

Přehled selektivních nukleačních činidel pro izotaktický polypropylen

Bc. Charlota Váňová

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. Charlota Váňová**
Osobní číslo: **T21434**
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Přehled selektivních nukleačních činidel pro izotaktický polypropylen**

Zásady pro vypracování

Cílem diplomové práce je připravit ex-situ nukleační činidla (NČ) a otestovat efektivitu nukleace izotaktického polypropyleny. V rámci testování efektivitu nukleace budou ex-situ NČ porovnávána i s konvenčním NČ. Nukleované a nenukleované vzorky budou charakterizovány za pomoci DSC, flash-DSC, WAXD a popsány základní mechanické vlastnosti.

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

Seznam doporučené literatury:

- KARGER-KOCSIS, Jozsef a Barany TAMAS, 2019. Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites [online]. Springer International Publishing [cit. 2020-06-10]. ISBN 978-3-030-12903-3.
- REN, Xiao-Qiong a Yue-Fei ZHANG, 2019. Effects of different metal salts of aliphatic dicarboxylic acids on the formation of β -crystalline form in isotactic polypropylene. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 137(2), 563-573. doi: 10.1007/s10973-018-7958-4
- LIBSTER, Dima, Abraham ASERIN a Nissim GARTI, 2007. Advanced nucleating agents for polypropylene. Polymers for Advanced Technologies [online]. 18(9), 685-695. ISSN 10427147. doi: 10.1002/pat.970
- BLOMENHOFER, Markus et al., 2005. "Designer" Nucleating Agents for Polypropylene. Macromolecules [online]. 38(9), 3688-3695. ISSN 0024-9297. doi:10.1021/ma0473317

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Soňa Zenzingerová**
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, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Cílem diplomové práce je připravit ex-situ nukleační činidla a otestovat efektivitu nukleace izotaktického polypropylenu.

V teoretické části práce vysvětluje průběh krystalizace, popisuje vlastnosti použitého materiálu polypropylenu a nukleačních činidel.

V experimentální části této práce jsou vybrána dvě ex-situ syntetizovaná nukleační činidla smíchána s polymerní matricí a je zkoumána efektivita jejich předpokládané selektivní nukleace. Jako třetí testované nukleační činidlo bylo vybráno komerčně používané, pro srovnání s laboratorně syntetizovanými. U vytvořených směsí a byl porovnáván vliv jednotlivých nukleačních činidel na teplotních vlastnosti za pomoci konvenční a flash diferenciální skenovací kalorimetrie. Širokoúhlá rentgenová difrakce poskytuje informace o vlivu jednotlivých nukleačních činidel na polymorfní složení směsí. Série mechanických testování doplňuje získané poznatky z předchozích analýz. V této práci je dále porovnáván vliv technologie zpracování vstřikování a lisování na mechanické vlastnosti a polymorfní složení. Nukleované směsi byly porovnány v nenukleovaném materiálem.

Klíčová slova: polypropylen, β -nukleační činidla, neizotermní krystalizace, DSC, FDSC, vstřikování, lisování

ABSTRACT

This thesis aims to prepare ex-situ nucleating agents (NA) and test the nucleation efficiency of isotactic polypropylene.

The theoretical part of the thesis explains the crystallization process and describes the properties of the polypropylene and the nucleating agents.

In the experimental part of this thesis, two ex-situ synthesized nucleating agents are mixed with the polymer matrix, and the efficiency of their predicted selective nucleation is investigated. A commercially used nucleating agent was selected as the third nucleating agent tested for comparison with laboratory-synthesized ones. For the created blends, the effect of each nucleating agent on the thermal properties is carried out using conventional and flash differential scanning calorimetry. Wide-angle X-ray diffraction provides information on individual nucleating agents' effect on the blends' polymorphic composition. Series of mechanical testing complement the knowledge gained from previous analyses. This work also compares the effect of injection moulding and compression moulding processing technology on mechanical properties and polymorphic composition. The nucleated blends were compared with the non-nucleated material.

Keywords: polypropylene, β -nucleating agent, crystallization, DSC, FDSC, injection moulding, compression moulding

PODĚKOVÁNÍ

Zde bych chtěla poděkovat vedoucí mé diplomové práce Ing. Soně Zenzingerové, za trpělivost a neocenitelnou pomoc během vypracování mé diplomové práce. Ráda bych také vyjádřila své upřímné poděkování mé rodině a nejbližšímu okolí za neustálou podporu a povzbuzení během celého mého studia.

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYPROPYLEN	13
1.1 STEREOIZOMERIE POLYPROPYLENU.....	13
1.2 MORFOLOGIE POLYPROPYLENU.....	15
1.2.1 Řízení morfologie.....	15
1.2.2 Polymorfismus polypropylenu	15
2 KRYSTALIZACE	18
2.1 ZÁKLADNÍ PRINCIPY KRYSTALIZACE	18
2.2 POPIS POLYMERNÍ KRYSTALIZACE.....	19
3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA	21
3.1 DRUHY NUKLEAČNÍCH ČINIDEL	22
3.1.1 Specifická NČ	22
3.1.2 Nespecifická NČ	23
4 METODY TESTOVÁNÍ	24
4.1 KONVENČNÍ DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	24
4.2 FLASH DSC	25
4.3 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE	25
4.4 TAHOVÁ ZKOUŠKA	26
4.5 RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST	26
II PRAKTICKÁ ČÁST	27
5 CHARAKTERISTIKA MATERIÁLŮ A TESTOVÁNÍ	28
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	28
5.2 VÝROBA SMĚSÍ.....	28
5.3 PŘÍPRAVA TĚLÍSEK	29
5.3.1 Širokouhlá rentgenová difrakce	30
5.3.2 Rázová houževnatost.....	30
5.4 POUŽITÉ METODY	30
5.4.1 DSC a Flash DSC.....	30
5.4.2 Širokouhlá rentgenová difrakce	32
5.4.3 Rázová houževnatost.....	33
5.4.4 Tahová zkouška.....	33
6 DISKUZE VÝSLEDKŮ	35
6.1 POLYMORFNÍ SLOŽENÍ SMĚSI.....	35
6.2 TEPLOTNÍ CHARAKTERISTIKA VYTVOŘENÝCH SMĚSÍ.....	39

6.2.1	Neizotermní krystalizace.....	39
6.2.2	Vyhodnocení tání	42
6.3	MECHANICKÉ TESTOVÁNÍ	47
6.3.1	Tahová zkouška.....	47
6.3.2	Rázová houževnatost.....	51
ZÁVĚR		52
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		53
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		60
SEZNAM OBRÁZKŮ		62
SEZNAM TABULEK.....		64
SEZNAM PŘÍLOH.....		65

ÚVOD

Polypropylen (zkr. PP) je polymorfní termoplast, který je využíván v mnoha oblastech průmyslové výroby a každodenního života. Od chvíle, kdy byl uveden do průmyslové výroby v Itálii v roce 1957, se stal po pouhé dekádě celosvětově nejoblíbenějším druhem v plastikářském průmyslu. [1] Mezi jeho výhody se řadí nízká cena, snadná zpracovatelnost, vysoká chemická odolnost a odolnost vůči vlhkosti, stejně jako dobré mechanické vlastnosti. Existuje však také mnoho nedostatků omezujících aplikaci, proto pro získání uspokojivých vlastností je nutné PP upravit. V současné době je jednou z neúčinnějších metod modifikace přidání velmi malého množství nukleačních činidel (zkr. NČ). [2,3,4,5]

Polypropylen vyniká schopností tvořit čtyři krystalické modifikace, známé jako α , β , γ fáze a tzv. smektická δ fáze. Při běžné krystalizaci vzniká pouze nejstabilnější α fáze, zatímco β a γ fáze se tvoří v menším množství, které se za určitých podmínek mohou rekrystalizovat na α fázi. [2]

Od 60. let 20. století, co Keith [6] a Turner-Jones [7] poprvé objevili β krystalickou formu PP, upoutala pozornost mnoha výzkumníků díky svým jedinečným vlastnostem. Pro získání lepší tažnosti a houževnatosti materiálu lze modifikací vytvořit metastabilní β fázi, která výrazně přispívá k dosažení těchto požadovaných vlastností. [8, 14]

Jak bylo zmíněno výše, neúčinnější metodou modifikace PP je použití nukleačních činidel. Shi et al. [9, 10] použili soli vápníku kyseliny pimelové a dalších mastných kyselin jako dvousložková NČ, která otevřela nové pole základního výzkumu β NČ pro PP. Dou Qiang a jeho spolupracovníci provedli mnoho výzkumů týkajících se soli alifatických dikarboxylových kyselin. [11, 12, 13],

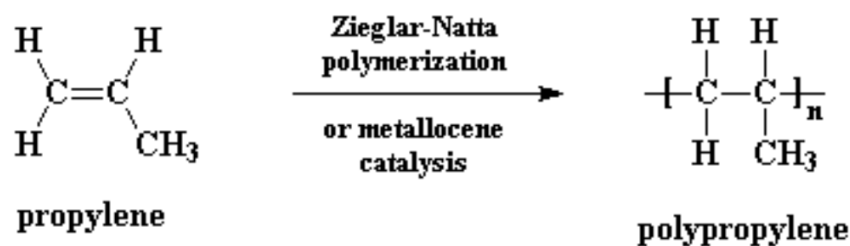
Avšak nejen přidáním NČ lze modifikovat vlastnosti polymorfních materiálů. Metoda vstřikování je často používanou metodou pro zpracování polymerů. Tato technologie umožňuje vyrábět výrobky s vysokou přesností a reprodukovatelností mechanických a fyzikálních vlastností. Lisování polymerů zlepšuje mechanické vlastnosti, ale snižuje některé fyzikální vlastnosti, jako je odolnost proti praskání. Proto je nutné zohlednit vliv lisování na vlastnosti polymeru a volit vhodné parametry procesu. [17]

Cílem této diplomové práce bylo zkoumání vlivu dvou selektivních NČ na bázi solí kyseliny pimelové a ftalové, a jednoho komerčního NČ. Dalším cílem je porovnání dvou zpracovatelských technologií na fázové složení a mechanické vlastnosti nukleovaného a nenukleovaného polypropylenu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYPROPYLEN

Polypropylen je hojně používaný termoplastický polyolefin s širokou škálou vlastností. Tento polymer je součástí skupiny polyolefinů. PP je syntetizován z propylenu za pomoci Ziegler-Nattových nebo metallocenových katalyzátorů (*Obr. 1*). Na jeho fyzikální a chemické vlastnosti má zásadní vliv takticita neboli uspořádání bočních skupin monomeru, která je ovlivněna právě způsobem polymerace pomocí katalyzátorů [2]

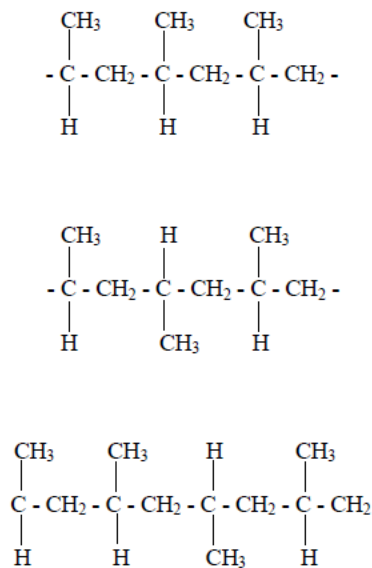


Obr. 1 Polymerace polypropylenu [43]

1.1 Stereoizomerie polypropylenu

Existují tři možnosti konfigurace propojení nepravidelných molekul propylenu do hlavního polymerního řetězce: hlava-hlava, hlava-pata a pata-pata. Z těchto konfigurací je preferováno propojení hlava-pata, kterého je dosaženo pomocí výše zmíněných stereospecifických Ziegler-Nattových nebo metallocenových katalyzátorů. Propojení hlava-hlava nebo pata-pata by narušilo pravidelnou výměnu postranních methylenových skupin v řetězci a vedlo by k horším vlastnostem materiálu, jako je například výrazný pokles teploty tání. [2]

Obecně lze říci, že PP se nejčastěji vyskytuje v izotaktické formě (zkr. iPP), kdy jsou všechny methylenové skupiny uspořádány stejným způsobem na obou stranách řetězce polymeru. PP může také existovat v syndiotaktické formě (zkr. sPP) nebo v ataktické formě (zkr. aPP), ale ty jsou mnohem méně běžné. Syndiotaktický PP má monomery uspořádané pravidelně, ale ne stejně na obou stranách řetězce, což mu dává některé vlastnosti mezi izotaktickým a ataktickým polypropylenem. Ataktický PP má monomery uspořádané náhodně. [2] Uspořádání methylenových skupin a z nich vyplývající takticita jsou znázorněny na *Obr. 2*.



Obr. 2 Struktury polypropylenu, shora dolů: izotaktická, syndiotaktická, ataktická [37]

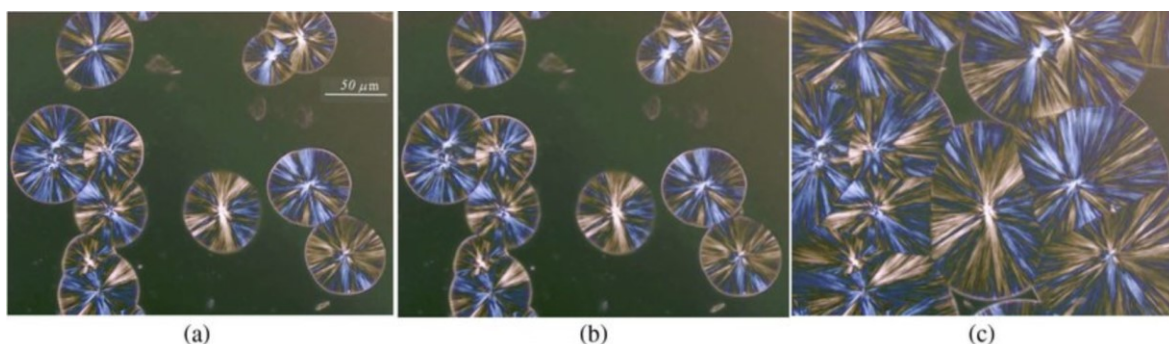
Vysoká takticita PP, konkrétně izotaktická struktura, se projevuje vyšším stupněm krystalického uspořádání molekul. To znamená, že tyto molekuly jsou pevněji spojeny do krystalických struktur. Daný jev je spojen s nárůstem celkové krystalinity, teploty krystalizace, a také s vyšší rázovou houževnatostí, protože díky bočním řetězcům se zvyšuje schopnost materiálu absorbovat rázovou energii bez přetrhnutí nebo lámání [15, 38]

Izotaktický PP se využívá při výrobě široké škály výrobků, jako jsou potravinářské obaly, lékařské pomůcky, automobilové díly, stavební materiály a mnoho dalšího. Díky svým vlastnostem může nahradit kovy a dřevo v mnoha průmyslových aplikacích, a proto se stává stále oblíbenějším materiálem v různých odvětvích průmyslu. [15]

Na druhé straně méně taktická forma polypropylenu s ataktickou strukturou má nižší hustotu, jelikož kvůli nepravidelnosti bočních řetězců vzniká v materiálu větší volný objem mezi hlavními řetězci. Tento větší volný objem také snižuje teplotu tání, pevnost a modul pružnosti, protože mezimolekulární vazby nejsou tak pevné. Proto ataktický polypropylen nachází uplatnění v adhezivním průmyslu. Zvýšené množství ataktické části v převážně izotaktické variantě PP zvyšuje rázovou houževnatost při pokojové teplotě, nicméně dochází je snížení pevnosti a k tvorbě zákalu. [2, 15]

1.2 Morfologie polypropylenu

Morfologie PP se odvíjí od způsobu výroby a podmínek zpracování. Obecně platí, že PP může mít jak amorfni, tak krystalickou morfologii, což z něho činí semikrystalický materiál. V krystalické struktuře PP jsou nejmenší krystaly velké jen několik nanometrů. Tato krystalická struktura je tvořena spirálovitými řetězci, které se překládají do uspořádaných ploch, nazývaných lamely. Tyto lamely mají tloušťku 2 až 50 nm a plošně $\sim 10^4$ nm. Sfěrolity zobrazené na *Obr. 3* jsou makrostruktury vytvářené lamelárním růstem polypropylenu v radiálním směru. Tyto sfěrolity jsou pozorovatelné v polarizovaném světle a vytvářejí charakteristický vzor maltézského kříže. Velikost sfěrolitů se pohybuje mezi 1 a 50 μm . [16]



Obr. 3 Mikrofotografie typických sfěrolitů v polypropylenovém vzorku během izotermní krystalizace [62]

1.2.1 Řízení morfologie

Pro dosažení požadované morfologie u semikrystalických polymerů se využívají různé metody. Mezi nejvýznamnější metody se řadí změny podmínek zpracování a aplikace nukleačních činidel. Tyto faktory mají vliv na rychlost krystalizace a velikost a typ krystalů, které následně ovlivňují vlastnosti materiálu. [21]

Během vstřikování je možné ovlivňovat morfologii pomocí změn teploty formy, vstřikovacího profilu a tlaku vstřiku, také je možné využití teplotního gradientu. Postup teplotního gradientu spočívá v aplikaci vysoké teploty v oblasti blízko vstřikovací brány a nižší teploty v oblasti blízko chladicích kanálků. [20]

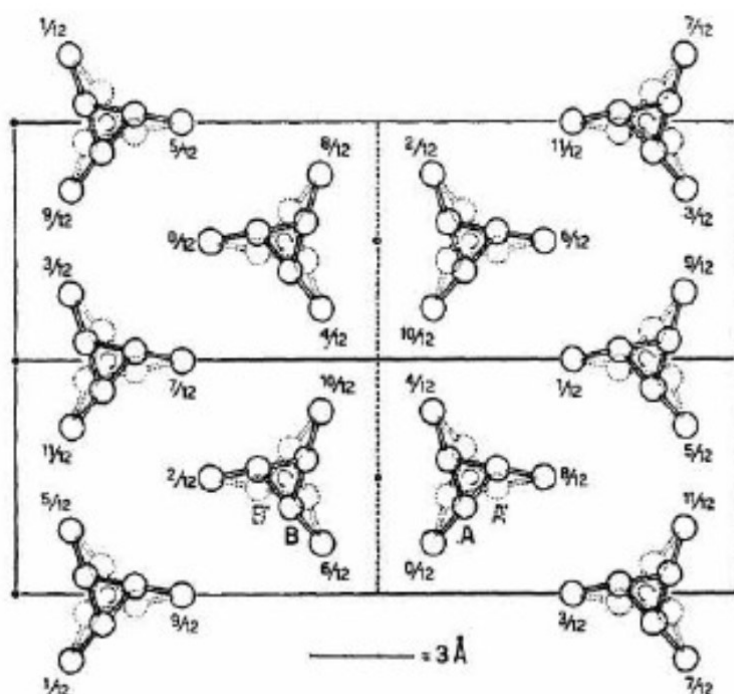
1.2.2 Polymorfismus polypropylenu

Schopnost polymeru vytvářet různé krystalické struktury s odlišnými vlastnostmi označujeme jako tzv. polymorfismus. Tyto krystalické struktury mají odlišné rozměry a charakteristické vlastnosti. Polypropylen může vykazovat čtyři různé morfologické struktury, fáze, které se označují jako α fáze s monoklinickou strukturou, trigonální β fáze,

ortorombická γ fáze a tzv. smektická fáze, kdy během prudkého ochlazení dochází ke vzniku nepravidelných drobných krystalitů. Tyto fáze mohou současně existovat v jednom materiálu a měnit se v závislosti na vnějších podmínkách. [2]

α fáze

Při běžných zpracovatelských podmínkách vzniká α fáze, což je primární krystalická struktura zobrazená na Obr. 4. Polymerní řetězce v této modifikaci jsou uspořádány do spirálovitých struktur v rámci monoklinické krystalové mřížky, přičemž vytvářejí lamely o tloušťce 5–20 nm. Tato fáze se vyznačuje nejen vyšší teplotou tání okolo 170 °C, ale také nízkou objemovou hmotností krystalů, která činí 946 kg/m³. [2, 15]

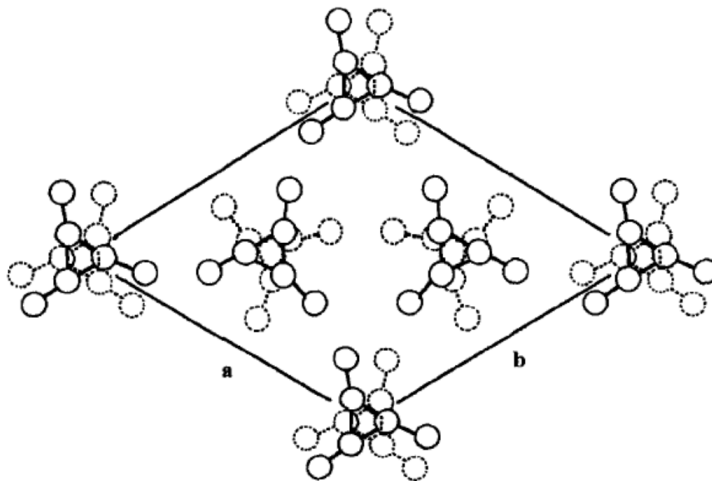


Obr. 4 Struktura krystalu α fáze [5]

β fáze

Druhým typem krystalické fáze PP je β fáze, která se vyznačuje největší rázovou pevností, největším prodloužením při přetržení a nejvyšší teplotou tepelné deformace mezi všemi známými krystalickými strukturami PP. Existuje několik metod, které umožňují získání β fáze PP, včetně krystalizace v teplotním gradientu, krystalizace vyvolané smykem a přidáním β nukleačních činidel. [2, 24]

Použití teplotního gradientu ovlivňuje strukturu sférolitů a urychluje přeměnu taveniny na sférolity. Navíc bylo zjištěno, že β fáze preferuje nízké rychlosti růstu, vysoké teplotní gradienty a velké stupně přehřátí v tavenině. [24]



Obr. 5 Struktura krystalů β -fáze [22]

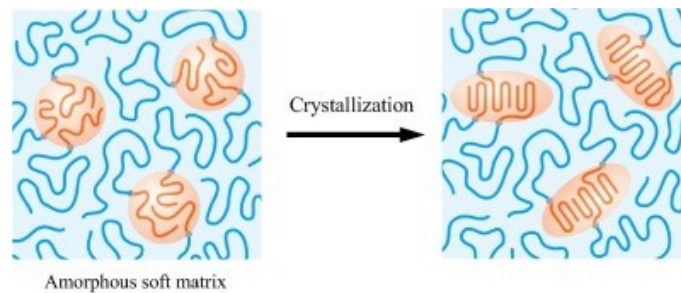
Dříve byla β -fáze považována za hexagonální krystalickou strukturu o rozměrech $a = 1,908$ nm, $c = 0,649$ nm, $\gamma = 120^\circ$, $\alpha = \beta = 90^\circ$. Nicméně, Mielle et.al. [23] a Lotz [25] později odhalili, že tvar krystalické mřížky je jiný, má trigonální podobu o rozměrech $a = b = 1,101$ nm a $c = 0,650$ nm se třemi isochirálními šroubovicemi. Tato forma má nižší teplotu tání ($T_m \approx 150^\circ\text{C}$) a hustotu ($\rho = 0,921$ g/cm³) než α fáze. Přidáním β nukleačních činidel lze dosáhnout největšího podílu β fáze. Pro získání této struktury jsou k dispozici různá nukleační činidla jako jsou například zinečnaté a vápenaté soli alifatických a aromatických dikarboxylových kyselin s vysokou termální stabilitou. β sférolity mají negativní dvojlom a v teplotním rozpětí 100–140 °C rostou až sedmkrát rychleji než sférolity α fáze. [25]

γ fáze

Za vysokého tlaku a použití nízkomolekulárních frakcí dochází k tvorbě γ fáze. Ortorombická mřížka této fáze se skládá ze dvou vrstev paralelních šroubovic s úhlem mezi jednotlivými vrstvami 80°. γ fáze vzniká spolu s α fází, která má velmi podobné rozměry. Při atmosférickém tlaku je přítomna pouze α fáze a s rostoucím tlakem se začíná tvořit γ fáze, takže dochází k jejich koexistenci. γ fáze se stává dominantní v případě, že překročíme tlakovou hranici 200 MPa. [2, 26]

2 KRYSTALIZACE

Proces krystalizace polymerů spočívá v uspořádání polymerních řetězců do krystalické struktury, jak je zobrazeno na *Obr. 6*, což vede ke zvýšení pevnosti, tuhosti a tepelné stability materiálu. Krystalizaci lze ovlivnit mnoha faktory, včetně teploty, tlaku, rychlosti ochlazování a přítomnosti jiných látek v materiálu. [27]



Obr. 6 Uspořádání polymerních řetězců do krystalické struktury [63]

2.1 Základní principy krystalizace

Aby mohlo dojít ke krystalizaci, musí se snížit tzv. Gibbsova volná energie (ΔG), tudíž musí změna entalpie (ΔH) být záporná; uvolňování tepla při formování krystalické mřížky je endotermní proces. Krystalizace je spojena se zvýšením uspořádanosti molekul a z tohoto důvodu musí být změna entropie (ΔS) záporná. Platí následující vztah (1) [18]:

$$\Delta G_V = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (1)$$

Pokud se jedná o materiál, který obsahuje amorfni a krystalickou složku, tak je nutné použít jinou rovnici (2), kde volná energie krystalické fáze musí být menší než volná energie amorfni fáze. [18]

$$\Delta G_V = G_K - G_A < 0 \quad (2)$$

Aby došlo k procesu krystalizace, musí být zajištěn dostatečně velký pokles entalpie (ΔH), který převýší termodynamickou změnu struktury charakterizovanou součinem změny teploty a entropie $T\Delta S$. [18]

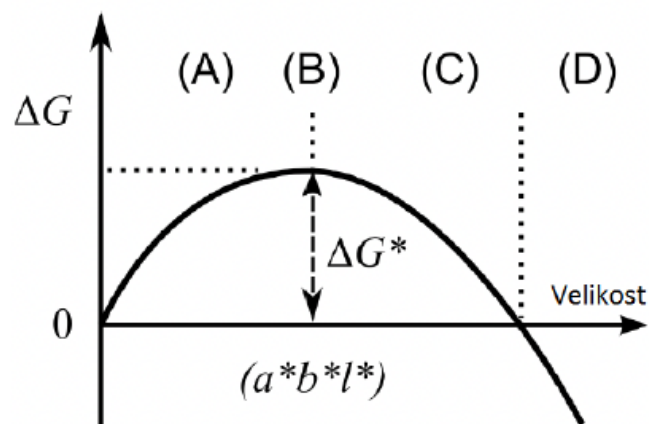
Obecně by měla krystalizace probíhat lehce pod teplotou tání (zkr. T_m), avšak u polymerních materiálů je nutné použít tzv. teplotu krystalizace (zkr. T_c), která je hlouběji pod bodem T_m . [18]

2.2 Popis polymerní krystalizace

Při krystalizaci polymerů dochází k vytvoření zárodečného jádra, které zahajuje růst krystalů. Proces krystalizace může být brzděn růstovým povrchem krystalu na zárodečném jádru, protože povrchová energie σ , kterou krystal způsobuje, je kladná a přispívá k celkové volné energii systému. Tento jev je výraznější u menších krystalů s větším měrným povrchem. Změnu volné energie ΔG při vzniku malého krystalu s určitými rozměry lze matematicky popsat rovnicí (3) [18]:

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

, kde ΔG [J] označuje množství energie potřebné pro vznik reálného krystalu, ΔG_V [$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$] je množství energie potřebné pro vznik neohrazeného krystalu na jednotku objemu. Povrchové volné energie σ_{ab} , σ_{al} , a σ_{bl} [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$] popisují energii potřebnou k vytvoření jednotkové plochy na rozhraní mezi krystaly, přičemž každá z nich se vztahuje ke své specifické ploše. Tyto veličiny jsou důležité pro popis procesu krystalizace v polymerech. [18]

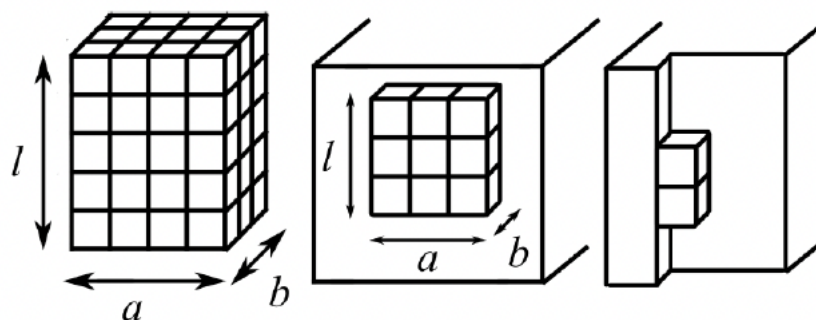


Obr. 7 Schématické znázornění změny Gibbsovy volné energie jako funkce velikosti zárodku A: podkritická oblast; B: kritický bod o rozměrech a^* , b^* , l^* ; C: nadkritická oblast; D: oblast stabilního zárodku (krystal); ΔG^* : nukleační bariéra [18]

Na obrázku (Obr. 7) je graficky znázorněna závislost Gibbsovy volné energie ΔG na velikosti zárodka, jak je popsáno v rovnici (3). Z obrázku lze vyčíst, že pro vytvoření stabilního krystalu je třeba překonat oblast s kladnou volnou energií ΔG a také nukleační bariéru ΔG^* . Tento bod na křivce představuje kritické rozměry a^* , b^* , l^* , kde je krystalizační volná energie nejvyšší. Rozměry zárodka se stávají nadkritickými po překonání bariéry v oblasti C, což vede ke snižování volné energie.

I přesto zůstává zárodek neúplným krystalem a růst není samovolný. Samovolný růst se spustí, když se volná energie dostane do záporné oblasti v oblasti D, z čehož vyplývá, že zárodek se stal stabilním malým krystalem, který může dále růst. [18]

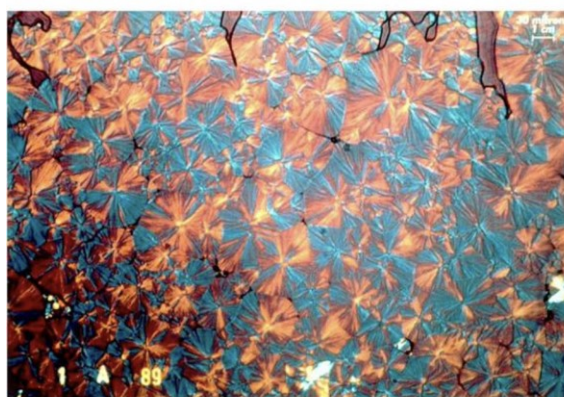
Zárodky krystalů vznikají díky tepelným fluktuacím, tedy náhodným výkyvům v uspořádání molekul v systému, během nichž se vytvářejí a rozpadají malé molekulové shluky s krystalickou strukturou. Existují tři typy zárodků zobrazené na *Obr. 8*, které jsou rozdílné místem svého vzniku: primární, které vznikají v prázdném prostoru, sekundární, které se vytvářejí na již existujících plochách krystalu a jsou dvourozměrné, a terciární, které vznikají na vnitřních hranách krystalu a jsou lineární. Vytvoření sekundárního zárodku je energeticky méně náročné než primárního zárodku, protože má menší povrchovou energii a nižší nukleační bariéru. [18]



Obr. 8 Typy zárodků zleva: primární, sekundární, terciární [18]

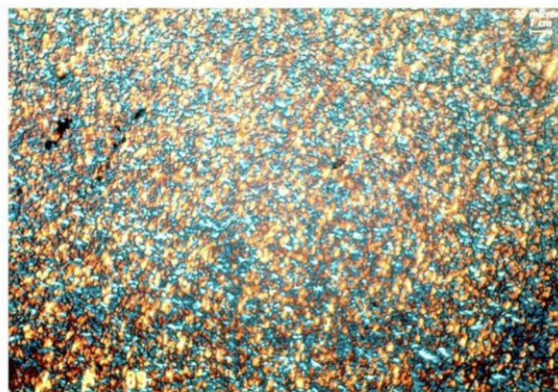
3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA

Nukleační činidla (zkr. NČ) jsou látky, které jsou přidávány do polymerů s cílem ovlivnit proces krystalizace. Tato činidla způsobují heterogenní nukleaci, což znamená, že vzniká více menších krystalů na cizích částicích přítomných v tavenině. Menší krystaly mají pozitivní vliv na mechanické vlastnosti polymeru a zlepšují jeho tuhost a ohybový modul. Přidání NČ umožňuje polymeru krystalizovat při vyšších teplotách, což znamená zrychlení výrobních cyklů a zvýšení produktivity výroby. Některá NČ jsou navíc zjasňovací, což znamená, že umožňují tvorbu tak malých krystalů, že se při průchodu mezi amorfni a krystalickou fází světlo neláme a materiál zůstává průhledný. Mezi běžně používaná nukleační činidla určená pro polypropylen se zařazuje kyselina adipová a benzoová nebo některé z jejich kovových solí, jakož i Millad 3988, který je používán jako zjasňovací činidlo v PP (Obr. 9). Přidání NČ je tedy jednoduchý a účinný prostředek pro řízení procesu krystalizace a zlepšení vlastností polymerů. [19]



Standard PP without clarifier

PP with Clarifying agent



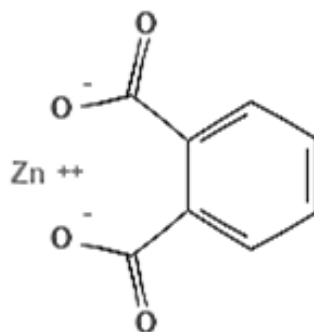
Obr. 9 Vlevo PP bez zjasňovače, vpravo PP se zjasňovačem [36]

3.1 Druhy nukleačních činidel

Způsoby, jakými lze rozlišovat NČ, se mohou lišit v závislosti na počtu fází, které při nukleaci podporují. Pokud se NČ podílí pouze na růstu jedné fáze bez ohledu na podmínky, které panují v systému, označuje se jako specifické. Na druhé straně, pokud NČ podporuje růst dvou nebo více fází, pak se nazývá nespecifickým.

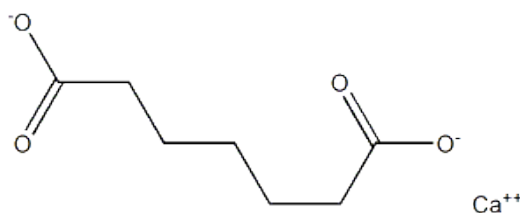
3.1.1 Specifická NČ

Mezi specifická NČ lze zařadit ftalát zinečnatý (*Obr. 10*), který je schopný selektivně indukovat nukleaci fáze β . V množstvích do 0,2 hm. % vykazuje vyšší účinnost než při vyšších koncentracích. Běžné přidání tohoto činidla vede k dosažení obsahu β fáze 74 %. Výzkum provedený Qinem a jeho kolegy [28] ukázal, že in situ reakcí prekursorů oxidu zinečnatého a kyseliny ftalové lze dosáhnout až 97% podílu β fáze v koncentracích od 0,05 do 0,4 hm. %.



Obr. 10 Struktura ftalátu zinečnatého [44]

Dalším specifickým NČ je pimelát vápenatý (*Obr. 11*), který je schopný produkovat vysoké množství β fáze v iPP již při nízkých koncentracích. [29] Podle Vargy a jeho kolegů [49] se při koncentraci 10 ppm v iPP vzorku vyskytuje 96,3 % β fáze z celkové krystalinity. Tento výsledek je srovnatelný s účinností dvousložkového β nukleačního činidla, které se skládá ze stearátu vápenatého a kyseliny pimelové.

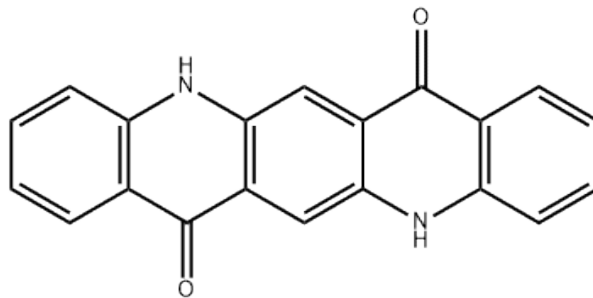


Obr. 11 Struktura vápenaté soli kyseliny pimelové [30]

3.1.2 Nespecifická NČ

Jedním ze nespecifických NČ je quinacridon (*Obr.12*). Lineární trans-quinacridon byl poprvé použit Leugeringem [33] a Duswalt a Coxem [35] k výrobě β modifikovaného PP. Dle článku [32] tento pigment může krystalizovat v sedmi krystalických fázích, jako jsou $\alpha, \beta, \gamma, \gamma', \delta, \epsilon$ a ζ . fáze γ' má vyšší účinnost pro tvorbu β fáze než fáze quinacridonu γ a δ trans-quinacridonu byla vyhodnocena jako nejlepší β nukleující činidlo.

γ chinakridon se používá jako jeden z β nukleujících pigmentů a má ve své γ krystalické modifikaci růžovou barvu. Bylo zjištěno, že dokáže nukleovat i α fázi iPP. Formace čisté β fáze nastane při teplotě 135 °C a formace čisté α fáze při teplotě 145 °C. [34]

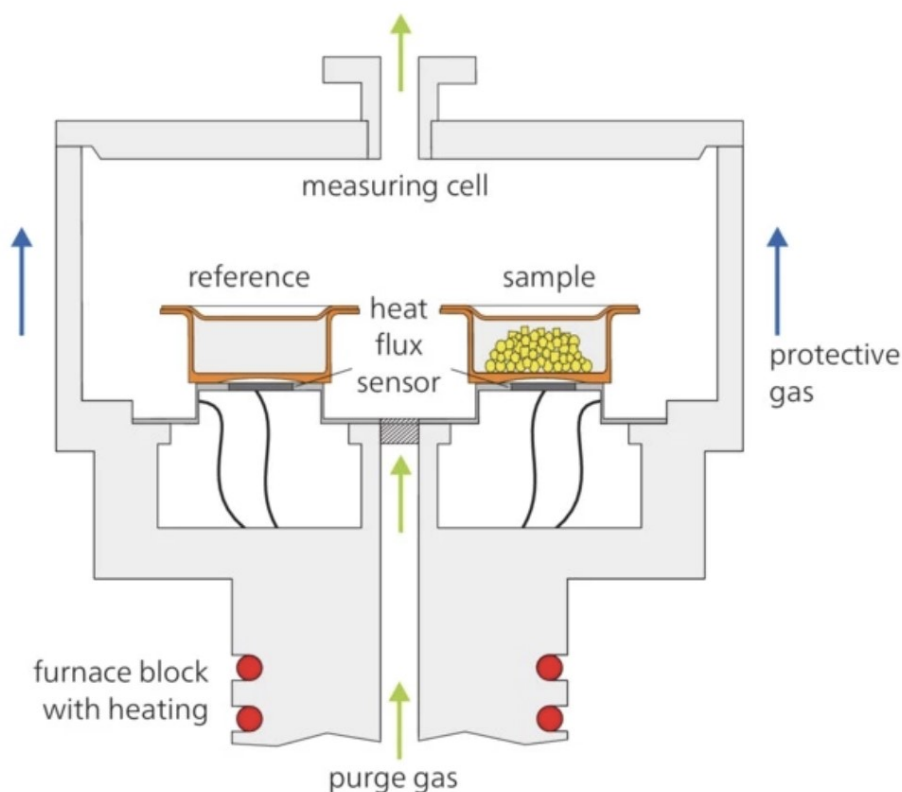


Obr. 12 Struktura γ quinakridonu [31]

4 METODY TESTOVÁNÍ

4.1 Konvenční diferenciální skenovací kalorimetrie

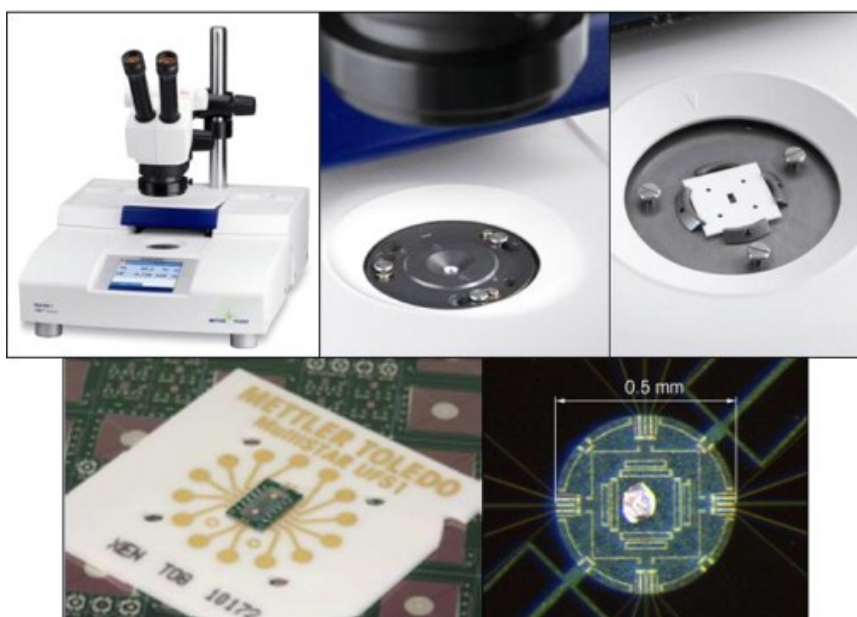
Metoda diferenciálního skenování kalorimetrie (zkr. DSC) umožňuje získat údaje o tepelné kapacitě v reakcích, které uvolňují teplo nebo ho pohlcují. (Obr. 13). [40] Principem DSC je měření tepelného toku, který je vyvolán změnou teploty materiálu, a to v porovnání s referenčním materiálem. Experimentální postup je řízen pomocí řídicí počítačové jednotky a je zajištěna konstantní lineární rychlost ohřevu (obvykle 10 °C/min) po celou dobu měření. DSC je analytická technika, která se používá k měření tepelných vlastností materiálů, jako jsou teploty tání, tuhnutí, krystalizace a rozkladu. Tato metoda je široce využívána v materiálovém výzkumu, chemii, farmacii a dalších oblastech, kde umožňuje získat důležité informace o tepelných vlastnostech materiálů. [55]



Obr. 13 Princip konvenčního DSC [42]

4.2 Flash DSC

Hlavním rozdílem mezi flash DSC (zkr. FDSC) a klasickým DSC je rozsah rychlostí ohřevu, vzorky jsou podrobeny vysokému teplotnímu gradientu. Proto je nutné vzorek zmenšit na úroveň nanogramů, aby bylo možné provést měření. Destička o velikosti téměř 2×2 cm (viz Obr. 14) nese vlastní čip, jehož rozměry jsou zhruba 3×7 mm. Aktivní plocha čipu měří $0,5 \times 0,5$ mm. Ukázka velikosti vzorku na senzoru je k dispozici též na Obr. 14. Určení druhého vydaného tepelného toku se provádí prostřednictvím reference, což je druhý prázdný čip. [39]



Obr. 14 Diferenciální skenovací kalorimetrie byla využita k sledování tepelného chování vzorků v průběhu neizotermní krystalizace na přístroji DSC 1 STARe System Mettler Toledo. Předem připravené vzorky byly vystaveny několika ohřevům a zchlazení [41]

4.3 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Metoda širokoúhlé rentgenové difrakce (zkr. WAXD) se používá k charakterizaci krystalické struktury polymerního materiálu a stanovení jeho krystalinity a morfologie. V této metodě se monochromatické rentgenové záření namířené na vzorek rozptyluje ve vyšším difrakčním úhlu $2\theta > 5^\circ$ než u klasické malouhlové metody, která pracuje s úhlem rozptylu $2\theta < 5^\circ$. Poté se difraktované záření zachytí detektorem nebo filmem. Tato metoda je vynikající pro studium krystalických materiálů a výzkum struktury polymerních materiálů. [50]

4.4 Tahová zkouška

Zkouška tahem je jednou z nejdůležitějších mechanických zkoušek, která nám poskytuje informace o chování a odolnosti materiálu při statickém nebo dynamickém namáhání mechanickými silami z vnějšku. Při statické zkoušce tahem se sleduje závislost mezi silou a deformací materiálu. Zkušební vzorek se postupně zatěžuje rostoucí silou v jednom směru, což se nazývá jednoosé tahové namáhání při pokojové teplotě. Tato zkouška pokračuje, dokud nedojde k úplnému porušení materiálu. [53, 54]

4.5 Rázová houževnatost

Houževnatost je důležitou vlastností materiálu, kterou lze definovat jako jeho odolnost vůči lomu. Jinými slovy, je to schopnost materiálu absorbovat energii při vzniku a šíření trhliny, což souvisí s jeho schopností deformovat se plasticky. Rázová houževnatost se zkouší pomocí kyvadlového kladiva. [51]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CHARAKTERISTIKA MATERIÁLŮ A TESTOVÁNÍ

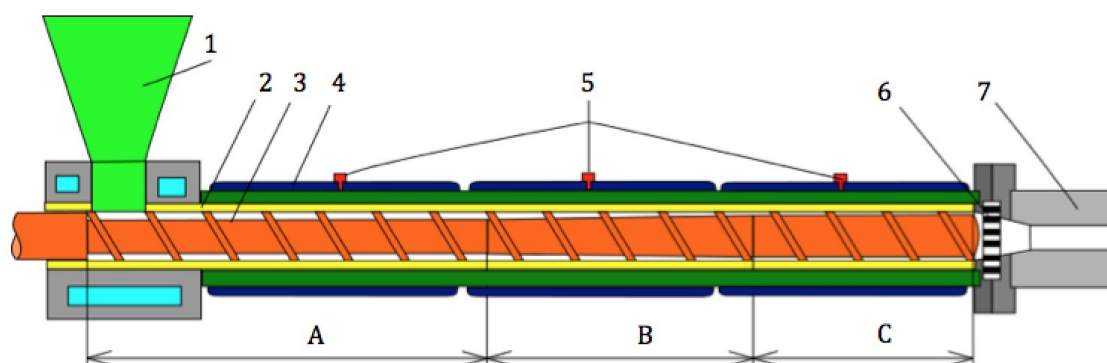
5.1 Použité materiály

Pro dosažení β nukleovaných směsí byla použita kombinace PP a tří různých NČ. Mezi těmito NČ bylo jedno komerční a další dvě byla syntetizována ex situ. Komerční NČ byl použit quinacridon, což je růžový pigment od společnosti Sudarshan Chemical Industries Ltd s komerčním označením Sudaperm™ Red. Jako další NČ byly syntetizovány pimelát vápenatý a ftalát zinečnatý na základě předchozích studií [28, 29].

Polypropylen byl izotaktický lineární polypropylen Borclean HC300BF s indexem toku taveniny 3,3 g/10 min vyrobený firmou Borealis ve Vídni, Rakousko.

5.2 Výroba směsí

Pro analýzu efektivity selektivní β nukleace byly vytvořeny celkem tři směsi PP s NČ a čistý PP pro porovnání. Ve vyhodnocení bude směr polypropylenu s 0,1 hm. % pimelátu vápenatého označena jako PP-C, směr polypropylenu s 0,1 hm. % quinacridonu označena jako PP-Q a polypropylen s 0,2 hm. % ftalátu zinečnatého PP-Z. Nenukleovaný polypropylen nese označení PP. Zvolené koncentrace nukleačních činidel vycházejí z literatury a předchozí studie v rámci bakalářské práce [28, 29, 52]. Jednotlivé směsi PP, nukleačního činidla a 0,3 hm. % parafinového oleje prošly dvojitým procesem míchání. V prvním kroku byly komponenty manuálně předmíchány. Během prvního kroku bylo ke granulátu přidáno 0,3 hm. % parafinového oleje pro zlepšení následné disperze nukleačního činidla. V druhém kroku byly směsi míchány ve dvou-šnekovém vytlačovacím extrudéru Scientific LabTech (California, USA). Teploty v extrudéru byly nastaveny na 190–225 °C od vstupní zóny po vytlačovací zónu. Následně byla vytlačená struna granulována. Nenukleovaný PP byl také smíchán s parafinovým olejem a prošel stejnou metodou zpracování jako nukleované směsi, pro dosažení porovnatelných výsledků. Schéma vytlačovacího stroje je zobrazeno na *Obr. 15*.



Obr. 15 Vytlačovací stroj (extrudér) v řezu (schematicky): A – plnicí (vstupní) část (zóna), B – plastikační (kompresní, přechodová) zóna, C – vytlačovací (kompresní, výstupní) zóna. 1 – násypka, 2 – válec, 3 – šnek, 4 – elektrické odporové topení 5 – termočlánek [45]

5.3 Příprava tělísek

Zkušební tělíška na tahovou zkoušku, rázovou houževnatost a WAXD byla připravena z hotových nukleovaných i nenukleovaných směsí ve vstřikovacím stroji značky DEMAG Ergotech 50-200 system a v lisovacím stroji vytemperovaném na 220 °C a následně chlazeny ve studené vodě pro porovnání vlivu následného zpracování granulátu na selektivní nukleaci. Vstřikováním i lisováním byly dle ČSN ISO 527-1 vytvořeny tahové lopatky ve tvaru dog-bone, určené pro posouzení pevnosti, tažnosti nebo pružnosti a trámečky s rozměry 80 x 10 x 4 mm připravených dle normy ČSN EN ISO 179-1 pro každou směs a nenukleovaný PP na zjištění rázové houževnatosti. Parametry pro vstřikování tělísek jsou uvedeny v Tab. 1 a teploty topných zón jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 1 Parametry podmínek při vstřikování

VSTŘIKOVACÍ TLAK [bar]	1050
VSTŘIKOVACÍ RYCHLOST [mm/s]	60
DOTLAK [bar]	250
DOBA DOTLAKU [s]	30
DOBA CHLAZENÍ [s]	45
TEPLOTA FORMY [°C]	40

Tab. 2 Teploty jednotlivých zón vstřikovacího stroje

TRYSKA [°C]	MH3 [°C]	MH2 [°C]	MH1 [°C]	PLNĚNÍ [°C]	OLEJ [°C]
240	230	220	199	50	39

5.3.1 Širokouhlá rentgenová difrakce

Pro změření difrakčních spekter a následnou analýzu polymorfního složení byly použity vstříkované i lisované vzorky. Vstříkované vzorky byly snímány jak na povrchu, tak i v jádře. Pro získání informace o polymorfním složení v jádře vzorku bylo nutné vzorky obrousit. Ke zbrúšení vzorků byl použit přístroj Buehler Alpha 2 speed grinder-polisher na vodní bázi.

5.3.2 Rázová houževnatost

Testovací trámečky pro vykonání rázové houževnatosti byly vytvořeny dle normy ČSN EN ISO 179-1. V každém zkušebním vzorku byl vytvořen vrub tvaru V o rozměru 2 mm, který sloužil k provedení zkoušky.

5.4 Použité metody

5.4.1 DSC a Flash DSC

K hodnocení vlivu jednotlivých nukleačních činidel na průběh neizotermní krystalizace a charakteristické přechodové teploty polypropylenu byl využit přístroj Mettler Toledo DSC 1 (Mettler-Toledo AG, Analytical, Švýcarsko). Následné vyhodnocení získaných termogramů bylo realizováno pomocí softwaru Mettler Toledo STARe Evaluation.

Pro DSC analýzu byly použity vzorky o hmotnosti přibližně 5 mg získané pomocí skalpelu z vyextrudovaných směsí. Vzorky byly zváženy na analytických vahách v hliníkové pánvičce určené speciálně pro DSC analýzu.

Během měření DSC byla pro ochranu vzorků před degradací použita inertní dusíková atmosféra s průtokem 20 ml/min. Tato atmosféra zabezpečila ochranu vzorků před nežádoucími interakcemi a oxidací během celé analýzy. Během měření byly vzorky cyklicky vystavovány různým teplotám. V každém cyklu byly postupně ohřívány a následně ochlazovány za přesně definovaných podmínek. V každém cyklu byl vzorek ohříván rychlostí 10 °C/min od výchozí teploty 25 °C na konečnou teplotu 220 °C. Poté byl pro vymazání teplotní historie vzorku po dobu 5 minut udržován na této teplotě a následně ochlazen neizotermně, při různých rychlostech chlazení (40 °C/min, 30 °C/min, 20 °C/min, 15 °C/min, 10 °C/min, 5 °C/min a 2 °C/min) až na výchozí teplotu 25 °C, kde byl udržován po dobu dalších 5 minut.

Pro analýzu procesu neizotermní krystalizace při vysokých teplotních gradientech byl využit experimentální přístroj Mettler Toledo Flash DSC 1 v kombinaci s mikročipovým senzorem UFS 1 MultiSTAR od stejného výrobce jako standartní DSC. K vyhodnocení dat byl použit taktéž software Mettler Toledo STARe Evaluation, který je optimalizován pro analýzu DSC dat. Tento přístroj a software umožnili detailní a přesné posouzení krystalizačního procesu v daných podmínkách.

Program pro měření teplot krystalizace a tání se skládal ze sedmi cyklů měření. Během každého cyklu dochází k ohřevu vzorku z počáteční teploty $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ na konečnou teplotu $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ s rychlostí $60\,000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Poté následuje pětisekundové ustálení při teplotě $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ochlazení vzorku stanovenou rychlostí zpět na teplotu $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, kde setrvává dalších 5 sekund. První a poslední cyklus se liší od ostatních tím, že začínají a končí při teplotě $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, což umožňuje vložení a vyjmutí vzorků při laboratorní teplotě. Vzorky byly ochlazovány různými rychlostmi: $6\,000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $120\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Rychlost chlazení $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ byla použita pouze k určení hmotnosti měřeného vzorku, protože konvenční metody zvážení by nebyly pro vzorek s velmi nízkou hmotností schopné poskytnout přesné hodnoty. Hodnoty naměřené pro rychlost chlazení $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ byly tedy vyhodnocovány pouze pomocí konvenčního DSC, ve výsledcích FDSC zahrnutý nejsou.

Aby byla stanovena hmotnost vzorku v FDSC je potřeba mít vzorek ze stejného materiálu známé hmotnosti změřený pomocí konvenčního DSC. Pro správné určení hmotnosti vzorků je důležité použít stejnou rychlost chlazení při měření obou typů vzorků (v FDSC i DSC), v tomto případě při rychlosti $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Po integraci píků termogramů lze získat entalpii tání, což následně odpovídá množství roztavené krystalické fáze. Pomocí znalosti hmotnosti vzorku z DSC a jeho entalpie tání lze vypočítat hmotnost vzorku, která odpovídá entalpii tání získané z FDSC termogramu pomocí trojčlenky. Modelové určení hmotnosti vzorku:

$$DSC: 673,80\text{ mJ} \dots\dots\dots 6,34\text{ mg}$$

$$FDSC: 18,60 \cdot 10^{-3}\text{ mJ} \dots\dots\dots m$$

$$m = \frac{18,60 \cdot 10^{-3} \cdot 6,34\text{ mg}}{673,80\text{ mJ}}$$

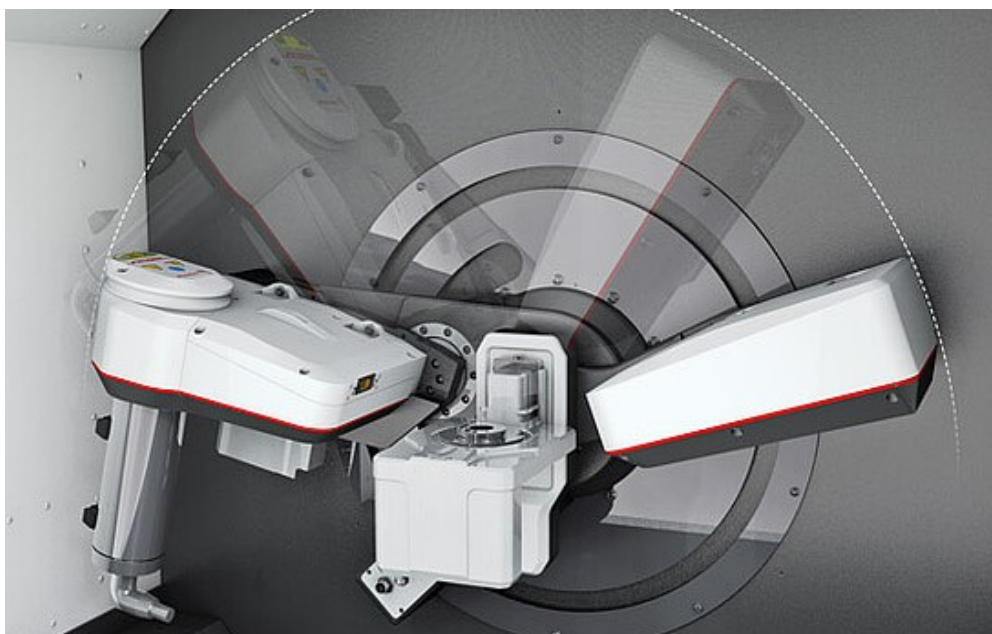
$$m = 175,01\text{ ng}$$

, kde m je hmotnost vzorku použitého na FDSC.

Program pro měření teplot krystalizace a tání se skládá ze sedmi cyklů měření. Během každého cyklu dochází k ohřevu vzorku z počáteční teploty $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ na konečnou teplotu $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ s rychlostí $60\,000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Poté následuje pětisekundové ustálení při teplotě $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ochlazení vzorku stanovenou rychlostí zpět na teplotu $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, kde setrvá dalších 5 sekund. První a poslední cyklus se liší od ostatních tím, že začínají a končí při teplotě $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, což umožňuje vložení a vyjmutí vzorků při laboratorní teplotě. Vzorky byly ochlazovány různými rychlostmi: $6\,000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $120\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Rychlost chlazení $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ byla použita pouze k určení hmotnosti měřeného vzorku, protože konvenční metody zvážení by nebyly pro vzorek s velmi nízkou hmotností schopné poskytnout přesné hodnoty. Hodnoty naměřené pro rychlost chlazení $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ byly tedy vyhodnocovány pouze pomocí konvenčního DSC, ve výsledcích FDSC zahrnutý nejsou.

5.4.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Pro definici polymorfního složení nukleovaných směsí a nenukleovaného PP byl použit širokoúhlý rentgenový difraktometr XRDynamic 500 Anton Paar, využívající Bragg–Bretanovu geometrii, vybaven $\text{CuK}\alpha$ zářičem s Ni filtrem ($\lambda = 0,154\text{ nm}$). Tento difraktometr lze vidět na *Obr. 16*. Měření bylo prováděno v odrazovém režimu v úhlovém rozsahu $2\theta = 10\text{--}30^{\circ}$ a vyhodnocení vzorků bylo provedeno pomocí programu XRDanalysis.



Obr. 16 Difraktometr XRDynamic 500 využívající Bragg-Bretanovu geometrii od společnosti Anton Paar [61]

Polymorfní složení směsi bylo analyzováno na základě charakteristických píků pro α a β fázi. Při konkrétních úhlech 2θ : $14,0^\circ$, $16,8^\circ$ a $18,5^\circ$ jsou pozorovány píky typické pro fázi α . Fázi β charakterizuje pík pozorovaný v úhlu: $16,2^\circ 2\theta$. [56, 58, 59]

Ve dvoufázovém systému α/β lze podíl β -fáze vypočítat pomocí Turner Jonese [57] následující rovnicí:

$$B = \frac{H_\beta}{H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3} + H_\beta} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

pod difrakčními píky α úhlů $14,0^\circ$, $16,8^\circ$ a $18,5^\circ 2\theta$ se nacházejí plochy označené jako H_{α_1} , H_{α_2} a H_{α_3} při. Plocha pod difrakčním píkem β fáze, označené jako H_β , se vyskytuje v úhlu $16,2^\circ 2\theta$. Hodnota B vyjadřuje procentuální zastoupení β fáze v celkovém podílu krystalické složky.

Celková krystalinita lisovaných i vstřikovaných vzorků byla získána z difraktogramů po odčtení amorfního haló následovně:

$$X = \frac{A_C}{A_C + A_A} \cdot 100 [\%] \quad (6)$$

, kde X je celková krystalinita, A_C je plocha píků krystalické fáze a A_A plocha amorfního halo získaná za pomoci software XRDanalysis. [59]

5.4.3 Rázová houževnatost

Pro zkoumání rázové houževnatosti byla použita metoda Charpy dle ČSN EN ISO 179-1 na rázovém kladivu Tinius Olsen model Impact 803. Velikost nárazové práce kladiva činila 2,7959 J. Tento typ zkoušky se používá ke stanovení odolnosti materiálu vůči lámání pod zatížením.

5.4.4 Tahová zkouška

Pro stanovení pevnosti v tahu, modulu pružnosti v tahu a prodloužení při přetržení vzorků byla provedena tahová zkouška. Pro tento účel byl využit univerzální zkušební přístroj Galdabini Quasar 25, který umožňuje charakterizaci mechanických vlastností termoplastických a kaučukových materiálů v tahu, tlaku a ohybu.

Pro výpočet modulu pružnosti v tahu byla použita norma ČSN EN ISO 527-1 a vzorec:

$$E = \frac{\delta\sigma}{\delta\varepsilon} \rightarrow E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \text{ [MPa]} \quad (4)$$

, kde E_t – modul pružnosti v tahu [MPa]

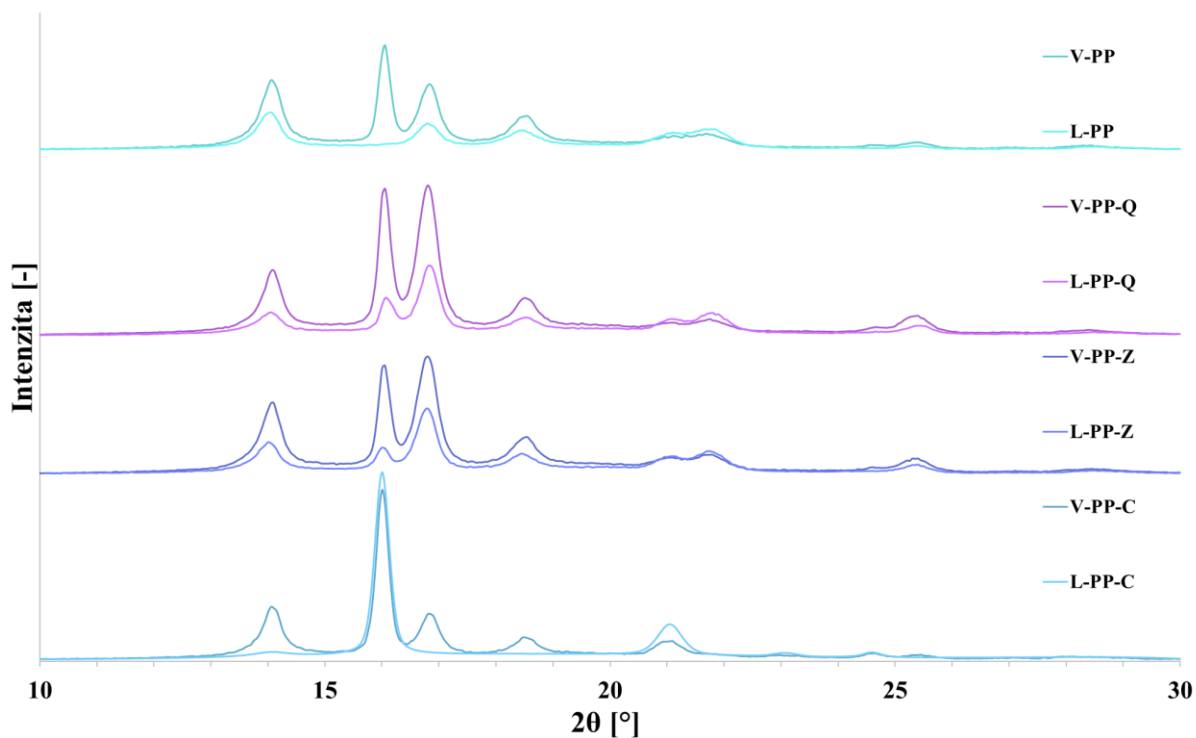
σ_1 – napětí [MPa], ε_1 – poměrné prodloužení 0,05 %

σ_2 – napětí [MPa], ε_2 – poměrné prodloužení 0,25 %

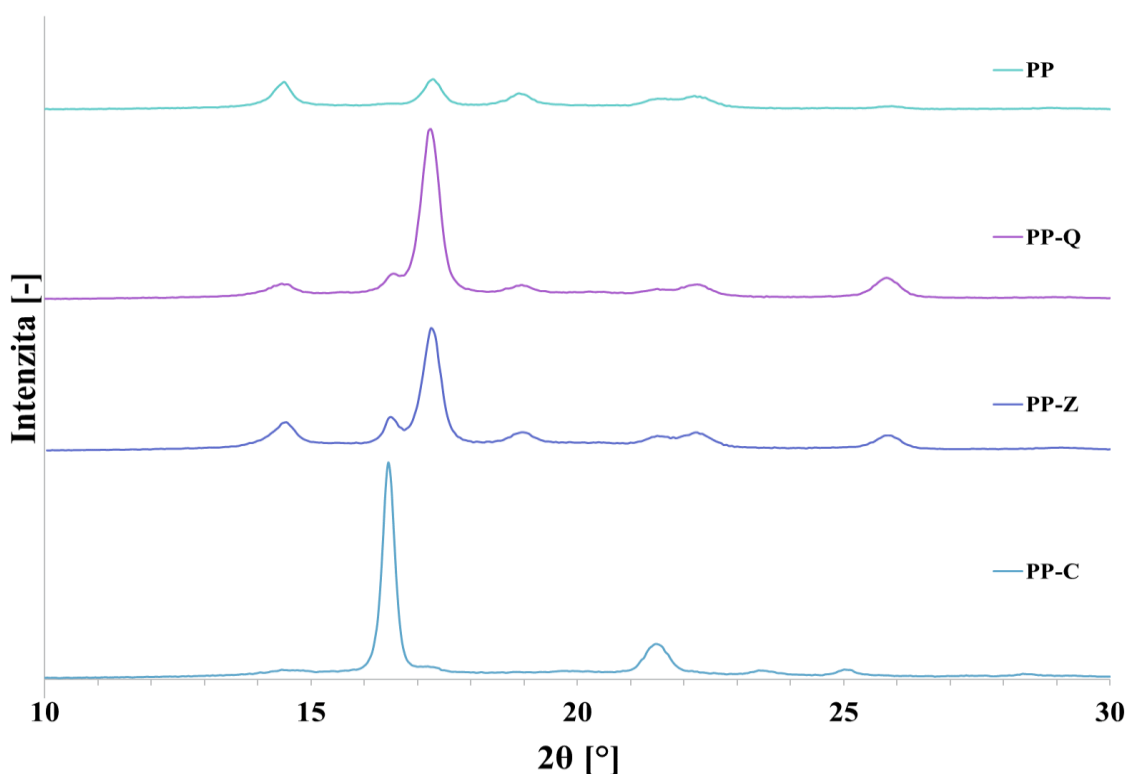
6 DISKUZE VÝSLEDKŮ

6.1 Polymorfní složení směsi

Pro získání přehledu o polymorfním složení nukleovaných směsí v porovnání s nenuklovaným PP bylo využito WAXD analýzy. Tato metoda úspěšně odhaluje efekt β nukleace v závislosti na typu použitého nukleačního činidla i zpracovatelské metody. Porovnání rentgenogramů vstříkovaných a lisovaných vzorků pořízené pomocí WAXD jsou zobrazeny na *Obr. 17* a rentgenogram jádra vzorků lze pozorovat na *Obr. 18*. Vzorky označené písmenem L (např. L-PP, L-PP-Z) byly zpracovány metodou lisování. Vzorky označené písmenem V (např. V-PP, V-PP-Z) byly zpracovány metodou vstříkování. Na první pohled je viditelné, že zpracovatelská metoda má na polymorfní složení vzorků velký vliv. U nenuklovaného PP při vstříkování dochází k vývoji β fáze, což je dle literatury očekávatelné. [2,24] Až na vzorek nukleovaný pimelátem vápenatým (PP-C), všechny nukleované vzorky vykazují vyšší intenzity u všech přítomných píků za použití metody vstříkování.



Obr. 17 Rentgenogram povrchu lisovaných a vstříkovaných vzorků

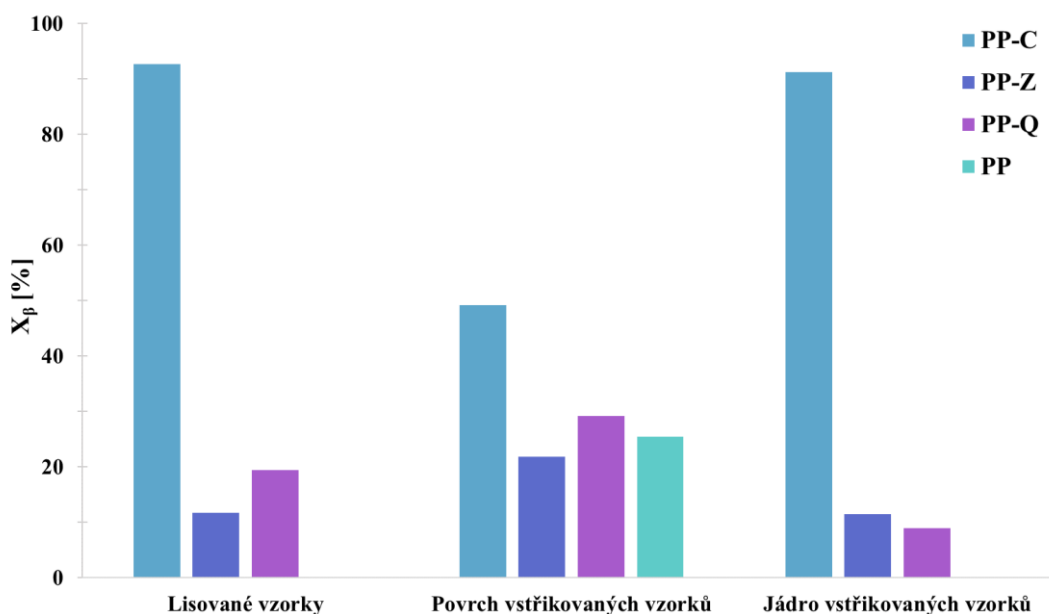


Obr. 18 Rentgenogram jádra vstřikovaných vzorků

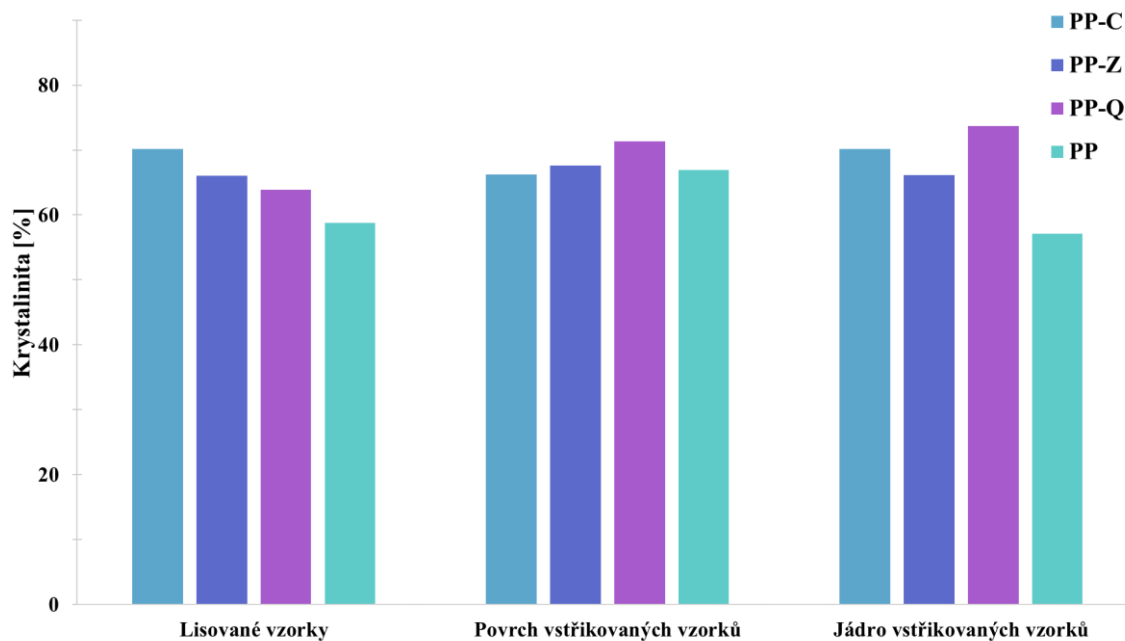
Procentuální obsah zjištěných fází je zobrazen v Tab. 3, kde vzorky označené písmenem L (např. L-PP, L-PP-Z) byly zpracovány metodou lisování. Vzorky označené písmenem V (např. V-PP, V-PP-Z) byly zpracovány metodou vstřikování a jsou měřeny na povrchu, kdežto vzorky označené písmenem C (např. C-PP-Z) označují měření jádra. Na Obr. 19 lze pozorovat srovnání procentuálního obsahu β fáze v lisovaných a vstřikovaných vzorcích. Procentuální obsah β fáze byl vypočítán podle rovnice (5). Při porovnání účinků různých NČ se ukázalo, že nejvyšší účinnost tvorby β fáze vykazuje pimelát vápenatý, ostatní NČ na vývoj β fáze nepůsobí selektivně, jak se předpokládalo. Co se týče porovnání způsobů zpracovatelnosti, lze říct že technologie vstřikování zvyšuje procentuální obsah β fáze na povrchu vzorku, kde při vstříknutí do formy dochází k rychlejšímu podchlazení než v jádru vzorku, což upřednostňuje tvorbu β fáze nad α fází. Technologie zpracování má mírný vliv na celkovou krystalinitu ve vzorcích, což může být pozorováno na Obr.20. Obsah krystalické fáze je vyšší ve vstřikovaných vzorcích oproti lisovaným vzorkům, což může být způsobeno lepší orientací makromolekulárních řetězců během vstřikování. Všechny výše zmíněné trendy platí pro vzorky nukleované ftalátem zinečnatým, quinacridonem a pro nenukleovaný PP.

Pro náš experiment byl využit γ quinacridon a dle studie De Santos Filho [20] má fáze γ' vyšší účinnost pro tvorbu β fáze než zmíněná γ fáze quinacridonu. δ trans-quinacridon byla vyhodnocena jako nejlepší β nukleující činidlo. Tohle může být bráno jako důvod, proč vzorek PP-Q nejeví tak vysoký obsah β fáze.

Pimelát vápenatý vykazuje odlišnou schopnost nukleace než výše zmíněná nukleační činidla. Nejvíce β fáze je přítomno ve vzorcích, které byly připraveny metodou lisování. Porovnatelné množství β fáze lze nalézt i v jádru vstříkovaných vzorků, tedy zdá se, že pimelát vápenatý jako nukleační činidlo upřednostňuje spíše pomalejší krystalizaci, nicméně i během vstříkování je obsah β fáze vyšší než u ostatních NČ. Pro hlubší pochopení tohoto trendu by bylo vhodné otestovat vzorky na WAXD za pomoci teplotní cely v rámci neizotermní krystalizace.



Obr. 19 Obsah β fáze ve vzorcích



Obr. 20 Celková krystalinita v závislosti na zpracování

Tab. 3 Polymorfni složení vzorků

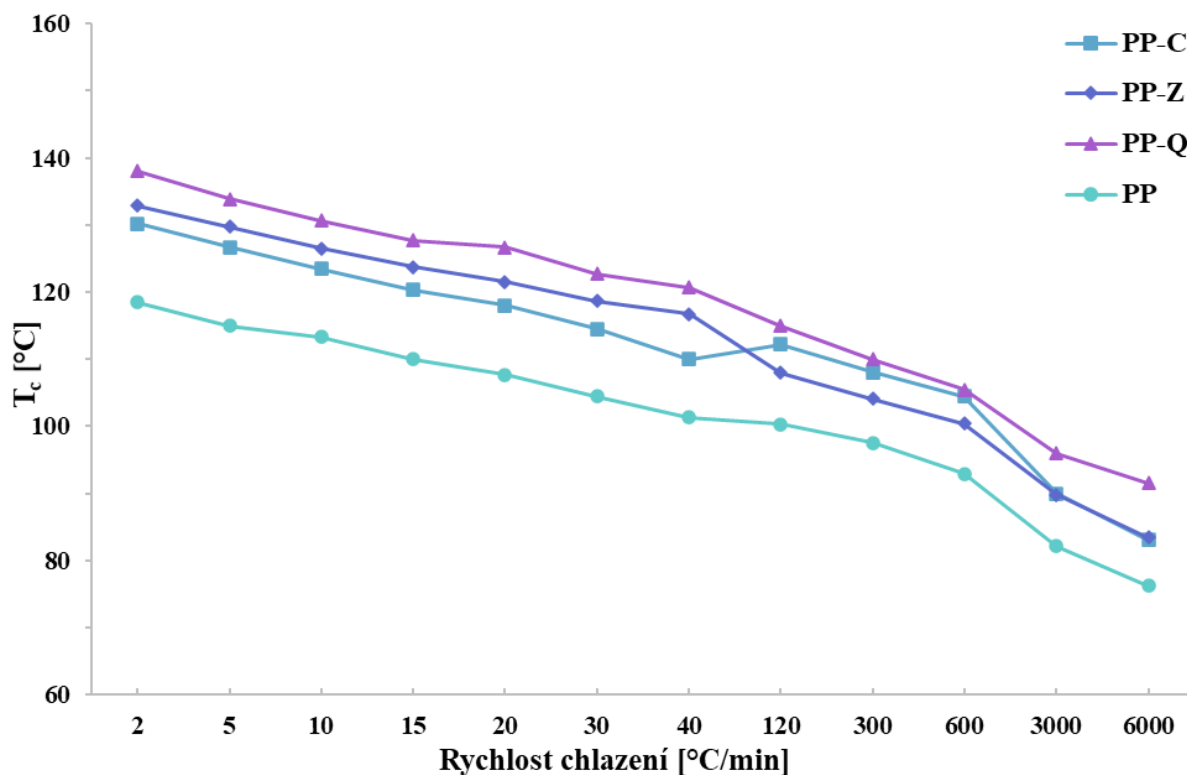
Vzorek	Zastoupení jednotlivých fází [%]	
	α	β
L-PP-C	7,3	92,7
V-PP-C	50,8	49,2
C-PP-C	8,8	91,2
L-PP-Z	88,3	11,7
V-PP-Z	78,2	21,8
C-PP-Z	88,5	11,5
L-PP-Q	80,6	19,4
V-PP-Q	70,8	29,2
C-PP-Q	91,1	8,9
L-PP	100,0	0
V-PP	74,6	25,4
C-PP	100,0	0

6.2 Teplotní charakteristika vytvořených směsí

6.2.1 Neizotermní krystalizace

Neizotermní krystalizace v DSC byla prováděna na základě WAXD analýzy pro charakterizování teplotních vlastností v závislosti na různých rychlostech krystalizace. Na Obr. 21 lze pozorovat závislost T_c na zvyšující se rychlosti chlazení. Nukleovaný PP vykazuje vždy vyšší T_c než nenukleovaný PP nehledě na rychlost chlazení. Tento jev je způsoben tím, že přidání NČ urychluje proces krystalizace a zvyšuje počet krystalických jader v materiálu. [19]

Rozdíly mezi T_c nukleovaných vzorků mohou být způsobeny rozdílnou hustotou krystalické sítě těchto vzorků, tzn. že PP-Q s nejvyšší T_c ze všech nukleovaných vzorků má nejvyšší takticitu. [15] Lze tedy říct, že rychlost chlazení má významný vliv na T_c polypropylenu, a že přidání nukleačního činidla zvyšuje jeho krystalizační teplotu. Z výsledků WAXD vyplývá, že PP-Q iniciuje krystalizaci α fáze, PP-C zase nejvíce do β fáze. Změna aktivity NČ nastává v případě rychlosti chlazení 120, 300 a 600 °C/min, kdy pimelát vápenatý nejspíše ztrácí svou schopnost totožně nukleovat jako při nižších rychlostech. Zdá se, že NČ ftalát zinečnatý (PP-Z) na rychlé chlazení reaguje lépe než PP-C, avšak při superrychlém ochlazení 3000 a 6000 °C/min se tyto schopnosti vyrovnají.

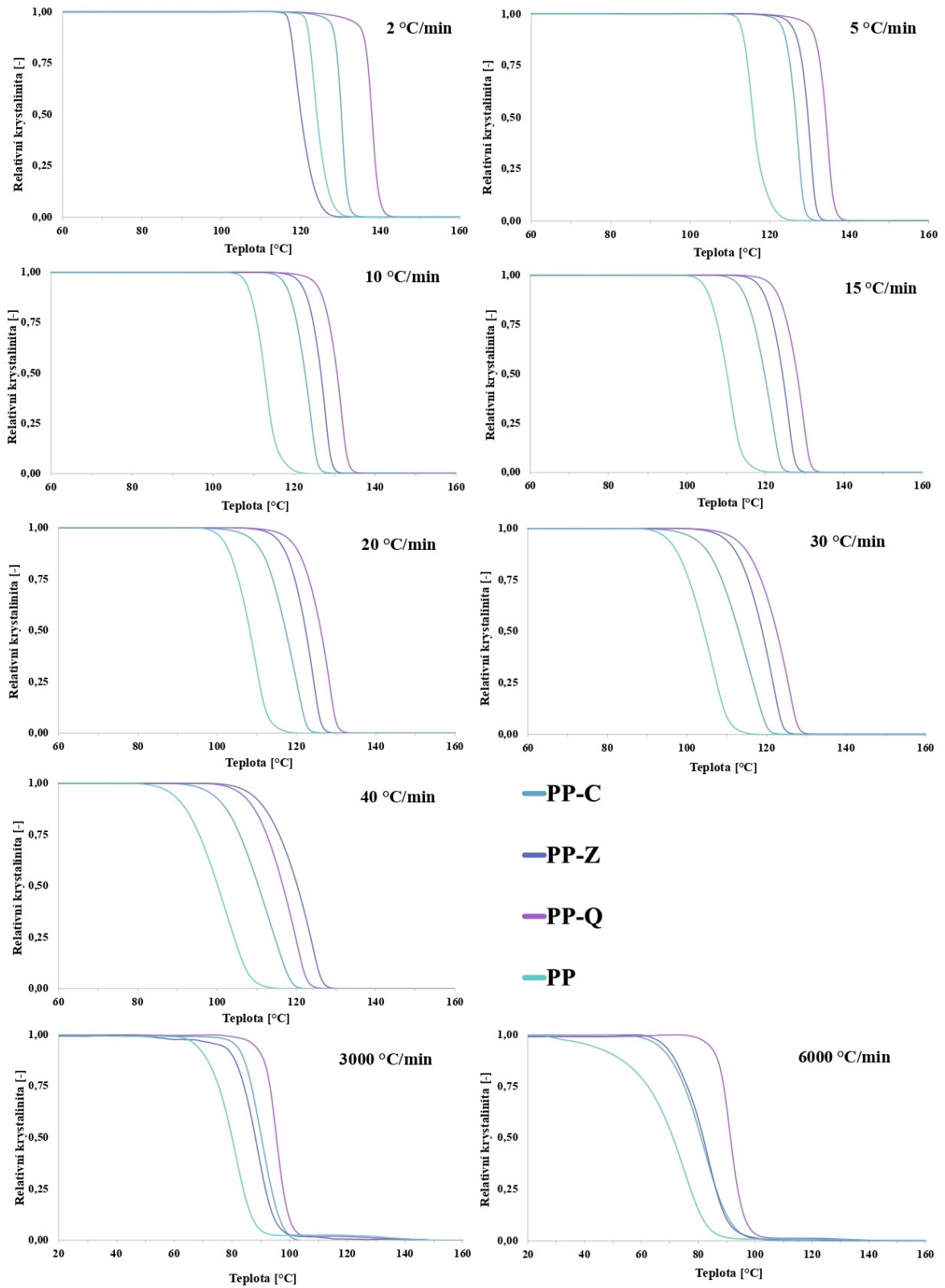


Obr. 21 Graf teploty krystalizace materiálu vyhodnocené pomocí DSC (2 až 40 °C/min) a pomocí FDSC (120 až 6000 °C/min) závislé na rychlosti chlazení

Při porovnání křivek na *Obr. 22* lze pozorovat, že téměř vždy první krystalizuje vzorek obsahující quinacridon. Toto nukleační činidlo tedy při ochlazování reaguje nejrychleji ze všech vybraných NČ, nicméně jak bylo ale výše zmíněno v analýze WAXD, PP-Q do β fáze nukleuje minimálně. Co se týče PP-Z, ten do β krystalizuje totožně nedostatečně jako quinacridon, nicméně všechna použitá nukleační činidla prokazují lepší a rychlejší schopnost krystalizace než čistý PP. S narůstající rychlostí chlazení se však podle křivek zužuje teplotní okno pro krystalizaci nukleovaných vzorků. Rozdíly mezi jednotlivými nukleovanými vzorky jsou způsobeny účinností použitých nukleačních činidel. Rychlosti chlazení 120 °C/min, 300 °C/min a 600 °C/min nejsou na s-křivkách uvedeny, kvůli nepřesnostem měření z FDSC (krystalizační pík je sice patrný, ale data vykazují šum díky nízké intenzitě píku, proto tedy není možné vyhodnotit s-křivky u těchto rychlostí chlazení).

Různé rychlosti chlazení mají výrazný vliv na krystalizaci polymerů a tuto skutečnost lze pozorovat na srovnání termogramů získaných pomocí DSC a FDSC, které jsou k dispozici v Příloze 1. Všechny vzorky ukazují stejný trend rozšiřování píků a zvyšování jejich intenzity s rostoucí rychlostí chlazení, nicméně píky v termogramu DSC jsou výraznější než píky v termogramu FDSC z důvodu několikanásobně vyšší rychlosti chlazení, které vedou ke kratším a méně intenzivnějším píkům. Je důležité zmínit, že na žádné křivce získané z FDSC není znatelný pík studené krystalizace, proto jsou křivky zobrazeny pouze do 40 °C.

Jak již bylo zmíněno výše, pro hlubší pochopení procesu krystalizace u jednotlivých použitých nukleačních činidel v závislosti na různých rychlostech chlazení by bylo vhodné tyto vzorky otestovat na WAXD vybaveném teplotním celou. Avšak v závislosti na technických limitech přístroje WAXD a dané teplotní cely by byly výsledky z DSC porovnatelné pouze částečně, u WAXD dochází k chlazení vzduchem, kdežto u DSC dusíkovou atmosférou, velikost vzorku je také odlišná. Nicméně i přes tyto limity by bylo možné lépe pochopit odlišné krystalizační procesy při nižších krystalizačních rychlostech do 40 °C/min.

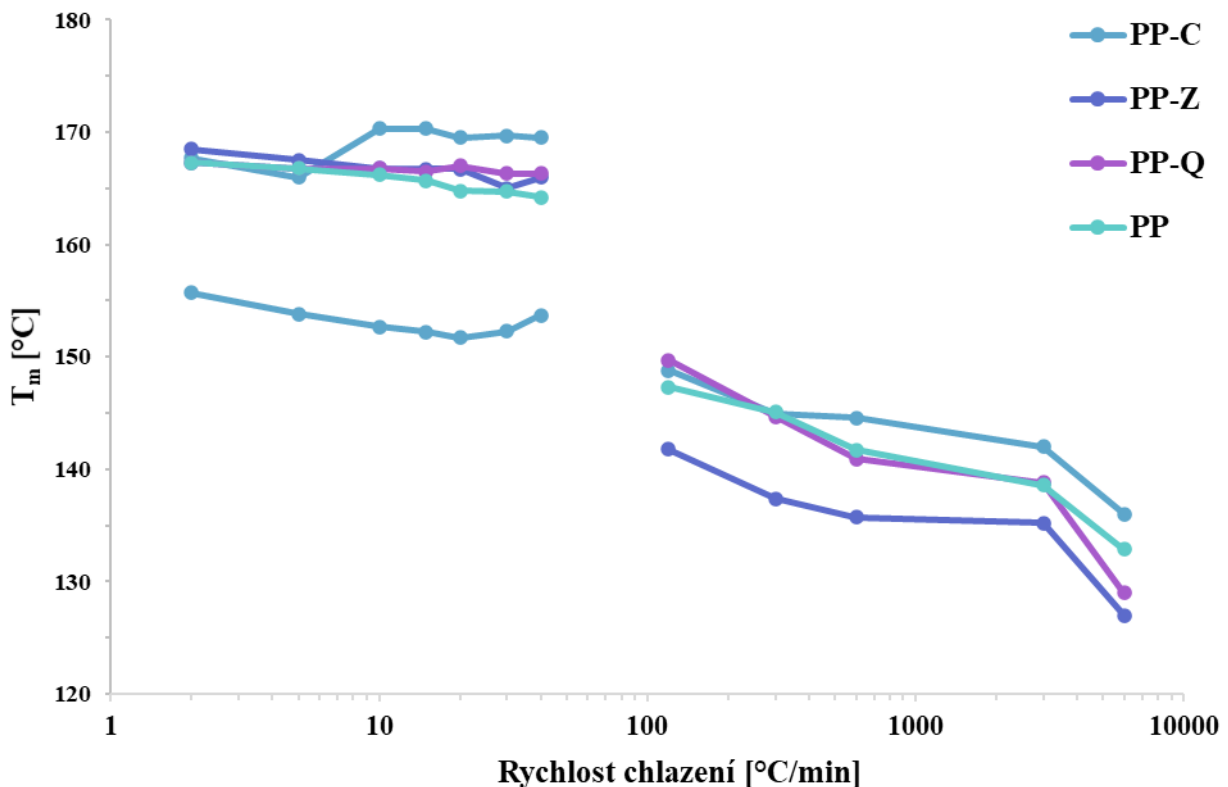


Obr. 22 Grafy závislosti relativní krystalinity na teplotě během chlazení

6.2.2 Vyhodnocení tání

V levé části grafu na *Obr. 23* jsou zobrazeny DSC křivky, které ukazují mírné snížení T_m s rostoucí rychlostí chlazení před každým evidovaným táním vzorku. Tento jev může být pravděpodobně způsoben postupným zmenšováním krystalů a lamel se zvyšující se rychlostí chlazení. Avšak u vzorku PP-C se křivky T_m α fáze a T_m β fáze mírně zvýšily. Tento jev může být způsoben tím, že krystaly α využívají materiál z již roztavené β fáze pro svůj růst. Podobné jevy jsou běžně pozorovatelné při zahřátí PP nad teplotu T_m β fáze. [46, 47, 48]

Na křivkách T_m v pravé části FDSC je pozorován větší pokles T_m než u pomalejšího chlazení v DSC. Vzorek PP-C dosahuje opět vyšších hodnot T_m , zatímco vzorek PP-Z má T_m nižší než ostatní vzorky, což může být způsobeno menšími krystaly.

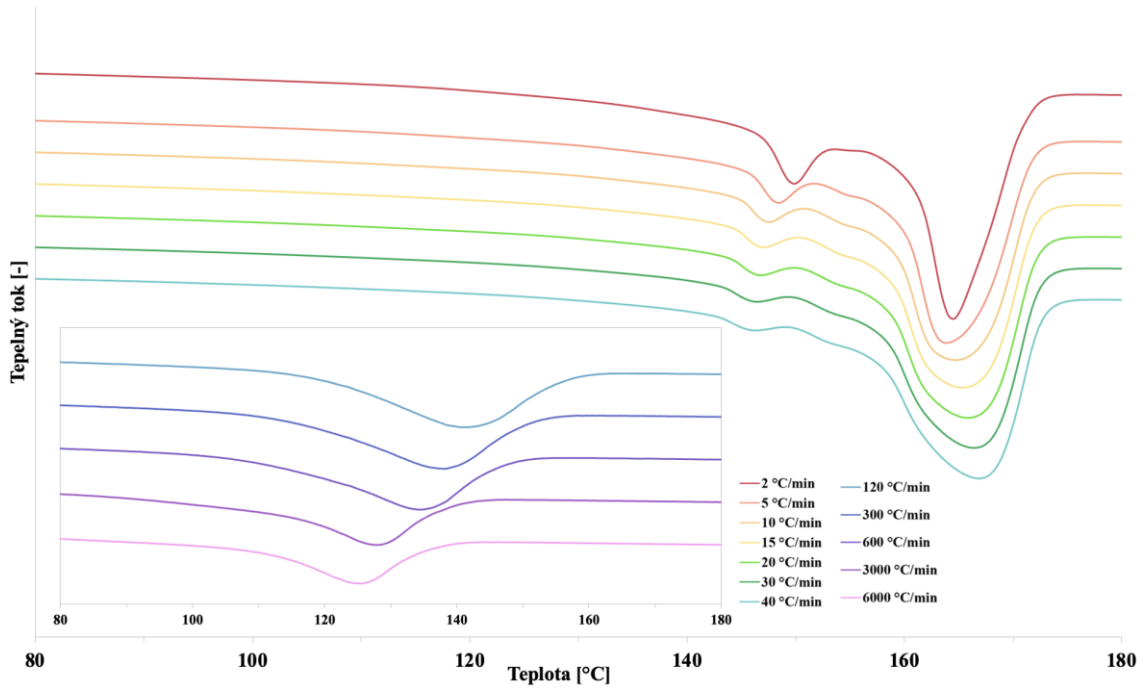


Obr. 23 Graf závislosti teploty tání na rychlosti chlazení v logaritmicke měřítce

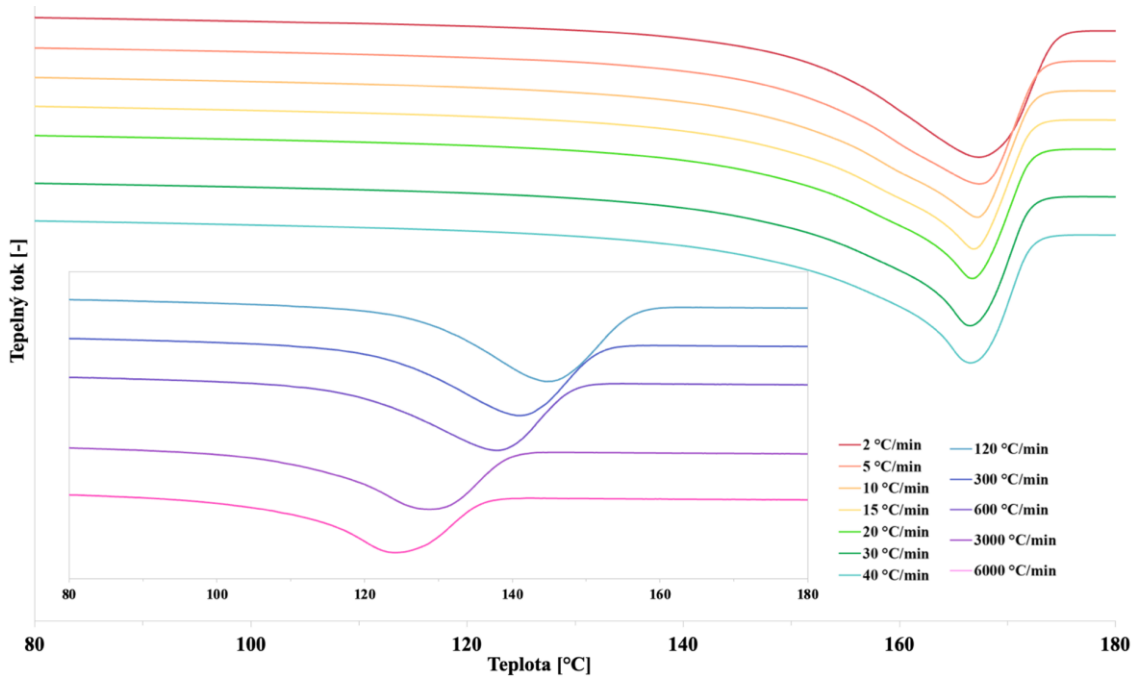
Záznamy tání

Na *Obr. 24–Obr. 27* jsou znázorněny křivky tání získané pomocí metod DSC a FDSC. Tyto křivky ukazují průběh tání vzorků po různých rychlostech chlazení. Čím je rychlost chlazení vyšší, tím je patrnější snížení intenzity tepelného toku a rozšíření píků. U termogramů PP-Z (*Obr.26*) byl pozorován široký pík s maximem okolo 170 °C, což odpovídá α fázi, přičemž se dá předpokládat, že šířka ramene píku a jeho asymetrie v sobě ukrývá i jistý podíl β fáze. U termogramů PP-Q (*Obr. 25*) je tento trend podobný, což koreluje s výsledky WAXD. PP nukleovaný pimelátem vápenatým (PP-C) opět prokazuje nejvyšší β nukleační účinnost (*Obr. 27*). Viditelné jsou intenzivní píky β fáze při nižších rychlostech chlazení okolo 150 °C. Se zvyšující se rychlostí chlazení dochází k rekrystalizacím a snižování intenzity β píku a navyšování intenzity píku α fáze. Dá se říci, že výsledky z DSC korelují s výsledky z WAXD, protože pimelát vápenatý nejspíše upřednostňuje pomalejší chlazení. Píky α fáze a β fáze byly také pozorovány u vzorku samotného PP (*Obr. 24*). Z literatury [64] vychází, že β krystaly vznikají pouze při nižších rychlostech chlazení do 3000 °C/min, zatímco rychlosti chlazení vyšší než 3000 °C/min podporují formaci α sférolitů. V případě FDSC měření se nedá předpokládat přítomnost β krystalů v žádném z testovaných vzorků.

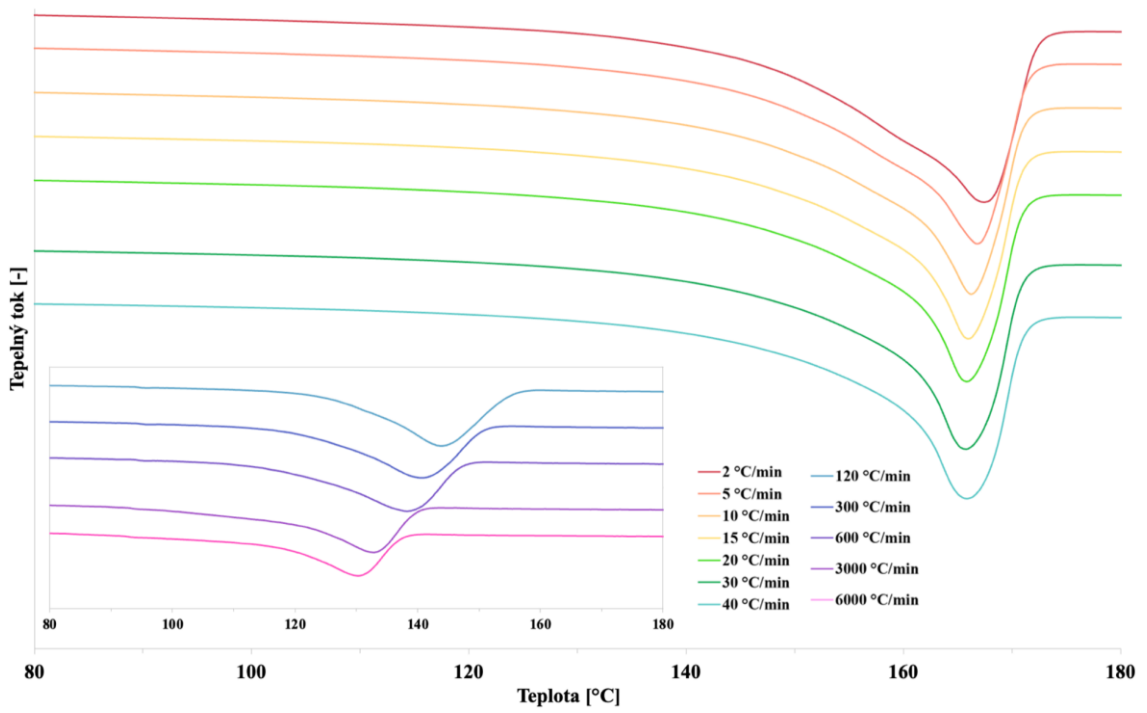
Podrobné informace o teplotách tání obou fází a teplotě krystalizace jsou uvedeny v *Tab. 4*.



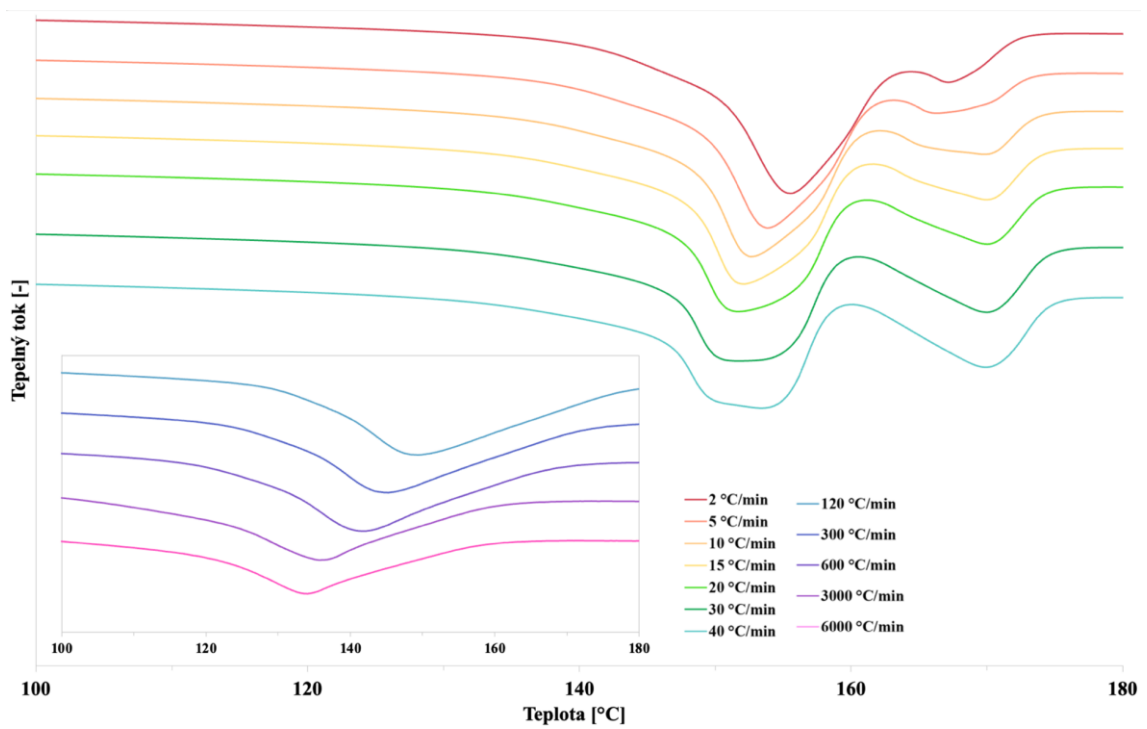
Obr. 24 Záznamy DSC a FDSC tání vzorku PP



Obr. 25 Záznamy DSC a FDSC tání vzorku PP-Q



Obr. 26 Záznamy DSC a FDSC tání vzorku PP-Z



Obr. 27 Záznamy DSC a FDSC tání vzorku PP-C

Tab. 4 Teploty krystalizace a tání všech vzorků z vyhodnocení DSC a FDSC termogramů

MATERIÁL		PP			PP-Q		
	RYCHLOST CHLAZENÍ [°C/min]	T _c [°C]	T _{mα} [°C]	T _{mβ} [°C]	T _c [°C]	T _{mα} [°C]	T _{mβ} [°C]
DSC	2	118,5	167,3	150,2	138,0	167,3	
	5	115,2	166,8	148,5	133,9	166,8	
	10	113,3	166,2	147,7	130,7	166,8	
	15	110,1	165,7	146,7	127,7	166,5	
	20	107,7	164,8	146,7	126,7	167,1	
	30	104,5	164,7	146,3	122,7	166,3	
	40	101,3	164,2	146,5	120,7	166,3	
FDSC	120	100,3	147,3		115,0	149,7	
	300	97,55	145,1		110,2	144,7	
	600	92,9	141,7		105,5	140,9	
	3000	82,15	138,6		95,9	138,8	
	6000	76,2	132,9		91,5	129,0	

MATERIÁL		PP-C			PP-Z		
	RYCHLOST CHLAZENÍ [°C/min]	T _c [°C]	T _{mα} [°C]	T _{mβ} [°C]	T _c [°C]	T _{mα} [°C]	T _{mβ} [°C]
DSC	2	130,2	167,7	156,2	132,9	168,5	
	5	126,7	166,1	154,3	129,7	167,5	
	10	123,5	170,3	153,1	126,5	166,8	
	15	120,3	170,3	152,7	123,7	166,7	
	20	118,0	169,5	152,2	121,5	166,7	
	30	114,5	169,7	152,3	118,7	165,0	
	40	110,2	169,5	154,5	116,7	166,0	
FDSC	120	112,2	148,8		108,3	141,8	
	300	108,05	145,4		104,1	137,4	
	600	104,5	144,6		100,4	135,7	
	3000	90,1	142,2		89,8	135,2	
	6000	83,2	136,3		83,4	127,1	

6.3 Mechanické testování

Mechanické zkoušky jsou důležitou součástí materiálového inženýrství, které umožňují určit fyzikální a mechanické vlastnosti různých materiálů. Byly vykonány dvě zkoušky – tahová zkouška a zkouška rázové houževnatosti, za účelem zjištění rozdílů nejenom mezi nukleovanými a nenukleovanými vzorky, ale taky mezi dvěma různými technologiemi zpracování, mezi vstřikováním a lisováním.

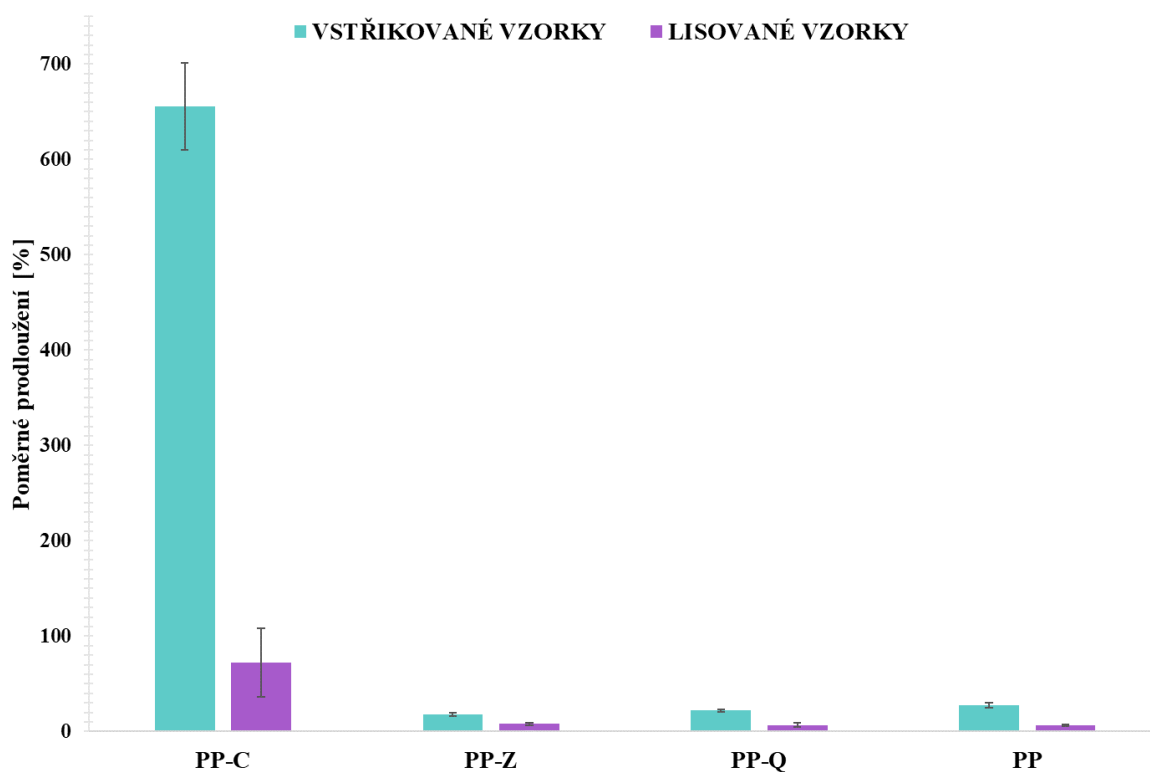
6.3.1 Tahová zkouška

Díky tahové zkoušce byly porovnány mechanické vlastnosti vstřikovaných a lisovaných vzorků; pevnost v tahu, poměrné prodloužení nebo moduly pružnosti vypočtené dle rovnice (4) zobrazené na *Obr. 28 – Obr. 30*.

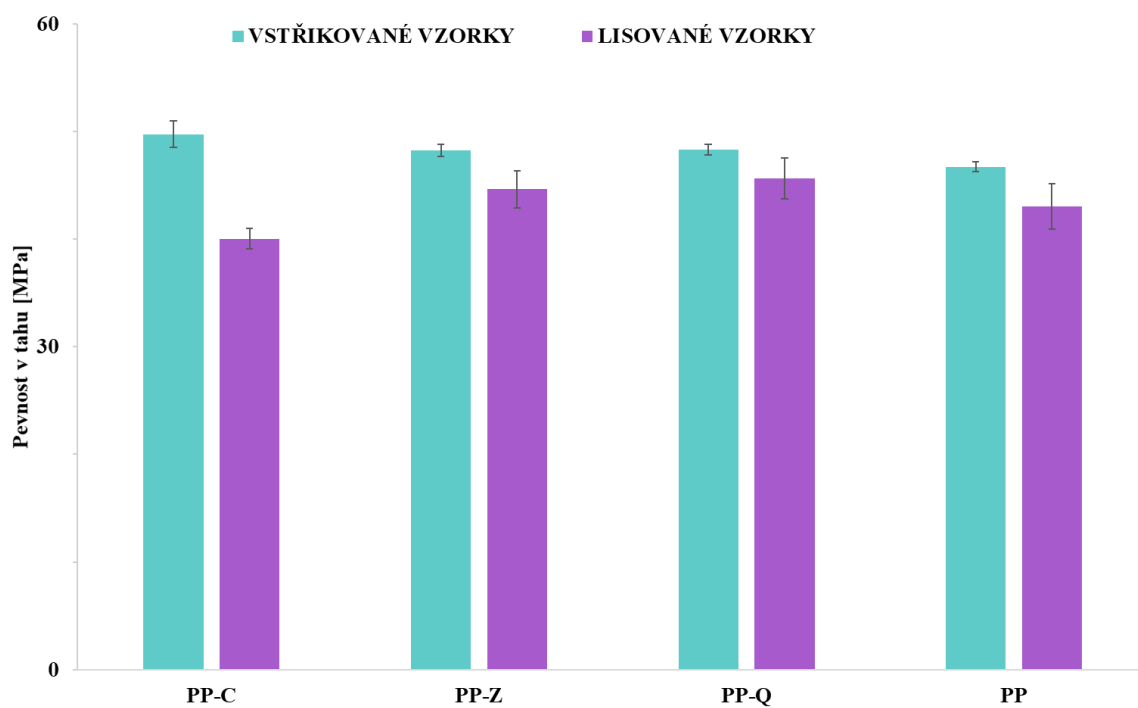
Na *Obr. 28* je patrné, že PP-C pozoruhodně překonává ostatní testované vzorky a dosahuje až o 620 % většího poměrného prodloužení, což je více než naměřili Xie a spol. [60]. S touto vlastností souvisí nejnižší hodnoty Youngova modulu (viz. *Obr. 28*) a zároveň nejvyšší pevnost v tahu na *Obr. 29*, což může souviset s vysokým výskytem menších, a tím pádem pevnějších krystalů β fáze v jádru tohoto vzorku. Ve výsledku byla všechna NČ účinná a ve všech nukleovaných vzorcích se zvýšila pevnost a snížil Youngův modul pružnosti.

Co se týče porovnání zpracování vzorků, technologie přípravy vstřikováním měla ve všech případech lepší vliv na mechanické tahové vlastnosti než technologie lisováním, způsobené nejspíše orientací makromolekul při vstřikování a podpořenou nukleací.

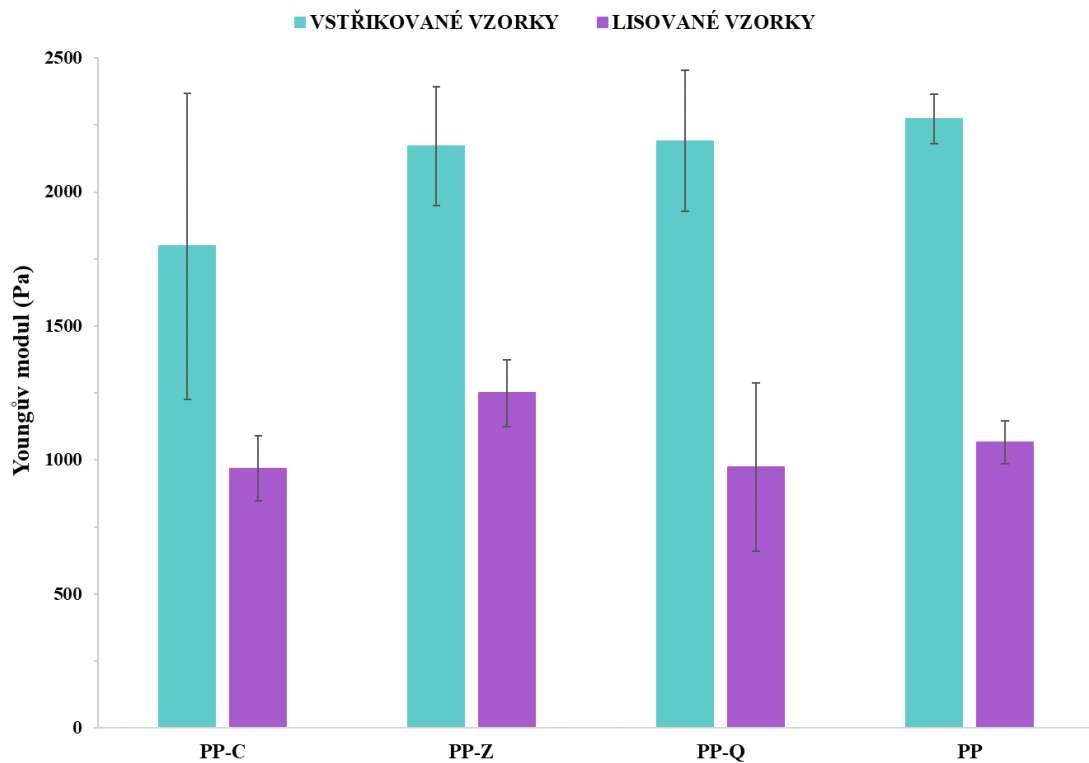
Jak bylo zmíněno výše z WAXD analýzy korelující s výsledky teplotní analýzy, pimelát vápenatý je nukleační činidlo fungující nejlépe během pomalejších rychlostí chlazení. V případě tahové zkoušky a z ní vyplývajících parametrů je vidět opačný trend, než je předpokládán z předchozích analýz; PP-C vykazuje lepší mechanické vlastnosti u použití vstřikování než u lisovaných vzorků. V tomto případě bude orientace makromolekul během vstřikování hrát nejspíše větší roli než efekt samotného vývoje β krystalů zapříčiněného použitou zpracovatelskou metodou.



Obr. 28 Graf závislosti poměrného prodloužení na technologii zpracování vzorků

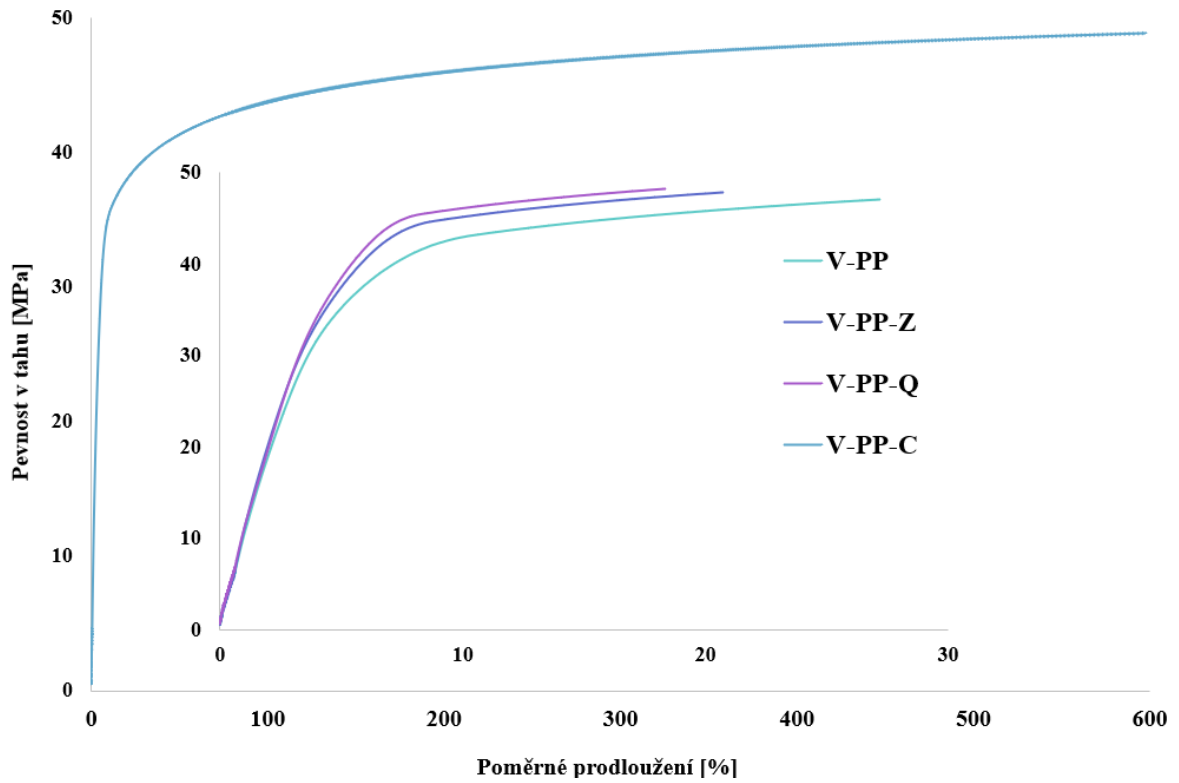


Obr. 29 Graf závislosti pevnosti v tahu na technologii zpracování vzorků

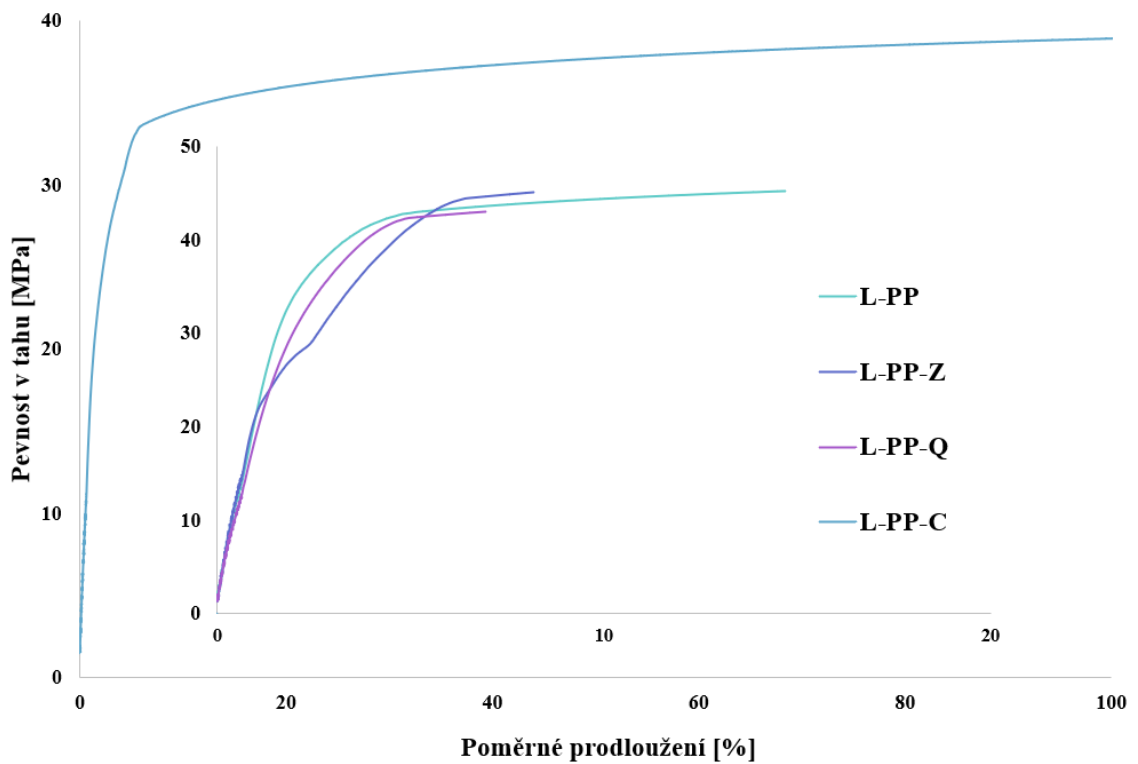


Obr. 30 Graf závislosti vyhodnoceného Youngova modulu na technologii zpracování vzorků

Na Obr. 31 a Obr. 32 lze vidět křivky závislosti pevnosti v tahu na poměrném prodloužení vstříkovaných a lisovaných lopatek. Pro lepší srovnání byly křivky s nižšími hodnotami poměrného prodloužení porovnány zvlášť v grafu mezi sebou a vloženy ke křivce průběhu tahové zkoušky PP-C.



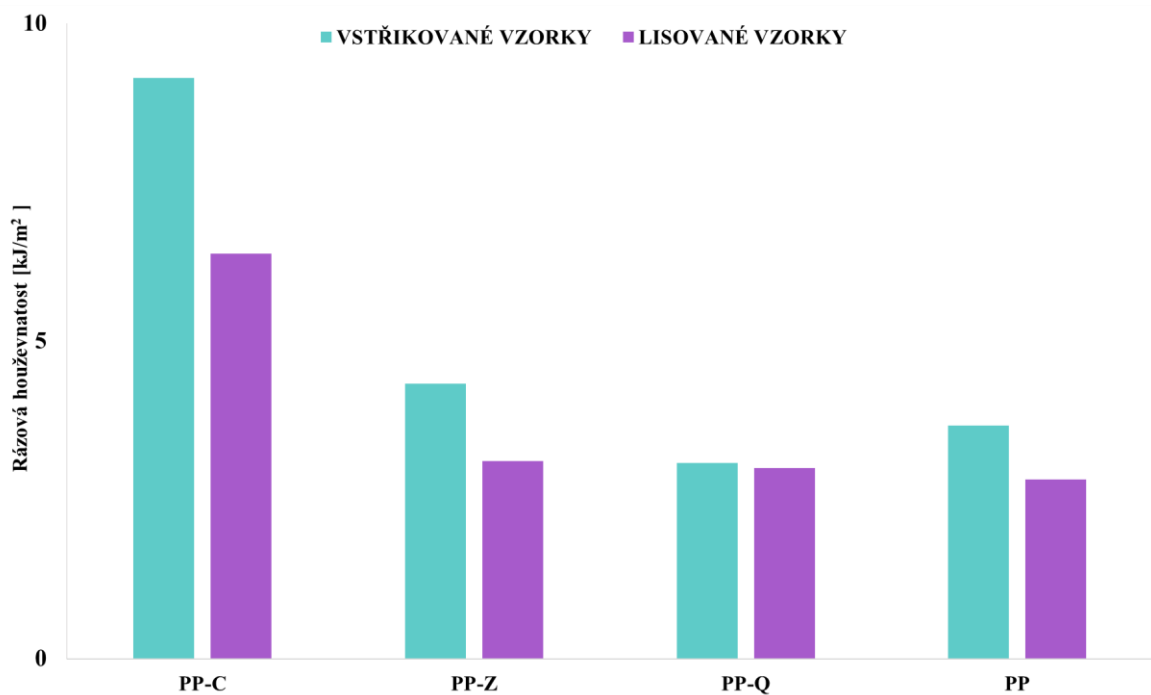
Obr. 31 Průběh tahové zkoušky vstřikovaných lopatek



Obr. 32 Průběh tahové zkoušky lisovaných lopatek

6.3.2 Rázová houževnatost

Grafické znázornění hodnot rázové houževnatosti zobrazené na *Obr. 33* potvrzuje výsledky tahové zkoušky. Z pohledu účinnosti NČ se jako nejhouževnatější jeví PP-C, což také souvisí s vysokým výskytem β fáze ve vstříkovaných, a dokonce i lisovaných vzorcích. Technologie vstříkování měla opět lepší vliv na mechanické vlastnosti.



Obr. 33 Závislost rázové houževnatosti na technologii zpracování vzorků

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývala vlivem selektivních β nukleačních činidel a zpracovatelských technologií na teplotní vlastnosti, polymorfní složení a mechanické a fyzikální vlastnosti izotaktického polypropylenu.

Dle teoretických znalostí byla vybrána a laboratorně syntetizována dvě β nukleační činidla, pimelát vápenatý a ftalát zinečnatý, a porovnána s komerčně používaným β nukleačním činidlem γ quinacridonem. Nenukleované a nukleované vzorky byly v experimentální části analyzovány metodami DSC, FDSC, WAXD a byly podrobeny mechanickým zkouškám. Pro WAXD a mechanické zkoušky byly vytvořeny lopatky a trámečky dvěma zpracovatelskými technologiemi – vstřikováním a lisováním.

Z analýzy WAXD vyplývá, že quinacridon a ftalát zinečnatý indukují β fázi minimálně, nedají se tedy považovat za selektivní β nukleační činidla. Použité NČ quinacridon bylo dodáno v modifikaci γ , která oproti δ fázi quinacridonu nemá tak velkou účinnost tvorby β fáze. Z pohledu analýzy WAXD lze konstatovat pimelát vápenatý jako vysoce účinné NČ, protože vzorek PP-C obsahoval nejvyšší procento β fáze (cca 90 % v závislosti na zpracovatelské metodě).

Z analýz DSC a FDSC lze vyvodit, že pimelát vápenatý obsažený ve vzorku PP-C evokuje β fázi nejvíce během pomalejších rychlostí chlazení, avšak je účinnější než quinacridon a ftalát zinečnatý. Všechna použitá NČ potvrdila účinnost zvýšením T_c , oproti čistému PP se T_c v průměru zvýšila o 15 °C. Ve srovnání s nenukleovaným vzorkem se neizotermní krystalizace a následného tání T_m zvýšila. Díky údajům z vyhodnocení hodnot T_m z termogramů FDSC lze říct, že vzorek PP-Z měl nejmenší velikost krystalů.

Vyhodnocení rázové houževnatosti potvrzuje, že přítomnost β fáze zlepšuje rázovou houževnatost. Největší houževnatost vykazoval vzorek PP-C, obsahující podle přechodících analýz nejvyšší procento β fáze.

Ze všech vzorků, které byly podrobeny tahové zkoušce, testovaný vzorek PP-C vykazoval v porovnání s čistým PP velice vysoké prodloužení jak u technologie vstřikování, tak u technologie lisování. V tomto případě na prodloužení nemá vliv ani metoda zpracování, protože zde spíše převažuje vliv orientace makromolekul během vstřikování. Naopak rozdílná metoda technologické přípravy vzorků má vliv na pevnost v tahu. Bylo potvrzeno, že lisování dosahuje nižší pevnosti v tahu než vstřikované vzorky.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] **NATTA, G. a F. DANUSSO, ed.**, 1967. Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations. Elsevier. ISBN 9781483198835. Dostupné z: doi:10.1016/C2013-0-07968-6
- [2] **MAIER, C. a T. CALAFUT**, 2001. Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook (Plastics Design Library) William Andrew Publishing/Plastics Design Library. ISBN 978-0-8155-1871-6. https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPTDUGD02/viewerType:toc/root_slug:polypropylene-definitive/url_slug:polypropylene-definitive/
- [3] **ZHOU, P., Y. ZHANG a X. LIN**, 2018. Thermal stability of nucleation effect of different β -nucleating agents in isotactic polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **132**(3), 1845-1852. ISSN 1388-6150. doi:10.1007/s10973-018-7079-0
- [4] **REN, Xiao-Qiong et al.**, 2019. Nucleation effect of adipic acid metal salts in isotactic polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **135**(6), 3321-3328. ISSN 1388-6150. doi:10.1007/s10973-018-7515-1
- [5] **VARGA, J.**, 2007. β -modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties, and application. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. **41**(4-6), 1121-1171. ISSN 0022-2348. doi:10.1081/MB-120013089
- [6] **PADDEN, F. J. a H. D. KEITH**, 1959. Spherulitic Crystallization in Polypropylene. *Journal of Applied Physics*. **30**(10), 1479-1484. ISSN 0021-8979 doi:10.1063/1.1734985
- [7] **JONES, A. T., J. M. AIZLEWOOD a D. R. BECKETT**, 1964. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Die Makromolekulare Chemie*. **75**(1), 134-158. ISSN 0025116X. doi:10.1002/macp.1964.020750113
- [8] **SHI, G. et al.**, 1993. Melting behavior and crystalline order of β -crystalline phase poly(propylene). *Die Makromolekulare Chemie*. **194**(1), 269-277. ISSN 0025116X. doi:10.1002/macp.1993.021940123
- [9] **SHI, G. a X. ZHANG**, 1992. Effect of β -nucleator content on the crystallization and melting behaviour of β -crystalline phase polypropylene. *Thermochimica Acta*. **205**, 235-243. ISSN 00406031. doi:10.1016/0040-6031(92)85265-W

- [10] **SHI, G., X. ZHANG a Z. QIU**, 1992. Crystallization kinetics of β -phase poly(propylene). *Die Makromolekulare Chemie*. **193**(3), 583-591. ISSN 0025116X. doi:10.1002/macp.1992.021930303
- [11] **DOU, Q. a Q. LU**, 2008. Effect of calcium malonate on the formation of β crystalline form in isotactic poly(propylene). *Polymers for Advanced Technologies*. ISSN 10427147. doi:10.1002/pat.1160
- [12] **DOU, Q. a Q. LU**, 2008. Effect of magnesium malonate on the formation of the β crystalline form in isotactic polypropylene. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. **14**(3), 136-141. ISSN 10835601. doi:10.1002/vnl.20157
- [13] **DOU, Q.**, 2007. Effect of Metallic Salts of Pimelic Acid and Crystallization Temperatures on the Formation of β Crystalline Form in Isotactic Poly(propylene). *Journal of Macromolecular Science, Part B*. **46**(6), 1063-1080. ISSN 0022-2348. doi:10.1080/00222340701581334
- [14] **REN, X. a Y. ZHANG**, 2019. Effects of different metal salts of aliphatic dicarboxylic acids on the formation of β -crystalline form in isotactic polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **137**(2), 563-573. ISSN 1388-6150. doi:10.1007/s10973-018-7958-4
- [15] **NAVRÁTILOVÁ, J.**, 2020. Makromolekulární chemie II – přednáška č. 2 PP, PB, PMP, POM, Zlín, UTB Zlín, FT, zimní semestr
- [16] **WINKLER, A. a G. KLOOSTERMAN**, 2015. A critical review of fracture mechanics as a tool for multiaxial fatigue life prediction of plastics. *Frattura ed Integrità Strutturale*. **9**(33), 262-288. ISSN 19718993. doi:10.3221/IGF-ESIS.33.32
- [17] **ŠTĚPEK, J., J. ZELINGER a A. KUTA**, 1989. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. 1. Praha, Bratislava: SNTL, Alfa. ISBN DT 678.5(075.8).
- [18] **MEISSNER, B. a V. ZILVAR**, 1987. *Fyzika Polymerů* Praha: SNTL – Bratislava. <https://pol.vscht.cz/studium/studmat/fyzikapolymeru>
- [19] **LIBSTER, D., A. ASERIN a N. GARTI**, 2007. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*. **18**(9), 685–695 ISSN 10427147. doi:10.1002/pat.97

- [20] **FELDMANN, M.**, 2016. The effects of the injection moulding temperature on the mechanical properties and morphology of polypropylene man-made cellulose fibre composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. **87**, 146-152. ISSN 1359835X. doi: 10.1016/j.compositesa.2016.04.022
- [21] **XU, T, H LEI a C.S XIE**, 2003. The effect of nucleating agent on the crystalline morphology of polypropylene (PP). *Materials & Design*. **24**(3), 227-230. ISSN 02613069. doi:10.1016/S0261-3069(02)00129-2
- [22] **KARGER-KOCSIS, J.**, 1999. *Polypropylene: An A-Z reference*. Dordrecht (Netherlands): Kluwer Academic Publishers, ISBN: 0-412-80200-7
- [23] **MEILLE, S. V. et al.**, 1994. Structure of β -Isotactic Polypropylene: A Long-Standing Structural Puzzle. *Macromolecules*. **27**(9), 2615-2622. ISSN 0024-9297. doi:10.1021/ma00087a034
- [24] **VARGA, J.**, 2007. β -modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties, and application. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. **41**(4-6), 1121-1171. ISSN 0022-2348. doi:10.1081/MB-120013089
- [25] **LOTZ, B., S. KOPP a D. DORSET**, 1994. Sur une structure cristalline originale de polymères en conformation hélicoïdale 31 ou 32. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série II, Mécanique, physique, chimie, astronomie*. **319**(2). ISSN 1251-8069
- [26] **MEZGHANI, K. a P. J. PHILLIPS**, 1997. The γ -phase of high molecular weight isotactic polypropylene. II: The morphology of the γ -form crystallized at 200 MPa. *Polymer*, **38**(23), 5725–5733. ISSN 00323861. doi:10.1016/S0032-3861(97)00131-6
- [27] **LOTZ, B., J.C. WITTMANN a A.J. LOVINGER**, 1996. Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis. *Polymer*. **37**(22), 4979-4992. ISSN 00323861. doi:10.1016/0032-3861(96)00370-9
- [28] **STOKLASA, K.**, 2005. *Skripta z Makromolekulární chemie I*, UTB Zlín, FT
- [29] **QIN, W. et al.**, 2019. In situ formation of zinc phthalate as a highly dispersed β -nucleating agent for mechanically strengthened isotactic polypropylene. *Chemical Engineering Journal*. **358**, 1243-1252. ISSN 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2018.10.108

- [30] YUE, Y. et al., 2018. The effect of structure evolution upon heat treatment on the beta-nucleating ability of calcium pimelate in isotactic polypropylene. *Polymer* **149**, 55-64 ISSN 00323861. doi: 10.1016/j.polymer.2018.06.060
- [31] Vzorec pimelátu vápenatého. Chemical book [online].
<https://img.chemicalbook.com/CAS/20200401/GIF/CB73164418.gif>
- [32] Vzorec quinacridonu. Chemical book [online]
http://www.chemicalbook.com/CASEN_1047-16-1.htm
- [33] DOS SANTOS FILHO, D. a C. M. FIREMAND OLIVEIRA, 1993. Nucleation of the β -modification of isotactic polypropene on the surface of different crystalline phases of linear transquinacridone pigments. *Macromolecular Chemistry*. Rio de Janeiro, 279-284. doi: 10.1002/macp.1993.021940124
- [34] LEUGERING, V. H. J., 1967. Einfluß der kristallstruktur und der überstruktur auf einige eigenschaften von polypropylen. *Die Makromolekulare Chemie*. **109**(1), 204-216 ISSN 0025116X. doi:10.1002/macp.1967.021090118
- [35] DUSWALT, A. A. a W. W. COX, 1995. A Thermal Study of β -Form Polypropylene. In: CRAVER, Clara D., ed. *POLYMER CHARACTERIZATION Interdisciplinary Approaches*. Boston, MA: Springer US, s. 147-155. ISBN 978-1-4684-1931-3. doi:10.1007/978-1-4684-1929-0_9
- [36] MATHIEU, C. et al., 2002. Specificity and versatility of nucleating agents toward isotactic polypropylene crystal phases. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. **40**(22), 2504-2515. ISSN 0887-6266. doi:10.1002/polb.10309
- [37] CANNONBALL. Obrázek sférolitů. Cannonball-tech. <https://www.cannonball-tech.com/products/nucleating-clarifying-agent-trigon-germany/>
- [38] ARIFF, Z. M. et al., 2012. Rheological Behavior of Polypropylene Through Extrusion and Capillary Rheometry. DOGAN, Fatih. *Polypropylene*. Croatia: InTech, s. 29-28. ISBN 978-953-51-0636-4.
https://www.researchgate.net/publication/236737926_Rheological_Behaviour_of_Polypropylene_Through_Extrusion_and_Capillary_Rheometry
- [39] CHVÁTALOVÁ, L. et al., 2007. Netradiční polyolefiny: Struktura, vlastnosti a perspektivy. *Plasty a kaučuk*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, **44**(7-8), 202-208. ISSN 0322-7340.

- [40] **MATHOT, V. et al.**, 2011. The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers. *Thermochimica Acta* [online]. **522**(1-2), 36-45 ISSN 00406031. doi: 10.1016/j.tca.2011.02.031
- [41] PrkinElmer DSC. Perkinelmer.
http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/44-74432bro_dscfamilybrochure.pdf
- [42] Thermal Analysis Excellence DSC 1 STAR e System Innovative Technology Versatile Modularity Swiss Quality Differential Scanning Calorimetry for Routine and Research. https://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysis/TA-PDF/30129252_V02.14_DSC1_Bro_en_WEB.pdf
- [43] Differential Scanning Calorimetry (DSC). NETZSCH [online]. <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/contract-testing/methods/differential-scanning-calorimetry-dsc>
- [44] Polymerace PP. <http://pslc.ws/mactest/pp.htm>
- [45] Vzorec ftalátu zinečnatého. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Zinc-phthalate#section=2D-Structure>
- [46] Technologie vytlačování: Vytlačovací stroj (extrudér) v řezu (schematicky). Publi.cz – Technologie zpracování plastů [online]. <https://publi.cz/books/183/02.html>
- [47] **KOTEK, J. et al.**, 2004. Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and UV light. *European Polymer Journal*. **40**(12), 2731-2738. ISSN 00143057. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.07.017
- [48] **NA, B. et al.**, 2012. Annealing-induced structural rearrangement and its toughening effect in injection-molded isotactic polypropylene. *Polymer Engineering & Science*. **52**(4), 893-900. ISSN 00323888. doi: 10.1002/pen.22156
- [49] **BAI, H. et al.**, 2011. New insight on the annealing induced microstructural changes and their roles in the toughening of β -form polypropylene. *Polymer*. **52**(10), 2351-2360. ISSN 00323861. doi: 10.1016/j.polymer.2011.03.017
- [50] **MENYHÁRD, A., J. VARGA a G. MOLNÁR**, 2006. Comparison of different - nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **83**(3), 625-630. ISSN 1388-6150. doi: 10.1007/s10973-005-7498-6

- [51] **LENG, Y.**, 2008. Materials Characterization [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons. ISBN 9780470823002.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527670772>
- [52] **ŠULC, J.**, 1986. Technologická a strojnická měření pro SPŠ strojnické: učební text pro 3. a 4. ročník středních průmyslových škol strojnických. 3. opr. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury.
- [53] **VÁŇOVÁ, C.**, 2021. Krystalizace polypropylenu s beta nukleačním činidlem vznikajícím in-situ. Zlín. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Soňa Zenzingerová.
- [54] **JANČÁŘ, J. a E. NEZBEDOVÁ**, 2007. Zkoušení plastů [online]. Brno: Vysoké učení technické. ISBN 978-80-214-3452-3. https://www.researchgate.net/profile/E-Nezbedova/publication/40381569_Zkouseni_plastu/links/59d5d4f20f7e9b7a7e49a177/Zkouseni-plastu.pdf
- [55] **EN ISO 527-1**, 2012 Plastics—Determination of tensile properties—Part 1: General principles. International Organization of Standardization: Geneva, Switzerland.
- [56] **ÚFCHI VŠCHT Praha** – Diferenciální skenovací kalorimetrie.
<https://ufch.vscht.cz/files/uzel/0014043/0022~~cwl2jlcoysxKzTMyMLQAAA.pdf?redirected>
- [57] **KRACHE, R. et al.**, 2007. Competition between α , β , and γ Polymorphs in a β -Nucleated Metallocenic Isotactic Polypropylene. *Macromolecules*. **40**(19), 6871-6878. ISSN 0024-9297. doi:10.1021/ma0710636
- [58] **JONES, A. T., J. M. AIZLEWOOD a D. R. BECKETT**, 1964. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **75**(1), 134-158. ISSN 0025116X. doi:10.1002/macp.1964.020750113
- [59] **YUAN, Q., W. JIANG a L. AN**, 2004. Study of β - α recrystallization of the polypropylene. *Colloid and Polymer Science*. **282**(11), 1236-1241. ISSN 0303-402X. doi:10.1007/s00396-004-1063-x
- [60] **GAJZLEROVA, L. et al.**, 2020. Joint effects of long-chain branching and specific nucleation on morphology and thermal properties of polypropylene blends. *Express Polymer Letters*. **14**(10), 952-961. ISSN 1788618X. doi:10.3144/expresspolymlett.2020.77

- [61] **XIE, L. et al.**, 2023. In situ synthesis of calcium pimelate as a highly dispersed β -nucleating agent for improving the crystallization behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*. **34**(1), 377-385. ISSN 1042-7147. doi:10.1002/pat.5894
- [62] Univerzální řešení rentgenové difrakce. <https://www.anton-paar.com/cz-cs/produkty/skupina/xrd/>
- [63] **HAKOUME, D. et al.**, 2014. Spectroscopic diagnostics of morphological changes arising in thermal processing of polypropylene. *Applied Optics*. **53**(12). ISSN 1559-128X. doi:10.1364/AO.53.002702
- [64] **NAKAGAWA, S., H. MARUBAYASHI a S. NOJIMA**, 2015. Crystallization of polymer chains confined in nanodomains. *European Polymer Journal*. **70**, 262-275. ISSN 00143057. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.07.018
- [65] **MOLLOVA, A. et al.**, 2013. Crystallization of isotactic polypropylene containing beta-phase nucleating agent at rapid cooling. *European Polymer Journal*. **49**(5), 1057-1065. ISSN 00143057. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.01.015

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP	Polypropylen
iPP	Izotaktický polypropylen
sPP	Syndiotaktický polypropylen
aPP	Ataktický polypropylen
T_m	Teplota tání [°C]
T_c	Teplota krystalizace [°C]
NČ	Nukleační činidlo
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
FDSC	Flash diferenciální skenovací kalorimetrie
WAXD	Širokouhlá rentgenová difrakce
α	Monoklinická krystalická modifikace polypropylenu
β	Trigonální krystalická modifikace polypropylenu
γ	Ortorombická krystalická modifikace polypropylenu
ΔG	Změna volné Gibbsovy energie
ΔH	Změna entalpie
ΔS	Změna entropie
$T\Delta S$	Součin změny teploty a entropie
$T_{m\alpha}$	Teplota tání trigonální krystalické modifikace polypropylenu
$T_{m\beta}$	Teplota tání trigonální krystalické modifikace polypropylenu
PP-Z	Vzorek polypropylenu s ftalátem zinečnatým
PP-Q	Vzorek polypropylenu s quinacridonem
PP-C	Vzorek polypropylenu s pimelátem vápenatým
V-PP	Vstříkovaný vzorek polypropylenu
V-PP-Z	Vstříkovaný vzorek polypropylenu s ftalátem zinečnatým
V-PP-Q	Vstříkovaný vzorek polypropylenu s quinacridonem

- V-PP-C Vstříkovaný vzorek polypropylenu s pimelátem vápenatým
- L-PP Lisovaný vzorek polypropylenu
- L-PP-Z Lisovaný vzorek polypropylenu s ftalátem zinečnatým
- L-PP-Q Lisovaný vzorek polypropylenu s quinacridonem
- L-PP-C Lisovaný vzorek polypropylenu s pimelátem vápenatým

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Polymerace polypropylenu [43]</i>	13
<i>Obr. 2 Struktury polypropylenu, shora dolů: izotaktická, syndiotaktická, ataktická [37]</i> ..	14
<i>Obr. 3 Mikrofotografie typických sférolitů v polypropylenovém vzorku během izotermní krystalizace [62]</i>	15
<i>Obr. 4 Struktura krystalu α fáze [5]</i>	16
<i>Obr. 5 Struktura krystalů β-fáze [22]</i>	17
<i>Obr. 6 Uspořádání polymerních řetězců do krystalické struktury [63]</i>	18
<i>Obr. 7 Schématické znázornění změny Gibbsovy volné energie jako funkce velikosti zárodku A: podkritická oblast; B: kritický bod o rozměrech a^*, b^*, l^*; C: nadkritická oblast; D: oblast stabilního zárodku (krystal); ΔG^*: nukleační bariéra [18]</i>	19
<i>Obr. 8 Typy zárodků zleva: primární, sekundární, terciární [18]</i>	20
<i>Obr. 9 Vlevo PP bez zjasňovače, vpravo PP se zjasňovačem [36]</i>	21
<i>Obr. 10 Struktura ftalátu zinečnatého [44]</i>	22
<i>Obr. 11 Struktura vápenaté soli kyseliny pimelové [30]</i>	22
<i>Obr. 12 Struktura γ quinakridonu [31]</i>	23
<i>Obr. 13 Princip konvenčního DSC [42]</i>	24
<i>Obr. 14 Diferenciální skenovací kalorimetrie byla využita k sledování tepelného chování vzorků v průběhu neizotermní krystalizace na přístroji DSC 1 STARe System Mettler Toledo. Předem připravené vzorky byly vystaveny několika ohřevům a zchlazení [41]</i>	25
<i>Obr. 15 Vytlačovací stroj (extrudér) v řezu (schematicky): A – plnicí (vstupní) část (zóna), B – plastikační (kompresní, přechodová) zóna, C – vytlačovací (kompresní, výstupní) zóna. 1 – násypka, 2 – válec, 3 – šnek, 4 – elektrické odporové topení 5 – termočlánek [45]</i>	29
<i>Obr. 16 Difraktometr XRDynamic 500 využívající Bragg-Bretanovu geometrii od společnosti Anton Paar [61]</i>	32
<i>Obr. 17 Rentgenogram povrchu lisovaných a vstříkovaných vzorků</i>	35
<i>Obr. 18 Rentgenogram jádra vstříkovaných vzorků</i>	36
<i>Obr. 19 Obsah β fáze ve vzorcích</i>	37
<i>Obr. 20 Celková krystalinita v závislosti na zpracování</i>	38
<i>Obr. 21 Graf teploty krystalizace materiálu vyhodnocené pomocí DSC (2 až 40 °C/min) a pomocí FDSC (120 až 6000 °C/min) závislé na rychlosti chlazení</i>	39
<i>Obr. 22 Grafy závislosti relativní krystalinity na teplotě během chlazení</i>	41
<i>Obr. 23 Graf závislosti teploty tání na rychlosti chlazení v logaritmickém měřítku</i>	42
<i>Obr. 24 Záznamy DSC a FDSC tání vzorku PP</i>	44
<i>Obr. 25 Záznamy DSC a FDSC tání vzorku PP-Q</i>	44
<i>Obr. 26 Záznamy DSC a FDSC tání vzorku PP-Z</i>	45
<i>Obr. 27 Záznamy DSC a FDSC tání vzorku PP-C</i>	45

<i>Obr. 28 Graf závislosti poměrného prodloužení na technologii zpracování vzorků</i>	<i>48</i>
<i>Obr. 29 Graf závislosti pevnosti v tahu na technologii zpracování vzorků</i>	<i>48</i>
<i>Obr. 30 Graf závislosti vyhodnoceného Youngova modulu na technologii zpracování vzorků</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 31 Průběh tahové zkoušky vstříkovaných lopatek</i>	<i>50</i>
<i>Obr. 32 Průběh tahové zkoušky lisovaných lopatek</i>	<i>50</i>
<i>Obr. 33 Závislost rázové houževnatosti na technologii zpracování vzorků</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 34 Záznamy DSC a FDSC chlazení čistého PP</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 35 Záznamy DSC a FDSC chlazení vzorku PP-Q</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 36 Záznamy DSC a FDSC vzorku PP-Z</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 37 Záznamy DSC a FDSC chlazení vzorku PP-C</i>	<i>67</i>

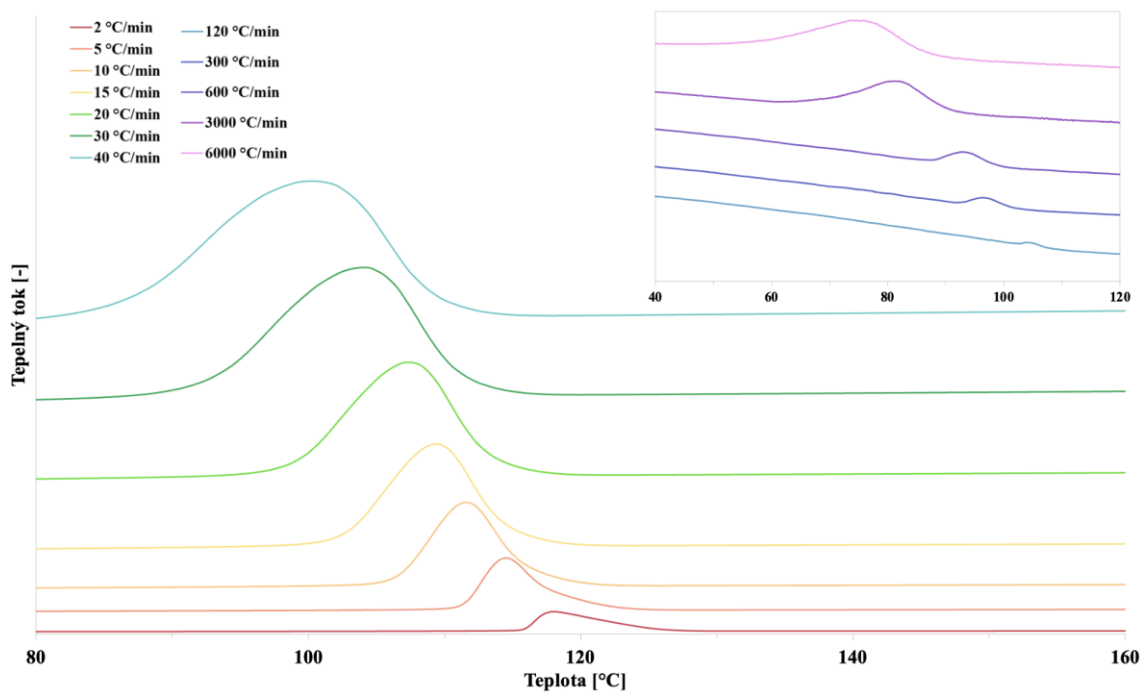
SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Parametry podmínek při vstřikování</i>	29
<i>Tab. 2 Teploty jednotlivých zón vstřikovacího stroje</i>	29
<i>Tab. 3 Polymorfni složení vzorků</i>	38
<i>Tab. 4 Teploty krystalizace a tání všech vzorků z vyhodnocení DSC a FDSC termogramů</i>	46

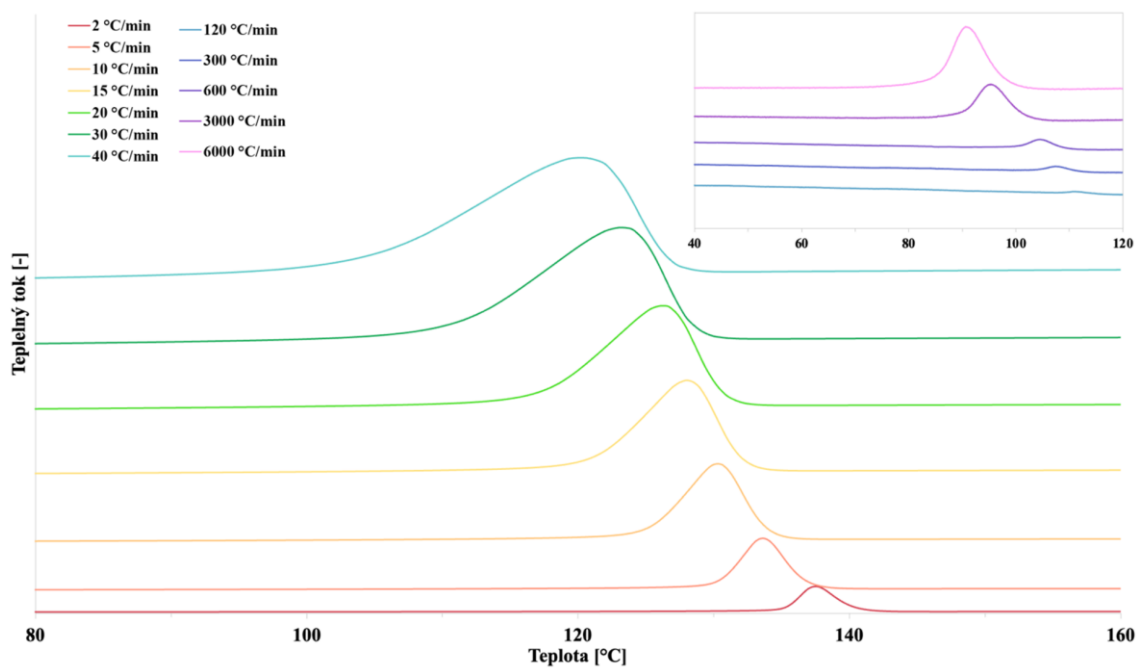
SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Záznamy krystalizace

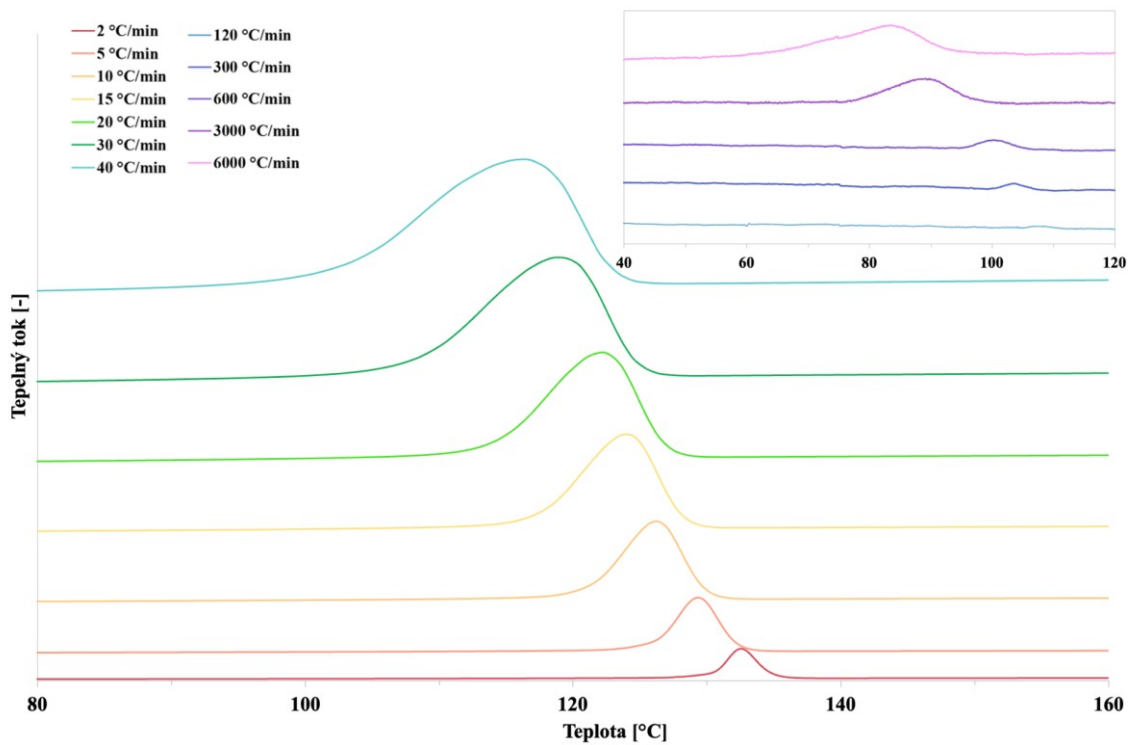
PŘÍLOHA P I: ZÁZNAMY KRYSTALIZACE



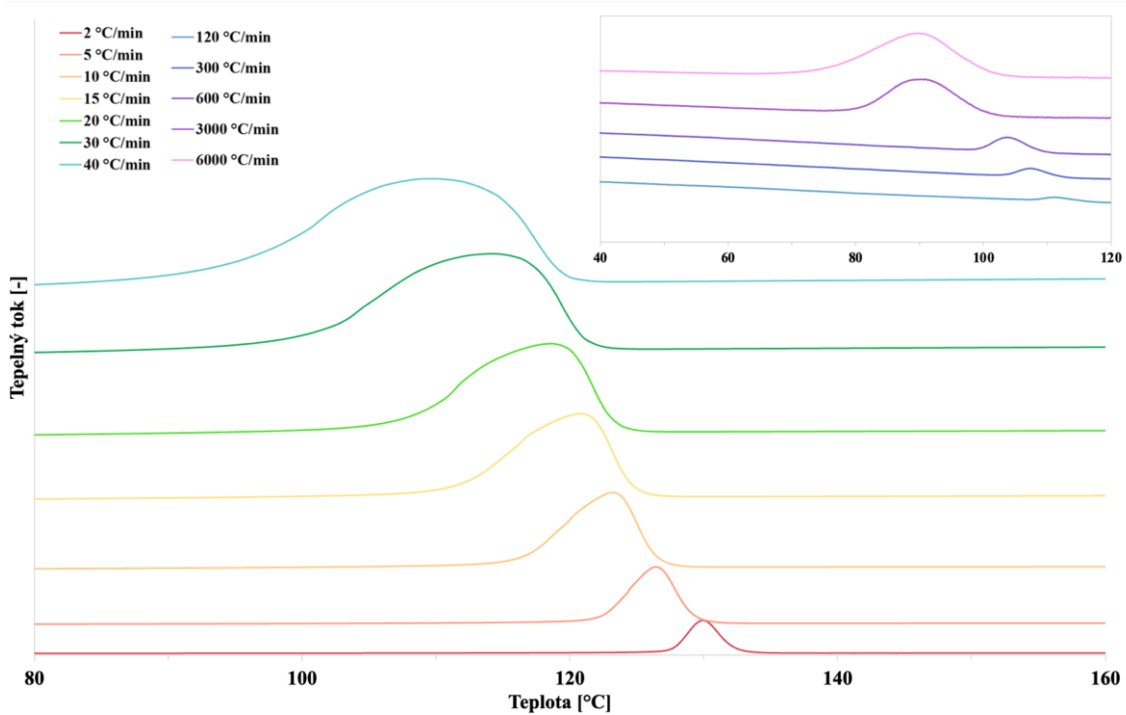
Obr. 34 Záznamy DSC a FDSC chlazení čistého PP



Obr. 35 Záznamy DSC a FDSC chlazení vzorku PP-Q



Obr. 36 Záznamy DSC a FDSC vzorku PP-Z



Obr. 37 Záznamy DSC a FDSC chlazení vzorku PP-C