

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálového inženýrství

Ing. Petr Bohatý

**VLIV FÁZOVÉ STRUKTURY NA DEFORMAČNÍ A LOMOVÉ
CHOVÁNÍ POLYPROPYLENU**

**INFLUENCE OF THE PHASE STRUCTURE ON A DEFORMATION
AND FRACTURE BEHAVIOR OF THE POLYPROPYLENE**

ZKRÁCENÁ VERZE PH.D. THESIS

Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství
Školitel: Prof. RNDr. Bohumil Vlach, CSc.
Oponenti: Prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ing. Eva Nezbedová, CSc.
RNDr. Jan Kohout, CSc.

Datum obhajoby: 20. 5. 2003

KLÍČOVÁ SLOVA

Izotaktický polypropylen, β fáze, α fáze, fázová transformace, EWF, RTG, DSC, crack in situ

KEY WORDS

Isotactic polypropylene, β phase, α phase, phase transformation, EWF, RTG, DSC, crack in situ

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE

Ústav materiálového inženýrství FSI VUT v Brně

OBSAH

1 ÚVOD.....	5
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	5
3 CÍL PRÁCE	7
4 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ.....	8
4.1 MATERIÁL	8
4.1.1 Základní materiál (matrice)	8
4.1.2 Nukleovaný materiál	8
4.2 Zkušební tělesa.....	8
4.2.1 Vstříkovaná tělesa.....	8
4.2.2 Lisovaná tělesa.....	9
4.3 použité metodiky hodnocení	9
4.3.1 Měření houževnatosti	9
4.3.2 Zachycení fázové transformace.....	13
4.3.3 Strukturní hodnocení.....	14
5 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE	15
5.1 Nalezení vhodné zpracovatelské podmínky lisovaných těles	15
5.2 Stanovení houževnatosti	15
5.2.1 Vstříkované materiály	15
5.2.2 Lisované materiály.....	16
5.3 Zachycení fázové transformace.....	19
5.3.1 Rentgenová analýza	19
5.3.2 Rozdílová snímací kalorimetrie (DSC)	19
5.3.3 Mikrotvrdost.....	21
5.4 Crack in situ	23
6 ZÁVĚR.....	24
7 LITERATURA	25
8 SEZNAM AUTOROVÝCH PUBLIKACÍ	25
9 AUTOROVO CV	27
10 SUMMARY.....	28

1 ÚVOD

Používání polymerů v současnosti se neustále rozrůstá do všech možných odvětví z důvodu stále lepších vlastností a stále se zvyšujících nároků na nové materiály. Mezi ně patří např. nenáročnost při výrobě, menší ekonomické náklady, dobrá údržba a v neposlední řadě také stále se zlepšující technologie recyklace těchto materiálů. Mezi nejvíce používané materiály patří polyethylen (PE), polypropylen (PP), polyvinylchlorid (PVC), polystyren (PS) a polyethylentereftalát (PET). Velká pozornost se poslední roky soustřeďuje právě na polypropylen, neboť možnosti jeho využití jsou široké. Celosvětový výzkum i průmyslová praxe se zaměřila na možnosti zlepšení jeho mechanických vlastností, zejména houževnatosti. Jedním ze způsobů zvýšení houževnatosti je nukleace β fáze během procesu přípravy izotaktického polypropylenu (iPP). Přítomnost β fáze umožňuje zhouževnatění materiálu a tím posunutí použití tohoto materiálu do širších praktických aplikací. Tato fáze se v iPP nachází spíše sporadicky, ale použitím nukleačních činidel je dosaženo její přednostní tvorby. Chceme-li dosáhnout nejlepších mechanických vlastností, především maximální houževnatosti, je důležité zjistit optimální množství tohoto činidla, což je primárním cílem práce. Jisté je, že se na výsledných vlastnostech budou podílet i zpracovatelské procesy.

Dalším cílem práce je charakterizace procesů, které umožňují zvýšení houževnatosti izotaktického polypropylenu. β fáze má hexagonální mřížku a při mechanickém zatěžování dochází k její transformaci na α fázi, která má monoklinickou mřížku. Uvedený proces se nazývá transformační zhouževnatění, protože přeskládávání řetězců ve struktuře vede k oddálení růstu trhliny a následnému lomu. Takto popsané procesy jsou pouhým předpokladem, neboť doposud nebyl podán přesvědčivý důkaz o jejich existenci. Podání důkazů o fázové transformaci a o jejím vlivu na zhouževnatění je jedním z úkolů disertační práce.

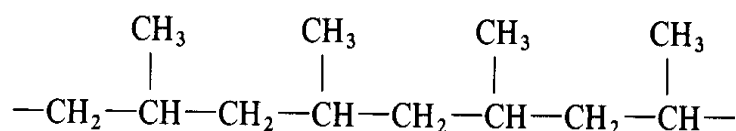
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Polymerní materiály jsou známé již dlouho, ale až současná doba umožnila jejich širší vývoj a použití díky novým metodám přípravy, novým technologiím při zpracování a především novým znalostem podpořeným novými zkušebními metodami a přístroji. Obrovský nárůst v používání polymerů v posledních letech je typický pro rozvoj nejen v průmyslu, ale i v odvětvích jako jsou elektrotechnika, elektronika, doprava, zemědělství, potravinářství, zdravotnictví, polygrafie a věci denní spotřeby [1]. To vše klade na polymery značné nároky co se týče mechanických vlastností, estetiky, nezávadnosti a recyklovatelnosti.

Propylen byl poprvé připraven Berthelotem polymerací již v roce 1869, ale vzniklá lepkavá sraženina neměla žádné uplatnění pro průmyslové aplikace [2]. Začátkem padesátých let objevil Karl Ziegler možnosti syntézy organokovových sloučenin na bázi hliníku a titanu, které přinutí látku k rychlé polymeraci při nízkém tlaku (u PE). Jeho práci dále rozšířil Giulio Natta pro PP, kterému se podařilo

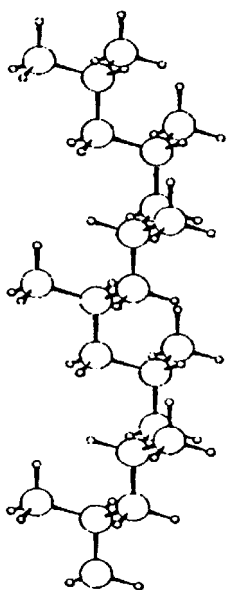
připravit semikrystalický PP, který našel ihned své průmyslové uplatnění [1, 2]. Polypropylen se používá např. v automobilovém průmyslu k výrobě nárazníků, palubních desek, dále se z něho vyrábí fólie, sáčky, trubky a mnoho dalších věcí, s kterými denně přicházíme do kontaktu.

Polypropylen se řadí do skupiny termoplastů, což znamená, že je to plast, který se při ohřátí vratně uvede do plastického a ochlazením zpět do tuhého stavu. Základním stavebním kamenem polypropylenu je monomerní jednotka, jejíž prostorové uspořádání je poměrně přesně určeno valenčními úhly atomů uhlíku. Propylenové jednotky jsou nesymetrické, takže se mohou do makromolekuly skládat různým způsobem. Podle toho jsou možné tři odlišné typy polypropylenu: izotaktický, syndiotaktický a ataktický. Takticita je tedy pořádek v posloupnosti (řazení) jednotek za sebou. U izotaktického typu jsou postranní methylové skupiny umístěny vždy na jedné straně hlavního polymerního řetězce (obr. 1).



Obr. 1. Chemická struktura izotaktického polypropylenu (převzato z [2]).

Podíváme-li se na uspořádání řetězců PP prostorovým pohledem, zjistíme, že makromolekula izotaktického polypropylenu má tvar šroubovice s ternární symetrií.



Obr. 2. Uspořádání polypropylenu do šroubovice s ternární symetrií (převzato z [3]).

To znamená, že jeden závit šroubovice je vytvořen vždy třemi monomerními jednotkami (obr. 2). Tato perioda identity řetězce je dlouhá 0,65 nm (methylové skupiny jsou pootočený o 120°). Existují čtyři možná uspořádání takovýchto šroubovic: pravotočivé a levotočivé, přičemž v každé z nich může methylová skupina směřovat šikmo vzhůru nebo dolů [3].

Tyto šroubovice se pak ukládají do krystalických oblastí. Schopnost vytvářet pravidelně poskládané molekulární útvary – krystality – těsně souvisí s pravidelností geometrické stavby polymerních řetězců. Řetězce musí být stereoregulární, aby mohly po ochlazení z taveniny zkrystalizovat. Krystalizace však není úplná a tzv. krystalické polymery jsou ve skutečnosti semikrystalické, neboť obsahují uspořádané krystalické oblasti a oblasti neuspořádané, amorfni. Právě tyto amorfni oblasti jsou rozhodujícím článkem materiálu pro posouzení houževnatostních charakteristik, ale vzhledem k tomu, že se obtížně měří (strukturně), tak se měří krystalické oblasti, které rozhodují o tuhosti materiálu. O podílu amorfni části spíše usuzujeme.

Polypropylen se dá mikroskopicky sledovat již na atomární úrovni. Pro nás je ovšem mnohem zajímavější sledování molekulární architektury, nadmolekulárního uspořádání zahrnujícího krystality a sférolity. Je zde tedy patrná hierarchie v uspořádání, přičemž nižší stupeň ovlivňuje vyšší.

Izotaktický polypropylen (iPP) je polymorfní a krystalizuje ve třech krystalografických modifikacích: α (monoklinické), β (hexagonální) a γ (orthorombické). Nejběžnější krystalickou fází je α fáze [4], jejíž teplota tavení se pohybuje okolo 180 – 220°C a je nejstabilnější (hustota je 936 kg/m³). Další fází, která je méně stabilní, je fáze β [5]. Její teplota tavení se pohybuje v rozmezí 165 – 176°C a má menší hustotu (921 kg/m³). Nejméně stabilní fází je γ fáze, jejíž hustota je 954 kg/m³ [6 - 8]. Obě nestabilní fáze (β, γ) přecházejí při teplotě iPP ve stabilní formu α [9].

Polypropylen se zpracovává vstřikováním a vyfukováním na menší a duté předměty, vytlačováním na trubky, desky, profily, výtlačným vyfukováním na fólie. Desky a bloky lze také lisovat z granulí.

Vstřikování je jedním z hlavních způsobů zpracování termoplastů. Umožňuje ekonomicky produkovat kvalitní a rozměrově dostatečně přesné výrobky. V jedné operaci se mění polymer ve formě prášku nebo granulátu ve zcela hotový výrobek. Vtoky a vtokové zbytky lze v případě termoplastů rozemlít a znovu přidat k materiálu pro vstřikování. Ztráty polymeru jsou tedy minimální. Vstřikovací cyklus je založen na vstříknutí taveniny polymeru do formy, která je při zpracování termoplastů chlazená.

Lisování je tváření polymerů při zvýšených teplotách a tlacích, přičemž žádaný tvar dává materiálu forma.

3 CÍL PRÁCE

Cílem této práce je komplexní hodnocení vztahu struktury a deformačního i lomového chování poměrně nového polymerního materiálu, jakým je izotaktický β - polypropylen (β -iPP). Pro stanovení těchto vlastností bylo použito různého množství β nukleačního činidla, což zpětně ovlivňuje mechanické vlastnosti, dále pak různé způsoby technologické přípravy materiálu a také místa odběru materiálu z formy. Tento nový materiál se hodnotil a porovnával se základním materiálem (matricí), který neobsahuje žádné nukleační činidlo. Nalezení principů zhouževnatění tohoto materiálu a popis toho, co se v něm děje, je provedeno nejen z pohledu „klasických rázových zkoušek“, ale také srovnáním výsledků s pozorováním nadmolekulární struktury iPP. Hodnotilo a porovnávalo se tedy na základě výsledků následujícími zkouškami a postupy:

- Klasické hodnocení lomové houževnatosti pomocí J-integrálu.
- Stanovení houževnatosti na tenkých vzorcích (Essential Work of Fracture).
- Strukturní analýzy pomocí DSC (rozdílová snímací kalorimetrie) a RTG (rentgenová analýza).

- Zachycení fázové transformace pomocí měření RTG, DSC a měřením mikrotvrdosti na nano – indentoru.
- Hodnocení nadmolekulární struktury pomocí světelné mikroskopie a její korelace se snímky lomových ploch provedených na SEM (rastrovací elektronový mikroskop), nalezení mikromechanismu porušování.

4 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

4.1 MATERIÁL

4.1.1 Základní materiál (matrice)

Základní matricí materiálu byl granulát izotaktického polypropylenu (iPP) značený jako Mosten 58.412, který byl dodán firmou Chemopetrol Litvínov.

4.1.2 Nukleovaný materiál

Jako β nukleační činidlo bylo použito činidla NJ Star NU – 100 dodané firmou Rika International (VB). Další surovinou byl parafínový olej. Z těchto surovin bylo připraveno 5 typů vzorků.

Rozsah množství β nukleačního činidla byl od 0 do 0,13 hmotnostního procenta.

V dalších testech jsme z důvodu srovnatelnosti velikosti sférolitů přidali do matrice 0,02 % hm. α nukleačního činidla a k tomu ještě přidali 0,01 %, 0,03 % a 0,05 % hm. β nukleačního činidla.

4.2 ZKUŠEBNÍ TĚLESA

4.2.1 Vstřikovaná tělesa

Vstřikováním byly získány hranoly o rozměrech 120 x 10 x 4 mm, které byly rozpůleny a označeny (L) blíže místu vtoku materiálu do formy a (P) dále od vtoku. Bylo takto připraveno 5 kusů L a 5 kusů P. Dále bylo připraveno 5 kusů hranolů rozměrů 60 x 10 x 4 mm ze střední části dlouhého hranolu. Tyto tři typy, připravené z pěti materiálů a při čtyřech různých technologických podmínkách, byly využity pro posouzení změny houževnatosti v závislosti na vzdálenosti od vtoku. Do takto připravených hranolů byl zhotoven vrub ostrou žiletkou do hloubky 2 mm. Pak se tělesa podrobila lomově mechanické zkoušce na Charpyho instrumentovaném kladivu. Standardní tahová tělesa se použila pro stanovení modulu pružnosti a meze kluzu.

Pro posouzení vlivu technologických podmínek byla kromě základní rychlosti vstřiku 200 mm/s (40 % maximální rychlosti vstřiku) volena ještě rychlost 400 mm/s (80 % max. rychlosti) a dvě teploty formy, 60°C a 85°C. Pro každou podmínku bylo připraveno 60 sad zkušebních těles, tj. 120 standardních tahových těles a 120 hranolů pro hodnocení houževnatosti od každého materiálu.

4.2.2 Lisovaná tělesa

Před lisováním byla nejprve vytlačena z granulátu struna na laboratorním extrudéru firmy Brabender s oddělenou hlavou, která byla motána jako klubko tvaru „puku“ (rozměry cca průměr 130 mm, tloušťka 13 mm). Poté následovalo lisování desek. Desky byly připraveny dvojnásobným způsobem: pomalým ochlazováním (130 x 130 x 1, 4, 6, 8, 10, 12 mm) a rychlým ochlazováním (130 x 130 x 1 a 4 mm). Zkušební tělesa připravená z lisovaných desek byla podrobena tahovým a ohybovým zkouškám.

Z desek tloušťky 1 mm byly vyfrézovány pásy šířky 30 mm a byly opatřeny oboustrannými vruby (těleso typu DDEN-T) tak, aby ligament (zbývající materiál mezi nařiznutími) dosahoval hodnot od 3 do 10 mm. Takto připravená tělesa byla podrobena za normálních teplot tahové zkoušce při rychlosti 10 mm/min.

4.3 POUŽITÉ METODIKY HODNOCENÍ

4.3.1 Měření houževnatosti

Pro hodnocení houževnatosti na izotaktickém polypropylenu jsme použili jednak klasické metody a jednak nověji používanou metodu pro hodnocení houževnatosti na houževnatých polymerních materiálech.

Z klasických metod jsme použili přístup z lineární lomové mechaniky (LELM), jakým je faktor intenzity napětí K . Získané hodnoty však nevyhovovaly podmínkám platnosti tohoto faktoru a hodnoty K tedy nebyly platné. Z tohoto důvodu se přešlo na hodnocení houževnatosti přístupem z elasticko-plastické lomové mechaniky (EPLM) pomocí J -integrálu [10] dle následujícího vztahu (1)

$$J_{Qd}^{ST} = \eta_{el} \frac{A_{el}}{B(W-a)} + \eta_{pl} \frac{A_{pl}}{B(W-a)} \frac{W - a_{eff}}{W - a} \quad (1)$$

kde A_{el} je elastická část celkové energie, A_{pl} je plastická část celkové energie, a_{eff} je celková délka trhliny v okamžiku vzniku nestabilního lomu (tedy počáteční délka trhliny a plus zplastizovaná zóna před čelem trhliny SZW), W je šířka tělesa, B je tloušťka tělesa, η_{el} je funkcí geometrie zkušební tělesa a materiálových charakteristik a vypočítá se dle vztahu (2)

$$\eta_{el} = \frac{2F_{GY}s^2(W-a)}{f_{GY}EBW^3} f^2(a/W)(1-\mu^2) \quad (2)$$

kde F_{GY} je síla na mezi kluzu, μ je Poissonův poměr, s je vzdálenost podpěr, η_{pl} je funkcí geometrie zkušební tělesa a vypočítá se dle vztahu (3)

$$\eta_{pl} = 2 - \frac{(1-a/W)(0,892 - 4,476a/W)}{1,125 + 0,892a/W - 2,238(a/W)^2} \quad (3)$$

Dalším krokem ve výpočtech je znovu ověření platnosti geometrických podmínek podle následujících vztahů (4) a (5)

$$B; a; (W - a) \geq \varepsilon \frac{J_{Id}}{\sigma_d} \quad (4)$$

$$\varepsilon = 256 J_{Id}^{-0,96} \quad (5)$$

kde σ_d je dynamická mez kluzu a vypočítá se dle vztahu (6)

$$\sigma_d = \frac{3F_{GY}S}{2BW^2} \quad (6)$$

Dalším postupem k charakterizaci materiálu posloužilo stanovení houževnatosti pomocí měření crack in situ (obdoba R–křivek). R–křivky jsou závislosti, kde se na svislou osu vynáší jednak odpor materiálu proti šíření trhliny a jednak veličina související s vnějším zatížením (tou je např. velikost rychlosti uvolňování elastické energie, nebo hnací síla trhliny, nebo relativní energie porušení na jednotku plochy při ohybu) a na vodorovnou osu vynášíme délku trhliny. V případě, že během zkoušky dochází k iniciaci a růstu tvárné trhliny (tedy stabilnímu růstu trhliny), pak lze získat závislost J na přírůstcích trhliny Δa , tedy průběh J – R křivky.

Proto aby hodnota lomové houževnatosti J byla materiálovou charakteristikou, neměla by záviset na rozměrech zkušebního tělesa. Metodou *crack in situ* se zjišťovalo, od které tloušťky je hodnota J -integrálu na tloušťce nezávislá. Snahou bylo také zachytit, jakým způsobem se materiály při namáhání porušují, rosteli trhlina skrze sférolity (transferoliticky) a nebo po jejich hranicích (intersferoliticky).

Pro tato měření se nepatrně změnil vztahy pro výpočet J -integrálu takto:

$$J_d = \eta_{el} \frac{A_{el}}{B(W - a)} + \eta_{pl} \frac{A_{pl}}{B(W - a)} \left\{ 1 - \frac{(0,75\eta_{el} - 1)\Delta a}{(W - a)} \right\} \quad (7)$$

kde A_{el} je elastická práce, která se vypočítá dle následujícího vztahu (8)

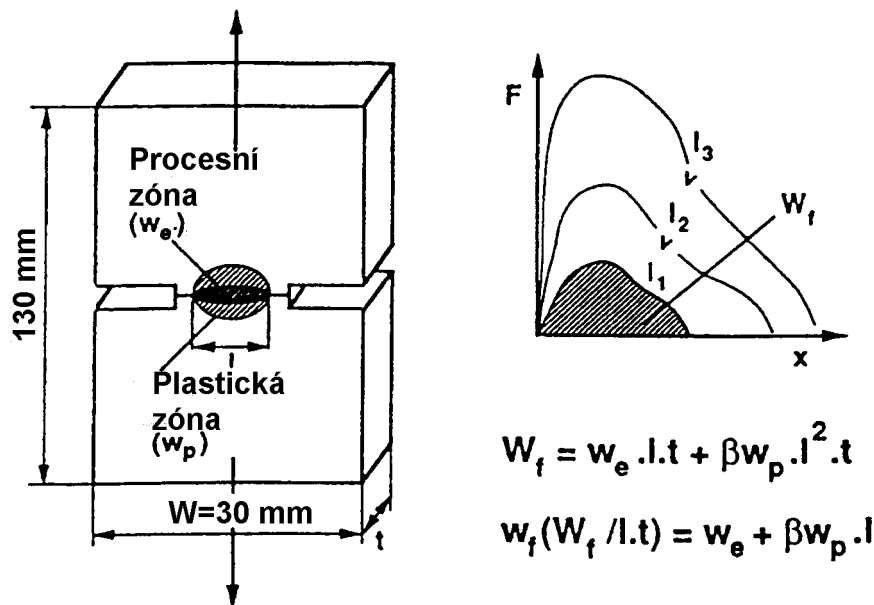
$$A_{el} = \frac{F_{max}^2 d_{GY}}{2F_{GY}} \quad (8)$$

kde F_{max} je maximální síla, F_{GY} je síla na mezi kluzu a d_{GY} je prodloužení na mezi kluzu. Plastická práce A_{pl} se vypočítá tak, že se od celkové práce A odečte elastická práce A_{el} . Další konstanty nutné pro výpočet J -integrálu jsou uvedeny ve vztazích (9) a (10)

$$\eta_{el} = 0,5 + 5,5(a/W) - 5(a/W)^2 \quad (9)$$

$$\eta_{pl} = 2 - \frac{(1 - a/W)(0,892 - 4,476a/W)}{1,125 + 0,892a/W - 2,238(a/W)^2} \quad (10)$$

Další způsobem stanovení houževnatosti byla metoda *Essential Work of Fracture (EWF)*. *EWF* (český překlad hlavní lomová práce) se používá ke stanovení lomové houževnatosti především materiálů houževnatých při podmínkách rovinné napjatosti za převažujících podmínek tvorby velké plastické zóny. Tento postup byl odvozen původně Brobergem a dále rozpracován Cotterellem a Maiem na univerzitě v Sydney v 70-tých letech minulého století. Od té doby se tato metoda neustále ověřuje, aby mohla být použita jako nástroj k hodnocení všech typů houževnatých materiálů (kovy, polymery, tenké fólie a vláknové kompozity). V podstatě je tato teorie založena na myšlence, že pokud podrobíme těleso s vrubem tahové zkoušce, je celková práce (W_f) do lomu rozdělena do dvou odlišných zón. Jedna se nazývá vnitřní (procesní) zóna a druhá vnější (plastická) zóna (obr. 3).



Obr. 3. Zkušební vzorek pro EWF, diagram průběhu zkoušky a výpočtové rovnice (upraveno z [19]).

Původně byla tato metoda vyvíjena pro předpovídání specifické práce do lomu houževnatých kovů, která je základním (hlavním) lomovým parametrem objevujícím se ve vnitřní procesní zóně. Tato práce (energie) se nazývá specifická EWF, označuje se w_e , je materiálovou charakteristikou pro malé tloušťky a je geometricky nezávislá. Práce disipovaná (rozptýlená) ve vnější deformované zóně je neesenciální, označuje se w_p , souvisí s plastickou deformací tělesa a je geometricky závislá [11-13].

Dřívější práce dokazovaly teoreticky i experimentálně potvrdily, že specifická práce do lomu w_e je ekvivalentem kritické hodnoty J -integrálu pro tvárný lom polymerů [14]. Později tyto výsledky potvrdily i další práce [15-19].

Tato metoda má své nesporné výhody při porovnání se stanovením J -integrálu. Při výpočtu J -integrálu je nutné pro stanovení kritické hodnoty J_{IC} , resp. závislosti J na poskoku trhliny, měřit poměrně náročně délku trhliny a její poskok. Tento postup se u *EFW* nepoužívá.

Proto, aby *EFW* byla platným experimentálním přístupem k charakterizování lomové houževnatosti materiálů, měla by být měřená veličina w_e nezávislá na typu zkušební tělesa [12-15].

Použitelnost metody *EFW* závisí na těchto následujících podmínkách:

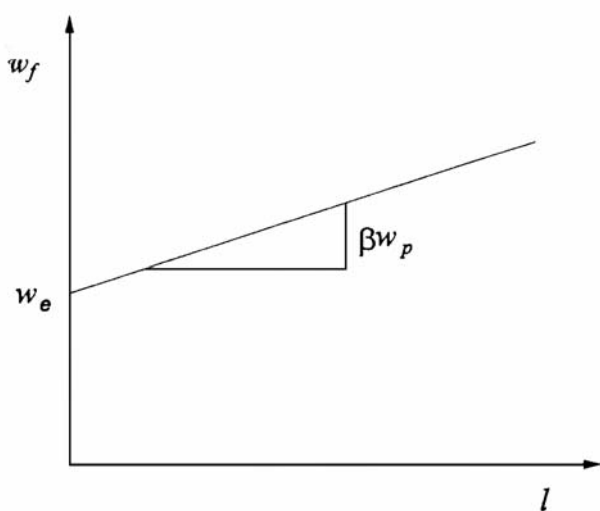
- Ligament by měl umožnit přednostní plastickou deformaci před iniciací lomu.
- Hlavní lomová práce W_e uvnitř vnitřní lomové procesní zóny je úměrná délce ligamentu l .
- Plastická práce W_p ve vnější procesní zóně by měla být úměrná druhé mocnině délky ligamentu l^2 bez ohledu na tvar plastické zóny.

Pro celkovou práci do lomu potom platí vztah (11)

$$W_f = W_e + W_p \quad (11)$$

Práce W_e (označuje se jako esenciální práce do lomu) je parametr celkového odporu vůči lomu a v podstatě povrchová energie (souvisí s tvorbou nových lomových povrchů). Je úměrná délce ligamentu l . Plastická práce W_p je velikost energie, která se týká vzniku mikrodutin a smykových pásů a je úměrná l^2 . Celková práce se dá tedy přepsat do tvaru následujícího vztahu (12)

$$W_f = w_e t l + \beta w_p t l^2 \quad (12)$$



Obr. 4. Vykreslení přímkové závislosti w_f na l (upraveno z [13]).

kde w_e a w_p jsou specifická práce do lomu a specifická plastická práce, t je tloušťka vzorku a β je tvarový faktor plastické zóny.

Specifická celková práce do lomu w_f se vypočítá dle vztahu (13)

$$w_f = \left(\frac{W_f}{t l}\right) = w_e + \beta w_p l \quad (13)$$

Protože w_e je materiálová charakteristika, w_p a β jsou nezávislé na délce ligamentu l , pak z proložení přímky závislosti w_f na l získáme hodnotu w_e

(obr. 4). Směrnice této přímky nám dá hodnotu βw_p [34 - 39].

Abychom zachovali platnou podmínku rovinné napjatosti w_e , musí délka ligamentu splňovat následující podmínku (14)

$$(3 \div 5)t \leq l \leq \min\left(\frac{W}{3} \text{ nebo } 2r_p\right) \quad (14)$$

kde t je tloušťka vzorku a $2r_p$ je velikost plastické zóny.

4.3.2 Zachycení fázové transformace

Rentgenová analýza

Fázovou strukturu, popř. fázové transformace, lze zjistit pomocí rentgenové analýzy. K hlavním přednostem rentgenové difrakční fázové analýzy patří její nedestruktivní charakter, „spotřeba“ minimálního množství materiálu na přípravu vzorků a rozlišitelnost polymorfních modifikací téže látky. Za nedostatek lze považovat omezení metody pouze na krystalické fáze a dále pak velikost zkoušeného vzorku (jsme omezeni měřícím prostorem). Principem difrakční fázové analýzy je porovnání difrakčních spekter zkoumané látky s etalonovými (standardními) diagramy, které jsou dnes již uloženy v databázích.

Je-li chemické složení zkoumané látky předem známé, spočívá kvalitativní analýza v porovnání experimentálně zjištěného difrakčního spektra s poměrně omezeným počtem diagramů možných fází. Pokud některé linie experimentálního spektra přebývají, jedná se s největší pravděpodobností o vícefázový systém. Pak je třeba nejprve hledat shodu při různých kombinacích intenzivních linií a identifikovat podstatnou složku [20].

Skládá-li se materiál z více fází, naměříme souhrn píků pro všechny fáze na jednom rentgenogramu. Rentgenové analýzy se používá jako přímé metody k určení strukturních změn v materiálu, v našem případě k zachycení fázové transformace.

Vychází se z výpočtu faktoru k , který je určen jako podíl velikosti píků α a β fáze dle následujícího vzorce (15)

$$k = \frac{H\beta_1}{H\beta_1 + (H\alpha_1 + H\alpha_2 + H\alpha_3)} \quad (15)$$

kde $H\beta$ a $H\alpha$ jsou velikosti jednotlivých charakteristických píků.

Rozdílová snímací kalorimetrie (DSC)

Základní sledovanou veličinou u těchto kalorimetrických měření je měrná tepelná kapacita C , což je teplo Q absorbované systémem při vzrůstu teploty o 1 K (vztah 16):

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (16)$$

V cele DSC má referenční i měrné místo vlastní zdroj tepla. Přístroj má dva regulační obvody – první pro kontrolu průměrné teploty cely zajišťuje její požadovanou teplotu jako celku (do vzorku i reference se dodává stejné množství tepla), druhý regulační obvod snímá teploty v obou měrných místech a dodává energii do měřeného či referenčního vzorku, aby korigoval rozdíl mezi teplotami. Následný signál odpovídající rozdílu dodaných tepelných energií po integraci je pak přímo úměrný tepelné energii uvolněné či pohlcené při sledovaném ději – přechodu.

DSC křivky jsou závislosti rozdílů v příkonech tepelné energie do měřeného a do referenčního vzorku v čase, takže plocha křivky odpovídá energii studované přeměny.

Měření mikrotvrdomosti

Obecně lze říci, že použití zkoušky stanovení tvrdosti je rychlou možností, jak určit změny mechanických vlastností (na povrchu), které jsou způsobeny modifikací zpracovatelských a chemických podmínek, tepelného zpracování, mikrostrukturou a stárnutím. Tento princip může být použit i pro určení nevratné deformace, formování nových povrchů atd. Mikrotvrdomost resp. nano-tvrdomost umožňuje detekovat polymorfni změny v materiálu. Tento přístup otevírá možnosti charakterizace iPP vzorků obsahujících směs α a β fáze. Umožňuje hlubší pohled na deformační stav a korelaci s DSC a RTG metodou. Měření nano-tvrdomosti bylo provedeno jednak přímo v plastické zóně a jednak v materiálu mimo tuto zónu.

Z literatury je známo, že α fáze je tvrdší než β fáze. Z tohoto předpokladu jsme vycházeli při měřeních a identifikaci fázové změny.

4.3.3 Strukturní hodnocení

Polymerní látky můžeme sledovat pouhým okem, světelným mikroskopem a elektronovým mikroskopem. Pouhým okem se dá dobře zhodnotit tvorba plastické zóny, popřípadě popsat, jak se trhlinka při zatěžování šířila. To ovšem pro naše hodnocení a měření není dostatečné. Potřebujeme totiž znát délku naříznutí žiletkou, dále pak jak velká je plastická zóna, jak přesně vypadá lomová plocha, co se na ní nachází a hlavně jak vypadá nadmolekulární struktura daného polymeru, tedy sférolitická struktura. Sférolitickou strukturu je ale možno pozorovat pouze v polarizovaném světle. Izotaktický polypropylen (iPP) ukládá své řetězce do lamelárních útvarů, které se paprskovitě rozbíhají směrem od středu. Lamely se následně skládají do vyšších strukturních útvarů, sférolitů. Ty je pak možné pozorovat v polarizovaném světle. Obě fáze (α a β) tvoří odlišné typy sférolitů. Sférolit má obecně uvnitř tvar maltézského kříže. Tento kříž je dobře patrný a zřetelný u α sférolitů, přičemž se střídá světlé rameno s tmavým. β sférolit má jiné

uspořádání, které je patrné z pozorování směsi fází. β fáze se v nenukleovaném materiálu vyskytuje spíše sporadicky. Proto při pozorování směsi α a β fáze je rozdílnost obou sférolitů dobře patrná. β sférolity mají jiný index lomu a v polarizovaném světle jakoby „září“.

5 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE

Předložená disertační práce se zabývá studiem vlivu technologických podmínek na mechanické vlastnosti a strukturu izotaktického polypropylenu (iPP) s α a β fází. Výsledky lze shrnout do následujících formulací.

5.1 NALEZENÍ VHODNÉ ZPRACOVATELSKÉ PODMÍNKY LISOVANÝCH TĚLES

Bylo vyzkoušeno 30 postupů zpracování iPP lisováním s cílem dosáhnout homogenní struktury bez předem vnesených defektů v podobě děr mezi sférolity. Ukázalo se, že jako polotovar je nejlepší použít teplý puk a vložit ho do předeřátého lisu (teplota v rozmezí 220 – 230°C). K dosažení optimální struktury iPP je nejvhodnější buď použít rychlosti chlazení 2°C/min a nebo zvýšit hodnoty tlaku na lisu při zachování pomalého chlazení (zhruba 20 hodin). Obě metody vedou k homogenním výliskům s jemnou sférolitickou strukturou.

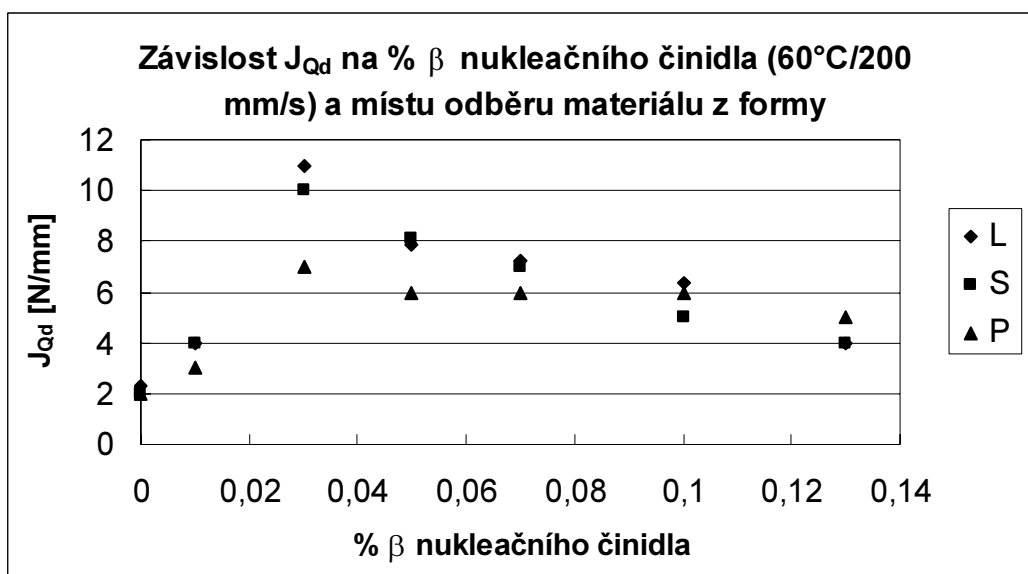
5.2 STANOVENÍ HOUŽEVNATOSTI

Zabývali jsme se nenukleovaným a nukleovanými materiály připravenými různými technologickými podmínkami a nalezením optimální koncentrace nukleačního činidla z hlediska houževnatosti.

5.2.1 Vstřikované materiály

Byly vyzkoušeny čtyři technologické podmínky zpracování iPP. Vstřikovaná struktura je jemnozrnější a homogennější než lisovaná. Nelze ji ovšem studovat pomocí světelného mikroskopu, protože nadmolekulární struktura je příliš malá.

- Byl nalezen zřetelný rozdíl mezi nenukleovaným materiálem a materiály obsahujícími β nukleační činidlo. Neplatilo však, že s rostoucím procentem nukleačního činidla je materiál houževnatější [21].
- Na houževnatost materiálu má vliv jednak způsob technologické přípravy (optimální podmínkou se ukázala teplota formy 60°C a rychlost vstřiku 200 mm/s) a jednak množství β nukleačního činidla (optimum při 0,03 %).



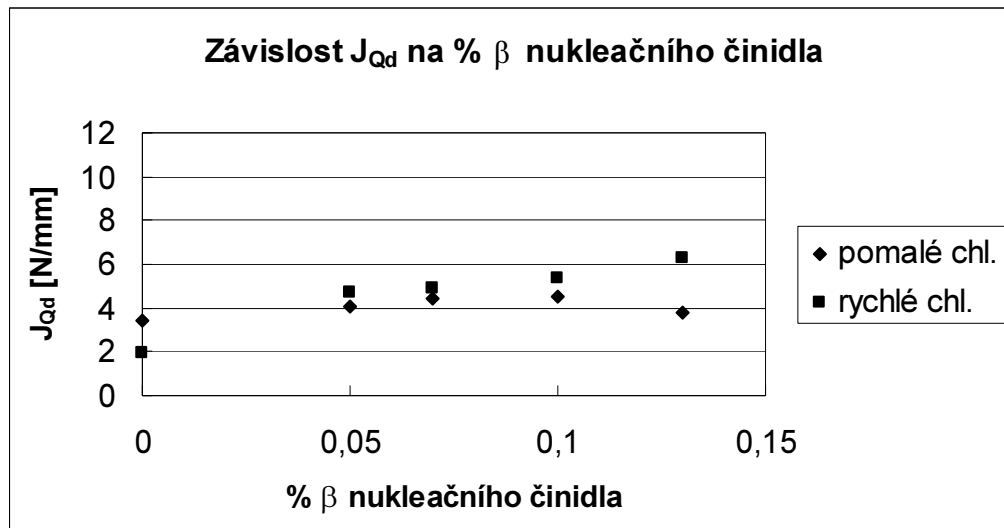
Obr. 5. Závislost lomového parametru J_{Qd} na procentu β nukleačního činidla pro technologickou podmínku $60^\circ\text{C}/200\text{ mm/s}$.

5.2.2 Lisované materiály

Lisování umožňuje sledovat změny stavu napjatostně - deformačního (různé tloušťky) na zkušebních objektech nezatížených orientací vnesenou technologií vstřikování. Nastavení např. různých režimů chlazení umožňuje sledovat strukturní změny způsobené různou rychlostí krystalizace. Závěry, např. ze sledování kinetiky krystalizace lze přenést i na vstřikovaná tělesa, uvažujeme-li nastavení optimální rychlosti vstřiku.

Technologie přípravy zkušebních těles lisováním je z hlediska studia deformačních mechanismů daleko vhodnější než technologie vstřikování. Stanovení lomově - mechanických charakteristik přineslo řadu zajímavých zjištění, která do jisté míry byla odrazem změn struktury v důsledku různého gradientu teplot během chlazení materiálu ve formě resp. v důsledku změny koncentrace nukleačního činidla.

- Materiál získaný pomalým, resp. rychlým chlazením vykazuje výrazný rozdíl v základních mechanických vlastnostech, lomových charakteristikách a i ve strukturním hodnocení.
- Pomalu chlazená tělesa měla výraznější změny modulu pružnosti a meze kluzu v závislosti na % β nukleačního činidla.
- Závislost lomové charakteristiky J_{Qd} na % β pro rychle chlazená tělesa má stoupající trend i při vyšším % β nukleačního činidla, u pomalu chlazených těles dochází k poklesu J_{Qd} zhruba od koncentrace 0,1 %.
- Vliv zpracování na změny ve struktuře dokazují i posuny teplot u hodnocení DSC, u rychlého chlazení směrem k vyšším teplotám.



Obr. 6. Závislost lomové charakteristiky J_{Qd} na % β nukleačního činidla a způsobu chlazení.

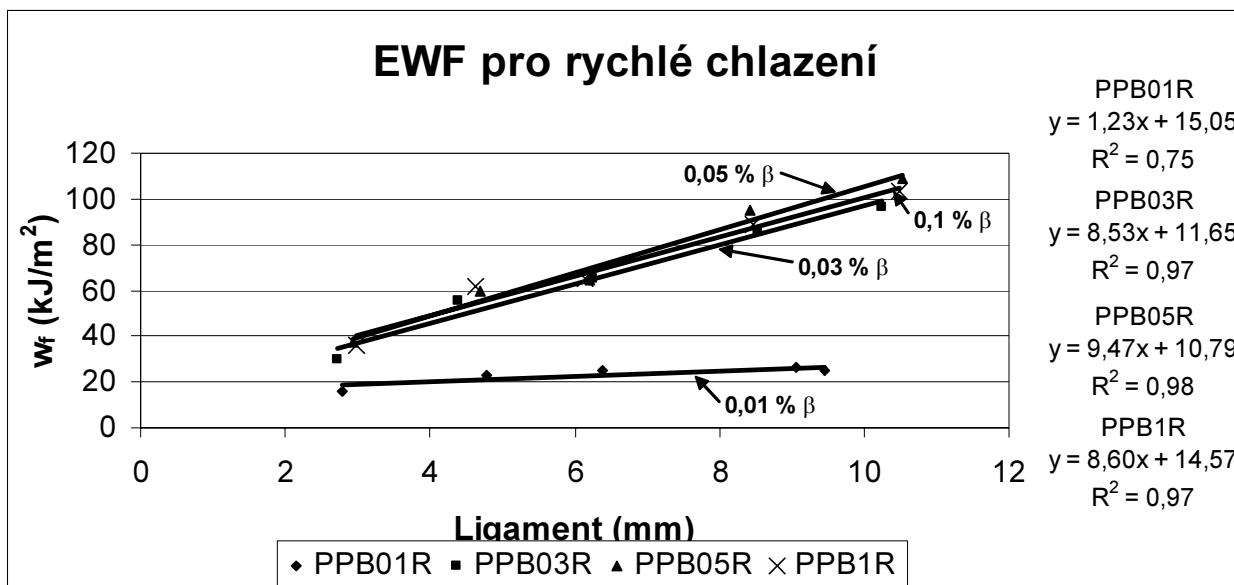
Vliv teploty na deformační a lomové chování

- Hodnoty modulu pružnosti s rostoucí teplotou zkoušky u všech sledovaných strukturních stavů klesají a materiál se stává houževnatější.
- Mez kluzu vykazuje obdobný trend jako modul pružnosti - s rostoucí teplotou zkoušky klesá.
- Hodnota J-integrálu pro matricový materiál je v intervalu teplot (-30 +50°C) na teplotě prakticky nezávislá. Pro koncentrace 0,05 a 0,07 % β hodnota J_{Qd} roste v závislosti na teplotě, což je v souladu s poklesem modulu pružnosti a meze kluzu. Nejrychlejší nárůst hodnoty J_{Qd} s teplotou je pro koncentraci 0,13 % β nukleačního činidla.

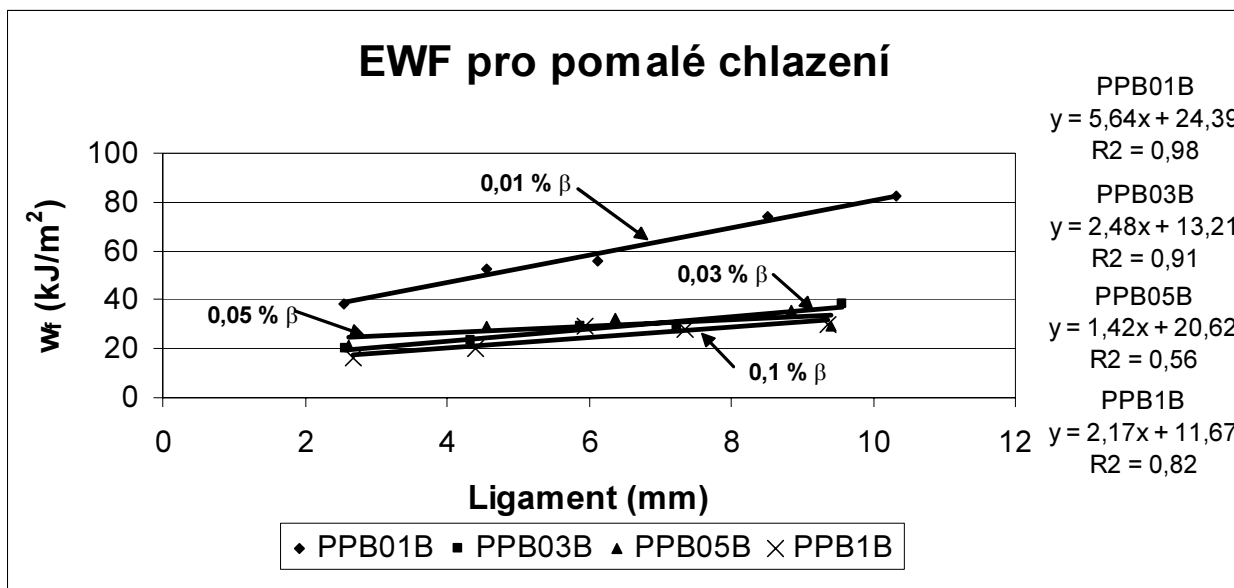
Essential Work of Fracture (EWF)

Další metodou stanovení houževnatosti při podmínkách rovinné napjatosti (velmi tenká tělesa) za převažujících podmínek tvorby velké plastické zóny je EWF. Touto metodou lze tedy zkoumat pouze houževnaté materiály.

- Pro rychle chlazené vzorky platí, že s rostoucím obsahem β nukleačního činidla se plastická část specifické energie do lomu zvyšuje, její elastická část zůstává přibližně stejná. Nejlepších hodnot houževnatosti dosáhla koncentrace 0,05 %.
- Při pomalém chlazení nastává opačný trend. Nejlepší byla koncentrace 0,01 % β nukleačního činidla.
- Zkušební tělesa obsahující pouze α nukleační činidlo se chovala velice křehce, tudíž nešlo ke stanovení houževnatosti použít metodu EWF.



Obr. 7. Závislost specifické celkové energie do lomu na délce ligamentu pro materiály obsahující β nukleační činidlo a připravené rychlým chlazením (rovnice vpravo mají sestupnou tendenci, tedy nahoře je materiál s 0,01% β nukl. činidla, pod ním materiál s 0,03% atd.).



Obr. 8. Závislost specifické celkové energie do lomu na délce ligamentu pro materiály obsahující β nukleační činidlo a připravené pomalým chlazením (rovnice vpravo mají sestupnou tendenci, tedy nahoře je materiál s 0,01% β nukl. činidla, pod ním materiál s 0,03% atd.).

5.3 ZACHYCENÍ FÁZOVÉ TRANSFORMACE

Jedním z mechanismů zhouževnatění je fázová transformace, v našem případě transformace z β fáze na α fázi. Při této transformaci je bržděn růst trhliny. Z předchozích výsledků plyne, že neplatí vztah čím více nukleačního činidla, tím vyšší houževnatost. Proto bylo nutné kvantifikovat obsah β fáze ve vztahu k nukleačnímu činidlu a rozsahu deformace.

5.3.1 Rentgenová analýza

Je to nejprůkaznější metoda zachycení fázové transformace. Snímání se soustřeďovalo na plastickou zónu a nedeformovanou část vzorku.

Tabulka 1. *Výsledky hodnocení vzorků RTG analýzou, PPB01 B znamená PP nukleovaný 0,01 % β nukl. činidla a B znamená pomalu chlazený, R rychle chlazený. Hodnoty se vztahují k rovnici 15.*

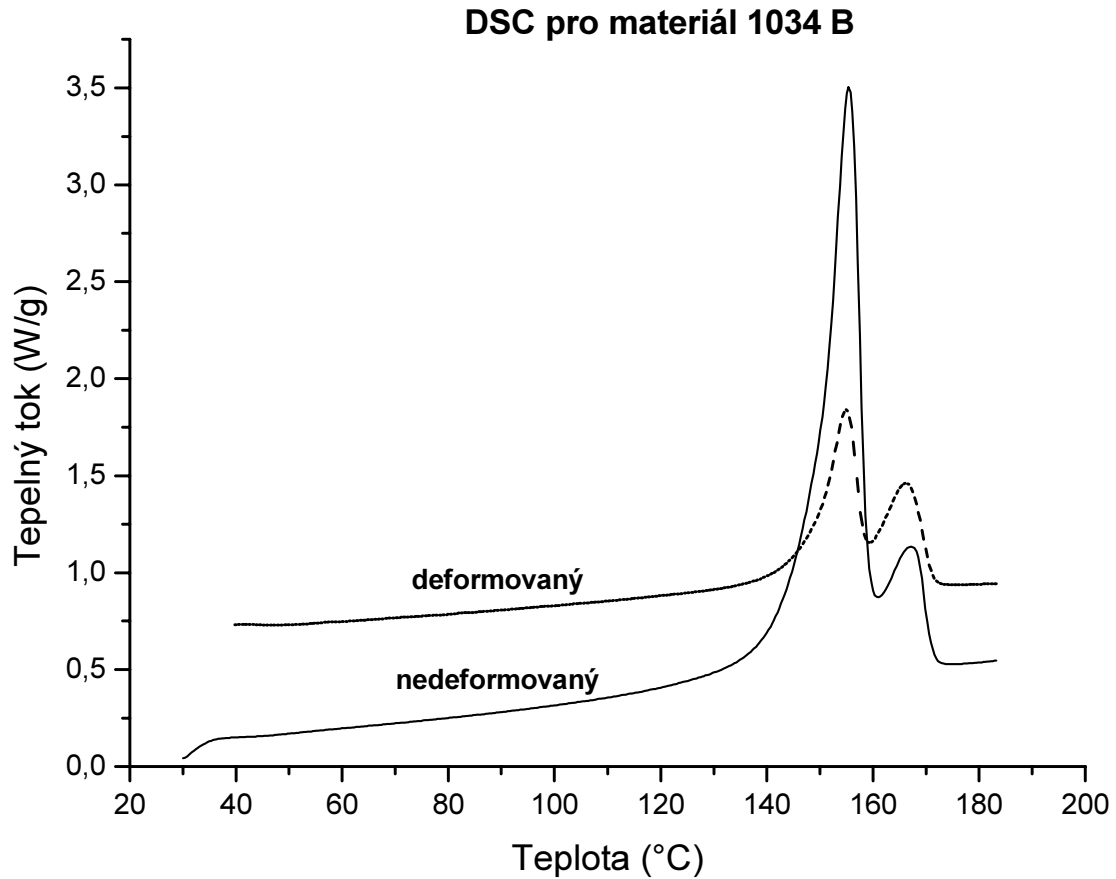
Vzorek	PPB01 B	PPB03 B	PPB05 B	PPB1 B	PPB01 R	PPB03 R	PPB05 R	PPB1 R
Nedefor movaný	0,9001	0,7853	0,7562	0,7836	0,0346	0,8106	0,9648	0,8296
Deform ovaný	-----	0,7856	0,602	-----	0,0131	0,7577	0,9417	0,8499

- Nejvyšší hodnota k faktoru pomalu chlazených vzorků (největší podíl β fáze) je v materiálu s nejmenším množstvím β nukleačního činidla pro nedeformovanou část zkušební vzorku (potvrzuje výsledky EWF), v plastické zóně dochází k mírnému poklesu obsahu β fáze, nejpatrnější je to u vzorku s 0,05 % β nukleačního činidla, u materiálu s obsahem 0,1 % β nukleačního činidla se nedala změřit deformovaná zóna, protože se nevytvářela.
- Nejvyšší obsah β fáze je pro rychle chlazené vzorky obsahující 0,05 % β nukleačního činidla, v deformované zóně byla pro všechny vzorky naměřena redukce β fáze, výjimkou je vzorek s 0,1 % β nukleačního činidla, kde se obsah nepatrně zvyšuje (opět koreluje s EWF).

5.3.2 Rozdílová snímací kalorimetrie (DSC)

Měření se soustřeďovala na odříznutou plastickou zónu a na nedeformovanou část vzorku. Odebrání plastické zóny je vhodnější než u RTG, kde paprsek může zasahovat i nedeformovanou část vzorku.

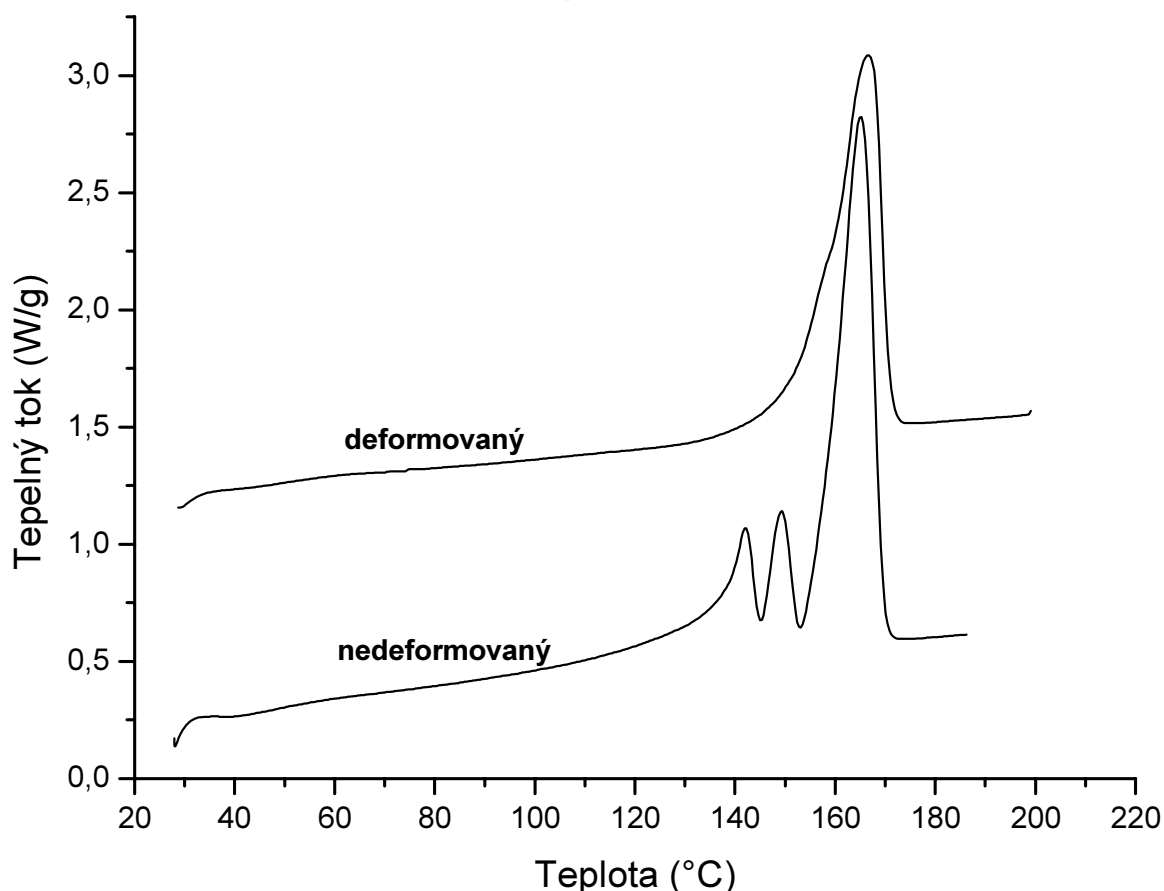
- V nedeformované části pomalu chlazených vzorků byla zjištěna existence dvou píků, dominantnější je pík typický pro β fázi; při srovnání deformované s nedeformovanou částí je vidět ztelná redukce β píku a dokonce i zvětšení α píku.



Obr. 9. Ukázka výsledku DSC analýzy pro materiál pomalu chlazený s 0,05% β nukleačního činidla.

- V nedeformované části rychle chlazených vzorků byla nalezena existence dvou píků β fáze (β_1 a β_2) a výraznější α pík; deformovaná část obsahuje pouze α pík a dochází tedy k fázové transformaci.

DSC pro materiál 1034 R



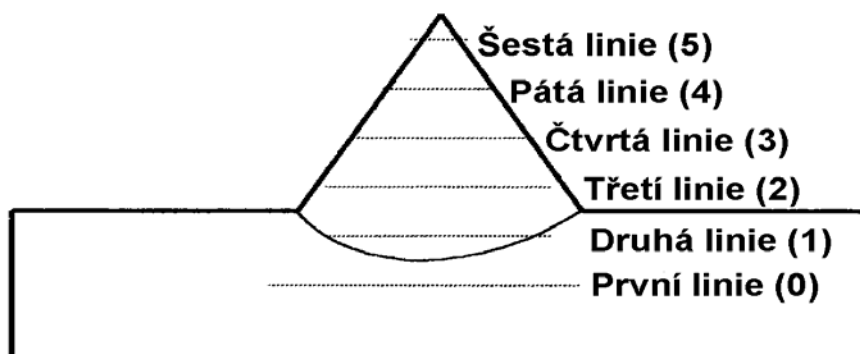
Obr. 10. Ukázka výsledku DSC analýzy pro materiál rychle chlazený s 0,05% β nukleačního činidla.

- Vyhotovením testů na materiálech s α nukleačním činidlem (0,02 %), ke kterému jsme postupně přidávali různá procenta β nukleačního činidla, byly získány grafy pouze s α fází, deformovaná oblast se nevytvářela, protože materiál se při zkoušce choval křehce. Lze tedy konstatovat, že α nukleační činidlo je mnohem agresivnější než β nukleační činidlo a dochází pouze k vylučování a tvorbě α fáze.

5.3.3 Mikrotvrdotost

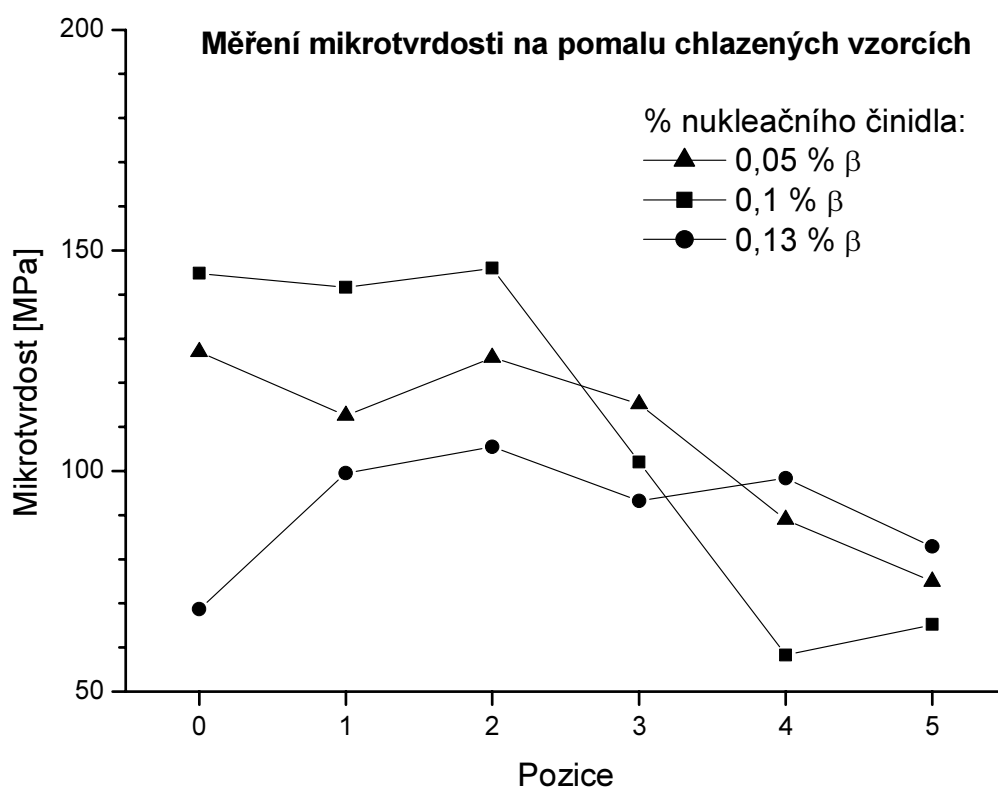
Měření mikrotvrdotosti byla prováděna v přetvořené plastické zóně a v nedeformované části vzorku. Je známo, že β fáze je měkčí než α fáze a nano-indentor je vhodný pro měření z důvodu neporušení vzorků.

Na následujícím obrázku 11 je zachyceno EWF těleso a postup měření liniemi skrze toto těleso.



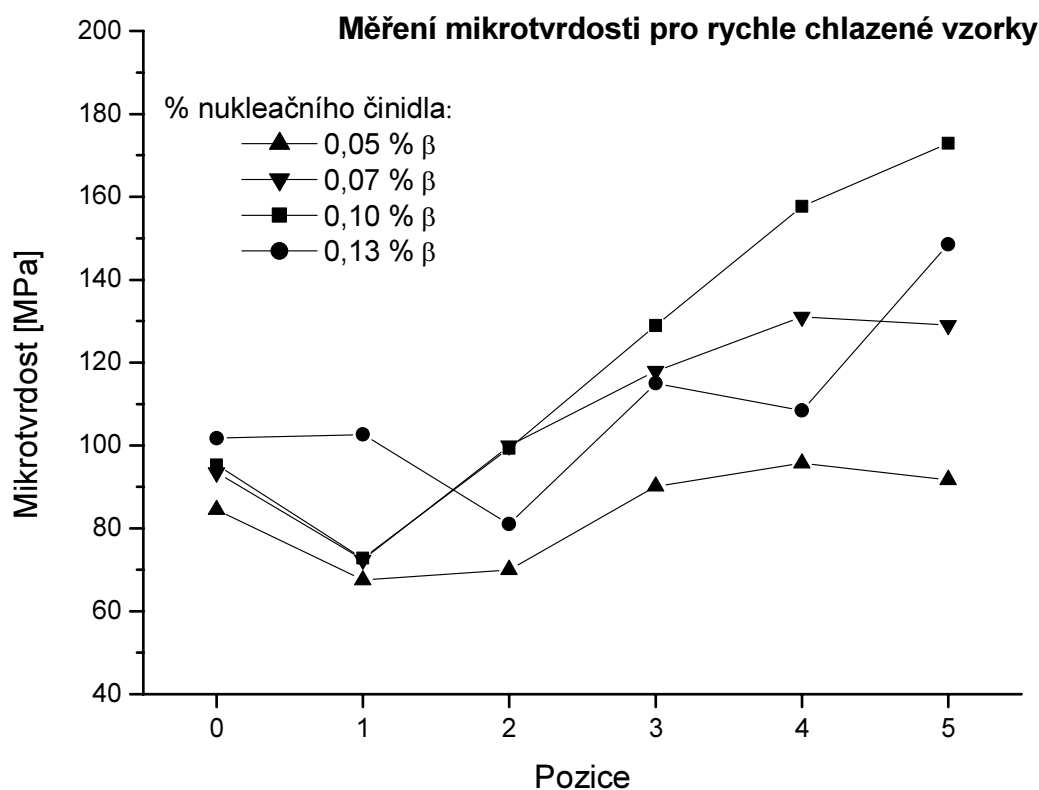
Obr. 11. Průběh měření a místa vpichů nano-indentorem na EWF tělese.

- Měření mikrotvrdomosti u pomalu chlazených vzorků nevykazuje nárůst tvrdosti v plastické zóně, jak by se dalo předpokládat, ale naopak pokles, což ukazuje, že nedošlo k úplné transformaci jedné fáze na druhou (je zde i nadále směs obou struktur). Tyto výsledky potvrdily i měření z RTG a DSC.



Obr. 12. Měření mikrotvrdomosti v závislosti na pozici vpichů nano-indentorem u pomalu chlazených vzorků.

- U rychle chlazených vzorků došlo k nárůstu tvrdosti v plastické zóně, což dokazuje transformaci β fáze na více tvrdou α fázi. Tyto výsledky tedy také potvrdily předcházející měření. Je třeba se zmínit, že na vzrůst tvrdosti má částečný vliv i orientace krajních vláken plastické zóny. Měření však byla vedena tak, aby se tomuto vlivu zabránilo.



Obr. 13. Měření mikrotvrdosti v závislosti na pozici vpichů nano-indentorem u rychle chlazených vzorků.

Lze tedy konstatovat, že fázová transformace β fáze na α fázi při deformaci byla vybranými metodami dokázána. Ukázalo se také, že na vliv transformace a její průběh při mechanickém zatížení a tvorbě plastické zóny má velký vliv technologie zpracování, resp. rychlost chlazení.

5.4 CRACK IN SITU

Proto, aby hodnota lomové houževnatosti J byla materiálovou charakteristikou, neměla by záviset na rozměrech zkušebního tělesa. Touto metodou se zjišťovalo, od které tloušťky je hodnota J -integrálu na tloušťce nezávislá a jakým způsobem se materiály při namáhání porušují.

- U nenukleovaných materiálů všech tloušťek se ukázala hodnota houževnatosti J-integrálu nezávislá na tloušťce od hodnoty 10 mm, přechodovou oblastí byla hodnota tloušťky 8 mm.
- β nukleované materiály vykazovaly obdobnou tendenci, jako je uvedeno v předchozím odstavci. U 0,01 % β nukleačního činidla došlo k nárůstu houževnatosti, koncentrace 0,03 % vykazovala pokles houževnatosti (z důvodu nehomogenní struktury). Hodnota tloušťky, od které je J-integrál nezávislý, je opět 10 mm.
- Převažujícím mechanismem porušení u iPP se ukázala kombinace vytahování vláken a krejzování. V nenukleovaných materiálech se trhlinka šířila po hranicích i skrz sférolity. U nukleovaných materiálů je struktura natolik jemnozrná, že mechanismus porušení, který se nám podařilo prokázat, je vytahování vláken. Ani na snímcích z rastrovací elektronové mikroskopie jsme nebyli schopni identifikovat, jestli šíření lomu probíhalo trans nebo intersferoliticky. Vyšší odolnost vůči šíření trhliny je podmíněna velkou plastickou zónou ve srovnání s nenukleovaným materiálem. Rozsah plastické zóny souvisí s fázovou transformací β na α .

6 ZÁVĚR

Závěrem je možné konstatovat, že v rámci předkládané disertační práce bylo snahou přispět k poznání mechanických vlastností β fáze iPP. Tuto fázi jsme měli možnost prozkoumat jak ze stránky mechanických vlastností, tak ze stránky strukturní. Práce podává informace a důkazy o tom, co způsobuje zvýšení obsahu β fáze a jakým způsobem dochází ke zhouževnatění materiálu. Zkušební materiál byl podroben nejen klasickým postupům stanovení houževnatosti. Snahou bylo vyzkoušet i nové netradiční metody hodnocení houževnatosti a porovnat je se stávajícími.

Bylo nalezeno optimální množství β nukleačního činidla z hlediska houževnatosti. Bylo vyřešeno nalezení nejvhodnější technologické podmínky zpracování vzhledem k homogenosti struktury. Byly podány experimentální důkazy mechanismu zhouževnatění pomocí fázové transformace. Podařilo se lépe porozumět vztahu mechanických veličin v závislosti na struktuře iPP.

Z hlediska dalšího výzkumu by bylo vhodné se zaměřit na studium iPP s α nukleačním činidlem a porovnat je se získanými výsledky z této práce.

7 LITERATURA

- [1] RAAB M., SOVA M.: Polymery a lidé, Plasty a kaučuk 36, 11/1999.
- [2] KARGER-KOCSIS J.: Polypropylene Structure, blends and composites, *Volume 1 Structure and Morphology*, Chapman & Hall, London 1995.
- [3] KOTEK J., RAAB M., SOVA M.: Polypropylen na konci století – klasický materiál s nadějnou perspektivou, Plasty a kaučuk 35, 1/1998.
- [4] VARGA J.: *J. Mater. Sci.* **27**, 2557 – 2579, 1992.
- [5] SAMUELS R. J., YEE R. Y.: *J. Polym. Sci. A – 2*, 10:385, 1972.
- [6] BRÜCKNER S., MEILLE S. V.: *Nature*, 340, 455, 1989.
- [7] MEILLE S. V., BRÜCKNER S., PORZIO W.: *Macromolecules*, **23**, 4114, 1990.
- [8] MEZGHANI K., PHILIPS P. J.: *Polymer* **38**, 5725 – 5733, 1997.
- [9] RYBNÍKÁŘ F.: *J. Macromol. Sci. – Phys. B* **30**, 201, 1991.
- [10] GRELLMANN W., SEIDLER S., HESSE W.: Prüfung von Kunststoffen, Prozedur zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens aus dem Instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Werkstoffwissenschaft, 1996.
- [11] MAI Y-W., COTTERELL B.: *Eng. Fract. Mech.* **21**, 123, 1985.
- [12] MAI Y-W., COTTERELL B.: *Int. J. Fract.* **32**, 105, 1986.
- [13] WU J. S., MAI Y-W.: *Polym. Eng. Sci.* **36**, 2275-2288, 1996.
- [14] MAI Y-W., POWELL P.: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* **29**, 785, 1991.
- [15] PATON C. A., HASHEMI S.: *J. Mater. Sci.* **27**, 2279, 1992.
- [16] WU J.S., MAI Y-W., COTTERELL B.: *J. Mater. Sci.* **28**, 3373, 1993.
- [17] LEVITA G., PARISI L., MARCHETTI A.: *J. Mater. Sci.* **29**, 4545, 1994.
- [18] LI W. D., LI R. K. Y., TJONG S. C.: *Polymer Testing* **16**, 563, 1997.
- [19] KARGER – KOCSIS J., CZIGÁNY T., MOSKALA E. J.: *Polymer* **38**, 4587, 1997.
- [20] KRAUS I.: Úvod do strukturní rentgenografie, Academia Praha, 1985.
- [21] BOHATÝ P.: Diplomová práce, 1999.

8 SEZNAM AUTOROVÝCH PUBLIKACÍ

- [I] E. Nezbedová, J. Kučera, P. Bohatý: Fracture Behaviour of β -Polypropylene under Dynamic Load. Konference „Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen“, ML Universität Halle-Wittenberg, BRD, 1999.
- [II] J. Kučera, E. Nezbedová, P. Bohatý: Fracture Behaviour of β -Polypropylene under Static Load. Konference „Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen“, ML Universität Halle-Wittenberg, BRD, 1999.

- [III] E. Nezbedová, V. Pospíšil, P. Bohatý, B. Vlach: Fracture Behaviour of β -Polypropylene versus Processing Conditions. 14th Inter. Conference on Modified Polymer, 2000, Bratislava.
- [IV] E. Nezbedová, V. Pospíšil, P. Bohatý, B. Vlach: Fracture Behaviour of β -Polypropylene as a Function of Processing Conditions, *Macromolecular Symposia* **170**, p. 349 – 357, 2001.
- [V] P. Bohatý, E. Nezbedová, J. Kučera, B. Vlach: Study of Phase Transformation in Polypropylene on its Mechanical and Fracture Behaviour, Junior Euromat 2000, Lausanne.
- [VI] P. Bohatý, B. Vlach, E. Nezbedová: Transformation Toughening of Polypropylene. Mez. konf. u příležitosti 100 let FSI VUT Brno, 2000.
- [VII] In the work meeting between submitter and the project partner in Vienna (lecture presentation), Vienna 2000.
- [VIII] Bohatý P., Vlach B., Nezbedová E., Kučera J.: Relation between the structure and the toughness of the iPP, Polymer Institute Brno, Ltd., 2000.
- [IX] Bohatý P., Vlach B., Seidler S., Koch T.: Study of the Micromechanism of Failure Process For β -iPP, Final report about solving the project 27p2, Brno, 2001.
- [X] P. Bohatý, B. Vlach, S. Seidler, T. Koch, E. Nezbedova: Phase Transformation and the Micromechanism of Failure Process in β -iPP, Eger, Hungary 2001.
- [XI] P. Bohatý, B. Vlach, E. Nezbedová, J. Kučera: Moulding Properties of Isotactic Polypropylene and its Supermolecular Structure, Int. Conf. Juniormat in Brno, 2001.
- [XII] Nezbedová, E., Bohatý, P. a Pospíšil, L.: Možnosti zvýšení houževnatosti iPP pomocí nukleačních činidel, Aprochem 2001.
- [XIII] P. Bohatý, Vlach B., Nezbedová E.: Essential Work of Fracture On α And β Nucleated Specimens From iPP, Zeszyty Naukowe, ISSN 1429-6055, Komorní Lhotka, 2001.
- [XIV] Bohatý P., Vlach B., Nezbedová E.: The Essential Work of Fracture On α And β Nucleated Specimens From Isotactic Polypropylene (iPP), přednáška v PIB Brno, 2002.
- [XV] Bohatý P., Vlach B., Seidler S., Koch T.: Study of the Micromechanism of Failure Process For β -iPP, Final report about solving the project 32p6, Brno, 2002.
- [XVI] P. Bohaty, B. Vlach, S. Seidler, T. Koch, and E. Nezbedova: Essential Work of Fracture And the Phase Transformation In β -iPP, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. **B41**, Nos. 4&5, pp. 657-669, 2002.

9 AUTOROVO CV

Ing. Petr Bohatý

Osobní údaje: Datum narození: 30. 08. 1973
Místo narození: Svitavy
Rodinný stav: svobodný
Národnost: česká

Vzdělání:

1979 - 1987 Základní škola (ve Valašském Meziříčí a ve Svitavách)
1987 - 1991 Gymnázium Svitavy, ukončené maturitou
1992 - 1994 Trading Centre v Litomyšli (pomaturitní studium s ekonomicko-jazykovým zaměřením), ukončené maturitou
1994 - 1999 VUT FSI Brno (inženýrské studium - prezenční forma)
1999 - 2002 Doktorandské studium na FSI ÚMI VUT BRNO pod vedením prof. RNDr. Bohumila Vlacha, CSc., obor fyzikální a materiálové inženýrství
8. 4. 2002 Vykonána státní doktorská zkouška

Odborná praxe: Od konce čtvrtého ročníku zaměstnán jako pomocná vědecká síla pro firmu Polymer Institute Brno, s.r.o., pro oddělení zkoušení mechanických vlastností plastů. Od března 2001 do srpna 2002 u této firmy zaměstnán na částečný úvazek: zde jsem se zabýval i nadále mechanickými vlastnostmi polymerů, jejich zpracováním a sledováním nadmolekulární struktury v laboratoři světelné mikroskopie.
Listopad 1999 – odborná praxe pod vedením doc. RNDr. Miroslava Raaba, CSc. a RNDr. Františka Lednického, CSc. na pracovišti ÚMCH AV ČR v Praze.
Půlroční studijní stáž na Technische Universität Wien na pracovišti zabývajícím se strukturou a mechanickými vlastnostmi polymerů pod vedením prof. Dipl. Ing. Sabiny Seidler a Dipl. Ing. Thomase Kocha.
Během doktorského studia vedení cvičení: Nauka o materiálu I a Mezní stavy materiálu.

Jazyky: Anglický, německý, ruský, slovenský.

Ocenění: Třetí místo v soutěži doktorandských prací, konané v rámci mezinárodní konference JUNIORMAT '01 v Brně.

10 SUMMARY

The aim of the dissertation thesis was a characterization of the β phase in isotactic polypropylene (iPP) from many points of view (mechanical properties, fracture behavior and structure).

The commercial grade of iPP homopolymer (Mosten 58.412) was doped with different amount of β nucleant. The fracture behavior of the β -iPP was examined on injection and compression moulded specimens under the load. The fracture toughness and the influence of processing conditions (the mould temperature and injection velocity, the distance from the gate) were used to describe the fracture behavior. Structural changes during processing were characterized by DSC analysis.

It was found that adding β nucleant enhances the toughness of iPP matrix. Processing conditions (injection moulding versus compression moulding) have influence substantially the dependence of dynamic toughness on the amount of β nucleant. The maximum value of dynamic toughness is achieved at 0.03 wt. % of β nucleant for injection-moulded specimens. This value depends on injection moulding conditions and on the distance of moulding gate. The change of the toughness is reflected in the change of structural parameters (crystallinity).

The enhancement of toughness of commercial available polymers is a main goal not only from scientific point of view but also from practical one. One of the way how improve the toughness is due to phase transformation. The understandings of the mechanisms both at macroscopic and microscopic level enable to prepare materials with higher toughness and good mechanical strength. Such materials are asked for many technical applications as engineering polymers.

Recent studies indicate that $\beta \rightarrow \alpha$ transformation is accompanied with a considerable increase in toughness. The toughness improvement was shown to depend on molecular mass of PP, content of β nucleation agent, processing conditions and loading frequency. The $\beta \rightarrow \alpha$ conversion changes locally in the stress whitened plastic zone caused by the mechanical loading. The conversion grade of this $\beta \rightarrow \alpha$ transformation cannot be easily estimated by taking conventional DSC trace.

To study the micromechanisms of failure process in β - iPP under consideration of the $\beta \rightarrow \alpha$ conversion two emphases has to be treated:

- In situ observations of the crack tip deformation processes.
- Instrumented indentation tests for characterization of the $\beta \rightarrow \alpha$ polymorphic transition.

In general, crack tip blunting and crack initiation processes of polymers are of a complex nature. They are a combination of crazing, local shear deformation, and voiding which depends on the structure, the material state, and the testing conditions. In correlation with fracture mechanics testing in situ investigations of crack tip deformation processes are helpful for the interpretation of the testing results and for investigations about polymer structure-toughness correlations including structure conversion during loading.

Specimens were prepared with two processing conditions: rapid cooling (10 °C/min) and Brown's method. It was found that the processing conditions have an influence on the deformation behavior. Therefore it has been used nano-indentation tests to understand what had happened in the material. As a characteristic quantity was chosen microhardness and it was discovered that the hardness increased in the triangle shape of the white plastic zone for rapid cooling whereas the hardness decreased in specimens prepared by Brown's method. DSC measurements showed only the presence of β phase in the matrix material (1033) and in materials with nucleant that in undeformed region (for both processing conditions) the presence of both phases (α and β) and in the deformed region vanishing (rapid cooling) or high reducing (Brown) of α phase. These results were confirmed by using WAXD.

Next part of research was concentrated on seeking a failure process in iPP. Method called crack in situ is used to recognize which thickness is independent on fracture parameter J-integral. These materials were with α and β nucleation agent. In these specimens was important looking into the structure by using polarized light microscopy for observing supermolecular structure – spherulites. To characterize phase structure were again conducted measurements using DSC.

Crack in situ measurements showed that the fracture parameter J-integral is independent from the thickness 10 mm in β nucleated materials. α nucleated specimens were more brittle than β nucleated materials. Different behavior is obvious also in the fracture surfaces.

One of the points of investigations was also finding the micromechanism of failure process in iPP. It is clear that phase transformation is one of the developed processes in the material during the breaking of the specimen. This process slows down the crack grow and material is tougher. Next processes, which are present, are crazing and yielding. When this process is stopped, crack grows interspherulitic and transspherulitic and crack grows unstable in unnucleated materials and it is finished with the breaking of the specimens. In β nucleated materials have been recognized only yielding, because there is plastic zone and it is impossible to see, if crack grows interspherulitic or transspherulitic.