

# **Neizotermní krystalizace směsí lineárního a větveného polypropylenu se zjasňovacím činidlem**

Bc. Marie Ševčíková

---

Diplomová práce  
2022



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Marie Ševčíková
Osobní číslo:	T20798
Studijní program:	N0722A130001 Inženýrství polymerů
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Neizotermní krystalizace směsí lineárního a větveného polypropylenu se zjasňovacím činidlem

## Zásady pro vypracování

Větvený polypropylen ve srovnání s běžným lineárním vykazuje vyšší elongační viskozitu, tudíž se lépe zpracovává např. technologií vyfukování či zpeňování. Nicméně přítomnost dlouhých větví ovlivňuje proces krystalizace a tak i konečnou morfologii. Vzhledem k častým aplikacím polypropylenu v obalech se k úpravě optických vlastností používá zjasňovacích činidel, která rovněž silně ovlivňují krystalizační chování. V praxi se využívají směsi lineárního a větveného polypropylenu z důvodu optimalizace nákladů a také výsledných vlastností. Tato práce se zaměří na studium neizotermní krystalizace směsí lineárního a větveného polypropylenu s přísadkou zjasňovacího činidla. K tomuto účelu se použije zejména diferenciální snímací kalorimetrie.

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam doporučené literatury:

1. J. Varga. Crystallization, Melting and Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene. In: J. Karger-Kocsis. Polypropylene: Structure, Blends and Composites, vol. 1. London: Chapman & Hall, 1995.
2. M. Rätzsch. Reaction mechanism to long-chain branched PP. Journal of Macromolecular Science –Pure and Applied Chemistry, 1999, 36:1759.
3. J. Tian, W. Yu, Ch. J. Zhou. Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104:3592.
4. Z. Su, H. Wang, J. Dong, X. Zhang, X. Dong, Y. Zhao, J. Yu, Ch. C. Han, D. Xu, D. Wang. Conformation transition and crystalline phase variation of long chain branched isotactic polypropylenes (LCB-iPP). Polymer, 2007, 48:870.
5. M. Kristiansen, M. Werner, T. Tervoort, P. Smith, M. Blomenhofer, H. W. Schmidt. The binary system isotactic polypropylene/bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol: phase behavior, nucleation, and optical properties. Macromolecules. 2003, 36, 14:5150.

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

Datum zadání diplomové práce: 1. února 2022  
Termín odevzdání diplomové práce: 13. května 2022

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

L.S.

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

Ve Zlíně dne 1. dubna 2022

## PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

### Prohlašuji,

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

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá studiem neizotermní krystalizace směsí lineárního polypropylenu a polypropylenu s dlouhými větvemi spolu s  $\alpha$ -nukleačním/zjasňovacím činidlem Millad 3988 na bázi 1,3;2,4-bis(3,4-dimethylbenzyliden) sorbitolu. Zjasňovací činidla se obecně používají k modifikaci optických vlastností polypropylenu např. v obalových aplikacích.

Krystalizační chování a morfologie byly zkoumány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie, širokoúhlé rentgenové difrakce, polarizační a elektronové skenovací mikroskopie. Bylo zjištěno, že vliv složení směsí na teplotu krystalizace se projevuje až při vysokých rychlostech krystalizace: směs s nižším podílem LCB-PP krystalizuje při nižší teplotě. Dále byl pozorován vznik dvojitého krystalizačního exotermu u nízkých rychlostí chlazení u lineárního PP a směsí s nízkým zastoupením LCB-PP, což poukazuje na dva mechanismy krystalizace. Teplota tání byla u LCB-PP výrazně nižší než u všech ostatních vzorků.

Klíčová slova: polypropylen, PP, alfa-nukleace, polypropylen s dlouhými větvemi, WAXD, SEM, DSC

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with the study of non-isothermal crystallization of linear and long-chain branched polypropylene blends with  $\alpha$ -nucleating/clarifying agent Millad 3988 based on 1,3;2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol. Clarifying agents are generally used to modify the optical properties of polypropylene in packaging applications.

The practical part of this work is aimed to induce the creation of crystalline alpha-phase and to characterize the crystalline structure of long-chain branched polypropylene and linear polypropylene blends with the addition of an alpha-nucleating/clarifying agent. The samples were examined during five increasing cooling rates by several methods: differential scanning calorimetry, flash differential scanning calorimetry, wide-angle X-ray diffraction, electron, and optical microscopy.

According to the experimental data, the largest changes in crystallization temperatures and crystallinity were achieved with increasing cooling rates. It was found that the effect of the composition of the mixtures on the crystallization temperature is manifested only at high crystallization rates: the mixture with a lower content of LCB-PP crystallizes at a lower temperature. Furthermore, a double crystallization exotherm was formed at low cooling rates for linear PP and mixtures with a low content of LCB-PP, which points to two crystallization mechanisms. The melting temperature of LCB-PP was significantly lower than all other samples.

Keywords: polypropylene, PP, alfa-nucleation, long-chain branched polypropylene, WAXD, SEM, DSC

Tímto bych ráda poděkovala vedoucí mé diplomové práce Ing. Janě Navrátilové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, za celkovou pomoc a čas, který mi při psaní této práce věnovala. Dále bych chtěla velmi poděkovat Ing. Michalu Kudláčkovi za trpělivost a pomoc při veškerém měření v laboratořích, paní Jiřině Dohnalové za pomoc při přípravě vzorků na elektronovou mikroskopii, a také Ing. Soně Zenzingerové za odbornou pomoc při analýze Flash DSC. V neposlední řadě patří velký dík mé rodině, partnerovi a přátelům za podporu po celou dobu mého studia.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 TERMODYNAMIKA KRYSTALIZACE POLYMERŮ</b> .....	<b>12</b>
1.1 KRYSTALIZACE POLYMERŮ .....	12
1.2 OBECNÉ TERMODYNAMICKÉ PŘEDPOKLADY KRYSTALIZACE.....	12
<b>2 POLYPROPYLEN</b> .....	<b>16</b>
2.1 VÝROBA POLYPROPYLENU .....	16
2.2 STEREOIZOMERIE POLYPROPYLENU.....	17
2.3 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA IZOTAKTICKÉHO POLYPROPYLENU .....	18
2.3.1 $\alpha$ fáze iPP .....	18
2.3.2 $\beta$ fáze iPP .....	19
2.3.3 $\gamma$ fáze iPP.....	20
2.3.4 Smektická fáze iPP.....	20
<b>3 NUKLEACE A NUKLEAČNÍ ČINIDLA</b> .....	<b>21</b>
3.1 NUKLEACE .....	21
3.2 NUKLEAČNÍ ČINIDLA .....	21
3.2.1 $\alpha$ -nukleační činidla.....	22
3.2.2 $\beta$ -nukleační činidla.....	23
3.2.3 $\gamma$ -nukleační činidla .....	23
<b>4 METODY ANALÝZY</b> .....	<b>24</b>
4.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC) .....	24
4.2 FLASH DSC.....	24
4.3 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE (WAXD).....	25
4.4 POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE (POM).....	26
4.5 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	27
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>29</b>
<b>5 POUŽITÉ MATERIÁLY</b> .....	<b>30</b>
5.1 LINEÁRNÍ POLYPROPYLEN (L-PP) .....	30
5.2 POLYPROPYLEN S DLOUHÝMI VĚTVEMI (LCB-PP).....	30
5.3 $\alpha$ -NUKLEAČNÍ ČINIDLO.....	30
<b>6 PŘÍPRAVA VZORKŮ</b> .....	<b>31</b>
6.1 VZORKY PRO DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRII (DSC) .....	31
6.2 VZORKY PRO FLASH DSC .....	31
6.2.1 Výpočet hmotnosti vzorku .....	31
6.3 VZORKY PRO ŠIROKOUHLOU RENTGENOVOU DIFRAKCI (WAXD).....	32



6.4	VZORKY PRO POLARIZAČNÍ MIKROSKOPII (POM).....	32
6.5	VZORKY PRO SKENOVACÍ ELEKTRONOVOU MIKROSKOPII (SEM) .....	32
<b>7</b>	<b>PŘÍSTROJE A PRINCIPY METODY ANALÝZY .....</b>	<b>34</b>
7.1	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETR (DSC) .....	34
7.1.1	Neizotermní teplotní program pro DSC .....	34
7.2	FLASH DSC (FDSC) .....	34
7.2.1	Neizotermní teplotní program pro FDSC.....	35
7.3	ŠIROKOÚHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE (WAXD).....	35
7.3.1	Teplotní program WAXD .....	36
7.4	POLARIZAČNÍ MIKROSKOP (POM).....	37
7.4.1	Teplotní program POM .....	37
7.5	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP (SEM).....	37
<b>III</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>38</b>
<b>8</b>	<b>DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC) .....</b>	<b>39</b>
8.1	VÝSLEDKY NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE DSC .....	39
<b>9</b>	<b>FLASH DSC (FDSC).....</b>	<b>48</b>
9.1	VÝSLEDKY NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE FDSC .....	48
<b>10</b>	<b>ŠIROKOÚHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE (WAXD) .....</b>	<b>53</b>
<b>11</b>	<b>POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE (POM).....</b>	<b>59</b>
<b>12</b>	<b>SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM) .....</b>	<b>62</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>64</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>66</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>72</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>73</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>76</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>77</b>

## ÚVOD

Míchání polymerů je ve srovnání se syntézou nových materiálů jednoduchým a levným způsobem výroby polymerních látek. Směsi jsou složeny ze dvou či více polymerních složek s možným přídavkem dalších aditiv (např. kompatibilizátory). Výroba je zaměřena na zlepšení vlastností v oblasti reologie, tepelné stability, chemické odolnosti, pevnosti, houževnatosti apod. [1, 2]

Lineární polypropylen (L-PP) vyráběný Ziegler-Nattovými katalyzátory má mnoho žádaných fyzikálních vlastností. Nicméně kvůli lineárním řetězcům vykazuje tavenina nízkou pevnost, a proto je její zpracování (např. vyfukování) značně komplikované. Pro zlepšení zpracovatelnosti zvýšením pevnosti taveniny se na hlavní řetězec L-PP zavádějí dlouhé větve PP. Metodami přípravy polypropylenu s dlouhými větvemi (LCB-PP) jsou nejčastěji ozařování elektronovými paprsky nebo použití peroxidů. Smíchání L-PP s LCB-PP vede k optimalizaci zpracovatelských i reologických vlastností společně s ekonomickou výhodností. [3–6]

Polypropylen (PP) je semikrystalický termoplastický polymer patřící do skupiny polyolefinů. Jeho vlastnosti jako vysoký bod tání, nízká cena a nízká hustota zapříčiňují rozsáhlou škálu použití PP. Existuje několik typů PP, které poskytují různou molekulární strukturu, molekulovou hmotnost (200 000–600 000 g/mol), krystalinitu či strukturu sférolitů. [3, 4] Polypropylen patří mezi polymorfní polymery, může tvořit čtyři krystalické fáze v závislosti na krystalizačních podmínkách ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , smectická). Krystalizace izotaktického polypropylenu (iPP) směřuje převážně ke vzniku monoklinické  $\alpha$ -fáze a v menším měřítku i trigonální fáze  $\beta$ . Nicméně i tak se do polymerů přidávají  $\alpha$ -nukleační činidla z důvodu úpravy finálních vlastností či urychlení času výroby. Nejvýznamnějšími  $\alpha$ -nukleačními činidly jsou deriváty sorbitolu, které výrazně ovlivňují optické vlastnosti polypropylenu. [7, 8]

Cílem této práce bylo zhodnotit neizotermní krystalizaci směsí lineárního a větveného polypropylenu s  $\alpha$ -nukleačním činidlem Millad 3988 prostřednictvím diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Širokoúhlou rentgenovou difrakcí (WAXD) byla zkoumána krystalinita a polymorfní složení směsí.

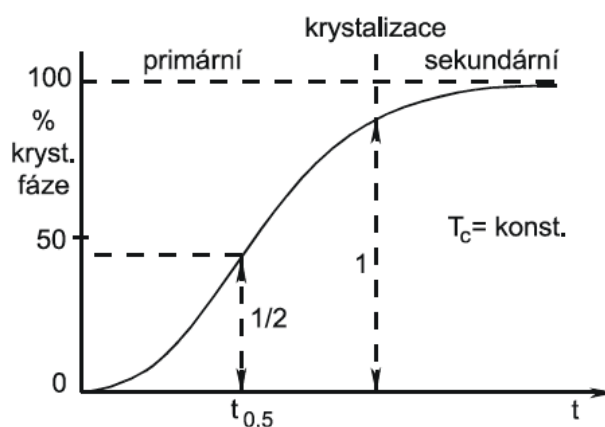
## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 TERMODYNAMIKA KRYSTALIZACE POLYMERŮ

## 1.1 Krystalizace polymerů

Krystalizace je děj vedoucí k pravidelnému trojrozměrnému uspořádání segmentů polymerních řetězců. Pohyby jednotlivých segmentů jsou pro krystalizaci polymerů velmi důležité a jejich pohyblivost je ohraničena teplotou skelného přechodu ( $T_g$ ) spolu s teplotou tání ( $T_m$ ). Mezi těmito dvěma teplotami se nachází teplota krystalizace ( $T_c$ ), při níž probíhá krystalizace polymerů. [9, 10]

Krystalizaci lze rozdělit na rychlou primární a pomalou sekundární. Největší podíl krystalizačních změn nastává během krystalizace primární. V rámci sekundární krystalizace probíhá pouze dokrystalizace zbylého amorfního podílu. Esovitý časový průběh krystalizace, který lze vidět na obrázku níže (*Obrázek 1*) je způsoben v čase proměnnou rychlostí krystalizace při zvolené  $T_c$ , která má rostoucí trend a dosahuje svého maxima v polovině vzniklé krystalické fáze, dále se pak blíží limitně k nule. [9, 10]



Obrázek 1: Izoterma krystalizace polymerních materiálů [9]

## 1.2 Obecné termodynamické předpoklady krystalizace

Klíčovou podmínkou pro zahájení krystalizace je z hlediska termodynamiky pokles Gibbsovy volné energie ( $\Delta G_v$ ). Platí, že volná energie amorfni kapalné fáze musí být vyšší než volná energie fáze krystalické, tedy [11]:

$$\Delta G_v = G_K - G_A < 0 \quad (1)$$

Uspořádání molekul do krystalické mřížky je obvykle děj exotermní, tudíž dochází k uvolňování energie ve formě krystalizačního tepla, což vede k záporné změně entalpie

( $\Delta H$ ). Z rovnice (2) lze odvodit, že změna entropie ( $\Delta S$ ) je záporná, což vede ke zvyšování Gibbsovy energie. Pokles  $\Delta H$  tedy je dle těchto faktů hlavním hnacím faktorem pro krystalizaci. [11]

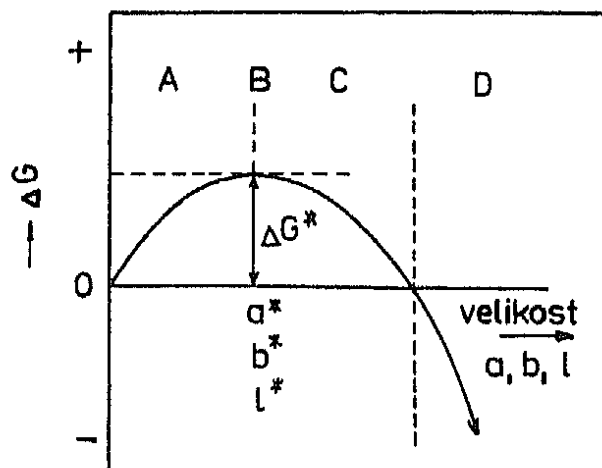
$$\Delta G_v = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (2)$$

Z výše uvedených předpokladů lze usoudit, že krystalizace materiálu by měla nastávat již mírně pod teplotou tání ( $T_m$ ). U polymerních materiálů však dochází ke krystalizaci až výrazně pod  $T_m$ , a to při teplotě krystalizace ( $T_c$ ). [11]

Během krystalizace dochází ke komplikacím, a to v důsledku kladné povrchové energie krystalu ( $\sigma$ ), která podporuje změnu volné energie především u malých zárodků a krystalů kvůli vysokému měrnému povrchu. Změnu volné energie  $\Delta G$  při vytváření zárodku se specifickými rozměry  $a$ ,  $b$ ,  $l$  (Obrázek 2) je možno vyjádřit následovně [11]:

$$\Delta G = abl\Delta G_v + 2ab\sigma_{ab} + 2al\sigma_{al} + 2bl\sigma_{bl} \quad (3)$$

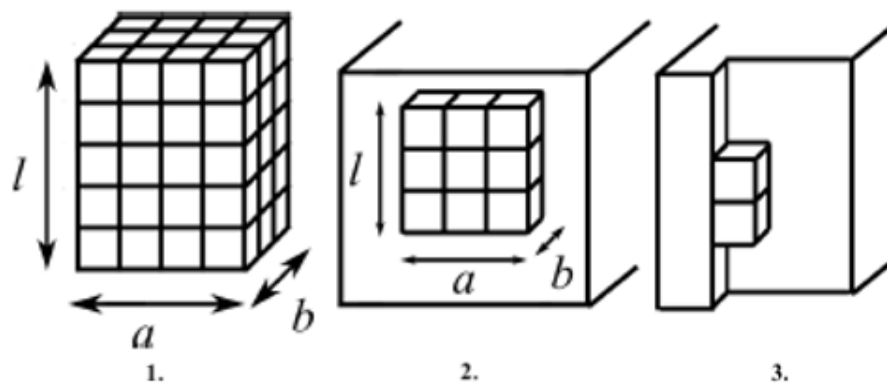
kde  $\Delta G$  [J] je volná krystalizační energie reálného krystalu;  $\Delta G_v$  [ $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$ ] je volná krystalizační energie neohrazeného krystalu vztažená na jednotku objemu;  $\sigma_{ab}$ ,  $\sigma_{al}$ ,  $\sigma_{bl}$  [ $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ] jsou volné povrchové energie na individuálních plochách  $ab$ ,  $al$ ,  $bl$  vztažené na jednotku plochy. [9, 11]



Obrázek 2: Schématické znázornění změny Gibbsovy volné energie jako funkce velikosti zárodku. A: podkritický zárodek; B: kritický zárodek o rozměrech  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $l^*$ ; C: nadkritický zárodek; D: stabilní zárodek, krystal;  $\Delta G^*$ : nukleační bariéra [11]

Na obrázku (Obrázek 2) lze vidět schématické znázornění závislosti změny Gibbsovy volné energie na velikosti uspořádaného útvaru dle rovnice (3). Z tohoto znázornění je patné, že pro vytvoření stabilního krystalu musí zárodek (embryo) zdolat oblast kladných hodnot  $\Delta G$ , překonat tzv. nukleační bariéru  $\Delta G^*$ , což je bod na křivce, kde krystalizační volná energie dosahuje svého maxima a zárodek nabývá kritických rozměrů  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $l^*$ . Za touto bariérou (oblast C) se  $\Delta G$  zmenšuje a zárodek nabývá nadkritických rozměrů, avšak hodnoty  $\Delta G$  jsou stále kladné. Přejdem do oblasti D, ve které jsou hodnoty  $\Delta G$  záporné, je zárodek stabilní a stává se malým krystalem, jenž dále roste a zvětšuje své rozměry. [11]

Vznik zárodku je spjat s tepelnými fluktuacemi čili s lokálními výkyvy uspořádanosti, při kterých dochází k současnému vzniku a zániku malých krystalicky organizovaných shluků molekul. Zárodky lze rozdělit na tři typy, které jsou zobrazeny na obrázku (Obrázek 3). Jako primární se označuje zárodek vznikající v prostoru. Za sekundární považujeme dvourozměrný zárodek vytvořený na již existující ploše krystalu. Lineární zárodek vznikající na vnitřní hraně je označován jako terciální. Sekundární zárodky mají ve srovnání s primárními nižší nukleační bariéru, a to v důsledku nepatrnějšího vzrůstu povrchu. [11]



Obrázek 3: Schématické znázornění 1. primárního, 2. sekundárního, 3. terciálního zárodku [12]

Prostřednictvím rovnice (3) je možno získat představu o tom, jak teplota tání destičkových monokrystalů polymeru závisí na jejich tloušťce ( $l$ ). Po zavedení předpokladů, že entalpie tání  $\Delta H_m = (H_A - H_K)$  a entropie tání  $\Delta S_m = (S_A - S_K)$  jsou nezávislé na teplotě a předpokladu destičky o rozměrech  $a = b$ ;  $l$  je mnohonásobně menší než  $a$ , tedy  $\sigma_{al} = \sigma_{bl}$ ;  $\sigma_{ab}$  není výrazně menší než  $\sigma_{al}$ , tudíž lze poslední dva členy uvedené rovnice (3) zanedbat a pro zjednodušení bude energie plochy  $ab$  označena  $\sigma_p$ . Volná energie tání neohrazeného

krystalu při rovnovážné teplotě tání  $T_m^0$  dosahuje hodnoty  $-\Delta G_v = 0$ , z čehož plyne, že  $\Delta H_m = T_m^0 \Delta S_m$ ,  $\Delta S_m = \Delta H_m / T_m^0$ . Za použití výše ustanovených předpokladů lze při určité teplotě  $T$  vyjádřit  $\Delta G_v$  relací [11]:

$$\Delta G_v = \frac{-H_m(T_m^0 - T)}{T_m^0} \quad (4)$$

Po následném dosazení do rovnice (3) je možné vyjádřit volnou krystalizační energii destičkového krystalu [11]:

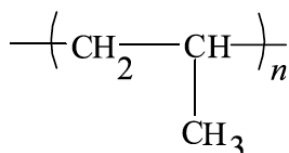
$$\Delta G = -a^2 l \frac{\Delta H_m}{T_m^0} (T_m^0 - T) + 2a^2 \sigma_p \quad (5)$$

Při teplotě tání  $T_m$  krystalu je  $\Delta G = 0$ , rovnici (5) lze vyjádřit následovně [11]:

$$T_m = T_m^0 - \frac{2\sigma_p T_m^0}{\Delta H_m l} \quad (6)$$

## 2 POLYPROPYLEN

Polypropylen (PP) (*Obrázek 4*) je semikrystalický, termoplastický polymer, který se řadí k nejdůležitějším zástupcům polyolefinů, a to díky svému širokému využití a dobrým zpracovatelským vlastnostem. Polypropylen má velmi dobré mechanické a elektroizolační vlastnosti, chemickou odolnost, tuhost i tepelnou odolnost. [10, 13, 14]



*Obrázek 4: Strukturní vzorec PP [15]*

### 2.1 Výroba polypropylenu

Pro výrobu polypropylenu se používá monomer propylen, což je plyn bez barvy a zápachu vznikající při pyrolytickém zpracování uhlovodíků. [10]

#### 2.1.1 Výroba lineárního polypropylenu

První vysoce krystalický polypropylen s pravidelnou strukturou byl vyroben roku 1954 díky objevu Ziegler–Nattových katalyzátorů. [10, 16]

Polymerace pro výrobu lineárního polypropylenu může probíhat procesem v suspenzi či v plynné fázi. Důležitou složkou při výrobě jsou organokovové Ziegler–Nattovy katalyzátory, vznikající kombinací sloučenin přechodových kovů IV.–VIII. skupiny a organometalických sloučenin kovů I.–III. skupiny v periodické soustavě prvků. Nejvýznamnějšími zástupci katalyzátorů jsou  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  či  $\text{TiCl}_4$ . [15, 17, 18]

#### 2.1.2 Výroba polypropylenu s dlouhými větvemi

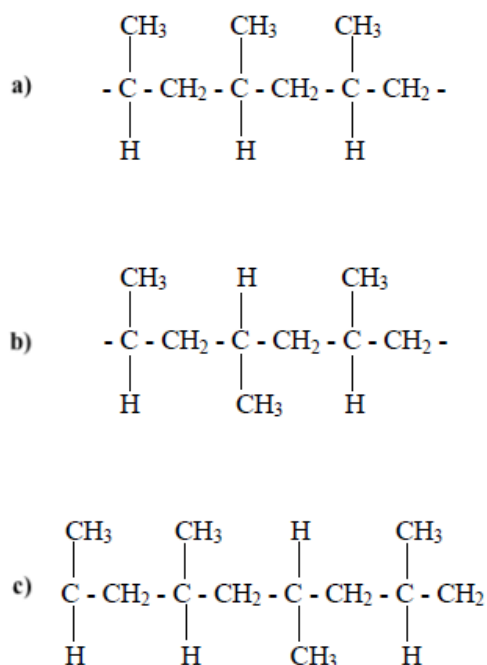
Metodou pro modifikaci vlastností lineárního PP (např. pevnost taveniny) je zavedení větví s dlouhým řetězcem na lineární řetězec PP [19, 20]. Výroba polypropylenu s dlouhými větvemi, označovaného jako LCB-PP (long chain branched), může být provedena několika způsoby. První variantou je zavádění větví s dlouhým řetězcem in situ polymerací propylenu a monomeru konjugovaného dienu za pomoci metallocenového katalyzátoru [20, 21]. Dalším způsobem, jak zavést dlouhé větve na lineární PP je použití gama záření, elektronového paprsku nebo chemickou modifikací po polymeraci. [20–22]



## 2.2 Stereoizomerie polypropylenu

Polymerační reakce za použití Ziegler-Nattových či metallocenových katalyzátorů je vysoce stereospecifická. Molekuly propylenu se připojují k hlavnímu lineárnímu polymernímu řetězci a formují se do tří případných uspořádání: hlava-hlava, hlava-pata a pata-pata. Molekuly propylenu tvoří zejména konfiguraci hlava-pata. Adice hlava-hlava či pata-pata vede k narušení střídavého uspořádání methylenových skupin, což má za následek zhoršení vlastností. [23]

Podle takticity neboli uspořádání bočních metylových skupin na hlavním lineárním řetězci, se rozlišují tři konfigurace PP: izotaktická, syndiotaktická a ataktická (Obrázek 5). [24]



Obrázek 5: Molekulární struktura polypropylenu: a) izotaktický polypropylen, b) syndiotaktický polypropylen, c) ataktický polypropylen [24]

Izotaktický polypropylen (iPP) má boční methylové skupiny orientovány pouze na jednu stranu polymerního řetězce (Obrázek 5a). Díky své struktuře má iPP nejvyšší krystalinitu, což vede ke kvalitním mechanickým vlastnostem, např. tuhost a pevnost v tahu. U syndiotaktického polypropylenu (sPP) se methylenové skupiny na hlavním řetězci pravidelně střídají (Obrázek 5b) a oproti iPP je měkký a pružný. Nepravidelná struktura ataktického polypropylenu (aPP) (Obrázek 5c) vede k vysoce lepkavému amorfnímu

produktu s nízkou pevností. Srovnání vlastností jednotlivých typů PP je znázorněno v tabulce níže (*Tabulka 1*). [23]

*Tabulka 1 Srovnání vlastností jednotlivých typů takticity polypropylenu [25, 26]*

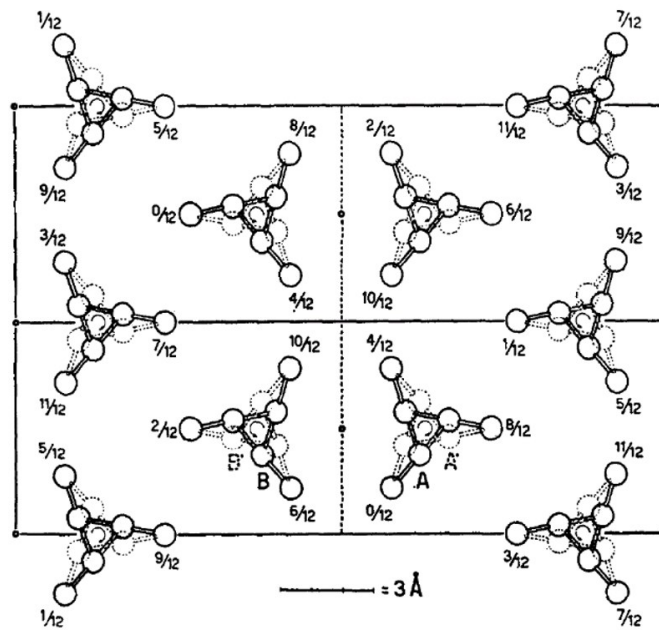
<b>Takticita PP</b>	<b>Teplota tání [°C]</b>	<b>Hustota [g·cm<sup>-3</sup>]</b>	<b>Krystalinita [%]</b>
<b>Izotaktický</b>	160–180	0,95	40–70
<b>Syndiotaktický</b>	130	0,80–0,91	30
<b>Ataktický</b>	–	0,85–0,90	–

## 2.3 Nadmolekulární struktura izotaktického polypropylenu

Izotaktický polypropylen se vyznačuje polymorfním chováním, to znamená, že je schopen krystalizovat do několika krystalických forem ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  a smektická fáze) s ohledem na podmínky krystalizace, jako je tlak, teplota a rychlost chlazení. Tyto fáze spolu mohou koexistovat a v závislosti na změnách podmínek může docházet k přeměně jedné krystalické fáze na druhou. [23, 27]

### 2.3.1 $\alpha$ fáze iPP

Při obvyklých zpracovatelských podmínkách vzniká nejběžnější a nestabilnější forma iPP, což je monoklinická  $\alpha$ -fáze (*Obrázek 6*). Řetězce  $\alpha$ -fáze iPP vytváří v monoklinické krystalické mřížce spirálovitou strukturu o rozměrech 2,08 nm x 0,66 nm x 0,65 nm. Tyto řetězce se pak dále skládají do lamel o tloušťce 50–20 nm. V důsledku převládajícího radiálního růstu lamel dochází k negativnímu dvojlomu. V případě tangenciálního růstu nastává dvojlom pozitivní. Teplota tání  $\alpha$ -fáze je přibližně 170 °C. [10, 23, 25, 28]



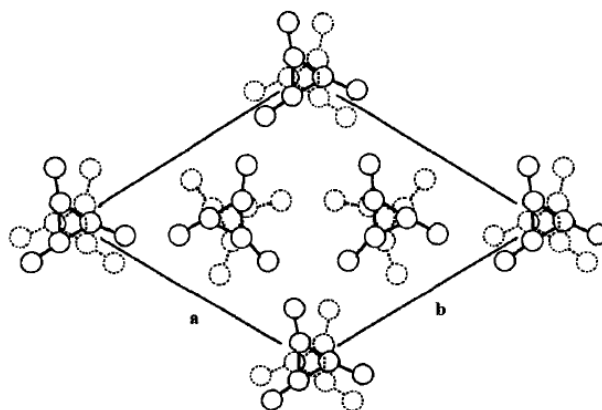
Obrázek 6: Struktura  $\alpha$ -fáze iPP [28]

### 2.3.2 $\beta$ fáze iPP

Za specifických krystalizačních podmínek jako je smykového pole, velké teplotní gradienty nebo použití  $\beta$ -nukleačních činidel, jako je např. chinakridon vzniká  $\beta$ -fáze iPP. Tato modifikace tvoří trigonální krystalickou mřížku (Obrázek 7) s parametry  $a = b = 1,10$  nm,  $c = 0,65$  nm,  $\beta = 120^\circ$  obsahující tři izochirální spirály. [29–31]

Lamely vytváří snopkovitou sférolitickou strukturu, kvůli které vykazuje materiál nižší modul pružnosti a vyšší hodnoty rázové houževnatosti, než je tomu u  $\alpha$ -fáze iPP. [23]

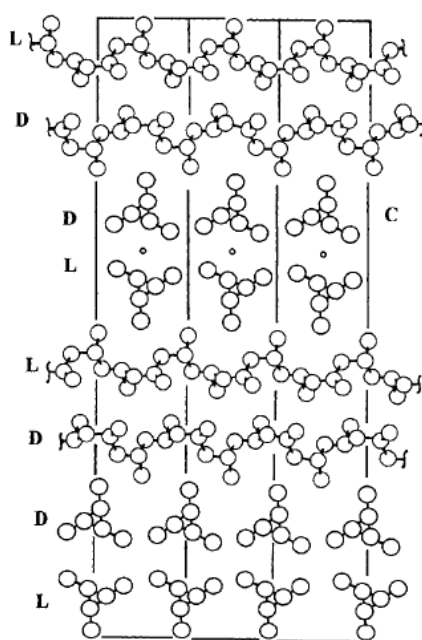
Obdobně jako u  $\alpha$  fáze iPP i  $\beta$ -fáze vykazuje negativní dvojlom a po zahřátí rekrystalizuje do termodynamicky stabilnější  $\alpha$ -fáze. [23]



Obrázek 7: Struktura  $\beta$ -fáze iPP [30]

### 2.3.3 $\gamma$ fáze iPP

Ke vzniku  $\gamma$ -fáze dochází při krystalizaci za vysokých tlaků a u materiálů s nízkou molekulovou hmotností. Za atmosférického tlaku existuje jen  $\alpha$  fáze, podíl tvorby  $\gamma$ -fáze se zvyšuje s narůstajícím tlakem. Tato fáze formuje ortorombickou krystalickou mřížku s rozměry  $a = 0,854$  nm,  $b = 0,993$  nm a  $c = 4,241$  nm, která je vytvořena z dvojvrstev složených z paralelních šroubovic (Obrázek 8). [23, 29]



Obrázek 8: Struktura  $\gamma$ -fáze iPP [30]

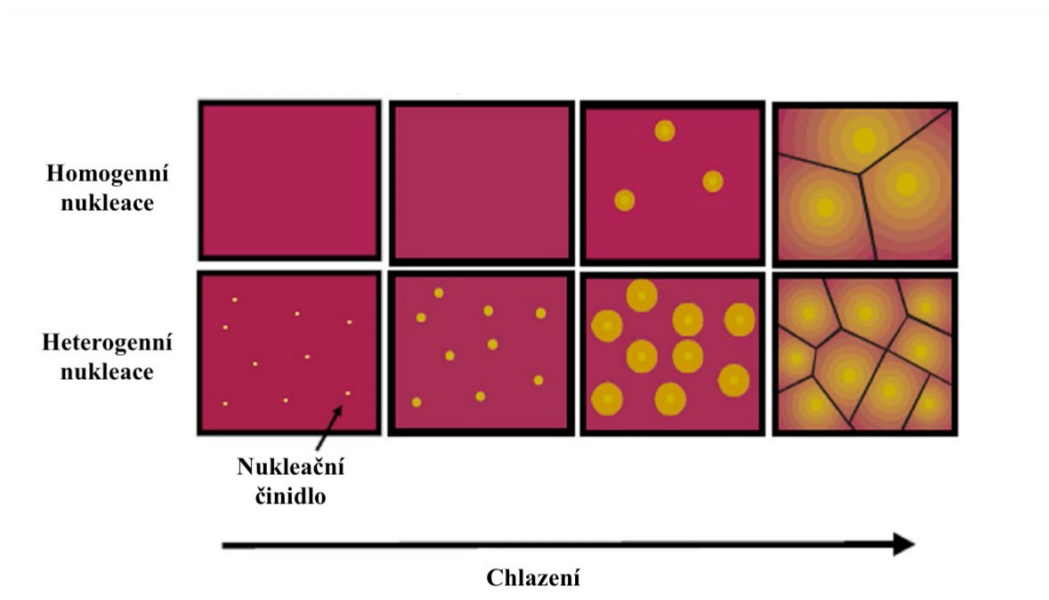
### 2.3.4 Smectická fáze iPP

Nekrystalická smectická fáze, nazývaná také jako mezomorfní, je mezičlánkem mezi fází krystalickou a amorfní. Tato fáze vzniká prudkým ochlazením iPP, což zapříčiňuje stav, kdy polymerní řetězce nemají potřebný čas pro orientaci a tím nastává zamezení tvorby mohutnějších krystalických domén. Důsledkem je vznik malých krystalických oblastí, které jsou obklopeny amorfni fází. Kvůli nesprávné orientaci útvarů krystalické fáze nedochází k účinnému rozptylu světla a materiál se jeví jako transparentní. Tato fáze iPP je metastabilní, jelikož je schopna se po zahřátí reorganizovat a přecházet do  $\alpha$ -fáze. [23, 25, 32]

### 3 NUKLEACE A NUKLEAČNÍ ČINIDLA

#### 3.1 Nukleace

Existují dva typy nukleace, heterogenní a homogenní (Obrázek 9). O heterogenní nukleaci se dá hovořit v případě, že nukleační zárodek vzniká na cizím povrchu, který se v systému nachází, jako např. nukleační činidla, nečistoty, zbytky katalyzátorů apod. Naopak u homogenní nukleace nejsou do systému zaváděny žádné zárodky či cizí povrchy a vznik nukleačních zárodků je v prostoru taveniny nahodilý. Počet vytvořených zárodků u homogenní nukleace dosáhne neměnné hodnoty a následně neprobíhají žádné další změny. [11, 12]



Obrázek 9: Porovnání průběhu krystalizace mezi homogenní a heterogenní nukleací [33]

#### 3.2 Nukleační činidla

Nukleační činidla jsou aditiva používaná pro modifikaci zpracovatelského procesu a výsledných vlastností polymerů. Zajišťují heterogenní nukleaci v polymerních materiálech a zapříčiňují pokles volné energie, která je potřebná k tvorbě krystalického zárodku. Použitím činidel v polymerech se často docílí krystalizace při vyšších teplotách, tvorbě většího množství sférolitů, zlepšení mechanických a optických vlastností. Pro zlepšení optických vlastností se používají tzv. zjasňovací činidla, která redukují krystaly na velikost menší, než je vlnová délka světla. [23, 27, 34, 35]

Specifitu nukleačních činidel lze rozdělit podle počtu fází, které během nukleace indukují. Specifická nukleační činidla indukují tvorbu jen jedné fáze bez ohledu na termodynamické podmínky. Jestliže činidla indukují růst dvou či více fází, jedná se o nespecifická nukleační činidla. [26]

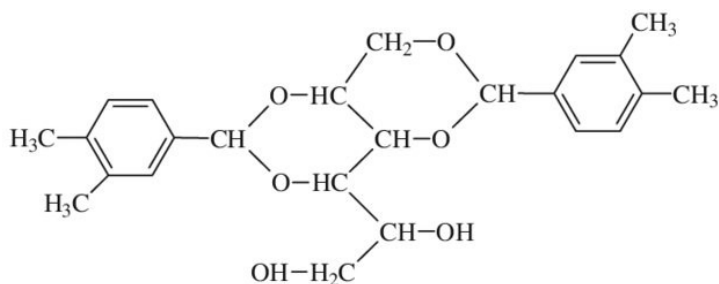
### 3.2.1 $\alpha$ -nukleační činidla

Nukleační činidla lze použít pro zlepšení fyzikálních vlastností a následného zpracování, byla však vytvořena i činidla, nazývaná jako zjasňovací, ovlivňující optické vlastnosti vyvářením sférolitů menších než vlnová délka viditelného světla (400–700 nm). Světlo tedy není rozptylováno oblastí krystalu a materiál vykazuje nižší zákal. [36, 37]

Zjasňovací činidla jsou nejběžněji založena na bázi derivátů sorbitolu. Průběh nukleace je zahájen tvorbou vláknité „gelové sítě“ v tavenině. Po ochlazení nastává krystalizace a vzniká velmi jemná síť s velkou plochou, na které se tvoří malé sférolity. [36, 37]

Mezi nejvíce užívané  $\alpha$ -nukleační činidla se řadí:

- 1,2,3,4-bis-dibenzyliden sorbitol (DBS),
- 1,2,3,4-bis-(p-methoxybenzyliden sorbitol) (DOS),
- 1,2,3,4-bis-(p-methylbenzyliden sorbitol) (MDBS),
- 1,2,3,4-bis-(3,4-dimethylbenzyliden sorbitol) (DMDBS) – Millad 3988 (*Obrázek 10*). [34, 36, 38]



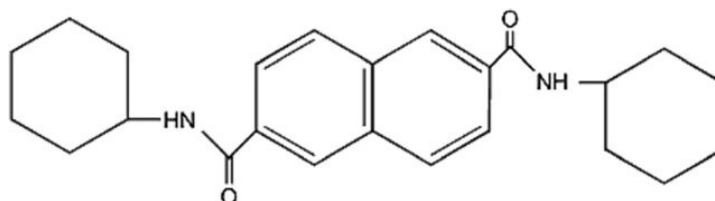
Obrázek 10: Chemická struktura  $\alpha$ -nukleačního činidla DMDBS [38]

### 3.2.2 $\beta$ -nukleační činidla

Za běžných podmínek krystalizace se formuje pouze malé množství metastabilní  $\beta$ -fáze. Vyšší koncentraci  $\beta$ -fáze lze získat krystalizací v teplotním gradientu, velmi rychlým ochlazením taveniny na 130–135 °C, a také z taveniny vystavené smykovému napětí. [34]

Mezi zástupce  $\beta$ -nukleačních činidel patří:

- N, N'-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxamid (NJ Star NU-100) (Obrázek 11),
- Lineární trans chinakridon (LTQ). [34, 39, 40]



Obrázek 11: Chemická struktura  $\beta$ -nukleačního činidla NJ Star NU-100 [41]

Bylo zjištěno, že krystalizace s nukleačním činidlem NJ Star NU-100 je vysoce závislá na koncentraci. Nejnižší nezbytná koncentrace pro tvorbu  $\beta$ -fáze a dosažení změn v oblasti mechanických vlastností je 0,03 hm. %. [34]

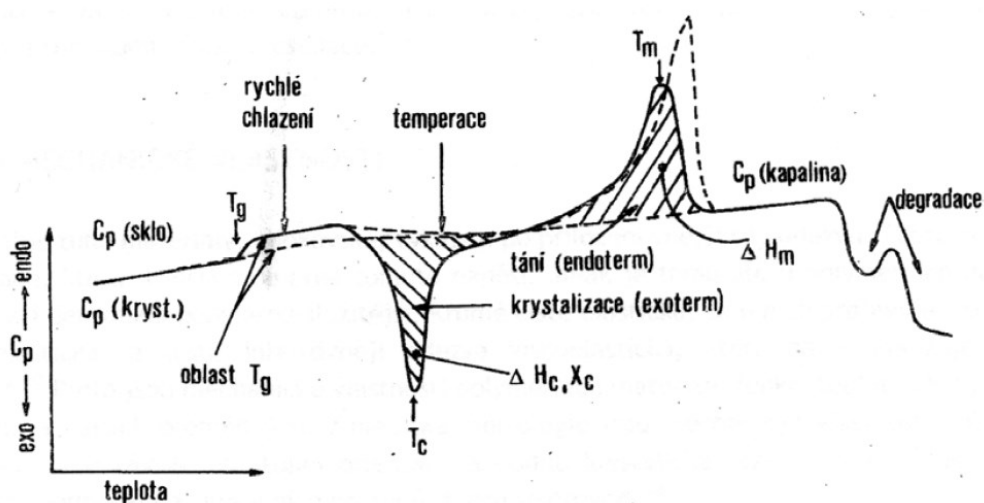
### 3.2.3 $\gamma$ -nukleační činidla

Je známo pouze jedno nukleační činidlo vedoucí ke zvýšení tvorby modifikace  $\gamma$  v kopolymeru PP/etylenu, a to sůl kyseliny karboxylové s komerčním názvem HPN-68. Při správné dispergaci poskytuje velmi rychlou rychlost krystalizace PP při nízkých koncentracích (200–600 ppm). [34]

## 4 METODY ANALÝZY

### 4.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je termickou analýzou, kterou lze získat charakteristické teploty ( $T_m$ ,  $T_g$ ), tepelný tok či krystalinitu vzorku. Sledovaný vzorek je vystaven lineárnímu ohřevu nebo chlazení za změny rychlosti tepelného toku úměrné momentálnímu měrnému teplu. V přístroji je sledován tepelný tok mezi referenčním a zkušebním vzorkem, a to dle předem zvoleného teplotního režimu. Při stejně rychlém ohřevu a chlazení měřeného a referenčního vzorku je možné pozorovat množství potřebného tepla pro zachování izotermních podmínek, a to v závislosti na teplotě či čase. Z důvodu případné degradace se analýza provádí za promývání měřicí komory inertním plynem (dusík, argon). Typická křivka pro semikrystalický polymer získaná pomocí DSC analýzy je zobrazena na obrázku níže (Obrázek 12). [42]



Obrázek 12: Modelová křivka DSC analýzy [42]

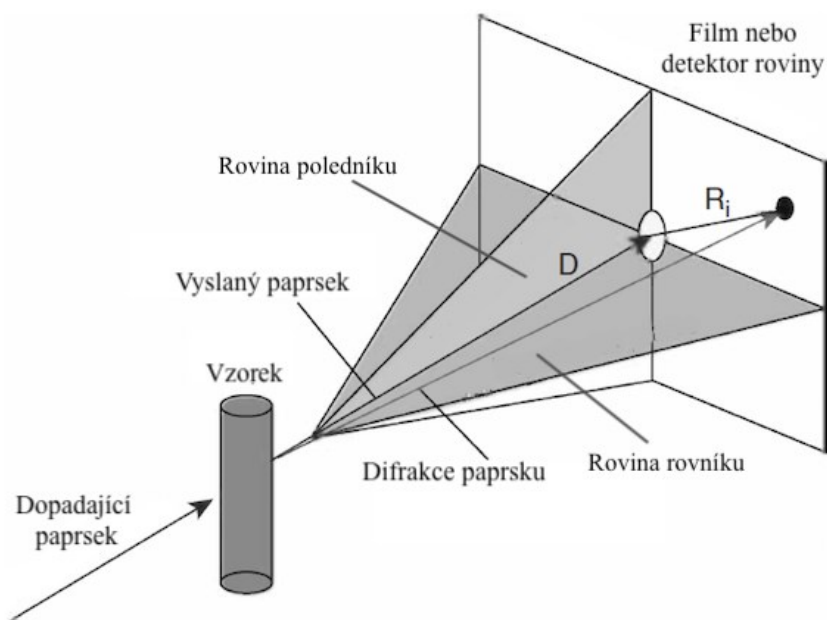
### 4.2 Flash DSC

Od obvyklého DSC se přístroj Flash DSC odlišuje rozsahem rychlostí ohřevu a chlazení. Rozsah rychlosti ohřevu je 60–2 400 000 K/min a rychlosti chlazení až 240 000 K/min. Vzorek se při měření umísťuje přímo na senzorový čip. Flash DSC simuluje technologické procesy, při kterých dochází k rychlému chlazení. To poskytuje informace o účinku přísad (např. nukleační činidla) za podmínek blízkých procesu zpracování. [43–45]



### 4.3 Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXD)

K charakterizaci krystalické struktury polymerů a vláken se používá širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXD) nebo širokoúhlého rozptylu rentgenového záření (WAXS). Tyto přístroje využívají monochromatické rentgenové záření. Vysoce monochromatický paralelní rentgenový paprsek dopadá na vzorek, který difraktuje světlo pod úhlem  $2\theta$ , vzhledem k původnímu vysílanému paprsku (Obrázek 13). Obě zmíněné metody měření mají úhel difrakce  $2\theta > 5^\circ$ , což je odlišuje od analýzy maléhoúhlového rozptylu rentgenového záření (SAXS) s difrakčním úhlem  $2\theta < 5^\circ$ . [46]

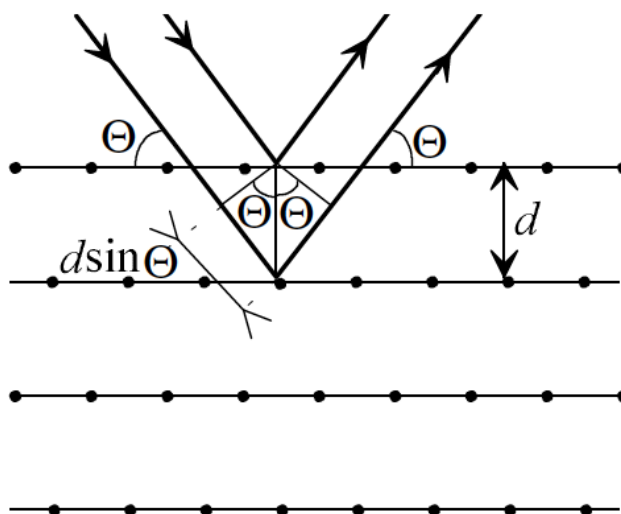


Obrázek 13: Znárodnění principu analýzy WAXD [46]

Metody rentgenové difrakce jsou založeny na vlnových interferencích, které musí splňovat tzv. Braggův vztah (7), jehož princip je zobrazen na obrázku (Obrázek 14):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7)$$

kde  $\theta$  – úhel dopadu,  $n$  – interferenční řád,  $d$  – vzdálenost mezi rovinami,  $\lambda$  – vlnová délka. [46–48]

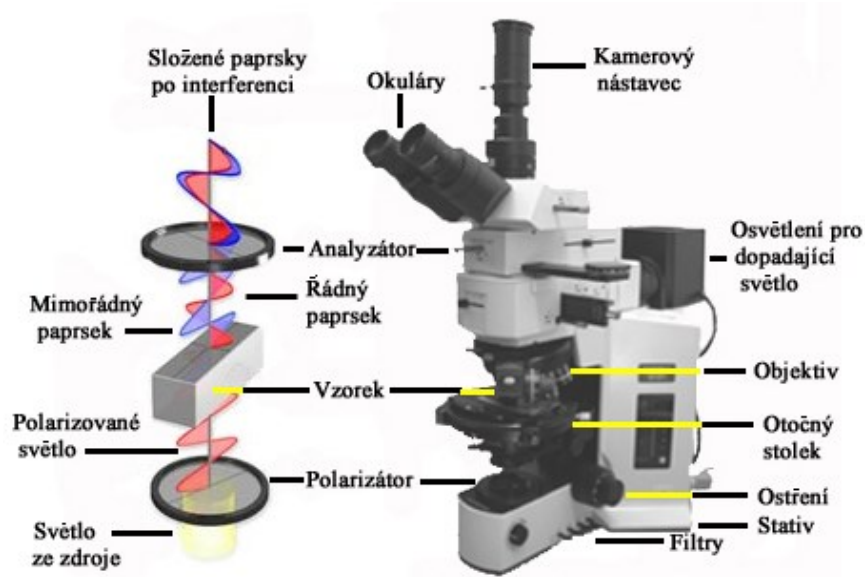


Obrázek 14: Znáornění principu Braggovy difrakce [47]

WAXD poskytuje informace o přítomnosti krystalických fází polypropylenu ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Krystalinita učená během měření pomocí WAXD se obvykle pohybuje v rozmezí 60–70 %, avšak může nabývat hodnot až 85 %. [30]

#### 4.4 Polarizační mikroskopie (POM)

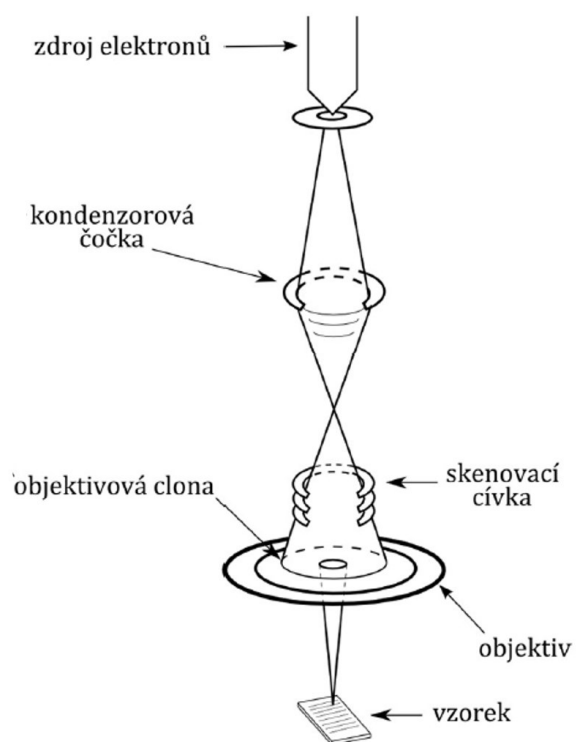
Polarizační mikroskopie (POM) je metoda, kterou lze využít k pozorování vzniku a růstu sférolitů při krystalizaci, za použití vyhřívaného stolku. Tato analýza využívá lineárně polarizovaného světla oscilujícího v jedné rovině, které vzniká pomocí filtrů (polarizátoru a analyzátoru), jež jsou umístěny v optické ose mikroskopu. Takto polarizované paprsky prochází dvojlomnými substancemi, a tím dochází k rozkladu na dva paprsky, první tzv. řádný a druhý tzv. mimořádný. Tyto dva paprsky jsou fázově posunuté, kvůli rozdílné rychlosti šíření, a kmitají v odlišných rovinách. Na obrázku (Obrázek 15) je vyobrazen polarizační mikroskop značky Olympus. [49]



Obrázek 15: Polarizační mikroskop Olympus [50]

#### 4.5 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronový mikroskop (Obrázek 16) je schopen zkoumat předměty, které mají velikost až v jednotkách nanometrů. Zobrazuje povrch, chemické složení a vnitřní strukturu materiálu. Rozdílem mezi optickým a elektronovým mikroskopem je využití elektronů procházejících elektromagnetickými čočkami namísto soustavy čoček jimiž prostupuje sled fotonů. Principem této metody je působení elektronového svazku na testovaný vzorek. Interakcí vzorku s primárními elektrony je vyvolán pružný a nepružný rozptyl, jehož výsledkem je rozsáhlé spektrum signálu, které poskytuje údaje o charakteru povrchu vzorku. [51]



Obrázek 16: Schéma skenovacího optického mikroskopu [51]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 POUŽITÉ MATERIÁLY

Zkoumané směsi byly připraveny v rámci bakalářské práce Marka Štefky [52] a byly přichystány za použití lineárního polypropylenu, polypropylenu s dlouhými větvemi a  $\alpha$ -nukleačního činidla Millad 3988 (materiálové listy P I–P III). Jednotlivé směsi se odlišují různě zvoleným poměrem polypropylenů, avšak poměr  $\alpha$ -nukleačního činidla byl stále stejný, a to 0,2 hm. %. Označení směsí a procentuální zastoupení jednotlivých polymerů ve směsích je uvedeno v tabulce (*Tabulka 2*).

*Tabulka 2 Označení a složení zkoumaných směsí*

Označení	L-PP-N	SM-1-N	SM-2-N	SM-5-N	SM-10-N	LCB-PP-N
L-PP	100	99	98	95	90	0
LCB-PP	0	1	2	5	10	100

### 5.1 Lineární polypropylen (L-PP)

Jako lineární polypropylen byl v této práci použit polypropylen komerčně zvaný jako Borclean HC310BF (Borealis Company, Vídeň, Rakousko) s indexem toku taveniny 3,3 g/10 min, molekulovou hmotností 450 kg/mol a tahovým modulem pružnosti 1500 MPa.

### 5.2 Polypropylen s dlouhými větvemi (LCB-PP)

Jako LCB-PP byl použit polymer Daploy WB140HMS (Borealis Company, Vídeň, Rakousko) s molekulovou hmotností 1160 kg/mol, indexem toku taveniny 2,1 g/10 min a tahovým modulem pružnosti 2000 MPa.

### 5.3 $\alpha$ -nukleační činidlo

Jako  $\alpha$ -nukleačního činidlo byl aplikován Millad 3988 (Milliken Chemical) na bázi sorbitolu s chemických názvem 1,2,3,4-bis-(3,4-dimethylbenzyliden sorbitol).

## 6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Vzorky pro diferenciální skenovací kalorimetrii (DSC), Flash DSC (FDSC), širokouhlou rentgenovou difrakci (WAXD), polarizační (POM) a skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) byly připraveny z vytlačených směsí, z kterých byly pomocí ručního lisu vylisovány destičky o rozměrech 100 x 100 x 1 mm [52].

Zpracovatelské parametry lisování byly následující [52]:

- Navážka: 5,3 g
- Teplota lisování: 210 °C
- Doba předehřevu vzorku: 2 minuty
- Lisovací čas: 1 minuta
- Teplota chlazení: 60 °C
- Čas chlazení: 4 minuty

### 6.1 Vzorky pro diferenciální skenovací kalorimetrii (DSC)

Z vylisované destičky byl pomocí skalpelu odříznut vzorek o hmotnosti přibližně 5 mg, který byl následně umístěn do standardizované hliníkové pánvičky a uzavřen pokličkou.

### 6.2 Vzorky pro Flash DSC

Velmi malá navážka vzorků, potřebná pro tuto analýzu, vyžadovala pro přípravu použití optického mikroskopu, který je zakomponován u přístroje FDSC. Vzorek, který byl přichystán odříznutím části destičky pomocí skalpelu na skleněném podložním sklíčku, byl poté přesunut na vyznačené místo mikročipu prostřednictvím vlasové pinzety.

#### 6.2.1 Výpočet hmotnosti vzorku

Pro výpočet hmotnosti vzorku je nutné mít vzorek o známé hmotnosti ze stejného materiálu, který byl změřen za použití obvyklého DSC. Oba vzorky musí mít nastaveny stejné rekrystalizační podmínky, tedy v tomto případě stejnou rychlost chlazení. Po rekrystalizaci se vzorky roztaví rychlostí, která splňuje podmínky jednotlivých technik. Z naměřených termogramů se integrací příslušných píků zjistí entalpie tání. Vypočtené teplo náleží množství roztavené krystalické fáze. Pomocí známé hmotnosti a entalpie tání u vzorku pro

DSC je možné pomocí trojčlenky vypočítat hmotnost vzorku, která náleží entalpii tání získané z termogramu získaného analýzou FDSC. Příklad výpočtu hmotnosti:

$$\text{DSC: } 641,18 \text{ mJ} \dots \dots \dots 4,4 \text{ mg}$$

$$\text{FDSC: } 7,95 \cdot 10^{-3} \text{ mJ} \dots \dots \dots m \text{ [mg]}$$

---


$$m = \frac{7,95 \cdot 10^{-3} \text{ mJ} \cdot 4,4 \text{ mg}}{641,18 \text{ mJ}}$$

$$m = 54,56 \text{ ng}$$

### 6.3 Vzorky pro širokouhlou rentgenovou difrakci (WAXD)

Z vylisovaných destiček jednotlivých směsí o tloušťce 0,5 mm byly přichystány vzorky a umístěny do tepelně vodivého nosiče (teplotní cely). V prostoru mezi zkušebním vzorkem a vodivým nosičem byla použita tepelně vodivá pasta, a to z důvodu možných energetických úbytků v důsledku vznikajících vzduchových bublin, které se mohou tvořit v okolí mezi vzorkem a vodivým nosičem.

### 6.4 Vzorky pro polarizační mikroskopii (POM)

Vzorky pro polarizační mikroskopii byly připraveny z malé části vylisované desky, která byla za účelem dosažení velmi malé tloušťky vzorku podrobena dalšímu lisování v ručním lisu. Z takto připravené folie byl ustřížen vzorek s přibližnou velikostí 0,5 x 0,5 cm a dán na krycí sklíčko umístěné na vyhřívaném stolku (hot stage). Vzorek byl pomocí hot stage zahříván z počáteční teploty 25 °C na 220 °C rychlostí 50 °C/min a na této teplotě byl ustálen po dobu 5 minut. Následovalo ochlazování požadovanou rychlostí (2 °C/min, 10 °C/min) na teplotu 25 °C a současné pořizování mikroskopických snímků.

### 6.5 Vzorky pro skenovací elektronovou mikroskopii (SEM)

Pro skenovací elektronovou mikroskopii byly použity vzorky vytvořené prostřednictvím vyhřívaného stolku v rámci polarizační mikroskopie. Vzorky byly před analýzou předpřipraveny leptacím procesem, před kterým byly odmaštěny ethanolem. Leptací lázeň se skládala z 1% roztoku manganistanu draselného s 85% kyselinou fosforečnou, ve které byl vzorek ponechán jednu hodinu. Po lázni následoval oplach vzorků destilovanou vodou a dvouhodinová odmačecí lázeň, po které byly vzorky přesunuty do lázně peroxidu vodíku na 2 minuty. Finálním krokem bylo promytí vzorků vodou, ponechání v odmačecí lázni na



15 minut a vyschnutí na vzduchu. Takto vyleptané vzorky byly položeny na nosný disk a vloženy do naprašovačky, která vzorky pokryla tenkou povrchovou vrstvou zlata.

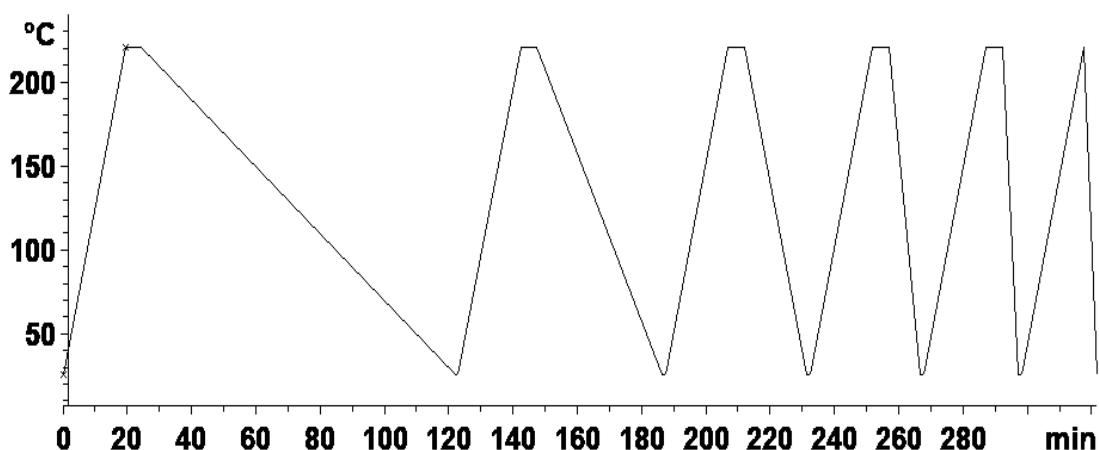
## 7 PŘÍSTROJE A PRINCIPY METODY ANALÝZY

### 7.1 Diferenciální skenovací kalorimetr (DSC)

Charakterizace tepelných vlastností materiálů byla provedena prostřednictvím přístroje DSC 1 Mettler Toledo. Z důvodu možné degradace byla použita inertní dusíková atmosféra. Zpracování výsledků bylo provedeno v programu STAR<sup>e</sup> Evaluation Software (Mettler Toledo).

#### 7.1.1 Neizotermní teplotní program pro DSC

Teplotní program se skládal z pěti cyklů, jak je znázorněno na obrázku (Obrázek 17). Každý cyklus zahrnoval ohřev vzorku rychlostí 10 °C/min z počáteční teploty 25 °C na teplotu 220 °C, při které probíhalo ustálení po dobu 5 minut. Následovalo ochlazení požadovanou rychlostí zpět na teplotu 25 °C a opětovné ustálení v intervalu 5 minut. Bylo zvoleno pět rychlostí chlazení, a to 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min a 40 °C/min. Všechna měření probíhala v inertní dusíkové atmosféře s průtokem 20 ml/s vzhledem k možné degradaci vzorků.



Obrázek 17: Neizotermní teplotní program DSC analýzy

### 7.2 Flash DSC (FDSC)

Charakterizace krystalizačních procesů při velmi vysokých rychlostech chlazení byla provedena přístrojem Mettler Toledo Flash DSC 1 za pomoci mikročipového senzoru UFS 1 MultiSTAR. Vyhodnocení výsledků bylo provedeno stejně jako u DSC v programu STAR<sup>e</sup> Evaluation Software.

### 7.2.1 Neizotermní teplotní program pro FDSC

Analýza byla provedena teplotním programem, který se skládal ze sedmi cyklů měření. Každý cyklus byl zahájen ohřevem vzorku z teploty  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  na teplotu  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $60\,000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , při které byl vzorek ustálen po dobu 5 sekund. Po ustálení byl vzorek ochlazován předem zvolenou rychlostí na teplotu  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  a následovalo další pětisekundové ustalování. Bylo zvoleno šest rychlostí chlazení, a to  $6\,000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $120\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Měření rychlostí chlazení  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bylo použito pouze z důvodu určení hmotnosti vzorku, jelikož jej není možné zvážit.

### 7.3 Širokouhlá rentgenová difrakce (WAXD)

WAXD analýza fázového složení materiálů byla provedena pomocí širokouhlého rentgenového difraktometru X'Pert PRO od firmy Malvern PANanalytical, který využívá Bragg-Bretanovu geometrii. Vzorky byly měřeny v difrakčních úhlech  $2\theta = 5\text{--}30^{\circ}$  monochromatickým paprskem o vlnové délce  $\lambda = 0,154\text{ nm}$ . Následné vyhodnocení bylo provedeno v programu X'Pert HighScore.

Výpočet celkové krystalinity vzorků vyžadoval charakterizaci amorfni fáze, což bylo uskutečněno změřením spekter amorfni fáze, které byly následně proloženy typickou křivkou v programu X'Pert HighScore, a to po odečtení vzduchového pozadí. Do spekter rekrystalizovaných vzorků byly vloženy parametry této křivky, které sloužily jako pozadí definující podíl amorfni fáze. Po vykonání všech předchozích kroků bylo možné určit celkovou krystalinitu materiálů.

Obsah jednotlivých fází vychází z definice intenzity píků a úhlů, které jsou charakteristické pro jednotlivé fáze. Píky charakteristické pro  $\alpha$ -fázi se vyskytují při úhlech  $2\theta = 14,2^{\circ}$ ,  $17,0^{\circ}$  a  $18,8^{\circ}$ , pro  $\beta$ -fázi při úhlu  $2\theta = 16,2^{\circ}$  a pro fázi  $\gamma$  při úhlu  $2\theta = 20,05^{\circ}$ . [53]

Vyhodnocení dvoufázových krystalických systémů  $\beta/\alpha$  nebo  $\gamma/\alpha$  lze provést za použití dvou vztahů. Relativní obsah  $\beta$ -fáze v krystalickém systému  $\beta/\alpha$  je možno vypočítat dle Tournera Jonese et. al. rovnicí [53]:

$$B = \frac{H_{\beta}}{(H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3} + H_{\beta})} \cdot 100 [\%] \quad (8)$$

kde  $H_{\alpha_1}$ ,  $H_{\alpha_2}$  a  $H_{\alpha_3}$  jsou intenzity píků  $\alpha$ -fáze, které po řadě odpovídají úhlům  $2\theta = 14,2^{\circ}$ ,  $17,0^{\circ}$  a  $18,8^{\circ}$  a  $H_{\beta}$  je intenzita  $\beta$ -píku odpovídající úhlu  $2\theta = 16,2^{\circ}$ . [53]

V případě dvoufázového systému  $\gamma$  a  $\alpha$  jsou odrazové intenzity při úhlech  $2\theta = 14,2^\circ$  a  $17,0^\circ$  mezi fázemi sdílené. Využívá se proto jen těch odrazových intenzit, které spolu fáze nesdílí, což je pro fázi  $\alpha$  intenzita při úhlu  $2\theta = 18,8^\circ$  a pro fázi  $\gamma$  intenzita při úhlu  $2\theta = 20,05^\circ$ . Relativní obsah  $\gamma$ -fáze lze vypočítat dle rovnice Saunera a Pae [53]:

$$G = \frac{H_\gamma}{(H_{\alpha 3} + H_\gamma)} \cdot 100 [\%] \quad (9)$$

kde  $H_\gamma$  je odrazová intenzita náležící úhlu  $2\theta = 20,05^\circ$ .

Pokud se jedná o třífázový systém  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  je možný výpočet podle Obadal et. al. rovnicí [53]:

$$K_\beta = \frac{H_\beta}{(H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3} + H_\beta + H_\gamma)} \cdot 100 [\%] \quad (10)$$

Společný obsah fáze  $\alpha$  a  $\gamma$  v systému tří fází lze definovat podle rovnice [53]:

$$K_{\alpha+\gamma} = 1 - K_\beta \quad (11)$$

Společný vztah mezi fází  $\alpha$  a  $\gamma$  byl již definován dle rovnice (9). Z tohoto důvodu je možný výpočet obsahu  $\alpha$ -fáze a  $\gamma$ -fáze v třífázovém krystalickém systému dle rovnic [53]:

$$K_\gamma = K_{\alpha/\gamma} - K_{\alpha+\gamma} \quad (12)$$

$$K_\alpha = 1 - K_\beta - K_\gamma \quad (13)$$

### 7.3.1 Teplotní program WAXD

Vzorky umístěné v teplotní cele byly ohřívány z počáteční teploty  $25^\circ\text{C}$  na teplotu  $220^\circ\text{C}$  rychlostí  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  a při této teplotě byly ustáleny po dobu 5 minut. Poté bylo změřeno jejich spektrum amorfní fáze. Po změření amorfního spektra následovalo ochlazení rychlostmi  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  na teplotu  $25^\circ\text{C}$ , při kterých bylo změřeno spektrum zkrystalizovaného materiálu.

## **7.4 Polarizační mikroskop (POM)**

Krystalická struktura vzorků byla charakterizována pomocí polarizačního optického mikroskopu Olympus BX41-P (Olympus Corporation, Japonsko) se zabudovaným digitálním fotoaparátem.

### **7.4.1 Teplotní program POM**

Připravený vzorek na krycím sklíčku byl prostřednictvím vyhřívaného stolku zahříván z počáteční teploty 25 °C na 220 °C rychlostí 50 °C/min a na této teplotě byl ustálen po dobu 5 minut. Následovalo ochlazování rychlostmi 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min a 20 °C/min na teplotu 25 °C a současné pořizování mikroskopických snímků.

## **7.5 Skenovací elektronový mikroskop (SEM)**

Skenovací elektronový mikroskop Phenom Pro se zvětšením 20–100 000x byl použit pro charakterizaci krystalické struktury připravených vzorků při urychlovacím napětí 10 kV. Tenká povrchová vrstva zlata byla na vzorky nanášena pomocí naprašovačky SC7620 Mini.

### **III. VÝSLEDKY A DISKUZE**

## 8 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)

Neizotermní krystalizace byla pozorována metodou DSC. Z naměřených termogramů byly zjištěny teploty tání a krystalizace připravených vzorků směsí.

### 8.1 Výsledky neizotermní krystalizace DSC

Na *Obrázku 19–24* jsou zobrazeny záznamy neizotermní krystalizace pro všechny naměřené vzorky. Na těchto záznamech lze pozorovat rozšiřování jednotlivých píků a posun k nižším teplotám krystalizace s narůstající rychlostí chlazení, což lze také vidět v *Tabulce 3* a na *Obrázku 18*. Toto je ve shodě s teorií. Teploty krystalizace se u jednotlivých materiálů při stejné rychlosti chlazení liší jen málo, většinou v rámci dvou stupňů, přičemž rozdíly jsou větší u vyšších rychlostí chlazení. Takto malý rozdíl v teplotě krystalizace je nepochybně způsoben přítomností nukleačního činidla, které tedy očividně plní svou úlohu a zvyšuje teplotu krystalizace minimálně u čistého polypropylenu. Vyšší teplota krystalizace čistého LCB-PP je v literatuře dobře popsána a je pravděpodobně způsobena samonukleačním jevem spojeným s přítomností lokálního zesílení při modifikaci lineárního polypropylenu na větvený za použití peroxidů. [53] V této práci pozorované výsledky naznačují, že použité nukleační činidlo zřejmě lépe plní svou úlohu u lineárního PP a směsí s malým podílem LCB-PP, protože u vyšších rychlostí chlazení tyto materiály vykazují vyšší teplotu krystalizace. Z dřívějších prací je patrné, že teplota krystalizace LCB-PP se i bez nukleačního činidla pohybuje okolo 130 °C při rychlosti chlazení 10 °C/min. Příklad nukleačního činidla tedy nevede ke zvýšení této teploty. Naopak čistý lineární polypropylen krystalizuje při stejné rychlosti chlazení okolo 115 °C a přidavek nukleačního činidla zásadně ovlivňuje teplotu krystalizace. [53]

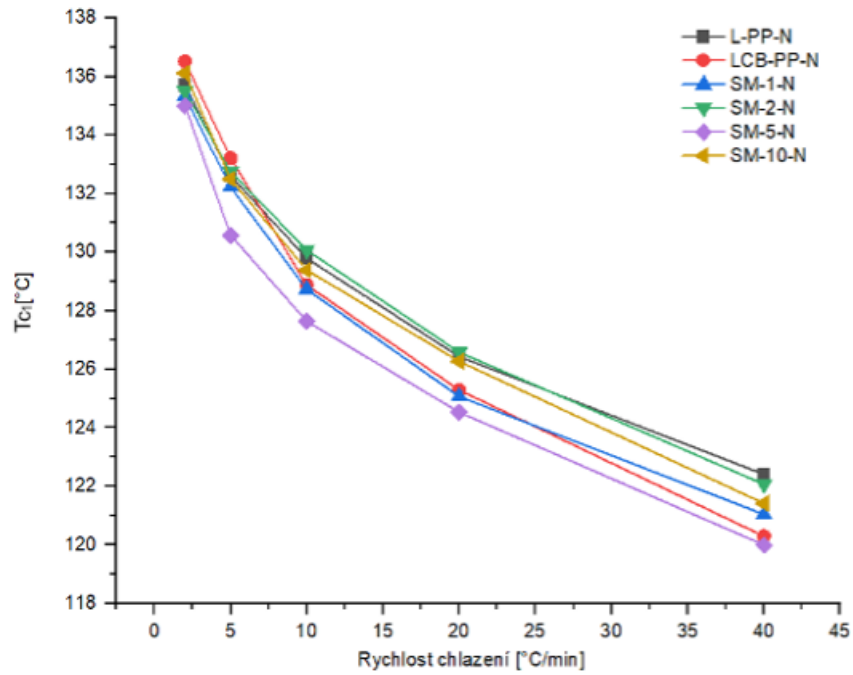
V případě L-PP-N lze také pozorovat dva krystalizační píky, a to při rychlosti chlazení 2 °C/min (130 °C) a 5 °C/min (127,23 °C). Následné doplňující měření při rychlostech chlazení 1 °C/min a 3 °C/min potvrdilo výskyt zdvojených krystalizačních píků. Tento jev by mohl pravděpodobně představovat dva současně probíhající procesy heterogenní a později homogenní nukleace. Totožné píky se objevují také u vzorků SM-1-N a SM-2-N při teplotě chlazení 5 °C/min. Tento jev byl pozorován také při izotermní krystalizaci lineárního polypropylenu obsahující stejné nukleační činidlo Millad 3988 [54]. Toto rozdělení krystalizačního píku je spojováno s rozpustností nukleačního činidla v tavenině polymeru. Při vysokých krystalizačních teplotách (nebo v tomto případě při velmi pomalém

ochlazování) nemusí nukleační činidlo dostatečně rychle krystalizovat a probíhá proto současně heterogenní i homogenní nukleace polypropylenu.

Tabulka 3 Výsledky teplot krystalizace a tání získané z vyhodnocení DSC termogramů pro zvolené rychlosti chlazení

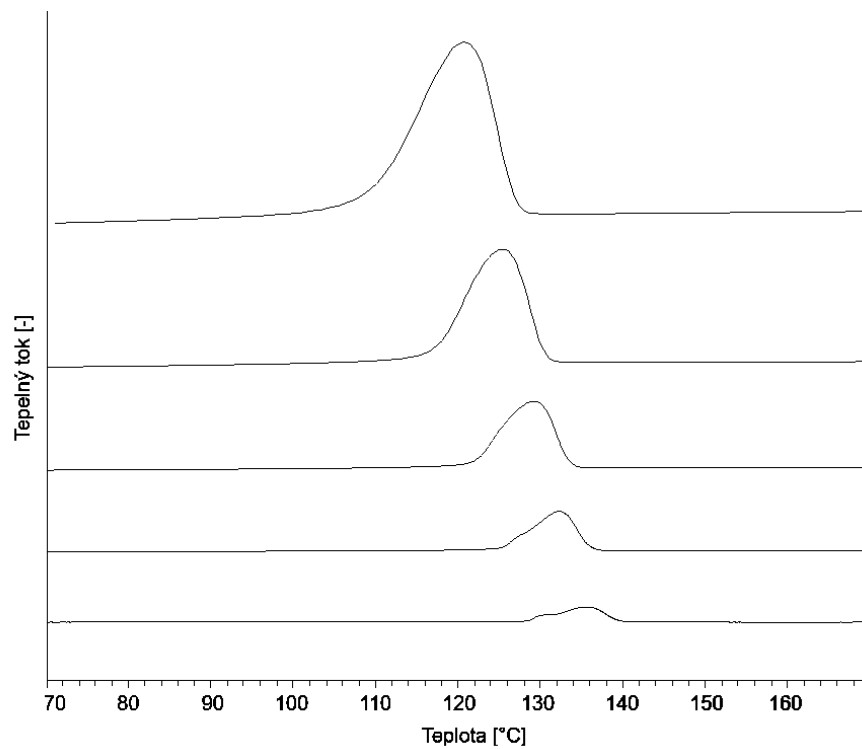
Materiál	Rychlost chlazení [°C/min]	$T_{c1}$ [°C]	$T_{c2}$ [°C]	$T_{m\alpha}$ [°C]
L-PP-N	2	135,70	130,00	167,04
	5	132,61	127,23	166,20
	10	129,79		165,70
	20	126,43		165,18
	40	122,41		165,17
LCB-PP-N	2	136,52		161,38
	5	133,22		160,05
	10	128,88		159,22
	20	125,29		158,72
	40	120,29		158,05
SM-1-N	2	135,33		167,23
	5	132,23	127,52	166,39
	10	128,73		165,70
	20	125,07		165,19
	40	121,04		165,01
SM-2-N	2	135,51		167,13
	5	132,75	127,68	166,32
	10	130,07		165,64
	20	126,58		164,96
	40	122,07		164,45
SM-5-N	2	135,01		167,00
	5	130,58		166,32
	10	127,64		165,64
	20	124,53		164,96
	40	119,99		164,45
SM-10-N	2	136,12		166,62
	5	132,50		166,11
	10	129,39		165,43
	20	126,27		164,92
	40	121,41		164,56



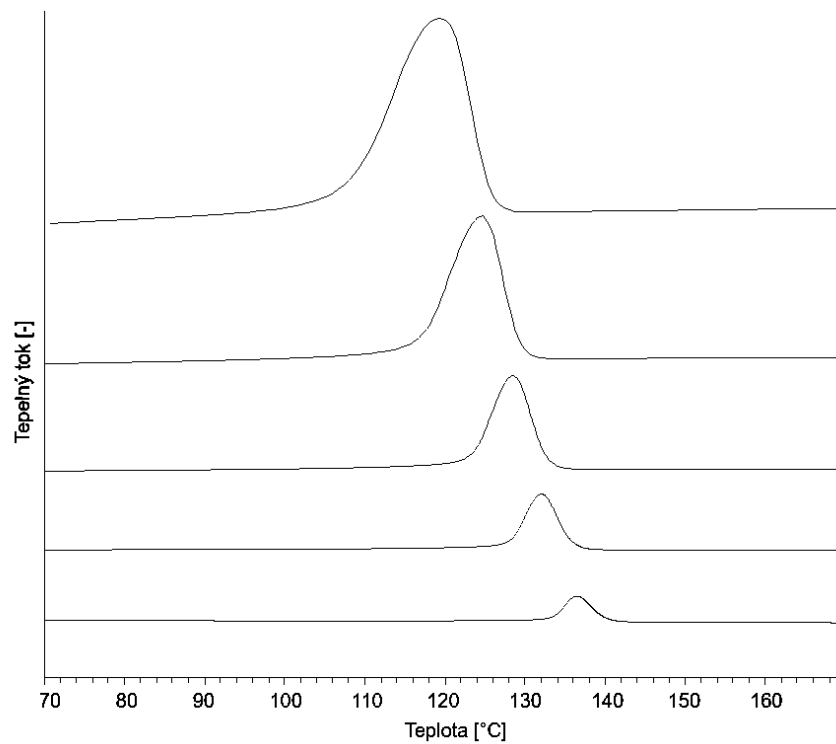


Obrázek 18: Grafické znázornění závislosti teploty krystalizace materiálu na rychlosti chlazení

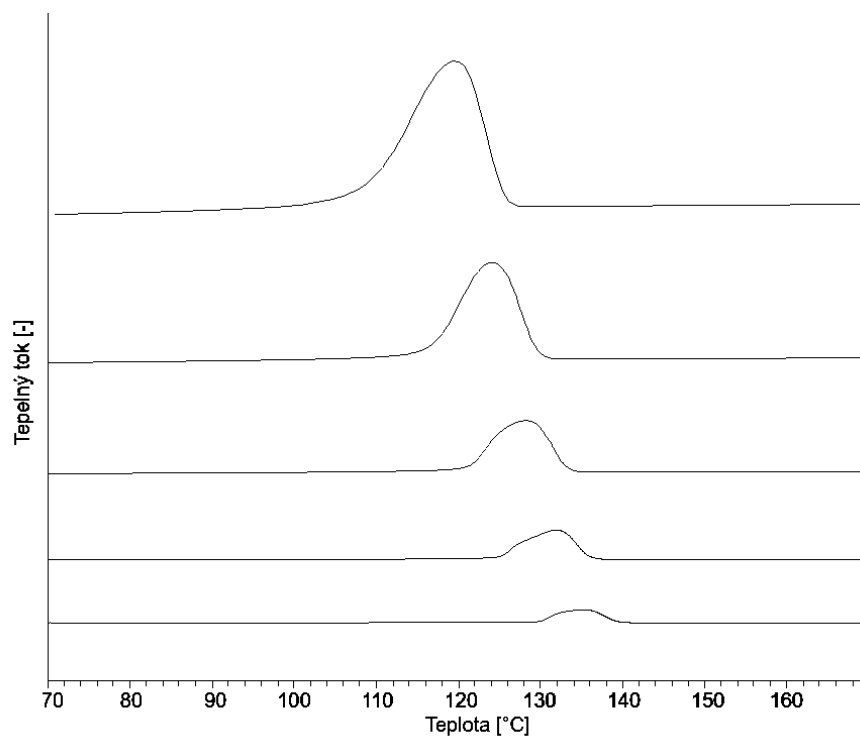
Záznamy teplotního průběhu krystalizace:



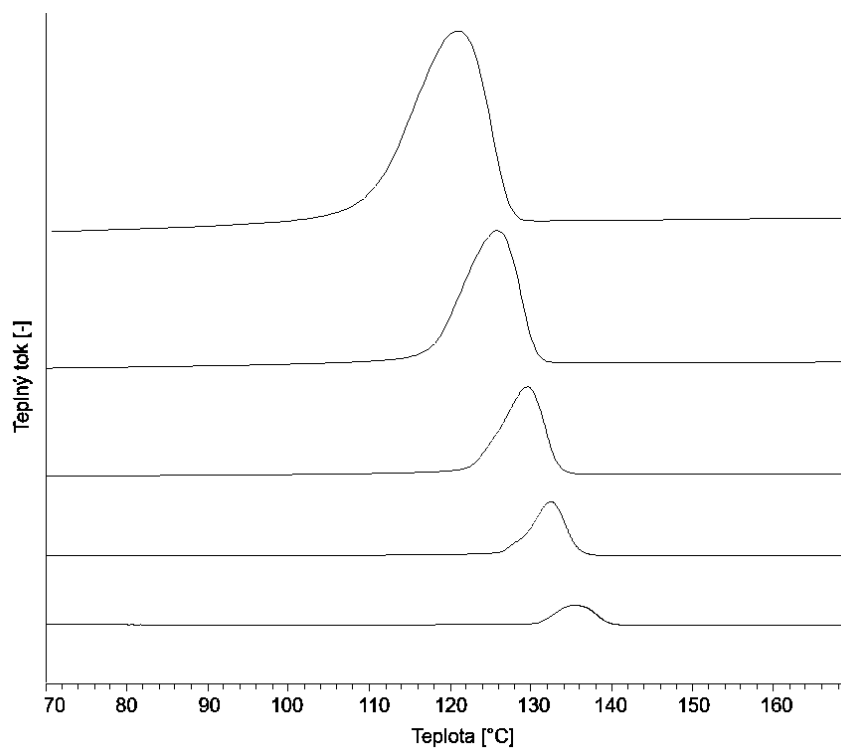
Obrázek 19: DSC záznamy krystalizace L-PP-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)



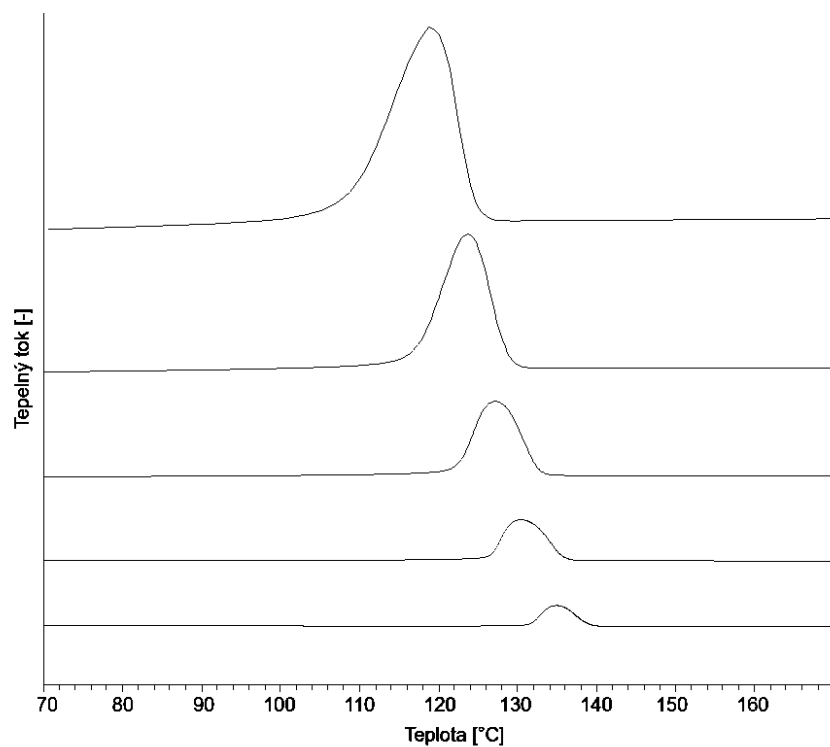
Obrázek 20: DSC záznamy krystalizace LCB-PP-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)



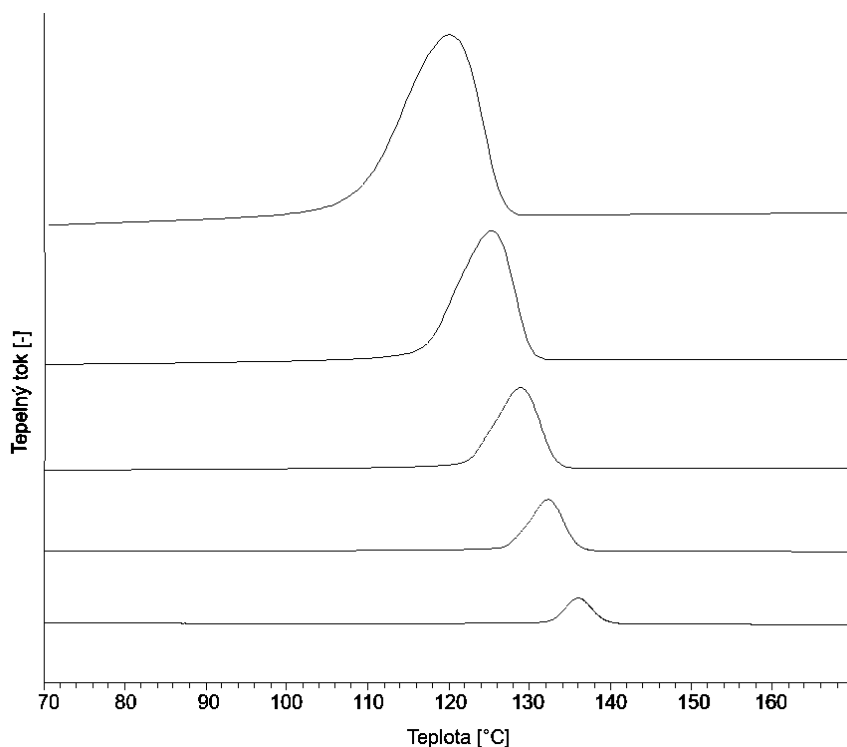
Obrázek 21: DSC záznamy krystalizace SM-1-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)



Obrázek 22: DSC záznamy krystalizace SM-2-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)



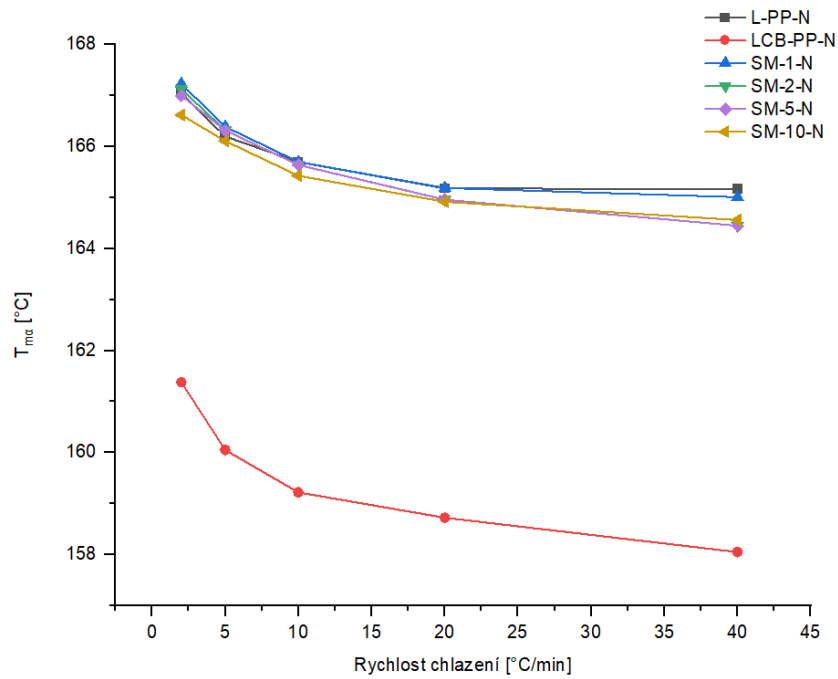
Obrázek 23: DSC záznamy krystalizace SM-5-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)



Obrázek 24: DSC záznamy krystalizace SM-10-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min)

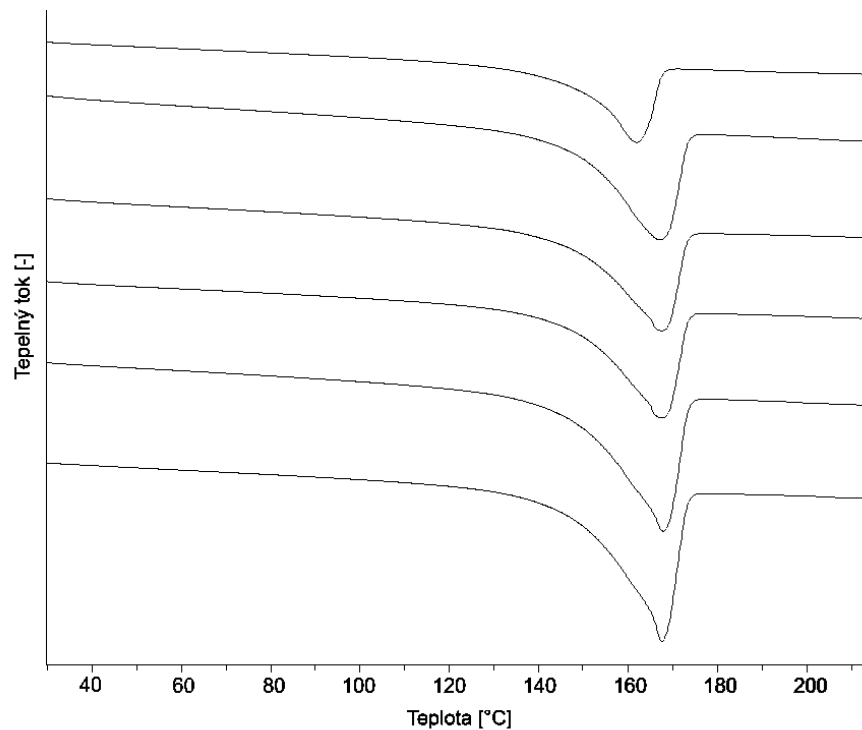
Na Obrázku 26–30 jsou zobrazeny záznamy křivek tání pro zkoumané vzorky směsí. Všechny směsi vykazují pouze jeden dominantní pík odpovídající teplotě tání monoklinické  $\alpha$ -fáze iPP (cca  $T_m=165$  °C). Lineární polypropylen a všechny směsi vykazují velmi podobnou teplotu tání pro jednotlivé rychlosti chlazení, což lze vidět v Tabulce 3 a na Obrázku 25. Výrazně nižší teplotu tání lze pozorovat u LCB-PP-N, a to o více než 5 °C. Nižší teplota tání se dá očekávat vzhledem k nepravidelnostem v řetězcích způsobených místy větvení. Vznikající krystality jsou tedy více defektní, pravděpodobně s nižší tloušťkou lamel. Dále se dá očekávat v případě LCB-PP vyšší tendence ke krystalizaci do gama-fáze, která vykazuje nižší teplotu tání. Toto je však potřeba ověřit analýzou WAXS. Zajímavé je, že i 10% podíl LCB-PP v lineárním PP nevede k výraznějšímu snížení teploty tání.

Z Obrázku 25 je dále vidět, že s rostoucí rychlostí chlazení klesá teplota tání ve všech případech. Tento pokles je zapříčiněn tvorbou menších a méně dokonalých krystalů v důsledku omezení času.

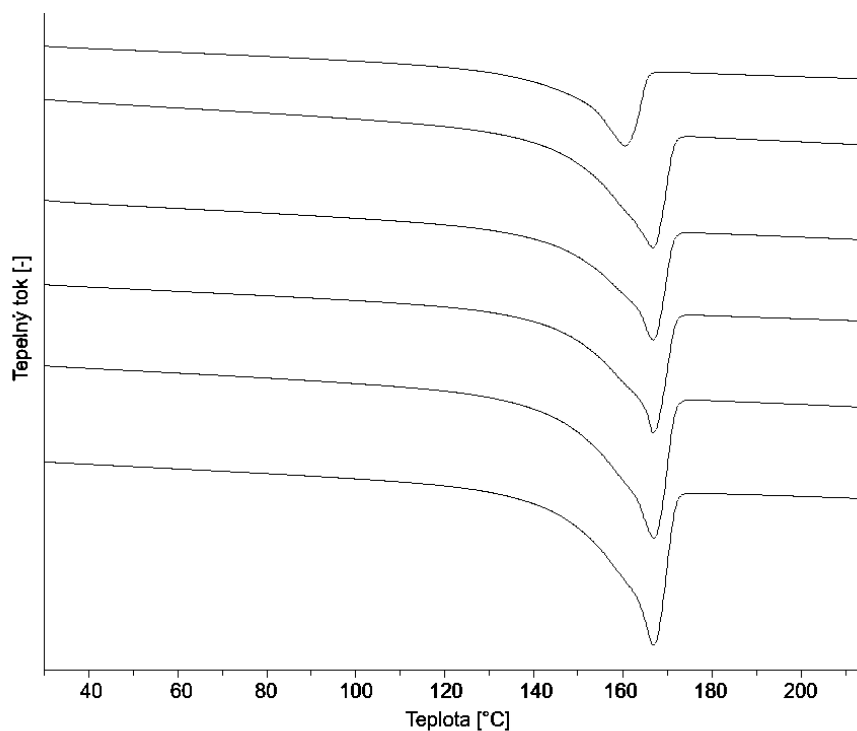


Obrázek 25: Grafické znázornění závislosti teploty tání  $\alpha$ -fáze na rychlosti chlazení

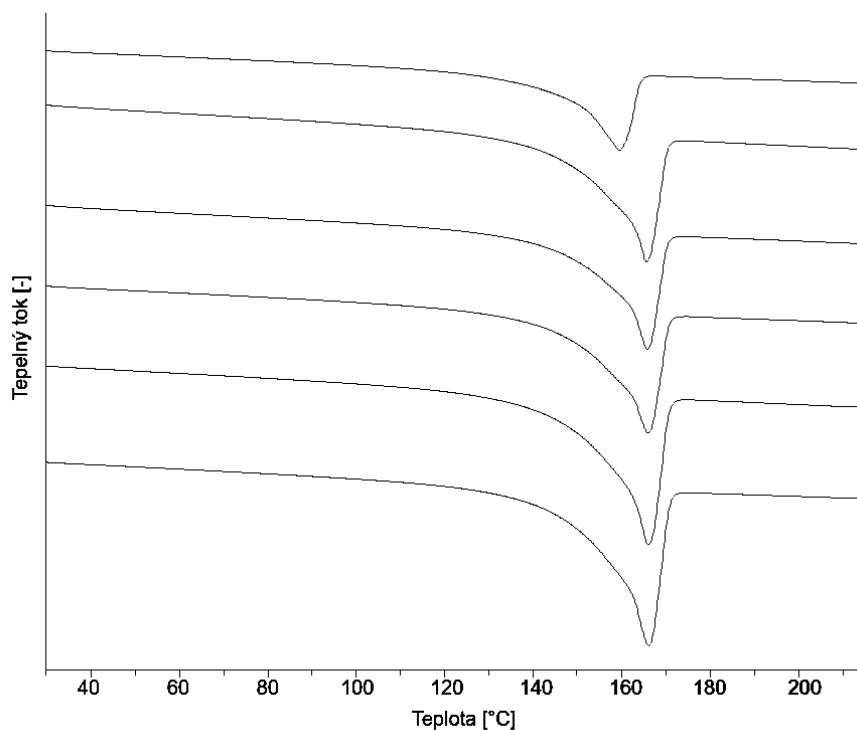
Záznamy teplotního průběhu tání:



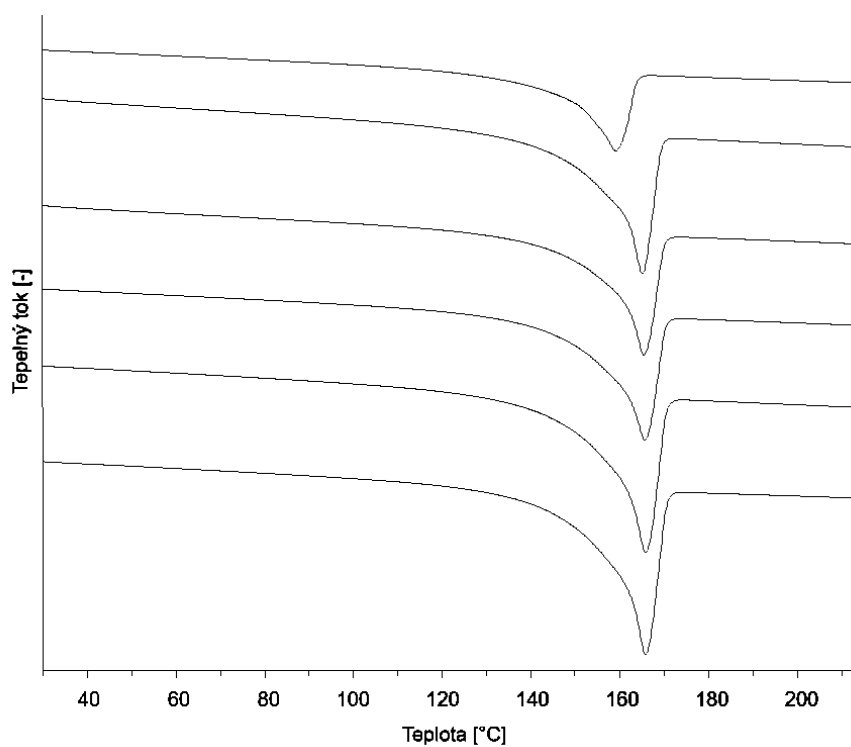
Obrázek 26: DSC záznamy tání polymerů krystalizovaných při rychlosti 2 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N)



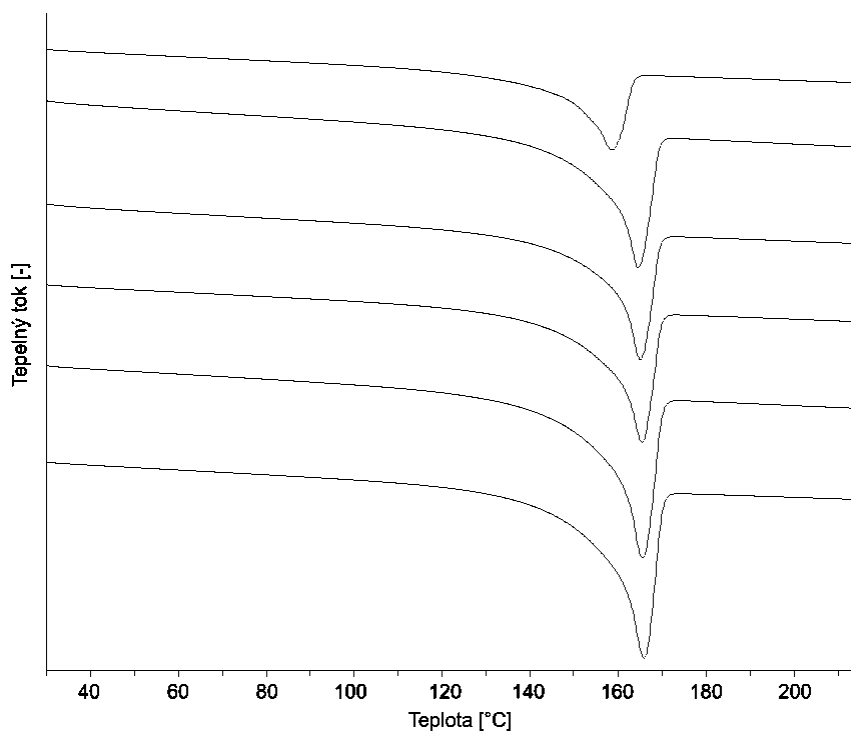
Obrázek 27: DSC záznamy tání polymerů krystalizovaných při rychlosti 5 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N)



Obrázek 28: DSC záznamy tání polymerů krystalizovaných při rychlosti 10 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N)



Obrázek 29: DSC záznamy tání polymerů krystalizovaných při rychlosti 20 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N)



Obrázek 30: DSC záznamy tání polymerů krystalizovaných při rychlosti 40 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N)

## 9 FLASH DSC (FDSC)

Pro analýzu FDSC byly vybrány dva reprezentativní vzorky směsí SM-1-N a SM-10-N.

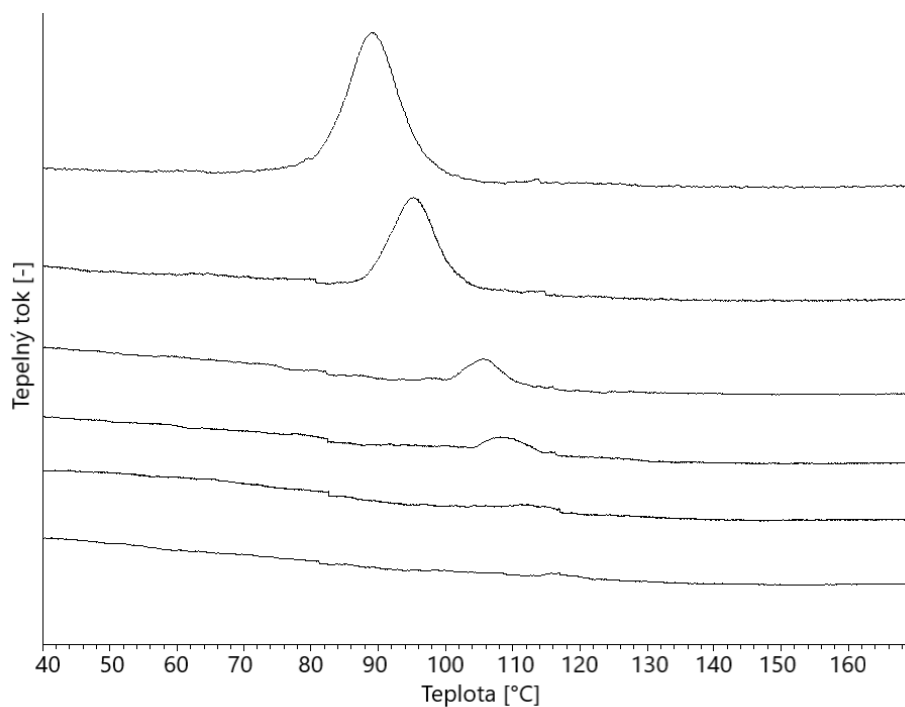
### 9.1 Výsledky neizotermní krystalizace FDSC

Na *Obrázku 31* a *Obrázku 32* jsou vyobrazeny záznamy krystalizace vzorků SM-1-N a SM-10-N při rychlostech chlazení 40 °C/min, 120 °C/min, 300 °C/min, 600 °C/min, 3 000 °C/min a 6 000 °C/min. Lze konstatovat, že s narůstající rychlostí chlazení dochází k posunu krystalizačních píků k nižším hodnotám teplot krystalizace (*Obrázek 33*), jak bylo patrné i u konvenční analýzy DSC. Vzorek SM-10-N vykazoval vyšší teploty krystalizace než vzorek SM-1-N, což může být důsledkem vyššího podílu LCB-PP ve směsi. Velmi malý rozdíl teplot lze pozorovat u nízkých rychlostí chlazení (40 °C/min a 120 °C/min), avšak při vysokých rychlostech chlazení se teploty liší až o 8 °C. Lze tedy usuzovat, že při vysokých rychlostech chlazení má použité nukleační činidlo omezenou účinnost. Zvyšování rychlosti chlazení způsobuje taktéž pokles entalpie tání ( $\Delta H_c$ ) a entalpie krystalizace ( $\Delta H_{ma}$ ), což značí celkový pokles krystalinity ve vzorcích.

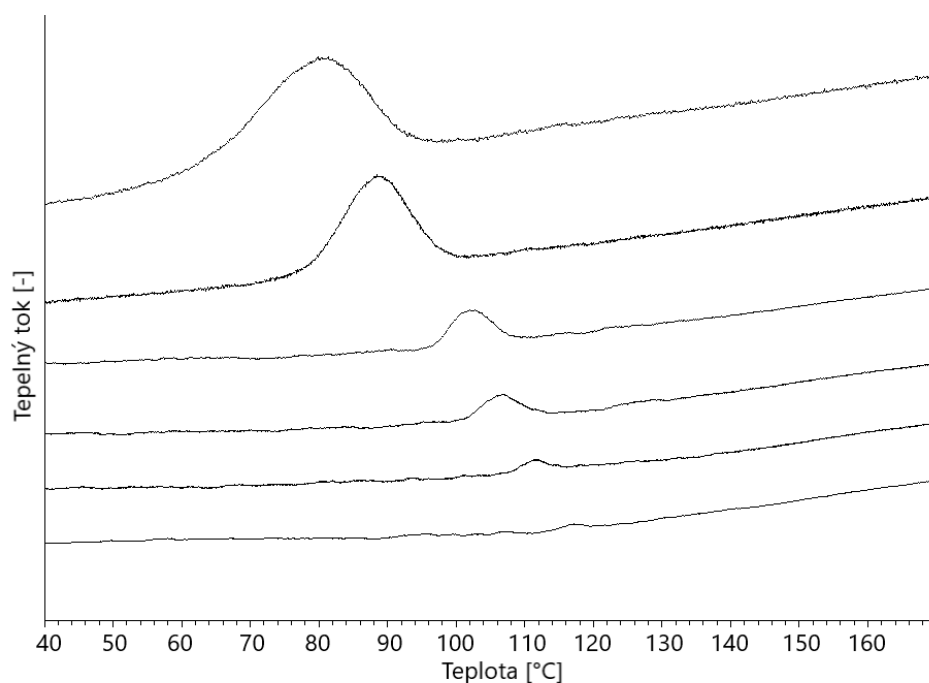
*Tabulka 4 Výsledky teplot krystalizace a tání získané z vyhodnocení FDSC termogramů pro zvolené rychlosti chlazení*

Materiál	Rychlost chlazení [°C/min]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_c$ [J/g]	$T_{ma}$ [°C]	$\Delta H_{ma}$ [J/g]
SM-1-N	40	116,71	168	151,76	144
	120	111,52	112	148,57	141
	300	106,45	102	144,86	134
	600	101,90	98	140,74	128
	3 000	89,06	92	133,73	107
	6 000	80,88	74	131,42	89
SM-10-N	40	116,92	148	152,28	132
	120	112,61	146	147,67	124
	300	109,25	108	144,47	113
	600	105,72	87	141,26	111
	3 000	95,21	81	134,54	100
	6 000	88,99	77	132,64	89

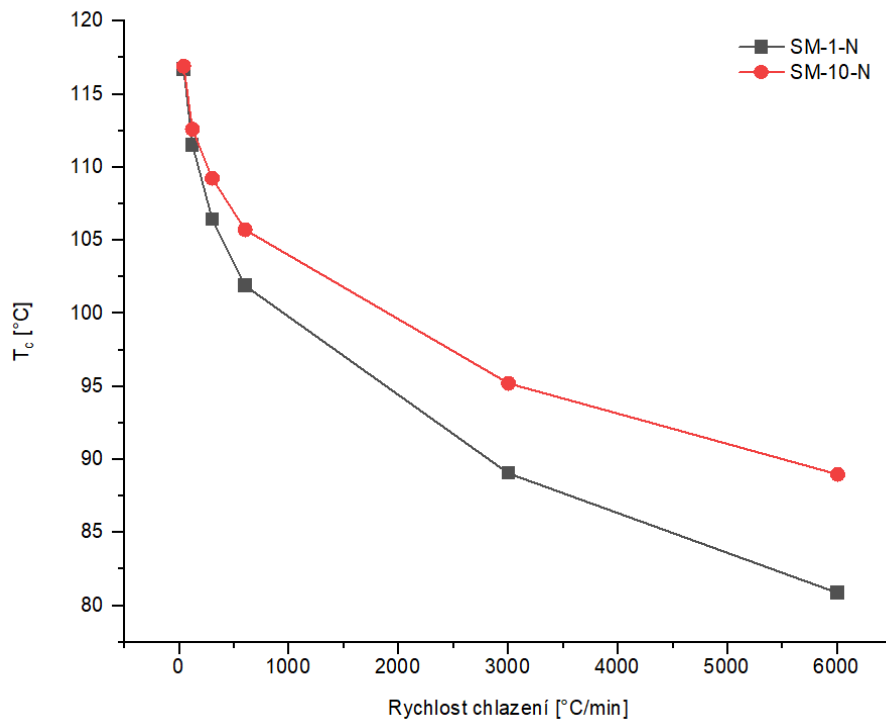




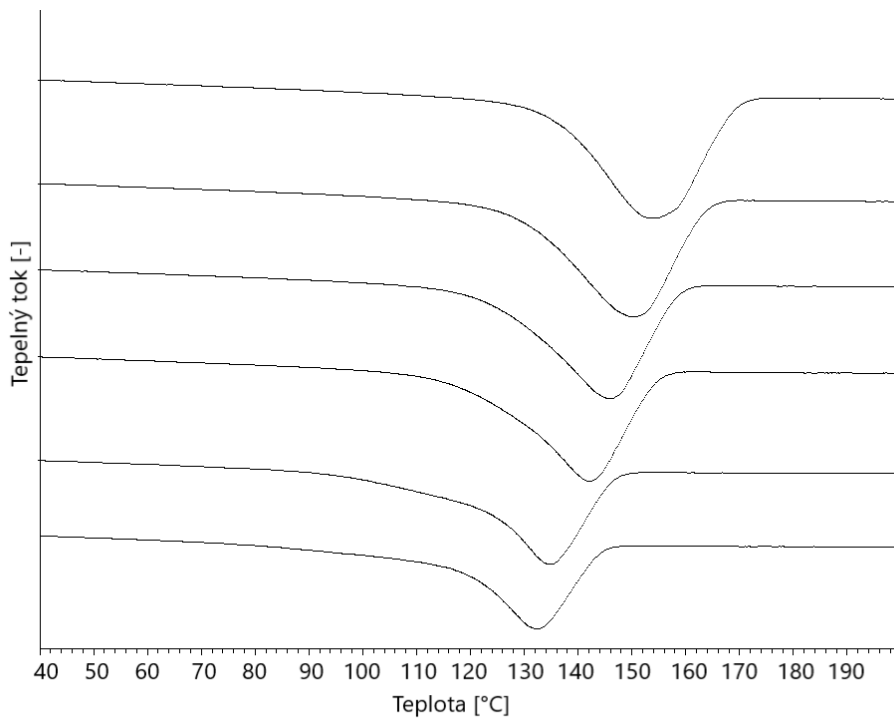
Obrázek 31: FDSC záznamy krystalizace vzorků směsi SM-1-N při pěti rychlostech chlazení (shora 6 000 °C/min, 3 000 °C/min, 600 °C/min, 300 °C/min, 120 °C/min, 40 °C/min)



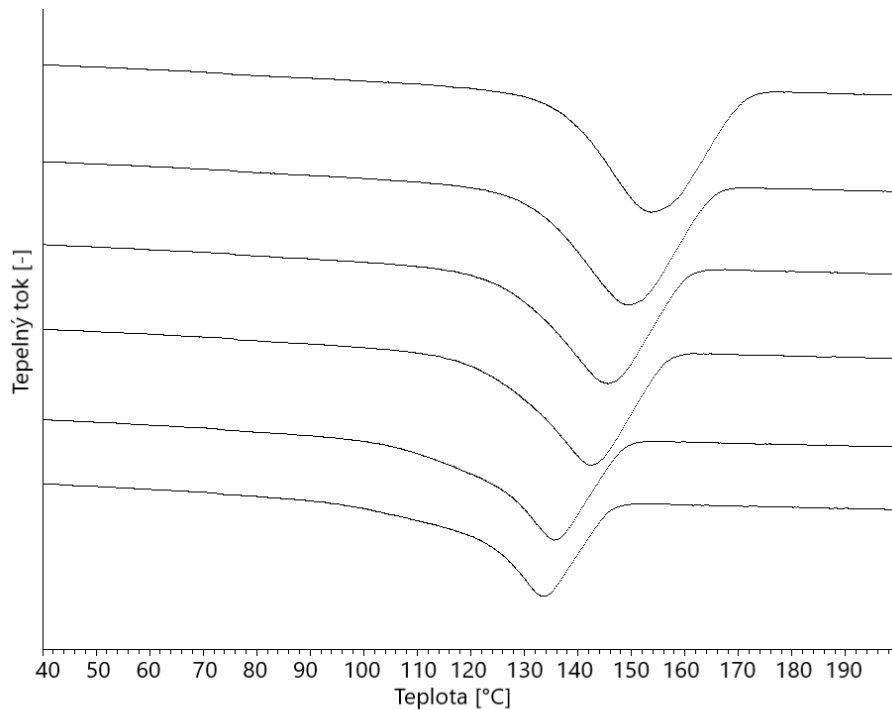
Obrázek 32: FDSC záznamy krystalizace vzorků směsi SM-10-N při pěti rychlostech chlazení (shora 6 000 °C/min, 3 000 °C/min, 600 °C/min, 300 °C/min, 120 °C/min, 40 °C/min)



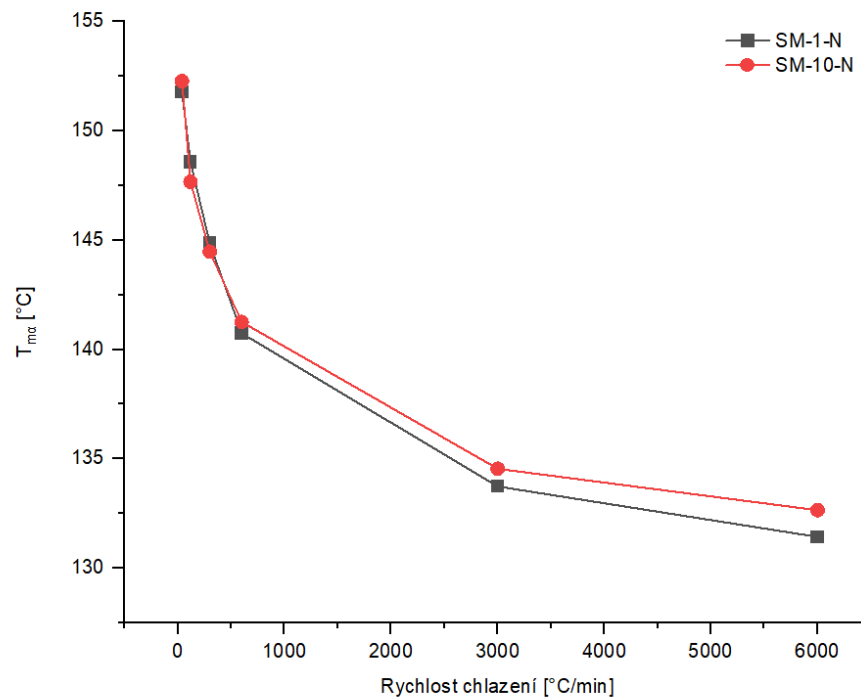
Obrázek 33: Závislost teploty krystalizace vyhodnocené metodou FDSC na rychlosti chlazení



Obrázek 34: FDSC záznamy tání vzorků směsi SM-1-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 120 °C/min, 300 °C/min, 600 °C/min, 3 000 °C/min, 6 000 °C/min)



Obrázek 35: FDSC záznamy tání vzorků směsi SM-10-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 120 °C/min, 300 °C/min, 600 °C/min, 3 000 °C/min, 6 000 °C/min)

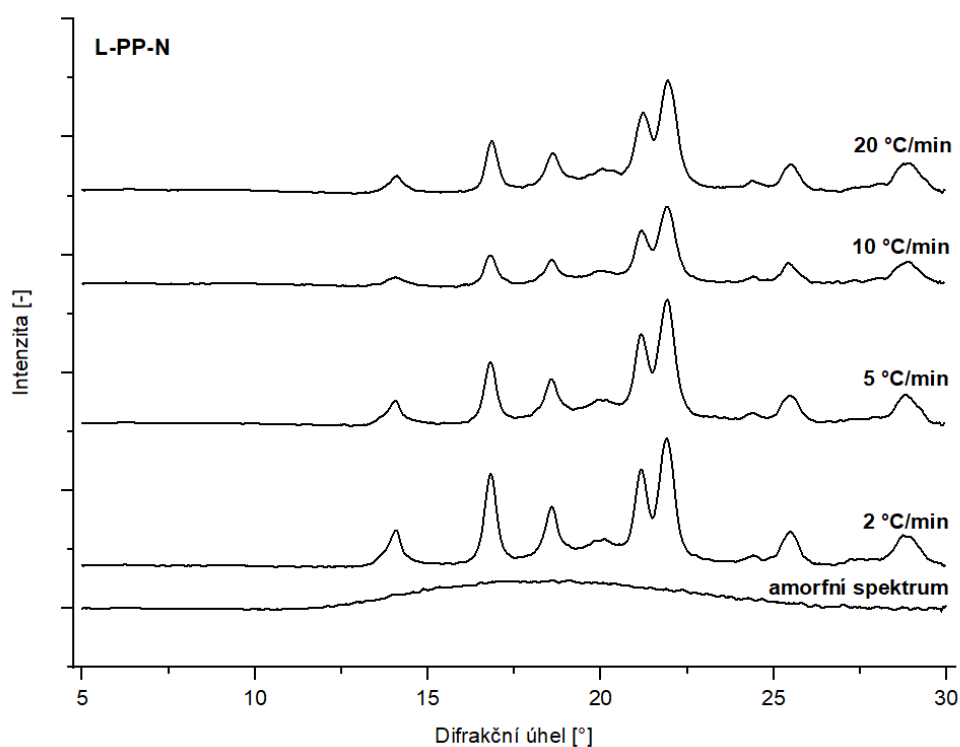


Obrázek 36: Závislost teploty tání  $\alpha$ -fáze vyhodnocené metodou FDSC na rychlosti chlazení

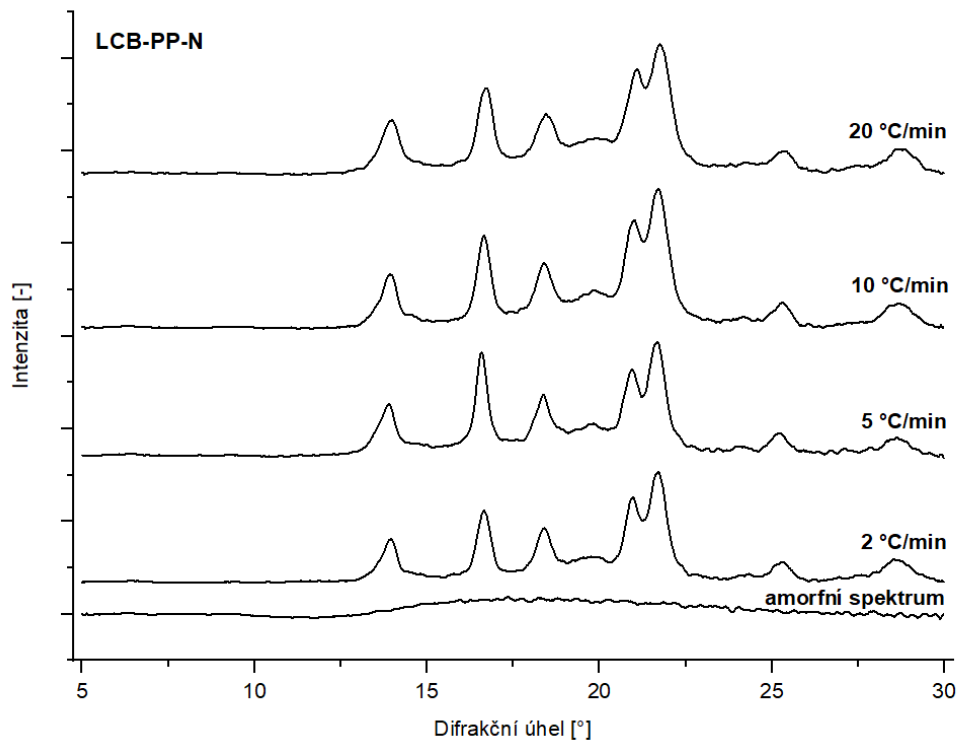
Záznamy tání (*Obrázek 34, Obrázek 35*) opět ukazují, že směsi vykazují pouze jeden pík, který zřejmě náleží monoklinické  $\alpha$ -fázi. Lze také pozorovat, že s narůstající rychlostí chlazení dochází k posunu píků k nižším hodnotám teplot tání, což je znázorněno také na *Obrázku 36*. Obě použité směsi vykazovaly téměř shodné teploty tání, lišící se v rámci jednoho stupně.

## 10 ŠIROKOÚHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE (WAXD)

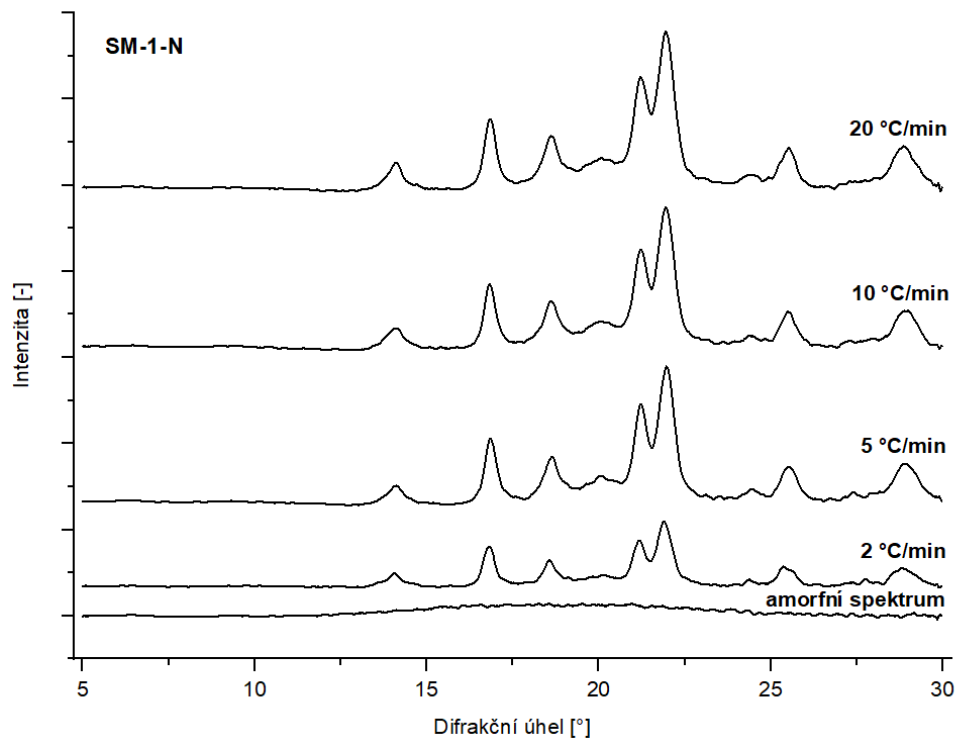
Na *Obrázku 37–42* jsou vyobrazeny difraktogramy jednotlivých směsí. V difraktogramech všech naměřených materiálů se vyskytují difrakční píky v úhlech charakteristických jak pro  $\alpha$ -fázi ( $2\theta = 14,2^\circ, 17,0^\circ$  a  $18,8^\circ$ ), tak také pro  $\gamma$ -fázi ( $2\theta = 20,05^\circ$ ). Nebyl zaznamenán výskyt difrakčních píků typických pro  $\beta$ -fázi ( $2\theta = 16,2^\circ$ ), jedná se tedy pouze o dvousložkový systém fáze  $\alpha$  a  $\gamma$ .



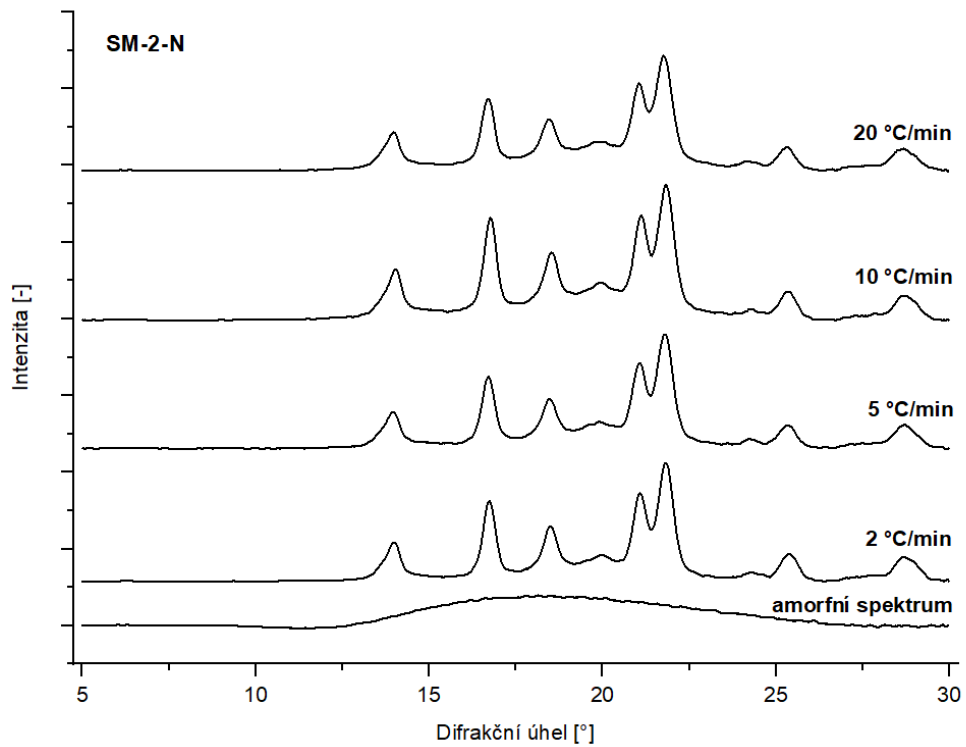
*Obrázek 37: Difraktoqramy směsi L-PP-N krystalizované při zvolených rychlostech chlazení (shora 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) a amorfí spektrum*



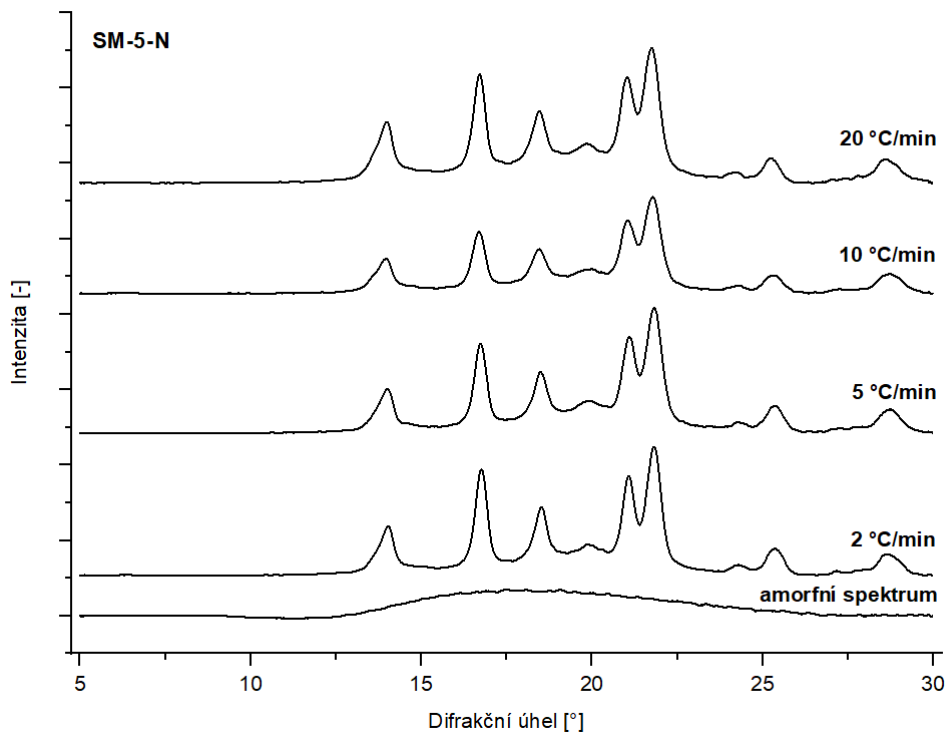
Obrázek 38: Difraktogramy směsi LCB-PP-N krystalizované při zvolených rychlostech chlazení (shora 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) a amorfní spektrum



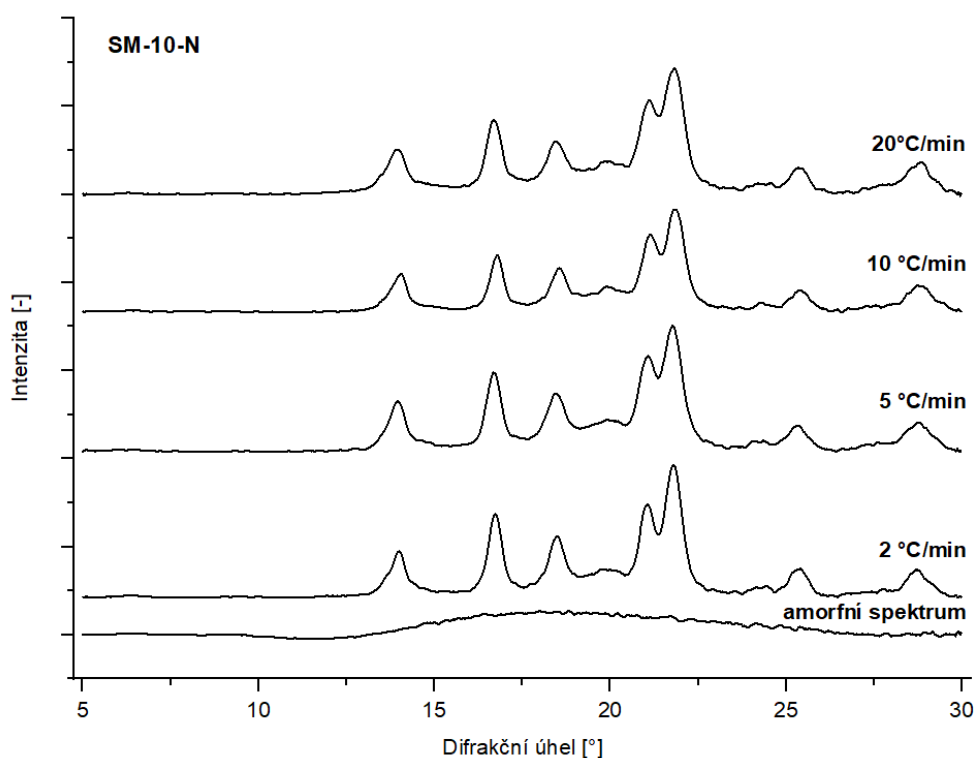
Obrázek 39: Difraktogramy směsi SM-1-N krystalizované při zvolených rychlostech chlazení (shora 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) a amorfní spektrum



Obrázek 40: Difraktogramy směsi SM-2-N krystalizované při zvolených rychlostech chlazení (shora 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) a amorfní spektrum



Obrázek 41: Difraktogramy směsi SM-5-N krystalizované při zvolených rychlostech chlazení (shora 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) a amorfní spektrum



Obrázek 42: Difraktogramy směsi SM-10-N krystalizované při zvolených rychlostech chlazení (shora 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) a amorfní spektrum

V Tabulce 5 je zaznamenáno zastoupení obsahů jednotlivých fází ve zkoumaných směsích, které byly vypočteny z naměřených intenzit s využitím rovnice (9). V tabulce jsou uvedeny i hodnoty krystalinity a grafická závislost je uvedena na Obrázku 43.

Z výsledků vyplývá, že hodnota krystalinity se pohybuje nejčastěji okolo 50 %. Výjimku představuje lineární PP a směs s 1 % LCB PP, které dosahují vyšších hodnot, a to okolo 60 %. Zmíněná směs vykazovala dokonce nejvyšší hodnoty krystalinity. Vyšší hodnota krystalinity u lineárního PP se dá očekávat vzhledem k vyšší pravidelnosti řetězců. Zajímavý je dramatický pokles krystalinity u směsi s jedním a dvěma procenty LCB-PP více než o 10 %.

Co se týká vlivu rychlosti chlazení na krystalinitu, tak nelze vyvozovat jednoznačný trend u všech použitých materiálů (Obrázek 43).

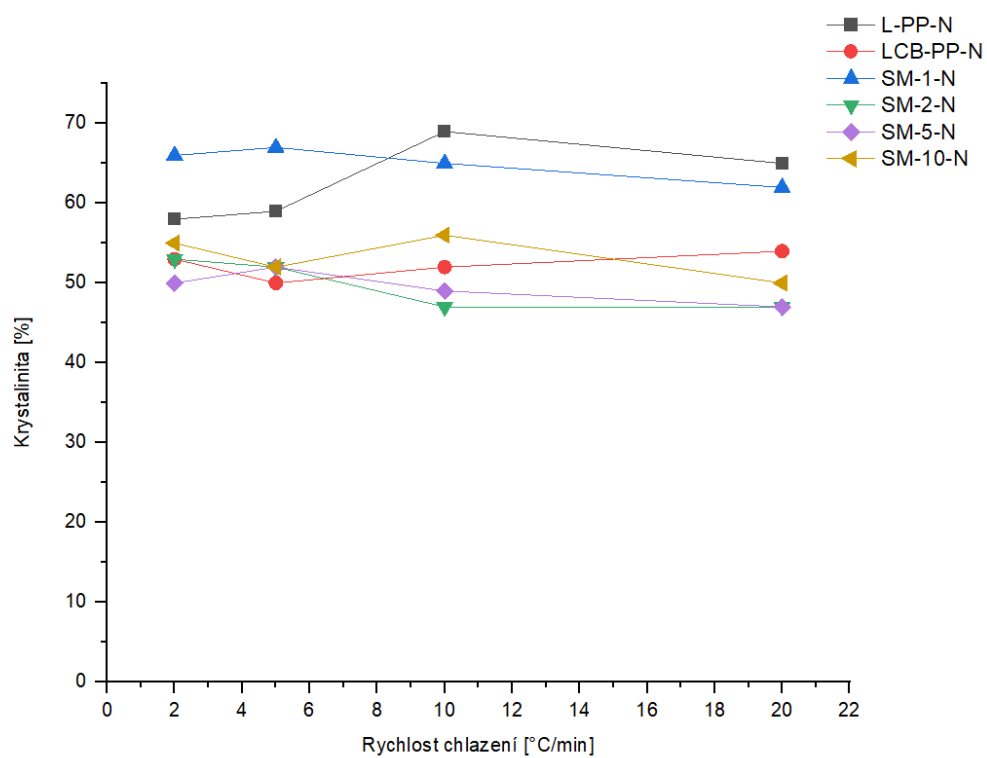
U vzorků bylo také vyhodnoceno polymorfní složení. V žádném ze vzorků nebyla potvrzena přítomnost trigonální  $\beta$ -fáze, což je nepochybně způsobeno přítomností  $\alpha$ -nukleačního činidla Millad 3988. Naproti tomu  $\gamma$ -fáze byla pozorována ve všech vzorcích, většinou



v množství okolo 20 %. Značně vybočující hodnota podílu  $\gamma$ -fáze (65 %) byla pozorována u vzorku SM-10-N při rychlosti chlazení 20 °C/min, kterou nebylo v rámci časové náročnosti této práce možné přeměřit. Větší množství  $\gamma$ -fáze, okolo 30 %, bylo prokázáno u LCB-PP-N, což je v dobré shodě s dřívějšími pozorováními [5, 53]. Množství  $\gamma$ -fáze zpravidla roste s množstvím nepravidelností v řetězci, které jsou v případě LCB-PP zastoupeny místy větvení [55].

Tabulka 5 Výsledky krystalinity a obsahu jednotlivých fází ve vzorcích získané pomocí WAXD

Materiál	Rychlost chlazení [°C/min]	Krystalinita [%]	obsah $\alpha$ -fáze [%]	obsah $\gamma$ -fáze [%]
L-PP-N	2	58	83,43	16,57
	5	59	76,95	23,05
	10	69	72,53	27,47
	20	65	79,44	20,56
LCB-PP-N	2	53	65,74	34,26
	5	50	75,28	24,72
	10	52	69,51	30,49
	20	54	64,91	35,09
SM-1-N	2	66	99,93	0,07
	5	67	78,52	21,48
	10	65	75,37	24,63
	20	62	78,71	21,29
SM-2-N	2	53	82,37	17,63
	5	52	79,65	20,35
	10	47	82,13	17,87
	20	47	85,44	14,56
SM-5-N	2	50	83,61	16,39
	5	52	79,65	20,35
	10	49	83,26	16,74
	20	47	87,06	12,94
SM-10-N	2	55	99,95	0,05
	5	52	73,82	26,18
	10	56	73,61	26,39
	20	50	35,45	64,55

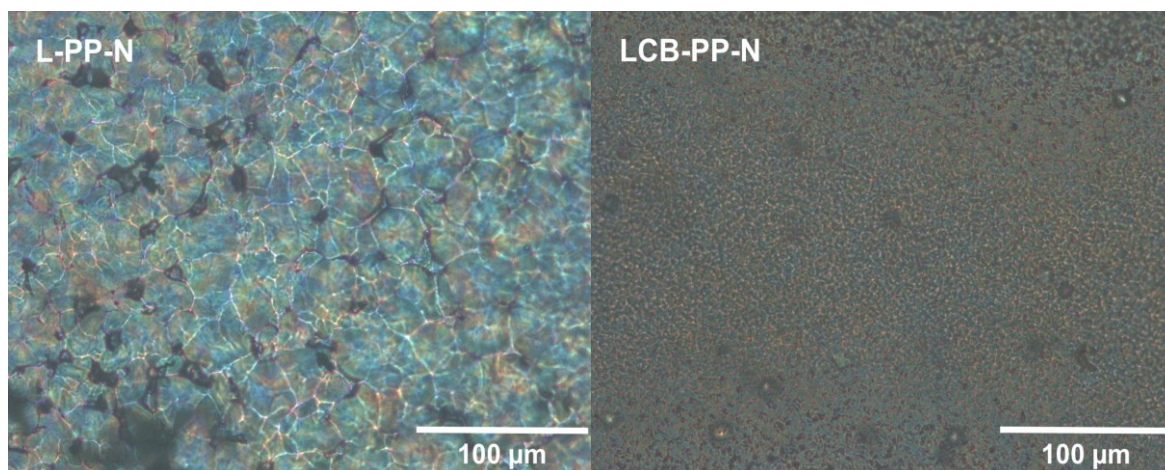


Obrázek 43: Závislost krystalinity materiálů na rychlosti chlazení

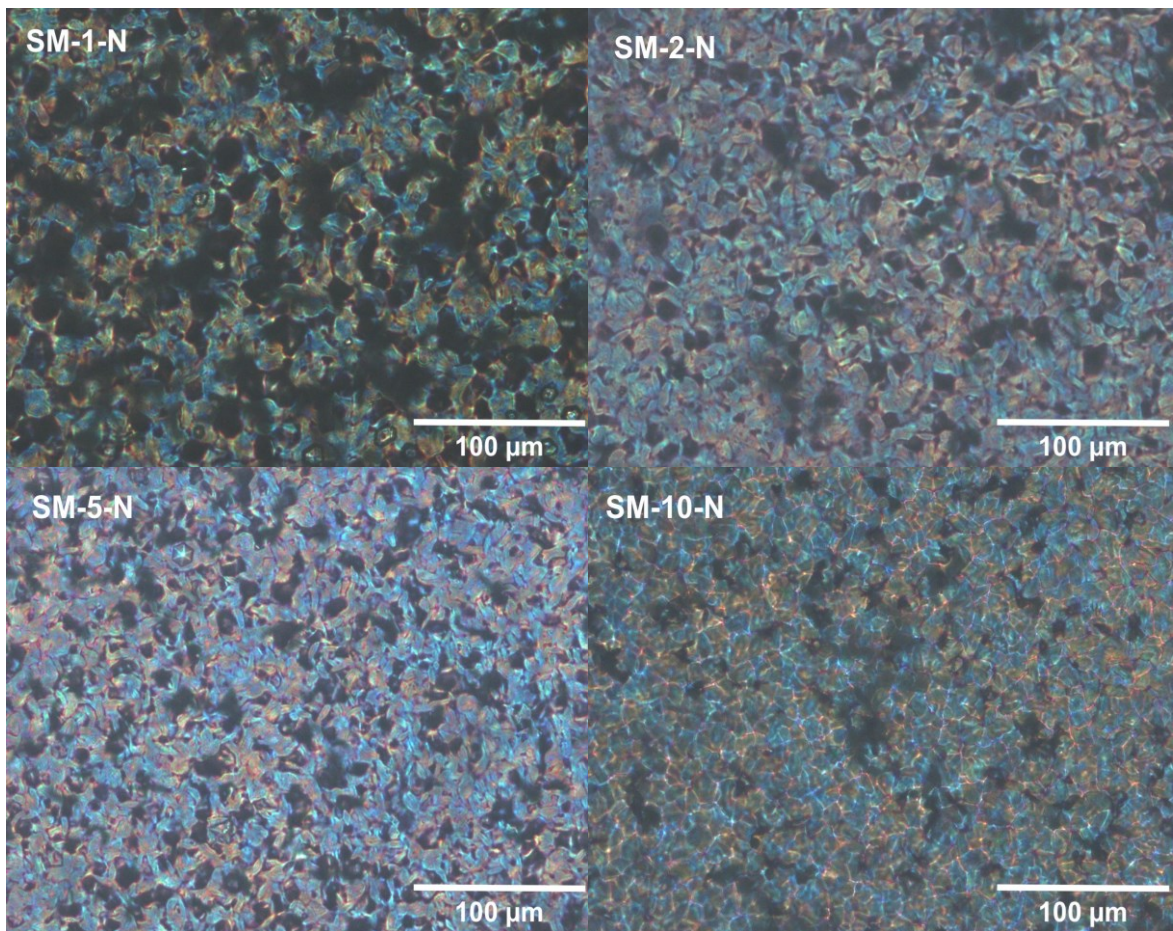
## 11 POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE (POM)

Na *Obrázku 44–47* lze pozorovat mikroskopické snímky polarizační mikroskopie pořízené při rychlosti chlazení 2 °C/min a 10 °C/min u vzorků všech směsí. Na těchto snímcích je velmi obtížné od sebe rozlišit fázi  $\alpha$  a  $\gamma$ , jelikož spolu tyto fáze vzájemně koexistují.

U L-PP-N lze sledovat jednotlivé sférolity s jasným ohraničením, avšak u LCB-PP-N je velikost krystalů velmi malá a jednotlivé krystality od sebe nejdou opticky rozeznat (*Obrázek 44*). Ze snímků směsí je patrné, že jednoznačné určení hranic krystalitů je velmi obtížné, mají velmi nepravidelný tvar a při krystalizaci na vyhřívaném stolku vznikalo mezi krystality více volného prostoru (černá místa na snímku).



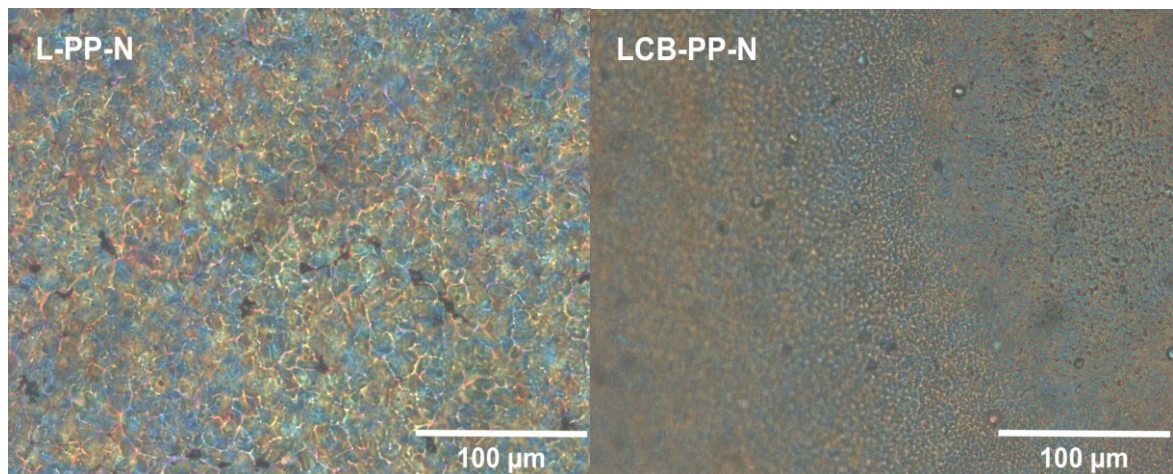
*Obrázek 44: Mikroskopické snímky pořízené optickým mikroskopem při zvětšení 200x pro L-PP-N a LCB-PP-N krystalizovaných při rychlosti chlazení 2 °C/min*



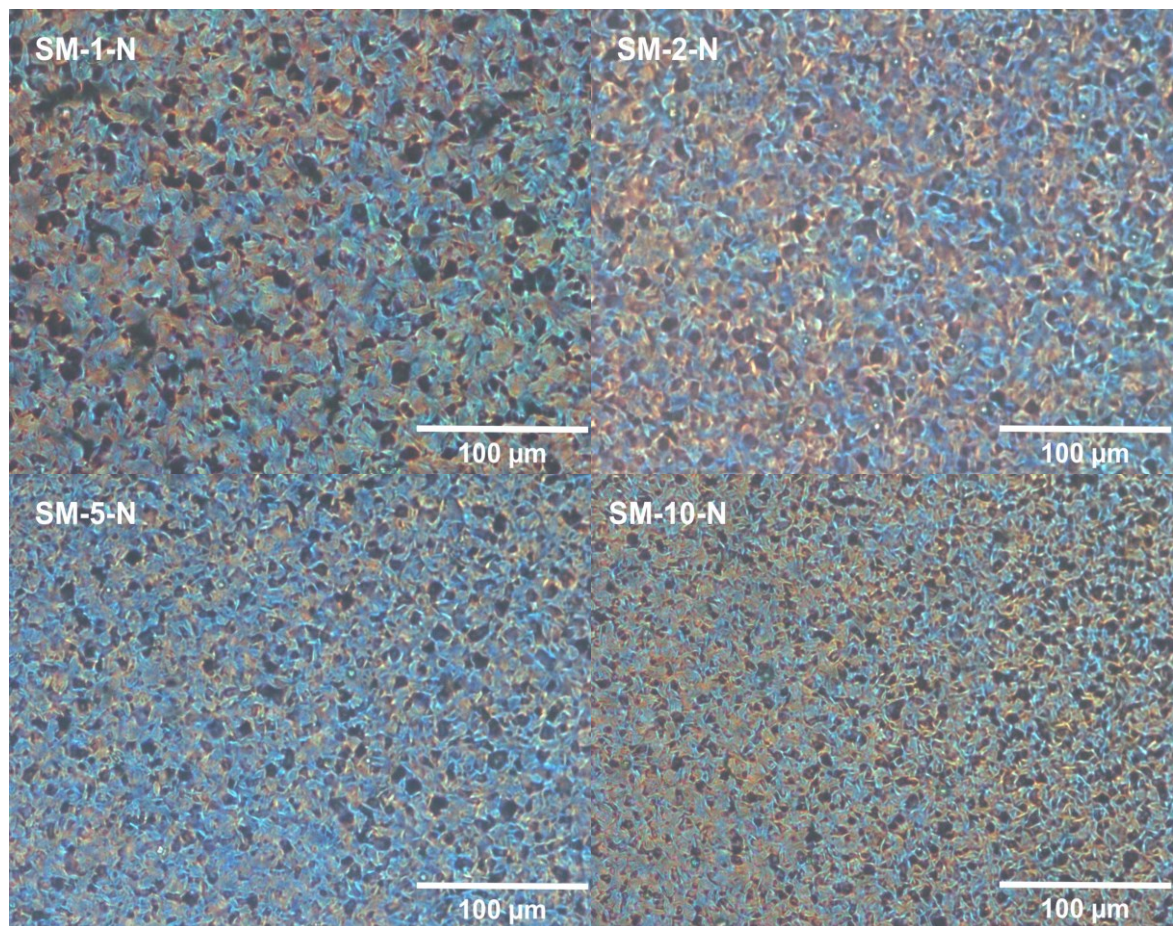
*Obrázek 45: Mikroskopické snímky pořízené optickým mikroskopem při zvětšení 200x pro SM-1-N, SM-2-N, SM-5-N a SM-10-N krystalizovaných při rychlosti chlazení 2 °C/min*

Další snímky (*Obrázek 46, Obrázek 47*) byly pořízeny u vzorků krystalizovaných vyšší rychlostí chlazení (10 °C/min) a lze u nich pozorovat celkové zmenší velikosti krystalů. Zvyšující se obsah LCB-PP ve směsích způsobuje zmenšování velikosti vytvořených krystalů, jak je možné sledovat na *Obrázku 45*.





Obrázek 46: Mikroskopické snímky pořízené optickým mikroskopem při zvětšení 200x pro L-PP-N a LCB-PP-N krystalizovaných při rychlosti chlazení 10 °C/min

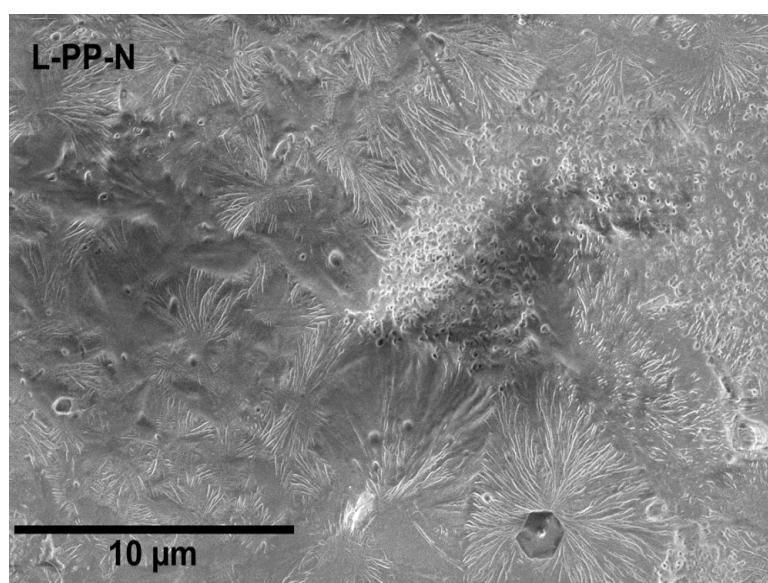


Obrázek 47: Mikroskopické snímky pořízené optickým mikroskopem při zvětšení 200x pro SM-1-N, SM-2-N, SM-5-N a SM-10-N krystalizovaných při rychlosti chlazení 10 °C/min

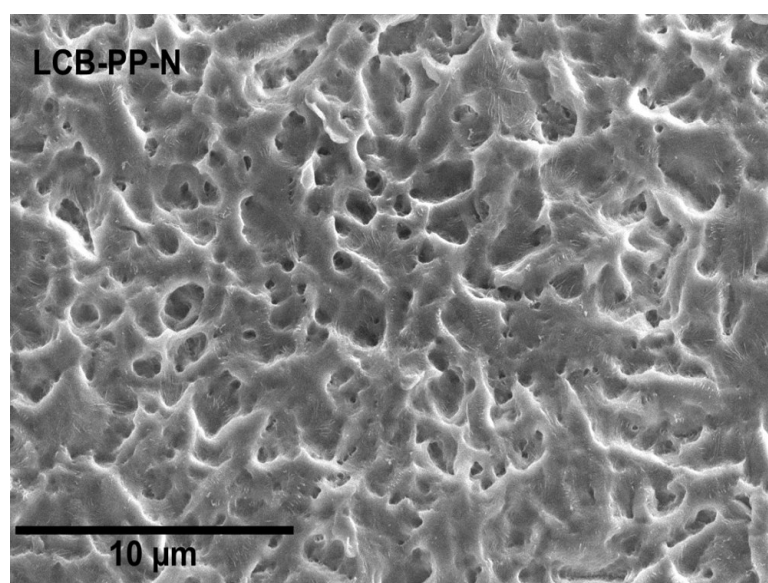
## 12 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM)

Na *Obrázku 48–51* lze pozorovat snímky vzorků L-PP-N, LCB-PP-N, SM-1-N a SM-10-N krystalizovaných při rychlosti chlazení 10 °C/min pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem.

Tvorba sférolitů s relativně zřetelným ohraničením byla sledována pouze u vzorku L-PP-N (*Obrázek 48*) a SM-1-N (*Obrázek 50*). Vzorek LCB-PP-N (*Obrázek 49*) vykazuje zajímavou strukturu, avšak jednotlivé sférolity nelze od sebe odlišit. Vzorek směsi SM-10-N nebyl pravděpodobně dobře připraven a z fotografie struktury není možné učinit žádné závěry.

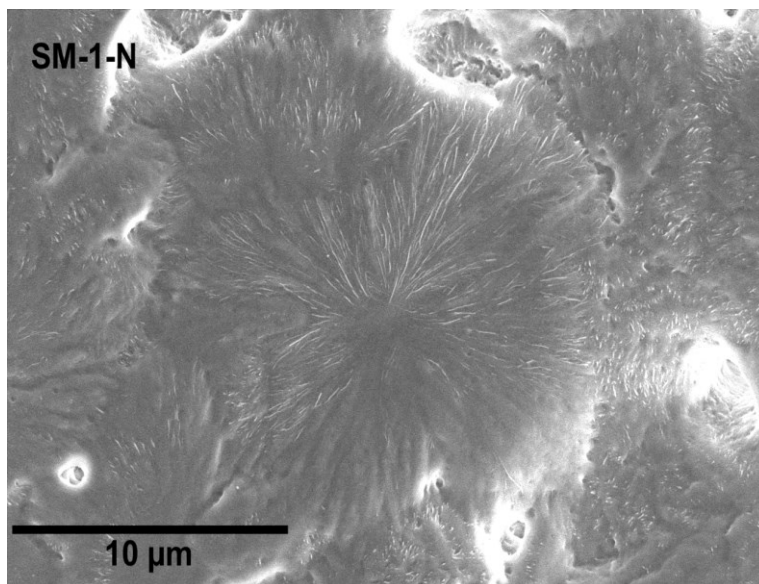


*Obrázek 48: SEM snímek zachycený při zvětšení 15 000x pro L-PP-N*

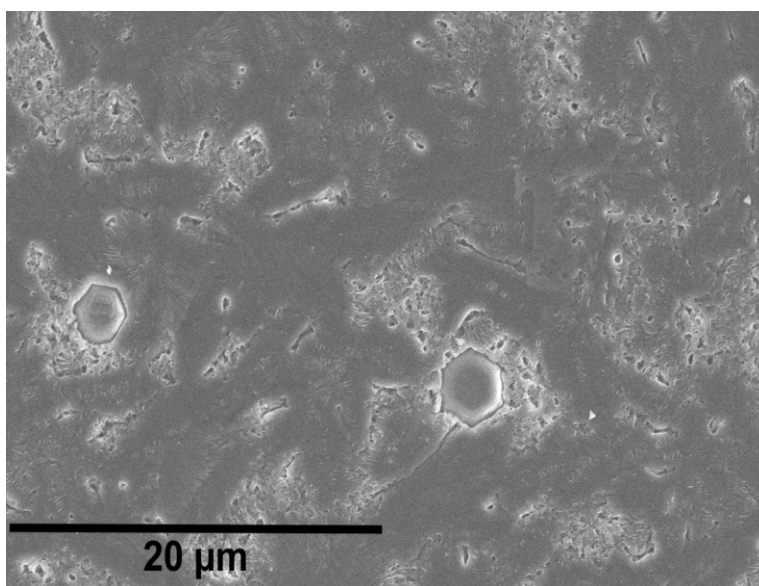


*Obrázek 49: SEM snímek zachycený při zvětšení 15 000x pro LCB-PP-N*





Obrázek 50: SEM snímek zachycený při zvětšení 15 000x pro SM-1-N



Obrázek 51: SEM snímek zachycený při zvětšení 10 000x pro SM-10-N

## ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo zhodnocení vlivu  $\alpha$ -nukleačního činidla na proces neizotermní krystalizace a na výslednou morfologii. Bylo připraveno šest vzorků, z nichž dva byly čisté směsi lineárního a větveného polypropylenu s  $\alpha$ -nukleačním činidlem Millad 3988 a další čtyři vzorky byly směsi s  $\alpha$ -nukleačním činidlem o různém podílu LCB-PP. Průběh neizotermní krystalizace byl sledován pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie a flash diferenciální skenovací kalorimetrie. Širokouhlá rentgenová difrakce, polarizační mikroskopie a skenovací elektronová mikroskopie poskytly informace o vznikající morfologii ve vzorcích.

Bylo zjištěno, že  $\alpha$ -nukleační činidlo Millad 3988 mělo vliv na zvýšení teploty krystalizace lineárního polypropylenu a směsí s nízkým obsahem LCB-PP. Avšak na samotný větvený polypropylen mělo nukleační činidlo vliv téměř zanedbatelný. Vliv složení směsí na teplotu krystalizace se projevil až při vysokých rychlostech chlazení, a to tak, že vyšší zastoupení LCB-PP ve směsi vedlo k vyšší teplotě krystalizace. Pozoruhodným výsledkem bylo zdvojení krystalizačních píků, které se objevovalo u nukleovaného lineárního polypropylenu a u směsí s 1 % a 2 % podílu LCB-PP při rychlostech chlazení 2 °C/min a 5 °C/min. Tento jev zřejmě souvisel s rozpustností nukleačního činidla v polymerní tavenině. Nízké rychlosti chlazení nebyly příznivé pro dosažení dostatečné rychlosti krystalizace nukleačního činidla, což mělo za následek dva procesy heterogenní a poté homogenní nukleace polymeru.

Teploty tání byly u všech vzorků tvořeny pouze jedním dominantním píkem charakteristickým pro monoklinickou  $\alpha$ -fázi iPP. Pro nukleovaný lineární PP a všechny směsi byly teploty tání velmi podobné. Výrazně nižší teploty tání byly pozorovány u LCB-PP-N, a to vzhledem k nepravidlostem řetězců způsobených větvením. Vyšší rychlosti chlazení vedly k poklesu teplot tání ve všech vzorcích z důvodu zmenšování velikosti krystalů, což bylo následně potvrzeno polarizační a skenovací elektronovou mikroskopií.

Krystalinita, vypočtená z difraktogramů širokouhlé rentgenové difrakce, se pohybovala u všech směsí přibližně kolem 50 %. Nejvyšší krystalinita byla zjištěna u vzorků SM-1-N a L-PP-N s hodnotami až okolo 60 %. Tato měření však byla provedena při nízkých rychlostech chlazení, při kterých se hodnoty krystalinity příliš neměnily. Výrazné změny entalpie tání a krystalizace, které odpovídají krystalinitě, byly sledovány pomocí metody flash diferenciální skenovací kalorimetrie měřené při rychlostech chlazení až 6 000 °C/min.



U reprezentativních vzorků SM-1-N a SM-10-N bylo prokázáno, že zvyšování rychlosti chlazení mělo za následek prudký pokles entalpie tání i krystalizace, tudíž i pokles celkové krystalinity. Všechny směsi vykazovaly pouze difrakční píky odpovídající úhlům  $\alpha$  a  $\gamma$ -fáze. Nepravidelnosti v řetězci u LCB-PP-N zvyšovaly zastoupení  $\gamma$ -fáze až na hodnoty okolo 30 %. Vznik  $\beta$ -fáze byl  $\alpha$ -nukleačním činidlem Millad 3988 zcela potlačen.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SUBRAMANIAN, N.M. *Polymer blends and composites: chemistry and technology*. Hoboken: John Wiley, 2017. ISBN 978-1-118-11889-4. Dostupné z: doi: 10.1002/9781119383581
- [2] SIKORA, A., Z. HORÁK, I. FORTELNÝ, D. HLAVATÁ a J. KOLAŘÍK. Polymerní směsi. V. Komerčně významné typy. *Plasty a kaučuk*. 2006, 43(9–10), s. 11-14. ISSN 0322-7340.
- [3] PIVOKONSKY, R., M. ZATLOUKAL, P. FILIP a C. TZOGANAKIS. Rheological characterization and modeling of linear and branched metallocene polypropylenes prepared by reactive processing. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2009, 156(1–2), s. 1–6. ISSN 03770257. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnnfm.2008.06.001
- [4] BAUR, E., T. A. OSSWALD a N. RUDOLPH. Polyolefins (PO), polyolefin derivatives and copolymers. *Plastics handbook: The resource for plastics engineers*. 5th Edition. Munich: Hanser, 2019, s. 337-578. ISBN 978-1-56990-559-3. Dostupné z: doi:10.3139/9781569905609
- [5] NAVRÁTILOVÁ, J., L. GAJZLEROVÁ, L. KOVÁŘ a R. ČERMÁK. Long-chain branched polypropylene: crystallization under high pressure and polymorphic composition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2021, 143(5), s. 3377–3383. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-020-09931-1
- [6] MCCALLUM, T. J., M. KONTOPOULOU, CH. B. PARK, E. B. MULIAWAN a S. G. HATZIKIRIAKOS. The rheological and physical properties of linear and branched polypropylene blends. *Polymer Engineering and Science*. 2007, 47(7), s. 1133–1140. ISSN 00323888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.20798
- [7] NAVRÁTILOVÁ, J., R. ČERMÁK a M. RAAB. Vliv specifické nukleace na degradaci polypropylenu. *Plasty a kaučuk*. 2009, 46(7–8), s. 201–205. ISSN 0322-7340.
- [8] ČERMÁK, R., M. OBADAL, P. PONÍŽIL, M. POLÁŠKOVÁ, K. STOKLASA a A. LENGÁLOVÁ. Injection-moulded  $\alpha$  – and  $\beta$ -polypropylenes: I. Structure vs. processing parameters. *European Polymer Journal*. 2005, 41(8), s. 1838–1845. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.02.020

- [9] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I.*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně 2005, 106 s.
- [10] NAVRÁTILOVÁ, J. *Makromolekulární chemie II – přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2019.
- [11] MEISSNER, B. a V. ZILVAR. *Fyzika polymerů*. Praha: SNTL, 1987. ISBN 04-634-87.
- [12] NAVRÁTILOVÁ, J. *Přísady do plastů: Nukleační a zjasňovací činidla – přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2020.
- [13] CRAWFORD, CH. B. a B. QUINN. Physiochemical properties and degradation. *Microplastic Pollutants*. Amsterdam: Elsevier, 2017, s. 57–100. ISBN 9780128094068. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-809406-8.00004-9
- [14] OGAWA, H. a S. HIDEKI. Review on development of polypropylene manufacturing process. *Sumitomo Chemical Co., Ltd.* Japan, 2009, 2009(2). ISSN 0387-1312.
- [15] NWABUNMA, D. a T. KYUT. *Polyolefin blends*. New Jersey: Wiley, 2008. ISBN 978-0-471-79058-7.
- [16] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd., Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [17] GAHLEITNER, M. a CH. PAULIK. Polypropylene and other polyolefins. *Brydson's Plastics Materials*. Butterworth-Heinemann, 2017, s. 279–309. ISBN 978-0-323-35824-8. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-35824-8.00011-6
- [18] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. 2. přeprac. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007, 207 s. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [19] EL MABROUK, K., J. S. PARENT, B. I. CHAUDHARY a R. CONG. Chemical modification of PP architecture: Strategies for introducing long-chain branching. *Polymer*. 2009, 50(23), s. 5390–5397. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2009.09.066
- [20] MOGILICHARLA, A., S. MAJUMDAR a K. MITRA. Multiobjective optimization of long-chain branched propylene polymerization. *Polymer Engineering & Science*. 2015, 55(5), s. 1067–1076. ISSN 00323888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.23977

- [21] AGARWAL, P. K., R. H. SOMANI, W. WENG, A. MEHTA, L. YANG, S. RAN, L. LIU a B. S. HSIAO. Shear-induced crystallization in novel long chain branched polypropylenes by in situ Rheo-SAXS and-WAXD. *Macromolecules*. 2003, 36(14), s. 5226–5235. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma034154I
- [22] BORSIG, E., VAN DUIN, M., GOTSIS, A. D. a F. PICCHIONI. Long chain branching on linear polypropylene by solid state reactions. *European Polymer Journal*. 2008, 44(1), s. 200–212. Dostupné z: doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.10.008
- [23] MAIER, C. a T. CALAFUT. *Polypropylene: The definitive user's guide and databook*. William Andrew Publishing, 1998. ISBN 978-1-884207-58-7.
- [24] ARIFFIN, A., S.S. JIKAN, N.A.A. RAHIM, ZULKIFLI, M.A., ed. Rheological behaviour of polypropylene through extrusion and capillary rheometry. DOGAN, F. *Polypropylene*. London: IntechOpen, 2012, s. 29–48. ISBN 978-953-51-6214-8.
- [25] PEACOCK, A.J. a A. CALHOUN. *Polymer chemistry: Properties and applications*. Munich: Hanser Publishers, 2006. ISBN 978-1-56990-397-1. Dostupné z: doi:10.3139/9783446433434
- [26] HOLUBÁŘ, R. *Závislost struktury polypropylenu na extrémní rychlosti chlazení* [online]. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Zlín. 2015. [cit. 2022-03-15]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/33373>
- [27] WYPYCH, G. *Handbook of nucleating agents*. Canada: ChemTec Publishing, 2016. ISBN 978-1-895198-93-5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/C2015-0-01461-7>
- [28] LOTZ, B., J.C. WITTMANN a A.J. LOVINGER. Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis. *Polymer*. 1996, 37(22), s. 4979–4992. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(96)00370-9
- [29] VAN DER MEER, D.W. *Structure-property relationships in isotactic polypropylene* [online]. Dizertační práce. University of Twente. Nizozemsko. 2003. [cit 2022-03-15]. Dostupné z: <https://ris.utwente.nl/ws/portalfiles/portal/6072153/t000004f.pdf>.
- [30] KARGER-KOCSIS, J. *Polypropylene: An A-Z reference*. Netherlands: Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1999. ISBN 978-94-011-4421-6.

- [31] VARGA, J.  $\beta$ -modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties, and application. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2002, 41(4–6), 1121–1171. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1081/MB-120013089
- [32] BRÜCKNER, S., S. V. MEILLE, V. PETRACCONI a B. PIROZZI. Polymorphism in isotactic polypropylene. *Progress in Polymer Science*. 1991, 16(2–3), s. 361–404. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/0079-6700(91)90023-E
- [33] DOTSON, D. L. *A novel nucleating agent for polyethylene* [online]. [cit. 2022-03-27]. Dostupné z: <https://www.tappi.org/content/events/07place/papers/dotson.pdf>
- [34] LIBSTER, D., A. ASERIN a N. GARTI. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*. 2007, 18(9), s. 685–695. ISSN 10427147. Dostupné z: doi:10.1002/pat.970
- [35] AVALOS-BELMONTES, F., L. F. RAMOS-DEVALLE a A. B. ESPINOZA-MARTÍNEZ, et al. Effect of different nucleating agents on the crystallization of Ziegler-Natta isotactic polypropylene. *International Journal of Polymer Science*. 2016, 2016(9), s. 1–9. ISSN 1687-9422. Dostupné z: doi:10.1155/2016/9839201
- [36] TOLINSKI, M. *Additives for polyolefins: Getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO*. 2nd Edition. William Andrew Publishing, 2015. ISBN 978-0-323-35884-2.
- [37] BERNLAND, K., J. G. P. GOOSSENS, P. SMITH a T. A. TERVOORT. On clarification of haze in polypropylene. *Journal of polymer science part B: Polymer Physics*. 2016, 54(9), s. 865–874. ISSN 08876266. Dostupné z: doi:10.1002/polb.23992
- [38] ZHANG, Y., X. LI a X. WEI. Non-isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene nucleated with 1,3,2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010, 100(2), s. 661–665. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-009-0372-1
- [39] DONG, M., Z. GUO, J. YU a Z. SU. Crystallization behavior and morphological development of isotactic polypropylene with an aryl amide derivative as  $\beta$ -form nucleating agent. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2008, 46(16), s. 1725–1733. ISSN 08876266. Dostupné z: doi:10.1002/polb.21508

- [40] RAAB, M., J. ŠČUDLA a J. KOLAŘÍK. The effect of specific nucleation on tensile mechanical behaviour of isotactic polypropylene. *European Polymer Journal*. 2004, 40(7), s. 1317–1323. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.02.027
- [41] FU, J., X. LI, M. ZHOU, R. HONG a J. ZHANG. The  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -polymorphs of polypropylene–polyethylene random copolymer modified by two kinds of  $\beta$ -nucleating agent. *Polymer Bulletin*. 2019, 76(2), s. 865–881. ISSN 0170-0839. Dostupné z: doi:10.1007/s00289-018-2413-z
- [42] Kontrolní a zkušební metody. Kap. 6. Termické analýzy. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=kzm>
- [43] SCHAWWE, J. EK. Flash DSC 1: A novel fast differential scanning calorimeter. *Proceedings of the 27th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS)*, 2011. Dostupné z: doi:10.13140/RG.2.1.2062.6641
- [44] Flash DSC. *METTLER TOLEDO* [online]. [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: [https://www.mt.com/cz/cs/home/library/videos/lab-analytical-instruments/flash\\_dsc1.html](https://www.mt.com/cz/cs/home/library/videos/lab-analytical-instruments/flash_dsc1.html)
- [45] Fast flash DSC chip calorimetry. *Electronics360* [online]. [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: <https://electronics360.globalspec.com/article/17335/fast-flash-dsc-chip-calorimetry>
- [46] LENG, Y. *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. 2nd Edition. Hoboken: Wiley, 2013. ISBN 978-3-527-33463-6.
- [47] Struktura a vlastnosti pevných látek. Kap. 1. Krystalický stav. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: <https://ufmi.ft.utb.cz/texty/svpl/fp11.pdf>
- [48] LE PEVELEN, D. D. Small molecule X-Ray crystallography, theory and workflow. LINDON, J. C., G. E. TRANTER a D. W. KOPPENAAL. *Encyclopedia of*

- Spectroscopy and Spectrometry*. 2nd Edition. USA: Academic Press, 2010, s. 2559–2576. ISBN 978-0-12-374413-5.
- [49] BĚHÁLEK, L. Hodnocení nadmolekulární struktury plastů [online]. Liberec. Technická Univerzita v Liberci, 2007. [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/69134863-Hodnoceni-nadmolekularni-struktury-plastu.html>
- [50] Laboratoř anorganických materiálů: Polarizační mikroskopie. *VŠCHT Praha* [online]. Praha. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: <https://lam.vscht.cz/vyzkum/experimentalni-metodiky/20644>
- [51] KOPECKÁ, J. a P. ŠALAMÚNOVÁ. Laboratoř přípravy nano a mikromateriálů: Elektronová mikroskopie – [EM]. *VŠCHT Praha* [online]. Praha. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [cit. 2022-04-26]. Dostupné z: [http://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0060~c\\_WNDwtRSE3JLAEA.pdf?redirected](http://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0060~c_WNDwtRSE3JLAEA.pdf?redirected)
- [52] ŠTEFKA, M. *Vliv větvení polypropylenu a alfa-nukleačního činidla na tepelné vlastnosti, morfologii a optické vlastnosti směsí lineárního a větveného polypropylenu* [online]. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Zlín. 2021. [cit. 2022-04-28]. Dostupné z: <https://digilib.k.utb.cz/handle/10563/47320>
- [53] GAJZLEROVÁ, L., J. NAVRÁTILOVÁ, A. RYZÍ, T. SLABĚŇÁKOVÁ a R. ČERMÁK. Joint effects of long-chain branching and specific nucleation on morphology and thermal properties of polypropylene blends. *Express Polymer Letters*. 2020, 14(10), s. 952–961. ISSN 1788618X. Dostupné z: [doi:10.3144/expresspolymlett.2020.77](https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.77)
- [54] MACHŮ, V. *Izotermní krystalizace nukleovaného větveného polypropylenu* [online]. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Zlín. 2020. [cit. 2022-04-28]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/49040>
- [55] ALAMO, R. G., M.H. KIM, M. J. GALANTE, J. R. ISASI a L. MANDELKERN. Structural and kinetic factors governing the formation of the  $\gamma$  polymorph of isotactic polypropylene. *Macromolecules*. 1999, 32(12), s. 4050–4064. ISSN 0024-9297. Dostupné z: [doi:10.1021/ma981849r](https://doi.org/10.1021/ma981849r)

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PP	polypropylen
iPP	izotaktický polypropylen
L-PP	lineární polypropylen
LCB-PP	polypropylen s dlouhými větvemi
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
WAXD	širokoúhlá rentgenová difrakce
$T_g$	teplota skelného přechodu
$T_m$	teplota tání
$T_c$	teplota krystalizace
$G_v$	Gibbsova volná energie
$G_K$	volná energie krystalické fáze
$G_A$	volná energie amorfnní fáze
aPP	ataktický polypropylen
sPP	syndiotaktický polypropylen
POM	polarizační mikroskopie
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
FDSC	flash diferenciální skenovací kalorimetrie
[°C]	stupeň Celsia
[%]	procento
$T_{m\alpha}$	teplota tání fáze $\alpha$
L-PP-N	$\alpha$ -nukleovaný lineární polypropylen
LCB-PP-N	$\alpha$ -nukleovaný polypropylen s dlouhými větvemi
$\Delta H_c$	entalpie krystalizace
$\Delta H_m$	entalpie tání
$\mu\text{m}$	mikrometr



## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Izoterma krystalizace polymerních materiálů [9].....</i>	12
<i>Obrázek 2: Schématické znázornění změny Gibbsovy volné energie jako funkce velikosti zárodku. A: podkritický zárodek; B: kritický zárodek o rozměrech <math>a^*</math>, <math>b^*</math>, <math>l^*</math>; C: nadkritický zárodek; D: stabilní zárodek, krystal; <math>\Delta G^*</math>: nukleační bariéra [11] .....</i>	13
<i>Obrázek 3: Schématické znázornění 1. primárního, 2. sekundárního, 3. terciálního zárodku [12] .....</i>	14
<i>Obrázek 4: Strukturní vzorec PP [15] .....</i>	16
<i>Obrázek 5: Molekulární struktura polypropylenu: a) izotaktický polypropylen, b) syndiotaktický polypropylen, c) ataktický polypropylen [24] .....</i>	17
<i>Obrázek 6: Struktura <math>\alpha</math>-fáze iPP [28] .....</i>	19
<i>Obrázek 7: Struktura <math>\beta</math>-fáze iPP [30] .....</i>	19
<i>Obrázek 8: Struktura <math>\gamma</math>-fáze iPP [30] .....</i>	20
<i>Obrázek 9: Porovnání průběhu krystalizace mezi homogenní a heterogenní nukleací [33] .....</i>	21
<i>Obrázek 10: Chemická struktura <math>\alpha</math>-nukleačního činidla DMDBS [38].....</i>	22
<i>Obrázek 11: Chemická struktura <math>\beta</math>-nukleačního činidla NJ Star NU-100 [41].....</i>	23
<i>Obrázek 12: Modelová křivka DSC analýzy [42] .....</i>	24
<i>Obrázek 13: Znázornění principu analýzy WAXD [46] .....</i>	25
<i>Obrázek 14: Znázornění principu Braggovy difrakce [47] .....</i>	26
<i>Obrázek 15: Polarizační mikroskop Olympus [50] .....</i>	27
<i>Obrázek 16: Schéma skenovacího optického mikroskopu [51] .....</i>	28
<i>Obrázek 17: Neizotermní teplotní program DSC analýzy .....</i>	34
<i>Obrázek 18: Grafické znázornění závislosti teploty krystalizace materiálu na rychlosti chlazení .....</i>	41
<i>Obrázek 19: DSC záznamy krystalizace L-PP-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) .....</i>	41
<i>Obrázek 20: DSC záznamy krystalizace LCB-PP-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) .....</i>	42
<i>Obrázek 21: DSC záznamy krystalizace SM-1-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) .....</i>	42
<i>Obrázek 22: DSC záznamy krystalizace SM-2-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) .....</i>	43
<i>Obrázek 23: DSC záznamy krystalizace SM-5-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) .....</i>	43
<i>Obrázek 24: DSC záznamy krystalizace SM-10-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) .....</i>	44
<i>Obrázek 25: Grafické znázornění závislosti teploty tání <math>\alpha</math>-fáze na rychlosti chlazení .....</i>	45

Obrázek 26: DSC záznamy tání polymerů krystalizovaných při rychlosti 2 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N) .....	45
Obrázek 27: DSC záznamy tání polymerů krystalizovaných při rychlosti 5 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N) .....	46
Obrázek 28: DSC záznamy tání polymerů krystalizovaných při rychlosti 10 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N) .....	46
Obrázek 29: DSC záznamy tání polymerů krystalizovaných při rychlosti 20 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N) .....	47
Obrázek 30: DSC záznamy tání polymerů krystalizovaných při rychlosti 40 °C/min (shora LCB-PP-N, SM-10-N, SM-5-N, SM-2-N, SM-1-N, L-PP-N) .....	47
Obrázek 31: FDSC záznamy krystalizace vzorků směsi SM-1-N při pěti rychlostech chlazení (shora 6 000 °C/min, 3 000 °C/min, 600 °C/min, 300 °C/min, 120 °C/min, 40 °C/min).....	49
Obrázek 32: FDSC záznamy krystalizace vzorků směsi SM-10-N při pěti rychlostech chlazení (shora 6 000 °C/min, 3 000 °C/min, 600 °C/min, 300 °C/min, 120 °C/min, 40 °C/min).....	49
Obrázek 33: Závislost teploty krystalizace vyhodnocené metodou FDSC na rychlosti chlazení .....	50
Obrázek 34: FDSC záznamy tání vzorků směsi SM-1-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 120 °C/min, 300 °C/min, 600 °C/min, 3 000 °C/min, 6 000 °C/min).....	50
Obrázek 35: FDSC záznamy tání vzorků směsi SM-10-N při pěti rychlostech chlazení (shora 40 °C/min, 120 °C/min, 300 °C/min, 600 °C/min, 3 000 °C/min, 6 000 °C/min) ....	51
Obrázek 36: Závislost teploty tání $\alpha$ -fáze vyhodnocené metodou FDSC na rychlosti chlazení .....	51
Obrázek 37: Difraktogramy směsi L-PP-N krystalizované při zvolených rychlostech chlazení (shora 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) a amorfní spektrum .....	53
Obrázek 38: Difraktogramy směsi LCB-PP-N krystalizované při zvolených rychlostech chlazení (shora 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) a amorfní spektrum .....	54
Obrázek 39: Difraktogramy směsi SM-1-N krystalizované při zvolených rychlostech chlazení (shora 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) a amorfní spektrum .....	54
Obrázek 40: Difraktogramy směsi SM-2-N krystalizované při zvolených rychlostech chlazení (shora 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) a amorfní spektrum .....	55
Obrázek 41: Difraktogramy směsi SM-5-N krystalizované při zvolených rychlostech chlazení (shora 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) a amorfní spektrum .....	55
Obrázek 42: Difraktogramy směsi SM-10-N krystalizované při zvolených rychlostech chlazení (shora 20 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min, 2 °C/min) a amorfní spektrum .....	56
Obrázek 43: Závislost krystalinity materiálů na rychlosti chlazení .....	58
Obrázek 44: Mikroskopické snímky pořízené optickým mikroskopem při zvětšení 200x pro L-PP-N a LCB-PP-N krystalizovaných při rychlosti chlazení 2 °C/min .....	59
Obrázek 45: Mikroskopické snímky pořízené optickým mikroskopem při zvětšení 200x pro SM-1-N, SM-2-N, SM-5-N a SM-10-N krystalizovaných při rychlosti chlazení 2 °C/min ..	60

<i>Obrázek 46: Mikroskopické snímky pořízené optickým mikroskopem při zvětšení 200x pro L-PP-N a LCB-PP-N krystalizovaných při rychlosti chlazení 10 °C/min .....</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 47: Mikroskopické snímky pořízené optickým mikroskopem při zvětšení 200x pro SM-1-N, SM-2-N, SM-5-N a SM-10-N krystalizovaných při rychlosti chlazení 10 °C/min</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 48: SEM snímek zachycený při zvětšení 15 000x pro L-PP-N .....</i>	<i>62</i>
<i>Obrázek 49: SEM snímek zachycený při zvětšení 15 000x pro LCB-PP-N .....</i>	<i>62</i>
<i>Obrázek 50: SEM snímek zachycený při zvětšení 15 000x pro SM-1-N.....</i>	<i>63</i>
<i>Obrázek 51: SEM snímek zachycený při zvětšení 10 000x pro SM-10-N.....</i>	<i>63</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tabulka 1 Srovnání vlastností jednotlivých typů tacticity polypropylenu [25, 26] .....</i>	<i>18</i>
<i>Tabulka 2 Označení a složení zkoumaných směsí .....</i>	<i>30</i>
<i>Tabulka 3 Výsledky teplot krystalizace a tání získané z vyhodnocení DSC termogramů pro zvolené rychlosti chlazení .....</i>	<i>40</i>
<i>Tabulka 4 Výsledky teplot krystalizace a tání získané z vyhodnocení FDSC termogramů pro zvolené rychlosti chlazení.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabulka 5 Výsledky krystalinity a obsahu jednotlivých fází ve vzorcích získané pomocí WAXD .....</i>	<i>57</i>

## **SEZNAM PŘÍLOH**

Příloha P I: Materiálový list Borclean HC310BF

Příloha P II: Materiálový list Daploy WB140HMS

Příloha P III: Materiálový list Millad 3988

# PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST BORCLEAN HC310BF

PRODUCT DATA SHEET

02.03.2017 Ed.1

## Polypropylene Borclean™ HC310BF

### Description

**Borclean HC310BF** - is a high crystallinity homopolymer film resin.

### Applications

**Borclean HC310BF** is recommended for:

BOPP Dielectrical film for capacitors

Metallisable film

### Additives

**Borclean HC310BF** does not contain slip or antiblock additives.

### Special Features

**Borclean HC310BF** is optimised to deliver:

Super high purity  
Improved high thermal stability  
Low dissipation factor  
Good stiffness

Easy surface roughness control  
Outstanding processability  
Metallisable  
Very low ash content

### Physical Properties

Property	Typical Value	Test Method
	<small>Data should not be used for specification work</small>	
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	3,3 g/10min	ISO 1133
Catalyst residues Titanium (ICP)	< 3 ppm	Borealis Method
Catalyst residues Aluminium (ICP)	< 3 ppm	Borealis Method
Catalyst residues Chloride (XRF)	< 3 ppm	Borealis Method
Total ash content	< 20 ppm	ISO 3451-1
Molecular weight distribution	Broad	

### Electrical Properties

Property	Typical Value	Test Method
	<small>Data should not be used for specification work</small>	
Dielectric constant	2,25	IEC 60250

Borclean is a trademark of the Borealis group. Borclean is a trademark of the Borealis group.

Borealis AG | Wagramer Strasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria  
Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333  
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website [www.borealisgroup.com](http://www.borealisgroup.com)





**Polypropylene**  
**Borclean HC310BF**

**Storage**

**Borclean HC310BF** has a minimum shelf life of 18 months from production date if stored in unopened original packages, under dry and clean conditions and protected from UV light.

Recommended storage time at customer should not exceed 6 months.

Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

**Safety**

The product is not classified as dangerous.

Please see our "Safety data sheet" / "Product safety information sheet" for details on various aspects of safety, recovery and disposal of the product. For more information, contact your Borealis representative.

**Recycling**

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.


**Related Documents**

The following related documents are available on request, and represent various aspects on the usability, safety, recovery and disposal of the product.

"Safety data sheet" / "Product safety information sheet"

Statement on compliance to food contact regulations

Statement on chemicals, regulations and standards



**Polypropylene**  
**Borclean HC310BF**

**Disclaimer**

**The product(s) mentioned herein are not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications.**

To the best of our knowledge, the information contained herein is accurate and reliable as of the date of publication; however we do not assume any liability whatsoever for the accuracy and completeness of such information.

**Borealis makes no warranties which extend beyond the description contained herein. Nothing herein shall constitute any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.**

**It is the customer's responsibility to inspect and test our products in order to satisfy itself as to the suitability of the products for the customer's particular purpose. The customer is responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of our products.**

No liability can be accepted in respect of the use of any Borealis product in conjunction with any other products and/or materials. The information contained herein relates exclusively to our products when not used in conjunction with any other material unless as specifically provided for in the test methods stated above.



# PŘÍLOHA P II: MATERIÁLOVÝ LIST DAPLOY WB140HMS

PRODUCT DATA SHEET

16.03.2021 Ed.5

## Polypropylene Daploy™ WB140HMS

### Description

Daploy™ WB140HMS is a structurally isomeric modified propylene homopolymer for low density foam applications. It is a long chain branched homopolymer

CAS-No. 9003-07-0

### Applications

Daploy WB140HMS is recommended for:

Foamed applications in automotive, food and non-food packaging, building and construction.

### Special Features

Daploy WB140HMS is optimised to deliver:

High stiffness  
High service temperature  
Excellent processability

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

### Physical Properties

Property	Typical Value	Test Method
	Data should not be used for specification work	
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	2,1 g/10min	ISO 1133
Tensile Modulus	2.000 MPa	ISO 527-2

### Application Related Properties

Property	Typical Value	Test Method
	Data should not be used for specification work	
Melt strength	36 c N	Borealis Test Method
Melt Extensibility	230 mm/sec	Borealis Test Method


### Storage

Daploy WB140HMS should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light. Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product. More information on storage is found in the Safety data sheet (SDS) / Product safety information sheet (PSIS) for this product.

Daploy is a trademark of the Borealis group.

Borealis AG | Wagramer Strasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria  
Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333  
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website [www.borealisgroup.com](http://www.borealisgroup.com)





# Polypropylene Daploy WB140HMS

**Safety**

Please see the Safety data sheet (SDS) / Product safety information sheet (PSIS) for details on various aspects of safety, recovery and disposal of the products. For more information, contact your Borealis representative.

**Recycling**

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.

**Related Documents**

For general and grade specific compliance documents please see Borealis' homepage [www.borealisgroup.com](http://www.borealisgroup.com) or ask your Borealis representative.

**Issuer:**

New Business Development / Jeroen Frederix  
Product Management / Petar Doshev

**Disclaimer**

**The product(s) mentioned herein are not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications.**

To the best of our knowledge, the information contained herein is accurate and reliable as of the date of publication; however we do not assume any liability whatsoever for the accuracy and completeness of such information.

**Borealis makes no warranties which extend beyond the description contained herein. Nothing herein shall constitute any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.**

**It is the customer's responsibility to inspect and test our products in order to satisfy itself as to the suitability of the products for the customer's particular purpose. The customer is responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of our products.**

No liability can be accepted in respect of the use of any Borealis product in conjunction with any other products and/or materials. The information contained herein relates exclusively to our products when not used in conjunction with any other material unless as specifically provided for in the test methods stated above.

# PŘÍLOHA P III: MATERIÁLOVÝ LIST MILLAD 3988



SHANGHAI SUNWISE CHEMICAL Co., Ltd.

ISO9001:2008 certified  
[www.sunwisechem.com](http://www.sunwisechem.com)

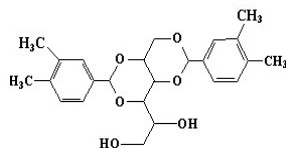
## TECHNICAL DATA SHEET

**Product Name** Nucleating Agent SW-ZC-3988  
**Equivalent Brand** Millad 3988

### Identification

**Synonyms** 1,3:2,4-Bis(3,4-dimethylbenzylideno) sorbitol  
**Molecular Formula** C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>  
**Molecular Weight** 414.49  
**CAS Number** 135861-56-2  
**EINECS/ELINCS** N/A

### Structure



### Properties

**Appearance** White powder  
**Melting point** 250 °C min  
**Density** 1.195  
**Stability** stable under ordinary conditions

### Specification

Item	Specification
Appearance	White powder
Moisture	0.5% max
Melting point	250 °C min
Particle size	325mesh min

### Introduction

Nucleating transparent agent SW-ZC-3988 promotes the resin to crystallize by providing crystal nucleus and makes the structure of the crystal grain fine, thus improving the products' rigidity, heat distortion temperature, dimension stability, transparency and luster. In addition, nucleating transparent agent SW-ZC-3988 can shorten the molding cycle of products, expand the processing conditions and strengthen the smoothness. Nucleating transparent agent SW-ZC-3988, the third generation of sorbitol nucleating transparent agent, has the same chemical structure and application performance with Millad 3988. Compared with the first generation DBS and the second generation MDBS, it has superior biological applicability, as it is non-toxic and tasteless and will not produce undesirable smell when processing. Nucleating transparent agent SW-ZC-3988 is especially applicable to resin of top-grade polypropylene

products, such as medical supplies and food packaging. And it is more suitable for food packaging materials than the second generation.

#### **Application**

Nucleating transparent agent SW-ZC-3988 is especially applicable to transparent plastic products like medical supplies, stationery, beverage packaging, transparent cups, bowls, basins, plates, CD boxes and so on, also fit for the high-temperature sterilization products and widely used in PP sheet and transparent PP tubes. It can directly be used after mixing with PP dryly and also be used after being made into 2.5~5% seed grains. Generally, the transparency of 0.2~0.4% nucleating transparent agent is rather significant. The proposed amount of addition is 0.2~0.4% and the processing temperature is 190 ~ 260 °C.

#### **Packing and Storage**

**Packing:** In 5 kg or 10 kg carton with inner bag

**Storage:** Keep container tightly closed in a dry and cool place.

#### **Safety Information**

Non-hazardous for air, sea and road freight.

Detailed safety information is contained in each Material Safety Data Sheet, which can be obtained from our company. Please contact at: [sales@sunwisechem.com](mailto:sales@sunwisechem.com).