

Opakované tavení isotaktického polybutenu 1, vliv na změnu krystalinity

Hana Stupňánková

Bakalářská práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství
akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Hana STUPŇÁNKOVÁ**
Osobní číslo: **T09471**
Studijní program: **B 3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Technologická zařízení**

Téma práce: **Opakované tavení isotaktického polybutenu 1, vliv na změnu krystalinity**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši na dané téma
2. Stanovte vliv opakovaného tavení na změnu krystalinity
3. Stanovte vliv opakovaného tavení na rychlost fázového přechodu II - I
4. Vyhodnoťte zjištěné skutečnosti

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucího bakalářské práce

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Martina Hřibová, Ph.D.
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

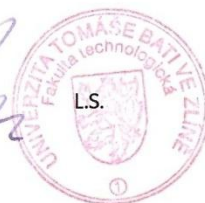
13. února 2012

Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2012

Ve Zlíně dne 13. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byla jsem seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na zkoumání vlivu tavení na změnu krystalinity a rychlosti přechodu fází II – I isotaktického polybutenu (iPB).

Teoretická část se zabývá nukleací, krystalizací a přechodem fáze II na I u iPB, dále pak metodami měření výše zmíněných dějů.

Pro výzkum byly použity čtyři vzorky iPB poly(1-butenu) od výrobce Lyondellbassel typu PB 110M, PB 300M, PB 401M a PB 8640M.

Výzkum prokázal urychlení přechodu fází II – I, ale na změnu celkového stupně krystalinity nemělo opakované tavení nijak zásadní vliv.

Klíčová slova:

Krystalinita, přechod fází iPB, poly(1-buten)

ABSTRACT

Presented work is aimed to studying the effect of melting on the crystalinity change isotactic polybutene-1 and on phase II – I transformation rate.

Theoretical section is dealing with nucleation, crystalization and phase transformation II – I in isotactic polybutene-1. Also the characterization methods of mentioned topics are described.

For the practical study four different samples of isotactic polybutene-1 produced by LyondellBassel (PB 110M, PB 300M, PB 401M a PB 8640M) were used.

The research proved the acceleration of the phase transformation II – I rate, but the overall sample crystalinity value the repeating melting did not influence significantly.

Keywords:

Crystalinity, phase II – I transformation, polybutene-1

Děkuji vedoucí mé bakalářské práce Ing. Martině Hřibové, Ph. D., za trpělivost, cenné rady a drahý čas, který obětovala při jednotlivých měřeních a konzultacích k této bakalářské práci.

Dále bych chtěla poděkovat celé mé rodině, která mě podporovala a umožnila mi studovat zde na UTB. Velký dík patří také mému otci, který statečně bojuje s těžkou nemocí a moc si přeje, abych zdárně dokončila studium.

A v neposlední řadě děkuji mé spolubydlící Hance, která nejednou musela snášet rozsvícená světla do noci a příteli Martinovi, který toleroval moji časovou vytíženost.

Prohlašuji, že jsem na této bakalářské práci pracovala samostatně, použitou literaturu jsem řádně citovala.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně dne

Hana Stupňánková

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYMERNÍ MATERIÁLY	12
1.1 VAZBY MOLEKULOVÉ STRUKTURY	12
1.2 GEOMETRIE POLYMERNÍCH ŘETĚZCŮ	13
1.2.1 Konformace.....	13
1.2.2 Konfigurace.....	13
1.2.3 Strukturní a sterická izomerie	14
1.2.4 Homopolymery a kopolymery	15
1.3 POLYMERACE	16
1.3.1 Řetězové a stupňovité polymerace	16
1.4 POLYKONDENZACE.....	17
1.5 POLYADICE	17
1.6 ROZDĚLENÍ POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	17
2 NUKLEACE A RŮST ZÁRODKŮ V REÁLNÉM SYSTÉMU	18
2.1 NUKLEACE	18
2.2 HOMOGENNÍ NUKLEACE A JEJÍ PODMÍNKY	18
2.3 HETEROGENNÍ NUKLEACE A JEJÍ VÝSKYT	19
2.4 PSEUDOHOMOGENNÍ NUKLEACE.....	20
2.5 MECHANISMUS NUKLEAČNÍHO RŮSTU	20
3 KRYSTALIZACE	22
3.1 KRYSTALIZACE POLYMERŮ, FÁZOVÝ PŘECHOD 1. ŘÁDU	22
3.2 STRUKTURA POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	22
3.2.1 Primární a sekundární krystalizace	22
3.2.2 Sfěrolity.....	24
3.2.3 Avramiho rovnice krystalizačního procesu, konstanty nukleace a růstu	25
4 FÁZOVÝ PŘECHOD	27
4.1 KRYSTALOVÉ MODIFIKACE.....	27
4.2 POLYMORFNÍ KRYSTALICKÁ TRANSFORMACE	27
4.3 MORFOLOGIE A KRYSTALICKÁ STRUKTURA IPB.....	27
5 METODY STANOVENÍ KRYSTALICKÉHO PODÍLU POLYMERŮ	29
5.1 RENTGENOGRAFICKÉ STANOVENÍ KRYSTALINITY	29
5.1.1 Braggova podmínka	29
5.1.2 Vyhodnocování rentgenografického měření	30
5.1.3 Měření mřížkových konstant u symetrických mřížek.....	31
5.2 RTG DIFRAKCE PŘI ZKOUMÁNÍ POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	31
5.3 URČOVÁNÍ KRYSTALICKÉHO A AMORFNÍHO PODÍLU POLYMERŮ.....	33
5.3.1 Rengenografické stanovení krystalinity	33
5.3.2 Objemové metody	33
5.3.3 Pyknometrická metoda.....	34
5.3.4 Flotační metoda	34
5.3.5 Kalorimetrické metody.....	35

5.3.6	Infračervená spektrometrie.....	35
II	PRAKTICKÁ ČÁST	36
6	POUŽITÝ MATERIÁL.....	37
6.1	VLASTNOSTI VZORKU Č. 1:.....	37
6.2	VLASTNOSTI VZORKU Č. 2:.....	37
6.3	VLASTNOSTI VZORKU Č. 3:.....	37
6.4	VLASTNOSTI VZORKU Č. 4:.....	38
7	POSTUP MĚŘENÍ:	39
7.1	4 TYPY EXPERIMENTŮ:.....	39
7.1.1	Popis experimentů:.....	39
8	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ	41
8.1	EXPERIMENT 1:	41
8.2	EXPERIMENT 2:	42
8.3	EXPERIMENT 3:	43
8.4	EXPERIMENT 4:	44
9	ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ.....	46
9.1	EXPERIMENT 1.....	46
9.2	EXPERIMENTY 2,3,4	46
	ZÁVĚR	48
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	49
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	51
	SEZNAM OBRÁZKŮ	53
	SEZNAM TABULEK.....	54
	SEZNAM GRAFŮ	55
	SEZNAM PŘÍLOH.....	56

ÚVOD

V této práci se zaměřuji na zkoumání polymerního materiálu ze skupiny polyolefinů. Jedná se o homopolymery isotaktického polybutenu-1 a jeho kopolymer s etylenem.

Polyolefiny jsou nejlevnějšími polymerními materiály, snadno se zpracovávají, a díky tomu, že patří mezi termoplasty, se dají snadno recyklovat. Recyklovatelnost je velmi důležitá především v dnešní době. Všechna tato hlediska člověka nutí zkoumat možnosti, jak vylepšit vlastnosti těchto polymerů, jakým způsobem zlepšovat jejich zpracování, aby požadovaný výsledek byl co nejlepší a zároveň, aby člověk co možná nejméně znečišťoval Zemi.

V teoretické části bych ráda přiblížila problematiku, polymerních materiálů, jejich vlastností a to jaké druhy polymerních materiálů známe, jakým způsobem mohou vznikat. Hlavně bych se chtěla zaměřit na krystalizaci polymerních materiálů a tedy na vznik nukleačních zárodků, růst krystalů, lamel, sférolitů.

Důležitým tématem pro tuto bakalářskou práci je i jeden z fázových přechodů fázový přechod polybutenu-1, který bych taktéž ráda uvedla do teoretické části. V neposlední řadě bych ráda popsala jednotlivé metody stanovení krystalického podílu polymerů, zejména rentgenografické stanovení krystalinity, kterým jsem získala výsledky pro praktickou část.

V praktické části jsem se zaměřila na zkoumání vlivu tavení tří vzorků homopolymeru isotaktického polybutenu-1 a jednoho vzorku kopolymeru isotaktického polybutenu-1. Dalším předmětem této bakalářské práce je stanovení přechodu fáze II – I u těchto isotaktických polybutenů. Přechod do fáze I je u isotaktického polybutenu-1 důležitým faktorem. Po přechodu do fáze I se polybuten stává stabilnějším, proto jsem přezkoumala vliv tavení na urychlení transformace fází II na I, změnu jejich poločasu fázové transformace a také vliv tavení na přechod těchto fází u kopolymeru polybutenu-1 s etylenem. Všechny výsledky jsem získala ze čtyř typů experimentů. V prvním experimentu jsem se zaměřila na vliv opakovaného tavení na změnu krystalinity a ve zbylých třech jsem zkoumala vliv opakovaného a dlouhého tavení na změnu přechodu fáze II – I.

Na závěr bych chtěla uvést, jaké změny způsobilo opakované a dlouhodobé tavení v krystalinitě isotaktického polybutenu-1 a také to, jestli kopolymerace s etylenem má významný vliv na změnu krystalinity, ale i na přechod fáze II – I.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERNÍ MATERIÁLY

Polymery jsou vysokomolekulární látky, které se skládají z dlouhých řetězců. Tyto řetězce mohou být lineární, větvené nebo zesíťované. „Polymery jsou nejčastěji charakterizovány chemickou strukturou, molekulovou hmotou a fázovou strukturou. Chemickou strukturou a molekulovou hmotou ovlivňujeme již při přípravě polymeru, fázovou strukturou při jeho zpracování a používání“. Pokud se jedná o lineární polymery je základní jednotkou mer, který se opakuje v pravidelné řadě [5].

1.1 Vazby molekulové struktury

V molekulové struktuře existují 2 typy vazeb:

- a) Primární, kterou je také možno nazvat chemickou vazbou. Mezi primární vazby se řadí iontová, kovalentní, kovová, koordinační. U polymerů se nejčastěji vyskytuje kovalentní vazba, při níž je jeden nebo více párů elektronů z valenční sféry společný pro dva atomy nebo atomové skupiny, takto vzniká tzv. oktet. Příkladem je vazba uhlíku a vodíku v uhlovodících. [1] „Délka běžných jednoduchých kovalentních vazeb uhlíku s atomy H,N,O,F se pohybuje v rozmezí přibližně od 0,1 do 0,15 nm. Vazby mezi většími atomy (např. C-Cl, S-S, C-S, C-Si, Si-O) jsou poněkud delší.“ viz tabulka [5].

Vazba	Délka [nm]	Vazba	Délka [nm]
C – C	0,154	C ≡ N	0,117
C – N C – O	0,14	C – Cl	0,17 až 0,18
C – F	0,136	C – S	0,18
C – H N – H O – H	0,11 až 0,096	S – S	0,2
C = C	0,13	C – Si	0,19
C = N	0,12	Si – O	0,18

Tabulka 1 Délka vazeb (nm) [tab. 1.3, 5].

- b) Sekundární, jedná se o mezimolekulové síly nebo van der Waalsovy síly. Mezi sekundární síly můžeme řadit dipólové síly, indukované síly, disperzní síly a vodíkové můstky, které jsou nejsilnější ze všech těchto zmíněných vazeb. Sekundární síly významně ovlivňují fyzikální vlastnosti dané látky [1].

U sekundárních vazeb se vyskytuje kohezní neboli soudržná síla. Důležitou veličinou pro tuto sílu je hustota kohezní energie, která je definovaná jako výparná vnitřní energie objemové jednotky kapaliny dána vztahem

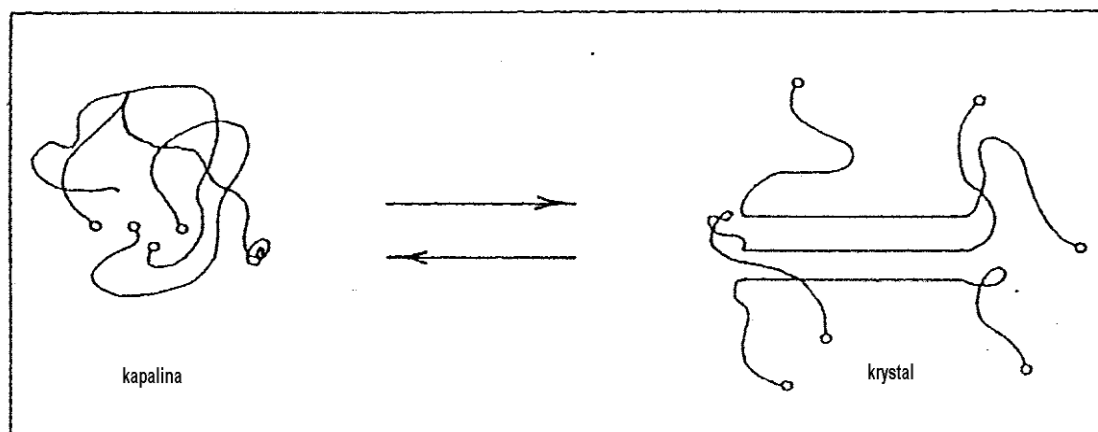
$$[HKE] = \frac{U_v}{V_m} = \frac{U_v}{M\rho^{-1}} \quad (1)$$

kde: HKE je hustota kohezní energie, U_v je molární výparná vnitřní energie, V_m je molární objem, ρ je hustota. Podmínkou pro výpočet U_v je naměřená hodnota výparné entalpie H_v [5].

1.2 Geometrie polymerních řetězců

1.2.1 Konformace

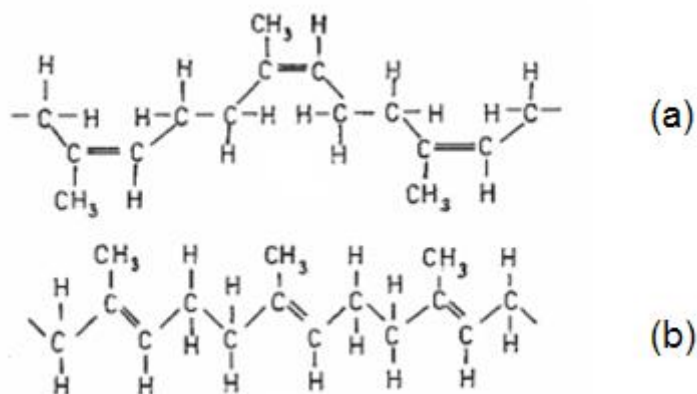
„Je takové uspořádání atomů a vazeb v molekule, které lze změnit vnitřní rotací kolem jednoduchých vazeb. Molekula s danou konformací se nazývá konformer, popř. rotamer nebo konformační izomer. Přeměna konformace je děj fyzikální, konformery přísluší témuž chemickému individu [5].“



Obrázek 1 Rozdíl v konformaci řetězce v kapalném a krystalickém stavu [20].

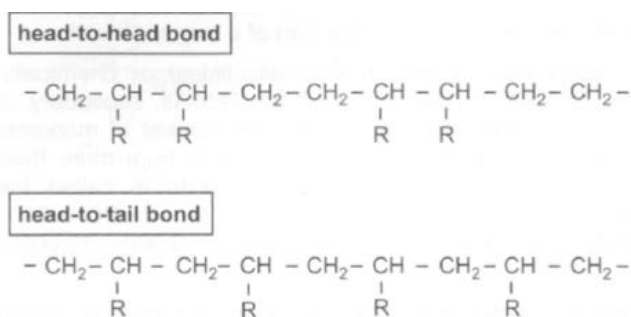
1.2.2 Konfigurace

„Konfigurace je stálé prostorové uspořádání atomů molekuly vzhledem ke středu prostorové izometrie. Jedná se o stabilní uspořádání, které lze vzájemně přeměnit pouze rozštěpením chemické vazby.“ Nejznámější typy konfigurací jsou cis a trans [8].



Obrázek 2 Konfigurace cis v makromolekulách přírodního kaučuku (a) a trans v molekulách gutaperči (b) [obr. 4, 8].

Do konfigurace řadíme také tzv. uspořádání hlava-pata nebo hlava hlava-pata pata v řetězci polymeru.

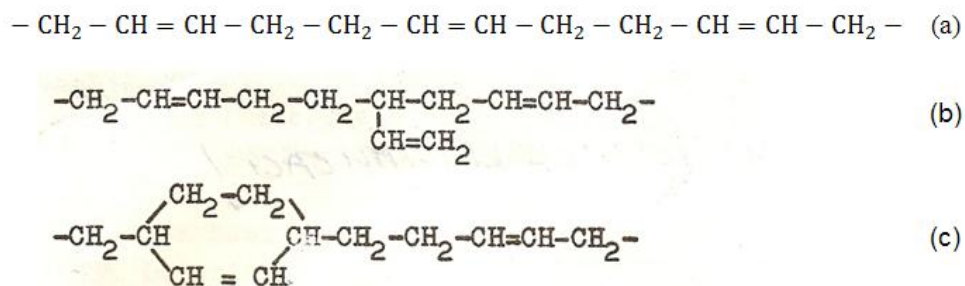


Obrázek 3 Konfigurace: hlava-hlava a hlava hlava-pata pata [9].

1.2.3 Strukturní a sterická izomerie

Strukturní izomerie:

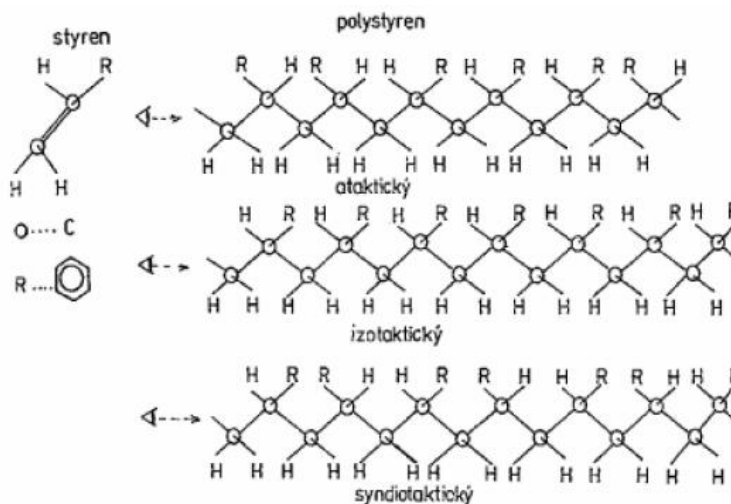
Příklady jsou znázorněny na obrázku, kde je vidět že řetězec (a) je strukturně pravidelný, naproti tomu na obrázku (b) a (c) jsou řetězce nepravidelné



Obrázek 4 Strukturní izomerie [3].

Sterická izomerie:

Pod sterickou izomerií řadíme isotaktickou strukturu a syndotaktickou. Pro isotaktickou strukturu je typické uspořádání, kdy každá strukturální jednotka má stejnou sterickou konfiguraci. „Všechny substituenty R se nachází na stejné straně roviny v níž leží natažený řetězec – C – C – polymeru, buď nad nebo pod rovinou řetězce.“ Oproti tomu syndotaktická struktura má opakující se jednotky uloženy nad a pod rovinou řetězce [3].

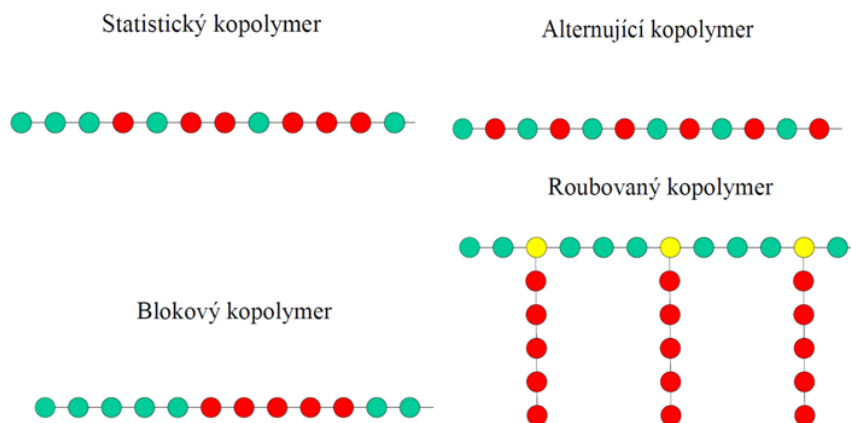


Obrázek 5 Schematické znázornění stereoizomerie (takticity) [obr. 3, 8].

1.2.4 Homopolymery a kopolymery

Polymerní materiály jsou složeny z řetězců, které se skládají z merů. Spojeny v řetězci mohou být nejen mery jednoho typu, ale i více typů. Homopolymery nazýváme takové polymery, které tvoří řetězec, jen jednoho typu meru na rozdíl od kopolymerů, které se sestávají z více druhů meru. Kopolymery dělíme na statistické, alternující, blokové a roubované [8].

Statistické jsou tvořeny nahodile uspořádanými typy různých merů. Blokové jsou tvořeny dvěma nebo více bloky merů obou druhů. Roubované mají na základním řetězci jednoho typu meru naroubované bloky druhého typu meru [8].



Obrázek 6 Konstituce kopolymerů [9].

1.3 Polymerace

Polymeraci nazýváme chemický proces, při kterém se z jednoduchých molekul monomerů stává polymer. Při reakcích zvané polyadice a radikálová polymerace se nevytvářejí vedlejší produkty, chemické složení má vzniklý polymer stejné, jako složka monomeru, ze které vznikl. U polykondenzace vzniká vždy polymer a vedlejší produkt [3, 8].

Proto, aby započal proces polymerace, je nutno přivést do soustavy dostatečné množství energie. Tato energie se nazývá aktivační energie. „Molekuly monomeru lze aktivovat účinkem tepla, záření (včetně světla) anebo snadno se aktivující látkou – iniciátorem [8].

1.3.1 Řetězové a stupňovité polymerace

U řetězových polymerací narůstá řetězec po jednom meru oproti stupňovité, která má tendenci spojovat monomer i větší úseky řetězců. Mezi stupňovité polymerace patří polyadice a polykondenzace [8].

Stádia a druhy řetězových polymerací

Mezi stádia řetězové polymerace řadíme:

- 1) Iniacie – stádium, kde je vysoká aktivační energie a při kterém vzniká aktivní centrum na monomeru.
- 2) Propagace – zde reaguje aktivační centrum (obvykle volný radikál R nebo iont) s dalším monomerem, toto stádium má velmi vysokou reakční rychlost.
- 3) Terminace – jedná se o reakci dvou aktivních center za vzniku neaktivního řetězce.
- 4) Přenos – reakce, kterou se aktivní centrum rostoucí makromolekuly přenesse na jinou molekulu (monomer, polymer nebo také přítomnou nečistotu) [8, 9, 21].

Druhy řetězových polymerací jsou:

- 1) Radikálová- má velmi rychlou reakci, vyšší tlak zrychluje růst řetězců, zvýšená teplota zvyšuje tvorbu volných radikálů. Aktivním centrem je zde volný radikál.
- 2) Kationtová, Aniontová – tyto polymerace probíhají v přítomnosti rozpouštědla, terminace probíhá přidáním vody, kyseliny, alkoholu nebo aminů. Aktivním centrem je zde iont [8, 9].

1.4 Polykondenzace

„Je to reakce, při níž vzniká z nízkomolekulárních látek monomerů polymer a vedlejší produkt, většinou voda.“ Oproti řetězové polymeraci, která se vyznačuje stejným chemickým složením jako monomer, má polykondenzát jiné chemické složení než látky, ze kterých vznikl. Příkladem polymerů vzniklých polykondenzací může být PET, PA [8].

1.5 Polyadice

Vzniká u sloučenin, které jsou schopny adičních reakcí. Monomery obsahují násobné vazby nebo jsou tvořeny cykly s malým počtem členů. „Mají-li sloučeniny alespoň dvě funkční skupiny, může mnohonásobnou adicí vzniknout polymer.“ Složení oproti polykondenzaci se po dokončení reakce nijak neliší od původního monomeru [8].

1.6 Rozdělení polymerních materiálů

Polymerní materiály můžeme rozdělit na termoplasty, reaktoplasty a elastomery. Termoplasty můžeme dále dělit na polyolefiny a fluoroplasty, mezi něž patří například polybuten, který je předmětem mé bakalářské práce. Další skupina termoplastických polymerů jsou vinylové polymery, pod které se řadí například polyvinylchlorid, další skupinu tvoří styrenové a akrylové polymery, zástupcem této skupiny je polystyren. Mezi termoplasty ještě řadíme polyestery a polyethery, kde je nejvýznamnějším zástupcem polyethylentereftalát. Další skupinou jsou polyamidy a polyuretany [8].

Mezi reaktoplasty patří fenoplasty, aminoplasty, epoxidové, polyesterové, silikonové pryskyřice a polyuretany, aj. [8].

Hlavní skupiny elastomerů jsou kaučuky přírodní a syntetické, pro všeobecné použití, olej-uvzdorné a teplovzdorné [8].

2 NUKLEACE A RŮST ZÁRODKŮ V REÁLNÉM SYSTÉMU

2.1 Nukleace

Nukleace je proces, při kterém se v tavenině začínají utvářet zárodky, následně pak z těchto zárodků vznikají lamely a později i sférolity.

Rychlost a tvorbu sférolitů můžeme pozorovat mikroskopicky, ale tato metoda má velkou nevýhodu. Sférolity lze pozorovat pouze v počátečním stádiu krystalizace. Díky překrývajícím se sférolitům dalším stádiu, není možné spočítat a měřit jednotlivé sférolity. Nukleace může probíhat ve 2 jako homogenní nebo heterogenní [2, 5].

V případě homogenní nukleace je možno pozorovat, že se sférolity objevují náhodně, v čase a sledovaném objemu vzorku rychlostí, která se zvyšuje s časem

$$\Delta T = T_m - T_c \quad (2)$$

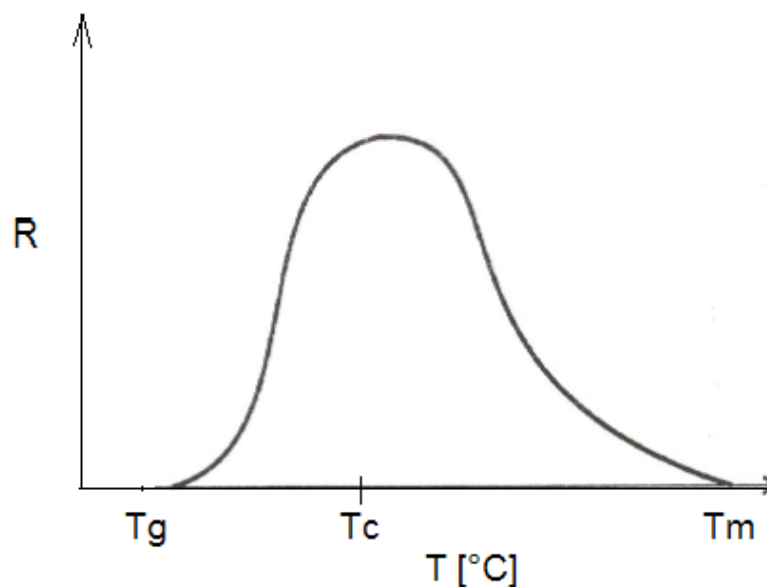
Podobně bylo dokázáno, že v heterogenní nukleaci je počet zárodků N předurčen a s časem se nemění [2].

Z těchto pozorování je možné vyvodit, že základními procesy krystalizace, kterými krystalizace vzniká, jsou nukleace a růst.

2.2 Homogenní nukleace a její podmínky

Nastává pouze v čisté matečné fázi vlivem místního kolísání teplot a hustoty pokud se krystalizační centra objevují v náhodných místech samovolně s časem. Rychlost nukleace přidané T_c je konstantní veličinou. Pro čistou homogenní nukleaci musí být splněny tyto podmínky:

1. Sférolity se objevují v čase a prostoru náhodně.
2. Při teplotě $t=0$ nepozorujeme vznik většího množství zárodků.
3. Zárodky se neobjevují po roztavení a následné krystalizaci na stejných místech.
4. Pokusy o další čištění polymeru nemají vliv na změnu rychlosti nukleace.
5. Rychlost nukleace nezávisí na podmínkách tavení [2].
6. Kritická teplota T_c , pod T_m a nad T_g k nukleaci nedochází viz. obr. 7. Se snižující se teplotou (pod T_m) rychlost nukleace roste až k maximu, směrem k T_g se opět snižuje v důsledku snižující se pohyblivosti makromolekul [19].



Obrázek 7 Závislost rychlosti nukleace R na Teplotě T [7].

Kde T_g je teplota skelného přechodu a T_m je teplota tání.

2.3 Heterogenní nukleace a její výskyt

Nastává, pokud látka (polymer) má v sobě obsaženy smáčitelné nečistoty. Nutností však je, aby tyto nečistoty byly pórovité nebo duté, pak zárodky přetrvávají v těchto místech i po roztavení polymeru, tudíž při teplotách vyšších než je teplota tání. Počet zárodků velmi závisí na době a teplotě tavení. Tavením při teplotě mnohem větší, než je teplota tání je možné i takto přechované zárodky zcela roztavit. V takovémto případě se už nejedná o heterogenní nukleaci [2, 17].

Podle teorie Turnbulla je roztání zárodků v pórech závislé na velikosti těchto pórů a na schopnosti nečistot se smáčet. Zárodky přetrvávající v malých pórech je velmi těžké roztavit. Jsou schopny přetrvat i teploty stonásobně větší, než je teplota tání polymeru. Většina sférolitů v polymerech vzniká tímto typem nukleace, neboť vznikly všechny současně a jejich počet je závislý na podmínkách tavení. Je možné také přidávat nukleační činidla neboli tzv. aditiva, které usnadňují počátek krystalizace, zvyšují počet krystalizačních center. Mohou také zjemnit krystalickou strukturu polymeru, který pak může mít vyšší transparentnost [2, 17].

2.4 Pseudohomogenní nukleace

Tento typ vzniku zárodků je možné pozorovat v polymerech, ve kterých se nacházejí nečistoty nevlastnící póry ani dutiny. Po ochlazení polymeru pod teplotu tání se na místech těchto nečistot, objevují krystalizační zárodky. Pokud je počet nečistot vysoký, může tento proces připomínat homogenní nukleace, tudíž tvoření zárodků v náhodném čase a prostoru. Pokud je počet sférolitů závislý na podmínkách tavení a pozorujeme-li vznik nové tvořených sférolitů řádově v daném objemu za jednotku času při stejné teplotě, pak se často jedná o pseudohomogenní nukleaci [2].

2.5 Mechanismus nukleačního růstu

Krystalizační proces se sestává ze dvou dějů, kterými jsou samotná nukleace a její růst [3].

Dílčí děje růstu jsou difuzního charakteru. Řadíme mezi ně dva druhy difuzí, a to polymerních segmentů k povrchu rostoucího krystalu a segmentů odmítaných krystalem od povrchu krystalu. Dalšími ději při růstu jsou absorpce segmentů na povrchu krystalu za vzniku dvourozměrného zárodku (sekundární nukleace) a skládání molekuly na povrchu v okolí přichyceného zárodku [5].

„Rychlost růstu určuje rychlost sekundární nukleace.“ Dalé o ní také rozhoduje bariéra-sekundární nukleace a transportní bariéra [5].

Bylo zjištěno, že isothermní rychlost růstu sférolitů nezávisí na tom, jestli je zárodek heterogenního nebo homogenního původu [5].

V momentě vytvoření zárodku už je proces rychlý a zbytek molekuly se skládá na růstové ploše. Perioda skládání molekul je přibližně stejná jakou má zárodek. „Růst probíhá po vrstvách, obecně platí, že pro vytvoření vrstvy je potřebná i mnohonásobná nukleace [5].“

Je prokázáno, že při nižší teplotě krystalizace se vytváření tenčí lamelární krystaly z roztoku i z taveniny. Proto když polymer již zkrystalizovaný při nižší teplotě znovu roztavíme při teplotě vyšší, vznikají lamely o větší tloušťce [5].

„Lineární rychlost růstu krystalů je úměrná rychlosti sekundární nukleace“ pro tuto rychlost růstu pak platí rovnice [5].

$$r = r_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_s^* + \Delta G_\eta}{k \times T}\right) \quad (3)$$

Kde: ΔG_s^* je bariéra sekundární nukleace, G_η je aktivační volná energie transportu polymerních segmentů, r_0 je počáteční radiální rychlost růstu sférolitů, T je teplota a k je Boltzmanova je konstanta ($1,38 \cdot 10^{-23}$ [J/K]) [5].

3 KRYSTALIZACE

3.1 Krystalizace polymerů, fázový přechod 1. řádu

„Krystalizace polymerů je fázovým přechodem prvního řádu ze skupenství kapalného do skupenství tuhého.“ Tendence ke krystalizaci polymeru závisí na dvou faktorech.

- 1) Na konfiguraci, při které je žádoucí pravidelnost, jednoduchost a symetričnost stavby opakující se jednotky (meru), vysoká ohebnost a pohyblivost úseků řetězce.
- 2) Mezimolekulární síly, o vysoké kohesní energii mají dopad na krystalizaci polymeru [3].

Jde o složitý proces, ve kterém se z amorfní fáze taveniny nebo roztoku začínají vytvářet krystalické útvary, jako jsou lamely, vlákna, sférolity, a jimi se pak utváří následné vyšší krystalické struktury (sférolity) [2].

„V krystalickém stavu jsou části řetězce polymeru nataženy a leží navzájem rovnoběžně v útvarech, které jsou dány stereochemickými možnostmi uspořádání [2].“

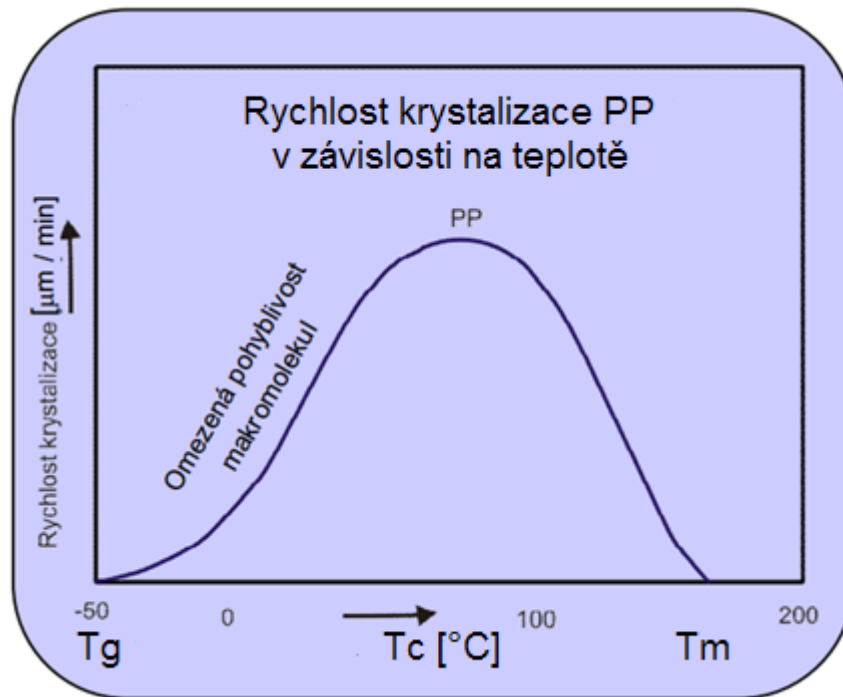
U polymerních materiálů se nemůžeme běžně setkat s plně krystalickou strukturou. Krystalický polymer lze vytvořit pouze v laboratoři, za pomoci krystalizace zředěných roztoků. Difrakčními snímky bylo dokázáno, že struktura polymeru má obsaženu i amorfni fázi. Podíl krystalické fáze se pohybuje v rozmezí 0,1 - 0,9 v závislosti na podmínkách při krystalizaci [2, 17].

Velikost krystalů, určená metodou rentgenografie, bývá řádově v jednotkách až desítkách nm. Ve srovnání s plně rozvinutými molekulami, kde se velikost pohybuje řádově 10^5 – 10^8 nm. Při krystalizaci polymeru ochlazením isotropní taveniny byla dokázána náhodná orientace krystalů [2].

3.2 Struktura polymerních materiálů

3.2.1 Primární a sekundární krystalizace

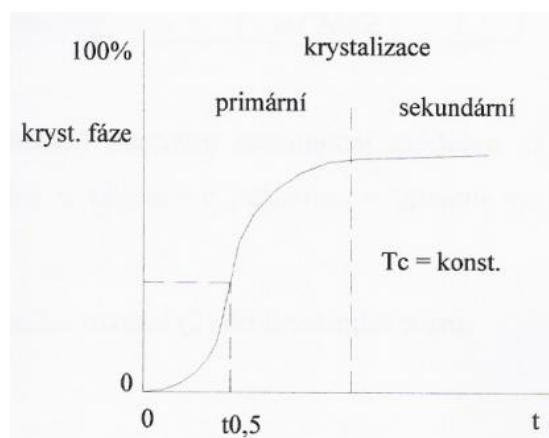
Do primární krystalizace se řadí většinová část krystalizační změny, při které lze pozorovat změny krystalizačních isoterem, tato změna probíhá v rychlejším časovém úseku. Naproti tomu sekundární krystalizaci označujeme proces pomalejší krystalizační změny probíhající až po primární krystalizaci [2].



Obrázek 8 Závislost rychlosti krystalizace na teplotě u PP [17].

Některé vzorky polymerních materiálů se jeví jako neprůhledné, což je způsobeno přítomností mnohonásobně větších, polykrystalických a uspořádaných útvarů, než jsou krystaly polymerů. Tyto útvary se nazývají sférolity [2].

Průběh primární a sekundární krystalizace je vidět na obrázku 9. Procento krystalizace polymeru je závislé na délce krystalizace. Je patrné, že primární krystalizace proběhne rychle a nárůst procenta krystalinity polymeru je radikální. Oproti tomu sekundární oblast je charakteristická svým pomalým růstem krystalizace [3].

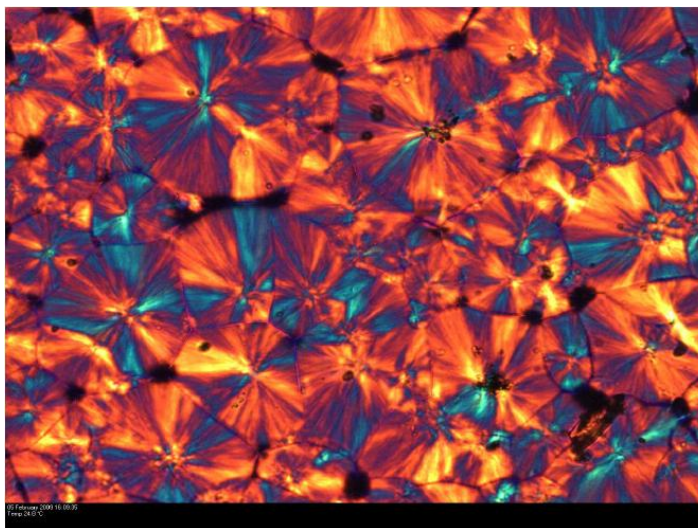


Obrázek 9 Krystalizační isoterma polymeru [3].

3.2.2 Sfěrolity

„Sfěrolity představují soubor místně pravidelně uspořádaných lamelárních krystalů vycházejících z jednoho zárodku a přidružené amorfní fáze [2].“

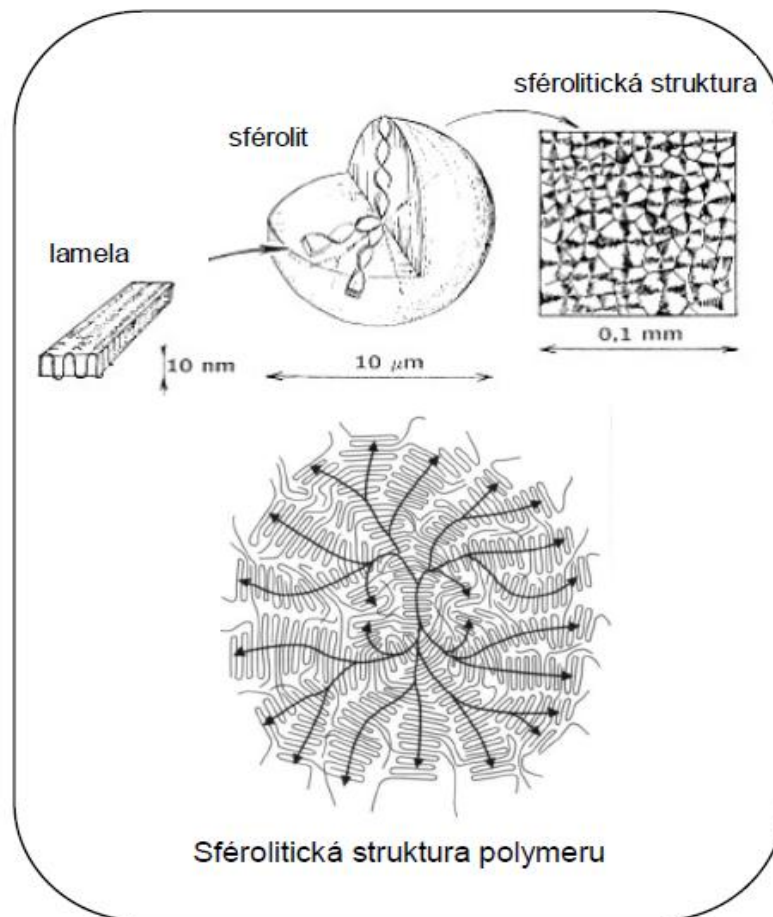
„Krystalizace polymerů z neorientované taveniny probíhá běžně růstem sfěrolitů. Sfěrolity začínají růst nejčastěji z heterogenních zárodků více méně kulovitých způsobem až do okamžiku, kdy rostoucí fronty jednotlivých sfěrolitů na sebe narazí. Po zkrystalizování celé hmoty vzorku vzniknou typické polyhedrální útvary“. Sfěrolitické struktury mají různé stupně dokonalosti, podobné zrnité struktuře polykrystalických kovů. Sfěrolitická struktura velmi ovlivňuje vlastnosti polymerů. Sfěrolity pozorované mikroskopicky jsou většinou anizotropní dvojlomé organizované útvary, velikost se pohybuje okolo 1 až 100 μm , často vypadají jako kruhové dvojlomé plochy, podobající se maltézským křížům mezi zkříženými polaroidy. Můžeme rozeznat sfěrolity opticky pozitivní a negativní. U sfěrolitů polyethylenu je možné pozorovat soustavu koncentrických světlých a tmavých pruhů. Tyto pruhy jsou zapříčiněny růstem fibril nebo lamel ze středu sfěrolitu, kdy se fibrily nebo lamely otáčejí šroubovitě kolem radiální podélné osy. Perioda stoupání závitu takovéto šroubovice odpovídá vzdálenosti jednotlivě soustředných kruhů [2].



Obrázek 10 Sfěrolity isotaktického PP v polarizačním mikroskopu s kompenzátorem [obr. 7, 10].

Za pomoci elektronové mikroskopie bylo zjištěno mnoho poznatků o struktuře sfěrolitů. Sfěrolity vznikají z lamel majících rozměry a boční tloušťku řádově stejnou jako monokrystaly z roztoků. Tedy tloušťka řádově 10 nm a boční rozměry od 1 do 100 μm . Vznik je detailněji popsán v předchozím odstavci. Dalším poznatkem je pravidelnost záhybů řetězců tvořící lamely. U pravidelnosti skládání převládá skládání s návratem do sousední polohy,

při čemž perioda skladu je kolísavá. Méně častý je návrat řetězce na libovolné místo, důsledkem této nepravidelnosti je vytvoření amorfni povrchové vrstvy o velikosti 1,5 až 2 nm [2].



Obrázek 11 Základní morfologické útvary a struktura polymeru [17].

3.2.3 Avramiho rovnice krystalizačního procesu, konstanty nukleace a růstu

Při pozorování sférolitů bylo dokázáno, že sférolity narůstají lineárně s časem při konstantní T_c v sledovaném rozmezí teplot mezi T_c a T_g bylo vyvozeno, že rychlost objemové změny rostoucího útvaru, je úměrná velikosti povrchu plochy [2].

„Avrami odvodil rovnici pro isothermní krystalizační proces:

$$\theta = e^{-K \cdot t^n} \quad (4)$$

Kde: θ – zlomek nezkrystalizované fáze v čase t , K zahrnuje konstanty nukleace a růstu, konstanta n má hodnoty 1,2,3 a 4 podle druhu nukleace a růstu. Evans a Morgan odvodili pro konstanty K při různých kombinacích nukleace a růstu výrazy, které jsou uvedeny v tabulce [2].

Nukleace	Růst	K	n
Heterogenní	Jednorozměrný – fibrilární	$v \cdot f \cdot N \cdot \rho$	1
Heterogenní	Dvojrozměrný – plošný	$\pi \cdot v^2 \cdot d \cdot N \cdot \rho$	2
Homogenní	Jednorozměrný – fibrilární	$(1/2) \cdot v \cdot f \cdot I \cdot \rho$	2
Homogenní	Dvojrozměrný – plošný	$(\pi/3) \cdot v^2 \cdot d \cdot I \cdot \rho$	3
Heterogenní	Trojrozměrný - sférolitický	$(4/3) \cdot \pi \cdot v^3 \cdot N \cdot \rho$	3
Homogenní	Trojrozměrný - sférolitický	$(\pi/3) \cdot v^3 \cdot I \cdot \rho$	4

Tabulka 2 Konstanty K a n pro daný typ a růst nukleace [tab. I, 7].

Kde: v - rychlost růstu, N - počet heterogenních zárodků v objemové jednotce, d - tloušťka vrstvy, f - průměr fibril, ρ - hustota polymeru, I - počet homogenních zárodků, které se vytvoří za jednotku času v objemové jednotce [7].

Avramiho rovnici (1) můžeme upravit do tvaru lineárního:

$$\log(\ln 1/\theta) = \log K + n \cdot \log t \quad (5)$$

Z této rovnice je možné spočítat číselné hodnoty K a n při určitých časových intervalech. Rovnicí lze také snadno popsat krystalizační isotermy. Experimentálně bylo určeno, že se tyto isotermy liší od teoretického průběhu Avramiho rovnice, proto jak jsem již výše uvedla, se dělí stádia krystalizace na primární a sekundární [2].

4 FÁZOVÝ PŘECHOD

4.1 Krystalové modifikace

Mnoho polymerů existuje v krystalograficky různých strukturách, polymorfii, každý má své vlastní stabilní tepelné a tlakové rozmezí. Existují krystalografické struktury, které jsou termodynamické nestabilní. Díky kinetickým příčinám se však přetvoří na stabilní. Nestabilní struktury mohou mít vratný nebo nevratný fázový přechod [12].

Například isotaktický polybuten-1 krystaluje z taveniny v tetragonální mřížce, což je forma II a je charakterizovaný spirálou 11/3. Tato metastabilní struktura se transformuje na stabilní formu I, charakterizovanou spirálou 3/1. V případě isotaktického polypropylenu krystalizace probíhá nejen ve stabilní monoklické α modifikaci, kdy se osový kříž skládá ze tří různocenných os, ale také v nestabilních β a γ modifikacích. Přechod nestabilní fáze do stabilní fáze α dá pozorovat v teplotách nad 130°C. V některých polymerech se krystalografické změny vyskytují následkem tažné nebo smykové deformace. Například ortorombická modifikace lineárního polyethylenu transformuje k jednoklonné krystalické buňce v důsledku smykového napětí nebo vysokého tlaku [13].

4.2 Polymorfní krystalická transformace

Krystaly u polymorfní krystalické přeměny představují první stupeň uspořádání změn fáze, podobně jako krystalizace z taveniny nebo roztoku a vyznačují se tvořením zárodků a jejich růstem [13].

Krystaly jsou obklopené amorfni fází, charakterizovanou teplotou skelného přechodu T_g . Nad T_g , se amorfni materiál považuje za mobilu (mobila amorfni fáze, MAF). Amorfni fáze ohraničuje krystaly, může trvale zvýšit pevnost až do vyšší teploty skelného přechodu T_g nazvané rigidní amorfni frakce, RAF [14].

4.3 Morfologie a krystalická struktura iPB

Isotaktický polybuten-1 patří do komerčních polyolefinů. V porovnání s ostatními polyolefinů, má dobré mechanické vlastnosti jako je vysoká odolnost proti roztrhnutí a tečení, houževnatost, pevnost, nízká tuhost, dobré rázové a mechanické vlastnosti a vynikající elastickou pružnost. Je odolný vůči mnoha chemikáliím, vlivu životního prostředí a vysokým teplotám. Výhodou představuje snadné zpracování a recyklaci.

Tyto pozoruhodné vlastnosti jsou ovlivněny pomalým přechodem fáze II – I. Fáze I zlepšuje vlastnosti fáze II, která se rychle vytváří při tuhnutí taveniny. Fáze II pomalu (ve dnech) přechází (překrystalizovává) na stabilní formu I.

Bylo vyzkoušeno mnoho metod jak urychlit přechod fáze II – I:

Použití různých nukleačních činitelů nebo pevných krystalických přísad, protože rekrystalizace je proces, který zahrnuje nukleaci. Tyto pokusy byly jen částečně úspěšné [6].

Velmi důležitý je také vliv základních fyzikálních veličin (parametrů). Nejvyšší přechodovou rychlost dosahuje iPB při 25°C, zvýšení nebo snížení teploty vzorku má za následek snížení rychlosti přechodu fází. Rostoucí tlak, nebo deformace má pozitivní vliv na transformace fáze II – I [23].

Zvýšená rychlost přechodu fáze II – I byla zaznamenána v některých kopolymeremech iPB-1, zejména pak u kopolymeru ethylenu [24].

Elektronové a gama záření na PB-1 má za následek hlavně rozštěpení řetězce [25], vliv na přechod fáze II – I nebyl jednotně prokázán [26]. Záření ve vzduchu vyrábí radikály, které vytlačují kyslík a brání zesíťování. Gama záření způsobuje jak rozštěpení, tak i zesíťování, ale v menší míře než u propylenu [27].

Podle výsledků studií má ozařování vliv na strukturu a rychlost transformace fáze II – I iPB a kopolymeru iPB s ethylenem.

5 METODY STANOVENÍ KRYSTALICKÉHO PODÍLU POLYMERŮ

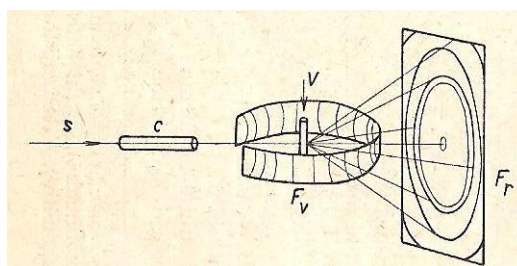
5.1 Rentgenografické stanovení krystalinity

5.1.1 Braggova podmínka

Aby bylo možné získat údaje o krystalové struktuře polymeru za pomoci rentgenografie, musí být splněny tyto aspekty. Odraz monochromatického rentgenového paprsku o vlnové délce λ , musí být takový, že úhel θ , pod kterým dopadá rentgenový paprsek, splňuje podmínku Braggovi rovnice. Vzdálenost vypočítaná z tohoto vztahu odpovídá vzdálenosti rovnoběžných ekvidistantních rovin, kterými můžeme proložit trojrozměrnou krystalickou mřížku

$$d = \frac{\lambda}{2 \times \sin \theta} \quad (6)$$

Obecně platí, že pro jeden krystal nenastane odraz rentgenového záření paprsků, protože Braggova podmínka není obecně splněna. Ale pro více krystalů platí, že se najde více takových, které jsou orientovány správně, a tudíž splňují Braggovu podmínku a nastane reflexe (odraz). Podmínkou pro získání reflexe pro osnovy možných atomových rovin je, že vzdálenost těchto rovin je větší než $\lambda/2$. Toto je základem pro zkoumání všech polykrystalických a práškových látek [1].



Obrázek 12 Uspořádání při práškové metodě [obr. 12, 1].

Kde: s – svazek paprsků X, c – clonka, V – vzorek, F_v – válcový film, F_r – rovinný film.

Mezirovinné vzdálenosti pro určování struktury polymerů se pohybují od jednoho do 20 Å a tím určují potřebné rozmezí vlnových délek rentgenových paprsků. V praxi se pak záření o vlnové délce kratší než 2 Å, důvodem je, že záření delší je pohlcováno vzduchem. Záření kratší než 2 Å bývá charakteristickým zářením série K kovů Ag, Mo, Cu, Fe, Cr, většinou se pak nepracuje s čistě monochromatickým zářením, ale se zářením, které vysílá anoda rentgenové trubice. Podmínkou je udržet takovou charakteristiku záření, aby záření série K převládalo nad spojitým zářením. Dále je záření filtrováno kovovou fólií kvůli odstraně-

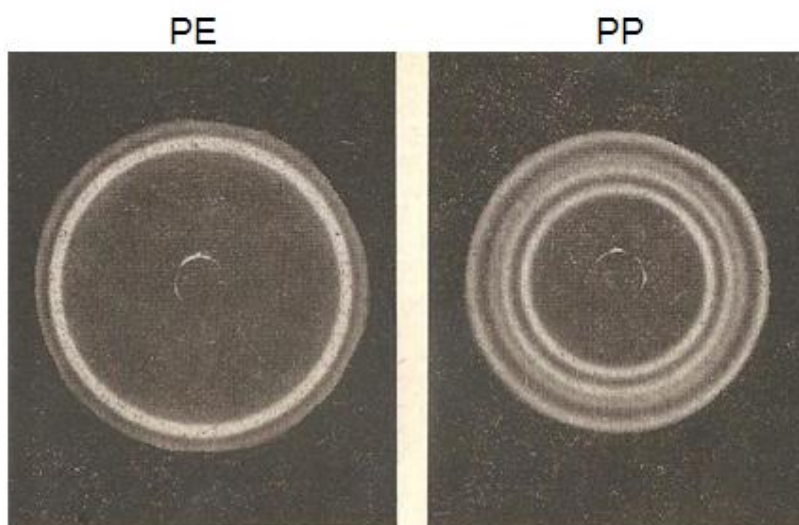
ní linie K_{β} . Další z možností pro větší přesnost měření je přidáním 2 různých kovových filtrů nebo použitím monochromátorů [3].

5.1.2 Vyhodnocování rentgenografického měření

„U polymerů je počet reflexních kruhů poměrně malý. Mezirovinné vzdálenosti jsou poměrně velké, takže reflexní úhly jsou malé a řada reflexních kruhů leží často velmi blízko sebe. Protože krystalová mřížka bývá nedokonalá a krystality malé, jsou reflexní kruhy rozšířeny a často se vzájemně překrývají. I když není obvykle možno rozřešit pomocí rentgenogramů polykrystalických látek neznámou krystalickou strukturu vzorku, je možno uvedených rentgenogramů používat pro hodnocení a identifikaci vzorků [1].“

Důležité znaky:

- 1) Počet, poloha, relativní intenzita jednotlivých reflexních kruhů – charakteristické pro každý polymer.
- 2) Šířka a ostrost reflexních kruhů – pro posuzování velikosti a pravidelnosti krystalů. Čím ostřejší a užší linie, tím jsou krystaly větší a dokonalejší.
- 3) Intenzita difuzního rozptylu pozadí – roste se vzrůstajícím obsahem amorfni fáze.
- 4) Vyhodnocování reflexního úhlu pro výpočet vzdálenosti d z Braggovi podmínky se provádí z radiálních fotometrických záznamů intenzity zčernání rentgenového snímku [1].



Obrázek 13 Rentgenogramy polyethylenu a polypropylenu [obr. 13, 1].

5.1.3 Měření mřížkových konstant u symetrických mřížek

Jedná se o hodnoty stran a , b , c základní buňky úhlů, které svírají, tzn. určení které osnově rovin h k l přísluší dané reflexy.

Pro krychlovou mřížku je možné použít kvadratickou rovnici ve tvaru:

$$h^2 + k^2 + l^2 = \frac{4 \times a^2}{\lambda^2 \times \sin^2 \theta} \quad (7)$$

Kde: h , k , l – jsou jednotlivé osnovy rovin, a – je strana základní krychlové mřížky, λ – je vlnová délka záření, θ – je úhel, pod kterým paprsek záření dopadá na rovinu

Z této rovnice lze určit příslušné součty Millerových indexů a z nich je možné snadno určit samostatné indexy [1].

5.2 RTG difrakce při zkoumání polymerních materiálů

RTG difrakce se používá pro zjištění některých vlastností materiálů. Z měření RTG difrakcí můžeme získat velmi důležité informace o fázové a krystalické struktuře. Strukturální vlastnosti totiž blíže souvisejí s fyzikálními vlastnostmi, kterými jsou pevnost, houževnatost, hustota aj. „Pro výzkum polymerů se nejčastěji používá záření $\text{CuK}\alpha$ o vlnové délce 1.54 Å.“ Získat informace můžeme dvojím způsobem. První metodou je registrace rozptýleného záření fotograficky nebo v druhém případě, který je používanější a není tolik zdoluhavý jako první způsob, se jedná o registraci pomocí detektorů difraktovaného záření a goniometrů. Počítačové goniometrické postupy nám dávají tzv. difrakční křivku neboli difraktogram. Tento difraktogram má každá látka jiný, a proto za jeho pomoci můžeme snadno identifikovat zkoumaný materiál. Existuje i publikovaný katalog ASTM, kde jsou uvedeny různé reflexy a jejich intenzita u různých materiálů [11].

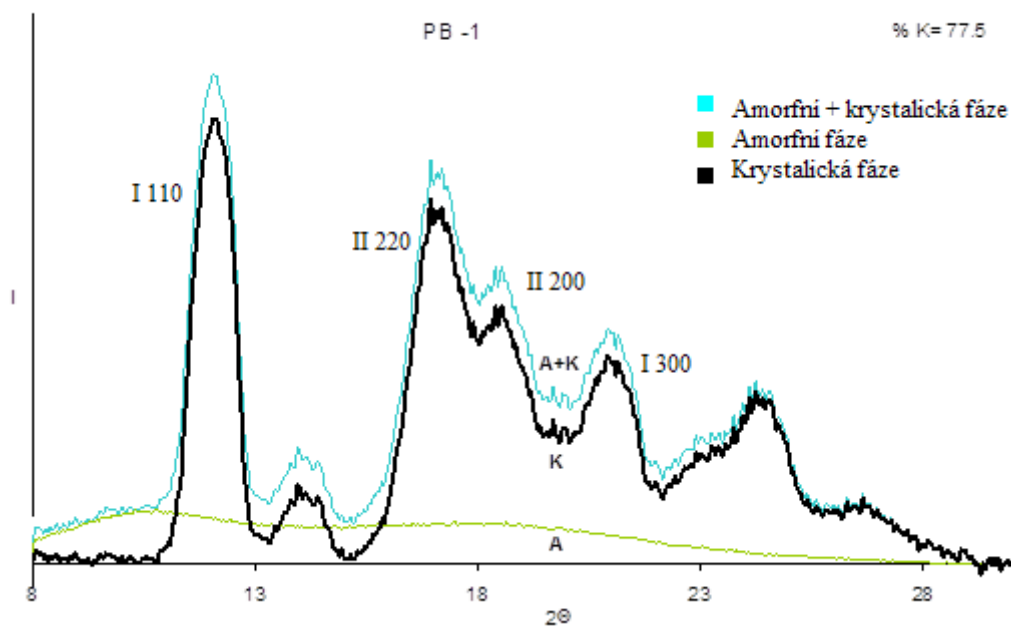
RTG difrakce může rozlišovat mezi uspořádanými a neuspořádanými strukturami. „Krystalické látky mají několik ostrých difrakčních stop (peaků). Oproti amorfním materiálům, které mají RTG spektra spíše difuzního charakteru.“ Každý z polymerů má jedinečnou strukturu, některé nekystalizují, jiné jen částečně. V takovémto případě mají difraktogramy jednak ostré vrcholy difrakční křivky, tak i amorfní část (halo). RTG difrakce nám také může sloužit pro rozlišení polymerních modifikací. Předmětem mé bakalářské práce je také zkoumání přechodu těchto fází (modifikací) u různých vzorků isotaktického polybutenu [11].

Obecně se RTG difrakce provádí v oblasti velkých nebo malých difrakčních úhlů technikou na průchod nebo na odraz. Velké úhly považujeme v oblasti kdy $2\theta > 3^\circ$. Měření v těchto úhlech je nejčastější [11].

Stupeň krystalinity

Tuto důležitou charakteristiku polymeru můžeme taktéž zjistit z difraktogramu. Stupeň krystalinity nám výrazně ovlivňuje fyzikální vlastnosti polymerů, kterými jsou hustota, tuhost, tvrdost, ohebnost, teplota tání aj. [11].

V práci jsem se zaměřila na zkoumání stupně krystalinity iPB po několikanásobném roztažení vzorků a jejich následné krystalizaci. Stupeň krystalinity jsem měřila pro II fázi několika vzorků iPB.



Obrázek 14 Rozdělení difraktogramu PB-1 na amorfni (A) a krystalickou (K) podíl [obr. 15, 11].

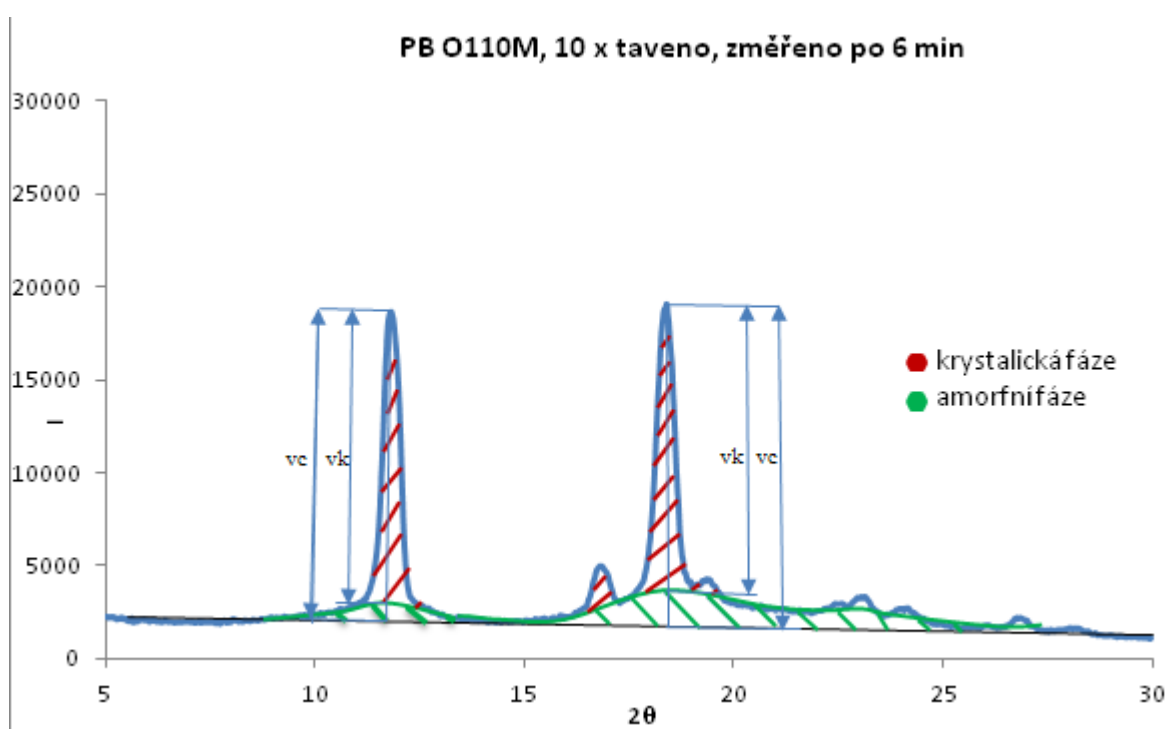
Výhody RTG difrakce:

- 1) jednoduchá metoda určení fázové struktury materiálu
- 2) jediná přímá metoda určení krystalické mřížky, krystalinity a orientace
- 3) nevyžaduje speciální přípravu vzorků pro měření
- 4) při měření se neporušuje struktura vzorku
- 5) vyžaduje malé množství vzorku (od cca 0.05g)
- 6) krátká doba měření (od 1 min)
- 7) možnost přímého sledování a kvantitativního zpracování dat v pc [11]

5.3 Určování krystalického a amorfního podílu polymerů

Pro polymery je typická jejich různost struktury. Může se setkat se zcela amorfním polymerem nebo také z velké části krystalickým. Mezi těmito 2 stavy existuje celá řada mezistavů, kdy makromolekuly zasahují jak do amorfní části struktury, tak do té krystalické. Proto, abychom mohli předpokládat, jaké bude mít polymer mechanické vlastnosti a jak se bude chovat při daných aplikacích, je nutné znát jeho krystalický podíl neboli krystalinitu [1].

5.3.1 Rengenografické stanovení krystalinity



Obrázek 15 Stanovení krystalinity PB 0110M.

Kde: vc je celková výška peaku, vk je pouze krystalická fáze peaku.

Krystalinitu X můžeme spočítat pomocí rovnice:

$$X = \frac{vk}{vc} \times 100 [\%] \quad (8)$$

5.3.2 Objemové metody

U těchto metod se předpokládá, že polymer se skládá ze dvou fází (amorfni a krystalické). Pro určení krystalinity je potřeba znát hodnoty měrného objemu pro obě složky, což je

amorfní V_a a krystalická V_k , určené za stejných podmínek jako celkový objem V . Pro výpočet se používají tyto vzorce odvozené z aditivity obou fází:

$$V = X \times V_k + (1 - X) \times V_a \quad (9)$$

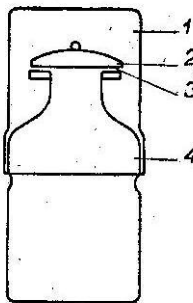
nebo

$$V = \frac{V_a - V}{V_a - V_k} \quad (10)$$

„Z těchto rovnic vyplývá lineární závislost mezi měrným objemem vzorku a jeho krystalinitou.“ Je nutné znát rozměry základní krystalické mřížky. Tyto rozměry se získávají rentgenografickou analýzou krystalické struktury [1].

5.3.3 Pyknometrická metoda

Princip této metody spočívá ve vážení pyknometru a následném určení objemu. Pro stanovení je potřeba znát hmotnost pyknometru, hmotnost pyknometru se vzorkem a poté i hmotnost pyknometru se vzorkem a kapalinou. Bublinky v kapalině zhoršují přesnost měření, stejně jako je nutné zvýšit smáčivost vzorku pro přesnější měření. Přesnost pyknometrického stanovení hustoty je $\pm 5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-5}$ [1].



Obrázek 16 Pyknometr vhodný pro měření hustoty polymerů [obr. 19, 1].

Kde: 1 – klobouček, 2 – čepička s optickým zábrusem, 3 – optický zábrus, 4 – zábrus.

5.3.4 Flotační metoda

K této metodě je zapotřebí pyknometr, imerzní kapaliny o dvou různých hustotách. Obě kapaliny se nalijí v takovém poměru, aby se vzorek vznášel, uprostřed kapaliny. Po té se odebere do pyknometru kapalina, ve které se vzorek vznášel a určí se hustota imerzní kapaliny [1].

5.3.5 Kalorimetrické metody

„Principem stanovení je srovnání tepla tání částečně krystalického vzorku a tepla tání vzorku zcela krystalického [1].“

Problémem však je určení teploty tání zcela krystalického vzorku. Tato hodnota se nachází v literatuře. Citlivější metodou pro určení tepla tání je pomocí diferenciální termické analýzy [1].

5.3.6 Infračervená spektrometrie

„Infračervená absorpční spektra polymerů se charakteristicky mění, jestliže se mění stupeň krystalizace vzorku.“ Každý polymer má pásy charakterizující obsah amorfni a krystalické fáze. Poměr intenzit pásů udává stupeň krystalinity vzorku [1].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 POUŽITÝ MATERIÁL

Zkoumaný materiál byl isotaktický polybuten (iPB), porovnávány byly 4 odlišné typy tohoto polymeru od firmy Lyondellbasell. Jedná se o tři vzorky homopolymeru a jeden vzorek kopolymeru iPB s ethylenem. U kopolymeru neznáme poměr etylenové složky.

6.1 Vlastnosti vzorku č. 1:

vzorek č. 1	isotaktický polybuten-1
klasifikace:	PB 0110M (výrobce: LyondellBasel)
typ:	homopolymer
hustota ISO 1183:	0,914 g/cm ³
index toku taveniny ISO 1183:	0,4 g/ 10 min při 190°C/2,16kg
teplota taní:	117 °C
pevnost v tahu při přetržení ISO 8986-2:	35MPa [16]

6.2 Vlastnosti vzorku č. 2:

vzorek č. 2	isotaktický polybuten-1
klasifikace:	PB 0300M (výrobce: LyondellBasel)
typ:	homopolymer
hustota ISO 1183:	0.915 g / cm
index toku taveniny ISO 1183:	4 g/ 10min při 190°C/2,16 kg
teplota taní:	116 °C
pevnost v tahu při přetržení ISO 8986-2:	35 Mpa [16]

6.3 Vlastnosti vzorku č. 3:

vzorek č. 3	isotaktický polybuten-1
klasifikace:	DP 0401M (výrobce: LyondellBasel)
typ:	homopolymer
hustota ISO 1183:	0,915 g / cm ³
index toku taveniny ISO 1183:	15 g/10 min při 90°C/2.16kg
teplota taní:	114 °C
pevnost v tahu při přetržení ISO 8986-2:	29MPa [16]

6.4 Vlastnosti vzorku č. 4:

vzorek č. 4	isotaktický kopolymer polybuten-1
klasifikace:	PB 8640M (výrobce: Lyondell-Basel)
typ:	Kopolymer s ethylenem
hustota ISO 1183:	0,906 g/cm ³
index toku taveniny ISO 1183:	1 g/ 10 min při 190°C/2,16kg
teplota taní:	97 °C
pevnost v tahu při přetržení ISO 8986-2:	30 Mpa [16]

„Polybuten-1 PB 0110M je částečně krystalický homopolymer, který se používá pro dobré tečení a odolnost proti trhlinám i za zvýšené teploty. Tento polymer je vysoce kompatibilní s polypropyleny díky jeho podobnosti molekulární struktury. Ta může být použita ke zlepšení mechanických vlastností právě za zvýšených teplot [22].“

„PB-1 PB 0300M je semi-krystalický homopolymer. Tento polymer je vysoce kompatibilní s polypropyleny, kvůli podobnosti molekulární struktury. Je méně kompatibilní ve směsích s polyethylenem. Jeho relativně pomalá kinetika krystalizace umožňuje vynikající chování za vlhka. Je velmi citlivý na tzv. smyk-flow, což znamená, že nebude termoplastickým polymerem [22].“

„Polybuten-1 DP 0401M je semi-krystalický homopolymer s výbornou odolností a zvýšenou teplotou tečení, která je jeho hlavní předností. Tento polymer je vysoce kompatibilní s polypropyleny kvůli jeho podobnosti molekulární struktury. Jeho relativně pomalá krystalická kinetika umožňuje vynikající smáčivost [22].“

„Polybuten-1 PB 8640M je náhodný kopolymer buten-1 s nízkým obsahem ethylenglykolu. Ve směsích s PE tvoří samostatnou, ale dobře rozptýlenou, fázi. Typický PE ve směsi s PB 8640M může být libovolný ethylen homopolymer nebo kopolymer s indexem toku taveniny v rozmezí 0,5 až 2,0 g/10min [22].“

7 POSTUP MĚŘENÍ:

Cíl měření: Vyšetřit vliv opakovaného a dlouhodobého tavení na strukturální změny iPB.

Výchozí 4 typy vzorků byly vyrobeny lisováním při teplotě 160°C po dobu 2 minut dne 13. 7. 2011.

7.1 4 typy experimentů:

- 1) 100x tavené vzorky – měření po každých 10ti taveních změřit RTG difrakcí – zkoumání změny krystalinity.
- 2) 2x tavené vzorky – měření RTG difrakcí po intervalu (cca 24) hodin – zkoumání rychlosti přechodu fáze II – I.
- 3) 101x tavené vzorky – měření RTG difrakcí po intervalu (cca 24) hodin – zkoumání rychlosti přechodu fáze II – I.
- 4) Vzorky tavené po dobu 8,5 hodin – měření RTG difrakcí po určitém intervalu hodin – zkoumání rychlosti přechodu fáze II – I.

7.1.1 Popis experimentů:

Pro všechna měření byl přístroj X'Pert pro nastaven na hodnoty 40 kV a 30 mA, měření byla prováděna na průchod a rozsah měření byl nastaven od 5 do 30° 2 θ .

Experiment 1:

Odstříhla jsem jednotlivé vzorky o velikosti přibližně 40 x 20 x 2 mm, poté jsem vzorky zabalila do speciálního papíru, vložila na topný stolek, zatížila zavážík o hmotnosti 20g, pod které jsem dala malou korkovou destičku, tak aby se síla zatížení rozložila na celý vzorek. Tavení na topném stolku jsem prováděla při teplotě 160°C po dobu 5 min. Po té jsem vzorky dala vychladnout opět na dobu 5 minut, při laboratorní teplotě 20°C. Tento postup jsem opakovala vždy 10x a následně jsem vzorky změřila na RTG difrakci. Celkový počet tavení každého vzorku byl 100 a po každém desátém tavení jsem provedla měření a určila vliv tavení na změnu podílu krystalické části vůči amorfní).

Experiment 2:

Při tomto experimentu jsem taktéž odstříhla vzorky o přibližné velikosti 40 x 20 x 2 mm, vzorky jsem zabalila do speciálního papíru. Takto zabalené vzorky jsem tavnula na topném stolku po dobu 5 minut při teplotě 160°C, taktéž jako u experimentu 1 byly vzorky z horní strany zatíženy. Po vychladnutí při laboratorní teplotě 20°C jsem vzorky měřila na RTG difrakci stejně jako u experimentu 1. Měření jsem prováděla vždy přibližně po 24hodinovém časovém intervalu. První měření u jednotlivých vzorků se liší z důvodu

postupného měření jednotlivých vzorků řádově v desítkách minut. Další měření se prováděla po 17, 40, 64, 87, 135 hod od vychladnutí vzorků. U výsledných grafů jsem pak vyhodnocovala rychlost přechodu fáze II – I.

Experiment 3:

Při tomto experimentu jsem vzala již 100x roztavené vzorky z experimentu 1, které jsem znovu 1x roztavila na topném stolku při teplotě 160°C po dobu 5ti minut. Měření jsem provedla taktéž na RTG difrakci. První měření se provádělo po několika desítkách minut a další následně po 17, 40, 64, 87, 135 hodinách od vychladnutí daných vzorků. U výsledných grafů jsem pak vyhodnocovala rychlost přechodu fáze II – I.

Experiment 4:

Odstřížené vzorky o velikosti 40 x 20 x 2 mm jsem dala do lisu o teplotě 160°C a tavila po dobu 8,5 hodin, což přibližně odpovídá celkovému času tavení u experimentu 1. Po vyjmutí z lisu a vychladnutí, při laboratorní teplotě 20°C, se vzorky měřily v časovém intervalu několika desítek minut a další měření po 17, 40, 64, 87, 135 hodinách na RTG difrakci. U výsledných grafů jsem pak vyhodnocovala rychlost přechodu fáze II – I.

Použité přístroje:

Topný stůl v laboratoři technologické fakulty, tavný lis v dílnách technologické fakulty a rentgenové zařízení firmy PANalytical X'Pert Pro [18].

8 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ

Při vyhodnocování experimentu 1 jsem použila metodu měření výšek 2 peaků fáze II na 12 a 18,5° 2θ. Měřila jsem jednak výšku krystalické části peaku, tak i výšku celkového peaku. Dané hodnoty jsem dala do poměru podle vzorce

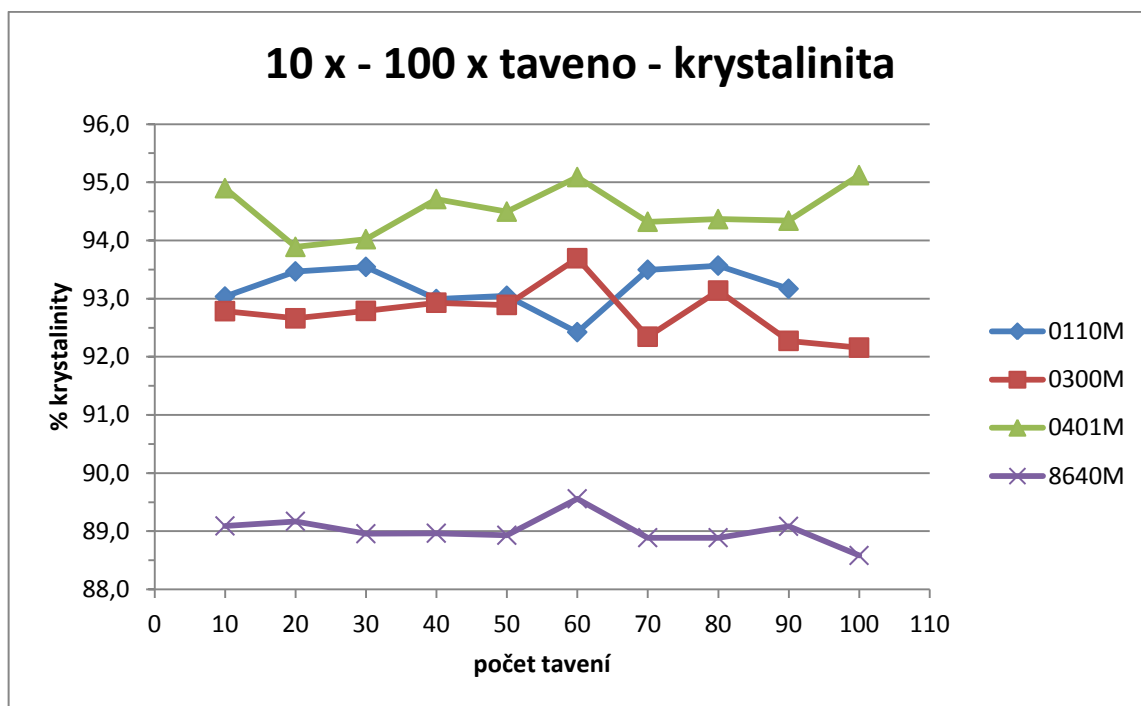
$$X = \frac{v_k}{v_c} \times 100 [\%] \quad (11)$$

kde: v_k je výška krystalické části peaku, v_c je celková výška peaku tj. amorfni pozadí a krystalická část. Vyhodnocení difraktogramu viz. příloha č. 1.

8.1 Experiment 1:

PB 0110M	Krystalinita X		\bar{X}	PB 0300M	Krystalinita X		\bar{X}
Počet tav.	Peak		[%]	Počet tav.	Peak		[%]
	12° (2θ)	18,5° (2θ)			12° (2θ)	18,5° (2θ)	
10	0,95	0,93	94,3	10	0,95	0,91	92,8
20	0,94	0,92	93,0	20	0,94	0,91	92,7
30	0,95	0,92	93,5	30	0,94	0,91	92,8
40	0,94	0,93	93,5	40	0,96	0,90	92,9
50	0,95	0,91	93,0	50	0,94	0,92	92,9
60	0,95	0,92	93,0	60	0,95	0,92	93,7
70	0,94	0,91	92,4	70	0,94	0,90	92,3
80	0,95	0,92	93,5	80	0,95	0,91	93,1
90	0,95	0,92	93,6	90	0,94	0,91	92,3
100	0,94	0,92	93,2	100	0,94	0,90	92,2
PB 0401M	Krystalinita X		\bar{X}	PB 8640M	Krystalinita X		\bar{X}
Počet tav.	Peak		[%]	Počet tav.	Peak		[%]
	12° (2θ)	18,5° (2θ)			12° (2θ)	18,5° (2θ)	
10	0,96	0,94	94,9	10	0,92	0,86	89,1
20	0,96	0,92	93,9	20	0,92	0,86	89,2
30	0,96	0,92	94,0	30	0,92	0,86	89,0
40	0,96	0,93	94,7	40	0,91	0,87	89,0
50	0,95	0,94	94,5	50	0,92	0,86	88,9
60	0,96	0,94	95,1	60	0,92	0,87	89,6
70	0,96	0,92	94,3	70	0,91	0,86	88,9
80	0,95	0,93	94,4	80	0,91	0,86	88,9
90	0,96	0,92	94,3	90	0,91	0,87	89,1
100	0,97	0,93	95,1	100	0,91	0,86	88,6

Tabulka 3 Vypočtené hodnoty krystalinity vzorků PB.



Graf 1 Krystalinita měřených vzorků.

U experimentu 2,3,4 jsem použila také vyhodnocování za pomoci výšek peaků. Peaky při 10, 12, 18,5, 20,5° 2θ, kde 2θ = 10 a 20,5° patří fázi I a peak 12 a 18,5 patří fázi II. K porovnávání poměru fází změříme krystalickou část peaků a hodnoty dosadíme do vzorce:

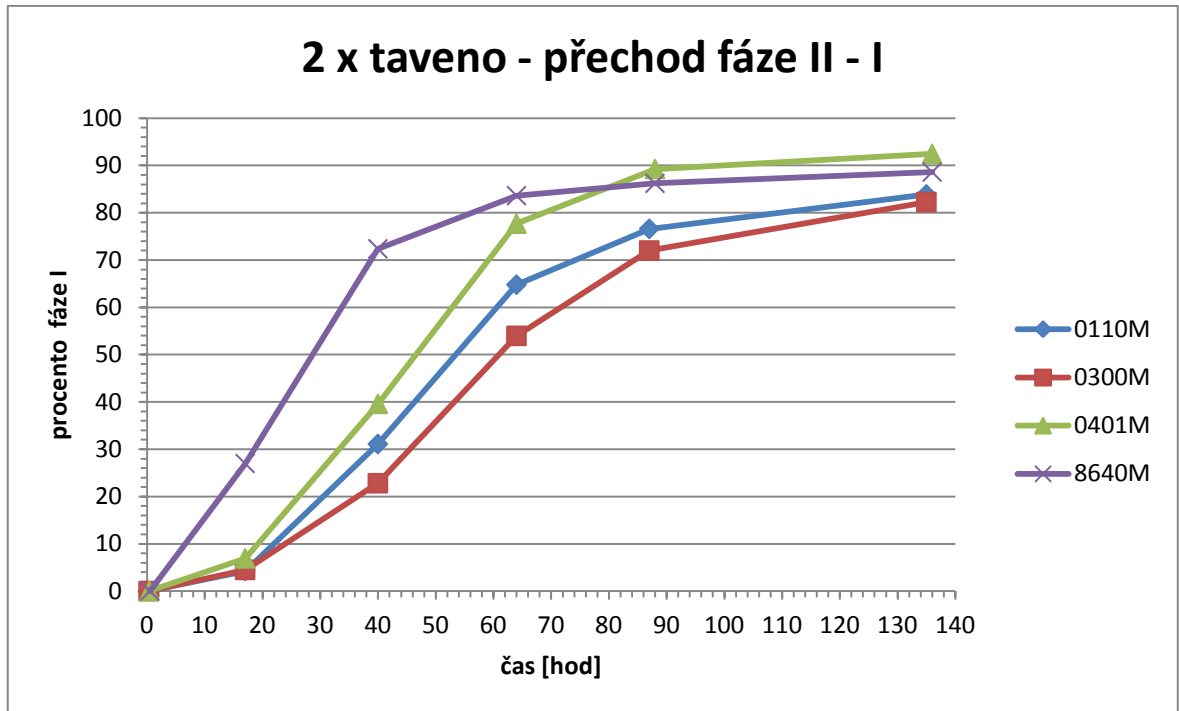
$$\% \text{ fáze I} = \frac{v_{I\ 200} + v_{I\ 300}}{v_{I\ 200} + v_{I\ 300} + v_{II\ 110} + v_{II\ 200}} [\%] \quad (12)$$

Kde: $v_{I\ 200}$ a $v_{I\ 300}$ jsou výšky peaků fáze I, 2θ = 10, 20,5° a $v_{II\ 110}$ a $v_{II\ 200}$ jsou výšky peaků fáze II, 2θ = 12 a 18,5°. Vyhodnocení difraktogramu viz. příloha č. 2.

8.2 Experiment 2:

2 x taveno - přechod fáze II - I							
PB 0110M		PB 0300M		PB 0401M		PB 8640M	
hod.	% fáze I	hod.	% fáze I	hod.	% fáze I	hod.	% fáze I
0,16	0,0	0,28	0,0	0,4	0,0	0,5	0,0
17	4,2	17	4,5	17	6,9	17	27,0
40	31,1	40	22,8	40	39,6	40	72,4
64	64,8	64	54,0	64	77,7	64	83,6
87	76,6	87	72,0	88	89,2	88	86,2
135	83,9	135	82,2	136	92,4	136	88,6
r =	48h	r =	54h	r =	44h	r =	24h

Tabulka 4 Vypočtené hodnoty přechodu fází pro 2x tavené vzorky PB.

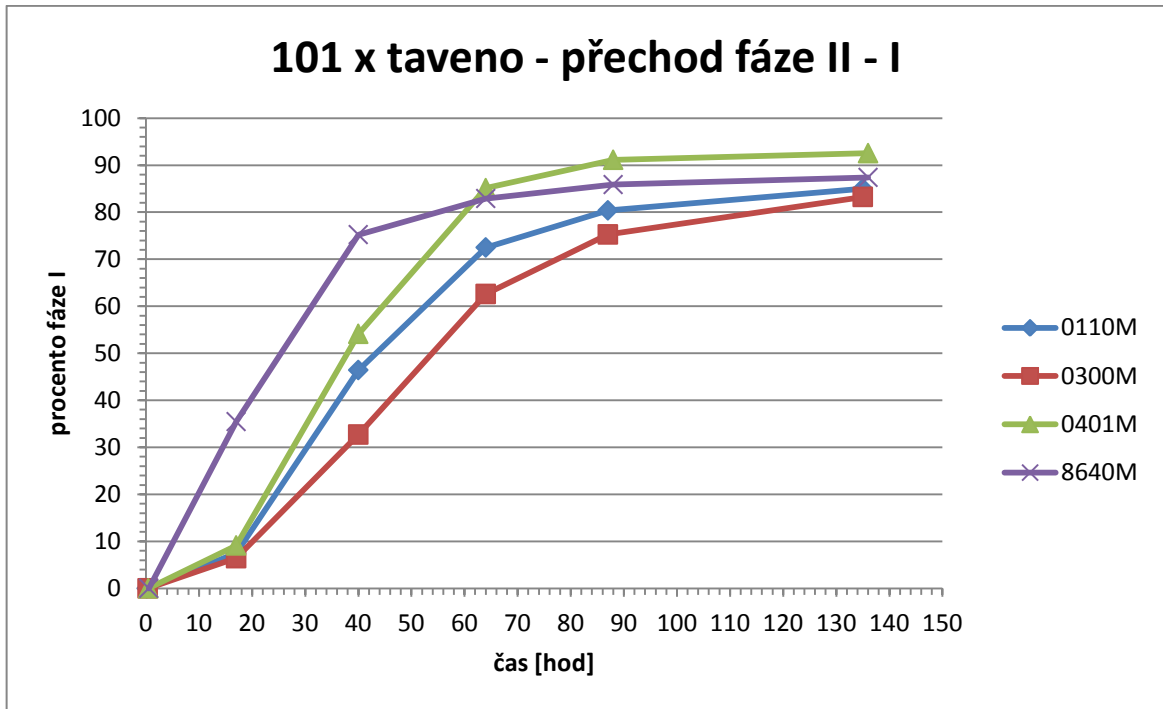


Graf 2 Růst fáze I pro 2x tavené vzorky.

8.3 Experiment 3:

101 x taveno - přechod fáze II - I							
PB 0110M		PB 0300M		PB 0401M		PB 8640M	
hod	% fáze I	hod	% fáze I	hod	% fáze I	hod	% fáze I
0,16	0,0	0,33	0,0	0,45	0,0	0,55	0,0
17	7,5	17	6,4	17	9,1	17	35,5
40	46,4	40	32,7	40	54,1	40	75,2
64	72,5	64	62,6	64	85,1	64	82,9
87	80,4	87	75,3	88	91,1	88	85,9
135	85,0	135	83,2	136	92,6	136	87,4
r =	47h	r =	38h	r =	35h	r =	20h

Tabulka 5 Vypočtené hodnoty přechodu fází pro 101x tavené vzorky PB.

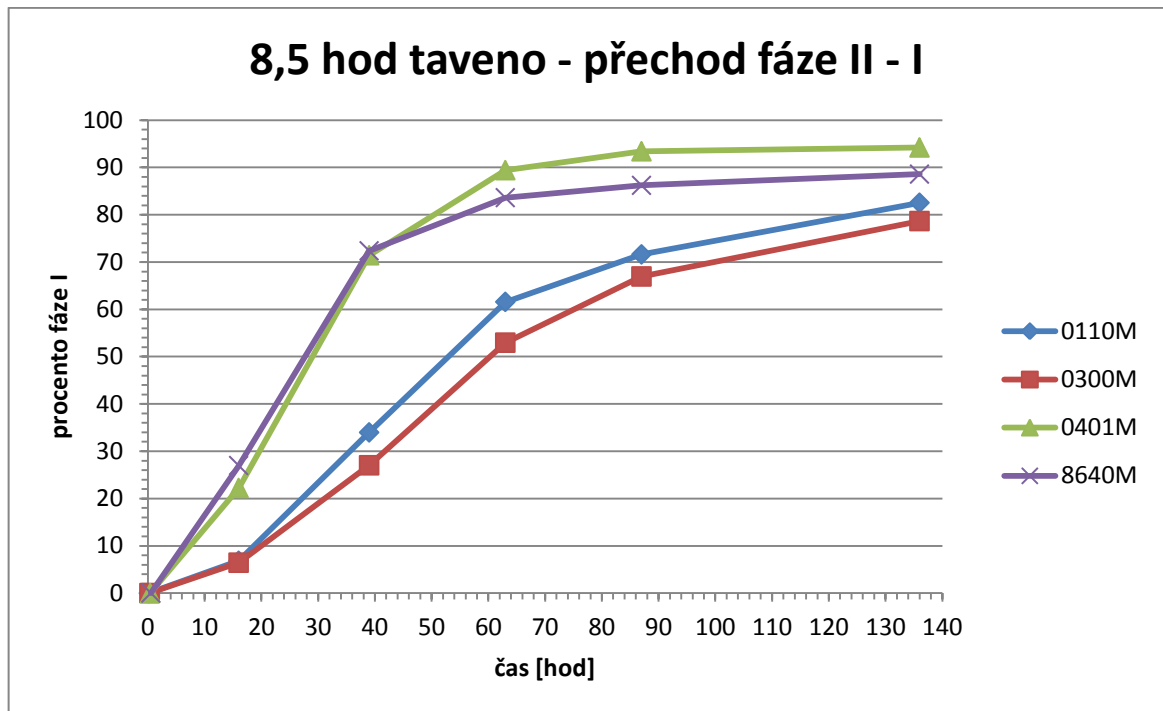


Graf 3 Růst fáze I pro 101x tavené vzorky.

8.4 Experiment 4:

8,5 hod tavení - přechod fáze II - I							
PB 0110M		PB 0300M		PB 0401M		PB 8640M	
hod	% fáze I	hod	% fáze I	hod	% fáze I	hod	% fáze I
0,183	0,0	0,28	0,0	0,41	0,0	0,533	0,0
16	6,8	16	6,4	16	22,2	16	27,0
39	34,0	39	27,0	39	71,4	39	72,4
63	61,6	63	52,9	63	89,4	63	83,6
87	71,6	87	66,9	87	93,4	87	86,2
136	82,5	136	78,7	136	94,2	136	88,6
r =	45h	r =	52h	r =	28h	r =	24h

Tabulka 6 Vypočtené hodnoty přechodu fází tavených vzorků PB po dobu 8,5 hodin.



Graf 4 Růst fáze I pro vzorky PB tavené po dobu 8,5 hodin.

V tabulce je zaznamenán vliv všech zkoumaných experimentů tavení na změnu poločasu transformace fáze II na I.

Vzorek	Poločas transformace fáze II - I r [hod]		
	2x tavené vzorky	101x tavené vzorky	8,5 hod tavené vzorky
PB 0110M	48	47	45
PB 0300M	54	38	52
PB 0401M	44	35	28
PB 8640M	24	20	24

Tabulka 7 Hodnoty poločasu transformace II – I.

9 ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ

9.1 Experiment 1

Při experimentu 1, kde jsem zjišťovala vliv tavení PB-1 na změnu krystalinity, lze z grafů vypořodovat, že tavení nemělo téměř žádný vliv a v rámci experimentální chyby se procento krystalinity příliš nezměnilo.

Z měření lze však zjistit, že u PB 0100M se pohybuje procento krystalinity přibližně mezi 93 – 94%. Podobně je na tom i zkoumaný vzorek PB 0300M, u kterého se rozmezí naměřené krystalinity pohybuje mezi 92 – 94% krystalinity. PB 0401M má ze všech zkoumaných vzorků největší procento krystalinity a to 94 – 95%. Oproti těmto třem výše zmíněným vzorkům má zkoumaný kopolymer PB 8640M výrazně nižší procento krystalické fáze, řádově 88,5 – 89,5 %. Je to zapříčiněno vlivem etylenové složky v kopolymeru. Výsledky mají chybu 0,5 %, což je dáno ruční metodou vyhodnocování výsledků.

9.2 Experimenty 2,3,4

U experimentů 2,3,4, které byly zaměřeny na vliv tavení a následnou změnu rychlosti přechodu fáze II na fázi I, jsem porovnávala jednotlivé změny vlivů u 2x tavených, 101x tavených a 8,5 hodin tavených vzorků. Metoda měření byla prováděna taktéž měřením výšek peaků, ale vzhledem k tomu, že se jedná o fázový přechod, výsledky jsou mnohonásobně přesnější než u experimentu 1, kde výšky 2 peaků krystalické části byly porovnávány pouze s výškou amorfní části 2 peaků, ale už ne celkovou amorfní fází naměřeného difraktoqramu. U fázového přechodu tato amorfní fáze nemá vliv.

Srovnávacím měřením jsem určila 2x tavené vzorky. U tohoto typu měření jsem zjistila, že vzorek PB 8640M má nejvyšší rychlost transformace fáze I z fáze II, ale po dosažení 70% fáze I, což je 40 hodin po tavení vzorků, už tento nárůst není tak rychlý, ale s časem transformace zpomaluje. U ostatních vzorků PB 0110M, 0300M, 0401M jsem vypořodovala, že významný nárůst fáze I započal až 17 hodin po tavení. Nejpomalejší byl vzorek PB 300M, který ale v konečném čase 135 hodin po tavení dosáhl stejného procenta fáze I, mezi 82 – 84%, jako vzorek PB 0110M. Poločasy transformace (r) II – I jsou: u PB 0110M je $r = 48\text{h}$, PB 0300M $r = 54\text{h}$, PB 0401M $r = 44\text{h}$ a PB 8640M $r = 24\text{h}$.

U 101 x tavených mělo tavení vliv na procentuální změnu fáze I. Při 64 hodinách po tavení u vzorků PB 0110M a 0300M byla prokázáno zvýšení % fáze I řádově v 10-ti procentech ve srovnání s 2 x tavenými vzorky, ale v konečném měření, při 135 hodinách po tavení,

bylo výsledné procento fáze I přibližně stejné u vzorků PB 0110M, 0300M, 8640M. A v rámci chyby měření činilo průměrně 85%. O něco vyšší přetransformování fází se prokázalo u vzorku 0401M. Pro tento vzorek bylo naměřeno o 7% vyšší přechod fáze, čili 92%. Poločasy transformace II – I byly odečteny z grafů a měly hodnoty: PB 0110M $r = 47\text{h}$, PB 0300M $r = 38\text{h}$, PB 0401M $r = 35\text{h}$ a PB 8640M $r = 20\text{h}$. U homopolymerů měl vysokou změnu tohoto poločasu PB 0300M a méně výraznou změnu PB 0300M.

Při experimentu 8,5 hodin tavení jsem zjistila, že měřené vzorky se rozdělily na dvě skupiny:

- 1) PB 8640M a 0401M. Tyto polymery měly téměř stejný nárůst i konečné procento fáze I při 136 hodinách po tavení.
- 2) PB 0110M a 8640M. Vzorky měly přechod fáze II – I podobného charakteru jak lze vyčíst z grafu, hodnoty poločasu transformace se liší r PB 0401M = 28h, r PB 8640M = 24h.

Nejvyšší procento fáze I, ale i nejrychlejší přechod fází měl PB 0401M. U tohoto vzorku se prokázalo, že při 136 hodinách po tavení byl tento vzorek přetransformován na 94% fáze I. Obdobné výsledky byly zjištěny i u kopolymeru PB 8640M, který ve stejném čase 136 hodin po tavení měl 88,6% fáze I. Nejmenšího procenta transformace II – I bylo zjištěno u vzorku PB 0300M. Vzorek dosáhl 78,7 % transformace fáze I. Významný výsledek byl zjištěn u PB 0401M. 8,5hodin tavení mělo velký vliv na procento transformace II – I při 39 hod po tavení. Procento fáze I se zde radikálně zvýšilo na 71,4% ve srovnání s 2x taveným vzorkem kde procentuální hodnota fáze I byla 39,6%. Hodnota při 39 hodinách po tavení u 8,5 hodin taveného vzorku je nejvyšší ze všech 3 experimentů. U 101x taveného vzorku bylo taktéž procento fáze I vyšší, než u srovnávacího vzorku (2x tavený vzorek), z původních 39,6% fáze I (2x tavený vzorek) se hodnota zvýšila na 54,1% (101x tavený PB 0401M).

ZÁVĚR

Pomocí metody RTG difrakce byla měřena fázová transformace a změna krystalinity homopolymeru a kopolymeru isotaktického polybutenu-1.

Opakované tavení ani delší doba tavení nemá vliv na celkovou krystalinitu u homopolymerů o rozdílné molekulové hmotnosti, která lze nepřímo zjistit z MFR (hmotnostního indexu toku taveniny). Ani u zkoumaného vzorku kopolymeru isotaktického polybutenu-1 s ethylenovými segmenty nebyla zaznamenána změna celkové krystalinity.

Druhým zkoumaným faktorem byla doba tavení, kdy se prokázalo, že největší zaznamenaná změna byla u vzorku iPB-1 0401M, který měl největší rozdíly v poločase transformace II – I. 8,5 hodinové tavení tohoto homopolymeru změnilo poločas transformace z hodnoty srovnávacího vzorku 44h (taveného 2x 5min, při 160°C) na hodnotu 28h, což je výrazné urychlení přechodu do fáze I.

Při zkoumání změny rychlosti transformace fáze II – I bylo zjištěno, že opakované tavení při 160°C po dobu 5 minut urychluje fázový přechod II – I jak u homopolymerů iPB, tak i kopolymeru iPB s ethylenem.

Významné změny v poločase transformací t_r byly zjištěny také u experimentu se 101x tavenými vzorky. Homopolymer iPB 0300M a kopolymer iPB 8640M měly významnější změny v této hodnotě poločasu transformace fází II – I.

Opakované ani dlouhodobé tavení nemělo významný vliv na vzorek iPB 0110M, poločas transformace fází byl téměř stejný u všech měření.

Protože opakované a dlouhodobé tavení průkazně mění rychlost přechodu fáze II – I, dá se předpokládat, že to znamená, že při tavení se vytváření nové nukleační zárodky stabilní fáze I homopolymeru a kopolymeru isotaktického polybutenu-1 (iPB-1).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] RYBNIKÁŘ, František. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1965, 418 s.
- [2] RYBNIKÁŘ, František. *Kinetika krystalizace polymerů*. 79 s.
- [3] RYBNIKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie I*. 105 s.
- [4] RYBNIKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie II*. 105 s.
- [5] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s.
- [6] KASZONYIOVA, Martina, František RYBNIKÁŘ a P. H. GEIL. *Polymorphism of isotactic poly(butene-1)*: *J. Macromol. Sci, Phys*. 2005.
- [7] *Ufmi.ft.utb.cz: Fyzika polymerů. Ústav fyziky a materiálového inženýrství [online]*. 12.5.2009 [cit. 2012-01-26]. Dostupné z: [Http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf)
- [8] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [9] ČERMÁK, Roman. *Konstrukční polymery I: přednášky*. UTB.
- [10] *Ufmi.ft.utb.cz: Fyzika polymerů [online]*. Ústav fyziky a materiálového inženýrství [cit. 2012-04-08]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_02.pdf
- [11] HŘIBOVÁ, Martina. *Využití RTG difrakce při výzkumu polymerních materiálů*. s. 25.
- [12] WUNDERLICH B., *Macromolecular Physics 1 – Crystal Structure, Morphology, Defects*, Academic Press, Inc., 1976
- [13] TSCHIERSCHE, C. *Liquid crystal engineering - new complex mesophase structure and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering*. *Chemical Society Reviews*. 2007, Vol. 36, pp. 1930-1970.
- [14] DI LORENZO, M.L., M.Ch. RIGHETTI and B. WUNDERLICH. *Influence of Crystal Polymorphism on the Three-Phase Structure and Macromolecules*. 2009, Vol. 42, pp. 9312-9320.
- [15] *Morfologie isotaktického polybutenu 1 (PB-1)*. 5 s.

- [16] LyondellBasell: Polybuten-1. [online]. [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/menuitem.81bd1022b7c8ec5bbaabbd10e5548a0c/?VCMChannelID=9a76746516cf4110VgnVCM100000646f3c14____&productQueryText=&filterType=resin&resin=2&market=@ion=
- [17] Hodnocení nadmolekulární struktury plastů. BĚHÁLEK, Luboš. [online]. [cit. 2012-05-09]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>
- [18] PANalytical. [online]. [cit. 2012-05-09]. Dostupné z: <http://www.panalytical.com/index.cfm?pid=1355>
- [19] Polymerní materiály. In: [online]. [cit. 2012-05-17]. Dostupné z: [jan.pospichal.biz/.../polymerni%20materialy%20\(s%20obrazky\).ppt](http://jan.pospichal.biz/.../polymerni%20materialy%20(s%20obrazky).ppt)
- [20] Krystalizace polymerů. 11 s. Dostupné z: vitani-prvnacku.ic.cz/podkl/VII_Kryst_pol_bakalari.doc
- [21] Základy makromolekulární chemie. In: [online]. [cit. 2012-05-18]. Dostupné z: www.fch.vutbr.cz/~klucakova/web14.doc
- [22] Kubišová Milena. Srovnání Spliting indexu a Indexu toku taveniny polymerů . Zlín, 2012. 54 s. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
- [23] Armeniades C.D.; Baer E.; Effect of pressure on the polymorphism of melt crystallized polybutene-1, *J. Macromol. Sci., Phys.*, 1967, B1, 309 – 334
- [24] Marigo A.; Marega C.; Cecchin G.; Collina G.; Ferrara G.; Phase transition II -> I in isotactic poly-1-butene: wide- and small-angle X-ray scattering measurements, *Eur. Polym J.*, 2000, 36, 131-6.
- [25] Lehrle, R.S.; Pattenden C.S.; Gamma irradiation of a polyisobutylene rubber: effects on the molecular weight and the subsequent thermal stability, *Polym. Degrad. Stabil.* 1998, 62, 211.
- [26] Luongo, J.P.; Salovey R.; Infrared characterization of polymorphism in polybutene-1, *J. Polym. Sci.*, 1966, 4, 997-1008.
- [27] Busfield W.K.; Watson G.S.; Free radical activity in gamma-irradiated polyethylene film, drawn tape and ultra-highmodulus fibres determined by grafting performance, *Polymer International*, 2005, 54, 1047–1054

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

d	Vzdálenost mřížky [mm]
G_{η}	Aktivační volná energie transportu polymerních segmentů [J]
HKE	Hustota kohezní energie [J/m^3]
H_v	Výparná entalpie [J/kg]
iPB	Isotaktický polybuten
ITT	Index toku taveniny [$\text{g}/10 \text{ min}$]
k	Boltzmanova konstanta [J/K]
K	Konstanta nukleace a růstu
n	Číslo, proměnná
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PET	Polyethylentereftalát
PP	Polypropylen
r	Rychlost růstu sférolitů [$\mu\text{m}/\text{min}$], poločas transformace fáze II-I [hod]
r_0	Počáteční radiální rychlost růstu [$\mu\text{m}/\text{min}$]
T_c	Teplota krystalizace [$^{\circ}\text{C}$]
T_g	Teplota skelného přechodu [$^{\circ}\text{C}$]
T_m	Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]
U_v	Molární výparná vnitřní energie [J/m^3]
V	Měrný objem [m^3/kg]
V_a	Měrný objem amorfni fáze [m^3/kg]
v_a	Výška amorfni fáze peaku [mm]
v_c	Celková výška peaku difraktogramu [mm]
v_{1200}	Výška peaku fáze I na $10^{\circ} 2\theta$ [mm]
v_{1300}	Výška peaku fáze I na $20,5^{\circ} 2\theta$ [mm]

v_{II10}	Výška peaku fáze II na $12^\circ 2\theta$ [mm]
v_{II200}	Výška peaku fáze II na $18,5^\circ 2\theta$ [mm]
v_k	Výška krystalické fáze peaku [mm]
V_k	Měrný objem krystalické fáze [m^3/kg]
V_m	Molární objem [m^3/mol]
X	Krystalinita [%]
α, β, γ	Modifikace polymeru
ΔG_s^*	Bariéra sekundární nukleace
ΔT	Teplotní rozdíl [$^\circ C$]
θ	Zlomek nezkrystalizované fáze v čase t ; úhel reflexe [$^\circ$]
λ	Vlnová délka [m]
ρ	Hustota [kg/m^3]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Rozdíl v konformaci řetězce v kapalném a krystalickém stavu [20].	13
Obrázek 2 Konfigurace cis v makromolekulách přírodního kaučuku (a) a trans v molekulách gutaperči (b) [obr. 4, 8].	14
Obrázek 3 Konfigurace: hlava-hlava a hlava hlava-pata pata [9].	14
Obrázek 4 Strukturální isomerie [3].	14
Obrázek 5 Schematické znázornění stereoizomerie (takticity) [obr. 3, 8].	15
Obrázek 6 Konstituce kopolymerů [9].	16
Obrázek 7 Závislost rychlosti nukleace R na Teplotě T [7].	19
Obrázek 8 Závislost rychlosti krystalizace na teplotě u PP [17].	23
Obrázek 9 Krystalizační isoterma polymeru [3].	23
Obrázek 10 Sfěrolity isotaktického PP v polarizačním mikroskopu s kompenzátořem [obr. 7, 10].	24
Obrázek 11 Základní morfologické útvary a struktura polymeru [17].	25
Obrázek 12 Uspořádaní při práškové metodě [obr. 12, 1].	29
Obrázek 13 Rentgenogramy polyethylenu a polypropylenu [obr. 13, 1].	30
Obrázek 14 Rozdělení difraktogramu PB-1 na amorfní (A) a krystalický (K) podíl [obr. 15, 11].	32
Obrázek 15 Stanovení krystalinity PB 0110M.	33
Obrázek 16 Pyknometr vhodný pro měření hustoty polymerů [obr. 19, 1].	34

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Délka vazeb (nm) [tab. 1.3, 5].	12
Tabulka 2 Konstanty K a n pro daný typ a růst nukleace [tab. I, 7].	26
Tabulka 3 Vypočtené hodnoty krystalinity vzorků PB.	41
Tabulka 4 Vypočtené hodnoty přechodu fází pro 2x tavené vzorky PB.	42
Tabulka 5 Vypočtené hodnoty přechodu fází pro 101x tavené vzorky PB.	43
Tabulka 6 Vypočtené hodnoty přechodu fází tavených vzorků PB po dobu 8,5 hodin.	44
Tabulka 7 Hodnoty poločasu transformace II – I.	45

SEZNAM GRAFŮ

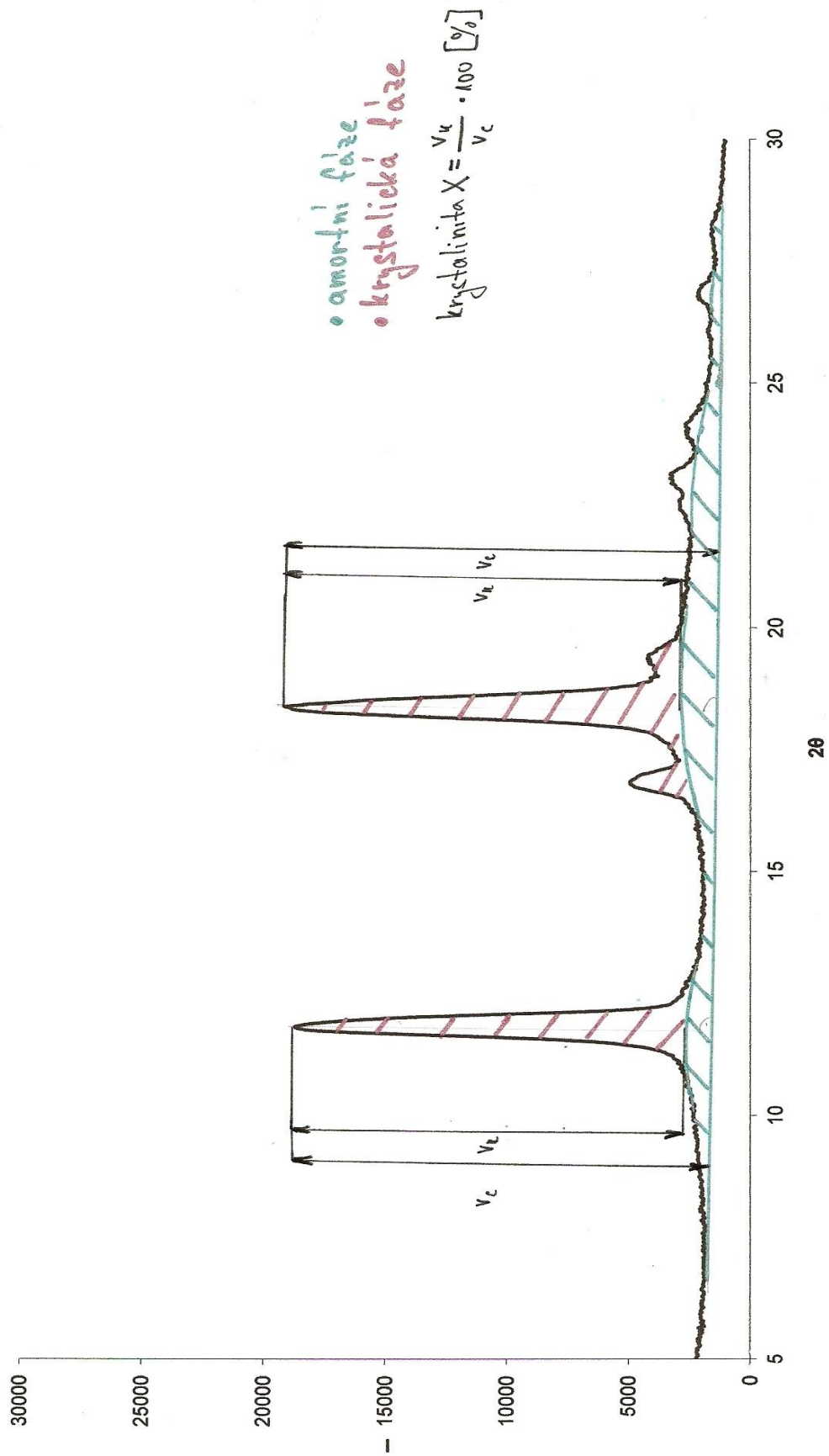
Graf 1 Krystalinita měřených vzorků.	42
Graf 2 Růst fáze I pro 2x tavené vzorky.	43
Graf 3 Růst fáze I pro 101x tavené vzorky.	44
Graf 4 Růst fáze I pro vzorky PB tavené po dobu 8,5 hodin.	45

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 Vyhodnocení % krystalinity.

Příloha 2 Vyhodnocování % fáze I.

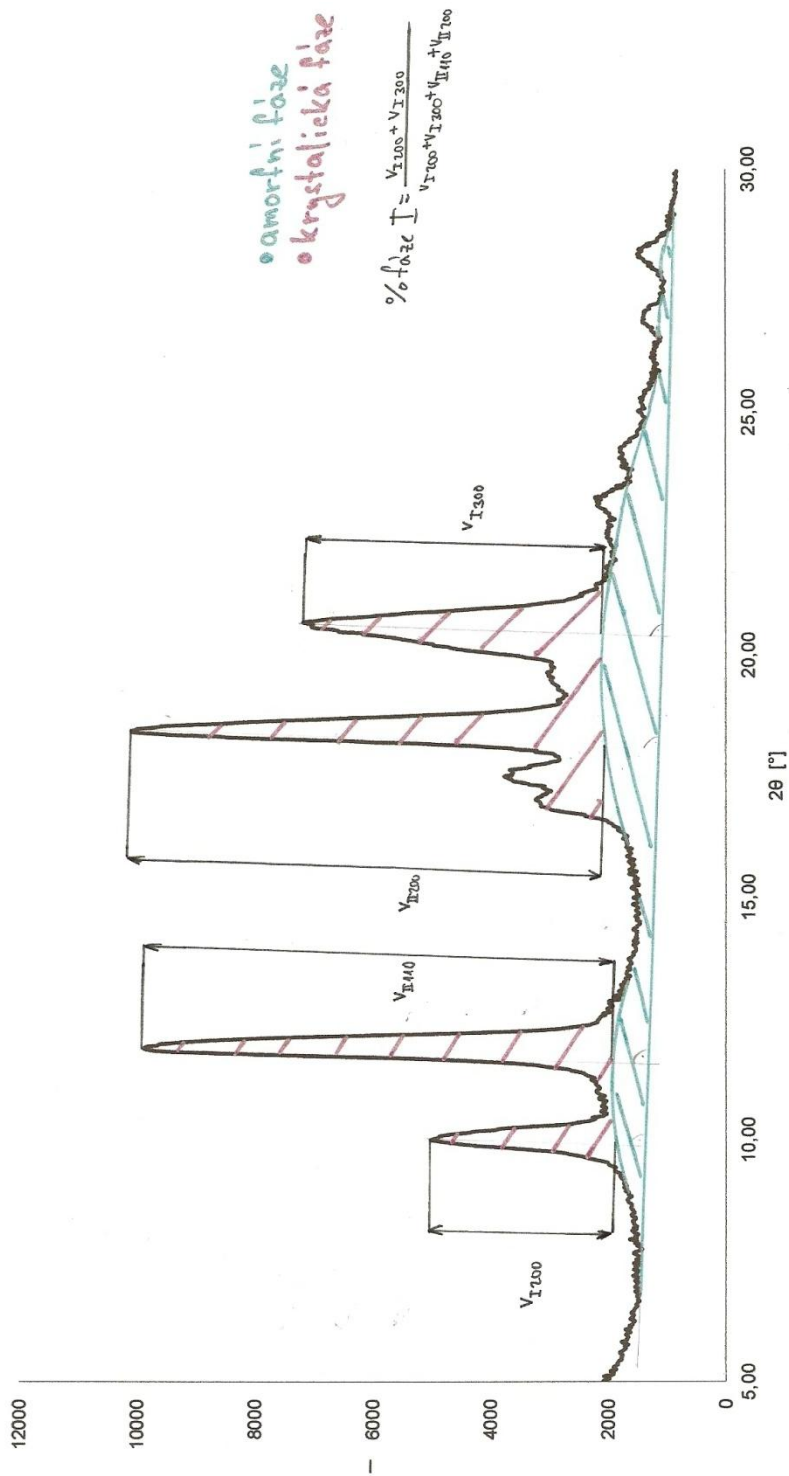
PB 110 10 tavení, 6 min



Příloha 1 Vyhodnocení % krystalinity.

VZOREK PB 01M01 taven po dobu 1,5 hodin; měřeno 39 hodin po tavení

110 8.5hod tav 39hod



Příloha 2 Vyhodnocování % fáze I.