

Srovnání aktivního a neaktivního plniva a jeho vliv na výsledné vlastnosti isotaktického polybutenu-1

Bc. Tomáš Chovanec

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Chovanec**
Osobní číslo: **T11161**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Konstrukce technologických zařízení**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Srovnání aktivního a neaktivního plniva a jeho vliv na výsledné vlastnosti isotaktického polybutenu-1**

Zásady pro vypracování:

- 1. Vypracujte literární rešerži na zadané téma**
- 2. Připravte vzorky polybutenu-1 s aktivním plnivem a stanovte vliv na jeho strukturu**
- 3. Připravte vzorky polybutenu-1 s neaktivním plnivem a stanovte vliv na jeho strukturu**
- 4. Analyzujte výsledky**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucího diplomové práce

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Martina Hřibová, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství

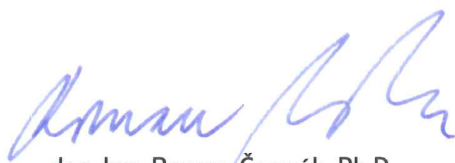
Datum zadání diplomové práce:

8. února 2013

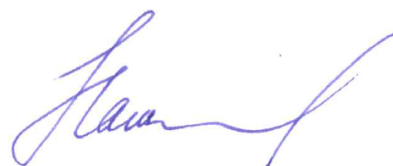
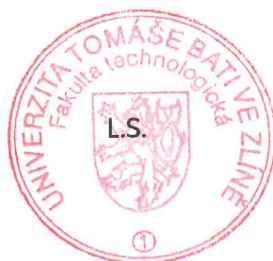
Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



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

Příjmení a jméno:CHOVANEC TOMAŠ.....

Obor:KTZ.....

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně3. 5. 2013.....

.....Chovanec.....

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

(1) Vysoká škola nevdělečně 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 vzdělávacího 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 užit 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

Diplomová práce je zaměřena na strukturní vlastnosti isotaktického polybutenu-1. Zabývá se vlivem plniv na polymorfismus isotaktického polybutenu-1 a na přechod mezi krystalickými formami. V teoretické části je uveden popis struktury a vlastností polybutenu-1. Dále obsahuje teoretické zpracování plniv a krystalizace látek. V praktické části se pomocí rentgenové difraktometrie a měření hustoty řeší problém popisu rychlosti přechodu mezi krystalickými formami polybutenu-1 modifikovaného plnivou.

Klíčová slova: isotaktický polybuten-1, plniva, struktura, hustota

ABSTRACT

The thesis is focused on the structural properties of the isotactic polybutene-1. The manuscript deals with the effect of the fillers on the polymorphism of the isotactic polybutene-1 and the transformation between the crystalline forms. In the theoretical part there is a description of the structure and the properties of the polybutene-1. Furthermore, it contains the theoretical treatment of the fillers and the crystallization of the materials. In the practical part using X-ray diffraction and density measurements the problem of speed of transformation between the crystalline forms of polybutene-1 filled with fillers is solved.

Keywords: isotactic polybutene-1, fillers, structure, density

Poděkování:

Děkuji paní Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za poskytnutí všech rad, materiálů a odborné vedení diplomové práce. Děkuji také panu prof. Ing. Františkovi Rybníkovi, CSc. za cenné rady a připomínky k diplomové práci.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1	12
1.1 STRUKTURA IPB-1	12
1.1.1 Polymorfismus polybutenu	13
1.2 VLASTNOSTI PB-1	15
1.3 POUŽITÍ PB-1	18
2 KRYSTALIZACE	20
2.1 NUKLEACE	22
2.1.1 Homogenní nukleace	22
2.1.2 Heterogenní nukleace	22
2.2 RŮST KRYSTALŮ	23
2.3 EPITAXIÁLNÍ KRYSTALIZACE	24
3 PLNIVA	26
3.1 ROZDĚLENÍ PLNIV	26
3.2 VLASTNOSTI PLNIV A PLNĚNÝCH MATERIÁLŮ	27
3.3 APLIKACE A TRENDY V PLNIVECH	29
3.4 INTERAKCE PLNIVA A POLYMERU	29
3.4.1 Mezimolekulární síly	31
3.4.2 Přílnavost plniva a polymeru	31
3.4.3 Povrchová úprava plniva	32
3.5 PŘÍKLADY PLNIV	32
3.5.1 Uhličitan vápenatý (křída)	33
3.5.2 Křemičitany (oxid křemičitý)	33
3.5.3 Mastek	34
3.5.4 Wollastonit	34
3.5.5 Montmorillonit	35
3.5.6 Slída	35
3.5.7 Kaolín	36
3.5.8 Sklo	36
3.5.9 Přírodní plniva	37
3.5.10 Nanoplňiva	37
II PRAKTICKÁ ČÁST	39
4 PŘÍPRAVA VZORKŮ	40

4.1	MATERIÁL	40
4.2	POUŽITÁ PLNIVA	40
4.3	POSTUP PŘÍPRAVY VZORKŮ	41
4.4	ZNAČENÍ VZORKŮ	41
5	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A MĚŘIDLA.....	43
5.1	ANALYTICKÉ VÁHY	43
5.2	RENTGENOVÝ DIFRAKTOMETR.....	44
5.3	TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP	44
6	STRUKTURNÍ VLASTNOSTI	45
6.1	POSTUP VYHODNOCENÍ.....	45
6.2	NAMĚŘENÉ HODNOTY	48
6.3	VÝSLEDKY MĚŘENÍ STRUKTURNÍCH VLASTNOSTÍ.....	72
7	HUSTOTA.....	74
7.1	PRINCIP STANOVENÍ HUSTOTY	74
7.1.1	Činitelé ovlivňující chybu měření.....	75
7.2	POSTUP MĚŘENÍ	75
7.3	VÝSLEDKY MĚŘENÍ HUSTOTY	76
8	SLEDOVÁNÍ STRUKTURY POMOCÍ TEM.....	79
8.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	79
8.2	VÝSLEDKY SLEDOVÁNÍ STRUKTURY POMOCÍ TEM.....	79
	ZÁVĚR	81
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	82
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	86
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	88
	SEZNAM TABULEK	90

ÚVOD

Diplomová práce se zabývá vlivem plniv na strukturní vlastnosti isotaktického polybutenu-1. Cílem bylo připravit vzorky polybutenu-1 modifikovaného plnivem a stanovit vliv na jejich strukturu. Struktura plněného polybutenu-1 a zejména jeho polymorfismus je studována pomocí rentgenové difraktometrie a hustoty materiálu. Byly zvoleny dvě odlišné metody pro vzájemné porovnání výsledků mezi sebou.

V teoretické části předkládané diplomové práce je popis isotaktického polybutenu-1, jeho struktury, vlastností a použití. Další kapitoly se zabývají krystalizací polymerů a problematikou plniv. Je zde uvedeno rozdělení plniv, interakce plniva s polymerem a popis nepoužívanějších typů polymerních plniv.

V praktické části je úvodem seznámení s technologií přípravy vzorků, použitými materiály a měřicími přístroji. Následuje měření strukturních vlastností a hustoty vzorků. U každého měření je uveden podrobný postup měření a vyhodnocování. Všechny důležité výsledky jsou shrnuty a diskutovány.

I. TEORETICKÁ ČÁST

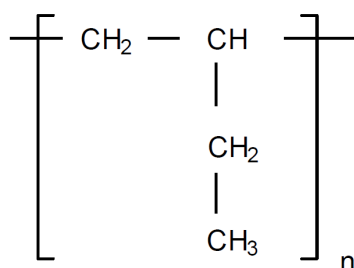
1 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1

Polybuten-1 byl poprvé vyroben v roce 1954. O deset let později se začal vyrábět v Německu firmou Hüls pod názvem Vestolen BT. [1]

Polybuten-1 je termoplast patřící do skupiny polyolefinů. Svoji strukturou a vlastnostmi se podobá polypropylenu. [2]

1.1 Struktura iPB-1

Jeho přesné označení i-poly-1-buten (iPB-1) je dáno tím, že dvojná vazba v molekule monomeru (1-butenu) vychází z prvního uhlíkového atomu. [3]



Obr. 1. Strukturní vzorec polybutenu-1

Monomer 1-buten se získává z frakce C₄ při tepelném a katalytickém zpracování ropy. Je poměrně snadno dostupný. Od příměsí a isomerů cis- a trans- 2-butenu se dělí frakční destilací. [4]

Isotaktický polybuten-1 vzniká komplexně koordinační polymerací srážecí, blokovou, v plynné fázi nebo v roztoku monomeru při použití Zieglerových-Nattových katalyzátorů. Vznikne lineární isotaktický semikrystalický polymer. [4]

Zieglerovy-Nattovy katalyzátory je možné definovat jako kombinaci sloučenin přechodových kovů IV. – VIII. skupiny, zpravidla halogenidů nebo oxyhalogenidů titanu, vanadia, chromu, molybdenu nebo zirkonia a organometalických sloučenin kovů I. – III. skupiny periodické tabulky prvků. K nejdůležitějším katalyzátorům patří kombinace TiCl₃ a TiCl₄ s trialkylaluminiovými sloučeninami. [5]

Polymerace probíhá v kontinuálně míchaných reaktorech nebo ve fluidních reaktorech. Teplota polymerace je 80 – 95°C. U srážecí polymerace je velikost tlaku taková, aby udržel 1-

buten v kapalném stavu. U polymerace z plynné fáze je tlak 3 – 3,5 MPa. Teplota se kontroluje vypařováním části monomeru. Polymerní suspenze se odvádí do separátoru, kde se oddělí nezreagovaný monomer a recykluje se do reaktoru. [4]

1.1.1 Polymorfismus polybutenu

Isotaktický polybuten-1 je polymorfní. Polymorfismus je schopnost materiálu krystalizovat ve více krystalových strukturách. Polybuten-1 může mít v pevné fázi 4 různé krystalické soustavy. Tři z nich jsou metastabilní (II, III a I') a jedna je stabilní (I). [1]

Tab. 1. Krystalická soustava polybutenu-1 [1]

Krystalická forma	Tvar	Teplota tání (°C)	Hustota (g/cm ³)
I	Zdvojená šesterečná	121 – 130	0,915
II	Čtverečná	100 – 120	0,9
III	Kosočtverečná	≈ 96	0,897
I'	Šesterečná	95 – 100	–

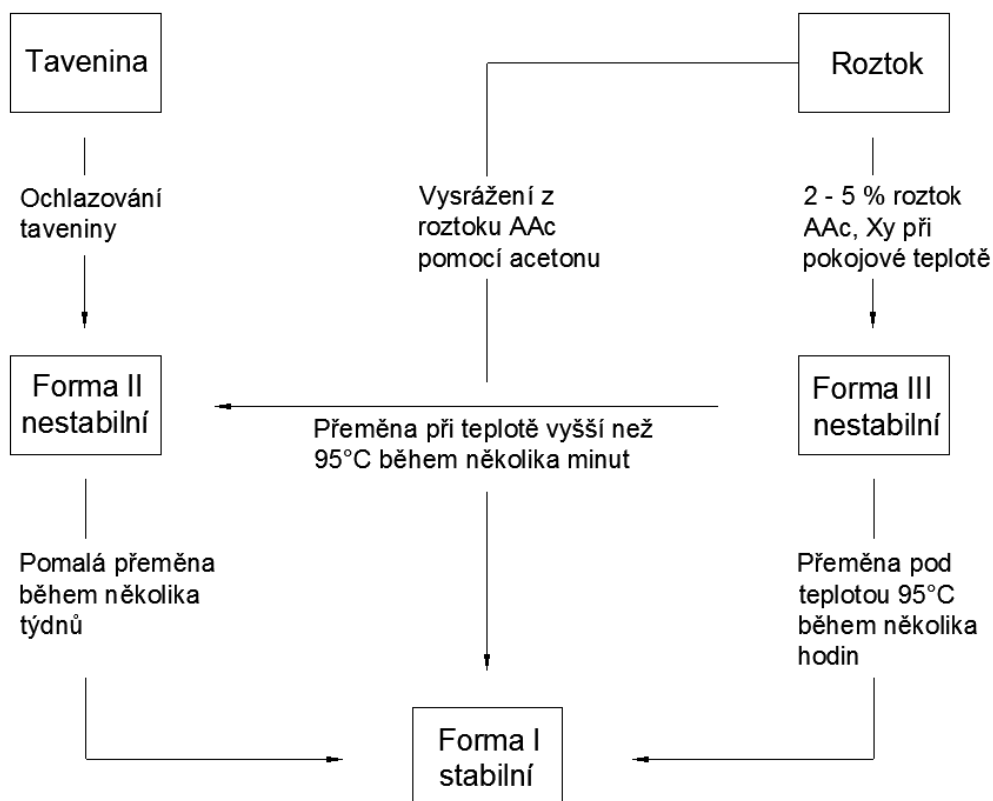
Forma I je při teplotě 25°C nejvíce stabilní struktura. Má největší hustotu a nejvyšší teplotu tání. Vzniká transformací z formy II. [6, 7]

Další způsob jak získat stabilní formu je vysrážením z 1% - 5% roztoku isoamylacetátu (AAc) pomocí acetonu. Tato forma se nazývá forma I' a má krystalickou mřížku šesterečnou, zatímco forma I má zdvojenou šesterečnou mřížku. Nejvíce amorfní fáze obsahují formy I a I'. [7]

Nestabilní forma II krystalizuje při ochlazení z taveniny. Během několika dnů až týdnů se při pokojové teplotě pozvolna přemění na formu I. Tuto transformaci lze urychlit mechanickým zatížením (tah, tlak, ohyb) nebo rozpuštěním polybutenu-1 při vysoké teplotě v rozpouštědlech. Na rychlost krystalizace z taveniny mají vliv také přísady. Např. salicylát sodný zvyšuje krystalizační rychlost o více jak 100% a mastek rychlost snižuje o více jak 300%. [6, 7]

Forma III je nejméně stabilní při teplotách vyšších než 95°C. Pod touto teplotou je relativně stabilní. Jediný známý způsob jak získat formu III je z roztoku. Nejlépe odpaře-

ním 2% - 5% roztoku isoamylacetátu nebo o-xylenu (Xy) při pokojové teplotě. Výsledná struktura závisí na použitém rozpouštědle a na způsobu, jak polymer krystalizuje v roztoku. K transformaci na formu I dochází pod teplotou 95°C. Rychlost transformace klesá s teplotou. Z formy III může polybuten-1 rekrystalizovat také na formu II. Přeměna probíhá při vyšší teplotě než 95°C během několika minut. [6, 8]



Obr. 2. Vztah mezi krystalickými formami polybutenu-1 [6]

Použitelnost polybutenu-1 je omezena polymorfismem. Během transformace mezi fázemi dochází ke změně strukturních i mechanických vlastností a rozměrů. Není tedy možné zajistit požadované vlastnosti a rozměry výrobku, když k transformaci II – I dochází po několika dnech od zhotovení výrobků.

Aby bylo zabráněno tomuto negativnímu jevu, bylo by třeba urychlit transformaci II – I. Jedním ze způsobů je použití různých nukleačních látek nebo přísad, protože transformační proces zahrnuje nukleaci. Ale tyto pokusy byly jen částečně úspěšné. [9]

Zvýšení transformační rychlosti se dokázalo u některých kopolymerů polybutenu-1. Hlavně u kopolymerů s etylenem. [10]

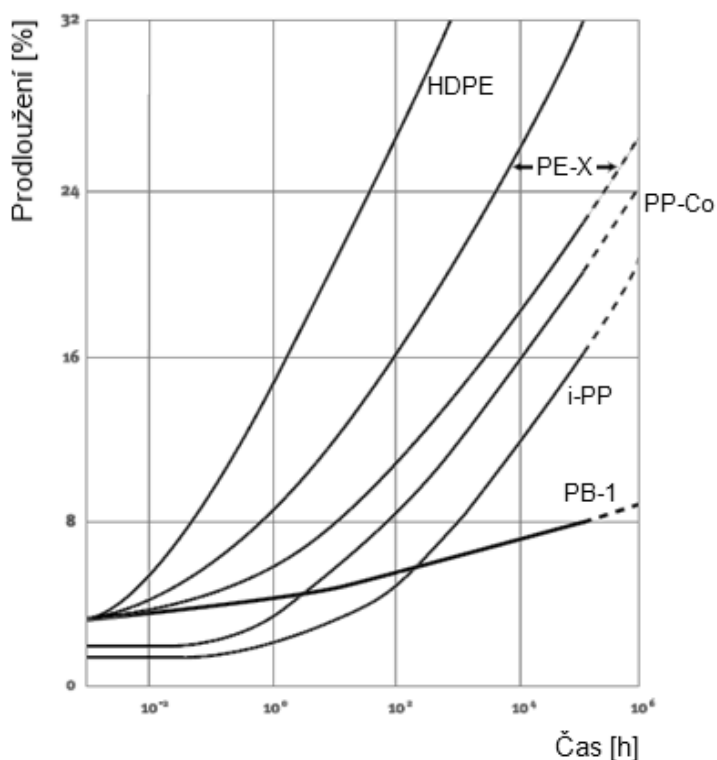
Určitý vliv má na transformaci elektronové a gama záření. Ale transformace neprobíhá jednotně. [11]

Důležitý vliv na transformaci mají základní fyzikální parametry jako je teplota a tlak. Největší rychlost přeměny II – I je při 25°C. Zvýšení nebo snížení teploty vzorku snižuje transformační rychlost. Zvýšení tlaku má pozitivní vliv na rychlost přeměny. [12]

Další možností je stabilizovat formu II. O to se pokoušeli Kangbo Lü a Decai Yang nanesením vrstvy uhlíku na vzorky polybutenu-1. Podařilo se jim výrazně prodloužit dobu setrvání vzorku polybutenu-1 ve formě II, avšak nedošlo k úplné stabilizaci. [13]

1.2 Vlastnosti PB-1

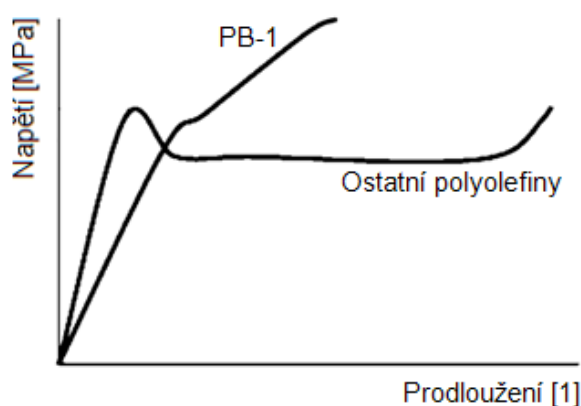
Důsledkem mimořádně vysoké molekulové hmotnosti ve spojení s krystalinitou je vysoká odolnost vůči tečení. Tečení neboli creep je velmi důležitou vlastností polymerních materiálů. Závisí nejen na napětí a teplotě, ale také na čase. V porovnání s ostatními polyolefiny je u polybutenu-1 odolnost proti tečení výrazně vyšší. [3] Na obr. 3. je porovnání polyolefinů v odolnosti proti tečení při pokojové teplotě a zatěžujícím tlaku 8 MPa. [14]



Obr. 3. Creepové chování polybutenu-1 a ostatních polyolefinů [14]

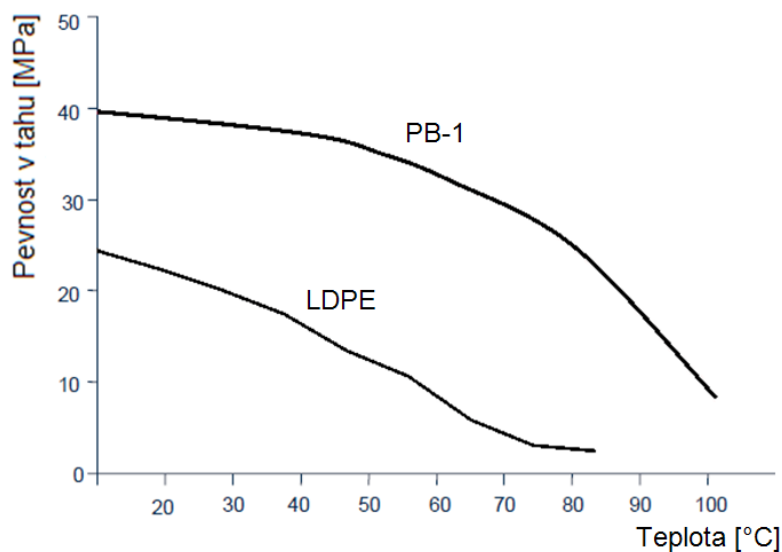
Díky tomu mohou mít trubky menší tloušťku stěn než trubky vyrobené z polyetyleny nebo polypropylenu. Polybuten-1 má také vyšší houževnatost než polypropylen za běžné teploty (nikoli však za mrazu). Houževnatostí se rozumí schopnost materiálu zůstat při ohýbání a nárazech vcelku a bez trhlin. Dlouhodobě odolává teplotám do 90 °C. Elektroizolační vlastnosti a chemická odolnost je podobná jako u ostatních polyolefinů. [3]

Odlišnost polybutenu-1 od dalších polyolefinů lze pozorovat také u tahového chování. Diagramy tahových zkoušek jsou rozdílné. Polybuten-1 má nižší modul pružnosti a nepatrnou mez kluzu. [2]



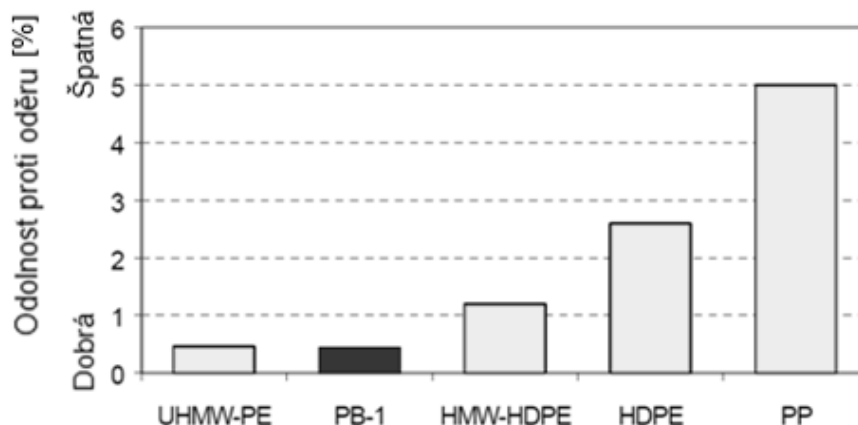
Obr. 4. Tahové chování polybutenu-1 a ostatních polyolefinů [2]

Své vynikající mechanické vlastnosti si zachovává i při vysokých teplotách. Na obr. 5. je porovnání pevnosti v tahu při různých teplotách s nízkohustotním polyetylenem.



Obr. 5. Pevnost v tahu polybutenu-1 při různých teplotách [15]

Polybuten-1 má vynikající odolnost proti oděru. Proto lze polybutenové trubky používat pro přepravu sypkých hmot. [2]



Obr. 6. Odolnost proti oděru polybutenu-1 a ostatních polyolefinů [16]

Následující tabulky přehledně ukazují fyzikální, mechanické a chemické vlastnosti polybutenu-1.

Tab. 2. Fyzikální vlastnosti polybutenu-1 [17, 18]

Vlastnost	Metoda měření	Hodnota	Jednotka
Hustota	ISO 1183	0,895 – 0,915	g.cm^{-3}
Index toku taveniny	ISO 1133	0,4 – 15	g/10min; $190^{\circ}\text{C}/2,16\text{kg}$
Teplota tání	DSC	90 – 130	$^{\circ}\text{C}$
Teplota skelného přechodu		(-17) – (-45)	$^{\circ}\text{C}$
Teplota měknutí dle Vicata	ISO 306	99	$^{\circ}\text{C}$
Teplota křehnutí	ČSN 640620	(-34) – 17	$^{\circ}\text{C}$
Tepelná vodivost taveniny		0,13 – 0,22	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Měrná tepelná kapacita		2,15 – 2,6	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Index lomu		1,51	-
Krystalinita		45 - 55	%

Tab. 3. Mechanické vlastnosti polybutenu-1 [17, 18]

Vlastnost	Metoda měření	Hodnota	Jednotka
Pevnost v tahu	ISO 527	27 - 45	MPa
Modul pružnosti	ISO 527	150 – 295	MPa
Napětí na mezi kluzu	ISO 527	12 - 17	MPa
Prodloužení při přetržení	ISO 527	200 – 400	%
Ohybový modul	ISO 178	250 - 450	MPa
Smrštění		2,5 - 5	%

Tab. 4. Chemická odolnost a rozpustnost polybutenu-1 [18]

Prostředí	Odolnost
Kyseliny	Dobrá
Alkoholy	Dobrá
Mastné uhlovodíky	Dobrá
Aromatické uhlovodíky	Špatná
Maziva a oleje	Špatná
Benzen, chloroform, dekahydronaftalen, toluen	Dobře rozpustný

Polybuten-1 má dlouhou životnost. V roce 1972 bylo ve Vídeňských geotermálních lázních nainstalováno potrubí z polybutenu-1. Navzdory agresivnímu charakteru geotermální vody (relativně vysoký obsah síry) o teplotě 54°C je potrubí ještě dnes v provozu. Zatímco většina odpadních trubek z jiných polymerů byla vyměněna. [16]

1.3 Použití PB-1

Mezi hlavní produkty vyráběné z polybutenu-1 je potrubí pro teplou i studenou vodu, potrubní systémy pro plošné vytápění a chlazení, obalový materiál a tavná lepidla. [1]

Zpracování se provádí běžnými technologiemi vytlačováním, vstřikováním a vyfukováním.



Obr. 7. Výrobky z polybutenu-1 [19]

2 KRYSTALIZACE

Při krystalizaci dochází k přeměně náhodného uspořádání částí makromolekul do oblastí s pravidelným uspořádáním polymerních řetězců. Geometrickou organizaci tohoto uspořádání je možné charakterizovat některou základní krystalickou soustavou. [20, 21] Jedná se o fázový přechod z kapalného stavu do tuhého. Z termodynamického hlediska jde o fázový přechod 1. řádu, při němž se nespojitě mění měrný objem, entalpie a entropie. [22] U krystalických polymerů se nevyskytuje všechno polymer v krystalické fázi. Vždy zůstává nějaká část polymeru ve fázi amorfní. To je dáno celkovými poruchami krystalické mřížky, ohyby řetězců, nezařazenými konci řetězců a rozvětvením. Tento fázový podíl do značné míry určuje fyzikálně-mechanické a chemické vlastnosti polymeru. Při krystalizaci dochází k těsnějšímu uspořádání atomů a tím i zvýšení hustoty materiálu. [20, 22]

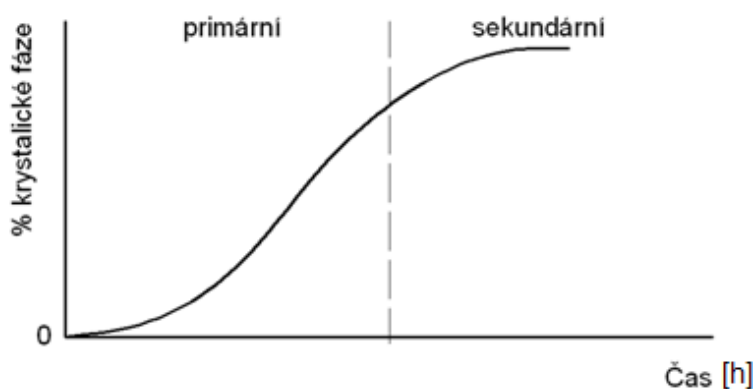
Krystalizace kapaliny při dané teplotě a tlaku nastane, pokud je děj provázen poklesem Gibbsovy volné energie. Volná energie krystalické fáze musí být nižší než volná energie amorfní (kapalné) fáze. Krystalizační energie se skládá z entalpické a entropické části. V krystalu se vytváří větší mezimolekulové interakce, než v kapalině. Tím vzniká krystalizační teplo, a proto dochází k poklesu entalpie. Entropie polymerní taveniny klesá, protože v krystalické mřížce jsou molekuly znehybněny. Zatímco v kapalné fázi soustava nahodilých klubek může nabývat nejrůznějšího vnitřního uspořádání. [23]

Krystalizace tedy může začínat pod teplotou tání a končí v blízkosti teploty skelného přechodu. Rychlost krystalizace je těsně pod teplotou tání malá. Výrazně se zvýší až při dalším snižování teploty. Zvýšená viskozita taveniny a pokles kinetické energie makromolekul brzdí proces růstu krystalů. Proto dochází s blížící se teplotou skelného přechodu k poklesu a následnému ustání rychlosti krystalizace. [20]



Obr. 8. Závislost celkové rychlosti krystalizace polymeru na teplotě [20]

Při prvním stupni, tzv. primární krystalizaci, proběhne největší část krystalizačních změn. Na něj pak navazuje mnohem pomalejší druhý stupeň, tzv. sekundární krystalizace, která způsobuje zvětšování krystalů, vytváření vedlejších krystalických lamel a zdokonalování krystalických útvarů. [21, 24] Jednoduchou mírou celkové rychlosti krystalizace se uvádí poločas krystalizace, tedy doba, při které dosáhne podíl krystalické fáze 50 % z celkové dosažené hodnoty. [23]



Obr. 9. Kinetika krystalizace [22]

Časový průběh krystalizace má esovitý tvar a lze ho obecně popsat vztahem známým jako Avramiho rovnice. [23]

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad (1)$$

$\alpha(t)$ – objemový podíl zkrystalizované fáze v čase t (%)

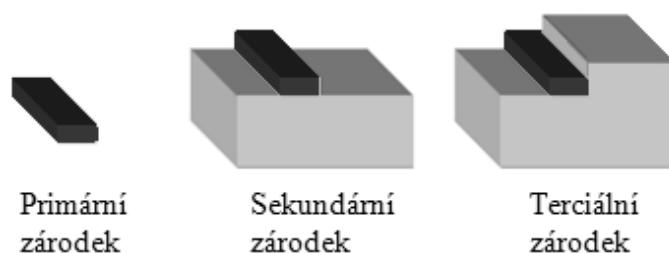
k, n – konstanty související s mechanismem krystalizace

t – čas krystalizace (h)

Celý proces krystalizace zahrnuje několik fází: tvorba krystalizačních zárodků (nukleace), samovolný růst zárodků a spojování malých krystalů (vytváření agregátů). [20]

2.1 Nukleace

Nukleace je děj, při kterém se vytváří stabilní zárodek krystalu. Klasickou nukleační koncepci formuloval Gibbs. Pod teplotou tání začnou náhodně vznikat krystalizační zárodky. Musí však být překonána tzv. nukleační bariéra způsobená povrchem krystalu. S klesající teplotou nukleační bariéra klesá. Vznik zárodků je vyvolán tepelnými fluktuacemi, tj. výkyvy uspořádanosti, při kterých se vratně tvoří a zanikají malé krystalicky uspořádané shluky částí molekul. Zárodek vytvořený v prostoru se nazývá primární, dvourozměrný zárodek vytvořený na existující ploše krystalu se označuje jako sekundární a zárodek vzniklý na více společných plochách se nazývá terciální. Nukleační bariéra sekundárního zárodku je nižší než u primárního zárodku, protože jeho vznik je provázen menším vzrůstem povrchu. [23]



Obr. 10. Typy zárodků [23]

2.1.1 Homogenní nukleace

V soustavě nejsou žádné cizí povrchy. Zárodky vznikají nejprve přibližně lineárně s časem, jejich počet se zvyšuje, a v prostoru zcela nahodile. Počet vniklých zárodků nakonec dosáhne konstantní hodnoty a dál se již nemění. Po roztavení a nové krystalizaci vznikají vždy jiné útvary na jiných místech. Pro tento typ nukleace je zapotřebí výrazného snížení teploty pod teplotu tání. [23]

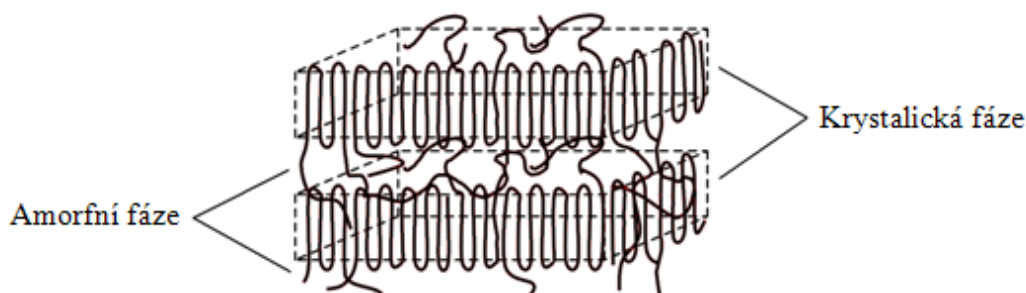
2.1.2 Heterogenní nukleace

Tento typ nukleace se v praxi vyskytuje častěji. V soustavě často bývají přítomny cizí povrchy v pevném stavu (přísady, zbytky katalyzátorů, stěny nádoby a náhodné nečistoty).

Zárodky vznikají na těchto nehomogenitách. Po opakované krystalizaci se objevuje růst krystalů vždy na stejných místech, protože krystalizační centra se zachovávají i na nad teplotou tání krystalické fáze. K heterogenní nukleaci dochází již při menším podchlazení pod teplotu tání. [20]

2.2 Růst krystalů

Jakmile je zárodek vytvořen, skládají se molekuly na růstovou plochu s přibližně stejnou periodou skládání jakou má zárodek. Růst probíhá po vrstvách. Pro vytvoření jedné vrstvy je zapotřebí mnohonásobné nukleace. Vznikají krystalické, plošné útvary, které se nazývají lamely. Řetězce se do nich skládají způsobem podobným jako skládací metr. [23]



Obr. 11. Lamelární krystaly [22]

Za předpokladu malé rychlosti vzniku poruch a stálého počtu krystalizačních jader vznikají jednoduché krystalizační útvary. Mohou to být krystaly ve formě válců konstantního průměru, které se nazývají fibrily (růst jednorozměrný). Nebo probíhá růst ve vrstvách konstantní tloušťky, což je růst dvojrozměrný (plošný). Pokud je velká rychlost vzniku poruch nebo rozvětvení krystalů vznikají sférolity (prostorový růst). [20]

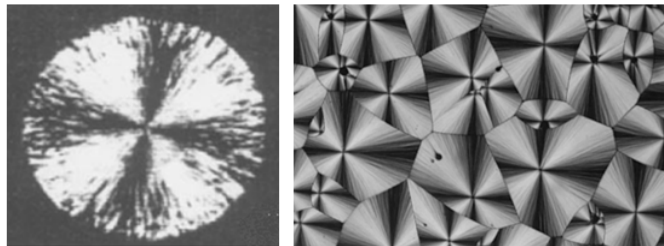
Lamely mohou při svém shlukování tvořit výrazné prostorové útvary zvané axiality, hedridy nebo sférolity.

Axialit jsou mnohavrstvé krystaly z koncentrovaných roztoků.

Hedrit vznikají při vyšších koncentracích z roztoků a tvoří přechod mezi monokrystalem a další formou – sférolitem. [22]

Sférolit je polykrystalický, přibližně kulový útvar tvořený fibrilárními, lamelárními nebo latkovitými krystaly (tvaru úzkých dlouhých desek) vyrůstajícími ze společného zárodku. U polymerů se vyskytují nejčastěji. [23, 24] Jsou to prostorové útvary složené

z dvojlovných krystalů orientovaných radiálně ve všech směrech. Rozměry sférolitů se pohybují nejčastěji mezi 0,5 μm až 100 μm , výjimečně i jednotky milimetrů. Velikost závisí na počtu zárodků. [24] Svým charakteristickým tvarem připomínají maltézske kříže. Prostor sférolitu bývá rovnoměrně zaplněn v důsledku větvení. Někdy se lamely pravidelně stáčí podél poloměru sférolitu. Růst sférolitu se zastaví dotykem se sousedními sférolity. Na stykových plochách dochází k prorůstání. Srůstem dojde ke zpevnění hmoty a vytvoření polyhedrálních útvarů. Po ukončení krystalizace mají sférolity tvar mnohostěnu. [23, 24]



Obr. 12. Snímek průřezu sférolitem [25, 26]

2.3 Epitaxiální krystalizace

Epitaxiální krystalizace je orientovaný růst krystalu na povrchu jiného krystalu. Ve skutečnosti se jedná o zvláštní případ heterogenní nukleace. [27] Dochází k růstu monokrystalické vrstvy na povrchu podkladu. První uměle vytvořená epitaxiální krystalizace byl růst dusičnanu sodného na krystalech kalcitu. [28]

Pokud krystal narůstá na povrchu krystalu stejného materiálu jedná se o homo-epitaxiální krystalizaci. Pokud se materiály krystalů liší, jde o hetero-epitaxiální krystalizaci. [27]

Epitaxe je důležitá průmyslová metoda pro výrobu vícevrstevných polovodičových součástek, jako jsou transistory, diody a čipy. Tato krystalizační metoda může usnadnit výrobu nových polymorfních látek a umožňuje růst krystalů u látek, které nejsou schopny krystalizace za normálních podmínek (např. tuky a bílkoviny). Epitaxe umožňuje podrobně zkoumat růst krystalů a vady struktury dvou a troj-rozměrné heterogenní nukleace. Má velký význam v mnoha aplikacích (biokompatibilní materiály, solární články, senzory, lasery a tzv. molekulární elektronika). [27, 29]

Epitaxiální krystalizace závisí na různých parametrech, ze kterých je nejdůležitější termodynamická hnací síla. Způsob této krystalizace je stejný jako proces nukleace a růstu krystalu. Růst epitaxiální vrstvy může probíhat různými způsoby:

Frank-van der Merwe – vytváří se souvislá vrstva a povrch podkladu je zcela pokrytý. Růst nové vrstvy začne až po úplném vytvoření první vrstvy.

Stranski-Krastanov – zpočátku vytvoří atomy jednu nebo více souvislých vrstev, ale pak následuje ostrovní růst.

Volmer-Weber – vytvoří se ostrovy, které se zvětšují. Nikdy není zaplněn celý povrch podkladu. [30]



Obr. 13. Způsoby růstu při epitaxiální krystalizaci [31]

3 PLNIVA

Plniva se používají ze dvou hlavních důvodů. Prvním je úprava vlastností materiálů. Lze měnit prakticky všechny vlastnosti. Druhý důvod je ekonomický, použitím levných plniv se dosahuje podstatného snížení ceny výrobku.

3.1 Rozdělení plniv

Pro plnění polymerů se používá široká škála materiálů. Nejpráhlednější rozdělení je podle chemického původu.

Anorganická plniva

- Oxidy – sklo, oxid hořečnatý (MgO), oxid křemičitý (SiO_2), oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid titaničitý (TiO_2).
- Hydroxidy – hydroxid hlinitý ($Al(OH)_3$) a hydroxid hořečnatý ($Mg(OH)_2$).
- Soli – uhličitan vápenatý ($CaCO_3$), síran barnatý ($BaSO_4$), síran vápenatý ($CaSO_4$), fosfáty a hydrokalcit.
- Křemičitany – mastek, slída, kaolín, wollastonit, montmorillonit, živce a azbesty.
- Uhličitany – křída.
- Kovy – železo, hliník, hořčík, stříbro, zlato.

Organická plniva

- Uhlík – grafit, saze a nanotrubičky.
- Přírodní polymery – celulóza, dřevo, len, bavlna, sisal, škrob, atd.
- Syntetické polymery – polyamid, polyester a aramid. [32]

Dále lze plniva dělit podle funkce.

Aktivní

Aktivní plniva se používají pro modifikaci různých vlastností.

Neaktivní

Neaktivní plniva převážně zaujímají prostor v polymerních směsích a tím snižují cenu materiálu. Ideální neaktivní plniva by měla mít nízkou hustotu a cenu, neměla by chemicky rea-

govat s polymerem nebo ostatními přísadami a měla by zachovávat anizotropní vlastnosti materiálu. [33]

V některé literatuře se používá označení funkční (aktivní) a plnicí (neaktivní) plniva. Některá neaktivní plniva se při snížení jejich velikosti částic nebo při povrchové úpravě mohou chovat jako aktivní plniva. Na druhou stranu plniva, která jsou aktivní v jednom polymeru, mohou být neaktivní v jiném polymeru. Tyto faktory komplikují jasné rozdělení plniv podle funkce. [33] I proto se tohle rozdělení moc nepoužívá.

Další rozdělení může být podle velikosti a tvaru částic. Částice mohou mít tvar kulový, krychlový, nepravidelný, destičkový, vlákna nebo směs různých tvarů. Velikost těchto částic bývá od několika nanometrů (nanoplňiva) až po desítky milimetrů (vlákna). Podle vnitřní struktury rozlišujeme částice duté, pórovité nebo plné. [34]

3.2 Vlastnosti plniv a plněných materiálů

Všechny materiály, které se používají jako plniva, jsou v pevné formě. Vyskytují se jako samotný prvek, přírodní produkt nebo směs materiálu neznámého složení (recyklát).

Hustota

Rozsah hustoty plniv je velmi široký ($0,03 \text{ g/cm}^3$ do 19 g/cm^3). Nejvíce plniv má hustotu $2 - 3 \text{ g/cm}^3$. Pomocí plniv lze hustotu materiálu snížit nebo zvýšit. Velké rozmezí hustoty plniv umožňuje získat hustotu výsledného kompozitu ve velkém rozsahu. Výrazným snížením hustoty se dá docílit plnivy ve formě skleněných dutých kuliček nebo dřevěných vloček. Zástupci plniv s vyšší hustotou je prášek niklu, mědi a stříbra. [34]

Tvar částic

Každý tvar částic přináší určité výhody. Částice kulového tvaru dávají materiálu nejvyšší hustotu, rovnoměrné rozložení napětí a nižší viskozitu. Krychlové a destičkové částice zvyšují vyztužení a hustotu. Dendritické částice mají velkou plochu k dispozici pro interakci s polymerní maticí. Vločky mají velké odrážecí plochy pro snížení propustnosti kapalin a plynů. Protáhlé částice snižují smrštění. [34]

Optické vlastnosti

Optické vlastnosti materiálu závisí na fyzikální charakteristice plniva a dalších přísad. Důležitou roli hraje index lomu světla materiálů plniv. Pohlcování světelného záření nepolymer-

ními plnivy zajišťuje ochranu proti degradaci. Některá plniva pohlcují světlo dokonale, ale plniva velmi malých rozměrů (nanoplňiva) tuhle schopnost nemají. Speciálně navržený tvar plniv může v malé míře pohlcovat záření. Lamelární plniva jsou schopna odrážet záření a přitom zvyšují teplotu za clonou (střešní krytina) nebo vytváří speciální efekty (barvy a laky). [34, 32]

Barva

Hodně plniv má svou specifickou barvu, a proto velmi výrazně ovlivňují výslednou barvu výrobku. [34]

Povrchové vlastnosti

Pro snížení lepidlosti se používá mastek a křída. Ty zajišťují také hladký povrch vytlačovaného profilu. Podobně jako mastek se při vstřikování používá hydroxid hlinitý. Grafit a jiná plniva snižují součinitel tření materiálu. PTFE a grafit zajišťují samomazní účinky. Matný vzhled lze dosáhnout pomocí křemičitanů. [32]

Tepelné vlastnosti

Plniva mohou ovlivňovat tepelnou vodivost materiálu. Nejlepší tepelně izolační vlastnosti mají materiály plněné dutými částicemi. Naopak kovová plniva výrazně podporují vedení tepla. [34]

Elektrické vlastnosti

Hodně plniv zvyšuje elektrický odpor. Proto se používají v materiálech určených na izolaci vodičů. [34]

Propustnost

Propustnost plynů a kapalin je ovlivněna výběrem plniva. Použitím slídy nebo mastku lze snížit propustnost tekutin. Propustnost klesá, když se poměr stran částic zvyšuje. [34]

Chemická reaktivita

Některá plniva se používají k ovlivnění chemických reakcí. Rychlost reakce lze zvýšit nebo snížit. Totéž platí pro rychlost vulkanizace. Některá plniva jsou také schopna modifikovat hořlavost materiálu. [34]

Reologické vlastnosti

Plniva ovlivňují reologické vlastnosti v mnoha průmyslových odvětvích. Obvykle plniva zvyšují viskozitu a přispívají k neneutonskému chování taveniny. [34]

Polymorfismus

Plniva také ovlivňují strukturu a krystalizaci polymerů. Můžou snižovat nebo zvyšovat rychlost nukleace. V PET lze nukleační rychlost snížit pomocí slídy nebo v PE pomocí mastku. [34]

Životnost materiálu

S životností materiálu souvisí degradace. Tepelná degradace může být zvýšena nebo snížena přítomností plniv. Plniva jako jsou boritany a montmorillonit chrání materiál proti biodegradaci. [34]

Hořlavost materiálu

Plnivy se dá modifikovat hořlavost materiálu. Potlačují hoření, zvyšují teplotu samovznícení, snižují tvorbu dýmu při hoření, zabraňuje odkapávání, atd. [32]

3.3 Aplikace a trendy v plnivech

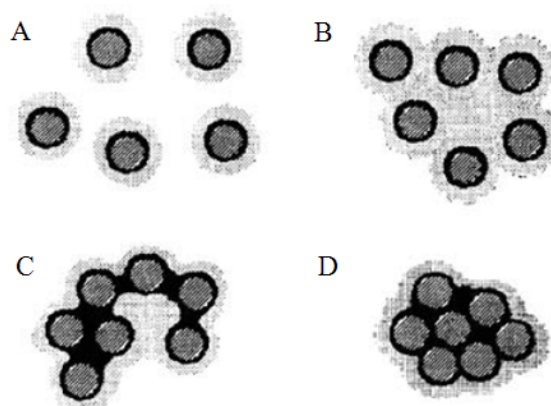
Světová poptávka po plnivech pro plastikářský průmysl se odhaduje na 15 milionů tun za rok. Poptávka se ročně zvyšuje přibližně o 2 – 3%. Největší část z tohoto trhu tvoří uhlíčitán vápenatý. Za ním následuje Oxid titaničitý a oxid hlinitý. Další plniva jako mastek, slída, oxid křemičitý, atd. zaujmají mnohem menší část trhu. V gumárenském průmyslu patří mezi nejpoužívanější plniva saze. [32]

Nejvíce se plniva používají pro polymery PVC, PP a PA. Zvyšující se výroba plastů vede ke zvýšení spotřeby plniv. V poslední době byl zaznamenán velký rozvoj polymerních nanovláken. [34]

3.4 Interakce plniva a polymeru

Interakce plniva a polymeru zahrnuje několik faktorů. Patří zde přirozeně chemická vazba, kompatibilita, vlastnosti struktury a koncentrace plniva.

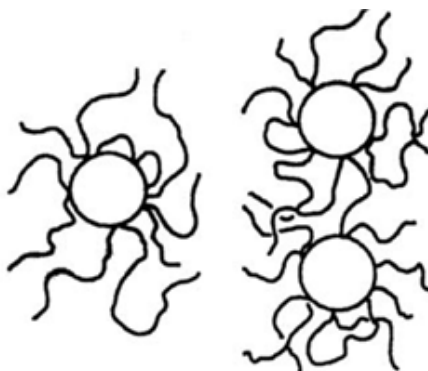
V polymeru ABS plněného skleněnými kuličkami je prokázáno, že interakce mezi ABS a sklem způsobuje snížení tepelné kapacity a zvýšení tepelné vodivosti, kterou způsobuje pohyb molekul polymerní matrice. Pohyb molekul v blízkosti částic plniva je jev závislý na koncentraci plniva. Při nízkém obsahu plniva (10% a méně) jsou částice ohraničeny pevně vázaným polymerem obklopený vrstvou volně vázaných řetězců, jak je zobrazeno na obr. 14. Kruhové vyšrafované plochy jsou částice plniva, černé ohraničení odpovídá pevně vázané hmotě a vnější šedé ohraničení je volně vázaná hmota. [34]



Obr. 14. Schematický model interakce [16]

Se zvětšujícím se obsahem plniva se snižuje průměrná vzdálenost částic. Malé množství plniva neovlivňuje dostatečně interakci na povrchu částic (obr. 14. A). Zde je známá pouze jedna teplota skelného přechodu. Při zvyšujícím se obsahu částic začíná být omezena pohyblivost řetězců (obr. 14. B). Nastává uspořádání volně vázaného polymeru a začne se mezi sebou prolínat. V tomto bodě může být objevena druhá teplota skelného přechodu. Pokud se přidá ještě více plniva, začíná se docela velké množství částic na sebe pevně vázat (obr. 14. C). Druhá teplota skelného přechodu bývá snadno objevena. Při vysokém obsahu plniva je většina polymeru znehybněna (obr. 14. D). Z tohoto modelu lze vyčíst, že pevně a volně vázaný polymer jsou dva odlišné fyzikální materiály. Interakce plniva a polymeru ovlivňuje pohyblivost řetězců, která je řízena koncentrací plniva. [34]

Na druhém modelu je znázorněno, jak se řetězce připojují k povrchu sazí (obr. 15.). Řetězec může být připojen jedním bodem, více body nebo může spojovat dva nebo více částic. Reakční funkční skupina může být umístěna uprostřed řetězce nebo na jeho konci. Z poznatků obou modelů vyplývá, že čím větší je obsah plniva, tím více jsou částice spojovány řetězci. [34]



Obr. 15. Spojení řetězců s částicemi [16]

V gumárenských směsích je více příležitostí k vytvoření interakce, protože vulkanizát je zesíťovaný. Stejně jako u předchozích modelů roste zpevnění se vzrůstající koncentrací plniva. Díky tomu, že saze oxidují, mají více reaktivních míst a roste molekulová interakce. Množství plniva ovlivňuje mechanismus interakce a interakce má vliv na vlastnosti materiálu. [34]

3.4.1 Mezimolekulární síly

Na interakci mají vliv Van der Waalsovy síly. Mezi ně patří disperzní, dipólové, indukované síly a vodíkové můstky.

Disperzní síly zajišťují správné uspořádání a orientaci molekul. Elektron se pohybuje kolem jádra atomu, kde je asymetrické rozložení náboje, které vytváří dipól. Ten generuje krátkodobé elektrické pole, které indukuje dipól ve svém sousedství. Dipóly jsou navzájem přitahovány a tím vznikají disperzní síly. Zaujímají víc než 75% celkové interakční energie. Výjimkou jsou velmi malé molekuly jako například voda. Ta vděčí za svou interakci vodíkovým vazbám. [34]

Energie vodíkových vazeb je 8 – 42 kJ/mol a je nejintenzivnější mezimolekulová síla. Mají zásadní vliv na interakci mezi plochami anorganických materiálů, které obsahují hydroxylovou skupinu na jejich povrchu a organických molekul přítomných v jejich blízkosti. V gumárenské směsi zvyšují vodíkové vazby síťovou hustotu. [34]

3.4.2 Přílnavost plniva a polymeru

Ke správné interakci plniva a polymeru přispívá přílnavost těchto dvou látek. Uchycení polymerního řetězce na povrchu plniva je dosaženo prostřednictvím procesu smáčení. Kompa-

tibilita, smáčivost a vazba mezi polymerem a plnivem jsou důležité faktory podílející se na zlepšení kompozitních vlastností. Charakter plniva určuje stav obklopujícího polymeru, a proto silně ovlivňuje mechanické a chemické vlastnosti. [35]

Vazba mezi polymerem a plnivem může vzniknout na základě různých faktorů. Mechanickým propletením díky drsnosti povrchů, vytvořením elektrostatické přitažlivosti mezi opačně nabitými povrchy nebo povrchovým ukotvením dlouhých řetězců. [35]

Řetězec se může s plnivem spojovat dvěma způsoby. U větších částic se řetězec připojí celou svou délkou. Na menší částice se řetězec připojí jen v několika místech a vytváří smyčky. [34]

Zvyšující se viskozita naznačuje silnou interakci plniva s polymerem. Mezifázové uspořádání zapříčiňuje změny fyzikálních a mechanických vlastností a obvykle zlepšuje zpevnění materiálu. [34]

3.4.3 Povrchová úprava plniva

Pro zajištění dobré přilnavosti plniva a polymeru se používá povrchová úprava. Vazbu s plnivem netvoří pouze polymerní řetězce. Součástí směsi bývají jiné přísady, které vytvoří jednovrstvé nebo vícevrstvé pokrytí na povrchu plniva, což přispívá k mezifázové organizaci. První vrstva ovlivňuje konfiguraci adsorbovaných řetězců a krystalizačních procesů kolem vrstvy. Uspořádání polymerní vrstvy hraje důležitou roli v interakci plniva a polymeru v přilehlých vrstvách. Způsob, jakým je polymer konfigurován, určuje dostupnost polymerních řetězců pro interakci s plnivem. [34]

Nejčastěji používané spojovací prostředky jsou organofunkční silany a prostředky obsahující titan. Každý spojovací prostředek má své výhody a nevýhody. Např. vazba Si-O-Si je silnější než Ti-O-Ti a může tedy lépe předávat mechanické vlastnosti. Spojovací látky na bázi silanu podporují vysokou pevnost a tuhost, naproti tomu látky na bázi titanu zvyšují rázovou houževnatost. [35]

3.5 Příklady plniv

V této kapitole jsou uvedena nejčastěji používaná plniva pro polyolefiny i pro ostatní polymery.

3.5.1 Uhličitan vápenatý (křída)

Vedle chemického názvu uhličitanu vápenatého se používá známé pojmenování křída. Vyskytuje se v přírodě jako nerost (kalcit, aragonit) nebo jako hornina (vápenec, mramor, křída). Vyskytuje se v různých krystalických formách. Nejrozšířenější je kalcit, který má klencovou kosočtverečnou mřížku. V tomto plnivu zaujímá uhličitan vápenatý 95 - 98%, zbytek tvoří různé oxidy kovů. [32]

Uhličitan vápenatý je jedním z nejvíce používaných plniv pro polyolefiny. Přidává se v množství 10 - 60%. Velikost částic je v rozmezí od 1 do 100 μm , střední velikost obvykle bývá 3 – 20 μm . [36] Primární funkce uhličitanu vápenatého jako plniva je snížení ceny materiálu a zároveň má mírné účinky na mechanické vlastnosti. Zvyšuje tuhost, tvrdost a rozměrovou stabilitu. Zlepšuje zpracovatelnost tím, že zvyšuje tepelnou vodivost. Materiál se dříve zahřeje a taky rychleji ochladí. V závislosti na polymer může být považován za multifunkční výplň s různými specifickými účinky na reologii, zpracování a morfologii. [32] Předpokládá se požadovaná povrchová úprava částic a použití dobrého spojovacího prostředku pro vytvoření vazeb s polymerem. Je zapotřebí, aby se plnivo spojilo se základním materiálem. Proto se částice plniva upravují (povlakování). Materiály, které se používají pro povlakování částic uhličitanu vápenatého, obsahují mastné kyseliny na bázi kyseliny stearové. Schopnost této kyseliny udržet pevnou vazbu s materiálem je omezená. Aby se zajistilo ještě lepší spojení, přidává se spojovací prostředek. Ale tato přísada zvyšuje viskozitu a ovlivňuje mechanické vlastnosti. Díky spojení částic se docílí lepšího rozptýlení plniva a snadnějšího zpracování vysoce plněných materiálů. [36]

3.5.2 Křemičitany (oxid křemičitý)

Křemičitany (silikáty) jsou sloučeniny oxidu křemičitého (SiO_2). Tyto minerály tvoří největší třídu nerostů a jsou nejdůležitější součástí zemské kůry. Důležité křemičitany jsou živce, slídy, granáty, amfiboly a pyroxeny (téměř všechny horninotvorné nerosty). V přírodě jsou rozšířené jako součásti hornin. Křemičitany mají velmi složité složení a strukturu. Mají nekrovový vzhled, jsou zbarvené, v tenkých lupíncích průhledné. Vznikají z magmatu, z horkých roztoků nebo zvětráváním jiných křemičitanů (kaolinit). [34]

Křemičitany mají nízký koeficient tepelné roztažnosti a vysokou tuhost (zvyšuje modul pružnosti). Většinou jsou lehké, tvrdé a těžko tavitelné. V kyselinách se rozkládají málo

nebo vůbec. Jejich chemická odolnost a životnost jsou pravděpodobně hlavní důvody jejich používání. V polymerních systémech se používají nejen přírodní, ale i syntetické částice oxidu křemičitého. [34, 36] Posilují mechanické vlastnosti a zvyšují odolnost proti opotřebení kompozitních materiálů. Urychlují krystalizační rychlost a snižují aktivační energii krystalizace. [34]

3.5.3 Mastek

Dalším často používaným plnivem je mastek. Je to nerost složený z hydratovaného křemičitanu hořečnatého. Mastek je nejměkčí minerál na Mohsově stupnici tvrdosti. Díky tomu je málo abrazivní a snižuje opotřebení strojů při zpracování jím plněných polymerů. Je poměrně kluzký. Může být používán jako mazadlo. Materiály plněné mastkem mají nízkou propustnost pro plyny. Hlavní výhody používání mastku je zlepšení mechanických vlastností, jako je tuhost, odpor proti tečení a smrštění. Jeho mechanické účinky jsou umocněny, pokud je tvar částic deskovitý s vysokým poměrem stran, kde hlavní rozměr (délka) převyšuje vedlejší rozměr (šířka, tloušťka nebo průměr). Nežádoucí účinky zahrnují snížení houževnatosti a tažnosti. V gumárenském průmyslu se mastek používá pro zvýšení tuhosti a zpracovatelnosti. Mastkem se nejčastěji plní polypropylen v rozsahu 10 – 40%. [36, 32]

Kombinací mastku a uhličitanu vápenatého v jedné směsi se získají některé výhody obou plniv. Například směs mastku deskovitého tvaru částic s uhličitanem vápenatým přináší vysokou tuhost, aniž by došlo ke snížení rázové houževnatosti. [36]

3.5.4 Wollastonit

Wollastonit je nerost složený z vápníku a oxidu křemičitého. Jeho chemický vzorec je CaSiO_3 . [36] Ve své čisté formě má hnědobílou barvu. Vyznačuje se nízkou nasákavostí, dobrou tepelnou stabilitou a nízkým koeficientem teplotní roztažnosti. [32] Nejčastěji se používá ve formě jehliček o poměru stran 5 až 20 a délkách jehliček 2 až 40 μm . Přidává se v množství 10 - 20%. [36] Wollastonit se obecně používá pro posílení mechanických vlastností s důrazem na zvýšení pevnosti v tahu a ohybu. Se zvýšenou pevností v tahu může být současně sníženo prodloužení. Dále nabízí vysokou rozměrovou stabilitu, nízké smrštění a dobrou odolnost proti poškrábání. Nevýhodou je nízká vrubová houževnatost, která se dá modifikovat kombinací s jinými plnivy. [32] Ve formě vláken poskytuje obdobné vlastnosti

jako skleněná vlákna. Wollastonit se stal alternativou mastku nebo skleněných vláken. U polypropylenu plněného 20% wollastonitem je o 30% vyšší pevnost v tahu, o 20% vyšší pevnost v ohybu, o 60% vyšší modul pružnosti a o 60% vyšší vrubová houževnatost než u PP plněný stejným množstvím mastku. Odolnost proti oděru je také lepší, což je důležitá vlastnost v automobilovém průmyslu. [36]

3.5.5 Montmorillonit

Montmorillonit je minerál krystalizující v jednoklonné soustavě, chemicky hydratovaný zásaditý křemičitan sodíku, vápníku, hořčíku a hliníku. Patří do skupiny smektitu (jílových minerálů). Montmorillonit se vyskytuje v kompaktní podobě, kusový, zrnitý nebo drobný. Má bílou, šedobílou, nažloutlou nebo nahnědlou barvu. Vryp montmorillonitu je bílý. Na dotek bývá téměř mastný. Pro jeho schopnost pohlcovat radioaktivitu se používá při skladování radioaktivního odpadu. Vzniká hlavně v hlíně, sopečných tufech. Je hlavní součástí tzv. bentonitových jílu. [37]

Montmorillonit poskytuje v plněných polymerech podobné účinky jako jiné křemičitany.

3.5.6 Slída

Slídy jsou důležitými horninotvornými minerály vyvěřelých a přeměněných hornin. Jsou to hlinitokřemičitany vyznačující se dokonalou bazální štěpností a elasticitou štěpných lupínek. Slídy bývají průhledné, průsvitné až neprůhledné; na štěpných plochách jsou perleťově lesklé. Rozlišuje se asi 40 druhů slíd. Nejznámějšími obchodními typy jsou muskovit a flogopit. Mají jedinečné vlastnosti jako je chemická netečnost, vynikající elektrické a tepelně izolační vlastnosti a vysoká tepelná stabilita. [32]

Kromě své primární funkce, zlepšení mechanických vlastností plněných polymerů, se slída používá pro úpravu elektrických vlastností, jako důležitá složka zvukově izolačních výrobků, ke snížení propustnosti, zlepšení rozměrové stability a úpravu optických vlastností. Další obecné účinky, které vedly k aplikacím v automobilovém průmyslu, jsou významné zvýšení pružnosti a pevnosti. Přidáním slídy se u polymerů zvyšuje odolnost proti tečení. Kromě toho má nízký koeficient tepelné roztažnosti, nízký koeficient tření a dobrou chemickou odolnost. Mezi nevýhody materiálů plněného slídou je nízká odolnost proti nárazu. [32]

3.5.7 Kaolín

Termín kaolín zahrnuje skupinu minerálů, dominantní je kaolinit. Skládá se hlavně z oxidu hlinitého a oxidu křemičitého. Kaolín vznikl nejčastěji zvětráním nebo hydrotermálními pochody z různých hornin bohatých živcem. [32]

Obvykle má kaolín deskovitý tvar částic s malým poměrem stran. Posiluje mechanické vlastnosti a dává materiálu hladší povrch. Často se používá jako plnivo do izolace kabelů. Poskytuje nižší dielektrické ztráty, minimalizuje zahřívání vodičů a chrání izolaci před popraskáním. [32]

3.5.8 Sklo

Sklo je anorganický amorfni (nekrystalický) materiál, vyrobený tavením vhodných surovin a následným řízeným ochlazením vzniklé skloviny bez krystalizace. Z chemického hlediska jsou běžná skla tuhým roztokem různých křemičitanů sodných, draselných, vápenatých, případně olovnatých nebo barnatých, které jsou doprovázeny dalšími sloučeninami, zejména oxidy kovů. Hlavní složkou je vždy oxid křemičitý. Nejrozšířenějším sklem používaným ve stavebnictví je sklo soustavy oxid křemičitý (SiO_2), oxid vápenatý (CaO) a oxid sodný (Na_2O). [38]

Sklo poskytuje materiálu užitečné vlastnosti a ekonomické výhody. Skleněný prášek byl navržen jako relativně levné a ekologické plnivo, protože je vyrobeno z drceného recyklovaného skla. Nabízí lepší chemickou odolnost, odolnost proti oděru a průhlednost než uhlíčan vápenatý, mastek, wollastonit a další běžná plniva. [36]

Další modifikací skleněného plniva jsou duté skleněné kuličky, které podstatně snižují hustotu. Obvyklý průměr částic je 16 – 30 μm . Usnadňují tok taveniny na rozdíl od ostatních plniv, které viskozitu zvyšují. Materiál plněný dutými skleněnými kuličkami rychleji chladne, což vede k výraznému zkrácení zpracovatelských časů. V posledních letech se díky vylepšeným technologiím začaly vyrábět mikrokuličky o velikosti 16 μm . Menší kuličky na rozdíl od těch větších poskytují vyšší vrubovou houževnatost a pevnost v tahu. [36]

Skleněná vlákna jsou v poměru cena – výkon pravděpodobně nejlepší řešení a nejvíce osvědčený způsob jak vyztužit polymery a zvýšit jejich pevnost v tahu a ohybu. Velkou roli na to jak se změní mechanické vlastnosti, hraje délka a orientace vláken. Krátká vlákna

o délce 0,2 – 1 mm vyztužují materiál a ještě navíc dovolují snadné tvarování. Dlouhá vlákna v porovnání s krátkými při 30% plněním PP vykazují stejný modul pružnosti a ohybový modul. Ale zvýšila se pevnost na mezi kluzu a vrubová houževnatost se zvýšila o dvojnásobek. Polypropylen s těmito vlastnostmi může nahradit dražší materiály, dokonce i kovy. [36]

3.5.9 Přírodní plniva

Přírodní vlákna zahrnují širokou škálu rostlinných, živočišných a minerálních vláken. Zájem o tyto vlákna klesal s vývojem syntetických vláken, jako jsou skleněná a uhlíková vlákna. Pozornost se částečně vrací z důvodů ekologického a zavádění nových technologií. Z chemického hlediska jsou hlavní složky přírodních vláken celulóza, lignin a pektiny. Mechanické vlastnosti přírodních plniv nejsou tak dobré, jako u syntetických plniv, např. skla. Na druhou stranu mají nižší hustotu a pro mnoho aplikací, kde hmotnost hraje roli, jsou atraktivním řešením. Krátká životnost přírodních plniv je nevýhodou výrobků, které jsou vystaveny povětrnostním vlivům. Ale může to být výhodou, kde se požaduje rozložitelnost. Mezi další obrovské výhody patří to, že jsou získávány z obnovitelných zdrojů, jsou biologicky odbouratelné a energetická náročnost na jejich výrobu je nízká. [32]

Přírodní vlákna se používají pro zlepšení pevnosti a tuhosti při zachování nízké hmotnosti. Nejvíce se hodí pro plnění polyolefinů, protože jejich zpracovatelská teplota je dostatečně nízká na to, aby nebyla vlákna porušena. Použití přírodních vláken komplikuje jejich hydrofilní chování. Pro vytvoření správné kompatibility je nutné použití spojovacích prostředků. [36, 32]

Mezi přírodní plniva patří např. dřevěný prášek, který dává výrobku přírodní vzhled a výrazně snižuje jeho cenu. Bohužel také snižuje životnost materiálu. Má malý vyztužující účinek. V tomto směru je lepší např. konopí, které vykazuje vysokou pevnost v tahu. Další zástupci jsou sisal, juta, bambusové vlákna, agáve, len, kenaf, a další. [36]

3.5.10 Nanoplňniva

Dosud byly popisovány plniva o běžných velikostech částic kolem 10^{-6} m. Nanoplňniva mají částice o velikostech 10^{-9} m. V poslední době je jim věnována velká pozornost. V příštích letech se odhaduje velká poptávka po nanokompozitních materiálech. Snížení velikosti částic plniva přináší neobvyklé zlepšení pro vlastnosti materiálu. Např. lepší rozměrová stabilita

a vyšší tuhost již při nízkém zatížení bez ztráty odolnosti vůči nárazu. U některých nanopl-
niv bylo prokázáno, že zvyšují odolnost proti hoření a neblokují světelné záření, což umož-
ňuje vytvořit transparentní plněný materiál. Hlavní problém nanočástic je jejich obtížné roz-
ptýlení v základním materiálu v důsledku nedostatečné kompatibility mezi chemickými
strukturami obou složek. Skutečné vlastnosti pak nedosáhnou teoretických vlastností. To je
nejdiskutovanější problém a brání plnému zavádění nanokompozitních materiálů
v praxi. [36]

Jeden ze zástupců nanočástic jsou nanojíly získávané z montmorillonitu a dalších minerálů.
U PA6 plněného 4% nanojílů se oproti čistému PA6 zvýšila odolnost proti teplotním defor-
macím a pevnost v ohybu vzrostla ze 108 MPa na 158 MPa. Dále byla u nanojílů zazname-
naná výrazná odolnost proti hoření. [32]

Další formu představují nanotrubičky vyráběné z oxidu křemičitého nebo oxidu hlinitého.
Vysoký zájem o tyto nanoplňiva odpovídá jejich vysoké ceně. Přesto se očekává meziroční
růst o 25%. Bylo prokázáno, že nanotrubičky téměř zdvojnásobují tuhost a zvyšují pevnost
v tahu bez ztráty prodloužení. Uhlíkové nanotrubičky mají podobný efekt na vlastnosti
a navíc mají vysokou tepelnou a elektrickou vodivost. [36]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Kapitola popisuje materiály, které byly použity na přípravu vzorků a samotný způsob jejich přípravy.

4.1 Materiál

Pro měření byl použit materiál isotaktický polybuten-1 s označením PB 0110M od výrobce LyondellBasell. Jedná se o semikrystalický homopolymer. V následující tabulce jsou vlastnosti konkrétního typu isotaktického polybutenu-1.

Tab. 5. Vlastnosti polybutenu-1 PB 0110M [39]

Vlastnost	Metoda měření	Hodnota	Jednotka
Hustota	ISO 1183	0,914	g/cm ³
Index toku taveniny	ISO 1133	0,4	g/10min; 190°C/2,16kg
Teplota tání	DSC	117	°C
Pevnost v tahu	ISO 527	35	MPa
Napětí na mezi kluzu	ISO 527	19,5	MPa
Prodloužení při přetržení	ISO 527	300	%
Ohybový modul	ISO 178	450	MPa

4.2 Použitá plniva

Bylo vybráno pět různých druhů plniv:

- Grafit – 99,9% powder, výrobce Sigma Aldrich (USA).
- Montmorillonit – 93A, výrobce Sigma Aldrich (USA).
- Ataktický polypropylen – výrobce Polymer Institute (ČR, Brno).
- Oxid titaničitý (TiO₂) – anatasový typ AV – 01, výrobce Sigma Aldrich (USA).

- Uhlíkové nanotrubičky – MWCNT, 20 – 40 nm, výrobce Conyuan Biochemical Technology Co., Ltd. (Taiwan), plocha povrchu částic 40 – 300 m²/g, průměr 20 – 40 nm a délka 5 – 15 nm.

4.3 Postup přípravy vzorků

Cílem bylo připravit vzorky z polybutenu-1 smíchaného s vybranými typy plniv. Obsah plniva v materiálu je 5 hmotnostních %.

Pro zajištění homogenní směsi je potřeba správné promíchání složek. Ideální případ je míchání složek ve formě prášku o stejné velikosti částic. Polybuten ve formě velmi malých zrn by bylo možné připravit drcením větších částic. Další možností je rozpuštění polybutenu v roztoku xylenu při teplotě varu xylenu. Následně se polybuten vysráží pomocí acetonu a vznikne jemný prášek polybutenu.

S ohledem na množství vzorků, požadovaný tvar vzorků, dostupnost přístrojů a zařízení byl zvolen způsob přípravy vzorků, který nezaručuje tak dokonalou homogenizaci, ale je nenáročný na čas a použité technologie.

Vzorky byly připraveny lisováním. Materiál byl lisován mezi hliníkovými fóliemi při teplotě 160°C po dobu 2 minut. Vznikly destičky o tloušťce 0,5 – 0,7 mm a průměru 20 - 25 mm. Mezi dvě destičky se rovnoměrně rozprostřelo požadované množství plniva. Přesné množství plniva bylo vypočítáno z hmotnosti desek. Tyto dvě destičky s plnivem byly opět lisovány, aby došlo ke spojení základního materiálu. Výsledná tloušťka vzorků byla 0,9 – 1,3 mm. Pro každý typ plniva byly připraveny tři vzorky a jeden vzorek bez plniva. Celkem bylo připraveno 16 vzorků.

4.4 Značení vzorků

Z důvodu rozlišení vzorků během měření a zkrácení názvů bylo použito následující značení.

PB – polybuten (bez přísad)

PB 5G – polybuten + 5 hmotnostních % grafitu

PB 5M – polybuten + 5 hmotnostních % montmorillonitu

PB 5aPP – polybuten + 5 hmotnostních % ataktického polypropylenu

PB 5T – polybuten + 5 hmotnostních % TiO_2

PB 5N – polybuten + 5 hmotnostních % uhlíkových nanotrubiček

Vzorky se stejným plnivem jsou ještě navíc označeny římskými číslicemi.

5 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A MĚŘIDLA

V této kapitole jsou uvedeny přístroje, které byly použity při měření vzorků.

5.1 Analytické váhy

Pro měření hustoty byly použity váhy od Německé firmy KERN s označením KERN ABT 320-4M a sada ke stanovení hustoty typu KERN ABT-A01.

Tab. 6. Technické údaje vah [40]

Přesnost vážení	0,1 mg
Rozsah vážení (max)	320 g
Minimální zatížení	10 mg
Kalibrační hodnota	1 mg
Třída cejchování	I
Reprodukovatelnost	0,1 mg
Linearita	± 0,2 mg
Kalibrační hmotnost	vnitřní
Prostor k vážení (Š x H x V)	168 x 172 x 223 mm
Rozměr desky váhy	ø 80 mm
Hmotnost	7 kg
Rozsah provozní teploty	od +10°C do +30°C
Napětí	230V/50Hz

Sada ke stanovení hustoty obsahuje toto příslušenství: kombinovaný podstavec (miska pro vzorek a miska se sítkem), podstavec váhy se stojanem, skleněná odměrka a podstavec pro skleněnou odměrku.

5.2 Rentgenový difraktometr

Rentgenový difraktometr je univerzální přístroj pro popis vlastností jakéhokoliv materiálu. Představuje standardní techniku pro identifikaci a kvantifikaci krystalických fází v pevných nebo práškových vzorcích, charakterizaci struktury materiálu (např. po deformaci), fázovou analýzu v řízené atmosféře, měření velikosti částic až do 1 nm, stanovení obsahu krystalické a amorfni fáze a stanovení velikosti krystalitů a mikro-deformace. [41]

Pro měření byl použit rentgenový difraktometr X'Pert PRO od Nizozemské firmy PANalytical. Tento přístroj je vybaven rentgenkou (CuK_α , použité napětí 40 kV, proud 30 mA), Ni filtrem a rychlým lineárním pozičně citlivým detektorem X'Celerator. Byla použita Bragg-Brentanova konfigurace, což je základní uspořádání s fixní divergenční clonou a fixní protirozptylovou clonou.

5.3 Transmisní elektronový mikroskop

Transmisní elektronový mikroskop (TEM), pomocí něhož byla sledována struktura vzorků má označení TESLA BS500 a je vyrobený českou firmou TESLA Brno.

6 STRUKTURNÍ VLASTNOSTI

Jedním z hlavních cílů této práce je sledování strukturních změn isotaktického polybutenu-1 konkrétně rychlost přeměny z nestabilní formy II na stabilní formu I. Zjišťovalo se, jaký vliv na tuto přeměnu mají různé druhy plniv z hlediska rychlosti rekrystalizace a dalších vlastností jako např. velikosti krystalitů.

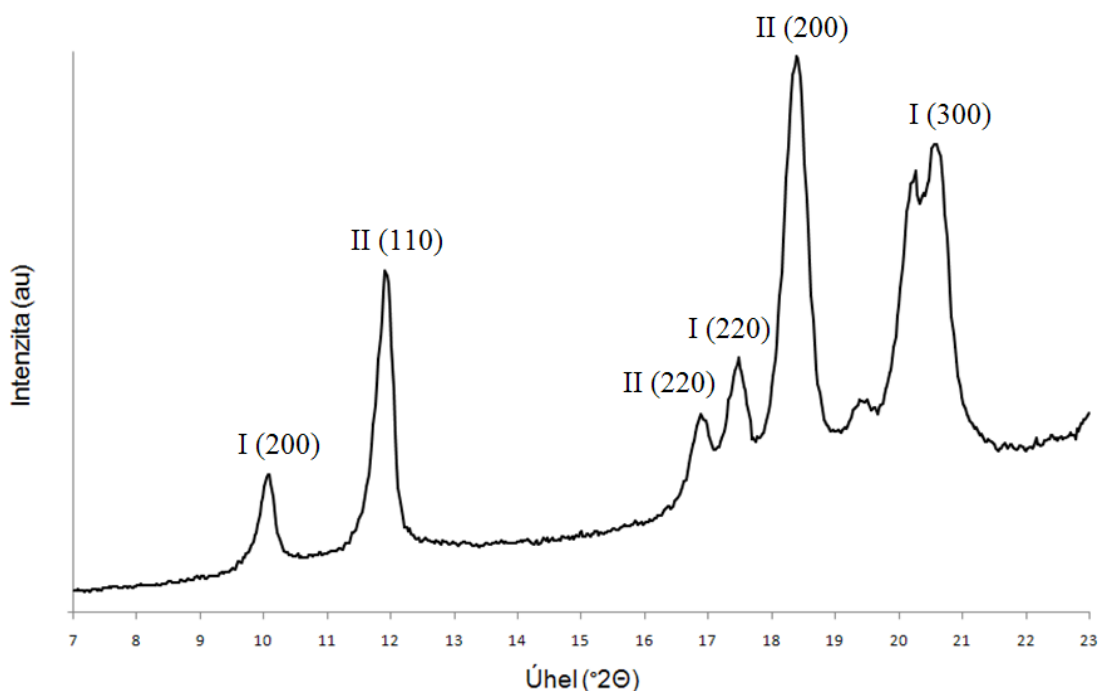
6.1 Postup vyhodnocení

Strukturní vlastnosti byly vyhodnocovány pomocí rentgenového difraktometru. Vzorky byly měřeny třináctkrát v různých časových intervalech od ztuhnutí materiálu po ochlazení z taveniny. První měření bylo provedeno 5 až 10 minut od ztuhnutí materiálu a poslední po 408 hodinách, což je sedmáct dní. Výstupem měření je difrakční záznam (obr. 16.).

Informace získané z difrakčního záznamu:

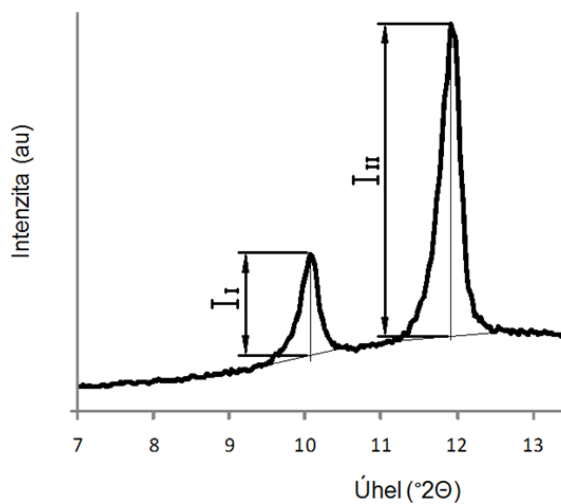
- Úhlová pozice difrakčních linií – závisí na geometrii a rozměrech základní buňky. [42]
- Intenzita difrakčních linií – závisí hlavně na typu atomů a jejich uspořádání a také na orientaci zrn. Ve směsích závisí na obsahu fází. [42]
- Tvar difrakčních linií – závisí na velikosti částic, napětí v materiálu. [42]

Nejprve se vyhodnocoval obsah jednotlivých krystalických forem (forma I a forma II) v procentech. Určení probíhá na základě porovnání intenzit hlavních difrakčních rovin fáze II a fáze I. Plně postačí difrakční záznam v oblasti $7 - 23^\circ 2\Theta$, kde se projeví krystalografické roviny obou forem. Na obr. 16. je zobrazeno, které píky představují formu I a formu II. V závorkách je označení rovin Millerovými indexy, které popisují orientaci krystalografické roviny vůči krystalografickým osám. [43]



Obr. 16. Difrakční záznam isotaktického Polybutenu-1 při částečné přeměně fáze II na fázi I

Pro zjednodušení výpočtu byl brán v úvahu pík znázorňující formu I v úhlové pozici cca $10^\circ 2\Theta$ a pík znázorňující formu II v úhlové pozici cca $12^\circ 2\Theta$.



Obr. 17. Měření intenzity píku

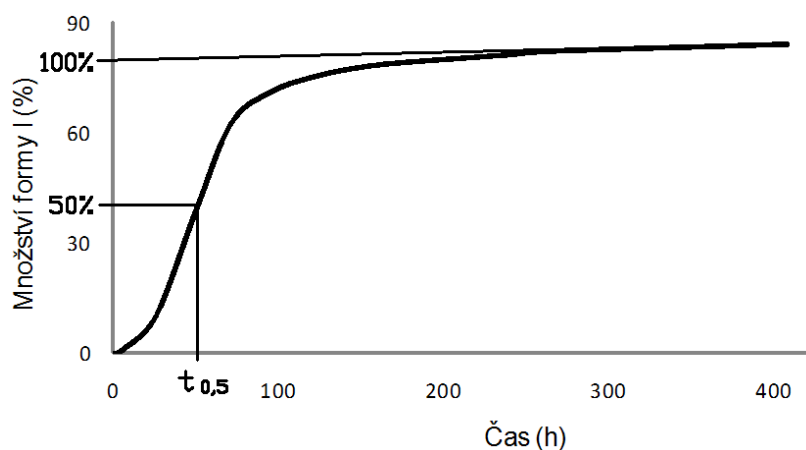
Z grafu se odečetly velikosti těchto píků a z následujícího vzorce se vypočítal obsah formy I v procentech.

$$\% = \frac{I_I}{I_I + I_{II}} \cdot 100 \quad (2)$$

I_I – intenzita píku pro formu I (1)

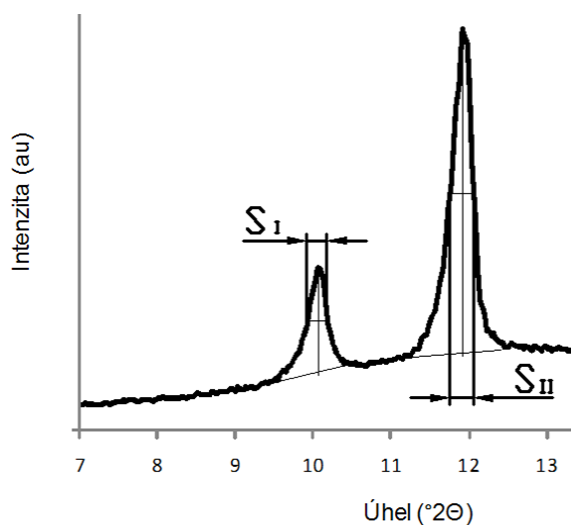
I_{II} – intenzita píku pro formu II (1)

Výpočet byl proveden pro všechna měření. Obsah formy I v závislosti na čase byl zaznamenán do grafu (obr. 18.). Pomocí grafu se dále vyhodnocuje poločas rekrystalizace $t_{0,5}$. Vychází se z ukončené primární krystalizace. Ta se získá extrapolací koncové části grafu. 50 % této hodnoty odpovídá na vodorovné ose hodnota poločasu rekrystalizace.



Obr. 18. Stanovení poločasu rekrystalizace

Další důležitá hodnota vyhodnocována z difrakčního záznamu je poloviční šířka píků (S), která je potřebná pro následný výpočet velikosti krystalů. Šířka se odměřuje v polovině výšky píku.



Obr. 19. Měření šířky píku

Pro každou formu se velikost krystalitů stanovuje zvlášť. Je potřeba také znát šířku standardního krystalu. Jako standard byl zvolen oxid titaničitý. Velikost krystalitů se počítá pomocí Scherrerovy rovnice.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

L – velikost krystalitů (Å)

K – tvarový součinitel (1)

λ – vlnová délka RTG záření (nm)

β – šířka píku (rad)

Θ – úhlová pozice píku ($^{\circ}2\Theta$)

Firma PANalytical dodává spolu s rentgenovým difraktometrem i software X Pert HighScore. Součástí tohoto softwaru je i funkce, ve které lze pohodlně vypočítat velikost krystalitů po zadání požadovaných hodnot.

6.2 Naměřené hodnoty

Podle výše uvedeného postupu byly vyhodnoceny difrakční záznamy všech vzorků. Zjištěné hodnoty byly zapsány do tabulky.

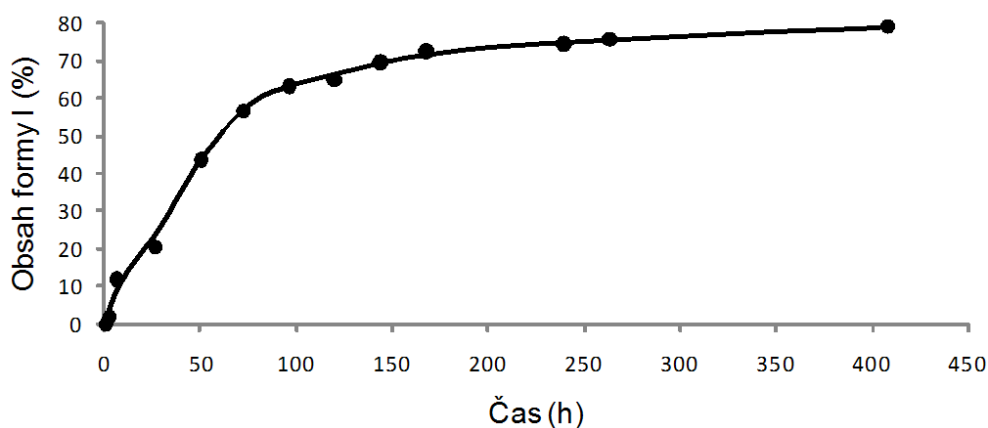
Tab. 7. Tabulka hodnot vzorku PB

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,083	0	-	-	11,83	0,29
2	1,97	9,77	0,15	11,48	0,36
6	11,55	9,79	0,22	11,59	0,31
26	20,61	10,11	0,26	11,96	0,26
50	43,22	10,12	0,26	11,99	0,29
72	56,85	9,99	0,26	11,86	0,29
96	62,86	9,91	0,23	11,78	0,26
120	65,12	10,09	0,26	11,96	0,28
144	69,46	9,91	0,24	11,78	0,26
168	72,1	10,01	0,24	11,88	0,26
240	74,1	9,91	0,24	11,75	0,23
264	75,93	10,12	0,29	11,99	0,29
408	79,34	9,96	0,26	11,83	0,29

Poločas rekrystalizace – 42 h.

Velikost krystalitů: forma I – 797 Å

forma II – 570 Å



Obr. 20. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB

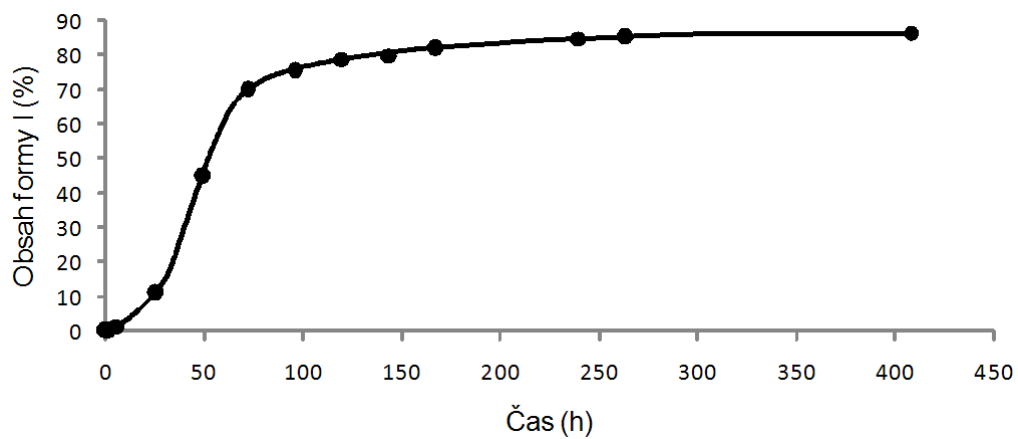
Tab. 8. Tabulka hodnot vzorku PB 5G I.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,083	0	-	-	11,64	0,25
2	0	-	-	11,74	0,31
6	1,51	9,87	-	11,69	0,29
26	10,95	9,91	0,27	11,76	0,26
50	44,92	9,86	0,27	11,76	0,25
72	69,75	9,99	0,29	11,86	0,29
96	75,24	9,86	0,25	11,76	0,26
120	78,89	9,83	0,26	11,70	0,26
144	80,02	9,80	0,26	11,70	0,27
168	82	9,86	0,26	11,73	0,26
240	84,91	9,83	0,27	11,70	0,26
264	84,99	9,86	0,27	11,70	0,28
408	86,5	9,86	0,28	11,73	0,28

Poločas rekrystalizace – 47 h.

Velikost krystalitů: forma I – 613 Å

forma II – 614 Å



Obr. 21. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5G I.

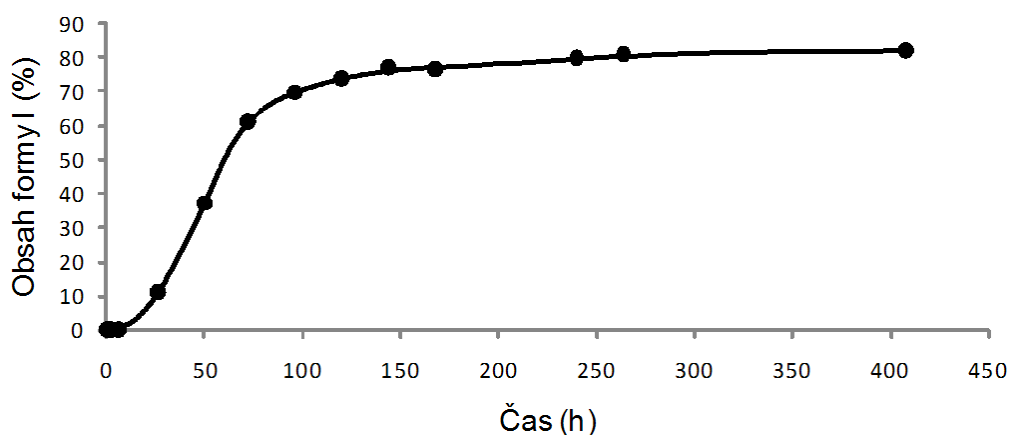
Tab. 9. Tabulka hodnot vzorku PB 5G II.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,083	0	-	-	12,01	
2	0	-	-	11,72	0,26
6	0	-	-	11,35	
26	11,22	10,12	0,27	11,99	0,26
50	37,32	10,09		11,99	
72	61,33	10,09	0,28	11,96	0,26
96	69,76	10,14		11,99	
120	74,06	10,14	0,28	12,02	0,32
144	77,2	10,14		12,01	
168	76,73	10,11	0,31	11,98	0,30
240	79,96	10,14		11,99	
264	81,03	10,14		12,04	
408	82,24	10,14	0,33	12,04	0,31

Poločas rekrystalizace – 52 h.

Velikost krystalitů: forma I – 532 Å

forma II – 533 Å



Obr. 22. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5G II.

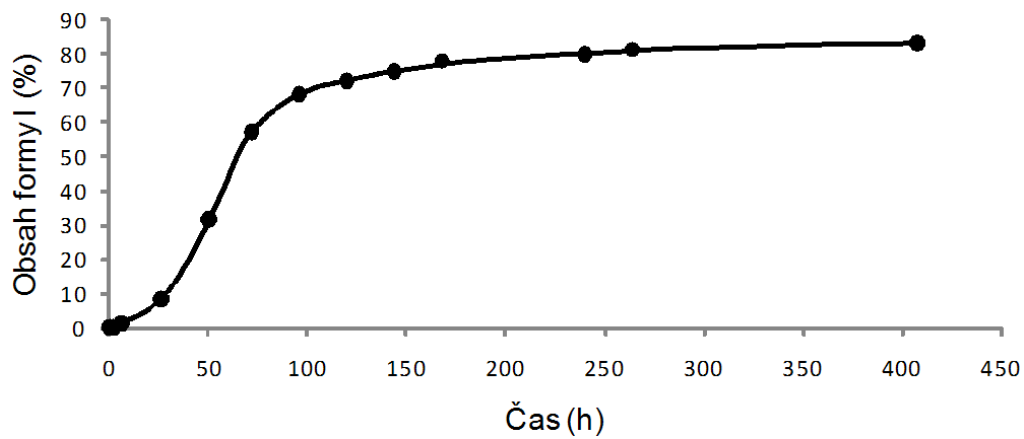
Tab. 10. Tabulka hodnot vzorku PB 5G III.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,083	0	-	-	11,80	
2	0	-	-	11,66	0,27
6	1,13	9,82		11,66	
26	8,35	9,94	0,23	11,78	0,24
50	31,49	9,94		11,81	
72	57,08	9,91	0,23	11,78	0,24
96	68,23	9,91		11,81	
120	72,2	9,94	0,24	11,81	0,24
144	74,86	9,93		11,81	
168	77,88	9,93	0,26	11,81	0,23
240	79,64	9,91		11,81	
264	81,2	9,99		11,88	
408	83,22	9,99	0,27	11,86	0,3

Poločas rekrystalizace – 57 h.

Velikost krystalitů: forma I – 725 Å

forma II – 726 Å



Obr. 23. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5G III.

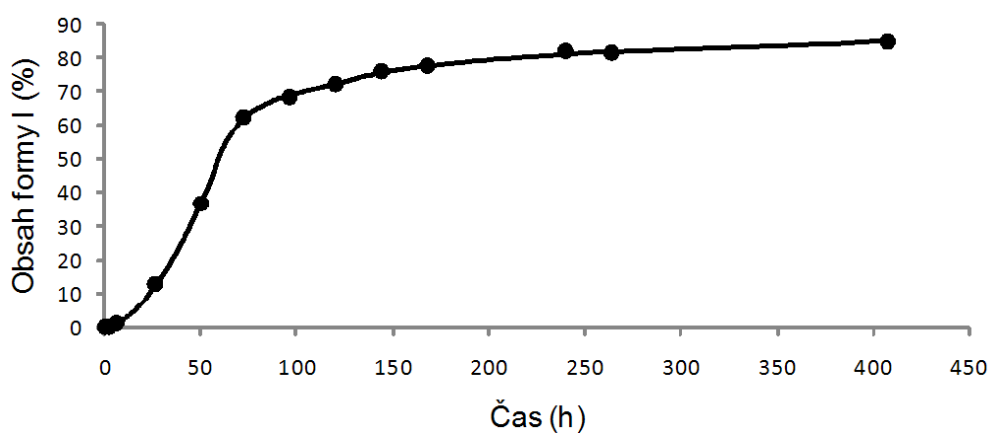
Tab. 11. Tabulka hodnot vzorku PB 5M I.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,083	0	-	-	11,33	
2	0	-	-	11,77	0,24
6	1,07	9,74		11,61	0,29
26	12,85	9,86	0,29	11,73	0,31
50	36,76	9,86	0,33	11,70	0,31
72	62,36	9,91	0,31	11,78	0,31
96	68,63	9,88	0,32	11,76	0,32
120	72,43	9,81	0,29	11,68	0,29
144	76,27	9,86	0,32	11,73	0,31
168	78,02	9,86	0,28	11,73	0,31
240	82,25	9,88	0,3	11,70	0,30
264	81,84	9,88	0,3	11,73	0,30
408	85,16	9,83	0,33	11,65	0,33

Poločas rekrystalizace – 52 h.

Velikost krystalitů: forma I – 469 Å

forma II – 444 Å



Obr. 24. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5M I.

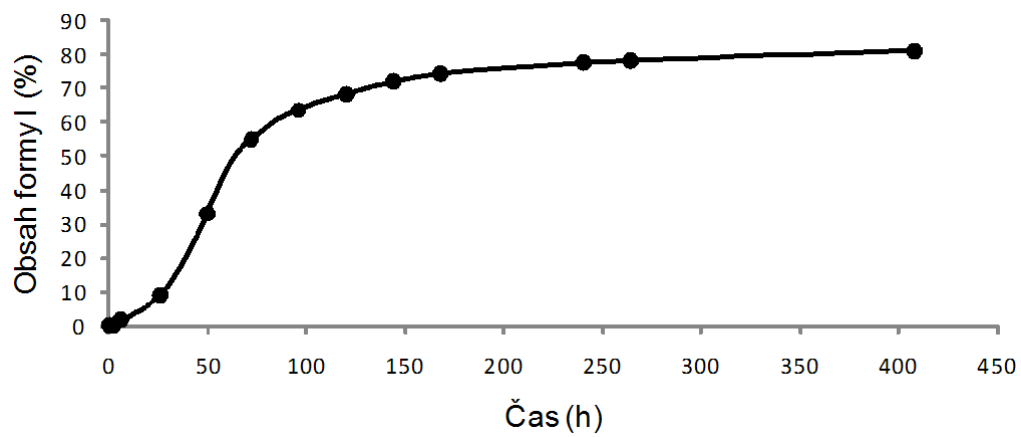
Tab. 12. Tabulka hodnot vzorku PB 5M II.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,083	0	-	-	11,33	
2	0	-	-	11,74	0,26
6	1,79	9,87		11,74	
26	8,96	9,86	0,26	11,76	0,26
50	33,14	9,88		11,76	
72	55,05	9,96	0,26	11,83	0,27
96	63,65	9,96		11,83	
120	68,49	9,94	0,28	11,83	0,26
144	72,1	9,96		11,83	
168	74,36	9,93	0,27	11,81	0,28
240	77,88	9,96		11,86	
264	78,52	9,93		11,81	
408	81,22	9,91	0,3	11,81	0,28

Poločas rekrystalizace – 54 h.

Velikost krystalitů: forma I – 613 Å

forma II – 614 Å



Obr. 25. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5M II.

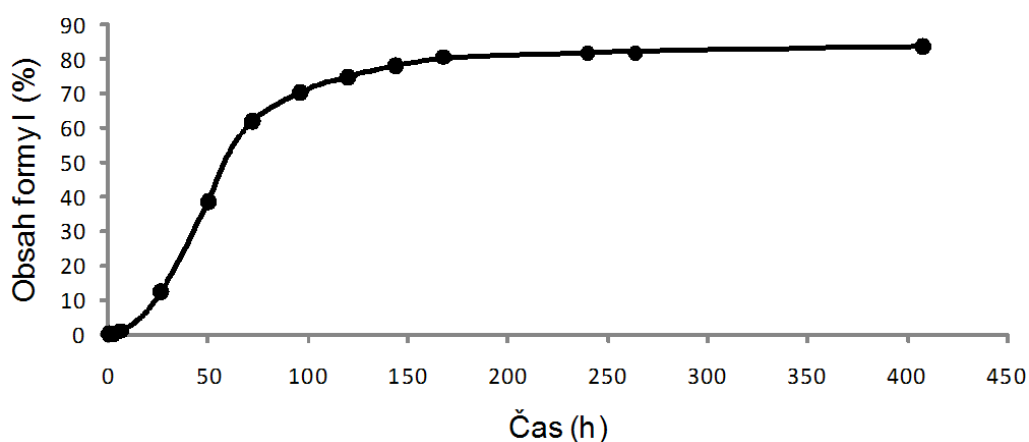
Tab. 13. Tabulka hodnot vzorku PB 5M III.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,083	0	-	-	11,83	
2	0	-	-	11,59	0,33
6	0,92	9,92		11,77	
26	12,47	10,04	0,23	11,91	0,28
50	38,64	10,04		11,91	
72	62,09	10,07	0,3	11,96	0,27
96	70,58	10,04		11,89	
120	75,16	9,99	0,28	11,83	0,26
144	78,31	10,09		11,96	
168	81,01	10,09	0,26	11,96	0,29
240	82,15	10,12		11,96	
264	82,02	10,06		11,94	
408	84,12	10,09	0,28	11,96	0,3

Poločas rekrystalizace – 51 h.

Velikost krystalitů: forma I – 613 Å

forma II – 532 Å



Obr. 26. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5M III.

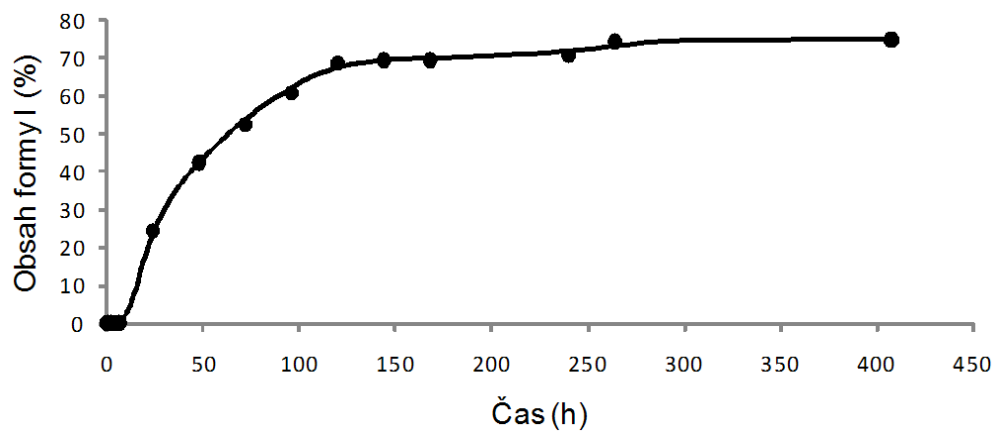
Tab. 14. Tabulka hodnot vzorku PB 5aPP I.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,17	0	-	-	11,88	0,3
2	0	-	-	11,64	0,33
6	0	-	-	11,64	0,32
24	24,4	10,07	0,27	11,91	0,31
48	42,43	10,04	0,26	11,89	0,31
72	52,46	9,81	0,27	11,63	0,29
96	60,9	9,91	0,26	11,76	0,31
120	68,82	9,62	0,33	11,44	0,38
144	69,58	9,93	0,25	11,75	0,30
168	69,36	9,91	0,26	11,75	0,32
240	70,69	9,91	0,24	11,73	0,32
264	74,33	9,65	0,33	11,47	0,35
408	75,02	9,83	0,25	11,70	0,34

Poločas rekrystalizace – 39 h.

Velikost krystalitů: forma I – 613 Å

forma II – 444 Å



Obr. 27. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5aPP I.

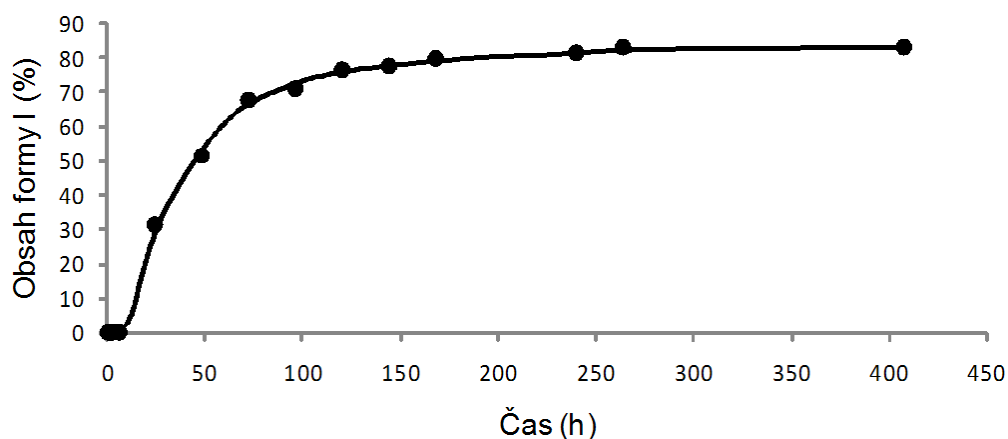
Tab. 15. Tabulka hodnot vzorku PB 5aPP II.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,17	0	-	-	11,41	
2	0	-	-	11,69	0,28
6	0	-	-	11,72	
24	31,59	9,81	0,31	11,65	0,36
48	51,72	9,78		11,63	
72	68,06	9,88	0,27	11,76	0,34
96	71,35	9,94		11,78	
120	76,82	9,86	0,28	11,70	0,33
144	77,9	9,93		11,78	
168	79,97	9,83	0,29	11,70	0,33
240	81,84	9,96		11,81	
264	83,44	9,91		11,73	
408	83,48	9,93	0,29	11,78	0,31

Poločas rekrystalizace – 33 h.

Velikost krystalitů: forma I – 632 Å

forma II – 420 Å



Obr. 28. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5aPP II.

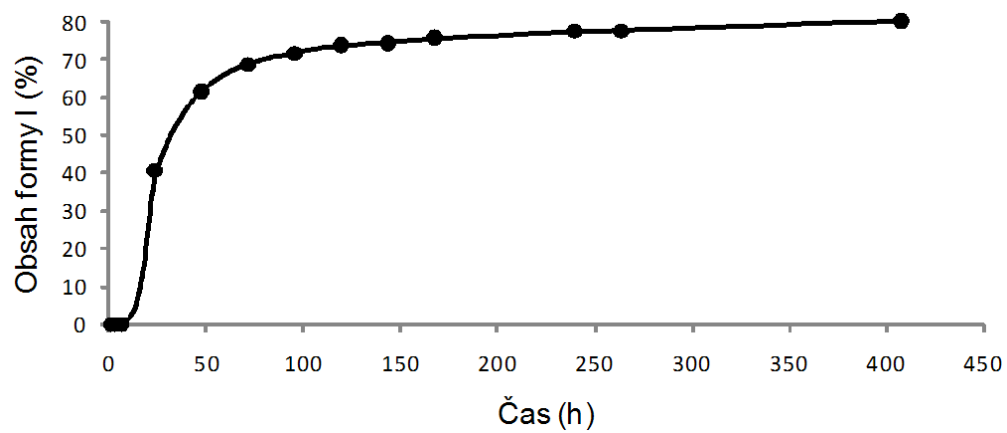
Tab. 16. Tabulka hodnot vzorku PB 5aPP III.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,12	0	-	-	11,85	
2	0	-	-	11,69	0,28
6	0	-	-	11,72	
24	40,88	10,04	0,29	11,91	0,37
48	61,22	10,09		11,91	
72	68,95	10,07	0,29	11,91	0,38
96	71,88	10,07		11,94	
120	73,7	10,09	0,26	11,91	0,36
144	74,22	10,09		11,94	
168	75,56	10,12	0,28	11,96	0,36
240	77,79	10,14		12,04	
264	77,79	10,14		11,99	
408	79,96	10,09	0,27	11,94	0,36

Poločas rekrystalizace – 22 h.

Velikost krystalitů: forma I – 570 Å

forma II – 380 Å



Obr. 29. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5aPP III.

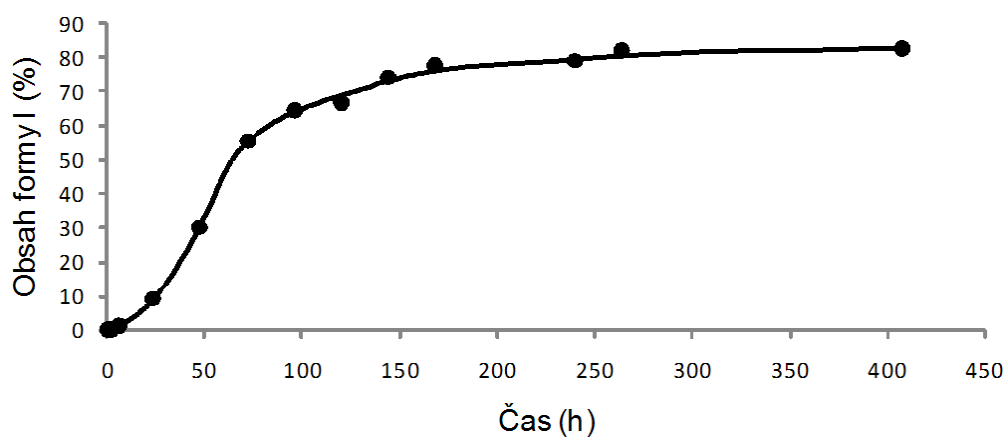
Tab. 17. Tabulka hodnot vzorku PB 5N I.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,13	0	-	-	11,57	0,31
2	0	-	-	11,66	0,29
6	1,17	9,79	-	11,66	0,28
23	9,18	9,91	0,23	11,76	0,29
47	30,07	9,78	0,29	11,65	0,28
72	55,49	9,96	0,26	11,81	0,23
96	64,64	9,91	0,22	11,78	0,25
120	67	9,94	0,23	11,81	0,23
144	74,37	9,91	0,24	11,78	0,24
168	77,89	9,96	0,25	11,83	0,26
240	79,33	9,91	0,24	11,78	0,28
264	82,4	9,91	0,25	11,78	0,29
408	82,94	9,88	0,24	11,75	0,25

Poločas rekrystalizace – 56 h.

Velikost krystalitů: forma I – 725 Å

forma II – 614 Å



Obr. 30. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5N I.

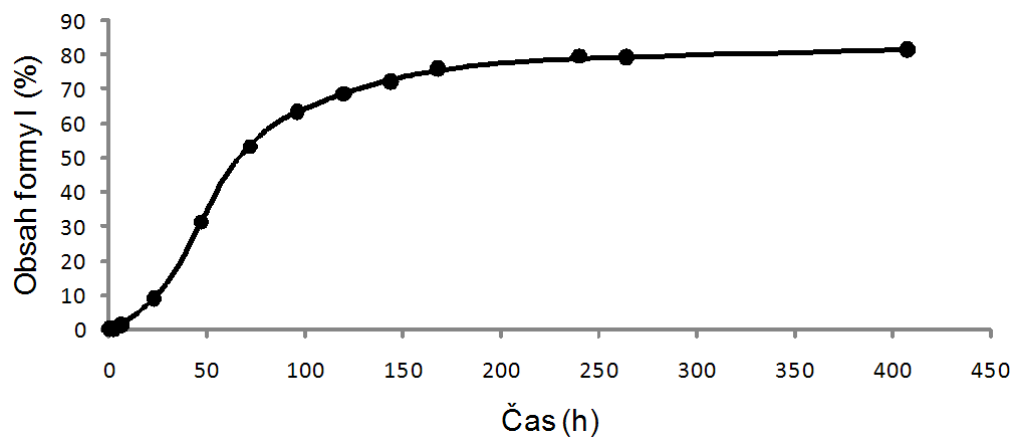
Tab. 18. Tabulka hodnot vzorku PB 5N II.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,03	0	-	-	11,70	
2	0	-	-	11,61	0,31
6	1,06	9,92		11,69	
23	8,85	9,73	0,29	11,57	0,32
47	31,24	9,96		11,83	
72	53,3	9,73	0,31	11,63	0,29
96	63,35	9,96		11,83	
120	68,75	9,83	0,3	11,68	0,29
144	72,14	9,75		11,62	
168	76,19	9,75	0,3	11,60	0,3
240	79,77	9,75		11,62	
264	79,35	9,78		11,65	
408	81,78	9,80	0,3	11,68	0,29

Poločas rekrystalizace – 53 h.

Velikost krystalitů: forma I – 498 Å

forma II – 499 Å



Obr. 31. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5N II.

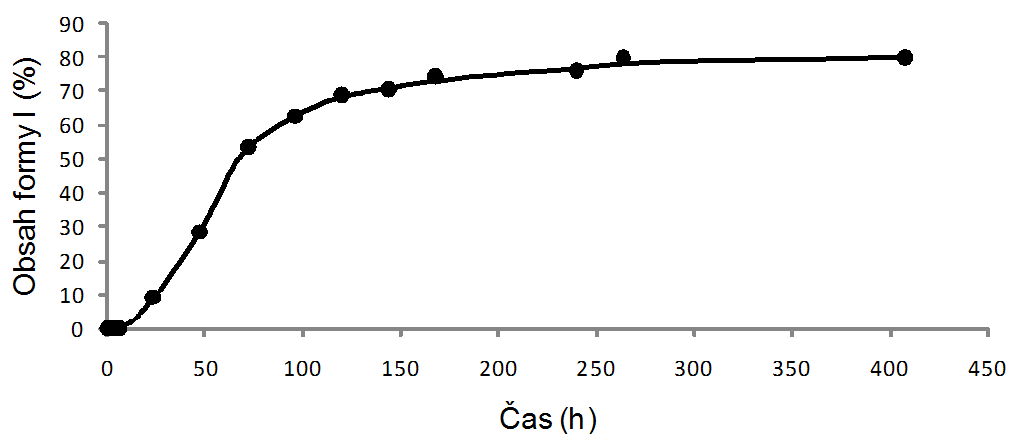
Tab. 19. Tabulka hodnot vzorku PB 5N III.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,03	0	-	-	11,75	
2	0	-	-	11,51	0,33
6	0	-	-	11,56	
23	9,21	9,91	0,26	11,78	0,26
47	28,46	9,88		11,76	
72	53,81	9,96	0,26	11,83	0,26
96	62,7	9,94		11,81	
120	68,98	9,96	0,26	11,83	0,27
144	70,91	9,96		11,83	
168	74,59	9,96	0,26	11,83	0,25
240	76,35	9,99		11,86	
264	80,09	9,99		11,83	
408	80,29	9,93	0,25	11,83	0,24

Poločas rekrystalizace – 57 h.

Velikost krystalitů: forma I – 665 Å

forma II – 614 Å



Obr. 32. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5N III.

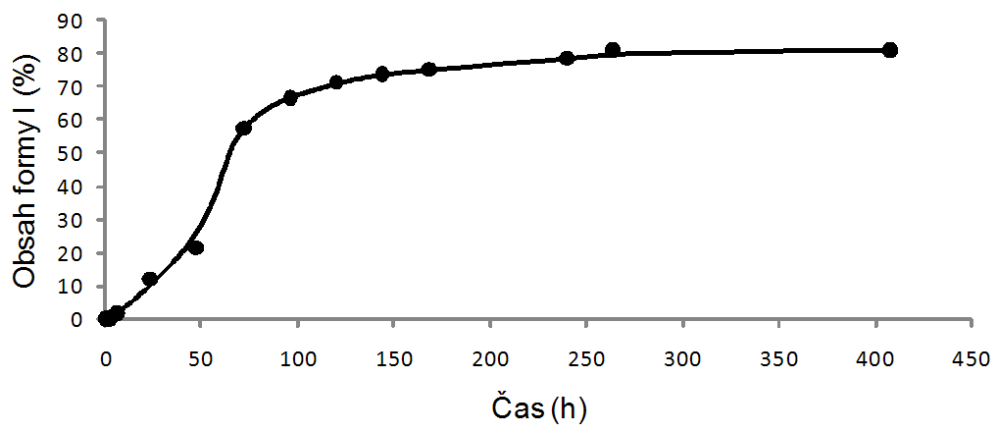
Tab. 20. Tabulka hodnot vzorku PB 5T I.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,03	0	-	-	11,57	0,32
2	0	-	-	11,77	0,26
6	1,93	9,90	-	11,77	0,25
23	11,94	9,81	0,23	11,63	0,28
47	21,34	9,81	0,28	11,65	0,28
72	57,35	9,83	0,24	11,70	0,25
96	66,51	9,86	0,24	11,73	0,26
120	71,06	9,88	0,24	11,76	0,26
144	73,66	9,88	0,24	11,73	0,24
168	74,97	9,86	0,24	11,73	0,23
240	78,24	9,86	0,24	11,73	0,26
264	80,89	9,93	0,26	11,81	0,28
408	80,83	9,78	0,25	11,65	0,24

Poločas rekrystalizace – 59 h.

Velikost krystalitů: forma I – 725 Å

forma II – 665 Å



Obr. 33. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5T I.

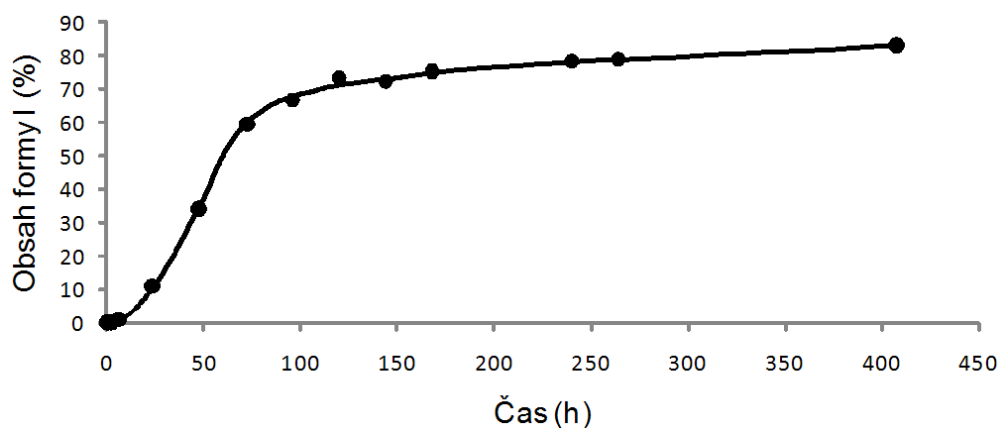
Tab. 21. Tabulka hodnot vzorku PB 5T II.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,03	0	-	-	11,80	
2	0	-	-	11,56	0,29
6	0,95	9,77		11,64	
23	11,08	9,99	0,26	11,81	0,27
47	34,26	9,91		11,76	
72	59,74	9,96	0,26	11,83	0,26
96	66,94	9,96		11,83	
120	73,61	9,99	0,26	11,83	0,26
144	72,44	9,96		11,83	
168	75,74	9,99	0,26	11,86	0,26
240	78,77	9,96		11,81	
264	79,27	9,96		11,81	
408	83,54	9,99	0,25	11,86	0,24

Poločas rekrystalizace – 49 h.

Velikost krystalitů: forma I – 665 Å

forma II – 666 Å



Obr. 34. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5T II.

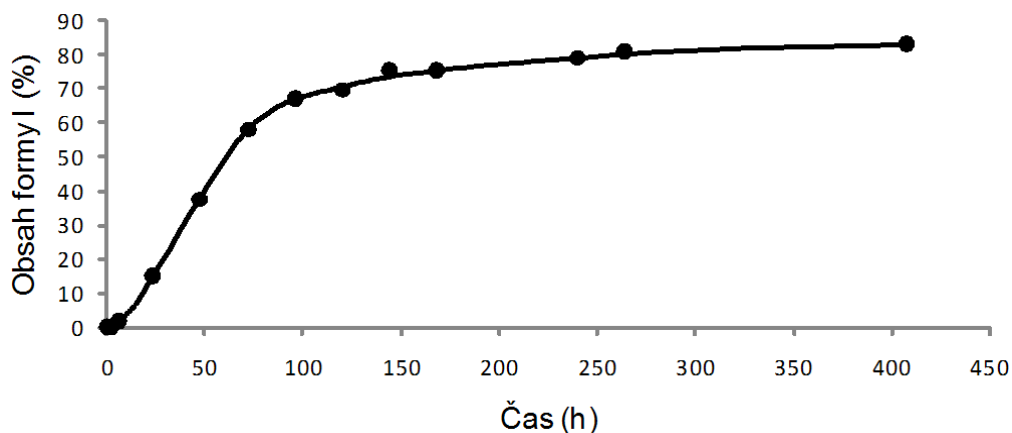
Tab. 22. Tabulka hodnot vzorku PB 5T III.

Čas (h)	Obsah formy I (%)	Forma I		Forma II	
		Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)	Úhlová pozice ($^{\circ}2\Theta$)	Šířka ($^{\circ}2\Theta$)
0,03	0	-	-	11,59	
2	0	-	-	11,66	0,29
6	1,59	9,71		11,61	
23	14,98	9,86	0,23	11,70	0,31
47	37,54	9,88		11,70	
72	58,08	9,83	0,27	11,68	0,3
96	67,17	9,83		11,70	
120	69,89	9,91	0,26	11,78	0,26
144	75,50	9,88		11,75	
168	75,55	9,86	0,29	11,70	0,28
240	79,29	9,88		11,75	
264	81,06	9,88		11,78	
408	83,55	9,83	0,27	11,68	0,29

Poločas rekrystalizace – 49 h.

Velikost krystalitů: forma I – 664 Å

forma II – 532 Å



Obr. 35. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5T III.

V následující tabulce jsou kromě vzorku PB uvedeny průměrné hodnoty poločasu rekrystalizace a velikosti krystalitů pro formu I a formu II.

Tab. 23. Tabulka průměrných hodnot

		PB	PB 5G	PB 5M	PB 5aPP	PB 5N	PB 5T
Poločas rekrystalizace (h)		42	52	52,3	31,3	55,3	52
Velikost krystalitů (Å)	Forma I	797	623,3	565	571,7	629,3	684,7
	Forma II	570	624,3	530	414,7	575,7	621

6.3 Výsledky měření strukturních vlastností

Poločas rekrystalizace byl v rozmezí od 22 h (PB 5aPP) do 59 h (PB 5T). Nejrychlejší rekrystalizace byla dosažena u vzorků s ataktickým polypropylenem. O něco pomalejší rekrystalizaci měl vzorek polybutenu bez přísad. Ostatní vzorky s přísadami grafit, montmorillonit, uhlíkové nanotrubičky a oxid titaničitý měly nejvyšší poločas rekrystalizace a to přibližně stejný. Nejvyšší průměrnou hodnotu poločasu rekrystalizace měly vzorky

s uhlíkovými nanotrubičkami. Z toho vyplývá, že ataktický polypropylen jako jediný z použitých plniv urychluje přechod formy II na formu I. Ostatní použitá plniva přechod zpomalují. Ataktický polypropylen má oproti ostatním plnivům nízkou viskozitu. Pravděpodobně dochází ke zvýšení pohyblivosti segmentů molekulárního řetězce iPB-1 ve směsi. Pokud je vyšší pohyblivost segmentů, dochází k rychlejšímu růstu krystalů.

Velikost krystalitů se pohybovala v rozmezí od 380 Å (PB 5aPP) do 797 Å (PB). Krystality ve formě II byly stejné nebo menší než ve formě I. Největší rozdíl ve velikostech mezi dvěma formami byl zaznamenán u vzorku polybutenu bez přísad. Značný rozdíl byl také u vzorků s ataktickým polypropylenem. U vzorků s grafitem byly krystality u obou forem stejně velké. Ve formě I se odlišuje vzorek bez přísad, u kterého byla zaznamenána největší velikost krystalitů. Dále se liší vzorky s oxidem titaničitým, které mají větší krystality než vzorky s montmorillonitem a ataktickým polypropylenem. Ve formě II jsou rozdílné vzorky s ataktickým polypropylenem, jejich velikost krystalitů je nižší oproti ostatním vzorkům.

Z hodnot poločasu rekrytalizace a zvětšení velikosti krystalitů fáze I v porovnání s výchozí fází II plyne, že přídavek aPP má pozitivní vliv na urychlení fázového přechodu iPB-1.

7 HUSTOTA

Další z cílů této práce bylo stanovení změn hustoty isotaktického polybutenu-1 při přechodu z nestabilní formy II na stabilní formu I. Při probíhajících strukturních změnách se mění i hustota, protože fáze I má vyšší hustotu než fáze II. Sledovala se změna hustoty vzorků v různých časových intervalech od ztuhnutí materiálu po ochlazení z taveniny. Dále se sledoval vliv různých plniv na hustotu a případné ovlivnění polymorfismu materiálu z hlediska hustoty.

7.1 Princip stanovení hustoty

Při stanovení hustoty se vychází z toho, že se objem, hmotnost a hustota řídí vztahem:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4)$$

ρ – hustota (kg/m^3)

m – hmotnost (kg)

V – objem (m^3).

Jednotka hustoty v soustavě SI je kg/m^3 . Tato jednotka se rovná hustotě homogenního tělesa, které při hmotnosti 1 kg má objem 1 m^3 . Často se uvádí jednotka g/cm^3 , která je použita i v tomto měření.

Metoda stanovení hustoty využívá Archimedova zákona. Těleso ponořené do kapaliny je nadlehčováno silou rovnající se tíze kapaliny stejného objemu, jako je ponořená část tělesa. Pomocí váhy a požadovaného příslušenství se zváží vzorek na vzduchu a v kapalině. Je třeba znát hustotu použité kapaliny (voda, etylalkohol). Je důležité, aby hustota kapaliny byla nižší než hustota vzorku, jinak by vzorek plaval na hladině. Proto byl při tomto měření použit etylalkohol. Hustota etylalkoholu je $0,7884 \text{ g/cm}^3$ při teplotě 21°C .

Hustota vzorku se vypočte pomocí následujícího vzorce.

$$\rho = \frac{m_A}{m_A - m_B} \cdot \rho_o \quad (5)$$

ρ – hustota vzorku (g/cm^3)

m_A – hmotnost vzorku na vzduchu (g)

m_B – hmotnost vzorku v kapalině (g)

ρ_0 – hustota kapaliny ke stanovení hustoty (g/cm^3)

7.1.1 Činitelé ovlivňující chybu měření

Existuje několik faktorů, které mohou ovlivnit měření a způsobit chybu. Jedním z nich jsou vzduchové bubliny nebo dutiny ve vzorku. Např. bublina o velikosti 1 mm^3 způsobí zvětšení výtlačku o 1 mg. Z tohoto důvodu nesmí docházet k výše uvedenému jevu. Vzduchové bubliny by měly být ze vzorku a pomocných tělísek opatrně odstraněny otáčením předmětu v kapalině. Vzorek a měřící příslušenství, které je ponořené v kapalině by nemělo přijít do styku s holýma rukama. Nečistoty na povrchu mohou způsobit vznik vzduchových bublin. [40]

Vzorky velkých objemů způsobují značné zvednutí hladiny kapaliny ve skleněné odměrce. Vede to k tomu, že je ponořena větší část zavěšení misky se sítkem, a tím se zvětší síla výtlačku. Důsledkem je snížení vážené hmotnosti. [40]

Dále je nutno sledovat teplotu kapaliny a vzorku, která ovlivňuje jejich hustotu. Při změně teploty o 1°C se hustota vody mění přibližně o 0,01 %. Proto je nutné dosazovat do vzorce správnou hodnotu hustoty odpovídající teplotě při měření. Rovněž je třeba zohlednit možnost vypařování kapaliny. [40]

Další nepříznivý faktor je povrchové napětí kapaliny. Zvláště pak u malých vzorků může vzniknout chyba v důsledku špatného smáčení povrchu vzorku. Malou dávkou mycího prostředku se dá povrchové napětí eliminovat a zvýšit přesnost měření. [40]

7.2 Postup měření

Hustota byla měřena na šesti vzorcích. Pět vzorků obsahovalo různé druhy plniva a jeden vzorek byl bez plniva. U každého vzorku byla hustota změřena desetkrát. Pokaždé v jiném časovém intervalu od ztuhnutí materiálu po ochlazení z taveniny. První měření proběhlo po dvou hodinách od ztuhnutí a poslední po 408 hodinách, což je sedmáct dní. Každý vzorek byl zvážen desetkrát na vzduchu a desetkrát v etylalkoholu. Následně byla z průměrných hodnot vypočítána hustota dle výše uvedeného vzorce (3).

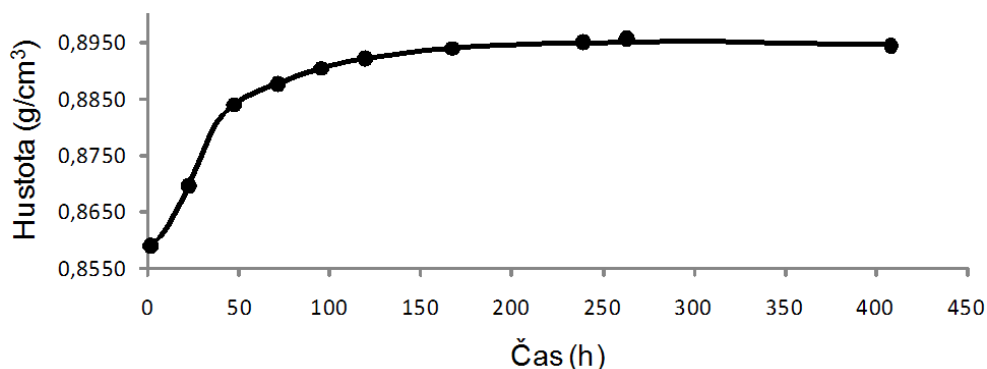
7.3 Výsledky měření hustoty

Stejně jako u RTG měření lze z měření hustoty určit poločas rekrystalizace. Závislost hustoty na čase má podobný průběh jako graf závislosti obsahu fáze I na čase získaného z měření pomocí rentgenové difraktometrie. Rozsah hustoty by měl být u polybutenu bez přísad v rozmezí hustot jednotlivých fází polybutenu ($0,9 - 0,915 \text{ g/cm}^3$). U vzorků s plnivem by měla být hustota o něco vyšší v závislosti na hustotě jednotlivých plniv.

Hustota vzorků v závislosti na čase roste a vytváří předpokládaný esovitý průběh. Ostatní výsledky měření však neodpovídají teoretickým předpokladům. U všech vzorků vyšla hustota příliš nízká. Rozsah naměřené hustoty se pohybuje v průměru $0,04 \text{ g/cm}^3$ místo předpokládaných $0,015 \text{ g/cm}^3$. Poločasy rekrystalizace jsou odlišné od hodnot poločasů určených z RTG měření. Pouze u vzorku s uhlíkovými nanotrubičkami jsou hodnoty poločasů rekrystalizace shodné. Z těchto důvodů nejsou výsledky hustoty brány v úvahu. Je zde pouze ukázán průběh měření na dvou vzorcích.

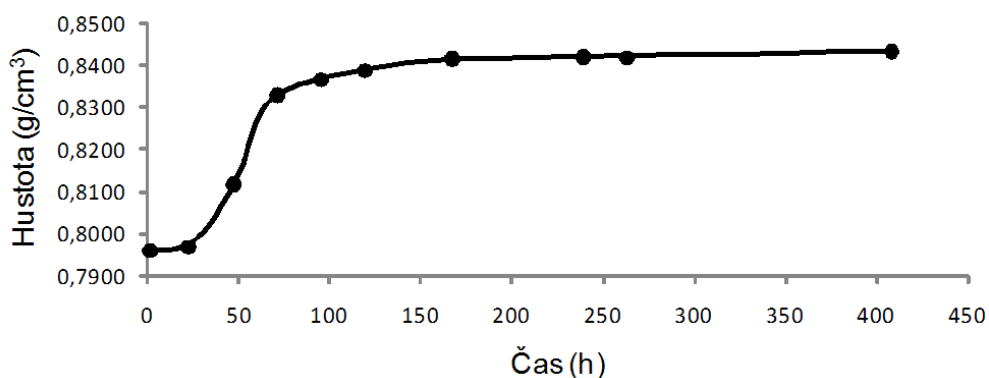
Tab. 24. Tabulka hustoty polybutenových vzorků

Čas (h)	Hustota (g/cm^3)	
	PB	PB 5N
2	0,8587	0,7962
23	0,8694	0,797
48	0,8841	0,8115
72	0,8874	0,8325
96	0,8904	0,8368
120	0,8919	0,8389
168	0,894	0,8413
240	0,8948	0,8417
264	0,8954	0,842
408	0,8942	0,843



Poločas rekrystalizace vzorku PB – 35 h.

Obr. 36. Závislost hustoty vzorku PB na čase



Obr. 37. Závislost hustoty vzorku PB 5N na čase

Poločas rekrystalizace vzorku PB 5N – 55 h.

Pro zdokonalení přesnosti měření je ideální, pokud je měření provedeno na několika typově stejných vzorcích. Z několika získaných hodnot lze provést statistické vyhodnocení a určení chyby měření. Tenhle postup v tomto případě nebylo možné provést z důvodu časové náročnosti. Šest vzorků bylo během sedmnácti dní změřeno desetkrát. Jedno měření šesti vzorků zabralo více než dvě hodiny.

Jedním z důvodů nepřesných hodnot byla pravděpodobně špatná interakce plniva a polymeru, která mohla vést ke vzniku vzduchových bublin. Tím pádem byla výsledná hustota nízká. Měření hustoty jednoho vzorku trvalo dvacet minut. Během této doby mohlo dojít k malé změně hustoty. Zvláště pak v době, kdy je nejvyšší rychlost přechodu z formy II na formu I, a tím i největší nárůst hustoty. V tomto rozmezí se nachází hodnota 50% celkové změny hustoty, od které se odvíjí poločas rekrystalizace. Některé vzorky při prvních mě-

ření tzn. do 24 hodin od počátku rekrystalizace vážily v etylalkoholu pouze 3 – 7 mg. Minimální zatížení vah je 10 mg. Z toho plyne další možná chyba měření.

Stanovení poločasu rekrystalizace z hustotního měření se ukázalo jako nepřesné. Výsledky nebylo možné porovnat s výsledky RTG měření. Proto by bylo lepší zvolit jinou metodu měření. Přesnější by mohlo být měření pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie, kde se měří teploty tání. Fáze I a fáze II mají různé teploty tání. Z grafu závislosti teploty tání na čase lze určit poločas rekrystalizace. Další metoda měření obsahu jednotlivých fází je pomocí infračervené spektroskopie. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření při průchodu vzorkem. Výstupem měření by byly různé míry pohlcení záření obou forem v různých časových intervalech.

8 SLEDOVÁNÍ STRUKTURY POMOCÍ TEM

Struktura isotaktického polybutenu-1 byla sledována transmisním elektronovým mikroskopem.

8.1 Příprava vzorků

Vzorky se pro transmisní elektronový mikroskop připravují podle následujícího postupu.

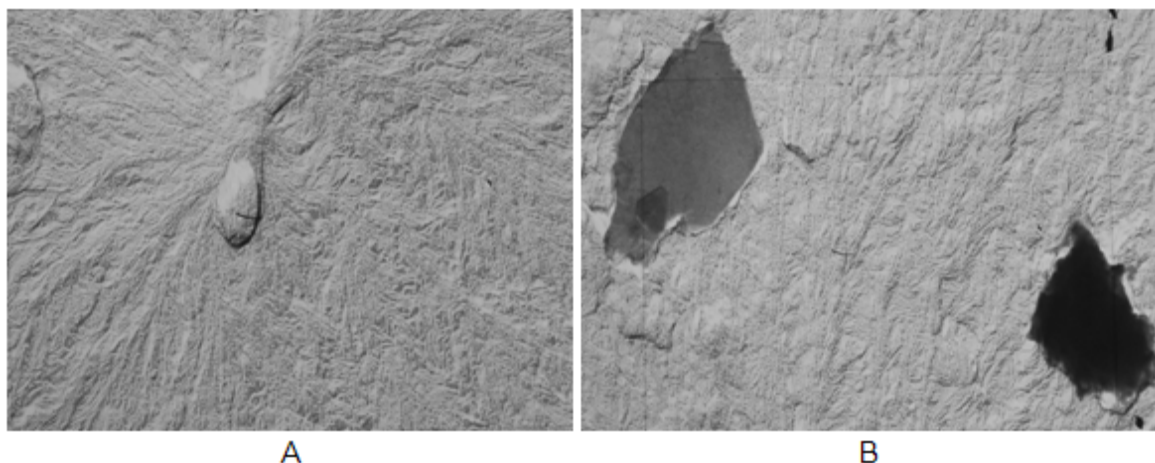
1. Selektivní leptání – provádí se za účelem zvýšení kontrastu obrazu odleptáním části amorfního podílu polymeru. V 1% roztoku manganistanu draselného v kyselině fosforečné po dobu 10 minut při teplotě 25°C. Následuje praní ve vodě po dobu 30 minut.
2. Tvorba repliky – vytváří se pokovováním tenkou vrstvou zlata zesílenou napařenou vrstvou uhlíku. Potom je replika stržena pomocí 10% vodného roztoku polyvinilalkoholu. Následně je polyvinilalkohol rozpuštěn ve vodě a tenká vrstvička zlata a uhlíku je nabrána na Cu síťku.

8.2 Výsledky sledování struktury pomocí TEM

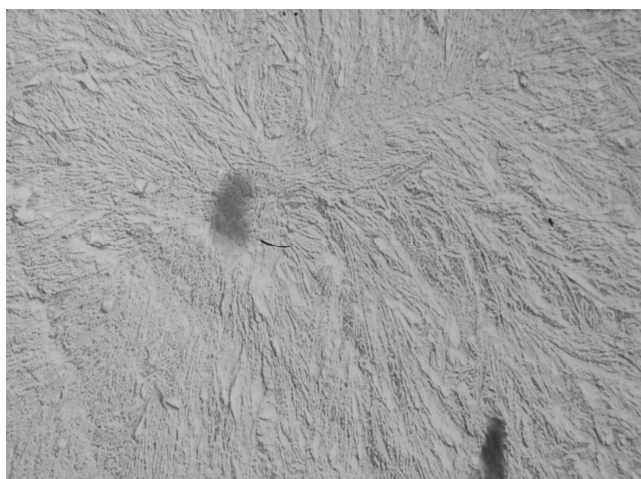
Následují obrázky vzorků zvětšeny osmtisíckrát.



Obr. 38. Snímek vzorku PB bez přísad



Obr. 39. Snímek vzorku PB 5G



Obr. 40. Snímek vzorku PB 5aPP

Na snímcích lze pozorovat sférolity a jejich růst. Bylo zjištěno, že sférolity jsou přibližně stejně velké a rostly stejnou rychlostí, což ukazuje na heterogenní nukleaci krystalizace. Ze snímků je patrné, že sférolit vyrůstá z centrálního zárodku a vyplňuje prostor větvením lamel. Lamely jsou přibližně stejně tlusté, cca 200 Å. Ze snímku není patrný vliv přísad na velikost sférolitů (přibližně stejná velikost). Na jednom snímku PB 5G (obr. 39. B) jsou zachyceny částice grafitu.

ZÁVĚR

V teoretické části této diplomové práce jsou uvedeny potřebné informace týkající se tématu práce. Obsahuje shrnutí vlastností isotaktického polybutenu-1, teoretické zpracování plniv a krystalizace látek. Praktická část se věnuje měření a vyhodnocování strukturních vlastností plněných polybutenových vzorků.

Polybuten-1 má výborné vlastnosti v porovnání s jinými polyolefiny, ale jeho použitelnost je omezena polymorfismem. Po několika dnech od zhotovení výrobku dochází k nežádoucí změně struktury a tím i vlastností. Tento problém byl zkoumán již několikrát. Snahou je vyhnout se této změně např. urychlením přeměny nebo stabilizací původní formy II.

Jako hlavní problém i této práce je rychlost přechodu z nestabilní fáze II na stabilní fázi I isotaktického polybutenu-1 s využitím modifikace materiálu plnivy. Tato transformace byla zkoumána dvěma různými metodami.

Metodou měření hustoty se nedospělo k žádným srozumitelným výsledkům. Z důvodu nepřesného měření nebyly naměřené hodnoty brány v úvahu. Pouze se potvrdil očekávaný průběh hustoty v závislosti na čase. A také došlo ke zjištění několika možných chyb při měření. Výsledky tedy nemohly být porovnány s výsledky zjištěnými druhou metodou.

Měření pomocí rentgenového difraktometru už bylo úspěšné a přineslo zajímavé výsledky. Byly určeny obsahy obou forem v závislosti na čase, které byly vykresleny do grafů. Dále byly odvozeny poločasy rekrystalizace a vypočítány velikosti krystalitů.

Měření ukázalo, že ataktický polypropylen urychluje přechod z fáze II na fázi I. Ostatní plniva transformaci zpomalují. Na rozdíl od ostatních použitých částicových plniv je ataktický polypropylen amorfni látka. Svou nízkou viskozitou příznivě působí na pohyblivost segmentů molekulárního řetězce isotaktického polybutenu-1 a tím se zvětšuje rychlost růstu krystalů.

Námětem do budoucna je s využitím poznatků, že amorfni látka urychluje přeměnu, vyzkoušet modifikaci polybutenu jinými amorfni látkami. Například polystyren, polymethylmetakrylát nebo polykarbonát.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KUTZ, Myer. *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2011, xvi, 644 s. ISBN 978-1-4377-3514-7.
- [2] *Polybutene-1 : pipe extrusion guide*. Bassel publication, provided by commercial representation, 2005.
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011, 276 s. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [4] RYBNIKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie*. 2. vyd. Brno: VUT, 1987, 91 s.
- [5] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007, ISBN 978-80-7080-662-3.
- [6] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1). *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 2005, **44**(3), 377 – 396. ISSN 0022-2348.
- [7] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Crystallization and Transformation of Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 2004, **43**(5), 1095 – 1114. ISSN 0022-2348.
- [8] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Structure and Morphology of Isotactic Poly(butene-1) Phase III. *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 2007, **43**(1), 195 – 205. ISSN 0022-2348.
- [9] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 2005, **44**, 377 – 396. ISSN 0022-2348.
- [10] MARIGO, A., C. MAREGA, G. CECCHIN, G. COLLINA a G. FERRARA. *European Polymer Journal*. 2000, **36**, 131 - 136. ISSN: 0014-3057.
- [11] BUSFIELD, W. K. a G. S. WATSON. *Polymer International*. 2005, **54**, 1047–1054. ISSN: 1097-0126.

- [12] ARMENIADES, C. D. a E. BAER. *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 1967, 1, 309 – 334. ISSN 0022-2348.
- [13] LÜ, Kangbo a Decai YANG. Stabilization of metastable phase II of isotactic polybutene-1 by coated carbon. *Polymer bulletin*. 2007, 58, 731 – 736. DOI 10.1007/s00289-006-0705-1.
- [14] *Polybutene: Piping systems association*. [online]. [cit. 2013-02-11]. Dostupné z: <<http://www.pbpsa.com/cms/dynimages/mb/files/pbpsa-brochure.pdf>>.
- [15] *Polybutene-1: High Performance Polyolefin for Plumbing Applications*. [online]. [cit. 2013-02-10]. Dostupné z: <<http://www.pbpsa.com/cms/dynimages/mb/files/pres-dubai2002.pdf>>.
- [16] *Polybutene-1: The Fastest-Growing Polymer Material Used in Plastic Pipes*. [online]. [cit. 2013-02-09]. Dostupné z: <<http://www.pbpsa.com/cms/dynimages/mb/files/PB-1fastestgrowing.pdf>>.
- [17] *Lyondellbasell – polybutene-1*. [online]. [cit. 2012-11-27]. Dostupné z: <<http://www.lyondellbasell.com/Products/ByMarket/FoodAndBeverage/Films/Polybutene-1/>>.
- [18] WYPYCH, George. *Handbook of polymers*. Toronto: ChemTec Publishing, 2012, vi, 684 s. ISBN 978-1-895198-47-8.
- [19] *Polybutene-1 in piping systemes*. [online]. [cit. 2012-11-27]. Dostupné z: <http://www.pbpsa.com/index/en/applications_polybutene-1/anwendungen_polybuten-1.htm>.
- [20] HAUSNEROVÁ, Berenika a Vladimír PAVLÍNEK. *Fyzika polymerů: laboratorní cvičení*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2003, 84 s. ISBN 8073181576.
- [21] RYBNIKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie*. 1. vyd. Zlín: FT VUT, 2000, 105 s. ISBN 8021415568.
- [22] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie I*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2005, 106 s.

- [23] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s.
- [24] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů*. Vyd. 1. V Liberci: Technická univerzita, 2009, 97 s. ISBN 978-80-7372-487-0.
- [25] *The Effect of Step Isothermal Crystallization on the Polymer Crystalline Morphology*. [online]. [cit. 2013-01-25]. Dostupné z: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282001000400013>.
- [26] *Intership research results*. [online]. [cit. 2013-01-25]. Dostupné z: <http://www.tufts.edu/~pcebe/internship_research_results.html>.
- [27] LEUNISSEN, Mirjam. *Epitaxial nucleation and growth of organic crystals on inorganic substrates*. [online]. Nijmegen University, 2001 [cit. 2013-01-25]. Dostupné z: <<http://people.ds.cam.ac.uk/ml527/Publications/assets/Leunissen-masterthesis-2001.pdf>>.
- [28] *Kinetics of Epitaxial Growth*. [online]. [cit. 2013-02-14]. Dostupné z: <<http://www.eng.utah.edu/~ljang/images/lecture-33.pdf>>.
- [29] DIEU, H. H. Epitaxial crystal growth. *Proceedings of Algoritmy*. 2009, 58, 196 – 201. ISSN: 978-80-227-3742-5.
- [30] *Epitaxial Growth: The simulation and its limitations*. [online]. [cit. 2013-02-15]. Dostupné z: <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/epitaxial-growth/limitations.php?printable=1>>.
- [31] *Epitaxial Growth*. [online]. [cit. 2013-02-15]. Dostupné z: <http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/jdemigue/research/growth.html>.
- [32] XANTHOS, Marino. *Functional fillers for plastics*. 2nd updated and enlarged ed. Weinheim: Wiley-VCH, c2010, xxviii, 507 s. ISBN 978-3-527-32361-6.
- [33] *Polymer and fillers*. [online]. 2008, [cit. 2013-03-02]. Dostupné z: <<http://polymer-filler.blogspot.cz/2008/08/chapter-1-introduction-fillers.html>>.

- [34] WYPYCH, George. *Handbook of fillers*. 3rd ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2010, 774 s. ISBN 978-1-895198-41-6.
- [35] DVIR, Heim. *Polymer – Filler and Filler – Filler Interactions in Polymeric Composite Materials*. [online]. Ben-Gurion University of the Negev, 2006 [cit. 2013-02-26]. Dostupné z: <<http://aranne5.lib.ad.bgu.ac.il/others/DvirHaim.pdf>>.
- [36] TOLINSKI, Michael. *Additives for polyolefins: getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO*. 1st ed. Oxford: William Andrew, 2009, xv, 278 s. ISBN 978-0-8155-2051-1.
- [37] *Montmorillonit*. [online]. [cit. 2013-04-02]. Dostupné z: <<http://www.i15.cz/montmorillonit/>>.
- [38] *Sklo*. [online]. [cit. 2013-02-05]. Dostupné z: <<http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/sklo.html>>.
- [39] *Polybuten-1 PB 0110M*. [online]. [cit. 2013-03-23]. Dostupné z: <<http://www.lyondellbasell.com/Products/ByCategory/polymers/type/AdvancedPolyolefins/Polybutene-1/index.htm>>.
- [40] Kern and Sohn GmbH. *Operating instruction analytical balance*. [s.l.]: 2006.
- [41] *Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů*. [online]. [cit. 2013-04-08]. Dostupné z: <<http://www.rcptm.com/cs/o-projektu/infrastructure/current-instrumental-equipment/x-ray-technics/x-ray-powder-diffractometer/>>.
- [42] *RTG - difraktometrie 2*. [online]. [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: <http://www.sci.muni.cz/~sulovsky/Vyuka/Lab_metody/XRD2.pdf>.
- [43] ŠEBESTOVÁ, Hana. *Značení krystalografických rovin a směrů*. [online]. [cit. 2013-04-20]. Dostupné z: <<http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/znm1-1.pdf>>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

iPB-1	Isotaktický polybuten-1	
AAc	Isoamylacetát	
Xy	Xylen	
UHMW-PE	Polyetylen s ultravysokou molární hmotností	
HDPE	Vysokohustotní polyetylen	
PP	Polypropylen	
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci	
ČSN	Česká státní norma	
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie	
PTFE	Polytetrafluoretylen	
PET	Polyetylentereftalát	
PE	Polyetylen	
PVC	Polyvinylchlorid	
PA	Polyamid	
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren	
I_I	Intenzita píku pro formu I	(1)
I_{II}	Intenzita píku pro formu II	(1)
L	Velikost krystalitů	(Å)
K	Tvarový součinitel	(1)
λ	Vlnová délka RTG záření	(nm)
β	Šířka píku	(rad)
Θ	Úhlová pozice píku	($^{\circ}2\Theta$)
ρ	Hustota	(g/cm ³)
m	Hmotnost	(g)

V	Objem	(cm ³)
SI	Mezinárodní soustava jednotek fyzikálních veličin	
m _A	Hmotnost vzorku na vzduchu	(g)
m _B	Hmotnost vzorku v kapalině	(g)
ρ _o	Hustota kapaliny ke stanovení hustoty	(g/cm ³)
RTG	Radioizotopový termoelektrický generátor	
TEM	Transmisní elektronový mikroskop	

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Strukturální vzorec polybutenu-1	12
Obr. 2. Vztah mezi krystalickými formami polybutenu-1 [6].....	14
Obr. 3. Creepové chování polybutenu-1 a ostatních polyolefinů [14].....	15
Obr. 4. Tahové chování polybutenu-1 a ostatních polyolefinů [2]	16
Obr. 5. Pevnost v tahu polybutenu-1 při různých teplotách [15]	16
Obr. 6. Odolnost proti oděru polybutenu-1 a ostatních polyolefinů [16]	17
Obr. 7. Výrobky z polybutenu-1 [19]	19
Obr. 8. Závislost celkové rychlosti krystalizace polymeru na teplotě [20]	21
Obr. 9. Kinetika krystalizace [22].....	21
Obr. 10. Typy zárodků [23]	22
Obr. 11. Lamelární krystaly [22]	23
Obr. 12. Snímek průřezu sférolitem [25, 26]	24
Obr. 13. Způsoby růstu při epitaxiální krystalizaci [31].....	25
Obr. 14. Schematický model interakce [16].....	30
Obr. 15. Spojení řetězců s částicemi [16]	31
Obr. 16. Difrakční záznam isotaktického Polybutenu-1 při částečné přeměně fáze II na fázi I.....	46
Obr. 17. Měření intenzity píku	46
Obr. 18. Stanovení poločasu rekrystalizace	47
Obr. 19. Měření šířky píku	48
Obr. 20. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB.....	50
Obr. 21. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5G I.....	51
Obr. 22. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5G II.	53
Obr. 23. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5G III.....	54
Obr. 24. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5M I.....	56
Obr. 25. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5M II.....	57
Obr. 26. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5M III.	59
Obr. 27. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5aPP I.	60
Obr. 28. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5aPP II.....	62
Obr. 29. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5aPP III.....	63
Obr. 30. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5N I.....	65

Obr. 31. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5N II.	66
Obr. 32. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5N III.	68
Obr. 33. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5T I.	69
Obr. 34. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5T II.	71
Obr. 35. Závislost obsahu formy I na čase u vzorku PB 5T III.	72
Obr. 36. Závislost hustoty vzorku PB na čase	77
Obr. 37. Závislost hustoty vzorku PB 5N na čase.....	77
Obr. 38. Snímek vzorku PB bez přísad.....	79
Obr. 39. Snímek vzorku PB 5G	80
Obr. 40. Snímek vzorku PB 5aPP	80

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Krystalická soustava polybutenu-1 [1].....	13
Tab. 2. Fyzikální vlastnosti polybutenu-1 [17, 18].....	17
Tab. 3. Mechanické vlastnosti polybutenu-1 [17, 18].....	18
Tab. 4. Chemická odolnost a rozpustnost polybutenu-1 [18].....	18
Tab. 5. Vlastnosti polybutenu-1 PB 0110M [39].....	40
Tab. 6. Technické údaje vah [40].....	43
Tab. 7. Tabulka hodnot vzorku PB.....	49
Tab. 8. Tabulka hodnot vzorku PB 5G I.....	50
Tab. 9. Tabulka hodnot vzorku PB 5G II.....	52
Tab. 10. Tabulka hodnot vzorku PB 5G III.....	53
Tab. 11. Tabulka hodnot vzorku PB 5M I.....	55
Tab. 12. Tabulka hodnot vzorku PB 5M II.....	56
Tab. 13. Tabulka hodnot vzorku PB 5M III.....	58
Tab. 14. Tabulka hodnot vzorku PB 5aPP I.....	59
Tab. 15. Tabulka hodnot vzorku PB 5aPP II.....	61
Tab. 16. Tabulka hodnot vzorku PB 5aPP III.....	62
Tab. 17. Tabulka hodnot vzorku PB 5N I.....	64
Tab. 18. Tabulka hodnot vzorku PB 5N II.....	65
Tab. 19. Tabulka hodnot vzorku PB 5N III.....	67
Tab. 20. Tabulka hodnot vzorku PB 5T I.....	68
Tab. 21. Tabulka hodnot vzorku PB 5T II.....	70
Tab. 22. Tabulka hodnot vzorku PB 5T III.....	71
Tab. 23. Tabulka průměrných hodnot.....	72
Tab. 24. Tabulka hustoty polybutenových vzorků.....	76