

# Vliv příměsí na fázový přechod II – I isotaktického polybutenu – 1

Jakub Hoferek

---

Bakalářská práce  
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jakub Hoferek**  
Osobní číslo: **T17609**  
Studijní program: **B3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Technologická zařízení**  
Forma studia: **Prezenční**  
Téma práce: **Vliv příměsí na fázový přechod II – I isotaktického polybutenu – 1**

### Zásady pro vypracování

1. Připravte vzorky isotaktického PB1 s vybranými příměsemi.
2. Stanovte rychlost fázového přechodu na vybraných vzorcích pomocí RTG difrakce.
3. Vyhodnoťte a porovnejte výsledky.

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

**Seznam doporučené literatury:**

ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction methods in polymer science. New York: WileyInterscience, 1969. ISBN 04-710-2183-0.

KASZONYIOVA M.; RYBNIKAR F.; GEIL, P.H. Crystallization and Transformation of Polybuten-1, Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics, 2004, 43(5), 1095-1114.

KASZONYIOVA M.; RYBNIKAR F.; GEIL, P.H. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1), Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics, 2005, 44(3), 377-396.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Martina Hřibová, Ph.D.**  
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2020**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **22. května 2020**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

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

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona 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);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- 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.

### **Prohlašuji,**

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

\*\*\* naskenované Prohlášení str. 2 \*\*\*

## **ABSTRAKT**

Polymorfní isotaktický polybuten – 1 vykazuje samovolný fázový přechod II – I, který je možno zrychlit či zpomalit různými fyzikálními faktory. V bakalářské práci je studován vliv příměsí na tento fázový přechod. Vzorčky připravené z taveniny nebo roztoku s vybranými organickými i anorganickými přísadami byly charakterizovány pomocí RTG difrakce. Přidání 5 hmotnostních % krystalické síry do iPB – 1 urychlilo fázový přechod II – I o 25 hodin. Přídavek 0,5 hmotnostních % sazí s vysokou hodnotu měrného povrchu a malou strukturou částic urychlil fázový přechod II – I o 23,5 hodin. Kombinace rozpouštědla (tetrachlormethanu) ovlivňujícího segmentální pohyblivost a příměsí 0,5 hmotnostních % chloridu draselného do iPB – 1 urychlila fázový přechod II – I o 36 hodin.

Klíčová slova: isotaktický polybuten - 1, fázová transformace, přísady, vliv rozpouštědla

## **ABSTRACT**

Polymorphous isotactic polybutene - 1 shows spontaneous phase transition II – I, which is possible to accelerate or reduce by physical influences. The effect of additives on this phase transition is studied here. Samples prepared from the melt or from solution with selected organic and inorganic ingredients was characterized by X-ray diffraction. Addition of 5 wt. % of crystalline sulphur to iPB – 1 accelerated the II – I phase transition by 25 hours. The addition of 0,5 wt. % of carbon black with a high surface area and a small particle structure increased the II – I phase transition by 23.5 hours. The combination of solvent (carbon tetrachloride) influencing segmental mobility and addition of 0,5 wt. % of potassium chloride to iPB – 1 accelerated phase transformation II – I by 36 hours.

Keywords: isotactic polybutene – 1, phase transformation, additives, solvent effect

Velmi rád bych chtěl touto cestou poděkovat vedoucímu své bakalářské práce paní doc. Ing. Martině Hříbové, Ph.D. za ochotu, cenné rady, poznatky, odborný přehled, ale také za trpělivost při zpracovávání bakalářské práce. V neposlední řadě bych chtěl také poděkovat své rodině a přítelkyni, která mě po celou dobu studia podporovala a také samotné Univerzitě Tomáše Bati za možnost studia na Fakultě technologické.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 POLYBUTEN - 1</b> .....	<b>12</b>
1.1 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN – 1 .....	12
1.1.1 Syntéza .....	13
1.1.2 Polymorfismus .....	13
1.1.3 Polymorfie iPB-1 .....	14
1.1.4 Kinetika .....	19
1.1.5 Paměť historie iPB – 1 .....	20
<b>2 MOŽNOSTI ZRYCHLENÍ/ZPOMALENÍ FÁZOVÉHO PŘECHODU II – I</b> .....	<b>21</b>
2.1 MOLEKULOVÁ HMOTNOST .....	21
2.2 POLYMERNÍ STRUKTURA .....	22
2.2.1 Kopolymerizace .....	23
2.3 VLIV PODMÍNEK TAVENÍ PŘED REKRYSALIZACÍ .....	24
2.4 VLIV FYZIKÁLNÍCH FAKTORŮ .....	24
<b>3 VLIV PŘÍMĚSÍ NA FÁZOVÝ PŘECHOD II – I</b> .....	<b>26</b>
3.1 NUKLEAČNÍ ČINIDLA .....	26
3.1.1 Perkalit .....	26
3.1.2 Montmorillonit .....	26
3.2 PLNIVA .....	27
3.2.1 Uhlíkové nanotrubicce .....	28
3.2.2 Grafit .....	29
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>30</b>
<b>4 CÍL PRÁCE</b> .....	<b>31</b>
<b>5 POUŽITÉ MATERIÁLY</b> .....	<b>32</b>
5.1 PB 0110M.....	32
5.2 SAZE VULCAN 3 .....	32
5.3 SAZE VULCAN 9 .....	33
5.4 SAZE VULCAN XC72.....	33
5.5 SAZE N550.....	34
5.6 OSTATNÍ PŘÍSADY .....	34
<b>6 PŘÍPRAVA VZORKŮ</b> .....	<b>36</b>
<b>7 MĚŘENÍ FÁZOVÉHO PŘECHODU II – I</b> .....	<b>37</b>
7.1 RENTGENOVÁ DIFRAKCE .....	37



<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>38</b>
8.1	VZORKY S VLIVEM DANÝCH PŘÍŠAD .....	38
8.1.1	Příklad urychlení fázového přechodu II – I s poločasem fázové transformace 35 hodin vlivem příměsi 5 % síry .....	42
8.1.2	Síran barnatý .....	43
8.1.3	Příklad zpomalení fázového přechodu II – I s poločasem fázové transformace 72,5 hodin vlivem příměsi 4 % síranu barnatého .....	45
8.1.4	Saze .....	46
8.1.5	Příklad fázového přechodu II – I vzorku PB 0110M s příměsí 2 % sazí N550 .....	49
8.2	VZORKY S VLIVEM PŘÍŠAD A ROZPOUŠTĚDLA .....	49
	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>52</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>54</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>64</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>66</b>
	<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>67</b>

## ÚVOD

Polymerní materiály jsou poměrně mladý typ materiálu. V dnešní době mají polymerní materiály velké využití a jsou nedílnou součástí v rozličných odvětví průmyslu. Díky výzkumu se polymerní materiály stále inovují a je dosahováno zlepšování kvality a vlastností. Jejich rozmanitost v oblasti zpracování a použití zajišťuje široké využití v průmyslu. Nejsou energeticky náročně na zpracování a díky tomu lze vytvářet levnější výrobky, které mají požadované vlastnosti. V posledních letech se i jejich recyklace po skončení životnosti výrobku dočkala výrazného pokroku.

Polyolefiny jsou v současné době největší vyráběnou skupinou syntetických polymerních materiálů. Tyto materiály jsou velice oblíbené díky své nízké ceně, vysoké pevnosti a nabízí široké možnosti z hlediska zpracování.

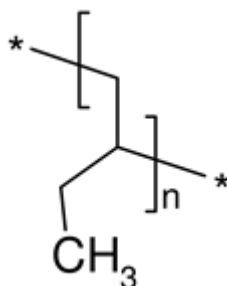
Isotaktický polybutenu – 1 se řadí mezi polyolefiny. Jelikož je isotaktický polybuten – 1 poměrně nový mezi polymerními materiály, jeho využití zatím není tak velké, jako v případě polyethylenu a polypropylenu. Avšak díky jeho výborným mechanickým vlastnostem a širokým možnostem aplikace nachází stále širší uplatnění. V současné době probíhá mnoho výzkumů zejména proto, že po zpracování z taveniny samovolně přechází z nestabilní fáze II do stabilní fáze I, což s sebou přináší změnu struktury a s tím spojené změny vlastností.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYBUTEN - 1

### 1.1 Isotaktický polybuten – 1

Isotaktický polybuten – 1 (iPB – 1) je polymer ze skupiny nasycených polyolefinů (Obrázek 1). Polybutylen se vyrábí polymerací 1-butenu použitím podpůrných Ziegler – Natta katalyzátorů. [2]



Obrázek 1 Struktura polybutenu – 1 [2]

iPB – 1 je vysokomolekulární, lineární, isotaktický a semikrystalický polymer. Kombinuje typické vlastnosti konvenčních polyolefinů s určitými vlastnostmi technických polymerů. [2]

iPB – 1 má dobré mechanické vlastnosti a vynikající elastickou deformaci, odolnost vůči mnoha chemickým, fyzikálním, environmentálním jevům, tvorbě trhlin pod napětím a vysokým teplotám. Pokud je iPB – 1 aplikován jako čistý nebo ve vyztužené formě, může nahradit materiály jako kov, pryž a také technické polymery. Používá se také synergicky jako směsný prvek k úpravě charakteristik jiných polyolefinů, jako je polypropylen a polyethylen. Vzhledem ke svým specifickým vlastnostem se používá hlavně v tlakových potrubích, flexibilních obalech, ohřívačích vody a směsných a tavných lepidlech. [1, 2]

Zahřátím na 190 °C a více, lze iPB – 1 snadno lisovat stlačováním, vstřikováním, vyfukováním dutých částí, vytlačováním a svařováním. Nemá tendenci prskat při napětí. Díky své krystalické struktuře a vysoké molekulové hmotnosti má iPB – 1 dobrou odolnost proti hydrostatickému tlaku a vykazuje velmi nízké tečení i při zvýšených teplotách. Je flexibilní, dobře odolává nárazům a má dobré elastické zotavení. [2]

iPB – 1 obecně odolává chemikáliím, jako jsou detergenty, oleje, tuky, kyseliny, báze, alkohol, ketony, alifatické uhlovodíky a horké polární roztoky (včetně vody). Vykazuje nižší odolnost vůči aromatickým a chlorovaným uhlovodíkům a oxidujícím kyselinám než jiné polymery, jako je například polysulfon a polyamid 6/6. Mezi další vlastnosti patří vynikající

odolnost proti otěru za mokra, snadná tekutost taveniny (smykové ředění) a dobrá disperze plniv. Je kompatibilní s polypropylenovými, ethylenovými propylenovými kaučuky a termoplastickými elastomery. [2]

Některé vlastnosti iPB – 1:

- Modul pružnosti 290–295 MPa
- Pevnost v tahu 36.5 MPa
- Molekulová hmotnost 725,000 g/mol
- Krystalinita 48–55 %
- Absorbce vody <0.03 %
- Teplota skelného přechodu –25 na –17 °C
- Tepelná vodivost 0.22 W/(m·K) [2]

### 1.1.1 Syntéza

Isotaktický PB – 1 je komerčně syntetizován pomocí dvou typů heterogenních Ziegler – Natta katalyzátorů. První typ katalyzátoru obsahuje dvě složky. Jedná se pevný prekatalyzátor a roztok organoaluminiového kokatalyzátoru. Druhý typ prekatalyzátoru je podporou. Aktivní složkou v katalyzátoru je  $\text{TiCl}_4$  a podporou je mikrokrystalický  $\text{MgCl}_2$ . Zmíněné katalyzátory také obsahují speciální modifikátory, organické sloučeniny patřící do tříd esterů nebo etherů. Prekatalyzátory jsou aktivovány kombinací organoaluminiových sloučenin a dalšími typy organických nebo organokovových modifikátorů. Mezi dvě nejdůležitější technologické výhody podporovaných katalyzátorů patří vysoká produktivita a vysoký podíl krystalického isotaktického polymeru, vyrobeného při 70 až 80 °C za standardních polymerizačních podmínek. [2]

### 1.1.2 Polymorfismus

Polymorfismus značí schopnost jedné látky zaujímat více forem, v krystalografii krystalizovat v různých krystalografických strukturách. Polymorfnní změny jsou přechodem prvního řádu, stejně jako krystalizace z taveniny nebo roztoku a jsou charakterizovány nukleací a růstem. Hlavní řídicí silou pro tvorbu nové fáze v existujícím krystalu je nižší entalpie stabilní fáze. Nukleace a následný růst krystalů způsobují výrazné mezifázové napětí mezi originální a novou krystalografickou fází. V případě dalších nestabilních krystalických struktur s volnou entalpií ležící mezi hodnotami původní a výsledné fáze

a s blízkým geometrickým vztahem k původnímu nestabilnímu krystalu tyto přechodové struktury mohou objevovat jako první a finální. Stabilní fáze vzniká pomalu další fázovou přeměnou. O vzniku určitého polymorfu se rozhoduje již v prenukleačním (agregačním) stádiu na základě kompetice kinetických a termodynamických faktorů při krystalizaci. [6]

Rozeznáváme dva základní typy polymorfismu: pakovací a konformační. Pakovací polymorfismus znamená, že molekula je rigidní a polymorfy se liší pouze jejím pakováním v krystalové struktuře. Konformační polymorfismus vzniká tehdy, když je molekula flexibilní a tvoří konformery, které odlišně krystalují. [33]

Existuje řada polymorfů, ale pouze jedna fáze je nejstabilnější. Každá z krystalických modifikací má vlastní stabilní rozsah teplot a tlaku. Existují též krystalické struktury, které jsou termodynamicky nestálé, ale kinetické důvody zabraňují jejich rychlé transformaci do struktur stabilních. Změna teploty, tlaku nebo krystalizačních podmínek může vyústit v reorganizaci krystalu. Jestliže je tato změna vratná, pak je označována jako enantiotropní, pokud je nevratná, pak se jedná o monotropní změnu (rekrytalizaci). [33]

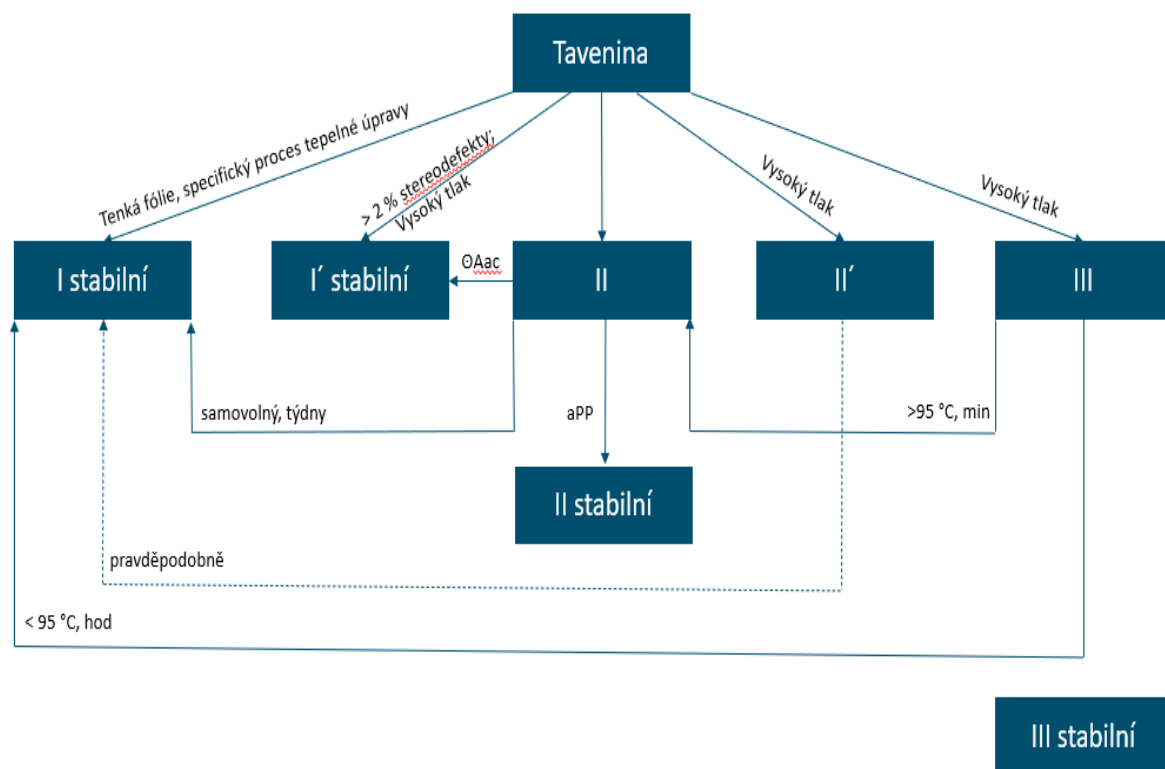
### 1.1.3 Polymorfie iPB-1

Isotaktický polybuten – 1 je specifický tím, že může krystalizovat ve více krystalických strukturách. Tato schopnost se nazývá polymorfismus. Tabulka 1 shrnuje základní charakteristiky jednotlivých krystalografických fází iPB – 1. Nejstabilnější a v praktických aplikacích nejžádanější fáze I má nejvyšší teplotu tání 130 °C i nejvyšší hustotu (0,951 g/cm<sup>3</sup>), druhá prakticky významná fáze, označovaná jako II, která má teplotu tání 124 °C a hustotu 0,89 g/cm<sup>3</sup>. [33]

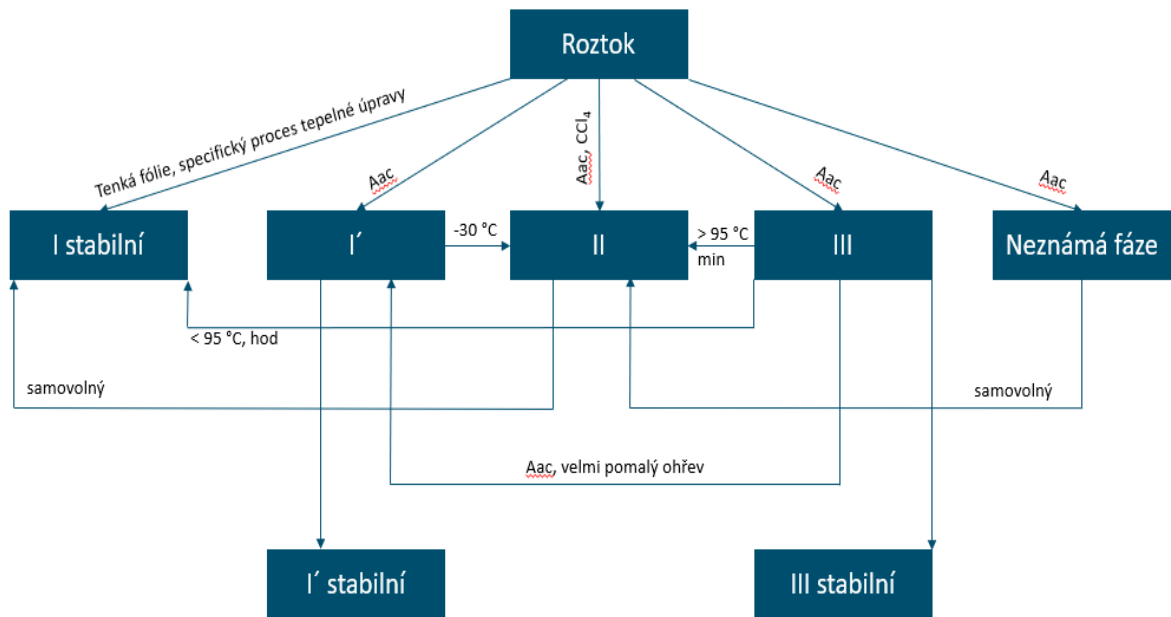
Isotaktický polybutylen – 1 krystalizuje ve více různých formách ať už z taveniny (Obrázek 2) nebo z roztoku (Obrázek 3). [34]

Tabulka 1 Struktury iPB – I [34]

Forma	Krystalická mřížka	Charakteristické píky, $2\theta^\circ$	Šroubovice	Parametry krystalické mřížky, nm	Teplota tání, $T_m, ^\circ\text{C}$	Hustota, $\text{g}/\text{cm}^3$	Teplota skelného přechodu, $T_g, ^\circ\text{C}$
I	šesterečná, trojklonná	110 – 9,9	2 * 3/1	a = b = 1,77	130	0,951	
		300 – 17,3		c = 0,65			
		220+211 – 20,5					
I'	šesterečná, trojklonná	110 – 9,9	03.1	a = b = 1,77	95 - 100		
		300 – 17,3		c = 0,65			
		220+211 – 20,5					
II	čtverečná	200 – 11,9	2 * 11/3	a = b = 1,542	120	0,907	
		220 -16,9		c = 2,105			
		213+311 – 18,3					
III	kosočtverečná	110 – 12	2 * 4/1	a = 1,238	96 - 100	0,897	
		210 – 18,3		b = 0,888			
				c = 0,756			
A	amorfní	-	-	-	-	0,868	-54,2
MAF	mobilní amorfní fáze	-	-	-	-		-26



Obrázek 2 Fázové transformace iPB – I (tavenina) [34]

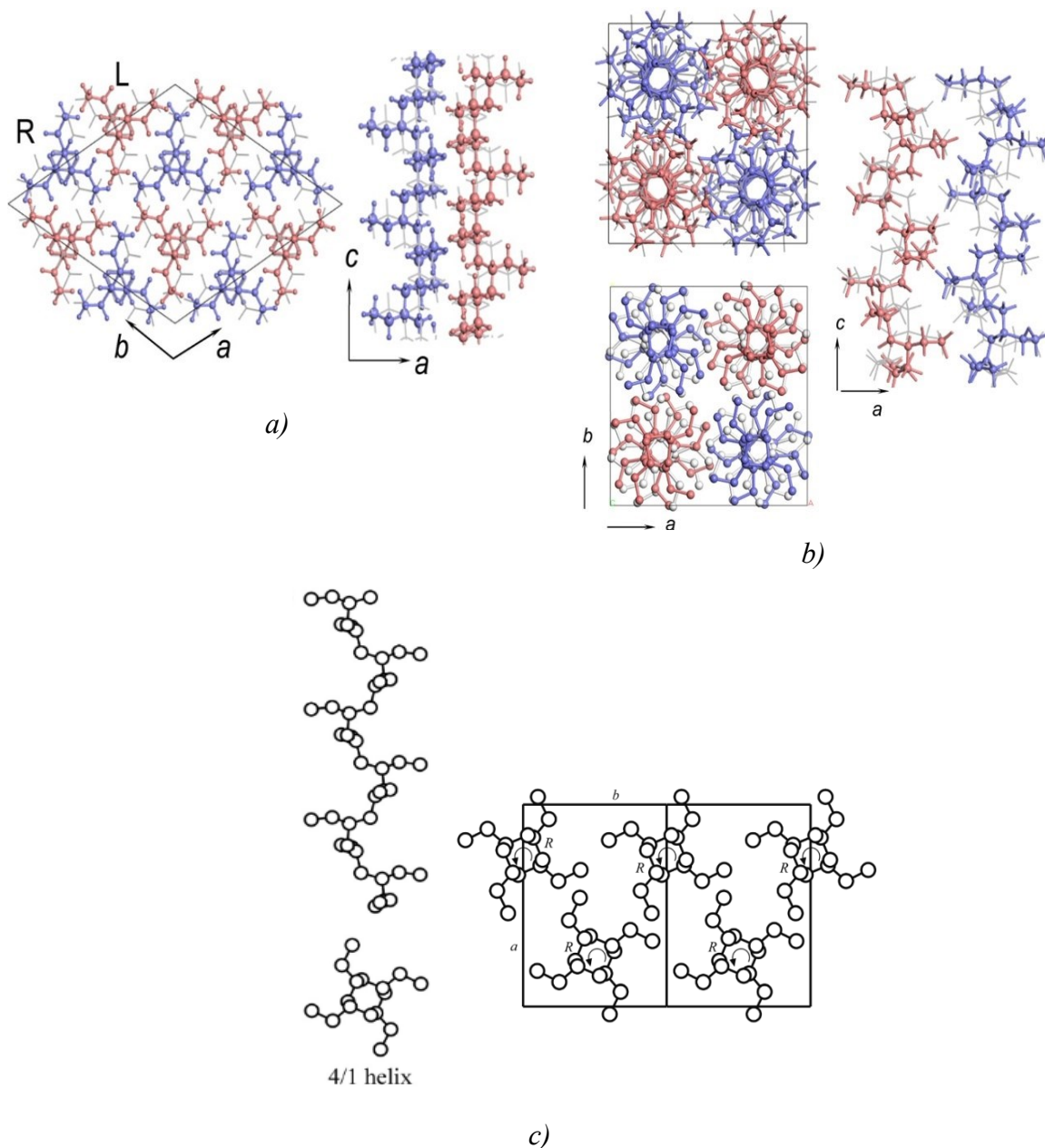


Obrázek 3 Fázové transformace iPB – 1 (roztok) [34]

Krystalizací z roztoku xylenu se získá forma III s teplotou tání 95–100 °C. Chlazení z taveniny vede k formě II. Při pokojové teplotě se samovolně přemění na formu I s teplotou tání 130 °C a hustotou 0,95 g/cm<sup>3</sup>. [1]

Praktické aplikace vlastností isotaktického polybutenu – 1 jsou ovlivněny relativně pomalým, samovolným a nevratným fázovým přechodem II – I v pevném skupenství, který ovlivňuje jeho strukturu a vlastnosti. Fáze II je počáteční krystalickou fází během krystalizace z taveniny iPB – 1. iPB – 1 může existovat ve čtyřech hlavních krystalických modifikacích (Tabulka 1) s různými konformacemi šroubovice za předpokladu, že je iPB – 1 podroben různým tepelným a mechanickým dějům. Stabilní formy I a I' (obě 3<sub>1</sub> šroubovice) jsou variací stočené (I) nebo nestočené (I') hexagonální krystalické mřížky získané v závislosti na metodách přípravy vzorků. Další stabilní forma, ortorombická forma III (4<sub>1</sub> šroubovice), s nejméně dokonalou krystalickou strukturou, se tvoří srážením iPB – 1 z roztoků nebo vysokotlakovou krystalizací. [3] Nestabilní, tetragonální fáze II (11<sub>3</sub> šroubovice) se vytvoří nejprve během krystalizace iPB – 1 z taveniny a poté samovolně přejde do stabilní formy I. [1,4]

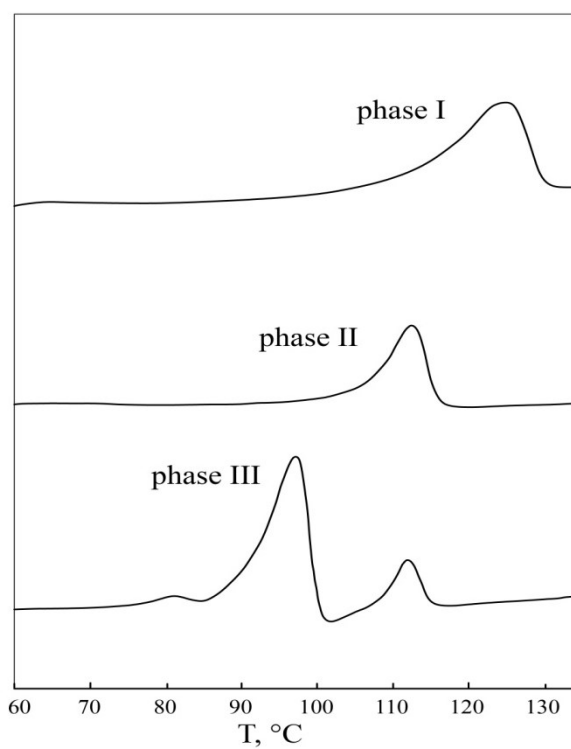




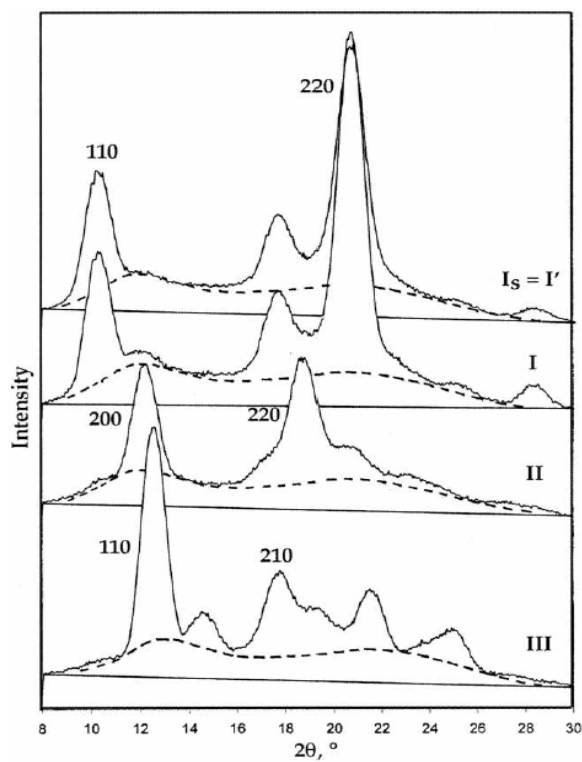
Obrázek 4 Krystalické struktury *iPB-1* [6,35]

(a) Forma I *iPB-1* (b) Forma II *iPB-1* (c) Forma III *iPB-1*

Tři nejběžnější modifikace I, II a III mají různé teploty tání (Obrázek 5) a rozdílné entalpie tání, jakož i rentgenová difrakční spektra (Obrázek 6). Typické lamelární sférolitické struktury jednotlivých fází I, II a III jsou znázorněny na Obrázku 4. Snímky TEM analýzy tří nejběžnějších modifikací *iPB-1* jsou znázorněny na Obrázku 7. Fáze I je nejstabilnější formou ve všech teplotních rozsazích a fáze III je energeticky méně náročná ve srovnání s fází II, ale fáze III se stává téměř isoenergetickou s fází II při vysokých teplotách. [5-7]

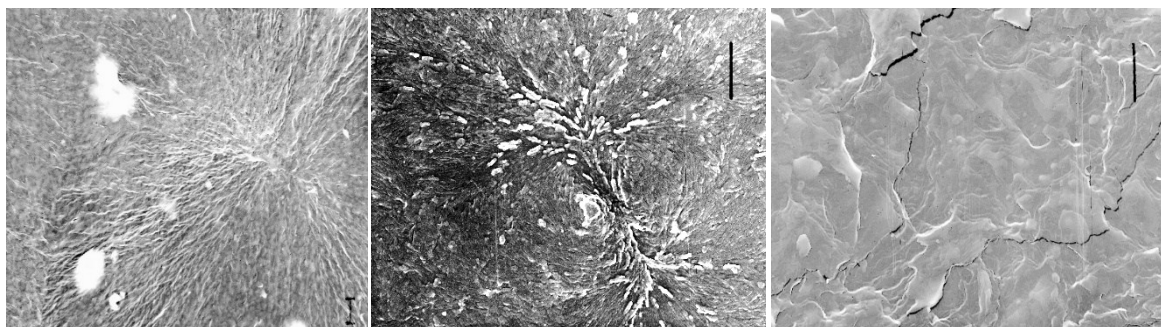


Obrázek 5 DSC skeny hlavních fází iPB – 1 [36]



Obrázek 6 RTG difrakční spektra hlavních krystalických modifikací iPB – 1 s konstrukcí amorfni fáze [34]

Konformace bočního řetězce ve formě II je narušena stejně jako v amorfní fázi, ale pohyblivost bočního řetězce ve formě II je vyšší než mobilita v amorfní fázi. Fázový přechod II – I začíná pohybem bočních řetězců polymeru. Polymorfní přechod II na I prochází dvěma stádii, kde v první fázi probíhá pomalá nukleace a rychlý růst. V druhém stádiu dochází k extrémně pomalé sekundární nukleaci a růstu. Rychlost růstu krystalických fází iPB – 1 z taveniny byla studována Yamashitou a Takahashim, kteří zjistili, že společná rychlost růstu krystalů fáze I je stokrát rychlostí růstu krystalů fáze II kolem 75 °C. [8-11]



Obrázek 7 Snímky z transmisní elektronové mikroskopie (TEM) hlavních krystalických modifikací iPB – 1 [a] I; b) II; c) III] [34]

Fázový přechod II – I iPB – 1 je spojen se zvýšením hustoty, smrštěním krystalické fáze a segmentální prostorovou reorganizací. 11<sub>3</sub> modifikace II je volně sbalena s hustotou krystalů  $\rho_{II} = 0,907 \text{ g/cm}^3$ , o něco vyšší hustotou, než je hustota amorfního stavu,  $\rho_a = 0,868 \text{ g/cm}^3$ . Sbalení řetězce v 3<sub>1</sub> šroubovici fáze I odpovídá krystalické fázi s vyšší hustotou,  $\rho_I = 0,95 \text{ g/cm}^3$ , přičemž krystality iPB – 1 snižují svůj objem o 4 % oproti objemu ve fázi II. Snižování objemu krystalické fáze zvyšuje napětí v amorfních segmentech řetězců, které jsou blízko rozhraní krystalické a amorfní fáze. Kaszonyiová a kol. popsali tři typy fázového přechodu II – I, které se objevují v závislosti na formě transformačního zárodku: P (plus – rychlejší než standardní transformace II – I fáze), N (neutrální – standardní typ) a M (minus – typ přechodu fáze II – I, kde se objevuje indukční perioda, IP, zpomalující začátek fázového přechodu). [12-14]

#### 1.1.4 Kinetika

Kinetika krystalizace iPB – 1 a fázový přechod II – I, analyzovaný pomocí Avramiho rovnice, naznačil podobné transformační procesy (charakterizované  $n$  hodnotami exponentu krystalizace 3.1 a 3.3). Počátek fázového přechodu II – I nastává nukleací v místech krystalové formy II a transformace vede ke zlepšení fyzikálních vlastností. Podíl krystalické

fáze a krystalické morfologie se během přechodu nemění, nebo jen v řádu jednotek procent. Vznik polymorfních polymerů obecně závisí na mnoha faktorech; nejdůležitější jsou molekulární struktura, přítomnost molekulárních vad, podmínky krystalizace, přítomnost vnějších faktorů atd. Rychlost fázové změny může být ovlivněna teplotou, vysokým tlakem, smykem nebo tahem, přítomností změkčovadel či nukleačních činidel, použitím deformace a přítomností ředidel v polymeru – směsi roztoků před krystalizací. Maruyama a kolektiv potvrdili, že fázová změna je také ovlivněna pohyblivostí záhybů řetězců, vazacích řetězců a řasinek v amorfní fázi mezi stohy lamelárních krystalů. [6,15-31]

#### **1.1.5 Paměť historie iPB – 1**

Chau a Geil zkoumali, že řetězec iPB – 1 má paměť své historie, která často není úplně vymazána, i když řetězec přejde do roztoku nebo se roztaví. Aby se dosáhlo výrobku z polymeru s požadovanými vlastnostmi, může být nutné vzít v potaz předchozí historie materiálu. K pochopení vlastností daného polymeru je nutné sledovat jeho celou historii již od doby polymerace. [32]

## 2 MOŽNOSTI ZRYCHLENÍ/ZPOMALENÍ FÁZOVÉHO PŘECHODU II – I

Fázový přechod II – I iPB-1 je ovlivňován několika vlivy, přičemž hlavním faktorem je proces nukleace a růst fáze I. Proces významně závisí na pohyblivosti segmentů polymerního řetězce. Kromě základních fyzikálních efektů (tlak, teplota, deformace, atd), které hlavně urychlují rychlost fázového přechodu, vlivy prostředí buď neovlivňují nebo mohou významně zvyšovat nebo dokonce v několika případech rychlost transformace zpomalit. Praktickým významem je účinek dobrých par rozpouštědel, které jsou schopny zkrátit dobu fázového přechodu II – I z obvyklých desítek hodin na pouhé 1–2 hodiny. Na druhé straně existuje možnost zcela zastavit fázový přechod např. smícháním iPB-1 s ataktickým polypropylenem, a tak v případě potřeby stabilizovat fázi II. [34]

### 2.1 Molekulová hmotnost

Hodně pozornosti bylo věnováno studiu vlivu molární hmotnosti na rychlost fázového přechodu II - I. Foglia a Chau a kol. popsali, že rychlost fázového přechodu se zvyšuje s klesající délkou makromolekulárního řetězce, přičemž nejvyšší rychlost přechodu stanovili pro oligomery s  $M_w < 4000$  g/mol. Alfonso a Azzuri určili, že rychlost fázového přechodu nezávisí na molekulové hmotnosti v rozmezí 120 000–850 000 g/mol. He a kol. zohlednil vliv konformace řetězce na fázový přechod II – I. U iPB – 1 s nízkou molekulovou hmotností krátké a pevné řetězce spojující sousední krystaly podporují nukleaci a růst fáze I. Velké množství volnějších segmentů řetězce mezi lamelami může přispívat k prodloužení fázového přechodu iPB – 1 s vyšší molekulovou hmotností. Ve studii Kaszonyiové a kol. (Tabulka 2) molekulová hmotnost ( $M_w$ ) ovlivnila rychlost fázového přechodu. Rychlost přechodu vzorku PB 0300 ( $M_w = 347\ 000$  g/mol) byla vyšší než u vzorků s nižší molekulovou hmotností, jako je DP 0400 ( $M_w = 293\ 000$  g/mol) nebo PB 0800 ( $M_w = 200\ 000$  g/mol), vše měřeno ve vzdušném prostředí. Vzorky s kratšími molekulárními řetězci obsahují relativně vyšší množství mobilních koncových skupin na jednotku objemu, které podporují nukleaci a růstové procesy vývojové fáze. Rychlost přechodu vzorku PB 0110 s nejvyšší molekulovou hmotností ze studovaných vzorků ( $M_w = 711\ 000$  g/mol) byla pouze o 1 % vyšší než vzorek s kratším řetězcem PB 0300, pravděpodobně kvůli přítomnosti nukleačního činidla ve vzorku PB 0110. [5,32,36-41]

Tabulka 2 Dostupné charakteristiky komerčně dostupných materiálů na bázi iPB – I [36]

Označení materiálu	Hustota, g/cm	MFI (190 °C/2,16 kg), g/10 min	Molekulová hmotnost, 10 <sup>3</sup> g/mol	Poločas fázové transformace, h	Typ transformace	Indukční perioda, h	Amorfní fáze, %
PB 0110	0,914	0,4	711	60	M	19	58
PB 0300	0,915	4	347	59	M	20	54
PB 0400	0,915	15	293	50	M	20	54
PB 0800	0,915	200	200	44	M	24	56
PB 4235	0,930	0,6	-	38	M	2,5	53
PB 4268	0,925	0,6	-	50	M	2,5	58
PB 8640	0,906	1	470	20	N	-	71
PB 8340	0,911	4	293	18	M	0,5	69
PB 8220	0,901	2,5	400	8	M	2,5	80
DP 8510	0,897	45	203	0,03	P	-	73
DP 9217	0,899	2,5	-	0,8	P	-	74

MFI (Index toku taveniny): metoda ISO 1133-1, Hustota: metoda ISO 1183-1

Vzorky PB 4235 a PB 4268 měly vyšší hustotu (0,930 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>) a nižší index toku taveniny (0,6 g/10 min pro oba), což je pravděpodobně způsobeno přítomností pigmentů v nich obsažených. Po spálení při 450 °C vzorku PB 4268 a vzorku PB 4235 zůstaly anorganické zbytky 2,5 % a 1,6 % stejné barvy jako původní vzorky. [36]

Homopolymer s nejvyšším podílem isotaktických bočních větví – PB 0300, měl nejvyšší hodnotu poločasu fázového přechodu (vzorek PB 0110 byl z experimentu vyloučen kvůli potenciální přítomnosti nukleačního činidla). Kromě samotné molekulové hmotnosti je rychlost přechodu ovlivněna také katalyzátory nebo jinými heterogenitami přítomnými ve vzorku. Existuje několik typů katalyzátorů iPB – 1, které působí jako nukleační činidla. [6]

Bylo také zjištěno, že všechny vzorky homopolymeru byly charakterizovány M typem fázového přechodu; to znamená, že indukční doba zpomalila rychlost fázového přechodu. Množství amorfní fáze stanovené na začátku fázového přechodu bylo v rozmezí 53–58 %. Amorfní fáze obsahuje, kromě polymerních řetězců v neuspořádané formě, částečně nebo méně dokonalé krystalické oblasti, případně i s defekty v krystalické mřížce. [36]

## 2.2 Polymerní struktura

Bylo zjištěno, že délka molekulového řetězce fázový přechod II – I zpomaluje. Foglia a Schaffhauser stanovili, že fázový přechod v pevném stavu může být také ovlivněn stupněm isotakticity a data Kaszonyiové a kol. to potvrdila (Tabulka 2). Naopak zrychlení fázového přechodu II – I bylo docíleno kopolymerací s –CH<sub>2</sub> skupinami a se směsmi iPB – 1 s CH<sub>2</sub> skupinami. [36,37,42]

### 2.2.1 Kopolymerizace

Kopp a kol. dospěli k závěru, že fázový přechod II – I iPB – 1 je urychlen kopolymerizací např. s ethylenem, propylenem nebo 1 – pentenem, ale zpomalován, pokud je komonomerem 4 – methylpenten – 1. Turner Jones zkoumal zrychlení fázového přechodu kopolymerací iPB – 1 s náhodnými 1 – alkanovými kojednotkami s méně než pěti uhlíkovými jednotkami. Podle práce Stolteho a kol. jsou ethylenové kojednotky v náhodných kopolymerech buten – 1/ethylen většinou vyloučeny z krystalizace ve fázi II a během fázového přechodu II – I jsou ethylenové kojednotky přesunuty do amorfnní fáze. Liu a kol. také potvrdili, že ethylenové komonomery potlačovaly krystalizaci a plastifikovaly amorfnní fázi, a proto urychlily fázový přechod II - I. Výrazné zrychlení, zaznamenané u vzorků s 4,3 % nebo vyšším podílem ethylenu, bylo připsáno heterogenitě segmentální pohyblivosti, která usnadňuje růst krystalů a defektům krystalů akumulovaných na povrchu řetězce, které způsobují vnitřní napětí. Všechny použité vzorky kopolymeru měly po prvním rentgenovém měření vyšší množství amorfnní fáze (v rozmezí 69–80 %) ve srovnání se vzorky homopolymeru (v rozmezí 53–58 %). Začlenění ethylenových kojednotek do řetězců iPB – 1 ovlivňuje teplotu maximální rychlosti přechodu. [24-26,36,43-46]

V experimentech Kaszonyiové a kol. byla zjištěna zvýšená rychlost přechodu a změna typu přechodu z M na P v některých kopolymerech iPB – 1 obsahujících skupiny  $-CH_2$ , převážně pocházejících z ethylenu (Tabulka 2). Nejvyšší rychlost přechodu byla nalezena ve vzorku s největším ethylenovým obsahem (v DP 8510,  $r = 0,03$  h) ve srovnání se středním obsahem ethylenu (PB 8220,  $r = 8$  h), přičemž oba byly vyšší, než v případě kopolymerů s nižším obsahem ethylenu; rychlost se změnila na  $r = 20$  h (v kopolymeru PB 8640) a 18 h (v PB 8340). Na druhé straně, míchání taveniny PB 0110 s 5 % náhodného kopolymeru s vysokým obsahem ethylenu (DP 8510) snížilo poločas fázového přechodu, ale nezměnilo typ přechodu. Vliv ethylenových kojednotek byl významný, zejména s ohledem na jeho malý hmotnostní podíl (Tabulka 2). Toto pozorování je v souladu s výsledky Foglia, Gianottiho a Capizziho a Turnera Jonese. Podobně, jako v případě homopolymerů, byl potvrzen stejný účinek zpomalení fázového přechodu při zvýšení podílu isotaktických bočních větví v kopolymerech. [36,37,47-49]

Snímky z transmisní elektronové mikroskopie odhalily selektivně leptané povrchy homopolymerů a sférolitickou strukturu vycházející z kapičky charakterizované dlouhými

lamelami umístěnými téměř kolmo k povrchu. V případě kopolymerů se pravidelnost a délka lamelárních částí před větvením snížila s poklesem velikosti sférolitů, ale na druhé straně rostl počet krátkých krystalických struktur, krátkých lamel a amorfních struktur (Obrázek 8). [50]



Obrázek 8 TEM snímek homopolymeru PB 0110 připraveného z roztoku 0,1 % xylenu [36]

### 2.3 Vliv podmínek tavení před rekrystalizací

Doba tavení má negativní vliv na fázový přechod II – I stejně jako teplota. Dané faktory zpomalují rychlost fázové transformace II – I. [34]

### 2.4 Vliv fyzikálních faktorů

Bylo pozorováno, že při mechanickém namáhání a beta ozáření, rychlost fázového přechodu II – I vzrostla. Velmi značný vliv mají také rozpouštědla, která dokáží urychlit fázovou transformaci ve značné míře. Byl také zkoumán pozitivní vliv elektrického a magnetického pole na rychlost fázového přechodu II – I, přičemž bylo prokázáno, že urychlují fázový přechod II – I. Nukleační činidla a plniva mohou fázovou transformaci zrychlovat i zpomalovat, záleží na zvolené přísadě. Zkoumán byl také vliv stárnutí na fázový



přechod II – I a bylo dosaženo negativního výsledku. Přídavek vody velmi zpomaluje rychlost fázového přechodu II – I. [34]

### 3 VLIV PŘÍMĚSÍ NA FÁZOVÝ PŘECHOD II – I

#### 3.1 Nukleační činidla

Přidání nukleačních činidel je zřejmou volbou pro zkoumání, protože rekrytalizace typicky zahrnuje heterogenní nukleaci. V zásadě by měl existovat krystalografický vztah mezi polymerní krystalickou strukturou a přísadami pevných krystalů, aby bylo možné pozorovat nukleační účinek. Rubin určil, že  $\alpha$  – chloronaptalen a difenylether urychlili rychlost fázového přechodu II – I, zatímco glycerin nebo saze neměli žádný účinek. Jako nukleační činidla fázového přechodu II – I byly zmíněna kyselina stearová, bifenyl a krystalický polypropylen. Kyselina stearová a krystalický polypropylen nejsou velmi účinné urychlovače a můžou zpomalovat fázový přechod fungováním jako inertní ředidla. Mezi další nukleační činidla patří směs kyseliny pimelové a uhličitanu vápenatého, kde byla pozorována korelace mezi účinností při podpoře krystalizace a rychlostí krystalové transformace. Výsledky DSC ukázaly, že nukleační činidla se strukturou amidových kyselin zjevně urychlují krystalizaci během procesu chlazení z taveniny. Kaszonyiová a kol. se pokusili najít jiné nukleační látky, ale byli úspěšní pouze částečně. Bylo nalezeno několik činidel působících proti nukleaci fázového přechodu II – I, např. mastek nebo uhličitan sodný, které snížily rychlost fázové transformace. [17,30,51-53]

##### 3.1.1 Perkalit

Bylo zjištěno, že perkalit zvyšuje rychlost fázového přechodu II – I vzhledem k čisté matici, i když méně než montmorillonit. Křehkost perkalických vrstev a podstatná redukce taktoidů neumožnily ovlivnit entropický faktor ve fázovém diagramu polybutenu – 1, protože plnivo nebylo schopno lokálně zvýšit tlak na rodící se krystalické doméně. Snížení velikosti perkalických taktoidů potvrdilo, že polybutenu – 1 je velmi účinný při homogenním dispergování plniva. [54]

##### 3.1.2 Montmorillonit

Bylo zjištěno, že montmorillonit (MM) narušuje uspořádanou morfologii iPB – 1 a způsobuje zvýšení rychlosti přechodu, jak ukazuje Causin a kol., Wanjale a Jog a Marega a kol. Causin a kol. v jiné zprávě popsal MM jako účinnou přísadu zlepšující mechanické a tepelné vlastnosti iPB – 1. Marega a kol. přisoudili, že účinek MM snižuje aktivační bariéru v kinetice fázového růstu, tzn. velikosti kritických jader.

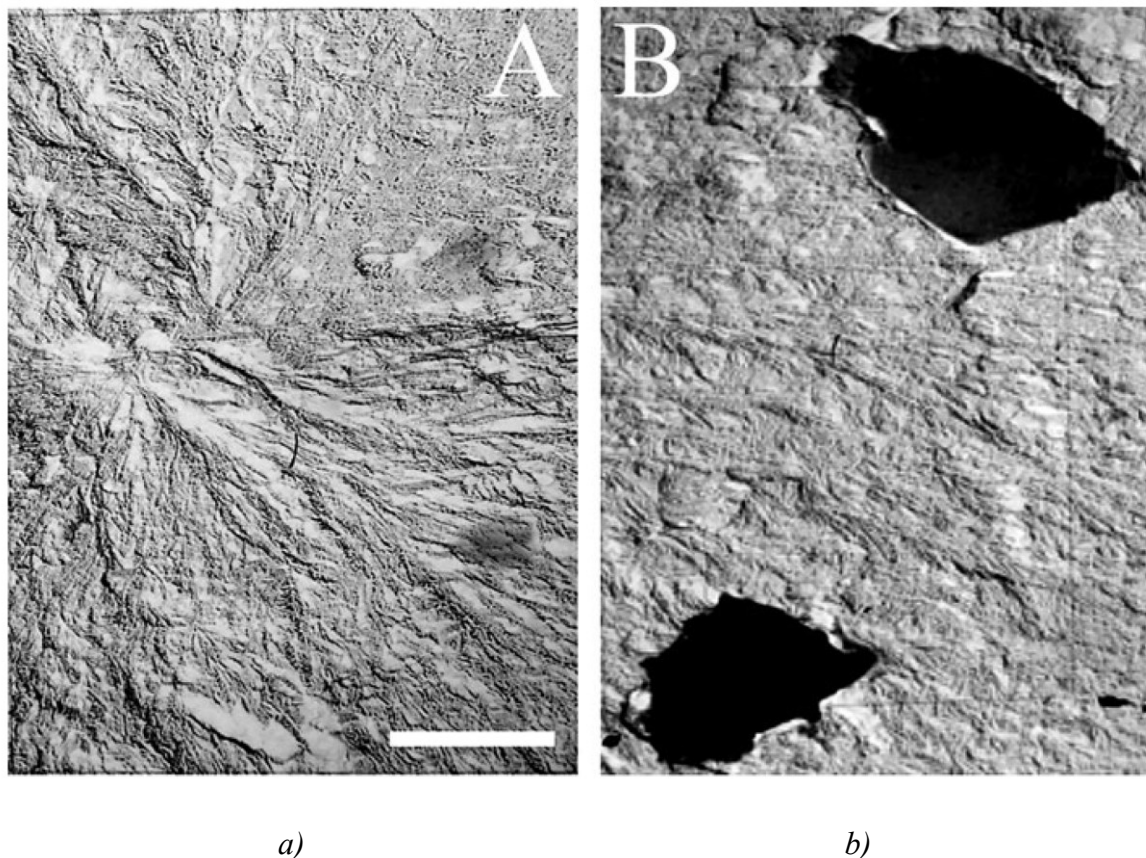
Byla zkoumána struktura, morfologie a vlastnosti nanokompozitu polybuten/montmorillonit. Přestože byla studie omezena na jednu konkrétní formulaci nanokompozitního systému, byla pozorována zajímavá data. Bylo zjištěno, že nanojíl brání dosažení uspořádané struktury a dramaticky zvyšuje rozsah a kinetiku fázového přechodu II – I. Významného zlepšení některých fyzikálních a mechanických vlastností bylo dosaženo bez exfoliace plniva, ale pouze díky snížení velikosti taktoidů a mírnou interkalací. Příprava nanokompozitů na bázi polybutenu by mohla dát podnět ke komerčnímu využití tohoto polymeru nejen proto, že jde o způsob, jak zlepšit jeho již pozoruhodné vlastnosti, ale také proto, že doba stárnutí (čas, než proběhne fázová transformace) nezbytná k získání fáze I, nejzajímavější pro aplikační účely, je značně zkrácena. Ve srovnání s nanokompozity na bázi polypropylenu (PP), vykazují sloučeniny na bázi polybutenu vynikající zlepšení výkonu (například jíl zvýšil MAF o 50 % v kompozitech na bázi PP, ale tento parametr se zdvojnásobil, když se použilo PB) a snadnější disperze plniva v matrici, pravděpodobně v důsledku lepší kompatibility organického jílu s PB řetězci. [54-57]

### 3.2 Plniva

Jako plniva lze také použít krystalické přísady pro zlepšení mechanických vlastností.

Je třeba poznamenat, že Kaszonyiová a kol. ukázali, že nukleační činidla ovlivňující krystalizační proces ne vždy ovlivňují rychlost fázového přechodu. [30]

Zhang a kol. studovali účinek křemičitanu hlinitého a křemičitanu hořečnatého, které urychlili fázový přechod II – I. Účinek byl v případě křemičitanu hořečnatého připisován mřížkové shodě krystalových struktur křemičitanu a fáze I, zatímco v případě křemičitanu hlinitého byl účinek zrychlení výrazně snížen v důsledku absence shody mřížky. Následně byla nanoplňiva hydrofobně modifikována, aby se zlepšila mísitelnost mezi silikáty a iPB – 1, a bylo stanoveno, že urychlení fázového přechodu II – I účinkem modifikovaného křemičitanu hořečnatého bylo značně sníženo kvůli porušení shody jejich krystalických mřížek, zatímco účinek modifikovaného křemičitanu hlinitého byl zvýšen díky zlepšení mísitelnosti. [58]



Obrázek 9 TEM snímky PB 0110 [36]

(a) Čistý PB 0110 (b) PB 0110 s 5 % grafitu

### 3.2.1 Uhlíkové nanotrubicice

Wanjale a Jog připisovali zvýšení rychlosti fázového přechodu pro nanokompozity iPB – 1 s mnohostěnnými uhlíkovými nanotrubicemi (MWCNT) snížení amorfního obsahu a zvýšení nukleace fáze I, v důsledku narušení morfologie krystalitů. Iervolino a kol. pozorovali přechod z isotropní na tyčovou morfologii v případě nanokompozitů vystavených smyku, což připsali synergii MWCNT a smyku na krystalizaci iPB – 1. [59,60]

Avramiho analýza fázové transformace odhalila vyšší rychlost pro nanokompozity PB/MWCNT, zatímco Avramiho exponent byl nižší u nanokompozitů PB/MWCNT ve srovnání s čistým PB. Tyto výsledky naznačují, že mechanismus nukleace a růstu formy I byl změněn přítomností MWCNT. Pozorované zvýšení rychlosti fázové transformace u nanokompozitů bylo přičítáno poklesu amorfního obsahu a zvýšené nukleaci formy I v důsledku poruchy morfologie krystalitů. Protože transformace z krystalové na krystalickou fázi hraje nezbytnou roli při zlepšování fyzikálních a mechanických vlastností PB, tyto

výsledky ukazují, že použití MWCNT nabízí novou cestu ke zlepšení fázové transformace. [59]

### 3.2.2 Grafit

Lu a kol. připsal silný vliv na fázový přechod II – I grafitu. Bylo to především připisováno povrchovému zpevňujícímu efektu grafitu, což bylo dáno fyzikálními nebo chemickými interakcemi mezi uhlíkem a iPB – 1, které silně omezovaly lokální segmentální pohyblivost řetězců v krystalech. [61]

TEM analýzou (Obrázek 9) byly nalezeny sférolity iPB – 1 přibližně stejné velikosti a rostoucí stejnou rychlostí pro čistý vzorek a vzorek s 5 % grafitu. Obrázky ukázaly, že sférolity rostly z centrálního jádra a vyplňovaly prostor větvičkami se lamelami. Lamely měly přibližně stejnou tloušťku. Účinek aditiv nebyl zřejmý na velikosti sférolitů. [36]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 CÍL PRÁCE

Cílem práce je popsat vliv příměsí na přechod fáze II na fázi I u isotaktického polybutenu – 1. Přičemž pro průmyslovou výrobu je vhodné urychlení tohoto přechodu z důvodu časové náročnosti na výrobu. Dále je důležité popsání vhodného vlivu příměsí na strukturu iPB – 1. Také je potřeba, aby bylo dosaženo požadovaných vlastností.

Cílem je porozumění klíčové fyzikálně-chemické interakci molekulárních složek s polymerem řídící fázovou transformaci II – I. Očekávané nové poznatky přispějí k obecnému poznání v oblasti kinetiky a mechanismu tohoto fázového přechodu v pevném skupenství.

## 5 POUŽITÉ MATERIÁLY

### 5.1 PB 0110M

Materiály použité při výrobě vzorků pocházejí od firmy LyondellBasell Industries (Nizozemsko). Pro experimenty byl vybrán PB 0110M. Jedná se o částečně krystalický homopolymer, který se využívá tam, kde klíčovými požadavky jsou odolnost vůči tečení, vzniku trhlin a zvýšené teplotě. Díky své molekulové struktuře je vysoce kompatibilní s polypropylenem a používá se ke zlepšení jeho vlastností při zvýšených teplotách. Naopak, ve směsích s polyethylenem, je méně kompatibilní. Pomalá rychlost jeho krystalizace zapříčiňuje vynikající chování při smáčení. Zůstává snadno dispergovatelný, kvůli jeho chování při proudění, a to i ve velice nekompatibilních polymerech např. termoplastické elastomery. [62]

Tabulka 3 Vlastnosti PB 0110M [62]

Vlastnost	Hodnota	Metoda
Index toku taveniny (190 °C/2,16 kg)	0,4 g/10 min	ISO 1133
Index toku taveniny (190 °C/10 kg)	12 g/10 min	ISO 1134
Hustota	0,914 g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183
Ohybový modul	450 MPa	ISO 178
Mez pevnosti v tahu	35 MPa	ISO 8986-2
Prodloužení při přetržení	300 %	ISO 8986-2
Napětí na mezi kluzu	19,5 MPa	ISO 8986-2
Teplota tání fáze I	128 °C	DSC
Teplota tání fáze II	117 °C	DSC

*Mechanické vlastnosti byly měřeny na vzorcích po dobu 10 dní při 23 °C.*

### 5.2 Saze VULCAN 3

Veškeré použité saze VULCAN pocházejí od firmy Cabot Corporation (Česká republika).

Mají vynikající vytlačovací vlastnosti a díky jejich snadné dispergaci se hojně používají ve výrobě. Doporučují se především pro průmyslové aplikace pryžových výrobků, včetně pneumatik, dopravních pásů a dalších výrobků, které vyžadují větší odolnost proti oděru. Velmi dobře se hodí pro běhouny pneumatik, u kterých je vyžadována větší odolnost proti opotřebení a roztržení. [63]



Tabulka 4 Vlastnosti sazí VULCAN 3 [63]

Vlastnost	Hodnota
Tvrlost Shore A	54
Mez pevnosti v tahu	18,3 MPa
Modul 300 %	6,6 MPa
Prodloužení při přetržení	630 %
Olejoyé číslo (Metoda D2414)	102 ml/100 g

### 5.3 Saze VULCAN 9

Saze mají poměrně vysokou hodnotu měrného povrchu na jednotku hmotnosti a relativně malou strukturu. V důsledku toho může být zapotřebí zvláštní péče, zejména v systémech s nízkou viskozitou. Při použití u vulkanizovaných kaučukových sloučenin lze dosáhnout velmi vysoké pevnosti v tahu, na přetržení a odolnosti proti oděru, a to i ve spojení s relativně nízkým modulem a odolností. Dále se vyznačují vysokou elektrickou vodivostí. [63]

Tabulka 5 Vlastnosti sazí VULCAN 9 [63]

Vlastnost	Hodnota
Tvrlost Shore A	68
Mez pevnosti v tahu	27,8 MPa
Modul 300 %	16,3 MPa
Prodloužení při přetržení	504 %
Olejoyé číslo (Metoda D2414)	113 ml/100 g

### 5.4 Saze VULCAN XC72

Jedná se o speciální saze, které mají hlavní využití u vodivých aplikací např. jako izolační štíty v napájecích kabelech vysokého napětí. Mají dobré disperzní vlastnosti podporující hladkost povrchu a zároveň zachování mechanické výkonnosti polymeru. Použitím u plastů může směs změnit elektrické vlastnosti konečného produktu z izolačního na vodivý, antistatický nebo disipativní.

Dobré disperzní vlastnosti podporující hladkost povrchu a zachování mechanického výkonu polymeru poskytují disipativní výkon v nebezpečném prostředí. [63]

*Tabulka 6 Vlastnosti sazí VULCAN XC72 [63]*

Vlastnost	Hodnota
Hustota	264 kg/m <sup>3</sup>
Olejové číslo (Metoda D2414)	174 ml/100 g

### 5.5 Saze N550

Mají malou hodnotu měrného povrchu na jednotku hmotnosti. Nemají dobrou odolnost proti oděru. Za to mají výbornou rozměrovou stabilitu pro výrobu extrudovaných profilů, hadic a pásů. [64]

*Tabulka 7 Vlastnosti sazí N550 [64]*

Vlastnost	Hodnota
Hustota	360 kg/m <sup>3</sup>
Olejové číslo (Metoda D2414)	121 ml/100 g

Saze N550 pocházejí od firmy Continental Carbon Company.

### 5.6 Ostatní přísady

Další použité materiály pocházejí od firmy Sigma-Aldrich s.r.o. (Česká republika).

Konkrétně se jedná o přísady:

- Síran barnatý
- Síra
- Uhličitan vápenatý
- Kaolin
- Hydroxid hlinitý
- Červený pigment

- Montmorillonit
- Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky
- Grafit
- Oxid titaničitý
- Chlorid draselný
- Kyselina benzoová
- Sorbitol
- 4 – Kyselina chlorbenzoová
- Mastek
- Slída
- Kyselina ftalová
- Chromoftal červený
- Benzoát sodný
- Uhličitan sodný
- Sukcinát sodný
- Chlorid sodný
- Octan sodný
- Tribenzoát sodný
- Salicylát sodný
- 2 – Chinoxalinol

Všechny použité materiály byly chemicky čisté.

## 6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Jako první byla spočtena potřebná navážka na analytických vahách (ABJ 220-4NM, Kern and Sons GmbH, Německo) v závislosti na objemu daného rámečku, který byl použit při lisování. Tloušťka rámečku byla 1 mm a vypočtená hodnota musela být zvětšena o 5 % z důvodu vyplnění formy. Poté byl polymer v podobě granulátu a přísady v práškové formě naváženy v hmotnostních % na laboratorních vahách.

Pro přípravu referenčního polymeru, vzorku č. 1, byl granulát PB 0110M roztaven a lisován při zvolené teplotě zpracování 160 °C po dobu 5 minut na vytvoření 1 mm silné destičky. Lisovací desky byly před lisováním předehřáté, aby byl minimalizován pokles teploty vlivem granulátu. Na obě strany vzorků byla vložena separační folie z PET z důvodu zabránění případného znečištění, která usnadnila následné čištění lisovacích desek.

V případě vzorků určených pro zkoumání vlivu přísad na fázový přechod byly granule polymeru opakovaně lisovány spolu s adekvátní přísadou, aby celkový čas lisování nepřesáhl 5 minut při teplotě 160 °C. Částečně smíchané vzorky byly rozstříženy na 4 díly, položeny na sebe a znovu zalisovány. Tento postup byl zopakován minimálně dvakrát. Přestože při zvoleném postupu přípravy vzorků nebyla dosažena dokonalá dispergace přísad v polymeru, tak to bylo dostatečné pro posouzení vlivu přísad na fázový přechod.

Vzorky určené ke studiu vlivu jak příměsí, tak vlivu rozpouštědla (Tabulka 12) byly připraveny rozpuštěním iPB – 1 v roztoku tetrachlormethanu při teplotě varu 200 °C a přidáním 0,5 hmotnostních % přísady. Tetrachlormethan se poté nechal odpařit a vzorky byly lisovány. Pro tento experiment byl také vytvořen referenční vzorek č. 2 polymeru bez přísad, který byl taktéž rozpuštěn v tetrachlormethanu a lisován za stejných podmínek.

Po roztavení byly vzorky udržovány při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku ve vzdušné atmosféře.

## 7 MĚŘENÍ FÁZOVÉHO PŘECHODU II – I

### 7.1 Rentgenová difrakce

Záznamy širokouhlé rentgenové difrakce byly získány za použití rentgenového difrakčního systému X-pert Pro (PANalytical, B.V., Nizozemsko) s rentgenkou  $\text{CuK}\alpha$  a Ni filtrem.

Skeny ( $4,5^\circ$   $2\theta/\text{min}$ ) v odrazovém režimu byly měřeny v rozsahu  $5\text{-}30^\circ$   $2\theta$  při pokojové teplotě. Vzorky typu N a M fázového přechodu II – I byly měřeny každých 24 hodin po krystalizaci. Vzorky typu P byly analyzovány na začátku experimentu cca každou hodinu po dobu fázové transformace a poté ještě jednou, na konci experimentu po 3 dnech. Celková krystalinita ( $X$ ) byla vypočtena z poměru intenzity krystalové difrakce a celkového rozptylu včetně amorfního pozadí. Podíl fáze I ( $X_I$ ) byl stanoven porovnáním celkových největších ploch krystalických forem I (roviny 110, 300, 220 a 211) a II (roviny 200, 220 a 213). Poločas fázové transformace ( $\tau$ ) představuje čas, kdy se  $X_I$  během transformace rovná procentům netransformované fáze II ( $X_{II}$ ). Indukční perioda (IP), která je součástí M typu fázového přechodu II – I, odpovídá době, během níž transformační proces dosud neproběhl nebo postupoval velmi pomalu. Její délka byla stanovena jako doba, kdy krystalinita ( $X_t$  nebo  $X_I$ ) začala stoupat rychleji než v indukční periodě, přičemž rentgenové skenování bylo prováděno každých 24 hodin. Hodnoty amorfni fáze uvedené v tabulkách odpovídají amorfni oblastem stanoveným na začátku experimentu.

## 8 VÝSLEDKY A DISKUZE

Naměřené a vyhodnocené výsledky jsou uvedeny v tabulkách 8–12 seřazených dle přísady a jejího poměru. Uvedené hodnoty charakterizují strukturu vzorků ihned po roztavení, dále charakterizují fázový přechod a jeho typ a také výslednou strukturu materiálu 3 dny po roztavení vzorku.

Pro analýzu vlivu přísad do taveniny byl nejprve připraven referenční vzorek číslo 1 PB 0110M, který měl následující charakteristiky:

- Fáze I po roztavení – 1,5 %
- Fáze II po roztavení – 40,4 %
- Amorfnní fáze po roztavení – 58,1 %
- Poločas fázové transformace – 60 hodin
- Typ transformace – M
- Indukční periodu – 19 hodin
- Fáze I po 3 dnech – 21,9 %
- Fáze II po 3 dnech – 23,6 %
- Výsledná krystalinita po 3 dnech – 45,8 %

### 8.1 Vzorky s vlivem daných přísad

Tabulka 8 Naměřené hodnoty pro vzorky provedené ve třech sériích měření

PB110		Fázový přechod		
Přísada 5 hm. %	r, h	Průměr r, h	Typ transformace	Indukční perioda, h
<b>Grafit (série 1)</b>	43,6	47,6	M	26,0
<b>Grafit (série 2)</b>	46,7		M	26,0
<b>Grafit (série 3)</b>	52,6		M	26,0
<b>Montmorillonit (série 1)</b>	48,9	48,8	M	26,0
<b>Montmorillonit (série 2)</b>	50,8		M	26,0
<b>Montmorillonit (série 3)</b>	46,8		M	26,0
<b>Uhlíkové nanotrubičky (série 1)</b>	54,2	53,5	M	23,0
<b>Uhlíkové nanotrubičky (série 2)</b>	52,6		M	23,0
<b>Uhlíkové nanotrubičky (série 3)</b>	53,7		M	23,0
<b>Oxid titaničitý (série 1)</b>	48,5	50,0	M	23,0
<b>Oxid titaničitý (série 2)</b>	52,3		M	23,0
<b>Oxid titaničitý (série 3)</b>	49,1		M	23,0

V tabulce 8 jsou shrnuty analyzované hodnoty vzorků iPB – 1 se 4 různými přísadami provedené ve třech sériích ve kterých byla zjišťovaná opakovatelnost měření a odchylky u výsledných hodnot poločasu fázové transformace.

Z výsledků je patrné, že vzorek s příměsí 5 % grafitu měl v první sérii vyhodnocení poločas fázové transformace 43,6 hodin, ve druhé sérii byl poločas fázové transformace 46,7 hodin a ve třetí sérii byl 52,6 hodin. Tedy průměrná hodnota poločasu fázové transformace byla 47,6 hodin s odchylkou  $\pm 4,57$  hodin.

Vzorek s příměsí 5 % montmorillonitu měl u první série poločas fázové transformace 48,9 hodin, u druhé série 50,8 hodin a u třetí série byl poločas fázové transformace 46,8 hodin. Zde byla průměrná hodnota poločasu fázové transformace 48,8 hodin a odchylka  $\pm 2$  hodiny.

U vzorku s příměsí 5 % uhlíkových nanotrubic byl poločas fázové transformace v první sérii 54,2 hodin. V případě druhé série byl poločas fázové transformace 52,6 hodin a u třetí série byl 53,7 hodin. Tedy průměrná hodnota poločasu fázové transformace byla 53,5 hodin s odchylkou  $\pm 0,82$  hodin.

V případě vzorku s příměsí 5 % oxidu titaničitého byl poločas fázové transformace v první sérii 48,5 hodin, ve druhé sérii byl 52,3 hodin a ve třetí sérii 49,1 hodin. Průměrná hodnota poločasu fázové transformace byla 50 hodin s odchylkou  $\pm 2,04$  hodin.

Z výsledků je patrné, že opakovatelnost měření je v tomto případě užitečná a není tedy od věci každé měření opakovat. Odchylka poločasu fázové transformace u naměřených vzorků po sériích není příliš velká a pohybuje se do  $\pm 2,04$  hodin. Výjimku tvořila série naměřených hodnot vzorku s příměsí 5 % grafitu, kde odchylka byla větší, a tudíž by mělo smysl vyhodnocovat opakovatelnost měření.

Typ fázové transformace byl vždy shodný. Indukční perioda v rámci jednotlivých vzorků byla neměnná což bylo ovlivněno způsobem měření. U vzorků příměsí 5 % grafitu a 5 % montmorillonitu a všech jejich sérii měření byla stejná indukční perioda a to 26 hodin. Menší indukční perioda (23 hodin) byla naměřena u vzorků s příměsí 5 % uhlíkových nanotrubic a 5 % oxidu titaničitého ve všech sériích vyhodnocení.

Tabulka 9 Naměřené hodnoty pro vzorky s 5 hmotnostními % přísady

PB 110M		Po roztavení			Fázový přechod			3 dny po roztavení		
Přísada	%	X <sub>I</sub> , %	X <sub>II</sub> , %	Amorfní fáze, %	r, h	Typ transformace	IP, h	X <sub>I</sub> , %	X <sub>II</sub> , %	X <sub>I</sub> , %
Referenční vzorek č. 1	-	1,5	40,4	58,1	60,0	M	19,0	21,9	23,6	45,8
Uhlíčan vápenatý	5,0	1,8	41,8	56,4	66,0	M	20,0	28,6	21,6	48,8
Kaolin	5,0	1,8	44,3	53,9	63,5	M	20,0	28,7	22,4	51,1
Hydroxid hlinitý	5,0	1,6	39,3	59,1	59,0	M	20,0	31,5	17,8	49,2
Uhlíkové nanotrubic	5,0	-	-	-	53,5	M	23,0	-	-	-
Oxid titaničitý	5,0	-	-	-	50,0	M	23,0	-	-	-
Montmorillonit	5,0	-	-	-	48,8	M	26,0	-	-	-
Grafit	5,0	-	-	-	47,6	M	26,0	-	-	-
Červený pigment	5,0	1,6	37,9	60,5	37,5	M	19,0	38,1	10,8	49,8
Síra	5,0	1,6	38,6	59,8	35,0	M	19,5	41,8	10,3	51,7

Všechny vzorky v tabulce 9 byly s 5 hmotnostními % dané příměsi seřazeny sestupně dle poločasu fázové transformace  $r$  (převrácená hodnota rychlosti fázového přechodu) pro lepší přehled a vyhodnocení. U vzorků s přísadami grafitu, montmorillonitu, oxidu titaničitého a uhlíkových nanotrubic byly do tabulky vloženy výsledné průměry ze všech sérií měření.

Vzorek s 5 % uhličitanu vápenatého zvýšil poločas fázové transformace na 66 hodin oproti referenčnímu vzorku č. 1. Vzorek s 5 % kaolinu taktéž zvýšil poločas fázové transformace a to na 63,5 hodin v porovnání s referenčním vzorkem č. 1, jehož poločas fázové transformace byl 60 hodin. U vzorku s příměsí 5 % hydroxidu hlinitého byl poločas fázové transformace o 1 hodinu menší vůči referenčnímu vzorku č. 1. V případě vzorku s 5 % uhlíkových nanotrubic se poločas fázové transformace snížil o 6,5 hodin oproti referenčnímu vzorku č.1. Vzorek s příměsí 5 % grafitu také snížil poločas fázové transformace a to na 47,6 hodin. Vzorek s 5 % oxidu titaničitého snížil poločas fázové transformace na 50 hodin a vzorek s příměsí 5 % montmorillonitu snížil poločas fázové transformace na 48,8 hodin při porovnání s referenčním vzorkem č. 1. U vzorku s příměsí 5 % červeného pigmentu došlo k výraznějšímu snížení poločasu fázové transformace, konkrétně na 37,5 hodin v porovnání s referenčním vzorkem č. 1, kde poločas fázové transformace byl 60 hodin. Nejvýraznější ovlivnění bylo pozorováno u vzorku s příměsí 5 % síry, který také nejvíce urychlil rychlost fázového přechodu II – I oproti referenčnímu vzorku č. 1.

U všech vzorků zůstal typ transformace M nezměněn v závislosti na referenčním vzorku č.1.



Indukční perioda byla u všech vzorků vyšší a v závislosti na to byl zpomalen začátek fázového přechodu II – I. Pouze vzorek s příměsí 5 % červeného pigmentu měl stejnou indukční periodu jako referenční vzorek č. 1 a to 19 hodin.

Výsledný podíl fáze I po 3 dnech od roztavení byl u všech zkoumaných vzorků vyšší než u referenčního vzorku č. 1. Vzorky s příměsí 5 % uhličitanu vápenatého a 5 % kaolinu měly téměř identický podíl fáze I po 3 dnech od roztavení, lišily se pouze o 0,1 %. Vzorek s přísadou 5 % hydroxidu hlinitého dosáhl 31,5 % podílu fáze I v porovnání s referenčním vzorkem č. 1 jehož podíl fáze I činil 21,9 %. Vzorek s příměsí 5 % červeného pigmentu měl výsledný podíl fáze I 38,1 % a u vzorku s přísadou 5 % síry bylo dosaženo podílu fáze I 41,8 % při srovnání s referenčním vzorkem č. 1, který měl fázi I 21,9 %.

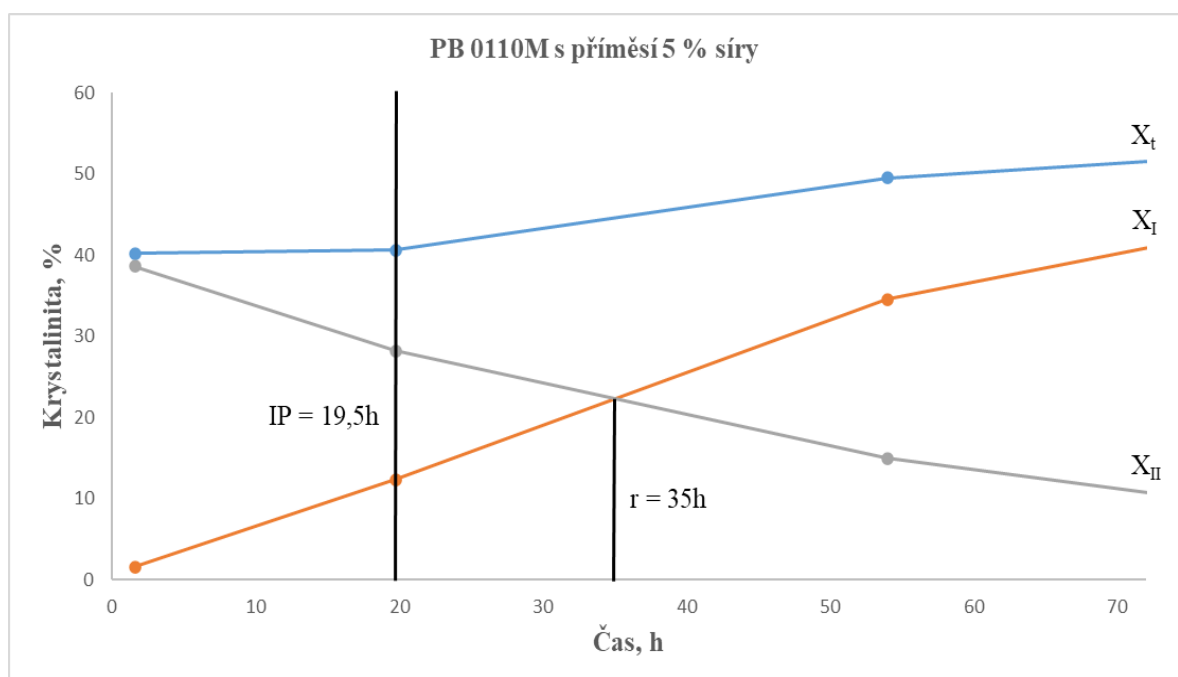
Nejmenší hodnoty výsledného podílu fáze II dosáhly vzorek s příměsí 5 % červeného pigmentu, 10,8 % a vzorek s příměsí 5 % síry, 10,3 % v porovnání s referenčním vzorkem č. 1, u něhož podíl fáze II byl 23,6 %. Vzorek s příměsí 5 % hydroxidu hlinitého také dosáhl malého výsledného podílu fáze II, konkrétně 17,8 %. Ke snížení výsledného podílu fáze II došlo také u vzorků s příměsí 5 % uhličitanu vápenatého, 5 % kaolinu. Nejvyššího podílu fáze II dosáhl vzorek s příměsí 5 % kaolinu, a to na hodnotu 22,4 %, avšak stále byl jeho podíl fáze II menší vůči referenčnímu vzorku č. 1, jehož podíl fáze II byl 23,6 %.

Vyšší výsledné krystalinity vůči referenční vzorku č. 1 bylo dosaženo u všech zkoumaných vzorků. Vzorek s příměsí 5 % uhličitanu vápenatého dosáhl nejmenší výsledné krystalinity 48,8 % v porovnání s referenčním vzorkem č. 1, u něhož byla výsledná krystalinita 45,8 %. Nejvyšší dosažená výsledná krystalinita byla 51,7 % u vzorku s příměsí 5 % síry v porovnání s referenčním vzorkem č. 1, který měl výslednou krystalinitu 45,8 %. U vzorku s 5 % síry mohla být vysoká hodnota výsledné krystalinity pravděpodobně zapříčiněna jeho vysokým podílem amorfni fáze, která činila 59,8. Naproti tomu vzorek s 5 % kaolinu dosáhl vysoké výsledné krystalinity i napříč tomu, že podíl jeho amorfni fáze byl 53,9 %.

Jak můžeme vidět, největší ovlivnění rychlosti fázového přechodu II – I bylo zapříčiněno přidáním 5 % síry. Vzorek s příměsí 5 % červeného pigmentu také dosáhl výrazného ovlivnění tohoto přechodu. U těchto vzorků byl velmi nízký poločas fázové transformace, a tudíž byla výrazně urychlena rychlost fázového přechodu II – I. Díky tomu tyto vzorky mají velký podíl fáze I a malý podíl fáze II po 3 dnech od roztavení. V případě přísady síry mohla být rychlost fázového transformace ovlivněna tím, že síra mohla posloužit jako podklad pro epitaxiální krystalizaci iPB - 1. U červeného pigmentu mohlo být zrychlení fázového přechodu II – I zapříčiněno tím, že se jedná o quinacridone, který krystalizuje

ve vhodné krystalické mřížce a tento typ je shodný s krystalickou strukturou fáze I, tedy trojklonná struktura. Tento výsledek je v souladu s prací Zhanga a Shiho. V případě vzorku s příměsí 5 % uhličitanu vápenatého byl fázový přechod II – I zpomalen o 6 hodin. U vzorku s příměsí 5 % kaolinu byl fázový přechod zpomalen o 3,5 hodin. V tomto případě to mohlo být zapříčiněno jejich krystalickou strukturou, která nepodporuje fázový přechod, tudíž by stálo za vyšetření, jak by se tyto přísady chovaly, pokud by byly zkrystalizované v jiné krystalické mřížce. Podle práce Wanjale a Joga vzorek s příměsí uhlíkových nanotrubic snižuje množství amorfni fáze na počátku experimentu, což zrychluje nukleaci fáze I. Tento experiment jejich pozorování potvrdil, protože bylo u vzorku s příměsí 5 % uhlíkových nanotrubic dosaženo zrychlení fázového přechodu II – I. K urychlení fázového přechodu II – I došlo také u vzorku s příměsí 5 % montmorillonitu důsledkem toho, že montmorillonit narušuje uspořádanou morfologii fáze II, což bylo zjištěno Causinem a kolektivem. [52,55,59]

### 8.1.1 Příklad urychlení fázového přechodu II – I s poločasem fázové transformace 35 hodin vlivem příměsí 5 % síry



Obrázek 10 Grafické znázornění urychlení fázového přechodu II – I

Další část experimentu se zaměřovala na koncentrační řady síranu barnatého a jeho vliv na fázový přechod II – I.

## 8.1.2 Síran barnatý

Tabulka 10 Naměřené hodnoty pro síran barnatý

PB 110M		Po roztavení			Fázový přechod			3 dny po roztavení		
Přísada	%	X <sub>I</sub> , %	X <sub>II</sub> , %	Amorfnní fáze, %	r, h	Typ transformace	IP, h	X <sub>I</sub> , %	X <sub>II</sub> , %	X <sub>I</sub> , %
<b>Referenční vzorek č. 1</b>	-	1,5	40,4	58,1	60,0	M	19,0	21,9	23,6	45,8
Síran barnatý	0,5	1,4	38,4	60,2	60,0	M	17,5	30,6	18,4	49,1
	1,0	1,4	36,8	61,8	66,0	M	17,0	26,0	18,5	44,6
	2,0	1,8	38,7	59,5	70,5	M	16,5	24,2	21,9	46,2
	3,0	1,4	37,5	61,1	70,0	M	17,0	24,7	21,9	46,6
	4,0	1,5	38,6	60,0	72,5	M	16,5	23,5	23,8	46,9
	5,0	1,3	37,1	61,6	65,0	M	17,0	23,1	20,7	43,8
	6,0	1,7	41,7	56,6	55,0	M	17,0	35,2	14,8	50,0

U vzorků polybutenu s příměsí síranu barnatého jsou vzorky vzestupně řazeny v tabulce 10 dle použitého množství přísady v hmotnostních %.

Poločas fázové transformace  $r$  udávaný v hodinách, byl oproti referenčnímu vzorku č. 1 u všech vzorků vyšší. Výjimkou byl vzorek s 0,5 % síranu barnatého, u něhož byl poločas fázové transformace totožný s referenčním vzorkem č. 1 a vzorek s 6 % síranu barnatého, který dosáhl nižší hodnoty, než referenční vzorek č. 1. Síran barnatý tedy nezvýšil rychlost fázového přechodu, kromě vzorku s 6 % síranu barnatého. Nejvyšší rozdíl mezi hodnotami vykazoval vzorek se 4 % síranu barnatého a tím pádem se jednalo o výrazné zpomalení fázového přechodu II – I. Zrychlení bylo dosaženo přidáním 6 % síranu barnatého.

Typ fázové transformace se nezměnil a zůstal u všech vzorků stejný jako u referenčního vzorku č. 1, tedy M.

Indukční perioda, která zpomaluje začátek fázového přechodu, byla u všech vzorků s příměsí síranu barnatého menší než u referenčního vzorku č. 1. Za povšimnutí stojí, že indukční perioda klesla na průměrných 17 hodin oproti referenčnímu vzorku č. 1, u kterého byla 19 hodin. Což zajistilo u všech vzorků s příměsí síranu barnatého dřívější začátek fázové transformace II - I.

U všech vzorků s příměsí síranu barnatého si lze všimnout, že podíl fáze I na konci experimentu byl větší než u referenčního vzorku č. 1. Největší podíl fáze I vykazoval vzorek s 6 % síranu barnatého a nejmenší naopak vzorek s 5 % síranu barnatého. Podíl fáze II byl

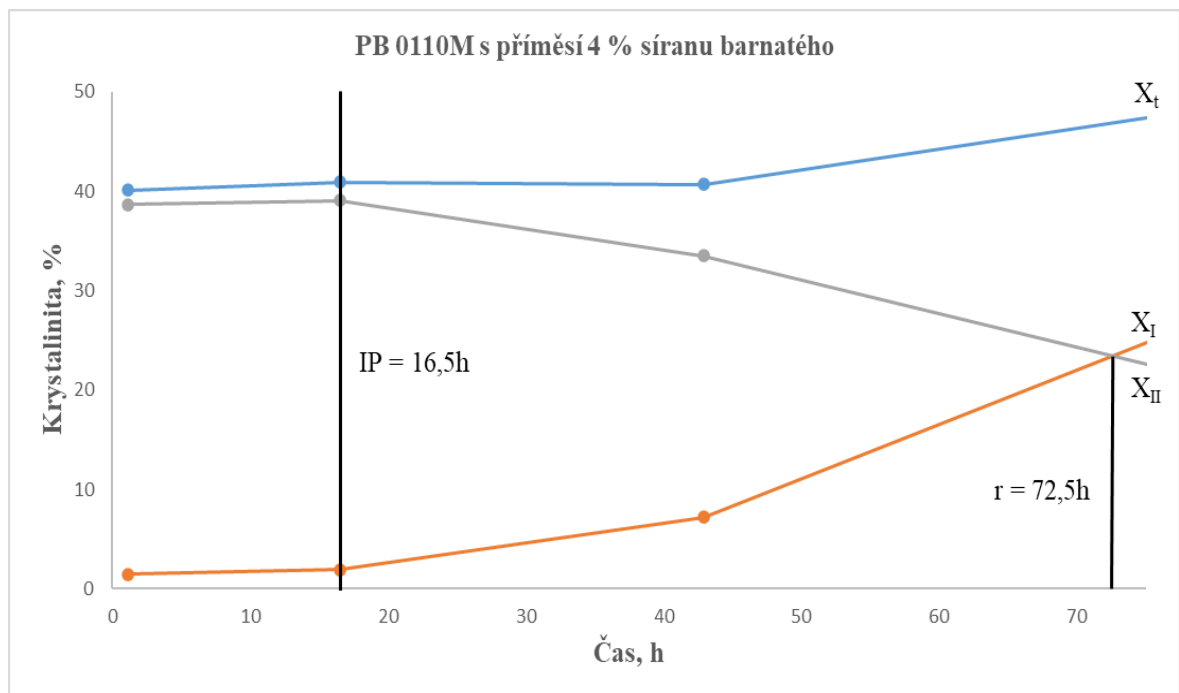
u všech vzorků, s výjimkou vzorku se 4 % síranu barnatého, menší, než u referenčního vzorku č. 1.

Celková krystalinita po ukončení experimentu byla oproti referenčnímu vzorku č. 1 ve dvou zkoumaných vzorcích menší cca o 2 % a u zbytku vzorků větší, což může být dáno tím, že síran je sám o sobě krystalický. V tomhle směru nejlépe dopadl vzorek s 6 % síranu barnatého a nejhůře na tom byl vzorek s 5 % síranu barnatého. U vzorku s 6 % síranu barnatého mohla být výsledná krystalinita zapříčiněna nízkým podílem amorfní fáze po roztavení vzorku a také faktem, že daný vzorek urychlil fázový přechod nejvíce a díky tomu mohl dosáhnout největší krystalinity. Ostatně měl také nejvyšší podíl fáze I a nejmenší podíl fáze II.

V provedeném experimentu nejlépe dopadl vzorek iPB – 1 s příměsí 6 % síranu barnatého. Daný vzorek by byl aplikovatelný při využití zrychlení fázového přechodu II – I. Naopak u vzorku s 5 % síranu barnatého by bylo doporučeno zopakovat měření pro získání přesnějších dat.

U vzorků iPB-1, kde byl přidáván síran barnatý v různých koncentracích můžeme vidět, že k ovlivnění rychlosti fázového přechodu II – I došlo až při zvýšeném přídavku v hmotnostních %. Vzorek s příměsí 0,5 % síranu barnatého dosáhl stejné rychlosti fázového přechodu jako bylo zaznamenáno u referenčního vzorku č. 1. Avšak tento vzorek měl lepší výsledný poměr fáze I a fáze II oproti vzorku referenčnímu. Nižší koncentrace síranu barnatého než 6 % fázový přechod zpomalovala. Stálo by za vyšetření chování vzorků při vyšší koncentraci než 6 % aby bylo možné s jistotou říci, že síran barnatý s rostoucí koncentrací urychluje fázový přechod II – I.

### 8.1.3 Příklad zpomalení fázového přechodu II – I s poločasem fázové transformace 72,5 hodin vlivem příměsi 4 % síranu barnatého



Obrázek 11 Grafické znázornění zpomalení fázového přechodu II – I

V další části experimentu byl zjišťován vliv různých typů sazí na rychlost fázového přechodu II – I.

## 8.1.4 Saze

Tabulka 11 Naměřené hodnoty pro saze

PB 110M		Po roztavení			Fázový přechod			3 dny po roztavení		
Přísada	%	X <sub>I</sub> , %	X <sub>II</sub> , %	Amorfni fáze, %	r, h	Typ transformace	IP, h	X <sub>I</sub> , %	X <sub>II</sub> , %	X <sub>I</sub> , %
Referenční vzorek č. 1	-	1,5	40,4	58,1	60,0	M	19,0	21,9	23,6	45,8
Saze N550	0,5	1,4	39,8	58,8	54,5	M	17,5	33,1	17,6	50,6
	1,0	1,4	35,8	62,7	70,5	M	17,0	22,8	21,7	44,2
	2,0	1,2	36,6	62,2	63,0	M	17,0	25,6	21,1	46,4
	3,0	1,5	40,3	58,1	55,5	M	17,0	31,3	17,3	48,1
	4,0	1,4	36,3	62,3	46,0	M	16,0	28,6	18,1	46,7
	5,0	1,4	38,0	60,6	65,0	M	16,0	24,4	23,2	45,6
	6,0	1,3	35,2	63,5	65,5	M	16,0	23,3	18,3	41,5
Saze VULCAN 3	0,5	1,9	39,3	58,9	44,0	M	21,5	45,6	11,1	43,2
	5,0	2,0	37,2	60,8	41,0	M	21,5	39,8	10,9	49,3
Saze VULCAN 9	0,5	1,8	39,1	59,1	36,5	M	20,0	44,7	9,4	45,8
	5,0	1,7	34,0	64,3	45,5	M	20,0	37,2	13,8	49,0
Saze VULCAN XC72	0,5	2,2	38,5	59,3	38,5	N	-	45,6	9,8	44,6
	5,0	1,4	37,8	60,8	54,0	N	-	31,5	17,3	51,2

Vzorky polybutenu s příměsí sazí byly seřazeny dle jejich typu a poměru dané přísady v tabulce 11.

Saze VULCAN 3, VULCAN 9 a VULCAN XC72 u všech zkoumaných vzorků zmenšily poločas fázové transformace oproti referenčnímu vzorku č. 1 a zvýšily rychlost fázového přechodu II - I. Oproti tomu, saze N550 zmenšily poločas fázové transformace pouze u vzorků s 0,5 %, 3 % a 4 % dané přísady v porovnání s referenčním vzorkem č. 1. Ostatní vzorky s příměsí sazí N550 zvětšily poločas fázové transformace oproti referenčnímu vzorku č. 1 a tudíž nám zpomalily fázový přechod II - I. Nejvyšší rychlostní ovlivnění fázového přechodu bylo vyzorováno u vzorku s přidáním 0,5 % sazí VULCAN 9, kdy se hodnota poločasu fázové transformace zmenšila na 36,5 hodiny oproti referenčnímu vzorku č. 1 s poločasem fázové transformace 60 hodin. Vzorek s příměsí 1 % sazí N550 měl poločas fázové transformace 70,5 hodin a jednalo se o snížení rychlosti fázového přechodu II - I v závislosti na referenčním vzorku č. 1 jehož poločas fázové transformace byl o 10,5 hodin menší.

U vzorků s příměsí sazí VULCAN XC72 byl změněn typ fázové transformace na N, tedy neutrální, a tudíž se u těchto vzorků neobjevuje indukční perioda, která zpomaluje začátek fázového přechodu II - I. Ostatní vzorky s příměsí sazí VULCAN 3, VULCAN 9 a N550

nezměnily typ fázové transformace a ten zůstal stejný, jako u referenčního vzorku č. 1, typ fázové transformace M s indukční periodou. Indukční perioda klesla u vzorků s příměsí sazí N550 v průměru o 2 hodiny oproti referenčnímu vzorku č. 1 kde indukční perioda byla 19 hodin. Saze N550 urychlily začátek fázového přechodu II – I. Vyšší indukční periody dosáhly vzorky s příměsí sazí VULCAN 3 a VULCAN 9. V případě vzorků s příměsí sazí VULCAN 3 byla indukční perioda 21,5 hodiny a u vzorků s příměsí VULCAN 9 byla 20 hodin. Obě tyto příměsi zpomalily začátek fázového přechodu II – I v závislosti na referenční vzorek č. 1 jehož indukční perioda byla 19 hodin.

Všechny vzorky s přísadou sazí, nehladě na typ, zvětšily podíl fáze I po 3 dnech od roztavení v porovnání s referenčním vzorkem č. 1. Nejmenší nárůst fáze I zaznamenaly vzorky s příměsí sazí N550 oproti vzorkům s příměsí jiného typu sazí, což může být zapříčiněno jejich vyšším poločasem fázové transformace. Saze VULCAN 3 a VULCAN XC72 zvětšily podíl fáze I po 3 dnech po roztavení. Konkrétně vzorky s 0,5 % podílem sazí VULCAN 3 a VULCAN XC72 dosáhly největšího nárůstu fáze I a to konkrétně 45,6 %. Referenční vzorek č. 1 měl pouze 21,9 % fáze I. Saze VULCAN 9 také výrazně zvětšily podíl fáze I, a to na hodnotu 44,7 % u vzorku s 0,5 % sazí VULCAN 9. Nejmenšího nárůstu bylo dosaženo u vzorku polybutenu s příměsí 1 % sazí N550. U daného vzorku byla hodnota fáze I po 3 dnech 22,8 %, což je v porovnání s referenčním vzorkem č. 1 s podílem fáze I po 3 dnech 21,9 %, pouze mírné zvýšení nárůstu fáze I.

Podíl fáze II po 3 dnech od roztavení byl u všech vzorků s příměsí sazí menší než u referenčního vzorku č. 1. Nejmenšího snížení dosáhl vzorek s 5 % sazí N550 u něhož byl podíl fáze II po dnech 3 od roztavení snížen na 23,2 % a v porovnání s referenčním vzorkem č. 1, který obsahoval 23,6 % fáze II, se jednalo pouze o nepatrné snížení podílu fáze II po 3 dnech od roztavení vzorku. To bylo zaviněno větším poločasem fázové transformace u daného vzorku, než měl referenční vzorek č. 1. Největšího snížení podílu fáze II dosáhly vzorky s 0,5 % sazí VULCAN 9 a VULCAN XC72. U sazí VULCAN 9 byl výsledný podíl fáze II po 3 dnech od roztavení pouze 9,4 % a v případě sazí VULCAN XC72 byl podíl fáze II po 3 dnech od roztavení 9,8 %. U obou vzorků to mohlo být zaviněno tím, že nám výrazně urychlily rychlost fázového přechodu II – I jak již bylo popsáno dříve, a díky tomu mohly dosáhnout lepších výsledků fázové transformace II – I.

U vzorků s příměsí 0,5 %, 2 %, 3 % a 4 % sazí N550 byla zvýšena výsledná krystalinita po 3 dnech vůči referenčnímu vzorku č. 1. Naopak u vzorků s 1 %, 5 % a 6 % sazí N550 byla výsledná krystalinita oproti referenčnímu vzorku č. 1 menší. Vzorek

s příměsí 0,5 % sazí VULCAN 3 výslednou krystalinitu snížil na 43,2 % a vzorek s příměsí 5 % sazí VULCAN 3 výslednou krystalinitu zvýšil na 49,3 % v závislosti na referenčním vzorku č. 1. U vzorku s příměsí 0,5 % sazí VULCAN 9 zůstala výsledná krystalinita po 3 dnech stejná jako u referenčního vzorku č. 1 a to 45,8 %. Po přidání 5 % sazí VULCAN 9 dosáhla výsledná krystalinita vyšší hodnoty 49 %. V případě vzorku s příměsí 0,5 % sazí VULCAN XC72 byla výsledná krystalinita nižší oproti referenčnímu vzorku č. 1, konkrétně se snížila na 44,6 %. Oproti tomu vzorek s příměsí 5 % sazí VULCAN XC72 výrazně zvýšil výslednou krystalinitu. Nejmenší krystalinity, 41,5 %, ze všech zkoumaných vzorků s příměsí sazí dosáhl vzorek 6 % sazí N550 vůči referenčnímu vzorku č. 1 u kterého se jednalo o hodnotu 45,8 % krystalinity po 3 dnech od roztavení. Největší naměřená výsledná krystalinita oproti referenčnímu vzorku č. 1 byla 51,2 % u vzorku s 5 % sazí VULCAN XC72.

Z výsledků je patrné, že nejvíce rychlost fázového přechodu II – I ovlivnilo přidání 0,5 % sazí VULCAN 9 vzhledem k dosaženému výsledku nízkého poločasu fázové transformace 36,5 h a výsledných hodnot podílu fáze I, 44,7 % a fáze II, 9,4 %. Díky tomu vidíme výrazné ovlivnění fázového přechodu II – I po 3 dnech od roztavení. Výborného výsledku také dosáhlo přidání 0,5 % sazí VULCAN XC72, u kterého se změnil typ transformace z M na N a v důsledku toho zmizela indukční perioda zpomalující začátek fázového přechodu II – I. Tento vzorek dosáhl také skvělých hodnot podílu fáze I, která byla 45,6 % a fáze II, pouze 9,8 %.

Z výsledků je patrné, že pokud bylo přidáno více hmotnostních % sazí, tak většinou byl fázový přechod II – I zpomalen. Tudiž lze říct, že pro dosažení větší rychlosti fázového přechodu II – I je příhodnější použít nižší koncentrace sazí. Výjimku tohoto tvrzení tvořily vzorky s příměsí sazí VULCAN 3, u kterého by bylo vhodné prozkoumat vliv na fázový přechod ve více koncentracích.

U vzorků, kde byly použity saze N550 můžeme vidět, že u části vzorků byl fázový přechod II – I zpomalen a u části urychlen. Lze to připisat jejich malé hodnotě měrného povrchu na jednotku hmotnosti a také tomu, že jejich struktura byla větší, než u sazí VULCAN 3 a VULCAN 9. Rychlost fázového přechodu dále také závisí na koncentraci sazí, přičemž největší rychlosti bylo dosaženo přidáním 4 % sazí N550.

Oproti tomu, vzorky s příměsí sazí VULCAN 9 mají poměrně vysokou hodnotu měrného povrchu na jednotku hmotnosti a díky tomu výrazně urychlily fázový přechod II - I. Avšak tyto saze mají menší strukturu než saze N550, a přesto výrazně ovlivnily rychlost fázového

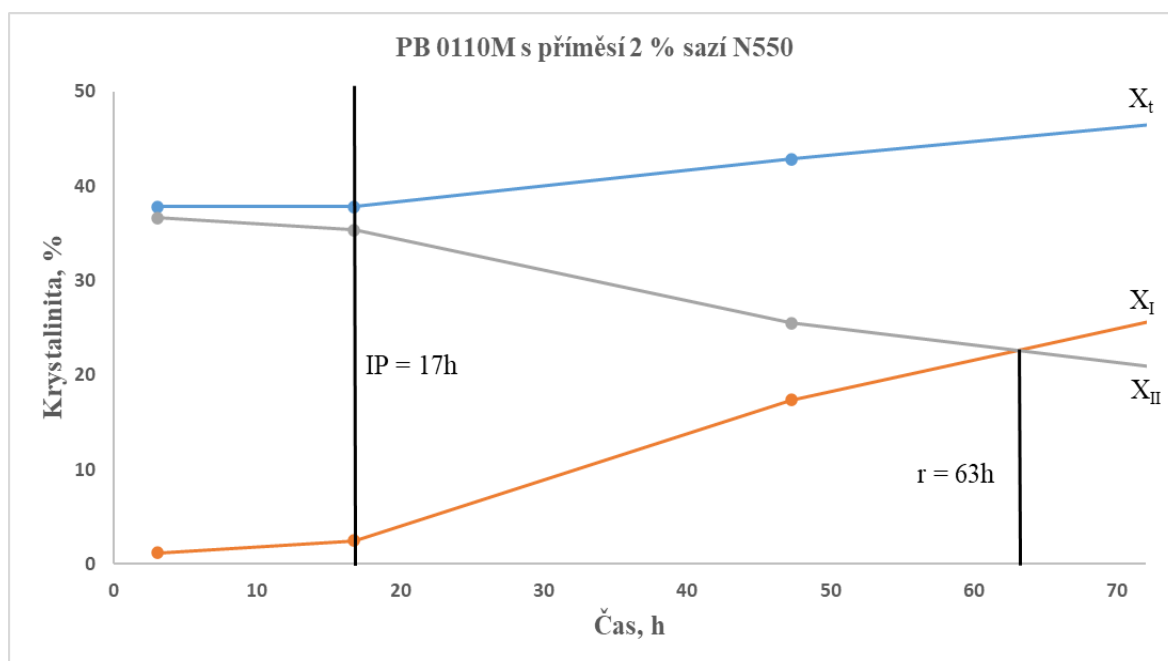


přechodu. Pravděpodobně to bylo z důvodu vysoké hodnoty měrného povrchu na jednotku hmotnosti.

Urychlení fázového přechodu II – I bylo dosaženo také přidáním sazí VULCAN XC72, což jsou speciální saze používané na vodivé aplikace, a právě tato vlastnost mohla mít za následek urychlení fázového přechodu II – I a změnu jeho typu transformace. Urychlení také napomohla jejich velká struktura.

V případě přidání sazí VULCAN 3 došlo také k urychlení fázového přechodu II – I, ale menšímu než u sazí VULCAN 9 a VULCAN XC72. To mohlo být způsobeno tím, že dané saze mají nejmenší strukturu oproti ostatním použitým typům sazí.

### 8.1.5 Příklad fázového přechodu II – I vzorku PB 0110M s příměsí 2 % sazí N550



Obrázek 12 Grafické znázornění fázového přechodu II – I vzorku PB 0110M s příměsí 2 % sazí N550

## 8.2 Vzorky s vlivem přísad a rozpouštědla

Pro vyšetření kombinace vlivu příměsí a rozpouštědla byl nejprve vytvořen referenční vzorek číslo 2 PB 0110M připravený rozpuštěním v roztoku tetrachlormethanu. Vzorek měl tyto charakteristiky:

- Poločas fázové transformace – 36 hodin
- Typ transformace – N

U vzorků v tabulce 12 byl měřen pouze poločas fázové transformace a jeho typ, případně indukční perioda.

U referenčního vzorku č. 2 bylo vyzorováno, že vliv rozpouštědla změnil typ fázového přechodu z M na N v porovnání s referenčním vzorkem č. 1, který byl bez rozpouštědla. Účinek rozpouštědla také zkrátil poločas fázové transformace na 36 hodin oproti referenčnímu vzorku č. 1, u kterého byl poločas fázové transformace 60 hodin. V důsledku přítomnosti zbytků rozpouštědla mohl být ovlivněn segmentální pohyb řetězců iPB – 1, což usnadňuje růst krystalů fáze I, a tudíž došlo k urychlení fázové transformace oproti referenčnímu vzorku č. 1.

Tabulka 12 Naměřené hodnoty pro vzorky připravené v tetrachlormethanu

PB 110		Fázový přechod		
Přísada	%	r, h	Typ transformace	IP, h
<b>Referenční vzorek č. 2</b>	-	36,0	N	-
<b>Chlorid draselný</b>	0,5	24,0	P	-
<b>Kyselina benzoová</b>	0,5	41,0	N	-
<b>Sorbitol</b>	0,5	48,0	N	-
<b>4 – Kyselina chlorbenzoová</b>	0,5	53,0	N	-
<b>Mastek</b>	0,5	55,0	N	-
<b>Slída</b>	0,5	60,0	N	-
<b>Kyselina ftalová</b>	0,5	60,0	N	-
<b>Chromoftal červený</b>	0,5	70,0	M	24,0
<b>Benzoát sodný</b>	0,5	72,0	M	24,0
<b>Uhličitan sodný</b>	0,5	72,0	M	24,0
<b>Sukcinát sodný</b>	0,5	74,0	M	24,0
<b>Chlorid sodný</b>	0,5	74,0	M	24,0
<b>Octan sodný</b>	0,5	77,0	M	24,0
<b>Tribenzoát sodný</b>	0,5	77,0	M	24,0
<b>Salicylát sodný</b>	0,5	84,0	M	24,0
<b>Chinoxalinol</b>	0,5	89,0	M	24,0

Poločas fázové transformace u zkoumaných vzorků s 0,5 % přísady byl vyšší vůči referenčnímu vzorku č. 2 bez přísad. Výjimku tvořil pouze vzorek s 0,5 % chloridu draselného, jehož poločas fázové transformace se zmenšil na 24 hodin v porovnání s

referenčním vzorkem č. 2, kdy poločas fázové transformace byl 36 hodin. Z toho vyplynulo, že kombinace rozpouštědla a daných příměsí byla pozitivní pouze u chloridu draselného.

V případě několika vzorků byl vlivem rozpouštědla změněn typ transformace na M v porovnání s referenčním vzorkem č. 2, u něž byl typ transformace N. Konkrétně se jednalo o vzorky s příměsí 0,5 % chromoftalu červeného, 0,5 % benzoátu sodného, 0,5 % uhličitanu sodného, 0,5 % sukcinátu sodného, 0,5 % chloridu sodného, 0,5 % octanu sodného, 0,5 % tribenzoátu sodného, 0,5 % salicylátu sodného a 0,5 % 2 - chinoxalinolu. V případě vzorků s příměsí 0,5 % kyseliny benzoové, 0,5 % d – sorbitolu, 0,5 % 4 – kyseliny chlorbenzoové, 0,5 % mastku, 0,5 % slídy a 0,5 % kyseliny ftalové zůstal vlivem rozpouštědla zachován typ fázové transformace N stejně jako u referenčního vzorku č. 2. Kdyby nebylo použito rozpouštědlo, tak by pravděpodobně u daných vzorků, u kterých byl změněn typ transformace, zůstal typ transformace nezměněn a zůstaly by typu M. Jak již bylo uvedeno, pozitivní vliv rozpouštědla zaznamenal vzorek s příměsí 0,5 % chloridu draselného a byl u něj změněn typ transformace na P oproti referenčnímu vzorku č. 2, kde byl typ transformace N.

Za povšimnutí také stojí, že všechny vzorky s transformačním typem M měly stejnou indukční periodu a to 24 hodin.

## ZÁVĚR

V bakalářské práci byl zkoumán vliv příměsí na fázový přechod II – I isotaktického polybutenu – 1. Jelikož má polybuten – 1 hojně využití v průmyslu, tak jeho hlavní nevýhodou je rychlost samovolného fázového přechodu, při kterém dochází ke změnám vlastností, a proto je pro praktické využití iPB – 1 možnost ovlivnění rychlosti fázového přechodu z prvotní nestabilní fáze II na stabilní fázi I při použití klíčová. Fázová transformace je silně závislá na segmentální pohyblivosti makromolekulárních řetězců. Z tohoto důvodu bylo v předložené práci zjišťováno, jak lze urychlit fázový přechod II – I u iPB – 1 pomocí různých přísad. Hlavním hodnotícím kritériem byl poločas fázové transformace. V rámci experimentu byly použity vybrané anorganické i organické přísady. Byla také hodnocena struktura vzorků po 3 dnech od roztavení.

Jako první byly analyzovány vzorky iPB – 1 se 4 zvolenými přísadami (uhlíkové nanotrubičky, montmorillonit, oxid titaničitý a grafit) připravené ve třech sériích, přičemž byla zjišťovaná opakovatelnost měření a odchylka výsledné hodnoty poločasu fázové transformace. Bylo zjištěno, že odchylka poločasu fázové transformace byla menší než  $\pm 2$  hodiny, s výjimkou vzorku s příměsí grafitu, u něhož byla odchylka  $\pm 4,6$  hodin. Typ fázové transformace byl ve všech sériích shodný stejně jako indukční perioda v rámci jednotlivých měření. Stejně tak indukční perioda v rámci jednotlivých vzorků byla neměnná.

V další části byl zkoumán vliv daných příměsí s 5 hmotnostními % na fázový přechod II – I. Pro porovnání sloužil referenční vzorek č. 1 připravený z taveniny. Typ fázové transformace zůstal u daných vzorků nezměněn a indukční perioda byla u všech vzorků, s výjimkou vzorku s příměsí červeného pigmentu, vyšší než u referenčního vzorku č. 1. U vzorku s příměsí síry bylo dosaženo vysoké rychlosti fázového přechodu II – I. Obě příměsi, které výrazně urychlily fázový přechod měly také pozitivní vliv na výslednou krystalinitu iPB – 1 po 3 dnech. Vzorky s příměsí uhličitanu vápenatého a kaolinu rychlost fázového přechodu II – I zpomalily.

Další část experimentu se zabývala vzorky s příměsí síranu barnatého v koncentrační řadě 0,5 – 6 hmotnostních %. K pozitivnímu ovlivnění rychlosti fázového přechodu II – I došlo až při zvýšení přídavku v hmotnostních %.

Bylo sledováno 4 různé typy sazí. Nejvyšší urychlení vykazaly saze VULCAN 9, které měly vysokou hodnotu měrného povrchu a zároveň malou strukturu částic. Elektrovodivé saze VULCAN XC72 změnil typ transformace.

Dále byl zkoumán vliv rozpouštědla na fázový přechod II – I iPB – 1. K tomuto účelu byl vytvořen referenční vzorek č. 2 připravený rozpuštěním iPB – 1 v tetrachlormethanu. Vlivem rozpouštědla ovlivňujícího segmentální pohyblivost řetězců iPB – 1 se změnil typ transformačního přechodu u čistého vzorku PB 0110M a byl tedy urychlen fázový přechod II – I. Dále kombinace rozpouštědla a příměsi chloridu draselného změnila typ fázové transformace na nejrychlejší typ a měla nejvyšší rychlost fázového přechodu II – I ze všech zkoumaných vzorků.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

[1] Silvestre, C. Di Lorenzo, ML.; Di Pace, E. Crystallization of Polyolefines. In *Handbook of Polyolefines*; Vasile C, Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2000; pp. 223–48 [Chapter 9]

[2] Polybutylene. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2019 [cit. 2020-03-28],

Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutylene>

[3] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Structure and Morphology of Isotactic Poly(butene-1) Phase III. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2007, **46**(1), 195-205 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1080/00222340601044391. ISSN 0022-2348,

Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222340601044391>

[4] XIN, Rui, Jie ZHANG, Xiaoli SUN, Huihui LI, Zhongjie REN a Shouke YAN. Polymorphic Behavior and Phase Transition of Poly(1-Butene) and Its Copolymers. *Polymers* [online]. 2018, **10**(5) [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.3390/polym10050556. ISSN 2073-4360,

Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4360/10/5/556>

[5] Alfonso, G. C.; Azzurri, F.; Castellano, M. Analysis of Calorimetric Curves Detected during the Polymorphic Transformation of Isotactic Polybutene-1. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2001, **66**, 197–207

[6] DE ROSA, Claudio, Finizia AURIEMMA, Anna MALAFRONTA a Miriam SCOTI. Crystal structures and polymorphism of polymers: Influence of defects and disorder. *POLYMER CRYSTALLIZATION* [online]. 2018, **1**(4) [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1002/pcr2.10015. ISSN 2573-7619.

Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pcr2.10015>

[7] ARONNE, Antonio, Roberto NAPOLITANO a Beniamino PIROZZI. Thermodynamic stabilities of the three crystalline forms of isotactic poly-1-butene as a function of temperature. *European Polymer Journal* [online]. 1986, **22**(9), 703-706 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1016/0014-3057(86)90118-7. ISSN 00143057,

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0014305786901187>

[8] MIYOSHI, Toshikazu, Shigenobu HAYASHI, Fumio IMASHIRO a Akira KAITO. Side-Chain Conformation and Dynamics for the Form II Polymorph of Isotactic Poly(1-butene) Investigated by High-Resolution Solid-State  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy. *Macromolecules* [online]. 2002, **35**(15), 6060-6063 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1021/ma020169s. ISSN 0024-9297,

Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma020169s>

[9] SHI, Jingya, Peiyi WU, Lei LI, Tao LIU a Ling ZHAO. Crystalline transformation of isotactic polybutene-1 in supercritical  $\text{CO}_2$  studied by in-situ fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer* [online]. 2009, **50**(23), 5598-5604 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.09.078. ISSN 00323861,

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386109008519>

[10] QIAO, Yongna, Fei YANG, Ying LU, Peiru LIU, Yuesheng LI a Yongfeng MEN. Spontaneous Form II to I Transition in Low Molar Mass Polybutene-1 at Crystallization Temperature Reveals Stabilization Role of Intercrystalline Links and Entanglements for Metastable Form II Crystals. *Macromolecules* [online]. 2018, **51**(20), 8298-8305 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01795. ISSN 0024-9297,

Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.8b01795>

[11] YAMASHITA, Motoi a Takuya TAKAHASHI. Melt Crystallization of isotactic Polybutene-1 Trigonal Form: the Effect of Side Chain Entropy on Crystal Growth Kinetics. *Polymer Journal* [online]. 2008, **40**(10), 996-1004 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1295/polymj.PJ2007196. ISSN 0032-3896,

Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1295/polymj.PJ2007196>

[12] Kaszonyiova, M.; Rybnikar, F.; Kubisova, M. The Effect of Melting Conditions on the iPB-1 Structure and the II – I Phase Transformation Rate. *Polym. Testing*. 2018, **71**, 1–5

[13] Kaszonyiova, M.; Rybnikar, F.; Kubisova, M. The Influence of the Static Electrical Field on the Phase Transformation II – I of the Isotactic Polybutene-1. *Mat. Sci. Forum*. 2018, 160–167

[14] Kaszonyiova, M.; Rybnikar, F. The Three Processes of Phase II – I Transformation of Isotactic Polybutene-1. *J. Macromol. Sci., Part B. Phys.* 2018, **57**, 278–286

[15] Danusso, F.; Gianotti, G. Isotactic Polybutene-1 - Formation and Transformation of Modification 2. *Makromol. Chem.* 1965, 88, 149–158

[16] POWERS, J., J.D. HOFFMAN, J.J. WEEKS a F.A. QUINN. Crystallization kinetics and polymorphic transformations in polybutene-1. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry* [online]. 1965, 69A(4) [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.6028/jres.069A.034. ISSN 0022-4332,

Dostupné z: [https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/69A/jresv69An4p335\\_A1b.pdf](https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/69A/jresv69An4p335_A1b.pdf)

[17] RUBIN, I. D. Effect of some additives on the crystalline transformations of polybutene-1. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* [online]. 3(11), 3803-3813 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1002/pol.1965.100031111. ISSN 04492951,

Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1965.100031111>

[18] Goldbach, G. Method for Investigation of Stress-Induced Rearrangement Processes in Polymers - Crystal Transition II to I of Poly-1-Butene by Mechanical Stresses. *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* 1973, 12, 429

[19] Goldbach, G. Conversion Polymorphic Structure of Polybutene-1 under Action of Mechanical Stress. *Angew. Makromol. Chem.* 1973, 29, 213–227

[20] LIU, Yanping, Kunpeng CUI, Nan TIAN, Weiqing ZHOU, Lingpu MENG, Liangbin LI, Zhe MA a Xiaolin WANG. Stretch-Induced Crystal–Crystal Transition of Polybutene-1: An in Situ Synchrotron Radiation Wide-Angle X-ray Scattering Study. *Macromolecules* [online]. 2012, 45(6), 2764-2772 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1021/ma2026513. ISSN 0024-9297,

Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma2026513>

[21] CHEN, Wei, Xiangyang LI, Hailong LI, Fengmei SU, Weiming ZHOU a Liangbin LI. Deformation-induced crystal–crystal transition of polybutene-1: an in situ FTIR imaging study. *Journal of Materials Science* [online]. 2013, 48(14), 4925-4933 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1007/s10853-013-7273-1. ISSN 0022-2461,

Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-013-7273-1>

[22] CAVALLO, Dario, Lorenza GARDELLA, Giuseppe PORTALE, Alejandro J. MÜLLER a Giovanni C. ALFONSO. Self-nucleation of isotactic poly(1-butene) in the



trigonal modification. *Polymer* [online]. 2014, **55**(1), 137-142 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.11.030. ISSN 00323861,

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386113010690>

[23] NAKAFUKU, Chitoshi a Tsuyoshi MIYAKI. Effect of pressure on the melting and crystallization behaviour of isotactic polybutene-1. *Polymer* [online]. 1983, **24**(2), 141-148 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1016/0032-3861(83)90124-6. ISSN 00323861,

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386183901246>

[24] HONG, Kwang-Bum a Joseph E. SPRUIELL. The effect of certain processing variables on the form ii to form i phase transformation in polybutene-1. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. **30**(8), 3163-3188 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1002/app.1985.070300805. ISSN 00218995,

Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1985.070300805>

[25] NAKAMURA, Koh, Taku AOIKE, Kazuto USAKA a Tetsuo KANAMOTO. Phase Transformation in Poly(1-butene) upon Drawing. *Macromolecules* [online]. 1999, **32**(15), 4975-4982 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1021/ma981735f. ISSN 0024-9297,

Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma981735f>

[26] KOPP, S., J. C. WITTMANN a B. LOTZ. Phase II to phase I crystal transformation in polybutene-1 single crystals: a reinvestigation. *Journal of Materials Science* [online]. 1994, **29**(23), 6159-6166 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1007/BF00354556. ISSN 0022-2461, Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00354556>

[27] FOWLER, Jeremy N., Bryan R. CHAPMAN a David L. GREEN. Impact of plasticizers and tackifiers on the crystallization of isotactic poly(1-butene). *European Polymer Journal* [online]. 2010, **46**(3), 568-577 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.11.013. ISSN 00143057,

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305709005035>

[28] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1). *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2007, **44**(3), 377-396 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1081/MB-200057353. ISSN 0022-2348,

Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/MB-200057353>

- [29] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Crystallization and Transformation of Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2007, **43**(5), 1095-1114 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1081/MB-200033322. ISSN 0022-2348, Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/MB-200033322>
- [30] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Phase Transitions in Isotactic Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2019, **58**(2), 263-274 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1080/00222348.2019.1578521. ISSN 0022-2348, Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348.2019.1578521>
- [31] Maruyama, M.; Sakamoto, Y.; Nozaki, K.; Yamamoto, T.; Kajioka, H.; Toda, A.; Yamada, K. Study of the II-I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. *Polymer* 2010, **51**, 5532–5538
- [32] CHAU, K. W. a P. H. GEIL. Solution history effect in isotactic polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2006, **22**(4), 543-551 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1080/00222348308224775. ISSN 0022-2348, Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348308224775>
- [33] *Polymorfismus I – základní pojmy, význam, teorie* [online]. 2015. Dostupné z: <http://uchpel.vscht.cz/files/uzel/0022888/Polymorfismus%20I%20%20základní%20pojmy%252c%20význam%252c%20teorie%202015%20-%20kopie.pdf?redirected>
- [34] HŘIBOVÁ, Martina. *Fázové přeměny polymerů*. Rozhovory o aktuálních otázkách v rentgenové a neutronové strukturní analýze. Krystalografická společnost Czech and Slovak Crystallographic Association (CSCA), 2019.
- [35] TASHIRO, Kohji, Jian HU, Hai WANG, Makoto HANESAKA a Alberto SAIANI. Refinement of the Crystal Structures of Forms I and II of Isotactic Polybutene-1 and a Proposal of Phase Transition Mechanism between Them. *Macromolecules* [online]. 2016, **49**(4), 1392-1404 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b02785. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.5b02785>
- [36] KASZONYIOVÁ, M. a F. RYBNIKÁŘ. The Effect of Some Physical Factors on the II → I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part*

*B* [online]. 2019, **58**(8), 689-721 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1080/00222348.2019.1642549. ISSN 0022-2348.

Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348.2019.1642549>

[37] Foglia, A. J. Polybutene, Its Chemistry, Properties and *Applications*. *Appl. Polym. Symp.* 1969, 11, 1–18.

[38] AZZURRI, Fiorenza, Giovanni C. ALFONSO, Marian A. GÓMEZ, M. Carmen MARTÌ, Gary ELLIS a Carlos MARCO. Polymorphic Transformation in Isotactic 1-Butene/Ethylene Copolymers. *Macromolecules* [online]. 2004, **37**(10), 3755-3762 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1021/ma0358327. ISSN 0024-9297.

Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma0358327>

[39] AZZURRI, F., A. FLORES, G. C. ALFONSO a F. J. BALTA CALLEJA. Polymorphism of Isotactic Poly(1-butene) as Revealed by Microindentation Hardness. 1. Kinetics of the Transformation. *Macromolecules* [online]. 2002, **35**(24), 9069-9073 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1021/ma021005e. ISSN 0024-9297.

Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma021005e>

[40] HE, Aihua, Chunsheng XU, Huafeng SHAO, Wei YAO a Baochen HUANG. Effect of molecular weight on the polymorphic transformation of isotactic poly(1-butene). *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2010, **95**(9), 1443-1448 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.027. ISSN 01413910.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391010002727>

[41] Bayram Erdem, H. The crystallization behaviour of isotactic polybutene-1. Ankara. Master's Dissertation. Bilkent University, 2002; p. 335

[42] SCHAFFHAUSER, Robert J. On the nature of the form II to form I transformation in isotactic polybutene-1. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* [online]. **5**(9), 839-841 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1002/pol.1967.110050920. ISSN 04492986.

Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1967.110050920>

[43] JONES, A. Turner. Copolymers of Butene with  $\alpha$ -Olefins. Cocrystallizing Behavior and Polybutene Type II Type I Crystal Phase Transition. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* [online]. 1967, **16**(1), 393-404 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1002/polc.5070160136. ISSN 04492994.

Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/polc.5070160136>

[44] DI LORENZO, Maria Laura, René ANDROSCH a Isabell STOLTE. Tailoring the rigid amorphous fraction of isotactic polybutene-1 by ethylene chain defects. *Polymer* [online]. 2014, **55**(23), 6132-6139 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.09.040. ISSN 00323861.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386114008465>

[45] U, Chang, Zhijie ZHANG, Shaoyong HUANG a Quan CHEN. Form II to I transformation of polybutene-1 and copolymer of butene-1 and ethylene: A role of amorphous phase. *Polymer* [online]. 2018, **149**, 146-153 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.06.071. ISSN 00323861.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386118305755>

[46] DI LORENZO, Maria Laura, René ANDROSCH a Maria Cristina RIGHETTI. The irreversible Form II to Form I transformation in random butene-1/ethylene copolymers. *European Polymer Journal* [online]. 2015, **67**, 264-273 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.04.002. ISSN 00143057.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305715002165>

[47] KASZONYIOVA, Martina a Frantisek RYBNIKAR. Influence of the Environment on the Phase II - I Transformation of Isotactic Polybutene - 1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2019, **58**(2), 248-262 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1080/00222348.2019.1574424. ISSN 0022-2348.

Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348.2019.1574424>

[48] GIANOTTI, Giuseppe a Amedeo CAPIZZI. *Die Makromolekulare Chemie* [online]. **124**(1), 152-159 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1002/macp.1969.021240116. ISSN 0025116X.

Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.1969.021240116>

[49] JONES, A. Turner. Cocrystallization in copolymers of  $\alpha$ -olefins II—Butene-1 copolymers and polybutene type II/I crystal phase transition. *Polymer* [online]. 1966, **7**(1), 23-59 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/S0032-3861(66)80015-0. ISSN 00323861.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386166800150>

[50] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR, L. LAPCIK a D. MANAS. Effects of Beta Irradiation, Copolymers, and Blends on the Transformation Rate of Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2011, **51**(5), 926-945 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1080/00222348.2011.610253. ISSN 0022-2348.

Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348.2011.610253>

[51] BOOR, J. a J. C. MITCHELL. Apparent nucleation of a crystal-crystal transition in poly-1-butene. *Journal of Polymer Science* [online]. **62**(174), S70-S73 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1002/pol.1962.1206217427. ISSN 00223832.

Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1962.1206217427>

[52] ZHANG, Xiaodong, Xuqing ZHANG a Guanyi SHI. The effect of some additives on the Form II to Form I phase transformation in polybutene-1. *Thermochimica Acta* [online]. 1992, **205**, 245-252 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/0040-6031(92)85266-X. ISSN 00406031.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004060319285266X>

[53] Zhao, Y.; Chen, J.; Han, L.; L. Nonisothermal, Z. Crystallization Kinetics of Polybutene-1 Containing Nucleating Agent with Acid Amides Structure. *J. Polym. Eng.* 2014, **34**, 53–58.

[54] MAREGA, C., V. CAUSIN, R. NEPPALLI, R. SAINI, G. FERRARA a A. MARIGO. The effect of a synthetic double layer hydroxide on the rate of II→I phase transformation of poly(1-butene). *Express Polymer Letters* [online]. 2011, **5**(12), 1050-1061 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2011.103. ISSN 1788618X.

Dostupné z: <http://www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0002591&mi=c>

[55] CAUSIN, Valerio, Carla MAREGA, Antonio MARIGO, Giuseppe FERRARA, Gulnaz IDIYATULLINA a Fabiana FANTINEL. Morphology, structure and properties of a poly(1-butene)/montmorillonite nanocomposite. *Polymer* [online]. 2006, **47**(13), 4773-4780 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.04.035. ISSN 00323861.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386106005246>

[56] WANJALE, Santosh D. a J. P. JOG. Poly(1-butene)/clay nanocomposites: Preparation and properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. **41**(10), 1014-1021 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1002/polb.10418. ISSN 08876266.

Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.10418>

[57] MAREGA, Carla, Valerio CAUSIN, Antonio MARIGO, Roberta SAINI a Giuseppe FERRARA. Crystallization of a (1-butene)-Ethylene Copolymer in Phase I Directly from the Melt in Nanocomposites with Montmorillonite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2010, **10**(5), 3078-3084 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1166/jnn.2010.2184. ISSN 15334880.

Dostupné z: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=1533-4880&volume=10&issue=5&spage=3078>

[58] FUJIWARA, Yasuna. II-I phase transformation of melt-crystallized oriented lamellae of polybutene-1 by shear deformation. *Polymer Bulletin* [online]. 1985, **13**(3) [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1007/BF00254659. ISSN 0170-0839.

Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00254659>

[59] WANJALE, Santosh D. a Jyoti P. JOG. Crystallization and phase transformation kinetics of poly(1-butene)/MWCNT nanocomposites. *Polymer* [online]. 2006, **47**(18), 6414-6421 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.07.011. ISSN 00323861.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386106008366>

[60] IERVOLINO, Rossana, Elvira SOMMA, Maria Rossella NOBILE, Xuming CHEN a Benjamin S. HSIAO. The role of multi-walled carbon nanotubes in shear enhanced crystallization of isotactic poly(1-butene). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2009, **98**(3), 611-622 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1007/s10973-009-0505-6. ISSN 1388-6150.

Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-009-0505-6>

[61] LÜ, Kangbo a Decai YANG. Stabilization of metastable phase II of isotactic polybutene-1 by coated carbon. *Polymer Bulletin* [online]. 2007, **58**(4), 731-736 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1007/s00289-006-0705-1. ISSN 0170-0839.

Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00289-006-0705-1>

[62] *Polybutene-1 PB 0110M* [online]. [cit. 2020-05-20].

Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Toppyl-PB-0110M/233fe77c-aff4-4b05-bff5-b44e00d965b8>

[63] *Carbon black* [online]. [cit. 2020-05-20].

Dostupné z: <https://www.cabotcorp.com/solutions#product-index>

[64] *Carbon black N550* [online]. [cit. 2020-05-20].

Dostupné z: <http://www.continentalcarbon.com/N550-carbon-black.asp>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

iPB – 1	Isotaktický polybuten – 1
PB	Polybuten
PP	Polypropylen
PET	Polyethylentereftalát
TiCl <sub>4</sub>	Chlorid titaničitý
MgCl <sub>2</sub>	Chlorid hořečnatý
°C	Stupeň Celsia
MPa	Megapascal
g	Gram
kg	Kilogram
mol	Látkové množství
%	Procento
W	Watt
K	Kelvin
cm	Centimetr
m	Metr
m <sup>3</sup>	Metr krychlový
cm <sup>3</sup>	Centimetr krychlový
ml	Mililitr
Θ	Braggův úhel
nm	Nanometr
T <sub>m</sub>	Teplota tání
T <sub>g</sub>	Teplota skelného přechodu
h	Hodina
min	Minuta



---

DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
RTG	Rentgenové záření
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
$\rho_a$	Hustota amorfni fáze
$\rho_I$	Hustota fáze I
$\rho_{II}$	Hustota fáze II
$n$	Avramiho kinetický exponent
CH <sub>2</sub>	Methylen
$M_w$	Molekulová hmotnost
IP	Indukční perioda
$r$	Poločas fázové transformace
$\alpha$	Alfa
MM	Montmorillonit
MAF	Mobilní amorfni fáze
MWCNT	Uhlíkové nanotrubicce
Cu	Měď
Ni	Nikl
$X_t$	Celková krystalinita
$X_I$	Podíl fáze I
$X_{II}$	Podíl fáze II
hm. %	Hmotnostní procento
CCl <sub>4</sub>	Tetrachlormethan
Aac	Amylacetát

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obrázek 1</i> Struktura polybutenu – I [2] .....	12
<i>Obrázek 2</i> Fázové transformace iPB – I (tavenina) [34].....	15
<i>Obrázek 3</i> Fázové transformace iPB – I (roztok) [34].....	16
<i>Obrázek 4</i> Krystalické struktury iPB – I [6,35].....	17
<i>Obrázek 5</i> DSC skeny hlavních fází iPB – I [36] .....	18
<i>Obrázek 6</i> RTG difrakční spektra hlavních krystalických modifikací iPB – I s konstrukcí amorfni fáze [34].....	18
<i>Obrázek 7</i> Snímky z transmisní elektronové mikroskopie (TEM) hlavních krystalických modifikací iPB – I [a) I; b) II; c) III] [34] .....	19
<i>Obrázek 8</i> TEM snímek homopolymeru PB 0110 připraveného z roztoku 0,1 % xylenu [36] .....	24
<i>Obrázek 9</i> TEM snímky PB 0110 [36] .....	28
<i>Obrázek 10</i> Grafické znázornění urychlení fázového přechodu II – I.....	42
<i>Obrázek 11</i> Grafické znázornění zpomalení fázového přechodu II – I.....	45
<i>Obrázek 12</i> Grafické znázornění fázového přechodu II – I vzorku PB 0110M s příměsí 2 % sazí N550.....	49

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tabulka 1</i> Struktury iPB – I [34].....	15
<i>Tabulka 2</i> Dostupné charakteristiky komerčně dostupných materiálů na bázi iPB – I [36] .....	22
<i>Tabulka 3</i> Vlastnosti PB 0110M [62] .....	32
<i>Tabulka 4</i> Vlastnosti sazí VULCAN 3 [63] .....	33
<i>Tabulka 5</i> Vlastnosti sazí VULCAN 9 [63] .....	33
<i>Tabulka 6</i> Vlastnosti sazí VULCAN XC72 [63].....	34
<i>Tabulka 7</i> Vlastnosti sazí N550 [64].....	34
<i>Tabulka 8</i> Naměřené hodnoty pro vzorky provedené ve třech sériích měření.....	38
<i>Tabulka 9</i> Naměřené hodnoty pro vzorky s 5 hmotnostními % přísady .....	40
<i>Tabulka 10</i> Naměřené hodnoty pro síran barnatý.....	43
<i>Tabulka 11</i> Naměřené hodnoty pro saze.....	46
<i>Tabulka 12</i> Naměřené hodnoty pro vzorky připravené v tetrachlormethanu .....	50