

Krystalizace větveného polypropylenu při extrémně vysokých rychlostech chlazení.

Terezie Pospíšilíková

Bakalářská práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Terezie Pospíšilíková
Osobní číslo:	T21575
Studijní program:	B0711A130009 Materiály a technologie
Specializace:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Krystalizace větveného polypropylenu při extrémně vysokých rychlostech chlazení

Zásady pro vypracování

Bakalářská práce se zaměří na vliv extrémně rychlého chlazení na krystalizaci a strukturu polypropylenu s dlouhými větve-
mi (LCB-PP) a jeho směsí s lineárním polypropylenem v různém poměru. Pro tento účel se použije Flash diferenciální
snímací kalorimetrie, pomocí níž se dají simulovat reálné procesní rychlosti chlazení, např. při vstřikování. Využije se také
klasická diferenciální kalorimetrie. Připravené vzorky budou podrobeny různým tepelným režimům s různými rychlostmi
chlazení taveniny. Vyhodnoceny a diskutovány budou jak krystalizační exotermny, tak endotermny tání, budou vyvozeny
závěry.

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

Seznam doporučené literatury:

1. J. Varga. Crystallization, Melting and Supramolecular Structure of Isotactic Polypropylene. In: J. Karger-Kocsis. Polypropylene: Structure, Blends and Composites, vol. 1. London: Chapman & Hall, 1995.
2. M. Rätzsch. Reaction mechanism to long-chain branched PP. Journal of Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry, 1999, 36:1759. <https://doi.org/10.1081/MA-100101626>
3. J. Tian, W. Yu, Ch. J. Zhou. Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104:3592. <https://doi.org/10.1002/app.26024>
4. L. Gajzlerová, J. Navrátilová, A. Ryzí, T. Slaběňáková, R. Čermák. Joint effects of long-chain branching and specific nucleation on morphology and thermal properties of polypropylene blends. *EXPRESS Polymer Letters*, 2020, 14:952. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.77>

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

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2025**

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

L.S.

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

Ve Zlíně dne 21. března 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení bakalářské práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- 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 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(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá krystalizací polypropylenu s dlouhými větvemi (LCB-PP) při extrémně vysokých rychlostech chlazení, v porovnání s lineárním polypropylenem (L-PP) a jejich směsmi s minimálním podílem LCB-PP (1; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0,05 hm.%). V čistých polypropylenech byla také použita komerční nukleační činidla, a to α -nukleační činidlo Millad 3988 a β -nukleační činidlo NJ Star NU 100. Měření byla prováděna na flash DSC (rychlo-skenovací diferenciální kalorimetrii). Výsledky ukázaly, že L-PP při rychlosti chlazení 500 °C/s a vyšší již krystalizuje velmi omezeně a při následném ohřevu vykazuje výrazný pík studené krystalizace. Větvený polypropylen takové chování vykazoval při vyšších rychlostech chlazení, až 1000 °C/s. Ukázalo se, že nukleační činidla jsou při extrémních rychlostech chlazení neúčinná. Naopak přidavek už 0,6 hm. % LCB-PP do L-PP dokáže podpořit krystalizaci při extrémních rychlostech chlazení.

Klíčová slova: polypropylen s dlouhými větvemi LCB-PP, L-PP, flash DSC, směsi, krystalizace, nukleační činidla

ABSTRACT

The bachelor's thesis deals with the crystallization of polypropylene with long branches (LCB-PP) at extremely high cooling rates, compared to linear polypropylene (L-PP) and their blends with a minimum proportion of LCB-PP (1; 0.8; 0.6; 0.4; 0.2; 0.05 wt). Commercial nucleating agents were also used in pure polypropylenes, namely the α -nucleating agent Millad 3988 and β -nucleating agent NJ Star NU 100. Measurements were performed on flash DSC (fast-scanning differential calorimetry). The results showed that L-PP crystallizes to a very limited extent at a cooling rate of 500°C/s and higher, it shows a pronounced cold crystallization peak upon subsequent heating. Branched polypropylene had showed such behavior at higher cooling rates, up to 1000°C/s. It turned out that nucleating agents are ineffective at extreme cooling rates. On the contrary, an addition of as little as 0.6 wt. % LCB-PP to L-PP can promote crystallization at extreme cooling rates.

Keywords: polypropylene with long branches, LCB-PP, L-PP, flash DSC, mixtures, crystallization, nucleating agents

Ráda bych poděkovala vedoucí své bakalářské práce Janě Navrátilové za pomoc a své rodině za psychickou a duševní podporu.

OBSAH

I	TEORETICKÁ ČÁST	12
1	TERMODINAMIKA KRYSTALIZACE POLYMERŮ	13
1.1	OBEČNÝ VZNIK A RŮST KRYSTALŮ	13
1.2	KRYSTALIZACE POLYMERŮ	13
1.2.1	Podmínky krystalizace polymerů	13
1.2.2	Krystalizace za pomoci nukleačních činidel	14
1.3	DRUHY KRYSTALIZACE	14
1.3.1	Primární krystalizace	14
1.3.2	Sekundární krystalizace	15
1.3.3	Studená krystalizace	15
2	POLYPROPYLEN	16
2.1	IZOTAKTICKÝ POLYPROPYLEN	17
2.1.1	α -fáze izotaktického polypropylenu	17
2.1.2	β -fáze izotaktického polypropylenu	18
2.1.3	γ -fáze izotaktického polypropylenu	18
2.2	POLYPROPYLEN S DLOUHÝMI VĚTVEMI	19
3	VLIV ZVYŠOVÁNÍ RYCHLOSTI CHLAZENÍ NA KRYSTALINITU	20
II	PRAKTICKÁ ČÁST	21
4	POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA SMĚSÍ	22
4.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	22
4.2	PŘÍPRAVA SMĚSÍ	22
4.2.1	Možné riziko při přípravě směsi	23
4.2.2	Zásady pro přípravu směsí s různými koncentracemi	23
5	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	24
5.2	FLASH DSC	24
5.2.1	Schopnosti přístroje flash DSC	25
5.2.2	Příprava vzorku pro flash DSC	25
5.2.3	Problémy s přípravou vzorku	26
6	PODMÍNKY MĚŘENÍ	28
6.1	PODMÍNKY PRO ZJIŠTĚNÍ HMOTNOSTI	28
6.1.1	Teplotní průběh	28
6.1.2	Určení hmotnosti vzorku	29
6.2	HMOTNOSTI NAMĚŘENÝCH VZORKŮ	31
6.2.1	Hmotnosti pro DSC	31
6.2.2	Hmotnosti pro FDSC	31
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	33
7.1	TEPLOTNÍ PODMÍNKY PŘI MĚŘENÍ	33

7.2	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	33
7.2.1	Čistý polypropylen	33
7.2.2	Nukleovaný polypropylen	37
7.3	VÝSLEDKY MĚŘENÍ KŘIVEK CHLAZENÍ	57
7.3.1	Čistý polypropylen	57
7.3.2	Nukleovaný polypropylen	59
7.3.3	Směsi L-PP a LCB-PP.....	64

ÚVOD

Vztahy mezi nadmolekulární strukturou a vlastnostmi polymerních látek jsou pro aplikaci velmi důležité, a tudíž je jim věnována velká pozornost. Vlastnosti materiálů jsou primárně dány jejich chemickým složením a strukturou, avšak nadmolekulárním upořádáním je lze ještě významně ovlivnit. Nadmolekulární strukturu lze řídit např. pomocí zpracovatelských podmínek, vytvářením polymerních směsí či přidavkem aditiv. Právě vytváření směsí polymerů může být velmi efektivní a cenově výhodné, pokud se dražší polymer použije v malé koncentraci, ale stále si udržuje potřebné vlastnosti. Významnou úlohu hraje také vzájemná mísitelnost použitých polymerů.

Tato práce se zabývá zkoumáním směsí lineárního izotaktického polypropylenu (L-PP) s polypropylenem s dlouhými větvemi (LCB-PP). Obvykle je důvodem k vytváření takových směsí vylepšení tokových vlastností, zejména elongační viskozity izotaktického polypropylenu [1], pro tyto účely je ale nutné použít dražší polymer (LCB-PP) ve vyšší koncentraci minimálně 10 hm. %. Nicméně minimální přídavek větveného polymeru zásadně zvyšuje rychlost krystalizace a ovlivňuje tak efektivitu zpracování a také konečnou morfologii. Větvený polypropylen totiž díky tzv. samonukleaci krystalizuje výrazně rychleji a ve směsím s lineárním působí už v minimálních množstvích jako heterogenní nukleační činidlo [2]. Kvůli pomalé krystalizaci L-PP jsou různá nukleační činidla v praxi běžně používána. Zdá se však, že už velmi malé množství LCB-PP v L-PP je velmi efektivním nukleačním činidlem.

Krystalizace lineárního i větveného polypropylenu je už dobře popsána při standardních testovacích podmínkách, většinou pomocí diferenciální snímací kalorimetrie [3]. Nicméně studie průběhu krystalizace větveného PP a jeho směsí s lineárním PP jsou velmi sporadické, v případě krystalizace při extrémně vysokých rychlostech chlazení, které se uplatňují při zpracování, úplně chybí. Využití velmi malého množství větveného polypropylenu v lineárním jako nukleačního činidla ještě pomocí FDSC (flash differential scanning calorimetry) popsáno nebylo. Tato metoda snímá extrémně rychlé změny teploty, a proto je měření kvůli své citlivosti prováděno na speciálních čípech s aktivní plochou o velikosti 0,5x0,5 mm. [4] Tomuto je také přizpůsobena velikost vzorku.

Cílem této práce je tedy zhodnotit průběh krystalizace větveného PP a jeho směsí s lineárním PP. Pro srovnání jsou také studovány L-PP s klasickými komerčními nukleačními činidly.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 TERMODINAMIKA KRYSTALIZACE POLYMERŮ

1.1 Obecný vznik a růst krystalů

Jednou z důležitých podmínek krystalizace je pokles Gibbsovy volné energie (ΔG). Volná Gibbsova energie krystalické fáze G_K musí být nižší než volná Gibbsova energie kapalné, amorfni fáze G_L . Pokud platí vztah $G=H-TS$ tak podmínkou pro krystalizaci je:

$$\Delta G = G_K - G_L = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Většina látek při krystalizaci uvolňuje teplo, proto by krystalická mřížka pro tyto materiály měla být energeticky výhodnější. Při uvolňování tepla je změna entalpie (ΔH) záporná. Při krystalizaci je změna entropie (ΔS) také záporná. Tento faktor má za následek zvýšení Gibbsovy energie. Změna entalpie a změna entropie tak jdou proti sobě a krystalizace potom závisí na síle změny entalpie. Z tohoto vztahu vychází, že materiál by měl krystalizovat těsně pod teplotou tání (T_m). Po zchlazení taveniny k tomu však v praxi často nedochází a materiál tak krystalizuje znatelně pod T_m , při takzvané teplotě krystalizace (T_C).[5][6]

1.2 Krystalizace polymerů

Krystalizace polymerů je jev, který nastává mezi teplotou tání polymeru a teplotou skelného přechodu (T_g) polymeru. Pro tvorbu krystalů je zapotřebí vhodná teplota a čas. Při příliš rychlém zchlazení polymerní taveniny pod teplotu skelného přechodu dochází k tomu, že krystalická struktura se nestihne vytvořit a polymer se tak jeví jako amorfni látka. Tohoto jevu se využívá při výrobě PET lahví. Pokud se takto vytvořený výrobek zahřeje nad teplotu skelného přechodu, může proběhnout studená krystalizace. Dojde potom k tomu, že segmenty polymerního řetězce budou mít dostatečný prostor a hybnost pro přeskupení a vytvoření krystalické struktury. Materiál amorfniho charakteru má jiné vlastnosti než materiál s převládající krystalickou strukturou. Jednou z hlavních výhod amorfniho materiálu jsou optické vlastnosti. Amorfni polymerní materiál bývá průhledný, protože při průchodu světelných paprsků nedochází k jejich lámání na rozhraní mezi jednotlivými krystaly. U krystalických látek lze tohoto jevu dosáhnout také, ale výrobní proces bývá složitější.

1.2.1 Podmínky krystalizace polymerů

Polymerní materiály musí mít předpoklady pro vytvoření stabilní krystalické struktury. Lineární polymery musí být schopny vytvořit husté pravidelné uspořádání buďto

v nataženém planárním stavu zig-zag nebo ve tvaru prostorové šroubovice. Pro oba tyto tvary je nutné, aby byl řetězec vysoce pravidelného charakteru. Jedním z hlavních faktorů krystalizace polymerů je stereoregularita řetězce. [7] Proto, aby byl polymer považován za krystalický je nutné, aby v řetězci převažovalo izotaktické, nebo syndiotaktické uspořádání. Při ataktickém uspořádání polymer nekrytalizuje a zůstává v amorfní fázi.

1.2.2 Krystalizace za pomoci nukleačních činidel

V první fázi krystalizace se vytváří nukleační zárodky (nukleace), na kterých potom pokračuje růst krystalu (růst). Nukleace může být v tavenině spontánní, nukleační zárodky tak vznikají náhodně v čase a prostoru místním uspořádáním segmentů makromolekul. Pakliže je zárodek dostatečně veliký, je stabilní a může začít růst krystal. Taková nukleace se nazývá homogenní. V praxi se však často využívá tzv. heterogenní nukleace, kdy v tavenině záměrně existují cizí látky (nukleační činidla), na jejichž povrchu mohou krystaly začít růst. Celkový čas krystalizace je pak mnohem kratší a krystalická struktura je pravidelnější. Nukleační činidla jsou tedy látky, které ovlivňují krystalizaci. Ovlivňují množství krystalů, velikost i strukturu. Primárním účinkem nukleačních činidel je urychlení procesu krystalizace. Teplotní rozsah krystalizace se posune nahoru do oblasti s vyšší rychlostí sférolitického růstu. Tento projev je viditelný při měření na DSC jako posun píku teploty krystalizace a výsledkem je kratší čas přeměny. [8]

1.3 Druhy krystalizace

Existuje několik druhů krystalizace. Mohou se dělit podle kinetiky nebo podle použitých podmínek. V této práci se převážně projevuje krystalizace primární a studená. Podle použitých podmínek existují krystalizace za zvýšeného tlaku, volné krystalizace, krystalizace při zvýšené teplotě, ale i krystalizace při snížené teplotě.

1.3.1 Primární krystalizace

U semikrystalických polymerů dochází k primární a sekundární krystalizaci. Primární krystalizace se týká makroskopického vývoje krystalinity jako výsledku primární a sekundární nukleace. Tvorba řetězově skládaných lamel vede k dalšímu růstu prostřednictvím větvení a rozvětvení. Míra větvení a rozvětvení je závislá na rychlosti chlazení. Předpokládá se, že primární krystalizace ustává, když se žádné další molekuly nemohou přesunout na stádium růstu. Toto může být způsobeno nárazy krystalických agregátů do sebe. [9]

1.3.2 Sekundární krystalizace

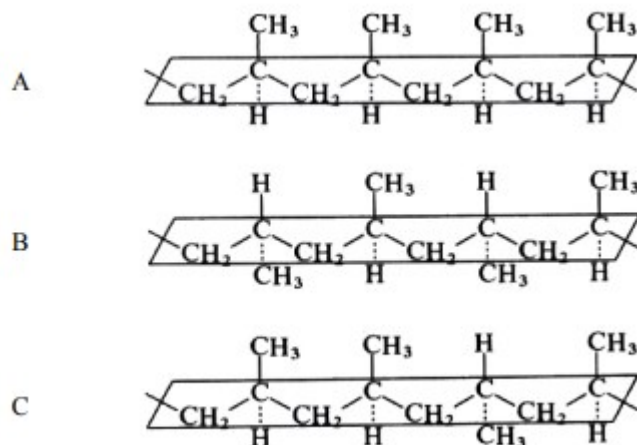
Proces sekundární krystalizace je chápán jako jakýkoliv proces, který je schopný navýšit krystalinitu po dokončení primární krystalizace. Mezi dva procesy vzrůstu krystalinity patří dokonalost krystalu a zesílení primárních lamel a také tvorba sekundárních lamel z taveniny zachycené mezi dvěma různými lamelami ve stejné vrstvě nebo mezi dvěma různými vrstvami lamel. Zvýšení krystalinity je termodynamicky poháněné snížením specifického povrchu krystalů, tedy snížením energie potřebné pro vytvoření povrchu krystalů. Tento proces je však brzděn kinetickými faktory například molární mobilitou. [9]

1.3.3 Studená krystalizace

Krystalizace, která začíná nad teplotou skelného přechodu a končí znatelně před teplotou tání, se nazývá studená krystalizace. Při přechlazení je polymerní systém vyveden z rovnováhy a dynamika polymerních řetězců hraje dominantní roli při tvorbě metastabilních a nízko symetrických krystalů. Z tohoto důvodu je pochopení chování a struktury studené krystalizace zásadní pro zpracování polymerů. Studená krystalizace byla považována za nukleaci a následný růst krystalů, počínající z amorfni fáze nad teplotou skelného přechodu. Studie ukázali, že polymery podléhající studené krystalizaci přecházejí z amorfni fáze přes předem danou mezifázi až nakonec přejdou na krystalickou fázi. [10]

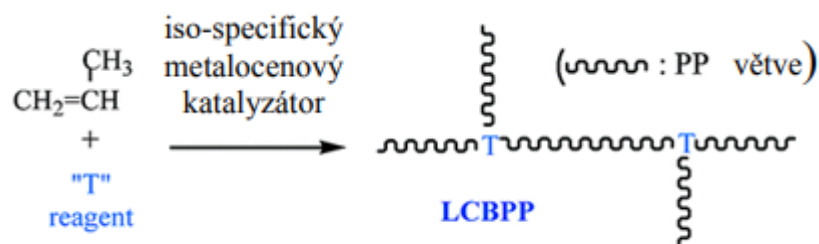
2 POLYPROPYLEN

Polypropylen je jeden z nejpoužívanějších polyolefinů. Existuje několik druhů polypropylenu. V této práci jsou rozděleny na lineární polypropylen a polypropylen s dlouhými větvemi. Polypropylen je stereoregulární polymer, který může tvořit několik stereoizomerů (Obrázku 1). Izotaktický a syndiotaktický polypropylen tvoří krystalickou strukturu, zatímco ataktický polypropylen je amorfní. Molární hmotnost (M_w) se u obchodních typů pohybuje mezi 100 000 až 600 000. Díky částečné krystalinitě je polypropylen mléčně zakalený a neprůhledný. Bod tání čistého izotaktického polypropylenu je 176 °C a jeho hustota je 0,90 až 0,92 g/cm³. [11][12]



Obrázek 1: Stereoizomery polypropylenu: A Izotaktický, B Syndiotaktický, C Ataktický [13]

Polypropylen s dlouhými větvemi (LCB-PP) také tvoří krystalickou strukturu. Jeho výroba obtížnější a náklady na výrobu jsou tedy vyšší. Zpravidla se vyrábí za pomoci peroxidů z lineárního polypropylenu. Je také možné vyrábět větvený polypropylen přímo v reaktoru za použití specifického tzv. T-reagentu, tato metoda je však v současné době spíše laboratorního charakteru (Obrázek 2). Při výrobě polypropylenu s dlouhými větvemi je nutné zavést do řetězce boční větev. Tímto zásahem se tak změní vlastnosti taveniny, zejména se zvýší její pevnost, tzv. elongační viskozita. Zvýšením elongační viskozity dochází ke zlepšení mechanických vlastností taveniny a materiál se dá snadněji zpracovávat vyfukováním a tvarováním, případně vypěňováním.



Obrázek 2 Výroba LCB-PP s využitím heterogenních katalyzátorů [14]

2.1 Izotaktický polypropylen

Tento druh polypropylenu zaujímá důležitou pozici mezi semikrystalickými polymery. Hlavním důvodem pro jeho využití jsou převážně jeho mechanické vlastnosti. Z těchto vlastností vyplývá jeho využití kvůli dobré mechanické výkonosti při zatížení. Bohužel kvůli komerční výrobě se používá reakce s Ziegler-Nattovými nebo metallocénickými katalyzátory. Tyto reakce vytvářejí vysoce lineární řetězce s relativně nízkými teplotami tání a nízkou elongační viskozitou. Ta je pak limitující ve výrobních metodách jako jsou například napětění, vyfukování fólií, tvarování vyfukováním a tepelným tvarováním. [15]

Izotaktický polypropylen je polymorfní a v závislosti na krystalizačních podmínkách tvoří několik fází. Termodynamicky nejstabilnější a nejběžnější je monoklinická α - fáze. Komerčně se také využívá trigonální β - fáze, která vzniká ve smykovém poli, teplotním gradientu či za použití specifických nukleárních činidel [16]. Při zvýšených tlacích či z nízkomolekulárních frakcí nebo kopolymerů vzniká také ortorombická γ - fáze [17].

2.1.1 α - fáze izotaktického polypropylenu

Polymerní řetězce izotaktického polypropylenu ve formě α - fáze vytváří šroubovicovou strukturu, která se skládá do lamel. Lamely mají dominantní radiální růst, ale mohou růst také tangenciálně, rozvětvením tangenciální lamely kolmo na rovinu radiální lamely. Tento růst vytváří šrafovanou strukturu v lamelách. Tyto lamely se následně shlukují do formy sférolitu. Lamely tvoří pozitivní a negativní dvojdom. Negativní dvojdom je přítomen, když jsou radiální lamely dominantní a pozitivní dvojdom nastává, když sférolity obsahují převážně tangenciální lamely. Sférolity vytvářejí maltézské kříže, jak pro pozitivní dvojdom, tak pro negativní dvojdom. Maltézské kříže se snadněji pozorují přes zkřížené polarizátory. α - fáze izotaktického polypropylenu je primární formou polypropylenu za normálních

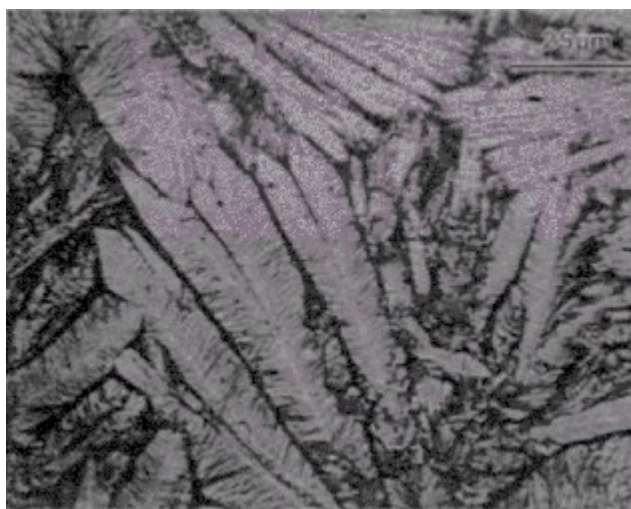
procesních podmínek.[18] Často se však do polypropylenu záměrně přidávají α -nukleační činidla pro zvýšení rychlosti krystalizace či z důvodu zlepšení optických vlastností [19].

2.1.2 β -fáze izotaktického polypropylenu

β -fáze izotaktického polypropylenu má trigonální strukturu krystalů. V této krystalické formě je více poruch než v α -fázi izotaktického polypropylenu. Lamely jsou uspořádány paralelně. Bylo pozorováno, že lamely tvoří snopkovité sférolitické struktury s vnitřně spojenými hranicemi. Tato struktura se značně liší od α -fáze. β -fáze vykazuje negativní dvojlom pod zkříženými polarizátory a při zahřívání může dojít k přeměně na α -formu. β -fáze vzniká při relativně nízkých krystalizačních teplotách, nebo v přítomnosti β -nukleačního činidla. [18]

2.1.3 γ -fáze izotaktického polypropylenu

Tato fáze má ortorombickou krystalickou mřížku tvořenou dvojvrstvami složených z paralelních šroubovic. Při experimentech krystalizace polypropylenu s vysokým tlakem a různými teplotami krystalizace vznikla struktura podobná píрку. Tato struktura ukazuje tangenciální růst (Obrázek 3). Tato krystalická forma nevzniká za normálních zpracovatelských podmínek. Může vznikat v materiálech s nízkou molární hmotností ($M_n \approx 6000$), při krystalizaci za sníženého tlaku, u materiálů s pravidelnými chybami způsobenými metalocénickými katalyzátory, nebo při použití specifických nukleačních činidel. [6][18]



Obrázek 3 krystalý izotaktického polypropylenu γ -fáze [18]

2.2 Polypropylen s dlouhými větvemi

Polypropylen s dlouhými větvemi vykazuje proti lineárnímu zvýšenou elongační viskozitu, což je hlavní důvod jeho výroby. Vyšší viskozita vyřeší většinu problémů při výrobních metodách, jež jsou problematické pro použití lineárního izotaktického polypropylenu. Je však dražší, proto se jeví jako výhodné vytvářet směsi lineární/větvený polypropylen. Navíc LCB-PP vykazuje specifické krystalizační chování – tzv. samonukleační efekt, který vede k výrazně vyšší rychlosti krystalizace [20].

2.3 Krystalinita

Polymery jsou semi-krystalické materiály, to znamená, že mají určité procento krystalické a amorfní fáze. Krystalinita vyjadřuje množství krystalické fáze v polymeru. Morfologie polymerních materiálů má obrovský vliv na jejich vlastnosti. Izotaktický polypropylen je typickým semi-krystalickým polymerem s vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Tažné vlastnosti izotaktického polypropylenu jsou vysoce ovlivněny jak krystalinitou, tak provozní teplotou při zpracování. Podíl krystalické fáze zastoupené ve vzorku bývá často změřen přes metodu WAXD, což je širokoúhlá rentgenová difrakce. [21]

3 VLIV ZVYŠOVÁNÍ RYCHLOSTI CHLAZENÍ NA KRYSTALINITU

Tvorba struktury polymerů při různých procesech výroby výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti a tepelnou stabilitu výrobků. Obecné metody analýzy uspořádání struktury jsou limitovány relativně nízkými skenovacími rychlostmi. Tyto rychlosti dovolují zkoumanému vzorku reorganizaci struktury během teplotních změn. Rychlosti chlazení tak neodpovídají skutečným rychlostem teplotních změn vyskytujících se v průmyslové výrobě. Pro překonání těchto nedostatků byla vytvořena čipová kalorimetrie. Rychlo-skenovací Flash DSC umožňuje skenovací rychlosti až 40 000 °C/s. [22]

Při extrémně vysokých rychlostech chlazení nemusí docházet k reorganizaci krystalické struktury. To má za následek vznik amorfni fáze. To znamená, že po překročení teploty skelného přechodu při ohřevu dochází ke studené krystalizaci.

Krystalizace může být studována během chlazení vzorku, jedná se pak o neizotermní krystalizaci, která je v praxi běžná. Izotermická měření po rychlém ochlazení taveniny na teplotu krystalizace mohou být použita k popisu chování izotermické krystalizace. Informace o struktuře materiálu lze získat měřením teplotního toku. Píky odpovídající teplotě tání mají vlastní změnu entalpie. Díky této entalpii je možné určit krystalinitu vzorku. [22]

II PRAKTICKÁ ČÁST

4 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA SMĚSÍ

4.1 Použité materiály

V této práci byly použity dva druhy polypropylenu, a to lineární polypropylen L-PP Borclean HC300BF (Borealis AG) a polypropylen s dlouhými větvemi LCB-PP Daploy WB140HMS (Borealis AG). V Příloze P I a P II jsou uvedeny další informace o těchto materiálech v příslušných materiálových listech. V čistých L-PP a LCB-PP byly použity také běžná nukleační činidla v doporučených koncentracích, a to α -nukleační/zjasňovací činidlo Millad 3988 ((1,3;2,4-bis(3,4-dimethylbenzyliden)sorbitol) (Milliken Chemical) v koncentraci 0,2 hm. % [23] a β -nukleační činidlo NJ Star NU100 (N,N'-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxamid) (Rika Int.) v koncentraci 0,03 hm. % [24].

4.2 Příprava směsí

Pro přípravu směsí s různým procentuálním zastoupením LCB-PP v L-PP byla nejprve zamíchána předsměs obsahující 10 hm.% LCB-PP v L-PP (SM 10). [25] Použití předsměsi při přípravě nízkokoncentračních směsí se zabezpečí homogenita. Navážené materiály byly nejprve zamíchány manuálně a poté byly dávkovány do dvoušnekového vytlačovacího stroje Brandender PL-2000 Plasti-Corder. Teplotní profil při vytlačování byl nastaven na teploty v rozmezí 180 °C až 210 °C. Rychlost otáček dvoušneku byla 60 otáček/min. Vytlačené struny byly poté chlazeny ve vodní lázni a granulovány. Celková hmotnost směsí vždy činila 1500g. V Tabulce 1 jsou uvedena složení jednotlivých připravených směsí a jejich označení.

Tabulka 1 Složení směsí LPC-PP a L-PP

Označení směsi	LCB-PP	SM 10	L-PP	Suma
	hm.%	[g]	[g]	[g]
SM 0,05	0,05	7,5	1492,5	1500
SM 0,2	0,2	30	1470	1500
SM 0,4	0,4	60	1440	1500
SM 0,6	0,6	90	1410	1500
SM 0,8	0,8	120	1380	1500
SM 1	1,0	150	1350	1500

Nukleační činidla byla do čistých výchozích polypropylenů zamíchána podle podmínek uvedených jinde [3] [23]. Míchání probíhalo na stejném dvoušnekovém stroji za stejných podmínek jako u směsí, avšak fáze manuálního předmíchání byla prodloužena o zavedení 0,3 hm. % parafinového oleje před samotným vmícháním nukleačního činidla pro lepší dispergaci. Označení nukleovaných směsí je pro lineární nukleovaný polypropylen L-PP- α a L-PP- β podle typu nukleačního činidla. Analogicky pak pro větvený polypropylen LCB-PP- α a LCB-PP- β .

4.2.1 Možné riziko při přípravě směsí

Při přípravě směsí je nutné dodržet správné navážky. Je nutné dobře zhomogenizovat taveninu. Riziko nedokonalé homogenizace nastává hlavně i nízkých navážek granulátů, kde navážka tvoří méně než 0,4 hm.% směsi. Řešením, jak docílit homogenizace taveniny je delší pobyt ve vyhřívaném šneku vytlačovacího stroje. Nevýhodou tohoto řešení je případná degradace míchané směsi.

Dvoušnek byl před přípravou první směsi očištěn a pro odstranění případných nečistot byl naplněn granulátem lineárního izotaktického granulátu. První směs byla do dvoušneku dávkována až po dostatečném vyčištění.

4.2.2 Zásady pro přípravu směsí s různými koncentracemi

Při přípravě směsí je nutné vzít v úvahu koncentrace směsí. Ve dvoušneku uplývají zbytky po přípravě jednotlivých směsí. Kvůli tomuto faktu byla nejdříve připravena směs o nejnižší koncentraci. Důvodem bylo eliminovat ovlivnění koncentrací dalších připravených směsí.

5 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMERIE

Podstatou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je měření tepelného toku materiálu. V této metodě se sledují změny v množství dodaného, či odebraného tepla potřebného ke změně teploty vzorku o 1 °C. Tyto změny poukazují na teplotně závislé děje probíhající ve vzorku.

5.1 Konvenční DSC

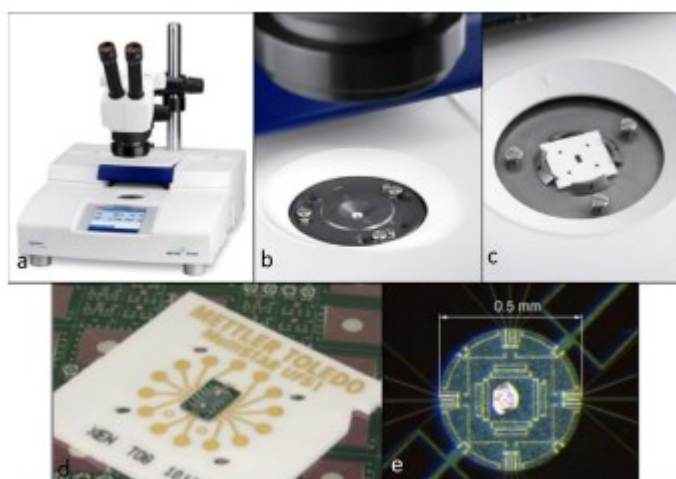
Klasický přístroj diferenciální skenovací kalorimetrie má dvě tepelné ploténky. Jedna z nich slouží pro referenci, zatímco druhá působí na vzorek. Vzorek je umístěn do kovové mističky, kde je zvážen a opatřen kovovým víčkem, kvůli hrozbě úniku vzorku při ohřevu. Totožná kovová mistička s víčkem je přítomna na referenční ploténce. Přístroj je chlazen dusíkem z tlakové nádoby. Samotná měření probíhají v prostředí vzduchu. Prostředí měření je podmíněno možnostmi laboratoře. Připravená mistička se vzorkem je vždy dána do automatického pořadníku na pozici zvolenou při nastavení měření. Z této pozice je vyzvednuta automatickým podavačem, který ji vloží do pícky kde proběhne měření. Po ukončení měření je vzorek automaticky vyzvednut a vrácen na výchozí nastavenou pozici.

5.2 Flash DSC

Ultra rychlá diferenční skenovací kalorimetrie je způsob, jak změřit chování vzorku při velmi rychlých změnách teplot. K tak rychlým změnám teplot v praxi dochází například u vstřikovacích strojů. Pro přesné měření těchto teplotních výkyvů musí být vzorek adekvátní velikosti. U klasického DSC bývá vzorek v řádech miligramů až gramů, u flash DSC je vzorek o hmotnosti v řádu 10 ng až 1 µg. Z důvodu takto malé hmotnosti jsou vzorky pro flash DSC připraveny podle velikosti měrné plochy čipu. Skutečná hmotnost vzorku se dále vypočítá pomocí trojčlenky, přičemž známe hmotnost vzorku při použití metody DSC. Před měřením na flash DSC musí být provedeno kondicionování čipu. Tento krok je proveden pět až šestkrát kvůli tomu, aby teplota čipu dosáhla minusové teploty nastavené výrobcem. Tato operace může trvat i přes třicet minut podle požadované teploty. Následně musí proběhnout korekce čipu pro dané laboratorní podmínky. Korekci stačí provést jedenkrát. Po těchto krocích může být vzorek teprve vložen do přístroje FDSC a před měřením musí čip se vzorkem opět dosáhnout kondicionační teploty. Při výměně za nový čip je vždy nutné znovu provést kondicionování a korelaci před zahájením měření.

5.2.1 Schopnosti přístroje flash DSC

Tento přístroj se od klasického přístroje DSC liší převážně rychlostí chlazení a velikostí použitého vzorku. Maximální efektivní rychlost ohřevu a chlazení udávaná výrobcem pro model flash DSC použitý v této práci, METTLER TOLEDO Flash DSC 1 STAR[®] System, je uvedena jako 40 000 °C/s. Přístroj je chlazen externím chladicím zařízením, měření probíhá v inertní atmosféře dusíku s průtokem 20 ml/s. Vzorek musí vážit v rozmezí 10ng až 1μ. Čip musí být vložen tak, aby se správně dotýkal termočlánků pro snímání teploty i odporových obvodů pro regulaci. Vlastní čip je dále uložen na destičce zhruba o velikosti 2x2 cm a rozměry čipu jsou 3x7 mm. Aktivní plocha čipu má pak plochu o rozměru 0,5x0,5 mm. Pro zajištění správného umístění čipu bez hnutí je destička s čipem zajištěna kovovým uzávěrem. Přístroj i detail čipu jsou na Obrázku 4.



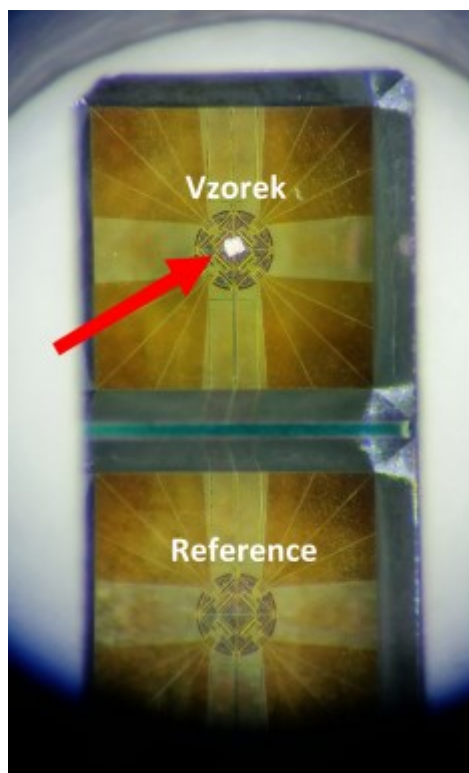
Obrázek 4 a) FDSC přístroj s binokulárním mikroskopem, b) prostor se zajištěným čipem, c) detail destičky s čipem před zajištěním, d) detail destičky s čipem stranou připojenou na termočlánky a odpor e) detail aktivní plochy čipu se vzorkem [4]

5.2.2 Příprava vzorku pro flash DSC

Vzorek pro flash DSC by měl zakrývat asi jednu čtvrtinu snímací plochy čipu. Pro přípravu vzorku této velikosti byly granule připravených směsí roztaveny na laboratorním lisu a přetvořeny na tenkou fólii při teplotě 210 °C. Z této fólie byl následně skalpelem odřezán malý kousek, který by následně pod mikroskopem na krycím sklíčku několikrát rozdělen na menší kousky. Dostatečně malý kousek byl následně přenesen na snímací plochu čipu za pomoci štětečku s jedním vlasem, kterým byl vzorek nabrán. Při těchto manipulacích byl

značný problém se statickým nábojem při přenesení vzorku ze štětečku na plochu čipu a při následné manipulaci se vzorkem pro posunutí na aktivní měrnou plochu. Na čipu nesmí být žádný cizí materiál, například větší prachové částice. Pokud by byly tyto nečistoty přítomny na ploše čipu mohlo by dojít ke skreslení výsledků, proto musí být všechny nečistoty odstraněny před přenesením vzorku.

Na Obrázku 5 je vidět připravený vzorek pro měření. Na čipu jsou dvě snímací plochy. Horní část slouží pro měření vzorku a dolní část funguje jako reference. Takto se zajistí, aby případné odchylky způsobené čipem byly odstíněny.



Obrázek 5 Detail čipu pro flash DSC se vzorkem [6]

5.2.3 Problémy s přípravou vzorku

Pro měření musí mít vzorek správnou velikost, avšak při přípravě je možné posoudit pouze jeho šířku a délku. Výška vzorku je téměř nezjistitelná. Pokud je vzorek vyšší, než by měl být, může se při tavení sesunout a opustit aktivní plochu měření. Takový vzorek je pro měření nevhodný, kvůli nejistotě správnosti měření. Dalším problémem je nerovnost povrchu vzorku. U nerovného povrchu může dojít při tavení k vytvoření a

následnému uzavření vzduchové bubliny ve vzorku. Při měření takovýchto vzorků může dojít k odchylkám od skutečných výsledků. Všechny vzorky se před skutečným měřením musí roztavit, tak aby držely na čipu na svém místě. Pokud by se vzorek před měřením nejprve nenatavil na povrch čipu mohl by být kvůli vysoko-rychlostním změnám teploty odhozen z aktivní plochy čipu.

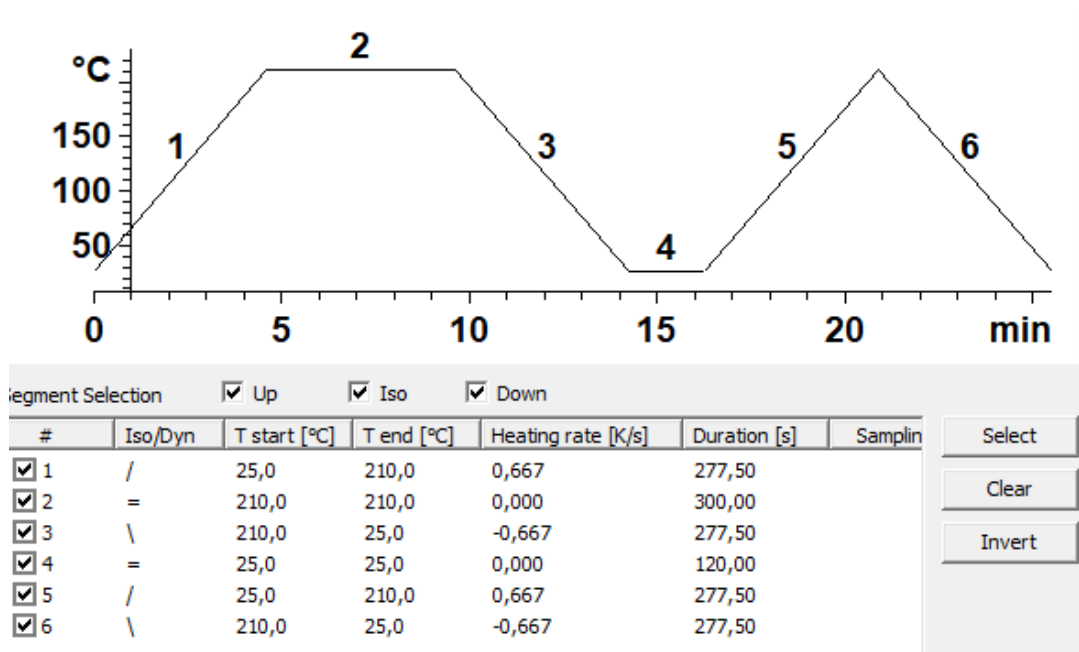
6 PODMÍNKY MĚŘENÍ

6.1 Podmínky pro zjištění hmotnosti

Mezi měřeními na DSC a flash DSC jsou rozdíly v počátečních teplotách. Je to způsobeno podmínkami, při kterých přístroj umožňuje provést měření. Pro určení hmotnosti vzorku postačí pohybovat se v teplotách mezi 0 °C až 210 °C. Tyto teploty jsou určeny pro polypropylen nad teplotou skelného přechodu a přes teplotu tání. V tomto případě je potřebné vidět teplotní chování materiálu při teplotě tání. Při srovnávacím měření mezi DSC a flash DSC nebyla použita rychlost chlazení tak velká, aby při opětovném zvýšení teploty došlo ke studené krystalizaci, která by mohla výsledky měření ovlivnit.

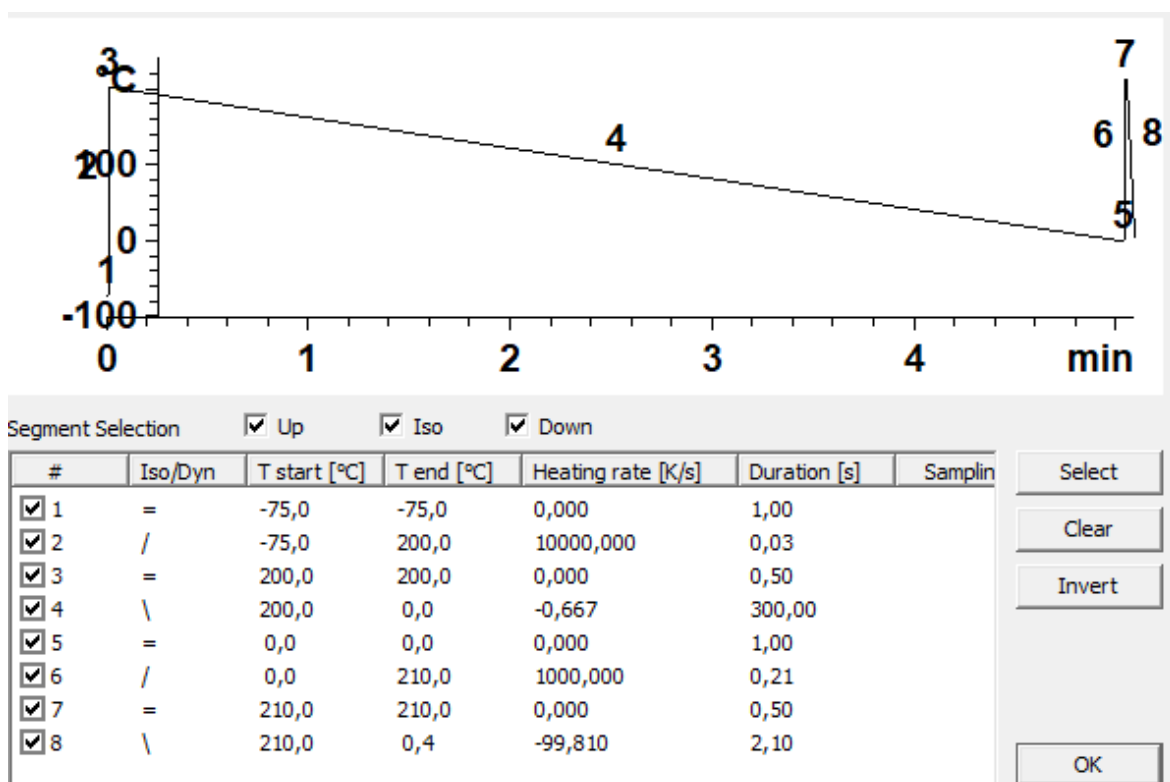
6.1.1 Teplotní průběh

Na teplotním diagramu pro DSC (Obrázek 6) je znázorněn záznam teplotních podmínek při stanovení hmotnosti vzorku. Nejprve probíhal ohřev z 25 °C na 210 °C (1). Následuje setrvávání na této teplotě po dobu 300 sekund (2). Poté je vzorek ochlazován z 210 °C na 25 °C (3). Vzorek je temperován na teplotě 25 °C po dobu 120 sekund (4). V dalším kroku probíhá opět ohřev z 25 °C na 210 °C (5) a vzápětí ochlazování na výchozí teplotu 25 °C (6). Ve všech případech byla rychlost ohřevu/chlazení 10 °C/min. Z pohledu zjištění hmotnosti vzorku se využívá krok pátý, tedy druhý ohřev z 25 na 210 °C. Předchozí kroky při měření byly důležité kvůli zajištění stejné tepelné historie vzorků. Stejná metoda byla použita i při měření na FlashDSC.



Obrázek 6 Teplotní diagram pro vzorek na DSC při zjišťování hmotnosti

Na Obrázku 7 je znázorněn teplotní průběh při měření na přístroji flash DSC. Zde je počáteční teplota režimu $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nejprve proběhne ohřev a následně krystalizace stejnou rychlostí jako v případě konvenční DSC techniky, a následuje opět ohřev pro stanovení hmotnosti vzorku, tentokrát rychlostí standardní pro použití u FDSC, tedy $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (krok č. 6).



Obrázek 7 Teplotní diagram pro vzorek na flash DSC při zjišťování hmotnosti

6.1.2 Určení hmotnosti vzorku

Pro určení hmotnosti vzorku použitého pro FDSC je nutný vzorek stejného materiálu o známé hmotnosti změřený v klasickém DSC. Oba vzorky se v odpovídajících přístrojích roztaví a následně zkrystalizují za stejných podmínek rychlosti ohřevu a chlazení (jak bylo popsáno v předešlé kapitole). Poté se roztaví rychlostí, která již odpovídá jednotlivým přístrojům. Z obou termogramů se odečte entalpie tání a zjištěné teplo pak odpovídá množství roztavené krystalické fáze. Díky znalosti hmotnosti vzorku pro DSC je možné vypočítat přímou úměrou hmotnost vzorku pro FDSC. [6]

Vzorový příklad určení hmotnosti pro lineární polypropylen:

$$DSC: 635,86 [mJ] \dots 5,1400 [mg]$$

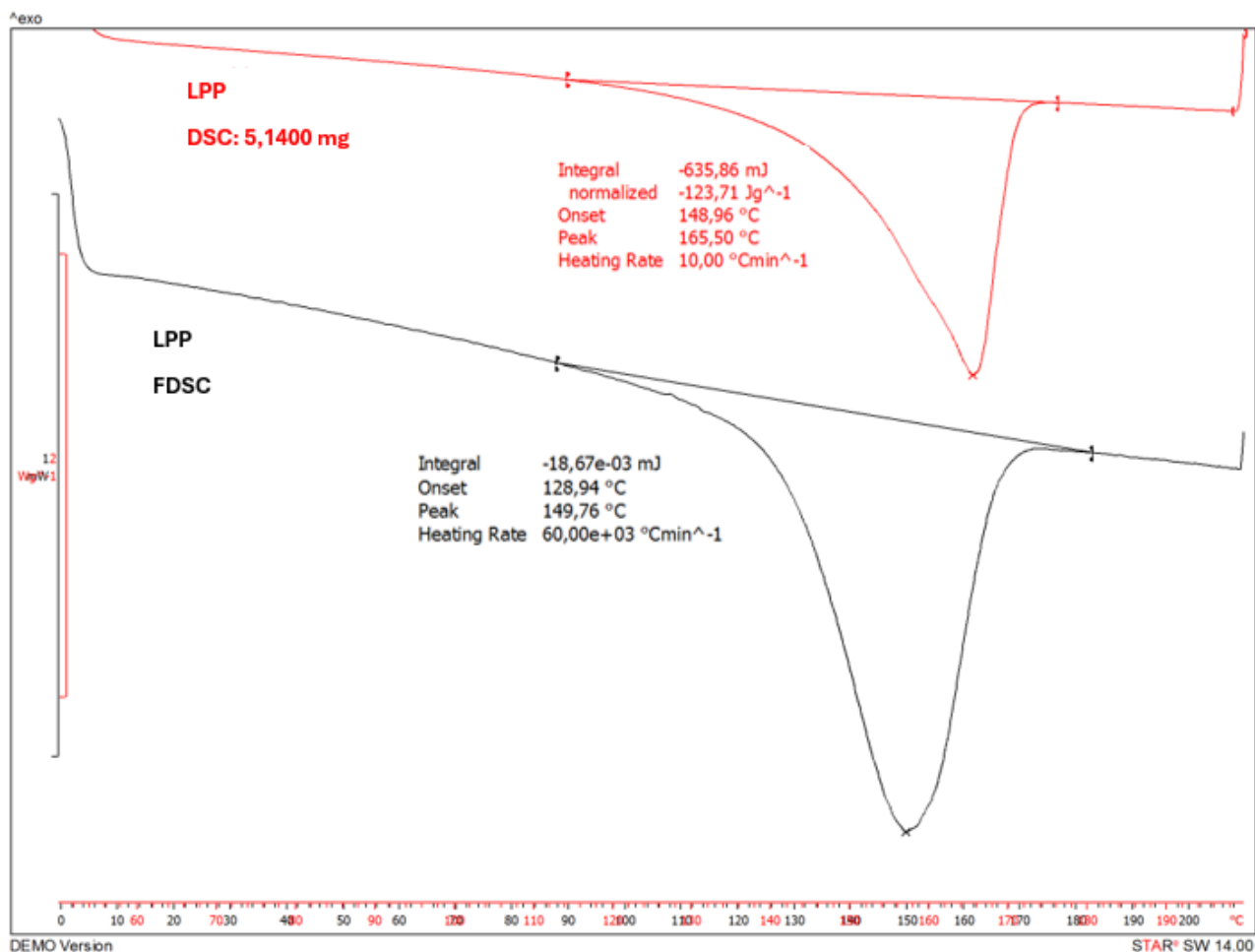
$$FDSC: 18,67 \cdot 10^{-3} [mJ] \dots m [mg]$$

$$m = \frac{18,67 \cdot 10^{-3} * 5,14}{635,86}$$

$$m = 0,15092 \text{ mg} = 150,92 \text{ ng}$$

Hmotnost vzorku pro FDSC znázorňuje m.

Na Obrázku 8 je příklad termogramu potřebného pro výpočet hmotnosti. Levá strana má měřítko tepelného toku [mW].



Obrázek 8 Termogram pro lineární polypropylen

6.2 Hmotnosti naměřených vzorků

6.2.1 Hmotnosti pro DSC

Zjištění hmotnosti vzorků pro DSC proběhlo přímým odečtením hmotnosti navážky z analytických vah. Hmotnost vzorku pro přístroj na diferenciální skenovací kalorimetrii, který byl použit v laboratoři pro tato měření by měl mít hmotnost mezi třemi a osmi miligramy. Toto hmotnostní rozmezí je čistě orientační, hlavním důvodem je, že když má vzorek hmotnost menší, než 3 mg, nemusí být všechny teplotně zabarvené změny ve vzorku dostatečně zjevné. Naopak pokud by měl vzorek hmotnost vyšší, než 8 mg, nemusel by se vejít do hliníkové mističky, ve které probíhá měření. Ideální hmotnost vzorku pro použitý přístroj DSC se pohybuje kolem 5 mg.

6.2.2 Hmotnosti pro FDSC

Zjištění hmotnosti vzorku pro FDSC neprobíhá přímou metodou odečtení hmotnosti z analytických vah z důvodu velmi malé hmotnosti vzorku. Proto je hmotnost vzorku použitého pro FDSC zjištěna nepřímou metodou (popsáno výše). Obecně se musí hmotnost vzorku pro metodu FDSC pohybovat v rozmezí 10 ng až 1 μg . Pokud je hmotnost vzorku nižší než 10 ng přístroj není schopný rozeznat, že je na aktivní ploše čipu přítomný vzorek. Dále vzorek nesmí mít vyšší hmotnost než 1 μg , kvůli možnostem přístroje. U vzorku s vyšší hmotností by teplotní změny nemusely probíhat v celém objemu stejnou rychlostí. Vzorek polypropylenu by měl mít hmotnost nižší než 500 ng kvůli snížení rizika stečení vzorku z aktivní plochy čipu. V Tabulce 2 jsou uvedeny zjištěné hmotnosti použitých vzorků.

Tabulka 2: Hmotnosti měřených vzorků

Označení vzorku	Hmotnost na DSC [mg]	Hmotnost na FDSC [ng]
L-PP	5,24	150,92
LCB-PP	5,42	53,21
L-PP-α	5,57	172,60
L-PP-β	5,29	300,80

LCB-PP-α	5,40	175,16
LCB-PP-β	5,42	311,05
SM1	4,94	272,90
SM0,8	5,04	138,65
SM0,6	5,17	72,45
SM0,4	5,17	178,37
SM0,2	4,65	135,05
SM0,05	4,63	72,15

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

Všechny připravené vzorky byly měřeny pomocí FDSC stejnou metodou, při stejné rychlosti ohřevu. Měnila se pouze rychlost předešlého chlazení.

7.1 Teplotní podmínky při měření

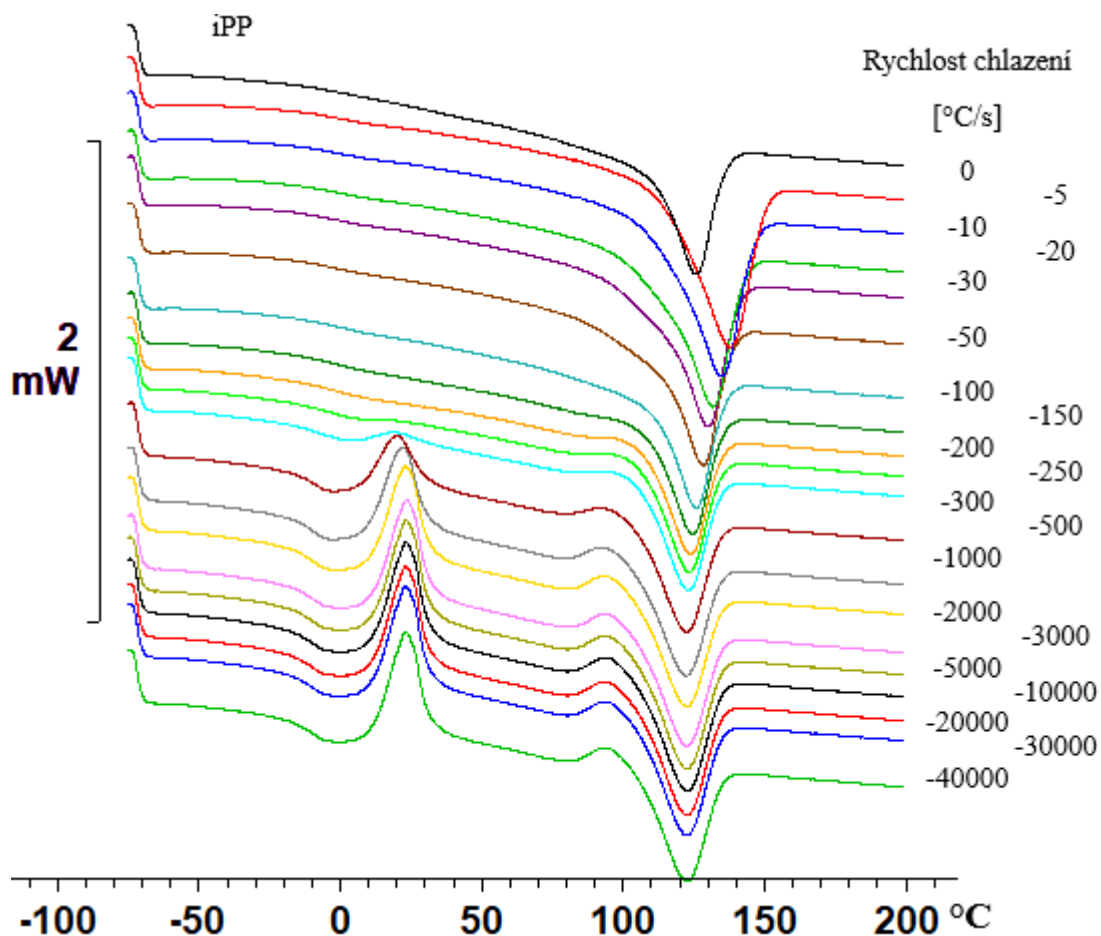
Teplotní podmínky při vlastním měření byly nastaveny tak, aby všechny ohřevy měly rychlostní krok 1000 °C/s. Po ohřevu následovalo chlazení různými rychlostmi a následně opět ohřev. Teplotní rozmezí bylo vždy mezi -75 °C a 200 °C. Použité rychlosti chlazení byly následující: 5, 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 500, 1000, 2000, 3000, 5000, 10000, 20000, 30000, 40000 °C/s.

7.2 Výsledky měření

Vyhodnoceny byly vždy křivky ohřevu po kontrolované krystalizaci při dané teplotě chlazení. Při vyšších rychlostech chlazení se obecně zvyšuje obsah amorfni fáze, což se projevuje studenou krystalizací. Zvýšením rychlosti chlazení má materiál méně času vytvořit krystalickou strukturu.

7.2.1 Čistý polypropylen

Na Obrázku 9 a 10 jsou uvedeny termogramy tání čistého lineárního polypropylenu a polypropylenu s dlouhými větvemi a v Tabulkách 3 a 4 jsou uvedeny zjištěné hodnoty teplot tání a studené krystalizace a odpovídající entalpie. Z výsledků je patrné, že větvený polypropylen je schopen krystalizace při vyšších rychlostech chlazení než lineární polypropylen. Výrazný pík studené krystalizace (při cca 20 °C) je u L-PP pozorován u vzorky chlazeného rychlostí 500 °C/s a vyšší, zatímco u LCB-PP až u rychlosti 1 000 °C/s a vyšší. To bude zřejmě souviset s jeho schopností samonukleace. To je pravděpodobně spojeno s vytvářením fyzikálního zauzlení vlivem dlouhých větví, případně i místním zesílením, které může proběhnout při výrobě LCB-PP za pomoci peroxidu.



Obrázek 9 Termogramy tání kontrolovaně krystalizovaného L-PP

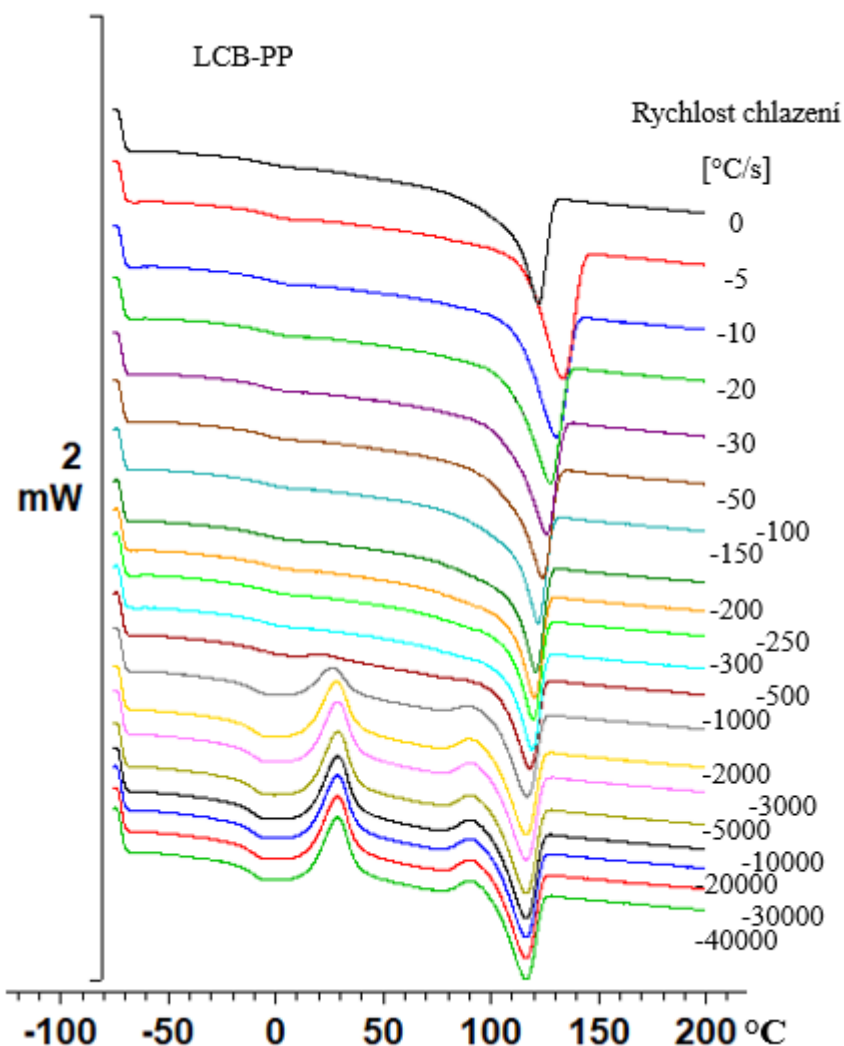
Z odečtených hodnot pro L-PP (Tabulka 3) je viditelné, že teplota tání se snižuje s rychlostí předešlého chlazení až do rychlosti chlazení 1 000 °C/s, poté už se výrazně nemění. Teplota tání souvisí s dokonalostí vzniklých krystalitů (tloušťkou lamel): s rostoucí rychlostí chlazení vznikají méně dokonalé krystality s nižší teplotou tání. Nicméně od rychlosti chlazení 1 000 °C/s již při chlazení ke krystalizaci docházelo je minimálně či vůbec a krystality vznikaly až při následné studené krystalizaci při ohřevu. Proto také od této rychlosti chlazení vykazují již stejnou teplotu tání, cca 121 °C. Entalpie tání také nejdříve klesala a poté se ustálila – lze tedy konstatovat, že s rostoucí rychlostí chlazení klesla krystalinita a s rozvojem studené krystalizace se její hodnota ustálila.

Při ohřevu následujícím po rychlosti chlazení 300 °C/s se začíná objevovat studená krystalizace a při rychlosti chlazení 500 °C/s již probíhá ve značném rozsahu při teplotě cca 18 °C. Zvýšení rychlosti chlazení na 1 000 °C/s vede k výraznějšímu rozsahu studené krystalizace, entalpie studené krystalizace se téměř zdvojnásobí a teplota studené krystalizace se zvýší na cca 20 °C. S dalším zvýšením rychlosti chlazení jsou již změny entalpie minimální, teplota studené krystalizace se ještě zvýší na cca 22 °C a pak se

stabilizuje. Zdá se tedy, že od rychlosti chlazení 1 000 °C/s již při chlazení ke krystalizaci téměř nedochází a probíhá pouze studená krystalizace při následném ohřevu.

Tabulka 3 Hodnoty teploty entalpie tání a studené krystalizace L-PP

Rychlost chlazení [°C/s]	T _m [°C]	ΔH _m [mJ/g]	T _{sk} [°C]	ΔH _{sk} [mJ/g]
5	130,00	-15		
10	133,43	-14		
20	130,23	-14		
30	128,52	-14		
50	126,73	-12		
100	124,52	-10		
150	122,92	-8		
200	122,42	-8		
250	122,01	-8		
300	121,92	-8	16,71	1
500	121,01	-9	18,21	4
1000	120,71	-9	20,32	6
2000	121,02	-9	21,33	7
3000	121,22	-9	21,63	7
5000	121,32	-9,38	21,63	7
10000	121,32	-9	21,53	6
20000	121,32	-10	21,53	6
30000	121,02	-10	21,53	7
40000	120,91	-10	21,53	7



Obrázek 10 Termogramy tání kontrolovaně krystalizovaného LCB-PP

Z Tabulky 4 je patrné, že pro LCB-PP platí stejné trendy jako pro L-PP, jen hodnoty se mírně liší. Konečná teplota tání je cca 115 °C, tedy nižší než případě L-PP. Vznikají tedy méně vyvinuté krystality. Entalpie tání však zůstává prakticky stejná, její absolutní hodnota je však nižší než v případě L-PP (krystalinita je tedy nižší, což odpovídá menší pravidelnosti řetězců u LCB-PP). Studená krystalizace se začíná objevovat po chlazení rychlostí 500 °C/s, tedy později než v případě L-PP, navíc při vyšší teplotě. Materiál je tedy schopen krystalizace při vyšších rychlostech chlazení než L-PP.

Tabulka 4 Odečtené hodnoty pro termogram LCB-PP

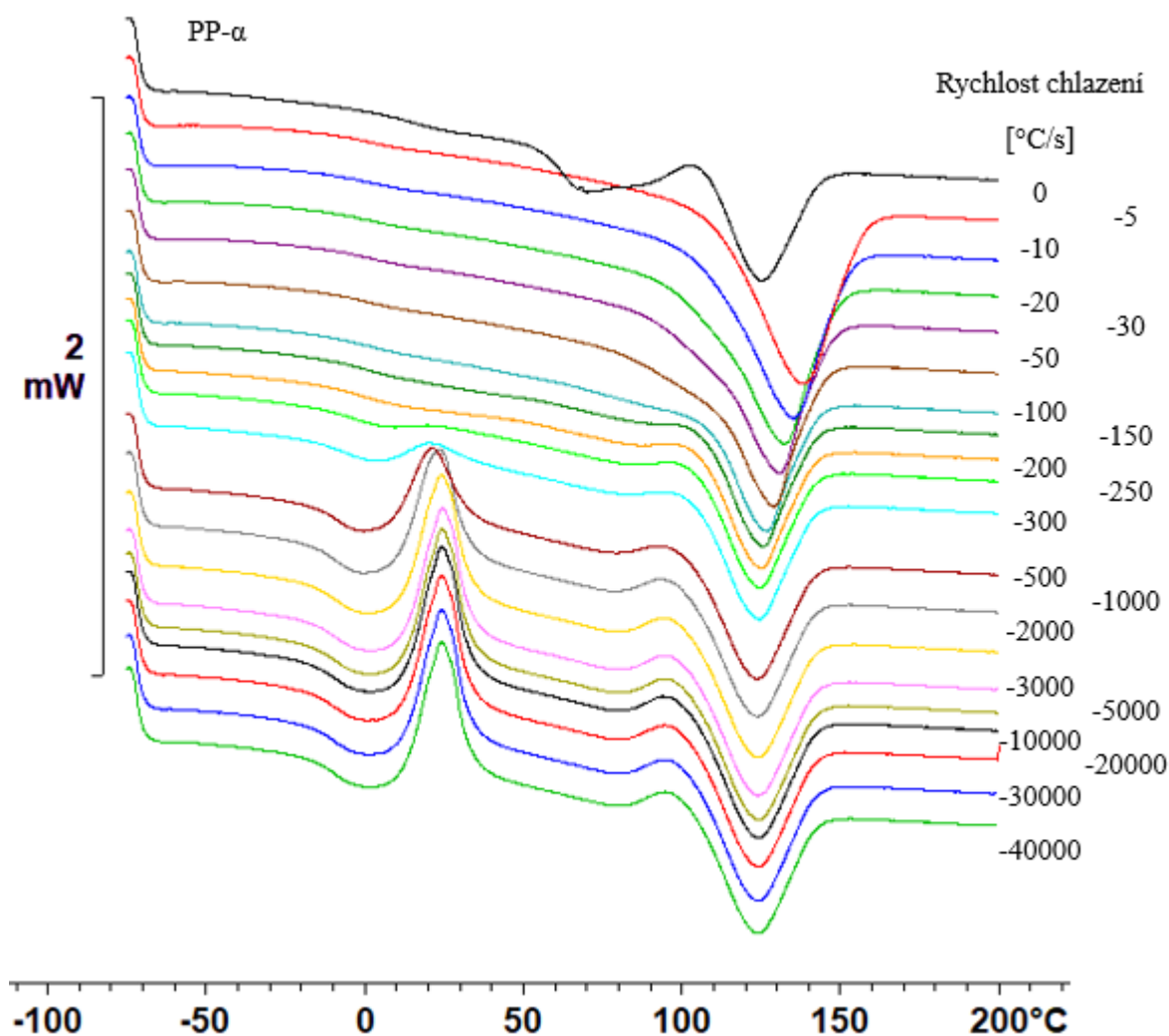
Rychlost chlazení [°C/s]	T_m [°C]	ΔH_m [mJ/g]	T_{sk} [°C]	ΔH_{sk} [mJ/g]
5	131,55	-4		
10	128,77	-4		

20	126,08	-4		
30	124,38	-4		
50	122,28	-4		
100	120,37	-4		
150	119,48	-3		
200	118,77	-4		
250	118,18	-3		
300	117,78	-3		
500	116,57	-2	19,47	~0
1000	115,36	-3	24,48	1
2000	115,16	-3	26,39	2
3000	114,96	-3	27,00	2
5000	115,16	-3	27,20	2
10000	115,07	-3	27,30	2
20000	114,97	-3	27,30	2
30000	115,16	-3	27,20	2
40000	115,16	-3	27,20	2

7.2.2 Nukleovaný polypropylen

Vliv nukleačních činidel na krystalizaci při různých rychlostech chlazení L-PP je uveden na Obrázcích 11 a 12. Výsledky ukazují, že změny mezi vzorky s nukleačním činidlem a čistým vzorkem jsou minimální. Vzorky se liší v šířce píků tání. Polypropylen s β -nukleačním činidlem má pro měřené vzorky nejširší pík tání, což znamená, širší distribuci velikostí krystalů či jejich dokonalosti. Při srovnání píků odpovídajících studené krystalizaci pro čistý L-PP a jeho směsi s α a β -nukleačními činidly je viditelný malý rozdíl počátku vzniku studené krystalizace. Ukazuje se sice při stejných teplotách, avšak zdá se být rozsáhlejší (větší plocha pod píkem studené krystalizace u nukleovaných vzorků). To by mohlo napovídat, že nukleační činidla při vysokých rychlostech chlazení nejenom že nepodporují

krystalizaci, ale naopak jí brání. To by vysvětlovalo u β -nukleovaného PP, že nevzniká polymorfní struktura, na termogramu je jen jeden pík tání odpovídající jedné fázi), nukleace do β -fáze tedy neproběhla. Nicméně mohou naopak fungovat pro podporu studené krystalizace. Nicméně ani v tomto případě u β -nukleovaného PP není pozorován pík tání β -fáze.

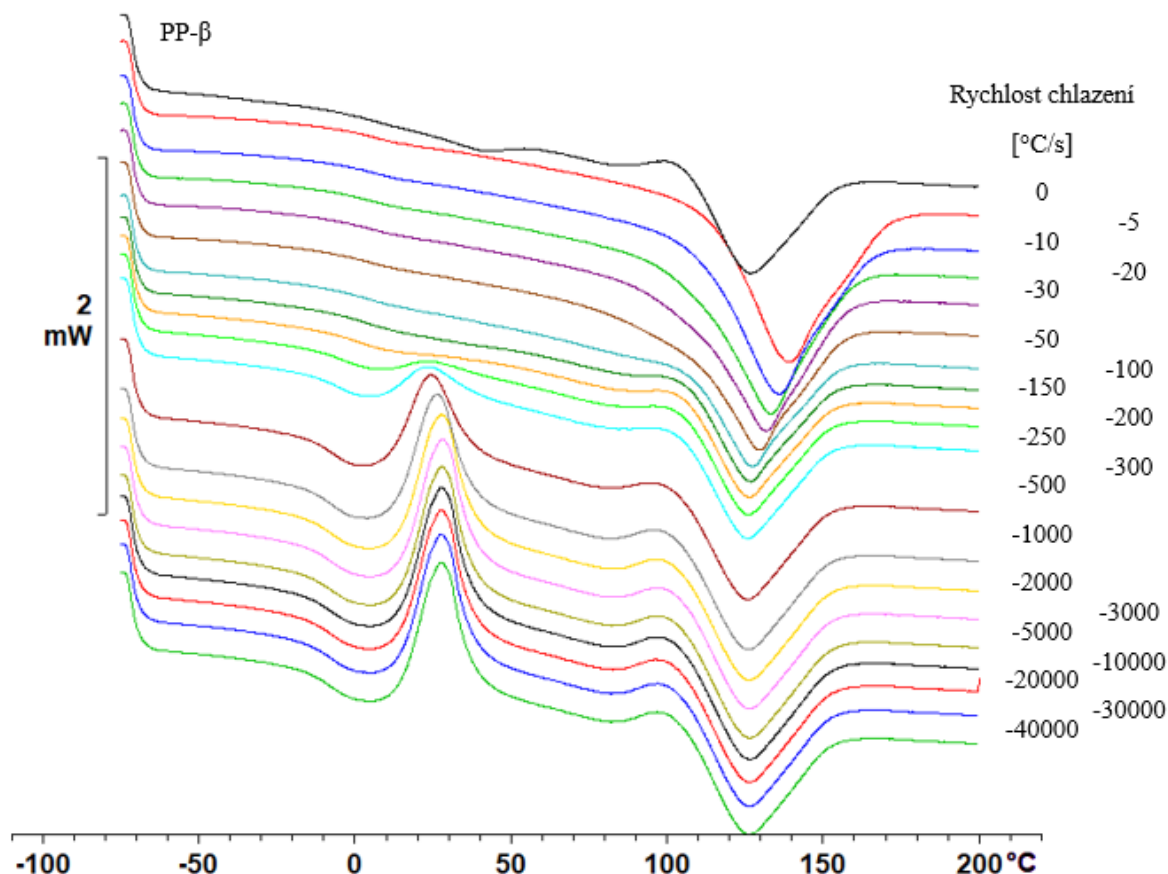


Obrázek 11 Termogramy tání kontrolovaně krystalizovaného lineárního PP obsahujícího α -nukleační činidlo

Z Tabulky 5 je patrné, že přidavek α -nukleačního činidla nevede k podpoře krystalizace při vyšších rychlostech chlazení. Naopak, studená krystalizace je pozorována již při nižší rychlosti chlazení 250 °C/s. Hodnoty teplot a entalpií tání a studené krystalizace jsou velmi podobné L-PP.

Tabulka 5 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace L-PP obsahujícího α -nukleační činidlo

Rychlost chlazení [$^{\circ}\text{C/s}$]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_m [mJ/g]	T_{sk} [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_{sk} [mJ/g]
5	136,99	-16		
10	133,79	-16		
20	130,78	-15		
30	129,38	-14		
50	127,77	-12		
100	125,47	-10		
150	123,97	-9		
200	123,47	-9		
250	123,07	-9	18,05	~ 0
300	123,07	-9	18,86	1
500	122,07	-10	19,56	5
1000	122,36	-10	21,67	7
2000	122,37	-10	22,47	7
3000	122,66	-10	22,78	7
5000	122,67	-10	22,67	8
10000	122,46	-10	22,68	7
20000	122,67	-10	22,68	7
30000	122,66	-10	22,68	7
40000	123,17	-10	22,68	7



Obrázek 12 Termogramy tání kontrolovaně krystalizovaného lineárního PP obsahujícího β -nukleační činidlo

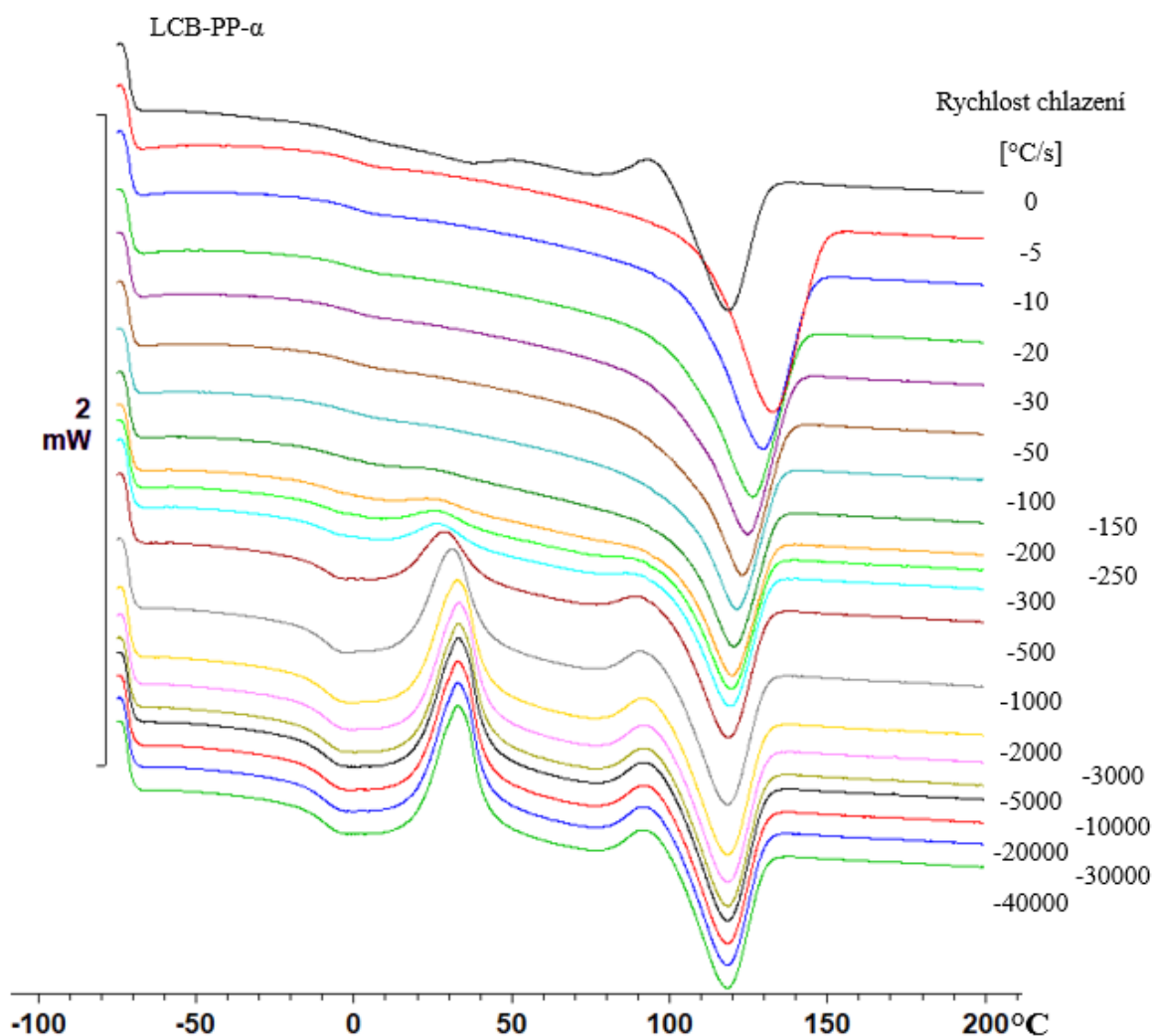
Z Tabulky 6 je vidět, že ani přídavek β -nukleačního činidla nevede k účinné podpoře krystalizace při vysokých rychlostech chlazení. Studená krystalizace začíná být patrná od rychlosti chlazení 250 °C/s. Trendy vývoje teploty a entalpie tání a studené krystalizace jsou stejné jako v předešlých případech. Zajímavé také je, že β -nukleační činidlo nezpůsobuje krystalizaci do β -fáze, ani při krystalizaci z taveniny a ani při studené krystalizaci. Je patrný pouze jeden endoterm tání odpovídající α -fázi s podobnou teplotou tání jako u L-PP nukleovaného α -nukleačním činidlem.

Tabulka 6 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace L-PP obsahujícího β -nukleační činidlo

Rychlost chlazení [°C/s]	T_m [°C]	ΔH_m [mJ/g]	T_{sk} [°C]	ΔH_{sk} [mJ/g]
5	137,10	-28		
10	134,71	-27		
20	132,02	-25		

30	130,42	-24		
50	128,32	-21		
100	125,71	-16		
150	125,31	-14		
200	125,11	-15		
250	124,91	-15	20,42	1
300	124,52	-15	21,52	3
500	124,02	-15	22,62	9
1000	124,42	-17	24,63	11
2000	124,82	-17	25,93	13
3000	124,91	-16	26,23	12
5000	125,42	-17	26,14	14
10000	125,52	-17	26,13	14
20000	125,42	-17	26,04	13
30000	125,22	-17	26,03	13
40000	125,12	-17	26,04	12

Vliv nukleačních činidel na krystalizaci při různých rychlostech chlazení větveného PP je uveden na Obrázcích 13 a 14. Je vidět, že přidavek α -nukleačního činidla vede k omezení krystalizace, studená krystalizace nastává už u vzorků krystalizovaných rychlostí 300 °C/min, ale náznak píku je pozorován už při nižších rychlostech. Zdá se tedy, že ve větveném PP α -nukleační činidlo krystalizaci za vysokých rychlostí nejen že nepodporuje, ale naopak omezuje. To může být způsobeno povahou tohoto činidla, které je rozpustné v tavenině PP a před samotnou krystalizací PP musí samo zkrystalizovat. Při vysokých rychlostech chlazení je zřejmě neefektivní jak v L-PP, tak v LCB-PP, kde naopak zpomaluje krystalizace indukovanou samonukleací.



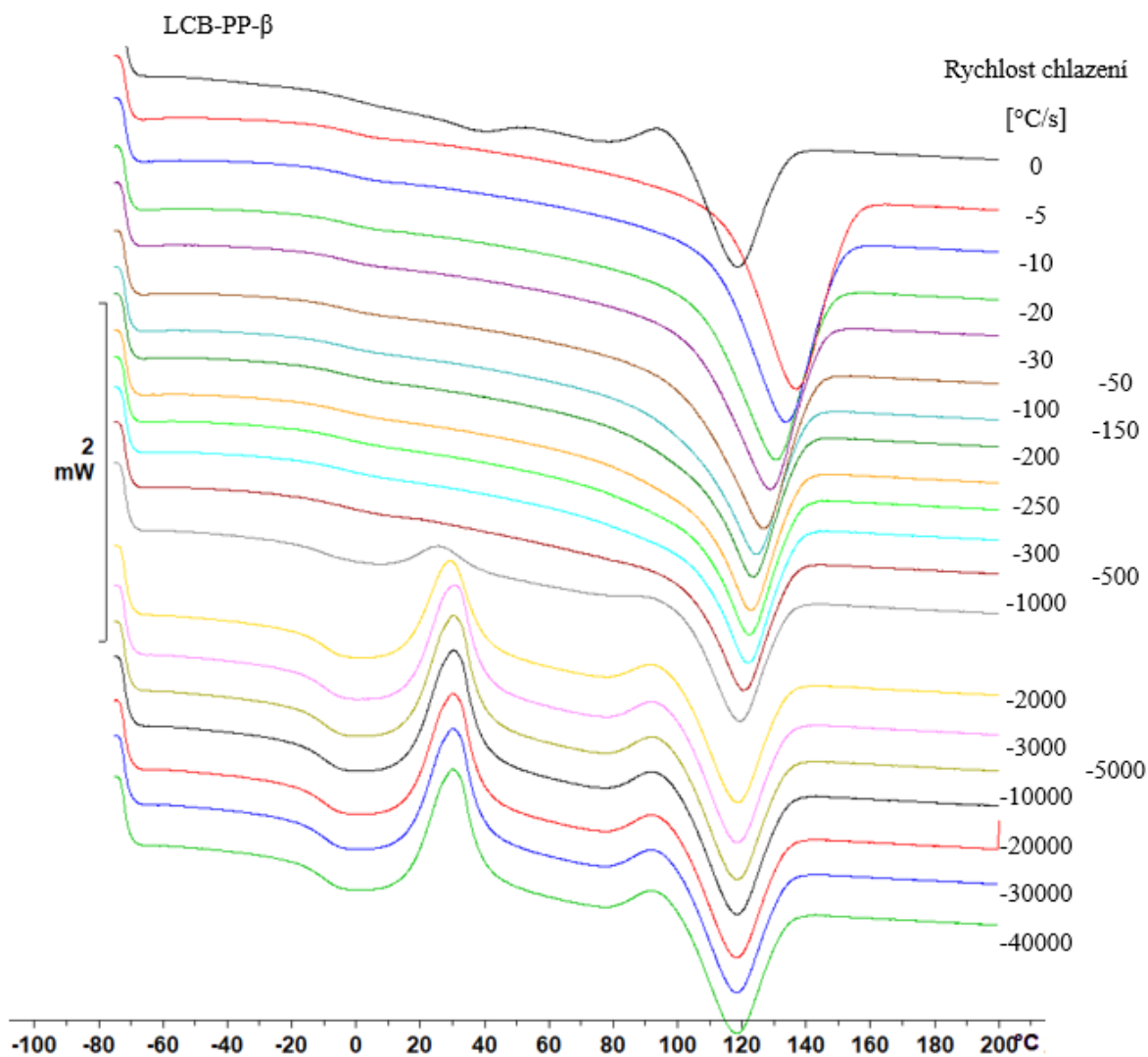
Obrázek 13 Termogramy tání kontrolovaně krystalizovaného větveného PP obsahujícího α -nukleační činidlo

V Tabulce 7 jsou uvedeny zjištěné teplotní charakteristiky LCB-PP obsahujícího α -nukleační činidlo. Trendy jsou opět stejné jako v případě čistého LCB-PP. Výrazně se snížila hodnota rychlosti chlazení, po které se objevuje studená krystalizace. Toto již bylo popsáno výše.

Tabulka 7 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace LCB-PP obsahujícího α -nukleační činidlo

Rychlost chlazení [$^{\circ}\text{C/s}$]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_m [mJ/g]	T_{sk} [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_{sk} [mJ/g]
5	131,29	-13		
10	128,29	-11		
20	124,79	-13		

30	123,09	-13		
50	121,79	-12		
100	119,79	-9		
150	119,18	-8		
200	118,38	-8	21,10	~0
250	117,69	-8	23,21	~0 ³
300	117,98	-8	25,00	1
500	116,98	-8	26,71	3
1000	116,88	-8	29,42	5
2000	116,69	-8	31,03	6
3000	116,88	-8	31,43	5
5000	117,08	-8	31,09	5
10000	116,78	-8	31,43	7
20000	116,98	-8	31,43	7
30000	116,78	-8	31,43	7
40000	117,18	-8	31,33	7



Obrázek 14 Termogramy tání kontrolovaně krystalizovaného větveného PP obsahujícího β -nukleační činidlo

V Tabulce 8 jsou uvedeny hodnoty teplotních charakteristik LCB-PP obsahujícího β -nukleační činidlo. Chování tohoto materiálu je velmi podobné chování čistého LCB-PP.

Tabulka 8 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace LCB-PP obsahujícího β -nukleační činidlo

Rychlost chlazení [$^{\circ}\text{C/s}$]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_m [mJ/g]	T_{sk} [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_{sk} [mJ/g]
5	135,51	-27		
10	131,91	-25		
20	129,11	-23		
30	127,41	-22		

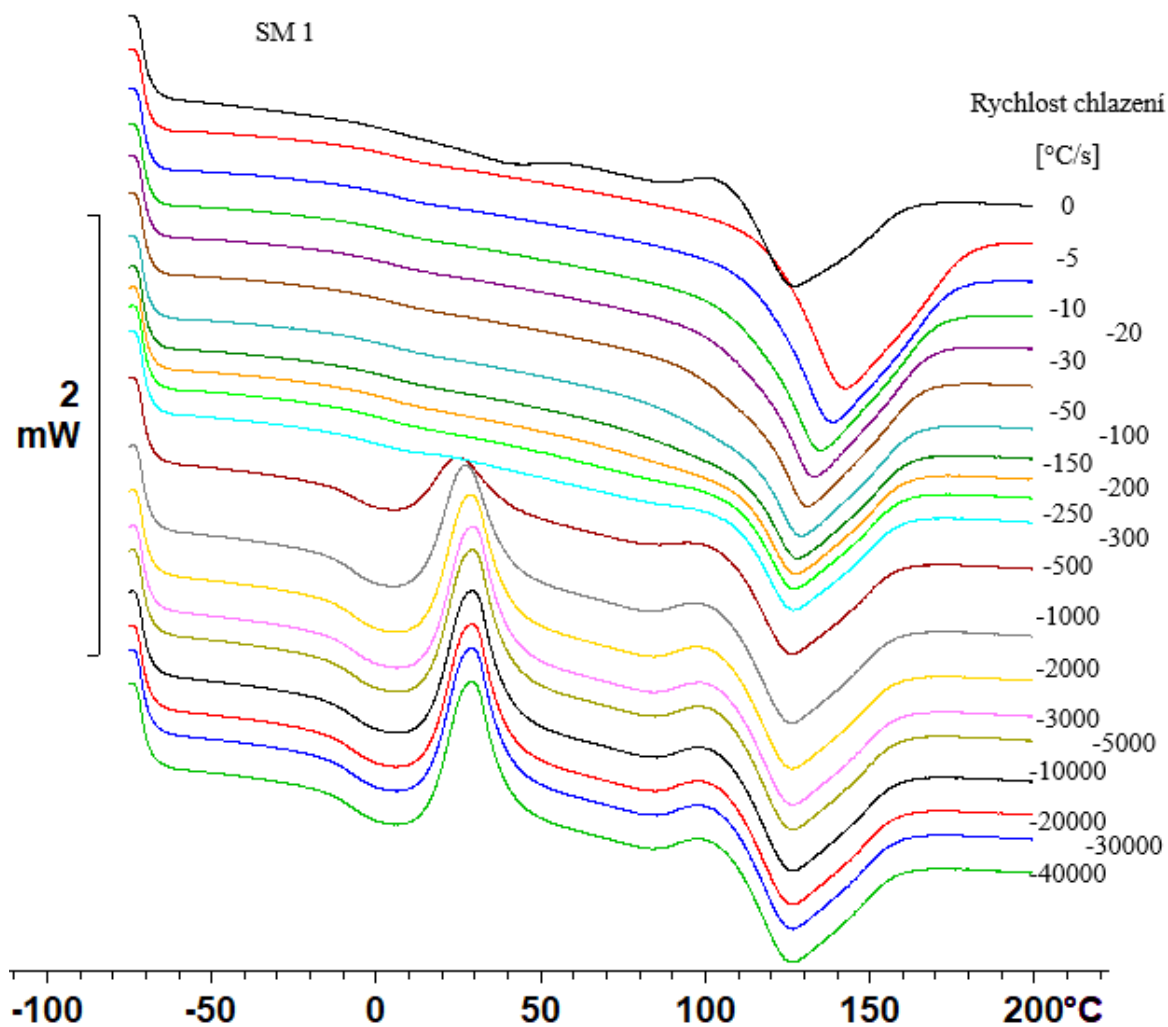
50	125,30	-20		
100	122,60	-17		
150	122,10	-22		
200	121,30	-19		
250	120,50	-18		
300	120,40	-17		
500	119,09	-16		
1000	118,19	-14	23,71	2
2000	117,69	-15	27,52	10
3000	117,08	-15	28,83	11
5000	116,79	-15	28,72	12
10000	117,39	-15	28,63	12
20000	116,69	-15	28,63	12
30000	117,49	-15	28,62	12
40000	117,19	-15	28,53	12

7.2.3 Směsi L-PP a LCB-PP

V předchozích letech byla provedena řada studií směsí lineárního polypropylenu a větveného polypropylenu.[5] Tyto studie ukázaly, že i malé množství polypropylenu s dlouhými větvemi dokáže značně ovlivnit vlastnosti směsi. Tato měření však byla provedena pro vyšších koncentracích LCB-PP, než jsou uvedeny v této práci. Použité množství polypropylenu s dlouhými větvemi ve směsích bylo jedno hmotnostní procento a méně. Polypropylen s dlouhými větvemi ve směsi slouží jako nukleační činidlo pro lineární polypropylen. Zdá se být dokonce účinnější než komerční α - a β -nukleační činidla.

Termogramy tání všech připravených směsí jsou na Obrázcích 15 až 20, získaná data z vyhodnocených křivek tání jsou v Tabulkách 9 až 14. Při porovnání čistého L-PP a směsí lze pozorovat, že průběhy jsou prakticky shodné u nízkých koncentrací, tedy 0,05 až 0,4 hm % LCB-PP. Studená krystalizace nastává zřetelně při rychlosti 500 °C/s, ale je už částečně

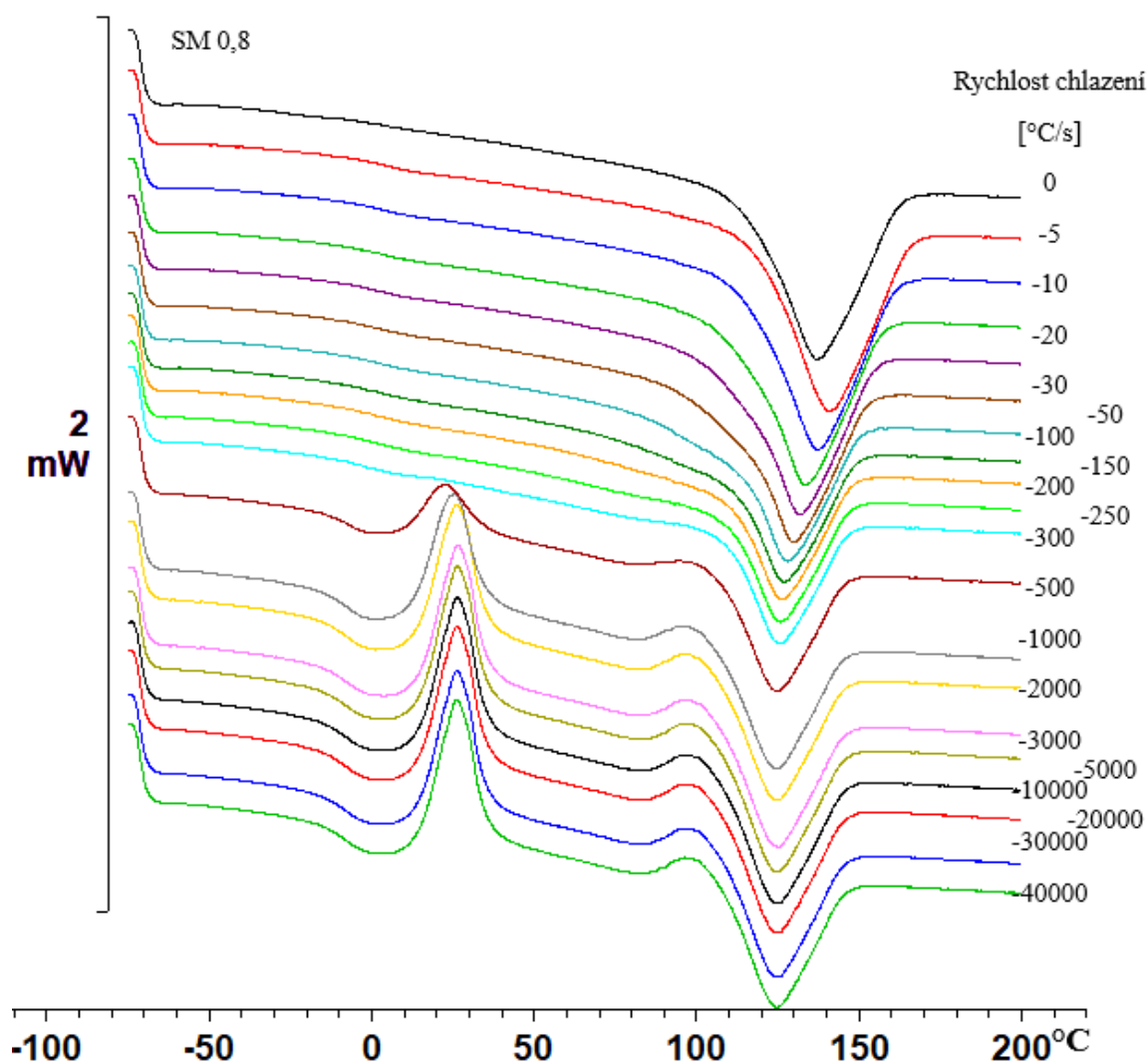
pozorovatelná při 300 °C/s. Přídavek 0,6 až 1,0 hm. % LCB-PP pak vede k tomu, že při 300 °C/s studená krystalizace pozorovatelná není téměř vůbec nebo vůbec. Dochází tedy k mírné podpoře krystalizace při chlazení. Dá se tak potvrdit nukleační účinek LCB-PP v lineárním PP a to už při velmi malé koncentraci 0,6 hm. %.



Obrázek 15 Termogramy tání kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 1 hm. % LCB-PP

Tabulka 9 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace směsi L-PP s obsahem 1 hm. % LCB-PP

Rychlost chlazení [$^{\circ}\text{C/s}$]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_m [mJ/g]	T_{sk} [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_{sk} [mJ/g]
5	139,83	-28		
10	137,24	-26		
20	133,44	-25		
30	132,03	-24		
50	129,73	-22		
100	128,03	-20		
150	126,63	-18		
200	126,13	-17		
250	125,82	-15		
300	125,03	-13		
500	125,12	-14	22,83	4
1000	124,53	-15	25,34	8
2000	124,83	-15	27,05	9
3000	124,72	-15	27,55	9
5000	124,73	-15	27,55	10
10000	125,83	-15	27,45	10
20000	124,93	-15	27,45	10
30000	125,33	-15	27,45	10
40000	124,92	-15	27,46	10

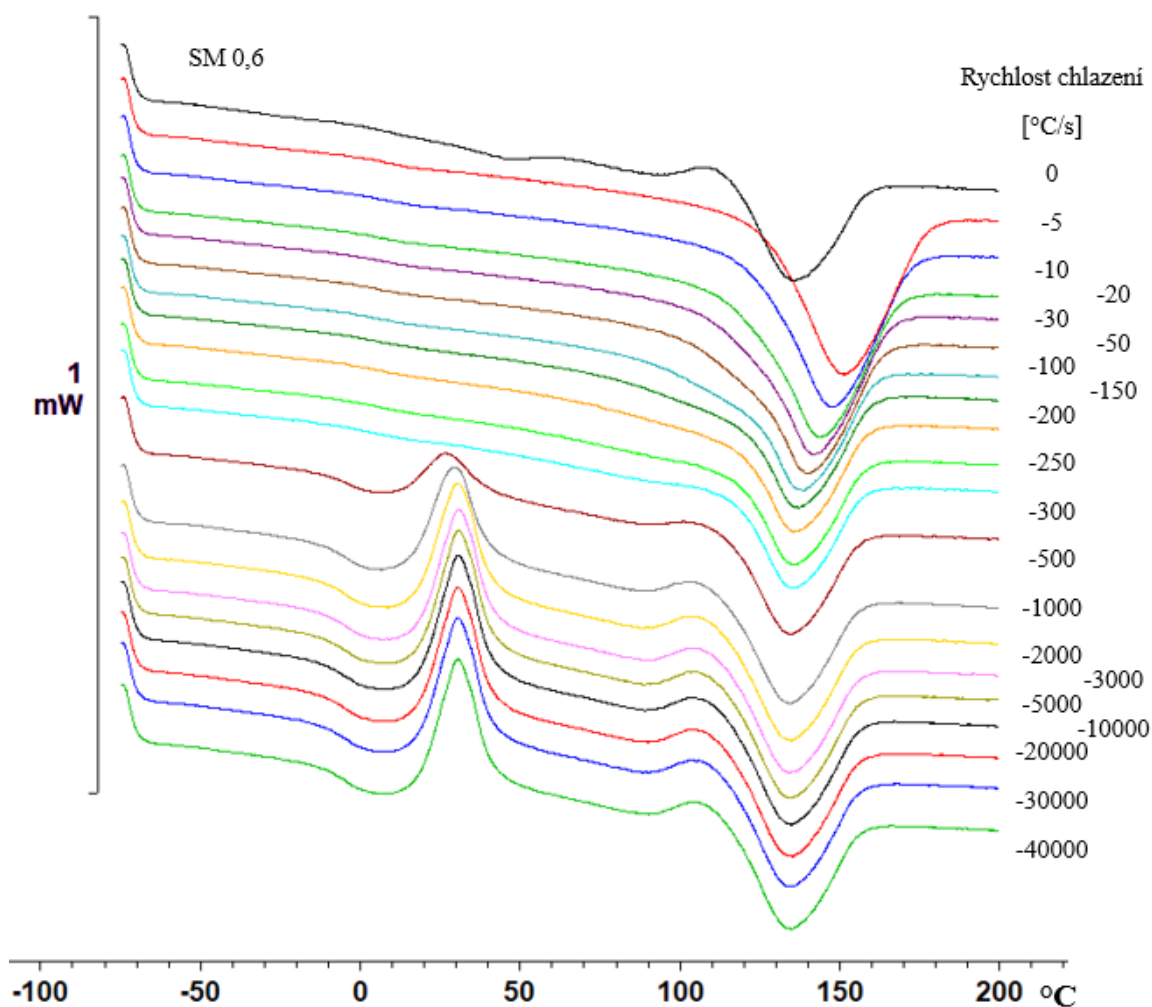


Obrázek 16 Termogramy tání kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,8 hm. % LCB-PP

Tabulka 10 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,8 hm. % LCB-PP

Rychlost chlazení [$^{\circ}\text{C/s}$]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_m [mJ/g]	T_{sk} [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_{sk} [mJ/g]
5	139,65	-11		
10	136,15	-11		
20	132,14	-10		
30	130,54	-10		
50	128,13	-9		

100	126,63	-8		
150	125,63	-7		
200	124,73	-7		
250	124,33	-6		
300	124,53	-6		
500	123,32	-6	20,84	2
1000	122,82	-7	23,55	4
2000	123,12	-7	24,35	5
3000	123,82	-7	24,76	5
5000	123,83	-7	24,76	5
10000	123,22	-7	24,66	5
20000	123,33	-7	24,65	5
30000	123,93	-7	24,65	5
40000	123,63	-7	24,66	5

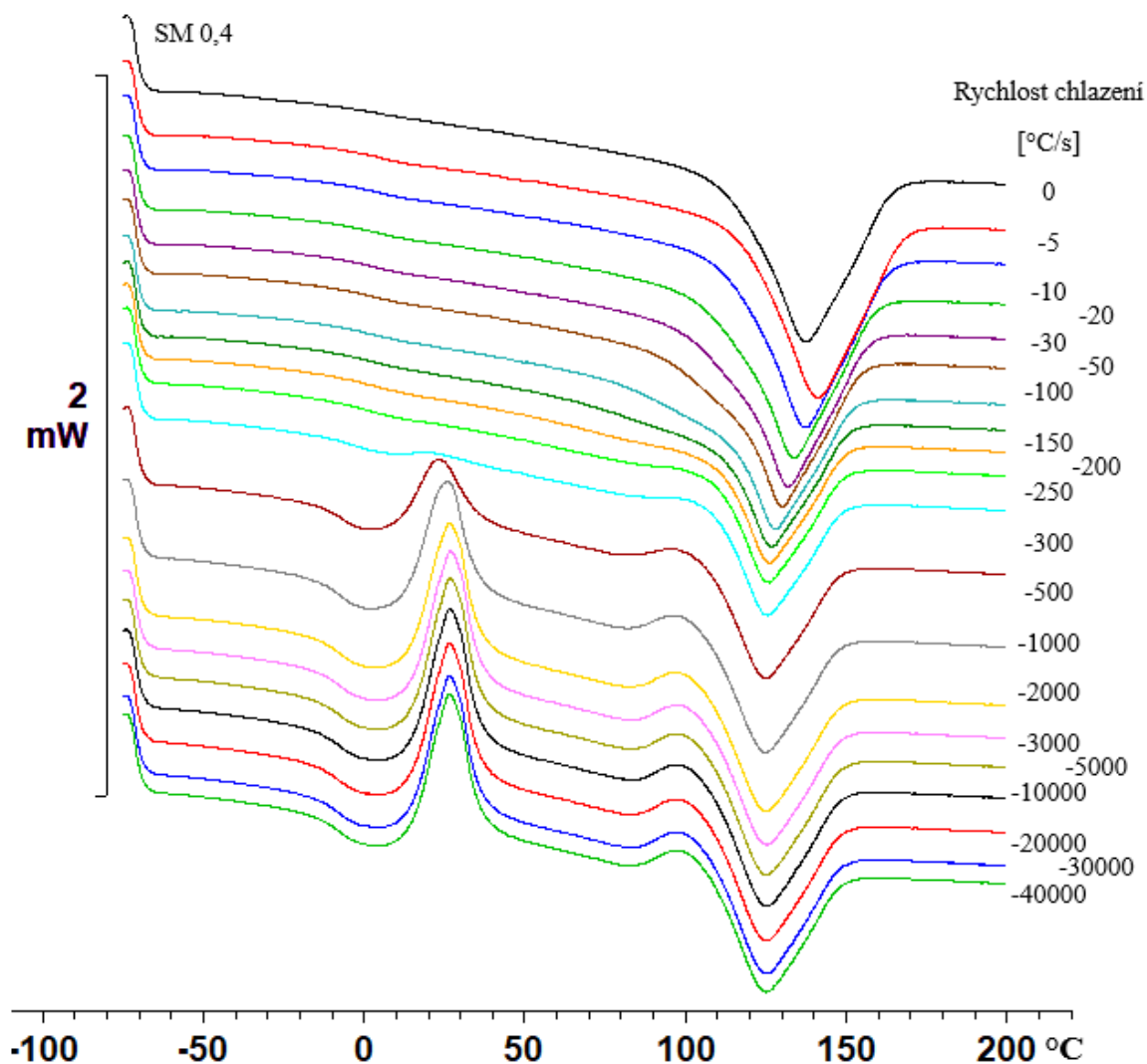


Obrázek 17 Termogramy tání kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,6 hm. % LCB-PP

Tabulka 11 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,6 hm. % LCB-PP

Rychlost chlazení [°C/s]	T_m [°C]	ΔH_m [mJ/g]	T_{sk} [°C]	ΔH_{sk} [mJ/g]
5	149,79	-6		
10	145,98	-6		
20	142,17	-6		
30	140,07	-5		
50	138,26	-5		
100	137,47	-5		
150	135,76	-4		

200	133,86	-3		
250	134,06	-4		
300	133,26	-3		
500	133,36	-3	24,76	1
1000	132,86	-4	27,77	2
2000	133,45	-4	28,68	3
3000	132,45	-4	28,98	3
5000	132,96	-4	29,17	3
10000	133,36	-4	29,08	3
20000	134,06	-4	29,08	3
30000	132,95	-4	28,88	3
40000	133,76	-4	28,98	3

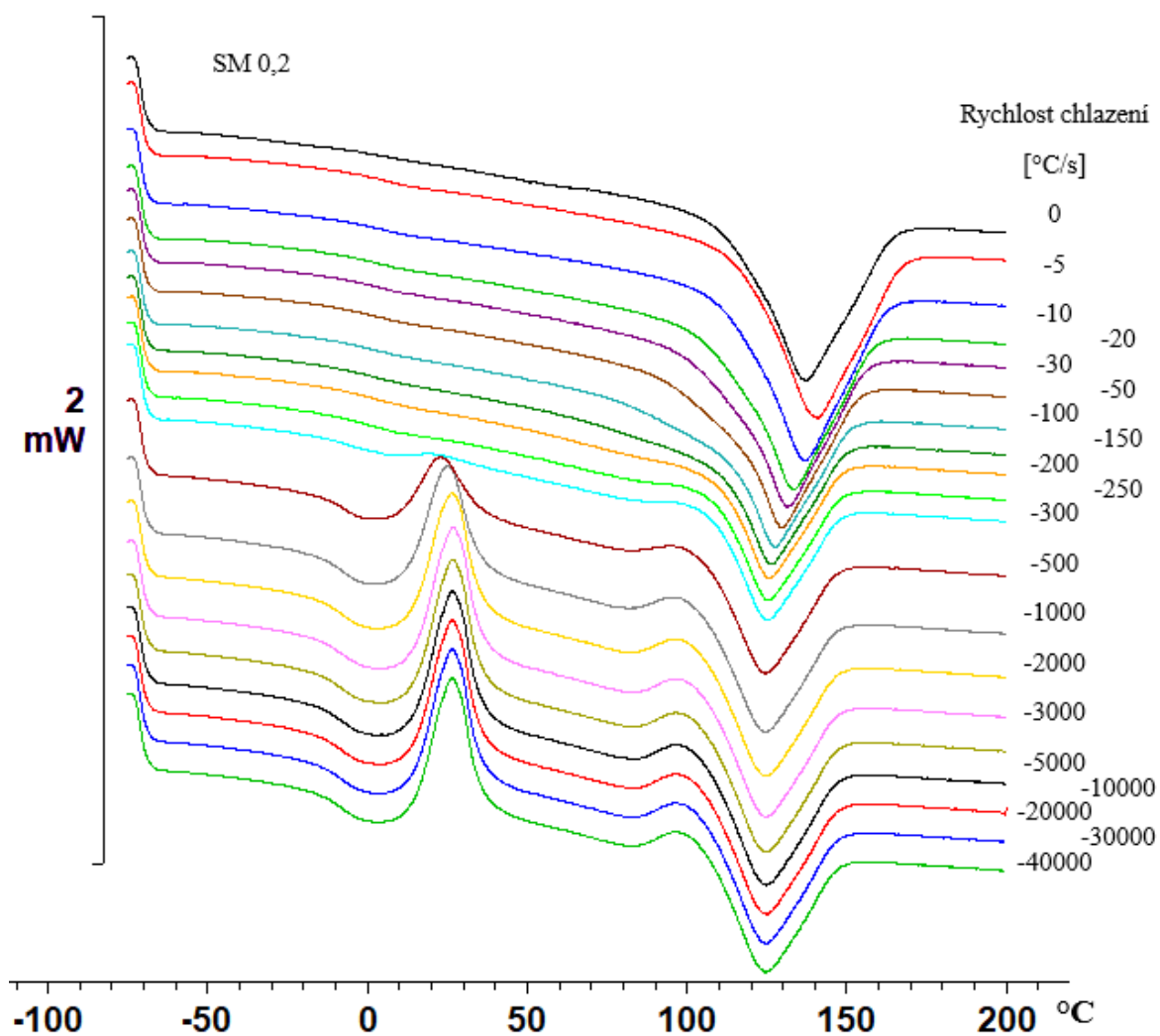


Obrázek 18 Termogramy tání kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,4 hm. % LCB-PP

Tabulka 12 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,4 hm. % LCB-PP

Rychlost chlazení [$^{\circ}\text{C/s}$]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_m [mJ/g]	T_{sk} [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_{sk} [mJ/g]
5	140,03	-14		
10	136,34	-12		
20	132,14	-12		
30	130,53	-11		
50	128,62	-10		
100	126,33	-10		

150	125,32	-9		
200	124,72	-8		
250	124,63	-6		
300	124,22	-7	17,62	~0
500	123,12	-8	21,63	3
1000	123,92	-8	24,13	5
2000	123,82	-8	24,94	6
3000	123,81	-9	25,23	6
5000	123,42	-9	25,14	6
10000	124,12	-9	25,04	6
20000	123,62	-9	25,14	6
30000	123,62	-9	25,04	6
40000	123,82	-9	25,04	6

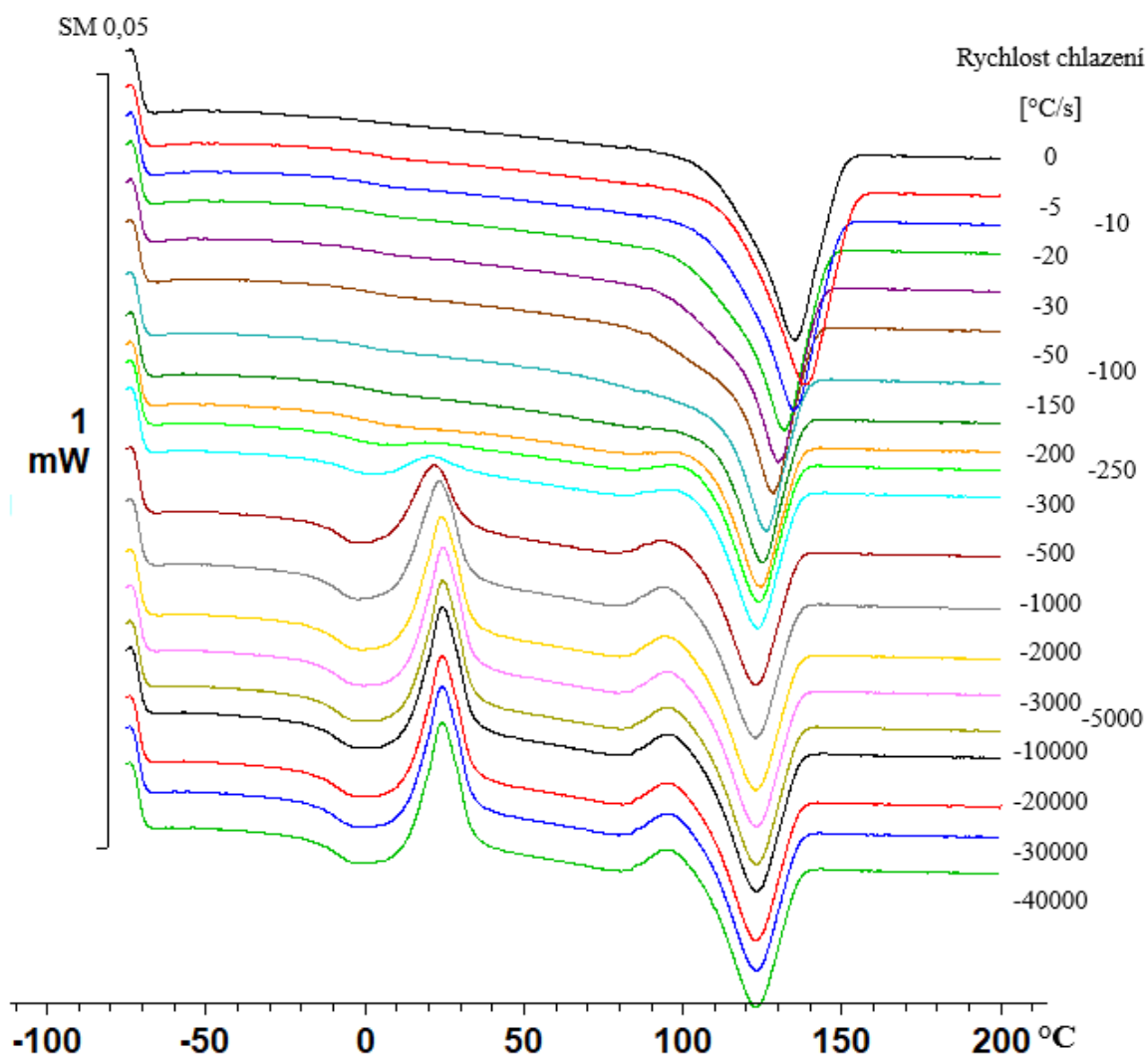


Obrázek 19 20 Termogramy tání kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,2 hm. % LCB-PP

Tabulka 13 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,2 hm. % LCB-PP

Rychlost chlazení [$^{\circ}\text{C/s}$]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_m [mJ/g]	T_{sk} [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_{sk} [mJ/g]
5	139,44	-11		
10	135,33	-11		
20	131,93	-11		
30	130,12	-9		
50	128,33	-9		
100	126,12	-7		

150	125,02	-7		
200	124,12	-6		
250	123,82	-6		
300	124,13	-6	18,11	~0
500	123,01	-6	21,02	2
1000	122,91	-7	23,33	4
2000	123,01	-7	24,73	5
3000	123,11	-7	24,93	5
5000	123,61	-7	24,93	5
10000	123,31	-7	24,83	5
20000	123,80	-7	24,93	5
30000	123,62	-7	24,83	5
40000	123,32	-7	24,83	5



Obrázek 21 Termogramy tání kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,05 hm. % LCB-PP

Tabulka 14 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,05 hm. % LCB-PP

Rychlost chlazení [$^{\circ}\text{C/s}$]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_m [mJ/g]	T_{sk} [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_{sk} [mJ/g]
5	137,35	-5		
10	133,34	-6		
20	130,24	-5		
30	128,34	-5		
50	126,84	-4		
100	124,63	-3		

150	123,33	-3		
200	123,13	-3		
250	122,22	-3	16,92	~0
300	122,12	-3	18,83	~0
500	121,12	-3	20,13	1
1000	121,42	-3	22,75	2
2000	121,31	-4	22,34	2
3000	121,52	-4	22,85	2
5000	122,12	-4	22,64	2
10000	121,82	-4	22,65	2
20000	121,72	-4	22,65	2
30000	121,83	-4	22,65	2
40000	121,62	-4	22,64	2

Při vyhodnocování naměřených dat bylo zjištěno, použitá nukleační činidla nebyla při extrémních rychlostech chlazení účinná. Přídavek LCB-PP do L-PP naopak malý vliv na podporu krystalizace má, a to už při velmi nízké koncentraci 0,6 hm. %.

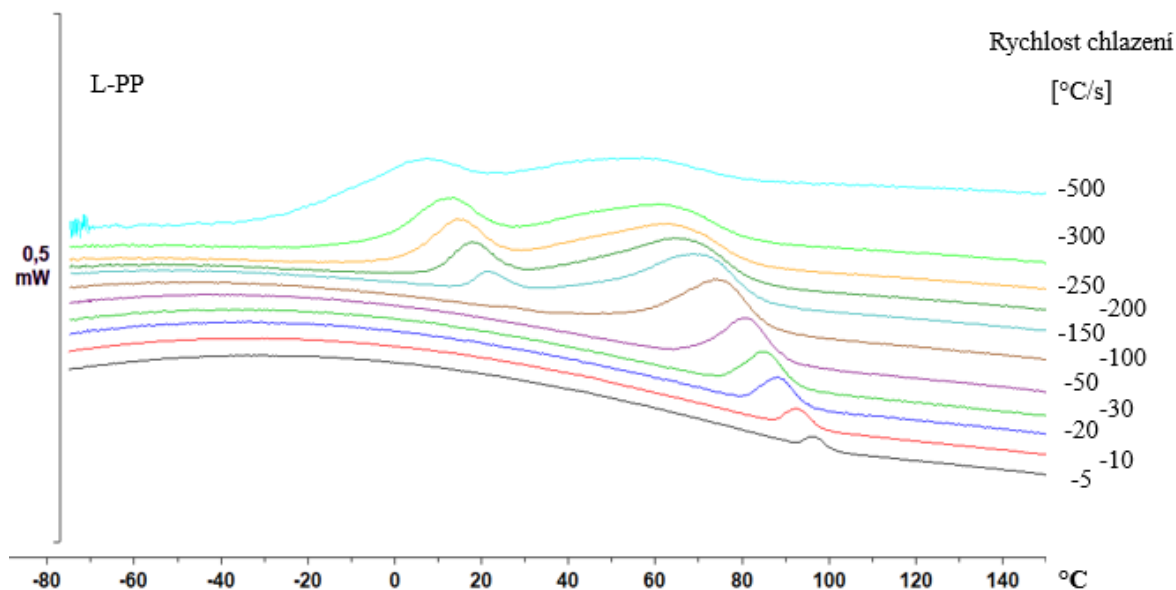
7.3 Výsledky měření křivek chlazení

Vyhodnoceny byly také křivky chlazení, pro pozorování krystalizačního exotermu při řízené krystalizaci. Mezi jednotlivými chlazeními probíhaly ohřevy o rychlostním kroku 1000 °C/s. Vyhodnocené byly jen rychlosti chlazení: 5, 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 500 °C/s. Teplotní rozmezí bylo vždy mezi -75 °C a 200 °C. Vyšší rychlosti chlazení vyhodnoceny nebyly z důvodu nepřítomnosti exotermů krystalizace a nepřesnosti měření.

7.3.1 Čistý polypropylen

Na Obrázku 22 jsou znázorněny křivky chlazení L-PP. Vyhodnocení zaznamenaných exotermů (Tabulka 15) bylo možné provést pro rychlost chlazení do 500 °C/s, jak bylo

zdůvodněno výše v textu. Nebyly vyhodnoceny entalpie krystalizace z důvodu výskytu dvojitého krystalizačního píku.



Obrázek 22 Termogramy Chlazení kontrolovaně krystalizovaného L-PP

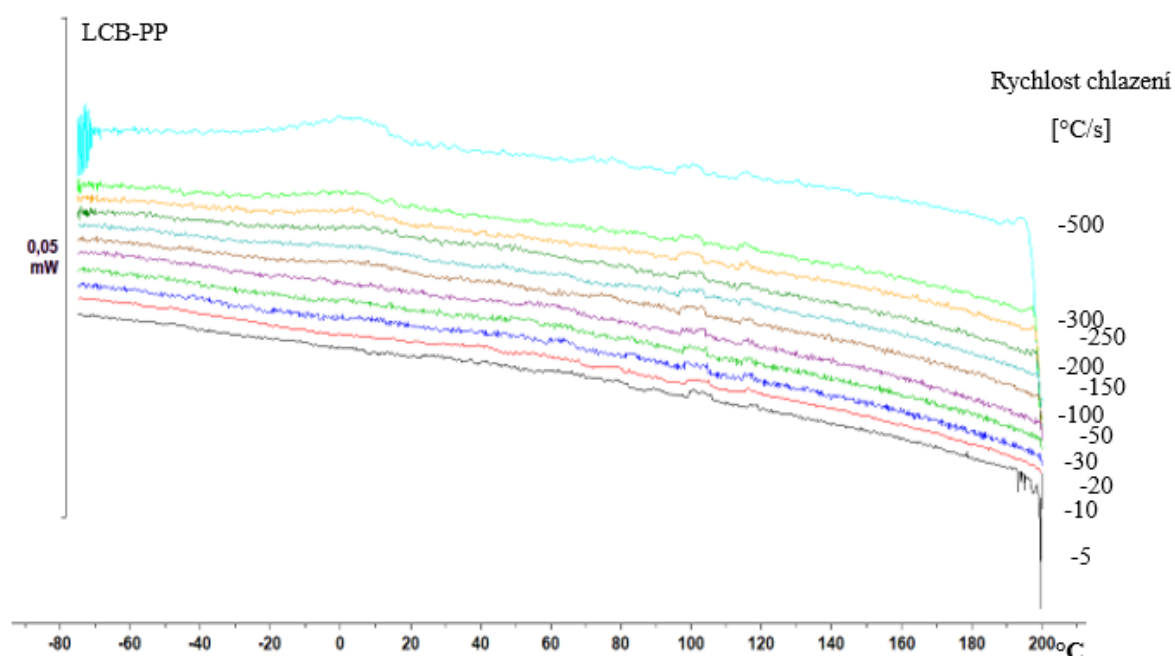
Na křivkách při rychlosti chlazení do 200 °C/s je patrný jeden exoterm odpovídající krystalizaci. Při vyšších rychlostech se objevuje další exotermní pík při nižší teplotě, zřejmě tedy probíhá krystalizace dvěma mechanismy. S rostoucí rychlostí chlazení je patrné posouvání exotermu k nižší teplotě a jeho rozšiřování.

Tabulka 15 Hodnoty teplot (T_c) krystalizace L-PP

Rychlost chlazení [°C/s]	T_{c1} [°C]	T_{c2} [°C]
5	95,57	
10	91,90	
20	87,90	
30	84,80	
50	80,10	
100	73,97	
150	68,14	21,56
200	64,62	17,61

250	62,77	14,79
300	59,77	13,14
500	57,22	7,38

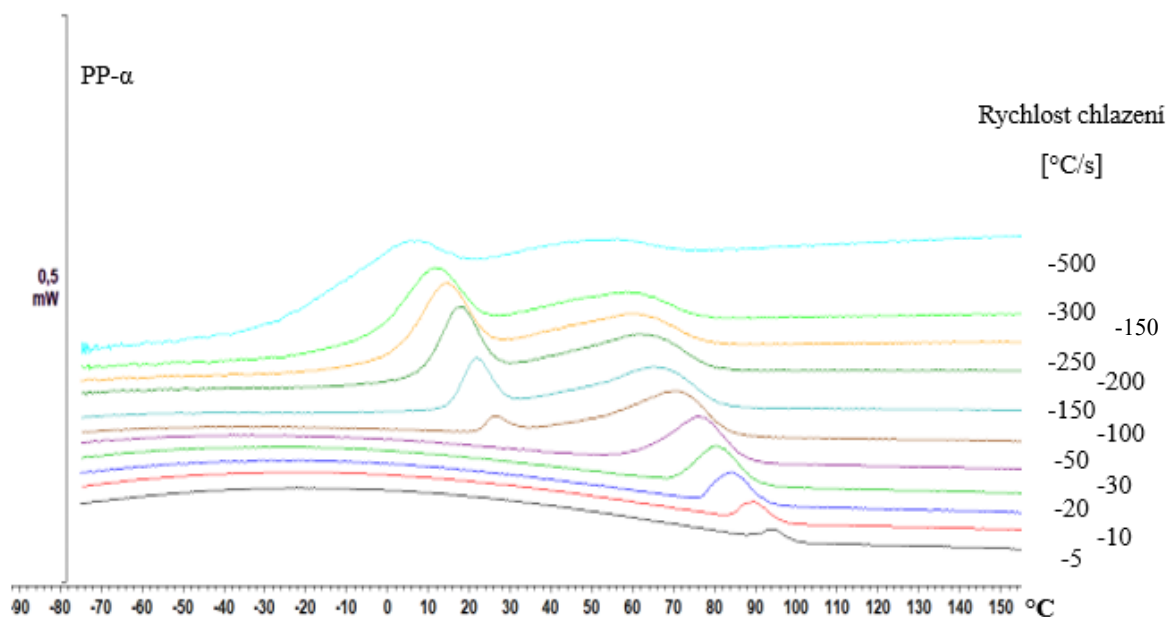
Křivky chlazení LCB-PP jsou zobrazeny na Obrázku 23. Nicméně není možné je nijak vyhodnotit, protože docházelo k velkému kolísání a exotermie nejsou z křivek patrné. Toto mohlo být způsobeno chybným umístěním vzorku na čip.



Obrázek 23 Termogramy chlazení kontrolovaně krystalizovaného LCB-PP

7.3.2 Nukleovaný polypropylen

Na Obrázku 24 jsou uvedeny křivky chlazení L-PP s α -nukleacním činidlem, vyhodnocení křivek je v Tabulce 16. Trend je stejný jako v případě L-PP, jen druhý exoterm při nižší teplotě se objevuje už při nižší rychlosti chlazení 100 °C/s. Nedochází ke zvýšení teploty krystalizace a funkce tohoto nukleacního činidla při vysokých rychlostech chlazení je tedy omezená.



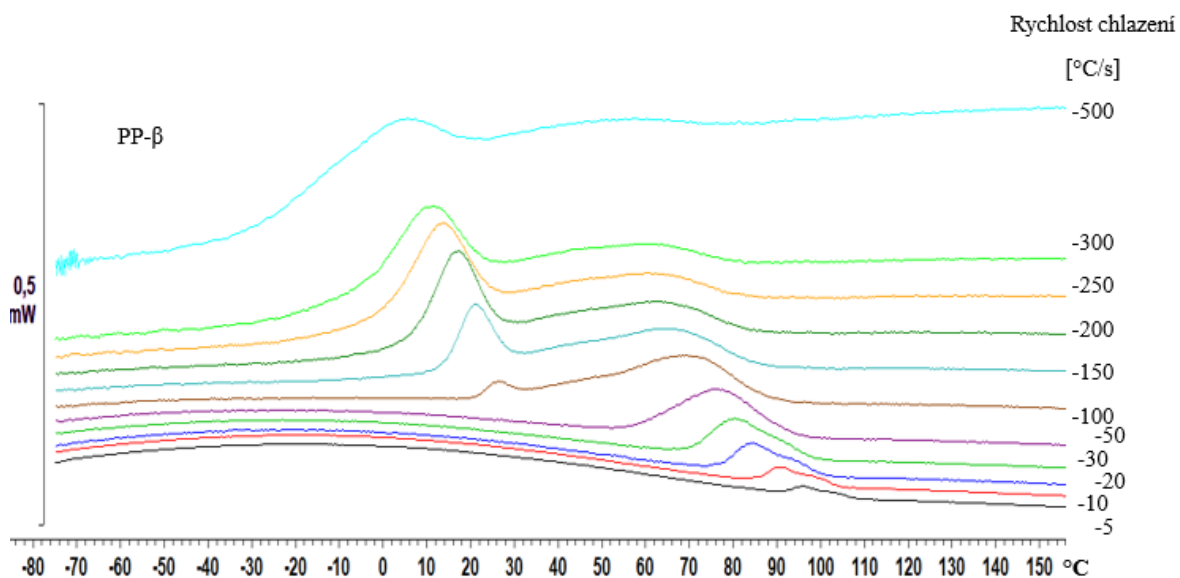
Obrázek 24 Termogramy chlazení kontrolovaně krystalizovaného L-PP obsahujícího α -nukleační činidlo

Tabulka 16 Hodnoty teplot krystalizace L-PP obsahujícího α -nukleační činidlo

Rychlost chlazení [$^{\circ}\text{C/s}$]	T_{c1} [$^{\circ}\text{C}$]	T_{c2} [$^{\circ}\text{C}$]
5	94,06	
10	88,63	
20	83,92	
30	80,17	
50	75,87	
100	70,29	26,40
150	64,57	21,60
200	62,37	17,40
250	60,27	14,81
300	58,27	11,47
500	56,64	8,26

Na Obrázku 25 jsou uvedeny křivky chlazení L-PP s β -nukleačním činidlem, vyhodnocení křivek je pak v Tabulce 17. Opět lze pozorovat vznik druhého exotermu při vyšších rychlostech chlazení, tentokrát při teplotě 150 $^{\circ}\text{C/s}$. Nicméně při nízkých rychlostech

chlazení (5 až 50 °C/s) je pozorováno zdvojení krystalizačního píku při vyšší teplotě, což bude pravděpodobně souviset s funkcí nukleačního činidla. Celkově nedochází ke zvýšení teploty krystalizace ve srovnání s čistým L-PP, tudíž toto nukleační činidlo krystalizaci nezrychluje.



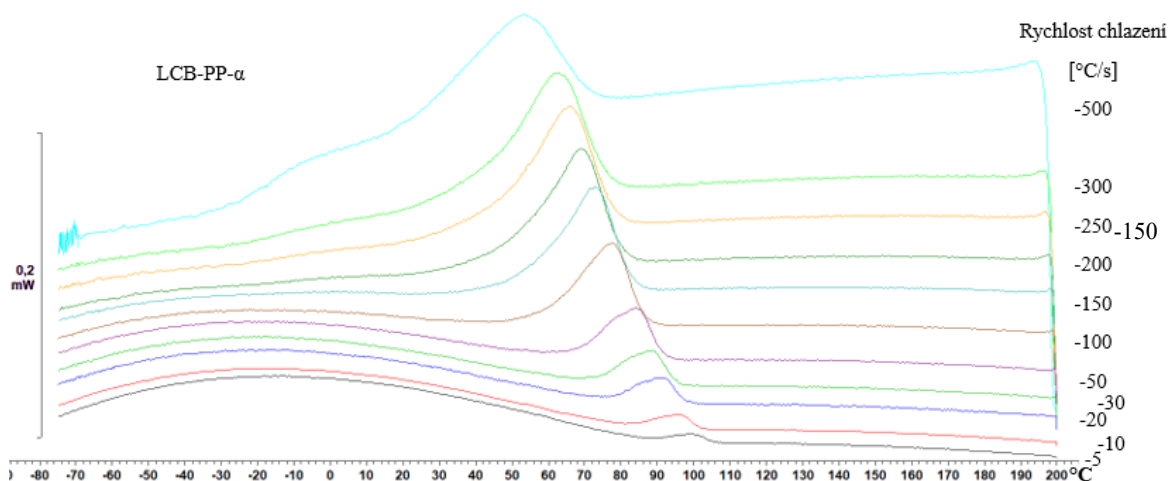
Obrázek 25 Termogramy chlazení kontrolované krystalizovaného L-PP obsahujícího β -nukleační činidlo

Tabulka 17 Hodnoty teplot krystalizace L-PP obsahujícího β -nukleační činidlo

Rychlost chlazení [°C/s]	T_{c1} [°C]	T_{c2} [°C]
5	95,51	
10	89,98	
20	84,34	
30	80,22	
50	76,07	
100	69,15	25,96
150	65,43	21,26
200	59,95	17,13
250	60,72	14,00

300	61,34	11,29
500	57,22	7,30

Na Obrázku 26 jsou křivky chlazení LCB_PP obsahujícího α -nukleační činidlo, vyhodnocení křivek je v Tabulce 18. Na rozdíl od křivek L-PP je vidět pouze jeden dominantní krystalizační pík (při nižších rychlostech chlazení s širším až zdvojeným vrcholem), pouze u vysokých rychlostech chlazení 250 °C/s a víc je vidět náznak dalšího píku při nižší teplotě. Tento ale nemá jednoznačně určitelný vrchol. Není však možné určit vliv nukleačního činidla vzhledem k čistému LCB-PP, protože se nepodařilo změřit jeho krystalizační křivky. Dá se však předpokládat, že zdvojení krystalizačního píku nukleovaného LCB-PP může souviset s použitým nukleačním činidlem.



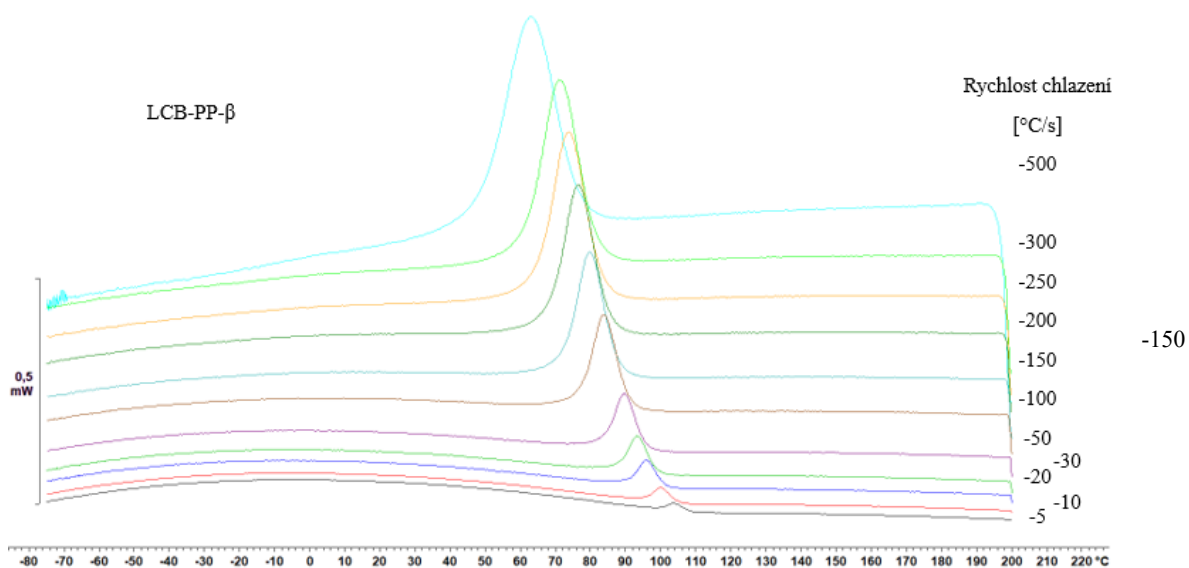
Obrázek 26 Termogramy chlazení kontrolovaně krystalizovaného LCB-PP obsahujícího α -nukleační činidlo

Tabulka 18 Hodnoty teploty krystalizace LCB-PP obsahujícího α -nukleační činidlo

Rychlost chlazení [°C/s]	T_c [°C]
5	98,61
10	95,70
20	91,00

30	88,28
50	83,54
100	77,16
150	72,49
200	68,83
250	65,71
300	61,64
500	53,39

Na Obrázku 27 jsou uvedeny křivky chlazení LCB-PP s β -nukleačním činidlem, získané charakteristiky jsou v Tabulce 19. Zde se vytvořil pouze jeden symetrický pík pro všechny rychlosti chlazení a je tedy možné vyhodnotit i entalpii krystalizace. Použité nukleační činidlo tedy podporuje uniformní krystalizaci, není však možné srovnat výsledky s čistým LCB-PP, jak již bylo zmíněno. Entalpie krystalizace se s rostoucí rychlostí chlazení nesnižuje, probíhá tedy i při 500 °C/s ve velkém rozsahu.



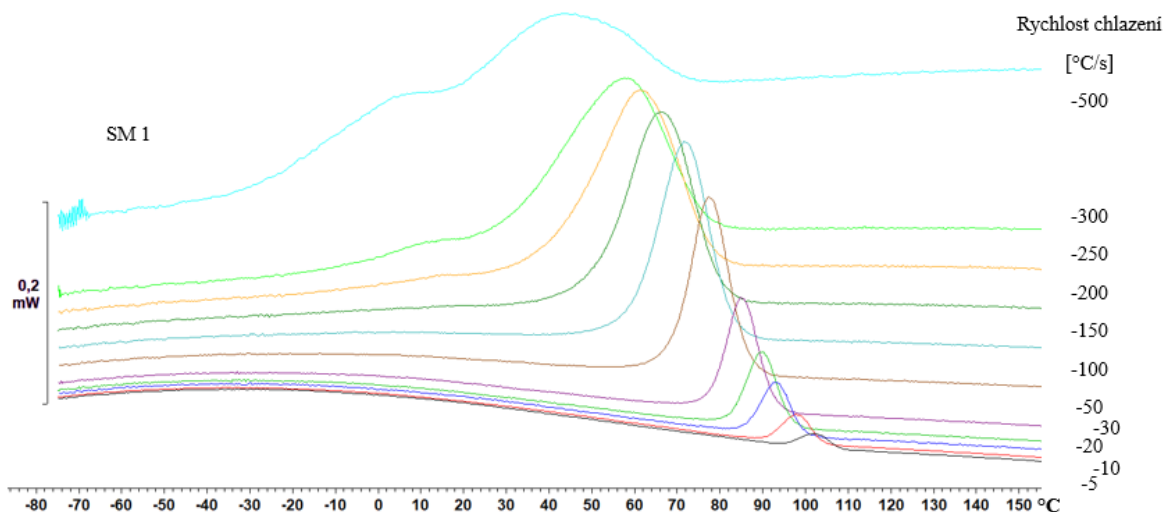
Obrázek 27 Termogramy chlazení kontrolovaně krystalizovaného LCB-PP obsahujícího β -nukleační činidlo

Tabulka 19 Hodnoty teploty a entalpie (ΔH_c) krystalizace LCB-PP obsahujícího β -nukleační činidlo

Rychlost chlazení [$^{\circ}\text{C/s}$]	T_c [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_c [mJ/g]
5	103,33	13
10	99,61	15
20	95,65	16
30	93,92	19
50	89,31	18
100	83,69	18
150	79,71	18
200	76,18	18
250	73,90	19
300	71,31	19
500	63,44	17

7.3.3 Směsi L-PP a LCB-PP

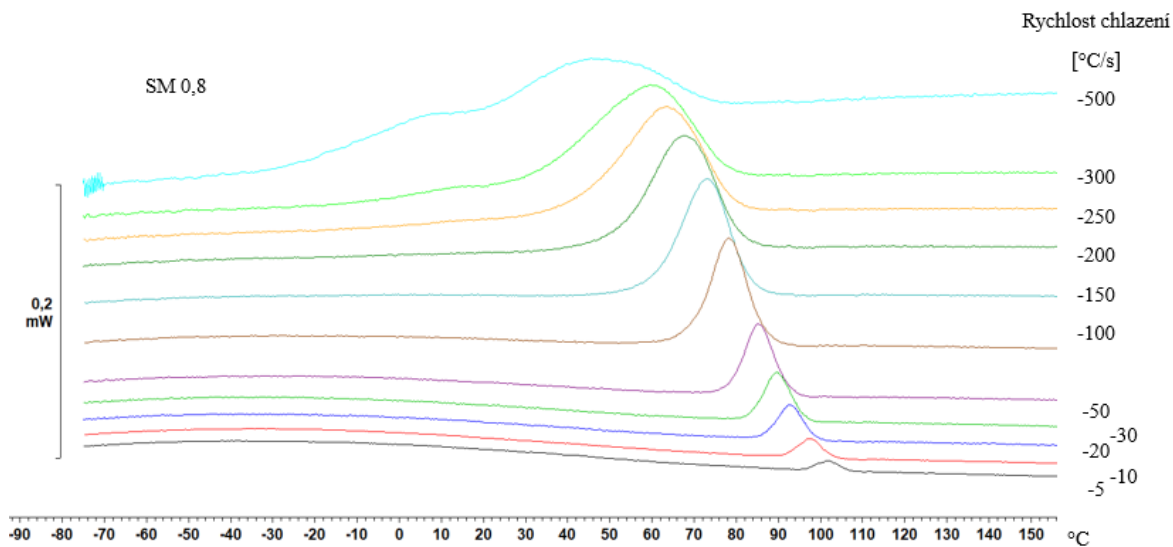
Na Obrázcích 28 až 33 jsou uvedeny křivky chlazení směsí L-PP a LCB-PP v různém poměru (vyhodnocení křivek je v Tabulkách 20 až 25). Grafy jsou si velmi podobné pro směsi s množstvím LCB-PP 0,6 až 1,0 hm. % LCB-PP (Obrázky 28 až 30). Při nižších rychlostech chlazení je pozorován jeden symetrický krystalizační pík a při vysokých rychlostech 300 a 500 $^{\circ}\text{C/s}$ se vytváří další pík (rameno) při nižší teplotě. Tento ale nelze jednoznačně vyhodnotit, protože nemá jasný vrchol a s dominantním píkem je spojený. Ve srovnání s L-PP však už přidavek velmi malého množství 0,6 hm. % LCB-PP vede k jednodušší krystalizaci při vyšší teplotě. LCB-PP tedy plní funkci nukleačního činidla v L-PP při testovaných rychlostech chlazení 5 až 500 $^{\circ}\text{C/s}$, na rozdíl od použitých komerčních nukleačních činidel.



Obrázek 28 Termogramy chlazení kontrolovaně krystalizované směsi PP s obsahem 1 hm. % LCB-PP

Tabulka 20 Hodnoty teploty krystalizace směsi L-PP s obsahem 1 hm. % LCB-PP

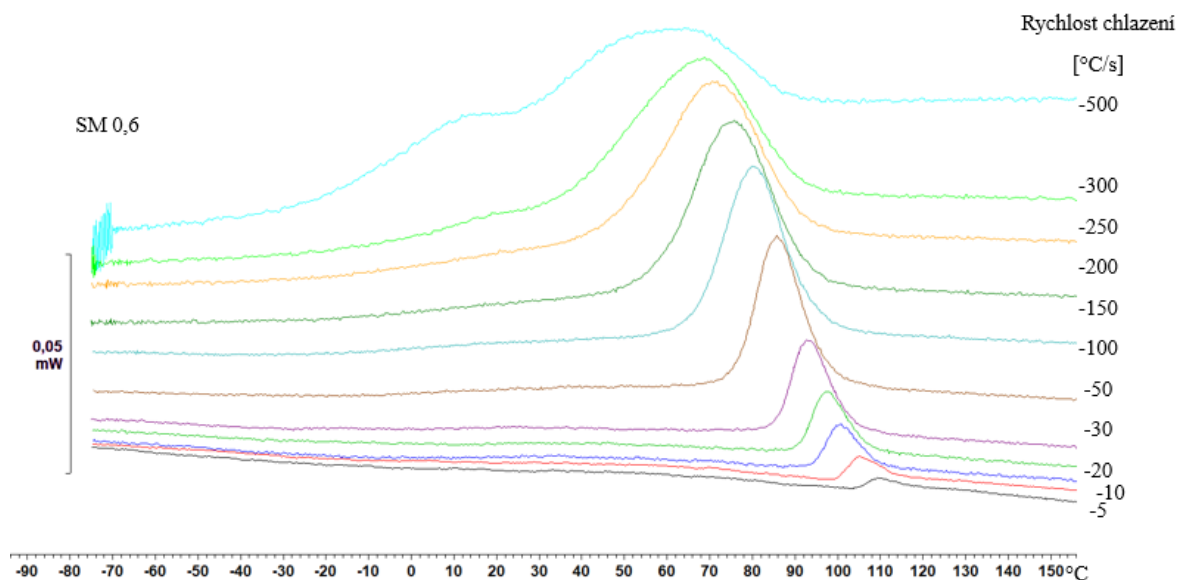
Rychlost chlazení [$^{\circ}\text{C/s}$]	T_c [$^{\circ}\text{C}$]
5	101,59
10	97,51
20	92,64
30	89,53
50	84,86
100	77,08
150	71,31
200	65,97
250	61,32
300	57,69
500	44,56



Obrázek 29 Termogramy chlazení kontrolované krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,8 hm. % LCB-PP

Tabulka 21 Hodnoty teploty krystalizace směs L-PP s obsahem 0,8 hm. % LCB-PP

Rychlost chlazení [$^{\circ}\text{C/s}$]	T_c [$^{\circ}\text{C}$]
5	109,12
10	96,92
20	92,59
30	89,30
50	85,02
100	77,79
150	72,82
200	67,59
250	63,46
300	59,54
500	45,71

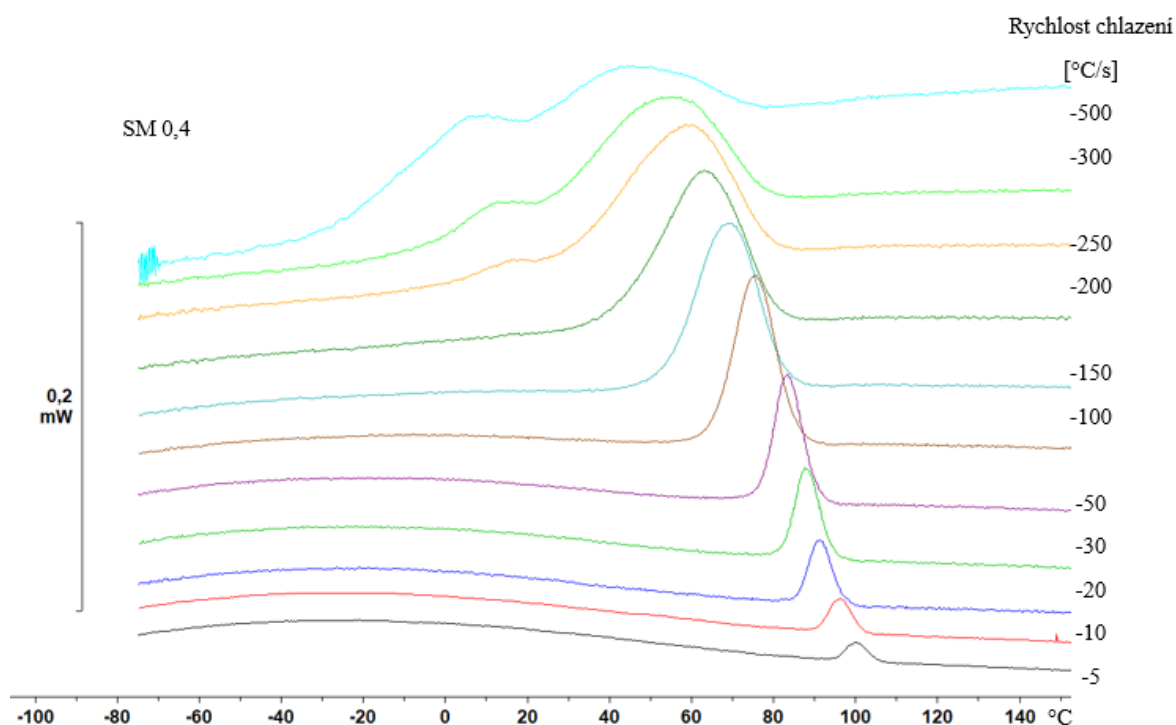


Obrázek 30 Termogramy chlazení kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,6 hm. % LCB-PP

Tabulka 22 Hodnoty teploty krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,6 hm. % LCB-PP

Rychlost chlazení [$^{\circ}\text{C/s}$]	T_c [$^{\circ}\text{C}$]
5	109,67
10	104,85
20	99,63
30	97,00
50	92,69
100	85,41
150	79,58
200	75,55
250	70,66
300	69,01
500	64,24

Křivky krystalizace směsí s nižším obsahem LCB-PP 0,4 a méně hm. % jsou uvedeny na Obrázcích 31 až 33. Na rozdíl od směsí s vyšší koncentrací LCB-PP je druhý krystalizační pík pozorovaný při nižší teplotě (při vyšší rychlosti krystalizace) jednoznačně patrný a s definovatelným vrcholem. U směsi s minimální koncentrací LCB-PP 0,05 hm. % už se dokonce stává dominantním od rychlosti chlazení cca 250 °C/s (Obrázek 33). U takto malých koncentrací už není funkce LCB-PP jako nukleačního činidla pro L-PP zcela zaručená při zvolených podmínkách krystalizace.



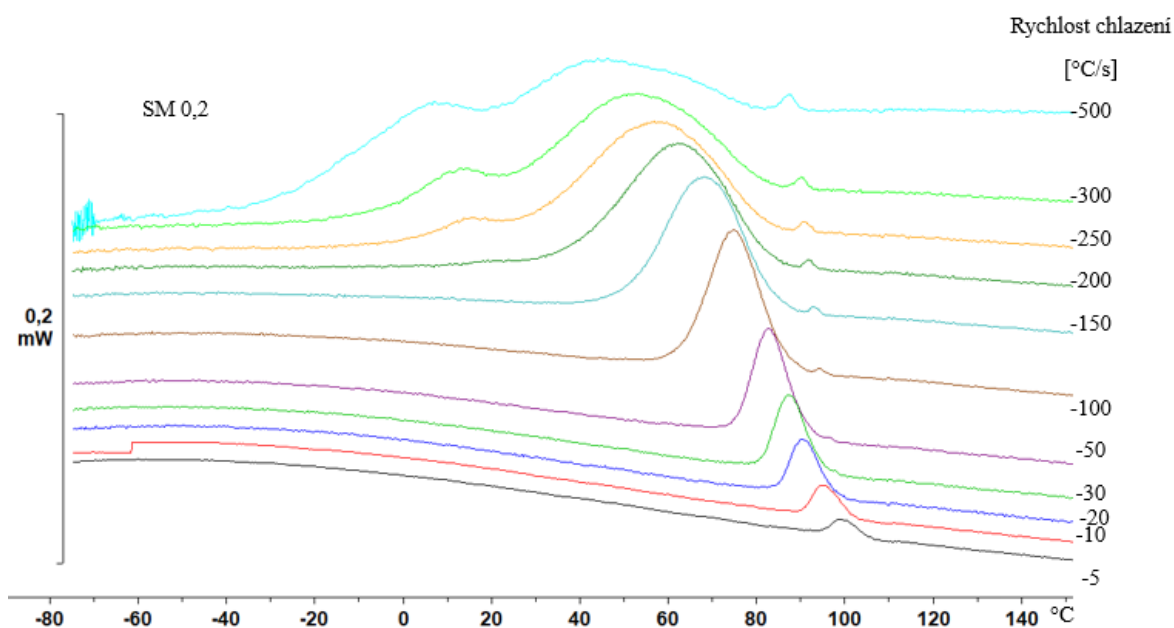
Obrázek 31 Termogramy chlazení kontrolované krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,4 hm. % LCB-PP

Tabulka 23 Hodnoty teplot krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,4 hm. % LCB-PP

Rychlost chlazení [°C/s]	T _{c1} [°C]	T _{c2} [°C]
5	99,83	
10	95,61	
20	90,71	
30	87,51	
50	82,86	

100	75,38	
150	68,74	
200	63,21	
250	58,34	19,15
300	55,22	15,95
500	45,70	10,59

Na Obrázku 32 jsou křivky krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,2 hm. % LCB-PP. Je zde patrný malý exotermní pík při teplotě cca 100 °C, který je ale pravděpodobně způsoben přítomností nějaké nečistoty ve vzorku, či znečištěním čipu. proto není v Tabulce 24 vyhodnocen.

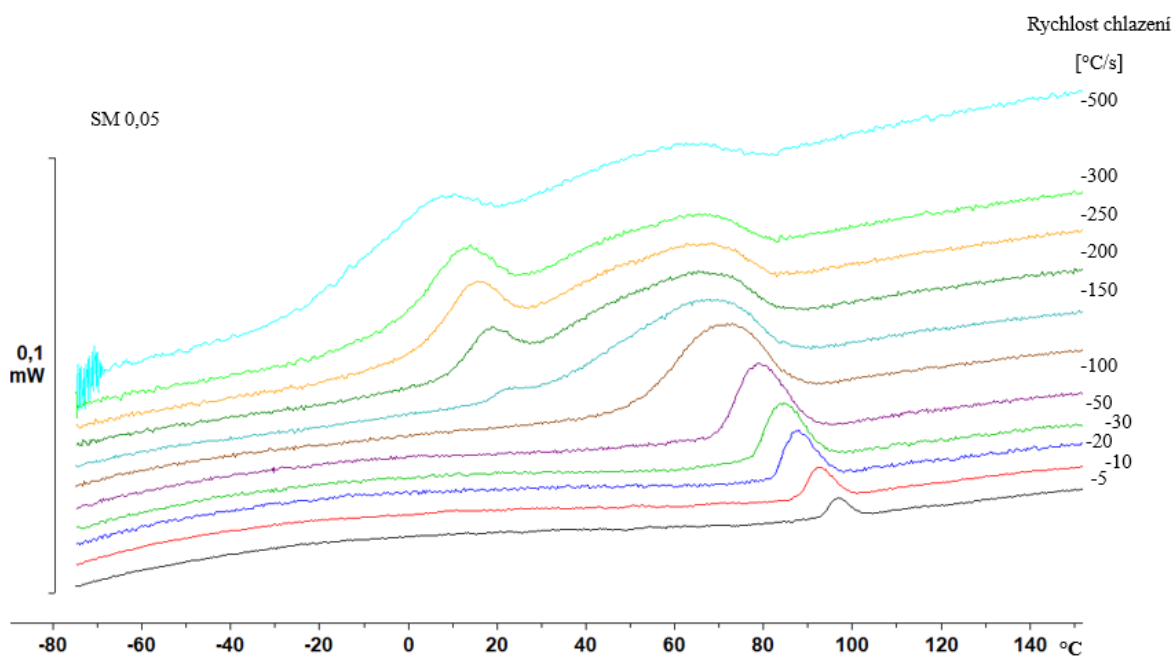


Obrázek 32 Termogramy chlazení kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,2 hm. % LCB-PP

Tabulka 24 Odečtené hodnoty pro směs PP s obsahem 0,2 hm. % LCB-PP

Rychlost chlazení [°C/s]	T _{c1} [°C]	T _{c2} [°C]
5	98,68	
10	94,81	

20	90,09	
30	87,14	
50	82,24	
100	74,37	
150	68,00	
200	61,84	
250	56,68	14,88
300	52,81	14,54
500	44,35	7,25



Obrázek 33 Termogramy chlazení kontrolovaně krystalizované směsi PP s obsahem 0,05 hm. % LCB-PP

Tabulka 25 Hodnoty teplot krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,05 hm. % LCB-PP

Rychlost chlazení [°C/s]	T _{c1} [°C]	T _{c2} [°C]
5	96,49	
10	92,61	
20	87,17	

30	83,82	
50	79,70	
100	71,37	
150	66,95	23,98
200	65,04	18,79
250	68,33	15,58
300	66,98	13,78
500	66,29	10,99

ZÁVĚR

Úkolem této práce bylo studium krystalizace větveného polypropylenu při extrémně vysokých rychlostech chlazení. Studován byl nejen větvený polypropylen (LCB-PP), ale také lineární polypropylen (L-PP) a jejich směsi s nízkou koncentrací LCB-PP (0,05 až 1 hm. %). V takto nízké koncentraci může totiž fungovat jako nukleační činidlo. Nukleační účinnost LCB-PP byla porovnána s komerčními nukleačními činidly, a to α -nukleačním činidlem na bázi sorbitolu Millad 3988, β -nukleačním NJ Star NU100 v doporučených koncentracích.

Vzorky byly podrobeny analýze metodou FDSC. Studována byla krystalizace při různých vysokých rychlostech chlazení (5, 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 500, 1000, 2000, 3000, 5000, 10000, 20000, 30000, 40000 °C/s). Takto vysoké rychlosti chlazení byly voleny s ohledem na přiblížení se podmínkám při zpracování plastů např. vstřikováním.

Hlavním cílem této práce bylo najít směs lineárního polypropylenu s nejmenším hmotnostním procentem větveného polypropylenu, u které ještě dochází k výraznějšímu pozitivnímu vlivu na krystalizaci.

Podle výsledků měření těmito požadavkům odpovídá směs lineárního izotaktického polypropylenu s 0,6 hm.% polypropylenu s dlouhými větvemi. Naopak bylo zjištěno, že komerční nukleační činidla jsou při extrémních rychlostech chlazení neefektivní a výhodnější je použít LCB-PP.

Do lineárního polypropylenu tedy stačí přídavek pouhých 0,6 hm.% větveného polypropylenu pro zlepšení krystalizačních vlastností.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] STANGE, Jens; UHL, Claudia a MÜNSTEDT, Helmut. Rheological Behavior of Blends from a Linear and a Long-Chain Branched Polypropylene. Online. Journal of Rheology. 2005, roč. 49, č. 5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1122/1.2008297>. [cit. 2024-05-17].
- [2] ZENZINGEROVÁ, Soňa, KUDLÁČEK Michal, NAVRÁTILOVÁ Jana, GAJZLEROVÁ Lenka, David JAŠKA, Lubomír BENÍČEK a Roman ČERMÁK. The competition between self-seeding and specific nucleation in crystallization of long-chain branched polypropylene. Express Polymer Letters [online]. 2023, vol. 17, iss. 11, s. 1110-1120. ISSN 1788-618X. Dostupné z: <http://www.expresspolymlett.com/issue.php?y=2023&n=11>. [cit. 2024-05-17].
- [3] GAJZLEROVÁ, Lenka, NAVRÁTILOVÁ Jana, RYZÍ Adriana, SLABĚŇÁKOVÁ Tereza a ČERMÁK Roman. Joint effects of long-chain branching and specific nucleation on morphology and thermal properties of polypropylene blends. Express Polymer Letters [online]. 2020, vol. 14, iss. 10, s. 952-961. ISSN 1788-618X. Dostupné z: <https://www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0010572&mi=c>. [cit. 2024-05-17].
- [4] MATHOT, Vincent; PYDA, Marek; PIJERS, Thijs; VANDEN POEL, Geert; VAN DE KERKHOF, Ernst et al. The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers. Online. Thermochimica Acta. 2011, roč. 522, č. 1-2, s. 36-45. ISSN 0040-6031. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.02.031>. [cit. 2024-05-14].
- [5] MEISSNER, Bohumil a ZILVAR, Václav. Fyzika polymerů. Praha, Bratislava: SNTL-Nakladatelství technické literatury; Alfa, 1987. [cit. 2024-05-14].
- [6] HOLUBÁŘ, Radek. Závislost struktury polypropylenu na extrémní rychlosti chlazení. Diplomová práce, vedoucí Polášková, Martina. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů, 2015. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/33373>. [cit. 2024-05-14].
- [7] VILČ, Ladislav. Vliv teploty a času na podíl krystalické a amorfnní fáze v polypropylenu. Online, Disertační práce, vedoucí Jan Kratochvíla. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů, 2010. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/6278>. [cit. 2024-05-15].

- [8] GAHLEITNER, M. a WOLFSCHWENGER, J. Online. In: Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Druhé vydání. Elsevier, 2001, s. 7239-7244. ISBN 9780080431529. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080431526012882>. [cit. 2024-05-14].
- [9] SUPAPHOL, Pitt a SPRUIELL, Joseph E. Isothermal melt- and cold-crystallization kinetics and subsequent melting behavior in syndiotactic polypropylene: a differential scanning calorimetry study. Online. Polymer. 2001, roč. 42, č. 2, s. 699-712. ISSN 0032-3861. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00399-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00399-2). [cit. 2024-05-14].
- [10] ZHANG, Jun; LI, Jingqing; ZHAI, Guifa; CHEN, Yanming; DE CLAVILLE CHRISTIANSEN, Jesper et al. Cold crystallization of polytrimethylene terephthalate and copolymers. Online. Polymer. 2024, roč. 300, č. 126967. ISSN 0032-3861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.126967>. [cit. 2024-05-14].
- [11] MLEZIVA, Jaroslav; ŠŇUPÁREK, Jaromír. Polymery [online]. 2. vydání. 1993 [vid. 26. březen 2013]. ISBN 8085920727. Dostupné z: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Polymery#7> [cit. 2024-05-16].
- [12] NAVRÁTILOVÁ, Jana. Přednáška z předmětu Makromolekulární chemie II: Polyolefiny-PP, PB, PMP, COC [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2020. [cit. 2024-05-12].
- [13] MLEZIVA, Josef a ŠŇUPÁREK, Jaromír. Polymery : výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 8085920727. [cit. 2024-05-14].
- [14] FIALOVÁ, Vendula. Polypropylen s dlouhými vězlemi. Bakalářská práce, vedoucí Navrátilová, Jana. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů, 2015. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/34014>. [cit. 2024-05-14].
- [15] GAJZLEROVA, L., NAVRATILOVA, J., RYZI, A., SLABENAKOVA, T., & CERMAK, R. (2020). Joint effects of long-chain branching and specific nucleation on morphology and thermal properties of polypropylene blends. Express Polymer Letters, 14(10), 952-961. doi:<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.77> [cit. 2024-05-14].

[16] CHVÁTALOVÁ, Lenka, NAVRÁTILOVÁ Jana, ČERMÁK Roman, RAAB Miroslav a OBADAL Martin. Joint effects of molecular structure and processing history on specific nucleation of isotactic polypropylene. *Macromolecules* [online]. 2009, vol. 42, iss. 19, s. 7413-7417. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma9005878>. [cit. 2024-05-17].

[17] NAVRÁTILOVÁ, Jana, GAJZLEROVÁ Lenka, KOVÁŘ Lukáš a ČERMÁK Roman. Long-chain branched polypropylene: crystallization under high pressure and polymorphic composition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2021, vol. 143, s. 3377-3383. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-020-09931-1>. [cit. 2024-05-17].

[18] MAIER, C.; CALAFUT, T. Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook [online]. B.m.: William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998. ISBN 978-0-8155-1871-6. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPTDUGD02/viewerType:toc/root_slug:polypropylene-definitive/url_slug:polypropylene-definitive/ [cit. 2024-05-14].

[19] HORVÁTH, Zsuzsanna; GYARMATI, Benjámín; MENYHÁRD, Alfréd; DOSHEV, Petar; GAHLEITNER, Markus et al. The role of solubility and critical temperatures for the efficiency of sorbitol clarifiers in polypropylene. *Online. RSC Advances*. 2014, roč. 38, č. 4, s. 19550-20057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c4ra01917b>. [cit. 2024-05-17].

[20] ZENZINGEROVÁ, Soňa, KUDLÁČEK Michal, NAVRÁTILOVÁ Jana, GAJZLEROVÁ Lenka, JAŠKA David, BENÍČEK Lubomír a ČERMÁK Roman. The competition between self-seeding and specific nucleation in crystallization of long-chain branched polypropylene. *Express Polymer Letters* [online]. 2023, vol. 17, iss. 11, s. 1110-1120. ISSN 1788-618X. Dostupné z: <http://www.expresspolymlett.com/issue.php?y=2023&n=11>. [cit. 2024-05-17].

[21] MA, Haowei; LI, Taidong; PAN, Baisong; LI, Jiquan; JIANG, Shaofei et al. Tensile behaviour of isotactic polypropylene with different crystallinities and service temperatures,. *Online. Polymer Testing*. 2022, roč. 116, č. 107756. ISSN 0142-9418. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107756>. [cit. 2024-05-16].

[22] SCHAWWE, J. E K. Influence of processing conditions on polymer crystallization measured by fast scanning DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online].

2014, roč. 116, s. 1165–1173. ISSN 13886150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-013-3563-8 [cit. 2024-05-14].

[23] ZENZINGEROVA, Sona; KUDLACEK, Michal; NAVRATILOVA, Jana; GAJZLEROVA, Lenka; JASKA, David et al. The competition between self-seeding and specific nucleation in crystallization of long-chain branched polypropylene. Online. Express Polymer Letters. 2023, roč. 17, č. 11, s. 1110-1120. Dostupné z: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2023.84>. [cit. 2024-05-17].

[24] MACHŮ, Vendula. Izotermní krystalizace nukleovaného větveného polypropylenu. Bakalářská práce, vedoucí Navrátilová, Jana. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů, 2020. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/49040>. [cit. 2024-05-16].

[25] OVESNÝ, Jakub. Neizotermní krystalizace směsí lineárního a větveného polypropylenu. Vedoucí Navrátilová, Jana. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů, 2022. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/50676>. [cit. 2024-05-16].

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Stereoizomery polypropylenu: A Izotaktický, B Syndiotaktický, C Ataktický [13].....	16
Obrázek 2 Výroba LCB-PP s využitím heterogenních katalyzátorů [14]	17
Obrázek 3 krystaly izotaktického polypropylenu γ -fáze [18].....	18
Obrázek 4 a) FDSC přístroj s binokulárním mikroskopem, b) prostor se zajištěným čipem, c) detail destičky s čipem před zajištěním, d) detail destičky s čipem stranou připojenou na termočlánky a odpor e) detail aktivní plochy čipu se vzorkem [4]	25
Obrázek 5 Detail čipu pro flash DSC se vzorkem [6]	26
Obrázek 6 Teplotní diagram pro vzorek na DSC při zjišťování hmotnosti.....	29
Obrázek 7 Teplotní diagram pro vzorek na flash DSC při zjišťování hmotnosti	29
Obrázek 8 Termogram pro lineární polypropylen	30
Obrázek 9 Termogramy tání kontrolovaně krystalizovaného L-PP	34
Obrázek 10 Termogramy tání kontrolovaně krystalizovaného LCB-PP	36
Obrázek 11 Termogramy tání kontrolovaně krystalizovaného lineárního PP obsahujícího α -nukleační činidlo.....	38
Obrázek 12 Termogramy tání kontrolovaně krystalizovaného lineárního PP obsahujícího β -nukleační činidlo.....	40
Obrázek 13 Termogramy tání kontrolovaně krystalizovaného větveného PP obsahujícího α -nukleační činidlo.....	42
Obrázek 14 Termogramy tání kontrolovaně krystalizovaného větveného PP obsahujícího β -nukleační činidlo.....	44
Obrázek 15 Termogramy tání kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 1 hm. % LCB-PP.....	46
Obrázek 16 Termogramy tání kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,8 hm. % LCB-PP.....	48
Obrázek 17 Termogramy tání kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,6 hm. % LCB-PP.....	50
Obrázek 18 Termogramy tání kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,4 hm. % LCB-PP.....	52
Obrázek 19 20 Termogramy tání kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,2 hm. % LCB-PP	54
Obrázek 21 Termogramy tání kontrolovaně krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,05 hm. % LCB-PP.....	56
Obrázek 22 Termogramy Chlazení kontrolovaně krystalizovaného L-PP	58
Obrázek 23 Termogramy chlazení kontrolovaně krystalizovaného LCB-PP.....	59
Obrázek 24 Termogramy chlazení kontrolovaně krystalizovaného L-PP obsahujícího α -nukleační činidlo.....	60

Obrázek 25 Termogramy chlazení kontrolované krystalizovaného L-PP obsahujícího β -nukleační činidlo	61
Obrázek 26 Termogramy chlazení kontrolované krystalizovaného LCB-PP obsahujícího α -nukleační činidlo	62
Obrázek 27 Termogramy chlazení kontrolované krystalizovaného LCB-PP obsahujícího β -nukleační činidlo	63
Obrázek 28 Termogramy chlazení kontrolované krystalizované směsi PP s obsahem 1 hm. % LCB-PP	65
Obrázek 29 Termogramy chlazení kontrolované krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,8 hm. % LCB-PP	66
Obrázek 30 Termogramy chlazení kontrolované krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,6 hm. % LCB-PP	67
Obrázek 31 Termogramy chlazení kontrolované krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,4 hm. % LCB-PP	68
Obrázek 32 Termogramy chlazení kontrolované krystalizované směsi L-PP s obsahem 0,2 hm. % LCB-PP	69
Obrázek 33 Termogramy chlazení kontrolované krystalizované směsi PP s obsahem 0,05 hm. % LCB-PP	70

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Složení směsí LPC-PP a L-PP	22
Tabulka 2: Hmotnosti měřených vzorků	31
Tabulka 3 Hodnoty teploty entalpie tání a studené krystalizace L-PP	35
Tabulka 4 Odečtené hodnoty pro termogram LCB-PP	36
Tabulka 5 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace L-PP obsahujícího α -nukleační činidlo	39
Tabulka 6 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace L-PP obsahujícího β -nukleační činidlo	40
Tabulka 7 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace LCB-PP obsahujícího α -nukleační činidlo	42
Tabulka 8 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace LCB-PP obsahujícího β -nukleační činidlo	44
Tabulka 9 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace směsi L-PP s obsahem 1 hm. % LCB-PP	47
Tabulka 10 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,8 hm. % LCB-PP	48
Tabulka 11 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,6 hm. % LCB-PP	50
Tabulka 12 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,4 hm. % LCB-PP	52
Tabulka 13 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,2 hm. % LCB-PP	54
Tabulka 14 Hodnoty teploty a entalpie tání a studené krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,05 hm. % LCB-PP	56
Tabulka 15 Hodnoty teplot (T_c) krystalizace L-PP	58
Tabulka 16 Hodnoty teplot krystalizace L-PP obsahujícího α -nukleační činidlo	60
Tabulka 17 Hodnoty teplot krystalizace L-PP obsahujícího β -nukleační činidlo	61
Tabulka 18 Hodnoty teploty krystalizace LCB-PP obsahujícího α -nukleační činidlo	62
Tabulka 19 Hodnoty teploty a entalpie (ΔH_c) krystalizace LCB-PP obsahujícího β -nukleační činidlo	64
Tabulka 20 Hodnoty teploty krystalizace směsi L-PP s obsahem 1 hm. % LCB-PP	65
Tabulka 21 Hodnoty teploty krystalizace směs L-PP s obsahem 0,8 hm. % LCB-PP	66
Tabulka 22 Hodnoty teploty krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,6 hm. % LCB-PP	67
Tabulka 23 Hodnoty teplot krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,4 hm. % LCB-PP	68
Tabulka 25 Odečtené hodnoty pro směs PP s obsahem 0,2 hm. % LCB-PP	69
Tabulka 25 Hodnoty teplot krystalizace směsi L-PP s obsahem 0,05 hm. % LCB-PP	70

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

L-PP	lineární izotaktický polypropylen
LCB-PP	polypropylen s dlouhými větvemi
hm. %	hmotnostní procenta
wt. %	hmotnostní procenta
T_g	teplota skelného bodu
T_c	teplota krystalizace
T_m	teplota tání
T_{sk}	teplota studené krystalizace
ΔH_m	teplo tání
ΔH_{sk}	teplo studené krystalizace
G	Gibbsova volná energie
G_K	Gibbsova volná energie pevné fáze
G_l	Gibbsova volná energie kapalné fáze
ΔH	změna entalpie
T	teplota
ΔS	změna entropie
ng	nanogram
mg	miligram
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
FDSC	čipová snímací kalorimetrie
SM10	směs lineárního izotaktického polypropylenu a přídatkem 10hm.% LCB-PP
SM1	směs lineárního izotaktického polypropylenu a přídatkem 1hm.% LCB-PP
SM0,8	směs lineárního izotaktického polypropylenu a přídatkem 0,8hm.% LCB-PP
SM0,6	směs lineárního izotaktického polypropylenu a přídatkem 0,6hm.% LCB-PP
SM0,4	směs lineárního izotaktického polypropylenu a přídatkem 0,4hm.% LCB-PP

SM0,2	směs lineárního izotaktického polypropylenu a přídavkem 0,2hm.% LCB-PP
SM0,05	směs lineárního izotaktického polypropylenu a přídavkem 0,05hm.% LCB-PP

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Materiálový list Borclean HC300BF

Příloha P II: Materiálový list Dyploy WB140HMS

PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST BORCLEAN™ HC300BF

PRODUCT DATA SHEET

28.02.2023 Ed.4

Polypropylene

Borclean™ HC300BF

Polypropylene Homopolymer

Description

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

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

Cas No. 9003-07-0

Borclean™ HC300BF contains:

Typical characteristics

Borclean™ HC300BF can be described with following typical characteristics:

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

Applications

Borclean™ HC300BF is intended for following applications:

BOPP dielectrical film for capacitors	Metallisable films
---------------------------------------	--------------------

Physical properties

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

* Data should not be used for specification work

Electrical properties

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

* Data should not be used for specification work

Processing techniques

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

Borclean™ is a trademark of the Borealis Group



Polypropylene

Borclean™ HC300BF

Packaging and storage

Borclean HC300BF has a minimum shelf life of 18 months from production date if stored in unopened original packages, under dry and clean conditions and protected from UV light. Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product. Recommended storage time at customer should not exceed 6 months. Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

Product compliance documents

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

Sustainability aspects

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

Disclaimer

The product(s) mentioned herein are not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications.

To the best of our knowledge, the information contained herein is accurate and reliable as of the date of publication; however we do not assume any liability whatsoever for the accuracy and completeness of such information.

Borealis makes no warranties which extend beyond the description contained herein. Nothing herein shall constitute any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.

It is the customer's responsibility to inspect and test our products in order to satisfy itself as to the suitability of the products for the customer's particular purpose. The customer is responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of our products.

No liability can be accepted in respect of the use of any Borealis product in conjunction with any other products and/or materials. The information contained herein relates exclusively to our products when not used in conjunction with any other material unless as specifically provided for in the test methods stated above.

PŘÍLOHA P II: MATERIÁLOVÝ LIST DYPLOY WB140HMS

PRODUCT DATA SHEET

14.12.2022 Ed.6

Polypropylene

Daploy™ WB140HMS

Polypropylene Homopolymer

Description

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

Cas No. 9003-07-0

Typical characteristics

Daploy™ WB140HMS can be described with following typical characteristics:

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

Applications

Daploy™ WB140HMS is intended for following applications:

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

Physical properties

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

* Data should not be used for specification work

Processing techniques

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

Packaging and storage

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

Product compliance documents

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

Sustainability aspects

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

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

Daploy™ is a trademark of the Borealis Group



Polypropylene

Daploy™ WB140HMS

For information on regional availability please contact Borealis Sales Representative.

Disclaimer

The product(s) mentioned herein are not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications.

To the best of our knowledge, the information contained herein is accurate and reliable as of the date of publication; however we do not assume any liability whatsoever for the accuracy and completeness of such information.

Borealis makes no warranties which extend beyond the description contained herein. Nothing herein shall constitute any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.

It is the customer's responsibility to inspect and test our products in order to satisfy itself as to the suitability of the products for the customer's particular purpose. The customer is responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of our products.

No liability can be accepted in respect of the use of any Borealis product in conjunction with any other products and/or materials. The information contained herein relates exclusively to our products when not used in conjunction with any other material unless as specifically provided for in the test methods stated above.