

# **Vliv složení směsí lineárního/větveného polypropylenu a beta-nukleačního činidla na vlastnosti vytlačovaných fólií**

Anna Zíková

---

Bakalářská práce  
2022

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Anna Zíková**  
Osobní číslo: **T19013**  
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**  
Specializace: **Polymerní materiály a technologie**  
Forma studia: **Prezenční**  
Téma práce: **Vliv složení směsí lineárního/větveného polypropylenu a beta-nukleárního činidla na vlastnosti vytlačovaných fólií**

## Zásady pro vypracování

Bakalářská práce se bude zabývat vlivem složení směsí lineárního a větveného polypropylenu s beta-nukleárním činidlem na vlastnosti extrudovaných fólií. Teoretickou část práce bude tvořit literární rešerši na dané téma. V rámci experimentální části budou připraveny fólie z jednotlivých směsí polypropylenu. U těchto fólií budou charakterizovány nadmolekulární struktura, optické, bariérové a tepelné vlastnosti a to pomocí rentgenografie, spektrofotometru, plynopropustnosti a diferenciální snímací kalorimetrie.

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

**Seznam doporučené literatury:**

Zweifel, H.: Plastics additives handbook, Mnichov – Hanser, 2001, ISBN 1-56990295-X  
Bart, J. C. J.: Additives in polymers: Industrial analysis and applications, Hoboken NJ: Wiley, ISBN 0470850620.

Galeski, A., Nucleation of Polypropylene, in Karger-Kocsis, J. Polypropylene Structure, Blends and Composites, Vol. 1 Structure and Morphology, Chapman & Hall, London, pp. 119-139.

Gajzlerová, L.; Navrátilová, J.; Ryzí, A.; Slaběňáková, T.; Čermák, R. Express Polymer Letters. 2020, vol. 14, issue 10, p. 952-961. doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.77.

Karger-Kocsis, J.: Polypropylene – An A-Z Reference, Springer – Verlag, 1999, ISBN: 0-412-80200-7.

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

Datum zadání bakalářské práce: **1. února 2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **20. května 2022**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2022

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

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

### **Prohlašuji,**

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

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem složení směsí lineárního/větveného polypropylenu a  $\beta$ -nukleačního činidla na vlastnosti vytlačovaných fólií. Teoretická část se obecně zabývá polypropylenem, jeho strukturou a morfologií. Dále pojednává o technologii vytlačování fólií a o nukleačních činidlech. Experimentální část je zaměřena na hodnocení nadmolekulární struktury, tepelného chování, optických a bariérových vlastností extrudovaných fólií.

Klíčová slova: polypropylen,  $\beta$ -nukleační činidlo, vytlačování, WAXD, DSC, zákal, plynopropustnost

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with the effect of linear / branched polypropylene and  $\beta$ -nucleating agent on the properties of cast films. The theoretical part generally deals with polypropylene, its structure and morphology. It also discusses the technology of film extrusion and nucleating agents. The experimental part is focused on the evaluation of supramolecular structure, thermal behavior, optical and barrier properties of cast films.

Keywords: polypropylene,  $\beta$ -nucleating agent, extrusion, WAXD, DSC, haze, gas permeability

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych chtěla poděkovat a vyjádřit vděčnost paní Ing. Lence Gajzlerové, Ph.D. za ochotu a trpělivost, kterou mi věnovala během tvorby této práce.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 POLYPROPYLEN</b> .....	<b>11</b>
1.1 VÝROBA.....	11
1.1.1 Výroba polypropylenu s dlouhými větvemi.....	12
1.2 STRUKTURA MOLEKUL POLYPROPYLENU - STEREOIZOMERY .....	12
1.2.1 Izotaktický polypropylen .....	13
1.2.2 Syndiotaktický polypropylen .....	13
1.2.3 Ataktický polypropylen.....	14
1.3 MORFOLOGIE IZOTAKTICKÉHO POLYPROPYLENU .....	14
1.3.1 Modifikace $\alpha$ .....	14
1.3.2 Modifikace $\beta$ .....	14
1.3.3 Modifikace $\gamma$ .....	14
1.4 ZPRACOVÁNÍ A POUŽITÍ POLYPROPYLENU .....	15
1.4.1 Vytlačování .....	15
<b>2 NUKLEAČNÍ ČINIDLA</b> .....	<b>17</b>
2.1 A-NUKLEAČNÍ ČINIDLA .....	17
2.2 B-NUKLEAČNÍ ČINIDLA .....	17
<b>3 METODY ANALÝZY</b> .....	<b>19</b>
3.1 WAXD – ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	19
3.2 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE – DSC .....	19
3.3 PLYNOPRUPUSTNOST – METODA KONSTANTNÍHO OBJEMU .....	20
3.4 SPEKTROFOTOMETRIE - ZÁKAL.....	21
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>22</b>
<b>4 CÍL PRÁCE</b> .....	<b>23</b>
<b>5 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE</b> .....	<b>24</b>
<b>6 SLOŽENÍ SMĚSÍ</b> .....	<b>25</b>
<b>7 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY VZORKŮ</b> .....	<b>26</b>
7.1 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	26
7.2 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE .....	26
7.3 PLYNOPRUPUSTNOST.....	26
7.4 SPEKTROFOTOMETRIE .....	27
<b>8 ANALYTICKÉ METODY</b> .....	<b>28</b>
8.1 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	28
8.2 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE .....	28

8.3	PLYNOPROPUSTNOST.....	29
8.4	SPEKTROFOTOMETRIE .....	29
<b>III</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>31</b>
<b>9</b>	<b>SPEKTROFOTOMETRIE – MĚŘENÍ ZÁKALU.....</b>	<b>32</b>
<b>10</b>	<b>ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE .....</b>	<b>34</b>
<b>11</b>	<b>DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE .....</b>	<b>41</b>
11.1	TÁNÍ.....	41
11.2	KRYSTALIZACE .....	50
<b>12</b>	<b>PLYNOPROPUSTNOST .....</b>	<b>55</b>
12.1	VZDUCH .....	55
12.2	DUSÍK.....	55
12.3	KYSLÍK.....	56
12.4	OXID UHLIČITÝ.....	57
<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>.....</b>	<b>58</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>.....</b>	<b>60</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>.....</b>	<b>66</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>.....</b>	<b>67</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>.....</b>	<b>69</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>.....</b>	<b>70</b>



## ÚVOD

Lineární polypropylen byl poprvé syntetizován roku 1951 Paulem Hoganem a Robertem Banksem [1]. Od té doby se polypropylen rychle vyvíjel a díky jeho vynikajícím vlastnostem a možnostem zpracování, je v současné době druhým nejpoužívanějším termoplastickým polymerem. Není tedy překvapivé, že nachází uplatnění ve všech možných oblastech [1, 5].

Polypropylen se vyskytuje ve třech sférických strukturách tzv. stereoizomerech, které se liší uspořádáním methylové skupiny k hlavnímu řetězci. Nejvýznamější a zároveň nejpoužívanější formou propylenu je forma izotaktická, která má všechny methylové skupiny umístěné na stejné straně. Vyznačuje se vynikající chemickou odolností, nízkou hustotou, vysokým modulem pružnosti a také vysokou teplotou tání (165-175 °C) [11, 13]. Přes všechny tyto vlastnosti je však jeho použití omezeno nízkou pevností taveniny. Té se dá ovšem docílit zavedením dlouhých větví do struktury lineárního polypropylenu. Výrobou směsí lineárního a rozvětveného propylenu tak můžeme vyrobit materiál s požadovanými vlastnostmi [2-4].

Polypropylen je polymorfní materiál, který je v závislosti na podmínkách schopen krystalizovat do fáze  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ . Nejstabilnější a tudíž také nejčastější fází izotaktického polypropylenu je monoklinická  $\alpha$ -fáze. Trigonální  $\beta$  je méně stabilní a ke svému vzniku potřebuje speciální podmínky [15, 18, 19]. Nejjednodušším způsobem, jak docílit krystalizace  $\beta$ -fáze, je použití heterogenního  $\beta$  nukleačního činidla. Tato modifikace má obecně za následek zvýšení houževnatosti [25-27].

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem složení směsí lineárního a rozvětveného polypropylenu s přídavkem 0,03 hm. %  $\beta$ -nukleačního činidla NJ Star NU 100 na vlastnosti extrudovaných fólií. U 16 směsí s různým obsahem větveného polypropylenu byla zkoumána nadmolekulární struktura, tepelné, optické a bariérové vlastnosti. Použitými metodami analýzy byly širokoúhlá rentgenová difrakce, diferenciální snímací kalorimetrie, spektrofotometrie a měření plynopropustnosti.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYPROPYLEN

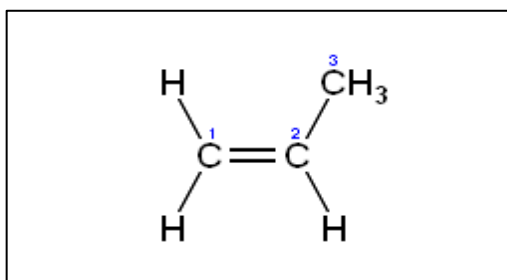
Polypropylen (PP) je jeden z nejběžněji používaných semikrystalických termoplastických polymerů, a to hlavně pro jeho mimořádné vlastnosti a relativně snadné a levné zpracování. Disponuje dobrými mechanickými a dielektrickými vlastnostmi, vysokou chemickou odolností, zdravotní nezávadností a nízkou nasákavostí, bez speciálních přísad ovšem trpí nízkou odolností vůči UV záření [1, 5, 6]. PP se však dále z důvodu vysoce lineárních řetězců vyznačuje i nízkou pevností taveniny, která může při učitým zpracování (vyfukování, zpěňování atd.) způsobovat problémy [2, 3]. Přidáním polypropylenu s dlouhými větvemi (LCB-PP), který je naopak vysokou pevností taveniny charakteristický, lze tyto potíže redukovat a rozšířit tím pole zpracování [4].

Využití polypropylenu je široké. Díky jeho výše uvedeným výhodám by bylo prakticky nemožné najít průmysl, který by nevyužíval vlastností tohoto materiálu. Mezi nejtypičtější oblasti použití patří: automobilový průmysl, zdravotnictví, obalová technika, chemický a farmaceutický průmysl. Dále se často využívá k výrobě provazů a lan; mechanicky a chemicky odolných vláken [1, 5].

### 1.1 Výroba

Syntetické polymery vznikají z nízkomolekulárních látek chemickými reakcemi, zvanými polymerace. Jedná se o řetězovou polyreakci, při které dochází k přímé reakci monomerů. Dvojná vazba v molekulách monomeru, se v přítomnosti organokovových katalyzátorů otevírají. Tím umožňují navázání dalších monomerů a vytvoření lineárního řetězce polypropylenu [11].

Základním monomerem při výrobě polypropylenu je propen (propylen). Tato plynná sloučenina se získává tepelným krakováním ethanu, butanu, propanu nebo naftové frakce ropy. Je tvořen dvěma uhlíkovými atomy spojen dvojnou vazbou a methylovou skupinou (Obrázek 1) [16].



Obrázek 1 Strukturální vzorek propylenu

Výroba lineárního polypropylenu se provádí iontovou komplexně-koordinační polymerací propylenu. Vyrábí se při nízkých tlacích a teplotách dvěma typy procesů; srážecí nebo proces v plynné fázi, a to výhradně pomocí Ziegler-Nattových (ZN) katalyzátorů [1, 8].

Ke komerční přípravě vysoce izotaktického PP se v současné době používají vysoce aktivní ZN katalyzátory obsahující komplex  $\text{TiCl}_4$  s Lewisovou bází tzv. inertním donorem (typicky dialkylftalát), na nosiči (obvykle  $\text{MgCl}_2$  nebo  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ) spolu s druhou Lewisovou bází, tzv. externím donorem (např. dicyklopentyldimethoxysilan), které jsou aktivovány kokatalyzátorem triethylalumiinem (TEA) [9, 10].

### 1.1.1 Výroba polypropylenu s dlouhými větvemi

Výroba polypropylenu obsahující dlouhé větve spočívá v roubování dlouhých větví na polypropylenový homopolymer. Díky tomu má pak PP vyšší pevnost taveniny a je proto také znám jako polypropylen s vysokou pevností taveniny (HMS PP – high melt strenght polypropylene). Rozvětvená molekulární struktura ovlivňuje jak reologické, tak i krystalizační vlastnosti.

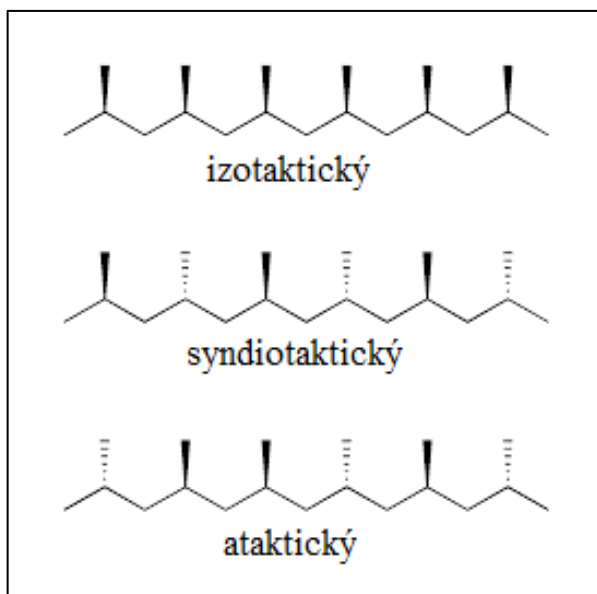
Roubování dlouhých větví na lineární PP se provádí radikálovou reakcí v tavenině pomocí peroxidů s relativně nízkou teplotou rozkladu, nebo zářením elektronového paprsku. Další možností je jak rozvětvený PP vyrobit je přímou polymerací pomocí matalocenových katalyzátorů a konjugovaných dienových monomerů za přítomnosti T-činidla. [7, 12].

## 1.2 Struktura molekul polypropylenu - stereoizomery

Molekula propylenu je dlouhý linerání řetězec tvořený uhlíkovými atomy, které jsou spojené chemickými vazbami v tzv. cikcak uspořádání, přičemž methylové skupiny jsou rozmístěny po stranách hlavního řetězce.

Řetězec polypropylenu má určitý počet vyvázaných monomerních jednotek – molekul propylenu a v důsledku jeho trojrozměrné struktury i rozdílný směr a rozmístění methylových skupin k hlavnímu řetězci – stereoregularitu. Toto rozmístění má významný vliv na vlastnosti jako je tvrdost, teplota tání, hustota nebo schopnost tvořit krystaly [11, 13].

V důsledku toho tak prof. G. Natta rozlišil tři sférické struktury řetězců polypropylenu tzv. stereoizomery – izotaktický, syndiotaktický a ataktický (Obrázek 2).



Obrázek 2 Stereoizomery polypropylenu [14]

### 1.2.1 Izotaktický polypropylen

Izotaktickém polypropylen (iPP) má všechny methylové skupiny umístěny ve stejném směru a na stejné straně hlavního řetězce. Toto pravidelné prostorové uspořádání umožňuje vytvoření pravidelných trojrozměrných útvarů, které jsou charakteristické pro krystalické látky. Polymer je krystalický, při pokojové teplotě tuhý a tvrdý. Bod tání se pohybuje v rozmezí 165-175 °C, hustota od 0,90 do 0,92 g·cm<sup>-3</sup> a krystalinita mezi 40-70 %. Vyznačuje se vyšším modulem pružnosti, silně sníženou rozpustností v organických rozpouštědlech a lepší odolností vůči chemikáliím. Rozpouštědly jsou nejčastěji tetralín, toluen nebo xylen, a to při teplotách nad 100 °C [11, 13].

### 1.2.2 Syndiotaktický polypropylen

V struktuře syndiotaktického polypropylenu (sPP) jsou methylové skupiny střídavě rozmístěny nad i pod rovinou základního uhlíkatého řetězce. Vyrábí se pomocí metallocenových katalyzátorů a oproti iPP má nižší teplotu tání (135 °C) i hustotu (0,89 - 0,91 g·cm<sup>-3</sup>). Vyznačuje se vysokou pevností taveniny, houževnatostí, je pružný a měkký a krystalizuje značně pomaleji. Zároveň je odolný proti  $\gamma$  záření a pro průmysl je zajímavý i svým vzhledem – průzračný. Tento typ se proto využívá především v medicíně [11, 15].

### 1.2.3 Ataktický polypropylen

Rozložení methylových skupin ataktického polypropylenu (aPP) je zcela nepravidelné. Tato struktura mu tak neumožňuje vytvořit útvary s pravidelnou trojrozměrnou periodicitou. Polymer je amorfní, kaučukovitý a vyznačuje se značným tokem. Bod tání je okolo 80 °C, hustota 0,853 g·cm<sup>-3</sup>. Je výborně rozpustný v n-heptanu a ethyletheru. Původně vznikl jako vedlejší produkt při výrobě izotaktického polypropylenu a byl považován za nežádoucí produkt. V dnešní době však našel své uplatnění a využívá se při výrobě lepidel [11, 15, 16].

## 1.3 Morfologie izotaktického polypropylenu

Izotaktický polypropylen je polymorfní materiál, který je schopen v závislosti na specifických krystalizačních podmínkách krystalizovat v různých modifikacích. Nejčastější krystalovou strukturou u iPP je krystalická fáze  $\alpha$ -monoklinická. U komerčně dostupných izotaktických propylenů se nadále setkáváme s trigonální fází  $\beta$  a poměrně vzácnou orthorombickou fází  $\gamma$  [15, 18, 19].

### 1.3.1 Modifikace $\alpha$

Převládající a zároveň termodynamicky nejstabilnější fází vyskytující se v izotaktickém polypropylenu je monoklinická fáze  $\alpha$ , vznikající za běžných podmínek. Vyznačuje se vysokým modulem pružnosti a pevností v tahu. Teplota tání této fáze je závislá na různých faktorech, obecně se však uvádí přibližně 170 °C a její hustota je 0,95 g·cm<sup>-3</sup> [1, 15, 20].

### 1.3.2 Modifikace $\beta$

Trigonální fáze  $\beta$ , která je termodynamicky metastabilní, vyžaduje pro svou krystalizaci speciální podmínky, a to například použití  $\beta$  nukleačního činidla. Takto modifikovaný polypropylen vykazuje vyšší hodnoty některých mechanických vlastností, a to především vysokou rázovou houževnatost, tažnost a ve srovnání s běžným PP i nižší senzitivitu k fotooxidaci. Teplota tání se pohybuje okolo 150 °C a hustota je 0,92 g·cm<sup>-3</sup> [1, 15, 21].

### 1.3.3 Modifikace $\gamma$

Výskyt orthorombické  $\gamma$  fáze v izotaktickém polypropylenu je z důvodu specifických krystalizačních podmínek velice vzácná a tudíž i nejméně prozkoumaná. Vzniká při

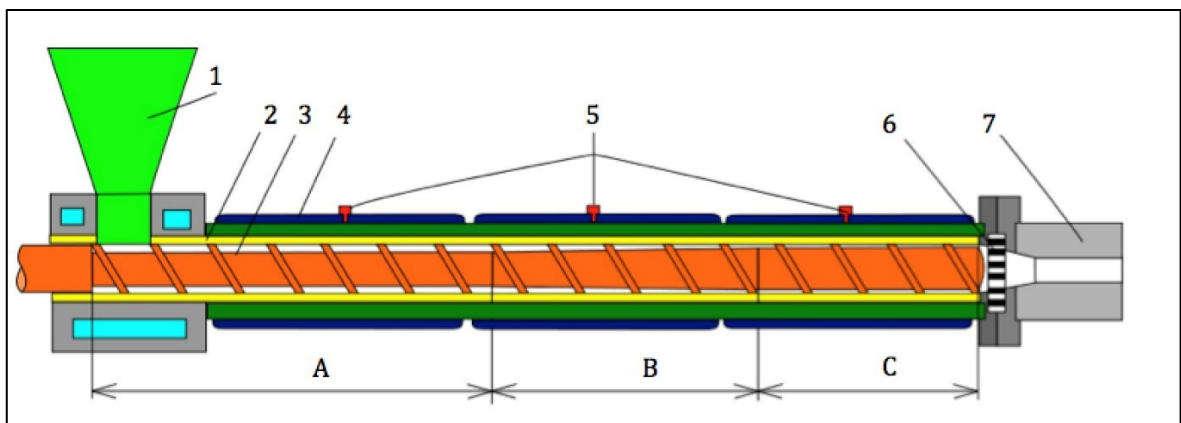
vysokém tlaku s přítomností kopolymeru. Její teplota tání je 135 °C a hustota 0,95 g·cm<sup>-3</sup>. [1, 13, 15].

## 1.4 Zpracování a použití polypropylenu

Izotaktický polypropylen se dá běžně zpracovávat všemi známými technologiemi používanými pro termoplasty. O vhodném použití pro dané technologie rozhoduje index toku, tedy tekutost taveniny. PP není lepitelný, ale dobře se svařuje. Vstřikování se dají vyrábět složité součástky např. pro automobilový průmysl. Vyfukováním se produkují fólie pro obalový a potravinářský průmysl a vytlačováním se zhotovují převážně desky, profily, trubky a vlákna. Další využití nachází ve zdravotnických pomůckách, strojírenství, velkoobjemových nádobách aj. [22, 23].

### 1.4.1 Vytlačování

Technologie se provádí na extrudérech nebo-li vytlačovacích strojích, které se skládají z násypky, válce, šneku, topného mechanismu, termočlánků ke kontrole teplot, lamače a vytlačovací hlavy. Extrudér může být jak jednošnekový, tak dvoušnekový [22].



Obrázek 3 Vytlačovací stroj v řezu: 1 – násypka, 2 – válec, 3 – šnek, 4 – topení, 5 – termočlánky, 6 – lamač, 7 – vytlačovací hlava. A – vstupní zóna, B – přechodová zóna, C – výstupní zóna [22].

Do násypky je nasypán granulát, který následně putuje do nejdůležitější části extrudéru – šneku. Ten slouží dopravě a homogenizaci materiálu. Musí vyvinout dostatečný tlak potřebný k průchodu taveniny přes profil vytlačovací hlavy. Skládá se ze tří zón; vstupní, přechodové a výstupní, které se liší hloubkou drážek. Vstupní zóna má nejhlubší drážky a slouží k dopravě materiálu. V přechodové zóně je plast intenzivně zahříván a za pomoci tlaku přechází v taveninu. Poslední zóna je nazývána jako výstupní neboli homogenizační.

Hloubka drážek je zde nejmenší a tavenina plastu se zde homogenizuje a následně je vytlačována přes vytlačovací hlavu [22].

Technologie se nejčasteji používá k výrobě desek, fólií, trubek a profilů. Dalším využitím je výroba vláken, oplášťování vodičů, kabelů a granulátu.



## 2 NUKLEAČNÍ ČINIDLA

Nukleaci lze popsat jako proces, při kterém je iniciována nová krystalická fáze a může být jak homogenní, tak heterogenní. Homogenní nukleace spočívá na statistické fluktuaci polymerních řetězců v tavenině a probíhá stálou rychlostí. Heterogenní nukleace je charakterizována nekonstantní rychlostí a relativně nízkým podchlazením, ke kterému dochází v důsledku přítomnosti přísad v tavenině. Tyto přísady se nazývají nukleační činidla nebo nukleátory. Poskytují materiálu vyšší teplotu krystalizace, díky které vzniká vyšší počet malých sférolitů a zlepšují tak jejich optické či mechanické vlastnosti. Dále se mohou používat pro materiály, u kterých je potřeba vytvořit konkrétní krystalické fáze [24].

### 2.1 $\alpha$ -nukleační činidla

Krystalická fáze  $\alpha$  je termodynamicky nejstabilnější a z tohoto důvodu je také nejběžnější modifikací iPP.  $\alpha$ -nukleační činidla se do materiálu primárně přidávají kvůli zvýšení transparentnosti, ke které dochází tím, že činidla iniciují vznik velmi malých krystalů, a v důsledku toho výrazně snižují zákal. Zároveň také dochází ke zkrácení zpracovatelských časů, a tím dojde ke zlepšení mechanických vlastností. [24, 25]

Nejpoužívanějšími  $\alpha$ -nukleační činidly jsou:

- 1,2,3,4-bis-dibenzyliden sorbitol (DBS)
- 1,2,3,4-bis-(p-methylbenzyliden) sorbitol (MBDS)
- 1,2,3,4-bis-(p-metoxybenzyliden) sorbitol (DOS)
- 1,2,3,4-bis-(3,4-dimethylbenzyliden) sorbitol (DMDBS)

### 2.2 $\beta$ -nukleační činidla

Přidáním  $\beta$ -nukleační činidla do PP vzniká méně stabilní trigonální  $\beta$ -fáze s vyšší neuspořádaností, která potlačuje vznik  $\alpha$  krystalické struktury. Ta má za následek zvýšení rázové tažnosti a houževnatosti, dále je snížena citlivost vůči fotodegradaci. Materiálu se také sníží teplota tání a hustota, ovšem dochází ke snížení tuhosti [1, 25-27].

V současné době je izotaktický  $\beta$ -nukleovaný polypropylen klasifikován jako běžný materiál a je znám jako vhodná alternativa  $\alpha$ -iPP [28].

Nejpoužívanějšími  $\beta$ -nukleačními činidly jsou:

- Hlinitá sůl kyseliny 6-chinazirin sulfonové

- Kalcium pimelát
- Chinakridon (Pernament Red E3B)
- N,N'-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxamid (NJ Star NU100)

Každé nukleační činidlo má různou účinnost a jsou závislé na použitém množství. Optimální koncentrace NJ Star NU100 byla stanovena na 0,03 hm. %, ovšem důležité jsou také podmínky zpracování. Toto nukleační činidlo není zcela selektivní a při jeho použití vzniká vždy nějaké množství  $\alpha$ -fáze. Naopak kalcium pimelát je schopný vytvořit polymer s téměř 100 % obsahem  $\beta$ -fáze a to při použití minimální koncentrace od 10 do 50 ppm [27-29].

### 3 METODY ANALÝZY

#### 3.1 WAXD – Širokouhlá rentgenová difrakce

Jedná se o metodu, která je založená na použití monochromatického rentgenového záření. Pomocí této metody lze charakterizovat krystalickou strukturu, určit stupeň krystalinity a morfologii testovaného polymerního materiálu [30].

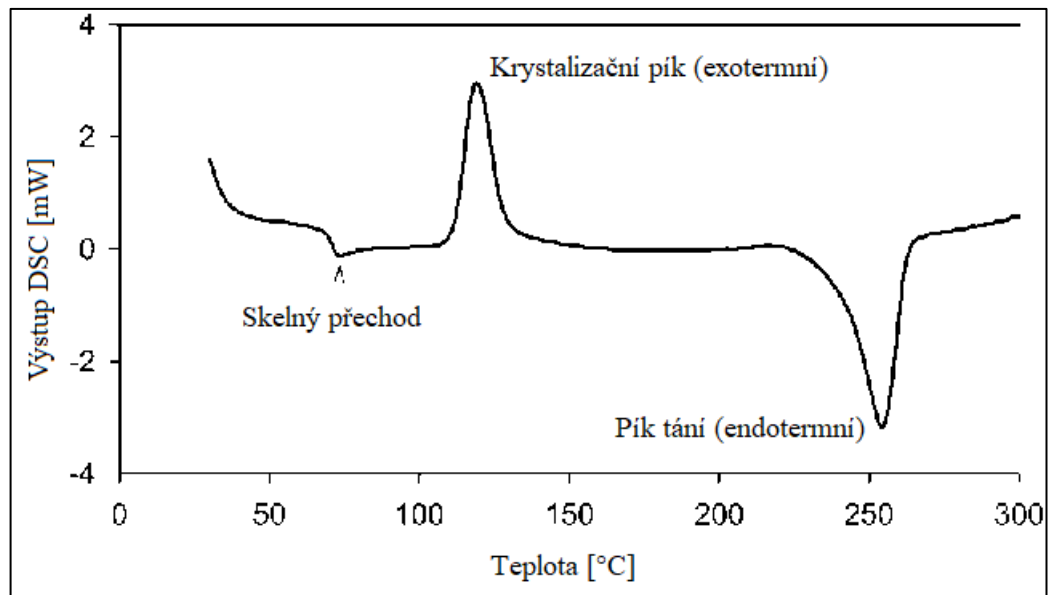
Přístroj používá rentgenový paprsek k difrakci světla v difrakčním úhlu  $2\Theta > 5^\circ$ , a díky tomu lze analyzovat struktury pod velikostí nanometrů. Metoda WAXD využívá odlišného chování elektronů v amorfni a krystalické struktuře při vystavení rentgenovému záření. Při dopadu rentgenového paprsku dojde k interakci elektronů materiálu, které začnou kmitat stejnou frekvencí jako je frekvence paprsku [30-32].

Výsledkem měření je difraktogram. Amorfni oblast polymeru je na obraze důsledkem difrakce tvořena velmi širokými a neostrými píky, zatímco krystalické oblasti vytváří ostré píky.

#### 3.2 Diferenciální snímací kalorimetrie – DSC

Metoda je určena k měření křivek ohřevu a chládnutí v důsledku endotermických a exotermických reakcí. Je široce využívána pro měření teplot tání, krystalizací a skelných přechodů.

Měření závisí na konstantní rychlosti ohřevu/chlazení (typicky  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) dvou nádob, přičemž jedna nádoba obsahuje vzorek a druhá je prázdná, slouží jako standard. Měření tepelného toku spočívá v měření rozdílu teplot zkoumaného vzorku a vzorku referenčního, které jsou umístěny v kalorimetrické nádobě na teplotních senzorech. Teplota je měřena s přesností až  $0,1\text{ }^\circ\text{C}$ . Testované vzorky se mohou hmotnostně pohybovat od  $0,05$  až  $100\text{ mg}$ . Těžší vzorky jsou zpravidla vhodné pro studium teploty skelného přechodu a tepelné kapacity [34, 35].



Obrázek 4 DSC termogram [36]

Výsledkem měření tepelného toku je termogram závislosti tepelného toku na teplotě.

### 3.3 Plynopropustnost – metoda konstantního objemu

Základním procesem plynopropustnosti, díky kterému dochází k průniku vodní páry nebo plynu skrz materiál, je difúze. Děj probíhá mezi dvěma prostory o různém parciálním tlaku, které odděluje polymerní membrána. Při tzv. permeaci se uplatňují dva způsoby přenosu látek materiálem. První, tzv. pórovitý efekt umožňuje transport látky mikroskopickými trhlinkami, póry atd. a vyskytuje se převážně u tenkých fólií. Druhým způsobem je tzv. aktivovaná difúze. Při tomto difúzním efektu pronikající látka na povrchu materiálu sorbuje, rozpouští se a vlivem koncentračního gradientu proniká difúzí přes polymerní materiál na druhou stranu, kde se následně resorbuje do okolního prostředí [37-40].

Permeační koeficient lze vypočítat dle rovnice:

$$Pe = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V \cdot l}{R \cdot T \cdot A \cdot (p_1 - p_0)} \quad (1)$$

Kde:

Pe – permeační koeficient  $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right]$

$\Delta p$  – přírůstek tlaku [Pa]

$\Delta t$  – časový interval [s]

V – objem komory [ $\text{m}^3$ ]

$l$  – tloušťka membrány [m]

$R$  – plynová konstanta  $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$

$T$  – teplota [K]

$A$  – plocha membrány [m<sup>2</sup>]

$(p_1 - p_0)$  – rozdíl tlaků [Pa]

### 3.4 Spektrofotometrie - zákal

Metoda zákalu spočívá v měření rozptylu světla, které prochází průhledným materiálem (nejčastěji plastové fólie). Měří se jako procento dopadajícího světla rozptýleného o více jak 2,5° skrz plastový vzorek. Zákal může být ovlivněn hned několika faktory, jako např. nečistotami obsaženými v materiálu, pórovitostí, strukturou velikostí krystalů, plnivy, pigmenty atd. Obecně platí, že čím nižší je hodnota zákalu, tím vyšší je jasnost materiálu. Pokud je hodnota zákalu vyšší než 30 %, materiál difunduje.

Měření se provádí na zákalometrech nebo spektrofotometrech, které měří procento zákalu, transmitaci světla a rozptyl světla testovaného materiálu. Vzorek je umístěn mezi zdroj světla a geometricky uspořádané fotobuňky. Měří se množství světla propuštěného vzorkem, rozptýlené světlo a celkové dopadající světlo. Z těchto hodnot je pak přístroj schopen vyhodnotit procento zákalu. Měření zákalu lze provádět v souladu s normou ISO 14782 a ASTM D1003 [41].

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

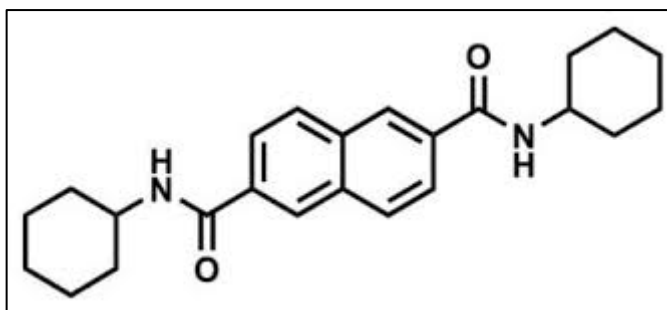
## 4 CÍL PRÁCE

Cílem práce této bakalářské práce bylo zkoumání vlivu složení směsí lineárního a rozvětveného polypropylenu bez a s  $\beta$ -nukleačním činidlem. Pro získání informací o nadmolekulární struktuře byla použita širokoúhlá rentgenová difrakce. Studium tepelného chování bylo zkoumáno pomocí diferenciální snímací kalorimetri. Optické vlastnosti jako měření zakalenosti materiálu bylo testováno pomocí spektrofotometrie a bariérové vlastnosti pomocí zařízení pro měření plynopropustnosti.

## 5 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE

V experimentální části byl pro přípravu směsí použit izotaktický polypropylen L-PP Borclean HC310BF s indexem toku taveniny 3,3 g/10min (teplota – 230 °C, zatížení – 16 kg) a polypropylen s dlouhými větvemi LCB-PP Daploy WB140HMS s indexem toku taveniny 2,1 g/10min (teplota – 230 °C, zatížení – 16 kg). Oba polymery pochází od společnosti Borealis.

Pro přípravu  $\beta$ -nukleovaných směsí bylo použito  $\beta$ -nukleační činidlo NJ Star NU100 od firmy Rika Int., jedná se o sloučeninu N-N'-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxamid na Obrázku 5 (Příloha 3).



Obrázek 5 Chemický vzorec NJ Star NU 100



## 6 SLOŽENÍ SMĚSÍ

Směsi, které byly dále používány k výrobě vzorků pro testování, byly připraveny Bc. Terezou Slaběňákovou – *Směsi lineárního a rozvětveného polypropylenu* [42], *Joint effects of long-chain branching and specific nucleation on morphology and thermal properties of polypropylene blends* [43].

Tabulka 1 Složení směsí bez nukleačního činidla

Označení	LPP [hm. %]	LCB-PP [hm. %]	NJ Star NU 100 [hm. %]
LPP	100	0	0
SM1	99	1	0
SM2	98	2	0
SM5	95	5	0
SM10	90	10	0
SM20	80	20	0
SM50	50	50	0
LCB-PP	0	100	0

Tabulka 2 Složení směsí s nukleačním činidlem

Označení	LPP [hm. %]	LCB-PP [hm. %]	NJ Star NU 100 [hm. %]
LPP-N	100	0	0,03
SM1-N	99	1	0,03
SM2-N	98	2	0,03
SM5-N	95	5	0,03
SM10-N	90	10	0,03
SM20-N	80	20	0,03
SM50-N	50	50	0,03
LCB-PP-N	0	100	0,03

## 7 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY VZORKŮ

Pro studium vlastností namíchaných směsí uvedených v kapitole 5, bylo vytlačeno 16 fólií na vytlačovací lince, která obsahovala jednošnekový vytlačovací stroj Scientific – LabTech, kalibrační a chladicí válec, odtah, ořez a navíjení (Obrázek 6). Fólie o šířce přibližně 20 cm a tloušce cca 30  $\mu\text{m}$  byly vytlačovány při teplotě vytlačovací hlavy 225 °C a otáčení šneku 11 ot./min. Teploty vyhřívání komory šneku byly  $T_{m1}$  – 190 °C,  $T_{m2}$  – 200 °C,  $T_{m3}$  – 210 °C,  $T_{m4}$  – 220 °C. Vytlačené fólie byly dále využívány jako vzorky.



Obrázek 6 Laboratorní linka na vytlačování fólií [44]

### 7.1 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Vzorky pro širokoúhlou rentgenovou difrakci – WAXD byly vystříhány z prostřední části vytlačených fólií.

### 7.2 Diferenciální snímací kalorimetrie

Z prostřední části připravených fólií byly vyříznuty vzorky o hmotnosti přibližně 3 mg, pinzetou vloženy do hliníkové pánvičky a uzavřeny hliníkovou pokličkou.

### 7.3 Plynopropustnost

Kruhové vzorky o průměru 8,5 cm byly vyseknuty z prostřední části vytlačených fólií pomocí vysekávacího nože na hydraulickém vysekávacím stroji ZPS 06102 P1.

## 7.4 Spektrofotomerie

Vzorky pro měření zákalu byly vystřiženy z prostřední části připravených fólií.

## 8 ANALYTICKÉ METODY

### 8.1 Širokouhlá rentgenová difrakce

Relativní množství jednotlivých fází a stupeň krystalinity vzorků byly testovány použitím rentgenového difraktometru Panalytical X'Pert PRO MPD s monochromatickým zářením  $\text{CuK}\alpha$  a niklovým filtrem o tloušťce 0,2 mm od firmy PANalytical (Obrázek 7). Smínky radiální intenzity na úhlu difrakce byly zaznamenány v rozsahu od  $5^\circ$  do  $30^\circ$  rychlostí  $6^\circ/\text{min}$ .

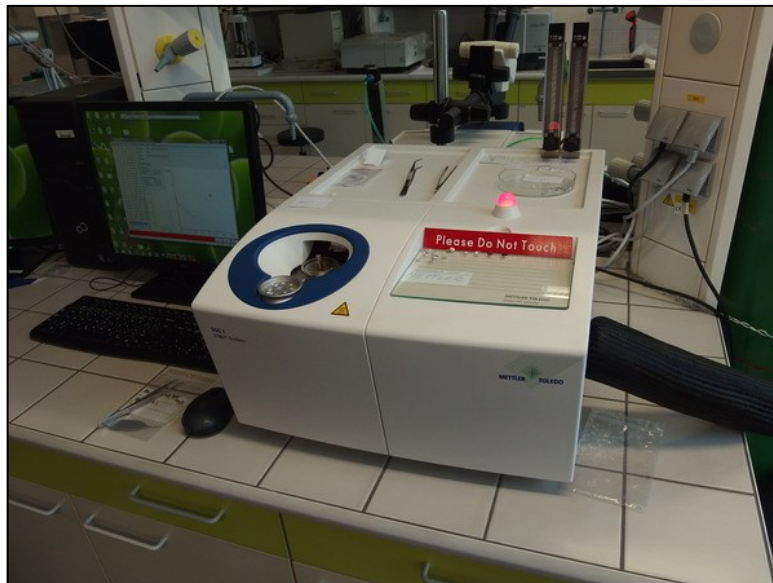


Obrázek 7 Panalytical X'Pert PRO MDP [44]

### 8.2 Diferenciální snímací kalorimetrie

Pro zkoumání tepelného chování byl použit diferenciální snímací kalorimetr DSC1 Mettler Toledo (Obrázek 7). Proplachovacím plynem byl dusík o průtoku 20 ml/min.

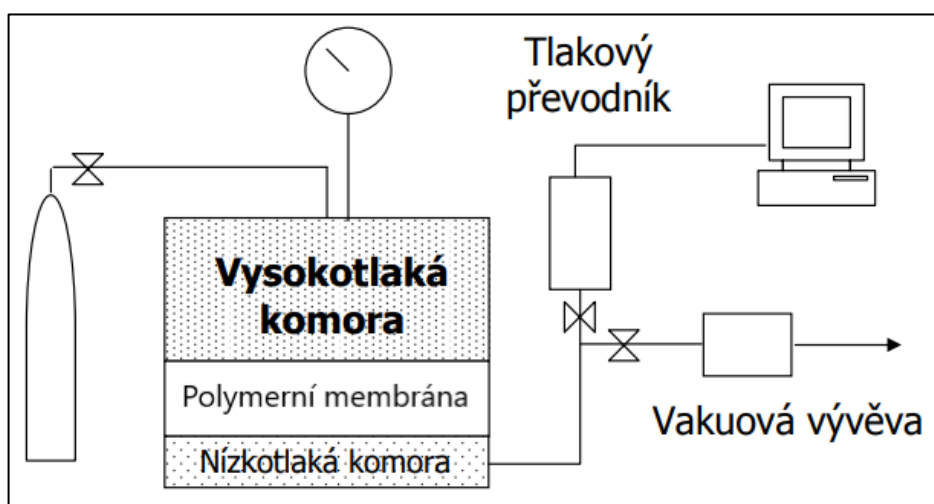
Připravené pánvičky se vzorky byly při prvním tání zahřívány z  $50^\circ\text{C}$  na  $190^\circ\text{C}$  rychlostí ohřevu  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Následovala krystalizace, při které byly vzorky chlazeny z teploty  $220^\circ\text{C}$  rychlostí  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  na teplotu  $50^\circ\text{C}$ . Druhé tání probíhalo opět z teploty  $50^\circ\text{C}$  ohřevem na  $220^\circ\text{C}$  při rychlosti ohřevu  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .



Obrázek 8 DSC1 Mettler Toledo [44]

### 8.3 Plynopropustnost

Měření plynopropustnosti směsí bylo prováděno na zařízení zkonstruovaném doc. Maláčem a ing. Konečným, který je ve shodě s normou ČSN 64 0115 (Obrázek 9). Měření probíhalo při teplotě 30 °C a rozdílu tlaků  $3 \cdot 10^5$  Pa. Použité permeační plyny byly vzduch, dusík, kyslík a oxid uhličitý. Plynopropustnost technického vzduchu byla pro každou směs testována 3x, pro zbylé plyny z časových důvodů pouze 2x.



Obrázek 9 Schéma zařízení pro měření plynopropustnosti [40]

## 8.4 Spektrofotometrie

Optické vlastnosti přesněji zakalenost směsí byla měřena na spektrofotometru UltraScan PRO podle normy ASTM D1003 (Obrázek 10).



Obrázek 10 Spektrofotometr UltraScan PRO

### **III. VÝSLEDKY A DISKUZE**

## 9 SPEKTROFOTOMETRIE – MĚŘENÍ ZÁKALU

Procento prošlého světla rozptýleného v úhlu větším jak  $2,5^\circ$  (zakalenost) jednotlivých směsí je uvedeno v Tabulce 3. Z grafu (Obrázek 11) je patrné, že u směsí obsahující nukleační činidlo došlo ke zvýšení hodnoty zákalu. Naopak se zvyšujícím se množstvím LCB-PP ve směsi rozdíl zákalu klesá.

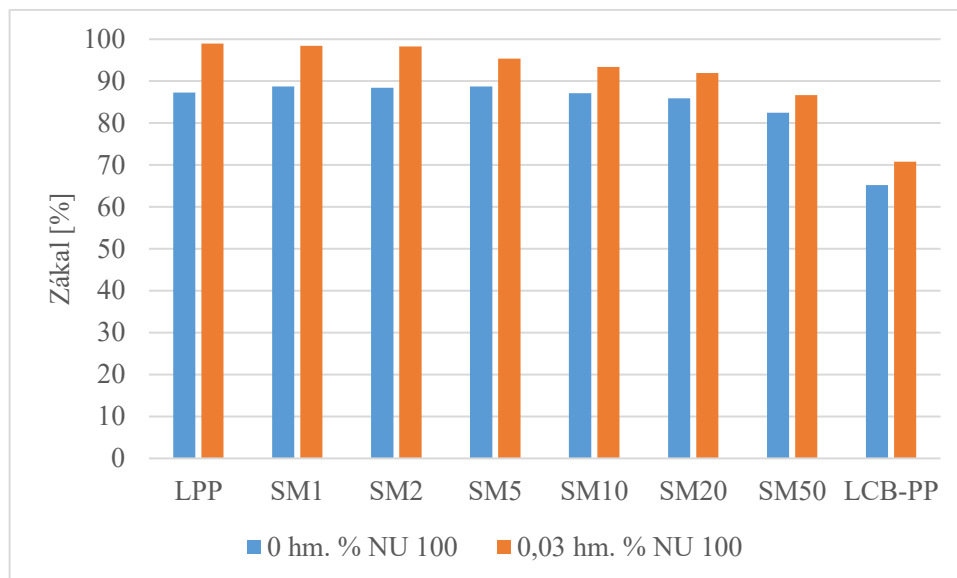
Vzorek LPP-N vykazoval ze všech testovaných vzorků nejvyšší zakalenost. Oproti tomu polypropylen s dlouhými větvemi byl ze všech testovaných vzorků neprůhlednější nehledě na to, zda obsahoval nukleační činidlo. U vzorků bez nukleačního činidla byla hodnota zákalu o něco vyšší než 80 %. Zakalenost se výrazněji mění pouze u čistého LCB-PP, který vykazuje zakalenost 65,2 %. Zakalení u vzorků s přidavkem  $\beta$ -nukleačního činidla se pohybovalo okolo 95 % s výjimkou LCB-PP-N, jehož zákal byl 70,8 % a SM50-N – 86,7 %.

Největší rozdíl hodnot zákalu nastal u vzorků LPP a LPP-N, kde došlo ke snížení průhlednosti téměř o 12 %. U směsí SM50 a SM50-N naopak došlo k nejmenšímu rozdílu, který činil pouhých 4,2 %.

Tabulka 3 Zakalenost vzorků

Směs	Zákal [%]	
	0 hm. % NU 100	0,03 hm. % NU 100
LPP	87,3	99
SM1	88,7	98,4
SM2	88,4	98,3
SM5	88,7	95,4
SM10	87,1	93,4
SM20	85,9	91,9
SM50	82,5	86,7
LCB-PP	65,2	70,8

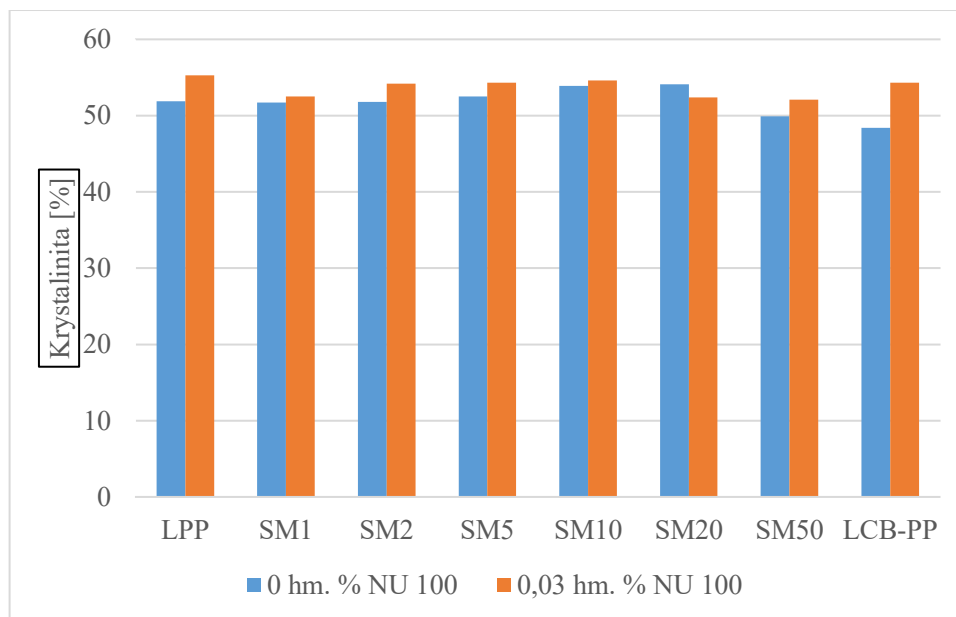




Obrázek 11 Srovnání zakalenosti směsí

## 10 ŠIROKOÚHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE

Pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce byla zkoumána krystalická struktura testovaných vzorků. Na obrázcích 13-22 jsou porovnány rentgenové difraktogramy směsí bez a s 0,03 hm. % nukleačního činidla, u kterých lze vidět jejich třífázový krystalizační systém. Byla zjištěna celková krystalinita (Obrázek 12) a obsah beta fáze jednotlivých směsí (Tabulka 4).



Obrázek 12 Krystalinita jednotlivých směsí

Krystalinita (X) byla vypočítána podle rovnice:

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

kde  $I_c$  představuje plochu píků krystalické fáze a  $I_A$  plochu pod píky, tedy fázi amorfni [19].

Celková krystalinita jednotlivých směsí se nezávisle na obsahu  $\beta$ -nukleačního činidla výrazně nemění. U všech vzorků byla naměřena krystalinita okolo 50 % a nelze tedy říci, že by složení směsí mělo na podíl krystalinity nějaký výrazný vliv. Nejvyšší rozdíl nastal u vzorku LCB-PP, kde po přidání nukleačního činidla došlo ke zvýšení krystalinity o necelých 6 %. Nižší obsah krystalické fáze LCB-PP (48 %) lze přisuzovat jeho dlouhým větším, které mají vyšší tendenci k tvorbě zapletenin, což může mít za následek snížení krystalinity.

Tabulka 4 Procentuální obsah beta fází směsí

Směs	Beta fáze [%]	
	0 hm. % NU 100	0,03 hm. % NU 100
LPP	15	91
SM1	6	22
SM2	4	12
SM5	4	6
SM10	6	6
SM20	7	7
SM50	4	22
LCB-PP	12	24

Obsah  $\beta$ -fáze (B) v dvoufázovém systému ( $\alpha/\beta$  nebo  $\alpha/\gamma$ ) bylo vypočítáno podle rovnice:

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

Procentuální zastoupení  $\beta$ -fáze ( $K_{\beta}$ ) vyskytující se v třífázovém systému obsahujícím  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ -fáze, bylo vypočítáno podle rovnice:

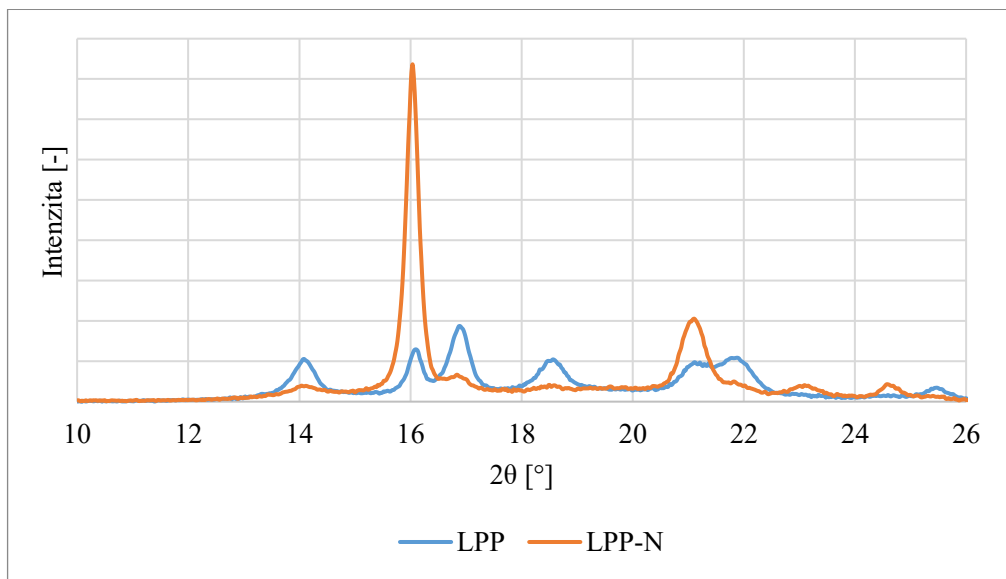
$$K_{\beta} = \frac{H_{\beta}}{H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3} + H_{\beta} + H_{\gamma}} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

kde  $H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3}$  představuje intenzity píků  $\alpha$  s charakteristickými úhly  $2\theta = 14,20^{\circ}$ ,  $17,00^{\circ}$  a  $18,80^{\circ}$ .  $H_{\beta}$  značí intenzitu píku  $\beta$  odpovídající úhlu  $16,20^{\circ}$  a  $H_{\gamma}$  intenzitu píku  $\gamma$  v  $2\theta = 20,05^{\circ}$  [24].

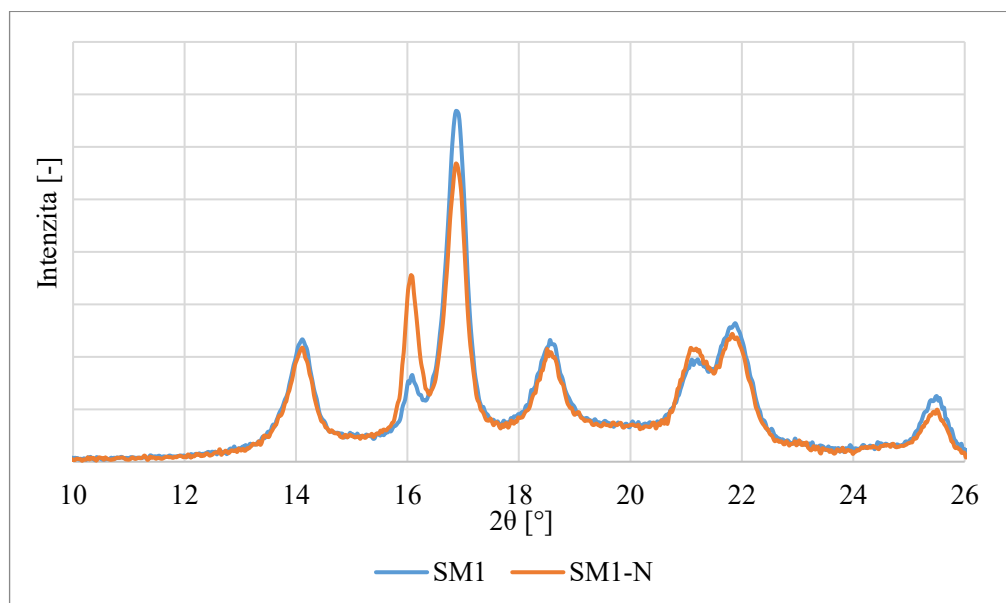
Z Tabulky 4 dostáváme informace o procentuálním obsahu  $\beta$ -fází jednotlivých směsí. K nejvyššímu nárůstu došlo u čistého LPP, přestože krystalizuje převážně do monoklinické fáze  $\alpha$ . Po nukleaci 0,03 hm. % NJ Star NU100 byl obsah  $\beta$ -fáze stanovený na 91 %. V případě LCB-PP došlo k nárůstu  $\beta$ -fáze z 12 % na 24 %. U směsí 5, 10 a 20 bylo pozorováno, že nukleační činidlo nemělo na změnu krystalické fáze prakticky žádný vliv a obsah  $\beta$ -fáze zůstal téměř stejný. Na základě výsledků lze tedy říci, že u směsí obsahujících 5-20 hm. % LCB-PP účinnost  $\beta$ -nukleačního činidla zaniká.

Podle teorie krystalizuje LCB-PP výhradně do fáze  $\alpha$  a  $\gamma$  [46]. Na Obrázcích 14-22 však můžeme vidět, že v úhlu  $2\theta = 20,05^{\circ}$ , charakteristickém pro fázi  $\gamma$ , se žádné píky nevyskytují. Vznik krystalické  $\gamma$ -fáze je podporován narušením pravidelnosti řetězce a krystalizací za vyššího tlaku [45]. Lze tedy předpokládat, že nevýskyt  $\gamma$ -fáze byl zapříčiněn technologií

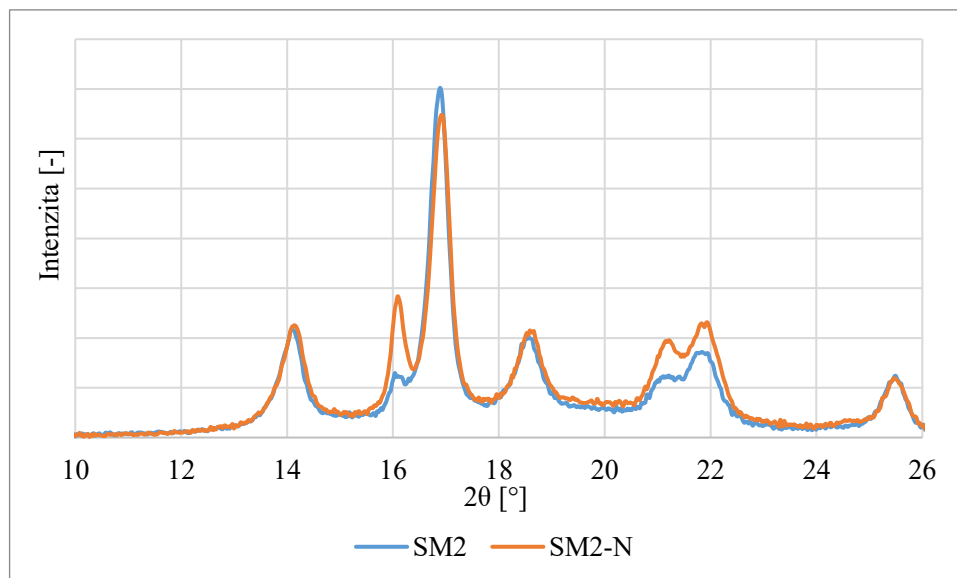
přípravy vzorků – vytlačování fólií. Krystalizační chování LCB-PP však nebylo dosud plně pochopeno.



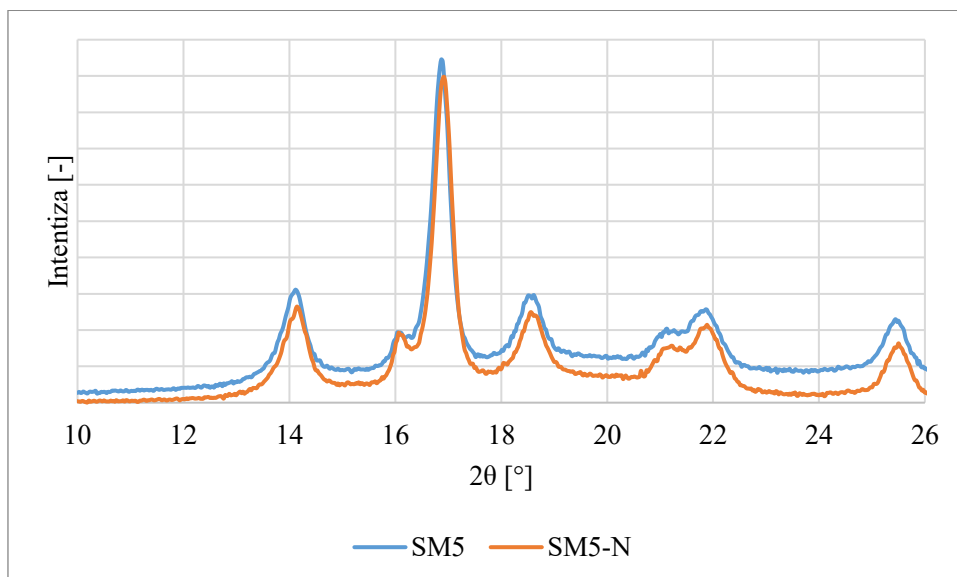
Obrázek 13 Porovnání difraktogramů směsí LPP a LPP-N



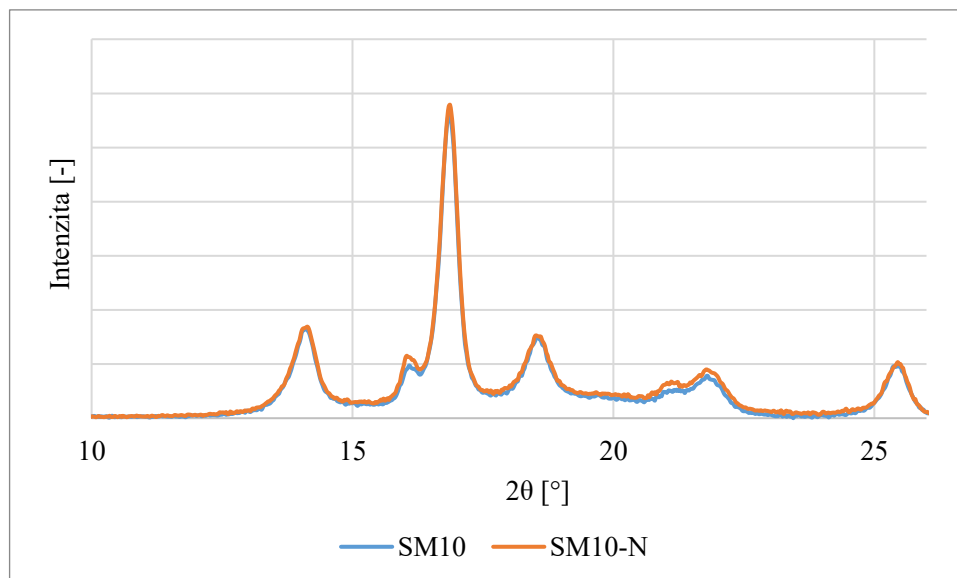
Obrázek 14 Porovnání difraktogramů směsí SM1 a SM1-N



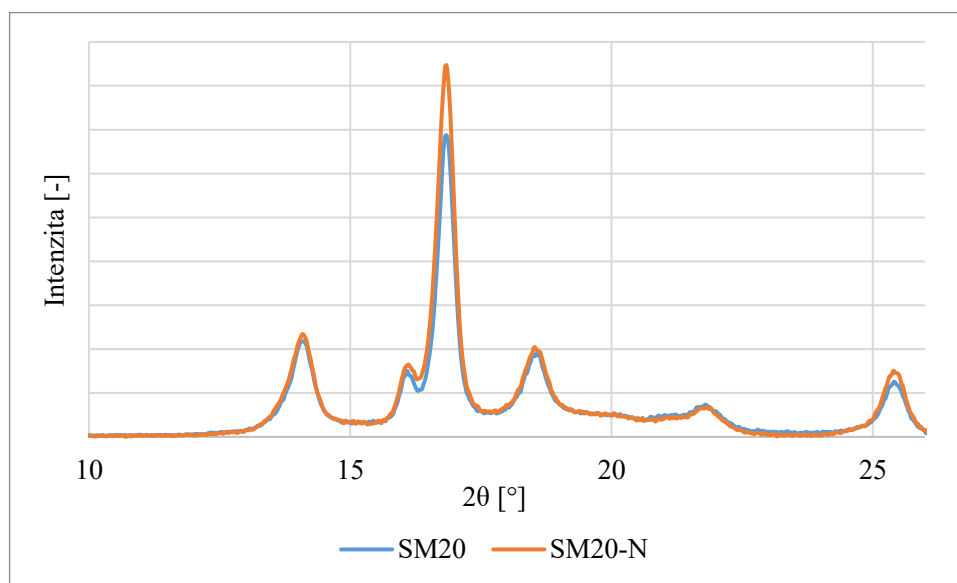
Obrázek 15 Porovnání difraktogramů směsí SM2 a SM2-N



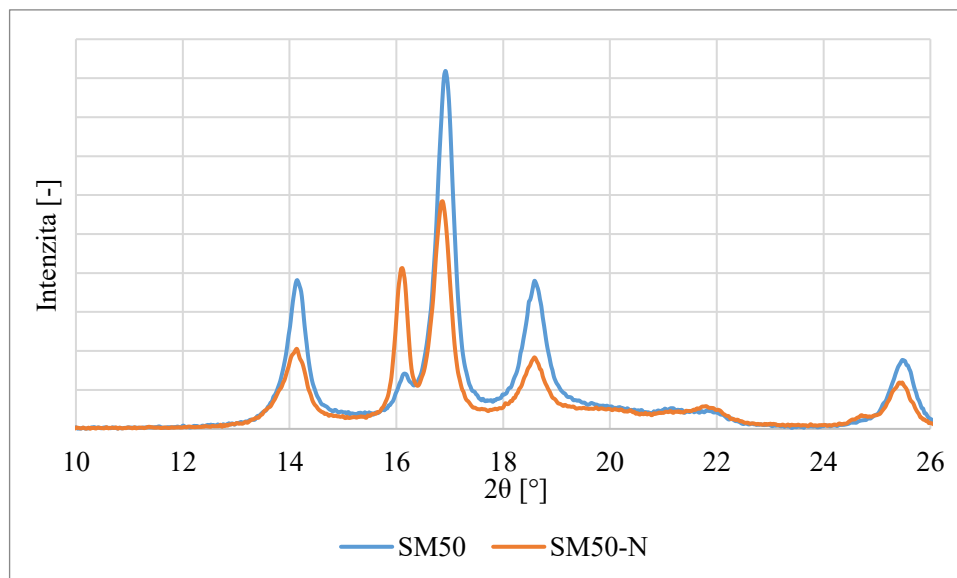
Obrázek 16 Porovnání difraktogramů směsí SM5 a SM5-N



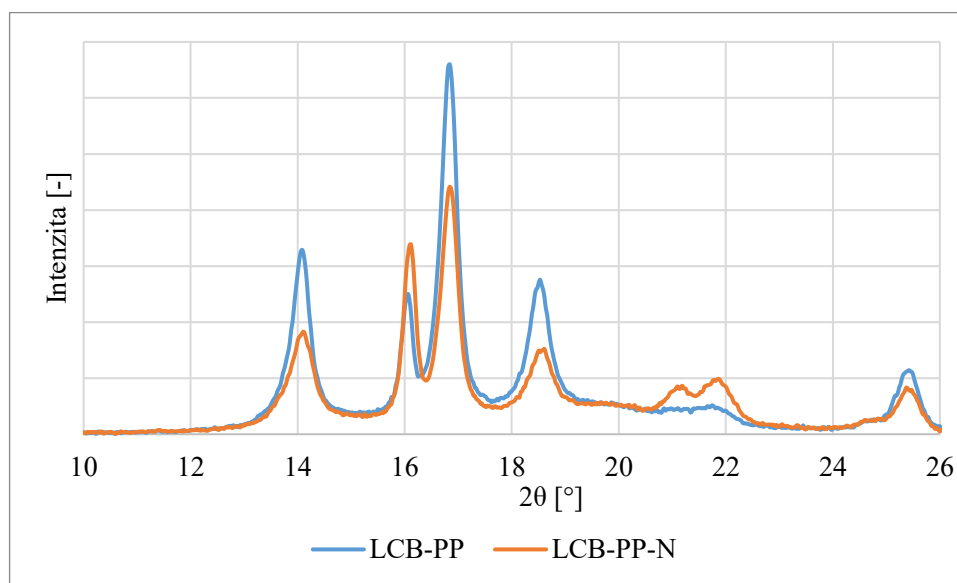
Obrázek 17 Porovnání difraktogramů směsí SM10 a SM10-N



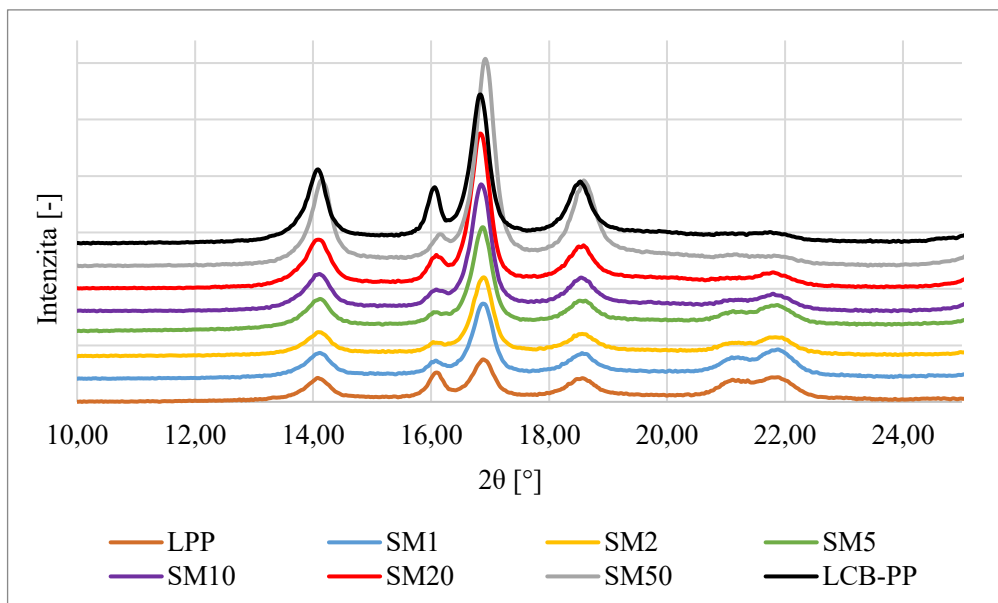
Obrázek 18 Porovnání difraktogramů směsí SM20 a SM20-N



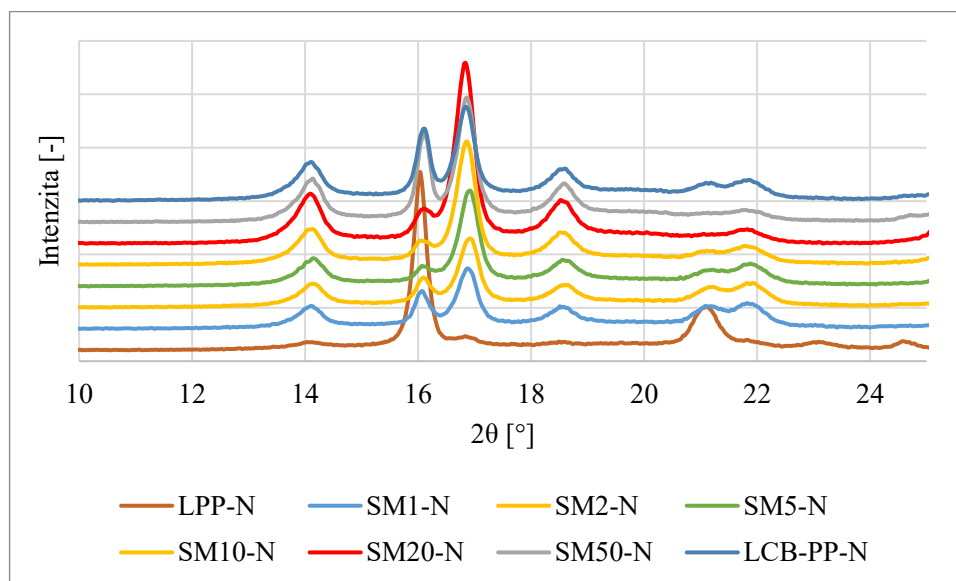
Obrázek 19 Porovnání difraktogramů směsí SM50 a SM50-N



Obrázek 20 Porovnání difraktogramů směsí LCB-PP a LCB-PP-N



Obrázek 21 Difraktogramy směsí bez nukleačního činidla



Obrázek 22 Difraktogramy směsí s nukleačním činidlem



## 11 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE

Diferenciální snímací kalorimetrie byla použita pro zjištění teplot tání ( $\alpha$  a  $\beta$ -fáze) a krystalizace testovaných vzorků. Tabulky 5 a 6 obsahují naměřené teploty 1./2. tání a krystalizace jednotlivých směsí. Na Obrázku jsou vyobrazeny křivky tepelného chování směsí LPP/LCB-PP. Termogramy 1./2. tání jsou znázorněny na Obrázku 23-38 a termogramy krystalizace na Obrázku 39-46.

### 11.1 Tání

Na Obrázku 23-38 jsou znázorněna porování termogramů 1. a 2. tání zkoumaných LPP/LCB-PP směsí a jednotlivé teploty směsí jsou zpracovány v Tabulce 5. Píky s teplotou vyšší než 160 °C odpovídají monoklinické  $\alpha$ -fázi, zatímco píky s teplotou okolo 150 °C odpovídají trigonální  $\beta$ -modifikace.

Vzorky neobsahující nukleační činidlo vykazovaly při 2. tání pouze jeden zřetelný pík, který odpovídal teplotě tání monoklinické fáze  $\alpha$ . U čistého LPP (Obrázek 31) se však objevuje nepatrné množství  $\beta$ -fáze, jejíž teplota tání byla stanovena na cca 148 °C. U následujících směsí byla zaznamenána vyšší teplota tání, která od Směsi 20 opět klesá. Čistý LCB-PP vykazoval nejmenší naměřenou teplotu tání ze všech zkoumaných vzorků (161 °C).

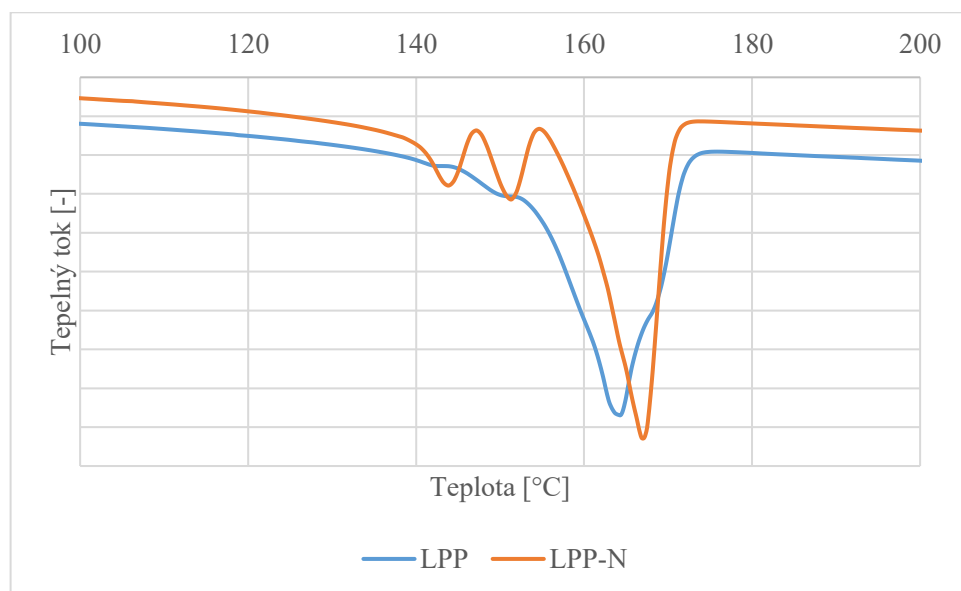
Při 2. tání můžeme u směsí obsahující nukleační činidlo pozorovat zřetelnější píky tání  $\beta$ -fáze, které se objevují u čistého LPP až po Směs 5. Následně trigonální  $\beta$ -modifikace zaniká a objevují se pouze píky odpovídající monoklinické fázi  $\alpha$ . U čistého LPP s přídavkem NU 100 byla naměřena teplota tání píku  $\beta$  při cca 152 °C a méně výrazného dvojitého píku  $\alpha$  při teplotě 165 a 170 °C. U nukleovaného LCB-PP došlo k snížení teploty tání na 159 °C.

Rozdíl mezi 1. a 2. táním se až tak zásadně nelišil v teplotách, kde můžeme vidět výkyvy maximálně o 2 °C. Většina křivek tepelného chování však vykazovala nepatrné dvojitě píky tání  $\alpha$ -fáze, a to nezávisle na složení směsi. Nejzřetelnější lze vidět u Směsi 5 (Obrázek 26). Zajímavé však bylo tání  $\beta$ -fází, které při 1. tání probíhalo pouze u směsí obsahující 0,03 hm. % přídavku NU 100. Konkrétně tak bylo u čistého LCB-PP-N (cca 141 °C) a čistého LPP-N, kde se dokonce objevil dvojitý  $\beta$  pík při teplotách 151 °C a 144 °C. Zatímco u 2. tání byly  $\beta$ -fáze patrné až do Směsi 5 a u čistého LCB-PP se žádný pík  $\beta$ -fáze nevyskytoval.

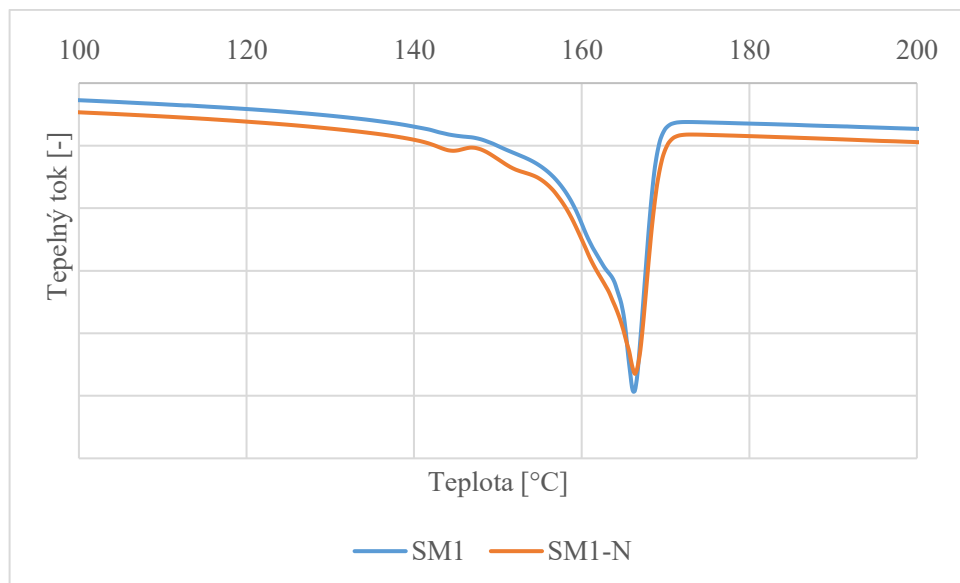
Z výsledků vyplývá, že i přidání malého množství LCB-PP má za následek snížení množství  $\beta$ -fáze ve směsích, která úplně zaniká při překročení 5 hm. %. Dalším zjištěním bylo, že LCB-PP snižuje teplotu tání směsí.

Tabulka 5 Teploty 1. a 2. tání směsí

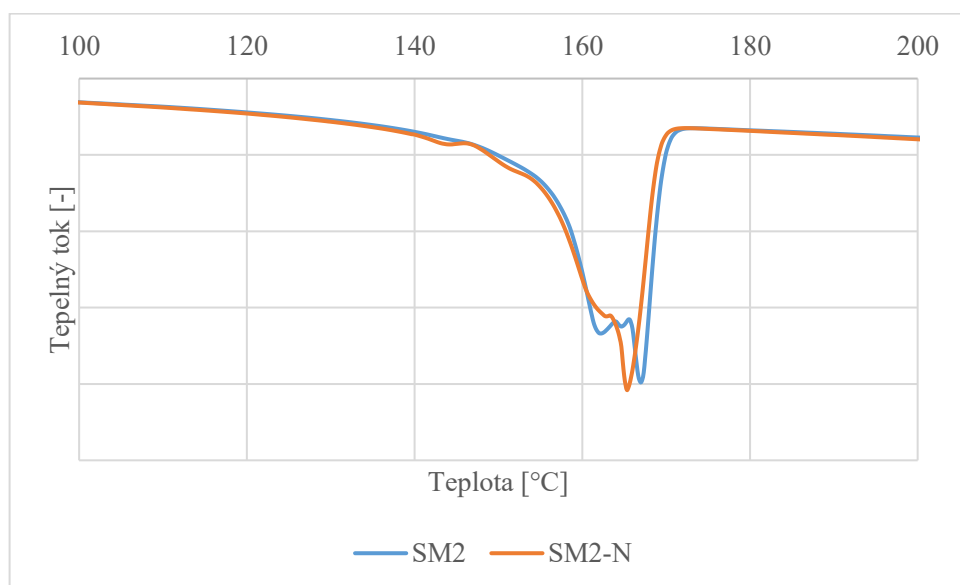
Směs	0 hm. % NU 100				0,03 hm. % NU 100			
	Teplota 1. tání [°C]		Teplota 2. tání [°C]		Teplota 1. tání [°C]		Teplota 2. tání [°C]	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	A	B
LPP	164,04	-	166,19	147,68	166,7	151,2	165,13	151,54
SM1	165,77	-	164,98	-	165,96	-	165,18	151,28
SM2	166,66	-	165,31	-	164,98	-	165,16	151,13
SM5	166,38	-	165,3	-	164,94	-	165,14	151,14
SM10	164,29	-	165,46	-	164,02	-	165,21	-
SM20	165,15	-	165,03	-	163,34	-	165,23	-
SM50	163,16	-	163,72	-	163,86	-	163,86	-
LCB-PP	159,89	-	161,22	-	159,75	140,54	160,56	-



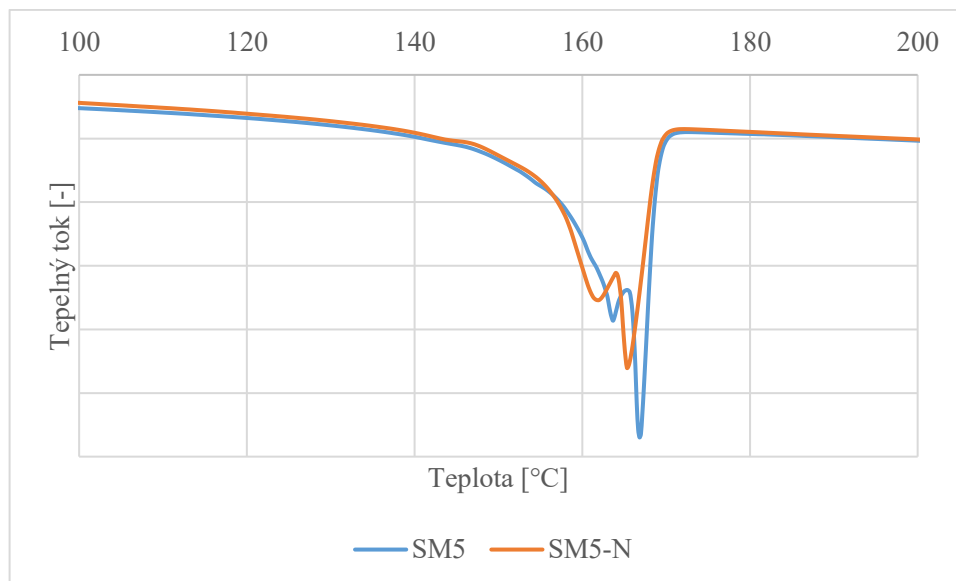
Obrázek 23 Porovnání termogramů 1. tání směsí LPP a LPP-N



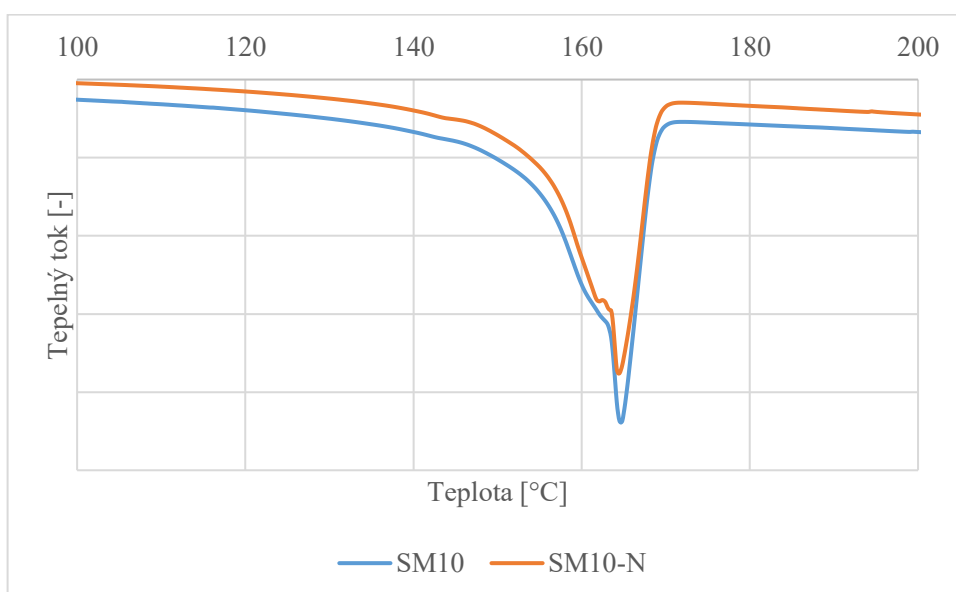
Obrázek 24 Porovnání termogramů 1. tání směsí SM1 a SM1-N



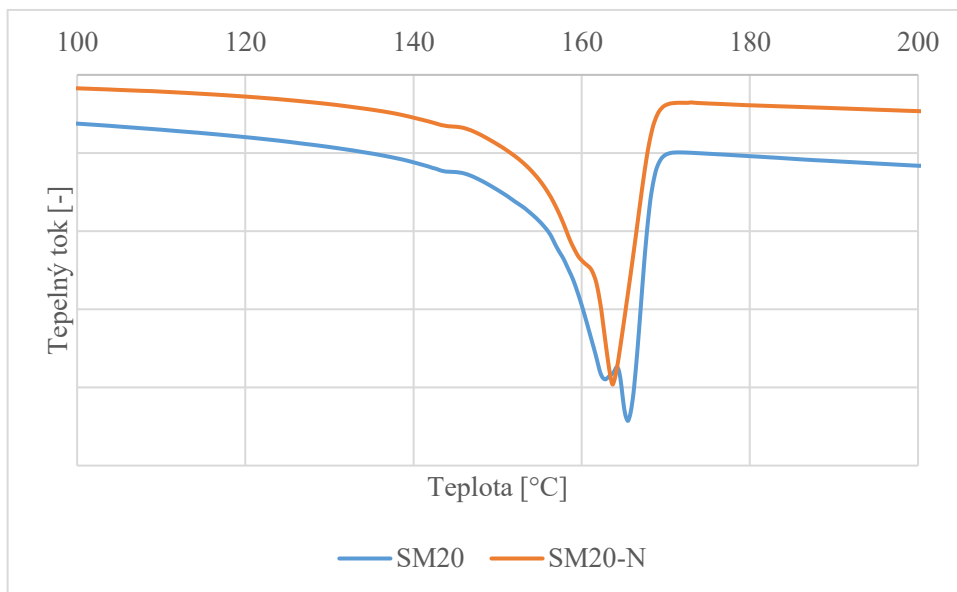
Obrázek 25 Porovnání termogramů 1. tání směsí SM2 a SM2-N



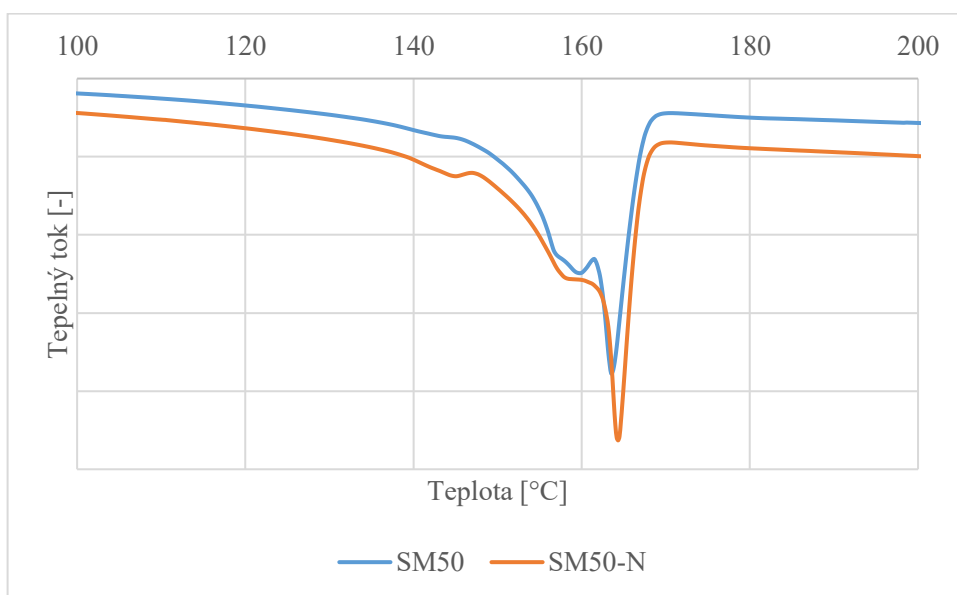
Obrázek 26 Porovnání termogramů 1. tání směsí SM5 a SM5-N



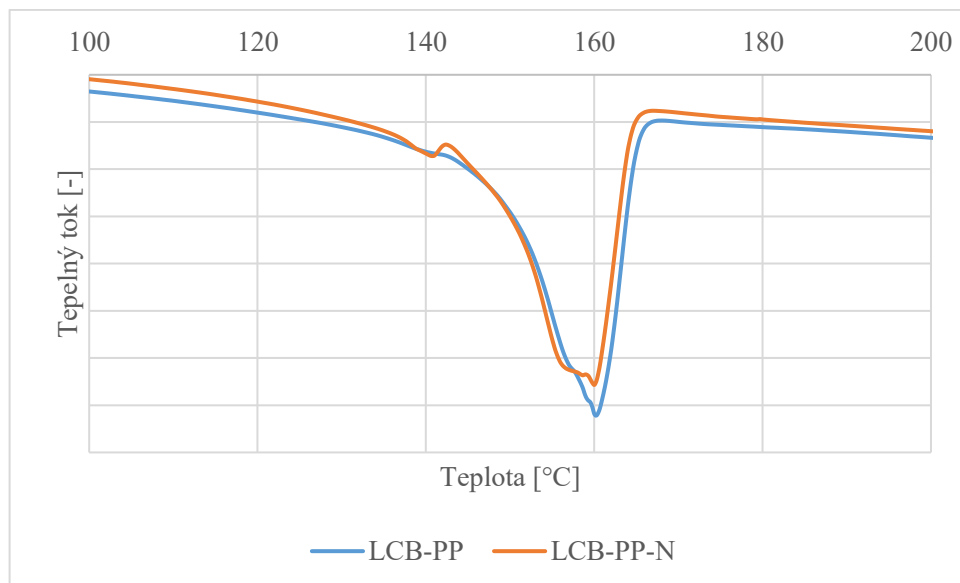
Obrázek 27 Porovnání termogramů směsí SM10 a SM10-N



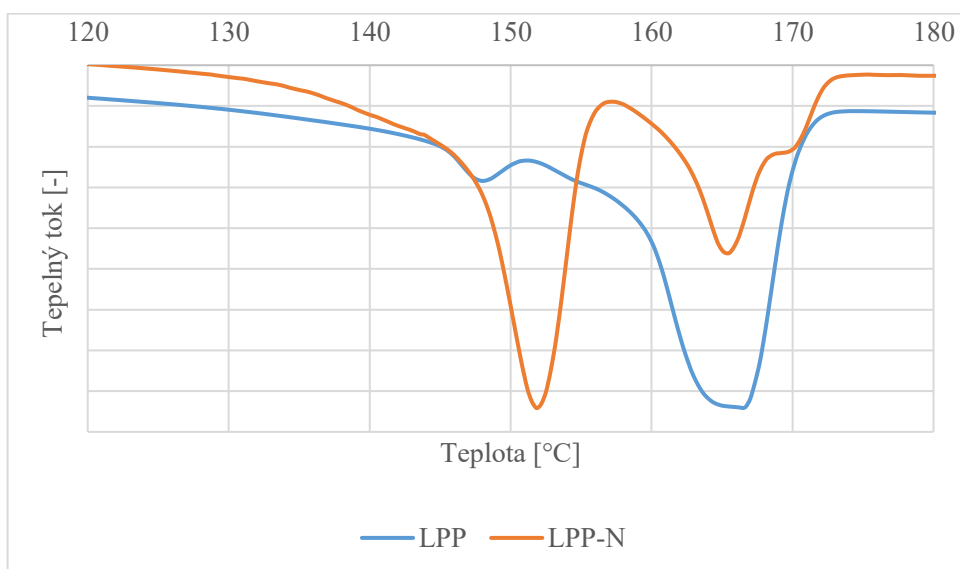
Obrázek 28 Porovnání termogramů 1. tání směsí SM20 a SM20-N



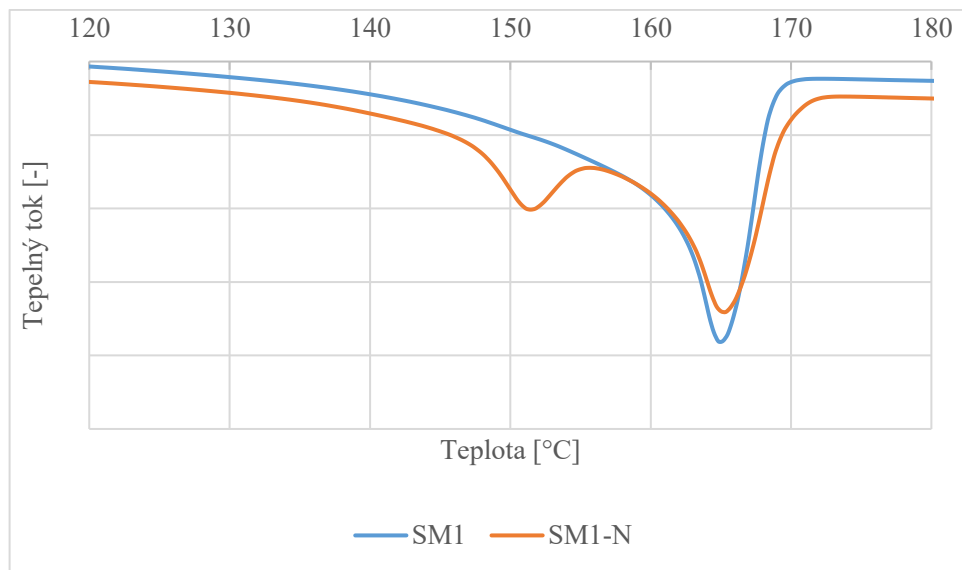
Obrázek 29 Porovnání termogramů 1. tání směsí SM50 a SM50-N



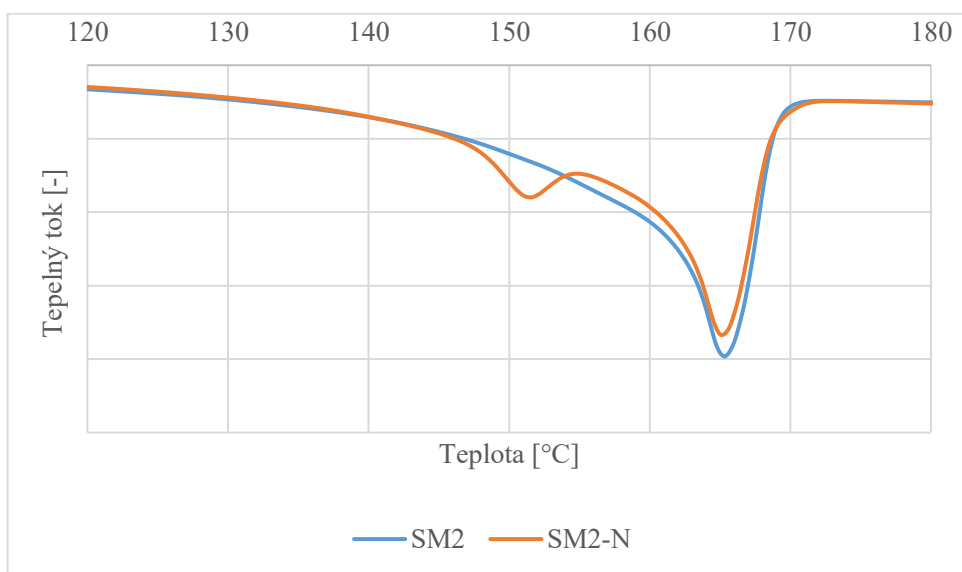
Obrázek 30 Porovnání termogramů 1. tání směsí LCB a LCB-PP



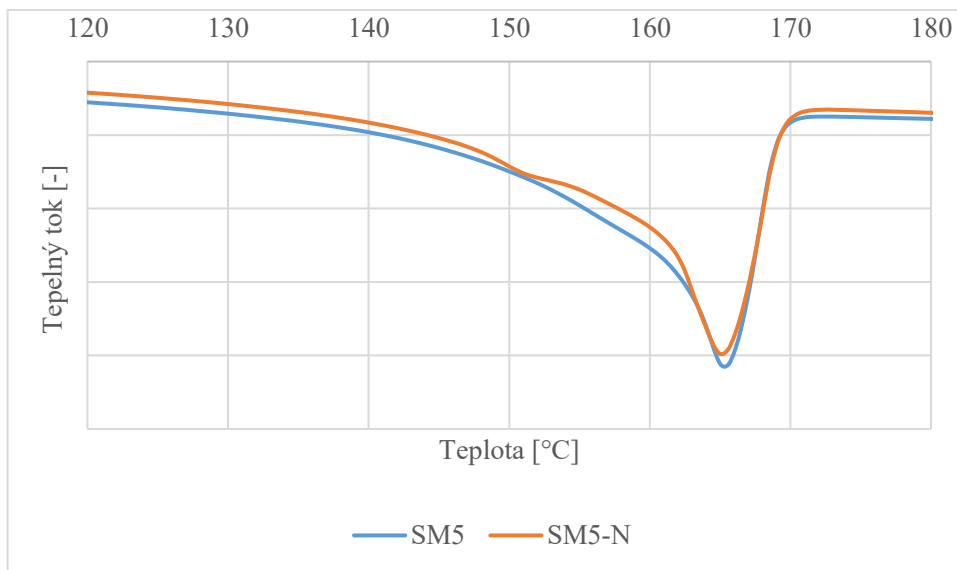
Obrázek 31 Porovnání termogramů 2. tání směsí LPP a LPP-N



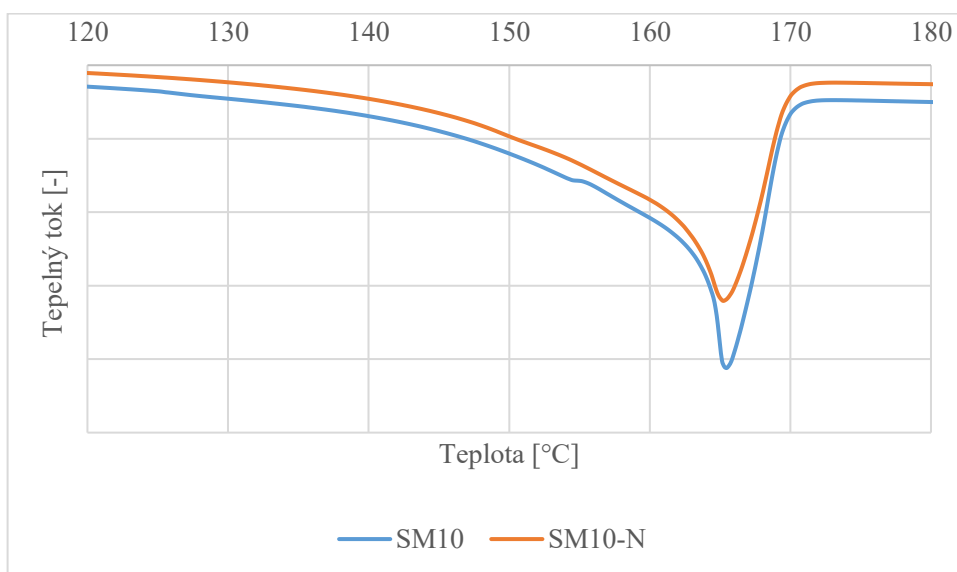
Obrázek 32 Porovnání termogramů 2. tání směsí SM1 a SM1-N



Obrázek 33 Porovnání termogramů 2. tání směsí SM2 a SM2-N

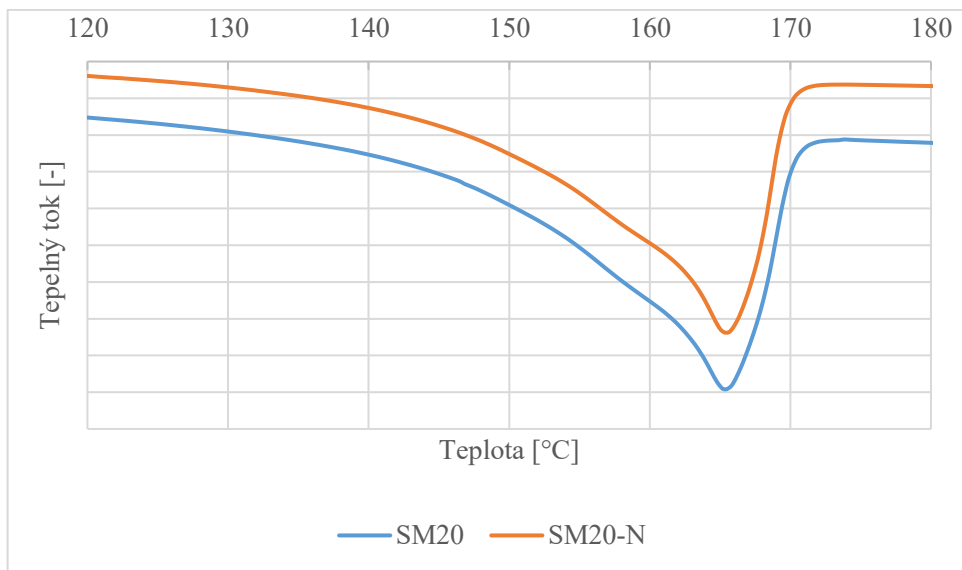


Obrázek 34 Porovnání termogramů 2. tání směsí SM5 a SM5-N

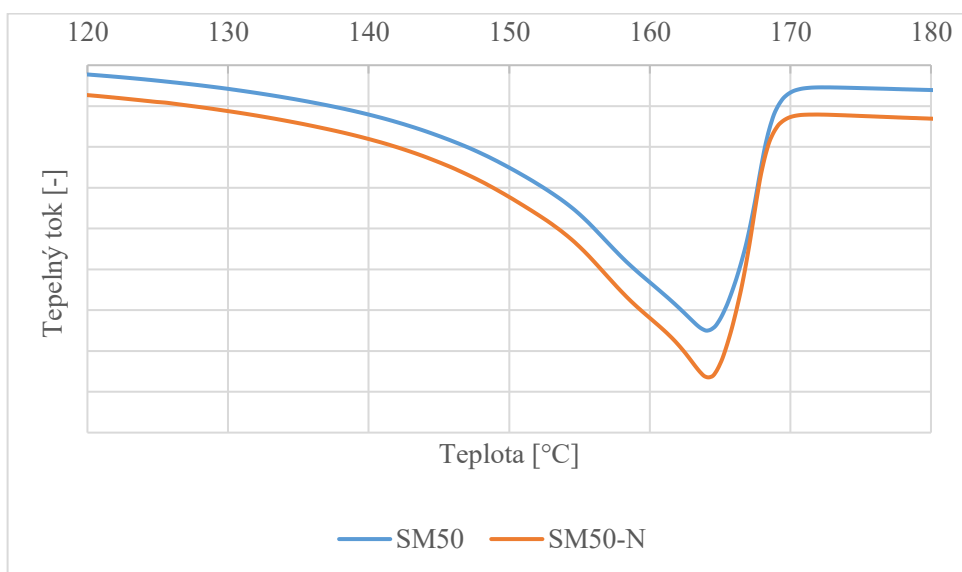


Obrázek 35 Porovnání termogramů 2. tání směsí SM10 a SM10-N

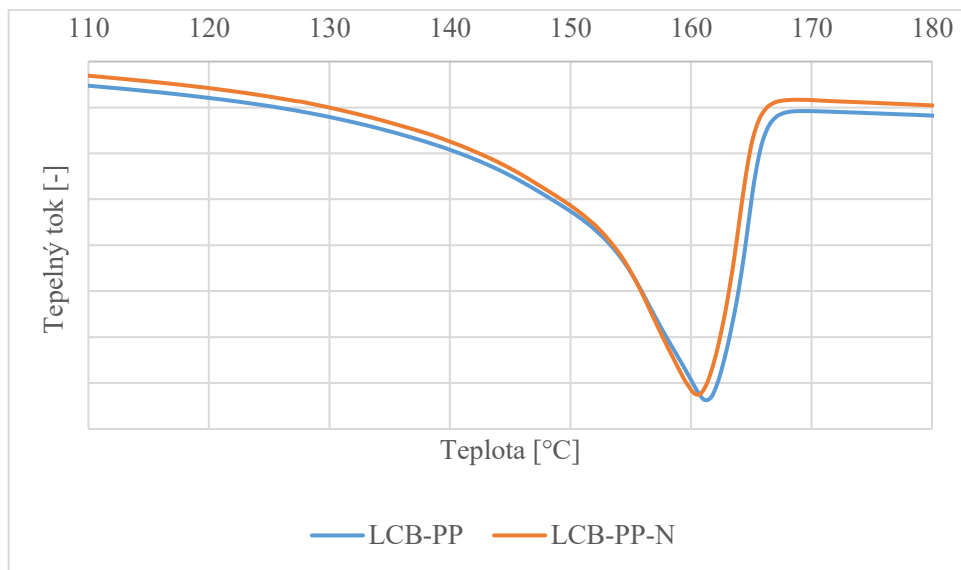




Obrázek 36 Porovnání termogramů 2. tání směsí SM20 a SM20-N



Obrázek 37 Porovnání termogramů 2. tání směsí SM50 a SM50-N



Obrázek 38 Porovnání termogramů 2. tání směsí LCB-PP a LCB-PP-N

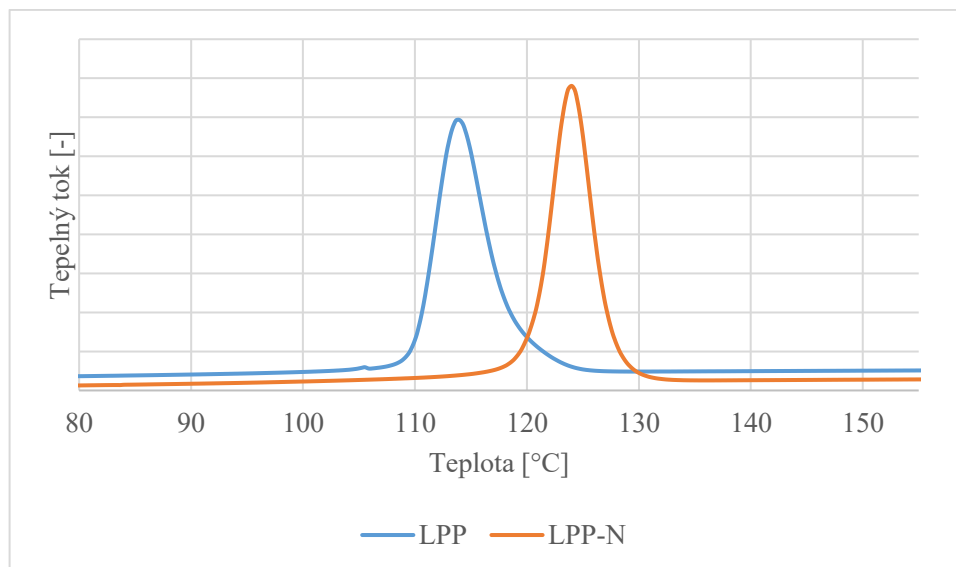
## 11.2 Krystalizace

Z naměřených dat krystalizačních teplot lze vidět zřetelný rozdíl mezi čistým LPP a čistým LCB-PP. Teplota krystalizace pro LPP byla stanovena na 114 °C, zatímco u LCB-PP byla téměř 131 °C (Tabulka 6). Z výsledků vyplývá, že se zvyšujícím se přidavkem LCB-PP ve směsích roste teplota krystalizace.

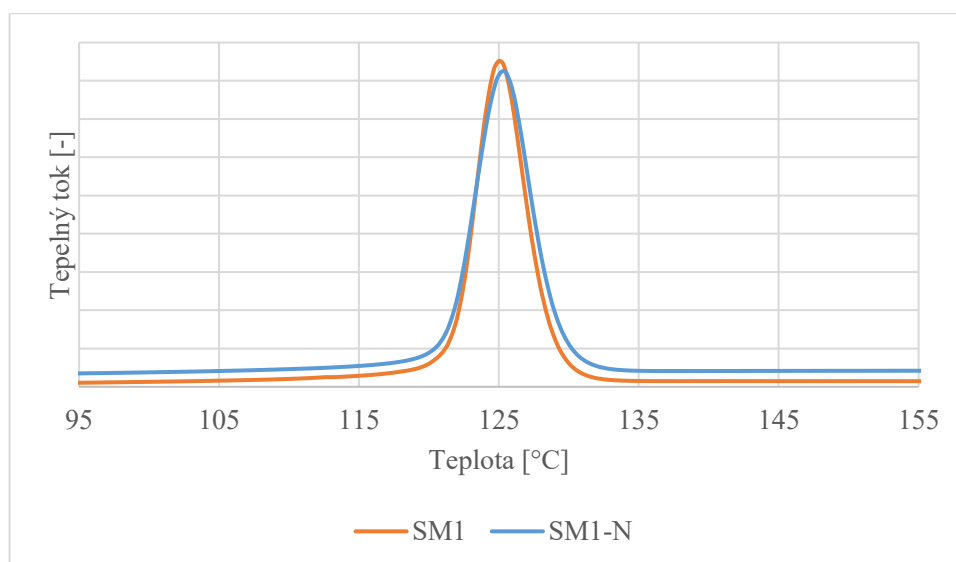
Přídavek nukleačního činidla, neměl na teploty krystalizace prakticky žádný vliv. Jediná změna nastala u čistého LPP, u kterého po přidavku 0,03 hm. % NU 100 došlo ke zvýšení teploty krystalizace ze 114 na 125 °C. Ostatní vzorky nevykázaly po přidání nukleačního činidla viditelné změny.

Tabulka 6 Teploty krystalizace směsí

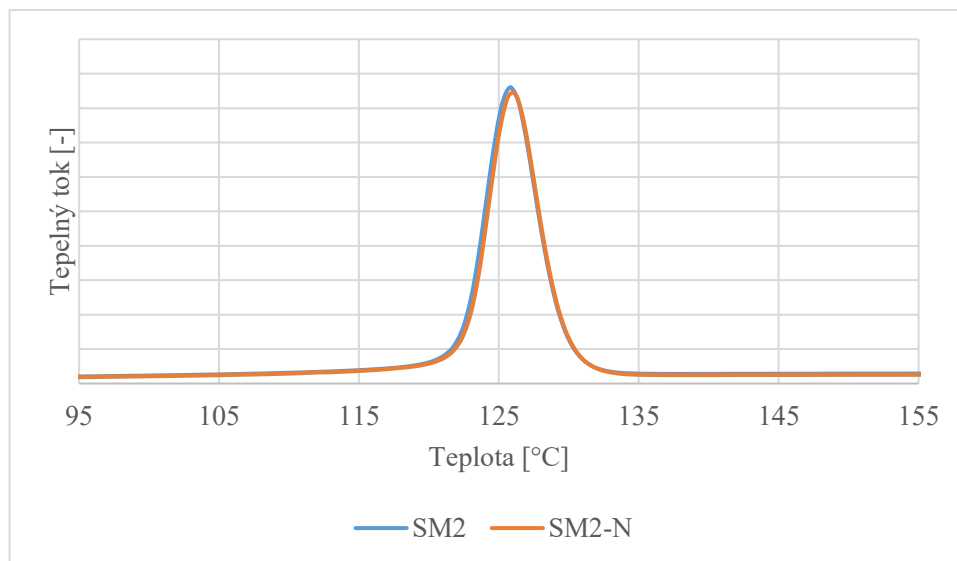
Směs	0 hm. % NU 100	0,03 hm. % NU 100
	Teplota krystalizace [°C]	Teplota krystalizace [°C]
LPP	114,27	124,49
SM1	125,56	125,87
SM2	126,4	126,56
SM5	127,59	127,23
SM10	128,21	127,98
SM20	128,81	128,65
SM50	130,11	130,48
LCB-PP	130,9	130,89



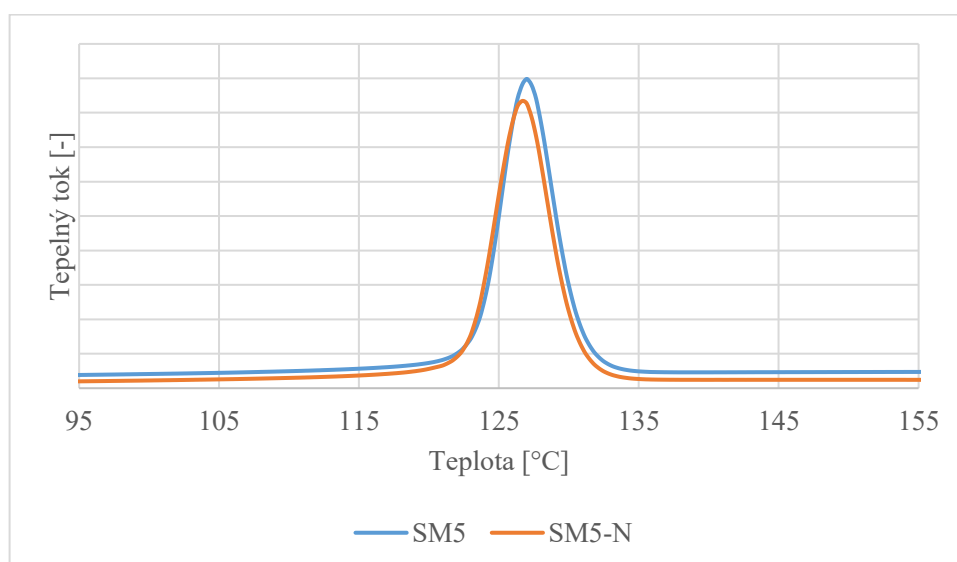
Obrázek 39 Porovnání termogramů krystalizace směsí LPP a LPP-N



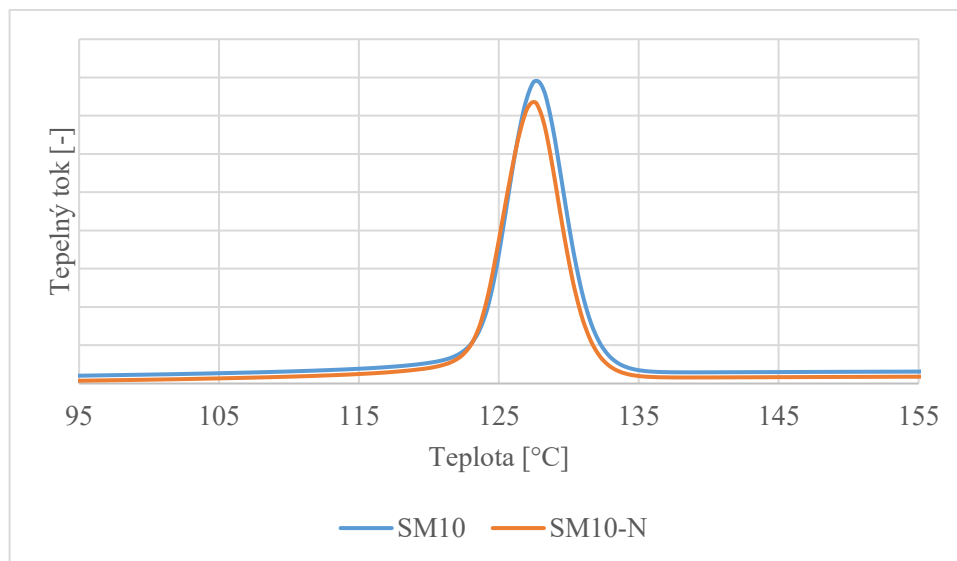
Obrázek 40 Porovnání termogramů krystalizace směsí LPP a LPP-N



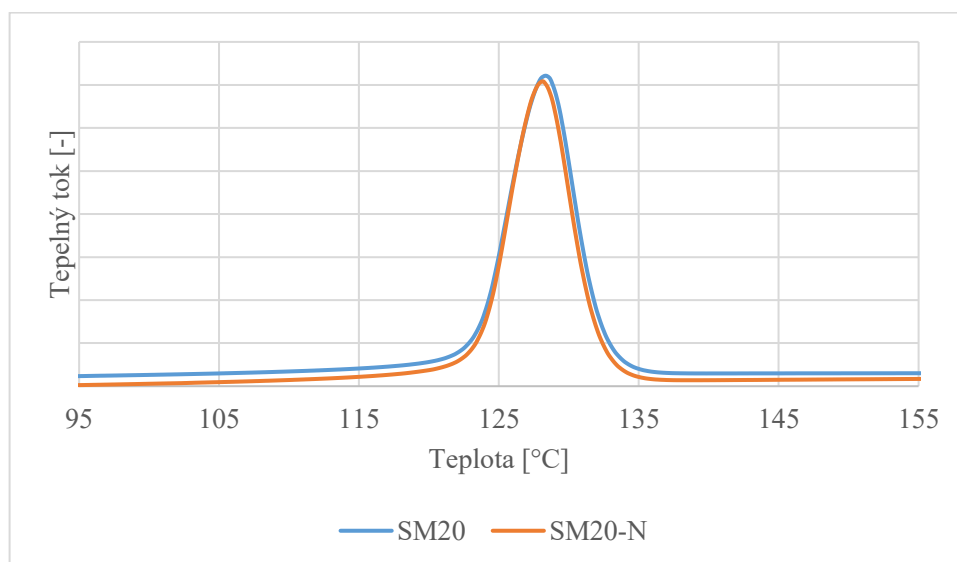
Obrázek 41 Porovnání termogramů krystalizace směsí SM2 a SM2-N



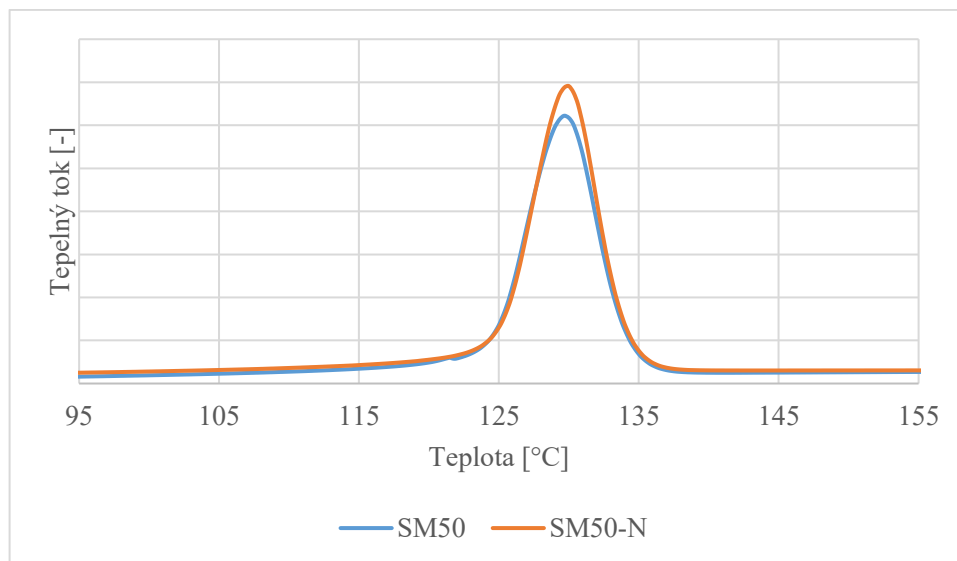
Obrázek 42 Porovnání termogramů krystalizace směsí SM5 a SM5-N



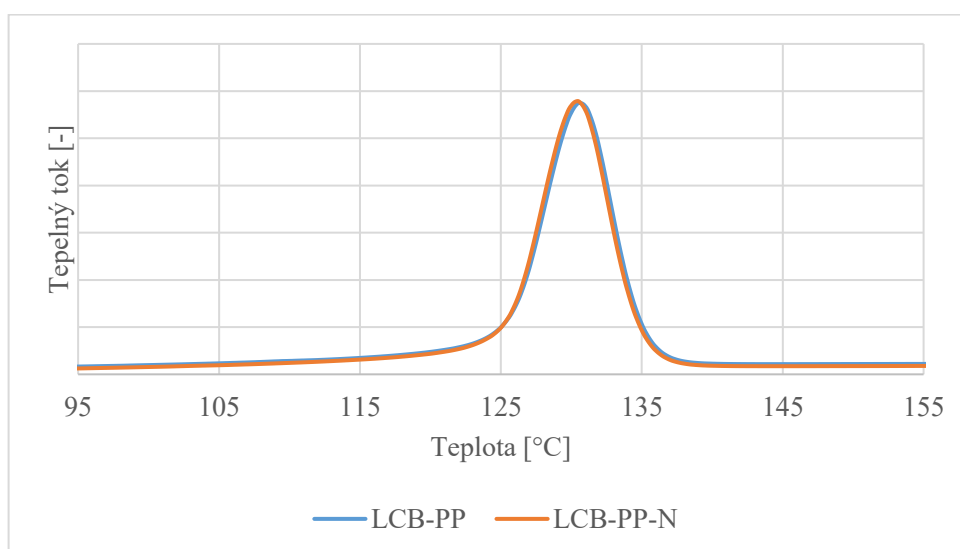
Obrázek 43 Porovnání termogramů krystalizace směsí SM10 a SM10-N



Obrázek 44 Porovnání termogramů krystalizace směsí SM20 a SM20-N



Obrázek 45 Porovnání termogramů krystalizace směsí SM50 a SM50-N



Obrázek 46 Porovnání termogramů krystalizace směsí LCB-PP a LCB-PP-N

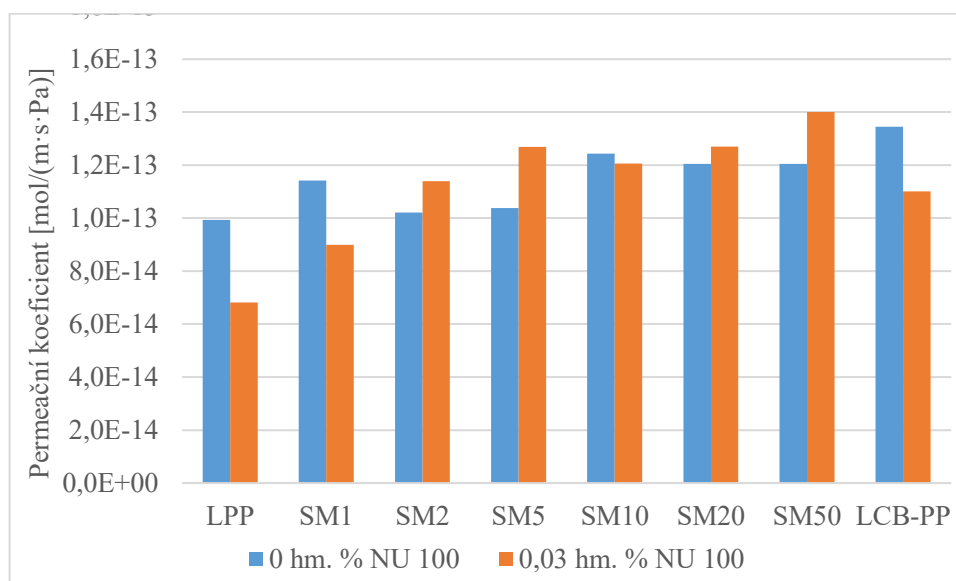
## 12 PLYNOPROPUSTNOST

Výsledky měření plynopropustnosti pro technický vzduch, dusík, kyslík a oxid uhličitý byla pro lepší přehled a porovnání vlivu směsí na permeační koeficient zpracována do grafů (Obrázek 47-54). Hodnota permeability byla spočítána pomocí vztahu (1) uvedeném v kapitole 3.3. Výsledky mohly být ovlivněny rozdílnou tloušťkou membrán.

### 12.1 Vzduch

Porovnání permeačních koeficientů pro technický vzduch (Obrázek 47). Data ukázala, že všechny nenukleované směsi se pohybovali okolo  $1 \cdot 10^{-13}$  mol/(m·s·Pa) a tudíž lze předpokládat, že permeační koeficient pro vzduch se s přidavkem LCB-PP výrazně nemění.

V případě vzorků s přidavkem 0,03 hm. % NU 100 došlo u čistého LPP, LCB-PP a Směsi 1 k viditelnému snížení propustnosti o cca  $0,3 \cdot 10^{-13}$  mol/(m·s·Pa). Naopak u Směsi 5 a 50 došlo k nárůstu permeačního koeficientu.

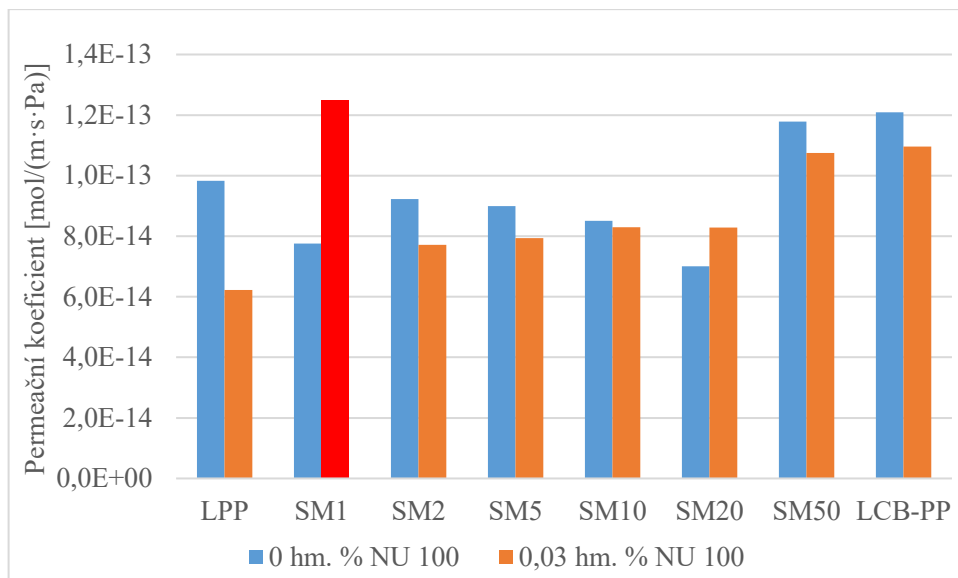


Obrázek 47 Porovnání permeačních koeficientů pro vzduch

### 12.2 Dusík

U měření prováděném pomocí  $N_2$  byly rozdíly koeficientu permeace u většiny směsí jen nepatrné. Největší rozdíl lze zaznamenat u čistého LPP, kde po přidání nukleačního činidla došlo k výraznému snížení propustnosti. Oproti tomu Směs 1 vykazuje po přidavku 0,03 hm. % rapidní nárůst cca o  $0,5 \cdot 10^{-13}$  mol/(m·s·Pa).

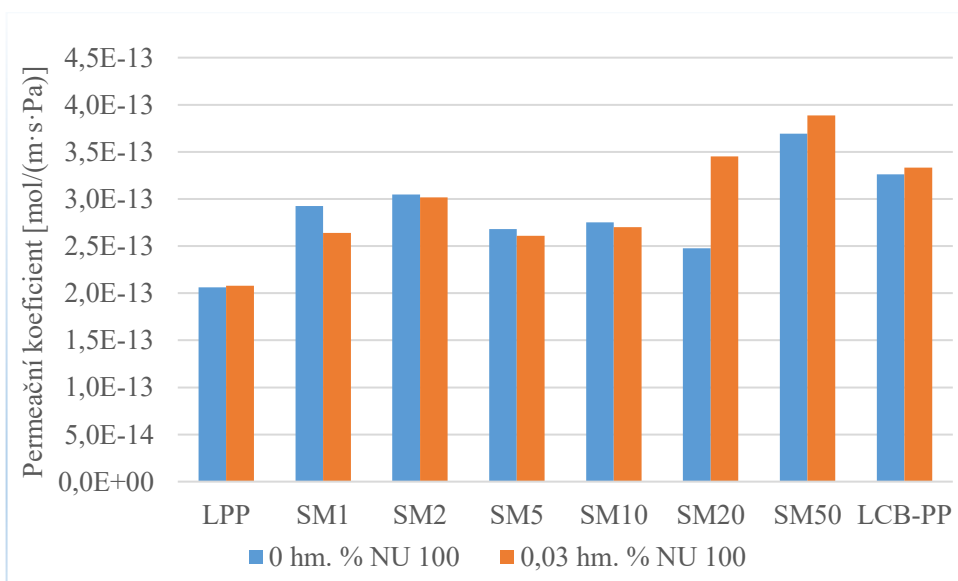
Příčinou takového skoku byla s největší pravděpodobností chyba měření, která mohla být způsobena defekty na testované polymerní membráně.



Obrázek 48 Porovnání permeačních koeficientů pro N<sub>2</sub>

### 12.3 Kyslík

V případě měření propustnosti pro O<sub>2</sub>, se rozdíl permeačních koeficientů směsí změnil jen nepatrně. Nejnižší hodnota permeability byla naměřena u čistého LPP -  $2 \cdot 10^{-13}$  mol/(m·s·Pa), a to nezávisle na přidavku činidla. Nejvyšší propustnost vykazoval čistý LCB-PP, Směs 50 a nukleovaná Směs 20.

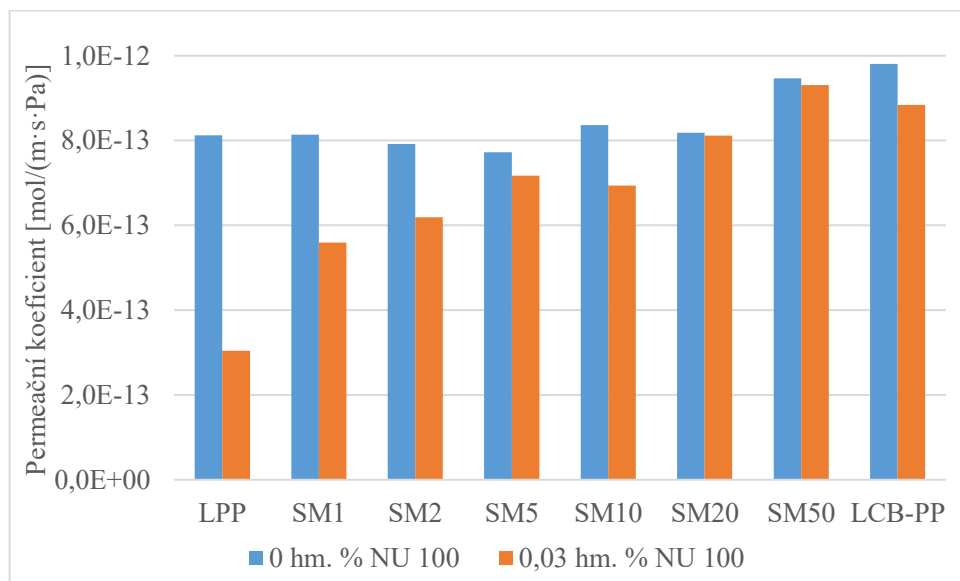


Obrázek 49 Porovnání permeačních koeficientů pro O<sub>2</sub>



## 12.4 Oxid uhličitý

Z Tabulky 50 můžeme vyčíst, že u vzorků neobsahující nukleační činidlo nedochází k podstatným změnám permeability nezávisle na složení. U směsí s přídavkem nukleačního činidla, se však permeační koeficient výrazně zvyšuje s rostoucím obsahem LCB-PP. Největší viditelná změna nastala u čistého LPP, který dosahuje hodnoty  $8,13 \cdot 10^{-13}$  mol/(m·s·Pa), zatímco po přidání 0,03 hm. % NU 100 můžeme pozorovat prudký pokles koeficientu permeace –  $3,04 \cdot 10^{-13}$  mol/(m·s·Pa).



Obrázek 50 Porovnání permeačních koeficientů pro CO<sub>2</sub>

## ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo zkoumání vlivu směsí lineárního a rozvětveného polypropylenu bez či s přidavkem 0,03 hm. %  $\beta$ -nukleačního činidla na vlastnosti vytlačovaných fólií.

Celkem 16 vzorků směsí LPP/LCB-PP bylo analyzováno čtyřmi metodami. Pomocí spektrofotometrie byla zkoumána zakalenost. Širokoúhloou rentgenovou difrakcí byla pozorována celková krystalinita a polymorfní složení. Pomocí diferenciální snímání kalorimetrie byly zkoumány tepelné toky během krystalizace a 2. tání. V poslední řadě byly měřeny permeační koeficienty pomocí metody konstantního objemu pro plyny vzduch,  $N_2$ ,  $O_2$  a  $CO_2$ .

Z výsledků měření zákalu vyplývá, že přidavkem  $\beta$ -nukleačního činidla zákal výrazně narůstá u čistého LPP a následně se snižuje s rostoucím obsahem LCB-PP. Tato skutečnost je způsobena rozdílnou krystalickou strukturou.

Celková krystalinita jednotlivých vzorků se pohybovala okolo 50 %, a to nezávisle na složení. Jediný významný rozdíl byl zjištěn u čistého LCB-PP, kde po nukleaci NU 100 došlo z nárůstu krystalinity ze 48 % na 54 %. Nižší krystalinitu lze přisuzovat omezené schopnosti krystalizace způsobenou vysokým obsahem dlouhých větví.

Z vypočítaných procentuálních obsahů  $\beta$ -fází jednotlivých směsí, bylo zjištěno, že u směsí obsahující 5, 10 a 20 hm. % LCB-PP, nemělo nukleační činidlo žádné účinky. Naproti tomu největší účinnost beta nukleačního činidla byla zaznamenána u čistého LPP, u kterého došlo po nukleaci k prudkému nárůstu  $\beta$ -fáze z 15 % na 91 %.

Difraktogramy WAXD ukázaly, že se u čistého LCB-PP, který je znám krystalizací výhradně do fáze  $\alpha$  a  $\gamma$ , objevily žádné píky odpovídající fázi  $\beta$ . Vzhledem k faktu, že krystalizační chování LCB-PP je stále zkoumáno, můžeme pouze předpokládat, že tato skutečnost byla ovlivněna technologií přípravy vzorků.

Tepelné chování směsí ukázalo, že obsah LCB-PP ve směsích má za následek snížení teploty tání. Křivky tepelného chování 1. tání vykazovali dvojité píky tání  $\alpha$ -fáze nezávisle na složení směsi. Tání fází  $\beta$  se objevilo pouze u LCB-PP-N (cca 141 °C) a u LPP-N, kde se vyskytoval dvojitý pík při teplotách 151 °C a 144 °C.

Termogramy 2. tání se měnily převážně v zobrazení píků pro teplotu tání  $\alpha$  (160 °C) a  $\beta$ -fáze (cca 150 °C). Z grafického zobrazení vyplývá, že nukleované směsi vykazují po

přidání malého množství LCB-PP snížení teploty tání  $\beta$ -fáze. Ta následně zaniká po překročení 5 hm. % LCB-PP. Z měření teploty krystalizace jasně vyplývá, že se zvyšujícím se obsahem LCB-PP roste i teplota krystalizace směsí. Po přidání nukleačního činidla došlo k nárůstu teploty krystalizace pouze u čistého LPP a ostatní vzorky nevykazovaly viditelné změny.

Měření permeačního koeficientu metodou konstantního objemu ukázalo, že nejmenší propustnost pro všechny plyny zpravidla vykazoval nukleovaný LPP a s rostoucím přídatkem LCB-PP se zvyšovala i permeabilita.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Navrátilová, J.: Přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II – Přednáška č. 2 PP, PB, PMP, POM, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, zimní semestr
- [2] Stange J., Uhl C., Münstedt H.: Rheological behavior of blends from a linear and a long-chain branched polypropylene. [online] Journal of Rheology, 49(5):1059-1079 (2005). [cit. 2022-05-09]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1122/1.2008297>
- [3] Nam, G. J., Yoo, J. H., Lee, J. W.: Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances. [online] Journal of Applied Polymer Science, 96(5): 1793-1800 (2005). [cit. 2022-05-09].
- [4] Maroufkhani M., Ebrahim N. G.: Melt rheology of linear and long-chain branched polypropylene blends. [online] Iranian Polymer Journal, 24, 715-724 (2015). [cit. 2022-05-09]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13726-015-0357-9>
- [5] Polypropylen: vlastnosti, použití a vše, co o něm potřebujete vědět. [online]. [cit. 2022-05-09]. Dostupné z: <https://www.products.pcc.eu/cs/blog/polypropylen-vlastnosti-pouziti-a-vse-co-o-nem-potrebujete-vedet/>
- [6] Maier C., Calafut T.: Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook. [online] Norwich, NY: Plastics Design Library, 1998. [cit. 2022-05-10] Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPTDUGD02/polypropylene-definitive/polypropylene-definitive>
- [7] Borsig, E., Van Duin, M., Gotsis, A.D., Picchioni, F.: *Long chain branching on linear propylene by solid state reactions*. [online] European Polymer Journal, 2008, issue 1, p. 200-212. [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.10.008>
- [8] Rodriguez, F., Kauffman, G., Preston, J., Gent, A., Bierwagen, G., Stevens, M.: *major industrial polymers*. [online] Encyclopedia Britannica, 2016. Dostupné z: <https://www.britannica.com/topic/industrial-polymers-468698>

- [9] Halley, Peter J. George, Graeme A.: *Chemorheology of Polymers - From Fundamental Principles to Reactive Processing - 1.2.3.13 Mechanism of Stereopolymerization*. [online] Cambridge University Press, 2009. [cit. 2022-05-10]  
Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt009BGE01/chemorheology-polymers/mechanism-stereopolymerization>
- [10] Hoff, R.: *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts (2nd Edition) - 11.1 Introduction*. [online] John Wiley & Sons, 2018. [cit. 2022-05-10] Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CY6ZI2/handbook-transition-metal/mgcl2-supp-introduction>
- [11] Pajgrt, O., Reichstädter, B., Ševčík, F. a kolektiv. *Polypropylenová vlákna: jejich vlastnosti, textilní zpracování a využití*. Praha 1: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1977. [cit. 2022-05-10]
- [12] Tian, J., Yu, W., Zhou, Ch.: *The preparation and rheology characterization of long chain branching propylene*. [online] Polymer, Volume 47, Issue 23, 2006, p. 7962-7969. ISSN 0032-3861. [cit. 2022-05-10].  
Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.042>
- [13] Peacock J. A., Calhoun A.: *Polymer Chemistry: Properties and Applications*. [online] Cincinnati, Ohio: Hanser Publishers, 2006, s. 6. Kap. 1.2.1.2 Tacticity. ISBN 978-1-56990-3971. [cit. 2020-05-12].  
Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt008VK5O2/polymer-chemistry-properties/definition-polymers>
- [14] Hagen H., Boersman J., van Koten G.: *Homogeneous Vanadium-Based Catalysts for the Ziegler-Natta Polymerization of  $\alpha$ -Olefins*. [online] Chemical Society reviews. 31. 357-64. [cit. 2022-05-10] Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/The-structure-of-isotactic-syndiotactic-and-atactic-polypropene\\_fig1\\_10982133](https://www.researchgate.net/figure/The-structure-of-isotactic-syndiotactic-and-atactic-polypropene_fig1_10982133)
- [15] Meissner, B.: *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1967.
- [16] Ducháček, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 8070806176. [cit. 2022-05-10].

- [17] Neznámý. Propen [online]. [cit. 2022-05-10]. Dostupný z:  
<https://cs.wikipedia.org/wiki/Propen>
- [18] Natta G., Corradini P.: Structure and properties of isotactic polypropylene. [online] *Nuovo Cimento*, 15(10), 40-51 (1960). [cit. 2022-05-10]. Dostupné z:  
<https://doi.org/10.1007/BF02731859>
- [19] Obadal M., Čermák R., Stoklasa K.: *Tailoring of three-phase crystalline systems in isotactic poly(propylene)*. [online] *Macromolecular Rapid Communications*, 26(15), 1253-1257 (2005). [cit. 2022-05-10]. Dostupné z:  
<https://doi.org/10.1002/marc.200500272>
- [20] Zhu K., Ding Q., Hua Ch., Fu H., Yao J.: *Effect of  $\beta$ -nucleating agent on crystallization of post-consumer polypropylene*. [online] *Thermochimica Acta*, 675, 63-68 (2019). [cit. 2022-05-10]. Dostupné z:  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.03.017>
- [21] Yu K., Jiang H., Zhou H., Mi J., He Y., Wang X.: *Evolution of double crystal melting peak in polypropylene foam assisted by  $\beta$ -nucleating agent and supercritical CO<sub>2</sub>*. [online] *Journal of Applied Polymer Science*, 135(12), 46007/1-46007/10 (2017). [cit. 2022-05-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.46007>
- [22] Ausperger A.: *Technologie zpracování plastů*. [online] 2015. ISBN: 978-80-88058-75-5. [cit. 2022-05-10] Dostupné z: <https://publi.cz/epubli/book/183-technologie-zpracovani-plastu>
- [23] Běhálek L.: *Polymery*. [online] 2015. ISBN: 978-80-88058-66-3. [cit. 2022-05-10] Dostupné z: <https://publi.cz/epubli/book/180-polymery>
- [24] Libster D., Aserin A., Garti N.: Advanced nucleating agents for polypropylene. [online] *Polymers for advanced technologies*, 18(9), 685-695 (2007). [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pat.970>
- [25] Wypych G.: *Handbook of Nucleating Agents*. [online] Toronto: ChemTec Publishing, 2016, s. 165-169. Kap. 10.29 Polypropylene. ISBN 978-1-5231-0186-3. [cit. 2022-03-10]. Dostupné z:  
<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010VJZ2B/handbook-nucleating-agents/polypropylene>

- [26] Kang J., Chen Z., Yang F.: *Understanding the effects of nucleating agent concentration on the polymorphic behavior of  $\beta$ -nucleated isotactic polypropylene with different melt structures*. [online] Colloid and Polymer Science, 293(7), 2061-2073 (2015). [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3605-9>
- [27] Menyhárd, A., Varga, J. & Molnár, G.: *Comparison of different nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements*. [online] J Therm Anal Calorim **83**, 625–630 (2006). [cit. 2022-05-10] Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7498-6>
- [28] Výchopňová, J., Čermák, R., Obadal, M. et al. *Effect of  $\beta$ -nucleation on crystallization of photodegraded polypropylene*. [online] J Therm Anal Calorim **95**, 215–220 (2009).[cit. 2022-05-10] Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-008-8892-7>
- [29] Obadal, M., Čermák, R., Baran, N., Stoklasa, K. and Šimoník, J.. "Impact Strength of  $\beta$ -Nucleated Polypropylene" International Polymer Processing, vol. 19, no. 1, 2004, pp. 35-39. [cit. 2022-05-10] Dostupné z: <https://doi.org/10.3139/217.1802>
- [30] Lang, Y., 2008. *Materials Characterization* [online]. Chichester, UK: John Wiley. ISBN 9780470823002. Dostupné z: doi:10.1002/9780470823002
- [31] Loub, J.: *Krystalová struktura, symetrie a rentgenová difrakce*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1987.
- [32] Interpretace difraktogramů [online]. [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: [https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/9367/mod\\_resource/content/3/MNI\\_Struktur%C3%AD%20rentgenografie\\_2\\_Metody%20a%20aplikace.pdf](https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/9367/mod_resource/content/3/MNI_Struktur%C3%AD%20rentgenografie_2_Metody%20a%20aplikace.pdf)
- [33] Fzu.cz: Difrakce záření [online]. [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: 25. <https://www.fzu.cz/~knizek/prednaska/Diffraction.pdf>
- [34] Slobodian P.: Termická analýza materiálů. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2014, 153 s. ISBN 9788074544033.
- [35] *Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)*. [online] [cit. 2022-05-10] Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>

- [36] Wellen r., Canedo E., Rabello M.: *Nonisothermal cold crystallization of poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Materials Research. 26. 1107-1115, 2011. [cit. 2022-05-10] Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Typical-differential-scanning-calorimetry-DSC-plot-for-amorphous-polyethylene\\_fig1\\_259408626](https://www.researchgate.net/figure/Typical-differential-scanning-calorimetry-DSC-plot-for-amorphous-polyethylene_fig1_259408626)
- [37] McKeen, L.W.: *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*, 3 rd ed., Elsevier Inc., 2012. ISBN 978-1-4377-3469-0
- [38] Klopffer, M.H., Flaconneche, B.: *Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review*. Oil & Gas Science and Technology, 2001, vol. 56, no. 3, pp. 223-244, 2006. [cit. 2022-05-10] Dostupné z: [https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/pdf/2001/03/klopffer\\_v56n3.pdf](https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/pdf/2001/03/klopffer_v56n3.pdf)
- [39] Stanovení propustnosti obalových materiálů [online] [cit. 2022-05-10] Dostupné z: [https://ukp.vscht.cz/files/uzel/0007691/0009~~Cy5JzMsvS807vFahoCi\\_oLS4JC-%20\\_uCRTIT8pMSe\\_7PDe5AyF3MSS1KLMwwtzjq4HqVHIrizOObw2GwA.pdf?redirected](https://ukp.vscht.cz/files/uzel/0007691/0009~~Cy5JzMsvS807vFahoCi_oLS4JC-%20_uCRTIT8pMSe_7PDe5AyF3MSS1KLMwwtzjq4HqVHIrizOObw2GwA.pdf?redirected)
- [40] Konečný, P.: Měření plynopropustnosti polymer metodou konstatního objemu. Plasty a kaučuk, 2009
- [41] Haze: Definice of Haze – Optical Property. *Omnexus*. [online]. [cit. 2022-05-10] Dostupnost z: <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/haze#calculation>
- [42] Slaběňáková T.: *Směsi lineárního a rozvětveného polypropylenu*. Zlín, 2020. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická.
- [43] Gajzlerová, L.; Navrátilová, J.; Ryzí, A.; Slaběňáková, T.; Čermák, R. Express Polymer Letters. 2020, vol. 14, issue 10, p. 952-961. [cit. 2022-05-10] Dostupné z: [doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.77](https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.77)
- [44] *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně* [online]. [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://ft.utb.cz/ustav-inzenyrstvi-polymeru/veda-a-vyzkum/pristrojove-vybaveni/>
- [45] Navrátilová, J., Gajzlerová, L., Kovář, L. *et al.*: *Long-chain branched polypropylene: crystallization under high pressure and polymorphic composition*. [online] J Therm Anal Calorim **143**, 3377–3383 (2021). [cit. 2022-05-10] Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09931-1>



- [46] Su Z., Wang H., Dong J., Zhang X., Dong X., Zhao Y., Yu J., Han Ch. C., Xu D., Wang D.: *Conformation transition and crystalline phase variation of long chain branched isotactic polypropylenes (LCB-iPP)*. Polymer, 48, 870–876 (2007). [cit. 2022-05-10] Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.12.013>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PP	polypropylen
LPP	lineární polypropylen
LCB-PP	polypropylen s dlouhými větvemi
ZN	Ziegler-Nattovy katalyzátory
$\alpha$	monoklinická krystalická forma
$\beta$	trigonální krystalická forma
$\gamma$	orthorombická krystalická forma
iPP	izoraktický polypropylen
sPP	syndiotaktický polypropylen
aPP	ataktický polypropylen
WAXD	širokouhlá rentgenová difrakce
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie
X	krystalinita [%]
$I_C$	plocha krystalické fáze
$I_A$	plocha amorfni fáze
$K_\beta, B$	relativní podíl $\beta$ -fáze
$H_\alpha$	intenzita píku $\alpha$
$H_\beta$	intenzita píku $\beta$
$H_\gamma$	intenzita píku $\gamma$
Pe	permeační koeficient [mol/(m·s·Pa)]
hm. %	hmotnostní procento

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1	Strukturní vzorek propylenu.....	11
Obrázek 2	Stereoizomery polypropylenu [14].....	13
Obrázek 3	Vytlačovací stroj v řezu: 1 – násypka, 2 – válec, 3 – šnek, 4 – topení, 5 – termočlánky, 6 – lamač, 7 – vytlačovací hlava. A – vstupní zóna, B – přechodová zóna, C – výstupní zóna [22].....	15
Obrázek 4	DSC termogram [36].....	20
Obrázek 5	Chemický vzorec NJ Star NU 100 .....	24
Obrázek 6	Laboratorní linka na vytlačování fólií [44] .....	26
Obrázek 7	Panalytical X'Pert PRO MDP [44] .....	28
Obrázek 8	DSC1 Mettler Toledo [44] .....	29
Obrázek 9	Schéma zařízení pro měření plynopropustnosti [40].....	29
Obrázek 10	Spektrofotometr UltraScan PRO .....	30
Obrázek 11	Srovnání zakalenosti směsí .....	33
Obrázek 12	Krystalinita jednotlivých směsí .....	34
Obrázek 13	Porovnání difraktogramů směsí LPP a LPP-N.....	36
Obrázek 14	Porovnání difraktogramů směsí SM1 a SM1-N.....	36
Obrázek 15	Porovnání difraktogramů směsí SM2 a SM2-N.....	37
Obrázek 16	Porovnání difraktogramů směsí SM5 a SM5-N.....	37
Obrázek 17	Porovnání difraktogramů směsí SM10 a SM10-N.....	38
Obrázek 18	Porovnání difraktogramů směsí SM20 a SM20-N.....	38
Obrázek 19	Porovnání difraktogramů směsí SM50 a SM50-N.....	39
Obrázek 20	Porovnání difraktogramů směsí LCB-PP a LCB-PP-N .....	39
Obrázek 21	Difraktogramy směsí bez nukleačního činidla .....	40
Obrázek 22	Difraktogramy směsí s nukleačním činidlem.....	40
Obrázek 23	Porovnání termogramů 1. tání směsí LPP a LPP-N.....	42
Obrázek 24	Porovnání termogramů 1. tání směsí SM1 a SM1-N .....	43
Obrázek 25	Porovnání termogramů 1. tání směsí SM2 a SM2-N .....	43
Obrázek 26	Porovnání termogramů 1. tání směsí SM5 a SM5-N .....	44
Obrázek 27	Porovnání termogramů směsí SM10 a SM10-N .....	44
Obrázek 28	Porovnání termogramů 1. tání směsí SM20 a SM20-N .....	45
Obrázek 29	Porovnání termogramů 1. tání směsí SM50 a SM50-N .....	45
Obrázek 30	Porovnání termogramů 1. tání směsí LCB a LCB-PP.....	46
Obrázek 31	Porovnání termogramů 2. tání směsí LPP a LPP-N .....	46
Obrázek 32	Porovnání termogramů 2. tání směsí SM1 a SM1-N .....	47

Obrázek 33 Porovnání termogramů 2. tání směsí SM2 a SM2-N .....	47
Obrázek 34 Porovnání termogramů 2. tání směsí SM5 a SM5-N .....	48
Obrázek 35 Porovnání termogramů 2. tání směsí SM10 a SM10-N .....	48
Obrázek 36 Porovnání termogramů 2. tání směsí SM20 a SM20-N .....	49
Obrázek 37 Porovnání termogramů 2. tání směsí SM50 a SM50-N .....	49
Obrázek 38 Porovnání termogramů 2. tání směsí LCB-PP a LCB-PP-N.....	50
Obrázek 39 Porovnání termogramů krystalizace směsí LPP a LPP-N.....	51
Obrázek 40 Porovnání termogramů krystalizace směsí LPP a LPP-N.....	51
Obrázek 41 Porovnání termogramů krystalizace směsí SM2 a SM2-N .....	52
Obrázek 42 Porovnání termogramů krystalizace směsí SM5 a SM5-N .....	52
Obrázek 43 Porovnání termogramů krystalizace směsí SM10 a SM10-N .....	53
Obrázek 44 Porovnání termogramů krystalizace směsí SM20 a SM20-N .....	53
Obrázek 45 Porovnání termogramů krystalizace směsí SM50 a SM50-N .....	54
Obrázek 46 Porovnání termogramů krystalizace směsí LCB-PP a LCB-PP-N.....	54
Obrázek 47 Porovnání permeačních koeficientů pro vzduch .....	55
Obrázek 48 Porovnání permeačních koeficientů pro N <sub>2</sub> .....	56
Obrázek 49 Porovnání permeačních koeficientů pro O <sub>2</sub> .....	56
Obrázek 50 Porovnání permeačních koeficientů pro CO <sub>2</sub> .....	57

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 Složení směsí bez nukleačního činidla .....	25
Tabulka 2 Složení směsí s nukleačním činidlem .....	25
Tabulka 3 Zakalenost vzorků.....	32
Tabulka 4 Procentuální obsah beta fází směsí .....	35
Tabulka 5 Teploty 1. a 2. tání směsí .....	42
Tabulka 6 Teploty krystalizace směsí.....	50

## SEZNAM PŘÍLOH

## Příloha 1: 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:

BOFP Dielectrical film for capacitors

Metallisable film

**Additives**

Borclean HC310BF does not contain slip or antistatic 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 260858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website [www.borealisgroup.com](http://www.borealisgroup.com)



PRODUCT DATA SHEET

02.03.2017 Ed.1

**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 2: Materiálový list Daploy WB 140 HMS

## 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
<small>Data should not be used for specification work</small>		
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
<small>Data should not be used for specification work</small>		
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)





## PRODUCT DATA SHEET

16.03.2021 Ed.5

**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 3: Materiálový list NJ Star NU 100



Product name	<b>NJSTAR NU-100</b>		
Chemical name	2,6-Naphthalenedicarboxamide, N2,N6-dicyclohexyl-		
Molecular formula (M.W.)	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (378)	Structural formula of NJSTAR NU-100	
ENCS No	4-1799		
CAS RN <sup>®</sup>	153250-52-3		
EINECS No	430-540-6		
TSCA	Listed		

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

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

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

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

<About handling of the descriptions herein>

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

