

# Krystalizace polypropylenu s modifikovanými částicemi oxidu křemičitého

Tereza Mlýnková

---

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: **Tereza Mlýnková**  
Osobní číslo: **T19006**  
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**  
Specializace: **Polymerní materiály a technologie**  
Forma studia: **Prezenční**  
Téma práce: **Krystalizace polypropylenu s modifikovanými částicemi oxidu křemičitého**

## Zásady pro vypracování

Cílem práce je chemická modifikace částic oxidu křemičitého pomocí organosilanů. Tyto částice budou využity pro výrobu směsí s polypropylenovou matricí, u nichž bude sledována schopnost jejich fázových přeměn.

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

**Seznam doporučené literatury:**

TOLINSKI, Michael. Additives for Polyolefins. Elsevier, 2015. ISBN 9780323358842.

JESIONOWSKI, Teofil a Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas. Applied Surface Science, 2001. ISSN 01694332. Doi:10.1016/j.matlet.2018.09.043

HOODA, Amrita, M.S. GOYAT, Adesh KUMAR a Rajeev GUPTA, 2018. A facile approach to develop modified nano-silica embedded polystyrene-based transparent superhydrophobic coating. Materials Letters, 2018. ISSN 0167577X. Doi:10.1016/j.matlet.2018.09.043

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. David Jaška**  
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 pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se věnuje studiu neizotermní a izotermní krystalizace polypropylenu plněného modifikovaným oxidem křemičitým. V teoretické části práce je popsána krystalizace polymerů obecně, také nadmolekulární struktura a krystalizace polypropylenu. Dále jsou zmíněny druhy plniv používaných v polypropylenu a možnost modifikace oxidu křemičitého silanizací. V praktické části je popsán postup modifikace oxidu křemičitého a příprava směsí o různé koncentraci tohoto plniva. Na připravených směsích byla studována krystalizace polypropylenu pomocí DSC. Byl vyhodnocen vliv modifikace oxidu křemičitého na krystalizaci plněného polypropylenu. Výsledky ukázaly, že modifikace má pozitivní vliv na krystalizaci, u většiny směsí dochází ke zvýšení rychlosti krystalizace.

Klíčová slova: polypropylen, krystalizace, nukleace, oxid křemičitý, modifikace, DSC

## **ABSTRACT**

The Bachelor's Thesis is focused on study of nonisothermal and isothermal crystallization of polypropylene filled with modified silicon dioxide. In the theoretical part, crystallization of polymers in general, supramolecular structure and crystallization of polypropylene are described. Then various types of fillers and possibility of modification of silicon dioxide by silanization are mentioned. In the experimental part, method of modification of silicon dioxide and preparation of the mixtures with various concentration of modified filler have been described. Then crystallization of polypropylene was studied on prepared mixtures by DSC. Influence of modification on crystallization of filled polypropylene was evaluated. The results showed that modification has positive influence on crystallization, increase in crystallization rate is observed on most mixtures.

Keywords: polypropylene, crystallization, nucleation, silicon dioxide, modification, DSC

Nejprve bych ráda poděkovala Ing. Davidu Jaškovi za cenné rady odborné i praktické k vypracování bakalářské práce, a především za obrovskou dávku trpělivosti při vedení mé práce. Poděkování také patří mým nejbližším, kteří mě podporovali po celou dobu studia, a především v nejtěžších chvílích při psaní této práce.

# OBSAH

|  |           |
|--|-----------|
| ÚVOD.....  | 9         |
| <b>I. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>                    | <b>10</b> |
| <b>1 KRYSTALIZACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ .....</b>  | <b>11</b> |
| 1.1 PŘEDPOKLADY KRYSTALIZACE .....                 | 11        |
| 1.1.1 Termodynamické .....                         | 12        |
| 1.1.2 Strukturní .....                             | 13        |
| 1.2 NUKLEACE .....                                 | 14        |
| 1.2.1 Homogenní nukleace .....                     | 14        |
| 1.2.2 Heterogenní nukleace .....                   | 15        |
| 1.3 RŮST KRYSTALŮ .....                            | 15        |
| <b>2 POLYPROPYLEN .....</b>                        | <b>17</b> |
| 2.1 STEREOIZOMERY POLYPROPYLENU .....              | 18        |
| 2.2 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA POLYPROPYLENU.....    | 20        |
| 2.2.1 $\alpha$ - modifikace iPP .....              | 21        |
| 2.2.2 $\beta$ - modifikace iPP .....               | 23        |
| 2.2.3 $\gamma$ - modifikace iPP .....              | 24        |
| 2.2.4 Mesomorfní (smektická) forma .....           | 24        |
| 2.3 KRYSTALIZACE POLYPROPYLENU .....               | 24        |
| 2.3.1 Nukleace .....                               | 26        |
| 2.3.2 Nukleační činidla .....                      | 28        |
| 2.3.3 Růst krystalů .....                          | 30        |
| 2.4 PLNIVA .....                                   | 31        |
| 2.4.1 Uhličitan vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ ) ..... | 32        |
| 2.4.2 Mastek.....                                  | 32        |
| 2.4.3 Dřevěná moučka .....                         | 32        |
| 2.4.4 Skleněná vlákna .....                        | 33        |
| 2.4.5 Oxid křemičitý .....                         | 33        |
| <b>II. PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>                    | <b>36</b> |
| <b>3 CÍLE PRÁCE.....</b>                           | <b>37</b> |
| <b>4 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....</b>                       | <b>38</b> |
| 4.1 SILANIZACE OXIDU KŘEMIČITÉHO.....              | 38        |
| 4.2 POVRCHOVÁ ÚPRAVA POMOCÍ PLAZMY .....           | 39        |
| 4.3 MÍCHÁNÍ SMĚSÍ .....                            | 39        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 4.4      | LISOVÁNÍ.....                                   | 40        |
| <b>5</b> | <b>METODY A ZAŘÍZENÍ .....</b>                  | <b>41</b> |
| 5.1      | TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA (TGA).....           | 41        |
| 5.2      | DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC) .....   | 41        |
| 5.2.1    | Příprava vzorků.....                            | 41        |
| 5.2.2    | Neizotermní krystalizace .....                  | 41        |
| 5.2.3    | Izotermní krystalizace.....                     | 42        |
| <b>6</b> | <b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>                 | <b>43</b> |
| 6.1      | SILANIZACE (TGA) .....                          | 43        |
| 6.2      | DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC) .....   | 44        |
| 6.2.1    | Neizotermní krystalizace .....                  | 44        |
| 6.2.2    | Izotermní krystalizace.....                     | 47        |
| 6.2.3    | Kinetika krystalizace.....                      | 56        |
|          | <b>ZÁVĚR.....</b>                               | <b>68</b> |
|          | <b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>          | <b>70</b> |
|          | <b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b> | <b>74</b> |
|          | <b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>                     | <b>75</b> |
|          | <b>SEZNAM TABULEK.....</b>                      | <b>77</b> |



## ÚVOD

Lidstvo za dobu své existence prošlo mnoha historickými obdobími, které bylo možné charakterizovat pomocí typicky používaného materiálu, mezi které patří doba kamenná, bronzová a železná. Pokud je hledán název pro současnost, tak to dozajista bude doba plastová. S plasty se v současnosti lidé setkávají každý den a většina z nich si již neumí svět bez těchto materiálů představit. Jedním z velmi rychle se rozvíjejících materiálů je polypropylen, který je druhým nejvíce zastoupeným polymerem na trhu, hned po polyethylen. U polypropyleny se také čeká významný růst, kdy dle statistických odhadů [1] dojde do roku 2028 k nárůstu hodnoty trhu s tímto polymerem z 120,4 bilionů amerických dolarů na 151,8 bilionů amerických dolarů, což odpovídá růstu o 26 %.

Polypropylen je komoditní polymer, který se vyznačuje především svou chemickou a mechanickou odolností, dále poměrně velkou pevností, i přes svou nízkou hmotnost. Jeho klíčovou vlastností je zdravotní nezávadnost, proto je používán především v obalovém průmyslu. Díky seznamu velmi dobrých vlastností by se téměř mohlo jednat o inženýrský plast, čemuž však brání horší tepelná odolnost. Tepelná odolnost může být zlepšena přidáním vhodných plniv, kterými v tomto případě jsou skelná vlákna. Škála používaných plniv pro polypropylen je velice široká a jedním z perspektivních plniv je oxid křemičitý. Oxid křemičitý je v současné době velmi hojně využíván v gumárenském průmyslu, ovšem zájmem zkoumání posledních let je jeho využití u termoplastů, například u zmíněného polypropyleny.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 KRYSTALIZACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

Krystalizace polymerních materiálů je děj, při kterém za vhodných termodynamických podmínek spontánně dochází k pravidelnému uložení úseků polymerních řetězců ve třech směrech. Při tomto ději v polymeru vznikají krystalické oblasti, v nichž se ukládají části řetězců do útvarů, které je možné popsat pomocí krystalické mřížky. Krystalizace je fázovým přechodem výchozím kapalným stavem (polymerní tavenina) a výsledným stavem tuhým. Z pohledu termodynamiky se krystalizace řadí k fázovým přechodům 1. řádu.

Nejdůležitější podmínkou krystalizace je teplota, respektive oblast teplot, ve které probíhá vlastní krystalizace. Tuto oblast ohraničují dvě charakteristické teploty polymeru, zdola se jedná o teplotu skelného přechodu ( $T_g$ ) a shora o teplotu tání ( $T_m$ ). Tyto teploty souvisí s tepelným pohybem segmentů v polymeru, kdy pod hodnotou  $T_g$  získávají převahu mezimolekulární síly a tepelný pohyb segmentů zcela ustává, zatímco nad  $T_m$  dochází k velmi intenzivnímu pohybu segmentů, tedy převažuje tepelný pohyb nad mezimolekulárními silami.

Při tvorbě krystalů dochází ke dvěma procesům. Prvním procesem je vytvoření stabilního primárního zárodku. Druhým procesem při krystalizaci je samotný růst krystalů, který je samovolný a závislý na rychlosti sekundární nukleace. [2]

### 1.1 Předpoklady krystalizace

Je známo, že ne všechny polymery jsou schopné krystalizace. Krystalizují pouze ty, které splňují určité předpoklady. Tyto předpoklady je možné rozdělit na termodynamické, mezi něž patří pokles volné Gibbsovy energie a předpoklady strukturní, kde jsou zásadními faktory konfigurace polymeru a působící mezimolekulární síly.

Polymery, které nesplňují tyto předpoklady, a tedy nejsou schopné krystalizace, nazýváme amorfní. Na druhou stranu žádný existující polymer není 100% krystalický, vždy obsahuje malý podíl amorfní fáze, proto o těchto polymerech hovoříme jako o semikrystalických. Jako příklad lze uvést polytetrafluorethylen (PTFE), u kterého bylo dokázáno, že obsahuje až 98 % krystalické fáze, zbylá 2 % tvoří neuspořádaný amorfní podíl. Amorfní část v těchto vysoce krystalických polymerech je tvořena atomy uhlíku, které se nachází v ohybech řetězců (zpravidla úsek 5 až 6 atomů uhlíku), a také konci řetězců. Oba uvedené příklady způsobují porušení krystalické mřížky, a proto neexistuje žádný 100% krystalický polymer. [3,4]

### 1.1.1 Termodynamické

Krystalizace roztoku nebo polymerní taveniny může za určitých podmínek proběhnout pouze tehdy, dochází-li při tomto ději k poklesu Gibbsovy energie  $G$ . Z této skutečnosti plyne, že krystalická fáze musí mít nižší Gibbsovu volnou energii  $G_K$ , než je energie výchozí amorfnní fáze  $G_L$ . Rozdíl Gibbsovy energie krystalické a amorfnní fáze označujeme jako krystalizační volnou energii  $\Delta G_V$ .

$$\Delta G_V = G_K - G_L < 0 \quad (1)$$

Tato energie ( $\Delta G_V$ ) je složena ze dvou částí, a to entalpické a entropické.

$$\Delta G_V = (H_K - H_L) - T(S_K - S_L) \quad (2)$$

Ukládání molekul kapaliny do krystalické mřížky provází pokles entalpie, čímž dochází k uvolnění krystalizačního tepla ( $H_K - H_L$ ). Pro zachování izotermních podmínek krystalizace je toto teplo nutné odvádět, hodnota  $H_K - H_L$  v rovnici (2) je záporná, což je pro podmínku krystalizace uvedenou v rovnici (1) příznivé. Velikost odvedeného tepla přímo závisí na míře uplatnění mezimolekulových interakcí, především těch, ke kterým nedocházelo v kapalině. [3]

Při krystalizaci dochází k poklesu entropie, jelikož entropie polymerní taveniny  $S_L$  je velká, protože obsahuje neuspořádaná polymerní klubka. Tavenina je soustavou těchto klubek, která se v ní mohou nejrůzněji uspořádat. Naproti tomu po uložení molekul do krystalické mřížky, kde dochází ke znehybnění molekul a jejich orientaci vůči sousedním molekulám určitým způsobem, je entropie takto vzniklého krystalické fáze  $S_K$  menší než entropie fáze amorfnní (taveniny). Hodnota krystalizační entropie ( $S_K - S_L$ ) je tedy záporná, z čehož vyplývá, že výraz  $-T(S_K - S_L)$  z rovnice (2) má kladnou hodnotu, což působí na krystalizaci negativně, jelikož tím dojde k menšímu poklesu volné Gibbsovy energie  $\Delta G$ , který je pro krystalizaci nutný. Vzhledem k této skutečnosti se tedy hlavní hnací silou krystalizace stává pokles entalpie a zároveň je výhodné, když pokles entropie není příliš velký. [3]

Dle faktů popsaných výše, by se dalo předpokládat, že pro krystalizaci bude stačit mírné podchlazení polymerní taveniny pod teplotu tání  $T_m$  a dojde k rovnoměrné krystalizaci v celém objemu taveniny. Ve skutečnosti je však nutné taveninu podchladit na teplotu, která je výrazně nižší než  $T_m$ . Při takovém podchlazení taveniny začnou narůstat krystaly od zárodků. Růst těchto krystalů je komplikován volnou povrchovou energií krystalu  $\sigma$ , která má kladnou hodnotu a významný vliv na změnu volné energie především u malých

krystalů a zárodků, jež mají velký měrný povrch. Aby došlo ke vzniku stabilního krystalizačního zárodku, musí dojít k překonání nukleační bariéry  $\Delta G^*$ , kde krystalizační volná energie nabývá svého maxima. Po překonání  $\Delta G^*$  dochází k dalšímu růstu zárodku za snižování hodnoty změny volné energie  $\Delta G$ . Jakmile  $\Delta G$  nabyde záporných hodnot, zárodek se stává stabilním a následně z něj vznikne malý krystal, který nadále roste. [3]

### 1.1.2 Strukturní

Na schopnost krystalizace polymeru má významný vliv struktura polymeru, a to především konfigurace neboli uspořádání jednotlivých atomů v meru, a mezimolekulární síly. Co se týká konfigurace, tak je žádoucí, aby co nejdelší úseky polymerního řetězce byly geometricky pravidelné s vysokou ohebností a pohyblivostí. Pokud tyto podmínky řetězec polymeru splňuje, může dojít ke krystalizaci, tedy uložení segmentů řetězců do pravidelné krystalické mřížky.

Řetězce splňující podmínku geometrické pravidelnosti jsou takové, u kterých dochází na asymetrickém uhlíku podél řetězce k pravidelnému opakování jeho konfigurace (izotaktický polymer) nebo jejímu pravidelnému střídání (syndiotaktický polymer). [2,3]

Krystalizace jsou schopné i polymery, u nichž dochází k nepravidelnému střídání konfigurace podél řetězce (ataktické polymery). Takové polymery však nesmí obsahovat příliš objemné substituenty na řetězci, aby nebránily pravidelnému uspořádání segmentů do krystalické mřížky. Pokud jsou substituenty příliš velké a na řetězci nepravidelně uspořádané, tak krystalizace neproběhne, a pak je tento polymer nazýván amorfním. Příkladem amorfního polymeru je polystyren (PS), který nekrystalizuje z důvodu přítomnosti objemných substituentů na hlavním řetězci (benzenová jádra), dalšími příklady amorfních polymerů jsou polymethylmethakrylát (PMMA) nebo polykarbonát (PC). [3,5]

Dalším předpokladem, jenž je nezávislý na struktuře řetězce, jsou mezimolekulární síly, u nichž je žádoucí, aby hustota kohezní (soudržné) energie byla co největší, neboť se tím zvýší ochota polymeru krystalizovat. Nejdůležitějšími silami jsou tedy sekundární vazby působící mezi jednotlivými segmenty řetězců nacházejícími se v krystalické mřížce. Síla těchto vazeb musí být dostatečná, aby došlo k převážení efektu tepelného pohybu částí řetězců, jež by vedl k větší neuspořádanosti systému. [2,4]

## 1.2 Nukleace

Nukleace je úvodní fází krystalizace, která musí proběhnout, aby mohlo dojít ke vzniku krystalů, tedy krystalizaci polymeru. Pokud neproběhne nukleace, polymer zůstává v amorfním stavu. Pro proběhnutí krystalizace nestačí pouze podchlazení roztoku či taveniny nebo přesycení roztoku, ale je nutné, aby došlo ke vzniku krystalizačního centra (zárodku).

Tento zárodek může vznikat fluktuacemi hustoty v podchlazené polymerní tavenině, taková nukleace je nazývána homogenní. Ke krystalizaci také může dojít na povrchu cizích částic či nečistot, pak se jedná o nukleaci heterogenní. Oba tyto typy nukleace se řadí mezi primární, což je nukleace probíhající v tavenině či roztoku, kde se nevyskytuje žádná krystalická fáze. Existuje však ještě nukleace sekundární, ke které dochází v okolí již vzniklých krystalů v polymerní tavenině. [2,6]

Předpokládá se, že pro nukleaci existují čtyři důležité teplotní oblasti. První z nich je oblast nacházející se 10-30 °C pod  $T_m$  polymeru, kdy nedochází k růstu krystalů ani za přítomnosti heterogenního nukleačního centra. V oblasti přibližně 20-40 °C pod  $T_m$  může probíhat nukleace heterogenní, tedy na povrchu cizích částic, a počet nukleačních center zůstává v průběhu krystalizace konstantní. Homogenní nukleace v tomto teplotním rozmezí stále není možná. Další oblastí je opět rozmezí teplot 10-30 °C pod  $T_m$ , kde vedle původního heterogenního centra můžou v čase do kritické velikosti dorůst i menší a méně perfektní nukleační centra. Homogenní nukleace může nastat až při výraznějším podchlazení pod  $T_m$  a vzniká velký počet nukleačních center. [7]

### 1.2.1 Homogenní nukleace

K homogenní nukleaci dochází pouze za předpokladu, že polymerní tavenina neobsahuje žádné cizí povrchy ani dříve vzniklé krystalizační zárodky. Jak již bylo zmíněno v kap. 1.2 k tomuto typu nukleace dochází pouze při výrazném podchlazení polymerní taveniny. Příčinou nukleace je náhodný pohyb molekul v tavenině, kdy dojde ke spojení dostatečného množství segmentů a dojde k vytvoření stabilní uspořádané oblasti. S klesající teplotou se počet těchto segmentů potřebných ke vzniku stabilního nuklea snižuje. [8]

Zárodky při homogenní nukleaci vznikají nahodile v prostoru a jejich počet roste přibližně lineárně s časem. Nakonec se počet nukleačních zárodků ustálí na určité hodnotě a dále se jejich počet nemění. Rychlost nukleace se zvyšuje s rostoucím podchlazením

taveniny a také s větším uspořádáním polymerních molekul v tavenině. Pokud tavenina obsahuje ohebné polymerní řetězce, tak dochází ke vzniku primárního zárodku skládáním těchto řetězců. [3,8]

Speciálním případem nukleace je tzv. samonukleace, kdy jako nukleační zárodek slouží zbytky již dříve vzniklých krystalů, tedy v uspořádaných částech taveniny. Tento proces je závislý na teplotní historii polymeru, jelikož malé uspořádané oblasti mohou v polymerní tavenině přetrvávat po dlouhou dobu a po ochlazení se začínají chovat jako nukleační centra. Počet takto vzniklých nukleačních center a také jejich velikost je závislá na teplotě předcházející krystalizace a zároveň na teplotě a době tavení polymeru. Samonukleaci lze snadno rozpoznat u neizotermních krystalizačních pokusů, kde je možné ji analyzovat ze závislosti teploty krystalizace, jelikož pokud tavenina obsahuje nukleační centra, je nutné menší podchlazení taveniny k proběhnutí krystalizace. [3,9]

### 1.2.2 Heterogenní nukleace

Jsou-li v polymerní tavenině obsaženy cizí částice či povrchy (nečistoty, zbytky katalyzátorů nebo krystalů, nukleační činidlo), pak nukleační zárodek vzniká na těchto površích. Povrch takto vzniklého zárodku a nukleační bariéra, která musí být překonána, je menší než u homogenní nukleace. [3]

Tento typ nukleace je u polymerů více obvyklý, jelikož nevyžaduje tak intenzivní podchlazení taveniny. Zároveň je také nepravděpodobné, že by polymerní tavenina neobsahovala žádné nečistoty, které by mohly fungovat jako nukleační centra. Účinek přítomných nečistot může být však i opačný, tedy nemusí nutně nukleaci urychlovat, ale naopak může být jejím inhibátorem. Nastaly i jisté případy homogenní nukleace, kdy bylo podrobnějším zkoumáním zjištěno, že došlo k nukleaci heterogenní, například na aktivních částicích obsažených v atmosférickém prachu. [3,6]

## 1.3 Růst krystalů

Po vzniku stabilního primárního nukleačního zárodku započne fáze růstu krystalů. Růst krystalů sestává z několika dílčích dějů, kdy nejdříve dojde k difuzi polymerních segmentů v tavenině k povrchu vznikajícího krystalu. Následně dochází k adsorpci segmentů na povrch krystalu, čímž dochází k sekundární nukleaci, kdy vzniká plošný zárodek. Molekula se skládá na povrchu vzniklého plošného zárodku. Rychlost růstu krystalů je podmíněna překonáním bariéry sekundární nukleace a transportní bariéry.

Aby došlo k růstu plošného zárodku, musí dojít k poklesu Gibbsovy energie ( $\Delta G$ ). Z podmínky o poklesu volné energie vyplývá důležitý kritický parametr pro růst krystalů, a to nejmenší možná délka segmentu nazývaná kritická délka segmentu  $l^*$ . [3]

Po vytvoření stabilního dvourozměrného zárodku dochází ke skládání řetězců na růstové ploše. Růst probíhá po vrstvách a dochází ke vzniku lamelárního útvaru. Lamela je útvar, jehož rozměry  $a$ ,  $b$  jsou výrazně větší než jeho tloušťka  $l$ , která se pohybuje 5–50 nm. V praxi byl potvrzen matematický předpoklad, že  $l^*$  je nepřímo úměrné podchlazení taveniny, tedy čím větší je podchlazení taveniny, tím menší je kritická délka segmentu. Při větším podchlazení dochází ke vzniku tenčích lamel. Pokud takto zkrystalizovaný polymer opětovně zahřejeme, dojde díky tání a rekrystalizaci ke vzniku lamel s větší tloušťkou.

Závislost rychlosti růstu krystalů, kterou určuje rychlost sekundární nukleace, na teplotě je obdobná jako u nukleace primární. Při zvyšujícím se podchlazení taveniny rychlost stoupá, jelikož dochází ke zvyšování termodynamické hnací síly tohoto fázového přechodu. Při určité teplotě dosáhne rychlost svého maxima a následně dochází k jejímu poklesu, jelikož segmenty řetězců v tavenině nacházející se v blízkosti růstových ploch ztrácí mobilitu. [3,9]

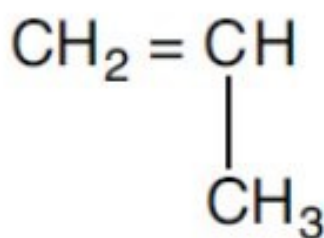


## 2 POLYPROPYLEN

Polypropylen (PP) patří mezi komoditní plasty, které se vyznačují širokým spektrem aplikací a zároveň nízkou cenou. PP lze zařadit do skupiny polyolefinů, kdy se jedná o druhý nejpoužívanější polyolefin, hned za polyethylenem (PE). PP patří mezi termoplasty, což jsou polymery, které je možné opakovaně za zvýšené teploty převádět z tuhého do plastického stavu. [5,10]

Polypropylen poprvé syntetizovali v roce 1951 američtí vědci John Paul Hogan a Robert Banks. Další velký pokrok přišel v roce 1954, kdy byl syntetizován izotaktický polypropylen (iPP) za použití Ziegler – Nattových (ZN) katalyzátorů, a to dvěma na sobě nezávislými vědci, jedním z nich byl Guilio Natta z italské firmy Montecatini a druhým německý chemik Karl Rehn. [5]

Základní surovinou pro výrobu PP je monomer propylen, jehož strukturu lze vidět na obr. 1. Další důležitou surovinou pro polymeraci je katalyzátor, tedy látka, která urychluje reakci, ale nedochází u ní k trvalé chemické změně. Nejběžnějšími komerčními katalyzátory jsou ZN katalyzátory. Původní ZN katalyzátory byly komplexy halogenidů přechodných kovů, nejčastěji chloridu titanitého ( $\text{TiCl}_3$ ) s organokovovou sloučeninou, jakou je například triethylaluminium, který sloužil jako kokatalyzátor pro iniciaci polymerace. Výnos iPP při výrobě s použitím těchto katalyzátorů byl poměrně nízký kolem 30–40 %. Díky dalšímu vývoji katalyzátorů došlo ke zvýšení výnosnosti reakce na 80 %. [11,12]



Obr. 1 Struktura propylenu [5]

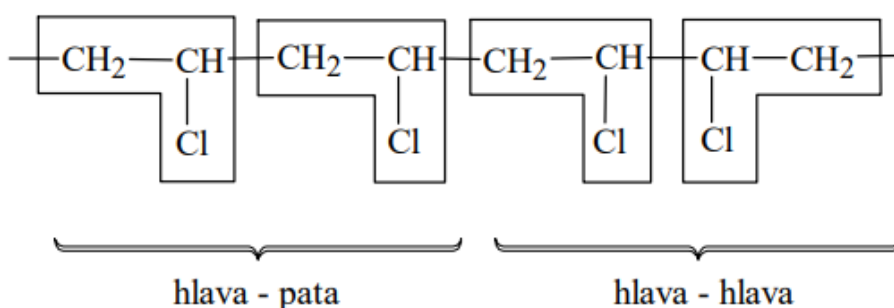
Ke konci 60. let 20. století byly vyvinuty katalyzátory založené na bázi chloridu hořečnatého ( $\text{MgCl}_2$ ) jako podpůrného inertního materiálu, který podporuje adsorpci  $\text{TiCl}_3$ , resp.  $\text{TiCl}_4$ , který je v současnosti více používán. Současně používané systémy jsou modifikovány přidáním interních a externích donorů elektronů, kterými mohou být Lewisovi zásady. Tyto heterogenní ZN katalyzátory na bázi  $\text{MgCl}_2$  jsou v jiné fázi než reakční směs

a jsou přichyceny na povrchu podpůrného materiálu ( $MgCl_2$ ) pro dávkování do reaktoru a řízení růstu polymerního řetězce. Díky tomuto způsobu katalýzy došlo k zvýšení výtěžnosti výroby iPP na více než 100 kg PP/g katalyzátoru a zvýšení indexu izotakticity na 98–99 %. Index izotakticity je definován jako podíl (v %) z hmotnosti polymeru nerozpustný ve vroucím heptanu. [11,12]

V současné době je díky kombinaci dobrých vlastností a nízké ceny velmi využíván. Mezi jeho oceňované vlastnosti patří odolnost proti únavě, skvělá chemická odolnost, lepší tepelná odolnost než ostatní levné termoplasty, vysoká teplota tání a poměrně vysoká pevnost při nízké hustotě. Jedná se o polyolefin s nejnižší hustotou. Díky všem těmto vlastnostem jeho produkce v současné době tvoří přes 25 % poptávky po polymerech na trhu a trh s PP je druhým největším polymerním trhem na světě. Předpokládá se také další růst poptávky, která by dle předpovědí měla u iPP vzrůst z 60 milionů tun v roce 2015 na 120 milionů tun v roce 2030. [11,12]

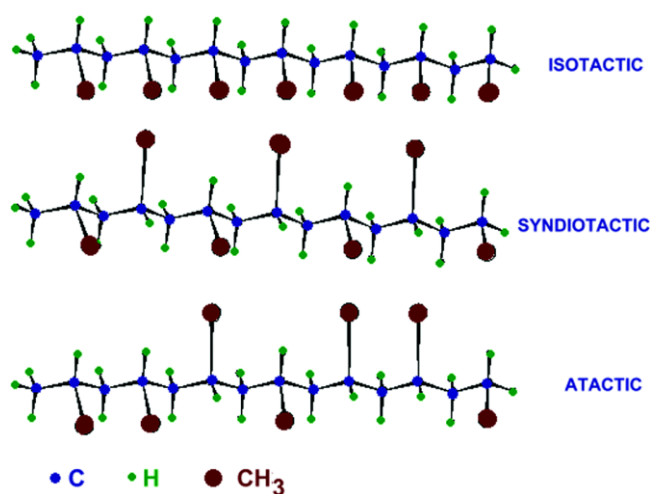
## 2.1 Stereoizomery polypropylenu

Polymerace s ZN nebo metallocenovými katalyzátory je vysoce stereospecifickou reakcí, kdy se molekuly monomeru propylenu se napojují na řetězec jen určitým způsobem, s určitou orientací. Tato orientace závisí na struktuře katalyzátoru, a to krystalické i chemické. Molekuly propylenu se při polymeraci navazují na hlavní řetězec, čímž dochází k nárůstu jeho délky. Při navazování molekul propylenu na hlavní řetězec dochází obvykle ke spojení dvou monomerní jednotek typem spojení hlava – pata (obr. 2). Spojení hlava – hlava (obr. 2) nebo pata – pata není příliš obvyklé, navíc při tomto spojení dochází k narušení krystalické struktury, což vede ke snížení teploty tání polymeru. [12]



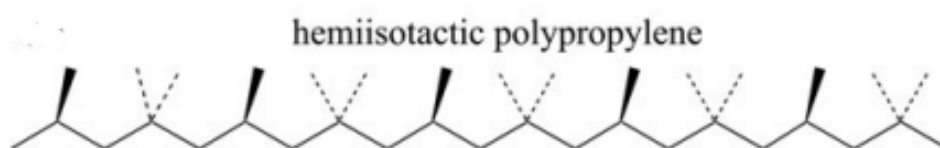
Obr. 2 Schéma spojení hlava – pata, hlava – hlava [2]

Uspořádání, které může PP tvořit, je izotaktické (iPP), syndiotaktické (sPP) nebo ataktické (aPP) (obr. 3). Nejčastějším uspořádáním je u PP izotaktické, kdy jsou všechny methylové skupiny uspořádány na jedné straně polymerního řetězce a mají všechny stejnou konfiguraci. U syndiotaktického uspořádání mají boční methylové skupiny přesně opačnou konfiguraci a jsou střídavě uspořádány po obou stranách polymerního řetězce. Dva zmíněné typy iPP a sPP jsou schopné krystalizace, jelikož mají pravidelnou strukturu řetězce, větší podíl krystalické fáze má iPP. Ataktický polypropylen má boční methylové skupiny uspořádány náhodně kolem hlavního řetězce, nemá tudíž pravidelnou strukturu, z čehož vyplývá, že aPP je amorfní. [12,13]



Obr. 3 Stereoizomery polypropylenu [13]

U většiny komerčních typů PP převažuje izotaktické uspořádání s malým ataktickým podílem. Množství segmentů s uspořádáním izotaktickým, syndiotaktickým nebo ataktickým závisí na podmínkách polymerace a použitím katalyzátoru. Nové metallocenové katalyzátory umožňují vytvoření dalších uspořádání řetězce, například hemiisotaktické (obr. 4). Při tomto uspořádání je většina methylových skupin na jedné straně řetězce (stejně jako u iPP), avšak v pravidelném intervalu jsou methylové skupiny uloženy na druhé straně řetězce. [12]

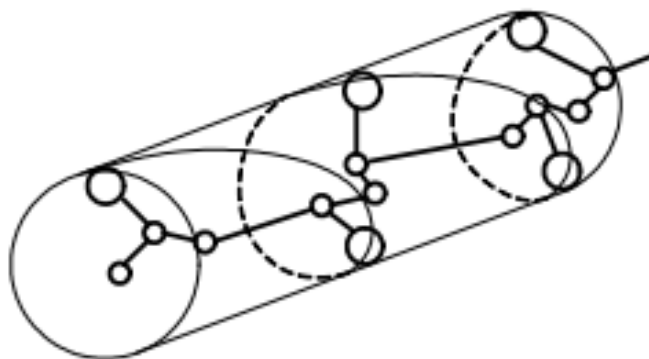


Obr. 4 Stereoizomer polypropylenu – hemiizotaktický polypropylen [11]

## 2.2 Nadmolekulární struktura polypropylenu

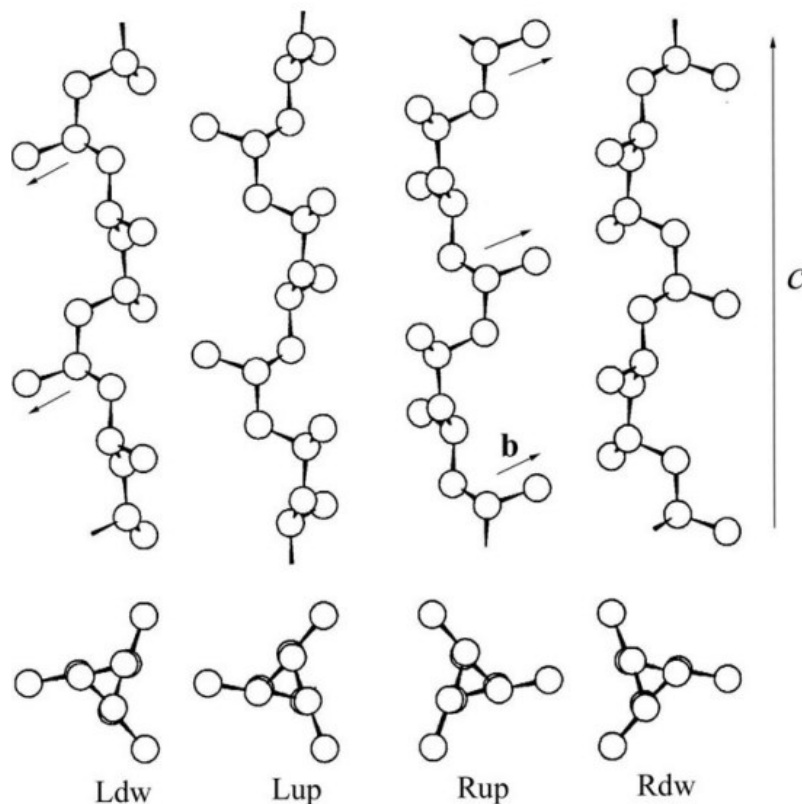
Polypropylen patří mezi polymorfní polymery, které se mohou vyskytovat v několika krystalických modifikacích. Jednotlivé krystalické modifikace vznikají za určitých krystalizačních podmínek, mezi které patří tlak, teplota a rychlost chlazení. Různé modifikace mohou existovat v polymeru současně a může docházet k přechodu mezi dvěma modifikacemi, pokud dojde ke změně podmínek. [12]

Izotaktický polypropylen existuje ve 3 krystalických formách, jimiž jsou  $\alpha$  (monoklinická),  $\beta$  (trigonální) a  $\gamma$  (ortorombická). Další formou iPP je také mezomorfni neboli smektická forma, která má uspořádání ležící mezi amorfni a krystalickou fází. Ve všech zmíněných modifikacích má iPP stabilní konformaci šroubovice  $3_1$  (obr. 5), kdy se v jednom otočení řetězce nachází 3 monomerní jednotky, tedy každá třetí methylová skupina je ve stejné poloze. [5,13]



Obr. 5 Šroubovicová konformace iPP [2]

Šroubovice iPP mohou být pravotočivé nebo levotočivé. Tyto šroubovice můžeme rozdělit ještě podle orientace vazebných vektorů  $b$  vzhledem k ose  $c$  (obr. 6). Vazebné vektory  $b$  spojují uhlíkové atomy hlavního řetězce s prvním atomem postranní skupiny (v případě iPP se jedná o skupinu  $-\text{CH}_3$ , a tudíž prvním atomem je také uhlík C). [14]

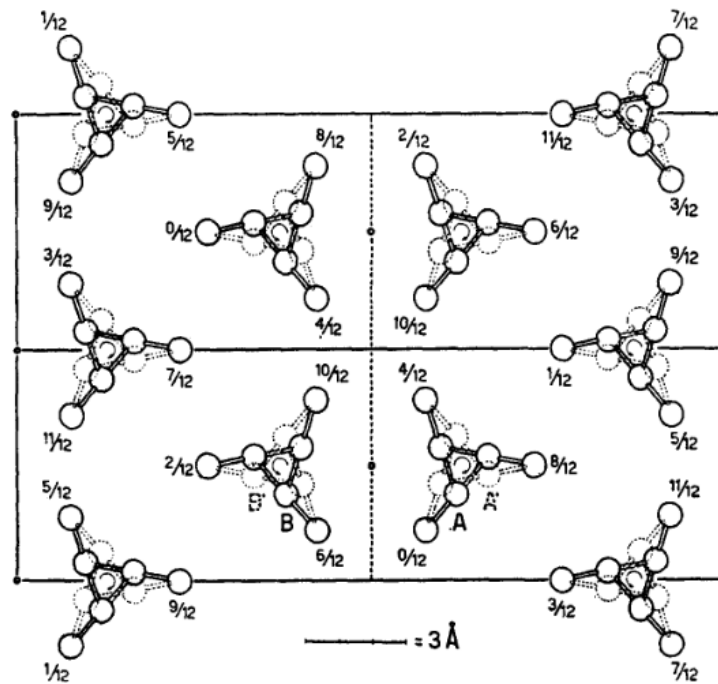


Obr. 6 Konformace iPP v krystalické fázi: zleva levotočivá šroubovice dolů (Ldw) a nahoru (Lup), pravotočivá šroubovice nahoru (Rup) a dolů (Rdw) [14]

### 2.2.1 $\alpha$ - modifikace iPP

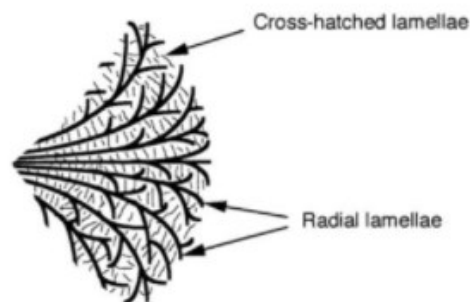
$\alpha$  - modifikace polypropylenu ( $\alpha$ iPP) je nejběžnější krystalickou formou iPP, která byla poprvé popsána v letech 1955–1960 vědci Nattou a Corradinim. V roce 1960 byla těmito vědci popsána geometrie elementární buňky jako monoklinická s rozměry  $a = 6,65 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,96 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,50 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99,3^\circ$ . Krystalická struktura  $\alpha$ iPP je znázorněna na obr. 7. [14]

$\alpha$ iPP vzniká za běžných krystalizačních podmínek při krystalizaci z taveniny nebo při dloužení u orientovaných vláken. Hustota této modifikace je  $0,946 \text{ g/cm}^3$  a teplota tání kolem  $170^\circ\text{C}$ . U  $\alpha$ iPP může docházet k poruchám uspořádání, které je způsobeno náhodným uspořádáním šroubovic nahoru a dolů. Tyto dva typy šroubovic se mohou vzájemně nahrazovat v krystalické mřížce při zachování stejných sterických interakcí se sousedními řetězci. [5,14]



Obr. 7 Krystalická struktura  $\alpha$ -modifikace iPP [15]

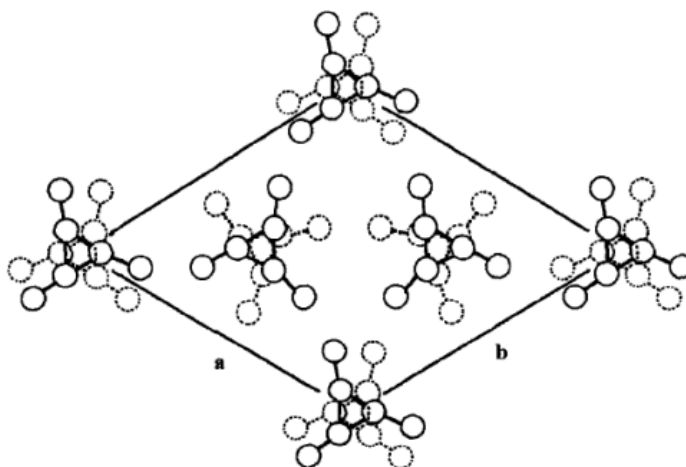
Monoklinické elementární buňky se skládají do lamel o tloušťce 50–200 Å. U lamel dominuje růst v radiálním směru, avšak může docházet k růstu tangenciálnímu, kdy se tangenciální lamela rozvětzuje přibližně kolmo na plochu radiální lamely (obr. 8). Tento růst vytváří „křížově šrafovanou“ (cross-hatched) strukturu lamely, které následně agregují za vzniku sférolitů. U lamelární struktury lze sledovat negativní, pozitivní nebo smíšený dvojlom. Negativní dvojlom je sledován u sférolitů tvořených převážně radiálními lamelami, naopak pozitivní dvojlom je u sférolitů s převážným množstvím tangenciálních lamel. Smíšený dvojlom nastává u sférolitů, u kterých nepřevažuje ani jeden druh lamel a pozitivní a negativní sférolity tvoří odlišné Maltézské kříže. [12]



Obr. 8 Schématické zobrazení struktury lamely  $\alpha$ iPP [16]

### 2.2.2 $\beta$ - modifikace iPP

Metastabilní  $\beta$  - modifikace polypropylenu ( $\beta$ iPP), která byla poprvé popsána Keithem v roce 1959 a bylo známo, že tato modifikace má nějakou formu hexagonální symetrie. Turner-Jones a Cobbold navrhli hexagonální elementární buňku s rozměry  $a = b = 19 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,5 \text{ \AA}$ . Tato elementární buňka byla složena z 9 řetězců a nikdy nebylo objasněno, jak by mohlo dojít k uložení tak velkého počtu řetězců do elementární buňky. Struktura byla objasněna v roce 1994 Meillem a nezávisle na něm i Lotzem. Oba týmy došly ke zjištění, že  $\beta$ iPP má trigonální buňku s parametry  $a = b = 11,03 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,5 \text{ \AA}$ . Struktura byla objasněna díky analýze elektronových difrakčních obrazců. Struktura  $\beta$ iPP je znázorněna na obr. 9. [14,15]



Obr. 9 Krystalická struktura  $\beta$ iPP [17]

Keith a Padden zjistili, že sférolity  $\beta$ -modifikace mohou u iPP zkrystalizovat v teplotním rozsahu  $128\text{--}132 \text{ }^\circ\text{C}$  (velké zchlazení taveniny) a to při běžných podmínkách velmi sporadicky. Avšak při specifických krystalizačních podmínkách, například při použití metody teplotního gradientu nebo přidavek  $\beta$  nukleačních činidel, lze získat vysoký podíl  $\beta$ -modifikace iPP. U  $\beta$ iPP lze sledovat negativní dvojlom pod polarizačním mikroskopem. Rychlost růstu sférolitů  $\beta$ iPP oproti  $\alpha$ iPP je až o 70 % v teplotním rozpětí  $141 \text{ }^\circ\text{C}$  až po  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ , mimo tuto teplotní oblast rostou rychleji sférolity  $\alpha$ iPP. [12,16]

$\beta$ -modifikace má oproti  $\alpha$  - modifikaci nižší teplotu tání kolem  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  a také nižší hustotu  $0,921 \text{ g/cm}^3$ .  $\beta$ iPP se vyznačuje vysokou rázovou houževnatostí a dloužitelností, tato krystalická modifikace má také nižší citlivost k fotooxidaci. [5]

### 2.2.3 $\gamma$ - modifikace iPP

$\gamma$ -modifikace iPP ( $\gamma$ iPP) byla poprvé pozorována Addinkem a Beitemem v roce 1961. Zpočátku byla krystalická struktura  $\gamma$ iPP považována za triklinickou s podobnými rozměry jako  $\alpha$ -fáze. Později bylo zjištěno, že  $\gamma$ iPP má ortorombickou elementární buňku obsahující nerovnoběžné, křížené lamely. [12,14,15]

$\gamma$ -fáze nevzniká za běžných krystalizačních podmínek. K jejímu vzniku může dojít v iPP s nízkou molekulární hmotností ( $M \cong 6000$ ), při polymeraci za zvýšeného tlaku nebo se vyskytuje u kopolymerů obsahujících 5–20 molárních % etylenu nebo jiného olefinu, např. 1 – buten. Pokud je iPP vyroben za pomoci metallocenových katalyzátorů, pak dochází ke krystalizaci z taveniny za atmosférického tlaku i u vzorků s vysokou molární hmotností. Takto vyrobené vzorky krystalizují jako směs  $\alpha$  a  $\gamma$  modifikace, relativní množství  $\gamma$ iPP je zvyšováno přítomností stereo a regio defektů podél řetězce iPP. Za atmosférického tlaku je přítomna v iPP  $\alpha$ -fáze, avšak při zvyšování tlaku s ní začíná koexistovat i  $\gamma$ -fáze a při tlaku 200 MPa začíná být  $\gamma$ -fáze převládající. Hustota této modifikace je přibližně stejná jako u  $\alpha$ -fáze a teplota tání se pohybuje kolem 135 °C. [5,12,14]

### 2.2.4 Mesomorfní (smektická) forma

Smektická forma iPP nebo fáze konformační poruchy je nekrystalická fáze, svým uspořádáním se nachází mezi krystalickou a amorfní fází. Experimenty ukázaly, že se jedná o parakrystalickou fázi, která vyplývá z deformované krystalické mřížky. Mezi defekty mřížky patří například atomy vytlačené z krystalické mřížky nebo elementární buňky, změny ve skládání řetězců nebo přítomnost atomů cizího materiálu v mřížce, které narušují strukturu sférolitu. Vznik této fáze může být podpořen rychlým chlazením taveniny. Stejně jako  $\beta$ -modifikace má tato forma nižší teplotu tání a menší stabilitu než  $\alpha$ -modifikace. [12,14,18]

## 2.3 Krystalizace polypropylenu

Izotaktický polypropylen je jedním z nejpoužívanějších komoditních polymerů současnosti. Jeho krystalizací může vznikat několik různých krystalických modifikací v závislosti na krystalizačních podmínkách. Tyto modifikace mohou mít široké spektrum vlastností, což vysvětluje úspěch iPP na trhu. V kap. 1.2 výše byly zmíněny dva základní



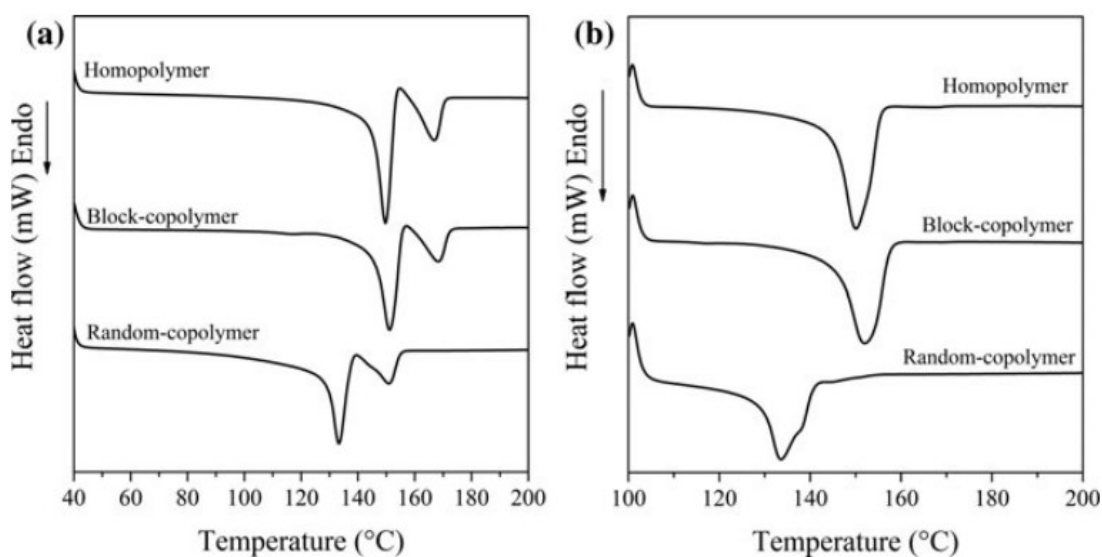
způsoby nukleace polymerů, přičemž iPP se týká především druhý způsob, a to nukleace heterogenní. U iPP jsou používány speciální aditiva, známá jako nukleační činidla, která fungují jako heterogenity v materiálu a urychlují nukleaci, a tím i celý proces krystalizace. V jejich přítomnosti může krystalizace probíhat při vyšších teplotách.

V průmyslové praxi je běžná kopolymerace iPP s malým množstvím polyethylenu (PE) pro zlepšení houževnatosti a také pro větší odolnost nižším teplotám. Kopolyмеры iPP s PE bývají blokové nebo statistické. V současné době jsou nukleační činidla používána u homopolymeru i všech druhů kopolymerů iPP. [10]

Důležitým parametrem každého semikrystalického polymeru je teplota tání a ta v případě homopolymeru a kopolymerů iPP může variovat od 100 do 180 °C. Teplota tání závisí na molekulární struktuře, kdy čím pravidelnější struktura, tím vyšší teplota tání. Z tohoto tak vyplývá, že statistický kopolymer má nejnižší teplotu tání, jejíž hodnota však závisí ještě na vzniklé krystalické modifikace iPP. Pokud vzniká  $\beta$ -modifikace, pak je teplota nižší než v případě  $\alpha$ -modifikace iPP.

V kap. 2.2.1 bylo zmíněno, že iPP je polymorfním polymerem a vyskytuje se ve čtyřech krystalických formách. Jedná se o stabilní  $\alpha$ -modifikaci, která vzniká za běžných krystalizačních podmínek. Další krystalickou formou je  $\beta$ -modifikace, která vyžaduje zvláštní podmínky nebo použití speciálních nukleačních činidel. Poslední dvě formy,  $\gamma$ -modifikace a smektická forma, nejsou průmyslově důležité ani vyráběné ve velkých množstvích. Jejich přítomnost však může mít mírný vliv na vlastnosti výsledného polymeru.

Při zaměření se na  $\beta$ -modifikaci bylo dokázáno, že ke vzniku této formy dochází pouze v určitém teplotním rozpětí, které leží mezi 100 a 140 °C. Při zkoumání této modifikace bylo zjištěno, že  $\beta$ -modifikace má tzv. „melting memory effect“, toto specifické chování můžeme sledovat na obr. 10 níže. [10]



Obr. 10 Křivky tání naměřené na DSC pro  $\alpha$ -nukleovaný iPP homopolymer, statistický a blokový kopolymer při zahřívání z 25 °C (a) a 100 °C (b) [10]

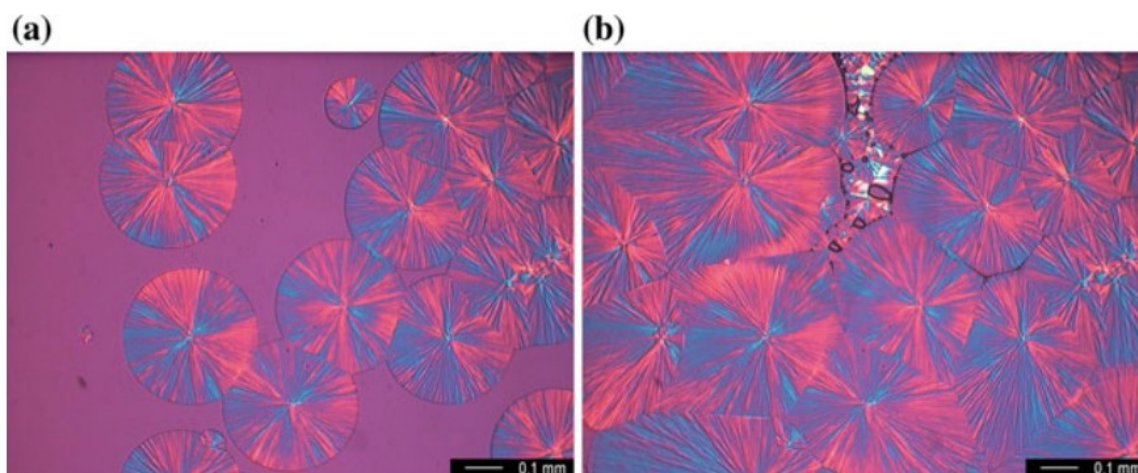
Z obr. 10a a 10b je patrné, že rozdíl v průběhu křivky je způsoben teplotou, na kterou byl polymer zchlazen před měřením křivek tání. Pokud byl zchlazen pouze na 100 °C (obr. 10b), pak můžeme sledovat pouze jeden pík, který odpovídá tání  $\beta$ -modifikace. Pokud se zaměříme na druhý případ, kdy byl polymer zchlazen na 25 °C a následně měřena křivka tání, můžeme vidět dvojitý pík na záznamu DSC. Ke vzniku dvojitého píku dochází, protože při předchozím zchlazení polymeru pod 100 °C (pod teplotu  $\alpha \rightarrow \beta$  transformace) dojde k vytvoření malého množství  $\alpha$ -nukleí. Takto vzniklá nuklea působí jako velmi silná  $\alpha$ -nukleační centra při zahřívání vzorku a následně díky nim dochází k  $\beta\alpha$ -rekrytalizaci. Celkový průběh tání tohoto vzorku se sestává ze 3 procesů, jimiž jsou tání  $\beta$ -fáze,  $\beta\alpha$ -rekrytalizace a následnému tání  $\alpha$ -fáze. [10]

### 2.3.1 Nukleace

#### Homogenní nukleace

Stejně jako u ostatních polymerů může u iPP docházet k homogenní nebo heterogenní nukleaci, která je tedy výrazně častější. Nejdříve je pozornost soustředěna na homogenní nukleaci, což je naprosto náhodný proces, kdy může dojít ke vzniku nuklea v jakémkoliv čase a místě taveniny. Výsledkem této nukleace je spíše nehomogenní materiál, jelikož velikost jednotlivých sférolitů se může významně lišit v závislosti na čase, během něhož

probíhal jejich růst. Rozdíl ve velikosti jednotlivých sférolitů je velmi dobře viditelný na obr. 11 níže. [10]



Obr. 11 Krystalizace iPP homopolymeru při teplotě 130 °C po čase 60 min (a) a 130 min (b) [10]

Na rozhraní dvou sférolitů na obr. 11 lze pozorovat dva druhy rozhraní. Prvním typem je rozhraní ve tvaru rovné čáry, které značí, že sférolity byly vytvořeny ve stejném čase. Pokud jednotlivé sférolity vznikly v různých časech krystalizace, pak má jejich rozhraní tvar hyperboly.

Dle tvaru rozhraní mezi sférolity je možné rozdělit nukleaci na termální a atermální, kdy druh nukleace závisí na krystalizačních podmínkách. K termální nukleaci dochází při malém podchlazení taveniny, při tomto způsobu nukleace se počet nukleí mění v čase a rozhraní mezi nimi je zakřivené (tvar hyperboly). Pokud dochází ke vzniku krystalizačních zárodků v brzkých fázích krystalizace a jejich počet je po celou dobu konstantní, pak lze hovořit o nukleaci atermální, kdy je rozhraní mezi sférolity reprezentováno rovnou čarou. K této nukleaci dochází typicky při větším podchlazení polymerní taveniny. [10]

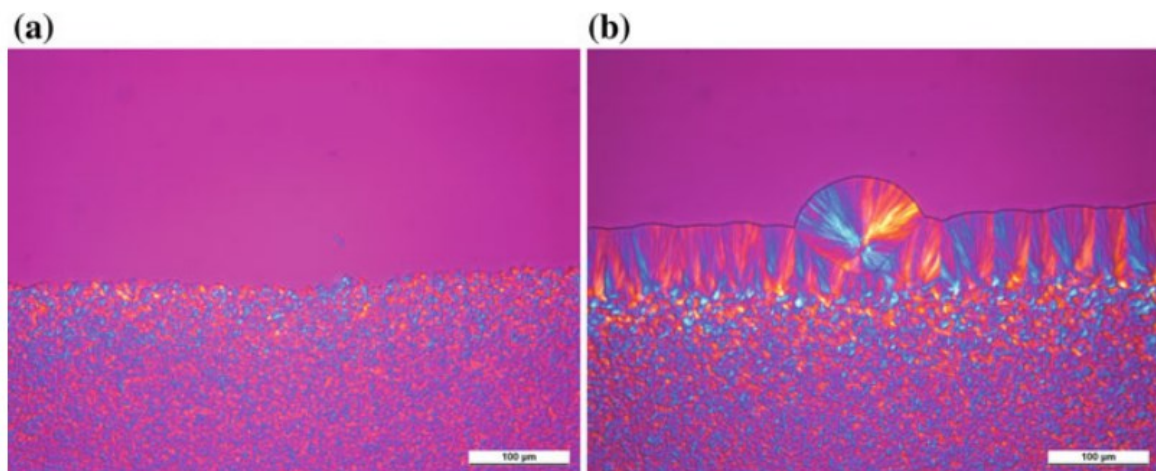
### Heterogenní nukleace

U heterogenní nukleace dochází ke vzniku primárního zárodku na cizím povrchu, který je obsažen v materiálu. Je známo, že téměř každá heterogenita má jistou míru schopnosti fungovat jako nukleační činidlo. Existují však požadavky, které by měly nukleační činidla splňovat a to jsou [10]:

- mít větší povrchovou energii než iPP, jelikož polymer bude smáčet povrch nukleačního činidla

- být přítomny jako heterogenní povrchy při krystalizaci
- při teplotě procesu být tepelně stabilní
- mít vyšší teplotu tání než iPP

Na obr. 12 je jasně vidět, že v přítomnosti nukleačního činidla probíhá krystalizace značně větší rychlostí než u nenukleanovaného iPP. Tuto vyšší rychlost způsobuje přítomnost velkého počtu nukleačních center. Vzhledem k faktu, že již v brzké fázi krystalizace je přítomno velké množství nukleí, tak nukleace může proběhnout atermálně. [10]



Obr. 12 Krystalizace nukleovaného iPP při 140 °C po čase 14 min (a) a po 145 min (b) (dolní část materiálu je nukleovaná) [10]

Dle dat známých z literatury lze říci, že nukleační činidla napomáhají krystalizačnímu procesu a v jejich přítomnosti dochází k posunutí hodnoty teploty krystalizace ( $T_c$ ) směrem k vyšším teplotám ve srovnání s nenukleanovaným iPP. Také bylo zjištěno, že při tomto typu nukleace dochází v průběhu krystalizace ke vzniku lamel s větší tloušťkou a také výsledná krystalinita polymeru může být větší. Použité nukleační činidlo také může ovlivnit některé mechanické či optické vlastnosti, kvůli čemuž jsou tato činidla hojně využívána. [10]

### 2.3.2 Nukleační činidla

Nukleační činidla jsou široce používaná aditiva pro iPP, která přispívají k vylepšení zpracovatelských, mechanických a optických vlastností. Nukleační činidla způsobují vznik velkého množství nukleačních center, což vede k růstu sférolitů menších rozměrů, čímž se výrazně zlepšují optické vlastnosti. Již bylo zmíněno, že tato činidla posouvají hodnotu  $T_c$  směrem k vyšším teplotám, proto je při zpracování možné výsledné výrobky vytáhnout

z formy při vyšší teplotě, čímž dojde k urychlení procesu. Krystalizace v přítomnosti nukleačních činidel je kompletnější a výsledná krystalinita vyšší. U nukleovaných materiálů lze sledovat zlepšení mechanických vlastností, například vyšší pevnost v tahu, tuhost, modul pružnosti v ohybu. Naopak rázová houževnatost je u nukleovaného iPP menší. [12]

Vysoká krystalinita nukleovaného iPP může negativně ovlivnit odolnost proti radiační sterilizaci a také snížit účinnost světelných stabilizátorů. Nukleovaný iPP se vyznačuje zvýšenou jasností v důsledku vyšší rychlosti chlazení a menší velikostí sférolitů. Z uvedených důvodů dochází k menšímu rozptylu světla při průchodu materiálem. Menší sférolity mohou u některých aplikací způsobit tvrdší a skvrnám odolný povrch. Nukleovaný iPP se používá ve výrobě potravinových obalů, automobilových dílů, injekčních stříkaček a různých úložných nádob do domácnosti. [12]

### **$\alpha$ -nukleační činidla**

$\alpha$ -nukleační činidla jsou taková, která vedou ke krystalizaci iPP za vzniku krystalické  $\alpha$ -modifikace. Tato činidla lze dle fyzikálních vlastností rozdělit na 2 skupiny, první jsou klasické částicové systémy s disperzním mechanismem. U částicových systémů je nejdůležitější velikost částic a rozdíl polaritativity oproti polymeru iPP. Mezi typická částicová činidla patří mastek, slída, oxid křemičitý a dále také organické benzoáty, organofosfáty, polymerní nukleační činidla. [19,20]

Druhou skupinou jsou rozpustné systémy, které se při zahřívání postupně rozpouští a při rekrystalizaci definují stupeň disperze. Pro tuto skupinu je důležitá rozpustnost, která je závislá na rozdílu polaritativity a výsledný tvar vzniklého krystalu. Do druhé skupiny patří hojně využívaná nukleační činidla a zjasňující látky na bázi sloučenin sorbitolu, které se nazývají organogelátory. [19,20]

Organogelátory mají poměrně nízkou molekulovou hmotnost a po jejich přidání do organických kapalin vytváří organogely. Jedná se o činidla, která mají amfifilní povahu a po přidání do organického rozpouštědla vytváří vláknité struktury. Lipofilní část činidla se solubilizuje v organickém rozpouštědle, zatímco jejich polární část je schopna se poměrně silně vázat pomocí vodíkové nebo iontové vazby, což je nezbytné pro vznik stabilní trojrozměrné sítě gelu. Na rozdíl od částicových činidel se organogelátory rozpouští v tavenině iPP. Při ochlazení taveniny polymeru dochází nejdříve ke krystalizaci nukleačního činidla ve formě trojrozměrné vláknité sítě v nano měřítku. Tato síť s velkým

povrchem následně slouží jako nukleační zárodek pro krystalizaci iPP. Díky síti dochází ke vzniku velmi malých polymerních krystalů. [19]

Mezi nejběžnější nukleační činidla patří: 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) (MBDS) and 1,2,3,4-bis-(3,4-dimethylbenzyliden sorbitol) (DMDBS). DMDBS je nejúspěšnějším zjasňovacím činidlem a je znám pod komerčním názvem Millad 3988. Pokud je jeho přídavek vyšší než 0,2 %, tak je jeho účinnost 55–65 %. Při přídavku 0,2 % do PP vzroste tuhost vzniklého homopolymeru PP až o 30 %. Millad 3988 je také velmi účinný v redukci zákalu, kdy dochází ke snížení zákalu polymeru z 90 na 28 %. [19]

### **$\beta$ -nukleační činidla**

Za běžných krystalizačních podmínek vzniká pouze malé množství  $\beta$ -modifikace iPP jako doplněk ke vznikající  $\alpha$ -modifikaci. Vyššího obsahu  $\beta$ -fáze může být dosaženo za pomoci vysokých  $T_c$ , velkých teplotních gradientů nebo rychlým zchlazením taveniny na 130-135 °C. Další možností pro získání  $\beta$ iPP je použití  $\beta$ -nukleačních činidel. Mnoho vápenatých karboxylátů s různou chemickou strukturou bylo zkoumáno a zjištěno, že se jedná o účinná  $\beta$ -nukleační činidla. Vápenaté soli kyseliny suberové a pimelové mají velkou selektivitu a účinnost pro přípravu  $\beta$ iPP.

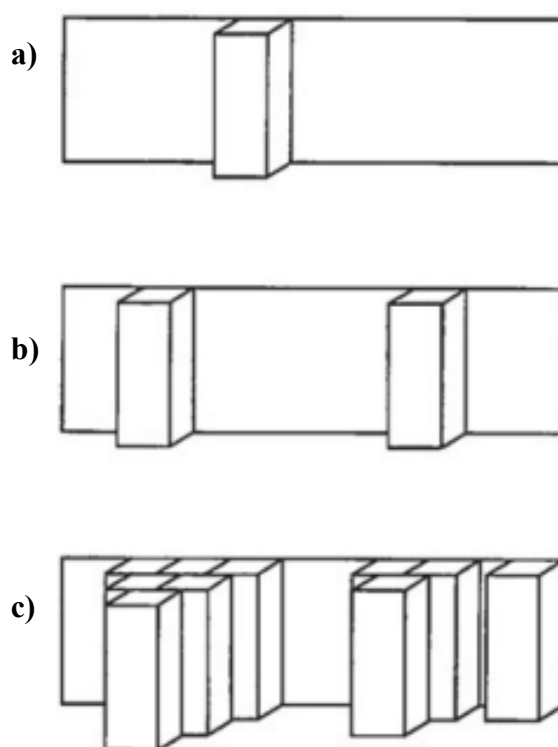
Jedním z nejúčinnějších  $\beta$ -nukleačních činidel je komerčně dostupný N, N'-dicyklohexyl-2,6-naftalen dikarboxamid, který je znám pod obchodním názvem NJStar NU-100. Výsledný polymer krystalizovaný s tímto činidlem má vysoký obsah  $\beta$ -fáze. Krystalizace je však silně závislá na koncentraci činidla, bylo dokázáno, že minimální přídavek činí 0,03 hm% pro výrazné změny v mechanických vlastnostech výsledného polymeru. Pokud je přídavek minimálně 0,03 hm% dochází také ke zvýšení  $T_c$ . [19]

### **2.3.3 Růst krystalů**

Po vytvoření stabilního krystalizačního zárodku nastává druhá elementární fáze krystalizace, a tou je růst krystalů. Mechanismus růstu je možné vysvětlit na základě mechanismu sekundární nukleace. Dle teorie týkající se sekundární nukleace můžeme růst krystalů rozdělit na 3 režimy, které se liší rozsahem chlazení taveniny. Režim I nastává při vysokých teplotách a malých podchlazení taveniny. Sekundární zárodek se vytváří na ploše primárního a následně je celá plocha pokryta jednou vrstvou krystalů (obr. 13a).

Takto vytvořená krystalická struktura je velmi pravidelná a vzniká poměrně pomalu. U režimu I je růst krystalické vrstvy rychlejší než povrchová nukleace. [10]

Pokud dochází k většímu zchlazení taveniny, dostáváme se k režimům II a III, kdy dochází ke vzniku terciálních a dalších zárodků. Vznikající struktura není již příliš pravidelná a obsahuje více defektů, avšak rychlost růstu krystalů je rychlejší než v případě režimu I. Při režimu II (obr. 13b) se rychlosti růstu krystalické vrstvy a povrchové nukleace v podstatě rovnají. U režimu III (obr. 13c) převládá rychlostí povrchová nukleace nad rychlostí růstu krystalické vrstvy. [10]



Obr. 13 Režimy krystalizace PP: režim I (a), režim II (b), režim III (c) [10]

## 2.4 Plniva

Plniva jsou do všech polymerů, tedy i do PP, přidávána za účelem snížení ceny výrobku nebo zlepšení mechanických vlastností materiálu. První typ plniv má velmi nízkou cenu a přidávají se především pro vytvoření objemu bez použití velkého množství dražšího polymeru potřebného pro danou aplikaci. Tato plniva mohou zvýšit tvrdost či tepelnou odolnost materiálu. Zpevňující plniva slouží především pro zlepšení mechanických vlastností jako je pevnost v tahu, modul pružnosti a také zvyšují tepelnou odolnost materiálu. Mezi zpevňující plniva patří slída, wollastonit, vlákna (např. skleněná, uhlíková). Dalšími

běžně používanými plnivy pro PP jsou uhličitan vápenatý, mastek, skleněné kuličky a již zmíněná zpevňující plniva. [12]

#### 2.4.1 Uhličitan vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ )

Jedná se o nejvíce používané plnivo pro polyolefiny. Hlavním cílem jeho přidávání do polymerů je nahrazení části objemu polymeru tímto plnivem pro snížení ceny materiálu. Komerčně používané produkty obsahují obvykle 95–98 %  $\text{CaCO}_3$ , zbytek je tvořen oxidů kovů.  $\text{CaCO}_3$  je minerál, který se hojně vyskytuje v zemské kůře, může se zde nalézat ve formě vápence, křídly či mramoru. Další možností je chemicky vysrážený  $\text{CaCO}_3$ , jenž se vyznačuje jednotnou velikostí částic a má předvídatelné vlastnosti. Běžně se částice  $\text{CaCO}_3$  používají v plnění 10–60 % a podrobují se povrchové úpravě či se používá přídavek jiné látky, která napomáhá jejich navázání na polymer (vazbové činidlo). Takto upravený  $\text{CaCO}_3$  může zvyšovat tuhost, tvrdost a rozměrovou stálost. PP plněný  $\text{CaCO}_3$  lze použít na části automobilů, zahradní nábytek. [5,12,21]

#### 2.4.2 Mastek

Mastek se také řadí mezi běžně používaná plniva pro polyolefiny. Jedná se o hojně vyskytující minerál. Chemicky se jedná o hydratovaný křemičitan hořečnatý ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). Minerál je relativně měkký a kluzký, jeho účinek je podobný jako u  $\text{CaCO}_3$ , avšak oproti němu mastek více zvyšuje modul pružnosti v ohybu, a naopak snižuje více rázovou houževnatost. Běžně se používá v plněních do 50 % a velikost jeho částic se pohybuje mezi 1–100 mikrony. Celkově toto plnivo zaručuje vyšší tuhost, lepší povrchový vzhled, rozměrovou stabilitu a menší smrštění při zpracování. PP plněný mastkem se používá v automobilovém průmyslu na různé díly, např. nárazníky, části karoserie, palubní desky a obložení interiéru. [5,12]

#### 2.4.3 Dřevěná moučka

Patří mezi organická plniva používaná pro PP, které je vyráběno broušením tvrdého dřeva a někdy míseno se skořápkami ořechů. Jedná se o velmi dostupné plnivo s nízkou cenou, a především nízkou hmotností. Velikost částic se pohybuje mezi 70–500  $\mu\text{m}$ . Dřevěná moučka zvyšuje tuhost materiálu, avšak má nízkou tepelnou stabilitu, může se rozkládat okolo 190–200 °C. Polární povrch tohoto plniva také může způsobovat špatné přilnutí k polymerní matici. [12]



#### 2.4.4 Skleněná vlákna

Skleněná vlákna jsou nejvíce používaným zpevňujícím plnivem pro termoplasty. Tato vlákna jsou používána především pro zlepšení pevnosti a tuhosti polymeru. Skleněná vlákna také zlepšují jednu konkrétní vlastnost, která brání zařazení polyolefinu mezi tzv. inženýrské plasty, a tou je tepelná odolnost, kterou plnění vlákny výrazně zlepšuje. Většina plastu je vyztužována vlákny z E skla, což je borosilikátové sklo s nízkou odolností vůči kyselinám, slušnou odolností proti zásadám a výbornými elektroizolačními vlastnostmi. Přes jejich široké využití, zpracování takto plněných materiálů je složité. Vlastnosti výsledného materiálu se mohou lišit v různých směrech a jsou značně ovlivněny délkou vláken. Další nevýhodou je vysoká hustota skla, která je 2,5 násobná oproti polyolefinům, což způsobuje velkou hmotnost plastových výrobků plněných skleněnými vlákny. Vysoká hmotnost není žádoucí především v automobilovém průmyslu, kde se snaží jít spíše směrem k nižším hmotnostem dílů. [12,21]

#### 2.4.5 Oxid křemičitý

Oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ), neboli silika, může být syntetický nebo přírodní a využívá se hojně v různých polymerních systémech.  $\text{SiO}_2$  se vyznačuje nízkým koeficientem tepelné roztažnosti a vysokou tuhostí, což vede ke zvýšení modulu výsledného polymeru. Jelikož však jeho částice nejsou vločkovité a nejsou dostatečně malé, pak přídavek tohoto plniva není příliš efektivní, protože je zde malá plocha plniva ve styku s polymerem. Celkový vliv na zpevnění materiálu je poté menší než u slídy. [21]

Pokud se zaměříme na syntetickou siliku, tak existují dva druhy, a to vysrážená a pyrogenní silika. Oba tyto typy se vyznačují velmi malými částicemi. Srážená silika se vyrábí z roztoků křemičitanu sodného (tekuté sklo), kdy roztok je připraven rozpuštěním například písku v roztoku hydroxidu sodného. Srážení se následně provádí úpravou pH za pomoci kyseliny (většinou kyseliny sírové). Po procesu srážení následuje sušení, prosévání a mletí. Takto připravená silika je amorfní a její částice jsou velmi podobné částicím sazí. Vysrážená silika obsahuje primární částice o velikosti 5–100 nm, které následně agregují do větších struktur, kterým se říká efektivní částice. Významnou vlastností vysrážené siliky je její cca 10 % obsah vody. Tento obsah je tvořen třemi druhy vody, a to jsou povrchové silanoly, voda vázaná vodíkovou vazbou a volně vázaná voda, která tvoří asi 5 % hmotnosti plniva a lze ji odstranit sušením na 105 °C. [22]

Pyrogenní silika je připravována v plynné fázi, nejčastěji hydratací chloridu křemičitého. Tato reakce je prováděna v plameni při teplotě 1000 °C nebo vyšší. Pevný produkt je následně separován za pomoci cyklonu nebo filtrů a obsahuje malé množství zbytkového chlorovodíku, který je nejčastěji odstraňován pomocí proudu horkého vlhkého vzduchu. Díky vysoké teplotě při zpracování pyrogenní silika oproti srážené absorbuje méně vody, při 105 °C se obvykle odpaří méně než 1,5 % vlhkosti.

Oba druhy siliky se využívají především jako zpevňující plniva pro elastomery. Srážená silika má velké využití ve výrobě pneumatik a podešví, zatímco pyrogenní je využívána především pro silikony a v nátěrových hmotách, tmelech a lepidlech. [22]

### Modifikace oxidu křemičitého

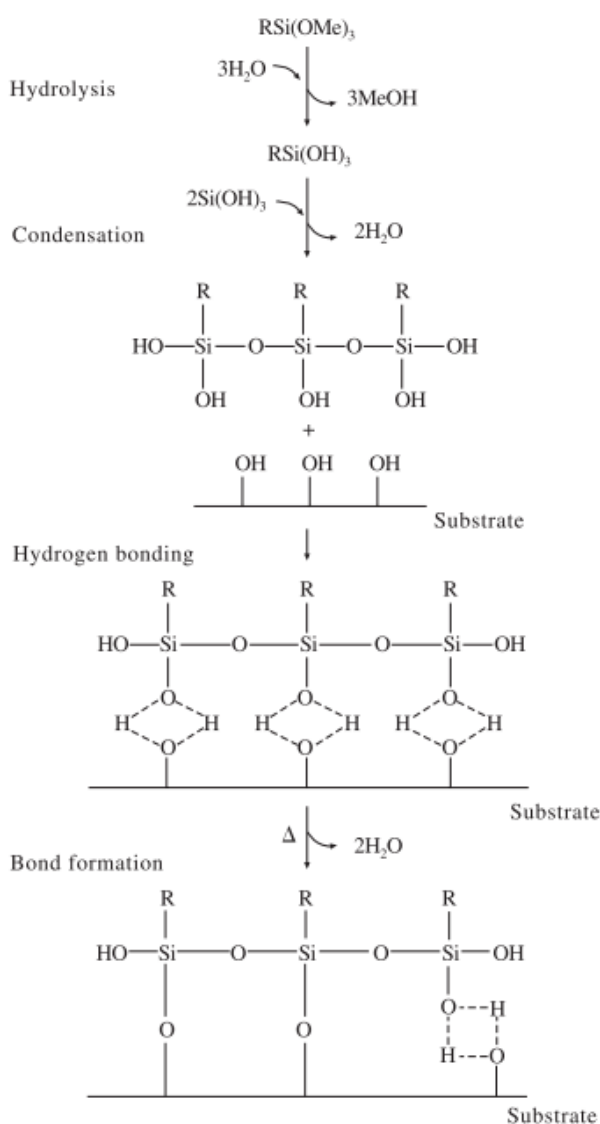
Chemická modifikace povrchu siliky je důležitá pro přípravu nanokompozitů polymerů se silikou. Bylo dokázáno, že povrchové modifikace vedou ke zvýšení afinity mezi organickou (polymerní) a anorganickou fází (oxid křemičitý) a také dochází k lepší disperzi částic siliky v polymerní matrici. Úprava povrchu způsobuje, že se tento povrch stává hydrofobním, z čehož vyplývá lepší kompatibilita s polymerem. Hydrofobní povrch také umožňuje vznik kovalentní vazby mezi polymerem a plnivem, k vazbě dochází prostřednictvím vodíkových nebo iontových vazeb. [22,23]

Jednou z nejúčinnějších dostupných technik modifikace povrchu siliky je použití organosilanů. Organosilany jsou látky, které jsou schopny vytvořit vazbu mezi organickým polymerem a anorganickými nanočásticemi. Obecný vzorec organosilanů je  $(\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}')$ , kde  $\text{Si}(\text{OR})_3$  je část molekuly, která reaguje s anorganickým plnivem a  $\text{R}'$  je organofunkční skupina schopná reagovat s polymerem. Mezi běžně používané organosilany patří vinyltriethoxysilan (VTS), 3-aminopropyltrimethoxysilan (APTS), 3-mercaptopropyltriethoxysilan (McPTS), chloropropyltriethoxysilan (CPTS) aj.

Silanizace povrchu siliky může probíhat ve vodném nebo nevodném prostředí. Nevodné prostředí je typicky použito pro APTS, které obsahuje aminoskupinu a může podlehnout nekontrolovatelné hydrolyze a polykondenzaci v přítomnosti vody v reakčním systému. Pro APTS je vhodné použití organických rozpouštědel, jelikož je tak možné lépe kontrolovat průběh reakce. V případě nevodného reakčního prostředí je silan navázán na siliku přímou polykondenzační reakcí. [23]

Druhým způsobem je reakce ve vodném prostředí, která je více vhodná pro velkoprodukcí. V tomto reakčním systému dochází nejdříve k hydrolyze organosilanů

a následné polykondenzaci, kdy dojde k navázání organosilanu na povrch siliky. Reakce silanů ve vodném prostředí se skládá ze čtyřech kroků. Prvním z nich je hydrolyza organosilanu, kdy dochází k hydrolyze všech tří hydrolyzovatelných skupin (ve vzorci označených R). Následně dochází ke vzniku oligomerů za odštěpení vody. V třetím kroku dochází ke vzniku vodíkových můstků mezi –OH skupinami oligomeru a substrátu. Při sušení v posledním kroku dojde k odštěpení vody a ke vzniku kovalentní vazby mezi organosilanem a substrátem. Popsané kroky reakce organosilanu se silikou je možné vidět ve schématu reakce na obr. 14 níže. [23,24]



Obr. 14 Schéma reakce organosilanu se substrátem (silikou) [24]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

### 3 CÍLE PRÁCE

Cílem bakalářské práce je úspěšná modifikace oxidu křemičitého a studium vlivu modifikace na krystalizaci polypropylenu plněného modifikovaných oxidem křemičitým. Bude zkoumána možnost použití modifikovaného oxidu křemičitého jako nukleačního činidla pro polypropylen.

Modifikace je provedena dvěma způsoby, jedním z nich je použití organosilanu jako vazbového činidla a druhým je vystavení plniva účinkům plazmatu. Z již provedených výzkumů je patrné, že použití organosilanů jako vazbových činidel vede ke snížení hydrofility plniva (oxidu křemičitého), což má za následek lepší adhezi k polymerní matici. Druhou nespornou výhodou je, že povrchová úprava za pomoci organosilanů snižuje tendence oxidu křemičitého k agregaci v polymerní matici.

Ošetření plniva plazmatem by mělo vést ke vzniku sférických částic s amorfní strukturou, což je žádoucí pro využití v obalovém průmyslu. Takto povrchově modifikovaný oxid křemičitý umožňuje vysoké plnění polymerních směsí, dobrou tekutost, menší koncentraci napětí a smrštění materiálu. [25]

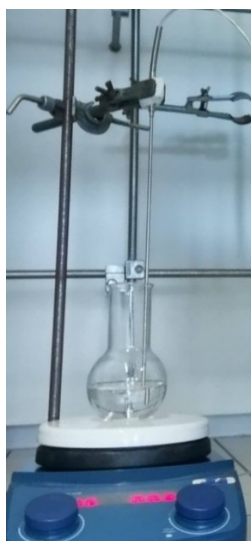
## 4 PŘÍPRAVA SMĚSÍ

Pro přípravu všech zkoumaných směsí byl použit PP Mosten GB 005 a silika Ultrasil VN3 gran. Pro povrchovou úpravu siliky byly použity organosilany – triethoxyoktylsilan (OCTEO) a triethoxypropylsilan (PTEO). Část čisté siliky a také modifikovaných silik byla následně ještě podrobena povrchové úpravě za pomoci plazmy.

Z uvedeného granulátu PP a čisté siliky či povrchově modifikovaných silik (bez či s účinkem plazmy) byly připraveny směsi o koncentracích 0,2; 1 a 20 hm. % plniva. Polymer i plnivo bylo naváženo na analytických vahách a směsi připraveny v laboratorním mikrohnětiči. Následně byly vylisovány destičky, ze kterých byly odebírány vzorky pro analýzy.

### 4.1 Silanizace oxidu křemičitého

S pomocí znalostí literatury [26-29] a postupu externí firmy byl sestaven a prakticky ověřen postup přípravy modifikovaného  $\text{SiO}_2$ . Postup byl popsán pro modifikaci 2 g  $\text{SiO}_2$  a přídavek silanu činil 1,7 mol%. Prvním krokem přípravy bylo rozetření  $\text{SiO}_2$  na co nejjemnější prášek a vložení do sušárny. V sušárně byl  $\text{SiO}_2$  ponechán po dobu cca 2 hodin při teplotě 100 °C. Pro modifikaci  $\text{SiO}_2$  organosilany bylo nejdříve připraveno reakční prostředí o objemu 50 ml ve složení 95 % ethanolu a 5 % destilované vody. Reakční prostředí bylo okyseleno přídavkem 99% kyseliny octové tak, aby pH roztoku činilo přibližně 4,5. Následně byla baňka s takto připravenou reakční směsí upnuta do aparatury (obr. 15).



*Obr. 15 Aparatura pro silanizaci*

Po upevnění baňky bylo zapnuto míchání o rychlosti 100 ot/min a zapnut ohřev. Po zahřátí celé směsi na teplotu 60 °C bylo přidáno vypočtené množství silanu – OCTEO/PTEO (tab. 2). Směs byla dále míchána a zahřívána po dobu 2 hodin. Po uplynutí doby byl vyjmut SiO<sub>2</sub> ze sušárny a přidán do reakční směsi. Směs byla opět ponechána míchání a zahřívání po dobu dalších 4 hodin. Po uplynutí potřebné doby byla baňka odstavena ze zdroje tepla a bylo počkáno na zchlazení na pokojovou teplotu.

*Tab. 1 Receptura pro přípravu modifikovaného SiO<sub>2</sub>*

|                              |      |
|------------------------------|------|
| Navážka SiO <sub>2</sub> [g] | 2    |
| Navážka OCTEO [g]            | 0,55 |
| Navážka PTEO [g]             | 0,41 |

Po ochlazení směsi bylo nutné oddělit výsledný produkt, což bylo provedeno centrifugací. Produkt byl nalit do plastových zkumavek a vložen do centrifugy. Výsledný produkt byl centrifugován po dobu 5 minut při rychlosti 5000 ot/min. Po vytažení z centrifugy byla ve zkumavce jasně vidět vrstva modifikovaného SiO<sub>2</sub> a nad ním vrstva ethanolu s vodou. Horní vrstva byla slita a produkt byl 3x propláchnut ethanolem. Po propláchnutí byl produkt přenesen do petriho misky a umístěn do sušárny. V sušárně byl ponechán přes noc při teplotě 70 °C.

## 4.2 Povrchová úprava pomocí plazmy

Část každého druhu připraveného SiO<sub>2</sub> (čistý/ SiO<sub>2</sub> OCTEO/ SiO<sub>2</sub> PTEO) byla vystavena účinku plazmy za cílem možného zlepšení adheze mezi substrátem (SiO<sub>2</sub>) a vazbovým činidlem (organosilan) [30]. Úprava byla provedena tak, že SiO<sub>2</sub> byl umístěn do nádoby, ve které docházelo k jeho promíchávání a tato nádoba byla vložena do reaktoru, kde byla vystavena působení plazmatu. Plazmování probíhalo při tlaku 70 Pa, v přítomnosti kyslíku, jehož průtok činil 200 ml/min a po dobu 30 minut.

## 4.3 Míchání směsí

Pro přípravu směsí PP s SiO<sub>2</sub> byla navážena předem vypočtená množství pro přípravu 6 g směsi o dané koncentraci (v tab. 1 níže). Obě složky byly následně smíchány za pomoci laboratorního mikrohnutí Haake MiniLab při teplotě 210 °C. Složky byly opatrně a postupně nadávkovány do komory mikrohnutí. Po nadávkování složek byla směs

míchána rychlostí 50 ot/min po dobu 5 minut. Po uplynutí 5 minut byla otevřena přepážka v pracovní komoře a vytlačena struna, která byla zachycena na fólii.

*Tab. 2 Navážky složek pro přípravu směsí*

| Koncentrace<br>plniva [hm. %] | Navážka<br>PP [g] | Navážka<br>SiO <sub>2</sub> [g] |
|-------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| 0,2                           | 5,99              | 0,01                            |
| 1                             | 5,94              | 0,06                            |
| 20                            | 4,80              | 1,2                             |

#### 4.4 Lisování

Směsi připravené v předchozím kroku bylo nutné vylisovat do tvaru destičky, ze které se budou lépe připravovat vzorky pro analýzu. Vzorky byly lisovány v ručním lisu při teplotě 210 °C po dobu 5 minut.

Prvním krokem lisování bylo vyhřátí lisu na pracovní teplotu, následně byly do lisu vloženy k předehřátí lisovací desky. Po vyhřátí na požadovanou teplotu byly desky vyjmuty z lisu na pracovní plochu. Mezi desky byla vložena separační fólie, na ni byla položena připravená směs, přikryta druhou polovinou fólie a přiklopena horní deskou. Forma byla dána do lisu a lis byl uzavřen. Po uplynutí potřebné doby byla forma vyjmuta z lisu a vložena do druhého ručního lisu k ochlazení. Po ochlazení byla forma rozebrána a vyjmuta hotová destička. Postup byl opakován pro všechny směsi.



## 5 METODY A ZAŘÍZENÍ

### 5.1 Termogravimetrická analýza (TGA)

Metoda TGA byla použita pro ověření úspěšnosti silanizace plniva. Jelikož jsou organosilany organické látky, bylo možné očekávat, že k jejich shoření dojde okolo teploty 550 °C. Pro tuto analýzu bylo použit přístroj NETZSCH STA 449F1 Jupiter. Před měřením bylo nutné všechny vzorky vysušit, to bylo provedeno v sušárně při teplotě 100 °C přes noc. Byla nastavena metoda, kdy byl vzorek zahříván z 25 °C na 800 °C rychlostí 10 °C/min. Měření probíhalo v atmosféře argonu.

### 5.2 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

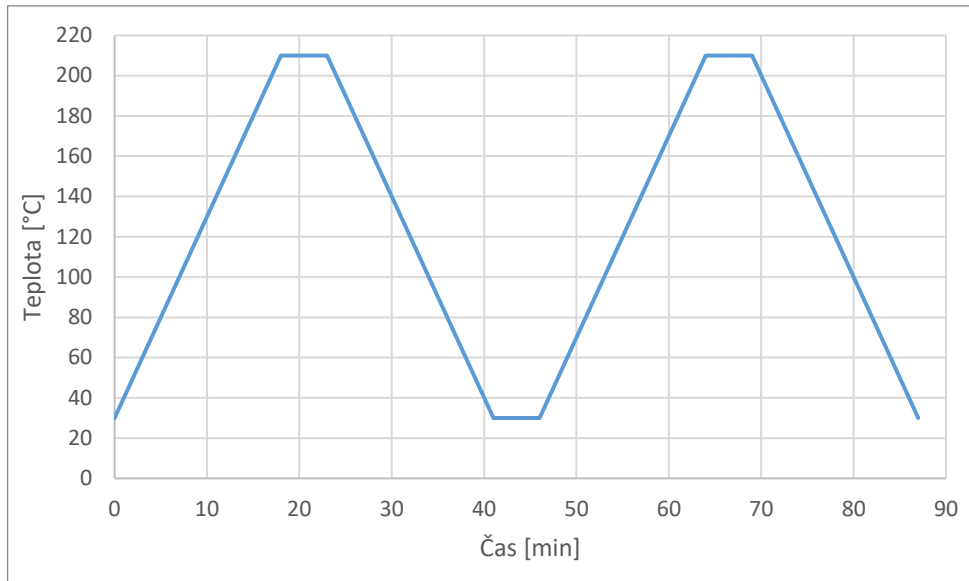
Pomocí DSC měření byl studován průběh izotermní i neizotermní krystalizace připravených směsí. Pro tato měření byl použit diferenční snímací kalorimetr DSC1 Mettler Toledo (obr. 17) s automatickým podavačem vzorků. Všechna měření probíhala v atmosféře dusíku.

#### 5.2.1 Příprava vzorků

Pro analýzu bylo nutné připravit vzorky o hmotnosti menší než 10 mg. Jako velmi efektivní se ukázala metoda, kdy byla k vyseknutí vzorků použita kancelářská děrovačka. Vyseknutý vzorek měl poté tvar kolečka, které přesně sedlo do mističky DSC a na kolečku nebyla patrná žádná zásadní deformace. Poté byla zvážena prázdná DSC mistička a připravený vzorek byl do ní vložen pomocí pinzety. Mistička se vzorkem byla zvážena. Následně byla mistička přiklopena víčkem a zalisována. Po ověření pevného uzavření mističky, byla do víčka mističky udělána jamka a následně špendlíkem malá dírka. Připravené mističky se vzorky byly uloženy do automatického podavače přístroje.

#### 5.2.2 Neizotermní krystalizace

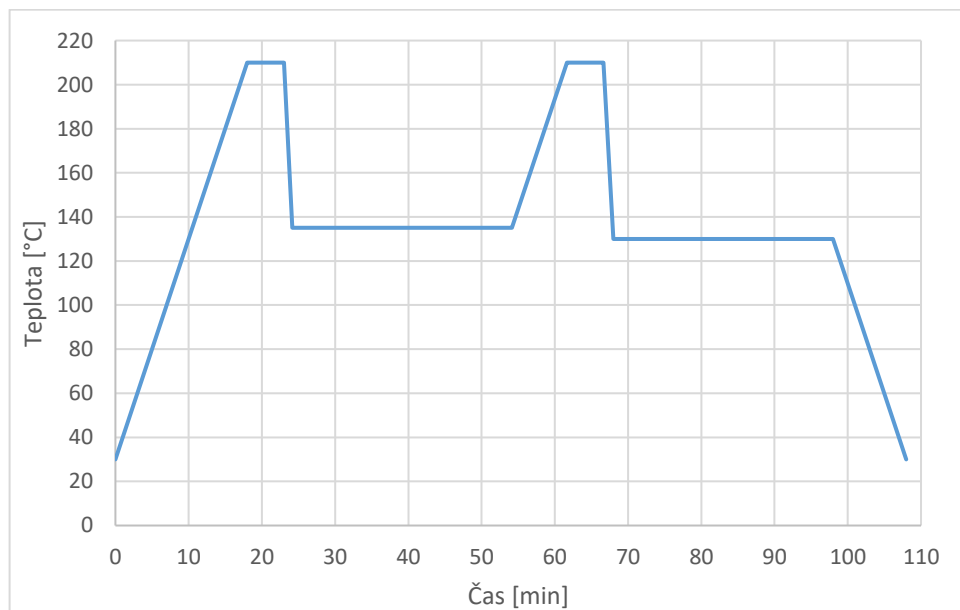
Pro studium neizotermní krystalizace byla použita metoda sestávající se ze dvou ohřevů z 30 °C na 210 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Chlazení probíhalo poté z 210 °C na 30 °C se stejnou rychlostí. Celkový teplotní průběh měření je znázorněn na obr. 16.



Obr. 16 Teplotní průběh měření neizotermní krystalizace

### 5.2.3 Izotermní krystalizace

Pro zkoumání izotermní krystalizace daných směsí byla použita metoda, kdy po 1. ohřevu z 30 °C na 210 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min následuje rychlé ochlazení na krystalizační teplotu 135 °C rychlostí 60 °C/min. Poté dochází k 2. ohřevu stejným způsobem jako k 1. ohřevu a následuje opět rychlé ochlazení rychlostí 60 °C/min na krystalizační teplotu 130 °C. Celkový teplotní průběh je patrný na obr. 17.

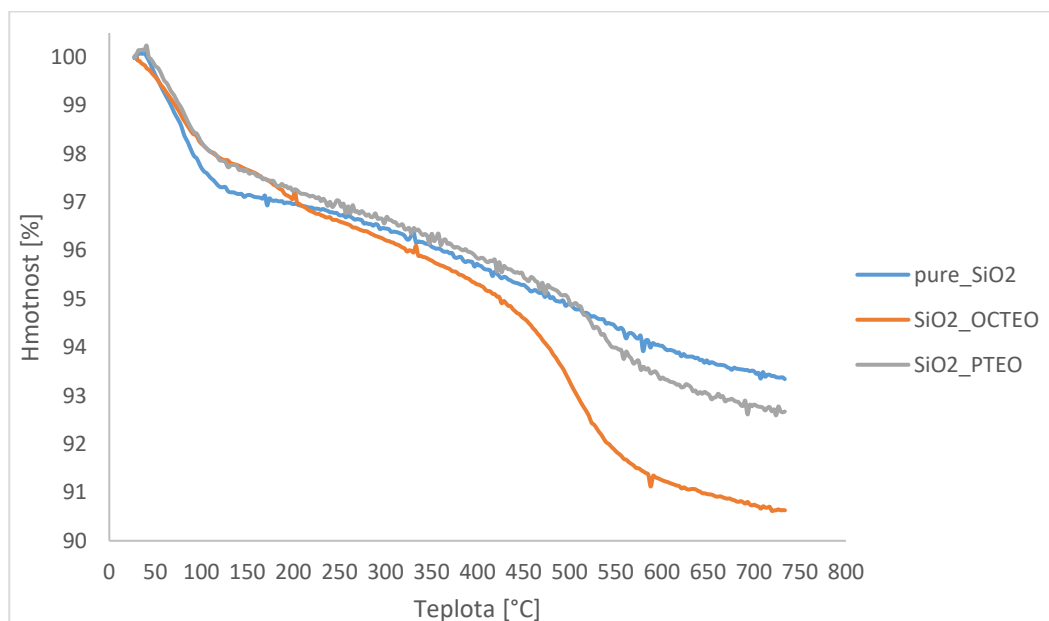


Obr. 17 Teplotní průběh měření izotermní krystalizace

## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 6.1 Silanizace (TGA)

Pro zjištění úspěšnosti modifikace  $\text{SiO}_2$  byla použita metoda TGA, kdy lze na křivce sledovat pokles hmotnosti v oblasti okolo  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Tato teplota odpovídá shoření organických sloučenin, mezi něž patří i použité organosilany (OCTEO, PTEO).



Obr. 18 Závislost hmotnosti vzorku v % na teplotě

Na začátku ohřevu lze vidět u nemodifikovaného  $\text{SiO}_2$  větší pokles hmotnosti činící cca 3 %, zatímco u modifikovaného  $\text{SiO}_2$  je tento pokles menší a činí přibližně

2 %. Tento první pokles, který nastává do teploty  $100\text{ }^\circ\text{C}$  lze připsat odpaření zbytkové vlhkosti ze vzorku. Nižší obsah vlhkosti v modifikovaném  $\text{SiO}_2$  může být způsoben právě jeho modifikací, kdy se z hydrofilního  $\text{SiO}_2$  stává modifikací hydrofobní sloučenina.

Další výraznější pokles křivky můžeme u  $\text{SiO}_2$  OCTEO sledovat mezi teplotou  $450$  až  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , což již odpovídá zmíněnému shoření silanu. U  $\text{SiO}_2$  PTEO nastává shoření později, kolem teploty  $500$ – $550\text{ }^\circ\text{C}$  a pokles hmotnosti je patrně menší než u  $\text{SiO}_2$  OCTEO. Tento rozdílný pokles hmotnosti je pravděpodobně způsoben tím, že silanu OCTEO je přidáváno do směsi větší množství než silanu PTEO, což má za následek větší pokles hmotnosti vzorku v důsledku shoření silanu. Velikost ztráty hmotnosti jednotlivých vzorků přibližně odpovídá množství přidávaných silanů při přípravě, kdy silanu OCTEO bylo přidáváno 8 hm% a silanu PTEO 6 hm%.

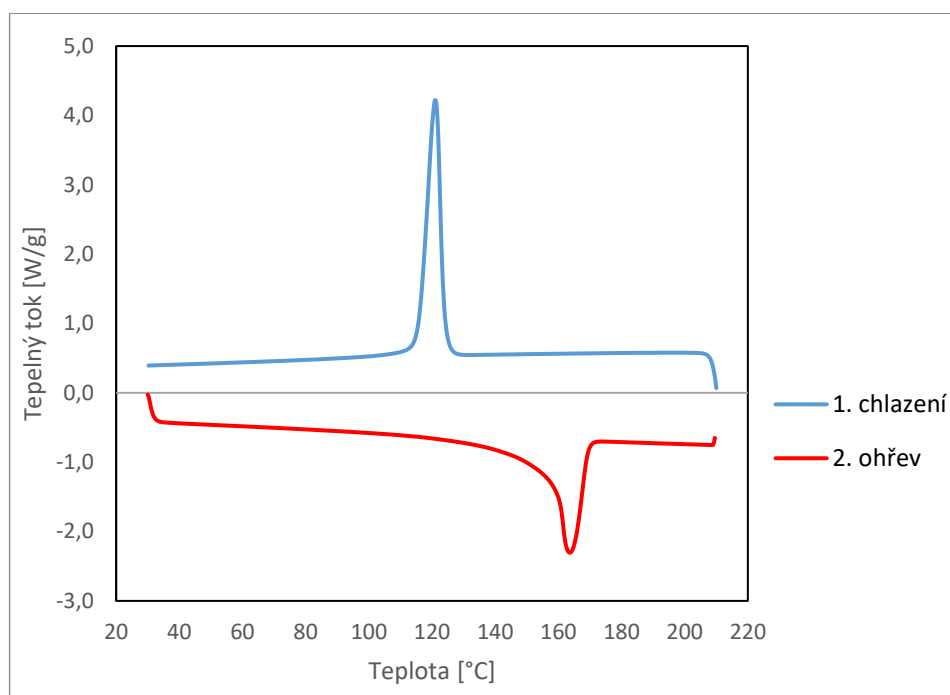
## 6.2 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

### 6.2.1 Neizotermní krystalizace

Z naměřených DSC křivek jednotlivých směsí byly vyhodnoceny jejich teploty krystalizace a tání a krystalinita. Teploty krystalizace byly vyhodnoceny z křivky 1. chlazení a teploty tání z křivky 2. ohřevu. Krystalinita byla vypočítána za pomoci naměřené entalpie tání ze vztahu:

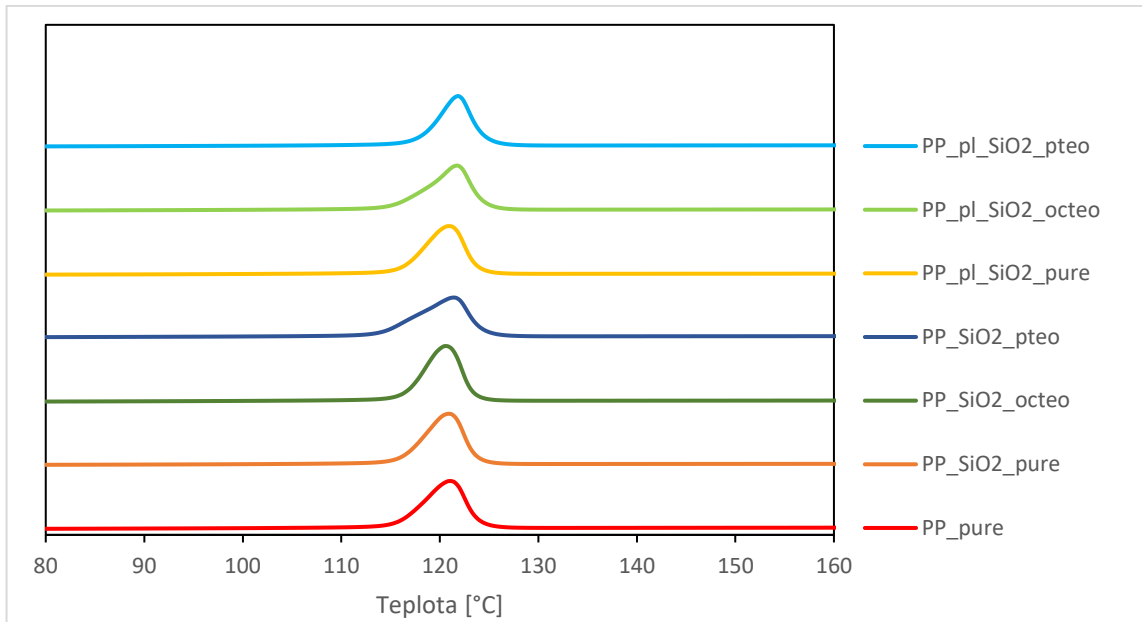
$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100}} \cdot 100 [\%] \quad (3)$$

kde  $\Delta H_m$  je naměřená entalpie tání a  $\Delta H_m^{100}$  entalpie tání 100% krystalického materiálu [31].  $\Delta H_m^{100}$  PP je 207 J/g (hodnota zjištěna pomocí softwaru DSC Mettler Toledo). Všechny vyhodnocené parametry byly následně zaneseny do tab. 3.



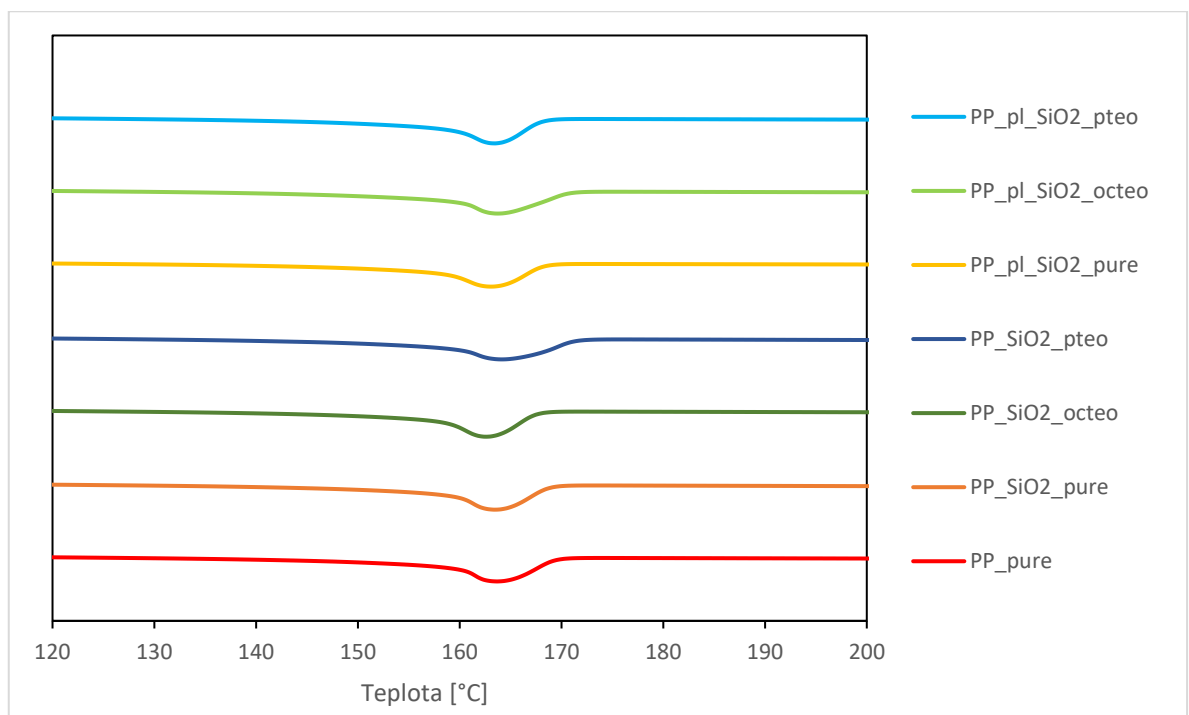
Obr. 19 DSC křivky pro PP, 1. chlazení a 2. ohřev

Na obr. 19 lze vidět naměřené DSC křivky pro čistý polypropylen, kdy modrá je křivka krystalizace a červená je křivka tání. Krystalizace je exotermický proces, tudíž se její pík nachází v kladných hodnotách tepelného toku a jeho maximum ( $T_c$ ) nastává při teplotě přibližně 121 °C. Pík tání je v záporných hodnotách, jelikož se jedná o endotermický proces a maximum tohoto píku ( $T_m$ ) nastává při teplotě 164 °C.



Obr. 20 DSC křivky krystalizace čistého PP a směsí o koncentraci 0,2 hm% – srovnání teploty krystalizace

Pro porovnání byly do jednoho grafu vyneseny křivky krystalizace pro čistý PP a směsi o koncentraci 0,2 hm%. Z obr. 20 je patrné, že krystalizační teplota se při daných krystalizačních podmínkách příliš nemění v závislosti na složení směsi. Teploty krystalizace směsí s 0,2 hm% SiO<sub>2</sub> se pohybují od 121 do 122 °C.



Obr. 21 DSC křivky tání čistého PP a směsí o koncentraci 0,2 hm% – srovnání teploty tání

Na obr. 21 lze vidět grafické srovnání teplot tání směsí s 0,2 hm% SiO<sub>2</sub>. Stejně jako v případě obr. 20 není vidět žádný zásadní rozdíl mezi jednotlivými směsmi. Teploty tání těchto směsí vychází v intervalu 163–164 °C. Grafické srovnání pro směsi o vyšších koncentracích není zobrazeno, jelikož se jejich průběh výrazně neliší od obr. 20 a 21.

Shrnutí všech výsledků neizotermní krystalizace je uvedeno v tab. 3. Je patrné, že teplota krystalizace při nastavených krystalizačních podmínkách není zásadně závislá na složení směsi. Všechny směsi mají téměř totožnou teplotu krystalizace. U většiny směsí s koncentrací SiO<sub>2</sub> 20 hm% došlo k mírnému nárůstu teploty tání na 166 °C.

Posledním zjišťovaným parametrem byla krystalinita jednotlivých směsí, kdy při plnění 0,2 a 1 hm% v podstatě nedochází ke změně výsledné hodnoty krystalinity. U směsí o koncentraci SiO<sub>2</sub> 20 hm% dochází k poklesu krystalinity o cca 5–10 %, jelikož při takto vysokém plnění se již silika nechová jako nukleační činidlo, ale jako běžné plnivo. Dle literatury [31] se běžná nukleační činidla dávkují v množství do 1 hm%, kdy při vyšších přídavech již nedochází ke zvýšení jejich efektivity. V případě čistého i modifikovaného SiO<sub>2</sub> tedy mohlo dojít dokonce k opačnému trendu, kdy se efektivita výrazně snížila, čímž došlo ke snížení krystalinity směsi.

Tab. 3 Teploty krystalizace, tání a krystalinita směsí

| Koncentrace plniva [hm%] | Směs             | T <sub>c</sub> [°C] | T <sub>m</sub> [°C] | Krystalinita [%] |
|--------------------------|------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| 0,2                      | PP_pure          | 121                 | 164                 | 61               |
|                          | PP_SiO2_pure     | 121                 | 163                 | 60               |
|                          | PP_SiO2_octeo    | 121                 | 163                 | 59               |
|                          | PP_SiO2_pteo     | 121                 | 164                 | 61               |
|                          | PP_pl_SiO2_pure  | 121                 | 163                 | 59               |
|                          | PP_pl_SiO2_octeo | 122                 | 164                 | 60               |
|                          | PP_pl_SiO2_pteo  | 122                 | 164                 | 60               |
| 1                        | PP_SiO2_pure     | 121                 | 164                 | 59               |
|                          | PP_SiO2_pteo     | 121                 | 164                 | 59               |
|                          | PP_pl_SiO2_pure  | 121                 | 163                 | 59               |
|                          | PP_pl_SiO2_octeo | 121                 | 163                 | 60               |
|                          | PP_pl_SiO2_pteo  | 121                 | 163                 | 60               |
| 20                       | PP_SiO2_pure     | 121                 | 166                 | 53               |
|                          | PP_SiO2_octeo    | 121                 | 164                 | 52               |
|                          | PP_pl_SiO2_pure  | 120                 | 166                 | 51               |
|                          | PP_pl_SiO2_octeo | 119                 | 166                 | 49               |
|                          | PP_pl_SiO2_pteo  | 120                 | 166                 | 51               |

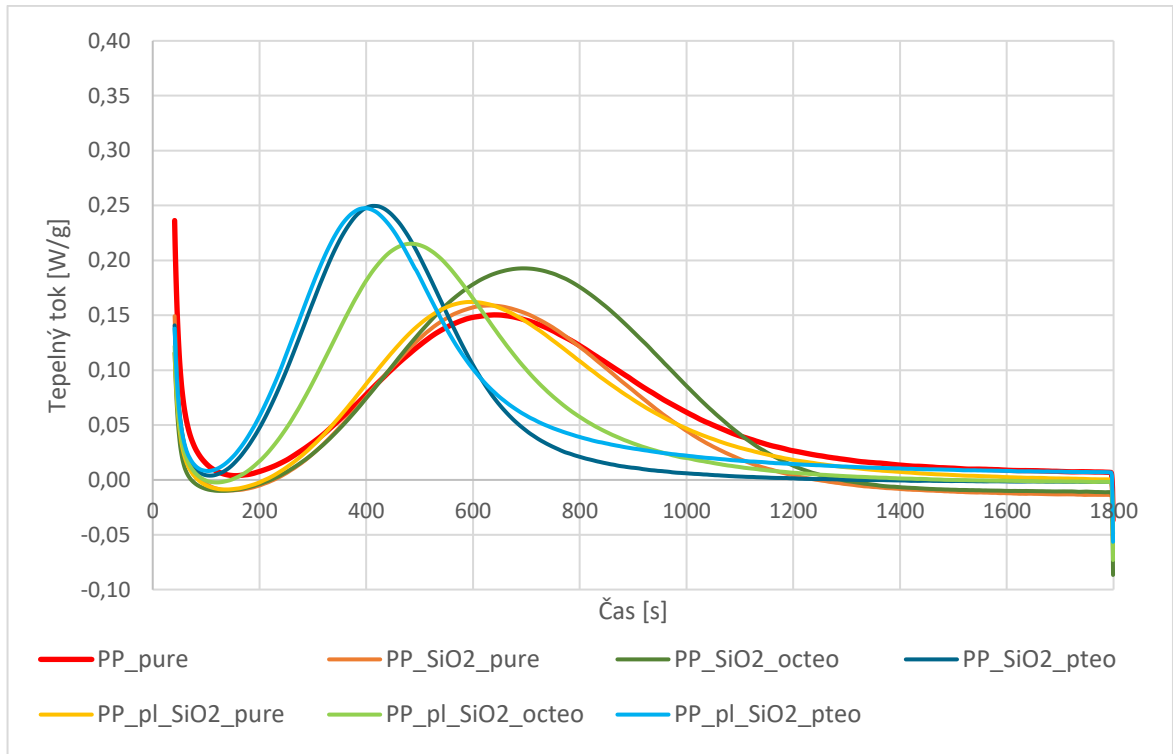
## 6.2.2 Izotermní krystalizace

### Krystalizace při 135 °C

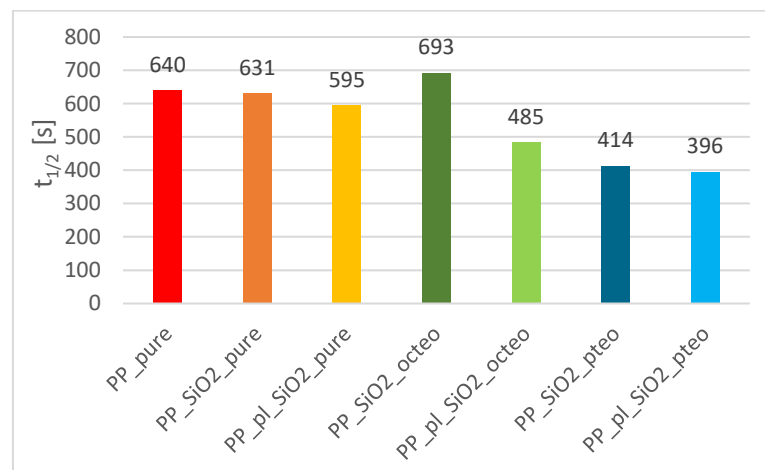
Z naměřených křivek izotermní krystalizace jednotlivých směsí byl vyhodnocován poločas krystalizace  $t_{1/2}$ , což je doba, za kterou je dosaženo 50 % krystalinity. Poločasy krystalizace směsí byly vyhodnoceny z obr. 22, 24 a 26 graficky jako maxima krystalizačních píků. Hodnoty poločasů krystalizace byly následně pro větší přehlednost vyneseny do sloupcových grafů na obr. 23, 25 a 27.

Na obr. 22 a 23 je možné vidět, že nejdelší  $t_{1/2}$  má směs PP a SiO<sub>2</sub> modifikovaného silanem OCTEO, přičemž teoretický předpoklad byl, že nejdelší  $t_{1/2}$  bude mít čistý PP. U ostatních směsí lze sledovat poměrně jasný trend, kdy při koncentraci 0,2 hm% SiO<sub>2</sub> ve směsi má nejdelší  $t_{1/2}$  směs s nemodifikovaným SiO<sub>2</sub>. Již u této směsi je patrný malý pokles hodnoty  $t_{1/2}$ , přičemž větší snížení lze pozorovat u směsi, která byla vystavena působení plazmy. U směsi obsahující SiO<sub>2</sub> modifikovaným silanem OCTEO lze pozorovat pokles hodnoty  $t_{1/2}$  pouze u směsi, kde byl SiO<sub>2</sub> ošetřen plazmou. Nejkratší  $t_{1/2}$  vykazuje při této koncentraci plniva směs s SiO<sub>2</sub> modifikovaným silanem PTEO, nižší  $t_{1/2}$  lze opět sledovat u směsi se SiO<sub>2</sub>, který byl ošetřen plazmou.

U směsi obsahující SiO<sub>2</sub> OCTEO byla hodnota  $t_{1/2}$  vyšší než u čistého PP, což není možné zcela vysvětlit. Bylo provedeno i opakované měření pro vyloučení chyby měření, avšak výsledek se nelišil. Možným vysvětlením vyššího  $t_{1/2}$  by bylo nedokonalá dispergace plniva ve směsi, která mohla být způsobena chybou při míchání směsi. Nedokonalá dispergace plniva však nevysvětluje fakt, že hodnota  $t_{1/2}$  této směsi je vyšší než u čistého PP. Nižší hodnoty  $t_{1/2}$  u většiny směsí ošetřených plazmou odpovídají předpokladu, že by plazma mohla napomáhat zlepšení adheze mezi plnivem a vazbovým činidlem, čímž by se plnivo stalo více hydrofobním a zlepšila by se tím jeho adheze k polymerní matici. Nicméně mezi hodnotami  $t_{1/2}$  u směsí, kde bylo plnivo ošetřeno účinkem plazmy, a směsí bez účinku plazmy nejsou příliš velké rozdíly, proto nelze s určitostí potvrdit ani vyvrátit teoretický předpoklad o vlivu plazmatu na adhezi plniva s vazbovým činidlem.



Obr. 22 DSC křivky pro směsi o koncentraci 0,2 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 135 °C



Obr. 23 Poločasy krystalizace PP a směsí o koncentraci 0,2 hm% SiO<sub>2</sub>, teplota 135 °C

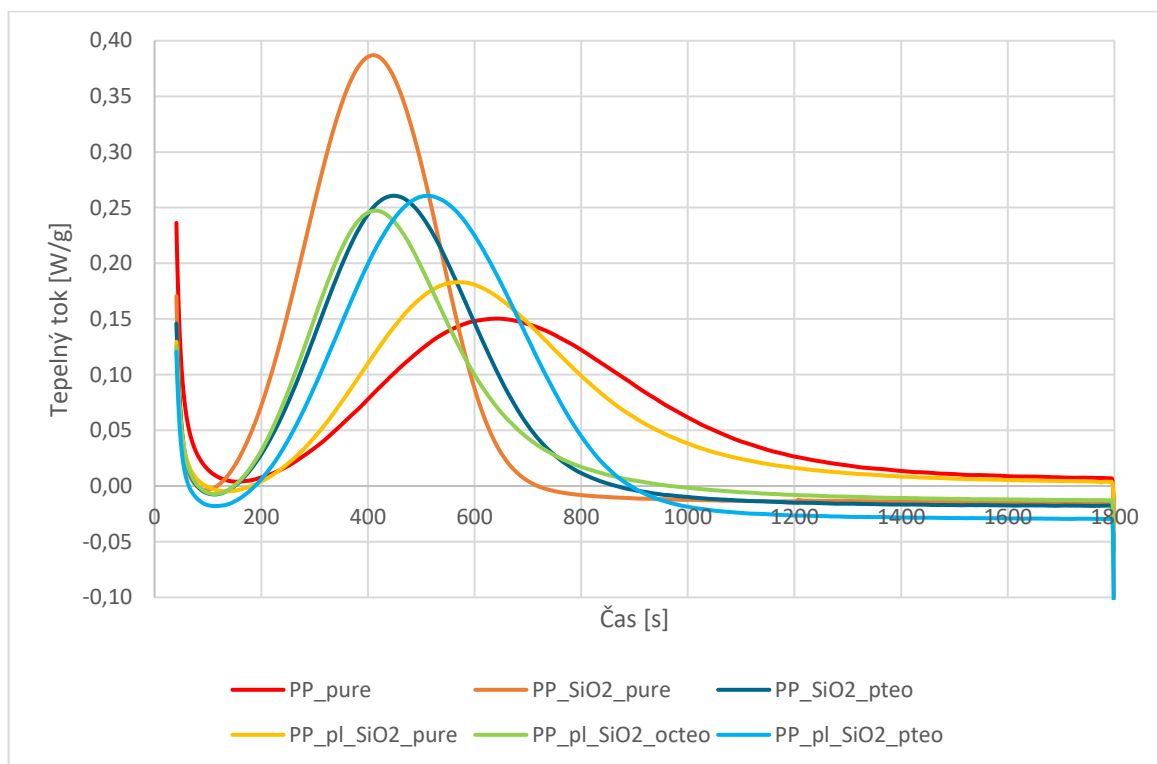
Výsledky pro směsi s vyšší koncentrací plniva lze vidět v obr. 24–27 a je patrné, že u těchto směsí není trend tak výrazný jako v obr. 22 a 23. U směsí o koncentraci 1 hm% (obr. 24 a 25) je možné vidět, že u všech směsí s plnivem dochází ke snížení hodnoty  $t_{1/2}$ . U těchto směsí jsou oproti koncentraci 0,2 hm% SiO<sub>2</sub> menší rozdíly v hodnotách  $t_{1/2}$  v závislosti na druhu použitého silanu k modifikaci SiO<sub>2</sub>.



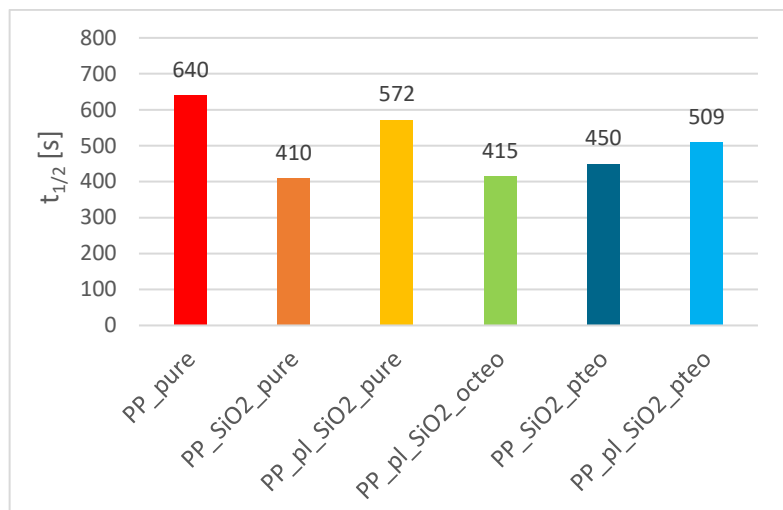
Opačný trend oproti předchozí koncentraci můžeme sledovat v rozdílech hodnot  $t_{1/2}$ , kdy při této koncentraci byly jejich hodnoty vyšší u směsí, kdy bylo plnivo vystaveno působení plazmy.

Zvláštností je také výrazný pokles  $t_{1/2}$  u nijak nemodifikovaného  $\text{SiO}_2$ , který není možné z poznatků literatury ani těch praktických s určitostí vysvětlit. U  $\text{SiO}_2$ , který byl podroben pouze plazmování, pokles  $t_{1/2}$  není tak markantní jako u zcela nemodifikovaného  $\text{SiO}_2$  a spíše odpovídá teoretickým předpokladům, kdy použití  $\text{SiO}_2$  jako nukleačního činidla bez modifikace vede k mírnému snížení  $t_{1/2}$ .

U směsí s  $\text{SiO}_2$ , kde byl použit k modifikaci silan, lze pozorovat poměrně výrazné snížení  $t_{1/2}$  a je možné říci, že mírně efektivnějším nukleačním činidlem je  $\text{SiO}_2$  modifikovaný silanem OCTEO.



Obr. 24 DSC křivky pro směsi o koncentraci 1 hm%  $\text{SiO}_2$  v porovnání s PP, teplota 135 °C

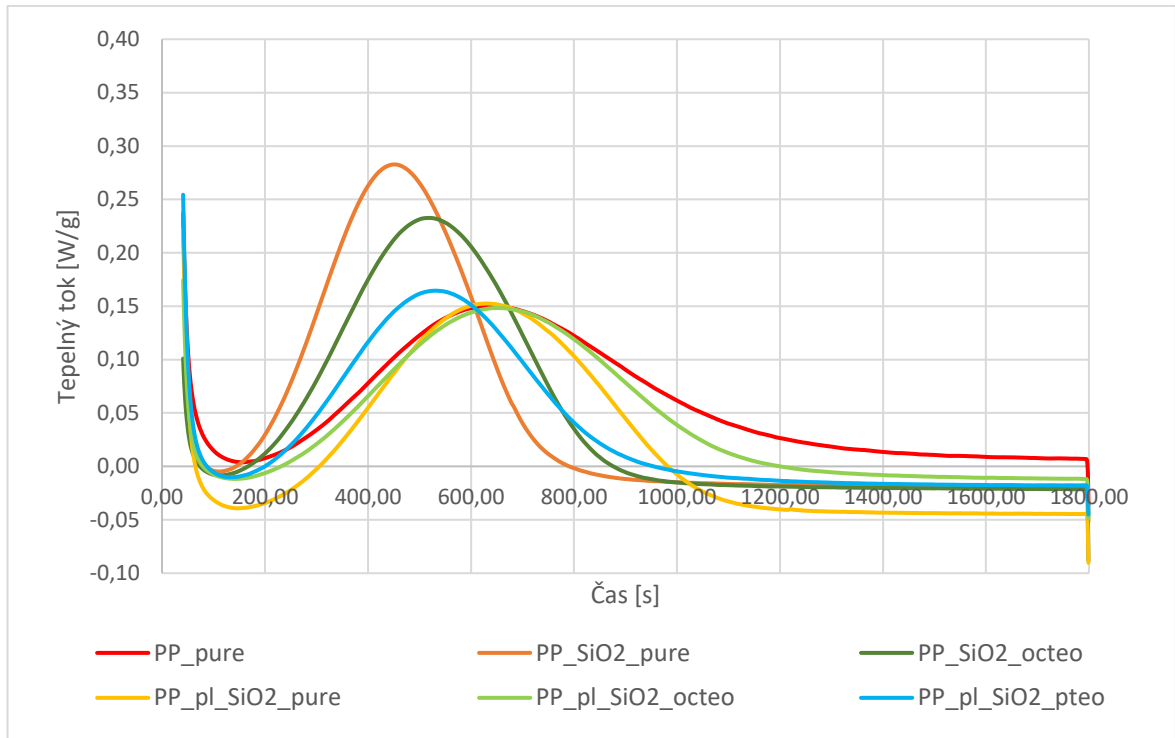


Obr. 25 Poločasy krystalizace PP a směsí o koncentraci 1 hm% SiO<sub>2</sub>, teplota 135 °C

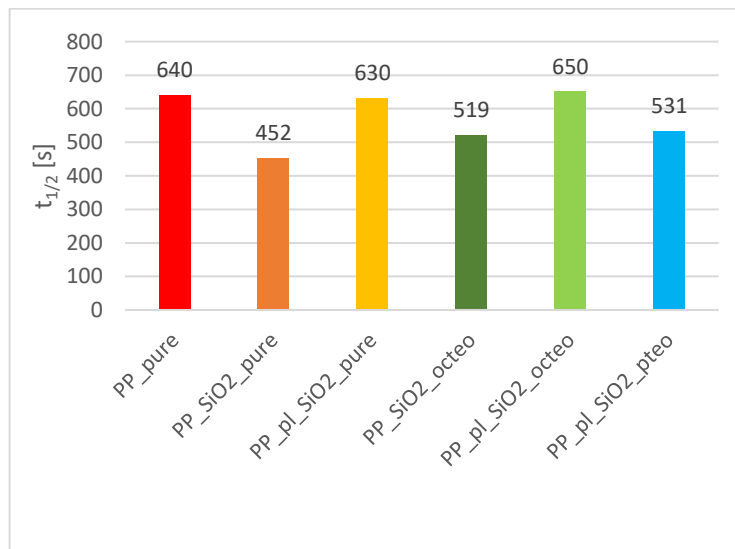
Při vysokém přídavku SiO<sub>2</sub> již nelze mluvit o přídavku SiO<sub>2</sub> jako nukleačního činidla, proto již výsledky nevykazují žádný výrazný trend. Jediným trendem patrným z obr. 26 a 27 je fakt, že kromě směsi s SiO<sub>2</sub> modifikovaným pomocí silanu OCTEO a plazmy, došlo u všech ostatních směsí k poklesu  $t_{1/2}$  oproti čistému PP.

Nejvyšší pokles byl opět pozorován u zcela nemodifikovaného SiO<sub>2</sub>, což se vymyká všem předpokladům. Stejně jako u směsí s obsahem 1 hm% SiO<sub>2</sub> i u směsí s 20 hm% lze pozorovat opačný trend, co se týká ošetření plazmou. U směsí, kde byl SiO<sub>2</sub> ošetřen plazmou je vyšší  $t_{1/2}$  než u těch, kde k tomuto ošetření nedošlo, tudíž by se dalo předpokládat, že ošetření plazmou zřejmě nemělo očekávaný účinek.

U směsi PP s SiO<sub>2</sub> modifikovaným silanem OCTEO i plazmou je patrné zvýšení hodnoty  $t_{1/2}$  oproti čistému PP, což opět nasvědčuje tomu, že úprava povrchu plazmatem není příliš účinná v tomto případě, a naopak může ještě zhoršovat efektivitu modifikovaného SiO<sub>2</sub> jako nukleačního činidla.



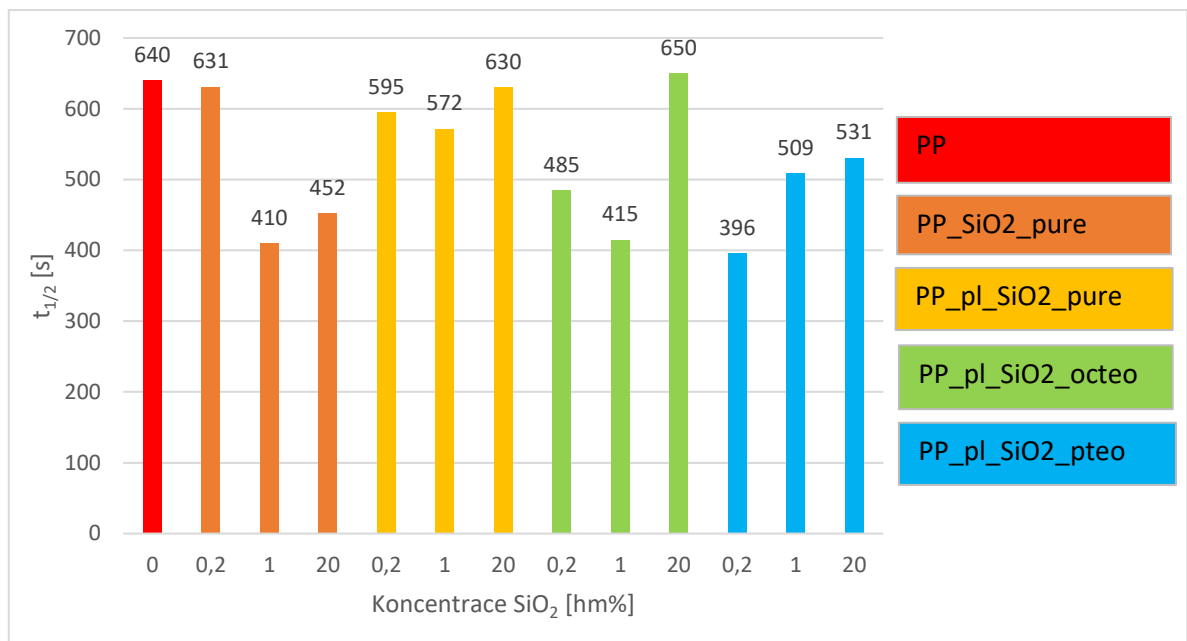
Obr. 26 DSC křivky pro směsi o koncentraci 20 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 135 °C



Obr. 27 Poločasy krystalizace PP a směsí o koncentraci 20 hm% SiO<sub>2</sub>, teplota 135 °C

Pro zjištění vlivu koncentrace SiO<sub>2</sub> na  $t_{1/2}$  byly vyneseny do sloupcového grafu  $t_{1/2}$  pro jednotlivé směsi s různými koncentracemi na obr. 28. U prvních třech směsí zleva v grafu je možné pozorovat, že efektivita nukleace se zvyšuje pouze do přídatku 1 hm% SiO<sub>2</sub> a následně při přídatku 20 hm% dochází k jejímu snížení. Snížení efektivity může být

způsobeno tím, že přídavek 20 hm% je již příliš velký pro funkci SiO<sub>2</sub> jako nukleačního činidla a má v tomto případě spíše negativní dopad na průběh krystalizace. U poslední směsi se silanem PTEO lze sledovat postupný nárůst  $t_{1/2}$  s narůstající koncentrací, z čehož by se dalo usuzovat, že SiO<sub>2</sub> modifikovaný silanem PTEO je jako nukleační činidlo efektivní pouze při malých koncentracích.



Obr. 28 Poločasy krystalizace směsí o různých koncentracích plniva, teplota 135 °C

### Krystalizace při 130 °C

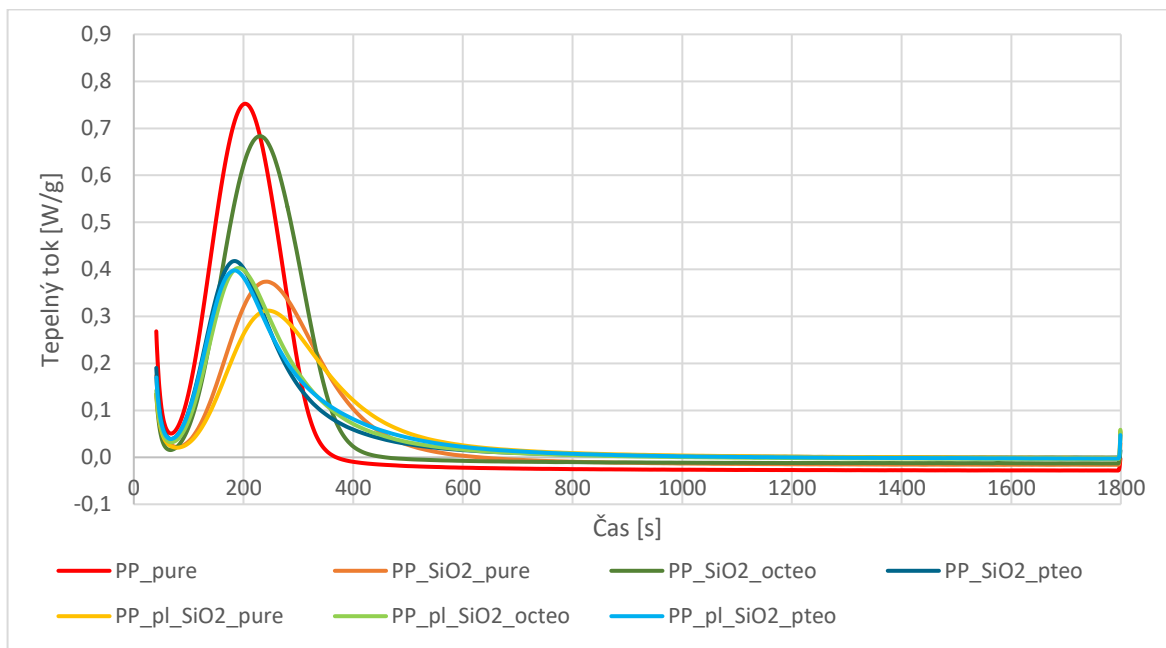
Pro krystalizaci směsí při teplotě 130 °C byly do grafů vyneseny DSC křivky směsí o jednotlivých koncentracích (obr. 29, 31 a 33), hodnoty  $t_{1/2}$  byly vyhodnoceny jako maxima krystalizačních píků a vyneseny do sloupcových grafů pro větší přehlednost (obr. 30, 32 a 34).

Výsledky znázorněné na obr. 29–34 nejsou příliš jednoznačné, jelikož není zcela možné určit trend závislosti  $t_{1/2}$  na složení krystalizované směsi. Oproti výsledkům izotermní krystalizace při teplotě 135 °C je viditelný posun všech píků k nižším hodnotám  $t_{1/2}$ . Tento posun je způsoben skutečností, že při nižší teplotě je rychleji překonána energetická bariéra nukleace a krystalizace probíhá rychleji.

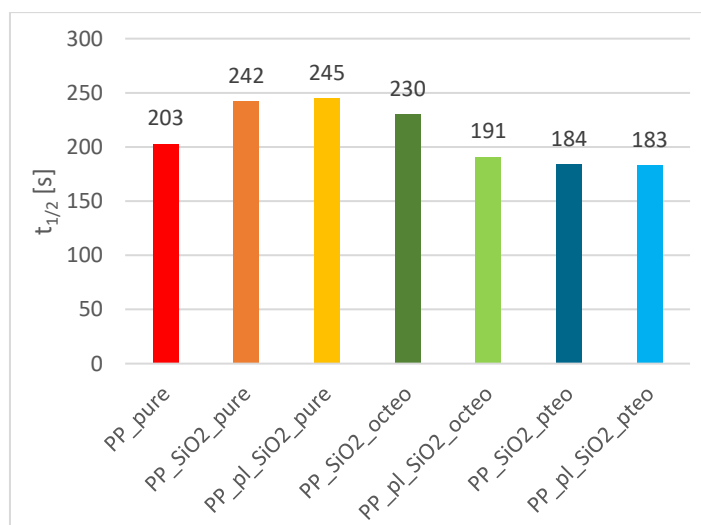
U obr. 29 a 30 je vidět, že přídavek 0,2 hm% plniva u čistého SiO<sub>2</sub> a SiO<sub>2</sub> modifikovaného silanem OCTEO a plazmou způsobuje zvýšení  $t_{1/2}$ , což nebylo žádoucím jevem. Důvodem nárůstu této hodnoty by mohl být fakt, že nukleační činidla způsobují

posun k vyšším krystalizačním teplotám, a proto při nižší krystalizační teplotě nemají takovou efektivitu.

U dalších třech směsí došlo k mírnému poklesu  $t_{1/2}$ , avšak tento pokles je ve srovnání s poklesy v případě krystalizace při teplotě 135 °C zanedbatelný, kde došlo k poklesu  $t_{1/2}$  i v řádech stovek sekund při této koncentraci plniva. Tento fakt opět nasvědčuje tomu, že při nižších teplotách nemá SiO<sub>2</sub> jako nukleační činidlo vysokou efektivitu.

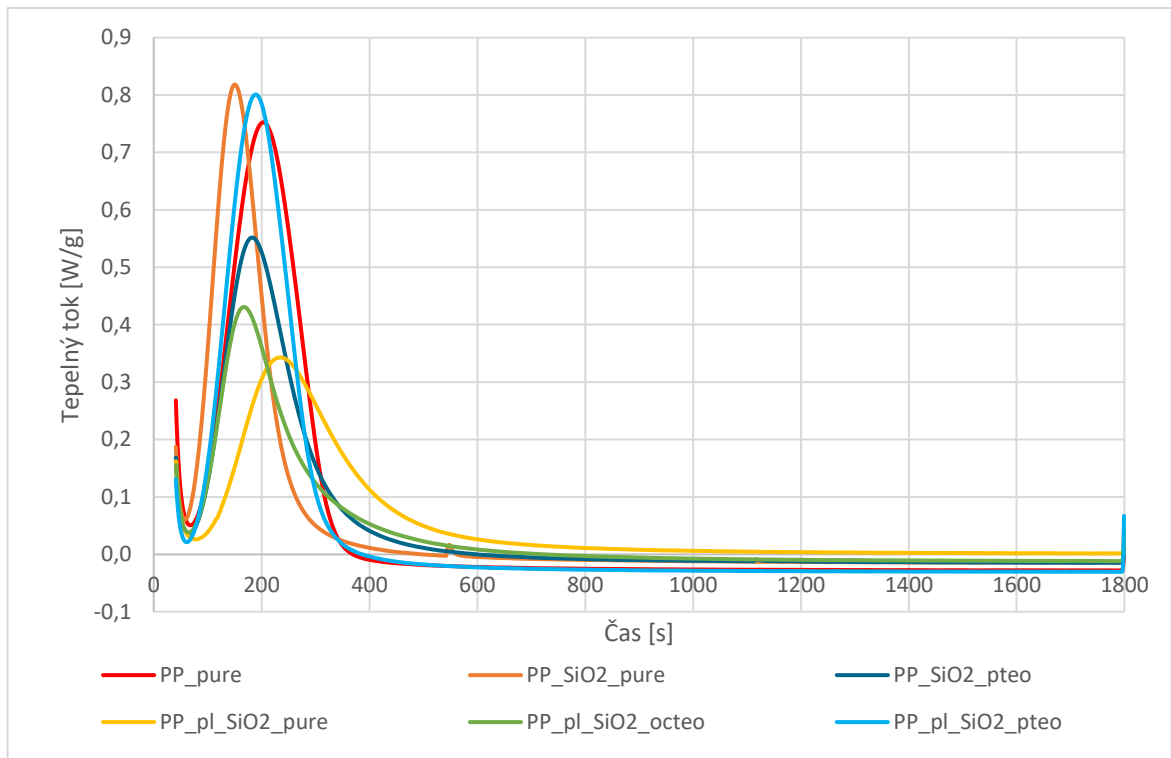


Obr. 29 DSC křivky pro směsi o koncentraci 0,2 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 130 °C

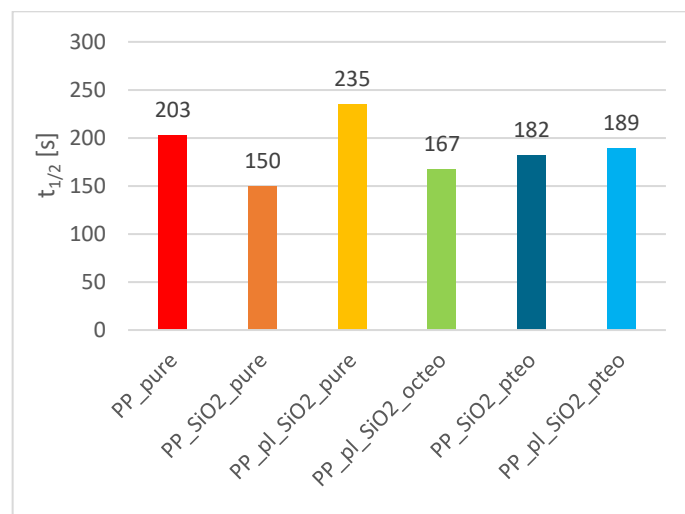


Obr. 30 Poločasy krystalizace PP a směsí o koncentraci 0,2 hm% SiO<sub>2</sub>, teplota 130 °C

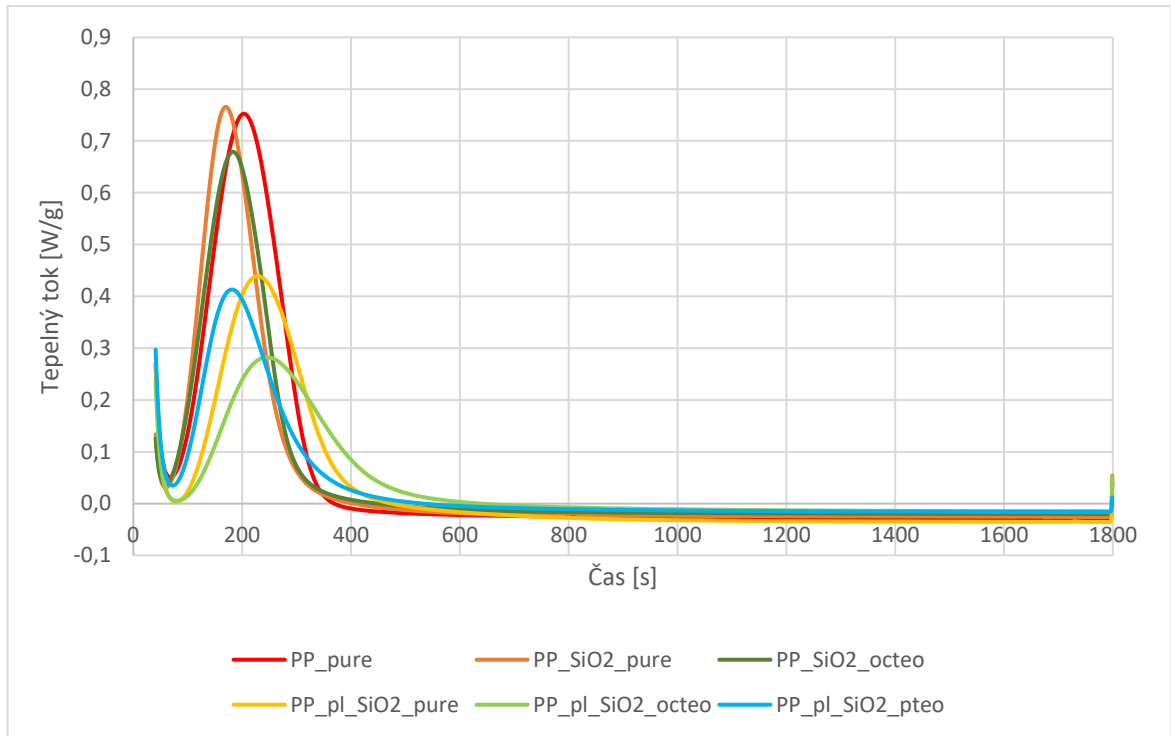
Při vyšších koncentracích SiO<sub>2</sub> lze pozorovat u některých směsí větší pokles hodnoty  $t_{1/2}$ , avšak stále není možné pozorovat vztah mezi mírou poklesu této hodnoty a použitým silanem či plazmováním. Vliv SiO<sub>2</sub> jako nukleačního činidla je při teplotě krystalizace 130 °C hůře pozorovatelný, než v případě krystalizace při 135 °C.



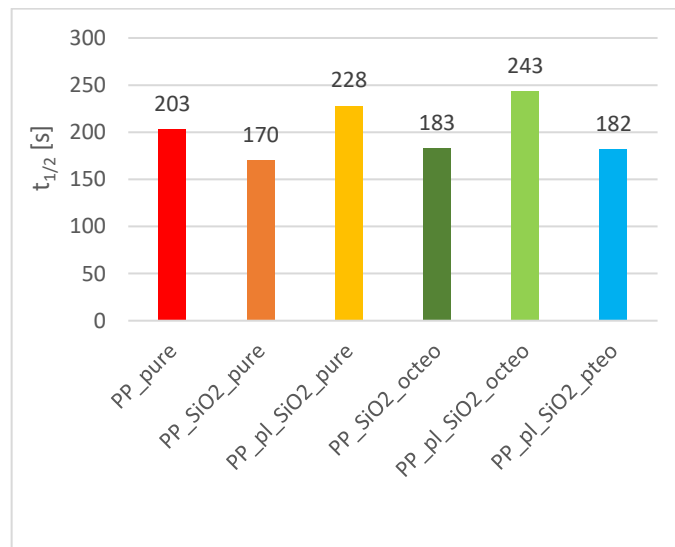
Obr. 31 DSC křivky pro směsi o koncentraci 1 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 130 °C



Obr. 32 Poločasy krystalizace PP a směsí o koncentraci 1 hm% SiO<sub>2</sub>, teplota 130 °C



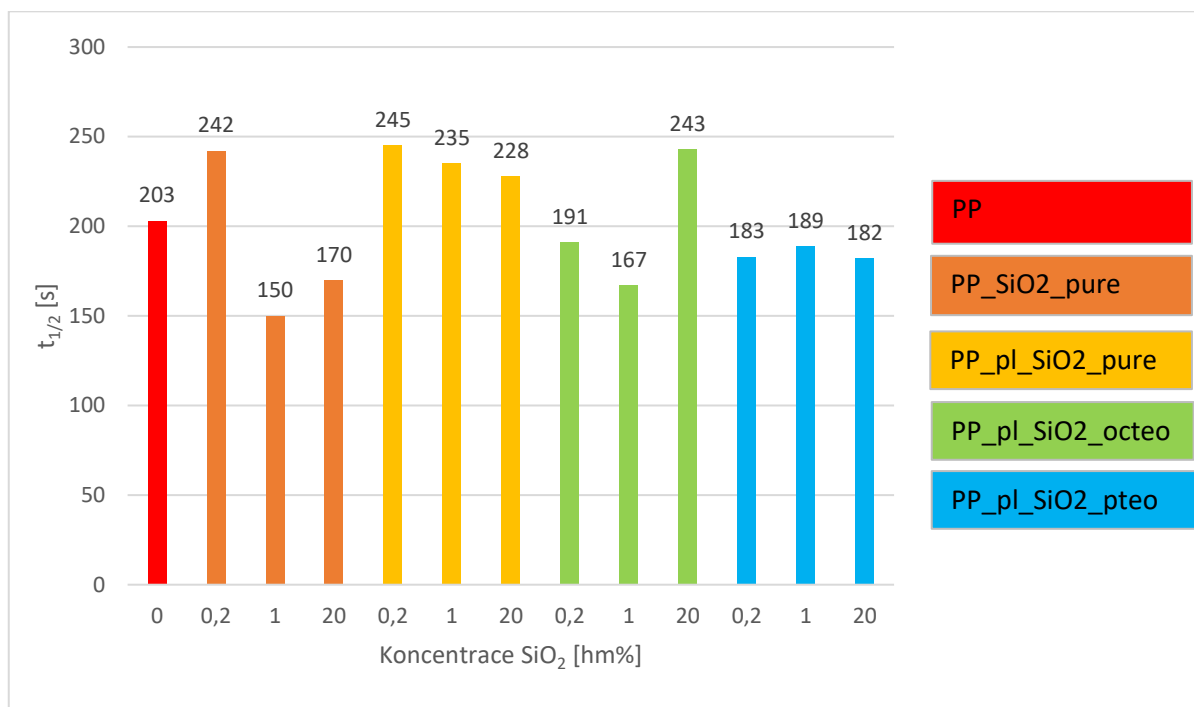
Obr. 33 DSC křivky pro směsi o koncentraci 20 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 130 °C



Obr. 34 Poločasy krystalizace PP a směsí o koncentraci 20 hm% SiO<sub>2</sub>, teplota 130 °C

Posledním vyhodnocením bylo porovnání vlivu koncentrace plniva na  $t_{1/2}$  (obr. 35). Na obr. 35 není patrný žádný trend, závislost se podstatně liší u jednotlivých směsí. U směsi se zcela nemodifikovaným SiO<sub>2</sub> a SiO<sub>2</sub> OCTEO ošetřeným plazmou lze vidět, že dojde

k poklesu  $t_{1/2}$  při zvýšení koncentrace z 0,2 hm% na 1 hm% a následně k nárůstu při přidavku 20 hm%. U SiO<sub>2</sub> OCTEO je tento nárůst výraznější.



Obr. 35 Poločasy krystalizace směsí o různých koncentracích plniva, teplota 130 °C

### 6.2.3 Kinetika krystalizace

Kinetika krystalizace byla vyhodnocována z DSC křivek izotermní krystalizace. Vyhodnocení bylo provedeno za pomoci Avramiho rovnice, která má předpis:

$$X_r = 1 - e^{K \cdot t^n} \quad (3)$$

kde  $X_r$  je relativní krystalinita,  $K$  je rychlostní konstanta krystalizace [ $s^{-1}$ ],  $n$  je Avramiho exponent a  $t$  je čas [s].

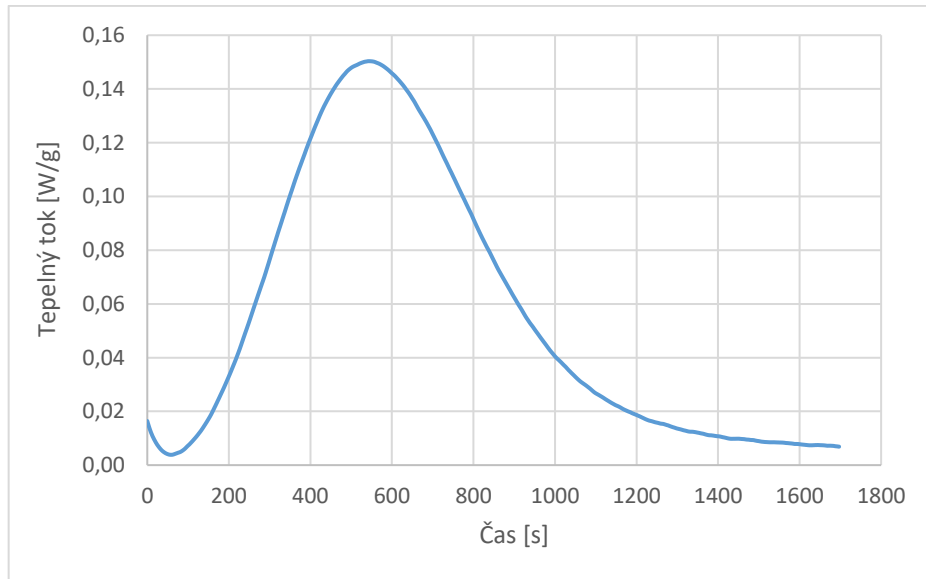
Avramiho rovnice může být přepsána do linearizovaného tvaru, který je vhodný pro zjištění parametrů  $K$  a  $n$ :

$$\log[-\ln(1 - X_r)] = n \cdot \log t + \log K \quad (4)$$

kdy sestavením závislosti  $\log[-\ln(1 - X_r)]$  na  $\log t$  vznikne přímka, jejíž směrnice je rovna  $n$  a průsečík s osou  $y$  je roven  $\log K$ . Hodnotu rychlostní konstanty  $K$  lze získat odlogaritmováním tohoto výrazu. [32]

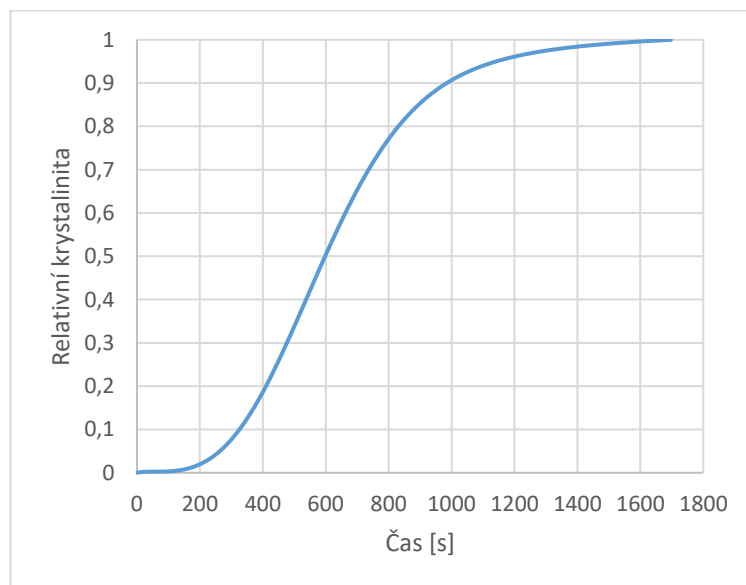
Vyhodnocení kinetiky krystalizace za pomoci Avramiho rovnice a postup zjištění hodnot parametrů  $K$  a  $n$  bude vysvětlen na krystalizační křivce čistého PP (obr. 36).





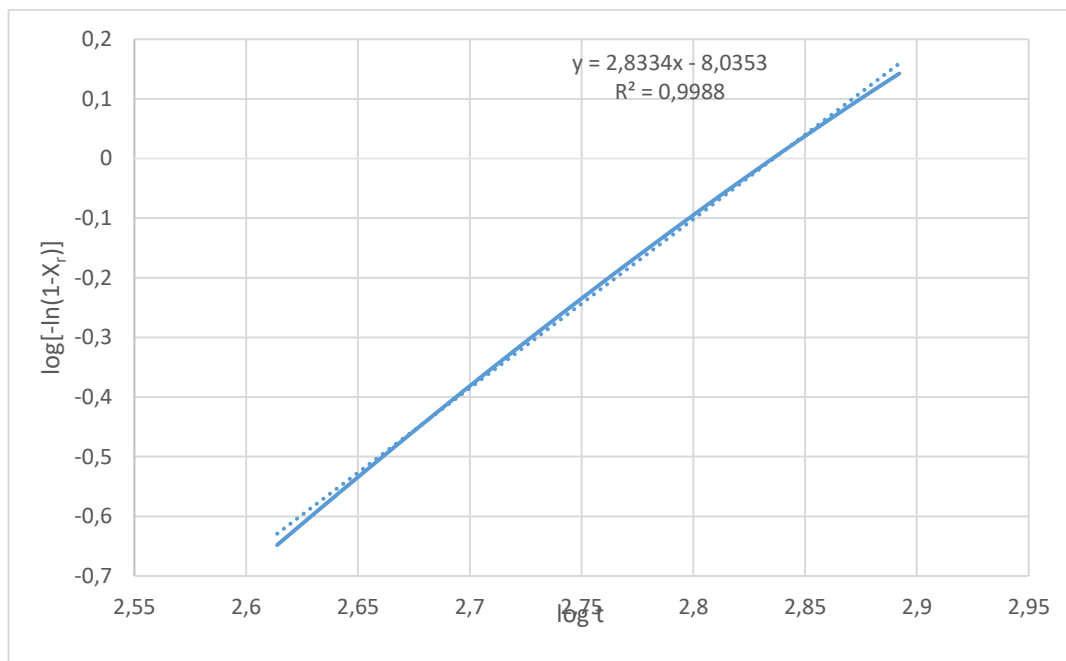
Obr. 36 Krystalizační křivka čistého PP, teplota 135 °C

Integrací píku krystalizace z obr. 36 byl sestrojen graf závislosti relativní krystalinity na čase (obr. 37).



Obr. 37 Závislost relativní krystalinity na čase pro čistý PP, teplota 135 °C

Pro oblast lineárního růstu křivky relativní krystalinity (pro hodnoty  $X_r$  od 0,2 do 0,75) z obr. 37 byla sestrojena závislost  $\log[-\ln(1-X_r)]$  na  $\log t$  (čas v sekundách) – obr. 38.

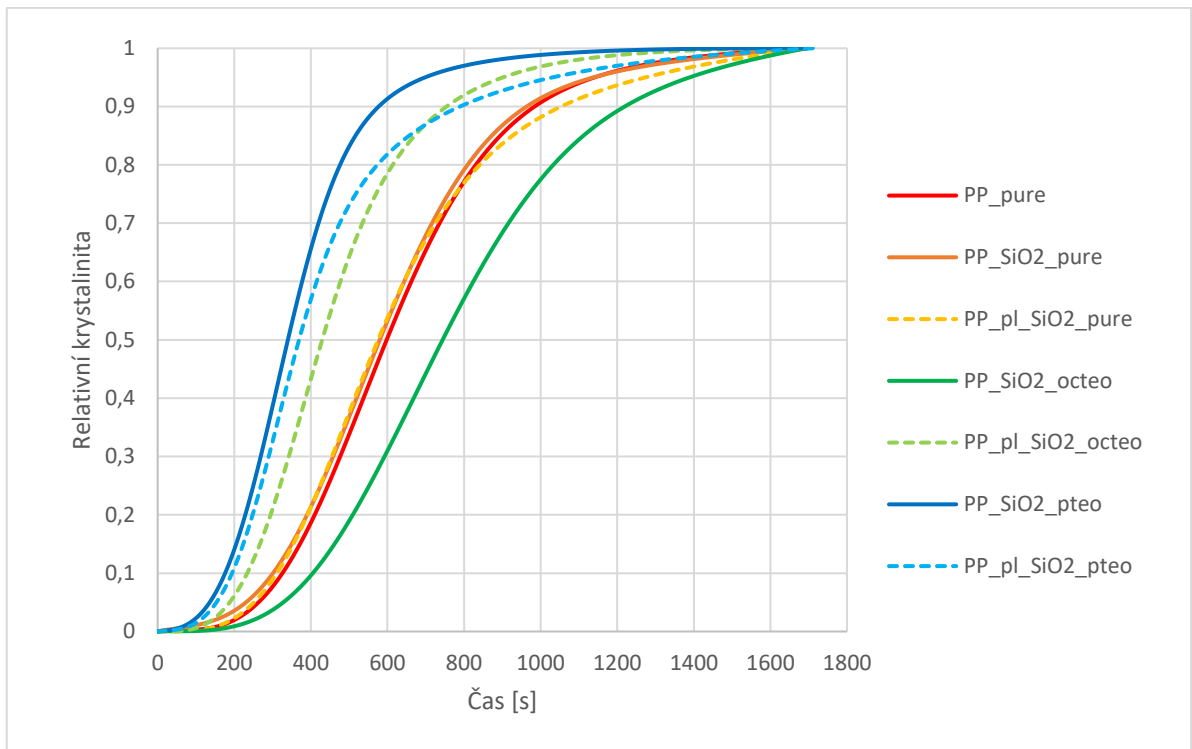


Obr. 38 Závislost  $\log[-\ln(1-X_r)]$  na  $\log t$  (čas v sekundách) pro PP, teplota 135 °C

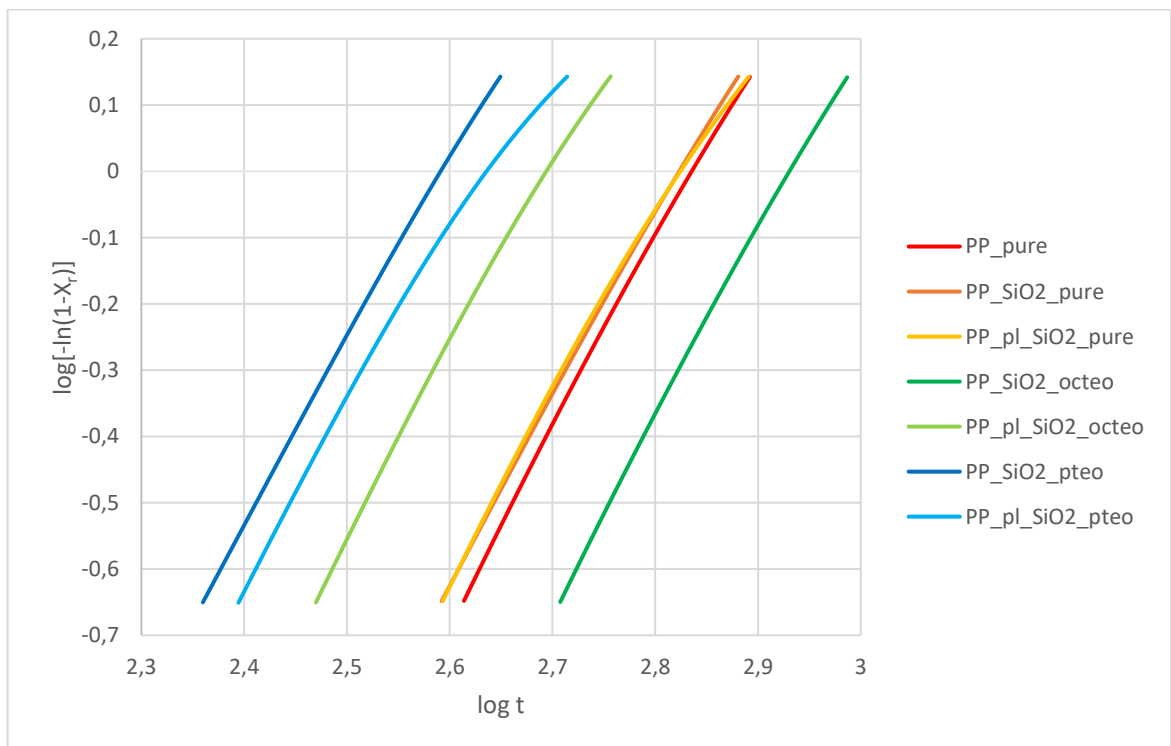
Dle rovnice (4) byl exponent Avramiho rovnice  $n$  určen jako směrnice přímky, kdy v případě čistého PP hodnota činila 2,8. Z absolutního členu rovnice přímky byla určena hodnota  $\log K$ , která u PP byla 8,0 a odlogaritmováním byl vypočten rychlostní koeficient  $K$ , jehož hodnota byla stanovena na  $9,2 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ . Tímto způsobem byly vyhodnoceny krystalizační křivky všech směsí při obou teplotách.

### Krystalizace při 135 °C

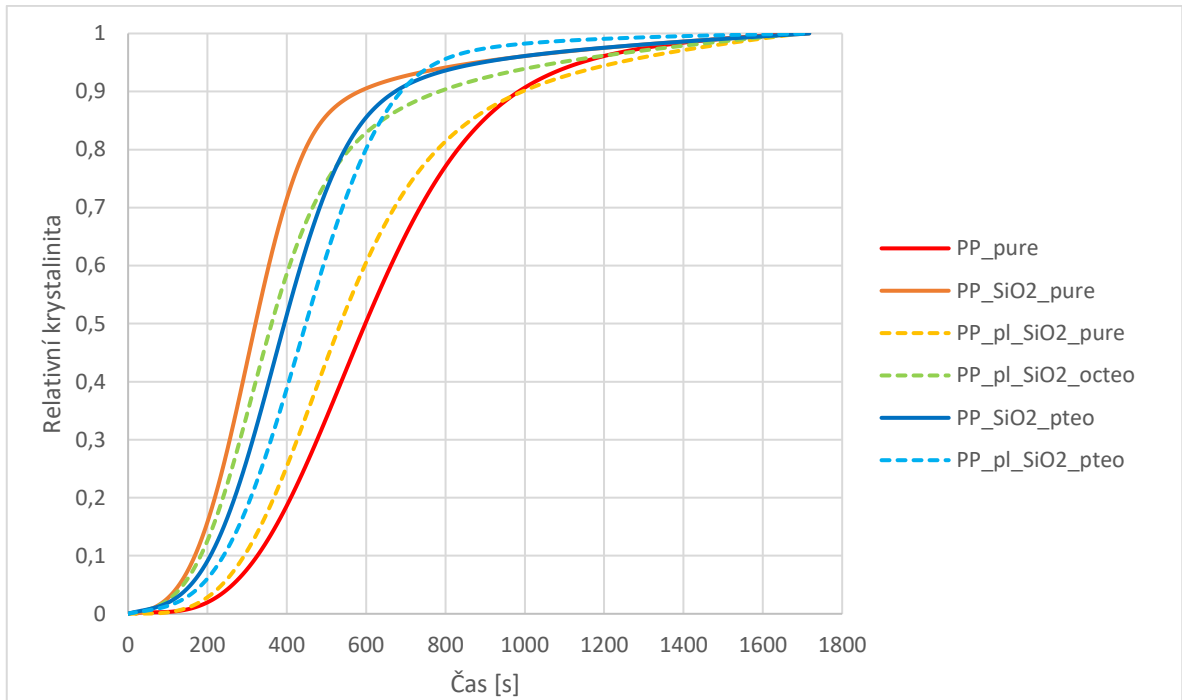
Naměřené DSC křivky uvedené v kap. 6.2.2 byly integrací převedeny na závislosti relativní krystalinity na čase (obr. 39, 41 a 43). Pro lineární oblast (pro hodnoty  $X_r$  od 0,2 do 0,75) těchto křivek byly sestrojeny závislosti  $\log[-\ln(1-X_r)]$  na  $\log t$  (obr. 40, 42 a 44). Z těchto grafů byly následně vyhodnoceny parametry Avramiho rovnice, které jsou souhrnně uvedeny v tab. 4.



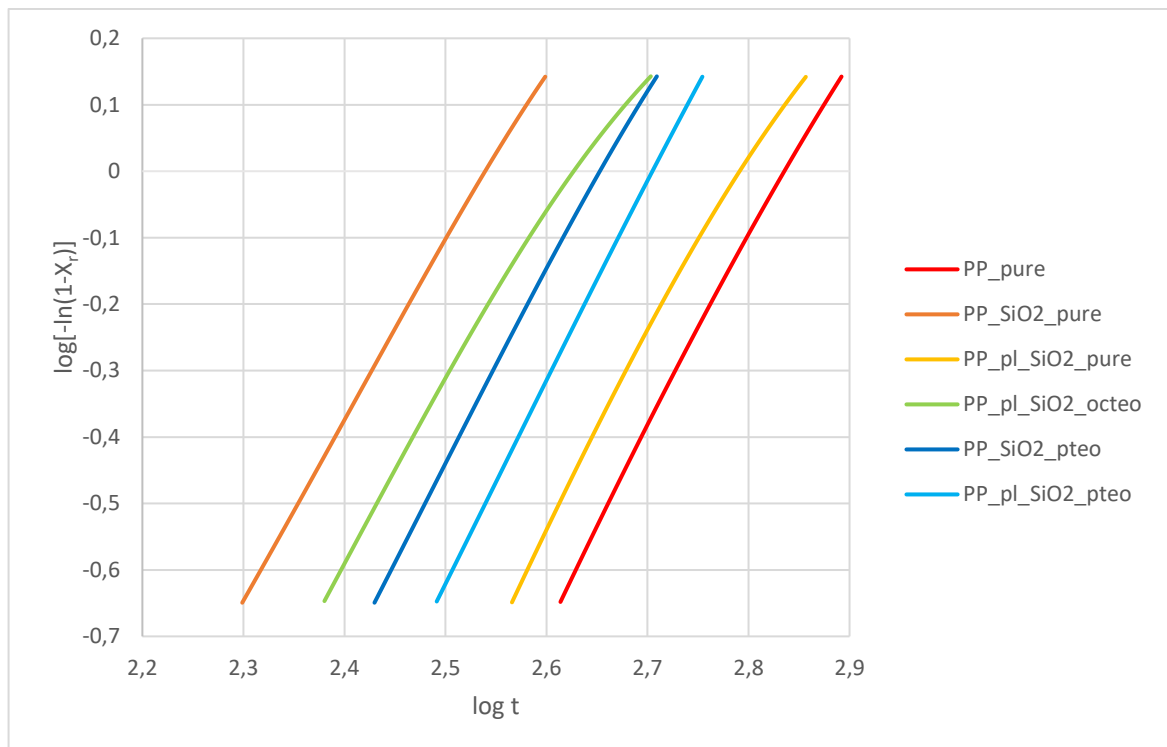
Obr. 39 Závislost relativní krystalinity na čase směsí o koncentraci 0,2 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 135 °C



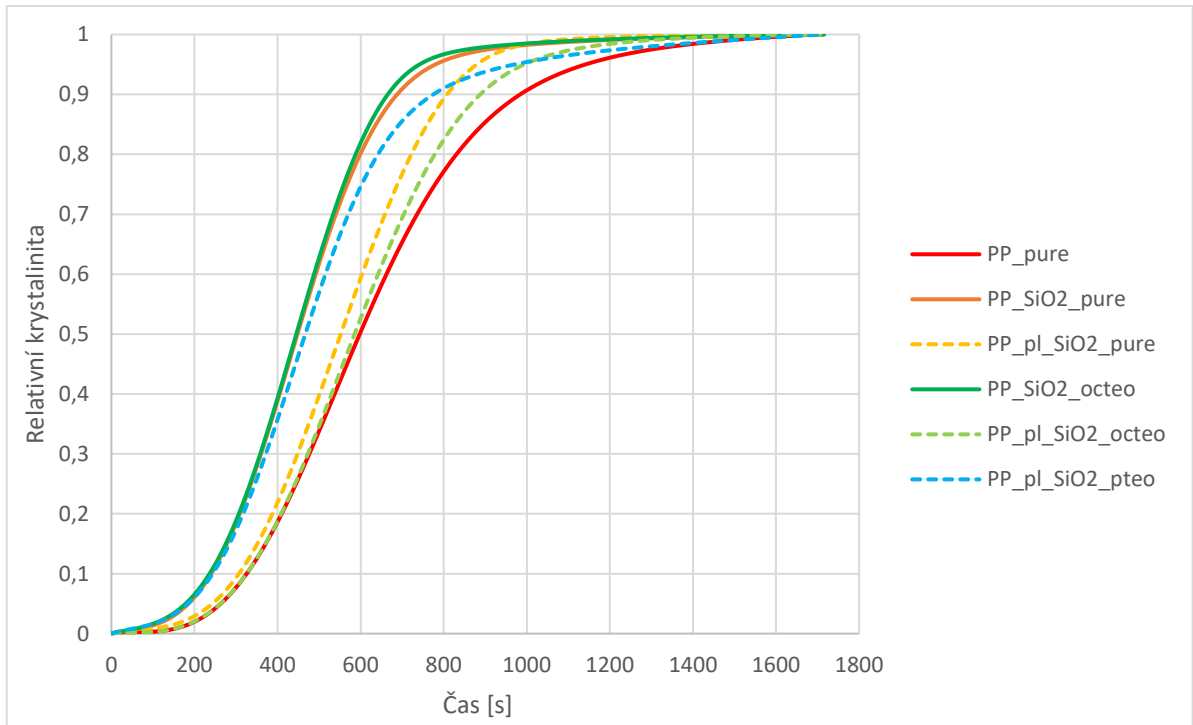
Obr. 40 Závislost  $\log[-\ln(1-X_r)]$  na  $\log t$  (čas v sekundách) pro směsí o koncentraci 0,2 hm% v porovnání s PP, teplota 135 °C



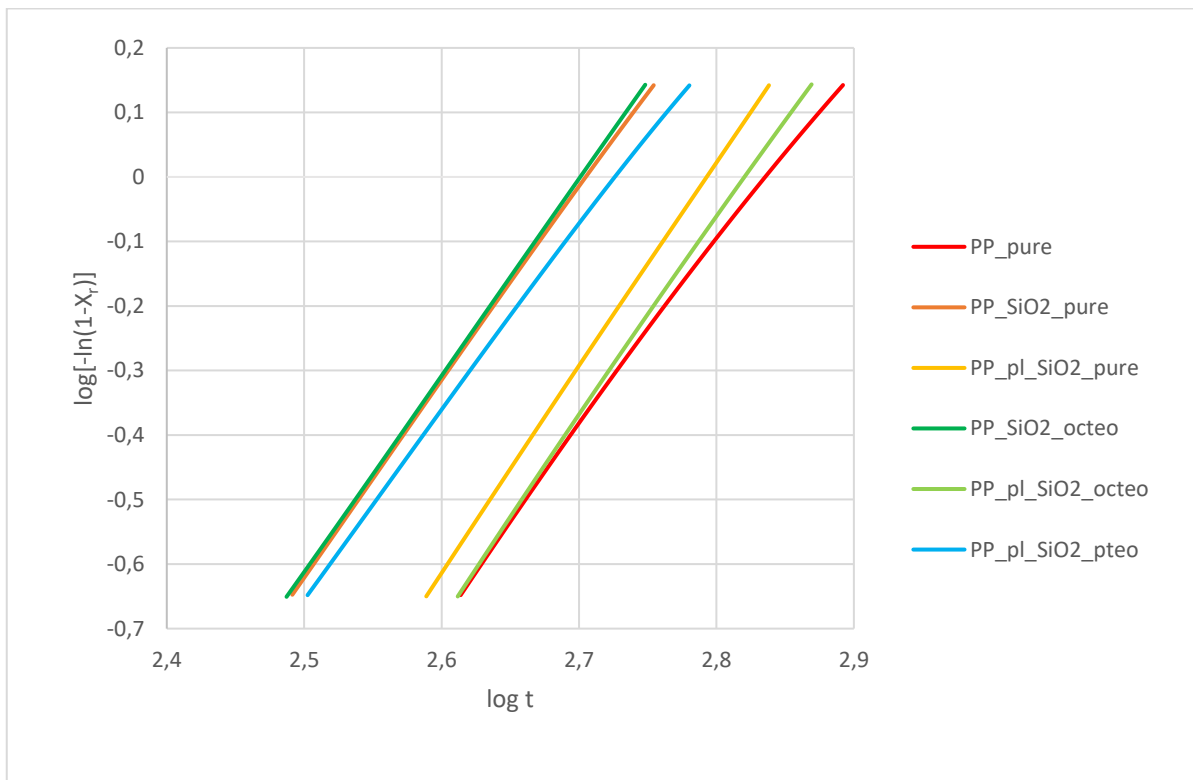
Obr. 41 Závislost relativní krystalinity na čase směsi o koncentraci 1 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 135 °C



Obr. 42 Závislost  $\log[-\ln(1-X_r)]$  na  $\log t$  (čas v sekundách) pro směsi o koncentraci 1 hm% v porovnání s PP, teplota 135 °C



Obr. 43 Závislost relativní krystalinity na čase směsí o koncentraci 20 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 135 °C



Obr. 44 Závislost  $\log[-\ln(1-X_r)]$  na  $\log t$  (čas v sekundách) pro směsí o koncentraci 20 hm% v porovnání s PP, teplota 135 °C

Z tab. 4 je patrné, že při koncentraci 0,2 hm% SiO<sub>2</sub> probíhá krystalizace nejrychleji u směsi SiO<sub>2</sub> PTEO, přičemž vyšší rychlost nastává u SiO<sub>2</sub> PTEO ošetřeného plazmou. Rychlost krystalizace u SiO<sub>2</sub> PTEO je vyšší než u ostatních směsí.

Při porovnání hodnot  $t_{1/2}$  zjištěných v kap. 2.6.6 s hodnotami K bylo zjištěno, že spolu výsledky v případě několika směsí nekorelují, jelikož byla očekávána závislost říkající, že čím menší je  $t_{1/2}$ , tím větší bude hodnota K. Tento očekávaný výsledek se objevil pouze u směsí PP s SiO<sub>2</sub> OCTEO (0,2 hm%, 20 hm% – ošetřeno plazmatem), které měly vyšší  $t_{1/2}$  než čistý PP a K bylo oproti PP menší. Proti očekávání však další čtyři směsi vykazují nižší hodnotu K oproti PP, přičemž jejich  $t_{1/2}$  byl nižší než u čistého PP.

Při zaměření se na efektivitu modifikované SiO<sub>2</sub> jako nukleačního činidla, lze říci, že nejvyšší efektivitu vykazuje SiO<sub>2</sub> OCTEO při plnění 1 hm% a druhou nejvyšší SiO<sub>2</sub> PTEO při plnění 0,2 hm%.

Tab. 4 Poločasy krystalizace a vypočtené Avramiho parametry pro jednotlivé směsi při teplotě 135 °C

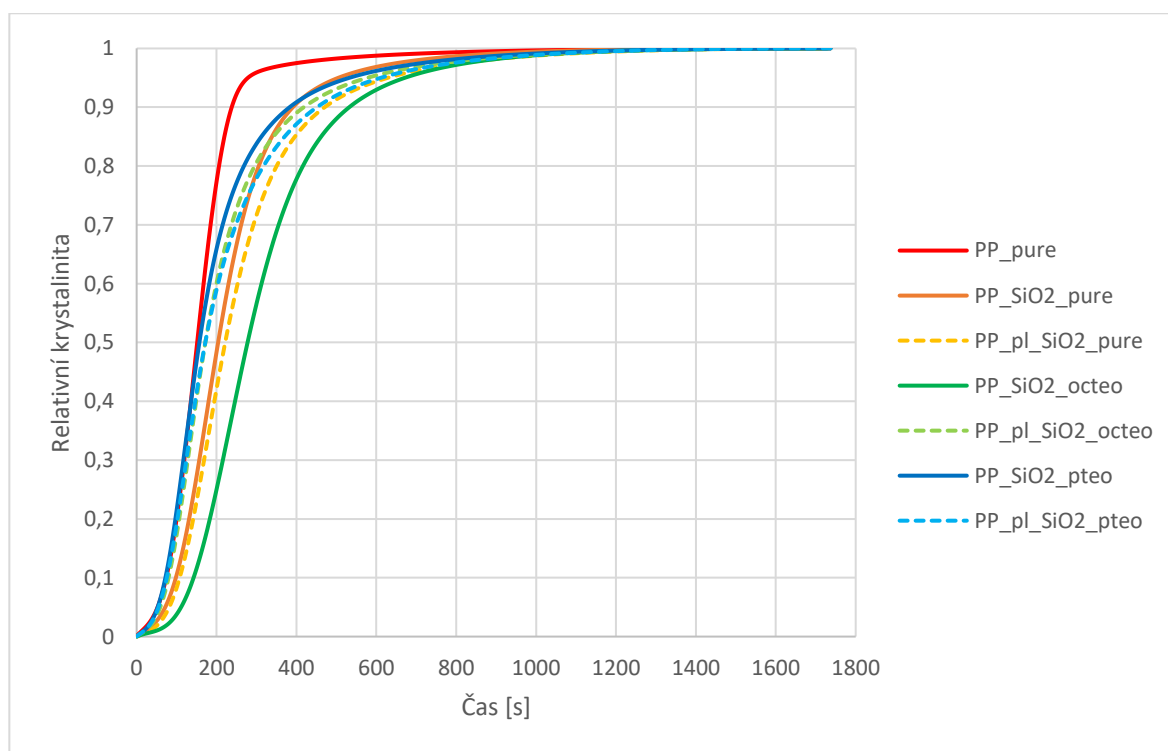
| Koncentrace plniva [hm%] | Směs             | $t_{1/2}$ [s] | n   | K [s <sup>-1</sup> ] |
|--------------------------|------------------|---------------|-----|----------------------|
| 0,2                      | PP_pure          | 640           | 2,8 | $9,2 \times 10^{-9}$ |
|                          | PP_SiO2_pure     | 631           | 2,7 | $1,8 \times 10^{-8}$ |
|                          | PP_SiO2_octeo    | 693           | 2,8 | $5,2 \times 10^{-9}$ |
|                          | PP_SiO2_pteo     | 414           | 2,8 | $7,3 \times 10^{-8}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_pure  | 595           | 2,6 | $3,3 \times 10^{-8}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_octeo | 485           | 2,8 | $3,4 \times 10^{-8}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_pteo  | 396           | 2,5 | $2,8 \times 10^{-7}$ |
| 1                        | PP_SiO2_pure     | 410           | 2,7 | $1,2 \times 10^{-7}$ |
|                          | PP_SiO2_pteo     | 450           | 2,9 | $2,7 \times 10^{-8}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_pure  | 572           | 2,7 | $2,6 \times 10^{-8}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_octeo | 415           | 2,5 | $3,4 \times 10^{-7}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_pteo  | 509           | 3,0 | $7,1 \times 10^{-9}$ |
| 20                       | PP_SiO2_pure     | 452           | 3,0 | $7,1 \times 10^{-9}$ |
|                          | PP_SiO2_octeo    | 519           | 3,0 | $5,8 \times 10^{-9}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_pure  | 630           | 3,2 | $1,4 \times 10^{-9}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_octeo | 650           | 3,1 | $2,1 \times 10^{-9}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_pteo  | 531           | 2,9 | $1,6 \times 10^{-8}$ |

Hodnoty Avramiho exponentu n uvedené v tab. 4 vypovídají o způsobu růstu krystalů. U všech směsí při teplotě 135 °C se hodnota pohybuje v rozmezí 2,5–3,1, přičemž literatura [33] uvádí, že pokud je hodnota  $n = 3$ , pak se jedná o sférolitický růst krystalů (ve 3 směrech od krystalizačního zárodku). U hodnot n lze sledovat závislost na rychlostní konstantě K,

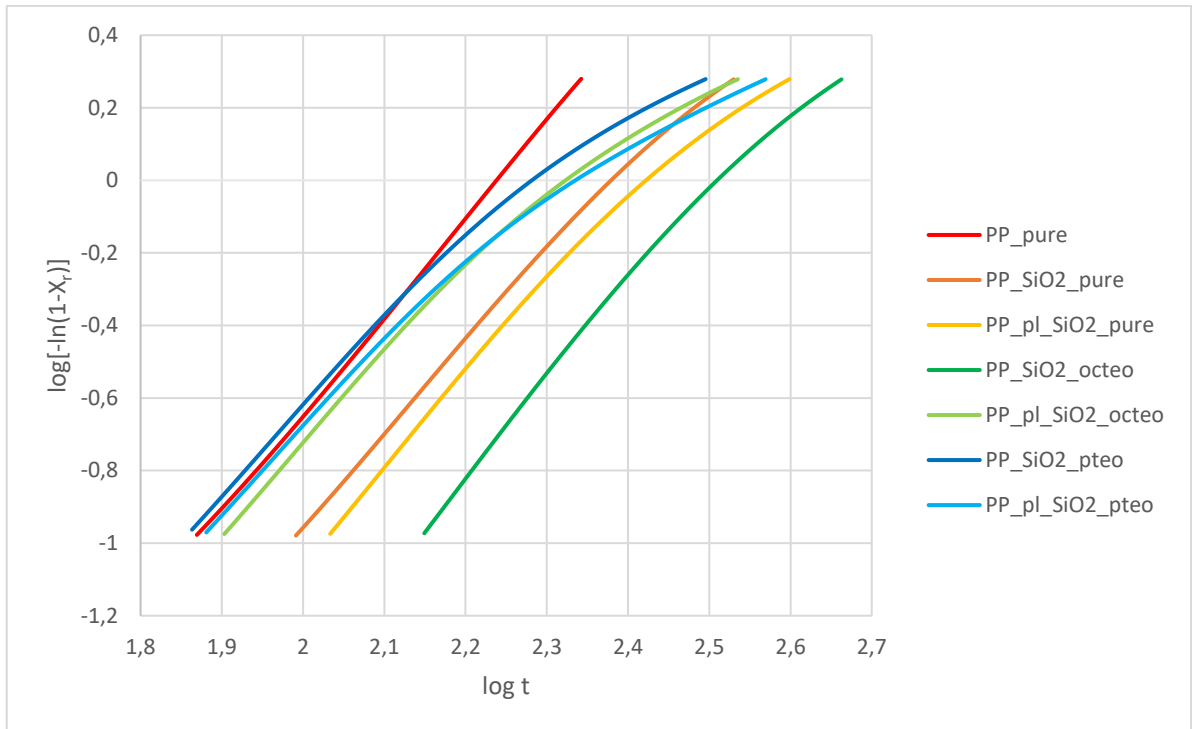
kdy čím vyšší je hodnota konstanty, tedy probíhá rychleji krystalizace, tím menší je hodnota  $n$ . Z tohoto trendu tedy vyplývá, že při vyšších rychlostech krystalizace by mohlo docházet k růstu krystalů pouze ve dvou směrech (plošný růst krystalů).

### Krystalizace při 130 °C

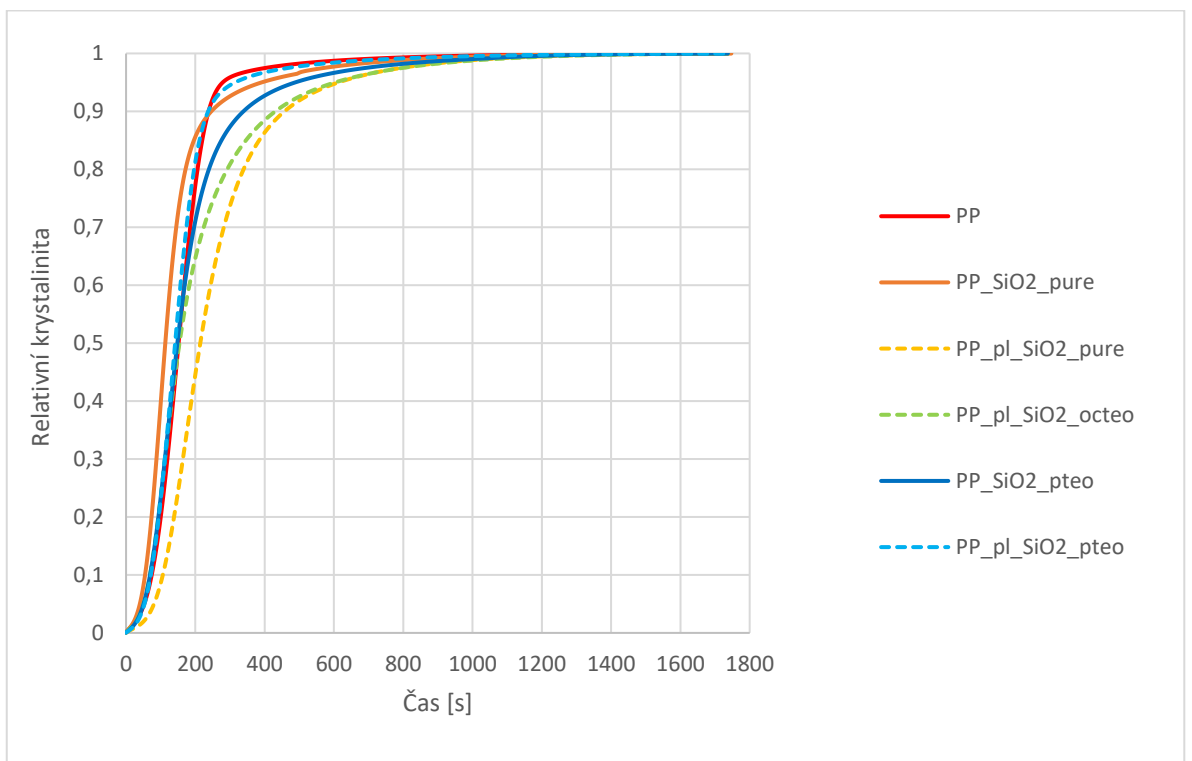
U izotermní krystalizace při 130 °C probíhalo vyhodnocení stejným způsobem jako u izotermní krystalizace při 135 °C. Byly vzaty DSC křivky z kap. 6.2.2 a integrací převedeny na závislosti relativní krystalinity na čase (obr. 45, 47 a 49). Následně byly sestrojeny grafy závislosti  $\log[-\ln(1-X_r)]$  na  $\log t$  (obr. 46, 48 a 50) pro lineární oblast křivky (pro  $X_r = 0,1-0,85$ ) a za pomoci linearizované Avramiho rovnice vyhodnoceny kinetické parametry krystalizace  $n$  a  $K$ . Veškeré výsledky byly následně shrnuty v tab. 5.



Obr. 45 Závislost relativní krystalinity na čase směsí o koncentraci 0,2 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 130 °C

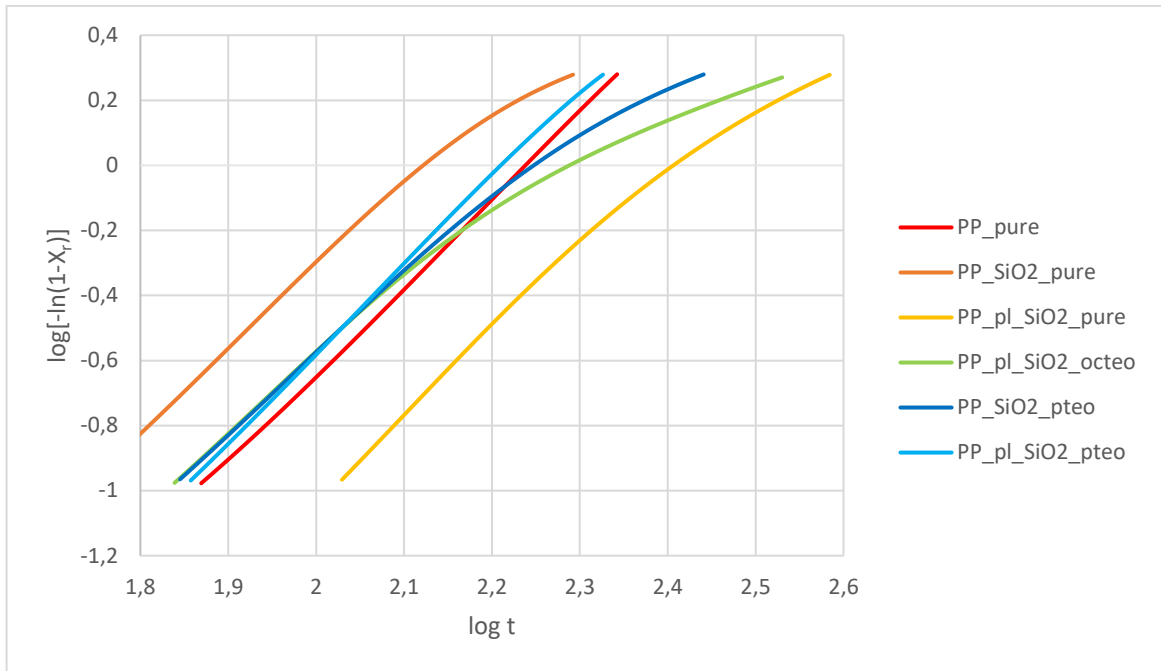


Obr. 46 Závislost  $\log[-\ln(1-X_r)]$  na  $\log t$  (čas v sekundách) pro směsi o koncentraci 0,2 hm% v porovnání s PP, teplota 130 °C

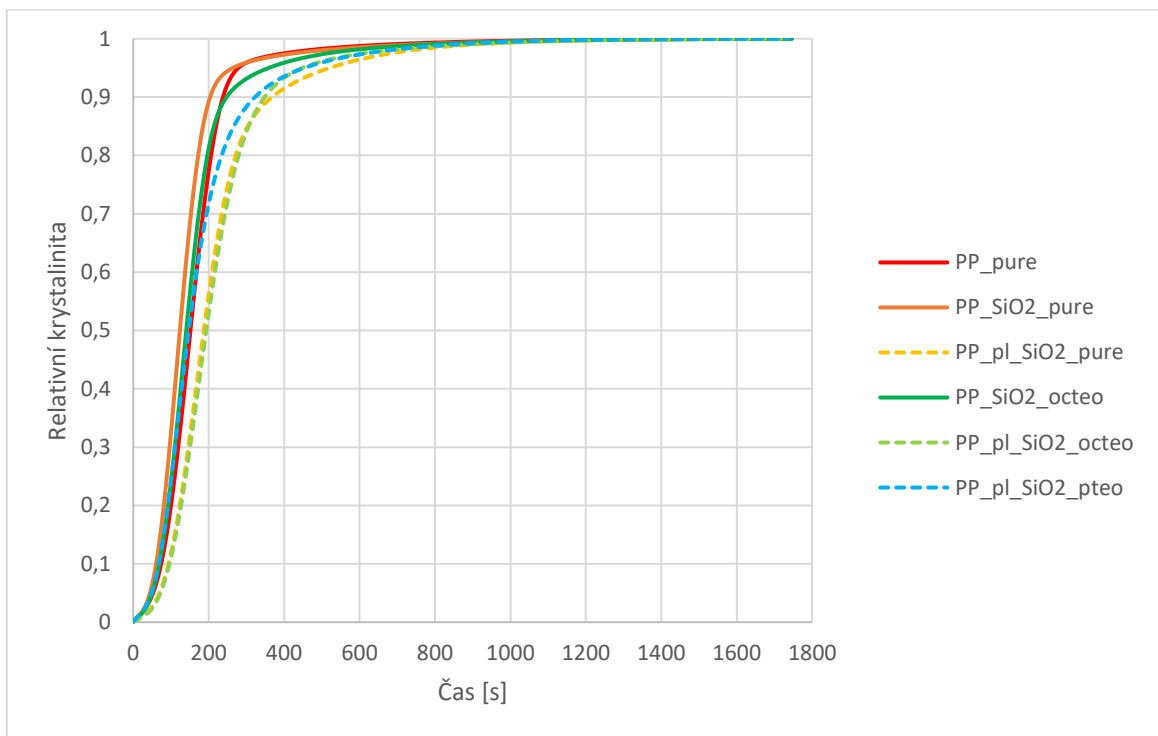


Obr. 47 Závislost relativní krystalinity na čase směsí o koncentraci 1 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 130 °C

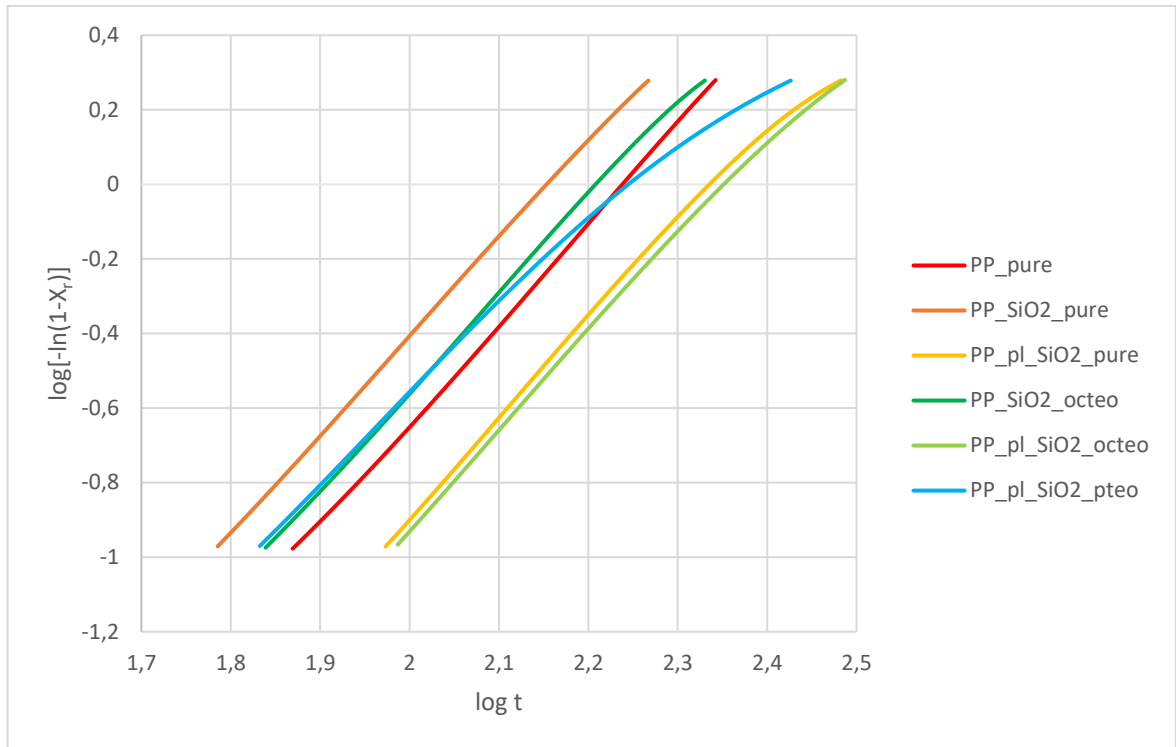




Obr. 48 Závislost  $\log[-\ln(1-X_r)]$  na  $\log t$  (čas v sekundách) pro směsi o koncentraci 1 hm% v porovnání s PP, teplota 130 °C



Obr. 49 Závislost relativní krystalinity na čase směsí o koncentraci 20 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 130 °C



Obr. 50 Závislost  $\log[-\ln(1-X_r)]$  na  $\log t$  (čas v sekundách) pro směsi o koncentraci 20 hm% v porovnání s PP, teplota 130 °C

Tab. 5 Poločasy krystalizace a vypočtené Avramiho parametry pro jednotlivé směsi při teplotě 130 °C

| Koncentrace plniva [hm%] | Směs             | $t_{1/2}$ [s] | n   | K [ $s^{-1}$ ]       |
|--------------------------|------------------|---------------|-----|----------------------|
| 0,2                      | PP_pure          | 203           | 2,7 | $8,8 \times 10^{-7}$ |
|                          | PP_SiO2_pure     | 242           | 2,4 | $2,3 \times 10^{-6}$ |
|                          | PP_SiO2_octeo    | 230           | 2,4 | $8,0 \times 10^{-7}$ |
|                          | PP_SiO2_pteo     | 184           | 1,9 | $3,7 \times 10^{-5}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_pure  | 245           | 2,2 | $4,6 \times 10^{-6}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_octeo | 191           | 1,9 | $3,1 \times 10^{-5}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_pteo  | 183           | 1,7 | $8,7 \times 10^{-5}$ |
| 1                        | PP_SiO2_pure     | 150           | 2,3 | $1,1 \times 10^{-5}$ |
|                          | PP_SiO2_pteo     | 182           | 2,1 | $1,8 \times 10^{-5}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_pure  | 235           | 2,2 | $4,4 \times 10^{-6}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_octeo | 167           | 1,7 | $1,1 \times 10^{-4}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_pteo  | 189           | 2,7 | $1,0 \times 10^{-6}$ |
| 20                       | PP_SiO2_pure     | 170           | 2,6 | $2,2 \times 10^{-6}$ |
|                          | PP_SiO2_octeo    | 183           | 2,6 | $1,6 \times 10^{-6}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_pure  | 228           | 2,5 | $1,3 \times 10^{-6}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_octeo | 243           | 2,5 | $1,2 \times 10^{-6}$ |
|                          | PP_pl_SiO2_pteo  | 182           | 2,1 | $1,7 \times 10^{-5}$ |

Z výsledných hodnot rychlostní konstanty  $K$  v tab. 5 je patrné, že téměř u všech směsí došlo k určitému zvýšení rychlostní konstanty  $K$  oproti čistému PP, což nasvědčuje tomu, že přídavek plniva urychluje krystalizaci. Jedinou výjimkou je směs PP s 0,2 hm%  $\text{SiO}_2$  OCTEO, kde došlo ke snížení hodnoty  $K$ . Tato skutečnost odpovídá výsledkům z kap. 2.6.6, kde byla rychlost krystalizace posuzována z  $t_{1/2}$  a bylo zjištěno, že  $t_{1/2}$  této směsi je vyšší než u čistého PP. U ostatních směsí, kde byla hodnota  $t_{1/2}$  vyšší než u PP nelze vidět stejnou korelaci výsledků, kdy by se dalo očekávat, že při delším  $t_{1/2}$  (než PP) bude  $K$  nižší oproti PP, což se nestalo.

Při posouzení účinnosti modifikovaného  $\text{SiO}_2$  jako nukleačního činidla se jeví jako nejlepší varianta  $\text{SiO}_2$  OCTEO při plnění 1 hm%. Jako druhé nejúčinnější nukleační činidlo se jeví  $\text{SiO}_2$  PTEO při plnění 0,2 hm%. Tyto výsledky se shodují s výsledky krystalizace při 135 °C.

Z hodnot v tab. 5 je patrné, že krystalizace při teplotě 130 °C probíhala rychleji než při teplotě 135 °C. Tato skutečnost je způsobená tím, že při nižší teplotě dojde k rychlejšímu překonání energetické nukleační bariéry, díky čemuž proběhne krystalizace rychleji.

Při zaměření se na hodnoty Avramiho exponentu  $n$ , tak lze v případě krystalizace při 130 °C pozorovat jeho snížení oproti krystalizaci při 135 °C. Hodnoty  $n$  se při této teplotě pohybují v rozmezí 1,7–2,7, přičemž více hodnot se pohybuje blíže hodnotě  $n = 2$ . Dle literatury [33] je možné říci, že u směsí dochází při teplotě 130 °C především k plošnému růstu, u několika směsí je možný sférolitický růst krystalů.

## ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo provést úspěšnou modifikaci oxidu křemičitého a následně posoudit vliv modifikace a množství  $\text{SiO}_2$  na krystalizaci polypropylenu. Modifikace byla prováděna pomocí organosilanů OCTEO a PTEO. Úspěšnost modifikace byla potvrzena pomocí TGA.

Z modifikovaného oxidu křemičitého (organosilany/plazma) byly připraveny směsi s polypropylenem o koncentracích 0,2; 1 a 20 hm% oxidu křemičitého. Krystalizace připravených směsí byla sledována pomocí DSC. Jako první byla sledována neizotermní krystalizace připravených směsí. Z DSC křivek neizotermní krystalizace byly vyhodnocovány tři parametry, a to teplota tání, teplota krystalizace a krystalinita. Výsledky tohoto měření však ukázaly, že se průběh krystalizace a sledované parametry jednotlivých směsí se příliš neliší.

O poznání zajímavější byly výsledky měření izotermní krystalizace, kde již bylo možné sledovat vliv plniva na průběh krystalizace. Vyhodnocovaným parametrem u těchto měření byl poločas krystalizace. Dále byla studována kinetika krystalizace a za pomoci Avramiho rovnice byly vyhodnoceny kinetické parametry, kterými jsou rychlostní konstanta  $K$  a exponent Avramiho rovnice  $n$ . Izotermní krystalizace byla provedena při teplotě 135 a 130 °C, přičemž bylo zjištěno, že lépe byl vliv oxidu křemičitého pozorovatelný při teplotě 135 °C.

Při teplotě 135 °C bylo možné nejlépe sledovat vliv typu modifikace na krystalizaci polypropylenu při plnění 0,2 hm%. U této koncentrace jsou jasně viditelné trendy, kdy přidávkem nemodifikovaného oxidu křemičitého dojde jen k velmi malému poklesu poločasu krystalizace, ale přidáním modifikovaného oxidu křemičitého je poločas krystalizace zkrácen výrazněji. U této teploty a koncentrace bylo zjištěno, že nejlepší variantou je provedení modifikace pomocí silanu PTEO, kde proběhlo zkrácení poločasu krystalizace o více než 200 s oproti čistému polypropyleny, zatímco u jedné směsi se silanem OCTEO byl pokles o cca 150 s. U vyšších koncentrací byly trendy méně zřetelné, avšak stále platí, že přídavek plniva ve většině případů vedl ke snížení poločasu krystalizace. Výjimku tvořila směs obsahující nemodifikovaný oxid křemičitý, kdy při koncentracích 1 a 20 hm% došlo právě u těchto směsí k největšímu poklesu poločasu krystalizace. Tuto skutečnost se však za pomoci teoretických i praktických vědomostí nepodařilo vysvětlit. Při koncentraci oxidu křemičitého 1 hm% se dá považovat za mírně efektivnější nukleační činidlo oxid

křemičitý modifikovaný silanem OCTEO. U směsí s plněním 20 hm% již nelze určit, který druh modifikovaného oxidu křemičitého je účinnější, jelikož u jedné ze směsí se silanem OCTEO byl poločas krystalizace vyšší než u čistého polypropylenu. Tato skutečnost mohla nastat například chybou při navažování či míchání směsi.

Jako poslední byla pozornost zaměřena na kinetiku krystalizace, kdy byly vyhodnoceny kinetické parametry z Avramiho rovnice, které popisují nukleaci a růst krystalů. Při zaměření se na Avramiho exponent  $n$ , který popisuje způsob růstu krystalů, bylo zjištěno, že při teplotě 135 °C pravděpodobně dochází k růstu především sférolitických struktur (růst ve třech směrech od krystalizačního zárodku). U krystalizace při teplotě 130 °C dochází především k plošnému růstu krystalů, u několika směsí je možné očekávat vznik sférolitů. Co se týká výsledných hodnot rychlostní konstanty  $K$ , tak zde u většiny směsí nedošlo k očekávanému výsledku, výsledky nekorelovaly s výslednými hodnotami  $t_{1/2}$ . Byl očekáván výsledek, kdy směs s vyšším  $t_{1/2}$  bude mít nižší hodnotu  $K$ , což se však nestalo.

Srovnáním hodnot  $K$  pro jednotlivé teploty byl zjištěn očekávatelný závěr, že při teplotě 130 °C probíhá krystalizace rychleji, jelikož dojde k většímu zchlazení polymerní taveniny, a tím i rychlejšímu překonání nukleační bariéry.

Porovnáním hodnot rychlostní konstanty jednotlivých směsí bylo zjištěno, že při obou teplotách krystalizace se jako nejlepší nukleační činidlo jeví oxid křemičitý modifikovaný silanem OCTEO při plnění 1 hm%, druhou nejvyšší účinnost vykazoval oxid křemičitý PTEO při plnění 0,2 hm%. Z výsledků při obou teplotách krystalizace vyplývá, že oxid křemičitý PTEO je jako nukleační činidlo více efektivní při koncentraci 0,2 hm%, zatímco u oxidu křemičitého OCTEO je za potřebí vyšší plnění – 1 hm%.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Grand View Research [online], [cit. 22-05-18]. Dostupné z: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polypropylene-market>
- [2] Stoklasa, K., *Makromolekulární chemie I*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2005.
- [3] Meissner, B., Zilvar, V. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL, 1987.
- [4] Prokopová, I., *Makromolekulární chemie*, 2. vyd., VŠCHT Praha, Praha, 2007, ISBN 978-80-7080-662-3.
- [5] Navrátilová, J., *Makromolekulární chemie II, přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2021
- [6] Mullin, J. W., *Crystallization*, 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001. ISBN 0-7506-4833-3.
- [7] Wunderlich, B. *Macromolecular Physics, Volume 2: Crystal nucleation, Growth, Annealing*. New York: Academic Press, 1976. ISBN 0-12-765602-2.
- [8] Peacock, A. J., Calhoun, A. *Polymer Chemistry: Properties and Applications* [online]. Munich: Hanser Publishers, 2006 [cit. 2022-03-30]. ISBN 978-3-446-22283-0. Dostupné z: <https://app.knovel.com/kn/resources/kpPCPA0002/toc>
- [9] Schick, C., Androsch, R., Schmelzer, J. W. P. Homogeneous crystal nucleation in polymers. *Journal of Physics: Condensed Matter* [online], 2017, **29**(45) [cit. 2022-03-30]. ISSN 1361-648X. DOI 10.1088/1361-648X/aa7fe0. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/aa7fe0>
- [10] Horváth, F., Molnár, J., Menyhárd, A. Polypropylene Nucleation. In: Karger-Kocsis, J., Bárány, T. *Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites*. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2019. ISBN 978-3-030-12902-6
- [11] Talarico, G., De Rosa, C., Auriemma, F. Tacticity, Regio a Stereoregularity. In: Karger-Kocsis, J., Bárány, T. *Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites*. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2019. ISBN 978-3-030-12902-6
- [12] Maier, C., Calafut, T. *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook* [online]. Norwich: Plastics Design Library, 1998 [cit. 2022-03-29]. ISBN 1-884207-58-8. Dostupné z: <https://app.knovel.com/kn/resources/kpPTDUGD02/toc>

- [13] Pawlak, A., Galeski, A. Crystallization of Polypropylene. In: Karger-Kocsis, J., Bány, T. *Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites*. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2019. ISBN 978-3-030-12902-6
- [14] Auriemma, F., De Rosa, C., Malafronte, A., Scoti, M., Di Girolamo, R. Solid State Polymorphism of Isotactic and Syndiotactic Polypropylene. In: Karger-Kocsis, J., Bány, T. *Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites*. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2019. ISBN 978-3-030-12902-6.
- [15] Lotz, B., Wittmann, J. C., Lovinger, A. J. Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis. *Polymer* [online], 1996, **37**(22) [cit. 2022-03-27]. ISSN 0032-3861. DOI 10.1016/0032-3861(96)00370-9. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0032386196003709>
- [16] Phillips, P. J., Mezghani, K. Polypropylene, Isotactic (Polymorphism). In Salamone, J. C. *Polymeric Materials Encyclopedia* [online]. Boca Raton (Florida): CRC Press, 1996 [cit. 2022-03-28]. ISBN 978-0-8493-2470-3. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=CrnwDwAAQBAJ&pg=PA6637>
- [17] Brückner, S., Meille, S. V. Polymorphism in crystalline polypropylene. In: Karger-Kocsis, J. *Polypropylene: An A-Z reference*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. ISBN 978-94-010-5899-5.
- [18] Gradys, A., Sajkiewicz, P., Minakov, A. A., Adamovsky, S., Schick, C., Hashimoto, T., Saijo, K. Crystallization of polypropylene at various cooling rates. *Materials Science and Engineering: A* [online], 2005, **413-414**, 442-446 [cit. 2022-05-07]. ISSN 0921-5093. DOI 10.1016/j.msea.2005.08.167. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509305010385>
- [19] Libster, D., Aserin, A., Garti, N. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polym. Adv. Technol.* [online], 2007, **18**, 685-695 [cit. 22-05-07]. ISSN 1099-1581. DOI 10.1002/pat.970. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pat.970>.
- [20] Gahleitner, M., Grein, C., Kheirandish, S., Wolfschwenger, J. Nucleation of Polypropylene Homo- and Copolymers. *International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society* [online], 2011, **26**(3) [cit. 22-05-07]. ISSN 0930-777X. DOI 10.3139/217.2411. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/216869114>
- [21] Tolinski, M., *Additives for Polyolefins*, 2nd ed. [online]. Oxford: Elsevier, 2015 [cit. 22-05-07]. ISBN 978-0-323-35884-2. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/book/9780323358842>

- [22] Hancock, M., Rotheron, R. N., Principal Types of Particulate Fillers. In: Rotheron, R. N. *Particulate-Filled Polymer Composites*, 2nd ed. [online]. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2003 [cit. 22-05-06]. ISBN 1-85957-382-7. Dostupné z: <https://www.docme.su/doc/1732651>
- [23] Rahman, I. A., Padavettan, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites – A Review. *Journal of Nanomaterials* [online], 2012, **2012** [cit. 2022-04-03]. ISSN 1687-4129. DOI 10.1155/2012/132424. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/132424/>
- [24] Arkles, B. *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*, 3rd ed. [online]. Morrisville (Pennsylvania): Gelest, 2014 [cit. 22-05-07]. Dostupné z: [http://www.gelest.com/wp-content/uploads/Silane\\_Coupling\\_Agents.pdf](http://www.gelest.com/wp-content/uploads/Silane_Coupling_Agents.pdf)
- [25] Li, L., Ni, G.-H., Lin, Q.-F., Zhao, P., Cheng, J.-L. Spheroidization of silica powders by radio frequency inductively coupled plasma with Ar-H<sub>2</sub> and Ar-N<sub>2</sub> as the sheath gases at atmospheric pressure. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* [online], 2017, **24**(9), 1067-1074 [cit. 22-05-17]. ISSN 1674-4799. DOI 10.1007/s12613-017-1497-z. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12613-017-1497-z>
- [26] Lee, M., Kim, Y., Ryu, H., Baeck, S.-H., Shim, S. E. Effects of Silane Coupling Agent on the Mechanical and Thermal Properties of Silica/Polypropylene Composites. *Polymer Korea* [online], 2017, **41**(4), 599–609 [cit. 22-05-14]. ISSN 0379-153X. DOI 10.7317/pk.2017.41.4.599. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/318905140>
- [27] Yazdani, H., Morshedjan, J., Khonakdar, H. A. Effects of silane coupling agent and maleic anhydride-grafted polypropylene on the morphology and viscoelastic properties of polypropylene-mica composites. *Polymer Composites* [online], 2006, **27**(5), 491–496 [cit. 22-05-14]. ISSN 1548-0569. DOI 10.1002/pc.20217. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.20217>
- [28] Choi, W.-K., Kim, H.-I., Kang, S.-J., Lee, Y. S., Han, J. H., Kim, B.-J. Mechanical interfacial adhesion of carbon fibers-reinforced polarized-polypropylene matrix composites: effects of silane coupling agents. *Carbon letters* [online], 2016, **17**(1), 79–84 [cit. 22-05-14]. ISSN 2233-4998. DOI 10.5714/CL.2016.17.1.079. Dostupné z: <http://koreascience.or.kr/article/JAKO201611366369237.page>



- [29] Hooda, A., Goyat, M. S., Kumar, A., Gupta, R. A facile approach to develop modified nano-silica embedded polystyrene based transparent superhydrophobic coating. *Materials Letters* [online], 2018, **233**, 340-343 [cit. 22-05-14]. ISSN 0167-577X. DOI 10.1016/j.matlet.2018.09.043. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X18314198>
- [30] Rory, A. W., *Atmospheric Pressure Plasma for Surface Modification*. Danvers (MA): Wiley, 2012. ISBN 978-1-118-01623-7.
- [31] Lanyi, F. J., Wenzke, N., Kaschta, J., Schuber, D. W. On the Determination of the Enthalpy of Fusion of  $\alpha$ -Crystalline Isotactic Polypropylene Using Differential Scanning Calorimetry, X-Ray Diffraction, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: An Old Story Revisited. *Adv. Eng. Mat.* [online], 2020, **22**(9) [cit. 22-05-15]. ISSN 1527-2648. DOI 10.1002/adem.201900796. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adem.201900796>
- [32] Valerio-Cárdenas, C., Romo-Uribe, A., Cruz-Silva, R., Rejon-Garcia, L., Saldivar-Guerrero, R. Isothermal Crystallization of Novel Polypropylene/Polyaniline-Grafted-Short Glass Fiber (Pan-g-SGF) Composites. *Emerging Materials Research* [online], 2012, **1**(1), 39-48 [cit. 22-05-16]. ISSN 2046-0155. DOI 10.1680/emr.11.00006. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/236631817>
- [33] Studium kinetiky krystalizace polymerů, *ufmi.ft.utb.cz* [online], cit. [22-05-17]. Dostupné z: [https://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika\\_pol/FP1\\_lab\\_03.pdf](https://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf)

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

|              |  |
|--------------|--|
| PP           | polypropylen                             |
| PTFE         | polytetrafluorethylen                    |
| PS           | polystyren                               |
| PMMA         | polymethylmethakrylát                    |
| PC           | polykarbonát                             |
| PE           | polyetylen                               |
| ZN           | Ziegler-Nattovy katalyzátory             |
| $T_m$        | teplota tání                             |
| $T_g$        | teplota skelného přechodu                |
| $T_c$        | teplota krystalizace                     |
| $t_{1/2}$    | poločas krystalizace                     |
| iPP          | izotaktický polypropylen                 |
| sPP          | syndiotaktický polypropylen              |
| aPP          | ataktický polypropylen                   |
| $\alpha$ iPP | alfa-nukleovaný izotaktický polypropylen |
| $\beta$ iPP  | beta-nukleovaný izotaktický polypropylen |
| $\gamma$ iPP | gama-nukleovaný izotaktický polypropylen |
| DSC          | diferenciální skenovací kalorimetrie     |
| TGA          | termogravimetrická analýza               |
| VTS          | vinyltriethoxysilan                      |
| APTS         | 3-aminopropyltrimethoxysilan             |
| McPTS        | mercaptopropyltriethoxysilan             |
| CPTS         | chloropropyltriethoxysilan               |
| OCTEO        | triethoxyoktylsilan                      |
| PTEO         | triethoxypropylsilan                     |

## SEZNAM OBRÁZKŮ

|   |    |
|---|----|
| <i>Obr. 1</i> Struktura propylenu [5].....  | 17 |
| <i>Obr. 2</i> Schéma spojení hlava – pata, hlava – hlava [2].....   | 18 |
| <i>Obr. 3</i> Stereoizomery polypropylenu [13] .....  | 19 |
| <i>Obr. 4</i> Stereoizomer polypropylenu – hemiizotaktický polypropylen [11].....   | 19 |
| <i>Obr. 5</i> Šroubovicová konformace iPP [2] .....   | 20 |
| <i>Obr. 6</i> Konformace iPP v krystalické fázi: zleva levotočivá šroubovice dolů ( <i>Ldw</i> ) a nahoru ( <i>Lup</i> ), pravotočivá šroubovice nahoru ( <i>Rup</i> ) a dolů ( <i>Rdw</i> ) [14] ..... | 21 |
| <i>Obr. 7</i> Krystalická struktura $\alpha$ -modifikace iPP [15] .....   | 22 |
| <i>Obr. 8</i> Schématické zobrazení struktury lamely <i>aiPP</i> [16].....  | 22 |
| <i>Obr. 9</i> Krystalická struktura $\beta$ iPP [17].....   | 23 |
| <i>Obr. 10</i> Křivky tání naměřené na DSC pro $\alpha$ -nukleovaný iPP homopolymer, statistický a blokový kopolymer při zahřívání z 25 °C ( <b>a</b> ) a 100 °C ( <b>b</b> ) [10].....                 | 26 |
| <i>Obr. 11</i> Krystalizace iPP homopolymeru při teplotě 130 °C po čase 60 min ( <b>a</b> ) a 130 min ( <b>b</b> ) [10] .....   | 27 |
| <i>Obr. 12</i> Krystalizace nukleovaného iPP při 140 °C po čase 14 min ( <b>a</b> ) a po 145 min ( <b>b</b> ) (dolní část materiálu je nukleovaná) [10] .....   | 28 |
| <i>Obr. 13</i> Režimy krystalizace PP: režim I ( <b>a</b> ), režim II ( <b>b</b> ), režim III ( <b>c</b> ) [10] .....   | 31 |
| <i>Obr. 14</i> Schéma reakce organosilanu se substrátem (silikou) [24] .....  | 35 |
| <i>Obr. 15</i> Aparatura pro silanizaci .....   | 38 |
| <i>Obr. 16</i> Teplotní průběh měření neizotermní krystalizace .....  | 42 |
| <i>Obr. 17</i> Teplotní průběh měření izotermní krystalizace .....  | 42 |
| <i>Obr. 18</i> Závislost hmotnosti vzorku v % na teplotě .....  | 43 |
| <i>Obr. 19</i> DSC křivky pro PP, 1. chlazení a 2. ohřev.....   | 44 |
| <i>Obr. 20</i> DSC křivky krystalizace čistého PP a směsí o koncentraci 0,2 hm% – srovnání teploty krystalizace .....   | 45 |
| <i>Obr. 21</i> DSC křivky tání čistého PP a směsí o koncentraci 0,2 hm% – srovnání teploty tání .....   | 45 |
| <i>Obr. 22</i> DSC křivky pro směsi o koncentraci 0,2 hm% SiO <sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 135 °C .....   | 48 |
| <i>Obr. 23</i> Poločasy krystalizace PP a směsí o koncentraci 0,2 hm% SiO <sub>2</sub> , teplota 135 °C... 48   | 48 |
| <i>Obr. 24</i> DSC křivky pro směsi o koncentraci 1 hm% SiO <sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 135 °C .....   | 49 |
| <i>Obr. 25</i> Poločasy krystalizace PP a směsí o koncentraci 1 hm% SiO <sub>2</sub> , teplota 135 °C.....  | 50 |
| <i>Obr. 26</i> DSC křivky pro směsi o koncentraci 20 hm% SiO <sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 135 °C .....  | 51 |
| <i>Obr. 27</i> Poločasy krystalizace PP a směsí o koncentraci 20 hm% SiO <sub>2</sub> , teplota 135 °C....  | 51 |

|                |  |           |
|----------------|--|-----------|
| <i>Obr. 28</i> | <i>Poločasy krystalizace směsí o různých koncentracích plniva, teplota 135 °C.....</i>   | <i>52</i> |
| <i>Obr. 29</i> | <i>DSC křivky pro směsi o koncentraci 0,2 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 130 °C .....</i>                                     | <i>53</i> |
| <i>Obr. 30</i> | <i>Poločasy krystalizace PP a směsí o koncentraci 0,2 hm% SiO<sub>2</sub>, teplota 130 °C... </i>  | <i>53</i> |
| <i>Obr. 31</i> | <i>DSC křivky pro směsi o koncentraci 1 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 130 °C .....</i>                                       | <i>54</i> |
| <i>Obr. 32</i> | <i>Poločasy krystalizace PP a směsí o koncentraci 1 hm% SiO<sub>2</sub>, teplota 130 °C.....</i>   | <i>54</i> |
| <i>Obr. 33</i> | <i>DSC křivky pro směsi o koncentraci 20 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 130 °C .....</i>                                      | <i>55</i> |
| <i>Obr. 34</i> | <i>Poločasy krystalizace PP a směsí o koncentraci 20 hm% SiO<sub>2</sub>, teplota 130 °C....</i>   | <i>55</i> |
| <i>Obr. 35</i> | <i>Poločasy krystalizace směsí o různých koncentracích plniva, teplota 130 °C.....</i>   | <i>56</i> |
| <i>Obr. 36</i> | <i>Krystalizační křivka čistého PP, teplota 135 °C .....</i>   | <i>57</i> |
| <i>Obr. 37</i> | <i>Závislost relativní krystalinity na čase pro čistý PP, teplota 135 °C.....</i>  | <i>57</i> |
| <i>Obr. 38</i> | <i>Závislost log[-ln(1-X<sub>r</sub>)] na log t (čas v sekundách) pro PP, teplota 135 °C .....</i>   | <i>58</i> |
| <i>Obr. 39</i> | <i>Závislost relativní krystalinity na čase směsí o koncentraci 0,2 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 135 °C .....</i>           | <i>59</i> |
| <i>Obr. 40</i> | <i>Závislost log[-ln(1-X<sub>r</sub>)] na log t (čas v sekundách) pro směsi o koncentraci 0,2 hm% v porovnání s PP, teplota 135 °C .....</i> | <i>59</i> |
| <i>Obr. 41</i> | <i>Závislost relativní krystalinity na čase směsí o koncentraci 1 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 135 °C.....</i>              | <i>60</i> |
| <i>Obr. 42</i> | <i>Závislost log[-ln(1-X<sub>r</sub>)] na log t (čas v sekundách) pro směsi o koncentraci 1 hm% v porovnání s PP, teplota 135 °C .....</i>   | <i>60</i> |
| <i>Obr. 43</i> | <i>Závislost relativní krystalinity na čase směsí o koncentraci 20 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 135 °C .....</i>            | <i>61</i> |
| <i>Obr. 44</i> | <i>Závislost log[-ln(1-X<sub>r</sub>)] na log t (čas v sekundách) pro směsi o koncentraci 20 hm% v porovnání s PP, teplota 135 °C .....</i>  | <i>61</i> |
| <i>Obr. 45</i> | <i>Závislost relativní krystalinity na čase směsí o koncentraci 0,2 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 130 °C .....</i>           | <i>63</i> |
| <i>Obr. 46</i> | <i>Závislost log[-ln(1-X<sub>r</sub>)] na log t (čas v sekundách) pro směsi o koncentraci 0,2 hm% v porovnání s PP, teplota 130 °C .....</i> | <i>64</i> |
| <i>Obr. 47</i> | <i>Závislost relativní krystalinity na čase směsí o koncentraci 1 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 130 °C.....</i>              | <i>64</i> |
| <i>Obr. 48</i> | <i>Závislost log[-ln(1-X<sub>r</sub>)] na log t (čas v sekundách) pro směsi o koncentraci 1 hm% v porovnání s PP, teplota 130 °C .....</i>   | <i>65</i> |
| <i>Obr. 49</i> | <i>Závislost relativní krystalinity na čase směsí o koncentraci 20 hm% SiO<sub>2</sub> v porovnání s PP, teplota 130 °C .....</i>            | <i>65</i> |
| <i>Obr. 50</i> | <i>Závislost log[-ln(1-X<sub>r</sub>)] na log t (čas v sekundách) pro směsi o koncentraci 20 hm% v porovnání s PP, teplota 130 °C .....</i>  | <i>66</i> |

**SEZNAM TABULEK**

|  |    |
|--|----|
| <i>Tab. 1 Receptura pro přípravu modifikovaného SiO<sub>2</sub></i> .....  | 39 |
| <i>Tab. 2 Navážky složek pro přípravu směsí</i> .....  | 40 |
| <i>Tab. 3 Teploty krystalizace, tání a krystalinita směsí</i> .....  | 46 |
| <i>Tab. 4 Poločasy krystalizace a vypočtené Avramiho parametry pro jednotlivé směsi při teplotě 135 °C</i> ..... | 62 |
| <i>Tab. 5 Poločasy krystalizace a vypočtené Avramiho parametry pro jednotlivé směsi při teplotě 130 °C</i> ..... | 66 |