

Krystalizace polymerních směsí obsahujících polybutylentereftalát (PBT)

Dominika Hanušová

Bakalářská práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Dominika Hanušová**
Osobní číslo: **T16370**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Krystalizace polymerních směsí obsahujících polybutyltereftalát (PBT)**

Zásady pro vypracování:

- 1) Rešerše na toto téma.
- 2) Změřit kinetiku krystalizace za pomoci diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).
- 3) Vyzkoušet sledování krystalizace za pomoci širokoúhlého rozptylu rentgenového záření (WAXD) a polarizační světelné mikroskopie.
- 4) Srovnat přednosti a nevýhody těchto metod.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] Ciesla K. The influence of annealing and heavy ion irradiation of multiple melting and crystallization in PBT films. *J Therm Anal Calorim.* 1999;56(3):1141–1146.

[2] Hage E, Ferreira LAS, Manrich S, Pessan LA. Crystallization behavior of PBT/ABS polymer blends. *J Appl Polym Sci.* 1999;71(3):423–430.

[3] Saheb DN, Jog JP. Crystallization and equilibrium melting behavior of PBT/PETG blends. *J Polym Sci Pol Phys.* 1999;37(17):2439–2444.

[4] Pillin I, Pimbert S, Feller JF, Levesque G. Crystallization kinetics of poly(butylene terephthalate) (PBT): Influence of additives and free carboxylic acid chain ends. *Polym Eng Sci.* 2001;41(2):178–191.

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Petr Svoboda, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **17. května 2019**

Ve Zlíně dne 25. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ 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, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 16.5.2019

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 nevydáváním zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze škol/bakalářských prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce bylo sledování a následné vyhodnocení kinetiky krystalizace směsí, která obsahovala polybutylentereftalát (PBT). Jako přidané polymery byly použity etylen-oktenový kopolymer a polypropylen maleinanhydrid, jako dva či tři komponenty ve směsích.

Kinetiky těchto směsí byly vyhodnoceny dvěmi metodami, z nichž nejvýznamnější byla diferenciální skenovací kalorimetrie. Z jejich křivek byly určeny důležité parametry, jako jsou teploty tání a krystalizace, krystalinita. Kinetika krystalizace byla vyhodnocena Avramiho rovnicí i novou metodou podle Kratochvíla.

Jako další metody pro studium krystalizace byla použita polarizační světelná mikroskopie a širokoúhlý rozptyl rentgenového záření byl použit pro hodnocení krystalinity a rozměry.

Klíčová slova: polybutylentereftalát, diferenciální skenovací kalorimetrie, polarizační světelná mikroskopie, širokoúhlý rozptyl rentgenového záření, směsi, krystalizace

ABSTRACT

The goal of this bachelor thesis was to monitor and evaluate the kinetics of crystallization of blends containing polybutylene terephthalate (PBT). The other polymers in blends were used ethylene-octene copolymer and polypropylene maleic anhydride, as two or three components in blends.

Kinetics of these blends have been validated by two different methods, with differential scanning calorimetry being the most significant. By DSC were carried important parameters such as temperature of crystallization, melting temperature and crystallinity. Crystallization kinetics were evaluated by the Avrami equation and by the new Kratochvil method.

Other methods for studying crystallization were polarizing optical microscopy and wide angle X-ray scattering for crystallinity and d-spacing.

Keywords: polybutylene terephthalate, differential scanning calorimetry, polarizing optical microscopy, wide angle X-ray scattering, blends, crystallization

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu své bakalářské práce prof. Petru Svobodovi Ph. D. za poskytnuté konzultace, rady a odborné vedení. Také bych chtěla poděkovat své rodině za podporu a trpělivost po celou dobu studia.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POUŽITÉ POLYMERY	12
1.1 POLYBUTYLENTEREFTALÁT (PBT).....	12
1.1.1 Příprava	12
1.1.2 Vlastnosti	12
1.1.3 Použití.....	12
1.2 ETYLEN-OKTENOVÝ KOPOLYMER (EOC 39).....	13
1.2.1 Výroba	13
1.2.2 Vlastnosti	13
1.2.3 Použití.....	13
1.3 POLYPROPYLEN MALEINANHYDRID (PP-MA).....	13
1.3.1 Výroba	14
1.3.2 Vlastnosti	14
1.3.3 Použití.....	14
2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ	15
2.1 MORFOLOGIE POLYMERŮ.....	15
2.1.1 Amorfni fáze	15
2.1.2 Krystalická fáze.....	15
2.1.2.1 Průběh krystalizace.....	16
2.1.2.2 Kinetika krystalizace	16
3 METODY KRYSTALIZACE POLYMERŮ	18
3.1 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	18
3.2 POLARIZAČNÍ SVĚTELNÁ MIKROSKOPIE.....	19
3.3 ŠIROKOUHLÝ ROZPTYL RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ (WAXD)	19
II PRAKTICKÁ ČÁST	21
4 PŘÍPRAVA VZORKŮ A MĚŘENÍ	22
4.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	22
4.1.1 Použité materiály	22
4.2 MĚŘENÍ	22
4.2.1 Diferenční skenovací kalorimetrie	22
4.2.2 Polarizační světelná mikroskopie	23
4.2.3 Širokouhlý rozptyl rentgenového záření.....	23
5 VYHODNOCENÍ	24
5.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	24
5.2 ŠIROKOUHLÁ DIFRAKCE RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ.....	25
6 DISKUZE VÝSLEDKŮ	26
6.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	26
6.2 POLARIZAČNÍ SVĚTELNÁ MIKROSKOPIE.....	42
6.3 ŠIROKOUHLÁ DIFRAKCE RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ (WAXD).....	48
ZÁVĚR	51
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	53

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	57
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	59
SEZNAM TABULEK	62

ÚVOD

Je rozšířený názor, že v oblasti organické a makromolekulární chemii již není možné objevit novou sloučeninu, či látku, všechny nově objevené, či vyrobené látky jsou nějak modifikované, či to jsou směsi.

V posledních několika dekádách začaly být polymerní směsi čím dál více populární. Vědce jak ze základního, tak průmyslového výzkumu zajímají jejich morfologie, vlastnosti, nebo zpracování. Ročně je vydáno na tisíce publikací, a patentů, zabývajících se tímto odvětvím. Takovýto zájem o směsi má jednoduchý důvod. Tím je velký potenciál pro široké využití, lepší zpracovatelnost, mechanické vlastnosti a hlavním důvodem také samozřejmě ceny.

Jedním ze strukturních faktorů, který se zkoumá, je právě krystalinita, která velmi ovlivňuje mechanické vlastnosti, na čemž má velký podíl právě její kinetika, o které je právě má bakalářská práce.

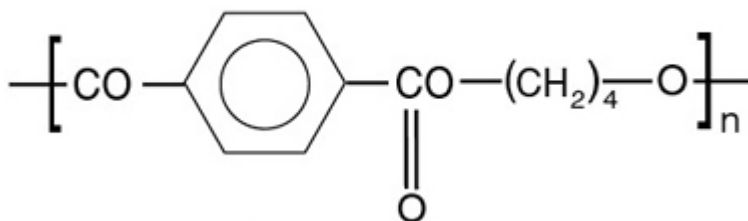
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POUŽITÉ POLYMERY

Jelikož se v mé bakalářské práci zabývám směsmi, které obsahují polybutylentereftalát, ráda bych jej i ostatní polymery ve směsích přiblížila.

1.1 Polybutylentereftalát (PBT)

Polybutylentereftalát je světově rozšířený semikrystalický termoplast. Patří do skupiny polyesterů společně například s polyethylenem a polykarbonátem, obsahuje tedy alespoň jednu esterovou vazbu. [1]



Obr. 1 Chemický vzorec PBT, převzato z [2]

1.1.1 Příprava

PBT se vyrábí i připravuje polykondenzací kyseliny tereftalové nebo jejího dimetylésteru a 1,4-butadienu. Reakce probíhá ve dvou krocích, transesterifikací a polykondenzací. Druhý krok je potřeba provádět za teploty vyšší než je teplota tání PBT. [1]

1.1.2 Vlastnosti

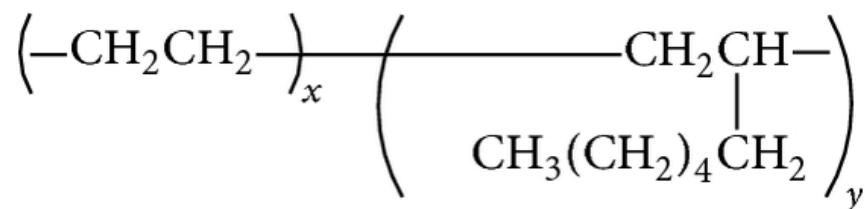
PBT má typicky krystalinitu okolo 35-40 %. Teplota skelného přechodu je v rozmezí 30-50 °C a teplota tání je obvykle mezi 222-232 °C. Je vláknotvorný, chemicky odolný, má vysokou pevnost i tuhost a nízkou navlhavost. [3]

1.1.3 Použití

Díky svojí vysoké krystalinitě je vhodný pro vysoko rychlostní vstřikování, ale také pro vytlačování. Díky vláknotvornosti se využívá i na vlákna ale v menším množství. [3]

1.2 Etylen-oktenový kopolymer (EOC 39)

Další použitý polymer byl etylen-oktenový kopolymer. V mém případě jsem použila polymer, který se označuje jako EOC39, kde číslo 39 znázorňuje hmotnostní procenta oktenového monomeru.



Obr. 2 Strukturální vzorec etylen-oktenového kopolymeru, převzato z [4]

1.2.1 Výroba

Přesná výroba použitého kopolymeru je obchodní tajemství, ovšem je známý postup, kterým se vytváří etylenové kopolymery.

Kopolymerace je vedena v jednofázovém reaktoru s kontinuálním přísunem a odstaněním produktu za rovnovážných podmínek. Veškeré polymerizace jsou vedeny v hexanovém rozpouštědle s použitím katalyzátorů a kokatalyzátorů. [5]

1.2.2 Vlastnosti

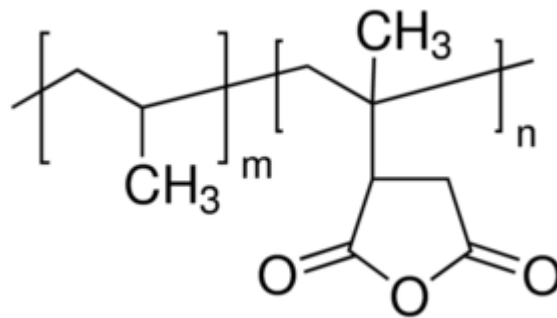
EOC39 má dobré tokové vlastnosti, index toku taveniny 0,50 g/10 min (při 190 °C a zatížení 2,16 kg) a hustotu 0,868 g/cm³. Polymer je odolný peroxidům, silanům. Teplotu tání má 55 °C a teplotu skelného přechodu -52 °C. Vlastnosti EOC39 se zvyšují ve směsích s polypropylenem a polyetylenem. [6]

1.2.3 Použití

Polymer se využívá ke stejným účelům jako obecné termoplasty nebo vytlačované pláště drátu či kabelů. Také se může používat do směsí termoplastů pro zlepšení vlastností. [6]

1.3 Polypropylen maleinanhydrid (PP-MA)

Polypropylen maleinanhydrid je funkčně upravený polypropylen roubováním maleinanhydridu. Používají se kopolymery s různým obsahem maleinanhydridu. V mé bakalářské práci jsem použila dva typy, s 1,30 a 0,47 obsahu hmotnostních procent maleinanhydridu. [7]



Obr. 3 Strukturální vzorec PP-MA, převzato z [8]

1.3.1 Výroba

Přípravu polypropylen maleinanhidridu je možné provést několika metodami, například reaktivním vytlačováním. [9] Nejčastěji je vykonáván za přítomnosti iniciátorů, kterými jsou organické peroxidy. [10]

1.3.2 Vlastnosti

Jelikož sám PP je nepolární, využívá se právě tohoto roubování k lepším vlastnostem při spojení s nesterodními polymery. [11] Je rozpustný v toluenu a xylenu. [8] Maximální teplota použití u obou typů je 300 °C. Polymer s obsahem 0,47 % maleinanhidridu má výrobní název v FUSABOND™ P613, s teplotou tání 162 °C a hustotou 0,903 g/cm³. Druhý použitý polymer s obsahem 1,30 % maleinanhidridu má výrobní název v FUSABOND™ P353, s teplotou tání 135 °C a hustotou 0,904 g/cm³. [11]

1.3.3 Použití

Používá se jako modifikátor pro polyamidy, kompatibilizér pro směsi polymerů, vazebné činidlo mezi polypropylen a grafitovými nebo skleněnými vlákny. [11]

2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ

Před rokem 1920 byl rozšířen názor, že makromolekuly nemohou existovat a i kdyby existovaly, nemohly by být krystalické. Avšak počátkem dvacátých letech 20. století Haworth použil technologii rentgenové difrakce k dokázání, že dloužená celulóza je krystalický polymer skládající se z opakujících se jednotek celubiózy. [12]

Tím, že polymery jsou kombinací krystalické a amorfni struktury, umožňuje různorodost krystalů v závislosti na struktuře a podmínkách, kterým byl polymer vystaven. [12]

2.1 Morfologie polymerů

Morfologie je nauka zabývající se strukturou. U polymerů se rozlišují dva druhy polymerů, amorfni a krystalické, avšak u polymerů neexistuje reálně čistý krystalický stav, říká se mu semikrystalický. [13]

2.1.1 Amorfni fáze

Amorfni stav je stav neuspořádaný, který je z energického důvodu uspořádan do statistického klubka. Jeho rozměry závisí na různých podmínkách jako například teplota a přítomnost nízkomolekulárních látek. Amorfni polymery mají nepravidelnou strukturu, rigidní řetězce a objemné substituenty. [13]

2.1.2 Krystalická fáze

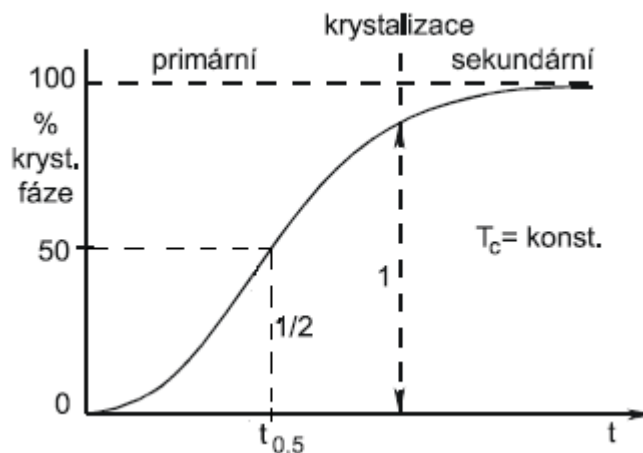
K tomu, aby byl polymer krystalický, musí mít dostatečně pravidelné řetězce, které budou mít v krystalickém stavu nejnížší možnou energii. Dále krystalizaci ovlivňuje přítomnost mezimolekulárních sil a tedy hustota kohezní energie. [13] Krystalizace probíhá při dané teplotě a tlaku, jestliže se snižuje Gibbsova volná energie. [14]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (H_k - H_L) - T \cdot (S_k - S_L) < 0 \quad (1)$$

Zde ΔG je Gibbsova volná energie, která se skládá z entalpického členu ΔH , uvolněním krystalizačního tepla a entropického členu $-T\Delta S$. Původní stav S_L je vysoký, jelikož molekuly nejsou uspořádané, zatímco S_k je uspořádaný stav a entropie je mnohem nižší. Z toho vyplývá, že entropický člen je kladný, a že hnací silou je pokles entalpie. [14] Obráceným procesem je tání polymeru, který ovšem není stejný, jak je tomu u nízkomolekulárních látek. Odlišnost teplot tání a krystalizace je způsobena vlivem povrchové volné energie, jelikož malé krystaly roztávají při nižší teplotě, než-li velké. [15]

2.1.2.1 Průběh krystalizace

Krystalizace probíhá mezi teplotou skelného přechodu, kde ustává pohyb segmentů, a teplotou tání. [13]



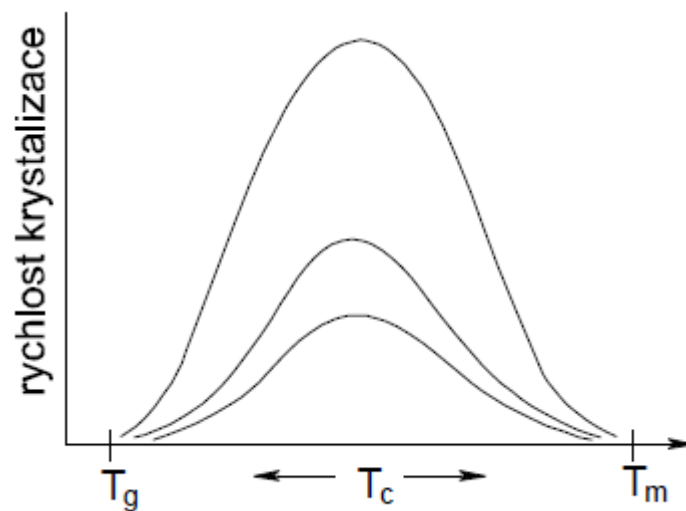
Obr. 4 Krystalizační izoterma polymerů, převzato z [13]

Krystalizace probíhá v čase různou rychlostí, jak je znázorněno na obr. 4. Podle časového průběhu se dělí na primární krystalizaci, rychlou, a sekundární krystalizaci, ve které začíná krystalizace zpomalovat. [13]

Krystalizace je složitý děj, jelikož se skládá ze dvou procesů, z nukleace, kdy se tvoří zárodky krystalů, a z růstu krystalů, který je samovolný. Nukleace může být dvojího druhu, homogenní, kdy ke krystalizaci dochází v důsledku termické fluktuace matečné fáze, a heterogenní, kdy krystaly vznikají na povrchu cizích látek. Heterogenní krystalizace je méně náročná na změnu teplot. [13]

2.1.2.2 Kinetika krystalizace

Kinetika krystalizace závisí na rychlosti chlazení a je určována růstem krystalických útvarů. Z obr. 5 lze vidět, že maximum kinetiky dosahuje přibližně uprostřed mezi teplotou tání a teplotou skelného přechodu.



Obr. 5 Graf závislosti krystalizace na teplotě, převzato z [13]

K popisu průběhu krystalizace v čase se používá Avramiho rovnice.

$$\theta = e^{-K_a t^{n_a}} \quad (2)$$

Kde θ je nezkrytalizovaná fáze, t čas, K kinetická konstanta a n Avramiho exponent. Dalším důležitým parametrem pro určování kinetiky je poločas krystalizace: [13]

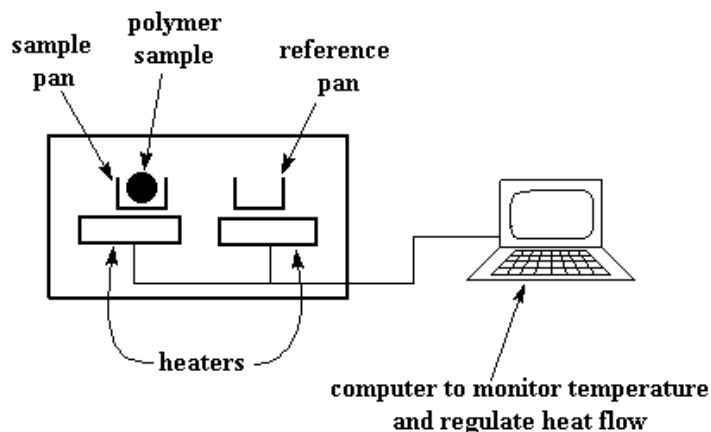
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2^{1/n_a}}{K_a} \quad (3)$$

3 METODY KRYSTALIZACE POLYMERŮ

Krystalinitu a kinetiku krystalizace je možné měřit mnoha způsoby. Já se v mé bakalářské práci budu zabývat jen diferenční skenovací kalorimetrií, širokoúhlým rozptylem rentgenového záření a polarizační světelnou mikroskopií.

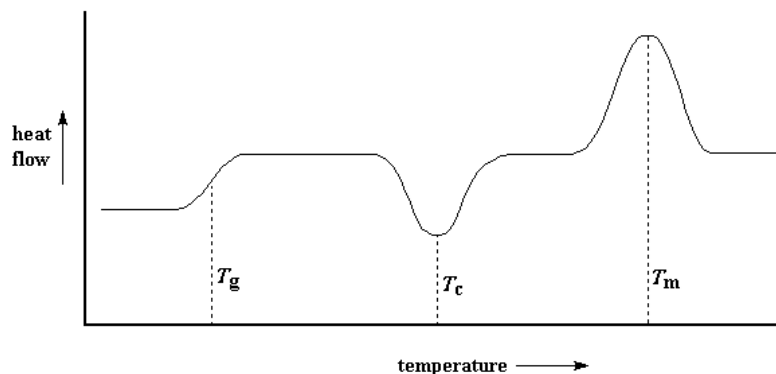
3.1 Diferenční skenovací kalorimetrie

DSC je termická analýza využívající se k měření teploty tání, teploty krystalizace, teploty skelného přechodu, denaturační teploty, obsahu krystalické fáze a specifického tepla nebo tepelné kapacity. [16]



Obr. 6 Schéma DSC zařízení [17]

Měření se provádí v přítomnosti inertní atmosféry a dvou pánviček, kde jedna je prázdná, referenční, druhá obsahuje zkoumaný vzorek. Každá pánvička má své vlastní ohřívací zařízení, které musí teplotně měnit se stejnou rychlostí. [17]



Obr. 7 Schéma průběhu měření na DSC v závislosti tepelného toku na teplotě, převzato z [17]

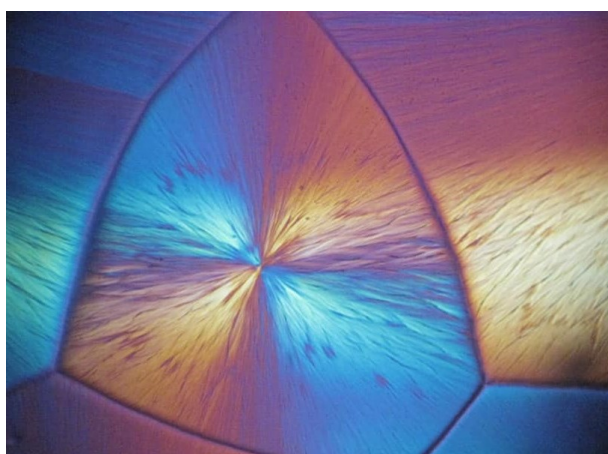
Měřením je možné dosáhnout podobných křivek jako je na obr. 7, kdy tání (T_c) je exotermní proces a tání (T_m) endotermní proces. Také je možné mít závislost na čase místo teploty.

Při zjišťování krystalinity je potřeba znát tabelovanou hodnotu entalpie pro 100% krystalinitu, tedy dokonalý monokrystal. [18]

3.2 Polarizační světelná mikroskopie

Polarizovaná světelná mikroskopie na rozdíl od optické mikroskopie obsahuje navíc dva polarizační filtry, polarizátory, které se nachází před kondenzorem a analyzátozem, který se nachází v tubusu mikroskopu. [18] Polarizované světlo se šíří v jednom směru.

Polarizované světlo se v krystalech šíří různou rychlostí a různým směrem, rozkládá se na řádný a mimořádný paprsek. V polarizovaném světle jsou charakteristické tmavé maltéžské kříže, kde v tmavých místech jsou rovnoběžně s kmitoměry polarizátoru a analyzátozem uloženy lamely. Lamely v diagonálních polohách mají nejsvětlejší obraz. [19]

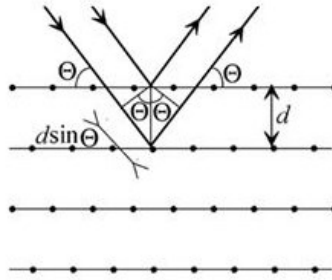


Obr. 8 Sférolit polymeru v polarizovaném světle

3.3 Širokoúhlý rozptyl rentgenového záření (WAXD)

Když záření interaguje s materiálem, je buď odrazen, nebo absorbován. U odrazu, jestliže má odražená vlna stejnou vlnovou délku, nazývá se elastickým odrazem. Širokoúhlý rozptyl rentgenového světla je používán ke zkoumání krystalické struktury na atomární úrovni. [18]

Při tomto zkoumání je nezbytný takzvaný Braggův zákon, kterým je možné popsat geometrii difrakce na krystalu stejně jako odraz na soustavě mřížkových rovin. Jestliže se změří úhel mezi primárním a difraktovaným svazkem, určíme i v daném krystalu mezivrstevní vzdálenosti. [20]



Obr. 9 Bragova difrakce, převzato z [20]

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (4)$$

V Bragově zákoně je d vzdálenost mezi rovinami, θ úhel odrazu a dopadu, λ vlnová délka a n přirozené číslo. Touto metodou lze zjistit jak krystalinitu, tak i hustotu krystalické fáze, a velikosti krystalů. [20]

I. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA VZORKŮ A MĚŘENÍ

4.1 Příprava vzorků

Vzorky byly připraveny na vytlačovacím zařízení HAAKE MiniLab. Směsi byly míchány při 250 °C, 50 otáčkami za minutu po 9 minut.

4.1.1 Použité materiály

K přípravě směsí byly použity polymery PBT, dodán z DSM, EOC39 z Dow Chemicals, a PP-MA s různým obsahem maleinanhdydu, 1,30 % a 0,47 %, z firmy DuPont.

Tab. 1 Procentuální zastoupení polymerů ve směsích

	EOC39 [%]	PBT [%]	PP-MA 0,47 [%]	PP-MA 1,30 [%]
LK-22	30,0	70,0	-	-
LK-23	70,0	30,0	-	-
LK-24	66,7	28,6	-	4,8
LK-25	66,7	28,6	4,8	-
LK-26	-	85,7	-	14,3
LK-27	-	85,7	14,3	-

4.2 Měření

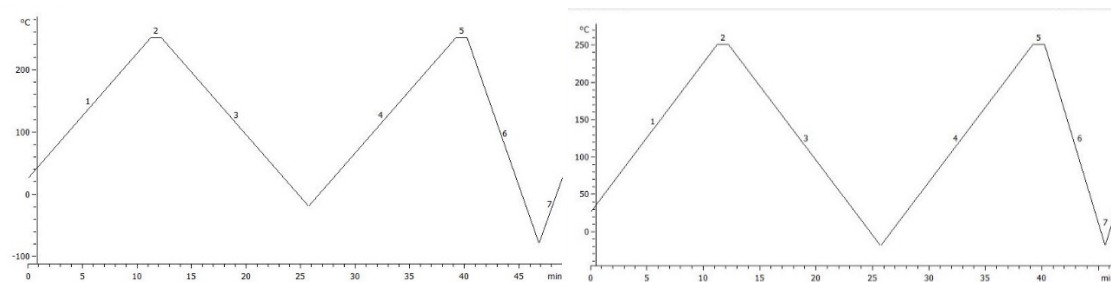
4.2.1 Diferenční skenovací kalorimetrie

Z připravených směsí byl nařezán pro každé měření jeden vzorek o hmotnosti mezi 5 – 15 mg, ty byly vloženy do DSC pánviček, které byly spolu s referenční pánvičkou vloženy do DSC zařízení, METTLER-TOLEDO.

Metoda chlazení byla provedena dvěma rychlostmi, 20 a 50 K/s, ve dvou různých metodách. První metoda byla pro LK-26 a LK-27 vzorky, s počáteční teplotou 250 °C a koncovou -20 °C, při nižší rychlosti trvala 14 minut, při vyšší 6 minut. U zbylých vzorků byla použita metoda, kdy bylo první chlazení stejné jako u předchozí metody, druhé bylo ukončeno na -80 °C, kde při vyšší rychlosti chlazení trvalo 7 minut. Použití druhé metody bylo podmíněno tím, že EOC39 má nízkou teplotu krystalizace, a při vyšší rychlosti chlazení nebylo schopné určit celou krystalizační křivku.

Vzorek byl ponechán na 250 °C po jednu minutu.

Ohřívání probíhalo od 25 °C do 250 °C rychlostí 20 K/s.



Obr. 10 Plán pro měření DSC závislosti teploty na čase a) pro LK-22 a LK-23 b) pro 26 a 27

4.2.2 Polarizační světelná mikroskopie

Ze směsí byly odřezány malé části, které byly vloženy mezi dvě zahřátá mikroskopická sklíčka tak, aby byla roztavena a stlačena na velmi malou vrstvu, kterou by prošlo světlo u mikroskopu.

Na sledování byl použit mikroskop značky Olympus. Přípravené vzorky byly zahřívány na topném zařízení značky Linkam do úplného roztavení.

Vzorky byly vloženy spolu s topným zařízením pod mikroskop na 200x zvětšení, zahřáty na teplotu 250 °C a poté chlazeny 20 K/min. Obrazovka počítače byla zároveň snímána fotoaparátem každých 5 sekund. Mikroskopie se ukázala jako nevhodná metoda pro studium krystalizace směsí. Toto odůvodnění bude upřesněno v kapitole Diskuze výsledků.

4.2.3 Širokouhlý rozptyl rentgenového záření

Z připravených směsí i čistých polymerů byly připraveny vzorky o šířce přibližně 2 mm. Tyto vzorky byly vloženy do přístroje X'Pert PRO od firmy Panalytical s Ni filtrem, anodou Cu K α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), pro který bylo použito napětí 40kV a proud 30 A. Měření bylo provedeno v rozsahu 10-35 2 Θ , při pokojové teplotě.

5 VYHODNOCENÍ

5.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Důležitým parametrem pro krystalizaci polymerů je relativní krystalinita X_T , která byla vypočtena z obsahu plochy pod DSC křivkou závislosti tepelného toku na teplotě, což znázorňuje následující vztah:

$$X_T = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c^n/dT)dT}{\int_0^\infty (dH_c^n/dT)dT} \quad (5)$$

kde dH_c^n je entalpie uvolněná během infinitesimálního teplotního intervalu dT . [21]

Závislost mezi teplotou a časem je následovná:

$$t = \left| \frac{T_0 - T}{\Phi} \right| \quad (6)$$

kde Φ je rychlost chlazení.

Celková krystalinita lze vypočítat vztahem:

$$X = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \cdot 100\% \quad (7)$$

kde X značí celkovou krystalinitu, ΔH_f je entalpie naměřená při krystalizaci a ΔH_f^0 je standardizovaná hodnota pro 100% krystalinitu polymeru.

Jelikož se má bakalářská práce zabývat směsmi, je nutno použít i následující vztah, který je rozšířen o hmotnostní zlomek polymeru w , který je zkoumán: [22]

$$X = \frac{\Delta H_f}{w \cdot \Delta H_f^0} \cdot 100\% \quad (8)$$

Pro PBT byla použita hodnota 142 J/g, pro EOC39 byla použita hodnota 100% krystalického polyetyleny 293 J/g, jak je uvedeno v [22]. Pro oba vzorky PP-MA to byla 207 J/g, která je pro stoprocentní krystalickou fázi polypropyleny.

Pro kinetiku krystalizace byla použita Avramiho rovnice, která byla upravena do tvaru pro relativní zkrystalizovanou fázi:

$$X_t = 1 - e^{-(K_a t)^{n_a}} \quad (9)$$

Kde X_t je relativní krystalinita, t krystalizační čas, K_a Avramiho rychlostní krystalizační konstanta a n_a Avramiho exponent. Jelikož jsem měřila neizotermní metodou, kde se teplota

konstantně měnila, musí se Avramiho rovnice upravit. Je to díky tomu, že Avramiho parametry K_a a n_a nemají stejné fyzikální významy jako pro izotermní metodu. Používá se takzvaná Jeziornyho úprava, která je následovná [23]

$$\ln K_J = \frac{\ln K_a}{\phi} \quad (10)$$

Kde K_J je upravený parametr K_a , a bere v potaz i rychlost chlazení.

Po dvojnásobném zlogaritmování, je možné dostat lineární závislost Avramiho rovnice:

$$\log[-\ln(1 - X)] = \log K + n \log t \quad (11)$$

Jestliže se do grafu položí závislost $\log[-\ln(1 - X)]$ na $\log t$, je možné z lineární regrese získat Avramiho parametry, tedy n_a ze směrnice a K_a z úseku křivky. U všech zkoumaných vzorků bylo odstraněno 5 % prvních a posledních hodnot k dosažení větší lineárnosti a tedy i přesnosti. [23]

Avramiho analýza závisí na přesnosti odvození počátku krystalizace, který je ovšem velice subjektivní. Proto je možné vyhodnocovat krystalizaci novou metodou, publikovanou pány Kratochvílem a Kelnarem, která je mnohem objektivnější. Nezávisí na lidském faktoru. [24]

Je důležité, aby data byla hladce kumulována, kdy křivky mají téměř ideální Gausův tvar. Prve je potřeba získat inflexní bod ze závislosti relativní krystalizace na teplotě, který se získá druhou derivací lineární oblasti S-křivky, směrnice inflexního bodu je maximální rychlost krystalizace a používá se k porovnání různých kinetik krystalizací směsí. [24]

5.2 Širokoúhlá difrakce rentgenového záření

Touto metodou byla vyhodnocena pouze vzdálenost jednotlivých vrtev jak u směsí, tak u jejich samostatných polymerů. Tato vzdálenost je označována jako d-spacing a byla vypočtena u charakteristických úhlů Bragovým zákonem, který je uveden v části 3.3.

Krystalinita byla vypočtena vztahem

$$X_{all} = 1 - \frac{A_{am}}{\sum A_{cr} + A_{am}} \quad (12)$$

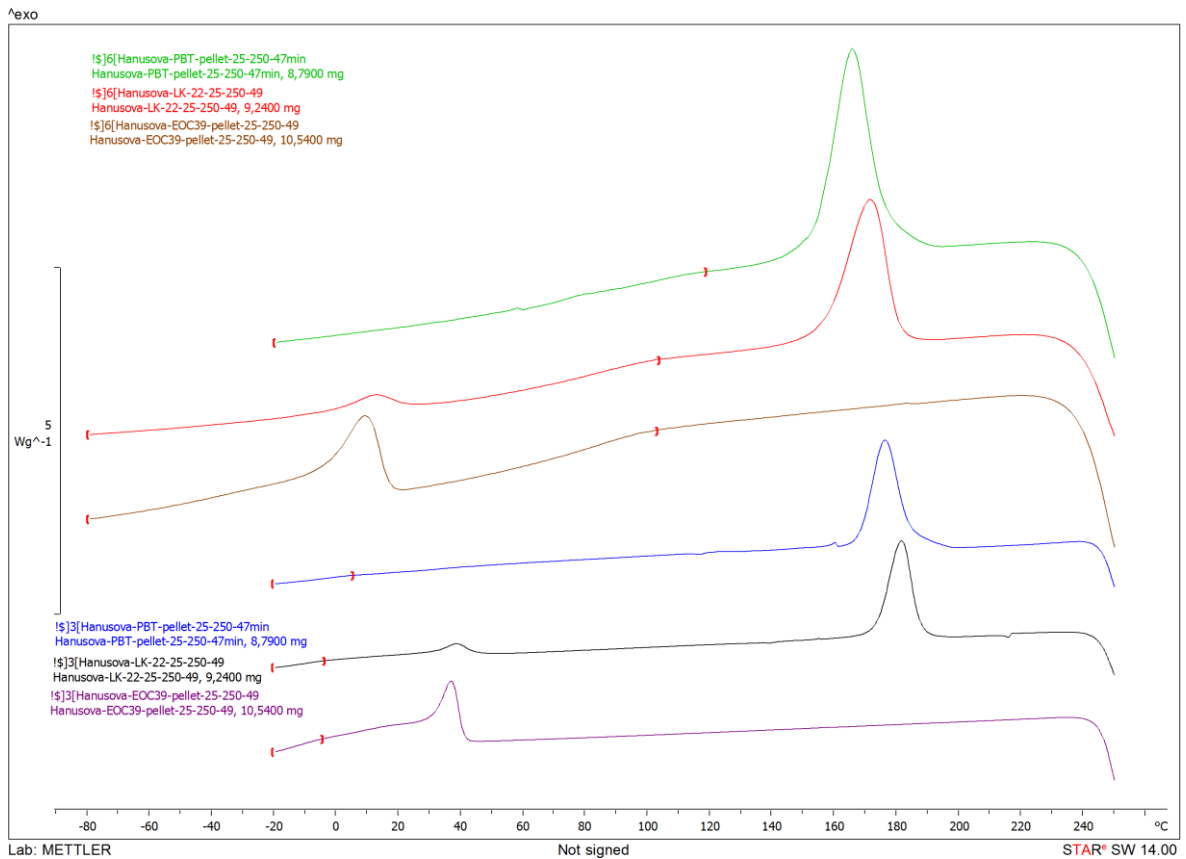
$$X_n = \frac{A_n}{\sum A_n} \cdot X_{all}, \quad (13)$$

kde X_{all} je celková krystalinita, X_n je krystalinita n-tého píku, A_n plocha n-tého píku, A_{cr} je plocha zkrystalizované fáze a A_{am} amorfní fáze. [25]

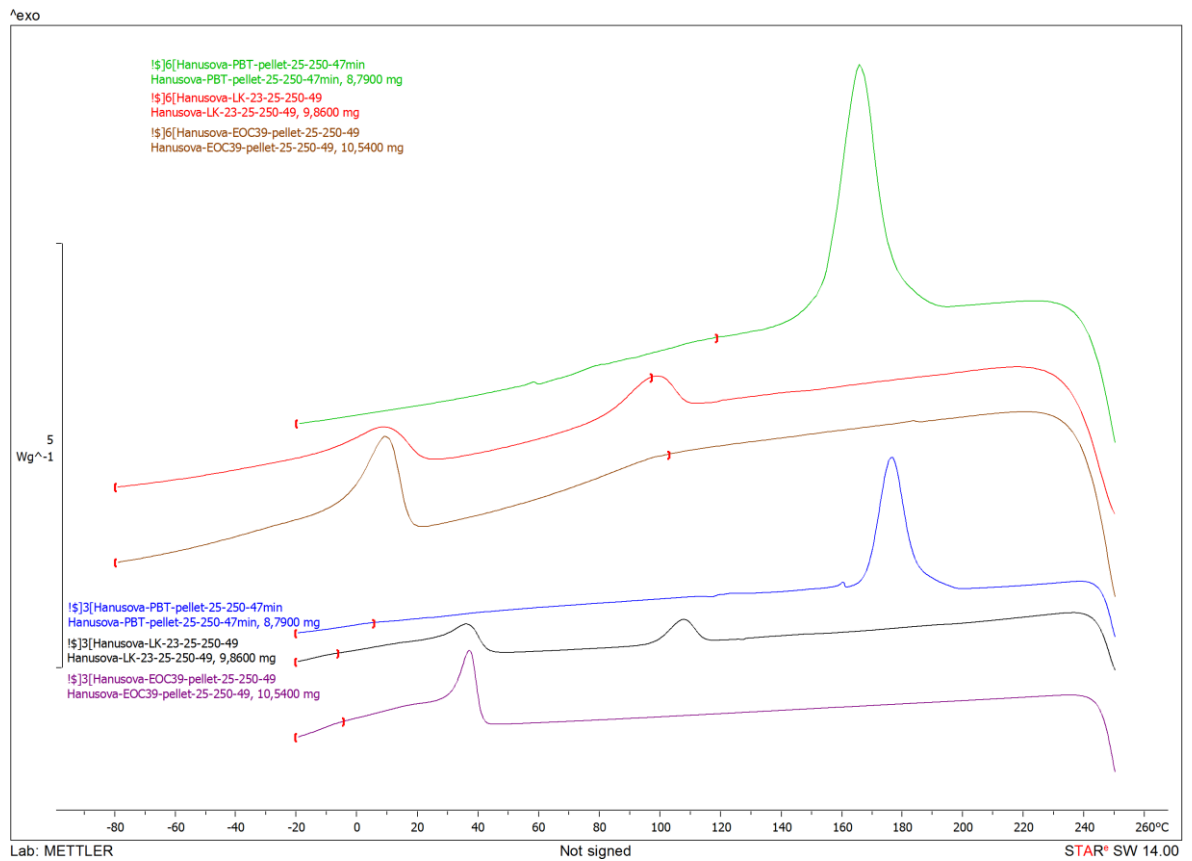
6 DISKUZE VÝSLEDKŮ

6.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

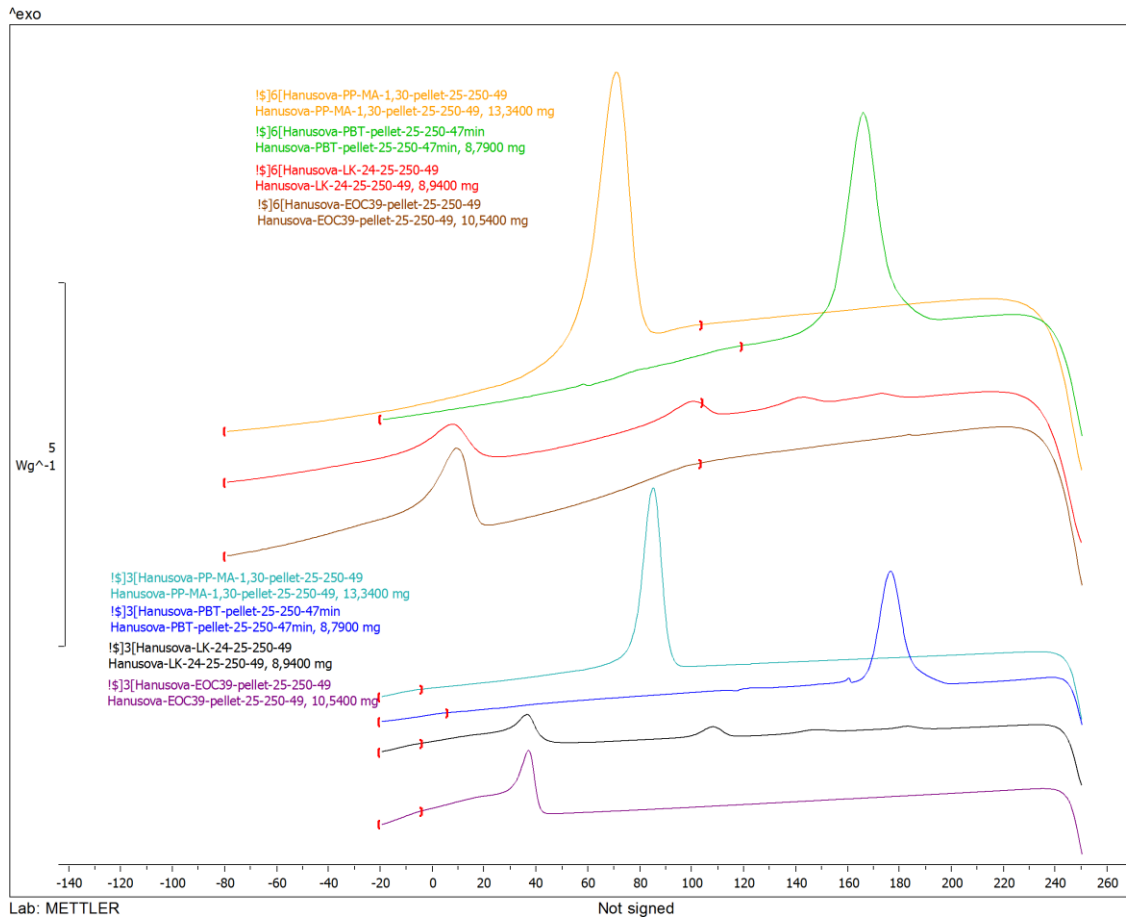
Jak lze vidět na obr. 11 – 18, všechny DSC křivky ukazují, že pro každou směs byly dva nebo čtyři krystalizační píky. Obsahovaly tedy dva krystalizační píky, když směsi obsahovaly pouze dva komponenty. Zatímco u tří komponentů se objevil pík čtvrtý, který byl nejspíše způsoben reakcí PBT, PP-MA i EOC39, jelikož se objevil pouze u vzorků, kde byly všechny tři komponenty. U prvního a posledního píku se jasně jedná o EOC39 a PBT. U dvou prostředních nebylo možné jasně určit, o které komponenty se jedná, tudíž nebylo možné vypočítat krystalinitu pro tyto píky. V LK-24 je druhý pík označován jako 24 a třetí 3, zatímco u LK-25 jsou to 25 a taktéž 3.



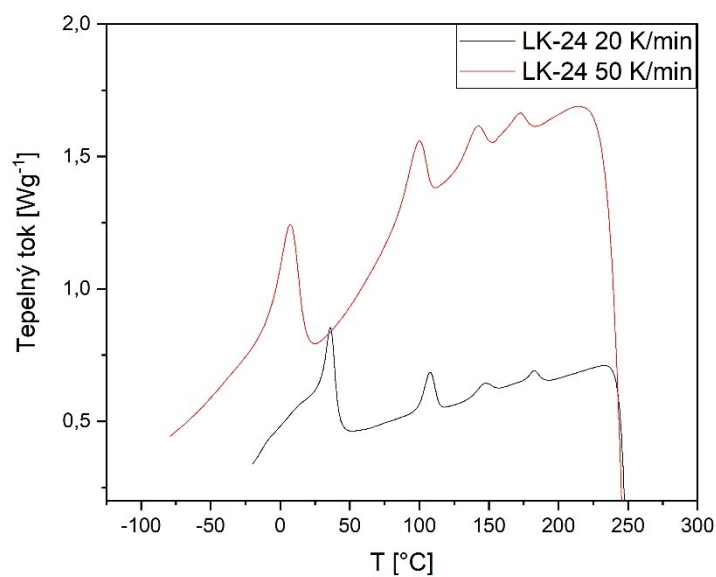
Obr. 11 Křivky DSC skenu závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-22 a pro srovnání polymerů, při chlazení kde čísla 3 značí rychlost 20 K/min a čísla 6 50 K/min



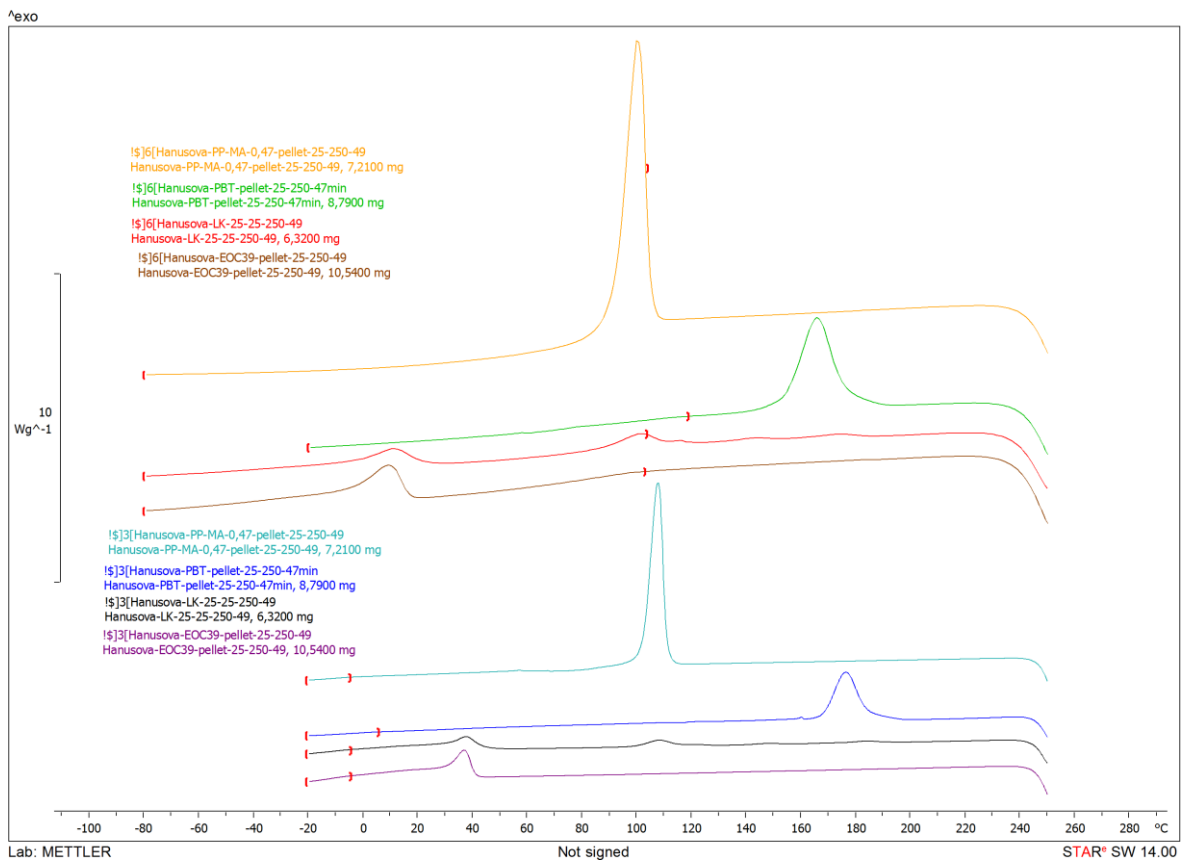
Obr. 12 Křivky DSC skenu závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-23 a pro srovnání polymerů, při chlazení kde čísla 3 značí rychlost 20 K/min a čísla 6 50 K/min



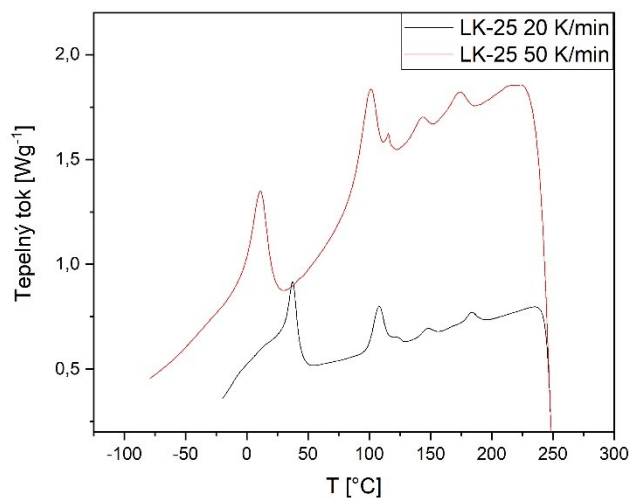
Obr. 13 Křivky DSC skenu závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-24 a pro srovnání polymerů, při chlazení kde čísla 3 značí rychlost 20 K/mina čísla 6 50 K/min



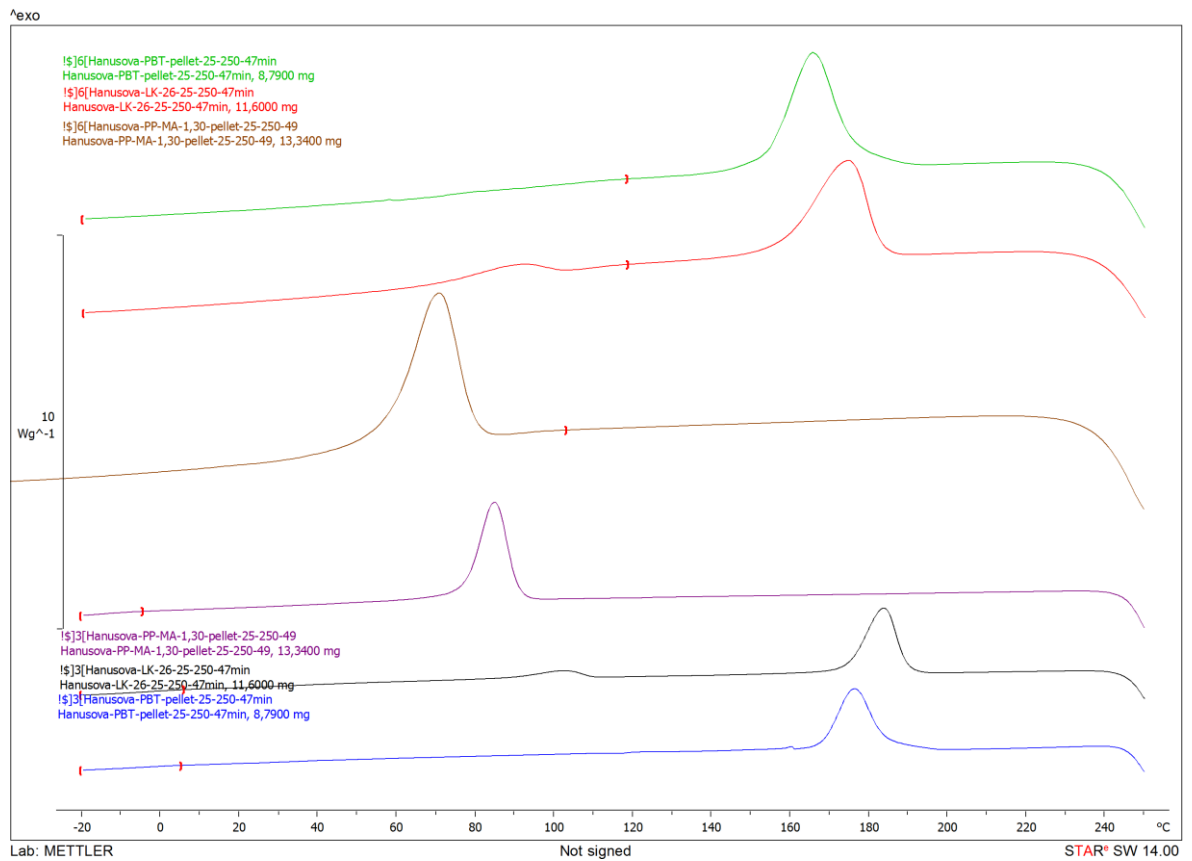
Obr. 14 Přibližné křivky závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-24 při 20 a 50 K/min



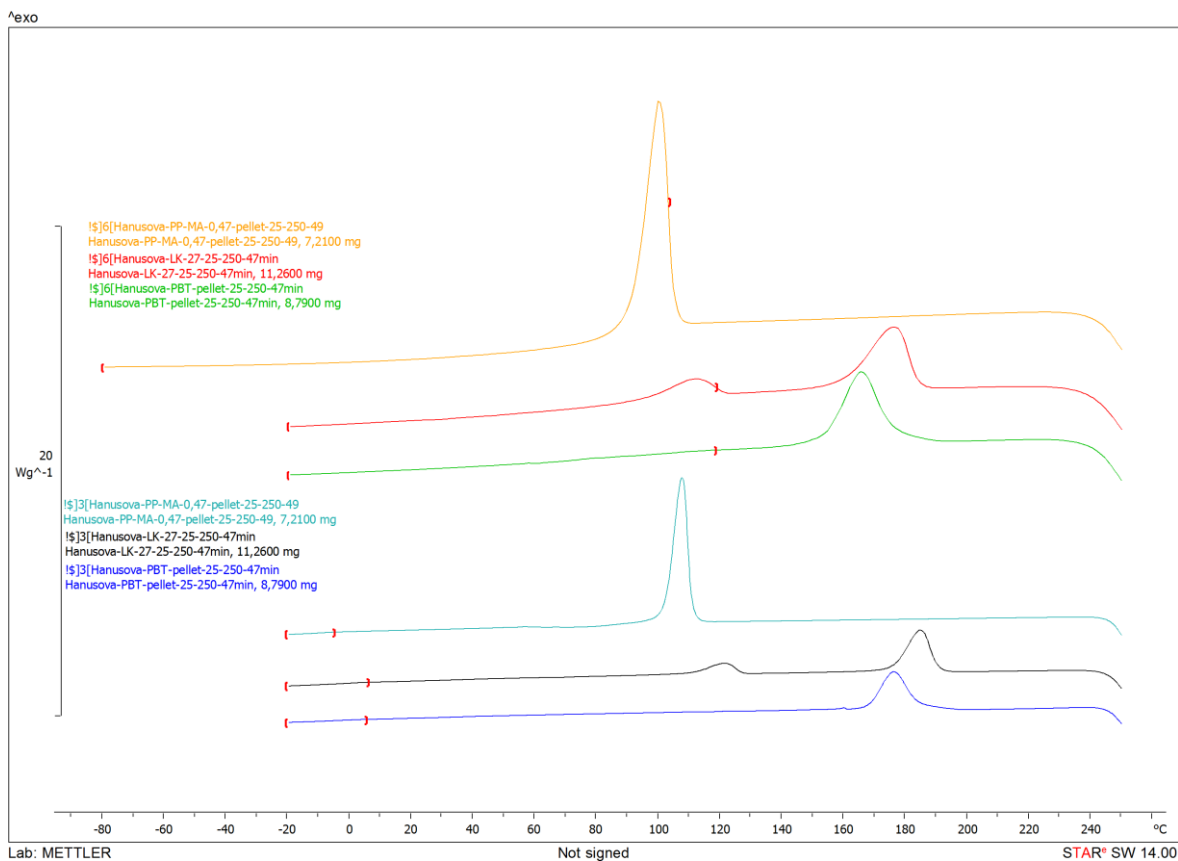
Obr. 15 Křivky DSC skenu závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-25 a pro srovnání komponentních polymerů, při chlazení kde čísla 3 značí rychlost 20 K/min a čísla 6 50 K/min



Obr. 16 Přiblížení křivek závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-25 při 20 a 50 K/min



Obr. 17 Křivky DSC skenu LK-26 a pro srovnání komponentních polymerů při chlazení,
kde čísla 3 značí rychlost 20 K/min a čísla 6 50 K/min



Obr. 18 Křivky DSC skenu závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-27 a pro srovnání polymerů při chlazení, kde čísla 3 značí rychlost 20K/min a čísla 6 50 K/min

V tab. 2 jsou uvedeny charakteristické teploty pro měřené vzorky. Dle očekávání se teplota krystalizace snižovala se zvyšující se rychlostí chlazení.

Teplota krystalizace PBT se razantně snížila pouze u krystalizačního komponentu vzorku LK-23, kde byl v minoritním zastoupení, v ostatních směsích rostla.

Teplota krystalizace komponentu EOC39 se měnila nepatrně v rozmezí několika stupňů, ať už byla v jakémkoli zastoupení.

Neznámé komponenty měly v obou směsích přibližně stejné teploty krystalizací, což naznačuje, že v případě druhých píků se jedná o stejné polymery, taktéž u třetích píků.

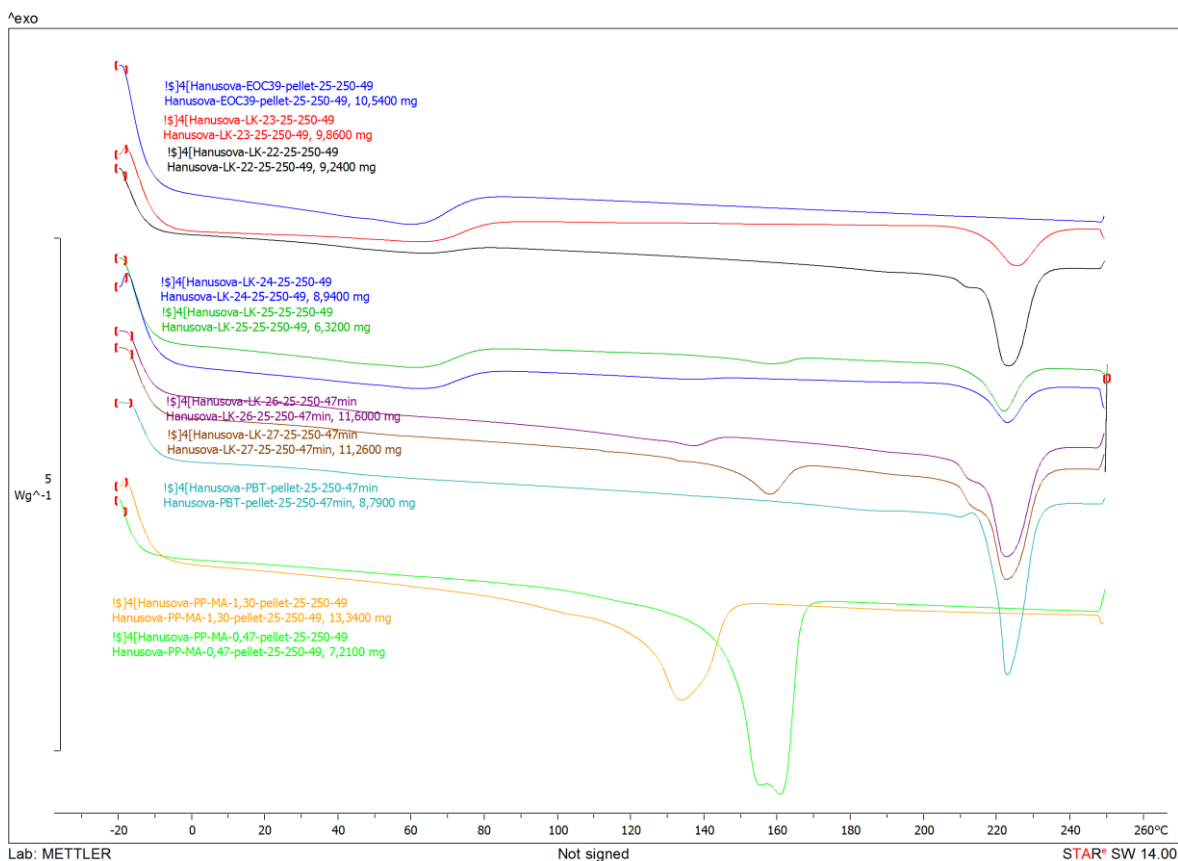
Teplota krystalizace se u komponentů PP-MA ve směsích snížila.

Namísto krystalinit u směsí LK-24 a LK-25 v druhé a třetí krystalizační křivce byly vypočítány entalpie jednotlivých krystalizací. Krystalinita nebyla vypočítána, jelikož nebylo možné zjistit standardizovanou hodnotu ΔH_f^0 . V první a čtvrté krystalizační křivce bylo odhadnuto, že se jedná o EOC39 a PBT, tudíž již byla známa standardizovaná hodnota. Entalpie třetí

křivky byla vyšší nežli čtvrté v obou směsích a v porovnání mezi oběma směsmi byla entalpie nižší ve směsi LK-24. Krystalinita komponentů PBT se razantně změnila pouze ve směsích, ve kterých byl v minoritním poměru. Ve směsích LK-24 a LK-25 byl pokles nejspíše způsoben i reakcí.

Krystalinita EOC39 se snížila pouze v případě, kdy byla ve směsi v minoritním poměru.

Na vyhodnocení teplot tání bylo použito pouze druhé ohřívání, první bylo použito jako smažení tepelné historie. U vzorků LK-24 a LK-25 byli pouze tři píky teplot tání. Podle položení píku se tedy jednalo o tání PBT a EOC39 a třetí pík byl nejspíše nově vzniklým komponentem, byl označován jako 2. U těchto směsí se teplota tání pro EOC39 snížila razantněji nežli ve směsích obsahující pouze PBT, kde se i nepatrně zvýšila, nehledě na zastoupení polymeru. U krystalické složky PP-MA 1,30 se ve směsi s PBT teplota tání o několik stupňů zvýšila, zatímco u složky PP-MA 0,47 se snížila oproti čistému polymeru.



Obr. 19 Teploty tání druhého ohřevu všech směsí i polymerů 20 K/min

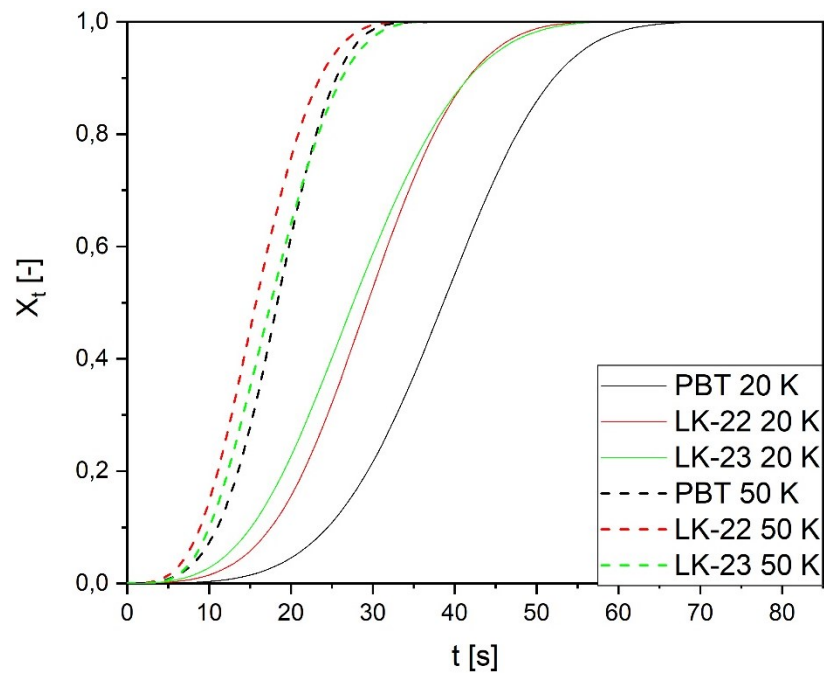
Tab. 2 Souhrn krystalinit, teplot tání a krystalizací komponentů ve směsích i původních polymerů, entalpie neznámých komponentů

vzorek	Θ [$\frac{K}{min}$]	T_c [°C]					X[%]				T_m [°C]			
		T_c^{PBT}	T_m^{EOC39}	$T_c^{0,47}$	$T_c^{1,30}$	T_t^{TP}	X_{PBT}	X_{EOC39}	$X_{0,47}$	$X_{1,30}$	T_m^{PBT}	T_m^{EOC39}	$T_m^{1,30}$	$T_m^{0,47}$
PBT	20	175,33	-	-	-	-	35,69	-	-	-	222,78	-	-	-
	50	164,20	-	-	-	-	39,69	-	-	-	-	-	-	-
LK-22	20	181,00	38,60	-	-	-	39,28	6,40	-	-	223,03	61,19	-	-
	50	170,00	11,66	-	-	-	40,43	4,03	-	-	-	-	-	-
LK-23	20	107,50	35,66	-	-	-	19,54	11,93	-	-	225,35	61,85	-	-
	50	97,18	8,57	-	-	-	22,83	8,31	-	-	-	-	-	-
LK-26	20	182,50	-	-	102,40	-	39,55	-	-	23,31	222,39	-	136,55	-
	50	172,50	-	-	90,00	-	40,34	-	-	20,72	-	-	-	-
LK-27	20	184,00	-	121,30	-	-	39,39	-	43,70	-	222,40	-	-	157,86
	50	174,50	-	111,60	-	-	40,44	-	48,76	-	-	-	-	-
EOC	20	-	36,60	-	-	-	-	13,12	-	-	-	60,67	-	-
	50	-	8,43	-	-	-	-	9,33	-	-	-	-	-	-
PP-MA 1,30	20	-	-	-	83,60	-	-	-	-	34,02	-	-	134,67	-
	50	-	-	-	68,33	-	-	-	-	27,75	-	-	-	-
PP-MA 0,47	20	-	-	106,33	-	-	-	-	49,32	-	-	-	-	161,33
	50	-	-	97,50	-	-	-	-	44,14	-	-	-	-	-
									ΔH_f^2	ΔH_f^3				
				T_c^{24}	T_c^{25}	T_c^3							T_m^2	
				[J·g ⁻¹]										
LK-24	20	182,67	36,00	-	107,86	147,33	2,76	10,74	4,15	1,45	222,63	32,36	133,49	
	50	172,22	6,91	-	99,60	142,17	2,61	6,68	5,77	1,68	-	-	-	
LK-25	20	183,80	37,48	108,07	-	147,82	3,30	13,03	7,79	0,91	221,70	23,57	157,51	
	50	173,77	11,02	101,19	-	142,88	4,38	7,39	9,09	0,98			-	

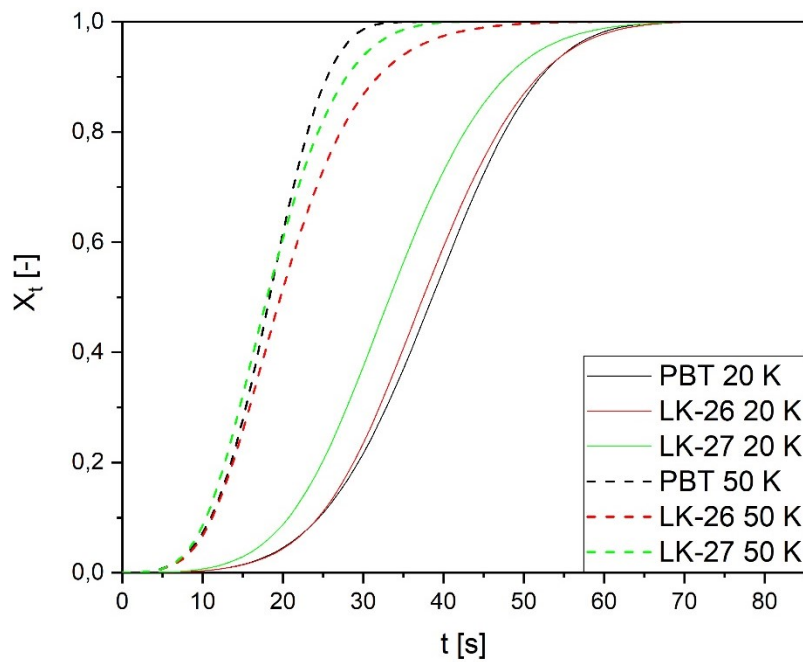
Z grafů nárůstu krystalinity v čase byly vyčteny poločasy krystalizace. (obr. 20 - 24) U komponentů směsi PBT nastal poločas dříve nežli u polymeru při rychlosti chlazení 20 K/min. Při rychlosti 50K/min nastal buď dříve, nebo ve stejný čas. To bylo způsobeno vysokou rychlostí chlazení, kdy nebylo možné změřit větší přesnost. U komponentů EOC39 při rychlosti chlazení 20 K/min nastaly poločasy krystalizace kromě směsi LK-22 dříve než-li u polymeru. Při rychlosti 50 K/min se údaje hodně různily. Zde šlo poznat, jak bylo důležité určení, kde končila křivka, což u komponentů nebylo lehké určit.

Tab. 3 Poločasy krystalizací krystalizačních komponentů směsí PBT a EOC39

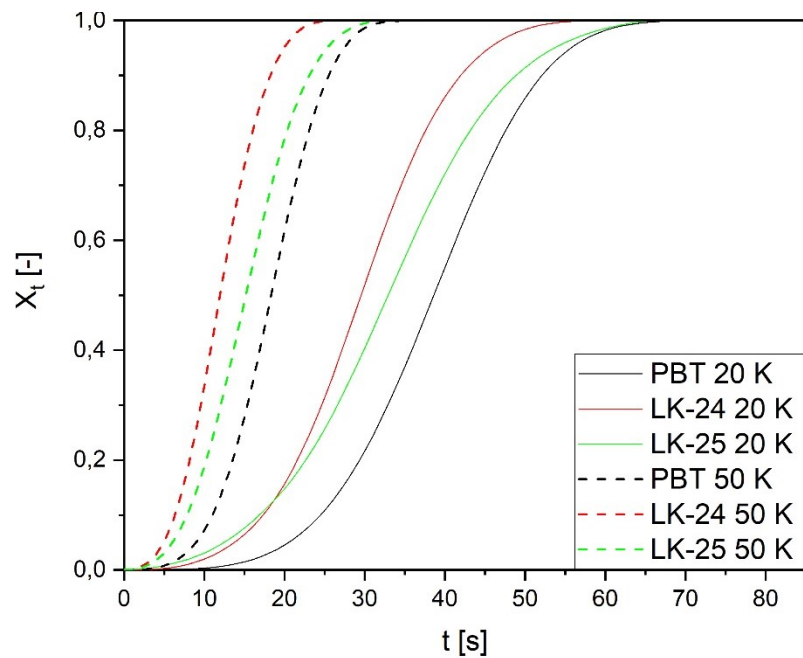
vzorek	Θ [K/min]	$t_{1/2}^{PBT}$	$t_{1/2}^{EOC39}$
PBT	20	39	-
	50	18	-
LK-22	20	29	24
	50	16	14
LK-23	20	27	46
	50	18	31
LK-24	20	30	38
	50	18	20
LK-25	20	33	54
	50	12	23
LK-26	20	37	-
	50	20	-
LK-27	20	33	-
	50	18	-
EOC39	20	-	32
	50	-	20



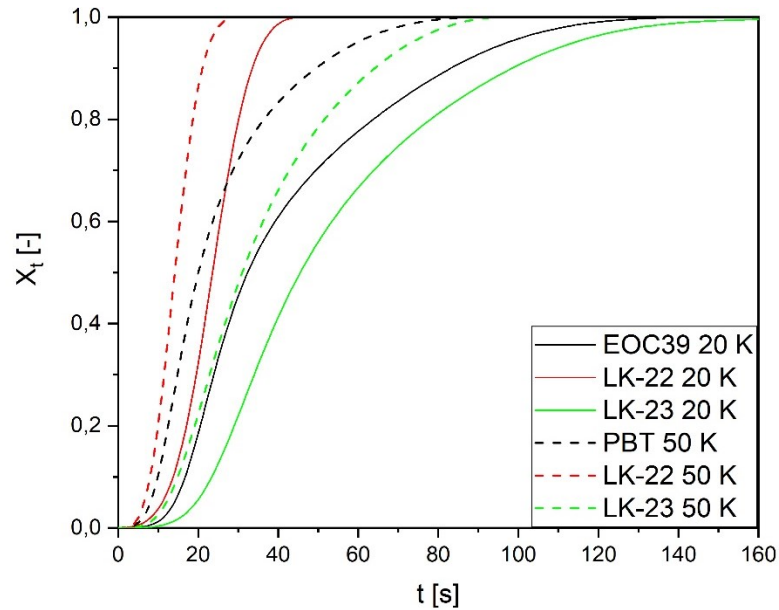
Obr. 20 Graf závislosti relativní krystalinity na čase PBT komponentů ve směsích LK-24 a LK-25 pro srovnání obou časů chlazení 20 i 50 K/min



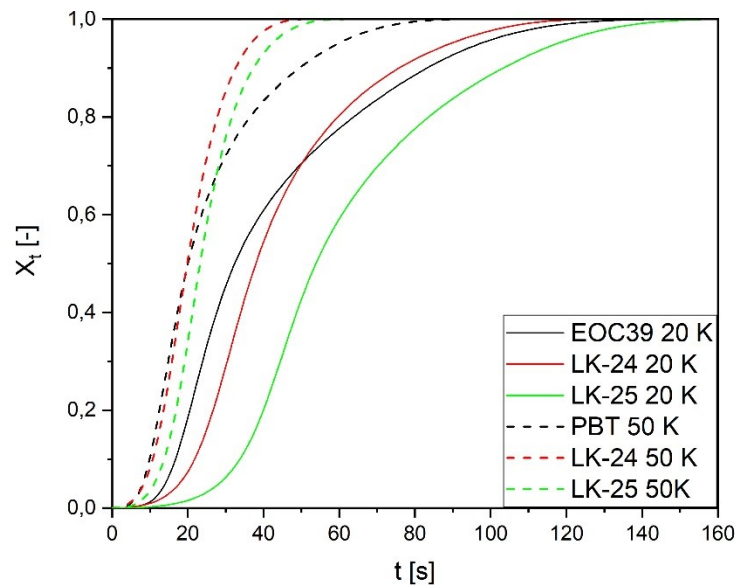
Obr. 21 Graf závislosti relativní krystalinity na čase PBT komponentů ve směsích LK-24 a LK-25 pro srovnání obou časů chlazení 20 i 50 K/min



Obr. 22 Graf závislosti relativní krystalinity na čase PBT komponentů ve směsích LK-24 a LK-25 pro srovnání obou časů chlazení 20 i 50 K/min



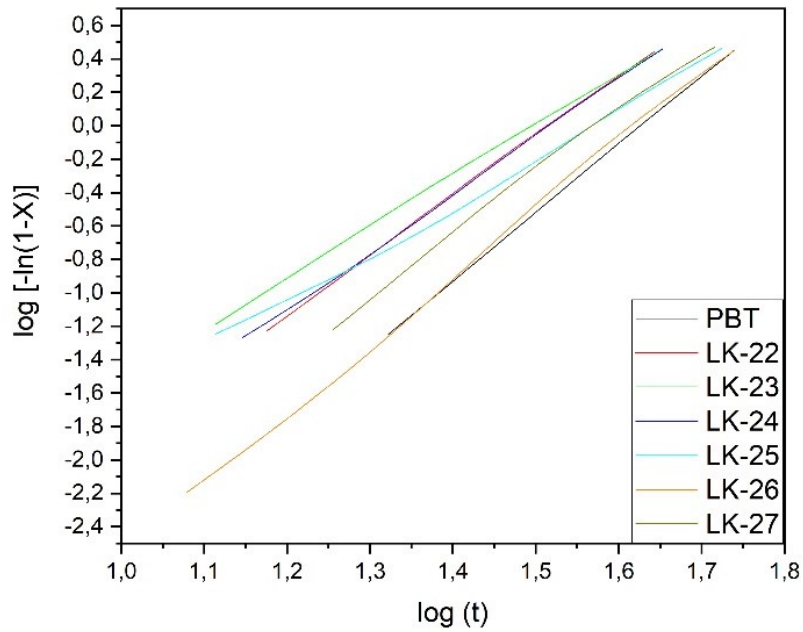
Obr. 23 Graf závislosti relativní krystalinity na čase EOC39 komponentů ve směsích LK-22 a LK-23 pro srovnání obou časů chlazení 20 i 50 K/min



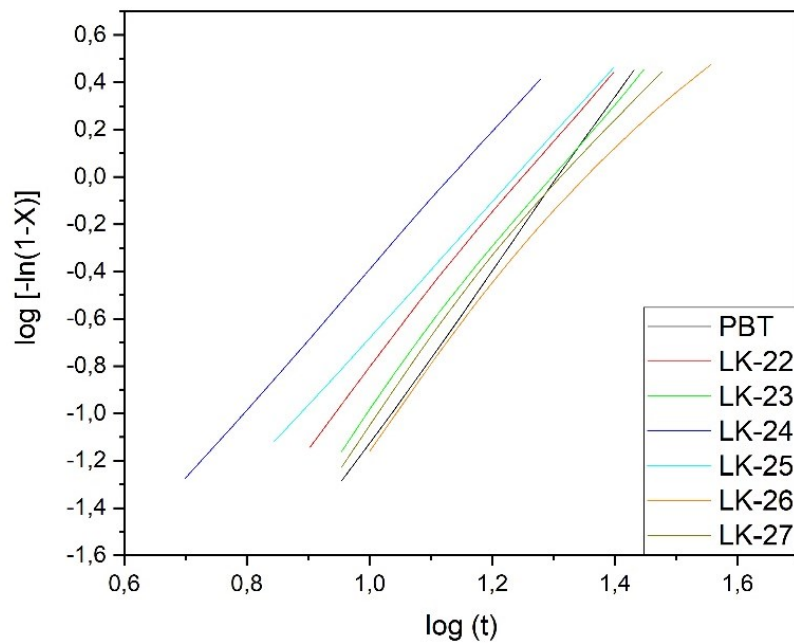
Obr. 24 Graf závislosti relativní krystalinity na čase EOC39 komponentů ve směsích LK-24 a LK-25 pro srovnání obou časů chlazení 20 i 50 K/min

Byly vyneseny křivky dvojitě zlogaritmované Avramiho rovnice $\log [-\ln(1-X)]$ na $\log(t)$, z jejichž závislosti byli vypočítány Avramiho parametry, jak je uvedeno v bodě 5.1. U těchto křivek komponentů PBT šlo pozorovat lineární závislost, zatímco u komponentů EOC39

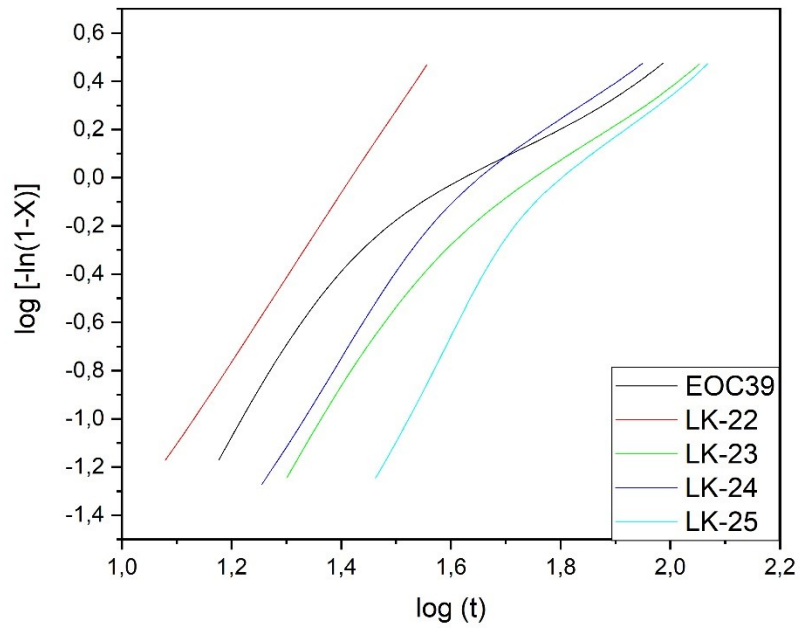
byla lineární závislost pouze ze začátku. Kromě směsi LK-22, kde byl v minoritním zastoupení.



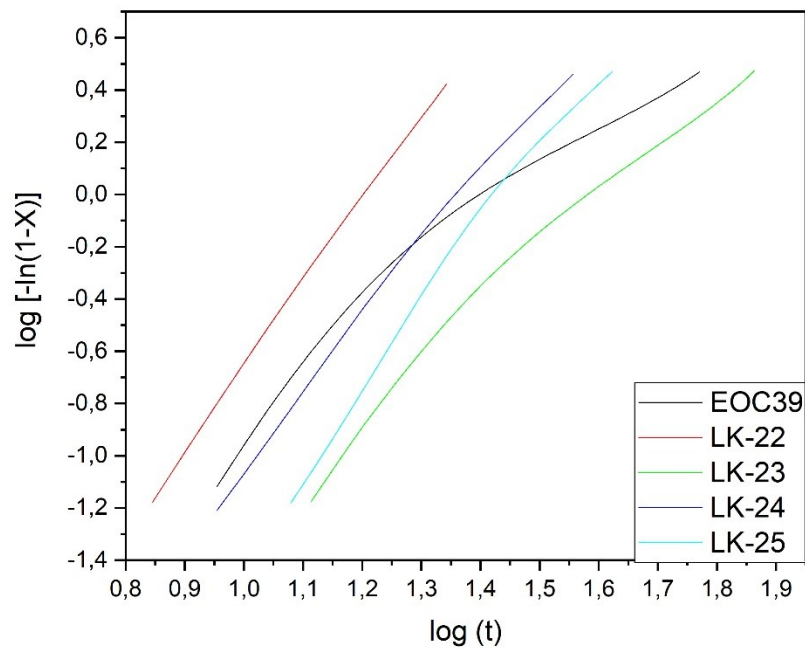
Obr. 25 Graf závislosti $\log [-\ln(1-X)]$ na $\log(t)$ křivek PBT komponentů a PBT ve směsích při chlazení 20 K/min



Obr. 26 Graf závislosti $\log [-\ln(1-X)]$ na $\log(t)$ křivek PBT komponentů a PBT ve směsích při chlazení 50 K/min



Obr. 27 Graf závislosti $\log[-\ln(1-X)]$ na $\log(t)$ křivek EOC39 komponentů a EOC39 ve směsích při chlazení 20 K/min



Obr. 28 Graf závislosti $\log[-\ln(1-X)]$ na $\log(t)$ křivek EOC39 komponentů a EOC39 ve směsích při chlazení 50 K/min

Tab. 4 Souhrn hodnot Avramiho exponentů a korelačních koeficientů zkrystalizovaných komponentů PBT a EOC39

vzorek	Θ	n_a^{PBT}	n_a^{EOC}	R_{PBT}^2	R_{EOC}^2
	[K/min]				
PBT	20	4,0671	-	0,99999	-
	50	3,6912	-	0,99999	-
LK-22	20	3,5421	3,4587	0,99995	0,99978
	50	3,0988	3,1324	0,99985	0,99988
LK-23	20	2,9982	1,8583	0,99994	0,99477
	50	3,1118	1,9041	0,99974	0,99664
LK-24	20	3,5001	2,1891	0,99992	0,99307
	50	2,9171	2,6498	0,99996	0,99915
LK-25	20	3,0125	2,4076	0,99975	0,99192
	50	2,9171	2,9369	0,99999	0,99813
LK-26	20	3,5699	-	0,99924	-
	50	2,9867	-	0,99931	-
LK-27	20	3,9783	-	0,99965	-
	50	2,7818	-	0,99878	-
EOC39	20	-	1,579	-	0,98994
	50	-	1,6332	-	0,99171

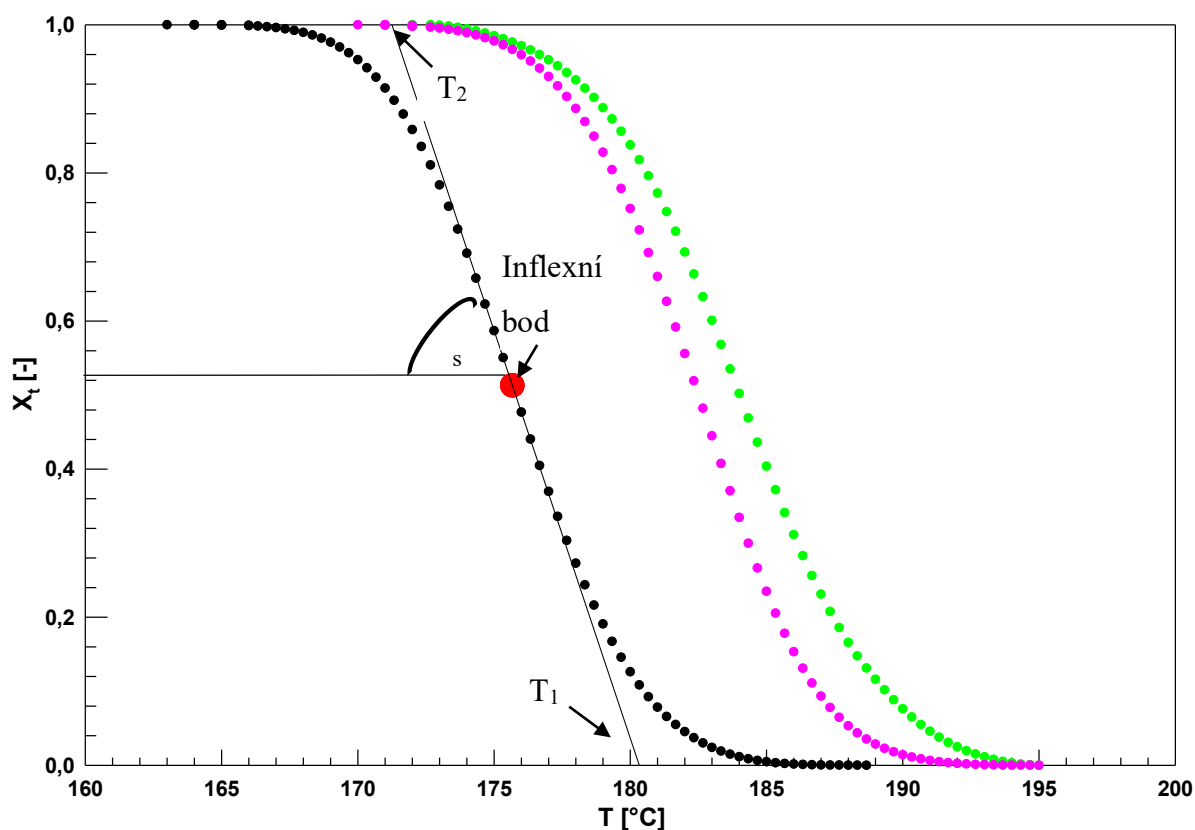
Z koeficientu determinace lze vidět, že nejméně Avramiho teorii odpovídaly křivky komponentu EOC39, i přesto měly vysokou přesnost. Avramiho parametr n_a při izotermní krystalizaci popisoval mechanismus nukleace a růstu. Ovšem v neizotermní krystalizaci už toto tvrzení neplatilo. Tento parametr byl nejvyšší u polymeru PBT a nejnižší u LK-23, kde byl komponent PBT v minoritním zastoupení. U všech EOC39 komponentů se zvýšil parametr oproti polymeru.

Tab. 5 Souhrn Avramiho rychlostních koeficientů a Jeziorného koeficientů pro úpravu při neizotermní krystalizaci.

vzorek	Θ	K_a^{PBT}	K_a^{EOC}	K_J^{PBT}	K_J^{EOC}
	[K/min]				
PBT	20	2,42E-07	-	0,4669	-
	50	1,50E-05	-	0,8008	-
LK-22	20	4,32E-06	1,24E-05	0,5392	0,5684
	50	1,33E-04	1,70E-04	0,8365	0,8406
LK-23	20	3,26E-05	5,09E-04	0,5966	0,6845
	50	9,09E-05	9,16E-04	0,8302	0,8694
LK-24	20	4,90E-06	2,12E-04	0,5426	0,6551
	50	4,93E-04	2,42E-04	0,8587	0,8466
LK-25	20	1,88E-05	3,97E-05	0,5803	0,6025
	50	2,76E-04	6,29E-05	0,8488	0,8241
LK-26	20	3,66E-07	-	0,4766	-
	50	1,64E-04	-	0,8401	-
LK-27	20	2,45E-06	-	0,5242	-
	50	1,17E-04	-	0,8344	-
EOC	20	-	2,42E-03	-	0,7399
	50	-	4,58E-03	-	0,8979

Nejnižší Jeromiho parametr mělo samotné PBT, každou přidanou směsí se zvyšoval od samotného polymeru. Nejvyšší byl u směsi LK-23, tudíž byla krystalizace nejrychlejší, ačkoliv v této směsi byl v minoritním poměru. Jak bylo předpokládáno, všechny hodnoty K_J rostly se vzrůstající teplotou.

V tab. 6 jsou uvedeny parametry vyhodnocení krystalizace podle Kratochvíla. Podle této metody určuje kinetiku směrnice v inflexním bodu na obr. 24 a je znázorněna písmenem s. Samotný inflexní bod je znázorněn červeně. $f(x)$ a x jsou souřadnice inflexního bodu.



Obr. 29 Graf závislosti relativní krystalinity na teplotě, s Kratochvílovou metodou pro PBT (černá), LK-25 (růžová) a LK-26 (zelená)

Tab. 6 Vypočítané hodnoty krystalizace Kratochvílovou metodou PBT komponentů

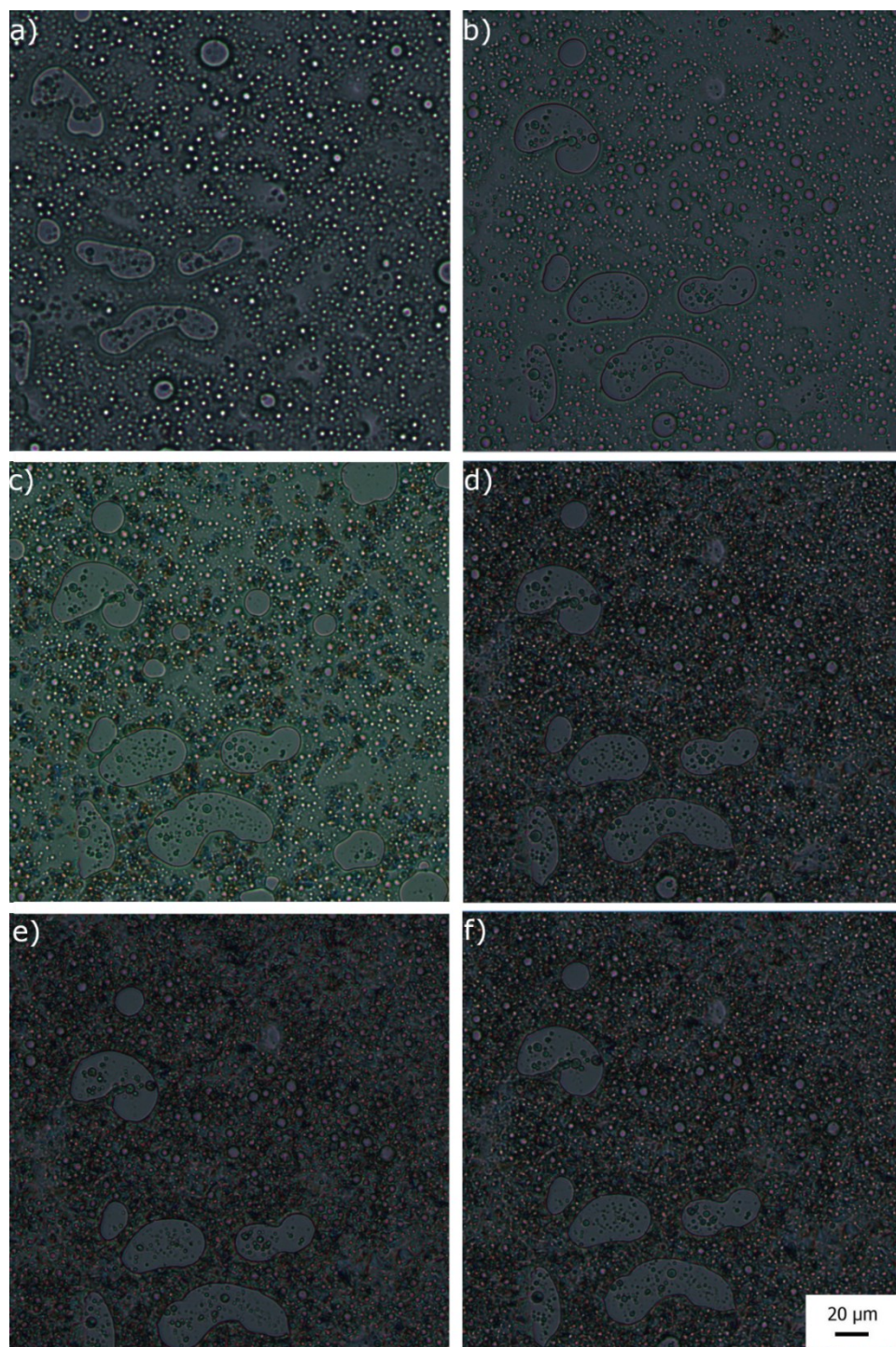
	LK-22	LK-23	LK-24	LK-25	LK-26	LK-27	PBT
$f(x)$ [-]	0,48	0,46	0,49	0,50	0,47	0,46	0,51
x [°C]	181,00	107,50	182,86	184,01	182,79	183,93	175,67
směrnice v inflexním bodě	-0,126	-0,112	-0,127	-0,099	-0,112	-0,114	-0,110
T_1 [°C]	184,85	111,57	186,76	189,05	186,98	187,95	180,33
T_2 [°C]	176,90	102,68	178,87	179,00	178,03	179,16	171,25
Relativní změna IB [%]	-14,1%	-2,2%	-15,2%	9,7%	-1,4%	-3,3%	

Touto metodou jdou vidět jasné změny v kinetice, když se položil do poměru s polymerem PBT. Lze vidět, že u všech komponentů směsí PBT se rychlost zvýšila, kromě směsi LK-25, kde se snížila přibližně o 10 %. To je nejspíše způsobeno nárůstem nukleačních činidel, které posunuly teplotu krystalizace oproti čistému PBT přibližně o 10 stupňů, jak je znázorněno na obr. 5, kde vysoká teplota snižuje kinetiku. Je ovšem zajímavé, že ve směsi, kde byl PP-MA 0,47, k tomuto jevu nedocházelo a kinetika se zvýšila o 15 %.

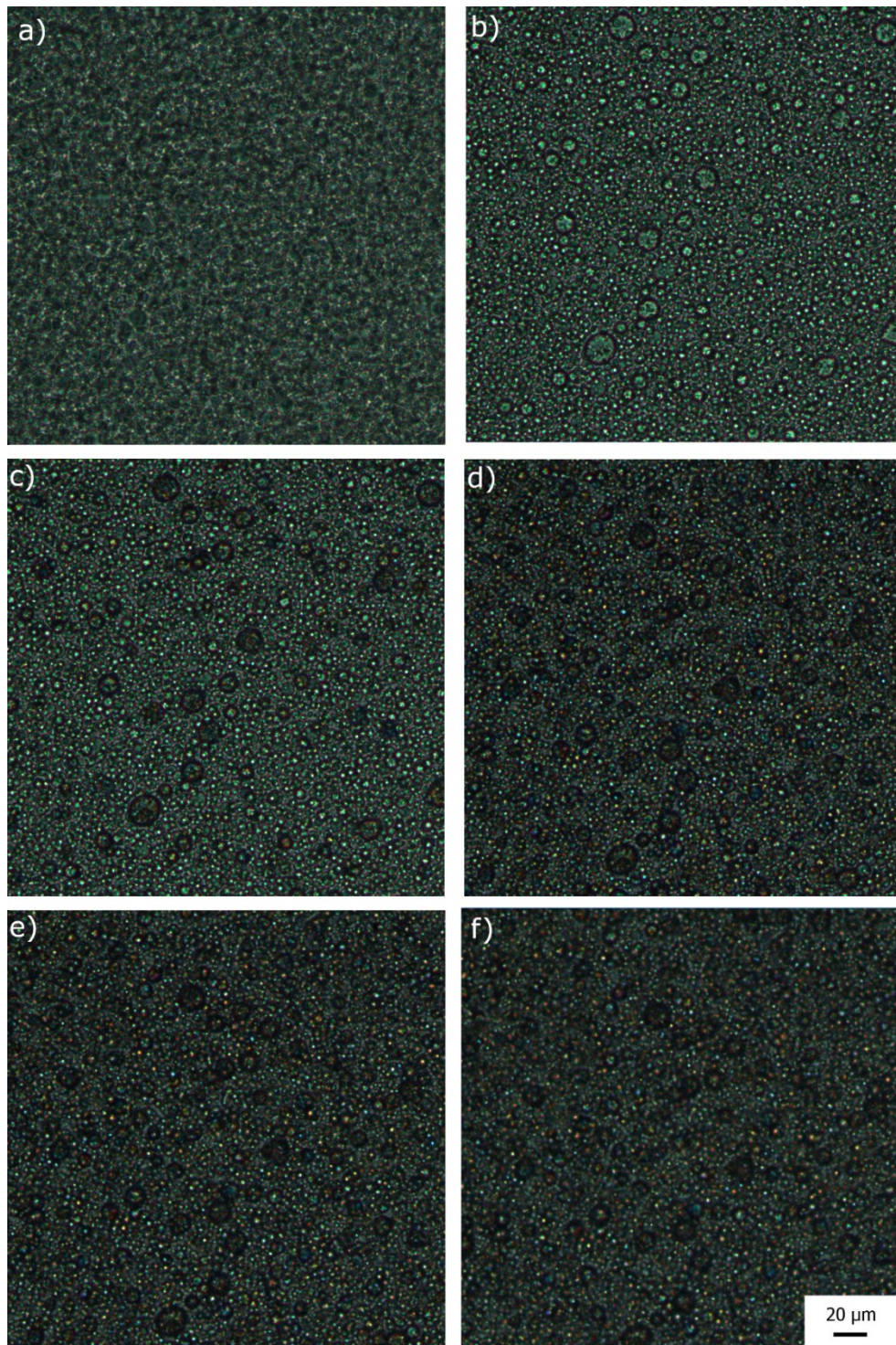
6.2 Polarizační světelná mikroskopie

Touto metodou nebylo možné změřit krystalizaci, protože jak je ukázáno na obr. 39 – 44, pro směsi nebylo možné použít větší zvětšení. I přesto lze vidět, že se sférolity tvořily. U směsí LK-22, LK-23, LK-26 a LK-27 jsou na obrázcích znázorněny přechody mezi krystalizacemi jednotlivých polymerů směsí. U vzorků LK-24 jsou pouze fotky z krystalické fáze a taveniny, protože při tomto zvětšení nebylo možné poznat, kdy krystalizace začaly a končily. U směsi LK-25 je navíc počátek krystalizace PBT a foto z průběhu měření okolo 160 °C.

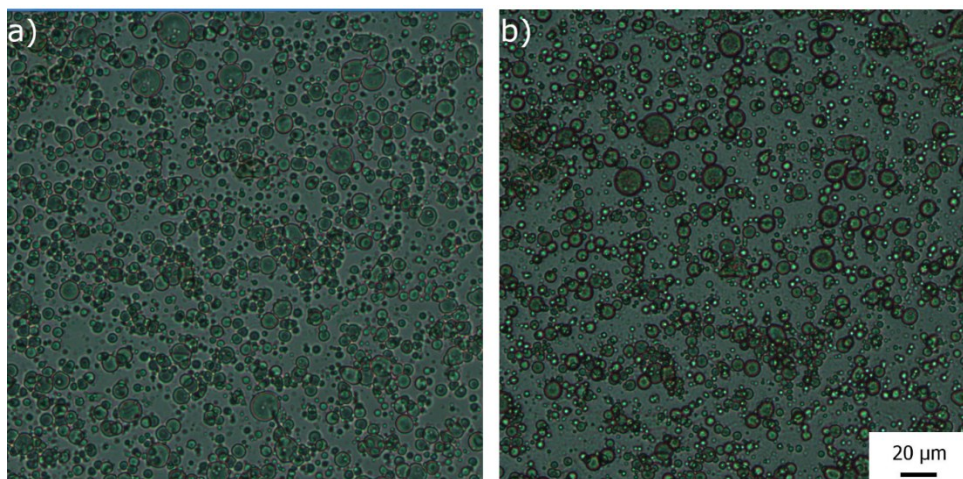
Na obrázcích lze dobře vidět morfologii rozložení směsí. U vzorku LK-22 je EOC39 uloženo v kapénkách PBT. V ostatních směsích již nejsou patrné žádné samostatné části polymeru, jelikož morfologie směsí závisí na obsahu polymeru ve směsi a zda má minoritní komponent vyšší nebo nižší viskozitu. Minoritní komponent s nižší viskozitou je rovnoměrně rozmístěn, [24] což je případ ostatních směsí.



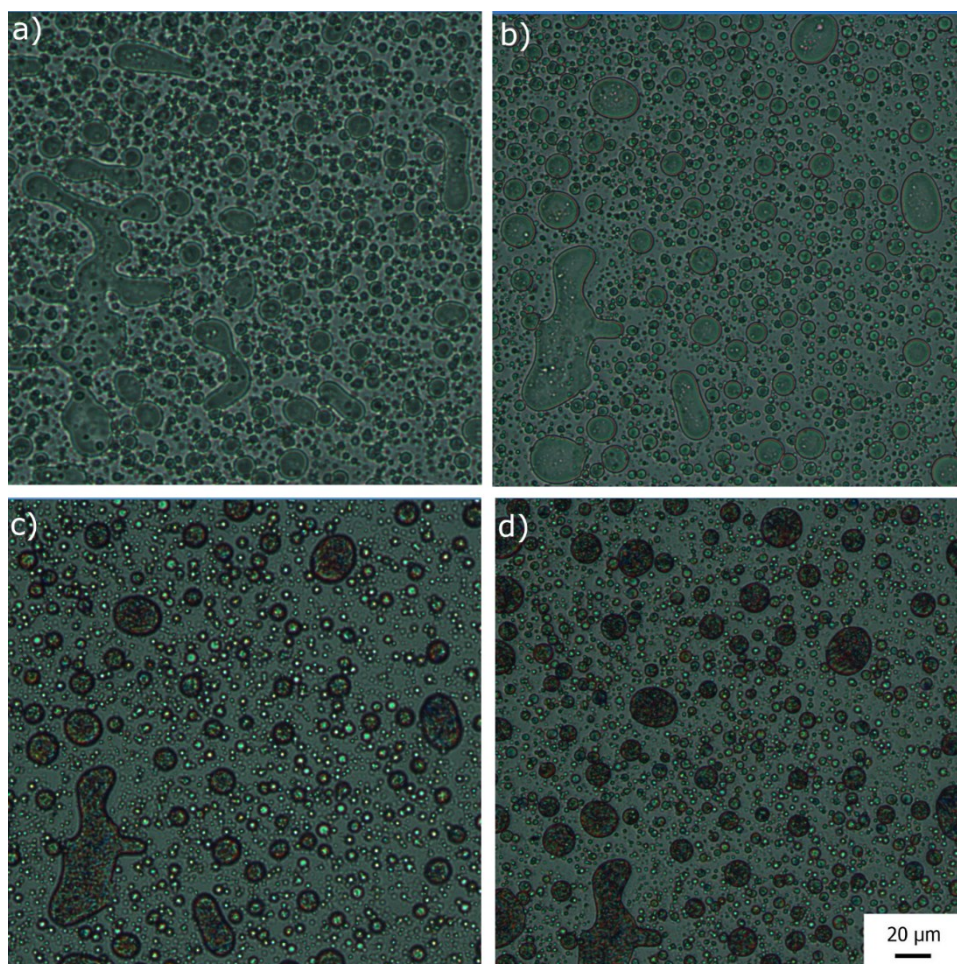
*Obr. 30 Krystalizace směsi LK-22 při různých teplotách v různých fázích při
a) 250 °C v tavenině b) 206 °C počátek krystalizace PBT c) 201 °C průběh krystalizace PBT d) 113 °C konec krystalizace PBT e) 100 °C amorfni fáze EOC39
f) 50 °C amorfni fáze EOC39*



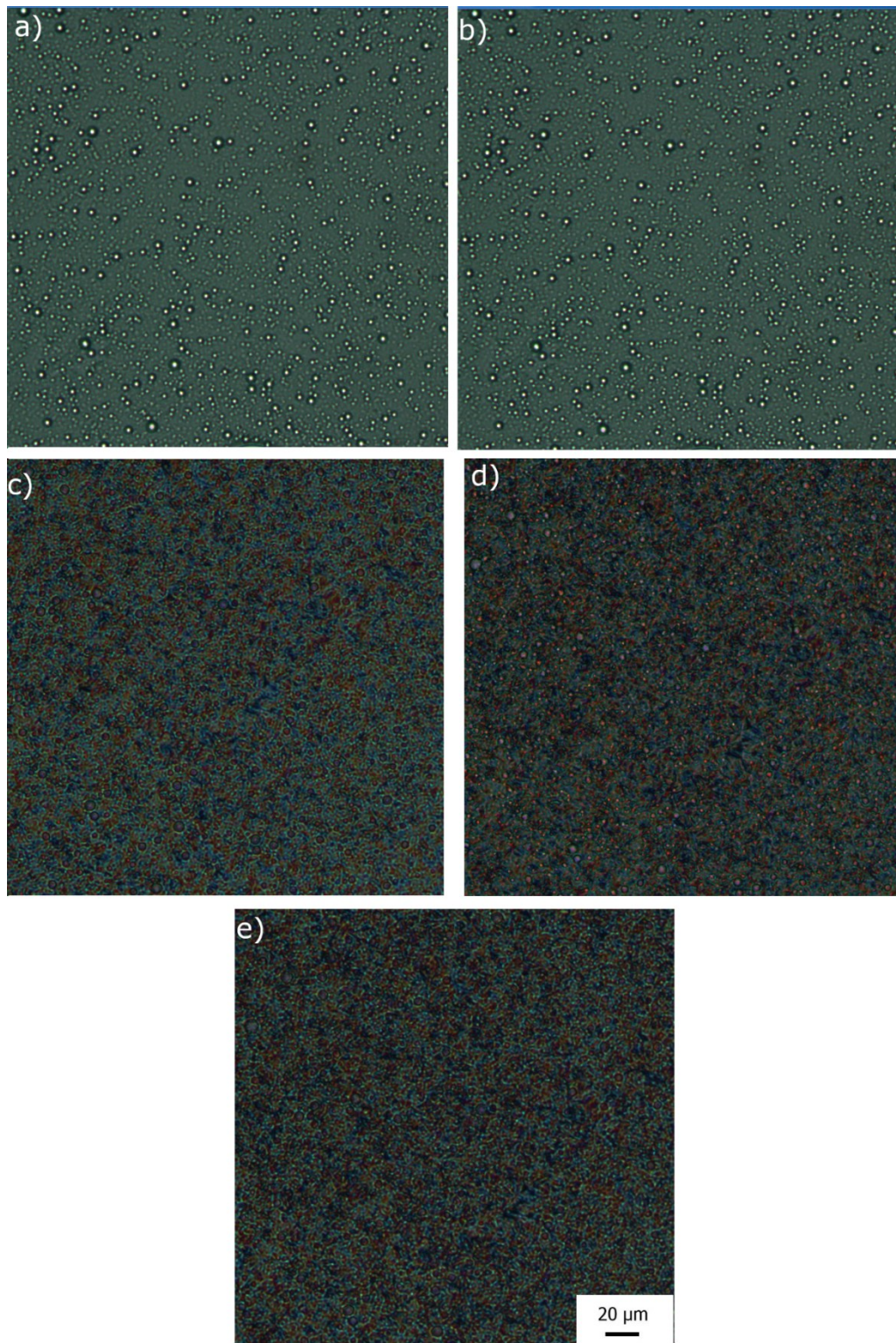
Obr. 31 Obrázky krystalizace LK-23 při různých teplotách v různých fázích 20 K/min 200x zvětšení a) při 250 °C v tavenině b) při 130 °C počátek krystalizace PBT c) při 100 °C průběh krystalizace PBT d) při 95 °C konec krystalizace PBT e) 80 °C krystalická fáze PBT s amorfni fází EOC39 f) 50°C krystalická fáze PBT s amorfni fází EOC39



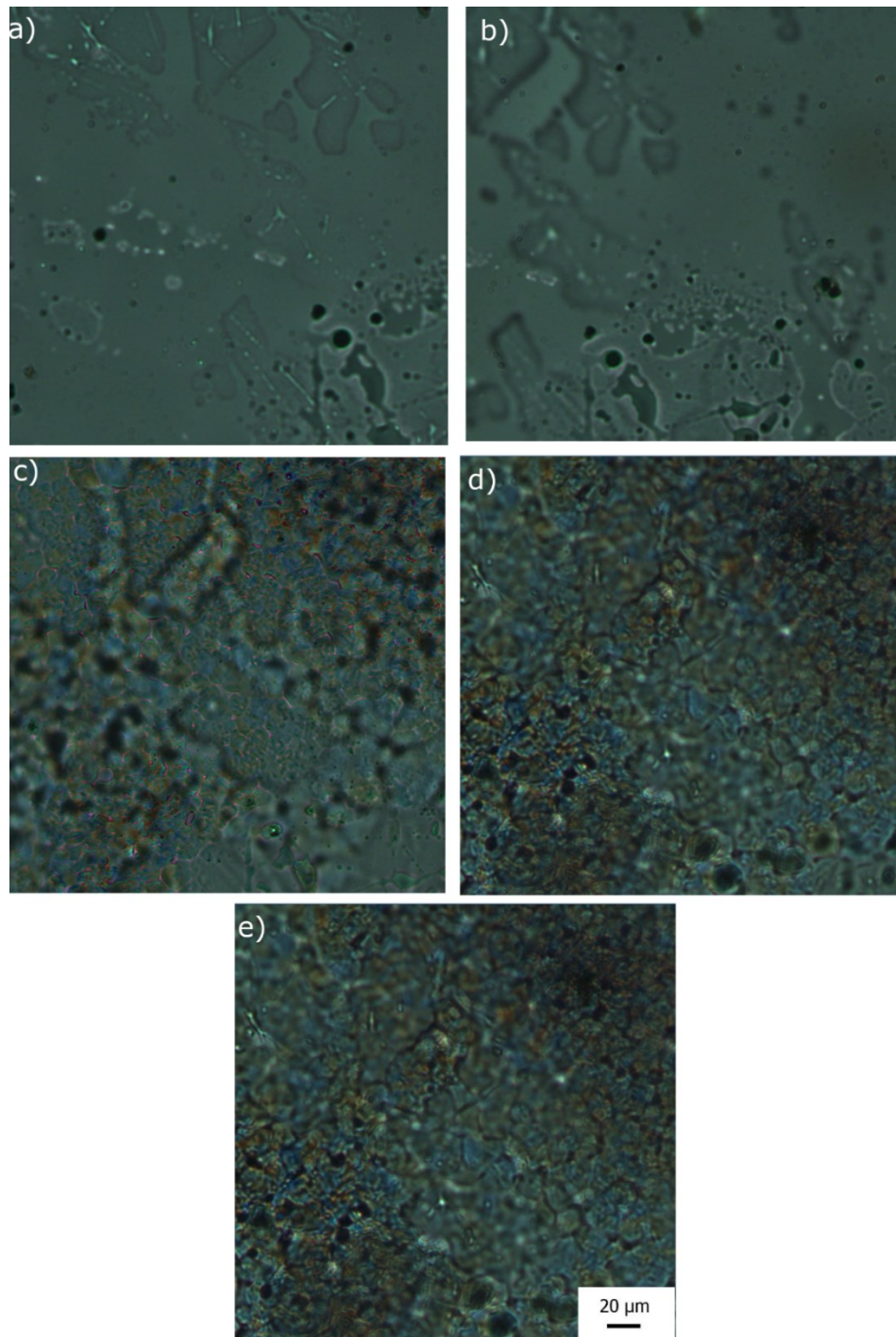
Obr. 32 Krystalizace směsi LK-24 při a) 250°C v tavenině a b) 50 °C v zkrystalizované fázi



Obr. 33 Krystalizace směsi LK-25 při a) 250 °C b) 208 °C počátek krystalizace komponentu PBT c) 163 °C v průběhu krystalizace d) 50 °C v zkrystalizované fázi



Obr. 34 Krystalizace směsi LK-26 při různých teplotách při a) 250 °C v tavenině b) 206 °C počátek krystalizace PBT c) 192 °C konec krystalizace PBT d) 112 °C počátek krystalizace PP-MA 1,30 e) 94 °C konec krystalizace PP-MA 1,30

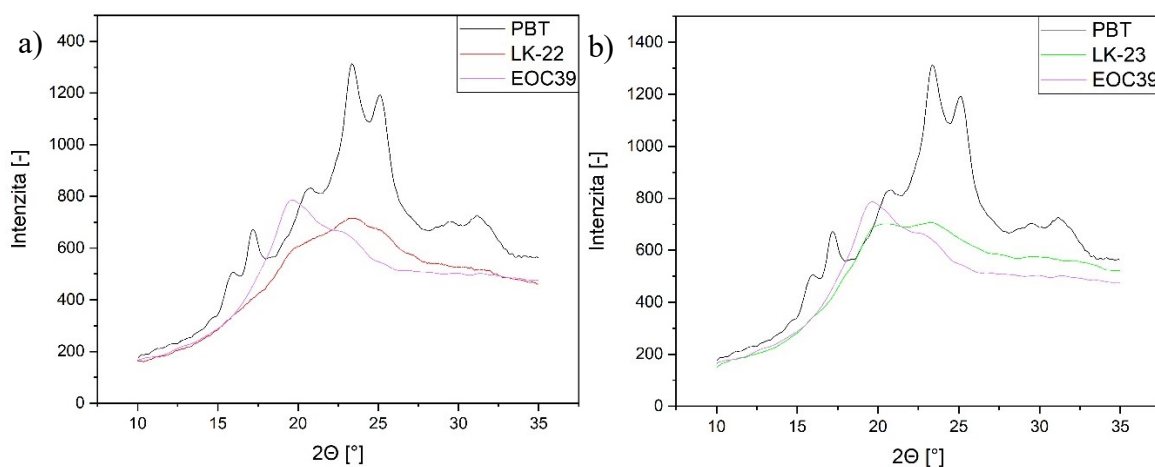


Obr. 35 Krystalizace směsi LK-27 při různých teplotách při a) 250 °C v tavenině b) 211 °C počátek krystalizace PBT c) 183 °C konec krystalizace PBT d) 113 °C počátek krystalizace PP-MA 0,47 e) 112 °C konec krystalizace PP-MA 0,47

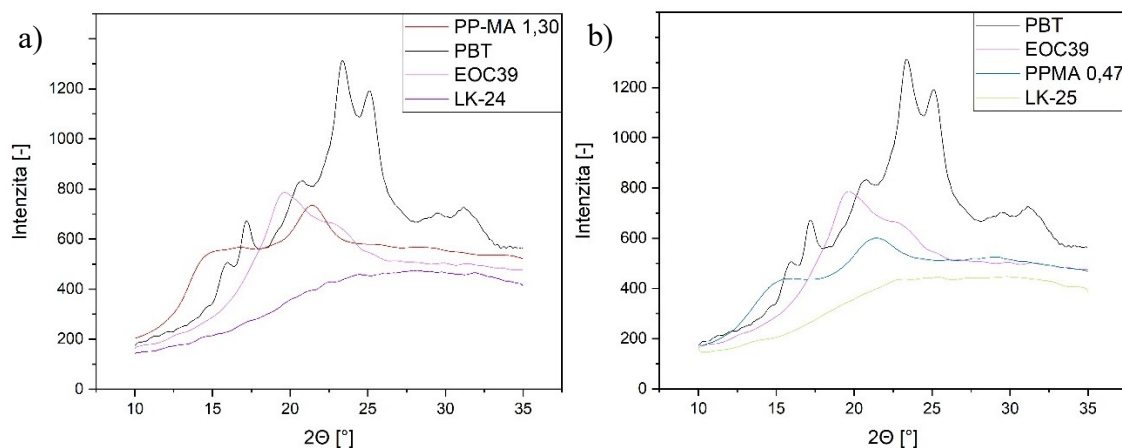
6.3 Širokouhlá difrakce rentgenového záření (WAXD)

Na obrázcích jsou znázorněny WAXD křivky pro jednotlivé směsi spolu se skeny polymerů, ze kterých se skládají. Jen u čistého PBT jdou vidět charakteristické píky v oblastech 16; 17; 21; 23; 25; 29,5 a 31°. Z těchto úhlů byly vypočteny d-spacing. U ostatních vzorků byla mnohem méně jasná lokální minima a píky pro výpočet krystalinity byly možné pouze pro PBT polymer. U ostatních vzorků nebylo jisté, kde je přechod mezi krystalickou a amorfni fází.

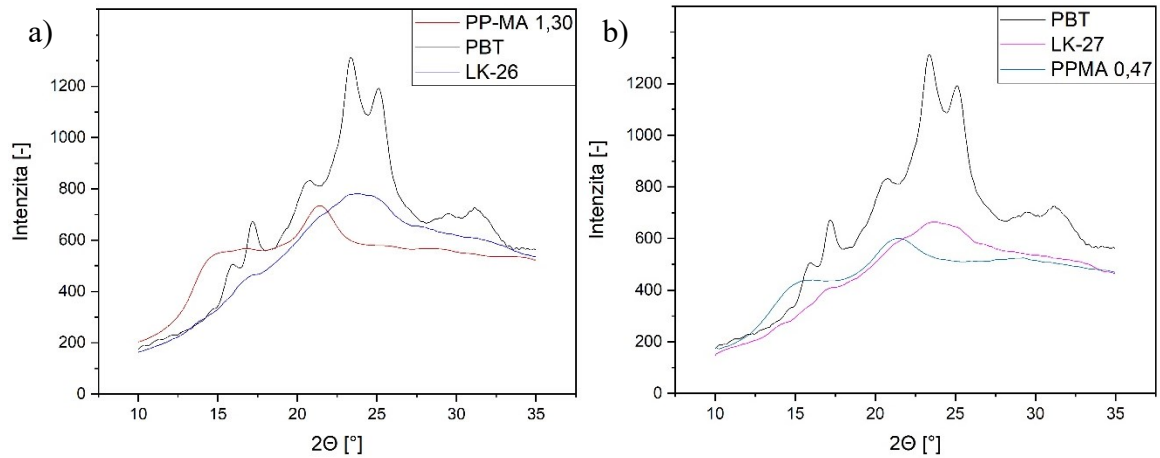
Krystalinita čistého PBT byla 41,36 %.



Obr. 36 WAXD křivky pro směs a) LK-22 b) LK-23, se srovnáním původních materiálů



Obr. 37 WAXD křivky pro směs a) LK-24 b) LK-24, se srovnáním původních materiálů



Obr. 38 WAXD pro směs a) LK-26 b) LK-27, se srovnáním původních polymerů

Tab. 7 Hodnoty úhlů v maximech, *d*-spacing pro původní polymery a krystalinita v těchto vrstvách

	2θ [°]	<i>d</i> -space [Å]
PBT	15,97	5,54
	17,19	5,15
	20,75	4,28
	23,35	3,80
	25,10	3,54
	29,41	3,03
	31,13	2,87
EOC39	19,64	4,52
	25,11	3,54
	22,75	3,90
PP-MA 0,47	15,64	5,66
	21,43	4,14
PP-MA 1,30	16,80	5,27
	21,43	4,14

Tab. 8 Hodnoty úhlů v maximech a
d-spacing pro směsi

	2Θ [-]	d-space [Å]
LK-22	23,39	3,80
	32,06	2,79
	24,97	3,56
LK-23	20,55	4,32
	23,22	3,83
	29,57	3,02
LK24	22,49	3,95
	24,44	3,64
	26,08	3,41
	27,92	3,19
	31,90	2,80
LK25	23,24	3,82
	24,62	3,61
	25,46	3,49
	29,82	2,99
	34,19	2,62
LK-26	23,80	3,73
	27,49	3,24
	29,57	3,02
LK-27	17,55	5,05
	21,76	4,08
	23,80	3,73

ZÁVĚR

Úkolem mé bakalářské práce bylo připravit směsi, které obsahovaly PBT. Tyto směsi obsahovaly dva druhy polypropylenu modifikovaného maleinanhydridem a etylen-oktenový kopolymer. Jako hlavní metoda pro studium krystalizace byla použita diferenciální skenovací kalorimetrie. Tato metoda se ukázala jako nejlepší metoda pro vyhodnocení krystalizace. Hned ze začátku bylo možné odečíst z grafu krystalinitu jednotlivých komponentů ve směsi. Po následných vhodných úpravách bylo možné určit parametry Avramiho rovnice i inflexní body Kratochvílovy metody, které obě popisují kinetiku krystalizace.

Kratochvílovou metodou nebylo možné určit kinetiku pro EOC39, jelikož tato metoda vyžaduje Gausovo rozdělení, které tyto krystalizační píky nespĺňují. Pro PBT komponenty už ale byly vypočteny směrnice v inflexním bodě, které představují kinetiku krystalizace. Ve směsi všech komponentů došlo k poznatku, že směs, která obsahovala PP-MA 0,47, kinetiku snížila přibližně o 10 %, zatímco směs s PP-MA 1,30 ji zvýšila o 15 %. Toto je nejspíše způsobeno nárůstem počtu nukleačních zárodků, které u směsi s komponentem PP-MA 0,47 zvýšily krystalizační teplotu, od čistého PBT zhruba o 10 °C. Při vyšší krystalizační teplotě je kinetika pomalejší.

Jelikož Avramiho rovnice je určena pro izotermní krystalizaci, byly K_a upraveny na K_J dle Jeziornyho úpravy. Tento Jeziornyho parametr se v komponentech PBT zvyšoval v každé směsi od čistého PBT, což ukazuje na zvyšování kinetiky krystalizace, která je zapříčiněna přítomností ostatních komponentů. U komponentu EOC39 se ale tento parametr snižoval, což znamená, že kinetika klesala díky stejnému důvodu jak je tomu u PBT.

Ze závěrů Avrami-Jeziorny vyplívá, že všechny kinetiky PBT jsou rychlejší, zatímco podle Kratochvílovy metody byla směs LK-25 pomalejší než-li PBT. Já se přikláním k výsledkům Kratochvílovy metody.

Zajímavé zjištění bylo, že ve vzorcích, které obsahovaly všechny tři komponenty, se objevily čtyři krystalizační píky. Zde je předpoklad, že došlo k reakci mezi polymery při zvýšené teplotě při míchání polymerů do směsí.

Značný posun teploty PBT komponentu ve směsi LK-23, byl nejspíše způsoben morfologií.

Polarizační světelná mikroskopie se ukázala jako nevhodná pro zkoumání kinetiky krystalizace mých vzorků díky tomu, že nebylo možné použít větší zvětšení a nukleační zárodky a

konečné sférolity byly na změření moc malé. Tato metoda se ukázala jako vhodná pro studium morfologie směsí a počátků krystalizací.

Širokoúhlá difrakce rentgenového záření změřená při pokojové teplotě ukázala na ostré píky pouze u čistého PBT, u směsí se nevyskytly ostré píky vhodné pro vyhodnocení.

Krystalinita čistého PBT vyšla WAXD metodou 41,36 % a u DSC, rychlostí chlazení 20 K/min byla 35,69 %, což je velmi dobrá shoda.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] NAVRÁTILOVÁ, Jana. *Přednášky makromolekulární chemie 2*. Zlín, 2018.
- [2] POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE (PBT). *Dowell Materials* [online]. 2002 [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: <http://www.dowell.com.hk/whatisPBT.htm>
- [3] THOMAS, Sabu a P. M., Visakh P. M., VISAKH. *Handbook of engineering and specialty thermoplastics*. Salem: Scrivener, 2011, 1 online zdroj (xxi, 538 stran). DOI: 978-1-118-10472-9. Dostupné také z: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9781118104729>
- [4] TESARIKOVA, Alice, Dagmar MERINSKA, Jiri KALOUS a Petr SVOBODA. Ethylene-Octene Copolymers/Organoclay Nanocomposites: Preparation and Properties. *Journal of Nanomaterials*. 2016, **2016**, 1-13. DOI: 10.1155/2016/6014064. ISSN 1687-4110. Dostupné také z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2016/6014064/>
- [5] GARCÍA-FRANCO, César A., Bruce A. HARRINGTON a David J. LOHSE. On the rheology of ethylene-octene copolymers. *Rheologica Acta*. 2005, **44**(6), 591-599. DOI: 10.1007/s00397-005-0441-8. ISSN 0035-4511. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00397-005-0441-8>
- [6] *ENGAGE™ Polyolefin Elastomers for Footwear* [online]. USA: The Dow Chemical Company, 2000 [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <http://dowglobal.ides.com/docselect.aspx?I=48244&E=30951&DOC=DOWTDS&DS=123&DK=STD&DC=en>
- [7] DuPont™ Fusabond®. *DowDuPont* [online]. USA, 2010 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: http://www2.dupont.com/Products/en_RU/Fusabond_en.html
- [8] Polyethylene-graft-maleic anhydride. *Sigma Aldrich* [online]. Germany, 2019 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/456624?lang=en®ion=CZ&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xviews-_-prodRecCold5-1
- [9] BERZIN, Françoise, Jean-Jacques FLAT a Bruno VERGNES. Grafting of maleic anhydride on polypropylene by reactive extrusion: effect of maleic anhydride and

- peroxide concentrations on reaction yield and products characteristics. *Journal of Polymer Engineering*. 2013, **33**(8). DOI: 10.1515/polyeng-2013-0130. ISSN 2191-0340. Dostupné také z: <https://www.degruyter.com/view/j/polyeng.2013.33.issue-8/polyeng-2013-0130/polyeng-2013-0130.xml>
- [10] YAZDANI-PEDRAM, Mehrdad, Héctor VEGA a Raúl QUIJADA. Functionalization of polypropylene by grafting with itaconic acid. *Macromolecular Rapid Communications*. 1996, **17**(8), 577-582. DOI: 10.1002/marc.1996.030170811. ISSN 10221336. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/marc.1996.030170811>
- [11] FUSABOND™ Functional Polymer. Dow [online]. c1995-2019 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://www.dow.com/en-us/product-search/fusabondfunctionalpolymer>
- [12] CARRAHER, Charles E. *Introduction to polymer chemistry*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2013. ISBN ISBN978-1-4665-5494-8.
- [13] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie I*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2005.
- [14] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s.
- [15] SLIŽOVÁ, Marta. Studium kinetiky krystalizace polymerů. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Univerzita Tomáše Bati: Fakulta technologická, 2015 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_05.pdf
- [16] Differential Scanning Calorimetry (DSC) Thermal Analysis. *Anderson Materials Evaluation, Inc.* [online]. Columbia (USA): Anderson Materials, 2018 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <http://www.andersonmaterials.com/dsc.html>
- [17] Differential scanning calorimetry. *Polymer Science Learning Center* [online]. c2013-2019 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <https://pslc.ws/macrog/dsc.htm>

- [18] PIORKOWSKA, Ewa a Gregory Charles RUTLEDGE. *Handbook of polymer crystallization*. Hoboken: Wiley, 2013. DOI: 978-1-118-5418-38. Dostupné také z: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9781118541838>
- [19] SLIŽOVÁ, Marta. Mikroskopické studium struktury semikrystalických polymerů. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Universita Tomáše Bati: Fakulta technologická, 2015 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_02.pdf
- [20] JANÁČEK, Zdeněk a Petr PONÍŽIL. *Úvod do fyziky pevných látek*. Vysoké učení technické. Brno: Fakulta technologická, 1995.
- [21] HUANG, Jiann-Wen, Ching-Chih CHANG, Chiun-Chia KANG a Mou-Yung YEH. Crystallization kinetics and nucleation parameters of Nylon 6 and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) blend. *Thermochimica Acta*. 2008, **468**(1-2), 66-74. DOI: 10.1016/j.tca.2007.12.001. ISSN 00406031. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603107004662>
- [22] RAZAVI-NOURI, Mohammad, Alireza SABET a Masoud TAYEFI. Effect of dynamic curing time on thermal, mechanical and rheological behavior of organoclay-containing nanocomposite based on ethylene-octene copolymer. *Journal of Polymer Research*. 2017, **24**(7). DOI: 10.1007/s10965-017-1262-z. ISSN 1022-9760. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10965-017-1262-z>
- [23] HUANG, Huang, Ya-Lan WEN, Chiun-Chia KANG, Wei-Jen TSENG a Mou-Yung YEH. Nonisothermal Crystallization of High Density Polyethylene and Nanoscale Calcium Carbonate Composites. *Polymer Engineering and Science*. 2008, **48**(7), 1268-1278. ISSN 00323888.
- [24] KRATOCHVÍL, Jaroslav a Ivan KELNAR. A simple method of evaluating non-isothermal crystallization kinetics in multicomponent polymer systems. *Polymer Testing*. 2015, **47**, 79-86. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2015.07.010. ISSN 01429418. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941815001762>

- [25] HUO, Hong, Shichun JIANG, Lijia AN a Jiachun FENG. Influence of Shear on Crystallization Behavior of the β Phase in Isotactic Polypropylene with β - Nucleating Agent. *Macromolecules*. 2004, **37**(7), 2478-2483. DOI: 10.1021/ma0358531. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma0358531>
- [26] HUANG, Jiann-Wen, Ya-Lan WEN, Chiun-Chia KANG, Mou-Yung YEH a Shaw-Bing WEN. Morphology, melting behavior, and non-isothermal crystallization of poly(butylene terephthalate)/poly(ethylene-co-methacrylic acid) blends. *Thermochimica Acta*. 2007, **465**(1-2), 48-58. DOI: 10.1016/j.tca.2007.09.004. ISSN 00406031. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603107003723>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PBT	Polybutylentereftalát.
WAXD	Wide-Angle X-Ray Diffraction – Širokoúhlý rozptyl rentgenového záření
DSC	Differential Scanning Calorimetry – Diferenciální skenovací kalorimetrie
EOC39	Etylen-oktenový kopolymer
PP-MA	Polypropylen maleinanhydrid
ΔG	Gibbsova volná energie
ΔH	Entalpický člen
$-T\Delta S$	Entropický člen
S_L	Entropie taveniny
S_k	Entropie krystalické fáze
T_c	Teplota krystalizace
T_g	Teplota skelného přechodu
T_m	Teplota tání
Θ_a	Nezkrytalizovaná fáze
$t_{1/2}$	Poločas krystalizace
K_a	Kinetická konstanta
n_a	Avramiho exponent
d	Vzdálenost mezi rovinami
Θ	Úhel odrazu a dopadu
λ	Vlnová délka
n	Přirozené číslo
LK-22	Směs PBT a EOC39 v poměru 70:30
LK-23	Směs PBT a EOC39 v poměru 30:70
LK-24	Směs PBT, EOC39 a PP-MA 1,30 v poměru 28,6:66,7:4,8

LK-25	Směs PBT, EOC39 a PP-MA 0,47 v poměru 28,6:66,7:4,8
LK-26	Směs PBT a PP-MA 1,30 v poměru 85,7:14,3
LK-27	Směs PBT a PP-MA 1,30 v poměru 85,7:14,3
Φ	Rychlost chlazení
X_t	Relativní krystalinita
ΔH_f^0	Standardizovaná hodnota entalpi pro 100% krystal
w	Hmotnostní zlomek
K_J	Jeziornyho parametr
x	Souřadnice x v souřadném systému
f(x)	Souřadnice y v souřadném systému
X_{all}	Celková krystalinita,
X_n	X_n je krystalinita n-tého píku
A_n	A_n plocha n-tého píku
A_{cr}	Plocha zkrystalizované fáze pod křivkou
A_{am}	Plocha amorfni fáze pod křivkou

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Chemický vzorec PBT, převzato z [2]</i>	12
<i>Obr. 2 Strukturní vzorec etylen-oktenového kopolymeru, převzato z [4].....</i>	13
<i>Obr. 3 Strukturní vzorec PP-MA, převzato z [8]</i>	14
<i>Obr. 4 Krystalizační izoterma polymerů, převzato z [13]</i>	16
<i>Obr. 5 Graf závislosti krystalizace na teplotě, převzato z [13]</i>	17
<i>Obr. 6 Schéma DSC zařízení [17]</i>	18
<i>Obr. 7 Schéma průběhu měření na DSC v závislosti tepelného toku na teplotě, převzato z [17]</i>	18
<i>Obr. 8 Sfěrolit polymeru v polarizovaném světle.....</i>	19
<i>Obr. 9 Bragova difrakce, převzato z [20]</i>	20
<i>Obr. 10 Plán pro měření DSC závislosti teploty na čase a) pro LK-22 a LK-23 b) pro 26 a 27</i>	23
<i>Obr. 11 Křivky DSC skenu závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-22 a pro srovnání polymerů, při chlazení kde čísla 3 značí rychlost 20 K/min a čísla 6 50 K/min</i>	26
<i>Obr. 12 Křivky DSC skenu závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-23 a pro srovnání polymerů, při chlazení kde čísla 3 značí rychlost 20 K/min a čísla 6 50 K/min</i>	27
<i>Obr. 13 Křivky DSC skenu závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-24 a pro srovnání polymerů, při chlazení kde čísla 3 značí rychlost 20 K/min a čísla 6 50 K/min</i>	28
<i>Obr. 14 Přiblížení křivek závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-24 při 20 a 50 K/min</i>	28
<i>Obr. 15 Křivky DSC skenu závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-25 a pro srovnání komponentních polymerů, při chlazení kde čísla 3 značí rychlost 20 K/min a čísla 6 50 K/min</i>	29
<i>Obr. 16 Přiblížení křivek závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-25 při 20 a 50 K/min</i>	29
<i>Obr. 17 Křivky DSC skenu LK-26 a pro srovnání komponentních polymerů při chlazení, kde čísla 3 značí rychlost 20 K/min a čísla 6 50 K/min.....</i>	30

Obr. 18	Křivky DSC skenu závislosti tepelného toku na teplotě směsi LK-27 a pro srovnání polymerů při chlazení, kde čísla 3 značí rychlost 20K/min a čísla 6 50 K/min	31
Obr. 19	Teploty tání druhého ohřevu všech směsí i polymerů 20 K/min	32
Obr. 20	Graf závislosti relativní krystalinity na čase PBT komponentů ve směsích LK-24 a LK-25 pro srovnání obou časů chlazení 20 i 50 K/min	34
Obr. 21	Graf závislosti relativní krystalinity na čase PBT komponentů ve směsích LK-24 a LK-25 pro srovnání obou časů chlazení 20 i 50 K/min	35
Obr. 22	Graf závislosti relativní krystalinity na čase PBT komponentů ve směsích LK-24 a LK-25 pro srovnání obou časů chlazení 20 i 50 K/min	35
Obr. 23	Graf závislosti relativní krystalinity na čase EOC39 komponentů ve směsích LK-22 a LK-23 pro srovnání obou časů chlazení 20 i 50 K/min	36
Obr. 24	Graf závislosti relativní krystalinity na čase EOC39 komponentů ve směsích LK-24 a LK-25 pro srovnání obou časů chlazení 20 i 50 K/min	36
Obr. 25	Graf závislosti $\log [-\ln(1-X)]$ na $\log(t)$ křivek PBT komponentů a PBT ve směsích při chlazení 20 K/min	37
Obr. 26	Graf závislosti $\log [-\ln(1-X)]$ na $\log(t)$ křivek PBT komponentů a PBT ve směsích při chlazení 50 K/min	37
Obr. 27	Graf závislosti $\log [-\ln(1-X)]$ na $\log(t)$ křivek EOC39 komponentů a EOC39 ve směsích při chlazení 20 K/min	38
Obr. 28	Graf závislosti $\log [-\ln(1-X)]$ na $\log(t)$ křivek EOC39 komponentů a EOC39 ve směsích při chlazení 50 K/min	38
Obr. 29	Graf závislosti relativní krystalinity na teplotě, s Kratochvílovou metodou pro PBT (černá), LK-25 (růžová) a LK-26 (zelená)	41
Obr. 30	Krystalizace směsi LK-22 při různých teplotách v různých fázích při a) 250 °C v tavenině b) 206 °C počátek krystalizace PBT c) 201 °C průběh krystalizace PBT d) 113 °C konec krystalizace PBT e) 100 °C amorfní fáze EOC39 f) 50°C amorfní fáze EOC39	43
Obr. 31	Obrázky krystalizace LK-23 při různých teplotách v různých fázích 20 K/min 200x zvětšení a) při 250 °C v tavenině b) při 130 °C počátek krystalizace PBT c) při 100 °C průběh krystalizace PBT d) při 95 °C konec krystalizace PBT e) 80 °C krystalická fáze PBT s amorfní fází EOC39 f) 50°C krystalická fáze PBT s amorfní fází EOC39	44

- Obr. 32 Krystalizace směsi LK-24 při a) 250 °C v tavenině a b) 50 °C v zkrystalizované fázi 45
- Obr. 33 Krystalizace směsi LK-25 při a) 250 °C b) 208 °C počátek krystalizace komponentu PBT c) 163 °C v průběhu krystalizace d) 50 °C v zkrystalizované fázi 45
- Obr. 34 Krystalizace směsi LK-26 při různých teplotách při a) 250 °C v tavenině b) 206 °C počátek krystalizace PBT c) 192 °C konec krystalizace PBT d) 112 °C počátek krystalizace PP-MA 1,30 e) 94 °C konec krystalizace PP-MA 1,30... 46
- Obr. 35 Krystalizace směsi LK-27 při různých teplotách při a) 250 °C v tavenině b) 211 °C počátek krystalizace PBT c) 183 °C konec krystalizace PBT d) 113 °C počátek krystalizace PP-MA 0,47 e) 112 °C konec krystalizace PP-MA 0,47. 47
- Obr. 36 WAXD křivky pro směs a) LK-22 b) LK-23, se srovnáním původních materiálů 48
- Obr. 37 WAXD křivky pro směs a) LK-24 b) LK-24, se srovnáním původních materiálů 48
- Obr. 38 WAXD pro směs a) LK-26 b) LK-27, se srovnáním původních polymerů..... 49

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1</i> Procentuální zastoupení polymerů ve směsích	22
<i>Tab. 2</i> Souhrn krystalinit, teplot tání a krystalizací komponentů ve směsích i původních polymerů, entalpie neznámých komponentů	33
<i>Tab. 3</i> Poločasy krystalizací krystalizačních komponentů směsí PBT a EOC39	34
<i>Tab. 4</i> Souhrn hodnot Avramiho exponentů a korelačních koeficientů zkrytalizovaných komponentů PBT a EOC39	39
<i>Tab. 5</i> Souhrn Avramiho rychlostních koeficientů a Jeziornyho koeficientů pro úpravu při neizotermní krystalizaci.	40
<i>Tab. 6</i> Vypočítané hodnoty krystalizace Kratochvílovou metodou PBT komponentů	41
<i>Tab. 7</i> Hodnoty úhlů v maximech, d-spacing pro původní polymery a krystalinita v těchto vrstvách.....	49
<i>Tab. 8</i> Hodnoty úhlů v maximech a d-spacing pro směsi	50