

LCB-PP jako nukleační činidlo pro L-PP

Jakub Kvapil

Bakalářská práce
2024



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jakub Kvapil**
Osobní číslo: **T21083**
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**
Specializace: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **LCB-PP jako nukleační činidlo pro L-PP**

Zásady pro vypracování

Cílem bakalářské práce je připravit a charakterizovat směsi lineárního polypropylenu (L-PP), polypropylenu s dlouhými větvemi (LCB-PP) a s b-nukleačním činidlem (NČ). Pouze 1 hm. % LCB-PP ve směsi vede ke značnému snížení účinnosti NČ. Obsah LCB-PP bude volen ve velice nízkých koncentracích (0–1 hm. %). Pomocí širokouhlé rentgenové difrakce a diferenční skenovací kalorimetrie bude studován vliv LCB-PP na specifickou nukleaci polypropylenových směsí.

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

Seznam doporučené literatury:

1. Gajzlerova, L., Navratilova, J., Ryzí, A., Slabenakova, T., Cermak, R. Joint effects of long-chain branching and specific nucleation on morphology and thermal properties of polypropylene blends. *Express Polymer Letters*. (2020) 14. 952-961. DOI:10.3144/expresspolymlett.2020.77
2. Tian J., Yu W., Zhou C.: Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. (2007) 104, 3592-3600. doi.org/10.1002/app.26024
3. Cao J., Zheng Y., Lin T.: Synergistic toughening effect of β -nucleating agent and long chain branching on polypropylene random copolymer. *Polymer Testing*. (2016) 55, 318-327. doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.09.007
4. Knihovna UTB

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

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2024**
Termín odevzdání bakalářské práce: **17. května 2024**

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

L.S.

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

Ve Zlíně dne 4. března 2024

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou vlivu přídavku polypropylenu s dlouhými větvemi (LCB-PP) na krystalizaci a polymorfismus lineárního polypropylenu (L-PP) s/bez přídavku beta nukleačního činidla. Koncentrace LCB-PP byla volena v rozmezí od 0,005 do 1 hm. %. Krystalinita a polymorfní složení směsí bylo zkoumáno pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce, tepelné chování pomocí diferenciální snímací kalorimetrie a zákal pomocí spektrofotometrie. Bylo zjištěno, že LCB-PP již při velmi nízkém obsahu značně potlačuje účinnost nukleačního činidla (NČ), snižuje obsah trigonální beta fáze a zároveň iniciuje vznik ortorombické gama fáze. Přídavek pouhých 0,005 hm.% LCB-PP vede ke zvýšení krystalizační teploty L-PP o více než 5 °C.

Klíčová slova: polypropylen, polypropylen s dlouhými větvemi, nukleace, beta nukleovaný polypropylen

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the effect of the addition of long chain-branched polypropylene (LCB-PP) on the crystallization and polymorphism of linear polypropylene (L-PP) with/without the addition of a beta-nucleating agent. The concentration of LCB-PP was chosen in the range of 0.005 to 1 wt. %. The crystallinity and polymorphic composition of the blends were investigated by wide-angle X-ray diffraction, thermal behaviour by differential scanning calorimetry, and haze by spectrophotometry. It was found that LCB-PP, already at very low contents, significantly suppresses the efficiency of the nucleating agent (NA), decreasing the content of the trigonal beta phase while initiating the formation of the orthorhombic gamma phase. The addition of only 0.005 wt. % of LCB-PP leads to an increase in the crystallization temperature of L-PP by more than 5 °C.

Key words: polypropylene, long chain branched polypropylene, nucleation, beta nucleating agent polypropylene

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucí mé bakalářské práce Ing. Lence Gajzlerové, Ph.D., za její čas, odborné rady, cenné nápady a připomínky, které mi velmi pomohly k vypracování této práce.

Děkuji také své rodině za podporu během studia.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POLYPROPYLEN	11
1.1 VÝROBA.....	11
1.2 TAKTICITA.....	12
1.2.1 Izotaktický polypropylen.....	12
1.2.2 Syndiotaktický polypropylen	12
1.2.3 Ataktický polypropylen.....	12
1.3 NUKLEACE	13
1.3.1 Nukleační činidla.....	13
1.4 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA	14
1.4.1 Alfa fáze	14
1.4.2 Beta fáze.....	15
1.4.3 Gama fáze.....	16
1.5 POLYPROPYLEN S DLOUHÝMI VĚTVEMI.....	16
1.5.1 Směsi lineárního/beta nukleovaného polypropylenu a polypropylenu s dlouhými větvemi	16
2 METODY ANALÝZY	17
2.1 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	17
2.2 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE.....	17
2.3 SPEKTROFOTOMETRIE	17
II PRAKTICKÁ ČÁST	18
3 CÍL PRÁCE	19
4 MATERIÁLY	20
5 SLOŽENÍ SMĚSÍ	21
5.1 SMĚSI B-L-PP S LCB-PP.....	21
5.2 SMĚSI L-PP S LCB-PP	22
6 MÍCHÁNÍ SMĚSÍ	23
7 PŘÍPRAVA VZORKŮ	24
8 ANALYTICKÉ PŘÍSTROJE	25
8.1 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	25
8.2 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE.....	25
8.3 SPEKTROFOTOMETRIE.....	25
III VÝSLEDKY A DISKUZE	26
9 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE	27

9.1	SMĚSI B-L-PP s LCB-PP.....	27
9.2	SMĚSI L-PP s LCB-PP	29
10	DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	33
10.1	SMĚSI B-L-PP s LCB-PP.....	33
10.1.1	Teplota tání.....	33
10.1.2	Teplota krystalizace.....	34
10.2	SMĚSI L-PP s LCB-PP	36
10.2.1	Teplota tání.....	36
10.2.2	Teplota krystalizace.....	38
11	SPEKTROFOTOMETRIE	42
11.1	SMĚSI B-L-PP s LCB-PP.....	42
11.2	SMĚSI L-PP s LCB-PP	42
	ZÁVĚR	44
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	46
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	52
	SEZNAM OBRÁZKŮ	53
	SEZNAM TABULEK.....	54
	SEZNAM PŘÍLOH.....	55

ÚVOD

Polypropylen (PP) je termoplastický, semikrystalický polymer ze skupiny polyolefinů. Po jeho syntetizování v roce 1951 a intenzivním zkoumání se stal jedním z nejvíce využívaných polymerů v téměř všech odvětvích průmyslu, a to především díky jeho dobrým vlastnostem a nízké pořizovací ceně. Mezi jeho nevýhody patří zejména nízká pevnost taveniny, která omezuje jeho používání v oblastech, ve kterých je tato vlastnost stěžejní, např. vyfukování či tvarování. Možným způsobem, jak zvýšit pevnost taveniny polypropylenu je porušení přísné linearitě řetězců a začlenění větvení, čímž vzniká polypropylen s dlouhými větvemi (LCB-PP). Výroba větveného polypropylenu je ve srovnání s lineárním náročnější a nákladnější, tudíž je vhodné volit směsi obou typů polypropylenu. [1, 2]

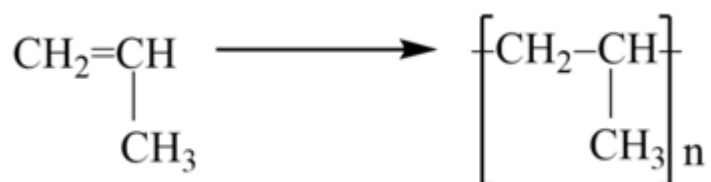
Vlastnosti polypropylenu se mohou lišit v závislosti na mnoha faktorech, jak zpracovatelských, tak i strukturních. Jeho schopnost krystalizovat do různých krystalických modifikací z něj dělá polymorfní materiál. Převládající a vznikající za standardních podmínek je monoklinické alfa fáze, metastabilní a vznikající za speciálních podmínek jsou trigonální beta a ortorombická gama fáze. Každá z těchto fází se od sebe odlišuje vlastnostmi, které mohou být pro výsledný produkt stěžejní. Úprava morfologie polypropylenu je možná i díky nukleačním činidlům. Tyto „nukleátory“ heterogenního charakteru jsou schopny iniciovat vznik pouze jedné nebo i více fází, čímž vzniká možnost lépe odhadnout a kontrolovat vlastnosti výsledného materiálu. V obalovém průmyslu velké uplatnění nachází alfa zjasňovací činidla, často na bázi sorbitolu, která zmenšují velikost krystalů, což vede k vysoké transparentnosti. Naopak v aplikacích, kde je třeba zvýšené houževnatosti se volí beta nukleační činidla, která indukují vznik trigonální beta fáze. [1, 3, 4]

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu přídavku LCB-PP ve velmi nízkých koncentracích (od 0,005 až 1 hm. %) na krystalizační chování L-PP s/bez beta nukleačního činidla a dále na účinnost specifické nukleace. Pro analýzu připravených vzorků byla využita širokouhlá rentgenová difrakce (WAXS), diferenciální snímací kalorimetrii (DSC) a spektrofotometr.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYPROPYLEN

PP je semikrystalický, termoplastický polymer ze skupiny polyolefinů. Polymery z této skupiny se řadí mezi ty nejrozšířenější a nejpoužívanější plasty. Jeho monomerní jednotkou je propylen (Obrázek 1). Nejčastěji je vyráběn izotaktický a má podobné fyzikálně-chemické vlastnosti jako polyethylen. Jeho vlastnosti se odvíjí od jeho struktury, obecně lze však říct, že má dobrou pevnost, pružnost a dobrou chemickou odolnost proti většině kyselinám a zásadám. Díky těmto vlastnostem spojeným s poměrně nízkou pořizovací cenou se stal jedním z nejvíce zpracovávaných polymerů a svoje zastoupení si našel ve spoustě průmyslových odvětvích jako například automobilový, farmaceutický a obalový průmysl, kde může nahrazovat výrobky z kovu, skla nebo dřeva. Zpracovává se jako homopolymer, ale lze vyrobit i kopolymer polypropylenu s polyethylenem. Často se barví a lze jej zpracovávat téměř všemi metodami jako například vstřikováním, tvarováním a vyfukováním [1, 2, 4–6].



Obrázek 1: Schéma polymerace polypropylenu z propenu

1.1 Výroba

Výroba vysokomolekulárního PP tak jak ho můžeme znát dnes začala už v 50. letech 20. století, a to díky objevu Ziegler-Nattových katalyzátorů. Monomer na výrobu PP je nízkomolekulární plyn propen, který se iontovou, komplexně-koordinací polymerizací převede na pevnou vysokomolekulární látku. Existuje několik procesů, jakými lze PP vyrobit. Nejčastěji se používá katalýza v plynné fázi při teplotě 50 až 70 °C a tlaku 0,7 až 1 MPa. Tímto způsobem vznikne izotaktický polypropylen. Nahrazením Ziegler-Nattových katalyzátorů metallocenovými může vznikat LCB-PP [1, 7–10].

1.2 Tacticita

Tacticita je vlastnost polymerů, která popisuje, jak jsou uspořádány substituenty vzhledem k hlavnímu řetězci.

Během polymerizace propylenu vznikají dlouhé řetězce s methylovými skupinami. Uspořádání těchto methylových skupin vzhledem k hlavnímu řetězci je dáno několika faktory jako je například vliv Ziegler-Nattových katalyzátorů. Výsledná tacticita má významný dopad na vlastnosti PP [4, 9–11].

1.2.1 Izotaktický polypropylen

Izotaktický polypropylen (iPP), je díky jeho uniformní struktuře nejvíce vyráběný druh PP. Methylové skupiny jsou konzistentně orientovány na jedné straně hlavního řetězce. Vyrábí se za použití Ziegler-Nattových katalyzátorů za nízkých teplot a tlaků. PP s touto orientací má vyšší teplotu krystalizace, je tvrdší a odolává křípu lépe než ostatní typy. Jeho hustota se pohybuje v rozmezí od 0,895 do 0,93 g/cm³, což z něj dělá komoditní plast s nejnižší hustotou. Nejčastěji bývá používán na výrobu fólií, obalů a vláken. Dále bývá uplatňován v automobilovém průmyslu anebo na výrobu lékařského vybavení, kvůli jeho dobré chemické odolnosti [9, 11–13].

1.2.2 Syndiotaktický polypropylen

Vysokomolekulární syndiotaktický polypropylen (sPP) bylo poprvé možné získat díky použití metallocenových katalyzátorů. Tento typ se označuje jako sPP a v jeho struktuře se methylové skupiny nachází střídavě nad a pod rovinou základního řetězce. Krystalizuje pomaleji, a ne do takové míry jako iPP. Co se vlastností týče tak sPP má teplotu tání něco kolem 130 °C s krystalinitou 30 % a hustotu mezi 0,89–0,91 g/cm³. Je houževnatý, má dobrou pevnost taveniny a nižší zákal. Využívá se hlavně na výrobu porézních membrán a v medicíně [5, 9, 14].

1.2.3 Ataktický polypropylen

Ataktický PP má methylové skupiny rozmístěny náhodně vzhledem k uhlíkovému řetězci. Je amorfni bez krystalické struktury. Má špatnou pevnost. Teplotu tání a hustotu má o něco menší než iPP a sPP. Za pokojové teploty má formu podobnou kaučuku. Získává se extrakcí při výrobě izotaktického polypropylenu jako vedlejší produkt anebo ho lze selektivně vyrábět za použití metallocenových katalyzátorů. Používá se jako přísada do asfaltů [1, 9].

1.3 Nukleace

Nukleace je proces, při kterém dochází k vytváření krystalických zárodků (center) v roztoku. Dělí se na homogenní a heterogenní. Homogenní nukleace probíhá po překročení kritického stupně přesycení, takže krystalizační zárodky mají shodné chemické složení se vznikající sraženinou. K procesu heterogenní nukleace je potřeba nějaká heterogenní částice, která poskytne „nukleovací“ místo, na kterém by se krystalická struktura mohla tvořit. Jako heterogenní částice může působit i například samotná stěna nádoby. Heterogenní nukleace obvykle nastává při nižším přesycení než homogenní. Po procesu nukleace začne fáze růstu krystalů nebo amorfní sraženiny. V případě polymerů se jako heterogenní částice používají NČ. Ty mají funkci zárodků pro vznik menších krystalů na jejich povrchu [15–17].

1.3.1 Nukleační činidla

NČ jsou heterogenní částice, které se přidávají jako plnivo do polymerů se záměrem ovlivnit krystalizaci. Přídavkem NČ do směsi se docílí změn ve vlastnostech výsledné směsi jako jsou například změny mechanických vlastností, optických vlastností a změn v tepelném chování. Největší vliv mají NČ na krystalizaci z taveniny, čímž se může upřednostňovat vznik pouze jedné fáze, a naopak, potlačovat vznik druhé fáze. Vznik menších krystalů může zrychlovat proces krystalizace, respektive zvýšit teplotu krystalizace, čímž se docílí snížení doby cyklů ve výrobě. Přídavkem alfa NČ se z roztoku polymeru vysráží malé sférolity. Tyto sférolity mají menší index lomu světla, stejný jako amorfní fáze, díky čemu se docílí vyšší transparentnosti. Zavedením beta fáze do polypropylenu pomocí beta NČ se docílí snížení citlivosti k fotooxidaci, zlepšení dloužitelnosti a rázové houževnatosti [5, 9, 15, 16].

Pro iniciaci vzniku alfa fáze v PP se používají sloučeniny na bázi sorbitolu. Tyto sloučeniny navíc urychlí proces krystalizace v důsledku gelačního jevu a indukce epitaxní krystalizace kovovými solemi substituovaného aromatického heterocyklického fosfátu [17].

Pro výrobu β -L-PP se používá například ftalát zinečnatý, pimelát vápenatý, tetrahydrát zinečnatý, N,N'-dicyklohexyltereftalamine (DCHT) a N,N'-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxamid. Kromě toho se ukázalo, že účinnost nukleace NČ může být významně zvýšena novou disperzní metodou zahrnující jeho solubilizaci v mikroemulzi [17, 18]. Beta NČ mají také pozitivní efekt při použití společně s plnivem jako jsou například skelná vlákna [19]. Také byla studována role koncentrace beta NČ (WBG-II) v iPP, kde bylo zjištěno, že pro zajištění uspořádané struktury polymeru je vhodná koncentrace 0,1 až 0,8 hm. % [20].

Pro zvýšení obsahu modifikace gama lze použít například NČ HPR-68 [17].

1.4 Nadmolekulární struktura

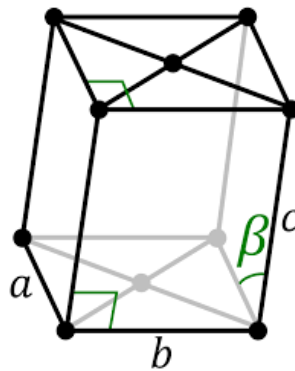
Makromolekulární řetězce PP vytvářejí díky účinkům mezimolekulárních sil heterogenní systém, který je tvořený fázemi, na jejichž rozhraní se skokově mění fyzikální vlastnosti. Jednotlivé fáze pak jsou: pravidelně uspořádané krystalické lamely a amorfní neuspořádané řetězce. To znamená, že tyto fáze spolu koexistují. Jednotlivé lamely se pak můžou uskupovat do nadmolekulárních struktur jako jsou například globule, fibrily, sférolity, shish-kebab aj. [9–11, 16].

Polypropylen je polymorfní, což znamená, že může existovat v různých krystalografických formách. Každá forma má rozdílné vlastnosti a každá vzniká za specifických podmínek. PP se vyskytuje nejčastěji ve třech formách: alfa, beta a gama [1].

Právě koexistence několika krystalických fází v jednom polymeru výrazně ovlivňuje efekt nukleace beta fáze. Ostatní krystalické fáze budou vždy nepříznivě působit na výsledný materiál, jelikož není možné získat 100% β -L-PP [26, 27]. Navíc některé nespecifické, ale i beta NČ se silnou iniciací krystalizace vyvolávají efekt dvojité nukleace (do dvou fází) [28].

1.4.1 Alfa fáze

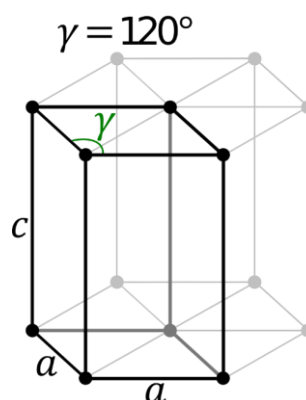
Alfa krystalická fáze (α) je termodynamicky nejstabilnější a nejhojněji se vyskytující fáze iPP v nepřítomnosti specifických NČ. Elementární buňka, kterou je krystal tvořen, je monoklinická (všechny strany jsou jinak dlouhé, dva úhly musí mít 90° (Obrázek 2)). Sférolity tvořené krystaly alfa iPP byly následně rozděleny na dva typy, a to: Typ I a Typ II. Ty se odlišují optickými vlastnostmi při průchodu křížového polarizovaného světla. Tyto odlišnosti jsou dány zastoupením tangenciální nebo radiální složky složených lamel. Parametry krystalické mřížky jsou: $a=0,665$ nm; $b=2,096$ nm, a $c=0,65$ nm. Přednostmi této modifikace je vysoký modul pružnosti a pevnosti v tahu. Teplota tání je přibližně 170°C [1, 6, 10].



Obrázek 2: Příklad centrované monoklinické krystalické mřížky

1.4.2 Beta fáze

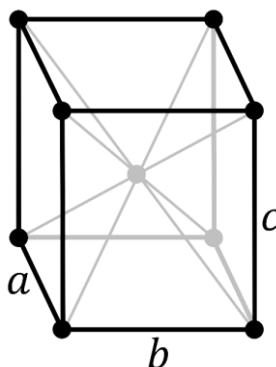
Beta krystalická fáze (β) je druhá nejvíce zastoupená forma v nepřítomnosti NČ. Stává se převládající formou, když jsou použita selektivní NČ. Elementární buňka byla označena jako trigonální (obě strany jsou jinak dlouhé (Obrázek 3)). Tato forma se vyznačuje tím, že je metastabilní, tj. tato fáze má vyšší energii než stabilní fáze, ale přesto se do stabilní fáze samovolně nemůže dostat (je potřeba ji dodat energii). Tato forma má nižší bod tání a nižší hustotu, ale na druhou stranu má vyšší krystalinitu. Co se mechanických vlastností týče tak má vyšší houževnatost a tažnost, ale nedosahuje takových modulů a pevností jako alfa PP. Podobně jako u alfa fáze i zde byly sférolity tvořené beta fází rozděleny na dva typy. Označují se β_{III} a β_{IV} . Tyto dvě formy se liší v teplotě začátku tvorby sférolitů. Parametry krystalické mřížky jsou: $a-b-1,10$ nm a $c-0,65$ nm. Teplota tání této modifikace je přibližně 150 °C [1, 9, 10, 29–32].



Obrázek 3: Příklad primitivní trigonální krystalické mřížky

1.4.3 Gama fáze

Gama krystalická fáze (γ) se v iPP vyskytuje jen zřídka, protože vzniká jen za specifických podmínek, například za použití vysokých tlaků s přítomností kopolymeru. Z těchto důvodů je tato modifikace velmi málo prozkoumaná. Krystalická mřížka je ortorombická (všechny úhly mají 90° , každá strana má odlišnou délku (Obrázek 4)). Teplota tání této fáze je něco okolo 135°C [1, 6, 10].



Obrázek 4: Příklad tělesně centrované ortorombické krystalické mřížky

1.5 Polypropylen s dlouhými větvemi

Hlavní nevýhodou PP je jeho poměrně špatná pevnost taveniny, což může představovat problém zejména při vyfukování. Proto jsou na řetězce polypropylenu naroubovány dlouhé větve, čímž vznikne LCB-PP, jehož zpracovatelnost je lepší než u klasického PP. Metoda naroubování spočívá v použití elektronového paprsku, nebo gama záření až po polymeraci. V největší míře se z něj v obalovém průmyslu vyfukují fólie, ale lze se s ním setkat také ve stavebnictví anebo v automobilovém průmyslu [11, 33–36].

1.5.1 Směsi lineárního/beta nukleovaného polypropylenu a polypropylenu s dlouhými větvemi

Vytvořením směsí L-PP β -L-PP s LCB-PP je v celku jednoduchý způsob, jak změnit strukturu a tím pádem i výsledné vlastnosti polymeru. Bylo zjištěno, že zavedením LCB-PP do L-PP se zvýší množství krystalizačních jader, které iniciují proces heterogenní nukleace, zvýší rychlost krystalizace a zároveň sníží aktivační energii nukleace, což je výsledkem vyššího zapletení řetězců. Také bylo zjištěno, že samotný LCB-PP při chlazení krystalizuje výhradně do alfa a gama fáze tak, že obsah gama fáze se zvyšuje se zvyšující se teplotou krystalizace s tím, že maximální obsah gama fáze byl zjištěn při teplotě krystalizace 130°C [3, 37–40].

2 METODY ANALÝZY

Zkušební vzorky připravené z jednotlivých směsí byly testovány pomocí WAXS, DSC a spektrofotometrie.

2.1 Širokoúhlá rentgenová difrakce

WAXS je metoda určování struktury krystalických látek, při které se za použití monochromatického rentgenového záření získávají informace o stupni krystalinity a morfologii semikrystalických polymerů.

Metoda je založena na tom, že rozměry krystalové mřížky jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenového záření. Na krystalové mřížce tak může docházet k difrakci (ohybu) záření. To, jakým směrem a s jakou intenzitou se bude paprsek odrážet závisí na vnitřní struktuře vzorku. Odražené záření je zaznamenáno detektorem a dál vyhodnoceno za pomoci Braggovy rovnice, která popisuje difrakci elektromagnetického záření v krystalech [41, 42].

2.2 Diferenciální snímací kalorimetrie

DSC je nejpoužívanější metodou termických analýz pro charakterizaci polymerů. Tato metoda umožňuje měřit endotermní a exotermní změny látek jako funkci teploty. Studovaný vzorek je vystavován lineárnímu ohřevu nebo chlazení, a přitom se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, který je úměrný okamžitému měrnému teplu. Výsledná křivka vykresluje množství uvolněného, nebo absorbovaného tepla v závislosti na teplotě. Pomocí této křivky lze odhalit fázové přechody, polymorfismus, krystalografické změny, ale třeba i charakteristické teploty jako je teplota skelného přechodu, tání a krystalizace [43–45].

2.3 Spektrofotometrie

Spektrofotometrie je analytická metoda, která se používá pro měření vlastností materiálu na základě pohlcování světelného spektra různých vlnových délek. Technika je založená na ozařování vzorku monochromatickým světlem, kde světelné záření je vzorkem absorbováno. Pomocí detektoru je měřena vzorkem neabsorbovaná intenzita dopadajícího světla (zářivý tok). Při analýze je spektrofotometrem porovnávána intenzita zdrojem vysílaného záření s intenzitou záření dopadajícího na detektor. Množství absorbované energie světelného záření je pak přímo úměrné koncentraci látky ve studovaném materiálu nebo kapalině, popřípadě je zjišťován zákal zkoumaného materiálu. Zákal je měřen jako procento prošlého světla rozptýleného v úhlu větším jak $2,5^\circ$ [46, 47].

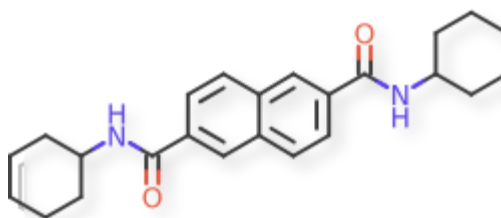
II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 CÍL PRÁCE

Bakalářská práce si bere za cíl přípravu a charakterizaci směsí β -L-PP a L-PP s minoritním podílem LCB-PP. Koncentrace LCB-PP je volena od 0,005 do 1 hm. % s ohledem na skutečnost, že již velmi nízký obsah LCB-PP vede ke snížení účinnosti beta NČ a zvýšení krystalizační teploty [3]. Dalo by se tedy předpokládat, že LCB-PP by mohl fungovat jako NČ a urychlit krystalizaci. Vliv přídatku LCB-PP na nadmolekulární strukturu daných směsí, konkrétně krystalinitu a obsah jednotlivých polymorfů bude zkoumán pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce, tepelné chování vzorků diferenciální skenovací kalorimetrií a pomocí spektrofotometru bude stanoven zákal.

4 MATERIÁLY

Jako výchozí materiály byly použity komerční typy PP od firmy Borealis, a to lineární homopolymer Borclean HC300BF a dále LCB-PP Daploy WB140HMS. Index toku taveniny daných materiálů (230 °C; 2,16 kg, ISO 1133) jsou 2,2 a 2,8 g/10 min. Použité beta NČ bylo NJ Star NU100 na bázi N,N'-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxamid od firmy NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD. viz přílohy (Obrázek 5).



Obrázek 5: Strukturální vzorec N,N'-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxamid [17]

5 SLOŽENÍ SMĚSÍ

5.1 Směsi β -L-PP s LCB-PP

Z daných materiálů byly připraveny směsi viz Tabulka 1 a Tabulka 2. V této práci byla použita již připravená předsměs L-PP s 1 hm. % beta NČ. Připravená předsměs β -L-PP byla míchána s L-PP a LCB-PP tak, aby výsledná koncentrace beta NČ byla 0,03 hm. % a LCB-PP od 0,05 do 1 hm. %.

Tabulka 1: Složení předsměsi s 1 hm. % beta nukleačního činidla L-PP

Označení	Nukleační činidlo		L-PP		Parafínový olej		Suma	
	hm. %	[g]	hm. %	[g]	hm. %	[g]	[ml]	[g]
β-L-PP	1	30	98,7	2961	0,3	9	10,3	3000

Tabulka 2: Složení směsí s nukleačním činidlem

Označení	LCB-PP		L-PP	β -L-PP	Suma
	hm. %	[g]	[g]	[g]	[g]
β-L-PP	0	0	727,5	22,5	750
β-SM_0,05	0,05	0,4	727,1	22,5	750
β-SM_0,1	0,1	0,8	726,7	22,5	750
β-SM_0,2	0,2	1,5	726,0	22,5	750
β-SM_0,4	0,4	3,0	724,5	22,5	750
β-SM_0,6	0,6	4,5	723,0	22,5	750
β-SM_0,8	0,8	6,0	721,5	22,5	750
β-SM_1	1,0	7,5	720,0	22,5	750

5.2 Směsi L-PP s LCB-PP

Byly připraveny směsi L-PP s LCB-PP a navážky jednotlivých polymerů viz Tabulka 3 a Tabulka 4. Pro přesnější přípravu koncentrací směsí s nízkým obsahem LCB-PP (SM_0,005; SM_0,01) byla použita předpřipravená směs s obsahem LCB-PP 1 hm. % (SM_1-LCB-PP). Pro přípravu ostatních směsí byla použita předpřipravená směs s obsahem LCB-PP 10 hm. % (SM_10-LCB-PP). Tyto směsi nebyly připraveny v rámci této bakalářské práce.

Tabulka 3: Složení směsí s přísávkou SM 1

Označení	LCB-PP	SM_1-LCB-PP	L-PP	Suma
	hm. %	[g]	[g]	[g]
L-PP	-	-	1000	1000
SM_0,005	0,005	5	995	1000
SM_0,01	0,01	10	990	1000

Tabulka 4: Složení směsí s přísávkou SM 10

Označení	LCB-PP	SM_10-LCB-PP	L-PP	Suma
	hm. %	[g]	[g]	[g]
SM_0,02	0,02	2	998	1000
SM_0,05	0,05	5	995	1000
SM_0,07	0,07	7	993	1000
SM_0,1	0,1	10	990	1000
SM_0,12	0,12	12	988	1000
SM_0,15	0,15	15	985	1000
SM_0,2	0,2	20	980	1000
SM_0,4	0,4	40	960	1000
SM_0,6	0,6	60	940	1000
SM_0,8	0,8	80	920	1000
SM_1	1	100	900	1000

6 MÍCHÁNÍ SMĚSI

Připravené směsi byly míchány ve vytlačovacím stroji SCIENTIFIC od společnosti RB TECH ENGINEERING COMPANY (Obrázek 6), ze kterého byla vytlačována struna, ze které se na granulátoru vysekávaly granule. Teplota jednotlivých pásem vytlačovacího stroje byla nastavena od 185 do 210 °C a rychlost otáčení šneků 30 až 40 otáček za minutu.



Obrázek 6: Vytlačovací stroj SCIENTIFIC

7 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Vzorky byly připraveny z granulátu lisováním na ručním lisu. Rozměry lisovaných destiček byly 12,5x12,5x0,1 cm. Navážka pro tyto rozměry byla 14 gramů.

Technologický postup lisování:

- 1) 2 minuty předehřev směsi při 210 °C
- 2) 1 minuta lisování při 210 °C
- 3) 5 minut chlazení v hydraulickém lisu při 50 °C

Na měření zákalu na spektrofotometru a tepelných vlastností na širokoúhlé rentgenové difrakci byly použité celistvé vylisované destičky.

Pro měření na DSC byly z jednotlivých výlisků vyseknuty válečky o hmotnosti přibližně 5 miligramů.

8 ANALYTICKÉ PŘÍSTROJE

Zkušební vzorky připravené z jednotlivých směsí byly testovány pomocí WAXS, DSC a spektrofotometrie.

8.1 Širokouhlá rentgenová difrakce

Pro charakterizaci fázového složení a krystalinity vzorků byl použit rentgenový difraktometr XRDynamic 500 od firmy Anton Paar. Data byla sbírána v úhlu 2θ v intervalu od 5° do 30° s velikostí kroku 0.05° .

8.2 Diferenciální snímací kalorimetrie

Pro určení teplot tání a krystalizace jednotlivých směsí bylo provedeno měření na diferenciálním skenovacím kalorimetru Mettler Toledo DSC 1. Následné vyhodnocení naměřených křivek bylo provedeno v programu STARE Evaluation Software od výrobce přístrojů Mettler Toledo. Měření probíhalo v inertní dusíkové atmosféře, aby se eliminovala případná degradaci vzorku. Hmotnost měřených vzorků byla cca 5 mg.

Teplotního režimu:

- Ohřev z 25°C na 220°C rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$
- Stání na teplotě 220°C po dobu 5 min
- Chlazení z 220°C na 25°C rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$
- Stání na teplotě 25°C po dobu 5 min
- Ohřev z 25°C na 190°C rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$

8.3 spektrofotometrie

Při měření zákalu vzorků byl použit přístroj pro měření barevnosti HunterLab UltraScan Pro.

III. VÝSLEDKY A DISKUZE

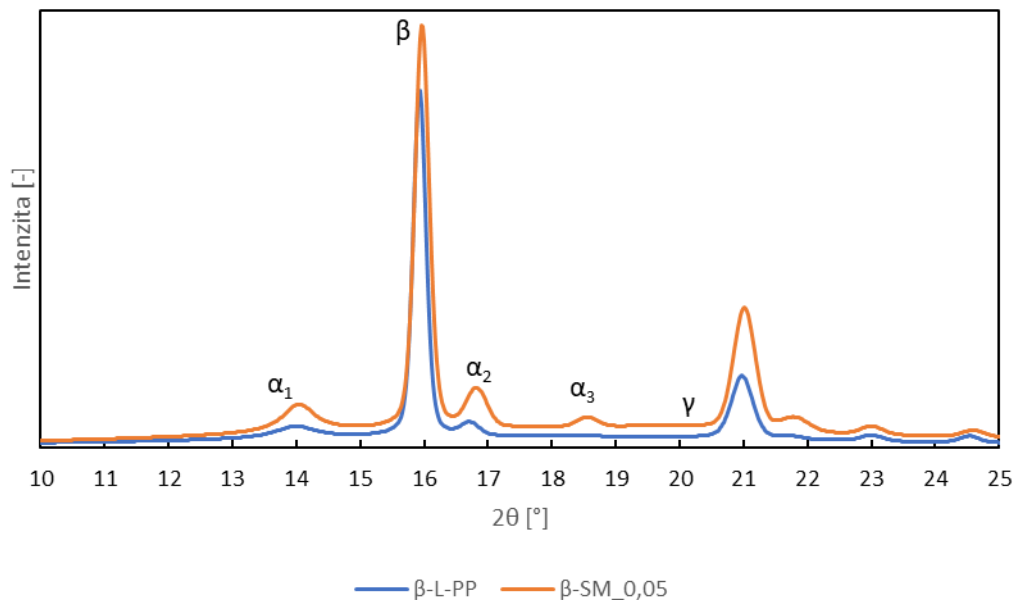
9 ŠIROKOÚHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE

Širokoúhlou rentgenovou difrakcí byl stanoven obsah jednotlivých krystalických fází a celkový obsah krystalické, respektive amorfní fáze.

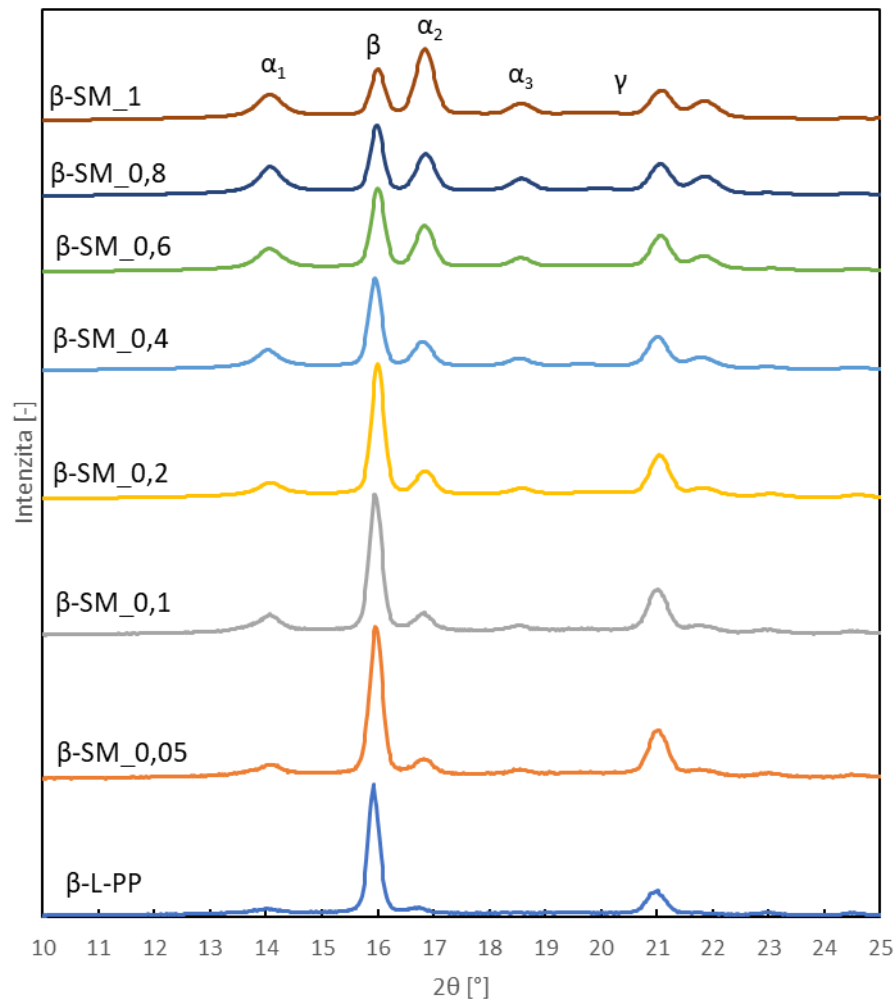
9.1 Směsi β -L-PP s LCB-PP

Na Obrázku 7 je uveden vzorový difraktogram porovnání směsí β -L-PP s β -SM_0,05. Obrázek 8 znázorňuje přehled difraktogramů jednotlivých směsí s beta NČ. Co lze pozorovat, jsou typické difrakční spektra třífázového krystalického systému, kde se ukazují píky hlavních rovin α -fáze— α_1 (110), α_2 (040) and α_3 (130), β -fáze (300) a γ -fáze (117).

U β -L-PP dominuje jeho pík v oblasti typického výskytu beta fáze při $2\theta = 16,2^\circ$. S postupně se zvyšující koncentrací LCB-PP lze sledovat trend úbytku beta fáze a stoupání píků typických pro α fázi.



Obrázek 7: Porovnání difraktogramů směsí β -L-PP a β -SM_0,05



Obrázek 8: Přehled difraktogramů jednotlivých směsí β -L-PP s LCB-PP

Byla vypočítána celková krystalinita a také obsah beta a gama krystalické fáze ve směsi.

Krystalinita směsi (X) byl vypočítán pomocí rovnice (1):

$$X = \frac{I_C}{I_C + I_A} * 100 [\%] \quad (1)$$

Kde: I_C je plocha pod píky krystalické fáze a I_A je plocha pod píky amorfni fáze.

Obsah beta fáze (B) jednotlivých směsí byl vypočítán podle rovnice (2):

$$B = \frac{H_\beta}{H_{\alpha_1} + H_\beta + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3} + H_\gamma} * 100 [\%] \quad (2)$$

Kde: H_{α_1} , H_{α_2} a H_{α_3} jsou intenzity píků α fáze odpovídající difrakčnímu úhlu $2\theta = 14,2^\circ$; $17,0^\circ$ a $18,8^\circ$. H_β je intenzita β píku při $2\theta = 16,2^\circ$ a H_γ píku při $2\theta = 20,05^\circ$.

Obsah gama fáze (G) byl vypočítán podle rovnice (3):

$$G = \frac{H_{\gamma}}{H_{\gamma} + H_{\alpha_3}} * 100 [\%] \quad (3)$$

Vypočítané hodnoty byly vloženy do Tabulky 5. Lze sledovat určitý trend v krystalinitě směsí, kdy se obsah krystalické fáze se zvyšující koncentrací LCB-PP postupně snižuje, β -L-PP dosahuje téměř 69 %, naopak směs β -SM_1 60 %. Dále lze pozorovat silnou závislost polymorfního složení vzorků na koncentraci LCB-PP. Se zvyšujícím se obsahem LCB-PP ve směsích dochází k potlačení účinnosti NČ – zatímco β -L-PP obsahuje 93 % beta fáze, β -SM_0,05 vykazuje pokles na 84 % a tento trend pokračuje až k β -SM_1 na 31 %. Naopak, se zvyšujícím se obsahem LCB-PP ve směsích, konkrétně od β -SM_0,4, můžeme pozorovat narůstající obsah γ -fáze až na 15 %.

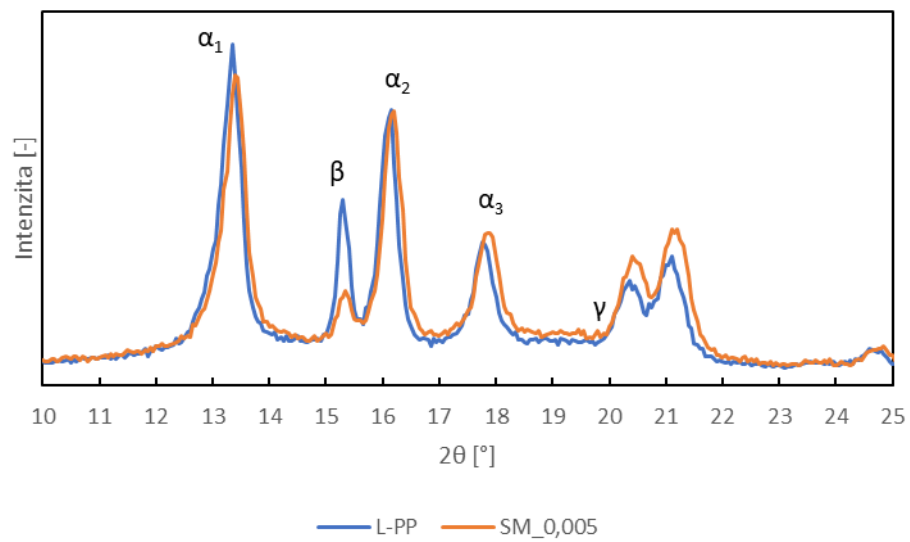
Tabulka 5: Procentuální obsahy krystalických fází směsí β -L-PP s LCB-PP

Směs	X [%]	B [%]	G [%]
β -L-PP	69	93	-
β -SM_0,05	66	84	-
β -SM_0,1	65	79	-
β -SM_0,2	65	76	-
β -SM_0,4	64	65	10
β -SM_0,6	63	53	9
β -SM_0,8	61	47	11
β -SM_1	60	31	15

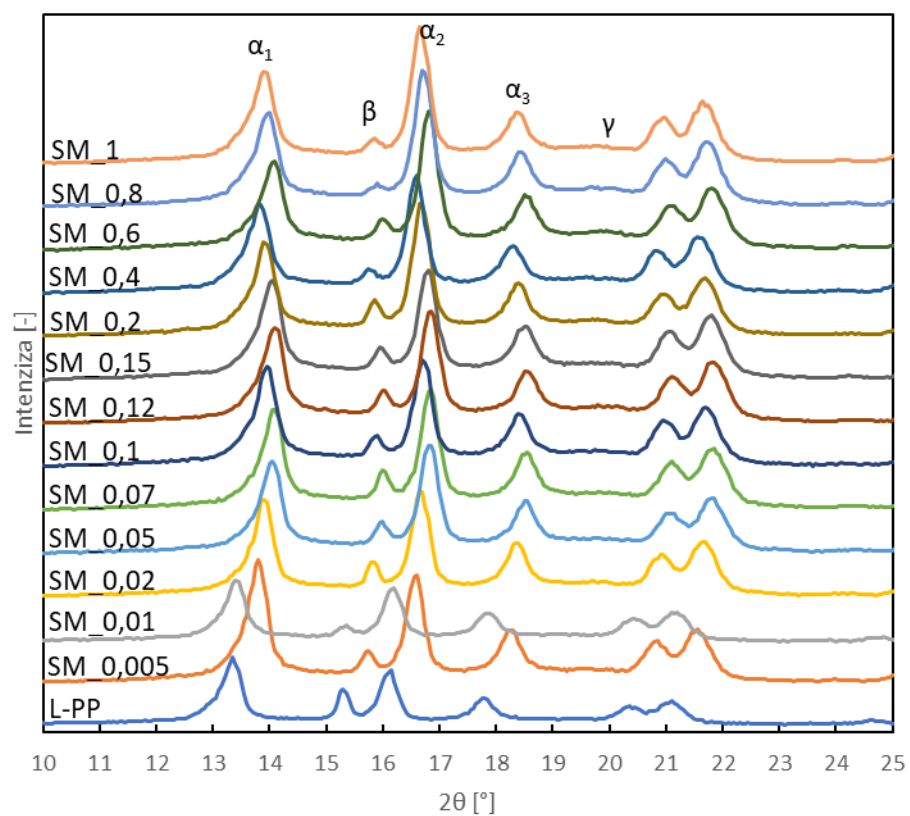
9.2 Směsi L-PP s LCB-PP

Na Obrázku 9 je znázorněn vzorový difraktogram směsi SM_0,005 v porovnání s L-PP. Obrázek 10 znázorňuje přehled difraktogramů jednotlivých směsí. Podle Rovnice (1) byla vypočítána celková krystalinita, podle Rovnice (2) obsah krystalické beta fáze a podle Rovnice (3) obsah gama fáze.

Jak jde z jednotlivých difraktogramů vidět, všechny vzorky krystalizují převážně do alfa formy. Co se beta fáze týče, její obsah je nejvyšší u L-PP (19 %) a se zvyšujícím se přídatkem LBC-PP se snižuje (SM_1 pouze 4 %). Opačný trend lze opět pozorovat v případě ortorombické gama fáze, která je detekovatelná od SM_0,01 a dosahuje 3 %, nejvyšší obsah 13 % vykazuje SM_0,8. Přehled krystalinity a obsahu jednotlivých fází vzorků bez NČ je uveden v Tabulce 6.



Obrázek 9: Porovnání difraktogramů směsí L-PP a SM_0,01

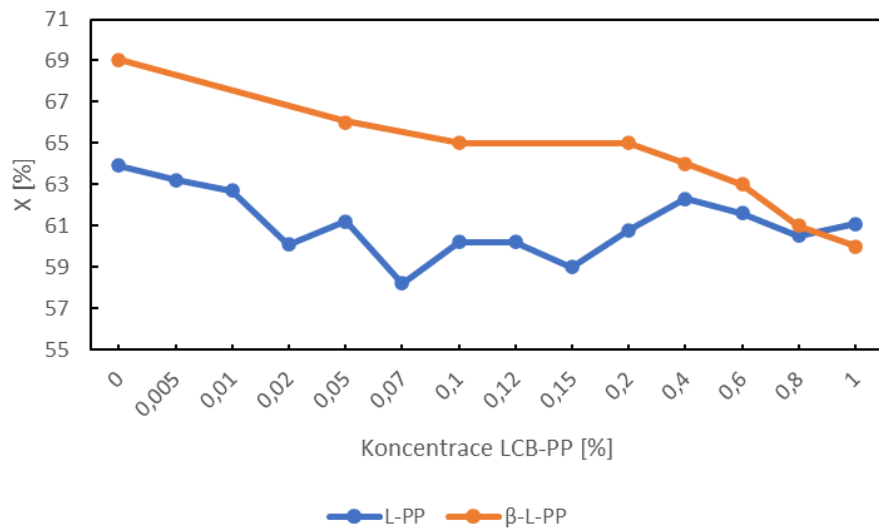


Obrázek 10: Přehled difraktogramů jednotlivých směsí L-PP s LCB-PP

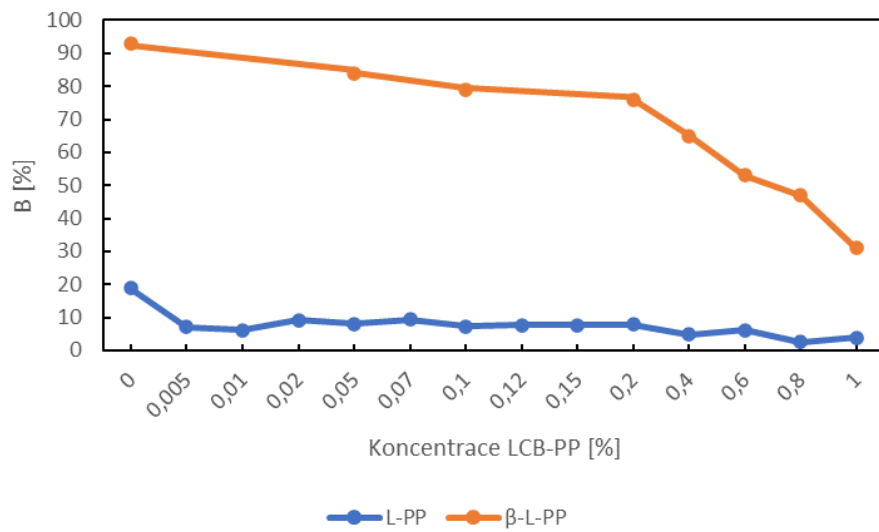
Tabulka 6: Procentuální obsahy krystalických fází směsí L-PP s LCB-PP

Směs	X [%]	B [%]	G [%]
L-PP	64	19	-
SM_0,005	63	7	-
SM_0,01	63	6	-
SM_0,02	60	9	5
SM_0,05	61	8	6
SM_0,07	58	9	7
SM_0,1	60	7	7
SM_0,12	60	8	9
SM_0,15	59	8	7
SM_0,2	61	8	8
SM_0,4	62	5	11
SM_0,6	62	6	11
SM_0,8	61	3	13
SM_1	61	4	11

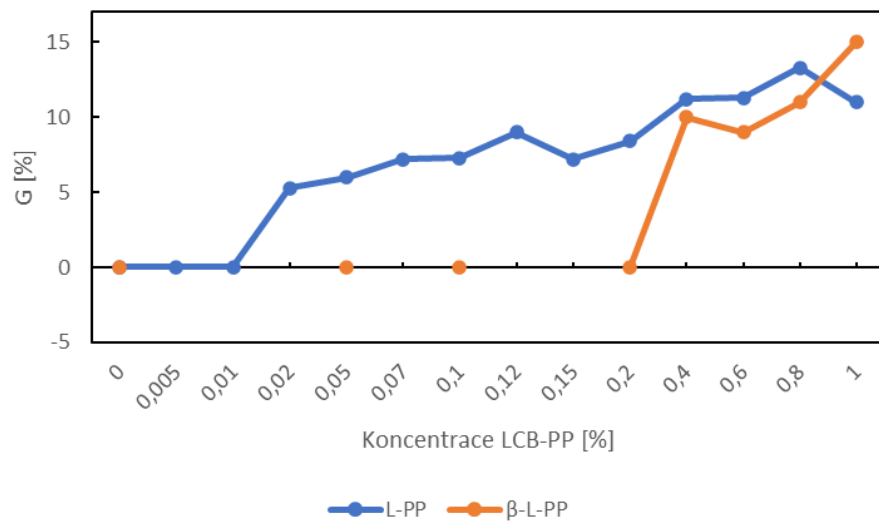
Na závěr byla mezi sebou porovnána jak celková krystalinita L-PP a β -L-PP s LCB-PP (Obrázek 11), tak obsah krystalických fází beta a gama (Obrázek 12 a Obrázek 13). V případě porovnání celkové krystalinity (Obrázek 11), jde vidět, že ta měla u β -L-PP tendenci se zvyšující se koncentrací LCB-PP klesat, zatím co u L-PP se držela téměř na stejné úrovni. Obecně by se dalo říct, že nukleované materiály měly větší krystalinitu než jejich nenukleované protějšky. Při porovnání obsahu beta fáze (Obrázek 12), jde vidět, že LCB-PP ve směsi s β -L-PP měl významný vliv až od koncentrace 0,2 %. U L-PP byl vliv spatřen již při koncentraci 0,005 %. Po dosažení této koncentrace se již její obsah příliš neměnil. U obou materiálů lze také vidět jasná závislost zvyšujícího se obsahu gama fáze se zvyšující se koncentrací LCB-PP (Obrázek 13).



Obrázek 11: Krystalinita směsí β -L-PP/L-PP s LCB-PP



Obrázek 12: Obsah beta fází směsí β -L-PP/L-PP s LCB-PP



Obrázek 13: Obsah gama fází směsí β -L-PP/L-PP s LCB-PP

10 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE

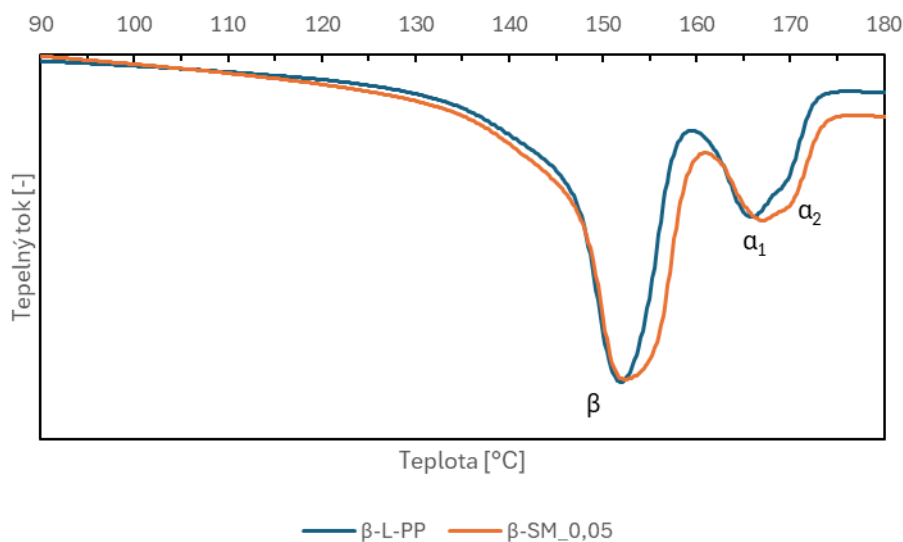
Za pomoci diferenciální snímací kalorimetrie byly získány termogramy a informace s ním spojené jako je například teplota tání α fáze, β fáze a teplota krystalizace směsí.

10.1 Směsi β -L-PP s LCB-PP

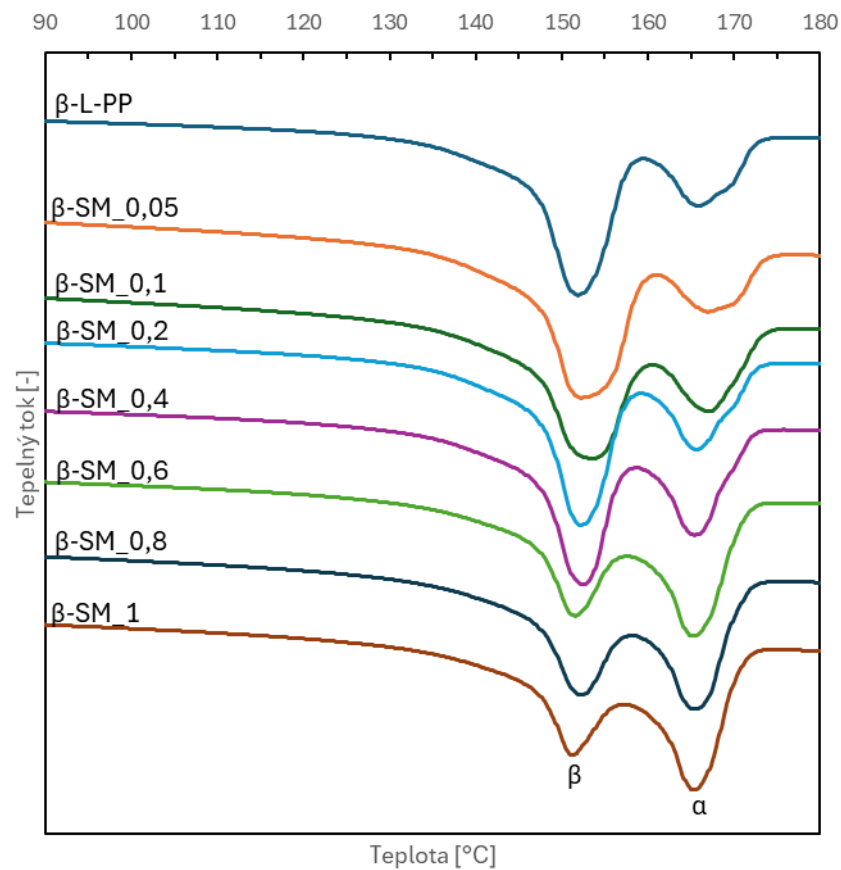
Pomocí DSC bylo sledováno tepelné chování směsí β -L-PP a L-PP s LCB-PP.

10.1.1 Teplota tání

Na Obrázku 14 je příklad termogramu směsi β -SM_0,05 v porovnání s β -L-PP. Z přehledu termogramů ohřevu vzorků (Obrázek 15) lze vypočítat převážně dva píky, které definují teplotu tání jednotlivých krystalických fází PP. V rozmezí od 150 do 155 °C se nachází teplota tání beta fáze. V rozmezí od 165 do 168 °C se nachází teplota tání alfa 1 fáze. Je patrné, že přidávkem LCB-PP do β -L-PP se teplota tání jednotlivých fází významně nemění, avšak u směsí s nízkým obsahem LCB-PP (β -L-PP až β -SM_0,4) byl zaznamenán výskyt dvojitých píků, které vznikly v důsledku rekrystalizace α_2 fáze. Ve směsi β -SM_0,6 a výš se už dvojitý píky nevyskytují.



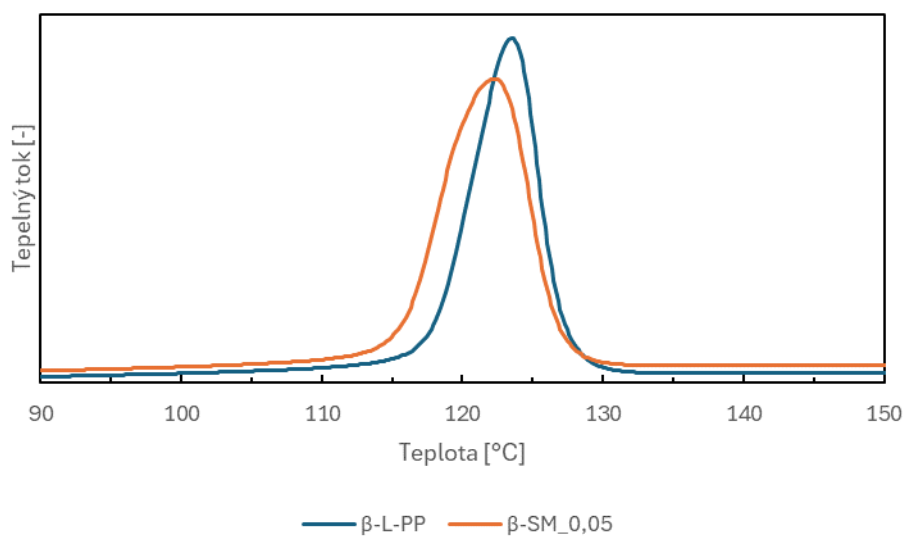
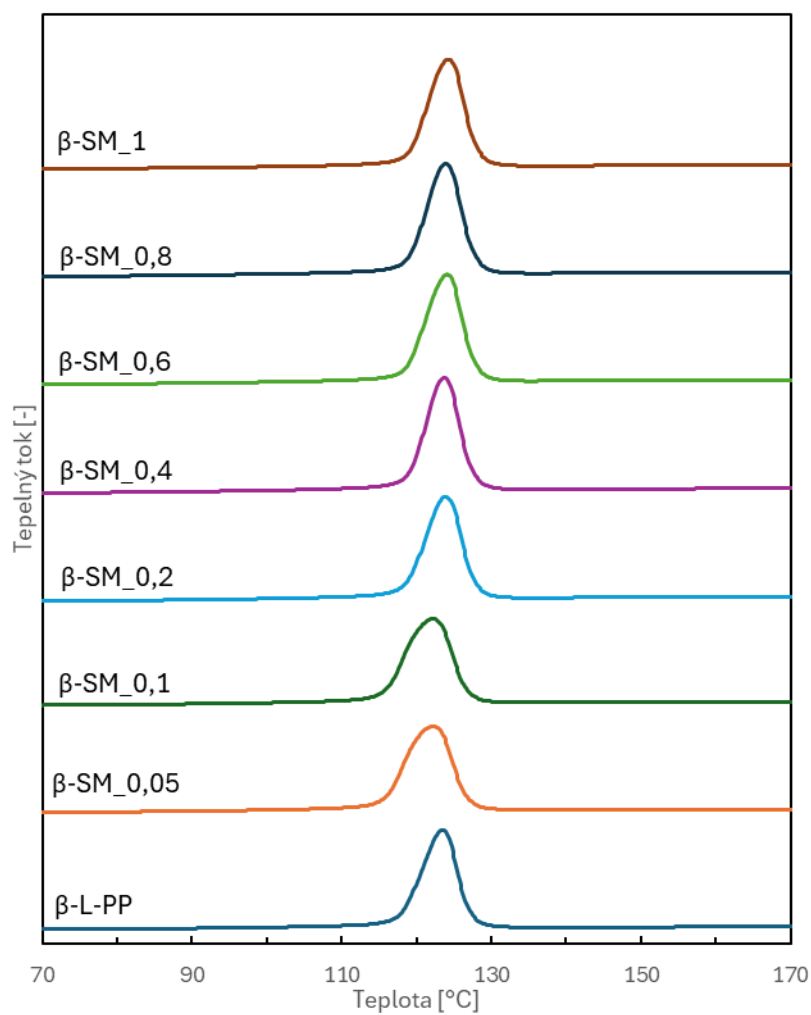
Obrázek 14: Porovnání termogramů ohřevu směsí β -L-PP a β -SM_0,05



Obrázek 15: Přehled termogramů ohřevu směsí β -L-PP s LCB-PP

10.1.2 Teplota krystalizace

Na Obrázku 16 lze vidět tepelné chování vzorku β -SM_0,05 v porovnání s β -L-PP při krystalizaci. Na Obrázku 17 je znázorněn přehled termogramů chlazení jednotlivých směsí s beta NČ. Z výsledků je patrné, že teplota krystalizace se mění v rozmezí maximálně ± 1 °C (122–124 °C). Nejnižší byla u směsi SM_0,1 a naopak nejvyšší u vzorku s nejvyšším obsahem LCB-PP (SM_1). Z toho vyplývá, že vyšší obsah LCB-PP vede k dřívější krystalizaci a může působit jako NČ. V Tabulce 7 jsou shrnuty jednotlivé teploty tání a krystalizace směsí s NČ.

Obrázek 16: Porovnání termogramů chlazení směsí β -L-PP a β -SM_0,05Obrázek 17: Přehled termogramů chlazení směsí β -L-PP s LCB-PP

Tabulka 7: Změřené hodnoty teplot tání a krystalizace směsí β -L-PP s LCB-PP

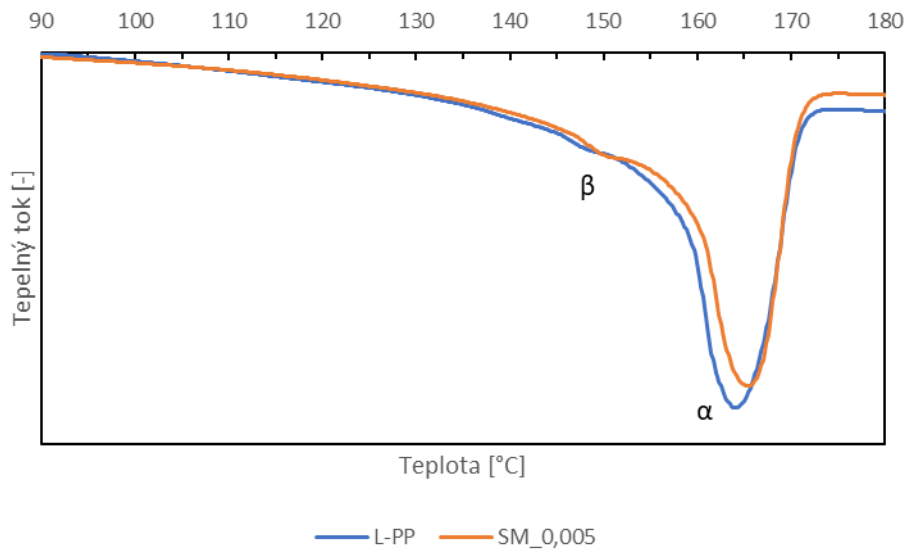
Směs	Teplota tání [°C]			Teplota krystalizace [°C]
	β fáze	α_1 fáze	α_2 fáze	
β -L-PP	151,9	166,2	169,8	123,5
β -SM_0,05	152,4	167,3	170,3	122,5
β -SM_0,1	153,4	167,3	170,5	122,2
β -SM_0,2	152,2	165,8	170,0	123,9
β -SM_0,4	152,4	165,6	170,2	123,8
β -SM_0,6	151,6	165,1	-	124,1
β -SM_0,8	152,3	165,4	-	124,0
β -SM_1	151,3	165,2	-	124,3

10.2 Směsi L-PP s LCB-PP

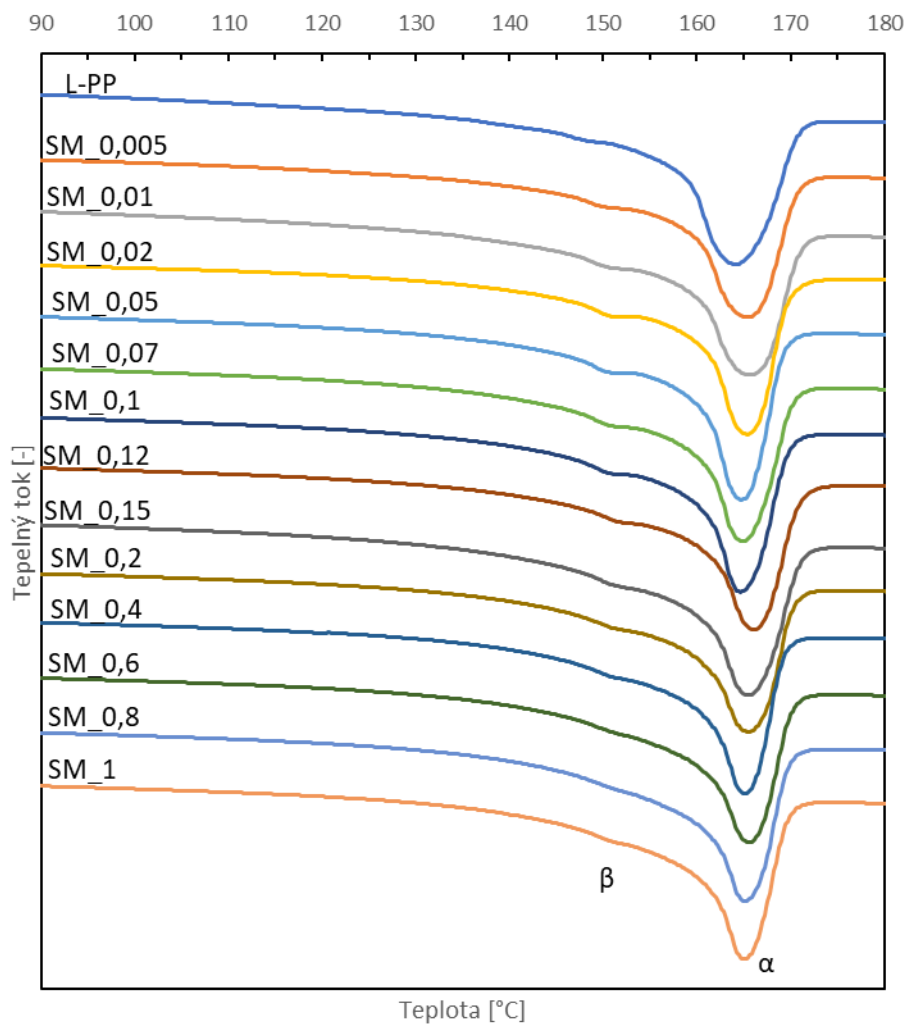
Pomocí DSC bylo sledováno tepelné chování směsí L-PP s LCB-PP

10.2.1 Teplota tání

Na Obrázku 18 je zobrazen termogram ohřevu dvou směsí a to L-PP s SM_005. Na Obrázku 19 je znázorněn přehled termogramů ohřevu jednotlivých směsí L-PP s LCB-PP. U většiny směsí lze vyzorovat dva píky, kde první (oblast okolo 150 °C) znázorňuje teplotu tání beta fáze. Větší pík, který následuje (160 až 170 °C) znázorňuje teplotu tání alfa fáze. Od směsi SM_0,4 až po směs SM_1 nebyly teploty tání beta fáze zaznamenány. Teplota tání beta fáze byla nejnižší u SM_0,005 (146,0 °C) a naopak nejvyšší u SM_0,2 (150,7 °C). Teplota tání alfa fáze byla nejnižší u SM_0,005 a nejvyšší u SM_0,12. I když se teploty tání mění pouze v rozmezí 2 °C, tak lze sledovat určitý trend v závislosti na obsahu LCB-PP. Obecně směsi s vyšším obsahem LCB-PP mají i vyšší teplotu tání.



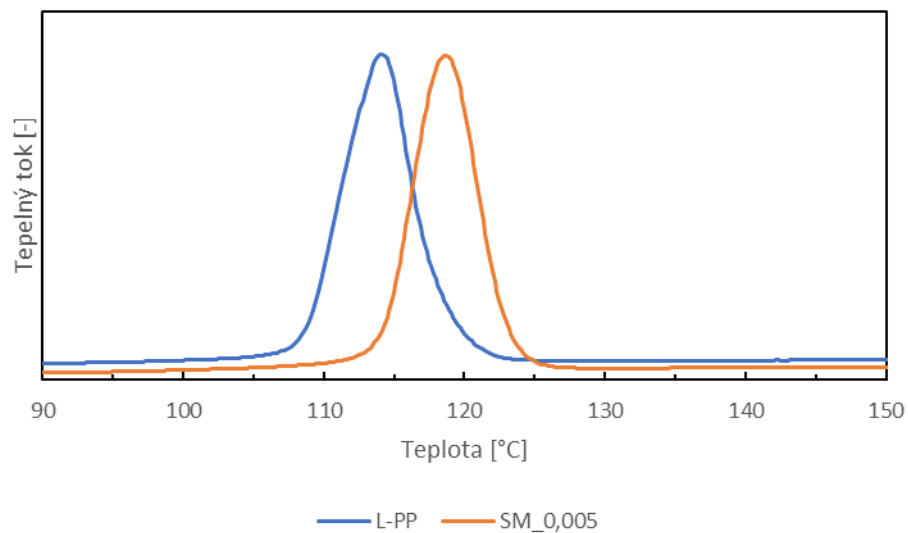
Obrázek 18: Porovnání termogramů ohřevu směsí L-PP a SM_0,005



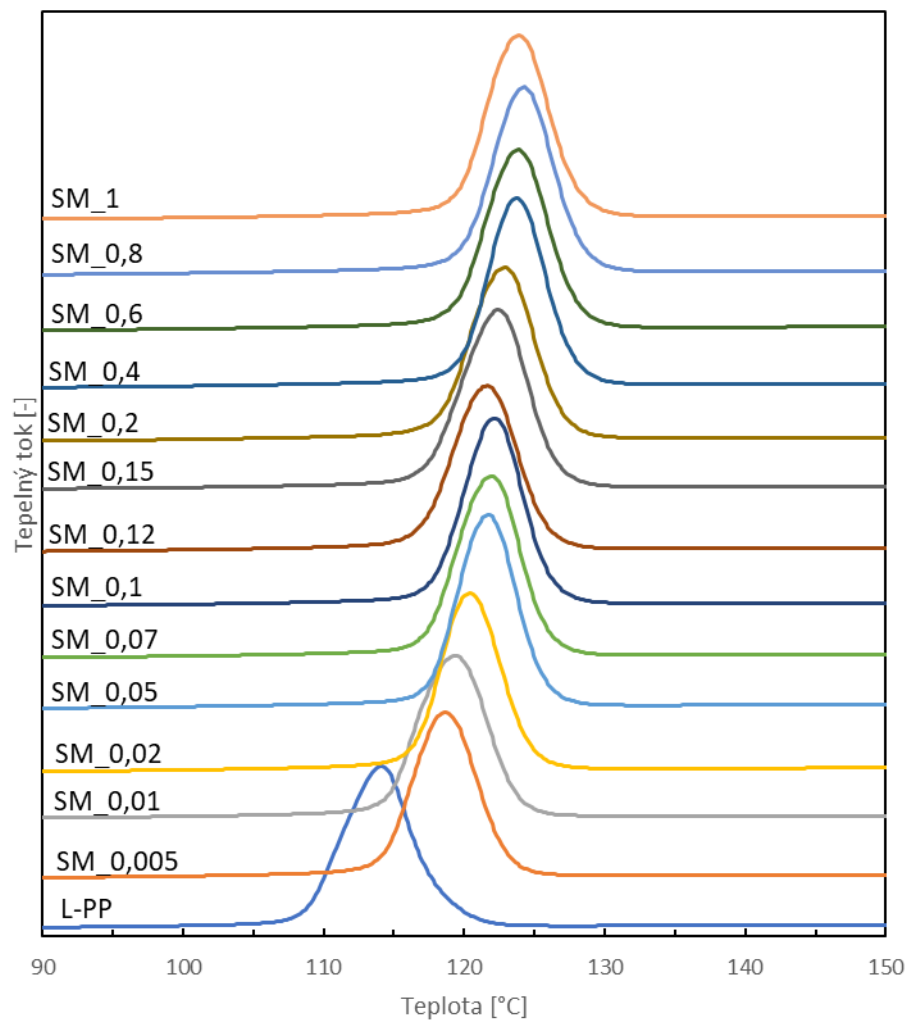
Obrázek 19: Přehled termogramů ohřevu jednotlivých směsí L-PP s LCB-PP

10.2.2 Teplota krystalizace

Na Obrázku 20 lze vidět tepelné chování vzorku SM_0,05 v porovnání s L-PP při krystalizaci. Na Obrázku 21 je znázorněn přehled termogramů chlazení jednotlivých směsí L-PP s LCB-PP. Nejnižší teplota krystalizace byla stanovena u čistého L-PP a to na 114,0 °C. Nejvyšší teplotu krystalizace měla směs SM_0,8 a to 125,1 °C. Z naměřených hodnot teplot krystalizace lze jasně zpozorovat závislost složení směsi na výsledné teplotě, kdy se zvyšujícím se obsahem LCB-PP se zvyšuje i teplota krystalizace. Nejvyšší skos lze vidět již po přidání 0,005 hm. % LCB-PP (SM_0,005), kdy se teplota krystalizace zvýší téměř o 5 °C oproti L-PP. Z termogramů byly zjištěny teploty 2. tání a krystalizace jednotlivých směsí (Tabulka 8).



Obrázek 20: Porovnání termogramů chlazení směsí L-PP a SM_0,005

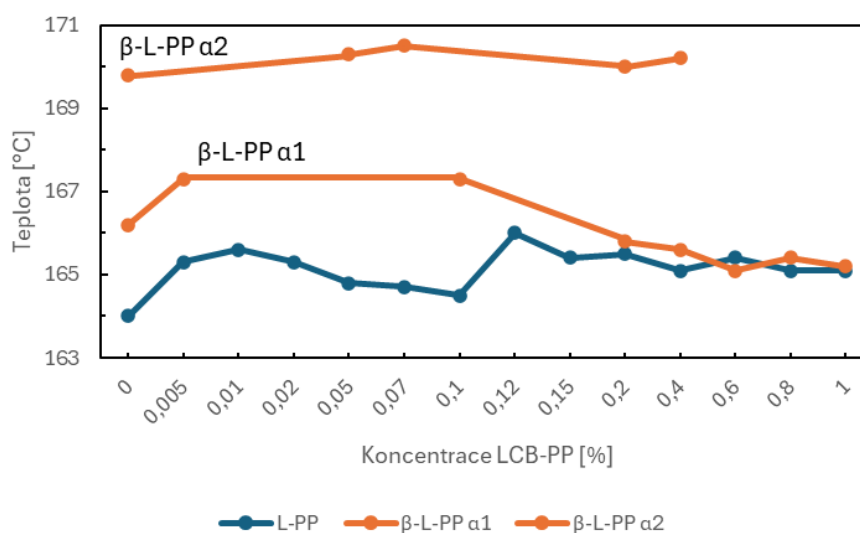


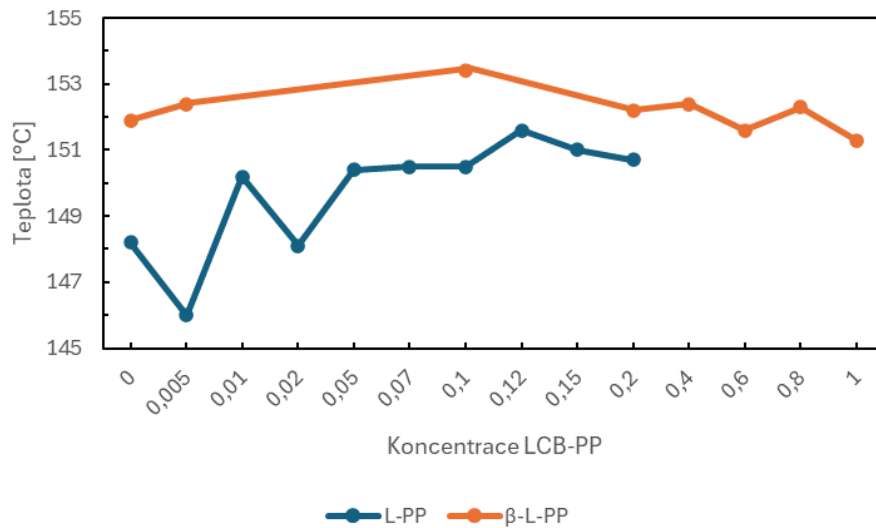
Obrázek 21: Přehled termogramů chlazení jednotlivých směsí L-PP s LCB-PP

Tabulka 8: Změřené hodnoty teplot tání a krystalizace směsí L-PP s LCB-PP

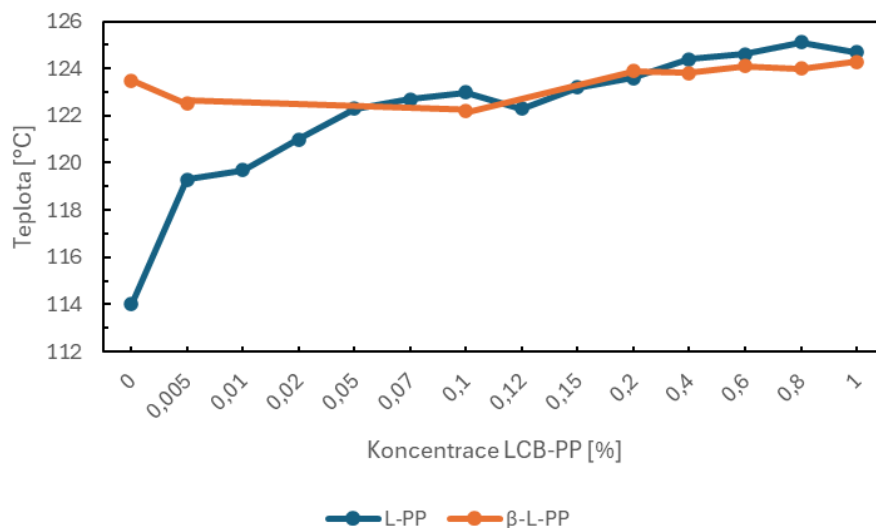
Směs	Teplota tání [°C]		Teplota krystalizace [°C]
	β fáze	α fáze	
L-PP	148,2	164,0	114,0
SM_0,005	146,0	165,3	119,3
SM_0,01	150,2	165,6	119,7
SM_0,02	148,1	165,3	121,0
SM_0,05	150,4	164,8	122,3
SM_0,07	150,5	164,7	122,7
SM_0,1	150,5	164,5	123,0
SM_0,12	151,6	166,0	122,3
SM_0,15	151,0	165,4	123,2
SM_0,2	150,7	165,5	123,6
SM_0,4	-	165,1	124,4
SM_0,6	-	165,4	124,6
SM_0,8	-	165,1	125,1
SM_1	-	165,1	124,7

Při porovnání charakteristických teplot materiálu bez a s NČ, lze pozorovat, že materiál s NČ měl obecně vyšší teplotu tání beta fáze (Obrázek 23). Co se teploty tání alfa 1 fáze týče, tak do doby než koncentrace LCB-PP dosáhla 0,6 % měly vzorky s NČ vyšší teplotu tání alfa fáze. Po dosažení této koncentrace měly oba vzorky podobnou teplotu tání alfa fáze (Obrázek 22). U směsi β -L-PP se vyskytovala i teplota tání alfa 2 fáze, která byla vyšší než ostatní.

Obrázek 22: Teplota tání alfa fází směsí β -L-PP/L-PP s LCB-PP

Obrázek 23: Teplota tání beta fáze β -L-PP/L-PP s LCB-PP

Porovnáním teplot krystalizace vzorků β -L-PP/L-PP s LCB-PP (Obrázek 24) bylo zjištěno, že v případě β -L-PP s přídavkem LCB-PP nedochází k žádné významné změně krystalizační teploty. Avšak v případě vzorků L-PP s LCB-PP významná změna nastává hned s nejmenším přídavkem LCB-PP (SM_0,005) a nárůstu o 5 °C. S postupným zvyšováním obsahu LCB-PP ve směsích dochází k vyrovnání s krystalizační teplotou β -L-PP (až 125 °C).

Obrázek 24: Teplota krystalizace směsí β -L-PP/L-PP s LCB-PP

11 SPEKTROFOTOMETRIE

Pomocí spektrofotometru byl stanovován zákal, tj. procenta prošlého světla rozptýleného v úhlu větším než 2,5°.

11.1 Směsi β -L-PP s LCB-PP

Hodnoty zákalu jednotlivých vzorků β -L-PP s LCB-PP jsou uvedeny v Tabulce 9. Nejvyšší zákal byl změřen u směsi β -L-PP (téměř 99 %), a naopak nejmenší u směsi β -SM_1 (96 %).

Tabulka 9: Hodnoty zákalu směsí β -L-PP s LCB-PP

Směs	Zákal [%]
β -L-PP	98,8
β -SM_0,05	98,3
β -SM_0,1	98,3
β -SM_0,2	98,3
β -SM_0,4	98,3
β -SM_0,6	96,8
β -SM_0,8	97,5
β -SM_1	96,2

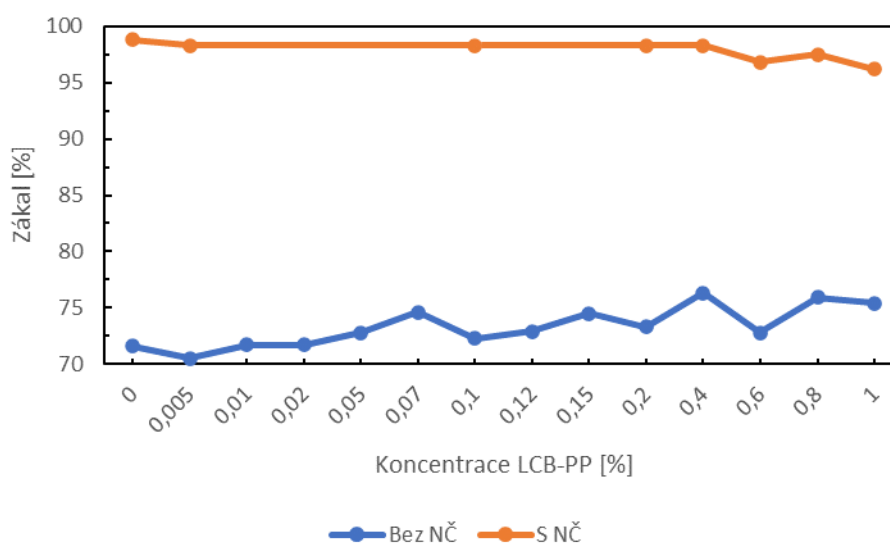
11.2 Směsi L-PP s LCB-PP

Hodnoty zákalu jednotlivých vzorků L-PP s LCB-PP jsou uvedeny v Tabulce 10. Z výsledků je patrné, že nejmenší zákal byl u směsi SM_0,005 (70,5 %) a naopak nejvyšších hodnot zákalu dosahuje vzorek SM_0,4 (76,3 %). Celkově lze pozorovat zvyšující se zákal s vyšší koncentrací LCB-PP ve směsích.

Tabulka 10: Hodnoty zákalu směsí L-PP s LCB-PP

Směs	Zákal [%]
L-PP	71,6
SM_0,005	70,5
SM_0,01	71,7
SM_0,02	71,7
SM_0,05	72,8
SM_0,07	74,6
SM_0,1	72,3
SM_0,12	72,9
SM_0,15	74,5
SM_0,2	73,3
SM_0,4	76,3
SM_0,6	72,8
SM_0,8	75,9
SM_1	75,4

Při porovnání zákalů vzorků β -L-PP\L-PP s LCB-PP (Obrázek 25), lze na první pohled konstatovat, že směsi β -L-PP s LCB-PP vykazují mnohem vyšší zákal než L-PP s LCB-PP. Tyto výsledky jsou ve shodě s výsledky z WAXS, s celkovou krystalinitou vzorků. Zde vzorky β -L-PP vykazovaly vyšší krystalinitu než vzorky L-PP. Vzorky β -L-PP s vyšším obsahem LCB-PP dosahovaly nižší krystalinity, stejně tak zákal. V případě vzorků L-PP změna krystalinity s rostoucí koncentrací LCB-PP není tak výrazná, ale obdobný trend je možno sledovat i v případě zákalu.

Obrázek 25: Zákal směsí β -L-PP\L-PP s LCB-PP

ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo zkoumání a zhodnocení vlivu přídavku minoritního podílu LCB-PP na tepelné chování a účinnost specifické nukleace L-PP s/bez beta nukleačního činidla. Obsah LCB-PP v připravovaných směsích byl volen od 0,005 do 1 hm. %.

Připravené vzorky byly analyzovány pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce, která poskytla informace o vznikající morfologii, diferenciální snímací kalorimetrie o tepelném chování a spektrofotometrie o optických vlastnostech.

Přídavek LCB-PP ve srovnání s čistým L-PP vede k mírnému snížení celkové krystalinity u materiálů bez NČ a o poznání výraznějšímu poklesu v případě beta-nukleovaných. U vyšších koncentrací LCB-PP se krystalinita obou materiálů dostává na srovnatelnou hodnotu. Co se týče polymorfního složení, LCB-PP výrazně potlačuje účinnost beta nukleačního činidla u nukleovaných materiálů, což vede k velkému úbytku obsahu beta fáze. Strmý pokles byl zaznamenán od β -SM_0,02, kdy se její obsah snížil o 17 % oproti β -L-PP. Tento trend pokračuje až ke směsi s největším obsahem LCB-PP (SM_1) a celkově tedy obsah beta fáze klesl z 93 na 31 %. U L-PP bez beta nukleačního činidla byl obsah beta fáze 19 % a již po přidání 0,005 hm. % LCB-PP se snížil na 7 % a poté se již se zvyšující koncentrací výrazně neměnil. Co se gama fáze týče, u obou typů materiálů se její obsah se zvyšující koncentrací LCB-PP zvyšuje až k 15 %.

Z termogramů bylo zjištěno, že u beta nukleovaných materiálů teplota tání dominantní alfa fáze s přídavkem LCB-PP lehce klesala. U vzorků s NČ až po β -SM_0,4 byl zaznamenán výskyt dvojitých píků, které vznikly v důsledku rekystalizace. Teplota krystalizace se s přídavkem LCB-PP významně neměnila. Z termogramů tání L-PP bez nukleačního činidla vyplývá, že přídavkem 1 hm. % LCB-PP do směsi se zvyšuje teplota tání α i β fáze. Z termogramů krystalizace jde vidět, že přidáním LCB-PP do směsi se výrazně zvýšila teplota krystalizace, a to až na 124,7 °C u SM_1, oproti 114 °C u L-PP.

Při porovnání charakteristických teplot obou typů materiálů bylo zjištěno, že vzorky s beta nukleačním činidlem měly vyšší teplotu tání alfa fáze až do koncentrace 0,2 hm. % LCB-PP, kdy se teploty tání obou materiálů vyrovnaly. Teplota tání beta fáze byla obecně vyšší u polypropylenu s beta NČ. Teplota krystalizace L-PP byla oproti β -L-PP až o 10 °C nižší (114 °C), avšak přídavkem 0,05 hm. % LCB-PP do směsi se tento rozdíl prakticky vytratil (122,3 °C). S dalším zvyšováním obsahu LCB-PP došlo pouze k malému nárůstu teploty

krystalizace u obou typů materiálů. Z měření vyplývá, že LCB-PP je možnou alternativou klasických nukleačních činidel pro urychlení krystalizace.

Měření zákalu na spektrofotometru ukázalo, že směsi s beta NČ mají obecně mnohem větší zákal než směsi L-PP. To je v souladu s krystalinitou, která byla změřena pomocí WAXS, kdy směsi s beta NČ měly vyšší obsah krystalické fáze.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] NAVRÁTILOVÁ, J. *Přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II – Přednáška č. 2 PP, PB, PMP, POM* [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická [cit. 2024-05-11].
- [2] PCC GROUP. *Polypropylen – vlastnosti, použití a vše, co o něm potřebujete vědět* [online]. 2021 [cit. 2024-05-11]. Dostupné z: <https://www.products.pcc.eu/cs/blog/polypropylen-vlastnosti-pouziti-a-vse-co-o-nem-potrebuje-vedet/>
- [3] GAJZLEROVA, L., J. NAVRATILOVA, A. RYZI, T. SLABENAKOVA a 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**(10), 952-961 [cit. 2024-05-11]. ISSN 1788618X. Dostupné z: doi:10.3144/expresspolymlett.2020.77
- [4] YOUNG, R., a P. LOVELL. *Introduction to Polymers*. Third Edition. Boca Raton: CRC Press, 2011. ISBN 9780429109485. [cit. 2024-05-11]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1201/9781439894156>
- [5] ZIKOVÁ, A.: Vliv složení směsí lineárního/větveného polypropylenu a beta-nukleačního činidla na vlastnosti vytlačovaných fólií [online]. Zlín, 2022. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická. [cit. 2024-05-11].
- [6] TRIPATHI, D. *Practical Guide to Polypropylene* [online]. Shrewsbury: Rapra Technology, 2002 [cit. 2024-05-11]. ISBN 9781859573457. Dostupné z: <https://search.worldcat.org/cs/title/568032693>
- [7] HAGEN, H., J. BOERSMA a G. VAN KOTEN. Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler–Natta polymerization of α -olefins. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2002, **31**(6), 357-364 [cit. 2024-05-11]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/B205238E
- [8] BLACKWELL, W. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Wiley, 2003 [cit. 2024-05-11]. ISBN 9783527303854. Dostupné z: doi:10.1002/14356007

- [9] STOKLASA, K. Makromolekulární chemie I. [online]. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. (2005). [cit. 2024-05-11]. Dostupné z: <https://adoc.pub/makromolekularni-chemie-i.html>
- [10] MEISSNER, B. Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů.[online] .Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1967. [cit. 2024-05-11].
- [11] SLABEŇÁKOVÁ, T.: Směsi lineárního a rozvětveného polypropylenu [online]. Zlín, 2023. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická. [cit. 2024-05-11].
- [12] NATTA, G. a P. CORRADINI. structure and properties of isotactic polypropylene. In: *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations* [online]. Elsevier, 1967, s. 743-746 [cit. 2024-05-11]. ISBN 9781483198828. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4831-9882-8.50057-9
- [13] VARGA, J. Supermolecular structure of isotactic polypropylene. *Journal of Materials Science* [online]. 1992, **27**(10), 2557-2579 [cit. 2024-05-11]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/BF00540671
- [14] DEROSA, C a F AURIEMMA. Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer. *Progress in Polymer Science* [online]. 2006, **31**(2), 145-237 [cit. 2024-05-11]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2005.11.002
- [15] ŠTEFKA, M.: Vliv přídavku polypropylenu roubovaného maleinanhydridem na účinnost specifické nukleace [online]. Zlín, 2023. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická. [cit. 2024-05-11].
- [16] PADDEN, F. J. a H. D. KEITH. Spherulitic Crystallization in Polypropylene. *Journal of Applied Physics* [online]. 1959, 1959-10-01, **30**(10), 1479-1484 [cit. 2024-05-11]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1734985
- [17] LIBSTER, D., A. ASERIN a N. GARTI. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies* [online]. 2007, **18**(9), 685-695 [cit. 2024-05-11]. ISSN 1042-7147. Dostupné z: doi:10.1002/pat.970
- [18] LIU, L., Y. ZHAO, C. ZHANG, Z. DONG, K. WANG a D. WANG. Morphological Characteristics of β -Nucleating Agents Governing the Formation of the Crystalline

- Structure of Isotactic Polypropylene. *Macromolecules* [online]. 2021, 2021-07-27, **54**(14), 6824-6834 [cit. 2024-05-11]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.1c01038
- [19] WU, B., X. ZHENG, W. XU, et al. B-Nucleated Polypropylene: Preparation, Nucleating Efficiency, Composite, and Future Prospects. *Polymers* [online]. 2023, **15**(14) [cit. 2024-05-11]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym15143107
- [20] KANG, J., Z. CHEN, F. YANG, J. CHEN, Y. CAO, G. WENG a M. XIANG. Understanding the effects of nucleating agent concentration on the polymorphic behavior of β -nucleated isotactic polypropylene with different melt structures. *Colloid and Polymer Science* [online]. 2015, **293**(7), 2061-2073 [cit. 2024-05-11]. ISSN 0303-402X. Dostupné z: doi:10.1007/s00396-015-3605-9
- [21] GUO, J, Y. WU, M. NIE, Q. WANG a X. LU. Step crystal growth on β -nucleated polypropylene homocomposites governing the crystalline compositions. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2023, **25**, 7192-7202 [cit. 2024-05-11]. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2023.07.157
- [22] WYPYCH, G. *Handbook of Nucleating Agents* [online]. Toronto: ChemTec Publishing, 2016 [cit. 2024-05-11]. ISBN 978-1-895198-93-5. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/C2015-0-01461-7
- [23] SIMANKE, A. Gomes, A. P. de AZEREDO, C. de LEMOS a R. S. MAULER. Influence of nucleating agent on the crystallization kinetics and morphology of polypropylene. *Polímeros* [online]. 2016, **26**(2), 152-160 [cit. 2024-05-11]. ISSN 1678-5169. Dostupné z: doi:10.1590/0104-1428.2053
- [24] SHANKS, R. A. a B. E. TIGANIS. Nucleating agents for thermoplastics. In: PRITCHARD, Geoffrey, ed. *Plastics Additives* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1998, s. 464-471 [cit. 2024-05-11]. Polymer Science and Technology Series. ISBN 978-94-010-6477-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-011-5862-6_50
- [25] KANG, J., G. WENG, Z. CHEN, J. CHEN, Y. CAO, F. YANG a M. XIANG. New understanding in the influence of melt structure and β -nucleating agents on the polymorphic behavior of isotactic polypropylene. *RSC Adv* [online]. 2014, **4**(56), 29514-29526 [cit. 2024-05-11]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA04231J

- [26] MOTSOENENG, T. S., A. S. LUYT a A. J. VAN REENEN. Investigation of the crystalline phase morphology of a β -nucleated impact polypropylene copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2014, 2014-02-15, **131**(4) [cit. 2024-05-11]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.39923
- [27] KRACHE, R., R. BENAVENTE, J. M. LÓPEZ-MAJADA, J. M. PEREÑA, M. L. CERRADA a E. PÉREZ. Competition between α , β , and γ Polymorphs in a β -Nucleated Metallocenic Isotactic Polypropylene. *Macromolecules* [online]. 2007, 2007-09-18, **40**(19), 6871-6878 [cit. 2024-05-11]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma0710636
- [28] MENYHÁRD, A., J. MOLNÁR, Z. HORVÁTH, F. HORVÁTH, D. CAVALLO a P. POLYÁK. Self-organization of micro reinforcements and the rules of crystal formation in polypropylene nucleated by non-selective nucleating agents with dual nucleating ability. *POLYMER CRYSTALLIZATION* [online]. 2020, **3**(6) [cit. 2024-05-11]. ISSN 2573-7619. Dostupné z: doi:10.1002/pcr2.10136
- [29] ZHANG, W., M. XU, K. HUANG, Q. MU a G. CHEN. Effect of β -crystals on the mechanical and electrical properties of β -nucleated isotactic polypropylene. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 2019, **26**(3), 714-721 [cit. 2024-05-11]. ISSN 1070-9878. Dostupné z: doi:10.1109/TDEI.2018.007632
- [30] DUSWALT, A. A. a W. W. COX. A Thermal Study of β -Form Polypropylene. In: CRAVER, Clara D., ed. *POLYMER CHARACTERIZATION Interdisciplinary Approaches* [online]. Boston, MA: Springer US, 1971, s. 147-155 [cit. 2024-05-11]. ISBN 978-1-4684-1931-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4684-1929-0_9
- [31] NITTA, K. a T. TAKASHIMA. Tensile Properties in β -Modified Isotactic Polypropylene. In: WANG, Weiyu a Yiming ZENG, ed. *Polypropylene – Polymerization and Characterization of Mechanical and Thermal Properties* [online]. IntechOpen, 2020, 2020-5-6 [cit. 2024-05-11]. ISBN 978-1-83880-414-5. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.83348
- [32] VARGA, J. B-modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties and application. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2007, 2007-02-07, **41**(4-6), 1121-1171 [cit. 2024-05-11]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1081/MB-120013089

- [33] LUGÃO, A.B., H. OTAGURO, D.F. PARRA, A. YOSHIGA, L.F.C.P. LIMA, B.W.H. ARTEL a S. LIBERMAN. Review on the production process and uses of controlled rheology polypropylene—Gamma radiation versus electron beam processing. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 2007, **76**(11-12), 1688-1690 [cit. 2024-05-11]. ISSN 0969806X. Dostupné z: doi:10.1016/j.radphyschem.2007.01.015
- [34] ZHOU, S., W. WANG, Z. XIN, S. ZHAO a Y. SHI. Relationship between molecular structure, crystallization behavior, and mechanical properties of long chain branching polypropylene. *Journal of Materials Science* [online]. 2016, **51**(12), 5598-5608 [cit. 2024-05-11]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-016-9856-0
- [35] MOUSAVI, S. N., M. ENTEZAM, M. T. MÜLLER, M. TAVAKOL a H. A. KHONAKDAR. Molecular and thermo-mechanical assessment of long-chain branched polypropylene: Effect of irradiation dose, multifunctional monomer content and molecular weight. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 2023, **212** [cit. 2024-05-11]. ISSN 0969806X. Dostupné z: doi:10.1016/j.radphyschem.2023.111186
- [36] SU, Z, H. WANG, J DONG, et al. Conformation transition and crystalline phase variation of long chain branched isotactic polypropylenes (LCB-iPP). *Polymer* [online]. 2007, **48**(3), 870-876 [cit. 2024-05-11]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2006.12.013
- [37] TIAN, Jinghua, Wei YU a Chixing ZHOU. Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2007, 2007-06-15, **104**(6), 3592-3600 [cit. 2024-05-11]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.26024
- [38] ZENG, W., J. WANG, Z. FENG, J. DONG a S. YAN. Morphologies of long chain branched isotactic polypropylene crystallized from melt. *Colloid and Polymer Science* [online]. 2005, **284**, 322–326 [cit. 2024-05-11]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1007/s00396-005-1371-9
- [39] NAVRATILOVA, J., L. GAJZLEROVA, L. KOVAR a R. CERMAK. Long-chain branched polypropylene: crystallization under high pressure and polymorphic composition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2021, **143**(5),

- 3377-3383 [cit. 2024-05-11]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-020-09931-1
- [40] CAO, J., Y. ZHENG a T. LIN. Synergistic toughening effect of β -nucleating agent and long chain branching on polypropylene random copolymer. *Polymer Testing* [online]. 2016, **55**, 318-327 [cit. 2024-05-11]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2016.09.007
- [41] WIKISKRIPTA. *Rentgenová difrakční analýza* [online]. 2013 [cit. 2024-05-11]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/w/Rentgenov%a1_difrak%8dn%ad_anal%bdza
- [42] PODOROV, S. G., N. N. FALEEV, K. M. PAVLOV, D. M. PAGANIN, S. A. STEPANOV a E. FÖRSTER. A new approach to wide-angle dynamical X-ray diffraction by deformed crystals. *Journal of Applied Crystallography* [online]. 2006, **39**(5), 652-655 [cit. 2024-05-11]. ISSN 0021-8898. Dostupné z: doi:10.1107/S0021889806025696
- [43] Termické analýzy. [online]. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická. [cit. 2024-05-11]. Dostupné z: https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [44] TECHIESCIENCE CORE SME. Diferenciální Skenovací Kalorimetrie: Komplexní Analýza. *TechnieScience* [online]. 2023 [cit. 2024-05-11]. Dostupné z: <https://techiescience.com/cs/differential-scanning-calorimetry/>
- [45] BĚHÁLEK, L. DSC jako nástroj pro ověřování kvality plastů. *Průmyslové Spektrum* [online]. 2005 [cit. 2024-05-11]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/dsc-jako-nastroj-pro-overovani-kvality-plastu>
- [46] Spectrophotometry. *National Institute of Standards and Technology* [online]. 2009, 2021 [cit. 2024-05-11]. Dostupné z: <https://www.nist.gov/programs-projects/spectrophotometry>
- [47] Spektrofotometrie. *WikiSkripta* [online]. 2019 [cit. 2024-05-11]. Dostupné z: <https://www.wikiskripta.eu/w/Spektrofotometrie>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP	Polypropylen
NČ	Nukleační činidlo
LCB-PP	Polypropylen s dlouhými větvemi
L-PP	Lineární polypropylen
β -L-PP	Beta nukleovaný polypropylen
WAXS	Širokouhlá rentgenová difrakce
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
X	Obsah krystalické fáze [%]
B	Obsah beta krystalické fáze [%]
G	Obsah gama krystalické fáze [%]
$H_{\alpha 1}$	Intenzita píků první alfa fáze
$H_{\alpha 2}$	Intenzita píků druhé alfa fáze
$H_{\alpha 3}$	Intenzita píků třetí alfa fáze
H_{β}	Intenzita píků beta fáze
H_{γ}	Intenzita píků gama fáze
α	Alfa fáze
β	Beta fáze
γ	Gama fáze
iPP	Izotaktický polypropylen
sPP	Syndiotaktický polypropylen
I_C	Plocha pod píky krystalické fáze
I_A	Plocha pod píky amorfni fáze

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma polymerace polypropylenu z propenu	11
Obrázek 2: Příklad centrované monoklinické krystalické mřížky	15
Obrázek 3: Příklad primitivní trigonální krystalické mřížky	15
Obrázek 4: Příklad tělesně centrované ortorombické krystalické mřížky	16
Obrázek 5: Strukturální vzorec N,N'-dicyklohexyl-naftalen-2,6-dikarboxamid [17]	20
Obrázek 6: Vytlačovací stroj SCIENTIFIC	23
Obrázek 7: Porovnání difraktogramů směsí β -L-PP a β -SM_0,05	27
Obrázek 8: Přehled difraktogramů jednotlivých směsí β -L-PP s LCB-PP	28
Obrázek 9: Porovnání difraktogramů směsí L-PP a SM_0,01	30
Obrázek 10: Přehled difraktogramů jednotlivých směsí L-PP s LCB-PP	30
Obrázek 11: Krystalinita směsí β -L-PP\L-PP s LCB-PP	32
Obrázek 12: Obsah beta fází směsí β -L-PP\L-PP s LCB-PP	32
Obrázek 13: Obsah gama fází směsí β -L-PP\L-PP s LCB-PP	32
Obrázek 14: Porovnání termogramů ohřevu směsí β -L-PP a β -SM_0,05	33
Obrázek 15: Přehled termogramů ohřevu směsí β -L-PP s LCB-PP	34
Obrázek 16: Porovnání termogramů chlazení směsí β -L-PP a β -SM_0,05	35
Obrázek 17: Přehled termogramů chlazení směsí β -L-PP s LCB-PP	35
Obrázek 18: Porovnání termogramů ohřevu směsí L-PP a SM_0,005	37
Obrázek 19: Přehled termogramů ohřevu jednotlivých směsí L-PP s LCB-PP	37
Obrázek 20: Porovnání termogramů chlazení směsí L-PP a SM_0,005	38
Obrázek 21: Přehled termogramů chlazení jednotlivých směsí L-PP s LCB-PP	39
Obrázek 22: Teplota tání alfa fází směsí β -L-PP\L-PP s LCB-PP	40
Obrázek 23: Teplota tání beta fází β -L-PP\L-PP s LCB-PP	41
Obrázek 24: Teplota krystalizace směsí β -L-PP\L-PP s LCB-PP	41
Obrázek 25: Zákal směsí β -L-PP\L-PP s LCB-PP	43

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Složení předsměsi s 1 hm. % beta nukleačního činidla L-PP.....	21
Tabulka 2: Složení směsí s nukleačním činidlem	21
Tabulka 3: Složení směsí s přísadkou SM_1	22
Tabulka 4: Složení směsí s přísadkou SM_10.....	22
Tabulka 5: Procentuální obsahy krystalických fází směsí β -L-PP s LCB-PP	29
Tabulka 6: Procentuální obsahy krystalických fází směsí L-PP s LCB-PP.....	31
Tabulka 7: Změřené hodnoty teplot tání a krystalizace směsí β -L-PP s LCB-PP	36
Tabulka 8: Změřené hodnoty teplot tání a krystalizace směsí L-PP s LCB-PP.....	40
Tabulka 9: Hodnoty zákalu směsí β -L-PP s LCB-PP	42
Tabulka 10: Hodnoty zákalu směsí L-PP s LCB-PP	43

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Materiálový list Borclean HC300BF (L-PP)

Příloha P II: Materiálový list Daploy WB140HMS (LCB-PP)

Příloha P III: Materiálový list NJSTAR NU-100 (NČ)

PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST BORCLEAN HC300BF

PRODUCT DATA SHEET

07.11.2023 Ed.5

Polypropylene

Borclean™ HC300BF

Polypropylene Homopolymer

Description

Borclean™ HC300BF is a high crystalline propylene homopolymer designed for usage as BOPP dielectric film in capacitor application.

Borclean™ HC300BF does not contain slip, antiblock or antistatic additives.

Cas No. 9003-07-0

Borclean™ HC300BF contains:

Typical characteristics

Borclean™ HC300BF can be described with following typical characteristics:

Super high purity	High field strength (BDV) at high temperatures
Low dissipation factor	Low shrinkage film
Very low ash content	High film stiffness
Metallisable	

Applications

Borclean™ HC300BF is intended for following applications:

BOPP dielectrical film for capacitors Metallisable films

Physical properties

Property	Typical value *	Unit	Test method
Melt flow rate (230 °C/2.16 kg)	3.3	g/10min	ISO 1133-1
Ash content	< 20	ppm	ISO 3451-1
Aluminium content	< 3	ppm	Borealis test method
Titanium content	< 3	ppm	Borealis test method
Chloride content	< 3	ppm	Borealis test method
Molecular weight distribution	Broad	-	Borealis test method

* Data should not be used for specification work

Electrical properties

Property	Typical value *	Unit	Test method
Relative permittivity (1MHz)	2.25		IEC 62631-2-1

* Data should not be used for specification work

Processing techniques

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate subsequent recycling. Reprocessed and recycled Borclean material cannot be used for the production of capacitor film.

Borclean™ is a trademark of the Borealis Group



PŘÍLOHA P II: MATERIÁLOVÝ LIST DAPLOY WB140HMS

PRODUCT DATA SHEET

14.12.2022 Ed.6

Polypropylene

Daploy™ WB140HMS

Polypropylene Homopolymer

Description

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

Cas No. 9003-07-0

Typical characteristics

Daploy™ WB140HMS can be described with following typical characteristics:

High stiffness	Foamability in foam extrusion processes
High service temperature	Good insulation properties of foamed materials
Excellent processability	Good thermal and acoustic insulation properties

Applications

Daploy™ WB140HMS is intended for following applications:

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

Physical properties

Property	Typical value *	Unit	Test method
Melt flow rate (230 °C/2.16 kg)	2.1	g/10min	ISO 1133-1
Tensile modulus	1900	MPa	ISO 527-2
Melt extensibility	230	mm/s	Borealis test method
Melt strength	36	cN	Borealis test method

* Data should not be used for specification work

Processing techniques

Suitable for the extrusion, blow moulding and injection moulding foaming technology.

Packaging and storage

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

Product compliance documents

Latest versions of product safety information sheets (PSIS), product safety data sheets (SDS) and other product liability documents are available in our website www.borealisgroup.com.

Sustainability aspects

Borealis is ever mindful of the impact of our products on the planet. We promote Design for Circularity (DfC) and Design for Recycling (DfR) to conserve natural resources and to reduce the environmental impact of products over their entire lifetime (including production, use phase and after phase). DfR helps ensure that material can be effectively recycled while maximizing the material performance efficiency.

Further information on sustainability and Design for Recycling (DfR) can be found from our websites www.borealisgroup.com and www.borealiseverminds.com.

Daploy™ is a trademark of the Borealis Group



PŘÍLOHA P III: MATERIÁLOVÝ LIST NJSTAR NU-100



Product name	NJSTAR NU-100		
Chemical name	2,6-Naphthalenedicarboxamide, N2,N6-dicyclohexyl-		
Molecular formula (M.W.)	C24H30N2O2 (378)	Structural formula of NJSTAR NU-100	
ENCS No	4-1799		
CAS RN [®]	153250-52-3		
EINECS No	430-540-6		
TSCA	Listed		

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

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

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

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

<About handling of the descriptions herein>

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

