

# **Rentgenová analýza lamelární struktury za použití Fourierovy transformace**

Vojtěch Starostka

---

Bakalářská práce  
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Vojtěch Starostka
Osobní číslo:	T17738
Studijní program:	B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Rentgenová analýza lamelární struktury za použití Fourierovy transformace

### Zásady pro vypracování

V rámci experimentální bakalářské práce bude v první části vypracována přehledná literární rešerše na zadané téma, tzn. samotná problematika rentgenové difrakce, její použití při charakterizaci fázové struktury semikrystalických polymerů, metody vyhodnocení získaných dat (Kratky plot, Fourierova transformace), a ve druhé, experimentální části budou výše popsané metody srovnány na vzorcích polypropylenu. Dále pak bude vypracována metodika k charakterizaci lamelární struktury semikrystalických polymerů pomocí malouhlové rentgenové difrakce za použití Fourierovy transformace v programu GIFT.

Forma zpracování bakalářské práce: Tisková/elektronická

Seznam doporučené literatury:

1. O. Glatter, O. Kratky. Small Angle X-Ray Scattering. New York: Academic Press, 1982, ISBN 012286280.
2. A. Rozanski, M. Safandowska, A. Krajenta. DSC/SAXS analysis of the thickness of lamellae of semicrystalline polymers ? restrictions in the case of materials with swollen amorphous phase. Polymer Testing, 2018, 65:189.
3. M. Janiček, R. Čermák, M. Obadal, CH. Pie, P. Ponižil. Ethylene copolymers with crystallizable side chains. Macromolecules, 2011, 44:6759.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Adriana Ryzí**  
Ústav inženýrství polymerů

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

L.S.

---

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

---

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

Ve Zlíně dne 19. února 2020

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

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

### **Prohlašuji,**

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

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce je zaměřena na rentgenovou analýzu lamelární struktury za použití Fourierovy transformace. V rámci řešení bylo využito Lorentzovy korekce (Kratky plot) a programu GIFT. Charakterizován byl materiál větvený polypropylen s komerčním označením Daploy WB140HMS s devíti různými koncentracemi  $\beta$  nukleačního činidla NJ STAR NU 100. Pomocí zvolených metod byla u vzorků stanovena dlouhá perioda, rozptylový vektor, tloušťka lamel, tloušťka amorfni fáze a krystalinita. Hlavním přínosem této práce je charakterizace lamelární struktury bez nutnosti měření na širokoúhlém difraktometru.

Klíčová slova: polypropylen, malouhlová rentgenová difrakce, SAXS, GIFT, Fourierova transformace

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis is focused on X-ray analysis of lamellar structure using Fourier transformation. To obtain the solution there were used the Lorentz correction method (Kratky plot) and the GIFT program. The long chain branched polypropylene material under the trade name Daploy WB140HMS with nine different concentrations of  $\beta$  nucleating agent NJ STAR NU 100 was characterized. Using selected methods, the long period, scattering vector, lamellar thickness and crystallinity were determined for the samples. The main benefit of this work is the characterization of the lamellar structure without the need for measurement on a wide-angle diffractometer.

Keywords: polypropylene, small-angle X-ray diffraction, SAXS, GIFT, Fourier transformation

Chtěl bych poděkovat své vedoucí bakalářské práce Ing. Adrianě Ryzí za skvělou spolupráci a motivaci při psaní.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 SEMIKRYSTALICKÉ POLYMERY</b> .....	<b>11</b>
1.1 STAV AMORFNÍ.....	12
1.2 STAV KRYSTALICKÝ .....	12
1.2.1 Lamelární struktura.....	13
1.3 POLYETHYLEN .....	13
1.4 POLYPROPYLEN.....	14
1.5 POLYETHYLENTEREFTALÁT .....	14
1.6 POLYAMID 66.....	15
1.7 POLYTETRAFLUORETHYLEN.....	15
<b>2 RENTGENOVÁ DIFRAKCE</b> .....	<b>16</b>
2.1 ROZDĚLENÍ RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ DLE ZPŮSOBU VZNIKU .....	17
2.1.1 Brzdné záření.....	17
2.1.2 Charakteristické záření .....	17
2.2 INTERAKCE RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ S MATERIÁLEM .....	18
2.2.1 Absorpce .....	18
2.2.2 Rozptyl.....	18
2.3 BRAGGŮV ZÁKON.....	19
2.3.1 Rozptyl rentgenových paprsků krystalem.....	20
2.4 EXPERIMENTÁLNÍ DIFRAKČNÍ METODY .....	20
2.4.1 Laueho metoda .....	21
2.4.2 Metoda rotujícího krystalu .....	21
2.4.3 Prášková metoda.....	22
<b>3 WAXS</b> .....	<b>23</b>
<b>4 SAXS</b> .....	<b>24</b>
4.1 TVAROVÝ FAKTOR .....	24
4.1.1 Fourierova transformace .....	24
4.2 STRUKTURNÍ FAKTOR .....	25
4.2.1 Lorentzova korekce .....	25
4.3 ZAŘÍZENÍ SAXS.....	27
4.3.1 Zdroj záření .....	27
4.3.2 Typy kolimace.....	28
4.3.3 Beam stop.....	29
4.3.4 Detektor.....	29
4.4 PROGRAM GIFT .....	29

<b>II PRAKTICKÁ ČÁST.....</b>	<b>30</b>
<b>5 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ.....</b>	<b>31</b>
5.1 POLYPROPYLEN S DLOUHÝMI VĚTVEMI (LCBPP).....	31
5.2 NUKLEAČNÍ ČINIDLO NJ STAR NU 100.....	31
5.3 PŘÍPRAVA MATERIÁLŮ A VZORKŮ .....	31
<b>6 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A METODY.....</b>	<b>33</b>
6.1 SAXS.....	33
6.2 METODIKA GIFT.....	33
6.3 POSTUP VYHODNOCENÍ.....	33
<b>7 VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>37</b>
7.1 VÝSLEDKY LORENTZOVA KOREKCE .....	37
7.2 VÝSLEDKY GIFT .....	38
7.3 SHRnutí VÝSLEDKŮ .....	38
<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>41</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>42</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>46</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>48</b>
<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>49</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>50</b>



## ÚVOD

Plasty jsou v dnešní době nepostradatelným materiálem, bez kterého si nedokážeme představit náš každodenní život. Nacházejí své uplatnění v širokém odvětví použití a množství aplikací. Počínaje obalovými materiály v potravinářském průmyslu, přes spotřební zboží jako hračky nebo rukavice, až po konstrukční díly či automobilový průmysl. I přes současná aktivistická hnutí proti plastům, kladení důrazu na ekologii a recyklaci a mediální masáž, bude spotřeba plastů v budoucnu stále růst. Mezi nejpoužívanější plasty patří polyethylen, polystyren, polyvinylchlorid a polypropylen, kterým se tato práce zabývá.

Polypropylen se řadí mezi nejpoužívanější plasty nejen díky své chemické jednoduchosti, ale také kvůli polymorfismu. Je schopen krystalizovat až do tří fází ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Každá tato fáze ovlivňuje jinak jeho vlastnosti a určuje následné použití. Proto je důležitá charakterizace těchto fázových struktur. Běžně polypropylen krystalizuje do monoklinické  $\alpha$  fáze. Za specifických krystalizačních podmínek (např. použitím  $\beta$  nukleačního činidla) krystalizuje do trigonální  $\beta$  fáze. Tato fáze ovlivňuje především jeho rázovou houževnatost a dloužitelnost a také ovlivňuje jeho citlivost k fotooxidaci. Při krystalizaci za použití vysokého tlaku krystalizuje do ortorombické  $\gamma$  fáze.

Cílem této bakalářské práce je charakterizovat lamelární strukturu (dlouhou periodu, tloušťku lamel a tloušťku amorfni fáze) pomocí malouhlové rentgenové difrakce a výsledky z této metody využít v programu GIFT. Program GIFT využívá Fourierovu transformaci a umožňuje charakterizovat lamelární strukturu bez nutnosti zjišťování krystalinity zkoumaného materiálu a předešlého měření na jiném zařízení (např. širokouhlový difraktometr nebo diferencíální skenovací kalorimetr).

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

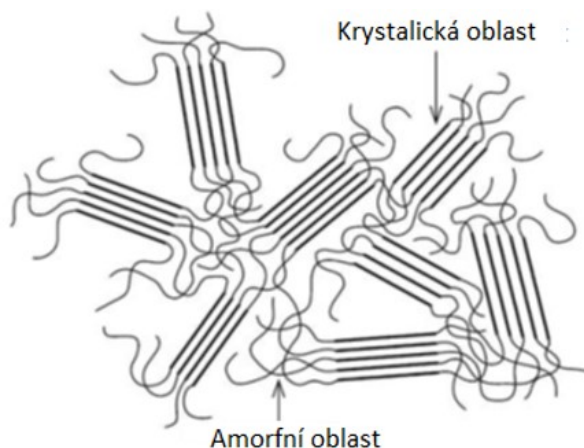
## 1 SEMIKRYSTALICKÉ POLYMERY

Semikrystalické polymery tvoří důležitou skupinu polymerů pro široký rozsah aplikací. Především skupina polyolefinů zahrnující polyethyleny a polypropyleny je jednou z nejvýznamnějších skupin polymerů, které tvoří velkou část světového trhu s plasty. Vyjma polyolefinů existuje celá řada technických a funkčních polymerů, které mají typickou semikrystalickou strukturu (Tabulka 1). Rychlý vývoj nových katalyzátorů pro tyto polymery umožnil přizpůsobit tvar makromolekul, které pak krystalizují do požadované struktury s definovanými vlastnostmi [1]. Aby byl polymer považován za semikrystalický musí mít krystalinitu minimálně 30-35 % [2].

Tabulka 1: Příklady semikrystalických polymerů [1]

Polyethylen (PE)	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
Polypropylen (PP)	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
Polyethylen tereftalát (PET)	$\left[ \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$
Polyamid (PA 6.6)	$\left[ \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$
Polytetrafluorethylen (PTFE)	$\left[ \text{C}(\text{F})_2 - \text{C}(\text{F})_2 \right]_n$

Jak je již z názvu patrné, semikrystalické polymery jsou z části krystalické (uspořádané a pravidelné) a z části amorfní (náhodné). Což znamená, že tyto polymery obsahují jak krystalické, tak amorfní oblasti. Krystalické oblasti vykazují vysoký stupeň uspořádanosti díky skládání řetězců, zatímco amorfní oblasti nevykazují žádnou uspořádanost na dlouhé vzdálenosti a řetězy jsou zapletené (Obrázek 1) [2].



Obrázek 1: Krytalické a amorfní oblasti v semikrytalickém polymeru [2]

### 1.1 Stav amorfní

Je charakterizován velmi nahodilými konformacemi řetězců, které z energetických důvodů jsou podle podmínek svinuty do tvaru různě objemného, statistického klubka. Rozměry klubka se mění s podmínkami, z nichž nejdůležitějšími jsou teplota a přítomnost některých nízkomolekulárních látek (rozpouštědla, změkčovadla). Dále má na rozměry a tvar vliv mechanické napětí, které vzniká při vyšších teplotách v tavenině. S rostoucím napětím při toku taveniny se klubka rozvinují až do napřímeného stavu řetězce. V tuhém stavu i v klidových taveninách se předpokládá, že klubka jednotlivých řetězců se vzájemně více či méně prostupují. Zapletené řetězce pak ovlivňují vlastnosti v pevném stavu i v tavenině a zapletení řetězců roste s rostoucí molární hmotností. Existují procesní podmínky, kdy i jinak krystalizující polymer lze připravit v čistě amorfním pevném stavu (superrychlé ochlazení taveniny). Je nutno také podotknout, že i ve vysoce krystalickém stavu polymeru se vždy nachází určitý podíl amorfní a že v roztaveném stavu jsou všechny polymery amorfní v důsledku nadměrného tepelného pohybu působícího proti mezimolekulárním silám [3].

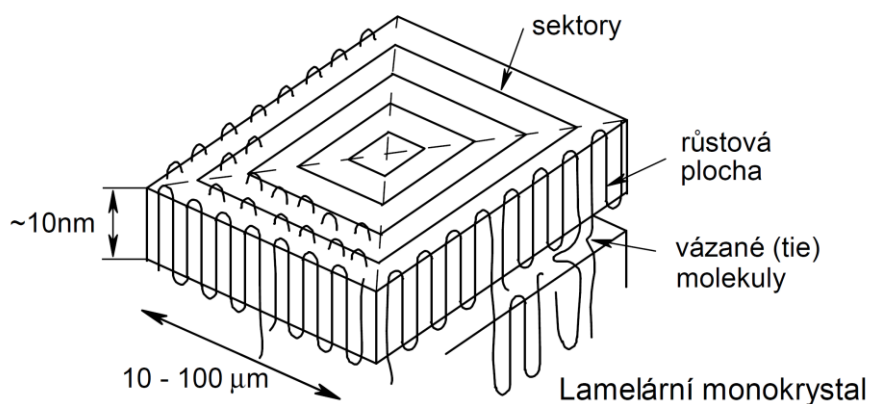
### 1.2 Stav krystalický

Z dříve uvedených kapitol vyplývá, že polymery lze podle jejich nadmolekulární struktury rozdělit na amorfní a semikrytalické a že semikrytalické polymery obsahují fázi amorfní a fázi krystalickou. Tyto fáze mohou být různě rozloženy v prostoru a rozložení fází do určité míry závisí na obsahu krystalické fáze. Při nízkém obsahu krystalické fáze se mohou utvářet jen shluky částí řetězců rovnoběžně orientované, které plavou v amorfním prostředí. Tyto krystalické útvary mají rozměr okolo 10 nm. Při vysokém obsahu krystalické fáze

pozorujeme vznik krystalických, plošných útvarů, kterým říkáme lamely. Krystalická fáze nemůže nikdy dosáhnout 100 %, protože vždy u monokrystalu zůstává 10-30 % amorfního podílu, který je tvořen nezařazenými konci a rozvětvením, dále také částmi průchozích molekul, a i celkovými poruchami krystalické mřížky [3].

### 1.2.1 Lamelární struktura

Řetězce se do lamel skládají způsobem podobným jako skládací metr. Jeden řetězec se může postupně skládat do více lamel nad sebou, přičemž prochází mezilamelárním prostorem neuspořádaně, a proto je vždy amorfní. Tyto řetězce spojující lamely navzájem nazýváme vázané (tie) molekuly. Typická tloušťka lamel je okolo 10 nm ale je závislá i na podmínkách krystalizace (z roztoku až 16 nm). Při krystalizaci se řetězce skládají podél určitých krystalografických směrů a díky tomu vytvoří v lamele sektory, které jsou od sebe navzájem odlišné jak strukturně, tak i fyzikálními vlastnostmi. Podél sektoru ovlivňují vlastnosti jak mezimolekulární síly, tak i vlastní vazby řetězce, napříč působí jen mezimolekulární síly (Obrázek 2) [3].



Obrázek 2: Lamelární monokrystal [3]

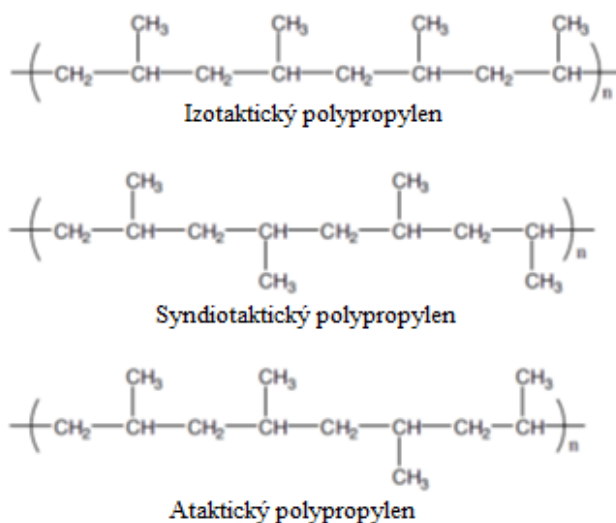
## 1.3 Polyethylen

Díky jeho jednoduché struktuře, cenově dostupným surovinám pro výrobu, dobré zpracovatelnosti a výhodným uživatelským vlastnostem se řadí mezi polymery s největší spotřebou. Patří do skupiny polyolefinů. Je nepolární a nelepitelný a vyrábí se polymerací ethenu, a to buď radikálovou nebo iontovou polymerací. Existuje mnoho typů polyethylenu. Mezi základní typy patří nízkohustotní polyethylen (LDPE), lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE), vysokohustotní polyethylen (HDPE) a polyethylen s ultra vysokou

molární hmotnostní (UHMWPE). Díky různým typům polyethylenu získáme různé vlastnosti, a tím i široké možnosti použití; od obalů a fólií, přes velkoobjemové nádoby a hračky, až po kloubní náhrady či umělou ledovou plochu [4].

## 1.4 Polypropylen

Polypropylen patří mezi polyolefiny a je druhým nejpoužívanějším polymerem. Je opět nepolární a nelepitelný a vyrábí se převážně komplexně-koordinací propenu. Je to stereoregulární polymer a díky nesymetrické monomerní jednotce můžou nastat až tři typy uspořádání substituentů vzhledem k uhlíkovému řetězci (Obrázek 3). Průmyslově se nejvíce využívá izotaktický polypropylen na výrobu např. trubek, fólií, desek a obalových materiálů. Syndiotaktický polypropylen se používá na výrobu porézních membrán a ataktický jako přísada do asfaltů. Dále se vyrábí také polypropylen s dlouhými větvemi, který má vysokou pevnost taveniny a elongační viskozitu. Je vhodný pro vyfukování, či tvarování. Dlouhé větve se začleňují do řetězce nejčastěji pomocí ionizujícího záření. Má vyšší teplotu krystalizace a větve zde fungují jako nukleační zárodky [4,5].



Obrázek 3: Tacticita polypropylenu [4]

## 1.5 Polyethylentereftalát

Patří mezi lineární termoplastické polyestery. Vyrábí se polykondenzací z kyseliny tereftalové a ethylenglykolu. Tento polymer může být jak krystalický, tak i amorfni. Amorfni polyethylentereftalát vznikne prudkým zchlazením. Je navlhavý, což znamená že se před zpracováním musí vysoušet. Zpracovává se zvlákňováním, vytlačováním nebo vstřikovacím vyfukováním. Typicky se z něj vyrábí PET lahve, fólie a vlákna [4].

## 1.6 Polyamid 66

Polyamid 66 komerčně prodáváný jako nylon je lineární semikrystalický termoplast patřící do skupiny polyamidů. Připravuje se polykondenzací kyseliny adipové a hexamethylendiaminu. Dosahuje krystalinity od 30 – 50 %. Ve své struktuře obsahuje pro polyamidy typickou peptidickou vazbu a vodíkové můstky. Je tvrdý, středně houževnatý a navlhavý, tudíž se musí opět před zpracováním vysušit. Zpracovává se všemi běžnými způsoby a používá se především na vlákna a fólie [4].

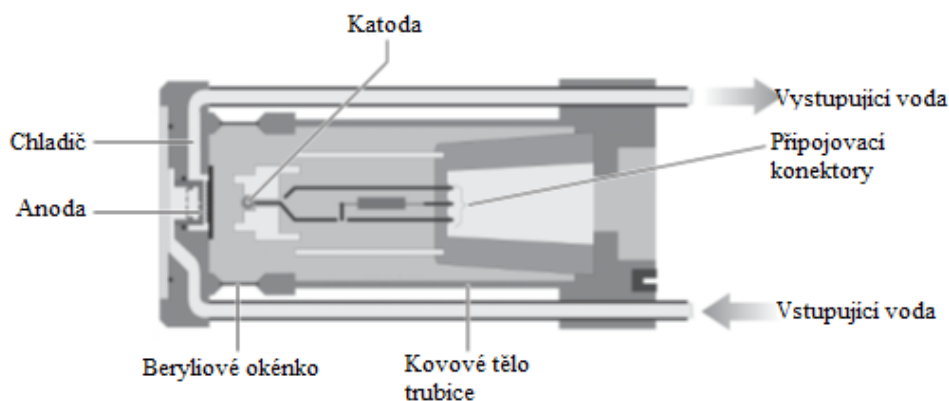
## 1.7 Polytetrafluorethylen

Je ze skupiny fluoroplastů nejvýznamnějším zástupcem. Polytetrafluorethylen je speciální polymer, který je výrazně dražší než ostatní polymery. Je obdobou polyethylenu, avšak místo vodíku má ve struktuře fluor. Vzniká radikálovou polymerací tetrafluorethylenu. Díky fluoru ve struktuře je nehořlavý, zdravotně nezávadný a téměř nerozpustný [4]. Je to chemicky nejodolnější polymer a je jedním z tepelně nejstabilnějších [6]. Má vysokou viskozitu taveniny, což výrazně ztěžuje jeho zpracovatelnost, a proto jeho zpracování vyžaduje speciální postupy. Díky jeho vysoké ceně se používá například na těsnění, antiadhezní vrstvy (pánve), anebo jako izolant vodičů [4].

## 2 RENTGENOVÁ DIFRAKCE

Rentgenové záření bylo náhodně objeveno německým fyzikem W. C. Röntgenem v roce 1895. Rentgenové paprsky jsou elektromagnetické vlny stejně jako viditelné světlo. Jejich vlnová délka se pohybuje v rozmezí  $10^{-8}$  m a  $10^{-12}$  m. Právě kvůli těmto vlnovým délkám mohou být studovány struktury, které mají větší nebo shodnou velikost (atomy, krystalické mřížky), a může na nich docházet k difrakci tohoto záření. Podle vlnové délky můžeme rentgenové záření rozdělit na měkké a tvrdé. Měkké rentgenové záření, které je málo pronikavé, má vlnovou délku v intervalu od  $10^{-8}$  m do  $10^{-10}$  m, zatímco tvrdé rentgenové záření, které je velmi pronikavé, má vlnovou délku v rozmezí hodnot od  $10^{-10}$  m do  $10^{-12}$  m. Díky této malé vlnové délce je energie rentgenového záření velmi vysoká a záření je pro člověka škodlivé [7,8,9].

Jedním ze způsobů, jak v laboratoři generovat rentgenové záření, je urychlit elektrony v elektrickém poli několika tisíce volty a nechat je dopadnout na kovový povrch. Toto zařízení se nazývá rentgenová trubice nebo horká katodová trubice (Obrázek 4) [7].



Obrázek 4: Schéma rentgenové trubice. [7]

Katodu tvoří rozžhavené vlákno, které generuje elektrony. Pomocí vysokého napětí jsou tyto elektrony urychlovány, ve vysoké rychlosti dopadají na povrch anody (většinou měděné), a tím generují samotné rentgenové záření. Rentgenové záření opouští trubici skrze beryliové okénko. V trubici je vakuum a je chlazená vodou. Čím je vyšší napětí, tím vyšší energii záření má. Rentgenové difraktometry jsou velmi často umístěny ve skříních s okny vyrobenými z plexiskla impregnovaného solemi těžkých kovů, které rentgenové záření absorbují. [7].

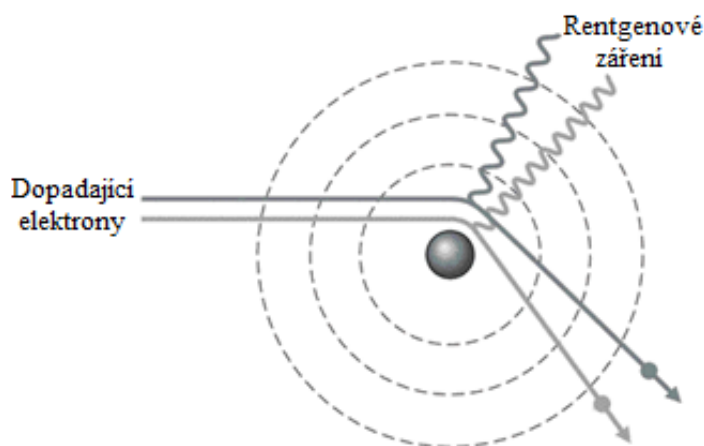


## 2.1 Rozdělení rentgenového záření dle způsobu vzniku

Když elektrony dopadnou na anodu v rentgenové trubici, jsou za generování rentgenového záření zodpovědné dva procesy [7].

### 2.1.1 Brzdné záření

V prvním procesu jsou dopadající elektrony zpomaleny elektrostatickými interakcemi s atomy (Obrázek 5). Světlo je vyzářeno vždy, když nabitá částice mění rychlost nebo směr a v důsledku toho zpomalené elektrony vyzařují rentgenové záření různých energií. Výsledné spektrum je široké a spojité. Spektrum tohoto záření závisí na napětí použitém k urychlení elektronů, ale nezávisí na materiálu, ze kterého je anoda vyrobena [7].

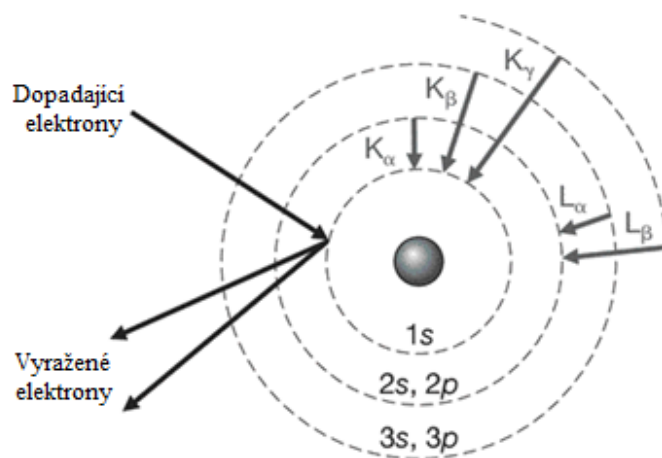


Obrázek 5: Vznik brzdného záření [7]

### 2.1.2 Charakteristické záření

Ve druhém procesu dopadající elektrony vyrazí elektrony z vnitřních orbitalů v atomech (Obrázek 6). Volná místa těchto orbitalů jsou zaplněna elektrony z vnějšího pláště. Výsledné rentgenové záření dává ostré píky ve spektru a nazývá se charakteristické záření. Energie charakteristického rentgenového záření je nezávislá na napětí, kterým jsou elektrony urychlovány, ale závisí na materiálu, ze kterého je anoda zhotovena. Výsledné spektrum je čárové a úzké a poloha čar odpovídá uspořádání elektronového obalu atomu a je pro daný kov charakteristická. Energie každého charakteristického záření je přibližně stejná jako energetický rozdíl mezi dvěma orbitaly zapojenými do přechodu elektronů – jmenovitě

orbital, ve kterém bylo uvolněné místo generováno dopadajícím elektronem a orbital držíci elektron z vnějšího pláště, který zaplňuje volné místo [7,9].



Obrázek 6: Vznik charakteristického záření [7]

## 2.2 Interakce rentgenového záření s materiálem

Existují dvě hlavní interakce rentgenového záření s materiálem: absorpce a rozptyl. Pokud rentgenové paprsky zasáhnou materiál, část projde vzorkem, část bude absorbována a přeměněna na jiné formy energie (teplo, fluorescenční záření atd.) a část bude rozptýlena do jiných směrů šíření [10].

### 2.2.1 Absorpce

Ozáření atomu rentgenovým zářením může z atomu vyrazit elektron. Tím se rentgenová energie spotřebuje (foton rentgenova záření se absorbuje) a v atomovém obalu vznikne díra. V důsledku toho přeskupí atom zbývající elektrony, vyplní vzniklou díru, aby obnovil původní konfiguraci a emituje fluorescenční záření, tj. rentgenové paprsky s jinými vlnovými délkami než dopadající záření. K absorpci dochází na všech vlnových délkách s různou účinností. V závislosti na atomovém složení různých materiálu a vlnové délce jsou tyto absorpční účinnosti tabelovány jako tzv. koeficienty lineární absorpce. Aby bylo možné získat vysoce kvalitní data SAXS, musí být absorpce malá. Optimální tloušťka vzorku závisí na koeficientu lineární absorpce [10].

### 2.2.2 Rozptyl

K rozptylu může dojít se ztrátou energie nebo bez ní. To znamená, že rozptýlené záření může mít jinou vlnovou délku než dopadající záření, například v Comptonově rozptylu (nepružný

rozptyl), nebo může mít stejnou vlnovou délku, jako v Rayleighově nebo Thomsonově rozptylu (elastický rozptyl).

Comptonův rozptyl vzniká, když foton zasáhne elektron a je odražen. Foton ztratí část své energie, která je převzata elektronem. Tento proces lze porovnat s jednou kulečnickovou koulí, která se srazí s jinou. Rozptýlené záření má jinou vlnovou délku a nemá žádný konkrétní fázový vztah s dopadajícím zářením. Nemůže vytvářet interferenční jevy, a proto nenese informace o struktuře. Toto záření je součástí pozadí.

Rayleighův a Thomsonův rozptyl nastává, když se fotony srazí se silně vázanými elektrony bez přenosu energie. Elektrony začnou kmitat na stejné frekvenci jako příchozí záření. V důsledku této oscilace vyzařují elektrony záření se stejnou frekvencí. Protože vyzářené vlny sousedních atomů oscilují synchronně, vytvářejí koherentní vlny, které mají schopnost vytvářet interferenční obrazce a ty pak zaznamenáváme na detektoru. Tyto interferenční vzory nesou informaci o struktuře částic [10].

### 2.3 Braggův zákon

Spousta výzkumných metod využívajících rentgenové difrakce je založena na zachycení zpětně rozptýlených signálů. Fyzický základ těchto metod lze nalézt ve známém Braggově rozptylovém zákoně, pojmenovaném po W. H. Braggovi a L. Braggovi, kteří při studiu toho, jak jsou rentgenové paprsky rozptýleny krystalovou mřížkou, našli podmínky pro konstruktivní interferenci rozptýlených vln. Tyto podmínky vyplývají z dopadu rentgenové vlny na atomovou mřížku. Při rozptylu rentgenových paprsků krystalovou mřížkou stojí za zmínku dva body, stejně jako u rozptylu elektromagnetických a akustických vln obecně. Za prvé, rozměry zdrojů rozptylu jsou menší než vlnová délka dopadající vlny a za druhé, vzdálenost mezi středy rozptylu je srovnatelná s vlnovou dopadající délkou [11]. Braggův zákon popisuje vztah mezi difrakčním obrazcem a strukturou materiálu a zní [12]:

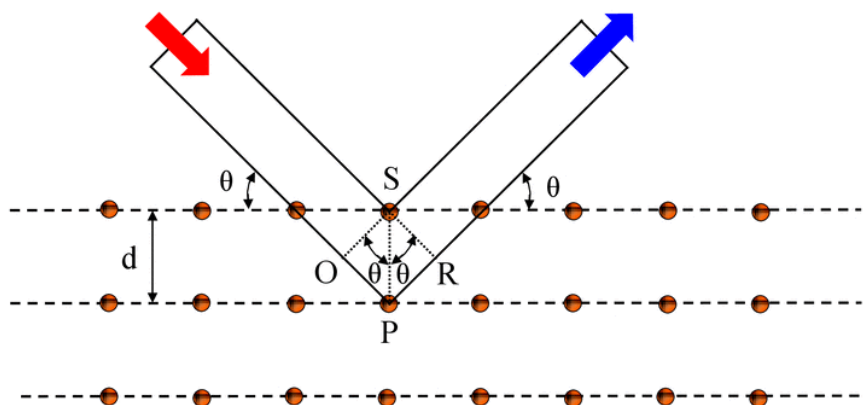
$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Kde:  $d$ ... vzdálenost mezi sousedními krystalovými rovinami

$\theta$ ... difrakční úhel

$n$ ... celočíselný násobek vln

$\lambda$ ... vlnová délka



Obrázek 7: Schéma rentgenového rozptylu atomů krystalové mřížky [11]

### 2.3.1 Rozptyl rentgenových paprsků krystalem

Krystal se skládá z pravidelné řady atomů, které mohou rozptýlit jakékoliv elektromagnetické vlny na ně dopadající. Když dopadne rentgenová vlna na krystal atomy krystalové mřížky se stanou zdrojem rozptýlených (sekundárních) vln. Rozptyl těchto sekundárních vln je obecně vícesměrný a vzájemné rušení je destruktivní, tudíž je signál zpětného rozptylu velmi slabý. Vzhledem k pravidelnému uspořádání atomů v krystalové mřížce však budou existovat směry, ve kterých rozptýlené vlny budou konstruktivně interferovat a jsou dostatečně silné na to, aby mohly být zaznamenány. Obrázek 7 ukazuje část krystalu se třemi po sobě jdoucími vrstvami atomů, které jsou od sebe vzdáleny o  $d$ . Rentgenový paprsek dopadá zleva na rovinu krystalu pod úhlem  $\theta$  a je rozptýlen mezi prvními dvěma vrstvami atomů. Braggové dokázali, že pokud jsou splněny dvě podmínky rozptýlené rentgenové paprsky budou konstruktivně interferovat. První podmínkou je, že úhel mezi odraženým rentgenovým paprskem a krystalovým povrchem musí být  $\theta$ . Druhá podmínka se týká rentgenových paprsků rozptýlených spodními vrstvami atomů a říká, že k tomu, aby došlo ke konstruktivní interferenci se dráha uražená rozptýlenými vlnami musí lišit v celočíselném násobku vlnové délky [11].

Podmínky difrakce [11]:

$$OP = PR = d \cdot \sin\theta \quad (2)$$

$$OP + PR = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3)$$

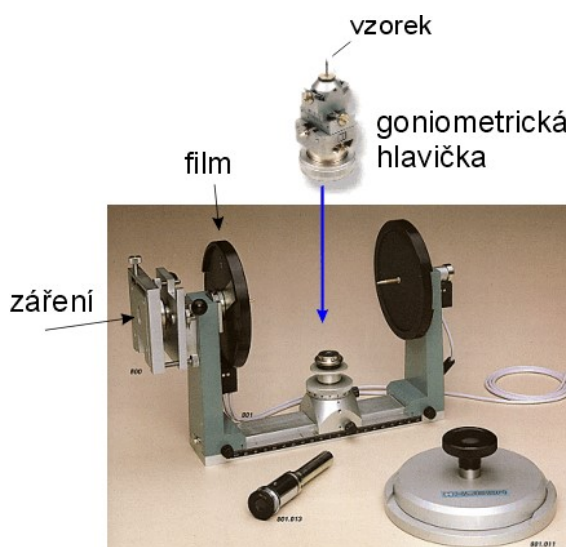
## 2.4 Experimentální difrakční metody

Monochromatické rentgenové záření, které má vlnovou délku  $\lambda$  a dopadá na krystal pod libovolným úhlem se v obecném případě nebude odrážet. Aby došlo k difrakci, musí být

splněna Braggova podmínka. Existují experimentální difrakční metody, které zaručují, že bude podmínka splněna [13].

### 2.4.1 Laueho metoda

Toto byla první technika, která použila rentgenové paprsky pro difrakci a datuje se do roku 1912, kdy ji představil německý fyzik Max von Laue. Metoda je experimentálně jednoduchá a skládá se z rentgenové trubice, kolimovaných paprsků tzv. bílého záření, které má široký obor vlnových délek (0,02 nm – 0,2 nm), monokrystal zkoumaného vzorku, který je upevněn na tříosou goniometrickou hlavičku a film nebo detektor, na který dopadá difraktované záření (Obrázek 8). Krystal si sám vybírá a difraktuje paprsky takových vlnových délek, kdy je na některé z mřížkových rovin splněna Braggova podmínka. Výsledný obrazec zachycený na detektoru či filmu se skládá z řady skvrn, jejichž rozmístění má symetrii odpovídající symetrii krystalu. Tuto metodu můžeme použít při určování symetrie krystalu či orientaci krystalu [13,14,15].



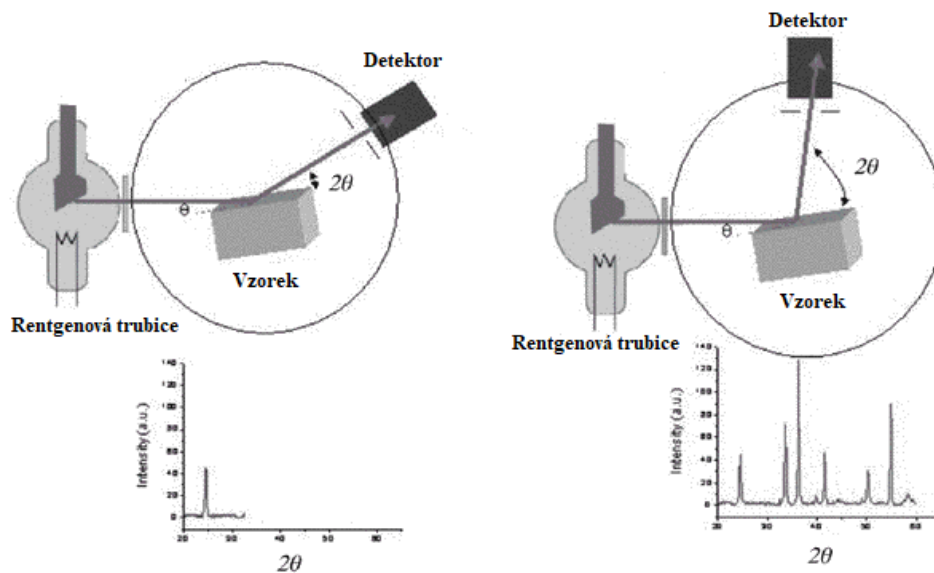
Obrázek 8: Experimentální zařízení využívající Laueho metody [14]

### 2.4.2 Metoda rotujícího krystalu

V této metodě se uplatňuje monochromatické rentgenové záření, které necháme dopadat na krystal. Tím, že necháme krystal otáčet, měníme úhel dopadu pro různé roviny. Pokud je na některém systému rovin splněna Braggova podmínka, dojde k difrakci. Výsledný difraktogram je vyjádřen jako intenzita difraktovaného paprsku na úhlu. Detektor se otáčí souběžně s krystalem, tudíž jejich osy otáčení jsou totožné. Touto metodou můžeme zjistit vzdálenost rovin [13,15].

### 2.4.3 Prášková metoda

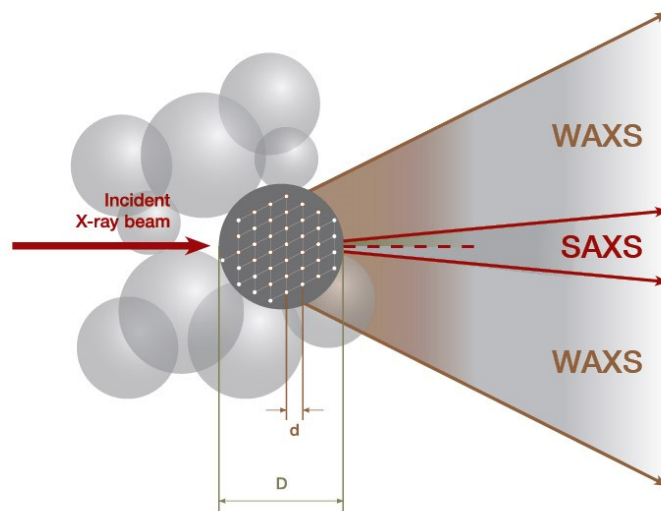
U této metody se používá opět monochromatické rentgenové záření. Toto záření dopadá na práškový nebo polykrystalický vzorek. Jednotlivé krystalky jsou nahodile orientované, a proto vždy najdeme ve vzorku mřížkové roviny, na kterých je splněna Braggova podmínka. Detektor se otáčí kolem vzorku a zachytává difraktované paprsky (Obrázek 9). Analýzou výsledků z detektoru můžeme určit například mřížkový parametr zkoumaného vzorku. Tato metoda se využívá právě u semikrystalických polymerů, protože krystaly/lamely rostou ve všech směrech v celém objemu vzorku. Metoda je navíc nenahraditelná tam, kde hlavní roli při určování vlastností materiálu hraje jeho polykrystalická struktura (fázové složení, napětí, orientace a velikost zrn apod.) [13].



Obrázek 9: Prášková metoda a výsledný difraktogram [15]

### 3 WAXS

Širokoúhlý rentgenový rozptyl (WAXS) je rentgenová difrakční technika, která se často používá ke stanovení krystalické struktury polymerů [16]. Lze pomocí ní zjistit strukturu materiálu, jeho morfologii nebo orientaci. Ve WAXS jsou zkoumány menší struktury, jako jsou krystalové mřížky na atomární úrovni. Rozptýlené rentgenové paprsky jsou získávány v širších úhlech. Získaný difrakční obrazec WAXS umožňuje analýzu struktur pod velikostí nanometru ( $d < 1 \text{ nm}$ ), jako jsou atomy a interatomické vzdálenosti, které se rozptylují směrem k širším úhlům (Obrázek 10). WAXS nás informuje o strukturách menších než SAXS a difrakční úhel u této metody je  $2\theta > 5^\circ$  [17].



Obrázek 10: Rozdíl mezi velikostmi pozorovaných struktur [18]

## 4 SAXS

Maloúhlová rentgenová difrakce (SAXS) je analytická metoda pro stanovení struktury, velikosti nebo tvarů částic. Testované vzorky mohou být pevné, kapalně, plynné nebo práškové a mohou obsahovat částice stejného nebo jiného materiálu v jakékoli kombinaci a fázi. Metoda SAXS je přesná, nedestruktivní a obvykle vyžaduje pouze minimum přípravy vzorku. Oblasti použití jsou velmi široké. Touto metodou můžeme zkoumat polymery, koloidy, chemikálie, nanokompozity, kovy, minerály, potraviny, léčiva a spoustu dalších. Získaný difrakční obrazec SAXS umožňuje analýzu struktur v rozmezí hodnot 1 nm – 100 nm. Difrakční úhel u této metody je  $2\theta < (0 - 5)^\circ$  [19].

### 4.1 Tvarový faktor

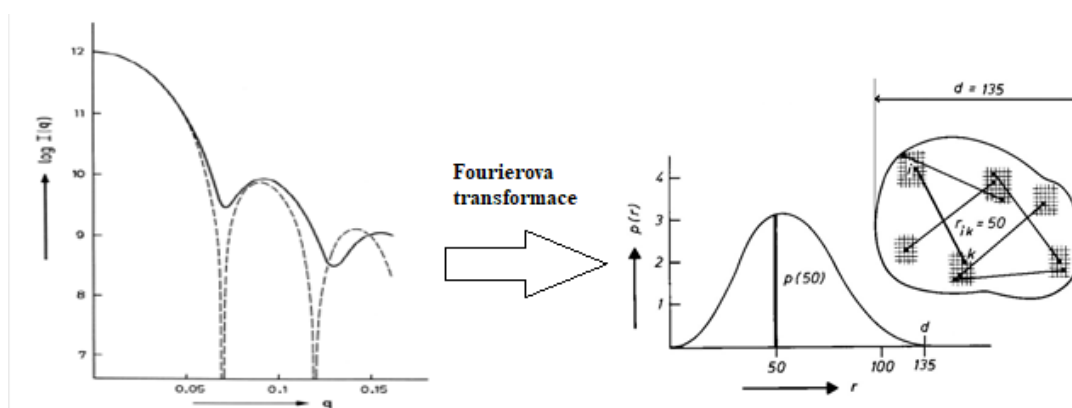
Rozptyl jedné částice, která je tvořena mnoha atomy, lze vysvětlit jako difrakční obrazec produkovaný všemi vlnami, které dopadají na detektor z každého atomu uvnitř částice. Sečtení všech vlnových amplitud, které dopadnou na detektor, vede ke vzniku interferenčního obrazce. Tento obrazec je charakteristický pro různé tvary částic. Proto se nazývá tvarový faktor. V praktických aplikacích je mnoho částic ozářeno současně a obrazec rozptylu odpovídá tvarovému faktoru jedné částice pouze, pokud jsou všechny částice identické co do tvaru a velikosti (monodisperzní) nebo jsou částice daleko od sebe (zředěný vzorek). Je-li vzorek zředěný, lze sčítat tvarové faktory všech osvětlených částic [20].

#### 4.1.1 Fourierova transformace

Na počátku 18. století francouzský matematik Joseph Fourier objevil, že každá matematická funkce, která je periodická i spojitá, může být reprezentována jako součet



sinusových a kosinových vln různých amplitud a frekvencí. Fourierova transformace se používá právě k získání tvarového faktoru nebo velikosti částic (Obrázek 11) [21].



Obrázek 11: Distribuční funkce párových vzdáleností [22]

## 4.2 Strukturní faktor

Když jsou částicové systémy nahuštěné (koncentrované vzorky), vzdálenosti vzájemně vůči sobě jsou ve stejném řádu jako vzdálenosti uvnitř částic. Difrakční obrazec bude proto obsahovat také příspěvky od sousedních částic. Tento dodatečný difrakční obrazec se násobí s tvarovým faktorem jedné částice a nazývá se strukturní faktor. V krystalografii je znám jako mřížkový faktor, protože obsahuje informace o pozicích částic vzhledem k sobě navzájem. Nakonec se tato vlna může vyvinout ve výrazný pík, když se částice zarovná do vysoce uspořádaného a periodického (krystalického) uspořádání. Takovému píku se říká Braggův pík a pozice jeho maxima ( $q_{max}$ ) označuje vzdálenost ( $d_{bragg}$ ) mezi uspořádanými částicemi. Lze získat pomocí obměny Braggova zákona [20]:

$$d_{bragg} = \frac{2 \cdot \pi}{q_{max}} [nm] \quad (4)$$

Vzdálenost mezi uspořádanými částicemi se u semikrystalických polymerů značí jako dlouhá perioda (LP).

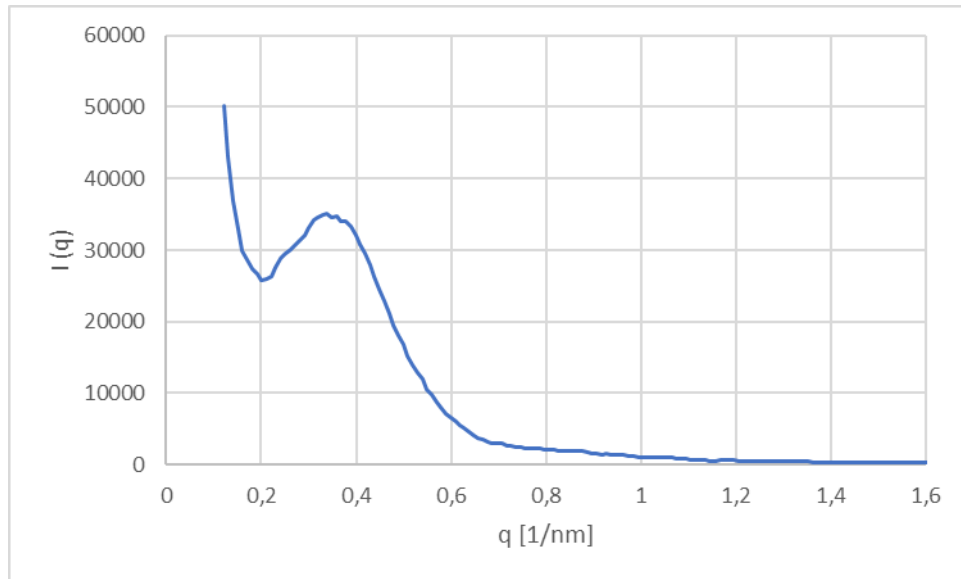
### 4.2.1 Lorentzova korekce

Aby bylo možné určit  $q_{max}$  a vypočítat dlouhou periodu, je nutno provést Lorentzovu korekci. Lorentzova korekce je dána rovnicí [23]:

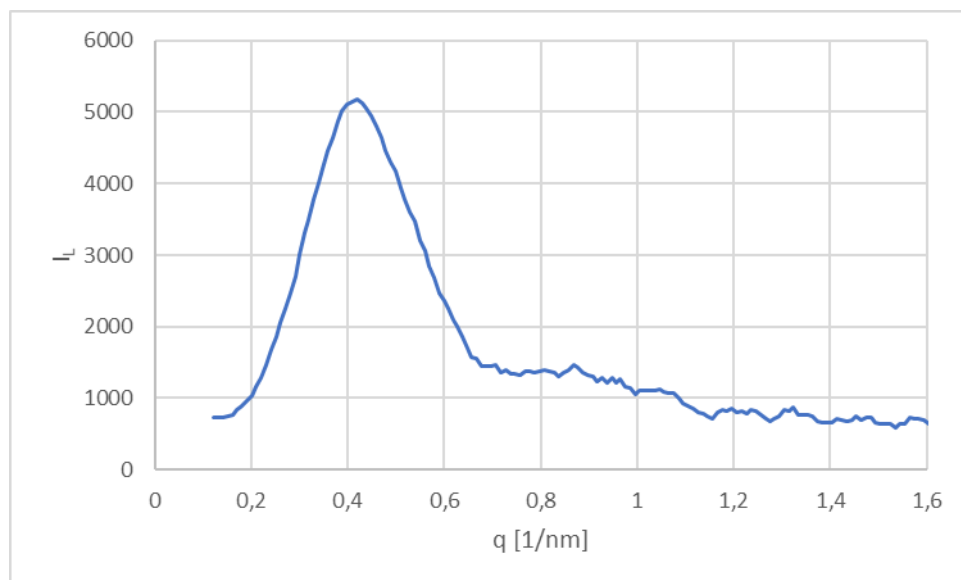
$$I_L = I(q) \cdot q^2 \quad (5)$$

Kde:  $I_L$ ... korigovaná intenzita záření

$I(q)$ ... intenzita záření před korekcí



Obrázek 12 Závislost intenzity na rozptylovém vektoru



Obrázek 13 Závislost korigované intenzity na rozptylovém vektoru (Lorentzova korekce)

Pokud známe dlouhou periodu a krystalinitu vzorku můžeme vypočítat tloušťku lamel ( $l_c$ ):

$$l_c = \frac{x_c}{100} \cdot LP \text{ [nm]} \quad (6)$$

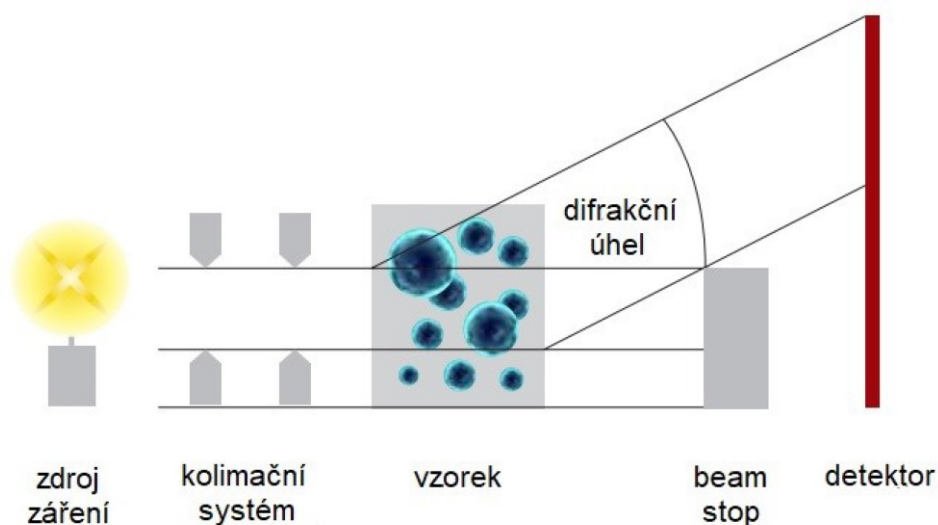
Kde:  $x_c$ ... krystalinita vzorku

A následně tloušťku amorfni fáze ( $l_a$ ) [23]:

$$l_a = LP - l_c \text{ [nm]} \quad (7)$$

### 4.3 Zařízení SAXS

Základní části malouhlového rentgenu jsou zdroj záření, kolimační systém, držák vzorku, beam stop a detektor (Obrázek 14). Zdroj ozařuje vzorek a detektor měří dopadající záření v určitém úhlu. Kolimační systém zužuje paprsek a definuje polohu nulového úhlu. Beam stop zabraňuje primárnímu paprsku, aby dopadl na detektor. Primární paprsek by totiž mohl nejen zastínit slabé sekundární (difraktované) paprsky a zničit informace o zkoumaném materiálu ale i zničit některé detektory [24].



Obrázek 14: Schéma zařízení SAXS [24]

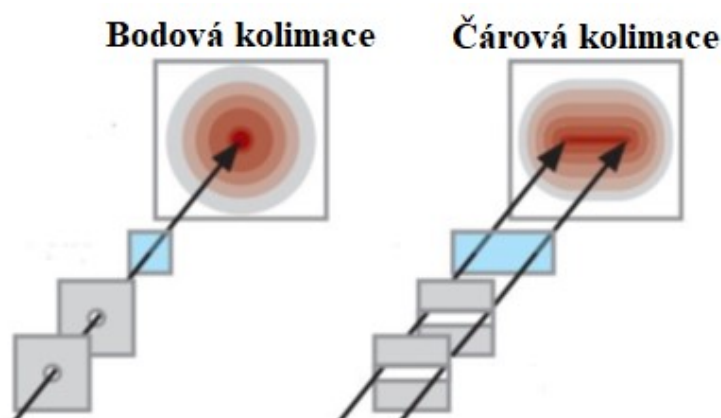
#### 4.3.1 Zdroj záření

Mezi zdroje rentgenového záření patří rentgenová trubice, rotující anoda nebo rentgenová mikrotrubice. Princip fungování rentgenové trubice a její složení je popsán v kapitole rentgenová difrakce. U malouhlové rentgenové difrakce je používána nejčastěji měděná anoda, která má obvykle výkon 2 kW. Toho lze dosáhnout správným nastavením napětí a proudu ( $U = 40 \text{ kV}$ ,  $I = 50 \text{ mA}$ ). Elektrony dopadající na anodu způsobují stárnutí materiálu, ze kterého je anoda vyrobena. V podstatě jde o drážky nebo díry, které jsou vypáleny do anodového materiálu, a nakonec vedou k poškození rentgenové trubice. Abychom prodloužili životnost zdroje může být anoda přeměněná na rotující anodu. Dopadání elektronů na anodu je poté rozloženo po celém obvodu a snížené opotřebení na plochu zvyšuje životnost nebo umožňuje nastavení vyššího výkonu. Proto jsou rotující anody používány v případech, kdy potřebujeme vyšší proud elektronů. V rentgenových mikrotrubicích jsou elektrony soustředěny na malé místo na anodě. Rentgenové paprsky jsou emitovány z oblasti o průměru 20 až 50  $\mu\text{m}$ . To usnadňuje výrobu úzkých profilů paprsků

pro měření s bodovou kolimací. Mikrozdroje jsou proto pro měření s bodovou kolimací velmi efektivní z hlediska nákladů. Obvykle jsou napájeny 30 až 50 W, takže k jejich provozu stačí chlazení vzduchem [24].

### 4.3.2 Typy kolimace

Největší problém u SAXS je rozdělit signál z primárního paprsku a informaci ze sekundárního (difraktovaného) paprsku. Sekundární paprsek má mnohem nižší intenzitu než paprsek primární, tudíž je důležité, aby měl primární svazek co nejmenší rozptyl a k tomu slouží kolimační systém. Jde v podstatě o systém štěrbin či děr, kudy musí paprsek projít. Aby byl paprsek zúžen, musí být štěrbin (díry) velmi úzké a daleko od sebe. To však výrazně snižuje intenzitu dopadajícího paprsku. Rentgenové záření je navíc obvykle polychromatické a cílem je získat záření pouze jedné vlnové délky. Toho se docílí průchodem dalšími součástmi kolimačních systémů. Různý typ kolimace je vhodný pro různé aplikace. Kolimační soustavy mohou být bodové nebo čárové (Obrázek 15) [24].



Obrázek 15: Typy kolimace [24]

U bodové kolimace je paprsek kvůli malým díram tvarován na kruhový či eliptický bod. Vzhledem k tomu je ozářena pouze malá část vzorku. Paprsek je díky tvaru děr symetricky rozložen a 2D obraz se v detekční rovině skládá ze spousty soustředných kružnic kolem primárního paprsku. Díky ozáření malé části vzorku je intenzita rozptýleného paprsku malá. Je také velmi těžké získat úzký a čistý paprsek, což vede ke špatnému rozlišení. Většinou lze rozlišení trochu vylepšit zvýšením vzdálenosti mezi vzorkem a detektorem. To však dělá kolimační soustavu velkou (až několik metrů) a snižuje intenzitu paprsku. Proto je doba měření u systémů bodové kolimace v řádu hodin. Bodové kolimační soustavy se používají například při zkoumání malých oblastí vzorků nebo vlastnostech povrchů. U čárové kolimace je paprsek omezen pouze v jednom rozměru, tudíž profil paprsku je dlouhý, úzký

pruh. Jak ozářený objem vzorku, tak i intenzita paprsku jsou mnohonásobně větší. Doba měření je v řádu sekund až minut. Výhodou čárové kolimace jsou výsledky s menším šumem [24].

### 4.3.3 Beam stop

Má za úkol zabránit tomu, aby došlo k přímému ozáření detektoru primárním paprskem, protože primární paprsek má vyšší intenzitu než difraktovaný paprsek a mohl by také zničit detektor. Využívají se dva typy beam stopu. První typ je vyroben z materiálů jako jsou wolfram či olovo. Tyto beam stopy pak zcela blokují průchod primárního paprsku. Druhý typ je zhotoven z průhledných materiálů. Ty tlumí paprsek na úroveň intenzity, kterou může detektor bezpečně zpracovat [24].

### 4.3.4 Detektor

Jsou používány čtyři typy detektorů, a to CCD detektory, síťový detektor, polovodičové (CMOS) detektory nebo zobrazovací desky. K výběru správného detektoru je nutno dbát na lineární dynamický rozsah, přesnost, rozlišení detektoru, citlivost, rozsah intenzity a rychlost snímání [24].

## 4.4 Program GIFT

Program GIFT je určen pro vyhodnocování dat z měření SAXS. Pracuje s Fourierovou transformací jako s nástrojem aproximace rozptylových křivek. Mezi jeho hlavní funkce patří nepřímá Fourierova transformace (IFT), která nám dává informace o distribuční křivce párových vzdáleností částic, které na sebe nepůsobí (tvarový faktor) a dále generalizovaná nepřímá Fourierova transformace (GIFT), která poskytuje informace o distribuční křivce párových vzdáleností vzájemně na sebe působících částic (strukturní faktor). V neposlední řadě může být tento program použit také na simulování rozptylových křivek [25].

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

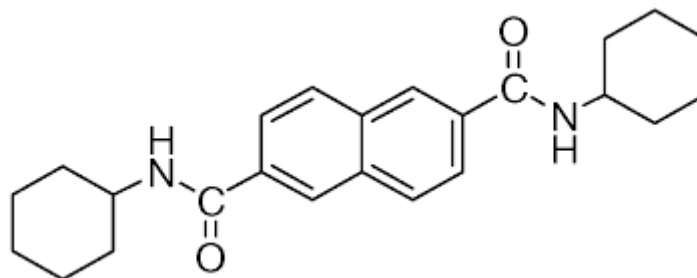
## 5 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ

### 5.1 Polypropylen s dlouhými větvemi (LCBPP)

V experimentální části byl použit větvený polypropylen s komerčním označením Daploy WB140HMS. Je to homopolymer, který se využívá v procesech jako je tvarování, vyfukování nebo při výrobě pěn. Jeho výhodou, proti běžnému lineárnímu polypropylenu je vysoká pevnost taveniny. Mezi další vlastnosti patří vysoká teplotní odolnost, vynikající zpracovatelnost a dobré tepelné a akustické izolační vlastnosti pěnových materiálů [26].

### 5.2 Nukleační činidlo NJ STAR NU 100

NJ STAR NU 100 je  $\beta$  nukleační činidlo, které bylo použito při přípravě vzorků pro měření. Zlepšuje sekundární zpracovatelnost a zvyšuje odolnost proti nárazům. Díky zvýšení teploty tání polypropyleny zvyšuje teplotní odolnost, a proto může být použit pro různé aplikace včetně vstřikování a vytlačování. Z chemického hlediska jde o N,N'-dicyklohexyl-2,6-naftalendikarboxamid (Obrázek 16). Teplota tání je 380 °C – 390 °C [27].



Obrázek 16: Strukturní vzorec NJ STAR NU 100 [27]

### 5.3 Příprava materiálů a vzorků

Ke granulátu polypropyleny byl přidán parafinový olej a nukleační činidlo NJ STAR NU 100. Parafinový olej se ke směsi přidává z důvodu lepší dispergace nukleačního činidla ve směsi a také aby zabránil prášení. Podíl LCBPP a oleje na výslednou směs musí být stejný, protože olej funguje jako změkčovadlo a ovlivňuje charakteristické teploty (např. teplotu tání). V Tabulce 2 je uvedena receptura směsi. Množství přísad na množství granulátu bylo stanovováno jako u gumárenských směsí, a to díly příměsi na 100 dílů polymeru (DSK).

Tabulka 2: Složení směsi

Označení směsi	Množství nukleačního činidla [DSK]	LCBPP [DSK]	Parafinový olej [DSK]	Množství nukleačního činidla [hm. %]
LCBPP_0	0	100	4	0
LCBPP_0,03	0,03	100	4	0,03
LCBPP_1	1	100	4	0,95
LCBPP_5	5	100	4	4,6
LCBPP_10	10	100	4	8,8
LCBPP_15	15	100	4	12,6
LCBPP_20	20	100	4	16,1
LCBPP_30	30	100	4	22,4
LCBPP_40	40	100	4	27,8

Směs byla umíchána na mikrohnětiči Haake minilab (Obrázek 17) při teplotě 220 °C. Směs byla míchána po dobu 5 minut rychlostí 50 otáček/min. Poté byla směs vložena do ručního lisu, který byl vyhřátý na 190 °C, lis se uzavřel a směs byla 10 minut lisována. Nakonec se destičky vložily do hydraulického lisu, který byl vyhřátý na 60 °C, a nechaly se zde po dobu 10 minut chladit. Rozměr výsledných destiček byl (30x30x0,3) mm.



Obrázek 17: Mikrohnětič Haake minilab [28]

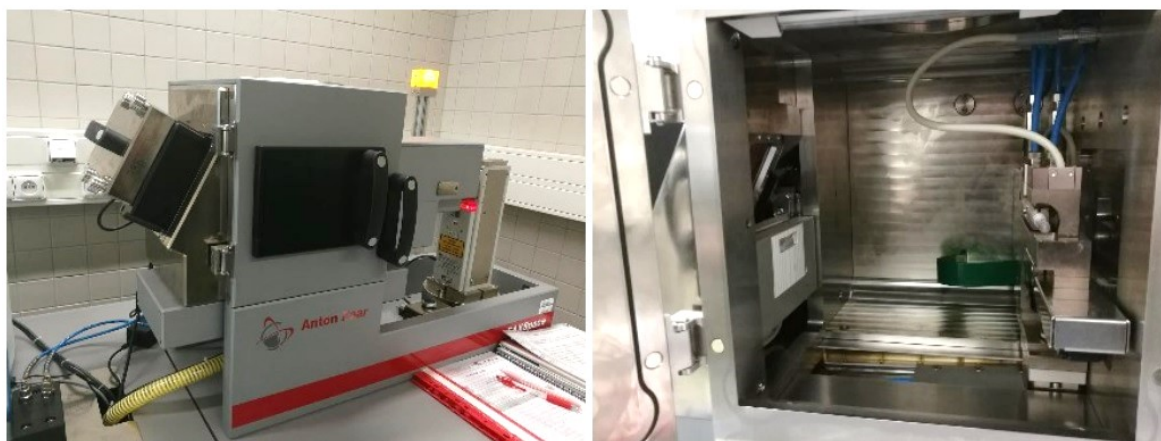


## 6 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A METODY

Vylisované destičky polypropylenu pak byly charakterizovány pomocí maloúhlové rentgenové difrakce (SAXS).

### 6.1 SAXS

Pro měření byl použit maloúhlový difraktometr Anton Paar SAXSpace (Obrázek 18). Vylisované destičky pak byly umístěny do držáku vzorku. Vzdálenost mezi vzorkem a detektorem (SSD) byla 307,2 mm. Operační napětí bylo nastaveno na  $U = 40$  kV a proud na  $I = 50$  mA. Bylo použito záření  $\text{CuK}\alpha$ , které má vlnovou délku  $\lambda = 0,154$  nm s čarovou kolimací. Doba expozice byla 5 minut.



Obrázek 18: Přístroj Anton Paar SAXSpace a detail držáku vzorku [29]

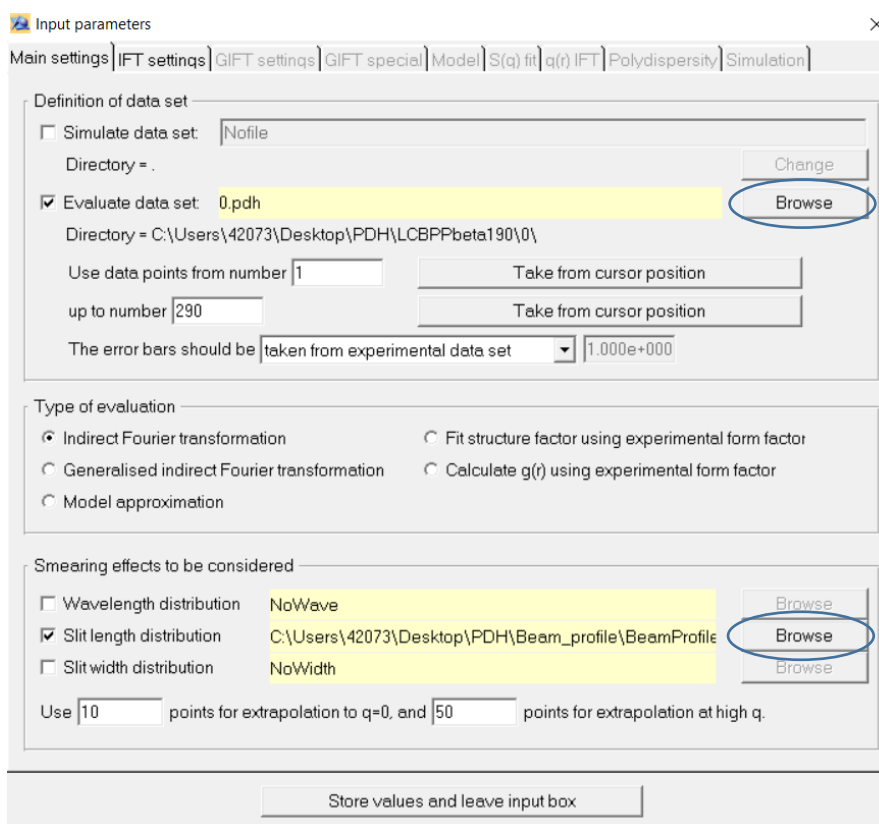
### 6.2 Metodika GIFT

Pomocí programu GIFT byly naměřené křivky na SAXS analyzovány a byla zjišťována tloušťka lamelárních struktur. Využití tohoto programu nám umožňuje zanedbat měření na širokouhlém difraktometru nebo na diferenciálním skenovacím kalorimetru, jelikož pro vyhodnocení tloušťky lamel nepotřebujeme znát krystalinitu.

### 6.3 Postup vyhodnocení

Nejprve se začne vložением výsledků závislosti intenzity na rozptylovém vektoru získané z měření SAXS. V záložce expert mode se klikne na main settings a u kolonky evaluate data set se přes tlačítko browse vloží naměřená data ze SAXS. Poté se vloží profil paprsku, který

se měří souběžně se vzorkem a vkládá se do kolonky slit length distribution opět přes tlačítko browse (Obrázek 19).



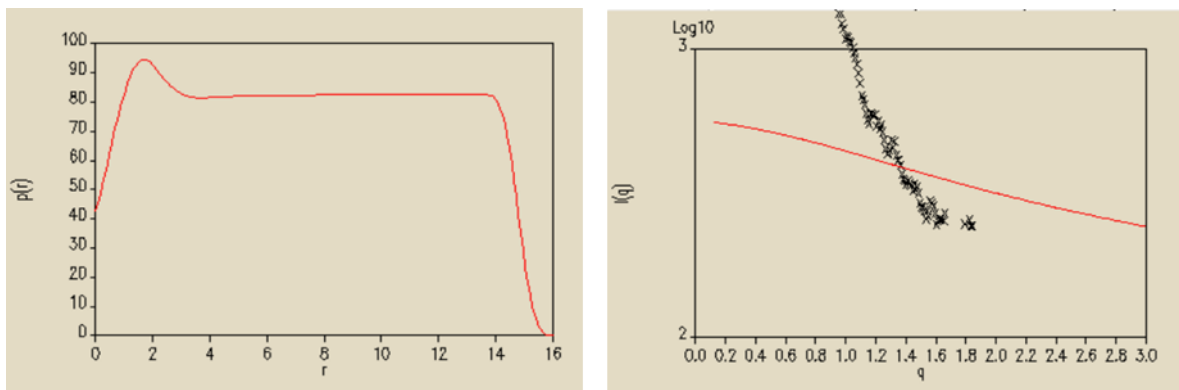
Obrázek 19: Postup vkládání naměřených dat ze SAXS

Následně se do programu zadají parametry, se kterými bude program pracovat, v kartě IFT settings. Nastavují se zde parametry jako kolik Fourierových transformací má program vytvořit (Lagrange multipliers), do jakých maximálních rozměrů vzorků má počítat, po jak velkých krocích má jít nebo kolik aproximací křivky má vytvořit (Obrázek 20). Počet Fourierových transformací se rovná počtu výsledných distribučních křivek párových vzdáleností.

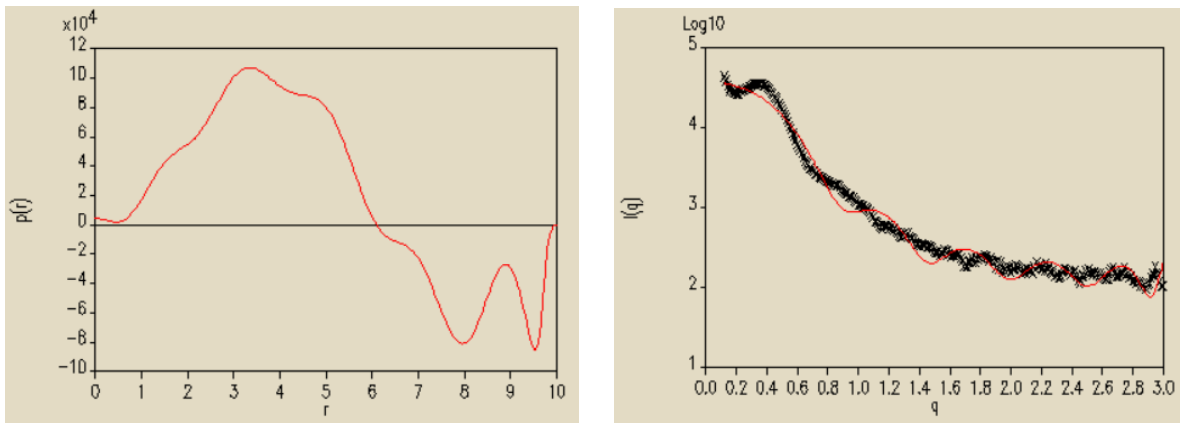
Pak se spustí vlastní kalkulace kliknutím na tlačítko se symbolem palce start calculation. Po proběhnutí výpočtu se vytvoří předem určený počet distribučních křivek párových vzdáleností. Výsledný tvar křivky se odvíjí od zvolené aproximace. Distribuční křivka párových vzdáleností může být buď příliš hladká, může oscilovat či obsahovat hrb. Příliš hladká křivka bývá zapříčiněna špatnou aproximací naměřené křivky (Obrázek 21). Pokud křivka osciluje, nefitujeme naměřené hodnoty ale pouze šum (Obrázek 22) a pokud křivka obsahuje hrb, je potřeba zvolit větší maximální rozměr. V tomto případě také fitujeme šum (Obrázek 23). Pokud zvolíme správný fit původní naměřené křivky, pak nám vyjde dobrá

distribuční funkce párových vzdálenost. Z té se potom tloušťka lamel určí jako na Obrázku 24.

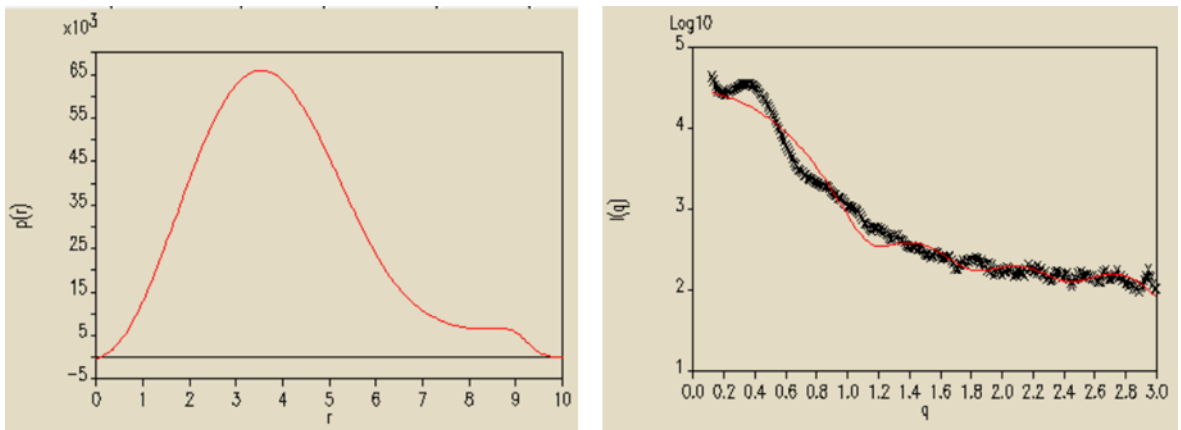
Obrázek 20: Zadávání parametrů



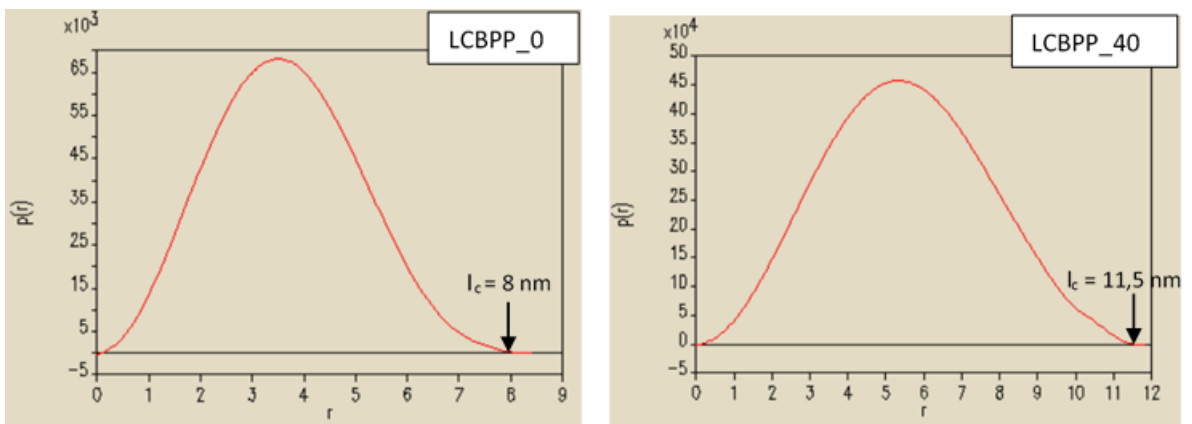
Obrázek 21: Příklad hladké křivky se špatným fitem



Obrázek 22: Příklad oscilační křivky a fit šumu



Obrázek 23: Příklad křivky s hrbem a fit šumu

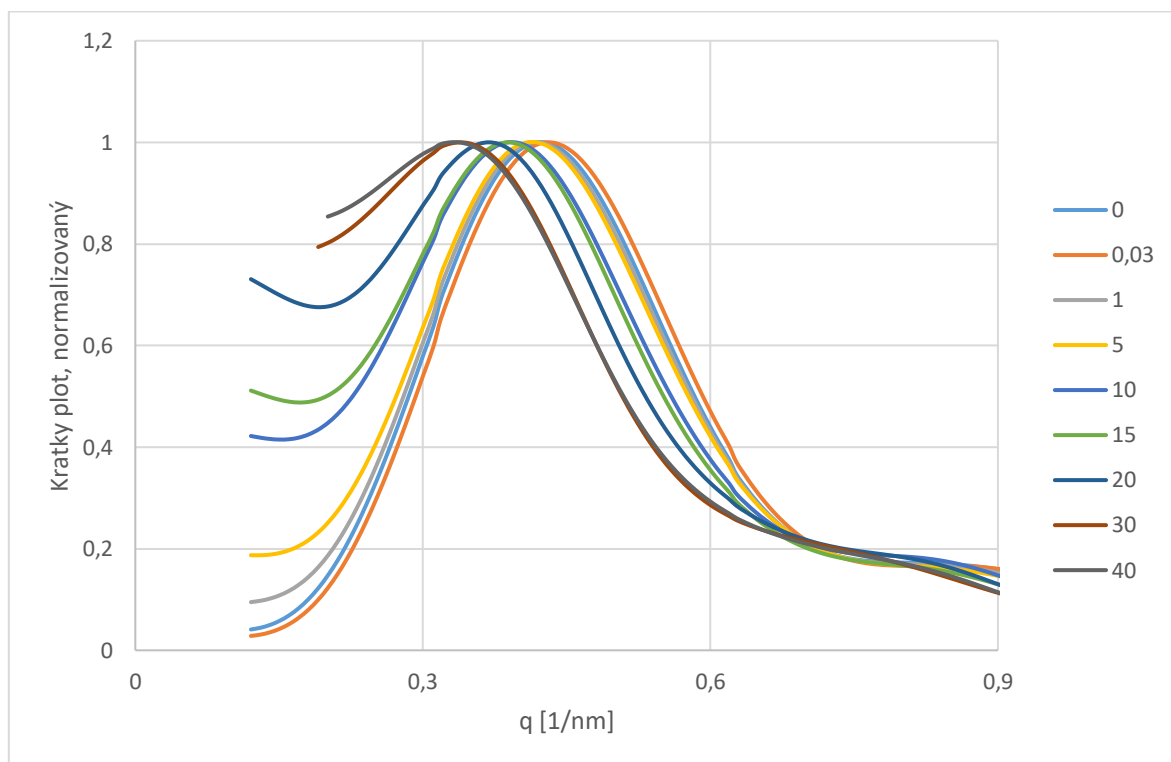


Obrázek 24: Vyhodnocení tloušťky lamel vzorků LCBPP\_0 a LCBPP\_40

## 7 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 7.1 Výsledky Lorentzova korekce

Charakterizace vylisovaných destiček byla provedena pomocí Lorentzovy korekce (Kratky plot). Výsledky z této metody nám poskytly informace o rozptylovém vektoru ( $q_{\max}$ ) a o dlouhé periodě (LP).

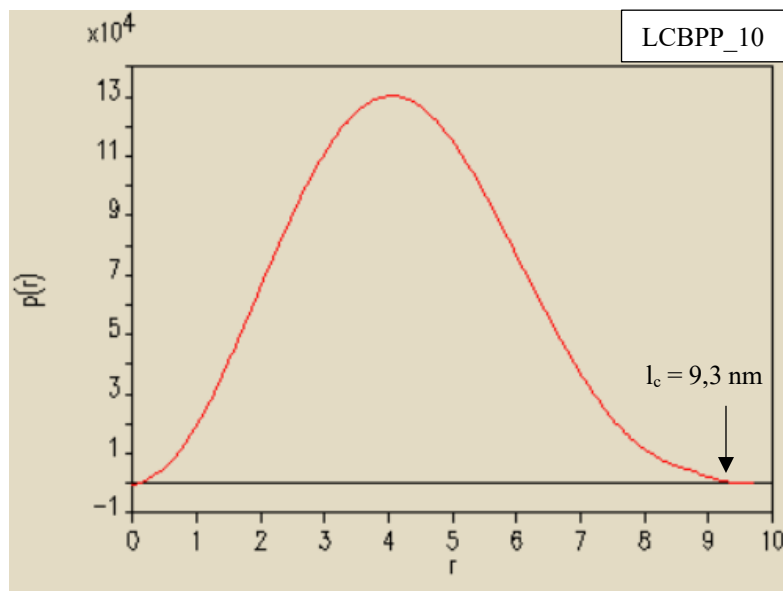


Obrázek 25: Výsledky analýzy SAXS, Lorentzova korekce

Na Obrázku 25 jsou zaznamenány hodnoty intenzit po Lorentzově korekci a normalizaci v závislosti na rozptylovém vektoru. Aby bylo možné určit  $q_{\max}$  jsou výsledné křivky vyhlazeny. U nevyhlazených křivek by nemusela být informace o hodnotě rozptylového vektoru  $q_{\max}$  odečtena správně, protože maximální intenzita nemusí odpovídat  $q_{\max}$  a může se jednat pouze o šum nebo odlehlou hodnotu. Z Obrázku 25 je patrné, že množství  $\beta$  nukleačního činidla NJ STAR NU 100 ovlivňuje hodnotu rozptylového vektoru  $q_{\max}$ , a to sice tím, že ji posouvá do nižších hodnot. Z Braggova zákona vyplývá, že čím menší je hodnota  $q_{\max}$ , tím jsou větší zkoumané struktury.

## 7.2 Výsledky GIFT

Výsledky ze SAXS měření byly převedeny do programu GIFT, ve kterém byla zjištěna tloušťka lamel ( $l_c$ ) a následně pomocí obměn vztahů (6) a (7) vypočítána krystalinita ( $X_c$ ) a tloušťka amorfní fáze ( $l_a$ ). Výsledné grafy jsou přiloženy v Příloze P I.



Obrázek 26: Ukázkový graf, vzorek LCBPP\_10

Na Obrázku 26 je zobrazena závislost distribuční funkce párových vzdáleností na vzdálenosti pro ukázkový graf z programu GIFT. Protože program neumožňuje export dat do excelu, byl zde vložen graf původní. Z těchto grafů byla určena tloušťka lamel. Pro LCBPP\_0, LCBPP\_0,03 a LCPBB\_1 byla stanovená tloušťka lamel téměř stejná. Dále bylo stanoveno pro vzorky LCBPP\_5 – LCBPP\_40 s obsahem nukleačního činidla 5 DSK až 40 DSK, že tloušťka lamel roste s rostoucí koncentrací nukleačního činidla.

## 7.3 Shrnutí výsledků

Lamelární struktura větveného polypropylenu byla charakterizována pomocí Lorentzovy korekce a programu GIFT. Lorentzova korekce nám poskytla informace o rozptylovém vektoru  $q_{\max}$  a z programu GIFT jsme získali informace o tloušťce lamel. Poté pomocí obměn vztahů (6) a (7) byla vypočtena tloušťka amorfní fáze a krystalinita. Shrnutí těchto výsledků charakterizující lamelární strukturu je zpracováno v Tabulce 3.

Tabulka 3: Výsledky charakterizace lamelární struktury a krystalinity vzorku

Množství nukleačního činidla [DSK]	$q_{\max}$ [1/nm]	LP [nm]	$l_c$ [nm]	$l_a$ [nm]	$X_c$ [-]
0	0,439	14,3	8,0	6,3	0,56
0,03	0,439	14,3	8,1	6,2	0,57
1	0,439	14,3	8,3	6,0	0,58
5	0,429	14,7	8,8	5,9	0,60
10	0,419	15,0	9,3	5,7	0,62
15	0,409	15,4	9,5	5,9	0,62
20	0,389	16,2	11,0	5,2	0,68
30	0,359	17,5	11,2	6,3	0,64
40	0,349	18,0	11,5	6,5	0,64

V Tabulce 3 jsou uvedeny hodnoty rozptylového vektoru  $q_{\max}$ , výsledky dlouhé periody (LP), která byla vypočtena ze vztahu (4) a dále tloušťka lamel ( $l_c$ ), tloušťka amorfní fáze ( $l_a$ ) a krystalinita ( $X_c$ ), které byly získány z obměn vztahů (6) a (7).

Dlouhá perioda, tloušťka lamel, tloušťka amorfní fáze a krystalinita se u prvních tří koncentrací nukleačního činidla liší minimálně. Z tabulky je patrné, že s rostoucím množstvím nukleačního činidla roste i velikost dlouhé periody a také tloušťka lamel. Vzorek s 20 DSK nukleačního činidla dosahuje nejvyšší krystalinity.

Vzorky s množstvím nukleačního činidla 10 DSK a výše jsou kvůli velkému množství přidaného nukleačního činidla už vysoce plněné, a jelikož je nukleační činidlo taktéž krystalické, zkresluje to výslednou krystalinitu, a tím pádem i tloušťku lamel, která se z krystalinity počítá (6). Běžně používaná metoda WAXS, kdy se od plochy pod křivkou odečte plocha amorfní části [30] není úplně vhodná, protože bere v potaz i nukleační činidlo. Program GIFT je v tomto lepší, jelikož nebere v potaz nukleační činidlo ale pouze lamely. Nicméně metoda WAXS by se zde dala využít pro charakterizaci krystalických fází. Pravděpodobně podle tlouštěk lamel se u vzorků (0-1) DSK jedná o alfa lamely a u vzorků (20-40) DSK o beta lamely [31, 32, 33].

Do budoucna by bylo vhodné zaměřit se na vyhodnocení SAXS dat pomocí korelační funkce, kterou program GIFT neposkytuje. Tato funkce je založena na různých elektronových hustotách lamel a amorfní části. Poskytuje informace jak o dlouhé periodě (LP), tak o tloušťce lamel ( $l_c$ ) a krystalinitě z jednoho grafu [34]. Toto umí program ze softwarového balíčku PCG s názvem Decon.



## ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo provést rentgenovou analýzu lamelární struktury za použití Fourierovy transformace. V rámci této bakalářské práce byla v první části vypracována přehledná literární rešerše na zadané téma, tzn. semikrystalické polymery, samotná problematika rentgenové difrakce a její použití při charakterizaci fázové struktury semikrystalických polymerů. Dále také metody vyhodnocení získaných dat jako jsou Fourierova transformace či Lorentzova korekce.

V praktické části této práce byly výše uvedené metody použity pro vyhodnocení lamelární struktury vzorků polypropylenu. Následně byla vypracována metodika k charakterizaci lamelární struktury semikrystalických polymerů pomocí maloúhlové rentgenové difrakce za použití Fourierovy transformace v programu GIFT.

Charakterizován byl materiál s komerčním označením Daploy WB140HMS s devíti různými koncentracemi nukleačního činidla (0 DSK, 0,03 DSK, 1 DSK, 5 DSK, 10 DSK, 15 DSK, 20 DSK, 30 DSK, 40 DSK) NJ STAR NU 100.

Výsledky získané pomocí Lorentzovy korekce poskytly informace o hodnotě rozptylového vektoru a dlouhé periodě. Bylo zjištěno, že s rostoucím množstvím nukleačního činidla ve vzorcích se snižuje hodnota rozptylového vektoru a zvyšuje se dlouhá perioda.

Analýza vzorků pomocí programu GIFT poskytla údaje o tloušťce lamel. Bylo zjištěno, že s rostoucím množstvím nukleačního činidla roste tloušťka lamel.

Dále byly výsledky shrnuty do jedné tabulky a byla vypočtena tloušťka amorfni fáze a krystalinita. Zajímavostí bylo, že vzorek s množstvím nukleačního činidla 20 DSK dosahoval nejvyšší krystalinity.

Velmi podstatné pro správné vyhodnocení dat získaných pomocí Lorentzovy korekce je znalost principů fungování daného přístroje, na kterém jsou tyto data měřeny. Jedná se o přístroj SAXS.

Do budoucna by bylo dobré vyhodnotit data SAXS pomocí korelační funkce, kterou můžeme získat pomocí programu Decon, který je součástí softwarového balíčku PCG.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] MICHLER, G. H., 2016. *Atlas of polymer structures: Morphology, Deformation and Fracture Structures* [online]. Německo: Hanser Publishers [cit. 2020-05-14]. ISBN 978-1-5231-0443-7. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010ZKKK6/atlas-polymer-structures/semicrysta-overview>
- [2] SHRIVASTAVA, A., 2018. *Introduction to Plastics Engineering* [online]. Oxford: William Andrew [cit. 2020-05-14]. ISBN 978-0-3233-9619-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011PHYK1/introduction-plastics/semicrystalline-polymers>
- [3] STOKLASA, K., 2005. *Skripta z Makromolekulární chemie I*. Zlín, Skripta. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. str. 19 – 21.
- [4] NAVRÁTILOVÁ, J., 2015. *Přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, Fakulta technologická.
- [5] BĚHÁLEK, L., 2016. *Polymery* [online]. Code Creator [cit. 2020-05-14]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>
- [6] EBNESAJJAD, S., 2015. *Fluoroplastics: Non-Melt Processible Fluoropolymers - The Definitive User's Guide and Data Book* [online]. 2<sup>nd</sup> edition. USA: Elsevier [cit. 2020-05-14]. ISBN 978-1-45573-200-5. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U9JXU9/fluoroplastics-volume/impact-f-c-f-bond-properties>
- [7] GIROLAMI, G. S., 2015. *X-ray crystallography* [online]. Kalifornie: University Science Books [cit. 2020-05-14]. ISBN 978-1-68015-836-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UOVLC3/x-ray-crystallography/laboratory-x-ray-sources>
- [8] SCHNABLEGGER, H., SINGH, Y., 2013. *The SAXS guide*. Graz: Anton Paar GmbH, 3<sup>rd</sup> edition, ISBN 18012013, strana 15
- [9] HŘIBOVÁ, M., 2020. *Charakterizace polymerů, přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, Fakulta technologická.
- [10] SCHNABLEGGER, H., SINGH, Y., 2013. *The SAXS Guide*. Graz: Anton Paar GmbH, 3<sup>rd</sup> edition. ISBN 18012013, strany 16-19

- [11] GUARAGLIA, D. O., POUSA, J. L., 2016. *Introduction to Modern Instrumentation: for Hydraulics and Enviromental Sciences* [online]. Varšava: De Gruyter [cit. 2020-05-14]. ISBN 978-1-5231-0069-9. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010RE9U3/introduction-modern-instrumentation/the-bragg-law>
- [12] RAGHAVENDR, N.V., KRISHNAMURTH, L., 2015. *Engineering Metrology and Measurements* [online]. Indie: Oxford University Press [cit. 2020-05-14]. ISBN 978-1-68015-280-7. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U57EQ1/engineering-metrology/bragg-law>
- [13] PONÍŽIL, P., JANÁČEK, Z., 1995. *Úvod do fyziky pevných látek* [online]. Brno [cit. 2020-05-14]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/svpl/fpl1.pdf>. Skripta. Vysoké učení technické v Brně.
- [14] Laueova metoda, difrakce na monokrystalech. [cit. 2020-04-17]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kurs/laue.htm>
- [15] SCHMOOL, D. S., 2017. *Solid State Physics: From the Material Properties of Solids to Nanotechnologies* [online]. USA: Mercury Learning and Information [cit. 2020-05-14]. ISBN 978-1-5231-0922-7. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0119LGM1/solid-state-physics-from/the-laue-method>
- [16] KO, F. K., WAN, Y., 2015. *Introduction to Nanofiber Materials* [online]. United Kingdom: Cambridge University Press [cit. 2020-05-14]. ISBN 978-1-68015-682-9. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UBIOR2/introduction-nanofiber/small-angle-x-ray-scattering>
- [17] Anton Paar, *SAXS nanostructure analysis* [online]. 2020 [cit. 2020-04-17]. Dostupné z: <https://wiki.anton-paar.com/en/saxs-nanostructure-analysis/>
- [18] Anton Paar, *SAXS nanostructure analysis* [online]. 2020 [cit. 2020-04-18]. Dostupné z: <https://wiki.anton-paar.com/en/saxs-nanostructure-analysis/##data-imagegroup-28913>
- [19] SCHNABLEGGER, H., SINGH, Y., 2013. *The SAXS guide*. Graz: Anton Paar GmbH, 3rd edition, ISBN 18012013, strana 10
- [20] SCHNABLEGGER, H., SINGH Y., 2013. *The SAXS guide*. Graz: Anton Paar GmbH, 3rd edition, ISBN 18012013, strany 22-24

- [21] GIROLAMI, G. S., 2015. *X-ray crystallography* [online]. Kalifornie: University Science Books [cit. 2020-05-14]. ISBN 978-1-68015-836-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UOVR28/x-ray-crystallography/fourier-tr-relationship>
- [22] Anton Paar, *SAXS Seminar – Fourier Transformation techniques*, University of Graz, Austria.
- [23] CAELERS, H. J. M., TROISI, E. M., GOVAERT, L. E., PETERS, G. W. M., 2017. Deformation-induced phase transitions in iPP polymorphs. *Polymers.*, ročník 9, strany 547–586.
- [24] SCHNABLEGGER, H., SINGH, Y., 2013. *The SAXS guide*. Graz: Anton Paar GmbH, 3rd edition, ISBN 18012013, strany 37-49
- [25] BERGMANN, A., BRUNNER-POPELA, J., FRITZ-POPOVSKI, G., FRÜHWIRTH, T., GLATTER, O., INNERLOHINGER, J., MITTELBACH, R., TOMŠIČ, M., WEYERICH, B., 1999. *PCG manual*. University of Graz.
- [26] BOREALIS, Polypropylene Daploy™ WB140HMS, 9003-07-0, 22-09-2017, [cit. 2020-04-17]. Dostupné z: [https://www.borealisgroup.com/storage/Datasheets/daploy/wb140hms/WB140HMS-PDS-REG\\_WORLD-EN-V2-PDS-WORLD-38545-10051978.pdf](https://www.borealisgroup.com/storage/Datasheets/daploy/wb140hms/WB140HMS-PDS-REG_WORLD-EN-V2-PDS-WORLD-38545-10051978.pdf)
- [27] New Japan Chemical Co., Ltd., NJSTAR NU-100, [cit. 2020-04-17]. Dostupné z: <http://www.nj-chem.co.jp/en/products/chem/pdf/75-nu-100.pdf>
- [28] Mikrohňetič Haake minilab, In: *Pragolab* [online]. [cit. 2020-05-14]. Dostupné z: <https://www.pragolab.cz/reologie-viskozita-a-extruze/micro-extrudery/haake-minilab-ii>
- [29] LIŠKOVÁ, M. *Charakterizace modifikovaných částic siliky pomocí malouhlového rozptylu rentgenových paprsků*, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2019. 53 stran, vedoucí diplomové práce doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
- [30] JONES, A. T., AIZLEWOOD, J. M., BECKETT, D. R., 1964. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Macromolecular Chemistry and Physics*.
- [31] SLOUF, M. et al., 2018. *Relations between morphology and micromechanical properties of alpha, beta and gamma phases of iPP* [online]. 522-532. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.039>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0142941818301168?via%3Dihub>

[32] KOTEK, J. et al., 2004. *Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and UV light* [online]. 2731-2738 [cit. 2020-05-14]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.07.017>. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0014305704002708?via%3Dihub>

[33] KAWAI, T. et al., 2019. *Deformation induced void formation and growth in  $\beta$  nucleated isotactic polypropylene* [online]. [cit. 2020-05-14]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.05.065>. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0032386119304987?via%3Dihub&fbclid=IwAR2hCGNvgUlogX1q37ufsHUUXNp6BrTs3rBMedilv76sTthjW-Yqe5o0vXI>

[34] VONK, C. G., 1982. Synthetic polymers in the solid state. V: O. GLATTER, O. KRATKY: *Small angle X-ray scattering*. New York: Academic Press, ISBN 0122862805, strany 433 - 466

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

$\alpha, \beta, \gamma$	Označení fáze polypropylenu
PE	Polyethylen
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
UHMWPE	Polyethylen s ultravysokou molekulovou hmotností
PP	Polypropylen
LCBPP	Polypropylen s dlouhými větvemi
PET	Polyethylentereftalát
PA 66	Polyamid 66
PTFE	Polytetrafluorethylen
$d$	Vzdálenost mezi rovinami [nm]
$\theta$	Difrakční úhel [°]
$n$	Celé číslo
$\lambda$	Vlnová délka [nm]
$l_c$	Tloušťka lamely [nm]
$l_a$	Tloušťka amorfní fáze [nm]
LP	Dlouhá perioda [nm]
$X_c$	Krystalinita
WAXS	Širokoúhlová rentgenová difrakce
SAXS	Maloúhlová rentgenová difrakce
2D	Dvourozměrný
$d_{\text{bragg}}$	Vzdálenost mezi strukturami [nm]
$\sin$	Funkce sinus
$q$	Rozptylový vektor [1/nm]

---

$q_{\max}$	Poloha braggova píku [1/nm]
U	Napětí [V]
I	Proud [A]
$\text{CuK}_\alpha$	Označení měděné rentgenky
$I(q)$	Intenzita bez Lorentzovy korekce
$I_L$	Intenzita po Lorentzově korekci
DSK	Díly příměsi na sto dílů polymeru
SSD	Vzdálenost mezi vzorkem a detektorem [mm]
CCD	Snímací čip
CMOS	Snímací čip

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1: Krystalické a amorfní oblasti v semikrystalickém polymeru [2].....	12
Obrázek 2: Lamelární monokrystal [3] .....	13
Obrázek 3: Takticita polypropylenu [4] .....	14
Obrázek 4: Schéma rentgenové trubice. [7] .....	16
Obrázek 5: Vznik brzdného záření [7] .....	17
Obrázek 6: Vznik charakteristického záření [7] .....	18
Obrázek 7: Schéma rentgenového rozptylu atomů krystalové mřížky [11] .....	20
Obrázek 8: Experimentální zařízení využívající Laueho metody [14].....	21
Obrázek 9: Prášková metoda a výsledný difraktogram [15] .....	22
Obrázek 10: Rozdíl mezi velikostí pozorovaných struktur [18].....	23
Obrázek 11: Distribuční funkce párových vzdáleností [22].....	25
Obrázek 12 Závislost intenzity na rozptylovém vektoru.....	26
Obrázek 13 Závislost korigované intenzity na rozptylovém vektoru (Lorentzova korekce) .....	26
Obrázek 14: Schéma zařízení SAXS [24] .....	27
Obrázek 15: Typy kolimace [24] .....	28
Obrázek 16: Strukturní vzorec NJ STAR NU 100 [27] .....	31
Obrázek 17: Mikrohnětič Haake minilab [28] .....	32
Obrázek 18: Přístroj Anton Paar SAXSpace a detail držáku vzorku [29].....	33
Obrázek 19: Postup vkládání naměřených dat ze SAXS.....	34
Obrázek 20: Zadávání parametrů .....	35
Obrázek 21: Příklad hladké křivky se špatným fitem .....	35
Obrázek 22: Příklad oscilační křivky a fit šumu.....	36
Obrázek 23: Příklad křivky s hrbem a fit šumu .....	36
Obrázek 24: Vyhodnocení tloušťky lamel vzorků LCBPP_0 a LCBPP_40 .....	36
Obrázek 25: Výsledky analýzy SAXS, Lorentzova korekce.....	37
Obrázek 26: Ukázkový graf, vzorek LCBPP_10 .....	38



**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1: Příklady semikrystalických polymerů [1] .....	11
Tabulka 2: Složení směsi .....	32
Tabulka 3: Výsledky charakterizace lamelární struktury a krystalinity vzorku .....	39

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Grafy GIFT

## PŘÍLOHA P I: GRAFY GIFT

