

Termální degradace nukleovaného polypropylenu

Bc. Monika Ciferská

Diplomová práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Monika CIFERSKÁ**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Termální degradace nukleovaného polypropylenu**

Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce je sledovat termální stabilitu polypropylenu, který obsahuje komerční α -nukleační/zjasňovací činidlo Millad 3988, jehož chemický název je 1,3;2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol, a také β -nukleační činidlo NJ Star NU 100, což je N,N'-dicyclohexylnaphthalene-2,6-dicarboxamide. Práce se zaměřuje na vliv zmíněných nukleačních činidel na dlouhodobou stabilitu polypropylenu. Vzorky budou udržovány na vysokých teplotách a poté analyzovány pomocí několika metod, jako např. infračervená spektroskopie, diferenciální snímací kalorimetrie a optická mikroskopie.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Karger-Kocsis, J.: Polypropylene - An A-Z Reference, Springer -- Verlag, 1999, ISBN: 0-412-80200-7
2. Maler, C.; Calafut, T.: Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998, ISBN: 1-884207-58-8
3. Wypych, G.: Handbook of Material Weathering (2nd Edition), ChemTec Publishing, 1995, ISBN: 1-895198-12-7 and scientific articles

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

Datum zadání diplomové práce: **11. února 2009**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2009**

Ve Zlíně dne 11. února 2009


doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
vedoucí katedry

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce je studium vlivu nukleačních činidel na tepelnou degradaci polypropylenu. Pro tuto práci byly použity α -nukleační/zjasňovací činidlo Millad 3988 na bázi 1,3;2,4-bis(3,4-dimethylbenzyliden)sorbitolu a β -nukleační činidlo NJ Star NU100 na bázi N,N-dicyklohexyl-2,6-naftalen dikarboxamidu. Nukleované i čisté vzorky byly vystaveny tepelné degradaci při různých teplotách a časech. Změny vlastností ve vzorcích byly analyzovány infračervenou spektroskopií, rentgenovou difrakcí a diferenciální skenovací kalorimetrií. Vliv zvýšené teploty na optické vlastnosti se zjišťoval zkouškou opacity. Pro studium mechanických vlastností byla provedena tahová zkouška. Bylo zjištěno, že temperace má vliv na nadmolekulární strukturu, a tedy i na fyzikální vlastnosti, avšak žádná chemická degradace pozorována nebyla.

Klíčová slova: Izotaktický polypropylen, α -nukleační činidlo, β -nukleační činidlo, tepelná degradace, polymorfismus

ABSTRACT

The aim of this Master thesis is to study the effect of nucleating agents on thermal degradation of polypropylene. For the purpose of the work α -nucleating/clarifying agent Millad 3988 based on 1,3;2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol and β - nucleating agent NJ Star NU100 based on N,N-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide were used. Nucleated and also neat samples were subjected to heat degradation at different temperatures and exposure times. The changes of properties in the samples were analysed by infrared spectroscopy, X-ray scattering and differential scanning calorimetry. Influence of annealing on optical properties was provided by opacity measurement. For characterization of mechanical properties tensile test have been realised. It has been found, that annealing influences supermolecular structure and thus physical properties, however, no chemical changes have been observed.

Keywords: Isotactic polypropylene, α -nucleating agent, β -nucleating agent, thermal degradation, polymorphism

PODĚKOVÁNÍ

Nejdřív bych chtěla poděkovat vedoucí mé diplomové práce Janě Navrátilové, pro její nedocenitelnou pomoc, poskytnutí veškerých informací, komentářů a obětování volného času. Také děkuji mojí rodině a blízkým za velkou trpělivost a podporu.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně, 15. května 2009

.....
Monika Ciferská

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD..... | 8 |
| I. TEORETICKÁ ČÁST..... | 9 |
| 1 POLYPROPYLEN..... | 10 |
| 1.1. Stereoizomery polypropylenu..... | 11 |
| 1.2. Nadmolekulární struktura polypropylenu..... | 12 |
| 1.2.1 α -modifikace..... | 12 |
| 1.2.2 β -modifikace | 13 |
| 1.2.3 γ -modifikace | 14 |
| 1.2.4 Smektická forma..... | 14 |
| 1.3. Vlastnosti izotaktického polypropylenu..... | 14 |
| 1.3.1 Zpracování a použití iPP..... | 16 |
| 2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ..... | 17 |
| 2.1 Růst krystalických útvarů..... | 19 |
| 3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA A JEJICH VLIV NA KRYSTALIZACI POLYPROPYLENU..... | 21 |
| 3.1 Polymorfy nukleovaného polypropylenu..... | 22 |
| 3.1.1 α -nukleační činidla..... | 22 |
| 3.1.2 β -nukleační činidla..... | 23 |
| 4 METODY ANALÝZY..... | 25 |
| 4.1 Studium mechanických vlastností – zkouška v tahu..... | 25 |
| 4.1.1 Vyjádření výsledků..... | 26 |
| 4.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)..... | 28 |
| 4.3 Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXD)..... | 29 |
| 4.3.1 Vznik a charakteristika RTG záření..... | 30 |
| 5 DEGRADACE POLYMERŮ..... | 33 |
| 5.1 Tepelná degradace..... | 33 |
| 5.2 Termooxidativní degradace..... | 33 |
| II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST..... | 34 |
| 6 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY VZORKŮ..... | 35 |
| 6.1 Materiály..... | 35 |
| 6.1.1 Polypropylen..... | 35 |
| 6.1.2 Millad 3988..... | 36 |
| 6.1.3 NJ Star NU100..... | 36 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 6.2 | Příprava směsí..... | 37 |
| 6.3 | Příprava vzorků pro jednotlivé experimentální měření..... | 38 |
| 7 | METODY A ZAŘÍZENÍ..... | 39 |
| 7.1 | Infračervená spektroskopie..... | 39 |
| 7.2 | Širokouhlá rentgenová difrakce..... | 39 |
| 7.3 | Diferenciální skenování kalorimetrie..... | 40 |
| 7.4 | Měření opacity..... | 40 |
| 7.5 | Tahové zkoušky..... | 41 |
| III. | VÝSLEDKY A DISKUZE..... | 43 |
| 8 | INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE..... | 44 |
| 9 | ŠIROKOÚHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE..... | 46 |
| 10 | DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE..... | 55 |
| 10.1 | Tání..... | 56 |
| 11 | OPTICKÉ VLASTNOSTI..... | 63 |
| 12 | MECHANICKÉ VLASTNOSTI..... | 64 |
| 12.1 | Naměřené hodnoty tahových zkoušek..... | 64 |
| ZÁVĚR..... | | 77 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY..... | | 78 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK..... | | 83 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ..... | | 85 |
| SEZNAM TABULEK..... | | 89 |
| SEZNAM ROVNIC..... | | 91 |
| SEZNAM PŘÍLOH..... | | 92 |

ÚVOD

Syntetické polymery byly vyvinuty v 19. století a v současnosti se s nimi setkáváme prakticky každý den. V porovnání s kovy a jinými materiály se snadněji zpracovávají a jsou kombinovány výbornými užitnými vlastnostmi a nízkou cenou. Při zvýšené produkci plastů je snaha zjednodušit technologii zpracování, přidávkem přísad, které výrazně ovlivňují zpracovatelnost a také vlastnosti. V případě jednoho z nejrozšířenějších plastů, polypropylenu, se často používají nukleační/zjasňovací činidla.

Izotaktický polypropylen (iPP) patří mezi nejvýznamnější semikrystalické polymery. Je charakterizován vysoce krystalickým podílem a je polymorfní. To znamená, že může vytvářet více krystalických modifikací: α (monoklinická), β (trigonální), γ (ortorombická). Monoklinická α -fáze vzniká za běžných krystalizačních podmínek [1–3]. Nicméně použití α -nukleačních činidel je poměrně běžné, především z důvodu zkrácení zpracovatelských časů nebo pro vylepšení některých vlastností, jako např. transparence [4–7]. Trigonální β -fáze vzniká při krystalizaci v tokovém poli nebo použitím teplotního gradientu. Nejvýhodnějším způsobem však je použití specifického β -nukleačního činidla [8–12]. Polypropylen s převažující trigonální strukturou pak vykazuje výrazně zlepšenou rázovou houževnatost a také fotostabilitu [13, 14]. β -fáze je však termodynamicky méně stálá a při ohřevu může rekrystalizovat do α -fáze [15].

Dlouhodobá stabilita polypropylenu při zvýšených teplotách již byla studována mnoha autory, převážně se však jednalo o polypropylen bez nukleačních činidel [16, 17]. Vlivem tzv. post-krystalizace polypropylenu pak dochází ke změnám ve struktuře a následným změnám fyzikálních vlastností. Na tyto změny může mít výrazný vliv právě přítomné nukleační činidlo.

Úkolem této diplomové práce je studium tepelného stárnutí polypropylenu obsahující α -nukleační/zjasňovací činidlo Millad 3988 a β -nukleační činidlo NJ Star NU100. Práce je zaměřena především na sledování fyzikálních změn ve vlastnostech vlivem působení zvýšené teploty. Pro tyto účely bylo využito diferenciální skenovací kalorimetrie (sledování tepelného chování), širokouhlé rentgenové difrakce (studium krystalinity a polymorfního složení), tahových zkoušek (vyhodnocení mechanických vlastností) a rovněž byly sledovány změny v opacitě. K chemické degradaci polypropylenu ani nukleačních činidel by při použitých teplotách nemělo docházet; pro potvrzení této premisy se provádělo měření na infračerveném spektrometru.

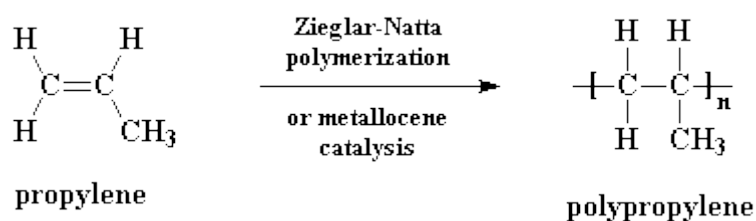
I TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYPROPYLEN

Polypropylen (PP) patří mezi druhý nejvýznamnější polyolefin, hned po polyetylen [18]. Je to termoplastický polymer [19], který lze tepelným účinkem, uvést ze stavu tuhého do stavu plastického, tato změna je vratná [20]. Je používán v mnoha odvětvích potravinářského a textilního průmyslu a v laboratorních vybaveních. Komerční polypropylen je dostupný pod obchodním názvem např. Mosten – Chemopetrol, Tatren – Slovnaft, atd. [18, 19].

Jako základní surovina pro výrobu se používá monomer propylen ($CH_2=CH-CH_3$) [18, 19]. Radikálovou nebo kationtovou polymerací propylenu lze získat jen nízkomolekulární ataktický produkt. V letech 1953–1954 Giulio Natta společně se spolupracovníky aplikoval katalyzátory Zieglerova typu na řadu monomerů. Zjistil, že v přítomnosti těchto katalyzátorů vzniká z monomeru vysokomolekulární, vysoce krystalický izotaktický polypropylen (iPP) (*Obr. 1*). Izotaktický PP byl charakterizován hustotou $0,91 \text{ g/cm}^3$ a teplotou tání $165 \text{ }^\circ\text{C}$ [20, 21].

Ziegler-Nattovy (ZN) katalyzátory jsou nejběžnější komerčně používané katalyzátory. Karl Ziegler a Giulio Natta získali Nobelovou cenu za objev katalytické polymerace polyolefinů s vysokým stupněm stereospecifiky v roce 1963. ZN katalyzátory jsou nejčastěji tvořeny komplexem $TiCl_3$ s triethylaminem jako spolukatalyzátorem, potřebným k iniciaci polymerace. Množství izotaktické formy polypropylenu za použití těchto specifických katalyzátorů bylo poměrně nízké, 30–40 %, ale s vývojem se rapidně zvyšoval až k 80 %. Zlepšování katalyzátorů vede ke zvyšování stereospecifity a produktivity [22].



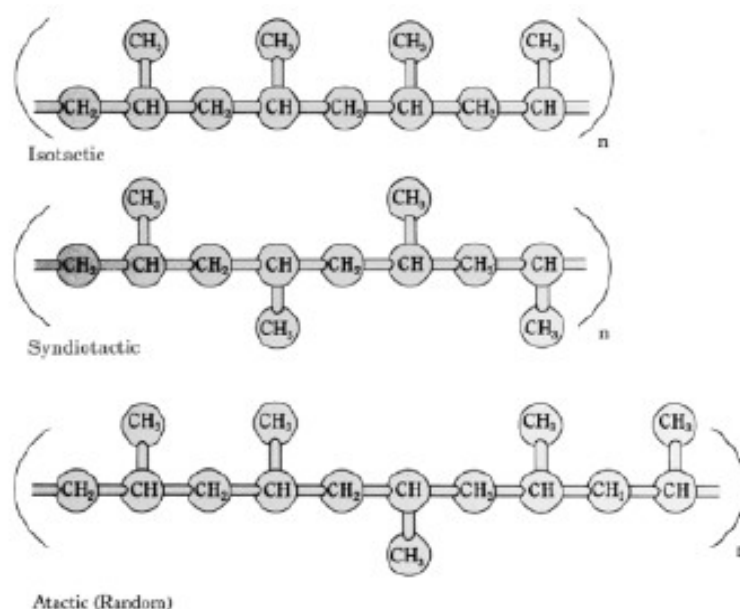
Obr. 1. Polymerace propylenu [23]

PP představuje velmi dobrý poměr cena/výkon. Je poměrně levný, s dobrými mechanickými vlastnostmi jako je pevnost, tuhost, nízká molekulová hmotnost, odolnost vůči korozi, přizpůsobivost různým aplikacím, od automobilového průmyslu k balení zboží až po výrobu textilních vláken. PP může konkurovat materiálům jako sklo, dřevo, kovy a jiné [24].

1.1 Stereoizomery polypropylenu

V přítomnosti ZN nebo metallocenových katalyzátorů je polymerační reakce vysoce stereospecifická. Molekuly propylenu se přidávají do polymerního řetězce specifickou orientací, která je závislá na chemické a krystalické struktuře katalyzátorů. Nadmolekulární struktura je tvořena pravidelným opakováním troj-rozměrové struktury v polymerním řetězci. Molekuly propylenu jsou přidány do hlavního řetězce a zvyšují délku řetězce [22].

PP může vytvářet izotaktické, syndiotaktické a ataktické uspořádání (*Obr. 2*), které závisí na přidávání metylových skupin na alternující atom uhlíku. Nejběžnějším uspořádáním je izotaktické, kde jsou metylové skupiny pravidelně uspořádané po jedné straně polymerního řetězce. Pravidelné opakující se uspořádání izotaktického PP také vykazuje nejvyšší stupeň krystalinity. Syndiotaktický PP má metylové skupiny pravidelně uspořádané po obou stranách polymerního řetězce. Syndiotaktický PP je komerčně vyráběný pomocí metallocenových katalyzátorů. Ataktický PP má metylové skupiny náhodně orientované v polymerním řetězci. Množství izotaktických, ataktických a syndiotaktických segmentů v řetězci jsou závislé na podmínkách krystalizace a použitých katalyzátorech [22].



Obr. 2. Stereoizomery polypropylenu – nahoře izotaktický, uprostřed syndiotaktický a dole ataktický PP [22]

Komerční typy mají převážně izotaktický charakter s malým množstvím ataktického podílu. Nové metallocenové katalyzátory jsou schopny tvorby dalších stereochemických konfigurací jako

hemi-izotaktický PP. V této konfiguraci jsou metylové skupiny uspořádané po jedné straně řetězce jako u iPP, ale ostatní metylové skupiny jsou uspořádány nepravidelně po druhé straně řetězce [22].

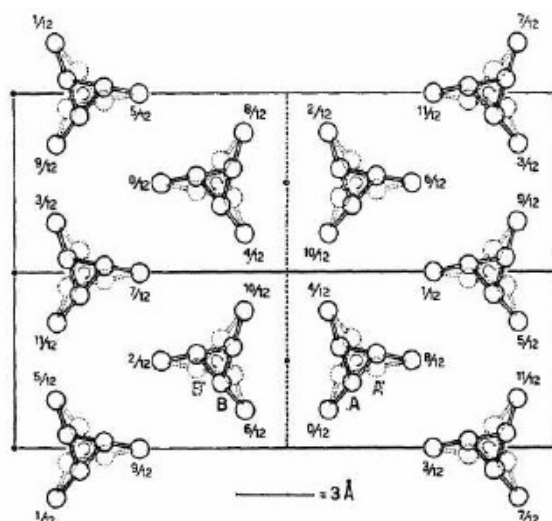
1.2 Nadmolekulární struktura polypropylenu

Polypropylen je polymorfní polymer, může tedy existovat v rozličných krystalických modifikacích, které jsou závislé na podmínkách krystalizace jako např. tlak, teplota nebo rychlost chlazení [22].

1.2.1 α -modifikace

α -modifikace je nejběžnější krystalickou formou iPP. Vzniká za běžných krystalizačních podmínek. Hustota temperovaných vzorků je $0,94 \text{ g/cm}^3$ a teplota tání se pohybuje kolem $170 \text{ }^\circ\text{C}$ [22, 25].

Polymerní řetězce iPP v α -modifikaci monoklinické mřížky jsou skládané do lamel s tloušťkou 20 nm. Model α -fáze je znázorněn na (Obr. 3). Dominantní je růst lamel v radiálním směru. Struktura lamel vytváří pozitivní, negativní a smíšený dvojlom. Negativní dvojlom je výsledkem dvojlomu sférolitů, v kterých je dominantní radiální růst lamely, naopak pozitivní dvojlom je pozorován u sférolitů kde převažují tangenciální lamely [22].

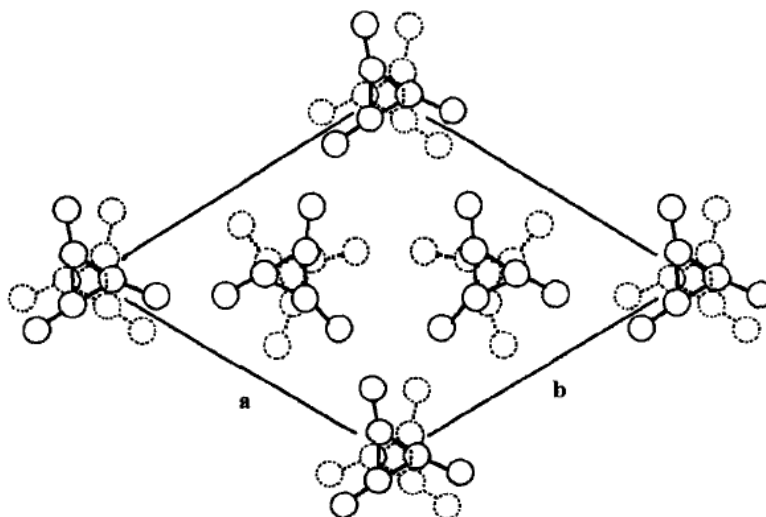


Obr. 3. Krystalická struktura α -izotaktického polypropylenu [26]

1.2.2 β -modifikace

β -modifikace byla identifikována Keithem v roce 1959 a mnoho let byla považována za hexagonální krystalickou strukturu. Hexagonální mřížka vytváří strukturu s rozměry $a = 1,908$ nm, $c = 0,649$ nm, $\gamma = 120^\circ$, $\alpha = \beta = 90^\circ$. Varga a někteří další autoři však určili krystalickou mřížku β -fáze jako trigonální s rozměry $a = b = 1,101$ nm a $c = 0,650$ nm, přičemž obsahuje tři isochirální šroubovice (Obr. 4) [27, 28].

Sférolity β -fáze, které jsou charakterizované negativním dvojlomem, mohou být vytvořené při krystalizaci iPP v teplotním rozpětí 128–132 °C [25], avšak za specifických podmínek jako je např. krystalizace v teplotním gradientu [22]. Nejspolehlivější metoda přípravy polypropylenu s převažující β -strukturou (β -iPP) je však použití β -nukleačních činidel [25]. Mezi používaná β -nukleační činidla patří různé vápenaté a zinečnaté soli alifatických a aromatických dikarboxylových kyselin, které mají vysokou termální stabilitu [41]. Rychlost růstu β -sférolitů je ve srovnání s α -sférolity až o 70 % větší [25], avšak pouze v intervalu teplot 100 až 140 °C [15]. Hustota β -fáze je nižší než hustota α -fáze, její hodnota je 0,92 g/cm³ [25].



Obr. 4. Krystalická struktura β -izotaktického polypropylenu [25]

β -fáze je méně stabilní než α -fáze a proto může docházet k tzv. $\beta\alpha$ -rekrytalizaci [15, 29]. Rekrytalizace může nastat při ohřevu, kdy nejprve dochází k tání méně termodynamicky stálé β -fáze, následné krystalizaci taveniny do α -fáze a při dalším ohřevu pak i k tání α -fáze. Proto mívá křivka tání PP s komplexním polymorfním složením získaná z diferenciální snímání

kalorimetrie složitý profil [10, 30, 31]. K rekrystalizaci z β -fáze do α -fáze může také dojít při mechanickém namáhání [32–34].

1.2.3 γ -modifikace

γ -modifikace byla identifikovaná v roce 1961 Addinkem a Beitemem, souvisí s přítomností krátkých řetězců [25]. Zpočátku byla její krystalická mřížka považována za triklinickou s rozměry podobnými α -fázi, později byla popsána jako ortorombická. γ -modifikace nevzniká za běžných podmínek zpracování. Vyskytuje se u stereoblokových kopolymerů s malým množstvím etylenu nebo butenu-1, či během krystalizace za vysokých tlaků. Množství α -fáze, která je přítomna za atmosférického tlaku, se se zvyšujícím tlakem snižuje na úkor γ -fáze. Při tlaku 200 MPa je γ -fáze převládající fází [22].

1.2.4 Smektická forma

Mesomorfní nebo smektická forma PP je parakrystalická fáze, která se nachází mezi krystalickou a amorfni fází [22].

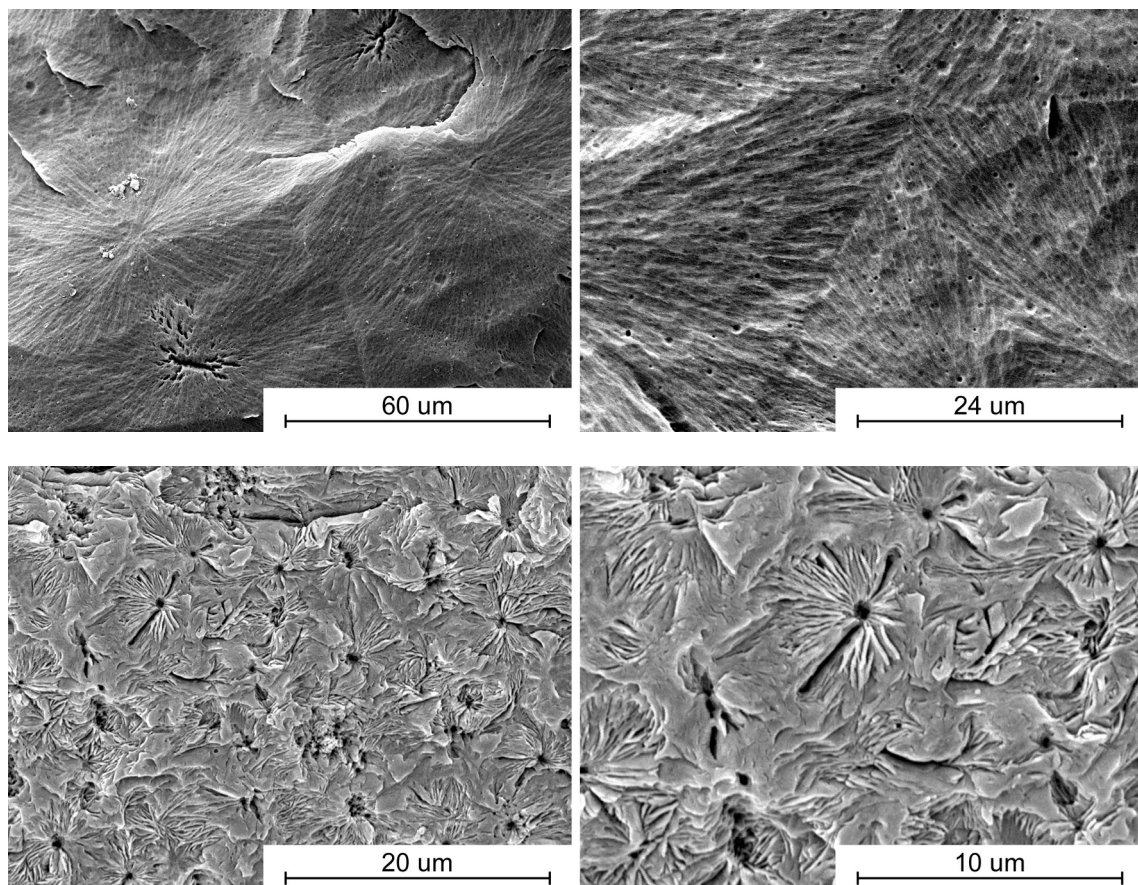
1.3 Vlastnosti izotaktického polypropylenu

Výroba polypropylenu se podobá výrobě polyetylenu nízkotlakým způsobem. Výtěžek izotaktického polypropylenu je vždy větší než 90 %, pro zvláknování se však požaduje tzv. index izotakticity vyšší než 95 %. Ataktický podíl snižuje teplotu tání, zhoršuje mechanické vlastnosti i odolnost proti rozpouštědlům, zlepšuje ovšem rázovou houževnatost, vypírá se alifatickými uhlovodíky, např. hexanem. Podobně jako polyetylen má i polypropylen prakticky nepolární strukturu. Vzhledem ke stupni krystalinity dosahujícímu 60 až 75 % je neprůhledný. Teplota tání čistého izotaktického polypropylenu je 176 °C, obchodních produktů v rozmezí od 160 do 170 °C. Kromě vyšší teploty měknutí, a tím i použitelnosti při vyšších teplotách, se polypropylen liší od lineárního polyetyleny nižší hustotou, menší odolností vůči mrazu, oxidaci a povětrnosti, ale na druhé straně větší pevností, tvrdostí a odolností vůči oděru. Je také méně propustný pro plyny a páry. Odolnost polypropylenu vůči chemikáliím je ve srovnání s polyetylenem rovněž větší, zvláště při zvýšených teplotách. Podobně se však rozpouští při teplotách nad 80 °C v aromatických a chlorovaných uhlovodících. Minerální a rostlinné oleje absorbuje polypropylen jen nepatrně beze změny mechanických vlastností [20].

Jak již bylo zmíněno, iPP je polymorfní materiál, tudíž jeho fyzikální vlastnosti závisí na krystalické formě. Z komerčního pohledu je nejběžnější α -iPP, nicméně pro určité aplikace představuje polypropylen s převládající β -fází vhodnou alternativu.

V porovnání s α -iPP má β -iPP nižší hustotu krystalů, teplotu tání a entalpii tání, ale podobnou teplotu skelného přechodu. Chemická odolnost β -iPP se zdá nižší než α -iPP [41].

Srovnáním mechanických vlastností a lomového chování α -iPP a β -iPP během deformace se zabývá mnoho prací. Při testování vysoce čistého β -iPP se dosáhlo nižšího modulu pružnosti, ale vyššího tahového napětí a prodloužení [10].



Obr. 5. Sfěrolitická struktura: (nahore) α -fáze, bez nukleačních činidel, (dole) β -fáze, s nukleačními činidly [40]

Rázová houževnatost β -iPP je výrazně vyšší než u α -iPP [35–37]. Toto zlepšení může být spojeno s rekrystalizací z β -fáze do α -fáze, ke kterému dochází během deformace. Dalším možným důvodem může být specifická lamelární struktura β -iPP [10]; Jacoby a spol. navrhli, že

spojení krystalické a amorfní fáze v β -iPP je slabší než u α -iPP [38]. Na druhou stranu, v několika pracích [36, 39] je vysoká houževnatost β -iPP připisána většímu množství molekul spojujících jednotlivé β -krystality (tzv. mosty) a větší spojitostí amorfní fáze ve srovnání s α -iPP (Obr. 5).

1.3.1 Zpracování a použití iPP

Polypropylen se zpracovává vstřikováním, vytlačováním a vyfukováním na menší a duté předměty, vytlačováním na trubky, desky, profily, vyfukováním na fólie. Desky a bloky lze také lisovat z granulí. Používá se vzhledem k jeho lepším mechanickým vlastnostem na součásti strojů a přístrojů, např. v automobilovém a spotřebním průmyslu (vstřikované dílce přístrojových desek a ventilátorů, nárazníky, součásti kuchyňských přístrojů). Odolnost vůči sterilizačním teplotám umožňuje jeho použití na dílce injekčních stříkaček a jiné zdravotnické techniky. Polypropylen se také široce využívá k výrobě mechanicky i chemicky odolných vláken [20].

2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ

Navozením vhodných termodynamických podmínek (zejména teploty) může docházet ke spontánnímu pravidelnému ukládání úseků řetězců ve všech třech směrech. Tento děj nazýváme krystalizací. Ve vznikajících krystalických oblastech jsou pak části řetězců uloženy do útvarů, které lze charakterizovat některou základní krystalickou mřížkou (analogicky jako u krystalů nízkomolekulárních látek) [42].

Krystalizace je založena na zákonech termodynamiky. Konkrétně vychází ze základní termodynamické podmínky fázového přechodu: Soustava změní své uspořádání tehdy, je-li tato změna doprovázena poklesem Gibbsovy volné energie v systému G . Ta je vázána vztahem [43]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

kde

ΔH – vnitřní energie soustavy [J];

T – termodynamická teplota [K];

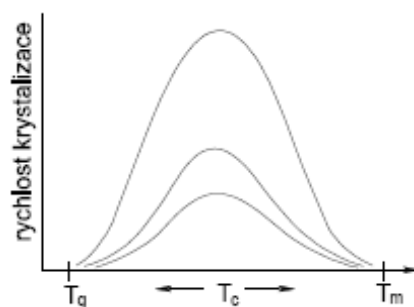
ΔS – entropie soustavy [J/K],.

Tendence řetězců ke krystalizaci závisí na dvou faktorech:

1. konfigurace – výhodná je pravidelná konfigurace s jednoduchou a symetrickou stavbou opakující se jednotky při vysoké ohebnosti a pohyblivosti úseků řetězce (skládání);

2. mezimolekulární síly – při vysoké hustotě kohezní energie se tendence ke krystalizaci rovněž zvyšuje.

Oblast teplot, při kterých dochází k vlastní krystalizaci souvisí jednoznačně s teplotní závislostí tepelného pohybu částí řetězců – segmentů. Je ohraničena dvěma charakteristickými teplotami polymeru: zdola teplotou skelného přechodu T_g a shora teplotou tání T_m . Pod T_g zcela ustane tepelný pohyb segmentů v důsledku převahy mezimolekulárních sil, naopak nad T_m je pohyb segmentů natolik intenzivní, že se řetězce neudrží ve stabilní poloze (převaha tepelného pohybu). Rovněž rychlost krystalizace je silně teplotně závislá. Prochází přes maximum (*Obr. 6*), které leží přibližně uprostřed mezi T_g a T_m [42].



Obr. 6. Závislost rychlosti krystalizace na teplotě [42]

K popisu časového průběhu krystalizace lze použít Avramiho rovnici, která ve zjednodušeném případě má tvar:

$$\theta_n = e^{-Kt^n} \quad (2)$$

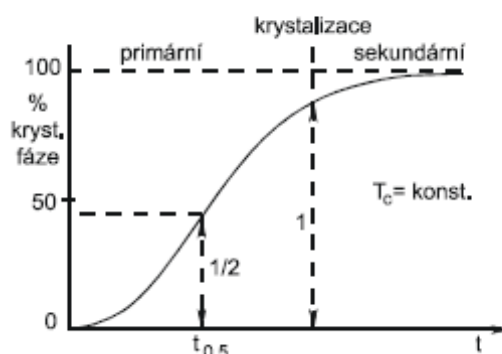
kde

θ – zlomek nezkrytalizované fáze;

t – doba krystalizace;

K – konstanta závislá na charakteru nukleace a růstu;

n – může nabývat hodnot 1, 2, 3, a to podle charakteru nukleace a růstu [42].



Obr. 7. Krystalizační izoterma polymerů [42]

Při zvolené teplotě krystalizace T_c probíhá krystalizace v čase proměnnou rychlostí, která postupně roste, je maximální okolo poloviny možné vzniklé krystalické fáze a pak se snižuje limitně k nule. Časový průběh krystalizace (nárůst krystalické fáze) má proto esovitý tvar jak je patrné z (Obr. 7) [42].

Dělíme jej na část rychlou – primární krystalizaci a část pomalou – sekundární krystalizaci. U ní se může objevit i dokrystalizace části zbylé amorfni fáze prodloužením času nebo následným zvýšením teploty. Konečný stav krystalizace při dané T_c je výsledkem kompromisu mezi termodynamickými požadavky rovnováhy a vlastní kinetikou krystalizačního procesu. Rychlost krystalizace se často charakterizuje jen poločasem primární krystalizace $t_{0,5}$ pro složitost jejího časového průběhu.

Složitost je dána i skutečností, že krystalizační proces se skládá ze dvou dějů:

- nukleace – tvorby krystalizačních zárodků a
- růstu krystalických tvarů, který je již samovolný.

Nukleace může být dvojího druhu [42]:

- *Homogenní nukleace* je založená na statistické nukleaci polymerních řetězců v tavenině, které jsou charakterizovány konstantní rychlostí.
- *Heterogenní nukleace* je charakterizována proměnlivou rychlostí a relativně nízkou teplotou, která je způsobena přítomností cizího tělesa v tavenině polymeru. Heterogenní zárodek zvyšuje rychlost krystalizace a redukuje potřebnou volnou energii na tvorbu zárodků [44].

2.1 Růst krystalických útvarů

Krystalizace polymerů (nukleace) probíhá znatelnou rychlostí teprve při značném podchlazení taveniny na teplotu mnohem nižší, než teplotu tání. Obdobnou závislost vykazuje i rychlost růstu krystalitů. Při pomalém ochlazování z teploty T_m vzniká pouze malé množství krystalizačních zárodků, na kterých později dojde k růstu rozměrnějších prvků nadmolekulární struktury (morfologie) a lze hovořit o tzv. „hrubozrnné“ struktuře. Naproti tomu „jemnozrnnější“ struktury lze dosáhnout rychlejším ochlazováním, tedy při teplotě, kdy se tvoří větší množství zárodků. Konečná morfologická struktura polymeru, bude určena dobou, kterou bude mít polymer k dispozici ve fázi tuhnutí [44]. Růst krystalických útvarů probíhá tak, že poloměr sférolitů roste lineárně s časem. Rychlost růstu je určována sekundární nukleací na rostoucím povrchu sférolitu a není spojena s difuzí na rozhraní krystal – tavenina (na rozdíl od krystalizace z roztoků).

Růst krystalických útvarů obecněji dělíme z geometrického hlediska na [42]:

- jednosměrný (fibrilární);
- dvousměrný (plošný);
- trojsměrný (sférolitický).

3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA A JEJICH VLIV NA KRYSTALIZACI POLYPROPYLENU

Krystalizace polymerů je předmětem obrovského zájmu vědecké a průmyslové činnosti již několik století a stále se vyvíjí značné úsilí o další zkoumání v této oblasti. Důležitou roli při krystalizaci hrají heterogenní nukleační zárodky záměrně přidávané do polymeru. Ty pak značně ovlivňují vlastnosti daného materiálu [45].

Nukleační činidla poskytují polymerům vyšší teplotu krystalizace, vytvářejí větší počet malých sférolitů, které zlepšují ohybový modul, tuhost, optické a mechanické vlastnosti. Některá nukleační činidla způsobují tak výrazné zmenšení sférolitů, že se již při průchodu amorfni/krytalická část světlo neláme a materiál, i když krytalický, se jeví jako transparentní. Taková nukleační činidla se označují jako zjasňovací činidla [45].

Zvýšení teploty krystalizace polymerů přidavkem nukleačních činidel má významný vliv na snižování doby krystalizace, a tedy i celého výrobního procesu; dochází ke zvyšování výtěžnosti produktu. Schopnost nukleace ve specifickém polymeru je funkcí různých faktorů, a to volná povrchová energie, tvrdost, krytalická morfologie povrchu, velikost nuklečních částic a stupeň shlukování částic v polymerní tavenině. Přidavkem nukleačních činidel se stává polymer netěkavý a inertní k prostředí, s vyšším bodem tání. Důležitým faktorem je také dobrá dispergace nukleačního činidla v polymeru. Nehomogenní dispergace nukleačního činidla způsobuje nerovnoměrnou krytalickou strukturu, snížení průhlednosti a mechanických vlastností [45].

Nukleační činidla jsou dvojího typu:

- citlivé na teplotu zpracování (tají blízko teploty zpracování);
- necitlivé (netají při běžné teplotě zpracování).

Při tání citlivých nukleačních činidel se vytváří fyzická gelová síť uvnitř polymeru, narozdíl od tání necitlivých nukleačních činidel, které poskytují jediné místo nukleace uvnitř polymeru [46].

Typická nukleační činidla pro polypropylen jsou [46]:

- 1.) litiový, sodíkový, draslíkový benzoát;
- 2.) sodné soli organofosfátů;
- 3.) jemnozrný (<40 nm) jílovitý, křemíkový písek;
- 4.) bis-(3,4-dimetylbenzyliden sorbitol diacetal);

- 5.) 4-chloro-, 4-metyl- a 4-etyl- substituované formy dimethylbenzyliden sorbitolu;
- 6.) *N,N*-dicyklohexyl-2,6-naftalen dikarboxamid (NJ Star NU100);
- 7.) diacetyly.

Účinnost nukleačních/zjasňovacích činidel závisí na mnoha parametrech jako např. druh polypropylenu (homopolymer, blokový kopolymer, statistický kopolymer), bodu tání, indexu polydisperzity, podmínkách zpracování, procesu polymerace atd. [47].

3.1 Polymorfy nukleovaného polypropylenu

Polypropylen, jak již bylo zmíněno, může vytvářet více než jednu krystalickou modifikaci. Teplotní podmínky a typ nukleačního činidla určují krystalickou modifikaci polymeru [46].

3.1.1 α -nukleační činidla

Jedny z nejběžnějších α -nukleačních/zjasňujících činidel jsou organogely. Tato činidla výrazně snižují zákal polypropylenu tím, že indukují vznik velmi malých krystalů, menších než vlnová délka světla.

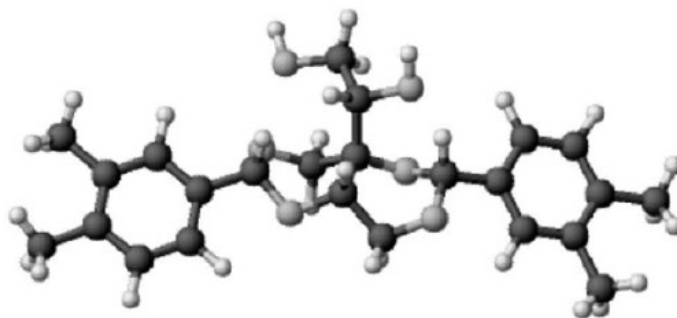
Gely mají relativně nízkou molekulovou hmotnost a jsou schopny se formovat přidáním do organické kapaliny na organogely o nízké koncentraci. Organogely jsou amfilické molekuly s vláknitou strukturou v organických rozpouštědlech. Jejich lipofilní část je rozpuštěna v organických rozpouštědlech a polární skupina je schopna relativně silného spojení (s vodíkem nebo iontem), pro vznik stabilního troj-rozměrového síťového gelu. Činidla jsou tedy rozpustná v PP tavenině a při ochlazování dochází nejprve k tvorbě organogelové vláknité sítě s rozměry v nanometrech. Vzniklá síť má velký povrch a slouží jako místo začátku krystalizace polypropylenu, výsledkem jsou pak velmi malé krystality, které se již nedají nazývat sférolity. V literatuře se označují jako hedrity. Použitím těchto nukleačních/zjasňujících činidel dochází k poklesu zákalu z 90 na 28 % [45].

Nejběžnějšími typy jsou [45]:

- a) 1,2,3,4-bis-dibenzyliden sorbitol (DBS)
- b) 1,2,3,4-bis-(*p*-metoxybenzyliden sorbitol) (DOS)
- c) 1,2,3,4-bis-(*p*-methylbenzyliden sorbitol) (MBDS)

d) 1,2,3,4-bis-(3,4-dimetylbenzyliden sorbitol) (DMDBS), komerčně známý jako Millad 3988 (*Obr. 8*) je nejúspěšnějším zjasňovacím činidlem.

MBDS nukleační činidla mají v PP výraznou třešňovou a mandlovou vůni, což je nežádoucí k použití v mnoha obalových aplikacích [45].



Obr. 8. Chemická struktura 1,2,3,4-bis-(3,4-dimetylbenzyliden sorbitolu) (Millad 3988) [45]

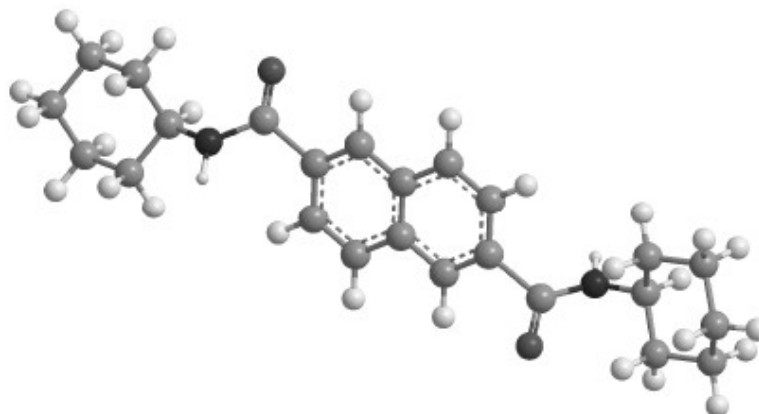
Millad 3988

Millad 3988, neboli 1,2,3,4-bis-(3,4-dimetylbenzyliden sorbitol), je velmi běžné nukleační/zjasňovací činidlo. Výrobcem je firma Milliken Chemicals. Použitím Milladu 3988 se v PP zlepší především průhlednost, lesk a povrchová hladkost [45]. Nicméně toto nukleační činidlo (stejně jako ostatní na bázi sorbitolu) může díky své chemické struktuře na bázi cukru podléhat termálnímu rozkladu při zpracování, což může vést k nežádoucím aromatickým produktům a zabarvení [48].

Zjasněný PP se může zpracovávat všemi výrobními postupy – vstřikování, vyfukování, vytlačování, lisování a tvarování [47].

3.1.2 β -nukleační činidla

Polypropylen s převládající β -fází lze jednoduše vyrobit přidávkem β -nukleačních činidel. Nejběžněji používaná nukleační činidla jsou γ -chinakridon (Permanent Red E3B), kalcium pimelát a *N,N*-dicyklohexyl-2,6-naftalen dikarboxamid vytvořen firmou New Japan Chemicals, známý pod názvem NJ Star NU100 (*Obr. 9*) [51].



Obr. 9. Chemická struktura *N,N*-dicyklohexyl-2,6-naftalen dikarboxamidu (NJ Star NU100) [52]

Různá nukleační činidla mají různou účinnost, ta do značné míry závisí také na použitém množství. Kalcium pimelát je velmi účinný už při minimální koncentraci 10 až 50 ppm a dává téměř 100 % β -fáze. Naopak NJ Star NU100 není zcela selektivní a vždy vzniká určité množství α -fáze [11]. Optimální koncentrace tohoto nukleačního činidla byla stanovena na 0,03 hm. %, avšak závisí také na podmínkách zpracování [49, 50]. β -krystalizace je snížena v kopolymerech propylenu s etylenem [46].

Izotaktický polypropylen s obsahem β -fáze je klasifikován jako běžný polymerní materiál a je stanoven jako vhodná alternativa konvenčního α -iPP [50]. V současné době je již komerčně vyráběn, např. firmou Borealis pod obchodním názvem Beta (β)-PPTMBE60-7032 a doporučuje se pro tlakové trubky a fitinky.

4 METODY ANALÝZY

4.1 Studium mechanických vlastností – zkouška v tahu

Praktické provedení zkoušky tahem je obdobné jako u materiálů kovových. Na zkušební těleso se působí ve směru jeho podélné osy stále se zvětšující silou až do okamžiku, při kterém dojde po určité deformaci k jeho přetržení nebo kdy měřené parametry dosáhnou zvolených hodnot. V průběhu zkoušky se trvale zaznamenává síla a prodloužení tělesa [53].

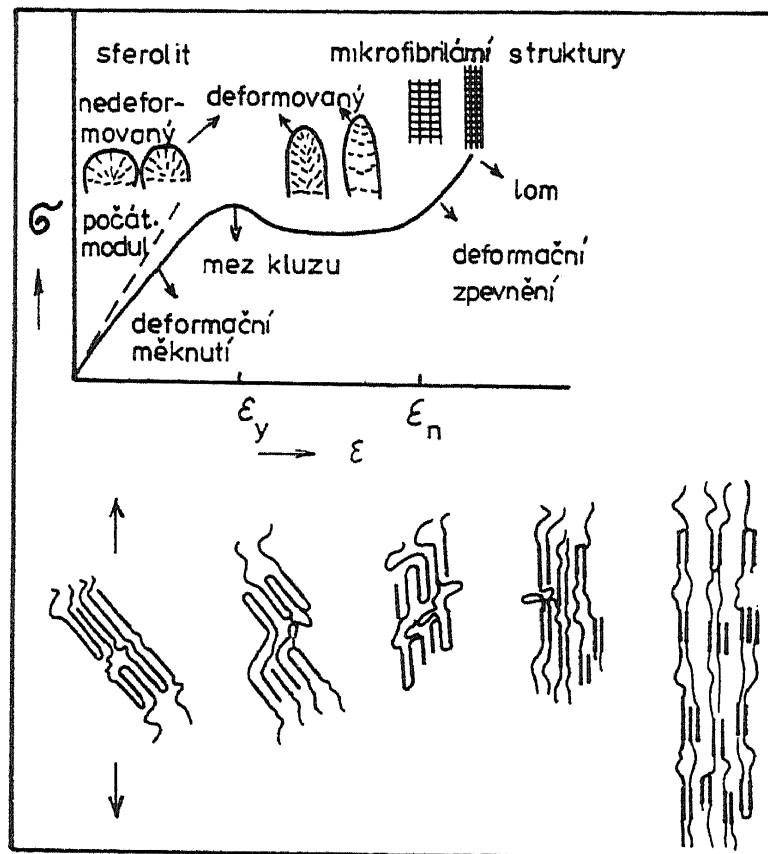
Podle způsobu stanovení vlastnosti a podle účelu se mechanické vlastnosti dělí na [53]:

- Krátkodobé – vliv relaxačních dějů se považuje za zanedbatelný, stanovení požadovaných parametrů proběhne do několika minut (zkouška tahem, zkoušky tvrdosti);
- Dlouhodobé – podle charakteru působící síly se dělí na statické (relaxace napětí, kríповé deformační zkoušky) a dynamické (rázová a vrubová houževnatost, cyklické zkoušky).

Mechanické vlastnosti polymerů jsou odrazem jejich [53]:

- chemického složení;
- velikosti a tvaru makromolekul;
- nadmolekulární struktury (amorfní, krystalické);
- závislosti na teplotě a čase.

Dloužení sférolitického polypropylenu lze provádět i při pokojové teplotě. Při dloužení se sférolitická struktura reorganizuje za vzniku fibrilární struktury. Dloužení neprobíhá homogenně; při protažení kolem 10 % vznikne na některém místě protahovaného tělesa zúžené místo – krček. Odtud pak dloužení se zmenšením průřezu a bez růstu síly pokračuje přes celé těleso. Proces tohoto tzv. nehomogenního dloužení končí při dloužícím poměru λ_n , který se nazývá přirozený dloužící poměr. Při dalším protahování je už dloužení homogenní a napětí roste až do přetržení (*Obr. 10*) [54].



Obr. 10. Schéma přeměny sférolitické struktury na fibrilární za podmínky nehomogenního dloužení se vznikem krčku, nahoře: příslušná tahová křivka [54]

4.1.1 Vyjádření výsledků

Všechny hodnoty napětí jsou vztaženy k počáteční ploše příčného průřezu zkušebních těles:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3)$$

kde

σ je vyhodnocovaná hodnota tahového napětí (MPa),

F je příslušná naměřená hodnota síly (N),

A_0 je plocha počátečního příčného průřezu zkušební tělesa (mm^2) [20].

Všechny *hodnoty poměrného prodloužení* se vypočítají na základě počáteční měřené délky:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \quad (4)$$

kde

ε je vyhodnocovaná hodnota poměrného prodloužení (%),

l_0 je počáteční měřená délka zkušební tělesa (mm),

Δl je zvětšení délky zkušební tělesa (mm) [20].

Výpočet *modulu pružnosti v tahu* vychází ze dvou daných hodnot poměrného prodloužení:

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (5)$$

kde

E_t je modul pružnosti v tahu (MPa),

σ_1 je napětí, naměřené při hodnotě poměrného prodloužení ε_1 ,

σ_2 je napětí, naměřené při hodnotě poměrného prodloužení ε_2 [20].

Mez pevnosti v tahu je maximální napětí v tahu, působící na zkušební těleso během zkoušky.

$$\sigma_M = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad (6)$$

kde

σ_M je mez pevnosti v tahu (MPa),

F_{\max} je maximální hodnota síly (N) [20].

Poissonův poměr je poměrné zúžení ε_n v jednom ze dvou normálových rozměrů (kolmých k ose protažení) v počáteční pracovní části zkušební tělesa k odpovídajícímu poměrnému prodloužení ε (ve směru protahování):

$$\mu = \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon} \quad (7)$$

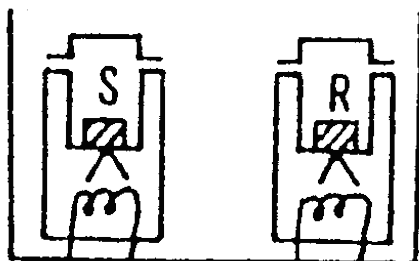
kde,

μ je poissonův poměr,

ε_n je poměrné zúžení [20].

4.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální snímací nebo skenovací termickou analýzu je možné nazvat „obrácenou“ DTA (diferenciální termická analýza). Při této metodě se vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu a rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu, se plynule měří. Uvnitř měrného pláště, který je normálně udržován na pokojové teplotě, jsou vmontovány dvě symetrické nádobky (Obr. 11). Teplota vzorku je udržována izotermní se vzorkem referenčním dodáváním tepla do vzorku referenčního. Toto množství, potřebné k udržení izotermních podmínek, je zapisováno v závislosti na čase nebo teplotě [55].



Obr. 11. Schéma uložení referenčního a zkoumaného vzorku [56]

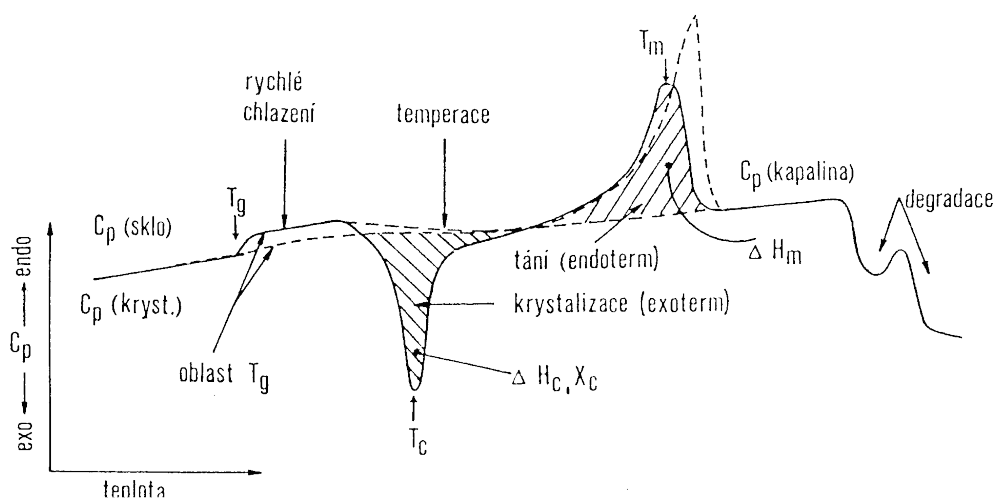
Tato metoda umožňuje stanovení významných termodynamických parametrů testovaných materiálů, v teplotním intervalu -150 až +700 °C.

Jedná se především o stanovení:

- 1 teploty tání a krystalizace;
- 2 teploty zesklnění;
- 3 entalpie jednotlivých fyzikálních přechodů;
- 4 hodnoty krystalinity;
- 5 měrné tepelné kapacity.

Dále se jedná o sledování kinetiky krystalizace, studium síťování nebo vytvrzování, hodnocení procesu degradace materiálů, posuzování tepelně-mechanické historie vzorků a řady dalších významných materiálových charakteristik [57].

Typická DSC křivka polymeru znázorněná na (Obr. 12) charakterizuje proces tání a krystalizace. Endotermní pík definuje teplotu tání a exotermní pík charakterizuje proces krystalizace.

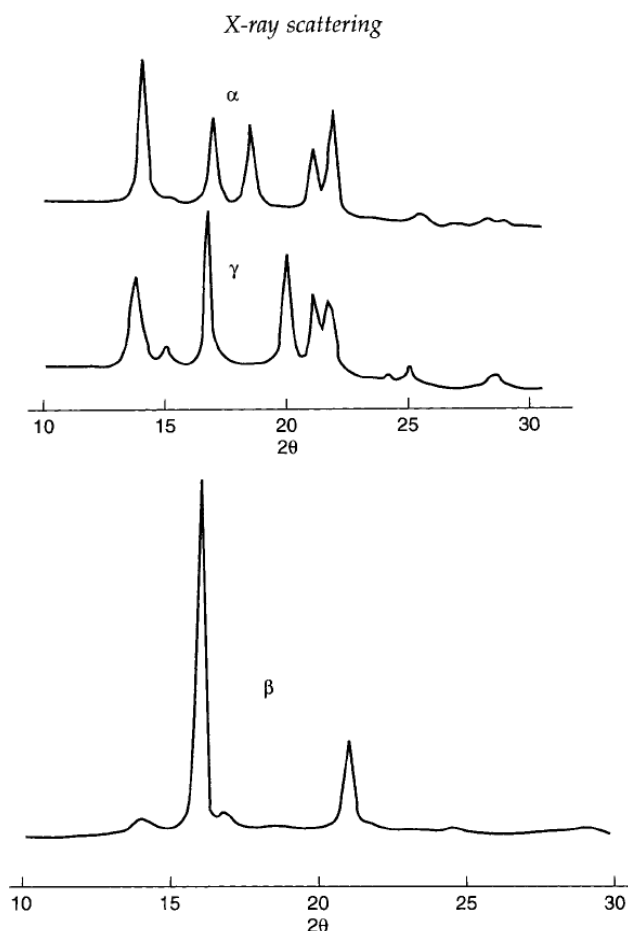


Obr. 12. Modelová DSC křivka polymeru [56]

4.3 Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXD)

Pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXD) lze získat informace o krystalické struktuře, stupni krystalinity a morfologii zkoumaných vzorků. Vzorky mohou být jednoose orientované v podobě vláken a nebo filmů. Krystalinita neorientovaných vzorků je rychle určena použitím standardních postupů modelu amorfního polymeru. Orientované vzorky jsou nezbytné pro získání skutečných hodnot krystalinity.

α -, β -, γ -krystalické modifikace iPP jsou identifikovány pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce (Obr. 13). Krystalinita vzorků iPP získaná měřením pomocí WAXD dosahuje hodnoty v rozmezí mezi 60–70 %, ale i vyšších hodnot až 85 %. α -iPP je převládající modifikací, přičemž zbylé modifikace jsou často identifikovány jako nečistoty [58].



Obr. 13. α -, β -, γ -krystalické modifikace iPP získané pomocí WAXD [58]

Rentgenové záření (RTG, X-ray) je krátkovlnný, vysoce energetický svazek elektromagnetického záření. RTG spektrum je reprezentováno širokým pásem nejrůznějších vlnových délek o různých intenzitách. Tento pás se označuje jako spojité (bílé, brzdné) RTG záření a je výsledkem brždění dopadajících elektronů elektrony cílového atomu. Charakteristické záření se skládá se z několika linií s přesně definovanými vlnovými délkami, které odpovídají materiálu, z něhož je zhotovena anoda RTG lampy [59].

4.3.1 Vznik a charakteristika RTG záření

RTG záření vzniká při dopadu elektronu s vysokou rychlostí na atomy určitého prvku. Na vnitřních energetických hladinách (zpravidla K a L) dojde k vyražení elektronu a k okamžitému zaplnění této vakance elektronem z vyšší energetické hladiny, což je nutně provázeno vyzářením energetického kvanta (RTG). Vzniklé elektromagnetické spektrum lze rozdělit na spojité a charakteristické. Nejintenzivnější v charakteristickém spektru jsou a čáry (vznikají při přeskoku

elektronu z hladiny L do K), méně intenzivní jsou pak b čáry (zpravidla komplikují difrakční experimenty). K "výrobě" RTG záření se na přístrojích používá RTG lampa s antikatodami zhotovenými nejčastěji z Cu, Co, Fe [59].

Při dopadu RTG záření na atomy studovaného materiálu dochází k jeho difrakci a rozptýlu v nejrůznějších směrech (Obr. 14). Za určitých podmínek dochází ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření a směr difraktovaného svazku je přesně definován. Tyto podmínky stanovuje Braggův zákon [60]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (8)$$

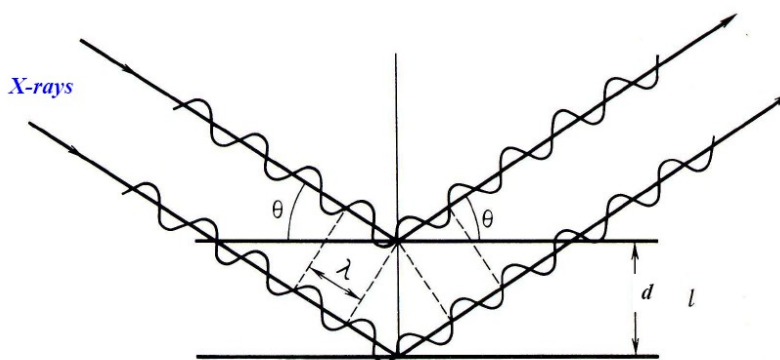
kde

n ...je celé číslo (řád difrakce),

λ ...je vlnová délka použitého RTG záření,

d ...je mezivzrost mezi roviny strukturních rovin,

θ ...je úhel mezi směrem difraktovaného záření a strukturními rovinami.



Obr. 14. Dopad RTG záření podle Braggova zákona [61]

Intenzita záření difraktovaného určitou fází je vyjádřena plochou pod její difrakční křivkou, je úměrná podílu této fáze ve vzorku [44]:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \cdot 100\% \quad (9)$$

Z difrakce záření X v oblasti velkých uhlů lze získat tyto informace [44]:

- Obsah krystalického podílu X_c ;

- Uložení atomů v základní krystalické buňce a její rozměry;
- Hustotu krystalické fáze;
- Velikosti krystalitů;
- Stupeň orientace.

5 DEGRADACE POLYMERŮ

Nevratné změny vlastností polymeru charakterizující stárnutí jsou dány změnami jeho struktury na všech úrovních. Stárnutí dané chemickými změnami zahrnují výsledek štěpení řetězců (pokles střední molekulové hmotnosti), větvení, síťování, vznik peroxidů, aldehydů, ketonů, alkoholů, kyselin a dalších kyslíkatých sloučenin. Vedle chemických změn dochází také k tzv. fyzikálnímu stárnutí, kdy např. degradace vede u semikrystalických polymerů ke změnám v krystalinitě či ovlivňuje relaxační procesy v materiálu. Tak se mění jeho struktura v nadmolekulární úrovni, tedy morfologie. Protože moderní polymerní materiály téměř vždy obsahují aditiva různých typů, je také jejich přítomnost někdy důvodem jejich stárnutí [62].

5.1 Tepelná degradace

Tepelná degradace vede ke změnám struktury polymeru v důsledku zvýšené teploty bez přítomnosti dalších degradačních vlivů. Je to případ, kdy chemické vazby v polymeru absorbují tolik tepelné energie, že dochází k jejich spontánnímu roztržení. Tento způsob degradace je nevýznamný při dlouhodobém používání polymerního materiálu, kde v důsledku kontaktu se vzdušným kyslíkem je dominantní oxidativní degradace. Hraje ale důležitou roli při zpracování některých polymerů v tavenině. V makromolekule mohou vznikat funkční skupiny, které se projeví zbarvením nebo mají vliv na dlouhodobou oxidační stabilitu. Primární rozkladné produkty pak mohou dále reagovat a podle podmínek vytvářet další nežádoucí sloučeniny. Reakce probíhají v pevném stavu nebo ve velmi viskózní kapalině a jsou řízeny difusí. V zásadě dochází buď ke štěpení řetězců, nebo k reakcím funkčních skupin. V prvním případě klesá molární hmotnost polymeru, ve druhém případě se polymerační stupeň nemění, ale tvoří se nové struktury [62].

5.2 Termooxidativní degradace

Reálně dochází k čisté tepelné degradaci polymerů jen zřídka. Současně se zvýšenou teplotou působí obvykle i další činitelé, např. mechanické namáhání ve zpracovatelských strojích, a téměř vždy je přítomen vzdušný kyslík. Z toho důvodu je dlouhodobá stabilita polymerních materiálů určována především odolností vůči oxidaci. Oxidace polymerů je radikálová reakce probíhající autokatalyticky. Stejně jako ostatní radikálové reakce zahrnuje řetězová autooxidace tři kroky: iniciaci, propagaci a terminaci. Znalost rozpustnosti kyslíku (sorbční koeficient), a rychlosti jeho transportu (difuzní koeficient) v daném polymeru jsou nezbytným předpokladem pro posouzení oxidačních procesů v polymerech [62].

II EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY VZORKŮ

6.1 Materiály

6.1.1 Polypropylen

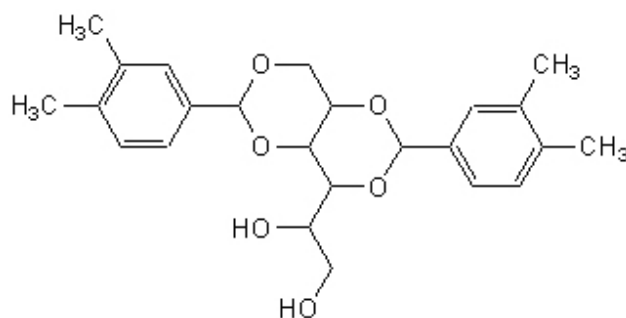
Na experimentální účely byl použit izotaktický polypropylen typu Mosten GB003, který vyrábí firma Chemopetrol Litvínov, a. s., Česká Republika. Jedná se o homopolymer se střední distribucí molekulových hmotností. Je vhodný pro vstřikování, výrobu tkacích pásků, provazů, motouzů, pro výrobu fólií. Používá se též pro vstřikování technických dílů, hraček a sortimentu domácích potřeb. Jeho základní charakteristiky jsou znázorněny v *Tabulce 1*. Mosten GB003 odpovídá českým hygienickým předpisům pro styk s potravinami a splňuje rovněž obdobné předpisy Evropské unie, SRN a USA. Uvedený výrobek není ve smyslu zákona č. 356/2003 Sb. klasifikován jako nebezpečná látka [63].

Tabulka 1 Základní charakteristiky PP Mosten GB003 [63, 66]

| Vlastnost | Typická hodnota | Jednotka | Zkušební metoda |
|--------------------------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| ITT (230 °C/2,16 kg) | 3,2 | g/10 min | ISO 1133 |
| Hustota | 907 | kg/m ³ | ISO 1183 |
| Napětí na mezi kluzu | 35 | MPa | ISO 527 |
| Celková tažnost | >100 | % | ISO 527 |
| Ohybový modul | 1600 | MPa | ISO 178 |
| Vrubová houževnatost Charpy 23 °C | 5 | kJ/m ² | ISO 179 |
| Teplota měknutí dle Vicata | 158 | °C | ISO 306 |
| HDT (1,8 MPa) | 57 | °C | ISO 75 |
| Tvrдость Shore D | 66 | - | ISO 868 |

6.1.2 Millad 3988

Pro zvýšení průhlednosti PP vzorků bylo použito α -nukleační činidlo (Millad 3988), které vyrábí firma Milliken Chemicals, Belgie. Jde o 1,2,3,4-bis-(3,4-dimethylbenzyliden sorbitol) (DMDBS), jehož chemická struktura je znázorněna na (Obr. 15). Jeho fyzikální a chemické vlastnosti jsou znázorněny v Tabulce 2.



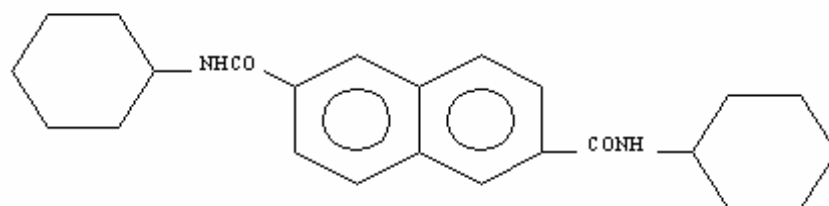
Obr. 15. Chemická struktura nukleačního činidla Millad 3988 [46]

Tabulka 2 Fyzikální a chemické vlastnosti nukleačního činidla Millad 3988 [64]

| | |
|-------------------------------|--|
| Vzhled při 20 °C a 101,3 hPa | Bílý prášek |
| Rozsah teplot tání | 261–265 °C |
| Hustota při 22 °C | 725 kg/m ³ |
| Rozpustnost ve vodě při 22 °C | 4,76x10 ⁻³ g/L |
| Teplota samovznícení | >420 °C |
| Distribuce velikostí částic | 100 % > 38 μ m, 67 % > 300 μ m |

6.1.3 NJ Star NU100

Pro zvýšení podílu β -modifikace v PP bylo použito β -nukleační činidlo NJ Star NU100, což je *N,N*-dicyklohexyl-2,6-naftalen dikarboxamid, od firmy New Japan Chemicals. Jeho chemická struktura je znázorněná na (Obr. 16).



Obr. 16. Chemická struktura nukleačního činidla NJ Star NU100 [65]

6.2 Příprava směsí

Pro experimentální účely byly připraveny dvě různé směsi, a to směs čistého iPP Mosten GB003 s 0,2 hm. % α -nukleačního činidla Millad 3988 a směs iPP Mosten GB003 se zlomovou koncentrací 0,03 hm. % β -nukleačního činidla NJ Star NU100. Do granulí iPP byl nejdříve přidán parafinový olej v koncentraci 0,3 hm. % pro zlepšení dispergace nukleačního činidla. Po dobu 10 min byl olej ručně zamíchán do granulí iPP a následně bylo přidáno určené množství nukleačního činidla. Následovalo ruční míchání po dobu dalších 10 min. Směsi byly míchány a vytlačeny ve formě strun na dvoušnekovém vlačovacím stroji Brabender DSK 42/6D. Vytlačené struny byly následně granulovány. Zpracovatelské podmínky pro vytlačování jsou znázorněny v *Tabulce 3*.

Tabulka 3 Podmínky vytlačování

| | |
|------------------------|----------------------|
| Vstupní pásmo | 185 °C |
| Přechodové pásmo | 200 °C |
| Výstupní pásmo | 210 °C |
| Rychlost otáčení šneku | 41 min ⁻¹ |

6.3 Příprava vzorků pro jednotlivé experimentální měření

Připravené směsi ve formě granulí byly vylisovány pomocí ručního lisu do tvaru desek s rozměry 125x125x1 mm při teplotě 210 °C. Vylisované desky byly následně chlazeny v hydraulickém lisu při teplotě 60 °C. Parametry lisování jsou znázorněny v *Tabulce 4*.

Tabulka 4 Podmínky lisování

| | |
|------------------------|----------------------|
| Vstupní pásmo | 185 °C |
| Přechodové pásmo | 200 °C |
| Výstupní pásmo | 210 °C |
| Rychlost otáčení šneku | 41 min ⁻¹ |

Z desek byly vyseknuty pomocí vysekávacího stroje vzorky ve tvaru oboustranné lopatky s rozměry délky (25 ± 2 mm), šířky ($4,0 \pm 0,2$ mm), a tloušťky ($1,0 \pm 0,2$ mm). Vzorky byly vystaveny tepelné degradaci v sušárně při teplotách 80, 100 a 130 °C, a to po čtyři různé časy: 48, 96, 192 a 384 hodin. Po expozici byly vzorky analyzovány pomocí širokouhlé rentgenové difrakce, diferenciální skenování kalorimetrie a infračervené spektroskopie. Vliv degradace na mechanické vlastnosti se vyhodnocoval pomocí tahových zkoušek. Účinnost α -nukleačního činidla (Millad 3988) byla hodnocena pomocí zkoušek opacity.

Pro tahové zkoušky bylo použito vždy šest zkušebních vzorků typu 5A ve tvaru oboustranné lopatky o výše zmíněných rozměrech, viz norma ČSN EN ISO 527-2 (Plasty – stanovení tahových vlastností).

Vzorky pro DSC měření o hmotnosti 5–10 mg byly odstříhány a zváženy na analytických váhách. Následně byly vloženy do hliníkových kapslí a ztabletovány.

Pro sledování chemických změn pomocí IR spektroskopie a krystalinity/polymorfního složení pomocí širokouhlé rentgenografie byly použity poloviny oboustranných lopatek.

Pro zkoušky opacity se použily vzorky o rozměrech 50x50x1 mm vystřižené z původních lisovaných desek.

7 METODY A ZAŘÍZENÍ

7.1 Infračervená spektroskopie

Transmisní infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) byla použita pro detekci případné chemické degradace, a to především sledováním spektra v oblasti absorpce karbonylových skupin, jejichž vznik se během degradace předpokládá. Použitý přístroj byl Nicolet Avatar 320 (*Obr. 17*), s nominálním rozlišením 2 cm^{-1} a počtem skenů 64. Karbonylové skupiny lze v grafu infračerveného spektra pozorovat v oblasti $1\ 700$ až $1\ 800\text{ cm}^{-1}$.



Obr. 17. Infračervený spektrometr Nicolet Avatar 320

7.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXD) lze získat informace o krystalické struktuře, stupni krystalinity a morfologii zkoumaných vzorků. Rentgenové měření bylo provedeno pomocí X'PERT PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer) difraktometru od firmy PANalytical, s monochromatickým zářením CuK_α a niklovým filtrem. Radiální snímky intenzity na difrakčním úhlu byly zaznamenány v rozmezí od 10 do 30° rychlostí $0,1^\circ/\text{s}$. (*Obr. 18*).



Obr. 18. X'PERT PRO MPD difraktometr

7.3 Diferenciální skenování kalorimetrie

Pomocí DSC měření byl sledován vliv teploty na tepelné chování všech vzorků. Pro tento účel byl použit přístroj Mettler Toledo 822e (Obr. 19), který je vybaven dvěma oddělenými pískami. Kalibrace teploty byla provedena za pomoci indium jako standardu ($T_m=156,6\text{ °C}$). Všechna DSC měření byla prováděna v atmosféře dusíku. Vzorky byly vystaveny ohřevu z 50 na 220 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min.



Obr. 19. DSC přístroj Mettler Toledo 822e [67]

7.4 Měření opacity

Zakalenost tepelně degradovaných vzorků a také referenčních vzorků byla měřena pomocí zařízení Haze-Gard Plus podle normy ASTM D1003 (Obr. 20). Zakalenost je definována

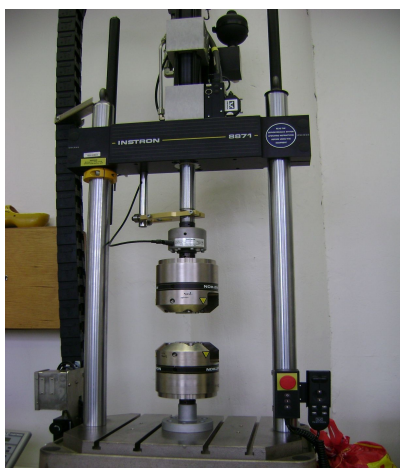
jako procento prošlého světla rozptýleného pod úhlem větším než 2.5° . Pro měření optických vlastností se použily vzorky o rozměrech 50x50x1 mm vystřižené z původních lisovaných desek. Měřeny byly referenční vzorky a degradované při teplotě 80, 100 a 130 °C pouze v čase 384 hod.



Obr. 20. Opacity metr Haze-Gard Plus [68]

7.5 Tahové zkoušky

Mechanické vlastnosti vzorků byly analyzovány tahovou zkouškou. Pro stanovení tahových vlastností se použilo zařízení INSTRON 8871, znázorněné na (Obr. 21). Rozměry vzorků jsou uvedeny v kapitole 5.3 a jsou v souladu dle ČSN EN ISO 527-2 (Plasty–stanovení tahových vlastností).



Obr. 21. Tahové zařízení INSTRON 8871

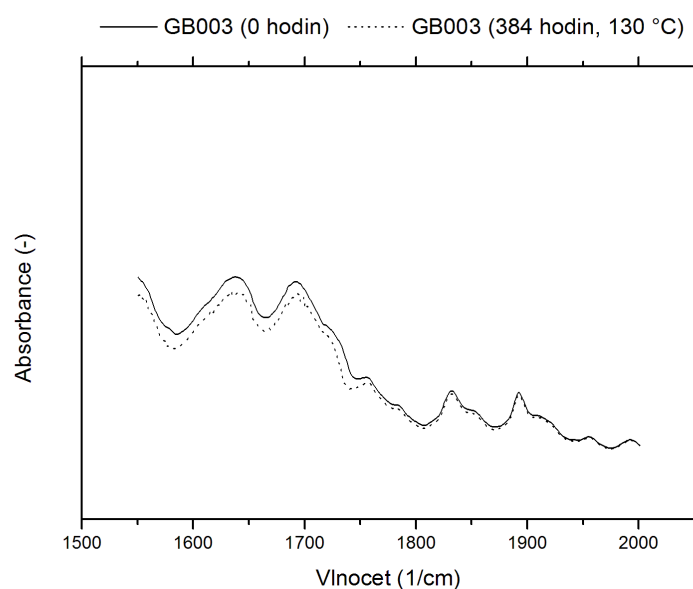
Pomocí tahových zkoušek byly vyhodnoceny hodnoty: pevnost v tahu (jde o maximální napětí během zkoušky), tahová deformace při přetržení (tažnost), maximální síla v tahu, Youngův modul pružnosti v tahu, poměrné prodloužení. Příklad grafu měřených vzorků a získané hodnoty jsou znázorněny v Příloze 1.

Pro stanovení Youngova modulu pružnosti probíhala zkouška rychlostí 1 mm/min až do prodloužení 2 mm, poté se rychlost zvýšila na 50 mm/min, a to až do 400% protažení. Vzdálenost čelistí byla 25 mm.

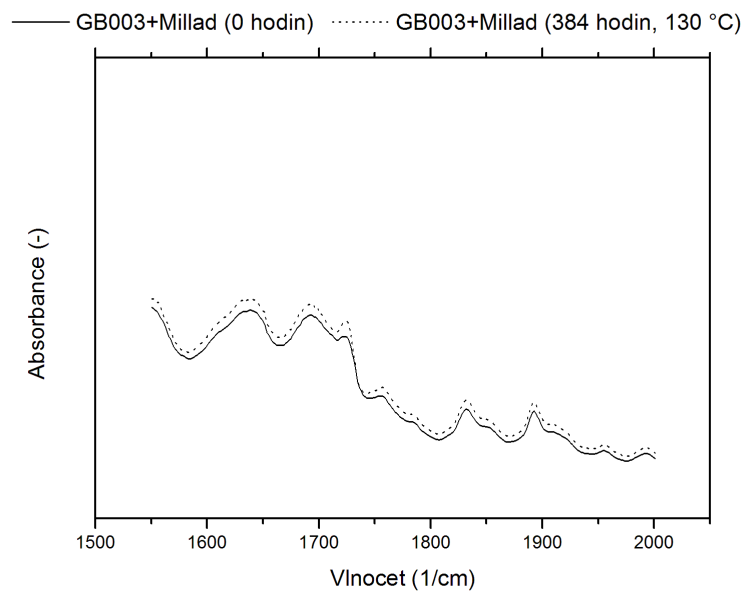
III VÝSLEDKY A DISKUZE

8 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

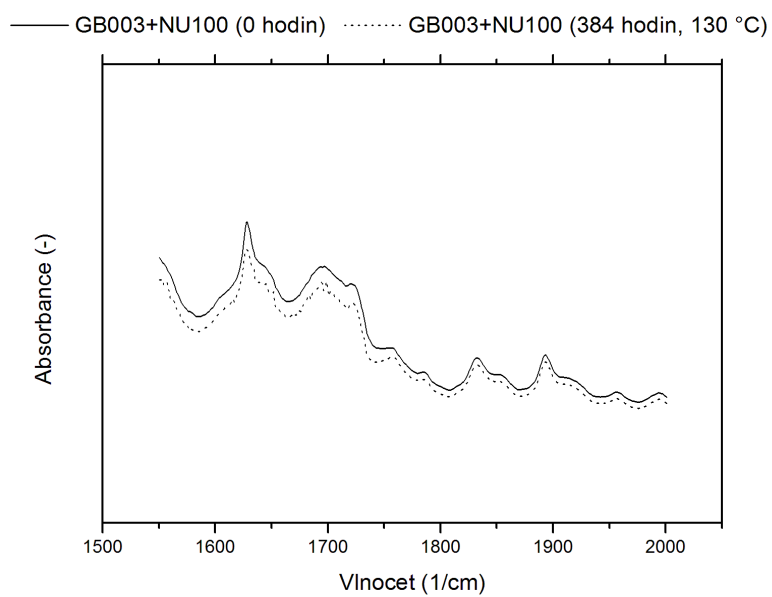
K chemické degradaci polypropylenu by při použitých teplotách temperace nemělo docházet. Pro ověření tohoto předpokladu bylo provedeno měření pomocí FTIR. Při chemické degradaci polypropylenu vznikají karbonylové skupiny, které absorbují v oblasti 1 650 až 1 800 cm^{-1} . Na (Obr. 22–24) jsou porovnané křivky jednotlivých materiálů při nejvyšší teplotě (130 °C) a době expozice (384 h) s referenčními vzorky, právě v oblasti absorpce karbonylových skupin. Je vidět, že k žádnému výraznému vývoji karbonylových skupin nedochází, křivky referenčních a degradovaných vzorků jsou téměř shodné. Nebyla tedy zjištěna žádná chemická degradace polypropylenu.



Obr. 22. Závislost absorbance na vlnočtu pro materiál GB003



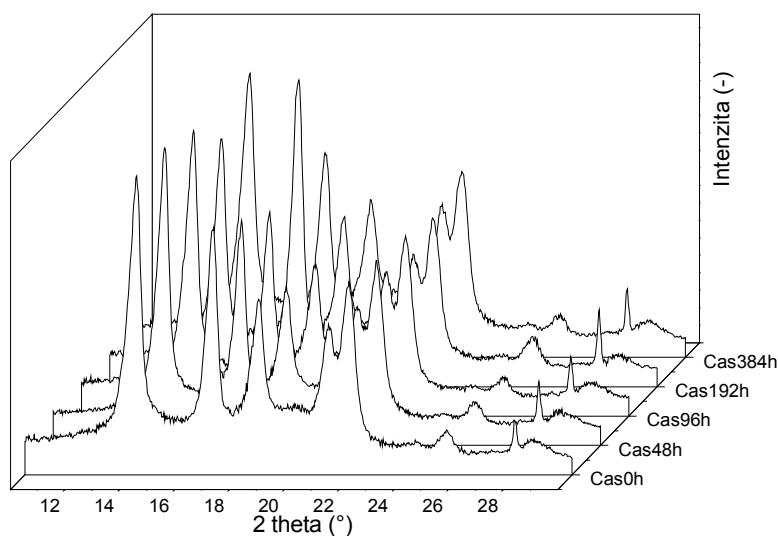
Obr. 23. Závislost absorbance na vlnočtu pro materiál GB003+Millad



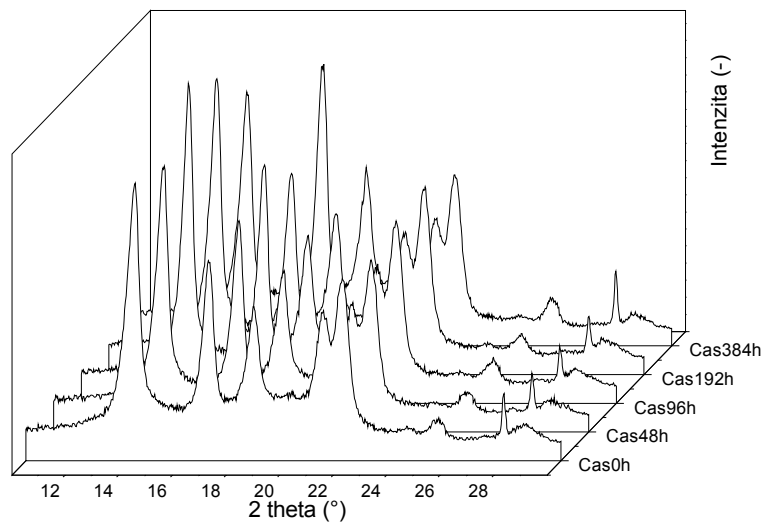
Obr. 24. Závislost absorbance na vlnočtu pro materiál GB003+NU100

9 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE

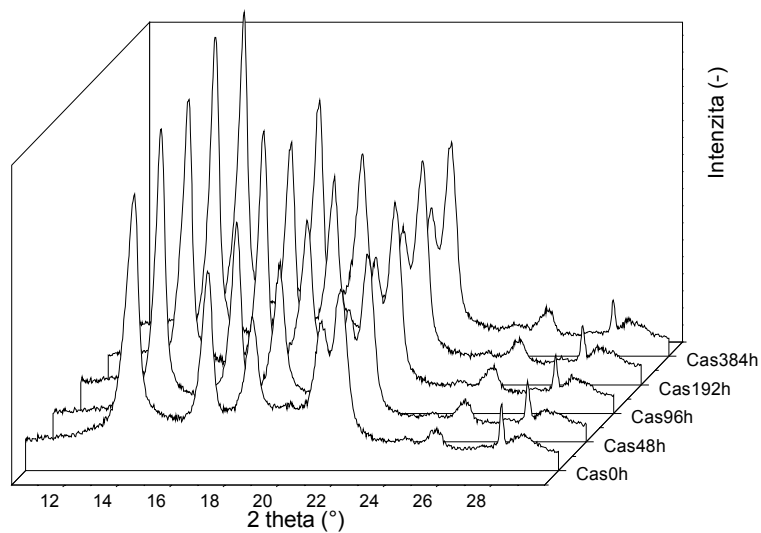
Pomocí širokouhlé rentgenové difrakce se získaly informace o krystalické struktuře a stupni krystalinity zkoumaných vzorků. Příslušné difraktogramy jsou znázorněny na (Obr. 25–33). V difraktogramech čistého polypropylenu GB003 (Obr. 25–27) a polypropylenu nukleovaného zjasňovacím α -nukleačním činidlem Millad 3988 (Obr. 28–30) lze pozorovat difrakční píky v úhlech typických pro monoklinickou α -fázi, a to $2\theta = 14,2; 17,0$ a $18,8^\circ$. V případě čistého polypropylenu je dominantní pík v úhlu $14,2^\circ$, zatímco u nukleovaného polypropylenu je to pík v úhlu 17° . Difraktogramy polypropylenu obsahujícího β -nukleační činidlo NJ Star NU100 (Obr. 31–33) jsou zcela odlišné. Zde dominuje difrakční pík v úhlu $16,2^\circ$, který odpovídá trigonální β -fázi.



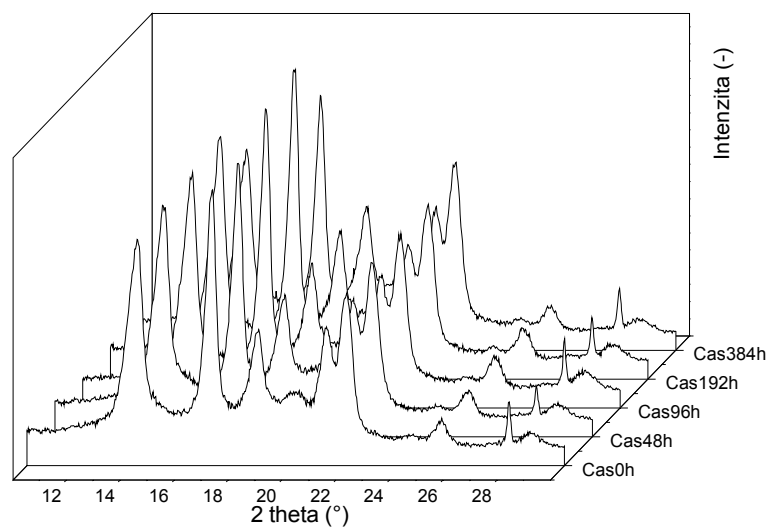
Obr. 25. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 80°C a materiál GB003



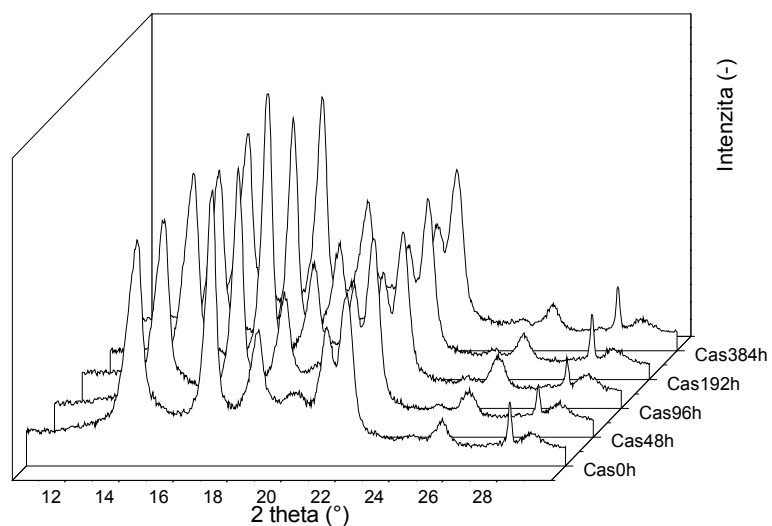
Obr. 26. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 100 °C a materiál GB003



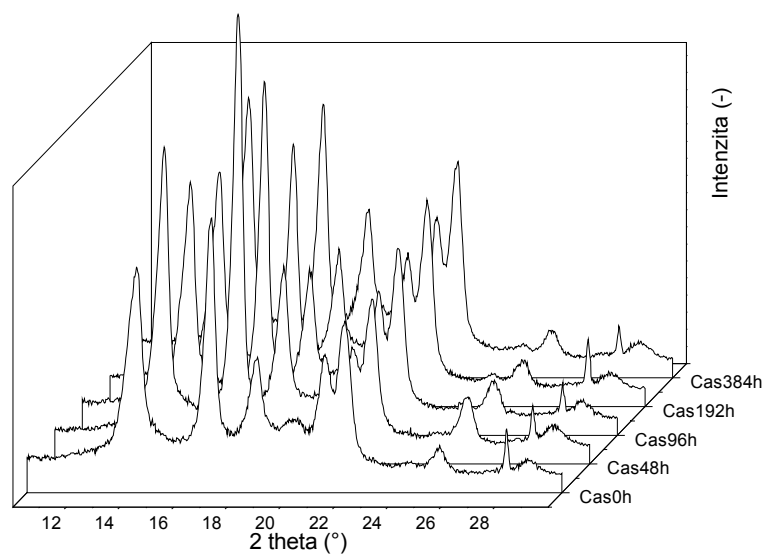
Obr. 27. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 130 °C a materiál GB003



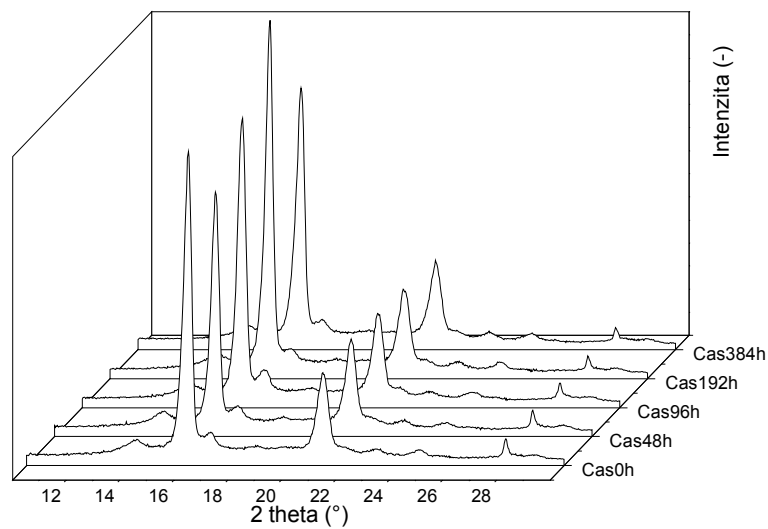
Obr. 28. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 80 °C a materiál GB003+Millad



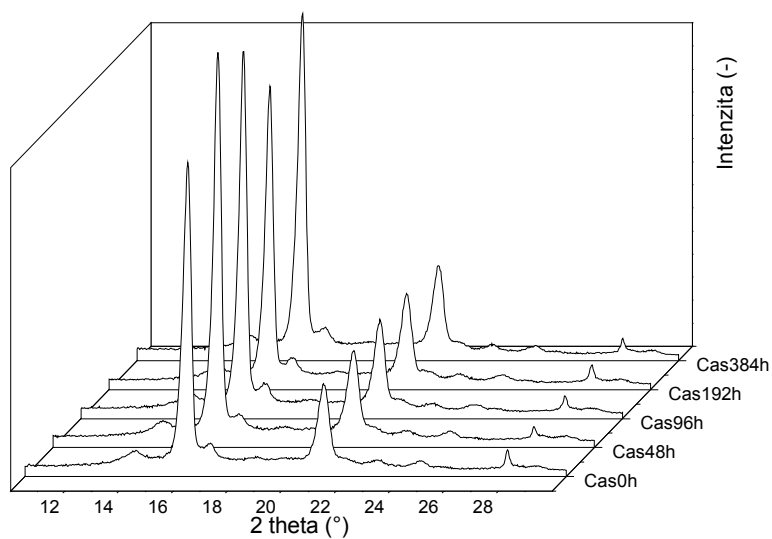
Obr. 29. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 100 °C a materiál GB003+Millad



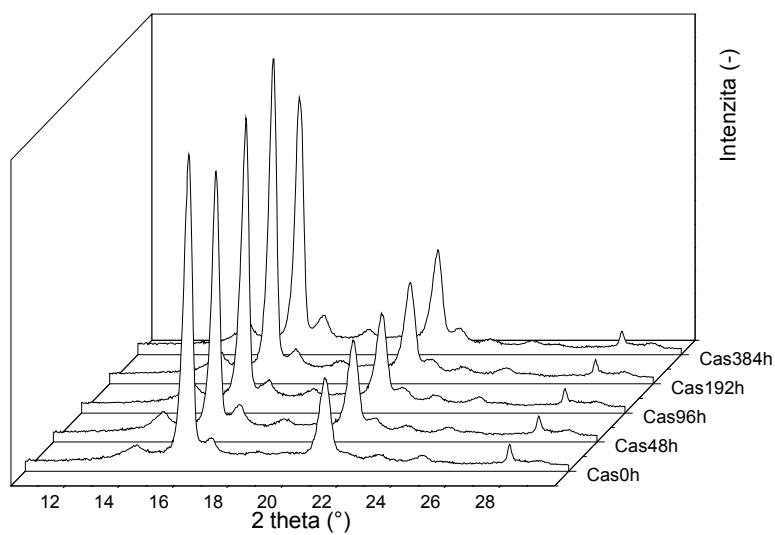
Obr. 30. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 130 °C a materiál GB003+Millad



Obr. 31. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 80 °C a materiál GB003+NU100



Obr. 32. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 100 °C a materiál GB003+NU100



Obr. 33. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 130 °C a materiál GB003+NU100

Z difraktogramů byly vypočítány obsah α - a β -fáze a krystalinita všech vzorků. Výsledky referenčních (netemperovaných) vzorků jsou znázorněny v *Tabulce 5*. Nejvyšší krystalinity dosáhl polypropylen s β -nukleačním činidlem GB003+NU100, a to 68 %. Tento materiál krystalizoval především do β -fáze (91 %). Potvrzuje se tedy, že přídavek 0,03 hm. % nukleačního činidla NJ Star NU100 je dostatečný pro vznik většinového podílu β -fáze [36]. Nejmenšího podílu krystalinity dosáhl polypropylen obsahující nukleační činidlo Millad 3988 (63 %). Nicméně tato hodnota je jen o jednotku nižší než hodnota krystalinity čistého materiálu (64 %). Žádná přítomnost β -fáze v čistém a α -nukleovaném vzorku pozorována nebyla.

Tabulka 5 Hodnoty α -, β -fáze a krystalinity referenčních vzorků získané na rentgenovém difraktometru

| | GB003 ref. | GB003+Millad ref. | GB003+NU100 ref. |
|---------------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|
| <i>X_c</i> [%] | 64 | 63 | 68 |
| <i>α</i> [%] | 100 | 100 | 9 |
| <i>β</i> [%]* | - | - | 91 |

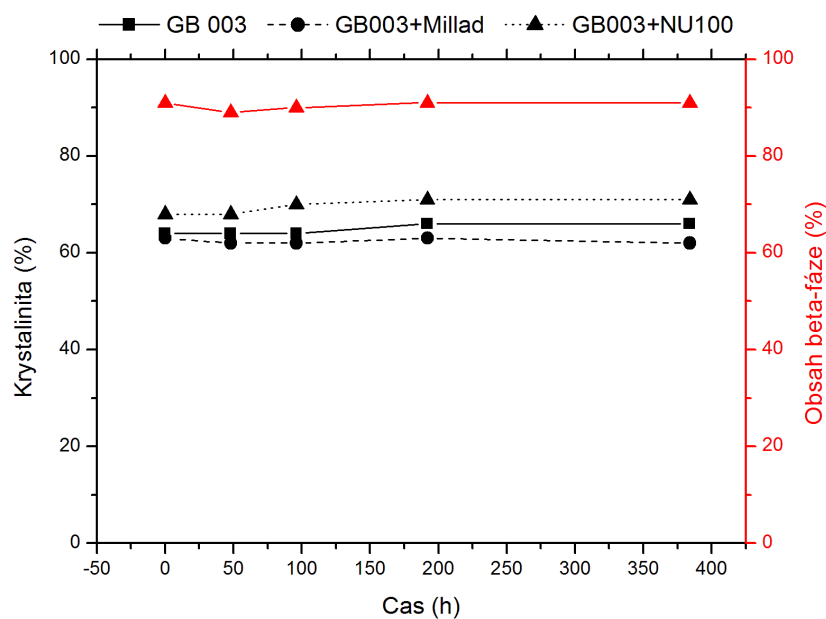
* Množství β -fáze je vypočteno z difraktogramů podle Turner-Jones [69] jako k-hodnota vynásobená 100 [%]; k-hodnota = $H_{\beta}/(H_{\alpha 1}+H_{\alpha 2}+H_{\alpha 3}+H_{\beta})$, přičemž $H_{\alpha 1}$, $H_{\alpha 2}$ a $H_{\alpha 3}$ jsou intenzity α -difrakčních píků a H_{β} je intenzita β -difrakčního píku.

Vývoj krystalinity během temperace při daných teplotách (80, 100 a 130 °C) je zaznamenán v *Tabulce 6* a na (*Obr. 34-36*).

Změna krystalinity s časem temperace při teplotě 80 °C pro jednotlivé materiály je graficky znázorněná na (*Obr. 34*). Na obrázku je také vidět vývoj obsahu β -fáze v β -nukleovaném vzorku. Je vidět, že hodnota krystalinity u všech materiálů se výrazně nemění. V případě PP GB003+Millad ke změně prakticky nedochází. Naopak krystalinita materiálu PP GB003+NU100 mírně roste, celkový rozdíl mezi referenčním vzorkem a vzorkem temperovaným po 384 hodin činí 3 %. V případě čistého GB003 je pak rozdíl 2 %. Obsah β -fáze v materiálu GB003+NU100 mírně kolísá, avšak žádný trend pozorován není. Toto kolísání může být způsobeno i tím, že se RTG zkouška neprováděla vždy na stejném vzorku, ačkoliv byly vyrobeny za stejných podmínek. Tímto lze také vysvětlit výskyt 2 % β -fáze v čistém PP temperovaném po dobu 192 h.

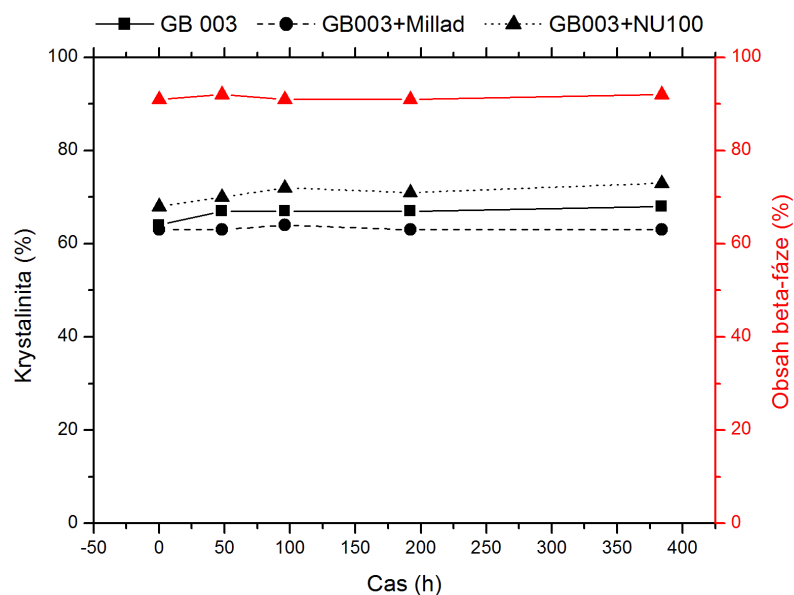
Tabulka 6 Hodnoty α -, β -fáze a krystalinity degradovaných vzorků získané na rentgenovém difraktometru

| Teplota | Čas degradace [h] | GB003 | | | GB003+Millad | | | GB003+NU100 | | |
|---------|-------------------|-----------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| | | X_c [%] | α [%] | β [%] | X_c [%] | α [%] | β [%] | X_c [%] | α [%] | β [%] |
| 80 °C | 48 | 64 | 100 | - | 62 | 100 | - | 68 | 11 | 89 |
| | 96 | 64 | 100 | - | 62 | 100 | - | 70 | 10 | 90 |
| | 192 | 66 | 98 | 2 | 63 | 100 | - | 71 | 9 | 91 |
| | 384 | 66 | 100 | - | 62 | 100 | - | 71 | 9 | 91 |
| 100 °C | 48 | 67 | 100 | - | 63 | 100 | - | 70 | 8 | 92 |
| | 96 | 67 | 100 | - | 64 | 100 | - | 72 | 9 | 91 |
| | 192 | 67 | 100 | - | 63 | 100 | - | 71 | 9 | 91 |
| | 384 | 68 | 100 | - | 63 | 100 | - | 73 | 8 | 92 |
| 130 °C | 48 | 69 | 100 | - | 67 | 100 | - | 68 | 12 | 88 |
| | 96 | 69 | 100 | - | 68 | 100 | - | 68 | 12 | 88 |
| | 192 | 72 | 100 | - | 68 | 100 | - | 70 | 13 | 87 |
| | 384 | 72 | 100 | - | 68 | 100 | - | 70 | 17 | 83 |



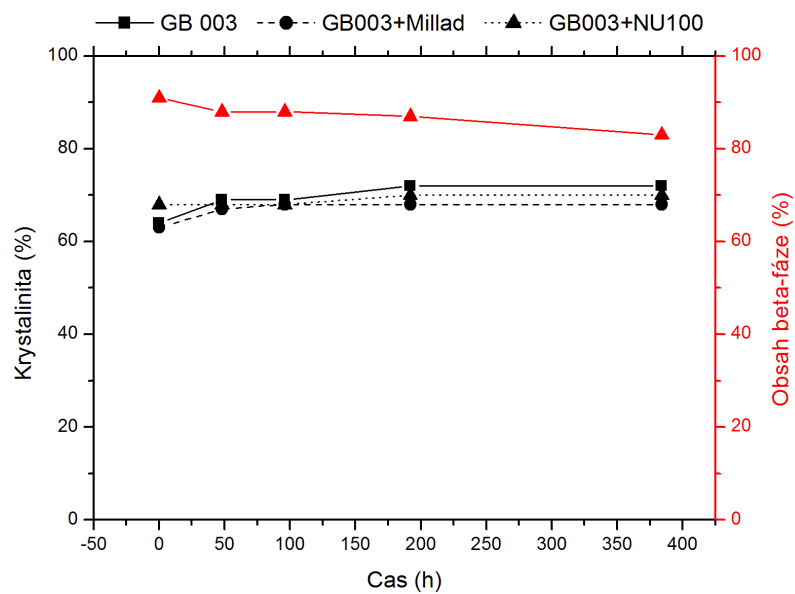
Obr. 34. Závislost krystalinity a obsahu β -fáze (pro materiál GB003+NU100) na čase degradace pro teplotu 80 °C

Vývoj krystalinity a β -fáze při teplotě 100 °C je znázorněn na (Obr. 35). U čistého polypropylenu je pozorován výraznější růst krystalinity než při teplotě 80 °C, a to o 4 %. Krystalinita PP GB003+Millad zůstává prakticky stejná. V případě GB003+NU100 dochází k jejímu výraznějšímu růstu až o 5 % při nejdelším čase temperace. Nicméně obsah β -fáze se v podstatě nemění.



Obr. 35. Závislost krystalinity a obsahu β -fáze (pro materiál GB003+NU100) na čase degradace pro teplotu 100 °C

V případě temperace při 130 °C docházelo k největším změnám v krystalinitě i obsahu β -fáze v β -nukleovaném materiálu (Obr. 36). Růst krystalinity je zde patrný ve všech případech, nejvýraznější je však pro čistý materiál, až o 8 % při nejdelším čase. Krystalinita PP GB003+Millad vzrostla o 5 %. U materiálu GB003+NU100 sice došlo k nejmenšímu růstu krystalinity (2 %), avšak podíl β -fáze se snížil z původních 91 % na 83 %. Vlivem zvýšené teploty tedy došlo k rekrystalizaci β -fáze do termodynamicky stabilnější α -fáze. K tomuto jevu při zvýšených teplotách může docházet, viz [10].



Obr. 36. Závislost kryštalinity a obsahu β -fáze (pro materiál GB003+NU100) na čase degradace pro teplotu 130 °C

10 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETIRE

Pomocí DSC analýzy se sledovalo tepelné chování vzorků. Vzorky byly vystaveny ohřevu z 50 na 220 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min. Hodnoty teplot tání (α -, β -fáze), jsou vyhodnoceny v *Tabulce 7*. Za teploty tání jsou považovány maxima píků tání.

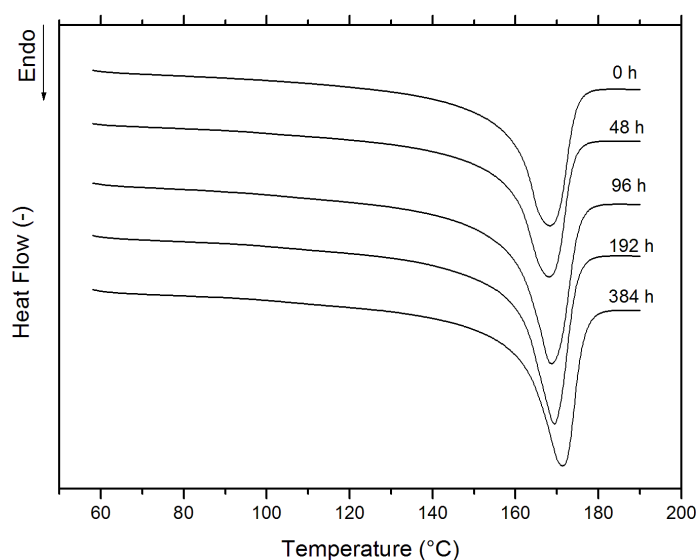
Tabulka 7 Teplota tání (α -, β -fáze), získané pomocí měření vzorků na DSC

| Teplota | Čas degradace [h] | GB003 T _m [°C] | | GB003+Millad T _m [°C] | | GB003+NU100 T _m [°C] | |
|---------|-------------------|------------------------------|---------|-------------------------------------|---------|------------------------------------|---------|
| | | α | β | α | β | α | β |
| 80 °C | 0 | 168,2 | - | 172,5 | - | 170,8 | 155,8 |
| | 48 | 168,2 | - | 173,2 | - | 171,3 | 156,0 |
| | 96 | 168,7 | - | 170,0 | - | 171,0 | 156,2 |
| | 192 | 169,5 | - | 171,3 | - | 171,7 | 154,2 |
| | 384 | 171,3 | - | 171,2 | - | 171,3 | 156,2 |
| 100 °C | 0 | 168,2 | - | 172,5 | - | 170,8 | 155,8 |
| | 48 | 169,3 | - | 173,2 | - | 171,3 | 156,3 |
| | 96 | 169,5 | - | 175,2 | - | 169,8 | 157,3 |
| | 192 | 170,2 | - | 170,7 | - | 171,2 | 155,8 |
| | 384 | 169,5 | - | 169,8 | - | 170,2 | 157,0 |
| 130 °C | 0 | 168,2 | - | 172,5 | - | 170,8 | 155,8 |
| | 48 | 170,2 | - | 171,3 | - | 171,7 | 157,3 |
| | 96 | 171,8 | - | 172,3 | - | 172,0 | 157,3 |
| | 192 | 170,3 | - | 170,3 | - | 170,7 | 150,0 |
| | 384 | 172,2 | - | 169,8 | - | 170,5 | 154,8 |

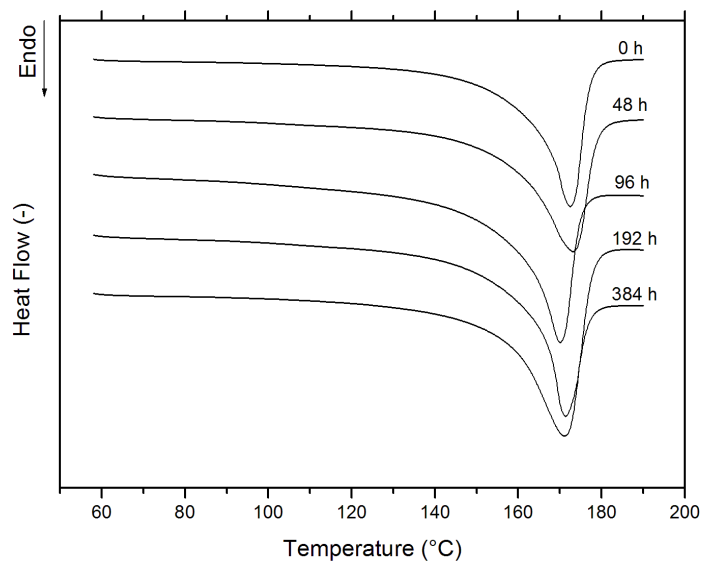
10.1 Tání

Na (Obr. 37–48) jsou znázorněny endotermie tání všech vzorků a také závislost teploty tání na čase temperace. Čisté a α -nukleované vzorky vykazují pouze jeden pík tání, čemuž odpovídá teplota tání monoklinické α -fáze iPP (cca. 168 °C). β -nukleované vzorky vykazují již dva píky tání; píky s menší hodnotou teploty tání (cca. 156 °C) odpovídají trigonální β -fázi iPP a píky s větší hodnotou teploty tání (cca. 170 °C) odpovídají monoklinické α -fázi iPP.

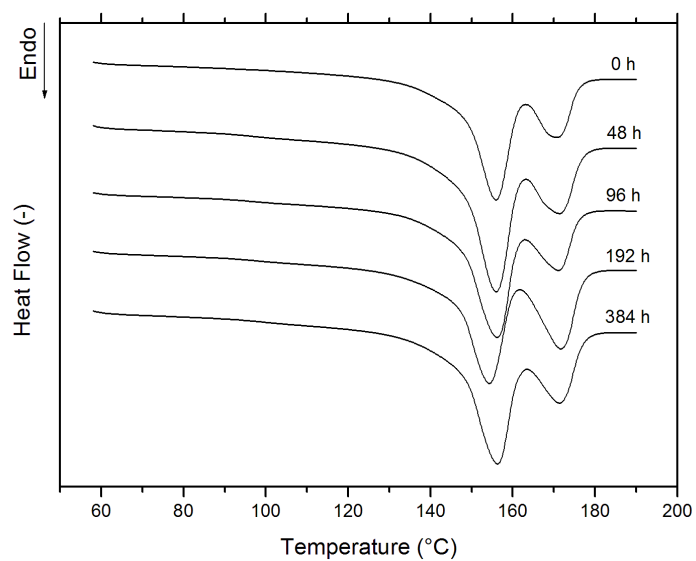
Endotermie tání vzorků temperovaných při 80 °C jsou vidět na (Obr. 37–39) a odpovídající vývoj teploty tání je pak na (Obr. 40). Endotermie jsou si velmi podobné, nedochází k žádné výrazné změně v tepelném chování vzorků vlivem temperace. Tomu odpovídá i vývoj teploty tání. Ta se sice s rostoucím časem temperace mírně mění, ne však nijak zásadně a není ani pozorován žádný trend vývoje (snad pouze u čistého materiálu je pozorován mírný růst s časem). Nejnižší teploty tání v celém rozmezí časů temperace vykazuje čistý polypropylen, a to o 1 až 2 °C nižší než zbylé dva materiály. Teplota tání je ovlivněna dokonalostí struktury; podle Hoffman-Weeksovy rovnice, čím větší je tloušťka lamel, tím vyšší je teplota tání [70]. Struktura se tedy jeví být dokonalejší u nukleovaných vzorků. Teplota tání β -fáze se s časem temperace výrazně nemění.



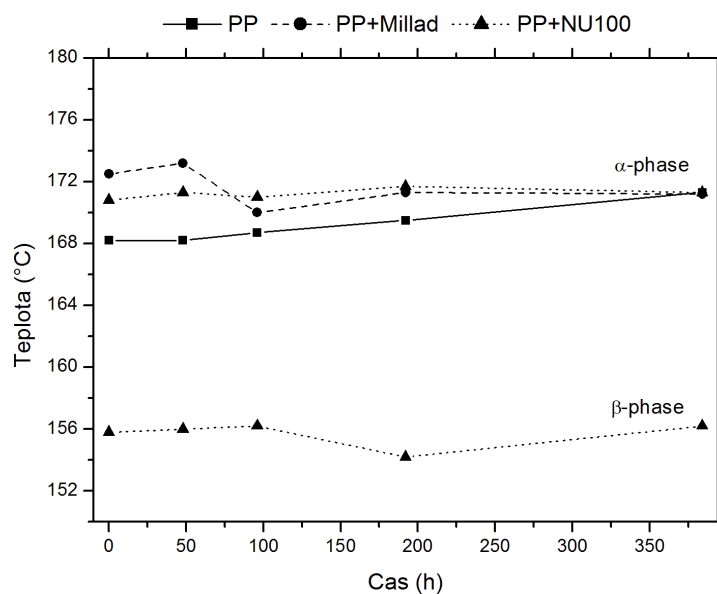
Obr. 37. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003 při teplotě 80 °C



Obr. 38. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003+Millad při teplotě 80 °C

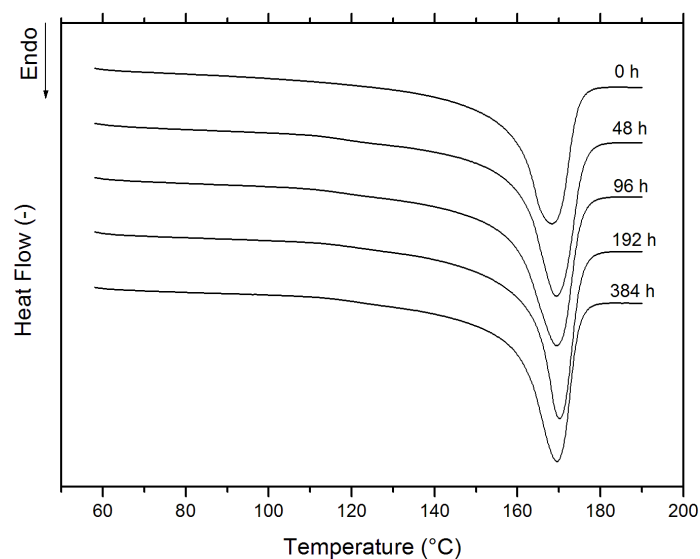


Obr. 39. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003+NU100 při teplotě
80 °C

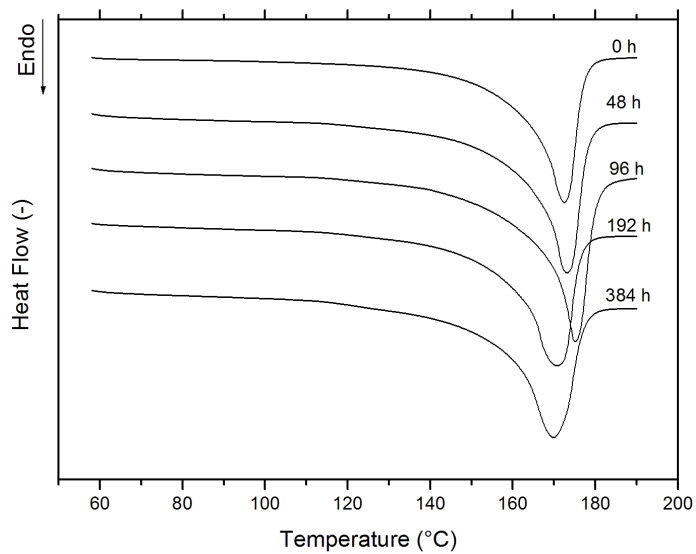


Obr. 40. Závislost teploty tání (α -, β -fáze) na čase expozice při teplotě 80 °C

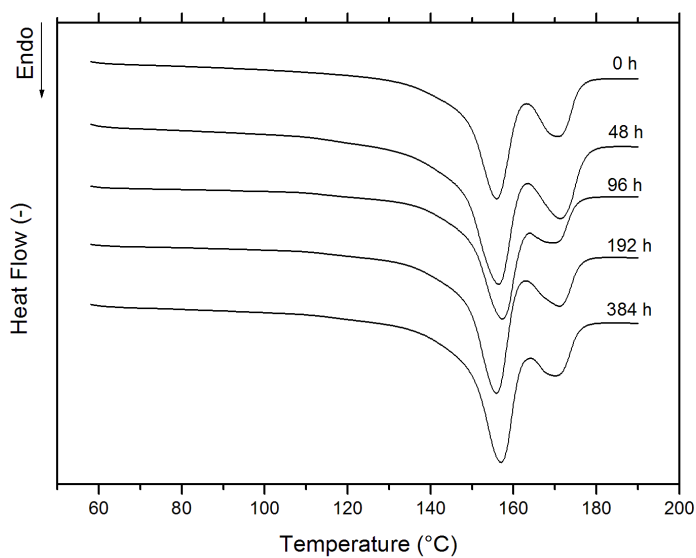
Na (Obr. 41–43) jsou znázorněny endotermy tání vzorků temperovaných při 100 °C a na (Obr. 44) pak vývoj teplot tání v čase temperace. V tomto případě jsou výsledky dosti podobné výsledkům předcházejícím (tedy při teplotě temperace 80 °C). Ani zde nedochází k výrazným změnám ve tvaru píků tání či v teplotách tání.



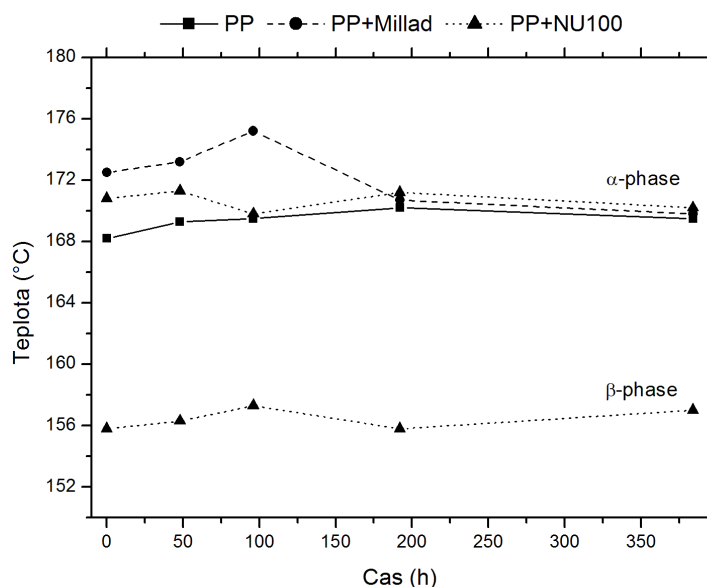
Obr. 41. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003 při teplotě 100 °C



Obr. 42. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003+Millad při teplotě 100 °C

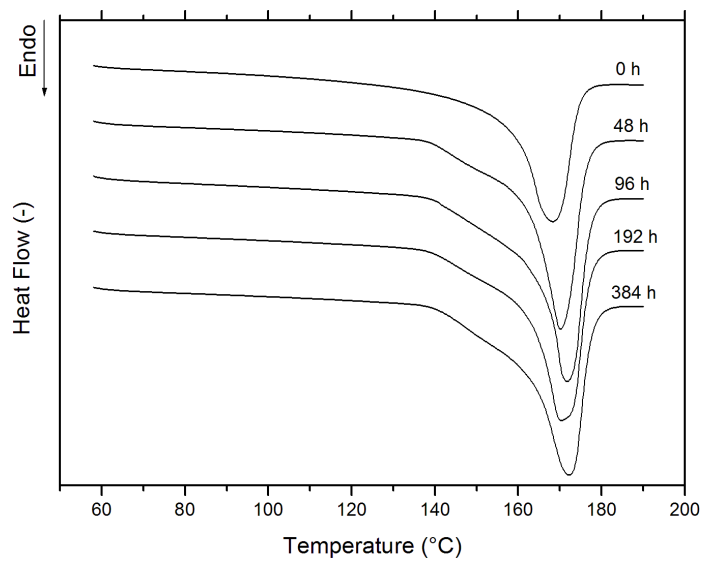


Obr. 43. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003+NU100 při teplotě 100 °C

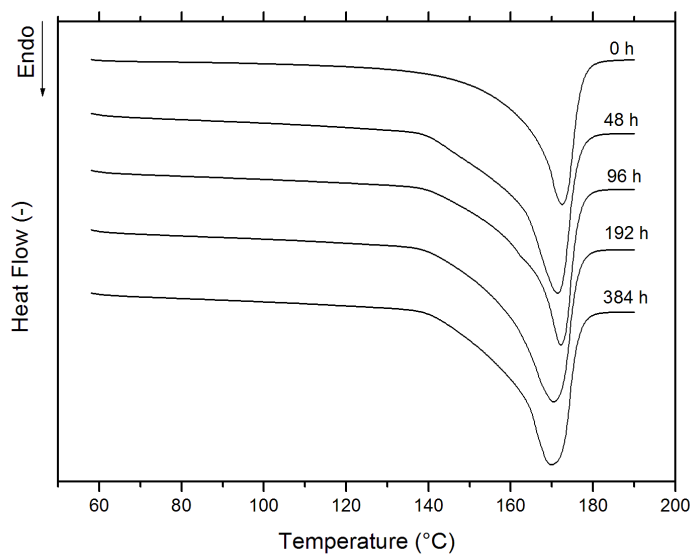


Obr. 44. Závislost teploty tání (α -, β -fáze) na čase expozice při teplotě 100 °C

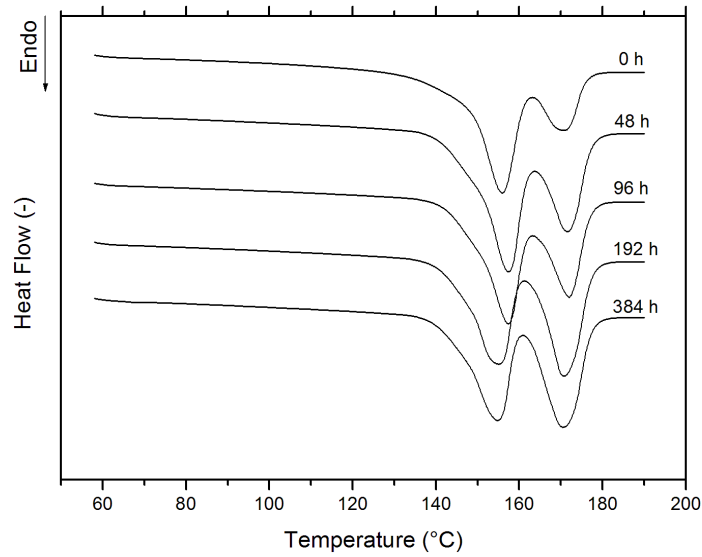
Na (Obr. 45–47) jsou znázorněny endotermy tání vzorků temperovaných při 130 °C a na (Obr. 48) pak závislost teploty tání na čase temperace. Zde už lze pozorovat jisté změny ve tvaru píků tání. V případě čistého polypropylenu a polypropylenu s nukleačním činidlem Millad dochází už po 48 hodinách temperace k vytvoření náznaku píku při nižší teplotě, jinými slovy k vytvoření ramene hlavního píku tání, který je navíc vyšší. S delším časem temperace se tento tvar už výrazně nemění. Jeho vznik souvisí i s růstem krystalinity vzorků (Tabulka 5 a 6), kdy dochází k tzv. dokrystalizování části amorfni fáze. Na (Obr. 47) je dobře vidět růst druhého píku tání u materiálu GB003+NU100, (tzn. píku tání α -fáze), s časem temperace. Tyto výsledky dobře korespondují s výsledky z RTG analýzy (viz. Tabulka 5 a 6). Zvětšuje se zde podíl α -fáze vlivem mezifázové transformace z β -fáze do termodynamicky stabilnější α -fáze [10]. Jak je vidět na (Obr. 48) temperace nemá výrazný vliv na vývoj teplot tání vzorků, které zůstávají prakticky stejné. Jej mírný růst je pozorován jen u čistého materiálu.



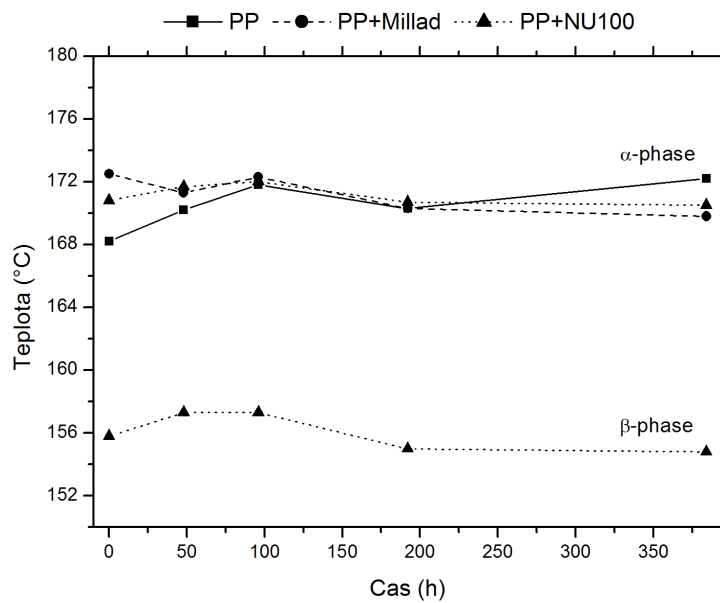
Obr. 45. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003 při teplotě 130 °C



Obr. 46. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003+Millad při teplotě
130 °C



Obr. 47. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003+NU100 při teplotě 130 °C



Obr. 48. Závislost teploty tání (α -, β -fáze) na čase expozice při teplotě 130 °C

11 OPTICKÉ VLASTNOSTI

Pro zjištění míry zakalenosti se prováděla zkouška opacity. V Tabulce 8 je vyhodnocena zakalenost všech vzorků při teplotách (80, 100 a 130 °C) a čase 384 h a také referenčních vzorků při tloušťce 1 mm.

Tabulka 8 Hodnoty získané při zkoušce opacity

| Zákal [%] | Materiál | | |
|-----------|----------|--------------|-------------|
| | GB003 | GB003+Millad | GB003+NU100 |
| ref | 87,7 | 58,2 | 100 |
| 80 °C | 90,5 | 55,5 | 100 |
| 100 °C | 91,5 | 59,6 | 100 |
| 130 °C | 91,8 | 64,9 | 100 |

V Tabulce 8 lze vidět, že nejnižších hodnot zakalenosti dosahuje materiál nukleovaný α -nukleačním činidlem Millad, který je také znám jako zjasňovací činidlo. Po temperaci na teplotách 80 a 100 °C nedošlo k výrazné změně zákalu, naopak po temperaci při 130 °C lze pozorovat zvýšení zákalu téměř o 7 %. Zřejmě tedy došlo ke zvětšení krystalických útvarů na kterých následně došlo k rozptylu světla a tím ke zvýšení zákalu [71]. Nejvyšších hodnot zákalu dosahuje materiál GB003+NU100, což je dáno přítomností β -fáze, která způsobuje výrazně větší rozptyl světla než α -fáze [14]. V tomto případě je zákal 100 % u všech temperačních teplot, což je způsobeno i velkou tloušťkou vzorku. Čistý polypropylen vykazuje zákal kolem 90 % a s rostoucí teplotou temperace se mírně zvětšuje. To může být způsobeno růstem velikosti krystalitů či zvýšením krystalinity [71].

12 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

12.1 Naměřené hodnoty tahových zkoušek

Mechanické vlastnosti vylisovaných vzorků byly zkoušeny na trhacím zařízení INSTRON 8871. Výsledkem zkoušky byl graf, která znázorňoval závislost tahového napětí na tahové deformaci, viz. Příloha 1. Byly také vyhodnoceny hodnoty pevnosti v tahu, tažnosti, maximální síly v tahu, poměrného prodloužení a modulu pružnosti v tahu. Závislosti pevnosti v tahu, tažnosti a modul pružnosti v tahu zkoumaných vzorků na době expozice při různých teplotách jsou znázorněny na (Obr. 49–57). Výsledky měření jsou zapsány v *Tabulce 9–18*.

Tabulka 9 Hodnoty získané při mechanických zkouškách pro referenční vzorky.

| GB 003 ref. | | | | |
|---|---------------|------------|------------|-------------------|
| | <i>průměr</i> | <i>max</i> | <i>min</i> | <i>směr.odch.</i> |
| <i>Napětí v tahu σ [MPa]</i> | 36,280 | 38,730 | 34,200 | 1,543 |
| <i>Tažnost ε [%]</i> | 17,373 | 21,910 | 12,700 | 3,275 |
| <i>Modul pružnost v tahu E [MPa]</i> | 1023,443 | 1113,621 | 947,641 | 72,104 |
| GB 003+Millad ref. | | | | |
| | <i>průměr</i> | <i>max</i> | <i>min</i> | <i>směr.odch.</i> |
| <i>Napětí v tahu σ [MPa]</i> | 33,656 | 37,020 | 30,870 | 2,123 |
| <i>Tažnost ε [%]</i> | 14,830 | 17,920 | 13,060 | 2,193 |
| <i>Modul pružnost v tahu E [MPa]</i> | 1089,586 | 1214,765 | 1039,555 | 64,629 |
| GB 003+NU100 ref. | | | | |
| | <i>průměr</i> | <i>max</i> | <i>min</i> | <i>směr.odch.</i> |
| <i>Napětí v tahu σ [MPa]</i> | 29,880 | 31,950 | 27,470 | 1,780 |
| <i>Tažnost ε [%]</i> | 345,516 | 379,090 | 309,500 | 24,461 |
| <i>Modul pružnost v tahu E [MPa]</i> | 773,569 | 805,089 | 724,581 | 26,538 |

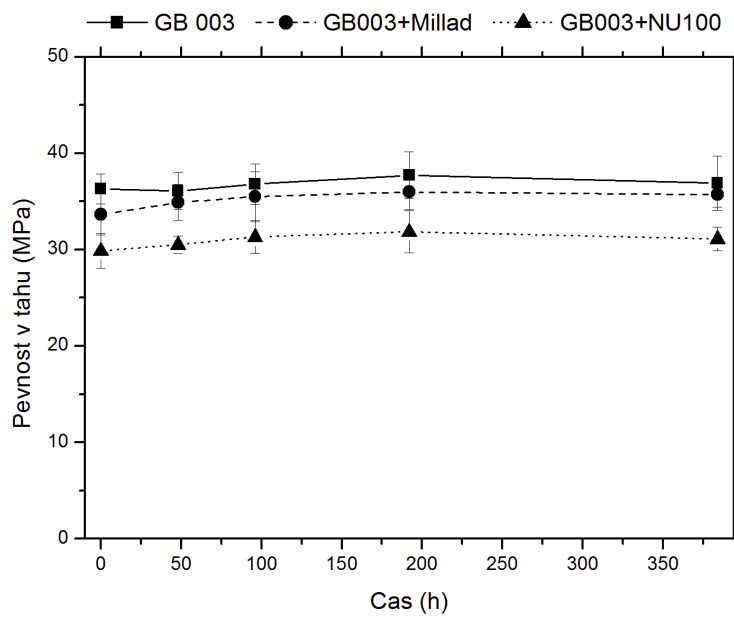
V *Tabulce 9* jsou zaznamenány výsledky z tahové zkoušky referenčních vzorků. Hodnoty jednotlivých materiálů se výrazně liší, zvláště v případě PP GB003+NU100. Tento materiál vykazuje výrazně zvýšenou tažnost, a to až o více než 300 % ve srovnání s ostatními materiály. To je dáno většinovým podílem β -fáze v nadmolekulární struktuře. Tato struktura je také zodpovědná za snížený modul pružnosti [36, 49]. Hodnoty čistého a α -nukleovaného materiálu

jsou podobné. Čistý PP vykazuje mírně vyšší napětí v tahu a tažnost, naopak má nižší modul pružnosti.

Tabulka 10 Hodnoty pevnosti v tahu pro sérií vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 80 °C.

| Hodnoty pevnosti v tahu σ [MPa] při teplotě 80 °C | | | | | |
|--|----------------------|---------------|--------|--------|--------|
| GB003 | Čas degradace [h] | 48 | 96 | 192 | 384 |
| | | <i>průměr</i> | 36,060 | 36,810 | 37,710 |
| | <i>max</i> | 38,100 | 39,510 | 40,570 | 39,810 |
| | <i>min</i> | 33,350 | 33,100 | 34,860 | 31,770 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 1,938 | 2,100 | 2,433 | 2,804 |
| GB003+Millad | <i>průměr</i> | 34,890 | 35,500 | 35,990 | 35,710 |
| | <i>max</i> | 37,910 | 40,510 | 37,680 | 37,780 |
| | <i>min</i> | 32,770 | 33,210 | 32,440 | 34,130 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 1,850 | 2,598 | 1,872 | 1,287 |
| GB003+NU100 | <i>průměr</i> | 30,510 | 31,330 | 31,860 | 31,100 |
| | <i>max</i> | 31,490 | 32,860 | 35,370 | 32,720 |
| | <i>min</i> | 29,240 | 27,990 | 29,930 | 28,980 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 0,915 | 1,699 | 2,178 | 1,226 |

V Tabulce 10 jsou zaznamenány hodnoty pevnosti v tahu všech vzorků temperovaných při 80 °C. Vývoj této veličiny v čase temperace je pak na (Obr. 49). Z obrázku je patrné, že v celém časovém intervalu vykazuje nejnižší hodnoty PP GB003+NU100 a naopak nevyšší čistý PP. S časem temperace hodnoty u všem materiálů mírně rostou. Tento růst je však velmi pozvolný a hodnoty se dají považovat za konstantní. Teplota 80 °C tedy nemá na hodnoty pevnosti v tahu žádný vliv.

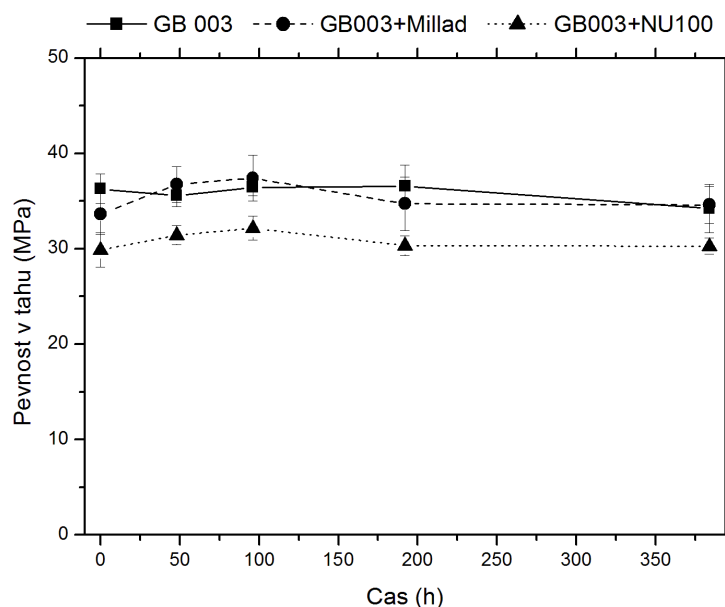


Obr. 49. Závislost pevnosti v tahu na čase při teplotě 80 °C

Tabulka 11 Hodnoty pevnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 100 °C.

| Hodnoty pevnosti v tahu σ [MPa] při teplotě 100 °C | | | | | |
|---|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| Série | Čas degradace [h] | 48 | 96 | 192 | 384 |
| | GB003 | průměr | 35,590 | 36,460 | 36,556 |
| max | | 37,180 | 37,190 | 38,270 | 38,440 |
| min | | 34,250 | 34,890 | 35,290 | 30,670 |
| směr.odchylka | | 1,199 | 0,905 | 2,243 | 2,561 |
| | | | | | |
| GB003+Millad | průměr | 36,760 | 34,900 | 37,410 | 34,970 |
| | max | 39,660 | 38,450 | 42,500 | 38,300 |
| | min | 34,730 | 31,470 | 34,610 | 32,940 |
| | směr.odchylka | 1,882 | 2,420 | 2,818 | 1,932 |
| GB003+NU100 | průměr | 31,430 | 32,160 | 30,340 | 30,270 |
| | max | 32,500 | 34,120 | 31,550 | 31,130 |
| | min | 29,530 | 30,460 | 28,740 | 28,990 |
| | směr.odchylka | 1,014 | 1,242 | 1,033 | 0,850 |

V *Tabulce 11* jsou uvedeny hodnoty pevnosti v tahu všech vzorků temperovaných při 100 °C a na (*Obr. 50*) je zakreslen vývoj této veličiny v čase temperace. Z obrázku je patrné, že PP GB003+NU100 stále vykazuje nejnižší hodnoty pevnosti v tahu v celém intervalu temperace. Hodnoty zbylých dvou materiálů jsou podobné a křivky se překrývají. Není zde patrný žádný vývojový trend, hodnoty zůstávají nezávislé na čase temperace. Zdá se tedy, že ani temperace při teplotě 100 °C tuto veličinu neovlivňuje.

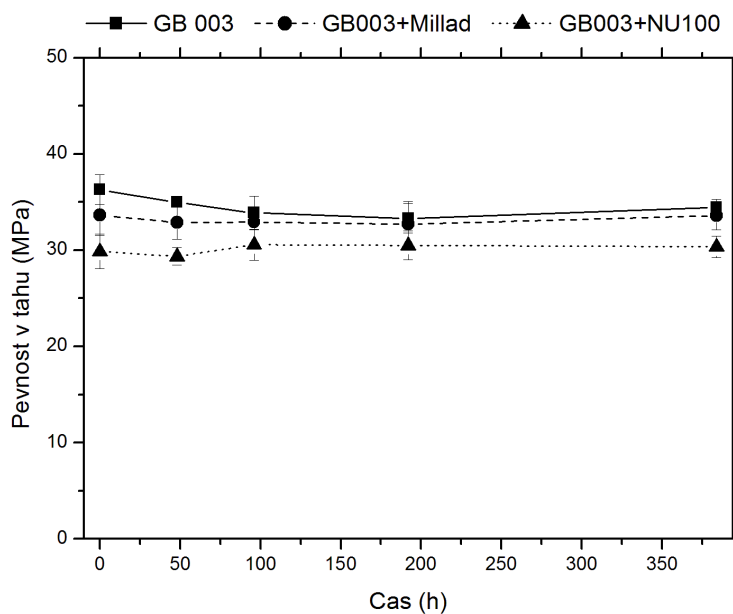


Obr. 50. Závislost pevnosti v tahu na čase při teplotě 100 °C

Ani v případě temperace vzorků při teplotě 130 °C (*Tabulka 12*) není zaznamenán žádný výrazný trend ve změně pevnosti v tahu (*Obr. 51*), hodnoty se s časem temperace v podstatě nemění. Nejnižší pevnost v tahu je opět pozorována v případě polypropylenu s β -nukleárním činidlem.

Tabulka 12 Hodnoty pevnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 130 °C.

| Hodnoty pevnosti v tahu σ [MPa] při teplotě 130 °C | | | | | |
|---|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| GB003 | Čas degradace [h] | 48 | 96 | 192 | 384 |
| | | průměr | 34,990 | 33,870 | 33,320 |
| | max | 35,230 | 35,830 | 34,980 | 35,220 |
| | min | 34,680 | 31,530 | 31,380 | 32,970 |
| | směr.odchylka | 0,199 | 1,715 | 1,527 | 0,827 |
| GB003+Millad | průměr | 32,870 | 32,930 | 32,70 | 33,60 |
| | max | 34,930 | 34,050 | 37,170 | 35,820 |
| | min | 30,050 | 32,090 | 30,640 | 32,290 |
| | směr.odchylka | 1,739 | 0,780 | 2,391 | 1,463 |
| GB003+NU100 | průměr | 29,360 | 30,580 | 30,500 | 30,360 |
| | max | 30,490 | 32,580 | 31,830 | 31,870 |
| | min | 28,010 | 28,860 | 28,210 | 28,580 |
| | směr.odchylka | 0,892 | 1,605 | 1,505 | 1,120 |

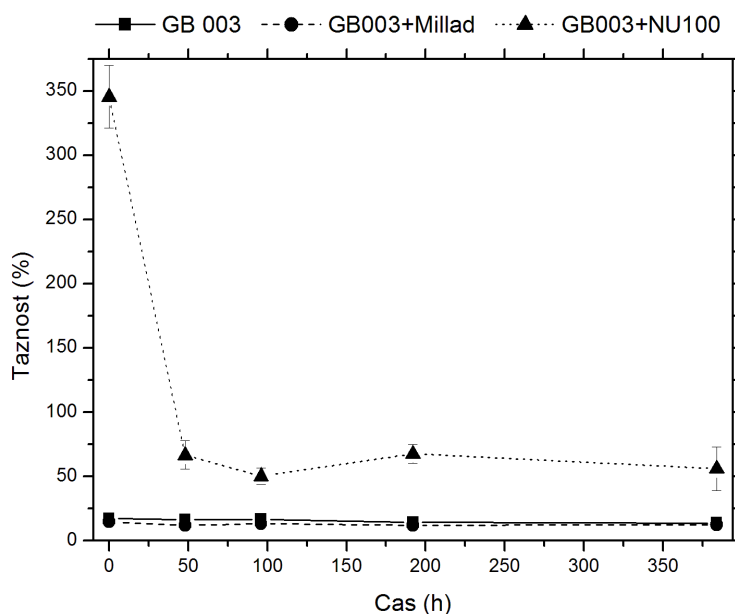


Obr. 51. Závislost pevnosti v tahu na čase při teplotě 130 °C

Tabulka 13 Hodnoty tažnosti pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 80 °C.

| Hodnoty tažnosti v tahu ε [%] při teplotě 80 °C | | | | | |
|---|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| | Čas degradace [h] | 48 | 96 | 192 | 384 |
| GB003 | <i>průměr</i> | 16,398 | 16,610 | 14,510 | 13,860 |
| | <i>max</i> | 18,150 | 39,850 | 15,900 | 16,410 |
| | <i>min</i> | 13,460 | 11,510 | 11,600 | 9,170 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 1,887 | 4,100 | 1,570 | 2,524 |
| GB003+Millad | <i>průměr</i> | 11,960 | 13,450 | 12,094 | 12,598 |
| | <i>max</i> | 13,410 | 16,680 | 15,510 | 14,810 |
| | <i>min</i> | 10,920 | 11,850 | 10,790 | 11,480 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 0,987 | 1,916 | 1,726 | 1,308 |
| GB003+NU100 | <i>průměr</i> | 66,710 | 50,290 | 67,820 | 56,178 |
| | <i>max</i> | 87,230 | 62,350 | 78,160 | 78,890 |
| | <i>min</i> | 51,500 | 43,820 | 58,710 | 35,120 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 11,030 | 6,475 | 7,378 | 16,938 |

V Tabulce 13 jsou zaznamenány hodnoty tažnosti všech vzorků temperovaných při 80 °C a vývoj této veličiny na čase temperace je na (Obr. 52). Tažnosti čistého PP a PP GB003+Millad jsou si velmi podobné, mírně vyšší hodnoty má čistý PP, a v čase temperace se výrazněji neliší. Naopak je tomu u PP GB003+NU100. Tažnost tohoto materiálu výrazně klesá už po 48 hodinách temperace (z hodnoty 345 na 67 %) a poté zůstává téměř stejná. I po tomto dramatickém poklesu je však výrazně vyšší než tažnost ostatních materiálů, a to asi o 50 %. Pokles tažnosti už při tak krátkém čase a nízké teplotě (80 °C) nemůže být spojen s fázovou přeměnou jednotlivých fází polypropylenu ani se změnou krystalinity, jak bylo navíc zjištěno při RTG analýze (Tabulka 5 a 6). Změna je tedy způsobena jinými faktory, např. jinou změnou nadmolekulární struktury. Vysoká tažnost β -nukleovaného polypropylenu se vysvětluje větším počtem tzv. mostů (spojovacích řetězců) mezi jednotlivými krystalitami β -fáze a větší kontinuitou amorfni fáze [36]. Při temperaci mohlo dojít ke změnám v amorfni fázi a tím ke snížení počtu „mostů“ nebo k porušení její kontinuity. Svou roli mohlo také sehrát vysušení vzorků. S prodloužením času temperace už k žádným výraznějším změnám v tažnosti nedošlo, zřejmě bylo dosaženo rovnovážného stavu.

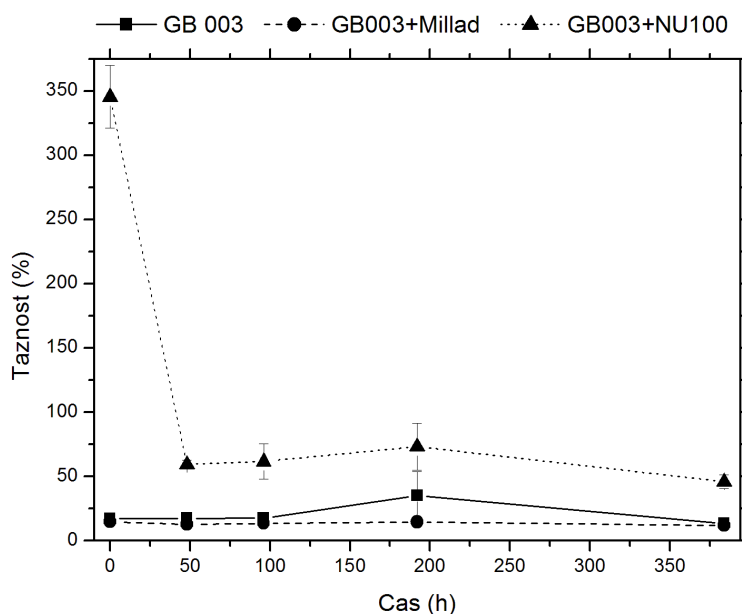


Obr. 52. Závislost tažnosti v tahu na čase při teplotě 80 °C

Tabulka 14 Hodnoty tažnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 100 °C.

| Hodnoty tažnosti v tahu ε [%] při teplotě 100 °C | | | | | |
|--|----------------------|---------------|--------|--------|--------|
| | Čas degradace [h] | 48 | 96 | 192 | 384 |
| | GB003 | <i>průměr</i> | 17,466 | 17,520 | 35,052 |
| <i>max</i> | | 20,290 | 22,220 | 66,410 | 16,640 |
| <i>min</i> | | 13,390 | 13,540 | 16,410 | 10,800 |
| <i>směr.odchylka</i> | | 2,323 | 3,467 | 18,808 | 2,246 |
| GB003+Millad | <i>průměr</i> | 12,720 | 13,550 | 14,716 | 11,880 |
| | <i>max</i> | 13,080 | 18,220 | 18,380 | 13,360 |
| | <i>min</i> | 11,870 | 10,940 | 12,390 | 10,850 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 0,439 | 2,565 | 2,414 | 1,042 |
| GB003+NU100 | <i>průměr</i> | 59,560 | 61,720 | 73,374 | 45,984 |
| | <i>max</i> | 62,670 | 79,420 | 98,620 | 54,610 |
| | <i>min</i> | 53,440 | 45,310 | 52,770 | 38,640 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 3,331 | 13,84 | 18,192 | 5,302 |

Hodnoty tažnosti všech vzorků temperovaných při teplotě 100 °C jsou zapsány v *Tabulce 14* a grafický vývoj této veličiny na čase temperace je na (*Obr. 53*). Hodnoty jsou velmi podobné výsledkům dosaženým pro teplotu 80 °C. Zvýšení temperační teploty o 20 °C tedy nemá na tuto veličinu výrazný vliv.

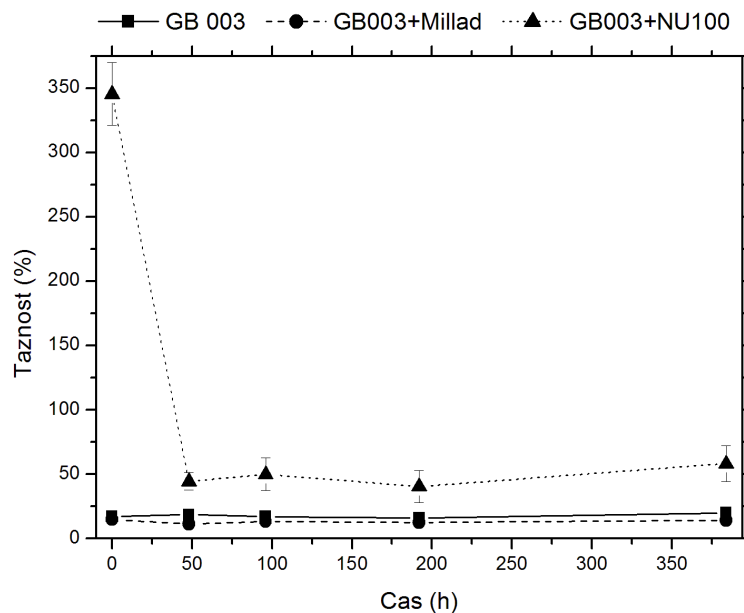


Obr. 53. Závislost tažnosti v tahu na čase při teplotě 100 °C

Tažnosti vzorků temperovaných při 130 °C jsou v uvedeny *Tabulce 15* a závislost této veličiny na čase temperace je na (*Obr. 54*). Obrázek je opět velmi podobný předcházejícím, tedy nedochází k výrazně změně ve srovnání s teplotou temperace 80 a 100 °C. Lze pouze pozorovat výraznější pokles tažnosti u PP GB003+NU100 po 48 hodinách temperace (na cca. 45 % po 48 h při 130 °C vs, cca. 67 % po 48 h při 80 °C). Jinak jsou průběhy všech křivek velmi podobné.

Tabulka 15 Hodnoty tažnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 130 °C.

| Hodnoty tažnosti v tahu ε [%] při teplotě 130 °C | | | | | |
|--|----------------------|---------------|--------|--------|--------|
| GB003 | Čas degradace [h] | 48 | 96 | 192 | 384 |
| | | <i>průměr</i> | 18,580 | 17,220 | 15,850 |
| | <i>max</i> | 21,860 | 21,390 | 19,860 | 26,510 |
| | <i>min</i> | 14,200 | 13,360 | 13,310 | 14,160 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 3,267 | 2,969 | 2,591 | 4,673 |
| GB003+Millad | <i>průměr</i> | 11,440 | 13,310 | 12,640 | 14,240 |
| | <i>max</i> | 15,540 | 15,090 | 16,580 | 18,730 |
| | <i>min</i> | 8,980 | 10,960 | 11,060 | 11,450 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 2,356 | 1,522 | 2,049 | 2,630 |
| GB003+NU100 | <i>průměr</i> | 44,534 | 49,940 | 40,478 | 58,290 |
| | <i>max</i> | 51,390 | 64,010 | 53,020 | 84,660 |
| | <i>min</i> | 32,710 | 31,050 | 19,920 | 45,260 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 6,883 | 12,697 | 12,417 | 13,893 |

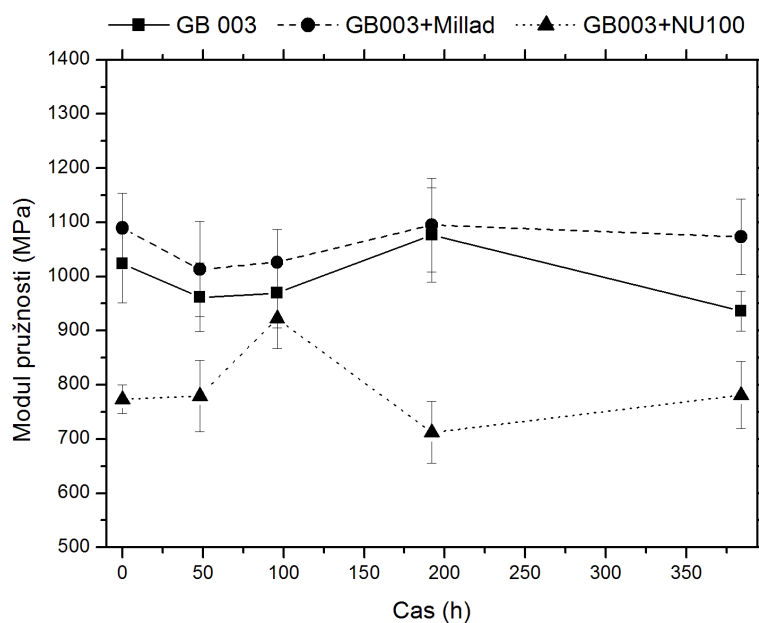


Obr. 54. Závislost tažnosti v tahu na čase při teplotě 130 °C

Hodnoty modulu pružnosti vzorků temperovaných při 80 °C jsou uvedeny v *Tabulce 16*. Jejich vývoj během temperace je pak vidět na (*Obr. 55*). Nejnižší modul pružnosti byl dosažen u β -nukleovaného polypropylenu, a to ve všech časech. Nejvyšší hodnoty byly pozorovány u α -nukleovaného polypropylenu. Modul pružnosti se s časem mírně měnil, avšak nebyl zjištěn žádný trend. Hodnoty pouze oscilovaly.

Tabulka 16 Hodnoty modulu pružnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 80 °C.

| Hodnoty modulu pružnosti v tahu E [MPa] při teplotě 80 °C | | | | | |
|---|--------------------------|-----------|-----------|------------|------------|
| | Čas degradace [h] | 48 | 96 | 192 | 384 |
| GB003 | <i>průměr</i> | 961,586 | 969,157 | 1076,453 | 935,924 |
| | <i>max</i> | 1063,174 | 1075,853 | 1160,563 | 961,719 |
| | <i>min</i> | 879,074 | 893,531 | 953,362 | 863,855 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 63,412 | 63,869 | 87,132 | 37,091 |
| GB003+Millad | <i>průměr</i> | 1013,339 | 1026,532 | 1095,277 | 1072,994 |
| | <i>max</i> | 1084,586 | 1085,527 | 1229,315 | 1165,113 |
| | <i>min</i> | 857,733 | 936,449 | 971,926 | 966,744 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 87,939 | 60,918 | 86,439 | 69,866 |
| GB003+NU100 | <i>průměr</i> | 779,653 | 922,655 | 712,304 | 781,298 |
| | <i>max</i> | 881,608 | 1008,573 | 751,978 | 860,445 |
| | <i>min</i> | 712,355 | 857,203 | 612,591 | 712,068 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 66,031 | 55,350 | 57,000 | 61,627 |

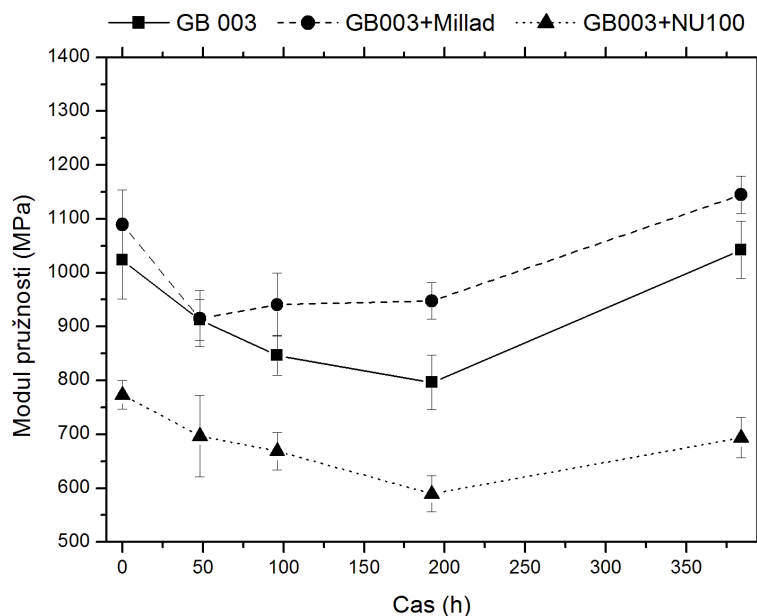


Obr. 55. Závislost modulu pružnosti v tahu na čase při teplotě 80 °C

Tabulka 17 Hodnoty modulu pružnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 100 °C.

| Hodnoty modulu pružnosti v tahu E [MPa] při teplotě 100 °C | | | | | |
|--|----------------------|----------|---------|---------|----------|
| | Čas degradace [h] | 48 | 96 | 192 | 384 |
| GB003 | <i>průměr</i> | 912,532 | 846,683 | 796,298 | 1042,550 |
| | <i>max</i> | 959,625 | 886,995 | 888,487 | 1124,004 |
| | <i>min</i> | 874,358 | 789,098 | 736,823 | 955,730 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 37,743 | 37,008 | 50,505 | 53,275 |
| GB003+Millad | <i>průměr</i> | 915,057 | 941,104 | 947,776 | 1144,943 |
| | <i>max</i> | 1008,712 | 997,730 | 985,245 | 1211,836 |
| | <i>min</i> | 866,561 | 861,662 | 890,069 | 1120,774 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 51,987 | 58,348 | 33,924 | 34,482 |
| GB003+NU100 | <i>průměr</i> | 697,133 | 668,935 | 589,873 | 693,861 |
| | <i>max</i> | 811,610 | 710,339 | 622,693 | 750,349 |
| | <i>min</i> | 605,237 | 625,874 | 536,571 | 648,519 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 75,589 | 35,071 | 33,689 | 37,457 |

Ani v případě teploty při 100 °C (*Tabulka 17* a (*Obr. 56*)) nedochází k výraznému vývojovému trendu v hodnotách modulu pružnosti u žádného z materiálů. Hodnoty nejprve klesají a poté rostou.

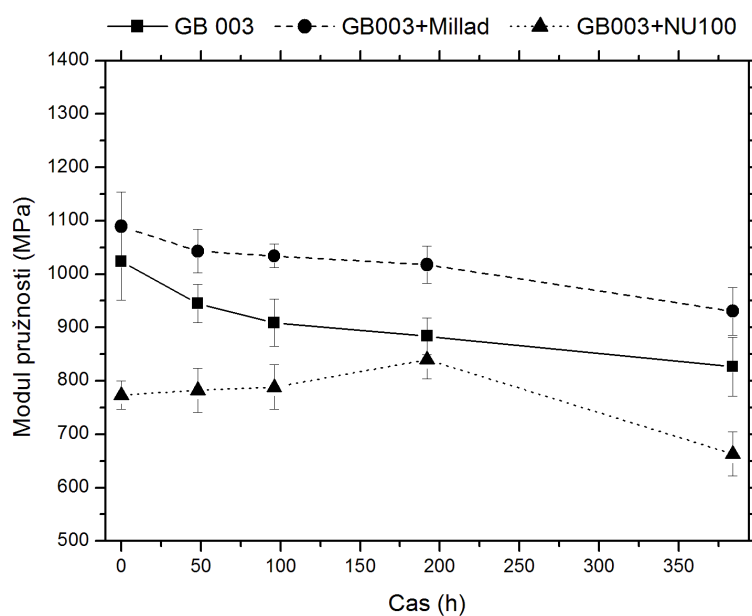


Obr. 56. Závislost modulu pružnosti v tahu na čase při teplotě 100 °C

V *Tabulce 18* jsou zaznamenány hodnoty modulu pružnosti vzorků temperovaných při teplotě 130 °C. Na (*Obr. 57*) je pak grafické znázornění vývoje této veličiny na čase temperace. U vzorků GB003 a GB003+Millad je pozorován pokles modulu s rostoucím časem temperace. Naopak v případě GB003+NU100 lze sledovat mírný růst modulu, a to až do času 192 hodin. Poté dochází k poklesu. Přitom by se spíše dal očekávat růst, protože při 130 °C dochází k rekrystalizaci z β - do α -fáze (viz. *Tabulka 5* a *6*), která běžně vykazuje vyšší hodnoty modulu pružnosti [10]. Nicméně tato rekrystalizace proběhla jen v malém rozsahu, podíl α -fáze se zvýšil o 8 % (*Tabulka 5* a *6*). Ukazuje se, že takové zvýšení α -fáze nemá výrazný vliv na modul pružnosti polypropylenu.

Tabulka 18 Hodnoty modulu pružnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 130 °C.

| Hodnoty modulu pružnosti v tahu E [MPa] při teplotě 130 °C | | | | | |
|--|----------------------|---------------|----------|----------|---------|
| GB003 | Čas degradace [h] | 48 | 96 | 192 | 384 |
| | | <i>průměr</i> | 944,606 | 909,056 | 883,807 |
| | <i>max</i> | 1000,705 | 964,058 | 932,884 | 880,754 |
| | <i>min</i> | 903,155 | 835,178 | 834,432 | 752,433 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 35,858 | 43,734 | 34,593 | 54,610 |
| GB003+Millad | <i>průměr</i> | 1043,011 | 1034,136 | 1017,741 | 930,477 |
| | <i>max</i> | 1094,663 | 1070,790 | 1060,473 | 998,476 |
| | <i>min</i> | 1000,784 | 1011,748 | 966,127 | 866,843 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 40,566 | 22,135 | 35,287 | 44,640 |
| GB003+NU100 | <i>průměr</i> | 782,515 | 788,519 | 840,132 | 663,247 |
| | <i>max</i> | 820,599 | 846,908 | 882,187 | 734,994 |
| | <i>min</i> | 717,900 | 740,367 | 772,942 | 625,817 |
| | <i>směr.odchylka</i> | 41,421 | 41,403 | 36,551 | 41,346 |



Obr. 57. Závislost modulu pružnosti v tahu na čase při teplotě 130 °C

ZÁVĚR

Úkolem této práce bylo sledování vlivu nukleačních činidel na tepelnou degradaci polypropylenu. Byly použity dva typy nukleačních činidel (α -nukleační/zjasňovací činidlo a β -nukleační činidlo). Nukleované i čisté vzorky byly vystaveny tepelné degradaci při různých teplotách a časech. Vzorky byly analyzovány různými technikami.

Pomocí infračervené spektroskopie bylo zjištěno, že u vzorků temperovaných při daných teplotách nedochází k chemické degradaci polypropylenu.

Růst krystalinity byl pozorován při temperaci na nejvyšší použité teplotě 130 °C a to u všech vzorků, nejvýraznější růst však byl pozorován u čistého polypropylenu. Temperace na teplotách 80 a 100 °C neměla na krystalinitu zásadní vliv. Bylo zjištěno, že obsah β -fáze v β -nukleovaném materiálu zůstává prakticky neměnný při teplotách 80 a 100 °C, avšak při teplotě 130 °C dochází k částečné transformaci β -fáze do stabilnější α -fáze.

Tepelné chování všech vzorků temperovaných při 80 a 100 °C se výrazně nemění. V případě teploty 130 °C lze pozorovat u materiálu GB003 a GB003+Millad už po 48 hodinách jisté změny ve tvaru píků tání. Dochází k náznaku píku při nižší teplotě, který se s časem temperace už výrazně nemění. Při této teplotě u materiálu GB003+NU100 dochází k růstu píku tání α -fáze s časem temperace, je tudíž potvrzena transformace z β -fáze do α -fáze.

Nejnižší zákal při zkouškách optických vlastností vykazoval materiál GB003+Millad, nejvyšší naopak GB003+NU100. Vliv temperace se výrazněji promítl jen u GB003+Millad, jehož zákal po temperaci na 130 °C výrazně vzrostl (o 7 %).

Pomocí tahových zkoušek byly zjištěny mechanické vlastnosti zkoumaných vzorků. U materiálů GB003 a GB003+Millad byly hodnoty velmi podobné, přídavek Milladu vedl pouze k mírnému zvýšení modulu pružnosti a snížení tažnosti a pevnosti v tahu. Naopak přídavek β -nukleačního činidla vedl k výrazným změnám v mechanických vlastnostech: výrazné zvýšení tažnosti a pokles modulu pružnosti a pevnosti v tahu. Hodnoty pevnosti v tahu a modulu pružnosti u všech materiálů se při zvýšené teplotě výrazně nemění. Hodnoty tažnosti čistého PP a PP GB003+Millad se rovněž vlivem temperace nemění, naopak je tomu u PP GB003+NU100, kde dochází k výraznému poklesu už po 48 hodinách temperace na 80 °C (z hodnoty 345 na 67 %) a poté zůstává téměř stejná.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VARGA, J., *Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene*. In: KARGER-KOCSIS, J., *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Chapman & Hall, London, 1995, ISBN 0-412-58430-1
- [2] PHILLIPS, J. P., MEZGHANI, K., *Polypropylene, Isotactic (Polymorphism)*. In: SALAMONE, J. C. *Polymeric materials encyclopedia*, CRC Press, Boca Raton (United States of America), 1996, ISBN 0-8493-2470-X
- [3] WENG, J., OLLEY, H. R., BASSET, C. D., JÄÄSKELÄINEN, P., *J. Macromol. Sci. Phys.* (2002), 41, 4–6, 891
- [4] ZWEIFEL, H. *Plastics additives handbook*, Hanser, Munich, 2001, ISBN 1-56990-295-X
- [5] MARCO, C., ELLIS, G., GOMEZ, M. A., ARRIBAS, J. M., *J. Appl. Polym. Sci.* (2002), 84, 2440
- [6] KRISTIANSEN, M., WERNER, M., TERVOORTH, T., SMITH, P., BLOMENHOFER, M., SCHMIDT, H. W., *Macromolecules* (2003), 36, 5150
- [7] SHEPARD, T.A., DELSORBO, C. R., LOUTH, R. M., WALBORN, J. L., NORMAN, D. A., HARVEY, N. G., SPONTAK, R. J., *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* (1997), 35, 2617
- [8] LEUGERING, H. J., *Macromol. Chem.* (1967), 109, 204
- [9] SHI, G., ZHANG, X., QUI, Z., *Macromol. Chem.* (1992), 193, 583
- [10] VARGA, J., *J. Macromol. Sci. Phys.* (2002), 41, 1121
- [11] MENYHÁRD, A., VARGA, J., MOLNÁR, G. *J. Therm. Anal. Calorim.* (2006), 83, 3, 625
- [12] MENYHÁRD, A., VARGA, J. *Macromolecules* (2007), 40, 2422
- [13] RAAB, M., KOTEK, J., BALDRIAN, J., GRELLMANN, W., *J. Appl. Polym. Sci.* (1998), 69, 2255
- [14] OBADAL, M., ČERMÁK, R., RAAB, M., VERNEY, V., COMMEREUC, S., FRAISSE, F., *Polym. Degrad. Stabil.* (2005), 88, 532

- [15] LOTZ, B., *Polymer* (1998), 39, 19, 4561
- [16] DROZDOV, A.D., CHRISTIANSEN, J.D. *Polym. Eng. Sci.* (2003), 43, 946
- [17] PICCAROLO, S. *Polymer* (2006), 47, 5610
- [18] STOKLASA, K., přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II, UTB, Zlín, FT, zimní semestr, 2006
- [19] Dostupné z WWW [cit. 2008-11-20]: <<http://ireferaty.lidovky.cz/>>
- [20] Dostupné z WWW [cit. 2008-11-22]: <http://chytry.org/data/dipl_v7.doc>
- [21] WHITE, A., JAMES, L., CHOI, D. D.: *Polyolefins – Processing, Structure Development, and Properties*, Hanser Publishers, 2005, ISBN 978-1-56990-369-8
- [22] MAIER, C., CALAFUT, T.: *Polypropylene – The Definitive User's Guide and Databook*, Plastic Design Library, 1998, ISBN 1-884207-58-8
- [23] Dostupné z WWW [cit. 2008-12-2]: <<http://pslc.ws/mactest/pp.htm>>
- [24] MULHAUPT, R.: *Ziegler – Natta catalysis and propylene polymerization*. In: KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene – An A-Z Reference*, Springer-Verlag, Dordrecht (Netherlands), 1999, ISBN 0-412-80200-7
- [25] BRÜCKNER, S., MEILLE, S. V.: *Polymorphism in crystalline polypropylene*. In: KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene – An A-Z Reference*, Springer-Verlag, Dordrecht (Netherlands), 1999, ISBN 0-412-80200-7
- [26] VAŠEK, L., Bc.: *Photodegradation of α -nucleated polypropylene*, Master Thesis, UTB, Zlín, FT, 2008.
- [27] ŠENKYŘÍK, J., Bc.: *Crystallization of α -nucleated polypropylene: The effect of processing temperature*, Master Thesis, UTB, Zlín, FT, 2008
- [28] VARGA, J.: *Spherulitic Crystallization and Structure*. KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene – An A-Z reference*, Springer-Verlag, Dordrecht (Netherlands), 1999, ISBN 0-412-80200-7
- [29] LOTZ, B., *J. Macromol. Sci. Phys.* (2002), 41, 4–6, 685
- [30] ZHU, X., LI, Y., YAN, D., *Colloid. Polym. Sci.* (2001), 279, 292
- [31] VARGA, J., *J. Therm. Anal. Calorim.* (1986), 31, 165
- [32] TURNER-JONES, A., AIYLEWOOD, J. M., BECKETT, D. R., *J. Macromol. Chem.* (1964), 75, 134

- [33] BOHATÝ, P., VLACH, B., SEIDLER, S., KOCH, T., NEZBEDOVÁ, E., J. Macromol. Sci. Phys. (2002), 41, 4–6, 657
- [34] ASANO, T., FUJIWARA, Y., Polymer (1978), 19, 99
- [35] OBADAL, M., ČERMÁK, R., BARAN, N., STOKLASA, K., ŠIMONÍK, J., J. Int. Polym. Process. (2004), 19, 35
- [36] KOTEK, J., RAAB, M., BALDRIAN, J., GRELLMANN, W., J. Appl. Polym. Sci. (2002), 85, 1174
- [37] KARGER-KOCSIS, J., VARGA, J., J. Appl. Polym. Sci. (1996), 62, 291
- [38] JACOBY, P., BERSTED, B. H., KISSEL, W. J., SMITH, C. E., J. Polym. Sci. Pol. Phys. (1986), 24, 461
- [39] RAAB, M., KOTEK, J., BALDRIAN, J., GRELLMANN, W., J. Appl. Polym. Sci. (1998), 69, 2255
- [40] VÝCHOPŇOVÁ, J., ČERMÁK, R., OBADAL, M.: *Morphology Variations of Polypropylene*. In: MÉNDEZ-VILAS, A., DÍAZ, J.: *Modern Research and Aducaational Topics in Microscopy*, Formatex, Badajoz, 2007, ISBN 13: 978-84-611-9418-6
- [41] VARGA, J., GOTTFRIED, W. E.: Beta-modification of isotactic polypropylene. In: KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene – An A-Z Reference*, Springer-Verlag, Dortrecht (Netherlands), 1999, ISBN 0-412-80200-7
- [42] STOKLASA, K., přednášky z předmětu Makromolekulární chemie I, UTB Zlín, FT, letní semestr, 2006
- [43] Dostupné z WWW [cit. 2009-2-15]: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Krystalizace>>
- [44] Dostupné z WWW [cit. 2009-2-26]: <<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>>
- [45] LIBSTER, D., ASERIN, A., GARTI, N., Polym. Adv. Technol. (2007), 18, 685
- [46] SHANKS, R. A., TIGANIS, E. B.: *Nucleating agents for thermoplastics*. In: KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene – An A-Z Reference*, Chapman & Hall, London, 1998, ISBN 0-412-72720 X
- [47] Dostupné z WWW [cit. 2009-2-26]: <<http://www.clearpp.com>>
- [48] BLOMENHOFER, M., GANZLEBEN, S., HANF, D., SCHMIDT, H. W., KRISTIANSEN, M., SMITH, P., STOLL, K., MALDER, D., HOFFMANN, K., Macromolecules (2005), 38, 3688

- [49] OBADAL, M., ČERMÁK, R., BARAN, N., STOKLASA, K., ŠIMONÍK, J., Int. Polym. Process. (2004), 19, 35
- [50] VÝCHOPŇOVÁ, J., HABROVÁ, V., ČERMÁK, R., OBADAL, M., ČABLA, R., J. Therm. Anal. Cal. (2006), 86, 687
- [51] GREIN, CH., Adv. Polym. Sci. (2005), 188, 43
- [52] KUČEROVÁ, J.: *Nucleating and clarifying agents for polymers*, Bakalářská práce, UTB, Zlín, FT, 2007/2008
- [53] Dostupné z WWW [cit. 2009-2-26]:
<http://www.kmt.vslib.cz/sekce/doplanky/polymery-mech_vl.pdf>
- [54] Dostupné z WWW [cit. 2009-2-26]: <<http://www.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/13%20KAPITOLA%2011.pdf>>
- [55] Dostupné z WWW [cit. 2009-2-26]:
<<http://ketsrv.fel.zcu.cz/diagnostika/konference/Sbornik/Sekce4/61.pdf>>
- [56] PAVLÍNEK, V., přednášky z předmětu Kontrolní a zkušební metody, UTB, Zlín, FT, letní semestr, 2008
- [57] Dostupné z WWW [cit. 2009-2-26]: <<http://www.itczlin.cz/tepelne-vlastnosti.php>>
- [58] BRÜCKNER, S., MEILLE, S. V.: *X-ray scattering*. In: KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene – An A-Z Reference*, Springer-Verlag, Dordrecht (Netherlands), 1999, ISBN 0-412-80200-7
- [59] Dostupné z WWW [cit. 2009-3-11]: <http://www.sci.muni.cz/~vavra/vyuka/min-krystal/prednaska4-rtg-difrakce_soubory/frame.htm>
- [60] Dostupné z WWW [cit. 2009-3-11]:
<http://sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha10_RTG.pdf>
- [61] Dostupné z WWW [cit. 2008-2-23]: <<http://www.img.cas.cz/igm/xray/4/4.pdf>>
- [62] HORÁK, Z., přednášky z předmětu Aplikovaná makromolekulární chemie, UTB, Zlín, FT, zimní semestr, 2006
- [63] Dostupné z WWW [cit. 2008-2-23]: <<http://www.chemopetrol.cz>>
- [64] Dostupné z WWW [cit. 2008-2-23]: <<http://www.specialchem4polymers.com>>
- [65] HNIDÁKOVÁ, D., Bc.: *Structure and properties of β -polypropylene films*, Master Thesis, UTB, Zlín, FT, 2006

- [66] JURČA, P.: *Vlastnosti specificky nukleovaného polypropylénu*: Bakalářská práce, UTB, Zlín, FT, 2005
- [67] Dostupné z WWW [cit. 2009-4-29]:
<http://www.equipnet.com/Mettler_Toledo_DSC_822_Differential_Scanning_Calorimetry_listid_120505/
- [68] Dostupné z WWW [cit. 2009-4-29]:
<http://www.gardco.com/pages/gloss/hazegardplus.html>
- [69] TURNER-JONES, A., AIZLEWOOD, J. M., BECKETT, D. R, *Macromol. Chem.* (1964), 75, 134
- [70] HOFFMAN, J. D., WEEKS, J., Jr. *J. Res. Natl. Bur. Stand. U.S.A* (1962), A66, 13
- [71] KOTEK, J., KELNAR, I., BALDRIAN, J., RAAB, M., *Eur. Polym. J.* (2004), 40, 2731

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|---------------|---|
| PP | Polypropylen |
| iPP | Izotaktický polypropylen |
| α | Monoklinická krystalická modifikace polypropylenu |
| β | Trigonální krystalická modifikace polypropylenu |
| γ | Ortorombická krystalická modifikace polypropylenu |
| ZN | Ziegler-Nattovy katalyzátory |
| ΔG | Gibbsova energie |
| ΔH | Entalpie (J) |
| T | Termodynamická teplota (K) |
| ΔS | Entropie (J/K) |
| T_g | Teplota skelného přechodu (°C) |
| T_m | Teplota tání (°C) |
| T_c | Teplota krystalizace (°C) |
| $t_{0,5}$ | Poločas primární krystalizace |
| θ | Zlomek nezkrytalizované fáze z Avramiho rovnice |
| t | Doba krystalizace z Avramiho rovnice |
| K, n | Konstanta závislá na charakteru nukleace a růstu z Avramiho rovnice |
| DBS | 1,2,3,4-bis-dibenzyliden sorbitol |
| DOS | 1,2,3,4-bis-(p-methoxybenzyliden sorbitol) |
| MBDS | 1,2,3,4-bis-(p-metylbenzyliden sorbitol) |
| DMDBS | 1,2,3,4-bis-(3,4-dimetylbenzyliden sorbitol) |
| λ_n | Přirozený dlužící poměr |
| σ | Tahové napětí (MPa) |
| F | Tahová síla (N) |
| A_0 | Plocha počátečního příčného průřezu (mm ²) |
| ε | Poměrné prodloužení (%) |
| l_0 | Počáteční délka zkušební tělesa (mm) |
| Δl | Zvětšení délky zkušební tělesa (mm) |
| E_t | Modul pružnosti v tahu (MPa) |
| σ_M | Mez pevnosti v tahu (MPa) |
| F_{max} | Maximální hodnota síly (N) |

| | |
|-----------------|--|
| μ | Poissonův poměr |
| ε_n | Poměrné zúžení |
| DSC | Diferenciální skenovací kalorimetrie |
| WAXD | Širokouhlá rentgenová difrakce |
| FTIR | Transmisní infračervená spektroskopie s fourierovou transformací |
| RTG-X-ray | Rentgenové záření |
| n | Celé číslo (řád difrakce) |
| λ | Vlnová délka použitého RTG záření (nm) |
| d | Vzdálenost mezi rovinami (mm) |
| θ | Úhel rentgenové difrakce |
| X_c | Krystalinita |
| I_c | Intenzita krystalické fáze |
| I_a | Intenzita amorfní fáze |
| ITT | Index toku taveniny (g/10 min) |
| HDT | Tvarová stálost za tepla (°C) |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|-----------|
| <i>Obr. 1. Polymerace propylenu [23].....</i> | <i>10</i> |
| <i>Obr. 2. Stereoizomery polypropylenu – nahoře izotaktický, uprostřed syndiotaktický a dole ataktický PP [22].....</i> | <i>11</i> |
| <i>Obr. 3. Krystalická struktura α-izotaktického polypropylenu [26].....</i> | <i>12</i> |
| <i>Obr. 4. Krystalická struktura β-izotaktického polypropylenu [25].....</i> | <i>13</i> |
| <i>Obr. 5. Sfěrolitická struktura: (nahore) α-fáze, bez nukleačních činidel, (dole) β-fáze, s nukleačními činidly [40].....</i> | <i>15</i> |
| <i>Obr. 6. Závislost rychlosti krystalizace na teplotě [42].....</i> | <i>18</i> |
| <i>Obr. 7. Krystalizační izoterma polymerů [42].....</i> | <i>18</i> |
| <i>Obr. 8. Chemická struktura 1,2,3,4-bis-(3,4-dimethylbenzyliden sorbitolu) (Millad 3988) [45]...23</i> | |
| <i>Obr. 9. Chemická struktura N,N-dicyklohexyl-2,6-naftalen dikarboxamidu (NJ Star NU100) [52]</i> | <i>24</i> |
| <i>Obr. 10. Schéma přeměny sfěrolitické struktury na fibrilární za podmínky nehomogenního dloužení se vznikem krčku, nahoře: příslušná tahová křivka [54].....</i> | <i>26</i> |
| <i>Obr. 11. Schéma uložení referenčního a zkoumaného vzorku [56].....</i> | <i>28</i> |
| <i>Obr. 12. Modelová DSC křivka polymeru [56].....</i> | <i>29</i> |
| <i>Obr. 13. α-, β-, γ-krystalické modifikace iPP získané pomocí WAXD [58].....</i> | <i>30</i> |
| <i>Obr. 14. Dopad RTG záření podle Braggova zákona [61].....</i> | <i>31</i> |
| <i>Obr. 15. Chemická struktura nukleačního činidla Millad 3988 [46].....</i> | <i>36</i> |
| <i>Obr. 16. Chemická struktura nukleačního činidla NJ Star NU100 [65].....</i> | <i>37</i> |
| <i>Obr. 17. Infračervený spektrometr Nicolet Avatar 320.....</i> | <i>39</i> |

| | |
|--|-----------|
| <i>Obr. 18. X'PERT PRO MPD difraktometr.....</i> | <i>40</i> |
| <i>Obr. 19. DSC přístroj Mettler Toledo 822e [67].....</i> | <i>40</i> |
| <i>Obr. 20. Opacity metr Haze-Gard Plus [68].....</i> | <i>41</i> |
| <i>Obr. 21. Tahové zařízení INSTRON 8871.....</i> | <i>41</i> |
| <i>Obr. 22. Závislost absorbance na vlnočtu pro materiál GB003.....</i> | <i>44</i> |
| <i>Obr. 23. Závislost absorbance na vlnočtu pro materiál GB003+Millad.....</i> | <i>45</i> |
| <i>Obr. 24. Závislost absorbance na vlnočtu pro materiál GB003+NU100.....</i> | <i>45</i> |
| <i>Obr. 25. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 80 °C a materiál GB003.....</i> | <i>46</i> |
| <i>Obr. 26. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 100 °C a materiál GB003.....</i> | <i>47</i> |
| <i>Obr. 27. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 130 °C a materiál GB003.....</i> | <i>47</i> |
| <i>Obr. 28. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 80 °C a materiál GB003+Millad.....</i> | <i>48</i> |
| <i>Obr. 29. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 100 °C a materiál GB003+Millad.....</i> | <i>48</i> |
| <i>Obr. 30. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 130 °C a materiál GB003+Millad.....</i> | <i>49</i> |
| <i>Obr. 31. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 80 °C a materiál GB003+NU100.....</i> | <i>49</i> |
| <i>Obr. 32. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 100 °C a materiál GB003+NU100.....</i> | <i>50</i> |
| <i>Obr. 33. Vývoj degradovaných vzorků naměřených na difraktometru se zvyšující se dobou degradace pro teplotu 130 °C a materiál GB003+NU100.....</i> | <i>50</i> |

| | |
|--|-----------|
| <i>Obr. 34. Závislost krystalinity a obsahu β-fáze (pro materiál GB003+NU100) na čase degradace pro teplotu 80 °C.....</i> | <i>52</i> |
| <i>Obr. 35. Závislost krystalinity a obsahu β-fáze (pro materiál GB003+NU100) na čase degradace pro teplotu 100 °C.....</i> | <i>53</i> |
| <i>Obr. 36. Závislost krystalinity a obsahu β-fáze (pro materiál GB003+NU100) na čase degradace pro teplotu 130 °C.....</i> | <i>54</i> |
| <i>Obr. 37. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003 při teplotě 80 °C.....</i> | <i>56</i> |
| <i>Obr. 38. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003+Millad při teplotě 80°C.....</i> | <i>57</i> |
| <i>Obr. 39. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003+NU100 při teplotě 80°C.....</i> | <i>57</i> |
| <i>Obr. 40. Závislost teploty tání (α-, β-fáze) na čase expozice při teplotě 80 °C.....</i> | <i>58</i> |
| <i>Obr. 41. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003 při teplotě 100 °C.....</i> | <i>58</i> |
| <i>Obr. 42. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003+Millad při teplotě.....</i> | <i>59</i> |
| <i>Obr. 43. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003+NU100 při teplotě.....</i> | <i>59</i> |
| <i>Obr. 44. Závislost teploty tání (α-, β-fáze) na čase expozice při teplotě 100 °C.....</i> | <i>60</i> |
| <i>Obr. 45. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003 při teplotě 130 °C.....</i> | <i>61</i> |
| <i>Obr. 46. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003+Millad při teplotě.....</i> | <i>61</i> |
| <i>Obr. 47. Závislost tepelného toku na čase expozice pro materiál GB003+NU100 při teplotě.....</i> | <i>62</i> |
| <i>Obr. 48. Závislost teploty tání (α-, β-fáze) na čase expozice při teplotě 130 °C.....</i> | <i>62</i> |
| <i>Obr. 49. Závislost pevnosti v tahu na čase při teplotě 80 °C.....</i> | <i>66</i> |
| <i>Obr. 50. Závislost pevnosti v tahu na čase při teplotě 100 °C.....</i> | <i>67</i> |
| <i>Obr. 51. Závislost pevnosti v tahu na čase při teplotě 130 °C.....</i> | <i>68</i> |

| | |
|---|-----------|
| <i>Obr. 52. Závislost tažnosti v tahu na čase při teplotě 80 °C.....</i> | <i>70</i> |
| <i>Obr. 53. Závislost tažnosti v tahu na čase při teplotě 100 °C.....</i> | <i>71</i> |
| <i>Obr. 54. Závislost tažnosti v tahu na čase při teplotě 130 °C.....</i> | <i>72</i> |
| <i>Obr. 55. Závislost modulu pružnosti v tahu na čase při teplotě 80 °C.....</i> | <i>74</i> |
| <i>Obr. 56. Závislost modulu pružnosti v tahu na čase při teplotě 100 °C.....</i> | <i>75</i> |
| <i>Obr. 57. Závislost modulu pružnosti v tahu na čase při teplotě 130 °C.....</i> | <i>76</i> |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|-----------|
| <i>Tabulka 1. Základní charakteristiky PP Mosten GB003 [64, 67]</i> | <i>35</i> |
| <i>Tabulka 2. Fyzikální a chemické vlastnosti Millad 3988 [65]</i> | <i>36</i> |
| <i>Tabulka 3. Podmínky vytlačování</i> | <i>37</i> |
| <i>Tabulka 4. Podmínky lisování</i> | <i>38</i> |
| <i>Tabulka 5. Hodnoty α-, β-fáze a krystalinity referenčních vzorků získané na rentgenovém difraktometru</i> | <i>51</i> |
| <i>Tabulka 6. Hodnoty α-, β-fáze a krystalinity degradovaných vzorků získané na rentgenovém difraktometru</i> | <i>52</i> |
| <i>Tabulka 7. Teplota tání (α, β-fáze), získané pomocí měření vzorků na DSC</i> | <i>55</i> |
| <i>Tabulka 8. Hodnoty získané při zkoušce opacity</i> | <i>63</i> |
| <i>Tabulka 9. Hodnoty získané při mechanických zkouškách pro referenční vzorky</i> | <i>64</i> |
| <i>Tabulka 10. Hodnoty pevnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 80 °C</i> | <i>65</i> |
| <i>Tabulka 11. Hodnoty pevnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 100 °C</i> | <i>66</i> |
| <i>Tabulka 12. Hodnoty pevnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 130 °C</i> | <i>68</i> |
| <i>Tabulka 13. Hodnoty tažnosti pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 80 °C</i> | <i>69</i> |
| <i>Tabulka 14. Hodnoty tažnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 100 °C</i> | <i>70</i> |
| <i>Tabulka 15. Hodnoty tažnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 130 °C</i> | <i>72</i> |
| <i>Tabulka 16. Hodnoty modulu pružnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 80 °C</i> | <i>73</i> |
| <i>Tabulka 17. Hodnoty modulu pružnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 100 °C</i> | <i>74</i> |

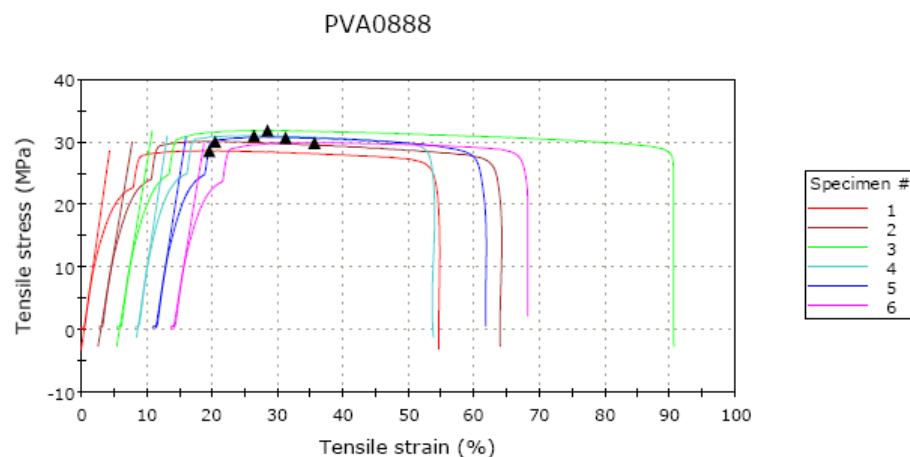
Tabulka 18. Hodnoty modulu pružnosti v tahu pro sérii vzorků GB003, GB003+Millad a GB003+NU100 získané při teplotě 130 °C.....76

SEZNAM ROVNIC

| | | |
|-----|--|-----------|
| (1) | <i>Gibbsův zákon.....</i> | <i>17</i> |
| (2) | <i>Avramiho rovnice.....</i> | <i>18</i> |
| (3) | <i>Výpočet pro napětí v tahu.....</i> | <i>26</i> |
| (4) | <i>Výpočet pro poměrné prodloužení.....</i> | <i>27</i> |
| (5) | <i>Výpočet pro modul pružnosti v tahu.....</i> | <i>27</i> |
| (6) | <i>Výpočet pro mez pevnosti v tahu.....</i> | <i>27</i> |
| (7) | <i>Výpočet pro poissonův poměr.....</i> | <i>28</i> |
| (8) | <i>Braggův zákon.....</i> | <i>31</i> |
| (9) | <i>Krystalinita.....</i> | <i>31</i> |

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1.: Výsledky naměřených hodnot tahových zkoušek pro materiál GB003+NU100 při teplotě 130 °C a čase 384 hod (ukázka výsledku z tahové zkoušky).



| | Length - délka (mm) | Thickness - tloušťka (mm) | Width - šířka (mm) |
|--------------------|---------------------|---------------------------|--------------------|
| 1 | 25.00000 | 1.10000 | 4.10000 |
| 2 | 25.00000 | 1.10000 | 4.10000 |
| 3 | 25.00000 | 1.20000 | 4.10000 |
| 4 | 25.00000 | 1.00000 | 4.10000 |
| 5 | 25.00000 | 1.00000 | 4.10000 |
| 6 | 25.00000 | 1.00000 | 4.10000 |
| Mean | 25.00000 | 1.06667 | 4.10000 |
| Maximum | 25.00000 | 1.20000 | 4.10000 |
| Minimum | 25.00000 | 1.00000 | 4.10000 |
| Standard Deviation | 0.00000 | 0.08165 | 0.00000 |

| | Area - plocha (mm ²) | Tensile Strength - pevnost v tahu (MPa) | Tensile strain at Break (Standard) - taznost (%) |
|--------------------|----------------------------------|---|--|
| 1 | 4.51000 | 28.58 | 54.30 |
| 2 | 4.51000 | 30.06 | 60.85 |
| 3 | 4.92000 | 31.87 | 84.66 |
| 4 | 4.10000 | 31.01 | 45.26 |
| 5 | 4.10000 | 30.70 | 50.51 |
| 6 | 4.10000 | 29.90 | 54.20 |
| Mean | 4.37333 | 30.36 | 58.29 |
| Maximum | 4.92000 | 31.87 | 84.66 |
| Minimum | 4.10000 | 28.58 | 45.26 |
| Standard Deviation | 0.33476 | 1.12033 | 13.89299 |

| | Load at Tensile Strength - max síla (N) | Modulus (Automatic Young's) - modul pružnosti (MPa) | Extension at Tensile Strength - prodloužení (mm) |
|---|---|---|--|
| 1 | 128.92 | 734.99418 | 4.89151 |
| 2 | 135.58 | 625.81668 | 4.43426 |
| 3 | 156.80 | 632.61285 | 5.74776 |
| 4 | 127.16 | 684.32454 | 4.54891 |
| 5 | 125.88 | 663.31255 | 5.07579 |
| 6 | 122.60 | 638.42310 | 5.49518 |

| | Load at Tensile Strength - max síla (N) | Modulus (Automatic Young's) - modul pružnosti (MPa) | Extension at Tensile Strength - prodloužení (mm) |
|--------------------|---|---|--|
| Mean | 132.82 | 663.24732 | 5.03224 |
| Maximum | 156.80 | 734.99418 | 5.74776 |
| Minimum | 122.60 | 625.81668 | 4.43426 |
| Standard Deviation | 12.51026 | 41.34642 | 0.51753 |