

Polypropylen s dlouhými větvemi

Vendula Fialová

Bakalářská práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Vendula Fialová
Osobní číslo: T120099
Studijní program: B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Chemie a technologie materiálů
Forma studia: kombinovaná

Téma práce: Polypropylen s dlouhými větvemi

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce je vytvořit ucelený přehled výroby, vlastností, zpracování a použití polypropylenu s dlouhými větvemi (LCB-PP). Komerční lineární polypropyleny mají obvykle relativně nízkou pevnost taveniny, která limituje jejich použití při tvarování, pění nebo vyfukování. Proto jsou na řetězce polypropylenu naroubované dlouhé větve, čímž se vyrobí "polypropylen s vysokou pevností taveniny", který pak má zlepšenou zpracovatelnost. Pozornost by měla být zaměřena na metody výroby LCB-PP, jeho zpracování, vlastnosti a následné použití.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Karger-Kocsis, J.: Polypropylene – An A-Z Reference, Springer Verlag, 1999, ISBN: 0-412-80200-7

2. Maier, C.; Calafut, T.: Polypropylene – The Definitive User's Guide and Databook, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998, ISBN: 1-884207-58-8 and scientific articles

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

16. ledna 2015


Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Benfíček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 3.4.2015

Vendula Fialová
.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédá k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

SOUHRN

Cílem bakalářské práce je vytvořit ucelený přehled výroby, vlastností, zpracování a použití polypropylenu s dlouhými větvemi (LCB PP). Komerční lineární polypropyleny mají obvykle relativně nízkou pevnost taveniny, která limituje jejich použití při tvarování, pění nebo vyfukování. Proto jsou na řetězce polypropylenu naroubované dlouhé větve, čímž se vyrobí „polypropylen s vysokou pevností taveniny“, který pak má zlepšenou zpracovatelnost. Pozornost by měla být zaměřena na metody výroby LCB PP, jeho zpracování, strukturu, vlastnosti a následné použití.

Klíčová slova: polypropylen s dlouhými větvemi, LCB PP, polypropylen s vysokou pevností taveniny, HMS PP, roubovaný polypropylen, rozvětvený polypropylen

ABSTRACT

The aim of this Bachelor thesis is to create a compact view on the preparing, properties, processing and application of long chain branched polypropylene (LCB PP). Commercial linear polypropylenes usually have relatively low melt strength which limits their use in applications such as thermoforming, foaming and blow moulding. Thus, branches are introduced into polypropylene to produce „high melt strength polypropylene“ having enhanced processability. The main attention should be devoted to the methods of LCB PP production, structure, properties and inferential application.

Keywords: long chain branched polypropylene, LCB PP, high melt strength polypropylene, HMS PP, grafted polypropylene, branched polypropylene

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování, má hluboká vděčnost a dík, patří vedoucí mé bakalářské práce Janě Navrátilové, Ph.D. za odborné vedení, za pomoc a rady při zpracování této práce.

Ráda bych také vyjádřila své poděkování celému akademickému sboru pedagogů Fakulty Technologické na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně za jejich výchovu a vzdělání, které nám bylo umožněno.

Nakonec bych ráda poděkovala svým kamarádům, kteří mi dávali užitečné rady; a svému manželovi, za jeho podporu.

OBSAH

ÚVOD	9
TEORETICKÁ ČÁST	11
1 VÝROBA	12
1.1 POLYMERACE UŽITÍM HETEROGENNÍCH KATALYZÁTORŮ	12
1.2 VÝROBA RADIKÁLOVÝM MECHANISMEM	16
1.2.1 Úprava ionizujícím zářením	17
1.2.2 Úprava užitím peroxidů.....	19
2 STRUKTURA A KRYSTALIZACE	20
3 VLASTNOSTI	22
4 ZPRACOVÁNÍ A POUŽITÍ	24
4.1 VYTLAČOVÁNÍ PĚNY	24
4.2 VYFUKOVÁNÍ FÓLIÍ	26
4.3 TVAROVÁNÍ.....	27
ZÁVĚR	29
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.
SEZNAM OBRÁZKŮ	30
SEZNAM TABULEK	38
SEZNAM PŘÍLOH	39

ÚVOD

Polymerní materiály a technologie jim příslušné v posledních letech výrazně nabraly na růstu a staly se tak aktuálním tématem dnešní doby a tak i nedílnou součástí našeho každodenního života. Automobily a zařízení obsahují stále více a plastů každý rok, a stejně tak i naše oblečení je vyrobeno často ze syntetických termoplastů [1, 2, 3].

Polypropyleny představují nejvýznamnější složku ze všech komoditních plastů již od konce padesátých let dvacátého století. Zhruba stejně dlouho jsou známy další polyolefiny, které jsou charakteristické delšími postranními skupinami na hlavním řetězci. Zejména jde o poly-1-buten a poly-4-metyl-1-penten. Teprve v posledních letech získávají tyto materiály pro své pozoruhodné vlastnosti pozornost od výrobců i zpracovatelů. Díky své strukturní proměnlivosti jsou neméně zajímavé také z hlediska polymerní fyziky [4].

Polypropylen je univerzálním termoplastickým materiálem kompatibilním s mnohými technikami zpracování a používaným v mnoha různých komerčních aplikacích. Patří mezi jednu z nejrychleji rostoucích komodit termoplastů s hodnotou růstu a podílu na trhu v rozmezí 6 až 7 %/rok, která je překročena pouze hodnotou růstu a podílu na trhu polyetyleny, ve všech jeho formách. K jeho vysokému tempu růstu přispívají především mírné náklady a příznivé vlastnosti. Má nejvyšší teplotu tání (160 až 170 °C) ze všech komoditních termoplastů a lepší tepelnou odolnost než ostatní termoplasty; nemodifikovaný polypropylen se ale stává křehkým pod bodem mrazu [5].

Izotaktický polypropylen (iPP), jakožto jeden z nejpoužívanějších polymerů má mnoho žádoucích vlastností, jako je například nízká hustota, vysoký bod tání, vynikající chemická odolnost, vysoký modul pružnosti v tahu či dobrá recyklovatelnost. Každá aplikace vyžaduje specifický typ PP s určitou molekulovou hmotností a indexem polydisperzity. Tyto hodnoty pak ovlivňují tokové chování, zpracovatelské charakteristiky a případně konečné aplikace PP [6, 7, 8].

Nicméně použití PP je omezeno jeho nízkou pevností taveniny. Úprava molekulové struktury tak, aby se zvýšila pevnost taveniny, pak může vést k rozšíření aplikačního potenciálu PP do dalších oblastí jako je výroba PP pěn, tvarování, opláštění či vyfukování [9].

Zvýšené pevnosti taveniny u PP se dá dosáhnout buď zavedením dlouhých větví (LCB) nebo vysokou molární hmotností [10]. Z tohoto důvodu byla v minulých letech učiněna řada pokusů o zavedení dlouhých větví na PP řetězec. Pro zvýšení počtu dlouhých větví se dá využít metod jako ozáření elektronovým paprskem, gama záření nebo využití peroxidů v přítomnosti dalšího činidla (např. styren nebo alylové či akrylové multifunkční monome-

ry) [11, 12, 13, 14, 15, 16]. V další metodě se využívá UV záření; jedná se o levnější a bezpečnější proces vzniku volných radikálů v PP a následné modifikace molekulové struktury [17].

Obecně lze tvrdit, že všechny využívané metody zavádění dlouhých větví na lineární řetězec PP jsou založeny na dodatečné modifikaci již hotového polymeru. Jsou totiž účinnější a přístupnější průmyslu při zachování akceptovatelné ceny. Na trhu jsou dostupné různé komerční typy polypropylenu s vysokou pevností taveniny (HMS), přičemž většina z nich se vyrábí pomocí ozářování elektronovým paprskem. Takto komerčně vyrábí HMS PP (tedy PP s dlouhými bočními větvemi) např. firmy Borealis pod obchodním označením Daploy nebo firma Montell pod značkou Profax [18].

LCB PP vykazuje ve srovnání s lineárním PP výrazně vyšší deformační zpevnění a vyšší elasticitu, a také rychleji krystalizuje [19]. Vzhledem k tomu, že LCB PP je poměrně drahý materiál, v posledních letech se zkoumá možnost praktického využití směsí lineárního a LCB PP. Zjistilo se například, že přidáním 20 až 30 hm. % LCB PP k lineárnímu polypropylenu se může výrazně zlepšit vypěňování [20].

Krystalizace polymerů je obecně ovlivněna jejich molekulární strukturou a krystalizačními podmínkami. Krystalizační chování LCB PP se tedy liší od krystalizace lineární PP, jak v rychlosti, tak ve vznikající morfologii [21]. Uznává se, že roubovaný PP hraje částečně roli nukleačního činidla a zrychluje krystalizaci [22]. Na úrovni krystalické mřížky vykazuje izotaktický polypropylen tři morfologické formy, a to α , β a γ . Nejběžnější je monoklinická forma. Se et al. [23] zjistil, že LCB PP z taveniny krystalizuje do forem α a γ .

TEORETICKÁ ČÁST

1 VÝROBA

Za poslední desetiletí se výroba polyolefinů, ale chceme-li plastů všeobecně, velmi rozšířila. Polypropylen (PP) je jedním z termoplastických materiálů, který je charakteristický svým širokým spektrem aplikací komerčních i průmyslových. V praxi se vyrábí nejen klasický lineární polypropylen, ale i jeho různé modifikované verze, ať už chemicky či přidáním různých přísad. Jedná se např. o polypropylen roubovaný maleinanhydridem či polypropylen obsahující dlouhé větve (LCB PP) [24, 25].

Výroba polypropylenu s dlouhými větvemi spočívá v zavádění větví na polypropylenový homopolymer [26]. V důsledku těchto větví má pak PP vysokou pevnost taveniny, proto se také někdy nazývá jako polypropylen s vysokou pevností taveniny (v angličtině HMS PP – high melt strength polypropylene). Změna molekulární struktury ovlivní nejen reologické vlastnosti, ale následně také vlastnosti krystalizační [6, 23]. Rozvětvené struktury PP se dá dosáhnout několika způsoby [6, 27].

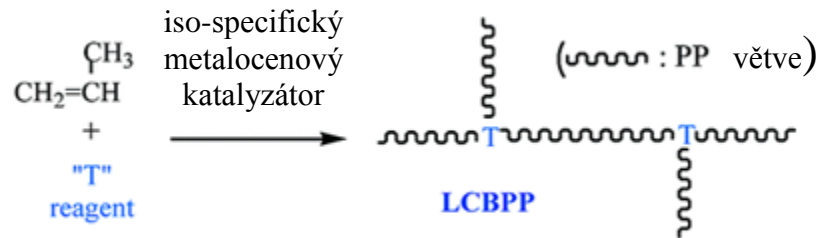
Jedním z účinných postupů výroby LCB PP je roubování dlouhých větví na lineární PP. Větve mohou být do polymerního řetězce zavedeny radikálovou reakcí; a to buď zářením elektronového paprsku, nebo v tavenině pomocí peroxidů s relativně nízkou teplotou rozkladu. Dalším způsobem výroby je přímá polymerace pomocí metallocenového katalyzátoru za použití konjugovaných dienových monomerů v přítomnosti T-činidla [6, 7, 23].

Ve srovnání s elektronovým paprskem má reaktivní vytlačování určité výhody např. snadné provedení, nízké náklady, vysokou produktivitu, atd. Z tohoto důvodu je tato metoda výroby LCB PP v posledních letech stále oblíbenější [27, 28].

1.1 Polymerace užitím heterogenních katalyzátorů

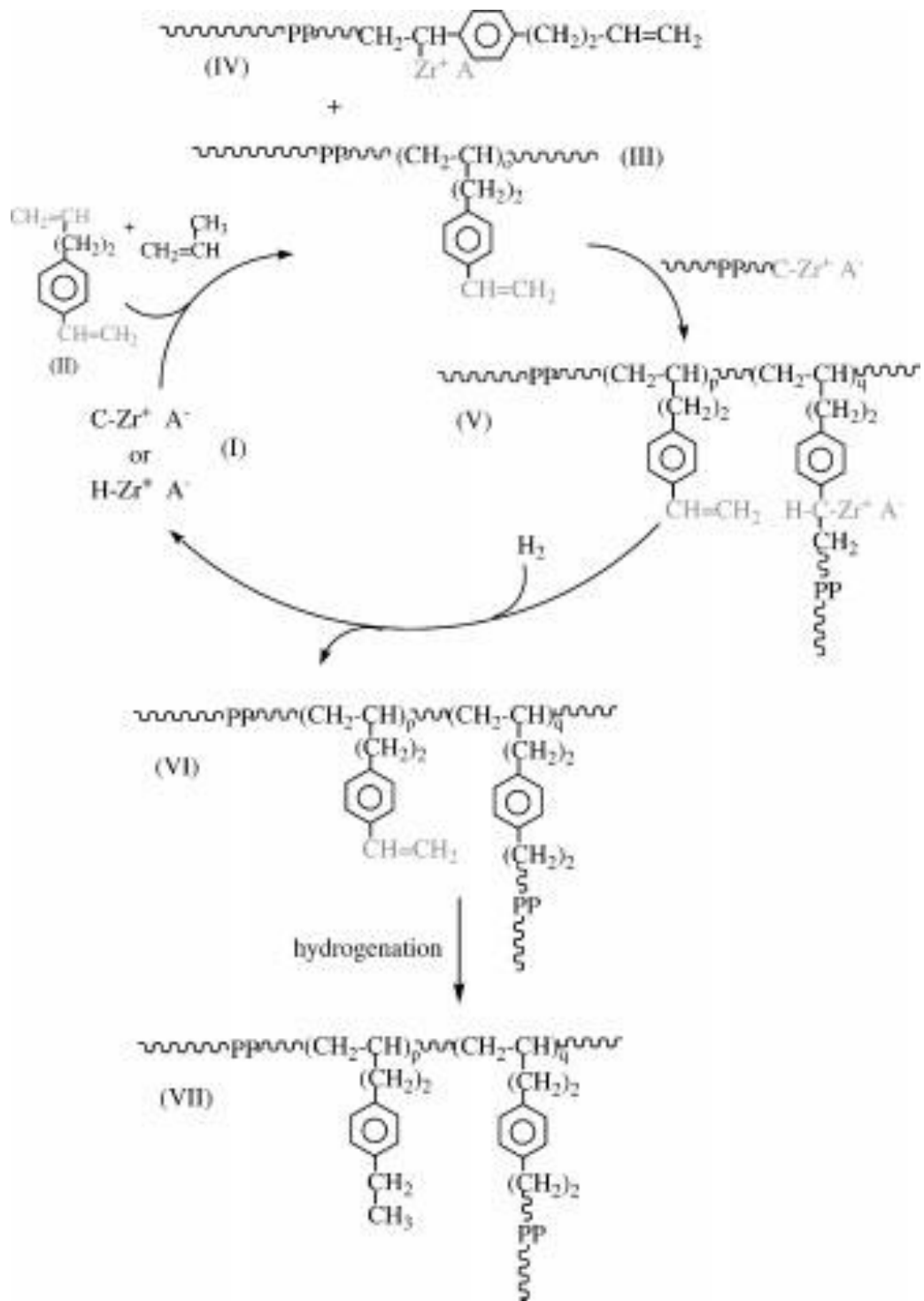
Novou metodou syntézy, jak vyrobit LCB PP využitím metallocenového katalyzátoru za pomoci T-činidla, je tzv. onepot (v jedné nádobě) syntéza. Výroba umožňuje vznik trojfunkčních míst pro větvení s relativně dobře definovanou strukturou LCB PP. Obr. 1 a 2 ilustrují reakční mechanismus tvorby LCB PP přes metallocenovou polymeraci s použitím isospecifického $\text{rac-Me-2-Si[2-Me-4-Ph(Ind)]}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ katalyzátoru, v přítomnosti T-činidla *p*-(3-butenyl) styren (BST). Přičemž T-činidlo má dvě funkce; slouží jako komonomer a jako přenašeč řetězce, čímž vzniká LCB PP s vysokou molekulovou hmotností,

žádoucí hustota větvení, atd. Jedná se o polymeraci v přítomnosti malého množství vodíku [24, 29].



Obr. 1 Výroba LCB PP užitím heterogenních katalyzátorů [30]

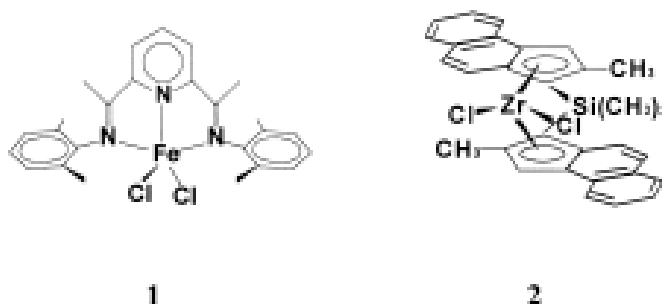
Teoreticky se dlouhé větve v PP mohou vytvářet buď, když rostoucí polymerní řetězec obsahuje koncovou část makromonomeru but-3-enu, nebo když na rostoucím polymerním řetězci dojde k transferu řetězce na koncový styren na kopolymeru. Ke vzniku LCB vede zejména koncový styren na kopolymeru, přičemž slouží jako přenašeč řetězce za přítomnosti vodíku. Větvení je úměrné koncentraci T-činnidla, katalyzátor udržuje vysokou aktivitu [24].



Obr. 2 Reakční mechanismus výroby LCB PP užitím heterogenních katalyzátorů [24]

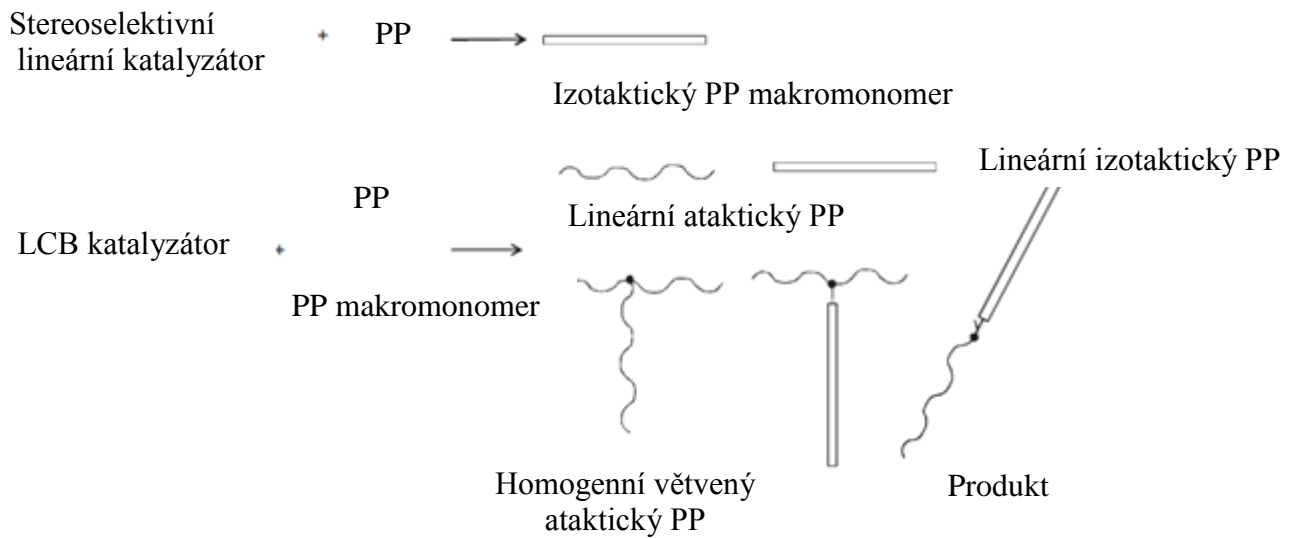
Přímou syntézou se rozvětvené polypropyleny mohou připravovat i kopolymerací PP s malým množstvím nekonjugovaného α , ω -dienu (1,9-dekadien nebo 1,7-oktadien) za použití katalytického systému $\text{rac-Me-2-Si (2-MeBenz[e]Ind)}_2\text{ZrCl}_2\text{(MBI)/MMAO}$ (Obr. 3).

V tomto postupu výroby jsou dlouhé větve začleněny během polymerace „in-situ“ do předem vytvořených makromonomerů s 1-oktenyl nebo 1-hexenyl skupinami. Polymery vytvořené tímto procesem vykazovaly zvýšení molekulové hmotnosti a při vyšších koncentracích dienů u nich byla prokázána tvorba sítě [24, 31, 32].



Obr. 3 Obecný vzorec katalyzátoru *rac*-Me-2-Si (2-MeBenz[e]Ind)₂ZrCl₂(MBI)/MMAO [33]

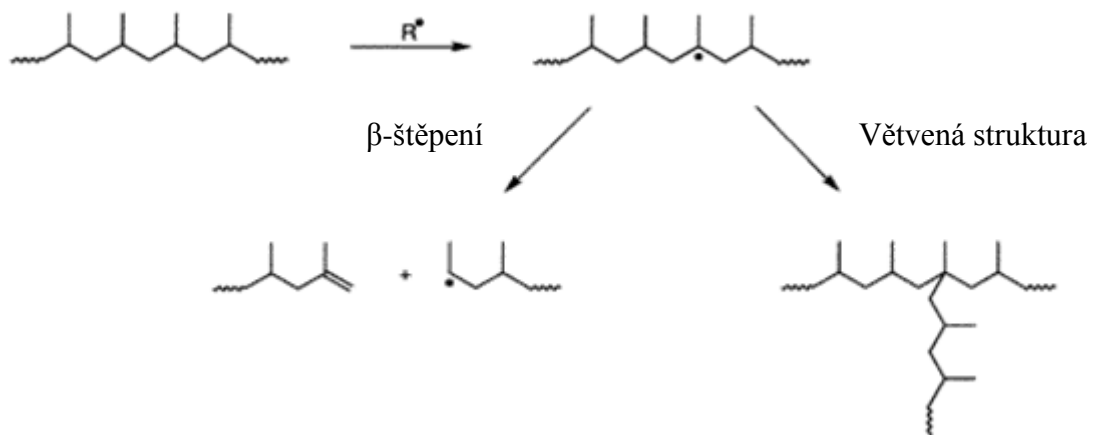
Vědci vyvinuli matematický model popisující řešení polymerace olefinů v sérii dvou samostatných katalyzátorů CSTRs na jednom místě. Tyto dva různé katalyzátory jsou přidány do reaktoru na začátku polymerace. Prvním katalyzátorem je *rac*-dimetylsilandiybis (2-metyl-4-fenylidenyl) zirkoniumdichlorid produkující makromonomer izotaktický polypropylen; zatímco druhý (katalyzátor s omezenou geometrií) produkuje makromonomer ataktický polypropylen. Jedná se o výrobu semikrystalických makromonomerů v prvním reaktoru, které jsou zahrnuty jako větve na řetězec amorfni (nebo s nižší krystalinitou) v reaktoru druhém (Obr. 4). Výsledky simulace ukazují, že pro vysoké LCB jsou účinnější, než katalyzátory standardní [30, 34].



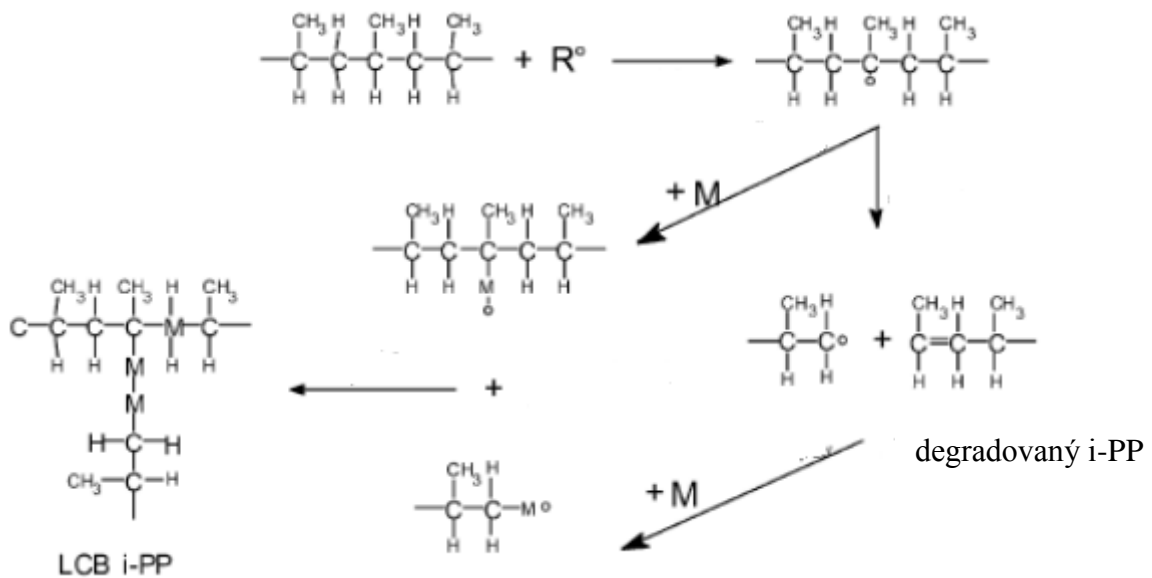
Obr. 4 Ukázka matematického modelu [30]

1.2 Výroba radikálovým mechanismem

Při výrobě LCB PP radikálovým mechanismem lze využít dvou metod, a to fyzikální či chemické. Fyzikální modifikace spočívá v ozáření ionizujícím zářením. Druhá metoda, chemická modifikace, spočívá v použití různých peroxidů v kombinaci s multifunkčními monomery či reaktivní vytlačování (REX) s peroxykarbonáty (PODIC). Oba dva typy radikálových reakcí jsou zaznamenány na Obr. 5 a 6 [1, 9].



Obr. 5 Úprava PP na LCB PP radikálovou reakcí [10]



Obr. 6 Úprava iPP na LCB PP radikálovou reakcí při vyšších teplotách v přítomnosti monomeru [13]

Po prvním kroku reakce, kdy dochází k odběru vodíku z polymerního řetězce za vzniku radikálu, nastává druhý krok reakce tzv. β -štěpení. Ve třetím kroku reakce může proběhnout rekombinace dvou radikálů bimodálním rozvětveným řetězcem PP. Zvýšením teploty, se zvýší i rychlost degradace. Postupem času vědci přišli na nový způsob vytváření větví výběrem malého množství monomeru se speciální rezonancí své radikálové stability. Došlo tak ke stabilizaci C radikálů a tím k možnosti rekombinace těchto radikálů při vyšší teplotě [13].

Důležitými faktory radikálových reakcí jsou morfologie, přítomnost kyslíku a snížení β -štěpení [13].

1.2.1 Úprava ionizujícím zářením

Na samotný proces vytváření dlouhých větví s kontrolovanými reologickými vlastnostmi (molekulová hmotnost, distribuce molekulové hmotnosti) má vliv ozáření ionizujícím zářením (rychlé elektrony, iontové paprsky, gama záření). Vznikají energeticky nabuzené ionty, které se následně rozpadají na volné radikály. Tyto přechodné sloučeniny vedou k reakcím způsobujícím nová uspořádání, stejně tak jako v případě degradace peroxidů (Obr. 7) [1, 35, 36].

Právě přítomnost kyslíku způsobuje řetězovou reakci a tím zmíněnou degradaci polymeru. Na druhou stranu může vést ke zlepšení zpracovatelnosti. Nepatrně zvýšená molekulová hmotnost řetězce ozářením může vést k většímu zapletení PP řetězců a tím k požadované vyšší pevnosti taveniny. Také může dojít ke vzniku oxidačních produktů, jako jsou hydroperoxydy v makromolekulách a produkty obsahující kyslík (ketony, estery) [32, 36].

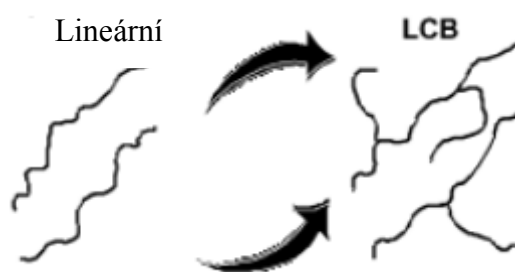
Lze provádět také ozáření ve vakuu (bez kyslíku) nebo lze nahradit kyslík inertním plynem (dusíkem) s dodržováním reakčních podmínek: teplota polymerního materiálu do 40 °C, intenzita dávky v rozmezí 10 až 90 kGy. Výhodou radiační technologie je jednoduché provedení [35, 36].

Stupeň přeměny závisí na struktuře polymeru, předúpravách, podmínkách během a po ozáření, intenzitě dávky [35, 36].

Elektronový paprsek způsobuje modifikace v makromolekulárních strukturách a tím i změnu vlastností. Z tohoto důvodu probíhá realizace v pevném stavu. K tomuto postupu výroby byla vyvinuta speciální ozařovací nádoba (BG3), ve které probíhá rychlý přenos polymerních částí z pevného stavu do stavu roztaveného. S rostoucí dávkou záření dochází ke značnému snížení molární hmotnosti a zvýšení stupně větvení [9, 36].

PP s vysokou pevností taveniny lze získat také ozařováním elektronovým paprskem v přítomnosti polyfunkčního monomeru (PFM) [37].

Ke tvorbě LCB nebo zesíťení dochází v amorfních oblastech. Polymer v roztaveném stavu neobsahuje žádné krystalické oblasti, proto pravděpodobnost rozvětvení při ozařování v roztaveném stavu je mnohem vyšší, než ve stavu pevném [9, 36].



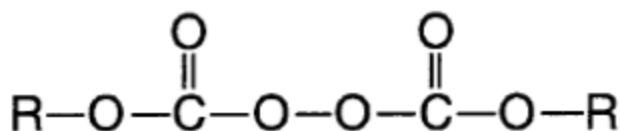
Obr. 7 Úprava lineárního iPP na LCB PP [13]

1.2.2 Úprava užitím peroxidů

Další metodou pro výrobu LCB PP je reaktivní vytlačování. Mezi nejznámější patří reaktivní vytlačování PP s peroxykarbonáty (PODIC) [23].

LCB PP získáme za použití reaktivního vytlačování v přítomnosti peroxidu, polyfunkčního akrylátového monomeru (pentaerythritoltriakrylát = PETA) a ko-reakční složky (sulfid thiuramového disulfidu). Reaktivita PP pramení z atomů vodíku umístěných podél řetězce uhlodíku, které jsou vystaveny útoku volných radikálů. Makroradikály PP vedou reakci ve směru degradace, což vede k řetězovému štěpení, tzv. β -štěpení nebo k roubování. Při nižších koncentracích peroxidu bylo pozorováno ubírání se reakce spíše ve směru štěpení. Kromě toho, dochází při vysoké teplotě ($T >$ teplota tání), vzhledem k vysoké nestabilitě terciálních makroradikálů, ke zvýšení rychlosti. Použitím polyfunkčního monomeru lze stabilizovat β -štěpení, a tím snížit degradaci monomeru. Reakce je tedy reverzibilní [10, 13].

Rozvětvení může být řízeno druhem a množstvím použitého PODIC (Obr. 8), neboli struktura peroxidu má přímý vliv na úroveň větvení [27].



Obr. 8 Obecný vzorec PODIC [1]

Tato metoda se potýká s praktickými problémy v důsledku různých reakčních podmínek [29]. Použitím nízkých koncentrací PETA se minimalizuje tvorba gelu. PODIC s dlouhými alkylovými skupinami jsou pro vznik dlouhých větví u PP účinnější. Stejně tak jsou výhodnější nelineární alkylové skupiny, které dávají více větví [38].

Rozvětvené PP řetězce lze připravit také roubováním multifunkčních monomerů, např. triallylcyanurates, tetramethylolmethantetraakrylátů a silanů (vynylsilan, akrylsilan) [13, 39].

2 STRUKTURA A KRYSTALIZACE

Izotaktický polypropylen je polyolefin s lineární strukturou, vyznačující se svojí prostorovou pravidelnou uspořádaností. V závislosti na krystalizačních podmínkách může krystalizovat do tří modifikací, a to nejběžnější monoklinické α -fáze, trigonální β -fáze a ortorombické γ -fáze [23, 25]. Zavedením větví do lineárního PP dojde nejen ke změně struktury, ale následně bude ovlivněna i krystalizace. V podstatě neexistuje definice dlouhých větví, nicméně z reologického hlediska je délka větví považovaných za dlouhé $2Me$ (Me = molární hmotnost délky řetězce mezi zapleteninami) [23].

Krystalické chování LCB PP nebylo ještě podrobně prozkoumáno [23]. Avrami, Ozawa a Jeziorny metody ale například ukazují, že dlouhé větve hrají roli heterogenního nukleačního činidla a obecně urychlují proces krystalizace; hodnoty aktivační energie LCB PP jsou vyšší než u lineárního PP [25, 40].

Samotné větve přispívají ke zvýšení teploty krystalizace a kratšímu času krystalizace. Logicky dochází ke vzniku jemnozrnné struktury, velikost sférolitů je značně menší. Byla také zjištěna zvýšená tendence krystalizace do ortorombické γ fáze, která běžně vzniká u nízkomolekulárních frakcí PP, kopolymerů a při krystalizaci za zvýšených tlaků [23, 40, 41].

Krystalizační chování a výsledná krystalická morfologie (velikost, tvar a relativní velikost krystalů) LCB PP se běžně studují pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC), širokouhlé rentgenové difrakce (WAXD) a infračervené spektroskopie (FT-IR). Výsledky ukazují velké změny konformací v různých teplotních rozmezích krystalizace. Krystalizace LCB PP za rychlého ochlazování, nebo při nízkých teplotách krystalizace vedou ke tvorbě lamelových struktur „edge-on“. Krystalizace za průměrné teploty vede ke tvorbě obou typů lamel „edge-on“ a „flat-on“. Výsledky WAXD a DSC ukázaly, že LCB PP v porovnání s lineárním PP vykazuje vyšší míru krystalizace, a že krystalizuje z taveniny jako směs α a γ forem [38]. Obsah γ -formy se zvyšuje se zvyšující se teplotou krystalizace, a zhruba při teplotě 130 °C se s dalším zvýšením teploty již nezvyšuje, což je dáno nižší tepelnou stabilitou této morfologické formy iPP [23, 40, 42].

Kvalita a průběh krystalizace (velikost a tvar, krystalická mřížka) závisí na řadě různých parametrů, z nichž nejdůležitější jsou molární hmotnost a distribuce molárních hmotností [40].

Vzhledem k tomu, že pevnost taveniny a elongační chování velmi úzce souvisí se stupněm větvení PP, používají se tři metody pro kvantifikaci úrovně LCB, a tím i její výsledné struktury. Jsou to metody NMR (spektroskopie nukleární magnetické rezonance), GPC (gelová permeační chromatografie) a multidetektorová reologie [6, 7].

Na rozdíl od NMR se u zbývajících dvou metod nepodaří detekovat velmi nízké úrovně koncentrace dlouhých větví. NMR metoda používá rezonanční vrcholy methinových atomů uhlíku, které odpovídají délce větví [6, 7].

Metoda GPC se používá pro frakcionaci polymeru a měření hydrodynamického objemu frakcí, z nichž lze vypočítat molekulovou hmotnost a případně její distribuci [6, 7].

Reologie je metodou nejspolehlivější a tudíž nejpoužívanější [6, 7].

3 VLASTNOSTI

Polypropylen je materiál s výhodným poměrem cena/výkon. Vyznačuje se řadou výhodných vlastností [43, 44]. Avšak vzhledem ke své nízké pevnosti taveniny se těžko uplatňuje v procesech, kde dochází k elongačnímu toku a protahování taveniny, např. vyfukování, vypěňování či tvarování [45].

Jednou z hlavních zajímavých vlastností izotaktického polypropylenu, jakožto základní suroviny pro výrobu LCB PP, je jeho vysoká krystalinita, díky níž je tento materiál pevný, a může být tedy použit pro specifické aplikace. Stejně tak, jako má tato vlastnost výhody, má také svá úskalí. PP je křehký a určitými technologiemi špatně zpracovatelný polymer [8]. Zavedením dlouhých větví do struktury PP se dají tyto problémy při zpracování vyřešit [45].

Dlouhé větve zvyšují možnost vzniku zapletenin, které poté ovlivňují mechanické vlastnosti. Polymer se stává tuhý a odolný proti namáhání pod napětím. Klesá krystalinita, v důsledku čehož se rozvětvený polymer stává mnohem lépe zpracovatelný [45].

Rozdíl v mechanických vlastnostech mezi lineárním PP a LCB PP je pro příklad uveden v Tab. 1 [1].

Větvený polymer má i další výhodné vlastnosti, které jsou důležité v průmyslových aplikacích, jako jsou dobré chování za tepla, jemná buněčná struktura extrudovaných pěn, apod. [7, 9, 25, 44, 46, 47]. Z reologického hlediska LCB PP vykazuje oproti lineárnímu PP výrazně vyšší pevnost taveniny (odolnost taveniny proti odkapávání), což je hlavní a cílová vlastnost při výrobě LCB PP [1, 36, 47].

Tab. 1 Srovnání mechanických vlastností rozvětveného LCB PP a lineárního PP [1]

Vlastnost	Jednotka	LCB PP (Daploy HMS)	Lineární PP
Tahový modul pružnosti	MPa	2 000	1 500
Tahové napětí na mezi kluzu	MPa	40	33
Teplota zborcení	°C	60	56
Vrubová rázová houževnatost	kJ/m ²	3	4
Vrubová rázová houževnatost	kJ/m ²	1	11

Možnou variantou pro modifikaci vlastností materiálu je smíchání rozvětvených polymerů s jejich lineárními protějšky. Směsi lineárního PP s LCB PP se připravují za použití dvoušnekového vytlačovacího stroje. Ukázalo se, že tímto způsobem lze připravovat materiál podle požadavku na kombinaci vlastností lineárního PP a LCB PP [48].

4 ZPRACOVÁNÍ A POUŽITÍ

Polypropylen se využívá v mnoha aplikacích napříč různými obory, obalovým průmyslem počínaje a automobilovým průmyslem konče [43]. Struktura běžného PP sestává z vysoce lineárních řetězců a s relativně úzkou distribucí molekulové hmotnosti, proto se špatně zpracovává technologiemi s požadavkem na vysokou pevnost taveniny, např. tvarování, vypěňování, vyfukování. Odstraněním tohoto problému se může aplikační potenciál PP ještě dále rozšířit [9, 13, 34].

To je také důvod výroby polypropylenu obsahujícího dlouhé větve, někdy komerčně nazývaného polypropylen s vysokou pevností taveniny (HMS PP), jedním z výrobců je např. firma Borealis vyrábějící tento typ PP pod označením Daploy [9, 13, 34].

LCB PP poskytuje výhody, jako rychlé zpracování spojené s rychlým chlazením, rovnováha mechanických vlastností (tuhost, dopad), dobré organoleptické vlastnosti dobrá průhlednost s vhodnými kopolymery [49].

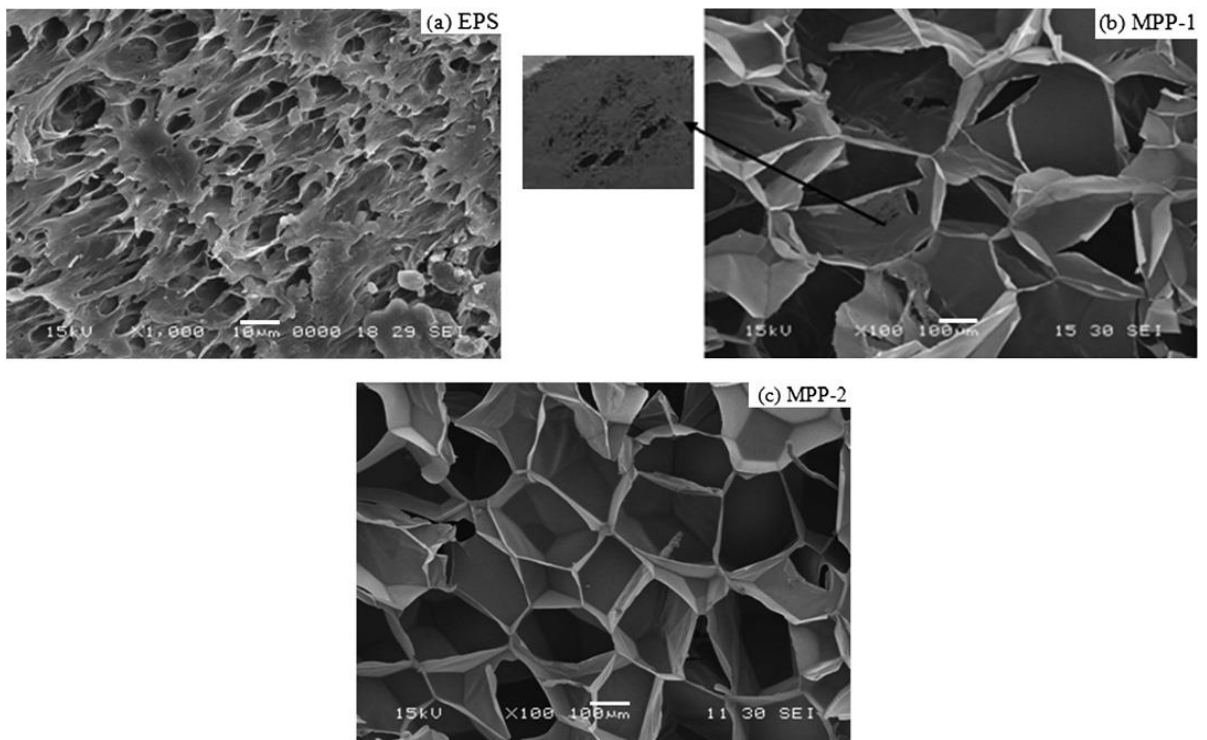
4.1 Vytlačování pěny

Technologie vytlačování pěny vyžaduje použití právě LCB PP vyznačujícího se vysokou pevností taveniny [50, 51]. Při expanzi pěny totiž dochází ke zvýšení napětí mezi molekulami, přičemž v důsledku nízké pevnosti taveniny lineárního PP dojde k přetržení. Výsledky výzkumu ukazují, že již malé množství dlouhých větví může výrazně zlepšit optimální pěnivost. Z tohoto důvodu se vzniku kvalitních pěn dosáhlo teprve nedávno [13, 50, 51].

Proces vytlačování pěny se skládá z několika kroků: rozpouštění plynové nadouvadla v tavenině polymeru, nukleace buněk, růst buněk a následná stabilizace. Aby tyto všechny kroky mohly proběhnout, používají se vytlačovací stroje s větší délkou šneku [13, 50, 51].

Na základě termodynamiky je systém polymer/plyn stabilnější, pokud obsahuje ve stejném objemu méně větších buněk než více malých [46]. Proto u polypropylenu s nízkou pevností taveniny dochází ke slučování buněk, což pak vede ke zhoršení mechanických vlastností pěny. Na Obr. 9 jsou zobrazeny snímky příčného lomu podchlazených vytlačených pěn tří typů PP [18]. Snímky byly pořízeny pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Jedná se o lineární typ lehčeného PP (EPP) a dva typy PP s dlouhými větvemi. Oba typy LCB PP byly vyrobeny roubováním glycidylmetakrylátu (GMA) na řetězec PP v tavenině. Jeden z nich obsahuje 0,1 hm. % GMA (MPP-1) a druhý pak 0,2 hm. % GMA (MPP-2). Na Obr. 9 je vidět, že fenomén slučování buněk je výrazně rozdílný u lineárního a větvených PP.

Jak ukazuje Obr. 9(a), buňky v lineárním PP jsou otevřené a vzájemně propojené, což snižuje stupeň lehčení. Naopak tento fenomén je značně omezen ve větvených typech PP (MPP-1 a MPP-2). Na Obr. 9(b) a 9(c) je většina buněk polyhedrálních s malou tloušťkou stěny a stupeň lehčení je vysoký (Tab. 2). Zejména MPP-2 dává vzniknout uzavřeným buňkám s hustotou $1,1 \times 10^8$ buněk/cm³, přičemž otevřené buňky v podstatě pozorovány nejsou (Obr. 9(c)). Výsledkem je až 45násobný stupeň lehčení (Tab. 2). Je tedy jasné vidět rozdíl mezi lineárním a LCB PP, patrný je i vliv stupně větvení v LCB PP.



Obr. 9 Snímky morfologie lomové plochy (a) lehčeného lineárního PP (EPP), (b) lehčeného LCB PP s nižším stupněm větvení a (c) lehčeného LCB PP s vyšším stupněm větvení

[52]

Tab. 2 Některé vlastnosti pěny vyrobené vytlačováním z lineárního PP (EPP) a LCB PP (MPP-1 a MPP-2) [53]

Materiál	Pevnost taveniny (N)	Krystalizační teplota (°C)	Expanzní poměr	Velikost buněk (μm)	Hustota buněk (buňka/cm ³)
EPP	0,37	116,4	3	18	1,8*10 ³
MPP-1	0,56	119,7	45	450	2,7*10 ⁷
MPP-2	0,91	122,3	40	270	1,1*10 ⁸

Příklady použití LCB PP pěny jsou následující [9, 27, 34, 49]:

- teplotně odolné obaly pro potravinářský průmysl;
- pěnové fólie;
- technické pěny.

4.2 Vyfukování fólií

Další technologie, kde se s výhodou využívá LCB PP, je vyfukování fólií. Tento typ PP s vysokou pevností taveniny dává vzniknout stabilní homogenní fólii s rovnoměrnou tloušťkou stěny po celé její délce. Zároveň dochází také ke snížení zákalu fólie [13, 36].

Při vyfukování PP fólií je hlavní prioritou stabilita vyfouknutého rukávu. Nestability, které se mohou při vyfukování PP objevit, jsou (1) tahová resonance (DR), charakteristická opakujícím se kolísáním průměru rukávu, (2) spirálová nestabilita, charakteristická spirálovým posunem rukávu kolem své osy a (3) FLH (frost line height = výška hranice zatuhnutí) nestabilita, charakterizovaná výkyvy ve vertikální pozici výšky zatuhnutí [54].

Obvykle se nestability dávají do souvislosti s rozfukovacím poměrem (BUR) a protahovacím poměrem (TUR). BUR se definuje jako poměr průměru rukávu k průměru otvoru na vytlačovací hlavě a TUR jako poměr rychlosti fólie při skládání k rychlosti polymeru ve vytlačovací hlavě.

Pro omezení zmíněných nestabilit při vyfukování PP fólií lze s výhodou použít směs lineárního PP a LCB PP [55]. Použitím pouze LCB PP je těžké dosáhnout malých tloušťek

fólií (tzn. velký TUR a BUR), kvůli malé tažnosti v důsledku nízké molární hmotnosti [56]. Smícháním lineárního PP a LCB PP se dosáhne kompromisu mezi dosažením pevnosti taveniny a tažnosti, což vede ke vzniku stabilního vyfouknutého rukávu při vysokých zpracovatelských rychlostech (vysoký TUR). Zavedení dlouhých větví do PP výrazně zvyšuje oblast stability rukávu při vyfukování.

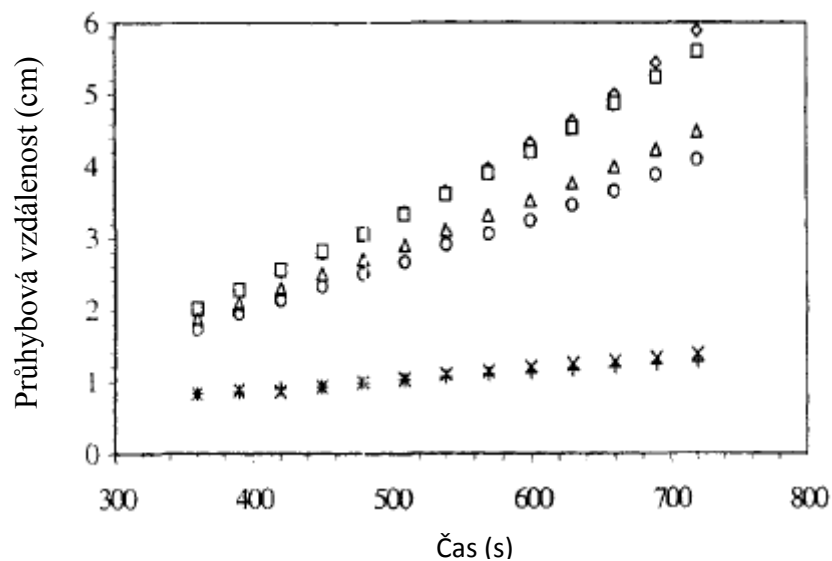
Příklady použití LCB PP vyfukovaných fólií [9, 27, 34, 49]:

- vrstvené průhledné fólie v potravinářském průmyslu;
- hygienické fólie;
- laminované fólie.

4.3 Tvarování

Tvarování u semikrystalických polymerů jako je PP lze provádět jen ve velmi úzkém rozsahu teplot, které jsou blízko teploty tání polymeru. Polypropylen se tvaruje při teplotách 143 až 166 °C [57]. Pokud je teplota příliš nízká, polotovar (deska) změkne, ale ne dostatečně pro přesné vytvarování podle formy. Pokud je teplota příliš vysoká, deska ztratí svou rozměrovou stabilitu a na základě gravitační síly se prohne a zároveň se materiál nahromadí ve spodní části výrobku (angl. sag = prohnutí). Následkem toho má tvarovaný výrobek nestejnou tloušťku stěny a může dojít i ke vzniku trhlin. Tyto obtíže při tvarování PP jsou důsledkem poměrně úzkého rozsahu oblasti teploty tání a nízké pevnosti taveniny [58]. Proto se pro tvarování s výhodou používají polypropyleny s vysokou pevností taveniny – tedy LCB PP [59].

Prohýbání a hromadění materiálu ve spodní části výrobku (sagging) z různých typů polypropylenu a pro srovnání také z ABS (materiálu, který se dobře tvaruje) je graficky znázorněno na Obr. 10 [60]. V citované práci byly lisované desky o tloušťce 1,4 mm vystaveny teplotě 190 °C v cirkulační troubě po dobu 12 minut. Sledoval se zmíněný efekt prohnutí desky, přičemž vzorky byly umístěny ve speciálním držáku. Rozsah prohnutí se měřil jako poměr délky nedeformované desky k poměru délky deformované desky po vytažení z trouby a vychladnutí.



Obr. 10 Rozsah prohnutí PP a ABS v závislosti na čase působení tepla 190 °C v troubě.
 à PP homopolymer ITT=2 g/10 min, ð PP kopolymer ITT=1,5 g/10 min, o PP kopolymer
 ITT=0,8 g/10 min, Δ PP homopolymer ITT=0,8 g/10 min, × HMS PP ITT=2,5 g/10 min,
 + ABS [60]

Z obrázku je patrné, že polypropylen s dlouhými bočními větvemi, tedy HMS PP, výrazně potlačuje efekt prohýbání desky při tvarování a dosahuje hodnot srovnatelných s ABS, který se tvaruje velmi dobře. Zejména při vyšších časech zkoušky jsou rozdíly ve srovnání s klasickými typy PP výrazné.

Příklady použití LCB PP tvarovaných výrobků [9, 27, 34, 49]:

- obaly na potraviny;
- součástky do průmyslu.

ZÁVĚR

V této bakalářské práci jsou shrnuty poznatky o polypropylenu s dlouhými bočními větve-
mi (LCB PP). Jedná se zejména o jeho výrobu, strukturu, krystalizaci, zpracování a použití.

Největší pozornost je v práci věnována výrobě větveného polymeru. LCB PP je možné
vyrobit několika způsoby. V praxi nejpoužívanější metodou je zavádění dlouhých větví na
řetězec polypropylenu pomocí ionizujícího záření, respektive elektronového paprsku. Vyu-
žit se však dají i jiné typy vysokoenergetického záření, jako je gama záření či záření UV-
světlem. Další možností je technologie roubování dlouhých větví radikálovým mecha-
nismem v tavenině pomocí peroxidů. Avšak tato metoda se v praxi setkává s řadou problémů,
např. vedlejší probíhající reakce. Pro výrobu LCB PP je také možné využít metody in-situ
polymerace za přítomnosti katalyzátoru a pomocných činidel.

Tato práce se také zabývá strukturou a s ní souvisejícími vlastnostmi LCB PP. Ve srovnání
s klasickým lineární PP vykazuje LCB PP v důsledku přítomných dlouhých větví výrazně
zlepšené reologické vlastnosti. Jedná se zejména o vysokou pevnost taveniny, která pak
umožňuje použití pro lineární PP nevhodných zpracovatelských technologií. Dlouhé větve
v LCB PP také ovlivňují krystalizaci, konkrétně zvyšují teplotu krystalizace, čímž zkracují
krystalizační časy. Fungují tedy jako nukleační zárodky.

Hlavním důvodem pro průmyslovou výrobu LCB PP je zlepšení reologických vlastností
a následné rozšíření aplikačního potenciálu izotaktického polypropylenu. Díky zvýšené
pevnosti taveniny lze tento materiál snadno zpracovat technologiemi jako vyfukování fólií,
tvarování či vypěňování.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Navrátilová, J., Kovář, L. *Plasty a kaučuk*, 2015, č. 1-2, s. 9-11
- [2] Rothon, R. *Rapra Particulate-filled polymer composites*. 2nd ed. Shrewsbury, UK, Rapra Technology, 2003, ISBN 978-185-9573-822
- [3] Bhattacharya, S. N., Kamal, M. R., Gupta, R. K. *Polymeric nanocomposites: theory and practice*. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, 2008, ISBN 978-344-6402-706
- [4] Chvátalová, L., Výchopňová, J., Čermák, R., Raab, M. *Plasty a kaučuk*, 2007, issue 7-8, p. 202-208
- [5] Maier, C., Calafut, T. *Polypropylene – The Definitive User's Guide and Databook*. 1st ed. Norwich: Plastics Design Library, 1998, ISBN 1-884207-58-8
- [6] Borsig, E., Van Duin, M., Gotsis, A.D., Picchioni, F. *European Polymer Journal*, 2008, issue 1, p. 200-212
- [7] Tian, J., Yu, W., Zhou, Ch. *Polymer*, 2006, issue 23, p. 7962-7969
- [8] Preparation of long-chain branched isotactic polypropylene [online], [cited: 27. 1. 2015], <http://www.google.cz/patents/US8445608.htm>
- [9] Gotsis, A. D., Zeevenhoven, B. L. F., Hogt A. H. *Polymer Engineering and Science*, 2004, issue 5, p. 973-982
- [10] Graebing, D. *Macromolecules*, 2002, issue 12, p. 4602-4610
- [11] Lugao, A., Otaguro, H., Parra, D., Yoshiga, A., Lima, L., Artel, B., et al. *Radiation Physical Chemistry*, 2007, issue 76, p. 1688-90
- [12] Krause, B., Voigt, D., Lederer, A., Auhl, D., Munstedt, H. *Journal of Chromatography A*, 2004, issue 1-2, p. 217-222
- [13] Ratzsch, M., Arnold, M., Borsig, E., Bucka, H., Reichelt, N. *Progress in Polymer Science*, 2002, issue 7, p. 1195–1282
- [14] Lugão, A. B., Hutzler, B., Ojeda, T., Tokumoto, S., Siemens, R., Makuuchi, K., et al. *Radiation Physics and Chemistry*, 2000, issue 3-6, p. 389-92
- [15] Parent, J. S., Bodsworth, A., Sengupta, S. S., Kontopoulou, M., Chaudhary, B.I., Poche, D., et al. *Polymer*, 2009, issue 1, p. 85-94

- [16] Wong, B., Baker, W. *Polymer*, 1997, issue 11, 2781-2789
- [17] He, G., Tzoganakis, C. *Polymer Engineering and Science*, 2011, issue 1, p. 151-157
- [18] Li, S., Xiao, M., Guan, Y., Wei, D., Xiao, H., Zheng, A. *European Polymer Journal*, 2012, issue 2, p. 362–371
- [19] Kurzbeck, S., Oster, F., Munstedt, H. *Journal of Rheology*, 1999, issue 2, p. 343-359
- [20] Stange, J., Uhl, C., Munstedt, H. *Journal of Rheology*, 2005, issue 5, p. 1049-1059
- [21] Tian, J. H., Yu, W., Zhou, C. X. *Journal of Macromolecular Science Part-B Physics*, 2006, issue 5, p. 945-969
- [22] Seo, Y., Kim, J., Kim, K. U., Kim, Y. C. *Polymer*, 2000, issue 7, p. 2641-2639
- [23] Su, Z., et al. *Polymer*, 2007, issue 3, p. 848-870
- [24] Langston, J. A., Colby, R. H., Shimizu, F., Suzuki, T., Aoki, M., Chung, T. C. M. *Macromolecular Symposia*, 2007, issue 1, p. 34-41
- [25] Tian, J., Yu, W., Zhou, Ch. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, issue 6, p. 3592-3600
- [26] El, Mabrouk, K., Parent, J. S., Chaudhary, B. I., Cong, R. *Polymer*. 2009, issue 23, p. 5390-5397
- [27] Su, F-H., Huang, H-X., Chaudhary, B. I., Cong, R. *Polymer Engineering*, 2010, issue 2, p. 342-351
- [28] Weng, W., Hu, W., Dekmezian, A. H., Ruf, CH. J. *Macromolecules*, 2002, issue 10, p. 3838–3843
- [29] Zhang, Z., Wan, D., Xing, H., Zhang, Z., Tan, H., Wang, L., Zheng, J., An, Y., Tang, T. *Polymer*, 2012, issue 1, p. 121-129
- [30] Langston, J. A., Colby, R. H., Chung, M. T. C., Shimizu, F., Suzuki, T., Aoki, M. *Macromolecules*, 2007, issue 8, p. 2712-2720
- [31] Ye, Z., Alobaidi, F., Zhu, S. *Industrial*, 2004, issue 11, s. 2860-2870

- [32] Paavola, S., Saarinen, T., Löfgren, B., Pitkänen, P., Zhu, S., Aoki, M. *Polymer*, 2004, issue 7, p. 2099-2110
- [33] Ye, Z., Zhu, S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2003, issue 8, p. 1152-1159
- [34] Mehdiabadi, S., Soares, J. B. P., Dekmezian, A. H., Carreau, P. J. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2008, issue 6, p. 529-550
- [35] Luago, A. B., et al. *Radiation Physical Chemistry*, 2007, issue 11-12, p. 1691–1695
- [36] Krause, B., Stephan, M., Volkland, S., Voigt, D., Häusler, L., Dorschner, H. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, issue 1, p. 260-265
- [37] Yoshi, F. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, issue 4, p. 617-623
- [38] Ni, Q-L., Fan, J-Q., Dong, J-Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, issue 4, p. 2180-2194
- [39] Tang, H., Dai, W., Chen, B., Ruff, Ch. J. *Polymer Engineering*, 2008, issue 7, p. 1339-1344
- [40] Kitade, S., Asuka, K., Akiba, I., Sanada, Y., Sakurai, K., Masunaga, H. *Polymer*, 2013, issue 1, p. 246-257
- [41] Wang, X-D., Zhang, Y-X., Liu, B-G., Du, Z-J., Li, H-Q. *Polymer Journal*, 2008, issue 5, p. 450-454
- [42] Zeng, W., Wang, J., Feng, Z., Dong, J. Y., Yan, S. *Colloid and Polymer Science*, 2005, issue 10, p. 1157-1166
- [43] Polypropylen [online], [cit. 27. 1. 2015], <http://cs.wikipedia.org/wiki/Polypropylen.htm>
- [44] Kolodka, E., Wang, W-J., Zhu, S., Hamielec, E. A. *Macromolecules*, 2002, issue 27, p. 10062-10070
- [45] Tabataei, S. H., Carreau, P. J., Ajji, A., Zhang, Z., Tan, H., Wang, L., Zheng, J., An, Y., Tang, T. *Polymer Engineering*, 2010, issue 1, p. 191-199
- [46] Saunders, J. H., *Fundamentals of Foam Formation*. In: *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, editors: Klempner, D., Frisch, K. C. Hanser, Munich, 1991, p. 5-15

- [47] Yu, F., et al. *European Polymer Journal*, 2009, issue 7, p. 2110–2118
- [48] Tabatabaei, S. H., Carreau, P. J., Ajji, A., Zhang, Z., Tan, H., Wang, L., Zheng, J., An, Y., Tang, T. *Chemical Engineering Science*, 2009, issue 22, p. 4719-4731
- [49] [on-line], [cited: 27. 1. 2015], <http://www.borealisgroup.com.htm>
- [50] Stange, J., Munstedt, H., Ajji, A., Zhang, Z., Tan, H., Wang, L., Zheng, J., An, Y., Tang, T. *Journal of Cellular Plastics*, 2006, issue 6, p. 445-467
- [51] Rheological properties and foaming behavior of polypropylenes with different molecular structures [online], [cited: 27. 1. 2015], <http://scitation.aip.org/content/sor/journal/jor2/50/6/10.1122/1.2351880.htm>
- [52] Nele, M., Soares, J. B. P. *Macromolecular Theory and Simulations*, issue 8-9, p. 496-513
- [53] Hwa Yoon, K., Park, S., Cheol, Kim, S., Ruff, J. Ch. *Polymer Journal*, 2012, issue 11, p. 1098-1104
- [54] Kim, S., Fang, Y., Lafleur, P. G., Carreau, P. J. *Polymer Engineering and Science*, 2004, issue 2, p. 283–302
- [55] Fang, Y., Sadeghi, F., Fleuret, G., Carreau, P. J. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2008, issue 1, p. 6-14
- [56] Polypropylene with high melt strength and drawability [online], [cited: 27. 1. 2015], http://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CB4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fpatentimages.storage.googleapis.com%2Fpdfs%2FUS6723795.pdf&ei=toftVM7gHYn5UraThJAB&usg=AFQjCNEMCQ16P_UnCrqVMq-0PHdZ6PBwkg&bvm=bv.85142067.d.d24.htm
- [57] Throne, J. L., *Thermoforming*, Hanser Publishers, Munich, 1987
- [58] Morad, J. J. High melt strength polypropylene for large part thermoforming. 53rd Annual Technical Conference of the Society-of-Plastics-Engineers ANTEC, Boston, MA, 7.-11. 5. 1995, p. 783-787
- [59] Lau, H. C., Bhattachanja, S. N., Field, G. J. *Polymer Engineering and Science*, 1998, issue 11, p. 1915-1923

- [60] Lau, H. C., Bhattachanja, S. N., Field, G. J. Polymer Engineering and Science, 2000, issue 7, p. 1564-1570

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

α	Monoklinická krystalická forma
β	Trigonální krystalická forma
γ	Orthorombická krystalická forma
ABS	Akrylonitril-butadien-styren
BG3	Ozařovací nádoba
BST	p-(3-butenyl) styren
BUR	Rozfukovací poměr
C	Uhlík
DR	Tahová resonance
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
EPP	Lineární lehčený polypropylen
FIC	Průtok indukované krystalizace
FLH	Výška hranice zatuhnutí
FT-IR	Infračervené spektroskopie
GMA	Glycidylmetakrylátu
GPC	Gelová permeační chromatografie
HMS	Vysoká pevnost taveniny
HMS PP	Komerční název pro polypropylen s dlouhými bočními větven
iPP	Izotaktický polypropylen
LCB	Dlouhé větve
LCB PP	Polypropylen s dlouhými větvemi
Me	Molární hmotnost délky řetězce mezi zapleteninami
MND	Distribuce molekulové hmotnosti
MPP-1	První typ lineárního polypropylenu
MPP-2	Druhý typ lineární polypropylenu
Mw	Molární hmotnost (g/mol)
NMR	Spektroskopie nukleární magnetické rezonance
PETA	Pentaerythritoltriakrylát
PFM	Polyfunkční monomer
PODIC	Peroxydikarbonáty
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid

REX	Reaktivní vytlačování
T	Teplota
TUR	Protahovací poměr
UV záření	Ultrafialové záření
WAXD	Širokouhlé rentgenové difrakce

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Výroba LCB PP užitím heterogenních katalyzátorů [30]</i>	13
<i>Obr. 2 Reakční mechanismus výroby LCB PP užitím heterogenních katalyzátorů [24].....</i>	14
<i>Obr. 3 Obecný vzorec katalyzátoru $rac\text{-}Me\text{-}2\text{-}Si(2\text{-}MeBenz[e]Ind)_2ZrCl_2(MBI)/MMAO$ [33].....</i>	15
<i>Obr. 4 Ukázka matematického modelu [30]</i>	16
<i>Obr. 5 Úprava PP na LCB PP radikálovou reakcí [10]</i>	16
<i>Obr. 6 Úprava iPP na LCB PP radikálovou reakcí při vyšších teplotách v přítomnosti monomeru [13]</i>	17
<i>Obr. 7 Úprava lineárního iPP na LCB PP [13]</i>	18
<i>Obr. 8 Obecný vzorec PODIC [1]</i>	19
<i>Obr. 9 Snímky morfologie lomové plochy (a) lehčeného lineárního PP (EPP), (b) lehčeného LCB PP s nižším stupněm větvení a (c) lehčeného LCB PP s vyšším stupněm větvení [52]</i>	25
<i>Obr. 10 Rozsah prohnutí PP a ABS v závislosti na čase působení tepla 190 °C v troubě. à PP homopolymer ITT=2 g/10 min, ð PP kopolymer ITT=1,5 g/10 min, o PP kopolymer ITT=0,8 g/10 min, Δ PP homopolymer ITT=0,8 g/10 min, × HMS PP ITT=2,5 g/10 min, + ABS [60]</i>	27

SEZNAM TABULEK


<i>Tab. 1 Srovnání mechanických vlastností rozvětveného LCB-PP a lineárního PP [1]</i>	<i>22</i>
<i>Tab. 2 Některé vlastnosti pěny vyrobené vytlačováním z lineárního PP (EPP) a LCB PP (MPP-1 a MPP-2) [53]</i>	<i>25</i>

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Materiálový list komerčního produktu LCB PP firmy Borealis

Příloha 1: Materiálový list komerčního produktu LCB PP firmy Borealis

01.08.2008 Ed.1


Polypropylene
Daploy™ WB130HMS
 Polypropylene Homopolymer
Description

Daploy WB130HMS is a propylene-based, structurally isomeric polymer.

Applications

Thermoflexible, foamed films and sheets
 Lightweight packaging trays, beakers and containers
 Microwaveable food packaging
 Technical foams for automotive applications such as
 headliners, carpet backing
 Door liners

Parcel shelves
 Water shields
 Thermal and acoustic insulation
 Under the hood acoustic panels
 Cushioning and protective packaging

Special features

Daploy WB130HMS is optimised to deliver:

Improved processability
 High stiffness
 High service temperature

Foamability in foam extrusion processes
 Good insulation properties of foamed materials

Physical Properties

Property	Typical Value	Test Method
<small>Data should not be used for specification work</small>		
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	2,0 g/10min	ISO 1133
Flexural Modulus	1.900 MPa	ISO 178
Tensile Modulus	2.000 MPa	ISO 527-2
Tensile Strength	40 MPa	ISO 527-2
Heat Deflection Temperature A	60 °C	ISO 75-2
Heat Deflection Temperature B	110 °C	ISO 75-2
Charpy Impact Strength, notched (23 °C) ¹	3,0 kJ/m ²	ISO 179/1eA
Charpy Impact Strength, notched (-20 °C) ¹	1,0 kJ/m ²	ISO 179/1eA

¹ Measured on injection moulded specimens acc. to ISO 1873-2

Processing Techniques

The actual conditions will depend on the type of equipment used.

Specific recommendations for processing conditions can be determined only when the application and type of equipment are known.

Daploy is a trademark of Borealis A/S, Denmark.

Borealis AG | Wagramerstrasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria
 Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333
 FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com



