

Zde patří úvodní strana.

Tato strana se ze šablony netiskne.

Úvodní strana je uvedena ve speciálních souborech přístupných na webových stránkách univerzity.

Zde patří oficiální zadání diplomové práce.

Tato strana se ze šablony netiskne. Je to výstup z IS STAG.

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá porovnáním vlivu různých α nukleačních činidel na kinetiku krystalizace a mechanické vlastnosti izotaktického polypropylénu. Pro účely této práce byla použita nukleační činidla : mastek Naintsch A-3, Millad 3988, ADK STAB NA-21 a benzoát sodný.

Pro studium kinetiky krystalizace a fázových změn bylo použito diferenciální snímací kalorimetrie, pro studium mechanických vlastností byla provedena zkouška tahová, ohybová a zkouška rázové houževnatosti.

This thesis deals with comparison of the influence of α nucleating agents on the kinetics of crystallization and mechanical properties of isotactic polypropylene. For the purpose of this work the following nucleating agents were used : talc Naintsch A-3, Millad 3988, ADK STAB NA-21 and sodium benzoate.

Kinetics of crystallization and phase modification have been studied by differential scanning calorimetry. For characterization of mechanical properties tensile, flexural and Charpy Impact tests have been used.

Děkuji vedoucímu diplomové práce RNDr. Ladislavu Pospíšilovi, CSc. za odborné vedení, důležité rady a připomínky při tvorbě diplomové práce. Zároveň velmi děkuji Ing. Martinu Obadalovi, Ph.D., Ing. Tomáši Sedláčkovi, Ph.D. a Ing. Milanu Žaludkovi, Ph.D. za cenné rady a obětavou pomoc při experimentech. Samozřejmě by tato práce nemohla vzniknout bez velkého pochopení a pomoci mých blízkých a proto i jim patří můj velký dík.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně 15. května 2005

Silvie Kratěnová

ÚVOD.....	7
I. TEORETICKÁ ČÁST	8
1 POLYPROPYLEN	9
1.1 MOLEKULÁRNÍ STRUKTURA POLYPROPYLENU	9
1.2 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA POLYPROPYLENU	10
1.2.1 α - modifikace	11
1.2.2 β - modifikace	12
1.2.3 γ - modifikace	12
1.3 VLASTNOSTI IZOTAKTICKÉHO POLYPROPYLENU	13
2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ	14
2.1 NUKLEACE	15
2.2 MECHANISMUS RŮSTU	16
2.3 KINETIKA IZOTERMNÍ KRYSTALIZACE	17
2.4 MORFOLOGIE POLYMERŮ	18
2.5 NUKLEAČNÍ ČINIDLA A JEJICH VLIV NA KRYSTALIZACI POLYPROPYLENU	21
2.5.1 Jemné disperzní anorganické látky	22
2.5.2 Syntetická nukleační činidla	22
2.5.3 Výhody použití nukleačních činidel	24
3 METODY STUDIA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ, KINETIKY KRYSTALIZACE A FÁZOVÝCH ZMĚN	25
3.1 METODY STUDIA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	25
3.1.1 Zkoušky v tahu	26
3.1.2 Zkoušky v ohybu	29
3.1.3 Houževnatost	31
3.2 METODA STUDIA KINETIKY KRYSTALIZACE A FÁZOVÝCH ZMĚN	34
3.2.1 DSC (diferenciální snímací kalorimetrie)	34
4 VSTŘIKOVÁNÍ	37
4.1 VSTŘIKOVACÍ STROJE	37
4.2 VSTŘIKOVACÍ CYKLUS	38
II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
5 MATERIÁLY A TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY VZORKŮ	41
5.1 MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	41
5.1.1 Polypropylén	41
5.1.2 Nukleační činidla	41
5.2 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY VZORKŮ	41
5.2.1 Míchání směsí	41
5.2.2 Vstřikování	43
6 EXPERIMENTÁLNÍ METODY	44
6.1 STANOVENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	44

6.1.1	Stanovení tahových vlastností.....	45
6.1.2	Stanovení ohybových vlastností.....	46
6.1.3	Stanovení rázové houževnatosti.....	47
6.2	STANOVENÍ KINETIKY KRYSTALIZACE A FÁZOVÝCH ZMĚN.....	49
6.2.1	DSC analýza.....	49
6.2.2	Kinetika krystalizace.....	50
6.2.3	Krystalinita.....	50
III.	VÝSLEDKY A DISKUZE	51
7	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	52
7.1	NAMĚŘENÉ HODNOTY TAHOVÝCH VELIČIN	52
7.2	NAMĚŘENÉ HODNOTY OHYBOVÝCH VELIČIN	57
7.3	NAMĚŘENÉ HODNOTY RÁZOVÝCH VELIČIN	62
8	KINETIKA KRYSTALIZACE A FÁZOVÉ ZMĚNY	68
8.1	DSC ANALÝZA.....	68
8.1.1	Série 1 : PP bez nukleačního činidla	68
8.1.2	Série 2 : PP + 0,1 % mastek Naintsch A-3.....	71
8.1.3	Série 3 : PP + 0,1% Millad 3988.....	74
8.1.4	Série 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-21	77
8.1.5	Série 5 : PP + 0,1% benzoát sodný	80
9	PŘEHLEDNÉ SHRUTÍ NAMĚŘENÝCH VÝSLEDKŮ	84
IV.	ZÁVĚR.....	90
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	94
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	97
	SEZNAM OBRÁZKŮ	100
	SEZNAM TABULEK.....	104

ÚVOD

V plastikářském průmyslu, podobně jako v jiných oborech je současný trend v trvalém snižování nákladů na materiál při zachování jeho stávajících užitných vlastností, popřípadě v jejich zlepšení a to jak lepším ovládnutím technologického procesu, tak především úpravou struktury a vlastností polymeru v závěrečné fázi zpracovatelského procesu.

Krystalizační chování polymerů je jedním z mnoha důležitých faktorů hrajících v průběhu zpracovatelského procesu roli. Rychlost, jakou se molekulární řetězce ukládají do uspořádaných oblastí může ovlivňovat výkonnost zpracovatelského zařízení a rozhodovat při daných procesních parametrech o konečných vlastnostech výrobku - fyzikálních i mechanických. Proces krystalizace je velmi citlivý na uspořádání řetězce na molekulární úrovni, molární hmotnost a její distribuci a v neposlední řadě také na přítomnost pigmentů, antioxidantů, změkčovadel a nukleačních činidel. Je velmi důležité sledovat krystalizační charakteristiky polymerů a jejich směsí, neboť takové informace mohou napomoci správnému nastavení technologických parametrů při zpracování.

Materiál, jehož vlastnosti jsou popisovány v této práci je polypropylén s vysokým stupněm izotakticity, označovaný výrobcem jako H4b. Jedná se o nekomerční homopolymer, který je určen k výzkumným účelům. Izotaktický PP je polymorfní, což znamená, že může krystalizovat do rozdílných krystalografických modifikací. Dosud byly popsány tři modifikace : α - monoklinická, β - hexagonální a γ - ortorhombická. Jejich vzájemný poměr v konečném výrobku silně ovlivňuje jeho fyzikálně - mechanické vlastnosti.

Úkolem této diplomové práce je porovnat vliv různých α nukleačních činidel o stejném procentuálním zastoupení na kinetiku krystalizace a mechanické vlastnosti polypropylénu. Byla použita nukleační činidla : mastek Naintsch A-3, Millad 3988, ADK STAB NA-21 a benzoát sodný. Ze vzniklých směsí byla technologií vstřikování vyrobena zkušební tělíska, na kterých byly následně provedena tahová, ohybová a rázová zkouška. Vztah mezi krystalizační teplotou, dobou krystalizace a její rychlostí byl sledován pomocí diferenciální snímací kalorimetrie.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYPROPYLEN

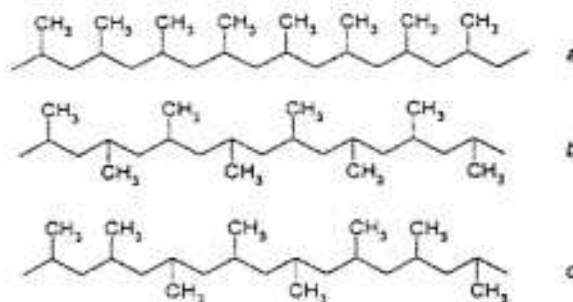
Polypropylén je jedním z nejvýznamnějších polyolefinů [5]. Řadí se do skupiny termoplastů, což znamená, že je to plast, který se při ohřátí vratně uvede do plastického a ochlazením zpět do tuhého stavu [8].

Moderní historie polypropylénu začíná až v roce 1952 využitím organokovových katalyzátorů na bázi titanu a hliníku. Původně je vyvinul německý chemik Karl Ziegler pro nízkotlakou polymeraci etylénu. O rok později zjistil Ital Giulio Natta, že některé katalyzátory Zieglerova typu jsou schopny polymerovat polypropylén na vysokomolekulární polymery s pravidelnou strukturou, vysokým bodem tání a dobrými mechanickými vlastnostmi [1].

PP je vyráběn polymerací propylénu katalyzovanou stereospecifickými katalyzátory tvořenými nejčastěji komplexem TiCl_3 s diethylaluminiumchloridem nebo triethylalumiem v uhlovodíkových rozpouštědlech, v kapalném monomeru či plynné fázi. Produkt obsahuje vedle izotaktického vždy určitý ataktický podíl a dále podíly, v nichž jsou tyto extrémní případy kombinovány. Jejich vzájemný poměr je ovlivněn použitým katalyzátorem, rozpouštědlem a také podmínkami polymerace [8].

1.1 Molekulární struktura polypropylénu

Polypropylén má hlavní řetězec tvořený uhlíkovými atomy, přičemž na každém druhém uhlíku je vázána metylová skupina [5]. Základním stavebním kamenem polypropylénu je monomerní jednotka, jejíž prostorové uspořádání je poměrně přesně určeno valenčními úhly atomů uhlíku. Polypropylénové jednotky jsou nesymetrické, podle prostorového uspořádání metylových substituentů jsou známy 3 základní modifikace polypropylénu a to izotaktická s pravidelným uspořádáním metylových skupin po jedné straně řetězce, syndiotaktická, kde jsou skupiny uspořádány pravidelně střídavě nad nákretnou rovinou a pod ní a ataktická, ve které je uspořádání metylových skupin náhodného charakteru [8].



Obr. 1. Stereoizomery polypropylenu : a) izotaktický, b) syndiotaktický, c) ataktický [7].

Boční metylové skupiny jsou v krystalickém stavu vzájemně stočeny o 120° , takže řetězec má šroubovicovou konformaci [2], jeden závit šroubovice je tvořen vždy třemi monomerními jednotkami. Tyto šroubovice se pak ukládají do krystalických oblastí [8].

Izotaktická forma je značně krystalická, má lepší mechanické a chemické vlastnosti, jako např. vyšší modul pružnosti, vyšší hustotu, vyšší teplotu tání odolnost proti chemickým činidlům, zatímco ataktický PP je amorfní kaučukovitá hmota dobře rozpustná v celé řadě rozpouštědel [5]. Všechny uvedené struktury jsou zastoupeny ve vyrobeném PP. Pro většinu výrobků se požaduje index izotakticity vyšší než 90%, pro zvláknování dokonce až 97% [1].

1.2 Nadmolekulární struktura polypropylénu

Izotaktický polypropylén je polymorfní. Krystalizace probíhá nejčastěji z heterogenních zárodků (zbytky katalytického systému) za vzniku třech krystalografických modifikací [3]:

- α (monoklinické),
- β (hexagonální),
- γ (orthorombické).

Jednotlivé modifikace jsou závislé na takticitě a podmínkách krystalizace, zejména tlaku, teplotě a rychlosti chlazení a případné přítomnosti nukleačního činidla [4]. Nejběžnější krystalickou fází je α fáze [9], jejíž teplota tání se pohybuje okolo $180 - 220^\circ\text{C}$ a je

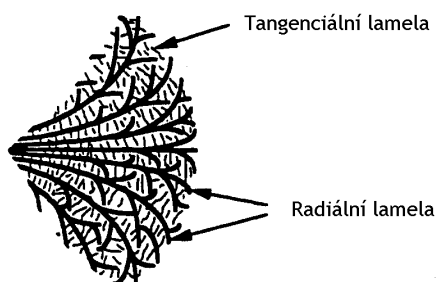
nejstabilnější. Další fází, která je méně stabilní, je fáze β . Její teplota tání se pohybuje v rozmezí 165 - 176 °C. Nejméně stabilní je γ fáze. Obě nestabilní fáze (β , γ) přecházejí při teplotách nad 130 °C ve stabilní modifikaci α [10]. Jednotlivé fáze mohou existovat i současně, ale změnou podmínek se může jedna fáze přeměnit v druhou [4].

1.2.1 α - modifikace

Monoklinická modifikace α je termodynamicky nejstabilnější modifikací iPP a vyskytuje se tudíž nejčastěji [9]. Připravuje se krystalizací z taveniny i z roztoku při atmosférickém tlaku. Vzniká při teplotě taveniny nad 130 °C nebo pomalým ochlazováním taveniny [4]. Vzhledem ke krystalizační teplotě mohou vznikat tři typy α sférolitů, které Padden a Keith rozlišují na tři skupiny [16]:

- opticky pozitivní ($T_c < 132$ °C)
- opticky negativní ($T_c > 138$ °C)
- opticky smíšené ($T_c < 150$ °C)

Charakteristické rozměry monoklinické krystalické mřížky jsou 0,665 nm x 2,096 nm x 0,65 nm, $\beta = 99,3$ °C, $\alpha = \gamma = 90$ °C. Hustota $\rho = 0,938$ g/cm³ [4]. Lamelární sferolitická struktura α fáze je typická svým neobvyklým větvením radiálních lamel. Khoury stanovil hodnotu větvení okolo 80°. Stupeň větvení komplikuje tání α - modifikace. Přednostně tají méně dokonalé tangenciální lamely a proto mohou být u vzorku obsahujícího pouze α - modifikaci pozorovány dvě teploty tání. [13], [14].

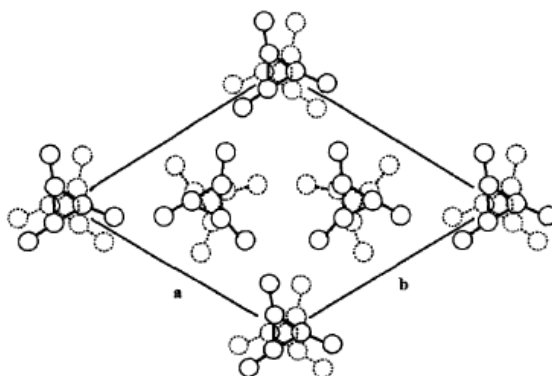


Obr. 2. Větvení radiálních a tangenciálních lamel α -modifikace iPP [12].

1.2.2 β - modifikace

β krystalická modifikace se za běžných podmínek objevuje jen ve velmi malém množství v přítomnosti α fáze a to ve vzorcích, které byly prudce ochlazeny nebo krystalizovány při teplotách pod $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ [11], [15]. Příprava vysokého množství β fáze je možná při speciálních podmínkách krystalizace např. přidáním speciálních nukleačních činidel [3]. Přítomnost β fáze umožňuje zhouževnatění materiálu a tím posunutí použití tohoto materiálu do širších praktických aplikací. Chceme-li dosáhnout nejlepších mechanických vlastností, především maximální houževnatosti, je důležité zjistit optimální množství tohoto činidla [8].

β fáze má hexagonální mřížku a při mechanickém zatěžování dochází k její transformaci na α fázi, která má monoklinickou mřížku. Uvedený proces se nazývá transformační zhouževnatění, protože přeskládávání řetězců ve struktuře vede k oddálení růstu trhliny a následnému lomu [8].



Obr. 3. Struktura β izotaktického polypropylénu [3].

1.2.3 γ - modifikace

Krystalická struktura γ fáze je jen málo známá, ale vykazuje velkou podobnost s uspořádáním α fáze. Zpočátku byla její krystalická mřížka považována za triklinickou, nedávno byla ale zpětně zařazena jako orthorombická [4]. γ fáze iPP nevzniká za běžných podmínek zpracování. Vyskytuje se u materiálů s nízkou molekulovou hmotností, během krystalizace za vysokých tlaků nebo v řetězcích s pravidelnými defekty, vyrobených s použitím metalocenních katalyzátorů. Ve většině případů se jedná o koexistenci α a γ

fáze. α fáze je přítomna za atmosférického tlaku, s rostoucím tlakem se zvyšuje množství γ fáze až úplně převládne. Děje se tak za tlaků vyšších než 200 MPa [4].

1.3 Vlastnosti izotaktického polypropylénu

Běžně dostupné homopolymery jsou semikrystalické se stupněm krystalinity 60-75%. Hmotnostní průměr molekulové hmotnosti se pohybuje v rozmezí 100 000 až 600 000, přičemž index polydisperzity může být až 9. Izotaktický podíl komerčních typů iPP činí většinou 94-98 %. Bod tání čistého iPP je 176 °C a hustota 0,90 až 0,92 g/cm³ [1].

Podobně jako PE má i iPP v podstatě nepolární strukturu, takže vykazuje výborné elektroizolační vlastnosti, dobrou odolnost proti opotřebení. Rovněž chemická odolnost je výborná. Botná v ketonech, uhlovodících a esterech, při teplotě nad 90 °C se rozpouští v chlorovaných a aromatických uhlovodících [1], [5]. Porušují ho silná oxidační činidla (koncentrovaná HNO₃, kyselina chromová, chromsírová, ozon apod.) [2]. V tenzoaktivním prostředí má tendenci ke korozi za napětí [1].

Čím vyšší je zastoupení izotaktického podílu, tím vyšší je krystalinita, teplota tání, pevnost a tvrdost. Krystalinita přímo ovlivňuje chemické i mechanické vlastnosti. S jejím zvyšováním roste u iPP tvrdost, pevnost, snižuje se průhlednost a klesá houževnatost. Přidáním specifických nukleačních činidel dochází ke zjemnění sférolitické struktury, což má za následek zvýšení transparentnosti a ohebnosti, zatímco pevnost a tvarová stálost se při vyšších teplotách snižuje. Zvyšování molekulové hmotnosti vede ke zvýšení ohebnosti a houževnatosti, ovšem za cenu horší zpracovatelnosti [3].

2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ

Za vhodných termodynamických podmínek může dojít ke spontánnímu, pravidelnému, trojrozměrnému uspořádání úseků polymerních řetězců - **krystalizaci** [19]. Krystalizace kapaliny probíhá při dané teplotě tehdy, když je děj provázen poklesem Gibbsovy volné energie G [18].

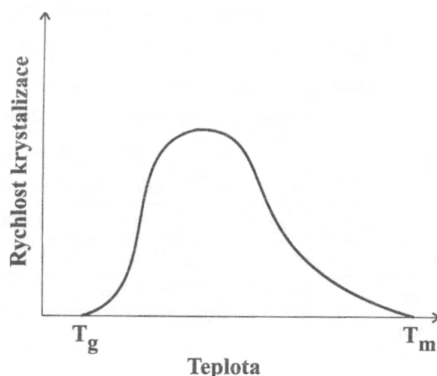
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Je to provázeno poklesem entalpie a tedy uvolněním krystalizačního tepla (ΔH). Toto teplo se za izotermních podmínek musí ze soustavy odvést [18]. Vyšší volná entalpie krystalické fáze vzhledem k volné entalpii kapalné fáze je základním kritériem krystalizace [21]. Základní hnací silou krystalizace je tedy pokles entalpie, přičemž je pro proces výhodné, aby doprovodný pokles entropie nebyl příliš velký [18].

Tendence ke krystalizaci závisí na dvou faktorech [19] :

- 1) **Konfigurace.** Krystalizaci favorizují : pravidelná konfigurace, jednoduchá a symetrická stavba opakující se jednotky a vysoká ohebnost a pohyblivost úseků řetězce.
- 2) **Mezimolekulární síly.** Vysoká hustota kohezní energie zvyšuje tendenci ke krystalizaci.

Proces krystalizace je možný pouze v nerovnovážné soustavě. Proto ke krystalizaci může dojít pouze tehdy, jedná-li se o podchlazenou kapalinu nebo taveninu [22]. Polymery krystalizují v teplotním rozmezí mezi teplotou skelného přechodu T_g a teplotou tání T_m rychlostí, která dosahuje maxima mezi těmito krajními teplotami, jak je patrné z Obr. 4. [19]. Leží-li teplota krystalizace v oblasti blízké teplotě tání T_m , je rychlost krystalizace velmi malá. Při snižování teploty se rychlost krystalizace rychle zvyšuje. Současně s tím se také zvyšuje viskozita taveniny polymeru, což spolu s poklesem kinetické energie makromolekul způsobuje brždění krystalizačního procesu, a proto pro dosažení svého maxima se rychlost krystalizace s klesající teplotou snižuje. V blízkosti teploty skelného přechodu T_g krystalizace ustává, jelikož pohyb segmentů je značně omezen [22], [23].



Obr. 4. Závislost rychlosti krystalizace na T [19], [22].

Krystalizace probíhá jako fázová změna ve dvou stupních [19], [21] :

- 1) vznik krystalizačních zárodků - nukleace
- 2) samovolný růst a tvorba krystalů

2.1 Nukleace

Podle teorie nukleace je v tavenině nad teplotou tání rovnovážná koncentrace shluků s několika základními strukturními jednotkami, jejichž množství se exponenciálně zmenšuje s rostoucím počtem jednotek ve shluku. Tyto shluky se stanou počátečními zárodky, je-li tavenina ochlazená pod teplotu tání. Po takovém ochlazení rostou subkritické zárodky velmi rychle adičním mechanismem, až dosáhnou rovnovážného rozdělení své velikosti [23].

Primární nukleace se označuje jako **homogenní**, jestliže v soustavě nejsou přítomny žádné předem vytvořené zárodky ani cizí povrchy. Zárodky nejprve vznikají přibližně lineárně s časem a nahodile v prostoru. Nakonec dosahuje počet vzniklých zárodků konstantní hodnoty a dále se již nemění [18]. Čistě homogenní nukleace se vztahuje pouze na ty procesy, kde se krystalizační centra tvoří samovolně a na náhodných místech v čisté matečné fázi vlivem kolísání teploty. Rychlost nukleace je pak vskutku konstantní a nezávisí na podmínkách tavení [23].

Jsou-li v soustavě přítomné cizí povrchy (náhodné nečistoty, zbytky katalyzátorů, zbytky krystalů neúplně roztaveného polymeru, stěny nádoby, záměrně přidané nukleační činidlo) a zárodek vzniká na nich, je vzniklý nový povrch menší a rovněž nukleační bariéra je v porovnání s homogenní nukleací menší [18]. Nukleace tohoto typu se nazývá **heterogenní**, probíhá na povrchu cizích pevných látek - heterogenit - pro polymery je typická a dochází k ní již při menším podchlazení [18], [19].

2.2 Mechanismus růstu

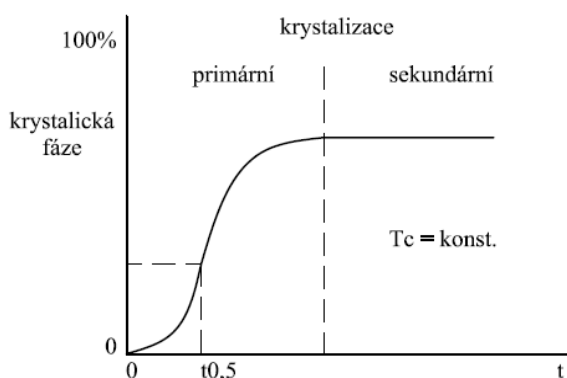
Izotermní rychlost růstu sférolitů nezávisí na tom, zda je primární krystalizační zárodek homogenního nebo heterogenního původu. Rychlost růstu je určována sekundárním nukleačním procesem. Můžeme předpokládat, že sekundární nukleační proces zahrnuje tvorbu trojrozměrných sekundárních zárodků, které vznikají v blízkosti rostoucí krystalové plochy [23]. Rychlost přírůstku objemu tvořícího se krystalu je úměrná velikosti plochy povrchu [21]. Růst krystalických útvarů polymerů probíhá tak, že poloměr sférolitů se zvětšuje lineárně s dobou krystalizace. Rychlost růstu je kontrolována sekundární povrchovou nukleací a nikoli difúzí na povrchu rozhraní krystal-tavenina [19].

Jakmile je zárodek vytvořen, zbytek molekuly se rychle naskládá na růstové ploše, přičemž zachovává přibližně stejnou periodu skládání, jakou má zárodek. Růst probíhá po vrstvách. V každém případě vzniká lamelární útvar. Při nižší teplotě krystalizace vznikají tenší lamelární krystaly. Jestliže se polymer zkrystalizovaný při nízké teplotě temperuje na vyšší teplotu, dochází (zpravidla táním a rekrystalizací) ke vzniku tlustších lamel [18].

Je-li počet krystalizačních jader stálý a rychlost vzniku poruch malá ve srovnání s rychlostí růstu krystalu, vznikají jednoduché krystalizační útvary [22]. Z geometrického hlediska může převažovat **růst jednosměrný** (fibrilární - krystaly ve formě válců konstantního průměru), **dvojsměrný** (plošný - vrstvy konstantní tloušťky), **trojsměrný** (sférolitický - při velkých rychlostech vzniku poruch nebo rozvětňování krystalu dochází ke vzniku prostorového růstu za vzniku dendritů, až zcela zaniká původní krystalografický směr krystalizačního jádra a vznikají různě vyvinuté kulovité útvary - sférolity) [19], [22].

2.3 Kinetika izotermní krystalizace

Průběh izotermní krystalizace má esovitý tvar, který obvykle dělíme na krystalizaci **primární**, zahrnující největší část krystalizačních změn (vyplnění objemu vzorku sférolity) a **sekundární** s pomalým růstem krystalinity a časem [19]. Z krystalizačních izoterm je zřejmé, že po vzniku malého množství krystalinity pokračuje proces krystalizace zvýšenou rychlostí [23].



Obr. 5. Krystalizační izoterma polymeru [19].

Avrami odvodil, že krystalizační proces je možno vyjádřit zjednodušenou rovnicí

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

kde Θ znamená zlomek nezkrytalizované fáze v čase t , K zahrnuje konstanty nukleace a růstu a konstanta n má hodnoty 1,2,3 a 4 podle druhu nukleačního a růstového procesu [19], [23]. Pro kulový a mnohostěnný růst je $n=3$ a 4 v závislosti na tom, zda ve vzorku před krystalizací jsou nebo nejsou nukleační zárodky. Pro růst deskových útvarů je $n=2$ nebo 3 a pro vláknitý růst je $n=1$ nebo 2 [21].

Krystalizační izotermy můžeme snadno popsat určením hodnot rychlostní konstanty K a časového exponentu n . Upravíme-li rovnici do lineárního tvaru :

$$\log\left(\ln \frac{1}{\Theta}\right) = \log K + n \log t \quad (3),$$

můžeme z naměřených hodnot zlomku nekrystalizované fáze Θ v různých časových intervalech krystalizace vypočítat číselné hodnoty K a n [23].

Krystalizační izotermy se často charakterizují dobře reprodukovatelnou hodnotou poločasu primární krystalizace $t_{0,5}$ [23]. Poločas krystalizace je doba potřebná pro dosažení konverze $\Theta=0,5$ [18]. Hodnota $t_{0,5}$ je s konstantami K a n ve vztahu :

$$K = \ln \frac{2}{t_{0,5}^n} \quad (4)$$

Experimentálně určené krystalizační izotermy se dále výrazně liší od teoretického průběhu dle rovnice (2) v tom, že růst krystalinity neustává poměrně náhle, jak rovnice vyžaduje, ale že pozorujeme neustálý pomalý růst krystalinity s časem. Proto se průběh izotermní krystalizace dělí do dvou stadií, na krystalizaci primární a sekundární [23].

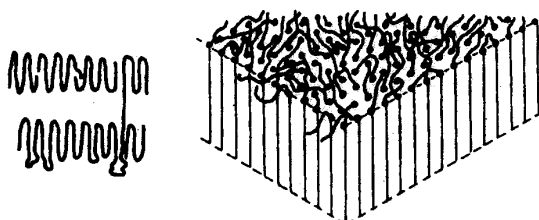
2.4 Morfologie polymerů

Polymery v tuhém stavu představují mikroheterogenní systém, který je tvořen strukturami krystalickými a amorfními o rozdílných fyzikálních vlastnostech [20]. Charakteristické prostorové jednotky tvořící systém (globuly, svazky, fibrily, lamely, dendrity, hedrity, sférolity nebo monokrystaly), označujeme jako nadmolekulární útvary nebo jako morfologickou strukturu [21], [22]. Zahrnují se do ní i takové faktory, jako je stupeň krystalizace, tvar krystalinitů, jejich velikost, orientace [18].

Amorfní stav je reprezentován taveninou polymeru, ve které mají molekuly konformaci statistického klubka. Pro amorfní stav je typická neuspořádanost makromolekul, zatímco krystalický stav vykazuje určitý stupeň uspořádanosti. Polymery v tuhém stavu obsahují vždy část amorfní a část krystalické struktury (semikrystalická struktura) [20].

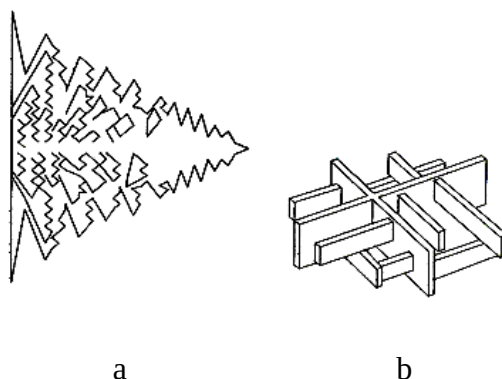
Monokrystaly polymerů vznikají ze zředěných roztoků ($< 0,1 \%$) krystalických polymerů ve tvaru tenkých destiček - lamel [18], [20]. Lamely různých polymerů mají tloušťku řádově 10 nm. Tloušťka lamel je označována jako perioda skladů. Tloušťka lamel

je obecně funkcí teploty, tlaku, doby krystalizace a molekulové hmotnosti [24]. Protože jsou polymerní řetězce mnohonásobně delší, než zjištěná tloušťka lamel, musí polymerní řetězec na povrchu lamely tvořit ohyb, načež se antiparalelně vrací do lamely, což se pravidelně opakuje [18]. Takovému způsobu uložení řetězců se říká skládání [18], [21].



Obr. 6. Model skládaných řetězců v polymerním monokrystalu[5].

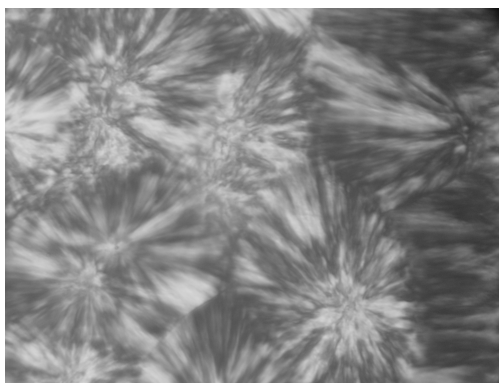
Je-li roztok koncentrovanější, je růst rychlejší v oblastech s větším zakřivením, např. v rozích monokrystalu. Důsledkem pak je vznik stromkovitě rozvětvených útvarů, zvaných **dendrity** [18].



Obr. 7. Polymerní dendrity: polyetylén (a), polypropylén (b) [6].

Polymerní **sférolity** vznikají při krystalizaci polymerů z tavenin nebo z jejich koncentrovaných roztoků ($> 1\%$) radiálním skládáním lamel nebo fibril od zárodečného centra krystalizace do sférického krystalického symetrického tvaru [18]. Ponecháme-li roztavený polymer krystalizovat, začnou pomalu narůstat sférolity. Do okamžiku vzájemného setkání jsou sférolity kulového tvaru a jejich průměr roste za izotermních podmínek lineárně s časem. V okamžiku dotyku končí jejich růst a začíná sekundární krystalizace, která se od primární liší podstatným snížením krystalizační rychlosti [21].

Sférolity jsou opticky anizotropní útvary, ve kterých se polarizované světlo šíří různou rychlostí v různých směrech [20]. Pozorováním polarizačním mikroskopem byly zjištěny charakteristické obrazce tvaru maltézských křížů, vyskytující se černý osový kříž určuje velikost a uspořádání sférolitů [18].



Obr. 8. Sférolitická struktura izotaktického PP [4].

Rozměry sférolitů se pohybují od několika mikrometrů až do makroskopických velikostí několika milimetrů [18]. Je-li počet primárních zárodků příliš velký, nemohou vzniknout dobře vyvinuté sférolitické útvary vzhledem k tomu, že si vzájemně překáží [23]. Mikrozná struktura (menší sférolity) je výhodnější pro mechanické i optické vlastnosti, houževnatost i transparentitu [18].

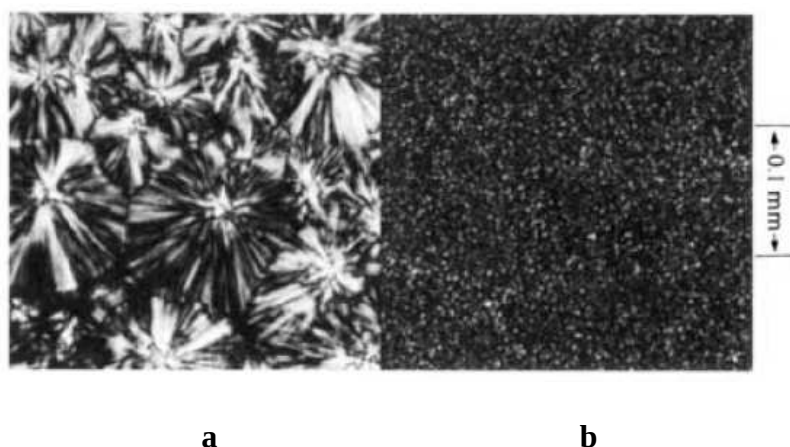
Je-li roztok při krystalizaci vystaven smykovému namáhání, nevznikají útvary destičkovité, lamelární, ale vláknité či jehlicovité, zvané **fibrilární**. Polymerní řetězce jsou tu orientovány ve směru fibrily. V krajním případě řetězce ohyby vůbec netvoří a krystal je tvořen z napřímených řetězců [18]. Na rozdíl od sférolitů, které vznikají v klidovém stavu, fibrilární krystalizace probíhá při mechanické orientaci řetězců v podchlazeném roztoku nebo tavenině polymerů [20].



Obr. 9. Fibrilární struktura [6].

2.5 Nukleační činidla a jejich vliv na krystalizaci polypropylénu

Nukleací se podstatně ovlivní krystalická a sférolitická struktura semikrystalických polymerů. Nukleační činidla iniciují krystalizaci při podstatně vyšší teplotě než u běžného semikrystalického polymeru, čímž se podpoří vznik velkého počtu dobře dispergovaných malých krystalinitů, jejichž velikost většinou nepřesahuje vlnovou délku světla, a tento jev označujeme jako **nukleační efekt** [32], [33], [34]. Takovéto krystalinity dopadající světlo neodrážejí a nelámou, ale převážně propouští. Tato kontrolovaná krystalizace se tak v konečném důsledku projeví podstatným zlepšením optických a mechanických vlastností polymeru [41]. Nukleační činidla bez negativního vlivu na konečnou průhlednost, se označují jako činidla snižující zákal [32].



Obr. 10. Efekt nukleačního činidla na velikost sférolitů PP [4], PP bez nukleačního činidla (a) a s přídavkem nukleačního činidla (b).

Nukleační činidla dělíme v zásadě podle způsobu, jakým ovlivňují vznik a růst krystalinitů, na dva typy [35] :

- a) Jemné disperzní anorganické látky
- b) Syntetické látky

2.5.1 Jemné disperzní anorganické látky

Jemné disperzní anorganické látky v tavenině netají a svou přítomností podstatně zvyšují počet krystalizačních zárodků - nukleí. Umožňují dobrou bělost polymeru, ale jejich účinnost je ve srovnání s druhým typem nukleačních činidel podstatně slabší. Vyžadují vyšší koncentraci, což zvyšuje cenu polymeru a hlavně zhoršuje jeho tažnost [35]. Pro PP se používá např. mastek nebo uhličitan vápenatý [36].

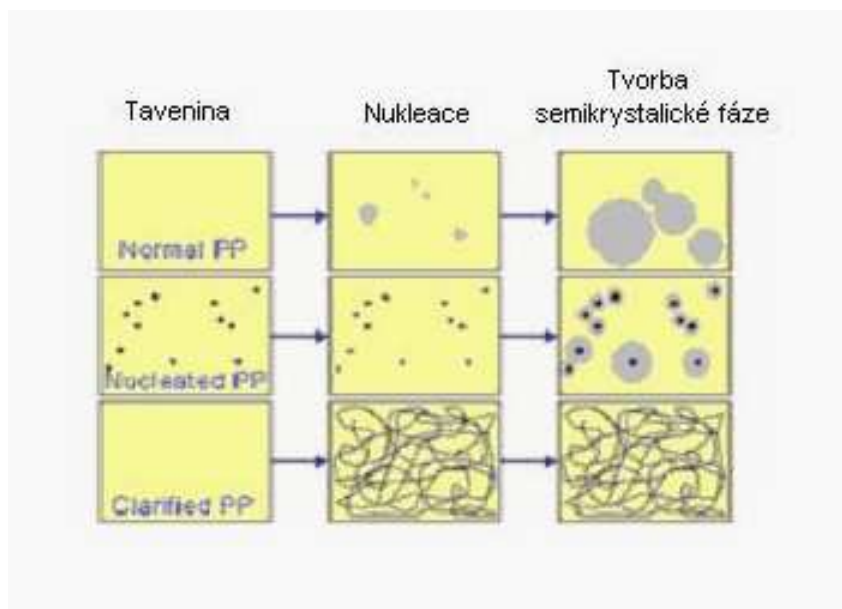
Mastek se strukturním vzorcem $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, obsahuje příměsi minerálů kalcitu, dolomitu a magnesitu [28]. Tento křemičitan je nejjemnějším minerálem, vrstvy částic jsou vázány pouze sekundárními Van der Waalsovými silami [29]. Skládá se z tenkých destiček bílé barvy s hydrofóbním povrchem [30]. Hlavní požadavky na mastek jsou nízká vlhkost a nízká abrazivost [29]. U polypropylénů se využívá pro zvýšení jak tuhosti, tak i odporu proti tečení za vysokých teplot. Má také silné nukleační účinky [28]. PP plněný mastkem má vynikající dielektrické vlastnosti. Nevýhodou je však nižší odolnost proti úderu při nižších teplotách, nižší pevnost při přetržení, matný povrch výrobků a nižší termooxidační stabilita. V porovnání s jinými plnivy mastek způsobuje podstatně menší opotřebení zpracovatelských zařízení a prakticky neovlivňuje tekutost polymerní taveniny [36].

2.5.2 Syntetická nukleační činidla

Syntetické látky přecházejí do polymerní taveniny, ale při chlazení krystalizují při podstatně vyšší teplotě než polymer a stávají se nukleačními centry pro polymerní matici. Syntetická nukleační činidla mají vyšší účinnost [34], [35]. Od r. 1960, kdy byla uvedena běžná nukleační činidla jako např. benzoát sodný [32], prošly nukleační činidla složitým vývojem [35]. Na konci minulého století byla představena zdokonalená, 3. generace

nukleačních činidel na bázi solí esterových fosfátů (např. ADK STAB NA-11, ADK STAB NA-21 firmy Asahi Denka) a deriváty sorbitolu (např. Millad 3988 firmy Milliken Chemical). Oba druhy mají silné nukleační schopnosti, fosfáty byly používány jako nukleační činidla a deriváty sorbitolu jako činidla snižující zákal [32]. Postupně se odstraňovaly problémy spojené s teplotním omezením některých derivátů sorbitolu a s aldehydickým zápachem, který se při jejich zpracování uvolňoval. Teplotní omezení, známé také jako teplotní okno znamená, že některé typy nukleačních činidel byly zpracovatelné jen v úzkém teplotním rozmezí a tím byla omezena také zpracovatelnost příslušného PP [35].

Rozdíly v mechanismech nukleace PP bez nukleačního činidla (Normal PP), PP nukleovaného anorganickými činidly (Nucleated PP) a činidly snižujícími zákal (Clarified PP) jsou znázorněny na Obr. 11. ve fázích taveniny, nukleace a tvorby krystalinitů. Zatímco anorganické částice jsou větší než vlnová délka světla, činidla snižující zákal na bázi sorbitolu vytváří vláknitou síť uvnitř taveniny, díky které se vytváří krystalinity menší než vlnová délka světla [33].



Obr. 11. Nukleovaný versus klarifikovaný PP. Rozdíly v mechanismu nukleace [33].

2.5.3 Výhody použití nukleačních činidel

Nukleační činidla krystalizují při podstatně vyšších teplotách a rychleji než polymerní matrice a tím se stávají nukleačními centry. Konečná struktura polymeru se skládá z množství malých, pravidelně uspořádaných krystalinitů, které propouštějí viditelné světlo a výsledným efektem je výborná průhlednost polymeru [33], [35].

Molekulární řetězce nebo segmenty v nukleovaném polymeru jsou v těsném uspořádání vedle sebe. Van der Waalsovy síly mezi těmito segmenty umožňují tvorbu příčných vazeb (zapletení), čímž se zlepší pevnost a tuhost polymeru [35].

Poněvadž délka vstřikovacího cyklu je určena teplotou, při které polymer tuhne, vysoká teplota krystalizace nukleovaného PP podstatně zkracuje dobu chlazení a tím celý vstřikovací cyklus [32], [35].

3 METODY STUDIA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ, KINETIKY KRYSTALIZACE A FÁZOVÝCH ZMĚN

3.1 Metody studia mechanických vlastností

Výsledky mechanických zkoušek jsou závislé nejen na vlastnostech polymeru, tj. chemickém složení, molekulové hmotnosti a její distribuci, krystalinitě, obsahu nečistot, ale ve značné míře i na režimu zpracování a způsobu přípravy zkušebních tělísek. Při technickém použití plastů nás obvykle zajímá jejich mechanická pevnost proti různým působením síly. Používané zkušební metody můžeme rozdělit do tří skupin [26] :

- **Statické zkoušky.** Při těchto zkouškách je materiál namáhán pomalu se měnícími silami. síla se zvyšuje rovnoměrně pomalu, obvykle do okamžiku zničení tělíska.
- **Dynamické zkoušky.** Působení síly se mění buď rázem, nebo za velmi krátký časový úsek.
- **Únavové zkoušky.** Mechanické vlastnosti se zkoušejí dlouhodobě za předepsaných podmínek časově proměnného namáhání, obvykle až do porušení materiálu.

Vnější napětí působí trvalé změny ve struktuře polymerních materiálů, které jsou buď lokalizované nebo zasahují větší objem tělesa. Lokální poškození vede k lomu, zatímco trvalé změny zasahující větší objem mají nejčastěji charakter plastické deformace. Jestliže je porušení soudržnosti tělesa doprovázeno rozsáhlejší plastickou deformací, jde o tažný nebo tvárný lom. Naopak lom, který nastane ještě v elastické deformační oblasti se označuje jako křehký [7]. Lomové děje vznikají při ohybovém namáhání, při zkoušce v tahu, při smykovém namáhání a při rázových zkouškách [24].

3.1.1 Zkoušky v tahu

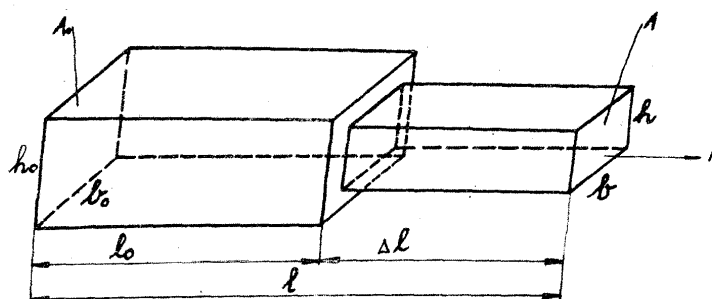
Jednou z nejdůležitějších zkoušek materiálu hodnotících jeho pevnost je tahová zkouška. Při zkoušce tahem je materiál namáhán silou tak, že dojde k jeho porušení. Kdyby byl materiál izotropní, bylo by napětí v celém průřezu zkušebního tělesa rozloženo rovnoměrně. V praxi se tento ideální stav nevyskytuje, vlastnosti plastů se v různých místech liší a tahové napětí je rozloženo rovnoměrně. Vznikají tím smyková napětí [26].

Deformaci tahem můžeme znázornit na hranolu v pravoúhlých souřadnicích, jehož původní průřez A_0 je dán součinem šířky b_0 a výšky h_0 [41]:

$$A_0 = b_0 \cdot h_0 \quad (5)$$

Jestliže budeme působit na průřez tělesa A_0 silou F , bude osově napětí působící v průřezu zkušebního tělesa při tahové zkoušce [26]:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \text{ [MPa]} \quad (6)$$



Obr. 12. Jednosměrná deformace tělesa tahem [26].

Průřez tělesa se při zkoušce bude měnit až do okamžiku, kdy se dosáhne rovnováhy mezi deformací a napětím. Při dalším zvětšování síly se dostaneme do okamžiku, kdy se těleso přetrhne [26]. S prodlužováním tělesa se mění jeho původní délka l_0 na l a vyjadřujeme ji jako poměrné (relativní) prodloužení [26], [41]:

$$\varepsilon_l = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (7)$$

S prodlužováním zkušebního tělesa nastává i zmenšování průřezu, které vyjadřujeme poměrným zkrácením základny nebo výšky hranolu [26], [41] :

$$\varepsilon_b = \frac{b_0 - b}{b_0} = \frac{\Delta b}{b_0} \quad (8)$$

Vztah mezi poměrným zkrácením a poměrným prodloužením je tzv. Poissonův poměr, který charakterizuje relativní změnu průřezu v závislosti na relativní změně délky [26], [41] :

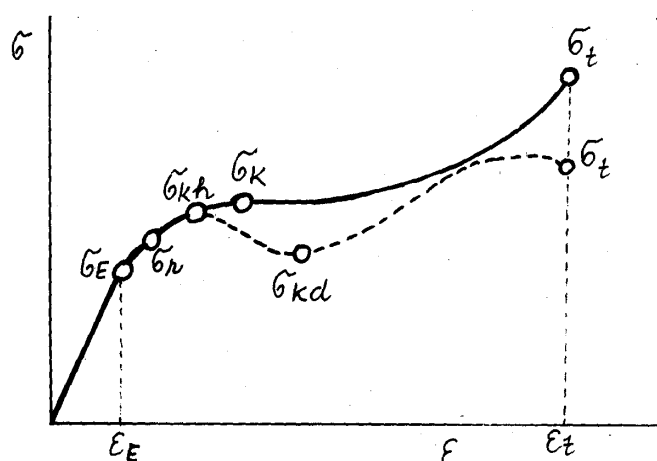
$$\nu = \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_l} \quad (9)$$

Z hlediska deformačního chování nás především zajímá změna délky zkoušeného tělesa až do stadia jeho přetržení. Abychom nemuseli délkovou změnu vyjadřovat dvěma slovy, tj. poměrným prodloužením, zavedeme pro tento pojem kratší označení, a to „protažení“ [41] :

$$\varepsilon_l = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (10)$$

Tahová křivka

Nejdůležitější mechanické vlastnosti plastů při krátkodobém namáhání se zjišťují tahovou trhací zkouškou. Výsledkem zkoušky je závislost napětí na deformaci a z této závislosti můžeme zjistit meze kluzu a pevnosti, tažnost, modul pružnosti v tahu a celkové chování materiálu při deformaci včetně typu lomu. Ze získaných hodnot můžeme odvodit dovolené namáhání v tahu a přepočtem i ve smyku [38].



Obr. 13. Obecná tahová křivka [41].

Bod na křivce, kde končí Hookovské chování, je **mez úměrnosti** σ_E [41]. Až do meze úměrnosti je průběh tahové křivky prakticky přímkový a v této oblasti platí Hookův zákon [26]. Zakřivení, vznikající v dalším průběhu křivky, zahrnuje již časově závislou elastickou a plastickou deformaci. Místo, do kterého je ještě tato deformace vratná, je **mezí pružnosti** σ_r . Z tohoto bodu se po uvolnění napětí vrací deformace po celé křivce do původního bodu [41].

Zvětšuje-li se napětí nad mez úměrnosti, obvykle hodnota $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ klesá. Zatímco napětí stoupá pomalu, deformace se rychleji zvětšuje. Je to úsek za mezí pružnosti, kde nastává převážně nevratná plastická deformace. Tomuto místu říkáme **mez kluzu** σ_K [41]. Jestliže materiál vykazuje mez kluzu, považujeme tuto mez za horní hranici přípustného napětí při provozu součásti, neboť nad ní vznikají již velké trvalé deformace [38]. Projeví-li se na křivce za tímto bodem snížení napětí, je to horní mez kluzu σ_{Kh} , zatímco na pokračující křivce místo minimálního napětí je dolní mez kluzu σ_{Kd} . Za dolní mezí kluzu vzrůstá opět napětí do určité **maximální hodnoty** σ_t , kde se těleso buď přetrhne, nebo nastává za touto mezí porušením soudržnosti další pokles napětí až k σ_{destr} , kdy dojde k lomu [41].

Mez pevnosti v tahu, krátce nazývaná pevnost v tahu, je definována jako napětí potřebné k přetržení, vztažené na původní průřez, nebo krátce jako smluvní napětí potřebné

k přetržení. Pro výpočet se dosazuje vždy hodnota $F_{\max}$, i když k destrukci došlo později při nižším napětí [26] :

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad [\text{MPa}] \quad (11)$$

Modul pružnosti v tahu

Modul pružnosti v tahu, nebo také Youngův modul, je směrnice v počátku tahové křivky [7]. Vypočte se jako podíl napětí v tahu σ_t a poměrného prodloužení ε_t v oblasti, ve které existuje lineární závislost mezi napětím a prodloužením - na mezi kluzu [26].

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \text{tg} \alpha \quad [\text{MPa}] \quad (12)$$

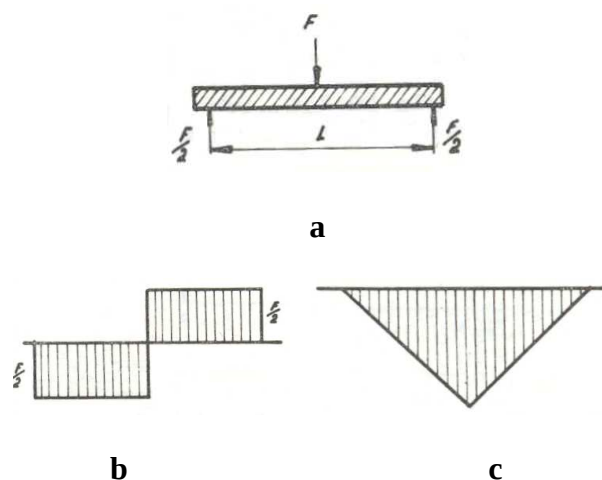
Čím je přímka strmější, tím je zapotřebí k určitému jednotkovému protažení větší napětí, materiál je soudržnější, tužší. E je tedy mírou tuhosti pružných materiálů, tvarové stálosti a odolnosti vůči napětí [41]. Plasty vykazují relativně velmi úzké oblasti platnosti Hookova vztahu, neboť modul pružnosti se následkem viskoelastického chování polymeru značně mění a to tak, že E klesá s rostoucím působícím napětím, s rostoucí teplotou a dobou působení napětí, E roste s frekvencí zatěžování při dynamickém namáhání [38].

3.1.2 Zkoušky v ohybu

Ohybová zkouška je velmi důležitá k charakterizaci polymerů z hlediska praktické použitelnosti. Touto zkouškou můžeme dělit polymery na křehké (lámavé) a houževnaté. Křehké materiály při určitém napětí prasknou, houževnaté se při zkoušce stále deformují, až vyklouznou z podpěr přístroje [26].

Nejběžnější způsob uspořádání zkoušky je ten, kdy zkušební těleso je ve tvaru trámce, umístěného na dvou podporách, vzdálených od sebe ve vzdálenosti l . Síla způsobující průhyb tělesa působí uprostřed mezi podpěrami, nebo je rozdělena na dvě stejné síly $F/2$

působící v určité vzdálenosti od podpěr [41]. Zkoušce na dvou podporách se také říká **tříbodové uspořádání** [26]. Je znázorněno na Obr. 14.



Obr. 14. Tříbodový systém ohybové zkoušky (a), rozložení průřezového momentu (b), rozložení ohybového momentu (c) [41].

Během zkoušky se horní strana zkušební tyče zkracuje, dolní se prodlužuje. Zkušební tělísko je asi do poloviny namáháno tlakem, v polovině je nulová (neutrální) vrstva a v dolní polovině je tahové namáhání [26]. Ohybový moment je minimální v místě podpěr a maximální uprostřed. Dojde-li při $M_{\max}$ k prolomení, dosazujeme tuto hodnotu pro výpočet pevnosti v ohybu [41] :

$$\sigma_0 = \frac{M_{\max}}{W_0} \quad (13)$$

Pro tříbodový systém a těleso obdélníkového průřezu šířky b a výšky h platí [41] :

$$M_{\max} = \frac{F_{\max} \cdot l}{4} \quad [\text{Nmm}] \quad (14)$$

$$W_0 = \frac{bh^2}{6} \quad [\text{mm}^3] \quad (15)$$

a pevnost v ohybu :

$$\sigma_o = \frac{3}{2} \cdot \frac{F_{\max} \cdot l}{bh^2} \quad [\text{MPa}] \quad (16)$$

Modul pružnosti v ohybu

Způsob výpočtu modulu pružnosti v ohybu je obdobný jako u modulu v tahu. Hodnotu modulu je možno vypočítat z oblasti namáhání, v níž je lineární závislost průhybu na zatížení. Vzorec pro modul pružnosti v ohybu je odvozen za předpokladu zachování rovinnosti průřezu, platnosti Hookova zákona a zanedbání vlivu posouvajících se sil. Tyto předpoklady jsou dostatečně splněny u štíhlých nosníků, je-li průhyb relativně malý [26].

Ohybová zkouška je výhodná pro stanovení modulu pružnosti, zvláště u polymerních materiálů s nepatrnou tažností. V oblasti elastických deformací platí pro tříbodový systém, že prohnutí y je přímo úměrné síle a délce podpěr, nepřímo modulu pružnosti a momentu setrvačnosti [41].

$$y = \frac{Fl^3}{48E_0 \cdot I} \quad [\text{mm}] \quad (17)$$

Modul pružnosti se určuje tak, že se stanoví průhyby pro různá zatížení a hodnoty se vynesou do grafu $F - y$. Spojnice hodnot má být přímka vycházející z počátku a modul pružnosti se pak vypočítá z přímkové oblasti [41] :

$$E_0 = \frac{l^3}{4bh^3} \cdot \frac{\Delta F}{\Delta y} \quad [\text{MPa}] \quad (18)$$

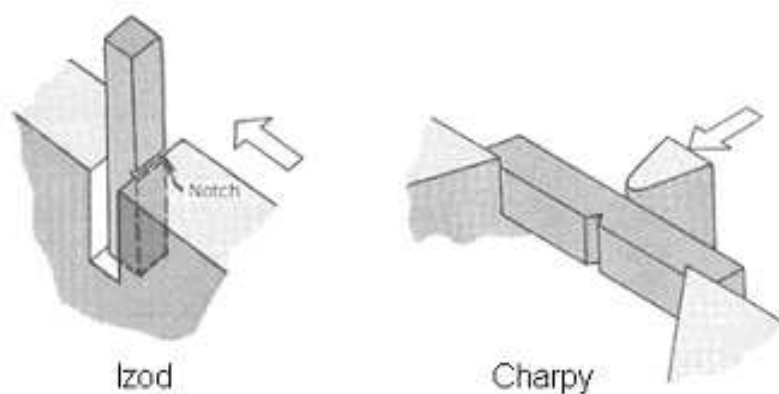
3.1.3 Houževnatost

Houževnatost je celý soubor vlastností, které vyjadřují schopnost materiálu přestát příliv mechanické energie zvenčí a bránit se iniciaci a šíření trhliny. Nejčastěji se však houževnatost chápe jako vlastnost protikladná ke křehkosti, tedy jako odpor materiálu proti křehkému lomu. Z toho vyplývá souvislost mezi houževnatostí a velikostí nárazu, neboli množstvím mechanické energie, kterou materiál absorbuje, než se poruší. Houževnatostí může být také deformační práce při tahové zkoušce až do porušení zkušebního tělesa. Velikost této deformační práce udává plocha pod křivkou napětí-

deformace. energii potřebnou k přeražení zkušebního tělesa při rychlé zkoušce přímo stanoví klasické rázové kladivo [7].

Rázová zkouška

Klasická rázová zkouška je obvyklá ve 2 uspořádáních, které jsou schématicky znázorněny na Obr. 15. V prvním případě je těleso namáháno na ohyb jako jednostranně vetknutý nosník, do jehož střední části narazí nos kladiva. Jde o tzv. metodu Izod (Dynstat). Druhý typ zkoušky je tzv. metoda Charpy, kdy je zkušební těleso namáháno tříbodovým, případně čtyřbodovým ohybem, tedy jako nosník podepřený na obou koncích a stejně jako v uspořádání Izod se přeráží velmi rychlým nárazem padajícího kyvadla [7].



Obr. 15. Schématické znázornění metody Charpy a Izod [7].

Energie spotřebovaná na přeražení zkušebního tělesa rázovým kladivem sestává z několika příspěvků. Kromě energie potřebné k vytvoření lomové plochy se může značná část energie kladiva rozptýlit viskoelastickými nebo plastickými disipačními procesy v určitém objemu zkušebního tělesa obklopujícího lomovou plochu. Další část energie se změní na kinetickou energii odletujících fragmentů a akustickou emisi nebo se pohltí ve zkušebním zařízení [41].

Při zkoušce se nespotebovává všechna energie jen na deformaci zkušebního tělesa, ale můžeme ji rozložit na části [41] :

$$w = w_i + w_p + w_z + w_k + w_h \quad [\text{kJ}] \quad (19),$$

kde w_i - práce spotřebovaná na iniciaci trhliny,

w_p - práce spotřebovaná na propagaci trhliny

w_z - práce spotřebovaná na odmrštění přeražených částí tělesa,

w_k - ztráty třením v ložiskách, ve vzduchu a vibracemi,

w_h - zbývající energie, která vynese kyvadlo do určité výšky h_2 .

Rázová a vrubová houževnatost

Zkušební tělesa jsou buď hladká, nebo opatřená vrubem. Podle toho se výsledek zkoušky označuje jako rázová nebo vrubová houževnatost. Nejčastěji se tyto veličiny stanovují jako energie vztažená na průřez zkušebního tělesa (případně zmenšený o plochu vrubu) [7].

Rázová houževnatost je kinetická energie kyvadlového rázového kladiva, spotřebovaná na přeražení zkušebního tělesa bez vrubu, vztažená na původní plochu jeho příčného průřezu [41]. Je měřítkem náchylnosti materiálu k lomu při rázovém namáhání [38].

$$a_n = \frac{w_n}{A_0} = \frac{w_n}{b \cdot h} \quad [\text{J/cm}^2, \text{kJ/m}^2] \quad (20),$$

kde b je šířka zkušebního tělesa a h je tloušťka zkušebního tělesa [26], [41].

Vrubová houževnatost je poměr práce spotřebované k přeražení zkušebního tělesa zeslabeného vrubem určitého tvaru k ploše zeslabeného průřezu [26]. Při rázu vznikne ve vrubu velká koncentrace napětí, která způsobí jakoby zkřehnutí a usnadní vznik lomové trhliny [38]. To vede k tomu, že při rázovém namáhání nastává porušení těles i z houževnatých materiálů, které bez vrubu vůbec nepraskají [26].

Vrubová houževnatost a_k se vypočte z poměru práce k přeražení zkušebního tělesa vztažené na plochu průřezu v cm^2 zeslabeného vrubem [26] :

$$a_k = \frac{w_k}{A_k} = \frac{w_k}{b \cdot h_k} \quad [\text{J/cm}^2, \text{kJ/m}^2] \quad (21),$$

kde w_k je deformační práce odečtená na stupnici přístroje, A_k plocha průřezu zeslabeného vrubem, b je šířka zkušebního tělesa a h_k je tloušťka zkušebního tělesa pod vrubem [26].

Někdy se vypočítává vrubové číslo, které je poměrem rázové houževnatosti ke vrubové houževnatosti [26] a určuje vrubovou citlivost materiálu. Čím je tento poměr větší, tím je materiál citlivější na vruby a na koncentraci napětí [38]. Je ovšem nutný předpoklad, že obě hodnoty a_k i a_n byly stanoveny za stejných podmínek a vzorky se lišily pouze vrubem [26].

3.2 Metoda studia kinetiky krystalizace a fázových změn

3.2.1 DSC (diferenciální snímací kalorimetrie)

Diferenciální snímací (skenovací) kalorimetrie zaznamenává energii nutnou k dosažení nulové teplotní difference mezi měřenou a referenční látkou. Základní sledovanou veličinou u kalorimetrických měření je měrná tepelná kapacita C , což je teplo Q absorbované systémem při vzrůstu teploty o 1K [20] :

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (22)$$

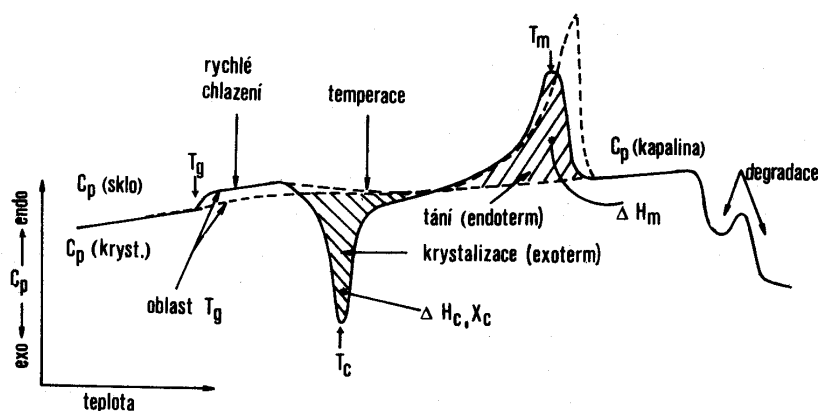
DSC kalorimetr je konstruován se dvěma malými, oddělenými nádobkami (celami) pro vzorek a referenci. Nádobky se zahřívají nastavenou rychlostí, jejich teplota rovnoměrně vzrůstá [25]. Metoda je založena na měření energie potřebné k udržování stejné teploty srovnávaného i referenčního vzorku [26].

Přístroj má dva regulační obvody - první pro kontrolu průměrné teploty cely - zajišťuje její požadovanou teplotu jako celku (podle programu), tj. do vzorku i reference dodává stejné

množství tepla. Druhý regulační obvod snímá teploty v obou měrných místech a dodává (za využití individuálních vyhřívacích elementů energii do měřeného či referenčního vzorku, aby korigoval rozdíl mezi teplotami. Signál odpovídající rozdílu dodaných tepelných energií (po integraci) je pak přímo úměrný tepelné energii uvolněné či pohlcené při sledovaném ději - přechodu [20], [27].

Při kvantitativní práci s DSC je nutné mít přesně definovány dvě veličiny - teplotu (teplotní osu) a energii (tepelný tok). Teplota vyžaduje přesné izotermní určení a korekci na zpoždění systému. Při kalibraci energetického toku se posuzuje měrný cyklus plného (se vzorkem) a prázdného kelímku měřený ve stejném teplotním intervalu [20]. Teploty se kalibrují srovnáním s teplotou tání (T_m) vysoce čistých materiálů (kovy - In, oxidy kovů, speciální organické látky). Teplota izotermního měření se postupně zvyšuje v oblasti T_m standardu a za T_m se pak považuje teplota, při které byla pozorována maximální entalpická změna. Je nutné použít řadu standardů, neboť kalibrace založená na jediném standardu platí pouze pro teploty blízké T_m standardu [20].

Endotermní pík charakterizuje proces tání, maximum se obecně nazývá bod tání. Exotermní pík charakterizuje proces krystalizace. Krystalizační teplota je definována jako nejnižší bod exotermické křivky a ukazuje, že energie se v průběhu procesu uvolňuje [25]. Křivky získané z DSC jsou podobné křivkám DTA, píky však mají opačnou polohu k ose x [26].



Obr. 16. Modelová DSC křivka polymeru [20].

Využití DSC [20] :

- určení měrného tepla c_p
- určení termodynamických parametrů - entalpie H a entropie S
- stanovení teploty skelného přechodu T_g
- určení krystalinity X_c , tepla krystalizace ΔH_c a rychlosti krystalizace v_c
- určení teploty tání T_m , tepla tání ΔH_m , stability krystalitů
- sledování kinetiky termické či oxidační degradace
- studium kinetiky polymerace

Použití DSC analýzy může přinášet celou řadu experimentálních výsledků. Je však důležité počítat s velkou citlivostí této metody na průběh experimentu, což zahrnuje kalibraci základní čáry a měřící cely, použití čistého inertního plynu a důslednou přípravu vzorků. Ty by měly být připravovány vždy stejným způsobem a měly by být rovnoměrně rozloženy v misce. jak je patrné z Obr. 17. [27].



Obr. 17. Uložení vzorku v misce při DSC analýze, pouze vzorek I a IV je správně uložen [27].

4 VSTŘIKOVÁNÍ

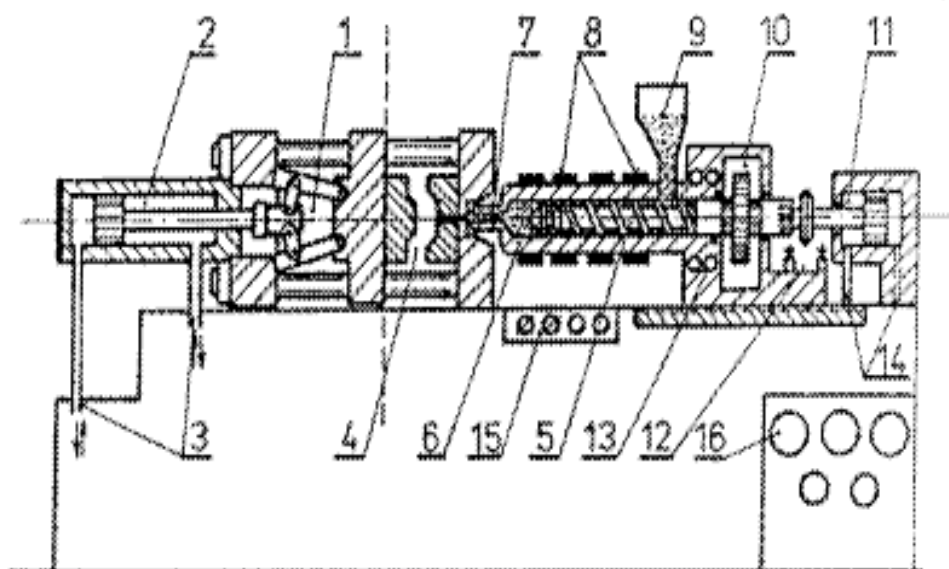
Vstřikování je nejrozšířenějším způsobem výroby požadovaných dílů z plastů. Vyznačuje se poměrně složitým fyzikálním procesem, na kterém se podílí polymer, vstřikovací stroj a forma [39]. Je to způsob tváření polymerních materiálů, při kterém je plast roztaven v tavící komoře a tavenina plastu je vstříknuta vysokou rychlostí do uzavřené tvarové dutiny kovové formy, kde hmota ochlazením ztuhne ve finální výrobek [17], [37], [40].

4.1 Vstřikovací stroje

První vstřikovací stroje, které byly použity pro vstřikování plastů již z počátku 20. století, byly stroje **pístové**. Jejich princip byl převzat z lití roztavených kovů pod tlakem. Granulát polymeru je protlačován vstřikovacím pístem tavící komorou. Přitom je intenzivně zahříván vnějším teplem, až přejde do plastického stavu [17], [37]. Pístové vstřikovací stroje jsou schopny ekonomicky pracovat jen při výrobě menších výstřiků [37].

Neustálá snaha zvyšovat produktivitu práce a zvyšovat kvalitu výstřiků zmenšováním rozptylu jejich vlastností byla jednou z hlavních příčin rychlého rozšíření **šnekových vstřikovacích strojů** [38].

Hlavní předností šnekových strojů proti pístovým je větší plastikační výkon a výborná teplotní homogenita roztaveného plastu. Ten se v komoře zdrží jen krátkou dobu, a proto je možné pracovat s vyšší teplotou taveniny. Tím se dosahuje lepší tekutosti hmoty, což umožňuje práci s nižšími vstřikovacími tlaky. Protože doba prodlevy hmoty v komoře je krátká, a to asi třikrát až pětikrát kratší než u pístových strojů, je nebezpečí tepelného rozkladu hmoty minimální [17].

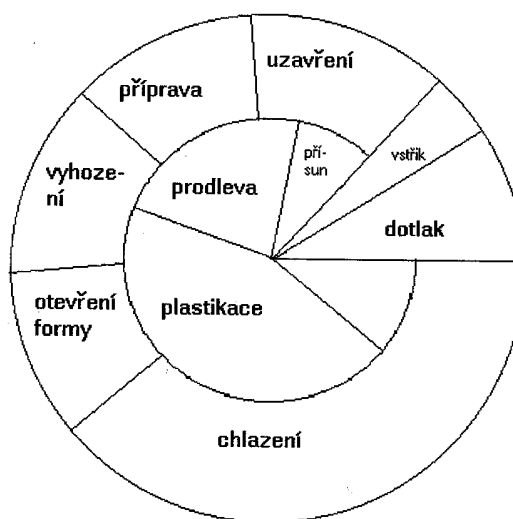


Obr. 18. Šnekový vstřikovací stroj. 1 - kloubový uzavírací mechanismus, 2 - hydraulický válec s pístem, ovládající kloubový mechanismus, 3 - přívod a odvod kapaliny od čerpadla, 4 - vstřikovací forma, 5 - šnek, 6 - tavicí komora, 7 - tryska tavicí komory, 8 - odporové topení, 9 - násypka, 10 - hydraulický motor, 11 - hydraulický válec s pístem pro axiální pohyb šneku, 12 - koncové spínače, 13 - chladicí kanály, 14 - přívod hydraulické kapaliny, 15 - ovládací panel, 16 - regulace hydraulického systému stroje [17].

4.2 Vstřikovací cyklus

Vstřikování je proces přetržitý a cyklický [17]. Základním předpokladem pro správnou funkci vstřikovacího procesu je pravidelný a správně seřízený vstřikovací cyklus [40]. Realizuje se na vstřikovacím stroji [39].

Zahrnuje 2 oblasti. Jedna se vztahuje k plastifikační jednotce, druhá k formě [40]. Jednotlivé úseky vstřikovacího cyklu trvají různě dlouho a jsou mimo jiné ovlivněny např. geometrií výstřiku a technologickými podmínkami vstřikování [17]. Během vstřikovacího cyklu lze vykonávat další operace, jako např. třídění výstřiků, drcení vtokových zbytků a zmetků apod. Jsou to operace, které mohou probíhat souběžně bez přímého vlivu na vlastní cyklus [40].



Obr. 19. Diagram časového sledu operací ve vstřikovacím cyklu [40].

Po uzavření formy dojde k přísunu vstřikovací jednotky ze které se plastikovaný materiál vstříkne do dutiny formy nastaveným tlakem při určité rychlosti [39], [40]. Doba, po kterou se dutina plní, se nazývá doba doplňování. Tavenina zůstává pod tlakem v uzavřené formě, dokud se nezačne ochlazovat. Hned potom nastoupí dotlak, který skončí zatuhnutím materiálu ve vtokovém systému [40]. Po skončení dotlaku se vstřikovací jednotka od formy oddálí a začne v ní plastikace další dávky hmoty. Po dostatečném ochlazení výstřiku se forma otevře a výstřik se vyhodí. Po očištění a úpravě formy pro další cyklus (prodleva) následuje další cyklus[39].

Ve formě probíhá chlazení. Chladicí čas je doba, po kterou je tavenina v dutině formy ochlazována bez působení vstřikovacího tlaku. Závisí na teplotě zpracovávaného plastu, tloušťce stěny výrobku. Podstatně ovlivňuje celou dobu vstřikovacího cyklu. Nelze ho neomezeně zkracovat, i když je výstřik již ochlazen. V chladicím čase musí proběhnout vrácení vstřikovací jednotky od formy, dávkování, plastikace a homogenizace plastu pro další dávku. Po dostatečném ochlazení výstřiku se forma otevře a výstřik se vyhodí. Po očištění a úpravě formy pro další cyklus (prodleva) následuje další cyklus [39].

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5 MATERIÁLY A TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY VZORKŮ

5.1 Materiály a chemikálie

5.1.1 Polypropylén

Pro experimenty byl použit izotaktický polypropylén s označením H4b, vyrobený firmou Chemopetrol Litvínov, a.s.. Index izotakticity > 97%, index toku taveniny 2,5 g/10 min (teplota 230 °C, zatížení 2,16 kg). Jedná se o nekomerční homopolymer, který je určen k výzkumným účelům. Lze ho zpracovávat všemi běžně používanými technologiemi.

5.1.2 Nukleační činidla

Za účelem přípravy vzorků se zvýšeným obsahem α modifikace byla použita činidla :

- mastek Naintsch A-3, dodavatel Luzenac Mineralwerke, Graz
- Millad 3988, dodavatel Milliken Chemical, USA
- ADK STAB NA-21, dodavatel Asahi Denka Kogyo, Japonsko
- benzoát sodný, dodavatel Palmarole Švýcarsko

5.2 Technologie přípravy vzorků

5.2.1 Míchání směsí

Nukleační činidlo, stabilizační systém Irganox B-225 (směs fenolického a fosfitového stabilizátoru) a deacidifikátor CaSt_2 byly naváženy na vahách s přesností $\pm 0,0001$ g a smíchány s práškem polypropylénu. Vzniklá směs byla intenzivně promíchána.

Poté byly směsi homogenizovány na jednošnekovém vytlačovacím stroji Brabender. Použit byl šnek 25D opatřený míchacím koncem v délce 5D. Podmínky při míchání jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1. Podmínky při míchání.

Teploty jednotlivých pásem (°C)					Otáčky šneku (ot/min)
1. pásmo	2. pásmo	3. pásmo	4. pásmo	Vytlač.hlava	
210	220	230	230	230	120

Byly připraveny směsi s použitím 4 různých nukleačních činidel o stejném hmotnostně procentuálním zastoupení. Složení směsí je uvedeno v Tab. 2.

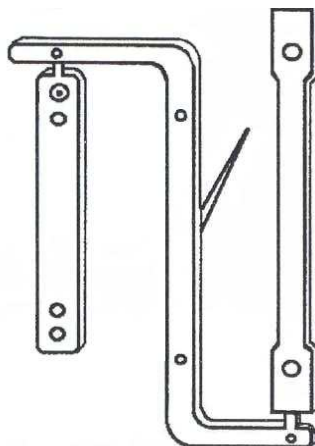
Tab. 2. Procentuální složení jednotlivých směsí (sérií).

Složka	Číslo směsi (série)				
	1.	2.	3.	4.	5.
Polypropylén	99,94	99,84	99,84	99,84	99,84
CaSt ₂	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Irganox B-225	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mastek Naintsch A-3		0,1			
Millad 3988			0,1		
ADK STAB NA-21				0,1	
Benzoát sodný					0,1

Vytlačené struny byly chlazeny ve vodní lázni a následně granulovány na granulátoru firmy Brabender.

5.2.2 Vstřikování

Z granulátu směsí polypropylénu připraveným způsobem uvedeným v kapitole 5.2.1 byla na vstřikovacím stroji Demag NC4 vstříknuta zkušební tělíska (viz Obr. 20.), jejichž rozměry jsou v souladu s normami ČSN EN ISO 527 (Plasty - Stanovení tahových vlastností), ČSN EN ISO 179 (Plasty - Stanovení rázové houževnatosti) a ČSN EN ISO 178 (Plasty - Stanovení ohybových vlastností).



Obr. 20. Výstřik se zkušebními tělesy.

Vstřikovací parametry byly pro všechny směsi stejné a jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3. Vstřikovací parametry.

Parametr	Jednotka	Hodnota
Teplota pod	$^{\circ}\text{C}$	50
Vstupní pásmo	$^{\circ}\text{C}$	190
Přechodové pásmo	$^{\circ}\text{C}$	220
Výstupní pásmo	$^{\circ}\text{C}$	230
Teplota na trysce	$^{\circ}\text{C}$	240
Teplota tavení	$^{\circ}\text{C}$	247
Teplota formy	$^{\circ}\text{C}$	53
Vstřikovací rychlost	mm / s	30
Dotlak	bar	50
Doba dotlaku	s	40
Doba chlazení	s	15

6 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

6.1 Stanovení mechanických vlastností

Ohybové a tahové vlastnosti byly stanoveny dle příslušných norem ČSN EN ISO 527 a ČSN EN ISO 178 (popsány v kapitolách 6.1.1 a 6.1.2) na univerzálním zkušebním stroji ZWICK 1456, jehož parametry jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 4. Parametry univerzálního zkušebního stroje ZWICK 1456.

Parametr	Jednotka	Hodnota
Maximální zkušební síla	kN	20
Celková výška stroje	mm	2012
Výška stroje bez podstavce	mm	1284
Maximální vrchní pracovní prostor	mm	1058
Maximální spodní pracovní prostor	mm	1094
Maximální dráha pojízdného příčnicku	mm	913
Celková šířka	mm	630
Šířka pracovního prostoru	mm	420
Celková délka stroje	mm	620
Hmotnost bez balení	kg	150
Zkušební rychlost	mm / min	0,001 - 750
Rychlost zpětného chodu pojízdného	mm / min	0,001 - 750
Přesnost zkušebních rychlostí		
rychlost	mm / min	10 100
doba měření	s	60 1
maximální odchylka	%	0,3 0,05
Rozlišení vysílaného impulsu pro příčník	mm / impuls	0,000025
Přesnost snímače polohování	impuls	+ - 2
Dovolený regulační kmitočet	Hz	0,2

6.1.1 Stanovení tahových vlastností

Za účelem stanovení tahových vlastností byla technologií vstřikování vyrobena zkušební tělesa ve tvaru oboustranné lopatky o rozměrech :

- délka $l = (150 \pm 2) \text{ mm}$
- šířka $b = (10 \pm 0,2) \text{ mm}$
- tloušťka $h = (4 \pm 0,2) \text{ mm}$

Rozměry jsou v souladu s materiálovou normou ČSN EN ISO 527 (Plasty - Stanovení tahových vlastností), ve které jsou tělesa označována 1A. Tento typ je preferován pro přímo tvářená zkušební tělesa. Tahová zkouška byla provedena na experimentálním stroji ZWICK 1456, který umožňuje přímé odečítání hodnot tahových veličin a sledování průběhu tahové křivky.

Princip zkoušky

Zkušební těleso je protahováno ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí zkoušení do jeho porušení nebo do okamžiku, kdy napětí v tahu (zatížení) nebo protažení (poměrné prodloužení) dosáhnou předem zvolené hodnoty. Během zkoušky se měří zatížení působící na těleso a prodloužení.

Počáteční vzdálenost čelistí trhačího stroje byla nastavena na 115 mm. Z každé série bylo zkoušeno 6 těles, jejich počet je v plném souladu s materiálovou normou. Zkouška probíhala rychlostí 50 mm/min. Youngův modul pružnosti E byl stanoven rychlostí 1 mm/min pomocí extenzometru. Zkouška probíhala vždy až do úplného přetržení vzorku.

6.1.2 Stanovení ohybových vlastností

Za účelem stanovení ohybových vlastností byla technologií vstřikování vyrobena zkušební tělesa ve tvaru trámku o rozměrech :

- délka $l = (80 \pm 2) \text{ mm}$
- šířka $b = (10 \pm 0,2) \text{ mm}$
- tloušťka $h = (4 \pm 0,2) \text{ mm}$

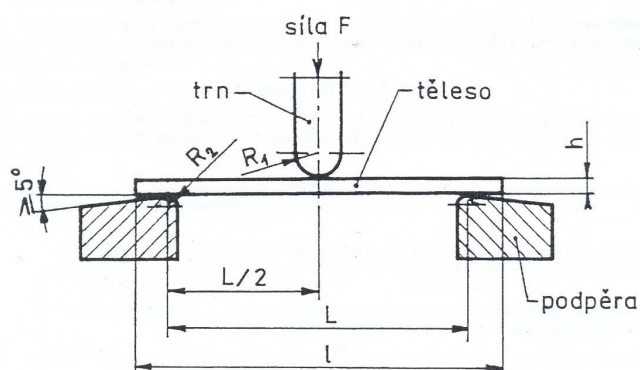
Rozměry jsou v souladu s materiálovou normou ČSN EN ISO 178 (Plasty - Stanovení ohybových vlastností). Ohybová zkouška byla provedena na zkušebním stroji ZWICK 1456, který umožňuje přímé odečítání ohybových veličin a sledování průběhu ohybové křivky.

Princip zkoušky

Zkušební těleso, podepřené jako nosník dvěma podpěrami je prohýbáno konstantní rychlostí trnem, působícím uprostřed rozpětí podpěr tak dlouho, dokud se těleso nezlomí nebo dokud deformace nedosáhne předem stanovené hodnoty. V průběhu procesu je měřena síla působící na těleso.

Poloha tělesa na začátku zkoušky je patrná z Obr. 21. - systém tzv. tříbodového uspořádání. Rozpětí podpěr bylo zvoleno tak, aby odpovídalo vztahu $L = (16 \pm 1)h$, což v našem případě odpovídá hodnotě 64 mm.

Zkouška probíhala rychlostí 20 mm/min, z každé série bylo ohýbáno 6 těles. Počet těles je v souladu s výše uvedenou normou. Předem byl stanoven i tzv. smluvní průhyb a to 30 mm. Při větším průhybu by došlo k nežádoucímu vyklouznutí tělesa z podpěr.



Obr. 21. Poloha tělesa na začátku ohybové zkoušky.

6.1.3 Stanovení rázové houževnatosti

Za účelem stanovení rázové houževnatosti byla technologií vstřikování vyrobena zkušební tělesa ve tvaru trámku o rozměrech :

- délka $l = (80 \pm 2) \text{ mm}$
- šířka $b = (10 \pm 0,2) \text{ mm}$
- tloušťka $h = (4 \pm 0,2) \text{ mm}$

Rozměry jsou v souladu s materiálovou normou ČSN EN ISO 179 (Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy). Byla provedena instrumentovaná rázová zkouška na zkušebním stroji ZWICK / ROELL 5113.

Princip zkoušky

Zkušební těleso tvaru hranolu, umístěné vodorovně na podporách, je přeráženo úderem rázového kyvadla, přičemž směr nárazu je veden středem vzdáleností mezi podporami. Během rázu se zaznamenává rázová síla.

Nosičem energie bylo kyvadlové kladivo s tuhou konstrukcí s rychlostí nárazu odpovídající vztahu $v_0 = (2,90 \pm 0,15 \text{ ms}^{-1})$. Jeho další parametry jsou uvedeny v Tab. 5.

Tab. 5. Parametry kyvadlového kladiva

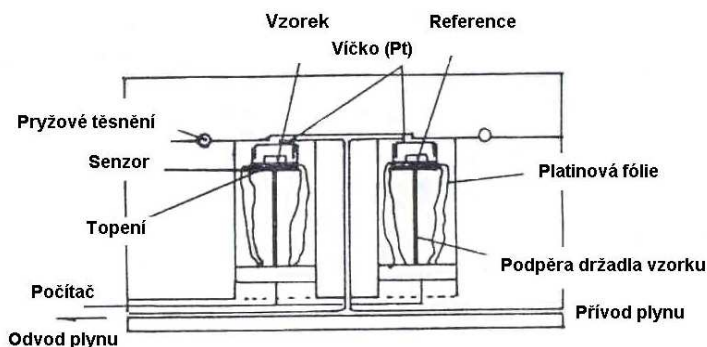
Parametr	Jednotk	Hodnota
Hmotnost kyvadla	kg	1,17
Délka kyvadla	mm	225
Úhel pádu	⁰	160
Jmenovitá energie	J	5

Bylo zkoušeno 10 těles od každé série, což je v plném souladu s materiálovou normou. Vzdálenost podpor byla nastavena na 62 mm. Zkušební tělesa nebylo nutné opatřit vrubem, vzhledem ke zkušební teplotě, která činila -20°C . Dobu mezi kondicionací a zkouškou bylo nutno zkrátit na méně než 10 sekund, aby ve zkušebním tělese nedošlo ke změně stavu materiálu a tím ke změně jeho mechanických vlastností. Temperace vzorků na požadovanou teplotu probíhala pomocí přístroje Polystat cc3, opatřeného chladícím médiem, kterým byla voda s nemrznoucí směsí. Do chladicí lázně byla umístěna kádinka s denaturovaným lihem, ve které pak po dobu 60 minut probíhala kondicionace vzorků.

6.2 Stanovení kinetiky krystalizace a fázových změn

6.2.1 DSC analýza

Diferenciální snímací kalorimetrie byla prováděna na přístroji DSC Perkin - Elmer, model Pyris 1, který je vybaven dvěma oddělenými píčkami (celami), jak je zřejmé z Obr. 22. Každá píčka je vybavena termočlánkem a odporovým topením sloužícím k udržení konstantní teploty vzorku i reference.



Obr. 22. Schématické znázornění DSC systému Perkin-Elmer.

Pomocí mikrotomu byla z vytlačené struny odřezána tělíska o hmotnosti 5 - 7 mg. Ta byla dále zvážena, vložena do DSC misek a zatablována. Používaly byly hliníkové misky Perkin-Elmer. Kalibrace byla prováděna indiem ($T_m = 156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$). Všechna DSC měření byla prováděna v atmosféře dusíku.

Vzorky s obsahem různých nukleačních činidel byly podrobeny izotermní krystalizaci s následným teplotním režimem :

- 1 minuta výdrž na teplotě $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- ohřev z teploty $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ na teplotu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
- výdrž 5 minut na teplotě $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- rychlé ochlazení z teploty $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ na teplotu krystalizace rychlostí $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Každý vzorek krystalizoval při třech různých teplotách krystalizace.

Dále byly vzorky podrobeny druhému ohřevu z 50 °C na 200 °C, rychlostí 10 °C/min, ze kterého byla zjištěna teplota tání jednotlivých píků, entalpie tání a následně vypočtena krystalinita.

6.2.2 Kinetika krystalizace

Analýza kinetiky krystalizace byla provedena na základě Avramiho rovnice (2), ve které byl zlomek nezkrytalizované fáze Θ v čase počítán podle vztahu :

$$\Theta = 1 - \frac{\int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_0^{\infty} \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} \quad (23)$$

kde první integrál je krystalizační teplo vyvinuté do času t a druhý celkové krystalizační teplo pro $t \rightarrow \infty$.

6.2.3 Krystalinita

Krystalinita ovlivňuje fyzikální vlastnosti polymeru. Krystalický polymer obsahuje dva subsystémy – krystalický a amorfni. Rozdíly v krystalické fázi jsou dány různou velikostí krystalů – např. velká povrchová energie malých krystalů přispívá k hodnotě ΔG fázové přeměny. Proto se k posouzení krystalinity využívají vlastnosti málo citlivé na entalpie tání H_m . Při kalorimetrických měřeních se předpokládá, že krystalinita (X_c) je přímo úměrná ploše pod píkem, který odpovídá teplu tání (ΔH_m), konstantou úměrnosti je teplo tání zcela krystalického materiálu (ΔH_m^0), které ovšem musí být hodnotou průměrnou vztaženou na celý interval tání. Přesnou hodnotu ΔH_m je však nutno určit kalibrací.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0(T_m)} \quad (24)$$

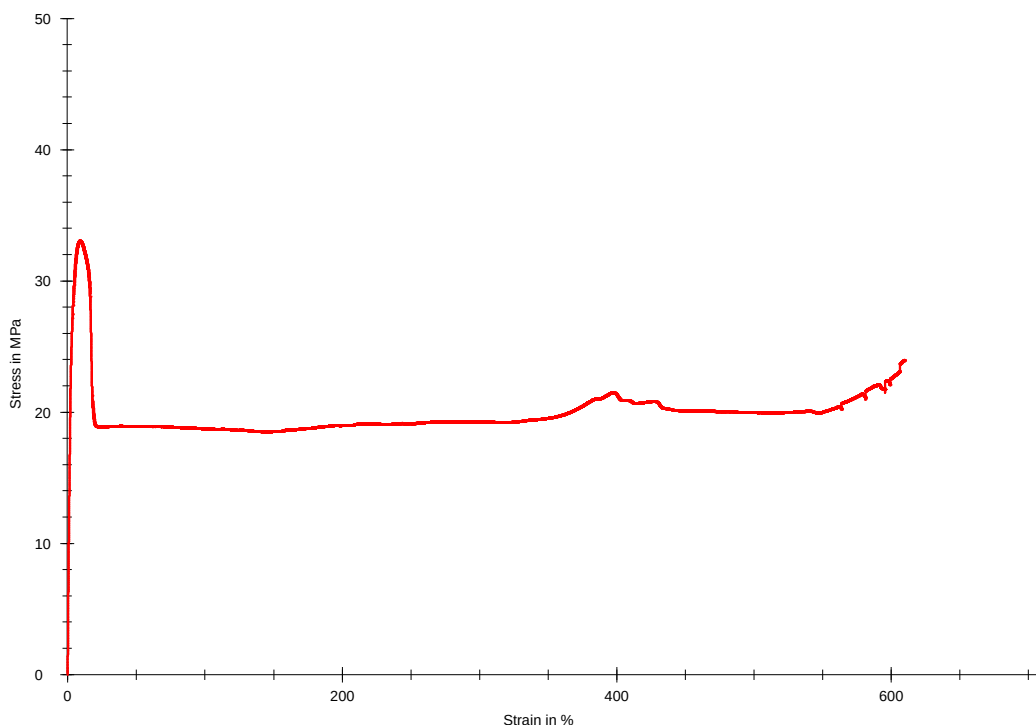
Krystalinita je počítána z druhého ohřevu (tání), u kterého je ve tvaru píku patrná odchylka oproti prvnímu ohřevu (tání), který je ovlivněn předchozí tepelnou historií polymeru.

III. VÝSLEDKY A DISKUZE

7 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

7.1 Naměřené hodnoty tahových veličin

U vzorků vyrobených technologií vstřikování (vstřikovací parametry jsou uvedeny v kapitole 5.2.2) byla na univerzálním stroji ZWICK 1456 provedena tahová zkouška. Rychlost zkoušky byla 50 mm/min. Sledujeme výsledky napětí na mezi kluzu v tahu σ_K (MPa), což je první hodnota napětí, při které dochází ke zvyšování protažení bez zvyšování napětí, v našem případě je hodnota shodná s mezí pevnosti v tahu (maximálním napětím během zkoušky). Dále sledujeme poměrné prodloužení na mezi kluzu ε_K (%), což je zvětšení délky tělesa vztažené na počáteční měřenou délku, poměrné prodloužení při přetržení ε_B (%) a modul pružnosti v tahu E (MPa), což je poměr rozdílu napětí k rozdílu hodnot při 0,25 % a 0,05%-ní deformaci. Vzorová křivka ze softwaru trhačího stroje ZWICK 1456 je uvedena na Obr. 23. Výsledky měření jsou vyneseny do Tab. 6. - Tab. 10. Hodnoty označené hvězdičkou (*) nebyly z důvodu snížení vlivu náhodné chyby zahrnuty do výpočtu aritmetického průměru.



Obr. 23. Vzorová tahová křivka získaná ze softwaru stroje ZWICK 1456 pro vzorek ze série 1 : PP bez nukleačního činidla.

Tab. 6. Naměřené hodnoty tahových veličin pro sérii 1 : PP bez nukleačního činidla.

	h (mm)	b (mm)	σ_K (MPa)	ϵ_K (%)	ϵ_B (%)	E (MPa)
1.	3,97	10,12	33,1	8,5	606	1447
2.	3,97	10,11	32,9	8,7	599	1421
3.	3,98	10,11	33,0	8,7	610	1457
4.	3,95	10,09	33,1	8,6	588	1379
5.	3,94	10,09	33,5	8,6	564	1376
6.	3,96	10,10	33,3	8,7	581	1406
ϕ	(3,96 $\pm$ 0,01)	(10,10 $\pm$ 0,0)	(33,1 $\pm$ 0,2)	(8,6 $\pm$ 0,1)	(591 $\pm$ 17)	(1414 $\pm$ 34)

Tab. 7. Naměřené hodnoty tahových veličin pro sérii 2: PP + 0,1% mastek Naintsch A-3.

	h (mm)	b (mm)	σ_K (MPa)	ϵ_K (%)	ϵ_B (%)	E (MPa)
1.	3,94	10,08	35,8	8,1	279	1572
2.	3,97	10,10	35,3	8,1	292	1668
3.	3,96	10,11	35,3	8,0	273	1737
4.	3,95	10,12	35,7	8,0	296	1706
5.	3,97	10,10	35,5	7,9	311	1717
6.	3,94	10,04	35,7	8,0	248	1502
ϕ	(3,96 $\pm$ 0,01)	(10,09$\pm$0,03)	(35,5 $\pm$ 0,2)	(8,0 $\pm$ 0,1)	(283 $\pm$ 22)	(1650 $\pm$ 94)

Tab. 8. Naměřené hodnoty tahových veličin pro sérii 3 : PP + 0,1% Millad 3988.

	h (mm)	b (mm)	σ_K (MPa)	ϵ_K (%)	ϵ_B (%)	E (MPa)
1.	3,98	10,12	35,4	7,9	214	1703
2.	3,97	10,10	35,6	8,2	238	1502
3.	3,97	10,12	35,4	7,9	164	1648
4.	3,94	10,10	35,7	7,9	159	1518
5.	3,93	10,06	35,9	8,1	285	1517
6.	3,97	10,10	35,4	7,9	269	1655
ϕ	(3,96 $\pm$ 0,02)	(10,10$\pm$0,02)	(35,6 $\pm$ 0,1)	(8,0 $\pm$ 0,1)	(222 $\pm$ 53)	(1590 $\pm$ 88)

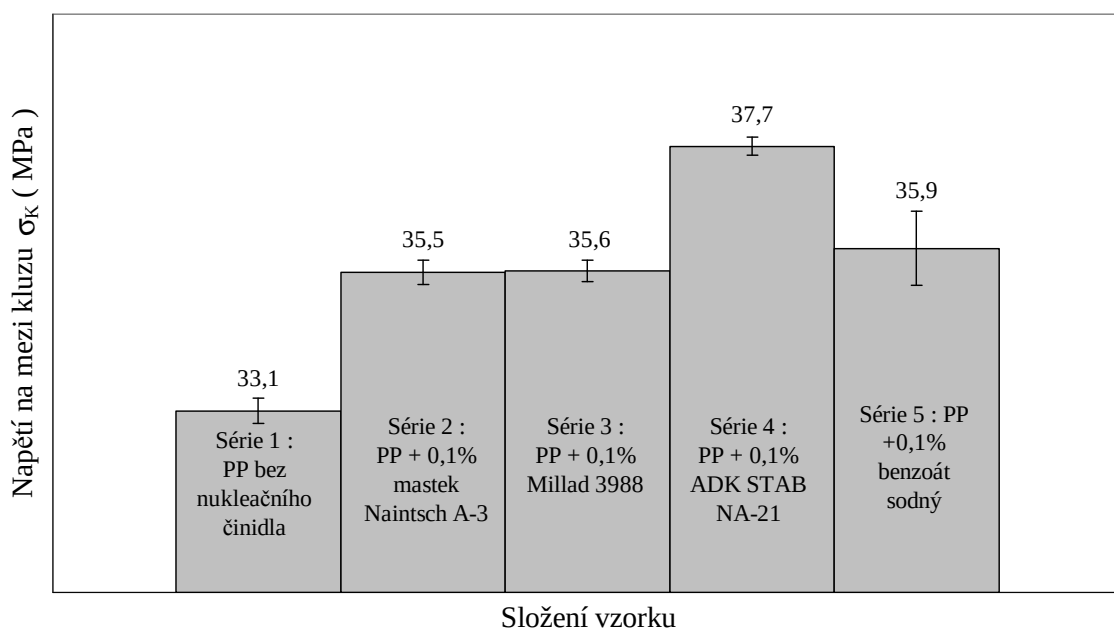
Tab. 9. Naměřené hodnoty tahových veličin pro sérii 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-21.

	h (mm)	b (mm)	σ_K (MPa)	ϵ_K (%)	ϵ_B (%)	E (MPa)
1.	3,98	10,10	37,5	6,9	64	1872
2.	3,97	10,10	37,8	7,0	69	1824
3.	3,97	10,12	37,6	6,9	51	1882
4.	3,96	10,09	37,8	6,9	53	1800
5.	3,95	10,08	37,9	6,9	54	1707
6.	3,98	10,10	37,7	6,9	45	1857
ϕ	(3,97 ± 0,01)	(10,10±0,01)	(35,7 ± 0,2)	(6,9 ± 0,0)	(56 ± 9)	(1824 ± 65)

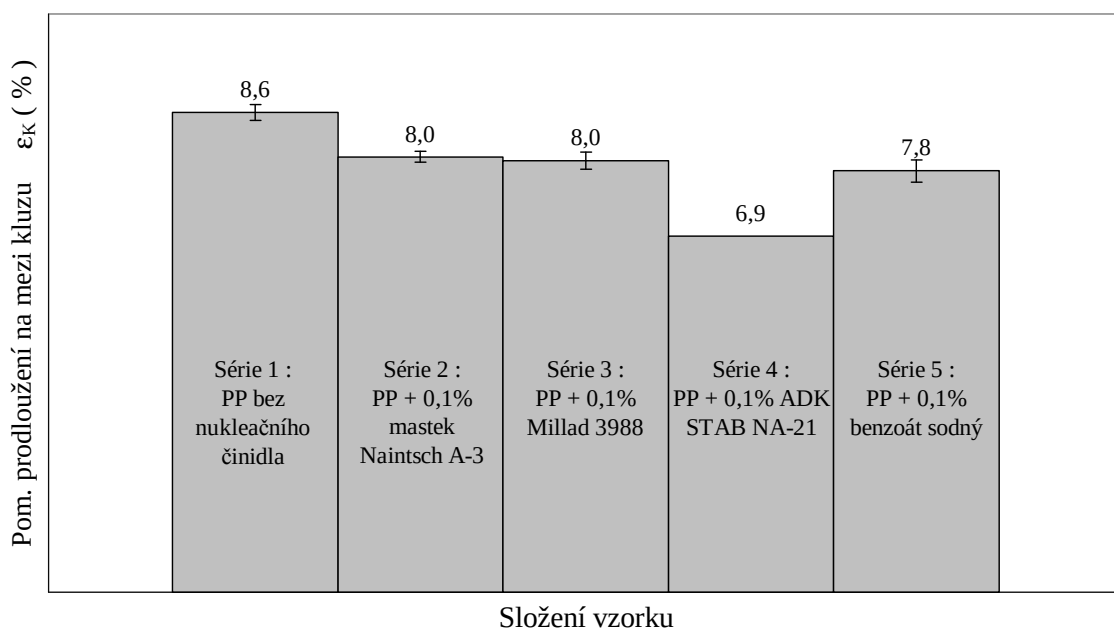
Tab. 10. Naměřené hodnoty tahových veličin pro sérii 5 : PP + 0,1% benzoát sodný.

	h (mm)	b (mm)	σ_K (MPa)	ϵ_K (%)	ϵ_B (%)	E (MPa)
1.	3,98	10,10	37,5	6,9	64	1872
2.	3,97	10,10	37,8	7,0	69	1824
3.	3,97	10,12	37,6	6,9	51	1882
4.	3,96	10,09	37,8	6,9	53	1800
5.	3,95	10,08	37,9	6,9	54	1707
6.	3,98	10,10	37,7	6,9	45	1857
ϕ	(3,96 ± 0,01)	(10,10±0,01)	(35,9 ± 0,6)	(7,8 ± 0,2)	(256 ± 20)	(1635 ± 87)

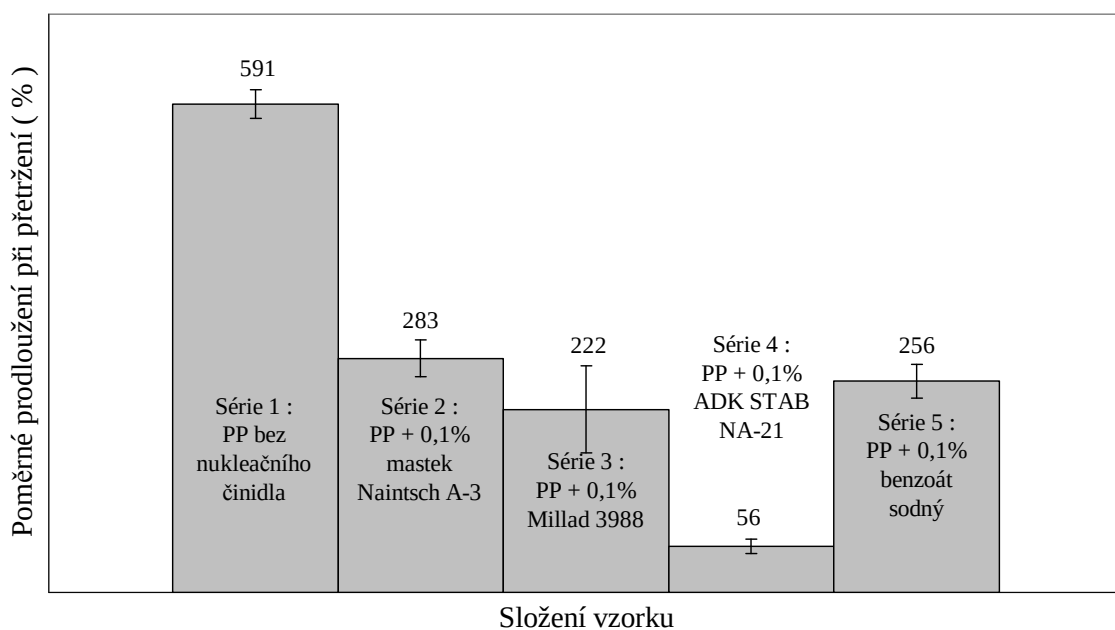
Následující obrázky (Obr. 24. - Obr. 27.) jsou přehledným shrnutím modulu pružnosti v tahu E (MPa), napětí na mezi kluzu σ_K (MPa) a poměrného prodloužení při přetržení ϵ_B (%) v závislosti na složení vzorku, resp. druhu použitého nukleačního činidla. Směrodatná odchylka je vždy vyznačena svislou úsečkou.



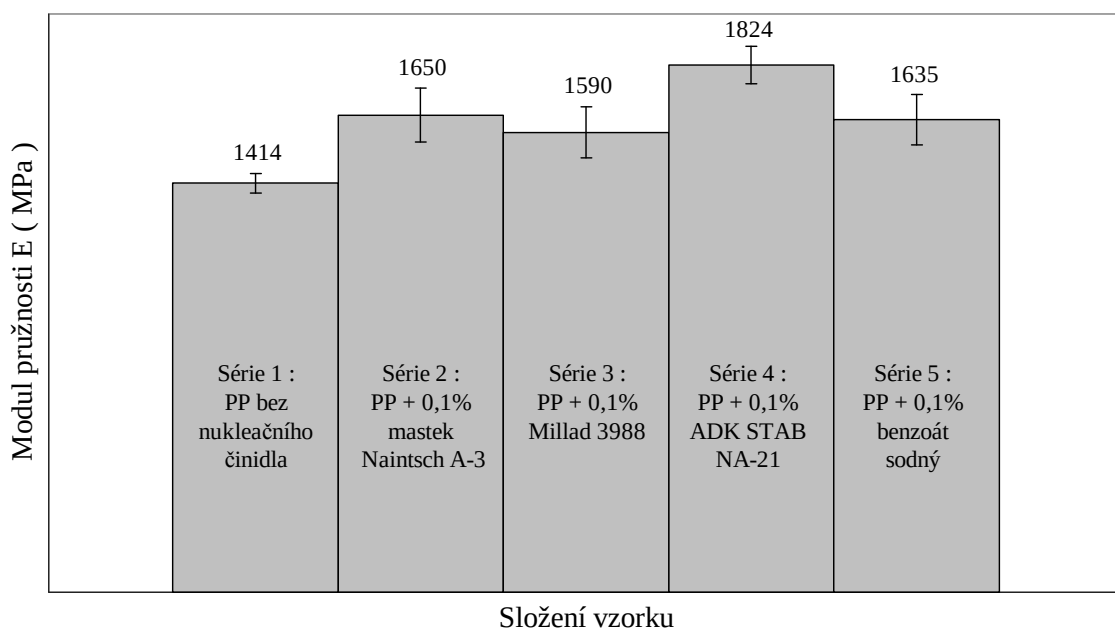
Obr. 24. Závislost napětí na mezi kluzu σ_K (MPa) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).



Obr. 25. Závislost poměrného prodloužení na mezi kluzu ϵ_K (%) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).



Obr. 26. Závislost poměrného prodloužení při přetržení ε_B (%) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).



Obr. 27. Závislost modulu pružnosti E (MPa) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).

7.2 Naměřené hodnoty ohybových veličin

U vzorků vyrobených technologií vstřikování (vstřikovací parametry jsou popsány v kapitole 5.2.2) byla provedena ohybová zkouška na univerzálním zkušebním stroji ZWICK 1456. Sledujeme výsledky pevnosti v ohybu σ_0 (MPa), což je maximální napětí v ohybu, dále deformace ohybem ϵ_F (%), což je poměrná změna délky elementu vnějšího povrchu tělesa uprostřed rozpětí podpěr a modulu pružnosti v ohybu E_0 (MPa), což je poměr rozdílu napětí k rozdílu hodnot při 0,25 % a 0,05%-ní deformaci. Výsledky měření ohybových vlastností jednotlivých sérií jsou uvedeny v Tab. 11. - Tab. 15.

Tab. 11. Naměřené hodnoty pevnosti v ohybu, deformace ohybem a modulu pružnosti v ohybu pro sérii 1 : PP bez nukleačního činidla.

	h (mm)	b (mm)	σ_0 (MPa)	ϵ_F (%)	E_0 (MPa)
1.	3,96	10,09	50,2	7,1	1663
2.	3,97	10,12	49,8	6,9	1758
3.	3,94	10,06	49,8	7,2	1700
4.	3,95	10,10	50,1	6,9	1680
5.	3,98	10,07	49,7	7,1	1625
6.	3,96	10,08	50,6	7,2	1688
ϕ	(3,96 $\pm$ 0,01)	(10,09 $\pm$ 0,02)	(50,0 $\pm$ 0,3)	(7,1 $\pm$ 0,1)	(1686 $\pm$ 40)

Tab. 12. Naměřené hodnoty pevnosti v ohybu, deformace ohybem a modulu pružnosti v ohybu pro sérii 2: PP + 0,1% mastek Naintsch A-3.

	h (mm)	b (mm)	σ_0 (MPa)	ϵ_F (%)	E_0 (MPa)
1.	3,98	10,12	55,1	7,2	1845
2.	3,96	10,09	54,6	6,9	1896
3.	3,94	10,06	54,6	7,1	1874
4.	3,95	10,05	55,0	6,9	1869
5.	3,95	10,09	55,2	6,8	1829
6.	3,94	10,10	54,9	7,0	1888
ϕ	(3,95 $\pm$ 0,01)	(10,09 $\pm$ 0,02)	(54,9 $\pm$ 0,2)	(7,0 $\pm$ 0,1)	(1867 $\pm$ 24)

Tab. 13. Naměřené hodnoty pevnosti v ohybu, deformace ohybem a modulu pružnosti v ohybu pro sérii 3: PP + 0,1% Millad 3988.

	h (mm)	b (mm)	σ_o (MPa)	ϵ_F (%)	E_o (MPa)
1.	3,96	10,10	54,6	7,0	1859
2.	3,97	10,12	54,3	7,2	1825
3.	3,97	10,13	54,2	7,1	1842
4.	3,98	10,10	54,8	6,9	1873
5.	3,96	10,12	54,0	7,0	1836
6.	3,97	10,10	53,9	7,0	1848
ϕ	(3,97 $\pm$ 0,01)	(10,11 $\pm$ 0,01)	(54,3 $\pm$ 0,3)	(7,0 $\pm$ 0,1)	(1847 $\pm$ 16)

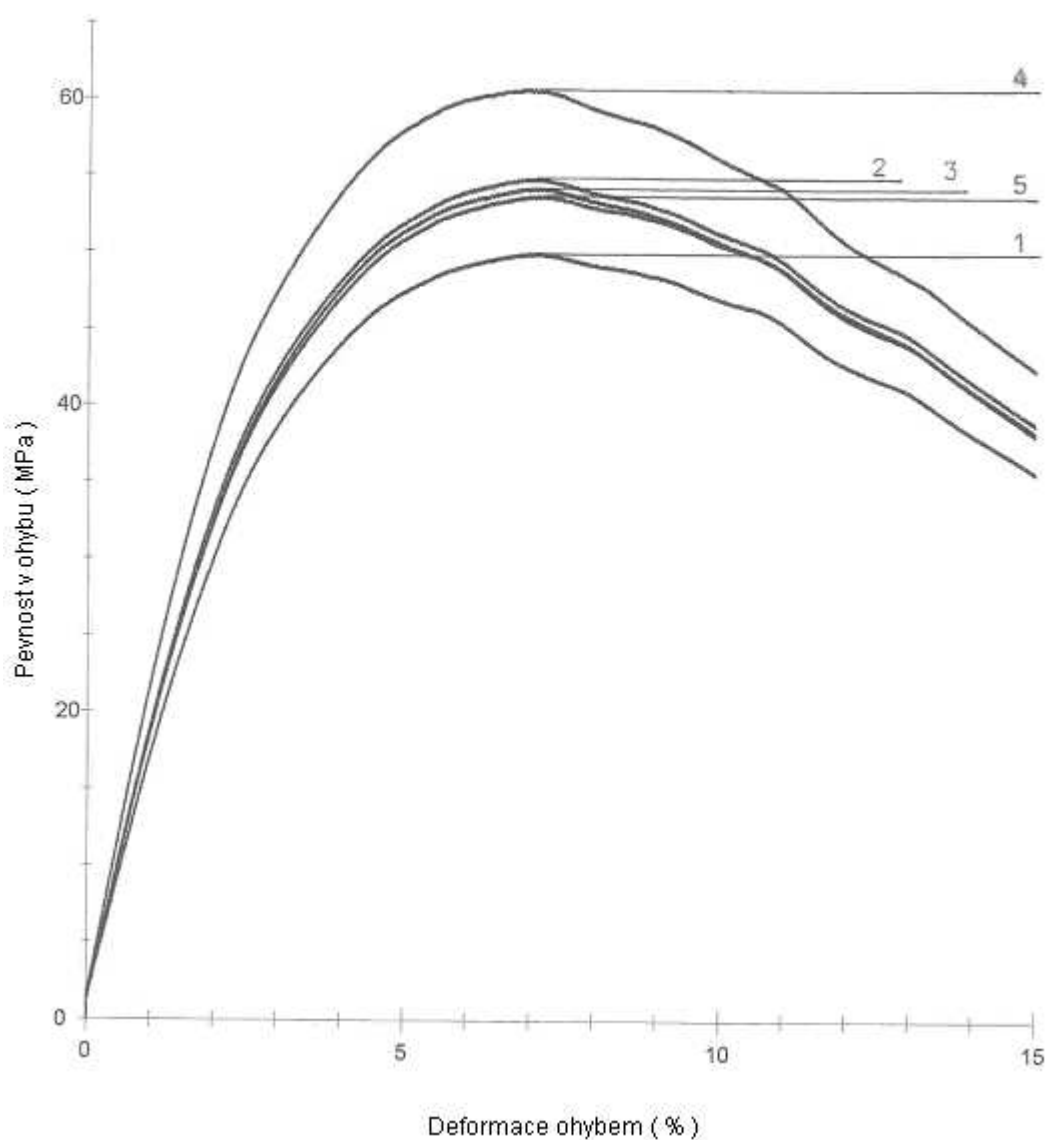
Tab. 14. Naměřené hodnoty pevnosti v ohybu, deformace ohybem a modulu pružnosti v ohybu pro sérii 4: PP + 0,1% ADK STAB NA-21.

	h (mm)	b (mm)	σ_o (MPa)	ϵ_F (%)	E_o (MPa)
1.	3,96	10,10	61,1	6,8	2157
2.	3,95	10,08	60,4	6,7	2185
3.	3,98	10,08	61,0	7,0	2150
4.	3,97	10,10	60,8	7,1	2178
5.	3,96	10,09	60,6	7,0	2144
6.	3,96	10,08	60,5	7,0	2174
ϕ	(3,96 $\pm$ 0,01)	(10,09 $\pm$ 0,01)	(60,7 $\pm$ 0,3)	(6,9 $\pm$ 0,1)	(2165 $\pm$ 15)

Tab. 15. Naměřené hodnoty pevnosti v ohybu, deformace ohybem a modulu pružnosti v ohybu pro sérii 5 : PP + 0,1% benzoát sodný.

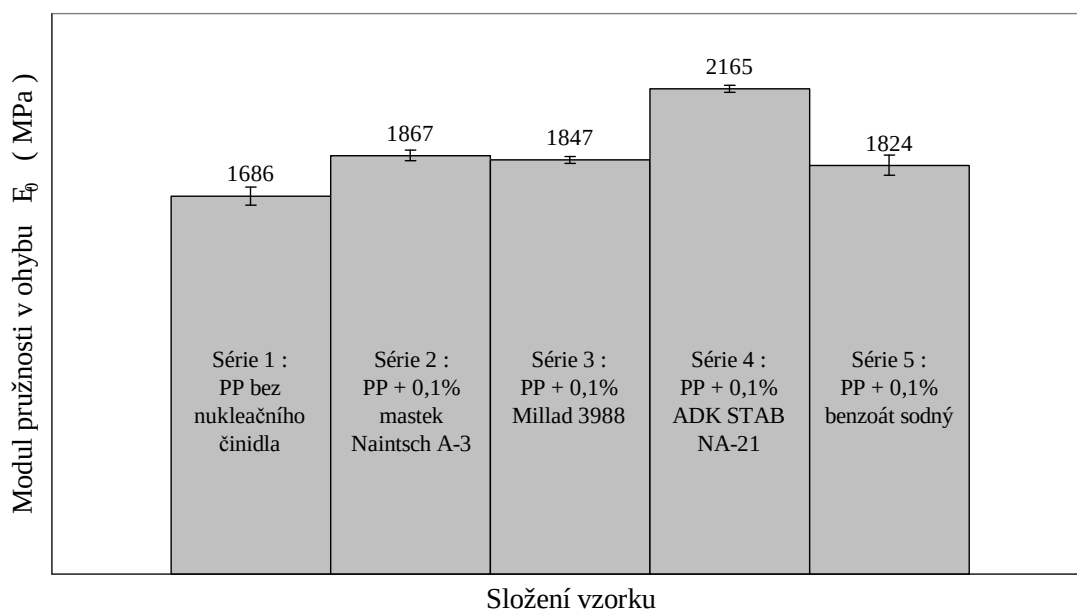
	h (mm)	b (mm)	σ_o (MPa)	ϵ_F (%)	E_o (MPa)
1.	3,95	10,09	54,2	7,3	1885
2.	3,95	10,11	53,7	7,2	1749
3.	3,96	10,11	53,8	7,1	1831
4.	3,96	10,10	53,5	7,0	1813
5.	3,95	10,09	53,6	7,3	1794
6.	3,96	10,08	53,9	7,4	1870
ϕ	(3,96 $\pm$ 0,01)	(10,10 $\pm$ 0,01)	(53,8 $\pm$ 0,2)	(7,2 $\pm$ 0,1)	(1824 $\pm$ 46)

Na Obr. 28. jsou znázorněny průměrné hodnoty ohybových křivek pro jednotlivé série, získané ze softwaru univerzálního stroje Zwick 1456. Ukazuje, že nejnižší pevnost v ohybu mají vzorky série 1 (čistý PP). Následují vzorky ze série 5 (PP + 0,1% benzoátu sodného), série 3 (PP + 0,1% Milladu 3988) a série 2 (PP + 0,1% mastek Naintsch A-3). Poslední tři zmiňované série vykazují jen malé rozdíly v mezi pevnosti v ohybu. Maximální pevnost v ohybu vykazuje série 4 (PP + 0,1% ADK STAB NA-21).

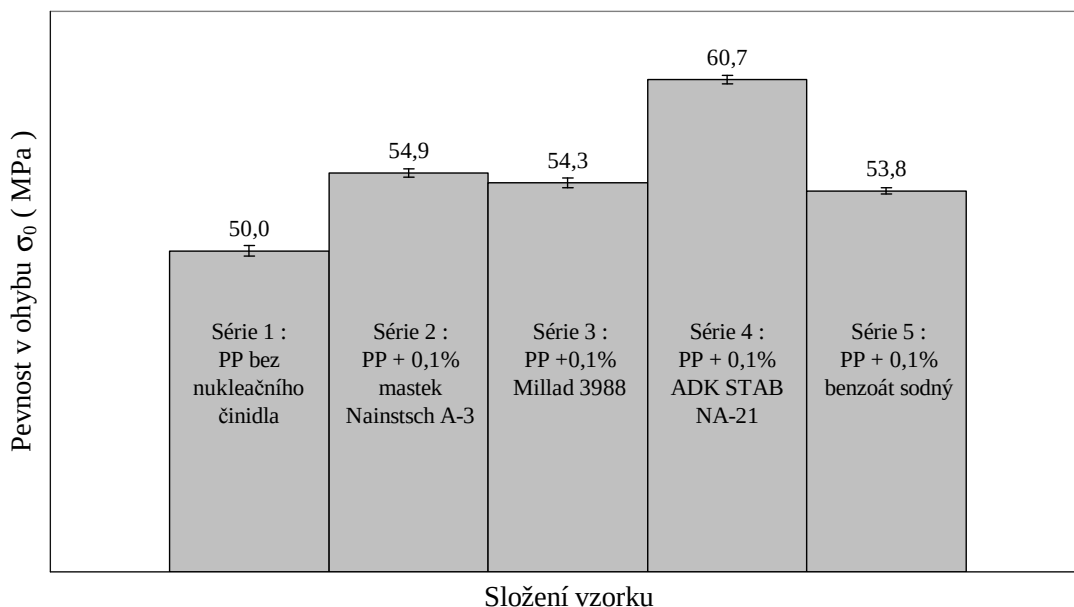


Obr. 28. Ohybové křivky získané ze softwaru stroje ZWICK. Číslice 1-5 znázorňují průměrné hodnoty jednotlivých sérií.

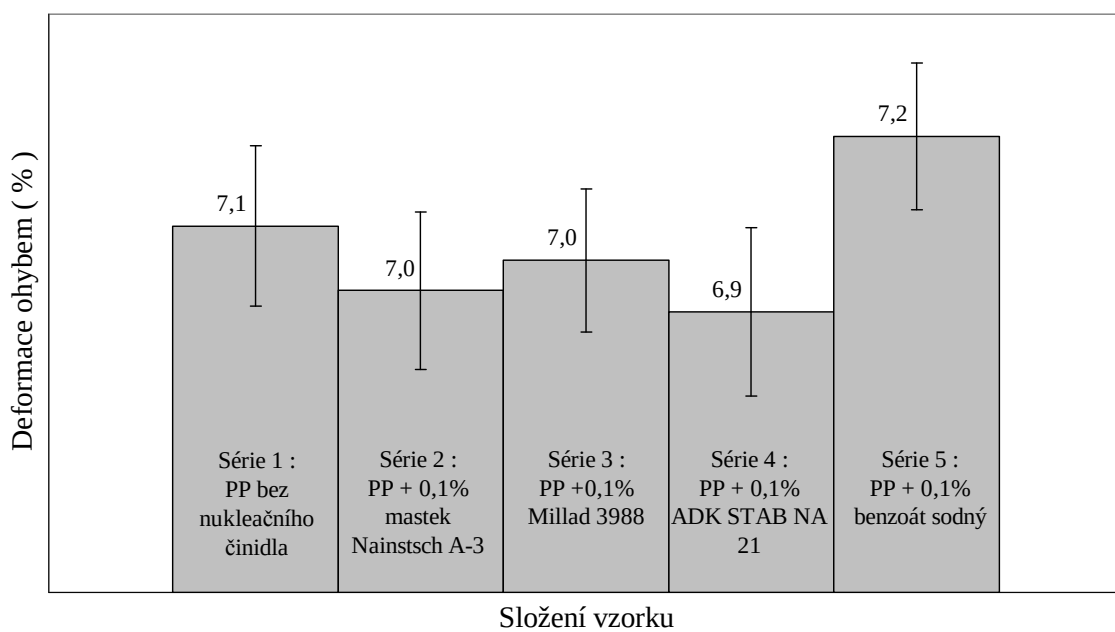
Na následujících obrázcích (Obr. 29. - Obr. 31.) jsou vyneseny průměrné hodnoty sledovaných veličin v závislosti na složení vzorku (použitým nukleačním činidlem). Směrodatná odchylka je vyznačena svislou úsečkou.



Obr. 29. Závislost modulu pružnosti v ohybu E_0 (MPa) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).



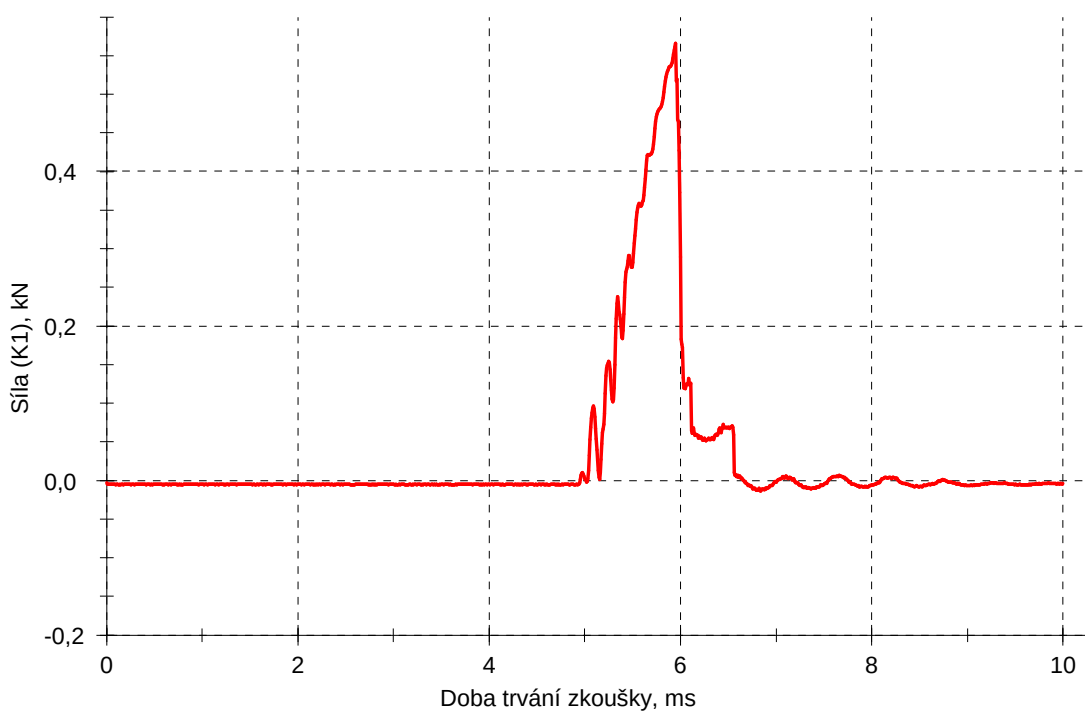
Obr. 30. Závislost pevnosti v ohybu σ_0 (MPa) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).



Obr. 31. Závislost deformace ohybem (při maximálním napětí) ε_F (%) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).

7.3 Naměřené hodnoty rázových veličin

U vzorků vyrobených technologií vstřikování (vstřikovací parametry jsou popsány v kapitole 5.2.2) byla provedena instrumentovaná rázová zkouška metodou Charpy. Zkušební teplota činila -20°C , doba mezi kondicionací a zkouškou nebyla delší než 6 sekund. Sledujeme výsledky maximální rázové síly F (N), což je síla, vyvinutá břitem na zkušební těleso, průhybu při maximální rázové síle y (mm), rychlosti nárazu břitu kyvadla v_0 (m/s), rázové energie w (J), tedy energie spotřebované ke zrychlení, deformaci a k případnému přeražení zkušebního tělesa během průhybu a výsledky rázové houževnatosti Charpy a_n (kJ/m^2), tedy rázové energie při přeražení, vztažené na počáteční průřez ve středu zkušebního tělesa bez vrubu. Vzorová křivka získaná ze softwaru stroje ZWICK / ROELL 5113 je uvedena na Obr. 32.



Obr. 32. Vzorová křivka průběhu instrumentované rázové zkoušky metodou Charpy získaná ze softwaru stroje ZWICK / ROELL 5113.

V Tab. 16. - Tab. 20. jsou uvedeny naměřené hodnoty rázových veličin. Hodnoty označené hvězdičkou (*) nebyly z důvodu snížení vlivu náhodné chyby zahrnuty do výpočtu aritmetického průměru.

Tab. 16. Naměřené hodnoty rázových veličin pro sérii 1 : PP bez nukleačního činidla.

Průměrná tloušťka vzorků je $b = 3,96 \text{ mm}$ a šířka $h = 10,11 \text{ mm}$.

	F (N)	y (mm)	v_0 (m/s)	w (J)	a_n (kJ/m²)
1.	598	2,37	2,68	0,83	20,4 *
2.	614	1,97	2,71	0,81	17,7
3.	572	2,17	2,70	0,80	19,1
4.	556	1,70	2,75	0,75	17,2
5.	620	2,27	2,70	0,78	19,0
6.	588	2,09	2,71	0,76	17,9
7.	593	2,27	2,70	0,78	18,7
8.	572	2,28	2,71	0,74	17,8
9.	588	2,30	2,70	0,77	18,8
10.	630	1,90	2,71	0,84	18,0
ϕ	(593 $\pm$ 22)	(2,10 $\pm$ 0,21)	(2,71 $\pm$ 0,02)	(0,78 $\pm$ 0,02)	(18,2 $\pm$ 0,7)

Tab. 17. Naměřené hodnoty rázových veličin pro sérii 2 : PP + 0,1% mastek Naintsch

A-3. Průměrná tloušťka vzorků je $b = 3,95 \text{ mm}$ a šířka $h = 10,08 \text{ mm}$.

	F (N)	y (mm)	v_0 (m/s)	w (J)	a_n (kJ/m²)
1.	687 *	3,71 *	2,40 *	1,65 *	41,4 *
2.	640	2,15	2,68	0,87	20,6
3.	640	2,44	2,67	0,87	21,6
4.	646	2,54	2,63 *	0,99 *	24,3 *
5.	604	2,38	2,67	0,86	20,9
6.	593	2,35	2,68	0,84	20,2
7.	620	2,17	2,69	0,84	19,9
8.	625	2,26	2,68	0,84	20,5
9.	514 *	2,22	2,70	0,78	18,9
10.	640	2,18	2,69	0,80	19,4
ϕ	(623 $\pm$ 19)	(2,27 $\pm$ 0,11)	(2,68 $\pm$ 0,01)	(0,84 $\pm$ 0,06)	(20,2 $\pm$ 0,8)

Tab. 18. Naměřené hodnoty rázových veličin pro sérii 3 : PP + 0,1% Millad 3988.

Průměrná tloušťka vzorků je $b = 3,97 \text{ mm}$ a šířka $h = 10,10 \text{ mm}$.

	F (N)	y (mm)	v_0 (m/s)	w (J)	a_n (kJ/m ²)
1.	577	2,09	2,72	0,71	17,0
2.	603	1,99	2,74	0,66	15,7
3.	550	1,99	2,74	0,65	15,2
4.	561	1,99	2,75	0,63	15,0
5.	577	2,13	2,72	0,72	17,2
6.	561	2,01	2,73	0,67	16,0
7.	587	1,94	2,73	0,70	16,2
8.	619	2,19	2,71	0,75	18,2
9.	608	2,15	2,70	0,80	18,8
10.	561	1,97	2,74	0,70	16,6
ϕ	(580 $\pm$ 23)	(2,05 $\pm$ 0,09)	(2,73 $\pm$ 0,02)	(0,70 $\pm$ 0,05)	(16,6 $\pm$ 1,3)

Tab. 19. Naměřené hodnoty rázových veličin pro sérii 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-

21. Průměrná tloušťka vzorků je $b = 3,96 \text{ mm}$ a šířka $h = 10,08 \text{ mm}$.

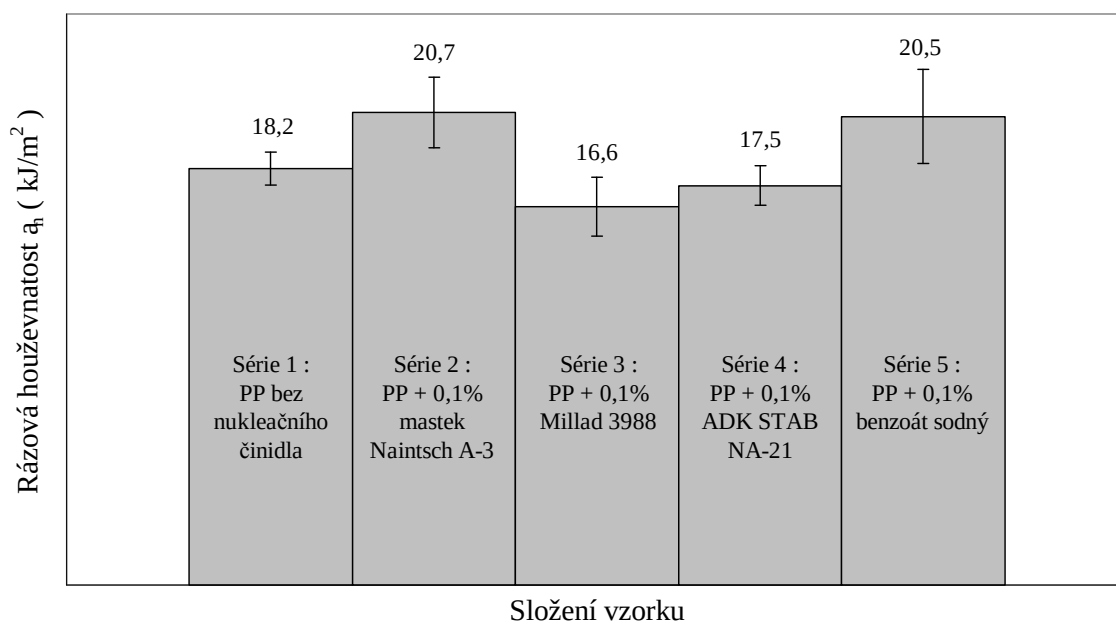
	F (N)	y (mm)	v_0 (m/s)	w (J)	a_n (kJ/m ²)
1.	629	1,24	2,78	0,77	15,5
2.	603	1,85	2,74	0,74	18,1
3.	645	2,24	2,71	0,75	18,3
4.	587	2,08	2,71	0,74	17,7
5.	582	1,86	2,74	0,71	17,3
6.	608	1,78	2,74	0,68	15,8
7.	603	1,99	2,72	0,72	17,5
8.	650	2,13	2,70	0,81	18,7
9.	598	1,79	2,73	0,72	16,8
10.	598	2,06	2,72	0,72	17,3
ϕ	(610 $\pm$ 23)	(1,90 $\pm$ 0,28)	(2,73 $\pm$ 0,02)	(0,74 $\pm$ 0,03)	(17,5 $\pm$ 0,9)

Tab. 20. Naměřené hodnoty rázových veličin pro sérii 5 : PP + 0,1% benzoát sodný.

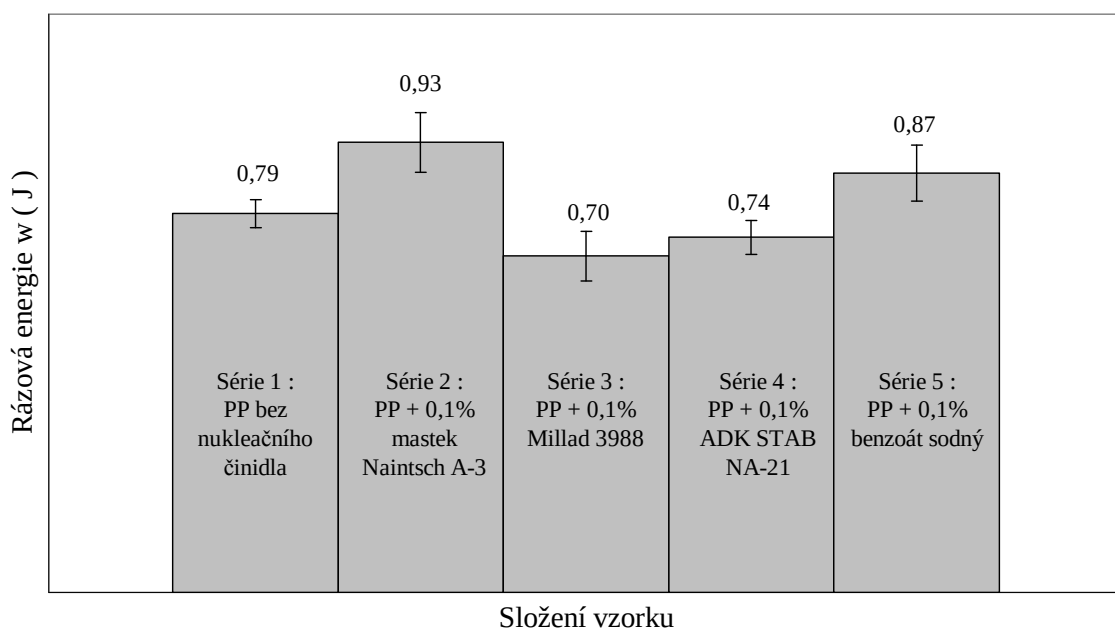
Průměrná tloušťka vzorků je $b = 3,96 \text{ mm}$ a šířka $h = 10,10 \text{ mm}$.

	F (N)	y (mm)	v_0 (m/s)	w (J)	a_n (kJ/m ²)
1.	640	1,63	2,72	0,89	18,4
2.	608	2,32	2,68	0,86	20,8
3.	661 *	2,52 *	2,64 *	0,96 *	23,2 *
4.	640 *	2,52 *	2,64 *	0,95 *	23,3 *
5.	619	2,19	2,70	0,78	18,8
6.	629	2,22	2,69	0,81	19,5
7.	603	2,24	2,69	0,86	21,1
8.	598	2,22	2,69	0,86	21,0
9.	629	1,93	2,68	0,91	20,3
10.	603	1,59	2,73	0,84	16,7
ϕ	(616 $\pm$ 15)	(2,04 $\pm$ 0,29)	(2,70 $\pm$ 0,02)	(0,85 $\pm$ 0,04)	(19,6 $\pm$ 1,5)

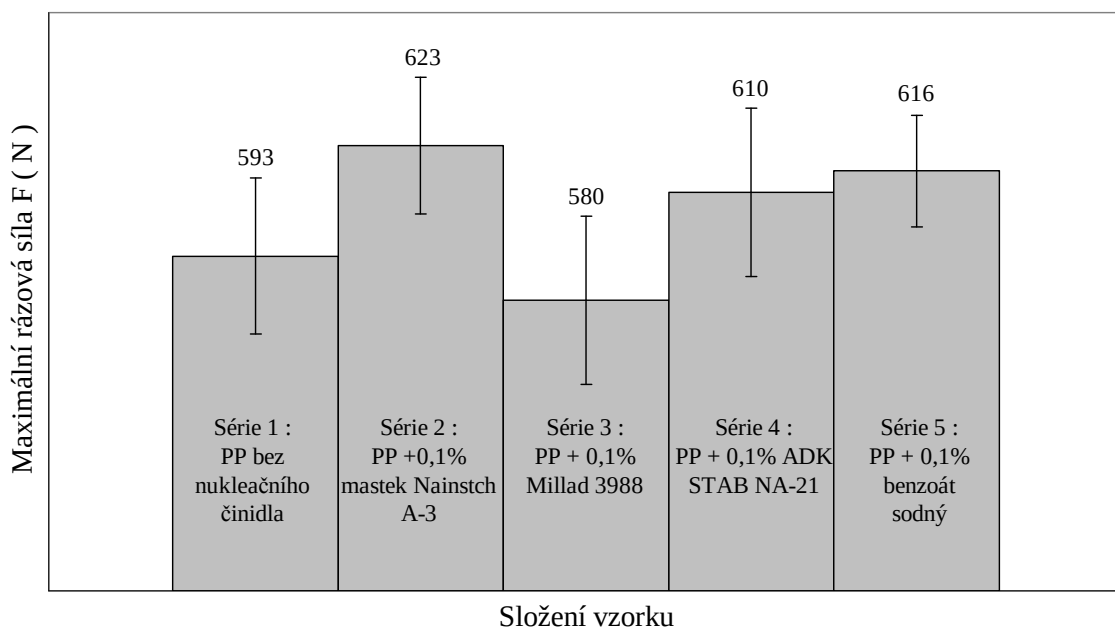
Následující obrázky (Obr. 33. - Obr. 36.) graficky přehledně znázorňují závislost jednotlivých sledovaných veličin na složení vzorku, resp. druhu použitého nukleačního činidla. Směrodatná odchylka je vždy vyznačena svislou úsečkou.



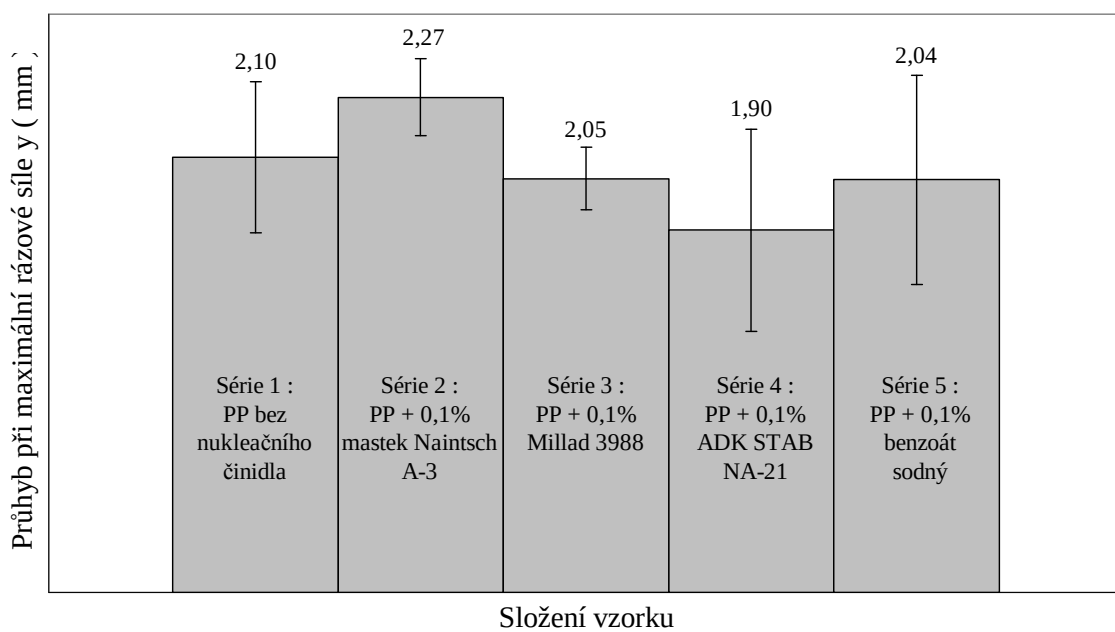
Obr. 33. Závislost rázové houževnatosti a_n (kJ/m²) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).



Obr. 34. Závislost rázové energie w (J) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).



Obr. 35. Závislost maximální rázové síly F (N) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).



Obr. 36. Závislost průhybu při maximální rázové síle y (mm) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).

8 KINETIKA KRYSTALIZACE A FÁZOVÉ ZMĚNY

8.1 DSC analýza

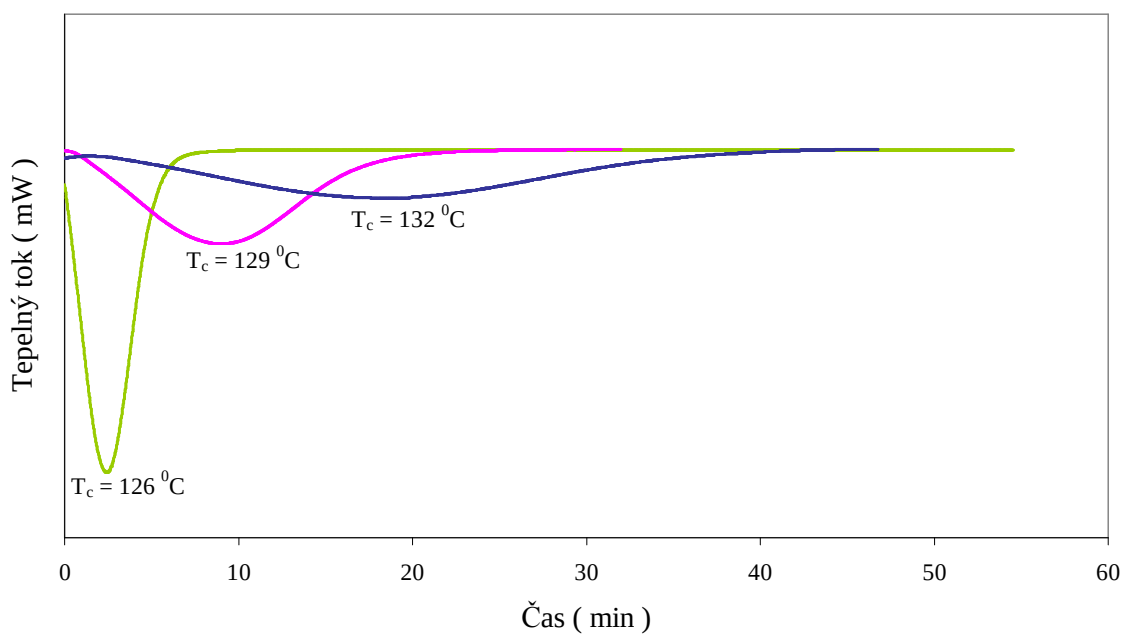
Diferenciální snímací kalorimetrie byla prováděna na přístroji DSC Perkin - Elmer, model Pyris 1, který je vybaven dvěma oddělenými píčkami (celami). Pomocí mikrotomu byla z vytlačené struny odřezána tělíska o hmotnosti 5 - 7 mg. Ta byla dále zvážena, vložena do DSC misek a zatabletována. Používány byly hliníkové misky Perkin-Elmer. Kalibrace byla prováděna indiem ($T_m = 156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$). Všechna DSC měření byla prováděna v atmosféře dusíku.

V následujících kapitolách jsou popsány výsledky izotermního procesu. U jednotlivých sérií obsahujících různá nukleační činidla sledujeme hodnoty koeficientů n a K z Avramiho rovnice, poločas krystalizace $t_{0,5}$, tepla tání, tepla krystalizace a krystalinity.

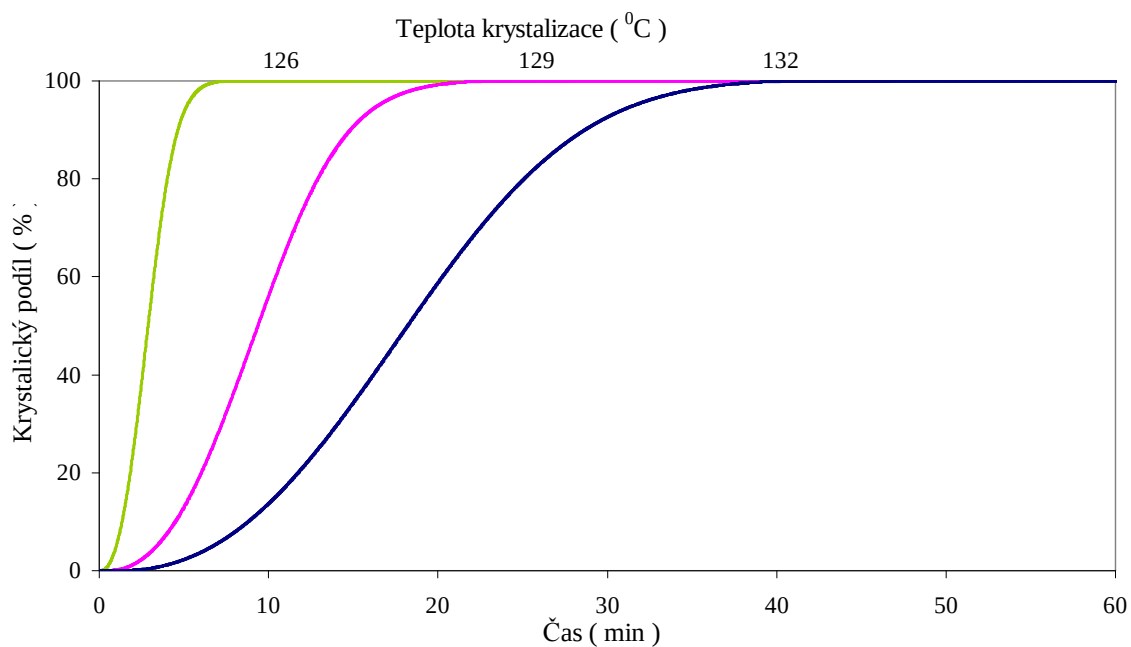
Krystalinita je počítána z druhého ohřevu (tání), u kterého je patrná odchylka ve tvaru píku oproti prvnímu ohřevu, která je způsobena předchozí tepelnou historií polymeru.

8.1.1 Série 1 : PP bez nukleačního činidla

Na Obr. 37. je zachycen vývoj tepelného toku v čase při teplotách krystalizace 126, 129 a 132 $^{\circ}\text{C}$. Je patrné, že zvýšení krystalizační teploty způsobuje narovnání, rozšíření a posun maxima exotermního píku k vyšším hodnotám. Následuje Obr. 38. vyjadřující růst krystalického podílu v čase při různých teplotách krystalizace. Z těchto závislostí byly vypočteny parametry n a K z Avramiho rovnice a odečten poločas krystalizace. Jejich hodnoty jsou vyneseny do Tab. 21.



Obr. 37. Vývoj tepelného toku v čase během izotermní krystalizace vzorků série 1 : PP bez nukleačního činidla.



Obr. 38. Zkrystalizovaný podíl v čase t vzorků série 1 : PP bez nukleačního činidla připravených při teplotách $126, 129$ a 132°C .

Tab. 21. Poločas krystalizace a konstanty vypočtené z Avramiho rovnice pro sérii 1.

$T_c (^{\circ}\text{C})$	n	K	$t_{0,5} (\text{min})$
126	2,39	$3,19 \cdot 10^{-6}$	2,9
129	2,65	$3,40 \cdot 10^{-8}$	9,4
132	2,87	$1,00 \cdot 10^{-9}$	18,2

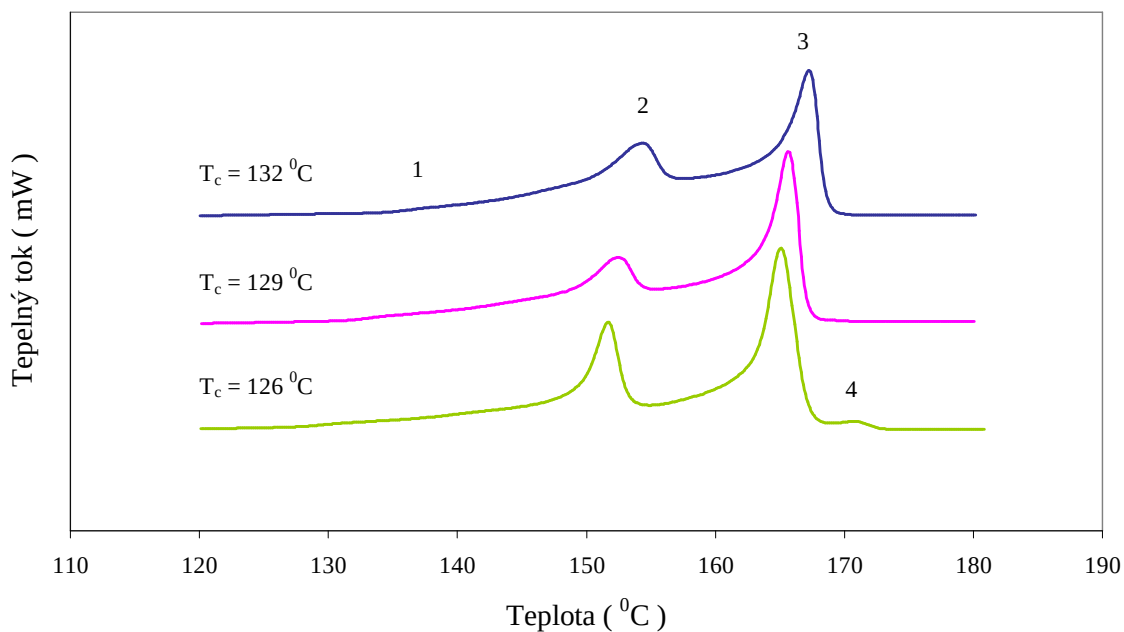
Z výše zmiňovaných obrázků a tabulky vyplývá, že exponent n nevykazuje teplotní závislost a také že není celé číslo, které by odpovídalo některému teoreticky jednoznačně přiřaditelnému typu krystalizace. Je také zřejmé, že s růstem teploty krystalizace exponenciálně roste doba krystalizace a dochází k poklesu konstanty K .

Hodnoty tepel uvolněných v průběhu tání (ΔH_m) a krystalizace (ΔH_c), teploty tání jednotlivých píků (T_m píků) a krystalinita (X_c), vypočtená z rovnice (24), jsou uvedeny v Tab. 22.

Tab. 22. Tání a krystalizace vzorků série 1 : PP bez nukleačního činidla.

T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J/g)	T_m píků ($^{\circ}\text{C}$)				ΔH_m (J/g)	X_c ($\%$)
		1.	2.	3.	4.		
132	95,500	131,296	151,755	165,110	171,060	101,985	49,3
135	102,608	134,917	152,394	165,619	-	107,708	52,0
138	92,838	137,661	154,276	167,203	-	108,205	52,3

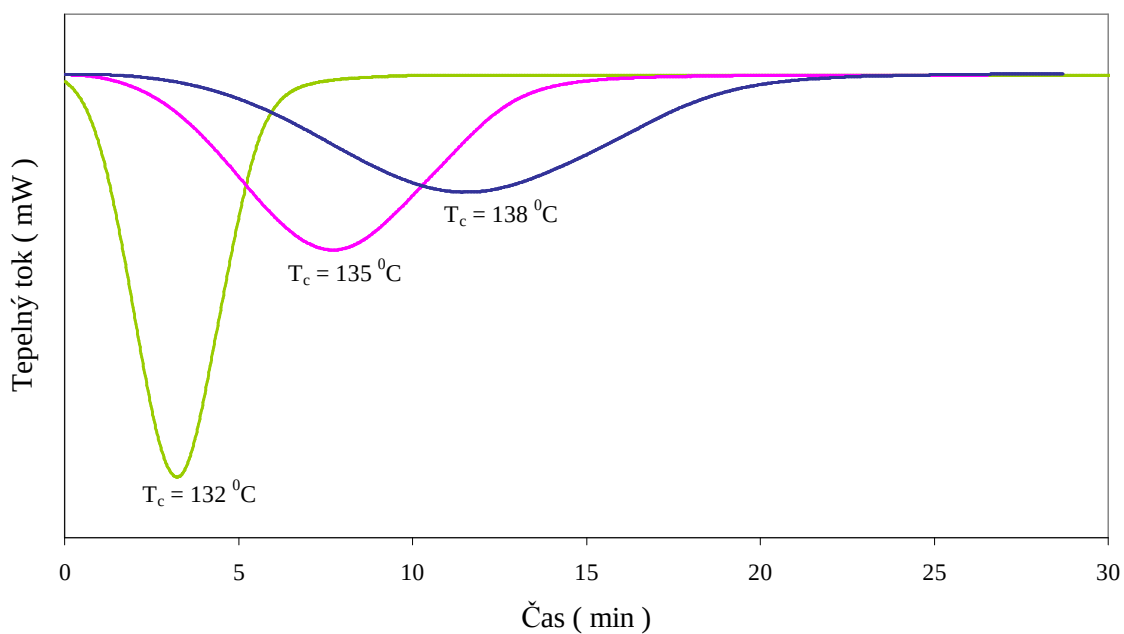
Obr. 39. zachycuje termogramy vzorků série 1 : PP bez nukleačního činidla. Při tání byly pozorovány až čtyři píky. Pík 3 odpovídá tání α -fáze, pík 2 by mohl odpovídat tání β -fáze. Malý pík 1, jehož hodnota entalpie je zanedbatelná, souvisí zřejmě s krystalizací stabilizátoru. Pík 4, pozorovaný u teploty krystalizace 126°C , souvisí zřejmě se separací materiálu na frakce s různou výškou skladu.



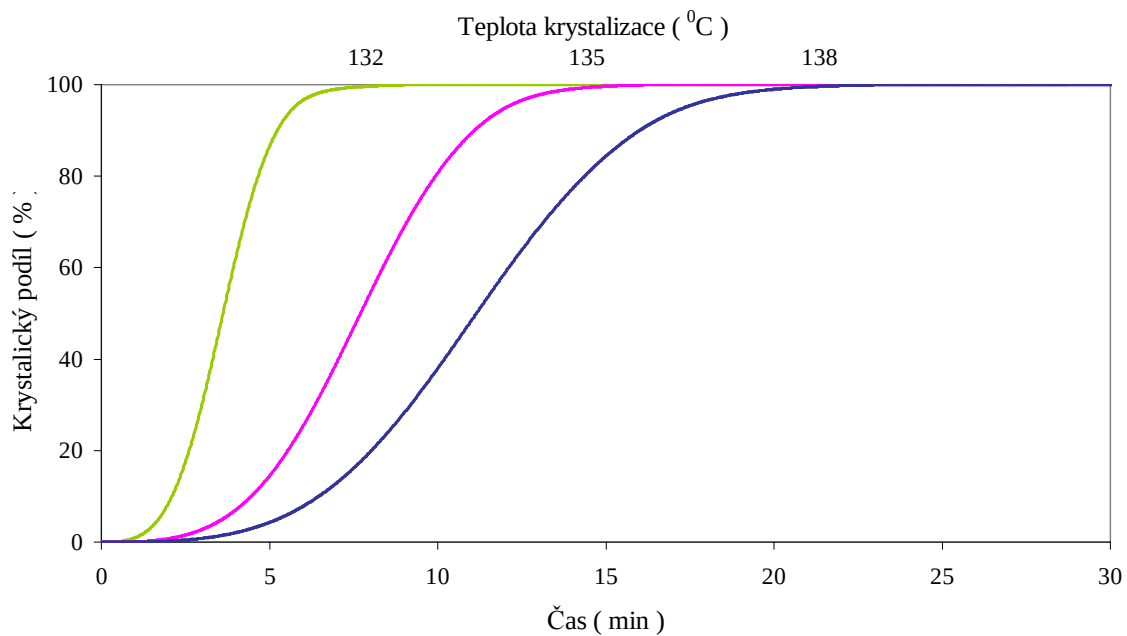
Obr. 39. Termogramy vzorků série 1 : PP bez nukleačního činidla, krystalizovaných při teplotách 126, 129 a 132 °C.

8.1.2 Série 2 : PP + 0,1 % mastek Naintsch A-3

Pro izotermní krystalizaci vzorků série 2 : PP + 0,1% mastku Naintsch A-3 byly zvoleny krystalizační teploty 132, 135 a 138 °C. Závislost vývoje tepelného toku a rostoucí krystalinity vzorků v čase je patrná z Obr. 40. a Obr. 41.



Obr. 40. Vývoj tepelného toku v čase během izotermní krystalizace vzorků série 2 : PP + 0,1% mastek Naintsch A-3.



Obr. 41. Zkrystalizovaný podíl v čase t vzorků série 2 : PP + 0,1% mastek Naintsch A-3, připravených při teplotách 132,135 a 138 $^{\circ}\text{C}$.

Tab. 23. obsahuje hodnoty poločasu krystalizace a konstant K a n vypočtených z Avramiho rovnice. Je zřejmé, že konstanta n mírně roste se zvyšující se teplotou krystalizace.

Tab. 23. Poločas krystalizace a konstanty vypočtené z Avramiho rovnice pro sérii 2.

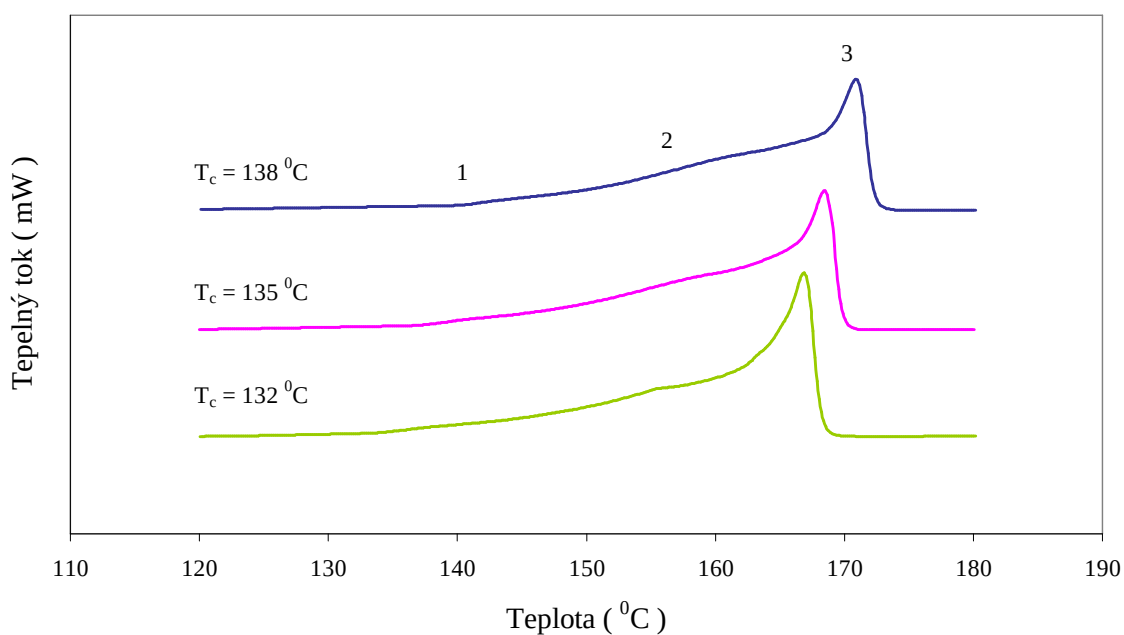
T_c (°C)	n	K	$t_{0,5}$ (min)
132	2,99	$5,90 \cdot 10^{-8}$	3,6
135	3,15	$2,00 \cdot 10^{-9}$	7,7
138	3,33	$2,65 \cdot 10^{-10}$	11,1

Hodnoty tepel uvolněných v průběhu tání (ΔH_m) a krystalizace (ΔH_c), teploty tání jednotlivých píků (T_m píků) a krystalinita (X_c), vypočtená z rovnice (24), jsou uvedeny v Tab. 24.

Tab. 24. Tání a krystalizace vzorků série 2 : PP + 0,1% mastek Naintsch A-3.

T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m píků (°C)				ΔH_m (J/g)	X_c (%)
		1.	2.	3.	4.		
132	103,682	137,500	155,47	166,87	-	108,772	52,6
135	103,655	140,370	157,68	168,53	-	110,556	53,4
138	106,337	143,440	159,86	170,84	-	113,767	55,0

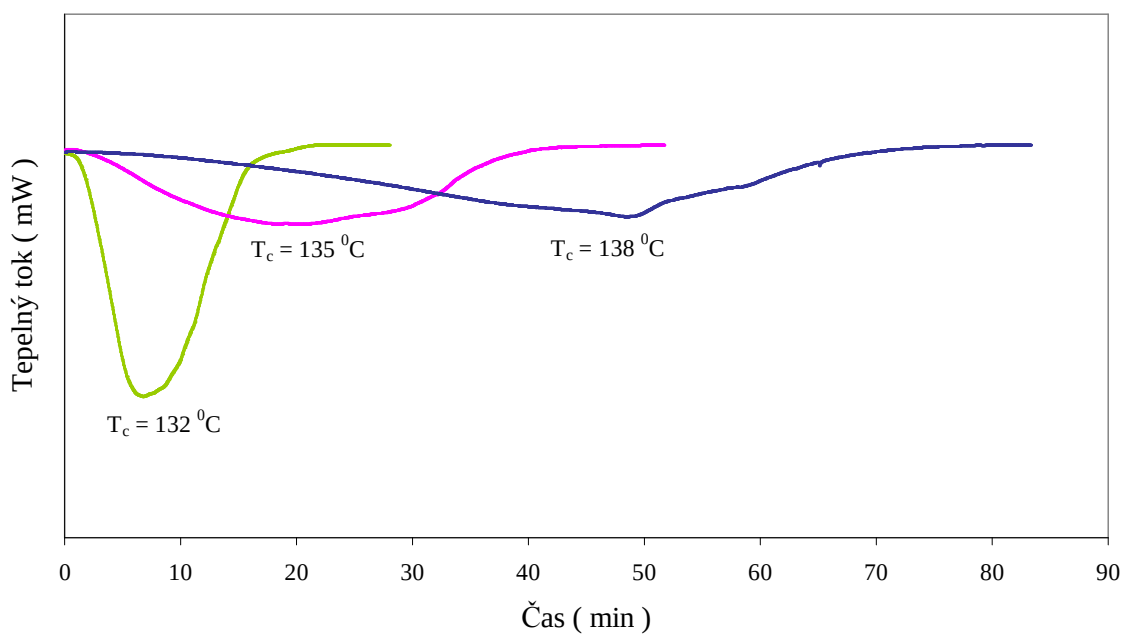
Z termogramů uvedených na Obr. 42. jsou patrné tři píky. Nejvýrazněji patrný je pík 3, který odpovídá α -fázi a jen náznak píku 2, který by mohl odpovídat β -fázi. Pík 1, mající téměř zanedbatelnou hodnotu entalpie, souvisí zřejmě s krystalizací stabilizátoru.



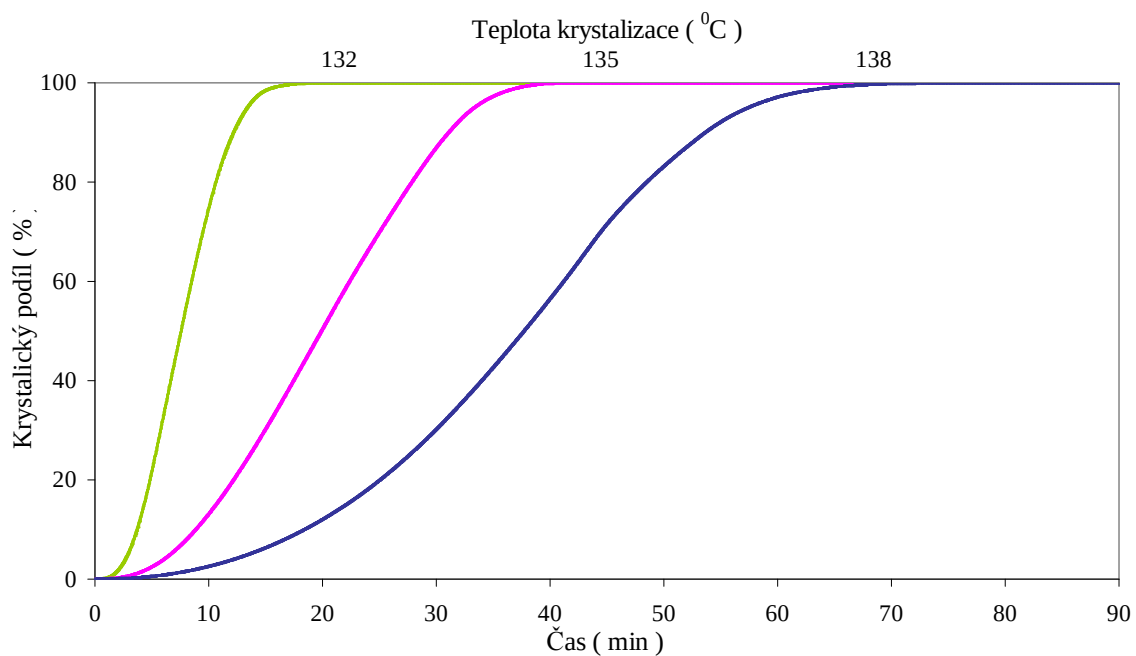
Obr. 42. Termogramy vzorků série 2 : PP + 0,1% mastek Naintsch A-3, krystalizovaných při teplotách 132, 135 a 138 $^{\circ}\text{C}$.

8.1.3 Série 3 : PP + 0,1% Millad 3988

Vývoj tepelného toku v čase během izotermní krystalizace vzorků série 3 : PP + 0,1% nukleačního činidla Millad 3988 je patrný z Obr. 43. V Tab. 25. jsou uvedeny hodnoty konstant K a n , vypočtených z Avramiho rovnice. Poločas krystalizace, uvedený ve stejné tabulce, je mnohem delší než u vzorků jiných sérií, jak je patrné také z Obr. 44.



Obr. 43. Vývoj tepelného toku v čase během izotermní krystalizace vzorků série 3 : PP + 0,1% Millad 3988.



Obr. 44. Zkrystalizovaný podíl v čase t vzorků série 3 : PP + 0,1% Millad 3988, připravených při teplotách 132,135 a 138 $^{\circ}\text{C}$.

Tab. 25. Poločas krystalizace a konstanty vypočtené z Avramiho rovnice pro sérii 3.

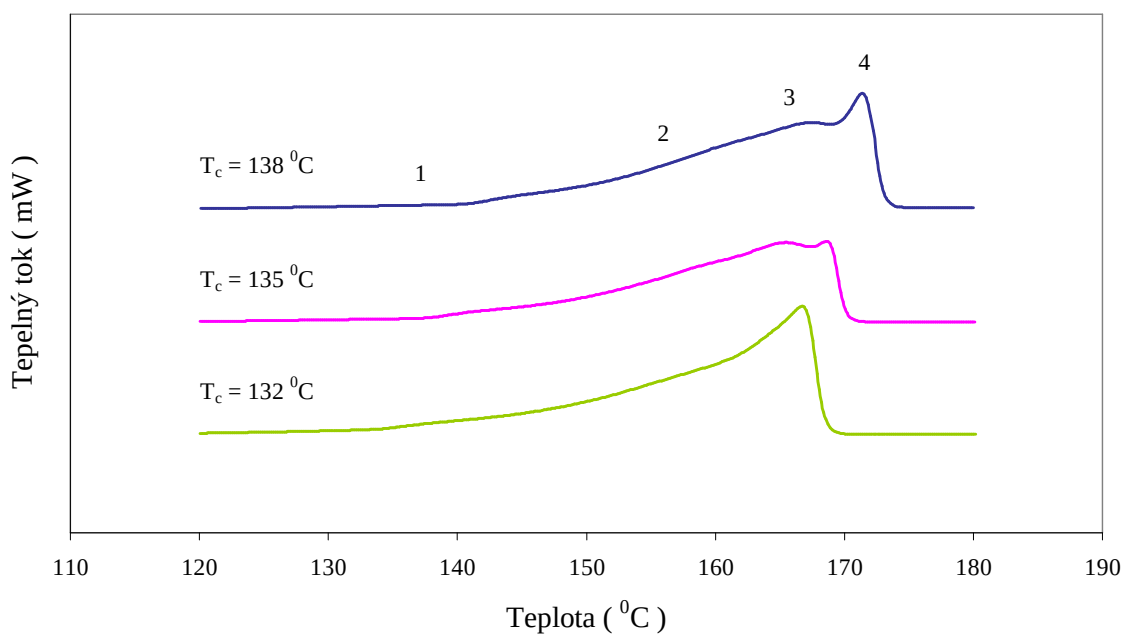
T_c (°C)	n	K	$t_{0,5}$ (min)
132	2,67	$5,4 \cdot 10^{-8}$	7,6
135	2,38	$3,2 \cdot 10^{-8}$	19,9
138	2,21	$1,9 \cdot 10^{-8}$	37,8

Teploty tání jednotlivých píků (T_m píků), velikost tepel uvolněných během tání (ΔH_m) a krystalizace (ΔH_c), hodnota krystalinity (X_c), vypočtená z rovnice (24), jsou uvedeny v Tab. 26.

Tab. 26. Tání a krystalizace vzorků série 3 : PP + 0,1% Millad 3988.

T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m píků (°C)				ΔH_m (J/g)	X_c (%)
		1.	2.	3.	4.		
132	101,785	137,678	155,137	166,717	-	111,468	53,9
135	100,611	141,065	158,715	165,496	168,553	107,281	51,8
138	106,302	144,140	160,382	167,314	171,373	115,951	56,0

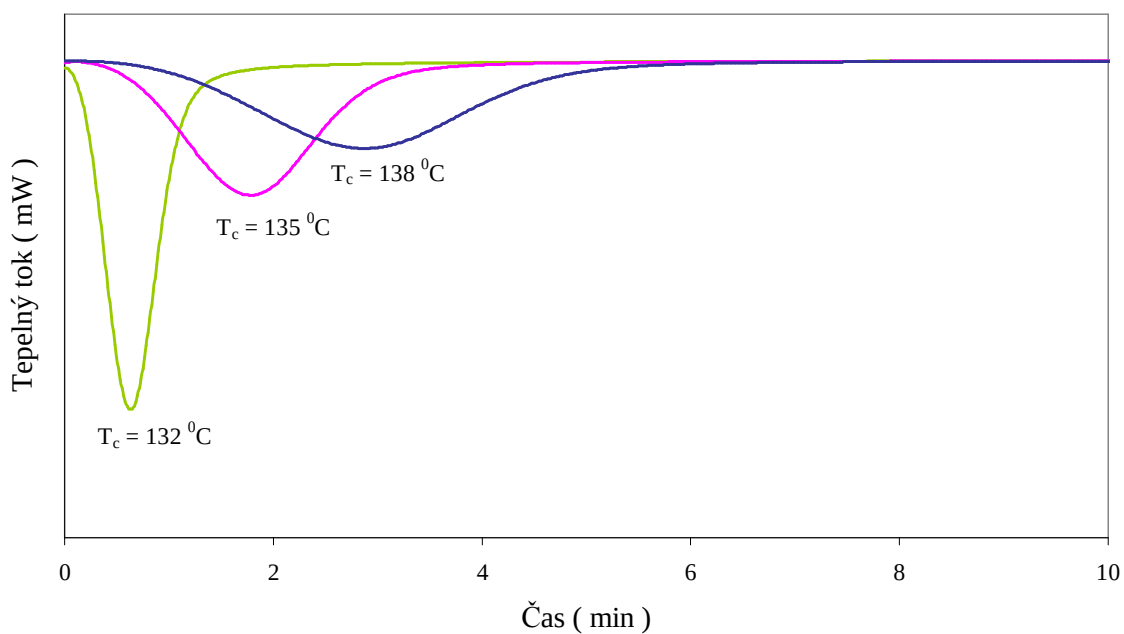
Z termogramů na Obr. 45. je nejvíce patrný pík 3, který odpovídá tání fáze α , pozorujeme také náznak píku 2, který by mohl odpovídat fázi β . Pík 1 souvisí s krystalizací stabilizátoru. Pík 4, pozorovaný u teploty krystalizace 135 a 138 °C, by mohl souviset se způsobem krystalizace tohoto činidla, nebo také s rozseparováním materiálu na frakce s různou výškou skladu.



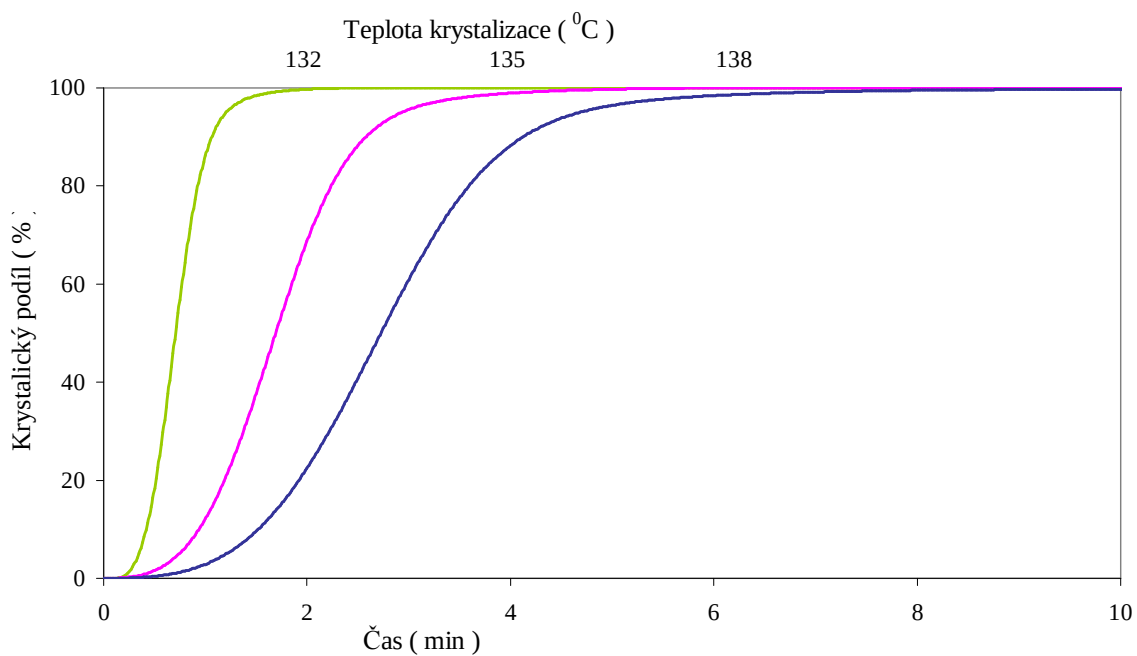
Obr. 45. Termogramy vzorků série 3 : PP + 0,1% Millad 3988, krystalizovaných při teplotách 132, 135 a 138 $^{\circ}\text{C}$.

8.1.4 Série 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-21

Krystalizační exotermie vzorků série 4 obsahujících 0,1% činidla ADK STAB NA-21 jsou patrné z Obr. 46. Tvar krystalizační křivky je téměř shodný s krystalizačními křivkami vzorků série 2 obsahujících 0,1% mastku. V porovnání se všemi sériemi krystalizuje nejrychleji, což je patrné z Obr. 47.



Obr. 46. Vývoj tepelného toku v čase během izotermní krystalizace vzorků série 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-21.



Obr. 47. Zkrystalizovaný podíl v čase t vzorků série 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-21, připravených při teplotách 132,135 a 138 $^{\circ}\text{C}$.

Tab. 27. obsahuje hodnoty poločasu krystalizace a konstant K a n vypočtených z Avramiho rovnice. Je zřejmé, že konstanty n a K klesají se zvyšující se teplotou krystalizace.

Tab. 27. Poločas krystalizace a konstanty vypočtené z Avramiho rovnice pro sérii 4.

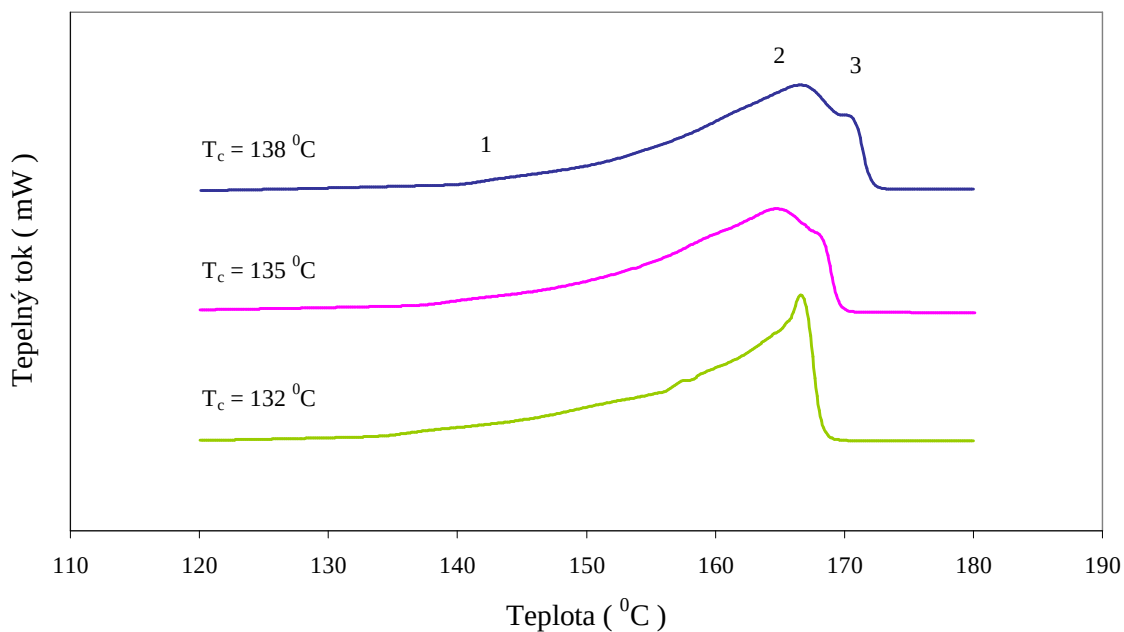
$T_c (^{\circ}C)$	n	K	$t_{0,5} (min)$
132	2,73	$1,51 \cdot 10^{-5}$	0,7
135	2,52	$4,34 \cdot 10^{-6}$	1,7
138	2,35	$2,78 \cdot 10^{-6}$	2,7

Hodnoty tepel uvolněných v průběhu tání (ΔH_m) a krystalizace (ΔH_c), teploty tání (T_m píků) jednotlivých píků a krystalinita (X_c), vypočtená dle rovnice (24), jsou uvedeny v Tab. 28.

Tab. 28. Tání a krystalizace vzorků série 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-21.

T_c ($^{\circ}C$)	ΔH_c (J/g)	T_m píků ($^{\circ}C$)				ΔH_m (J/g)	X_c (%)
		1.	2.	3.	4.		
132	94,330	137,686	157,498	166,721	-	105,831	51,1
135	103,244	140,901	159,056	164,822	-	113,214	54,7
138	102,506	143,471	166,471	170,371	-	111,642	53,9

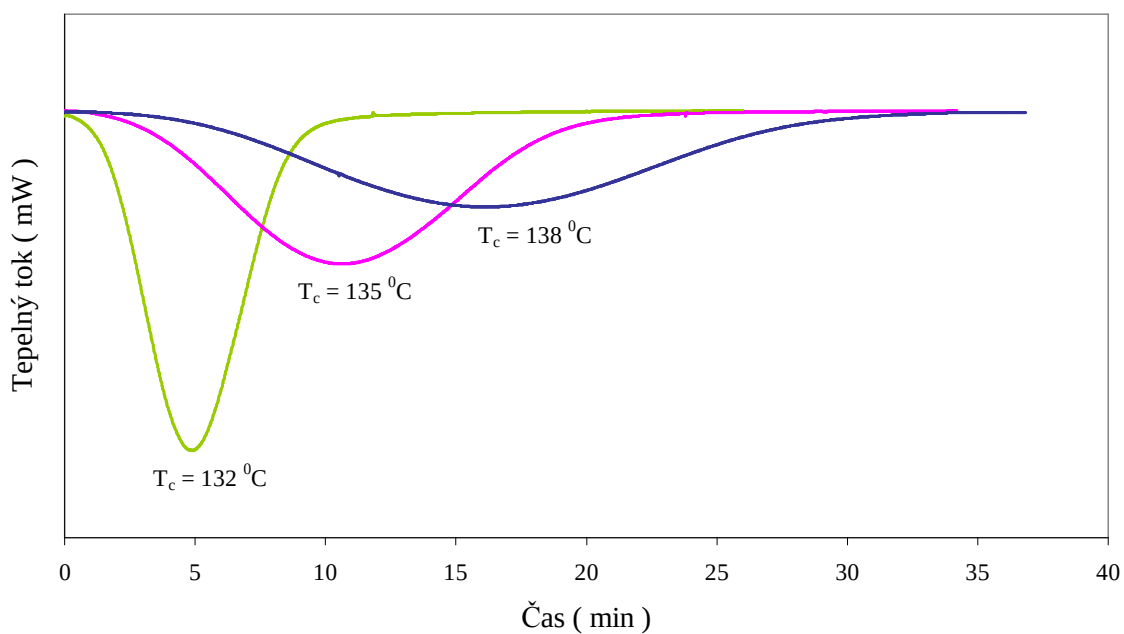
Obr. 48. zachycuje termogramy vzorků série 4 : PP +0,1% ADK STAB NA-21. Při tání byly pozorovány tři píky. Pík 3 odpovídá tání α -fáze, pík 2 by mohl odpovídat tání β -fáze. Pík 1 souvisí zřejmě s krystalizací stabilizátoru.



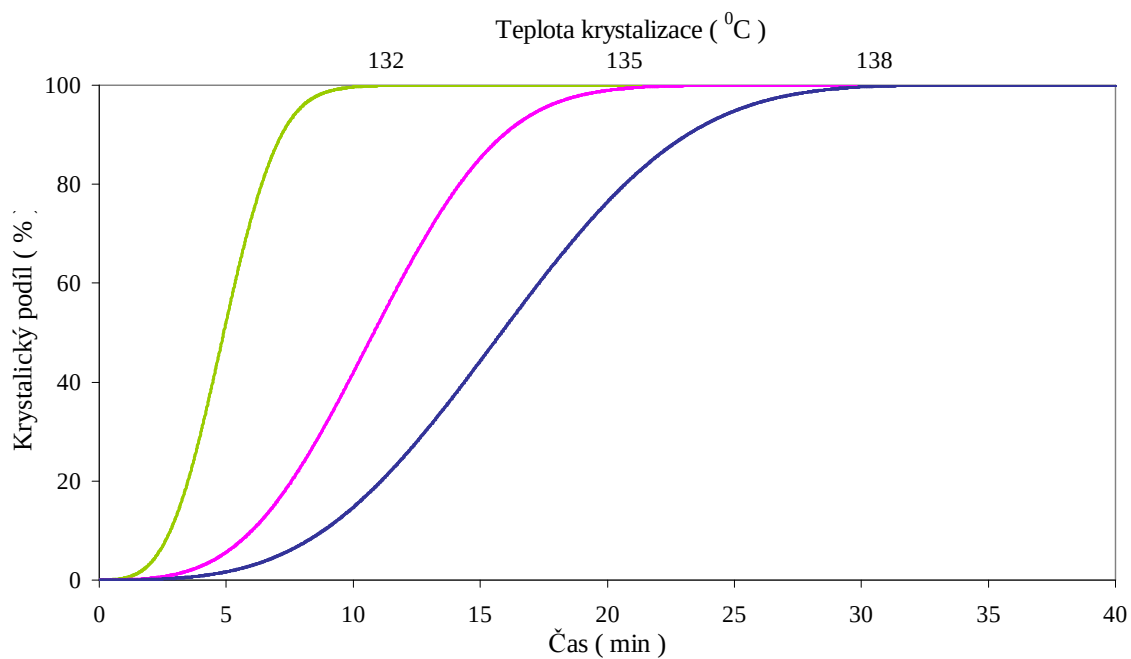
Obr. 48. Termogramy vzorků série 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-21, krystalizovaných při teplotách 132, 135 a 138 $^{\circ}\text{C}$.

8.1.5 Série 5 : PP + 0,1% benzoát sodný

Krystalizační exotermie vzorků série 5, obsahujících 0,1% činidla benzoát sodný, jsou patrné z Obr. 49. Tvar krystalizační křivky je téměř shodný s krystalizačními křivkami vzorků série 2 obsahujících 0,1% mastku. V porovnání s touto sérií krystalizuje pomaleji. Poločas krystalizace je však kratší při porovnávání se sérií 1 bez nukleačního činidla. Následuje Obr. 50. vyjadřující růst krystalického podílu v čase při různých teplotách krystalizace. Z těchto závislostí byly vypočteny parametry n a K z Avramiho rovnice a odečten poločas krystalizace. Jejich hodnoty jsou vyneseny do Tab. 29.



Obr. 49. Vývoj tepelného toku v čase během izotermní krystalizace vzorků série 5 : PP + 0,1% benzoát sodný.



Obr. 50. Zkrystalizovaný podíl v čase t vzorků série 5 : PP + 0,1% benzoát sodný, připravených při teplotách 132,135 a 138 $^{\circ}\text{C}$.

Tab. 29. Poločas krystalizace a konstanty vypočtené z Avramiho rovnice pro sérii 5.

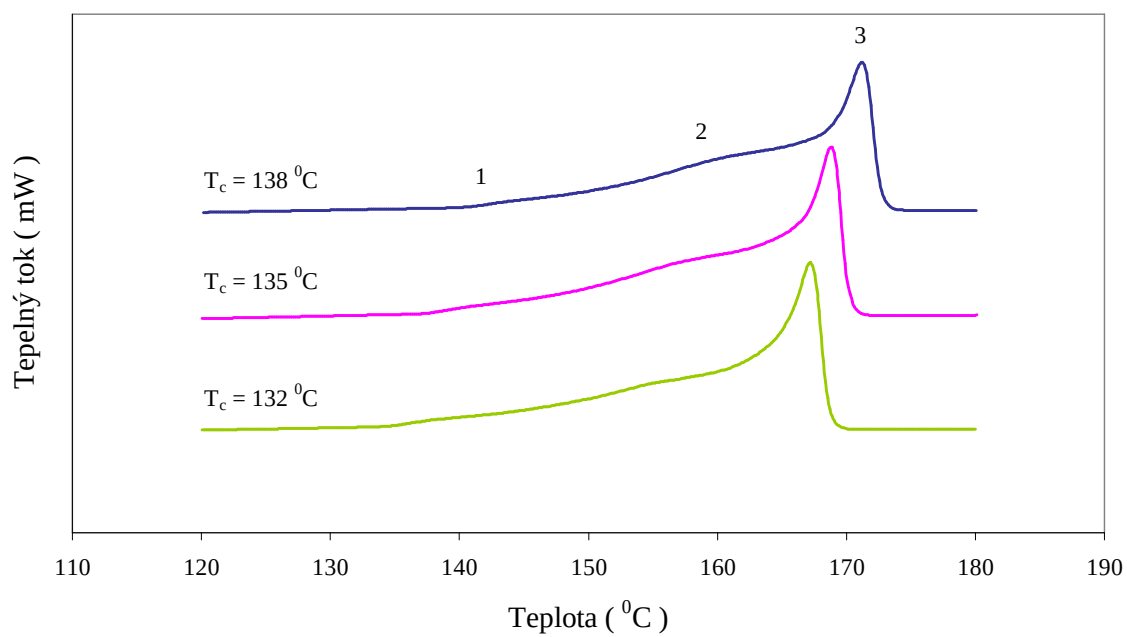
T_c (°C)	n	K	$t_{0,5}$ (min)
132	3,06	$1,80 \cdot 10^{-8}$	4,9
135	2,98	$2,00 \cdot 10^{-9}$	10,8
138	3,12	$3,63 \cdot 10^{-10}$	15,8

Hodnoty tepel uvolněných v průběhu tání (ΔH_m) a krystalizace (ΔH_c), teploty tání (T_m) jednotlivých píků a krystalinita (X_c), vypočtená dle rovnice (24), jsou uvedeny v Tab. 30.

Tab. 30. Tání a krystalizace vzorků série 5 : PP + 0,1% benzoát sodný.

T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m píků (°C)				ΔH_m (J/g)	X_c (%)
		1.	2.	3.	4.		
132	101,700	138,023	154,473	167,223	-	108,304	52,3
135	108,620	140,738	156,688	168,893	-	115,264	55,7
138	102,413	143,659	159,733	171,224	-	110,725	53,5

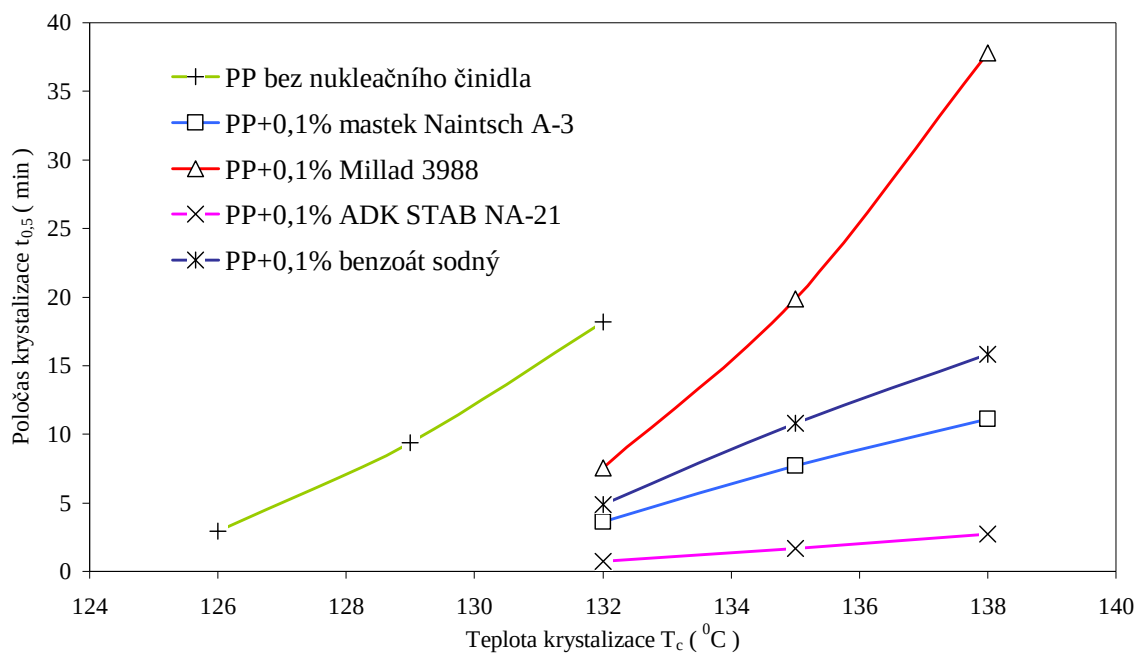
Z termogramů uvedených Obr. 51. je nejvýrazněji patrný pík 3, který odpovídá α -fázi a jen náznak píku 2, který by mohl odpovídat β -fázi. Pík 1 zřejmě souvisí s krystalizací stabilizátoru.



Obr. 51. Termogramy vzorků série 5 : PP + 0,1% benzoát sodný, krystalizovaných při teplotách 132, 135 a 138 °C.

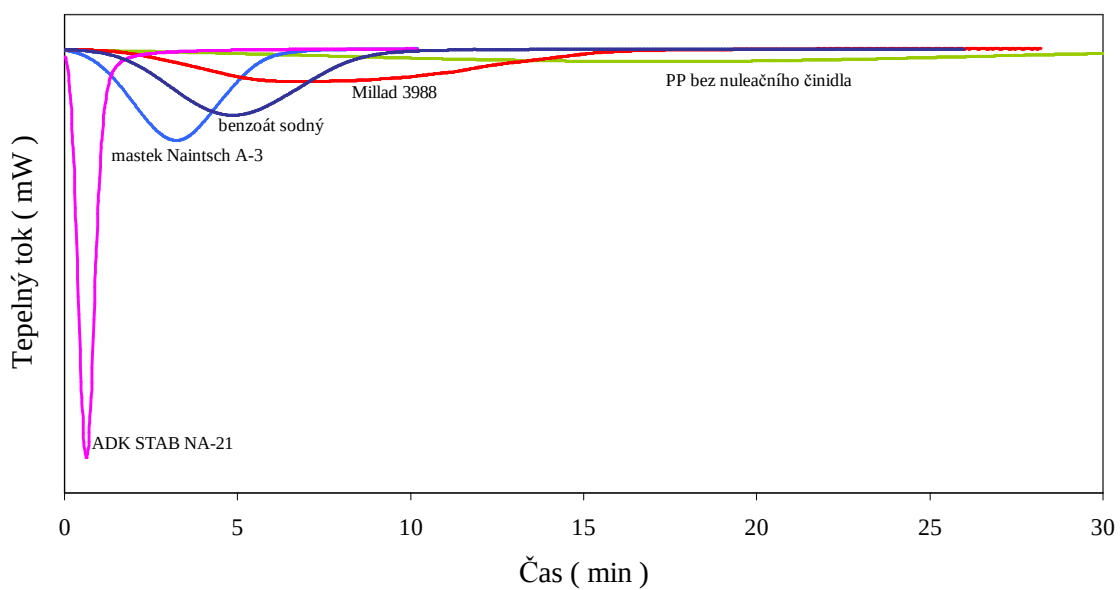
9 PŘEHLEDNÉ SHRUTÍ NAMĚŘENÝCH VÝSLEDKŮ

Obr. 52. je shrnutím závislosti poločasu krystalizace na teplotě krystalizace. Na Obr. 53. je pak vývoj tepelného toku v čase během izotermní krystalizace pro vzorky obsahující různá nukleační činidla, krystalizované při teplotě 132 °C. Z obrázků je patrné, že vzorky obsahující nukleační činidla krystalizují rychleji než vzorky bez nich. Nejrychleji krystalizuje vzorek série 4, obsahující nukleační činidlo ADK STAB NA-21, následuje vzorek série 2 obsahující mastek Naintsch A-3, vzorek série 5 obsahující benzoát sodný. Zajímavý je vzorek série 3, obsahující Millad 3988, který je uváděn jako klarifikační činidlo, tudíž jeho účelem není urychlovat krystalizaci, ale modifikovat optické vlastnosti snižováním zákalu, jak již bylo uvedeno v literární části.

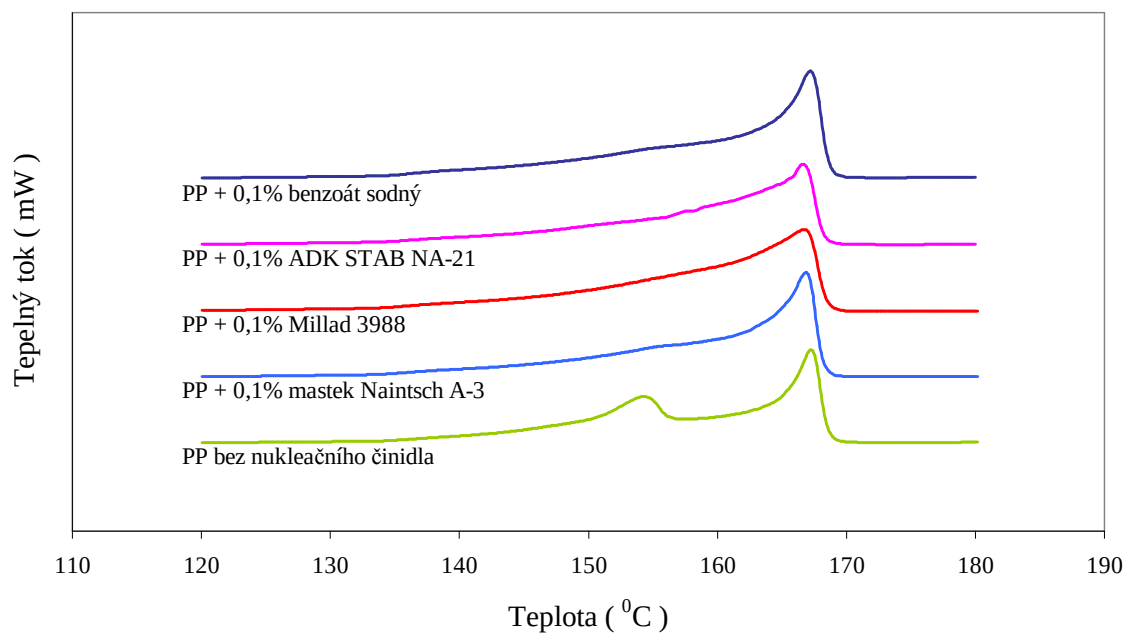


Obr. 52. Poločas krystalizace směsí obsahujících různá nukleační činidla v závislosti na teplotě krystalizace.

Je zřejmé, že použitím nukleačních činidel došlo k urychlení procesu krystalizace a také ke zúžení a posunutí maxima endotermního píku k vyšším teplotám.



Obr. 53. Shrnutí vývoje tepelného toku v čase během izotermní krystalizace vzorků obsahujících různá nukleační činidla, krystalizovaných při teplotě $T_c = 132^\circ\text{C}$.

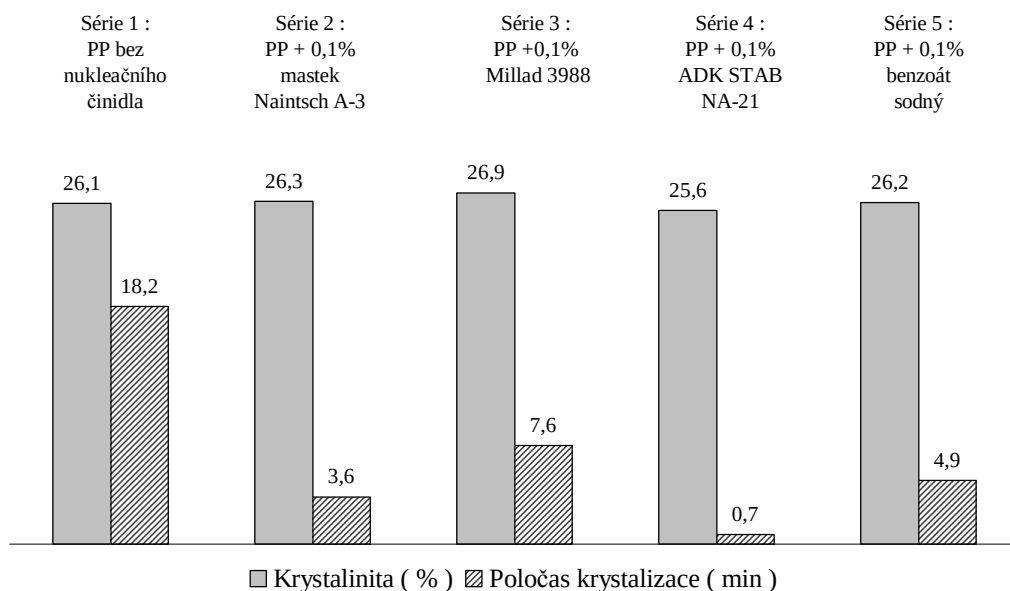


Obr. 54. Shrnutí termogramů vzorků obsahujících různá nukleační činidla, krystalizovaných při teplotě $T_c = 132^\circ\text{C}$.

Na Obr. 54. jsou shrnuty termogramy vzorků obsahujících různá nukleační činidla, krystalizovaných při teplotě krystalizace $T_c = 132\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Porovnáním tvaru píků tání jednotlivých směsí zjišťujeme, že jednotlivá α nukleační činidla zvyšují obsah této fáze ve vzorcích. Dále je patrný pík okolo $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ (v závislosti na teplotě krystalizace), který by mohl odpovídat tání β fáze, nebo může také souviset se separací materiálu na krystalické fáze s rozdílnou výškou skladu. U všech směsí je patrný pík okolo $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (v závislosti na teplotě krystalizace), mající nepatrnou hodnotu entalpie, který zřejmě souvisí s krystalizací stabilizátoru Irganox B-225. Pro stoprocentní tvrzení, že píky představují β fázi by bylo nutné provést strukturní analýzu, např. rentgenografickou, která v této práci nebyla z časových důvodů provedena.

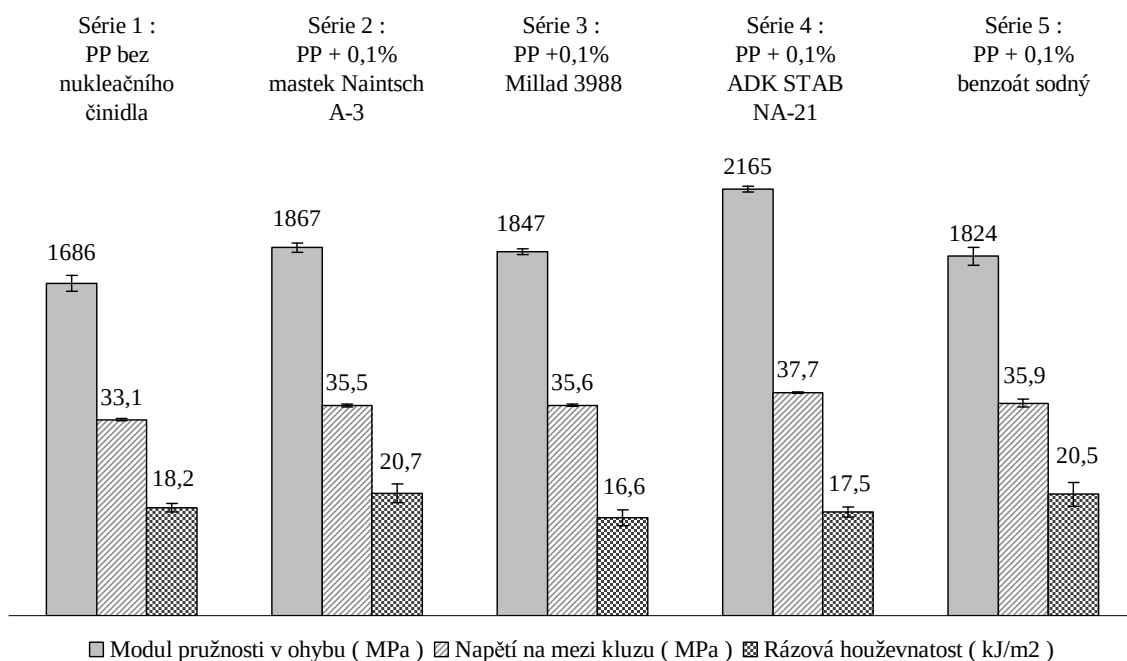
Na Obr. 55. jsou shrnuty hodnoty poločasu krystalizace $t_{0,5}$ (min) a krystalinity X_c (%) vzorků obsahujících různá nukleační činidla, krystalizovaných při teplotě krystalizace $T_c = 132\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Hodnoty $t_{0,5}$ byly pro názornost vynásobeny koeficientem 2).



Obr. 55. Hodnoty poločasu krystalizace $t_{0,5}$ (min) a krystalinity X_c (%) vzorků jednotlivých sérií, krystalizovaných při teplotě $T_c = 132\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Teplo krystalizace po přidavku nukleačních činidel narostlo. Míra stupně krystalinity se příliš nemění, obě hodnoty však nepatrně závisí na rostoucí teplotě krystalizace. Nukleační činidla neovlivňují ani tak krystalinitu, jako rychlost krystalizace, která se výrazně mění.

V následujícím obrázku (Obr. 56.) jsou vyneseny hodnoty modulu pružnosti v ohybu E_0 (MPa), napětí na mezi kluzu σ_K (MPa) a rázové houževnatosti (kJ/m^2) vzorků obsahujících různá nukleační činidla. (Hodnoty σ_K a a_n byly pro názornost vynásobeny koeficientem 30).



Obr. 56. Přehledné vyjádření modulu pružnosti v ohybu E_0 (MPa), napětí na mezi kluzu σ_K (MPa) a rázové houževnatosti a_n (kJ/m^2) pro vzorky obsahující různá nukleační činidla.

Je patrné, že přidání nukleačních činidel má za následek zvýšení meze pevnosti v ohybu a také pevnosti na mezi kluzu. Vzorky série 2, obsahující mastek Naintsch A-3 a série 5, obsahující benzoát sodný vykazují vyšší hodnotu rázové houževnatosti.

Vzorky série 1 - PP bez nukleačního činidla krystalizují nejdelší dobu, napětí na mezi kluzu a modul pružnosti v ohybu jsou také ze všech vzorků nejnižší.

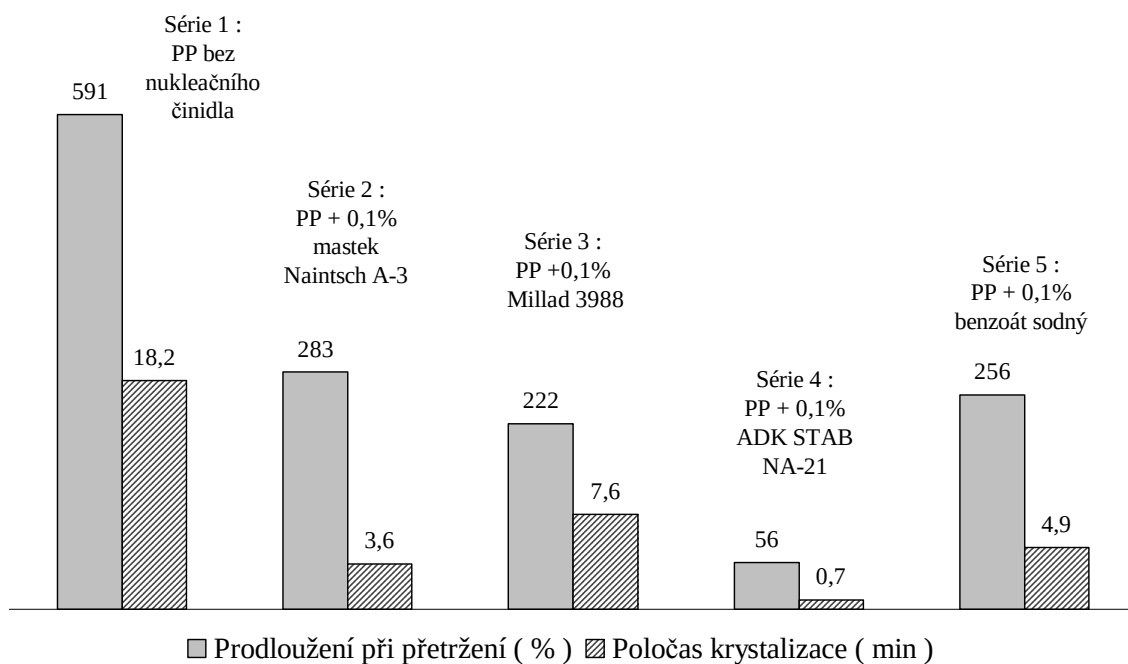
Vzorky série 2, obsahující PP + 0,1% mastku Naintsch A-3 krystalizují rychle, mají také vyšší modul pružnosti v ohybu, napětí na mezi kluzu i rázovou houževnatost.

Vzorky série 3 obsahující PP + 0,1% Millad 3988 krystalizují z použitých nukleačních činidel nejpomaleji. Úkolem tohoto činidla není urychlovat krystalizaci, ale modifikovat optické vlastnosti snižováním zákalu. V porovnání se vzorky bez nukleačního činidla mají vyšší mez kluzu a nejnižší rázovou houževnatost.

Vzorky série 4 obsahující PP + 0,1% ADK STAB NA-21 krystalizují nejrychleji, modul pružnosti v ohybu a napětí na mezi kluzu je také nejvyšší. Oproti činidlu Millad 3988 vykazují vyšší rázovou houževnatost.

Vzorky série 5 obsahující PP + 0,1% benzoát sodný mají všechny vlastnosti téměř shodné s vlastnostmi anorganického činidla mastek Naintsch A-3.

Na Obr. 57. jsou znázorněny hodnoty prodloužení při přetržení ϵ_B (%) a poločasu krystalizace $t_{0,5}$ (min) pro vzorky obsahující různá nukleační činidla. (Hodnoty $t_{0,5}$ byly pro názornost vynásobeny koeficientem 15).



Obr. 57. Hodnoty prodloužení při přetržení ϵ_B (%) a poločasu krystalizace $t_{0,5}$ (min) pro vzorky obsahující různá nukleační činidla.

Nejvyšší tažnost mají vzorky série 1 - PP bez nukleačního činidla, které, jak již bylo uvedeno, krystalizují nejpomaleji. Přidání nukleačních činidel má za následek snížení tažnosti (prodloužení při přetržení). Vzorky série 4 obsahující PP + 0,1% ADK STAB NA-21 mají výrazně nejnižší tažnost a krystalizují nejkratší čas.

IV. ZÁVĚR

Úkolem této práce bylo porovnat vliv různých α nukleačních činidel o stejném procentuálním zastoupení na kinetiku krystalizace a mechanické vlastnosti izotaktického polypropylénu, označovaném výrobcem jako H4b. Byla použita následující nukleační činidla : mastek Naintsch A-3, Millad 3988, ADK STAB NA-21, benzoát sodný.

Na základě tahové zkoušky můžeme konstatovat, že vzorky vykazující nejnižší napětí na mezi kluzu mají nejvyšší tažnost. Nejvyšší pevnost v tahu a zároveň nejnižší tažnost vykazují vzorky obsahující ADK STAB NA-21. Naopak nejnižší pevnost a nejvyšší tažnost vykazují vzorky PP bez nukleačního činidla. Vzorky obsahující PP + 0,1% mastek Naintsch A-3, PP + 0,1% Millad 3988, PP + 0,1% benzoát sodný, vykazují téměř shodné hodnoty napětí na mezi kluzu (mezi pevnosti v tahu) a tažnosti.

Je také zřejmá souvislost mezi rychlostí krystalizace a konečnou tažností. Nejvyšší tažnost a zároveň nejnižší rychlost krystalizace vykazují vzorky PP bez nukleačního činidla a naopak nejnižší tažnost a nejrychlejší krystalizaci vykazují vzorky ADK STAB NA-21.

Z hlediska pevnosti v ohybu vykazuje nejnižší hodnoty PP bez nukleačního činidla, následují vzorky PP + 0,1% benzoát sodný, PP + 0,1% Millad 3988, PP + 0,1% mastek Naintsch A-3. Poslední tři zmiňované vykazují jen malé rozdíly ve velikosti mezi pevnosti v ohybu. Nejvyšší pevnost v ohybu vykazují vzorky PP + 0,1% ADK STAB NA-21.

Chceme-li tedy dosáhnout zvýšení tuhosti, nejlepší volbou je použití nukleačního činidla ADK STAB NA-21.

Zkouškou rázové houževnatosti, vzhledem k teplotě, při které byla prováděna (-20°C), docházelo vždy ke křehkému lomu. Nejvyšší hodnota rázové houževnatosti byla zjištěna u vzorků obsahujících PP + 0,1% mastek Naintsch A-3, těsně následují vzorky obsahující benzoát sodný. Střední hodnotu vykazuje PP bez nukleačního činidla. Vzorky činidel snižujících zákal mají nejnižší hodnotu rázové houževnatosti.

Chceme-li dosáhnout zvýšení napětí na mezi kluzu a modulu pružnosti při současném zachování rázové houževnatosti při -20°C , bylo by nejlepší volbou činidlo mastek Naintsch A-3.

Z výsledků DSC analýzy je zřejmé, že použitím nukleačních činidel došlo k urychlení procesu krystalizace a také ke zúžení a posunutí maxima endotermního píku k vyšším hodnotám.

Nejvyšší rychlost krystalizace vykazují vzorky ADK STAB NA-21, následuje mastek Naintsch A-3, benzoát sodný. Nukleační činidlo Millad 3988 krystalizuje jen velmi pozvolna za tvorby odlišné vnitřní struktury. PP bez nukleačního činidla krystalizuje nejdéle.

Pomocí Avramiho kinetické teorie bylo zjištěno, že nenukleovaný polypropylén vykazuje podle krystalizační teploty hodnoty exponentu n od 2,4 do 2,9. U vzorků obsahujících mastek Naintsch A-3 byla jeho hodnota v rozmezí 2,9 až 3,3, u vzorků obsahujících Millad 3988 je jeho hodnota 2,2 až 2,7, pro ADK STAB NA-21 je to 2,3 až 2,7, pro benzoát sodný 2,9 až 3,1. Je zřejmé, že exponent n není celé číslo, které by odpovídalo některému teoreticky přiřaditelnému typu krystalizace.

Teplo tání a teplo krystalizace po přidavku nukleačních činidel narostlo. Míra stupně krystalinity se příliš nemění, obě hodnoty však závisí na rostoucí teplotě krystalizace. Výrazně se mění rychlost krystalizace.

Optimální vlastnosti, z hlediska kombinace vlastností pevnosti, rychlosti krystalizace, tedy při současném zkrácení zpracovatelského cyklu, vykazuje nukleační činidlo ADK STAB NA-21. Vykazuje mnohem lepší mechanické vlastnosti než Millad 3988, jehož úkolem není urychlovat krystalizaci, ale modifikovat optické vlastnosti snižováním zákalu. Z tohoto hlediska je jeho použití nejvýhodnější. Optimální vlastnosti, z hlediska rázové houževnatosti a pevnosti v ohybu poskytují mastek Naintsch A-3 a benzoát sodný.

Předešlé odstavce a celá práce tedy dokazuje vliv nukleačních činidel na krystalizaci a mechanické vlastnosti a dává tak možnosti modifikace vlastností výsledných výrobků. Vytyčené cíle se tedy podařilo splnit.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. vyd., Praha : SOBOTÁLES 2000. ISBN : 80-85920-72-7.
- [2] RYBNIKÁŘ, František. Makromolekulární chemie II. VUT Brno, 1987. 91s.
- [3] MONASSE, B., HAUDIN, J.M., IN : KARGER - KOCSIS, J. Polypropylene, Vol. 1 . Structures and Morphology. Chapman & Hall, London, 1995.
- [4] MAIER, C., CALAFUT, T. Polypropylene : The Definitive User's Guide and Databook. Plastic Design Library, 1998. 432 s. ISBN : 1-884207-58-8.
- [5] ZÁMORSKÝ, Zdeněk. Nauka o polymerech II. 2. vyd., Praha : SNTL, 1981. 125 s. ISBN 414-33584.
- [6] WOODWARD, E.A. Understanding Polymer Morphology, New Yourk, 1995.
- [7] LAPČÍK, L. RAAB, M. Nauka o materiálech II. 1. vyd., UTB Zlín, 2000. 115 s.
- [8] KOTEK, J., RAAB, M., SOVA, M. Polypropylen na konci století - klasický materiál s nadějnou perspektivou. Plasty a kaučuk 35, 1/1998, s. 12.
- [9] VARGA, J. Journal Of Material Science 27.1992, s. 2557-2579.
- [10] RYBNIKÁŘ, F. Jour. of Macromol. Science - Phys. B 30, 1991, s. 201.
- [11] VARGA, J. J. Macrol. Sci. Part B. 40, 2002, s. 1121.
- [12] PHILLIPS, J.P. MEZGHANI, K. Polypropylene, Isotactic (Polymorphism), University Of Tennessee. 1996.
- [13] KHOURY, F.J. Res. Nat. Bur. Stand. 29, A70, 1966.
- [14] PETERLIN, A. J. Mater. Sci., 6, 1971, s. 490.
- [15] WLOKOWICZ, A., MAREK, E. Polymer, 25, 1984, s. 1268.
- [16] PADDEN, F.J., KEITH, H. D. Journal Appl. Phys., 30, 1959, s.1479.
- [17] SOVA, M., KREBS, J. Termoplasty v praxi: Praktická příručka pro konstruktéry, výrobce, zpracovatele a uživatele termoplastů. Praha, Verlag Dashöfer, 1999-2004.

- [18] MEISSNER, Bohumil, ZILVAR, Václav. Fyzika polymerů. SNTL Praha, 1987.
- [19] RYBNIKÁŘ, František. Makromolekulární chemie I. VUT Brno, FT Zlín, 2000.
- [20] VONDRÁČEK, Petr. Metody studia a charakterizace struktury polymerů. 1. vyd., VŠCHT Praha, 1988.
- [21] MACHÁČEK, Leopold. Struktura a vlastnosti materiálů. 2. vyd., VUT Brno, 1986.
- [22] HAUSNEROVÁ, Berenika, PAVLÍNEK Vladimír, Fyzika polymerů-laboratorní cvičení. 1. vyd., UTB Zlín, 2003.
- [23] RYBNIKÁŘ, František. Kinetika krystalizace polymerů. VUT Brno, FT Gottwaldov, 1975.
- [24] HOLZMULLER, W. ALTENBURG, K. Fyzika polymerů. Akademie Verlag, Berlín, 1961. 626 s. ISBN : 04-008-66.
- [25] BERTUCCI, M. DSC Analysis For Polymers. Macplas International. 2004, 10, 40-41.
- [26] JARUŠEK, J. Metody zkoumání polymerů. VŠCHT Pardubice, 1989, 2. vyd., 105 s.
- [27] HATAKEYAMA, T., QUINN, F.X. Thermal Analysis. New York, Wiley & Sons, 1994.
- [28] CIULLO, Peter A. Industrial Minerals And Their Uses - Handbook & Formulary. Noyes Publication, 1996. ISBN: 0-8155-1408-5.
- [29] LEONG, Y. W., Bakar, M. B. Comparison of Mechanical Properties and Interfacial Interactions Between Talc, Kaolin and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Composites. Journal of Applied Polymer Science. 2004, Vol 91, 3315-3326.
- [30] KARGER-KOCSIS, Jozsef. Polypropylene : A - Z Reference. Kluwer Publishers, 1999. ISBN : 0-412-80200-7.
- [31] KATZ, H. Handbook Of Composites. London, 1998. ISBN : 0-412-54020-7.
- [32] JONES, J. Hyper Nucleation [online] [2004-11-22]. Dostupný z URL : <http://www.milliken2.com/Chemical/OpenDocument>

- [33] SHERMAN, L. M. New Clarifiers And Nucleators. They Make Polypropylene Run Clearer And Faster [online] [2004-11-22]. Dostupný z URL : <<http://www.plasticstechnology.com/articles/200207fal.html>>
- [34] Nucleating Agents. [online] [2004-11-17]. Dostupný z URL : <<http://www.specialchem4polymers.com>>
- [35] PECNOVÁ, D. PLASTBO '98 - Plasty a jejich zkoušení. Příprava a vlastnosti transparentního PP. Sborník přednášek z 26. konference, konané ve dnech 14. - 16. září 1998 v Brně. s. 63-66.
- [36] ČAUČÍK, P. Prísady do plastov. 1. vyd. Bratislava : ALFA, 1985. ISBN : 63-040-85. 488 s.
- [37] ŠTĚPEK, J., ZELINGER, J., KUTA, A. Technologie zpracování a vlastnosti plastů. 1. vyd., Praha : SNTL, 1989, ISBN : 04-602-89, 637 s.
- [38] KOLOUCH, J. Strojní součásti z plastů. 1. vyd., Praha : SNTL, 1981. ISBN : 04-234-81. 258 s.
- [39] BOBČÍK, L. Formy pro zpracování plastů. Vstřikování termoplastů. Příručka pro pracovníky v oboru plastů. 2. vyd., UNIPLAST Brno 1999. 133 s.
- [40] TOMIS, F. Gumárenská a plastikářská technologie - zpracovatelské procesy. 2. vyd., VUT Brno, 1987, 289 s.
- [41] SCHATZ, M. VONDRÁČEK, P. Zkoušení polymerů. 2. vyd., Praha, VŠCHT, 1988. 276 s.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

α	monoklinická krystalografická modifikace polypropylénu
β	hexagonální krystalografická modifikace polypropylénu
γ	ortorhombická krystalografická modifikace polypropylénu
ε_b	poměrné zkrácení základny nebo výšky hranolu
ε_B	deformace tahem při přetržení
ε_E	deformace na mezi úměrnosti
ε_F	deformace ohybem při maximálním napětí
ε_K	deformace tahem na mezi kluzu
ε_l	poměrné (relativní prodloužení), příp. protažení
ε_t	deformace při přetržení
ρ	hustota
ν	Poissonův poměr
Θ	zlomek nezkrytalizované fáze v čase z Avramiho rovnice
σ	mez pevnosti v tahu
σ_E	mez úměrnosti
σ_K	mez kluzu (mez pevnosti v tahu)
σ_{Kd}	dolní mez kluzu
σ_{Kh}	horní mez kluzu
σ_0	pevnost v ohybu
σ_r	mez pružnosti
σ_t	napětí v tahu, při kterém nastává přetržení
ΔG	Gibbsova energie
ΔH	entalpie
ΔS	entropie
A_0	původní průřez hranolu
a_k	vrubová houževnatost
a_n	rázová houževnatost
b	šířka
b_0	původní šířka hranolu

C	tepelná kapacita
E	Youngův modul pružnosti
E_0	modul pružnosti v ohybu
F	síla působící na původní průřez hranolu A_0 při tahové zkoušce
$F_{\max}$	maximální síla, při které došlo k přetržení
h	výška (tloušťka)
h_0	původní výška hranolu
H_c	krystalizační teplo
h_k	tloušťka zkušebního tělesa pod vrubem
H_m	teplo tání
I	moment setrvačnosti
K, n	konstanty nukleace a růstu z Avramiho rovnice
l	délka hranolu po prodloužení
l_0	původní délka hranolu
$M_{\max}$	maximální ohybový moment
Q	teplo absorbované systémem
t	čas
T	teplota
$t_{0,5}$	poločas krystalizace
T_c	teplota krystalizace
T_g	teplota skelného přechodu
$tg \alpha$	směrnice přímky v oblasti platnosti Hookova zákona
T_m	teplota tání
v_0	rychlost nárazu břitu kyvadla při rázové zkoušce
v_c	rychlost krystalizace
w	rázová (vrubová) energie (práce)
W_0	modul průřezu v ohybu
w_h	zbývající energie, která vynese kyvadlo do určité výšky
w_i	práce spotřebovaná na iniciaci trhliny
w_k	vrubová energie (deformační práce)

w_k	ztráty třením v ložiskách, ve vzduchu a vibracemi
w_n	rázová energie (deformační práce)
w_p	práce spotřebovaná na propagaci trhliny
w_z	práce spotřebovaná na odmrštění přeražených částí tělesa
X_c	krystalinita vzorku
y	průhyb

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Stereoizomery polypropylenu : a) izotaktický, b) syndiotaktický, c) ataktický [7].....	10
Obr. 2. Větvení radiálních a tangenciálních lamel α -modifikace iPP [12].	11
Obr. 3. Struktura β izotaktického polypropylénu [3].	12
Obr. 4. Závislost rychlosti krystalizace na T [19], [22].....	15
Obr. 5. Krystalizační izoterma polymeru [19].....	17
Obr. 6. Model skládaných řetězců v polymerním monokrystalu[5].	19
Obr. 7. Polymerní dendrity: polyetylén (a), polypropylén (b) [6].	19
Obr. 8. Sférolitická struktura izotaktického PP [4].....	20
Obr. 9. Fibrilární struktura [6].	21
Obr. 10. Efekt nukleačního činidla na velikost sférolitů PP [4], PP bez nukleačního činidla (a) a s přidavkem nukleačního činidla (b).	21
Obr. 11. Nukleovaný versus klarifikovaný PP. Rozdíly v mechanismu nukleace [33].....	23
Obr. 12. Jednosměrná deformace tělesa tahem [26].	26
Obr. 13. Obecná tahová křivka [41].	28
Obr. 14. Tříbodový systém ohybové zkoušky (a), rozložení průřezového momentu (b), rozložení ohybového momentu (c) [41].	30
Obr. 15. Schématické znázornění metody Charpy a Izod [7].	32
Obr. 16. Modelová DSC křivka polymeru [20].	35
Obr. 17. Uložení vzorku v misce při DSC analýze, pouze vzorek I a IV je správně uložen [27].	36
Obr. 18. Šnekový vstřikovací stroj. 1 - kloubový uzavírací mechanismus, 2 - hydraulický válec s pístem, ovládající kloubový mechanismus, 3 - přívod a odvod kapaliny od čerpadla, 4 - vstřikovací forma, 5 - šnek, 6 - tavicí komora, 7 - tryska tavicí komory, 8 - odporové topení, 9 - násypka, 10 - hydraulický motor, 11 - hydraulický válec s pístem pro axiální pohyb šneku, 12 - koncové spínače, 13 - chladicí kanály, 14 - přívod hydraulické kapaliny, 15 - ovládací panel, 16 - regulace hydraulického systému stroje [17].	38
Obr. 19. Diagram časového sledu operací ve vstřikovacím cyklu [40].	39
Obr. 20. Výstřik se zkušebními tělesy.	43
Obr. 21. Poloha tělesa na začátku ohybové zkoušky.	47
Obr. 22. Schématické znázornění DSC systému Perkin-Elmer.	49

Obr. 23. Vzorová tahová křivka získaná ze softwaru stroje ZWICK 1456 pro vzorek ze série 1 : PP bez nukleačního činidla.	52
Obr. 24. Závislost napětí na mezi kluzu σ_K (MPa) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).	55
Obr. 25. Závislost poměrného prodloužení na mezi kluzu ε_K (%) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).	55
Obr. 26. Závislost poměrného prodloužení při přetržení ε_B (%) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).	56
Obr. 27. Závislost modulu pružnosti E (MPa) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).	56
Obr. 28. Ohybové křivky získané ze softwaru stroje ZWICK. Číslice 1-5 znázorňují průměrné hodnoty jednotlivých sérií.	59
Obr. 29. Závislost modulu pružnosti v ohybu E_0 (MPa) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).	60
Obr. 30. Závislost pevnosti v ohybu σ_0 (MPa) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).	60
Obr. 31. Závislost deformace ohybem (při maximálním napětí) ε_F (%) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).	61
Obr. 32. Vzorová křivka průběhu instrumentované rázové zkoušky metodou Charpy získaná ze softwaru stroje ZWICK / ROELL 5113.	62
Obr. 33. Závislost rázové houževnatosti a_n (kJ/m ²) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).	65
Obr. 34. Závislost rázové energie w (J) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).	66
Obr. 35. Závislost maximální rázové síly F (N) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).	66
Obr. 36. Závislost průhybu při maximální rázové síle y (mm) na složení vzorku (druhu použitého nukleačního činidla).	67
Obr. 37. Vývoj tepelného toku v čase během izotermní krystalizace vzorků série 1 : PP bez nukleačního činidla.	69
Obr. 38. Zkrystalizovaný podíl v čase t vzorků série 1 : PP bez nukleačního činidla připravených při teplotách 126,129 a 132 °C.	69

Obr. 39. Termogramy vzorků série 1 : PP bez nukleačního činidla, krystalizovaných při teplotách 126, 129 a 132 °C.....	71
Obr. 40. Vývoj tepelného toku v čase během izotermní krystalizace vzorků série 2 : PP + 0,1% mastek Naintsch A-3.	72
Obr. 41. Zkrystalizovaný podíl v čase t vzorků série 2 : PP + 0,1% mastek Naintsch A-3, připravených při teplotách 132,135 a 138 °C.....	72
Obr. 42. Termogramy vzorků série 2 : PP + 0,1% mastek Naintsch A-3, krystalizovaných při teplotách 132, 135 a 138 °C.....	74
Obr. 43. Vývoj tepelného toku v čase během izotermní krystalizace vzorků série 3 : PP + 0,1% Millad 3988.	75
Obr. 44. Zkrystalizovaný podíl v čase t vzorků série 3 : PP + 0,1% Millad 3988, připravených při teplotách 132,135 a 138 °C.....	75
Obr. 45. Termogramy vzorků série 3 : PP + 0,1% Millad 3988, krystalizovaných při teplotách 132, 135 a 138 °C.	77
Obr. 46. Vývoj tepelného toku v čase během izotermní krystalizace vzorků série 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-21.	78
Obr. 47. Zkrystalizovaný podíl v čase t vzorků série 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-21, připravených při teplotách 132,135 a 138 °C.....	78
Obr. 48. Termogramy vzorků série 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-21, krystalizovaných při teplotách 132, 135 a 138 °C.....	80
Obr. 49. Vývoj tepelného toku v čase během izotermní krystalizace vzorků série 5 : PP + 0,1% benzoát sodný.....	81
Obr. 50. Zkrystalizovaný podíl v čase t vzorků série 5 : PP + 0,1% benzoát sodný, připravených při teplotách 132,135 a 138 °C.....	81
Obr. 51. Termogramy vzorků série 5 : PP + 0,1% benzoát sodný, krystalizovaných při teplotách 132, 135 a 138 °C.	83
Obr. 52. Poločas krystalizace směsí obsahujících různá nukleační činidla v závislosti na teplotě krystalizace.	84
Obr. 53. Shrnutí vývoje tepelného toku v čase během izotermní krystalizace vzorků obsahujících různá nukleační činidla, krystalizovaných při teplotě $T_c = 132\text{ }^{\circ}\text{C}$	85
Obr. 54. Shrnutí termogramů vzorků obsahujících různá nukleační činidla, krystalizovaných při teplotě $T_c = 132\text{ }^{\circ}\text{C}$	85

- Obr. 55. Hodnoty poločasu krystalizace $t_{0,5}$ (min) a krystalinity X_c (%) vzorků jednotlivých sérií, krystalizovaných při teplotě $T_c = 132$ °C. 86
- Obr. 56. Přehledné vyjádření modulu pružnosti v ohybu E_0 (MPa), napětí na mezi kluzu σ_K (MPa) a rázové houževnatosti a_n (kJ/m²) pro vzorky obsahující různá nukleační činidla..... 87
- Obr. 57. Hodnoty prodloužení při přetržení ϵ_B (%) a poločasu krystalizace $t_{0,5}$ (min) pro vzorky obsahující různá nukleační činidla. 89

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Podmínky při míchání.	42
Tab. 2. Procentuální složení jednotlivých směsí (sérií)......	42
Tab. 3. Vstřikovací parametry.	43
Tab. 4. Parametry univerzálního zkušebního stroje ZWICK 1456.....	44
Tab. 5. Parametry kyvadlového kladiva	48
Tab. 6. Naměřené hodnoty tahových veličin pro sérii 1 : PP bez nukleačního čínidla.	53
Tab. 7. Naměřené hodnoty tahových veličin pro sérii 2: PP + 0,1% mastek Naintsch A-3.....	53
Tab. 8. Naměřené hodnoty tahových veličin pro sérii 3 : PP + 0,1% Millad 3988.....	53
Tab. 9. Naměřené hodnoty tahových veličin pro sérii 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-21.....	54
Tab. 10. Naměřené hodnoty tahových veličin pro sérii 5 : PP + 0,1% benzoát sodný.....	54
Tab. 11. Naměřené hodnoty pevnosti v ohybu, deformace ohybem a modulu pružnosti v ohybu pro sérii 1 : PP bez nukleačního čínidla.	57
Tab. 12. Naměřené hodnoty pevnosti v ohybu, deformace ohybem a modulu pružnosti v ohybu pro sérii 2: PP + 0,1% mastek Naintsch A-3.....	57
Tab. 13. Naměřené hodnoty pevnosti v ohybu, deformace ohybem a modulu pružnosti v ohybu pro sérii 3: PP + 0,1% Millad 3988.....	58
Tab. 14. Naměřené hodnoty pevnosti v ohybu, deformace ohybem a modulu pružnosti v ohybu pro sérii 4: PP + 0,1% ADK STAB NA-21.....	58
Tab. 15. Naměřené hodnoty pevnosti v ohybu, deformace ohybem a modulu pružnosti v ohybu pro sérii 5 : PP + 0,1% benzoát sodný.....	58
Tab. 16. Naměřené hodnoty rázových veličin pro sérii 1 : PP bez nukleačního čínidla. Průměrná tloušťka vzorků je $b = 3,96$ mm a šířka $h = 10,11$ mm.....	63
Tab. 17. Naměřené hodnoty rázových veličin pro sérii 2 : PP + 0,1% mastek Naintsch A-3. Průměrná tloušťka vzorků je $b = 3,95$ mm a šířka $h = 10,08$ mm.....	63
Tab. 18. Naměřené hodnoty rázových veličin pro sérii 3 : PP + 0,1% Millad 3988. Průměrná tloušťka vzorků je $b = 3,97$ mm a šířka $h = 10,10$ mm.....	64
Tab. 19. Naměřené hodnoty rázových veličin pro sérii 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-21. Průměrná tloušťka vzorků je $b = 3,96$ mm a šířka $h = 10,08$ mm.....	64

Tab. 20. Naměřené hodnoty rázových veličin pro sérii 5 : PP + 0,1% benzoát sodný. Průměrná tloušťka vzorků je $b = 3,96$ mm a šířka $h = 10,10$ mm.....	65
Tab. 21. Poločas krystalizace a konstanty vypočtené z Avramiho rovnice pro sérii 1.....	70
Tab. 22. Tání a krystalizace vzorků série 1 : PP bez nukleačního činidla.....	70
Tab. 23. Poločas krystalizace a konstanty vypočtené z Avramiho rovnice pro sérii 2.....	73
Tab. 24. Tání a krystalizace vzorků série 2 : PP + 0,1% mastek Naintsch A-3.	73
Tab. 25. Poločas krystalizace a konstanty vypočtené z Avramiho rovnice pro sérii 3.....	76
Tab. 26. Tání a krystalizace vzorků série 3 : PP + 0,1% Millad 3988.	76
Tab. 27. Poločas krystalizace a konstanty vypočtené z Avramiho rovnice pro sérii 4.....	79
Tab. 28. Tání a krystalizace vzorků série 4 : PP + 0,1% ADK STAB NA-21.	79
Tab. 29. Poločas krystalizace a konstanty vypočtené z Avramiho rovnice pro sérii 5.....	82
Tab. 30. Tání a krystalizace vzorků série 5 : PP + 0,1% benzoát sodný.	82

.....

