

Směsi polypropylenu a polybutenu-1

Bc. Daniela Rumpová

Diplomová práce
2023

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Daniela Rumpová**
Osobní číslo: **T21522**
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Směsi polypropylenu a polybutenu-1**

Zásady pro vypracování

Polybuten-1 vykazuje významné vlastnosti jako odolnost křípu a praskání či pružnost. Nicméně je také poměrně drahý. Jednou z možností je vytváření směsí s polypropylenem. Oba polymery vykazují polymorfismus, tedy výsledná nadmolekulární struktura se odvíjí od složení směsi a také od krystalizačních podmínek. Další možností, jak řídit krystalizaci, nadmolekulární strukturu a vlastnosti je použití nukleačního činidla. Cílem práce je vyrobit směsi polybutenu-1 s lineárním polypropylenem v různém poměru s/bez alfa nukleačního činidla a dále tyto směsi charakterizovat pomocí diferenciální snímací kalorimetrie, širokouhlé rentgenografie a mechanických zkoušek.

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

Seznam doporučené literatury:

1. J. Varga. Crystallization, Melting and Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene. In: J. Karger-Kocsis. Polypropylene: Structure, Blends and Composites, vol. 1. London: Chapman & Hall, 1995.
2. M. Rätzsch. Reaction mechanism to long-chain branched PP. Journal of Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry, 1999, 36:1759, <https://doi.org/10.1081/MA-100101626>
3. J. Tian, W. Yu, Ch. J. Zhou. Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104:3592 <https://doi.org/10.1080/00222340600870507>
4. G. Kalay, C. R. Kalay. Compounding and injection molding of polybutene-1/polypropylene blends. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88:806, <https://doi.org/10.1002/app.11617>
5. F. Ardakani, Y. Jahani, J. Morshedjan. Dynamic viscoelastic behavior of polypropylene/polybutene-1 blends and its correlation with morphology. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125:640–648, <https://doi.org/10.1002/app.36324>

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

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2023**

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

L.S.

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

Ve Zlíně dne 10. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vlivem množství polybutenu-1 přidaného do polypropylenu na mechanické, zpracovatelské a optické vlastnosti směsí. Připravené směsi byly také charakterizovány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie a širokoúhlé rentgenografie. Celkem bylo zkoumáno dvanáct směsí včetně čistých polymerů, přídavek polybutenu-1 ve směsích činil 5, 10, 20 a 40 hm. %. Stejně směsi byly připraveny také s nukleačním/zjasňovacím činidlem pro polypropylen a byl zkoumán jeho vliv ve směsích i čistých polymerech. Bylo zjištěno, že krystalizační chování polybutenu-1 je silně ovlivněno složením směsi, stejně tak mechanické vlastnosti. Účinek přidaného nukleačního činidla má vliv zejména na optické vlastnosti všech vzorků a rázovou houževnatost čistého polybutenu-1. Použité nukleační činidlo hraje významnou roli při krystalizaci polybutenu-1, má zjevný vliv na průběh rekrystalizace z formy II do formy I.

Klíčová slova: polypropylen, polybuten-1, α -nukleační činidlo, směsi

ABSTRACT

This master thesis investigates the influence of the amount of polybutene-1 added to polypropylene on the mechanical, processing and optical properties of the blends. Blends were also characterized using differential scanning microscopy and wide-angle X-ray scattering. A total of twelve blends including pure polymers were investigated, the addition of polybutene-1 in blends is 5, 10, 20 and 40 weight percent. The same blends were prepared with the addition of a nucleating/clarifying agent for polypropylene as well and its effect was investigated in the blends and pure polymers. It was found that the crystallization behavior of polybutene-1 is strongly influenced by the composition of the blends, as well as the mechanical properties. The effect of the added nucleating agent affects mainly the optical properties of all samples and the impact strength of pure polybutene-1. The used nucleating agent has an important role in the crystallization of polybutene-1, it has an obvious effect on the course of recrystallization from form II to form I.

Keywords: polypropylene, polybutene-1, α -nucleating agent, blends

Ráda bych poděkovala mé vedoucí diplomové práce paní Ing. Janě Navrátilové, Ph.D. za její vedení, cenné rady a připomínky a ochotu při zpracovávání praktické i teoretické části této diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat paní Ing. Lence Gajzlerové, Ph.D. za pomoc a rady při práci v laboratoři.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYPROPYLEN	12
1.1 IZOTAKTICKÝ POLYPROPYLEN.....	12
1.2 SYNDIOTAKTICKÝ POLYPROPYLEN.....	13
1.3 ATAKTICKÝ POLYPROPYLEN.....	13
1.4 VÝROBA POLYPROPYLENU.....	13
1.4.1 Ziegler-Nattovy katalyzátory.....	13
1.4.2 Metallocenové katalyzátory.....	13
1.5 POLYMORFISMUS POLYPROPYLENU.....	14
1.5.1 α -fáze.....	14
1.5.2 β -fáze.....	14
1.5.3 γ -fáze.....	14
1.5.4 Smektická fáze.....	15
2 POLYBUTEN-1	16
2.1 POLYMORFISMUS POLYBUTENU-1.....	16
3 KRYSTALIZACE	18
3.1 NUKLEAČNÍ ČINIDLA.....	18
3.1.1 α -nukleační činidla.....	18
3.1.2 β -nukleační činidla.....	19
3.1.3 γ -nukleační činidla.....	19
4 SMĚSI POLYPROPYLENU A POLYBUTENU-1	20
II PRAKTICKÁ ČÁST	22
5 PŘÍPRAVA VZORKŮ	23
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY.....	23
5.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	23
5.2.1 Vstřikování.....	25
5.2.2 Lisování.....	26
6 METODY ANALÝZY	27
6.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	27
6.2 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	27
6.3 TOKOVÉ VLASTNOSTI.....	28
6.4 TAHOVÁ ZKOUŠKA.....	28
6.5 RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST METODOU CHARPY.....	28
6.6 OPTICKÉ VLASTNOSTI.....	28
7 VÝSLEDKY A DISKUZE	29

7.1	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	29
7.1.1	První tání	29
7.1.2	Krystalizace.....	33
7.1.3	Druhé tání.....	36
7.2	ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	41
7.3	TOKOVÉ VLASTNOSTI	46
7.4	TAHOVÁ ZKOUŠKA	49
7.5	RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST METODOU CHARPY	51
7.6	OPTICKÉ VLASTNOSTI.....	53
	ZÁVĚR	54
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	56
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	61
	SEZNAM OBRÁZKŮ	63
	SEZNAM TABULEK.....	64
	SEZNAM PŘÍLOH.....	65

ÚVOD

Polypropylen se v současné době řadí mezi nejpoužívanější termoplasty s širokým spektrem aplikací. To je dáno jeho všestrannými vlastnostmi, snadným zpracováním a nízkou cenou. Nachází uplatnění například v obalech, elektronice, výrobě hraček, nábytku a automobilových dílů. Nicméně jedním z hlavních nedostatků polypropylenu je jeho nízká rázová houževnatost, způsobená relativně vysokou krystalinitou a vysokou teplotou skelného přechodu. Z toho důvodu se často modifikuje kopolymerací či mísením s jinými polymery [1].

Polybuten-1 může být jedním z modifikátorů polypropylenu. Jedná se o lineární semikrystalický termoplast, který nachází komerční využití v tlakových nádržích, trubkách a horkovodních potrubích, a to hlavně díky odolnosti proti tečení, praskání pod napětím a dobré chemické stabilitě. Také vykazuje dobrou rázovou houževnatost, avšak jeho cena je poměrně vysoká. Polybuten-1 vykazuje komplexní krystalizační chování, je schopený vytvořit čtyři různé krystalografické modifikace v závislosti na podmínkách krystalizace. Za normálních podmínek zpracování po ochlazení taveniny polybuten-1 vždy krystalizuje do kineticky výhodné fáze II, která je metastabilní a spontánně se přeměňuje na termodynamicky stabilní fázi I. Tato přeměna je však pomalá, obvykle trvá několik dní a je doprovázena nežádoucími jevy, jako je deformace a smrštění v důsledku změny hustoty [1, 2].

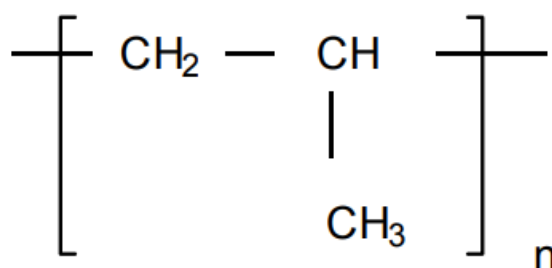
Míchání polymerů je jednou z nejjednodušších, nejúspornějších a nejúčinnějších metod pro získání produktu s požadovanými komplexními vlastnostmi. Polypropylen i polybuten-1 mají poměrně podobnou molekulární strukturu a jejich směsí lze dosáhnout smícháním granulátů v běžných extrudérech. Jejich vzájemné míchání je atraktivní z důvodu jednoduchého a levného řešení pro průmysl [3, 4].

Polymerními směsmi polypropylen/polybuten-1 se zabývá i tato diplomová práce, jejímž cílem je připravit a zkoumat směsi s přídatkem 5, 10, 20 a 40 hm. % polybutenu-1 v polypropylenu. Dále byl zkoumán i vliv přídatku nukleačního činidla do směsí. Pro tyto účely bylo využito diferenciální skenovací kalorimetrie, širokoúhlé rentgenografie, byly vyhodnoceny tokové a optické vlastnosti směsí a byla provedena tahová zkouška a zkouška rázové houževnatosti.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYPROPYLEN

Polypropylen je nenasycený lineární polymer klasifikovaný jako termoplast ze skupiny polyolefinů (Obr. 1). Monomerní jednotka polypropylenu je propylen. Jedná se o bezbarvý plyn bez zápachu, k jeho vzniku dochází při tepelném zpracování ropy. V řetězcích polypropylenu je obsaženo 10 000 až 20 000 jednotek propylenu. K první syntéze polypropylenu došlo v roce 1954, k zahájení komerční výroby se přistoupilo roku 1957. Od té doby došlo k jeho velmi výraznému nárůstu produkce až na několik milionů tun ročně. Komerčně je velmi využíván z důvodu nízké ceny a také jeho vlastností, jako je nízká hustota, vysoká tepelná stabilita a dobrá odolnost proti rozpouštědlům. Nejvíce komerčně využívaným typem je izotaktický polypropylen. Na jeho zpracování lze využít téměř všech dostupných technologií na zpracování polymerů. K vylepšení některých vlastností (rázová houževnatost) je možné vytvářet směsi s jinými polymery, například s polybutenem-1 [5-7].



Obr. 1: Polypropylen [8]

Na základě stereoregularity lze polypropylen rozdělit na izotaktický, syndiotaktický a ataktický [7].

1.1 Izotaktický polypropylen

Izotaktický polypropylen (iPP) je jedním z nejpoužívanějších a velmi hojně komerčně využívaných polymerů. Vykazuje vynikající poměr cena/výkon, vyznačuje se vlastnostmi, jako vysoká houževnatost, elasticita, snadná zpracovatelnost, odolnost vůči vodě a chemikáliím, je tuhý, vysoce krystalický a velmi pevný. Proto se využívá v mnoha aplikacích, jako je automobilový průmysl, balení potravin, výroba hraček a nábytku. Metylová skupina na molekulární větvi iPP však snižuje houževnatost postranních řetězců, což činí iPP křehkým při nízké teplotě a snižuje jeho odolnost proti nárazu. Teplota tání se pohybuje v rozmezí 165–175 °C [9-11].

1.2 Syndiotaktický polypropylen

Syndiotaktický polypropylen (sPP) byl poprvé syntetizován v roce 1988 Kaminským. Ve srovnání s iPP vykazuje sPP jemnější morfologii, což přispívá k lepším elektrickým charakteristikám [12, 13]. Dále má menší tuhost než iPP, ale lepší optické vlastnosti a rázovou houževnatost. sPP také vykazuje špatnou flexibilitu. K syntéze sPP se používají metallocenové katalyzátory [14].

1.3 Ataktický polypropylen

Ataktický polypropylen (aPP) má převážně amorfní charakter. Při pokojové teplotě značně botná v alifatických a aromatických uhlovodících. aPP se používá v nátěrových hmotách pro střešní materiály a těsnící pásy, kde zpomaluje stárnutí [10].

1.4 Výroba polypropylenu

Pomocí kationtové nebo radikálové polymerace propylenu je získán jen nízkomolekulární ataktický produkt měkkého parafinického až blátivého charakteru. V roce 1954 Giulio Natta vytvořil z monomeru za přítomnosti katalyzátorů Zieglerova typu vysokomolekulární, vysoce krystalický izotaktický polypropylen [8].

1.4.1 Ziegler-Nattovy katalyzátory

Mezi Ziegler-Nattovy katalyzátory se řadí kombinace sloučenin přechodných kovů IV. až VIII. skupiny, jedná se o halogenidy a oxyhalogenidy titanu, vanadia, chromu, molybdenu a zirkonia. Dále organometalické sloučeniny kovů I. až III. skupiny, obvykle se jedná o hydridy, alkyl nebo aryl deriváty hliníku, lithia, zinku, cínu, kadmia, beryllia a hořčíku. Nejdůležitější jsou katalyzátory v kombinaci $TiCl_3$ a $TiCl_4$ s trialkylaluminiovými sloučeninami. Katalyzátory připravované z $TiCl_3$ přímo jsou aktivnější než při vzniku $TiCl_3$ redukcí $TiCl_4$ [15].

1.4.2 Metallocenové katalyzátory

Klasickým metallocenovým katalyzátorem je di(cyklopentadienyl)titanidchlorid v kombinaci s dialkylaluminiumchloridem. Jeho praktický význam byl objeven v 80. letech 20. století, kdy se zjistilo, že přítomnost vody zvyšuje jeho aktivitu, jelikož dochází ke vzniku produktů, které mají vysokou účinnost při katalýze. Polymery připravené metallocenovými katalyzátory se nazývají metallocenové polymery, ty mají lepší mechanické

vlastnosti a distribuci molárních hmotností než při použití heterogenních katalyzátorů. Metalocenových katalyzátorů je také možné využít při polymerizaci cykloalkenů s vnitřním pnutím v cyklu. Metalocenové katalyzátory umožňují syntézu ataktického, izotaktického i syndiotaktického polypropylenu. Polypropylen vyrobený pomocí metalocenových katalyzátorů vykazuje lepší rázovou houževnatost, zvýšenou pevnost a transparentnost [14, 15].

1.5 Polymorfismus polypropylenu

Polymorfismus je jev vyskytující se u semikrystalických polymerů, při kterém mohou polymery tuhnout v různých krystalických strukturách. Typ krystalické struktury, která vznikne, je silně ovlivněna pamětí taveniny [16]. V izotaktickém polypropylenu existují tři krystalografické modifikace, jedná se o α -, β - a γ - fáze a dále také mezomorfní smektickou fází, která vzniká při vysokém podchlazení místo krystalické fáze. Prvním krokem krystalizačního procesu je paralelní uspořádání polymerních řetězců. Fáze se navzájem liší fyzikálními vlastnostmi a vznikají za různých krystalizačních podmínek [7, 17, 18].

1.5.1 α -fáze

α -fáze je termodynamicky nejstabilnější a nejběžnější formou, která vzniká z taveniny izotaktického polypropylenu za běžných krystalizačních podmínek [19]. Teplota tání α -fáze se pohybuje okolo 170 °C, hustota je 0,946 g/cm³ [7].

1.5.2 β -fáze

β -fáze je termodynamicky metastabilní a je obtížné ji získat za normálních podmínek zpracování. Získává se pomocí specifické nukleace za přidání β -nukleačního činidla. Mezi fázemi α a β je úzká souvislost, jelikož obě fáze obsahují vrstvy s levotočivou a pravotočivou šroubovicí. Rozdíl mezi těmito fázemi spočívá v malých změnách v uspořádání šroubovic v krystalové mřížce. Teplota tání β -fáze se pohybuje okolo 150 °C, hustota je 0,921 g/cm³. β -fáze vykazuje vysokou rázovou houževnatost a dloužitelnost a má nižší citlivost k fotooxidaci [7, 17, 18].

1.5.3 γ -fáze

γ -fázi lze získat v polypropylenových kopolymerech, krystalizací ve smyku, pomalým chlazením nízkomolekulárních frakcí polypropylenu nebo krystalizací za vysokého tlaku

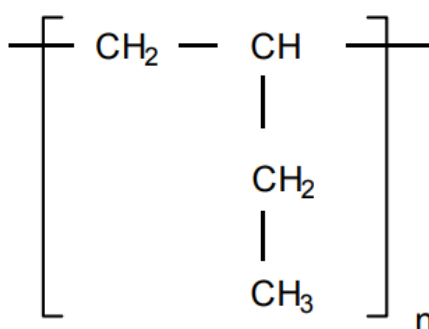
[19]. Teplota tání γ -fáze se pohybuje okolo 135 °C, hustota je srovnatelná s hustotou α -fáze, tedy 0,946 g/cm³ [7].

1.5.4 Smektická fáze

Smektická fáze se také nazývá jako mezomorfní fáze. Jedná se o fázi metastabilní, která vzniká při prudkém zchlazení a při zahřátí rekrystalizuje do α -fáze [20].

2 POLYBUTEN-1

Polybuten-1 (PB-1) poprvé syntetizoval Natta v roce 1954 pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů. Jeho průmyslová výroba byla poté spuštěna roku 1960 firmou Hüls. Polybuten-1 vykazuje vynikající odolnost vůči tečení a korozi za napětí, odolnost vůči prasklinám způsobeným vlivem prostředí, za běžné teploty je houževnatější než polypropylen. Využívá se k výrobě trubek, které díky jeho vlastnostem mohou mít menší tloušťku než trubky vyrobené z polypropylenu nebo polyethylenu. Dále se z něj vyrábí fólie k výrobě těžkých pytlů, snadno trhatelné fólie a obaly na potraviny [8, 21].



Obr. 2: Polybuten-1 [8]

Polybuten-1 je termoplastický polyolefin (Obr. 2). Na základě stereoregularity lze PB-1 rozdělit na izotaktický, syndiotaktický a ataktický. Izotaktický polybuten-1 vykazuje vynikající fyzikální a mechanické vlastnosti, jako je odolnost proti tečení, houževnatost, pružnost a odolnost proti nárazu, mimo jiné se používá v tlakových nádržích, trubkách a horkovodních potrubích [3, 22].

2.1 Polymorfismus polybutenu-1

Jako typický polymorfní polymer vykazuje PB-1 čtyři krystalografické modifikace a amorfní fázi. Jedná se o fázi I/I', fázi II a fázi III, které vznikají v závislosti na podmínkách krystalizace. Fáze I vykazuje spletenou hexagonální krystalickou mřížku se šroubovicí 3/1. Jedná se o fázi termodynamicky stabilní, se kterou se pojí vlastnosti, jako je vynikající odolnost proti tečení, nárazu a vysoká houževnatost. Fáze I' je variantou fáze I s řetězci ve stejné konformaci 3/1 šroubovice, ale krystalická mřížka je nespletená hexagonální a získává se krystalizací přímo z roztoku nebo taveniny za zvláštních podmínek, například za vysokého tlaku, v tenkém filmu, či vytvořením směsí s izotaktickým polypropylenem. Fáze II je tetragonální s 11/3 šroubovicí, tvoří se při krystalizaci z taveniny a je kineticky upřednostňována. Je metastabilní a při skladování za pokojové teploty se spontánně

přeměňuje na termodynamicky stabilní fázi I. Jedná se o nevratnou přeměnu, která je doprovázena nežádoucími efekty, jako je deformace materiálu a smršťování z důvodu zhušťování, jelikož fáze II má nižší hustotu ($0,907 \text{ g/cm}^3$) než fáze I ($0,950 \text{ g/cm}^3$). Celý proces může trvat několik dnů až několik týdnů. Je tedy žádoucí, aby PB-1 krystalizoval rovnou do fáze I/I' místo fáze II, jelikož spontánní přeměna z fáze II značně omezuje komerční využití PB-1. Fáze III je také metastabilní, má ortorombickou krystalickou mřížku s 4/1 šroubovicí. K jejímu vzniku může dojít při krystalizaci z roztoku v závislosti na rozpouštědle, koncentraci a teplotě krystalizace. U každé fáze se rozlišují různé teploty tání, které jsou zobrazeny v Tab. 1 [3, 16, 23].

*Tab. 1: Teplota tání
krystalografických
modifikací polybutenu-1
[3, 22, 24]*

Fáze	Teplota tání [°C]
Amorfní	-
I	120–135
I'	90–100
II	110–120
III	90–100

3 KRYSTALIZACE

Ke krystalizaci některých polymerů dochází, když jsou ochlazeny pod teplotu tání. Jedná se o typický fázový přechod prvního řádu, při kterém dochází ke skládání makromolekul do uspořádaných útvarů. Podobně jako u malých molekul, tvorba polymerních krystalů zahrnuje dva kroky: nukleaci a růst. Obecně lze nukleační děje rozdělit na homogenní a heterogenní nukleaci. Homogenní nukleace spočívá v seskupení neuspořádaných polymerních řetězců z plně zrelaxovaného nebo rovnovážného stavu taveniny do určité kritické velikosti a řádu. Na cizím již existujícím povrchu dochází k heterogenní nukleaci, aby se snížila volná energetická bariéra nukleace. Do polymerů jsou často záměrně přidávány heterogenní nukleační zárodky, označovány jako nukleační činidla, které ovlivňují průběh krystalizace, krystalickou strukturu a výsledné vlastnosti polymeru [25, 26].

3.1 Nukleační činidla

Nukleační činidla dokáží vyvolat krystalizaci do konkrétní krystalické fáze, jsou široce používána k urychlení kinetiky krystalizace a ke zlepšení mechanických a optických vlastností. Toho se docílí vznikem většího počtu menších sférolitů. Malé sférolity také mohou zlepšit modul pružnosti v ohybu a tuhost. Účinnost nukleačního činidla v konkrétním polymeru závisí na více faktorech, jako je volná povrchová energie, krystalická morfologie povrchu, velikost nukleačních částic a stupeň shlukování těchto částic v polymeru. Kromě toho by nukleační činidla měla být netěkavá a inertní vůči životnímu prostředí a jejich teplota tání by měla být vyšší než teplota tání polymeru. Nukleační činidlo by se mělo v polymeru dobře dispergovat. Nukleační činidla se často používají u polymerů pomalu krystalizujících, jako je polypropylen. Zkracuje se tak zpracovatelský čas, což vede ke snížení nákladů. Některá nukleační činidla mají také zjasňovací účinek (tzv. zjasňovací činidla), vedou tedy ke zvýšení transparence semikrystalických polymerů, čehož se rovněž využívá u polypropylenu a rozšiřuje se tak jeho aplikační potenciál [27, 28].

3.1.1 α -nukleační činidla

Mezi α -nukleační činidla pro iPP se řadí některé organogelátory, které mohou mít v polymerní matici kromě nukleačního účinku také zjasňovací účinky. Jedná se o amfifilní molekuly vykazující fibrilární struktury v organických rozpouštědlech. Nukleační činidla na bázi sorbitolu vykazují lepší nukleační i zjasňovací účinky oproti jiným nukleačním

činnidlům, což vede k jejich hojnému užívání [27]. Nukleační účinek, ne však už zjasňovací, mohou mít také některé minerály, například mastek, který se v iPP používá jako α -nukleační činidlo v koncentraci do 2 hm. %.

Mezi nejpoužívanější α -nukleační/zjasňovací činidla patří [27]:

- 1,2,3,4-bis-dibenzyliden sorbitol (DBS) – nevýhoda je rychlé odpařování během zpracování;
- 1,2,3,4-bis-(p-metoxybenzyliden sorbitol) (DOS);
- 1,2,3,4-bis-(p-metylbenzyliden sorbitol) (MBDS) – voní po mandlích;
- 1,2,3,4-bis-(3,4-dimetylbenzyliden sorbitol) (DMDBS) – komerčním názvem Millad 3988, je nejpoužívanějším zjasňovacím činidlem.

3.1.2 β -nukleační činidla

Za normálních podmínek krystalizace dochází v polypropylenu ke vzniku jen malého množství β -fáze. Její podíl v krystalické fázi lze snadno zvýšit přidáním β -nukleačního činidla [27].

Mezi nejpoužívanější β -nukleační činidla patří [27, 29]:

- pigment chinakridon (červený E3B);
- N,N'-dicyklohexyl-2,6-naftalen dikarboxamid – komerčním názvem NJ Star NU 100, je jedním z nejsilnějších nukleačních činidel;
- vápenatá sůl kyseliny pimelové;
- vápenatá sůl kyseliny suberové.

3.1.3 γ -nukleační činidla

Zatím bylo objeveno jen jedno nukleační činidlo, které v kopolymeru PP/ethylen zvyšuje tvorbu γ -fáze, a to sůl kyseliny karboxylové, komerčním názvem HPN-68 [27].

4 SMĚSI POLYPROPYLENU A POLYBUTENU-1

Vlastnosti polymerních směsí závisí na způsobu míchání složek a jejich kompatibilitě, mísitelnosti a také na jednotlivých vlastnostech složek. Krystalizační charakteristiky směsí, ve kterých jsou obě složky krystalizovatelné, jsou poměrně komplikované [30].

Izotaktický polybuten-1 vykazuje polymorfismus při krystalizaci a přitahuje značnou pozornost díky své relativně měkké struktuře, odolnosti proti tečení, praskání vlivem okolního prostředí, odolností vůči teplu a chemické korozi. Avšak vzhledem k jeho vysokým nákladům na výrobu a obtížnosti získávání monomeru je produkce polybutenu-1 nižší ve srovnání s jinými polyolefiny. Produkty polybutenu-1 navíc vykazují pomalý přechod (rekrytalizaci) z fáze II do fáze I během zpracování nebo skladování, což způsobuje nestabilitu vlastností (smršťování, deformace) a omezuje jeho použití. Míchání s jinými komoditními plasty je běžnou metodou, jak snížit náklady na produkty, je jednoduché a účinné a je to dobrý způsob, jak dosáhnout žádoucích komplexních vlastností [31].

Polypropylen, stejně jako polybuten-1, se řadí mezi polymorfní krystalické polymery. Směsi polypropylenu a polybutenu-1 vykazují komplikované fázové a krystalizační chování a v průběhu posledních desetiletí jsou jejich směsi hojně zkoumány a studovány, nicméně zatím nejsou účinky složení směsi na morfologii a krystalové transformace plně popsány. Bylo zjištěno, že polypropylen může ve směsích PP/PB-1 nejen urychlit přechod fáze II na fázi I, ale také vést k přímé tvorbě modifikace fáze I' po krystalizaci z roztaveného stavu [3]. Fáze I' polybutenu-1 a α -fáze polypropylenu mají podobnou konformaci 3/1 šroubovice [32], avšak je třeba přidat velké množství polypropylenu, aby se fáze I' stala dominantní, obvykle 50 hm. % a více. Ve výzkumu vlivu stupně míchání polypropylenu s polybutenem-1 na polymorfismus polybutenu-1 bylo zjištěno, že relativní obsah fáze I' je podporován prodloužením doby žihání v tavenině a ochlazením směsi na nižší teplotu. Fáze I' ve směsích PP/PB-1 může být také výrazně ovlivněna teplotou krystalizace. Při dvoustupňovém procesu žihání stačí i malé množství přídavku polypropylenu (10 hm. %) k usnadnění přímé tvorby fáze I' [23].

Polypropylen i polybuten-1 mají poměrně podobnou molekulární strukturu a jejich směsí lze dosáhnout smícháním granulátu v běžných extrudérech. Další možnost přípravy je například metoda srážení roztokem, kdy jsou složky rozpuštěny v xylenu a následně vysráženy nalitím horkého roztoku do studeného methanolu. Bílé sraženiny se odeberou a vysuší [30]. Smísením polypropylenu s polybutenem-1 lze dosáhnout lepších optických vlastností než

u čistých polymerů a dosahuje se také lepší rázové houževnatosti a tečení ve srovnání s čistým polypropylenem [33].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

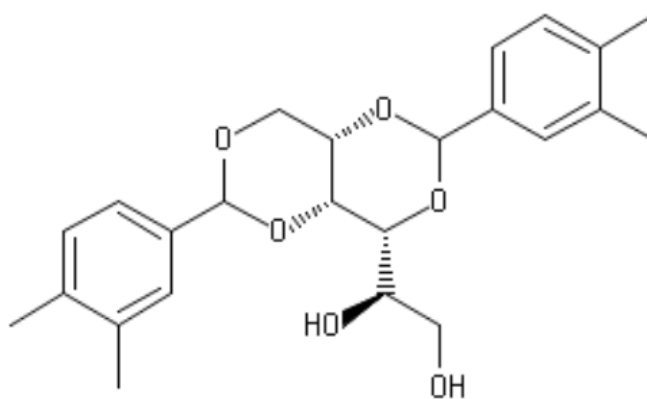
5 PŘÍPRAVA VZORKŮ

5.1 Použité materiály

K experimentu byly použity dva polymerní materiály. Prvním z nich byl izotaktický polypropylen Total PPH 4026 s indexem toku taveniny 3 g/10 min. Jedná se o homopolymer od firmy Total Petrochemicals, který je určen pro aplikace jako je balení potravin nebo na laminovací fólie [34].

Dalším použitým polymerem byl izotaktický polybuten-1 Koattro PB 0300M od firmy LyondellBasell Industries s indexem toku taveniny 4 g/10 min. Jedná se o homopolymer, který je díky podobné molekulární struktuře vysoce kompatibilní s polypropylenem. Využívá se v aplikacích, které vyžadují dobré mechanické vlastnosti při zvýšených teplotách. Vyznačuje se dobrými tokovými vlastnostmi, odolností vůči trhlinám při namáhání a odolností vůči zvýšeným teplotám [35].

Jako α -nukleační/zjasňovací činidlo byl použit komerční produkt Millad 3988 na bázi 1,2,3,4-bis(3,4-dimetylbenzyliden sorbitolu) (Obr. 3) od firmy Milliken Chemical, Belgie.



Obr. 3: Millad 3988 [36]

Další informace o chemických a fyzikálních vlastnostech použitých materiálů jsou uvedeny v materiálových listech v Příloze 1, 2 a 3.

5.2 Příprava směsí

Směsi čistých polymerů bez přídavku nukleačního činidla byly připraveny v různých poměrech, celková hmotnost směsi byla vždy 3 000 g. Přesné složení směsí a jejich označení je uvedeno v Tab. 2.

Tab. 2: Složení směsi bez přídavku nukleačního činidla

	PB-1		PP	suma
	hm. %	[g]	[g]	[g]
PP	0	0	3 000	3 000
SM5	5	150	2 850	3 000
SM10	10	300	2 700	3 000
SM20	20	600	2 400	3 000
SM40	40	1 200	1 800	3 000
PB-1	100	3 000	0	3 000

Pro přípravu směsi s α -nukleačním činidlem byla nejprve připravena předsměs obsahující 10 hm. % α -nukleačního činidla. Do granulí polypropylenu bylo ručně vmícháno 0,3 hm. % parafinového oleje, který slouží k lepší dispergaci. Směs byla míchána po dobu 5 minut, poté bylo ke směsi přidáno 10 hm. % α -nukleačního činidla a směs byla míchána dalších 10 minut. Přesné složení směsi se nachází v Tab. 3.

Tab. 3: Složení předsměsi s 10 hm. % α -nukleačního činidla v PP

	α -nukleační činidlo		PP		parafinový olej			suma
	hm. %	[g]	hm. %	[g]	hm. %	[g]	ml	[g]
α -PP	10	50	89,7	448,5	0,3	1,5	1,7	500

Takto připravená předsměs byla poté smíchána s čistým polypropylenem a dále s polypropylenem a polybutenem-1 v různých poměrech tak, aby koncentrace α -nukleačního činidla ve výsledné směsi činila 0,2 hm. %. Přesné složení směsi se nachází v Tab. 4.

Tab. 4: Složení směsi s nukleačním činidlem

	PB-1		PP	α -PP	suma
	hm. %	[g]	[g]	[g]	[g]
PP-N	0	0	2940	60	3 000
SM5-N	5	150	2790	60	3 000
SM10-N	10	300	2640	60	3 000
SM20-N	20	600	2340	60	3 000
SM40-N	40	1200	1740	60	3 000

Použité α -nukleační činidlo je určeno pro polypropylen, nicméně byl také připraven nukleoovaný PB-1 se stejnou koncentrací činidla 0,2 hm. %, aby mohl být sledován účinek také v tomto polymeru. Pro přípravu PB-1 s α -nukleačním činidlem byl opět použit parafinový olej, který byl v koncentraci 0,3 hm. % vmíchán ke granulím polybutenu-1, míchání probíhalo 5 minut. Následně bylo vmícháno α -nukleační činidlo a směs byla míchána po dobu 10 minut. Přesné složení je uvedeno v Tab. 5.

Tab. 5: Složení směsi PB-1-N

	α-nukleární činidlo		PB-1		parafinový olej			suma
	hm. %	[g]	hm. %	[g]	hm. %	[g]	ml	[g]
PB-1-N	0,2	6	99,5	2985	0,3	1,5	10	3 000

Připravené směsi byly následně zamíchány na dvoušnekovém vytlačovacím stroji od společnosti LabTech Engineering Co. Topná tělesa měla teplotu v rozmezí od 180 °C do 220 °C a rychlost otáček šneku vytlačovacího stroje byla 45±5 otáček/min. Vytlačené struny byly posléze granulovány na granulovacím stroji od společnosti Brabender.

5.2.1 Vstříkování

Pro vstříkování byl použit vstříkovací stroj DEMAG Ergotech 50-200 system. Byly připraveny vzorky ve tvaru lopatek a ve tvaru trámečků. Lopatky byly využity pro tahovou zkoušku, trámečky byly využity pro zkoušku rázové houževnatosti. Procesní teploty jednotlivých zón byly následovné:

- tryska: 240 °C;
- tavíci komora 3: 235 °C;
- tavíci komora 2: 220 °C;
- tavíci komora 1: 180 °C;
- plnění: 40 °C;
- olej: 45 °C.

V případě PB-1 došlo k upravení některých vstříkovacích parametrů oproti ostatním vzorkům. Vstříkovací parametry pro všechny vzorky jsou uvedeny v Tab. 6.

Tab. 6: Vstříkovací parametry

	PP; PP-N; SM5; SM5-N; SM10; SM10-N; SM20; SM20-N; SM40; SM40-N	PB-1; PB-1-N
Vstříkovací tlak [bar]	800	800
Vstříkovací rychlost [mm/s]	50	50
Dotlak [bar]	285	275
Čas dotlaku [s]	25	20
Čas chlazení [s]	15	45
Teplota formy [°C]	50	30

5.2.2 Lisování

Lisování se provádělo na ručním lisu. Z granulátu při teplotě 210 °C byly lisované destičky o rozměru 12,50x12,50x0,05 cm. Navážka vzorku činila 8 g. V lisu došlo k přehřevu navážky po dobu 2 min, následné lisování destičky trvalo 1 min. Chlazení probíhalo v hydraulickém lisu po dobu 4 min při teplotě 60 °C. Destičky byly využity k měření optických vlastností, na termální analýzu (DSC) a rentgenovou difrakci (WAXS).

6 METODY ANALÝZY

6.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetr (DSC) byl použit k charakterizaci tepelných vlastností materiálů. Měření probíhalo v dusíkové atmosféře při průtoku 20 ml/min na přístroji od společnosti Mettler Toledo, vyhodnocení bylo provedeno v programu STAR^e System. Do hliníkové misky byl umístěn vzorek o známé hmotnosti (cca 5 mg). Uzavření misky vrchní částí (víčkem) probíhalo na ručním lisu od společnosti Mettler Toledo, následně bylo víčko propíchnuto. Takto připravený vzorek byl umístěn do přístroje a byla spuštěna analýza. První ohřev probíhal z 20 °C na 220 °C rychlostí 10 °C/min, při teplotě 220 °C probíhalo tavení 5 min pro vymazání teplotní historie. Následně probíhalo chlazení (krystalizace) z 220 °C na 20 °C při rychlosti 10 °C/min a setrvání při teplotě 20 °C po dobu 3 min. Druhý ohřev probíhal z 20 °C na 190 °C při rychlosti 10 °C/min.

6.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Nadmolekulární struktura byla sledována pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXS) s využitím difraktometru XRDDynamic 500, Anton Paar, Rakousko, s Bragg-Bretano geometrií, CuK α zářením i Ni filtrem ($\lambda = 0,54$ nm), v rozmezí difrakčních úhlů $2\theta = 5\text{--}30^\circ$. Pro analýzu se použil lisovaný vzorek, měření probíhalo v režimu na odraz. Získané difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí software XRDanalysis PRO od firmy Anton Paar.

Celková krystalinita vzorků byla zjištěna ze vztahu:

$$X = \frac{I_C}{I_C + I_A} \cdot 100 \quad (1)$$

kde:

X krystalinita [%];

I_C plocha krystalické fáze (pod difrakčními píky);

I_A plocha amorfni fáze (amorfni haló).

6.3 Tokové vlastnosti

Tokové vlastnosti byly měřeny na kapilárním reometru od společnosti Göttfert na přístroji RG20. Použitá kapilára měla délku 20 mm a průměr 2 mm, teplota měření byla 230 °C. Rozmezí smykové rychlosti bylo 5–500 s⁻¹.

6.4 Tahová zkouška

Tahové vlastnosti vzorků byly zjišťovány pomocí přístroje Quasar 25 od společnosti Galdabini dle normy ČSN EN ISO 527-2. Vzorek ve tvaru lopatky byl upnut do čelistí a napínán konstantní rychlostí. Po přetržení vzorku byla zaznamenána tahová křivka. Pro každou směs bylo testováno šest vzorků.

6.5 Rázová houževnatost metodou Charpy

Zkouška rázové houževnatosti byla prováděna pomocí kladiva od společnosti Tinius Olsen model Impact 503 dle normy ČSN EN ISO 179-1. Do střední části zkušební vzorku ve tvaru trámečku o rozměru 8,0x1,0x0,4 cm byl vybroušen vrub tvaru V o hloubce 2 mm. Vzorek byl následně umístěn do přístroje, a to vodorovně vrubem směrem od kyvadla. Následně byl vzorek přeražen úderem rázového kyvadla. Pro každou směs bylo provedeno deset měření.

6.6 Optické vlastnosti

Zákal (opacita) vzorků byl zjišťován pomocí spektrofotometru UltraScan PRO od společnosti HunterLab podle normy ASTM S1003. Zákal je definován jako procento prošlého světla vzorkem rozptýleného v úhlu větším než 2,5°.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

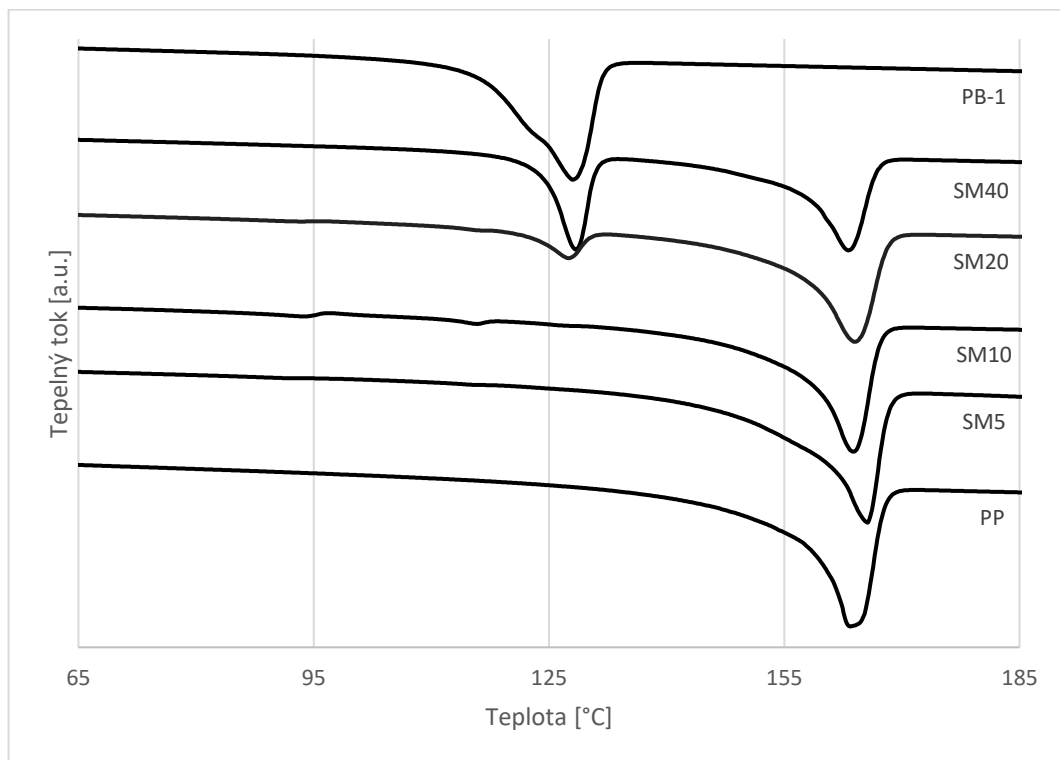
Pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru Mettler Toledo STAR eSystem bylo sledováno tepelné chování vzorků, ze získaných křivek byla charakterizována teplota krystalizace a teplota tání. Vyhodnocována byla maxima jednotlivých píků, výsledky jsou uvedeny v Tab. 7–9.

7.1.1 První tání

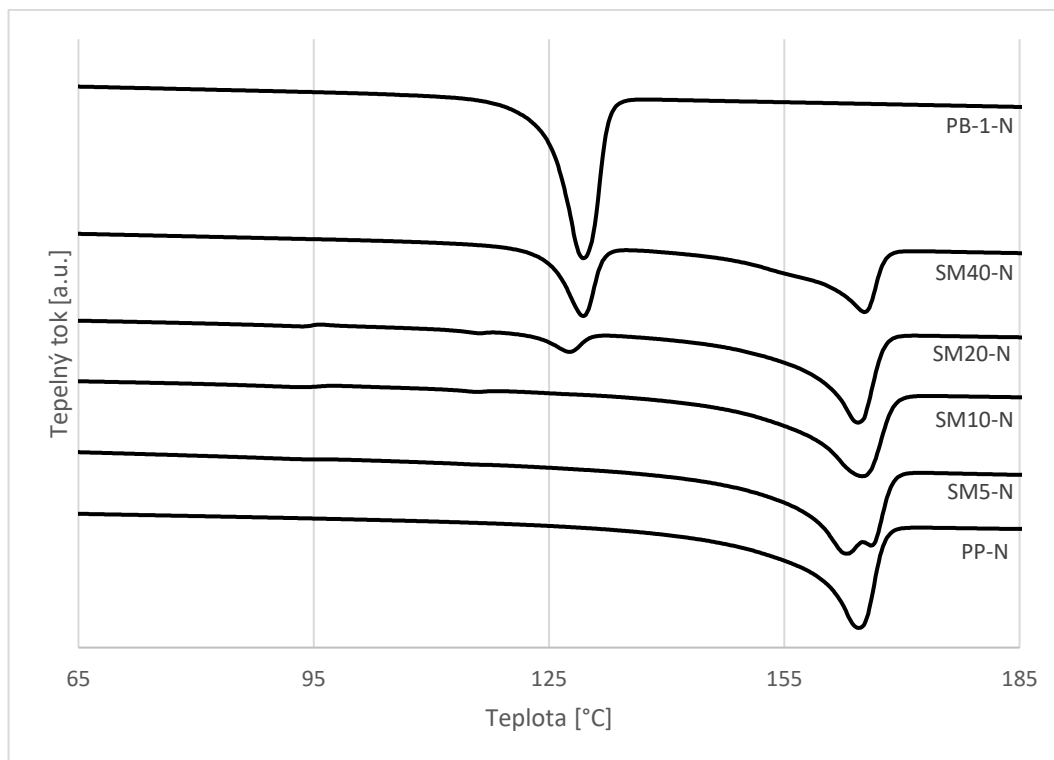
Na Obr. 4–6 je uvedeno grafické vyobrazení prvního tání všech vzorků. Profily křivek směsí, v závislosti na konkrétním vzorku, jsou komplexnější než v případě čistých polymerů, obsahují několik endotermů tání. U vzorků s a bez přídavku α -nukleačního činidla nebyl pozorován výrazný rozdíl ve tvaru křivek (Obr. 6) ani v hodnotách teplot tání. Za zmínku stojí jen zdvojení píku tání polypropylenu u SM5-N, které však nemá zásadní vliv na teplotu tání a silně nesymetrický pík tání PB-1 s ramenem při nižší teplotě. Přítomnost α -nukleačního činidla tedy nijak zásadně neovlivňuje tání připravených vzorků.

U směsí s 5, 10 a 20 hm. % PB-1 nezávisle na přítomnosti nukleačního činidla (SM5, SM5-N, SM10, SM10-N, SM20 a SM20-N) byl pozorován velmi malý pík při teplotě 90–100 °C. Tato teplota odpovídá teplotě tání fáze I', která se může tvořit v PB-1 [37]. Tento pík je viditelnější u vyšší koncentrace PB-1, ve vzorku s obsahem 5 hm. % PB-1 už ho nebylo možné kvantifikovat a z toho důvodu také není uveden v Tab. 8. U směsí s vyšší koncentrací PB-1 (10 a 20 hm. %) byl vzápětí po vytvoření píku tání fáze I' (v okolí teplot 90–100 °C) pozorován krystalizační pík, který zřejmě souvisí s rekrystalizací fáze I' do fáze II (teplota tání cca 119 °C), která je kineticky zvýhodněna [24]. Fáze I, která odpovídá teplotě tání 120–135 °C, se nacházela při prvním tání u PB-1, PB-1-N a směsí s vyšší koncentrací PB-1, tedy 20 a 40 hm. %. U směsí s 10 hm. % byl pík tání fáze I velmi malý až zanedbatelný, u směsí s 5 hm. % pak nebyl identifikován vůbec. Naopak u směsí s nižší koncentrací PB-1 byl zaznamenán pík v rozmezí teplot tání 110–120 °C, který odpovídá fázi II PB-1. Zřetelný byl u směsí SM10, SM10-N, SM20, SM20-N, u nižší koncentrace PB-1 ve směsi s obsahem 5 hm. % PB-1 je pozorován jen náznak, což je dáno velmi malým množstvím tohoto materiálu ve směsi. U směsí se 40 hm. % PB-1 a u čistých PB-1 a PB-1-N není přítomnost fáze II potvrzena. Tato fáze PB-1 vzniká při krystalizaci z taveniny a postupně v čase rekrystalizuje do fáze I (řádově ve dnech až týdnech) [37]. Vzhledem

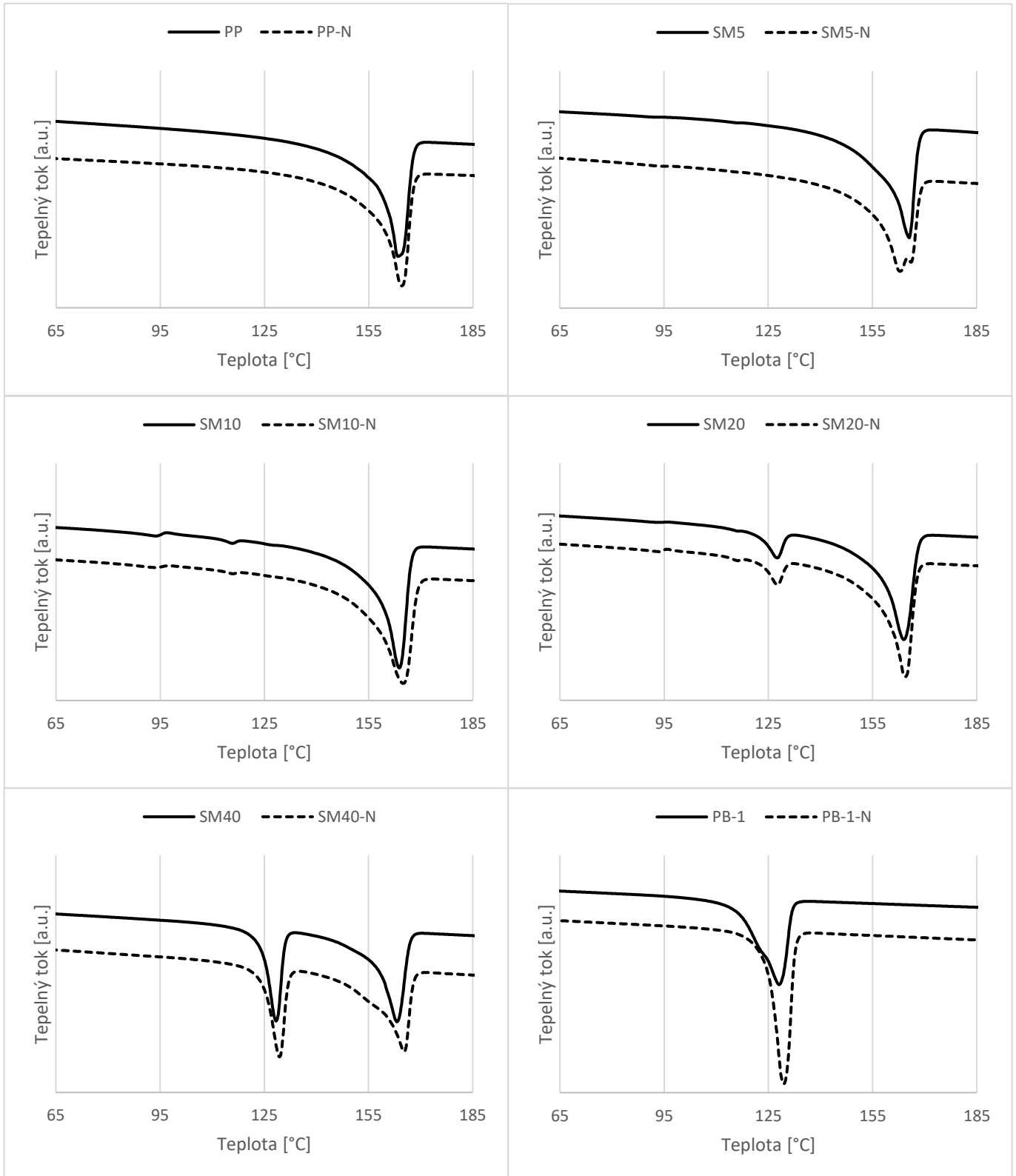
k tomu, že vzorky byly podrobeny DSC analýze až půl roku po zpracování, dá se očekávat většinová rekrystalizace do fáze I. To se podle výsledků z DSC stalo u čistých PB-1 a směsí se 40 hm. % PB-1, částečně rekrystalizace proběhla také u směsí s 20 hm. % PB-1. Nicméně se zdá, že u nižších koncentrací PB-1 ve směsi s PP je proces rekrystalizace potlačen. Byla pozorována fáze I' a fáze II, přičemž při ohřevu mohlo dojít k rekrystalizaci fáze I' do fáze II. Čistý polypropylen a směsi s ním nezávisle na přidavku α -nukleačního činidla vykazují pík, který odpovídá teplotě tání v rozmezí teplot 163–165 °C, což se shoduje s teplotou tání udávanou výrobcem použitého PP ($T_m = 165$ °C).



Obr. 4: Záznam prvního tání všech vzorků bez nukleačního činidla



Obr. 5: Záznam prvního tání všech vzorků s nukleačním činidlem

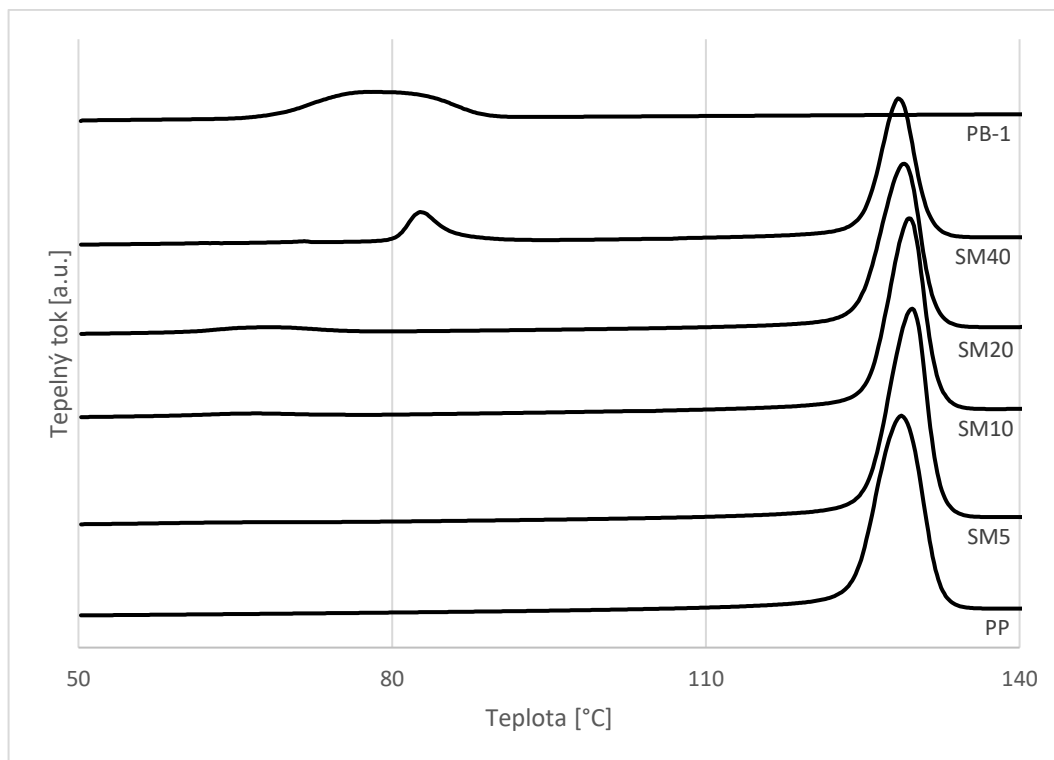


Obr. 6: Porovnání prvního tání jednotlivých vzorků s a bez nukleačního činidla

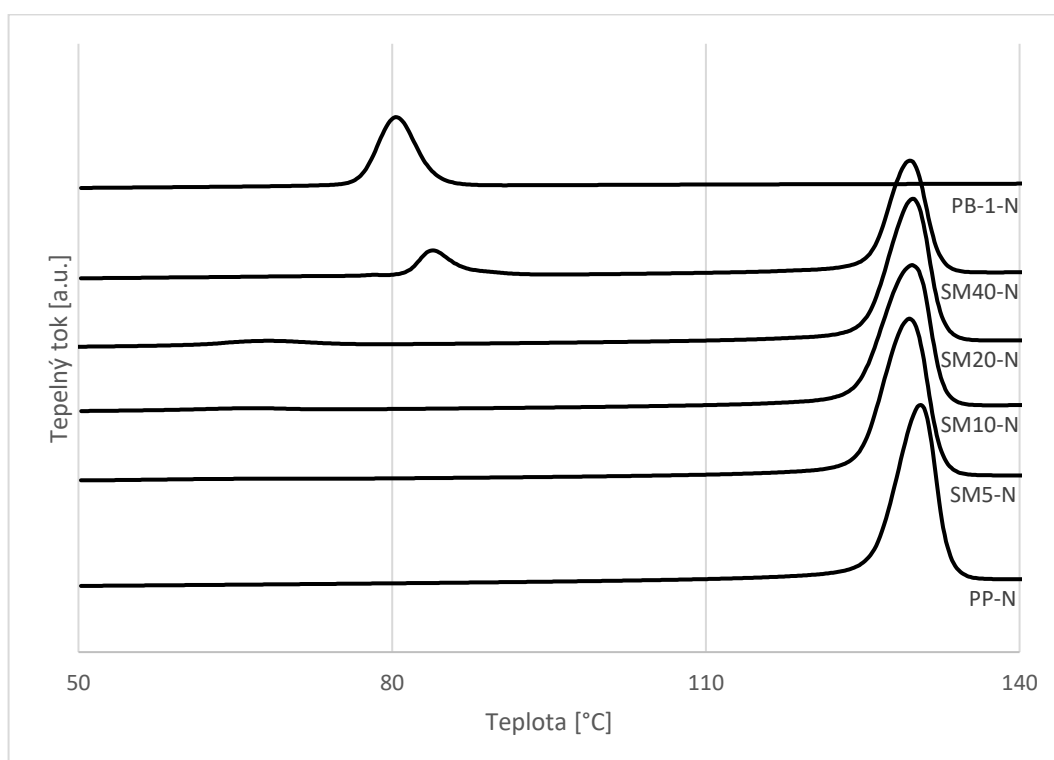
7.1.2 Krystalizace

Krystalizační křivky všech vzorků jsou uvedeny na Obr. 7–9. V případě čistých polymerů je vidět pouze jeden krystalizační pík, v případě směsí pak dva. Zajímavý výsledek je, že přidavek α -nukleačního činidla k čistému polypropylenu a směsím nevede ke zvýšení teploty krystalizace polypropylenu, která se ve všech případech pohybuje kolem hodnoty 130 °C. Takto vysoké teploty krystalizace se obvykle dosahuje u nukleovaných polypropylenů, u nenukleovaných bývá o cca 10 °C nižší. Komerční typ PP použitý v této práci tedy zjevně již nějaké nukleační činidlo obsahuje, i když není uvedeno v materiálovém listě. Naopak se zdá, že přidavek nukleačního činidla ovlivňuje krystalizaci PB-1. Teplota krystalizace je sice v obou případech (PB-1 i PB-1-N) podobná (kolem 80 °C), avšak šířka krystalizačního exotermu se s přidavkem nukleantu značně zmenšuje a krystalizace tak probíhá rychleji.

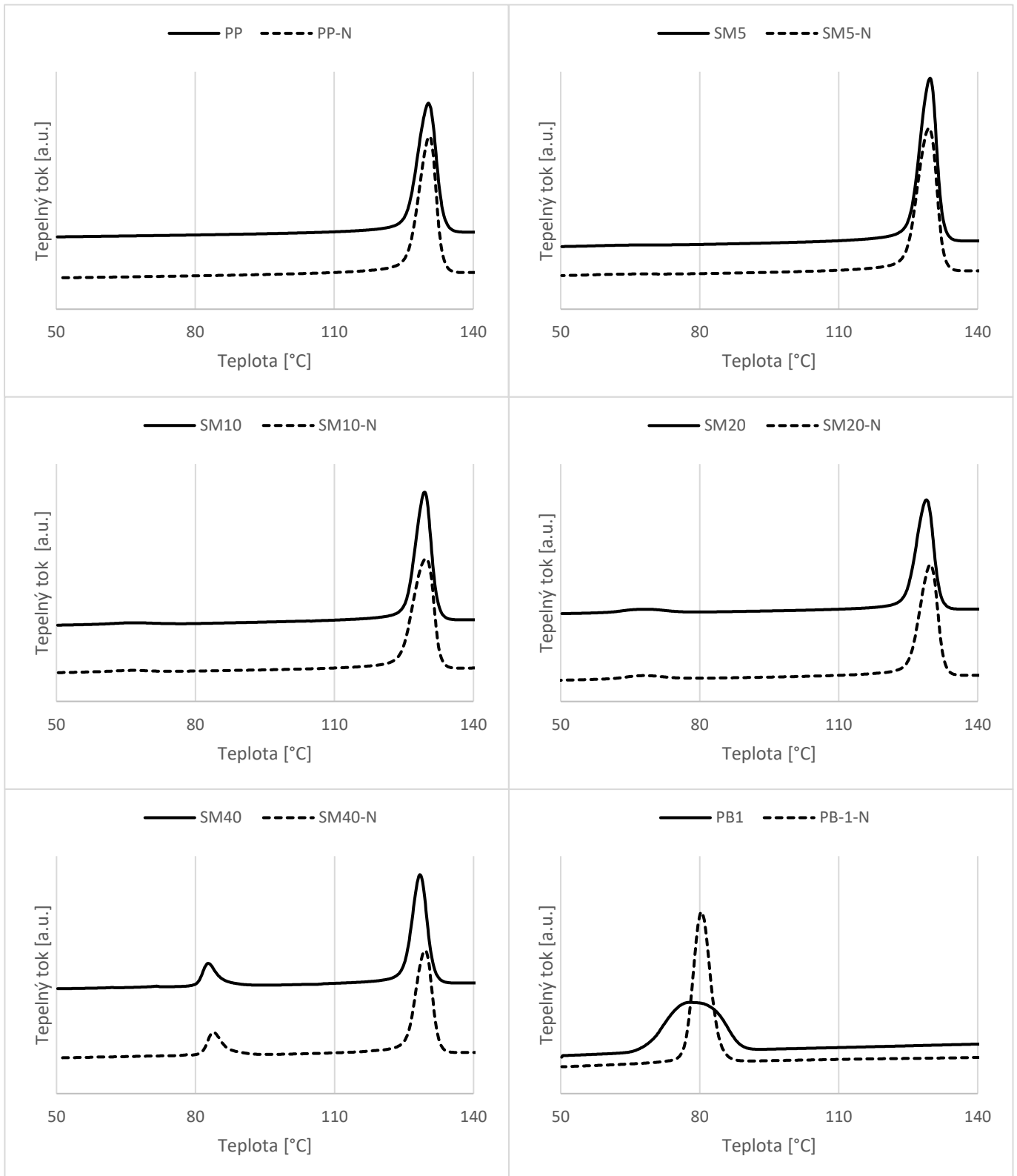
U směsí byly pozorovány dva píky krystalizace odpovídající dvěma materiálům. Zatímco pík odpovídající polypropylenu byl v podstatě stejný u všech směsí, krystalizační pík PB-1 závisel na složení směsi. V případě 40 hm. % PB-1 byl pozorován krystalizační pík při teplotě cca 84 °C, což je mírný posun k vyšší hodnotě ve srovnání s čistým PB-1. U nižší koncentrace (10 a 20 hm. %) je pozorován široký krystalizační pík PB-1 při teplotě cca 68 °C a naopak přítomnost PP má na krystalizaci PB-1 zpomalující účinek. U velmi malé koncentrace PB-1 (5 hm. %) už není krystalizační pík PB-1 detekovatelný. Přidavek nukleačního činidla nijak neovlivnil průběh krystalizace směsí.



Obr. 7: Záznam krystalizace všech vzorků bez nukleačního činidla



Obr. 8: Záznam krystalizace všech vzorků s nukleačním činidlem

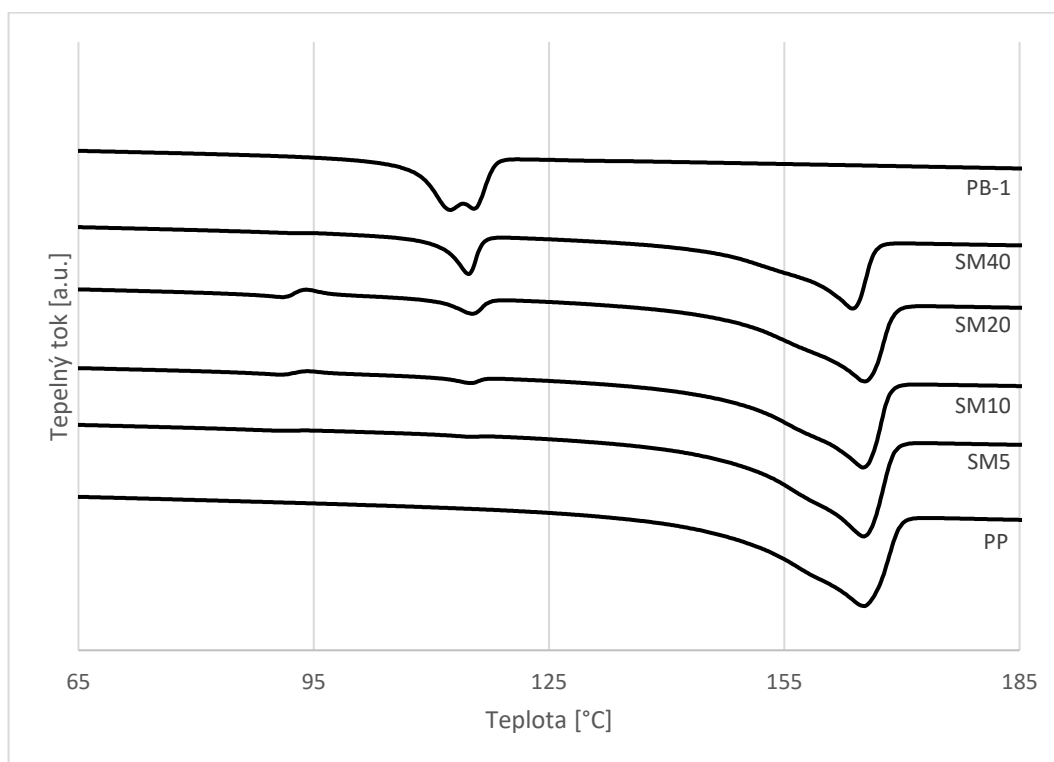


Obr. 9: Porovnání krystalizace jednotlivých vzorků s a bez nukleačního činidla

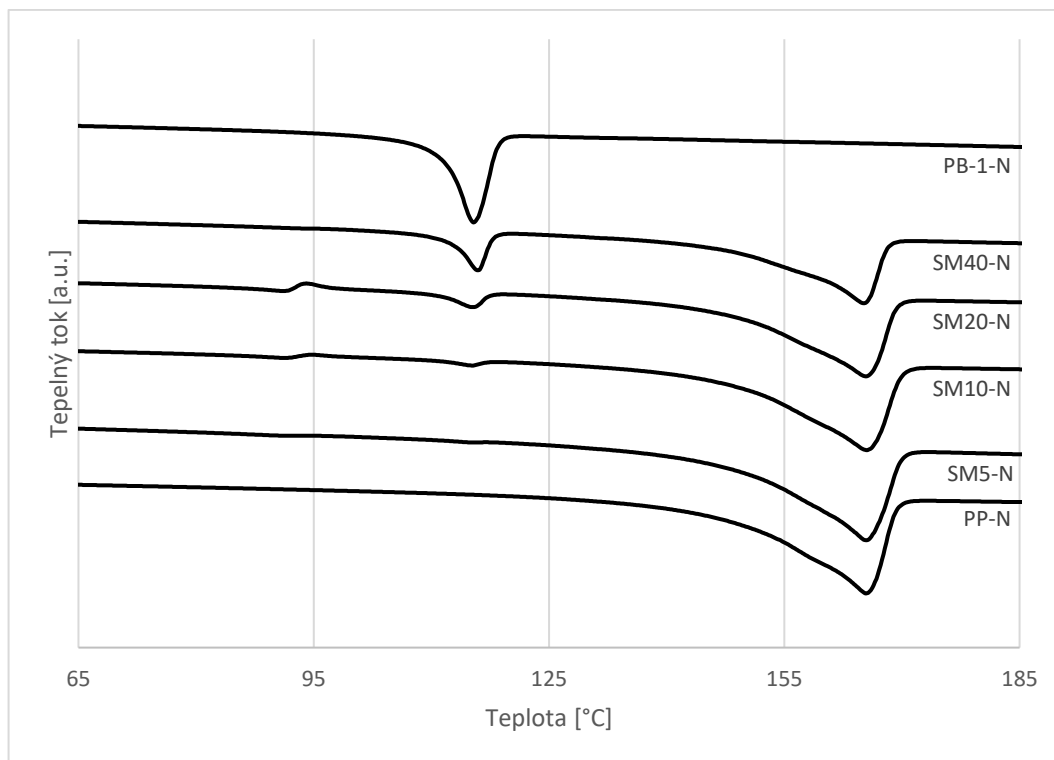
7.1.3 Druhé tání

Křivky tání po kontrolované krystalizaci jsou uvedeny na Obr. 10–12. U směsí lze opět pozorovat komplikovanější profil daný přítomností dvou polymerů. Stejně jako v případě prvního tání, výraznější vliv přídavku nukleačního činidla na tvar křivky či teploty tání nebyl pozorován. Za zmínku stojí jen termogramy PB-1 a PB-1-N, kdy čistý PB-1 vykazuje zdvojený pík tání, avšak oblast teplot tání je srovnatelná s PB-1-N.

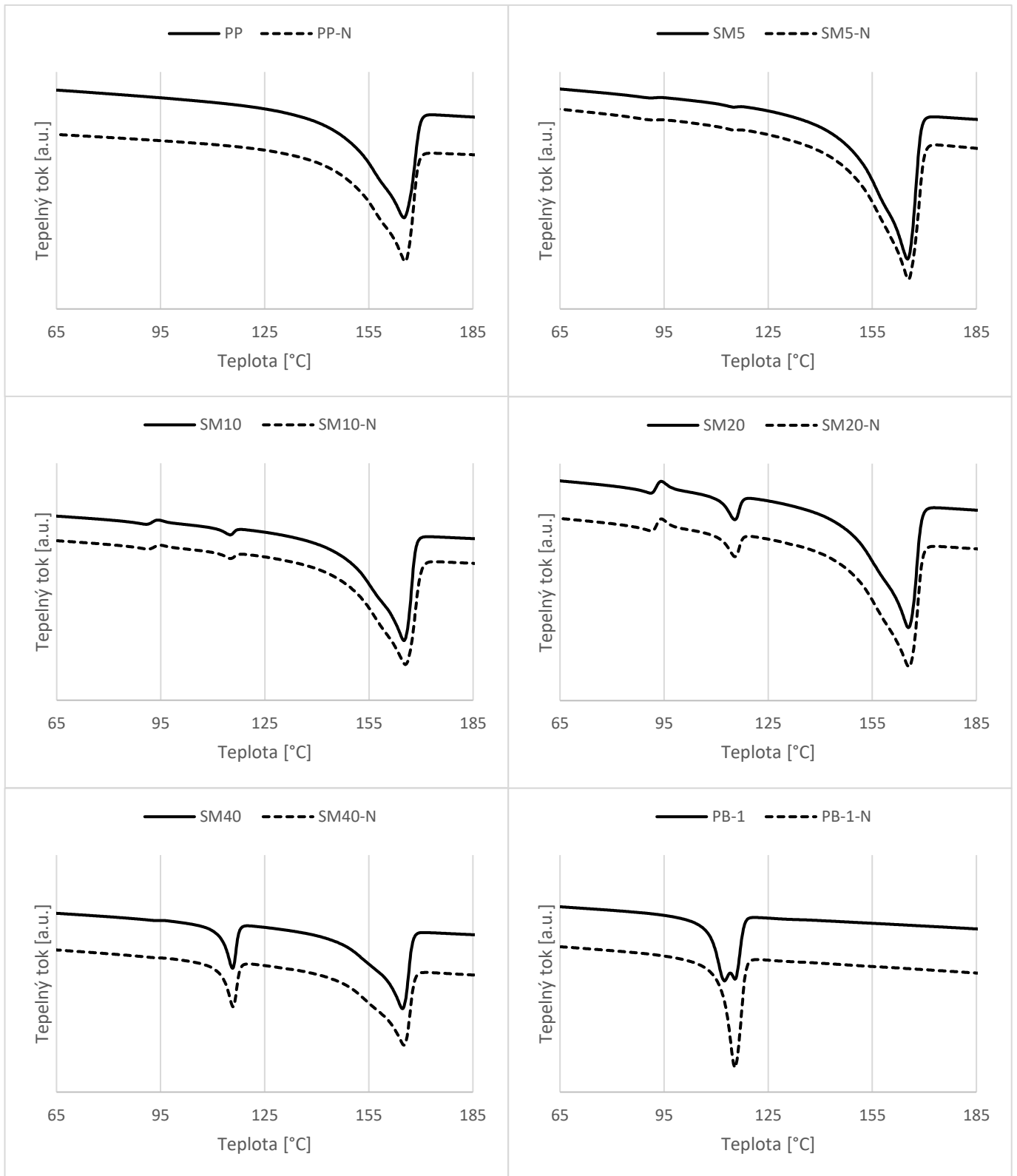
Stejně jako v případě prvního tání, u směsí s přídavkem 5, 10 a 20 hm. % je pozorován pík tání fáze I' vznikající v PB-1. Avšak píky jsou velmi malé, zejména u směsi s pouze 5 hm. % PB-1. U směsí SM10, SM10-N, SM20 a SM20-N došlo stejně jako u prvního tání k výskytu následného krystalizačního píku. Pík odpovídající fázi II (kolem 115 °C) byl pozorován u všech směsí obsahujících PB-1 a s rostoucí koncentrací PB-1 ve směsích docházelo k růstu intenzity píku. Fáze I nebyla pozorována při druhém tání u žádné ze směsí, tato fáze vzniká až postupnou rekrystalizací fáze II. U samotného polybutenu-1 se objevuje pouze fáze II. Z výsledků je možné usuzovat, že PB-1 ve směsi s PP, a to v případě minoritního podílu PB-1 (méně než 40 hm. %), má tendenci krystalizovat do fáze I'. Čistý polypropylen a směsi s polypropylenem vykazovaly ještě pík tání kolem 165 °C a tento pík měl ve všech případech stejný tvar, lišil se jen intenzitou.



Obr. 10: Záznam druhého tání všech vzorků bez nukleačního činidla



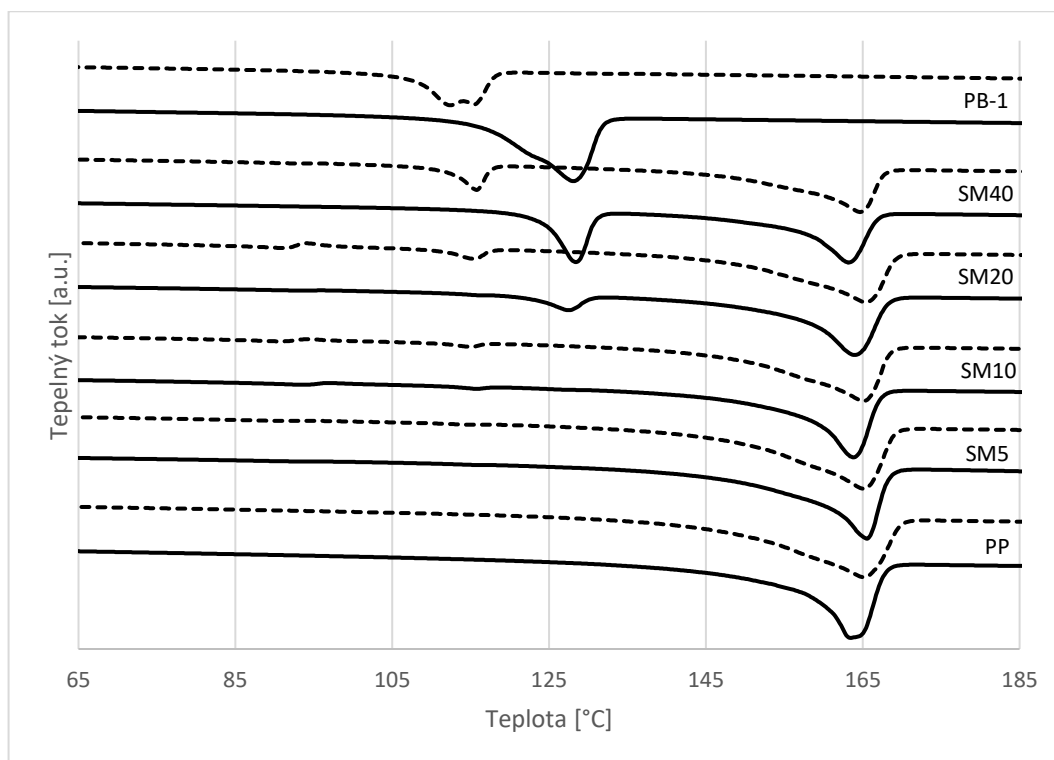
Obr. 11: Záznam druhého tání všech vzorků s nukleačním činidlem



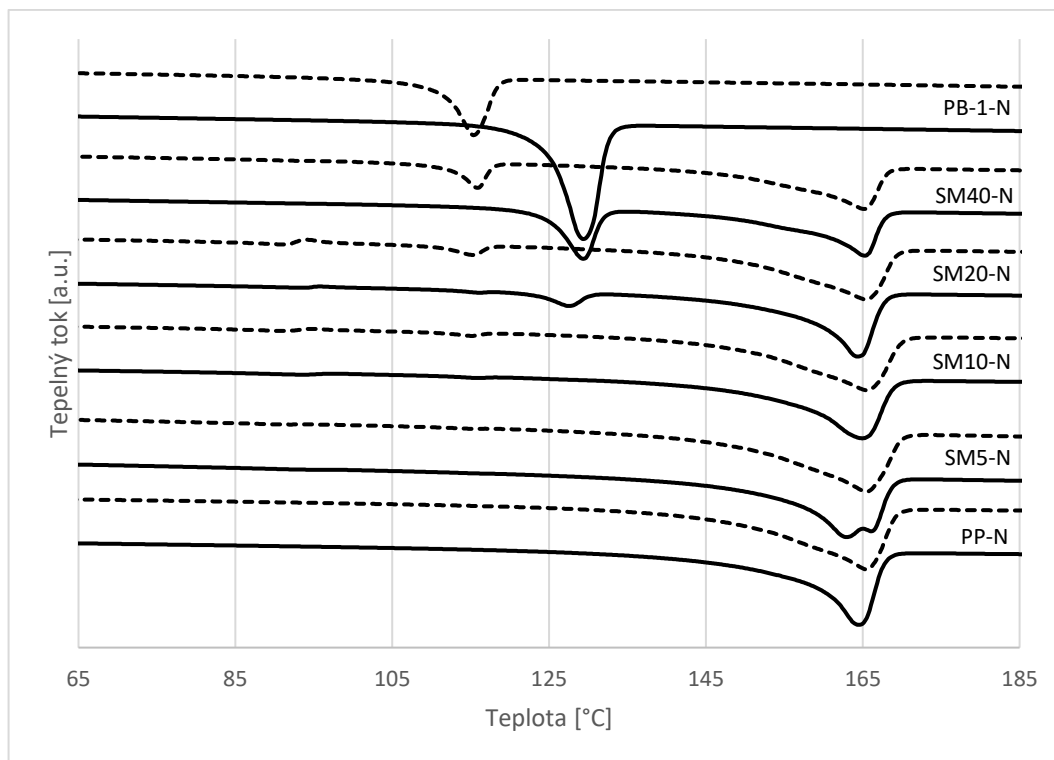
Obr. 12: Porovnání druhého tání jednotlivých vzorků s a bez nukleačního činidla

7.1.3.1 Porovnání prvního a druhého tání

Na Obr. 13 a 14 je vyobrazeno grafické srovnání prvního a druhého tání všech zkoumaných vzorků. Teploty tání polypropylenu se nijak významně neliší, ovšem u PB-1 je jasně vidět jeho specifické krystalizační chování. Z taveniny krystalizuje do fáze II s nižší teplotou tání (115 °C), jedná se o záznam druhého tání ihned po kontrolované krystalizaci v přístroji DSC. První tání, které proběhlo cca půl roku po přípravě vzorků, ukázalo na přítomnost fáze I (126 °C), proces rekrystalizace z fáze II do fáze I zde tedy úspěšně proběhl. Stejný scénář lze vidět i u směsí s vyšší koncentrací PB-1, tedy 20 a 40 hm. %. V případě nižších koncentrací PB-1 ve směsi s PP (5 a 10 hm. %) je rekrystalizační proces zřejmě potlačen. Vliv přítomnosti nukleačního činidla lze pozorovat snad jen u čistého polybutenu-1: jeho přítomnost vede ke vzniku symetrického píku bez zdvojování.



Obr. 13: Porovnání prvního tání (plná čára) a druhého tání (čárkovaná čára) vzorků bez nukleačního činidla



Obr. 14: Porovnání prvního tání (plná čára) a druhého tání (čárkovaná čára) vzorků s nukleačním činidlem

Tab. 7: Hodnoty tepla tání (ΔH_m), teploty tání (T_m), tepla krystalizace (ΔH_c) a teploty krystalizace (T_c) získané z vyhodnocení DSC pro píky charakterizující PP

	První tání		Krystalizace		Druhé tání	
	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]	ΔH_c [J/g]	T_c [°C]	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]
PP	109	164,1	121	130,5	111	165,1
PP-N	104	164,5	119	130,6	121	165,5
SM5	104	165,7	118	129,8	98	165,1
SM5-N	110	165,9	115	129,5	113	165,4
SM10	83	163,9	99	129,4	89	165,1
SM10-N	93	164,9	108	129,8	95	165,5
SM20	76	164,0	95	129,0	84	165,4
SM20-N	76	164,5	96	129,8	84	165,4
SM40	52	163,2	69	128,4	50	164,7
SM40-N	60	165,2	67	129,5	63	165,2

Tab. 8: Hodnoty tepla tání (ΔH_m) a teploty tání (T_m) získané z vyhodnocení DSC křivek pro píky charakterizující PB-1 (první tání)

	První tání fáze I		První tání fáze I'		První tání fáze II	
	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]
SM5	-	-	-	-	-	-
SM5-N	-	-	-	-	-	-
SM10	0	126,8	2	93,7	1	115,7
SM10-N	-	-	2	93,0	1	115,7
SM20	9	127,4	1	93,1	0	116,0
SM20-N	8	127,6	1	93,7	1	116,0
SM40	33	128,4	-	-	-	-
SM40-N	32	129,4	-	-	-	-
PB-1	82	128,1	-	-	-	-
PB-1-N	98	129,4	-	-	-	-

Tab. 9: Hodnoty tepla krystalizace (ΔH_c), teploty krystalizace (T_c), tepla tání (ΔH_m) a teploty tání (T_m), získané z vyhodnocení DSC pro píky charakterizující PB-1 (krystalizace a druhé tání)

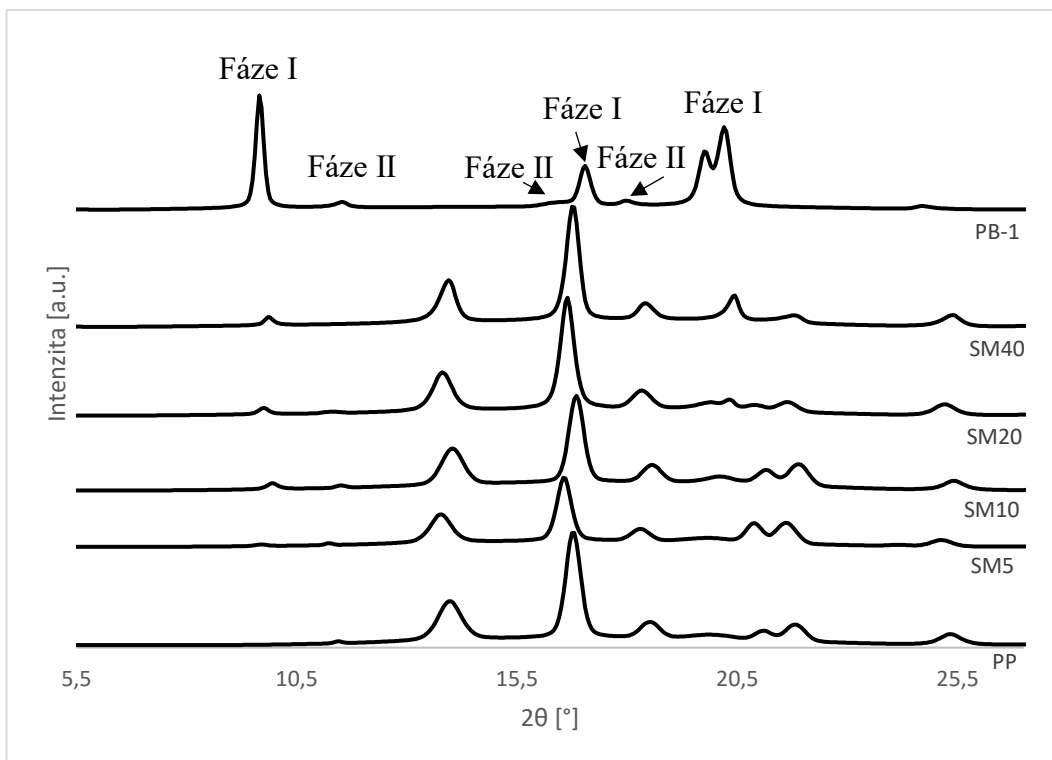
	Krystalizace		Druhé tání fáze I'		Druhé tání fáze II	
	ΔH_m [J/g]	T_c [°C]	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]
SM5	-	-	1	90,5	0	114,9
SM5-N	-	-	1	91,6	0	114,9
SM10	3	66,4	1	91,0	2	115,0
SM10-N	2	66,1	2	91,4	2	115,0
SM20	6	68,0	4	91,2	5	115,3
SM20-N	6	68,0	4	91,4	5	115,2
SM40	12	82,7	-	-	14	115,8
SM40-N	11	84,4	-	-	15	115,8
PB-1	41	78,6	-	-	36	115,6
PB-1-N	44	80,3	-	-	42	115,3

7.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce

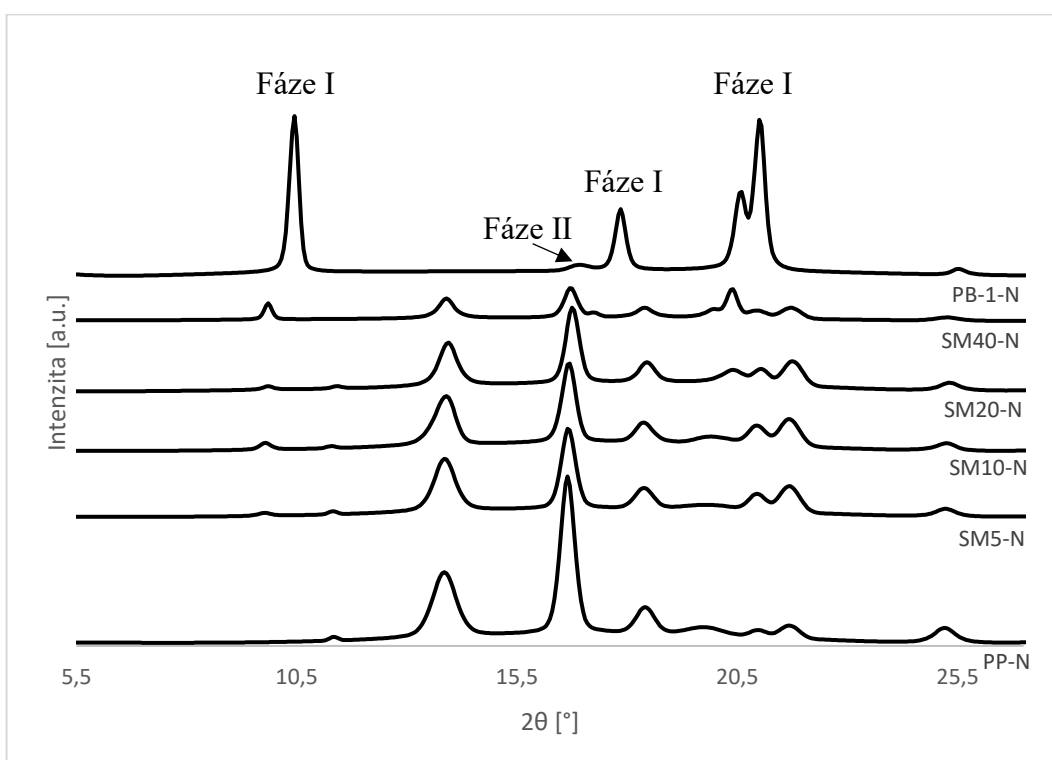
Nadmolekulární struktura připravených vzorků byla analyzována pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXS), difraktogramy jsou zobrazeny na Obr. 15–17. Vzorky byly analyzovány asi šest měsíců po vylisování, předpokládá se tedy, že již proběhla rekystalizace PB-1 z fáze II do fáze I. Píky odpovídající difrakčním úhlům 14,2°, 17,0° a 18,8° jsou typické pro α -fázi PP a vyskytovaly se u čistého PP a u všech směsí obsahujících PP. Pozorovat lze také difrakční pík v úhlu 20,05°, který odpovídá γ -fázi PP. K výskytu β -fáze, pro kterou je typický difrakční úhel 16,20°, nedošlo u žádné ze směsí. U PP a směsí

obsahujících PP se vyskytuje také malý pík v oblasti kolem $11,5^\circ$, který může souviset s přítomností příměsí už od výrobce, což by potvrzovalo i přítomnost nukleačního činidla v čistém polypropylenu zjištěnou DSC analýzou. O jakou příměs se jedná není z materiálového listu jasné. Obecně přídavek nukleačního činidla Millad 3988 neměl vliv na polymorfní složení polypropylenu.

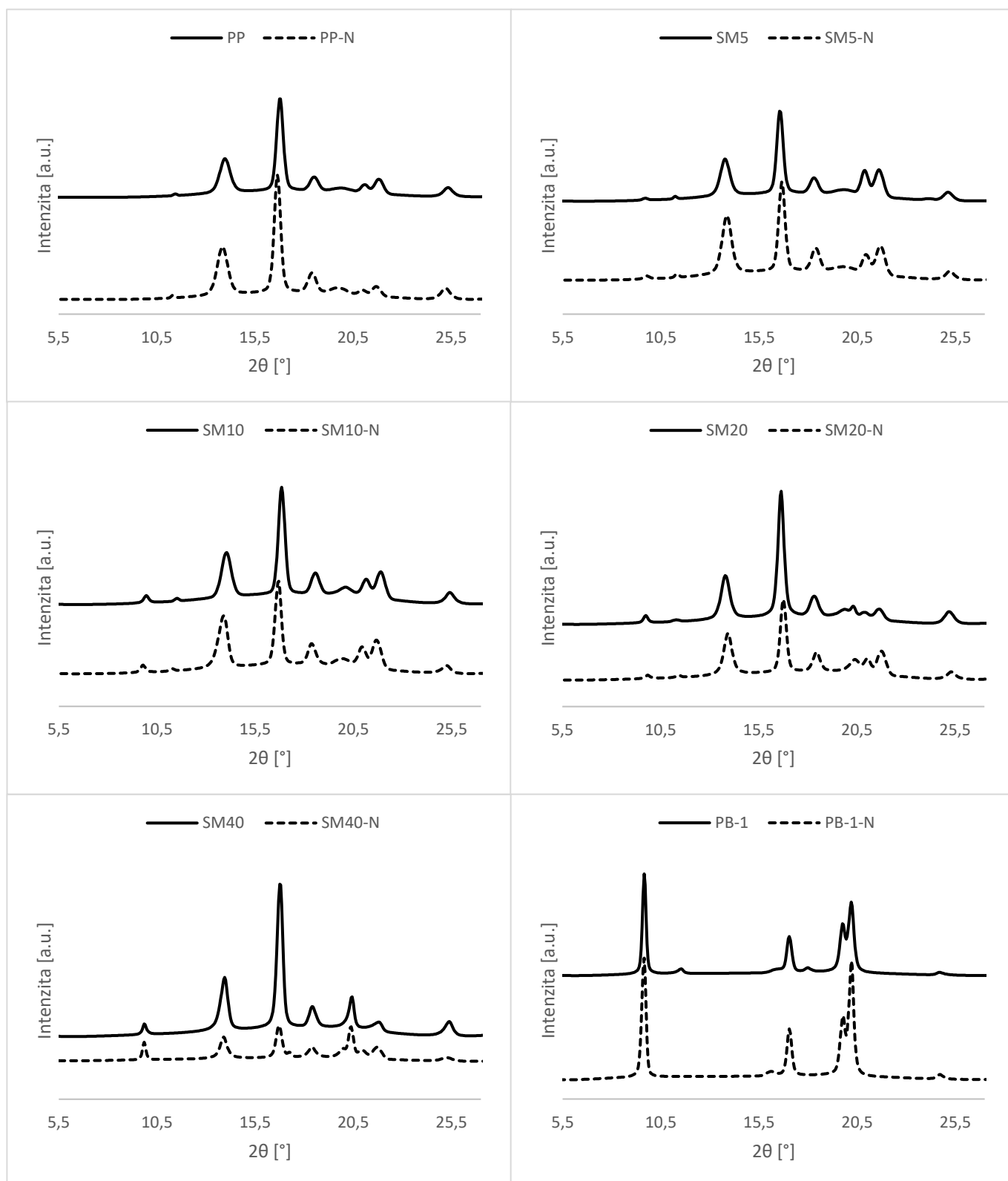
U PB-1 lze rozlišit difrakční píky pro fázi I/I' a fázi II. Pro fázi I a I' jsou typické difrakční píky v pozici $9,9^\circ$, $17,3^\circ$, $20,2^\circ$ a $20,58^\circ$ a vyskytují se jak u PB-1 tak i u PB-1-N. Z WAXS není možné určit, zda se jedná o fázi I nebo I', avšak z výsledků DSC se dá usuzovat, že úhly odpovídají fázi I. Pík v oblasti $17,3^\circ$ se ve směsích PP/PB-1 kryje s píkem PP v úhlu $17,0^\circ$. Úhly v pozici $9,9^\circ$ a $20,2^\circ$ byly pozorovány u všech směsí PP/PB-1. U fáze II se vyskytují píky v pozici $11,8^\circ$, $16,9^\circ$ a $18,5^\circ$. Píky v oblasti úhlů $16,9^\circ$ a $18,5^\circ$ nelze u směsí vyhodnotit, protože se překrývají s píky v úhlech 17° a $18,8^\circ$ typických pro PP. U čistého PB-1 však všechny tři reflexe fáze II pozorovatelné jsou a z toho vyplývá přítomnost fáze II ve vzorcích, i když jen v malém podílu. Rekrystalizace do fáze I tedy u vzorků neproběhla v plném rozsahu. Zajímavé však je, že píky fáze II v úhlech $11,8^\circ$ a $18,5^\circ$ už nejsou pozorovatelné u PB-1 obsahujícího nukleační činidlo. Zdá se, že jeho přítomnost napomáhá rekrystalizaci fáze II do fáze I a tento účinek by bylo vhodné prostudovat v dalším experimentu. Rekrystalizaci zřejmě podporuje také větší množství polypropylenu ve směsi, protože u směsi s 40 hm. % PB-1 nejsou tyto píky charakterizující fázi II pozorovány.



Obr. 15: Difraktogramy všech vzorků bez nukleačního činidla

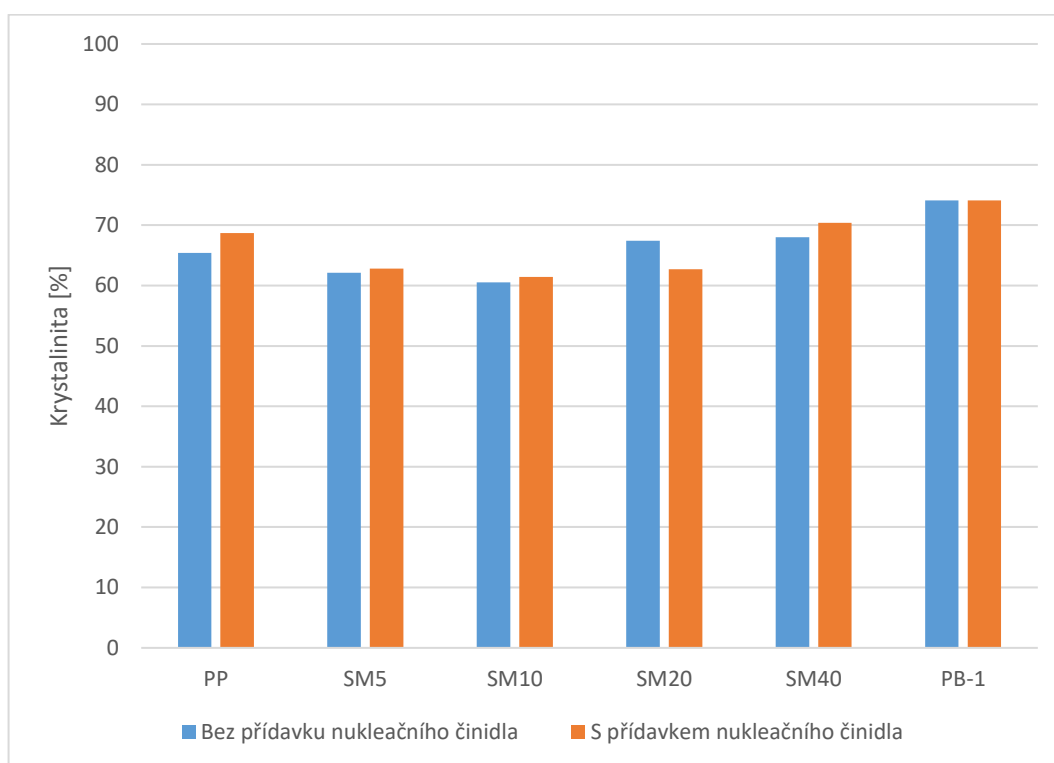


Obr. 16: Difraktogramy všech vzorků s nukleačním činidlem



Obr. 17: Porovnání difraktogramů jednotlivých vzorků s a bez nukleačního činidla

Na Obr. 18 je znázorněn celkový obsah krystalické fáze u všech vzorků. Obsah krystalické fáze směsí se pohybuje v rozmezí 60,5–74,1 % (Tab. 10). U PB-1 neměl přídavek nukleačního činidla na obsah krystalické fáze žádný vliv. V obou případech, jak u PB-1, tak i u PB-1-N, dosahovala krystalinita 74,1 %. V případě PP vedlo přidání α -nukleačního činidla k mírnému zvýšení obsahu krystalické fáze. Stejně tomu bylo i v případě směsí SM5, SM10 a SM40, avšak výjimkou byla směs SM20, u které došlo s přídavkem α -nukleačního činidla k poklesu krystalinity. Nicméně změny nejsou nijak velké a nelze z nich usuzovat konkrétní účinek nukleačního činidla.



Obr. 18: Celková krystalinita všech vzorků

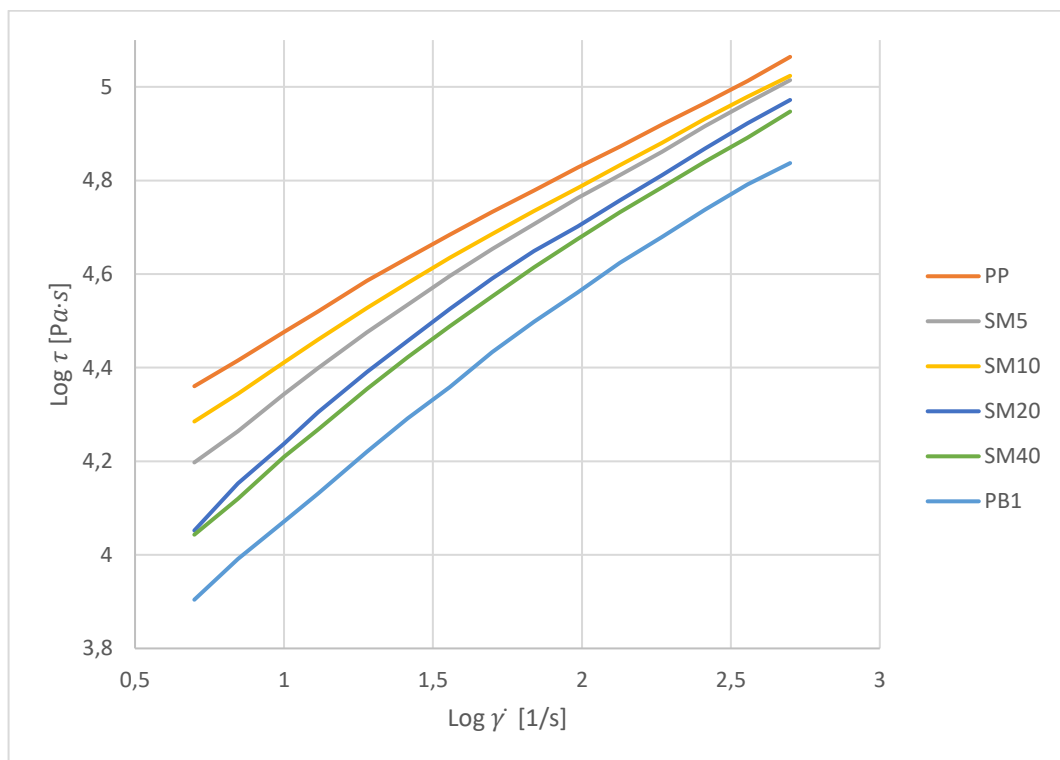
Tab. 10: Celková krystalinita vzorků [%]

	Krystalinita [%]	
	Bez přídavku nukleačního činidla	S přídavkem nukleačního činidla
PP	65,4	68,7
SM5	62,1	62,8
SM10	60,5	61,4
SM20	67,4	62,7
SM40	68,0	70,4
PB-1	74,1	74,1

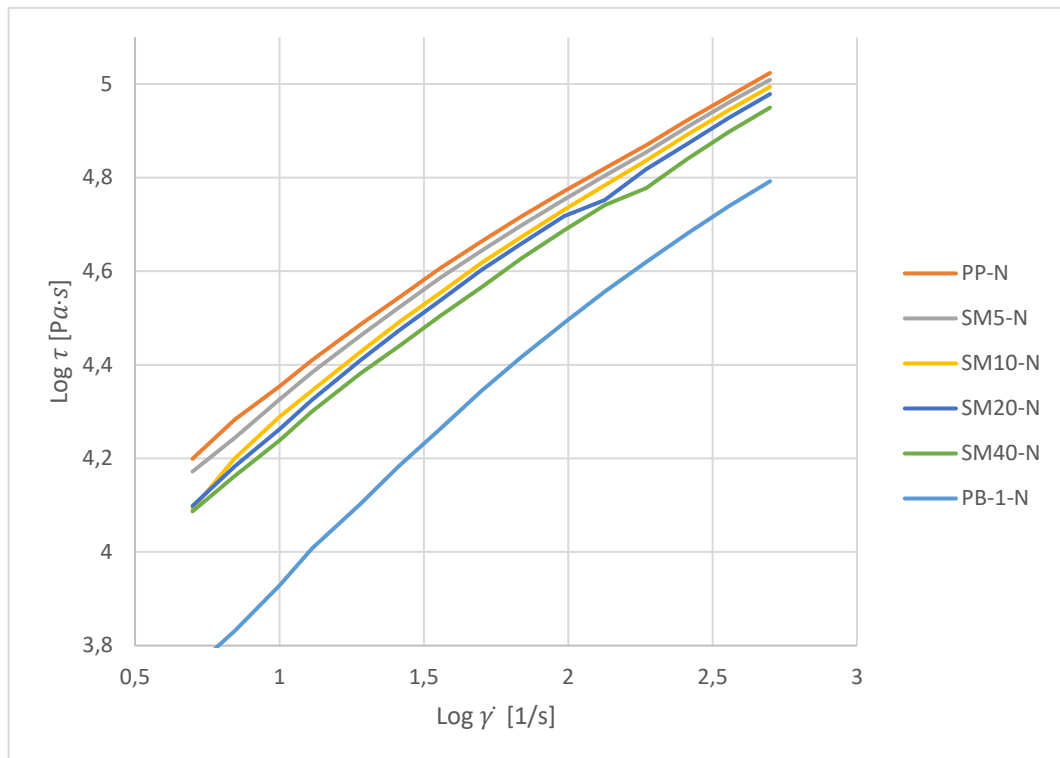
7.3 Tokové vlastnosti

Reologické vlastnosti připravených směsí a čistých materiálů byly studovány pomocí kapilárního reometru. Tokové křivky zkoušených materiálů jsou uvedeny na Obr. 19 a 20. Všechny křivky vykazují stejný trend. Se zvyšující se rychlostí smykové deformace došlo ke zvýšení smykového napětí, což značí pseudoplastické chování. Polypropylen vykazuje nejvyšší smykové napětí, naopak PB-1 nejnižší a směsi pak dosahují hodnot mezi těmito dvěma extrémny v závislosti na složení směsi. Nelogické se zdají výsledky směsí SM5 a SM10, u nichž by se očekával opačný výsledek. V průběhu experimentu však mohlo dojít k chybě. V případě nukleovaných směsí už tato anomálie pozorována nebyla.

Co se týká vlivu nukleačního činidla na tokové vlastnosti, obecně dochází k mírnému snížení smykového napětí, což je nejvýrazněji pozorováno u čistého PP a PB-1. U směsí už je tento vliv prakticky zanedbatelný.

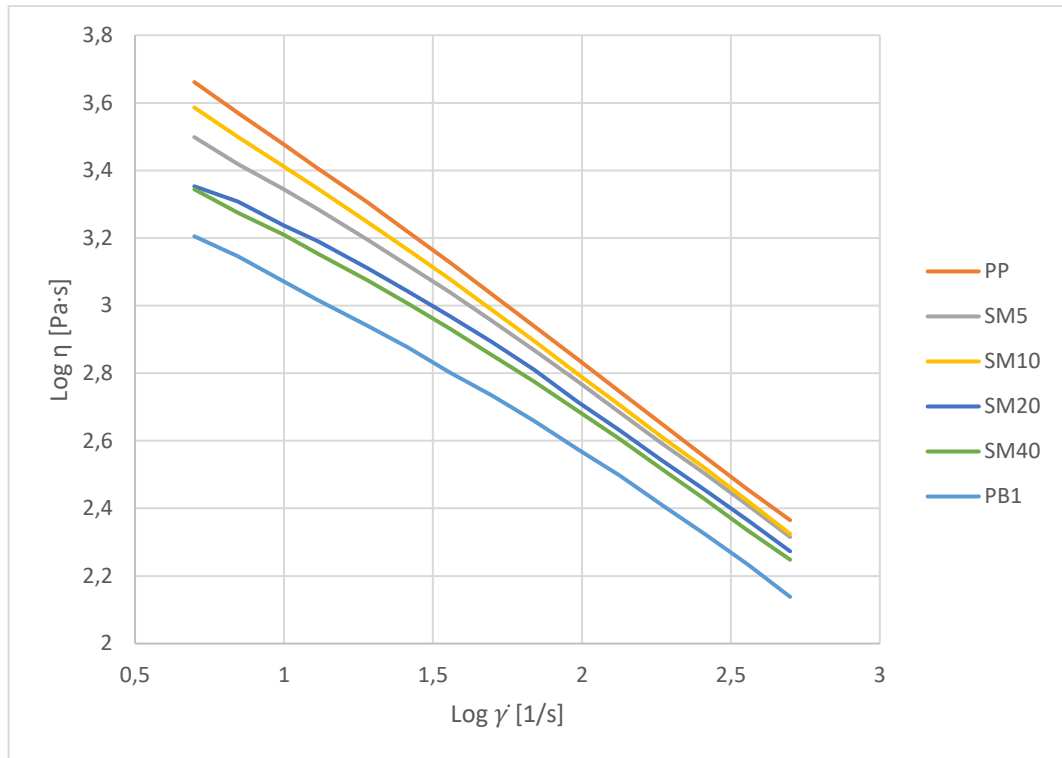


Obr. 19: Tokové křivky směsí bez nukleačního činidla

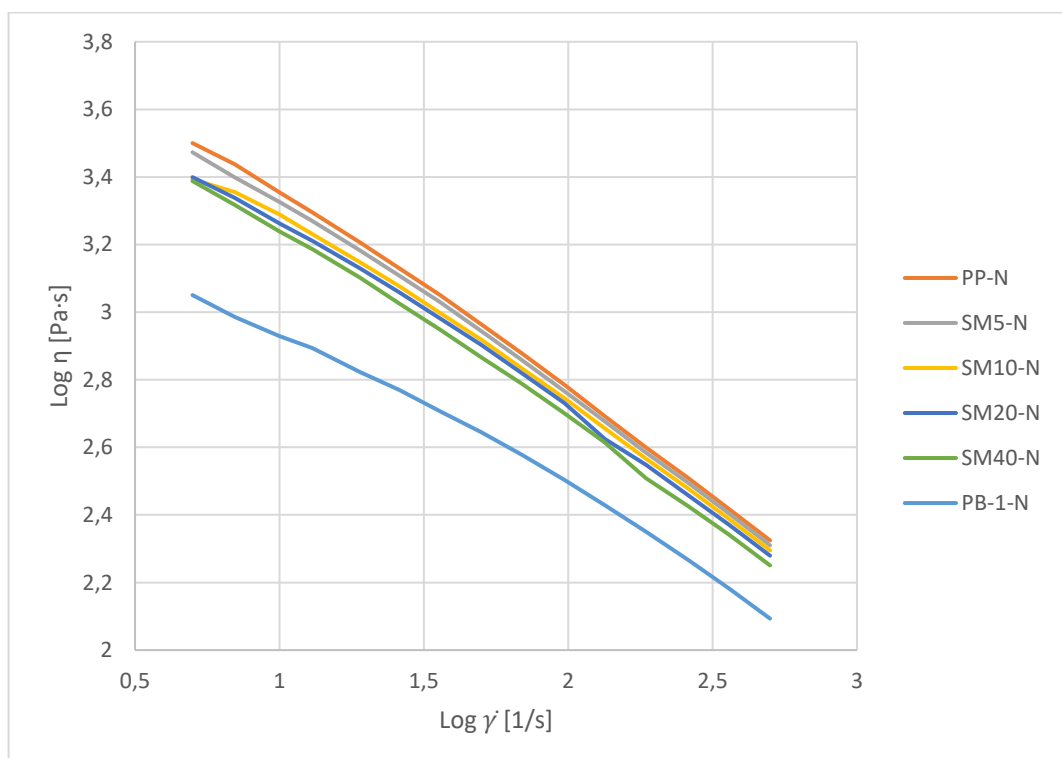


Obr. 20: Toková křivka směsí s nukleačním činidlem

Na Obr. 21 a 22 jsou uvedeny viskozitní křivky získané z kapilárního reometru. Viskozita všech směsí klesá se zvyšujícím se smykovým namáháním, což odpovídá pseudoplastickému chování tokových křivek.



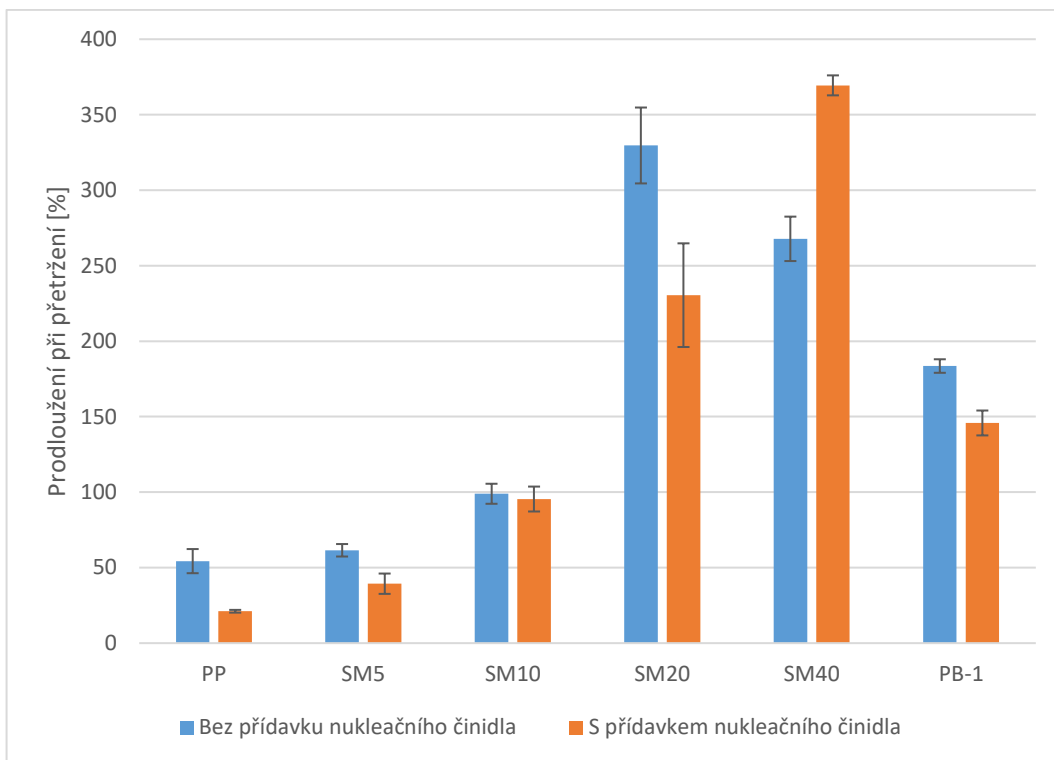
Obr. 21: Viskozitní křivka směsí bez nukleačního činidla



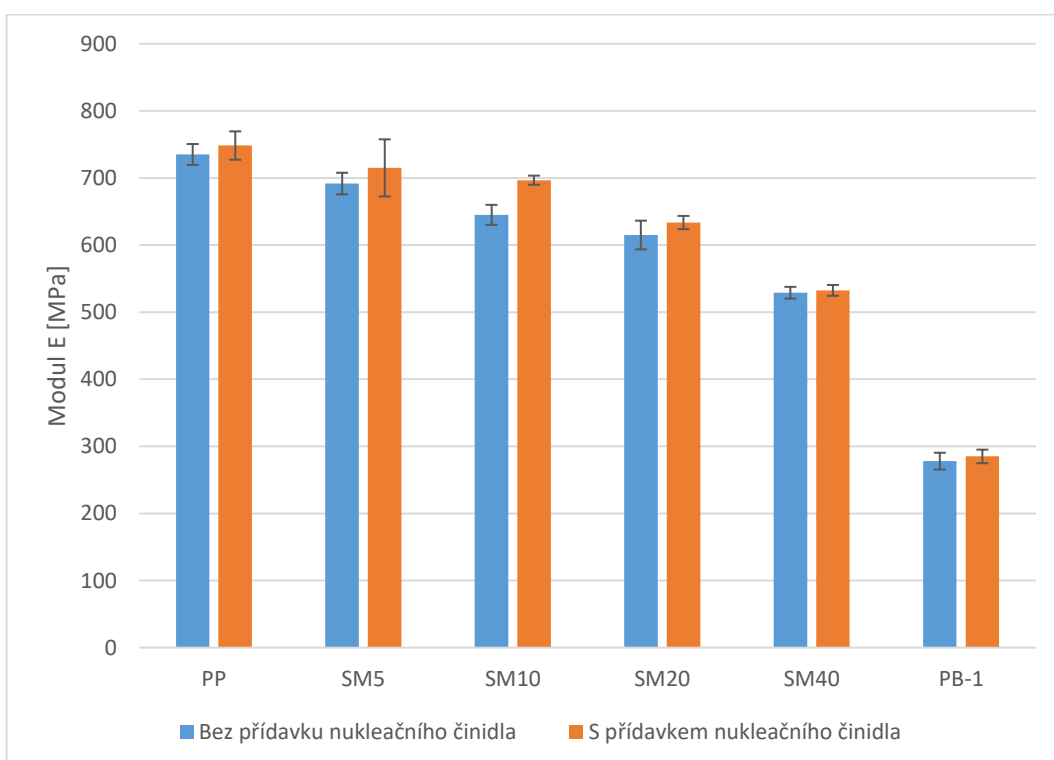
Obr. 22: Viskozitní křivka směsí s nukleačním činidlem

7.4 Tahová zkouška

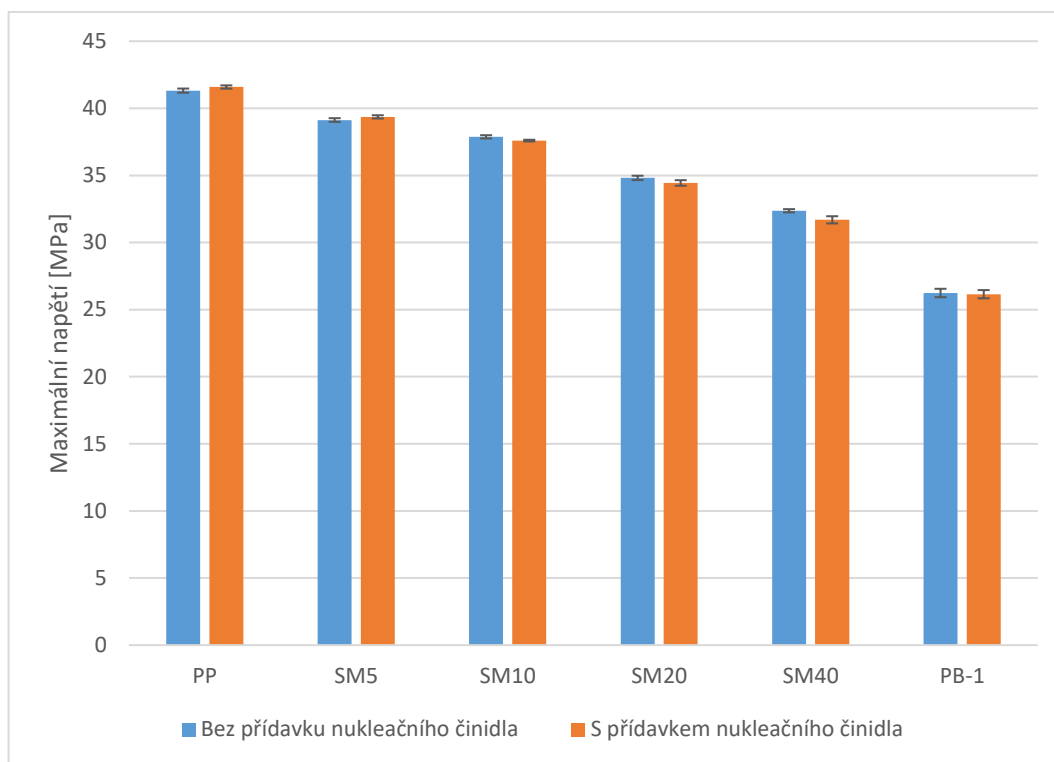
Mechanické vlastnosti připravených směsí byly sledovány pomocí tahové zkoušky. Výsledky jsou pak graficky znázorněny na Obr. 23–25, konkrétní dosažené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 11. Nejnižších hodnot prodloužení při přetržení dosahoval čistý PP. PB-1 zvýšil tahové vlastnosti ve všech směsích PP/PB-1 oproti čistému PP, ačkoliv v případě přídatku 5 a 10 hm. % nebylo zvýšení příliš zásadní. Jak je patrné z Obr. 23, ve směsích s přídatkem 20 a 40 hm. % PB-1 došlo k výraznému zlepšení tahových vlastností oproti čistému PB-1 i PP. Ve studii G. Kalaye a C. R. Kalaye je uvedeno, že prodloužení vykazuje maximum při obsahu 25 % PB-1 [38], s čímž souhlasí výsledky této studie, kdy nejvyšší hodnoty prodloužení při přetržení u vzorků bez přídatku nukleačního činidla dosahuje směs s přídatkem 20 hm. % PB-1. Přidání α -nukleačního činidla vedlo ke snížení hodnoty prodloužení při přetržení u všech směsí s výjimkou směsi SM40, tyto vzorky by bylo vhodné znovu otestovat a ověřit výsledky. Hodnoty modulu pružnosti v tahu E všech testovaných materiálů jsou na Obr. 24. Nejvyšších hodnot dosahuje čistý PP a s rostoucím množstvím PB-1 ve směsi postupně dochází k poklesu, PB-1 vykazuje nejnižší hodnoty. Přidáním α -nukleačního činidla došlo k mírnému zvýšení modulu pružnosti ve všech případech. U PP a směsi SM5 byly pozorovány nejvyšší hodnoty modulu pružnosti, a naopak nejnižší hodnoty prodloužení při přetržení. Nejnižšího maximálního napětí bylo dosaženo u PB-1, nejvyšších hodnot dosahoval PP. U směsí PP/PB-1 klesalo dosažené maximální napětí se zvyšujícím se obsahem polybutenu-1 ve směsi.



Obr. 23: Prodloužení při přetržení všech směsí



Obr. 24: Modul pružnosti v tahu všech směsí



Obr. 25: Dosažené maximální napětí všech směsí

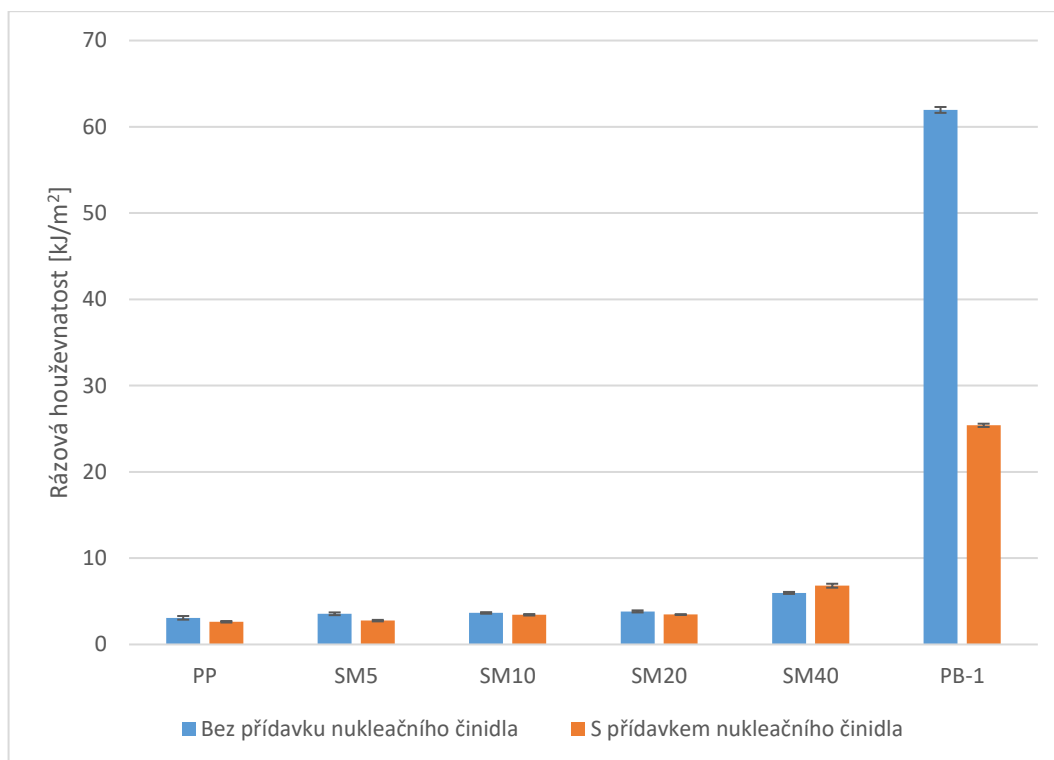
Tab. 11: Konkrétní hodnoty získané z tahové zkoušky

	Prodloužení při přetržení [%]	Směrodatná odchylka prodloužení při přetržení [%]	Modul E [MPa]	Směrodatná odchylka modulu E [MPa]	Maximální napětí [MPa]	Směrodatná odchylka maximálního napětí [MPa]
PP	54	7,00	735	15,60	41	0,15
PP-N	21	0,91	748	21,12	42	0,12
SM5	61	4,14	692	16,06	39	0,14
SM5-N	39	6,73	715	42,58	39	0,12
SM10	99	6,63	645	14,89	38	0,12
SM10-N	95	8,26	697	6,79	38	0,06
SM20	330	25,13	615	21,37	35	0,16
SM20-N	230	34,33	634	9,84	34	0,21
SM40	268	14,71	529	19,50	32	0,12
SM40-N	369	6,62	533	8,04	32	0,27
PB-1	184	4,48	278	12,47	26	0,31
PB-1-N	146	8,24	285	10,14	26	0,31

7.5 Rázová houževnatost metodou Charpy

Grafická závislost rázové houževnatosti podle Charpyho je zobrazena na Obr. 26, konkrétní dosažené hodnoty se nachází v Tab. 12. Hodnoty rázové houževnatosti PP a všech směsí

jsou velmi podobné, k mírnému zvýšení došlo jen u nejvyšší koncentrace PB-1 ve směsi, a to 40 hm. %. Naproti tomu hodnota čistého PB-1 je až dvacetinásobná ve srovnání s PP. Vliv přídatku nukleačního činidla je zanedbatelný u PP a všech směsí, nicméně u PB-1 je značný: hodnota rázové houževnatosti klesá u nukleovaného z cca 62 na 25 kJ/m². U vzorku PB-1 nedošlo k přeražení vzorků, došlo pouze k ohybu. Všechny ostatní vzorky byly plně přeraženy na dvě poloviny.



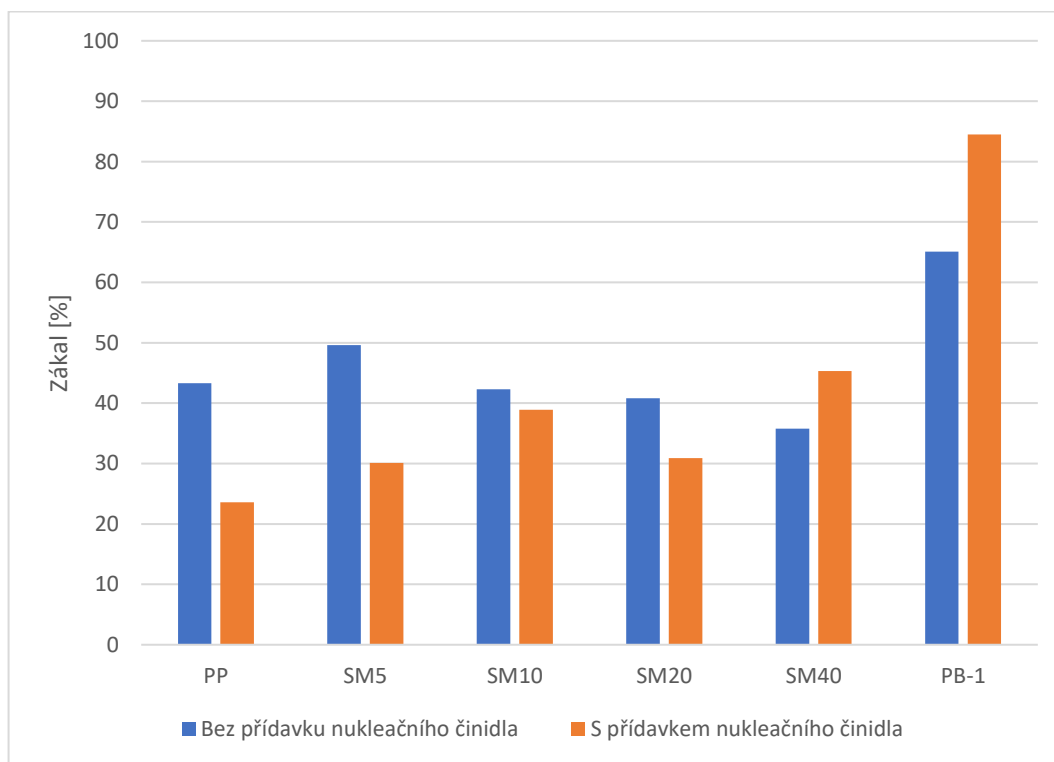
Obr. 26: Rázová houževnatost směsí podle Charpyho

Tab. 12: Hodnoty dosažené rázové houževnatosti [kJ/m²]

	Rázová houževnatost [kJ/m ²]			
	Bez přídatku nukleačního činidla	Směrodatná odchylka směsí bez přídatku nukleačního činidla	S přídatkem nukleačního činidla	Směrodatná odchylka směsí s přídatkem nukleačního činidla
PP	3	0,21	3	0,09
SM5	4	0,16	3	0,09
SM10	4	0,09	3	0,08
SM20	4	0,12	3	0,03
SM40	6	0,12	7	0,23
PB-1	62	0,34	25	0,19

7.6 Optické vlastnosti

Pomocí spektrofotometru byla sledována míra zákalu jednotlivých směsí, která je zobrazena na Obr. 27. PP vykazuje nižší zákal než PB-1. U směsí bez nukleačního činidla s vyšším přídatkem PB-1 (10, 20 a 40 hm. %) bylo dosaženo nižšího zákalu než u čistých směsí. Pozitivní účinek na optické vlastnosti směsí PP/PB-1 je také zmiňován ve studii Behboudi a kol. [33]. Použité α -nukleační činidlo je zároveň zjasňovacím činidlem pro polypropylen a opravdu v PP vedlo k výraznému snížení zákalu, stejně jako u směsi s malým přídatkem PB-1 (5 hm. %). K méně výraznému snížení zákalu došlo i v případě směsi s 10 a 20 hm. % PB-1. U směsi SM40-N byl ve srovnání se směsí SM40 pozorován naopak vyšší zákal, stejně jako v případě PB-1. U těchto materiálů tedy použité činidlo nefunguje jako zjasňovací a dosahuje opačného efektu (vzorek se stává zakalenějším).



Obr. 27: Zákal směsí bez a s nukleačním činidlem

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo vyrobit směsi polybutenu-1 s lineárním polypropylenem v různém poměru s a bez přídavku α -nukleačního/zjasňovacího činidla na bázi sorbitolu, komerčního produktu určeného pro polypropylen. Přídavek polybutenu-1 činil 5, 10, 20 a 40 hm. % a celkem bylo zkoumáno dvanáct směsí včetně čistých polymerů (šest směsí s nukleačním činidlem a šest směsí bez nukleačního činidla), které byly charakterizovány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie, širokoúhlé rentgenografie, byly vyhodnoceny tokové a optické vlastnosti směsí a byla provedena tahová zkouška a zkouška rázové houževnatosti.

Diferenciální skenovací kalorimetrie přispěla k odhalení jednotlivých fází vyskytujících se v polybutenu-1, které nejsou rozeznatelné pomocí širokoúhlé rentgenografie, a to fáze I a I'. Byl zjištěn výskyt fáze I u čistého i nukleovaného polybutenu-1 po dlouhé době skladování analyzovaných vzorků, zatímco bezprostředně po krystalizaci byla pozorována fáze II. Difrakční píky pro fázi II byly pozorovány i na rentgenogramu, rekrystalizace do fáze I tedy ani po dlouhé době skladování nebyla kompletní. Přídavek nukleačního činidla vedl k jejich redukci. Použité nukleační činidlo v PB-1 tedy zřejmě podporuje rekrystalizaci z fáze II do fáze I. U směsí s přídavkem 5, 10 a 20 hm. % polybutenu-1 byla pozorována i fáze I', ačkoliv endotermní pik tání byl v této oblasti velmi malý. Ve směsi polybutenu-1 s minoritním podílem polypropylenem je tedy podpořen vznik fáze I' polybutenu-1.

Přídavkem polybutenu-1 k polypropylenem došlo ke snížení viskozity. Polybuten-1 funguje v polypropylenem zřejmě jako vnitřní mazivo, a tak zlepšuje jeho tokové vlastnosti a s tím i zpracovatelnost.

Přídavkem polybutenu-1 k polypropylenem došlo ke zlepšení tahových vlastností oproti čistému polypropylenem. U přídavku 5 hm. % bylo zvýšení hodnoty prodloužení při přetržení jen nepatrné, ale s přibývajícím koncentrací polybutenu-1 došlo ke zřetelnému růstu a u směsí s přídavkem 20 a 40 hm. % došlo ke značnému zvýšení napětí při přetržení ve srovnání s čistým polypropylenem. U všech směsí, s výjimkou směsí s přídavkem 40 hm. %, způsobilo α -nukleační činidlo pokles hodnoty prodloužení při přetržení. Naopak maximální dosažené napětí bylo přídavkem polybutenu-1 ve všech směsích sníženo, nejvyšší hodnoty dosahoval čistý polypropylen. Stejně tomu bylo v případě modulu E, který klesal se zvýšeným obsahem polybutenu-1 ve směsích.

Rázová houževnatost čistého polybutenu-1 dosahovala vysokých hodnot a jako u jediného testovaného materiálu zde nedošlo k úplnému přeražení vzorku. S přidavkem α -nukleačního činidla došlo k výraznému poklesu rázové houževnatosti PB-1. Směsi PP/PB-1 vykazovaly nízkou rázovou houževnatost, došlo jen k velmi nepatrnému zlepšení hodnoty rázové houževnatosti s přidáním polybutenu-1. α -nukleační činidlo nemělo ve směsích PP/PB-1 ani v čistém polypropylenu žádný vliv.

Pomocí spektrofotometru bylo zjištěno, že α -nukleační činidlo v polybutenu-1 nefunguje jako zjasňovací činidlo, má spíše opačný efekt. Stejný dopad nukleačního činidla byl pozorován i u směsi s přidavkem 40 hm. % polybutenu-1. Naopak u polypropylenu se zjasňovací účinek potvrdil. Směsi bez nukleačního činidla s přidavkem 10, 20 a 40 hm. % polybutenu-1 dosáhly nižšího zákalu, než čisté polymery, nejnižší hodnoty dosáhla směs s 40 hm. % PB-1.

I když α -nukleační činidlo nemá u polybutenu-1 pozitivní vliv na zjasňovací vlastnosti, z předchozích výsledků bylo zjištěno, že má vliv na krystalizaci a také na rázovou houževnatost. Na tuto práci by mohla navázat studie vlivu zmíněného nukleačního činidla na rekrytalizační proces polybutenu-1 z fáze II do fáze I postupně v čase. Výsledky by mohly poskytnout znalosti pro zlepšení stability v uživatelských vlastnostech.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] R. Doufnoune, T. Baouz, and S. Bouchareb. Influence of functionalized reduced graphene oxide and compatibilizer on mechanical, thermal and morphological properties of polypropylene/polybutene-1 (PP/PB-1) blends. *Journal of Adhesion Science and Technology*, [online]. 2019, no. 16, pp. 1729-1757, [cit. 2023-27-04]. Dostupné z: doi: 10.1080/01694243.2019.1611367.
- [2] J. G. Cheng, Z. X. Zhong, Y. Lin, Z. H. Su, C. Y. Zhang, and X. Q. Zhang. Miscibility of isotactic poly(1-butene)/isotactic polypropylene blends studied by atomic force Microscopy-Infrared. *Polymer*, [online]. 2022, 239, p. 6, Art no. 124445, [cit. 2023-27-04]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.polymer.2021.124445.
- [3] Z. X. Zhong and Z. H. Su. Mechanism of form I ' formation in polybutene-1/polypropylene blends. *Polymer*, [online]. 2022, 239, p. 10, Art no. 124469, [cit. 2023-27-04]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.polymer.2021.124469.
- [4] S. C. Li, H. L. Hu, and W. Zeng. Preparation and Properties of PB-1/PP Blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, [online]. 2012, 51, no. 7, pp. 744-749, [cit. 2023-27-04]. Dostupné z: doi: 10.1080/03602559.2012.663038.
- [5] B. K. Nam, O. O. Park, and S. C. Kim. Properties of isotactic polypropylene/atactic polypropylene blends. *Macromolecular Research*, [online]. 2015, 23, no. 9, pp. 809-813, [cit. 2023-20-02]. Dostupné z: doi: 10.1007/s13233-015-3106-1.
- [6] O. Vogl. Polypropylene: An introduction. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, [online]. 1999, Article; Proceedings Paper A36, no. 11, pp. 1547-1559, [cit. 2023-20-02]. Dostupné z: doi: 10.1081/ma-100101614.
- [7] J. Navrátilová. Přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II – Přednáška č. 2 PP, PB, PMP, POM. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Zimní semestr 2020. [cit. 2023-21-04]
- [8] V. Ducháček. Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*. [online]. 2006, [cit. 2023-25-02]. Dostupné z: ISBN 80-7080-617-6
- [9] M. Q. Xia and Y. F. Zhang. The relation between chemical structure of branched amide nucleating agents and nucleation effect in isotactic polypropylene. *Journal of*

- Thermal Analysis and Calorimetry*, [online]. 2021, 145, no. 6, pp. 3053-3066, [cit. 2023-23-04]. Dostupné z: doi: 10.1007/s10973-020-09860-z.
- [10] R. Kumar and G. Madras. Thermal degradation kinetics of isotactic and atactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, [online]. 2003, 90, no. 8, pp. 2206-2213, [cit. 2023-05-03]. Dostupné z: doi: 10.1002/app.12880.
- [11] J. Chen, T. Yang, Y. C. Zhu, Z. Y. Luo, and X. F. Ma. Nanolignin as Nucleating Agents Promoting Crystallization of Isotactic Polypropylene. *Polymer Crystallization*, [online]. 2023, 2023, p. 10, Art no. 7454857, [cit. 2023-05-03]. Dostupné z: doi: 10.1155/2023/7454857.
- [12] T. T. Le, A. Larsen, B. Holme, F. K. Hansen, and J. Roots. Morphology of syndiotactic polypropylene/alumina nanocomposites. *Polymer*, [online]. 2011, 52, no. 4, pp. 1116-1123, [cit. 2023-19-03]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.polymer.2011.01.014.
- [13] T. Nakaoki, and D. Fukui. Single-helix crystal in atactic polypropylene. *Journal of Molecular Structure*, [online]. 2013, 1051, pp. 271-275, [cit. 2023-19-03]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.molstruc.2013.08.028.
- [14] C. Maire, and T. Calafut. Polypropylene: the definitive user's guide and databook. *Norwich, NY: Plastics Design Library*, [online]. 1998, [cit. 2023-25-04]. Dostupné z: ISBN 1-884207-58-8.
- [15] I. Prokopová. Makromolekulární chemie, verze 1.0. *VŠCHT Praha*, [online]. 2007, [cit. 2023-25-04]. Dostupné z: ISBN 978-80-7080-662-3.
- [16] Y. T. Wang, Y. Lu, J. Y. Zhao, Z. Y. Jiang, and Y. F. Men. Direct Formation of Different Crystalline Forms in Butene-1/Ethylene Copolymer via Manipulating Melt Temperature. *Macromolecules*, [online]. 2014, 47, no. 24, pp. 8653-8662, [cit. 2023-25-04]. Dostupné z: doi: 10.1021/ma5019796.
- [17] L. Gajzlerova, J. Navratilova, A. Ryzi, T. Slabenakova, and R. Cermak. Joint effects of long-chain branching and specific nucleation on morphology and thermal properties of polypropylene blends. *Express Polymer Letters*, [online]. 2020, 14, no. 10, pp. 952-961, [cit. 2023-25-04]. Dostupné z: doi: 10.3144/expresspolymlett.2020.77.

- [18] J. Garbarczyk, D. Paukszta, and S. Borysiak. Polymorphism of isotactic polypropylene in presence of additives, in blends and in composites. *Journal of Macromolecular Science-Physics*, [online]. 2002, Article; Proceedings Paper vol. B41, no. 4-6, pp. 1267-1278, [cit. 2023-25-04]. Dostupné z: doi: 10.1081/mb-120013096.
- [19] J. Broda. Polymorphism in polypropylene fibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2023, 89, no. 12, pp. 3364-3370, [cit. 2023-25-04]. Dostupné z: doi: 10.1002/app.12570.
- [20] J. Peacock, and A. Calhoun. *Polymer Chemistry: Properties and Applications. Cincinnati, Ohio: Hanser Publishers*, [online]. 2006, [cit. 2023-25-04]. Dostupné z: ISBN 978-1-56990-3971.
- [21] Z. K. Zhang, Y. H. Xue, R. Li, W. Liu, P. Liu, and X. L. Ji. Effect of Annealing Process and Molecular Weight on the Polymorphic Transformation from Form II to Form I of Poly(1-butene). *Polymers*, [online]. 2023, 15, no. 4, p. 15, Art no. 800, [cit. 2023-26-04]. Dostupné z: doi: 10.3390/polym15040800.
- [22] J. Foltýn. Teplotní chování degradovaného polybutenu-1. *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická*, [online]. 2020, [cit. 2023-26-04]. Diplomová práce.
- [23] Z. X. Zhong, and Z. H. Su. Effects of molecular weight on polybutene-1 cold crystallization from polybutene-1/polypropylene blend. *Polymer*, [online]. 2019, 174, pp. 52-60, [cit. 2023-26-04]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.polymer.2019.04.050.
- [24] L. Chvatalova *et al.* Effect of annealing temperature on phase composition and tensile properties in isotactic poly(1-butene). *Journal of Applied Polymer Science*, [online]. 2012, 124, no. 4, pp. 3407-3412, [cit. 2023-26-04]. Dostupné z: doi: 10.1002/app.35360.
- [25] Y. G. Lu, B. H. Wang, N. Jia, J. B. Chen, C. Y. Shen, and B. Zhang. Crystallization studies on heterogeneous melts of polybutene-1. *Polymer*, [online]. 2022, 261, p. 7, Art no. 125408, [cit. 2023-27-04]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.polymer.2022.125408.
- [26] V. Machů. Izotermní krystalizace nukleovaného větveného polypropylenu. *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická*, [online]. 2020, [cit. 2023-27-04]. Bakalářská práce.

- [27] D. Libster, A. Aserin, and N. Garti. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*, [online]. 2007, 18(9), pp. 685-695, [cit. 2023-27-04]. Dostupné z: doi: 10.1002/pat.970.
- [28] A. G. Simanke, A. P. de Azeredo, C. de Lemos, and R. S. Mauler. Influence of nucleating agent on the crystallization kinetics and morphology of polypropylene. *Polimeros*, [online]. 2016, [cit. 2023-27-04]. Dostupné z: doi: 10.1590/0104-1428.2053.
- [29] A. Menyhard, J. Varga, and G. Molnar. Comparison of different beta-nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, [online]. 2006, Article; Proceedings Paper vol. 83, no. 3, pp. 625-630, [cit. 2023-27-04]. Dostupné z: doi: 10.1007/s10973-005-7498-6.
- [30] Y. T. Shieh, M. S. Lee, and S. A. Chen. Crystallization behavior, crystal transformation, and morphology of polypropylene/polybutene-1 blends. *Polymer*, [online]. 2001, 42, no. 9, pp. 4439-4448, [cit. 2023-27-04]. Dostupné z: doi: 10.1016/s0032-3861(00)00567-x.
- [31] X. Niu, S. Wen, L. L. Sun, Y. J. Liu, A. H. He, and H. R. Nie. Interfacial structure and properties of isotactic polybutene-1/polyethylene blends. *E-Polymers*, [online]. 2022, 22, no. 1, pp. 505-512, [cit. 2023-27-04]. Dostupné z: doi: 10.1515/epoly-2022-0039.
- [32] Y. Xu, Y. P. Ma, C. G. Liu, Y. F. Men, and A. H. He. Crystallization of forms I' and form II of polybutene-1 in stretched polypropylene/polybutene-1 blends. *Polymer*, [online]. 2019, 182, p. 6, Art no. 121817, [cit. 2023-28-04]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.polymer.2019.121817.
- [33] T. Behboudi, S. M. Davachi, and Y. Jahani. The effect of initiator, polyfunctional monomer and polybutene-1 resin on the long chain branching of random polypropylene copolymer via reactive extruder. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, [online]. 2021, 60, no. 3, pp. 327-343, [cit. 2023-28-04]. Dostupné z: doi: 10.1080/25740881.2020.1811320.
- [34] Songhan Plastic Technology Co., Ltd. lookpolymers.com, [online]. [cit. 2023-01-03] Dostupné z: http://www.lookpolymers.com/polymer_Total-PPH-4026-Polypropylene-Homopolymer-Film.php

- [35] LyondellBasell. [online]. [cit. 2023-01-03] Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Koattro-PB-0300M/c56b4d40-fd97-4f33-8d06-a7f66537e1d6>
- [36] J-Global. Science and technology information site for articles, patents, researchers information, etc. [online]. 2014, [cit. 2023-08-04] Dostupné z: https://jglobal.jst.go.jp/en/detail?JGLOBAL_ID=200907082729364971
- [37] M. Kaszonyiova, F. Rybnikar, and P. H. Geil. Phase Transitions in Isotactic Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, [online]. 2019, 58, no. 2, pp. 263-274, [cit. 2023-28-04]. Dostupné z: doi: 10.1080/00222348.2019.1578521.
- [38] G. Kalay and C. R. Kalay. Compounding and injection molding of polybutene-1/polypropylene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, [online]. 2003, 88, no. 3, pp. 806-813, [cit. 2023-29-04]. Dostupné z: doi: 10.1002/app.11617.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

°	Stupeň
°C	Stupeň Celsia
ΔH_c	Teplo krystalizace
ΔH_m	Teplo tání
aPP	Ataktický polypropylen
cm	Centimetr
DBS	1,2,3,4-bis-dibenzyliden sorbitol
DMDBS	1,2,3,4-bis-(3,4-dimetylbenzyliden sorbitol)
DOS	1,2,3,4-bis-(p-metoxybenzyliden sorbitol)
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
g	Gram
hm. %	Hmotnostní procenta
I_A	Plocha amorfní fáze (amorfní haló)
I_C	Plocha krystalické fáze (pod difrakčními píky)
iPP	Izotaktický polypropylen
MBDS	1,2,3,4-bis-(p-metylbenzyliden sorbitol)
mg	Miligram
min	Minuta
ml	Mililitr
mm	Milimetr
Ni	Nikl
nm	Nanometr
PB-1	Polybuten-1
PP	Polypropylen
s	Sekunda

sPP	Syndiotaktický polypropylen
T_c	Teplota krystalizace
$TiCl_3$	Chlorid titaničitý
$TiCl_4$	Chlorid titaničitý
T_m	Teplota tání
WAXS	Širokouhlá rentgenová difrakce
X	Krystalinita
λ	Vlnová délka

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Polypropylen [8]</i>	12
<i>Obr. 2: Polybuten-1 [8]</i>	16
<i>Obr. 3: Millad 3988 [36]</i>	23
<i>Obr. 4: Záznam prvního tání všech vzorků bez nukleačního činidla</i>	30
<i>Obr. 5: Záznam prvního tání všech vzorků s nukleačním činidlem</i>	31
<i>Obr. 6: Porovnání prvního tání jednotlivých vzorků s a bez nukleačního činidla</i>	32
<i>Obr. 7: Záznam krystalizace všech vzorků bez nukleačního činidla</i>	34
<i>Obr. 8: Záznam krystalizace všech vzorků s nukleačním činidlem</i>	34
<i>Obr. 9: Porovnání krystalizace jednotlivých vzorků s a bez nukleačního činidla</i>	35
<i>Obr. 10: Záznam druhého tání všech vzorků bez nukleačního činidla</i>	36
<i>Obr. 11: Záznam druhého tání všech vzorků s nukleačním činidlem</i>	37
<i>Obr. 12: Porovnání druhého tání jednotlivých vzorků s a bez nukleačního činidla</i>	38
<i>Obr. 13: Porovnání prvního tání (plná čára) a druhého tání (čárkovaná čára) vzorků bez nukleačního činidla</i>	39
<i>Obr. 14: Porovnání prvního tání (plná čára) a druhého tání (čárkovaná čára) vzorků s nukleačním činidlem</i>	40
<i>Obr. 15: Difraktogramy všech vzorků bez nukleačního činidla</i>	43
<i>Obr. 16: Difraktogramy všech vzorků s nukleačním činidlem</i>	43
<i>Obr. 17: Porovnání difraktogramů jednotlivých vzorků s a bez nukleačního činidla</i>	44
<i>Obr. 18: Celková krystalinita všech vzorků</i>	45
<i>Obr. 19: Tokové křivky směsí bez nukleačního činidla</i>	46
<i>Obr. 20: Toková křivka směsí s nukleačním činidlem</i>	47
<i>Obr. 21: Viskozitní křivka směsí bez nukleačního činidla</i>	48
<i>Obr. 22: Viskozitní křivka směsí s nukleačním činidlem</i>	48
<i>Obr. 23: Prodloužení při přetržení všech směsí</i>	50
<i>Obr. 24: Modul pružnosti v tahu všech směsí</i>	50
<i>Obr. 25: Dosažené maximální napětí všech směsí</i>	51
<i>Obr. 26: Rázová houževnatost směsí podle Charpyho</i>	52
<i>Obr. 27: Zákal směsí bez a s nukleačním činidlem</i>	53

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1: Teplota tání krystalografických modifikací polybutenu-1 [3, 22, 24].....</i>	<i>17</i>
<i>Tab. 2: Složení směsi bez přídavku nukleačního činidla</i>	<i>24</i>
<i>Tab. 3: Složení předsměsi s 10 hm. % α-nukleačního činidla v PP.....</i>	<i>24</i>
<i>Tab. 4: Složení směsi s nukleačním činidlem.....</i>	<i>24</i>
<i>Tab. 5: Složení směsi PB-I-N</i>	<i>25</i>
<i>Tab. 6: Vstřikovací parametry</i>	<i>25</i>
<i>Tab. 7: Hodnoty tepla tání (ΔH_m), teploty tání (T_m), tepla krystalizace (ΔH_c) a teploty krystalizace (T_c) získané z vyhodnocení DSC pro píky charakterizující PP</i>	<i>40</i>
<i>Tab. 8: Hodnoty tepla tání (ΔH_m) a teploty tání (T_m) získané z vyhodnocení DSC křivek pro píky charakterizující PB-I (první tání)</i>	<i>41</i>
<i>Tab. 9: Hodnoty tepla krystalizace (ΔH_c), teploty krystalizace (T_c), tepla tání (ΔH_m) a teploty tání (T_m), získané z vyhodnocení DSC pro píky charakterizující PB-I (krystalizace a druhé tání).....</i>	<i>41</i>
<i>Tab. 10: Celková krystalinita vzorků [%]</i>	<i>45</i>
<i>Tab. 11: Konkrétní hodnoty získané z tahové zkoušky.....</i>	<i>51</i>
<i>Tab. 12: Hodnoty dosažené rázové houževnatosti [kJ/m^2].....</i>	<i>52</i>

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Materiálový list polypropylenu Total PPH 4026

Příloha 2: Materiálový list polybutenu-1 Koattro PB 0300M

Příloha 3: Materiálový list Millad 3988, Milliken Chemical

PŘÍLOHA 1: MATERIÁLOVÝ LIST POLYPROPYLENU TOTAL

PPH 4026

SONGHAN

Plastic Technology Co., Ltd.

www.lookpolymers.com email : sales@lookpolymers.com

Total PPH 4026 Polypropylene Homopolymer, Film

Category : Polymer , Film , Thermoplastic , Polypropylene (PP) , Polypropylene, Film Grade

Material Notes:

Polypropylene PPH 4026 is a homopolymer polypropylene with a Melt Flow index of 3 g/10 min for the cast extrusion of films with outstanding stiffness and heat resistance. Polypropylene PPH 4026 is intended for applications like hot fill food packaging, labeling, twist or lamination films. Information provided by Total Petrochemicals.

Order this product through the following link:

http://www.lookpolymers.com/polymer_Total-PPH-4026-Polypropylene-Homopolymer-Film.php

Physical Properties	Metric	English	Comments
Specific Gravity	0.905 g/cc	0.905 g/cc	ISO 1183
Bulk Density	0.525 g/cc	0.0190 lb/in ³	ISO 1183
Thickness	50.0 microns	1.97 mil	
Melt Flow	3.0 g/10 min @Load 2.16 kg, Temperature 230 °C	3.0 g/10 min @Load 4.76 lb, Temperature 446 °F	ISO 1133

Mechanical Properties	Metric	English	Comments
Hardness, Rockwell R	95	95	ISO 2039-2
Film Tensile Strength at Yield, MD	31.0 MPa	4500 psi	ISO 527-3
Film Tensile Strength at Yield, TD	29.0 MPa	4210 psi	ISO 527-3
Tensile Strength, Yield	39.0 MPa	5660 psi	ISO 527-2
Film Elongation at Break, MD	470 %	470 %	ISO 527-3
Film Elongation at Break, TD	580 %	580 %	ISO 527-3
Elongation at Yield	9.0 %	9.0 %	ISO 527-2
Tensile Modulus	2.05 GPa	297 ksi	ISO 527-2
Flexural Modulus	2.00 GPa	290 ksi	ISO 178
Izod Impact, Notched (ISO)	5.00 kJ/m ²	2.38 ft-lb/in ²	ISO 180
Charpy Impact, Notched	0.600 J/cm ²	2.86 ft-lb/in ²	ISO 179
Elmendorf Tear Strength, MD	0.600 g/micron	15.2 g/mil	ISO 6383-2
Elmendorf Tear Strength, TD	9.00 g/micron	229 g/mil	ISO 6383-2
Dart Drop Test	80.0 g	0.176 lb	ISO 7765-1

SONGHAN

Plastic Technology Co., Ltd.

www.lookpolymers.com email : sales@lookpolymers.com

Mechanical Properties	Metric	English	Comments
Film Tensile Strength at Break, MD	35.0 MPa	5080 psi	ISO 527-3
Film Tensile Strength at Break, TD	35.0 MPa	5080 psi	ISO 527-3
Thermal Properties	Metric	English	Comments
Melting Point	165 °C	329 °F	ISO 3146
Deflection Temperature at 0.46 MPa (66 psi)	110 °C	230 °F	120°C per hour; ISO 752
Deflection Temperature at 1.8 MPa (264 psi)	60.0 °C	140 °F	120°C per hour; ISO 752
Vicat Softening Point	97.0 °C	207 °F	50°C per hour; ISO 306
	@Load 5.10 kg	@Load 11.2 lb	
	153 °C	307 °F	50°C per hour; ISO 306
	@Load 1.02 kg	@Load 2.25 lb	
Optical Properties	Metric	English	Comments
Haze	14 %	14 %	ISO 14782
Gloss	51 %	51 %	at 45°; ASTM D2457

Contact Songhan Plastic Technology Co.,Ltd.Website : www.lookpolymers.comEmail : sales@lookpolymers.com

Tel : +86 021-51131842

Mobile : +86 13061808058

Skype : lookpolymers

Address : United North Road 215,Fengxian District, Shanghai City,China

PŘÍLOHA 2: MATERIÁLOVÝ LIST KOATTRO PB 0300M

Technical Data Sheet

Koattro PB 0300M

Polybutene-1

**Product Description**

Polybutene-1 grade *Koattro* PB 0300M is a semi-crystalline homopolymer, which is used where creep, environmental stress crack resistance and elevated temperature performance are key requirements.

This polymer is highly compatible with polypropylene due to its similar molecular structure. It is used to improve mechanical properties at elevated temperatures. It is less compatible in blends with polyethylene but it is still easily dispersible. It forms a 2 phase structure which is the basis of the seal peel technology for easy-opening packaging applications.

Its relatively slow kinetics of crystallization allow for an excellent wetting behavior. Its highly shear-sensitive flow behavior means that it remains easily dispersible also in even more incompatible polymers like thermoplastic elastomers.

Regulatory Status

For regulatory compliance information, see *Koattro* PB 0300M [Product Stewardship Bulletin \(PSB\) and Safety Data Sheet \(SDS\)](#).

This grade is not intended for medical and pharmaceutical applications.

Status	Commercial: Active
Availability	Africa-Middle East; Asia-Pacific; Australia and New Zealand; Europe; North America; South & Central America
Application	Peelable Film; Specialty Film
Market	Flexible Packaging; Rigid Packaging
Processing Method	Cast Film
Attribute	Homopolymer; Medium Stiffness

Typical Properties	Nominal Value	Units	Test Method
Physical			
Melt Flow Rate			
(190 °C/2.16 kg)	4	g/10 min	ISO 1133-1
(190 °C/10.0 kg)	70	g/10 min	ISO 1133-1
Density	0.915	g/cm ³	ISO 1183-1
Mechanical			
Flexural Modulus	450	MPa	ISO 178
Tensile Strength at Break	35	MPa	ISO 8986-2
Tensile Elongation at Break	300	%	ISO 8986-2
Thermal			
Melting Temperature			
Tm1	127	°C	ISO 11357-3
Tm2	116	°C	ISO 11357-3
Tm2 corresponds with the melting point of crystalline form 2 which is measured immediately after solidification. Tm2 corresponds with the melting point available for each batch on the Certificate of Analysis (COA).			

Notes

Mechanical properties are measured on specimens conditioned for 10 days at 23°C

These are typical property values not to be construed as specification limits.

Processing Techniques

Recommended processing temperatures: 170 °C to 220 °C.

In cases where higher temperatures are required, please contact your appropriate technical contact for support.

Specific recommendations for resin type and processing conditions can only be made when the end use, required properties and fabrication equipment are known.

Product Storage and Handling

- Product should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light
- Improper storage may bring damage to the packaging and can negatively affect the quality of this product
- Keep material completely dry for good processing

Further Information**Health and Safety:**

The resin is manufactured to the highest standards, but special requirements apply to certain applications such as food end-use contact and direct medical use. For specific information on regulatory compliance contact your local representative.

Workers should be protected from the possibility of skin or eye contact with molten polymer. Safety glasses are suggested as a minimal precaution to prevent mechanical or thermal injury to the eyes.

Molten polymer may be degraded if it is exposed to air during any of the processing and off-line operations. The products of degradation may have an unpleasant odor. In higher concentrations they may cause irritation of the mucous membranes. Fabrication areas should be ventilated to carry away fumes or vapours. Legislation on the control of emissions and pollution prevention should be observed.

The resin will burn when supplied with excess heat and oxygen. It should be handled and stored away from contact with direct flames and/or ignition sources. While burning, the resin contributes high heat and may generate a dense black smoke.

Recycled resins may have previously been used as packaging for, or may have otherwise been in contact with, hazardous goods. Converters are responsible for taking all necessary precautions to ensure that recycled resins are safe for continued use.

For further information about safety in handling and processing please refer to the Safety Data Sheet.

Conveying:

Conveying equipment should be designed to prevent production and accumulation of fines and dust particles that are contained in polymer resins. These particles can under certain conditions pose an explosion hazard. Conveying systems should be grounded, equipped with adequate filters and regularly inspected for leaks.

Storage:

The resin is packed in 25 kg bags, octabins or bulk containers protecting it from contamination. If it is stored under certain conditions, i. e. if there are large fluctuations in ambient temperature and the atmospheric humidity is high, moisture may condense inside the packaging. Under these circumstances, it is recommended to dry the resin before use. Unfavorable storage conditions may also intensify the resin's slight characteristic odor.

Resin should be protected from direct sunlight, temperatures above 40°C and high atmospheric humidity during storage. Higher storage temperatures may reduce the storage time.

The information submitted is based on our current knowledge and experience. In view of the many factors that may affect processing and application, these data do not relieve processors of the responsibility of carrying out their own tests and experiments; neither do they imply any legally binding assurance of certain properties or of suitability for a specific purpose. This information does not remove the obligation of the customer to inspect the material on arrival and notify us of any faults immediately. It is the responsibility of those to whom we supply our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed.

Company information

For further information regarding the LyondellBasell company, please visit <http://www.lyb.com/>.

© LyondellBasell Industries Holdings, B.V. 2018

Disclaimer

Information in this document is accurate to the best of our knowledge at the date of publication. The document is designed to provide users general information for safe handling, use, processing, storage, transportation, disposal and release and does not constitute any warranty or quality specification, either express or implied, including any warranty of merchantability or fitness for any particular purpose. Users shall determine whether the product is suitable for their use and can be used safely and legally.

In addition to any prohibitions of use specifically noted in this document, LyondellBasell may further prohibit or restrict the sale of its products into certain applications. For further information, please contact a LyondellBasell representative.

Trademarks

The Trademark referenced within the product name is owned or used by the LyondellBasell family of companies.

PŘÍLOHA 3: MATERIÁLOVÝ LIST MILLAD 3988, MILLIKEN CHEMICAL

MILLAD® 3988
MSDS Number: 360102

Page 1
March 22, 2001

MATERIAL SAFETY DATA SHEET



1. CHEMICAL PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

Product Identification

Product Name: MILLAD® 3988
Chemical Family: Sorbitol acetal
CAS Number: Blend

Company Identification

Milliken Chemical
P.O. Box 817
1440 Campton Road
Inman, SC 29349 USA
1-864-472-9041 (For questions and emergencies)
1-800-424-9300 or 1-703-527-3887 (CHEMTREC)



PRODUCT USE:

Plastic additive

2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

<u>Chemical Name</u>	<u>Amount</u>	<u>CAS Number</u>
3,4-DIMETHYLBENZYLIDENE SORBITOL		135861-56-2
WATER		7732-18-5

(See Section 8 for exposure guidelines)

(See Section 15 for regulatory information)

UNCONTROLLED DOCUMENT



MILLAD® 3988
MSDS Number: 360102

Page 2
March 22, 2001

3. HAZARDS IDENTIFICATION

```
***** EMERGENCY OVERVIEW *****
*
*                                     CAUTION
*
* As with most powdered materials, explosive mixtures
* can be formed at sufficient concentrations of dust
* with air. The health hazards of this product
* should be low under normal industrial and
* commercial uses.
*
*****
```

HMIS Rating - Health: 0
Flammability: 1
Reactivity: 0
Personal Protection Index: B

POTENTIAL HEALTH EFFECTS

EYE:

Dust may be irritating to the eye. Not known to cause permanent injury to eye tissue.

SKIN:

May cause slight irritation. Prolonged or repeated contact may irritate the skin and cause a skin rash (dermatitis).

INHALATION:

Dust may be slightly irritating to respiratory tract

INGESTION:

No hazards expected in normal industrial use

4. FIRST AID MEASURES

EYE CONTACT FIRST AID:

In case of contact, immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes. Get medical attention if irritation develops or persists.

SKIN CONTACT FIRST AID:

Wash affected area with large amounts of soap and water. Get medical attention if irritation develops or persists.

UNCONTROLLED DOCUMENT



MILLAD® 3988
MSDS Number: 360102

Page 3
March 22, 2001

(section 4 continued)

INHALATION FIRST AID:

If exposed to excessive levels of dust, remove to fresh air. Get medical attention if cough or other symptoms develop.

INGESTION FIRST AID:

If swallowed, immediately give 2 glasses of water. Contact a physician. Never give anything by mouth to an unconscious person.

5. FIRE FIGHTING MEASURES

FLAMMABLE PROPERTIES

COC Flash Point: N/A

Autoignition Temperature: N/A

FLAMMABLE LIMITS IN AIR

LEL: N/A

UEL: N/A

EXTINGUISHING MEDIA:

Water, carbon dioxide, foam or dry powder. Use water spray to cool fire exposed containers.

FIRE & EXPLOSION HAZARDS:

Explosive mixtures can be formed with sufficient concentrations of dust combined with air. The dust explosion class for this product is St1. The minimum Explosible Concentration was determined to be 15 g/m3.

FIRE FIGHTING INSTRUCTIONS:

As in any fire, wear self-contained breathing apparatus pressure-demand MSHA/NIOSH (approved or equivalent) and full protective gear. Avoid breathing smoke, fumes, and decomposition products.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

SAFEGUARDS (PERSONNEL):

If excessive dust is created, wear dust mask or respirator to keep exposure below the Permissible Exposure Level for particulate matter. Wear safety goggles.

SPILL PROCEDURE:

Contain spilled material. Take up and place in secure closed containers. All waste materials should be packaged, labeled, and transported in accordance with all national, state/provincial, and local requirements.

UNCONTROLLED DOCUMENT



MILLAD® 3988
MSDS Number: 360102

Page 4
March 22, 2001

(section 6 continued)

INITIAL CONTAINMENT:

Contain spilled material. All waste materials should be packaged, labeled, and transported in accordance with all national, state/provincial, and local requirements.

7 HANDLING AND STORAGE

HANDLING (PERSONNEL):

Avoid prolonged contact with skin or eyes. Do not handle in a manner that creates excessive dust.

HANDLING (PHYSICAL ASPECTS):

Provide appropriate ventilation. Secure container after each use. Avoid extreme temperatures.

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

ENGINEERING CONTROLS:

Good general ventilation should be sufficient to control airborne levels.

EYE / FACE PROTECTION REQUIREMENTS:

Chemical goggles are recommended to avoid contact with eyes.

SKIN PROTECTION REQUIREMENTS:

For brief contact, normal work attire should be sufficient. When prolonged or frequently repeated contact could occur, use protective clothing impervious to this material.

RESPIRATORY PROTECTION REQUIREMENTS:

Under normal use conditions, with adequate ventilation, no special respiratory protective equipment is required. If airborne concentrations exceed the OSHA exposure limit for dust, a NIOSH approved dust mask is recommended.

EXPOSURE GUIDELINES:

Particulates not otherwise regulated

Recommended Exposure Limit: 5 mg/m³

OSHA TWA: 15 mg/m³

UNCONTROLLED DOCUMENT



MILLAD® 3988
MSDS Number: 360102

Page 5
March 22, 2001

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

FORM: Powder
COLOR: White
ODOR: No odor
SOLUBILITY IN WATER ...: Nil
% VOLATILES: <1 (water) % @ 100

STABILITY AND REACTIVITY

STABILITY:

This product is stable at ambient conditions

POLYMERIZATION:

Hazardous polymerization will not occur

INCOMPATIBILITY WITH OTHER MATERIALS:

Avoid contact with acids and oxidizing agents

DECOMPOSITION:

Decomposition may produce fumes, smoke, oxides of carbon and hydrocarbons

TOXICOLOGICAL INFORMATION

MILLAD® 3988

Test Code: Skir nsitization
Species: Guinea
Results: Not a sitizer

Test Code: Primary Ocular Irritation and Reversibility
Species: Rabbit
Results: Application of Millad® 3988 provoked a weak irritation

Test Code: 13 Week Oral Toxicity
Species: Rat
Results: 2000 ppm is considered the no effect leve

ECOLOGICAL INFORMATION

UNCONTROLLED DOCUMENT



MILLAD® 3988
 MSDS Number: 360102

Page 6
 March 22, 2001

section 12 continued)

MILLAD® 3988

Test Code: Acute Toxicity (48 Hours)
 Species: Daphnia
 Results: EC50 was estimated to be higher than the limit of solubility.

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

WASTE DISPOSAL:

All waste materials should be packaged, labeled, and transported in accordance with all national, state/provincial, and local requirements

TRANSPORTATION INFORMATION

PRODUCT LABEL MILLAD® 3988
 D.O.T. HAZARD CLASS .. Non-Hazardous

REGULATORY INFORMATION

CHEMICAL INVENTORY INFORMATION:

This material or all of its components are listed on the Inventory of Existing Chemical Substances under the Toxic Substance Control Act (TSCA).

OTHER INFORMATION

REASON FOR ISSUE ...: Regulatory Databases Updated
 PREPARED BY: Nathan Mehl
 APPROVED BY: Nathan Mehl
 TITLE: R&D Associate
 APPROVAL DATE: February 15, 2001
 SUPERCEDES DATE: October 26, 2000
 MSDS NUMBER: 360102

 The information contained in this Material Safety Data Sheet is furnished without warranty, expressed or implied, except that it is accurate to the best knowledge of Milliken Chemical. The data on this sheet are related only to the specific material designated herein. Milliken Chemical assumes no legal responsibility for use or reliance upon these data.

END OF MSDS

UNCONTROLLED DOCUMENT

