

Krystalizace polypropylenu s beta nukleačním čínidlem vznikajícím in-situ

Charlota Váňová

Bakalářská práce
2021

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Charlota Váňová**
Osobní číslo: **T18068**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Krystalizace polypropylenu s beta nukleačním činidlem vznikajícím in-situ**

Zásady pro vypracování

Bakalářská práce se bude zabývat možnostmi in-situ přípravy beta specifického nukleačního činidla z prekurzorů během procesu zpracování izotaktického polypropylenu. Krystalizace, polymorní složení a krystalinita takto vznikajících materiálů bude porovnávána s polypropylenem specificky nukleovaným standardními postupy. Jako charakterizační metody budou využity zejména rentgenová difrakce a diferencální snímací kalorimetrie.

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

Seznam doporučené literatury:

Maier, C. Calafut, T. (1998). *Polypropylene – The Definitive User's Guide and Databook – Title Page*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library.

VARGA, J. Supermolecular structure of isotactic polypropylene. *Journal of Materials Science [online]*. 1992, 27(10), 2557-2579 [cit. 2021-04-08]. ISSN 0022-2461.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Soňa Zenzingerová**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **1. února 2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **21. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce je zkoumání použití ftalátu zinečnatého *ex situ* a *in situ* pro porovnání tvorby β -modifikace polypropylenu. Teoretická část se zabývá obecně polypropylenem, termodynamikou krystalizace polymerů či nukleačními činidly. V experimentální části byly porovnány *ex situ* a *in situ* nukleované materiály s nenukleovaným. Vytvořené vzorky byly tepelně charakterizovány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a jejich morfologická struktura byla vyhodnocena pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a širokoúhlové rentgenové difrakce (WAXD).

Klíčová slova: polypropylen, β -nukleační činidlo, FTIR, WAXD, DSC

ABSTRACT

This Bachelor thesis aims to study the use of zinc phthalate *ex situ* and *in situ* to compare the formation of β -modification of isotactic polypropylene. The theoretical part deals with polypropylene in general, thermodynamics of polymer crystallization or nucleating agents. The experimental part is a comparison of pure sample and *ex situ* and *in situ* nucleated samples. The formed samples were thermally characterized by differential scanning calorimetry (DSC), morphological structure was evaluated by infrared spectroscopy (FTIR) and wide X-ray diffraction (WAXD).

Keywords: polypropylene, β -nucleating agent, FTIR, WAXD, DSC

Chtěla bych zde z celého mého srdce poděkovat a vyjádřit hlubokou vděčnost Ing. Soni Zenzingerové za její nedocenitelnou pomoc, odborné rady a poskytnutí informací během vedení mé bakalářské práce. Poděkování si zaslouží také má rodina a blízcí přátelé za jejich podporu během studia.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POLYPROPYLEN	11
1.1 STRUKTURA, VÝROBA A VLASTNOSTI POLYPROPYLENU	11
1.1.1 Použití PP.....	15
1.2 POLYPROPYLEN S DLOUHÝMI VĚTVEMI	16
1.2.1 Použití LCB PP	17
2 KRYSTALIZACE	18
3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA	20
3.1 TYPY NUKLEAČNÍCH ČINIDEL PP.....	21
3.1.1 α -nukleační činidla	21
3.1.2 β -nukleační činidla	21
4 METODY	23
4.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)	23
4.1.1 Metoda tepelného toku.....	23
4.1.2 Metoda kompenzace příkonu	24
4.2 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE (WAXD).....	24
4.3 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FTIR)	26
II PRAKTICKÁ ČÁST	28
5 CHARAKTERISTIKA VZORKŮ	29
5.1 POUŽITÝ MATERIÁL	29
5.2 VÝROBA SMĚSÍ.....	29
5.2.1 Výroba vzorků <i>ex situ</i>	29
5.2.2 Výroba vzorků <i>in situ</i>	29
5.3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	30
6 DISKUZE VÝSLEDKŮ	31
6.1 DSC ANALÝZA.....	31
6.1.1 Tání.....	31
6.1.2 Krystalizace.....	37
6.2 FTIR ANALÝZA	42
6.3 WAXD ANALÝZA.....	43
6.3.1 Krystalinita a poločas krystalizace	46
ZÁVĚR	50
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	51
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	59

SEZNAM OBRÁZKŮ	60
SEZNAM TABULEK	62
PŘÍLOHY	63

ÚVOD

Už po dvě století se setkáváme se syntetickými polymery a v dnešní době je používáme každý den. Protože je zpracování polymerů a jejich dostupnost snadnější než u kovů a jiných materiálů, polymery většinu z nich nahradily. U polymerů jsou z hlediska jejich aplikace nejdůležitější fyzikální a mechanické vlastnosti, které se mění přidáním různých přísad za účelem lepší zpracovatelnosti.

Polypropylen patří mezi nepoužívanější semikrystalické polymery zásluhou velmi atraktivních a lehce modifikovatelných vlastností. Díky velmi dobrému poměru cena/výkon je široce používán zejména v automobilovém průmyslu, obalovém průmyslu atd. Pouze v roce 2016 se polypropylenu vyprodukovalo celosvětově téměř 74 milionů tun, největší podíl na tom měla Čína se dvaceti miliony tun PP [1].

Polypropylen je charakteristický vysokým krystalickým podílem, a zároveň se vyznačuje vlastností zvanou polymorfismus, tzn. že během krystalizace vytváří více krystalických fází: α -modifikaci, β -modifikaci a γ -modifikaci neboli monocyklickou, trigonální a ortorombickou modifikaci. Monocyklická fáze se nejčastěji získává přidáním α -nukleačních činidel, které slouží k zjednodušení zpracování a také jako zjasňovací činidla [5, 14].

Získání trigonálních modifikací se docílí přidáním β -nukleačních činidel (zkr. β -NČ), což je považováno za jeden z nejsnadnějších a nejvýhodnějších způsobů vedoucí obecně k vyšší houževnatosti polypropylenu. [9] Běžná nukleační činidla však vykazují i jisté nevýhody, např. nízká dispergovatelnost, která negativně ovlivňuje účinnost β -NČ [9].

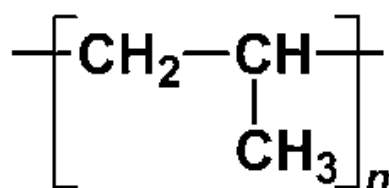
Tato bakalářská práce se zabývá použitím specifického β -NČ ftalátu zinečnatého, který je vytvořen *in situ* (zkr. ZnPh_t IS) při extruzi polypropylenu. Je zkoumán možný vliv ZnPh_t IS na předpokládanou dispergaci v porovnání s polypropylenem obsahující nukleační činidlo vytvořené *ex situ* z prekurzorů reakce – oxidu zinečnatého (ZnO) a anhydridu kyseliny ftalové (Ph_t).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYPROPYLEN

Polypropylen (zkr. PP) patří mezi tzv. polyolefiny a díky skvělým zpracovatelským vlastnostem, širokému využití a nízkým výrobním nákladům je po polyetylenu druhým nejpoužívanějším polyolefinem. [10] PP je polymorfní, jeho jednotlivé formy vykazují odlišné vlastnosti. PP lze také jednoduše modifikovat. Tyto jeho vlastnosti umožňují použití v mnoha průmyslových odvětvích.

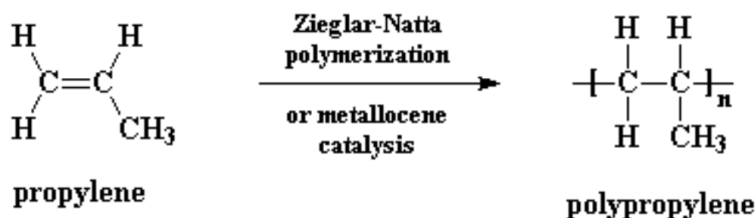
Základní stavební jednotka PP zobrazená na *Obr. 1* se skládá ze tří uhlíků a šesti vodíků.



Obr. 1 Základní jednotka PP [2]

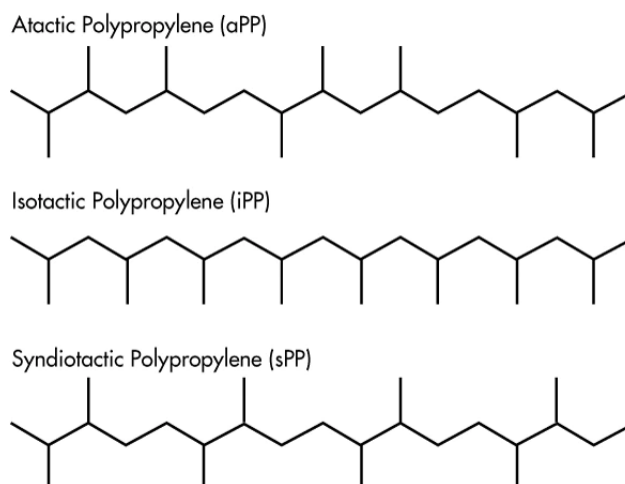
1.1 Struktura, výroba a vlastnosti polypropylenu

Řetězec PP obsahuje 10 000–20 000 monomerních jednotek a je lineární. PP se vyrábí polymerací z monomeru propylenu za použití Ziegler–Natta katalyzátorů (*Obr. 2*).



Obr. 2 Polymerace PP [7]

Monomerní jednotka PP je nesymetrická a do řetězce se může poskládat s odlišnou orientací. Takový řetězec, dle uspořádání charakteristických methylových skupin –CH₃ vzhledem k uhlíkovému řetězci –C–C–, vykazuje tři typy takticity (takticita = pravidelnost uspořádání –CH₃ skupin). Pokud jsou methylové skupiny rozmístěny podél jedné strany řetězce, je PP tzv. izotaktický (zkr. iPP). PP s methylovými skupinami střídající se podél stran řetězce, se nazývá syndiotaktický (zkr. sPP). Při náhodném uspořádání methylových skupin, je PP tzv. ataktický (zkr. aPP) (viz *Obr. 3*) [6].

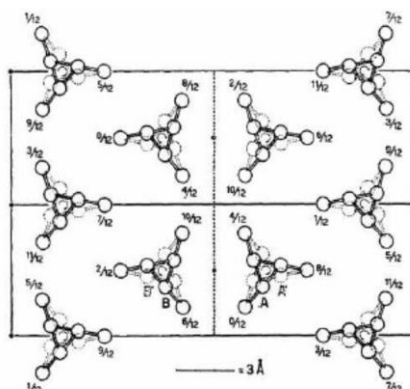


Obr. 3 Molekulární struktura PP [8]

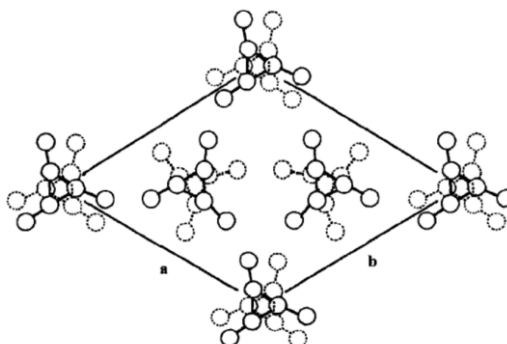
Přestože mají tyto tři druhy PP stejné chemické složení, liší se jejich fyzikální vlastnosti. Čím je takticita vyšší, tím je vyšší i stupeň krystalinity. Do krystalického stavu mohou přecházet jen ty konformace, které umožňují pravidelné ukládání alespoň části řetězců vedle sebe. Současně musí mít v tomto stavu minimální vnitřní energii (samovolné vytváření struktury krystalů). Dále se zvyšuje i pevnost v napětí, teplota tavení, tvrdost a pevnost. Takticitu lze ovlivnit použitými katalyzátory, rozpouštědly a podmínkami polymerace. Při přípravě tak žádaného iPP je vždy vyrobeno i určité množství aPP, avšak ten je nežádoucím. Jeho podíl lze snižovat „vypíráním“ acyklickými uhlovodíky [5, 6, 10].

Jednou z vlastností PP je polymorfismus. Tato vlastnost umožňuje se přetvořit do tří odlišných krystalických fází (α , β , γ). Tyto různé struktury se mění s podmínkami krystalizace jako např. tlak, teplota nebo rychlost chlazení [5].

Mezi nejběžnější krystalickou modifikaci PP patří α -modifikace (Obr. 4), která vzniká za běžných krystalizačních podmínek. Hustota vzorků je $0,946 \text{ g/cm}^3$ a teplota tání se pohybuje kolem $170 \text{ }^\circ\text{C}$. [10] Monoklinická mřížka má polymerní řetězce skládané do lamel o tloušťce 5–20 nm. Při růstu sférolitů převládá radiální směr, avšak lamely se mohou také sdružovat tangenciálně větvicemi se přibližně kolmo od roviny radiálních lamel. Jejich struktura vytváří pozitivní, negativní a smíšený dvojlom. Sférolity s převažujícími tangenciálními lamelami tvoří pozitivní dvojlom, sférolity s dominantním radiálním růstem lamel negativní dvojlom [5].

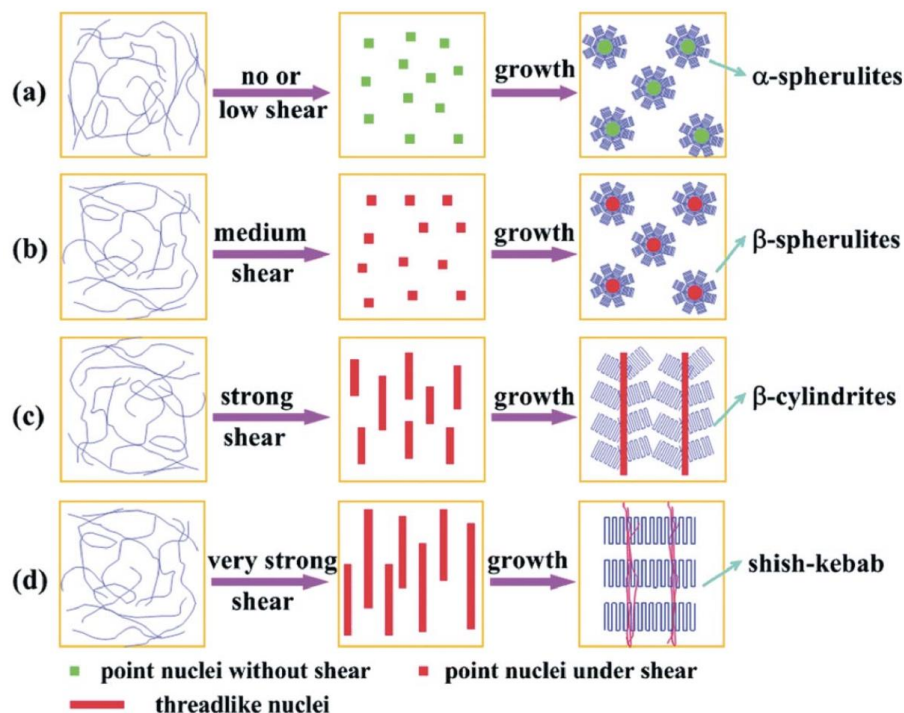
Obr. 4 Struktura α -PP [21]

Druhou formou je β -modifikace (Obr. 5). Mezi čtyřmi známými krystalickými strukturami PP vykazuje forma β -krytalů PP největší rázovou pevnost, největší prodloužení při přetržení a nejvyšší teplotu tepelné deformace [16, 38]. K získání β -krytalů je k dispozici několik metod, včetně krystalizace v teplotním gradientu, krystalizaci vyvolanou smykem a přidáním β -NČ [40–43].

Obr. 5 Struktura β -modifikace [21]

Aplikace teplotního gradientu ovlivňuje sférolitický vzorec i vnitřní strukturu sférolitů a urychluje přeměnu taveniny na sférolity. Bylo také zjištěno, že β -fáze upřednostňovala nízké rychlosti růstu, vysoké teplotní gradienty a velké stupně přehřátí v tavenině [66].

Jak již bylo zmíněno dříve, smykový tok, který je považován za slabý tok, může ovlivnit kinetiku krystalizace a výslednou morfologii PP, čímž indukuje β -krytaly do krystalické struktury polymeru [66]. Obecně platí, že čím silnější je smyk, tím vyšší procento β -krytalů se může vytvořit (Obr. 5).

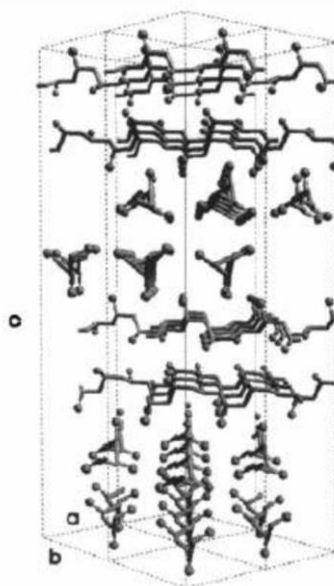


Obr. 6 Schéma morfologického vývoje PP pod různou smykovou silou [66]

β -modifikace byla poprvé označena v roce 1959 Keithem et.al. [21] jako hexagonální krystalická struktura o rozměrech $a = 1,908$ nm, $c = 0,649$ nm, $\gamma = 120^\circ$, $\alpha = \beta = 90^\circ$. Varga et.al. [67] však identifikoval, že je tvar krystalické mřížky odlišný. Krystalická mřížka má trigonální podobu o rozměrech $a = b = 1,101$ nm a $c = 0,650$ nm se třemi isochirálními šroubovicemi (Obr. 6) [16, 17, 23]. Teplota tání ($T_m \sim 150^\circ\text{C}$) i hustota ($\rho = 0,921$ g/cm³) jsou nižší než u α -fáze. Přidáním β -NČ dosáhneme největšího podílu β -struktury [10, 18]. Nukleačními činidly tohoto typu mohou být různé zinečnaté a vápenaté soli alifatických a aromatických dikarboxylových kyselin s vysokou termální stabilitou. β -sférolity vytváří negativní dvojlom a rostou až sedmkrát rychleji než sférolity α -fáze v teplotním rozpětí 100–140 °C [18, 19].

V roce 1961 byla identifikována Addinkem a Beitemem třetí tzv. ortorombická γ -modifikace (Obr. 7), která byla zpočátku popsána jako triklinická s podobnými fázemi jako α -fáze. γ -fáze lze dosáhnout za velmi specifických podmínek. Objevuje se u nízkomolekulárních frakcí při krystalizaci vysokých tlaků. Za atmosférického tlaku je přítomná pouze α -forma, s narůstajícím tlakem se poměr γ -fáze ku α -fázi zvyšuje.

Pokud je krystalizační tlak vyšší než 200 MPa, γ -modifikace je v silné dominanci. Má stejnou hustotu jako monocyklická α -forma, ale její teplota tání je 135 °C [5, 10, 18, 20].

Obr. 7 Struktura γ -PP [5]

Hustota PP je závislá na takticitě a polymorfní struktuře, pohybuje se v přibližném rozmezí 0,850–0,912 g/cm³. Jiné vybrané fyzikální a mechanické vlastnosti jsou uvedeny v *Tabulce 1*. [3, 4, 7, 10].

Tabulka 1 Vybrané vlastnosti PP [10]

Fyzikální vlastnosti		Mechanické vlastnosti	
Teplota tání	~ 170 °C	Modul pružnosti	1,1 – 1,5 Gpa
Teplota skelného přechodu	-10 °C	Mez pevnosti	0,34 – 0,38 GPa
Degradační teplota	286 °C	Tvrdość (Shore D)	~ 68
Tepelná vodivost	0,17 – 0,22 W.m ⁻¹ K ⁻¹	Pevnost v tahu	0,34 Gpa

1.1.1 Použití PP

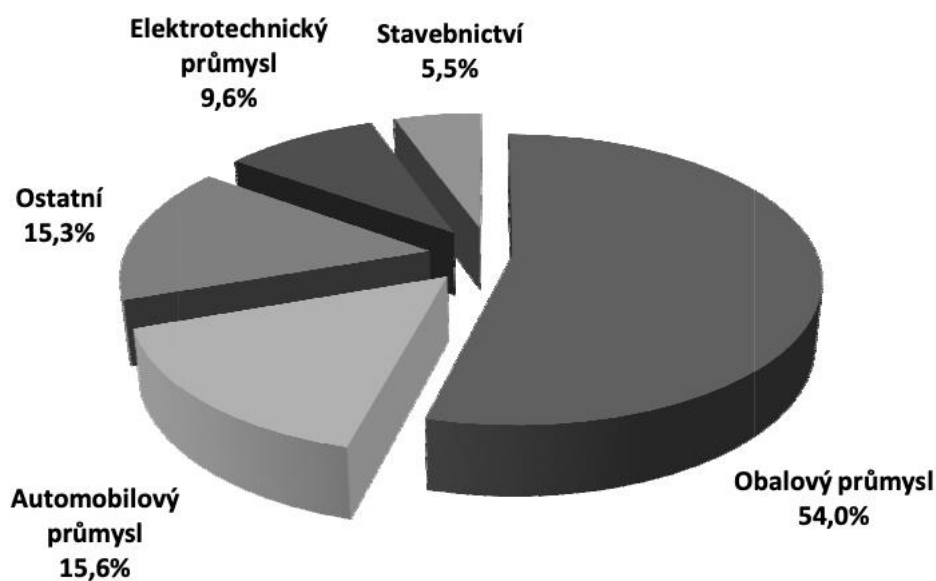
PP je druhým nejčastěji používaným polyolefinem. Může být zpracováván všemi dostupnými technologiemi (vytlačování, vstřikování, tvarování, vyfukování, ...). PP se používá k výrobě konvenčních předmětů spotřebního průmyslu – fólie, misky a jiné obalové materiály, lahve, vlákna a další duté předměty. Na rozdíl od polyetyleny má PP lepší mechanické vlastnosti a příznivější cenu, může být kopolymerován a modifikován přísadami a jinými polymery [34].

Využívá se [34]:

- jako součást strojů a přístrojů ve strojírenském průmyslu;

- k výrobě součástí dílů klimatizačních jednotek v automobilu, nárazníky u automobilů;
- pro výrobu trubek a vodních armatur, nádrží, spoilerů, reflektorů;
- na stavbu kanalizačních systémů, nádrží, septiků, ale i bazénů u rodinných domů.

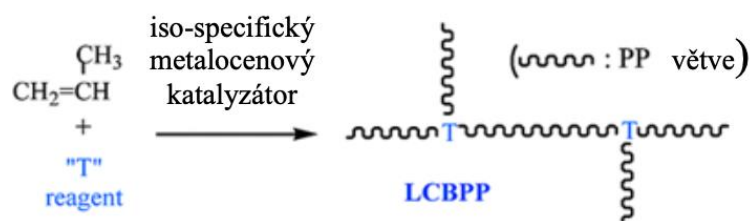
Z grafického znázornění na *Obr. 8* lze pozorovat, že nejvyšší podíl na průmyslovém zpracování PP má obalový průmysl s 54 %.



Obr. 8 Grafické znázornění průmyslového zpracování PP [76]

1.2 Polypropylen s dlouhými větvemi

Začleněním větví do lineárního PP vzniká PP obsahující dlouhé větve (v angličtině zkr. LCB PP – long chain branched polypropylene). Po zavedení větví se změní struktura PP. Tato nová struktura velmi významně ovlivňuje reologické a krystalizační vlastnosti. [11]. Výroba LCB PP (*Obr. 9*) se provádí radikálovou reakcí, pomocí ionizačního záření nebo v tavenině užitím peroxidů. Dá se vytvořit také přímou polymerací pomocí metallocenového katalyzátoru za použití konjugovaných dienových monomerů v přítomnosti T-čínidla [12, 13].



Obr. 9 Výroba LCB PP užitím heterogenních katalyzátorů [13]

1.2.1 Použití LCB PP

LCB PP má široké spektrum aplikace. Může být použit jako tepelně tvarovatelné, pěnové fólie a desky; lehké obaly, kádinky a nádoby na balení; obaly na potraviny vhodné do mikrovlnné trouby; technické pěny pro automobilové aplikace, jako jsou čalounění stropu, obložení dveří, podklad kobereců atd [24].

Vytlačování pěny má tři specifické kroky, které zahrnují [24]:

- rozpuštění plynu nadouvadla v tavenině polymeru;
- nukleaci buněk;
- růst a stabilizaci buněk.

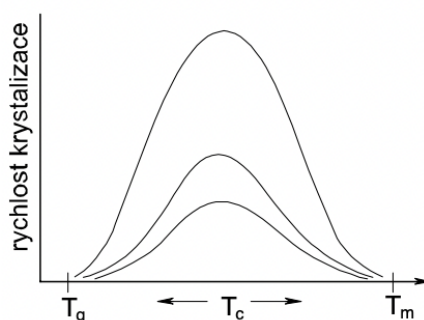
Vytlačování PP z pěny má mnoho nevýhod, jako je nízká stabilita bublin, nekontrolovaný růst bublin a koalescence bublin. Zavedení dlouhých větví do PP neguje zpracovatelské problémy. LCB PP pěny nabízí jak vysokou pevnost, tak vysokou schopnost tažení ve fázi tavení [26].

Typickými aplikacemi LCB PP pěn jsou [25, 26]

- tepelně tvarovatelné pěnové fólie, desky a prkna;
- lehké obaly, kádinky a nádoby na balení potravin;
- mikrovlnné nádoby na ohřev potravin;
- tepelně formovatelné technické pěny pro automobilové aplikace.

2 KRYSTALIZACE

Krystalizace polymerů je proces zodpovědný za tvorbu nové krystalické fáze. Nastává při chlazení polymeru nad teplotou skelného přechodu (T_g). Pod T_g dojde k zastavení tepelného pohybu segmentů v důsledku přesily mezimolekulárních sil a nad teplotou tání (T_m) je tepelný pohyb segmentu velmi intenzivní, proto se řetězce neudrží v ustálené poloze. Rychlost krystalizace je silně závislá na teplotě [44]. Závislost krystalizace je zobrazena na *Obr. 10*.



Obr. 10 Závislost rychlosti krystalizace na teplotě [44]

Časový průběh krystalizace lze popsat Avramiho rovnicí ve tvaru:

$$\Theta_n = e^{-Kt^n} \quad (1)$$

kde

t – doba krystalizace;

Θ – zlomek nekrystalizované fáze;

n – nabývá hodnot 1, 2, 3 podle charakteru nukleace a růstu;

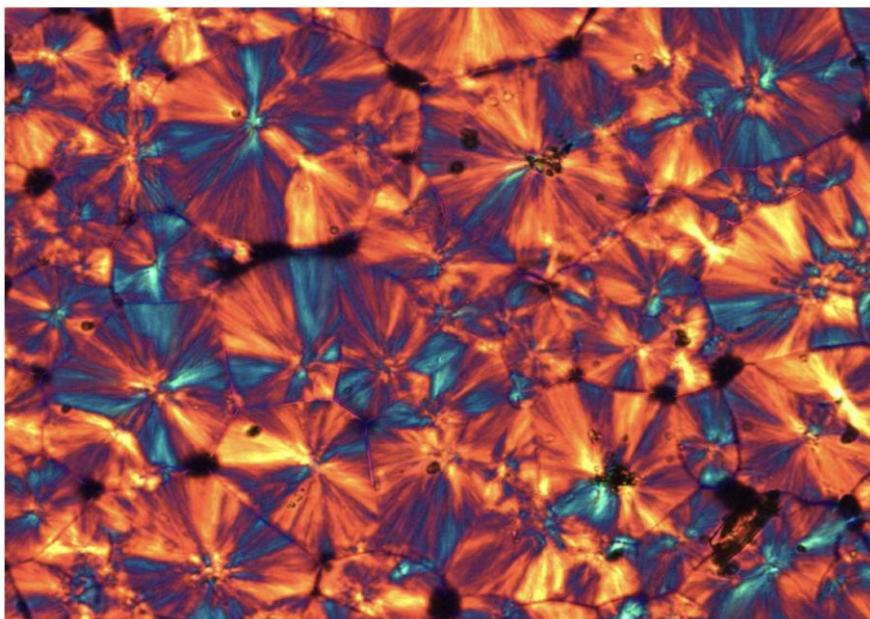
K – konstanta závislá na charakteru nukleace a růstu [44].

Proces krystalizace se skládá z několika fází nukleace a růstu krystalických tvarů. Aby mohl začít růst krystalů, musí dojít k primárnímu procesu, který se nazývá nukleace; jedná se v podstatě o vytvoření ohniskového centra, kolem kterého se lamely mohou samy uspořádat. V zásadě existují dva hlavní typy nukleace v polymerech: homogenní a heterogenní [27, 44].

Homogenní nukleace vychází ze statistické fluktuace polymerních řetězců v tavenině, které jsou vystihnuty konstantní rychlostí nukleace. V případě heterogenní nukleace vznikají krystalické zárodky na povrchu cizích látek – katalyzátorech, antioxidantech, stabilizátorech, různých barvivech a pigmentech, plnivech a náhodných nečistotách. Je charakterizována proměnlivou rychlostí a relativně nízkou teplotou. [31, 44].

Semikrystalické polymery krystalizují z taveniny většinou během chladicí fáze procesu o teplotě mnohem nižší, než je teplota tání. Pomalým ochlazováním z teploty tání vzniká menší množství krystalizačních jader, kde později dochází k růstu tzv. hrubozrnné struktury neboli objemnějších prvků nadmolekulární struktury. Naproti tomu vyšší rychlost ochlazování vytváří jemnozrnnou strukturu za vzniku většího množství jader. Konečná morfologie je určena dobou trvání fáze tuhnutí taveniny. [31] Sekundární proces růstu krystalů je mnohem pomalejší, než primární fáze, následuje po nukleaci a je charakteristický pro polyolefiny.[27]

Během krystalizace se vytváří geometrické útvary ve formě válců neměnného průměru – tzv. fibrily rostoucí jednosměrně, dále vrstvy neměnné tloušťky – růst dvousměrný (plošný) a při velkých rychlostech rozvětvení krystalu se vytváří prostorové útvary zvané sférolity (*Obr. 11*), které rostou trojrozměrně. Poloměr sférolitů se zvětšuje do doby, kdy nenarazí na sousední sférolit a růst se zastaví. Velikost těchto sférolitických struktur určuje řadu vlastností polymeru, včetně optických a fyzikálních charakteristik. [27, 31]



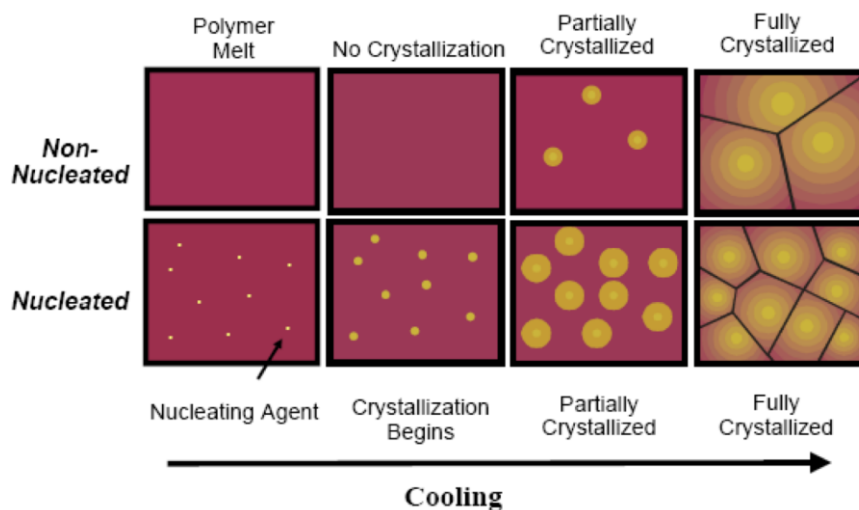
Obr. 11 Sférolity PP v polarizačním mikroskopu [10]

3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA

Nukleační činidla (zkr. NČ) jsou chemické látky, které při zabudování do polymerů vytvářejí jádra pro růst krystalů v tavenině. NČ mohou snížit velikost krystalitů i zvýšit rychlost krystalizace, takže přidání NČ je velmi jednoduchý a účinný prostředek pro řízení procesu krystalizace PP [29, 55, 56, 57]. Například v PP se vyššího stupně krystalinity a rovnoměrnější krystalické struktury dosáhne přidáním NČ, jako je kyselina adipová a benzoová nebo některé z jejich kovových solí.[29]

Za přítomnosti NČ dochází k heterogenní nukleaci, kdy je NČ vnímáno jako cizí částice způsobující pokles volné energie potřebné k formaci kritického zárodku. Přidání NČ významně zrychluje krystalizaci z důvodu zvyšování krystalizační teploty. Tím pádem se snižuje i doba výrobního procesu a zvyšuje se výtěžnost produktu [29]

Polymery s přítomnými NČ tvoří větší počet menších sférolitů (*Obr. 12*). Malé sférolity zlepšují mechanické vlastnosti, tuhost a ohybový modul. Kladný vliv mají taktéž na optické vlastnosti, některá NČ umožňují tvorbu tak malých sférolitů, že se při průchodu mezi amorfni a krystalickou fází světlo neláme a krystalický polymer je vnímán jako průhledný. Taková NČ se nazývají vyjasňovací činidla. Například běžným čiricím činidlem používaným v PP je Millad 3988, na bázi 1,3; 2,4-bis (3,4-dimethylbenzyliden) sorbitolu [29].



Obr. 12 Nukleovaná a nenukleovaná heterogenní nukleace [27]

Dalšími používanými NČ pro PP jsou např.:

- lithiový, sodíkový, draslíkový benzoát;
- sodné soli organofosfátů;
- jemnozrnný jílovitý, křemíkový písek;
- *N,N*-dicyklohexyl-2,6-naftalen dikarboxamid (zkr. NJ Star NU100);
- diacetyly.

NČ NJ Star NU100 se řadí mezi nespecifická NČ, které iniciuje krystalizaci prakticky všech polymorfů PP. To kontrastuje se specifickými NČ, což jsou skupiny látek se schopností nukleace krystalizace jednoho izomorfů [36].

To, jak NČ působí, závisí např. na samotném typu PP, podmínkách při zpracování, bodu tání, procesu polymerace, indexu polydisperzity atd. [35].

3.1 Typy nukleačních činidel PP

Již v dřívější kapitole bylo zmíněno, že PP může vytvářet více krystalických modifikací. Krystalická forma polymeru je určena teplotními podmínkami a typem nukleačního činidla. U PP to mohou být α -nukleační činidla a β -nukleační činidla [36].

3.1.1 α -nukleační činidla

Mezi nejvíce užívaná α -nukleační neboli zjasňující činidla patří organogely, které viditelně snižují zákal PP indikací vzniku velmi malých krystalů. Tyto krystaly se vyznačují velikostí menší než vlnová délka světla.

Organogely mají vláknitou strukturu a nachází se v organických rozpouštědlech. Jejich polární skupina dokáže vytvořit vazbu s vodíkem nebo iontem a lipofilní část molekuly je rozpuštěna v organických rozpouštědlech. Tím pádem se činidla rozpouští v tavenině PP a ve fázi ochlazování dochází nejdříve k vytváření organogelové vláknité sítě ve velikosti nanometrů. Na velkém povrchu vzniklé sítě dochází k začátku krystalizace, jejíž důsledkem jsou velmi malé krystality literaturou nazývané hedrity [37].

3.1.2 β -nukleační činidla

Zavedení β -NČ je pohodlná a spolehlivá metoda pro získání iPP, který má vysoký obsah β -krystalů. Nicméně špatná disperze a aglomerace β -NČ omezují jejich účinnost nukleace [9].

Doposud se hlavně jako β -NČ používají tři typy sloučenin: polycyklické aromatické molekuly, určité dikarboxylové kyseliny kovů IIA a IIB skupiny a aromatické amidy [45–49]. Z těchto β -NČ byla posledním dvěma věnována velká pozornost kvůli jejich relativně jednoduchým procesům přípravy a vysoké účinnosti nukleace. Mezi nejběžněji užívaná β -NČ patří např. γ -chinakridon, NJ Star NU100 a kalcium pimelát. Zůstává však několik nevýhod, včetně špatné kompatibility a nízké dispergovatelnosti, které mohou omezit účinnost β -NČ, zejména u dikarboxylových kyselin s kovovou solí [9, 50, 51, 54]. Většina dikarboxylových kyselin s kovovými solemi jsou polární sloučeniny, což znamená, že se obtížně dispergují v nepolární matici PP, kde mají tendenci vytvářet silně vázané agregáty [52, 53].

V této bakalářské práci bylo zkoumáno použití ftalátu zinečnatého jako nového specifického β -NČ pro PP dle článku [9]. Byla zkoumána nová strategie zahrnující generování tohoto β -NČ in situ pro samo-disperzi a neaglomeraci NČ a zvýšení jeho nukleační účinnosti. Byl připraven ZnPht *IS* přidáním jeho prekurzorů reakce – Pht a ZnO – během extruze PP.

4 METODY

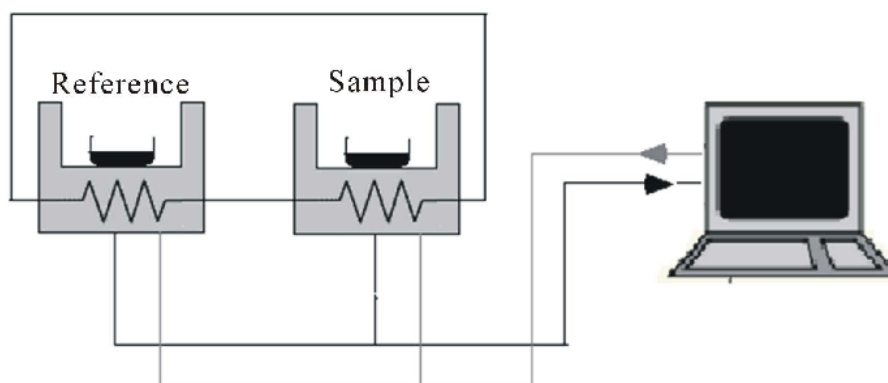
4.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální skenovací kalorimetrie (zkr. DSC) je metoda určená k získání výsledků tepelné kapacity v důsledku exotermických nebo endotermických reakcí [60]. DSC kombinuje měření křivek ohřívání a chlazení. Lineární rychlost ohřevu (obvykle 10 °C/min) je po celou dobu experimentu zajišťována řídicí jednotkou (počítačem) [63].

4.1.1 Metoda tepelného toku

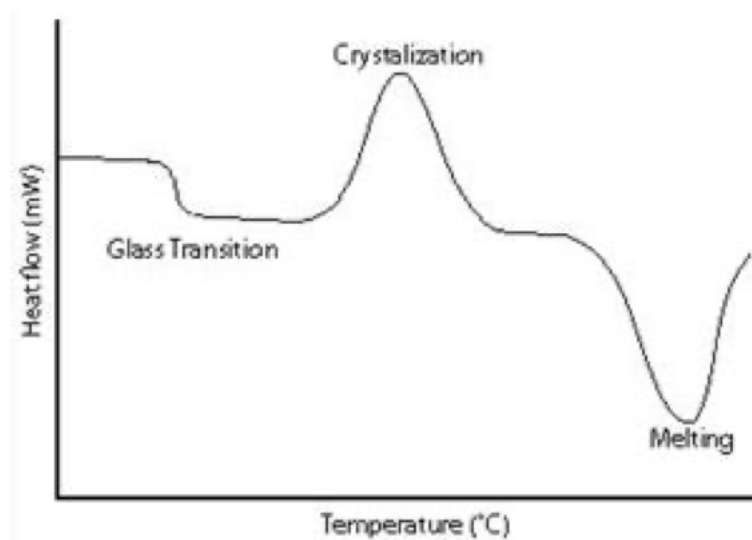
Metoda tepelného toku spočívá v konstantním ohřevu (chlazení) dvou nádob umístěných uvnitř měrného pláště, v jedné z nádob je měřený vzorek a druhá je prázdná, slouží jako reference [63].

Schéma této metody DSC je znázorněno na *Obr. 13*.



Obr. 13 Schéma umístění zkoumaného a referenčního vzorku a propojení s počítačem [64]

Jelikož nádoby mají odlišný obsah, jedna je prázdná a druhá je naplněna vzorkem, tepelný tok procházející nádobami bude jiný. Důvodem jsou probíhající fázové změny ve vzorku a samotné složení vzorku. Je měřen rozdíl tepelných toků, které prochází jednotlivými nádobami. Zpravidla je tepelný tok závislý na teplotě (*Obr. 14*) [63].



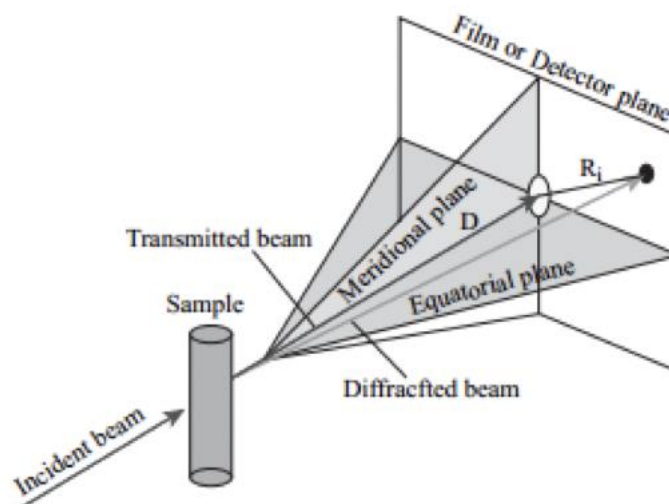
Obr. 14 Znáornění DSC grafu s teplotou skelného přechodu, teplotou krystalizace a teplotou tání [3]

4.1.2 Metoda kompenzace příkonu

Metoda kompenzace příkonu se zakládá na zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a referenčním vzorkem. Je charakterizována dvěma kalorimetrickými nádobami a dvěma zdroji tepla, kdy se měří elektrický příkon potřebný k udržení konstantní teploty obou vzorků. Přístroj používaný touto metodou se skládá z kontrolního obvodu vyrovnávající automaticky tepelný výkon a řídicího obvodu zaznamenávajícího rozdíly teplot mezi vzorky a kompenzuje jejich teplotní rozdíly [3].

4.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXD)

Metoda širokoúhlé rentgenové difrakce (zkr. WAXD) spočívá v použití monochromatického rentgenového záření dopadajícího na testovaný vzorek. Díky tomu je možné charakterizovat krystalickou strukturu polymerního materiálu, určit stupeň krystalinity a jeho morfologii. Rentgenový paprsek slouží k difrakci světla ve vyšším difrakčním úhlu $2\theta > 5^\circ$ než u maloúhlové metody, kde je úhel rozptylu $2\theta < 5^\circ$. Difraktované monochromatické záření je snímáno na detektoru nebo na filmu [61]. Podstata širokoúhlé rentgenové difrakce WAXD je znázorněna na *Obr. 15*.



Obr. 15 Difrakce WAXD [61]

Interference paprsků je podmíněna splněním tzv. Braggovy rovnice ve tvaru:

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

kde

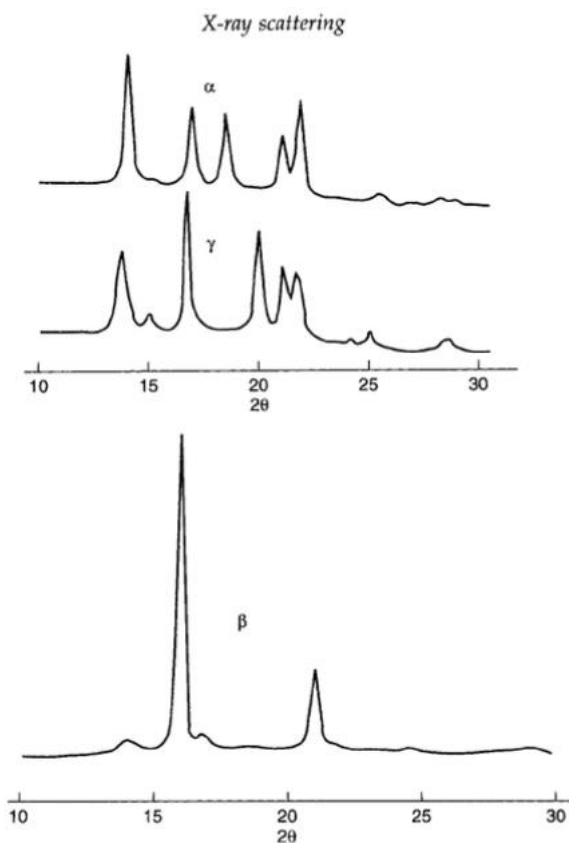
θ – difrakční úhel;

n – interferenční řád;

d – mezivrstevná vzdálenost;

λ – vlnová délka.

Pomocí WAXD se dá zjistit přítomnost krystalických modifikací PP – α -, β -, γ -krystalické modifikace (Obr. 16). Procentuální zastoupení krystalické části v PP získané během měření metodou WAXD nabývá obvykle hodnot okolo 60–70 %, může dosáhnout ale i vyšších čísel až 85 %. Převažující formou v PP je α -modifikace, kdežto zbylé dvě modifikace jsou často považovány za nečistoty [62].



Obr. 16 Modifikace PP [62]

4.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Infračervená spektroskopie je metoda analyzující interakci elektromagnetického záření z infračervené oblasti z molekuly nebo části molekuly. Využití infračervené spektroskopie má v současnosti stoupající tendenci z důvodu dostupnosti přístrojů, jejich vysoké kvality a nenáročnosti na obsluhu. Infračervená spektroskopie se používá na identifikaci hlavních komponentů látky, charakteristiku struktury a chemického složení jednotlivých materiálů a dále i na sledování povrchových reakcí probíhajících na těchto materiálech. Výhoda spočívá v jednoduchosti měření, nízké ceny a rychlého poskytnutí požadovaných údajů o dané měřené látce [58].

Infračervené záření je neviditelné elektromagnetické záření. Z praktických důvodů byl obor infračerveného záření rozdělen na tři části:

- blízká infračervená oblast ($\lambda = 0,78\text{--}3,0\ \mu\text{m}$, $\tilde{\nu} = 12\ 820\text{--}3333\ \text{cm}^{-1}$)
- střední infračervená oblast ($\lambda = 3,0\text{--}30\ \mu\text{m}$, $\tilde{\nu} = 3333\text{--}333\ \text{cm}^{-1}$)
- daleká infračervená oblast ($\lambda = 30\text{--}1000\ \mu\text{m}$, $\tilde{\nu} = 333\text{--}10\ \text{cm}^{-1}$)

Nejvyužívanější je střední infračervená oblast, ve které leží nejvíce charakteristických přechodů.

S rozvojem výpočtové techniky v 80. letech 20. století dochází k praktickému rozšíření infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací (FTIR). Jedná se o přístroje pracující na principu interference spektra, které měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Taková konstrukce přístroje vyžaduje matematickou metodu Fourierovy transformace pro získání klasického spektrálního záznamu. Oproti klasickým IR spektrometrům vykazují FTIR spektrometry několik výhod. Při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření, což umožňuje provádět měření vzorků, které silně pohlcují záření (reflekační infračervená spektroskopie) [59].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CHARAKTERISTIKA VZORKŮ

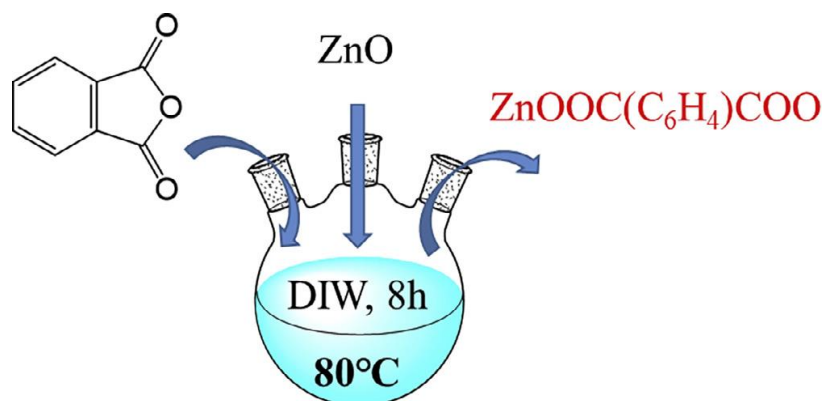
5.1 Použitý materiál

V této bakalářské práci byl použit lineární PP Borclean™ HC300BF (L–PP Borclean). Anhydrid kyseliny ftalové $C_8H_4O_3$ (zkr. Pht) byl získán z firmy Lachema n.P. Brno, oxid zinečnatý ZnO s hustotou $5,6 \text{ g/cm}^3$ z firmy Wiehart, Pernhofen.

5.2 Výroba směsí

5.2.1 Výroba vzorků *ex situ*

Před přípravou samotných směsí PP potřebných pro experiment bylo vytvořeno *ex situ* β -NČ (zkr. ZnPht ES). ZnPht ES v poměru 1:1 ZnO a Pht reagovalo při $80 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu osmi hodin. Po uplynulém čase bylo promyto vodou a bylo sušeno 24 hodin při $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Schéma přípravy NČ *ex situ* je znázorněno na Obr. 17.



Obr. 17 Schéma přípravy NČ *ex situ* [9]

Poté vzniklé ZnPht ES v šesti různých koncentracích (0,05 hm. %, 0,1 hm. %, 0,2 hm. %, 0,4 hm. %, 0,6 hm. % a 0,8 hm. %) bylo promícháno s PP. Tyto směsi byly následně vloženy do dvoušnekového extrudéru HaakeLab MiniExtruder a za teploty $220 \text{ }^\circ\text{C}$ byly vytlačeny struny, které byly následně vloženy do lisu rozehřátého na $50 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 10 minut ke zchlazení.

5.2.2 Výroba vzorků *in situ*

Vzorky *in situ* byly vytvořeny vmícháním v poměru 1:1 ZnO a Pht do PP v šesti různých koncentracích (0,05 hm. %, 0,1 hm. %, 0,2 hm. %, 0,4 hm. %, 0,6 hm. % a 0,8 hm. %) do PP. Takto připravených šest směsí bylo postupně extrudováno ve dvoušnekovém extrudéru

HaakeLab MiniExtruder, kde při teplotě míchání 220 °C byly vytlačeny vzorky a chlazeny v lisu za teploty 50 °C po dobu 10 minut.

5.3 Použité přístroje

K měření v této bakalářské práci byly použity přístroje:

- Dvoušnekový extrudér HaakeLab MiniExtruder;
- Diferenciální skenovací kalorimetr DSC 1 STARe System Mettler Toledo;
- Spektrometr Alpha II FT-IR Bruker;
- Rentgen X'Pert PRO PANalytical vybavený teplotní celou Anton Paar TCU 110.

6 DISKUZE VÝSLEDKŮ

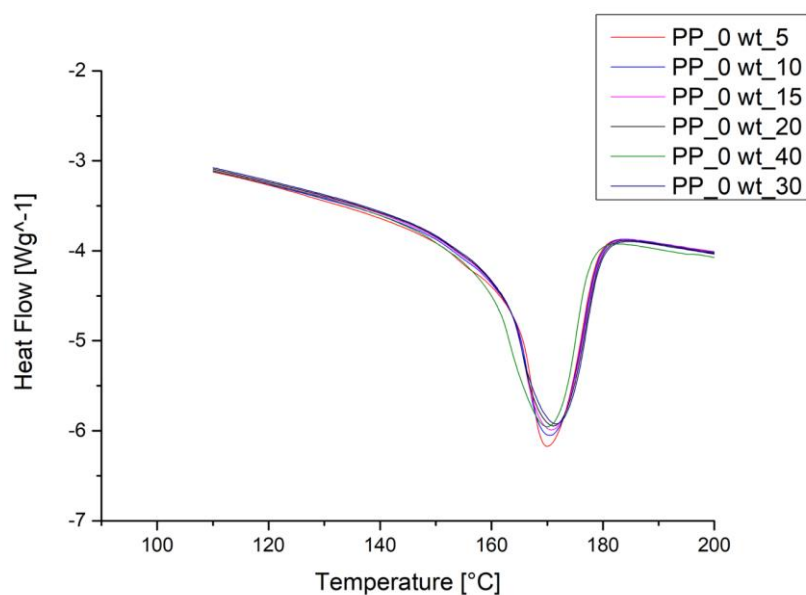
6.1 DSC analýza

Diferenciální skenovací kalorimetrie byla využita k sledování tepelného chování vzorků v průběhu neizotermní krystalizace na přístroji DSC 1 STARe System Mettler Toledo. Předem připravené vzorky byly vystaveny několika ohřevům a zchlazením. Inertním plynem byl dusík o průtoku 20 ml/min. Vzorky byly pokaždé ohřívány na 220 °C. Počáteční teplota byla stanovena na 25 °C a po ohřátí na 220 °C byl vzorek ochlazen na 50 °C pokaždé jinou rychlostí. Rychlosti ochlazení byly zadány následovně: 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min a 40 °C/min.

6.1.1 Tání

Na (Obr. 18–24) jsou zobrazena porovnání *ex situ* a *in situ* nukleovaných vzorků a jejich závislostí endotermních tepelných toků na rychlosti chlazení pro daný vzorek. Čistý vzorek PP a vzorky vytvořené *ex situ* vykazují pouze jeden zřetelný pík odpovídající teplotě tání monocyklické α -fáze PP (cca. 165 °C). Ve všech následujících případech je viditelné, že dva píky tání se objevují nejvíc zřetelně v případech *in situ*, kdy se ve vzorku nachází také β -fáze PP. Píky s vyšší teplotou tání (cca 170 °C) odpovídají monocyklické α -modifikaci PP a píky s nižší teplotou, pohybující se kolem 153 °C, odpovídají trigonální β -modifikaci PP. Velké rozdíly obsahu β -modifikace ve vzorcích *in situ* a *ex situ* byly zjištěny u vzorků s vyšším obsahem NČ – vzorky PP_0,4 hm. % NČ, PP_0,6 hm. % NČ a vzorky PP_0,8 hm. % NČ. Z takto velkých rozdílů bylo usouzeno, že u vzorků nukleovaných *ex situ* NČ nezreagovalo úplně, a proto vzorky nukleované *ex situ* obsahují více α -modifikace. Hodnoty teplot tání α -, β -fáze jsou vypsány v *Tabulkách 2–8*.

6.1.1.1 Čistý PP

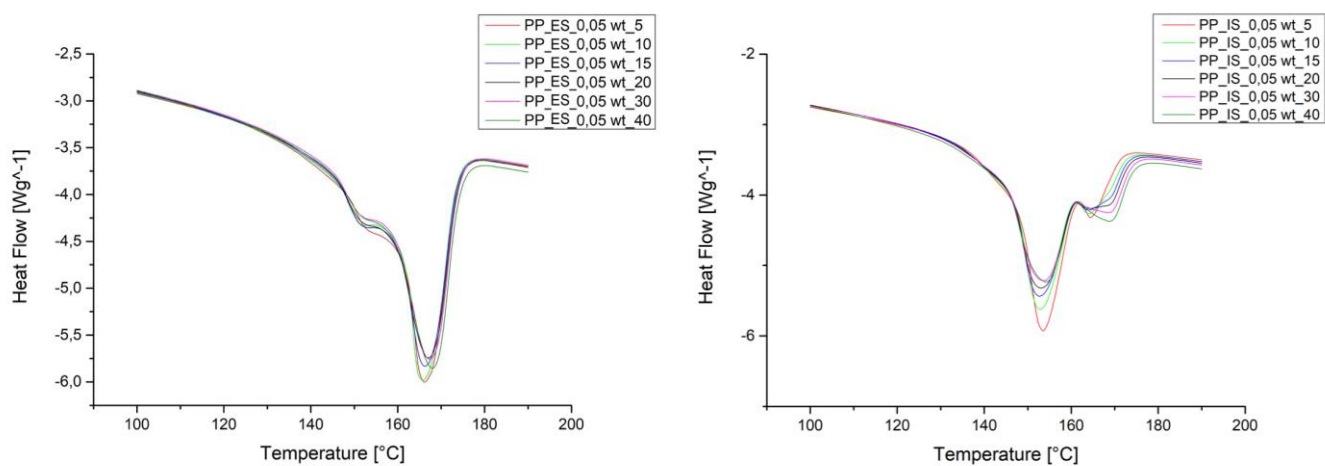


Obr. 18 Závislost tepelného toku na rychlosti chlazení pro čistý PP

Tabulka 2 Teploty tání čistého PP

Rychlost chlazení [°C/min]			5	10	15	20	30	40
PP	Teplota [°C]	α	164,3	164,7	165	165,3	166	166,3
		β	-	-	-	-	-	-

6.1.1.2 PP 0,05 hm. % NČ

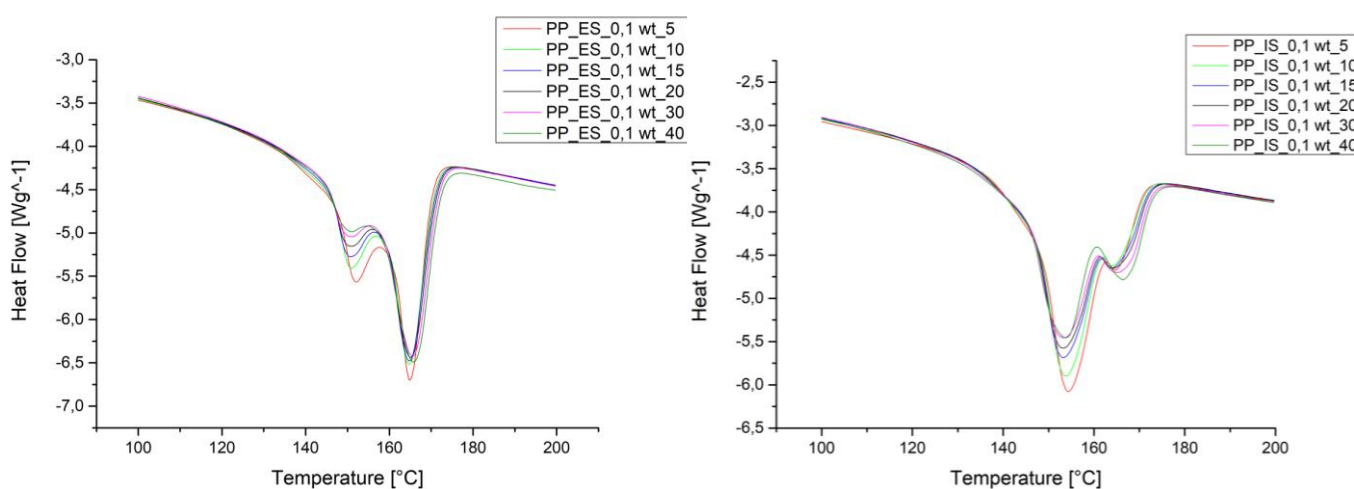


Obr. 19 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení pro vzorky PP 0,05 hm. % NČ

Tabulka 3 Teploty tání PP s 0,05 hm. % NČ

	Rychlost chlazení [°C/min]		5	10	15	20	30	40
PP IS 0,05 hm. %	Teplota [°C]	α	164,3	164,0	164,0	164,0	168,7	168,7
		β	153,7	152,7	152,7	153,0	153,7	154,0
PP ES 0,05 hm. %		α	166,0	166,0	166,3	167,0	167,3	168,0
		β	-	153,0	153,0	153,0	153,3	152,0

6.1.1.3 PP s 0,1 hm. % NČ

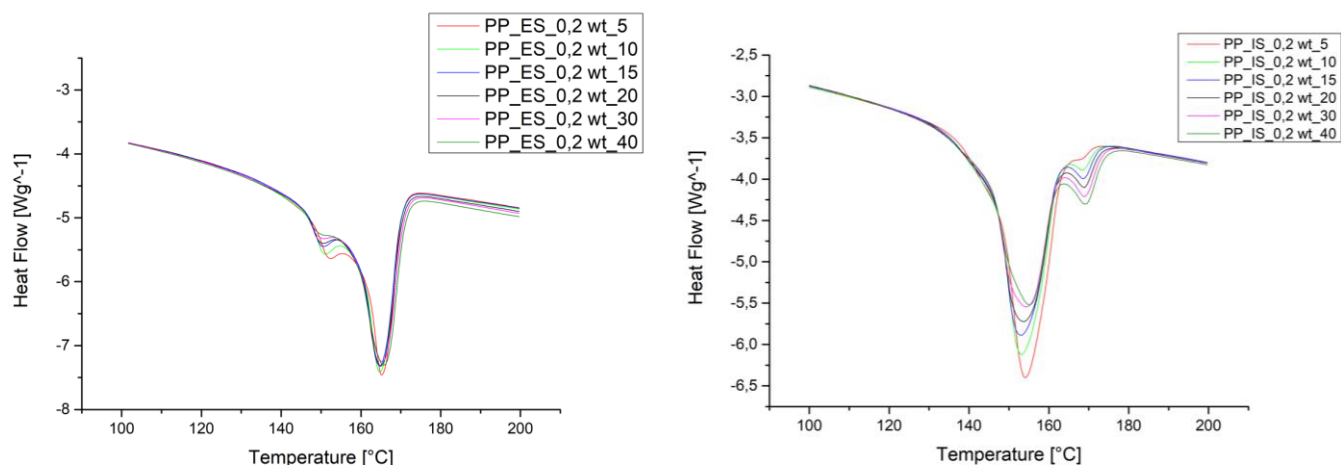


Obr. 20 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení pro vzorky PP 0,1 hm. % NČ

Tabulka 4 Teploty tání PP s 0,1 hm. % NČ

	Rychlost chlazení [°C/min]		5	10	15	20	30	40
PP IS 0,1 hm. %	Teplota [°C]	α	164,7	164,0	164,0	164,0	165,0	166,3
		β	154,3	153,7	153,0	153,3	153,3	153,7
PP ES 0,1 hm. %		α	165,0	164,7	164,7	165,0	165,7	166,0
		β	152,3	151,0	151,3	151,0	151,0	151,0

6.1.1.4 PP s 0,2 hm. % NČ

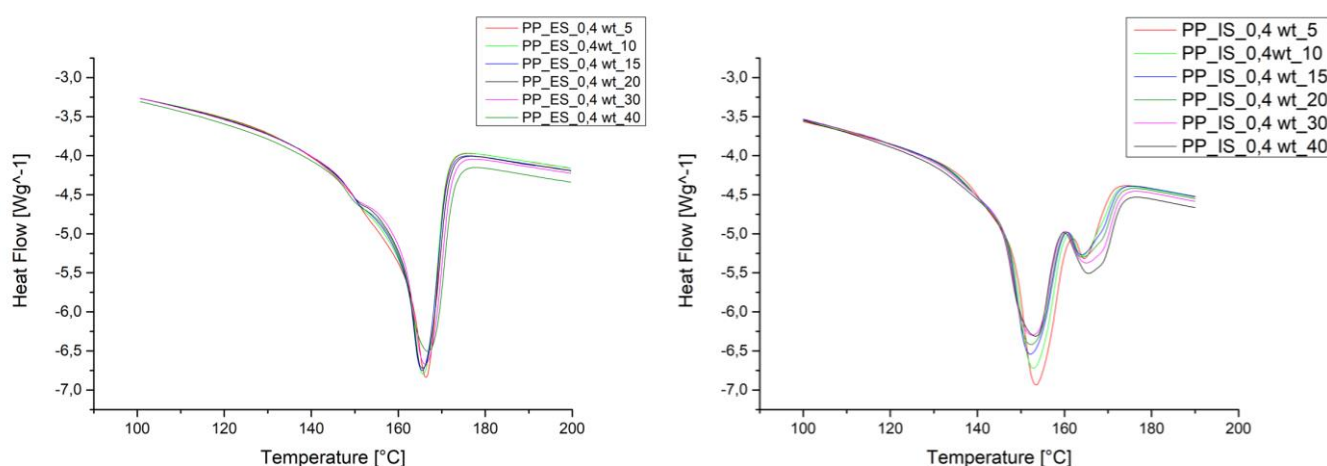


Obr. 21 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení pro vzorky PP 0,2 hm. % NČ

Tabulka 5 Teploty tání PP s 0,2 hm. % NČ

	Rychlost chlazení [°C/min]		5	10	15	20	30	40
PP IS 0,2 hm. %	Teplota [°C]	α	167,7	168,3	168,7	169,0	169,0	169,0
		β	154,0	153,0	153,0	153,7	154,3	155,0
PP ES 0,2 hm. %		α	165,0	164,3	164,3	164,7	165,0	165,3
		β	153,2	150,7	150,3	150,3	150,3	150,7

6.1.1.5 PP s 0,4 hm. % NČ

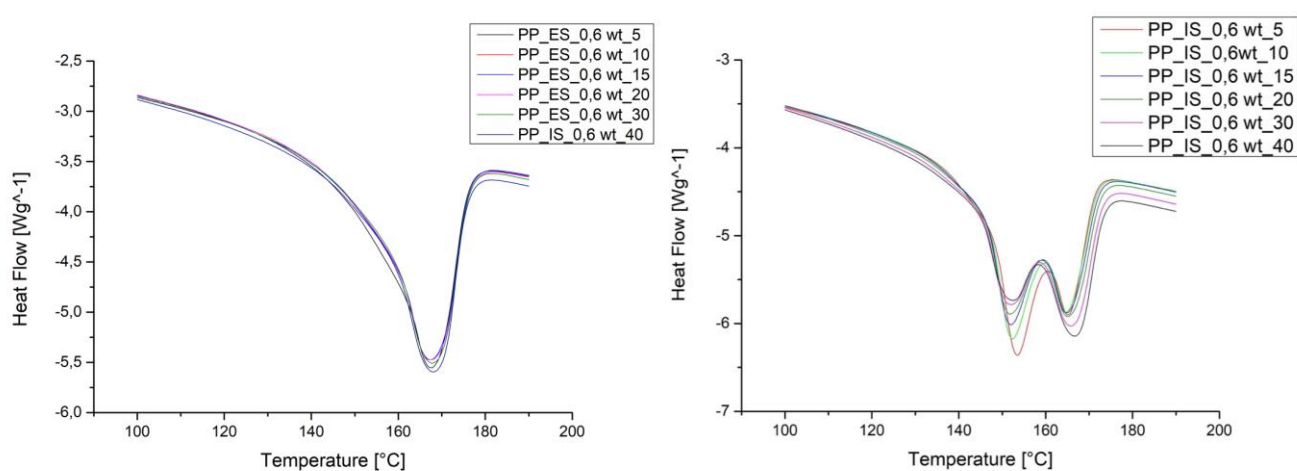


Obr. 22 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení pro vzorky PP 0,4 hm. % NČ

Tabulka 6 Teploty tání PP s 0,4 hm. % NČ

	Rychlost chlazení [°C/min]		5	10	15	20	30	40
PP IS 0,4 hm. %	Teplota [°C]	α	164,7	164,0	164,0	164,0	165,0	165,7
		β	153,7	152,7	152,0	152,3	152,7	153,3
PP ES 0,4 hm. %		α	165,7	165,0	165,0	165,0	165,3	166,0
		β	-	-	-	151,0	-	-

6.1.1.6 PP s 0,6 hm. % NČ

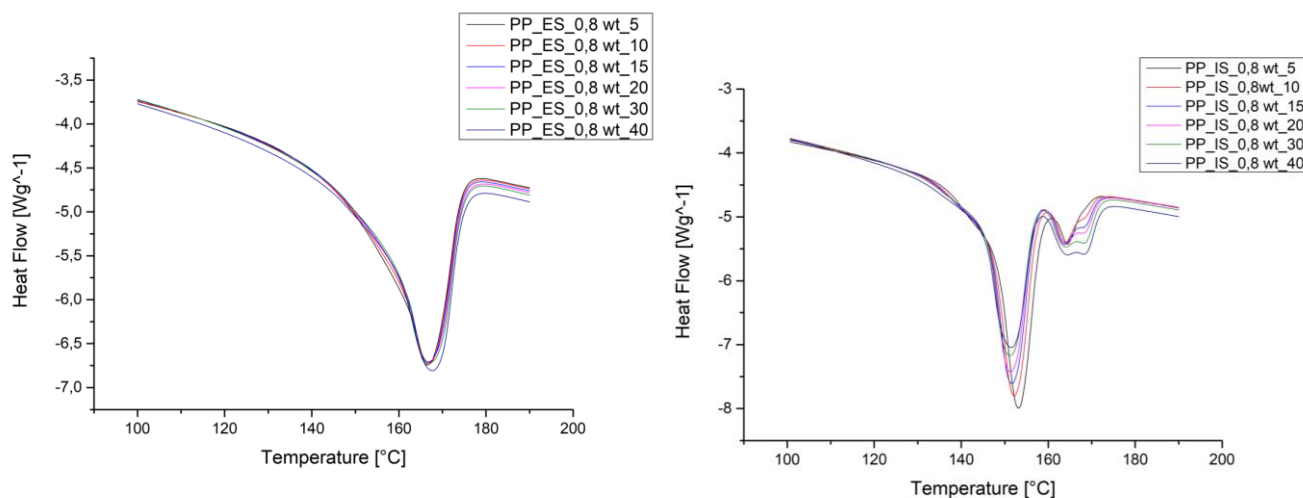


Obr. 23 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení pro vzorky PP 0,6 hm. % NČ

Tabulka 7. Teploty tání PP s 0,6 hm. % NČ

	Rychlost chlazení [°C/min]		5	10	15	20	30	40
PP IS 0,6 hm. %	Teplota [°C]	α	165,0	164,7	164,7	165,0	166,0	166,7
		β	153,7	153,7	152,3	151,6	152,0	152,3
PP ES 0,6 hm. %		α	167,7	167,3	167,3	167,3	167,7	168,0
		β	-	-	-	-	-	-

6.1.1.7 PP s 0,8 hm. % NČ



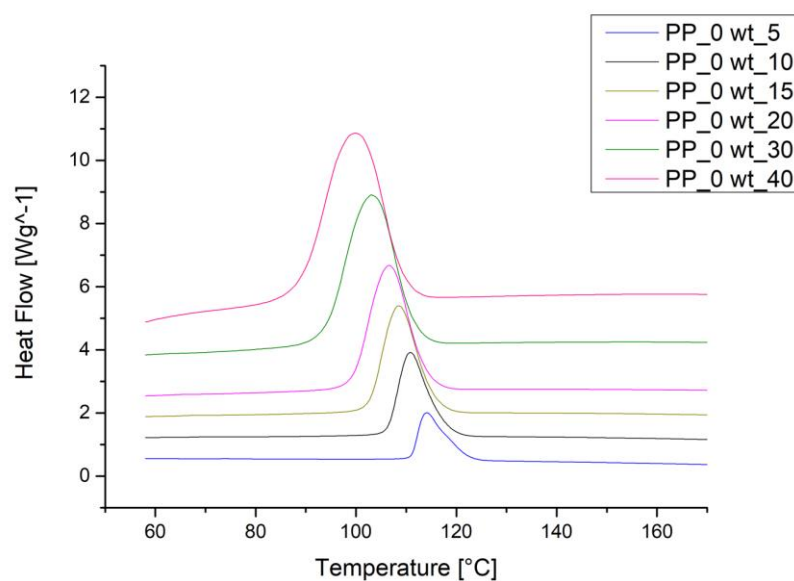
Obr. 24 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení pro vzorky PP 0,8 hm. % NČ

Tabulka 8 Teploty tání PP s 0,8 hm. % NČ

	Rychlost chlazení [°C/min]		5	10	15	20	30	40
PP IS 0,8 hm. %	Teplota [°C]	α	164,7	164,0	164,0	163,7	164,0	164,3
		β	153,0	152,3	151,7	151,3	151,0	151,3
PP ES 0,8 hm. %	Teplota [°C]	α	166,3	166,7	166,7	166,7	167,0	167,7
		β	-	-	-	-	-	-

6.1.2 Krystalizace

Na Obr. 25–31 jsou zobrazena porovnání *ex situ* a *in situ* nukleovaných vzorků a jejich závislosti exotermních tepelných toků na rychlosti chlazení pro daný vzorek. Hodnoty teplot krystalizace vzorků jsou vypsány v Tabulkách 9–15. Hodnoty teplot krystalizace byly určeny z maxim píků krystalizace. Z Tabulek 9–15 bylo zjištěno, že maximální hodnoty krystalizačních píků klesají s rostoucí rychlostí chlazení. Bylo usouzeno, že se zvyšujícím se obsahem NČ ve vzorcích zvyšuje mírně také teplota krystalizace.

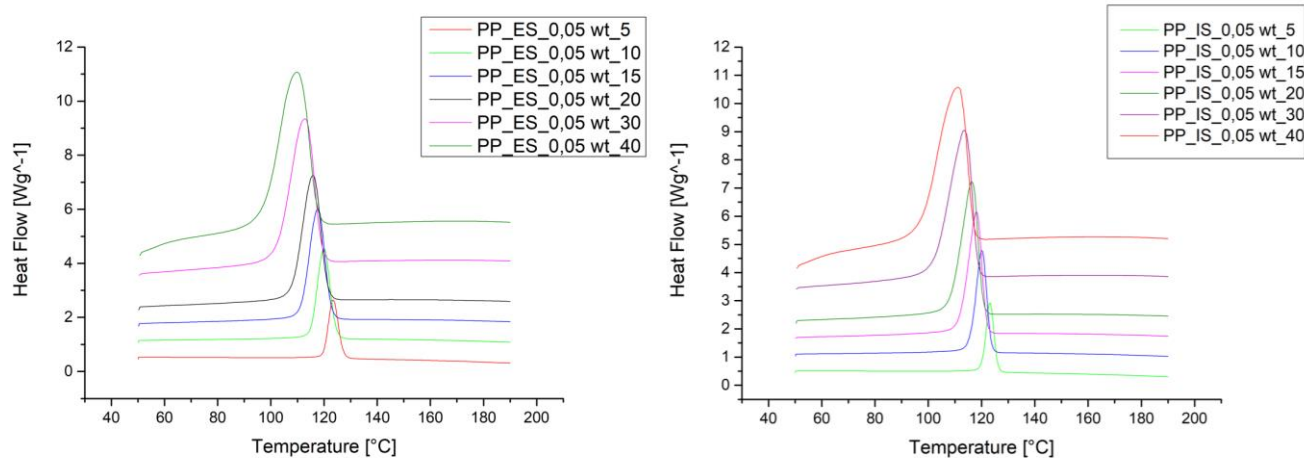


Obr. 25 Závislost tepelného toku na rychlosti chlazení pro čistý PP

Tabulka 9 Teploty krystalizace čistého PP

	Rychlost chlazení [°C/min]	5	10	15	20	30	40
PP	Teplota [°C]	114,2	110,8	108,5	106,7	103	100

6.1.2.1 PP s 0,05 hm. % NČ

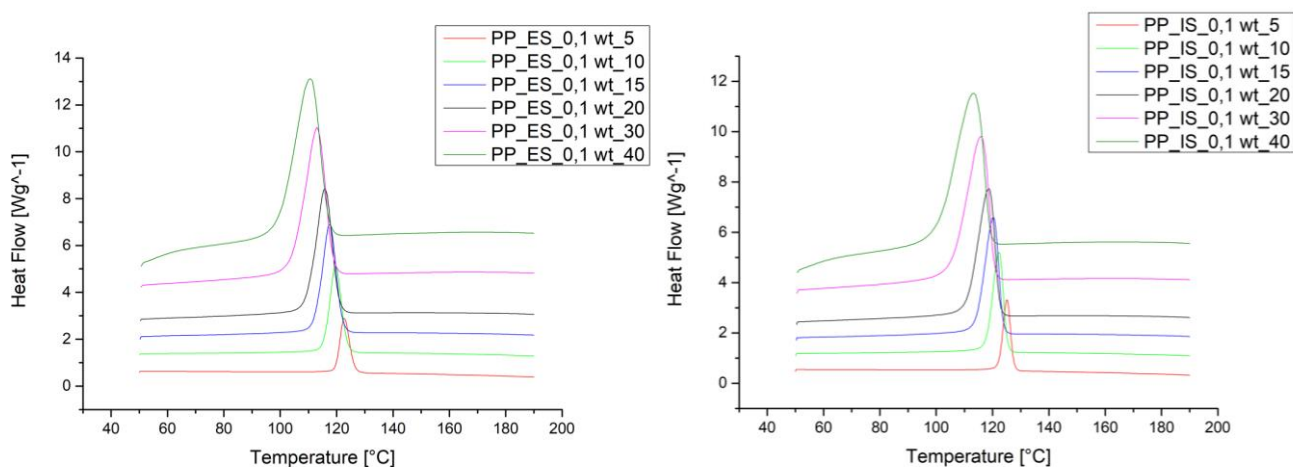


Obr. 26 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení u vzorků PP 0,05 hm. % NČ

Tabulka 10 Teploty krystalizace PP s 0,05 hm. % NČ

	Rychlost chlazení [°C/min]	5	10	15	20	30	40
PP IS 0,05 hm. %	Teplota	123	120	118	116,3	113,5	111,3
PP ES 0,05 hm. %		123	120	117,5	115,7	112,5	110

6.1.2.2 PP s 0,1 hm. % NČ

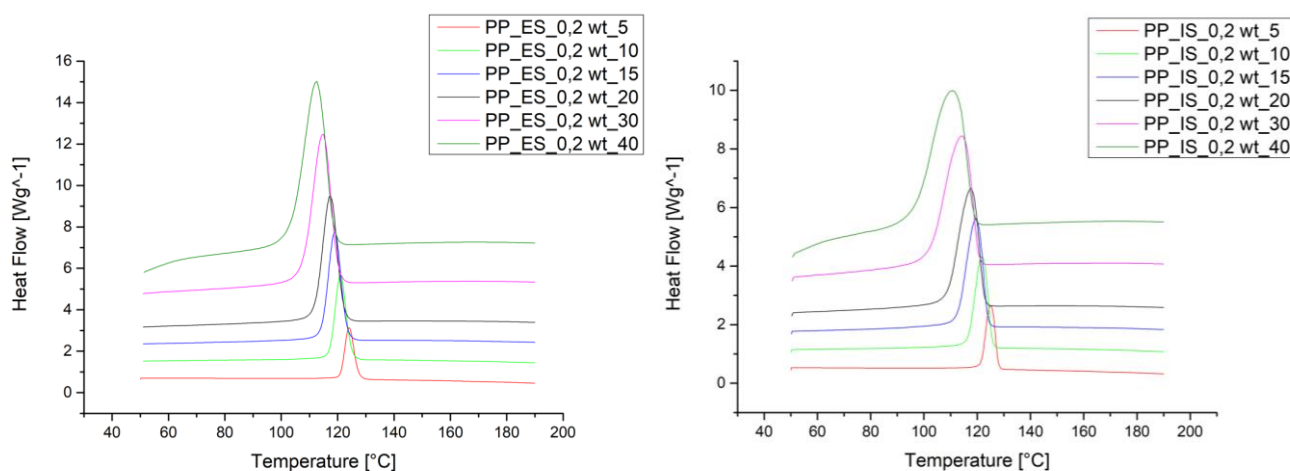


Obr. 27 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení u vzorků PP 0,1 hm. % NČ

Tabulka 11 Teploty krystalizace PP s 0,1 hm. %

	Rychlost chlazení [°C/min]	5	10	15	20	30	40
PP IS 0,1 hm. %	Teplota [°C]	125,1	122,2	120,3	118,7	116,0	113,3
PP ES 0,1 hm. %		124,7	119,7	117,5	115,7	113,0	110,7

6.1.2.3 PP s 0,2 hm. % NČ

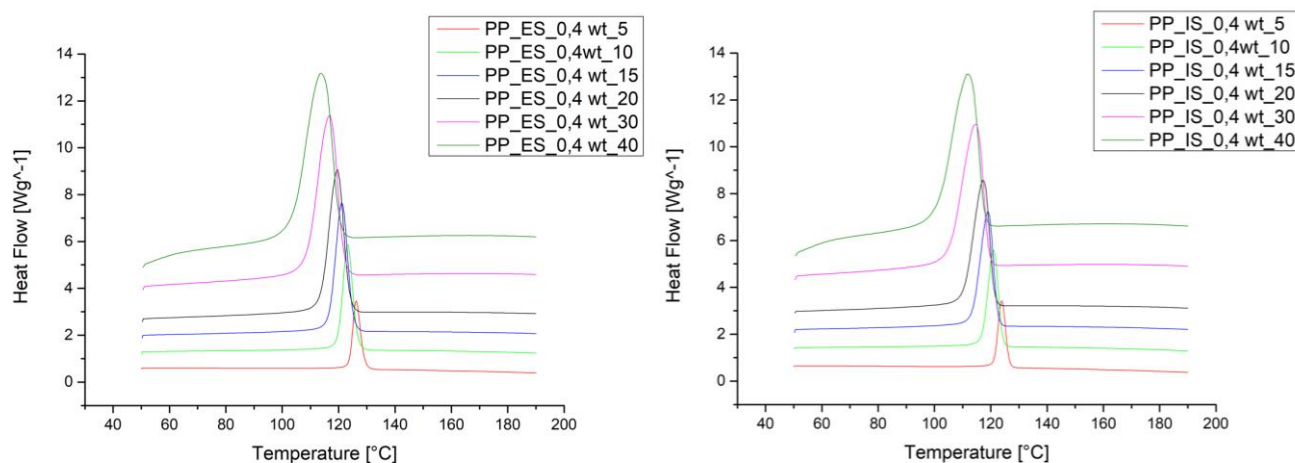


Obr. 28 Porovnání závislosti tepelných toků na rychlosti chlazení u vzorků PP 0,2 hm. % NČ

Tabulka 12 Teploty krystalizace PP s 0,2 hm. %

	Rychlost chlazení [°C/min]	5	10	15	20	30	40
PP IS 0,2 hm. %	Teplota [°C]	125,0	121,7	119,5	117,7	114,5	110,7
PP ES 0,2 hm. %		124,1	121,0	119,0	117,3	115,0	112,7

6.1.2.4 PP s 0,4 hm. % NČ

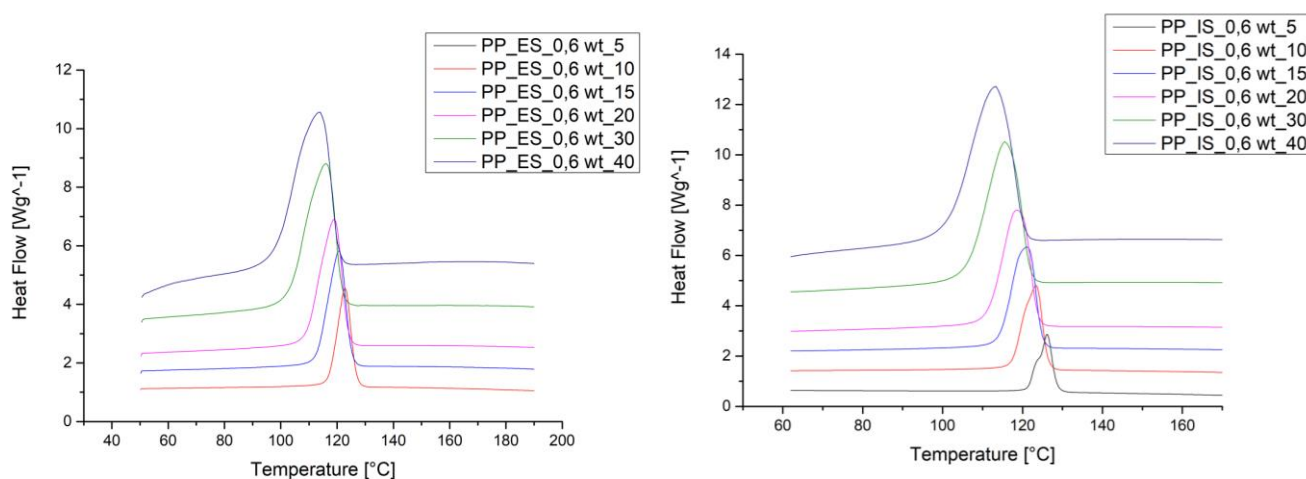


Obr. 29 Porovnání závislosti tepelných toků rychlosti chlazení u vzorků PP 0,4 hm. % NČ

Tabulka 13 Teploty krystalizace PP s 0,4 hm. %

	Rychlost chlazení [°C/min]	5	10	15	20	30	40
PP IS 0,4 hm. %	Teplota [°C]	123,8	121,0	118,8	117,3	114,5	112,0
PP ES 0,4 hm. %	Teplota [°C]	126,2	123,2	121,0	119,7	117,0	113,3

6.1.2.5 PP s 0,6 hm. % NČ

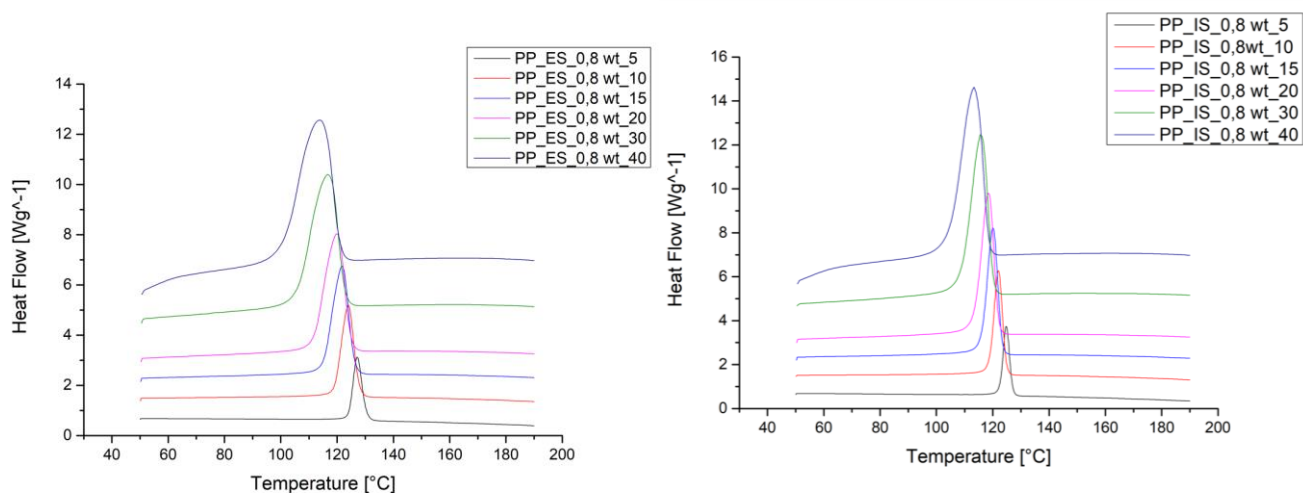


Obr. 30 Porovnání závislosti tepelných toků na rychlosti chlazení u vzorků PP 0,6 hm. % NČ

Tabulka 14 Teploty krystalizace PP s 0,6 hm. %

	Rychlost chlazení [°C/min]	5	10	15	20	30	40
PP IS 0,6 hm. %	Teplota [°C]	126,2	123,3	121,2	118,7	115,5	113,3
PP ES 0,6 hm. %	Teplota [°C]	122,8	121,4	120,8	119,0	116,0	114,0

6.1.2.6 PP s 0,8 hm. % NČ



Obr. 31 Porovnání závislosti tepelných toků na rychlosti chlazení u vzorků PP 0,8 hm. % NČ

Tabulka 15 Teploty krystalizace PP s 0,8 hm. % NČ

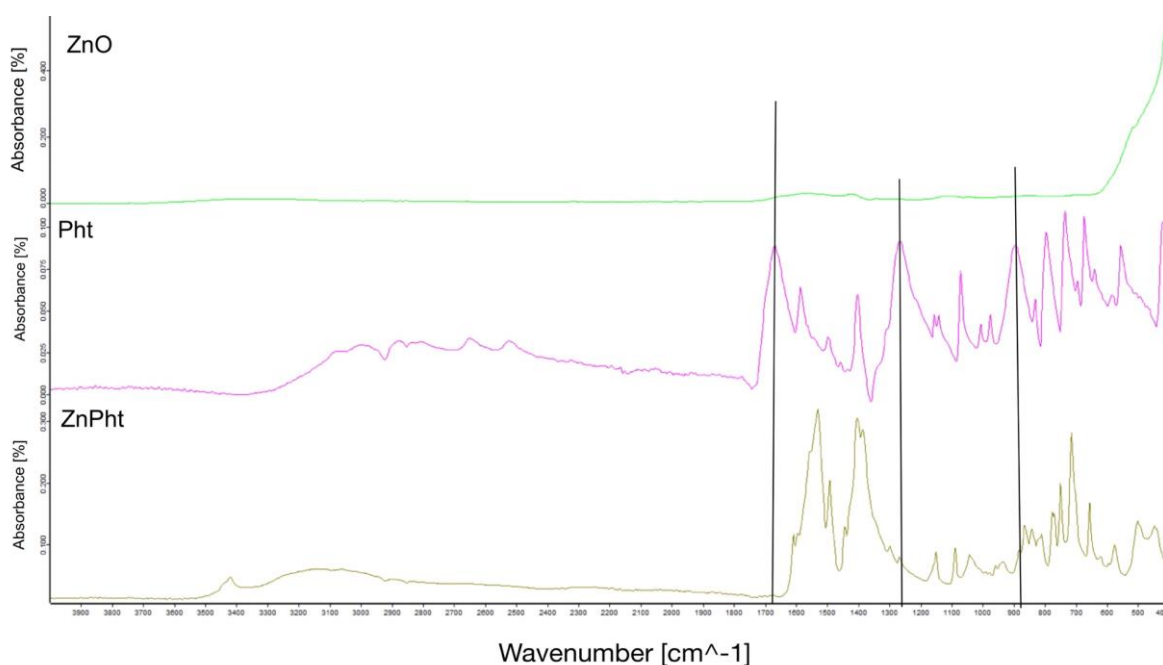
	Rychlost chlazení [°C/min]	5	10	15	20	30	40
PP IS 0,8 hm. %	Teplota [°C]	124,8	122,0	120,0	118,3	115,5	113,3
PP ES 0,8 hm. %		127,2	124,0	121,8	119,7	116,5	114,0

6.2 FTIR Analýza

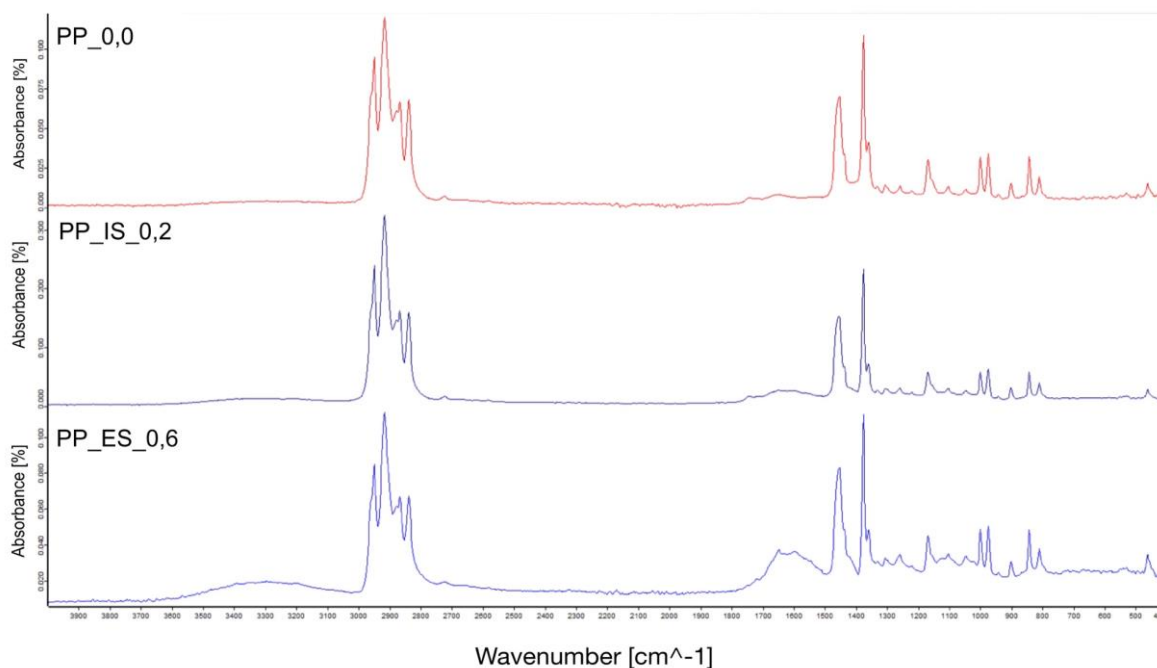
Spektra FTIR byla měřena u tří vzorků PP – nukleovaný vzorek *ex situ* a *in situ* a čistý PP (Obr. 33) a dále pro porovnání bylo také zaznamenáno IR spektrum čistého ZnO, Pht a vytvořené směsi nukleačního činidla ZnPht (Obr. 32). Měření proběhlo na spektrometru Alpha II FT-IR Bruker metodou ATR na platinovém krystalu. Na vzorky působilo infračervené světlo v rozsahu vlnových délek 4000 cm^{-1} až 400 cm^{-1} a bylo celkově pořízeno 32 snímků.

Na Obr. 32 jsou viditelné píky odpovídající vibračním asymetrické COO^- vazbě o vlnočtu 1580 cm^{-1} a symetrické COO^- 1400 cm^{-1} [9]. Rozdíl mezi asymetrickým a symetrickým vlnočtem COO^- se dá nazvat překlenovacím koordinačním režimem karboxylátových iontů na zinkové ionty, které existují ve formě bidentátního ligandu [70,71].

Pro skupinu CH_3 jsou charakteristické píky na spektru (Obr. 33) o vlnočtech zhruba u 2900 cm^{-1} [68], vazbu Zn-O vystihuje pík 470 cm^{-1} [69]. FTIR spektra na (Obr. 33) PP_IS_0,2 a PP_ES_0,6 vykazují téměř stejné charakteristické vrcholy, což naznačuje, že Pht a ZnO reagovali v obou případech za vzniku ZnPht. Bylo tedy odvozeno, že reakce mezi Pht a ZnO nastala v matici PP během zpracování vytlačování při teplotě $200\text{ }^\circ\text{C}$ za vzniku ZnPht.



Obr. 32 Průběh spekter u PP – čistý Zn, Pht a vytvořené NČ ZnPht



Obr. 33 Průběh spekter u NČ – nukleované vzorky v porovnání s čistým PP

6.3 WAXD Analýza

Širokoúhlá rentgenová difrakce byla provedena na rentgenu X'Pert PRO PANalytical vybaveném teplotní celou Anton Paar TCU 110. Vzorky byly ozařovány reflexně monochromatickým paprskem anody $\text{CuK}\alpha$ o vlnové délce $\lambda=0,154$ nm, proudem $I=30$ mA a napětím $U=40$ kV. Měření probíhalo v rozmezí $(10-30)^\circ 2\theta$. Vzorek byl vždy změřen při počáteční teplotě 25°C , poté byl ohřát na 220°C , při této teplotě setrval 5 minut, bylo naměřeno amorfnní haló. Následně byl opět ochlazen rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu 25°C a opět změřen. Z rentgenogramů byla následně zjištěna a vypočítána celková krystalinita a polymorfní složení.

Krystalinita (X) byla vypočítána následovně:

$$X = I_C / (I_C + I_A) \cdot 100 [\%] \quad (3)$$

kde I_C představuje krystalickou fázi a I_A amorfnní fázi.

Dle Jonese [65] lze polymorfní složení ve dvoufázovém systému α/β vypočítat následovně:

$$B = \frac{H_\beta}{H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3} + H_\beta} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

kde $H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3}$ zastupují plochy pod difrakčními píky α (intenzity) odpovídající úhlům $14,20^\circ 2\theta$, $17,00^\circ 2\theta$ a $18,80^\circ 2\theta$. H_β značí plochu pod píkem β ($16,20^\circ 2\theta$). Hodnota B značí procentuální zastoupení β -fáze celkovém podílu krystalinity.

V případě dvoufázového krystalického systému skládajícího se z γ/α fází jsou píky v úhlech $2\theta=14,2^\circ$ a $17,0^\circ$ ($H_{\alpha 1}$ a $H_{\alpha 2}$), totožné pro α -modifikaci i γ -modifikaci. Podíl γ -modifikace (hodnota G) v krystalické fázi je počítán dle Pae [73] z intenzity třetího píku α -modifikace ($2\theta=18,8^\circ$, $H_{\alpha 3}$) a γ píku při $2\theta=20,05^\circ$ (H_γ).

$$G = H_\gamma(H_{\alpha 3} + H_\gamma) \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

Pro vyhodnocení třífázového krystalického systému $\alpha/\beta/\gamma$ lze provést výpočet dle Obadala [74] následovně:

V prvním kroku je vypočítáno zastoupení β -fáze v třífázovém systému:

$$K\beta = \frac{H_\beta}{H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3} + H_\beta + H_\gamma} \cdot 100 [\%] \quad (6)$$

Poté je vypočítán poměr α -fáze a γ -fáze ($K_{\alpha+\gamma}$) následovně:

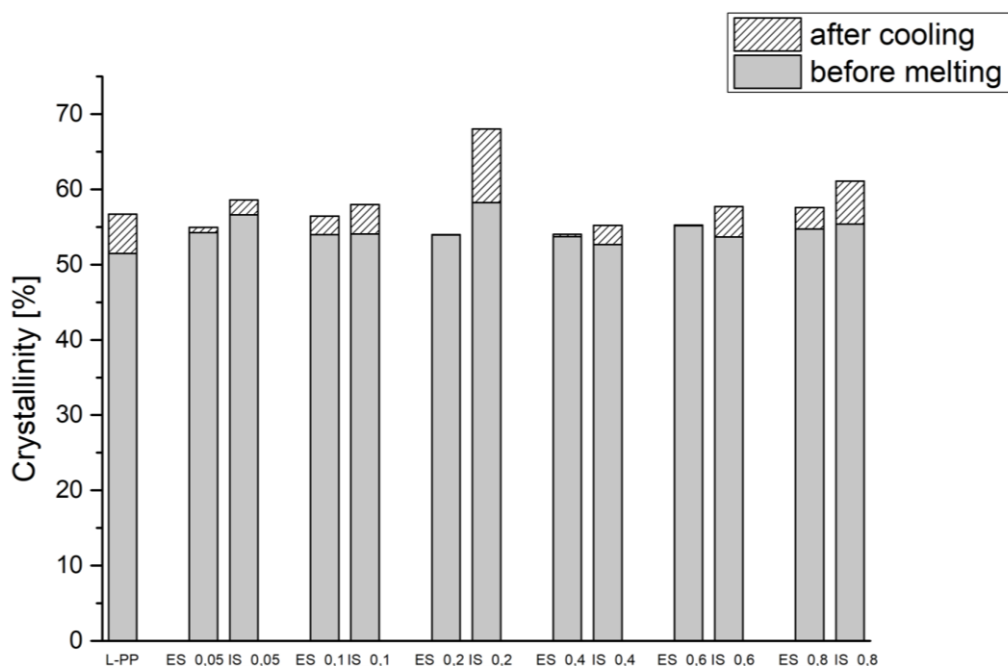
$$K_{\alpha+\gamma} = 1 - K\beta \quad (7)$$

Poměr mezi α -modifikací a γ -modifikací (hodnota G) je vypočítán dle vztahu (5), v třífázovém systému je množství α -modifikace ($K\alpha$) a γ -modifikace ($K\gamma$) vypočítáno následovně:

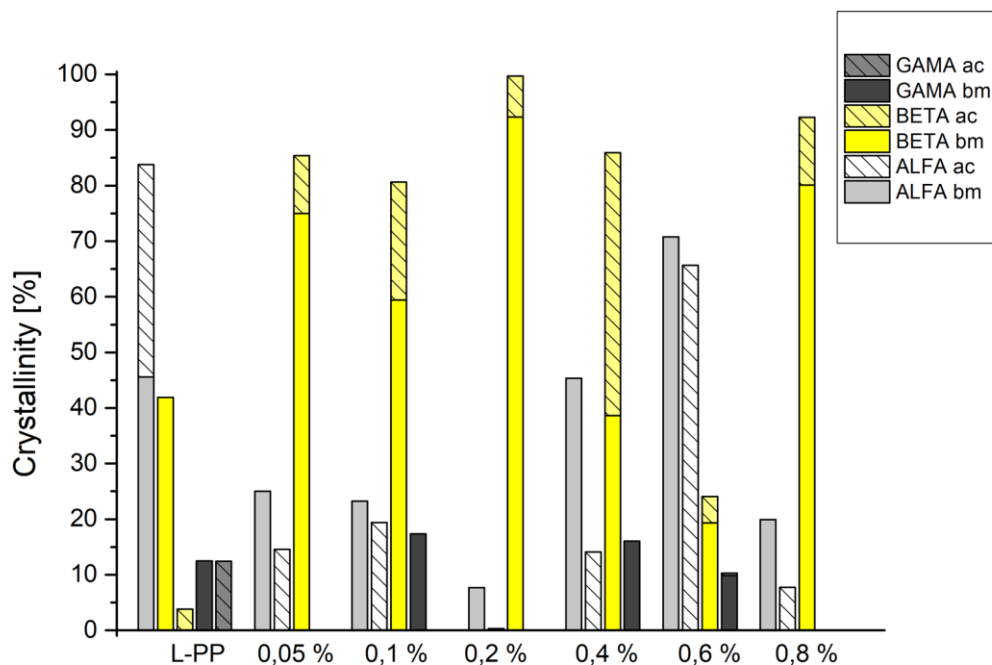
$$K\gamma = G \cdot K_{\alpha+\gamma} \quad (8)$$

$$K\alpha = 1 - K\beta - K\gamma \quad (9)$$

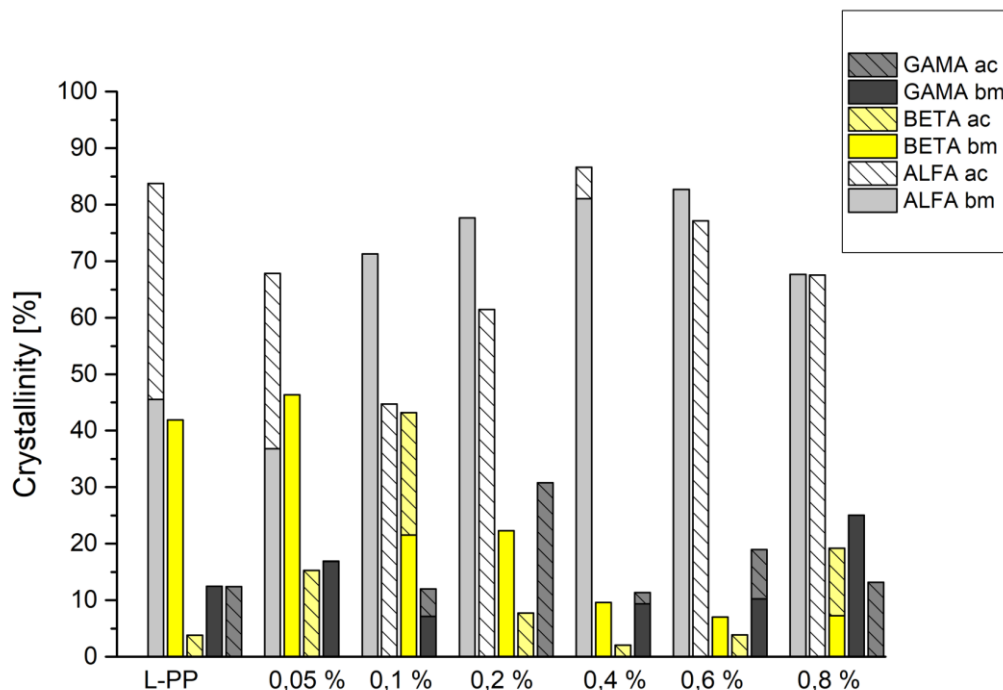
Na Obr. 34 je zobrazena celková krystalinita všech vzorků před tavením a po zchlazení. Z těchto dat je zjevné, že krystalinita PP s NČ vytvořeným *in situ* je po zchlazení vyšší než u vzorku PP s NČ vytvořeným *ex situ*. Což znamená, že PP s NČ vytvořeným *in situ* má vyšší účinnost tvorby β -fáze v PP. Příslušné procentuální zastoupení jednotlivých $\alpha/\beta/\gamma$ -modifikací ve vzorcích *ex situ* a *in situ* je znázorněno na Obr.35–36. V grafickém znázornění je jasně viditelné, že v případě vzorků PP nukleovaných *ex situ* převládá monocyklická α -modifikace a na Obr. 36, tedy u PP nukleovaném *in situ* převládá ve všech nukleovaných vzorcích trigonální β -modifikace. Tabulky s daty, ze kterých byly vytvořeny grafy na (Obr 35–36), jsou uvedeny v Příloze 1.



Obr. 34 Celková krystalinita vzorků



Obr. 35 Krystalinita vzorků *in situ* před tavením (before melting – bm) a po zchlazení (after cooling – ac)



Obr. 36 Krystalinita vzorků *ex situ* před tavením (before melting – bm) a po zchlazení (after cooling – ac)

6.3.1 Krystalinita a poločas krystalizace

Krystalické podíly ve vzorcích byly vypočítány z hodnot entalpie při měření DSC. Entalpie byla určena z píků v termogramech DSC. Pro výpočet krystalinity byl použit vzorec (10) [75] využívající přepočtení entalpie na procentuální obsah krystalické fáze ve vzorcích.

$$X_c = \frac{\int_0^{\infty} \frac{dH}{dt} dt}{\Delta H^0} \quad (10)$$

kde:

X_c ... krystalický podíl [%]

H ... entalpie vztažená na hmotnost vzorku [J/g]

ΔH^0 ... entalpie tání 100% krystalického PP vztažená na hmotnost vzorku [J/g]

Hodnota entalpie tání 100% krystalického PP $\Delta H^0 = 207$ J/g byla vyhledána v článku [75].

Byly porovnány také celkové krystalinity vzorků uvedené v *Tabulce 16* chlazené rychlostí 10 °C/min z metody DSC a WAXD. Hodnoty krystalinity z těchto dvou metod se liší. Rozdíl může být způsoben kvůli nepřesnosti měření a výpočtů či rozdílné velikosti

vzorku. U metody DSC byla entalpie odečítána ručně, proto výpočet krystalinity u metody DSC nemusí být úplně přesný. Metoda WAXD je považována za přesnější.

Tabulka 16 Porovnání metod k určení krystalinity

	WAXD		DSC	
	Krystalinita [%]			
	ČISTÝ PP			
	56,73		54,33	
	ES	IS	ES	IS
0,05	54,97	58,62	55,70	52,48
0,1	56,46	57,99	53,97	52,55
0,2	53,75	68,05	55,36	50,37
0,4	54,06	55,21	57,41	53,00
0,6	54,78	57,73	56,60	53,45
0,8	57,60	61,09	56,18	51,17

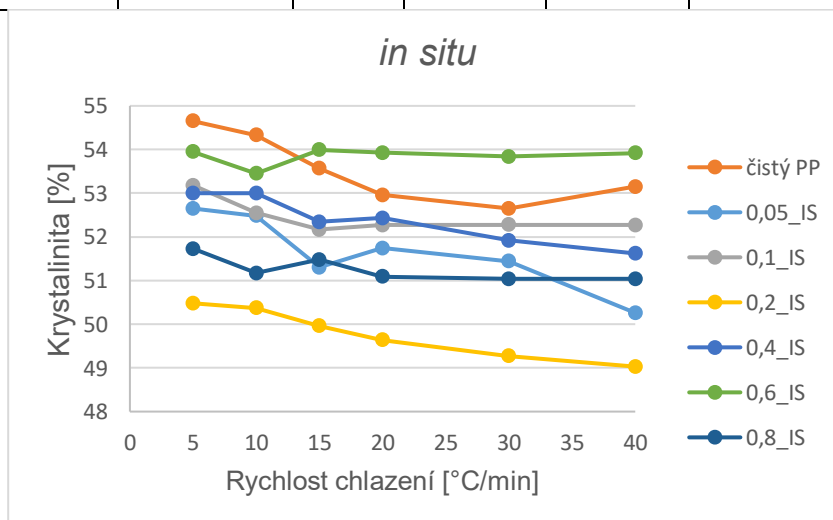
Na (Obr. 37–38) jsou znázorněny závislosti stupně krystalinity na rychlosti chlazení. V Tabulkách 17–19 jsou vypsány data krystalinity společně s poločasem krystalizace u všech vzorků. Z uvedených dat bylo zjištěno, že rychlost krystalizace neovlivňuje stupeň krystalinity, protože se krystalinita drží pořád okolo 50 %. Tzn. nukleační činidlo výrazně ovlivňuje zpracovatelské podmínky, díky čemuž může být materiál chlazen vyšší rychlostí s jistotou téměř stejného podílu krystalické fáze. Zároveň byly určeny poločasy krystalizace u všech rychlostí chlazení. Poločas krystalizace ($t_{1/2}$) je definovaný jako doba určující dosažení poloviny maximální možné hodnoty krystalické fáze [39]. Ve všech případech zkoumaných vzorků poločas krystalizace klesá s rostoucí rychlostí chlazení, tzn. krystalizace je zrychlována, a zároveň podíl krystalické fáze je neměnný, což také potvrzuje účinnost nukleačního činidla.

Tabulka 17 Krystalinita a poločas krystalizace u čistého PP

		Krystalinita [%]	$t_{1/2}$ [min]
ČISTÝ PP	5	54,65	0,9
	10	54,33	0,7
	15	53,57	0,6
	20	52,96	0,7
	30	52,65	0,6
	40	53,15	0,6

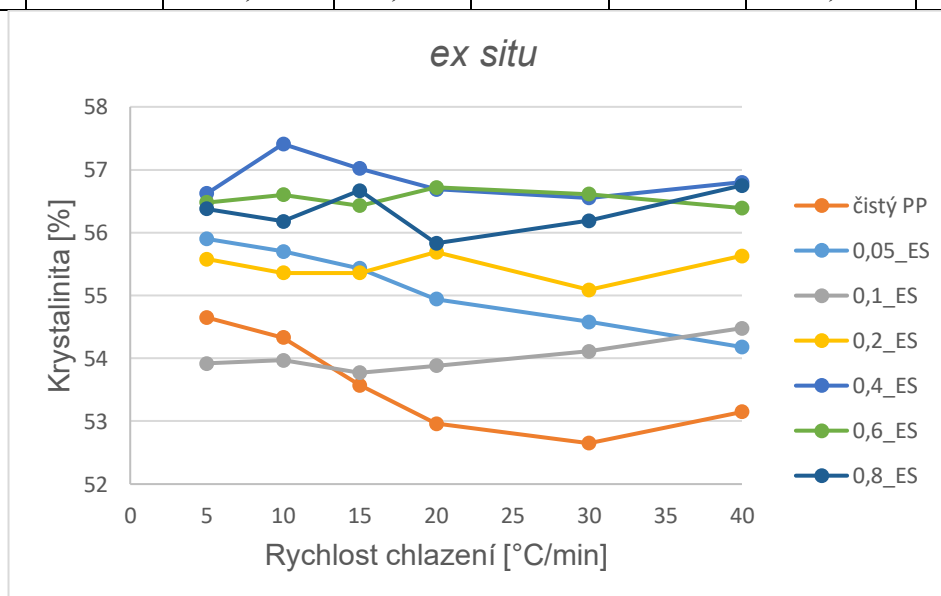
Tabulka 18 Krystalinita a poločas krystalizace *in situ*

<i>In situ</i>							
Hm. % [%]	Rychlost chlazení [°C/min]	Krystalinita [%]	t _{1/2} [min]	Hm. % [%]	Rychlost chlazení [°C/min]	Krystalinita [%]	t _{1/2} [min]
0,05	5	52,65	1,2	0,4	5	53,00	1,2
	10	52,48	1		10	53,00	1
	15	51,30	0,8		15	52,34	1
	20	51,74	0,8		20	52,43	0,8
	30	51,44	0,6		30	51,92	0,6
	40	50,26	0,7		40	51,62	0,6
0,1	5	53,18	1,3	0,6	5	53,95	1,2
	10	52,55	1		10	53,45	0,9
	15	52,17	0,8		15	53,99	0,9
	20	52,27	0,8		20	53,93	0,5
	30	52,28	0,6		30	53,84	0,7
	40	52,27	0,6		40	53,92	0,45
0,2	5	50,48	1,2	0,8	5	51,73	1,1
	10	50,37	0,7		10	51,17	0,8
	15	49,96	0,9		15	51,48	0,7
	20	49,64	0,8		20	51,09	0,6
	30	49,27	0,7		30	51,04	0,6
	40	49,03	0,58		40	51,04	0,5

Obr. 37 Závislost krystalinity na rychlosti chlazení u *in situ*

Tabulka 19 Krystalinita a poločas krystalizace *ex situ*

<i>Ex situ</i>							
Hm. % [%]	Rychlost chlazení [°C/min]	Krystalinita [%]	$t_{1/2}$ [min]	Hm. % [%]	Rychlost chlazení [°C/min]	Krystalinita [%]	$t_{1/2}$ [min]
0,05	5	55,90	1,5	0,4	5	56,62	1,3
	10	55,70	1		10	57,41	0,9
	15	55,43	0,75		15	57,02	0,9
	20	54,94	0,8		20	56,69	0,75
	30	54,58	0,6		30	56,55	0,65
	40	54,18	0,6		40	56,8	0,7
0,1	5	53,92	1,3	0,6	5	56,48	1,5
	10	53,97	1		10	56,60	1
	15	53,77	1		15	56,43	1
	20	53,88	0,65		20	56,72	0,9
	30	54,11	0,65		30	56,61	0,8
	40	54,48	0,7		40	56,39	0,7
0,2	5	55,58	1,2	0,8	5	56,38	1,4
	10	55,36	0,9		10	56,18	1
	15	55,36	0,7		15	56,67	1
	20	55,69	0,7		20	55,83	0,8
	30	55,09	0,5		30	56,19	0,6
	40	55,63	0,55		40	56,75	0,6

Obr. 38 Závislost krystalinity na rychlosti chlazení u *ex situ*

ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo porovnání vlivu β -specifického nukleačního činidla vytvořeného *in situ* a *ex situ* na tvorbu β -modifikace izotaktického polypropylenu.

Nukleované vzorky společně s čistým PP byly analyzovány třemi metodami; DSC, FTIR a WAXD analýze. Byla zkoumány tepelné toky během tání a krystalizace, dále bylo zjišťováno polymorfní složení a celková krystalinita vzorků pomocí WAXD. Přítomnost očekávaných vazeb reakčního chemismu vzniku *in situ* nukleačního činidla byla potvrzena FTIR analýzou.

Krystalinita byla pozorována před tavením a po řízeném ochlazení taveniny. Nejvyšší nárůst celkové krystalinity a obsahu β -modifikace byl zaznamenán u PP s 0,2 hm. % ZnPhI *IS*. Celkově byla krystalinita β -modifikace vyšší u všech vzorků nukleovaných *in situ*.

Tepelné chování všech vzorků se během DSC měnilo hlavně v zobrazení píků charakteristických pro teplotu tání β -modifikace (150 °C) a α -fáze (170 °C). U vzorků nukleovaných *ex situ* byla teplota tání vždy kolem teploty 170 °C, tzn. pík α -fáze a pík charakteristický pro β -modifikace se občas téměř vůbec nezobrazil. Naopak u vzorků nukleovaných ZnPhI *IS* se více projevoval pík teploty tání charakteristické pro β -modifikaci. Teploty krystalizace byly u všech vzorků víceméně stejné, záleželo pouze na rychlosti chlazení. Pokud byl vzorek chlazen rychlostí 5 °C/min, teplota krystalizace se pohybovala kolem 125 °C a při rychlosti chlazení se teplota krystalizace pohybovala okolo 112 °C.

Dle teorie jsou β -nukleační činidla známá špatnou disperzací a aglomerováním částic, což způsobuje omezení účinnosti nukleace β -krytalů. V této bakalářské práci se potvrdilo zvýšení účinnosti nukleace použitím nukleačního činidla vytvořeného metodou *in situ*. Ve srovnání nukleačního činidla vytvořeného *ex situ* a nukleačního činidla vytvořeného *in situ* metodou, syntéza nukleačního činidla během procesu míchání polymerní taveniny (*in situ*) zvyšuje aktivitu a významně ovlivňuje tvorbu a specifičnost nukleace do požadované β -modifikace.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] All About Polypropylene (PP): Production, Price, Market & its Properties. *Plastic Insight* [online]. Dostupné z: <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polypropylene/>
- [2] *Základní jednotka PP a Grafické znázornění průmyslového zpracování* Dostupné z: <https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polypropene.html>
- [3] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J., 2000. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles. ISBN 8085920727.
- [4] DUCHÁČEK, V., 2006. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 80-7080-617-6.
- [5] MAIER, C., CALAFUT, T., 2001. *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook (Plastics Design Library)* [online]. William Andrew Publishing/Plastics Design Library. ISBN 978-0-8155-1871-6. Dostupné také z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPTDUGD02/viewerType:toc/root_slug:polypropylene-definitive/url_slug:polypropylene-definitive/
- [6] Polypropylen [online]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/polypropylen.aspx>
- [7] *Polymerace PP* Dostupné z: <http://pslc.ws/mactest/pp.htm>
- [8] *Molekulární struktura PP* Dostupné z: <https://www.machinedesign.com/community/article/21837192/whats-the-difference-between-polypropylene-types>
- [9] QIN, W., et al., 2019. In situ formation of zinc phthalate as a highly dispersed β -nucleating agent for mechanically strengthened isotactic polypropylene. *Chemical Engineering Journal* [online]. 358, 1243-1252 ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2018.10.108
- [10] NAVRÁTILOVÁ, J., 2020. *Makromolekulární chemie II – přednáška č. 2 PP, PB, PMP, POM*, Zlín, UTB Zlín, FT, zimní semestr
- [11] BORSIG, E. et al., 2008. Long chain branching on linear polypropylene by solid state reactions. *European Polymer Journal*[online]. 44(1), 200-212. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.10.008
- [12] TIAN, J., YU, W., ZHOU, Ch., 2006. The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene. *Polymer* [online]. 47(23), 7962-7969. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2006.09.042

- [13] LANGSTON, J. A., et al. Synthesis and Characterization of Long Chain Branched Isotactic Polypropylene via Metallocene Catalyst and T-Reagent. *Macromolecules* [online]. 2712–2720 Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1021/ma062111+>
- [14] OBADAL, M., et al. Photodegradability of β -Nucleated Isotactic Polypropylene. In: 23 rd Discussion Conference of P.M.M.; *Current And Future Trends in Polymeric Materials*; Praha; 26.-30. June, 2005
- [15] BRYDSON, J. A., 1999. *Plastics Materials* [online]. 7. Butterworth-Heinemann. ISBN 978-0-7506-4132-6.
Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/book/9780750641326/plastics-materials#book-description>
- [16] VARGA, J., 2007. B-MODIFICATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE: PREPARATION, STRUCTURE, PROCESSING, PROPERTIES, AND APPLICATION. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 41(4-6), 1121-1171. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1081/MB-120013089
- [17] VARGA, J., GOTTFRIED, W. E.: Beta-modification of isotactic polypropylene. In: KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene – An A-Z Reference*, Springer-Verlag, Dortrecht (Netherlands), ISBN 0-412-80200-7
- [18] BRÜCKNER, S., MEILLE, S. V., 1999. *Polymorphism in crystalline polypropylene*. In: KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene – An A-Z Reference*, Springer-Verlag, Dortrecht (Netherlands), ISBN 0-412-80200-7
- [19] LOTZ, B, 1998. A and β phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics 'phase reentrancy' in polymer crystallization. *Polymer* [online]. 39(19), 4561-4567 [cit. 2021-5-7]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(97)10147-1
- [20] PHILLIPS, J. P., MEZGHANI, K., 1996. *Polypropylene, Isotactic (Polymorphism)*, University of Tennessee, CRC Press, ISBN 0-8493-2470-X
- [21] KARGER-KOCSIS, J. *Polypropylene: An A-Z reference*. Dortrecht (Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 1999, ISBN: 0-412-80200-7
- [22] MEILLE, S.V., BRUCKNER, S., PORZIO, W 1990. γ -Isotactic polypropylene. A structure with nonparallel chain axes. *Macromolecules* [online]. 23(18), 4114-4121 ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma00220a014
- [23] ŠENKYŘÍK, J., Bc.: *Crystallization of α -nucleated polypropylene: The effect of processing temperature*, Master Thesis, UTB, Zlín, FT, 2008

- [24] SUGIMOTO, M., et al., 2006. Melt rheology of long-chain-branched polypropylenes. *Rheologica Acta* [online]. 46(1), 33-44 [cit. 2021-5-6]. ISSN 0035-4511. Dostupné z: doi:10.1007/s00397-005-0065-z
- [25] *Borealis promotional material: Daploy HMS Polypropylene for Foam Extrusion* [online] Dostupné z:
https://www.borouge.com/IndustrySolution/Images1/Daploy_BR/FINALBROCH%20501%20GB%202016%2002%20BBDaploy%20high%20melt%20strength%20PPSCREEN.pdf
- [26] LAGENDIJK, R.P et al., 2001. Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties. *Polymer* [online]. 42(25), 10035-10043 [cit. 2021-5-3]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(01)00553-5
- [27] DOTSON, D. L. *A novel nucleating agent for polyethylene* [online] Dostupné z: <https://www.tappi.org/content/events/07place/papers/dotson.pdf>
- [28] VARGA, J., *Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene*. In: KARGER-KOCSIS, J., *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Chapman & Hall, London, 1995, ISBN 0-412-58430-1
- [29] LIBSTER, D., ASERIN, A., GARTI, N., 2007. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies* [online]. 18(9), 685-695. ISSN 10427147. Dostupné z: doi:10.1002/pat.970
- [30] KOTEK, J. et al., 2002. The effect of specific beta nucleation on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 85(6), 1174-1184 ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.10701
- [31] *Seznam laboratorních úloh – zadání – Fyzika polymerů: 1.3 Studium kinetiky krystalizace polymerů* [online]. Dostupné také z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf
- [32] BĚHÁLEK, L. *Hodnocení nadmolekulární struktury plastů* [online]. Liberec: TU v Liberci Dostupné z: <https://docplayer.cz/69134863-Hodnoceni-nadmolekularni-struktury-plastu.html>
- [33] HOFFMANN, K., HUBER, G., MÄDER, D., 2001. Nucleating and clarifying agents for polyolefins. *Macromolecular symposia* [online]. (176). Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200112\)176:1<83::AID-MASY83>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200112)176:1<83::AID-MASY83>3.0.CO;2-N)
- [34] BĚHÁLEK, L. *Polymerý* [online]. © Code Creator, 2016 ISBN 978-80-88058-68-7.

- [35] SHANKS, R. A., TIGANIS, E. B., 1998. *Nucleating agents for thermoplastics*. In: KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene – An A-Z Reference*, Chapman & Hall, London, ISBN 0-412-72720 X
- [36] VARGA, J., MUDRA, I., EHRENSTEIN, G.W. 1999. Highly Active Thermally Stable β -Nucleating Agents for Isotactic Polypropylene. *Journal of applied polymer science*, 74(10):2357–2368.
- [37] LIBSTER, D., Abraham ASERIN a Nissim GARTI, 2007. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*[online]. 18(9), 685-695 [ISSN 10427147. Dostupné z: doi:10.1002/pat.970
- [38] VARGA, J., KARGER-KOCSIS, J., 1995. Interfacial morphologies in carbon fibre-reinforced polypropylene microcomposites. *Polymer* [online]. (36), 4877-4881 Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)99305-E
- [39] Krystalizace. MEISSNER, B. a V. ZILVAR. *Studijní materiály VŠCHT Praha – Fyzika polymerů Struktura a vlastnosti polymerních materiálů* [online]. 2014. Praha, s. 100–115. Dostupné z: https://pol.vscht.cz/files/uzel/0011617/07+KAPITOLA+5.pdf?redirected
- [40] GRYTE, C. C., CHUA, J. O., LOVINGER, J. A., 1977. Studies on the α and β forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* [online]. 15(4), 641-656. ISSN 00981273. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1977.180150405
- [41] DRAGAUN, H., HUBENY, H., MUSCHIK, H., 1977. Shear-induced β -form crystallization in isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* [online]. 15(10), 1779-1789. ISSN 00981273. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1977.180151008
- [42] ZHANG, C., et al., 2015. Synergies among the self-assembled β -nucleating agent and the sheared isotactic polypropylene matrix. *Polymer* [online]. 60, 40-49. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2015.01.026
- [43] MI, D., et al., 2017. Hierarchic structure and mechanical property of glass fiber reinforced isotactic polypropylene composites molded by multiflow vibration injection molding. *Polymer Composites* [online]. 38(12), 2707-2717 ISSN 02728397. Dostupné z: doi:10.1002/pc.23868
- [44] STOKLASA, K., *Skripta z Makromolekulární chemie I*, UTB Zlín, FT

- [45] ZHANG, Y.F., LI, D., CHEN, J. Q., 2017. Preparation and nucleation effects of nucleating agent hexahydrophthalic acid metal salts for isotactic polypropylene. *Colloid and Polymer Science* [online]. 295(10), 1973-1982 ISSN 0303-402X. Dostupné z: doi:10.1007/s00396-017-4176-8
- [46] ZHAO, S.C., CAI, Z., XIN, Z., 2008. A highly active novel β -nucleating agent for isotactic polypropylene. *Polymer* [online]. 49(11), 2745-2754. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2008.04.012
- [47] STOCKER, W., et al., 1998. Epitaxial Crystallization and AFM Investigation of a Frustrated Polymer Structure: Isotactic Poly(propylene), β Phase. *Macromolecules* [online]. 31(3), 807-814 ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma971345d
- [48] MENVHÁRD, A., VARGA, J., MOLNÁR, G., 2006. Comparison of different β -nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 83(3), 625-630 ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-005-7498-6
- [49] ZHAO, S., et al., 2017. A novel self-dispersed β nucleating agent for isotactic polypropylene and its unique nucleation behavior and mechanism. *Polymer* [online]. 132, 69-78 ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2017.10.024
- [50] YANG, R., et al., 2017. Chain Folding in Main-Chain Liquid Crystalline Polyester with Strong π - π Interaction: An Efficient β -Nucleating Agent for Isotactic Polypropylene. *Macromolecules* [online]. 50(4), 1610-1617 ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.6b02521
- [51] CHANG, C. M., et al., 2002. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer* [online]. 43(10), 2981-2992 ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(02)00120-9
- [52] SCHAEFER, D. W., JUSTICE, R. S., 2007. How Nano Are Nanocomposites? *Macromolecules* [online]. 40(24), 8501-8517 ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma070356w
- [53] WANG, L. H., SHENG, J., 2005. Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgate nanocomposites. *Polymer* [online]. 46(16), 6243-6249 ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2005.05.067

- [54] GREIN, C., 2005. Toughness of Neat, Rubber Modified and Filled β -nucleated Polypropylene: from Fundamentals to Applications. KAUSCH, Hans-Henning, ed. *Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers II* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, s. 43-104 Advances in Polymer Science. ISBN 978-3-540-26162-9. Dostupné z: doi:10.1007/b136972
- [55] ARVIDSON, S. A., KHAN, S. A., GORGA, R. E., 2010. Mesomorphic- α -Monoclinic Phase Transition in Isotactic Polypropylene: A Study of Processing Effects on Structure and Mechanical Properties. *Macromolecules* [online]. 43(6), 2916-2924. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma1001645
- [56] BARCZEWSKI, M., et al., 2014. Influence of a sorbitol-based nucleating agent modified with silsesquioxanes on the non-isothermal crystallization of isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 131(8), n/a-n/a ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.40131
- [57] QUAN, Y. N., LI, H. H., YAN, S. K., 2013. Comparison Study on the Heterogeneous Nucleation of Isotactic Polypropylene by Its Own Fiber and α Nucleating Agents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 52(13), 4772-4778. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie303200z
- [58] MOORE, W. J., 1981. *Fyzikální chemie*. Praha : SNTL. 976 s
- [59] KALOUS, V., 1983. *Jak moderní chemie zkoumá strukturu molekul*. Praha: SNTL. Polytechnická knihnice (SNTL).
- [60] MADHAV, H., SINGH, N., JAISWAR, G., 2019. Thermoset, bioactive, metal-polymer composites for medical applications. *Materials for Biomedical Engineering* [online]. Elsevier, s. 105-143. ISBN 9780128168745. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816874-5.00004-9
- [61] LANG, Y., 2008. *Materials Characterization* [online]. Chichester, UK: John Wiley. ISBN 9780470823002. Dostupné z: doi:10.1002/9780470823002
- [62] BRÜCKNER, S., MEILLE, S. V., 1999. *X-ray scattering*. In: KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene – An A-Z Reference*, Springer-Verlag, Dordrecht (Netherlands). ISBN 0-412-80200-7
- [63] Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
- [64] GHANDI, K. A, 2013. Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry*[online]. Dostupné z: doi:10.4236/gsc.2014.41008

- [65] JONES, A. T.; AIZLEWOOD, J. M.; BECKETT, D. R. , 1964. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Macromolecular Chemistry and Physics* [online]. 75(1), 134-158. ISSN 0025116X. Dostupné z: doi:10.1002/macp.1964.020750113
- [66] PAPAGEORGIOU, D.G., CHRISSAFIS, K., BIKIARIS, D. N., 2015. β -Nucleated Polypropylene: Processing, Properties and Nanocomposites. *Polymer Reviews* [online]. 55(4), 596-629 ISSN 1558-3724. Dostupné z: doi:10.1080/15583724.2015.1019136
- [67] VARGA, J.: *Spherulitic Crystallization and Structure*. KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene – An A-Z reference*, Springer-Verlag, Dordrecht (Netherlands). ISBN 0-412-80200-7
- [68] GONZALEZ-CANCHE, N.G, et al., 2018. Evaluation of surface treatments on 5052-H32 aluminum alloy for enhancing the interfacial adhesion of thermoplastic-based fiber metal laminates. *International Journal of Adhesion and Adhesives* [online]. 82, 90-99. ISSN 01437496. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijadhadh.2018.01.003
- [69] NAGARAJU, G., et al., 2017. Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag–ZnO nanomaterial. *Materials Research Bulletin* [online]. 94, 54-63. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2017.05.043
- [70] SUN, J. et al. Synthesis, Infrared Spectra and Crystal Structures of Zinc Phthalate Complexes. *Chinese Journal of Applied Chemistry* [online]. Dostupné z: <http://yyhx.ciac.jl.cn/EN/Y1997/V0/I5/98>
- [71] LI, X., 2002. Calcium dicarboxylates nucleation of β -polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 86(3), 633-638. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.10913
- [72] SAUER, J. A., PAE, K. D., 1968. Structure and Thermal Behavior of Pressure-Crystallized Polypropylene. *Journal of Applied Physics* [online]. 39(11), 4959-4968 ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1655893
- [73] OBADAL, M., ČERMÁK, R., STOKLASA, K., 2005. Tailoring of Three-Phase Crystalline Systems in Isotactic Poly(propylene). *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 26(15), 1253-1257. ISSN 1022-1336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.200500272

- [74] KOŁBUK, D., SAJKIEWICZ, P., KOWALEWSKI, T. A., 2012. Optical birefringence and molecular orientation of electrospun polycaprolactone fibers by polarizing-interference microscopy. *European Polymer Journal* [online]. 48(2), 275-283. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.11.012
- [75] BICERANO, J., 1998. Crystallization of Polypropylene and Poly(Ethylene Terephthalate). *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* [online]. 38(3), 391-479. ISSN 1532-1797. Dostupné z: doi:10.1080/15583729808546029
- [76] SLÁDEČEK, M., 2013. *Vliv modifikace polypropylénu na jeho výsledné mechanické vlastnosti*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 84 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/24533>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství. Vedoucí práce Maňas, David.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP	Polypropylen
β -NČ	β nukleační činidlo
NČ	Nukleační činidlo
ZnPht <i>IS</i>	ftalát zinečnatý <i>in situ</i>
ZnPht <i>ES</i>	ftalát zinečnatý <i>ex situ</i>
ZnO	oxid zinečnatý
Pht	anhydrid kyseliny ftalové
iPP	izotaktický polypropylen
aPP	ataktický polypropylen
sPP	syndiotaktický polypropylen
β -PP	β -krystaly polypropylenu
LCB PP	polypropylen s dlouhými větvemi
T_g	teplota krystalizace (°C)
T_m	teplota tání (°C)
α	Monoklinická krystalická modifikace polypropylenu
β	Trigonální krystalická modifikace polypropylenu
γ	Ortorombická krystalická modifikace polypropylenu
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
FTIR	Transmisní infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
WAXD	Širokoúhlá rentgenová difrakce
NJ Star NU100	N,N-dicyklohexyl-2,6-naftalen dikarboxamid
$t_{1/2}$	poločas krystalizace

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Základní jednotka PP [2].....	11
Obr. 2 Polymerace PP [7]	11
Obr. 3 Molekulární struktura PP [8].....	12
Obr. 4 Struktura α -PP [21].....	13
Obr. 5 Struktura β -modifikace [21].....	13
Obr. 6 Schéma morfologického vývoje PP pod různou smykovou silou [66].....	14
Obr. 7 Struktura γ -PP [5]	15
Obr. 8 Grafické znázornění průmyslového zpracování PP [76].....	16
Obr. 9 Výroba LCB PP užitím heterogenních katalyzátorů [13]	17
Obr. 10 Závislost rychlosti krystalizace na teplotě [44]	18
Obr. 11 Sféroality PP v polarizačním mikroskopu [10].....	19
Obr. 12 Nukleovaná a nenukleovaná heterogenní nukleace [27].....	20
Obr. 13 Schéma umístění zkoumaného a referenčního vzorku a propojení s počítačem [64]	23
Obr. 14 Znázornění DSC grafu s teplotou skelného přechodu, teplotou krystalizace a teplotou tání [3].....	24
Obr. 15 Difrakce WAXD [61].....	25
Obr. 16 Modifikace PP [62]	26
Obr. 17 Schéma přípravy NČ <i>ex situ</i> [9]	29
Obr. 18 Závislost tepelného toku na rychlosti chlazení pro čistý PP	32
Obr. 19 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení pro vzorky PP 0,05 hm. % NČ.....	32
Obr. 20 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení pro vzorky PP 0,1 hm. % NČ.....	33
Obr. 21 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení pro vzorky PP 0,2 hm. % NČ.....	34
Obr. 22 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení pro vzorky PP 0,4 hm. % NČ.....	34
Obr. 23 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení pro vzorky PP 0,6 hm. % NČ.....	35
Obr. 24 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení pro vzorky PP 0,8 hm. % NČ.....	36
Obr. 25 Závislost tepelného toku na rychlosti chlazení pro čistý PP	37
Obr. 26 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení u vzorků PP 0,05 hm. % NČ.....	38
Obr. 27 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení u vzorků PP 0,1 hm. % NČ.....	38

Obr. 28 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení u vzorků PP 0,2 hm. % NČ.....	39
Obr. 29 Porovnání závislostí tepelných toků rychlosti chlazení u vzorků PP 0,4 hm. % NČ.....	39
Obr. 30 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení u vzorků PP 0,6 hm. % NČ.....	40
Obr. 31 Porovnání závislostí tepelných toků na rychlosti chlazení u vzorků PP 0,8 hm. % NČ.....	41
Obr. 32 Průběh spekter u PP – čistý Zn, Pht a vytvořené NČ ZnPht.....	42
Obr. 33 Průběh spekter u NČ – nukleované vzorky v porovnání s čistým PP.....	43
Obr. 34 Celková krystalinita vzorků.....	45
Obr. 35 Krystalinita vzorků <i>in situ</i> před tavením (before melting – bm) a po zchlazení (after cooling – ac).....	45
Obr. 36 Krystalinita vzorků <i>ex situ</i> před tavením (before melting – bm) a po zchlazení (after cooling – ac).....	46
Obr. 37 Závislost krystalinity na rychlosti chlazení u <i>in situ</i>	48
Obr. 38 Závislost krystalinity na rychlosti chlazení u <i>ex situ</i>	49

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Vybrané vlastnosti PP [10].....	15
Tabulka 2 Teploty tání čistého PP.....	32
Tabulka 3 Teploty tání PP s 0,05 hm. % NČ	33
Tabulka 4 Teploty tání PP s 0,1 hm. % NČ	33
Tabulka 5 Teploty tání PP s 0,2 hm. % NČ	34
Tabulka 6 Teploty tání PP s 0,4 hm. % NČ	35
Tabulka 7 . Teploty tání PP s 0,6 hm. % NČ	35
Tabulka 8 Teploty tání PP s 0,8 hm. % NČ	36
Tabulka 9 Teploty krystalizace čistého PP	37
Tabulka 10 Teploty krystalizace PP s 0,05 hm. % NČ.....	38
Tabulka 11 Teploty krystalizace PP s 0,1 hm. %.....	39
Tabulka 12 Teploty krystalizace PP s 0,2 hm. %.....	39
Tabulka 13 Teploty krystalizace PP s 0,4 hm. %.....	40
Tabulka 14 Teploty krystalizace PP s 0,6 hm. %.....	40
Tabulka 15 Teploty krystalizace PP s 0,8 hm. % NČ.....	41
Tabulka 16 Porovnání metod k určení krystalinity	47
Tabulka 17 Krystalinita a poločas krystalizace u čistého PP.....	47
Tabulka 18 Krystalinita a poločas krystalizace <i>in situ</i>	48
Tabulka 19 Krystalinita a poločas krystalizace <i>ex situ</i>	49
Tabulka 20 Morfologie vzorků <i>ex situ</i> a <i>in situ</i>	63

PŘÍLOHY

PŘÍLOHA I: MORFOLOGIE VZORKŮ POMOCÍ METODY WAXD

Tabulka 20 Morfologie vzorků *ex situ* a *in situ*

	<i>Ex situ</i>			<i>In situ</i>		
		Krystalinita [%]			Krystalinita [%]	
		Před	Po		Před	Po
0,05	α	36,79	67,83	α	25,00	14,60
	β	46,36	15,27	β	75,00	85,40
	γ	16,85	16,89	γ	0,00	0,00
0,1	α	71,32	44,75	α	23,23	19,36
	β	21,53	43,24	β	59,41	80,64
	γ	7,15	12,01	γ	17,36	0,00
0,2	α	77,66	61,48	α	7,67	0,33
	β	22,30	7,75	β	92,33	99,67
	γ	0,04	30,77	γ	0,00	0,00
0,4	α	81,03	86,59	α	45,34	14,12
	β	9,59	2,04	β	38,60	85,88
	γ	9,38	11,36	γ	16,07	0,00
0,6	α	82,70	77,15	α	70,77	65,69
	β	7,02	3,87	β	19,35	24,04
	γ	10,28	18,97	γ	9,88	10,27
0,8	α	67,68	67,57	α	19,92	7,74
	β	7,26	19,23	β	80,08	92,26
	γ	25,06	13,21	γ	0,00	0,00