

Využití RTG difrakce při studiu struktury a vlastností polymerů

Mgr. Jan Spáčil

Bakalářská práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Mgr. Jan SPÁČIL**

Osobní číslo: **T10112**

Studijní program: **B3909 Procesní inženýrství**

Studijní obor: **Technologická zařízení**

Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Využití RTG difrakce při studiu struktury a vlastností polymerů**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši na zadané téma
2. Provedte RTG analýzu zadaných vzorků polymerů
3. Vyhodnoďte naměřená data
4. Vyhodnoďte 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:

8. února 2013

Termín odevzdání bakalářské práce:

17. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

Příjmení a jméno: Spáčil Jan

Obor: Procesní inženýrství

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/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 diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/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 – diplomovou/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 diplomové/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 diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/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 20.2.2013



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 nahlázení 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 díla 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). Odpírá-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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem této práce je zhodnocení RTG difrakce jako výzkumné metody při studiu vlastností polymerů.

Teoretická část seznamuje čtenáře se základními pojmy z krystalografie, struktury a fyzikálně chemických vlastností polymerů a rentgenové difrakce.

Praktická část analyzuje výsledky difrakčních RTG měření prováděná na vzorcích různých polymerů na RTG difraktometru, kde hlavním úkolem bylo zjistit typ polymeru, jeho krystalinitu a jeho případnou krystalografickou soustavu.

Klíčová slova: polymer, krystalová mřížka, rentgenová difrakce, krystalinita.

ABSTRACT

Main goal of this work is to evaluate X-ray diffraction as scientific method in a study of polymers' properties.

The theoretical part introduces reader to the basic terms of crystallography, structure and physical and chemical properties of polymers and X-ray diffraction.

Analytical part presents the results of X-ray diffraction measures executed on various samples of polymers focused on specifying the type of measured polymer, its crystallinity and its crystallographic system.

Keywords: polymer, crystallic lattice, X-ray diffraction, crystallinity

Děkuji Ing. Martině Hřibové Ph.D., za odborné vedení bakalářské práce, cenné rady a připomínky.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 KRYSTALOGRAFIE – ZÁKLADNÍ POJMY	11
1.1 HMOTA A JEJÍ USPOŘÁDÁNÍ V PROSTORU	11
1.2 ZÁKLADNÍ POJMY Z KRYSTALOGRAFIE.....	12
1.2.1 Millerovy indexy přímky a roviny	13
1.2.2 Vzdálenost mezi rovinami.....	15
2 POLYMERY A JEJICH STRUKUTRA	16
2.1 DEFINICE POLYMERU A JEHO VNITŘNÍ STRUKTURA	16
2.1.1 Konstituce	16
2.1.2 Konfigurace.....	18
2.1.3 Konformace.....	20
2.2 FÁZOVÉ STAVY POLYMERU	22
2.3 KRYSTALICKÁ FÁZE POLYMERŮ	23
3 RENTGENOVÁ DIFRAKCE	26
3.1 RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ.....	26
3.2 ZÁKLADNÍ PRVKY RTG DIFRAKTOMETRU	27
3.2.1 Zdroje rentgenového záření.....	27
3.2.2 Prvky usměrňující RTG záření ze zdroje k měřenému vzorku	28
3.2.3 Detektory rentgenového záření	28
3.3 DIFRAKCE RTG PAPRSKŮ NA KRYSTALECH.....	30
3.3.1 Laueho a Braggova rovnice.....	30
3.3.2 Praktické použití rentgenové difrakce při studiu polymerů	31
II PRAKTICKÁ ČÁST	32
4 POPIS MĚŘICÍHO ZAŘÍZENÍ A PARAMETRŮ MĚŘENÍ	33
4.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	33
4.2 RENTGENOVÝ DIFRAKTOMETR	33
4.3 PARAMETRY MĚŘENÍ	33
4.4 ÚPRAVA NAMĚŘENÝCH DAT	33
5 NAMĚŘENÉ HODNOTY A JEJICH VYHODNOCENÍ	34
5.1 NAMĚŘENÉ HODNOTY	34
5.2 INTERPRETACE NAMĚŘENÝCH HODNOT	49
ZÁVĚR	50
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	51
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	52
SEZNAM OBRÁZKŮ	53
SEZNAM TABULEK	54

ÚVOD

Objev rentgenového záření, který přinesl mimo jiné W.C.Röntgenovi první Nobelovu cenu za fyziku neznamenal jen průlom v diagnostice v lékařských vědách. Specifických vlastností tohoto záření si brzy všimli i vědci z jiných vědních oborů. V roce 1914 obdržel Max von Laue Nobelovu cenu za fyziku za objev rozptylu rentgenového záření na krystalech. Laueho rovnice daly základ pro moderní rentgenovou difraktometrii, kterou dále rozvíjeli William Henry Bragg se svým synem William Lawrence Braggem, kteří roku 1913 vyvinuli Braggovu metodu určování krystalické struktury materiálů pomocí rentgenového záření. S rozvojem polymerních věd a s prudkým vývojem nových plastů v průběhu 20. století našla rentgenová difrakce svoje uplatnění i v této oblasti.

Předkládaná bakalářská práce ve své teoretické části shrnuje základní poznatky z krystalografie, struktury polymerů a rentgenové difrakce. Aplikační část obsahuje samotná měření pomocí rentgenové difrakce, která byla prováděna na vzorcích polymerů, a jejich vyhodnocení.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KRYSTALOGRAFIE – ZÁKLADNÍ POJMY

1.1 Hmota a její uspořádání v prostoru

Prvky a následně i jejich chemické sloučeniny se vyskytují ve třech základních skupenstvích: pevném, kapalném a plynném. Mimo výše uvedená skupenství ještě můžeme rozlišovat jejich kombinace – tzv. látky s přechodnými stavy, kdy např.: pevná látka je prosycena plynem. Z tohoto hlediska můžeme na rozložení hmoty v prostoru pohlížet jako na homogenní resp. heterogenní. Heterogenní rozložení hmoty v prostoru je tvořeno homogenními ohraničenými oblastmi tzv. fázemi, ve kterých má hmota stejné fyzikální vlastnosti a chemické složení. Z námi výše uvedeného případu jsou homogenními oblastmi pevná látka, kapalina a plyn. Jako další příklad může uvést krystalickou a amorfní fázi u semikrystalického polymeru. [7]

Z pohledu uspořádanosti atomů můžeme hmotu členit na neuspořádanou, uspořádanou na krátkou vzdálenost a uspořádanou na dlouhou vzdálenost. Látky v pevném skupenství mohou mít atomy uspořádané na krátkou a dlouhou vzdálenost. Což v naší práci představuje polymery v amorfním respektive krystalickém stavu. Pevné amorfní látky mají soubory atomů uspořádané na krátké vzdálenosti, což znamená, že jejich atomy zaujímají ve svém bezprostředním okolí přesné geometrické polohy. Jednotlivé molekuly nemají zkoordinovaný ani svůj pohyb ani polohu. [7]

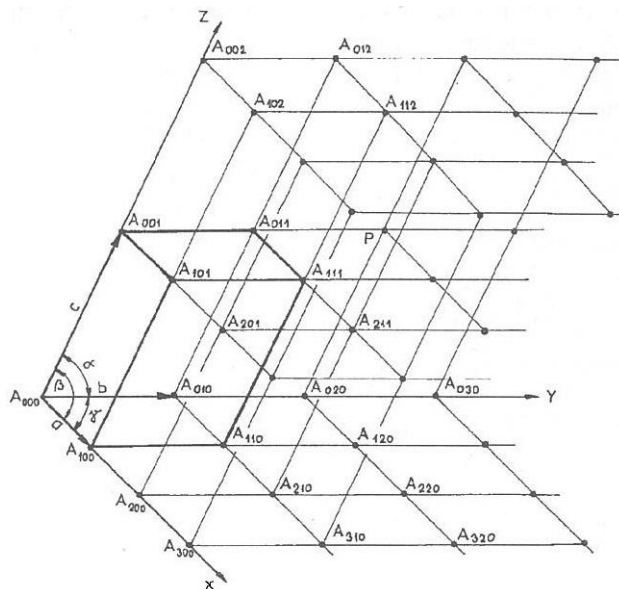
Pevné krystalické látky jsou takové látky, jejichž soubory atomů jsou pravidelně uspořádány na dlouho vzdálenost tzn. na vzdálenosti mnohem větší než okolí jednoho atomu případně molekuly. V důsledku tohoto uspořádání v prostoru dochází ke tvorbě krystalů, které je podmíněno prostorově směřovanými přitažlivými silami mezi jednotlivými částicemi. Jednotlivé částice spočívají v prostoru v polohách, které označujeme jako uzlové body krystalické mřížky. V prostoru je rozložení uzlových bodů periodické a vzdálenost mezi nimi je dána minimem potenciální energie částic. Vzdálenost mezi jednotlivými atomy je u látek v pevném stavu řádově 10^{-1} nm a hustota atomů v 1 cm^3 je 10^{22} až 10^{23} . [7]

1.2 Základní pojmy z krystalografie

V krystalografii je základním pojmem prostorová mřížka, která lze vytvořit následujícím způsobem:

- Vytvoření lineární mřížky posouváním (translací) bodu po přímce o určitou stále stejnou vzdálenost
- Vytvoření mřížkové roviny posouváním lineární mřížky ve směru k ní kolmém
- Vytvoření prostorové mřížky posouváním mřížkové roviny ve směru k ní kolmém

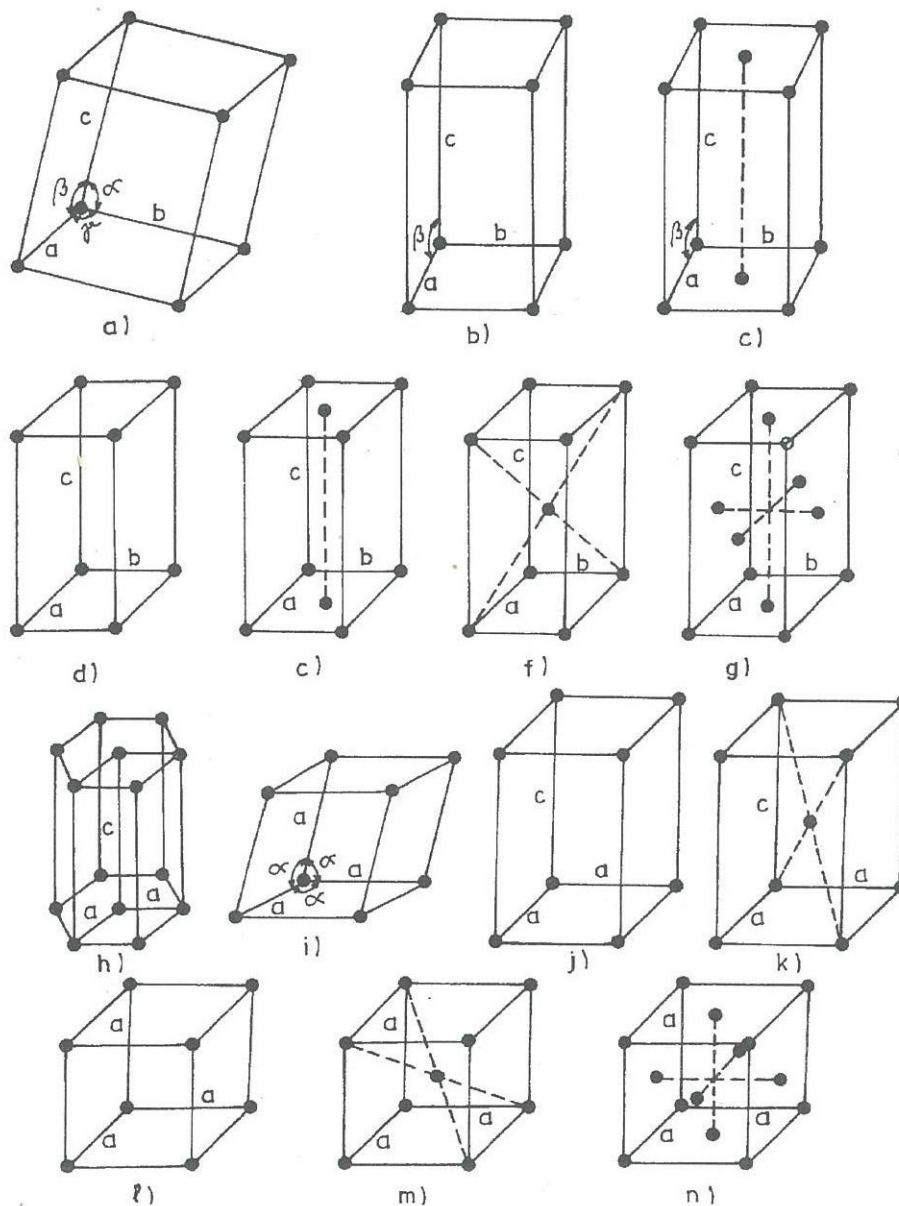
V takto vytvořené mřížce je šest veličin, tři určují vzdálenost na jednotlivých souřadnicových osách, označme je: a , b , c a tři určující úhly označme je: α , β , γ . [4, 7]



Obr. 1 krystalová mřížka [7]

Při mřížkové translaci daného bodu, obdržíme translačně identický bod. Přímka, která prochází dvěma takovými translačně identickými body, se označuje jako mřížková (krystalografická) přímka. Tato přímka bude obsahovat nekonečně mnoho identických bodů. Vzdálenost mezi dvěma identickými body je jednou z period identičnosti. [4,7] „Rovina, která obsahuje tři identické body neležící v jedné přímce, bude obsahovat nekonečně mnoho mřížkových bodů neležících v jedné přímce a nazývá se mřížková (krystalografická) rovina.“ [7, s. 38] Geometrický útvar, jehož hrany tvoří tři základní (nejkratší) periody a , b , c je označován jako elementární buňka. [4, 7] Topologicky odlišné prostorové mřížky (elemen-

tární buňky) byly odvozeny roku 1850 francouzským krystalografem Augustem Bravaisem, Je jich celkem čtrnáct a jsou znázorněny na následujícím obrázku [4, 7]:



Obr. 2 Bravaisovy mřížky [7]

1.2.1 Millerovy indexy přímky a roviny

Rovnice mřížkové přímky, která prochází počátkem souřadnicového systému a námi zvoleným libovolným translačně identickým bodem o souřadnicích (ua, vb, wc) , kde u, v, w jsou celá čísla, bude mít tvar:

$$x:y:z = ua:vb:wc \quad (1)$$

z něhož úpravou dostaneme

$$\frac{x}{a} : \frac{y}{b} : \frac{z}{c} = u:v:w \quad (2)$$

Tři celá čísla u , v a w jsou označována jako Millerovy indexy směru. Určují totiž jednoznačně směr mřížkové přímky v soustavě souřadnic. Lze jimi popsat polohu a směr kterékoliv krystalografické přímky. [7]

Rovnice mřížkové roviny se získá z rovnice obecné roviny v normálovém tvaru dosazením podmínek, které splňují parametry mřížkových rovin.

Rovnice obecné roviny v normálovém tvaru:

$$x \cdot \cos\eta + y \cdot \cos\psi + z \cdot \cos\varphi = n \quad (3)$$

Kde $\cos\varphi, \psi, \eta$ jsou tzv. směrové kosíny; x, y, z jsou souřadnice bodu ležícího v dané rovině a n je normálový vektor vycházející z počátku souřadného systému. Změnou n , při zachování hodnot směrových kosínů, získáme další rovinu se společnou normálou - rovnoběžnou rovinu s rovinou původní. Změní-li se směrové kosíny, způsobí to změnu směru normály a tím i polohy roviny. V případě, že rovina prochází počátkem souřadného systému, platí:

$$x \cdot \cos\eta + y \cdot \cos\psi + z \cdot \cos\varphi = 0 \quad (4)$$

Dosazením nerovnoběžných translačních vektorů $[u_1, v_1, w_1]$ a $[u_2, v_2, w_2]$, kterými je určena mřížková rovina za x, y, z dostaneme po úpravách:

$$a \cdot \cos\eta : b \cdot \cos\psi : c \cdot \cos\varphi = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix} \quad (5)$$

Jelikož jsou u, v a w celá čísla jejich násobky a součty jsou také celá čísla což zjednoduší zápis do formy:

$$a \cdot \cos\eta + b \cdot \cos\psi + c \cdot \cos\varphi = h:k:l \quad (6)$$

Dosažením zpět do rovnice (4), dostaneme rovnici krystalografické roviny počátkem souřadného systému:

$$x \frac{h}{a} + y \frac{k}{b} + z \frac{l}{c} = 0 \quad (7)$$

Roviny s ní rovnoběžné budou mít následně tvar rovnice:

$$x \frac{h}{a} + y \frac{k}{b} + z \frac{l}{c} = n \quad (8)$$

Množina rovnoběžných rovin je určena třemi čísly h , k , l které se označují jako Millerovy indexy roviny. Číslo n určuje pořadové číslo roviny. [1, 7]

1.2.2 Vzdálenost mezi rovinami

V krystalografii hraje důležitou roli veličina označovaná jako mezirovinná vzdálenost d_{hkl} .

V ortogonální systémech platí pro mezirovinnou vzdálenost tento vztah [7]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (9)$$

2 POLYMERY A JEJICH STRUKUTRA

2.1 Definice polymeru a jeho vnitřní struktura

„Polymer je látka sestávající z molekul charakterizovaných opakováním jednoho nebo více druhů atomů nebo skupin atomů (konstitučních jednotek - merů) navzájem spojených v tak velkém počtu, že existuje řada vlastností, které se znatelně nezmění přidáním nebo odstraněním jedné nebo několika konstitučních jednotek“ [9, s.19]

Z výše uvedené definice vyplývá, že polymer je makromolekulární látkou. Výchozí nízkomolekulární sloučeniny, ze kterých je tvořena makromolekula jsou označovány jako monomery. Proces, při kterém dochází k vytváření makromolekul z monomerů, se nazývá polymerace. [9]

Polymery lze členit dle vlastností na:

- Elastomery (kaučuky)
- plasty
 - termoplasty
 - reaktoplasty

Elastomery jsou vysoce elastickými polymery, za běžných podmínek dobře deformovatelné za použití malé síly bez jejich porušení a jejich deformace je vratná. Do té skupiny polymerů spadají kaučuky. [2]

Plasty se člení dále na termoplasty a reaktoplasty. Za běžných podmínek jsou převážně tvrdé a mnohdy i křehké. Za zvýšených teplot se stávají plastickým a lze je tvarovat. V případě, že je změna z plastického stavu do tuhého vratná a lze ji opakovat hovoříme o termoplastech. Naproti tomu v reaktoplastech (často za zvýšené teploty) proběhnou chemické reakce, kdy dochází k chemickému zesíťování a opětovným zvýšením teploty plastického stavu již nedocílíme. [2]

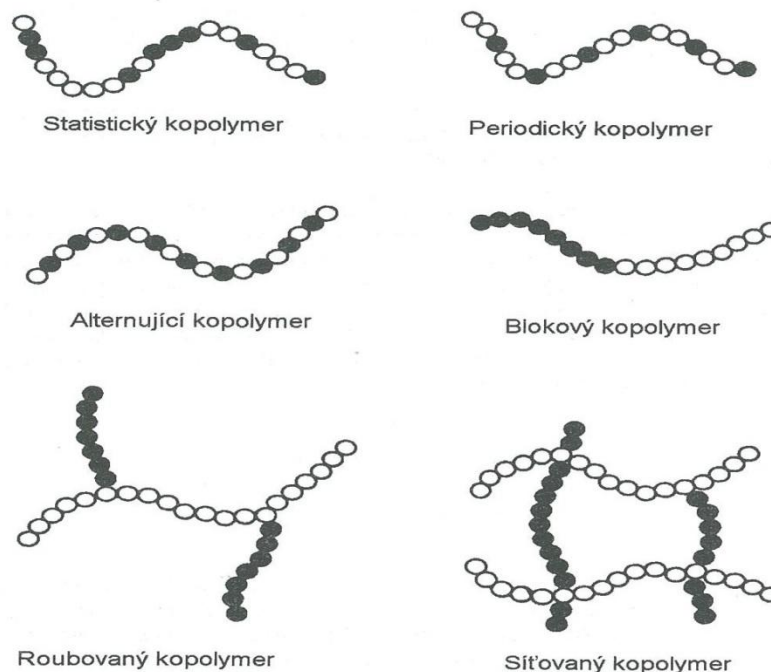
2.1.1 Konstituce

Makromolekuly vznikají polymerací monomerů. Obecně se atom nebo skupiny atomů, které tvoří řetězce polymerní molekuly, nazývají konstituční jednotkou. Konstituční (strukturní) jednotka – mer - je nejmenší seskupení atomů, které se v řetězci periodicky opakuje. Stavební jednotka polymerního řetězce (mer) je část molekuly odpovídající výchozímu monomeru. Jednotlivé mery v makromolekule se spojují většinou pomocí kovalentních

vazeb do řetězců. Tyto řetězce obsahují obvykle desetitisíce až milióny merů. Polymer může být tvořen také několika různými mery. Makromolekuly, jak bylo popsáno výše tvoří řetězce, které jsou tvořeny jednotlivými mery. Tyto řetězce se vyskytují ve formě lineární, rozvětvené nebo zesíťované. [9]

Makromolekulární řetězce - polymery - lze členit z hlediska toho, zda-li obsahují jen jeden druh meru nebo různé druhy merů. První z nich se označují jako homopolymery, kde typickým zástupcem je např.: polyetylen. Druhý typ makromolekulárního řetězce, kde se vyskytují alespoň dva různé mery, označujeme jako kopolymery např.: polybutadienstyren. Kopolymery se dále dají rozlišit dle zastoupení jednotlivých druhů merů v řetězci. A sice [2, 9]:

- Statistické – kde jednotlivé druhy merů se střídají statisticky nahodile
- Alternující – kde dochází k pravidelnému střídání různých druhů merů
- Blokované – kde mery stejného druhu tvoří bloky
- Roubované – kde na základním řetězci jednoho druhu meru jsou naroubovány delší postranní řetězce druhého meru



Obr. 3 polymery dle zastoupení jednotlivých merů v řetězci [9]

2.1.2 Konfigurace

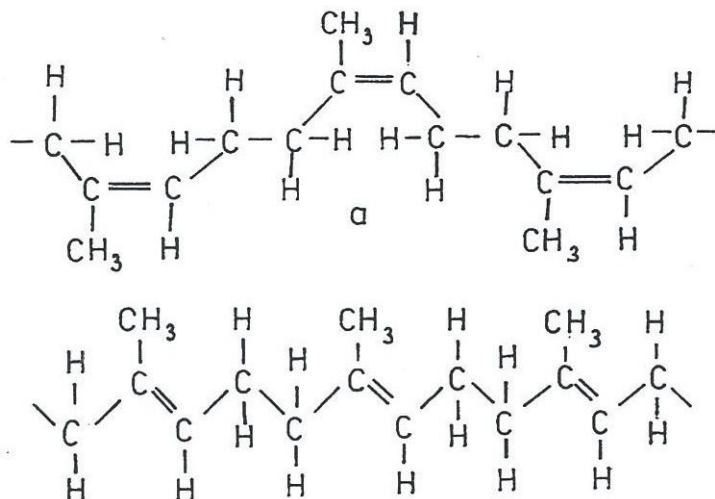
Prostorové uspořádání atomů a jejich skupin v molekule vzhledem ke středu prostorové izomerie se označuje jako konfigurace. Jde o takové prostorové rozložení atomů a jejich skupin, které je z chemického hlediska trvalé. Toto stabilní uspořádání lze změnit jen novou chemickou vazbou. V makromolekulární chemii jsou rozlišovány tři druhy konfiguračních izomerií (izomerie je stav, kdy sloučeniny se stejným sumárním vzorcem mají jiné strukturní uspořádání atomů v molekule) [2, 9]:

- poziční
- geometrická
- stereochemická

Poziční izomerie se vyskytuje u monomerů s nesymetrickými molekulami, tudíž se struktura samotného polymerního řetězce může lišit podle způsobu připojení monomeru. Uspořádání připojení monomerů je označováno následujícím způsobem:

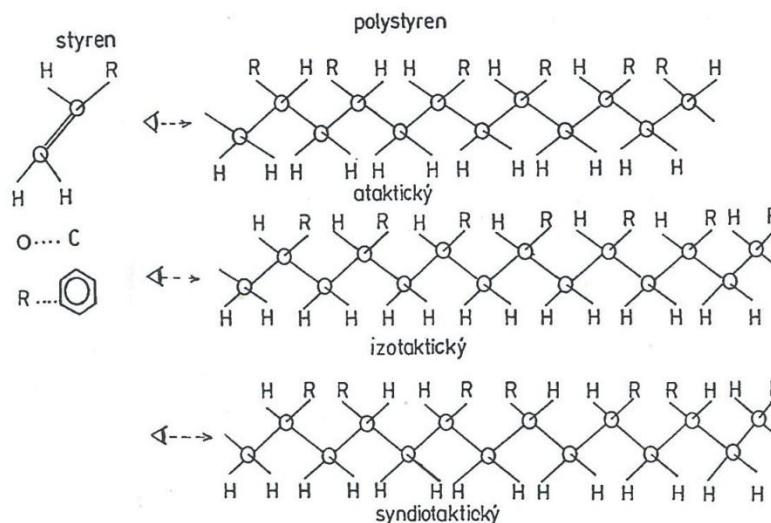
- hlava, pata
- hlava, hlava
- pata, pata

Geometrická izomerie je možná u polymerů, které ve svých řetězcích mají dvojné vazby. Konfigurace významně ovlivňuje vlastnosti polymeru. Jako příklad lze uvést přírodní kaučuk (cis 1,4-polyizopren) a gutaperču (trans 1,4-polyizopren), kde cis konfigurace způsobuje „kudrnacení“ řetězce a za běžných teplot znemožňuje spolu s teplotním pohybem řetězců jejich přiblížení a vytvoření krystalické fáze. Naproti tomu trans konfigurace u gutaperči těsné přiblížení makromolekulárních řetězců umožňuje i bez působení vnějších sil, což z ní dělá za běžných teplot vysoce krystalický polymer. [2] Na následujícím obrázku je vidět cis izomerie přírodního kaučuku (a) a trans izomerie gutaperči (b).



Obr. 4 cis a trans izomerie [2]

„Stereochemická izomerie je obdobou izomerie na asymetrickém uhlíku u nízko molekulárních látek“ [9, s. 17]. Existenci makromolekulárních řetězců s různým sterickým uspořádáním substituentů prokázal Giulio Natta. Polymery, jež vykazují vysoký stupeň pravidelnosti v prostorovém uspořádání, se nazývají stereoregulární (taktické). Naopak u polymerů s nahodilou prostorovou konfigurací hovoříme o jejich ataktickém uspořádání stereochemické izomerie. U takticky uspořádaných konfigurací řetězců můžeme dále hovořit o jejich isotakticitě nebo syndiotakticitě. V prvním případě se jedná o konfiguraci kdy, substituenty směřují do jednoho poloprostoru. V druhém případě jde o pravidelné střídání směřování substituentů do jednoho a do druhého poloprostoru [2, 9]. Na následujícím obrázku je znázorněna různá takticita u polystyrenu.



Obr. 5 schematické znázornění stereochemické izomerie u polystyrenu [2]

2.1.3 Konformace

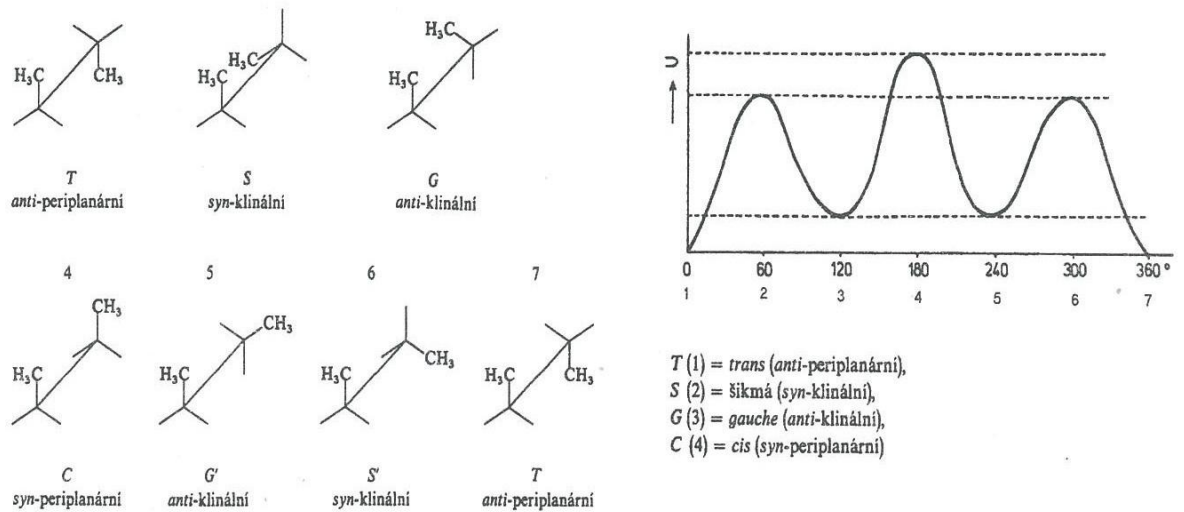
Makromolekulární řetězce jsou díky své flexibilitě tj. možnosti pohybu kolem jednoduchých primárních vazeb vytvářet v prostoru různá geometrická uspořádání měnící se s časem a teplotou, která jsou označována jako konformace. Konformaci je možné definovat jako momentální „prostorové uspořádání atomů a vazeb v molekule, které lze změnit vnitřní rotací kolem jednoduchých vazeb“. [9, s. 30] Tato rotace je umožněna u jednoduchých kovalentních vazeb, ale není zcela volná – závisí na přitažlivých a odpuzivých silách mezi atomy. Jinými slovy substituenty na dvou sousedních atomech uhlíku zaujímají vůči sobě různé vzájemné polohy – konformace. Vzájemnou polohu (konformaci), kterou dva sousední atomy nejpravděpodobněji zaujmou, bude ta s nejnižší energií. Změna konformace je tudíž děj fyzikální. U etanu, kde rotují jen atomy vodíku, se vyskytují tyto konformace:

- zákrytová (syn-periplanární)
- vykloněná (anti-periplanární)

U polymerů, kde je jiný substituent než vodík, se setkáváme s konformací s nejnižší možnou potenciální energií – jedná se o dvě vykloněné konformace:

- trans (anti-periplanární)
- gauche (anti – klinární)

Schematické vyobrazení jednotlivých konformací je na následujícím obrázku, kde jsou zobrazeny konformace molekuly butanu včetně průběhu potenciální energie vzájemných poloh metylových skupin.



Obr. 6 konformace butanu a průběh potenciální energie vzájemných poloh metylových skupin [9]

Ohebnost makromolekuly je dána rozdílem energetických hladin jednotlivých konformací polymerního řetězce. Změna konformace zapříčiní změnu tvaru makromolekuly v prostoru [9].

2.2 Fázové stavy polymeru

Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.1, jsou známa tři základní skupenství hmoty. Polymery se ale vyskytují pouze v pevném a kapalném skupenství. „Plynný stav u polymerů neexistuje.“ [2, s. 31] A to z důvodu jejich vysokého bodu varu, který je ve všech případech nad teplotou jejich rozkladu. Vysoký bod varu je způsoben vysokou molekulovou hmotností polymerů. [2, 9]

U polymerů v pevné fázi můžeme rozlišit z hlediska jejich vnitřní uspořádanosti stav krystalický (vysoce uspořádaný) a amorfní (v podstatě neuspořádaný). Krystalickému stavu polymerů bude věnována celá příští kapitola. [2]

Amorfní stav (v některé literatuře se setkáme i s označením stav sklovitý) je svou nízkou mírou uspořádání makromolekulárních řetězců analogický s kapalným stavem. Na rozdíl od kapaliny je ale u látek v amorfním stavu pod teplotou skelného přechodu T_g potlačena schopnost polymerních řetězců pohybovat se v prostoru. Mohou téci, ale jen omezeně. Tečení se makroskopicky projeví až na velkých časových škálách. Pro polymery je charakteristický možný výskyt, na rozdíl od nízkomolekulárních látek, stavu kaučukovitého. Jedná se o přechodový stav mezi stavem amorfním a kapalným. Polymery v tomto stavu lze velmi snadno deformovat. Opodstatnění označení kaučukovitého stavu jako další fáze mezi tuhou látkou a kapalinou spočívá právě ve schopnosti hmoty v tomto stavu být snadno a velmi deformovatelnou – což pevná látka není a na druhé straně – nedochází ani k nevratnému toku – což by označovalo kapalinu. Z výše uvedeného lze vyvodit následující členění polymerů do těchto fázových stavů [2]:

- krystalický
- amorfní
 - skelný (sklovitý)
 - kaučukovitý (zesítěný)
 - plastický

V jakém fázovém stavu se bude polymer vyskytovat za běžných podmínek je dáno jeho chemickým složením a molekulovou hmotností makromolekulární látky. Tyto jeho vlastnosti ovlivňuje také rozsah teplot, při kterých bude polymer v té které fázi.

2.3 Krystalická fáze polymerů

Jak bylo uvedeno v kapitole 2.1.1, jsou polymery tvořeny makromolekulárními řetězci. U lineárních a rozvětvených řetězců resp. u polymerů, které jsou z nich vytvořeny, je důležitá schopnost jejich krystalizace.

O schopnosti polymeru krystalizovat rozhodují převážně polarita meru, jeho geometrická pravidelnost, objem substituentů, případně počet rozvětvení a délka postranních řetězců a také ohebnost samotného polymerního řetězce. Makromolekulární řetězce zaujímají energeticky nejvýhodnější konformace za působení mezimolekulárních sil, které způsobují jejich vzájemné přiblížení a urovnání do konformace s nejnižší energií. Proti vzájemně přitažlivým silám makromolekul působí svým účinkem tepelný pohyb jednotlivých segmentů. Pro krystalizaci polymeru vzniknou vhodné podmínky tehdy, když za určité teploty převládne kohezní (soudržná) energie řetězců nad energií jejich tepelného pohybu. Čímž dojde ke sdružování makromolekulárních řetězců ve větší celky a k jejich organizaci do krystalického uspořádání. Pro polymery je typické, že krystalizují v méně symetrických krystalických soustavách a u některých z nich se vyskytuje i více soustav současně.

Polymer je schopen krystalizovat jen do určité míry, proto v něm nalezneme oblasti krystalické i amorfní. Obsah uspořádaných řetězců označovaných jako krystality se pohybuje od 0 do 95 %. Tento fázový stav je proto označován jako semikrystalický a polymery jako semikrystalické nebo krystalinické. Pro popis krystalinické struktury jsou užívány dva modely:

- model třásňových micel
- model lamelární

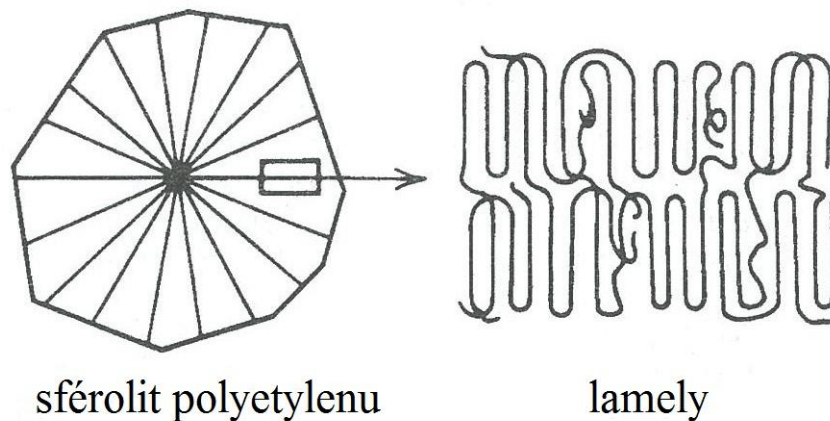
V modelu micel je vznik krystalických oblastí tj. svazků molekul, tvořených paralelní částí řetězců makromolekul za možnosti přechodu makromolekul z jednoho krystalitu do druhého přes amorfní oblasti.

V lamelárním modelu (modelu protisměrně skládaného řetězce) „vzniká krystalická struktura skládáním částí makromolekulárního řetězce v intervalu asi 10 nm za vzniku lamel s této tloušťce“.[9, s. 40]

Soubory lamel následně vytvářejí různé útvary jako např.:

- fibrily

- lamely
- sférolity
- dendrity
- axiality



Obr. 7 schéma uspořádání makromolekul v lamelách a sférolitech [9]

Vznik krystalické struktury u polymerů je ovlivněn řadou faktorů mj.:

- strukturou makromolekuly (konfigurace)
- chemickým složením polymeru
- konformace řetězce
- tepelným pohybem segmentů řetězce
- kohezní energií řetězců

Krystalizace polymerů je jako u jiných látek fázovým přechodem mezi kapalinou a pevnou látkou. Tvorba krystalů probíhá nejrychleji pod teplotou tání krystalů T_m . Růst krystalů probíhá nejrychleji ale těsně pod touto teplotou. Výsledný stupeň a charakter krystalinity bude dán oběma zmíněnými faktory.[2] „Polymery obvykle krystalizují v méně symetrických soustavách. U některých krystalických polymerů existuje dokonce soustav více“. [2, s. 34]

Dle schopnosti krystalizace lze polymery členit na:

- samovolně krystalizující
- samovolně nekrystalizující
- nekrystalizující za žádných okolností

Samovolně krystalizující polymery mají převážně termoplastické, vláknovorné a filmotvorné vlastnosti, mají vysokou pevnost a velkou míru houževnatosti. Jsou buď špatně rozpustné nebo nerozpustné v běžných organických rozpouštědlech. Obvykle přecházejí rychle z tuhé fáze do taveniny z důvodu jejich úzké oblasti kaučukovitosti. Z těchto vlastností se odvíjí i možnosti jejich technologického zpracování, kde je vhodné zejména vstříkování a zvlákňování. Typickými zástupci jsou: polyetylen, polypropylen, polyamidy a další. [2]

U polymerů, které samovolně nekrystalizují, dochází k jejich krystalizaci až se změnou teploty nebo když jsou vystaveny deformačním silám. Za běžných podmínek jsou termoplastické, elastické a dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Pro jejich zpracování jsou vhodné zejména technologie válcování, vytlačování a lisování. Mezi tyto polymery patří: přírodní kaučuk, syntetický izoprenový kaučuk, butylkaučuk atd.. [2]

Poslední skupinou jsou polymery, které nekrystalizují za žádných podmínek. Jsou křehké, transparentní a velmi dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Do této skupiny polymerů patří jak termoplasty tak reaktoplasty. Lze je zpracovávat všemi plastikářskými technologiemi vyjma zvlákňování, při kterém by vzniklá vlákna nebyla dostatečně pevná pro praktické aplikace. Jako příklad těchto polymerů můžeme uvést polystyren, polyvinylchlorid, polymethylmetakrylát. [2]

3 RENTGENOVÁ DIFRAKCE

3.1 Rentgenové záření

Je pojmenované po svém objeviteli W.C.Röntgenovi, který je jako první zaznamenal při svých pokusech s výbojovými trubicemi roku 1896. V anglosaské literatuře se uchoval původní název X-rays. Za svůj objev dostal první Nobelovu cenu za fyziku.

Rentgenové záření je elektromagnetické vlnění o vlnových délkách 0,1 nm až 100 pm. Svoji vlnovou délkou leží mezi ultrafialovým a gama zářením. Vzniká brzděním rychle se pohybujících elektronů v hmotě. K tomu brzdění dochází, když elektron o vysoké energii narazí na kovovou anodu např. z: Cu, Mo, Fe apod. dvěma způsoby:

- vyražením některého z elektronů zářením zasaženého atomu
- vlivem působení elektrického pole jádra atomu

V prvním případě dojde k spontánnímu přeskoku elektronu kovové anody z vyšší energetické hladiny na uvolněné místo po vyraženém elektronu. Záření vznikne jako důsledek rozdílu těchto dvou energetických hladin. Z důvodu kvantování jednotlivých hladin je jednoznačně určen energetický rozdíl a vzniklé kvantum má přesně určenou svoji vlnovou délku a je nazýváno charakteristickým zářením. Je složeno z diskrétních vlnových délek, které odpovídají přeskokům mezi určitými energetickými hladinami a má čárové spektrum, které je závislé na materiálu anody. [10]

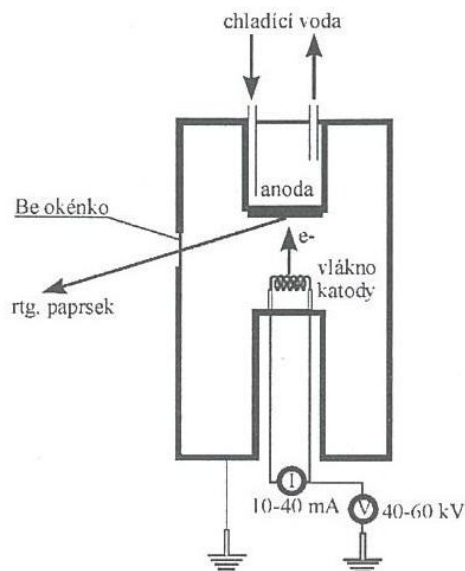
Ve druhém zmiňovaném případě je elektron zpomalen účinkem elektrického pole v blízkosti jádra atomu. K vyzařování dochází z důvodu změny kinetické energie elektronu, který při brzdění elektrickým polem vyzařuje elektromagnetické vlnění s proměnnou vlnovou délkou. Toto záření v literatuře [10] označované jako bílé vyplňuje spojitě určitou oblast vlnových délek. Bývá obvykle nežádoucí.

Aby bylo zabráněno k superpozici difrakční jevů, používá se RTG záření monochromatické. To je zajištěno buď tzv. β filtry (tenké kovové fólie – kde dochází k absorpci určitých vlnových délek RTG záření) nebo pomocí krystalového monochromátoru (kdy je využito odrazu od krystalové roviny, jen záření s požadovanou vlnovou délkou). Dalšími prvky jsou kolimátory a RTG zrcadla sloužící k fokusaci RTG paprsku [10]

3.2 Základní prvky RTG difraktometru

3.2.1 Zdroje rentgenového záření

Jako zdroj rentgenové záření se používají rentgenové trubice – lampy, rentgenky. V nich vysokým napětím urychlené elektrony dopadají na kovovou katodu. Vlivem srážek urychlených elektronů s atomy kovu katody dochází k jejich brždění za vzniku fotonů rentgenového záření. V současné době se používají tzv. Coolidgeovy lampy se žhavenou katodou. Tou bývá většinou wolframové vlákno, ze kterého potřebné elektrony vylétávají. Tento způsob získávání elektronů je označován jako termoemise. Následně jsou volné elektrony urychlovány vysokým elektrickým napětím mezi katodou a anodou jehož hodnoty jsou obvykle mezi 20 až 50 kV. V trubicích je nutné vakuum pro jejich správnou funkčnost. Pro dosažení požadovaného zářivého výkonu je dále nutné, aby elektrony dopadaly na anodu fokusovaně. K tomu slouží tzv. fokusační kloboučky a je možné správné fokusače dosáhnout i vhodným tvarem žhavené katody. Dopadající elektrony vytváří čárové ohnisko a stejný tvar má i výstupní rentgenové záření. Pro účely rentgenové difrakce jako metody zkoumání struktury materiálu je vhodnější bodové ohnisko. Toho je docíleno osazením lampy čtyřmi beryliovými okénky. Schéma rentgenové lampy je na obrázku níže. [5, 10]



Obr. 8 schéma rentgenové lampy [5]

Energie dodávaná do rentgenové lampy je z větší části přeměněna na teplo a pouhá 2 % jsou využita k emisi elektronů. Odpadní teplo je nutno z lampy odvádět pomocí chladicího systému. Mediem pro chlazení je voda, která protéká měděnou případně stříbrnou anodou, která je osazena kovovou destičkou charakteristického kovu - Cu. Zdrojem vysokého napětí rentgenových lamp jsou stabilizované a plně usměrněné generátory. Jako zdroje RTG záření se využívají i synchrotrony – jsou to nákladná zařízení, které dávají vysoce kvalitní RGT záření a jsou jimi vybavena jen špičková pracoviště. [10]

3.2.2 Prvky usměrňující RTG záření ze zdroje k měřenému vzorku

Sem patří zejména kolimátory, které RTG svazek ze zdroje usměrňují tak aby, záření bylo co nejvíce rovnoběžné. Dalším prvkem jsou RTG zrcadla, které RTG svazek z kolimátoru jednak mohou fokusovat a dále jsou schopna odstranit nežádoucí vlnovou délku záření, tím že ho dále neodrazí.

3.2.3 Detektory rentgenového záření

Detektory užívané pro krystalografické účely, jsou zařízení na detekci nebo na měření intenzity dopadajícího RTG záření, kdy dochází k úplné absorpci RTG fotonu ve hmotě detektoru. Mezi hlavní parametry detektorů patří:

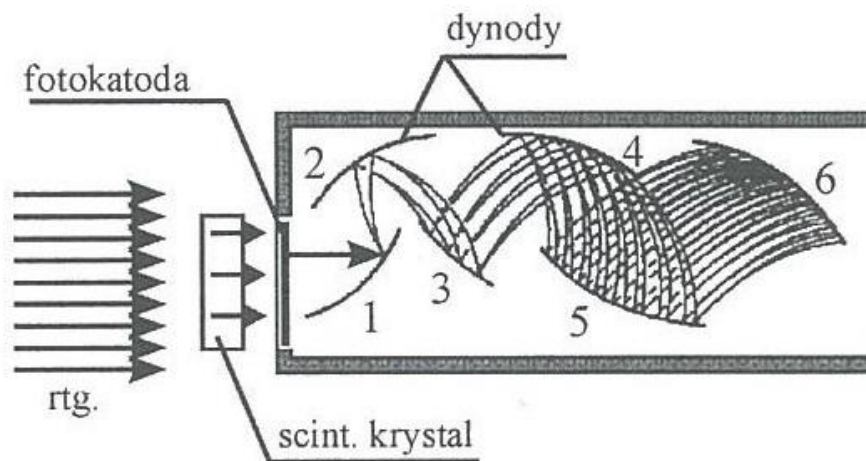
- Účinnost
- Linearita
- Časová rozlišovací schopnost
- Dynamický rozsah
- Schopnost energetického rozlišení

Pro měření v krystalografii se používají tyto detektory.

- Fotografické filmy
- Plynem plněné (proporcionální) detektory
- Scintilační detektory
- Detektory s amplitudovou analýzou pulzních signálů
- Pozičně citlivé detektory

Nejpoužívanějšími detektory jsou v současné době detektory scintilační. Jsou složeny z fluorescenčního krystalu a fotonásobiče. Pracují na principu ionizace. Absorbovaný foton RTG záření uvolní ve fluorescenčním krystalu rychlý elektron, který svým pohybem uvede

do excitovaného stavu desítky iontů. Následný přechod iontů do základního stavu je doprovázen emisí světla. Tyto emitované fotony po dopadu na světlocitlivou katodu fotonásobiče z ní uvolní n fotoelektronů. Jelikož je mezi jednotlivými elektrodami fotonásobiče napětí (obvykle 100-200 V) dochází k nasměrování fotoelektronů na sekvenci anod (dynod – parabolická elektroda). Na těchto dynodách se po dopadu fotoelektronů emituje R sekundárních elektronů. Při m dynodách vzroste počet elektronů z n primárních fotoelektronů na nR^m . Impulz napětí na výstupu fotonásobiče se pohybuje v řádech 100 mV a jeho velikost je přímo úměrná energii absorbovaného fotonu. Tyto detektory jsou schopny pracovat až s 10^6 pulzů za sekundu, při trvání scintilačních záblesků 23 a ž 27 ns. [5]



Obr. 9 scintilační detektor [5]

3.3 Difrakce RTG paprsků na krystalech

3.3.1 Laueho a Braggova rovnice

Při dopadu RTG záření na krystal, se díky periodičnosti mřížky krystalu toto záření odrazí a následně interferuje. Tento jev je označován jako difrakce. Ve zjednodušení můžeme hovořit o difrakci jako o interakci RTG záření s uzlovými body mřížky. První, kdo tuto vlastnost RTG záření objasnil, byl Max von Laue. Jeho teorie tento jev vysvětluje na základě právě výše zmíněné interferenci záření na uzlových bodech krystalické mřížky. [10]

Laueho rovnice pro prostorovou mřížku mají tvar [10]:

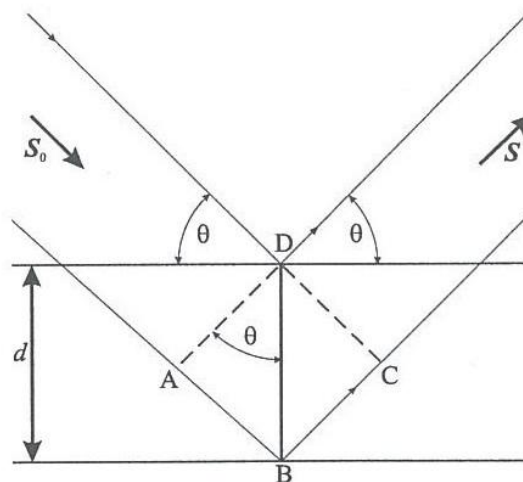
$$\begin{aligned}t_1(\cos\nu_1 - \cos\mu_1) &= i\lambda \\t_2(\cos\nu_2 - \cos\mu_2) &= j\lambda \\t_3(\cos\nu_3 - \cos\mu_3) &= k\lambda\end{aligned}\quad (10)$$

Kde t je vzdálenost jednotlivých uzlů mřížky, dráhový rozdíl pak $t_3(\cos\nu_3 - \cos\mu_3)$, μ je incidentní úhel mezi dopadajícím paprskem a řadami uzlů mřížky, ν je úhel mezi paprskem difraktovaným a řadami uzlových bodů mřížky, i označuje řád interference a λ vlnovou délku. Zesílení paprsku může nastat jen tehdy, když jsou splněny všechny tři rovnice [10].

Pro praktickou interpretaci difrakčních jevů se používá Braggova rovnice (jde o skalární analogii vektorových Laueho rovnic, která má tvar [5]:

$$2d\sin\theta = n\lambda\quad (11)$$

Z obrázku níže provedeme její odvození:



Obr. 10 odvození Braggovy rovnice [3, 10]

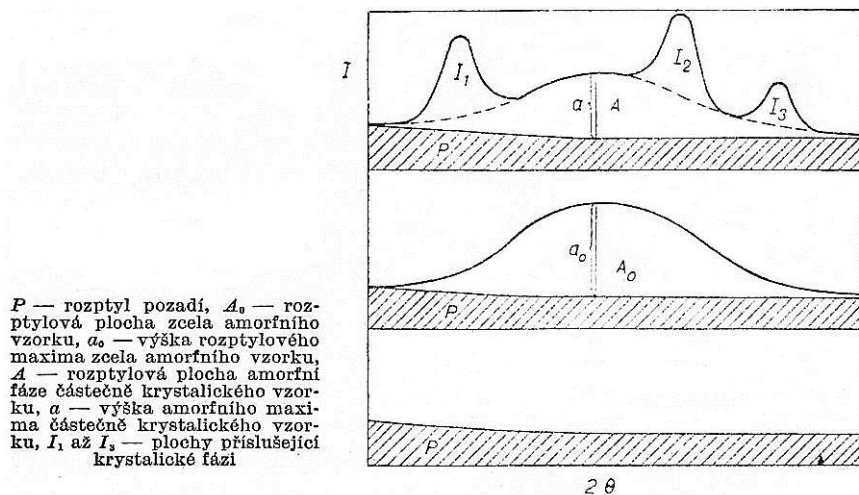
Označme uhel Θ mezi dopadajícím paprskem a množinou mřížkových rovin s nesoudělnými indexy: h,k,l. Rozdíl drah vln odražených v bodech D a B bude roven $AB+BC=2d\sin\Theta$. Kde d je mezirvinná vzdálenost. „Bude-li dráhový rozdíl celočíselným násobkem vlnové délky λ (viz rovnice 11) dojde mezi těmito dvěma k pozitivní interferenci.

Přičemž lze vyvodit z předchozích vztahů, že difrakce n řádu od roviny (hkl) je ekvivalentní difrakci prvního řádu od roviny (nh nk nl). Pak přechází Braggova rovnice do tvaru [10]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad (12)$$

3.3.2 Praktické použití rentgenové difrakce při studiu polymerů

Rentgenová difrakce nám dává informace o dokonalosti krystalové struktury polymerů. „U běžných krystalizujících polymerů můžeme pozorovat kromě krystalických reflexů vždy přítomnost amorfního difúzního rozptylu“. [8, s. 64] Údaje o podílu zastoupení krystalických a amorfních složek měřeného vzorku polymeru získáme porovnáním intenzit obou výše zmíněných složek rozptylu. Hlavním úkolem při vyhodnocování výsledků rentgenových difrakčních měření je oddělení difúzního záření, vyvolaném amorfní složkou vzorku, od krystalických odrazů. [8]



Obr. 11 schéma rozdělení intenzit odraženého záření na amorfni a krystalickou složku a rozptyl vzduchu [8]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 POPIS MĚŘICÍHO ZAŘÍZENÍ A PARAMETRŮ MĚŘENÍ

4.1 Příprava vzorků

Pro měření byly použity vzorky těchto polymerů: iPE, IPP, P4-MP-1, iPB-1, PTFE, PA 6, sPET, celulózy, PVC, PS, aPET a PVB. Vzorky byly vylisovány na laboratorním lisu do formy destiček o tloušťce 1 mm při teplotě 20 ° C nad teplotou T_f konkrétního polymeru.

4.2 Rentgenový difraktometr

Měření bylo prováděno v laboratoři FT UTB ve Zlíně na RTG zařízení X'Pert pro nizozemské firmy PANalytical. Přístroj má charakteristický kov CU K_{α} , který je N_i filtrován. RTG záření bylo získáváno při napětí 40 kV a proudu 30 mA při laboratorní teplotě. Naměřená difrakční data byla zaznamenávána pomocí softwaru X'Pert Data Collector (PANalytical, Nizozemí) a posléze analyzována a vyhodnocena pomocí X'Pert HighScore Software (PANalytical, Nizozemí).

4.3 Parametry měření

Při analýze vzorků jsme použili Bragg-Bretanovu geometrii difraktometru a měřicí metodu - difrakce velkých úhlů – WAXS (Wide-angle X-ray scattering). Rychlost měření byla 4,5° 2 Θ v reflexním módu v úhlovém rozmezí 3° - 30° 2 Θ .

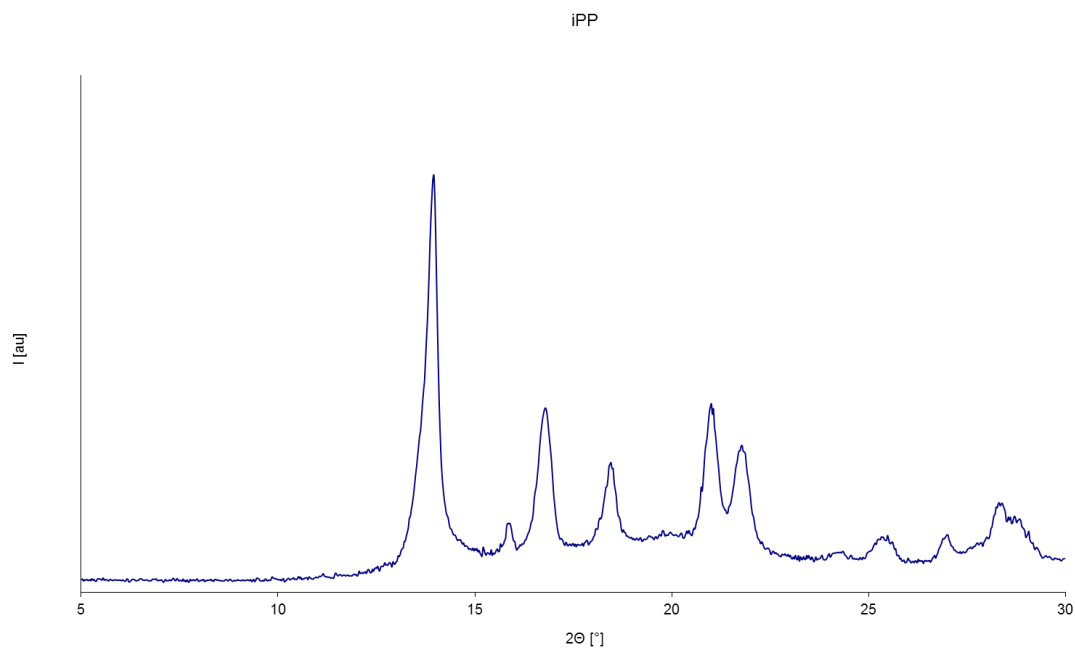
4.4 Úprava naměřených dat

Pro vyhodnocení dat pomocí softwaru X'Pert HighScore je nutné, jak bylo uvedeno v teoretické části, odstranit nejprve vliv okolí tzn. odečíst odrazy pozadí. V našem případě se jedná o vzduch. To se provede proložením přímky do difrakčního obrazce, který je vlivem okolí posunut v ose y. Následně software přepočítá difrakční obrazec. Dále je pro počítačové vyhodnocení nutné označit amorfni podíl tzv. amorfni halo. Provede se pomocí nastavení patřičných parametrů ve výše zmíněném softwaru. Po těchto úpravách je již možno přistoupit k samotnému automatickému vyhodnocení naměřených dat. Software vypočte podíl ploch peaků vůči ploše amorfni části a stanoví podíl krystalinity. Současně porovná naměřený difrakční obrazec s obrazci v databázi (The International Centre for Diffraction Data, Philadelphia, USA) a přiřadí v případě shody příslušný polymer.

5 NAMĚŘENÉ HODNOTY A JEJICH VYHODNOCENÍ

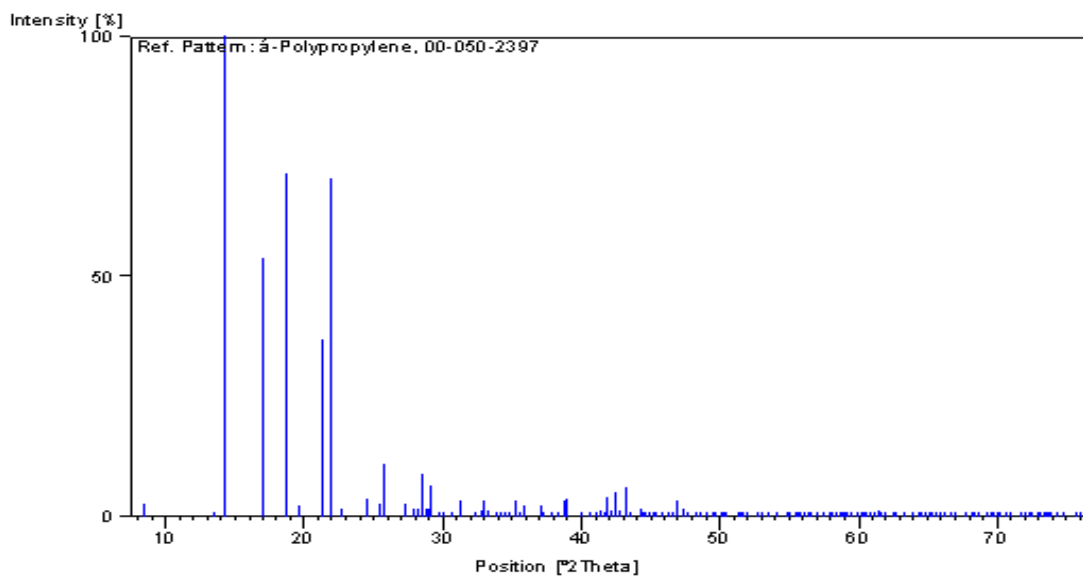
5.1 Naměřené hodnoty

a) Alfa fáze isotaktického polypropylenu (Chemopetrol, Litvínov, ČR)



Obr. 12 alfa fáze isotaktického polypropylenu, X'PERT Highscore

Naměřená krystalinita byla 64,15 [%]



Obr. 13 α-Polypropylen, ICDD

Graf 1b) a-Polypropylen, ICDD

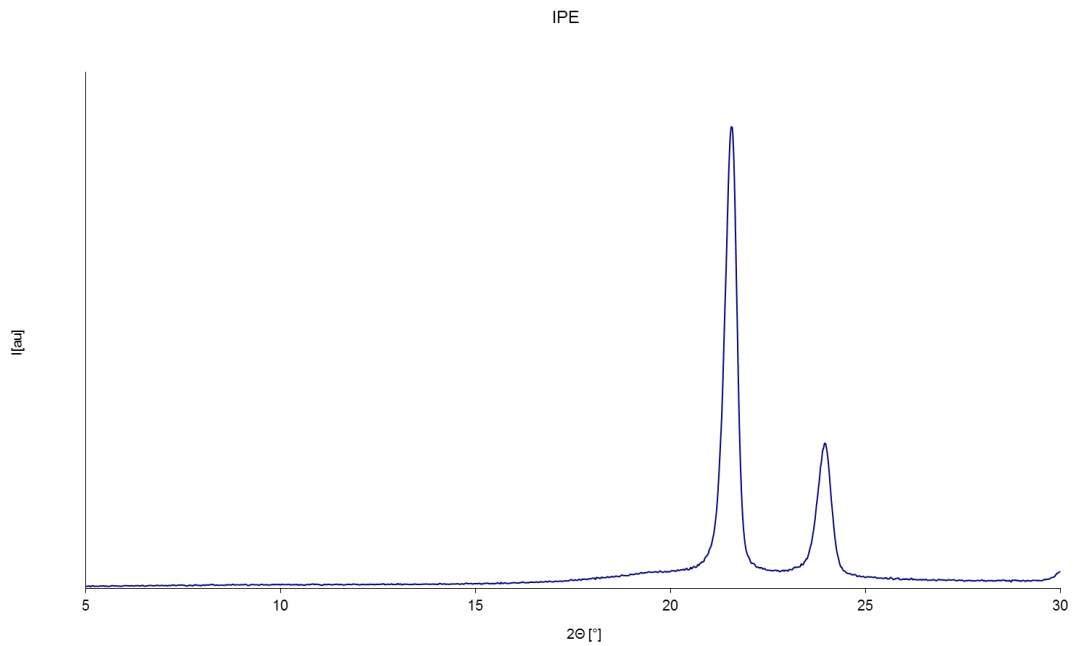
Naměřené hodnoty hlavních peaků ($14^\circ 2\Theta$, $17^\circ 2\Theta$ a $22^\circ 2\Theta$) odpovídají databázovému záznamu.

Krystalografické parametry	
Krystalický systém:	Monoklinický
Prostorová skupina:	P21/c
Číslo prostorové skupiny:	14
Rozměry základní krystalické mřížky:	
a (Å):	6,63
b (Å):	20,78
c (Å):	6,5
Úhly základní krystalické mřížky:	
Alfa (°):	90
Beta (°):	99,5
Gama (°):	90
Vypočtená hustota (g/cm ³):	0,95
Objem buňky (10 ⁶ pm ³):	883,23
Z:	12
Primární zdroj:	Kaduk, J., Amoco Corporation, Naperville, IL, USA., <i>Private Communication</i> , (1998)
Struktura:	Immirzi, A., Iannelli, P., <i>Macromolecules</i> , 21, 768, (1988)

Tab. 1 polypropylen, zdroj: Databáze ICDD PDF2 / Release 2008

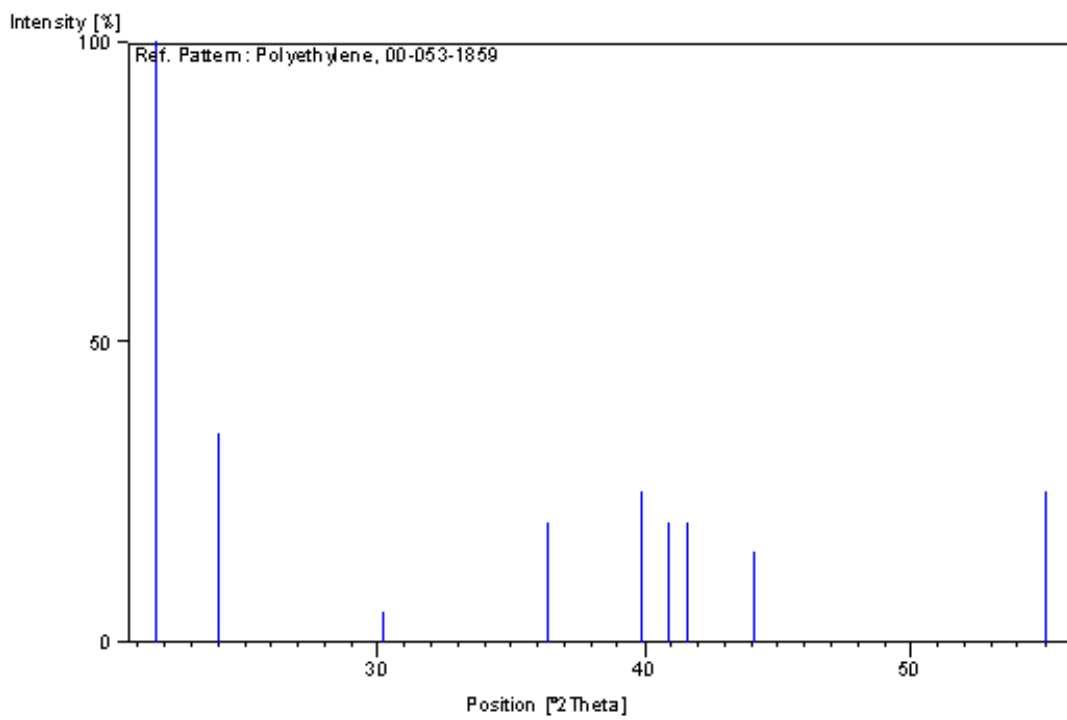
Zhodnocení: Naměřené hodnoty (obr. 12) odpovídají databázovým hodnotám ICCD (obr. 13). Jedná se o deklarovaný polymer.

b) Lineární polyetylen (Chemopetrol, Litvínov, ČR)



Obr. 14 lineární polyetylen, X'PERT Highscore

Naměřená krystalinita byla 88,80 [%]



Obr. 15 Polyetylen, ICDD

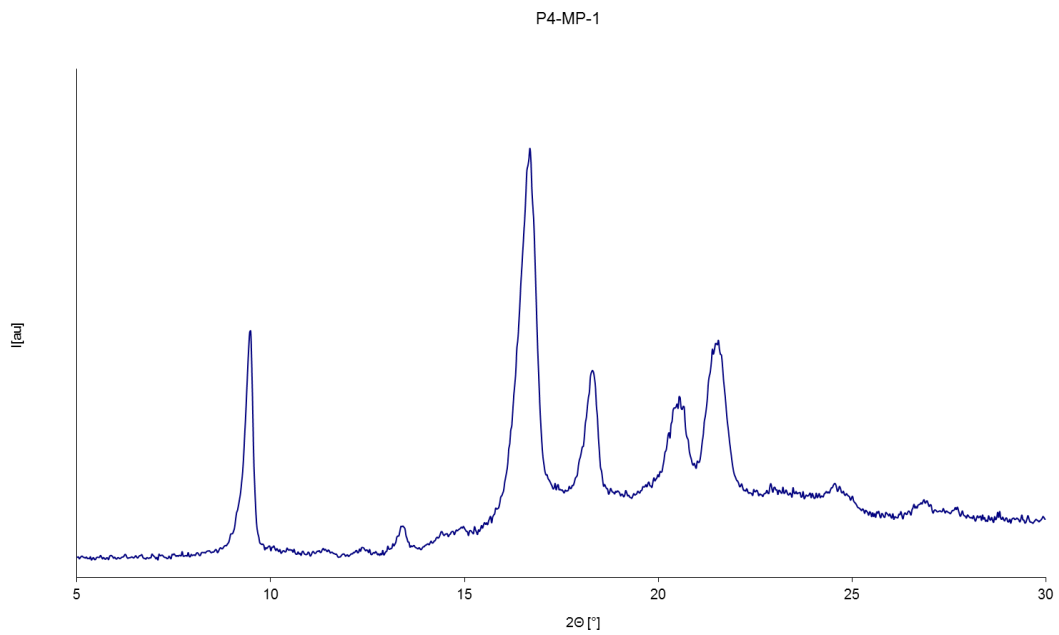
Naměřené hodnoty hlavních peaků ($22^\circ 2\Theta$, $24^\circ 2\Theta$) odpovídají databázovému záznamu.

Krystalografické parametry	
Krystalický systém:	Ortorombická
Rozměry základní krystalické mřížky:	
a (Å):	7,4
b (Å):	4,93
c (Å):	2,54
Úhly základní krystalické mřížky:	
Alfa (°):	90
Beta (°):	90
Gama (°):	90
Objem buňky (10^6 pm^3):	92,66
Primární zdroj:	Butler, M., Donald, A., Bras, W., Mant, G., Derbyshire, G., Ryan, A., <i>Macromolecules</i> , 28 , 6383, (1995)

Tab. 2 polyetylen, zdroj: Databáze ICDD PDF2/Release2008

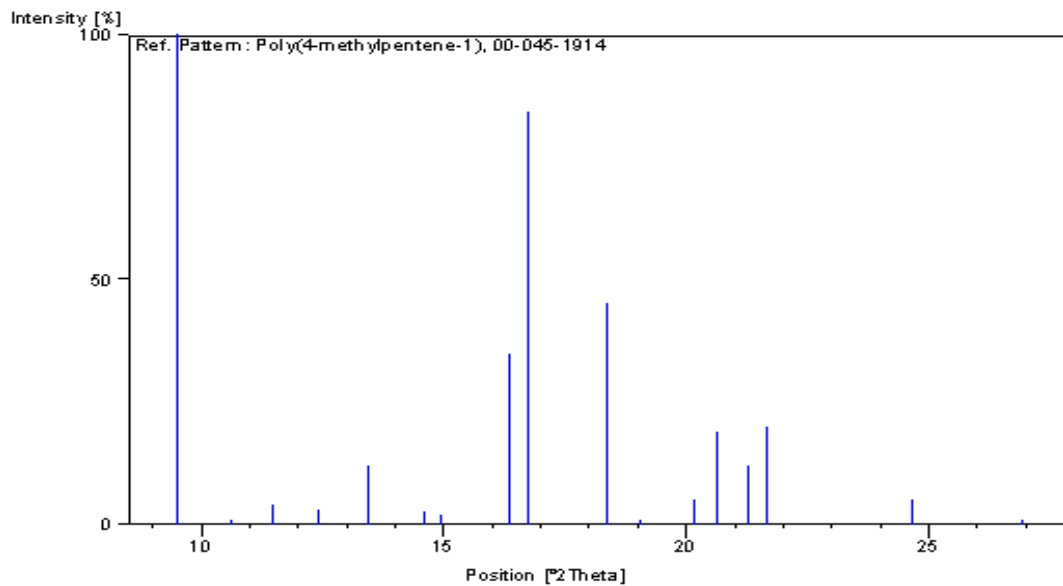
Zhodnocení: Naměřené hodnoty (obr. 14) odpovídají databázovým hodnotám ICCD (obr. 15). Jedná se o deklarovaný polymer.

c) Poly-4-methylpenten-1 (Shell Chemical Co., USA)



Obr. 16 Poly-4-methylpenten-1, X'PERT Highscore

Naměřená krystalinita byla 49,40 [%]



Obr. 17 Poly-4-methylpenten-1, ICDD

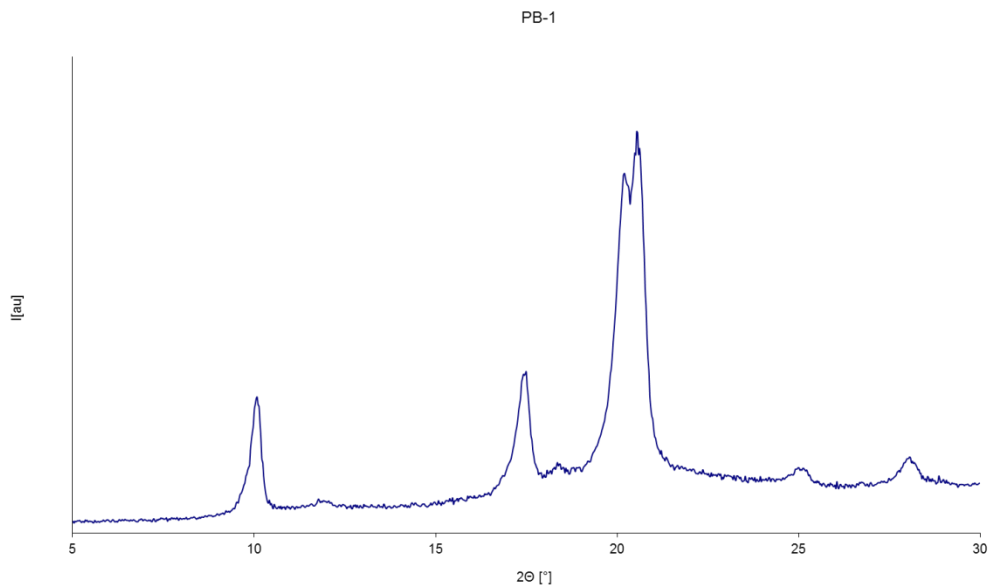
Naměřené hodnoty hlavních peaků ($9^\circ 2\Theta$, $17^\circ 2\Theta$ a $18^\circ 2\Theta$) odpovídají databázovému záznamu.

Krystalografické parametry	
Krystalický systém:	Tetragonální
Rozměry základní krystalické mřížky:	
a (Å):	18,66
b (Å):	18,66
c (Å):	13,65
Úhly základní krystalické mřížky:	
Alfa (°):	90
Beta (°):	90
Gama (°):	90
Objem buňky (10^6 pm^3):	4752,87
Primární zdroj:	Charlet, G., Delmas, G., <i>Polymer</i> , 25 , 1619, (1984)

Tab. 3 poly-4-metylpenten-1, zdroj: Databáze ICDD PDF2/Release2008

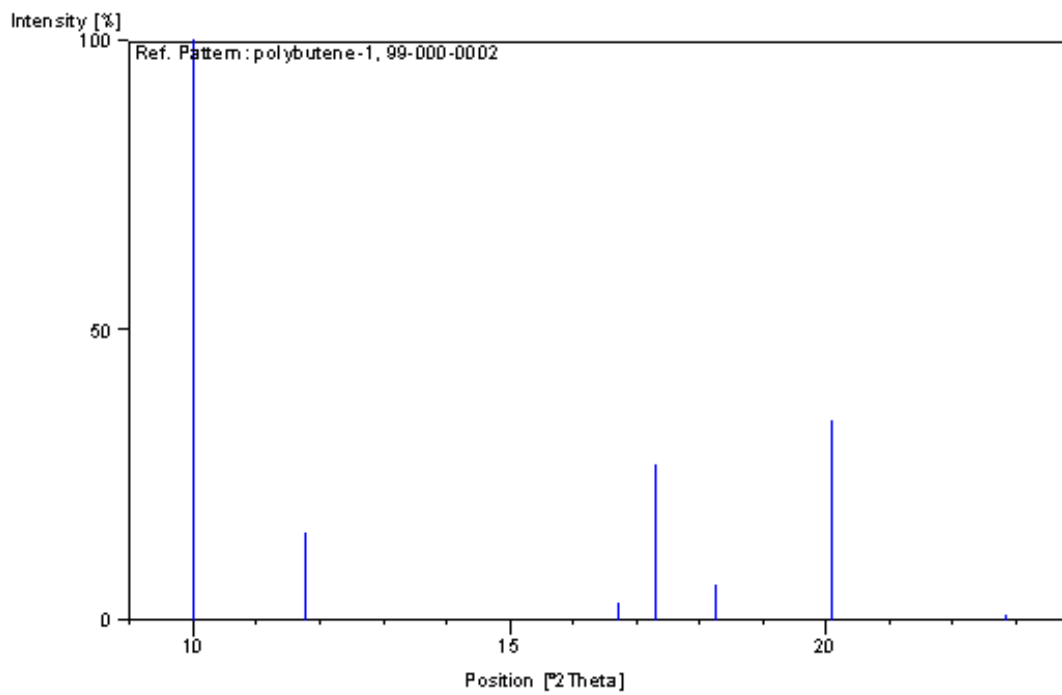
Zhodnocení: Naměřené hodnoty (obr. 16) odpovídají databázovým hodnotám ICCD (obr. 17). Jedná se o deklarovaný polymer.

d) Izotaktický polybuten, fáze 1 (Shell Chemical Co., USA)



Obr. 18 izotaktický polybuten, fáze 1, X'PERT Highscore

Naměřená krystalinita byla 63,24 [%]



Obr. 19 polybuten-1, ICDD

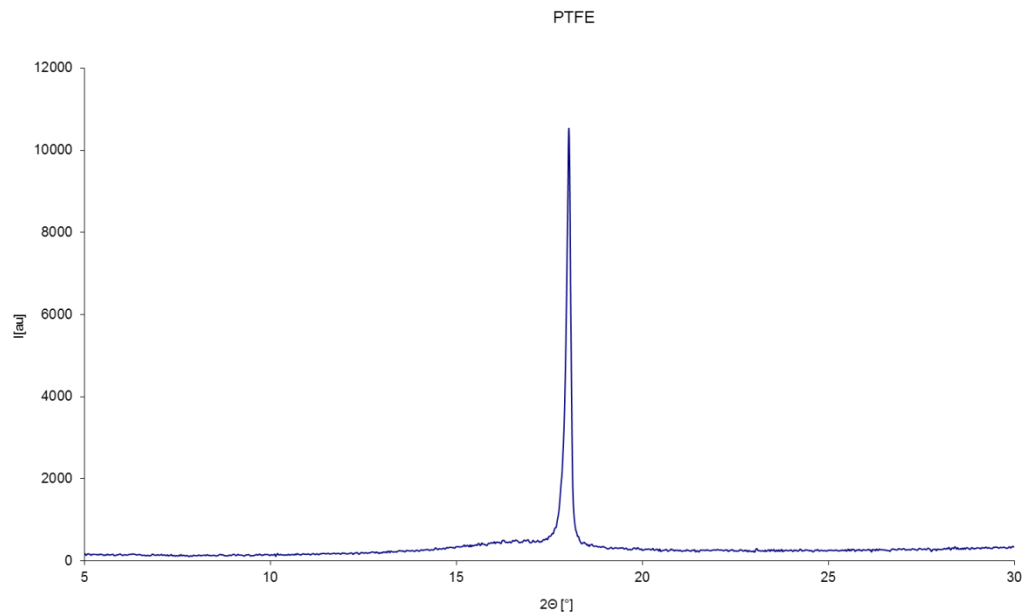
Naměřené hodnoty hlavních peaků ($10^\circ 2\Theta$, $16^\circ 2\Theta$ a $21^\circ 2\Theta$) odpovídají databázovému záznamu.

Krystalografické parametry	
Krystalický systém:	neznámý

Tab. 4 polybuten-1, zdroj: Databáze ICDD PDF2/Release2008

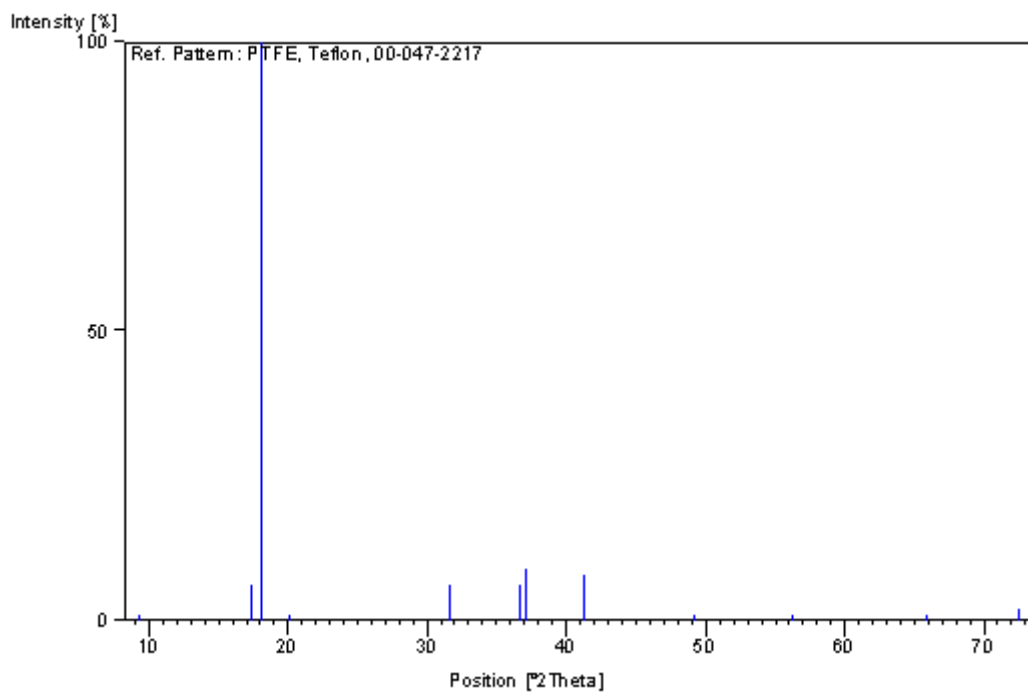
Zhodnocení: Naměřené hodnoty (obr. 18) odpovídají databázovým hodnotám ICCD (obr. 19). Jedná se o deklarovaný polymer.

e) polytetrafluoretylen (Shell Chemical Co., USA)



Obr. 20 PTFE, X'PERT Highscore

Naměřená krystalinita byla 72,57 [%]



Obr. 21 PTFE, ICDD

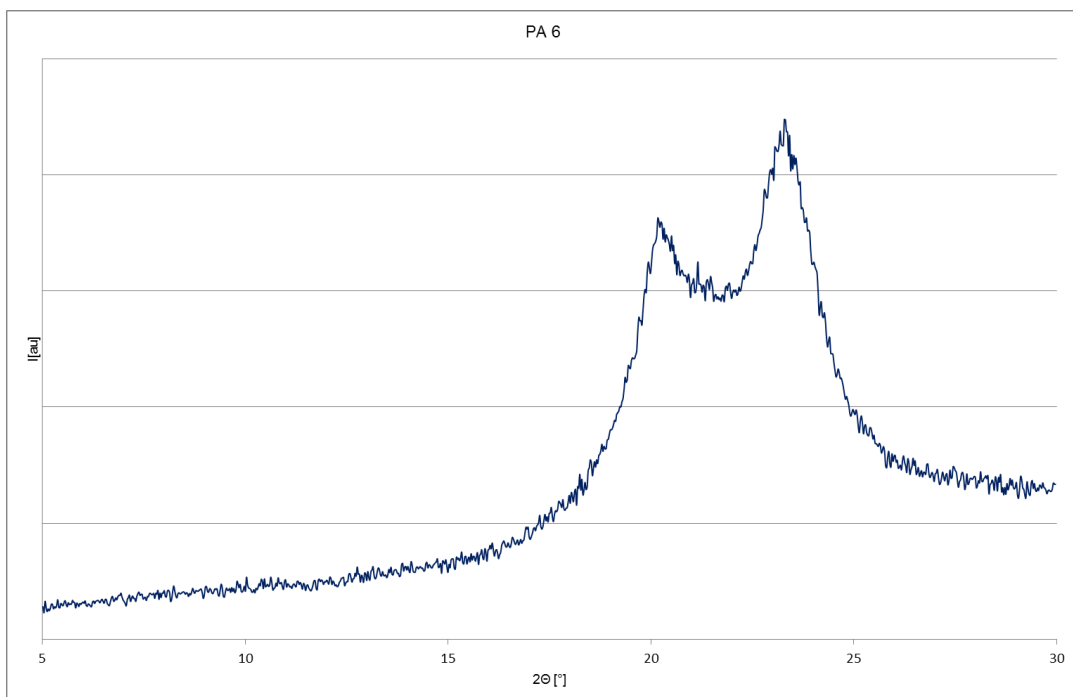
Naměřené hodnoty hlavního peaku ($18^\circ 2\Theta$) odpovídají databázovému záznamu.

Krystalografické parametry	
Krystalický systém:	neznámý

Tab. 5 PTFE, zdroj: Databáze ICDD PDF2/Release2008

Zhodnocení: Naměřené hodnoty (obr. 20) odpovídají databázovým hodnotám ICDD (obr. 21). Jedná se o deklarovaný polymer.

f) Polyamid 6 (Povážské chemické závody Žilina, SR)

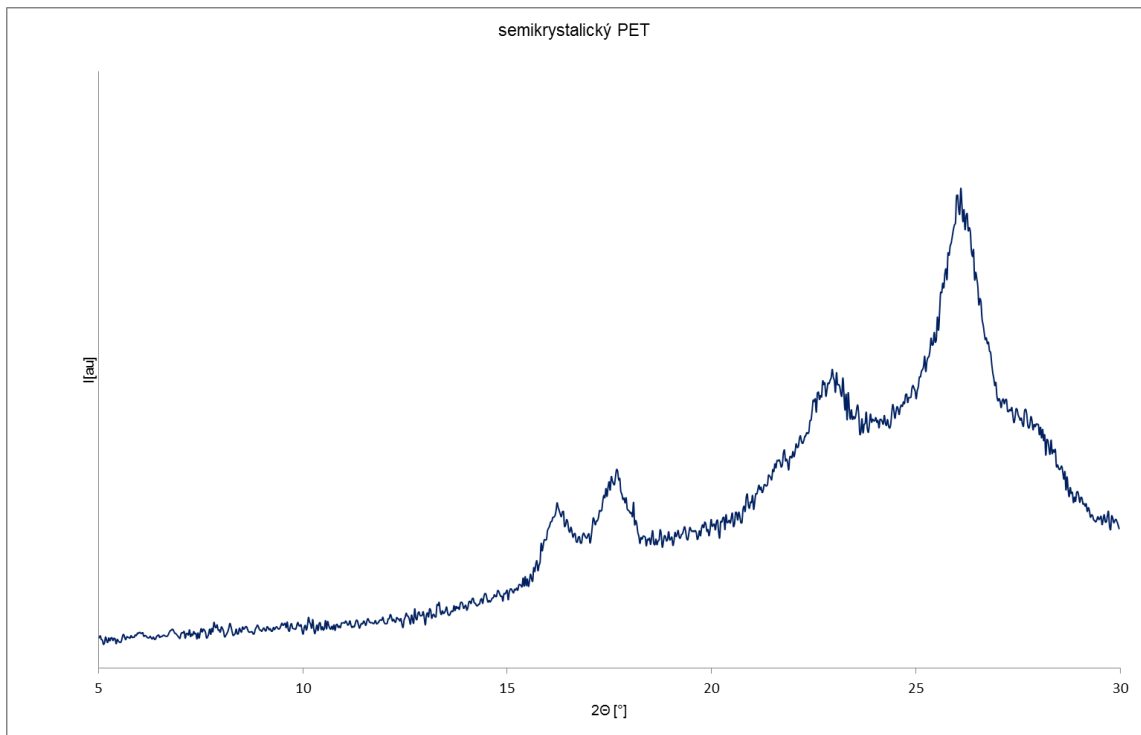


Obr. 22 PA 6, X'PERT Highscore

Naměřená krystalinita byla 48,79 [%]. Referenční údaje nejsou v ICDD k dispozici.

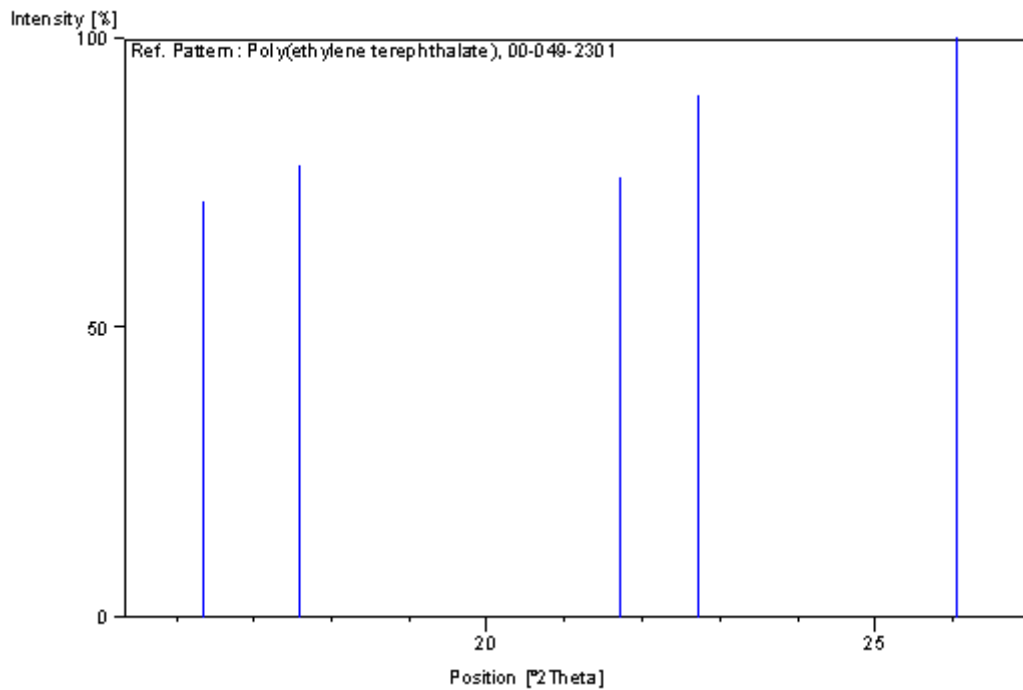
Zhodnocení: Naměřené hodnoty krystalinity odpovídají údajům v literatuře [2].

g) Semikrystalický PET (Imperial Chemical Industries, VB)



Obr. 23 sPET, X'PERT Highscore

Naměřená krystalinita byla 41,66 [%].



Obr. 24 PET, ICDD

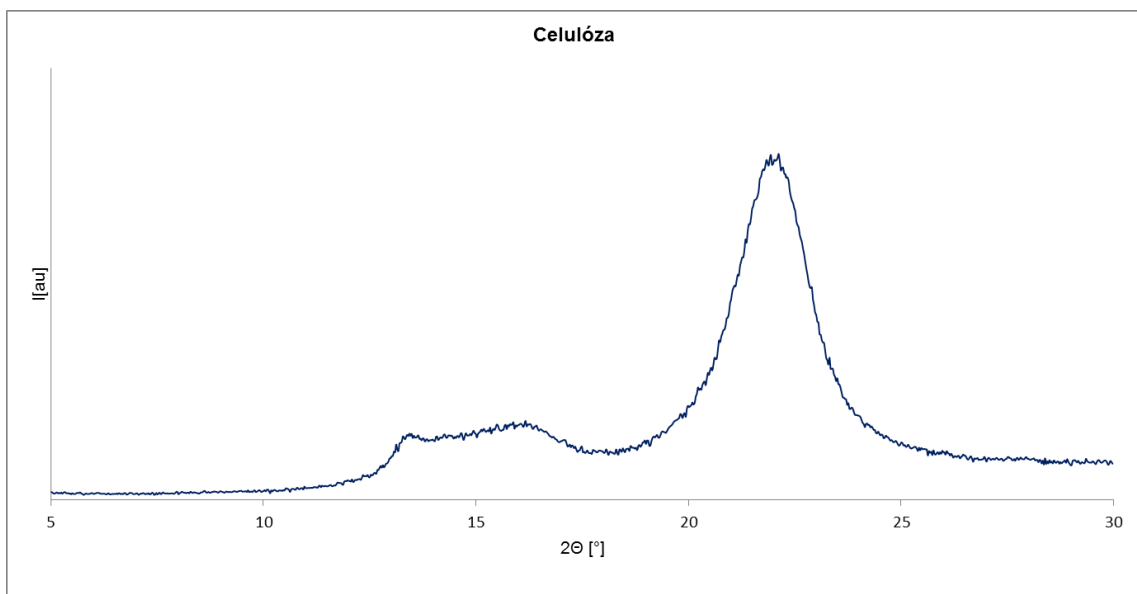
Naměřené hodnoty hlavních peaků ($17^\circ 2\Theta$, $23^\circ 2\Theta$ a $26^\circ 2\Theta$) odpovídají databázovému záznamu.

Krystalografické parametry	
Krystalický systém:	neznámý

Tab. 6 PET, zdroj: Databáze ICDD PDF2/Release2008

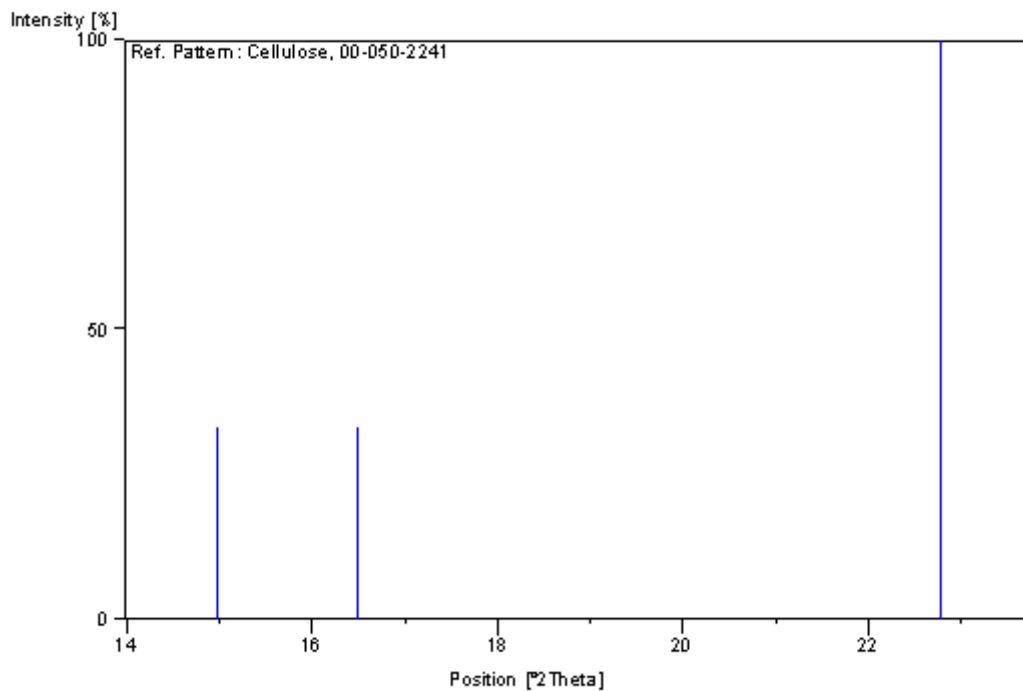
Zhodnocení: Naměřené hodnoty (obr. 23) odpovídají databázovým hodnotám ICCD (obr. 24). Jedná se o deklarovaný polymer.

h) celulóza (Sigma-Aldrich Co., USA)



Obr. 25 celulóza, X'PERT Highscore

Naměřená krystalinita byla 48,79 [%]



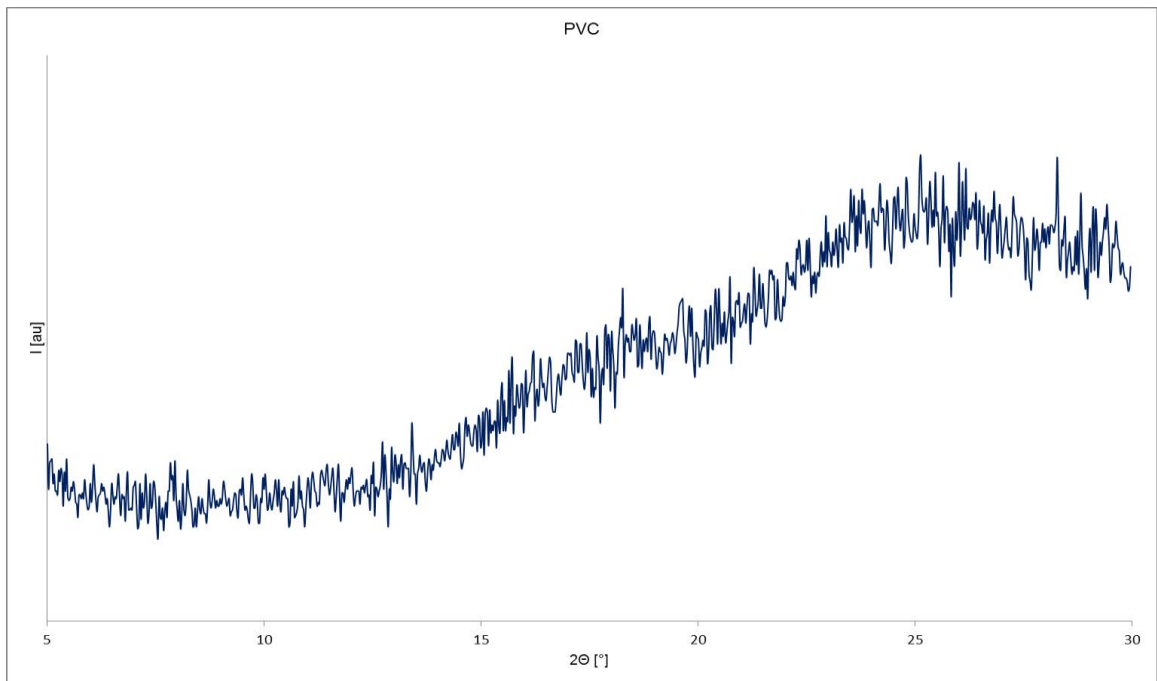
Obr. 26 celulóza, ICDD

Naměřené hodnoty hlavního peaku ($23^\circ 2\Theta$) odpovídají databázovému záznamu.

Krystalografické parametry	
Krystalický systém:	neznámý

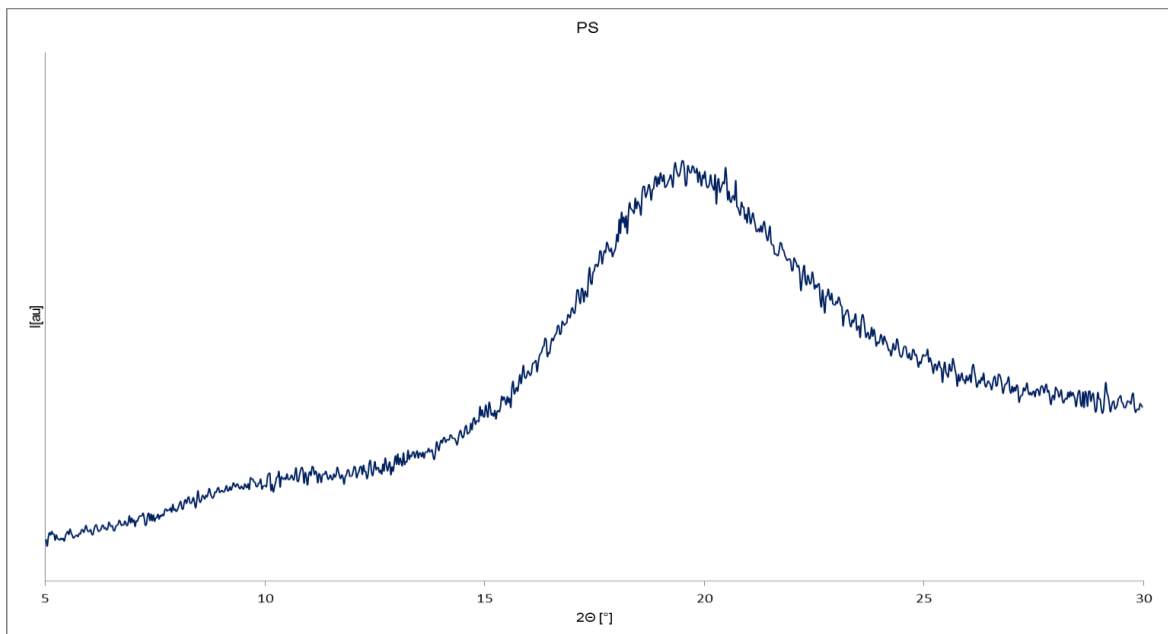
Tab. 7 celulóza, zdroj: Databáze ICDD PDF2/Release2008

Zhodnocení: Naměřené hodnoty (obr. 25) odpovídají databázovým hodnotám ICDD (obr. 26). Jde o polymer s malým podílem krystalické fáze - materiál s komplikovanou strukturou. Difrakční obrazec je ve shodě s databázovým obrazcem. Jedná se o deklarovaný polymer.

i) PVC (Chemopetrol Litvínov, ČR)

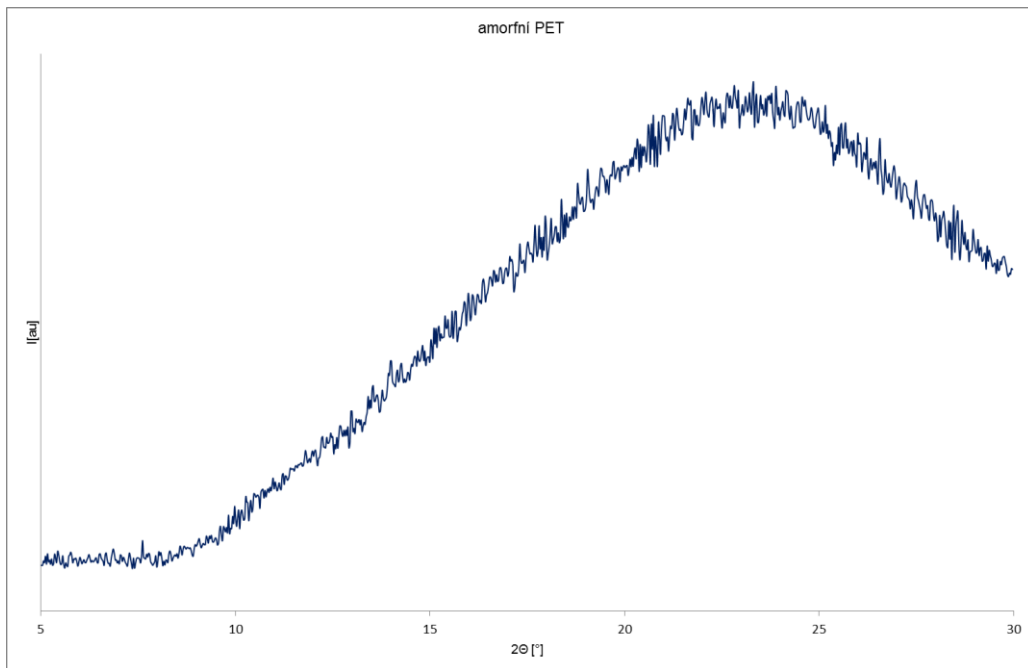
Obr. 27 PVC, X'PERT Highscore

Zhodnocení: Krystalinita nebyla naměřena. Jedná se o amorfní polymer.

j) PS (Chemopetrol Litvínov, ČR)

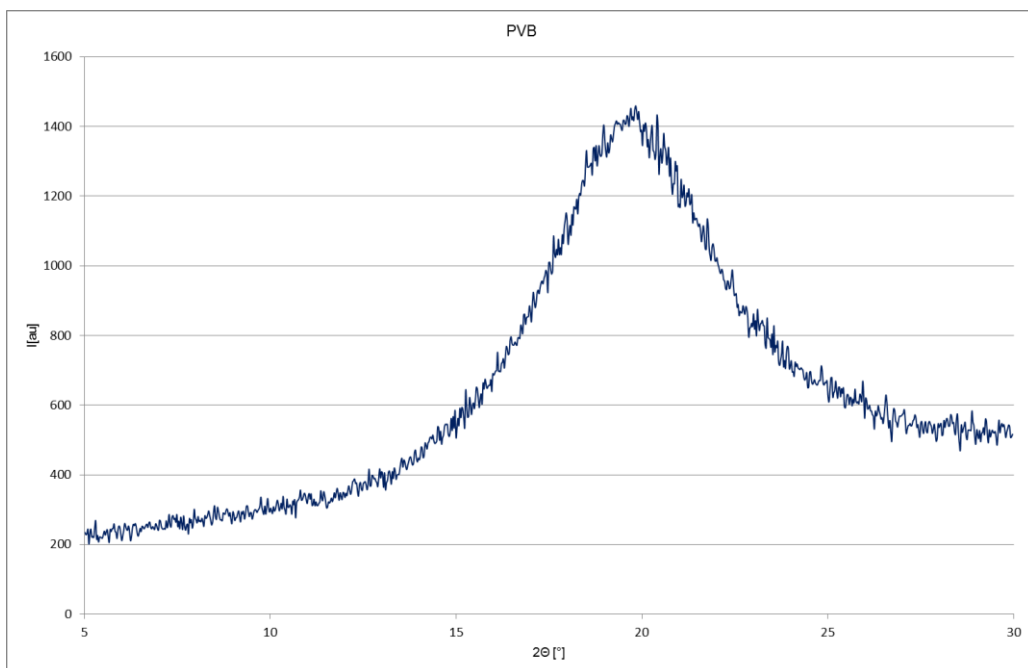
Obr. 28 PS, X'PERT Highscore

Zhodnocení: Krystalinita nebyla naměřena. Jedná se o amorfní polymer.

k) amorfní PET (Imperial Chemical Industries, VB)

Obr. 29 aPET, X'PERT Highscore

Zhodnocení: Krystalinita nebyla naměřena. Jedná se o amorfní polymer.

l) PVB (Chemopetrol Litvínov, ČR)

Obr. 30 PVB, X'PERT Highscore

Zhodnocení: Krystalinita nebyla naměřena. Jedná se o amorfní polymer

5.2 Interpretace naměřených hodnot

Všechna měření jsme analyzovali pomocí softwaru X'Pert HighScore.

U iPP, IPE a P4-MP-1 byla vyhodnocena krystalinita a rozměry základních buněk krystalické mřížky. Kromě toho byl vyhodnocen tvar elementární krystalické buňky. Bylo provedeno porovnání naměřeného difrakčního obrazce s difrakčním obrazcem z ICCD a vyhodnocena shoda deklarovaného polymeru vůči referenčnímu polymeru dle ICCD.

U vzorků iPB, PTFE, PA 6, sPET a celulózy byla určena krystalinita a bylo provedeno porovnání naměřeného difrakčního obrazce s difrakčním obrazcem z ICCD a vyhodnocena shoda deklarovaného polymeru vůči referenčnímu polymeru dle ICCD. Z důvodu chybějících údajů v této databázi nebyly specifikovány rozměry základních buněk krystalické mřížky a tvar elementární krystalické buňky.

Malé odchylky naměřených výsledků od údajů v databázi např.: v poměru peaků jsou dány odlišnou metodou přípravy vzorků, které ovlivní strukturu polymeru.

U amorfních polymerů PVC, PS, aPET a PVB je z pochopitelných důvodů uveden jen jejich naměřený difrakční obrazec.

ZÁVĚR

V teoretické části byly uvedeny základní pojmy z krystalografie, věnovali jsme pozornost struktuře polymerů, která ovlivňuje jejich fyzikální a chemické vlastnosti, popsali jsme rentgenovou difrakci jako metodu pro využití zkoumání strukturních vlastností hmoty.

V praktické části jsou uvedeny výsledky aplikace rentgenové difrakce při měření vzorků vybraných polymerů, kde jsme určovali podíl krystalické fáze daného polymeru.

Rentgenová difrakce jako vědecká metoda pro studium struktury polymerů je vhodná zejména pro svoji jednoduchost určení fázové struktury zkoumaného materiálu. Jako jediná přímá metoda umožňuje určení krystalické mřížky, krystalinty a orientace. Ze své podstaty se jedná o metodu nedestruktivní.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ALLEN, Samuel M a Leroy E ALEXANDER. *The Structure of Materials*. 2d ed. New York: John Wiley, 1999, 446 s. ISBN 04-710-0082-5.
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2011, 276 s. ISBN 978-807-0807-880.
- [3] KLUG, Harold P a Leroy E ALEXANDER. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. 2d ed. New York: Wiley, 1974, xxv, 966 p. ISBN 04-714-9369-4.
- [4] LOUB, Josef. *Krystalová struktura, symetrie a rentgenová difrakce*. 1. vyd. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1987, 142 s.
- [5] MAREK, Jaromír a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Monokrystalová rentgenová strukturní analýza*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2002, 169 s. ISBN 80-244-0551-2.
- [6] MÚČKA, Viliam. *Aplikace radiačních metod*. Vyd. 2. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2003c1992, 166 s. ISBN 80-010-2777-5.
- [7] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2003, 516 s. ISBN 80-720-4283-1.
- [8] RYBNIKÁŘ, František. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1965, 418 s.
- [9] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2006, 167 s. ISBN 80-719-4863-2.
- [10] ŽÁK, Zdirad. *Rentgenová difrakce a studium struktury látek*. 1. vyd. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1982, 214 s.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

aPET	amorfní polyetylentereftalát
au	arbitrary units
I	intezita
ICDD	International Centre for Diffraction Data
iPB	izotaktický polybuten
iPP	izotaktický polypropylen
IPE	lineární polyetylén
PA 6	polyamid 6
PS	polystyren
PTFE	polytetrafluoretylen
PVB	polyvinylbutyral
PVC	polyvinylchlorid
P4-MP-1	poly-4-methylpenten-1
RTG	rentgenový/á/é
sPET	semikrystalický polyetylentereftalát
Θ	Braggův úhel
T_f	teplota tečení

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 krystalová mřížka [7].....	12
Obr. 2 Bravaisovy mřížky [7]	13
Obr. 3 polymery dle zastoupení jednotlivých merů v řetězci [9]	17
Obr. 4 cis a trans izomerie [2].....	19
Obr. 5 schematické znázornění stereochemické izomerie u polystyrenu [2]	19
Obr. 6 konformace butanu a průběh potenciální energie vzájemných poloh metylových skupin [9].....	21
Obr. 7 schéma uspořádání makromolekul v lamelách a sférolitech [9].....	24
Obr. 8 schéma rentgenové lampy [5].....	27
Obr. 9 scintilační detektor [5].....	29
Obr. 10 odvození Braggovy rovnice [3, 10]	30
Obr. 11 schéma rozdělení intenzit odraženého záření na amorfní a krystalickou složku a rozptyl vzduchu [8]	31
Obr. 12 alfa fáze isotaktického polypropylenu, X'PERT Highscore	34
Obr. 13 a-Polypropylen, ICDD	34
Obr. 14 lineární polyetylen, X'PERT Highscore.....	36
Obr. 15 Polyetylen, ICDD	36
Obr. 16 Poly-4-methylpenten-1, X'PERT Highscore.....	38
Obr. 17 Poly-4-methylpenten-1, ICDD	38
Obr. 18 izotaktický polybuten, fáze 1, X'PERT Highscore	40
Obr. 19 polybuten-1, ICDD	40
Obr. 20 PTFE, X'PERT Highscore	42
Obr. 21 PTFE, ICDD	42
Obr. 22 PA 6, X'PERT Highscore.....	43
Obr. 23 sPET, X'PERT Highscore	44
Obr. 24 PET, ICDD	44
Obr. 25 celulóza, X'PERT Highscore	45
Obr. 26 celulóza, ICDD	46
Obr. 27 PVC, X'PERT Highscore	47
Obr. 28 PS, X'PERT Highscore	47
Obr. 29 aPET, X'PERT Highscore	48
Obr. 30 PVB, X'PERT Highscore	48

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 polypropylen, zdroj: Databáze ICDD PDF2 / Release 2008	35
Tab. 2 polyetylen, zdroj: Databáze ICDD PDF2/Release2008	37
Tab. 3 poly-4-methylpenten-1, zdroj: Databáze ICDD PDF2/Release2008	39
Tab. 4 polybuten-1, zdroj: Databáze ICDD PDF2/Release2008	41
Tab. 5 PTFE, zdroj: Databáze ICDD PDF2/Release2008	43
Tab. 6 PET, zdroj: Databáze ICDD PDF2/Release2008	45
Tab. 7 celulóza, zdroj: Databáze ICDD PDF2/Release2008	46