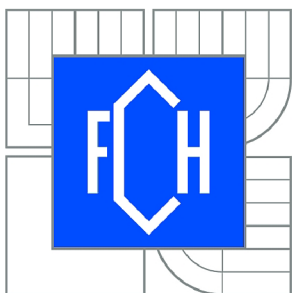


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ  
FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# FYZIKÁLNÍ STÁRNUTÍ POLYPROPYLENU

PHYSICAL AGEING OF POLYPROPYLENE

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. JIŘÍ WEISS

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

RNDr. JIŘÍ TOCHÁČEK, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0433/2009</b>	Akademický rok: <b>2010/2011</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Bc. Jiří Weiss</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	<b>RNDr. Jiří Točáček, CSc.</b>	
Konzultanti:	RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.	

### Název diplomové práce:

Fyzikální stárnutí polypropylénu

### Zadání diplomové práce:

- 1) Rešerše
- 2) Výběr typů PP homopolymeru
- 3) Charakterizace materiálu, výběr vlastností pro sledování v časovém horizontu
- 4) Příprava zkušebních těles
- 5) Expozice při 25°C a 80°C a průběžné sledování změn vybraných vlastností
- 6) Zpracování výsledků a diskuze
- 7) Závěr

### Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Jiří Weiss  
Student(ka)

-----  
RNDr. Jiří Točáček, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Byla studována problematika fyzikálního stárnutí komerčně vyráběných homopolymerů polypropylenu Mosten. Práce je zaměřena na sledování změn fyzikálních vlastností polymeru v časovém horizontu 90 dní od data přípravy zkušební vzorku. Stárnutí polymeru bylo realizováno při teplotách skladování 23 a 80 °C. Byla sledována změna krystalinity, pevnosti na mezi kluzu, modul pružnosti, prodloužení a vrubové houževnatosti pomocí metod DSC, tahové zkoušky a rázové zkoušky dle Charpyho. U jednotlivých materiálů byla stanovena distribuce molekulových hmotností pomocí GPC. Byly hledány závislosti změn fyzikálních vlastností na molekulové hmotnosti polymeru.

## **ABSTRACT**

Physical aging of commercially produced polypropylene homopolymers Mosten was studied. The work is focused on monitoring the changes in physical properties of polymer in the time period 90 days from the date of preparation of the test specimen. The aging of polymers was realized at storage temperatures of 23 and 80 °C. The changes in crystallinity, yield strength, modulus, elongation and impact strength using DSC method, tensile tests and impact tests according to Charpy were monitored. Molecular weight distribution was determined by means of GPC at each polymer. Relationships between the changes in physical properties and polymer molecular weight were sought.

## **CÍL PRÁCE**

Cílem práce bylo sledovat, jak se mění vybrané fyzikální vlastnosti PP homopolimerů různých molekulových hmotností v závislosti na době skladování od výroby zkušebních vzorků a na teplotě. Na základě těchto měření pak hledat vztahy mezi rychlostí stárnutí, rozsahem změn a molekulovou hmotností polymeru.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

DSC, Tahová zkouška, Rázová zkouška Charpy, Fyzikální stárnutí, Polypropylen, Mosten, GPC, Molekulová hmotnost

## **KEYWORDS**

DSC, Tensile test, Charpy Impact test, Physical ageing, Polypropylene, Mosten, GPC, Molecular weight

WEISS, J. Fyzikální stárnutí polypropylénu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 52 s. Vedoucí diplomové práce RNDr. Jiří Tocháček, CSc..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

### *Poděkování:*

*Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce RNDr. Jiřímu Tocháčkovi, CSc. za předání cenných zkušeností a vytvoření vhodných podmínek. Za odbornou pomoc bych chtěl poděkovat RNDr. Ladislavu Pospíšilovi, CSc., Ing. Jiřímu Sadílkovi, Ing. Radce Bálkové, Ph.D..*



## OBSAH

1. ÚVOD .....	6
2. TEORETICKÁ ČÁST .....	7
2.1 Degradace a fyzikální stárnutí polymerů.....	7
2.1.1 Degradace při zpracování .....	7
2.1.2 Degradace v pevném stavu .....	7
2.1.3 Fyzikální stárnutí.....	8
2.1.4 Smrštění .....	8
2.1.5 Dokrystalizace.....	8
2.1.6 Fázové transformace.....	9
2.2 Polypropylen .....	9
2.2.1 Stereoizomery polypropylenu .....	10
2.2.2 Nadmolekulární struktura polypropylenu.....	11
2.2.2.1 $\alpha$ -modifikace.....	11
2.2.2.2 $\beta$ -modifikace.....	11
2.2.2.3 $\gamma$ -modifikace .....	12
2.2.3 Vlastnosti isotaktického polypropylenu .....	13
2.2.4 Výběr typů polymerů.....	15
2.3 Metody měření polymeru .....	17
2.3.1 Rázová a vrubová houževnatost.....	17
2.3.2 Tahová zkouška.....	20
2.3.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) .....	22
2.3.4 Molekulová hmotnost polymeru a její měření pomocí GPC .....	26
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	28
3.1 Příprava zkušebních tělísek .....	29
3.2 Metody měření .....	30
3.2.1 Tahová zkouška.....	30
3.2.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) .....	31
3.2.3 Rázová zkouška.....	32
3.2.4 Gelová permeační chromatografie (GPC) .....	33
4. VÝSLEDKY A DISKUZE .....	34
4.1 Výsledky pro Mosten GB002 .....	34
4.2 Diskuze pro Mosten GB002 .....	37
4.3 Výsledky pro Mosten GB005 .....	38
4.4 Diskuze pro Mosten GB005 .....	41
4.5 Výsledky pro Mosten NB108 .....	42
4.6 Diskuze pro Mosten NB 108 .....	45
4.7 Výsledky pro Mosten NB425 .....	46
4.8 Diskuze pro Mosten NB425 .....	49
4.9 Výsledky pro Mosten MA350 .....	50
4.10 Diskuze pro Mosten MA350 .....	53
4.11 Vliv molekulární hmotnosti na rychlost fyzikálního stárnutí.....	54
5. ZÁVĚR .....	58
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	59
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	61

## 1. ÚVOD

Polymery jsou látky sestávající se z velkých molekul, které obsahují především atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku, chloru a dalších prvků. Jejich molekulová hmotnost se pohybuje od desítek tisíc do milionů, je o několik řádů vyšší než u ostatních, tzv. nízkomolekulárních látek. Proto je nazýváme makromolekulárními látkami. Vznikají spojováním malých molekul ve větší. Výchozí nízkomolekulární látka tzv. monomer musí mít schopnost vytvořit se sousedními molekulami nejméně dvě chemické vazby, kterými se molekula stává článkem v řetězci. Mezi tyto makromolekulární látky patří termoplasty, které lze zvýšením teploty (tepelným účinkem) uvést ze stavu tuhého do stavu plastického. Tato změna je vratná.

Jeden z nejvýznamnějších termoplastů je polypropylen, který se vyrábí pod obchodním názvem Mosten.

Při zpracování je polymer zahříván nad teplotu tání a po dosažení požadovaného tvaru rychle ochlazen. Výsledkem je nerovnovážný stav polymeru, často „zamrzlý“ či „podchlazený“. Hotový výrobek proto pouhým odležením samovolně mění svoji strukturu a vlastnosti. Jedná se o známý sklon každého systému zaujmout stav s nejnižší energií a nejvyšší entropií, což se projevuje „samovolným“ přechodem z metastabilních či nestabilních stavů směrem k rovnováze.

V pevné fázi probíhají tyto změny relativně pomalu z důvodu nízké pohyblivosti polymerních segmentů

Změny, ke kterým dochází, nazýváme souhrnně fyzikální stárnutí. Jedním z projevů fyzikálního stárnutí je zmenšování volného objemu amorfní fáze polymeru. Polymerní segmenty se s časem uspořádávají tak, aby zaujaly menší objem.

Tato diplomová práce se zabývá sledováním fyzikálního stárnutí polypropylenu od doby přípravy zkušebních těles vstřikováním, následně skladovaného při teplotách 23 °C a 80 °C. Byla sledována změna krystalinity, modulu pružnosti, pevnosti na mezi kluzu, prodloužení na mezi kluzu a vrubové houževnatosti. Sledování probíhalo pomocí metod DSC, tahových vlastností a Charpyho kladiva. U jednotlivých materiálů byla stanovena distribuce molekulových hmotností pomocí metody GPC.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Degradace a fyzikální stárnutí polymerů

Polymerní materiály se v průběhu času mění - dozrávají, stárnou, podobně jako živé organismy. Chemickými a fyzikálními metodami lze sledovat časovou závislost řady vlastností a také změny molekulárních a nadmolekulárních struktur, které o makroskopických vlastnostech rozhodují. Všechny tyto změny, ať už probíhají spontánně nebo jsou vyvolány vnějším prostředím, se souhrnně označují jako stárnutí [4].

Během života plastů dochází k samovolné, a v mnoha případech nevratné změně jejich struktury a vlastností vlivem času a vnějších podmínek. Tyto změny bývají označovány jako stárnutí, degradace, odbourávání, znehodnocování, koroze či porušování. Význam těchto pojmů se do určité míry překrývá, ale není úplně totožný. Termín stárnutí zdůrazňuje časový faktor, přičemž nemusí nutně docházet ke zhoršování vlastností. Degradace v úzkém slova smyslu označuje změnu struktury a vlastností polymerů způsobenou rozkladnými reakcemi polymerů [4].

Polymery jsou během svého života vystaveny minimálně dvěma důležitým degradačním etapám. První z nich je krátká, ale velmi intenzivní. Probíhá ve zpracovatelském stroji, kde je tavenina plastu vystavena současně vysoké teplotě i mechanickému smykovému namáhání. Druhá etapa degradace probíhá v pevném stavu při aplikaci finálního výrobku [4].

#### 2.1.1 Degradace při zpracování

Pokud k tomuto procesu dochází v uzavřeném prostoru válce extrudéru, nemusí být příliš ovlivněn přítomností vzdušného kyslíku. Důsledkem této degradace může být odbourávání makromolekulárního řetězce a uvolňování plynných zplodin nebo štěpení řetězců doprovázené snižováním molární hmotnosti. Štěpení nastane nejčastěji ve střední části polymerního řetězce, kde jsou chemické vazby vystaveny největšímu tahu. Výsledkem je pak polymer s nižšími hodnotami molárních hmotností [17].

U některých polymerů naopak probíhají síťující pochody, které mohou být v mnoha případech vyvolány záměrně přidáním vhodných látek. To je případ síťovaného polyetylénu nebo zpracování většiny reaktoplastů. Jindy zase vznikají nové, převážně kyslíkaté, chemické sloučeniny, které pak v hotovém materiálu iniciují nebo senzibilizují druhotnou fotooxidační, případně termooxidační, degradaci. Zpracování polymerní taveniny tak může velmi podstatně ovlivnit dlouhodobou stabilitu materiálu v pevném stavu. Proto je třeba polymer při zpracování chránit vhodnými stabilizátory [4].

#### 2.1.2 Degradace v pevném stavu

Druhá etapa degradace probíhá v pevném stavu. Může být také krátká (např. u nevratných obalů), ale ve většině případů se od plastu očekává dlouhodobá služba. Hotový materiál nebo výrobek je v průběhu času vystaven řadě vnitřních a vnějších vlivů.

Vnitřním vlivem může být termodynamická nerovnováha, mezi vnější vlivy patří zejména teplo, sluneční záření, vzdušný kyslík, ozon, vlhkost, déšť, oxidy síry a dusíku, prašný spad, agresivní média (plyny, páry, kapaliny), ionizující záření, mechanickou sílu (často proměnlivou) a mikroorganismy [4].

Tyto vlivy působí na strukturu, mění ji a tím mění i užité vlastnosti polymerů. Každý z nich působí jiným mechanismem a ovlivňuje jinou strukturní úroveň [4].

### 2.1.3 Fyzikální stárnutí

Hlavní vliv na fyzikální stárnutí mají podmínky při syntéze, molární hmotnost, její distribuce a kombinace podmínek zpracování a krystalizační dynamiky. Důležitá je také vysoká mobilita amorfni fáze, která výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti. Při změně mechanických vlastností s rostoucí teplotou až do krystalického bodu tání lze pozorovat vliv mezi krystalickou a amorfni oblastí [10].

Pohyblivost amorfni fáze v blízkosti krystalických segmentů je silně ovlivněna a vyžaduje podstatně vyšší aktivační energii pro relaxaci. Důsledkem je skelný přechod, který je, ve srovnání s amorfni polymerem, posunutý k vyšším teplotám a v případě polypropylenu kontinuální měknutí mezi  $T_g$  a  $T_m$  [19].

Tyto strukturní změny jsou často měřeny objemovou a entalpickou relaxací. U semikrystalických polymerů je situace složitější. U polypropylenu je fyzikální stárnutí všeobecně pozorováno nad  $T_g$  [8].

Fyzikální stárnutí lze pozorovat pomocí změny objemových vlastností jako například hustoty, krystalinity a mechanických vlastností. Tyto změny můžeme sledovat pomocí DSC, rozptylu RTG záření nebo DMTA (relaxační jevy) [8].

Změna v amorfni fázi se může projevit změnou hustoty a zvýšením napětí v krystalických segmentech. Pokud se jedná o modul a pevnost, lze tyto změny pozorovat v dlouhém časovém intervalu několika měsíců až rok [10].

Fyzikální stárnutí je důsledkem nerovnoměrného účinku pod teplotou skelného přechodu určitých řetězců. U amorfniho polymeru dochází ke změně v úzkém rozmezí teplot. Průběh stárnutí je silně závislý na rozdílu mezi teplotou stárnutí a  $T_g$ . Všechny účinky stárnutí mohou odeznít za předpokladu, že doba zdržení při vyšší teplotě je dostatečně dlouhá pro úplnou relaxaci. U semikrystalických polymerů jsou tyto účinky posunuty směrem k vyšším teplotám [9].

### 2.1.4 Smrštění

Jiným projevem stárnutí je dosmrštění. Jde o zmenšování rozměrů ochlazeného výlisku. Podstata dosmrštění spočívá především v dokončováním chlazení vnitřních objemů předmětu, které kontrahují podle koeficientu teplotní roztažnosti. V případě krystalizujících plastů se na dosmršťování podílí i postupující krystalizace [4].

### 2.1.5 Dokrystalizace

Při rychlém ochlazení neměly všechny polymerní segmenty čas zaujmout dokonalé uspořádání krystalického stavu. Vzniklé krystaly obsahují řadu nedokonalostí, (vad). Navíc řada makromolekul byla pro špatnou krystalizační schopnost vypuzena z primárních krystalů a zůstala v amorfni stavu. Vlivem tepelných pohybů dochází v průběhu času k pozvolnému přeuspořádání některých úseků makromolekul, ke snižování koncentrace defektů a ke zdokonalování stávajících krystalů. Tím se v průběhu času zvyšuje stupeň krystalinity polymeru [4].

Navíc některé makromolekuly, které byly zpočátku nekrystalické, procházejí dodatečnou (sekundární) krystalizací. Ještě po dlouhé době (týdny, měsíce) se tyto makromolekuly pozvolna uspořádávají a začleňují do existujících krystalů. Tím se zvyšuje stupeň krystalinity. Pohyblivost segmentů je tím vyšší, čím vyšší je teplota. Proto se pochopitelně dokrystalizace urychluje, probíhá-li fyzikální stárnutí při zvýšené teplotě. Nejrychlejší jsou změny při

teplotách ležících výše než teplota krystalizace. Špatně zkrystalizované segmenty tají, aby byly okamžitě zabudovány do stávajících lamel. Nastává rekrystalizace [4].

### 2.1.6 Fázové transformace

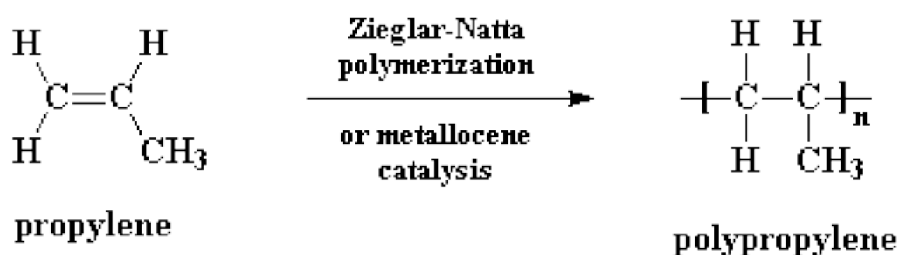
Řada polymerů krystalizuje v několika krystalických modifikacích stabilních jen v určitém teplotním intervalu. Metastabilní modifikace přecházejí na stabilní, fázovou transformací, podporovanou zejména temperací. Ta přináší na jedné straně zvýšení pohyblivosti řetězců, snižování počtu vad a tedy zdokonalování krystalů, ale na druhé straně lze pozorovat rozpad krystalitů v důsledku vzniku vnitřních pnutí [4].

## 2.2 Polypropylen

Polypropylen (PP) je druhý nejvýznamnější polyolefin, hned po polyetyleny. Jedná se o termoplastický polymer, který lze tepelným účinkem uvést ze stavu tuhého do stavu plastického. Tato změna je vratná. Používá se v mnoha odvětvích, například v potravinářském, textilním nebo automobilovém průmyslu a je významným konstrukčním plastem. Komerční polypropylen je dostupný pod obchodním názvem Mosten - Chemopetrol, Tatren - Slovnaft, a další. Jako základní surovina pro výrobu se používá monomer propylen. Radikálovou nebo kationovou polymerací propylenu lze získat jen nízkomolekulární ataktický produkt [11, 12].

V letech 1953-1954 Giulio Natta, společně se spolupracovníky, aplikoval katalyzátory Zieglerova typu na řadu monomerů. Zjistil, že v přítomnosti těchto katalyzátorů vzniká z monomeru vysokomolekulární, vysoce krystalicky izotaktický polypropylen (iPP) (Obr. 1). Izotaktický PP byl charakterizován hustotou 0,91 g/cm<sup>3</sup> a teplotou tání 165 °C [13].

Ziegler-Nattovy (ZN) katalyzátory jsou nejběžnější komerčně používané katalyzátory. V roce 1963 získali Karl Ziegler a Giulio Natta Nobelovou cenu za objev katalytické polymerace polyolefinů s vysokým stupněm stereospecifiky. ZN katalyzátory jsou nejčastěji tvořeny komplexem TiCl<sub>3</sub> s triethylaminem jako spolukatalyzátorem, potřebným k iniciaci polymerace. Množství izotaktické formy polypropylenu za použití těchto specifických katalyzátorů bylo poměrně nízké, cca 30-40 %, ale s postupným vývojem se rapidně zvyšovalo až k 80 %. Zlepšování katalyzátorů vede ke zvyšování stereospecifity a produktivity [11].



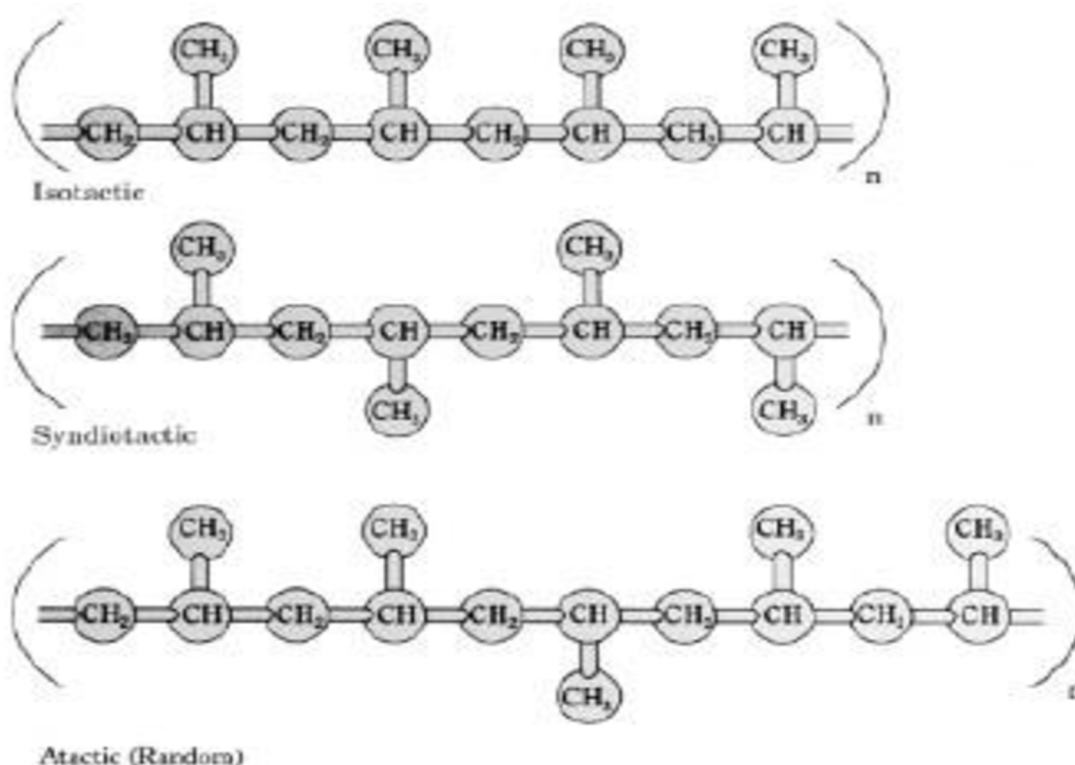
Obr. 1: Polymerace propylenu

PP představuje velmi dobrý poměr cena/výkon. Je poměrně levný, s dobrými mechanickými vlastnostmi jako je pevnost, tuhost, nízká molekulová hmotnost, odolnost vůči korozi, přizpůsobivost různým aplikacím. Možnosti jeho využití jsou široké, od automobilového průmyslu přes balení zboží, až po výrobu textilních vláken. PP může konkurovat materiálům, jako jsou sklo, dřevo, kovy a jiné [14].

### 2.2.1 Stereoizomery polypropylenu

V přítomnosti ZN nebo metallocenových katalyzátorů je polymerační reakce vysoce stereospecifická[11].

PP může vytvářet izotaktické, syndiotaktické a ataktické uspořádání (Obr. 2), které závisí na přidávání metylových skupin na alternující atom uhlíku. Nejběžnějším uspořádáním je izotaktické, kde jsou metylové skupiny pravidelně uspořádané po jedné straně polymerního řetězce. Pravidelné, opakující se uspořádání izotaktického PP také vykazuje nejvyšší stupeň krystalinity. Syndiotaktický PP má metylové skupiny pravidelně uspořádané po obou stranách polymerního řetězce. Syndiotaktický PP je komerčně vyráběn pomocí metallocenových katalyzátorů. Ataktický PP má metylové skupiny náhodně orientované v polymerním řetězci. Množství izotaktických, ataktických a syndiotaktických segmentů v řetězci je závislé na polymerizačních podmínkách a použitých katalyzátorech [11].



Obr. 2: Stereoizomery polypropylenu - nahoře izotaktický, uprostřed syndiotaktický a dole ataktický PP

Komerční typy mají převážně izotaktický charakter s malým množstvím ataktického podílu. Nové metallocenové katalyzátory jsou schopny tvorby dalších stereochemických konfigurací jako hemi-izotaktický PP [15].

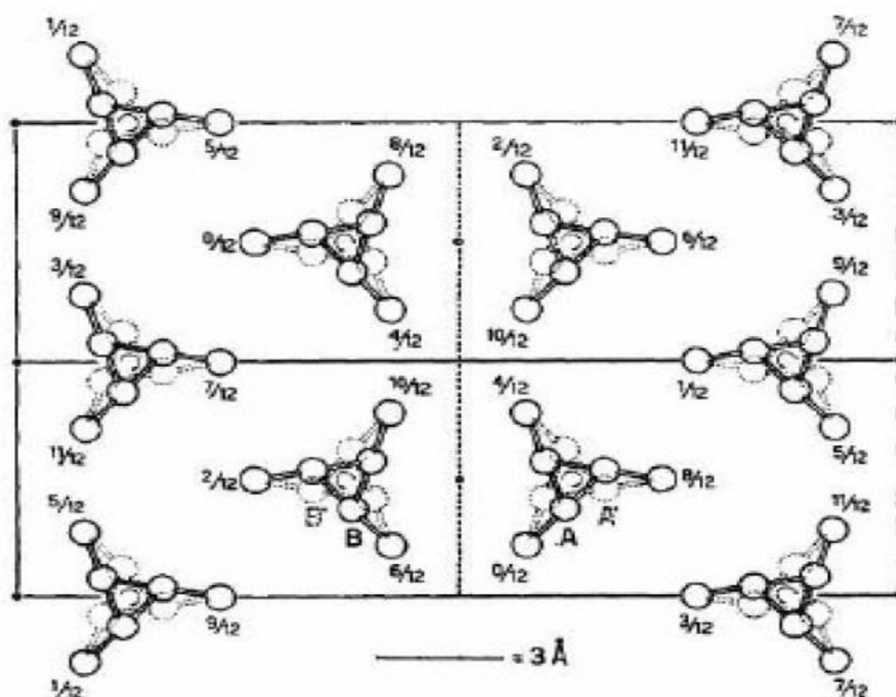
## 2.2.2 Nadmolekulární struktura polypropylenu

Polypropylen je polymorfní polymer, může tedy existovat v rozličných krystalických modifikacích, které jsou závislé na podmínkách krystalizace jako např. tlak, teplota nebo rychlost chlazení [15].

### 2.2.2.1 $\alpha$ -modifikace

$\alpha$ -modifikace je nejběžnější krystalickou formou iPP. Vzniká za standardních krystalizačních podmínek. Hustota temperovaných vzorků je 0,94 g/cm<sup>3</sup> a teplota tání se pohybuje kolem 170 °C [11].

Polymerní řetězce iPP v  $\alpha$ -modifikaci monoklinické mřížky jsou skládané do lamel s tloušťkou 20 nm (Obr. 3). Dominantní je růst lamel v radiálním směru. Struktura lamel vytváří pozitivní, negativní a smíšený dvojlom. Negativní dvojlom je výsledkem dvojlomu sférolitů, ve kterých je dominantní radiální růst lamely. Naopak pozitivní dvojlom je pozorován u sférolitů, kde převažují tangenciální lamely [15].



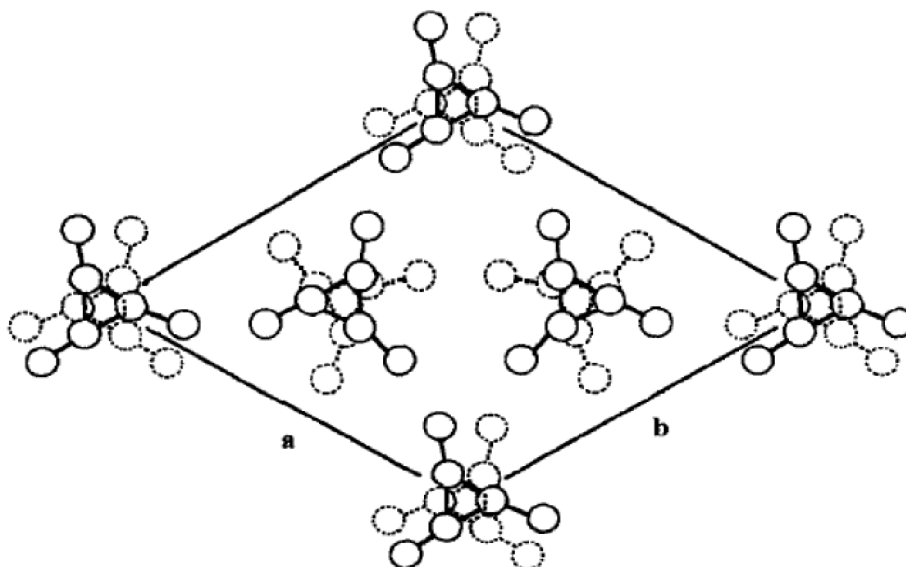
Obr. 3: Krystalická struktura  $\alpha$ -izotaktického polypropylenu

### 2.2.2.2 $\beta$ -modifikace

$\beta$ -modifikace byla identifikována D. Keithem v roce 1959 a mnoho let byla považována za hexagonální krystalickou strukturu. J. Varga a někteří další autoři však určili krystalickou mřížku  $\beta$ -fáze jako trigonální, přičemž obsahuje tři isochirální šroubovice (Obr. 4) [15].

Sférolity  $\beta$ -fáze, které jsou charakterizovány negativním dvojlomem, mohou být vytvořeny při krystalizaci iPP v teplotním rozpětí 128-132 °C, avšak za specifických podmínek, např. krystalizace v teplotním gradientu. Nejspolehlivější metodou přípravy polypropylenu s převažující  $\beta$ -strukturou ( $\beta$ -iPP) je použití  $\beta$ -nukleačních činidel. Mezi používaná  $\beta$ -nukleační činidla patří různě vápenaté a zinečnaté soli alifatických a aromatických dikarboxylových kyselin, které mají vysokou termální stabilitu. Rychlost růstu

$\beta$ -sférolitů je ve srovnání s  $\alpha$ -sférolity až o 70 % větší, avšak pouze v intervalu teplot 100 až 140 °C. Hustota  $\beta$ -fáze je nižší než hustota  $\alpha$ -fáze, její hodnota je 0,92 g/cm<sup>3</sup> [20].



Obr. 4: Krystalická struktura  $\beta$ -izotaktického polypropylenu

$\beta$ -fáze je méně stabilní než  $\alpha$ -fáze, a proto může docházet k tzv.  $\beta\alpha$ -rekrytalizaci. Rekrytalizace může nastat při ohřevu, kdy nejprve dochází k tání méně termodynamicky stálé  $\beta$ -fáze, následně ke krystalizaci taveniny do  $\alpha$ -fáze a při dalším ohřevu pak i k tání  $\alpha$ -fáze. Proto mívá křivka tání PP s komplexním polymorfním složením, získaná z diferenciální skenovací kalorimetrie, složitý profil. K rekrytalizaci z  $\beta$ -fáze do  $\alpha$ -fáze může dojít také při mechanickém namáhání [11].

#### 2.2.2.3 $\gamma$ -modifikace

$\gamma$ -modifikace byla identifikována v roce 1961 E. J. Addinkem a J. Beitemem. Souvisí s přítomností krátkých řetězců. Zpočátku byla její krystalická mřížka považována za triklinickou, s rozměry podobnými  $\alpha$ -fázi, později byla popsána jako ortorombická.  $\gamma$ -modifikace nevzniká za běžných podmínek zpracování. Vyskytuje se u stereoblokových kopolymerů s malým množstvím etylenu nebo butenu-1 nebo během krystalizace za vysokých tlaků. Množství  $\alpha$ -fáze, která je přítomná za atmosférického tlaku, se zvyšujícím tlakem snižuje na úkor  $\gamma$ -fáze. Při tlaku 200 MPa je  $\gamma$ -fáze převládající fází [11].

Mesomorfní nebo smektická forma PP je parakrystalická fáze, která se nachází mezi krystalickou a amorfni fází [11].



### 2.2.3 Vlastnosti isotaktického polypropylenu

Výroba polypropylenu se podobá výrobě polyetylenu nízkotlakým způsobem. Podíl izotaktických řetězců v polypropylenové matici – je vždy větší než 90 %, pro zvláknování se však požaduje tzv. index izotakticity vyšší než 95 %. Ataktický podíl snižuje teplotu tání, zhoršuje mechanické vlastnosti i odolnost proti rozpouštědlům, zlepšuje však rázovou houževnatost, vymývá se alifatickými uhlovodíky, např. hexanem [5].

Podobně jako polyetylen má i polypropylen nepolární strukturu. Vzhledem ke stupni krystalinity dosahujícímu 60 % až 75 % je však neprůhledný. Teplota tání čistého izotaktického polypropylenu je 176 °C, u obchodních produktů z něj vyrobeného se pohybuje v rozmezí od 160 °C do 170 °C. Kromě vyšší teploty měknutí, a tím i použitelnosti při vyšších teplotách, se polypropylen liší od lineárního polyetylenu nižší hustotou, menší odolností vůči mrazu, oxidaci a povětrnostní, ale také větší pevností, tuhostí a odolností vůči otěru. Je také méně propustný pro plyny a páry. Odolnost polypropylenu vůči chemikáliím je ve srovnání s polyethylenem rovněž větší, zvláště při zvýšených teplotách. Podobně jako polyetylen se však rozpouští při teplotách nad 80 °C v aromatických a chlorovaných uhlovodících. Minerální a rostlinné oleje absorbuje polypropylen jen nepatrně, beze změny mechanických vlastností [5].

Vlastnosti polypropylenu:

- nižší hustota
- vyšší teplota měknutí
- dobře odolává vroucí vodě a sterilizaci vodní párou. Jeho tepelná použitelnost je krátkodobě do 135 °C, dlouhodobě 100 °C
- lepší odolnost vůči korozi při napětí (praskání)
- vyšší pevnost v tahu a v tlaku, vyšší tvrdost a vyšší odolnost proti oděru
- křehkost při teplotách pod 0 °C (je proto vhodný pro aplikace za teplot nad 10 °C, modifikované typy od -7 °C)
- větší citlivost vůči oxidaci
- menší propustnost pro plyny a páry

Vlastnosti polypropylenu závisí na jeho izotakticitě, molekulové hmotnosti a stupni polydisperzity. U nestabilizovaného polymeru dochází již po několika týdnech na slunci ke křehnutí a praskání. Životnost PP aktivovaného vhodnými stabilizátory se pak v závislosti na podmínkách může pohybovat od jednotek až po desítky let [17].

Komerčně vyráběné polymery jsou aditivovány skupinou přísad, které dlouhodobě chrání výrobky před vnějšími vlivy během jejich používání. K těmto vlivům patří především účinek slunečního záření, kyslíku a tepelné energie. Tepelné stabilizátory chrání polymerní směs hlavně během jejího zpracování, jejich účinek je tedy poměrně krátkodobý [24].

Důležitým faktorem a iniciátorem chemických reakcí, které vedou k degradaci je UV záření. Absorbuje-li makromolekula kvantum světelného záření, vzroste její energie, čímž se uvede do aktivovaného stavu. Aktivovaná makromolekula může absorbovanou energii přenést nárazem na jinou molekulu nebo jí může vysílat zářením o větších vlnových délkách. Získaná energie může být uvolněna jako fluorescence, fosforescence nebo teplo. V mnoha případech však molekula zahajuje fotochemickou reakci. Tou nejjednodušší je štěpení polymerních řetězců. Množství absorbované energie postačuje k rozštěpení jednoduché chemické vazby mezi dvěma atomy uhlíku. Tak z makromolekul vznikají makroradikály. Jsou-li náchylnější

k disproportionaci nebo k terminaci vzdušným kyslíkem, převládnu v polymeru štěpné reakce a jeho molekulová hmotnost se snižuje [23].

Jako světelné stabilizátory se používají nejrůznější sloučeniny například aktivní saze, oxidy titanu a zinku, deriváty benzofenolu, benzotriazolu, kyseliny salicylové atd.. Nejnovější skupinou světelných stabilizátorů tvoří sféricky stíněné aminy známé pod zkratkou HALS (Hindered Amine Light Stabilizers). Jsou to například deriváty piperidinu a piperazinu. Jejich výhodou je vysoká účinnost, ale značná těkavost, malá snášenlivost s polymery [25].

Vzdušný kyslík oxiduje polymery, zejména za zvýšených teplot. Vedle chemického složení má na odolnost polymeru vůči kyslíku významný vliv difúze a rozpustnost kyslíku. Proti oxidaci vzdušným kyslíkem se používají antioxidanty, které přerušují řetězovou autooxidační reakci [24].

*Tab. 1: Fyzikální vlastnosti polypropylenu*

Hustota [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]	900 - 910
Pevnost v tahu [MPa]	22 - 32
Tažnost [%]	120 - 700
Houževnatost [ $\text{kJ.m}^{-2}$ ]	10 - 15
Navlhavost [%]	0,1

Polypropylen se zpracovává vstřikováním a vyfukováním na menší a duté předměty, vytlačováním na trubky, desky, profily, výtlačným vyfukováním na folie. Desky a bloky lze také lisovat z granulí. Používá se, vzhledem k jeho lepším mechanickým vlastnostem, na součásti strojů a přístrojů, např. v automobilovém a spotřebním průmyslu (vstřikované dílce přístrojových desek a ventilátorů, nárazníky, součásti kuchyňských přístrojů). Odolnost vůči sterilizačním teplotám umožňuje jeho použití na dílce injekčních stříkaček a jiné zdravotnické techniky. Polypropylen se také využívá k výrobě mechanicky i chemicky odolných vláken [5].

## 2.2.4 Výběr typů polymerů

Pro tuto práci bylo vybráno 5 různých typů komerčně dostupného polypropylenu Mosten se základní stabilizací, lišících se molekulovou hmotností a použitím [5].

**Polypropylen Mosten GB 002** je víceúčelový homopolymer se základní aditivací vhodný pro vstřikování, pro výrobu tkacích pásků, provazů, motouzů, fólií s následným tvarováním a pro vyfukování dutých obalů [2].

Tab. 2: Typické vlastnosti

Vlastnost	Jednotka	Typická hodnota	Zkušební metoda
Index toku taveniny (230 °C /2,16 kg)	g/10 min	2.0	ISO 1133
Napětí na mezi kluzu	MPa	35	ISO 527
Celková tažnost	%	>100	ISO 527
Vrubová houževnatost Charpy 23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	6.0	ISO 179
Teplota měknutí dle Vicata	°C	156	ISO 306

**Polypropylen Mosten GB 005** je víceúčelový homopolymer se střední distribucí molekulových hmotností a základní aditivací. Tento typ je určen pro vstřikování, pro výrobu tkacích pásků, provazů a motouzů. Dále také pro výrobu fólií s následným tvarováním, zejména pro potravinářské účely [2].

Tab. 3: Typické vlastnosti

Vlastnost	Jednotka	Typická hodnota	Zkušební metoda
Index toku taveniny (230 °C /2,16 kg)	g/10 min	5.0	ISO 1133
Napětí na mezi kluzu	MPa	35	ISO 527
Celková tažnost	%	>100	ISO 527
Vrubová houževnatost Charpy 23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	4.0	ISO 179
Teplota měknutí dle Vicata	°C	155	ISO 306

**Polypropylen Mosten NB 108** je homopolymer se střední distribucí molekulových hmotností vhodný pro vláknářské účely. Aditivační systém zajišťuje odolnost proti gas fadingu. Typickou aplikací je výroba multifilamentů a PP stříže. Je rovněž vhodný pro vstřikování [2].

Tab. 4: Typické vlastnosti

Vlastnost	Jednotka	Typická hodnota	Zkušební metoda
Index toku taveniny (230 °C /2,16 kg)	g/10 min	8.0	ISO 1133
Napětí na mezi kluzu	MPa	35	ISO 527
Celková tažnost	%	>100	ISO 527
Vrubová houževnatost Charpy 23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	3.0	ISO 179
Teplota měknutí dle Vicata	°C	158	ISO 306

**Polypropylen Mosten NB 425** je vysokotekoucí homopolymer s velmi úzkou distribucí molekulových hmotností. Je určen pro výrobu netkaných textilií, technologií spunbonding a pro výrobu staplových vláken, především pro hygienický sektor [2].

*Tab. 5: Typické vlastnosti*

Vlastnost	Jednotka	Typická hodnota	Zkušební metoda
Index toku taveniny (230 °C /2,16 kg)	g/10 min	23.0	ISO 1133
Napětí na mezi kluzu	MPa	33	ISO 527
Celková tažnost	%	>200	ISO 527
Vrubová houževnatost Charpy 23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	3.0	ISO 179
Teplota měknutí dle Vicata	°C	154	ISO 306

**Polypropylen Mosten MA 350** je vysokotekoucí homopolymer s úzkou distribucí molekulových hmotností a obsahem antistatického činidla. Vyznačuje se dobrou zpracovatelností. Pro výrobky, které z něj byly zhotoveny, je pak charakteristický vysoký lesk. Tento typ je vhodný především pro vstřikování do komplikovaných násobných forem a pro výrobu tenkostěnných výrobků. Typickou aplikací je výroba obalů pro potravinářský průmysl, obaly VHS kazet, DVD disků, apod. [2].

*Tab. 6: Typické vlastnosti*

Vlastnost	Jednotka	Typická hodnota	Zkušební metoda
Index toku taveniny (230 °C /2,16 kg)	g/10 min	50.0	ISO 1133
Napětí na mezi kluzu	MPa	34	ISO 527
Celková tažnost	%	>100	ISO 527
Vrubová houževnatost Charpy 23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	2.0	ISO 179
Teplota měknutí dle Vicata	°C	154	ISO 306

**Poznámka:**

Data obsažená v tabulkách představují typické hodnoty jednotlivých vlastností. Jedná se o údaje informativního charakteru, tj. netvoří meze specifikací daného typu [2].

## 2.3 Metody měření polymeru

### 2.3.1 Rázová a vrubová houževnatost

Porušení materiálu nárazem, tj. silou koncentrovanou do velmi krátké doby, souvisí s jeho deformačními vlastnostmi, schopností absorbovat rychle energii, resp. deformovat se určitou rychlostí [3].

Energie pro rázovou deformaci se získává pomocí kyvadlového kladiva. Hodnota kladiva má při dopadu na zkoušené těleso kinetickou energii:

$$E_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{G}{g} \cdot v^2 \quad (\text{N.m; J}) \quad (1)$$

kde

$v$  je okamžitá rychlost ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$G$  je hmota kladiva ( $\text{g}$ )

$g$  je zemské tíhové zrychlení ( $\text{m.s}^{-2}$ )

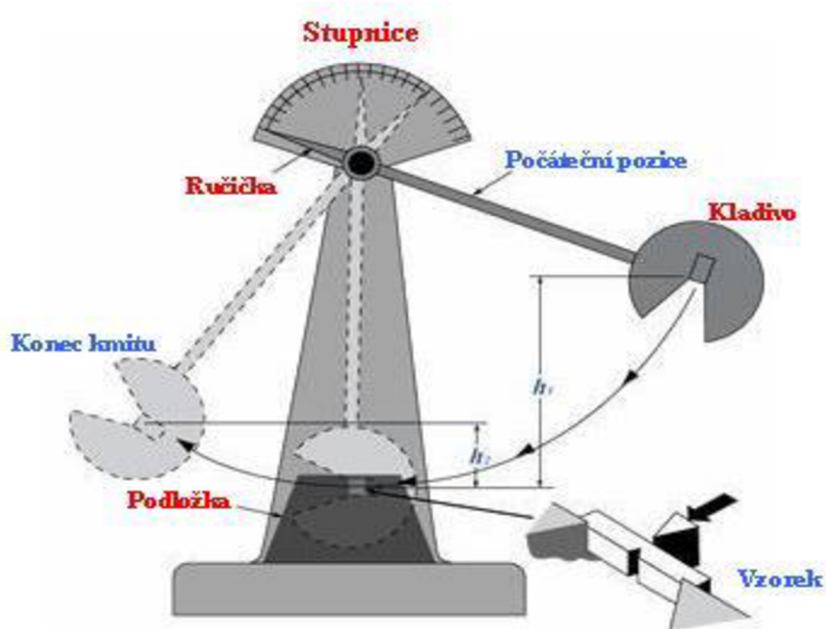
$m$  je hmotnost tělesa ( $\text{g}$ ).

Otočně zavěšené kladivo má ve své horní poloze potenciální energii:

$$E_p = m \cdot g \cdot h = G \cdot h \quad (2)$$

Při uvolnění kladivo padá, projde nejnižší polohou s maximální kinetickou energií, se kterou přeráží zkušební vzorek. Hodnota kinetické energie je dána polohou zavěšení, a protože hmota kyvadla je stále stejná, je rozdíl výšky kladiva před a po zkoušce měřítkem kinetické energie (práce), spotřebované na přeražení tělesa [3].

$$W = G(h_1 - h_2) = G \cdot l(\cos \beta - \cos \alpha) \quad (\text{N.m; J}) \quad (3)$$



Obr. 5: Schéma Charpyho kladiva

Zkoušky rázové a vrubové houževnatosti se provádějí třemi metodami (Charpy, Izod, Dynstat). Nás bude zajímat jen metoda dle Charpyho, při které je zkušební těleso na dvou podpěrách a přeráží se otáčivým kladivem uprostřed [3].

Vrubová houževnatost je hodnota získaná na zkušebních tělesech zeslabených vrubem různých tvarů, jak ukazuje (Obr. 5) vztažená na průřez po odečtení hloubky vrubu:

$$A_k = \frac{W}{b \cdot h_k} \quad (\text{kJ/m}^2) \quad (4)$$

kde W je práce (deformační energie) spotřebovaná k přeražení tělesa, b je šířka a  $h_k$  je tloušťka zkušebního tělesa v místě vrubu [18].

Na vrubovou houževnatost má podstatný vliv tvar a hloubka vrubu. Dosáhne-li hloubka vrubu více než 20 % tloušťky vzorku, pak další prohloubení již nemá vliv na výsledky. Pro vrubovou houževnatost se používá přístroje Charpy s rozsahem podle typu materiálu a rozměrů zkušebních těles. Odečtené hodnoty mají ležet mezi 10 a 80 % celkového rozsahu stupnice [18].

Vruby na zkušebních tělesech se provádějí pomocí frézování nebo i pilování. Většinou se používají vruby o šířce 2 mm a hloubce 3,3 mm, se zaoblením  $r = 0,2$  mm. U malých těles jsou vruby menší, u vrstvených materiálů jsou vruby hluboké, 1/3 jejich tloušťky [3].

Zkušební tělesa musí být připravena v souladu s příslušnými materiálovými specifikacemi. Pokud takové specifikace neexistují, nebo pokud není stanoveno jinak, jsou zkušební tělesa buď přímo lisována, nebo vstříkována z daného materiálu podle příslušné normy [6].

Zkušební tělesa nesmí být zkroucená, musí mít vzájemně kolmé a rovnoběžné dvojice povrchů. Povrchy a hrany nesmí obsahovat vrypy, nerovnosti, propadliny a přetoky.

U zkušebních těles je nutné kontrolovat splnění výše uvedených požadavků vizuální kontrolou rovnosti a kolmosti hran, rovnosti povrchů a měřením mikrometrem.

Zkušební tělesa, která vykazují měřitelné nebo pozorovatelné odchylky od jednoho nebo více uvedených kritérií, se vyřadí nebo se musí před zkouškou upravit na správnou velikost a tvar [6].

Vruby zhotovené obráběním se připravují podle ISO 2818. Profil řezného zubu musí připravit vrub takového tvaru a hloubky, který svírá s hlavními osami zkušebního tělesa pravý úhel a je normalizován [6].

Použijí se zkušební tělesa typu 1, která mohou být opatřena jedním ze tří různých typů vrubu, jak je uvedeno v (Tab. 7 a 8) a znázorněno na (Obr. 7). Vrub musí být umístěn ve středu zkušebního tělesa [6].

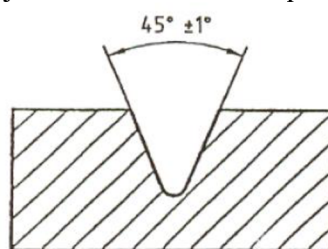
Tab. 7: Typy a rozměry zkušebních těles a rozpětí mezi podpěrami

Typ zkušebního tělesa	Délka <sup>a</sup> l	Šířka <sup>a</sup> b	Tloušťka <sup>a</sup> h	Rozpětí L
1	80 ± 2	10,0 ± 0,2	4,0 ± 0,2	62 <sup>+0,5</sup> <sub>-0,0</sub>
2 <sup>b</sup> 3 <sup>b</sup>	23h 11h, 13h	10, 15 <sup>c</sup>	3 <sup>d</sup>	20h 6h, 8h
<sup>a</sup> Rozměry zkušebních těles jsou definovány takto: $h \leq b < l$ . <sup>b</sup> Zkušební tělesa typu 2 a 3 se používají pouze pro materiály vyztužené dlouhými vlákny. <sup>c</sup> 10 mm se používá pro materiály vyztužené jemnou výztuží, 15 mm pro materiály s řídce rozloženou výztuží. <sup>d</sup> Přednostně používaná tloušťka. Je-li zkušební těleso zhotoveno z desky nebo z dílů, bude se h rovnat tloušťce desky nebo dílu do hodnoty 10,2 mm.				

Tab. 8: Označení metod, typy zkušebních těles, typy a rozměry vrubů pro materiály nevykazující mezivrstevový smykový lom

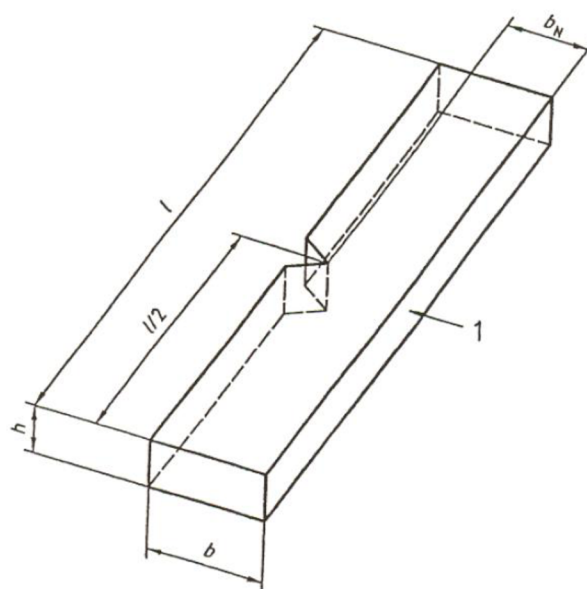
Označení metody	Typ zkuš. tělesa	Směr rázu	Typ vrubu	Poloměr kořene vrubu $r_N$	Šířka pod vrubem $b_N$
ISO 179-1/1eU	1	Na užší stranu	Bez vrubu		
			Jednoduchý vrub		
ISO 179-1/1eA			A	$0,25 \pm 0,05$	$8,0 \pm 0,2$
ISO 179-1/1eB			B	$1,00 \pm 0,05$	$8,0 \pm 0,2$
ISO 179-1/1eC			C	$0,10 \pm 0,02$	$8,0 \pm 0,2$
ISO 179-1/1fU		Na širší stranu	Bez vrubu		

Přednostně používaným vrubem je vrub A (Obr. 6). Pro většinu materiálů jsou vhodná zkušební tělesa bez vrubu nebo zkušební tělesa opatřená jedním vrubem typu A, zkoušená za podmínek – ráz na užší stranu. Pokud během zkoušky nedojde k porušení zkušebních těles opatřených vrubem typu A, použijí se zkušební tělesa opatřená vrubem typu C [6].



Poloměr kořene vrubu  
 $r_N = 0,25 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$

Obr. 6: Typ vrubu A (použitý při stanovení  $V. H.$ )



Obr. 7: Metoda Charpy (1 – směr rázu)

Typy přeražení:

- úplné přeražení; přeražení, při kterém je zkušební těleso rozděleno na dva nebo více kusů
- kloubové přeražení; neúplné přeražení, kdy obě části zkušební tělesa drží pohromadě pouze tenkou obvodovou vrstvou v podobě kloubu bez zbytkové tuhosti
- částečné přeražení; neúplné přeražení, které nesplňuje definici kloubového přeražení
- nepřeraženo; případ, kdy nedojde k přeražení a zkušební těleso je pouze ohnuto a protlačeno mezi podpěrami, což je někdy doprovázeno zbělením zkušební tělesa

### 2.3.2 Tahová zkouška

Zkouška tahem hodnotí pevnost. Materiál je namáhán silou tak, že dojde k jeho porušení. Průběh zkoušky charakterizuje tahová křivka (závislost působícího napětí na deformaci). Při působení síly  $F$  na vzorek o průřezu  $S$  bude osově napětí  $\sigma = (dF / dS)$ . Průřez tělesa se při zkoušce mění až do okamžiku vzniku rovnováhy mezi deformací a napětím. Při dalším působení síly se těleso přetrhne [3].

Z hlediska deformačního chování je důležitá změna délky zkoušeného tělesa během namáhání až do stadia jeho přetržení. Označuje se jako protažení, tato poměrná deformace se vyjadřuje zlomkem, protažení v jakémkoliv stádium měření nebo v okamžiku přetržení se vyjadřuje:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \quad (5)$$

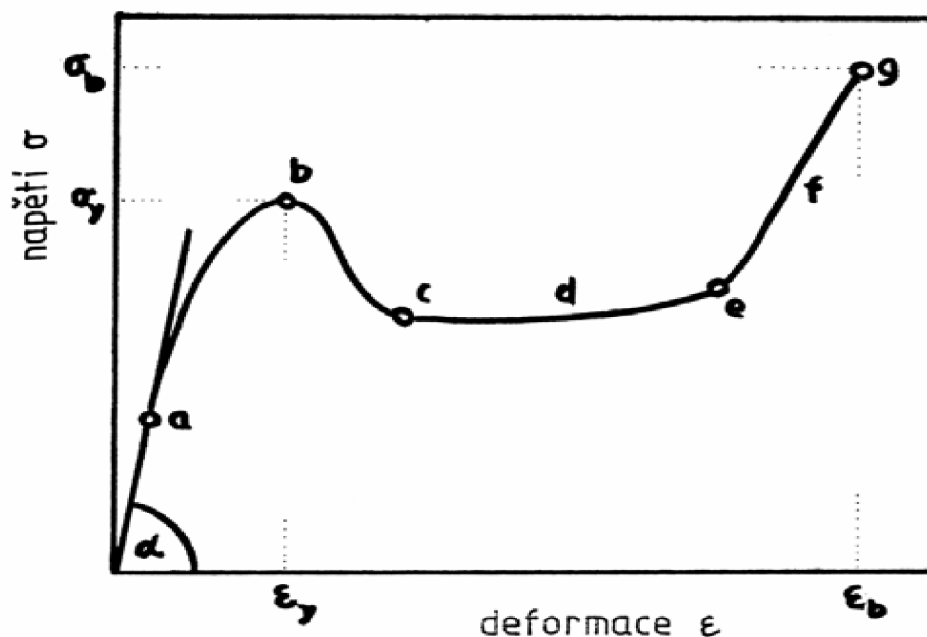
Podobně jako mezní hodnota deformace krátce označováno jako tažnost. Je důležitá fyzikální veličina z hlediska konstrukčních vlastností polymeru [3].

V lineární části tahové křivky platí Hookův zákon - deformace je přímo úměrná síle, konstantou úměrnosti je Youngův modul pružnosti v tahu  $E$ :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (6)$$

Modul  $E$ , není u ideálně elastického tělesa závislý na velikosti použitého napětí nebo naopak na velikosti použité deformace. Nezávisí ani na čase, to znamená, že deformace vyvolaná působením určitého napětí vznikne okamžitě a s časem se již nemění. V grafu napětí – deformace je modul  $E$  dán hodnotou směrnice přímky. Čím je přímka strmější, tím je zapotřebí k určitému jednotkovému protažení větší napětí, materiál je soudržnější, tužší. Modul  $E$  je tedy mírou tuhosti pružných materiálů, tvarové stálosti a odolnosti vůči napětí. Modul pružnosti se stanovuje jen u materiálů, kde lze příslušný úsek napětí a deformace v lineární části křivky přesně odečíst [22].





Obr. 8: Obecná tahová křivka polymeru

Lineární oblast křivky (do bodu *a*) popisuje Hookův zákon a charakterizuje elasticitu (pružnost), tedy schopnost látky vratně se deformovat. Oblast nelineární elasticity (mezi body *a* a *b*) říká, že část deformace je po odlehčení nevratná. Do bodu meze kluzu nedochází u materiálu ke změně struktury. Po dosažení a překročení meze kluzu (bod *b*) materiál podléhá plastické deformaci za současně změny struktury a materiál zůstává zdeformován, přestane-li na něj působit vnější síla. Směrnice lineární závislosti odpovídá Youngovu modulu pružnosti *E*, body  $\sigma_y$  a  $\epsilon_y$  reprezentují napětí a deformaci na mezi kluzu. Stanoví se z prvního lokálního maxima nebo smluvně z bodu, v němž se křivka začíná zřetelně odchylovat od lineárního průběhu. Poslední bod odpovídá přetržení zkušebního tělesa, určuje pevnost v tahu  $\sigma_b$  a tažnost (deformace při přetržení)  $\epsilon_b$ . Plocha pod křivkou udává deformační práci spotřebovanou až do přetržení tělesa, je mírou houževnatosti materiálu [3].

Mez pevnosti v tahu je definována jako napětí potřebné k přetržení, vztažené na původní průřez  $A_0$ . Pro výpočet se dosazuje vždy maximální hodnota síly  $F_{max}$ , i když k destrukci došlo později při nižším napětí:

$$\sigma = \frac{F_{max}}{A_0} \quad (7)$$

Trhací stroj musí být schopen vyvinout rychlosti zkoušení 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 mm/min. Čelisti pro upínání zkušebních těles musí být připojeny ke stroji tak, že hlavní osa zkušebních těles je shodná se směrem protahování zkušebních těles a prochází střední osou spojky čelistí. Upevnění zkušební tělesa v čelistech musí v maximální míře zabránit jeho vyklouzávání. Přednost mají samosvorné typy čelistí, u nichž dochází k vyvození tlaku a pak k jeho zvyšování na zkušební těleso při aplikaci a zvyšování síly. Upínací systém nesmí způsobit předčasný lom zkušební tělesa v čelistech [7].



*Obr. 9: Trhací stroj Zwick Z 10 (použitý při měření)*

### 2.3.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální skenovací kalorimetrie je metodou termické analýzy. Kalorimetrie slouží k určení množství tepla absorbovaného nebo uvolněného vzorkem při fyzikální nebo chemické změně. Z konstantního tlaku se jedná o entalpické změny. Teplo se uvolňuje při tzv. exo dějích (entalpie se snižuje) a spotřebovává se při endo (entalpie se zvyšuje) dějích. Entalpická změna ( $\Delta H$ ) vyjadřuje změnu vnitřní energie, ke které dochází se změnou teploty ( $T$ ), tedy měrnou tepelnou kapacitou. Měrná tepelná kapacita je definována jako množství energie potřebné k ohřevu 1 g vzorku o 1 °C za konstantního tlaku [16].

$$\Delta H = \int c_p dT \quad (8)$$

Množství tepla je detekováno jako tepelný tok ( $Q$ ) mezi vzorkem a referenčním materiálem a je přímo úměrný měrné tepelné kapacitě ( $c_p$ ), rychlosti ohřevu ( $v_h$ ) a hmotnosti vzorku ( $m$ ).

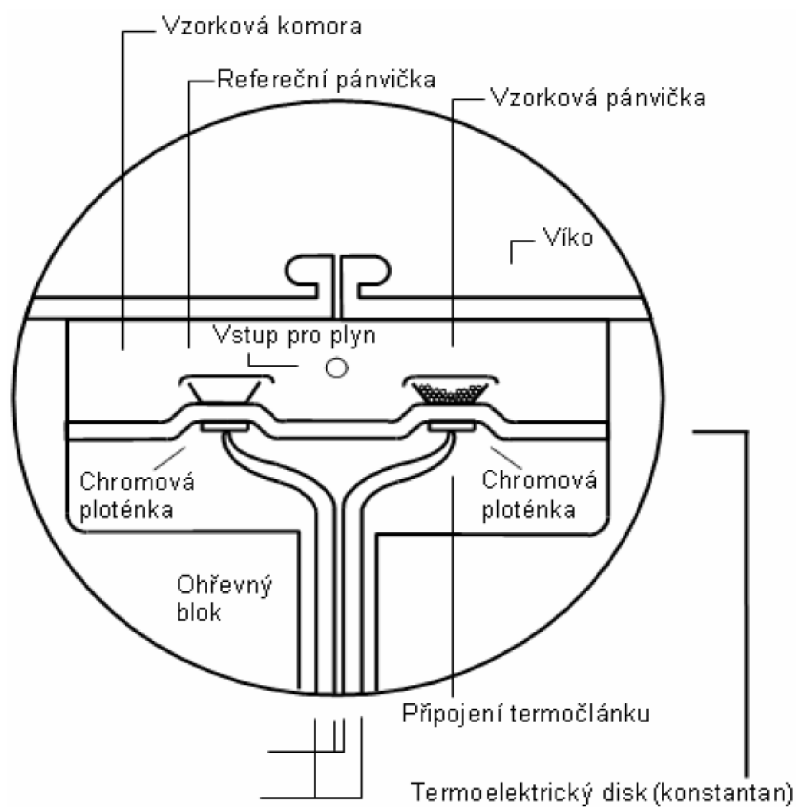
$$Q = mv_h c_p \quad (9)$$

Měření se provádí většinou pod inertní atmosférou v zařízení zvaném kalorimetr. Rozlišujeme dva typy kalorimetru:

Heat-flux DSC, kde se přímo měří tepelný tok (celý systém se udržuje ve stavu tzv. teplotní nuly ( $\Delta T = 0$ ), což znamená, že rozdíl teplot mezi vzorkem a referenčním materiálem se kompenzuje energeticky) [16].

Power- compensation DSC, kde se měří teplota vzorku a referenčního materiálu a tepelný tok se počítá, kde  $R_D$  je teplotní odpor konstantanového disku

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{\Delta T}{R_D} \quad (10)$$



Obr. 10: Schéma power-compensation kalorimetru



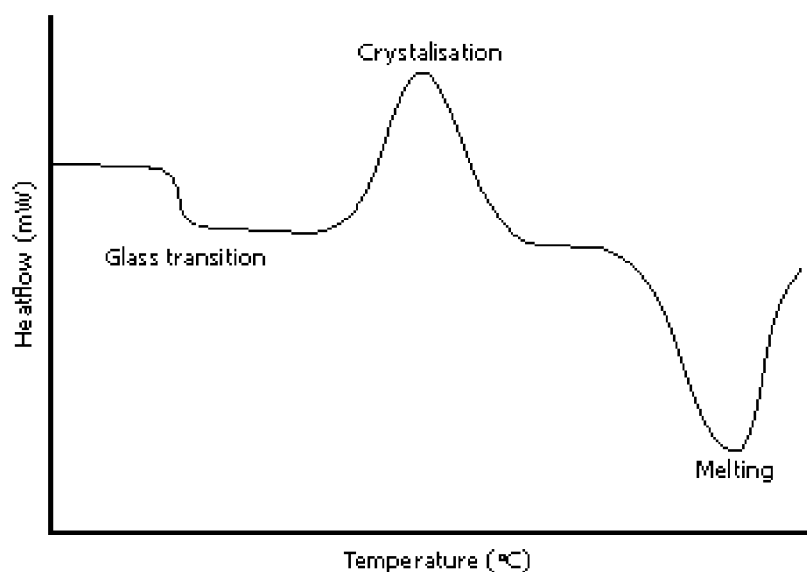
Obr. 11: DSC 2920 TA Instrument (použitý při měření)

Správná funkce přístroje není možná bez kalibrace měřených veličin. U metody DSC se jedná o kalibraci teploty, entalpie a tepelného toku [16].

Teplota se kalibruje na různé standardy:

- Pro měření polymerů se používá indium
- Pro měření za nízkých teplot se používá n-heptan a voda
- Pro měření za vysokých teplot se používá olovo a zinek
- Referenční materiál pro stanovení  $T_g$  je polystyren
- Pro kalibraci entalpie se používá indium, cín a zinek
- Safir se používá pro kalibraci tepelného toku díky známé  $c_p$

Výstupem z měření je závislost tepelného toku na teplotě nebo času, tedy kalorimetrická křivka. Entalpické změny se projevují jako odchylky od základní čáry. Podle typu přechodu (první nebo druhý řád) pozorujeme píky, stupňovité přechody nebo křivky rostoucí či klesající [21].



Obr. 12: DSC křivka zobrazující základní entalpické změny při ohřevu a chlazení

Při správném měření a vyhodnocení dat je třeba vzít v úvahu faktory ovlivňující měření, např. příprava vzorku, hmotnost vzorku, rychlost ohřevu, typ a rychlost průtoku plynu, počáteční a koncová teplota, typ referenčního materiálu [16].

Nejčastěji používaný referenční materiál je prázdná pánvička, ve které se ohřívá vzorek, mohou být hliníkové, pánvičky z křemene, tlakové pánvičky a hermeticky uzavřené pánvičky. Pro získání požadovaných hodnot je velmi důležité správně nastavit teplotu počátku a konce měření. Na křivce by měly být entalpické změny dobře patrné, což znamená, že odchylky od nulového tepelného toku by se měly odečítat od zřetelné základní čáry. DSC měření se provádí v inertní atmosféře (dusík, argon, helium) nebo v oxidační atmosféře (kyslík, vzduch), který se používá pro měření oxidační stability a účinnosti antioxidantů hodnocené pomocí oxidačního indexu [16].

Rychlost ohřevu je jedním z nejdůležitějších parametrů při měření. Je nutné ji nastavit s ohledem na měřenou veličinu. Rychlost chlazení značně ovlivňuje strukturu materiálu a následné vlastnosti [16].

Hmotnost vzorku u DSC analýzy velmi ovlivňuje citlivost jednotlivých fázových přechodů, jeho tvar by měl být v co největším kontaktu s plochou pánvičky kvůli rovnoměrnému ohřevu.

Uplatnění metody DSC v oblasti plastů je velmi široké:

- Stanovení teploty tání, krystalizace, skelného přechodu
- Stanovení měrné tepelné kapacity
- Určení stupně krystalinity
- Stanovení podmínek tvrzení
- Stanovení stupně vytvrzení termosetů
- Určení tepelné historie vzorku
- Studium degradace, oxidace, stárnutí, atd.

Při ohřevu vzorku je důležité si uvědomit, že první ohřev vede k eliminaci termické a mechanické historie a k poznání charakteristických vlastností materiálů. Druhý ohřev slouží pouze k určení charakteristických vlastností materiálu (nutná kontrola chlazení) [16].

Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) charakterizuje přechod ze skelného (energeticky-elastického), do kaučkovitého (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 [16].

Teplota tání ( $T_m$ ) charakterizuje přechod z pevného krystalického do amorfního kapalného stavu. Nedochází 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. Hodnota entalpie tání se určuje s přesností na 1 J/g,  $T_m$  se určuje s přesností na 1 °C.

Teplotu krystalizace ( $T_g$ ) charakterizuje přechod z kapalného amorfního do pevného krystalického stavu. Nejdůležitější bod je určení počátku krystalizace. Rychlost chlazení a kombinace s chlazením isothermickým značně ovlivňuje strukturu polymerů [16].

U některých typů polymerů se vyskytuje tzv. studená krystalizace, kdy k uspořádání molekul do krystalické struktury dochází během ohřevu materiálu. Pojem dokrystalizace charakterizuje proces zvyšování stupně krystalinity s časem po dokončení výroby nebo při dodatečném zahřátí materiálu. Naproti tomu rekystalizace je proces, při kterém dochází k přechodu jedné krystalické struktury v jinou [16].

Tvar a velikost krystalických oblastí velmi ovlivňuje vlastnosti polymeru (teplotní stabilitu, pevnost, rázové a deformační chování). Mezi nejdůležitější metody určení krystalinity patří DSC analýza. Stupeň krystalinity lze vypočítat:

$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (11)$$

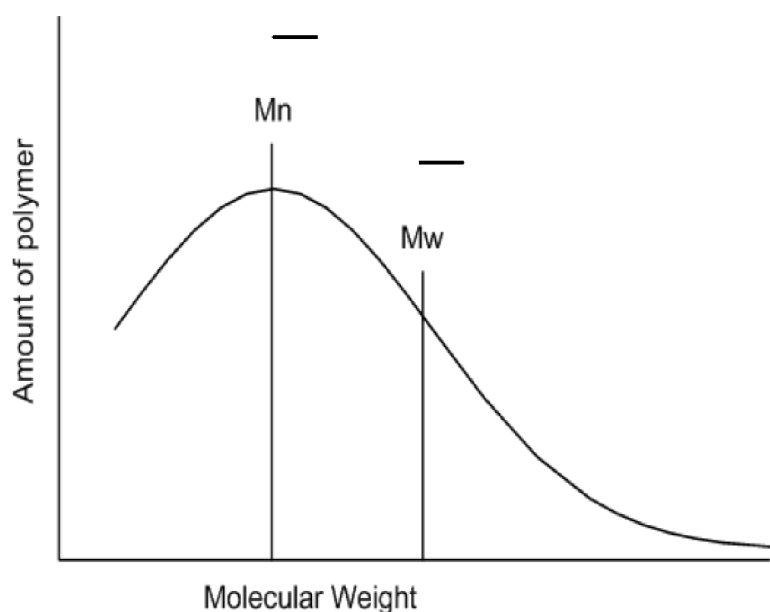
U polymerů je zásadní stanovení tepla tání 100% krystalického polymeru ( $\Delta H_m^0$ ), který, jak víme, nelze připravit. Při různých teplotách krystalizace se připraví vzorky polymerů o různém stupni krystalinity a změří se teplota tání a teplo tání. Extrapolací ( $T_m = T_c$ ) se potom určí rovnovážná teplota tání a teplo 100% krystalického polymeru.

Stárnutí polymeru po několik let může mít za následek posun  $T_m$  z toho vyplývá, že mohlo dojít k chemické degradaci [16].

### 2.3.4 Molekulová hmotnost polymeru a její měření pomocí GPC

Vlastnosti polymeru jsou významně závislé na jejich molekulové hmotnosti. Vysoká molekulová hmotnost je nejdůležitější vlastností, kterou se makromolekulární látky odlišují od nízkomolekulárních. Znalost molekulové hmotnosti je nezbytná k úplné charakterizaci polymerů. Hodnota molekulové hmotnosti rozhoduje o chování polymeru za různých podmínek [5].

Distribuci molekulových hmotností stanovujeme statisticky a z této distribuce vypočítáme střední hodnotu molekulové hmotnosti. Distribuční křivka, což je závislost hmotnosti polymeru o dané velikosti makromolekuly na délce makromolekulárního řetězce nebo molekulové hmotnosti [5].



Obr. 13: Distribuční křivka molekulových hmotností polymeru

$M_n$  - číselně střední molekulová hmotnost

$M_w$  - hmotnostně střední molekulová hmotnost

Poměr  $M_w/M_n$  označujeme jako stupeň polydisperzity, tj. míru distribuce molekulových hmotností. Jeho hodnoty pro běžné polymery se pohybují kolem 1,5 až 2, ale mohou dosáhnout 20 i 50.

Molekulová hmotnost a její distribuce ovlivňují především teplotu měknutí polymerů, její rozpustnost, viskozitu roztoků a tavenin, pružnost, pevnost, tepelnou stálost a další vlastnosti [5].

Gelová permeační chromatografie je metoda, jejíž separační princip je založen na hydrodynamickém objemu molekul. Vzorky jsou aplikovány do gelové kolony, která je naplněna např. polyakrylamidem, dextransy nebo polysacharidy a částice jsou separovány na základě schopnosti proniknout do pórů gelu, zatímco jsou vymývány mobilní fází. Gelová chromatografie je metoda pro analytické a preparativní separace makromolekul. Používá se tam, kde je třeba dělit a analyzovat sloučeniny s rozdílnými molekulovými hmotnostmi [23].

Diferenciální distribuční křivka může mít různý tvar. Čím je křivka užší, tím menší rozptyl vykazují molekuly kolem střední hodnoty a polymer je z hlediska velikosti molekul

homogennější. Tvar křivky závisí na druhu polyreakce, při přípravě polymeru pro polykondenzace je distribuční křivka užší a pro polymerace širší [5].

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Fyzikální stárnutí představuje strukturní změny, které se projevují ve vlastnostech polymeru. Vlastnosti vybrané pro tuto diplomovou práci jsou krystalinita, pevnost na mezi kluzu (pevnost), prodloužení na mezi kluzu (prodloužení), modul pružnosti (modul) a vrubová houževnatost (V.H.). Ze změny vlastností v jednotlivých intervalech měření jsou interpretovány výsledky.

Časové intervaly měření vycházejí přibližně z logaritmické řady, která je 0, 3, 7, 14, 28, 60, 90 dní. V každém bodě tohoto intervalu byly změřeny dané vlastnosti. Byly zvoleny dvě řady s rozdílnou teplotou expozice. Při 23 °C byly vzorky uchovávány za pokojové teploty a při 80 °C umístěny v sušárně (Venticell, typ 55, BMT-Brněnská medicínská technika).

Pro tuto práci byly vybrány komerčně vyráběné homopolymery polypropylenu, podrobněji popsány v kapitole 2.2.4 *Výběr typů polymerů*. Tyto homopolymery měly rozdílné vlastnosti, především index toku taveniny a molekulovou hmotnost. Sledována byla změna fyzikálních vlastností pomocí instrumentálních metod popsanych v kapitole 2.3 a 3.2 *Metody měření*.

Tab. 9: Sledované typy polypropylenu Mosten

Typ PP MOSTEN	Šarže
GB 002	v.1061/2007
GB 005	P2010-0184-4073
NB 108	P2010-0311 č.p3338
NB 423	P2010-3545-4515
MA 350	P2010-0184-4073

Tab. 10: Systém značení PP Mosten

Hlavní aplikace		Stabilizace		Typ materiálu		Střední hodnota ITT (g10min)	
G	víceúčelové	A	antistatická	0	homopolymer	02	2
N	netkané textilie	B	základní	1	homopolymer	05	5
M	vstřikování	C	chill-roll	2	homopolymer	08	8
F	folie	H	tepelná	3	homopolymer	23	23
E	vytlačování	K	kombinovaná	4	homopolymer	50	50



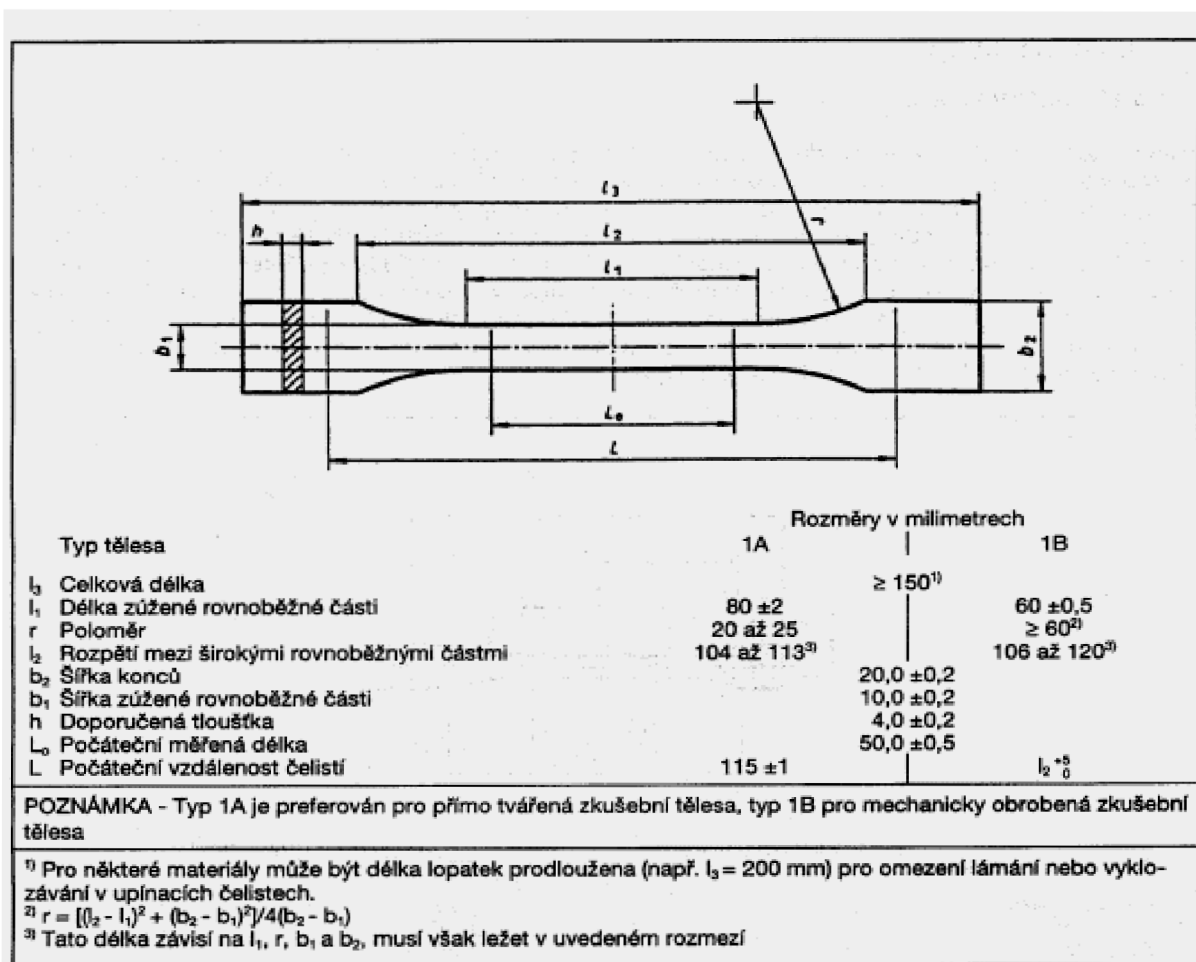
### 3.1 Příprava zkušebních tělísek

Zkušební tělíska byla připravena v Polymer Institute Brno na vstřikolisu (Arburg, typ 470 A-1000-170, Arburg spol.s.r.o.). Tato tělíska měla tvar ISO-lopatek (dogbone), které mají rozměry dle normy ČSN EN ISO 527 (Obr.14)

Tab. 11: Parametry vstřikování

Materiál	Forma	Teplota válce [°C] (násypka - tryska )	Teplota formy [°C]	Objem dávky (cm3)	Q - rychlost (cm3/s )	TLAK vstřikovací /při přepnutí (bar)
GB002	ISO - lopatky	230-220-210-200-200	40	43	22	630 / 637
GB005	ISO - lopatky	200-200-210-220-230	40	43	23	400 / 407
NB108	ISO - lopatky	185-185-190-195-200	40	43	21	550 / 562
NB423	ISO - lopatky	185-185-190-195-200	40	43	21	340 / 376
MA350	ISO - lopatky	185-185-190-195-200	40	43	21	360 / 376
Doba chlazení ( sec. )	Rychlost dávkování ( m/min )1,2 ...	Dotlak / doba dotlaku ( bar / sec. )	Objem dávkování (cm3) 1,2 ...	Zpětný tlak ( bar ) 1,2 ...	Vstřík	Cyklus ( sec. )
15	10 + 15	600/1+600/30+23/0,5	10 + 43	70 + 5	1,76	60
15	10 + 15	390/1+390/30+23/0,5	10 + 43	70 + 5	1,75	60
15	10 + 15	530/1+530/30+23/0,5	10 + 43	70 + 5	1,76	60
15	10 + 15	320/1+300/23+280/5 +23/0,5	10 + 43	70 + 5	1,78	60
15	10 + 15	330/1+310/15+290/10+ 23/0,5	10 + 43	70 + 5	1,82	59
Dekomprese PO doba/průtok/objem( sec- cm3/s-cm3 )	Dekomprese PŘED doba/průtok/objem ( sec- cm3/s-cm3 )	Q - rychlost ( cm3/s ) u dotlaku	Poznámka			
0,0 - 30,0 - 2	0,1 - 1,0 - 1,0	5				
0,0 - 30,0 - 2	0,1 - 1,0 - 1,0	5	při tlaku/dotlaku bubliny			
0,0 - 30,0 - 2	0,1 - 1,0 - 1,0	5				
0,0 - 30,0 - 2	0,1 - 1,0 - 1,0	5				
0,0 - 30,0 - 2	0,1 - 1,0 - 1,0	5	občas lehce nažloutlý			

\



Obr. 14: Zkušební těleso pro tahovou zkoušku

## 3.2 Metody měření

### 3.2.1 Tahová zkouška

Připravené vzorky byly použity pro tahovou zkoušku na přístroji Zwick Z10 TH2A (Zwick-Roell). Před uchycením do čelisti zkušebního stroje byly pomocí posuvného měřítka změřeny přesné rozměry namáhané oblasti vzorku.

V každém požadovaném směru zkoušení a pro každou hodnocenou vlastnost byla zkoušena tři zkušební tělesa. Počet zkušebních těles může být vyšší, je-li požadována větší přesnost středních hodnot, která vyjadřuje velikost intervalu spolehlivosti.

Zkoušky se provádějí ve stejném standardním prostředí. Ve střední části každého zkušebního tělesa se změří šířka  $b$  (s přesností na  $0,02 \text{ mm}$ ) a tloušťka  $h$  (s přesností na  $0,02 \text{ mm}$ ) do vzdálenosti  $5 \text{ mm}$  od konců vyznačené počáteční měřené délky. Zkušební těleso se vloží do čelistí stroje tak, že podélná osa zkušebního tělesa je shodná s osou stroje. Nastaví se rychlost zkoušení, týkající se zkoušeného materiálu.

V průběhu zkoušky se zaznamenává síla a jí odpovídající hodnoty zvětšení počáteční měřené délky a vzdálenost mezi čelistmi. Všechny potřebné hodnoty napětí a prodloužení se odečtou z křivky napětí / poměrné prodloužení.

Výpočty byly provedeny softwarem testXpert V 9.0, který je také ovládacím softwarem pro tahové zařízení. Tyto výpočty byly zkontrolovány dle vzorců uvedených v kapitole 3.2. *Tahová zkouška.*

Parametry:

Měřicí hlava: 10 kN

Konektor: 10 kN

Čelisti: 10 kN

Tvar vzorku: 1 (rovinný)

Upínací délka vzorku LE: 110 mm

Rychlost deformace: 1 mm/min

Před každým měřením byly proměřeny přesné rozměry tělíska o obdélníkovém průřezu v krčku (100 x 40) mm.

### 3.2.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Metodou DSC (přístroj DSC 2920 TA Instrument) byla měřena entalpická změna při ohřevu vzorku. Z grafického výstupu (termografu) byl vyhodnocen bod tání. Plocha píku je přímo úměrná množství tepla pohlceného vzorkem a vrchol udává teplotu entalpické změny. Dosazením do vzorce (11) byla vypočítána krystalinita vzorku.

Jako teplo tání 100% krystalického polymeru ( $\Delta H_m^0$ ) byla dosazena hodnota 207,1 J/g (Wunderlich), což je standardní pro homopolymer polypropylenu, ve kterém je zastoupena především  $\alpha$ -modifikace [16].

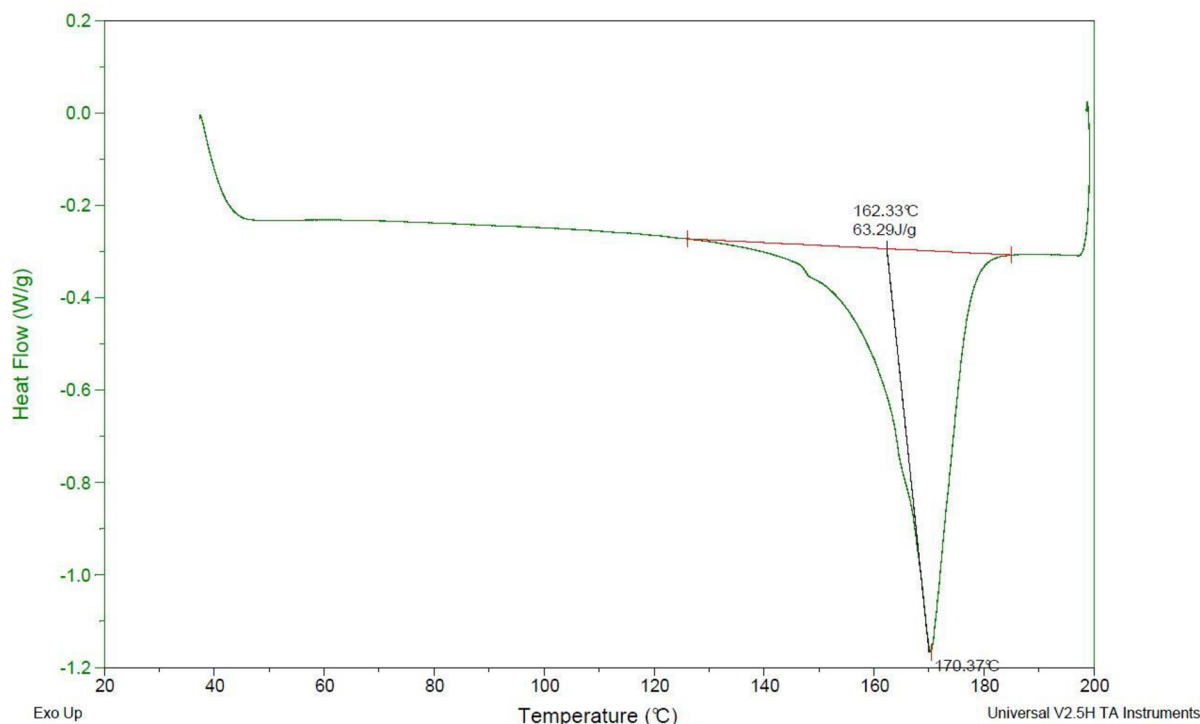
Množství tepla pohlceného při prvním ohřevu je důležité pro stanovení krystalinity. Druhý ohřev byl proveden kvůli identifikaci.

Pro stanovení entalpické změny se navažovalo 5-10 mg vzorku na analytických vahách (Mettler Toledo, typ AB204-S). Celé měření proběhlo v inertní atmosféře (dusík 70 ml/min). Jako referenční materiál byla použita prázdná hliníková pánvička (Perkin-Elmer).

Podmínky měření (dva ohřevy):

1. Temperance na teplotu 40 °C po dobu 3 minut
2. Ohřev na teplotu 300 °C rychlostí 10 °C/min
3. Chlazení na teplotu 35 °C

Přístroj byl připojen k počítači a ovládán pomocí software (TA instrument, Thermal solution version 1.4E). Integrace výstupních termografů byla provedena pomocí software Universal analysis release P2.5H, ukázka na (Obr. 15).



Obr. 15: Příklad integrace entalpie tání

### 3.2.3 Rázová zkouška

Pro stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy byly nastříhány vzorky ze standartních těles připravených pro tahovou zkoušku. Typ zkušebního tělesa č. 1, u kterého byl uprostřed zhotoven vrub a byl navrubován vrubem typu A, viz (Tab. 7, 8). Pomocí vrubovačky (CEAST, Typ: 6951) byl vytvořen vrub o hloubce 2 mm viz. (Obr. 6).

Zkouška se provádí ve stejném standardním prostředí. Změří se tloušťka  $h$  a šířka  $b$  ve středu každého zkušebního tělesa s přesností na 0,02 mm. V případě vstřikovaných zkušebních těles není nutné měřit rozměry každého zkušebního tělesa. Postačuje změření jednoho zkušebního tělesa z každé série připravené za stejných podmínek ke zjištění, že rozměry odpovídají hodnotám celé série.

Je třeba zkontrolovat, zda je zkušební stroj schopen provádět zkoušku předepsanou rázovou rychlostí a zda se nalézá ve správném rozsahu absorbované energie  $W$ , který musí být mezi 10 % a 80 % energie  $E$ , která je k dispozici při rázu. Pokud tomuto požadavku vyhovuje více kyvadel, použije se rázové kyvadlo s nejvyšší nominální energií.

Rázové kyvadlo se zvedne do předepsané výšky a zajistí se. Zkušební těleso se umístí na podpěry stroje tak, aby břit rázového kyvadla dopadl do středu zkušebního tělesa. Zkušební tělesa opatřena vrubem se musí pečlivě ustavovat tak, aby střed vrubu byl umístěn přesně v rovině rázu.

Rázové kyvadlo se uvolní. Zaznamenaná se rázová energie absorbovaná zkušebním tělesem a zahrnou se nezbytné korekce na tření atd..

Software, který vypočítal rázovou energii absorbovanou zkušebním tělesem, byl Resil impact junior. Z hodnoty energie byla vypočítána rázová houževnatost zkušebních tělísek dosazením do vzorce (4).

Parametry:

Hmotnost kladiva 1,094 kg

Délka kladiva 0,3738 m

Rázová energie 0,723 J

Rázová rychlost 1,15 m/s

Startovací úhel kladiva 35 °

Strike range a working range 0,970 kN

Instrumentová rázová kladiva CEAST 7,5 J (Typ: 6963)

Rozmezí podpěr 6,2 cm

### **3.2.4 Gelová permeační chromatografie (GPC)**

Měření molárních hmotností sledovaných polymerů bylo provedeno v Polymer Institute Brno.

Parametry:

Agilent PL-GPC 220 s detektorem PL-220DRI a VISKOTEK model 220R. Kolona PL gel 10 $\mu$ m MIXED-B, 300 x 7,5 mm a mobilní fáze TCB s průtokem 1 ml/min.

## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

V tabulkách jsou uvedeny průměrné hodnoty a směrodatná odchylka dílčích měření. Průměrné hodnoty byly vypočítány ze tří měření pro tahovou zkoušku a vrubovou houževnatost. DSC měření bylo provedeno z jediného vzorku.

### 4.1 Výsledky pro Mosten GB002

Tab. 12: Změna vlastností na době stárnutí Mosten GB002 při 23 °C

Čas (dny)	Pevnost (N/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Modul (kN/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Prodloužení (%)	Sm. Odch.	V.H. (kJ/m <sup>2</sup> )	Sm. Odch.
0	27,31	0,3	0,506	0,6	14,66	1,3	6,897	1,3
3	27,22	0,6	0,564	0,7	13,57	2,2	6,834	2,5
7	29,00	1,5	0,607	0,9	12,83	1,4	6,083	3,2
14	28,72	1,1	0,594	1,0	12,82	0,6	6,547	2,6
28	30,11	0,5	0,663	2,3	12,17	0,8	5,639	2,1
60	30,43	0,4	0,665	1,8	12,17	0,4	4,486	3,0
90	29,87	1,2	0,65	1,3	12,40	0,8	4,591	1,5

Tab. 13: DSC měření ( $\Delta H_m^0 = 207,1 \text{ J/g}$ ) při 23 °C

Čas (dny)	Krystalinita (%)	Entalpie tání (J/g)	Identifikace T <sub>m</sub> (°C)
0	28,24	58,48	169,53
3	32,73	67,79	168,98
7	30,56	63,29	168,93
14	30,96	64,11	168,12
28	20,42	42,29	169,58
60	23,80	49,30	168,51
90	35,61	73,75	168,00

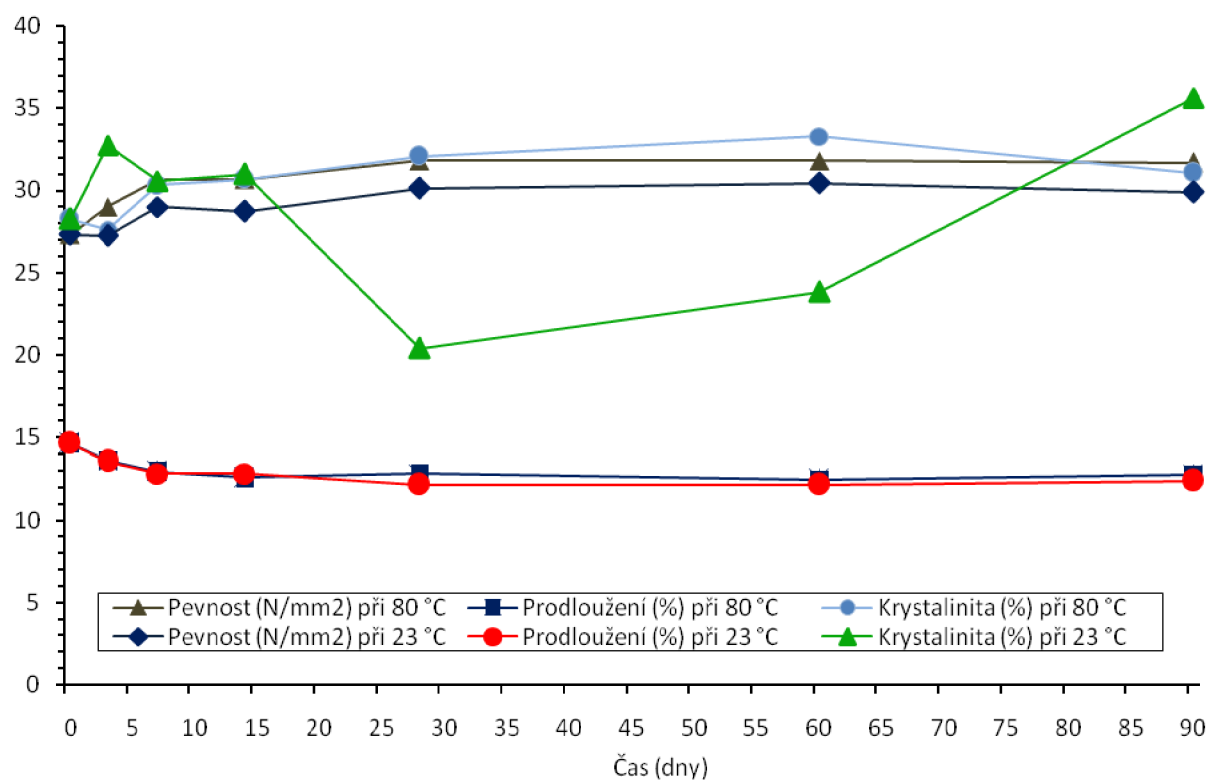
Tab. 14: Změna vlastností na době stárnutí Mosten GB002 při 80 °C

Čas (dny)	Pevnost (N/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Modul (kN/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Prodloužení (%)	Sm. Odch.	V.H. (kJ/m <sup>2</sup> )	Sm. Odch.
0	27,31	0,4	0,506	0,5	14,66	0,1	6,897	1,5
3	28,98	0,2	0,507	0,6	13,61	0,2	6,288	2,1
7	30,63	0,5	0,561	0,5	12,94	0,1	5,382	2,1
14	30,67	0,4	0,583	0,8	12,58	0,3	5,787	0,5
28	31,79	0,5	0,545	0,9	12,83	0,2	7,386	0,8
60	31,80	0,1	0,601	0,4	12,46	0,2	7,081	0,9
90	31,65	0,1	0,590	0,1	12,73	0,3	6,288	1,6

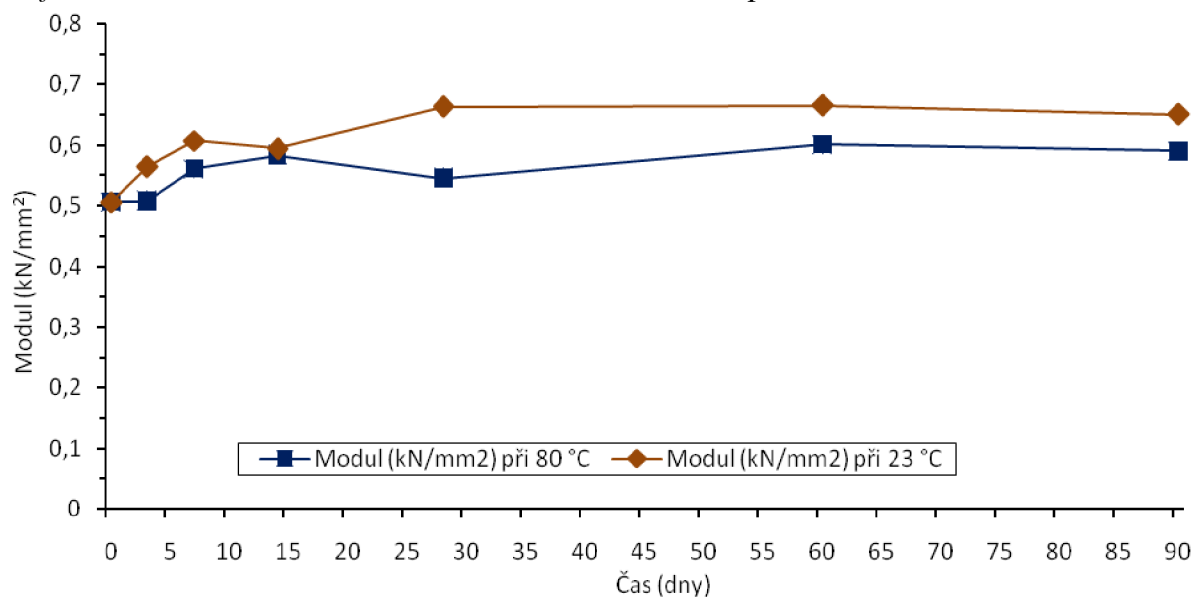
Tab. 15: DSC měření ( $\Delta H_m^0 = 207,1 \text{ J/g}$ ) při  $80^\circ\text{C}$

Čas (dny)	Krystalinita (%)	Entalpie tání (J/g)	Identifikace $T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
0	28,24	58,48	169,53
3	27,59	57,13	167,66
7	30,29	62,74	168,79
14	30,67	63,51	169,13
28	32,06	66,39	168,89
60	33,23	68,86	169,23
90	31,03	64,26	169,15

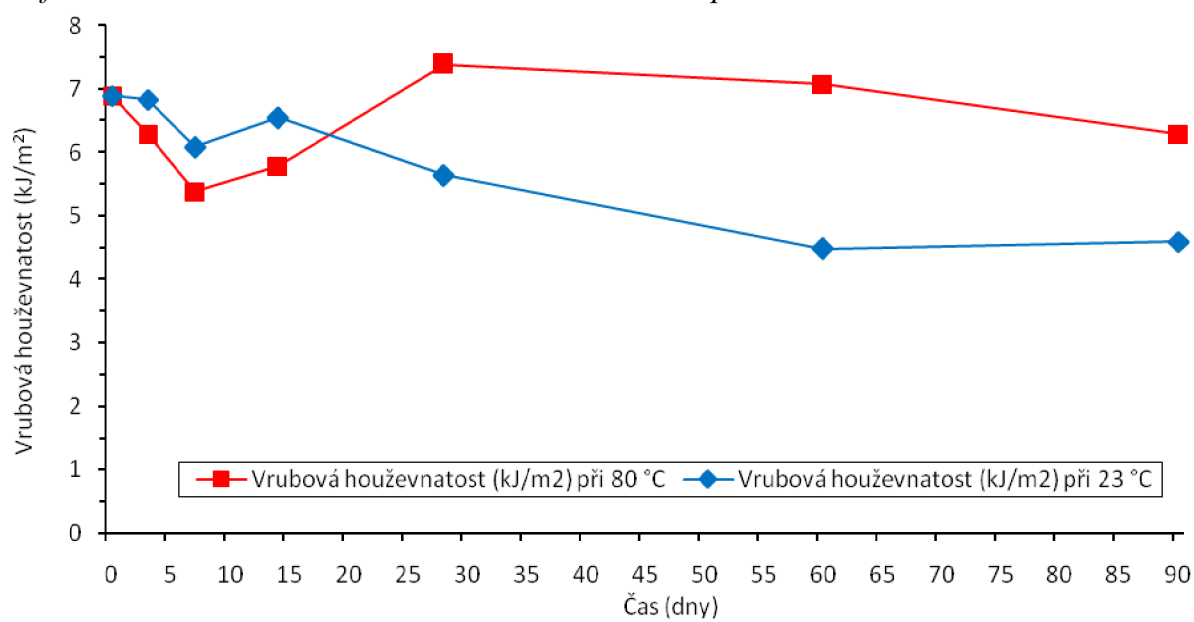
Graf 1.: Závislost jednotlivých parametrů na době stárnutí Mosten GB002 při  $23^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$



Graf 2.: Závislost modulu na době stárnutí Mosten GB002 při 23 a 80 °C

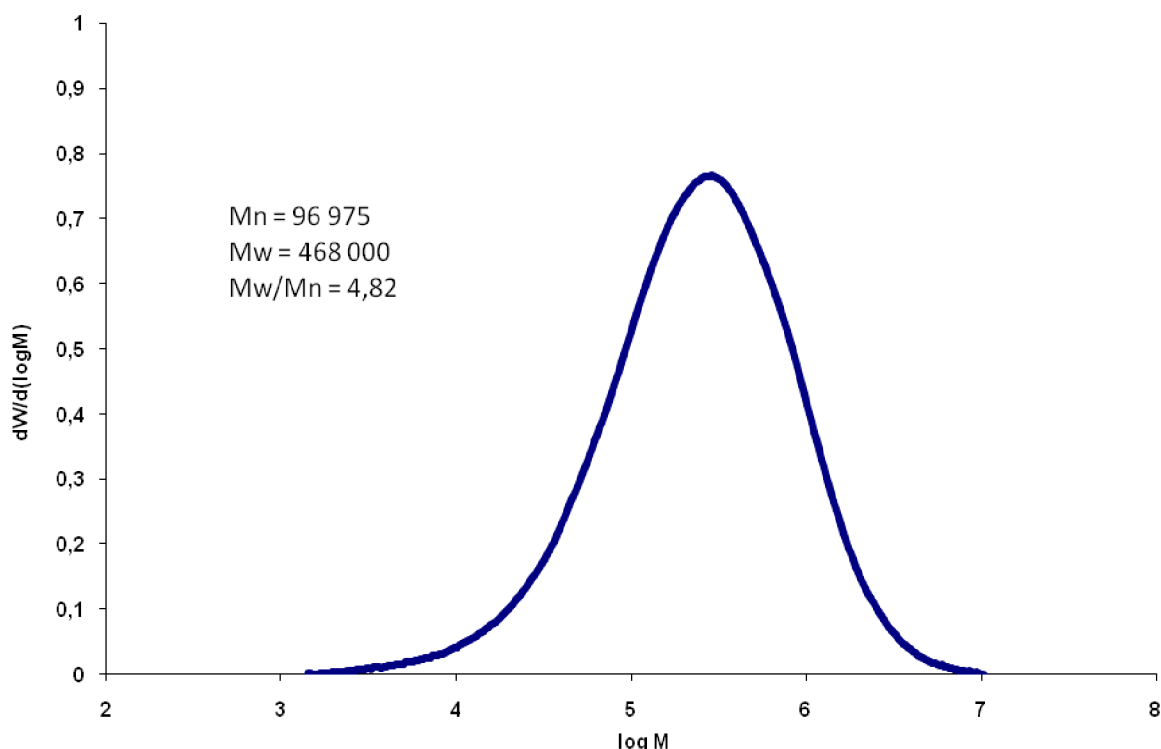


Graf 3.: Závislost V.H. na době stárnutí Mosten GB002 při 23 a 80 °C





Graf 4.: Diferenciální distribuční křivka délek řetězců pro Mosten GB002



## 4.2 Diskuze pro Mosten GB002

Krystalinita vykazuje velký rozptyl v 30 dnech od nastříknutí vzorků, který může být dán nehomogenitou v rámci matrice, kdy je DSC měřeno z několika miligramů náhodně odebraných ze zkušebního tělesa. Polymer během stárnutí stále pracuje a jeho řetězce se uspořádávají do poloh s co nejnižší energií a nejvyšší entropií, proto se v delším časovém úseku krystalinita relativně nemění.

U série vzorků skladovaných při teplotě 23 °C krystalinita klesla po 14 dnech měření. Od 28 dne se začala zvyšovat vlivem uspořádání řetězců makromolekul. U paralelní série při 80 °C došlo k rychlejší tvorbě krystalických oblastí díky vyšší teplotě. Vyšší teplota skladování má tedy příznivý vliv na uspořádání a relaxaci řetězců makromolekul v polymeru.

Růst krystalinity je spojen s růstem vrubové houževnatosti. Vlivem dokrystalizace se zvýšila vrubová houževnatost po 14 dnech expozice při 80 °C oproti paralelní sérii skladované při 23 °C. Vrubovou houževnatost a pevnost na mezi kluzu výrazně ovlivnila teplota skladování.

Rozdíly v pevnostech jsou po celou dobu stárnutí mezi oběma sériemi malé. Při teplotě skladování 80 °C vykazuje materiál pevnost o něco vyšší.

Prodloužení a modul stejně jako ostatní sledované vlastnosti byly ovlivněny strukturními změnami a to dokrystalizací, přeuspořádáním některých úseků makromolekul a snižováním koncentrace defektů.

Prodloužení za každých podmínek jen mírně klesalo a to jen do 7 dne stárnutí polymeru. Poté se v průběhu času již neměnilo. Rozdíly mezi oběma teplotami byl minimální.

Pro všechny vlastnosti platilo, že do sedmého dne od nastříknutí nejvíce měnily své vlastnosti. Pevnost, modul a krystalinita se zvyšovaly, naproti tomu vrubová houževnatost a

prodloužení vykazovaly pokles. Materiál během prvních dnů projde největšími změnami, které mají vliv na ustálení jeho vlastností. Po čtyřech týdnech expozice se všechny vlastnosti relativně nemění.

### 4.3 Výsledky pro Mosten GB005

Tab. 16: Změna vlastností na době stárnutí Mosten GB005 při 23 °C

Čas (dny)	Pevnost (N/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Modul (kN/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Prodloužení (%)	Sm. Odch.	V.H. (kJ/m <sup>2</sup> )	Sm. Odch.
0	24,82	0,3	0,453	0,5	15,77	0,1	4,833	1,2
3	23,79	0,3	0,54	0,6	14,34	0,2	4,794	1,4
7	23,65	0,3	0,518	0,2	14,78	0,3	3,83	2
14	27,22	0,4	0,552	0,7	14,09	0,3	4,175	0,9
28	27,85	0,2	0,573	0,3	13,8	0,2	4,06	1,5
60	27,66	0,5	0,62	0,5	13,48	0,2	3,171	1,6
90	27,43	0,1	0,62	0,1	13,42	0,2	3,217	1,5

Tab. 17: DSC měření ( $\Delta H_m^0 = 207,1 \text{ J/g}$ ) při 23 °C

Čas (dny)	Krystalinita (%)	Entalpie tání (J/g)	Identifikace T <sub>m</sub> (°C)
0	31,05	64,31	167,06
3	29,28	60,64	164,87
7	20,90	43,28	168,19
14	31,01	64,23	167,08
28	31,97	66,22	167,74
60	30,02	62,17	167,28
90	32,41	67,13	167,20

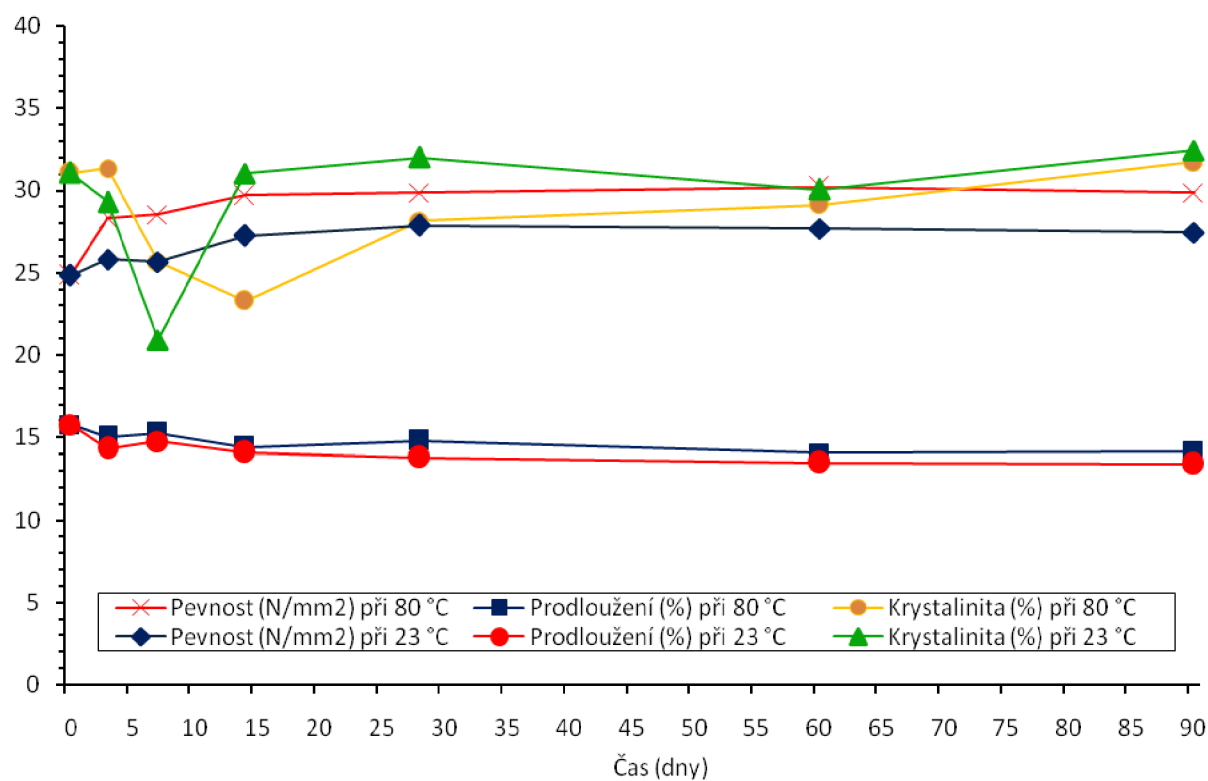
Tab. 18: Změna vlastností na době stárnutí Mosten GB005 při 80 °C

Čas (dny)	Pevnost (N/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Modul (kN/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Prodloužení (%)	Sm. Odch.	V.H. (kJ/m <sup>2</sup> )	Sm. Odch.
0	24,82	0,2	0,453	0,5	15,77	0,1	4,833	1,5
3	28,27	0,2	0,492	0,3	15,03	0,2	4,954	1,4
7	28,52	0,3	0,456	0,2	15,29	0,3	4,235	1,6
14	29,67	0,2	0,530	0,7	14,40	0,3	4,769	1,3
28	29,86	0,3	0,500	0,6	14,79	0,4	4,911	2,3
60	30,19	0,4	0,570	0,5	14,07	0,1	3,824	2,1
90	29,86	0,5	0,530	0,9	14,13	0,2	4,314	1,9

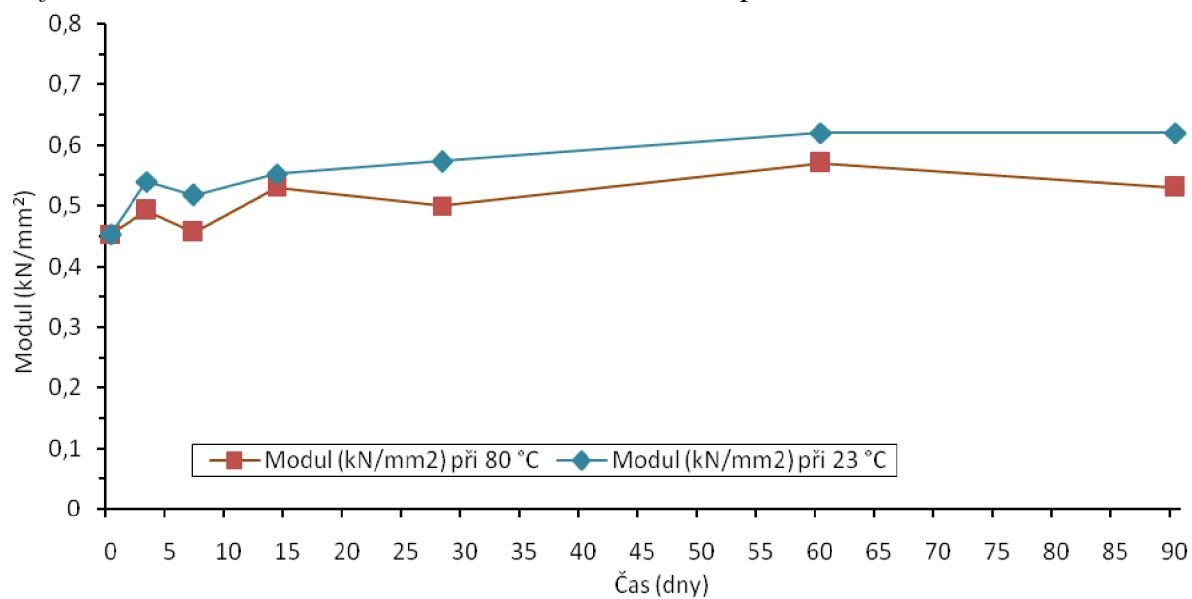
Tab. 19: DSC měření ( $\Delta H_m^0 = 207,1 \text{ J/g}$ ) při  $80^\circ\text{C}$

Čas (dny)	Krystalinita (%)	Entalpie tání (J/g)	Identifikace $T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
0	31,05	64,31	167,06
3	31,34	64,90	166,75
7	23,65	53,12	168,20
14	23,27	48,19	166,69
28	28,14	58,27	167,06
60	29,09	60,23	167,30
90	31,70	65,65	166,55

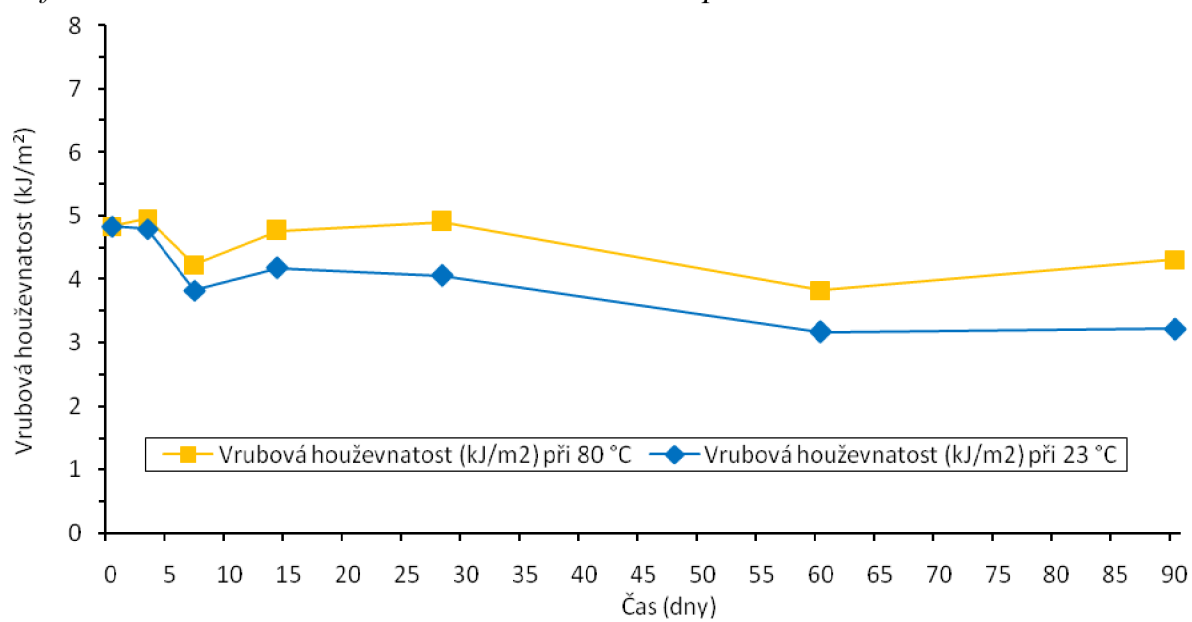
Graf 5: Závislost jednotlivých parametrů na době stárnutí Mosten GB005 při 23 a  $80^\circ\text{C}$



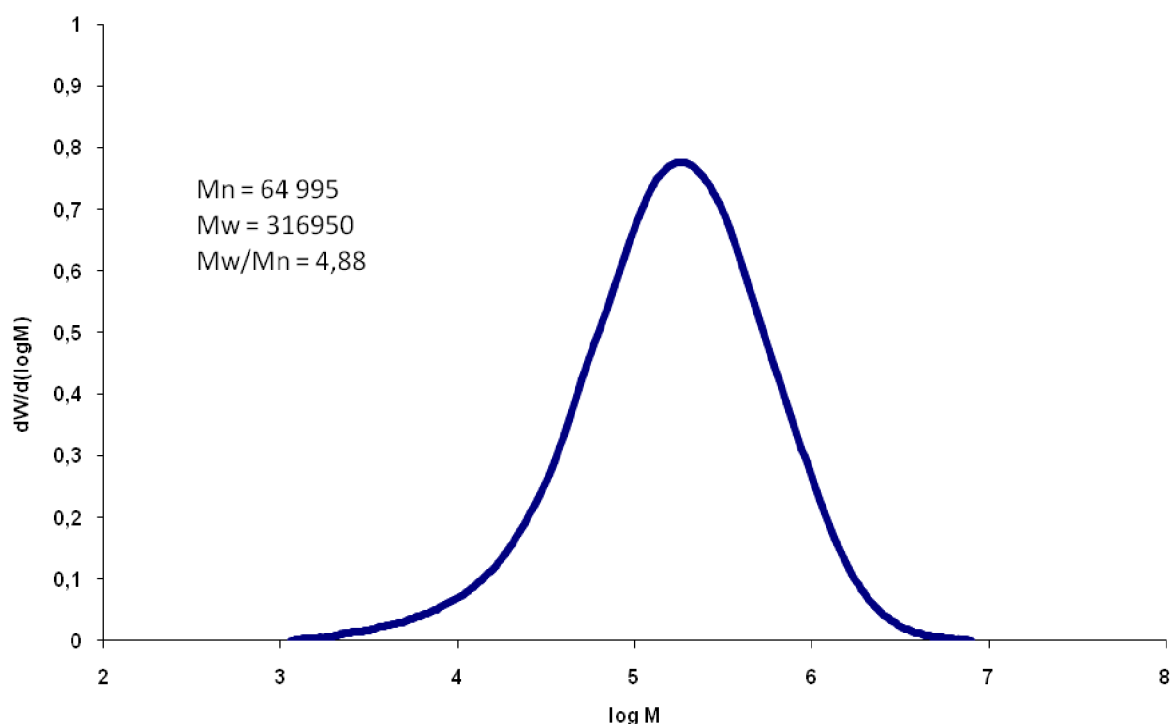
Graf 6: Závislost modulu na době stárnutí Mosten GB005 při 23 a 80 °C



Graf 7: Závislost V.H. na době stárnutí Mosten GB005 při 23 a 80 °C



Graf 8: Distribuční křivka délek řetězců Mosten GB005



#### 4.4 Diskuze pro Mosten GB005

Jako u předchozího typu i zde je vidět velký rozptyl v krystalinitě. Tento rozptyl je ovlivněn nehomogenitou matrice. Vzhledem k nižší molekulové hmotnosti polymeru bylo uspořádání makromolekul rychlejší. Krystalinita do 14 dne stárnutí klesala, poté vzrostla a dále se již výrazněji neměnila. Makromolekuly se tedy uspořádaly do poloh s co nejnižší energií. Teplota stárnutí na krystalinitu neměla tak výrazný vliv jako u předchozího polymeru.

Pevnost měla stejný průběh jako u předchozího polymeru. Došlo k rychlejšímu nárůstu pevnosti pro vyšší teplotu skladování. Fyzikální stárnutí nemělo na prodloužení výraznější vliv.

Vrubová houževnatost pro obě série měření je velice podobná s tím rozdílem, že pro vzorky skladované při 80 °C je vyšší, což je zřejmě způsobené vyšší teplotou, rychlejším přeuspořádáním makromolekul a snížením koncentrace defektů.

Modul při srovnání obou sérii vykazuje vyšší míru tuhosti u vzorků skladovaných za pokojové teploty.

Změny prodloužení byly menší než u předchozího polymeru a rovněž vykazovaly jen minimální rozdíl mezi teplotami.

## 4.5 Výsledky pro Mosten NB108

Tab. 20: Změna vlastností na době stárnutí Mosten NB108 při 23 °C

Čas (dny)	Pevnost (N/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Modul (kN/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Prodloužení (%)	Sm. Odch.	V.H. (kJ/m <sup>2</sup> )	Sm. Odch.
0	23,87	0,2	0,461	0,4	15,01	0,2	3,104	1,6
3	26,88	0,3	0,546	0,6	13,55	0,3	3,427	1,2
7	28,05	0,1	0,575	0,3	13,3	0,1	3,201	1,4
14	28,56	0,1	0,586	0,7	12,81	0,4	2,824	1,5
28	29,23	0,1	0,64	0,6	12,43	0,3	3,012	1,6
60	27,73	0,2	0,594	0,4	12,74	0,7	2,5	2,2
90	29,06	0,2	0,64	0,5	12,17	0,8	2,711	2,1

Tab. 21: DSC měření ( $\Delta H_m^0 = 207,1$  J/g) při 23°C

Čas (dny)	Krystalinita (%)	Entalpie tání (J/g)	Identifikace T <sub>m</sub> (°C)
0	28,77	59,58	167,16
3	33,19	68,73	167,63
7	28,10	58,2	165,97
14	23,75	53,32	168,81
28	28,22	58,45	165,97
60	28,12	58,23	167,22
90	29,95	62,03	168,00

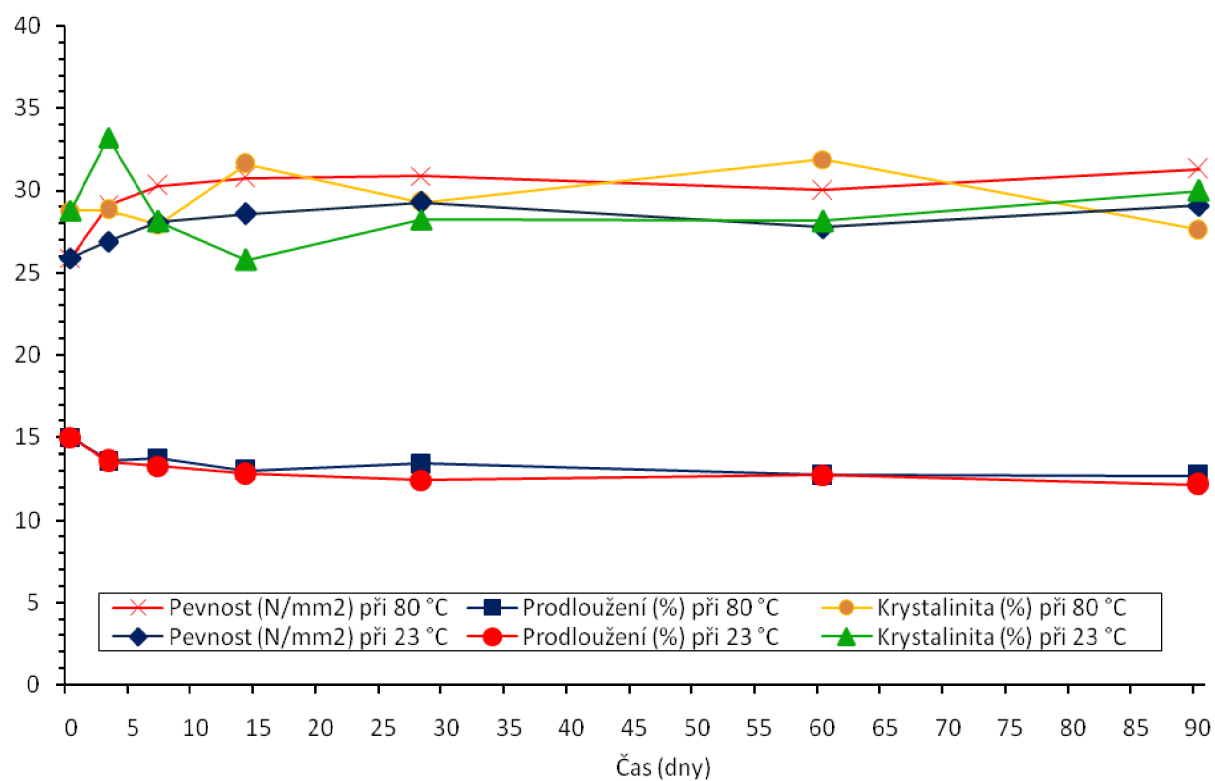
Tab. 22: Změna vlastností na době stárnutí Mosten NB108 při 80 °C

Čas (dny)	Pevnost (N/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Modul (kN/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Prodloužení (%)	Sm. Odch.	V.H. (kJ/m <sup>2</sup> )	Sm. Odch.
0	23,87	0,1	0,461	0,5	15,01	0,2	3,104	1,5
3	29,05	0,3	0,518	0,6	13,61	0,2	3,278	2,3
7	30,27	0,2	0,464	0,5	13,75	0,3	3,38	2,5
14	30,75	0,2	0,538	0,6	13,03	0,4	3,334	2,1
28	30,84	0,2	0,479	0,7	13,46	0,3	3,515	1,6
60	29,98	0,3	0,557	0,6	12,73	0,7	3,455	1,7
90	31,28	0,3	0,54	0,8	12,72	0,2	3,396	1,6

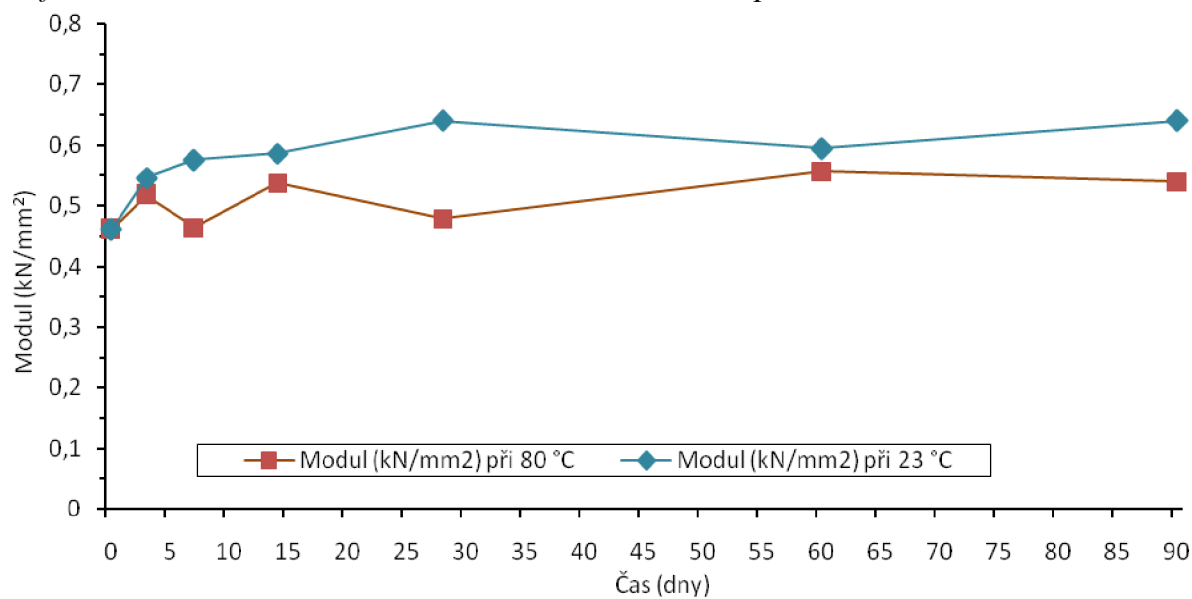
Tab. 23: DSC měření ( $\Delta H_m^0 = 207,1 \text{ J/g}$ ) při  $80^\circ\text{C}$

Čas (dny)	Krystalinita (%)	Entalpie tání (J/g)	Identifikace $T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
0	28,77	59,58	167,16
3	28,81	59,66	167,45
7	27,89	57,75	167,69
14	31,61	65,46	166,70
28	29,27	60,61	166,91
60	31,87	66,01	167,50
90	27,57	57,1	166,40

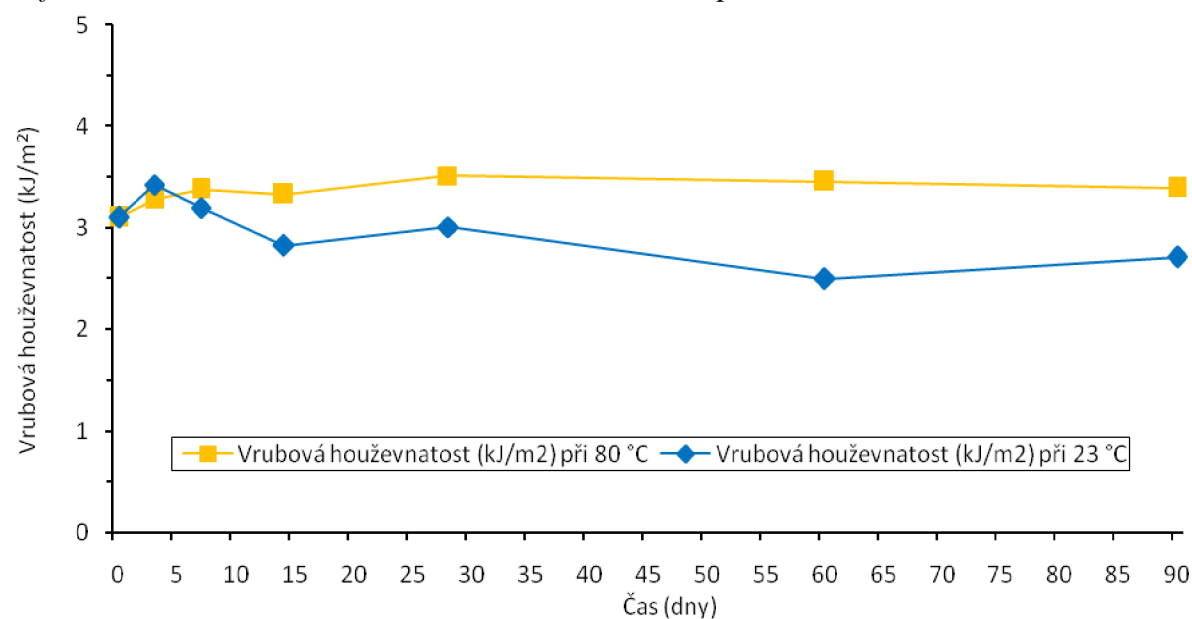
Graf 9: Závislost jednotlivých parametrů na době stárnutí Mosten NB108 při 23 a  $80^\circ\text{C}$



Graf 10: Závislost modulu na době stárnutí Mosten NB108 při 23 a 80 °C

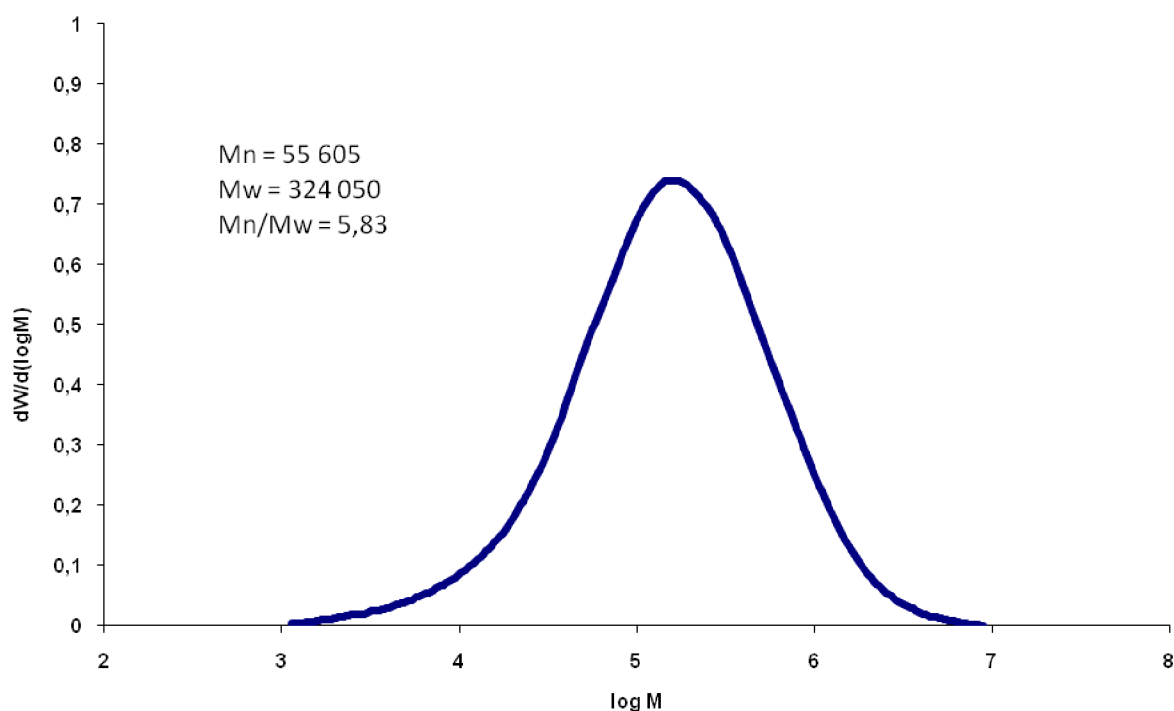


Graf 11: Závislost V.H. na době stárnutí Mosten NB108 při 23 a 80 °C





Graf 12: Distribuční křivka délek řetězců Mosten NB108



#### 4.6 Diskuze pro Mosten NB 108

Tento typ polymeru má ve srovnání s předchozími typy relativně nejkratší molekulové řetězce, proto ze závislosti krystalinity není patrný tak výrazný pokles jako u předchozích typů v období dvou týdnů od nastříknutí.

Průběh stárnutí byl podobný jako u předchozích, kdy série při 80 °C měly vždy vyšší hodnoty sledovaných vlastností než v sérii při 23 °C. Nárůst rozdílu všech hodnot byl vyšší díky teplotě, která měla za následek zvýšení pohyblivosti makromolekul a růst krystalitů. Modul měl opačný průběh, protože tvarově stálější byly vzorky při 23 °C a byly tužší.

Pevnost materiálu byla stejná jako v předchozích měřeních. Do sedmého dne naroste do konečné hodnoty a dále se výrazně nemění. Při vyšší teplotě má rychlejší nárůst a je vyšší než při nižších teplotách skladování. Prodloužení se v časovém horizontu neměnilo. Průběh závislosti vrubové houževnatosti byl stejný jako u předchozích polymerů.

## 4.7 Výsledky pro Mosten NB425

Tab. 24: Změna vlastností na době stárnutí Mosten NB425 při 23 °C

Čas (dny)	Pevnost (N/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Modul (kN/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Prodloužení (%)	Sm. Odch.	V.H. (kJ/m <sup>2</sup> )	Sm. Odch.
0	24,71	0,2	0,436	0,9	16,37	0,2	3,057	1,6
3	23,77	0,2	0,522	0,6	14,97	0,2	3,071	2,2
7	26,14	0,2	0,484	0,4	15,09	0,2	2,8	2,5
14	26,72	0,1	0,526	0,6	14,3	0,4	2,814	2,7
28	27,04	0,2	0,59	0,7	13,66	0,2	2,47	1,8
60	26,34	0,1	0,49	0,7	14,5	0,5	2,533	1,2
90	27,41	0,3	0,6	0,8	13,6	0,2	2,171	1,3

Tab. 25: DSC měření ( $\Delta H_m^0 = 207,1 \text{ J/g}$ ) při 23°C

Čas (dny)	Krystalinita (%)	Entalpie tání (J/g)	Identifikace T <sub>m</sub> (°C)
0	29,71	61,52	165,85
3	28,56	59,15	166,17
7	20,48	42,41	167,21
14	26,22	54,31	166,88
28	32,92	68,18	167,21
60	27,70	57,36	167,77
90	28,62	59,27	166,98

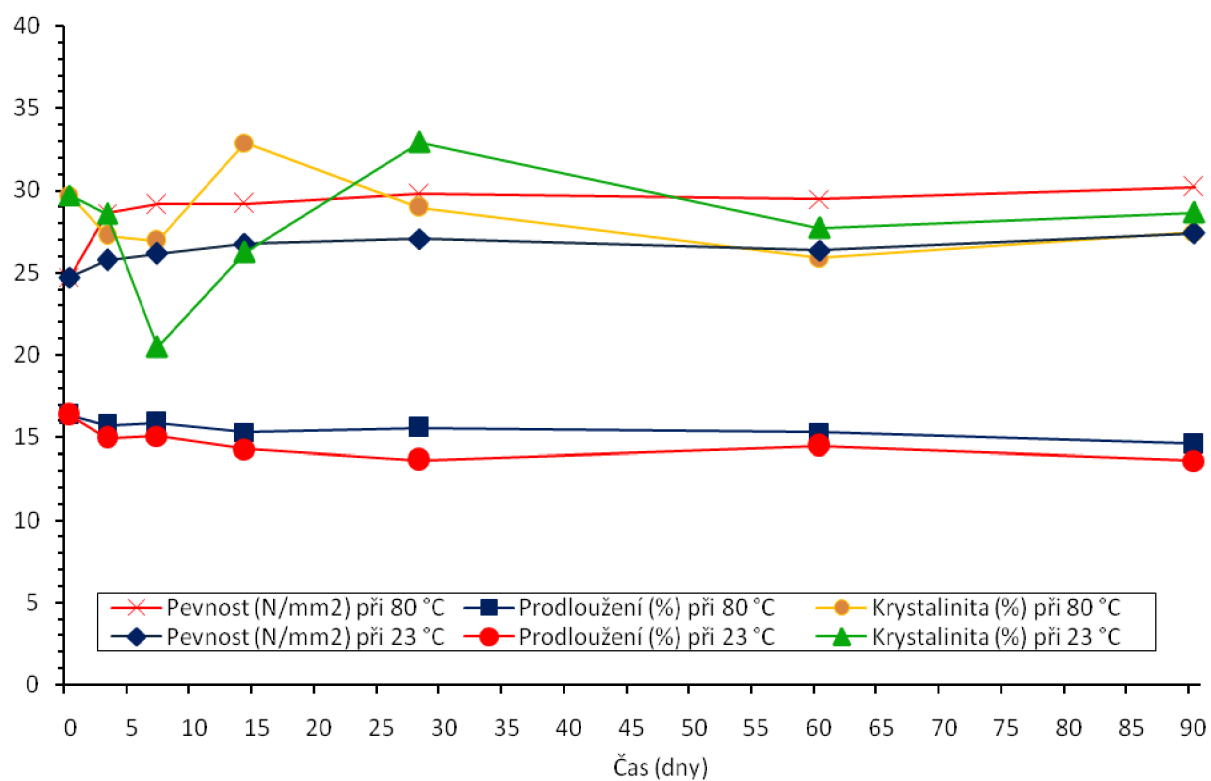
Tab. 26: Změna vlastností na době stárnutí Mosten NB425 při 80 °C

Čas (dny)	Pevnost (N/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Modul (kN/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Prodloužení (%)	Sm. Odch.	V.H. (kJ/m <sup>2</sup> )	Sm. Odch.
0	24,71	0,3	0,436	0,8	16,37	0,2	3,057	2,3
3	28,61	0,1	0,446	0,7	15,75	0,1	3,37	2,1
7	29,13	0,2	0,41	0,5	15,91	0,3	3,09	2,6
14	29,2	0,2	0,497	0,6	15,3	0,1	3,053	3,1
28	29,75	0,3	0,442	0,7	15,59	0,4	3,027	2,4
60	29,46	0,3	0,47	0,5	15,31	0,6	3,074	2,1
90	30,21	0,2	0,54	0,5	14,6	0,1	2,956	1,4

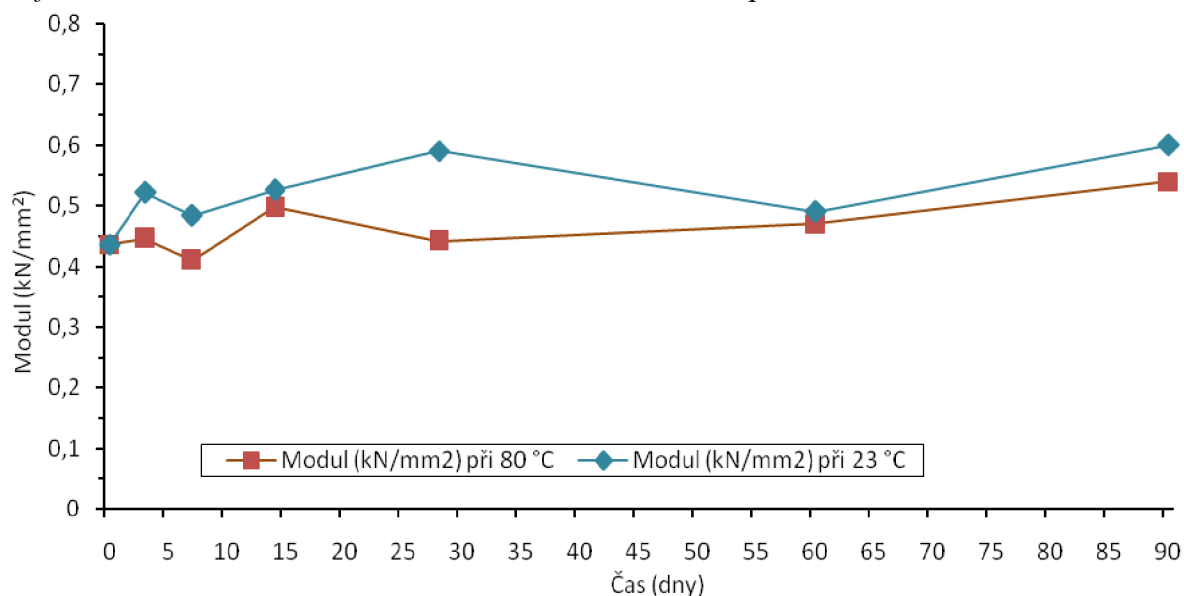
Tab. 27: DSC měření ( $\Delta H_m^0 = 207,1 \text{ J/g}$ ) při  $80^\circ\text{C}$

Čas (dny)	Krystalinita (%)	Entalpie tání (J/g)	Identifikace $T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
0	29,71	61,52	165,85
3	27,24	56,41	167,51
7	26,93	55,78	166,90
14	32,86	68,06	166,45
28	28,95	59,95	165,52
60	23,88	53,59	166,77
90	27,43	56,81	167,06

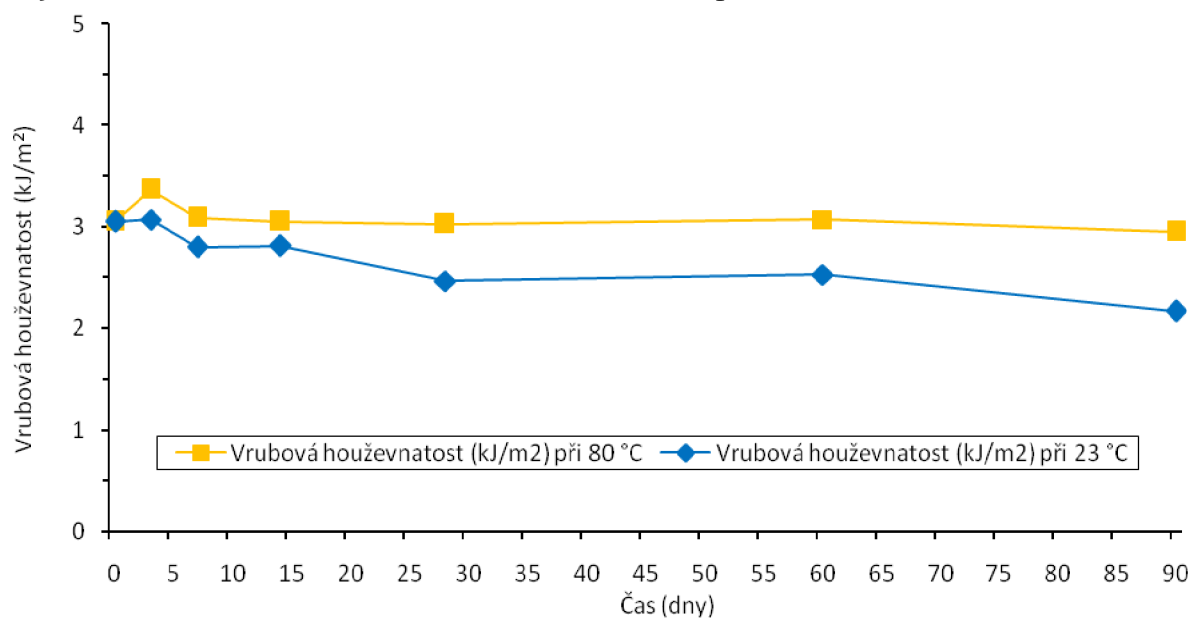
Graf 13: Závislost jednotlivých parametrů na době stárnutí Mosten NB425 při  $23$  a  $80^\circ\text{C}$



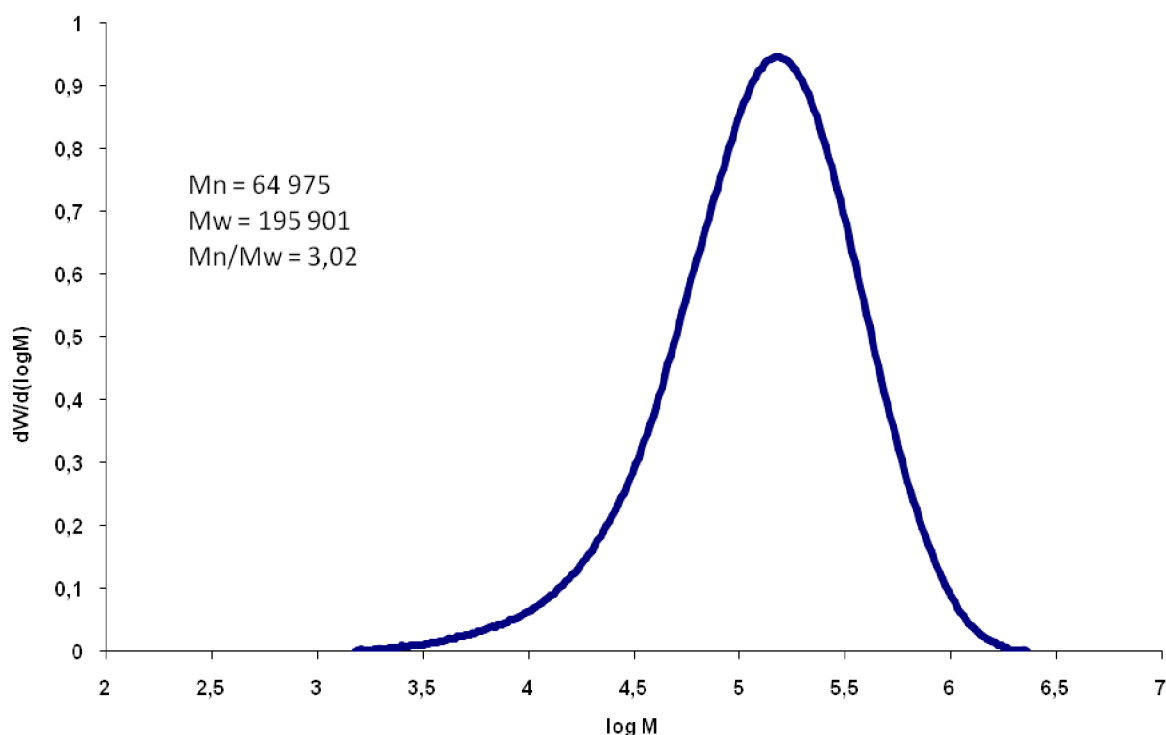
Graf 14: Závislost modulu na době stárnutí Mosten NB425 při 23 a 80 °C



Graf 15: Závislost V.H. na době stárnutí Mosten NB425 při 23 a 80 °C



Graf 16: Distribuční křivka délek řetězců Mosten NB425



#### 4.8 Diskuze pro Mosten NB425

Z distribuční křivky molekulových délek řetězců je patrné, že u tohoto typu homopolymeru je polydisperzita nižší, řetězce mají vyšší homogenitu a jsou kratší. Řetězce makromolekul byly v tomto případě při extruzi záměrně zkráceny odbouráváním pomocí přídatku peroxidu. Díky kratším řetězcům bylo uspořádání makromolekul rychlejší a po 14 dnech se již výrazněji neměnila krystalinita. Polymer zaujal relativně dříve polohy s co nejnižší energií a zvýšila se tak jeho homogenita.

Na modul měla vliv teplota skladování. To znamená, že čím byla nižší teplota tím materiál byl tužší a opačně po celou dobu stárnutí. To se ukázalo i na měření prodloužení. V delším časovém měřítku se tyto hodnoty tolik nelišily.

Vrubová houževnatost i u tohoto polymeru byla vyšší u série skladované při 80 °C.

## 4.9 Výsledky pro Mosten MA350

Tab. 28: Změna vlastností na době stárnutí Mosten MA350 při 23 °C

Čas (dny)	Pevnost (N/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Modul (kN/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Prodloužení (%)	Sm. Odch.	V.H. (kJ/m <sup>2</sup> )	Sm. Odch.
0	26,21	0,2	0,411	0,9	16,32	0,3	2,571	2,2
3	26,23	0,5	0,515	0,8	14,55	0,3	2,548	0,7
7	27,65	0,2	0,452	0,9	15	0,3	2,307	2,9
14	28,19	0,1	0,58	0,6	13,53	0,2	2,089	2,1
28	27,9	0,3	0,5	0,4	14,18	0,2	1,777	2,0
60	27,46	0,4	0,58	0,8	13,27	0,2	1,943	2,3
90	28,24	0,2	0,54	0,5	13,27	0,1	1,747	1,9

Tab. 29: DSC měření ( $\Delta H_m^0 = 207,1 \text{ J/g}$ ) při 23 °C

Čas (dny)	Krystalinita (%)	Entalpie tání (J/g)	Identifikace T <sub>m</sub> (°C)
0	30,84	63,87	164,96
3	30,85	63,89	159,51
7	29,69	61,48	164,47
14	28,54	59,1	164,91
28	28,97	59,99	166,22
60	27,64	57,24	164,87
90	31,49	65,22	165,89

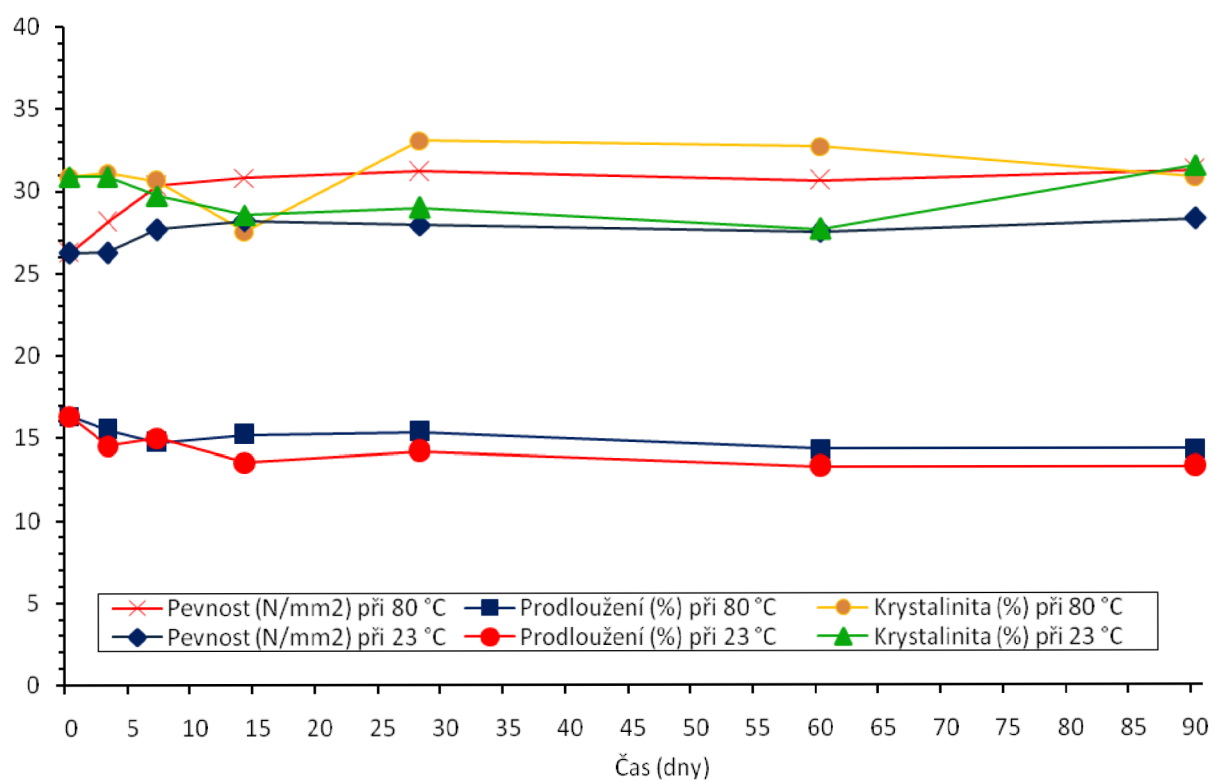
Tab. 30: Změna vlastností na době stárnutí Mosten MA350 při 80 °C

Čas (dny)	Pevnost (N/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Modul (kN/mm <sup>2</sup> )	Sm. Odch.	Prodloužení (%)	Sm. Odch.	V.H. (kJ/m <sup>2</sup> )	Sm. Odch.
0	26,21	0,3	0,411	0,9	16,32	0,4	2,571	2,1
3	28,1	0,1	0,383	0,7	15,51	0,2	2,717	1,6
7	30,29	0,2	0,483	0,5	14,72	0,2	2,648	1,5
14	30,79	0,3	0,44	0,6	15,21	0,3	2,671	1,7
28	31,15	0,1	0,442	0,7	15,36	0,1	2,341	1,9
60	30,59	0,5	0,51	0,4	14,32	0,3	2,479	2,1
90	31,2	0,4	0,47	0,4	14,3	0,3	2,197	1,4

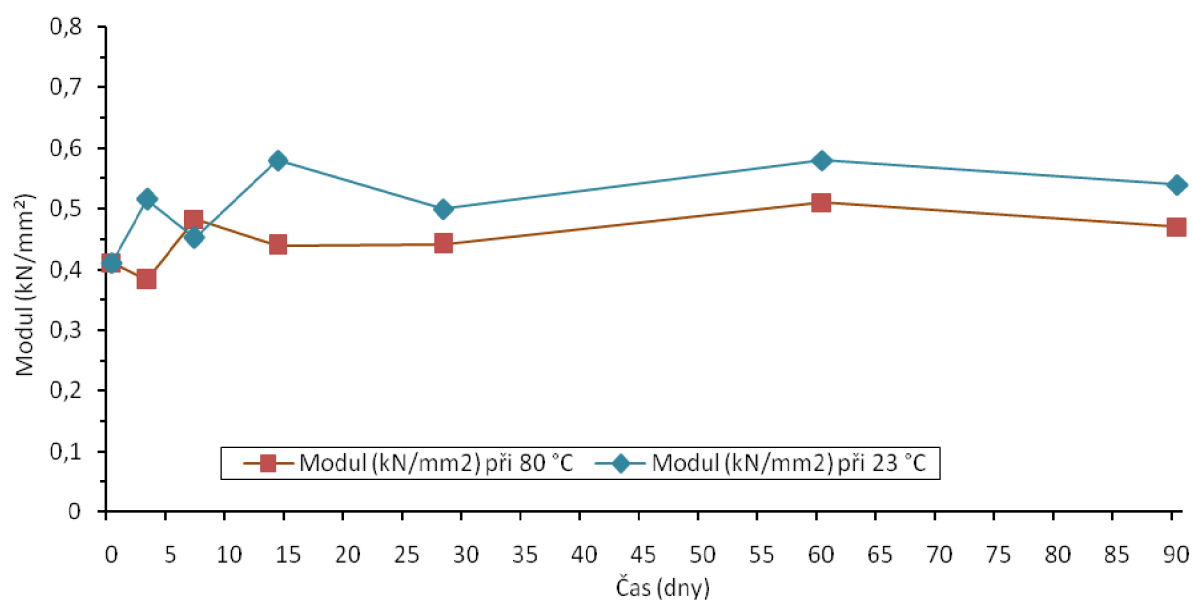
Tab. 31: DSC měření ( $\Delta H_m^0 = 207,1 \text{ J/g}$ ) při  $80^\circ\text{C}$

Čas (dny)	Krystalinita (%)	Entalpie tání (J/g)	Identifikace $T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
0	30,84	63,87	164,96
3	31,08	64,36	164,74
7	30,58	63,34	166,74
14	27,52	56,99	164,90
28	33,04	68,42	165,83
60	32,65	67,61	164,58
90	30,79	63,76	165,75

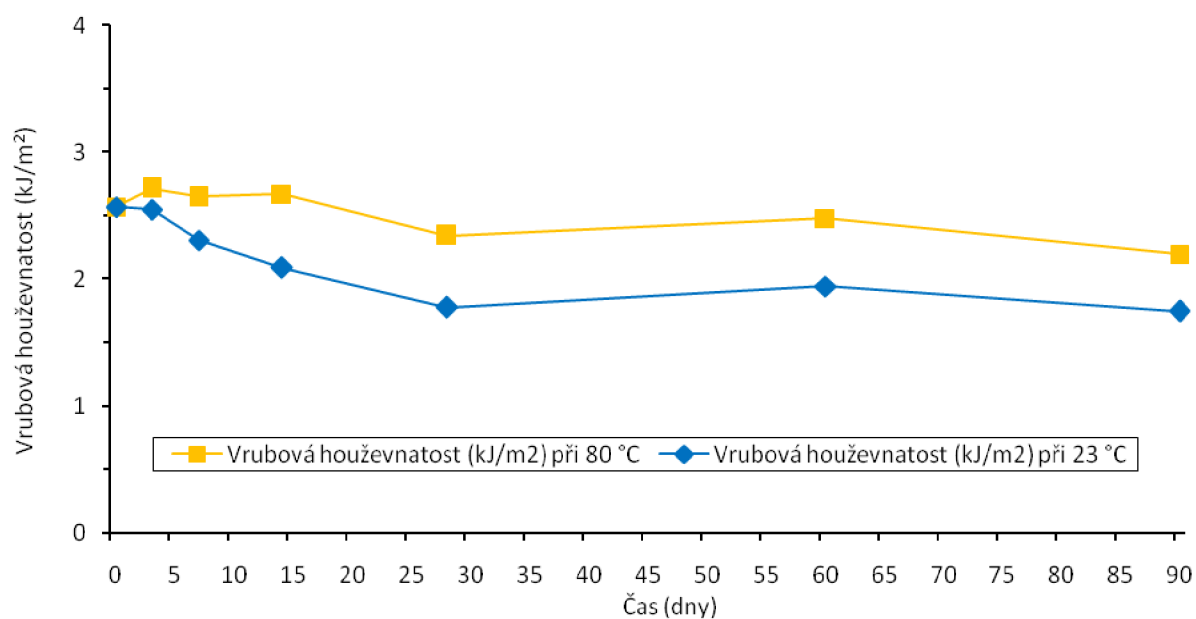
Graf 17: Závislost jednotlivých parametrů na době stárnutí Mosten MA350 při  $23^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$



Graf 18: Závislost modulu na době stárnutí Mosten MA350 při 23 a 80 °C

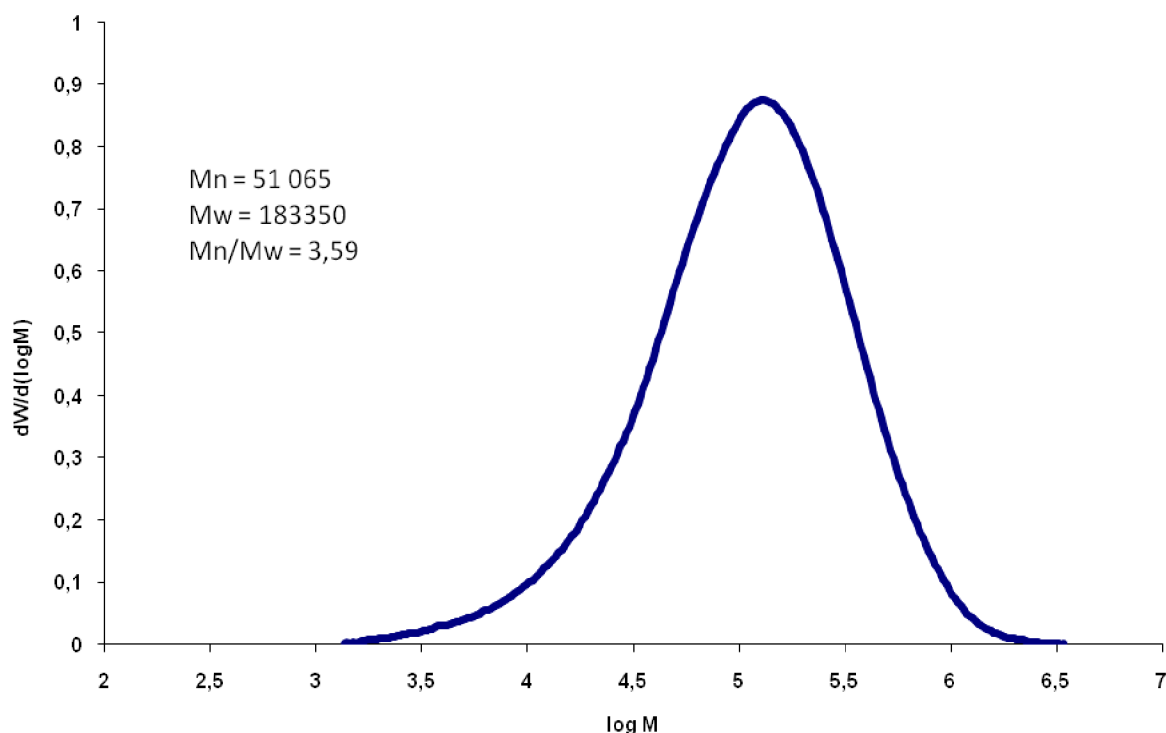


Graf 19: Závislost V.H. na době stárnutí Mosten MA350 při 23 a 80 °C





Graf 20: Distribuční křivka délek řetězců Mosten MA350



#### 4.10 Diskuze pro Mosten MA350

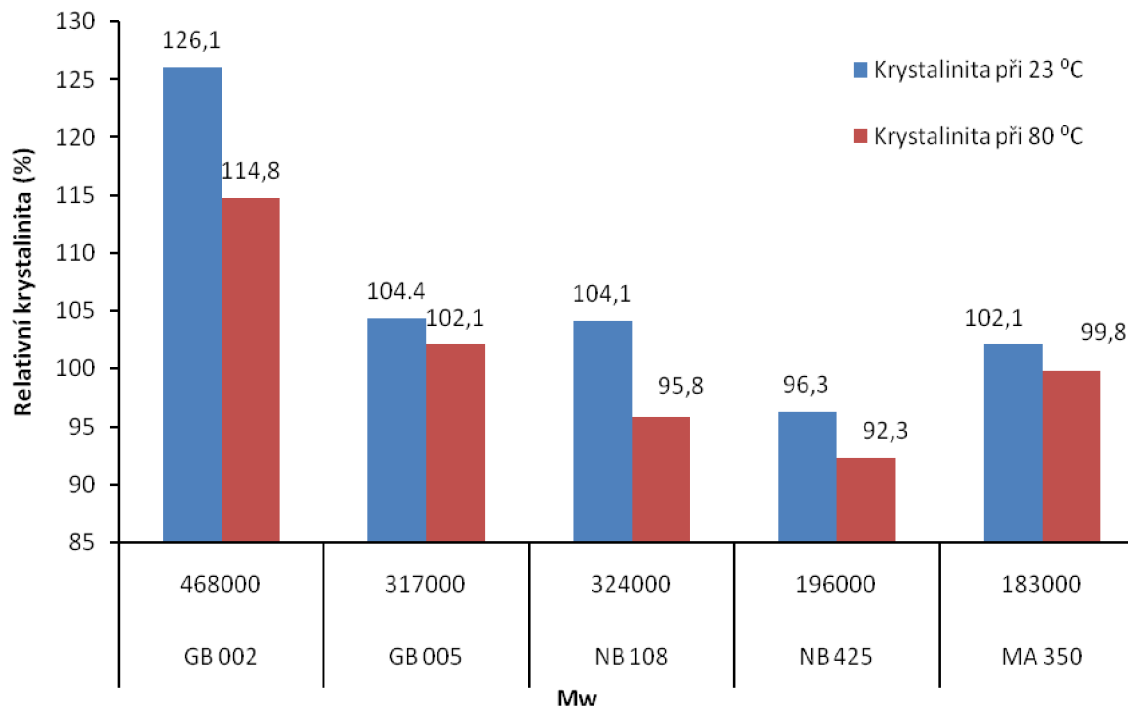
Polydisperzita tohoto homopolymeru je také relativně nízká, proto řetězce nemají takový rozptyl. U tohoto polymeru byly také při extruzi záměrně zkráceny řetězce odbouráváním pomocí přídavku peroxidu. Kratší řetězce makromolekul mají vliv na vývoj krystalinity. Makromolekuly se rychleji uspořádávají a polymer nevykazuje žádné výrazné odchylky v průběhu stárnutí.

Pevnost měla obvyklý trend, narůstá do sedmého dne a poté se již více nemění. Při 80 °C je pevnost po celou dobu stárnutí vyšší. Materiál byl při 80 °C tužší a více houževnatější po celou dobu stárnutí. Prodloužení mělo monotónní průběh. Vrubová houževnatost měla podobný průběh jako u ostatních polymerů.

#### 4.11 Vliv molekulární hmotnosti na rychlost fyzikálního stárnutí

Relativní změna jednotlivých vlastností byla vypočítána z průměrných hodnot na počátku a na konci měření. Jako 100 % byla brána hodnota na počátku měření. Její změna po 90 dnech expozice byla vyjádřena jako relativní změna vlastnosti.

Graf 21: Závislost relativní změny krystalinity a molekulové hmotnosti

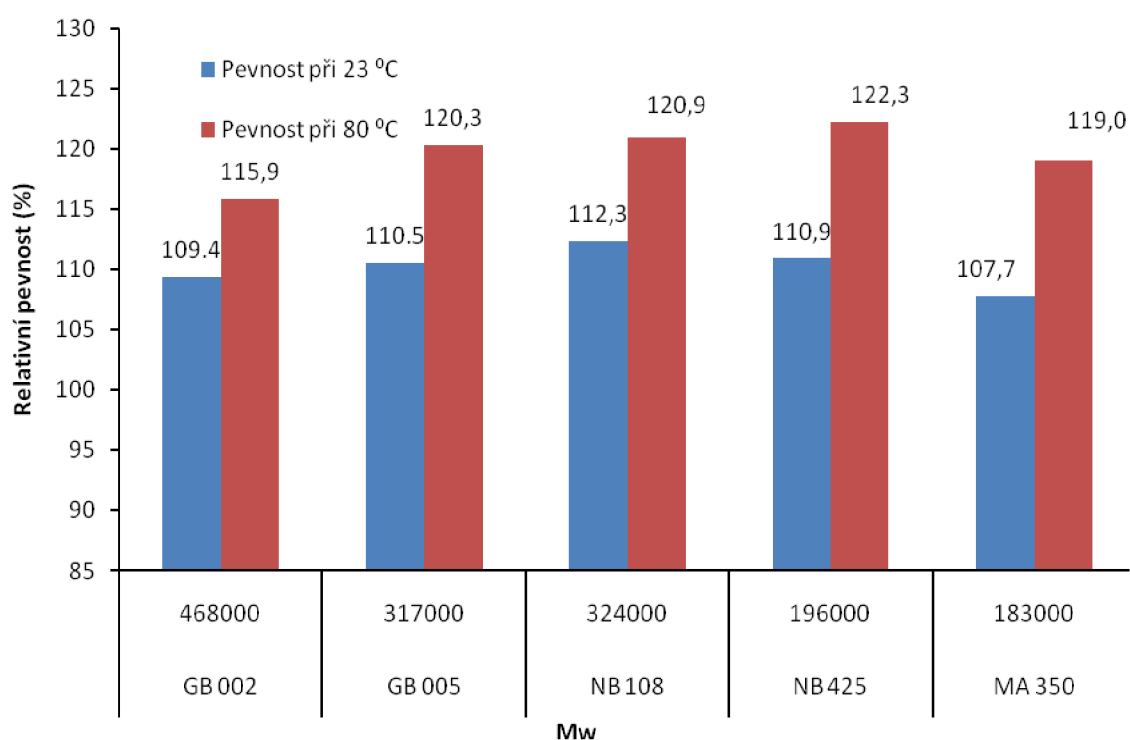


#### Diskuze - (Graf 21)

Ze závislosti relativní změny krystalinity a molekulové hmotnosti je patrné, že s růstem molekulové hmotnosti roste i změna krystalinity. Čím je makromolekula delší, tím je materiál více náchylnější k fyzikálnímu stárnutí a změna vlastností je větší. Z toho vyplývá, že polymer GB 002 s nejdelšími řetězci stárne (pracuje) nejvíce. Čím jsou řetězce makromolekul kratší, tím i krystalinita vykazuje menší rozptyl.

Vyšší teplota měla nepříznivý vliv na rychlost stárnutí polymerů vzhledem ke krystalinitě. Její hodnoty u polymerů s kratší délkou řetězců vykazovaly pokles pod 100 %.

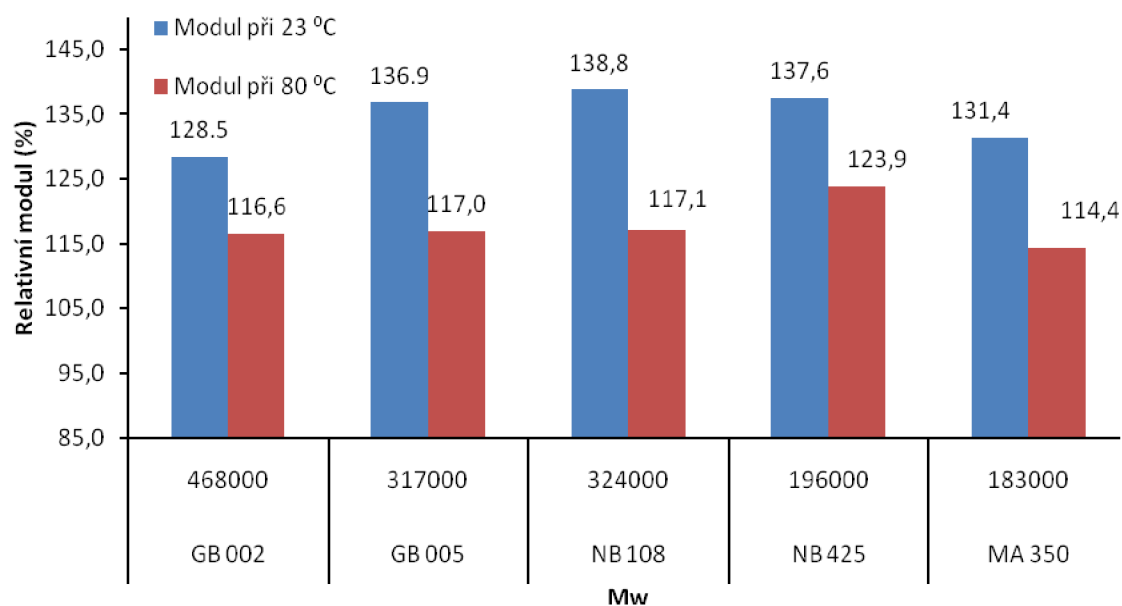
Graf 22: Závislost relativní změny pevnosti a molekulové hmotnosti



#### Diskuze - (Graf 22)

Změna pevnosti materiálu nebyla výrazněji ovlivněna molekulovou hmotností. Při vyšších teplotách skladování dosahuje polymer vyšší relativní změny pevnosti a polymer stárne rychleji.

Graf 23: Závislost relativní změny modulu a molekulové hmotnosti

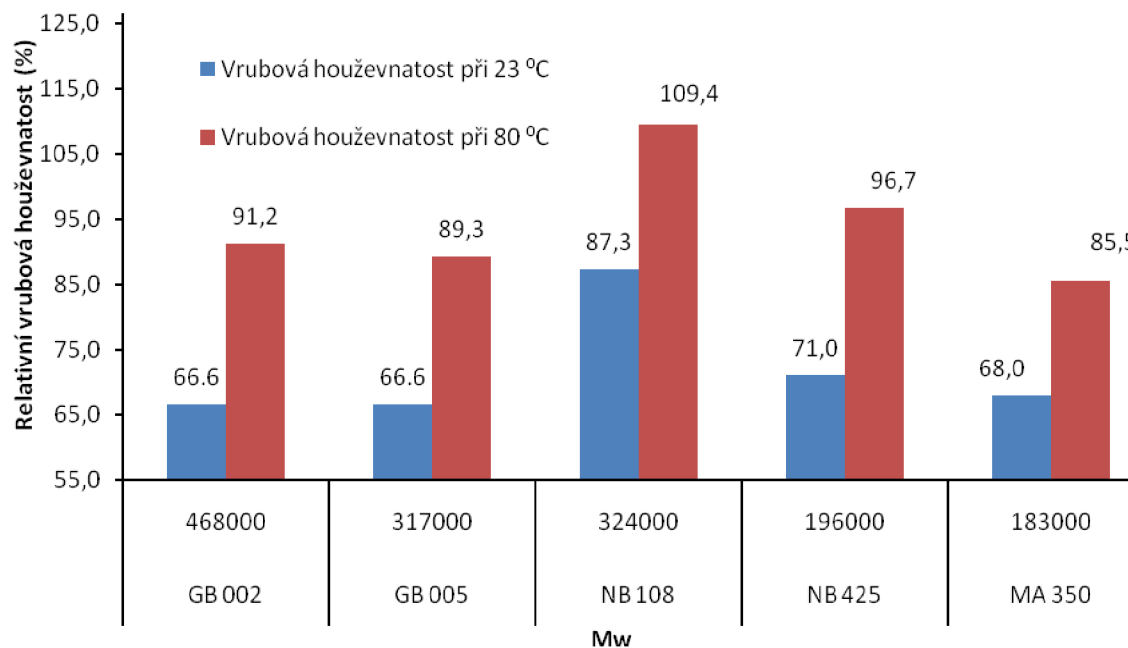


### Diskuze - (Graf 23)

Teplota měla znatelný vliv na tuhost materiálu. Při teplotě skladování 23 °C měly všechny typy materiálů vyšší relativní modul než u stárnutí při 80 °C. V horizontu 90 dní při vyšší teplotě jsou vzorky méně tuhé.

Pro vyšší molekulovou hmotnost byla relativní změna modulu nižší. Delší makromolekuly mají vliv na tuhost materiálu a snižují tak rychlost stárnutí.

Graf 24: Závislost relativní změny vrubové houževnatosti a molekulové hmotnosti

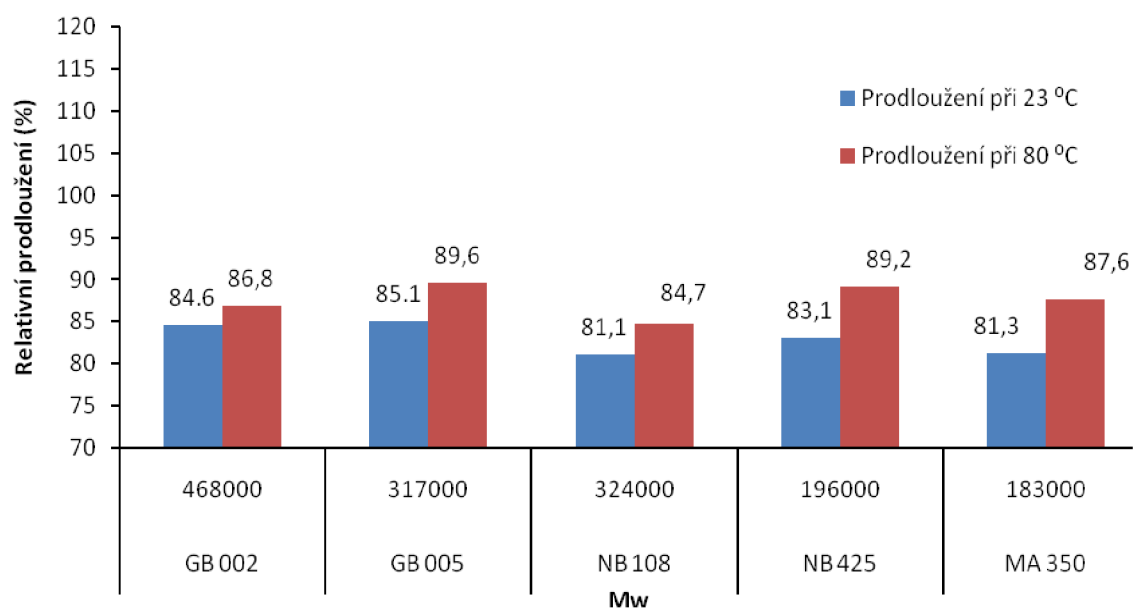


### Diskuze - (Graf 24)

Ze závislosti relativní změny vrubové houževnatosti a molekulové hmotnosti je patrné, že u materiálu NB 108 nedošlo k tak výraznému poklesu jako u ostatních. To je způsobeno relativně krátkými řetězci makromolekul. Jejich dokonalejší zabudování do struktury mělo za následek nižší rychlost stárnutí.

Vyšší teplota skladování má pozitivní vliv na vrubovou houževnatost, při stárnutí při 80 °C jsou hodnoty této vlastnosti vyšší než při 23 °C.

*Graf 25: Závislost relativní změny prodloužení a molekulové hmotnosti*



#### **Diskuze - (Graf 25)**

Při 80 °C byla relativní změna prodloužení nižší u všech materiálů, rozdíl oproti 23 °C však byly malé. Molekulová hmotnost neměla výrazný vliv na změnu prodloužení při obou sledovaných teplotách.

## 5. ZÁVĚR

V práci byla popsána problematika fyzikálního stárnutí polymeru, a to zejména strukturních změn v průběhu stárnutí. Dále byly podrobně prostudovány a popsány metody sloužící ke zjištění vlastností a strukturálních změn v průběhu studie.

Hlavním cílem práce byl popis fyzikálního stárnutí v průběhu časového horizontu 90 dní a vliv molekulové hmotnosti na rychlost stárnutí polymeru. Byla sledována změna krystalinity, pevnosti na mezi kluzu, modulu pružnosti, prodloužení, vrubové houževnatosti.

Komerčně vyráběný polypropylen Mosten byl v této práci vystaven dvěma teplotním podmínkám 23 °C a 80 °C. Vybrané typy se lišily především indexem toku taveniny a molekulovou hmotností.

Vlastnosti sledované v horizontu 90 dní byly vyneseny do grafu a vyhodnoceny na základě jejich změny. Pro popis vlivu molekulové hmotnosti na rychlost stárnutí polymeru byly vypočítány relativní změny všech sledovaných vlastností, které byly vyneseny do vzájemných závislostí.

U všech měřených vzorků bylo patrné, že do sedmi dnů od výroby zkušební tělesa proběhne největší změna vlastností, které materiál prodělá během stárnutí. Velký vliv na strukturní změny měla samozřejmě teplota. Její vliv byl znatelný u všech naměřených hodnot. Při vyšší teplotě stárnutí dochází k rychlejšímu nárůstu pevnosti na mezi kluzu, vrubové houževnatosti a krystalinity vlivem pohyblivosti makromolekul a rychlejšímu růstu krystalitů.

Opačný průběh měl modul pružnosti, u kterého vyšší teplota stárnutí způsobila pokles v celém časovém horizontu, a materiál byl méně tuhý. Prodloužení na mezi kluzu mělo pro všechny vzorky klesající trend, který nebyl moc výrazný.

Některé odchylky a náhlé změny krystalinity v měření jsou způsobeny nehomogenitou matrice, protože makromolekuly neměly dostatečný čas zaujmout polohy s co nejnižší energií a nejvyšší entropií. Tyto odchylky nebyly pozorovány u polymerů, které měly kratší molekulové řetězce. Krystalinita byla tedy velice ovlivněná molekulovou hmotností a vyšší pohyblivostí kratších řetězců. Po ustálení rovnováhy se krystalinita výrazněji neměnila.

Molekulová hmotnost má zřejmý vliv na sledované vlastnosti. Z relativních změn vlastností je patrné, že delší makromolekuly prodělávají větší změny vlivem fyzikálního stárnutí.

Čím je větší molekulová hmotnost, tím je větší pravděpodobnost, že polymer bude fyzikálně stárnout.

## 6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Lapčík L., Raab M. *Nauka o materiálech II*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2004. ISBN 80-7318-229.
- [2] Dostupné z WWW [cit. 12.04.2011]: <http://www.unipetrolrpa.cz/nabidkaproduktu/termoplaste/produkt-PP/>
- [3] Schatz M., Vondráček P. *Zkoušení polymerů*.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1988. ISBN 63-151-88
- [4] Sova, M., Krebs, J.: *Termoplasty v praxi*. 1. vydavatelství Praha: Verlag Dashöfer, 2001 2 sv. (580, 423 s.). ISBN 80-86229-15-7.
- [5] Ducháček V. *Polymery, výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1988.80-7080-241-3
- [6] ČSN EN ISO 179-1: 2001. Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy. Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška. Praha: Český normalizační institut. 20 s.
- [7] ČSN EN ISO 572-2: 2010. Plasty – Stanovení tahových vlastností. Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty. Praha: Český normalizační institut. 18 s
- [8] J. Fiebig et al.: *Polymer Testing* 18 (1999) 237–266
- [9] S. Piccarolo: *Polymer* 47 (2006) 5610–5622
- [10] J.M. Hutchinson, U. Kriesten: *Journal of Non-Crystalline Solids* 172-174 (1994) 592-596
- [11] Maier, C., Calafut, T.: *Polypropylene–The Definitive User’s Guide and Databook, Plastic Design Library*, 1998, ISBN 1-884207-58-8
- [12] White, A., James, L., Choi, D. D.: *Polyolefins–Processing, Structure Development, Properties, Hanser Publishers*, 2005, ISBN 978-1-56990-369-8
- [13] Dostupné z WWW [cit. 22.04.2011]: [http://chytry.org/data/dipl\\_v7.doc](http://chytry.org/data/dipl_v7.doc)
- [14] Mulhaupt, R.: Ziegler – Natta catalysis and propylene polymerization. In: KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene – An A-Z Reference*, Springer-Verlag, Dortrecht (Netherlands), 1999, ISBN 0-412-80200-7
- [15] Bruckner, S., Meille, S. V.: *Polymorphism in crystalline polypropylene*. In: KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene-An A-Z Reference*, Springer-Verlag, Dortrecht (Netherlands), 1999, ISBN 0-412-80200-7
- [16] Gottfried W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel: *Thermal analysis of plastics*. Carl Hanser Verlag, Munich 2004
- [17] Obadal, M., Čermak, R., Raab, M., Verney, V., Commereuc, S., Fraisse, F., *Polym. Degrad. Stabil.* (2005), 88, 532
- [18] ČSN EN ISO 179-2: 2002. Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy. Část 2: Instrumentovaná rázová zkouška. Praha: Český normalizační institut. 20 s.
- [19] J.M. Hutchinson, U. Kriesten: *Journal of Non-Crystalline Solids* 172-174 (1994) 592-596
- [20] VARGA, J., GOTTFRIED, W. E.: Beta-modification of isotactic polypropylene. In: KARGER-KOCSIS, J.: *Polypropylene - An A-Z Reference*, Springer-Verlag, Dortrecht (Netherlands), 1999, ISBN 0-412-80200-7
- [21] Dostupné z WWW [cit. 15.03.2011]: <<http://www.itczlin.cz/tepelne-vlastnosti.php>>
- [22] Dostupné z WWW [cit. 18.03.2011]: <<http://www.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/13%20KAPITOLA%2011.pdf>>

- [23] International Food Information Service (IFIS Publishing), *Dictionary of Food Science and Technology*, 2005. 413 s. ISBN 978-1-4051-2305-5.
- [24] G. A. Zerlaut, J. E. Brzuskiwicz: *Weathering stability testing*, Advances in the stabilization and degradation of polymers, Luzern, Switzerland, (1991) May 22-24
- [25] F. Gugumus: *The performance of light stabilizers in accelerated and natural weathering*, Polymer Degradation and Stability 50, Basel (1995) 101-116



## 7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
GPC	Gelová permeační chromatografie
DMTA	Dynamicko mechanická termická analýza
PP	Polypropylén
ZN	Ziegler-Nattovy katalyzátor
ITT	Index toku taveniny (g/10 min)
iPP	Izotaktický polypropylén
$\alpha$	Monoklinická krystalická modifikace polypropylénu
$\beta$	Trigonální krystalická modifikace polypropylénu
$\gamma$	Ortorombická krystalická modifikace polypropylénu
$\Delta H$	Entalpie (J)
$T_g$	Teplota skelného přechodu ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_m$	Teplota tání ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T$	Termodynamická teplota (K)
$\Delta S$	Entropie (J/K)
TCB	1,2,4-trichlorbenzen