

Vliv polymerních příměsí na teplotní charakteristiky isotaktického polybutenu-1

Marek Richter

Bakalářská práce
2022



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Marek Richter**
Osobní číslo: **T19236**
Studijní program: **B3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Technologická zařízení**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Vliv polymerních příměsí na teplotní charakteristiky isotaktického polybutenu -1**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma
2. Připravte vzorky směsí isotaktického polybutenu – 1 s vybranými polymery
3. Stanovte teplotní charakteristiky vzorků pomocí DSC a analyzujte fázový přechod II – I pomocí RTG analýzy
4. Vyhodnoťte naměřené hodnoty

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

Seznam doporučené literatury:

1. ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction methods in polymer science. New York: Wiley-Interscience, 1969. ISBN 04-710-2183-0.
2. Kaszonyiova, M, Rybnikar F., a Geil P.H. Crystallization and Transformation of Polybuten-1, Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics, 2004, 43(5), 1095-1114
3. MKaszonyiova, M, Rybnikar F., a 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: **3. ledna 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **20. května 2022**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

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

Ve Zlíně dne 24. února 2022

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, považuji 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá vlivy příměsí na teplotní charakteristiky isotaktického polybutenu – 1 a jejich vliv na fázovou transformaci nestabilní fáze II na stabilní fázi I. Obecně je požadováno tuto transformaci co nejvíce urychlit.

V teoretické části práce bylo popsáno základní rozdělení polymerů, jejich struktur a morfologie pro amorfní a krystalické polymery. Dále je diskutován isotaktický polybuten – 1 a jeho fázové přeměny. Nakonec jsou popsány použité strukturní analýzy, mezi které patřily RTG , DSC analýza a mikroskopie.

Praktická část obsahuje popis použitých příměsí a jejich směsí s isotaktickým polybutenem – 1. Vzorky byly zkoumány v jednotlivých analýzách a zařazeny do několika skupin, podle vyhodnocených dat. V závěru bylo provedeno celkové porovnání všech dat z jednotlivých analýz mezi sebou, kdy se výsledné předpoklady potvrzovaly nebo vzájemně vyvracely.

Klíčová slova: isotaktický polybuten – 1, fázová transformace, teplotní charakteristiky, vliv příměsí, RTG analýza, DSC analýza, mikroskopie

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the effects of additives on the thermal characteristics of isotactic polybutene - 1 and their influence on the phase transformation of the unstable phase II to the stable phase I. In general, it is desired to accelerate this transformation as much as possible.

In theoretical part of the thesis there were described basic polymer classification, their structures and morphology for amorphous and crystalline polymers. Furthermore it is discussed isotactic polybutene-1 and its phase transformations. The principles of used structural analysis which include X-ray, DSC analysis and microscopy are described in the last chapter of this theoretical part.

The practical part contains a description of the used additives and their blends with isotactic polybutene – 1. Samples were examined in individual analyses and classified into several groups

according to the data evaluated. In the last part of the practical part, an overall comparison of all data from the individual analyses was performed, where the resulting assumptions mutually supported or refuted each other.

Keywords: isotactic polybutene - 1, phase transformation, temperature characteristics, influence of additives, X-ray analysis, DSC analysis, microscopy

Tímto bych rád poděkoval vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za její odborné vedení, cenné rady, konzultace a pomoc s praktickou částí, a především za ochotu a trpělivost.

Mé další poděkování patří Martinu Mrňákovi, za pomoc ohledně vyhodnocení vzorků pomocí termické analýzy DSC.

Dále bych rád poděkoval svým rodičům, kteří mě podporovali po celou dobu mého studia.

Na závěr bych také rád poděkoval Lence Koniecké, která mi „otevřela oči“ a motivovala tak k mnoha věcem, jako bylo například studium vysoké školy.

Nebojte se selhání. Strachujte se o tu šanci, která vám uteče, když to nezkusíte. – Jack Canfield

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

OBSAH

| | |
|--|-----------|
| ÚVOD | 13 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 14 |
| 1 POLYMERY | 15 |
| 1.1 ZÁKLADNÍ DĚLENÍ POLYMERŮ | 15 |
| 1.1.1 Termoplasty..... | 15 |
| 1.1.2 Reaktoplasty..... | 16 |
| 1.1.3 Termoplastické elastomery | 16 |
| 2 STRUKTURA POLYMERŮ | 18 |
| 2.1 KONSTITUCE | 18 |
| 2.2 KONFIGURACE | 18 |
| 2.2.1 Izotaktická konfigurace..... | 19 |
| 2.2.2 Syndiotaktická konfigurace..... | 19 |
| 2.2.3 Ataktická konfigurace..... | 19 |
| 2.3 KONFORMACE..... | 20 |
| 2.3.1 Konformace v amorfním stavu..... | 20 |
| 2.3.2 Konformace v krystalickém stavu | 20 |
| 3 MORFOLOGIE POLYMERŮ | 22 |
| 3.1 KRYSTALICKÉ POLYMERY..... | 22 |
| 3.1.1 Krystalizace..... | 22 |
| 3.1.2 Primární krystalizace | 23 |
| 3.1.3 Sekundární krystalizace | 23 |
| 3.1.4 Polymorfismus | 24 |
| 3.1.5 Nukleace | 25 |
| 3.1.6 Růst krystalů..... | 26 |
| 3.2 AMORFNÍ POLYMERY..... | 27 |
| 3.2.1 Sklovitá oblast | 28 |
| 3.2.2 Kaučukovitá oblast | 29 |
| 3.2.3 Oblast tečení..... | 29 |
| 4 POLYOLEFINY | 31 |
| 4.1.1 Polybuten-1 | 31 |
| 5 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1 (I-PB-1) | 32 |
| 5.1 HISTORIE I-PB-1 | 32 |
| 5.2 VLASTNOSTI I-PB-1 | 33 |
| 5.3 POLYMORFISMUS I-PB-1 | 34 |
| 5.4 FÁZOVÉ PŘEMĚNY I-PB-1 | 37 |
| 5.4.1 Druhy fázových transformací II – I i-PB-1 | 37 |
| 6 ZPŮSOBY URYCHLENÍ FÁZOVÉ TRANSFORMACE II> I I-PB-1 | 39 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 6.1 | VLIV KOPOLYMERACE NA FÁZOVOU PŘEMĚNU II→I..... | 39 |
| 6.1.1 | Směsi i-PB-1 + PE připravené z taveniny..... | 40 |
| 6.1.2 | Směsi i-PB-1 + PP připravené z taveniny..... | 41 |
| 7 | RENTGENOVÁ ANALÝZA | 43 |
| 7.1 | HISTORIE | 43 |
| 7.2 | RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ..... | 43 |
| 7.3 | RENTGENKA..... | 45 |
| 7.4 | INTERAKCE RTG ZÁŘENÍ S TĚLESEM..... | 45 |
| 7.5 | RTG DIFRAKCE..... | 46 |
| 8 | DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)..... | 48 |
| 8.1 | PRINCIP DSC | 48 |
| 8.2 | VARIANTY DSC | 50 |
| II | PRAKTICKÁ ČÁST..... | 51 |
| 9 | POUŽITÉ MATERIÁLY | 52 |
| 9.1 | ZKOUMANÝ MATERIÁL PB 0110 M..... | 52 |
| 9.2 | POUŽITÉ POLYMERNÍ PŘÍMĚSI | 53 |
| 9.2.1 | Polyethylen (PE)..... | 53 |
| 9.2.2 | Nízkohustotní polyethylen (LDPE)..... | 53 |
| 9.2.3 | Izotaktický Polypropylen (i-PP)..... | 53 |
| 9.2.4 | Styren Akrylonitril (SAN) | 54 |
| 9.2.5 | Akrylonitril butadien Styren (ABS) | 54 |
| 9.2.6 | Ethylen vinylacetát (EVA)..... | 54 |
| 9.2.7 | Kyselina polyléčná (PLA)..... | 54 |
| 9.2.8 | Polyethylentereftalát (PET)..... | 55 |
| 9.2.9 | Surlyn 9910 | 55 |
| 9.2.10 | Termoplastický elastomer (TPE)..... | 55 |
| 9.2.11 | Polyoxymethylen (POM) | 56 |
| 9.2.12 | Ethylen okten (POE)..... | 56 |
| 9.2.13 | Polyamid 66 (PA66 GF 30) | 56 |
| 9.2.14 | Ethylen bis steramid (EBS)..... | 56 |
| 9.2.15 | Parafín..... | 57 |
| 10 | PŘÍPRAVA ZKOUMANÝCH VZORKŮ..... | 58 |
| 10.1 | NAVÁŽKA | 58 |
| 10.2 | MÍCHÁNÍ SMĚSÍ..... | 58 |
| 10.3 | LISOVÁNÍ VZORKŮ | 58 |
| 10.4 | SELEKTIVNÍ LEPTÁNÍ POVRCHU VZORKŮ | 59 |
| 11.1 | RENTGENOVÁ DIFRAKCE A ANALÝZA DAT | 60 |
| 11.2 | TERMICKÁ ANALÝZA – DSC | 60 |
| 11.3 | OPTICKÁ ANALÝZA VZORKŮ | 62 |
| 12 | VÝSLEDKY | 63 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 12.1 | RTG ANALÝZA – VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT | 63 |
| 12.2 | REFERENČNÍ VZOREK RTG ANALÝZY PRO POROVNÁNÍ..... | 64 |
| 12.2.1 | Vzorek – PB 0110 M Čistý (referenční) | 64 |
| 12.3 | VZORKY S NIŽŠÍM POLOČASEM TRANSFORMACE..... | 64 |
| 12.3.1 | Vzorek PB 0110M + 1 hmot. % parafin | 65 |
| 12.3.2 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % LDPE..... | 65 |
| 12.3.3 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % ABS..... | 65 |
| 12.3.4 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % PE..... | 65 |
| 12.3.5 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % PA 66 GF 30..... | 66 |
| 12.3.6 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % PET..... | 66 |
| 12.3.7 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % Surlyn 9910 | 66 |
| 12.3.8 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % TPE..... | 66 |
| 12.4 | VZORKY S VYŠŠÍM POLOČASEM TRANSFORMACE..... | 66 |
| 12.4.1 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % 3EBS | 67 |
| 12.4.2 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % iPP..... | 67 |
| 12.4.3 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % SAN..... | 67 |
| 12.4.4 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % PLA..... | 68 |
| 12.4.5 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % POM..... | 68 |
| 12.4.6 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % ethylen okten..... | 68 |
| 12.4.7 | Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % EVA | 68 |
| 12.5 | DSC ANALÝZA – VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT..... | 69 |
| 12.6 | REFERENČNÍ VZOREK DSC ANALÝZY PRO POROVNÁNÍ | 69 |
| 12.7 | VZORKY MÍŠITELNÉ S PB 0110 M..... | 70 |
| 12.7.1 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % Parafin..... | 70 |
| 12.7.2 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % PLA..... | 71 |
| 12.7.3 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % ethylen okten | 71 |
| 12.7.4 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % PE..... | 71 |
| 12.7.5 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % EVA | 71 |
| 12.7.6 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % SAN | 72 |
| 12.7.7 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % 3EBS | 72 |
| 12.8 | VZORKY ŠPATNĚ MÍŠITELNÉ S PB 0110 M..... | 73 |
| 12.8.1 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % LDPE | 73 |
| 12.8.2 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % POM..... | 73 |
| 12.8.3 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % TPE | 74 |
| 12.9 | VZORKY NEMÍŠITELNÉ S PB 0110 M..... | 75 |
| 12.9.1 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % Surlyn 9910 | 75 |
| 12.9.2 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % PET | 75 |
| 12.9.3 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % ABS..... | 76 |
| 12.9.4 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % i-PP | 76 |
| 12.9.5 | Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % PA 66 GF 30..... | 77 |
| 13 | OPTICKÉ VYHODNOCENÍ VZORKŮ A VÝSLEDKY | 78 |
| 13.1 | VZOREK PB 0110 M + 1 HMOT. % ETHYLEN OKTEN..... | 78 |
| 13.2 | VZOREK PB 0110 M + 1 HMOT. % PA 66 GF 30..... | 78 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 13.3 | VZOREK PB 0110 M + 1 HMOT. % PE | 79 |
| 13.4 | VZOREK PB 0110 M + 1 HMOT. % TPE..... | 80 |
| 13.5 | VZOREK PB 0110 M + 1 HMOT. % EVA..... | 81 |
| 14 | POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ S JINÝMI PRACEMI | 82 |
| | ZÁVĚR | 84 |
| | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 87 |
| | SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK..... | 96 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ..... | 98 |
| | SEZNAM TABULEK | 100 |

ÚVOD

Polymerní materiály se staly nedílnou součástí našeho každodenního života. Jejich poptávka se neustále na světovém trhu zvyšuje. V současné době již polymery dokáží nahradit např. oceli, ale také i jiné materiály, jako je dřevo nebo keramika. Jejich různorodost nachází využití v různých odvětvích. To především díky jejich relativně levnější produkci a často lepším vlastnostem než původně používané materiály, což je v dnešní době hlavním aspektem.

Jedna z nejvýznamnějších polymerních skupin jsou polyolefiny, do kterých spadá i isotaktický polybuten -1 (i-PB-1). Tato bakalářská práce se zabývá již zmíněným i-PB-1, který má specifické vlastnosti, kdy se vyskytuje až v pěti různých strukturních fázích. Pro průmyslové a praktické účely se však využívá stabilní fáze I, do které polymer svévolně přechází většinou z nestabilní fáze II. Tento přechod je všeobecně snaha urychlit.

Cílem této bakalářské práce bylo pozorovat vliv polymerních příměsí na teplotní charakteristiky isotaktického polybutenu -1 a pomocí RTG analýzy určit poločas fázové transformace a podíl krystalické fáze. V závěru se předpoklady všech analýz porovnávaly a zjišťovalo se tak, jestli se potvrzovaly nebo vzájemně odporovaly.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY

Jde o látku, která je tvořena molekulami (makromolekulami), pro které je charakteristické mnohonásobné opakování jednoho nebo více druhů atomů, popřípadě skupin atomů. [1]

Polymery jsou makromolekulární látky, které se z chemického hlediska dělí podle přírodního nebo syntetického původu. Zastupují především organické látky (ropa, rostliny, zemní plyn, stromy), avšak existují i látky anorganického charakteru například polysiloxany. Hlavním rozdílem, který odlišuje polymery, je velikost molekul (makromolekul). V těchto molekulách se několikrát opakuje základní stavební jednotka mer. [2]

Polymery patří mezi jedny z nejmladších materiálů, které se začaly používat teprve před 80 lety. Dnes se již polymery využívají téměř ve všech odvětvích průmyslu a různých oborech. Vzestup výroby polymerů nastal za druhé světové války a po ní. Jeden z několika faktorů, proč se začaly polymery více využívat, bylo výrazně jednodušší zpracování (především tvářením z taveniny nebo roztoku). Velká část polymerů se vyrábí z levných a dostupných surovin. Polymery tak díky svým vlastnostem mohly nahrazovat jiné materiály (kovy, sklo, keramika, kůže aj.), které měly výrazně nákladnější zpracování, dostupnost nebo rozsah možné aplikace. [3]

Aktuálně je v podstatě nemožné fungovat bez plastů, jelikož ve značném množství zastupují a nahrazují běžné materiály. I tak se stále najdou odvětví průmyslu, ve kterém je využití těchto materiálů nevhodné. [1]

1.1 Základní dělení polymerů

Polymery jsou za běžných podmínek většinou v tuhém, často i křehkém stavu. Podle chování při zahřívání pak můžeme plasty dělit na termoplasty, reaktoplasty, elastomery a termoplastické elastomery. [4]

1.1.1 Termoplasty

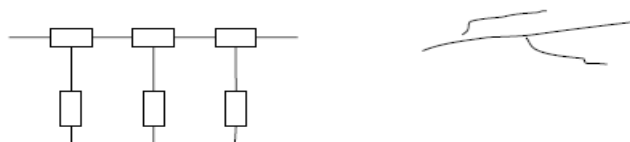
Termoplasty mají strukturu tvořenou z lineárních nebo lineárně rozvětvených řetězců. Při zahřátí přechází z pevného do plastického stavu a lze je pak tvářet. Při zahřívání nedochází k chemickým reakcím a nemění se tak chemická struktura materiálu. Mění se pouze fyzikální vlastnosti. Díky tomu můžeme polymery tohoto charakteru opakovaně zahřívát a nechat tuhnout (tento proces lze teoreticky opakovat v neomezeném množství). [2]



Obrázek 1 – lineární řetězce polymeru [5]

1.1.2 Reaktoplasty

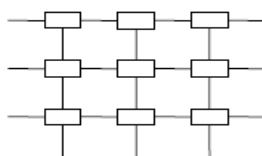
Mají hustě zesíťovanou strukturu. Jsou při zahřívání tavitelné pouze určitou dobu. Při zahřívání dochází k chemické reakci, kdy původní molekuly se síťují. To způsobí nemožnost polymer znovu tavit, rozpustit nebo recyklovat. Jde tedy o nevratný proces, který nazýváme vytvrzování. [2, 6]



Obrázek 2 – rozvětvené řetězce polymeru [5]

1.1.3 Termoplastické elastomery

Termoplastické elastomery (TPE) jsou velmi podobné vlastnostmi, jako pryže. Jejich struktura je složena z tvrdých a měkkých částí. Měkká část obsahuje elastomery a tvrdý segment termoplasty, které vytváří uzly v síti. Jejich struktura je tedy zesíťovaná. Oproti pryžím, TPE při zahřívání přechází do plastického stavu, díky tomu se můžou zpracovávat podobně, jako termoplasty. Nejvýznamnějším rozdílem mezi TPE a pryžemi je určen vlastnostmi uzlů sítě, kdy u pryží je struktura sítě chemického charakteru (po procesu vulkanizace kaučuku), zatímco u TPE jsou fyzikálního charakteru. TPE má nižší elastické vlastnosti v porovnání s pryžemi, avšak jejich výhodou spočívá v možnosti zpracování na klasických vstřikovacích strojích, určené primárně pro zpracování termoplastů. [2, 6]



Obrázek 3 – zesíťované řetězce polymeru [5]

Tabulka 1 – *Základní vlastnosti polymerů [2]*

| Druh polymeru | typ řetězců | vlastnosti |
|---------------|-----------------------|--|
| Termoplast | lineární a rozvětvené | dobrá tvárnost a tavitelnost, recyklovatelný, za běžných podmínek tuhý, houževnatý nebo křehký |
| Reaktoplast | zesíťované | netavitelný, nelze recyklovat, za běžných podmínek tvrdý a křehký |
| Elastomer | řídce zesíťované | netavitelný, nelze recyklovat, za běžných podmínek elastický a měkký |

2 STRUKTURA POLYMERŮ

Strukturu polymeru je možné popsat podle chemického nebo fyzikálního hlediska. V základním měřítku jsou vlastnosti neplněných polymerů odrazem chemické struktury, nadmolekulární struktury, která je spojená s uspořádáním makromolekul vůči sobě navzájem a molekulové struktury (tvar a délka makromolekul i velikost sil působící mezi nimi). [4, 5]

Makromolekula je sestavena z velkého množství monomerních jednotek. Makromolekula má hlavní řetězec (páteř řetězce), který je tvořen většinou atomy uhlíku (mohou se zde vyskytovat i další prvky jako je dusík, kyslík a další). Na atomy hlavního řetězce navazují další atomy kyslíku, vodíku, uhlíku, dusíku apod. [4, 5]

Chemickou strukturu lze ovlivnit konfigurací a konstitucí. Chemická struktura určuje veškeré základní vlastnosti polymerů (mechanické, tepelné, elektrické, chemické apod).

Fyzikální struktura je pak hodnocena konformací, krystalinitou, nadmolekulární strukturou a orientací. [5]

2.1 Konstituce

Konstituce je molekulová struktura a charakterizuje uspořádání a druh atomů, včetně substituentů a koncových skupin. Kombinací lze popsat způsob větvení, stupeň polymerace a jeho distribuci. [10, 14]

2.2 Konfigurace

Konfigurací lze definovat rigidní, fixované prostorové uspořádání atomů a substituentů v polymeru. Z chemického hlediska je toto uspořádání trvalé. Polymery mají stejné chemické složení, ale prostorové uspořádání se může lišit. Při polymeraci monomeru nemusí být vždy dosaženo pravidelného uspořádání. Struktury makromolekul polymeru mohou být různé a jsou od sebe odlišné vzájemným uspořádáním substituentů v prostoru. Vlastnosti polymeru závisí nejen na typu monomerů, ale i na stereochemickém uspořádání atomů. [4, 8, 9]

Pokud jsou veškeré substituenty lineárního řetězce polymeru nad, nebo pod rovinou hlavního řetězce, jde o isotaktický polymer. Jestliže se substituenty vyskytují střídavě nad a pod rovinou hlavního řetězce, nazýváme tento polymer syndiotaktický. Pokud jsou substituenty uspořádány zcela náhodně a nepravidelně, jde o ataktický polymer. [1, 7]

Tacticita polymerních řetězců má zásadní vliv na jeho vlastnosti. Pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů máme možnost ovlivnit takticitu. Tacticita se dělí na izotaktickou, syndiotaktickou a ataktickou konfiguraci. [10]

2.2.1 Izotaktická konfigurace

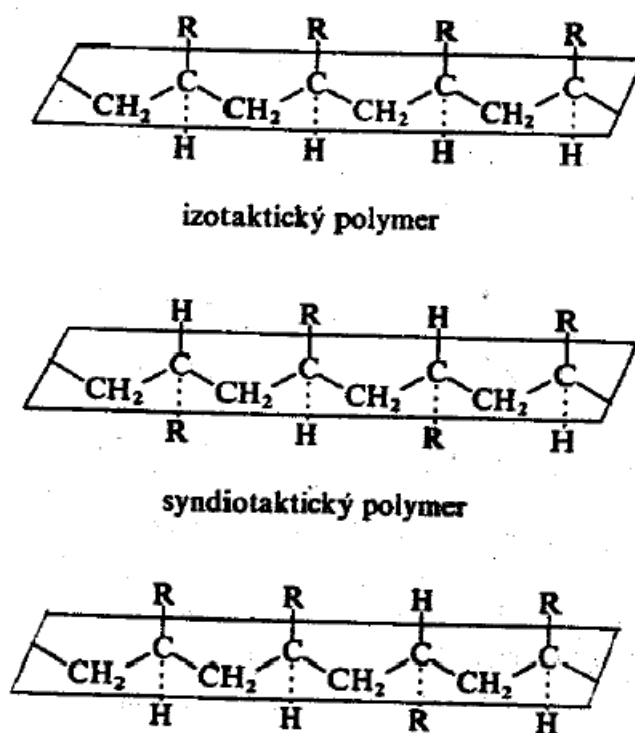
Izotaktické polymery mají obvykle semikrystalickou strukturu a jejich konfiguraci tvoří často šroubovice. Skládají se z izotaktických makromolekul, kde jsou veškeré substituenty umístěny na stejné straně řetězce makromolekuly. [11, 12, 13]

2.2.2 Syndiotaktická konfigurace

V syndiotaktickém polymeru mají makromolekuly pravidelně střídavé substituenty nad a pod uhlovodíkovým páteřním řetězcem. [12]

2.2.3 Ataktická konfigurace

V syndiotaktických nebo syntaktických makromolekulách mají substituenty střídavé polohy podél hlavního řetězce. [12]



Obrázek 4 – Schéma znázornění různých druhů takticity polymerů [12]

2.3 Konformace

Konformace polymeru označuje prostorovou konfiguraci. Jde o schopnost monomerů v polymerním řetězci rotovat kolem jedné vazby, což mění tvar, velikost a vlastnosti polymeru jako celku. [4, 10]

Konformaci polymeru brání řada faktorů, jako je teplota polymeru, velikost, vlastnosti různých skupin řetězce a vrozené vlastnosti materiálu (tj. jeho preference amorfности oproti krystalinity). [15, 16]

2.3.1 Konformace v amorfním stavu

Řetězce mohou měnit své rozložení v prostoru vlivem otáčení jeho částí. Části řetězců se otáčejí vůči sobě kolem jednoduché primární vazby. Řetězec musí mít stejné složení a stejnou konfiguraci. Počet konformací ovlivňují dva hlavní body:

- Energetická náročnost rotace kolem jednoduché vazby
- Intenzita mezimolekulárních sil, které je potřeba překonat

Ohebnost řetězců je pojem, který určuje počet konformací a volnost otáčení. Čím vyšší je hodnota ohebnosti, tím jsou nižší energetické nároky. [15, 17]

2.3.2 Konformace v krystalickém stavu

Konformace, které mají schopnost přecházet do krystalického stavu musí mít umožněno pravidelné ukládání částí řetězců vedle sebe. V tomto stavu také musí docházet k samovolnému vytváření krystalických struktur. [17]

Současně zde působí několik důležitých faktorů:

- Konfigurace (geometrický tvar) řetězce
- Rotování vazeb, které umožňují přechod do konformace
- Hustota kohezní energie, která ovlivňuje interakce ve směru podél nebo napříč řetězce. Také určuje stabilitu těsně sbalených uspořádání polymerních řetězců.

Podmínkou uložení krystalického stavu (trojrozměrné uspořádání), je napřímený stav v krystalických oblastech, bez ohledu na detailní konformaci. [17]

Uložení je závislé na profilu průřezu řetězce a mezimolekulárních sil. Jestliže jsou mezimolekulární síly v malých hodnotách a jsou rovnoměrně rozloženy podélně, závisí

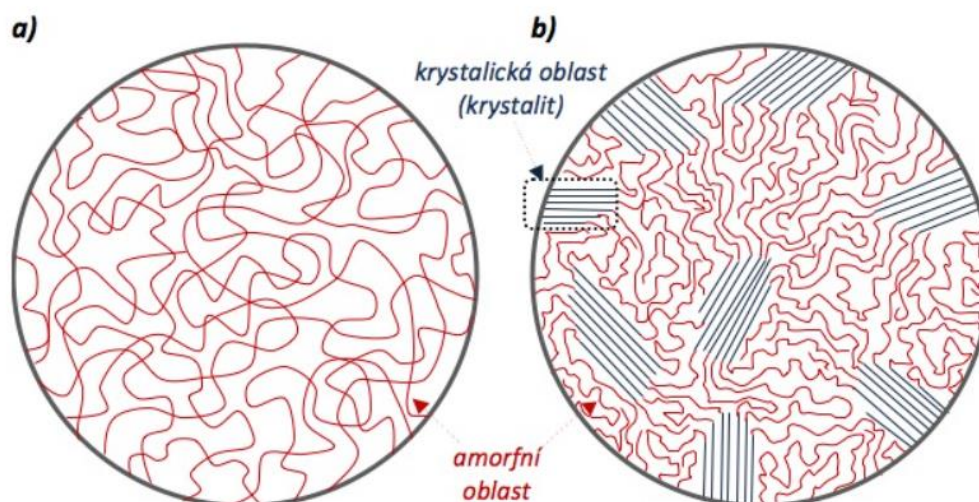
pouze na průřezu řetězců. Kruhové průřezy řetězců a veškeré šroubovicové řetězce mají tendenci vytvářet tyčinkové svazky, které jsou ukládané v průřezech hexagonálních mřížek.

[10, 15]

3 MORFOLOGIE POLYMERŮ

3.1 Krystalické polymery

Pokud jsou splněné specifické podmínky, mají polymerní řetězce tendenci pravidelného uspořádání (prostorově). Předpokladem pro krystalizaci polymerů jsou dostatečně velké mezimolekulární síly, působící mezi segmenty řetězců uložených v krystalické mřížce. Důležité je také uspořádání a geometrická pravidelnost úseků řetězců. Tento proces je nazýván krystalizace. Semikrystalické polymery mají dvě oblasti. Oblasti s uspořádanou strukturou makromolekul (tato struktura je krystalická). Tyto oblasti jsou obklopeny oblastmi, které mají neuspořádanou strukturou makromolekul (tato struktura je amorfní). [1, 2, 9]

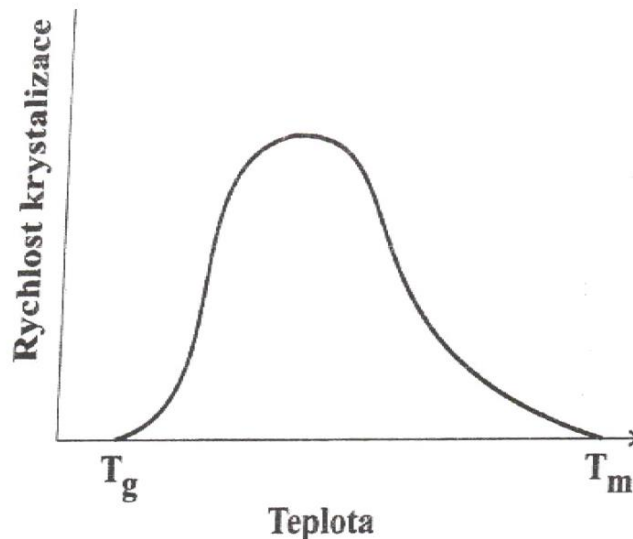


Obrázek 5 – Schéma struktury polymerů a) amorfní, b) semikrystalické [2]

3.1.1 Krystalizace

Krystalizace je samovolný proces a je pouze možný v nerovnovážné soustavě. Ke krystalizaci může tedy dojít pouze v případě, jedná-li se o podchlazenou kapalinu nebo taveninu. Krystalizace tedy může nastat při teplotách pod teplotou tání a končí v blízkosti skelného přechodu. Krystalizační teplotu výrazně ovlivňuje rychlost krystalizace. Pro polymery, které jsou schopné krystalizace, je pak průběh její závislosti na teplotně podobný s maximální hodnotou mezi teplotou skelného přechodu a teplotou tání zkoumaného polymeru (Obr.5). Pokud teplota krystalizace leží blíže k oblasti teploty tání, je pak rychlost krystalizace velmi malá. [1, 18, 19]

Pro schopnost krystalizace je třeba znát kromě vlastností a charakteristiky struktury polymeru také termodynamické a kinematické podmínky, které jsou vhodné pro tento proces. [18]



Obrázek 6 – Závislost rychlosti krystalizace polymerů na teplotě [18]

Proces krystalizace rozdělujeme na dvě fáze. První fázi nazýváme nukleace, kdy krystalické struktury vznikají z nukleí (vznik krystalických zárodků). Tyto zárodky se vytváří samovolně na slabých částí přidaných nerozpustných těles nebo v čistém materiálu, kde musí být splněny podmínky pro nukleaci. Druhou fázi nazýváme růst zárodků, kde vznikají sférolity a lamely. [1, 20]

U polymerů není možné docílit úplné krystalizace. Ve struktuře polymeru tak máme podíl krystalického obsahu, který nazýváme stupeň krystalinity. [20]

3.1.2 Primární krystalizace

Probíhá při tuhnutí polymeru a je zde největší podíl krystalizačních změn. Je spojena se změnou skupenství polymeru, kdy přechází z taveniny do tuhého skupenství. Proces vede ke tvorbě sférolitů, které jsou tvořeny primárními lamelárními svazky. Tyto svazky jsou od sebe navzájem odděleny kapalnými kapsami. V těchto kapsách pak vznikají lamelární svazky sekundární krystalizace, které jsou tvořeny z tenčích lamel než primární svazky. [8, 18]

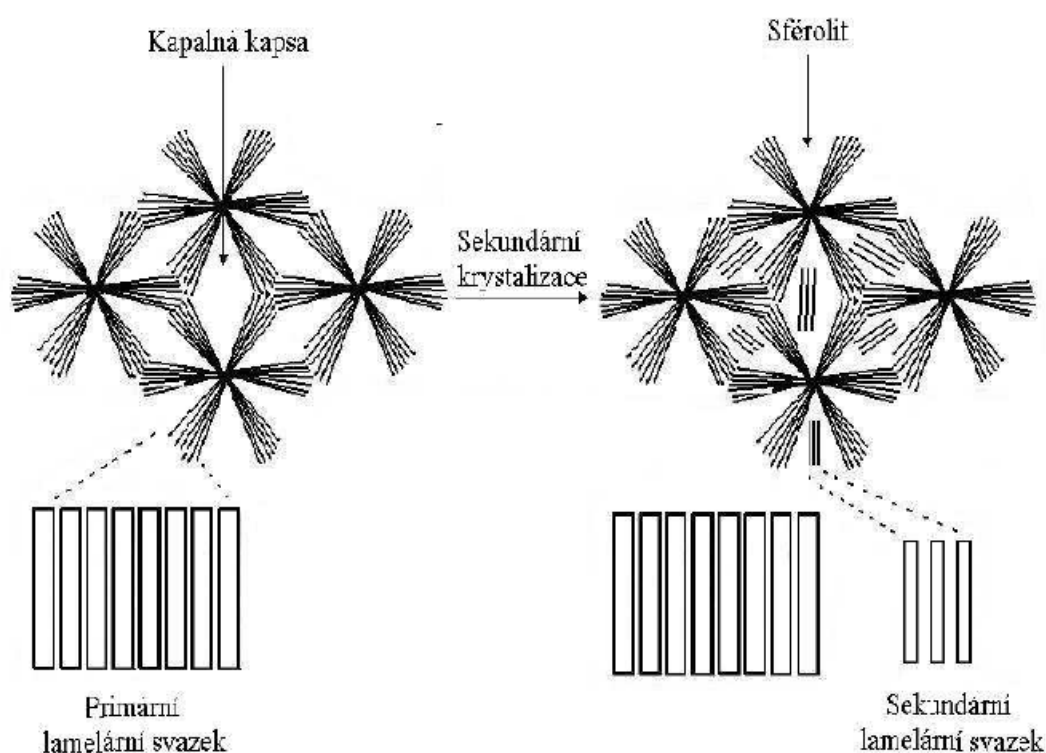
3.1.3 Sekundární krystalizace

Projevuje se již ve finálních stádiích primární krystalizace. Pokračuje tedy v omezené míře v tuhém stavu polymeru. Probíhá v oblastech toho materiálu, který byl pro špatnou

krystalizační schopnost vypuzen z důvodu nedosažení rovnovážného stavu v primárních krystalech. [8]

Zvětšuje se termodynamická stabilita polymeru přemístováním poruch v krystalické mřížce, takovým způsobem, kdy se snižuje poměr povrchu k objemu jednotlivých krystalů. [18]

Sekundární krystalizace je výrazně pomalejší než primární a může se projevovat ještě po dlouhé době v rámci týdnů či měsíců. [18]



Obrázek 7 – Model morfologických změn semikrystalického polymeru během sekundární fáze [18]

3.1.4 Polymorfismus

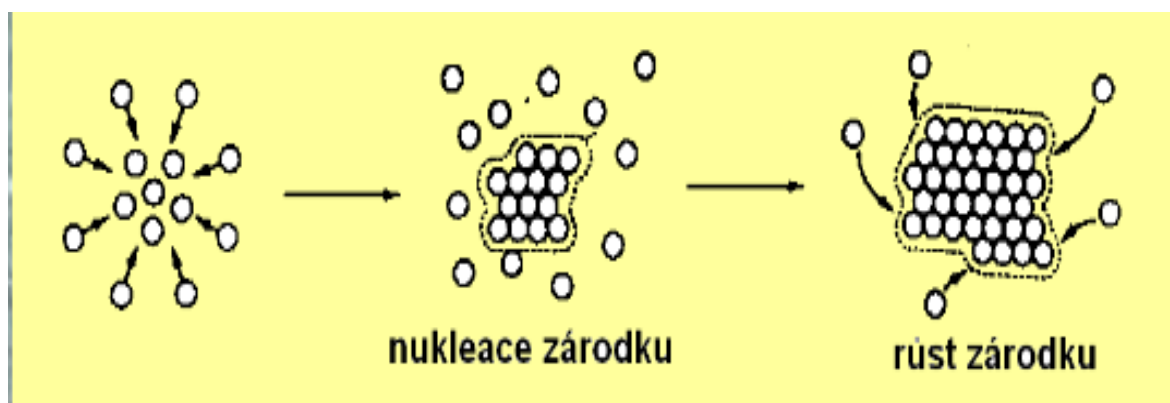
Polymorfismus je vlastnost mnoha krystalických polymerů, které mohou existovat ve více krystalograficky odlišných strukturách. Může tedy docházet k více krystalickým fázím a každá z těchto fází vlastní jinou krystalickou mřížku. Odlišnost těchto struktur výrazně ovlivňují podmínky přípravy (mechanické, teplotní, druhy zárodků, hustota apod.). Polymorfismus je pak schopen značně usměrnit výsledné vlastnosti výrobku. Ovlivněné vlastnosti mohou být negativního nebo pozitivního charakteru, protože při změnách krystalické mřížky dochází ke změně vlastností (teplotní, elektrické, mechanické, teplota tání apod.). [21, 22, 23]

U i-PB-1 za běžného tlaku a teploty se vlivem fázového přechodu polymorfů z nestabilní fáze II na stabilní fázi I, mění několik jeho vlastností. Dochází ke zvýšení teploty tání přibližně o 10 °C a dochází ke snížení objemu zhruba o 4 %. Další změny, které jsou doprovázeny fázovým přechodem jsou fyzikálního, mechanického nebo teplotního charakteru. [21, 22]

Polymery, které jsou v určitých fázích metastabilní (samovolný přechod do stabilní fáze), se snažíme pro zefektivnění výroby tento přechod urychlit. Přechod může bez zásahu a modifikací trvat až několik týdnů. Proto je kladen důraz na tvorbu a řízení průběhu krystalizace a fázové transformace. [21, 22, 23]

3.1.5 Nukleace

Nukleace je děj, kdy se tvoří krystalické zárodky. Je popsána Gibbsovou teorií, podle které v tavenině existuje pokaždé určitý počet krystalických zárodků. Krystalizační zárodky se exponenciálně zmenšují s jejich velikostí. Při ochlazení polymerní taveniny pod hranici teploty tání T_m , začnou vznikat krystalizační zárodky (zvětšuje se rovnovážné množství). Po dosažení určité velikosti mají krystaly dostatečnou velikost, pro stabilizaci zárodku, pomocí přitažlivé síly. Díky tomuto jevu může zárodek nevratně růst. [4, 24, 25]



Obrázek 8 – Schéma vytváření krystalických zárodků a jejich růst [26]

K uskutečnění krystalizace je zapotřebí, aby volná entalpie systému klesala, je důležité znát, jakým způsobem volná Gibbsova energie ΔG závisí na krystalizačních zárodcích. Existuje několik typů zárodků:

- **Primární zárodek** – vytvořený v prostoru
- **Sekundární zárodek** – zárodek se vytvoří na existující ploše krystalu

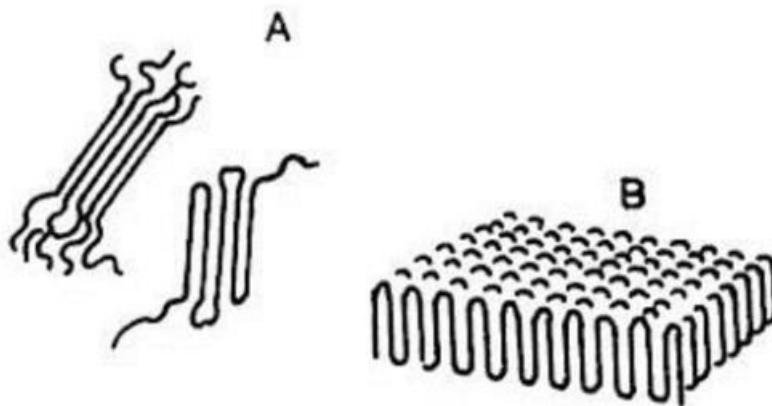
- **Terciální zárodek** – vzniká na vícero spojených plochách krystalu

Nukleaci můžeme rozdělit na homogenní, heterogenní anebo pseudohomogenní:

- **Homogenní nukleace** – Jev, kdy zárodky vznikají působením termické fluktuace matečné fáze. Nadmolekulární morfologické útvary se vyskytují zcela náhodně v čase a prostoru. Při opětovném roztavení se útvary nevyskytují na původních pozicích. Tento typ nukleace potřebuje výrazně snížit teplotu pod hranici teploty tání. [21, 23]
- **Heterogenní nukleace** – Není potřebné tak velké přechlazení amorfnní fáze jako u homogenní nukleace. Zárodky vznikají na přítomných cizích pevných látkách (nehomogenity). Jako nehomogenity můžeme považovat plniva, stabilizátory, antidegradanty, antioxidanty, katalyzátory, barviva, pigmenty apod. Při opětovné krystalizaci se růst krystalů vyskytuje vždy na stejných pozicích. To je zapříčiněno zachováním krystalizačních center i při teplotách výrazně vyšších, než je teplota tání krystalické fáze polymeru. [21, 22, 23]
- **Pseudohomogenní nukleace** – Pokud je koncentrace cizích látek vysoká, začnou se krystalické útvary objevovat v polymeru znovu zcela náhodně v prostoru a čase. [22]

3.1.6 Růst krystalů

Proces, který začíná ihned po nukleaci. Je dosažen přidáním složených segmentů polymerního řetězce. Po vytvoření zárodku se zbylé části molekuly naskládají na růstové ploše. Perioda skládání je přibližně stejná, jakou má zárodek. Často je potřeba více násobná nukleace, protože růst probíhá ve vrstvách. Vznikají krystalické plošné vrstvy, které se nazývají lamely. [17, 24, 25]



Obrázek 9 – A) Schéma zárodku, B) Lamelární struktura [27]

K růstu dochází pouze v teplotním rozmezí pod teplotou tání T_m a nad teplotou skelného přechodu T_g . Za zvýšené teploty se molekulární uspořádání ničí, zatímco pod teplotou skelného přechodu je pohyb molekulárních řetězců zmrazen. Proces růstu krystalů probíhá do fáze, než krystal přijde do kontaktu se sousedním krystalem nebo jinou překážkou. Vytvoří se tak hranice zrn s velkým počtem poruch. [8, 18, 24]

Nejběžnější typ krystalického růstu je sférolit. Má kulovitý tvar tvořen lamelárními, fibrilárními nebo latkovými krystaly, rostoucí z jednoho zárodku. [8, 17, 25]



Obrázek 10 – Schéma sférolitu [27]

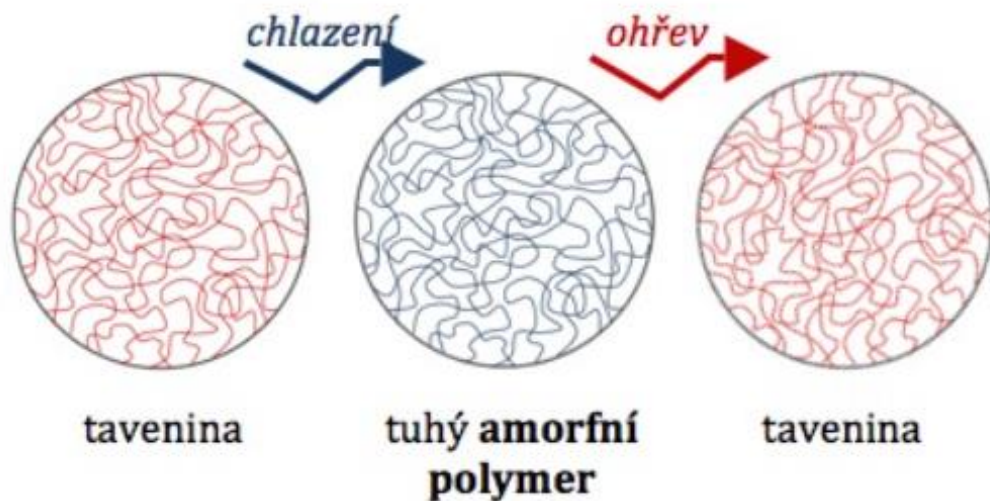
3.2 Amorfní polymery

Mají nepravidelnou nahodilou konfiguraci makromolekulární struktury, která brání ve vytvoření krystalické mřížky, proto i po vychladnutí, materiál polymeru zůstane v amorfním stavu (čirý, průhledný, transparentní). Amorfní polymery mají nahodilé uspořádání řetězců, které jsou vzájemně propleteny do tzv. klubek. [2, 5]

Vlastnosti a chování amorfních polymerů je výrazně ovlivněno teplotou. Vlivem působení teploty dochází u amorfních polymerů ke změnám struktury. U těchto polymerů můžeme podle fyzikálních vlastností rozlišovat tři oblasti. [1, 28]

- **Sklovitá oblast** – pod teplotou skelného přechodu (T_g), sklovitý stav způsobuje tuhost a křehkost polymeru

- **Kaučukovitá oblast** – v této oblasti lze polymer vratně deformovat
- **Oblast tečení** – nad teplotou tání (T_f) má polymer vlastnosti podobné viskózní kapalině, platí zde nevratná deformace



Obrázek 11 – *Uspořádání makromolekul amorfního polymeru a jeho změn za působení ohřevu nebo chlazení [2]*

3.2.1 Sklovitá oblast

Jedna z nejdůležitějších termofyzikálních vlastností amorfních polymerů. Skelný přechod je ovlivněn řadou faktorů (historie stárnutí, rychlost zahřívání, molekulová hmotnost a morfologií). V této oblasti má amorfni polymer vlastnosti podobné sklu (tvrdý, křehký, průhledný). [9]

Charakteristická teplota pro skelný přechod je označována jako T_g , kdy vyznačuje hranici přechodu mezi kaučukovitou a sklovitou oblastí. Rozdíl mezi skelným přechodem a táním je skutečný fázový přechod prvního řádu. Zatímco sklovitost je pouze pseudopřechod druhého řádu. [4, 9]

Reálný význam skelného přechodu není znám. Díky tomu bylo vytvořeno několik teorií, které se rozdělují na kinetické a rovnovážné. [30]

- **Kinetická teorie** – dynamický sklovitý proces, molekuly polymeru jsou „zamrzlé“ na místě, mohou mírně vibrovat, ale nemají žádný výrazný pohyb, při kterém by se molekuly kývaly. Propletená klubka jsou velmi blízko sebe. [29, 30]

- **Rovnovážná teorie** – První teorie byla vytvořena Gibbsem a DiMarziem (1955-1958). Odhadli změny konformační entropie se zvyšující se teplotou a publikovali, že konformační entropie se stává nulovou, pokud je dosaženo termodynamického přechodu druhého řádu. Pod touto teplotou jsou všechny konformace v podstatě „zamrzlé“. [29, 30]

Pokud je v této oblasti amorfní polymer namáhán, dochází pouze k elastické vratné deformaci. Mění se pouze délka mezi atomy a deformace primárních vazeb. [9]

3.2.2 Kaučukovitá oblast

Nachází se v přechodové oblasti mezi teplotou T_g a teplotou T_f . Při zahřátí nad teplotou T_g se polymer začne vyznačovat kaučukovitým chováním. Vlastnosti amorfního polymeru se mění skokem. Toto je způsobeno zeslabováním mezimolekulových sil a zvýšenou pohyblivostí segmentů (částic) makromolekul, které kmitají nebo rotují v určitých částí řetězců. [2, 29, 31]

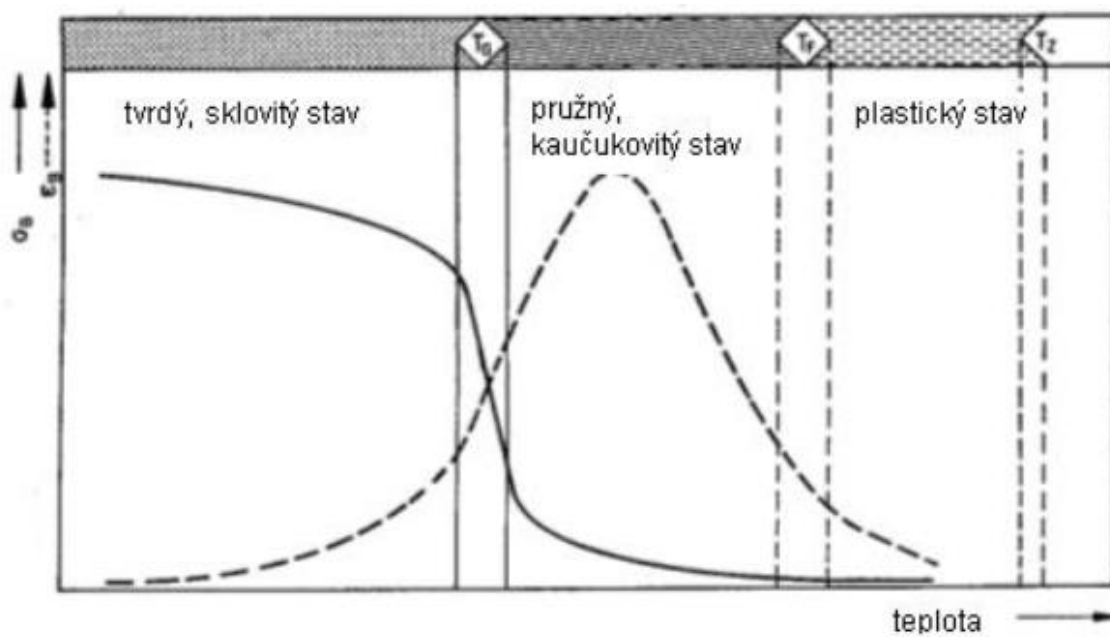
Kaučukovitá oblast má podobné vlastnosti jako guma, díky čemuž dostala tento název. Při působení vnějších silových účinků probíhá vratná viskoelastická deformace. Propletená klubka jsou výrazněji volnější, při deformaci se mění na protaženější. Makromolekuly se začnou vracet do energeticky výhodnější polohy po uvolnění. [2, 31]

Ovlivnění teploty zesklonění T_g , lze ovlivnit přidáním aditiv např. změkčovadly, čímž dojde ke snížení sil mezi makromolekulami. Další způsob, jak ovlivnit teplotu T_g je proces kopolymerace monomerů, kterým se zvyšuje pohyb makromolekul. [2, 31]

3.2.3 Oblast tečení

V této oblasti se amorfní polymery chovají jako vysoce viskózní kapalina (polymer teče). Klubka polymerů po sobě navzájem klouzají a jsou více rozpletená. Vykonnávají vratnou i nevratnou deformaci s narůstajícím časem, vyvolané dlouhodobým působením konstantního namáhání. S rostoucí teplotou viskózní tok narůstá až do určitého bodu, kdy nastane porušení chemických vazeb. [2, 33, 34]

Oblast zpracovatelnosti se nachází nad teplotou T_f , nad touto hodnotou pak lze amorfní polymer v plastickém stavu tvářet různými technologiemi (vstřikování, vytlačování apod.). [32, 35]



Obrázek 12 – Průběh deformačních vlastností amorfních polymerů [35]

4 POLYOLEFINY

Jedná se o nejpočetnější skupinu vyráběných syntetických polymerů, a to především kvůli polyethylenu a polypropylenu, které mají výrazně vyšší procento zpracování, díky relativně levným surovinám. [9]

Polyolefiny jsou kombinací hopolymerů a polymerací uhlovodíků (uhlík s vodou) neboli olefinů (tzv. alkenů), které obsahují v molekulách jednu dvojnou vazbu. [36]

4.1.1 Polybuten-1

Polybuten-1 se řadí mezi termoplasty a patří do skupiny polyolefinů. Jeho dlouhodobá teplotní odolnost je až 95 °C. Charakterizuje ho především jeho významná vlastnost, kdy kombinuje vlastnosti klasických běžně užívaných polyolefinů s vlastnostmi některých specifických technických polymerů. [5, 37]

5 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1 (I-PB-1)

5.1 Historie i-PB-1

Isotaktický polybuten-1 byl poprvé syntetizován roku 1954, kde se vyráběl polymerací butenu-1 za přítomnosti stereo specifických katalyzátorů. Vzniká tak vysoce isotaktický, lineární a semikrystalický polymer. Jde o termoplastický polyolefin, který má podobné vlastnosti jako polypropylen a polyethylen. Nicméně i přes dobré mechanické a chemické vlastnosti trvalo zhruba dalších 10 let, než se i-PB-1 začal průmyslově produkovat. [9, 38, 40]

Jako první průmyslovou výrobu i-PB-1 zahájila německá firma Chemische Werke HÜLS v roce 1964 pod obchodním názvem Vestolen BT. [40]

Další firma, která započala vlastní průmyslovou výrobu i-PB-1, byla společnost Mobil Oil ve Spojených státech. V 70. letech byla tato firma zakoupena společností Witco Chemical Corporation. [39, 40]

Roku 1973 byla společnost Chemische Werke HÜLS nucena stáhnout Vestolen BT z průmyslové produkce, kvůli výrobním problémům. [40]

Společnost Shell Chemicals přebírá v roce 1977 firmu Witco Chemical Corporation a investuje nemalou částku do rozšíření závodu. Díky této investici se podařilo zlepšit výslednou kvalitu finálního produktu. Roční produkce i-PB-1 tak vzrostla cca na 27 kilotun. [9, 38]

Aktuálně je i-PB-1 nejvíce produkováno v závodech Basell v Nizozemí a Německu. Od roku 2000 tak vyráběly zhruba 45 kilotun (kt) za rok. V roce 2008 došlo k rozšíření závodů a roční produkce vzrostla nad 60 kt. [40]

Tabulka 2 – Historie Produkce i-PB-1 [38, 39, 40]

| | |
|-------------|---|
| 1954 | Polybuten-1 (PB-1) poprvé syntetizoval profesor G. Natta v Itálii rok po polypropylenu. |
| 1964 | První průmyslová výroba v Chemische Werke HÜLS v Německu, uveden na trh pod názvem Vestolen BT |
| 1968 | Společnost Mobil Oil vyvinula vlastní proces PB-1 a postavila malý průmyslový závod v Taft, Louisiana, USA. |
| 2000 | Montell Polyolefins se spojuje s Targor GmbH a Elenac GmbH a vzniká LyondellBasell Polyolefins. |
| 21. století | Výroba iPB-1 probíhá po celém světě, kdy je hlavní výrobce LyondellBasell Polyolefins |

5.2 Vlastnosti i-PB-1

Isotaktický PB-1 kombinuje vlastnosti typické pro běžné polyolefiny s vlastnostmi určitých technických polymerů. Rozdíl mezi i-PB-1 a polyethylenem (PE) nebo polypropylenem (PP) je v podstatě pouze v počtu uhlíkových atomů v monomeru. [37]

Další významný rozdíl můžeme pozorovat při relativně jednoduchém získání jeho fáze v čisté podobě. [9]

Má velkou relativní molekulovou hmotnost $M_w = 770\,000$ až $3\,000\,000$ (skoro desetinásobek vysoko hustotního polyethylenu [HDPE]). Relativní molekulová hmotnost neovlivňuje zpracovatelnost i-PB-1, díky čemuž lze polymer snadno zpracovávat konvekčními technologiemi. Co však relativní molekulová hmotnost v kombinaci s krystalinitou ovlivní, je mimořádně vysoká odolnost poly-1-butenu proti korozi za napětí a tečení (creep). [9, 37, 41]

Dobře odolává proti různým druhům chemikálií, jako jsou kyseliny, oleje, zásady, detergenty, alkoholy, ketony nebo alifatické uhlovodíky. Horší odolnost má při styku s aromatickými nebo chlorovými uhlovodíky a oxidačními kyselinami. [9, 25]

Vyznačuje se vysokou flexibilitou i za nižších teplot, což mu umožňuje širší možnost využití v praxi. Má dlouhou životnost i při teplotách do 95°C . [9]

Filmy z i-PB-1 se vyznačují vysokou odolností proti přetržení. V porovnání s PP má větší houževnatost. Pod teplotou 0°C je méně houževnatý než PE. [9]

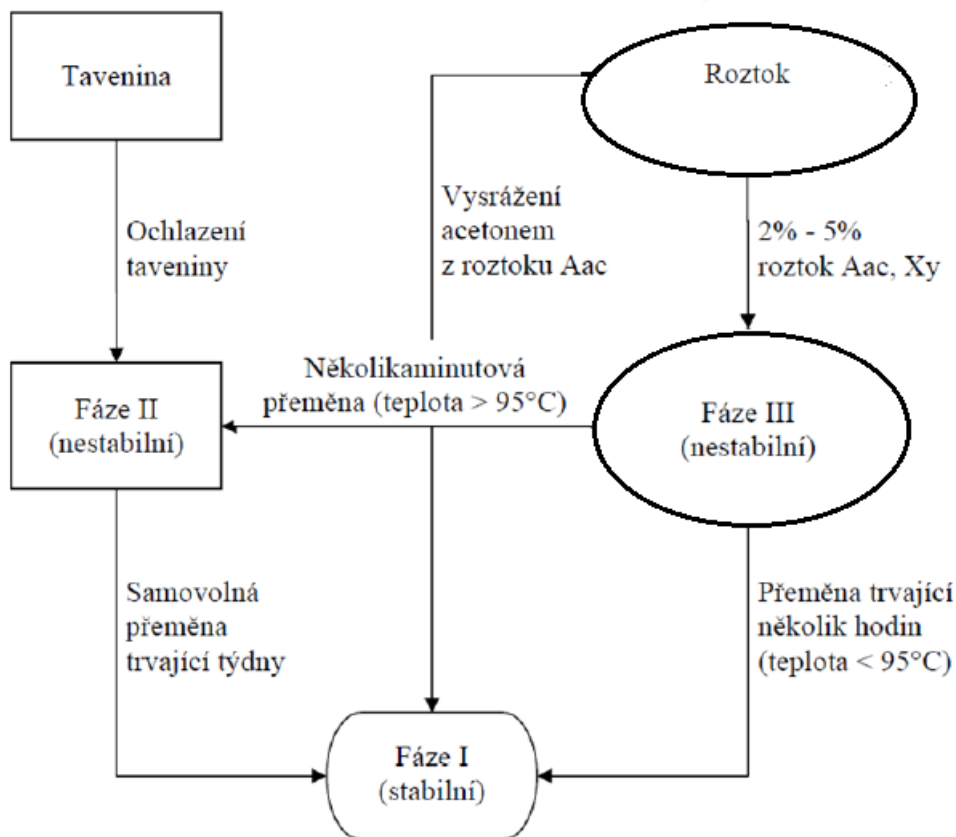
Lépe snáší plnění, aniž by došlo ke křehnutí. S PP se i-PB-1 snáší ve všech poměrech. S PE pouze omezeně. [9]

Na rozdíl od ostatních polyolefinů, vykazuje samovolnou fázovou transformaci z nestabilní fáze II na stabilní fázi I, která mění fyzikální vlastnosti. i-PB-1 se může objevit celkem v pěti různých krystalických modifikacích s odlišnými spirálovými konfiguracemi. [42]

Tabulka 3 – Vybrané vlastnosti i-PB-1 [25, 43]

| | |
|----------------------------|--|
| Dlouhodobá životnost | až do 95°C |
| Modul pružnosti E | 290 - 295 Mpa |
| Krystalinita | 48-55% |
| Skelný přechod Tg | -17°C až -25°C |
| Tepelná vodivost λ | $0,22\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ |

5.3 Polymorfismus i-PB-1



Obrázek 13 – Schématické zobrazení vztahů mezi fázemi i-PB-1[4242]

Isotaktický polybuten -1 krystaluje ve více krystalických strukturách. Tato schopnost se nazývá polymorfie. Průmyslové uplatnění i-PB-1 je ovlivněno relativně pomalým přechodem krystalické fáze II, do fyzikálně stabilní a mechanicky lepší krystalické fáze I. Metastabilní tetragonální (čtverečná) fáze II, která se vytváří během krystalizace ochlazování taveniny a následně se samovolně v průběhu několika dnů až týdne přemění do rombické (kosočtverečné) fáze I. [42, 44]

Tato fáze se získává nejnárodněji. Vzniká samovolně bez přidaných činidel nebo jiných zásahů, které by ovlivňovaly fázové přechody. Transformaci fáze II – I můžeme jednoduše urychlit vlivem mechanických účinků (tlak, tah, ohyb apod.) nebo vhodně zvolenými přísadami např. rozpouštědly, které rozpustí PB-1 za zvýšené teploty. [42, 44]

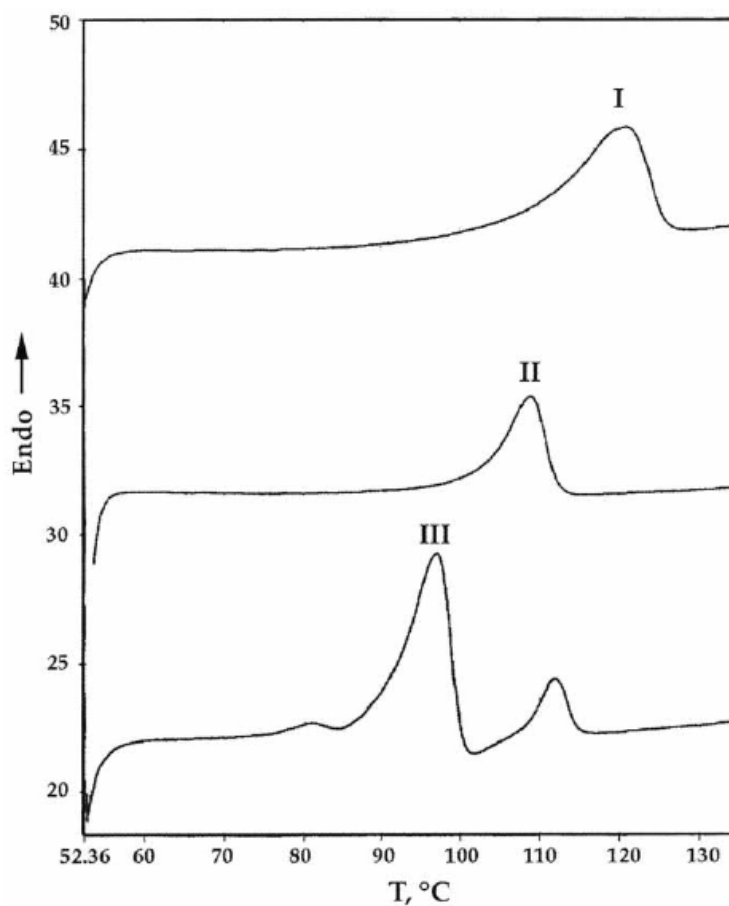
Fáze III je nejméně stabilní. Relativně stabilní je pouze v případě, že se nachází pod teplotou 95 °C, kde dochází k transformaci na fázi I. Rychlost transformace klesá s teplotou. Pro vytvoření orthorombické (kosočtverečné) krystalické fáze III, se provádí jediným zatím známým způsobem, a to z roztoku za přítomnosti různých typů rozpouštědel a krystalizací

při teplotách nad 95 °C. Nejlépe odpařením 2 % - 5 % koncentrovaného roztoku isoamylacetátu AAc nebo xylenu při pokojové teplotě. [23, 37, 45]

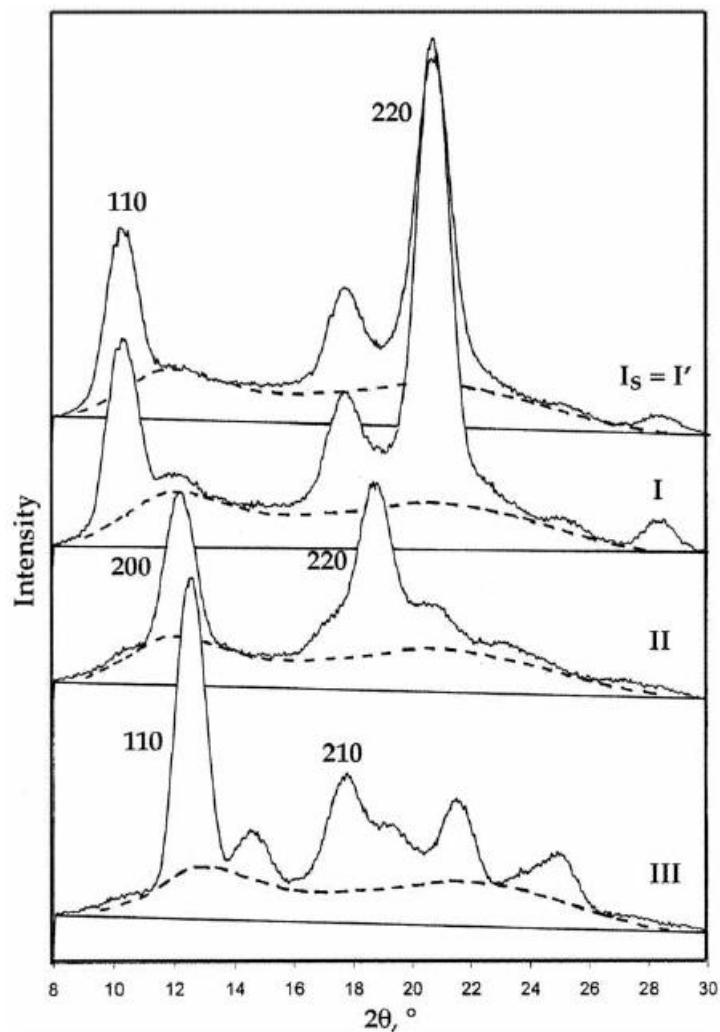
Výsledná struktura je ovlivněna způsobem, kterým polymer krystalizoval v roztoku a jaké bylo použité rozpouštědlo. [37]

Fázi III lze také rekrystalizovat na fázi II při teplotách vyšších než 95 °C v řádu několika minut. [37]

Detaily přechodu fáze II na fázi I nejsou stále plně objasněny. Co s jistotou víme je fakt, že proces probíhá přes sekundární nukleaci na krystalech fáze II. Rekrystalizací fáze II na fázi I se docílí zlepšení řady vlastností jako je hustota, tvrdost, pevnost, tuhost a teplota tání. Celková morfologie se během transformace nemění nebo se pouze krystalický podíl nepatrně zvýší. [37, 42, 45]



Obrázek 14 – DCS vyhodnocení hlavních krystalických fází i-PB-I [37]



Obrázek 15 – RTG difrakční vzory fází *i*-PB-1 s konstrukcí amorfnní fáze [42]

Tabulka 4 – Krystalické struktury *i*-PB-1 [21, 46]

| Krystalická fáze | Typ mřížky | Šroubovice | Hustota [g/m ³] | Teplota tání [°C] |
|--------------------|----------------------------|------------|-----------------------------|-------------------|
| I' (metastabilní) | šesterečná/hexagonální | 3/1 | - | 95-100 |
| I (stabilní) | zdvojená šesterečná | 3/1 | 0,915-0,95 | 121-130 |
| II (metastabilní) | čtverečná/tetragonální | 11/3 | 0,9 | 100-120 |
| III (metastabilní) | kosočtverečná/orthogonální | 4/1 | 0,987 | 96-100 |

5.4 Fázové přeměny i-PB-1

Již bylo zmíněno, že průmyslové využití i-PB-1 je výrazně ovlivněno jeho pomalým přechodem z krystalické fáze II do stabilnější a mechanicky lepší krystalické fáze I. Tuto přeměnu můžeme rozdělit do několika typů fázových přeměn. [37, 40, 42, 52]

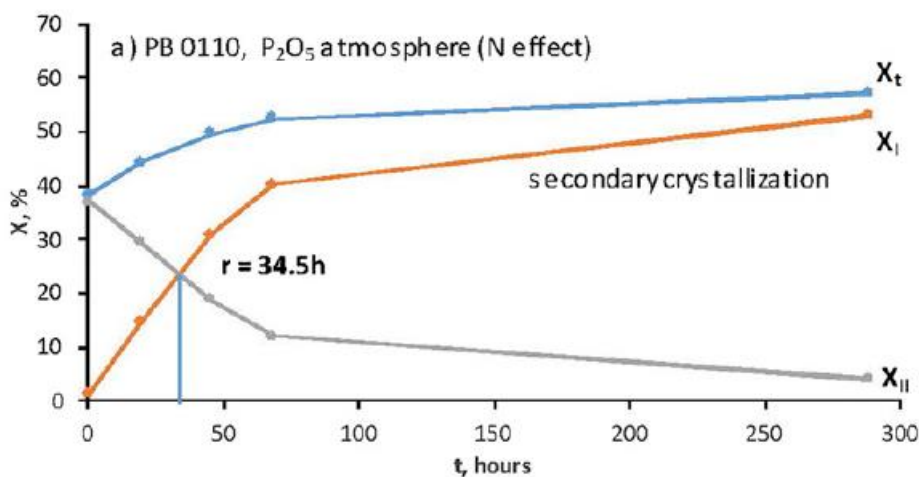
5.4.1 Druhy fázových transformací II – I i-PB-1

Transformace fáze II na fázi I je odstartována pohybem postranních řetězců polymerů. Transformace je rozdělena do dvou kroků. V prvním kroku dochází k pomalé nukleaci a rychlému růstu krystalů. V druhém kroku dochází k extrémně pomalé sekundární nukleaci a růstu. [37, 42, 48, 53]

Podle studie a výzkumu Takahashiho Yamashity bylo zjištěno, že při teplotě 75 °C je rychlost růstu fáze I přibližně jedna setina, oproti krystalům fáze II. Můžeme tedy vyvodit závěr, kdy měly veškeré krystaly původně fázi II. [49, 50, 51]

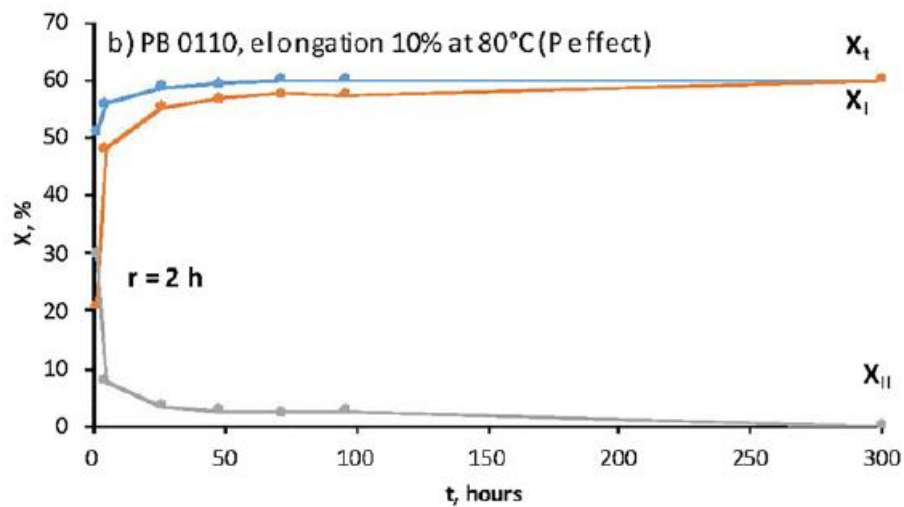
Rychlost fázových přeměn II na I je závislá na typu a formě transformačního zárodku:

- **Zárodek typu P** – (plus), kdy jde o rychlejší přeměnu fáze II na fázi I než standartní transformační fáze. [37]



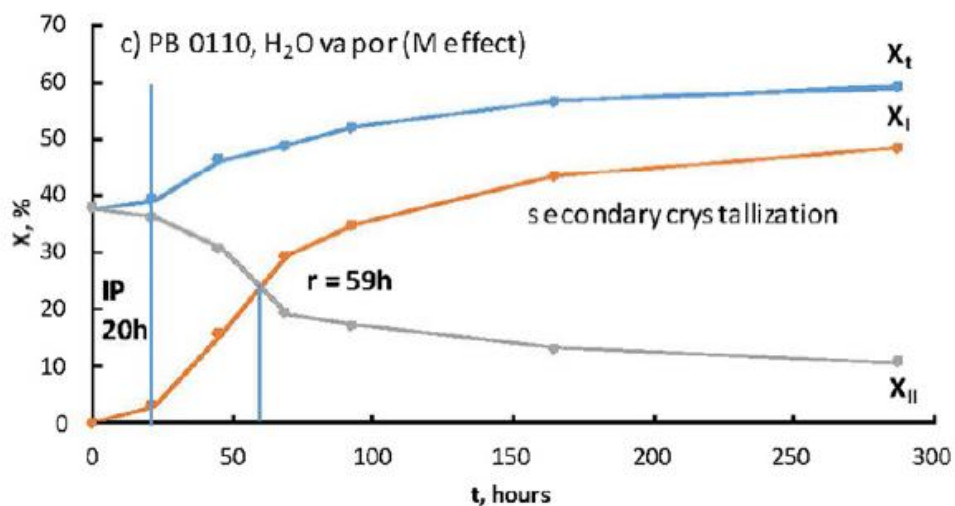
Obrázek 16 – Fázová přeměna typu P (plus) [3737]

- **Zárodek typu N** – (neutral) běžná transformační fáze. [37]



Obrázek 17 – Fázová přeměna typu N (neutral) [3737]

- Zárodek typu M** – (minus) fázová přeměna II na I je výrazně zpomalená vlivem indukční periody. Indukční periodu zpomaluje počátek fázové transformace, neprobíhá zde téměř žádná nebo vůbec žádná přeměna. V podstatě jde o čas, který uplyne mezi startem a náhlým vzrůstem krystalinity. [37]



Obrázek 18 – Fázová přeměna typu M (minus) [37]

6 ZPŮSOBY URYCHLENÍ FÁZOVÉ TRANSFORMACE II→I I-PB-1

Doposud bylo vyzkoušené velké množství pokusů o zrychlení fázové transformace II→I i-PB-1. Z ekonomického hlediska nejsou všechny metody možné efektivně využít a realizovat. [54]

Jako nejeftivnější a nejpoužívanější způsob urychlení fázové transformace II→I je využití nukleačních činidel. [54]

Další zásadní vliv na transformaci mají fyzikální parametry (teplota, tlak, objem apod.)

Využívá se také mísitelnost, kdy se směs polymeru připravuje pro kombinaci dvou nebo více rozdílných polymerů. Cílem je dosáhnout požadovaných vlastností u směsi, podobně jako je tomu u procesu kopolymerace polymerů. [54]

Použitím gama nebo elektronového záření lze ozařovat i-PB-1, avšak nemusí vždy docházet ke stejným výsledkům. Pomocí elektronového záření v prostředí vzduchu, dochází ve vzorku k vytváření volných radikálů. Volné radikály mají negativní vliv na materiál, kdy dochází k odbourávání kyslíku z ozařovaného materiálu a tím se zabrání zesíťování struktury. Ozařování pomocí gama záření dochází k štěpení makromolekul a zesíťování i-PB-1. Bylo potvrzeno výzkumem, že gama záření dokáže urychlit fázovou transformaci II→I, ale ne v tak velké míře, jako například u polypropylenu. [55]

6.1 Vliv kopolymerace na fázovou přeměnu II→I

V provedeném výzkumu Kappa a kol. se dospělo k závěru, že proces fázové transformace II→I je urychlen kopolymerací například v kombinaci s ethylenem nebo propylenem, ale je bržděný, jestliže je komonomer 4-methylpenten-1. [4, 37]

Turner Jones zkoumala urychlené fázového přechodu kopolymerací i-PB-1 s náhodnými 1-alkanovými ko-jednotkami s méně než pěti uhlíkovými jednotkami. [37]

Z výzkumu Stolte a kol, bylo pozorováno, že ethylenové ko-jednotky v kopolymerech buten-1/ethyleny jsou většinou vyloučeny z krystalické fáze II. Během fázové přeměny II→I se ethylenové ko-jednotky přesunují do amorfní fáze. Toto tvrzení bylo podpořeno výzkumem Liv a kol, kdy objevily, že ethylenové kopolymery potlačují krystalizaci a plastifikují (měknou), to má za následek urychlení fázového přechodu II→I. [37]

Další výrazné urychlení fázového přechodu bylo zaznamenáno u vzorků s obsahem ethyleny 4,3 % a více. Za příčinu tohoto zrychlení byla vyvozena heterogenita segmentové mobility,

kteřá usnadňuje růst krystalům a krystalovým defektům, hromadících se na povrchu přehnutí, které způsobují vnitřní napětí pro urychlení tvorby nukleí. [37]

6.1.1 Směsi i-PB-1 + PE připravené z taveniny

V případě směsi i-PB-1 s PE bylo dokázáno, že jsou tyto polymery nemísitelné. Podle výzkumu Kishore a Vasanthakumari pro směs vysokohustnotního polyethylenu (HDPE) s i-PB-1 (<30 % HDPE), byla pozorována nezvyklá krystalická forma I' PB společně s běžnou formou II. [37]

Výzkum Wanga a spol. se zabýval přípravou krystalické fáze I' kopolymeru butenu-1/ethylenu působením a manipulací s teplotou nad rovnovážnou teplotou tání. Výsledek ukázal, že při nízkých teplotách tání zůstala zachována heterogenita, která podporovala masivní nukleaci krystalické formy I'. Při vyšších teplotách tání, které byly dostatečně vysoké, aby se eliminovaly veškeré heterogenity, výše uvedeného charakteru, pro možnost materiálu vykristalizovat do čisté fáze II. [37]

V experimentech bylo připraveno vícero směsí i-PB-1 s různými polymery, ale jejich fázové přeměny nebyly popsány. [37]

Výzkum provedený Boorem, Mitchellem, Shieha a spol., zjistil, že krystalická fáze II i-PB-1 se za pokojové teploty a působením PP snadno mění na krystalickou formu I. I přes nemísitelnost některých polymerů, můžou stále ovlivnit přechod fázové struktury i-PB-1, protože může fungovat jako nukleační činidlo, nebo jako orientované krystalizační činidlo

Boor a Mitchell také zkoumali zvýšení rychlosti fázové přeměny přidáním 2 % a 5 % iPP, nebo 3 % HDPE a potvrdili, že se rychlost přeměny urychluje. [37]

Tyto výsledky se shodovaly s provedeným výzkumem Kaszonyiové a spol., kdy přidáním 5 hmotnostních % HDPE, zrychlilo fázovou transformaci u vzorku PB 0110 na 43 hodin. Dále bylo ve výzkumu potvrzeno, že rozvětvený nízkohustotní polyethylen (LDPE) a ataktický polystyren (aPS) mírně urychlují fázové transformace na 49 hodin, resp. 36 hodin. U aPS došlo ke změně transformovaného zárodku z typu M na typ N, a celkový poměr amorfní fáze stoupl na 68 %. [37]

V další části výzkumu se porovnával vliv taveniny i-PB-1 s nadmolekulárními sloučeninami obsahující methylové skupiny-CH₂ na fázové transformace II na fázi I. Přidáním 5 % parafínu do PB 0110 došlo k výraznému zkrácení přeměny fáze II → I z 60 hodin na 12

hodin a změnil se typ transformovaného zárodku z M na typ P. Stejného výsledku bylo dosaženo v kombinaci se vzorkem PB 0300. [37]

6.1.2 Směsi i-PB-1 + PP připravené z taveniny

Vliv složení krystalizačního chování, krystalické transformace a morfologie krystalických směsí PP + i-PB-1 je komplikovaný. Nebyla jednoznačně prokázána mísitelnost těchto dvou polymerů. Mnoho výzkumů a experimentů se zabývalo mísitelností PP + i-PB-1, nicméně se jejich výsledky a závěry lišily. [37]

V procesu chladnutí nebo izotermické krystalizace, klesá rychlost krystalizace PP, jestli že se ve směsi zvětšuje obsah i-PB-1. Rychlost krystalizace i velikost sférolitů i-PB-1 se ve směsích obsahující velké množství i-PB-1 zvyšuje, zatímco teplota i-PB-1 je ovlivněna v celém rozsahu složení. [56, 57]

Směs PP a i-PB-1 jsou částečně mísitelné v roztoku, díky čemuž se výrazně zlepšují jejich mechanické vlastnosti. Metoda srážení z roztoku směsi i-PB-1 vykazují pouze krystalickou fázi I'. [56]

U i-PB-1 směsí, které jsou ochlazovány nebo dynamicky zahřívány může docházet k přechodu z krystalové transformační fáze I' na fázi II. Zvyšujícím se obsahem PP, se tato transformace zpomaluje. Při stárnutí krystalické formy II i-PB-1 za pokojové teploty, se může přeměnit na krystalickou formu I, tato přeměna může být urychlena přidávkem PP v případě, že je směs bohatá na obsah i-PB-1. [37, 56, 57]

Siegmann se zabýval studiem interakcí těchto dvou polymerů. Prováděl experimenty a výzkumy krystalizace z roztavených směsí, vzájemném působení v amorfních fázích a jejich mechanických vlastnostech v tahu. Za pomoci skenovací diferenciální kalorimetrie (DSC) byla zkoumána krystalizace PP a i-PB-1. Výsledky ukázaly dva oddělené procesy krystalizace PP a i-PB-1, kdy se obě složky ve směsi ovlivňovaly navzájem. [37, 56, 57]

Krystalizační teplota i-PB-1 se zvyšuje působením krystalické fáze PP, která funguje jako nukleační činidlo. Zatímco amorfní fáze PP působí jako vysoko viskózní polymerní ředidlo a má za následek snížení krystalizační teploty i-PB-1. Siegmann vyhodnotil závěr, kdy i-PB-1 funguje jako mísitelné ředidlo, vyloučené ze sférolitů PP během krystalizace. Výsledkem pozorování vzájemného působení obou polymerů v amorfní fázi pomocí dynamické mechanické analýzy byl dokázán pouze jeden skelný přechod, díky čemuž můžeme předpokládat, že směsi jsou kompatibilní. [37, 56, 57]

Odlišné výsledky výzkumu Hsu a Geila, popisují jistou míru komptability mezi i-PB-1 a PP v tavenině. Nicméně za běžných podmínek procesu míchání taveniny byla mísitelnost těžko zjištělná. [37]

Výsledky Lee a Chen uvádí, že oproti dřívějším případům i-PB-1, jehož teplota T_g je nižší než u PP, nečekaně vyvine ve směsích výrazně vyšší krystalinitu než v čistém stavu za běžných podmínek. Toto bylo pozorováno jak cyklickém tepelném snímání, ale i při izotermické krystalizaci o teplotě vyšších než 90 °C. [37, 56, 57]

7 RENTGENOVÁ ANALÝZA

Patří mezi nejvýznamnější a nejdokonalejší metody, které popisují krystalické struktury. Metoda využívá rozměry krystalové mřížky, které jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenového záření. Na mřížce pak může docházet k difrakci (ohybu). U rentgenového záření se dostáváme k rozměrům až 10^{-6} m. Tuto metodu, tedy můžeme využít k určení polohy atomů v buňce. [58, 60, 61]

7.1 Historie

Rentgenové paprsky X byly objeveny v roce 1895 W. C. Roentgenem. Rentgenová difrakce byla objevena v roce 1912, kdy v důsledku ozáření modré skalice, bylo pozorováno rozptýlení energie, šířící se pouze v některých směrech. [59, 60]

V období mezi lety 1912 a 1922 byla poprvé využito monochromatického RTG svazku pro určení krystalové struktury prvků u jednoduchých anorganických sloučenin a prvních organických látek. [61, 62]

Toto pozorování bylo provedeno W. L. Braggem společně s jeho otcem W. H. Braggem. Později společně dokázali z difrakčních obrazců určit souměrnost krystalu, vzájemnou polohu částic a jejich uspořádání v krystalických mřížkách. Podle jejich výzkumu určili, že chování krystalu odpovídá, jako by byla složen z velkého množství krystalických rovin seřazeny za sebou. [58, 63]

7.2 Rentgenové záření

Rentgenové záření vzniká pomocí obráceného fotoelektrického jevu, kde dochází k přeměně kinetické energie pohybujícího se elektronu na energii fotonu. Jde o krátkovlnné, vysoce energetické svazky elektromagnetického záření. [61, 62, 63]

Charakteristické parametry pro RTG záření je vlnová délka λ a frekvence ν . Záření je popsáno jako energetický proud fotonů s energií E , působící v na malé plochy v jednom bodě. Rentgenové záření můžeme rozdělit podle vlnové délky na:

- **Měkké** – (10^{-12} m až 10^{-10} m), interakce s materiálem – Ionizace
- **Tvrdé** – (10^{-10} m až 10^{-12} m), interakce s materiálem – Ionizace

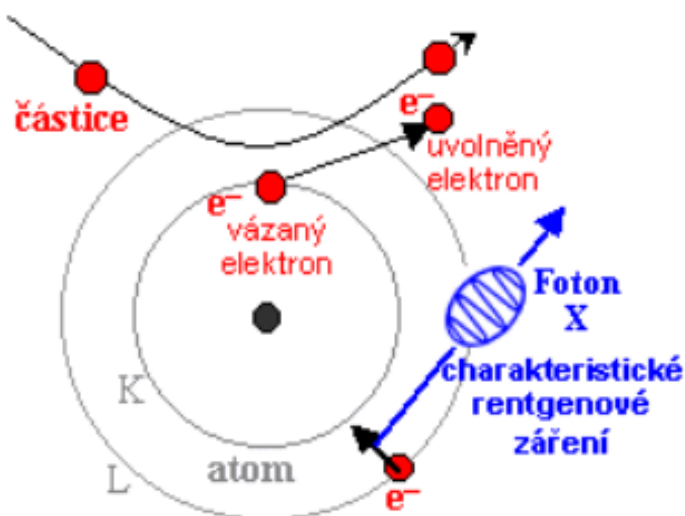
Rentgenové záření se také může dále rozdělovat podle vzniku na brzdící a charakteristické:

- **Brzdné** – Vyzářování elektromagnetických vln je zapříčiněno změnou rychlosti. Rychle letící atomy jsou zbržděny dopadem na plochu měřeného materiálu. Kinetická energie se přemění na energii fotonů elektromagnetického záření ve spojitosti s měnící se frekvencí. [62, 64]



Obrázek 19 – Průběh rentgenového záření (Brzdné) [64]

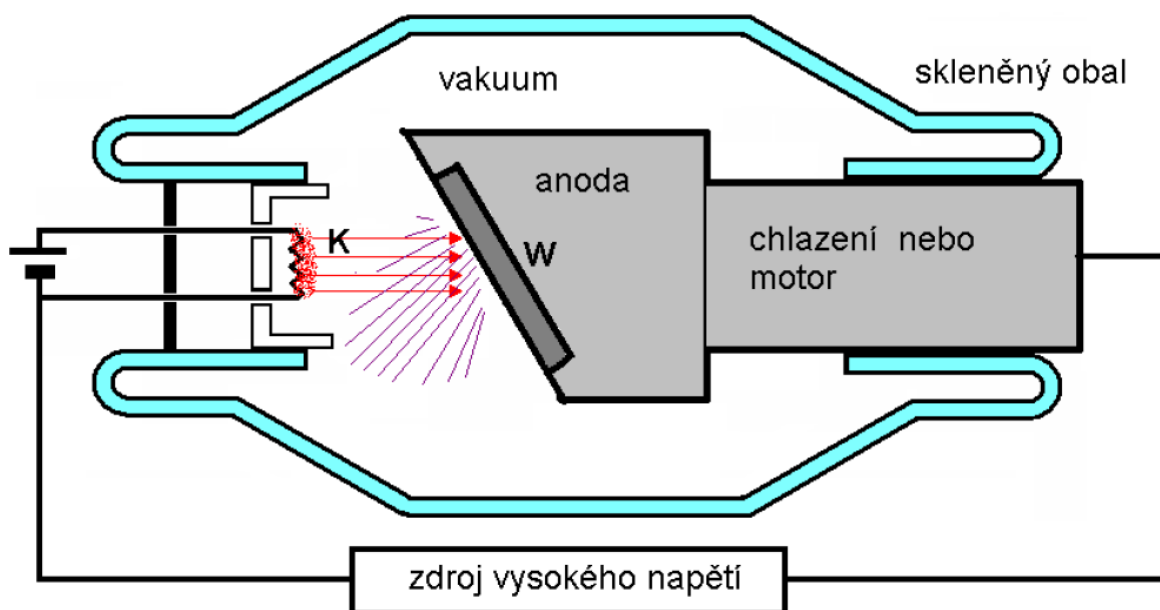
- **Charakteristické** – Elektron dopadající na anodu má natolik velkou energii, že může vyřadit některý vnitřní elektron. Dochází k uvolnění místa, které je okamžitě obsazeno dalším elektronem z vnějších hladin za vyřazený fotonu RTG záření s energií rovnou energetickému rozdílu mezi elektronovými hladinami. Jako výsledky vznikají čárková spektra, které jsou charakteristické pro ozařovaný materiál. [62, 65]



Obrázek 20 – Průběh rentgenového záření (Charakteristické) [64]

7.3 Rentgenka

Konstrukčně jde o skleněnou trubici obsahující anodu a katodu, ve které je vytvořeno vakuum, dále je součástí rentgenky Weheltův válec. Hlavní funkce rentgenky je generování ionizujícího záření. Katoda je žhavana wolframovým vláknem, ze kterého protékají elektrony. Weheltův válec je s katodou propojen a zároveň ji obklopuje, usměrňuje elektrony, které vytékají z katody do jednoho bodu na anodě. [58, 62, 64]



Obrázek 21 – Složení nízko výkonné rentgenky [66]

Při dopadu na wolframovou anodu, musí být elektrony urychlovány pomocí vysokého napětí. Při střetu se přeměňuje jejich kinetická energie na tepelnou a pouze malá část se mění na fotonovou energii RTG záření, vystupující z anody. Z důvodu velké přeměny na tepelnou energii je nutné, aby byla anoda intenzivně chlazená. K nejčastěji využívanému typu chlazení patří voda ve vnitřním okruhu. Dále je možné anodu chladit vzduchem nebo rotací. [58, 62, 64]

7.4 Interakce RTG záření s tělesem

Interakci může vyvolat několik procesů. Zhruba je lze rozdělit do tří základních skupin.

- Proces změny hybnosti fotonů RTG záření doprovázeným snížením jejich energie. Jde o tzv. Comptonův jev, který je způsoben rozptylem fotonů na volných elektronech. [60]

- Atomy pohlcují fotony, kdy dochází k předání energie fotonu na elektron ve slupce atomového obalu. V materiálu je pozorována tzv. fotovodivost, která je způsobena uvolněním elektronů, což má za následek zvětšení počtu volných elektronů v látce. Volní místo je okamžitě zabráno elektronem z vyššího orbitalu, a jeho energie se uvolňuje ve formě fotonu RTG záření tzv. (Fluorescence). [60, 62]
- Pružný rozptyl, nastává v případě, že energie a vlnová délka je shodná u rozptýlených i dopadajících fotonů. Ve vnějších vrstvách atomů dochází k rozkmitání elektronů, zapříčiněné dopadem fotonů. Atomy se pak stávají zdrojem elektromagnetického záření o stejné vlnové délce, jako má dopadající záření. Tento proces se nazývá Thomsonův rozptyl na volném elektronu, je to podstatný děj pro difrakci. Jedná se o destruktivní proces. Pokud je dopad vhodného směru dochází k difrakci RTG svazku. [58, 60, 61]

7.5 RTG difrakce

Údaje z difrakční metody lze získat na základě rozptylu rentgenových paprsků. RTG záření dopadá na krystaly, a díky periodičnosti krystalické mřížky, je záření odraženo. Tento jev označujeme jako difrakci. [58, 61]

Pokud by svazek paprsků monochromatického rentgenového záření dopadl pouze na jediný krystal, nedošlo by k odrazu paprsku. Při větším množství krystalů, které jsou náhodile orientovány, se vždy najde určitý počet krystalů, jež jsou vzhledem k dopadajícím svazkům paprsků orientovány tak, že splňují Braggovu podmínku. Díky splnění této podmínky, dochází k odrazu paprsků. [58, 60, 63]

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Obrázek 22 – Braggova rovnice [67]

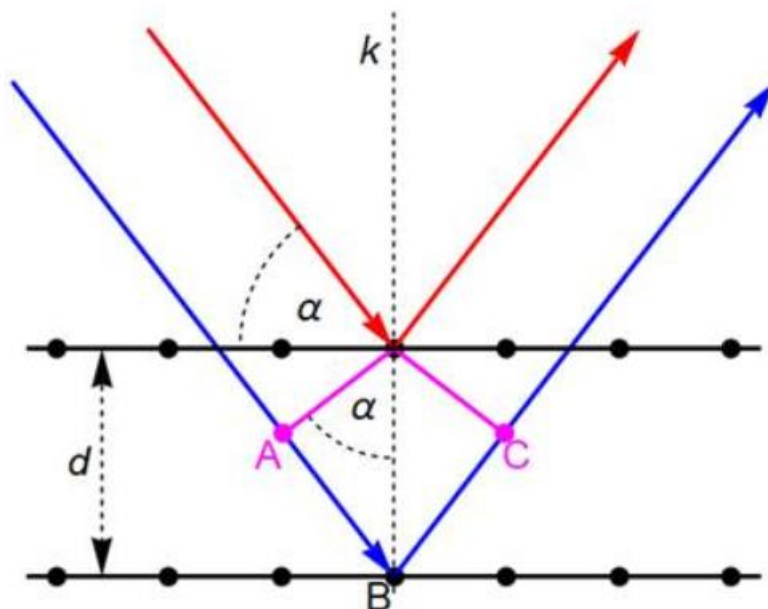
d – [nm] vzdálenost osnovy rovin

λ – [nm] vlnová délka monochromatického rentgenového paprsku

θ – [rad] difrakční úhel mezi paprsky a rovinami

n – [-] řád difrakce

Braggova rovnice popisuje podmínku jako konstruktivní interferenci vlny odražené od dvou různých rovin krystalové mřížky. Současně tento zkoumaný jev nepřímo potvrdil existenci částic na rozměrové škále atomů. [58, 61]



Obrázek 23 – Difrakce RTG záření na krystalické mřížce [58]

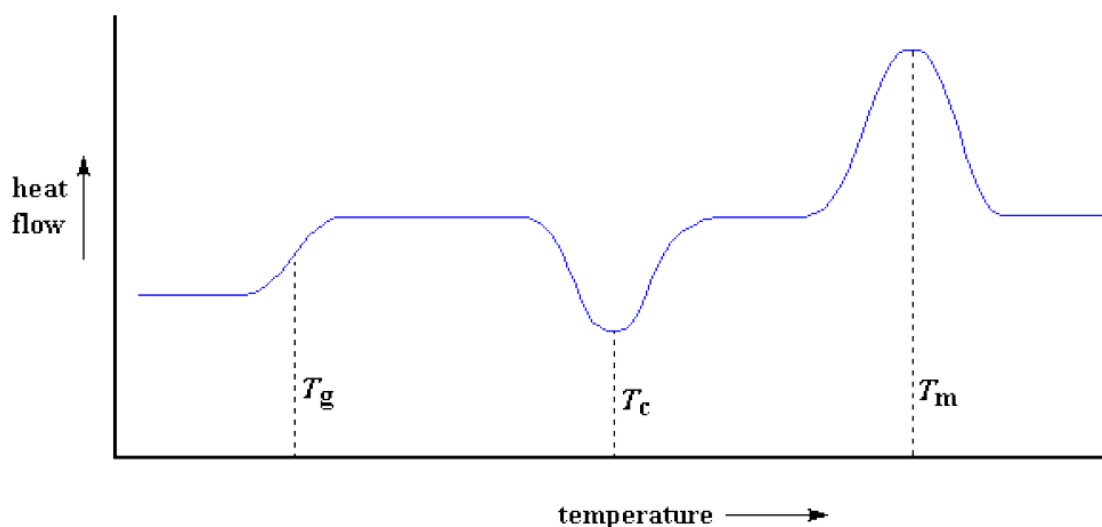
U opticky homogenního prostředí, prochází záření nerozptýleno a sekundární záření se vyruší. V opticky nehomogenním prostředí nedochází k vyrušení sekundárního záření. Rozptýlené záření (difrakce) se objevuje ve směru působícího paprsku. [58]

8 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)

Jde o druh termické analýzy, ve které dochází ke zkoumání a pozorování tepelných vlastností materiálů. Jde o široce využívanou metodu pro určení teploty tání a skelných přechodů. Nejvíce je uplatněna v aplikacích polymerů, emulzí, kinetických reakcí, či tepelné vodivosti materiálů. Běžný rozsah diferenciální skenovací kalorimetrie je $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. [68, 69, 70, 71]

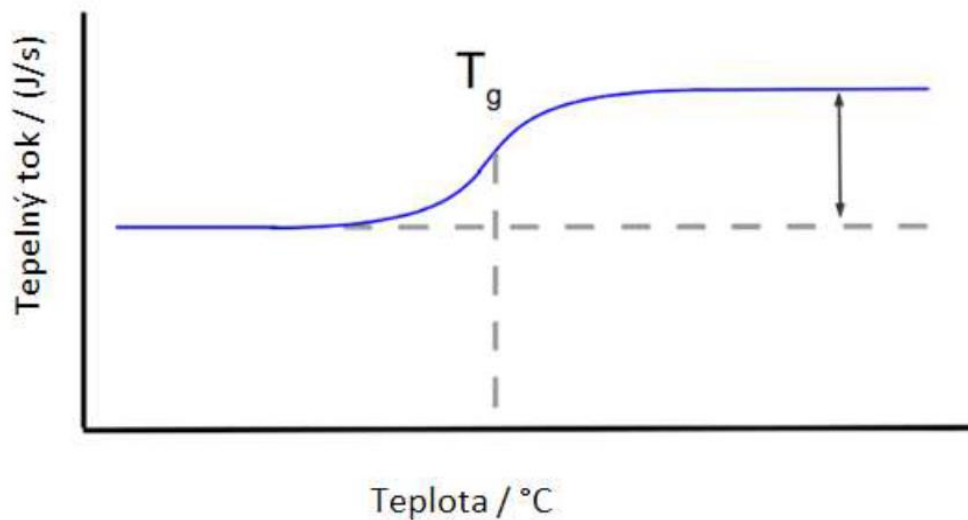
8.1 Princip DSC

Metoda spočívá v konstantním ohřevu (chlazení) dvou zkoumaných nádob. První nádoba je pouze referenční (prázdná) a druhá obsahuje měřený vzorek. Po celé délce procesu je nutné řídit hodnotu konstantního ohřevu obou vzorků. Výsledek měření je rozdíl v tepelných tocích jednotlivých nádob. [68, 70, 72]



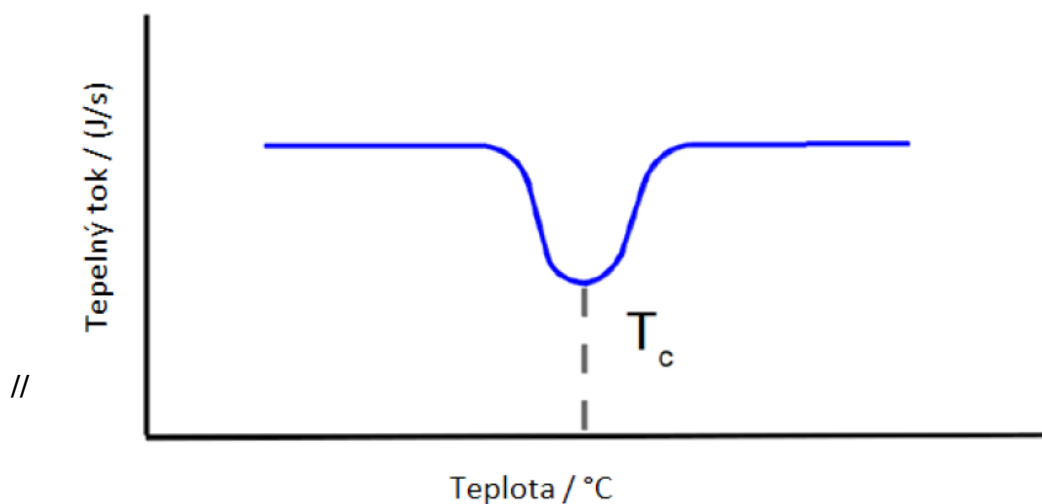
Obrázek 24 – Schéma grafu DSC (T_g , T_c , T_m) [72]

- **Měření skelného přechodu** – Skelný přechod výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálu, kdy pod teplotou T_g materiál křehne a tvrdne, zatímco nad teplotou T_g se materiál stává pružný. Skelný přechod neovlivňuje pouze mechanické vlastnosti, ale také tepelnou kapacitu, které je snímána při měření na DSC. [69, 72]



Obrázek 25 – Grafický průběh křivky DSC skelného přechodu [72]

- **Měření krystalizace** – Jde o exotermický proces, při kterém se snižuje hodnota dodávaného tepla do systému. To se projevuje záporným píkem na křivce. Teplota krystalizace T_c je vyhodnocena v lokálním minimu píku a hodnota tepla krystalizace se získá za pomoci ontegrace píku. [72]



Obrázek 26 – Grafický průběh DSC křivky při krystalizaci [72]

- **Měření teploty tání** – Jde o endotermický proces. I přes konstantní ohřev zůstává teplota materiálu konstantní. Dochází zde k absorpci tepla do vzorku a přeměně této energie na tání. Na DSC křivce se projeví stejným tvarem píku jako u krystalizace, pouze v opačném

směru. Teplota tání je popsána jako vrchol píku a energie potřebná k tání se získá integrací píku. [69, 72]

8.2 Varianty DSC

Používají se dvě varianty, které patří mezi kolorimetrické diferenční metody. [71]

- **DSC s kompenzací příkonu** – Podstata této varianty spočívá v zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a srovnávacím vzorkem. Měříme elektrický příkon, který je nutný k udržení konstantní teploty obou zkoumaných vzorků. [71, 72]
- **DSC s tepelným tokem (DTA)** – Na místo měření rozdílu příkonu, dochází k měření rozdílu teplot vzorku a srovnávacího vzorku, které jsou společně umístěny v jedné peci a jsou propojeny můstkem. Tepelný tok je vyhodnocován jako úměra rozdílu teplot. Tepelné hodnoty vzorků jsou měřeny za pomoci termočlánků, které jsou umístěny v přímém kontaktu se vzorkem. [71, 72]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

9 POUŽITÉ MATERIÁLY

9.1 Zkoumaný materiál PB 0110 M

Pro přípravu vzorků byl použit isotaktický polybuten-1 (i-PB-1) pod označením PB 0110 M od firmy Lyondell Basell Industries sídlící v Nizozemsku. [73]

Jedná se o semikrystalický polymer. Využívá se převážně tam, kde je požadována odolnost vůči zvýšené teplotě, vnějšímu prostředí, křepeu a mechanickému namáhání. [73]

Má velmi dobrou mísitelnost s polypropylenem (PP), díky molekulové struktuře, která je v obou polymerech velmi podobná. S PP se mísí převážně pro zlepšení mechanických vlastností za zvýšených teplot. Ve směsi s polyethylenem (PE) je mísitelnost výrazně nižší oproti zmíněnému PP. Přídavek PE zpomaluje rychlost krystalizace i-PB-1. [73]

Tabulka 5 – Vybrané vlastnosti PB 0110 M [73]

| Vlastnosti | Metoda | Hodnota | Jednotka |
|---------------------------------------|------------|---------|-------------------|
| Hustota | ISO 1183 | 0,914 | g/cm ³ |
| Index toku taveniny (190 °C/2,16 kg) | ISO 1133 | 0,4 | g/10min |
| Mez pevnosti v tahu | ISO 8989-2 | 35 | MPa |
| Napětí na mezi kluzu | ISO 8989-2 | 19,5 | MPa |
| Prodloužení při přetržení | ISO 8989-2 | 300 | % |
| Ohybový modul | ISO 178 | 450 | MPa |
| Teplota tání fáze I | DSC | 130 | °C |
| Teplota tání fáze II | DSC | 115 | °C |

9.2 Použité polymerní příměsi

9.2.1 Polyethylen (PE)

Polyethylen je rozšířený typ termoplastického materiálu, který je používán ve velkém spektru aplikací, a to především díky jeho poměrně jednoduchému zpracování a pořizovací ceně. [74] V závislosti na metodě přípravy PE může krystalizovat ve třech možných uspořádáních (orthorombická, monoklinická, hexagonální). [82]

Hustota PE závisí na jeho typu, pohybuje se v rozmezí $\rho = 0,910 - 0,967 \text{ g/cm}^3$. Teplota tání (T_m) je $106 - 103 \text{ }^\circ\text{C}$. Teplota skelného přechodu (T_c) má hodnotu $-80 - (-100) \text{ }^\circ\text{C}$. [5]

PE má mimořádnou chemickou odolnost, výborné dielektrické vlastnosti. Je nenasákavý, mrazuvzdorný. Dá se použít v extrémně nízkých teplotách. Je odolný vůči vzniku a šíření napětřových trhlin. [74, 75]

9.2.2 Nízkohustotní polyethylen (LDPE)

LDPE LD 653 836256 NR: 0140 120 CT 18 je produkováno od firmy ExxonMobil (USA). Jde o jeden z nejvíce produkováných termoplastů. Teplota T_m se pohybuje v rozmezí od $106 \text{ }^\circ\text{C}$ do $115 \text{ }^\circ\text{C}$. Hodnota hustoty je $\rho = 0,910 - 0,955 \text{ g/cm}^3$. [5]

LDPE je polotuhý průsvitný (krystalický) materiál, který je velmi houževnatý. Má relativně dobrou rázovou pevnost v chladných podmínkách. Má malou nasákavost, dobře odolává povětrnostním vlivům. Odolává většině alkoholů, kyselinám a zásadám. Avšak nemá příliš velkou odolnost vůči oxidačním činidlům a vybraným uhlovodíkům. Snadno se zpracuje všemi typy plastikářských metod. [5, 76]

9.2.3 Izotaktický Polypropylen (i-PP)

i-PP existuje v různých krystalických modifikacích (monoklinická α , trigonální β , orthorombická γ nebo v mezomorfni formě) [83], kdy se liší strukturním uspořádáním polymerních řetězců. Jeho teplota tání T_m se pohybuje v rozmezí 160 až $170 \text{ }^\circ\text{C}$. Hustota i-PP je $\rho = 0,895 - 0,920 \text{ g/cm}^3$. [5,]

Má dobrou houževnatost a pružnost, zejména v kopolymeraci s ethylenem. Vyznačuje se vysokou únavovou odolností. Odolává organickým rozpouštědlům a tukům. Za zvýšené teploty se rozpouští v nepolárních rozpouštědlech (např. Xylen).[76]

9.2.4 Styren Akrylonitril (SAN)

SAN Kostil B25/5 je amorfní termoplast vyrobený blokovou polymerací 72 % styrenu a 28 % akrylonitrilu. Je velmi tvrdý a houževnatý. Teplota tečení T_f je 115 °C. Hustota SAN se pohybuje v rozmezí $\rho = 1,06 - 1,08 \text{ g/cm}^3$.

SAN je odolný vůči vrypu. Je dlouhodobě použitelný v rozmezí teplot -70 °C až 85 °C. Složka akrylonitrilu zlepšuje mechanické vlastnosti. Má vyšší rázovou houževnatost, tvrdost, pevnost v tahu a ohybu. Odolává nepolárním rozpouštědlům (benzín, oleje). [5, 76]

9.2.5 Akrylonitril butadien Styren (ABS)

ABS je amorfní kopolymer. Jeho hustota se pohybuje v rozmezí $\rho = 1,02 - 1,08 \text{ g/cm}^3$. Teplota T_f je přibližně 175 °C. Dlouhodobé teplotní využití se pohybuje kolem 80 - 105°C. [5]

Dobře tlumí rázy a vibrace. Oproti ostatním styrenovým plastům má vyšší teplotní tvarovou stálost. Dá se poměrně dobře strojně obrábět. Je mírně navlhavý, a proto má i horší elektroizolační vlastnosti. Má zvýšenou odolnost vůči organickým rozpouštědlům. Má velmi nízkou odolnost vůči povětrnostním vlivům a UV záření. [76]

9.2.6 Ethylen vinylacetát (EVA)

EVA (ExxonMobil, USA) lze získat pomocí kopolymerace ethylenu a vinylacetátu. Teplota tečení T_f se pohybuje v rozmezí 75 °C až 111 °C. Hustota EVA má hodnotu v rozsahu $\rho = 0,937 - 0,950 \text{ g/cm}^3$. [76]

Vlastnosti EVA závisí na podílu vinylacetalové složky. Zvětšujícím se podílem vinylacetátu se vlastnosti materiálu blíží k vlastnostem kaučuků. Při obsahu do 10 % má EVA vlastnosti podobné LDPE a do 40 % POM, tzn. vlastnostmi je podobný termoplastům. Vyšší % obsahu vinylacetalové složky dává vlastnosti EVA spíše charakteristické pro kaučuky. [5]

EVA má vysokou houževnatost i při nižších teplotách. Odolává UV záření. Je zdravotně nezávadný a může se používat jako součást implantátů. Konkuruje pryžovým a vinylovým výrobkům. [76]

9.2.7 Kyselina polymléčná (PLA)

PLA je termoplastický polyester získávaný z obnovitelných organických zdrojů, jako je kukuřičný škrob nebo cukrová třtina. Tímto se liší od většiny plastů, které nejsou vyráběny z biomasy, ale z fosilních paliv destilací a polymerací ropy. [77]

Hustota PLA je $\rho = 1,24 \text{ g/cm}^3$. Bod teploty tečení je přibližně T_f 170 °C až 180 °C. Vlastnostmi je velmi podobný PP, PE nebo PS (především tuhost a pevnost) při pokojové teplotě. Je biologicky rozložitelný. PLA má vysoký modul pružnosti. [77]

PLA se díky jeho poměrně lehkému zpracování nejvíce používá ve 3D tisku. [77]

9.2.8 Polyethylentereftalát (PET)

PET ELANA BK-V je amorfnní termoplast ze skupiny polyesterů. Jeho hustota má hodnotu $1,38 \text{ g/cm}^3$ a bod teploty T_f je 260°C. Dlouhodobě lze PET používat v rozsahu 60°C. [5]

Má vysokou pevnost v tahu a dobrou rázovou houževnatost. Je málo navlhavý. Vyznačuje se vysokou rozměrovou stabilitou a extrémně vysokou odolností vůči křeepu. Dá se dobře obrábět třískovou metodou. Je certifikovaný pro styk s potravinami. [76]

9.2.9 Surlyn 9910

Surlyn 9910 od firmy DuPont (USA) má bod teploty tečení T_f 86 °C. Jeho hodnota hustoty je $\rho = 0,970 \text{ g/cm}^3$. Jde o termoplastický materiál vyrobený kopolymerací ethyleny a kyseliny metakrylové (E/MMA). Surlyn 9910 lze zpracovávat v běžných vytlačovacích a vstřikovacích zařízeních určených ke zpracování pryskyřic typu polyethyleny a ethylenových kopolymerů, a vytvářet tak různé tvary a folie. [78]

Jedná se o amorfnní polymer, který je poměrně měkký a čirý a vyznačuje se dobrou rázovou houževnatostí a pevností i při nižších teplotách. Je odolný vůči poškrábání a má výborné optické vlastnosti. Odolává rozpouštědlům. Využívá se hojně v kosmetickém a lékařském průmyslu. [78]

9.2.10 Termoplastický elastomer (TPE)

Jde o polymerní materiál (TPE Santropene 221 – 87, ExxonMobil, USA), který se za pokojové teploty chová jako elastomery, ale zpracovává se jako termoplasty (vstřikování, vytlačování apod.). Teplota tání T_m se pohybuje v rozmezí 170 – 221 °C. Hustota TPE má hodnotu v rozsahu $\rho = 1 - 1,36 \text{ g/cm}^3$. [5]

Má vysokou houževnatost. Používá se jako náhrada za vulkanizované kaučuky a termoplasty. Je odolný proti otěru a povětrnostním podmínkám (kyslík, sluneční záření apod.). Má vysoká tažnost a elasticitu, zatímco tvrdost je velmi malá. [5]

9.2.11 Polyoxymethylen (POM)

Vysoce krystalický termoplast vhodný pro konstrukční aplikace. Jeho teplota tečení T_f je 175 °C a hodnota hustoty je $\rho = 1,410 \text{ g/cm}^3$. [5]

Je krátkodobě použitelný do teploty 120 °C a dlouhodobě od -40 °C do 100 °C. Dobře odolává křepeu a nárazům. Má velmi nízký koeficient tření i za sucha a dobrou odolnost proti opotřebení. Odolává rozpouštědlům, kyseliny i zásady ho rozkládají. Není odolný vůči povětrnostním vlivům. Má velmi vysokou pevnost a tuhost. Je nepatrně navlhavý. Má vysokou odolnost proti vzniku napětových trhlin a dobrou rozměrovou stálost. [5, 76]

9.2.12 Ethylen okten (POE)

Ethylen okten Engage 8842 (Dow Plastics, USA) je polyolefinový elastomer získaný kopolymerací ethylenu a oktenu. Jeho hustota je $\rho = 0,870 \text{ g/cm}^3$. Teplota tečení T_f je 124 °C. [80]

POE je čirý elastomer, který vykazuje vynikající vlastnosti pro vytlačování trubek a profilů. Je velmi pružný a vhodný pro aplikace s nízkým modulem. Jeho nízká hustota zajišťuje velmi lehké díly. Výroba a zpracování probíhá především ve tvaru pelet. [80]

9.2.13 Polyamid 66 (PA66 GF 30)

Jako příměs byl použit Slovamid 66 GF (Plastcom, spol. s.r.o., Slovensko), což je polyamid 66 obsahující 30 % skelných vláken, což má za následek zlepšení především mechanických vlastností výrobků z tohoto materiálu. Teplota tečení T_f PA 66 GF 30 se pohybuje v rozmezí 260 °C až 280 °C. Hodnota hustoty je $\rho = 1,36 \text{ g/cm}^3$. [76]

Má velmi vysokou rázovou houževnatost i při nízkých teplotách. Dlouhodobě se dá pracovně využít v rozmezí teplot od -20 °C do 120 °C. Výborně tlumí hluk a vibrace. Má nejvyšší bod tavení ve skupině polyamidů. Vyniká excelentními kluznými vlastnostmi. [5, 76]

9.2.14 Ethylen bis steramid (EBS)

Jako příměs byl použit 3EBS, což je bílá voskovitá pevná látka a vyskytuje se ve formě prášku nebo kuliček. Teplota tečení T_f je 144 °C do 150 °C. Hustota 3EBS je $\rho = 0,970 \text{ g/cm}^3$. [79]

EBS se využívá jako prostředek pro uvolňování forem. Poskytuje velmi kluzný povlak (separační činidlo). Snižuje tření a otěr povrchu polymeru. Zajišťuje barevnou stabilitu a prevenci proti korozi. [79]

9.2.15 Parafín

Převážně se vyskytuje jako bílá na omak voskovitá pevná látka, která je bez zápachu a chuti.

Teplota T_m se pohybuje kolem 46 – 68 °C a jeho hustota je přibližně 900 kg/m³. [5]

Je nerozpustný ve vodě, ale rozpouští se v etheru, benzenu a některých dalších esterech. [5]

10 PŘÍPRAVA ZKOUMANÝCH VZORKŮ

10.1 Navážka

Jako první byla potřeba navážít odpovídající navážku pomocí analytické váhy KERN (Německo) s přesností $\pm 0,1$ g. Celková hmotnost pro vzorky byla zvolena 50 g, kdy ke každému vzorku (kromě čistého vzorku PB 0110 M pro porovnání) byl z této hodnoty vypočten potřebný obsah příměsi v hmot. %. K čistému materiálu PB 0110 M bylo přidáno 1 hmot. % příměsi z celkové hmotnosti. Navážené materiály se před hlavním mícháním dodatečně „promíchaly“ v nádobce.

10.2 Míchání směsí

Míchání směsí probíhalo na vytlačovacím stroji (dvoušnek) typu Collin W100T (Spojené království). Jednotlivá topná pásma byla od násypky nastavena na teploty 140 /140 /160 °C, kdy teplota 160 °C byla na vytlačovací hlavě. Tyto teploty byly zvoleny již z provedených mícháních v dřívějších pracích. [43]

10.3 Lisování vzorků

Pro lisování vzorků byl použit laboratorní elektrický lis (VÚGPT, ČR) s šroubovým mechanismem. Lis bylo potřeba vyhřát na teplotu 160 °C a vytemperovat dvě ocelové desky (forma), do kterých se vkládal vzorek určený pro lisování. Rozměry vzorku byly určeny rámečkem o rozměrech 15 x 15 cm o tloušťce přibližně 1 mm. Tato tloušťka byla zvolena vzhledem k praktičnosti pro měření na RTG analýzy a pozorování struktury mikroskopem. Na vyhřátou část desky byla vložena separační folie společně s nastříhanými pásky vzorku umístěného uprostřed formy přeskládané na sebe (bylo potřeba vzít v úvahu možnost přetoku materiálu). Opět byl vzorek překryt separační folií a přiložen rámeček určující finální podobu vzorku. Na rámeček byla položena druhá část vyhřáté formy a takto byl „celek“ vložený do lisu a zalisován po dobu 5 minut. Po vylisování vzorků a vyjmutí z formy bylo potřeba výslední vzorky nechat ochladit, aby se po zchladnutí dal vzorek jednoduše odseparovat. Při násilném odformování vzorku by mohlo dojít k mechanickému namáhání (př. ohybu), který by mohl zapříčinit urychlení transformace fáze II na I. Následně bylo možno vzorky použít pro další úpravy nebo analýzy, jako například již zmíněný optický mikroskop nebo RTG difrakce.

10.4 Selektivní leptání povrchu vzorků

Selektivní leptání povrchu vzorků bylo provedeno pro zajištění čistoty vzorku a mírné odstranění amorfni části polymeru rozleptáním pro lepší pozorování optickým mikroskopem Olympus BX 41 (USA). Selektivní leptání probíhalo v roztoku 1 % manganistanu draselného (KMnO_4) v 85 % kyselině fosforečné (H_3PO_4). V třecí misce byl rozetřen KMnO_4 na prášek, který se přidával za míchání po malých částech do H_3PO_4 . Vzorky bylo potřeba před vložením do připraveného roztoku odmastit a opláchnout v acetonu. Připravené vzorky se vložily pod hladinu 1 % roztoku KMnO_4 v H_3PO_4 po dobu 30 minut. Po procesu leptání bylo potřeba vzorky promývat ve vodní lázni po dobu 30 minut a peroxidu vodíku (H_2O_2). Poté se vzorky omyly vodou a acetonem. Připravený vzorek mohl být vyšetřován optickým mikroskopem. [81]

11 ANALÝZA VZORKŮ

11.1 RENTGENOVÁ DIFRAKCE A ANALÝZA DAT

RTG analýza poskytla informace o typu krystalové struktury směsí polymerů. Data byla získána pomocí záznamů širokoúhlé rentgenové difrakce. K analýze byl použit rentgenový difrakční systém X pert Pro (PANalytical, B. V., Nizozemsko). Byla použita rentgenka CuK_α s Ni filtrem. Měření bylo provedeno v rozsahu $2\Theta = 5 - 30^\circ$ při pokojové teplotě.

Vzorky i-PB-1 typu N a M fázového přechodu II na I byly měřeny každých 24 hodin po dobu 5 dní. Vzorky s rychlejším poločasem fázové transformace II na I typu P byly měřeny hned po lisování vzorků v intervalech po 1 hodině a poté 24 hodin ke konci experimentu. [37] K těmto datům byly přidány naměřené hodnoty krystalických oblastí vzorků po 1 roce.

Podíl zastoupení fází (%I+%II) a krystalické (%K) složky analyzovaného vzorku bylo vyhodnoceno při porovnání ploch pík obou fází. Celková krystalinita byla stanovena jako poměr ploch peaků krystalických oblastí i-PB-1 patřících fázi I (%I - roviny 110, 300, 220, 211) a fázi II (%II - roviny 200, 220, a 213). Poločas fázové přeměny (τ), udává čas, kdy se fáze I během transformace rovná % netransformované fáze II. [37]

Indukční perioda (IP), která je charakteristická pro vzorky typu M [37], určuje čas potřebný pro vytvoření transformačních zárodků fáze I poté, co byl vzorek ochlazen na pokojovou teplotu. Indukční perioda byla odvozena ze zhotovených grafů vzorků typu M, popisující děj a změny krystalinity za čas.

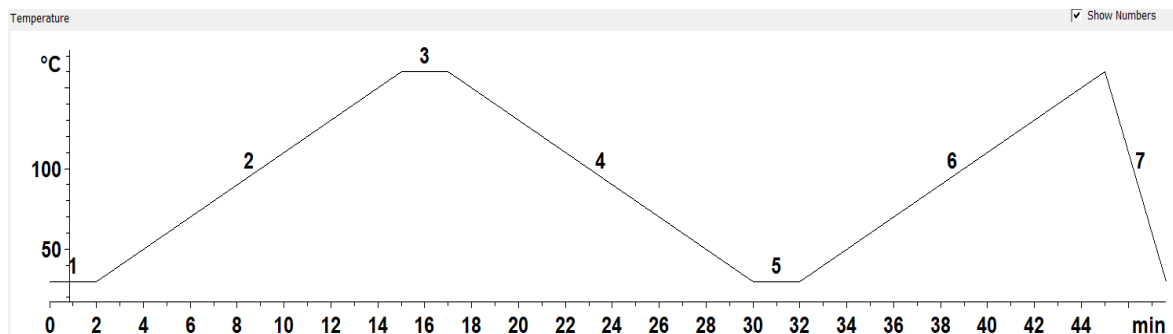
11.2 TERMICKÁ ANALÝZA – DSC

Směsi i-PB-1 se zvolenými přísadami bylo nejprve nutné navážít pro DSC analýzu. Vzorky byl naváženy na analytické váze KERN (Německo) s přesností $\pm 0,1$ g. Vzorky se vkládaly do mističek z hliníku, které byly se vzorkem uvnitř mechanicky zalisovány po obvodu. Hmotnost navážek se pohybovala v rozmezí 3,5 až 4,5 mg. Ideální byl stav, kdy byla navážka pokud možno co nejvyšší z hlediska přesnějšího vyhodnocení dat DSC analýzy. Avšak bylo zde nutno brát v potaz riziko, že zkoumaný vzorek nabude vyššího objemu a zalisovaná mistička praskne. Toto se v několika případech stalo a bylo potřeba provést analýzu znovu.

DSC analýza byla prováděna na zařízení Mettler Toledo DSC 3 (Švýcarsko). Součástí přístroje byla periferie automatického robota s manipulačním chapadlem. Stroj obsahoval

zásobník na 34 vzorků. Ke stroji byla přivedena také chladicí periferie v podobě plynových lahví obsahující chladicí médium dusík.

Pro DSC analýzu byl vytvořen teplotní režim (obr. 27).

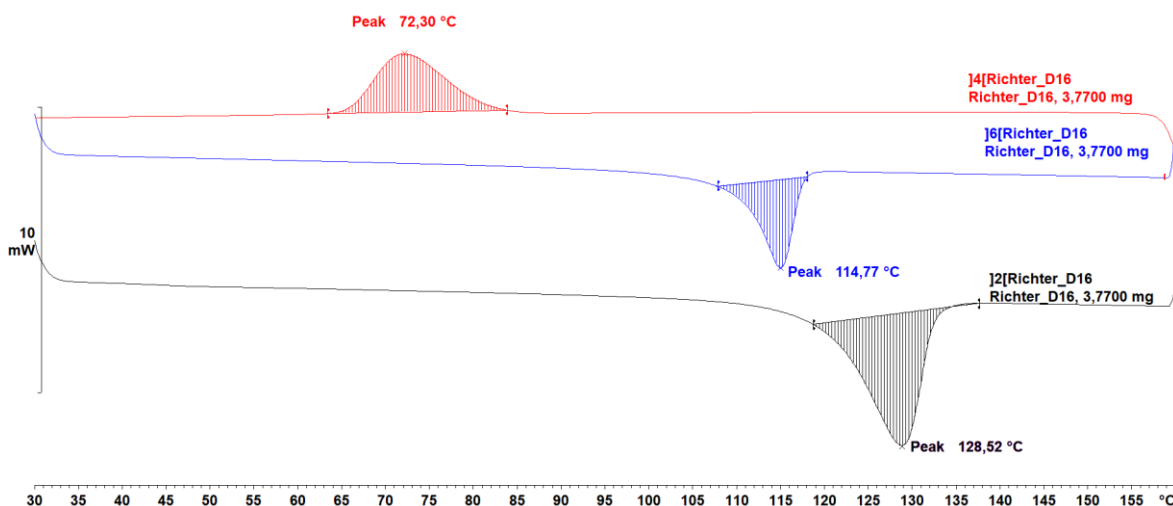


Obrázek 27 – Schematický průběh programu DSC analýzy

Režim měl navrhnutou počáteční teplotu na 30 °C. Po minutě (bod 1 – izoterma) byl vzorek z 30 °C zahříván na maximální teplotu 160 °C (bod 2 - T_{m1}) rychlostí 10 °C /min za minutu. Následně byl vzorek udržován na teplotě 160 °C po dobu 2 minut (bod 3 izoterma). Následovalo chlazení na teplotu 30 °C rychlostí 10 °C /min a (bod 4 – T_c). V dalším bodě byla po dobu 2 minut izotermicky udržována minimální teplota 30 °C (bod 5). Opět došlo k zahřátí na teplotu 160 °C rychlostí 10 °C /min (bod 6 – T_{m2}). V bodě 7 pak došlo k rapidnímu chlazení na teplotu 30 °C.

DSC analýza probíhala v ochranné dusíkové atmosféře. N_2 byl také zároveň použit k chlazení.

Pro analýzu dat byly využity úseky první teplota tání (T_{m1}), druhé teploty tání (T_{m2}) a teplota krystalizace (T_c). Data získaná pomocí termické analýzy DSC byla dále vyhodnocena integrační metodou v softwaru STARE Evaluation Software (Mettler Toledo, Švýcarsko).



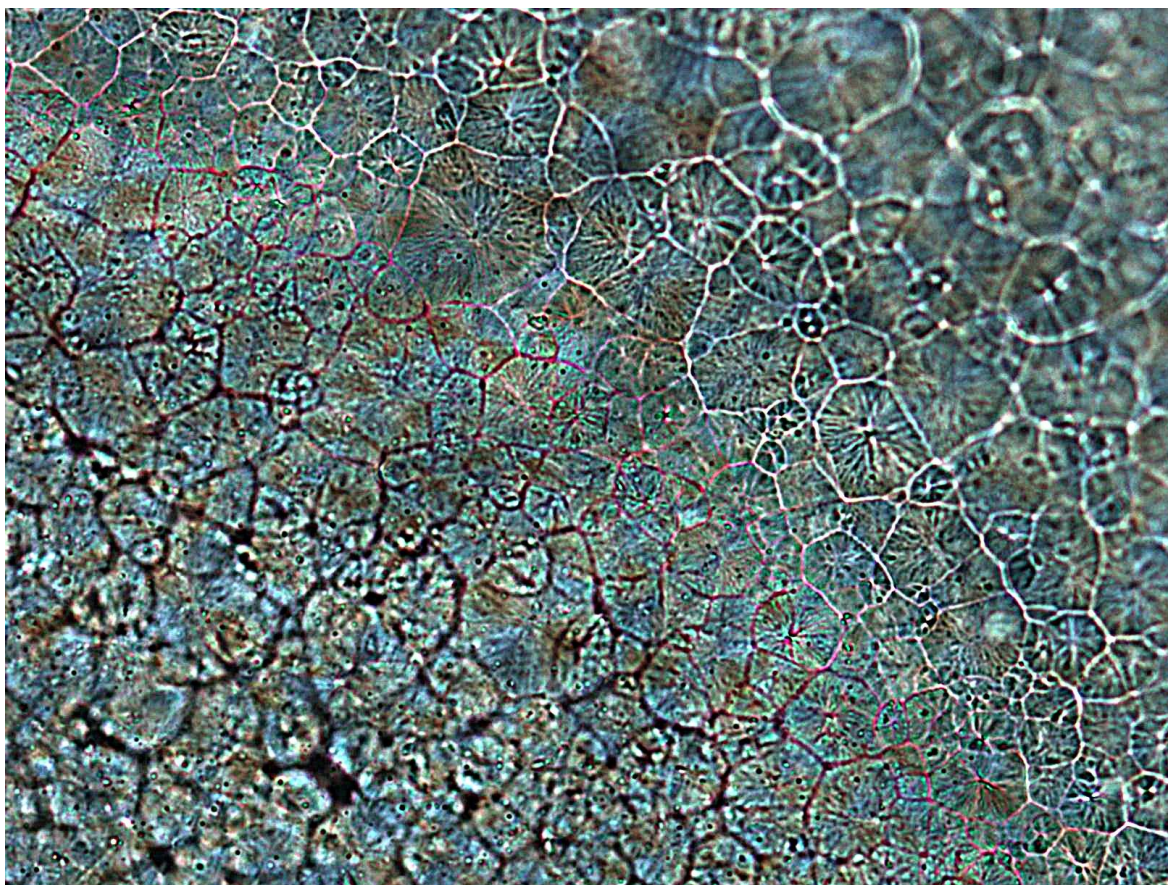
Obrázek 28 – Vyhodnocení dat pomocí STARE Evaluation Software

Na křivkách byly vyhodnocovány píky pomocí integrační metody využívající funkce v programu STARE Evaluation Software. Křivka 2 (černá) měla tepelnou hodnotu píku 128,52 °C, tato hodnota bude použita jako referenční pro hodnotu fázového přechodu během prvního zahřívání značená jako T_{m1} . Hodnota 114,77 °C křivky 6 (modrá) se bude uvažovat jako hodnota fázového přechodu při druhém zahřátí nesoucí označení T_{m2} . Hodnota na křivce 4 (červená) byla 72,30 °C a znázorňuje teplotu krystalizace vzorku označená v tabulce jako T_c .

11.3 OPTICKÁ ANALÝZA VZORKŮ

Vzorky, které prošly selektivním leptáním, byly vyšetřovány pomocí optické analýzy. Cílem bylo pozorovat mísitelnost použitých příměsí s čistým PB 0110 M. Jako ideální vzorek byl označen vzorek s dobrou dispergací a distribucí příměsí a obsahem sférolitů ve struktuře.

Fotografie byly pořízeny a upraveny pomocí programu INFINITY CAPTURE – INFINITY2-2C (Kanada).



Obrázek 29 – Vzorek C13 PB0110M + 1 hmot. % PA 66 GF 30 – 1616x1216x20 se sférolitickou strukturou

12 VÝSLEDKY

12.1 RTG analýza – vyhodnocení naměřených dat

Byl sledován stav vzorku na počátku experimentu, a to především indukční perioda (IP), typ transformace (N, P, M), poločas transformace (r), podíl krystalické fáze (K) a podíl fáze II (%II).

Dále byl hodnocen stav vzorků po roce, kdy se použily data podílu krystalické fáze (K) a podílu fáze I (%I).

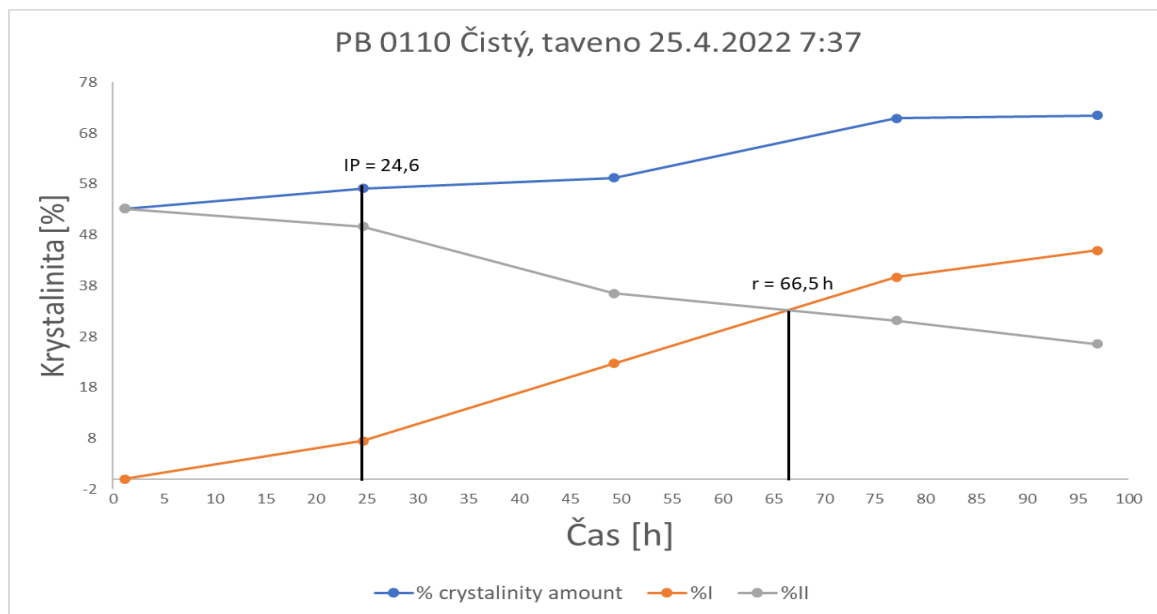
Byl sledován vývoj krystalických oblastí (%K, %I, %II) v čase a zároveň fázový přechod II na I (r, h). Hodnoty byly zaznamenány do tabulky č. 6 a rozděleny podle poločasu transformace, kdy vzorky měly buď nižší, nebo vyšší hodnotu poločasu transformace než čistý referenční vzorek PB 0110 M.

Tabulka 6 – Naměřená data RTG analýzy

| PROCENTO příměsí | příměs | stav vzorku na počátku transformace | | transformace | Typ trans | Indukční perioda | stav po 1 roce | |
|---|---------------|-------------------------------------|-------|--------------------|-----------|------------------|----------------|------|
| % | Název | % K | % II | poločas (průsečík) | M, N, P | IP | % K | %I |
| Čistý | PB 0110 M | 53,1 | 53,1 | 66,50 | M | 24,6 | X | X |
| Mat. S nižší tr. Poločasu (průsečík) | | | | | | | | |
| 1 | Parafin | 68,4 | 68,4 | 6,85 | P | X | 73,6 | 71,2 |
| 1 | LDPE | 57,5 | 56,7 | 40,10 | N | X | 66,8 | 64,8 |
| 1 | ABS | 54,5 | 54,5 | 44,7 | M | 21,95 | 68,1 | 66,2 |
| 1 | PE | 57,71 | 57,71 | 46,8 | M | 30,3 | 71,4 | 68,7 |
| 1 | PA 66 GF30 | 60,26 | 58,82 | 46,90 | M | 19,3 | 68,6 | 66,4 |
| 1 | PET | 53,78 | 53,07 | 49,30 | M | 17,65 | 63,3 | 61 |
| 1 | Surlyn 9910 | 56,8 | 55,3 | 58 | M | 18,35 | 66,1 | 62,9 |
| 1 | TPE | 59,42 | 58,49 | 58,40 | M | 18,6 | 63,3 | 61 |
| Mat. S vyšší tr. Poločasu (průsečík) | | | | | | | | |
| 1 | 3EBS | 55,24 | 54,5 | 67,40 | M | 21 | 64,9 | 60,9 |
| 1 | i-PP | 62,56 | 60,83 | 67,70 | M | 23,06 | 65,3 | 62,9 |
| 1 | SAN | 55,96 | 54,82 | 71,70 | M | 23 | 66,1 | 61,4 |
| 1 | PLA | 59,7 | 58,63 | 72,85 | M | 24,97 | 69,3 | 66 |
| 1 | POM | 57,07 | 57,07 | 76,6 | M | 19,03 | 65,3 | 60,9 |
| 1 | Ethylen Okten | 54,82 | 53,92 | 79,00 | M | 25 | 67,5 | 62,5 |
| 1 | EVA | 59,47 | 59,47 | 99,00 | M | 25,15 | 64,4 | 60,8 |

12.2 Referenční vzorek RTG analýzy pro porovnání

12.2.1 Vzorek – PB 0110 M Čistý (referenční)



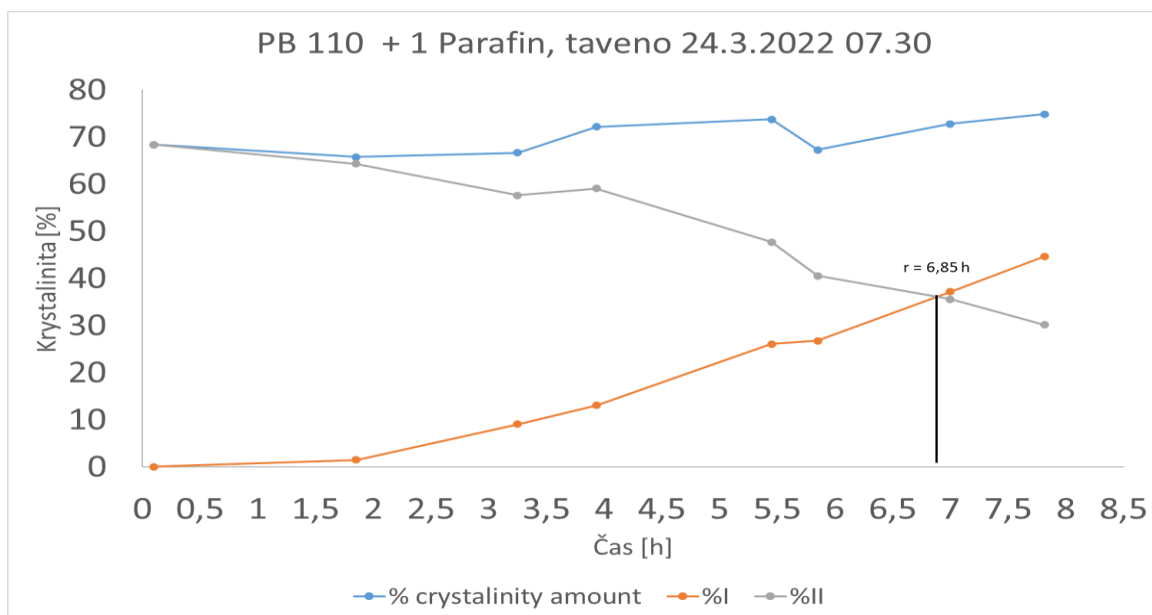
Obrázek 30 – Graf vzorku PB 0100 M čistý

Z grafu na obr.30 pro vzorek čistého PB 0110 M, který byl použit jako referenční, lze pozorovat (r) přibližně po 66,5 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 24,6 h. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 53,1 %.

12.3 Vzorky s nižším poločasem transformace

Tyto vzorky podle vyhodnocení výrazně nebo částečně urychlily fázovou transformaci fáze II na II.

12.3.1 Vzorek PB 0110M + 1 hmot. % parafin



Obrázek 31 – Graf PB 0110 M + 1 hmot. % Parafin

Z grafu na obr. 31 pro vzorek PB 0110 M obsahující 1 hmot. % parafínu lze pozorovat, že je (r) přibližně 6,85 h. Typ transformace je P a nemá indukční periodu. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 68,4 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalinity (%K) 73,6 % a podíl fáze I (%I) 71,2 %.

12.3.2 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % LDPE

Vzorek PB 0110 M obsahující 1 hmot. % nízkohustotního polyethylenu. K (r) došlo přibližně po 40,1 h. Typ transformace je N a neobsahuje IP. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 56,7 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 66,8 % a podíl fáze I (%I) 64,8 %.

12.3.3 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % ABS

Vzorek PB 0110 M obsahoval 1 hmot. % akrylonitril butadien styrenu. K (r) došlo přibližně po 44,7 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 21,95 h. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 56,7 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 68,1 % a podíl fáze I (%I) 66,2 %.

12.3.4 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % PE

Vzorek PB 0110 M obsahoval 1 hmot. % polyethylenu. K (r) došlo přibližně po 46,8 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 30,3 h. Obsah krystalické fáze

(%K) ihned po roztavení je 57,71 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 71,4 % a podíl fáze I (%I) 68,7 %.

12.3.5 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % PA 66 GF 30

Vzorek PB 0110 M obsahoval 1 hmot. % polyamidu 66 GF 30 (30 % skel. vláken). K (r) došlo přibližně po 46,9 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 19,3 h. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 60,26 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 68,6 % a podíl fáze I (%I) 66,4 %.

12.3.6 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % PET

Vzorek PB 0110 M obsahoval 1 hmot. % polyethylen tereftalátu. K (r) došlo přibližně po 49,3 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 17,65 h. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 63,78 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 63,3 % a podíl fáze I (%I) 61 %.

12.3.7 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % Surllyn 9910

Vzorek PB 0110 M obsahoval 1 hmot. % Surllyn 9910. K (r) došlo přibližně po 58 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 18,35 h. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 56,8 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 66,1 % a podíl fáze I (%I) 62,9 %.

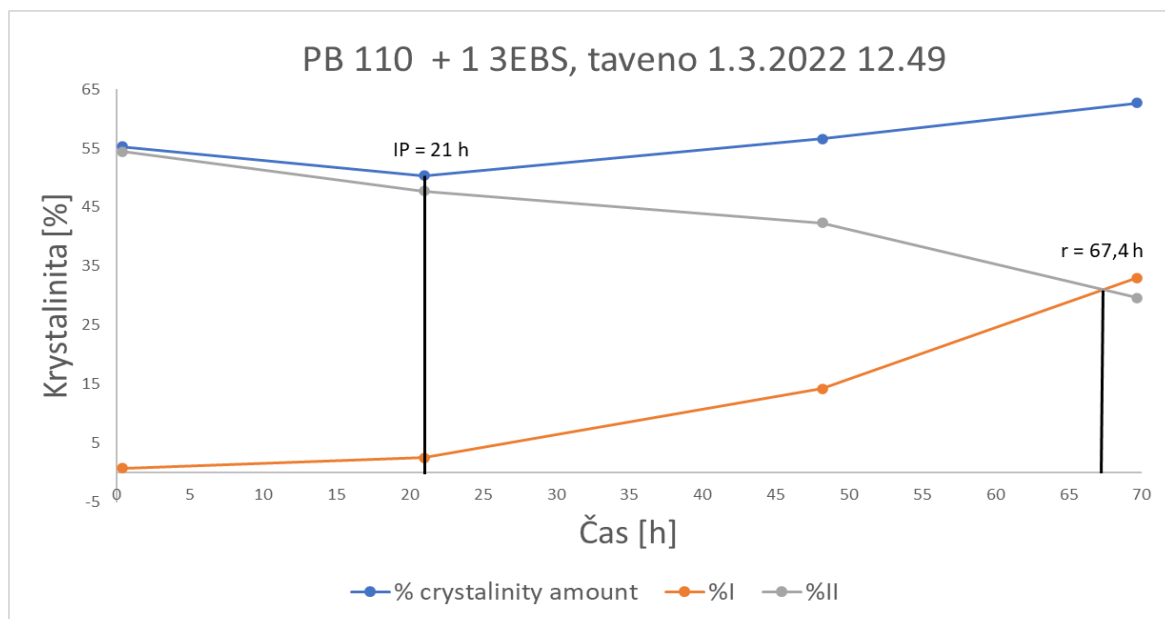
12.3.8 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % TPE

Vzorek PB 0110 M obsahoval 1 hmot. % termoplastického elastomeru. K (r) došlo přibližně po 58,40 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 18,6 h. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 59,42 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 63,3 % a podíl fáze I (%I) 61 %.

12.4 Vzorky s vyšším poločasem transformace

Tyto vzorky podle vyhodnocení výrazně nebo částečně zpomalily fázovou transformaci fáze I na II.

12.4.1 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % 3EBS



Obrázek 32 Graf vzorku PB 0110 + 1 hmot. % 3EBS

Z grafu na obr. 32 pro vzorek PB 0110 M s příměsí 1 hmot.% 3EBS lze pozorovat, že k (r) došlo přibližně po 67,4 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 21 h. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 55,24 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 64,9 % a podíl fáze I (%I) 60,9 %.

12.4.2 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % iPP

Vzorek PB 0110 M obsahoval 1 hmot. % isotaktického polypropylenu. K (r) došlo přibližně po 67,7 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 23,06 h. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 62,56 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 65,3 % a podíl fáze I (%I) 62,9 %.

12.4.3 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % SAN

Vzorek PB 0110 M obsahoval 1 hmot. % Styren akrylonitrilu. K (r) došlo přibližně po 71,7 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 23 h. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 55,96 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 66,1 % a podíl fáze I (%I) 61,4 %.

12.4.4 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % PLA

Vzorek PB 0110 M obsahoval 1 hmot. % kyseliny polymléčné. K (r) došlo přibližně po 72,5 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 24,97 h. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 59,7 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 69,3 % a podíl fáze I (%I) 66 %.

12.4.5 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % POM

Vzorek PB 0110 M obsahoval 1 hmot. % polyoxymethylenu. K (r) došlo přibližně po 76,6 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 19,03 h. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 57,07 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 65,3 % a podíl fáze I (%I) 60,9 %.

12.4.6 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % ethylen okten

Vzorek PB 0110 M obsahoval 1 hmot. % polyoxymethylenu. K (r) došlo přibližně po 79 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 25 h. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 54,82 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 67,5 % a podíl fáze I (%I) 62,5 %.

12.4.7 Vzorek PB 0110 + 1 hmot. % EVA

Vzorek PB 0110 M obsahoval 1 hmot. % ethylen vinyl acetátu. K (r) došlo přibližně po 99 h. Typ transformace je M a jeho indukční perioda (IP) má hodnotu 25,15 h. Obsah krystalické fáze (%K) ihned po roztavení je 59,47 %. Naměřená a vyhodnocená data po roce ukazují hodnotu podílu krystalické fáze (%K) 64,4 % a podíl fáze I (%I) 60,8 %.

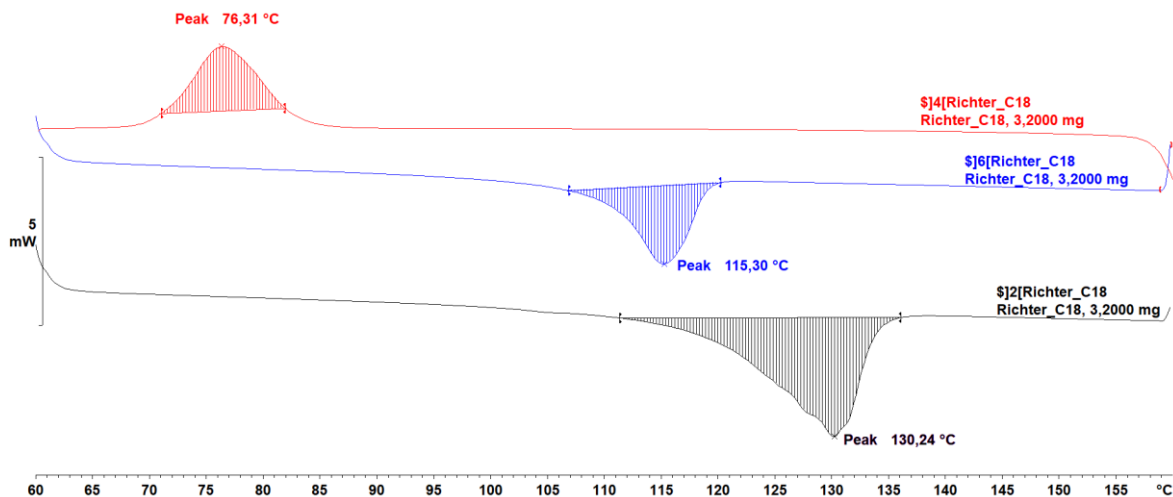
12.5 DSC ANALÝZA – vyhodnocení naměřených dat

Data DSC jsou shrnuta v tabulce č.7. Byly vyhodnocovány píky T_{m1} , T_{m2} a T_c .

Tabulka 7 – Vyhodnocená data termické analýzy DSC

| Příměs | Procento příměsi | T_{m1} | T_{m2} | T_c |
|-------------------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Název | % | °C | °C | °C |
| PB0110M | Čistý | 130,24 | 115,3 | 76,31 |
| Mísitelné | | | | |
| Parafín | 1 | 129,6 | 116,4 | 74,8 |
| PLA | 1 | 129,6 | 115,1 | 74,9 |
| Ethylen Okten | 1 | 129,7 | 115,1 | 78,8 |
| PE | 1 | 129,6 | 115,1 | 80,2 |
| EVA | 1 | 128,3 | 115,1 | 72,1 |
| SAN | 1 | 128,4 | 113,8 | 74,8 |
| 3EBS | 1 | 135,2 | 115,1 | 80,1 |
| Špatně mísitelné | | | | |
| POM | 1 | 131,1 | 115,1 | 74,8 |
| LDPE | 1 | 130,28 / 136,45 | 115,46 | 80,35 |
| TPE | 1 | 131,20 / 137,62 | 116,77 | 80,52 |
| Nemísitelné | | | | |
| Surlyn 9910 | 1 | 109,71 / 130,69 | 110,02 / 116,14 | 80,51 / 95,77 |
| PET | 1 | 110,20 / 132,69 | 108,68 / 116,27 | 83,24 / 95,92 |
| ABS | 1 | 130,09 / 132,06 | 116,57 / 124,19 | 85,96 / 113,43 |
| i-PP | 1 | 130,14 / 136,76 | 115,4 | 83,89 |
| PA 66 | 1 | 128,4 | 115,1 | 78,9 |

12.6 Referenční vzorek DSC analýzy pro porovnání

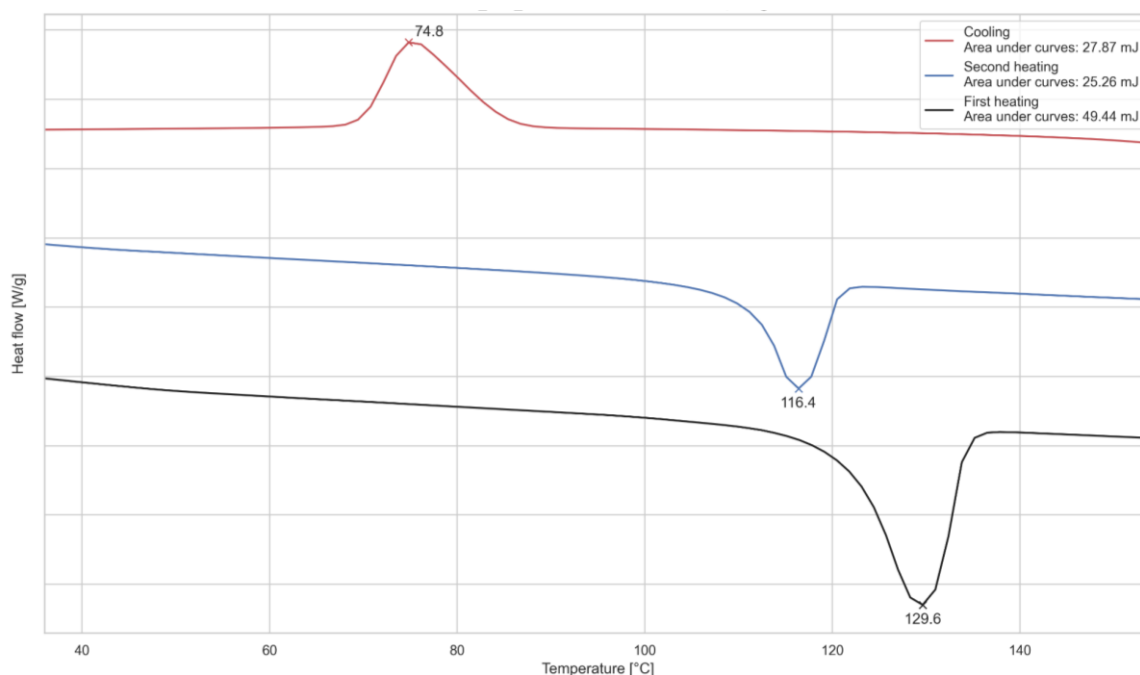


Obrázek 33 – Grafické vyhodnocení termické analýzy DSC

Vzorek čistého PB 0110 M byl vyroben na vytlačovacím stroji. Z grafu na obr.33 lze pozorovat hodnotu první teploty tání $T_{m1} = 130,24 \text{ }^\circ\text{C}$. Hodnotu druhé teploty tání $T_{m2} = 115,30 \text{ }^\circ\text{C}$ lze sledovat na grafu jako modrou křivku a poslední hodnota teploty krystalizace $T_c = 76,31 \text{ }^\circ\text{C}$ lze sledovat na grafu jako červenou křivku.

12.7 Vzorky mísitelné s PB 0110 M

12.7.1 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % Parafin



Obrázek 34 – Graf DSC analýzy vzorku PB0110M + 1 hmot. % Parafin

Z grafu na obr. 34 lze pozorovat hodnotu první teploty tání $T_{m1} = 129,6 \text{ }^\circ\text{C}$. V grafu je značena černou křivkou. Hodnotu druhé teploty tání $T_{m2} = 116,4 \text{ }^\circ\text{C}$ lze sledovat na grafu jako modrou křivku a poslední hodnota teploty krystalizace $T_c = 74,8 \text{ }^\circ\text{C}$ lze sledovat na grafu jako červenou křivku.

Hodnoty T_{m1} ($129,6 \text{ }^\circ\text{C}$) a T_{m2} ($116,4 \text{ }^\circ\text{C}$) jsou téměř neovlivněny v porovnání s referenčním vzorkem, kdy má hodnoty T_{m1} ($130,24 \text{ }^\circ\text{C}$) a T_{m2} ($115,30 \text{ }^\circ\text{C}$). U hodnoty $T_c = 74,8 \text{ }^\circ\text{C}$ lze pozorovat nepatrné snížení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31 \text{ }^\circ\text{C}$.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs parafínu s materiálem PB 0110 M mísitelná. V celém průběhu se vyskytují na všech křivkách pouze jednotlivé píky. Tento předpoklad potvrzuje také optické pozorování při míchání vzorků, kdy výsledný vzorek nevykazoval nemísitelnost.

12.7.2 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % PLA

Hodnoty T_{m1} (129,6 °C) a T_{m2} (115,1 °C) jsou téměř neovlivněny v porovnání s referenčním vzorkem, kdy má hodnoty T_{m1} (130,24 °C) a T_{m2} (115,30 °C). U hodnoty $T_c = 74,9$ °C lze pozorovat nepatrné snížení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31$ °C.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs PLA s materiálem PB 0110 M mísitelná. V celém průběhu se vyskytují na všech křivkách pouze jednotlivé píky. Tento předpoklad potvrzuje také optické pozorování při míchání vzorků, kdy výsledný vzorek nevykazoval nemísitelnost.

12.7.3 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % ethylen okten

Hodnoty T_{m1} (129,7 °C) a T_{m2} (115,1 °C) jsou téměř neovlivněny v porovnání s referenčním vzorkem, kdy má hodnoty T_{m1} (130,24 °C) a T_{m2} (115,30 °C). U hodnoty $T_c = 78,8$ °C lze pozorovat nepatrné zvýšení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31$ °C.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs ethylen oktenu s materiálem PB 0110 M mísitelná. V celém průběhu se vyskytují na všech křivkách pouze jednotlivé píky. Tento předpoklad potvrzuje také optické pozorování při míchání vzorků, kdy výsledný vzorek nevykazoval nemísitelnost.

12.7.4 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % PE

Hodnoty T_{m1} (129,6 °C) a T_{m2} (115,1 °C) jsou téměř neovlivněny v porovnání s referenčním vzorkem, kdy má hodnoty T_{m1} (130,24 °C) a T_{m2} (115,30 °C). U hodnoty $T_c = 80,2$ °C můžeme pozorovat výraznější zvýšení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31$ °C.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs PE s materiálem PB 0110 M mísitelná. V celém průběhu se vyskytují na všech křivkách pouze jednotlivé píky. Tento předpoklad potvrzuje také optické pozorování při míchání vzorků, kdy výsledný vzorek nevykazoval nemísitelnost, pouze se místy vyskytovaly vzduchové bubliny, které se i po navýšení teplot stále ve vzorku přetrvaly.

12.7.5 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % EVA

Hodnota T_{m1} (128,3 °C) se výrazněji snížila, zatímco hodnota T_{m2} (115,1 °C) je téměř neovlivněna v porovnání s referenčním vzorkem, kdy má hodnoty T_{m1} (130,24 °C) a T_{m2}

(115,30 °C). U hodnoty $T_c = 72,1$ °C lze pozorovat výraznější snížení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31$ °C.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs EVA s materiálem PB 0110 M mísitelná. V celém průběhu se vyskytují na všech křivkách pouze jednotlivé píky. Tento předpoklad potvrzuje také optické pozorování při míchání vzorků, kdy výsledný vzorek nevykazoval nemísitelnost. Ve vzorku se místy vyskytovaly vzduchové bubliny. Tento problém byl vyřešen zvýšením vytlačovacích teplot jednotlivých pásem z původních 165/ 145 /140 °C na 185/ 165/ 160 °C.

12.7.6 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % SAN

Hodnoty T_{m1} (128,4 °C) a T_{m2} (113,8 °C) se částečně snížily v porovnání s referenčním vzorkem, kdy má hodnoty T_{m1} (130,24 °C) a T_{m2} (115,30 °C). U hodnoty $T_c = 74,8$ °C lze pozorovat výraznější snížení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31$ °C.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs SAN s materiálem PB 0110 M mísitelná. V celém průběhu se vyskytují na všech křivkách pouze jednotlivé píky. Tento předpoklad potvrzuje také optické pozorování při míchání vzorků, kdy výsledný vzorek vykazoval pouze nepatrnou nemísitelnost. Tento problém byl eliminován zvýšením hodnot jednotlivých teplotních pásem vytlačovacího stroje z původních 165/ 145/ 140 °C na 180/ 165/ 155 °C.

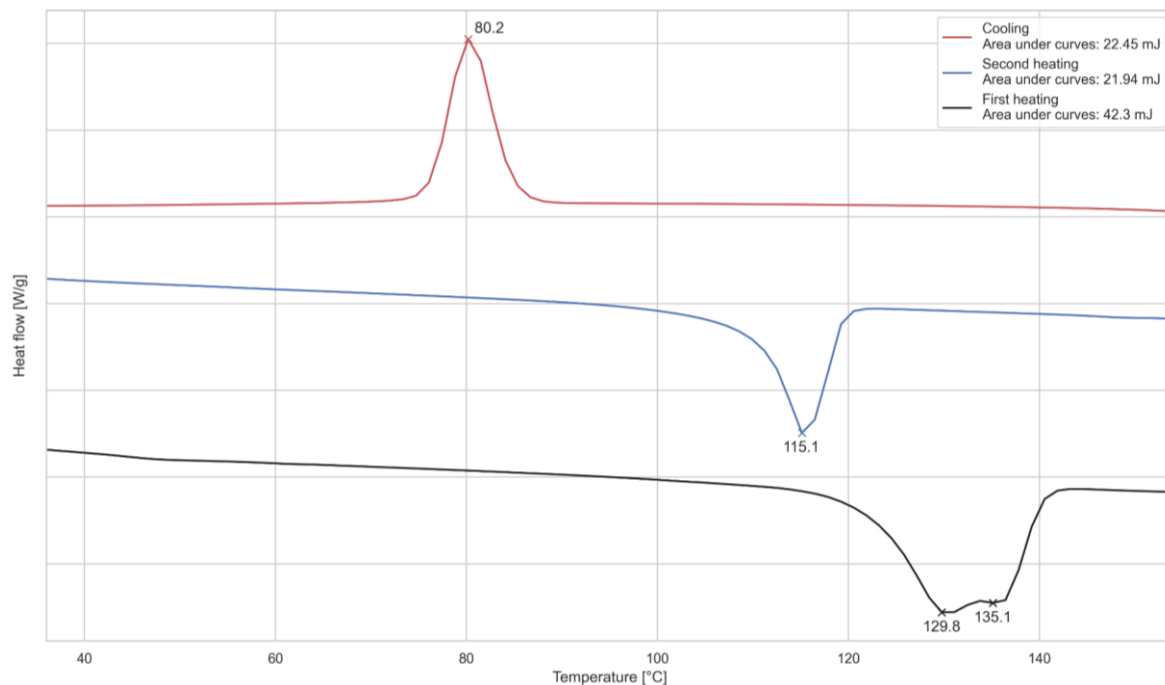
12.7.7 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % 3EBS

Hodnota T_{m1} (125,2 °C) se výrazně navýšila a hodnota T_{m2} (115,1 °C) byla srovnatelná v porovnání s referenčním vzorkem, kdy má hodnoty T_{m1} (130,24 °C) a T_{m2} (115,30 °C). U hodnoty $T_c = 80,1$ °C lze pozorovat výrazné navýšení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31$ °C.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs 3EBS s materiálem PB 0110 M mísitelná. V celém průběhu se vyskytují na všech křivkách pouze jednotlivé píky. Tento předpoklad potvrzuje také optické pozorování při míchání vzorků, kdy výsledný vzorek nevykazoval nemísitelnost.

12.8 Vzorok špatně mísitelné s PB 0110 M

12.8.1 Vzorok PB 0110 M + 1 hmot. % LDPE



Obrázek 35 - Graf DSC analýzy vzorku PB0110M + 1 hmot. % LDPE

Z grafu na obr. 35 lze sledovat hodnoty T_{m1} (129,8 °C) a T_{m2} (115,1 °C), které byly srovnatelné s hodnotami referenčního vzorku T_{m1} (130,24 °C) a T_{m2} (115,30 °C). Porovnávala se pouze jedna hodnota T_{m1} s referenční teplotou, a to z důvodu, že druhá teplota T_{m1} náleží příměsi. Předpokladem bylo, že správná teplota T_{m1} je hodnotu bližší k referenční teplotě. U hodnoty $T_c = 80,2$ °C lze pozorovat výrazné navýšení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31$ °C.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs LDPE s materiálem PB 0110 M částečně mísitelná. V celém průběhu se vyskytuje na černé křivce dva píky. Na ostatních jsou píky pouze jednotlivě. Tento předpoklad je částečně v rozporu s optickým pozorováním, kdy se materiály zdály mísitelné.

12.8.2 Vzorok PB 0110 M + 1 hmot. % POM

Hodnota T_{m1} (131,1 °C) se výrazně navýšila a hodnota T_{m2} (115,1 °C) byla srovnatelná v porovnání s referenčním vzorkem, kdy má hodnoty T_{m1} (130,24 °C) a T_{m2} (115,30 °C). U hodnoty $T_c = 74,8$ °C lze pozorovat výraznější snížení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31$ °C.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs POM s materiálem PB 0110 M mísitelná. V celém průběhu se vyskytují na všech křivkách pouze jednotlivé píky. Tento předpoklad je v rozporu s optickým pozorováním, kde jednoznačně docházelo k nemísitelnosti PB 0110 M a POM, a to z důvodu příliš velkých rozdílů teplot přechodu do plastického stavu obou materiálů. Při původních vytlačovacích teplotách topných pásem 165/ 145/ 140 °C se příměs POM nepřevedla do plastického stavu. Ve výsledné podobě vzorku byl pozorován pouze neroztavený bílý granulát a vzorek se trhal. Při navýšení vytlačovacích teplotních hodnot topných pásem na 200/ 190/ 180 °C došlo k promísení obou složek. Místy byly vidět nepromísené oblasti, ale finální vzorek se již netrhal.

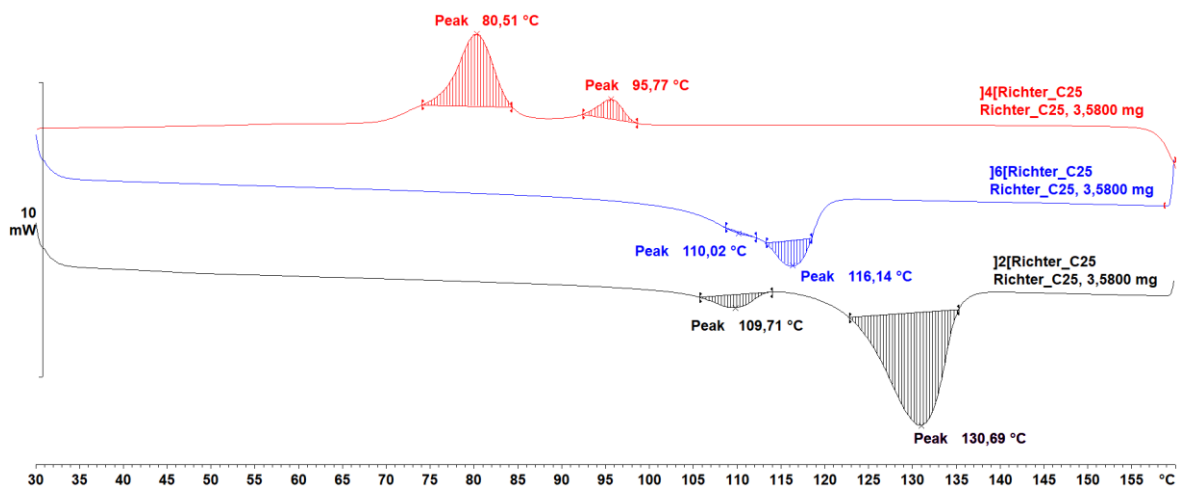
12.8.3 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % TPE

Hodnoty T_{m1} (131,20 °C) a T_{m2} (116,77 °C) se částečně zvýšily v porovnání s referenčním vzorkem, kdy má hodnoty T_{m1} (130,24 °C) a T_{m2} (115,30 °C). Porovnávána byla pouze jedna T_{m1} s referenční teplotou, a to z důvodu, že druhá teplota T_{m1} náleží příměsi. Předpoklad byl, že správná teplota T_{m1} je hodnotu bližší k referenční teplotě. U hodnoty $T_c = 80,57$ °C lze pozorovat výrazné navýšení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31$ °C.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs PET s materiálem PB 0110 M částečně mísitelná. V celém průběhu se vyskytují na černé křivce dva píky. Na ostatních jsou píky pouze jednotlivě. Tento předpoklad je částečně v rozporu s optickým pozorováním finální podoby vzorku, kdy se materiály zdály zcela mísitelné. Ve výsledném vzorku se objevilo významně velké množství bublin. Tento problém byl pouze částečně odstraněn pomocí navýšení z původních vytlačovacích teplot topných pásů 165/ 145/ 140 °C na 195/ 180/ 175 °C. Ve vzorku i nadále bylo velké množství vzduchových bublin.

12.9 Vzorky nemísitelné s PB 0110 M

12.9.1 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % Surlyn 9910



Obrázek 36 - Graf DSC analýzy vzorku PB0110M + 1 hmot. % Surlyn 9910

Z grafu na obr. 36 lze sledovat hodnoty T_{m1} 130,69 °C, která byla srovnatelná, a hodnota T_{m2} 116,14 °C se mírně zvýšila v porovnání s referenčním vzorkem, kdy má hodnoty T_{m1} 130,24 °C a T_{m2} 115,30 °C. Porovnávala se pouze jedna T_{m1} a T_{m2} s referenčními hodnotami, a to z důvodu, že první teplota T_{m1} a T_{m2} náleží příměsi. Předpoklad byl, že správná teplota T_{m1} a T_{m2} je hodnotu bližší k referenční teplotě. U hodnoty $T_c = 80,51$ °C lze pozorovat výrazné navýšení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31$ °C. Stejně jako v předchozím případě byla použita hodnota T_c , která je blíže k referenční hodnotě.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs Surlynu 9910 s materiálem PB 0110 M zcela nemísitelná. V celém průběhu se na všech křivkách vyskytují dva píky. Tento předpoklad je v rozporu s optickým pozorováním, kdy výsledný vzorek při daných podmínkách vypadal zcela promísěný.

12.9.2 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % PET

Hodnota T_{m1} 132,69 °C a hodnota T_{m2} 116,14 °C se výrazně zvýšily v porovnání s referenčním vzorkem, kdy má hodnoty T_{m1} 130,24 °C a T_{m2} 115,30 °C. Porovnávala se pouze jedna T_{m1} a T_{m2} s referenčními hodnotami, a to z důvodu, že první teplota T_{m1} a T_{m2} náleží příměsi. Předpoklad byl, že správná teplota T_{m1} a T_{m2} je hodnota bližší k referenční teplotě. U hodnoty $T_c = 83,24$ °C lze pozorovat výrazné navýšení teploty v porovnání

s referenční hodnotou T_c 76,31 °C. Stejně jako v předchozím případě se uvažovala ta hodnota T_c , která je blíže k referenční hodnotě.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs PET s materiálem PB 0110 M zcela nemísitelná. V celém průběhu se na všech křivkách vyskytují dva píky. Tento předpoklad byl potvrzen optickým pozorováním, kdy i přes navýšení teplot při vytlačování nedošlo k promísení obou složek a vzorek se na mnoha místech trhal.

12.9.3 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % ABS

Hodnota T_{m1} 130,09 °C se výrazně neliší a hodnota T_{m2} 116,57 ° se nepatrně zvýšila v porovnání s referenčním vzorkem, který má hodnoty T_{m1} 130,24 °C a T_{m2} 115,30 °C. Porovnávala se pouze jedna hodnota T_{m1} a T_{m2} s referenčními hodnotami, a to z důvodu, že druhá teplota T_{m1} a T_{m2} náleží příměsi. Předpoklad byl, že správná teplota T_{m1} a T_{m2} je hodnota bližší k referenční teplotě. U hodnoty $T_c = 85,96$ °C bylo pozorováno výrazné navýšení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31$ °C. Stejně jako v předchozím případě uvažujeme tu hodnotu T_c , která je blíže k referenční hodnotě.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs PET s materiálem PB 0110 M zcela nemísitelný. V celém průběhu se na všech křivkách vyskytují dva píky. Tento předpoklad byl v rozporu s optickým pozorováním, kdy se výsledný vzorek zdál zcela promísený. Místy se objevovaly vzduchové bubliny, které se nepovedlo odstranit navýšením teplot při vytlačování.

12.9.4 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % i-PP

Hodnota T_{m1} 130,14 °C a hodnota T_{m2} 115,4 °C se výrazně neliší v porovnání s referenčním vzorkem, kdy má hodnoty T_{m1} 130,24 °C a T_{m2} 115,30 °C. Porovnávala se pouze jedna T_{m1} s referenční teplotou, a to z důvodu, že druhá teplota T_{m1} a náleží příměsi. Předpoklad byl, že správná teplota T_{m1} je hodnotu bližší k referenční teplotě. U hodnoty $T_c = 83,89$ °C lze pozorovat výrazné navýšení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31$ °C.

Z grafu lze také předpokládat, že je příměs i-PP s materiálem PB 0110 M je pravděpodobně zcela nemísitelná. V celém průběhu se vyskytují na černé křivce dva píky. Na ostatních jsou píky pouze jednotlivě. Tento předpoklad potvrzuje optické pozorování, kdy se ve výsledném vzorku objevovaly granule i-PP, které se zcela nepřevedly do plastického stavu.

12.9.5 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % PA 66 GF 30

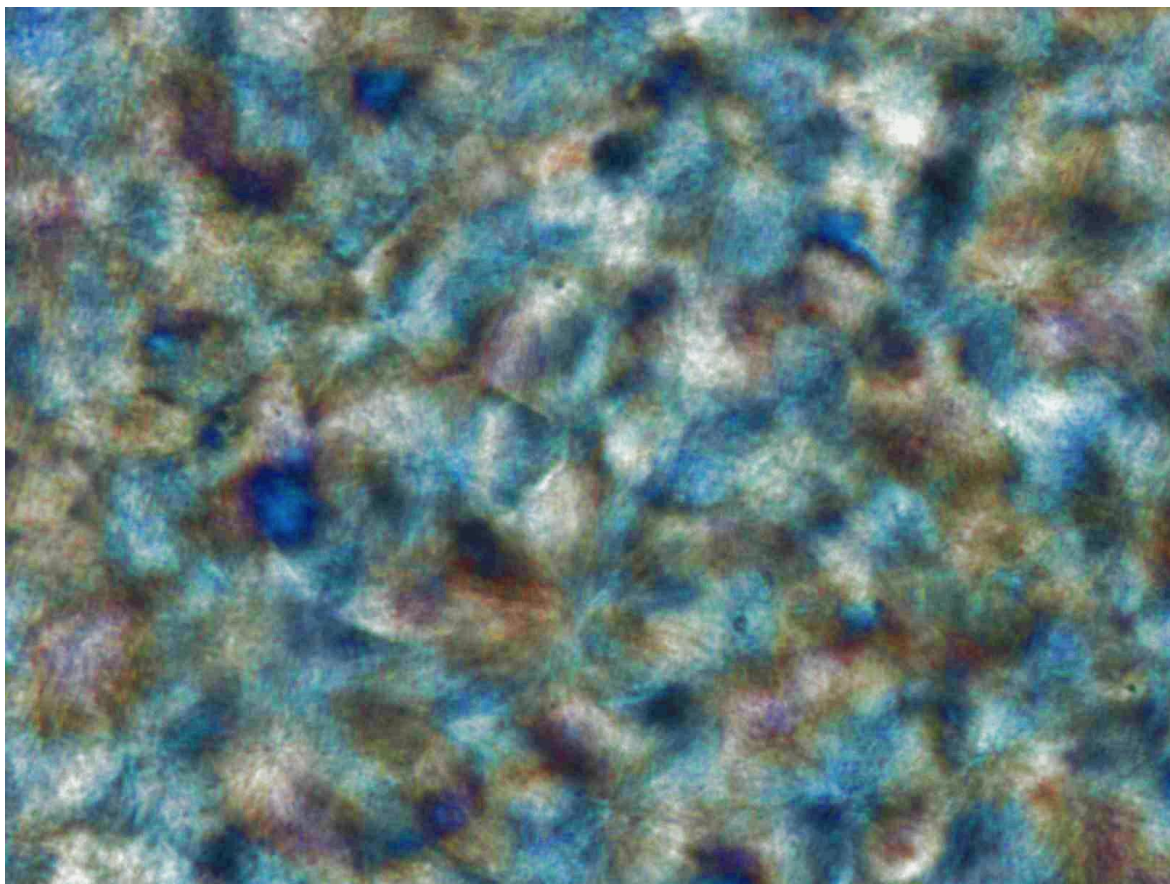
Hodnota T_{m1} 128,4 °C se částečně snížila a hodnota T_{m2} 115,1 °C se výrazně nezměnila v porovnání s referenčním vzorkem, kdy má hodnoty T_{m1} 130,24 °C a T_{m2} 115,30 °C. U hodnoty $T_c = 83,9$ °C lze pozorovat výraznější navýšení teploty v porovnání s referenční hodnotou $T_c = 76,31$ °C.

Z grafu by se dalo předpokládat, že je příměs PA 66 GF 30 s materiálem PB 0110 M mísitelná, z toho důvodu, že jednotlivé křivky obsahují pouze jeden pík. Toto je však pravděpodobně způsobeno tím, že při DSC analýze se použila část vzorku, která přímo neobsahovala příměs PA 66 GF 30, ale byla částečně ovlivněna přítomností příměsí. Tuto teorii podporuje příliš velký rozdíl teplot přechodu do plastického stavu, kdy teplota T_f PA 66 GF 30 je 260 – 280 °C, zatímco i-PB-1 má teplotu T_m 130 °C. Tento předpoklad také potvrdilo optické pozorování finálního vzorku. I přes navýšení teplot jednotlivých vytlačovacích pásem se nedosáhlo promísení obou složek. Granule PA 66 GF 30 se nepřevedly do plastického stavu a pouze zežloutly, zřejmě tepelně degradovaly.

13 OPTICKÉ VYHODNOCENÍ VZORKŮ A VÝSLEDKY

Vyhodnocovány byly pouze vzorky, které měly homogenní strukturu a dobrou viditelnost sférolitů.

13.1 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % ethylen okten



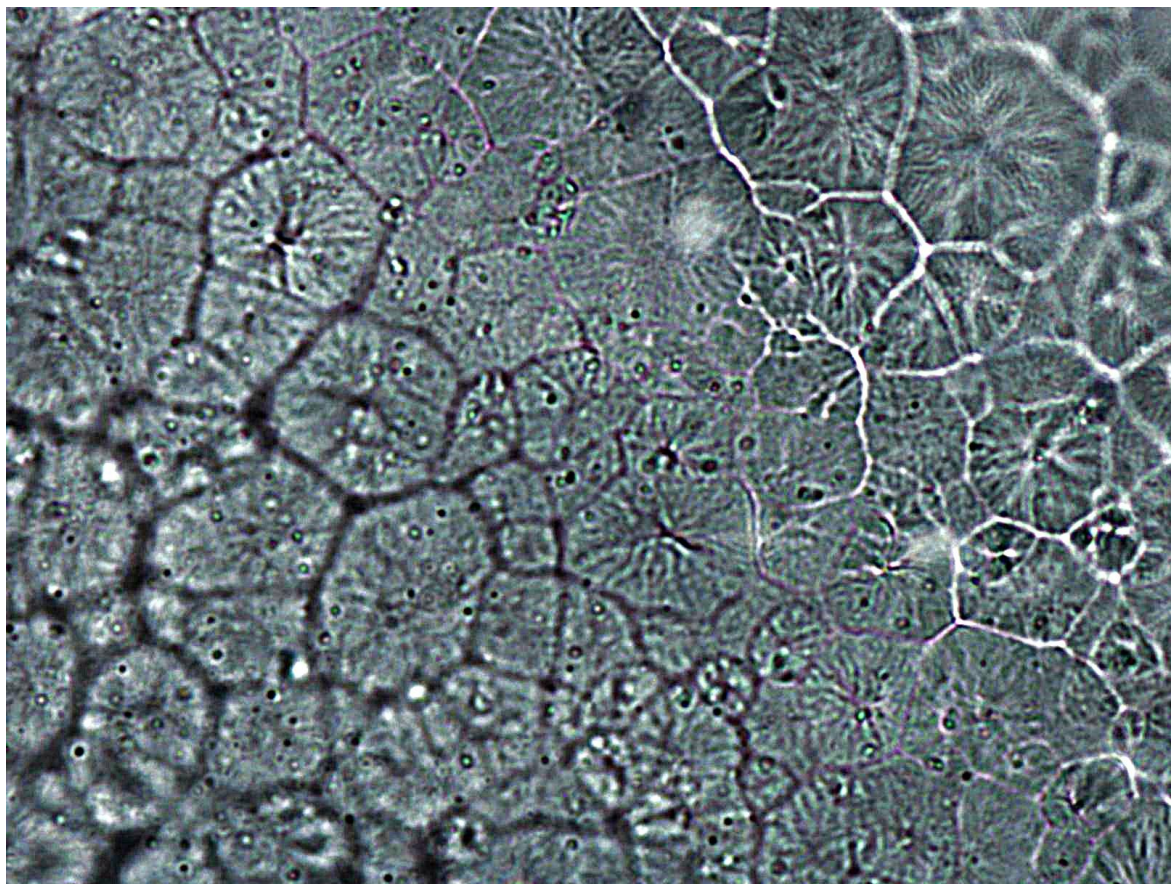
Obrázek 37 - Vzorek PB0110M + 1 hmot. % ethylen okten – 1616x1216 zvětšení 40x

Na fotografii lze jasně vidět velké množství poměrně velkých sférolitů. Pozorovaný vzorek má vcelku homogenní strukturu a byl dobře mísitelný. Tento předpoklad potvrzuje i termická analýza DSC.

13.2 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % PA 66 GF 30

Na fotografii lze jasně vidět velké množství poměrně velkých sférolitů. U pozorovaného vzorku byl předpoklad, že má homogenní strukturu, avšak příměs PA 66 GF 30 je nemísitelná s PB 0110 M. Ve struktuře nebyla pozorována příměs PA 66 GF 30, ale pouze její vliv na materiál PB 0110 M. Podobný výsledek byl vyhodnocen i z termické analýzy

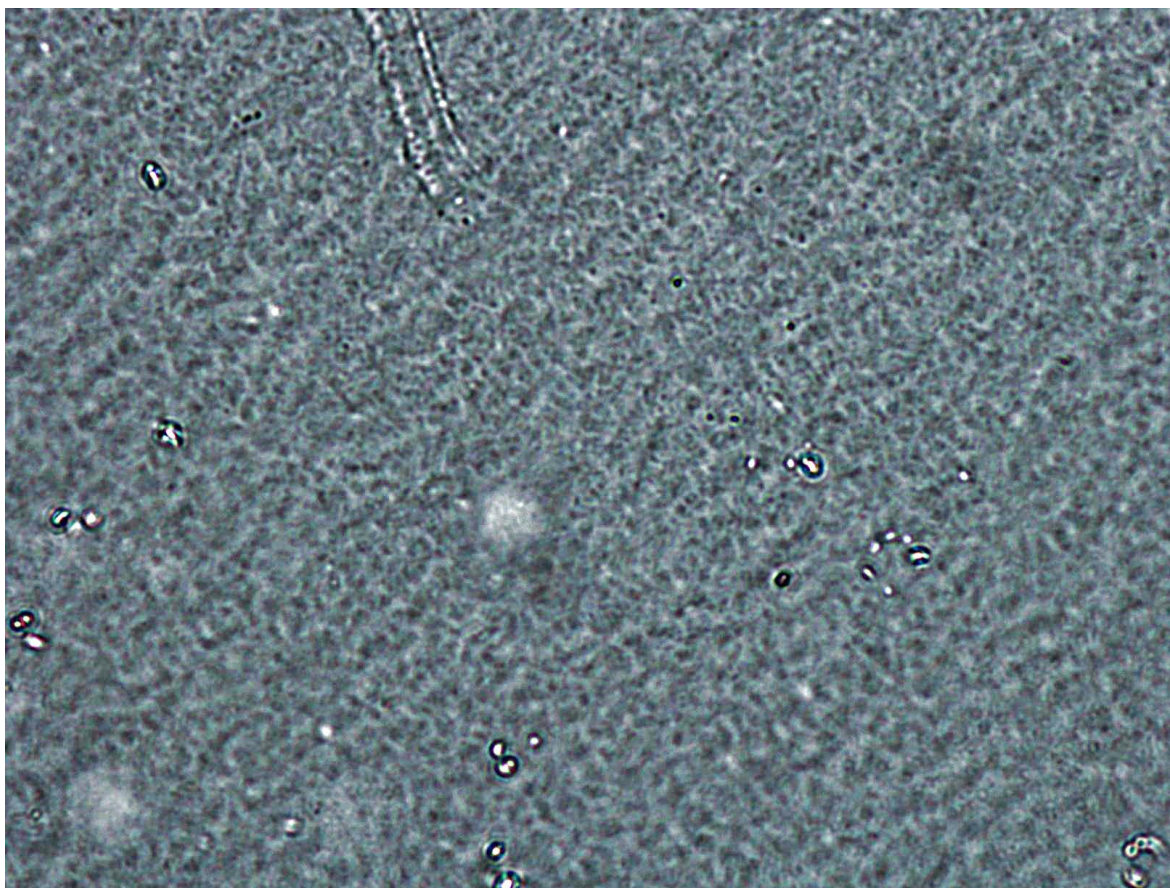
DSC, kde se struktura vykazovala jako homogenní, ale šlo opět o čistý PB 0110 M ovlivněný příměsí PA 66 GF 30. Toto tvrzení bylo potvrzeno při optickém pozorování, kdy finální struktura vzorku obsahovala pouze roztavený PB 0110 M a neroztavené granule PA 66 GF 30, které pouze zežloutly vlivem degradace. Při dalších analýzách byl tedy materiál použit bez částí vzorků, kde byly obsaženy granule PA 66 GF 30.



Obrázek 38 - Vzorek PB0110M + 1 hmot. % PA 66 – 1616x1216 zvětšení 40x

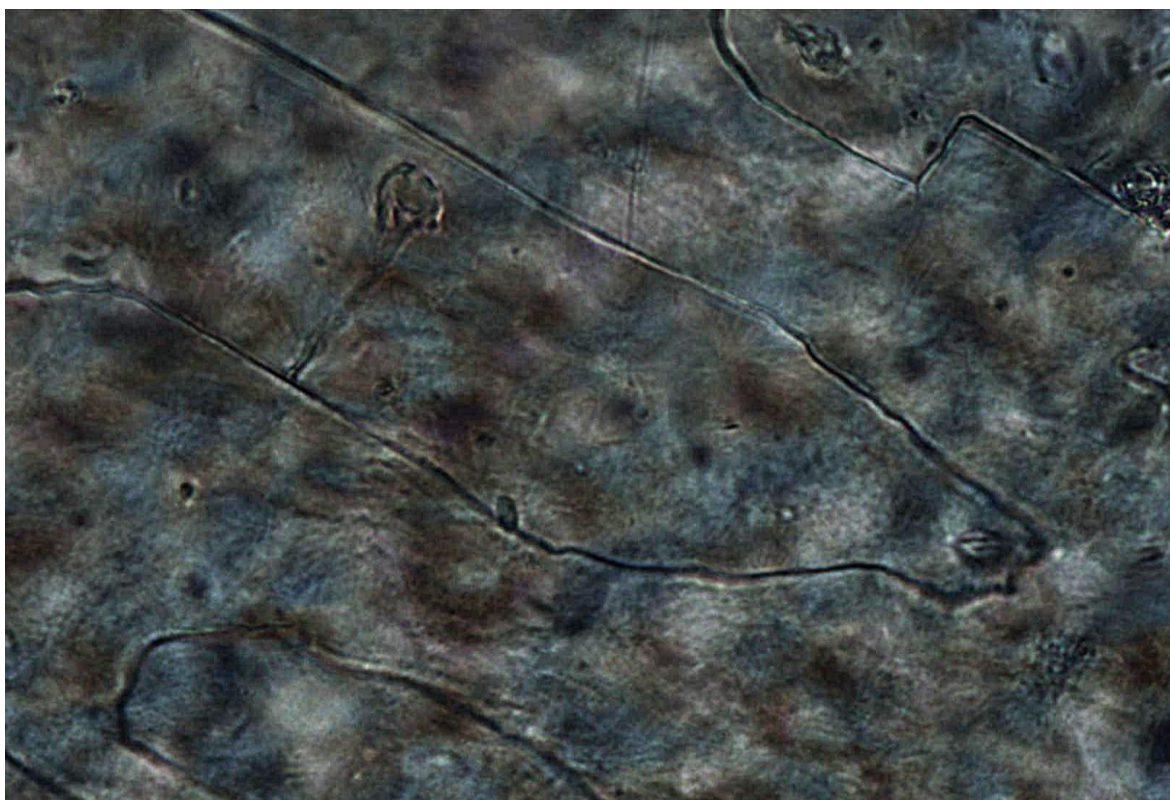
13.3 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % PE

Na fotografii lze jasně vidět velké množství malých sférolitů. Pozorovaný vzorek měl homogenní strukturu a byl zcela mísitelný. Tento předpoklad potvrzuje i termická analýza DSC, kdy bylo z dat pozorováno, že struktura je homogenní a mísitelná.



Obrázek 39 - Vzorek PB0110M + 1 hmot. % PE – 1616x1216 zvětšení 40x

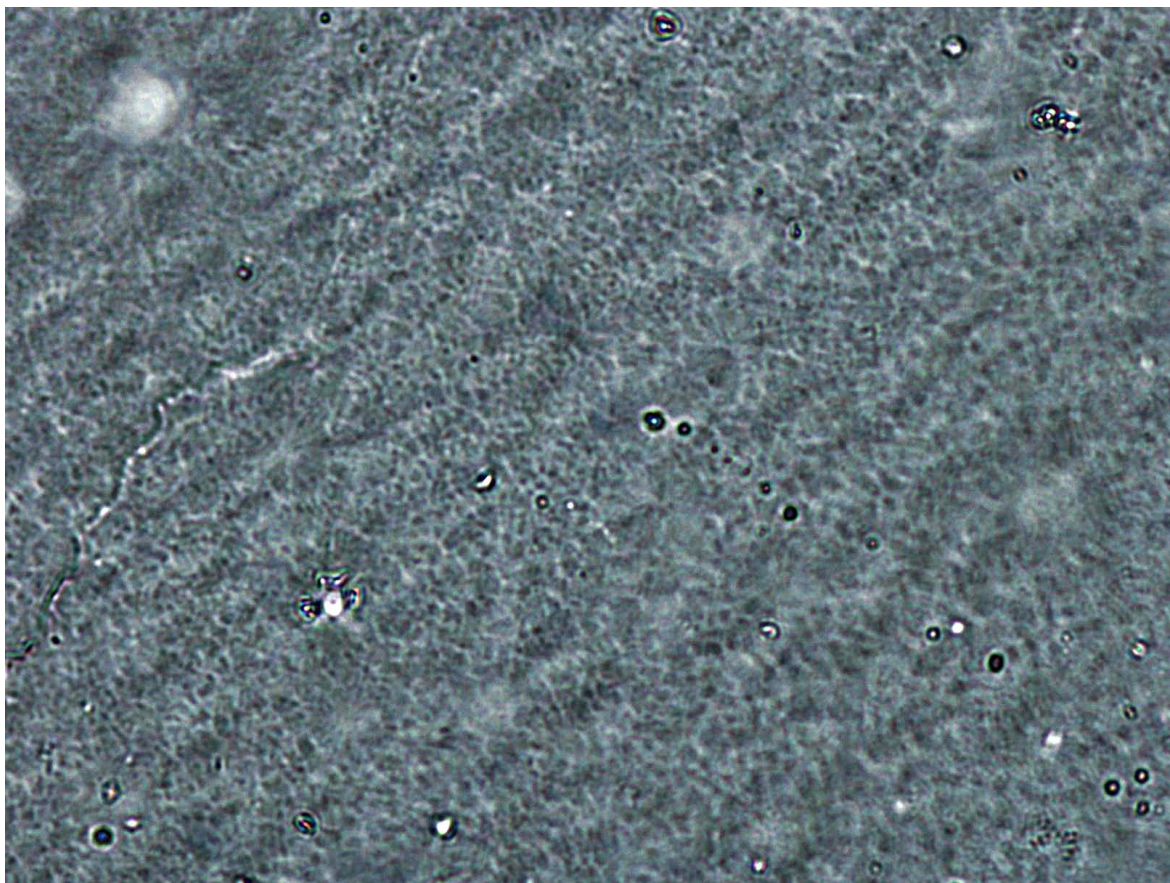
13.4 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % TPE



Obrázek 40 - Vzorek PB0110M + 1 hmot. % TPE – 1616x1216 zvětšení 40x

Na fotografii lze pozorovat místy výskyt velkých sférolitů. Pozorovaný vzorek má poměrně homogenní strukturu a byl zcela mísitelný. Tento předpoklad potvrzuje i termická analýza DSC, kdy bylo z dat pozorováno, že struktura je homogenní a mísitelná.

13.5 Vzorek PB 0110 M + 1 hmot. % EVA



Obrázek 41 - *Vzorek PB0110M + 1 hmot. % EVA – 1616x1216 zvětšení 40x*

Na fotografii lze pozorovat velký výskyt malých sférolitů. Pozorovaný vzorek má poměrně homogenní strukturu a byl zcela mísitelný. Tento předpoklad potvrzuje i termická analýza DSC, kdy bylo z dat pozorováno, že struktura je homogenní a mísitelná.

14 POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ S JINÝMI PRACEMI

Porovnání získaných dat komplikovala skutečnost, že se nepodařilo dohledat studie ke všem použitým příměsím v této práci. Bylo nalezeno několik prací zabývajících se vlivy polymerních příměsí na i-PB-1 s konkrétními příměsemi, jako byl LDPE a i-PP. Některé příměsi se nepoužívají pravděpodobně z důvodu nemísitelnosti s i-PB-1, velkých teplotních rozdílů nebo jiných faktorů neprospěšných pro míchání těchto směsí.

Nase et al. [84] prováděli výzkum vlivu polymorfismu izotaktického polybutenu-1 na loupání systémů polyethylen/polybuten-1 a došli k závěru, že při nízkých koncentracích příměsí LDPE se teplota T_c zvyšovala, ale se zvyšujícím se podílem složky LDPE postupně klesala. Tento předpoklad se shoduje s výsledky, které byly naměřeny v této práci, kdy vzorek s 1 hmot.% LDPE zvýšil hodnotu T_c . Dále byla provedeno porovnání výsledků RTG analýz, kdy se závěry obou prací opět shodovaly. Poločas fázové transformace II – I byl v obou případech menší ve vzorcích obsahujících příměs LDPE oproti (r) čistého i-PB-1. Podle výzkumu Naseho et al. je uvedeno, že jsou LDPE a i-PB-1 termodynamicky nemísitelné kvůli komptabilitě blokových polymerů. [84] Špatná mísitelnost těchto materiálů byla potvrzena i v této práci podle vyhodnocených dat z termické analýzy DSC.

Příměs s obsahem 1 hmot.% LDPE byla také porovnána se studií provedenou Giráškem [43]. Při srovnání výsledků podle Giráška lze vidět shodu v typu transformace N, tudíž neobsahuje IP. Poločas fázové transformace (r) se liší o necelé 4 hodiny, kdy výsledná hodnota v práci Giráška byla přibližně 44 h v porovnání s naměřenou hodnotou 40,1 h. Lze předpokládat, že tento jev je způsoben odlišným obsahem LDPE v i-PB-1, kdy Girášek použil vzorek s obsahem 60 hmot.%, a v této práci byl použit vzorek s 1 hmot.%. Také byl odlišný způsob výroby vzorků, kdy v této práci byl použit vytláčovací stroj, zatímco v práci Giráška byl použit dvouválec. Obsah příměsi také výrazně ovlivnil podíl krystalické fáze %K.

Výsledky příměsi i-PP byly porovnány s výzkumem Ma et al. [85], kteří prováděli výzkum struktury a vlastností směsí izotaktických polypropylenu a polybutenu-1 v reaktoru a došli k závěru, že (r) je výrazně urychlen, protože i-PP fungovalo jako nukleační činidlo. Toto tvrzení je v rozporu s výsledky této práce, kdy bylo zjištěno, že příměs i-PP pravděpodobně zpomalovala fázovou transformaci II na I v porovnání s referenčním vzorkem. Tento rozdíl může být zapříčiněn odlišným způsobem provádění experimentů, kdy Ma et al. použili pro výzkum směsi i-PP/i-PB-1 syntetizované v reaktoru sekvenční dvoustupňovou metodou. Též Ma et al. použili polymeraci za pomoci Ziegler-Natta katalyzátorů s podporou chloridu

hořečnatého (MgCl_2), zatímco v tomto výzkumu byly směsi pouze smíchány ve vytlačovací stroji. Závěrem obou prací však bylo, že čistým promícháním se materiály nepromísí.

U vzorků s příměsemi, které nebyly popsány jinými studiemi, byl předpoklad, že vliv na sledované hodnoty (indukční periody IP, poločasy transformace (τ), podíly krystalické fáze %K, první teploty tání T_{m1} , druhé teploty tání T_{m2} , teploty krystalizace T_c a mísitelnost) mohla mít odlišná geometrická pravidelnost makromolekul. Další vlivy by mohly ovlivňovat segmentální pohyblivost i-PB-1 nutnou pro fázovou transformaci nestabilní fáze II na stabilní fázi I. V úvahu lze také vzít mísitelnost materiálů a jejich charakteristické vlastnosti, neboť některé nemísitelné polymery (např PA 66 GF 30) urychlovaly fázovou transformaci, zatímco některé mísitelné polymery fázovou přeměnu neurychlily. V potaz bychom mohli brát samotnou syntézu materiálů, kdy se procesy mohou výrazně lišit (polymerace, polyadice apod.) a použijí se při nich přísady, které mohou fungovat jako nukleační činidla pro fázovou transformaci. Uvedené teorie si žádají dalšího, podrobnějšího výzkumu.

ZÁVĚR

V této bakalářské práci bylo cílem pozorování i-PB-1 smíchaného s vybranými příměsemi a sledování jejich vlivu na teplotní charakteristiky i-PB-1. Dále se také vyhodnocovala a třídila naměřená data RTG analýzy podle urychlení, nebo zpomalení doby transformace nestabilní fáze II na stabilní fázi I.

Výsledky RTG analýzy ukázaly, že nejvíce urychlil poločas fázové transformace vzorek s příměsí 1 hmot. % parafínu, kdy došlo k snížení poločasu transformace na $t = 6,85$ h v porovnání s hodnotou 66,5 h referenčního vzorku. Naopak vzorek s příměsí 1 hmot. % EVA nejvíce zpomalil poločas fázové transformace, kdy jeho hodnota byla 99 h.

Při porovnání všech vzorků s 1 hmot.% příměsí vůči referenčnímu (čistému) vzorku lze pozorovat, že podíl krystalické fáze (%K) je po 5 dnech proměnlivý, ale nikdy neklesl pod hodnotu referenčního vzorku 53,1 %. Převážná část vzorků s příměsí nepřekročila hranici 60 % podílu krystalické fáze, kromě tří vzorků. Šlo o vzorek s příměsí 1 hmot. parafínu, kdy %K byla 68,4 %. Další vzorek s obsahem 1 hmot. % PA 66 GF 30 měl %K 60,26 % a vzorek s obsahem 1 hmot. % iPP s obsahem měl %K 62,56 %. Příměs PA 66 GF 30 a i-PP patří do skupiny příměsí, která zpomalila fázovou transformaci $II \rightarrow I$, zatímco parafin patří do skupiny příměsí, která fázovou transformaci $II \rightarrow I$ urychluje. Nelze tedy jednoznačně předpokládat, že podíl krystalické fáze je ovlivněn rychlostí fázové transformace.

Ve srovnání s hodnotami naměřenými po roce bylo pozorováno, že vlivem přirozeného stárnutí je ovlivněn podíl krystalické fáze %K, kdy jsou hodnoty všech vzorků výrazně vyšší než hodnoty měřené v prvních 5 dnech. Průměrná %K po roce je přibližně 66,9 %, kdy hranice 70 % byla přesažena pouze ve vzorku obsahující parafin %K 73,6 % a PE %K 71,4 %, zatímco průměrná hodnota po 5 dnech odpovídala 58 %. Z výsledků lze předpokládat, že po roce měly v průměru nepatrně vyšší hodnoty %K vzorky urychlující fázovou transformaci (67,65 %) oproti vzorkům zpomalující fázovou transformaci (66,1 %).

Při srovnávání indukčních period všech měřených vzorků nebyla nalezena žádná podobnost ve spojení s obsahem krystalické fáze nebo podílu fáze II. Lze předpokládat, že se zvyšujícím se poločasem transformace fáze $II \rightarrow I$ dochází ke zvýšení IP. Tento předpoklad je podpořen při porovnání průměru příměsí urychlujících fázovou transformaci (18,68 h) s příměsemi zpomalujícími fázovou transformaci (23,03 h). Avšak tento předpoklad je vyvrácen PE, který patří do skupiny příměsí urychlujících transformaci fáze $II \rightarrow I$ a jeho

hodnota IP je 30,3 h. Je tedy pravděpodobně vhodnější uvažovat variantu, kdy IP není přímo ovlivněna zvyšujícím se poločasem transformace.

DSC analýza byla rozdělena do skupin podle mísitelností příměsí s PB 0100 M.

Při celkovém porovnání skupiny příměsí, které byly mísitelné s PB 0110 M a s referenčním vzorkem, lze pozorovat, že zkoumané vzorky mají nepatrně odlišné hodnoty T_{m1} ve srovnání s T_{m1} 130,24 °C referenčního vzorku. Z výsledků lze pozorovat, že kromě jednoho vzorku obsahujícího 1 hmot. % 3EBS se T_{m1} nevýrazně snižovaly pod hranici T_{m1} referenčního vzorku. Vzorek 3EBS měl nejvyšší T_{m1} 135,2 °C z příměsí, které byly zcela mísitelné. Tato teplota měla však příliš vysokou odchylku a je doporučeno provést analýzu znovu z důvodu možné chyby měření, avšak ostatní dvě pozorované hodnoty nevykazovaly výrazné odchylky od ostatních příměsí.

Srovnání hodnot T_{m2} s hodnotou ref. vzorku T_{m2} 115,3 °C lze pozorovat, že druhá teplota tání se ve většině vzorků skoro nezměnila oproti referenčnímu vzorku. Největší rozdíl byl pozorován u vzorku obsahujícího 1 hmot. % SAN, kdy jeho T_{m2} 113,8 °C byla výrazněji nižší než T_{m2} ref. vzorku.

U sledování hodnot teploty krystalizace T_c vzorků zcela mísitelných s PB 0110 M oproti hodnotě 76,31 °C ref. vzorku nelze předpokládat pravidelnost teplotních rozdílů v pozorovaných hodnotách. Každý vzorek měl odlišnou T_c , ale lze předpokládat, že ze všech tří sledovaných hodnot je nevíce ovlivněna složka T_c . Tuto teorii podporuje největší rozdíl hodnot této složky oproti referenčním.

Při porovnání hodnot T_{m1} vzorků se špatnou mísitelností s PB 0110 M oproti T_{m1} 130,24 °C ref. vzorku lze předpokládat, že T_{m1} se nepatrně zvyšuje ve všech případech měření. Největší T_{m1} 131,20 °C měl vzorek s obsahem 1 hmot. % TPE.

Pozorováním hodnot T_{m2} vzorku se špatnou mísitelností bylo zjištěno, že se teploty opět výrazně nezměnily oproti T_{m2} 115,3 °C ref. vzorku. Největší změnu bylo možné pozorovat opět u vzorku obsahujícího 1 hmot. % TPE, kdy byla jeho T_{m2} 166,77 °C.

Porovnáním hodnot teploty krystalizace T_c vzorku se špatnou mísitelností oproti T_c 76,31 °C ref. vzorku nebylo možné určit pravidelné teplotní odchylky. Porovnáváním bylo zjištěno, že veškeré hodnoty jsou výrazněji odlišné od ref. hodnoty. Výrazné rozdíly jsou jak ve snížených, tak zvýšených hodnotách. Největší rozdíl byl opět pozorován u vzorku obsahujícího 1 hmot. % TPE, kdy jeho T_c je 80,52 °C. Nejmenší T_c (74,8 °C) měl vzorek obsahující 1 hmot.% POM.

Při pozorování vzorků, které byly zcela nemísitelné s PB 0110 M, se mohlo předpokládat, že kvůli nemísitelnosti nebudou vzorky výrazně ovlivněny. Tuto teorii podpořila vyhodnocená data T_{m1} , která byla z větší části téměř totožná s T_{m1} 130,24 °C ref. vzorku. Pouze ve dvou vzorcích se hodnoty T_{m1} výrazněji lišily. U vzorku obsahujícího 1 hmot. % PA 66 GF 30 došlo ke snížení T_{m1} na 128,4 °C. Druhý vzorek obsahující 1 hmot. % PET měl naopak T_{m1} 132,69 °C výrazně vyšší, než byla hodnota ref. vzorku.

Srovnáním hodnot T_{m2} u nemísitelných vzorků byly převážně pozorovány zvýšené hodnoty oproti T_{m2} 115,3 °C ref. vzorku. Pouze vzorek s obsahem 1 hmot. % PA 66 GF 30 a vzorek s obsahem 1 hmot.% i-PP měly v podstatě srovnatelné T_c s T_c ref. vzorku.

U pozorování T_c zcela nemísitelných vzorků bylo vyhodnoceno, že byla tato složka ovlivněna nejvíce, a to pouze ve směru, kdy veškeré vzorky měly T_c výrazně vyšší než T_c 76,31 °C ref. vzorku.

Při celkovém srovnání všech tří skupin (mísitelné, špatně mísitelné a nemísitelné) bylo zjištěno, že nejvíce ovlivněnou složkou byla teplota krystalizace T_c . Docházelo převážně ke zvýšení této hodnoty.

Nejméně ovlivněná složka byla hodnota T_{m2} , která se pouze ve výjimečných případech výrazněji změnila oproti ref. hodnotě. Podobné výsledky byly pozorovány u hodnot T_{m1} .

Lze tedy vyvodit, že příměsi nemají příliš velký vliv na T_{m1} a T_{m2} , ale mají výrazný vliv na hodnotu teploty krystalizace T_c nehledě na skupiny, do kterých se vzorky řadily.

Ze všech pozorovaných vzorků nejméně ovlivnil hodnoty T_{m1} , T_{m2} a T_c vzorek s obsahem 1 hmot.% PLA (129,6/ 115,1/ 74,9 °C). Naopak nejvíce ovlivnila hodnoty T_{m1} , T_{m2} a T_g příměs 1 hmot.% 3EBS (135,2/ 115,1/ 80,1 °C) v porovnání s ref. vzorkem (130,24/ 115,3/ 76,31 °C). Oba zmíněné vzorky patří do skupiny mísitelných s PB 0110 M. To by potvrdilo úvahu, že čím je lepší mísitelnost, tím více jsou hodnoty T_{m1} , T_{m2} a T_c ovlivněny.

Při porovnání všech optických dat zachycených na fotografiích lze vidět, že největší sférolity ve struktuře obsahovaly vzorky s 1 hmot. % PA 66 GF 30 a ethylen oktenu. Nejmenší sférolity byly pak pozorovány ve vzorcích s obsahem 1 hmot. % EVA či PE.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. PROKOPOVÁ, Irena, 2007. Makromolekulární chemie [online]. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT [cit. 2021-11-28]. ISBN 978-807-0806-623.
2. BĚHÁLEK, Luboš, 2015. Polymery: <https://publi.cz/books/180/Cover.html> [online]. [cit. 2021-11-20]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://etul.publi.cz/book/180-polymery>
3. MLEZIVA, Josef a, 1993. Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití. Praha: Sobotáles. ISBN 80-901-5704-1
4. RYBNIKÁŘ, František, 2000. Makromolekulární chemie. Brno: Vysoké učení technické. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-1556-8.
5. VALOUŠKOVÁ, Dagmar, 2015. Materiály-plastické hmoty: studijní text. Střední škola strojní, stavební a dopravní, Liberec II, Truhlářská 360/3.
6. DUCHÁČEK, Vratislav, 1995. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. ISBN isbn80-708-0241-3.
7. ŠVORCÍK, Václav. Struktura polymerů: Konfigurace makromolekul [online]. 11 [cit. 2022-01-22]. Dostupné z: https://ipl.vscht.cz/files/uzel/0024310/tyden_3.pdf
8. VILČ, Ladislav a Jan KRATOCHVÍLA, 2010. Vliv teploty a času na podíl krystalické a amorfní fáze v polypropylenu: Temperature and time influence on crystalline and amorphous phase content in polypropylene: zkrácená verze Ph.D. thesis [online]. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická [cit. 2022-01-18].
9. MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK, 2000. Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles. ISBN 80-859-2072-7.
10. LIŠKA, František, 2008. *Konstituce, konformace, konfigurace v názvech organických sloučenin* [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT [cit. 2022-01-22]. ISBN 978-807-0806-401.
11. HAGEN, Henk, Jaap BOERSMA a Gerard VAN KOTEN, 2002. Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler–Natta polymerization of α -olefins. Chem. Soc. Rev [online]. 31(6), 357-364 [cit. 2022-01-22]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/B205238E

12. Tacticity of Polymers: Definition, Types & Examples. <https://study.com/academy/lesson/tacticity-of-polymers-definition-types-examples.html> [online]. [cit. 2022-01-22]. Dostupné z: <https://study.com/>
13. COLEMAN, Bernard D. a Thomas G FOX. General theory of stationary random sequences with applications to the tacticity of polymers. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* [online]. 1(10), 3183-3197 [cit. 2022-01-22]. ISSN 04492951. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1963.100011013
14. HILL, R. a E. E. WALKER. Polymer constitution and fiber properties. *Journal of Polymer Science* [online]. 3(5), 609-630 [cit. 2022-01-22]. ISSN 00223832. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1948.120030501
15. POLYMER CONFORMATION, 2007. VAN DER MAAREL, Johan R C. Introduction to Biopolymer Physics [online]. WORLD SCIENTIFIC, s. 23-53 [cit. 2022-02-21]. ISBN 978-981-277-603-7. Dostupné z: doi:10.1142/9789812776051_0002
16. BOVEY, Frank A., January 1, 1969. *Polymer Conformation and Configuration*. London: Academic Press. ISBN 9781483276892.
17. STOKLASA, Karel, 2005. *Makromolekulární chemie I* [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně-Fakulta technologická, 108 [cit. 2022-01-23]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz ›content ›Skripta_MMCH_I
18. *Fyzika polymerů: Studium kinetiky krystalizace polymerů* [online]. Ústav fyziky a materiálového inženýrství, UTB ve Zlíně, Fakulta technologická [cit. 2022-01-17]. Dostupné z: https://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf.
19. MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR, 1987. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha, Bratislava: SNTL-Nakladatelství technické literatury; Alfa. ISBN (není uvedeno).
20. ZEMAN, Lubomír, 2018. *Vstřikování plastů: teorie a praxe*. Praha: Grada Publishing. ISBN 978-80-271-0614-1.
21. HŘIBOVÁ, Martina, 2014. Krystalizace vybraných polymerů-strukturní a morfológické studie: Crystallization of chosen polymers-structural and morphological studies: teze habilitační práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. ISBN 978-80-7454-416-3.

22. KRATOCHVÍL, Bohumil, 2015. *Polymorfismus I-základní pojmy, význam, teorie* [online]. Ústav chemie pevných látek VŠCHT Praha [cit. 2022-01-18]. Dostupné z: <http://uchpel.vscht.cz/files/uzel/0022888/Polymorfismus%20I%20-%20z%C3%A1kladn%C3%AD%20pojmy%252c%20v%C3%BDznam%252c%20teorie%202015%20%E2%80%93%20kopie.pdf>
23. JEONG, Hanjin et al., 2020. Preparation of Poly-1-butene Nanofiber Mat and Its Application as Shutdown Layer of Next Generation Lithium Ion Battery. *Polymers* [online]. **12**(10) [cit. 2021-11-28]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12102267
24. LEDNICKÝ, František, 2009. *Mikroskopie a morfologie polymerů*. V Liberci: Technická univerzita. ISBN 978-80-7372-486-3.
25. MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR, 1987. Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů: celostátní vysokoškolská učebnice pro studenty vysokých škol chemicko-technologických studijního oboru 28-10-8 Technologie výroby a zpracování polymerů. Praha: Státní nakladatelství technické literatury. ISBN (není uvedeno).
26. BÁRTA, Vladimír. Tuhnutí-Krystalizace. <https://slideplayer.cz/> [online]. [cit. 2022-01-24]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/2756853/>
27. POSPÍŠIL, Ladislav, 2016. *Polymery a plasty v praxi* [online]. 62 [cit. 2022-01-24]. Dostupné z: <https://slidetodoc.com/polymery-a-plasty-v-praxi-rndr-ladislav-pospil-2>
28. GILES, Harold F., John R. WAGNER a Eldridge M. MOUNT, c2005. *Extrusion: the definitive processing guide and handbook* [online]. Norwich: William Andrew Pub. [cit. 2022-01-19]. PDL handbook series. ISBN 08-155-1473-5.
29. SYSEL, Petr, 2016. Amorphous Polymers and the Amorphous Region. *Encyclopedia of Membranes* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 66-68 [cit. 2022-01-19]. ISBN 978-3-662-44323-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-662-44324-8_1059
30. CROW. *GLASS TRANSITION TEMPERATURE* [online]. CROW Polymer Science [cit. 2022-01-19]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/G>

31. *RUBBERY PLATEAU AND ENTANGLEMENTS* [online]. CROW Polymer Science: CROW [cit. 2022-01-20]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/RubberyPlateau.html>
32. CAO, Penghui, Michael P. SHORT a Sidney YIP, 2017. Understanding the mechanisms of amorphous creep through molecular simulation. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. **114**(52), 13631-13636 [cit. 2022-01-20]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1708618114
33. BESSONOVA, N.P. et al., 2021. Thermal behavior of crystalline and amorphous HDPE phase in the process of necking at creep deformation. *Polymer Testing* [online]. **97** [cit. 2022-01-20]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016 / j. polymertesting. 2021.107127
34. *Amorfni a krystalicke polymery, termicke analyzy: DSC, TGA, TMA* [online], 2019. [cit. 2022-01-20]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/79002372-Amorfni-a-krystalicke-polymery-termicke-analyzy-dsc-tga-tma.html>
35. *Katedra tvareni kovů a plastů.: Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti* [online]. Technická Univerzita Liberec [cit. 2022-01-20]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm
36. KOVAČIČ, Ľudomír a Jaroslav BÍNA, 1974. *Plasty: vlastnosti, spracovanie, využitie*. Bratislava: Alfa. Edícia chemickej literatúry (Alfa). ISBN (není uvedeno).
37. KASZONYIOVÁ, M. a F. RYBNIKÁŘ, 2019. The Effect of Some Physical Factors on the II → I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. **58**(8), 689-721 [cit. 2022-02-22]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2019.1642549
38. Polybutene Piping Systems Association: Polybuten history, 2013. <https://www.pbpsa.com/> [online]. Switzerland: Haka Gerodur [cit. 2021-11-23]. Dostupné z: <https://www.pbpsa.com/history>
39. HARPER, Charles A., 1999. *Modern Plastics Handbook*. United States of America.: R. R. Donnelley & Sons Company. ISBN 0-07-026714-6.
40. *British Plastics Federation: Polybutene-1 (PB-1)* [online]. London [cit. 2021-11-17]. Dostupné z: <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/Polybutene1.aspx>

41. LUCIANI, L., J. SEPPÄLÄ a B. LÖFGREN, 1988. Poly-1-butene: Its preparation, properties and challenges. *Progress in Polymer Science* [online]. **13**(1), 37-62 [cit. 2021-11-23]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/0079-6700(88)90010-X
42. KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL, 2007. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1). *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. **44**(3), 377-396 [cit. 2022-02-22]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1081/MB-200057353
43. GIRÁŠEK, Matěj, 2020. *Výroba směsí isotaktického polybutenu -I s vybranými polymery*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 84 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/48779>. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství. Vedoucí práce Hříbová, Martina.
44. KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL, 2019. Phase Transitions in Isotactic Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. **58**(2), 263-274 [cit. 2022-02-22]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2019.1578521
45. BELFIORE, Laurence A. et al., 1984. Magic angle spinning carbon-13 NMR spectroscopy of three crystalline forms of isotactic poly(1-butene). *Macromolecules* [online]. **17**(12), 2561-2565 [cit. 2021-11-28]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma00142a017
46. KUTZ, Myer, 2011. *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*. Amsterdam: Elsevier. ISBN 978-1-4377-3514-7. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/C2010-0-67336-6>
47. 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. 2022-01-25]. ISSN 08876266. Dostupné z: doi:10.1002/polb.10418
48. MAREGA, Carla et al., 2010. Crystallization of a (1-butene)-Ethylene Copolymer in Phase I Directly from the Melt in Nanocomposites with Montmorillonite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. **10**(5), 3078-3084 [cit. 2022-01-25]. ISSN 15334880. Dostupné z: doi:10.1166/jnn.2010.2184

49. QIAO, Yongna, Qiao WANG a Yongfeng MEN, 2016. Kinetics of Nucleation and Growth of Form II to I Polymorphic Transition in Polybutene-1 as Revealed by Stepwise Annealing. *Macromolecules* [online]. **49**(14), 5126-5136 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi: 10.1021/acs.macromol.6b00862
50. SU, Fengmei et al., 2013. Direct Formation of Isotactic Poly(1-butene) Form I Crystal from Memorized Ordered Melt. *Macromolecules* [online]. **46**(18), 7399-7405 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma400952r
51. YAMASHITA, Motoi a Takuya TAKAHASHI, 2008. Melt Crystallization of isotactic Polybutene-1 Trigonal Form: the Effect of Side Chain Entropy on Crystal Growth Kinetics. *Polymer Journal* [online]. **40**(10), 996-1004 [cit. 2022-01-25]. ISSN 0032-3896. Dostupné z: doi:10.1295/polymj.PJ2007196
52. TOSAKA, Masatoshi et al., 2000. High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Crystal Transformation in Solution-Grown Lamellae of Isotactic Polybutene-1. *Macromolecules* [online]. **33**(26), 9666-9672 [cit. 2022-01-26]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma001495f
53. KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL, 2007. Structure and Morphology of Isotactic Poly(butene-1) Phase III. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. **46**(1), 195-205 [cit. 2022-02-22]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222340601044391
54. DUCHÁČEK, Vratislav, 2006. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN isbn80-708-0617-6.
55. BUSFIELD, W Ken a Gregory S WATSON, 2005. Free radical activity in gamma-irradiated polyethylene film, drawn tape and ultra-high-modulus fibres determined by grafting performance. *Polymer International* [online]. **54**(7), 1047-1054 [cit. 2022-01-26]. ISSN 09598103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.1807
56. ZHANG, Xiaodong, Xuqing ZHANG a Guanyi SHI, 1992. The effect of some additives on the Form II to Form I phase transformation in polybutene-1. *Thermochimica Acta* [online]. **205**, 245-252 [cit. 2022-01-26]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6031(92)85266-X
57. SHIEH, Y.-T, M.-S LEE a S.-A CHEN, 2001. Crystallization behavior, crystal transformation, and morphology of polypropylene/polybutene-1

- blends. *Polymer* [online]. **42**(9), 4439-4448 [cit. 2022-01-26]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(00)00567-X
58. *Rentgenová difraktometrie* [online]. 72 [cit. 2022-01-28]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/matejka/05-RTG-difrakce-09.pdf>
59. VRBA, Jan, 2001. *Aplikace mikrovlnné techniky*. Praha: České vysoké učení technické. ISBN 80-010-2294-3.
60. ČAPKOVÁ, Pavla, 2011. [online]. Ústí nad Labem: Přírodovědecká fakulta Univerzity J.E. Purkyně, 33 [cit. 2022-01-28]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf
61. VÁVRA, Václav. *RTG prášková difraktometrie-přednášky* [online]. Brno: Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita [cit. 2022-01-28]. Dostupné z: https://www.sci.muni.cz/~vavra/vyuka/RTG-difr/rtg_difr_index.htm
62. *FYZIKÁLNÍ PRINCIPY: VZNIK RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ* [online]. [cit. 2022-01-28]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/microsites/rtg/k21.htm>
63. KRATOCHVÍL, BOHUMIL et al., 2008. *CO NABÍZÍ SOUČASNÁ RTG STRUKTURNÍ ANALÝZA?* [online]. chemické listy, 13 [cit. 2022-01-28]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf
64. *Jaderná a radiační fyzika: Ionizující záření* [online]. [cit. 2022-01-29]. Dostupné z: <https://astronuklfyzika.cz/JadRadFyzika6.htm>
65. *Analytická Chemie: Metody v RTG spektru* [online]. [cit. 2022-01-29]. Dostupné z: <http://zivotjehemie.blogspot.com/2015/04/metody-v-rtg-spektru.html>
66. MORNSTEIN, Vojtěch a Carmel J. CARUANA, 2018. *Přednášky z lékařské biofyziky: Rentgenové zobrazovací metody* [online]. Brno: Biofyzikální ústav Lékařské fakulty Masarykovy univerzity, 52 [cit. 2022-01-29]. Dostupné z: <https://www.med.muni.cz/vlzl/rtg-zobrazeni-18>
67. *Fyzika Mikrosvěta: Vlnové vlastnosti částic-Braggův zákon* [online]. [cit. 2022-01-30]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/>
68. BROWN, Michael E., 1988. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. London: Chapman and Hall. ISBN 978-940-1070-423.

69. Mettler Toledo: Thermal analysis in Practice. <https://www.mt.com/int/en/home/library/applications/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-tips-and-hints.html>:
<https://www.mt.com/int/en/home/library/applications/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-tips-and-hints.html> [online]. [cit. 2021-11-17].
Dostupné z: <https://www.mt.com/int/en/home.html>
70. HÖHNE, Günter, Wolfgang HEMMINGER a H.-J FLAMMERSHEIM, [2003]. *Differential scanning calorimetry*. 2nd revised and enlarged edition. Berlin: Springer. ISBN 35-400-0467-X
71. KLANČNIK, Grega, Jožef MEDVED a Primož MRVAR, 2010. *Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation* [online]. Slovenia: 1University of Ljubljana, Faculty of natural science and engineering, Department of materials and metallurgy, Aškerčeva 12, SI-1000 Ljubljana, Slovenia, (Vol. 57 No.1) [cit. 2022-01-28]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org>
72. *Manuály DSC* [online]. [cit. 2022-01-31]. Dostupné z: <https://elektronicke-systemy.cz/manualy-dsc>
73. <https://www.lyondellbasell.com/en/products-technology/polymers/resin-type/polybutene-1/> [online]. [cit. 2022-03-26]
74. <https://www.prumysloveplasty.cz/polyetyleny/> [online]. [cit. 2022-03-26].
75. <https://www.technicke-plasty-tribon.cz/prodej-plastu/materialy-polotovaru/bezne-plasty/polyethylen> [online]. [cit. 2022-03-26].
76. https://www.prumysloveplasty.cz/?gclid=Cj0KCQjw8_qRBhCXARIsAE2AtRaoTKT1yx7IJJ0IINo04vLSen4ZQ-3JZLMAkdZ1erfmNUFBsQyjdGwaAnD3EALw_wcB [online]. [cit. 2022-03-26].
77. FARAH, Shady, Daniel G. ANDERSON a Robert LANGER, 2016. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 107, 367-392 [cit. 2022-03-26]. ISSN 0169409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.06.012
78. http://www.lookpolymers.com/polymer_DuPont-Surlyn-9910-Ionomer-Resin-Zinc.php [online]. [cit. 2022-03-27].

79. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N_N_-Ethylenebis_stearamide [online]. [cit. 2022-03-27].
80. <https://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=0e7b2031b9de412fb84174d388cf9058> [online]. [cit. 2022-03-27].
81. RYBNIKÁŘ, František. Selective etching of polyolefines. I. Isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 30(5), 1949-1961 [cit. 2022-04-25]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1985.070300513
82. Chapter 6. Morphology of semicrystalline polymers [online]. [cit. 2022-05-03]. Dostupné z: <https://www.coursehero.com/file/38852199/Chapter-61-Swedishpdf>
83. SOWINSKI, Przemyslaw et al., 2015. The role of nucleating agents in high-pressure-induced gamma crystallization in isotactic polypropylene. *Colloid and Polymer Science* [online]. 293(3), 665-675 [cit. 2022-05-03]. ISSN 0303-402X. Dostupné z: doi:10.1007/s00396-014-3445-z
84. NASE, Michael et al., 2008. Effect of polymorphism of isotactic polybutene-1 on peel behavior of polyethylene/polybutene-1 peel systems. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 107(5), 3111-3118 [cit. 2022-05-04]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.27483
85. MA, Ya-Ping et al., 2020. Structure and Properties of Isotactic Polypropylene/Polybutene-1 In-reactor Alloys. *Chinese Journal of Polymer Science* [online]. 38(12), 1382-1391 [cit. 2022-05-04]. ISSN 0256-7679. Dostupné z: doi:10.1007/s10118-020-2468-9

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|-------------|--------------------------------------|
| i-PB-1 | Isotaktický polybuten – 1 |
| TPE | Termoplastický elastomer |
| T_g | Teplota skelného přechodu |
| T_m | Teplota tání |
| ΔG | Gibbsova energie |
| T_f | Teplota tečení |
| kt | kilotuna |
| g | gram |
| PE | Polyethylen |
| PP | Polypropylen |
| M_w | Molekulová hmotnost |
| E | Yongův modul pružnosti |
| λ | Tepelná vodivost |
| DSC | Diferenciální skenovací kalorimetrie |
| RTG | Rentgenové záření X |
| P | Fázová přeměna typu plus |
| N | Fázová přeměna typu neutral |
| M | Fázová přeměna typu minus |
| r | Poločas fázové transformace |
| IP | Indukční perioda |
| HDPE | Vysokohustotní polyethylen |
| LDPE | Nízkohustotní polyethylen |
| aPS | Ataktická polystyren |
| λ_v | Vlnová délka |
| v | Frekvence |

| | |
|-----------|---|
| d | Vzdálenost osnovy rovin |
| 2Θ | Difrakční úhel |
| n | Řád difrakce |
| T_c | Teplota krystalizace |
| ρ | Hustota |
| T_{m1} | Teplota tání prvního tavení |
| T_{m2} | Teplota tání druhého tavení |
| i-PP | Isotaktický polypropylen |
| SAN | Styren akrylonitril |
| ABS | Akrylonitril butadien styren |
| EVA | Ethylen vinylacetát |
| PLA | Kyselina polymléčná |
| PET | Polyethylen - tereftalát |
| MMA | Kyselina metakrylová |
| POM | Polyoxymethylen |
| POE | Ethylen okten |
| PA66GF30 | Polyamid 66 (obsahující 30 % skelných vláken) |
| 3EBS | Ethylen bis steramid |
| $KMnO_4$ | Manganistan draselný |
| H_3PO_4 | Kyselina fosforečná |
| H_2O_2 | Peroxid vodíku |
| %K | Podíl krystalické složky |
| %I | Podíl stabilní fáze I |
| %II | Podíl nestabilní fáze II |
| N_2 | Dusík |
| $MgCl_2$ | Chlorid hořečnatý |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| Obrázek 1 – lineární řetězce polymeru [5] | 16 |
| Obrázek 2 – rozvětvené řetězce polymeru [5] | 16 |
| Obrázek 3 – zesíťované řetězce polymeru [5] | 16 |
| Obrázek 4 – Schéma znázornění různých druhů tacticity polymerů [12] | 19 |
| Obrázek 5 – Schéma struktury polymerů a) amorfni, b) semikrystalické [2] | 22 |
| Obrázek 6 – Závislost rychlosti krystalizace polymerů na teplotě [18] | 23 |
| Obrázek 7 – Model morfologických změn semikrystalického polymeru během sekundární fáze [18] | 24 |
| Obrázek 8 – Schéma vytváření krystalických zárodků a jejich růst [26] | 25 |
| Obrázek 9 – A) Schéma zárodku, B) Lamelární struktura [27] | 26 |
| Obrázek 10 – Schéma sférolitu [27] | 27 |
| Obrázek 11 – Uspořádání makromolekul amorfniho polymeru a jeho změn za působení ohřevu nebo chlazení [2] | 28 |
| Obrázek 12 – Průběh deformačních vlastností amorfni polymerů [35] | 30 |
| Obrázek 13 – Schématické zobrazení vztahů mezi fázemi i-PB-I [42] | 34 |
| Obrázek 14 – DCS vyhodnocení hlavních krystalických fází i-PB-I [37] | 35 |
| Obrázek 15 – RTG difrakční vzory fází i-PB-I s konstrukcí amorfni fáze [42] | 36 |
| Obrázek 16 – Fázová přeměna typu P (plus) [37] | 37 |
| Obrázek 17 – Fázová přeměna typu N (neutral) [37] | 38 |
| Obrázek 18 – Fázová přeměna typu M (minus) [37] | 38 |
| Obrázek 19 – Průběh rentgenového záření (Brzdné) [64] | 44 |
| Obrázek 20 – Průběh rentgenového záření (Charakteristické) [64] | 44 |
| Obrázek 21 – Složení nízko výkonné rentgenky [66] | 45 |
| Obrázek 22 – Braggova rovnice [67] | 46 |
| Obrázek 23 – Difrakce RTG záření na krystalické mřížce [58] | 47 |
| Obrázek 24 – Schéma grafu DSC (T_g , T_c , T_m) [72] | 48 |
| Obrázek 25 – Grafický průběh křivky DSC skelného přechodu [72] | 49 |
| Obrázek 26 – Grafický průběh DSC křivky při krystalizaci [72] | 49 |
| Obrázek 27 – Schematický průběh programu DSC analýzy | 61 |
| Obrázek 28 – Vyhodnocení dat pomocí STARE Evaluation Software | 61 |
| Obrázek 29 – Vzorek C13 PB0110M + 1 hmot. % PA 66 GF 30 – 1616x1216x20 se sférolitickou strukturou | 62 |
| Obrázek 30 – Graf vzorku PB 0100 M čistý | 64 |
| Obrázek 31 – Graf PB 0110 M +1 hmot. % Parafin | 65 |
| Obrázek 32 Graf vzorku PB 0110 + 1 hmot. % 3EBS | 67 |

| | |
|--|----|
| Obrázek 33 – Grafické vyhodnocení termické analýzy DSC | 69 |
| Obrázek 34 – Graf DSC analýzy vzorku PB0110M + 1 hmot. % Parafin | 70 |
| Obrázek 35 - Graf DSC analýzy vzorku PB0110M + 1 hmot. % LDPE..... | 73 |
| Obrázek 36 - Graf DSC analýzy vzorku PB0110M + 1 hmot. % Surlyn 9910..... | 75 |
| Obrázek 37 - Vzorek PB0110M + 1 hmot. % ethylen okten – 1616x1216 zvětšení 40x | 78 |
| Obrázek 38 - Vzorek PB0110M + 1 hmot. % PA 66 – 1616x1216 zvětšení 40x | 79 |
| Obrázek 39 - Vzorek PB0110M + 1 hmot. % PE – 1616x1216 zvětšení 40x | 80 |
| Obrázek 40 - Vzorek PB0110M + 1 hmot. % TPE – 1616x1216 zvětšení 40x..... | 80 |
| Obrázek 41 - Vzorek PB0110M + 1 hmot. % EVA – 1616x1216 zvětšení 40x..... | 81 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tabulka 1 – <i>Základní vlastnosti polymerů [2]</i> | 17 |
| Tabulka 2 – <i>Historie Produkce i-PB-1 [38, 39, 40]</i> | 32 |
| Tabulka 3 – <i>Vybrané vlastnosti i-PB-1 [25, 43]</i> | 33 |
| Tabulka 4 – <i>Krystalické struktury i-PB-1 [21, 46]</i> | 36 |
| Tabulka 5 – <i>Vybrané vlastnosti PB 0110 M [73]</i> | 52 |
| Tabulka 6 – <i>Naměřená data RTG analýzy</i> | 63 |
| Tabulka 7 – <i>Vyhodnocená data termické analýzy DSC</i> | 69 |