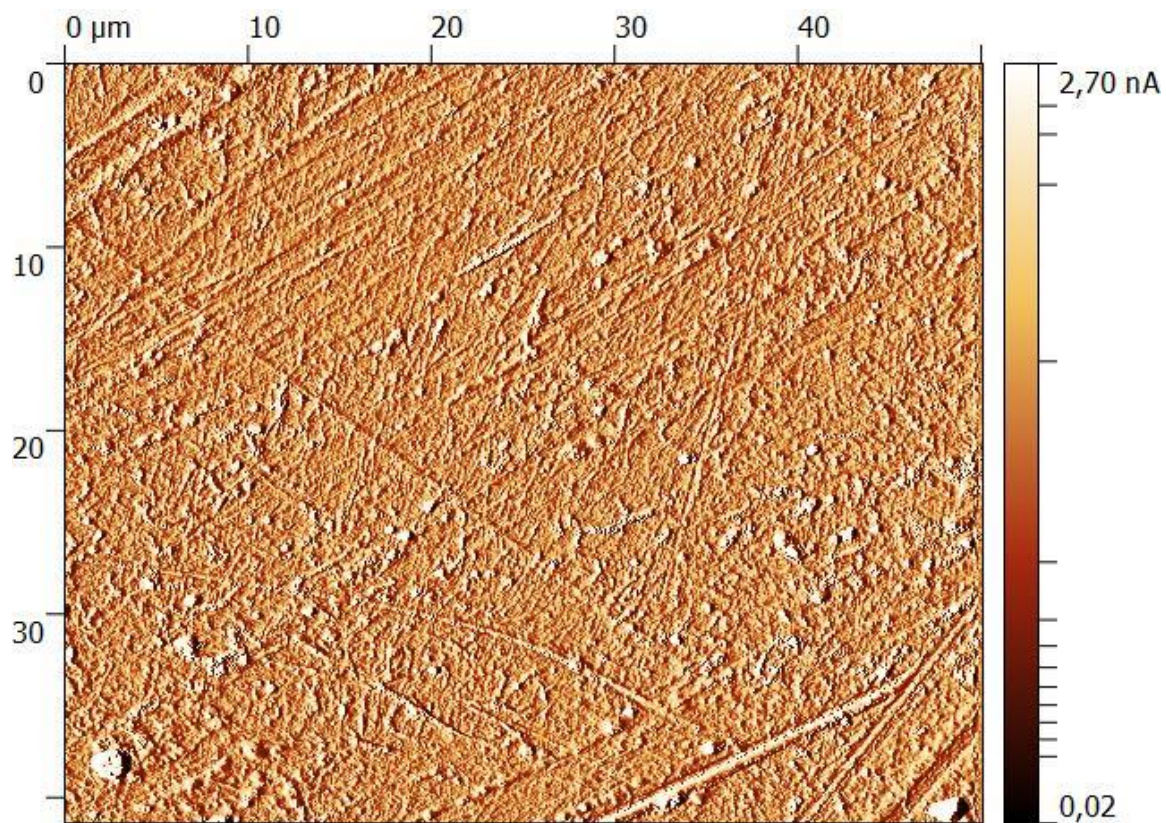
Obr. 43 – Povrch trámku, vystínovaný v módu Height (vlevo) a v módu Phase (vpravo)



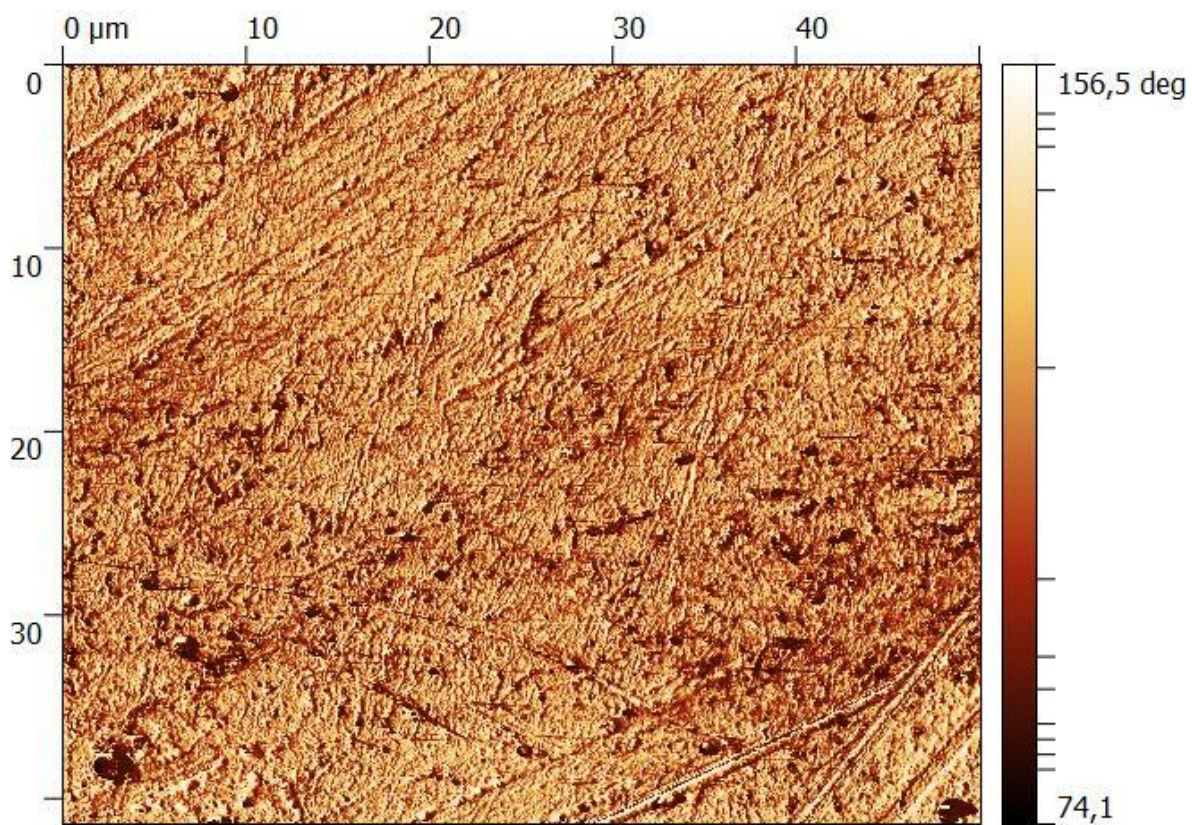
Obr. 44 – Těleso dlužené při teplotě 100°C v módu Mag



Obr. 45 – Těleso dlužené při teplotě 100°C v módu Phase



Obr. 46 – Těleso dložené při teplotě 150°C v módu Phase



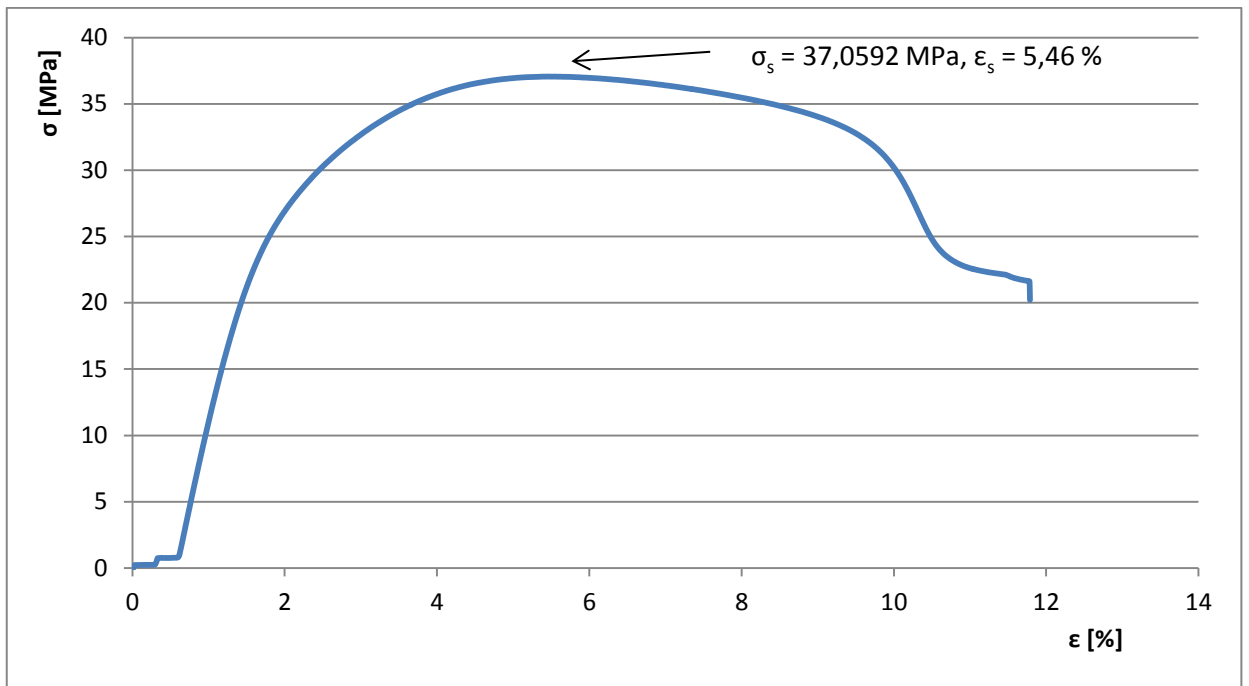
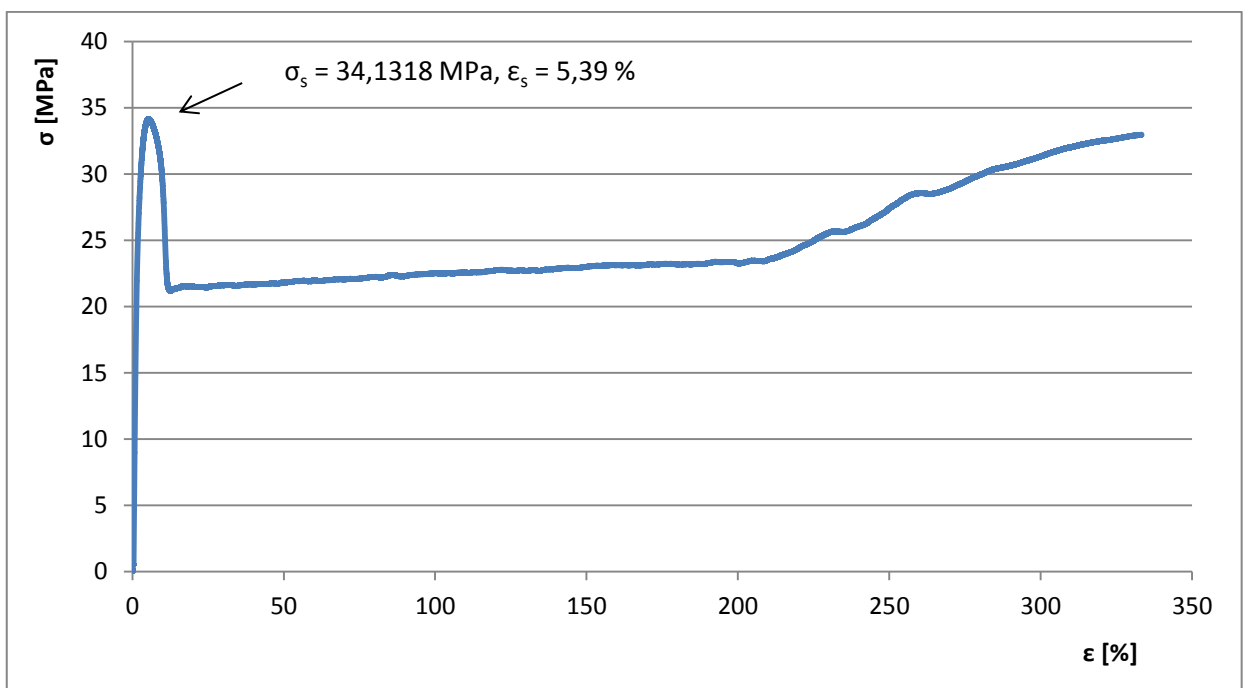
Obr. 47 – Těleso dložené při teplotě 150°C v módu Mag

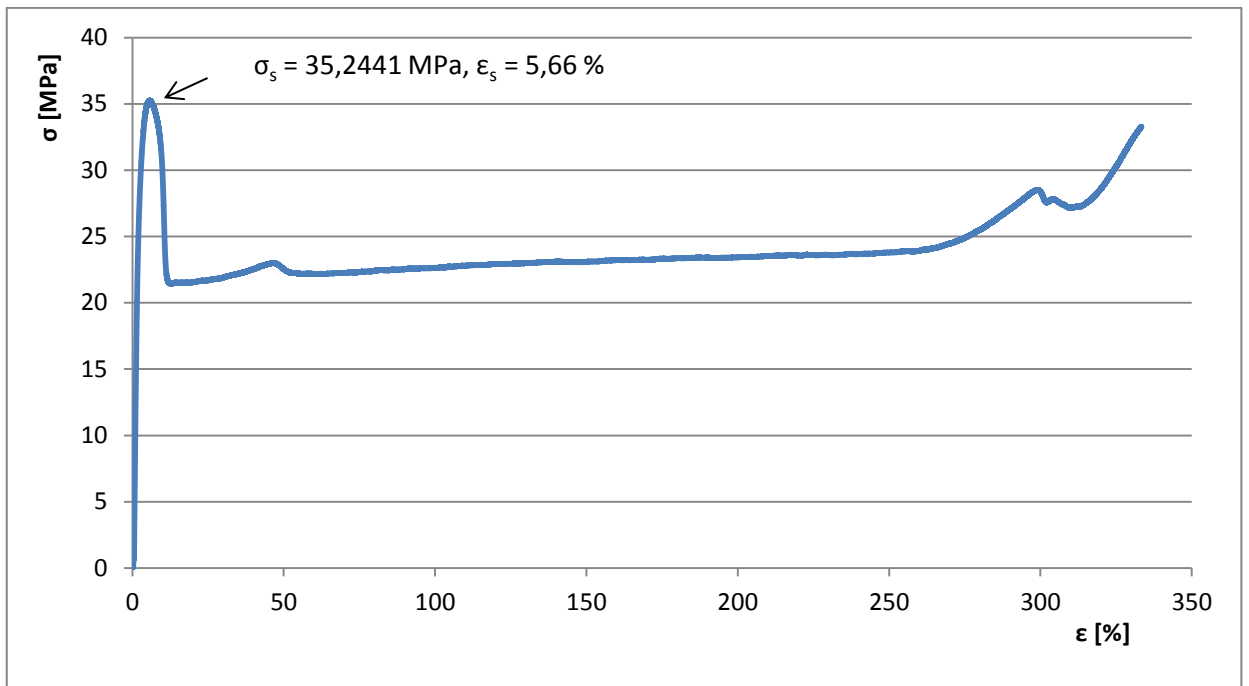
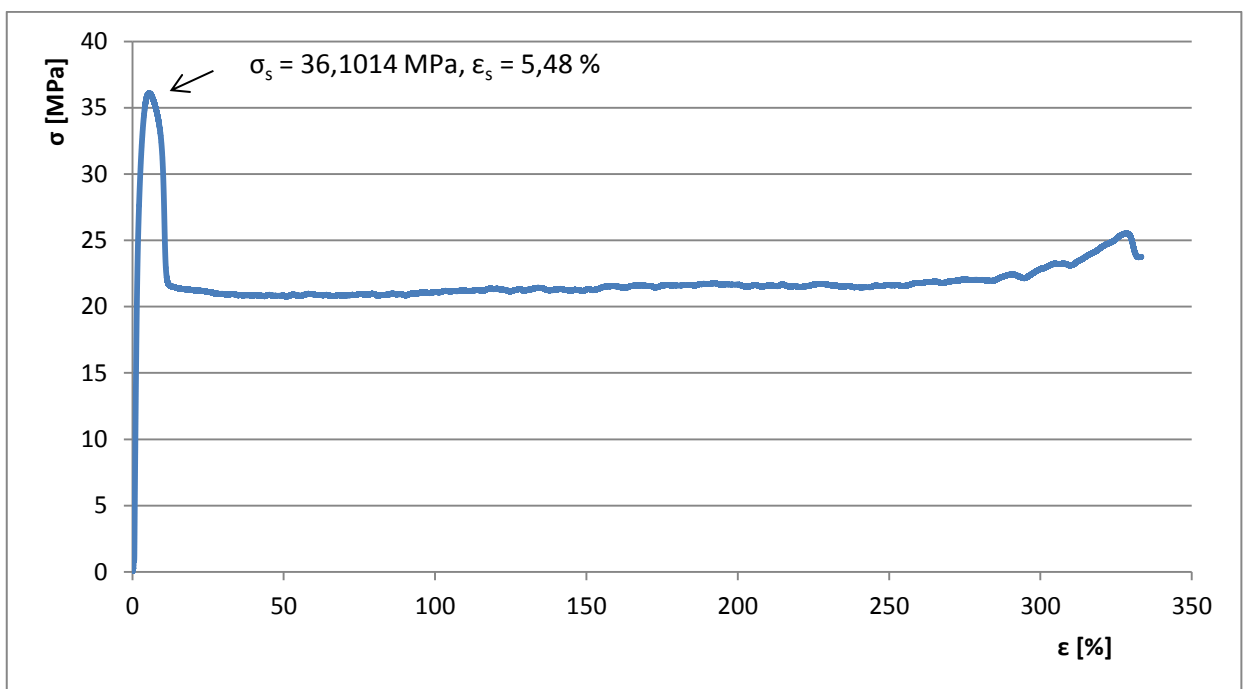
4.4 Tahové zkoušky

Vzhledem k omezenému množství zkušebních lopatek byla tahová zkouška provedena vždy pouze pro jeden až tři vzorky, v rámci daných podmínek. Celkově bylo zkoumáno 6 vzorků, každý s odlišnou rychlostí deformace při laboratorních podmínkách.

Jako první byla nastavena rychlost deformace $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Při této rychlosti došlo k téměř okamžitému přetržení zkušebního tělesa, což bylo potvrzeno opětovným pokusem za stejné rychlosti. Hodnota napětí na mezi kluzu byla $\sigma_s = 37 \text{ MPa}$ a relativní deformace $\varepsilon_s = 5,5 \%$. Ovšem před samotným přetržením nedošlo ke tvorbě krčku, přičemž k samotnému přetržení došlo za napětí na mezi pevnosti $\sigma_r = 20 \text{ MPa}$ a $\varepsilon_r = 11,8 \%$. Handlové [28] se v její práci, ještě na čerstvých vzorcích, podařilo naměřit celou křivku pro tuto rychlost a teplotu 25°C a napětí na mezi pevnosti je mnohem menší, ale naopak relativní deformace mnohem větší. Z toho lze odvodit, že tažnost materiálu opravdu klesala spolu s časem, jak uvádí teorie. Během uplynulých 30 let je tato změna za laboratorní teploty poměrně zřetelná (díky okamžitému přetržení) a mohla by mít velký vliv na pozdější funkčnost materiálu.

Již při rychlosti deformace $30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ byla získána křivka obsahující mez kluzu $\sigma_s = 36 \text{ MPa}$ při relativní deformaci $\varepsilon_s = 5,5 \%$. Obdobně pro rychlost deformace $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ byla určena $\sigma_s = 35 \text{ MPa}$ při $\varepsilon_s = 5,7 \%$ a pro rychlost deformace $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ $\sigma_s = 34 \text{ MPa}$ při $\varepsilon_s = 5,4 \%$. Ze získaných dat vyplývá, že hodnota meze kluzu a tedy i napětí potřebné pro tvorbu krčku klesá spolu se snižující se rychlostí deformace jen nepatrně. Zhruba o 1 MPa na $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, ovšem nelze říci, jestli je tato změna lineární ve větším rozsahu rychlostí deformace. Taktéž relativní deformace na mezi kluzu se mění pouze nepatrně, na jejíž hodnotu zřejmě nemá rychlost deformace vliv. Pro potvrzení této myšlenky by ovšem bylo třeba více měření spolu se statistickým zpracováním. I když nelze přímo srovnávat absolutní hodnoty současné a historické (Handlová měřila při jiných rychlostech), lze v rámci relativního srovnání získaných dat pozorovat jen drobný nárůst hodnoty napětí na mezi kluzu s časem. U hodnot relativní deformace se ale vyskytuje pokles s časem mnohem výraznější. Při blízkých rychlostech deformace (tehdejší měření $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, současné měření $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$) dochází k poklesu z $9,0 \%$ na $5,4 \%$, tedy téměř o polovinu původní hodnoty. To jasně dokazuje, že materiál ztrácí s uplynulým časem svoji tažnost a stává se více křehkým. Lepší představu o těchto změnách bychom získali porovnáním hodnot mezi pevnosti, avšak kvůli omezené výšce pracovního prostoru trhačky se nepodařilo testovat vzorky až do jejich přetržení.

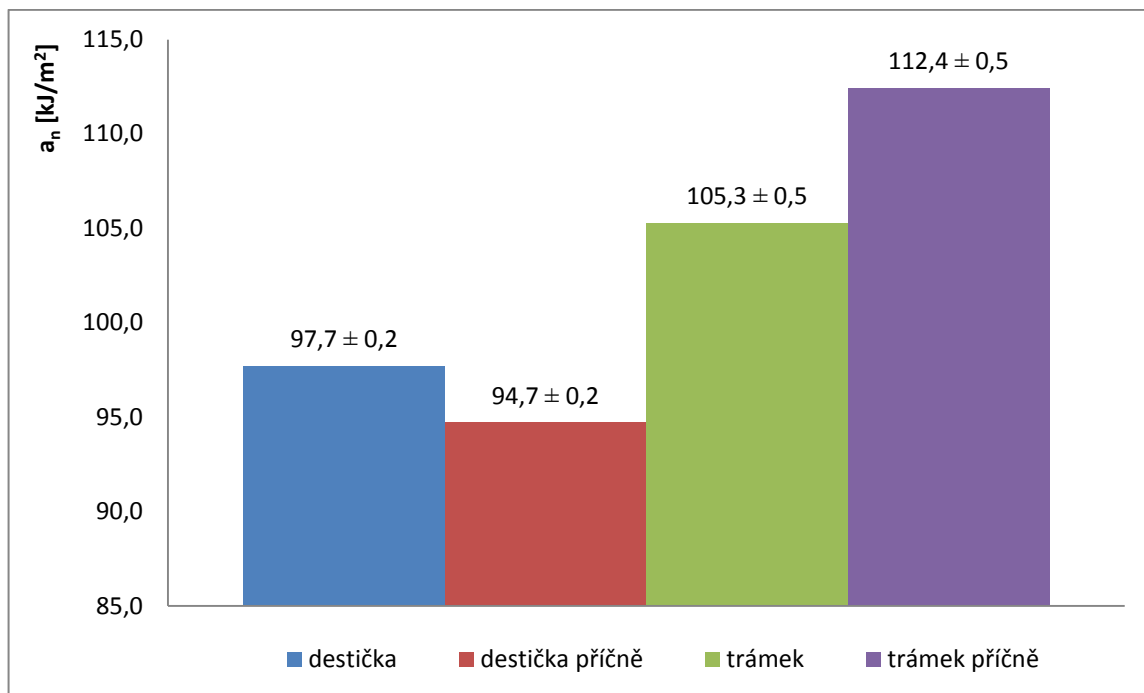
Obr. 48 – Tahová křivka pro rychlost deformace 50 mm.min⁻¹Obr. 49 – Tahová křivka pro rychlost deformace 10 mm.min⁻¹

Obr. 50 – Tahová křivka pro rychlost deformace $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ Obr. 51 – Tahová křivka pro rychlost deformace $30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$

4.5 Rázové zkoušky

Testovaná tělesa byla přerážena přes širší hranu a následně i přes užší hranu (označeny jako příčné). Handlová [28] ve své práci měřila rázovou houževnatost pouze u trámků, aniž by specifikovala, přes jakou hranu byla tělesa přerážena. V rámci jejího měření při teplotě 23°C u těles nedocházelo k lomu. Při současném měření historických vzorků za laboratorní teploty se již lom vyskytoval, což opět potvrzuje teorii klesající houževnatosti spolu s uplynulým časem. Relativním srovnáním hodnot měřených Handlovou při teplotě 15°C, kdy tělesa ještě lom vykazují, a hodnot získaných v současnosti za laboratorní teploty lze pozorovat nárůst energie, potřebné k přeražení těles historických. Tento rozdíl je poměrně velký a činí 25 – 30 kJ/m², v závislosti na orientaci přeražení. Jestli je rozdíl dán pouze vlivem teplot zatím není možné potvrdit. Bylo by třeba provést tyto zkoušky i u těles temperovaných na nižší teploty a následně srovnat získané hodnoty.

Pomocí současných měření bylo zjištěno, že výsledná rázová houževnatost závisí jak na tvaru zkušebních těles, ale i na tom jestli přerážíme přes užší nebo širší hranu. Hodnoty rázové houževnatosti trámků jsou vyšší, než hodnoty houževnatosti destiček, nezávisle na orientaci přeražení. To by mohlo být důsledkem rozdílné tloušťky povrchové vrstvy trámků a destiček s tím, že je tato vrstva houževnatější než zbytek materiálu. Zajímavé také je, že vliv orientace při přeražení je u obou těles odlišný. Zatímco u destiček je rázová houževnatost o $(3 \pm 0,2)$ kJ/m² nižší u destiček přerážených příčně, u trámků je naopak při příčném přeražení větší o $(7,1 \pm 0,5)$ kJ/m². Tento paradox může být způsoben odlišným uspořádáním a rozložením rozdílných fází a struktur v celém objemu tělesa. Toto ovšem nebylo patrné v rámci použitých mikroskopických metod.

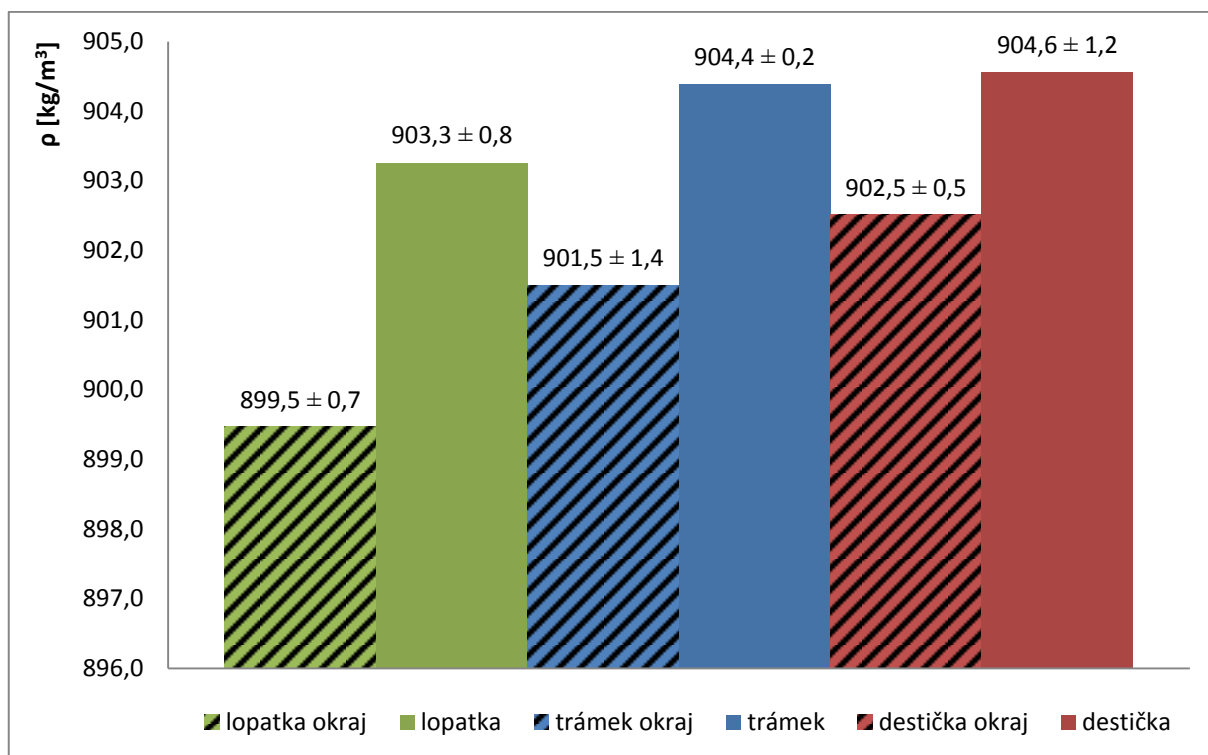


Obr. 52 – Hodnoty rázové houževnatosti získané pomocí Charpyho kladiva

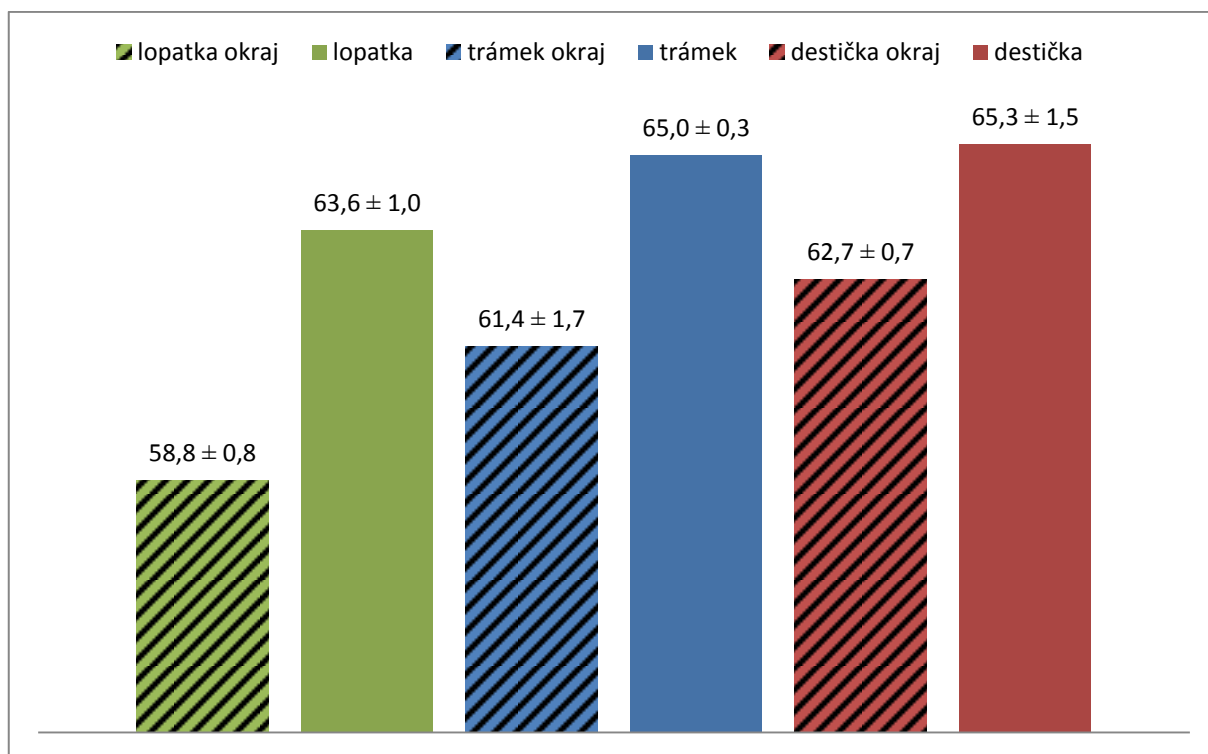
4.6 Hustotní měření

Měření hustoty u nedloužených těles bylo provedeno v závislosti na místě odběru vzorku. Získané hodnoty potvrzují odlišné rozložení fází na okraji a v jádru materiálu. U všech typů těles byly hodnoty hustoty okraje menší, než hustota středů těchto těles, přičemž se jednotlivé typy mezi sebou výrazně nelišily v rámci středu, případně okraje. Drobné rozdíly jsou patrně způsobeny možným přesahem okrajové či středové části do jednotlivých vzorků, jelikož hranice mezi nimi nejsou pevně definované. Obdobný trend vykazují hodnoty krystalinity, vypočtené pomocí zjištěné hustoty a teoretických hodnot hustoty amorfni a krystalické části. V rámci srovnání s hodnotami naměřenými Zakopalem [29] před 23 lety vykazuje hustota nepatrně malý pokles, což není v souladu s teorií fyzikálního stárnutí, podle kterého by mělo docházet k dokrystalizaci a hustota by se tak měla mírně zvyšovat. Je to dáno tím, že Zakopal nerozlišoval jednotlivé vzorky v rámci okraje a středu tělesa. Oproti nejnižší hodnotě získané v současnosti je to pokles zhruba o 1 %, což v rámci odlišných experimentů není vůbec mnoho, přesto by měla být tendence změny opačná podle teorie fyzikálního stárnutí. Tato nejasnost může být způsobena použitím odlišných přístrojů a taktéž použitím odlišné metody měření ve vodě, kdy je hustota materiálu nižší než hustota kapaliny a materiál bylo nutno zatížit závažím. Na druhou stranu v rámci porovnání krystalinity s hodnotami měřenými v roce 2002 a 2003 pomocí RTG difrakce Ščudlou a jeho kolegy [40,41], kteří získali hodnoty pro lopatku 58 %, lze vidět zřetelný nárůst krystalinity, odpovídající zvyšování hustoty spolu s časem.

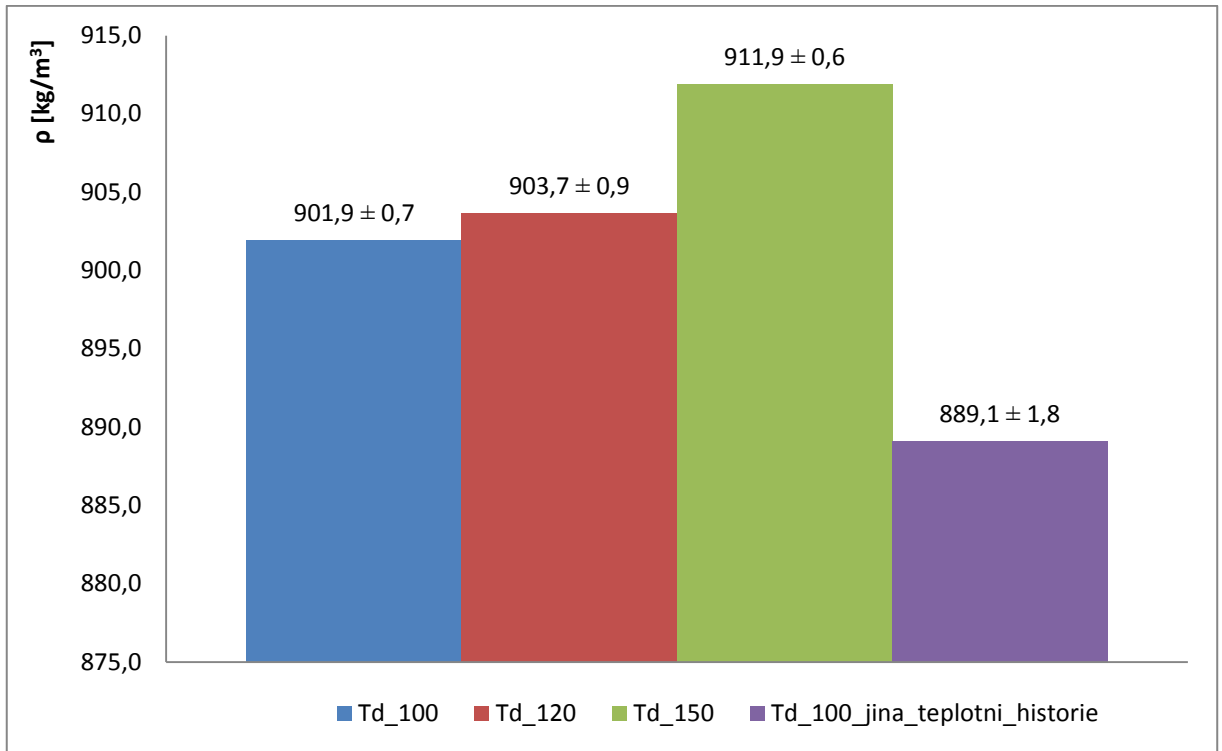
Měření hustoty dloužených těles již tato tělesa nebyla rozdělována na jejich okraj a střed. Ze získaných dat je patrné, že hustota roste spolu s teplotou dloužení. Výjimkou jsou tělesa, jež měla změněnou teplotní historii. Tato tělesa vykazují zřetelný pokles hustoty, jež je důsledkem existence většího množství mikro dutin rozložených v celém objemu vzorku, což bylo pozorováno i pomocí polarizační mikroskopie. Obdobně je tomu opět i u krystalinity, kdy taktéž dochází k nárůstu spolu s teplotou dloužení. Maximální hodnota byla při teplotě dloužení 150°C a dosahuje až $(74,5 \pm 0,8)$ %. Ve srovnání s hodnotami získanými Zakopalem [29] se však opět ukazuje u nově měřené hustoty drobný pokles. U všech teplot dloužení tento pokles nepřesahuje 1 %, ale i tak by se hustota měla spíše zvyšovat s uplynulým časem podle teorie fyzikálního stárnutí.



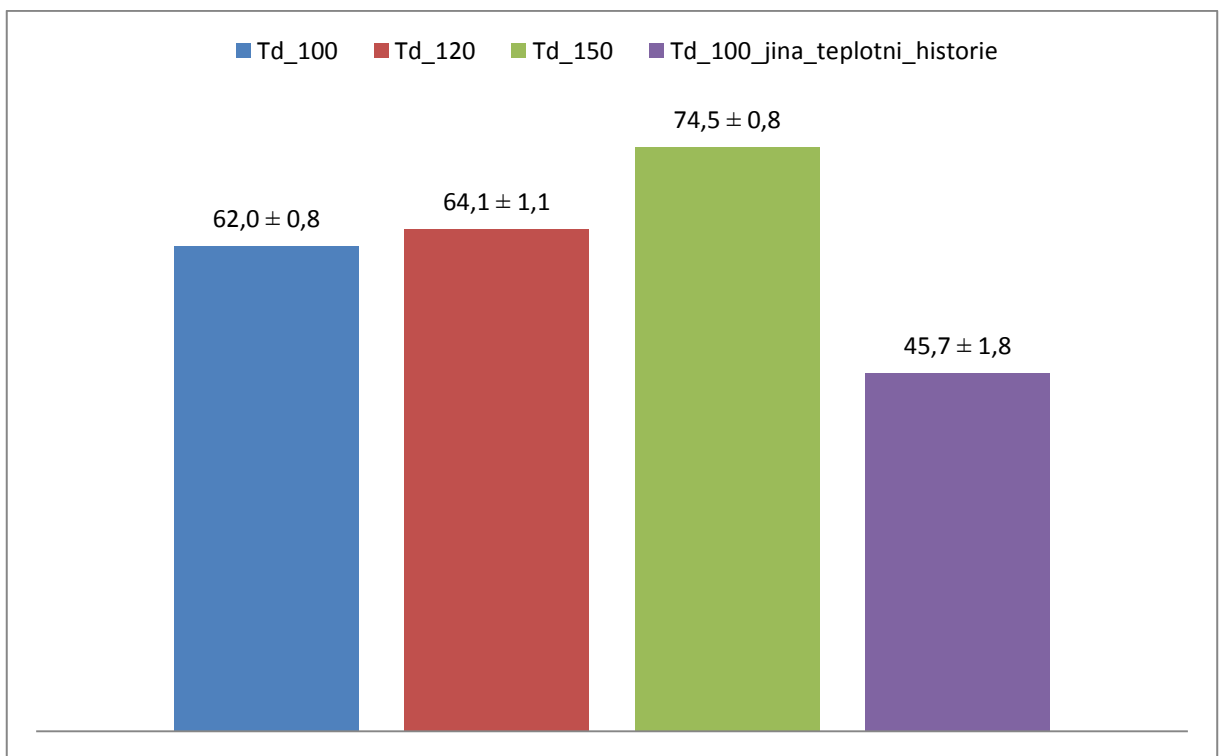
Obr. 53 – Hustoty vstříkovaných těles měřené za laboratorních podmínek



Obr. 54 – Krystalinita vstříkovaných vzorků vyjádřená v %



Obr. 55 – Hustota dlužených těles v závislosti na rozdílné teplotě dlužení



Obr. 56 – Krystalinita dlužených těles v závislosti na rozdílné teplotě dlužení vyjádřená

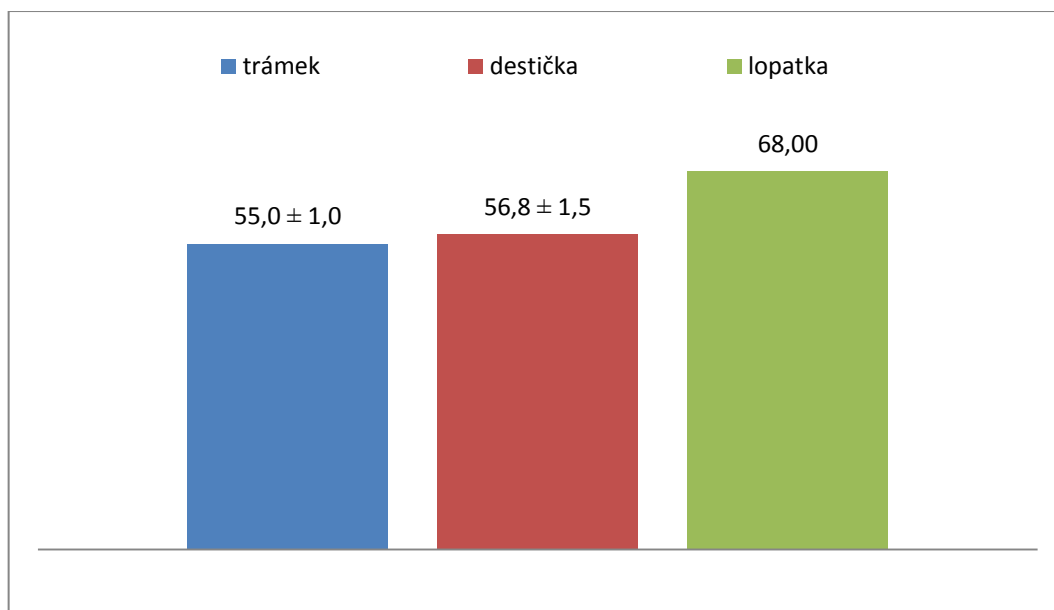
v %

4.7 Rentgenová difrakce

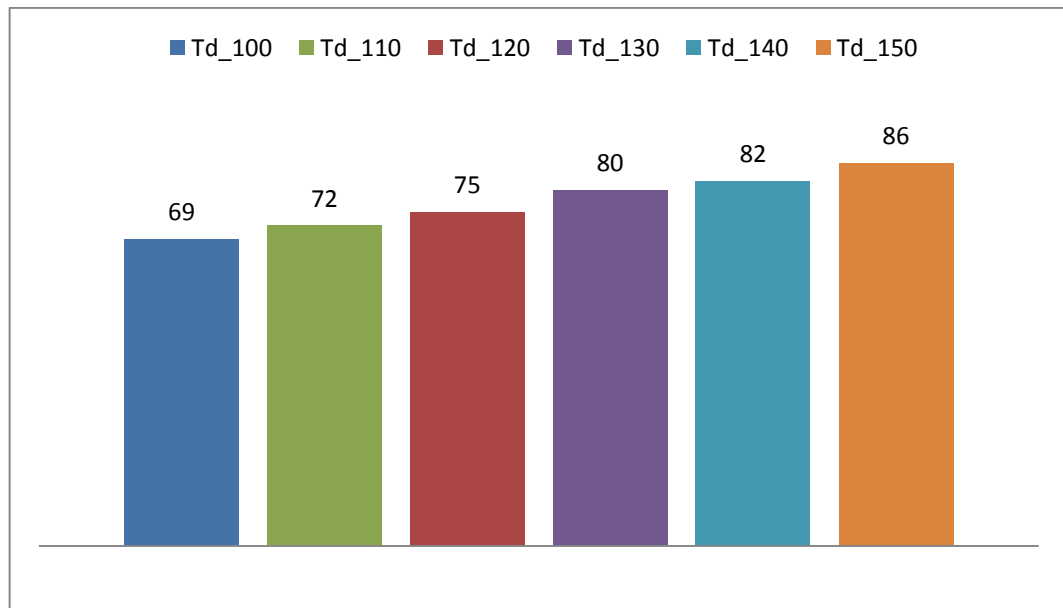
V rámci měření rentgenové difrakce nebyla tělesa rozdělována na okraj a střed, tak jako při hustotním měření. U trámků bylo měření provedeno pro 5 vzorků, u destiček pro 4 vzorky a pro lopatky dlužené i nedlužené pouze pro 1 vzorek, kvůli jejich omezenému počtu. Krystalinita trámků a destiček zjištěná pomocí RTG difrakce je zhruba o 10 % nižší, než krystalinita zjištěná pomocí hustotních měření. Naopak u nedlužené lopatky je krystalinita větší asi o 7% v případě RTG difrakce. Ve srovnání s hodnotami naměřenými na původních lopatkách před 25 lety RTG difrakcí Ščudlou a kolegy [40,41] je tento nárůst ještě razantnější a dosahuje až 10 %.

V rámci dlužených těles je dobře vidět nárůst krystalinity, spolu se vzrůstající teplotou dlužení. Oproti hodnotám získaným pomocí hustotních měření je zjištěná krystalinita o 7-10 % vyšší. Trend je stejný, jako u hodnot získaných Zakopalem [29].

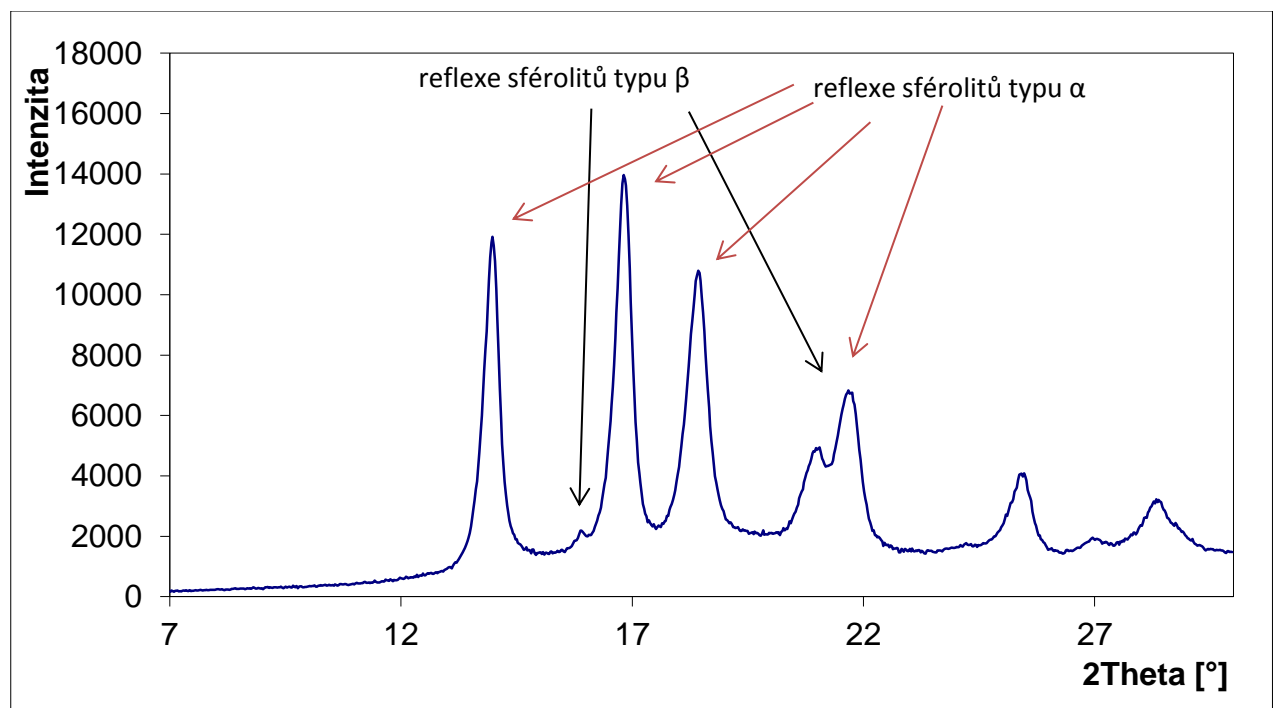
Difraktogramy nedlužené lopatky a lopatky dlužené při teplotě 150°C jsou na první pohled rozdílné. Nejvíce je patrné úplné vymizení modifikace typu β při procesu dlužení, což poukazuje na jejich transformaci právě vlivem mechanického namáhání. Vlivem dlužení taktéž dochází ke snížení reflexí modifikace typu α , přičemž některé charakteristické reflexe chybí úplně, což je dáno změnou orientace lamel ve fibrilách. Obdobný trend vykazovali difraktogramy původních dlužených i nedlužených těles získaných Sližovou [14] před 20 lety.



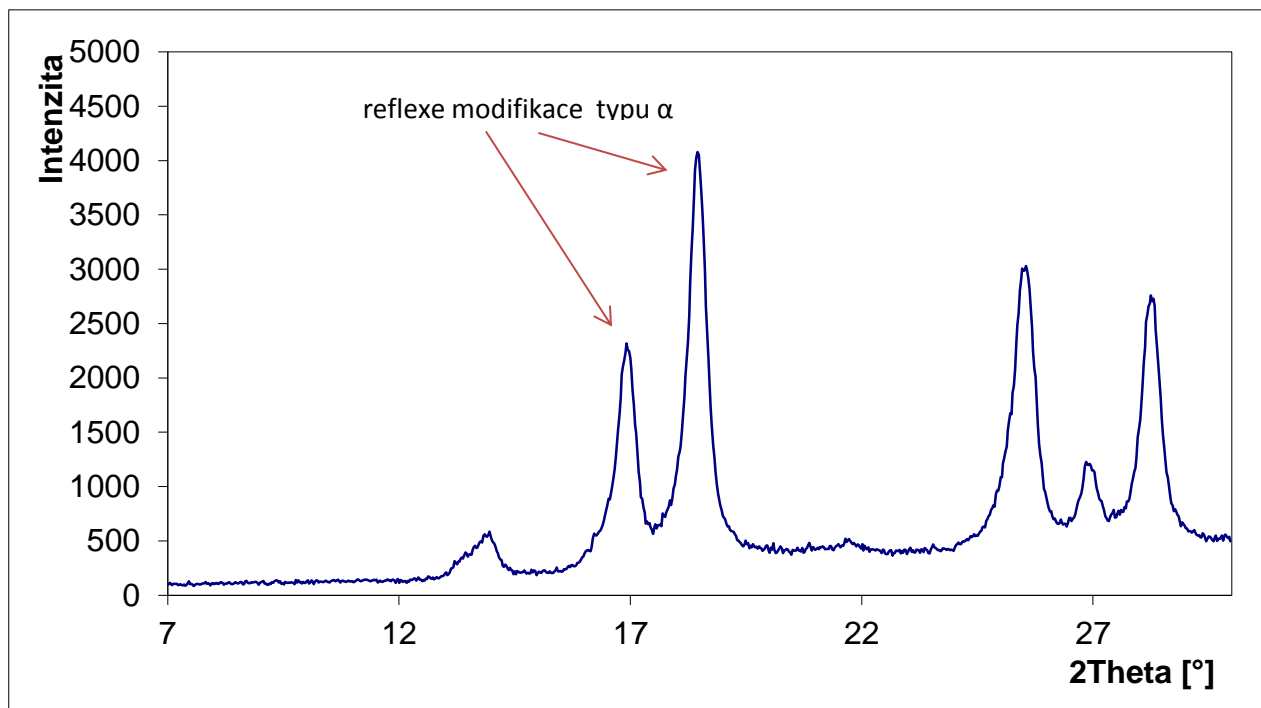
Obr. 57 – Krystalinita původních těles, získaná pomocí RTG difrakce, vyjádřená v %



Obr. 58 – Krystalinita dloužených těles při různých teplotách dloužení, získaná pomocí RTG difrakce, vyjádřená v %



Obr. 59 – Difraktogram původní lopatky, obsahující i β sférolity



Obr. 60 – Difraktogram lopatky dloužené při teplotě 150°C obsahující pouze modifikaci α

ZÁVĚR

Mikroskopií byl i po 25 letech fyzikálního stárnutí potvrzen výskyt scin-core efektu u všech zkoumaných vstříkovaných těles, přičemž velikost jednotlivých vrstev (okrajová, přechodová, jádro) je závislá na výsledném tvaru vstříkovaného tělesa. Sfěrolity typu α vykazují převážně negativní dvojlom. Výskyt sfěrolitů typu β je omezen pouze na přechodovou vrstvu a jejich koncentrace je taktéž závislá na tvaru tělesa. U dloužených těles byly pozorovány fibrily, přičemž se zvyšující se teplotou je dosaženo hustějšího uspořádání a propojení těchto fibril. U těles se změněnou teplotní historií byl pak pozorován vznik většího počtu mikroductin v celém objemu tělesa.

Pomocí mechanických zkoušek bylo zjištěno, že vlivem fyzikálního stárnutí napětí na mezi kluzu klesá se snižující se rychlostí deformace, avšak nelze potvrdit, zda je tento pokles lineární. Hodnota relativní deformace na mezi kluzu pak není ovlivněna samotnou rychlostí deformace. S uplynulým časem se napětí na mezi kluzu mění jen nepatrně. Naopak relativní deformace na mezi kluzu se mění s časem poměrně hodně a během 26 let klesla téměř na polovinu své původní hodnoty. Taktéž tažnost při laboratorní teplotě vykazuje výrazné snížení během 26 let, což bylo potvrzeno přetržením vzorku při vyšší rychlosti blízkosti meze kluzu. V rámci rázových zkoušek byl pozorován pokles houževnatosti za laboratorní teploty spolu s uplynulým časem. Taktéž bylo zjištěno, že houževnatost závisí na tvaru tělesa a zároveň na směru, v jakém jsou přerážena. To poukazuje na anizotropii, která je dána odlišnou velikostí povrchové vrstvy materiálu, jež je různá v závislosti na tvaru tělesa.

Při měření hustoty byla pozorována závislost hustoty na tvaru tělesa. Bylo potvrzeno, že střed těchto těles má větší hustotu než jejich okraj, což je následkem výskytu vyšších krystalických struktur převážně v jádru těles. Nárůst hustoty spolu s časem pozorován nebyl. Nejednoznačný výsledek je dán odlišnými metodami měření hustoty použitými v historii a současnosti. Naopak při srovnání krystalinity získané pomocí RTG difrakce je pozorován nárůst hodnot s uplynulým časem u všech těles, což dokazuje proces dokrystalizace probíhající po celou "dobu života" materiálu. U těles dloužených byl potvrzen vliv teploty dloužení na konečnou hustotu respektive krystalinitu, jež roste spolu se zvyšující se teplotou dloužení.

Z výše zmíněného vyplývá, že i bez působení vnějších sil, světla a tepla, dochází v materiálu ke změnám spolu s uplynulým časem, jež mohou výrazně ovlivnit výsledné vlastnosti materiálu, což může mít vliv na jeho pozdější funkčnost. Proto je třeba brát zřetel na tyto změny v závislosti na výběru aplikace izotaktického polypropylenu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KARGER – KOCSIS, Ed. by J. *Polypropylene: structure, blends and composites*. 1. ed. London [u.a.]: Chapman & Hall, 1995. ISBN 0412584301.
- [2] MARK, H.F. a kol. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. New York, Wiley, 1989.
- [3] LAPČÍK, L'. a M. RAAB. *Nauka o materiálech II*. Vyd. 2., rozš. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2004. ISBN 80-7318-229-7.
- [4] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. 2nd ed. Praha: VŠCHT Praha, 2007. s. 143. ISBN 978-80-7080-662-3
- [5] Petroleum.cz [online]. 2007 – 2015 [cit. 2015-04-09]. Výroba polypropylenu. Dostupné z www: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/polypropylen-vyroba.aspx>
- [6] SLÁMA, P. *Stručné netechnické shrnutí údajů uvedených v žádosti společnosti CHEMOPETROL, a.s., Litvínov, o vydání integrovaného povolení* [online]. Dostupné z: http://old.kr-ustecky.cz/VismoOnline_ActionScripts/File.ashx?id_org=450018&id_dokumenty=1642679
- [7] MEISSNER, B. a V. ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s.
- [8] WARD, I. M. a J. SWEENEY. *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*. 2nd ed. Chichester: John Wiley, 2004, 382 s. ISBN 04-714-9626-X.
- [9] PEACOCK, A. J. a A. R. CALHOUN. *Polymer chemistry: properties and applications*. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, c2006, 397 s. ISBN 9783446222830.
- [10] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie II*. Zlín: UTB, 2005, 87 s.
- [11] RAAB, M., SLIŽOVÁ, M. a M. SOVA. *Plasty a kaučuk*. Zlín: Poleng, 1993, roč. 30, č. 11. ISSN 0322-7340.
- [12] ŠTĚPEK, J., KUTA, A. a J. ZELINGER. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů: celostátní vysokoškolská příručka pro vysoké školy chemickotechnologické*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1989, 637 s.
- [13] CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 1994

- [14] SLIŽOVÁ, M. *Vliv podmínek dlužení na strukturu a mechanické vlastnosti polypropylenu a jeho kompozitů*. Kandidátská disertační práce. Brno: VUT, Fakulta technologická se sídlem ve Zlíně, 1994
- [15] BALDRIAN, J., BIROŠ, J. a M. HOUSKA. *Základy fyziky polymerů*. Praha: Ústav makromolekulární chemie ČSAV, 1987, 211 s.
- [16] VARGA, J. Supermolecular structure of isotactic polypropylene. *Journal of Materials Science* [online]. 1992, vol. 27, issue 10, s. 2557-2579 [cit. 2015-04-20]. DOI: 10.1007/bf00540671.
- [17] HNÁTKOVÁ, E. *Využití biologicky rozložitelných polymerů pro konstrukční prvky v oblasti medicíny*. Bakalářská práce. Zlín: UTB, 2010
- [18] KANTZ, M. R., NEWMAN, H. D. a F. H. STIGALE. The skin-core morphology and structure–property relationships in injection-molded polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1972, vol. 16, issue 5, s. 1249-1260 [cit. 2015-04-21]. DOI: 10.1002/app.1972.070160516.
- [19] JONES – TURNER, A., AIZLEWOOD, J.M. a D. R. BECKETT. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Macromolecular Chemistry and Physics* [online]. 1964, vol. 75, issue 1, [cit. 2015-05-05]. DOI: 10.1002/macp.1964.020750113.
- [20] KURAHASHI, Kiyoshi a kol. The application of novel polypropylene to the insulation of electric power cable (3). *Electrical Engineering in Japan* [online]. 2006, vol. 155, issue 3, s. 1-8 [cit. 2015-05-05]. DOI: 10.1002/eej.20114.
- [21] GUERRA, G. a kol. Crystalline order and melting behavior of isotactic polypropylene (α form). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* [online]. 1984, vol. 22, issue 6, s. 1029-1039 [cit. 2015-05-05]. DOI: 10.1002/pol.1984.180220608.
- [22] KEITH, H. D. a kol. Evidence for a Second Crystal Form of Polypropylene. *Journal of Applied Physics* [online]. 1959, vol. 30, issue 10 [cit. 2015-05-05]. DOI: 10.1063/1.1734986.
- [23] VARGA, J. β -Modification of polypropylene and its two-component systems. *Journal of Thermal Analysis* [online]. 1989, vol. 35, issue 6, s. 1891-1912 [cit. 2015-05-05]. DOI: 10.1007/bf01911675.

- [24] SHI, G. a kol. Melting behavior and crystalline order of β -crystalline phase poly(propylene). *Macromolecular Chemistry* [online]. 1993, vol. 194, issue 1, s. 269-277 [cit. 2015-05-05]. DOI: 10.1002/macp.1993.021940123.
- [25] BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H. a E. A. GRULKE. *Polymer handbook, 4th edition*. 4th ed. Chichester: Wiley, 2004, 2 v. (2336 p.). ISBN 97804714817132.
- [26] BAER, E. a J. L. KARDOS. Melting of homopolymers under pressure. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* [online]. 1965, vol. 3, issue 8, s. 2827-2841 [cit. 2015-05-08]. DOI: 10.1002/pol.1965.100030810.
- [27] BAILEY, M. S. a D. BRAUER. *Polypropylene: New Array of Polymer Variations Expand End-use Applications*, Modern Plastics Encyclopedia 1995, reference book (M603.1.5), McGraw-Hill, 1994
- [28] HANDLOVÁ, J. *Příspěvek ke studiu struktury a vlastností plněného polypropylenu*. Kandidátská disertační práce. Brno: VUT, Fakulta technologická se sídlem v Gottwaldově, 1984
- [29] ZAKOPAL, D. *Vliv podmínek dloužení na strukturu a vlastnosti polypropylenu*. Diplomová práce. Brno: VUT, Fakulta technologická se sídlem ve Zlíně, 1992
- [30] MLEZIVA, J. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Praha: Sobotáles, 1993, 525 s. ISBN 80-901570-4-1.
- [31] Miller, R. C. a kol. *Polypropylene*, Modern Plastics Encyclopedia 1992, reference book (M603.1.2), McGraw - Hill, 1991
- [32] NAVRÁTILOVÁ, V. *Materiály na bázi polypropylenu v automobilovém průmyslu*. Bakalářská práce. Zlín: UTB, Fakulta technologická, 2011
- [33] HARPER, CH. A. *Handbook of plastics and elastomers*. New York: McGraw-Hill, [1975], 1008 p. in various pagings. ISBN 0070266816.
- [34] Electrafil Electrically Conductive Materials, supplier technical report (MBC-1227 1193 5M), DSM Engineering Plastics, 1993
- [35] VESELÝ, K. *Polymery: Struktura, syntéza, vlastnosti, zpracování: Určeno posluchačům vys. škol a všem pracovníkům, kteří se zabývají problematikou polymerů*. Brno: Česká společnost průmyslové chemie - pobočka Uniplast, 1992, 177 s. ISBN 80-02-00951-7.
- [36] SOVA, M. a J. KREBS. *Termoplasty v praxi*. Praha: Verlag Dashöfer, 1999-2001, 2 sv. (580, 423 s.). ISBN 80-86229-15-7.

- [37] VITTORIA, V. Investigation of the ageing of isotactic polypropylene via transport properties. *Polymer* [online]. 1988, vol. 29, issue 6, s. 1118-1123 [cit. 2015-05-17]. DOI: 10.1016/0032-3861(88)90025-0.
- [38] VERMA, R., MARAND, H. a B. HSIAO. Morphological Changes during Secondary Crystallization and Subsequent Melting in Poly(ether ether ketone) as Studied by Real Time Small Angle X-ray Scattering. *Macromolecules* [online]. 1996, vol. 29, issue 24, s. 7767-7775 [cit. 2015-05-17]. DOI: 10.1021/ma951727o.
- [39] OBADAL, M. a kol. Structure evolution of α - and β -polypropylenes upon UV irradiation: A multiscale comparison. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2005, vol. 88, issue 3, s. 532-539 [cit. 2015-05-17]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.014.
- [40] ŠČUDLA, J. a kol. Formation and transformation of hierarchical structure of β -nucleated polypropylene characterized by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy. *Polymer* [online]. 2003, vol. 44, issue 16, s. 4655-4664 [cit. 2015-05-21]. DOI: 10.1016/s0032-3861(03)00287-8.
- [41] Ščudla, J. a kol. The effect of specific nucleation on molecular and supermolecular orientation in isotactic polypropylene. *Macromol. Symp.*, 184: 371–387. doi: 10.1002/1521-3900(200208)184:1<371::AID-MASY371>3.0.CO;2-L
- [42] ELISEK, P. *Houževnatost polymerních materiálů na bázi izotaktického polypropylenu*. Kandidátská disertační práce. Zlín: UTB, Fakulta technologická, 2006

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

aPP	ataktický polypropylen
iPP	izotaktický polypropylen
sPP	syndiotaktický polypropylen
PP	polypropylen
AFM	mikroskopie atomárních sil
DSC	dynamická skenovací kalorimetrie
DTA	dynamická termická analýza
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TMA	termomechanická analýza
a_n	rázová houževnatost
ε	relativní deformace
ε_s	relativní deformace na mezi kluzu
ε_r	relativní deformace na mezi pevnosti
ρ	hustota
σ	napětí v tahu
σ_s	napětí v tahu na mezi kluzu
σ_r	napětí v tahu na mezi pevnosti
s	směrodatná odchylka
T_d	teplota dloužení
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota tání
V	variační koeficient
v	rychlost deformace
\bar{x}	aritmetický průměr

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Schéma výroby polypropylenu v plynné fázi [5]	13
Obr. 2 – Stereoizomery polypropylenu: a) izotaktický, b) syndiotaktický, c) ataktický	15
Obr. 3 – Šroubovice makromolekuly izotaktického polypropylenu [2]	16
Obr. 4 – Odolnost vůči vysokému napětí pro střídavý proud [20]	17
Obr. 5 – Lamelární struktura polymeru [13].....	21
Obr. 6 – Strukturní hierarchie semikrystalického polymeru od lamely, přes sférolit k sférolitické struktuře [11]	23
Obr. 7 – Průběh krystalizace v závislosti na rychlosti chlazení a vrstvě polymeru, zobrazený v polarizačním mikroskopu [17].....	23
Obr. 8 – Shis-kebab struktura [3].....	24
Obr. 9 – Difraktogramy modifikací α , β a γ izotaktického polypropylenu [1].....	25
Obr. 10 – Tvorba jednotlivých typů sférolitů v průběhu krystalizace [16]	27
Obr. 11 – Tahová křivka PP Mosten 58412, $t = 23^{\circ}\text{C}$, $v = 50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ [28]	29
Obr. 12 – Tahové křivky PP při různých rychlostech deformace, $t = 23^{\circ}\text{C}$ [28]	30
Obr. 13 - Tahové křivky PP při různých teplotách, $v = 50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ [28]	31
Obr. 14 – Mikrotom sáňkový.....	38
Obr. 15 – Rotační mikrotom Leica RM 2245	38
Obr. 16 – Polarizační mikroskop PM 303	39
Obr. 17 – Skenovací elektronový mikroskop Phenom Pro.....	40
Obr. 18 – Mikroskop atomárních sil NTEGRA-Prima.....	41
Obr. 19 – Hydrostatické váhy RADWAG AS 220.R2	42
Obr. 20 – Trhací stroj SHIMADZU AG-X.....	43
Obr. 21 – Charpyho kladivo	44
Obr. 22 – Zařízení X'Pert Pro pro rentgenovou difrakci.....	45
Obr. 23 – Okrajová a přechodová vrstva destičky pod polarizovaným světlem (vlevo) a za použití IR kompenzátoru (vpravo), zvětšení 100x.....	47
Obr. 24 – Přechodová vrstva destičky pod polarizovaným světlem (vlevo) a za použití IR kompenzátoru (vpravo), zvětšení 250x	47
Obr. 25 – Okrajová a přechodová vrstva trámku při zvětšení 100x (vlevo) a 250x (vpravo)	48
Obr. 26 – Jádro destičky pod polarizovaným světlem (vlevo) a za použití IR kompenzátoru (vpravo), zvětšení 250x	48

Obr. 27 – Jádru trámku pod polarizovaným světlem (vlevo) a za použití IR kompenzátoru (vpravo), zvětšení 250x	48
Obr. 28 – Dloužené těleso při teplotě 100°C při zvětšení 100x (vlevo) a 250x (vpravo)	49
Obr. 29 – Dloužené těleso při teplotě 150°C při zvětšení 100x (vlevo) a 250x (vpravo)	50
Obr. 30 – Dloužené těleso při teplotě 100°C se změněnou teplotní historií při zvětšení 100x (vlevo) a 250x (vpravo).....	50
Obr. 31 – Neupravený trámek bez sférolitické struktury, zvětšení 500x	51
Obr. 32 – Rekrystalizovaný trámek se sférolitickou strukturou, zvětšení 390x	52
Obr. 33 – Rekrystalizovaný trámek s výraznější sférolitickou strukturou, zvětšení 500x	52
Obr. 34 – Rekrystalizovaný trámek - natavená oblast, zvětšení 1000x	53
Obr. 35 – Rekrystalizovaná lopatka se sférolitickou strukturou, zvětšení 500x.....	53
Obr. 36 – Povrch těles dloužených při teplotě 100°C (vlevo), zvětšení 500x a 150°C (vpravo), zvětšení 490x	54
Obr. 37 – Těleso dloužené při teplotě 100°C, zvětšení 500x	55
Obr. 38 – Těleso dloužené při teplotě 100°C, zvětšení 1000x	55
Obr. 39 – Těleso dloužené při teplotě 150°C, zvětšení 500x	56
Obr. 40 – Těleso dloužené při teplotě 150°C, zvětšení 1000x	56
Obr. 41 – Těleso dloužené při teplotě 100°C se změněnou teplotní historií, zvětšení 500x	57
Obr. 42 – Těleso dloužené při teplotě 100°C se změněnou teplotní historií, zvětšení 1000x	57
Obr. 43 – Povrch trámku, vystínovaný v módu Height (vlevo) a v módu Phase (vpravo)	58
Obr. 44 – Těleso dloužené při teplotě 100°C v módu Mag	59
Obr. 45 – Těleso dloužené při teplotě 100°C v módu Phase	59
Obr. 46 – Těleso dloužené při teplotě 150°C v módu Phase	60
Obr. 47 – Těleso dloužené při teplotě 150°C v módu Mag	60
Obr. 48 – Tahová křivka pro rychlost deformace 50 mm.min ⁻¹	62
Obr. 49 – Tahová křivka pro rychlost deformace 10 mm.min ⁻¹	62
Obr. 50 – Tahová křivka pro rychlost deformace 20 mm.min ⁻¹	63
Obr. 51 – Tahová křivka pro rychlost deformace 30 mm.min ⁻¹	63

Obr. 52 – Hodnoty rázové houževnatosti získané pomocí Charpyho kladiva.....	65
Obr. 53 – Hustoty vstřikovaných těles měřené za laboratorních podmínek.....	67
Obr. 54 – Krystalinita vstřikovaných vzorků vyjádřená v %	67
Obr. 55 – Hustota dloužených těles v závislosti na rozdílné teplotě dloužení	68
Obr. 56 – Krystalinita dloužených těles v závislosti na rozdílné teplotě dloužení vyjádřená v %.....	68
Obr. 57 – Krystalinita původních těles, získaná pomocí RTG difrakce, vyjádřená v %.....	69
Obr. 58 – Krystalinita dloužených těles při různých teplotách dloužení, získaná pomocí RTG difrakce, vyjádřená v %.....	70
Obr. 59 – Difraktogram původní lopatky, obsahující i β sférolity	70
Obr. 60 – Difraktogram lopatky dloužené při teplotě 150°C obsahující pouze modifikaci α	71

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 – Srovnání vybraných vlastností stereoizomerů polypropylenu [3].....	18
Tab. 2 – Rázová houževnatost v závislosti na teplotě [28].....	32
Tab. 3 – Charakteristiky polypropylenu Mosten 58412 [28].....	37
Tab. 4 – Podmínky vstřikovacího procesu [14].....	37

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Přehled výsledků tahové zkoušky PP Mosten 58412, v rámci různých podmínek měření [28].....73

Příloha P II: Přehled výsledků měření hustoty dloužených vzorků PP Mosten 58412 [29].....74

**PŘÍLOHA P I: PŘEHLED VÝSLEDKŮ TAHOVÉ ZKOUŠKY PP
MOSTEN 58412, V RÁMCI RŮZNÝCH PODMÍNEK MĚŘENÍ [28]**

sledovaná veličina	rychlost deformace mm.min ⁻¹	Teploty °C													
		-50		-25		0		25		50		75			
		\bar{x}	V, %	\bar{x}	V, %	\bar{x}	V, %	\bar{x}	V, %	\bar{x}	V, %	\bar{x}	V, %		
σ_{s1} MPa	0,5	-	-	57,35	2,04	44,21	1,26	44,21	1,26	32,89	1,18	23,71	1,84	-	-
	5	-	-	62,52	1,44	47,48	2,56	47,48	2,56	37,10	1,76	27,59	2,05	-	-
	50	-	-	-	-	52,01	2,48	52,01	2,48	-	-	32,01	3,24	19,59	2,24
	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23,15	2,04
ϵ_{s1} %	0,5	-	-	4,55	-	6,01	8,46	6,01	8,46	9,04	5,37	17,37	7,55	-	-
	5	-	-	4,64	-	6,27	12,83	6,27	12,83	8,92	6,90	8,92	2,29	-	-
	50	-	-	-	-	6,52	19,53	6,52	19,53	-	-	8,54	6,31	9,34	3,12
	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,55	3,80
σ_r MPa	0,5	66,26	2,53	55,83	1,95	38,79	2,47	38,79	2,47	36,35	7,45	30,21	2,01	-	-
	5	67,66	2,89	58,70	3,77	41,87	6,28	41,87	6,28	29,25	15,53	30,67	3,10	-	-
	50	76,77	2,74	67,30	2,40	46,55	10,97	46,55	10,97	39,50	3,55	18,60	3,14	25,36	2,09
	500	-	-	32,99	29,53	42,97	9,99	42,97	9,99	-	-	-	-	16,87	6,30
ϵ_r %	0,5	5,65	7,29	5,10	11,13	15,97	43,52	15,97	43,52	552,00	11,11	808,40	4,34	-	-
	5	5,65	15,64	6,10	11,16	12,85	34,71	12,85	34,71	401,00	31,02	634,10	5,45	953,50	7,29
	50	4,75	4,75	5,45	8,45	9,97	25,44	9,97	25,44	11,22	16,93	315,41	43,97	660,95	2,91
	500	-	-	5,10	7,05	5,93	10,72	5,93	10,72	-	-	-	-	-	-
$A_{def,1}$ $\frac{MJ}{m^3}$	0,5	2,77	11,25	2,22	19,77	5,91	12,55	5,91	12,55	152,50	12,79	361,89	15,05	-	-
	5	2,74	16,84	2,79	12,71	5,02	25,34	5,02	25,34	96,10	30,95	139,43	8,00	170,78	9,10
	50	2,39	26,55	2,49	11,16	3,84	21,20	3,84	21,20	2,52	29,45	37,27	47,25	99,83	7,17
	500	-	-	0,89	15,98	1,32	16,73	1,32	16,73	-	-	-	-	-	-

**PŘÍLOHA P II: PŘEHLED VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ HUSTOTY
DLOUŽENÝCH VZORKŮ PP MOSTEN 58412 [29]**

Označení vzorku	\bar{x} g.cm ⁻³	$s \cdot 10^3$ g.cm ⁻³	v %
20/90	0,904	0,351	0,039
20/100	0,906	0,153	0,017
20/110	0,908	1,114	0,123
20/120	0,909	0,945	0,104
20/130	0,913	1,601	0,175
20/150	0,914	1,026	0,112

Tab.XVII. Statistické charakteristiky hustoty dloužených vzorků pro různé teploty dloužení.
(Platí pro hustotu při 20°C.)

Označení vzorku	\bar{x} g.cm ⁻³	$s \cdot 10^3$ g.cm ⁻³	v %
20/100/T6	0,897*	0,566*	0,063*
20/110/T6	0,903**	—	—
20/120/T6	0,905**	—	—
20/150/T6	0,916**	—	—

Tab.XVIII. Statistické charakteristiky hustoty dloužených vzorků pro různé teploty dloužení.
(Platí pro hustotu při 20°C.)