



MOŽNOSTI STUDIA TERMICKÉ DEGRADACE POLYPROPYLENU METODOU DSC

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály
Autor práce: **Bc. Lukáš Najman**
Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lukáš Najman**
Osobní číslo: **S13000445**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenská technologie a materiály**
Název tématu: **Možnosti studia termické degradace polypropylenu metodou DSC**
Zadávající katedra: **Katedra strojírenské technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s problematikou termické degradace polymerů a s metodou termické analýzy DSC, zpracujte literární rešerši.
2. Vyberte vhodné typy komerčně dostupných polypropylenů a pomocí kapilárního plastometru je ve zvolených časových intervalech vystavte zvýšeným teplotám v rozmezí min. (230 až 300)°C.
3. U připravených vzorků ověřte účinek teploty a času na jejich termickou degradaci. K experimentálnímu měření použijte vhodnou metodu dle možností experimentálních pracovišť.
4. Pomocí metody diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) proveďte strukturní analýzu vzorků.
5. Získané výsledky z DSC termogramů diskutujte ve vztahu k termické degradaci polypropylenu. Závěr.



Rozsah grafických prací: **grafy, tabulky**
Rozsah pracovní zprávy: **cca 50**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:


- [1] **PIELICHOWSKI, Krzysztof a James NJUGUNA.** *Thermal Degradation of Polymeric Materials.* Shawbury: Rapra Technology, 2005, p. 306. ISBN 1-85957-498-X.
- [2] **KARIAN, Harutun G.** *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites.* New York: Marcel Dekker, 2003, p. 576. ISBN 978-0-8247-4064-1.
- [3] **MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR.** *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů.* 1. vyd. Praha: SNTL, 1987, s. 306.
- [4] **MENCZEL, Joseph D. a R. PRIME.** *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications.* Hoboken, N.J.: John Wiley, 2009, p. 688. ISBN 0471769177.
- [5] **HAGEN, Vladislav.** *Únava a stárnutí materiálu.* Brno: VUT Brno, 1977, s. 76.
- [6] **Technická norma ČSN EN ISO 11357-1/7.**

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.**
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání diplomové práce: **2. března 2015**
Termín odevzdání diplomové práce: **2. června 2016**


prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan




Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 2. března 2015



Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tom-to případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 25.5.2015

Podpis:

Možnosti studia termické degradace polypropylenu metodou DSC

The possibilities of studying thermal degradation of polypropylene by DSC method

Anotace

Diplomová práce se zabývá možnostmi studia termické degradace polypropylenu metodou DSC. Degradace probíhala vystavením vzorků zvýšeným teplotám po zvolený časový úsek. Studium degradačních procesů probíhalo na základě rozdílných fázových přeměn (entalpie a teplota) během fáze ohřevu a chlazení. Ověření průběhu degradace bylo provedeno stanovením objemového indexu toku taveniny a infračervenou spektroskopií.

Klíčová slova:

polypropylen, termická degradace, DSC, objemový index toku taveniny, FTIR, molekulová hmotnost

Annotation

This thesis deals with the possibilities of studying thermal degradation of polypropylene by DSC method. The degradation was realized by subjecting samples to elevated temperatures for a defined time period. Study of degradation processes took place in different phase transformations (enthalpy and temperature) during the phases of heating and cooling. Verification of the process of degradation was carried out by determining the melt volume flow rate and infrared spectroscopy.

Key words:

polypropylene, thermal degradation, DSC, melt volume flow rate, FTIR, molecular weight

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval panu Ing. Lubošovi Běhálkovi Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky, pomoc a především čas a trpělivost při vedení mé diplomové práce. Dále děkuji paní Ing. Janě Müllerové Ph.D. za pomoc s chemickou analýzou vzorků.

V neposlední řadě bych rád poděkoval mé rodině a přátelům za jejich podporu během mého studia na TU v Liberci.

Diplomová práce vznikla na základě finanční podpory projektu studentské grantové soutěže SGS 21005 „Výzkum vlivu procesních veličin na kvalitu výsledných produktů technologických procesů“.

Obsah

Obsah	6
Seznam použitých zkratk a symbolů.....	8
1 Úvod	10
2 Teoretická část.....	11
2.1 Polypropylen	11
2.1.1 Výroba polypropylenu	12
2.1.2 Molekulární architektura	14
2.2 Degradací procesy polymerů.....	16
2.2.1 Termodegradace.....	17
2.2.2 Termoxidace	18
2.2.3 Fotodegradace.....	19
2.2.4 Fotooxidace	19
2.2.5 Mechanická degradace	20
2.2.6 Chemická degradace	21
2.2.7 Biodegradace.....	21
2.2.8 Degradace polypropylenu	22
2.3 Možnosti studia degradace polymerů	23
2.3.1 Stanovení molekulové hmotnosti gelovou permeační chromatografií	24
2.3.2 Stanovení tokových vlastností polymerů	26
2.3.3 Termická analýza	28
2.3.4 Infračervená spektroskopie	33
3 Experimentální část.....	34
3.1 Volba materiálu	34
3.2 Příprava vzorků - termická degradace.....	36
3.3 Ověření termické degradace polypropylenu stanovením MVR	37
3.3.1 Příprava vzorků pro měření MVR.....	38
3.3.2 Postup měření indexu toku taveniny	38



3.4	Ověření termické degradace metodou FTIR.....	40
3.5	Studium termické degradace metodou diferenciální snímací kalorimetrie.....	41
3.5.1	Příprava vzorků pro DSC analýzu	42
3.5.2	Měření a princip vyhodnocení DSC křivek.....	43
3.6	Studium termické degradace metodou stanovení indukční doby oxidace	49
4	Diskuse výsledků	53
4.1	Možnosti studia degradace polypropylenu stanovením MVR	53
4.2	Možnosti studia degradace polypropylenu metodou FTIR	54
4.3	Možnosti studia degradace polypropylenu metodou DSC	56
4.4	Možnosti studia degradace polypropylenu stanovením OIT	63
5	Závěr.....	64
6	Použitá literatura	66

Seznam použitých zkratk a symbolů

Symbol	Název	Jednotky
A	průměrný průřez pístu a válce	[cm ²]
F _M	objemový průtok mobilní fáze	[ml/min]
MFI	index toku taveniny	[g/10 min]
MFR	hmotnostní index toku taveniny	[g/10 min]
MVR	objemový index toku taveniny	[cm ³ /10 min]
M _n	střední molekulová hmotnost	[-]
M _w	hmotnostně střední molekulová hmotnost	[-]
OIT	indukční doba oxidace	[min]
T	zkušební teplota taveniny	[°C]
T ₀	počáteční teplota fázové přeměny	[°C]
T ₁	konečná teplota fázové přeměny	[°C]
T _{abs}	absolutní teplota	[K]
T _c	teplotu krystalizace	[°C]
T _g	teplota skelného přechodu	[°C]
T _m	teplota tání	[°C]
V _R	eluční objem	[ml]
C _p	měrná tepelná kapacita	[J/kg.K]
l	stanovená vzdálenost, kterou urazí píst	[cm]
l _{1...l_n}	délka řetězce	[mm]
m _{nom}	nominální zatížení	[kg]
n _{1...n_n}	relativní četnost	[-]
t	průměrná hodnota jednotlivých měření času	[s]
Δc _p	změna měrné tepelné kapacity při konstantním tlaku	[mW]
Δ G	změna Gibbsovy volné energie	[J/g]
Δ H	změna entalpie	[J/g]
Δ H _c	změna entalpie krystalizace	[J/g]
Δ H _m	Změna entalpie tání	[J/g]
Δ S	změna entropie během děje	[J/g.K]
C	uhlík	
CO ₂	oxid uhličitý	



H ₂	vodík
H ₂ O	voda
H ₂ S	sulfan
CH ₄	methan
LPG	zkapalněný ropný plyn
O ₂	kyslík
TiCl ₃	chlorid titanitý
ZrO ₂	oxid zirkoničitý
CH ₂ =CH-CH ₃	propen
PA	polyamid
PC	polykarbonát
PE	polyetylen
PMMA	polymethylmethakrylát
PP	polypropylen
PP-HC	vysoce krystalický polypropylen
PS	polystyren
ATR	Zeslabená úplná reflektance
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie
DTA	diferenční termická analýza
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GPC, SEC	gelová permeační chromatografie
TGA	termogravimetrická analýza
TMA	termomechanická analýza
TOA	termooptometrie

1 Úvod

V dnešní době jsou polymery využívány téměř v každém průmyslovém odvětví a jsou na ně kladeny stále vyšší nároky z hlediska kvality výsledných produktů. Jakost výrobků závisí na mnoha faktorech, například na technologii zpracování či samotném užívání výrobků. Vlivem těchto faktorů mohou nastat nevratné procesy v chemické struktuře polymeru, způsobující změnu jeho fyzikálních a mechanických vlastností. Tyto změny jsou zapříčiněny termickou degradací, termooxidací nebo jinými degradačními procesy, které lze studovat a hodnotit pomocí různých fyzikálních nebo analytických metod.

Diplomová práce se zaměřuje na možnost využití metody diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) ke sledování termické degradace polypropylenu vlivem zvýšených teplot a doby vystavení takto zvýšeným teplotám. Termickou degradací dochází ke štěpení makromolekul polypropylenu, a tím i ke snížení jeho molekulové hmotnosti. Včasná detekce degradačních procesů zabrání výrobě neshodných dílů v technické praxi, což přispěje k úspoře finančních prostředků výrobního podniku. V současné době je za jednu z nejpřesnějších analytických metod považována například gelová permeační chromatografie, stanovující molekulovou hmotnost polymeru. Tato metoda je však omezena rozpustností polymeru a potřebou kvalitně vybavené laboratoře s odborným personálem. Jiné metody, například stanovení indexu toku taveniny, vyžadují pro analýzu větší množství vzorku, což není vhodné pro zkoumání lokálně ovlivněné oblasti malých rozměrů. Z těchto důvodů zjišťuje diplomová práce vhodnost užití metody DSC k možnosti studia termické degradace polypropylenu. Diferenciální snímací kalorimetrie není laboratorně ani časově tak náročná a navíc pro analýzu není vyžadováno, tak velké množství materiálu. Pro experimentální výzkum jsou vybrány dva komerčně dostupné polypropyleny. Jedná se o PP Mosten MA 350 a PP Mosten TB 002 od firmy UNIPETROL, a.s., které mají využití v rozdílných výrobních technologiích.

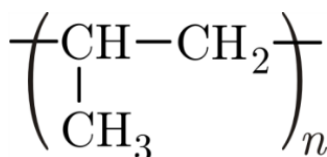
S ohledem na zadání diplomové práce předchází experimentálnímu měření literární rešerše, zaměřená na vlastnosti a výrobu polypropylenu, degradační procesy a možnosti studia degradace polymerů. V experimentální části je na komerčně dostupných polypropylenech ověřen proces degradace a následně aplikována metoda diferenciální snímací kalorimetrie a ověření možnosti jejího použití.

2 Teoretická část

V první úseku teoretická části diplomové práce je čtenář seznámen se základními informacemi o polypropylenu. Jsou zde popsány jeho základní vlastnosti a molekulová architektura. Pozornost je věnována také jeho výrobě. Následně se literární rešerše věnuje termické degradaci plastů a dalším degradačním procesům. Poslední část se zabývá možnostmi studia degradace plastů. Větší pozornost je věnována metodě indexu toku taveniny a diferenciální snímací kalorimetrii, které jsou využívány v experimentální části.

2.1 Polypropylen

Polypropylen (PP), který patří mezi nejvýznamnější zástupce polyolefinů, je neobyčejně zajímavý materiál, jak z pohledu průmyslového, tak z vědeckého hlediska. Jedná se o termoplastický polymer, který lze opakovaně za působení tepla převést z pevného stavu do stavu plastického. Co do spotřeby je na druhém místě hned za polyethylenem. Vzhledem k jeho příznivým mechanickým vlastnostem a dobré chemické odolnosti jsou jeho aplikace zastoupeny v mnoha odvětvích, například v automobilovém, potravinářském, stavebním či textilním průmyslu.



Obr. 2.1 Strukturální vzorec polypropylenu [2]

Jedná se o částečně krystalický polymer s obsahem krystalické fáze v rozmezí (45 % až 75 %) a vzhledem ke své krystalinitě je, v závislosti na velikosti sférolitů, zpravidla neprůhledný. Polypropylen krystalizuje obtížně. Proto se pro zlepšení a zrychlení krystalizace přidávají k materiálu jemnozrné inertní materiály (talek, křída, saze), působící jako zárodky pro vznik jednotlivých krystalů nebo takové materiály rozpustné v tavenině PP (nukleační činidla), které začínají krystalizovat už při teplotě tuhnutí PP a strhují ke krystalizaci i samotný polypropylen. Takto získané rychlokrystalické materiály, označené jako PP-HC, se vyznačují zvýšenými pevnostními charakteristikami. Polypropylen tak krystalizuje ve dvou modifikacích, přičemž modifikace α vzniká při samovolné krystalizaci a modifikace β při krystalizaci podpořené přidavkem některých nukleačních činidel. Nabízí se však i výrobky s řízenou α -krystalizací, které zlepšují průhlednost dílu, zvětšují jeho pevnost, tuhost a snižují tažnost i smrštění materiálu. Strukturálně jsou tyto materiály tvořeny velmi malými krystalitami, které jsou označovány jako

hedrity. Morfologická struktura polypropylenu rozhoduje v konečné instanci o jeho důležitých užitných vlastnostech. [1, 2]

Uživatelské a zpracovatelské vlastnosti polypropylenu lze ovlivňovat v širokém rozmezí různými způsoby jeho modifikace. Modifikace polypropylenu se mohou uskutečnit během polymerace (např. zúžením distribuce molekulových hmotností, neuspořádáním bočních substituentů v polymerním řetězci, produkcí kopolymerů s různými komonomery, apod.), při primárním zpracování extruzí (např. příprava směsí s kaučuky, částicovým nebo vláknovým plnivem) nebo další technologické operaci (např. impregnace rohoží ze skelných vláken polypropylenem). Modifikace polypropylenu jsou příčinou, že zájem o tento typ polymeru neustává a naopak v posledních letech stále roste. Lze jednoznačně říci, že se tento materiál, s úspěšnou více jak padesátiletou historií, vrací mezi aktuální polymery do praxe i laboratoří základního nebo aplikovaného výzkumu. [2, 3]

Polypropylen má jako většina plastů velmi dobré elektroizolační vlastnosti. Díky tomu, že je nepolární a neabsorbuje vodu, se jeho elektrické vlastnosti nemění ani když je umístěn ve vodě. Jelikož nemá voda na plast ani za zvýšených teplot vliv, je možné výrobky z polypropylenu vyvařovat a sterilizovat až do teploty 130°C. Vlivem nepolárnosti polypropylenu je jeho adheze například k lepidlům špatná. Je pevný i houževnatý, má vysoký bod tání (160°C až 170°C), poměrně vysokou teplotu použití (krátkodobě až 135°C) a je méně propustný pro plyny a páry. Minerální a rostlinné oleje absorbuje jen nepatrně, beze změny mechanických vlastností. Polypropylen je náchylný ke korozi pod napětím, projevující se vznikem napěťových trhlin. Díky své parafinické struktuře vykazuje vysokou odolnost vůči nejznámějším chemickým činidlům, a to i ve vysokých koncentracích. Na polypropylen nepříznivě působí organická rozpouštědla, látky oxidační povahy, kterými jsou např. koncentrovaná kyselina dusičná, chromsírová, sírová a to především za vyšších teplot. Povrch polypropylenových výrobků má poměrně dobrou odolnost proti opotřebení, která se přibližuje vlastnostem polyamidů, což je způsobeno vyšší molekulovou hmotností. [2, 3, 4]

2.1.1 Výroba polypropylenu

Polypropylen se vyrábí katalickou polymerací propenu (nízkomolekulární sloučeniny) za pomoci Zieglerových-Nattových katalyzátorů, které jsou nejčastěji tvořeny komplexem $TiCl_3$ s diethylaluminiumchloridem nebo triethylalumiem. Použitý katalyzátor, rozpouštědlo a podmínky polymerace ovlivňují prostorové uspořádání bočních substituentů v rostoucích řetězcích makromolekul, viz kap. 2.1.2. [5]

2.1.1.1 Propen

Propen (propylen), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, má molekulovou hmotnost 42,081 g/mol a získává se obvykle krakováním lehkých ropných podílů. Za normálních podmínek se jedná o bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, který je nutno pro polymeraci vyčistit na nejméně 99,5 %. Propylen tvoří se vzduchem výbušnou směs. Ze zdravotního hlediska je do koncentrace 4000 ppm nezávadný. Má slabé narkotické účinky, o trochu větší než ethen. [2]

Propen patří mezi nejdůležitější petrochemické suroviny, a jak již bylo uvedeno, vyrábí se obvykle z ropné frakce. Nejnověji však byl vypracován firmou Lurgi postup MTP (Methanol To Propylen), který umožňuje získat propen reakcí zemního plynu s vodní párou (vedlejším produktem je vysokooktanový benzin, LPG a topný plyn).

Původní dodnes hlavní princip výroby propenu je katalytické štěpení výše vroucích ropných frakcí nebo i ropných zbytků. Probíhá za relativně vysoké teploty, v přísně daném reakčním čase a bez přítomnosti vodíku (pyrolýza). Používá se na složky pro výrobu pohonných hmot. Vedlejším produktem katalytického krakování jsou jak nasycené, tak i nenasycené uhlovodíky, tzn. např. propen. Výtěžek propenu (samozřejmě na úkor palivářských frakcí) lze zvyšovat modifikací běžného katalyzátoru. Pyrolýza uhlovodíků probíhá řízenou chemickou reakcí při teplotě 700 °C. Dochází zde k několika reakcím, např. k dehydrogenaci (štěpení C-H vazby), destruktivní reakci (štěpení C-C vazby), reakci přestavby molekulové struktury (izomerace) a reakci charakteru syntéz (polymeraci, kondenzační reakci, atd.). Pyrolýza probíhá v trubkových reaktorech (někdy nazývaných jako pyrolýzní vlásenky nebo pyrolýzní hady) uložených v pecích. Uhlovodíkové suroviny jsou přiváděny do tenkých trubek o průměru (60 až 120) mm a délce (5000 až 9000) mm. Pyrolýzní pece jsou zahřívány přímým plamenem z olejových nebo plynových hořáků. Na konci tohoto procesu vznikne ochlazený pyrolýzní produkt - tedy směs od vodíku, oxidů uhlíku z částečné reakce s vodní parou, methanu, ethenu, až po nejtěžší složky označované souhrnným názvem jako pyrolýzní olej. Poté následuje dělení produktů pyrolýzy na čisté výrobky (ethen, propen a další). Pro separaci jednotlivých složek se využívá rektifikace (mnohonásobná částečná destilace) a rozdílného bodu varu jednotlivých složek, viz. tab. 2.1. [2, 6]

Tab. 2.1 Body varu složek obsažených v pyrolyzním plynu [6]

Složka	Bod varu [°C]	Složka	Bod varu [°C]	Složka	Bod varu [°C]
Vodík	-252,8	Propan	-44,5	1-Buten	-6,3
Metan	-161,5	Propen	-47,7	Cis (trans) 2-Buten	3,7 (0,9)
Etan	-88,6	n-Butan	-0,5	Izobuten	-6,9
Ethen	-103,8	Izobutan	-10,2	1,3-Butadien	-4,4

2.1.2 Molekulární architektura

Základní stavební jednotkou polypropylenu jsou monomerní jednotky, které mohou být v makromolekule vázány ve třech základních konfiguracích. Podle toho je možné rozlišit tři typy polypropylenu: izotaktický, syndiotaktický a ataktický (viz obr. 2.2).

Druhy uspořádání:

- Izotaktický polypropylen: všechny postranní methylové skupiny CH₃ leží nad nebo pod hlavní rovinou řetězce, jedná se o nejčastější uspořádání. Toto uspořádání řetězců vykazuje nejvyšší stupeň krystalinity. Při polymeraci na Ziegler-Nattových katalyzátorech však vzniká vždy směs izotaktického a ataktického polypropylenu. Ataktický podíl se musí z výrobku odstranit extrakcí vhodným rozpouštědlem, neboť silně snižuje jakost produktu (zhoršuje mechanické vlastnosti, jako je pevnost materiálu nebo jeho tuhost, odolnost proti rozpouštědlům, teplotu tání, apod.). Dnes však existují zdokonalené Ziegler-Nattovy katalyzátory, na kterých vzniká jen zcela malé množství ataktické složky, které se už zpravidla nemusí odstraňovat. Problém s ataktickým podílem pak zcela odpadá při použití tzv. metallocenových katalyzátorů. Pro běžné použití se vyžaduje polypropylen s min. 90 % izotaktického podílu, pro vlákna ho má mít však min. 97 %. Vlastnosti izotaktického polypropylenu jsou uvedeny v tab. 2.2. [2, 3]

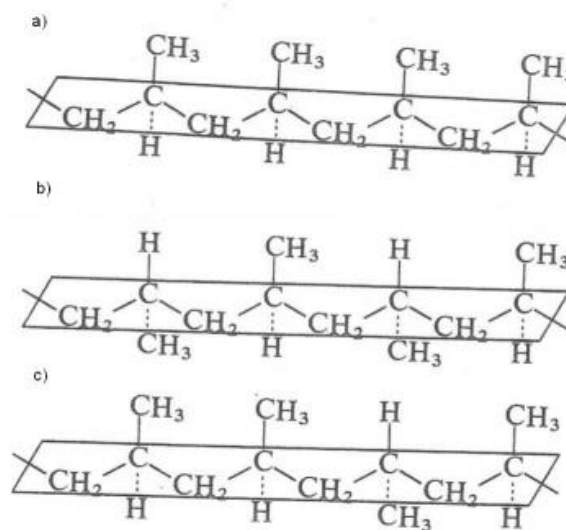
Tab. 2.2 Základní vlastnosti izotaktického polypropylenu [7]

polypropylen	Stupeň krystalinity [%]	Hustota [g/cm ³]	Teplota tání [°C]	Modul pružnosti [MPa]	Mez pevnosti [MPa]
izotaktický	60÷70	0,905÷0,920	160÷176	1100÷1500	34÷38

- Syndiotaktický polypropylen: methylové skupiny CH₃ jsou v tomto případě uspořádány střídavě nad a pod hlavní rovinou řetězce. Tento druh polypropylenu

není v současné době příliš rozšířen, vlivem horších vlastností a složitější syntézy. Jeho výrobu umožňují metallocelové katalyzátory. Tímto způsobem lze vyrábět polypropylen s vysokou průhledností (své uplatnění nachází tedy např. v obalové technice). [2, 3]

- Ataktický polypropylen: umístění methylových skupin CH_3 je nad a pod hlavní rovinou řetězce zcela bez jakékoliv pravidelnosti. Tento polypropylen se používá pro výrobu lepidel, izolaci elektrických kabelů nebo jako přísada do živičných povrchů vozovek. [2, 3]



Obr. 2.2 Stereoizomerie polypropylenů: a) izotaktický, b) syndiotaktický, c) ataktický [3]

Tři základní typy polypropylenů podle molekulární architektury mají sice stejné složení, ale ve skutečnosti se jedná o zcela odlišné materiály. Vlastnosti polypropylenů v závislosti na uspořádání bočních substituentů (methylových skupin) v řetězci makromolekul jsou znázorněny v tabulce 2.3 [7]

Tab. 2.3 Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP [7]

Vlastnost	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota [g/cm^3]	0,905 - 0,920	0,890 - 0,910	0,850 - 0,900
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	176	135	nemá
Mez pevnosti [MPa]	vysoká	střední	velmi nízká
Rozpusťnost v uhlovodících při 20°C [%]	nerozpustný	Středně rozpustný	Snadno rozpustný

2.2 Degradční procesy polymerů

Polymerní materiály podléhají strukturně fyzikálním nebo chemickým změnám podle vlivů, které na ně působí (světlo, teplo, vlhkost, kyslík, atmosférické nečistoty, mikroorganismy apod.). Tyto změny mohou vést k nevratným negativním změnám fyzikálních, mechanických, tepelných, chemických a optických vlastností materiálu (praskání, erozi, změně zabarvení, delaminaci apod.). Pokud k nevratným změnám polymeru dochází v delším časovém intervalu (během jeho užívání), jsou zpravidla označovány souborným názvem stárnutí. Degradaci se pak označuje především souhrn rozkladných reakcí. Význam těchto pojmů se do určité míry překrývá. Snaha dosáhnout co nejdelší životnosti výrobků, a také dobré zpracovatelnosti materiálu, vedla výrobce k vývoji komerčních polymerů, které by byly k degradaci rezistentní. Nejpoužívanějším způsobem ochrany je aplikace stabilizátorů proti jednotlivým vlivům, nebo se provádí komplexní ochrana proti několika vlivům současně. Stabilizátory lze k polymerům přidávat v různých fázích výroby, a to buď ve formě přísad nebo se na polymer vážou chemicky. Na druhé straně, rostoucí spotřeba polymerů v posledních letech výrobce motivuje k vývoji také tzv. programově degradovatelných polymerů. Jedná se o takové polymery, které se začnou rozkládat za předem stanovených podmínek v daném časovém horizontu, avšak během předepsané doby životnosti by jejich vlastnosti měly být neměnné. Po této době je materiál umístěn do bioaktivního prostředí (např. kompostu), kde dochází prostřednictvím působení bakterií, hub, teploty, kyslíku k jeho rozkladu na oxid uhličitý, vodu a případně biomasu. [8, 9]

Proces degradace probíhá ve dvou základních etapách, které nastávají při samotném zpracování a následně při užívání finálního výrobku:

- První etapa probíhá velmi rychle a intenzivně. Vše probíhá ve zpracovatelském stroji, kde je tavenina polymeru vystavena jak tepelnému namáhání, tak i smykovým silám. Je-li polymer v uzavřeném prostoru stroje, nedochází příliš ke kontaminaci vzdušným kyslíkem. Ke štěpení polymerních řetězců dochází v jeho střední části, kde je nejvyšší tahové namáhání chemických vazeb. Produktem tohoto procesu jsou kratší polymerní řetězce s nižší molekulovou hmotností, což negativně ovlivňuje fyzikální a mechanické vlastnosti polymeru i jejich molekulární strukturu. I nepatrná míra degradace způsobuje významné změny fyzikálních vlastností. [10]
- Druhá etapa probíhá již na hotovém výrobku, který je během užívání vystaven celé řadě vnitřních a vnějších vlivů, mezi něž patří např. termodynamická nerovnováha teplota, sluneční záření, vzdušný kyslík, vlhkost a další. Tyto vlivy působí nejen na



celý výrobek, ale i na jeho strukturu, kterou pozměňuje a ovlivňuje tím jeho vlastnosti. Každý z těchto vlivů působí na polymer jiným mechanismem a zasahuje jinou strukturní úroveň. V porovnání s degradací kapalně fáze, kde probíhá degradace poměrně homogenně (vzhledem k charakteru zpracovatelských procesů), tak u pevné fáze je degradace zřetelně heterogenní a v řadě případů dokonce anizotropní, neboť vnější prostředí působí na povrch dílu a ne vždy ze všech stran (působící prostředí může v materiálu vytvářet teplotní a koncentrační gradienty). Pokud se jedná o semikrystalický polymer, nastává degradace nejprve v amorfní fázi. [10]

Změny v polymerech rozdělujeme na několik hlavních skupin:

- termodegradaci,
- fotodegradaci,
- mechanodegradaci,
- biodegradaci,
- termooxidaci,
- fotooxidaci,
- chemickou degradaci.

Další degradační procesy, způsobující změnu nadmolekulární struktury, které také ovlivňují životnost polymerních materiálů.

2.2.1 Termodegradace

Jedním z omezujících faktorů pro použití polymerů při vysokých teplotách, je jejich sklon k měknutí, ale i k tepelnému rozkladu. Tepelná degradace může výrazně omezit horní teplotní mez použití polymerů, stejně jako možnost využití jejich mechanických vlastností. Ve skutečnosti, pokud tomu není vhodně zamezeno, může tepelná degradace nastat i při teplotách nižších, než by se očekávalo. [11]

Termodegradace je tedy tepelný rozklad polymerů, vyvolaný účinkem tepelné energie, pokud probíhá v inertní atmosféře, vakuu nebo v prostředí s omezeným přístupem vzdušného kyslíku. Při termodegradaci je typické, že vznikají těkavé produkty o různém chemickém složení a uhlíkatém zbytku, jejichž složení není zpravidla definovatelné. Termodegradace nastává nejčastěji v průběhu zpracování, kdy jsou polymery vystaveny vysokým zpracovatelským teplotám a značnému smykovému namáhání. Přestože se rozklad v průběhu zpracování nemusí nijak výrazně projevit, vznikají poruchová centra, která jsou důvodem vzniku následných reakcí, např. oxidace. [11]

Tepelná odolnost polymerů závisí především na pevnosti vazeb, které se v polymeru vyskytují. Odbourávání hlavního řetězce probíhá nejčastěji dvěma způsoby:

- **Statistickým štěpením řetězců** (destrukcí), což je sled jednotlivých štěpných reakcí na různých místech řetězce, která jsou statisticky rozdělena, anebo jsou podmíněna chemickým uspořádáním řetězce. Přitom vznikají úseky (kratší řetězce) o různé molekulové hmotnosti, vzniknout může i monomer. Během destrukce dochází ke změně chemického složení polymeru a prudkému poklesu molekulové hmotnosti. Příkladem je např. polyvinylchlorid, který se rozkládá za vzniku chlorovodíku. [10, 11]
- **Depolymerací**, která vede ke vzniku vysokého procenta monomerních jednotek, aniž by se měnilo jejich chemické složení. Depolymeraci podléhá poměrně málo polymerů. Typická je např. pro PMMA, PS, PA 6 apod. U některých polymerů může docházet i k degradačnímu síťování, například v závěrečné fázi destrukce polyvinylchloridu. [10, 11]

Obsah monomeru v těkavých produktech závisí na teplotě termického procesu (pyrolýzy). U některých polymerů, s polárními substituenty na hlavním řetězci, dochází při tepelném namáhání k jejich odštěpování. Reakce je velmi důležitá, protože v některých případech probíhá při teplotách výrazně nižších, než jsou teploty zpracování. Při daných reakcích dochází ke vzniku těkavých zplodin a k výrazným optickým změnám polymeru.

2.2.2 Termooxidace

K termooxidaci dochází při zvýšené teplotě a vystavení polymeru atmosféře obsahující kyslík. Termooxidace má výrazný praktický význam, jelikož probíhá při teplotách znatelně nižších než termodegradace. U některých polymerů probíhá zjevnou rychlostí již při teplotách o málo vyšších, než je teplota okolí. [11]

Při oxidačních reakcích se objevuje indukční perioda, kdy se hromadí produkty vzniklé oxidací a v důsledku jejich hromadění se zvyšuje rychlost reakce. Tento proces se obvykle nazývá autooxidace.

Termooxidace je složitý autooxidační a autoakcelerující řetězový proces, který se u polymerů projevuje různými způsoby. Dochází ke štěpení řetězců, jejich větvení, síťování a postupné ztrátě jejich optických a užitných vlastností (žloutnutí až hnědnutí, ztrátě lesku, snížení pevnosti, apod.). Obvykle tyto reakce probíhají současně a vlivem různých podmínek může některá z nich převládat. Při oxidaci vznikají v první fázi hydroperoxydy, které jsou nestabilní a rozpadají se na nové radikály nebo vznikají relativně stálé produkty, většinou s vázaným kyslíkem. Nejobvyklejším způsobem ochrany

proti termooxidaci je přídavek antioxidantů, v množství většinou do 1%, což prakticky nevyžaduje změnu způsobu zpracování. [11, 12]

2.2.3 Fotodegradace

Ultrafialový podíl slunečního záření vyvolává podobné reakce jako tepelná energie. Dochází ke štěpení chemických vazem řetězců, k tvorbě radikálů, síťování a k aktivaci oxidačních reakcí. Odbourání probíhá především statistickým štěpením řetězců, výjimečně se vyskytuje depolymerace. Tento proces se nazývá fotodegradace. Na zemský povrch dopadá záření s vlnovou délkou nad 290 nm, zbylé záření je částečně absorbováno vrstvami atmosféry. Veškerá zářivá energie však polymery absorbována není. Absorpce nastává pouze v některých oblastech vlnových délek a pouze tato absorbovaná zářivá energie způsobuje změny v polymerech.

Síťování je výrazně ovlivněno strukturou polymerů. Pokud proběhne ozáření pod teplotou (T_g), což je teplota, pod kterou je pohyblivost řetězců výrazně omezená, tak k síťování nedochází. Pokud dojde k ozáření při nízkých teplotách, může nastat nahromadění radikálů a hydroperoxidů. Rozklad těchto elementů probíhá výrazně pomalu, ovšem po zvýšení teploty se rychlost reakce značně zvýší. Tento jev způsobuje, že předem ozářené polymery mohou degradovat mnohem rychleji, než polymery neozářené. Podle změn, které ionizační záření v polymerech vyvolává je možné je rozdělit do dvou skupin. První skupinu tvoří polymery, které snadno síťují. Do této skupiny patří například polyethylen a jeho chlorované a chlorsulfonové deriváty, polystyren, polyamidy. Do druhé skupiny patří polymery, které vlivem ionizačního záření podléhají rozkladu. Zástupci těchto polymerů jsou například polyvinylchlorid, polytetrafluorethylen, polymethylmetakrylát nebo celulóza. Míra síťování i rozkladu je ovlivněna dávkou ionizačního záření. Závisí na vlnové délce, čistotě a chemickém složení polymeru, obsahu příměsí a historii jeho zpracování. [11, 13]

2.2.4 Fotooxidace

V reálných podmínkách probíhá u polymerů nejčastěji fotooxidační stárnutí, což je způsobeno přítomností kyslíku. Pohlcením ultrafialového záření mohou vznikat spojení polymer-kyslík, polymer-ozon nebo také samotný ozon. Tyto komplexy absorbují při větších vlnových délkách, což způsobí urychlení fotodegradace. Zvýšení citlivosti na fotooxidaci mají zbytky iniciačního systému, monomer, nečistoty.

Nejčastějším zdrojem radikálů při fotooxidační reakci jsou rozpadové produkty hydroperoxidů a karbonylových skupin. Ty mohou vzniknout v polymeru jak v průběhu polymerace, tak i při jeho zpracování. Například polyethylen nebo polypropylen

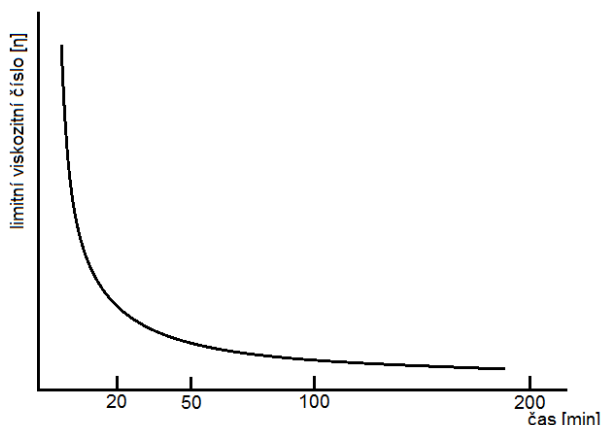
karbonylovou skupinu neobsahuje. Při tepelném zpracování však karbonylové skupiny vznikají a jsou příčinou rychlé koroze PE vlivem UV záření. Po absorpci záření se karbonylové skupiny štěpí dvěma způsoby, a to za vzniku radikálů nebo neradikálových produktů s dvojnými vazbami.

Ultrafialové záření způsobuje optické změny povrchu polymerů, vznik povrchových vad, (nejčastěji trhlin) a může docházet i ke křehnutí. Fotooxidací se zhoršují elektrické vlastnosti polymerů, což má za následek změnu permitivity či povrchového izolačního odporu. [11]

2.2.5 Mechanická degradace

Impulsem pro vznik mechanodegradace je mechanické namáhání zatížením nižším, než je jeho pevnost. Způsobuje změnu molekulární a nadmolekulární struktury, a tím i změnu užitečných vlastností polymerů. Vlivem vzniku napětí v polymeru, které je vyšší než pevnost kovalentních vazeb, dochází ke štěpení řetězců a vazeb. Tyto jevy mohou probíhat v tuhých látkách (mletí za nízkých teplot), v tavenině (běžný zpracovatelský postup) nebo v roztocích (míchání).

Mechanodegradaci podporují nejvíce nízké teploty. Při stoupající teplotě stoupá i ohebnost řetězců a vliv smykových sil klesá (viz obr. 2.3). Primárními reakcemi u polymerů je považováno štěpení hlavních řetězců. Během prvních fází mechanodegradace dochází k největšímu poklesu molekulové hmotnosti. Nejprve se štěpí nejdelší řetězce, a to tak dlouho, dokud je jejich délka větší než kritická délka. V případě krystalických polymerů dojde k porušení řetězců v amorfní oblasti. V kombinaci s jiným degradačním činitelem může docházet např. k environmentálnímu praskání při namáhání – korozi za studena (porušení mechanicky zatíženého materiálu při zatížení nižším, než je jeho pevnost za přítomnosti chemické látky, např. povrchově aktivní látky). [11]



Obr. 2.3 Graf. závislost délky mechanického namáhání na pokles limitního viskozitního čísla [11]

2.2.6 Chemická degradace

Vzhledem ke svému mnohostrannému použití přicházejí polymery často do styku s chemikáliemi, ropnými frakcemi apod. Některé polymery jsou proti chemikáliím velmi odolné. Zástupci těchto polymerů jsou fluoroplasty, především polytetrafluorethylen. Ovšem větší množství polymerů je vůči působení chemikálií nestála nebo podmíněně stálá. Jejich odolnost výrazně ovlivňuje jejich použití. Velkou roli hrají chemické reakce mezi polymerem a činidlem. Také difuze má velký vliv na průběh chemické degradace.

Největší odolnost proti chemickým změnám budou mít polymery s čistě uhlíkatým nasyceným řetězcem (bez dvojných vazeb) a bez substituentů. Odolnost vzroste, pokud je vodík nahrazen fluorem nebo chlorem. Naopak pokud jsou v polymeru obsaženy dvojně vazby, substituenty či funkční skupiny, odolnost klesá. Polymery obsahují dva typy vazeb, primární vazby (chemické) a sekundární vazby (Van der Waalsovy). Obecně platí, že na přetržení primárních vazeb je potřeba vynaložit řádově desetkrát větší energii, než na porušení vazeb sekundárních. Porušení primárních vazeb oproti sekundárním je nevratné.

Působením chemikálií může nastat štěpení řetězců, síťování a adice chemického činidla. Reakce jsou navzájem kombinovatelné. Při hydrolýze nastane trhání řetězců a například při acidolýze polyvinylalkoholu dojde k síťování. [11]

Z hlediska polymeru je průběh chemické degradace ovlivněn nejen chemickým složením polymeru (polymer obsahující polární skupiny je napadán zpravidla polárními rozpouštědly a naopak), ale také počtem a distribucí velikosti existujících vakancí. Obsahují více amorfni oblasti než krystalické, takže do těchto oblastí rychleji difunduje chemické činidlo a reakce probíhá rychleji. Předpokládá se, že v krystalických oblastech neprobíhají vůbec. Důležitým faktorem je také teplota (zvýšením teploty reakce probíhá rychleji), koncentrace chemikálie (se vzrůstající koncentrací chemikálie odolnost polymeru zpravidla klesá), molární hmotnost chemického činidla (se vzrůstající molární hmotností se snižuje jeho difuzní koeficient, což má za následek snížení jeho účinku), apod. [11]

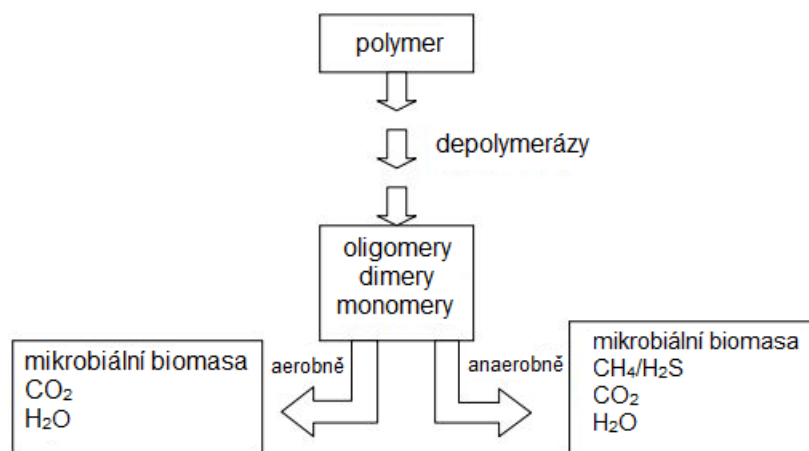
2.2.7 Biodegradace

Polymery jsou potenciálními substráty pro heterotrofní mikroorganismy, včetně bakterií a plísní. Biologická rozložitelnost polymeru je závislá na molekulové hmotnosti, krystalinitě a fyzikální formě. Obecně platí, že čím vyšší molekulová hmotnost, tím je rozložitelnost polymeru mikroorganismy nižší. Naopak monomery, dimery a oligomery, zopakujících se jednotek polymeru, jsou snadno degradovatelné a mineralizované. Biodegradace polymeru může být způsobena působením samotného mikroorganismů,

avšak častěji jde o kombinaci více degradačních procesů. Enzymatická degradace je poměrně pomalý proces. Na počátku může být i zcela nemožný, proto nastupuje až po tzv. abiotické degradaci, např. fotolýze, fotooxidaci, hydrolýze nebo mechanické degradaci apod. Prvním krokem degradačního procesu je snížení molekulové hmotnosti. Biodegradace probíhá ve dvou krocích: depolymerace makromolekuly a mineralizace. Mineralizací se rozumí převod biomasy na plyny (oxid uhličitý, methan, sloučeniny dusíku), vodu, minerály a zbytkovou biomasu (viz obr. 2.4). [11, 14]

K průběhu biodegradace v daném prostředí musí být splněny určité předpoklady:

- existence mikroorganismu, který produkuje vhodné enzymy pro biodegradaci,
 - organizmus musí být ve stejném prostředí, ve kterém se vyskytuje i polymer,
 - organická látka musí být pro mikroorganismus dostupná (např. rozpustná ve vodě),
 - mikroorganismy musí poskytovat možnost penetrace organické látky či jejích frakcí přes membránu, protože pro biodegradaci jsou nutné i vnitrobuněčné enzymy,
 - vhodné fyziologické podmínky prostředí pro množení a existenci organismů.
- [10, 12]



Obr. 2.4 Schéma procesu biodegradace [14]

2.2.8 Degradace polypropylenu

Polypropylen je během svého užívání vystaven dvěma různým degradačním etapám. První z nich je, jak již bylo uvedeno, krátká, ale intenzivní. Probíhá ve zpracovatelských strojích při zpracování taveniny, kdy jsou makromolekuly vystaveny vysoké teplotě, silnému smykovému namáhání (ovšem za omezeného přístupu kyslíku) a odbourávají se také mechanicky. Nesmí se však zapomenout ani na frikční teplo, které vzniká třením taveniny, při těchto pochodech a může velmi znatelně, i když třeba jen místně, zvýšit teplotu materiálu. U PP je začátek tepelného rozkladu udáván při teplotě

(260 až 270) °C. Dá se však říci, že po každém zahřátí na teplotu vyšší, než je teplota tání dojde k určitému rozkladu (za přítomnosti vzduchu dochází k oxidačnímu štěpení, při kterém se uplatňují jako meziproducty organické peroxidy a rozklad se prohlubuje). V důsledku této etapy může být snižování molekulové hmotnosti, ale také vznik nových chemických skupin, které pak v hotovém polypropylenovém dílu iniciují druhotnou degradaci v pevném stavu. Po každém průchodu materiálu plastikační jednotkou na vstřikovacím stroji nebo extrudéru, lze zcela běžnými analytickými metodami zjistit pokles viskozity, tedy snížení střední molekulové hmotnosti polypropylenu, resp. polymeru obecně. Při krátké expozici nebývá zpravidla uvedena u polymeru kritická. Vzhledem ke skutečnosti, že polypropylen nenavlhá, resp. navlhá při uskladnění jen velmi malé míře a s vlhkostí nijak výrazně nereaguje, ani při teplotě taveniny nedochází k hydrolytické degradaci, na rozdíl např. od PA, PC, apod. [12]

Druhá degradační etapa polypropylenu probíhá již v pevném stavu a může být oxidační, fotooxidační, termická, radiační, chemická nebo mikrobiologická, případně jejich kombinace. Například nestabilizovaný polypropylen se v důsledku ultrafialové složky slunečního záření znehodnotí už za několik měsíců, dochází k fotodegradaci, tzn. k postupnému štěpení řetězců polypropylenu za vzniku hydroxylových a karbonylových skupin, a to převážně v povrchových vrstvách, kam snáze proniká kyslík. V případě izotaktického polypropylenu je zranitelná především amorfní fáze a v ní hlavně molekuly ataktického podílu. Konečným důsledkem štěpení vazeb je vznik povrchových trhlin a tím i následně pokles tažnosti a houževnatosti polypropylenu. [4]

2.3 Možnosti studia degradace polymerů

Nejdůležitější chemické reakce, které v polymerech při degradaci probíhají, jsou oxidace, odštěpování nízkomolekulárních látek, vznik dvojných vazeb, vznik nových funkčních skupin, štěpení řetězců včetně depolymerace, hydrolyza a síťování. Průběh těchto reakcí lze sledovat vhodnými fyzikálními, chemickými, případně elektrickými metodami. Těkavými produkty, které vznikají v průběhu degradace lze spolehlivě sledovat plynovou chromatografií v kombinaci s hmotovou spektroskopií. Následující odstavce jsou však věnovány vybraným metodám, pomocí nichž není hodnocen samotný průběh reakcí, ale jejich důsledek, např. pokles molekulové hmotnosti polymeru.

Stanovení molekulové hmotnosti je jednou z nejprůkaznějších metod, kterou lze hodnotit degradaci. Jejím stanovení předchází frakcionace polymeru, umožňující sledovat změnu distribuce molekulových hmotností. Používá se řada metod, např. gelová chromatografie, viskozimetrie, osmometrie apod. Z novějších metod se pro sledování stárnutí používají metody termické analýzy, jejíž jednotlivé postupy umožňují odhalit

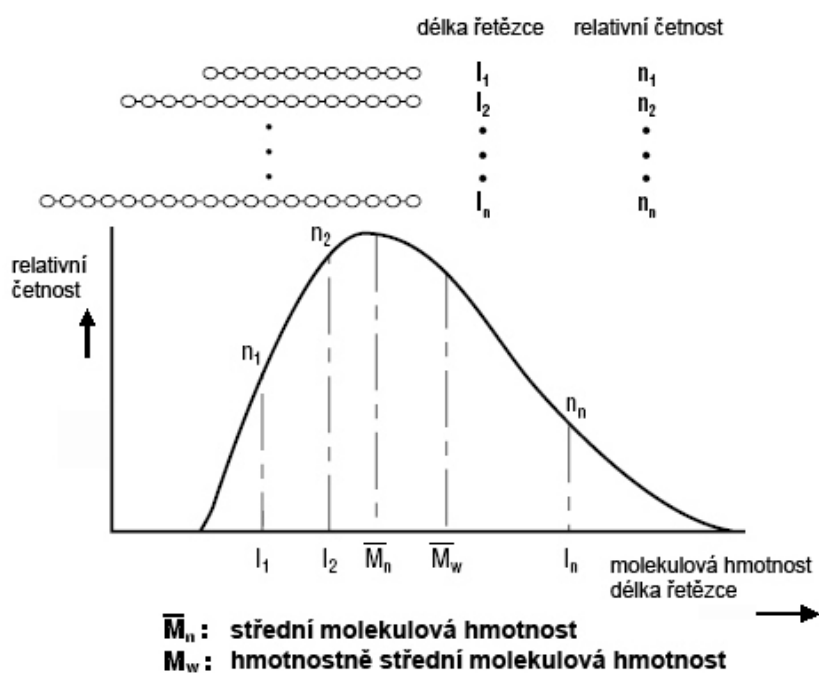
změny, které v polymerech nastaly v průběhu tepelného namáhání. Vznik některých nových funkčních skupin lze sledovat např. infračervenou spektroskopií (zejména kyslíkatých skupin, které vznikly navázáním kyslíku na řetězce polymeru během procesu oxidace).

2.3.1 Stanovení molekulové hmotnosti gelovou permeační chromatografií

Molekulová hmotnost polymerů je důležitá, protože určuje mnoho fyzikálních vlastností. Například ovlivňuje přechodové teploty, mechanické vlastnosti, jako je tuhost, pevnost, houževnatost nebo viskozitu. Pokud je molekulová hmotnost příliš nízká, tak budou u polymeru obecně nižší přechodové teploty a mechanické vlastnosti, jako je pevnost a tuhost. [15]

Pro nízkomolekulární sloučeniny platí, že pro každé chemické individuum přísluší určitá neměnná molekulová hmotnost. Pomocí chemické syntézy je možné zadaných podmínek připravit řadu látek stejného chemického složení, ale s velmi odlišnou molekulovou hmotností. Je to způsobeno různou konstrukcí makromolekul a nevazebnými interakcemi, které působí mezi makromolekulami. [16]

Jelikož jsou vysokomolekulární látky směsí různě dlouhých molekul, určení molekulové hmotnosti je vždy dáno stanovením střední molekulové hmotnosti jednotlivých molekul a distribuční křivky (viz obr. 2.5), což je závislost podílu (hmotnostního zlomku) polymeru o dané velikosti makromolekuly na jeho molekulové hmotnosti (viz. obr. 2.5). [2]



Obr. 2.5 Distribuční křivka [17]

Dle experimentálního způsobu stanovení se vypočte hmotnostní střed molekulových hmotností M_w nebo číselný střed molekulových hmotností M_n . Poměr M_w/M_n je označován jako stupeň polydisperzity (neuniformity), což je šířka distribuce molekulových hmotností. Hodnoty pro běžné polymery se pohybují mezi 1,5 až 2,0, ale mohou dosáhnout i několik desítek. [16]

Molekulovou hmotností je nejvíce ovlivněna teplota měknutí polymerů, rozpustnost, viskozita roztoků a tavenin a mechanické vlastnosti jako například pružnost, pevnost, tepelná stabilita.

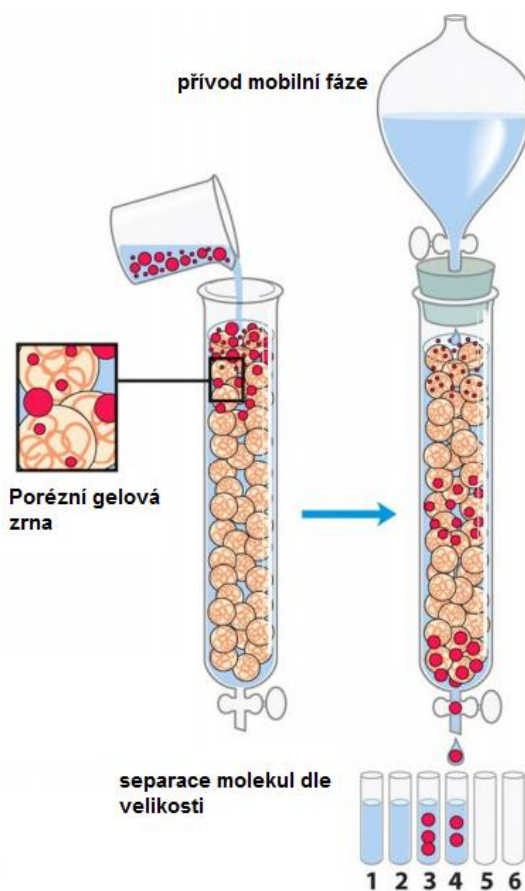
Gelová permeační chromatografie (Gel Permeation Chromatography - GPC neboli Size Exclusion Chromatography - SEC) je druh kolonové kapalinové chromatografie. Její použití je široké, ale největší uplatnění nachází při stanovení molekulové hmotnosti, distribuce molekulové hmotnosti a analýze směsí oligomerních sloučenin u syntetických polymerů i biopolymerů. Oproti rozdělovací chromatografii a absorpční chromatografii je separace molekul pomocí GPC ovlivněna pouze jejich velikostí. Chemické vlastnosti separovaných látek jsou směrodatné pouze pro volbu systému, ve kterém bude separace probíhat. Jedná se o volbu hydrofilního nebo hydrofobního gelu a s tím související volbu činidla. [18]

Pomocí GPC je možné oddělit jakékoliv molekuly lišící se svou velikostí. Podmínkou je dobrá rozpustnost v rozpouštědle. Jelikož GPC umožňuje separaci velkého množství látek od nízkomolekulárních po vysokomolekulární, jejichž molární hmotnost se pohybuje v rozmezí (2^{10} až 7^{10}) g/mol, nemá velikost molekul vliv. [18]

Průběh eluce probíhá tak, že nejprve kolonu opouštějí největší molekuly, až následně kolonu opouštějí molekuly s nižší molekulovou hmotností. Nejmenší molekuly musí vykonat nejdelší cestu kolonou, a tím mají i největší hodnotu elučního objemu (*Eluční objem* (V_R) [ml] je objem mobilní fáze prošlý kolonou za dobu (t_R) při objemovém průtoku mobilní fáze (F_M) [ml/min]). [18]

Tento separační proces lze nejlépe demonstrovat ve třech fázích průchodu separovaných složek kolonou (viz obr. 2.6). Nejmenší molekuly jsou schopné difundovat do vnitřního prostoru gelu, což způsobí nejdelší zadržení molekul v koloně. Na rozdíl od středně velkých molekul, které jsou schopny difundovat pouze do povrchových vrstev pórů gelu a nemohou se dostat až do jeho jádra. Velké molekuly, které mají rozměry větší než rozměry pórů, jsou z gelové náplně vyloučeny. Jsou schopny se pohybovat pouze v prostoru mezi zrny a procházejí kolonou bez zadržení. Tyto molekuly mají molekulovou

hmotnost větší, než je tzv. vylučovací mez ($M_{r, \min}$). Jelikož mobilní fáze volně proudí pouze v prostoru mezi zrny, je pořadí eluce při GPC od největších molekul po nejmenší. [18]



Obr. 2.6 Princip separace látek gelovou permeační chromatografií [18]

2.3.2 Stanovení tokových vlastností polymerů

Tokové vlastnosti polymeru jsou ovlivňovány několika faktory. Nejvýznamnějšími jsou chemická a molekulová struktura polymeru. Při stejném typu zejména molekulová hmotnost. Stanovením viskozity taveniny lze tedy nepřímo hodnotit degradaci polymeru. Vzhledem ke skutečnosti, že tavenina polymeru je pseudoplastická, je výhodnější a snazší namísto viskozity (odpor proti tečení) stanovovat (hodnotit) tekutost taveniny. V technické praxi se pro tyto účely dá velmi vhodně aplikovat metoda stanovení indexu toku taveniny.

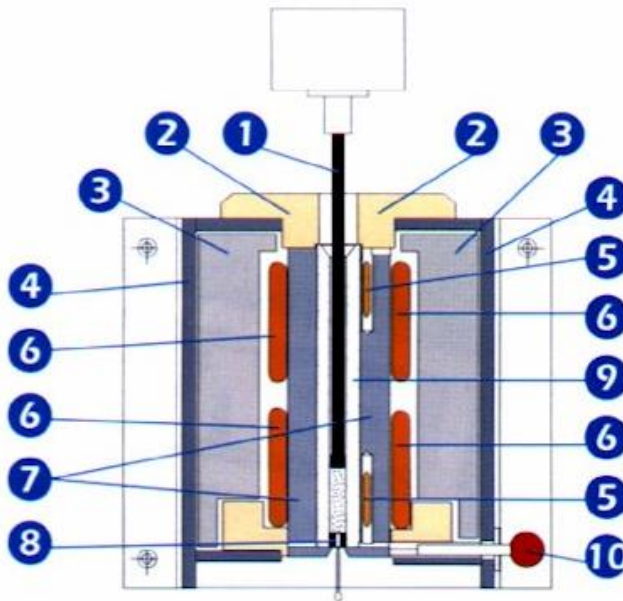
Index toku taveniny neboli melt flow index (dále jen MFI) je normalizovanou technologickou zkouškou pro určení tokových vlastností termoplastu. Zkouška se provádí na kapilárním plastometru (viz obr. 2.7). Pomocí MFI je možné nepřímo zjistit viskozitu roztaveného polymeru. Výsledek zkoušky je výrazně ovlivněn molekulovou strukturou, zejména polymeračním stupněm resp. molekulovou hmotností.



Obr. 2.7 Kapilární plastometru MeltFlow Index Tester Model 6932

Principem metody je měření hmotnosti nebo objemu polymerní taveniny zatěžované pístem se závažím, která proteče normalizovanou tryskou za 10 min a za definovaných podmínek teploty a tlaku (viz obr. 2.8). Čím větší je hodnota indexu toku taveniny u stejného typu polymeru, tím nižší je jeho viskozita i průměrná molekulová hmotnost. Polymery s vyšší molekulovou hmotností budou mít za stejných podmínek MFI nižší. Index toku taveniny se vyjadřuje v gramech za deset minut (g/10 min) a označuje se symbolem MFR (melt flow rate) nebo v centimetrech krychlových za deset minut ($\text{cm}^3/10 \text{ min}$) s označením MVR (melt volume rate). Způsob stanovení hmotnostního a objemového indexu toku taveniny ze závislosti dráhy, kterou urazí píst při vytlačování taveniny, doby po kterou se píst pohybuje a případně hmotnosti vytlačené taveniny, je podrobně popsán v mezinárodní standardu ČSN EN ISO 1133-1. [19]

V průmyslové praxi se ve výrobních závodech používají uvedené metody na vstupní kontrole ke sledování případného kolísání v molekulové hmotnosti polymeru dodávaného z chemických závodů. Na jejím základě lze rychlým měřením zhodnotit kvalitu vstupního materiálu a eliminovat tak výrobu neshodných dílů. Metody lze však užít i pro kontrolu vlastního výrobního procesu, resp. pro sledování nežádoucích vlivů vysokých teplot zpracování a smykového namáhání na molekulovou strukturu výrobku.



- 1) kalibrovaný píst
- 2) izolační desky
- 3) izolační materiál
- 4) vnější pouzdro (o tloušťce 2mm)
- 5) nezávislé teploměry
- 6) nezávisle řízené ohříváče
- 7) pevný hliníkový chladič
- 8) kalibrovaná tryska
- 9) kalibrovaný válec
- 10) uvolňovač trysky

Obr. 2.8 Řez pecí zařízení plastometru MeltFlow Index Tester Model 6932 [20]

2.3.3 Termická analýza

Termickou analýzou se rozumí zjišťování změn složení a vlastností studovaného vzorku při tepelném zatížení. Studované systémy jsou různé látky, popřípadě jejich směsi, které jsou nejčastěji pevné. Během tepelného zatížení vzorku dochází ke vzniku nebo změně intenzity procesů: například chemické reakci, rozkladu polymeru, dehydrataci nebo fázovým přeměnám, které jsou někdy doprovázeny změnou objemu, hmotnosti nebo změnou vodivosti. Podle toho, jaká vlastnost se mění, je termická analýza pojmenovaná (viz tab. 2.4). [21]

Tab. 2.4 Metody termické analýzy [21]

Metoda	Označení	Sledovaná vlastnost
Termogravimetrická analýza	TGA	hmotnost - měří se hmotnost vzorku v závislosti na teplotě
Diferenční termická analýza	DTA	rozdíl teplot - měří se rozdíl teplot mezi vzorkem a standardem při ohřevu nebo při chladnutí
Diferenciální snímací kalorimetrie	DSC	entalpie a tepelný tok - měří se tepelný tok dodávaný do referenční látky, tak aby teplotní rozdíl mezi vzorkem a standardem byl nulový
Termomechanická analýza	TMA	rozměr a mechanické vlastnosti - sleduje se deformace vzorku při zatížení v závislosti na teplotě
Termooptometrie	TOA	optické vlastnosti - měří se např. celkové světlo nebo světlo určité vlnové délky, luminiscence
Termoakustická analýza	-	akustické vlastnosti - sledují se charakteristiky zvukových vln po jejich průchodu vzorkem

Tepelné zatížení vzorku probíhá dle programu a rozlišuje se na dva typy. Jedná se o statické zatížení, při kterém je teplota v závislosti na čase konstantní a dynamické zatížení, kde probíhá ohřev či ochlazování. Skoro všechny metody termické analýzy zkoumají vlastnosti systému jako dynamickou funkci teploty. Nejdůležitějším jevem pro tyto metody je změna entalpie (ΔH). Všechny fyzikální a chemické změny lze popsat Gibbsovou volnou energií (ΔG), která je dána vztahem (1):

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{abs}} \cdot \Delta S \quad (1)$$

kde: ΔG ...změna Gibbsovy volné energie [J/g],

ΔH ...změna entalpie [J/g],

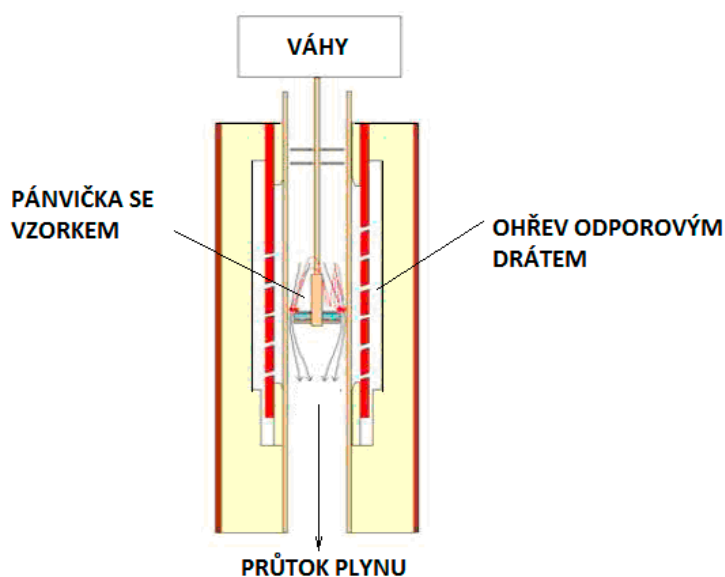
T_{abs} ...absolutní teplota [K],

ΔS ...změna entropie během děje [J/g.K].

Každý systém se snaží dosáhnout stavu, kdy je Gibbsova volná energie nejnižší. [21]

2.3.3.1 Termogravimetrie (TGA)

Jedná se o základní metodu termické analýzy. Při této metodě je studována změna hmotnosti v závislosti na teplotě. Výsledkem je termogravimetrická křivka, která ilustruje závislost hmotnosti na teplotě nebo čase. Z křivky je možné odečíst teploty, při kterých došlo k hmotnostním změnám (např. teplotu degradace). Z této metody vychází metoda derivační termogravimetrie, u které lze z křivky odečíst rychlost hmotnostní změny na teplotě. Tato metoda je vhodná pro případy, kde není hmotnostní změna příliš znatelná. [21, 22]



Obr. 2.9 Princip TGA [22]

Přístroje pro TGA se skládají z elektrické pece, analytických vah, nosičů vzorků, zařízení pro měření a řízení teploty a regulačního zařízení. Přístroje využívají kompenzační metodu měření hmotnosti. Vzorek je umístěn na termovahách na stejném místě po celou dobu měření. Případná změna polohy vlivem změny hmotnosti je kompenzována pohybem na druhou stranu. Vše je nejčastěji snímáno optickým senzorem. Vzorek v kelímku je umístěn na termočlánek, který snímá aktuální teplotu, (viz obr. 2.9). Kelímek je vyroben z platiny, korundu nebo oxidované keramiky (ZrO_2). [21]

Na výsledek termogravimetrické analýzy má vliv několik faktorů, které mohou ovlivnit tvar TG-křivky. Jedná se o:

- přípravu vzorků (homogenitu, napěchovanost vzorků, navážku),
- tvar a velikost kelímku,
- atmosféru, tlak a vlhkost v peci,
- teplotní režim (program).

Termogravimetrie se používá pro kvalitativní identifikace děje i kvantitativní hodnocení (odečtení velikosti příslušných změn), například sušení, tepelný rozklad, identifikace sloučenin atd. [21]

2.3.3.2 Diferenciální snímací kalorimetrie

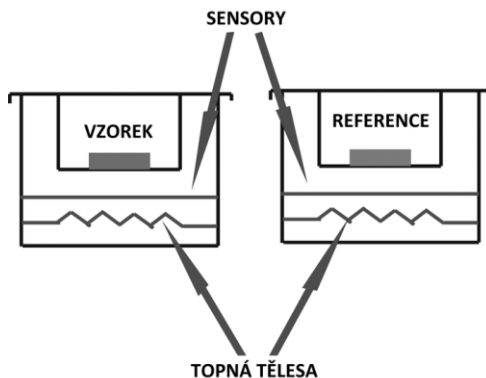
Diferenciální snímací kalorimetrie slouží k určení množství tepla, které je vzorkem absorbované nebo uvolněné při fyzikální nebo fyzikálně-chemické změně. Jedná se o entalpické změny z důvodu konstantního tlaku. Teplo se uvolňuje při tzv. exotermických dějích (entalpie se snižuje) a při endotermických dějích (entalpie se zvyšuje). Entalpická změna (ΔH) vyjadřuje změnu vnitřní energie, ke které dochází se změnou teploty (T), tedy měrnou tepelnou kapacitou (c_p). Měrná tepelná kapacita je definována jako množství energie potřebné k ohřevu 1 g vzorku o 1 °C za konstantního tlaku. [23, 24]

Rozlišovány jsou dva základní typy diferenciální snímací kalorimetrie:

- Diferenciální snímací kalorimetrie s kompenzací příkonu (power compensation DSC)

Podstatou metody je umístění referenčního vzorku a studovaného vzorku do dvou identických kalorimetrických cel (viz obr. 2.10). Pokud ve studovaném vzorku neprobíhá žádný děj (u referenčního vzorku nepředpokládáme žádné děje ve studovaném teplotním rozsahu), tak jsou oba vzorky zahřívány stejnou rychlostí. Pokud ve studovaném vzorku probíhá endotermický děj, tak jeho teplota zaostává za teplotním programem (referenčním vzorkem). Proto se zvýší přísun energie a dojde k nárůstu teploty studovaného vzorku na

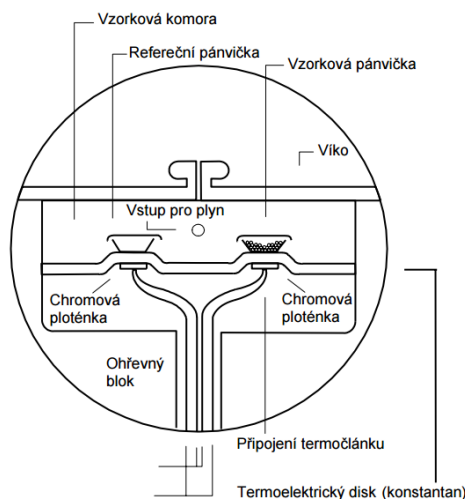
úroveň teploty vzorku referenčního. Pokud probíhá děj exotermický, znamená to, že teplota studovaného vzorku je vyšší než teplota referenčního vzorku. Opět nastává kompenzace příkonu pro udržení totožné teploty měřeného i referenčního vzorku. Toto uspořádání umožňuje velmi rychlé a citlivé změny teploty. [23]



Obr. 2.10 Diferenciální snímací kalorimetrie s kompenzací příkonu [23]

➤ Diferenciální snímací kalorimetrie s tepelným tokem (heat flux DSC)

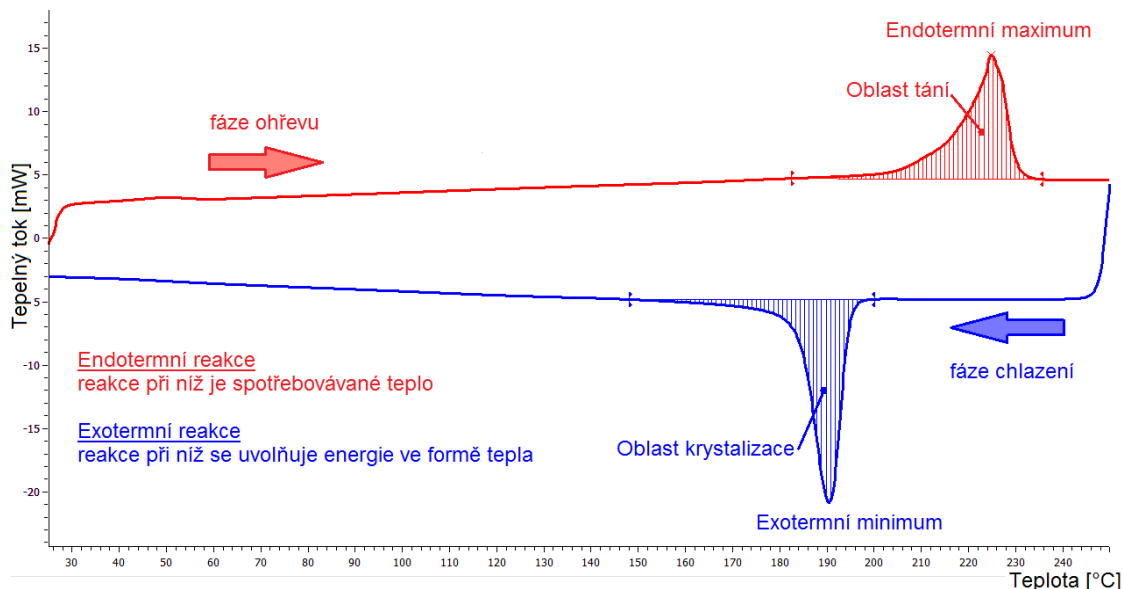
Principem této metody je umístění studovaného i referenčního vzorku do jedné kalorimetrické cely, kde jsou jednotlivé vzorky umístěny na samostatných teplotních čidlech a jsou spojeny tepelným mostem (viz obr. 2.11). Pokud dojde ke změně teploty studovaného vzorku způsobenými exotermickými či endotermickými ději, které způsobí rozdílné teploty obou vzorků, tak přístroj tento rozdíl zaznamená jako tepelný tok mezi nimi. Následně jej převede na energetický ekvivalent. Díky tomu jsou výsledky z obou typů analyzátorů analogické a vzájemně porovnatelné. [23]



Obr. 2.11 Diferenciální snímací kalorimetrie s tepelným tokem [26]

Výstupem diferenciální snímací kalorimetrie je množství energie, které se musí do systému dodat, ať už se jedná o referenční nebo studovaný vzorek. Graficky je vše

zaznamenáno ve formě DSC termogramu (viz obr. 2.12), kde je vynášena závislost tepelného toku v mW (což odpovídá mJ/s) na teplotě případně čase. Volba, zda exotermické děje jsou umístěny směrem do kladných či záporných hodnot, je na volbě řešitele. Za směrodatné teploty exotermických nebo endotermických dějů jsou považovány extrapolované počátky jednotlivých píků. [23]



Obr. 2.12 DSC termogram obecného polymeru (PP)

DSC měření se provádí v inertní atmosféře (dusík, argon, helium) nebo v oxidační atmosféře (kyslík, vzduch), který se používá pro měření a hodnocení oxidační stability a účinnosti antioxidantů pomocí oxidačního indexu. Pro správné měření a vyhodnocení dat je třeba uvažovat faktory ovlivňující měření, např. hmotnost vzorku, příprava vzorku, rychlost ohřevu, typ plynu a jeho průtokovou rychlost nebo druh referenčního materiálu. Nejčastějším používaným referenčním materiálem je prázdná pánvička. U DSC analýzy je citlivost jednotlivých fázových přechodů velmi ovlivněna hmotností vzorku. Tvar vzorku by měl být v co největším kontaktu s plochou pánvičky z důvodu rovnoměrného ohřevu. [24]

Uplatnění metody DSC v oblasti plastů je velmi široké a používá se pro:

- určení přechodových teplot polymeru,
- stanovení teploty krystalizace polymeru,
- hodnocení kvality dílů a procesů zpracování stanovením stupně krystalinity (pomocí entalpií tání),
- studium krystalizace molekul,
- rychlé identifikaci polymeru,
- hodnocení kopolymerů a polymerních směsí,
- ke studium nerovnovážných stavů a přeměn. [23]

Je nutné si uvědomit, že první ohřev má za následek eliminaci termické a mechanické historie a určení charakteristických vlastností materiálu. Druhým ohřevem jsou již zjištěny pouze charakteristické vlastnosti materiálu.

Teplota skelného přechodu (T_g) určuje přechod ze skelného (energeticky elastického) do kaučukovitého (entropicky-elastického) stavu. Jedná se o relaxační, nikoli čistě fázový přechod. Dochází k uvolnění pohyblivých segmentů molekul, což je doprovázeno skokovým zvýšením objemu a (c_p). Je funkcí chemické struktury, míry rozvětvení, zesílení, orientace, stupně krystalinity. [24]

Teplota tání (T_m) charakterizuje přechod z pevného krystalického stavu do amorfního kapalného stavu, ale je odrazem velikosti makromolekul. Nedochozí ke změně hmotnosti vzorku, ani k chemické změně. Proces tání a tvar křivky závisí na termické a mechanické historii vzorku. Tvar odráží různou tloušťku lamel a stupeň dokonalosti krystalů. [24]

Teplotu krystalizace (T_c) charakterizuje přechod z kapalného amorfního stavu do pevného krystalického stavu. Nejdůležitější bod je určení počátku krystalizace. Rychlost chlazení a kombinace s izotermickým chlazením značně ovlivňuje strukturu polymerů. [24]

U některých typů polymerů se vyskytuje tzv. studená krystalizace. Uspořádání molekul do krystalické struktury probíhá během ohřevu materiálu. Dojde-li ke zvýšení krystalinity po dokončení výroby nebo po následném zahřátí materiálu, nazývá se tento děj dokrystalizací. Tvar a velikost krystalických oblastí velmi ovlivňuje vlastnosti polymeru (teplotní stabilitu, pevnost, rázové a deformační chování). [24]

2.3.4 Infračervená spektroskopie

Jedná se o nedestruktivní analytickou metodu, která získá informace o složení vzorku. Získává se zde vibrační energie. Vibrační energie je ovlivněna pevností chemických vazeb, molekulovou geometrií a hmotností jader. Principem metody je interakce infračerveného záření se studovaným materiálem. Přestože energie fotonu infračerveného záření není dostatečná pro rozpohybování elektronu v molekulových orbitalech, postačí ke změně vibračního stavu nebo rotačního stavu molekuly. Po uvědomění, že každá vazba či molekula vykazuje jiné chování po exponování infračervenému záření, je možné rozpoznat složení vzorku v závislosti na vykreslení grafu vibrační energie. [27]

3 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce se zabývá možností zkoumání degradace polypropylenu pomocí metody DSC. Při řešení experimentální části bylo postupováno dle zadání:

- volba komerčně dostupných typů polypropylenu,
- vystavení vzorků zvýšeným teplotám za účelem degradace v kapilárním plastometru,
- u připravených vzorků byl ověřen vliv teploty a času na termickou degradaci polypropylenu metodou IR spektroskopie a stanovením MVR,
- analýza vzorků pomocí DSC a její použití při hodnocení termické degradace polypropylenu.

3.1 Volba materiálu

Pro experimentální výzkum možnosti studia termické degradace polypropylenu byly vybrány dva dostupné komerční typy homopolymerů polypropylenu Mosten MA 350 a Mosten TB 002 od výrobce UNIPETROL, a.s.. Označení materiálu je vysvětleno v tab. 3.1. Vybrané druhy polypropylenů byly zvoleny na základě rozdílné molekulové hmotnosti (viz obr. 3.1 a tab. 3.2) a indexu toku taveniny (viz tab. 3.3).

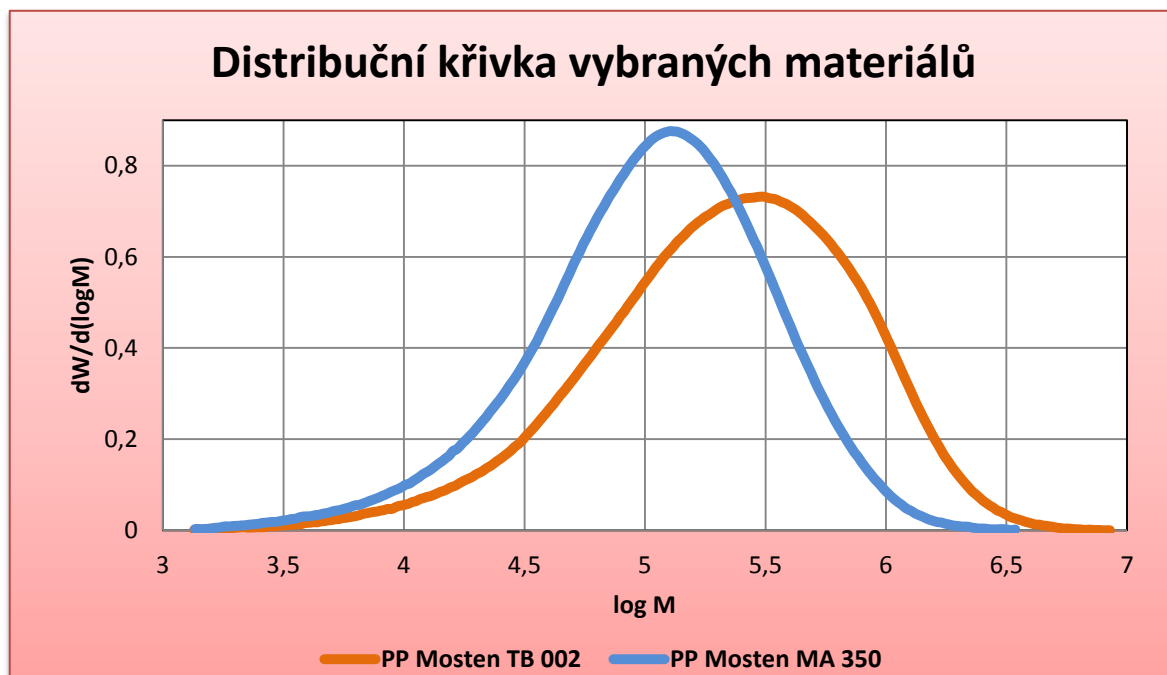
Tab. 3.1 Systém značení PP Mosten [28]

Hlavní aplikace		Stabilizace		Typ materiálu		Střední hodnota MFR (g/10 min)	
E	Vytlačování	A	Antistatická	0	Homopolymer	01	do 1 g/10 min
F	Fólie	B	Základní	1	Homopolymer	02	2 g/10 min
G	Víceúčelové	C	Pro vytlačování plochých fólií na chladicí válec	2	Homopolymer	03	3 g/10 min
M	Vstřikování	H	Tepelná	3	Homopolymer	09	9 g/10 min
N	Netkané textilie	K	Kombinovaná	4	Homopolymer	30	30 g/10 min
T	Pásky	L	UV	5	Blokový kopolymer	50	50 g/10 min

U zvolených materiálů byla zjištěna distribuční křivka molekulové hmotnosti metodou gelové permeační chromatografie a z ní byla stanovena číselná střední molekulová hmotnost (M_n), hmotnostní střední molekulová hmotnost (M_w) a stupeň polydisperzity (M_w/M_n). Potřebná data byla poskytnuta společností UNIPETROL, a.s.. Rozdílné molekulové hmotnosti jsou znázorněny v tab. 3.2.

Tab. 3.2 Molekulová hmotnost vybraných polypropylenů včetně stupně polydisperzity

Vzorek	Mn	Mw	Mw/Mn
Mosten MA 350	51,1	183	3,6
Mosten TB 002	83,3	407	4,9



Obr. 3.1 Distribuční křivky molekulové hmotnosti pro vybrané polypropyleny

Tab. 3.3 Typické vlastnosti vybraných polypropylenů [29] [30]

Typické vlastnosti				
	Mosten MA 350	Mosten TB 002	Jednotky	Předpis
Index toku taveniny (230/2,16)	50	2	[g/10 min]	ISO 1133
Mez pevnosti	34	35	[MPa]	ISO 527
Poměrné prodloužení při přetržení	150	100	[%]	ISO 527
Modul pružnosti v ohybu	1450	1700	[MPa]	ISO 178
Vrubová houževnatost Charpy (23 ° C)	2	6	[kJ/m ²]	ISO 179-1
Teplota měknutí dle Vicata	154	156	[°C]	ISO 306



Polypropylen Mosten MA 350

Polypropylen Mosten MA 350 (viz obr. 3.2) je homopolymer s vysokou teplotou taveniny a s úzkou distribucí molekulových hmotností, který je určen pro vstřikování. Obsahuje antistatické stabilizátory. Nabízí dobrou zpracovatelnost a vysoký lesk finálních výrobků. Zejména je vhodný pro vstřikování tenkostěnných výrobků a pro vstřikování do vícenásobných forem. Typickou aplikací je například výroba obalů pro potravinářský průmysl a DVD boxů. Polypropylen Mosten MA 350 splňuje hygienické požadavky na materiály a předměty určené pro styk s potravinami podle nařízení (ES) 1935/2004 Evropského parlamentu a rady, jakož i nařízení komise (EU) č. 10/2011, včetně změn a doplnění. [29]

Polypropylen Mosten TB 002

Polypropylen Mosten TB 002 (viz obr. 3.3) je homopolymer se základní stabilizací, určený pro výrobu mono osově orientovaných pásků a vláken pro následné zpracování v textilním průmyslu. Typickou aplikací je zpracování textilní pásky pro tkaniny na tašky s vysokou pevností. Může být dále použit pro výrobu lan, provazů, tašek apod. Polypropylen Mosten TB002 splňuje hygienické požadavky na materiály a předměty určené pro styk s potravinami podle nařízení (ES) 1935/2004 Evropského parlamentu a rady, jakož i nařízení komise (EU) č. 10/2011, včetně změn a doplnění. [30]



Obr. 3.2 Granule PP Mosten MA 350



Obr. 3.3 Granule PP Mosten TB 002

3.2 Příprava vzorků - termická degradace

Vzorky polypropylenů byly vystaveny zvýšeným teplotám v různých časových intervalech za účelem možné identifikace jejich termické degradace. Degradace vybraných typů polypropylenů probíhala v kapilárním plastometru od firmy CEAST. V tab. 3.4 jsou znázorněny teploty a časy, kterým byly oba vybrané materiály vystaveny. Zvolené teploty začínají na 230 °C, což odpovídá průměrným zpracovatelským teplotám polypropylenů a jsou dle možností vystavovány až do teploty 360 °C (resp. 380 °C) v čase

5 min, 10 min a 20 min. Roztavení vzorku probíhalo za omezeného přístupu vzdušného kyslíku. V celém objemu dutiny plastometru docházelo k rovnoměrnému ohřevu. Takto tepelně ovlivněné vzorky byly následně použity pro hodnocení jejich struktury, teplotních vlastností a průběhu krystalizace metodou DSC. Během celé doby ohřevu byl píst, kterým byl vzorek stlačován, zatížen závažím o hmotnosti 2,16 kg.

Tab. 3.4 Zvolené teploty a časy

	PP Mosten MA 350	PP Mosten TB 002
230 °C	5 min	5 min
	10 min	10 min
	20 min	20 min
250 °C	5 min	5 min
	10 min	10 min
	20 min	20 min
280 °C	5 min	5 min
	10 min	10 min
	20 min	20 min
300 °C	5 min	5 min
	10 min	10 min
	20 min	20 min
320 °C	5 min	5 min
	10 min	10 min
	20 min	20 min
360 °C	5 min	5 min
	10 min	10 min
380 °C	-	5 min

3.3 Ověření termické degradace polypropylenu stanovením MVR

K hodnocení vlivu teploty a času na termickou degradaci polypropylenů byla použita metoda stanovení objemového indexu toku taveniny MVR (melt volume flow rate) v souladu s předpisem ČSN EN ISO 1133-1. V technické praxi bylo ověřeno, že dojde-li v důsledku termické degradace polymeru ke snížení jeho molekulové hmotnosti, dojde ke zvýšení jeho tekutosti. Obecný princip metody je popsán v kap. 2.3.2. Měření probíhalo na kapilárním plastometru CAEST 6932.000. Hodnoty MVR byly stanoveny v souladu s rovnicí (2).

$$MVR_{(T,m_{nom})} = \frac{A \cdot 600.l}{t} = \frac{427.l}{t} \quad (2)$$

MVR ...objemový index toku taveniny [cm³/10 min],

T ...zkušební teplota taveniny [°C],

- m_{nom} ...nominální zatížení [kg],
A ...průměrný průřez pístu a válce [cm^2] ($=0,711 \text{ cm}^2$),
600 ...faktor pro převod jednotek g/s na g/10 min,
l ...stanovená vzdálenost, kterou urazí píst [cm],
t ...průměrná hodnota jednotlivých měření času [s].

3.3.1 Příprava vzorků pro měření MVR

Exponované vzorky zvýšeným teplotám (degradované vzorky) byly rozdrceny na malé kousky tak, aby se vešly do válce kapilárního plastometru (viz obr. 3.4). Jednotlivé vzorky byly označeny v závislosti na podmínkách degradace, například MA350/275/10. V uvedeném případě se jedná se o materiál PP Mosten MA 350 exponovaný (degradovaný) při teplotě 275 °C po dobu 10 min.



Obr. 3.4 Připravený vzorek pro stanovení MVR

3.3.2 Postup měření indexu toku taveniny

Před začátkem měření bylo nutné válec vyhřát na teplotu 230 °C a následně ponechat na této teplotě nejméně 15 min. Poté byla provedena kalibrace přístroje pomocí kalibračního válečku. Po kalibraci mohlo nastat samotné měření. Materiál byl dávkován do válce a upěchován pěchovací tyčkou, aby bylo zabráněno přítomnosti atmosférického kyslíku. Předehřev probíhal při zatížení 2,16 kg po dobu 5 min. Po uplynutí doby předehřevu, byla otevřena tryska a měřený plast se nechal volně vytéct. Přístroj zaznamenal čas, po který se píst pohyboval po předem stanovené dráze a z naměřených výsledků byl stanoven objemový index toku taveniny, dle rovnice (2). Všechna měření byla prováděna shodně za podmínek uvedených v tab. 3.5.

Tab. 3.5 Podmínky měření objemového indexu toku taveniny MVR

Podmínky měření objemového indexu toku taveniny MVR		
Zkušební teplota	230	[°C]
Zatížení při předeřevu	2,16	[kg]
Doba předeřevu	300	[s]
Zatížení při měření	2,16	[kg]
Měřená vzdálenost	30	[mm]
Počet měření v dané dávce	10	[-]

Naměřené hodnoty objemového indexu toku taveniny včetně jejich procentuálního nárůstu (vzhledem k počátečnímu vzorku 230 °C/5 min) jsou pro oba zkoumané materiály uvedeny v tab. 3.6 a tab. 3.7. Označení vzorků udává podmínky degradace, nikoliv podmínky měření MVR. Z naměřených hodnot vyplývá vzrůstající tendence hodnoty objemového indexu toku taveniny s teplotou a dobou vystavení vzorku zvýšeným teplotám. Tato změna poukazuje na snižování molekulové hmotnosti materiálu v důsledku jeho termické degradace (s rostoucí molekulovou hmotností se snižuje viskozita taveniny, resp. zvyšuje se její tekutost).

Tab. 3.6 Hodnoty MVR pro PP Mosten MA 350 v závislosti na podmínkách přípravy (degradace)

Podmínky přípravy vzorků	MVR [cm ³ /10 min]	% nárůst MVR
230 °C/5 min	52,7 ± 0,7	-
230 °C/10 min	79,9 ± 0,9	51,7
230 °C/20 min	83,4 ± 0,7	58,3
250 °C/5 min	85,1 ± 0,8	61,5
250 °C/10 min	87,4 ± 1,1	65,8
250 °C/20 min	89,9 ± 0,9	70,7
280 °C/5 min	145,6 ± 1,7	176,2
280 °C/10 min	151,0 ± 2,0	186,5
280 °C/20 min	158,9 ± 2,0	201,5
300 °C/5 min	201,4 ± 2,0	282,1
300 °C/10 min	233,4 ± 5,2	342,8
300 °C/20 min	252,1 ± 2,4	378,2
320 °C/5 min	345,7 ± 5,2	555,9
320 °C/10 min	416,0 ± 3,6	689,2
320 °C/20 min	548,7 ± 7,9	940,9
360 °C/5 min	1663,0 ± 95,0	3054,9
360 °C/10 min	3310,0 ± 77,9	6179,5

Tab. 3.7 Hodnoty MVR pro PP Mosten TB 002 v závislosti na podmínkách přípravy (degradace)

Podmínky přípravy vzorků	MVR [cm ³ /10 min]	% nárůst
230 °C/5 min	2,8 ± 0,0	-
230 °C/10 min	2,8 ± 0,0	-0,9
230 °C/20 min	2,9 ± 0,0	2,8
250 °C/5 min	3,0 ± 0,0	3,6
250 °C/10 min	2,9 ± 0,0	0,9
250 °C/20 min	3,0 ± 0,1	5,2
280 °C/5 min	5,6 ± 0,3	95,9
280 °C/10 min	6,1 ± 0,8	115,1
280 °C/20 min	5,3 ± 0,3	84,3
300 °C/5 min	7,4 ± 0,6	159,6
300 °C/10 min	7,1 ± 0,4	147,9
300 °C/20 min	7,3 ± 0,2	156,6
320 °C/5 min	13,9 ± 1,3	386,8
320 °C/10 min	12,1 ± 0,2	325,3
320 °C/20 min	22,0 ± 1,0	672,0
360 °C/5 min	156,1 ± 2,7	5380,0
360 °C/10 min	717,8 ± 9,8	25104,2
360 °C/20 min	nebylo možné stanovit	-
380 °C/5 min	1581,3 ± 33,1	55422,7

U materiálu PP Mosten MA 350, který má molekulovou hmotnost nižší, dochází k výraznějšímu nárůstu MVR již při nižší teplotě oproti PP Mosten TB 002. Grafické znázornění a podrobnější hodnocení výsledků je v kap. 4.1.

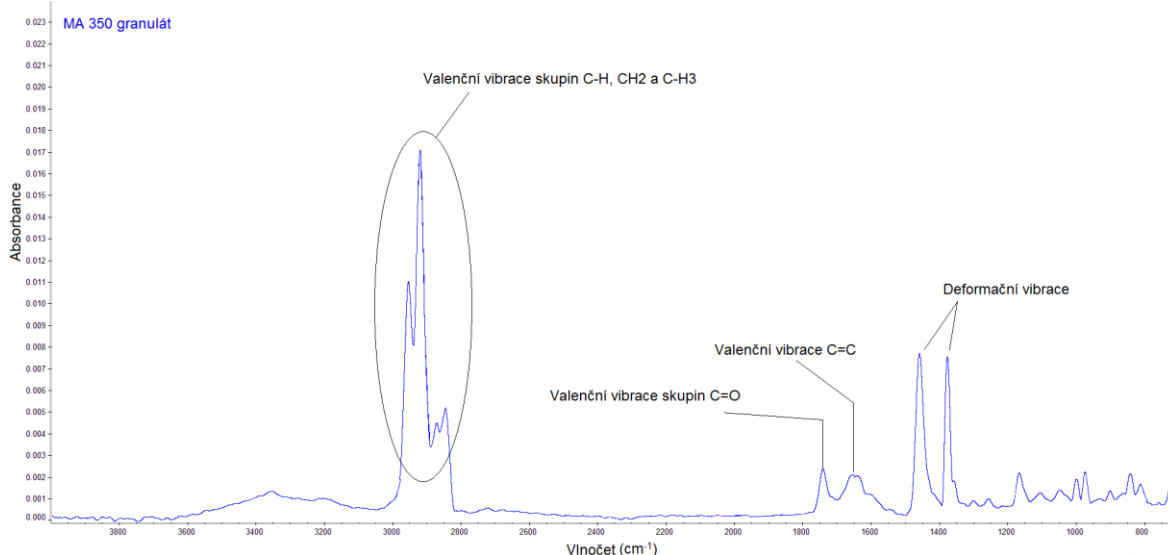
3.4 Ověření termické degradace metodou FTIR

Další metodou, která byla použita pro ověření termické degradace polypropylenů, byla infračervená spektroskopie. Měření probíhalo odrazovou technikou na přístroji Nicolet iZ10 (viz obr. 3.5), pomocí metody vícenásobné zeslabené totální (úplné) reflexe záření na fázovém rozhraní vzorku s krystalem germania. Měření bylo provedeno ve spektrálním rozsahu vlnočtů (4000 až 700) cm⁻¹, s 8 skeny, rozlišením 4,0 cm⁻¹ a ATR korekcí. Infračervené spektrum na příkladu granulátu PP Mosten MA 350, resp. grafické zobrazení energie vyjádřené v jednotkách absorbance (definované jako dekadický logaritmus) v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření (vlnočtu) je uvedeno na obr. 3.6. Vzájemné porovnání infračervených spekter na příkladu polypropylenu Mosten MA 350 je v závislosti na teplotě expozice (podmínkách termické degradace) součástí

diskuse dosažených výsledků, viz kap. 4.2. Získaná data bylo nutné korigovat s atmosférou a normalizovat na stejnou intenzitu.



Obr. 3.5 Přístroj Nicolet iZ10 [31]



Obr. 3.6 Ukázka infračerveného spektra pro PP Mosten MA 350

3.5 Studium termické degradace metodou diferenciální snímací kalorimetrie

Analýza vzorků metodou diferenciální snímací kalorimetrie probíhala na přístroji Mettler Toledo DSC 1/700 (viz obr. 3.7) s chladicím agregátem. Přístroj byl vybaven tlakovou lahví dusíku, která byla opatřena regulačním ventilem umožňující regulaci průtoku inertního plynu kolem měřící cely kalorimetru. Přístroj Mettler Toledo DSC 1/700 pracuje v rozsahu teplot od $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cela kalorimetru je osazena FRS 5 senzorem s 56 termočlánky umístěnými v jedné vrstvě. Kruhové rozložení termočlánků pod pánvičkou zajišťuje rovnoměrný ohřev bez nutnosti matematické korekce dat. Během

DSC analýzy byly studovány fázové přeměny materiálu, související s krystalizací taveniny a tavením materiálu.



Obr. 3.7 DSC kalorimetr Mettler Toledo DSC 1/700 [32]

3.5.1 Příprava vzorků pro DSC analýzu

Pro metodu DSC byla z připravených, tepelně ovlivněných vzorků odebrána část o malé hmotnosti ($10,4 \pm 0,4$) mg, pro zaručení přesnosti měření (viz obr. 3.8). Odebrané vzorky byly váženy na laboratorní analytické váze Mettler Toledo XSE 105 Dual Range s přesností 0,01 mg (viz obr. 3.9) a následně vloženy a zalisovány do hliníkových pánviček s rovným dnem (viz obr. 3.10). Označení vzorků bylo provedeno opět v závislosti na podmínkách degradace, tzn. teplotě a času (např. 230/5, tj. $T = 230$ °C, $t = 5$ min).



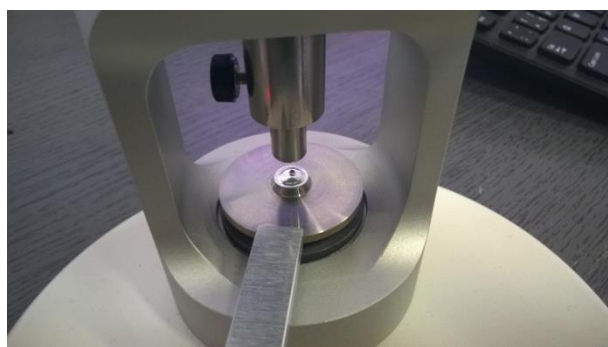
Obr. 3.8 Navážení vzorků



Obr. 3.9 Váha Mettler Toledo XSE 105 DualRange [33]



a)



b)



c)

Obr. 3.10 Postup přípravy vzorku pro DSC analýzu

a) hliníková pánvička s víčkem, b) zalisování vzorku, c) umístění do kalorimetrické cely

3.5.2 Měření a princip vyhodnocení DSC křivek

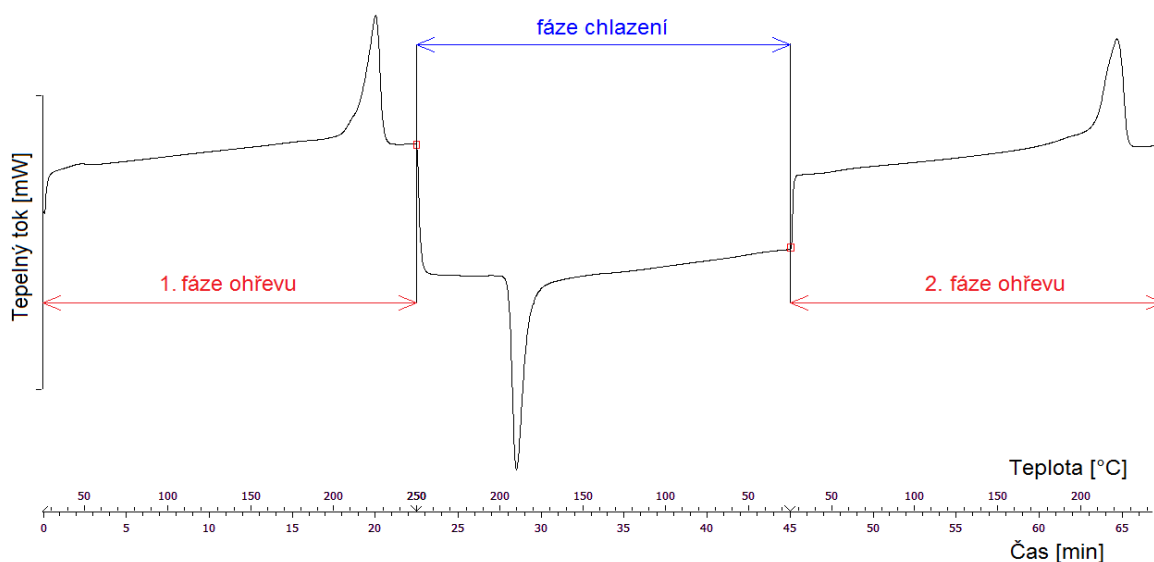
Zalisované zkušební vzorky byly umístěny do zásobníku podavače zařízení Mettler Toledo DSC 1/700, odkud byly postupně pomocí podavače zakládány do měřící cely. Zkušební vzorky byly postupně zahřívány a chlazeny společně s referencí (teplotně inertním standardem) dle nastaveného teplotního programu (viz tab. 3.8) tak, aby jejich teplota stoupala, resp. po roztavení klesala konstantní rychlostí. Teplotně inertním standardem byl vzduch, resp. prázdná hliníková pánvička. Po uzavření cely byl zajištěn

přívod plynného dusíku z tlakové lahve pomocí regulačního ventilu, který cirkuloval kolem měřící cely, čímž se zamezilo oxidativní degradaci polypropylenu.

Tab. 3.8 Teplotní program DSC měření

Teplotní program		
Počáteční teplota ohřevu	25	[°C]
Konečná teplota ohřevu	200	[°C]
Rychlost ohřevu	10	[°C/min]
Izotermní ohřev při 200 °C	1	[min]
Počáteční teplota ochlazování	200	[°C]
Konečná teplota ochlazování	25	[°C]
Rychlost ochlazování	10	[°C/min]
Ochranná atmosféra - dusík	50	[ml/min]

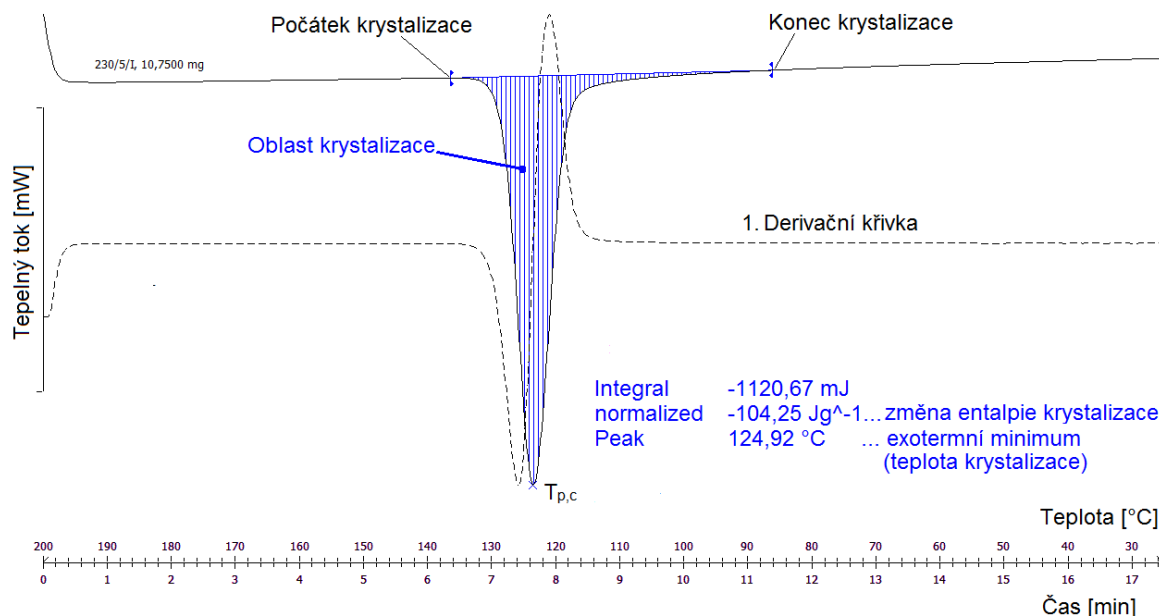
Studované vzorky byly v souladu s předpisem ČSN EN ISO 11357 vystaveny dvěma fázím ohřevu. První fáze ohřevu (do roztavení materiálu) měla za cíl odstranit tepelnou historii materiálu při procesu vytlačování z plastometru. Druhá fáze ohřevu (po ochlazení taveniny vzorku) umožnila skutečnou charakterizaci materiálu, včetně jeho strukturního stavu. Výsledkem měření je tzv. DSC termogram, tedy teplotní, popřípadě časová závislost difference tepelných příkonů mezi zkoumaným vzorkem a standardem, zaznamenaný programem STARe Evaluation Software (viz obr. 3.11).



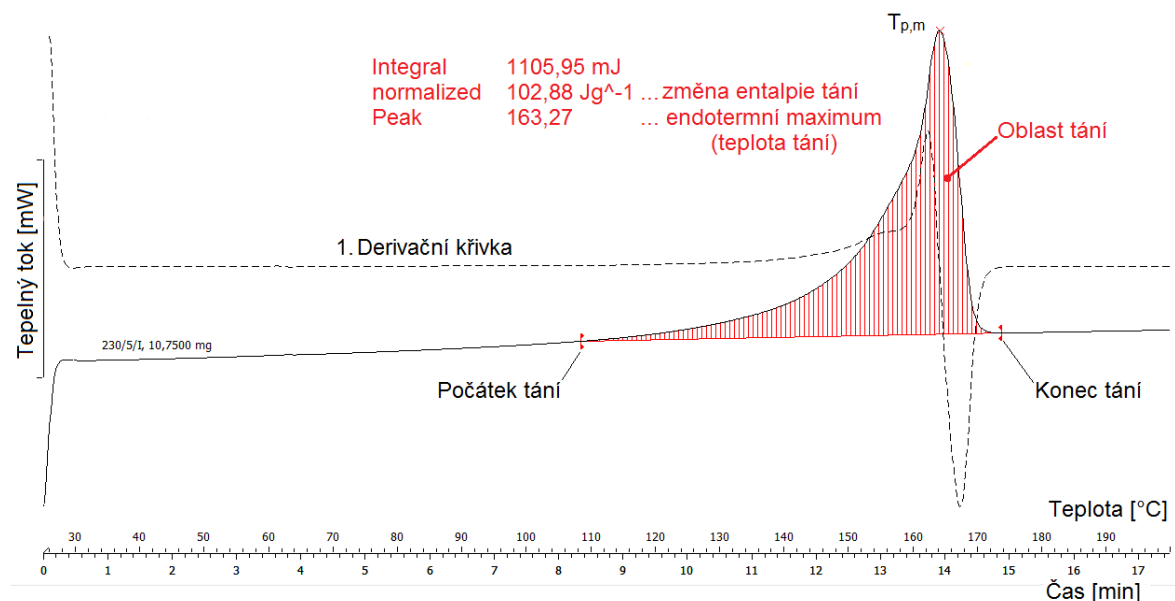
Obr. 3.11 Obecný DSC termogram pro polypropylen: dvě fáze ohřevu

Z DSC termogramu byly zvláště vyhodnocovány fáze chlazení (viz obr. 3.12) a ohřevu (viz obr. 3.13). Nejprve byla vykreslena první derivace DSC křivky, která detekuje změny měřeného signálu, tedy i fázových přeměn materiálu. Z DSC termogramu

ve fázi ohřevu a chlazení byla stanovena teplota krystalizace ($T_{p,c}$), viz obr. 3.12, odpovídající vrcholu maxima exotermní přeměny a teplota tání ($T_{p,m}$), viz obr. 3.13, která je definována jako teplota, při níž je v rovnováze poslední krystal a tavenina (tomu odpovídá teplota vrcholu maxima endotermní přeměny).



Obr. 3.12 DSC termogram polypropylenu Mosten MA 350 - fáze chlazení



Obr. 3.13 DSC termogram polypropylenu Mosten MA 350 - fáze ohřevu

Pomocí první derivace DSC křivky byly nalezeny inflexní body počátku a konce fázových přeměn. Integrací křivky píku fázové přeměny, ohraničené inflexními body jejího počátku a konce, viz rovnice (3), se stanovila změna entalpie fázové přeměny, resp. změna entalpie krystalizace (ΔH_c), viz obr. 3.12 a změna entalpie tání (ΔH_m), viz obr. 3.13, jejíž velikost je přímo úměrná obsahu krystalické fáze ve struktuře polypropylenu.

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_1} \Delta c_p dT \quad (3)$$

ΔH ...změna entalpie vzorku [J/g],

Δc_p ...změna měrné tepelné kapacity při konstantním tlaku [mW],

T_0 ...počáteční teplota fázové přeměny [°C],

T_1 ...konečná teplota fázové přeměny [°C].

Pro každé podmínky degradace (v závislosti na teplotě a čase) byly analyzovány vždy dva vzorky. Výsledné průměrné hodnoty změny entalpických přeměn (z fáze ohřevu a chlazení vzorku), teploty krystalizace a teploty tání jsou zaznamenány v tab. 3.9 a v tab. 3.10 pro materiál PP Mosten MA 350, resp. v tab. 3.11 a v tab. 3.12 pro materiál PP Mosten TB 002.

Tab. 3.9 Hodnoty změny entalpie krystalizace (ΔH_c) a teploty krystalizace ($T_{p,c}$) pro PP Mosten MA 350 v závislosti na podmínkách degradace

Materiál: PP Mosten MA 350 - fáze krystalizace		
	ΔH_c [J/g]	$T_{p,c}$ [°C]
230 °C/5 min	- (103,8 ± 0,4)	124,6 ± 0,3
230 °C/10 min	- (103,3 ± 0,6)	124,2 ± 0,1
230 °C/20 min	- (101,7 ± 0,2)	124,1 ± 0,0
250 °C/5 min	- (102,0 ± 0,3)	124,0 ± 0,3
250 °C/10 min	- (100,0 ± 0,3)	123,9 ± 0,1
250 °C/20 min	- (102,4 ± 0,5)	123,4 ± 0,4
280 °C/5 min	- (101,9 ± 2,3)	124,4 ± 0,1
280 °C/10 min	- (100,0 ± 0,6)	123,7 ± 0,1
280 °C/20 min	- (99,0 ± 0,5)	123,4 ± 0,1
300 °C/5 min	- (100,1 ± 0,6)	123,7 ± 0,0
300 °C/10 min	- (99,2 ± 0,7)	123,7 ± 0,2
300 °C/20 min	- (101,3 ± 0,5)	123,2 ± 0,1
320 °C/5 min	- (94,7 ± 0,3)	123,4 ± 0,2
320 °C/10 min	- (96,1 ± 0,6)	123,2 ± 0,1
320 °C/20 min	- (96,9 ± 2,2)	122,6 ± 0,2
360 °C/5 min	- (94,8 ± 1,2)	122,8 ± 0,0
360 °C/10 min	- (91,0 ± 0,2)	120,0 ± 0,2

Tab. 3.10 Hodnoty změny entalpie tání (ΔH_m) a teploty tání ($T_{p,m}$) pro PP Mosten MA 350 v závislosti na podmínkách degradace

Materiál: PP Mosten MA 350 - fáze tání		
	ΔH_m [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]
230 °C/5 min	102,2 ± 0,6	163,7 ± 0,5
230 °C/10 min	101,2 ± 0,6	163,4 ± 0,3
230 °C/20 min	98,9 ± 0,2	163,8 ± 0,2
250 °C/5 min	100,3 ± 0,2	163,6 ± 0,4
250 °C/10 min	98,1 ± 0,1	164,5 ± 0,2
250 °C/20 min	101,8 ± 0,4	163,0 ± 0,1
280 °C/5 min	99,9 ± 0,3	162,5 ± 0,2
280 °C/10 min	97,4 ± 0,3	162,5 ± 0,0
280 °C/20 min	97,2 ± 1,2	162,2 ± 0,2
300 °C/5 min	97,6 ± 0,1	162,3 ± 0,3
300 °C/10 min	97,0 ± 0,5	161,9 ± 0,1
300 °C/20 min	100,4 ± 0,1	162,1 ± 0,0
320 °C/5 min	96,2 ± 1,4	161,4 ± 0,1
320 °C/10 min	95,7 ± 0,4	161,4 ± 0,2
320 °C/20 min	95,2 ± 3,3	160,7 ± 0,0
360 °C/5 min	95,3 ± 0,9	160,5 ± 0,3
360 °C/10 min	93,3 ± 0,2	158,1 ± 0,1

Z tab. 3.9 a tab. 3.10 je pro PP Mosten MA 350 patrné, že při jednotlivých teplotách nemá doba degradace výrazný vliv na změnu entalpie ani velikost píku, a to ani ve fázi chlazení, ani ve fázi ohřevu. Změna směrodatné odchylky entalpie je max. 3,3 J/g a u píku (teploty) nepřesáhne hodnotu 0,5 °C. S postupnou změnou teploty degradace však dochází ke snižování teploty tání v důsledku degradace polypropylenu (snižování polymeračního stupně).

Tab. 3.11 Hodnoty změny entalpie krystalizace (ΔH_c) a teploty krystalizace ($T_{p,c}$) pro PP Mosten TB 002 v závislosti na podmínkách degradace

Materiál: PP Mosten TB 002 - fáze krystalizace		
	ΔH_c [J/g]	$T_{p,c}$ [°C]
230 °C/5 min	$-(92,8 \pm 2,5)$	$116,0 \pm 0,2$
230 °C/10 min	$-(92,9 \pm 3,7)$	$115,7 \pm 0,9$
230 °C/20 min	$-(95,7 \pm 0,7)$	$116,2 \pm 0,0$
250 °C/5 min	$-(97,2 \pm 0,4)$	$116,4 \pm 0,2$
250 °C/10 min	$-(98,2 \pm 0,4)$	$116,3 \pm 0,0$
250 °C/20 min	$-(97,0 \pm 1,3)$	$115,8 \pm 0,1$
280 °C/5 min	$-(98,3 \pm 0,6)$	$115,9 \pm 0,0$
280 °C/10 min	$-(96,5 \pm 0,2)$	$115,0 \pm 0,1$
280 °C/20 min	$-(95,8 \pm 0,6)$	$114,1 \pm 0,1$
300 °C/5 min	$-(97,4 \pm 0,2)$	$114,0 \pm 0,0$
300 °C/10 min	$-(96,6 \pm 0,7)$	$113,5 \pm 0,0$
300 °C/20 min	$-(94,0 \pm 1,2)$	$113,0 \pm 0,1$
320 °C/5 min	$-(94,2 \pm 2,2)$	$113,2 \pm 0,1$
320 °C/10 min	$-(94,2 \pm 0,3)$	$113,1 \pm 0,1$
320 °C/20 min	$-(95,8 \pm 0,5)$	$113,1 \pm 0,1$
360 °C/5 min	$-(92,6 \pm 0,4)$	$113,4 \pm 0,1$
360 °C/10 min	$-(95,7 \pm 0,4)$	$114,1 \pm 0,2$
380 °C/5 min	$-(95,6 \pm 1,4)$	$113,9 \pm 0,2$

Tab. 3.12 Hodnoty změny entalpie tání (ΔH_m) a teploty tání ($T_{p,m}$) pro PP Mosten TB 002 v závislosti na podmínkách degradace

Materiál: PP Mosten TB 002 - fáze tání		
	ΔH_m [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]
230 °C/5 min	92,3 ± 3,1	166,5 ± 0,6
230 °C/10 min	93,1 ± 5,0	166,7 ± 1,4
230 °C/20 min	96,0 ± 0,3	165,9 ± 0,0
250 °C/5 min	95,5 ± 0,6	165,4 ± 0,2
250 °C/10 min	97,3 ± 0,3	165,2 ± 0,1
250 °C/20 min	94,5 ± 2,0	166,0 ± 0,3
280 °C/5 min	96,4 ± 0,6	163,9 ± 0,1
280 °C/10 min	94,1 ± 0,2	164,1 ± 0,0
280 °C/20 min	92,7 ± 1,1	164,9 ± 0,1
300 °C/5 min	95,1 ± 0,6	164,2 ± 0,5
300 °C/10 min	93,6 ± 1,6	164,6 ± 0,5
300 °C/20 min	90,6 ± 2,1	164,6 ± 0,1
320 °C/5 min	91,4 ± 1,4	163,9 ± 0,0
320 °C/10 min	93,2 ± 1,3	164,0 ± 0,2
320 °C/20 min	93,3 ± 0,1	166,6 ± 1,4
360 °C/5 min	94,2 ± 0,5	160,6 ± 0,5
360 °C/10 min	93,1 ± 2,6	159,0 ± 0,3
380 °C/5 min	97,1 ± 1,9	158,1 ± 0,2

Obdobně u PP Mosten TB 002 je z tab. 3.11 a tab. 3.12 patrné, že doba degradace nemá při jednotlivých teplotách vliv na změnu entalpie ani velikost píku, a to ani ve fázi ochlazování ani ve fázi ohřevu. Změna směrodatné odchylky entalpie nepřesáhne hodnotu 5,0 J/g a u píku nepřesáhne hodnotu 1,4 °C. Se změnou teploty degradace však dochází u materiálu k poklesu teploty tání, zejména při teplotě 360 °C a 380 °C. Bližší porovnání je uvedeno v kapitole 4.3.

3.6 Studium termické degradace metodou stanovení indukční doby oxidace

Vzhledem ke skutečnosti, že metoda DSC, resp. hodnoty fázových přeměn ve fázi chlazení a ohřevu zkoumaných materiálů nedosahují výrazných změn v závislosti na použitých podmínkách degradace (výjimkou je změna teploty tání, která se však projevuje až při vyšších teplotách degradace materiálu), bylo nad rámec zadání diplomové práce

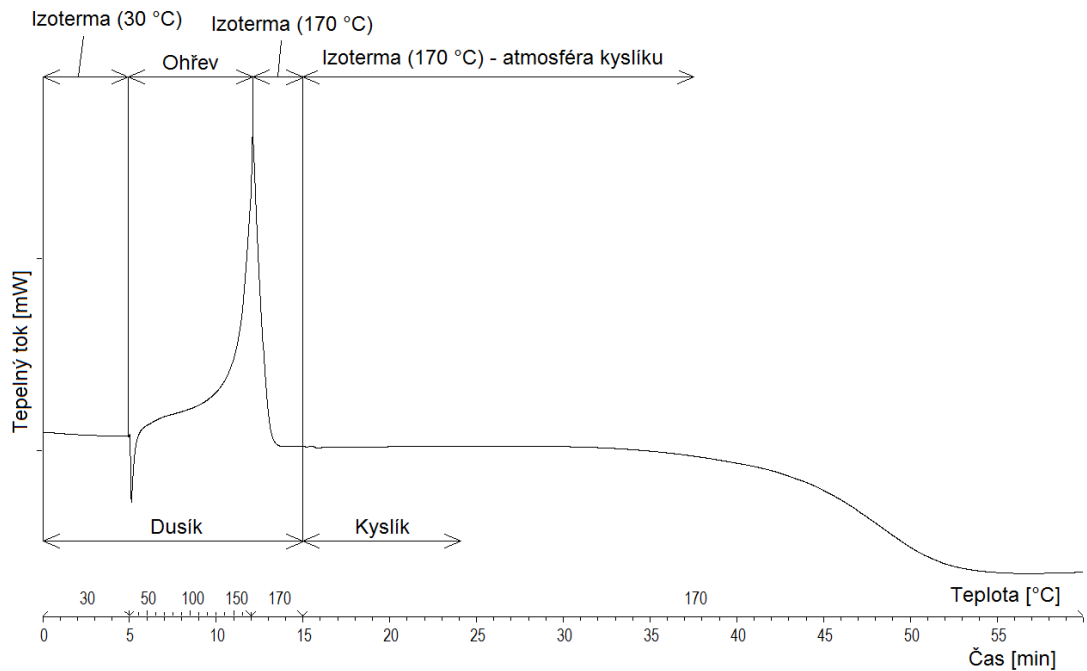
přístupeno k ověření možnosti studia termické degradace polypropylenu metodou stanovení indukční doby oxidace (OIT) izotermickou metodou v souladu s předpisem ČSN EN ISO 11357-6. Lze předpokládat, že zdegradovaný polymer s kratšími řetězci makromolekul (menší molekulovou hmotností) bude podléhat dříve oxidačním procesům. Pomocí této metody se hodnotí indukční doba oxidace, při které dojde k poklesu tepelného příkonu vlivem oxidačního rozkladu za izotermických podmínek v atmosféře kyslíku.

Stanovení indukční doby oxidace je standardní postup, který se často používá k rychlému zkoumání a posouzení oxidační stability materiálu (materiál je vystaven plynné atmosféře kyslíku). Experimentální měření bylo provedeno na DSC kalorimetru Mettler Toledo DSC1/700, a to pouze jako ukázka pro materiál polypropylen Mosten MA 350. Příprava vzorků probíhala obdobně jako pro měření metodou DSC. Hlavní rozdíl v přípravě vzorků byl, že hliníkové pánvičky s naváženým vzorkem zůstaly otevřené, to znamená, že nebyly opatřeny nalisovaným víčkem. Připravené vzorky byly stejně jako u metody DSC umístěny do zásobníku přístroje Mettler Toledo DSC 1/700, odkud byly pomocí manipulátoru zakládány do cely kalorimetru. Měřící cela byla nejprve proplachována dusíkem při teplotě 30 °C po dobu 5 min. Následně došlo k postupnému ohřevu na teplotu 170 °C (rychlostí 20 °C/min). Po dosažení požadované teploty následovala výdrž na této teplotě po dobu 3 minut a poté byl přepnut dusík na kyslík. Teplota 170 °C odpovídá teplotě, při které v souladu s ČSN EN ISO 11357-6 dojde k oxidaci mezi (10 až 60) min s ohledem na opakovatelnost stanovení OIT. Teplotní program je uveden v tab. 3.13 a grafický záznam měření tepelného toku na čase je uveden na obr. 3.14.

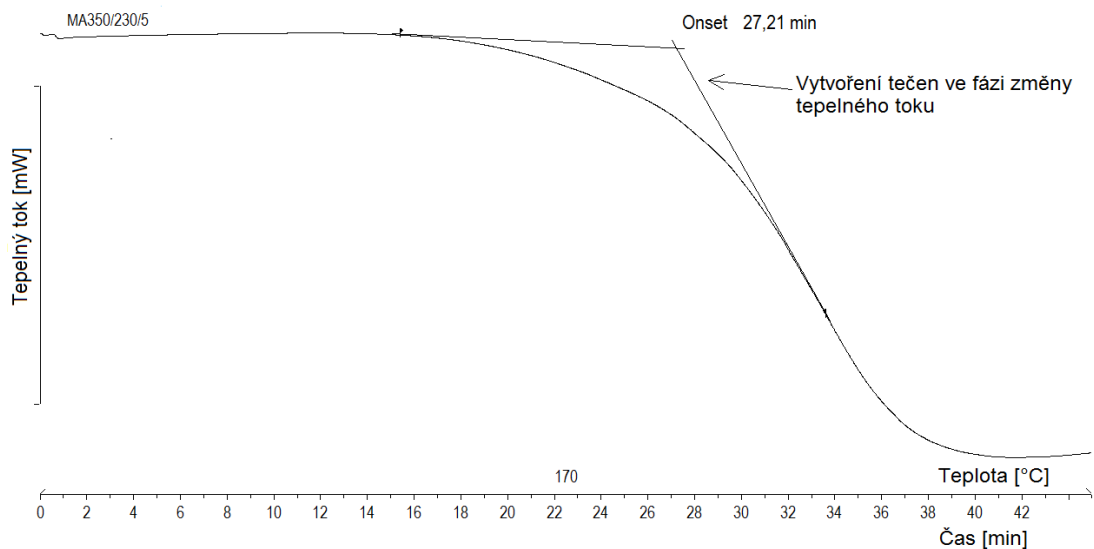
Tab. 3.13 Teplotní program měření OIT

Teplotní program měření OIT		
Doba proplachu inertním plynem	5	[min]
Počáteční teplota ohřevu	30	[°C]
Požadovaná teplota	170	[°C]
Rychlost ohřevu	20	[°C/min]
Výdrž na požadované teplotě v atmosféře N ₂	3	[min]
Inertní atmosféra	dusík	-
Oxidační atmosféra	kyslík	-
Rychlost proudění plynu	50	[ml/min]

K vyhodnocení indukční doby oxidace při izotermických podmínkách (teplotě 170 °C) byla použita ta část měřené křivky tepelného toku na čase, kdy byl vzorek izotermicky vystavován plynné atmosféře kyslíku (viz obr. 3.15). Vyhodnocení probíhalo v programu STARe Evaluation Software pomocí funkce Onset. Tato funkce umožňuje vykreslení tečen k části křivky, kde dochází k značnému poklesu tepelného toku, které slouží pro následné nalezení hledané indukční doby oxidace (viz obr. 3.15). Při sledování oxidačních reakcí je klíčová volba navážky vzorku. Z tohoto důvodu byla u všech vybraných vzorků dodržována velikost navážky v rozmezí $(11,8 \pm 0,1)$ mg.



Obr. 3.14 Záznam průběhu měření při stanovení OIT



Obr. 3.15 Ukázka vyhodnocení indukční doby oxidace

K ověření možností studia termické degradace polypropylenu metodou stanovení OIT byly vybrány vzorky PP Mosten MA 350, které byly vystavovány teplotám (230 - 360) °C v čase 5 min, viz tab. 3.14, kde jsou uvedeny i naměřené hodnoty indukční doby oxidace (OIT).

Tab. 3.14 Naměřené časy oxidace materiálu PP Mosten MA 350

Vzorek	Indukční doba oxidace [min]
230 °C/5 min	27,2
250 °C/5 min	5,6
280 °C/5 min	4,8
360 °C/5 min	4,5

Z hodnot v tabulce 3.14 je patrné, že degradované vzorky oxidují výrazně dříve. Mezi vzorky vystavenými vyšším teplotám již takový rozdíl není. Bližší hodnocení včetně grafického znázornění je v kap. 4.4.

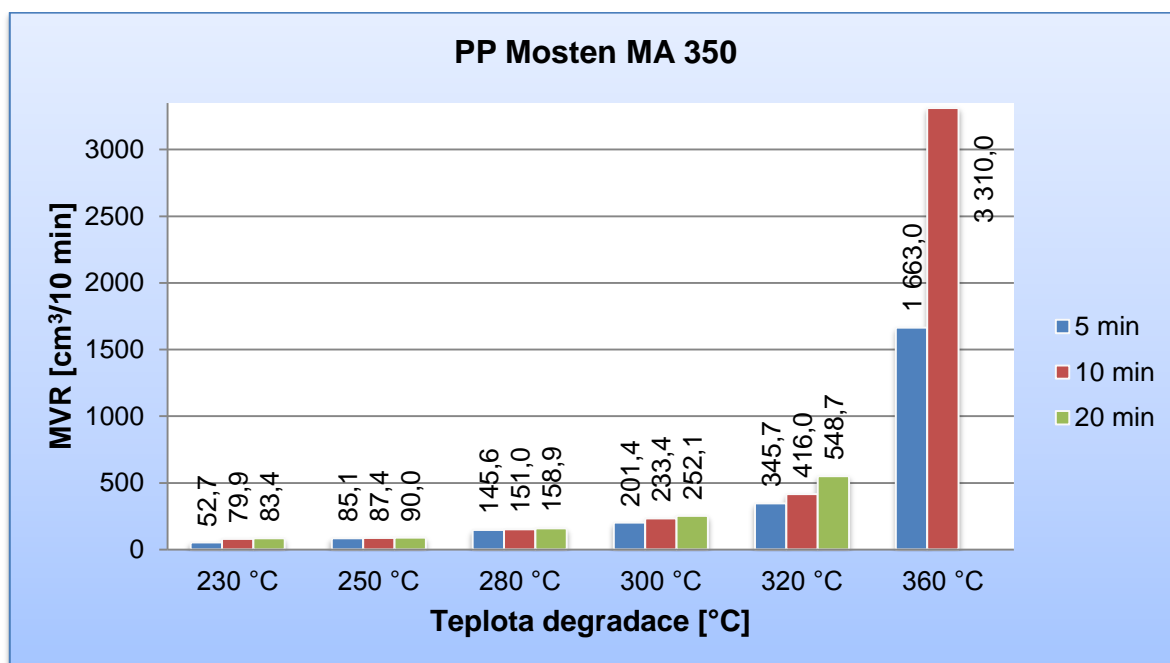
4 Diskuse výsledků

V této kapitole jsou posuzovány a diskutovány možnosti hodnocení termické degradace polypropylenu. Nejprve je shrnuto ověření průběhu termické degradace metodou stanovení objemového indexu toku taveniny (MVR) a infračervenou spektroskopií (FTIR), následně je přistoupeno k hodnocení vhodnosti užití diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). Na vybraných vzorcích je v závěru diskutována také možnost hodnocení termické degradace metodou stanovení indukční doby oxidace (OIT).

4.1 Možnosti studia degradace polypropylenu stanovením MVR

Pomocí objemového indexu toku taveniny (MVR) byl ověřen průběh degradačních procesů u vybraných materiálů v závislosti na zvolených podmínkách degradace (teplotě a času). Grafické znázornění je provedeno v závislosti na teplotě degradace a následně je u každé teploty zobrazen vliv doby vystavení materiálu zvýšeným teplotám na hodnotu MVR.

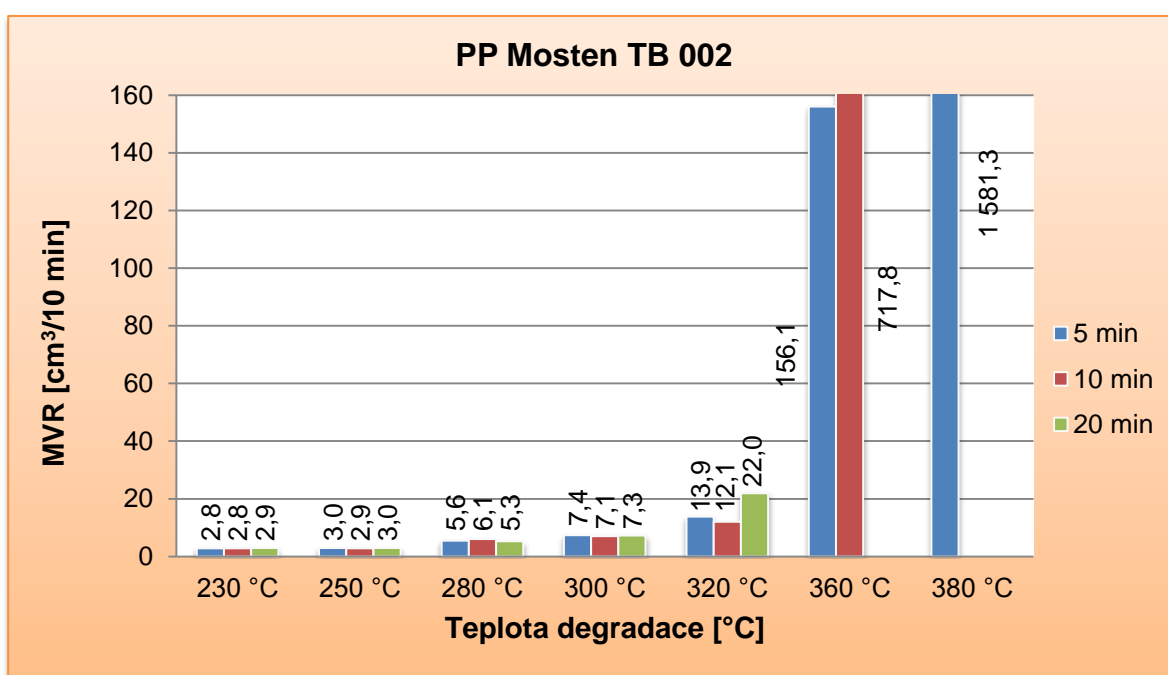
Z tab. 3.6 a tab. 3.7, resp. obr. 3.16 a obr. 3.17 je možné konstatovat, že s rostoucí teplotou a dobou vystavení zvýšeným teplotám dochází k nárůstu hodnot objemového indexu toku taveniny. Vliv času je významný zejména u vyšších teplot (nad 280 °C pro PP Mosten MA 350, resp. nad 300 °C pro PP Mosten TB 002).



Obr. 3.16 Závislost MVR na podmínkách degradace pro PP Mosten MA 350 s hodnotami objemového indexu toku taveniny

U polypropylenu Mosten MA 350 je zřejmý okamžitý nárůst hodnot objemového indexu toku taveniny v závislosti na změně podmínek degradace. U polypropylenu Mosten

TB 002 není nárůst objemového indexu toku taveniny v závislosti na podmínkách degradace patrný ihned. Na PP Mosten TB 002 byl vliv teploty degradace na změnu objemového indexu toku taveniny registrován až při teplotě 280 °C, zatímco u PP Mosten MA 350 dochází k degradaci již při 250 °C. Nárůst hodnot objemového indexu toku taveniny je způsoben štěpením makromolekul, resp. poklesem molekulové hmotnosti, který nastává u polypropylenu Mosten MA 350 již při malé změně teploty. Nejvyšší nárůst hodnoty MVR byl zaznamenán mezi teplotami 320 °C a 360 °C. Zde byl například u polypropylenu Mosten MA 350 zaznamenán nárůst objemového indexu toku taveniny pro dobu degradace 5 minut o 381 %, zatímco u polypropylenu Mosten TB 002 je tento nárůst o 1026 %, což je 2,7krát více než u PP Mosten MA 350.



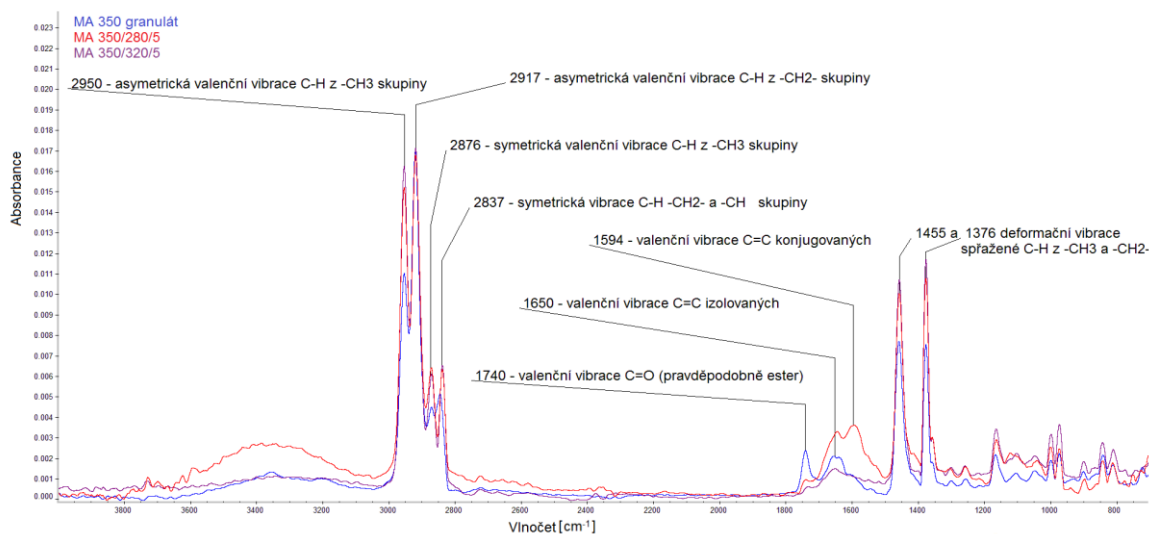
Obr. 3.17 Závislost MVR na podmínkách degradace pro PP Mosten TB 002 s hodnotami objemového indexu taveniny

Obecně lze říci, že se zvyšující se teplotou a dobou vystavení vyšším teplotám roste míra degradace vybraných polypropylenů. Z porovnání tekutostí vybraných polypropylenů je patrný vliv rozdílných molekulových hmotností materiálů na hodnoty MVR. Termická degradace se projevuje dříve u materiálu s nižší molekulovou hmotností, tedy u polypropylenu Mosten MA 350, ale s rostoucím stupněm degradace (teplotou, časem) je intenzivnější u polypropylenu Mosten TB 002, který měl na počátku vyšší hodnoty molekulové hmotnosti (viz tab. 3.2).

4.2 Možnosti studia degradace polypropylenu metodou FTIR

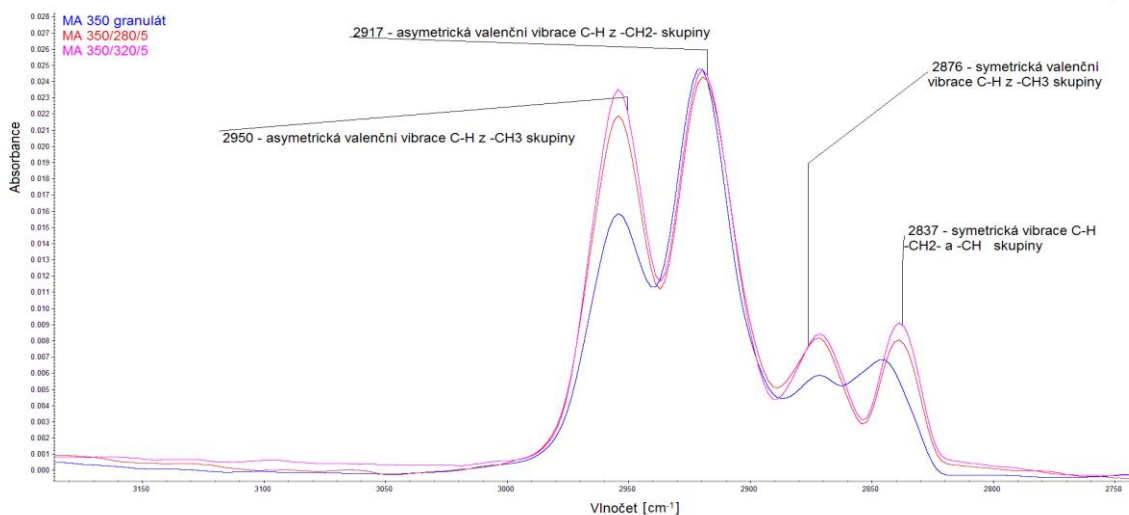
Další metoda, použita pro ověření degradačních procesů, byla infračervená spektroskopie. Metoda byla aplikována pro polypropylen Mosten MA 350. Naměřená

infračervená spektra zdegradovaného polypropylenu byla porovnávána se spektrem dodaného granulátu. K hodnocení byly použity degradované vzorky při teplotě 280 °C a 320 °C po dobu 5 minut (viz obr. 3.18).



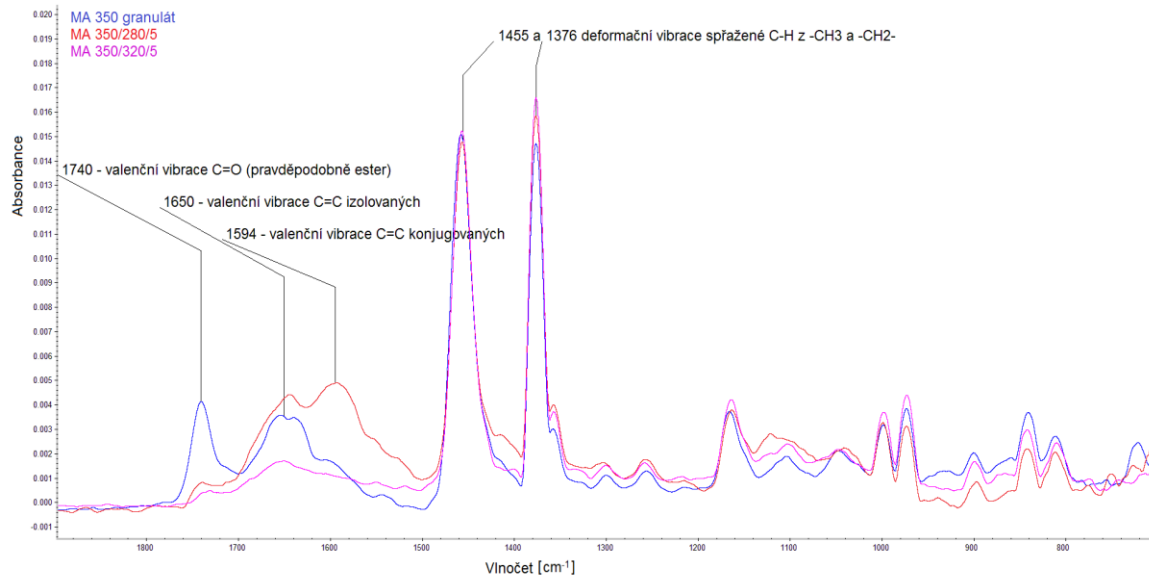
Obr. 3.18 Infračervené spektrum PP Mosten MA 350 v závislosti na stupni (podmínkách) degradace

Z obr. 3.18 je patrné, že infračervená spektra degradovaných vzorků se liší od infračerveného spektra původního granulátu. Jednotlivé spektrální změny jsou detailně zobrazeny na obr. 3.19 a obr. 3.20.



Obr. 3.19 Infračervené spektrum - detail oblasti valenčních vibrací C-H, -CH₂- a -CH₃

Na obr. 3.19 je patrný nárůst -CH₃ skupin u degradovaných vzorků oproti granulátu. Podle poměru intenzit pásů vibrací dochází ke zkracování uhlovodíkových řetězců – stoupá intenzita vibrací C-H vazeb z koncových -CH₃ skupin proti intenzitám pásů ze skupin -CH₂-.



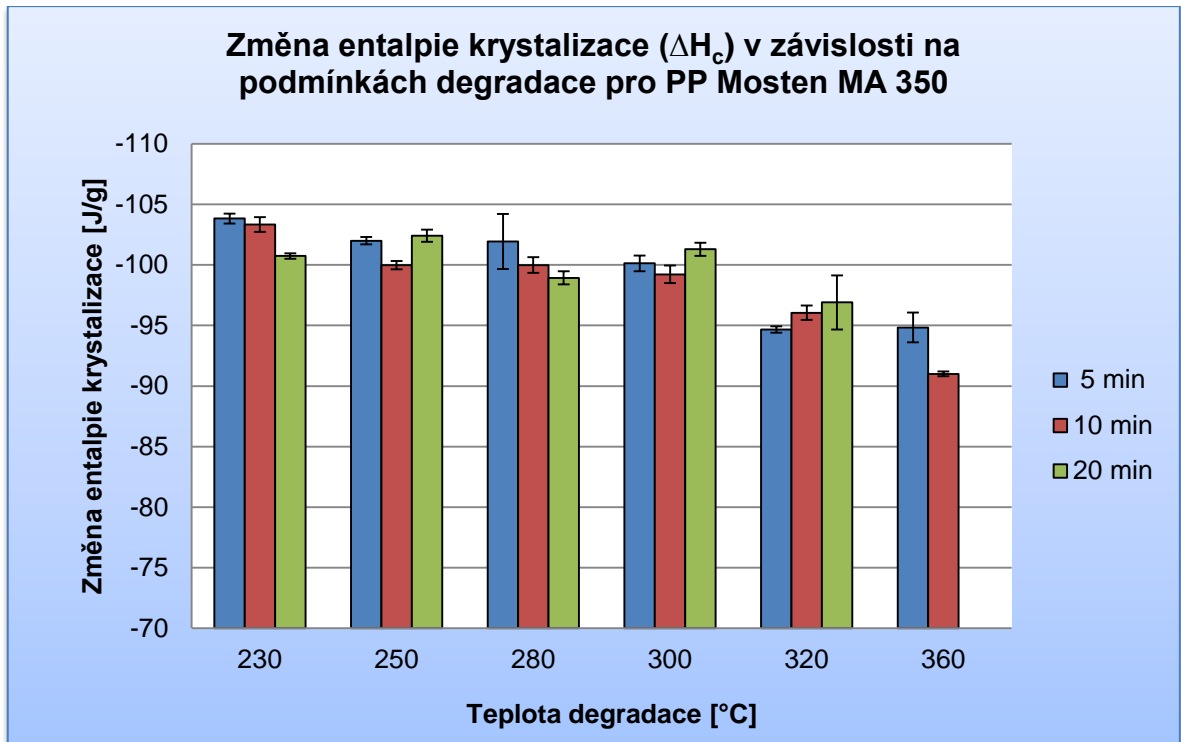
Obr. 3.20 Infračervené spektrum - detail oblasti valenčních vibrací C=O a C=C

Z detailu infračervených spekter na obr. 3.20 je vidět vymizení oblasti valenční vibrace C=O, která mohla být způsobena aditivem (např. ester, antistatikum). Nárůst deformační vibrace je opět spojen s nárůstem koncových -CH₃ skupin vlivem štěpení řetězců.

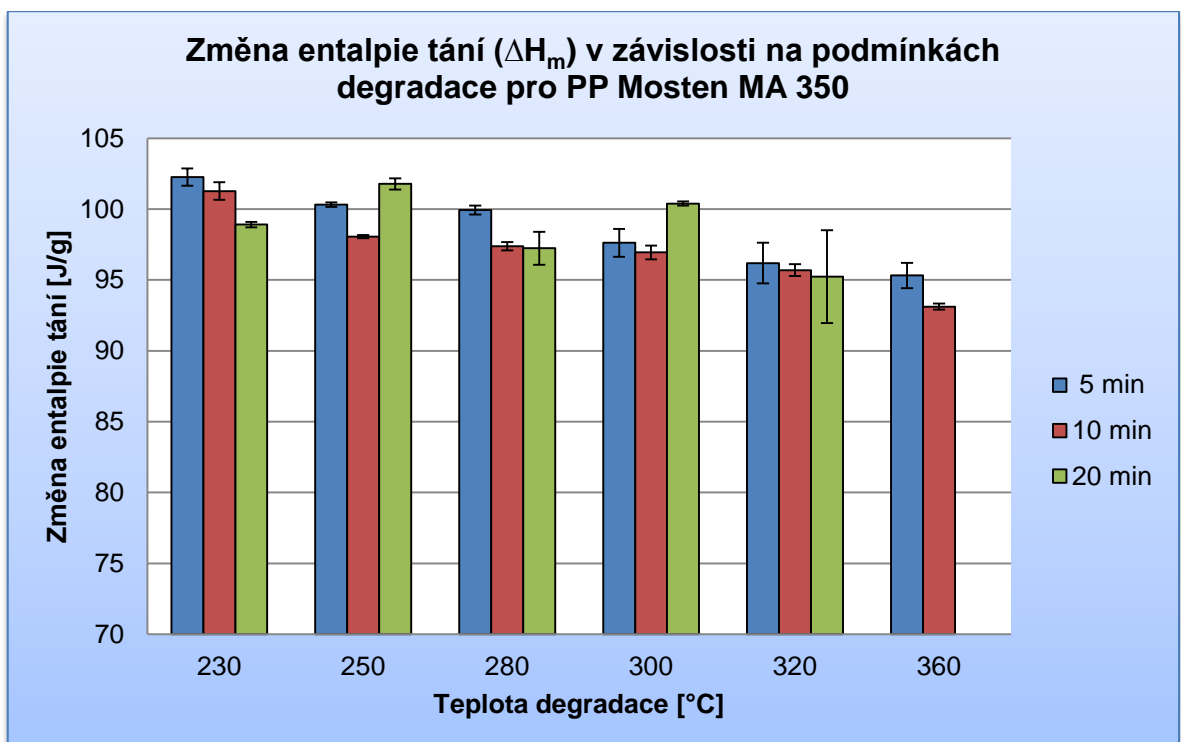
4.3 Možnosti studia degradace polypropylenu metodou DSC

Posouzení možnosti studia degradace polypropylenu metodou DSC je založeno na sledování fázových přeměn materiálu (v závislosti na podmínkách degradace) ve fázi chlazení taveniny a tání materiálu. V rámci vyhodnocení experimentálního měření byla hodnocena změna entalpie krystalizace (ΔH_c) a změna entalpie tání (ΔH_m), jejíž hodnota je přímo úměrná krystalickému podílu ve struktuře materiálu. Dále byla hodnocena teplota píku krystalizace ($T_{p,c}$) a teplota píku tání ($T_{p,m}$), jejíž hodnota by dle teoretických předpokladů měla být nejvíce závislá na molekulové hmotnosti polymeru.

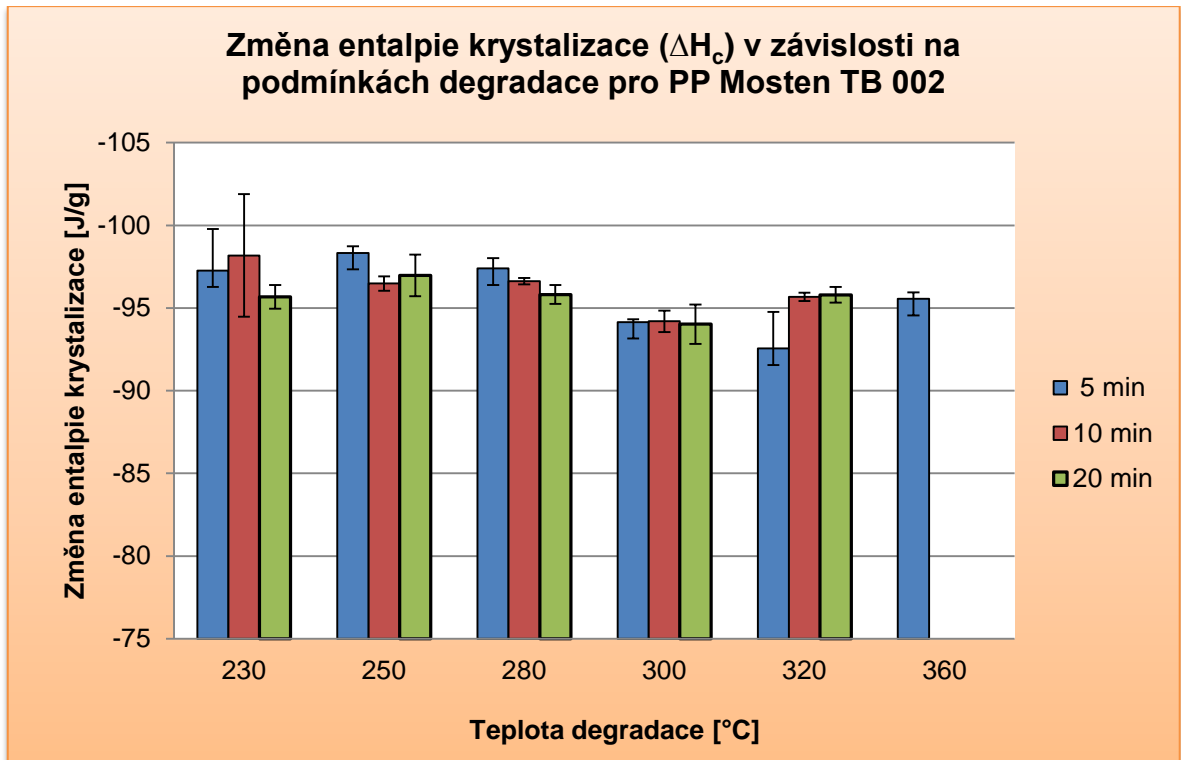
Pro vytvoření grafického zhodnocení fázových přeměn byla použita data z tab. 3.9 až tab. 3.12. Jednotlivá grafická znázornění na obr. 3.21 až obr. 3.28 popisují změnu entalpických hodnot a teplotních píků v jednotlivých fázích ohřevu a chlazení zkoumaných vzorků v závislosti na podmínkách jejich degradace (teploty a času). V grafech jsou vynesena data změn entalpií a teplotních píku společně s chybovými úsečkami, tj. s velikostí směrodatných odchylek.



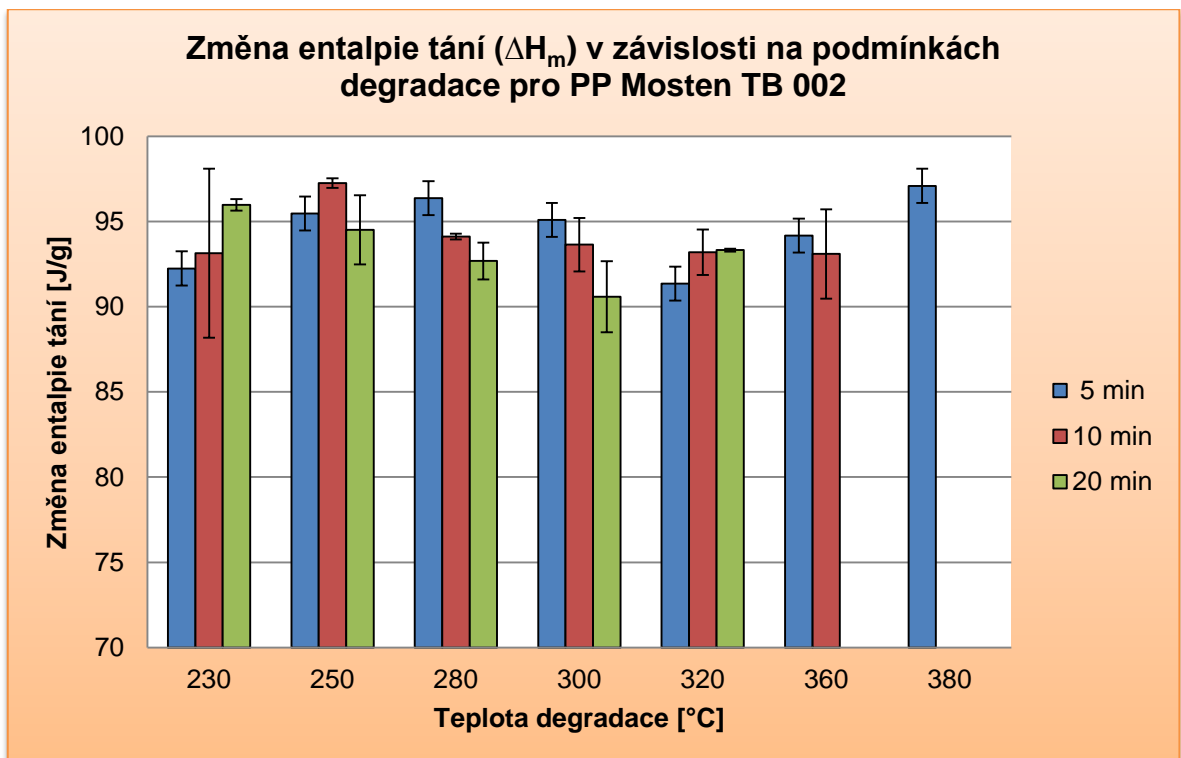
Obr. 3.21 Změna entalpie krystalizace v závislosti na podmínkách degradace pro PP Mosten MA 350



Obr. 3.22 Změna entalpie tání v závislosti na podmínkách degradace pro PP Mosten MA 350



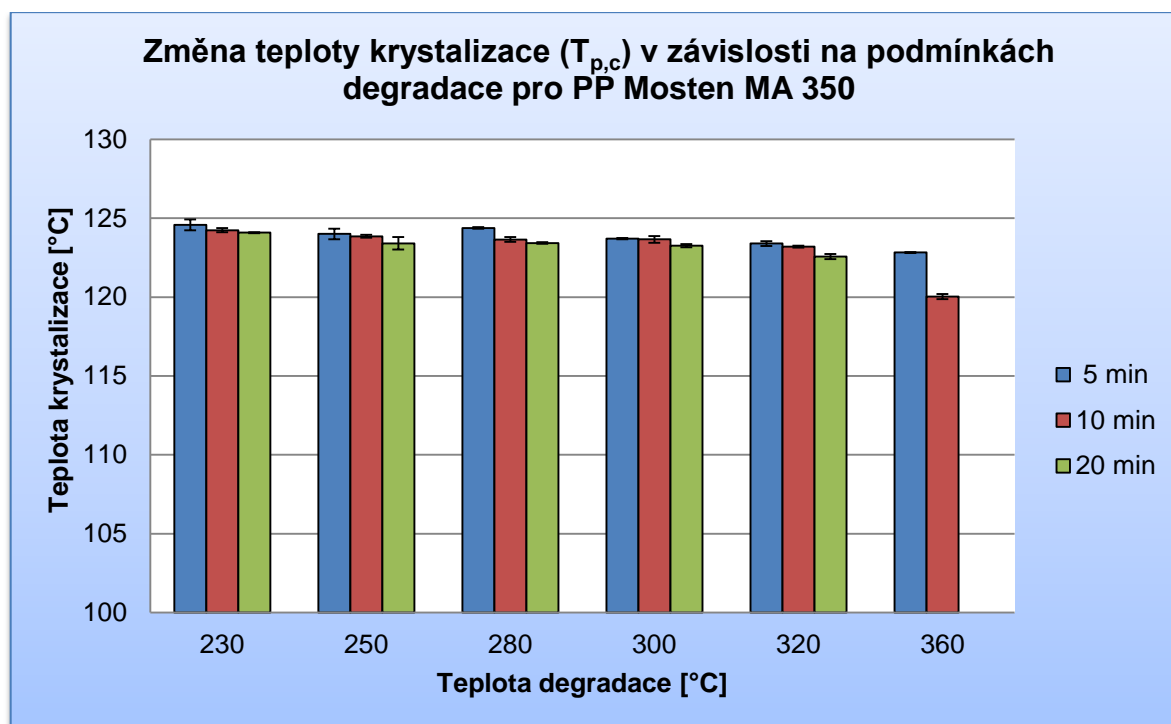
Obr. 3.23 Změna entalpie krystalizace v závislosti na podmínkách degradace pro PP Mosten TB 002



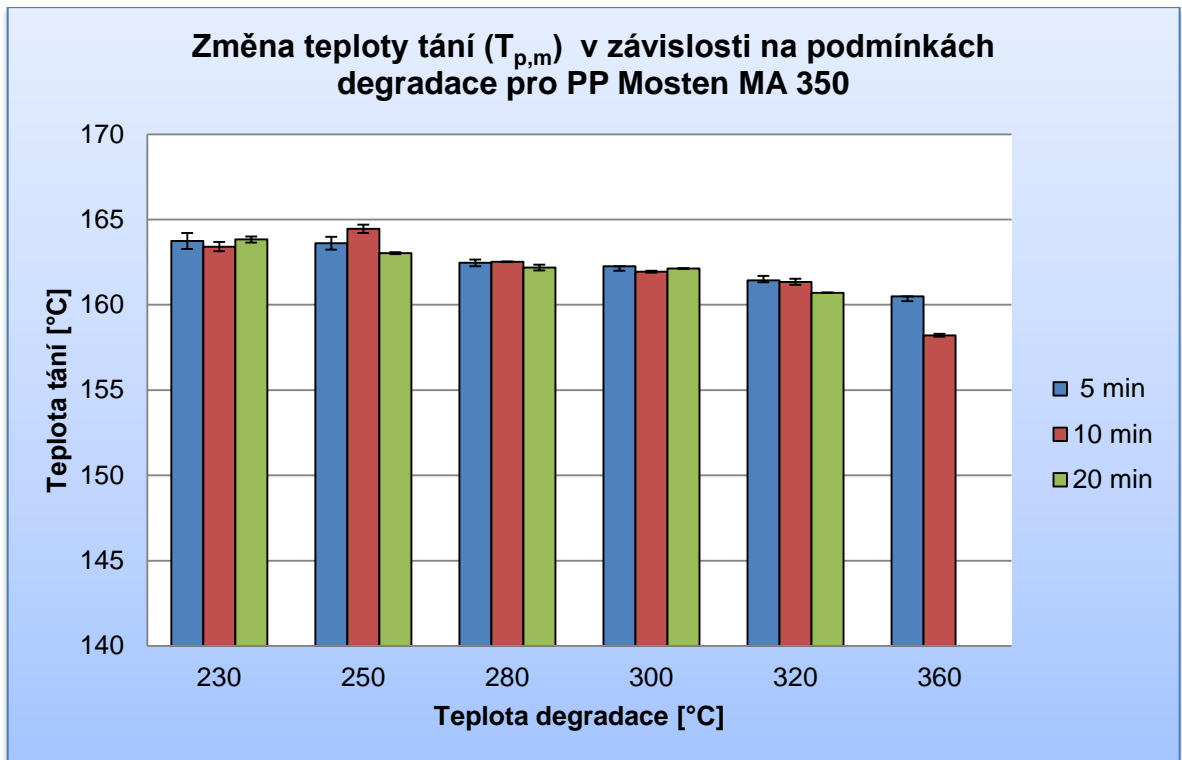
Obr. 3.24 Změna entalpie tání v závislosti na podmínkách degradace pro PP Mosten TB 002

Z naměřených hodnot změny entalpie krystalizace (ΔH_c) a tání (ΔH_m) pro PP Mosten MA 350 (viz tab. 3.9 a tab. 3.10, resp. obr. 3.21 a obr. 3.22) je patrné, že změna degradačních parametrů má vliv na hodnotu změny entalpie krystalizace u vysokých teplot. Největší rozdíl, o velikosti 12,2 %, byl zaznamenán mezi teplotami degradace 230 °C a 360 °C. U změny entalpie tání, která je přímo úměrná krystalickému podílu ve struktuře polymeru, byla u zvoleného rozmezí degradačních teplot zaregistrována malá diference. Největší rozdíl byl zaznamenán mezi teplotami 230 °C a 360 °C, který činil 7,8 %. Z hlediska praktických zkušeností a s ohledem na metodické faktory ovlivňující přesnost měření je tato hodnota pod hranicí statistické významnosti 10 %. Ze zaznamenané tendence poklesu entalpie tání se dá předpokládat, že při vyšších teplotách degradace může nastat pokles krystalického podílu ve struktuře zkoumaného polypropylenu.

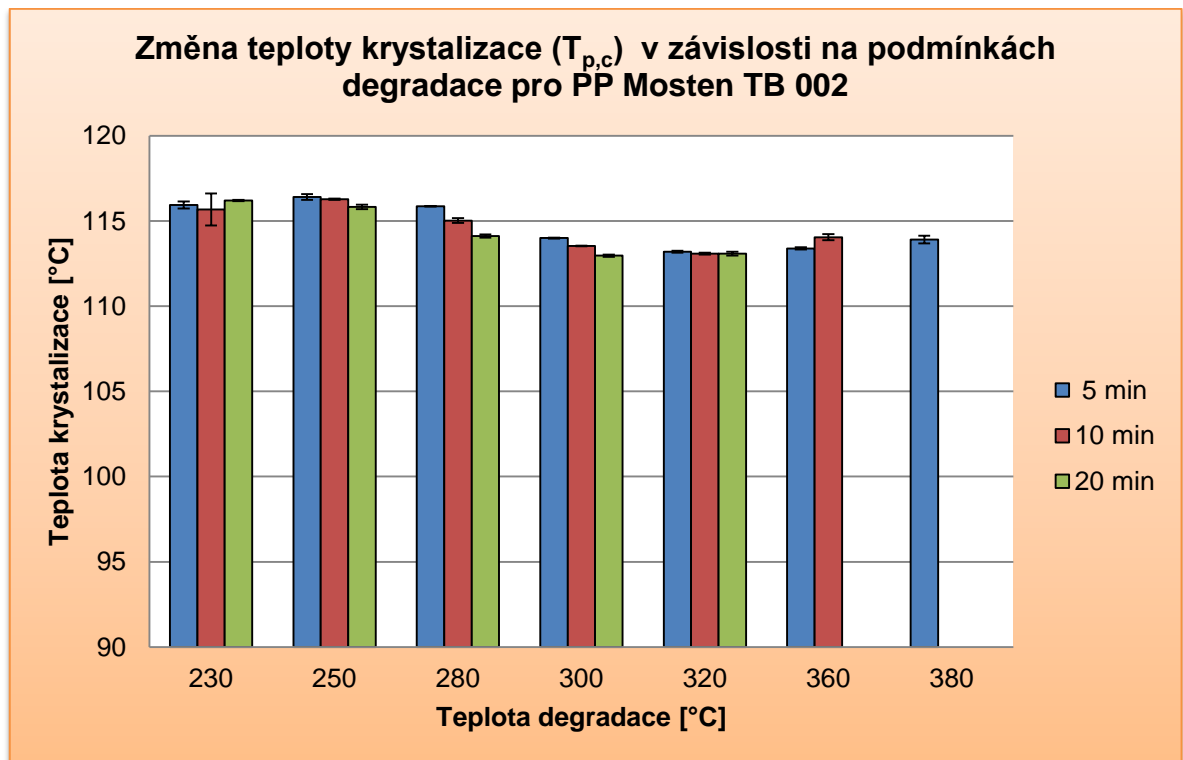
Pro PP Mosten TB 002 jsou naměřená data zanesena v tab. 3.11 a tab. 3.12, resp. obr. 3.23 a obr. 3.24. Z naměřených hodnot entalpií krystalizace (ΔH_c) a tání (ΔH_m) včetně směrodatných odchylek nebyl prokázán rozdíl entalpií spojený se změnou stupně degradace (s ohledem na velikost směrodatné odchylky měřených hodnot) vzorku. Lze tedy konstatovat, že metodou DSC bylo možné zaznamenat rozdíl změny entalpie krystalizace a tání, resp. pokles krystalického podílu ve struktuře, u polypropylenu s nižší molekulovou hmotností a až při vysokých teplotách degradace.



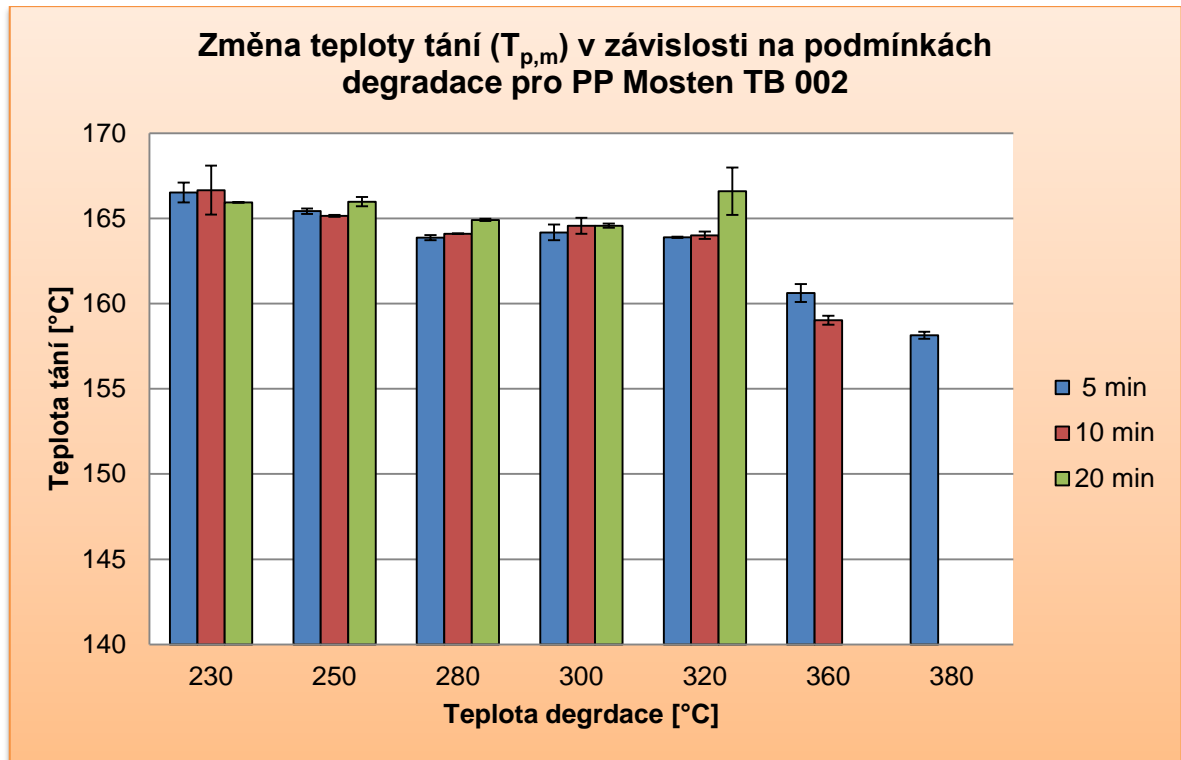
Obr. 3.25 Změna teploty krystalizace v závislosti na podmínkách degradace pro PP Mosten MA 350



Obr. 3.26 Změna teploty tání v závislosti na podmínkách degradace pro PP Mosten MA 350



Obr. 3.27 Změna teploty krystalizace v závislosti na podmínkách degradace pro PP Mosten MA 350



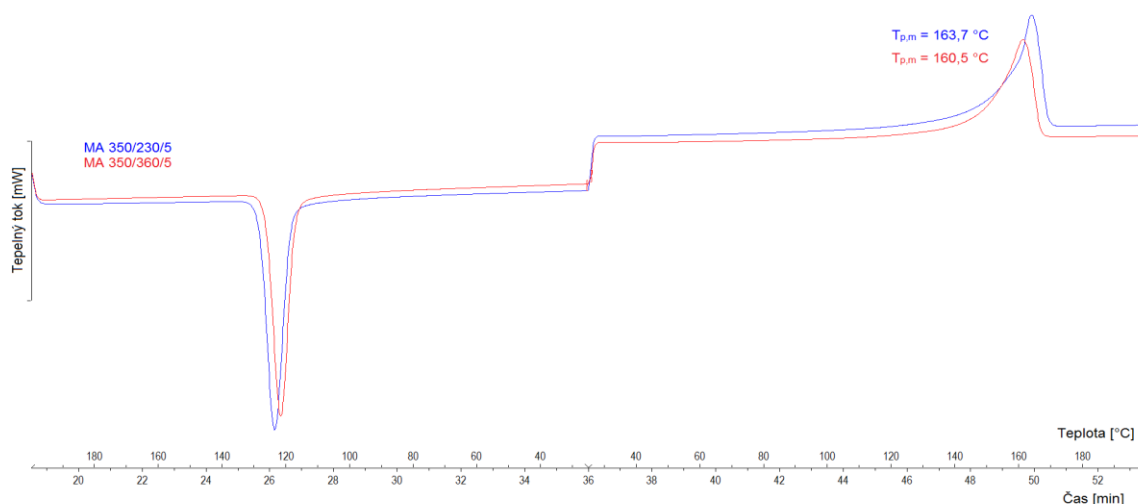
Obr. 3.28 Změna teploty tání v závislosti na podmínkách degradace pro PP Mosten MA 350

Z naměřených hodnot teploty krystalizace ($T_{p,c}$) pro PP Mosten MA 350 a PP Mosten TB 002 (viz tab. 3.9 a tab. 3.11, resp. obr. 3.25 a obr. 3.27) je patrné, že změna degradačních parametrů nemá na změnu teploty krystalizace výrazný vliv (výjimkou je mezní hranice 360 °C/ 10 min). Rozdíl naměřených hodnot teploty krystalizace nepřesáhl u PP Mosten MA 350 hodnotu 3,5 % a u PP Mosten TB 002 hodnotu 1,8 %.

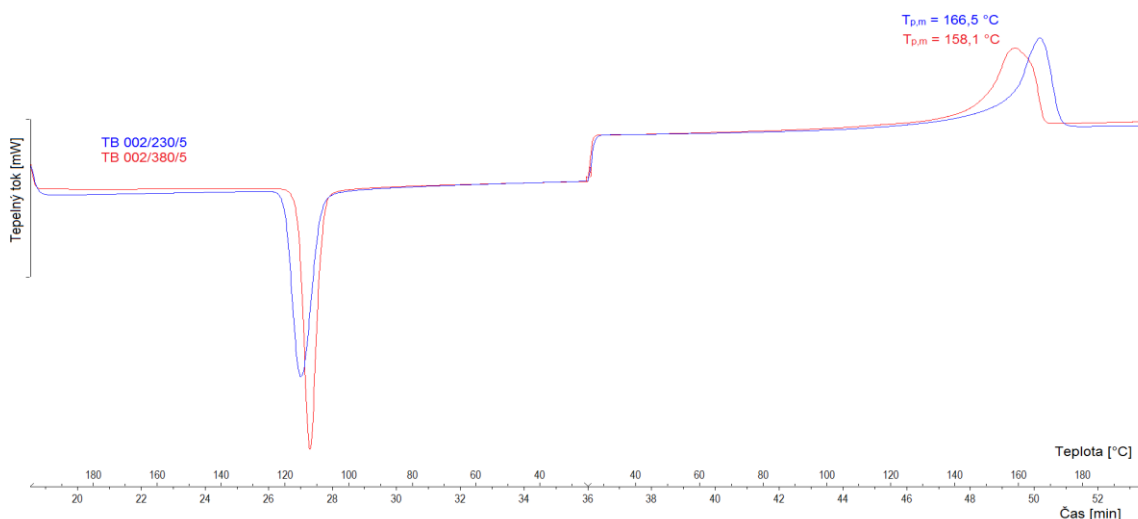
Z naměřených hodnot změny teploty tání ($T_{p,m}$) pro PP Mosten MA 350 a PP Mosten TB 002 (viz tab. 3.10 a tab. 3.12, resp. obr. 3.26 a obr. 3.28) je patrný vliv vyšších degradačních teplot na hodnotu teploty tání zvolených polypropylenů. V důsledku změny molekulové hmotnosti. U PP Mosten MA 350 se jedná o pokles téměř o 6 °C a u PP Mosten TB 002 o 8,5 °C (při porovnání degradačních podmínek 230 °C/5 min a 360 °C/5 min, resp. 380 °C/ 5 min). Přestože se jedná o změnu v jednotkách procent, nelze z praktických zkušeností tento rozdíl zanedbat. Z opakovaných měření teploty tání na stejné šarži materiálu se hodnoty zpravidla neliší o více jak 1,5 °C. Tento poznatek potvrzuje skutečnost, že pro každý stupeň degradace byly měřeny dva vzorky a směrodatná odchylka u PP Mosten TB 002 nepřesáhla 1,4 °C, resp. u PP Mosten MA 350 nepřesáhla 0,5 °C. Naopak ve většině případů byla směrodatná odchylka výrazně nižší. Lze konstatovat, že i malá změna zaznamenané hodnoty teploty tání je způsobena štěpením makromolekulárních řetězců, resp. poklesem molekulové hmotnosti. Ze

zjištěných poznatků lze také říci, že čím vyšší má polypropylen molekulovou hmotnost, tím spíše dochází vlivem degradačních procesů k jejímu výraznějšímu poklesu.

Přestože se změny jednotlivých zkoumaných parametrů pohybují v rozmezí statistické odchylky do 10 %, lze z nich vyvodit, že studium termické degradace změnou entalpie krystalizace a tání je vhodnější pro polypropylen s nižší molekulovou hmotností a teplotami degradace min. o 100 °C vyšší, než jsou průměrné zpracovatelské teploty polypropylenu. Obecnou možnost studia degradace polypropylenu umožňuje studium teploty tání ($T_{p,m}$), ale opět také při výrazně vyšším stupni degradace.



Obr. 3.29 Porovnání termogramů PP Mosten MA 350



Obr. 3.30 Porovnání termogramů PP Mosten TB 002

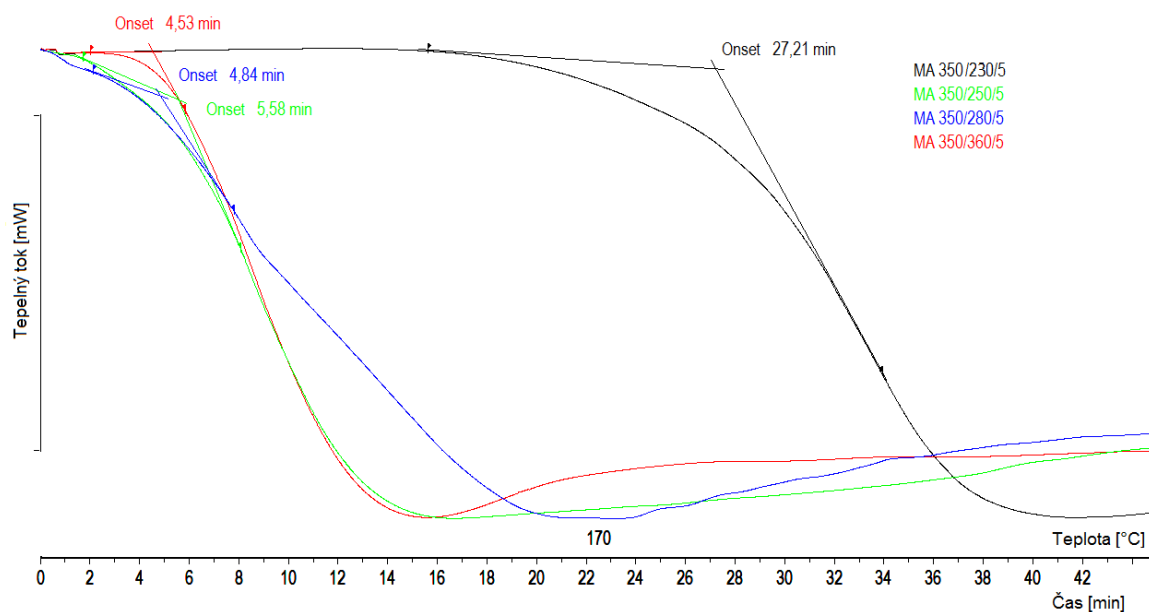
Pro porovnání tvarů DSC termogramů byly vybrány vzorky PP Mosten MA 350 (viz obr. 3.29) a PP Mosten TB 002 (viz obr. 3.30), mezi kterými byly zjišťovány největší procentuální rozdíly. V hodnocení se neuvažuje poloha termogramu ve směru osy

tepelného toku, která je způsobena velikostí styčné plochy vzorku a pánvičky, popřípadě velikostí navážky vzorku. Z porovnaných termogramů je patrný rozdíl teploty tání vzorků ($T_{p,m}$) a tepelného intervalu mezi počátkem a koncem fázové přeměny (zdegradovaný materiál má teplotní interval užší). Také je patrný větší rozdíl teploty tání u PP Mosten TB 002, způsobený větším poklesem molekulové hmotnosti.

Příčina, proč se termická degradace projevila metodou MVR a nikoliv již pomocí změny entalpie tání, může být zdůvodněna poznatkem, že nejprve termicky degraduje amorfni fáze materiálu [11]. Metodou DSC je zkoumána u polypropyleny převážně krystalická fáze.

4.4 Možnosti studia degradace polypropyleny stanovením OIT

Z experimentálního měření lze konstatovat, že při studiu degradačních procesů se velmi vhodně osvědčila metoda stanovení indukční doby oxidace, která byla prováděna izotermně v atmosféře kyslíku (viz obr. 3.31). Vybrané vzorky polypropyleny Mosten MA 350 degradované při teplotě (230 - 360) °C po dobu 5 min, vykazují značné rozdíly v indukční době oxidace. Vzorky s vyšším stupněm degradace oxidují při teplotě 170 °C výrazně dříve. Mezi jednotlivými zdegradovanými vzorky již takový rozdíl v indukční době oxidace není. Metodou stanovení OIT je možné rozpoznat degradovaný materiál oproti nedegradovanému, ale již nelze stoprocentně určit míru degradace. Procentuální pokles doby oxidace mezi vzorkem vystaveným nejnižší teplotě (230 °C) a vzorkem degradovaným při teplotě 360 °C po dobu 5 min je 83,4 %.



Obr. 3.31 Grafické znázornění oxidační stability pro PP Mosten MA 350

5 Závěr

Cílem diplomové práce bylo posouzení možnosti aplikace metody diferenciální snímací kalorimetrie na hodnocení termické degradace polypropylenu. Pro měření byly použity komerčně dostupné polypropyleny. Jednalo se o PP Mosten MA 350 a PP Mosten TB 002 od výrobce UNIPETROL, a.s.. Tyto materiály byly vybrány v závislosti na rozdílném indexu toku taveniny a rozdílné molekulové hmotnosti.

Nejprve byly zvolené materiály vystaveny zvýšeným teplotám po stanovený čas. Následně bylo provedeno ověření průběhu termické degradace způsobené zvýšenými teplotami a dobou vystavení zvoleným teplotám. Pro toto ověření byly vybrány dvě metody. První metodou bylo určení objemového indexu toku taveniny. Z naměřených hodnot byl patrný vliv zvyšující se teploty a času expozice na objemový index toku taveniny. U materiálů byl zaznamenán nejvyšší nárůst mezi teplotami 320 °C a 360 °C. Mezi těmito teplotami byl nárůst hodnoty MVR pro dobu 5 minut 381 % pro polypropylen Mosten MA 350 a pro polypropylen PP Mosten TB 002 o 1026 %. U polypropylenu Mosten TB 002, který má vyšší molekulovou hmotnost, dochází k výraznějšímu nárůstu MVR u vyšších teplot. Druhou metodou, kterou byl ověřen průběh degradace zvoleného materiálu, byla infračervená spektroskopie. Pro tuto metodu byl vybrán materiál PP Mosten MA 350. S granulátem byly porovnány vzorky degradované při teplotě 280 °C a 320 °C po dobu 5 minut. Ze získaných dat bylo zjištěno, že infračervená spektra degradovaných vzorků se liší od infračerveného spektra původního granulátu. Ze změny pásů vibrací bylo dále zjištěno, že u degradovaných vzorků dochází ke zkrácení uhlovodíkových řetězců a nárůstu CH_3 skupin.

Metodou DSC byla zjištěna závislost teploty tání na stupni degradace. Jak již bylo prokázáno metodou MVR, k výraznějšímu nárůstu degradace dochází při vyšších teplotách. Tento jev byl potvrzen i porovnáním hodnot teploty tání. Ze získaných dat byl zpozorován pokles hodnot teploty tání, a to u PP Mosten MA 350 téměř o 6 °C a u PP Mosten TB 002 o 8,5 °C. Pro každý stupeň degradace byly měřeny dva vzorky a směrodatná odchylka nepřesáhla u PP Mosten TB 002 hodnotu 1,4 °C, resp. u PP Mosten MA 350 hodnotu 0,5 °C. Dokonce byla ve většině případů výrazně nižší. Ze zmíněných důvodů lze prohlásit, že se zvyšující stupeň degradace polypropylenu projeví na snižující se hodnotě teploty tání materiálu vlivem štěpení makromolekulárních řetězců, resp. poklesem molekulové hmotnosti. Ze změny teploty krystalizace nelze u zvolených polypropylenů jednoznačně určit vliv termické degradace. Změna entalpie krystalizace se projevuje u polypropylenu s nižší molekulovou hmotností a teplotách degradace min. o 100 °C vyšších než jsou zpracovatelské teploty použití. U entalpie tání, která je přímo

úměrná krystalickému podílu ve struktuře polymeru, je změna u polypropylenu s nižší molekulovou hmotností max. 7,8 %, což je v rámci statistické chyby 10 % (s ohledem na homogenitu vzorku a metodické faktory ovlivňující měření).

Nad rámec zadání diplomové práce bylo přistoupeno k ověření možnosti studia termické degradace polypropylenu metodou stanovení indukční doby oxidace (OIT). Pro tuto metodu byl vybrán PP Mosten MA 350. Při metodě OIT byla zjištěna ideální hodnota teploty pro hodnocení zvoleného polypropylenu. Tato teplota byla 170 °C. Z následných časů oxidace jednotlivých vzorků vyplývá, že degradované vzorky oxidují výrazně dříve než původní materiál. Toto potvrzuje předpoklad, že zdegradovaný polymer s kratšími řetězci makromolekul (menší molekulovou hmotností) bude podléhat oxidačním procesům dříve. Procentuální změna doby oxidace mezi referenčním vzorkem a vzorkem degradovaným při teplotě 360 °C po dobu 5 min byla 83,4 %. Mezi degradovanými vzorky již výrazný rozdíl nebyl. Metoda OIT je vhodná pro zjištění, zda byl materiál termicky degradovaný, ale již nelze určit míra termické degradace.

Ze získaných poznatků lze odvodit, že je možné metodu diferenciální snímací kalorimetrie použít k hodnocení termické degradace polypropylenu a to na základě stanovení teploty tání ($T_{p,m}$) avšak až při vyšším stupni degradace. Vhodnější je použití metody stanovení indukční doby oxidace, při které je jasně průkazné, zda je polypropylen termicky zdegradovaný. Výhoda možnosti použití diferenciální snímací kalorimetrie oproti metodě stanovení objemového indexu taveniny spočívá v potřebě pouze malého množství vzorku. V navazujícím zkoumání by bylo vhodné provést analýzu vzorků připravených vstřikováním, neboť termická degradace je v tomto případě ovlivněna také přítomností frikčního tepla v důsledku smykového namáhání taveniny.



6 Použitá literatura

- [1] MEISSNER, B., ZILVAR, V.: *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987
- [2] KOLEKTIV AUTORŮ: *Polypropylén*. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1965
- [3] DUCHÁČEK, V.: *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6
- [4] LAPČÍK, L., RAAB, M.: *Nauka o materiálech II*. Zlín: UTB Zlín, 2000. ISBN 80-238-6527-7
- [5] Výroba polypropylenu. *Petroleum* [online]. 2015 [cit. 10.3.2015]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/polypropylen-vyroba.aspx>
- [6] Pyrolýzní reaktor a pyrolýzní pec. *Petroleum* [online]. 2015 [cit. 10.3.2015]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-51.aspx>
- [7] BĚHÁLEK, L.: *Polymery*. Svitavy: SOU Svitavy, 2014. ISBN 978-80-88058-68-7
- [8] Biodegradation of polymers. [online]. 2005 [cit. 13.3.2015]. Dostupné z: <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/5718/1/IJBT%204%282%29%20186-193.pdf>
- [9] PIELICHOWSKI, K., NJUGUNA, J.: *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. UK: Rapra Technology Limited, 2005. ISBN 1-85957-498-X
- [10] KOLEKTIV AUTORŮ, KROISOVÁ, D.: *Moderní materiály*. Liberec: TU v Liberci, 2014. ISBN 978-80-7494-154-2
- [11] HAGEN, V.: *Únava a stárnutí materiálu*. Brno: Rektorát VUT v Brně, 1977. ISBN 55-570-77
- [12] LOYDA, M.: *Svařování termoplastů*. 2. Praha: UNO Praha, 2011. ISBN 978-80-904949-0-9
- [13] Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *Springer plus* [online]. 2013 [cit. 14.3.2015]. Dostupné z: <http://www.springerplus.com/content/2/1/398>
- [14] Horáková, D.: *Bioremediace*. Praha: VŠCHT v Praze, 2000. ISBN 80-7080-416-5



- [15] Polymer MolecularWeight. *Indian Academy of Sciences* [online]. 2014 [cit. 2015-05-05]. Dostupné z:
http://www.ias.ac.in/initiat/sci_ed/resources/chemistry/MolWeight.pdf
- [16] PROKOPOVÁ, I.: *Makromolekulární chemie*. Praha: VŠCHT v Praze, 2007. ISBN 978-807-0806-623
- [17] Doplňkové technologie pro zpracování plastů. *Technologie II* [online]. 2009 [cit. 27.3.2015]. Dostupné z:
http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/12.htm
- [18] CHURÁČEK, J. a kolektiv.: *Analytická separace látek*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1990. ISBN 80-03-00569-8
- [19] *Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů – Část 1: Standardní metoda*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012
- [20] CEAST Melt Flow Standard Models. *CEAST* [online]. 2006 [cit. 2.4.2015]. Dostupné z: <http://www.ccsi-inc.com/p-meltflow-ceast-6936.htm>
- [21] Termická analýza. *Termická analýza* [online]. 2012 [cit. 5.4.2015]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [22] *Termická analýza – termogravimetrie* [online]. 2011 [cit. 5.4.2015]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [23] ŠTARHA, P., TRÁVNÍČEK Z.: *Termická analýza*. [online]. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011, [cit. 7.4.2015]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
- [24] EHRENSTEIN, G.: *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Munich: Hanser, 2004. ISBN 34-462-2673-7
- [25] Desk screening. *S2S* [online]. 2003 [cit. 2015-05-28]. Dostupné z: http://www.safety-s2s.eu/modules.php?name=s2s_wp4&idpart=2&op=v&idp=1502
- [26] Metody termické analýzy. *Technická univerzita v Liberci* [online]. 2012 [cit. 2015-05-28]. Dostupné z: http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-03.pdf



- [27] *Infračervená spektroskopie* [online]. 2014 [cit. 16.4.2015]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
- [28] PP Mosten. *Unipetrol* [online]. 2012 [cit. 28.4.2015]. Dostupné z: <http://www.unipetrol.cz/cs/NabidkaProduktu/PetrochemickeProdukty/Polyolefiny/Documents/Katalog-MOSTEN.pdf>
- [29] Mosten MA 350. *UNIPETROL, a.s.* [online]. 2015 [cit. 28.4.2015]. Dostupné z: http://www.unipetrol.cz/cs/NabidkaProduktu/PetrochemickeProdukty/Polyolefiny/Stranky/product_detail.aspx?product=Mosten%20MA%20350
- [30] Mosten TB 002. *UNIPETROL, a.s.* [online]. 2015 [cit. 28.4.2015]. Dostupné z: http://www.unipetrol.cz/cs/NabidkaProduktu/PetrochemickeProdukty/Polyolefiny/Stranky/product_detail.aspx?product=Mosten%20TB%20002
- [31] FT-IR Spectrometer. *Azo materials* [online]. 2015 [cit. 8.5.2015]. Dostupné z: <http://www.azom.com/equipment-details.aspx?EquipID=1172>
- [32] Calorimeter. *Direct industry* [online]. 2015 [cit. 8.5.2015]. Dostupné z: <http://www.directindustry.com/prod/mettler-toledo-analytical-instruments/calorimeters-differential-scanning-98369-891643.html>
- [33] XSE Analytical Balances. *Mettler Toledo* [online]. 2015 [cit. 8.5.2015]. Dostupné z: http://us.mt.com/us/en/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/Analytical/XSE_Analytical_Balance.html



Seznam příloh

1. Příloha Protokol indexu toku taveniny



Příloha 1 Protokol indexu toku taveniny

		PP Mosten MA 350 250/5							
MELT FLOW TESTER									
CEAST S.p.A. - ITALY									
Test Nr.	30100							
Material code	05							
Equipment Nr.	00							
Test Condition									
Density [g/cc]	1.000							
Temperature [°C]	230.0	...Teplota						
Load [Kg]	2.160	...Zatížení						
Nozzle diam. [mm]	2.095	...Průměr trysky						
Nozzle length [mm]	8.00	...Výška trysky						
Measuring length [mm]	30.00	...Měřená výška						
TEST RESULTS									
Melt Flow data [cc/10min]									
01	84.130	02	84.139	03	84.504	04	84.654	05	84.964
06	85.417	07	85.218	08	85.860	09	86.061	10	86.410
Melt Flow Average [cc/10min]..		85.136	...Index toku taveniny						
Standard Deviation [cc/10min]..		0.800	...Směrodatná odchylka						
RHEOLOGICAL DATA									
Shear Rate [1/s].....		157.200	...Smyková rychlost						
Shear Stress [Pa].....		19481	...Smykové napětí						
Viscosity [Pa*s].....		123.922	...Viskozita						
Comment								
Operator	770704							
Wed 08/04/2015 09:37									