



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV ALTERNATIVNÍCH ČINIDEL NA ŘÍZENOU
DEGRADACI POLYPROPYLENU**

EFFECT OF ALTERNATIVE AGENTS ON CONTROLLED DEGRADATION OF POLYPROPYLENE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Zuzana Kadlecová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1331/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Zuzana Kadlecová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Vliv alternativních činidel na řízenou degradaci polypropylenu

Zadání bakalářské práce:

- 1) Literární rešerše
- 2) Zpracování PP řízenou degradací bude provedeno na laboratorním extrudéru za různých teplot a dob zdržení
- 3) Stanovení účinnosti řízené degradace PP a její porovnání s běžně používanými peroxidem organického původu

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Zuzana Kadlecová
student(ka)

Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Tato práce se zabývá vlivem degradačních činidel na řízenou degradaci polypropylenu a její účinnost. Účinnost řízené degradace byla hodnocena na několika typech polypropylenu s rozdílnou molekulovou hmotností, mírou stabilizace a obsahu degradačních činidel (organický peroxid a nitroxid Irgatec[®] CR 76). Byly použity metody hodnocení indexu toku a viskozity taveniny a hodnocení distribuce molekulových hmotností. Výsledky všech metod pro nestabilizovaný, stabilizovaný polypropylen a polypropylen obsahující degradační činidlo byly vždy vzájemně srovnány pro každou metodu. Měřením bylo zjištěno, že k výraznějšímu odbourání řetězců dojde při použití organického peroxidu, k menšímu pak při použití zmíněného nitroxidu. Širší distribuci molekulových hmotností (M_w/M_n) má za všech zpracovatelských teplot nitroxidový polypropylen ve srovnání s polypropylenem obsahujícím peroxid.

Klíčová slova

Irgatec[®] CR 76, řízená degradace, polypropylen, stabilizace, reologie, index toku, distribuce molekulových hmotností

Abstract

This bachelor's thesis focuses on the effect of degradation agents in controlled rheology polypropylene and its efficiency. That was evaluated on several types of polypropylene with different molecular weight, the strength of stabilization and content of degradation reagents (organic peroxide and nitroxide Irgatec[®] CR 76). Melt flow rate, rheometry, and molecular weight distribution methods were applied. Results of each method for unstabilized, stabilized polypropylene and polypropylene containing degradation agent were compared. It was determined, that higher polymer chain degradation efficiency is provided by organic peroxide, lower by nitroxide. The molecular weight distribution of polypropylene was much narrower with peroxide than with nitroxide even though it should have been conversely according to published data. The molecular weight distribution of polypropylene (M_w/M_n) was much narrower with nitroxide than with peroxide at all process temperatures.

Keywords

Irgatec[®] CR 76, controlled degradation, polypropylene, peroxide, nitroxide, rheology, melt flow index, molecular weight distribution

Bibliografická citace:

KADLECOVÁ, Zuzana. *Vliv alternativních činidel na řízenou degradaci polypropylenu*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113324>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vlastimil Bílek.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

V Brně dne **24. května 2019**

.....

podpis studenta

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu Ing. Vlastimilu Bílkovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky k práci. Děkuji svému konzultantovi Ing. J. Kratochvílovi, CSc. za konzultace při měření i vlastním zpracování bakalářské práce. Děkuji společnosti PIB, spol. s.r.o. za zajištění experimentálního zázemí práce a všem pracovníkům, kteří se podíleli na analýzách a interpretaci výsledků měření vzorků (Ing. R. Matuškoví, Ing. T. Hánovi, Ing. A. Hozovi, Ph.D., Ing. J. Olšanovi a Mgr. P. Zbořilové, Ph.D.).

V Brně dne **24. května 2019**

.....

podpis studenta

OBSAH

1.	ÚVOD	7
2.	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Polypropylen	8
2.2	Degradace polymeru	8
2.2.1	Fotooxidační degradace	8
2.2.2	Chemická degradace	8
2.2.3	Mechanická a ultrazvuková degradace	9
2.3	Termooxidační degradace polypropylenu	9
2.3.1	Iniciace	9
2.3.2	Propagace	10
2.3.3	Řetězový přenos a větvení řetězce	10
2.3.4	Terminace	10
2.3.5	Řetězové štěpení	10
2.4	Aditiva	11
2.4.1	Degradační činidla	11
2.4.2	Mazadla	13
2.4.3	Retardéry hoření	13
2.4.4	Plniva	13
2.5	Stabilizace polypropylenu	13
2.5.1	Primární antioxidanty	13
2.5.2	Sekundární antioxidanty	15
2.6	Metody charakterizace vlastností PP	15
2.6.1	Stanovení indexu toku taveniny	15
2.6.2	Reologie taveniny	16
2.6.3	Gelová permeační chromatografie (GPC)	19
3.	CÍL PRÁCE	20
4.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
4.1	Použité materiály	21
4.1.1	Polypropylen	21
4.2	Metody	22
4.2.1	Stanovení indexu toku taveniny	22
4.2.2	Reologická měření taveniny PP	22
4.2.3	Gelová permeační chromatografie (GPC)	23
4.3	Zpracování polypropylenu řízenou degradací	23

4.3.1	Vzorky.....	23
4.4	Poločas rozkladu nitroxidu Irgatec® CR 76	25
5.	VÝSLEDKY A DISKUZE	26
5.1	Porovnání indexu toku taveniny.....	26
5.2	Porovnání viskozity taveniny	27
5.2.1	Měření viskozity taveniny vzorků PP na kapilárním reometru.....	27
5.2.2	Měření vzorků PP na rotačním reometru	29
5.3	Zpracování PP H4b řízenou degradací v extrudéru Brabender	31
5.4	Porovnání distribucí molekulových hmotností	33
6.	ZÁVĚR	39
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	41
	ZDROJE OBRÁZKŮ	43
	SEZNAM ZKRATEK	44
	SEZNAM OBRÁZKŮ	45
	SEZNAM TABULEK	46
	SEZNAM PŘÍLOH	46
	PŘÍLOHY	47

1. ÚVOD

Polypropylen (PP) je v současnosti základní surovinou používanou pro výrobu vláken a netkaných textilií. Finálními aplikacemi jsou agrotexilie, stavební fólie, jednorázové oděvy používané např. ve zdravotnictví, filtry a hygienické produkty, např. jednorázové plenky. V této oblasti se nejčastěji používají polypropyleny typu melt-blown a spun-bond. Zpracování taveniny polypropylenu na tenká vlákna vyžaduje nízkou viskozitu a té lze dosáhnout tzv. řízenou degraací řetězců během granulace. Takto vyrobené materiály typicky obsahují určité množství nerozloženého degračního činidla, v dnešní době nejčastěji ve formě peroxidu. Zbytek peroxidu se v průběhu tepelného zpracování granulátu při výrobě vláken rozkládá, čímž způsobuje další snížení viskozity (zvýšení indexu toku) materiálu a tím i jeho snazší zpracování na tenká vlákna.

V poslední době však některé společnosti zpracovávající netkané textilie k výrobě hygienických pomůcek, dětských plen, ubrousků apod. apelují na nahrazení z hlediska zápachu problematického peroxidu jiným, šetrnějším degračním činidlem. Tím by se mohl stát nitroxid Irgatec[®] CR 76 s aktivní látkou Irgatec CGX, vyvinutý společností Ciba Specialty Chemicals Inc (nyní BASF). V současnosti je materiál s obsahem této látky distribuován společností Sabic Petrochemicals ve formě polypropylenu SABIC[®] PP 514M12. V rámci mé práce proto bude porovnána účinnost klasického peroxidu s tímto novým, alternativním degračním činidlem.

V první části práce bude představen teoretický úvod k problematice řízené degraace polypropylenu. Bude rozebrán mechanismus degraace polymerů, podrobněji pak polypropylenu, dále proces stabilizace a aditivace polypropylenu. V těchto kapitolách budou blíže popsána degrační činidla, organické peroxidy a nitroxidy typu Irgatec[®] CR 76.

V praktické části pak bude provedena vlastní analýza vybraných vzorků polypropylenu za účelem srovnání účinnosti alternativních degračních činidel vůči běžným degračním činidlům – peroxidům. U vzorků bude vždy stanoven index toku taveniny, budou změřeny reologické vlastnosti a distribuce molekulových hmotností.

2. TEORETICKÁ ČÁST

Od doby, kdy byl pomocí Zieglerových-Nattových katalyzátorů připraven první izotaktický polypropylen, uběhlo více než půl století, přesto tento materiál neztrácí na využitelnosti a je hned po polyethylenu (PE) druhým nejpoužívanějším, tzv. komoditním plastem současnosti [1].

Vysokomolekulární, pravidelný polypropylen má široké možnosti využití, a to především díky vysokému bodu tání, dobrým fyzikálním a mechanickým vlastnostem. Jde o materiál odolný vůči mnoha chemikáliím a působení vlhkosti. Vysoké postavení v průmyslu si drží především díky nízké ceně monomeru a samotné ceně výroby polymeru. Další výhodou je poměrně snadná recyklace a nezávadnost polypropylenových výrobků a různorodost zpracování a použití. Polypropylen je materiálem, u kterého lze snadno modifikovat vlastnosti, zejména pomocí změny struktury (v průběhu výroby lze měnit stereoregularitu, krystalinitu, distribuci molekulových hmotností) [1].

Polypropylen je používán pro výrobu produktů všeho druhu. Od trubek, desek, syntetických vláken, pásků, fólií a netkaných textilií (dětské pleny, koberce), přes předměty denní potřeby (kelímky, lahve) až po díly ke konstrukci automobilů.

2.1 Polypropylen

Polypropylen je semikrystalický, termoplastický polymer, který je možné tepelným účinkem uvést z tuhého do plastického stavu. Tato skupenská změna je vratná. Základní surovinou pro výrobu je monomer propylen, především v plynném nebo kapalném stavu. Konečné vlastnosti PP jsou určeny především molekulární strukturou polymeru, krystalickou modifikací a stupněm krystalinity [2].

2.2 Degradace polymeru

Molekuly polypropyleny jsou snadno napadány molekulami kyslíku, radiačním a tepelným zářením, čímž dochází ke značnému snížení molekulové hmotnosti (M_r), zkrácení řetězce a zhoršování vlastností – tzv. stárnutí polymeru. Aby se stárnutí polymeru zabránilo, jsou přidávány stabilizátory a antioxidanty. Degradací reakce mohou být klasifikovány podle způsobu jejich zahájení, stručně uvedeno v kapitolách 2.2.1 až 2.2.3 [3]. Dalším z významných typů degradace polymeru je termooxidační degradace, která je diskutována podrobně v kapitole 2.3.

2.2.1 Fotooxidační degradace

Polymer podléhá fotooxidační degradaci při vystavení především ultrafialovému záření o vlnových délkách 200–400 nm ve vzdušné atmosféře. Důsledkem je povětrnostní stárnutí polymeru [1,3,4].

Zachytí-li řetězec určité kvantum světelné energie, dochází k rozpadu vazeb na dva volné radikály. Ty reakcí s kyslíkem tvoří hydroperoxy radikály, které atakují další molekulu polymeru a produkují další radikály. Tyto radikály rekombinují a následně se rozpadají na finální produkty, především jde o peroxidy, hydroxidy a oxid uhličitý (CO_2). V průběhu degradace dochází ke snížení M_r (v případě polypropyleny) nebo síťování polymeru (v případě polyethyleny). Odolnost polymeru vůči fotooxidaci lze zvýšit přidávkou světelných stabilizátorů nebo antioxidantů [3,4].

2.2.2 Chemická degradace

Chemická degradace polymeru je vyvolána působením chemického činidla, kdy se vlastnosti polymeru v čase mění a danému prostředí neodolává. Reakce probíhají spontánně v závislosti

na podmínkách. Chemická degradace má velký význam jako hydrolytická reakce, které typicky podléhají produkty polykondenzačních reakcí (např. polyestery, polyamidy) [3,4].

2.2.3 Mechanická a ultrazvuková degradace

Při strojovém zpracování podléhají polymery vysokým smykovým napětím a dochází k postupnému trhání dlouhých řetězců. Přetržením řetězce vzniknou dva makroradikály, které mohou podléhat rekombinaci (zachování M_r), disproporcionaci nebo přenosu, např. na molekulu kyslíku či na nečistotu (snižování M_r) [3].

Obdobně probíhá degradace ultrazvukem. Na povrchu bublinek v roztoku polymeru dochází k vysokým smykovým napětím vlivem kavitace [3,4].

2.3 Termooxidační degradace polypropylenu

K termooxidační degradaci dochází vlivem působení tepelné energie a kyslíku. Hlavní vazby řetězce jsou postupně trhány a klesá M_r polymeru. Průběh degradace je vždy určen heterogenitami v řetězci a nejslabším místem polymeru, které slouží jako iniciační centrum degradační reakce [1,3].

Oxidační a degradační procesy polypropylenu jsou poměrně složité a to, jaké produkty vzniknou, závisí na dostupnosti kyslíku, množství nečistot v PP, typu katalyzátoru, krystalinitě, teplotě skladování, vystavení radiaci, kovům, chemikáliím atd. Typicky je oxidace a degradace popisována ve čtyřech krocích a to iniciaci, propagaci, větvení řetězce a terminaci [1].

V následujících kapitolách budou použity symboly uvedené v tabulce 1.

Tabulka 1: Symboly výchozích látek a produktů degradace polypropylenu

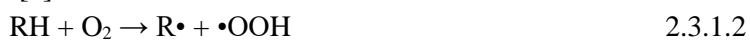
Symbol	Význam symbolu
RH	polypropylen, H symbolizuje slabě vázaný atom vodíku na terciárním uhlíku řetězce PP
RO•	alkoxylový radikál
R•	alkylový radikál
ROO•	peroxidový radikál
HO•	hydroxylový radikál
ROH	alkohol
ROOH	hydroperoxid

2.3.1 Iniclace

Většina procesů degradace PP začíná iniciační reakcí, dle rovnice 2.3.1.1 .



Nejčastěji se jedná o vodíkový ligand, připojený k terciárnímu uhlíku PP, jehož vazba je oslabena indukčním efektem sousedících uhlíků. V této rovnici však nejsou zahrnuty reakce mezi uhlovodíky a molekulárním kyslíkem. Oxidaci uhlovodíků popisují rovnice 2.3.1.2 a 2.3.1.3. Produkty oxidace mohou zůstat separované nebo mohou rekombinovat za tvorby hydroperoxidu dle rovnice 2.3.1.3 [1].



2.3.2 Propagace

Propagace může probíhat až v návaznosti na iniciaci, reakce se účastní i menší radikálové fragmenty (rovnice 2.3.2.1–2.3.2.5).



Propagační reakce neprobíhají náhodně; z rovnic 2.3.2.1–2.3.2.5 je patrné, že typickým krokem reakce je tvorba alkylového radikálu. Jakmile je radikál utvořen, dojde buď ke vzniku peroxyradikálu (rovnice 2.3.2.1) nebo intramolekulárnímu (případně intermolekulárnímu) přesunu vodíku. K intra(inter)molekulárnímu přesunu vodíku dojde ve druhém kroku i v případě, že vznikne peroxyradikál – reakce je třikrát pravděpodobnější, přesun způsobí přenos radikálu na polymerní řetězec [1,2,4].

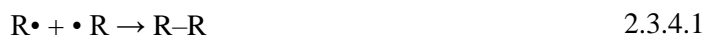
2.3.3 Řetězový přenos a větvení řetězce

Přenos a větvení řetězce probíhá důsledkem přítomnosti hydroperoxidu. Ten vznikl buď v průběhu propagace (rovnice 2.3.2.2) nebo v průběhu iniciace rekombinací radikálů (rovnice 2.3.1.3). Homolytickým štěpením jsou uvolněny nové radikály, které se použijí k tzv. sekundární iniciaci podle rovnice 2.3.3.1 řetězec [1,2].



2.3.4 Terminace

K terminaci dochází rekombinací radikálů (rovnice 2.3.4.1–2.3.4.5) nebo disproportionací, přičemž vždy dochází k oběma typům reakcí. Rekombinací dvou alkylových radikálů vzroste molekulová hmotnost (rovnice 2.3.4.1), disproportionace umožní odštěpení dvou radikálů z reakcí propagace nebo větvení, což vede ke stabilizaci polymeru. Nenasycená strana je náchylnější k další oxidaci než nasycená strana řetězce [1,3,5].

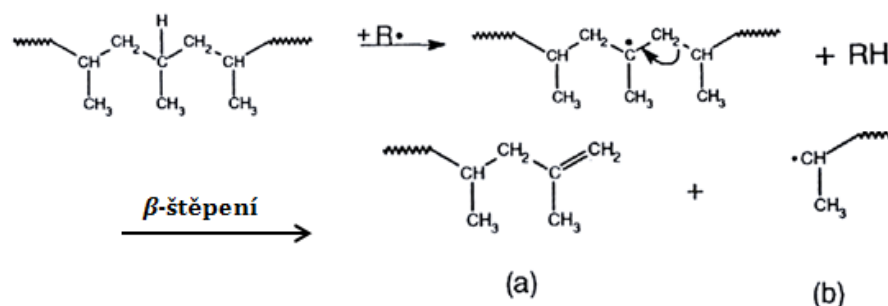


Tyto terminační reakce probíhají spíše u polymerů s méně aktivními vedlejšími skupinami (PE). U polymerů s krátkým vedlejším řetězcem (PP) a polymerů s nenasycenými řetězci bude docházet spíše k řetězovému štěpení [1].

2.3.5 Řetězové štěpení

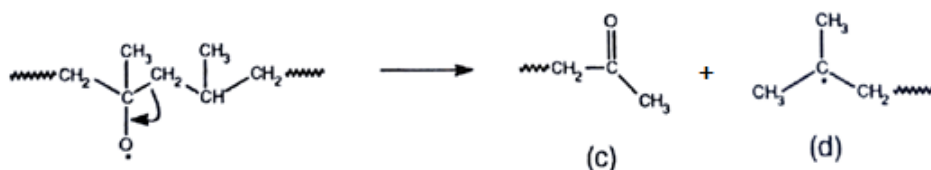
Při termooxidačních reakcích může dojít ke štěpení několika způsoby. Nejčastějším způsobem je monomolekulární β -štěpení na alkylových radikálech a na řetězcích s alkoxylovým radikálem. Štěpení je znázorněno na obrázku 1 a obrázku 2 [1].

Výsledné produkty štěpení řetězců s alkylovými radikály je olefin (*a*) a nový alkylový radikál (*b*), který se může dále zapojit do oxidačního cyklu polypropylenu (obrázek 1).



Obrázek 1: Mechanismus štěpení řetězce s alkylovým radikálem [1]

Při štěpení řetězců s alkoxylovými radikály, vzniká karboxylový řetězec (c) a alkylový radikál (d) (obrázek 2).



Obrázek 2: Mechanismus štěpení řetězce s alkoxylovým radikálem [1]

Na rozdíl od klasického mechanismu terminace, kdy dochází ke zvyšování M_r , u řetězového štěpení je snižována M_r . Tím se mění i vlastnosti polymeru, typicky se mění tuhost, pevnost, zápach a barva výrobku vlivem přítomnosti vedlejších produktů (např. výše zmíněné karboxyly) [1,6].

U polypropylenu dochází k oxidačním reakcím pouze v amorfní části materiálu, a protože je běžná krystalinita mezi 40 a 60 %, difúze kyslíku semikrystalickým polymerním materiálem je tak pomalá, že k degradaci dochází výhradně na povrchu materiálu přibližně do hloubky přibližně 1 mm. Zdegradovaný povrch často nabývá vybledlého, práškovitého charakteru. Obecně lze říci, že nestabilizovaný PP je velmi náchylný k degradaci a oxidaci, především pak v přítomnosti vzduchu a zvýšené teploty [1,7].

2.4 Aditiva

Zlepšení vlastností PP je možno dosáhnout stabilizací pomocí stabilizátorů a antioxidantů, antioxidantů, které budou podrobněji rozebrány v kapitole 2.5. Dále lze vlastnosti PP ovlivnit pomocí cíleně přidávaných degradačních činidel (peroxydy), maziv, antistatik, retardérů hoření, plniv, v menším množství pak barviv [1,7].

2.4.1 Degradační činidla

Polypropylen se vyrábí pro řadu aplikací s rozdílným konečným použitím. K tomu je třeba, aby byla struktura použitého PP uzpůsobena danému způsobu zpracování. Kromě způsobu polymerace lze výsledné vlastnosti ovlivnit také přidáním degradačních činidel [8].

Polymer s řízenou molekulární charakteristikou a tím i řízenými reologickými vlastnostmi pak dosahuje nižší viskozity taveniny a užší distribuce molekulových hmotností než výchozí polymer. Lze docílit např. vyšší orientace, případně nižší tloušťky PP vláken, nižších hodnot elasticity a viskozity. Oproti komoditním typům PP mají také menší mechanickou pevnost [8].

Výsledné vlastnosti a distribuce molekulových hmotností (*molecular weight distribution – MWD*) závisí na počátečním indexu toku taveniny a počáteční MWD, typu a množství stabilizátoru a degradačního činidla v systému [1,9].

Takto upravený PP pak lze označit jako polypropylen s řízenou degradací řetězců (*controlled rheology polypropylene – CR-PP*). K řízené degradaci PP se jako zdroj volných radikálů nejčastěji používají peroxidy, nově také nitroxidy (NOR) [8].

2.4.1.1 Peroxidy

Degradace polymeru při použití peroxidu bude probíhat jinak než při prosté termooxidační degradaci (viz 2.3). Peroxid v systému působí jako zdroj radikálů, může ale také způsobit změnu barvy a stabilitu směsi. Vliv na účinnost CR-PP při použití peroxidu má také přítomnost kyslíku, typ a koncentrace obsaženého peroxidu (IT roste lineárně s rostoucí koncentrací peroxidu). PP obsahující peroxid má nižší viskozitu a užší MWD [10].

Indukovanému rozkladu nejčastěji podléhají hydroperoxidy, které se rozkládají za vzniku hydroxy a alkoxy radikálů podle rovnice 2.3.3.1. Rozpad peroxidů je reakcí 1. řádu a rychlost rozpadu lze vypočítat podle rovnice 2.4.1.1

$$v_d = -\frac{d[I]}{dt} = k_d [I] \quad 2.4.1.1$$

kde k_d je rychlostní konstanta rozpadu a $[I]$ je koncentrace peroxidu [11]. Hodnoty rychlostních konstant lze vypočítat z Arrheniovy rovnice

$$k_d = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad 2.4.1.2$$

kde A je předexponenciální faktor, E_A je aktivační energie, R je plynová konstanta a T je teplota [11]. Rychlost rozpadu určitého peroxidu lze také charakterizovat poločasem rozpadu podle rovnice 2.4.1.3

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad 2.4.1.3$$

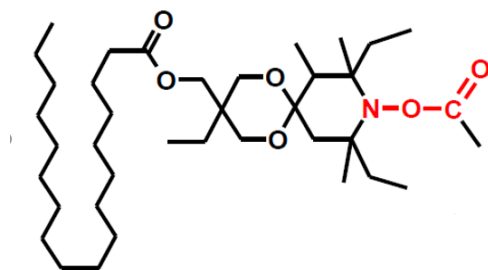
kde k_d je rychlostní konstanta rozpadu peroxidu [12]. Při výrobě polypropylenu je nejčastěji přidáván dikumylperoxid a 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan (obchodní název Trigonox® 101) [1,9].

2.4.1.2 Nitroxidy (NOR), Irgatec® CR 76

Nitroxid Irgatec® CR 76 byl představen společností Ciba Specialty Chemicals Inc. (nyní BASF) v červnu 2004 [13]. Tento modifikátor ve formě snadno použitelného koncentrátu byl vyvinut především za účelem zlepšení vlastností foukaných vláken, k prodloužení doby skladovatelnosti a ke zlepšení mechanických vlastností vyfukovaných tavenin. Zároveň také nabízí velký potenciál k úspoře nákladů [14,15]. Osvědčil se také jako účinný retardér hoření v synergickém efektu s polyolefiny [16].

Účinná látka Irgatecu® CR 76 je Irgatec CGX, stericky bráněný nitroxid, jehož vzorec je znázorněn na obrázku 3, kde je červeně zaznačena aktivní část řetězce. Patří do skupiny látek tzv. stericky bráněných aminů, jež našly široké použití jako lapače radikálů při ochraně polymerů vůči slunečnímu záření. Jde o nevybušnou látku se schválením pro hygienické aplikace. Při použití v melt-blown PP dodává materiálům poměrně úzkou distribuci molekulových hmotností a množnost odbourání materiálu při zpracování až při teplotách mezi 250–300 °C. Dodává se ve formě koncentrátu s obsahem 3,34 % aktivní látky [15,17].

Nitroxidy typu Irgatec® CR 76 představují skvělou alternativu k peroxidům, především při vysokých zpracovatelských teplotách CR-PP. Do budoucna by nitroxylové radikály mohly díky řízení polymeračních procesů poskytnout nové způsoby syntézy blokových a hřebenových polymerů [16].



Obrázek 3: Struktura řetězce Irgatec® CR 76 [27]

2.4.2 Mazadla

Mazadla jsou jednou ze základních zpracovatelských přísad. Často jsou používána především kvůli usnadnění zpracování materiálu a kvůli zlepšení výsledných vlastností výrobků, jako je odolnost vůči povětrnosti, zvýšené světelné a tepelné stabilitě a vzhledu povrchu [7].

Při výrobě polypropylenu jsou hojně využívány mastné kyseliny a jejich deriváty, např. glycerolmonostearát, nebo soli vápníku a lithia, např. stearan vápenatý. Plní především funkci vnějšího mazadla, kdy je látka v polymeru rozpustná minimálně, postupně vystupuje na jeho povrch, kde vytváří vrstvu pro snadnější oddělení výrobku od formy [7].

2.4.3 Retardéry hoření

Retardéry hoření, nebo také zhášedla, jsou používány k výrobě nehořlavých lehčených polymerních výrobků pro provozy, kde hrozí nebezpečí vzniku požáru (dopravní prostředky, hotely). Nejčastěji používaným zhášedlem je oxid antimonitý, dále pak sloučeniny boru, fosfáty a dusíkaté deriváty [1,7].

Vzhledem k tomu, že limitní kyslíkové číslo propylenu je 17, jsou retardéry hoření častým aditivem [7].

2.4.4 Plniva

Plniva jsou přísady, díky nimž lze výrazně zlepšit mechanické vlastnosti materiálu a výrobku. Jde především o ovlivnění houževnatosti, tuhosti, pevnosti, ořezuvzdornosti, stárnutí a odolnosti vůči ohni a teple. Přídavkem plniva lze ovlivnit jak vzhled, tak i cenu hotového výrobku [7].

2.5 Stabilizace polypropylenu

Nestabilizovaný PP je v přítomnosti vzduchu velmi náchylný k oxidaci a degradaci. Při stabilizaci PP jde zjednodušeně o zpomalení účinku radikálů či radikálových produktů pomocí vhodného aditiva. Tím je docíleno odolného a dlouhodobě užitečného materiálu [1].

Na trhu je v současnosti dostupná řada stabilizátorů, které dostatečnou ochranu poskytují. Jde o primární a sekundární antioxidanty (AO) a stabilizátory proti ultrafialovému záření (UV AO). Toto rozdělení však není vždy tak jednoznačné, neboť některé sekundární AO mají vlastnosti podobné primárním AO, UV stabilizátory pak mohou mít vlastnosti primárních a sekundárních AO [1].

2.5.1 Primární antioxidanty

Primární antioxidanty zasahují do oxidačních pochodů skrz reakce s již utvořenými radikály, jde tedy o tzv. „lapače radikálů“. Při použití primárních AO je dosahováno velmi dobré stabilizace. Z primárních AO jsou využívány stericky bráněné fenoly (HP, hindered phenols) a stericky bráněné aminy (HA, hindered amines) [1].

2.5.1.1 Stericky bráněné fenoly HP

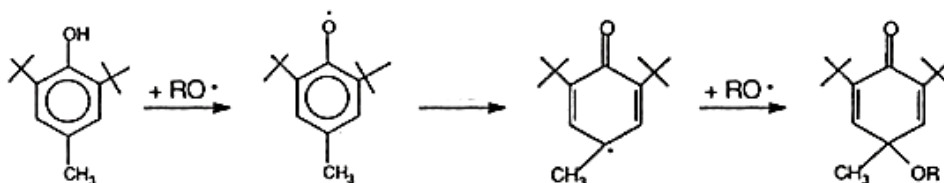
Bráněné fenoly reagují s radikály, utvořenými v rovnicích 2.3.2.1 až 2.3.2.5. HP jsou schopny přenášet svůj fenolový vodík na vzniklý radikál, čímž vznikne neutrální produkt a bráněný fenoxyl radikál. Výhodou fenoxyl radikálů je jejich stabilita a neschopnost napadat další vodíky z hlavního řetězce PP [1,7,9].

V průmyslu nejvíce využívaným HP je butylhydroxy toluen (BHT), jehož stabilizační účinek je popsán na obrázku 4. Odštěpením vodíku z HP dojde k přerušení dalších iniciačních reakcí na řetězci PP, čímž je místo vazby tohoto vodíku blokováno vůči ataku dalšími radikály. Ať už je tímto způsobem terminován jakýkoliv radikál, výsledkem je vždy oddálení oxidace a tím i degradace PP [1,7].



Obrázek 4: Mechanismus transferu radikálu na molekulu BHT [1]

Molekula HP však nemusí interagovat vždy pouze s jedním radikálem. Struktura fenoxyl radikálu umožňuje delokalizaci radikálu na substituovaný uhlík za vzniku chinonové struktury. Tento krok nemusí být konečný a radikál může být znovu přenesen, dle obrázku 5 [1,4].



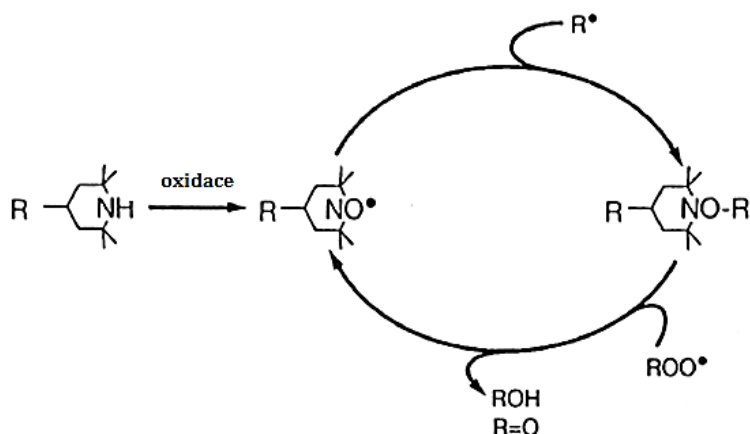
Obrázek 5: Delokalizace fenoxyl radikálů BHT za celkového záchytu dvou alkoxy radikálů [1]

Vhodný HP je však třeba volit podle teploty zpracování polymeru. Čím vyšší je teplota zpracování polypropylenu, tím vyšší musí být molekulová hmotnost použitého HP. Jednou z nevýhod HP stabilizátorů je možné zbarvení výsledného produktu dožluta vlivem aktivních chinonových struktur. Produkt se může také zabarvit dožluta až dorůžova vlivem interakce těchto struktur s nečistotami v ovzduší (především oxidy síry a dusíku) [1,9].

2.5.1.2 Stericky bráněné aminy HA

Bráněné aminy plní funkci lapače radikálů, kdy však aktivní částí molekuly není přímo funkční skupina, jako tomu je u bráněných fenolů. Aktivní jednotkou je v případě HA nitroxyl radikál, utvořený z přítomné amino skupiny [1,7,9].

Značnou výhodou HA je regenerace nitroxylových radikálů (obrázek 6). Postupem času regenerace končí, část stabilizátoru je ztracena během expozice radikálům, část regenerovaných nitroxyl radikálů ztrácí na efektivitě záchytu radikálů. Největší využití nachází HA především jako UV stabilizátory při fotooxidační degradaci, v poslední době se používají také jako velmi efektivní stabilizátory při termooxidační degradaci [1].



Obrázek 6: Regenerace nitroxylového radikálu [1]

2.5.2 Sekundární antioxidanty

Sekundární AO působí jako „rozkladače peroxidů“ – hlavní funkcí je rozklad hydroperoxidů a zabránění zahájení oxidačních cyklů. Sekundární AO působí vždy v přítomnosti primárního AO, pokud by byly použity samostatně, výsledná stabilizace by byla velmi slabá. Jako sekundární AO jsou využívány fosfáty a thio sloučeniny (především thioestery) [1,18].

Je-li k sekundárnímu AO zvolen vhodný primární AO, lze dosáhnout silného synergického efektu [18]. Běžně je využívána kombinace fosfátu a bráněného fenolu – je dosaženo vysokého stupně stability při tavení PP. Příkladem může být stabilizátor Irganox[®] B 225, který je tvořen kombinací primárního AO Irganox[®] 1010 a sekundárního AO Irgafos 168[®] na bázi aromatického fosfátu, směs v poměru 1 : 1. Při použití kombinace bráněného fenolu a sekundárního AO dochází vždy k synergickému efektu, ať je použit sekundární AO na bázi thio látek, nebo fosfátů [1].

2.6 Metody charakterizace vlastností PP

2.6.1 Stanovení indexu toku taveniny

Index toku taveniny (IT) je parametr charakterizující molekulovou hmotnost daného polymeru. Měření je prováděno na výtlačném plastometru v souladu s mezinárodní normou ISO 1133:2011(E) [19].

Po nastabilizování je vzorek PP prášku/granulátu o hmotnosti přibližně 5 g vsypán do komory plastometru, která je předem vyhřátá na teplotu mezi 230 °C a 300 °C. Materiál je uvnitř řádně upěchován pomocí pěchovadla tak, aby se vytlačil vzduch a v tavenině nevznikaly během měření bubliny. Vzorek je v komoře plastometru natavován na příslušnou teplotu po dobu minimálně 5 minut, poté je tavenina vytlačována skrz trysku pomocí pístu s předepsaným zatížením. K měření lze použít jak standardní nebo poloviční trysky (rozměry uvedeny tabulce 2) v závislosti na předpokládané tekutosti taveniny a různém zatížení, nejčastěji 2.16 kg (21 N) a 5 kg (49 N). Při vlastním měření je zaznamenávána doba průtoku známého konstantního objemu taveniny a přepočtem pomocí hustoty taveniny je pak vyhodnocen index toku v g/10 min [9,20,21].

Tabulka 2: Výška a vnitřní průměr normální a poloviční trysky

Tryska	Výška [mm]	Vnitřní průměr [mm]
Normální	8	2,095
Poloviční	4	1,050

2.6.2 Reologie taveniny

Reologie se zabývá studiem toku a deformací hmoty, zahrnuje hydraulické a dynamické vlastnosti kapalin a pevných látek. Znalost reologických vlastností, spolu se znalostmi mezi toku, viskozity a modulů pružnosti, je důležitá především z hlediska zpracovatelnosti a způsobu užití. Např. při zpracování polypropylenu ve formě taveniny dochází k vysokým smykovým napětím, degradačním pochodům a změně struktury [20,21,22].

Polypropylen ve formě taveniny vykazuje chování nenevtonovské kapaliny, kdy poměr smykového napětí a smykové rychlosti není lineární. Je charakterizován pomocí zdánlivé viskozity η_e , která je závislá na smykovém napětí a okamžitých smykových rychlostech. Znalost hodnoty zdánlivé viskozity tedy pro charakterizaci tokových vlastností taveniny není dostačující [20,23].

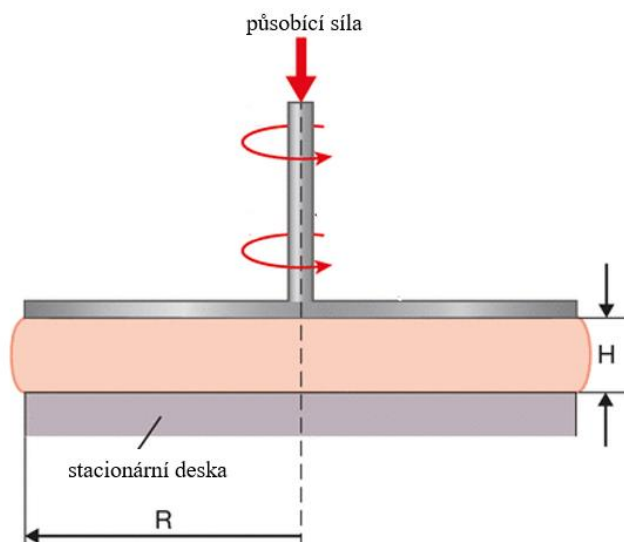
Celkové reologické vlastnosti taveniny jsou vyjadřovány pomocí tokových křivek, popisujících závislost viskozity na větším rozsahu smykových rychlostí za konstantní teploty. Pro stanovení viskozity se používají především kapilární průtokové a rotační reometry, méně často pak tělískové, ultrazvukové a vibrační [22].

2.6.2.1 Rotační reometry

Rotační reometry se používají pro měření při nízkých rychlostech smykových deformací. V této práci bylo použito oscilační měření, při kterém se nejčastěji používají reometry v uspořádání deska-deska, znázorněno na obrázku 7.

Vzorek je umístěn mezi dvě stejné desky o definovaných rozměrech a vzdálenosti. Horní deska (rotor) koná pohyb o známé úhlové rychlosti ω , čímž dochází ke smyku mezi ní a deskou spodní (stator). Rychlost pohybu rotoru je známá a je přímo úměrná smykové rychlosti. Výstupem měření je brzdné chování vzorku při různých rychlostech otáčení rotoru [20,22].

Výhodou uspořádání deska-deska je snadno nastavitelná vzdálenost, kterou lze jednoduše uzpůsobit měřenému materiálu [22]. Na rozdíl od reometrů v uspořádání kužel-deska, je možné měřit i materiály s velkými molekulami, s 3D strukturou, vytvrzovací materiály, plněné polymery, elastomery, prášky a gely [24].

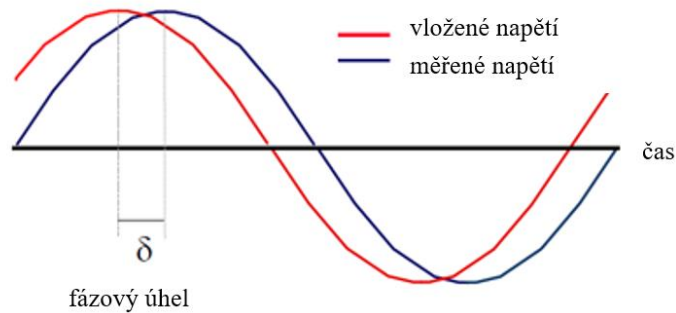


Obrázek 7: Rotační reometr typu deska-deska [24]

Oscilační smykové tokové vlastnosti se nejčastěji používají k charakterizaci viskoelastických vlastností polymerních materiálů. V oscilačním módu probíhá měření kolem nulové normálové síly (působící síla znázorněna na obrázku 7). Měřením získáme odezvu materiálu na sílu

potřebnou k pootočení horní desky (tzv. točivý moment). Výstupními hodnotami je pak komplexní modul a tuhost materiálu – čím vyšší je modul, tím tužší daný materiál je.

K měření oscilačních smykových vlastností je třeba, aby přístroj na tekutý vzorek působil sinusoidním napětím, a zaznamenával napětí vyvinuté deformovaným vzorkem. Důležitým výstupem měření je fázový úhel, který udává rozdíl mezi vloženým sinusoidním napětím působícím na materiál a měřenou odezvou materiálu, znázorněno na obrázku 8.



Obrázek 8: Fázový úhel v závislosti na vloženém a měřeném napětí [28]

Pro typ deska-deska je rychlost smykové deformace závislá na vzdálenosti h mezi deskami podle rovnice 2.6.2.1

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega R}{h} \quad 2.6.2.1$$

kde $\dot{\gamma}$ je rychlost smykové deformace, ω je úhlová rychlost, R je poloměr desky a h je vzdálenost mezi deskami [22,23,24]. K měření se používají nejčastěji amplitudy oscilačního pohybu rovny jedné, rozsah úhlových rychlostí závisí na typu měřeného materiálu. Z úhlové rychlosti se vypočte frekvence podle rovnice 2.6.2.2 .

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad 2.6.2.2$$

kde f je frekvence.

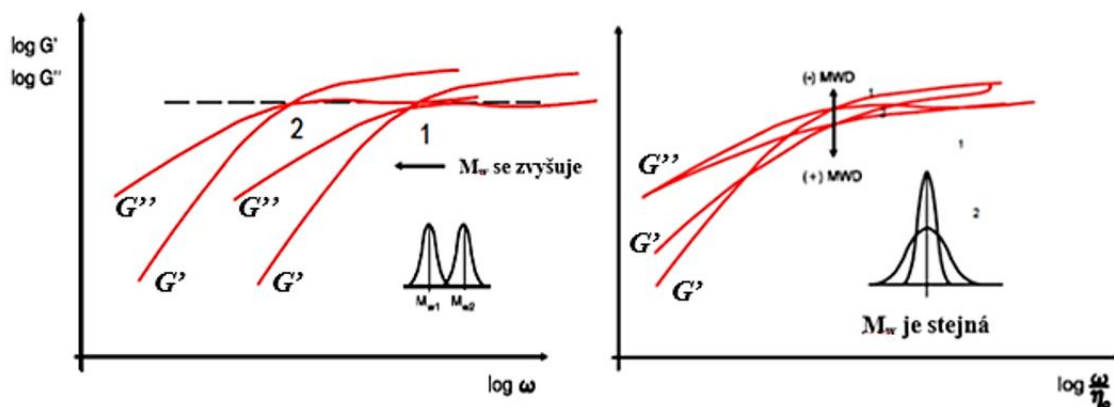
Pro vyhodnocení výsledků měření je vždy třeba nejprve naměřit křivky viskózních a elastických modulů, v bodě křížení těchto křivek se vypočte index polydisperzity – PDI (polydispersity index) pomocí rovnice 2.6.2.3. Tento bod se také často označuje jako reologický index polydisperzity (RPI).

$$PDI = \frac{10^5}{G_c} \quad 2.6.2.3$$

kde G_c je hodnota bodu křížení, kdy $G' = G''$ při úhlové rychlosti ω [23]. Při porovnávání výsledků měření několika vzorků lze na základě hodnoty PDI odvodit vlastnosti měřených vzorků [25].

Na obrázku 9 představuje elastické vlastnosti křivka G' , viskózní odezvu materiálu představuje křivka G'' . Porovnáním výsledků měření několika vzorků lze na základě polohy PDI odvodit vlastnosti měřených vzorků.

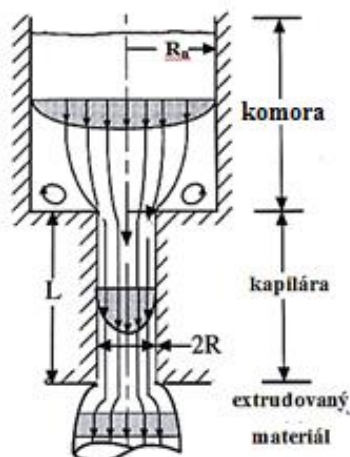
Pokud se poloha křížení modulů vzorků liší na ose x , jejich molekulová hmotnost se bude lišit (obrázek 9, vlevo) – vzorek s křížením umístěným více vlevo bude mít vyšší molární hmotnost M_w než vzorek s křížením vpravo. Pokud se poloha křížením modulů vzorků liší na ose y (obrázek 9, vpravo), M_w vzorků bude stejná, lišit se budou v šířce distribuce M_w . Vzorek s PDI umístěným výše bude mít užší distribuci M_w , vzorek s PDI umístěným níže bude mít distribuci M_w širší.



Obrázek 9: Vliv molární hmotnosti na polohu křížení viskoelastických křivek [29]

2.6.2.2 Kapilární reometry

Prvními reometry vůbec byly kapilární reometry [22]. Funkce reometru je znázorněna na obrázku 10. Na kapalný vzorek v nádrži je působeno tlakem, který může vzniknout působením stlačeného vzduchu, gravitací nebo pístem. Kapilára o průměru R a délce L je připojena k dolní části nádrže se vzorkem. Viskozita je měřena pomocí změny tlaku a průtoku při průchodu vzorku kapilárou [22,26].

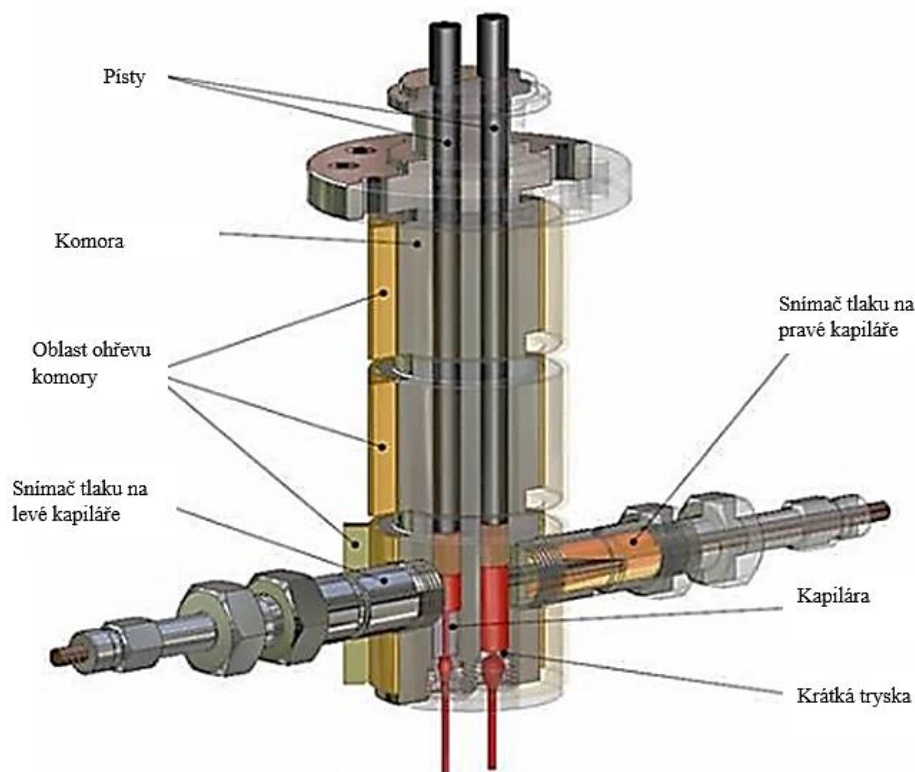


Obrázek 10: Schéma kapilárního reometru [22]

Při průtoku vzorku skrz kapiláru vlivem tlaku je nejvyšší rychlost tečení vzorku uprostřed kapiláry. Smyková rychlost a smykové napětí tedy bude na maximumu stěny a nulové uprostřed proudu vzorku – jde tedy o nehomogenní proudění. Proto je možné touto metodou měřit pouze plynulé smykové funkce [22].

Přesto jsou v současnosti hojně využívány, a to především díky nízkým pořizovacím nákladům a vysoké přesnosti dat o viskozitě materiálu. Při testování viskozity polymerů je navíc zamezeno odpaření rozpouštědla [22].

V této práci bude použit dvojkapilární reometr, sestávající ze dvou měrných komor, znázorněný na obrázku 11. V levé komoře je ve spodní části umístěna dlouhá kapilární matrice, v pravé komoře je umístěna krátká kapilární matrice, díky níž lze měřit viskozitu taveniny s korekcí na vstupní tlak taveniny. Nad oběma kapilárními maticemi jsou umístěna tlaková čidla pro snímání tlaku taveniny, působící na kapilární matrice. Výhodou dvojkapilárního reometru je menší pravděpodobnost lidské a mechanické chyby v průběhu měření.



Obrázek 11: Schéma dvojkapilárního reometru [30]

2.6.3 Gelová permeační chromatografie (GPC)

Gelová permeační chromatografie je v současnosti jednou z nejpoužívanějších metod k charakterizaci molekulových hmotností polymerů [1,9,20].

Metoda je založena na separaci jednotlivých polymerních řetězců na základě jejich rozdílných hydrodynamických objemů při průtoku porézním gelem uvnitř kolony o různých, definovaných rozměrech pórů. Malé molekuly se vejdu do téměř každého volného póru, tudíž bude jejich průchod kolonou trvat daleko déle a jejich retenční čas bude vyšší. Oproti tomu objemné molekuly se do žádného z těchto pórů nevejdou a jejich retenční čas je výrazně nižší. K této separaci dochází v kapalně fázi, například tetrahydrofuran nebo trichlorbenzen, proto je metoda řazena mezi tzv. hydrodynamické metody. Pro polymery nerozpustné při pokojové teplotě, jako např. polypropylen, je třeba využít vysokoteplotní GPC, kde je PP rozpuštěn v trichlorbenzenu při teplotě nejméně 135 °C [9,20].

Pro GPC analýzu slouží vysokotlaký kapalinový chromatograf, výplň kolony tvoří porézní gel o definované velikosti pórů. Jako detektor jsou často použity refraktometry s vysokou citlivostí k určení rozdílu indexu lomu mezi eluátem a čistým rozpouštědlem, UV-VIS detektory, infračervené detektory nebo difraktometry k detekci rozptylu světla. Metodou GPC lze poměrně přesně a rychle (v rámci několika hodin) stanovit distribuci molekulové hmotnosti (MWD, molecular weight distribution) polymerů, za použití minimálního množství vzorku (v mg) [4,21].

Při vyhodnocování MWD se nejčastěji používají hmotnostní středy, a to číselný střed M_n , hmotnostní střed M_w a z-střed M_z . Následně se počítá tzv. index polydisperzity z poměru M_w/M_n , případně M_z/M_w . [9].

3. CÍL PRÁCE

V rámci bakalářské práce bude provedena literární rešerše, zaměřena na řízenou degradaci polypropylenu (controlled-rheology polypropylene, CR-PP). V průmyslové praxi se pro výrobu CR-PP používají organické peroxidy, jež se dávkuje do extrudéru při granulaci prášku, kde za definovaných podmínek snižují délku řetězců a tím molekulovou hmotnost polymeru. Kromě peroxidů jsou pro výrobu CR-PP navrhovány další látky, např. nitroxidy (NOR). Do průmyslové praxe tak byly zavedeny nitroxidy typu Irgatec[®] CR 76. Jejich vliv na CR-PP bude prostudován v rámci experimentální části.

Hodnocení účinnosti řízené degradace PP pomocí alternativních činidel bude provedeno na několika typech PP lišících se molekulovou hmotností a způsobem stabilizace. Budou využity metody hodnocení viskozity taveniny (kapilární a rotační reometr), hodnocení indexu toku taveniny (výtlačný plastometr), bude stanovena šířka distribuce molekulových hmotností pomocí přímé metody GPC. Zpracování PP řízenou degradací bude provedeno na laboratorním extrudéru za různých teplot a dob zdržení. Bude vypočten a porovnán poločas rozpadu peroxidu a nitroxidu.

V závěru bude účinnost řízené degradace PP pomocí alternativních činidel srovnána s účinností běžně používaného organického peroxidu.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály

K měření byly vybrány vzorky izotaktického polypropylenu ve formě prášku a granulátu.

4.1.1 Polypropylen

Pro základní porovnání byly vybrány čtyři vzorky polypropylenu, základní charakteristika je vypsána v tabulce 3.

Tabulka 3: Charakteristika použitých vzorků izotaktického PP

Vlastnosti	i-PP Mosten H4b	i-PP Moplen HP2674	i-PP Mosten NB 425	i-PP SABIC® PP 514M12
Forma	prášek	granulát	granulát	granulát
IT _{230 °C/2,16 N} [g/10 min]	4	800	25	15
Stabilizační činidlo	BHT	Irganox® 1010	Irganox® 3114, Irgafos® 168	Irganox® 3114
Degradační činidlo	–	Trigonox® 101 Peroxid	Trigonox® 101 Peroxid	Irgatec® CR 76 Nitroxid
Dodavatel	Unipetrol RPA Litvínov	LyondellBasell	Unipetrol RPA Litvínov	Sabic Petrochemical, Nizozemsko

Polypropylenový prášek Mosten H4b byl získán z výroby PP společnosti Unipetrol RPA, Litvínov. Stabilizace i-PP Moplen H4b pro stanovení IT, GPC a reologických měření 0,5 hmot. % BHT (butylovaný hydroxytoluen) a 0,1 hmot. % CaSt byla provedena standardně, mokrou cestou za využití stabilizačního roztoku složek v acetonu. Pro zpracování propylenu řízenou degradací byl materiál stabilizován v extrudéru, za použití snížené stabilizace Irganox 3114 o koncentracích 0,03 a 0,04 hmot. %.

Polypropylen i-PP SABIC® PP 514M12 (dále jen SABIC®) je homopolymer s vysokým finálním indexem toku a poskytuje velmi dobrou zpracovatelnost při výrobě foukaných vláken s vysokou úrovní tažnosti, zvláknovatelnosti a jednotnosti. Tento PP má deklarovaný výsledný IT vyšší než 1 000 g/10 min, velmi úzkou distribuci molekulových hmotností a neobsahuje peroxidy. Již od dodavatele obsahoval dosud neznámé množství degradačního činidla Irgatec® CR 76, spolu s 0,02 hmot. % koncentrací stabilizátoru Irganox 3114 a 0,12 hmot. % koncentrací mazadla a neutralizačního činidla stearanu vápenatého.

Polypropylen i-PP Mosten NB 425 je homopolymer, používaný pro výrobu netkaných textilií procesem spun-bond. Polypropylen i-PP Moplen HP2674 je také homopolymer, používaný pro zvláknování procesem melt-blown, dodává se ve formě granulátu. Má vysoký index toku a úzkou distribuci molekulových hmotností. Běžně se používá pro výrobu netkaných textilií. Obsahuje 0,10 hmot. % stabilizátoru Irganox 1010.

Granulovaný koncentrát nitroxidu Irgatec® CR 76 v polypropylenu (dále Irgatec® CR 76) obsahuje 3,34 hmot. % účinného nitroxidu CGX (kapalina sirupovité konzistence, dále Irgatec CGX). Obě tyto složky byly získány od společnosti BASF, Švýcarsko.

Pro GPC pak byly využity také vzorky i-PP Moplen HP 2774 (IT_{230 °C 21 N} = 1200 g/10 min), Borealis HL708FB (IT_{230 °C 21 N} = 800 g/10 min), Borealis HL712FB

($IT_{230\text{ °C } 21\text{ N}} = 1200\text{ g}/10\text{ min}$). Všechny tyto vzorky byly vyrobeny pro vláknářské aplikace (spun-bond nebo melt-blown) s pomocí peroxidu jako degradačního činidla a obsahují 0,10 hmot. % stabilizátoru Irganox 1010. Metalocenový spun-bond PP MR7700 ($IT_{230\text{ °C } 21\text{ N}} = 26,6\text{ g}/10\text{ min}$) obsahuje 0,05 hmot. % stabilizátoru Irganox 3114 a byl získán od společnosti LG Chem, Jižní Korea.

4.2 Metody

4.2.1 Stanovení indexu toku taveniny

Stanovení IT bylo provedeno na výtlačném plastometru 4004 od společnosti Dynisco. IT byly měřeny při teplotách 230 °C, 260 °C, 280 °C a 300 °C, zátěži 21 N, k měření byla použita jak normální, tak poloviční tryska.

Při měření všech vzorků byla použita stejná hustota, a to hustota PP H4b při měřených teplotách (měřeno na normální trysce). Hustoty jsou uvedeny v tabulce 4. Materiál byl v komoře plastometru temperován vždy po dobu 300 s.

Tabulka 4: Hustota PP H4b při teplotách 230, 260, 280 a 300 °C

Teplota [°C]	230	260	280	300
Doba odřezu [s]	60	30	30	15
Hustota [g/cm ³]	0,766 ± 0,013	0,759 ± 0,022	0,721 ± 0,021	0,718 ± 0,012

Index toku se vypočte podle rovnic 4.2.1.1 a 4.2.1.2.

$$IT_{21\text{N},230\text{ °C}} = IT_V \cdot \rho \quad 4.2.1.1$$

$$IT_V = \frac{1091,6}{t}, \quad 4.2.1.2$$

kde t je doba průtoku materiálu měrnou komorou v sekundách a ρ je hustota polypropylenu H4b při 230 °C (případně při vyšších teplotách, dle tabulky 4). Konstanta 1091,6 zahrnuje objem měřeného vzorku v cm³ a přepočtenou rychlost v sekundách za 10 minut.

4.2.2 Reologická měření taveniny PP

Měření byla provedena na kapilárním reometru společnosti Bohlin, typ Rosand RH 10 a rotačním reometru od společnosti Bohlin, typ Gemini II Rheometer.

Při měření na rotačním reometru byl použit oscilační mód, frequency sweep test, s teplotou měření 200 °C, úhlovými frekvencemi v rozmezí 0,1–628 rad · s⁻¹ a amplitudou 5 %. K měření byly použity vzorky granulátů a prášku PP ve formě nalisovaných koleček o průměru 21 mm, tloušťce 2 mm. Měření probíhalo mezi deskami ve vzdálenosti 1 300 μm.

Při měření na kapilárním reometru byly nastaveny parametry: teplota měření 200 °C, předehřev 50 mm/min do tlaku 5/2 MPa (vlevo/vpravo) a 3 min setrvání, poté 30 mm/min do tlaku 2/1 MPa a 7 min setrvání. K měření byla použita tlaková čidla 5 000 psi Bohlin Instruments vlevo a 1 500 psi Gefran vpravo a kapiláry o rozměrech 16 mm × 1 mm × 180° vlevo; 0 mm × 1 mm × 180° vpravo.

Tabulka 5: Rozsah smykových rychlostí pro měření na kapilárním reometru

Materiál	Rozsah smykových rychlostí
H4b	450–10 s ⁻¹
SABIC®	600–10 s ⁻¹
NB 425	5400–22 s ⁻¹

4.2.3 Gelová permeační chromatografie (GPC)

Distribuce molekulových hmotností srovnávaných vzorků byla stanovena na chromatografu Agilent 11260 Infinity II High Temperature GPC system, vybavený refraktometrem, viskozitním a LS (light scattering) detektorem.

K separaci byly použity kolony: předkolona styrenový PLgel 10 μm MIXED-B, 50 \times 7,5 mm a 3 \times kolona styrenový PLgel 10 μm MIXED-B, 300 \times 7,5 mm, dělicí v rozsahu molárních hmotností 1000–10 000 000. Mobilní fází byl roztok 1,2,4-trichlorbenzen pro HPLC (Baker) stabilizovaný 0.025 % hm. Santonoxu R o teplotě 175 $^{\circ}\text{C}$ a průtoku 1,0 ml/min.

Vzorky byly připraveny rozpuštěním potřebného množství vzorku (typicky 20 mg) ve stabilizovaném 1,2,4-trichlorbenzenu. Před analýzou byly vzorky filtrovány přes 0,45 μm filtr. Velikost nástřiku pak byla 300 μl .

K vyhodnocení byly použity PS standardy (Waters a Polymer Laboratories) o molární hmotnosti 100 000, 204 500 a 299 400. Po provedení integrací program spočetl průměrné molekulové hmotnosti a zobrazil diferenciální a integrální distribuční křivky.

4.3 Zpracování polypropylenu řízenou degradací

Pro výrobu netkaných textilií se běžně používají nízko-viskózní materiály PP melt-blown (MB) s IT cca 800 g/10 min a spun-bond (SB) s IT cca 25 g/10 min. Z tohoto důvodu bylo provedeno testování zpracovatelských vlastností materiálu pro MB a SB výrobu, který byl připraven řízenou degradací s pomocí Irgatecu[®] CR 76.

Granulace materiálu byla provedena na jednošnekovém extrudéru BRABENDER se třemi teplotními zónami. Podmínky granulace odpovídají teplotám zpracování při dané výrobě: vzorky MB při teplotě 290 $^{\circ}\text{C}$ a vzorky SB při teplotě 260 $^{\circ}\text{C}$. Granulace byly provedeny při třech různých výkonech extrudéru za účelem zjištění takové zdržné doby, při které v granulátu nezůstane žádný zbytkový Irgatec CGX. Rychlosti otáček byly zvoleny 10 a 30 RPM, aby bylo možné sledovat míru odbourání materiálu v závislosti na čase. Zvolené otáčky odpovídají přibližně dobám zdržení 120 a 350 s, což jsou doby zdržení používané ve společnosti Pegas Nonwovens, při maximálním výkonu MB linky.

IT pak byly měřeny na výtlačném plastometru Dynisco LMI 5000 při teplotě 230 $^{\circ}\text{C}$, zátěži 21 N a 49 N s předehřevem vždy 300 s. Měření bylo provedeno metodou „flow ratio“ s korekcí na hustotu taveniny při použité teplotě. K měření byla použita poloviční tryska, výsledné hodnoty IT byly přepočítány na normální trysku (rozměry trysek jsou uvedeny v tabulce 2).

4.3.1 Vzorky

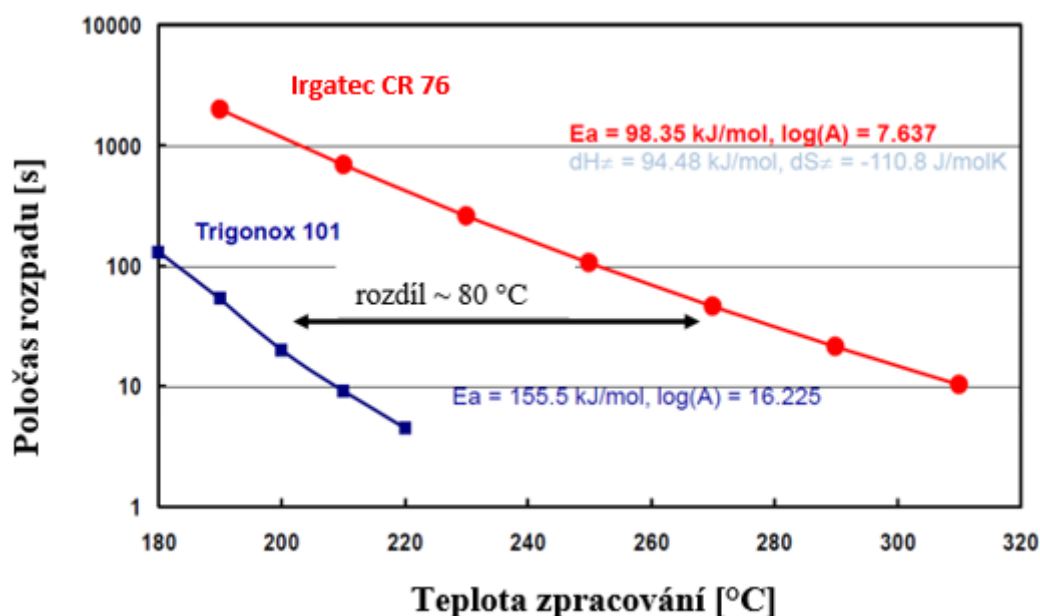
S cílem dosažení požadovaných vysokých hodnot IT byla po úvodních testech se standardní stabilizací (0,05 hmot. % Irganox 3114 + 0,10 hmot. % Irgafos 168) použita snížená stabilizace, složení vzorků je uvedeno v tabulce 6. Tím se zamezilo snižování účinku Irgatec[®] CR 76 vlivem stabilizátoru. Složení vzorků je uvedeno v tabulce 6.

Tabulka 6: Složení vzorků se sníženou stabilizací

Vzorek	Plánované zpracování	H4b	CaSt	Irganox 3114 [% hm.]	Irgatec® CR 76	Irgatec CGX [ppm hm.]
H4b-0,04-0	MB	99,94	0,02	0,04	–	–
H4b-0,03-0	MB, SB	99,95	0,02	0,03	–	–
H4b-0,04-0,9	MB	99,04	0,02	0,04	0,9	300
H4b-0,03-0,9	MB	99,05	0,02	0,03	0,9	300
H4b-0,03-0,24	SB	99,71	0,02	0,03	0,24	80
H4b-0,03-1,2	MB	98,75	0,02	0,03	1,2	400
H4b-0,03-1,8	MB	98,15	0,02	0,03	1,8	600
H4b-0,03-2,4	MB	97,55	0,02	0,03	2,4	800
H4b-0,03-3,0	MB	96,95	0,02	0,03	3,0	1000
H4b-0,03-3,6	MB	96,32	0,02	0,03	3,6	1200

4.4 Poločas rozkladu nitroxidu Irgatec® CR 76

Za účelem porovnání vlivu peroxidu a nitroxidu na degradující materiál bylo třeba určit poločas rozpadu těchto degradačních činidel. Základem výpočtů byl obrázek 12, původně z přednášky A. Thürmera ze společnosti BASF, dodavatelé Irgatec® CR 76 [27].



Obrázek 12: Teplotní závislost poločasu rozpadu degradačních činidel Irgatec® CR 76 a Trigonox 101 [27]

Podle obrázku 12 byly odvozeny předexponenciální faktory a aktivační energie degradačních činidel Irgatec® CR 76 a Trigonox 101, uvedeno v tabulce 7.

Tabulka 7: Předexponenciální faktory a aktivační energie degradačních činidel

Iniciátor	Trigonox 101	Irgatec® CR 76
A [s ⁻¹]	$1,68 \cdot 10^{16}$	$4,34 \cdot 10^7$
E _A [J · mol ⁻¹]	$1,56 \cdot 10^5$	$9,84 \cdot 10^4$

Podle Arrheniovy rovnice 2.4.1.2 byla vypočtena rychlost rozpadu iniciátoru k_d peroxidu Trigonox 101 (T101) a Irgatec® CR 76 za využití hodnot z tabulky 7. K výpočtu byly použity teploty komory výtlačného plastometru stanovení IT, tedy 230, 260, 280 a 300 °C. Poločas rozpadu byl vypočten podle 2.4.1.3. Výsledky uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8: Rychlosti rozpadu a poločasy rozpadu Trigonox 101 a Irgatec® CR 76

Teplota [°C]	Trigonox 101		Irgatec® CR 76	
	k_d [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]	k_d [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]
230	1,20	0,575	0,003	260
260	9,76	0,071	0,010	69
280	34,7	0,020	0,022	31
300	112,9	0,006	0,047	15

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

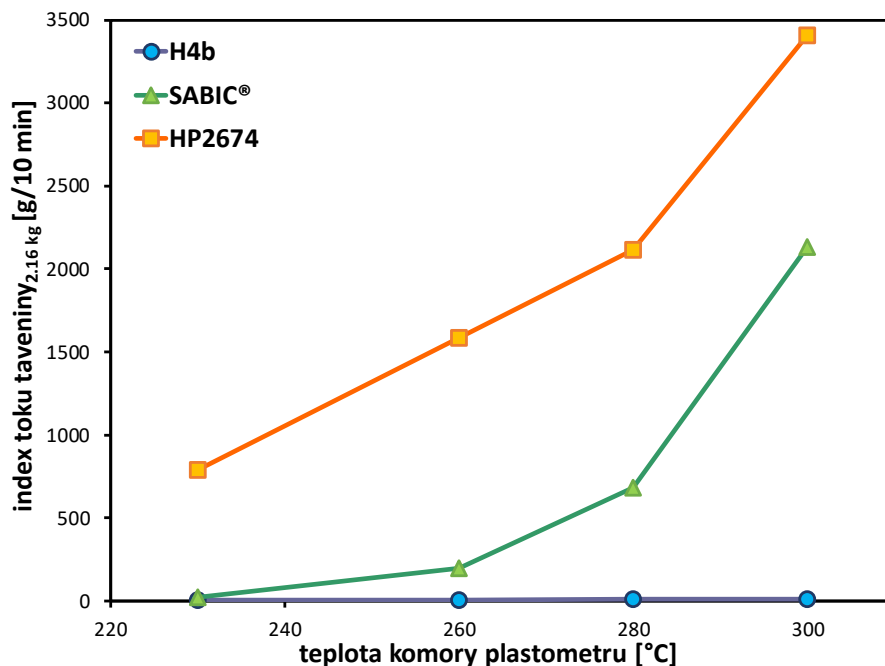
5.1 Porovnání indexu toku taveniny

Hodnoty měřených IT jsou uvedeny v tabulce 9 a obrázku 13. U vzorku H4b, stabilizovaném BHT, došlo ve zvoleném rozpětí teplot k několikanásobnému (3,3×) nárůstu IT. Přesto tento nárůst můžeme oproti ostatním vzorkům považovat za relativně malý. Oproti tomu SABIC® s obsahem Irgatec® CR 76 došlo ke zdatelnému, ale stále poměrně malému nárůstu IT už při 230 °C, vyšší nárůsty IT pak nastaly skutečně až při teplotách nad 250 °C, jak udává výrobce (k rozkladu by mělo docházet až v teplotním intervalu 250–300 °C).

Tabulka 9: Výsledky měření IT pro materiály H4b, SABIC® a HP2674

Teplota [°C]	Průměrný IT [g/10 min]		
	H4b	SABIC®	HP2674
230	3,29	19,3	789
260	5,31	198	1584
280	7,37	679	2114
300	10,9	2134	3408

Odpovídající je pak křivka odbourání SABIC® v teplotním intervalu od 260–300 °C na obrázku 13.



Obrázek 13: Závislost indexu toku taveniny na teplotě komory plastometru

Podobně tomu bylo i u vzorku HP2674, odbouraném peroxidem, kde byl IT po odbourání až 3,4× vyšší, než při 230 °C. V tomto případě je však nárůst IT v daném intervalu teplot očekávaný, vzhledem k rozkladu peroxidu. Z obrázku 13 lze také pozorovat, že degradace HP2674 probíhá snadněji a rychleji než v případě SABIC®. Funkce závislosti IT HP2674 na teplotě je oproti SABIC® strmější.

U vzorku SABIC® docházelo v porovnání s PP HP2674 k daleko pozvolnějšímu nárůstu IT. Nejvyšší nárůst IT SABIC® byl mezi teplotami 280 °C a 300 °C, kdy rozdíl IT byl téměř 1 500 g/10 min, což je způsobeno složkou Irgatec® CR 76. Při teplotě 300 °C došlo k nárůstu IT až na 2 130 g/10 min v případě SABIC® a až na 3 400 g/10 min v případě HP2674.

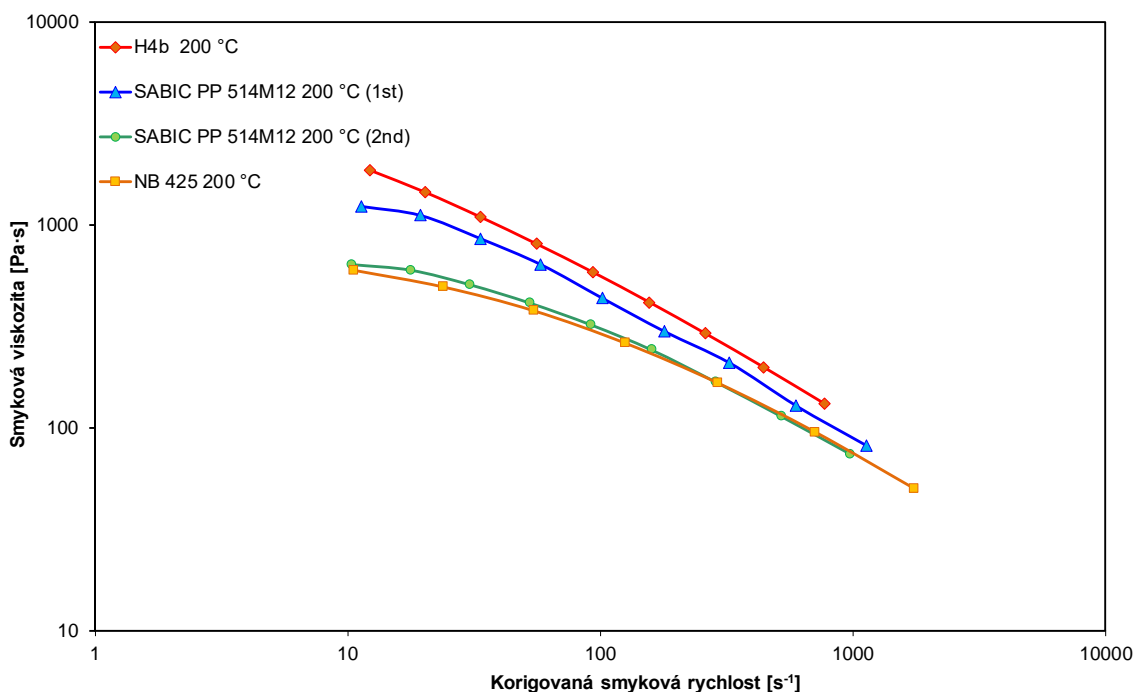
5.2 Porovnání viskozity taveniny

Při srovnávání viskozity několika druhů PP hraje velkou roli délka řetězců daného PP a šířka distribuce délek řetězců. Pro srovnání reologických vlastností byly vybrány materiály: H4b (stabilizace BHT), SABIC® (s obsahem degradačního činidla Irgatec® CR 76) a Mosten NB 425 (s obsahem degradačního činidla Trigonox® 101).

Pro srovnání viskozity nebylo možné použít HP2674 kvůli jeho vysokému indexu toku. Z tohoto důvodu byl měřen Mosten NB 425, který obsahuje stejné degradační činidlo jako HP2674 a oba se používají při výrobě PP vláken.

5.2.1 Měření viskozity taveniny vzorků PP na kapilárním reometru

V následujících obrázcích 14–16 jsou srovnány tokové křivky H4b, SABIC® a Mosten NB 425. Měření bylo pro každý materiál provedeno celkem třikrát na stejném vzorku. V případě PP H4b a PP Mosten NB 425 byly použity reprezentativní hodnoty, u PP SABIC® byly použity hodnoty z prvních dvou měření z důvodu důkazu degradace materiálu vlivem degradačního činidla Irgatec® CR 76. Všechny měřené hodnoty jsou uvedeny v příloze 1.

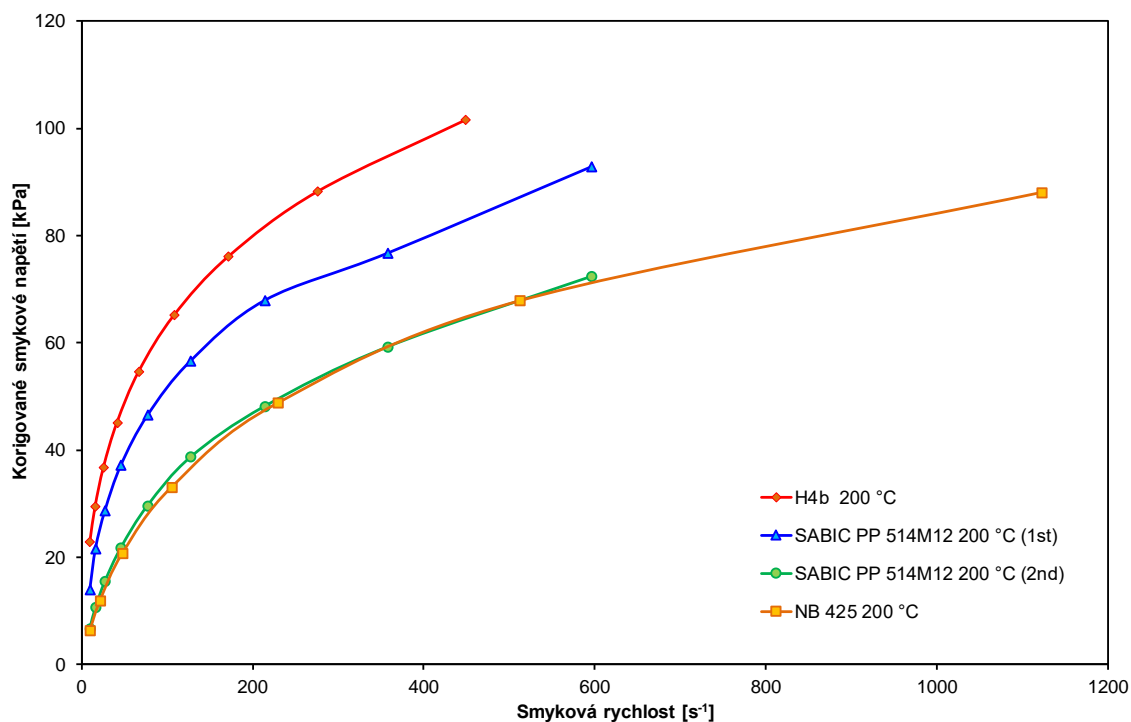


Obrázek 14: Závislost smykové viskozity vzorků na korigované smykové rychlosti při 200 °C

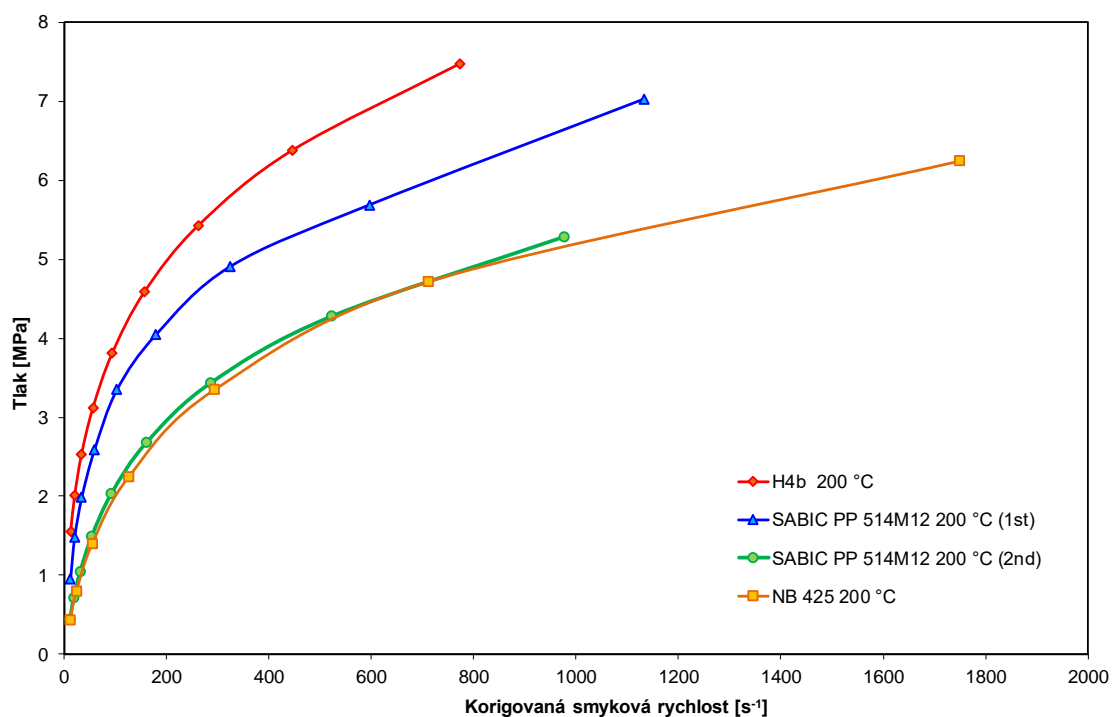
Křivky smykové viskozity taveniny v obrázku 14 klesají s rostoucí korigovanou smykovou rychlostí, což je pro pseudoplastické materiály typické. S klesající smykovou viskozitou roste také index toku materiálu, v tomto případě od nejnižšího IT u PP H4b, přes PP SABIC® po nejvyšší IT u PP NB 425. Materiál NB 425 má oproti ostatním použitým materiálům kratší polymerní řetězce.

Při delším setrvání PP SABIC® v nádržích reometru je patrný nárůst smykové rychlosti a tím i IT mezi prvním a druhým měřením. To bylo způsobeno degradací činidla Irgatec® CR 76. Při druhém měření se křivka smykové rychlosti blíží křivce NB 425, při smykové rychlosti 710 s⁻¹ dosahuje dokonce nižší smykové viskozity než NB 425 obsahující peroxid. Dá se tedy usuzovat, že při vyšších smykových rychlostech bude PP SABIC® vykazovat lepší chování, než NB 425 obsahující organický peroxid a bude vhodnější např. pro zpracování vláken metodou melt-blown.

Z obrázku 15 a obrázku 16 vyplývá, že s růstem smykové rychlosti roste i smykové napětí. Na křivkách smykového napětí PP SABIC® při prvním a druhém měření je patrná změna, zapříčiněná degradací materiálu. Zároveň materiál s nejvyšší viskozitou a nejnižším IT, PP H4b, generuje nejvyšší napětí, naopak NB 425 s malou viskozitou, vysokým IT a krátkými polymerními řetězci, generuje ve stejném rozsahu smykových rychlostí nejnižší smykové napětí.



Obrázek 15: Závislost korigovaného smykového napětí na smykové rychlosti při 200 °C

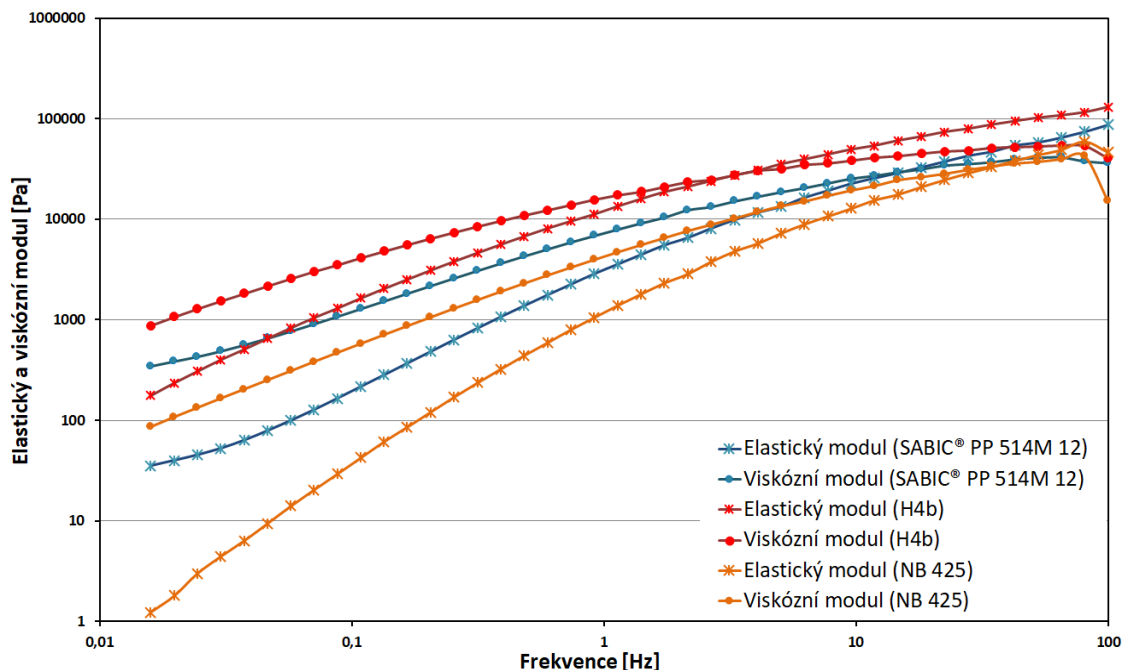


Obrázek 16: Závislost tlaku na korigované smykové rychlosti při 200 °C

5.2.2 Měření vzorků PP na rotačním reometru

V následujících grafech jsou srovnány křivky viskoelastických vlastností i-PP H4b, SABIC® a Mosten NB 425. Každý materiál byl měřen dvakrát. Veškeré měřené hodnoty jsou uvedeny v příloze 2, 3, 4.

V bodech křížení křivek viskózních a elastických modulů byly stanoveny hodnoty indexů polydispersity – PDI (polydispersity index). Poloha bodů křížení viskózních a elastických modulů se liší jak na ose frekvence, tak na ose viskoelastických modulů obrázku 17.



Obrázek 17: Závislost viskoelastických vlastností na frekvenci oscilací reometru při 200 °C

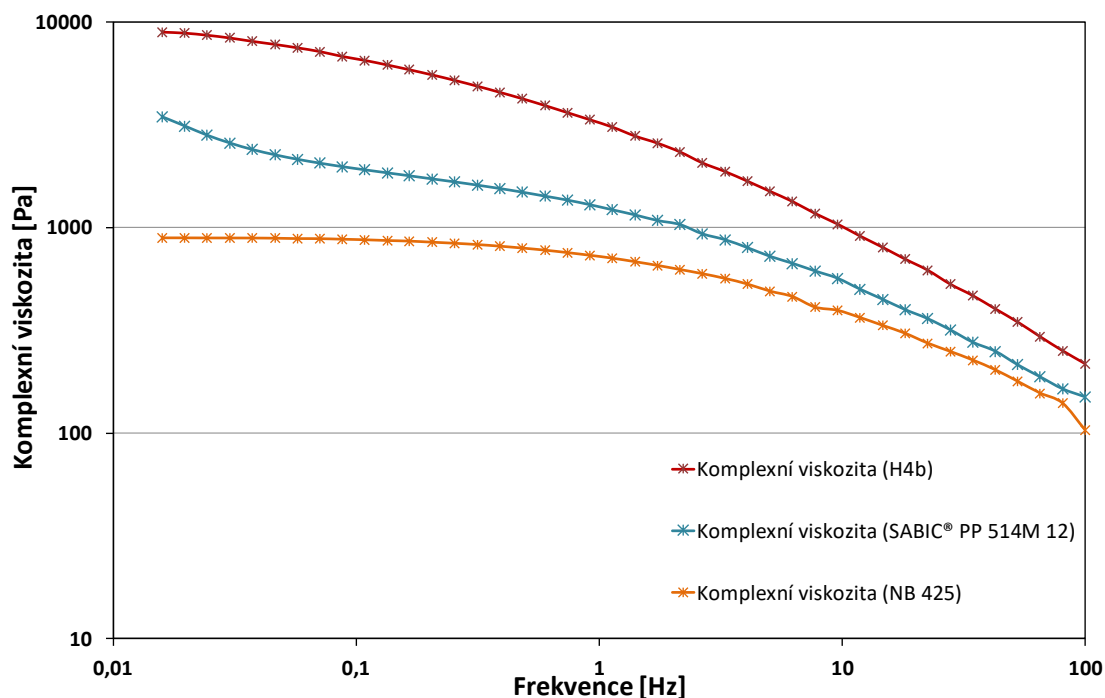
Na ose viskoelastických modulů je nejvýše položený bod PDI pro NB 425, následuje SABIC® PP 514M12 a H4b. Z polohy bodu PDI lze vyvodit, že nejvyšší polydispersitu bude mít H4b, menší pak SABIC® PP 514M12 a nejmenší pak Moplen NB 425. Umístění bodů PDI v grafu koreluje s vypočtenými hodnotami PDI, uvedenými v tabulce 10.

Tabulka 10: Indexy polydispersity vzorků stanovené na rotačním reometru a na výtlačném plastometru

Materiál	Index polydispersity PDI [-]	$IT_{230\text{ }^{\circ}\text{C}, 21\text{ N}}$ [g/10 min]	$IT_{230\text{ }^{\circ}\text{C}, 49\text{ N}}$ [g/10 min]	Index polydispersity $\frac{IT_{230\text{ }^{\circ}\text{C}, 49\text{ N}}}{IT_{230\text{ }^{\circ}\text{C}, 21\text{ N}}}$
H4b	3,67	3,60	15,1	4,18
SABIC®	3,40	15,1	58,3	3,86
Mosten NB 425	2,92	25,9	96,0	3,71

V obrázku 17 je také dobře viditelná závislost, že čím více je v PDI posunut doprava, tím nižší je molekulová hmotnost materiálu. Na ose frekvence v obrázku 17 je vpravo položený bod PDI pro NB 425, vlevo H4b a mezi nimi SABIC® – to koresponduje s výsledky stanovení indexu toku taveniny, podle nichž má H4b nejvyšší molární hmotnost, menší pak SABIC® a nejmenší NB 425. Opět je to způsobeno degradací dlouhých řetězců na menší, vlivem přítomnosti degradačního činidla.

Obrázek 18 znázorňuje komplexní viskozitu, jako funkci frekvence při 200 °C. Přídavkem generátoru volných radikálů (ať už peroxidu nebo NOR), došlo ke snížení viskozity.



Obrázek 18: Závislost komplexní viskozity na frekvenci oscilační reometru při 200 °C

Z obrázku 17 a obrázku 18 je patrné, že při zpracování čistého PP dojde již při teplotě měření ke snížení molární hmotnosti a polydisperzity vlivem termální degradace. Přidavek peroxidu vede při 200 °C k další redukci molární hmotnosti a indexu polydisperzity vlivem beta štěpení, iniciovaného volnými peroxidovými radikály. Efekt působení Irgatec® CR 76 je dobře patrný na obrázku 18, kde byla naměřena vyšší komplexní viskozita oproti peroxidickému NB 425 ale zároveň menší než H4b, který degradační činidlo neobsahuje. Zvýšení obsahu NOR radikálů vede k redukci molární hmotnosti, zúžení MWD a snížení komplexní viskozity. Zároveň je také patrné, že se zvýšením koncentrace původce radikálů nedochází k výrazné redukci hodnot PDI.

Nejužší distribuci molekulových hmotností má tedy NB 425, širší pak SABIC® a nejširší H4b. Tento rozdíl distribucí molekulových hmotností patrně vznikl tím, že NB 425 i SABIC® obsahují degradační činidla, která v průběhu měření štěpila molekuly polymeru na výrazně kratší řetězce. Mosten NB 425 byl totiž vyroben peroxidickou degradací PP prášku H4b. V případě materiálu SABIC® index toku zdrojového prášku ani koncentraci nitroxidu Irgatec® CR 76 neznáme, lze však očekávat podobný zdrojový prášek jako H4b. Tento jev byl u řízeně degradovaných materiálů očekáván. Přesto je však polydisperzita vzorků H4b a SABIC® velmi blízká, z čehož vyplývá, že se materiály liší především v hodnotách molekulové hmotnosti.

5.3 Zpracování PP H4b řízenou degradací v extrudéru Brabender

Měřené hodnoty IT vzorků H4b-0,04-0–H4b-0,03-3,6 v závislosti na typu zpracování a otáčkách extrudéru tabulkách 11 a 12. V tabulkách jsou uvedeny i doby zdržení, které odpovídaly zvoleným otáčkám extrudéru 10 a 30 RPM (rounds per minute). Doba zdržení se liší v závislosti na typu materiálu, jeho IT a smykových vlastnostech.

Tabulka 11: IT vzorků PP H4b se sníženou stabilizací pro SB-PP při zpracovatelské teplotě 260 °C

Vzorek	Otáčky extrudéru [RPM]	Doba zdržení [s]	IT _{230 °C, 21 N} [g/10 min]
H4b-0,03-0	10	470	8,15
	30	60	8,48
H4b-0,03-0,24	10	350	42,3
	30	60	14,8

Tabulka 12: IT vzorků PP H4b se sníženou stabilizací pro MB-PP při zpracovatelské teplotě 290 °C

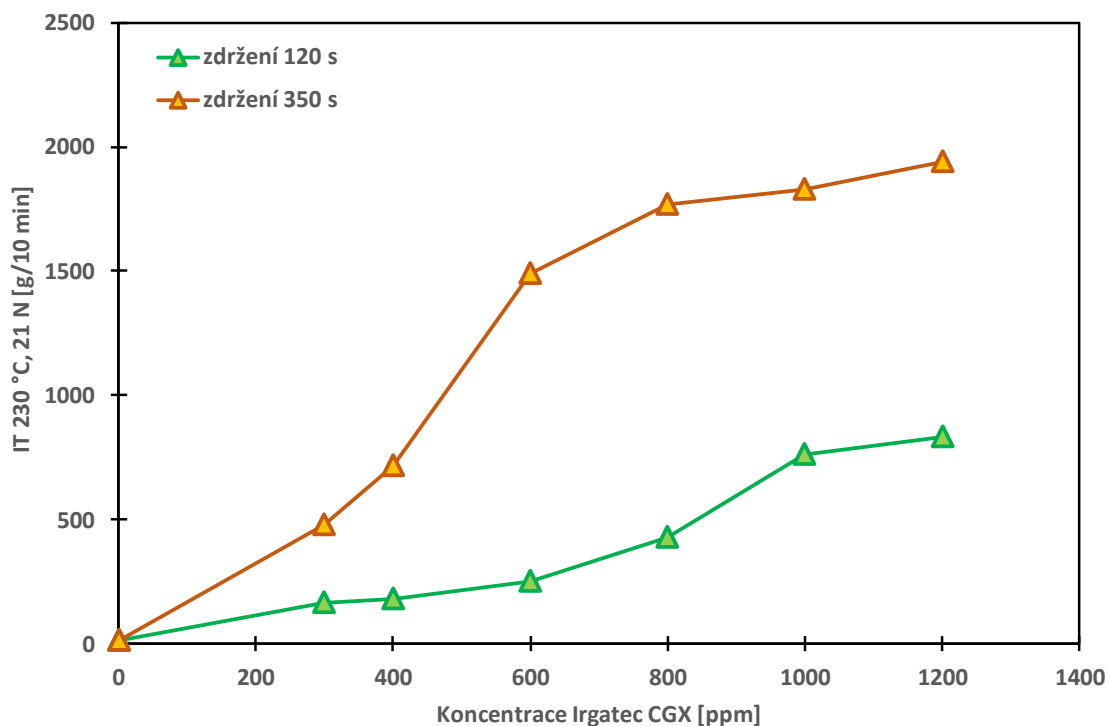
Vzorek	Otáčky extrudéru [RPM]	Doba zdržení [s]	IT _{230 °C, 21 N} [g/10 min]
H4b-0,04-0	10	470	12,3
	30	60	9,5
H4b-0,03-0	10	470	14,8
	30	120	12,2
H4b-0,04-0,9	10	350	382
	30	60	55
H4b-0,03-0,9	10	350	478
	30	120	165
H4b-0,03-1,2	10	350	718
	30	120	181
H4b-0,03-1,8	10	350	1490
	30	120	250
H4b-0,03-2,4	10	350	1770
	30	120	425
H4b-0,03-3,0	10	350	1830
	30	120	760
H4b-0,03-3,6	10	350	1940
	30	120	830

Pro lepší přehled je závislost IT na koncentraci Irgatec CGX při dvou různých časech zdržení uvedena v tabulce 13.

Tabulka 13: Závislost IT PP H4b na koncentraci Irgatec® CR 76 a době zdržení

Irgatec CGX [ppm]	120 s			350 s		
	IT _{230 °C, 21 N}	IT _{230 °C, 49 N}	IT _{230 °C, 49 N}	IT _{230 °C, 21 N}	IT _{230 °C, 49 N}	IT _{230 °C, 49 N}
	[g/10 min]	[g/10 min]	IT _{230 °C, 21 N}	[g/10 min]	[g/10 min]	IT _{230 °C, 21 N}
0	12,2	47,8	3,9	14,8	53,8	3,6
300	165	562	3,4	478	1500	3,1
400	181	638	3,5	718	2190	3,1
600	250	850	3,4	1490	4380	2,9
800	425	1300	3,1	1770	—*	—
1000	760	2600	3,4	1830	—	—
1200	830	2700	3,3	1940	—	—

* Vzorky s příliš vysokým IT, který nebyl výtlačným plastometrem měřitelný



Obrázek 19: Závislosti IT PP H4b na koncentraci Irgatecu CGX při teplotě 290 °C

Z obrázku 19 je patrné, že přidavek Irgatec CGX nad 1000 ppm u zdržení 120 s a 800 ppm u zdržení 350 s při teplotě taveniny 290 °C nezajistí další razantní zvýšení IT, tudíž další zvyšování koncentrace není efektivní. Kromě zvýšení koncentrace Irgatec CGX (zbytkový Irgatec CGX by pak zůstal v materiálu) by bylo možné IT zvýšit snížením výkonu extrudéru, čímž by se však snížila produktivita výroby.

Z měření vyplývá, že do 230 °C je Irgatec CGX relativně stabilní a je možné připravit granulát s nízkým IT, který se pak při zpracování odbourá procesem melt-blown na požadovaný vysoký IT. Při 260 °C je pak odbourání výraznější, materiál pak dosahoval IT kolem 30 g/10 min a obsahoval poměrně malé zbytkové množství Irgatec CGX. Při 290 °C je pak za použití vhodné snížené stabilizace dosáhnout IT až 800–1800 g/10 min.

Připravené vzorky obsahují podobně jako SABIC® degradační činidlo Irgatec® CR 76 a určité množství stabilizátoru. Na základě proměřených IT SABIC® při dobách zdržení 60, 190 a 350 s a připravených vzorků, lze do jisté míry předpovědět složení SABIC®. Jak je patrné z tabulky 14, nejbližší hodnoty byly měřeny na vzorku se 400 ppm Irgatec CGX a sníženou stabilizací na prášku H4b.

Tabulka 14: Srovnání výsledků připravených vzorků s komerčním typem SABIC®

Vzorek	Doba zdržení [s]	IT _{230 °C, 21 N} [g/10 min]	IT _{230 °C, 49 N} [g/10 min]	IT _{230 °C, 49 N} /IT _{230 °C, 21 N} [-]
400 ppm	120	180	638	3,5
	350	720	2190	3,0
600 ppm	120	250	850	3,4
	350	1490	4380	2,9
SABIC®	60	67,2	259	3,9
	190	280	994	3,6
	350	810	2680	3,3

5.4 Porovnání distribucí molekulových hmotností

Za účelem porovnání distribucí molekulových hmotností metodou GPC (kapitola 4.2.3) byly použity stejné vzorky PP, jako při stanovení tokových vlastností v kapitole 5, tj. PP H4b, SABIC® a HP2674. PP byl analyzován vždy v nezpracovaném stavu a ve stavu strun z plastometru, připravených při teplotách 230, 260, 280 a 300 °C. Pro srovnání byly také analyzovány další vláknářské granuláty PP MR7700 (metallocenový SB-PP), Borealis HL708FB, Borealis HL712FB a Moplen HP2774, které jako HP2674 obsahují peroxid a jsou určeny pro melt-blown proces. Hlavním cílem měření bylo sledování změn MWD jednotlivých materiálů v závislosti na teplotě zpracování. IT těchto vzorků jsou shrnuty v tabulce 15.

Tabulka 15: IT měřených vzorků

Vzorek	IT _{230 °C, 21 N} [g/10 min]
H4b	4
SABIC®	15
Moplen HP2674	800
Moplen HP2774	1200
Borealis HL708FB	800
Borealis HL712FB	1200
MR7700	27

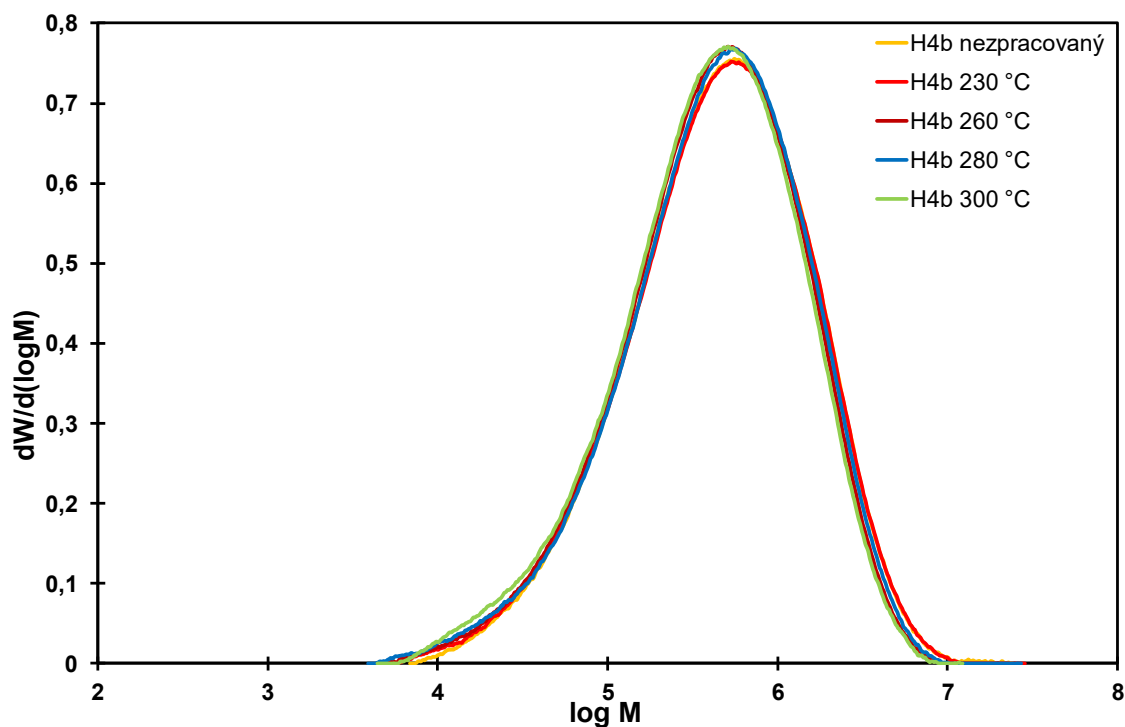
Každý vzorek byl proměřen celkem dvakrát, hodnoty hmotnostních středů z těchto měření pak byly zprůměrovány. Byla stanovena číselně střední molekulová hmotnost M_n , hmotnostně střední molekulová hmotnost M_w , z-průměr molárních hmotností M_z , polydisperzita M_w/M_n a molekulová hmotnost v maximu distribuční křivky M_p (peak-average). Výsledky analýzy středních molekulových hmotností jsou uvedeny v tabulce 16.

Tabulka 16: Střední molekulové hmotnosti vzorků

Vzorek		M_p [kg·mol]	M_n [kg·mol]	M_w [kg·mol]	M_z [kg·mol]	M_w/M_n [-]
H4b	nezpracovaný	549,5	189,2	822,8	2193	4,36
	230 °C	545,1	193,9	835,3	2086	4,31
	260 °C	518,1	170,4	747,1	1892	4,39
	280 °C	519,2	163,0	766,6	1959	4,71
	300 °C	605,2	226,1	873,8	1325	3,99
SABIC®	nezpracovaný	272,5	129,1	389,6	872	3,03
	230 °C	140,8	55,6	211,7	484	3,80
	260 °C	120,3	59,8	137,8	242	2,51
	280 °C	82,7	27,4	82,0	145	2,99
	300 °C	76,4	36,0	80,7	136	2,25
Moplen HP2674	nezpracovaný	112,8	31,7	167,3	492	5,31
	230 °C	81,2	24,9	104,6	357	4,37
	260 °C	75,3	34,3	79,4	137	2,33
	280 °C	88,8	32,5	104,8	285	3,47
	300 °C	77,7	23,6	108,3	780	4,59
Moplen HP2774	nezpracovaný	174,6	53,1	211,6	493	3,99
Borealis HL708FB	nezpracovaný	173,7	43,3	238,3	688	5,51
Borealis HL712FB	nezpracovaný	95,6	30,1	146,9	807	4,89
MR7700	nezpracovaný	298,8	152,7	314,1	538	2,06

Z výsledků v tabulce 16 vyplývá, že nejdelší řetězce měl na počátku H4b, kratší pak SABIC® a nejkratší HP2674. Při 260 °C byl při odbourání nejúčinnější peroxid (odbouráno cca 50 % původní Mw), při stejné teplotě došlo v případě Irgatec CGX k odbourání cca 35 % Mw. Při vyšších teplotách bylo odbourání účinnější za použití Irgatec CGX (odbouráno až 80 % původní Mw), v případě peroxidu došlo opět k nárůstu Mw, celkově odbouráno cca 35 % původní Mw.

V případě H4b nepozorujeme v průběhu tepelného zpracování téměř žádnou změnu v délce řetězců (Mw) a jen velmi malé odchylky v distribuci molárních hmotností (Mw/Mn). Teplotní závislost MWD pro H4b je zaznamenána na obrázku 20.

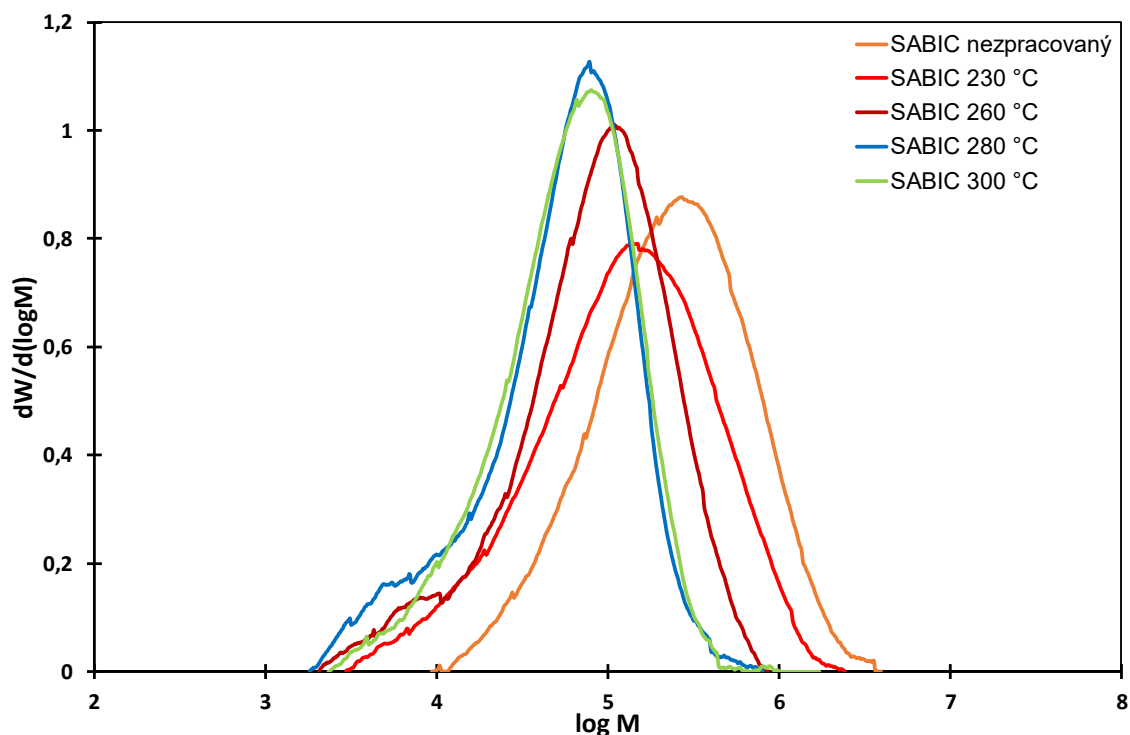


Obrázek 20: Srovnání distribuce molárních hmotností vzorků H4b při různých teplotách

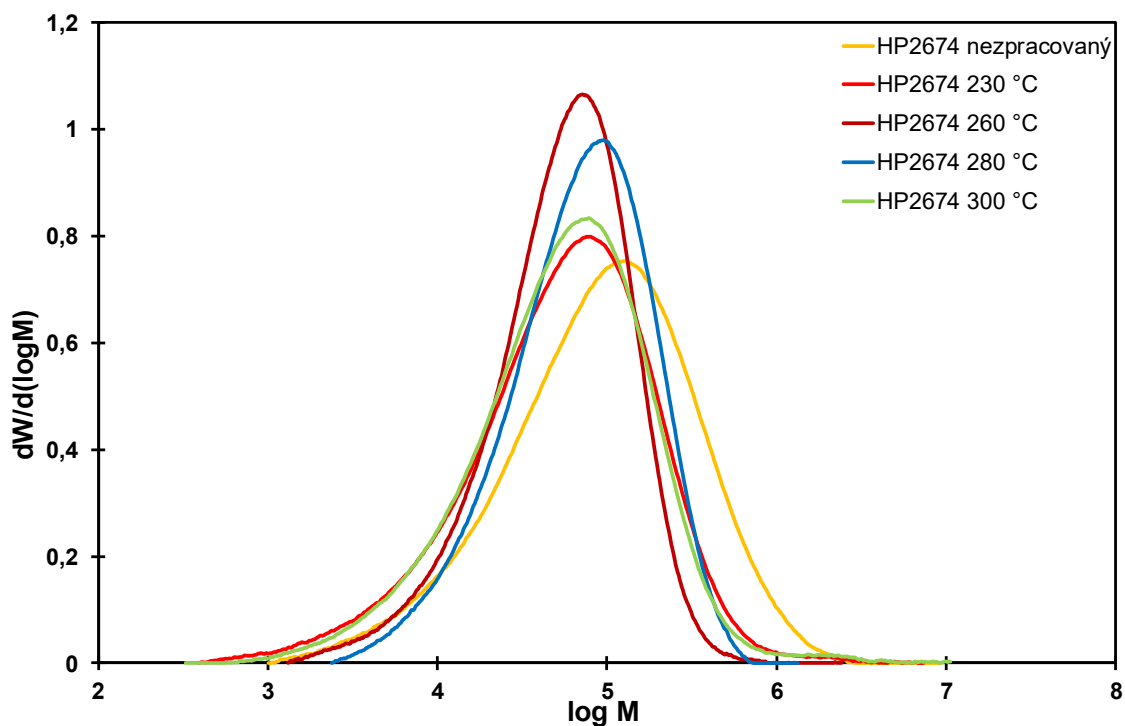
Oproti tomu v případě vzorku SABIC® došlo mezi nezpracovaným materiálem a materiálem zpracovaným při 300 °C přibližně k 80% snížení Mw a k výraznému zkrácení řetězců polymeru. Byl zaznamenán pokles šířky distribuce molárních hmotností o cca 25 % (tabulka 16). K poklesu a zužování MWD, došlo skutečně až při 260 °C, kdy začala působit účinná látka Irgatec CGX a došlo k řízené degradaci materiálu přesně jak uvádí výrobce [17]. Teplotní závislost MWD pro SABIC® je zaznamenána na obrázku 21.

Z výsledků v tabulce 16 i z obrázku 22 je patrné, že efektivita degradace peroxidického PP výrazně závisí na teplotě zpracování. Při teplotě 260 °C došlo oproti tepelně nezpracovanému materiálu ke snížení Mw až o 50 % a zúžení MWD s PDI z 5,31 na 2,33. Při nárůstu teploty na 280 a 300 °C však došlo opět k nárůstu Mw, Mw byla tedy celkově snížena pouze o 35 %.

Snížování Mw při teplotách 230 a 260 °C bylo způsobeno řetězovým štěpením peroxidu a následným zkrácováním řetězců vlivem degradace. Při vyšších teplotách 280 a 300 °C byl peroxid spotřebován rychleji než při nižších teplotách. Po spotřebování veškerého peroxidu proto již nedocházelo k dalšímu řetězovému štěpení, ale pouze k rekombinaci volných radikálů. Tím se vysvětluje nárůst Mw při těchto teplotách. Vedle tohoto mechanismu se pravděpodobně uplatňuje vliv přítomnosti stabilizátoru Irganox 1010.



Obrázek 21: Srovnání distribuce molárních hmotností vzorků SABIC® při různých teplotách



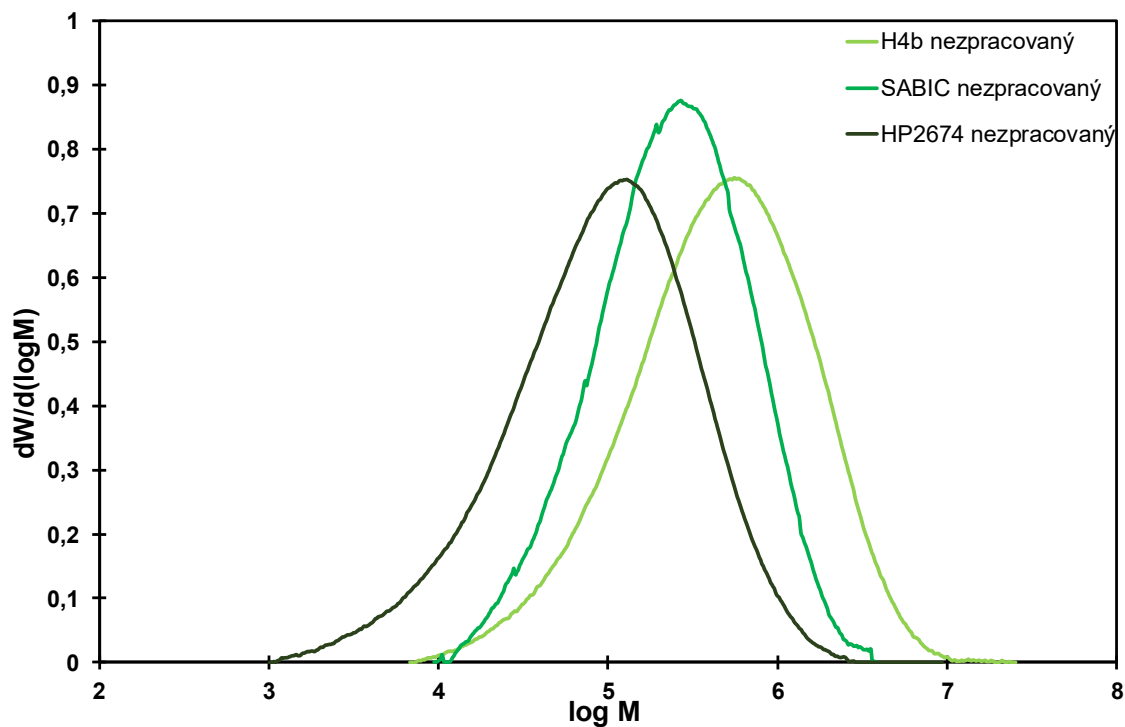
Obrázek 22: Srovnání distribuce molárních hmotností vzorků Moplen HP2674

Na následujících obrázcích 23–27 jsou zaznamenány M_w a MWD vzorků H4b, SABIC® a HP2674 při teplotách 230, 260, 280 a 300 °C. V nezpracovaném stavu (obrázek 23) byla zaznamenána nejužší MWD u NOR SABIC® s PDI 3,03, nejširší pak u peroxidického HP2674 s PDI 5,31. PP prášek bez degradačního činidla, H4b, má PDI 4,36.

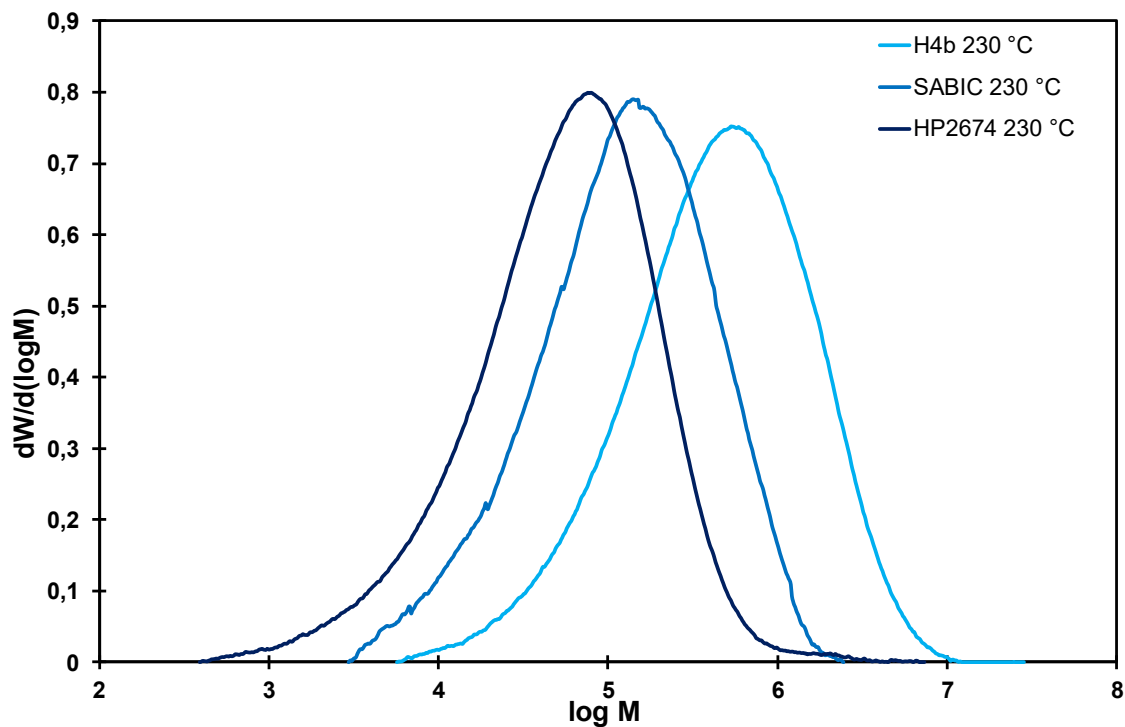
Za zpracování při 230 °C (obrázek 24) byla zaznamenána nejužší MWD opět u NOR SABIC® s PDI 3,80, nejširší pak u peroxidického HP2674 s PDI 4,37. PP bez degradačního

čínidla, H4b, má PDI 4,31. Při 260 °C (obrázek 25) byla zaznamenána nejužší distribuce u peroxidického HP2674 s MWD 2,33, širší u NOR SABIC® s PDI 2,51 a nejširší u H4b s PDI 4,39.

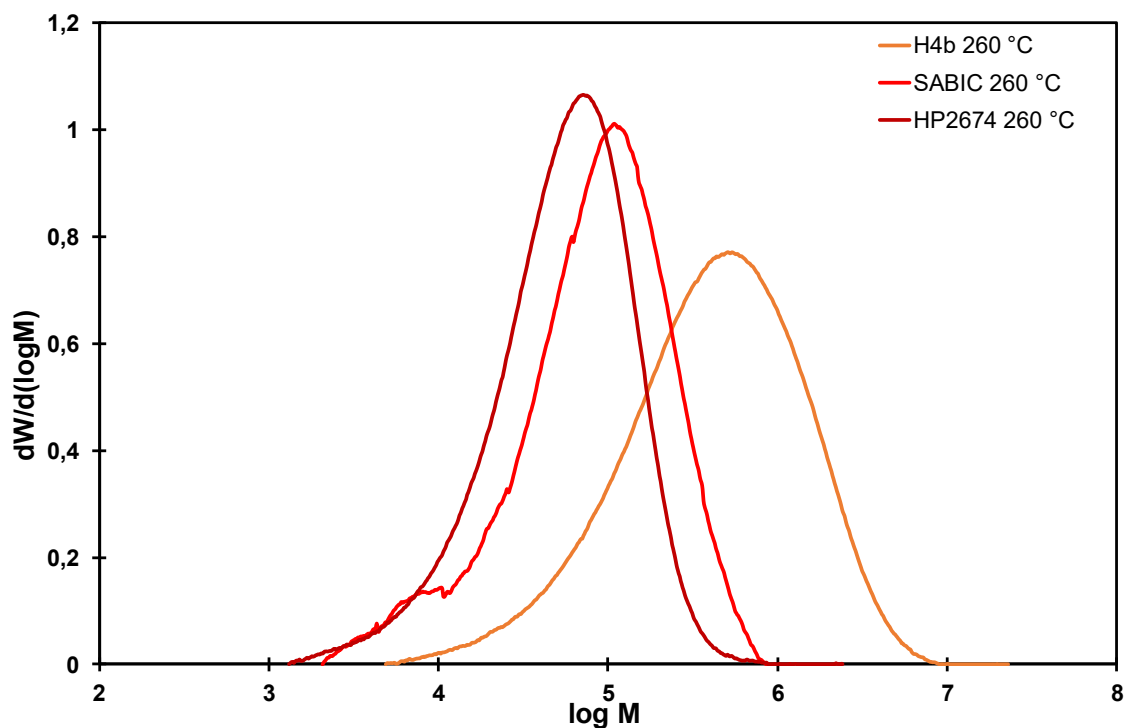
U vzorků zpracovaných při 280 °C (obrázek 26) byla zaznamenána nejužší MWD u NOR SABIC® a to 2,99, širší pak u peroxidického HP2674 s PDI 3,47 a nejširší u H4b s PDI 4,71. Obdobná situace pak byla i za zpracování při 300 °C (obrázek 27).



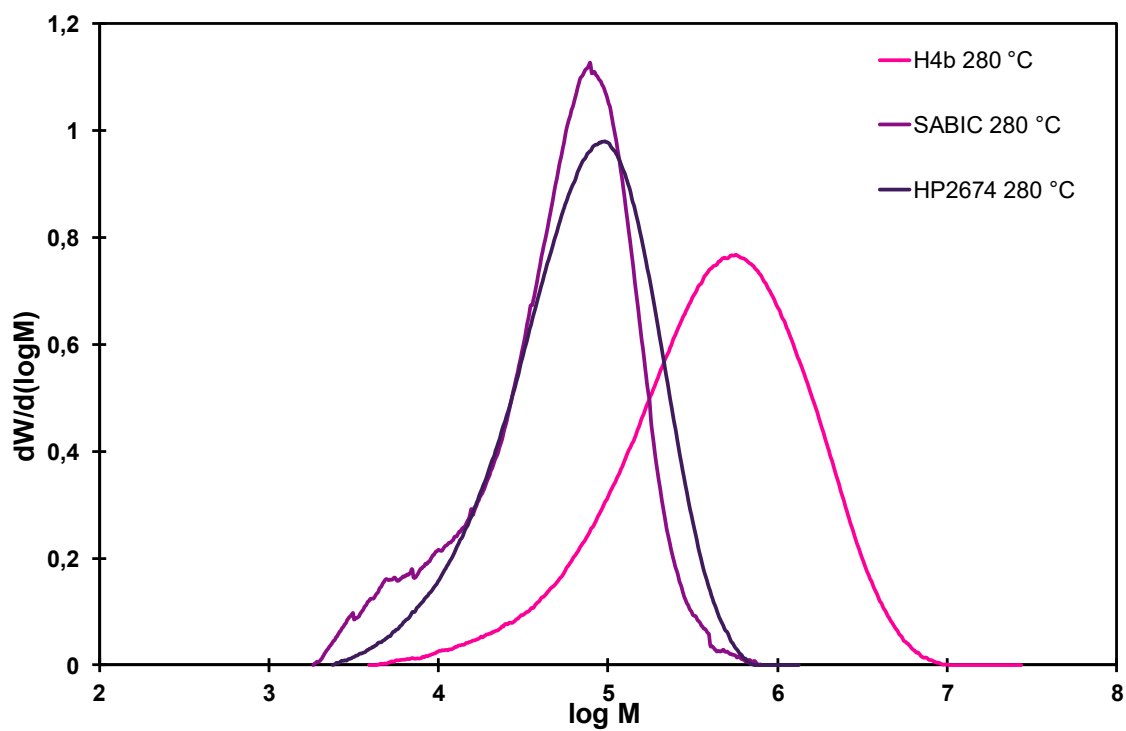
Obrázek 23: Závislost MWD tepelně nezpracovaných vzorků H4b, SABIC® a HP2674



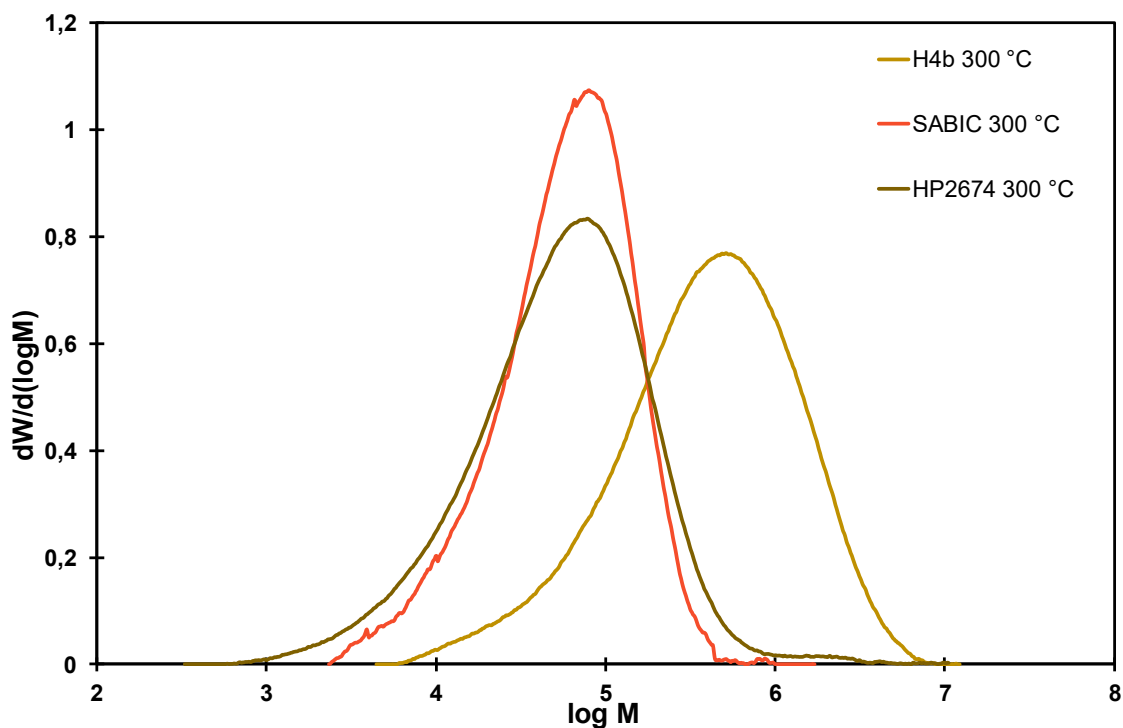
Obrázek 24: Závislost MWD vzorků H4b, SABIC® a HP2674 zpracovaných při 230 °C



Obrázek 25: Závislost MWD vzorků H4b, SABIC® a HP2674 zpracovaných při 260 °C

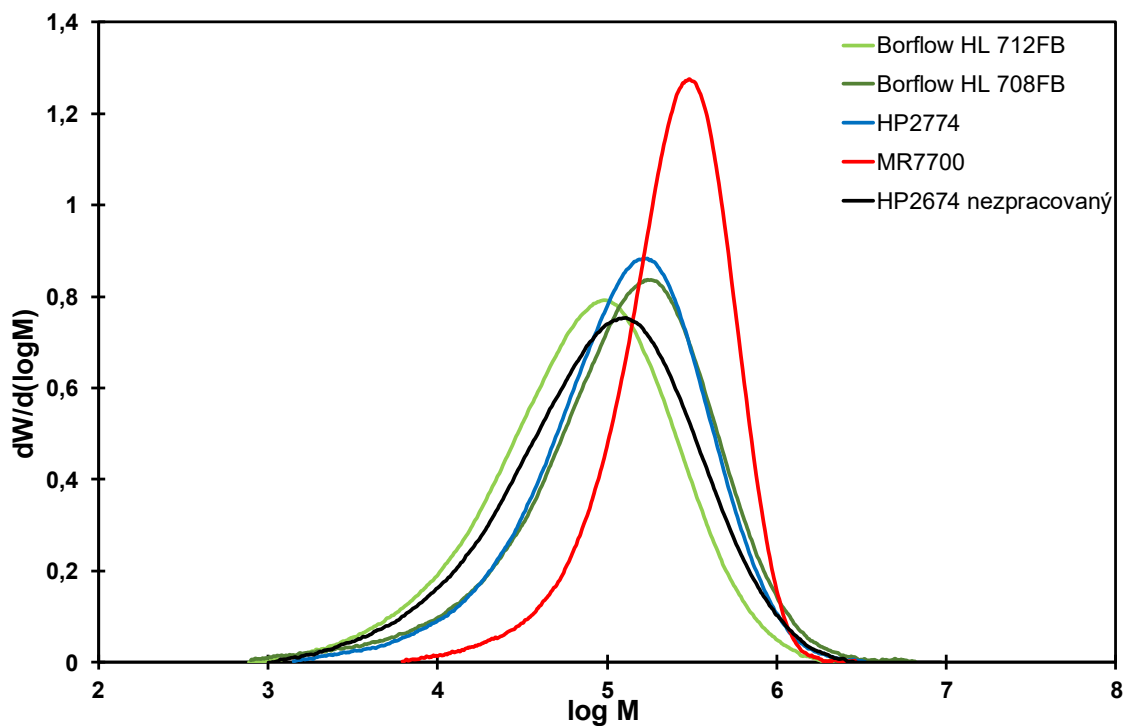


Obrázek 26: Závislost MWD vzorků H4b, SABIC® a HP2674 zpracovaných při 280 °C



Obrázek 27: Závislost MWD vzorků H4b, SABIC® a HP2674 zpracovaných při 300 °C

V obrázku 28 je zaznamenána závislost molárních hmotností peroxidických vzorků na molekulové hmotnosti. Celková nejužší MWD u nezpracovaných vzorků byla naměřena u metallocenového PP MR7700 s PDI 2,06, celkově nejširší distribuci má PP Borflow HL712FB s polydisperzitou 5,51.



Obrázek 28: Srovnání distribuce molárních hmotností peroxidických vzorků

6. ZÁVĚR

Pro účely stanovení účinnosti řízené degradace pomocí alternativních činidel a srovnání s účinností běžně používaného organického peroxidu byly proměřeny tokové vlastnosti, reologické vlastnosti a šířka distribuce molekulových hmotností u nestabilizovaného PP a PP obsahujících degradační činidla – peroxid a nitroxid NOR.

Při hodnocení indexu toku taveniny byl stabilizovaný PP H4b po dobu měření IT stabilní, lze tedy usoudit, že pro referenci k měření vlivu degradačních činidel byl zvolen vhodný, dobře stabilizovaný materiál. Výsledky měření dokazují, že k odbourání na nejvyšší IT dochází při použití organického peroxidu, menší odbourání pak poskytuje NOR a neobsahuje-li PP degradační činidlo, dochází k odbourání pouze v minimální míře. Odbourání materiálu pomocí peroxidu je velmi rychlé a dochází k němu již při 230 °C, odbourání pomocí NOR je pozvolnější a dochází k němu až při vyšších teplotách, přibližně při 250 °C.

Výsledky měření viskozity taveniny prokázaly, že nejvyšších smykových viskozit dosahuje PP bez obsahu degradačního činidla, menších pak PP s obsahem NOR a nejmenších peroxidický PP. Zároveň bylo zjištěno, že při delším setrvání PP s obsahem NOR v komoře reometru, vykazuje smykovou viskozitu téměř totožnou s peroxidickým PP. S nárůstem smykových rychlostí rostlo také smykové napětí materiálu. Při měřeních byla prokázána postupná termální degradace materiálu. Nejlepší vlastnosti – nízká smyková napětí – vykazoval peroxidický PP, po delším setrvání v komoře se těmto vlastnostem NOR PP opět přiblížil. Dá se tedy usuzovat, že při dalším setrvání PP s NOR v měrné komoře reometru bude nakonec vykazovat lepší smykové chování než peroxidický PP. To může hrát poměrně velkou roli při zpracování materiálu na vlákna.

Viskozimetrická měření dokázala, že nejnižší polydisperzitu vykazuje peroxidický PP, větší pak PP s obsahem NOR a nejvyšší PP bez degradačního činidla. To koreluje se stanovením molekulové hmotnosti materiálu a je to způsobeno zkrácováním řetězců vlivem degradačního činidla. Přídavek generátoru volných radikálů (NOR i peroxidu) snižuje viskozitu PP. Z měření vyplynulo, že se peroxidický a NOR PP liší především v hodnotách molekulové hmotnosti, nikoliv polydisperzity. Zvýšením obsahu NOR radikálů je možné snížit molární hmotnost, komplexní viskozitu a zúžit MWD.

Bylo zjištěno, že při zpracování PP řízenou degradací NOR Irgatec® CR 76 je třeba použít snížené stabilizace – při použití standardní stabilizace nebylo dosaženo požadovaných vlastností (vysokého indexu toku taveniny) výsledného materiálu kvůli interakci NOR se stabilizátory. Velký vliv na výsledné vlastnosti měla také doba zdržení materiálu v extrudéru, nejlepších výsledků bylo dosaženo při době zdržení 120 a 350 s. Měření IT následně prokázala, že NOR má smysl k PP přidávat jen do určité koncentrace, neboť přídavkem dalšího množství NOR by se efektivita degradace nezvýšila a přebytečné činidlo by zůstávalo v materiálu. Bylo dosaženo maximálních IT až 1 800 g/10 min. Pro využití ve výrobě je třeba zvážit rozličné podmínky ve výrobních a laboratorních podmínkách (průměr šneku, zdržná doba, míra degradace, vyšší smykové namáhání materiálu).

Výpočty prokázaly, že rychlejší degradaci poskytuje vždy peroxid. Při teplotě 230 °C byl poločas rozpadu peroxidu až 450× menší než NOR, při teplotě 300 °C až 2 500× menší. Rychlejší a snadnější degradaci tedy poskytuje vždy peroxid a při obvyklých teplotách zvláknování (250–300 °C) je zcela rozložen již v prvních sekundách.

Pomocí GPC bylo dokázáno, že za zpracovatelských teplot nad 260 °C skutečně poskytuje nejlepší stupeň degradace činidlo Irgatec CGX, pomocí něhož bylo odbouráno až 80 % z původní Mw NOR PP. Peroxid při teplotách nad 260 °C stejnou míru degradace neposkytuje, a proto pro jeho zpracování nejsou takto vysoké teploty nutné. Je však třeba poznamenat, že toto porovnání vychází z odlišných molárních hmotností původního PP SABIC® (Mw = 389,6 kg/mol) vs. HP2674 (167,3 kg/mol).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. PASQUINI, Nello a Antonio ADDEO. *Polypropylene handbook*. 2nd ed. Cincinnati: Hanser, 2005. ISBN 1569903859.
2. WHITE, James Lindsay a David D. CHOI. *Polyolefins: processing, structure development and properties*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2005. ISBN978-1-56990-369-8.
3. STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie I*. Vyd. 2. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2005, dostupné online z https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/939/mod_resource/content/2/Skripta_MMCH_I.pdf
4. MLEZIVA, Josef a Jaroslav KÁLAL. *Základy makromolekulární chemie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986.
5. MAIER, Clive a Teresa CALAFUT. *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. Norwich, NY: Plastics Design Library, 1998. ISBN 18-842-0758-8.
6. *Encyclopedia of polymer science and technology*. Fourth edition. Hoboken, New Jersey, [2014]. ISBN 978-111-8633-892.
7. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-708-0241-3.
8. PSARREAS, A., C. TZOGANAKIS, N. MCMANUS a A. PENLIDIS. *Nitroxide-mediated controlled degradation of polypropylene*. 2007, **47**(12), 2118-2123. DOI: 10.1002/pen.20936. ISSN 00323888. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.20936>
9. VEN, Ser van der. *Polypropylene and other polyolefins: polymerization and characterization*. New York, NY, U.S.A.: Distributions for the U.S. and Canada, Elsevier Science, 1990. ISBN 04-448-8690-7.
10. TZOGANAKIS, C., J. VLACHOPOULOS a A. E. HAMIELEC. Production of controlled-rheology polypropylene resins by peroxide promoted degradation during extrusion. *Polymer Engineering and Science*. 1988, **28**(3), 170-180. DOI: 10.1002/pen.760280308. ISSN 0032-3888. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760280308>
11. PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přepřac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-807-0806-623.
12. ČERNÝ, M. Vinylové předpolymery – metody přípravy a využití. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 67 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. František Kučera, Ph.D.
13. New product developments. *Filtration Industry Analyst*. 2004, **2004**(7). DOI: 10.1016/S1365-6937(04)00369-7. ISSN 13656937. Dostupné 41oly z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1365693704003697>
14. Plastics additives at K 2004. *Plastics, Additives and Compounding*. 2004, **6**(5), 14-23. DOI: 10.1016/S1464-391X(04)00261-2. ISSN 1464391X. Dostupné 41oly z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1464391X04002612>
15. VOIGT, Wolfgang. *Three Case Studies for product and productivity improvements through tailored Additive solutions* [online]. In: INTERFACES '05, Hungary 15–17 September 2005, 2005 [cit. 2019-04-13]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Wolfgang_Voigt2/publication/289326673_BOPP_Films_Automotive_Bumpers_and_PP_Nonwoven_Fabrics-Three_case_Studies_for_product_and_productivity_improvements_through_tailored_Additive_solutions/links/568b8f9e08ae051f9afb7ff

16. PFAENDNER, Rudolf. Nitroxyl radicals and nitroxylethers beyond stabilization: radical generators for efficient polymer modification. *Comptes Rendus Chimie*. 2006, **9**(11-12), 1338-1344. DOI: 10.1016/j.crci.2006.08.001. ISSN 16310748. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631074806001330>
17. Irgatec® CR 76 IC: Bezpečnostní list. In: *SpecialChem* [online]. 2018 [cit. 2019-04-13]. Dostupné z: <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-basf-irgatec-cr-76-ic>
18. MURPHY, John. *Additives for plastics handbooks*. 2nd ed. New York, NY, USA: Elsevier Science, c2001. ISBN 978-185-6173-704.
19. ČSN EN ISO 1133:2011 – Plasty. Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů
20. SCHÄTZ, Miroslav a Petr VONDRÁČEK. *Zkoušení polymerů*, Vyd. 2. Přepřacované a doplněné. Praha: VŠCHT Praha v Čs. Redakci VN MON, 1988.
21. SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer science*. 3. New York: Wiley-Interscience, 2001. ISBN 04-713-2921-5.
22. MACOSKO, Christopher W. *Rheology: principles, measurements, and applications*. New York: VCH, 1994. ISBN 15-608-1579-5. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_05.pdf
23. ZATLOUKAL, Martin. *Novel trends in rheology III: Proceedings of the International Conference, Zlin, Czech Republic, 28-29 July 2009*. Melville, New York: American Institute of Physics, 2009. AIP conference proceedings, no. 1152. ISBN 978-073-5406-896.
24. OSSWALD, Tim a Natalie RUDOLPH. *Polymer Rheology – Fundamentals and Applications* [online]. Hanser Publishers, 2015 [cit. 2019-04-14]. ISBN 978-1-5231-0129-0. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPRFA0005/polymer-rheology-fundamentals/polymer-rheology-fundamentals>
25. BERZIN, F., B. VERGNES a L. DELAMARE. Rheological behavior of controlled-rheology polypropylenes obtained by peroxide-promoted degradation during extrusion: Comparison between homopolymer and copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, **80**(8), 1243-1252. DOI: 10.1002/app.1210. ISSN 0021-8995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1210>
26. BALDRIAN, J., J. BIROŠ, M. HOUSKA, Z. PELZBAUER, H. PIVCOVÁ, J. PLEŠTIL, P. SCHMIDT a A. SIKORA. *Základy fyziky pevných polymerů: I. díl*. Praha: ÚMCH, 1987, 211 s.
27. THÜRMER, Andreas. *Hindered amine chemistry for efficient controlled degradation of Polypropylenes* [přednáška]. Brno: Ceitec Workshop 2014 v Brně, 2014

ZDROJE OBRÁZKŮ

28. *The relationship of the applied sinusoidal stress to strain is shown, with the resultant phase lag and deformation.* [online]. In: [cit. 2019-05-18]. Dostupné z: https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE_IntroductionToDMA.pdf
29. HOZA, A. Effect of Ethylene and Propylene on Performance of Ziegler-Natta Catalyst in Stopped - Flow Polymerization. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 113 s. Vedoucí dizertační práce Ing. Jan Kratochvíla, CSc.
30. *Twin-bore capillary rheometer scheme,* [online]. In: [cit. 2019-05-20]. Dostupné z: <http://www.cxjiuying.com/shownews-172.html>

SEZNAM ZKRATEK

3D	Trojdimenzionální
AO	Antioxidant
BHT	Butylhydroxy toluen
CaSt	Stearan vápenatý
CR-PP	Polypropylen s řízenou degradací řetězců (controlled rheology polypropylene)
GPC	Gelová permeační chromatografie
HA	Stericky bráněné aminy (hindered amines)
HP	Stericky bráněné fenoly (hindered phenols)
HPLC	Vysokoúčinnostní kapalinová chromatografie
i-PP	Izotaktický polypropylen
IT	Index toku
MB	Melt-blown
Mn	Číselný střed molekulových hmotností
Mp	Molekulová hmotnost v maximu distribuční křivky
Mr	Molekulová hmotnost
Mw	Hmotnostní střed molekulových hmotností
Mw/Mn	Polydisperzita
MWD	Distribuce molekulových hmotností (molecular weight distribution)
Mz	Z-střed molekulových hmotností
NOR	Nitroxid
PDI	Index polydisperzity
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
RPI	Reologický index polydisperzity
RPM	Otáčky za minutu (rounds per minute)
SB	Spun-bond
UV AO	Antioxidanty proti ultrafialovému záření
UV-VIS	Ultrafialová a viditelná oblast elektromagnetického záření

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Mechanismus štěpení řetězce s alkylovým radikálem [1]	11
Obrázek 2: Mechanismus štěpení řetězce s alkoxylovým radikálem [1]	11
Obrázek 3: Struktura řetězce Irgatec [®] CR 76 [27]	13
Obrázek 4: Mechanismus transferu radikálu na molekulu BHT [1]	14
Obrázek 5: Delokalizace fenoxu radikálů BHT za celkového záchytu dvou alkoxy radikálů [1]	14
Obrázek 6: Regenerace nitroxylového radikálu [1]	15
Obrázek 7: Rotační reometr typu deska-deska [24]	16
Obrázek 8: Fázový úhel v závislosti na vloženém a měřeném napětí [28]	17
Obrázek 9: Vliv molární hmotnosti na polohu křížení viskoelastických křivek [29]	18
Obrázek 10: Schéma kapilárního reometru [22]	18
Obrázek 11: Schéma dvojkapilárního reometru [30]	19
Obrázek 12: Teplotní závislost poločasu rozpadu degradačních činidel Irgatec [®] CR 76 a Trigonox 101 [27]	25
Obrázek 13: Závislost indexu tokou taveniny na teplotě komory plastometru	26
Obrázek 14: Závislost smykové viskozity vzorků na korigované smykové rychlosti při 200 °C	27
Obrázek 15: Závislost korigovaného smykového napětí na smykové rychlosti při 200 °C	28
Obrázek 16: Závislost tlaku na korigované smykové rychlosti při 200 °C	28
Obrázek 17: Závislost viskoelastických vlastností na frekvenci oscilací reometru při 200 °C	29
Obrázek 18: Závislost komplexní viskozity na frekvenci oscilací reometru při 200 °C	30
Obrázek 19: Závislosti IT PP H4b na koncentraci Irgatecu CGX při teplotě 290 °C	32
Obrázek 20: Srovnání distribuce molárních hmotností vzorků H4b při různých teplotách	34
Obrázek 21: Srovnání distribuce molárních hmotností vzorků SABIC [®] při různých teplotách	35
Obrázek 22: Srovnání distribuce molárních hmotností vzorků Moplen HP2674	35
Obrázek 23: Závislost MWD tepelně nezpracovaných vzorků H4b, SABIC [®] a HP2674	36
Obrázek 24: Závislost MWD vzorků H4b, SABIC [®] a HP2674 zpracovaných při 230 °C	36
Obrázek 25: Závislost MWD vzorků H4b, SABIC [®] a HP2674 zpracovaných při 260 °C	37
Obrázek 26: Závislost MWD vzorků H4b, SABIC [®] a HP2674 zpracovaných při 280 °C	37
Obrázek 27: Závislost MWD vzorků H4b, SABIC [®] a HP2674 zpracovaných při 300 °C	38
Obrázek 28: Srovnání distribuce molárních hmotností peroxidických vzorků	38

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Symboly výchozích látek a produktů degradace polypropylenu	9
Tabulka 2: Výška a vnitřní průměr normální a poloviční trysky	15
Tabulka 3: Charakteristika použitých vzorků izotaktického PP	21
Tabulka 4: Hustota PP H4b při teplotách 230, 260, 280 a 300 °C	22
Tabulka 5: Rozsah smykových rychlostí pro měření na kapilárním reometru.....	22
Tabulka 6: Složení vzorků se sníženou stabilizací.....	24
Tabulka 7: Předexponenciální faktory a aktivační energie degradačních činidel	25
Tabulka 8: Rychlosti rozpadu a poločasy rozpadu Trigonox 101 a Irgatec® CR 76.....	25
Tabulka 9: Výsledky měření IT pro materiály H4b, SABIC® a HP2674.....	26
Tabulka 10: Indexy polydisperzity vzorků stanovené na rotačním reometru a na výtlačném plastometru.....	29
Tabulka 11: IT vzorků PP H4b se sníženou stabilizací pro SB-PP při zpracovatelské teplotě 260 °C	31
Tabulka 12: IT vzorků PP H4b se sníženou stabilizací pro MB-PP při zpracovatelské teplotě 290 °C	31
Tabulka 13: Závislost IT PP H4b na koncentraci Irgatec® CR 76 a době zdržení.....	31
Tabulka 14: Srovnání výsledků připravených vzorků s komerčním typem SABIC®	32
Tabulka 15: IT měřených vzorků.....	33
Tabulka 16: Střední molekulové hmotnosti vzorků	33

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Výsledky měření na kapilárním reometru Bohlin Rosand RH 10.....	47
Příloha 2: Výsledky měření na rotačním reometru Bohlin Gemini II pro H4b.....	48
Příloha 3: Výsledky měření na rotačním reometru Bohlin Gemini II pro SABIC®	49
Příloha 4: Výsledky měření na rotačním reometru Bohlin Gemini II pro NB 425	50

PŘÍLOHY

Příloha 1: Výsledky měření na kapilárním reometru Bohlin Rosand RH 10

Vzorek	Smyková rychlost [s ⁻¹]	Smyková viskozita [Pa·s]	Upravená smyková rychlost [s ⁻¹]	Upravené smykové napětí [kPa]	Tlak levé čidlo [MPa]	Tlak pravé čidlo [MPa]
H4b	449	131,4	773,4	101,6	7,48	0,97
	277	198,5	445	88,3	6,38	0,73
	172	290,8	261,9	76,2	5,43	0,56
	108	415,4	156,7	65,1	4,59	0,42
	67,1	585,4	93,4	54,7	3,81	0,31
	41,7	806,7	55,9	45,1	3,12	0,23
	25,9	1092,7	33,6	36,8	2,53	0,17
	16,1	1447,5	20,3	29,4	2,01	0,13
	10	1855,5	12,3	22,8	1,55	0,09
SABIC® 1. měření	597	81,9	1133,6	92,8	7,03	1,09
	358	128,6	596,5	76,7	5,69	0,78
	214	209,5	324	67,9	4,91	0,57
	128	299,5	179	56,6	4,05	0,42
	77,5	435	102,2	46,5	3,35	0,31
	46,4	637,4	58,3	37,1	2,59	0,22
	27,8	857	33,5	28,7	1,99	0,15
	16,7	1115	19,4	21,6	1,48	0,1
	10	1235,5	11,3	13,9	0,95	0,06
SABIC® 2. měření	597	74,2	976,2	72,4	5,29	0,66
	358	113,7	521,2	59,3	4,28	0,48
	214	168,2	286,3	48,2	3,44	0,36
	128	242,1	159,8	38,7	2,68	0,21
	77,5	322	91,9	29,6	2,04	0,15
	46,4	412,1	52,8	21,8	1,49	0,1
	27,8	507,3	30,6	15,5	1,05	0,06
	16,7	599	17,8	10,7	0,72	0,03
	10,0	639	10,4	6,64	0,44	0,02
NB 425	5399	9,9	13409	133,4	10,11	1,57
	2457	24,1	4548	109,5	7,98	0,98
	1123	50,3	1749	88,1	6,25	0,61
	512	95,4	711	67,8	4,72	0,38
	230	166,4	293	48,8	3,35	0,23
	106	261,5	126	33,0	2,25	0,13
	47,9	378,7	54,6	20,7	1,4	0,08
	21,9	495,7	24	11,9	0,8	0,04
	10,0	599,6	10,6	6,34	0,43	0,02

Příloha 2: Výsledky měření na rotačním reometru Bohlin Gemini II pro H4b

Komplexní viskozita [Pa]		Frekvence [Hz]		Fázový úhel [°]		Viskózní modul [Pa]		Elastický modul [Pa]		Komplexní modul [Pa]	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
8949	8766	0,016	0,016	78,7	78,6	877	859	176	173	895	877
8847	8665	0,020	0,020	77,6	77,6	1071	1049	236	232	1097	1075
8642	8446	0,024	0,024	76,6	76,5	1286	1257	307	301	1322	1292
8379	8192	0,030	0,030	75,4	75,5	1541	1507	402	391	1592	1557
8068	7934	0,037	0,037	74,4	74,3	1826	1795	509	503	1896	1865
7797	7659	0,046	0,046	73,3	73,2	2173	2134	652	644	2269	2229
7504	7366	0,057	0,057	72,1	72,0	2571	2522	831	818	2701	2652
7198	7061	0,071	0,071	70,9	70,8	3027	2968	1049	1033	3203	3142
6813	6742	0,088	0,088	69,7	69,6	3520	3481	1303	1297	3754	3715
6519	6426	0,109	0,109	68,4	68,3	4133	4071	1639	1623	4446	4382
6193	6102	0,134	0,134	67,1	66,9	4813	4739	2038	2018	5226	5151
5871	5783	0,166	0,166	65,7	65,6	5566	5477	2511	2484	6106	6014
5541	5450	0,205	0,205	64,3	64,2	6440	6330	3099	3060	7147	7031
5211	5122	0,255	0,255	62,9	62,7	7418	7285	3805	3753	8337	8195
4882	4794	0,315	0,315	61,4	61,3	8487	8326	4628	4558	9667	9492
4558	4478	0,390	0,390	59,9	59,8	9662	9479	5599	5521	11170	10970
4244	4165	0,482	0,482	58,4	58,2	10950	10730	6748	6645	12860	12620
3929	3855	0,598	0,598	56,7	56,6	12350	12110	8108	7973	14770	14500
3629	3559	0,740	0,740	55,5	55,4	13910	13620	9551	9410	16870	16550
3352	3286	0,915	0,915	54,5	54,4	15690	15360	11190	11010	19270	18900
3087	3031	1,133	1,133	52,3	52,4	17380	17100	13440	13170	21980	21580
2792	2726	1,404	1,404	49,7	50,0	18780	18420	15920	15440	24620	24040
2579	2539	1,735	1,735	48,4	47,8	21040	20510	18650	18570	28110	27670
2337	2298	2,149	2,149	48,2	47,5	23500	22870	21050	20960	31550	31020
2066	2006	2,658	2,658	45,8	45,6	24750	23930	24030	23440	34500	33500
1875	1838	3,295	3,295	45,2	45,3	27530	27050	27350	26760	38810	38050
1683	1674	4,074	4,074	45,0	44,0	30440	29790	30490	30820	43090	42860
1502	1462	5,045	5,045	42,0	41,7	31830	30860	35390	34600	47600	46360
1341	1302	6,239	6,239	41,4	40,3	34760	33010	39440	38900	52570	51020
1172	1151	7,735	7,735	39,3	39,1	36040	35300	44100	43390	56960	55930
1041	1024	9,565	9,565	37,8	37,7	38360	37670	49410	48670	62550	61540
910	882	11,840	11,840	37,4	37,1	41100	39590	53820	52360	67720	65640
803	701	14,660	14,660	35,2	47,7	42570	47740	60440	43450	73920	64550
703	683	18,140	18,140	34,2	34,6	45040	44170	66290	64060	80140	77820
621	594	22,440	22,440	32,7	32,6	47360	45160	73700	70550	87610	83770
531	519	27,850	27,850	31,4	31,2	48440	47000	79230	77730	92860	90840
468	456	34,380	34,380	30,6	30,7	51330	50290	86960	84720	101000	98520
402	389	42,650	42,650	29,0	28,7	52280	50030	94300	91560	107800	104300
347	338	52,680	52,680	27,5	27,6	53100	51730	102000	99180	115000	111900
295	284	65,250	65,250	26,7	26,7	54280	52280	107900	104100	120800	116500
252	253	80,690	80,690	24,9	24,3	53670	52750	115700	116900	127600	128200
218	171	99,950	99,950	17,3	33,5	40570	59290	130400	89610	136600	107500

Příloha 3: Výsledky měření na rotačním reometru Bohlin Gemini II pro SABIC®

Komplexní viskozita [Pa]		Frekvence [Hz]		Fázový úhel [°]		Viskózní modul [Pa]		Elastický modul [Pa]		Komplexní modul [Pa]	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
3192	3469	0,016	0,016	84,7	84,2	318	345	29	35	319	347
2759	3127	0,020	0,020	85,0	84,1	341	386	30	40	342	388
2452	2822	0,024	0,024	84,9	84,0	374	429	34	45	375	432
2252	2584	0,030	0,030	84,8	83,9	426	488	39	53	428	491
2104	2402	0,037	0,037	84,6	83,6	492	561	47	63	495	565
1996	2264	0,046	0,046	84,2	83,1	578	654	59	79	581	659
1909	2153	0,057	0,057	83,7	82,6	683	769	76	99	687	775
1841	2062	0,071	0,071	83,1	82,0	813	909	99	127	819	917
1782	1982	0,088	0,088	82,4	81,3	973	1080	130	166	982	1092
1730	1913	0,109	0,109	81,6	80,5	1168	1287	173	216	1180	1305
1680	1849	0,134	0,134	80,7	79,6	1400	1534	229	283	1418	1560
1633	1789	0,166	0,166	79,8	78,6	1672	1824	301	368	1699	1861
1587	1728	0,205	0,205	78,7	77,5	2008	2176	401	482	2047	2229
1540	1670	0,255	0,255	77,5	76,3	2406	2597	531	633	2464	2673
1491	1611	0,315	0,315	76,2	75,0	2868	3082	703	824	2953	3190
1441	1551	0,390	0,390	75,0	73,7	3409	3645	916	1070	3530	3799
1389	1489	0,482	0,482	73,6	72,2	4036	4297	1191	1376	4208	4512
1334	1424	0,598	0,598	72,1	70,7	4773	5055	1545	1769	5016	5355
1279	1362	0,740	0,740	70,5	69,1	5606	5916	1987	2255	5948	6331
1219	1294	0,915	0,915	68,8	67,3	6533	6864	2536	2866	7008	7438
1157	1222	1,133	1,133	67,2	65,8	7596	7936	3188	3567	8238	8700
1094	1154	1,404	1,404	65,5	64,1	8782	9158	3995	4442	9648	10180
1023	1084	1,735	1,735	63,9	62,1	10010	10440	4901	5524	11150	11820
986	1036	2,149	2,149	62,2	62,1	11780	12370	6205	6540	13310	13990
915	934	2,658	2,658	61,2	58,7	13390	13320	7369	8106	15280	15590
865	874	3,295	3,295	55,3	57,0	14710	15160	10190	9867	17900	18090
780	799	4,074	4,074	56,3	55,3	16610	16820	11070	11670	19960	20470
709	725	5,045	5,045	54,8	54,4	18360	18700	12950	13370	22470	22990
652	671	6,239	6,239	53,1	51,3	20430	20530	15340	16440	25550	26300
594	615	7,735	7,735	51,1	49,9	22480	22870	18110	19280	28870	29910
560	567	9,565	9,565	49,3	48,4	25540	25490	21930	22640	33660	34090
491	502	11,840	11,840	47,4	46,7	26890	27170	24740	25630	36540	37350
441	449	14,660	14,660	45,7	45,6	29060	29510	28360	28910	40610	41310
395	399	18,140	18,140	44,2	43,8	31360	31530	32280	32830	45010	45520
365	361	22,440	22,440	40,4	42,5	33330	34410	39150	37510	51410	50910
317	318	27,850	27,850	40,9	39,8	36280	35630	41950	42810	55460	55690
279	277	34,380	34,380	39,5	38,3	38340	37140	46530	46990	60290	59900
246	250	42,650	42,650	37,6	36,2	40280	39660	52270	54150	65990	67110
219	215	52,680	52,680	35,3	35,3	41890	41110	59070	58160	72420	71220
186	188	65,250	65,250	33,4	32,6	42060	41500	63740	64920	76370	77040
170	164	80,690	80,690	28,6	27,1	41200	37920	75670	74130	86160	83260
123	150	99,950	99,950	20,1	22,7	26420	36400	72220	86910	76900	94220

Příloha 4: Výsledky měření na rotačním reometru Bohlin Gemini II pro NB 425

Komplexní viskozita [Pa]		Frekvence [Hz]		Fázový úhel [°]		Viskózní modul [Pa]		Elastický modul [Pa]		Komplexní modul [Pa]	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
857	892	0,016	0,016	89,2	89,2	86	89	1	1	86	89
867	892	0,020	0,020	89,0	89,0	108	111	2	2	108	111
869	892	0,024	0,024	88,7	88,8	133	136	3	3	133	136
869	891	0,030	0,030	88,5	88,5	165	169	4	4	165	169
866	891	0,037	0,037	88,2	88,2	203	209	6	7	204	209
864	889	0,046	0,046	87,9	87,8	251	259	9	10	251	259
861	885	0,057	0,057	87,4	87,5	310	318	14	14	310	319
861	884	0,071	0,071	87,0	87,0	382	393	20	21	383	394
856	879	0,088	0,088	86,4	86,4	471	483	29	30	471	484
849	874	0,109	0,109	85,8	85,8	577	594	42	43	579	596
843	866	0,134	0,134	85,1	85,1	709	728	61	62	712	731
835	860	0,166	0,166	84,4	84,4	864	891	85	87	868	895
825	850	0,205	0,205	83,5	83,5	1057	1090	121	124	1064	1097
816	840	0,255	0,255	82,5	82,6	1294	1332	171	174	1305	1344
803	828	0,315	0,315	81,5	81,5	1572	1621	236	242	1590	1639
789	813	0,390	0,390	80,4	80,4	1905	1964	324	331	1932	1992
772	796	0,482	0,482	79,1	79,2	2297	2369	441	450	2339	2412
753	777	0,598	0,598	77,9	77,9	2770	2858	594	612	2832	2923
733	756	0,740	0,740	76,5	76,5	3313	3420	799	819	3408	3516
711	734	0,915	0,915	75,1	75,2	3949	4080	1053	1081	4087	4221
688	710	1,133	1,133	73,5	73,6	4697	4853	1388	1426	4898	5058
661	683	1,404	1,404	72,0	71,9	5540	5725	1802	1872	5825	6023
634	655	1,735	1,735	70,4	70,3	6507	6725	2318	2403	6908	7142
604	626	2,149	2,149	69,5	68,7	7636	7872	2857	3066	8153	8448
574	597	2,658	2,658	66,8	67,7	8811	9223	3774	3783	9585	9969
543	566	3,295	3,295	64,7	65,5	10170	10670	4797	4853	11240	11720
513	532	4,074	4,074	64,1	63,6	11820	12190	5752	6046	13140	13610
483	491	5,045	5,045	61,8	62,1	13490	13750	7250	7277	15320	15560
446	462	6,239	6,239	59,3	60,8	15030	15810	8925	8846	17480	18110
416	410	7,735	7,735	58,0	62,6	17130	17690	10710	9184	20200	19940
386	396	9,565	9,565	56,5	56,8	19340	19900	12780	13020	23180	23780
356	365	11,840	11,840	54,2	54,9	21450	22210	15490	15630	26450	27160
327	334	14,660	14,660	54,2	52,5	24460	24430	17640	18750	30150	30790
295	306	18,140	18,140	51,4	51,2	26250	27170	20980	21890	33600	34890
266	274	22,440	22,440	48,9	50,0	28320	29610	24670	24840	37560	38650
242	250	27,850	27,850	47,2	47,8	31030	32320	28780	29360	42320	43670
218	227	34,380	34,380	45,3	46,0	33410	35240	33030	34030	46980	48990
196	203	42,650	42,650	43,2	43,0	35950	37110	38290	39830	52520	54440
173	179	52,680	52,680	40,5	41,0	37240	38800	43660	44570	57380	59090
154	156	65,250	65,250	38,9	40,1	39660	41290	49130	49010	63140	64080
144	140	80,690	80,690	35,7	34,3	42580	39870	59350	58550	73040	70830
78	103	99,950	99,950	18,1	9,7	15210	10860	46580	63860	49000	64780