

Vplyv atakticity a kryštalinity na dynamicko-mechanické vlastnosti polypropylénu

I. ŠIMEK, J. ŠMÍD

*Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Venované prof. dr. Jurajovi Gašperíkovi k 60. narodeninám

Dynamicko-mechanické vlastnosti polypropylénu, určené metódou voľných torzných kmitov, sú v úzkom vzťahu k denzitometrickým a extrakčným údajom o jeho atakticite a kryštalinitite.

Štúdium dynamicko-mechanických vlastností polymérov poskytuje údaje, ktoré nadobúdajú čoraz väčšiu dôležitosť nielen v praktických aplikáciách, ale aj pri podrobnejšom skúmaní základných teoretických súvislostí medzi mechanickými vlastnosťami polyméru a jeho štruktúrou. Experimentálne metódy sú neobyčajne citlivé na prechodové javy, na kryštalinitu, stav molekulevej agregácie, štruktúrnu morfológiu a na iné javy, ktoré súvisia s molekulovou a nadmolekulovou štruktúrou reťazcov.

Pre využitie tejto citlivosti dynamických metód je však potrebné merania robiť v širokom intervale pracovných teplôt a frekvencií. Veľmi užitočné údaje sa získajú aj meraním modulu a stratových vlastností materiálu v širšom teplotnom intervale pri relatívne konštantnej frekvencii. V takomto prípade je účelné pracovať pri nízkych frekvenciách (~ 1 Hz), lebo je známe, že v dôsledku superpozičných vplyvov dochádza k prekryvaniu relaxačných mechanizmov s nerovnakou aktivačnou energiou, čím sa sťažuje ich rozlíšenie a interpretácia.

Základné úvahy o dynamicko-mechanických vlastnostiach, ako aj empirické zovšeobecnenie ich vzťahu k molekulevej a nadmolekulovej štruktúre polymérov v oblasti lineárnej viskoelastičnosti sú zhrnuté v početných monografiách [1—7] a súborných článkoch [8—13].

Spravidla je experimentálna technika prispôbena sínusoidálnemu priebehu napätia a deformácie v čase.

V prípade šmykového namáhania komplexný dynamický modul G^* je definovaný vzťahom

$$G^* = G' + iG''.$$

Reálna zložka charakterizuje pružné vlastnosti materiálu pri súhlasných fázach napätia a deformácie. Imaginárna zložka G'' je mierou mechanicko-energetických strát pri dynamickom namáhaní. Stratové vlastnosti možno však vyjadriť aj inými veličinami. Napríklad v prípade voľných tlmených torzných oscilácií môžeme mechanické straty vyjadriť aj logaritmickým dekre-

mentom útlmu $\lambda \doteq \pi G''/G'$ Výsledky dynamických meraní sa potom obvykle vyjadrujú formou frekvenčnej alebo teplotnej závislosti obidvoch zložiek komplexného modulu pri konštantnej teplote, resp. frekvencii. Z charakteristického priebehu najmä stratových charakteristík možno posudzovať predovšetkým vnútorné príčiny relaxačných procesov a sledovať vplyv štruktúrnych parametrov.

Význam a intenzita hlavného disperzného maxima sa so stúpajúcou kryštalinitou znižuje. Vedľajšie stratové maximá [14—18] závisia od kryštalinity, množstva, veľkosti kryštálov a jej distribúcie, od ich tepelnej odolnosti a konkrétneho typu nadmolekulevej štruktúry so zatiaľ presnejšie nedefinovanými parametrami. Napriek tomu reálny modul takmer všetkých kryštalinických polymérov sa pri frekvencii ~ 1 Hz a teplote 20°C približne podriaďuje empirickému vzťahu, ktorý zistil L. E. Nielsen [19]:

$$\log G = 26,71 - 16,71 \bar{v},$$

kde $\bar{v}$ je špecifický objem, čo možno využiť na rýchle orientačné určenie samotnej kryštalinity.

Pre podrobnejší výskum si celý rad pracovníkov zvolil ako model kryštalinického polyméru polytetrafluóretylén [20—23] a najmä polyetylén [10, 14, 24—30] so snahou nájsť prvky všeobecných zákonitostí pri dynamicko-mechanických vlastnostiach kryštalinických polymérov.

V prípade polypropylénu je situácia málo prehľadná. Takticita molekuly [31—33] je v úzkom súvisi s kryštalinitou polyméru. Hlavná izotaktická forma kryštalizuje v dvoch kryštalických usporiadaniach — v nestabilnom smekticko-hexagonálnom a v termodynamicky stabilnom monoklinickom systéme [34—37]. E. J. Addink a J. Beintema [38] pri štúdiu polymorfizmu izotaktického polypropylénu brali do úvahy až štyri kryštalické modifikácie. Tieto okolnosti sťažujú okrem iného aj štúdium a interpretáciu relaxačných mechanizmov predovšetkým v oblasti kryštalinickej disperzie. O relaxačnom chovaní polypropylénu [28, 39—43] alebo jeho zmesí a kopolymérov [43, 44] niet zatiaľ jednotného názoru. J. A. Sauer a spolupracovníci [45] sa pokúsili objasniť relaxáciu polypropylénu sledovaním Youngovho modulu a mechanického tlmenia v oblasti vyšších frekvencií ako funkciu teploty od 80°C až k bodu topenia v súvislosti so štúdiom jadrovej rezonancie. V novšej dobe u japonských autorov M. Takayanagiho a M. Shunsukeho [28, 46, 47] možno pozorovať snahu o teoretické zdôvodnenie relaxačných mechanizmov izotaktického polypropylénu najmä v oblasti kryštalinickej disperzie.

Polypropylén vykazuje v podstate tri teplotné oblasti výraznejších mechanických strát pri frekvencii ~ 1 Hz:

α -disperzia s maximom pri teplotách $40\text{—}70^\circ\text{C}$ sa prisudzuje relaxácii

molekulových reťazcov v kryštalicky usporiadaných oblastiach alebo na ich povrchoch,

β -disperzná oblasť s maximom mechanických strát pri 0—10 °C súvisí s pohybom molekulových segmentov nezačlenených do kryštalickej fázy, γ -disperzia, ktorej nevýrazné, ploché maximum sa nachádza pri veľmi nízkych teplotách, má svoj pôvod v relaxácii veľmi krátkych častí reťazca [43].

Veľmi podrobne sa otázkou dynamicko-mechanických vlastností polypropylénu a ich štruktúrnym zdôvodnením zaoberal M. Takayanagi [28], ktorý preskúmal vplyv extrakcie na vlastnosti polypropylénu a na základe bohatého experimentálneho materiálu prišiel k záveru, že nielen amorfná (ataktická), ale vo všeobecnosti aj nekryštalinická oblasť je vytláčaná z lamiel kryštalinickej textúry. Spomínaný autor zistil, že vyššia izotakticita sa prejavuje vo zvýšení α -maxima, ale naopak znižuje intenzitu hlavného β -maxima.

Polypropylén je vhodným materiálom na sledovanie teplotných závislostí stratových vlastností aj pri väčšom rozptyle pracovnej frekvencie. Podľa T. O. J. Kresera [48] sú mechanické straty zmenou frekvencie takmer v rámci dvoch dekád okolo 1 Hz prakticky neovplyvnené.

V danej frekvenčnej oblasti (~ 1 Hz) najjednoduchším a pritom spoľahlivým typom zariadenia je torzné kyvadlo, ktoré na princípe voľných torzných oscilácií poskytuje údaje o šmykovom dynamickom module G' a mechanickom tlmení materiálu [10, 12, 13, 22, 29, 42, 43].

Stanovenie zložiek komplexného modulu G^* je založené na všeobecnej pohybovej rovnici [4] (str. 194). Riešenie tejto diferenciálnej rovnice pre použitý typ torzného kyvadla podrobne rozviedli K. H. Illers a H. Breuer [49].

Experimentálna časť

Skúmaný materiál

K dispozícii boli vzorky československého polypropylénu (Slovnaft, n. p., Bratislava); pozri tab. 1.

Tabuľka 1

Základné údaje polypropylénov S (Slovnaft, n. p., Bratislava)

Vzorka	Ataktický podiel %	Stereo-bloky %	Izo-taktický podiel %	Hustota	Kryštalinita %	Viskozitné číslo	Popol %
S-1	28,5	20,5	50,4	0,8930	50	278	0,65
S-2	20,0	15,7	63,8	0,9010	59,5	212	0,46
S-3	14,3	9,7	75,7	0,8990	58	240	0,30
S-4	22,0	14,5	63,0	0,9005	59	110	0,50
S-5	17,0	16,4	66,3	0,9000	58,5	121	0,38

Z poloprevádzkovej vzorky S-3 sa pripravila séria vzoriek vyextrahovaním ataktického podielu *n*-heptánom za studena a nasledujúcim mechanickým premiešavaním vyextrahovaného polypropylénu s pôvodným materiálom v pomere 1 : 3, 1 : 1 a 3 : 1. Získali sa vzorky polypropylénu s rôznym obsahom ataktického podielu pri relatívne nezmenejších ostatných charakteristikách (tab. 2).

Tabuľka 2

Základné údaje polypropylénov S-3 (Slovnaft, n. p., Bratislava)

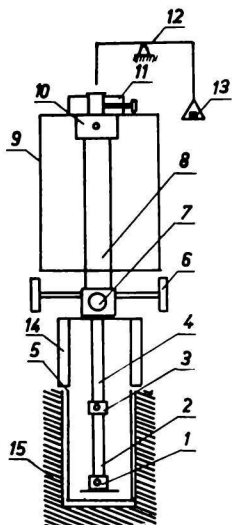
Vzorka, pomer extr. ku pôvod.	Atak- tický podiel %	Stereo- bloky %	Izotak- tický podiel %	Hustota	Kryšta- linita %	Visko- zitné číslo	Popol %
úplne vyextr.	—	11,3	88,3	0,9060	65	244	0,4
1 : 3	10,73	10,1	78,85	0,9005	59	—	0,32
1 : 1	7,15	10,5	82,0	0,9020	60,5	—	0,35
3 : 1	3,57	10,9	85,19	0,9045	63,5	—	0,38
pôvod. vzorka	14,3	9,7	75,5	0,8990	58	240	0,30

Skúšobné vzorky polypropylénov sa pripravovali 5 minútovým lisovaním pri teplote 180 °C a tlaku 100 at a nasledujúcim ochladením pod tlakom.

Pracovné zariadenie

Na stanovenie šmykových dynamických charakteristík G' sa použilo torzné kyvadlo [49] s celkovým rozsahom asi jednej frekvenčnej dekády s pomocnými zariadeniami. Celá meracia aparátúra pozostávala zo štyroch základných častí:

- temperačná časť — Höpplerov ultratermostat s kompletným príslušenstvom pre oblasť nízkych pracovných teplôt, temperačný duralumíniový blok s pracovným priestorom,
- zariadenia na kontrolu teploty — termočlánky Cu—Ko, lineárny zapisovač EZ 2 (Laboratorní přístroje, n. p., Praha),
- optický kymograf (Stavební stroje, n. p., Zličín),
- vlastné torzné kyvadlo (obr. 1).



Obr. 1. Schematické znázornenie použitého torzného kyvadla. 1, 3. dolná a horná upínacia čelusť pre vzorku; 2. vzorka; 4. tepelný izolátor; 5. duralumíniový plášť merného priestoru; 6. torzné závažie; 7. zrkadlo; 8. ocelový páskový záves; 9, 14. tepelnoizolačný vzdušný plášť; 10. upínacia čelusť ocelového pásika; 11. aretačná hlavica; 12. vahadlo; 13. vyvažovacie závažie; 15. temperačný blok.

Pracovný postup a metodika

Po upevnení vzorky do čeľustí sa udelil vzorke torzný impulz vychýlením torzného závažia z rovnovážnej polohy. Svetelný lúč štrbinovej lampy sa odrážal od zrkadielka kmitajúceho systému torzného kyvadla a vykonával kmitavý pohyb v rovine štrbiny kymografu, kolmej na smer posuvu fotografického papiera. Presnosť časovej základne sa kontrolovala priečnou časovou značkou. Po bežnom spracovaní fotografického záznamu sa získal obraz tlmených harmonických kmitov pre každú vzorku pri postupne vzrastajúcej teplote. Lineárne časovoteplotný program sa zabezpečoval synchronným motorčekom 276 E 2 (1 ot./min.) v kombinácii s kontaktným teplomerom ultratermostatu a linearita sa kontrolovala elektronickým zapisovačom. Všetky záznamy sa vyhodnotili zmeraním a výpočtom základných charakteristík (frekvencie a útlmu) podľa vzťahov [49]:

$$G' = \frac{a \cdot I \cdot \omega^2}{F},$$

$$a = \frac{3l}{bd^3(1 - 0,63 d/b)},$$

$$F = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2},$$

$$\lambda = \frac{1}{n} \ln \frac{A_0}{A_n},$$

kde G' = reálna časť komplexného dynamického modulu G (dyn/cm²),

a = tvarový faktor (cm⁻³),

I = moment zotrvačnosti (g cm²),

F = frekvenčný korekčný faktor,

l, b, d = dĺžka, šírka a hrúbka vzorky (cm),

ω_0 = uhlová frekvencia kmitov pohyblivej časti kyvadla bez vzorky (cm⁻¹),

ω = uhlová frekvencia kmitov pohyblivej časti kyvadla so vzorkou (cm⁻¹),

n = počet uvažovaných amplitúd A .

Takto získané údaje sa potom znázornili ako funkcia teploty a grafický tvar kriviek (G' , λ) = $f(T)$ sa vyhodnotil bežným spôsobom.

Experimentálna teplota sa určovala na základe údajov elektronického zapisovača EZ 2 v spojení s termočlámkami Cu—Ko pomocou kalibračnej regresnej rovnice s presnosťou $\pm 0,7$ °C.

Experimentálna chyba určovaných charakteristík sa stanovila samostatným štatistickým postupom: $s_{G'}/G' = 0,01$; $s_\lambda/\lambda = 0,007$.

Kryštalinita polypropylénových vzoriek sa stanovila vo Výskumnom ústave chemických vlákien vo Svite flotačnou metódou [50]. Ako titračné roztoky sa použili n -propylalkohol hustoty 0,8075 a dietylftalát hustoty 1,1210.

Jednotlivé taktické zložky a ostatné materiálové charakteristiky polypropylénových vzoriek sa stanovovali priamo v závodnom laboratóriu n. p. Slovnaft, Bratislava bežným postupom.

Výsledky a diskusia

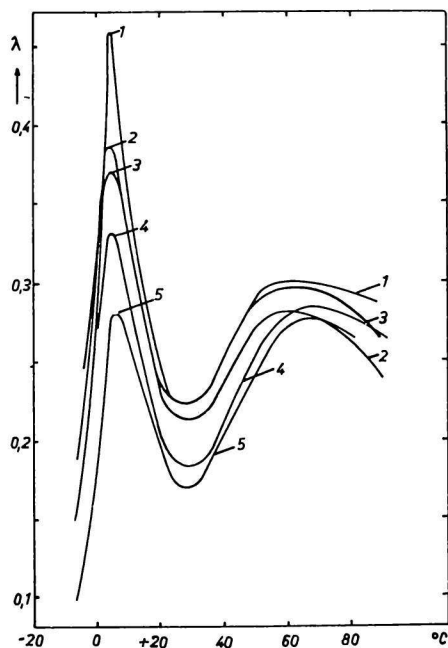
Určenie druhu a stupňa vzájomnej súvislosti medzi kryštalinitou polypropylénov a obsahom taktických zložiek, prípadne ostatných charakteristík pôvodných vzoriek z tab. 1 je obťažné; možno len približne usúdiť, že zmeny

vzájomného pomerného obsahu taktických zložiek sa v daných intervaloch na kryštalinite výrazne neprejavia. Podstatnejšie sa kryštalinita znižuje pri extrémne zníženom obsahu izotaktického podielu (vzorka S-1). V produkte je však súčasne zvýšený obsah stereoblokov a ataktického podielu, takže objektívne posúdenie vplyvu atakticity na kryštalinitu je sťažené. Pre riešenie daného problému sme zvolili postup prípravy polypropylénových vzoriek toho istého druhu len s rôznou atakticitou (tab. 2). Uvedeným postupom extrakcie a nasledujúceho mechanického premiešania možno meniť obsah ataktickej zložky vo vzorke pri takmer nezmenených ostatných parametroch.

Vplyv obsahu ataktických zložiek na priebeh stratových kriviek možno súhrnne porovnávať na obr. 2.

V experimentálnej teplotnej oblasti polypropylén vykazuje pri frekvencii ~ 1 Hz dve charakteristické disperzné oblasti. Kryštalinická α -disperzia so stredom 50–70 °C je neobyčajne citlivá na zmeny kryštalinickej štruktúry a s tým súvisiace podmienky spracovateľskej technológie a vo všeobecnosti na tepelnú predhistóriu vlastnej vzorky.

S ohľadom na takúto vysokú citlivosť voči zatiaľ presnejšie nedefinovaným parametrom predhistórie polypropylénu sme využili ako objektívnejšiu mieru vplyvu atakticity na dynamicko-mechanické vlastnosti oblasť hlavnej β -disperzie. Táto podľa súčasných názorov v oveľa väčšej miere odráža vlastnosti základných segmentov ataktickej molekuly, voľne pohyblivých nad T_g . Sledovaný vplyv atakticity a kryštalinity sme posudzovali z hľadiska reálnych, ako aj stratových vlastností.



Obr. 2. Závislosť logaritmického dekrementu útlmu λ od teploty pre polypropylény S-3 s rôznym obsahom ataktického podielu.

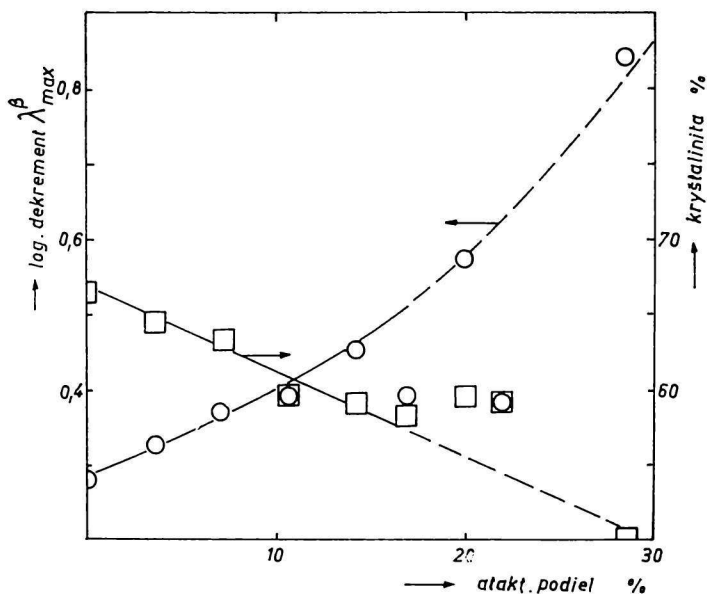
1. 14,3 %; 2. 10,7 %; 3. 7,1 %; 4. 3,6 %; 5. 0 %.

Podrobnejšie údaje sú zhrnuté v tab. 2.

Zmeny pracovnej frekvencie (0,7—2,4 Hz) sa na stratových vlastnostiach podľa T. O. T. Kresera [48] neprejavajú.

Poloha hlavného β -maxima na teplotnej osi sa v rámci sledovaného intervalu atakticity (do $\sim 15\%$) mení len nepatrne, hoci podľa obr. 2 možno nadobudnúť predstavu o plynulom, ale malom znižovaní teploty maxima so zvyšovaním obsahu ataktickej zložky.

Výška β -maxima je však zrejme priamo úmerná koncentrácii ataktického podielu v polypropylénovej vzorke. Výsledné maximum β -disperzie $\lambda_{\max}^{\beta}$ a kryštalinita vzoriek celkom dobre sledujú regresnú závislosť od atakticity v polypropyléne S-3 (obr. 3).



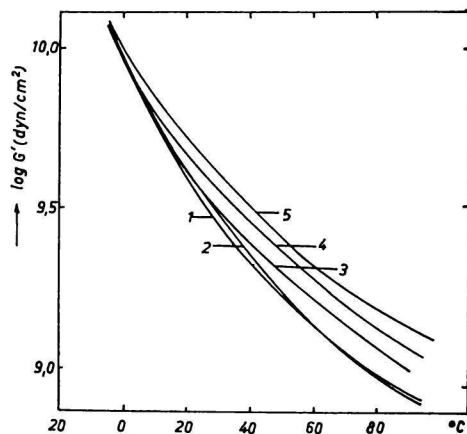
Obr. 3. Závislosť maxima logaritmickeho dekrementu útlmu $\lambda_{\max}^{\beta}$ a kryštalinity od atakticity polypropylénov S.

Na obr. 3 sú zakreslené aj experimentálne body prislúchajúce ostatným vzorkám československého polypropylénu. Oblasť vedľajšej kryštalinickej α -disperzie je zrejme oveľa viac ovplyvnená inými vplyvmi, preto na jej základe je vplyv atakticity nejasný a prekrytý.

Vplyv atakticity na teplotnú závislosť reálneho dynamického modulu G' môžeme posúdiť na obr. 4.

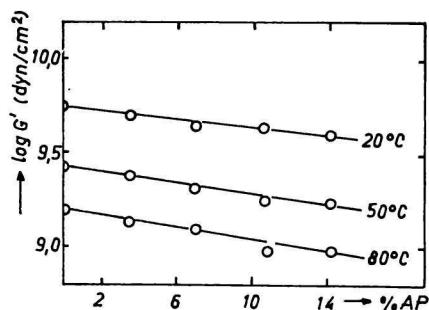
V rámci sledovaného intervalu obsahu ataktickej zložky $\langle 0-15\% \rangle$ sa vplyv atakticity prejavuje prakticky len pri vyšších teplotách. Pri teplotách blízkych teplote tvorby sklovitého stavu všetky modulové krivky prakticky sply-

vajú. So stúpajúcou teplotou je rozdiel v modulových krivkách stále zrejmejší. Absolútna hodnota reálneho modulu pri ľubovoľnej teplote nad T_g je nepriamo, klesajúcou funkciou koncentrácie ataktického podielu v polypropyléne (obr. 5).



Obr. 4. Závislosť reálneho dynamického modulu G' od teploty pre polypropylény S-3 (obsah ataktického podielu ako parameter).

1. 14,3 %; 2. 10,7 %; 3. 7,1 %; 4. 3,6 %;
5. 0 %



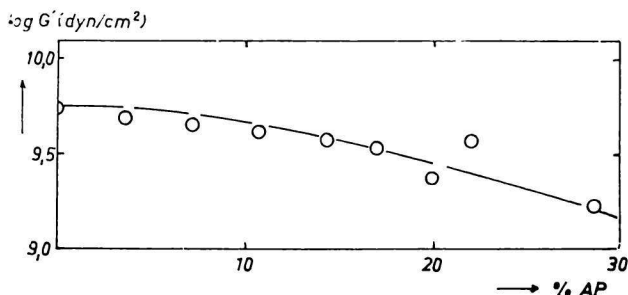
Obr. 5. Závislosť reálneho dynamického modulu G' od obsahu ataktického podielu v polypropylénoch S-3 (teplota ako parameter).

Hoci pokles modulu G' na jednotkový obsah ataktického podielu je malý, je mimo rámca experimentálnej chyby. Zvýšený obsah ataktických zložiek v polypropyléne prináša v teplotnej oblasti nad T_g príslušné zníženie reálneho dynamického modulu, ktoré zrejme súvisí s pohyblivosťou segmentov ataktických reťazcov. Celkový vplyv je samozrejme úmerný ich priemernej distribúcii v kryštalinickej textúre materiálu.

Ešte úplnejší obraz o vplyve atakticity na reálny modul G' získame využitím údajov o všetkých polypropylénoch. Z teplotných závislostí modulov G' pre tieto vzorky odčítané hodnoty $G'_{20\text{ }^{\circ}\text{C}}$ približne vyhovujú závislosti na obr. 6 pre polypropylény série S-3.

Takéto spracovanie experimentálneho materiálu umožňuje rozšíriť sledovaný interval atakticity až do takmer 30 % a potvrdzuje už skôr vyslovený predpoklad negatívneho vplyvu ataktických zložiek na dynamický modul G' .

Napriek rôznorodosti základných údajov (tab. 1 a 2) sa závislosť na obr. 6 vyznačuje pomerne malým rozptylom, čo nasvedčuje relatívne malému ovplyvneniu modulu G' inými premenlivými parametrami polypropylénu okrem sledovanej atakticity.



Obr. 6. Spoločná závislosť reálneho dynamického modulu G' od obsahu ataktickej zložky rozličných polypropylénov S (pre teplotu 20 °C).

Ak berieme do úvahy už predtým nezávisle určený charakter nepriamej lineárnej úmernosti kryštalinity ku atakticite, ktorý je napriek rôznorodosti polypropylénov dostatočne tesný (obr. 3), je potom Nielsenovo zovšeobecnenie [19], [4] (str. 183) pochopiteľnejšie aj pre prípad ostatných kryštalinných polymérov. Empirickému numerickému vzťahu [19], ako aj grafickej závislosti [4] (str. 183) podľa Nielsena experimentálne hodnoty polypropylénu vyhovujú síce len približne, ale vcelku dobre. Pri všetkých polypropylénoch badať iba asi 5 % zvýšenie hodnôt oproti hodnotám $G'_{20\text{ °C}}$, počítaným z Nielsenovej rovnice [19].

ВЛИЯНИЕ АТАКТИЧНОСТИ И КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА ДИНАМИЧЕСКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

И. Шимек, Я. Шмид

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

В работе изучались динамическо-механические свойства полипропилена в области низких частот ~ 1 гц. Экспериментальные результаты получились в виде температурных зависимостей реального динамического G' -модуля и логарифмического декремента затухания λ при относительно постоянной частоте. В качестве методики был применен метод свободных крутильных колебаний с маятником обыкновенной конструкции и фотографической записью затухающих крутильных колебаний. Относительные экспериментальные ошибки G' и λ не превышают 1 % при точности рабочей температуры $\pm 0,7^\circ$

Влияния атактичности и кристалличности полипропилена изучались в диапазоне температур главной β -дисперсии ($1-5^\circ$). Положение температур главного дисперсионного максимума, в зависимости от условий подготовки и изменений основных параметров полипропилена, в основном не изменяется. Высота $\lambda_{\text{манс.}}^\beta$ является простой регрессивной функцией содержания атактической части полипропилена с прямой

пропорциональностью. Между атактичностью и кристалличностью существует очень близкое, практически линейное соотношение обратной пропорциональности. Реальный динамический модуль G' зависит от атактичности, или кристалличности при произвольной температуре выше 0° . Высшая атактичность (низшая кристалличность) обуславливает низшие значения динамического G' модуля. Падение модуля с повышающейся атактичностью приблизительно подчиняется зависимости, общей для всех изучаемых полипропиленов обладающих различными исходными свойствами.

Preložil M. Fedoroňko

EINFLUß DER ATAKTIZITÄT UND DER KRISTALLINITÄT AUF DIE DYNAMISCH-MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN DES POLYPROPYLENS

I. Šimek, J. Šmíd

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wurden die dynamisch-mechanischen Eigenschaften des Polypropylens im Gebiet niedriger Frequenzen ~ 1 Hz untersucht. Die experimentellen Ergebnisse wurden in Form von Temperaturabhängigkeiten des realen dynamischen G' -Moduls und des logarithmischen Dekrements der Dämpfung λ bei einer relativ konstanten Frequenz erhalten. Als Arbeitsmethodik wurde die Methode der freien Torsionsschwingungen mit einem Pendel geläufiger Konstruktion und mit einer photooptischen Registrierung der gedämpften Torsionsoszillationen benutzt. Die relativen experimentellen Fehler G' und λ überschritten nicht 1 % bei einer Genauigkeit der Arbeitstemperatur von $\pm 0,7^\circ\text{C}$.

Der Einfluß der Ataktizität und der Kristallinität des Polypropylens wurde im Temperaturintervall der Haupt- β -dispersion ($1-5^\circ\text{C}$) untersucht. Die Temperaturlage des Hauptdispersionsmaximums ändert sich mit den Herstellungsbedingungen und mit der Veränderung der Grundparameter des Polypropylens im wesentlichen nicht. Die Höhe der Dispersion $\lambda_{\text{max}}^\beta$ ist jedoch die einfache Regressionsfunktion des Gehalts des ataktischen Anteils des Polypropylens mit direkter Proportionalität. Zwischen der Ataktizität und der Kristallinität existiert eine sehr enge, praktisch lineare Beziehung einer indirekten Proportionalität. Das reale dynamische Modul G' ist abhängig von der Ataktizität resp. der Kristallinität bei einer beliebigen Temperatur oberhalb 0°C . Eine höhere Ataktizität (niedrigere Kristallinität) bedingt niedrigere Werte des dynamischen G' -Moduls. Das Sinken des Moduls mit steigender Ataktizität richtet sich nach der Abhängigkeit, die für sämtliche untersuchten Polypropylene mit verschiedenen Charakteristiken des Ausgangsmaterials gemeinsam ist.

Preložil K. Ulrich

LITERATÚRA

1. Ferry J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. J. Wiley & Sons, New York 1961.
2. Stuart H. A. (editor), *Die Physik der Hochpolymeren IV. Theorie und molekulare Deutung technologischer Eigenschaften von Hochpolymerer Werkstoffen*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1956.

3. Mason P., *Physical Properties of Polymers*. MacMillan Co., New York 1959.
4. Nielsen L. E., *Mechanical Properties of Polymers*. Reinhold Publishing Corporation, New York 1962.
Nitsche R., Wolf K., *Kunststoffe — Struktur und physikalischen Verhalten der Kunststoffe*. Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg 1962.
6. Tobolsky A. V., *Vlastnosti a struktura polymerů*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1963.
7. Tager A. A., *Fiziko-chimija polimerov*. Goschimizdat, Moskva 1963.
8. Waterman H. A., *Verpakking* **17**, 182 (1964).
9. Nielsen L. E., *SPE Journal* **16**, 525 (1960).
10. Wolf K. A., *Z. Elektrochem.* **65**, 604 (1961).
11. Karas G. C., Wartburton B., *Brit. Plastics* **34**, 131, 189 (1961).
12. Schmieder K., Wolf K., *Kolloid-Z.* **134**, 157 (1957).
13. Koppelman J., *Kolloid-Z.* **144**, 12 (1955).
14. Kline D. E., Sauer J. A., Woodward A. E., *J. Polymer Sci.* **22**, 455 (1956).
15. Newman S., Cox P., *J. Polymer Sci.* **46**, 29 (1960).
16. Wolf K., Schmieder K., *International Symposium on Macromolecular Chemistry*, Milano. S. P. A. Arti grafiche Panetto Petrelli, Roma 1955, 732.
17. Woodward A. E., Sauer J. A., *The Physical Properties of Polymers*, Soc. Chem. Ind. Monograph No. 5. MacMillan Co., New York 1959, 245.
18. Woodward A. E., Sauer J. A., Crissman J. M., *J. Polymer Sci.* **44**, 23 (1960).
19. Nielsen L. E., *J. Appl. Phys.* **25**, 1209 (1954).
20. Fitzgerald E. R., Woodward A. E., *Kolloid-Z.* **172**, 177 (1960).
21. Eby R. K., Sinnott K. M., *J. Appl. Phys.* **32**, 1765 (1961).
22. McCrum N. G., *J. Polymer Sci.* **34**, 355 (1959).
23. Illers K. H., Jenckel E., *Kolloid-Z.* **160**, 97 (1958).
24. Woodward A. E., Sauer J. A., *Fortschr. Hochpolymeren. Forsch.* **1**, 114 (1958).
25. Hendus H., Schnell G., Thurn H., Wolf K. A., *Erg. ex. Naturwiss.* **31**, 222 (1959).
26. Kline D. E., Sauer J. A., Woodward A. E., *J. Polymer Sci.* **22**, 455 (1956).
27. Schmieder K., Wolf K., *Kolloid-Z.* **127**, 65 (1952).
28. Takayanagi M., *Memoirs of the Faculty of Engineering of Kyushu University* **23**, No. 1, 41 (1963).
29. Pechhold W., Blasenbrey S., Woerner S., *Kolloid-Z.* **189**, 14 (1963).
30. Illers K. H., *Rheol. Acta* **3**, 194 (1964).
31. Natta G., Corradini P., *Atti Accad. naz. Lincei. Mem. S VIII, Bd. IV, Sez. 2*, **5**, 73 (1955).
32. McDonald M. P., Ward I. M., *Polymer* **2**, 341 (1961).
33. Miller R. L., *J. Polymer Sci.* **57**, 975 (1962).
34. Diačík I., Jambrich M., *Chem. průmysl* **14**, 136 (1964).
35. Sobue H., Tabata Y., *J. Polymer Sci.* **39**, 427 (1959).
36. Sobue H., Tabata Y., *J. Appl. Polymer Sci.* **2**, 66 (1959).
37. Natta G., *Makromol. Chem.* **35**, 94 (1960).
38. Addink E. J., Beintema J., *Polymer* **2**, 185 (1961).
39. Oberst H., Bohn L., *Rheol. Acta* **1**, 608 (1961).
40. Lewis A. F., Tobin M. C., *SPE Trans.* **1961**, 177.
41. Shibukawa T., Gupta V. D., Turner R., Dillon J. H., Tobolsky A. V., *Text. Res. J.* **32**, 1008 (1962).
42. Weir F. E., *SPE Trans.* **1962**, 302.
43. Flocke H. A., *Kolloid-Z.* **180**, 118 (1962).

44. Baccaredda M., Butta E., Frossini V., *Makromol. Chem.* **61**, 14 (1963).
45. Sauer J. A., Wall R. A., Fuschillo N., Woodward A. E., *J. Appl. Phys.* **29**, 1385 (1958).
46. Shunsuke M., Takayanagi M., *Rep. Progress Polymer Physics Japan* **7**, 253 (1964).
47. Shunsuke M., Takayanagi M., *Rep. Progress Polymer Physics Japan* **7**, 241 (1964).
48. Kreser T. O. J., *Polypropylene*, 27. Reinhold Publishing Corporation, New York 1960.
49. Illers K. H., Breuer H., *Kolloid-Z.* **176**, 110 (1961).
50. Diačík I., Jambrich M., Fejedelem M., Prokopec J., *Chem. vlákna* **8**, 5 (1958).

Do redakcie došlo 23. 7. 1965

Adresa autorov:

*Inž. Ivan Šimek, CSc., Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.
Inž. Jaroslav Šmíd, Slovnaft, n. p., Bratislava-Vlčie hrdlo.*