

# Statistická analýza vlivu vnějšího pole na fázový přechod polymerů

Bc. Jakub Hoferek

---

Diplomová práce  
2022



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická  
Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Jakub Hoferek
Osobní číslo:	T20778
Studijní program:	N3909 Procesní inženýrství
Studijní obor:	Řízení jakosti
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Statistická analýza vlivu vnějšího pole na fázový přechod polymerů

## Zásady pro vypracování

- 1 Zpracujte literární rešerši na dané téma
- 2 Připravte vzorky pro následnou analýzu
- 3 Stanovte rychlost fázového přechodu II na I pomocí rtg difrakce
- 4 Proveďte statistickou analýzu naměřených dat
- 5 Vyhodnotte zjištěné skutečnosti

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

**Seznam doporučené literatury:**

ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction methods in polymer science. New York: WileyInterscience, 1969. ISBN 04-710-2183-0.  
KASZONYIOVA M.; RYBNIKAR F.; GEIL, P.H. Crystallization and Transformation of Polybuten-1, Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics, 2004, 43(5), 1095-1114.  
KASZONYIOVA M.; RYBNIKAR F.; GEIL, P.H. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1), Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics, 2005, 44(3), 377-396.

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

Datum zadání diplomové práce: **3. ledna 2022**  
Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2022**

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

L.S.

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

Ve Zlíně dne 18. února 2022

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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 – diplomovou 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 diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

### **Prohlašuji,**

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

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá snahou o urychlení fázové transformace z fáze II do fáze I isotaktického polybutenu-1 za pomoci mikrovlnného záření. V teoretické části jsou obsaženy obecné informace o polymerech, jejich struktuře a také část byla zaměřena na isotaktický polybuten-1, vybrané metody charakterizace polymerních vzorků a na vliv vnějších polí na strukturu polymerů. Také jsou zde popsány statistické metody pro analýzu dat. V praktické části jsou popsány použité materiály, příprava vzorků a jejich následné měření pomocí rentgenové difrakce. Jsou zde interpretovány dosažené výsledky, náležitě popsány a byla provedena následná statistická analýza a vyhodnocení.

Z výsledků bylo vyzorováno, že mikrovlnné pole při dávce 700 W dokázalo urychlit fázovou transformaci II na I téměř o polovinu. Ze statistické analýzy vyplynulo, že rozptyly i průměry u poločasu fázové transformace se statisticky významně liší.

Klíčová slova: isotaktický polybuten-1, fázová transformace, mikrovlnné pole, statistická analýza

## **ABSTRACT**

This thesis is focused on an investigation of the acceleration of the phase transformation from phase II to phase I of isotactic polybutene-1 using microwave radiation. The theoretical part contains general information about polymers, and their structure, and a part is also focused on isotactic polybutene-1, selected methods of characterization of polymer samples, and the influence of external fields on the structure of polymers. Statistical methods for data analysis are also described. The practical part describes the materials used, the sample preparation, and their subsequent measurement by X-ray diffraction. The results obtained are interpreted, and duly described and the subsequent statistical analysis and evaluation have been carried out.

From the results, it was observed that the microwave field at a dose of 700 W was able to accelerate the phase transformation of II to I by almost half. Statistical analysis showed that the variances and means for the half-time of phase transformation were statistically significantly different.

Keywords: isotactic polybutene-1, phase transformation, microwave field, statistical analysis

Rád bych poděkoval vedoucí paní doc. Ing. Martině Hřibové za její vedení a cenné rady při tvorbě diplomové práce, spolupráci při měření a za její poznatky. Zároveň chci poděkovat prof. Dr. Ing. Vladimíru Patovi a Ing. Mileně Kubišové Ph.D. za rady týkající se statistické části diplomové práce a za cenné znalosti získané během studia. Velké díky patří i mojí rodině za podporu v průběhu celého studia.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 POLYMERY</b> .....	<b>12</b>
1.1 SYNTETICKÉ POLYMERY .....	13
1.2 POLYOLEFINY.....	14
1.3 MOLEKULÁRNÍ STRUKTURA .....	15
1.3.1 Konstituce .....	15
1.3.2 Konfigurace.....	16
1.3.3 Konformace.....	17
1.4 MORFOLOGIE .....	18
1.4.1 Amorfní polymery.....	18
1.4.2 Semikrystalické polymery.....	18
1.5.1 Nukleace polymerů .....	20
<b>2 METODY MĚŘENÍ KRYSTALINITY</b> .....	<b>21</b>
2.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVAČÍ KALORIMETRIE (DSC) .....	21
2.2 RENTGENOVÁ DIFRAKCE (WAXS).....	22
2.2.1 Rentgenové záření .....	22
2.2.2 Princip .....	22
2.2.3 Charakteristika a vlastnosti rentgenového záření.....	23
2.2.4 Interakce RTG s hmotou .....	24
2.3 RENTGENOVÁ DIFRAKCE SEMIKRYSTALICKÝCH POLYMERŮ .....	24
2.3.1 Braggův zákon .....	25
<b>3 POLYBUTEN-1</b> .....	<b>26</b>
3.1 HISTORIE.....	26
3.2 VÝROBA.....	27
3.2.1 Ziegler-Nattovy katalyzátory .....	27
3.4 VLASTNOSTI PB-1 .....	29
3.4.1 Vlastnosti taveniny .....	30
3.5 POLYMORFIE PB-1 .....	30
3.6 FÁZOVÝ PŘECHOD II NA I.....	31
3.6.1 Zrychlení fázové transformace II na I.....	31
3.7 VYUŽITÍ PB-1 .....	32
<b>4 VLIV VNĚJŠÍCH POLÍ NA POLYMERACI POLYMERŮ</b> .....	<b>33</b>
4.1 PLYNEM REGULOVANÉ POLYMERACE.....	34
4.2 MIKROVLNNÉ POLE .....	35
4.2.1 Interakce materiálů s mikrovlnami.....	35

<b>5</b>	<b>STATISTICKÁ ANALÝZA</b> .....	<b>37</b>
5.1	TYPY DAT.....	38
5.1.1	Kategoriální data.....	38
5.1.2	Numerická data.....	39
5.2	MÍRY POLOHY A VARIABILITY.....	39
5.2.1	Medián.....	39
5.2.2	Aritmetický průměr.....	39
5.2.3	Výběrový rozptyl.....	40
5.2.4	Výběrová směrodatná odchylka.....	40
5.3	TESTOVÁNÍ HYPOTÉZ A HODNOTA P.....	40
5.3.1	Hladina významnosti.....	41
5.3.2	Grubbsův parametrický test extrémních odchylek.....	41
5.4.1	Histogram.....	42
5.4.2	Krabicový graf.....	43
5.4.3	Graf časové řady.....	44
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>CÍL PRÁCE</b> .....	<b>46</b>
<b>7</b>	<b>MATERIÁLY</b> .....	<b>47</b>
<b>8</b>	<b>VZORKY A MĚŘENÍ</b> .....	<b>48</b>
<b>9</b>	<b>VYHODNOCENÍ ZPRACOVANÝCH VÝSLEDKŮ</b> .....	<b>49</b>
9.1	POLOČAS FÁZOVÉ TRANSFORMACE II NA I.....	50
9.2	TYP FÁZOVÉ TRANSFORMACE.....	52
9.3	INDUKČNÍ PERIODA.....	54
9.4	AMORFNÍ PODÍL NA POČÁTKU MĚŘENÍ.....	55
9.5	KRYSTALICKÝ PODÍL NA KONCI MĚŘENÍ.....	56
9.6	PODÍL FÁZE I NA KONCI MĚŘENÍ.....	57
9.7	PODÍL FÁZE II NA POČÁTKU MĚŘENÍ.....	58
9.8	VELIKOST KRYSTALITŮ DLE SCHERREROVY ROVNICE PRO FÁZI I NA KONCI MĚŘENÍ.....	59
9.9	VELIKOST KRYSTALITŮ DLE SCHERREROVY ROVNICE PRO FÁZI II NA POČÁTKU MĚŘENÍ.....	60
<b>10</b>	<b>STATISTICKÉ ZPRACOVÁNÍ DAT</b> .....	<b>61</b>
10.1	TEST NORMALITY.....	61
10.2	TEST ODLEHLÝCH HODNOT.....	63
10.3	POROVNÁNÍ Vlivu MIKROVLNNÉHO POLE.....	64
10.4	TESTOVÁNÍ STATISTICKÝCH HYPOTÉZ.....	68
10.5	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	72
	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>74</b>



<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>76</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>79</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>82</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>84</b>

## ÚVOD

Mezi mnoha oblastmi chemie je polymerní věda poměrně novým oborem. Empirické využití polymerních materiálů vyrobených z přírodních látek je doloženo již po staletí, avšak teprve průkopnická práce Hermanna Staudingera, nositele Nobelovy ceny, ve 20. letech 20. století poskytla základ pro systematické poznání této třídy materiálů. Od té doby se věda o polymerech vyvinula tak, že se stala technicky náročnou a průmyslově nesmírně důležitou. Věda o polymerech se vyznačuje zejména svou interdisciplinární povahou.

Popis chování pevných polymerů i jejich roztoků je dnes založen na dobře zavedených fyzikálních a fyzikálně-chemických teoriích. Rozsah vlastností, které polymerní materiály pokrývají, je mnohem širší než u tradičních materiálů. Plasty vyztužené skleněnými vlákny mohou mít pevnost v tahu, která konkuruje např. oceli, zatímco jiné polymery, např. polyuretanové pěny, lze použít jako měkké polštáře nebo matrace.

Syntetické polymerní materiály se díky své univerzálnosti a z ní vyplývajícím jedinečným materiálovým vlastnostem staly nepostradatelnými v našem každodenním životě. Mnoho známých aplikací lze realizovat pouze pomocí makromolekulárních materiálů.

Polyolefiny, které vznikají polymerací uhlovodíků, jsou největší skupinou syntetických polymerů. Významnými polyolefiny jsou polyetyleny a polypropyleny. Jsou všestranné a umožňují vytvářet polymerní řetězce s mikrostrukturou, která vede k velmi rozdílným fyzikálním vlastnostem.

Z důvodu zvýšeného zájmu o polyolefiny v průmyslu je stále větší důraz kladen na vývoj dalších polyolefinů a výzkum vlastností těchto materiálů. Do popředí zájmu se dostává zejména polybuten-1, a to zejména díky jeho vysoké odolnosti vůči tečení, praskání, tahu, odolnosti vůči chemikáliím a v neposlední řadě i díky jeho recyklovatelnosti. Polybuten-1 může existovat nejméně ve čtyřech krystalických stavech. Pro komerční využití je vhodná forma I, do které se samovolně přeměňuje a v této formě má nejlepší mechanické vlastnosti. Fázová transformace II na I je poměrně pomalá, a proto se mnoho výzkumů zaměřuje na její urychlení.

V diplomové práci byla provedena aplikace mikrovlnného záření na vzorky polybutenu-1 ve snaze urychlit fázovou transformaci II – I. Následně byla provedena statistická analýza výsledků.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYMERY

Polymer je látka nebo materiál složený z velmi velkých molekul neboli makromolekul, které se skládají z mnoha opakujících se podjednotek. [1]

Tento termín se podle definice vztahuje na molekuly vytvořené z řady stavebních bloků, tzv. merů, obvykle spojených kovalentními vazbami. Předpona "poly" pochází z řeckého slova pro "mnoho". Při syntéze mnoha polymerů jsou mery spojeny stejným způsobem tak, aby vytvořily jediný řetězec sestávající z kovalentně spojených opakujících se jednotek. [1]

Neexistuje limit počtu opakujících se jednotek, který je nutný pro splnění definice polymeru. Obecně je stanoveno, že počet  $n$ , označovaný také jako stupeň polymerace, musí být dostatečně vysoký, aby se fyzikálně-chemické vlastnosti výsledné molekuly již výrazně neměnily s každým přidáním další opakující se jednotky. Makromolekuly, které se skládají z relativně malého počtu opakujících se jednotek, tuto definici nespĺňují a pro takové molekuly se používá termín oligomery ("oligo" = "málo"). [1]

Z definice pojmu polymer vyplývá, že v zásadě jakákoli chemická molekula, která může tvořit dvě (nebo více) vazeb, může být použita jako monomer pro syntézu makromolekul. Většina technologicky významných makromolekul je založena na uhlíkovém řetězci, a patří tedy do oblasti organické chemie. Přibližně polovina všech dnes vyráběných polymerů je syntetizována pomocí organokovových katalyzátorů. [1]

Vzhledem k tomu, že makromolekuly se často používají v oblasti klasických materiálů, zpracování a tvarování polymerů je nezbytným krokem při výrobě hotových výrobků. Důležitá je tedy i inženýrská věda. V lékařských technologiích se polymery používají ve vysoce specializovaných aplikacích, jako jsou umělé srdeční chlopně, oční čočky nebo jako materiály pro lékařské přístroje. [1]

V neposlední řadě mají kromě rozsáhlého a významného využití syntetických polymerů zásadní biologický význam také makromolekuly. Nejdůležitějším polymerem na světě je bezpochyby deoxyribonukleová kyselina, označována jako DNA. Bez své polymerní povahy by DNA nemohla plnit svou zásadní roli paměťové molekuly živých systémů. Pokud by molekuly nebyly spojeny do polymerního řetězce, DNA by nebyla ničím jiným než směsí čtyř různých bází (merů) bez definované struktury, a tudíž bez biologické funkce. Kromě milionů tun přírodního kaučuku, které se ročně zpracují, k dalším příkladům biopolymerů nezbytných pro život patří bílkoviny, které katalyzují chemické reakce jako enzymy, vytvářejí membrány nebo fungují jako protilátky. [1]

## 1.1 Syntetické polymery

Polymerizační reakce pro syntézu organických polymerů se často dělí na polymerizace s růstem řetězce a polymerizace s postupným růstem podle toho, jak probíhá chemický proces tvorby řetězce. Syntéza polymerů s uhlíkovým řetězcem, jako jsou např. polyolefiny a polyakryláty, obvykle probíhá mechanismem řetězového růstu. Polymerizace s růstem řetězce zahrnuje kroky iniciace řetězce, růst řetězce a jeho ukončení. Charakteristickým rysem tohoto typu polymerace je, že k růstu řetězce dochází pouze přidáváním monomerů na aktivní konec řetězce, zpravidla vysokou rychlostí, a že během reakce jsou přítomny pouze monomer a polymer. V závislosti na povaze reaktivního centra šíření řetězců se reakce růstu řetězců dělí na radikálové, iontové (aniontové nebo kationtové) anebo polymerace zprostředkované přechodnými kovy (koordinální nebo inserční). Vhodné monomery obsahují nenasycenou vazbu uhlík-uhlík (dvojnou nebo trojnou) nebo se jedná o cyklické molekuly. Pro průmyslovou syntézu polyolefinů se například běžně používají volné radikály a polymerizace zprostředkované přechodnými kovy. Na rozdíl od radikálové polymerizace umožňují mechanismy koordinované přechodnými kovy, například s katalyzátory Ziegler-Natta, kontrolu takticity polymeru. Milníkem v historii polymerace s růstem řetězce byl vývoj technik řízené nebo živé radikálové polymerace, které umožňují přesnou kontrolu složení a architektury polymeru a poskytují polymerní produkty s nízkou polydisperzitou. [2]

Během postupného růstu se molekulová hmotnost polymeru zvyšuje reakcí libovolných dvou molekulových druhů a to monomerů, oligomerů a polymerních řetězců. Na rozdíl od řetězového růstu monomery během reakce brzy mizí a molekulová hmotnost polymeru se v průběhu reakce, která může trvat i několik dní, pomalu zvyšuje. Typickými typy polymerace, které se řídí mechanismem postupného růstu, jsou polykondenzační a polyadiční reakce. Při kondenzačních reakcích se během postupného růstu vylučují malé molekuly, jako je voda, alkoholy nebo kyselina chlorovodíková. Polyamidy jsou příklady polymerů, které se syntetizují kondenzačními reakcemi mezi deriváty kyseliny karboxylové a dioly nebo diaminy. Většina polyanhydridů se rovněž syntetizuje polykondenzačními reakcemi. Polyadiční reakce probíhají podobným mechanismem, protože nukleofilní skupiny reagují s elektrofilními částmi při tvorbě polymerního řetězce. Na rozdíl od kondenzačních reakcí, adiční reakce spojují monomery bez vyloučení malé molekuly. [2]

Systematickým zkoumáním libovolných polymerních materiálů, které mají podobnou konstituci a konfiguraci řetězce, ale jsou syntetizovány z řady různých monomerů

či komonomerů v různých kombinacích, lze identifikovat vztahy mezi strukturou a vlastnostmi a díky tomu zlepšit vlastnosti polymerů pro konkrétní aplikace. Mezi vlastnosti polymerů, které se zkoumají v rámci tohoto přístupu, patří teplotní charakteristiky materiálu, distribuce relativní molekulové hmotnosti, kontaktní úhel se vzdušnou vodou, mechanické vlastnosti. [2]

## 1.2 Polyolefiny

Jedná se o největší skupinu syntetických polymerů, které vznikají polymerací uhlovodíků neboli olefinů obsahujících v molekulách jednu dvojnou vazbu. Pozoruhodná všestrannost polyolefinů vyplývá ze skutečnosti, že ethylen, propylen a  $\alpha$ -olefiny lze kopolymerizovat a vytvářet tak polymerní řetězce s mikrostrukturou, která vede k velmi rozdílným fyzikálním vlastnostem. Vlastnosti polyolefinů jsou nakonec definovány způsobem, jakým jsou monomery spojeny, aby vytvořily lineární a rozvětvené polymerní řetězce s různým stupněm pravidelnosti. Proto je velmi důležité charakterizovat mikrostrukturu polyolefinů a kvantifikovat tuto mikrostrukturu pomocí základních modelů. [3]

Vlastnosti a použití polyolefinů jsou dány jejich mikrostrukturou. Toto tvrzení lze použít pro jakýkoli polymer, ale pro polyolefiny je ještě důležitější, protože se skládají z jednoduchých stavebních bloků. Proto není překvapením, že studium mikrostruktury polyolefinů bylo vždy nezbytnou součástí výzkumu katalyzátorů, řešení problémů a optimalizace procesů a vývoje výrobků. Vedle běžných Ziegler-Nattových polyolefinů, které již mají poměrně složitou mikrostrukturu, rychle roste zájem o výrobu polyolefinů se stále složitější molekulární strukturou, a to pomocí kombinací katalyzátorů s jedním a více místy  $\alpha$ /nebo polymeračních procesů se dvěma nebo více reaktory provozovanými v sérii za různých podmínek. Nejnovějšími příklady jsou lineární blokové a větvené blokové kopolymery s elastomerními vlastnostmi, kopolymery s dlouhými větvemi řetězce vyrobené jedním nebo více katalyzátory s jedním místem a bimodální pryskyřice vyrobené v tandemových nebo vícezónových reaktorových procesech. Rostoucí sofistikovanost katalytických systémů a polymeračních procesů lze v praxi plně využít pouze tehdy, pokud budou k dispozici účinné a snadno použitelné techniky charakterizace polyolefinů. První mezinárodní konference o charakterizaci polyolefinů byla uspořádána s cílem naplnit tuto důležitou průmyslovou a akademickou potřebu a poskytnout diskusní fórum o technikách charakterizace a frakcionace polyolefinů. [3]

Polyolefiny se složitou mikrostrukturou se stále častěji používají v akademických a průmyslových aplikacích. Metody analýzy polyolefinů se vyvíjejí, aby poskytly podrobnější obraz o mikrostrukturách. Tyto moderní analytické techniky poskytují množství informací o mikrostruktuře polyolefinů, a přestože jsou velmi užitečné, mohou být také obtížně interpretovatelné bez pomoci matematických modelů, které propojují polymerační kinetiku s mikrostrukturou řetězců a výsledky charakterizace polymerů. [3]

### 1.3 Molekulární struktura

Polymery se skládají z makromolekul, které mají velký počet stejných nebo různých merů, jež jsou spojeny kovalentními vazbami. Chemickou strukturu, uspořádání merů a tvar makromolekulárních řetězců popisují tři parametry:

- Konstituce
- Konfigurace
- Konformace [4]

V ideálních krystalech mají molekuly polymeru nekonečnou délku řetězce a dokonalou pravidelnost v chemické konstituci, konfiguraci a konformačních sekvencích merů podél řetězce. Obecným požadavkem na krystalizovatelnost polymerů je tedy pravidelnost v chemické konstituci a v konfiguraci dlouhých sekvencí merů. To znamená, že u dlouhých sekvencí polymerizovaných monomerů mají všechny opakující se jednotky stejnou chemickou strukturu. Kromě toho, že kdykoli může monomerní jednotka nabývat různých konfigurací, musí být posloupnost konfigurací pravidelná. Pravidelnost v posloupnosti konfigurací stereoizomerních center přítomných podél řetězců přímo implikuje, že konformace, které makromolekuly v krystalech zaujímají, jsou a mohou být popsány dobře definovanou symetrií. [5]

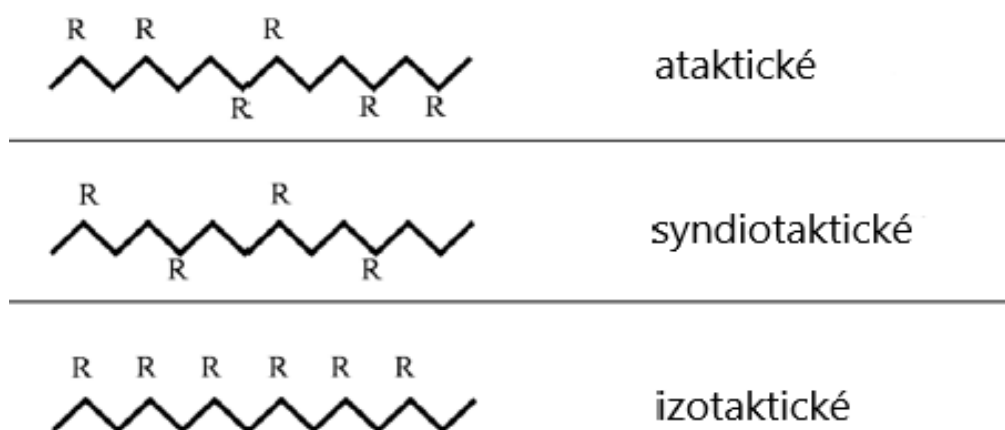
#### 1.3.1 Konstituce

Jedná se o chemickou strukturu polymerů. Je to molekulová struktura, která ukazuje typ a uspořádání atomů, druh substituentů a koncových skupin, způsob a délku větvení, polymerační stupeň a jeho distribuci. [6]

### 1.3.2 Konfigurace

Asymetrické mery mohou být podél makromolekuly uspořádány různými způsoby v různých konfiguracích (Obrázek 1). Spojení dvou a více merů může vykazovat trojí konfiguraci:

- Ataktické polymery vykazují náhodné uspořádání na obou stranách řetězce
- Syndiotaktické polymery vykazují střídavé uspořádání jednotek nad a pod rovinou polymerního řetězce
- Izotaktické polymery mají každou jednotku na stejné straně roviny nataženého řetězce [6]



Obrázek 1 Schematické znázornění různých typů konfigurace homopolymerů [4]

Boční skupiny nebo větvení podél hlavního řetězce definují další typy homopolymerní konfigurace. Větvení krátkých řetězců může být rozloženo statisticky, hřebenovitě nebo je soustředěno lokálně, například na koncích makromolekul nebo na kratších makromolekulách (s nižší molekulovou hmotností). Větve s krátkým a dlouhým řetězcem lze kombinovat a makromolekuly zesíťovat postranními řetězci a vytvářet tak trojrozměrnou síť. [4]

Uspořádáním dvou nebo více typů merů vznikají kopolymery se zvláštní konfigurací:

- Statistické nebo náhodné kopolymery vykazují mery statisticky rozložené podél řetězce
- U střídavých kopolymerů se poloha merů pravidelně mění



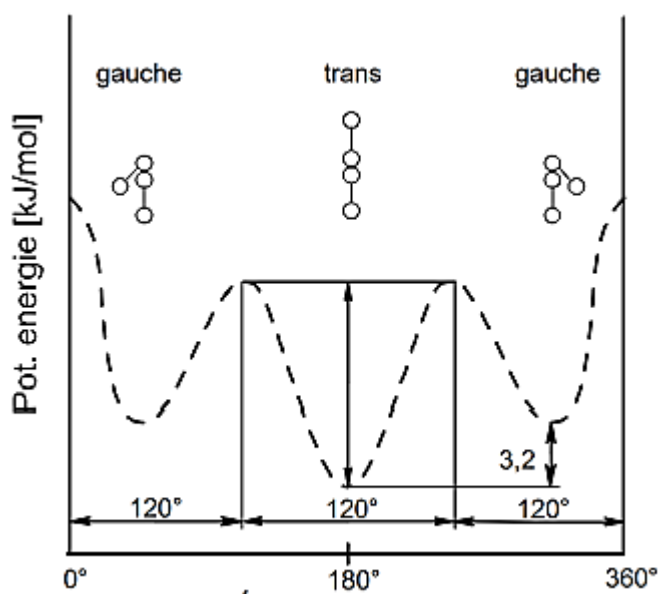
- U roubovaných polymerů je mer postranních řetězců rozdílný od meru hlavního řetězce
- Terpolymery jsou kombinací kopolymeru s hlavním řetězcem s naroubovanými postranními řetězci třetího meru [4]

### 1.3.3 Konformace

Polymerní řetězec může zaujímat různá prostorová uspořádání vzhledem k možnosti otáčení kolem jednoduchých primárních vazeb. Tato uspořádání nazýváme konformace a závisí především na energetických nárocích rotace kolem jednoduchých vazeb a na intenzitě mezimolekulárních sil. Otáčení je možné díky velkému počtu vazeb, kolem kterých může docházet k otáčení. [6]

Důležitá je také molekulární ohebnost řetězce, která představuje energii nutnou pro změnu konformace otáčením kolem vazeb. Udává také volnost otáčení a lze dosahovat i velkého počtu konformací. [6]

V konformaci jsou 3 minima vzdálená o  $120^\circ$  (Obrázek 2). Jedno, trans-konformace, je nižší než další dvě, gauche-konformace. Energetická maxima mezi těmito minimy představují zábrany rotace, které je nutno při rotaci překonat. [6]



Obrázek 2 Příklad úhlu pootočení n-butanu [6]

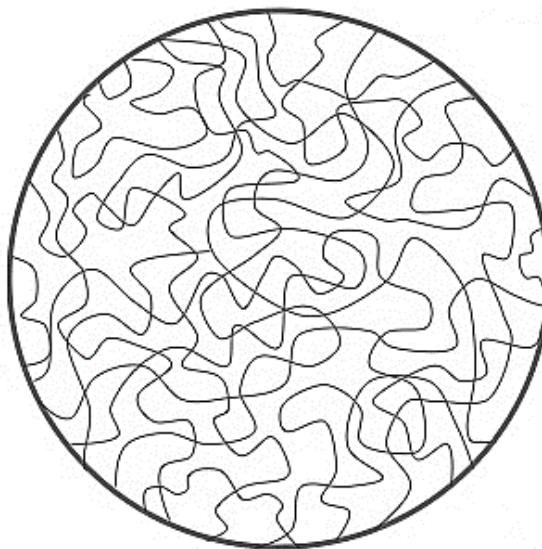
## 1.4 Morfologie

Morfologie polymerů popisuje uspořádání polymerních řetězců v prostoru. V tavenině a roztoku mají polymery tendenci vytvářet neustále se měnící shluk makromolekul. Při ochlazení polymerů může u některých typů makromolekul dojít k více či méně pravidelnému uspořádání. Tohle uspořádání má poté velký vliv na výsledné vlastnosti polymerů.

Polymery vykazují v pevném stavu dva typy morfologie, amorfní a semikrystalickou. [6]

### 1.4.1 Amorfní polymery

Amorfní polymery jsou nejběžnější morfologií polymerů. V amorfních polymerech jsou molekuly polymeru uspořádány náhodně a jsou propletené (Obrázek 3). Při nízkých teplotách mají amorfní polymery sklovitou strukturu, jsou křehké a tvrdé. Se zvyšující teplotou se při určité teplotě sklovitá textura mění na pryžovou. Tato teplota se nazývá teplota skelného přechodu. Každý amorfní polymer má svou specifickou teplotu skelného přechodu. [6]



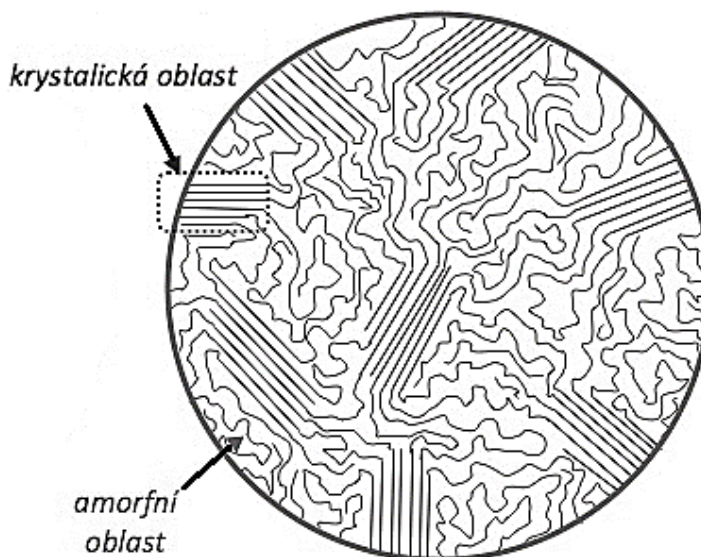
Obrázek 3 Struktura amorfního polymeru [7]

### 1.4.2 Semikrystalické polymery

Většina semikrystalických polymerů není zcela krystalická. V semikrystalických polymerech se vyskytují amorfní oblasti. Některé části polymerního řetězce jsou rozloženy náhodně a jiné části jsou pravidelně uspořádány. Semikrystalické polymery tedy mají jak amorfní, tak krystalické oblasti (Obrázek 4). [6]

V semikrystalických polymerech se molekuly shlukují do uspořádaných oblastí nazývaných krystality. Semikrystalické polymery mají tendenci vytvářet velmi houževnaté plasty, protože mezimolekulární síly jsou spojeny s těsným uspořádáním řetězců v krystalitech. Jelikož krystality rozptylují světlo, jsou neprůhledné. [6]

Semikrystalické polymery mohou být buď v neorientované, nebo orientované formě, s odlišným chováním. Neorientované semikrystalické polymery se chovají různě v závislosti na teplotě. Při teplotě nižší, než  $T_g$  amorfni fáze neteče a vykazuje vyšší mez kluzu při nižších deformacích. Při teplotě nad  $T_g$  je amorfni fáze tvárná, poddajná a teče. [8]



Obrázek 4 Struktura semikrystalického polymeru [7]

## 1.5 Krystalizace

Krystalizace z taveniny je jedním z nejrozšířenějších a nejznámějších jevů v jakémkoli materiálu. Dochází k ní za vhodných termodynamických podmínek díky pravidelnému trojrozměrnému uspořádání úseků polymerních řetězců. Jedná se o fázový přechod z kapalného skupenství do tuhého. Krystalizace závisí na pravidelné konfiguraci, jednoduchých stavech opakující se jednotky, vysoké ohebnosti a pohyblivosti polymerních řetězců a také mezimolekulárních silách. [6]

Existuje krystalizace primární a sekundární. Primární krystalizace zahrnuje největší část krystalizačních změn. Sekundární krystalizace má pomalý růst krystalinity s časem. [6]

Polymery krystalizují v rozmezí mezi teplotou skelného přechodu  $T_g$  a teplotou tání  $T_m$ . Mezi nimi rychlost krystalizace dosahuje maxima. Rychlost krystalizace bývá označována poločasem primární krystalizace  $t_{0,5}$ . [6]

### 1.5.1 Nukleace polymerů

Nukleace je počáteční fází krystalizace a významně ovlivňuje strukturu a fyzikální vlastnosti materiálů. Podle klasické nukleační teorie má nukleace indukční a ustálené období. Indukční období vede k ustálenému období, kdy jsou zárodky tvořeny stabilně. [9]

Řešení mechanismu nukleace je důležité pro pochopení struktury a fyzikálních vlastností jakýchkoli materiálů. Doposud se nikomu nepodařilo pozorovat nukleaci přímo z taveniny, protože hustota počtu malých zárodků je příliš malá na detekci. Byly prováděny pouze alternativní experimentální studie na makroskopických krystalech pomocí optické mikroskopie. Nedávné simulační studie provedené na koloidních systémech rovněž neumožňují přímé pozorování nano zárodka, protože tepelné fluktuace nanozárodků by měly být mnohem významnější než u makrokystalů nebo makrokolidů. [9]

Z analýzy nanozárodků lze získat kinetické parametry, jako jsou povrchové volné energie nanozárodků. Ty jsou nejdůležitějším faktorem při kvalitativních předpovědích rychlosti nukleace. Cílem studia nukleace je získat experimentální reálný obraz nukleace nanokrystalů a navrhnout správnou nukleační teorii, která dokáže vysvětlit a předpovědět nukleaci. [9]

## 2 METODY MĚŘENÍ KRYSTALINITY

Užitečným pojmem ve vědě o polymerech je stupeň krystalinity – podíl polymeru, který se nachází v relativně uspořádaném stavu. Metody stanovení stupně krystalinity pomocí hustoty, infračervených, tepelných a rentgenových měření jsou zkoumány, aby daly představu o struktuře semikrystalických polymerů. [10]

### 2.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Jedná se o termoanalytickou metodu, při níž je měřen rozdíl v množství tepla potřebného ke zvýšení teploty vzorku a referenční látky v závislosti na teplotě. Po celou dobu experimentu jsou vzorek i referenční látky udržovány téměř na stejné teplotě. [11]

Diferenciální skenovací kalorimetrie je účinný analytický nástroj pro charakterizaci fyzikálních vlastností polymeru. Umožňuje stanovit:

- teplotu tání
- krystalizaci
- změny entalpie a entropie
- charakterizovat skelný přechod [11]

Také charakterizuje a stanovuje další jevy, které vykazují buď změny tepelné kapacity nebo latentního tepla. Z termodynamiky je dobře známo, že znalost tepelné kapacity umožňuje popis důležitých vlastností materiálů. [11]

Kalorimetrie zaujímá mezi ostatními metodami zvláštní místo. Kromě své jednoduchosti a univerzálnosti mají energetické charakteristiky, měřené pomocí kalorimetrie, jasný fyzikální význam. Se zavedením DSC na počátku 60. let 20. století se kalorimetrie stala standardním nástrojem ve vědě o polymerech. Výhoda ve srovnání s jinými kalorimetrickými technikami spočívá v širokém dynamickém rozsahu, pokud jde o rychlost zahřívání a ochlazování, včetně izotermického a teplotně modulovaného provozu. Dnes lze kombinací různých typů pokrýt 12 řádů rychlosti skenování. Široký dynamický rozsah je zajímavý zejména pro semikrystalické polymery, protože jsou běžně daleko od rovnováhy a fázové přechody jsou silně závislé na čase. [11]

Nicméně stále existuje několik nevyřešených problémů týkajících se kalorimetrie polymerů. Například určení základní tepelné kapacity, která souvisí s problémem stanovení krystalinity pomocí DSC nebo výskytem vícenásobných vrcholů tání. [11]

## 2.2 Rentgenová difrakce (WAXS)

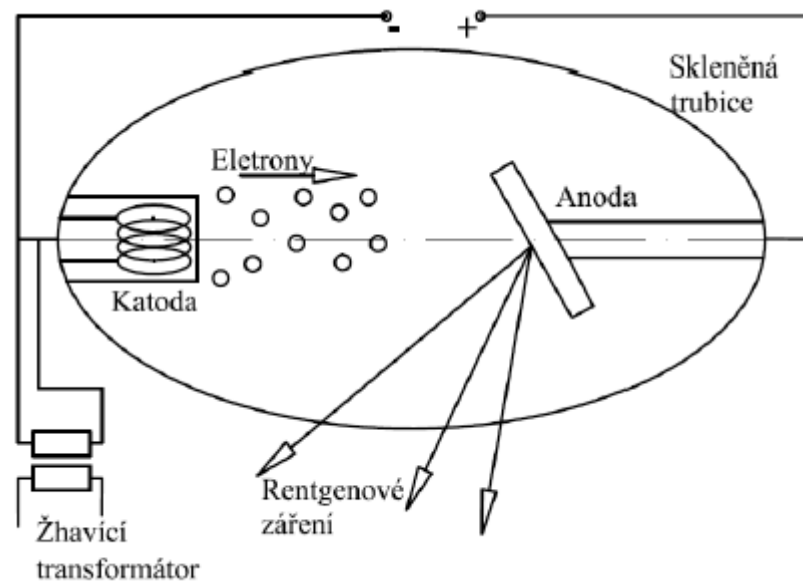
### 2.2.1 Rentgenové záření

V roce 1895 přednesl Wilhelm C. Röntgen před Würzburgskou lékařskou společností svůj příspěvek o novém druhu paprsků. Tyto paprsky byly označeny písmenem "x", které mělo představovat jejich neznámou povahu, což vypovídalo o tom, že dosud nebyly žádné znalosti a záření obecně nebylo pochopeno. [12]

Rentgenové záření je jednou z forem záření nebo elektromagnetického vlnění, stejně jako rádiové vlny a viditelné světlo. Elektromagnetické vlny jsou změny amplitudy energie v čase a klasifikují se podle rychlosti, s jakou v čase kolísají. Tím je definován pojem vlnová délka, tedy doba, za kterou vlna dokončí celou sekvenci. Když vlna kmitá rychleji, její vlnová délka se zmenšuje a její frekvence se zvyšuje. Přesněji řečeno, všechny elektromagnetické vlny leží v elektromagnetickém spektru, které je uspořádáno podle vlnové délky nebo jejího ekvivalentu, frekvence. Rentgenové záření leží ve spektru nad ultrafialovým zářením, viditelným světlem a rádiovými vlnami, ale nachází se pod kosmickým zářením. [12]

### 2.2.2 Princip

Nejlepším způsobem výroby rentgenového záření je urychlování elektronů, které při nárazu do terče z vhodné látky produkují požadované záření. Tento proces probíhá uvnitř vakuové trubice, v níž jsou instalovány dvě elektrody. Na elektrody se přivádí vysoký elektrický potenciál, který urychluje elektrony z katody, jež pak dopadají na anodu a produkují rentgenové záření (Obrázek 5). To vše je možné, pokud je mimo trubici systém, který proces řídí. [12]



Obrázek 5 Tvorba paprsků (rentgenka) [13]

### 2.2.3 Charakteristika a vlastnosti rentgenového záření

- Rentgenové paprsky jsou elektricky neutrální, to znamená, že v elektrickém, magnetickém nebo kombinovaném poli nedochází k jejich vychýlení nebo deformaci.
- Pohybují po přímce rychlostí světla, což je vlastnost, kterou lze využít k nasměrování a zaměření paprsků tak, aby ozářily určitou oblast studovaného objektu.
- Vyvolává biologické a chemické účinky. Může ovlivnit organismus tím, že vyvolá ionizaci nebo buněčné změny, které mohou být zodpovědné za poruchy nebo další mutace.
- Není viditelné lidským okem ani pro zvířata, tudíž jeho detekce je možná pouze pomocí přístrojů a fotografických metod. Jedná se o důležitý aspekt při přijímání ochranných opatření pro lidský organismus.
- Vytváří obraz na fotografickém filmu a fluorescenci na některých typech krystalů. Oba jevy se používají jako prostředek k získání rentgenových filmů, respektive fluorescenčních obrazů.
- Produkuje sekundární záření a rozptýlené záření, což znamená, že biologický objekt přijímající rentgenové záření naopak produkuje nové záření s odlišnými vlastnostmi. Tyto paprsky jsou obecně problémem při zobrazování a mohou být nebezpečné pro lidi, kteří s rentgenovým zářením pracují. [12]

### 2.2.4 Interakce RTG s hmotou

Rentgenové paprsky se šíří přímočaře, a pokud jim v cestě stojí nějaká látka, chovají se podle jejich vlastností. Tímto způsobem mohou vyvolat některé z již zmíněných účinků, jako je fluorescence nebo vyvolání sekundárního záření. [12]

Mezi možné interakce patří:

- Absorpce
- Transmise
- Disperze [12]

Radiologie využívá těchto jevů k vytváření snímků, ať už dočasných, nebo trvalých, které mají diagnostickou hodnotu. [12]

Rentgenové záření se získává především bombardováním terčů z materiálů s vysokým atomovým číslem vysokorychlostními elektrony. Záření může procházet látkou, aniž by bylo pohlceno, tento jev nazýváme transmisí. Dalším jevem je absorpce záření, když paprsky neproniknou a jsou zastaveny látkou. K disperzi dochází, když rentgenové záření prochází látkou a vytváří sekundární a rozptýlené rentgenové záření. Povaha sekundárních rentgenových paprsků závisí na jejich energii a vlnové délce a také na látce, kterou primární rentgenové paprsky našly v cestě. Oba typy rentgenového záření, sekundární i rozptýlené, se geometricky odchyľují od počátečního ohniska primárního rentgenového záření, což má velký praktický význam při pořizování rentgenových snímků. [12]

## 2.3 Rentgenová difrakce semikrystalických polymerů

V polymerních materiálech komplexní povaha makromolekulárních řetězců zahrnující konstituční a konfigurační defekty podél řetězce, polydisperzitu molekulových hmotností a vysokou koncentraci defektů uvnitř krystalů, brání získání monokrystalů vhodné velikosti pro sběr rentgenových difrakčních dat technikami, které se obvykle používají pro monokrystalu nízkomolekulárních sloučenin. Polymerní materiály nejsou nikdy zcela krystalické, ale jsou semikrystalické a obecně se skládají z amorfních, krystalických a intermediárních oblastí. V důsledku toho se rentgenové difrakční obrazce semikrystalických polymerů vyznačují malým počtem Braggových odrazů a velkým množstvím difúzního rozptylu. Difúzní rozptyl pochází z Comptonova rozptylu, amorfního příspěvku a přítomnosti strukturní neuspořádanosti. Braggovy píky jsou poměrně široké kvůli malým průměrným rozměrům krystalitů a jejich silnému překrývání při vysokých



difrakčních úhlech  $2\theta$ . Kromě toho Braggova difrakce rychle mizí s nárůstem difrakčních píků. [5]

### 2.3.1 Braggův zákon

Difrakci rentgenového záření krystaly lze řešit jako odrazy rentgenového záření od atomových mřížkových rovin charakterizovaných vzdáleností  $d$ . K odrazu dochází, když je splněna podmínka Braggova zákona (Obrázek 6):

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

kde:

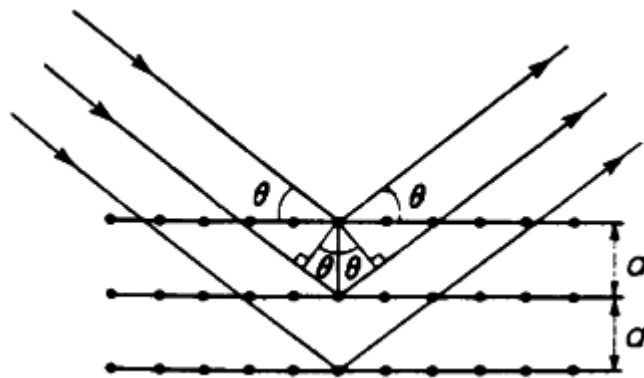
$d$  – vzdálenost rovin mřížky

$\theta$  – úhel mezi rentgenovým svazkem a rovinami

$n$  – celé číslo vyjadřující, o kolik násobků vlnové délky je jeden paprsek vůči druhému zpožděn

$\lambda$  – vlnová délka rentgenového záření [5]

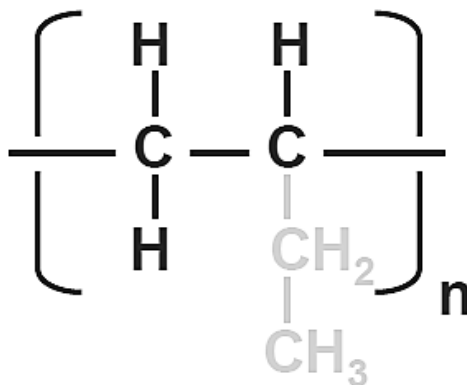
Podle Braggovy podmínky jsou dvě vlny odrazené od dvou rovin s roztečí  $d$  ve fázi, pokud jejich rozdíl optických drah odpovídá celočíselnému násobku vlnové délky. [5]



Obrázek 6 Braggova podmínka [5]

### 3 POLYBUTEN-1

Polybuten-1 (PB-1) je lineární polymer s vysokou molekulovou hmotností, isotaktický a semikrystalický polymer. Je často směřován s jinými polymery. Také se objevuje jako kopolymer, obvykle s ethylenem nebo propylenovými komonomery. [14]



Obrázek 7 Struktura polybutenu-1 [15]

Polybuten existuje ve dvou isomerních formách podle toho, kde je v molekule monomeru umístěna dvojná vazba uhlíku (Obrázek 7). Pokud se nachází mezi prvním a druhým atomem uhlíku v lineární molekule (buten-1), pak je chemicky přesný název výsledného polymeru polybuten-1. Pokud se jedná o rozvětvenou molekulu monomeru, pak se výsledný polymer nazývá polyisobutylen (PIB). [16]

Polybuten-1 kombinuje typické vlastnosti běžných polyolefinů s některými vlastnostmi technických polymerů. V chemické struktuře se PB-1 odlišuje od polyethylenu (PE) a polypropylenu (PP) pouze počtem atomů uhlíku v molekule monomeru. [16]

Izotaktický polybuten-1 je termoplastický polyolefin s vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Navzdory vynikajícím vlastnostem jsou aplikace isotaktického PB-1 ve srovnání s jinými polyolefiny, jako je polyethylen a polypropylen, omezené, a to zejména kvůli konformačnímu polymorfismu a rozměrové změně, jakož i změně symetrie mřížky, která vzniká v důsledku krystalové transformace. [17]

#### 3.1 Historie

Polybuten-1 byl poprvé syntetizován v roce 1954, rok po polypropylenu. Trvalo dalších deset let, než německá firma Chemische Werke HÜLS zahájila v roce 1964 první

průmyslovou výrobu. V minulosti byl tento polymer označován jako polybutylen, PB, PB-1 a polybuten, stejně jako jeho chemicky správný název polybuten-1. [16]

## 3.2 Výroba

Pro polymeraci olefinů se průmyslově používalo a v současnosti používá mnoho různých katalyzátorů. Mezi nejvýznamnější skupiny patří Ziegler-Nattovy katalyzátory, oxid chromitý a nověji systémy na bázi metalocenů. Kinetika, která se objevuje polymeračním procesem, je poměrně složitá a může zahrnovat více míst na povrchu katalyzátoru. Kromě toho se na polymeraci mohou podílet činidla pro řízení kinetiky reakce, jako je vodík pro kontrolu molekulové hmotnosti, či lze provádět současnou polymeraci několika monomerů. Proces dále komplikuje skutečnost, že během růstu polymerního řetězce klesá možnost difuze molekul. [16]

Polybuten-1 se získává polymerací butenu-1 pomocí stereo specifického Ziegler-Nattova katalyzátoru za vzniku lineárního, vysokomolekulárního, isotaktického, semikrystalického polymeru. [16]

### 3.2.1 Ziegler-Nattovy katalyzátory

Ziegler-Nattovy (Z-N) katalyzátory lze definovat jako sloučeniny přechodných kovů s vazbou kov-uhlík, které jsou schopny provádět opakované vkládání olefinových jednotek. Obvykle se katalyzátor skládá ze dvou složek:

1. sůl přechodného kovu jako chloridu titaničitého ( $\text{TiCl}_4$ )
2. alkyl kovu hlavní skupiny (aktivátor), který slouží k vytvoření aktivní vazby kov-uhlík [16]

Vysoce aktivní heterogenní Z-N katalyzátor  $\text{TiCl}_4$ , který se v současné době hojně používá, má aktivní místa pro polymeraci. Tato aktivní místa se nacházejí na povrchu a okrajích krystalické struktury chloridu titaničitého či chloridu hořečnatého ( $\text{MgCl}_2$ ). Tento nosič má vysoký povrch a objem pórů, a proto významně zvyšuje aktivitu katalyzátoru. [16]

Kokatalyzátory (aktivátory) používané s katalyzátory na bázi  $\text{MgCl}_2$  jsou vždy altrialkyly, z nichž nejpreferovanější jsou triethylhliník (TEAL) a triisobutylhliník (TIBA). U těchto katalytických systémů se aktivní místa vytvářejí interakcí atomů přechodných kovů na povrchu katalyzátoru a organohliníkové sloučeniny (kokatalyzátoru). [16]

Protože kokatalyzátory fungují jako Lewisovy kyseliny (akceptory elektronů), používají se také k odstraňování polárních nečistot z reaktoru. Tyto nečistoty jsou donory elektronů, jako jsou sloučeniny kyslíku, síry a dusíku. [16]

Významným pokrokem v oblasti heterogenních Z-N katalyzátorů bylo použití vnitřních a vnějších donorů, které zlepšují vlastnosti vyráběného polymeru, jeho krystalinitu, a zvyšují aktivitu katalyzátoru. [16]

### 3.3 Krystalizační chování PB-1

Pevný PB-1 může existovat nejméně ve čtyřech krystalických stavech, jak je uvedeno v tabulce 1. Tři z nich jsou metastabilní (forma II, III a I'). Během tuhnutí z roztaveného stavu krystalizuje převážně do tetragonální formy II. V průběhu několika dnů materiál projde krystalickou fázovou přeměnou a vytvoří stabilní formu I. Postranní skupiny jsou dostatečně dlouhé, aby při tuhnutí taveniny vytvořily volný prostor mezi molekulami. Během rekrystalizační fáze se dutiny vyplní a materiál se smrští přibližně o 2 %. [16]

Tabulka 1 Formy polybutenu – 1 [16]

Krystalická forma	Tvar	Teplota tání (°C)	Hustota (g/cm <sup>3</sup> )
I	Hexagonální	121-130	0,915
II	Tetragonální	100-120	0,900
III	Ortorombická	96	0,897
I'	Hexagonální	95-100	0,920

Dosud byly zaznamenány čtyři hlavní krystalické formy polybutenu-1. Forma I a forma I' jsou charakterizovány 3/1 šroubovicovou konformací páteřních řetězců se stočenou a nestočenou hexagonální jednotkovou buňkou (Obrázek 8). Forma II má tetragonální jednotkovou buňku, v níž jsou zabaleny čtyři molekulární řetězce s 11/3 šroubovicovou konformací. Ve formě III jsou molekulární řetězce se šroubovicovou konformací 4/1 zabaleny v ortorombické jednotkové buňce. [17]



Obrázek 8 Struktura šroubovice formy I PB-1 (3 monomerní jednotky na 1 otáčku šroubovice) [16]

Teplota tání, hustota, tvrdost, tuhost a mez kluzu se zvyšují s fázovou transformací II na I, zatímco mezní prodloužení zůstává nezměněno. Po fázové transformaci II na I dosahuje PB-1 nejlepších mechanických vlastností. Rekrystalizace pokračuje po dlouhou dobu, ale většina z ní je dokončena po 7-10 dnech. Rychlost fázové přeměny závisí na teplotě, hydrostatickém tlaku, struktuře, orientaci a nukleaci. Rekrystalizace probíhá nejrychleji při pokojové teplotě. Při teplotě 23 °C a atmosférickém tlaku trvá fázová přeměna homopolymeru PB-1 asi 1 týden, avšak při tlaku 2000 barů k ní dojde za pouhých 10 minut.

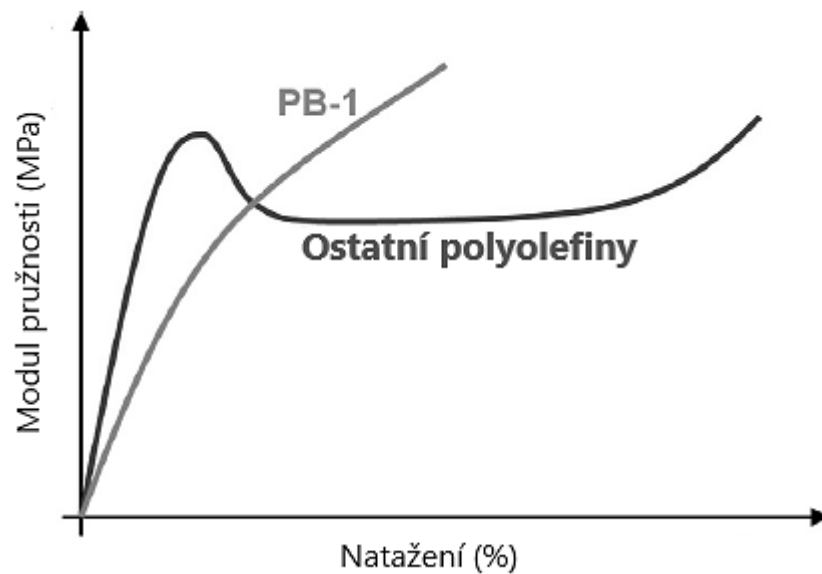
Vzhledem k podobné struktuře je polybuten-1 velmi kompatibilní s polypropylenem. Lze jej použít ve směsích ke zlepšení některých vlastností PP. Na druhé straně polybuten-1 není kompatibilní s polyethylenem PE, avšak kopolymery PB-1 se přimíchávají do PE fólií pro použití na zatavovací fólie s peel efektem. [17]

### 3.4 Vlastnosti PB-1

Polybuten-1 vykazuje vynikajícími mechanické vlastnosti jako je vysoká odolnost proti tečení, nízká tuhost, odolnost při nárazu, vynikající pružné zotavení a zejména relativně dobrá chemická/tepelná odolnost. [17]

Kromě vynikajících mechanických a tepelných vlastností poskytuje PB-1 vysokou odolnost proti chemické degradaci a splňuje také požadované hodnoty hořlavosti, která vyhovuje většině požadavků na použití polymerů. [16]

Ve srovnání s jinými polyolefinovými materiály má PB-1 vyšší odolnost proti deformaci při dlouhodobém namáhání v tahu. Toto chování je známé jako kríповé a vykazuje lepší vlastnosti v časech přesahujících 100 h (Obrázek 9). [16]



Obrázek 9 Chování PB – 1 v tahu v porovnání s ostatními polyolefiny [16]

### 3.4.1 Vlastnosti taveniny

Relativní molekulová hmotnost PB–1 se obvykle pohybuje kolem 750 000. Vysoká molekulová hmotnost však neovlivňuje zpracovatelnost. PB–1 lze zpracovávat běžnými zařízeními na výrobu plastů. Pevnost taveniny je přibližně dvakrát vyšší než u PP, což má za následek lepší tažnost a menší prověšení taveniny při vytlačování. Díky modulu pružnosti v tahu přibližně 400 MPa jsou homopolymery polybutenu–1 pružnější než zesíťovaný polyethylen (600 MPa). Jejich pružnost zůstává vysoká i při nízkých teplotách a umožňuje snadnější manipulaci v chladném období. [16]

### 3.5 Polymorfie PB-1

Jedním z problémů ve výzkumu krystalizace polymerů je pochopení vzniku a přechodu krystalů, zejména iniciace v kapalně tavenině v blízkosti pevných krystalů a jednoho pevného krystalu v blízkosti druhého. Počáteční fáze krystalizace polymerů však zůstává diskutabilní a výběr polymorfů je stále nepochopen. Základem polymerních krystalů je konformační uspořádání makromolekulárního řetězce. Proto by pro polymorfni polymery bylo nutné konformační přizpůsobení a konformační změna. Aktivita polymerních řetězců by mohla být přijatelná pro vysvětlení konformačního polymorfismu. Bezprostředním důsledkem teplotních závislostí struktur je to, že u křehkých polymerních kapalin se očekává pružný řetězec s vyšší konformační entropií, která je důsledkem jeho rychlé změny konformace s teplotou. Naopak u silných polymerních tavenin se očekává, že budou mít tuhé řetězce s nižší konformační entropií. [17]

### 3.6 Fázový přechod II na I

Když PB–1 během procesu chlazení krystalizuje, jedná se o nestabilní krystalický polymer. Metastabilní forma PB–1 II s tetragonální strukturou získaná přímo z roztaveného stavu se samovolně přeměňuje na stabilní formu I s hexagonální strukturou, což může trvat i několik týdnů. Krystalová forma I přináší PB-1 mnoho vynikajících vlastností, jako je vysoká houževnatost, dobrá odolnost proti praskání vlivem namáhání v prostředí. Tento přechod z pevné do pevné fáze však způsobuje smršťování materiálů, což může vést k deformaci výrobku a v některých ohledech omezit použití PB–1. Mnoho výzkumů se zaměřilo na obcházení nevýhodného metastabilního stavu ve formě II, avšak zatím nejsou tyto procesy běžně používány. [18]

Jednou z podmínek výroby formy I je smíchání PB–1 s izotaktickým polypropylenem. Shieh a kol. poprvé tvrdili, že forma I vzniká přímo z tavenin směsí PP a PB–1. Polybuten–1 ve formě I a PP ve formě  $\alpha$  mají podobnou konformaci. Ballesteros a De Rosa uvedli, že formu I lze získat v kopolymerech butenu s propylenem nebo butenu s ethylenem, což přičítají kompaktnímu typu rovin ab a osy c monoklinické jednotkové buňky PB–1. Podle nich se forma I vyskytuje v kopolymerech butenu s propylenem nebo butenu s ethylenem. [18]

#### 3.6.1 Zrychlení fázové transformace II na I

Mnoho studií ukazuje, že fázovou transformaci lze urychlit přidáním vhodných plniv, přísadami, příměsí nebo pomocí vlivu vnějších polí apod.

Xing-Xing Zhang, Yan-Kai Li, Zhao-Yan Sun se ve své práci zaměřili na roli nanoplniv při polymorfní transformaci z kineticky preferované krystalické formy II na termodynamicky stabilní krystalickou formu I v PB–1. Bylo zjištěno, že nanoplniva mohou urychlit proces fázové transformace. Jejich práce poskytuje nový pohled na nukleační účinek nanoplniv na fázovou transformaci PB–1 a také ukazuje, že začlenění vhodných plniv do PB – 1 je účinnou cestou k urychlení fázové transformace z krystalické formy II na formu I. [19]

Jinlong Chen, Binghua Wang, Taicheng Sun, Jianwei Xu ve své studii prokázali, že proces přeměny PB-1 z formy II na formu I je výrazně zesílen vlivem orientace počátečních krystalitů formy II. Zejména strukturní vlastnost lamel formy II, jako je orientace lamel, hraje klíčovou roli při usnadňování procesu přechodu. [20]

### 3.7 Využití PB-1

PB-1 se používá v pružném tlakovém potrubí pro domácí vodovodní systémy a také systémy vytápění a chlazení. Používá se i v aplikacích, jako jsou snadno otevíratelné obaly, stavebnictví, vlákna a tkaniny, směsi, lepidla a nátěrové hmoty. [21]

Třídy PB-1 se používají v různých technikách zpracování, jako je vytlačování, vyfukování a vstřikování. [21]

PB-1 je svařitelný a je možné použít různé techniky spojování, včetně svařování na zásuvku, svařování na tupo a elektrofúzního svařování. [21]

Hlavní oblastí použití polybutenových pryskyřic jsou obaly s těsnícím slupováním nebo snadno otevíratelné obaly. Typickými příklady jsou kartonové vložky (např. obaly na cereálie) a obaly na balené lahůdkářské výrobky, jako jsou uzeniny, sýry a uzený losos. PB-1 nabízí možnost přizpůsobení teploty a pevnosti těsnění a zároveň konzistentní, spolehlivé zpracování a těsnění na stávajícím zařízení a zabudovanou ochranu proti manipulaci. PB-1 lze také použít při úpravě fólie pro zvýšení pružnosti a měkkosti bez ztráty průhlednosti. Podobně se PB-1 používá k modifikaci polypropylenových vláken pro zvýšení měkkosti a pružnosti. Je také k dispozici v řadě různých druhů v závislosti na aplikaci a zvolené metodě zpracování [22]

PB-1 se také komerčně používá ve fóliích, které vyžadují odolnost proti tečení, jako jsou izolační kompresní obaly. Lze je také použít jako vrstvu nebo celkovou fólii pro těžké obaly plněné za tepla, pásy pro svazkování a udržování nákladu při zvýšené teplotě, jako je balení balíků, speciální fólie a kabelové pásy. [22]

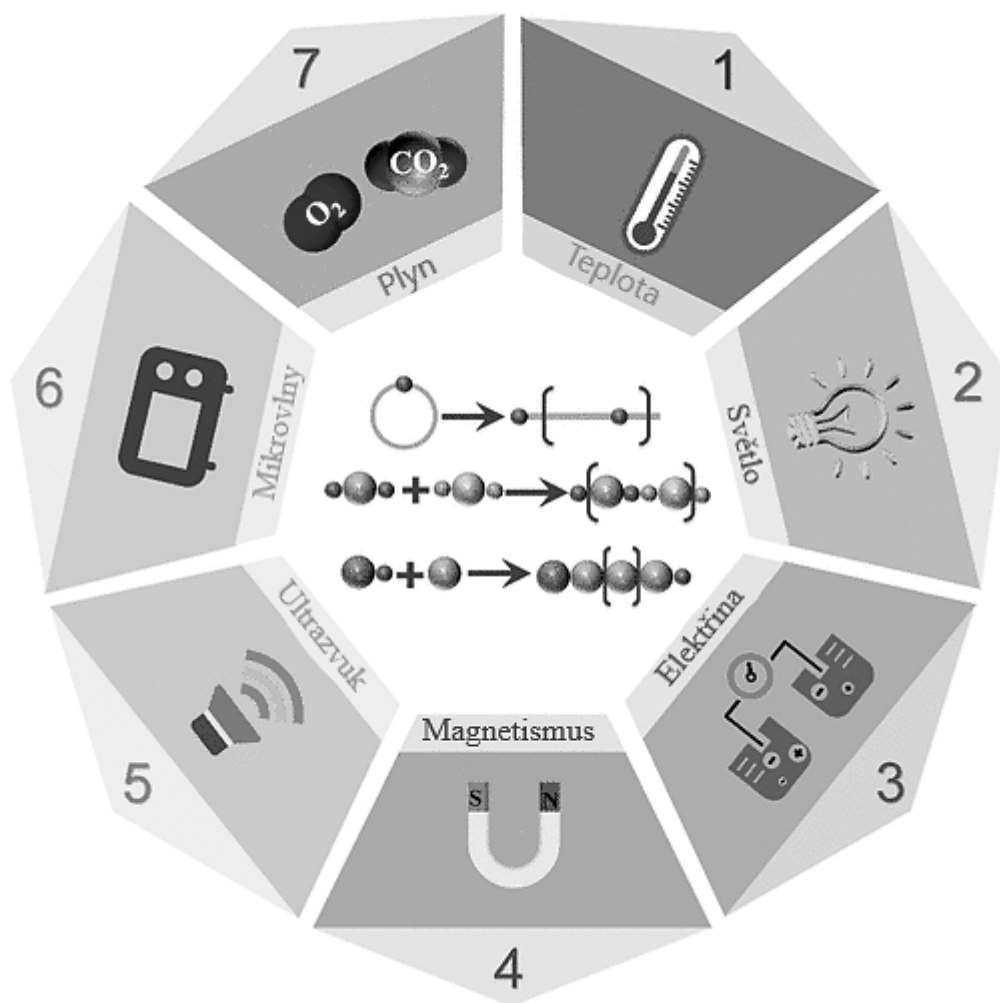
Nejdůležitějším komerčním použitím polybutenu-1 je použití ve vodovodních trubkách pro obytné a komerční účely. Díky vynikajícím teplotním a tepelným schopnostem ve srovnání s jinými materiály vydrží a nadále funguje jak při nízkých, tak při vysokých teplotách. Pružnost trubek z polybutenu-1 pomáhá instalátorům a eliminuje vodní ráz. Polybuten-1 je také šetrný k životnímu prostředí, protože je 100% recyklovatelný. [23]



## 4 VLIV VNĚJŠÍCH POLÍ NA POLYMERACI POLYMERŮ

Atraktivní oblastí výzkumu je ovlivňování polymerace zavedením vnějšího pole. Lze použít fyzikální nebo chemická vnější pole. V současné době polymerizace pod vnějším polem umožňuje připravit polymery s molekulární strukturou na míru v rozšířeném reakčním systému a také prostřednictvím prostorové a časové regulace. Zvláštní zájem se soustřeďuje na fyzikální regulátory, jako je světlo, elektrické pole, magnetické pole a ultrazvukové pole, protože v chemicky regulovaných systémech se budou vyskytovat cizí látky, které mohou způsobit hromadění nečistot nebo dokonce nepříznivé vedlejší reakce. [24]

Specifické vnější pole umožňuje aktivovat reaktanty (např. monomer, katalyzátor a iniciátor) za mírných podmínek, což vede k externě regulované polymeraci. Kromě toho lze aplikací vnějšího regulátoru snadno realizovat intenzifikaci polymeračního procesu cestami, jako je regulace reakční rychlosti. Aplikace vhodného regulátoru je navíc schopna napodobit přírodní systémy pro výrobu biomakromolekul prostřednictvím časoprostorově řízené polymerace. Vysoce účinnou výrobu polymerů stejně přesných jako biopolymery (např. bílkoviny, DNA) lze očekávat i pod vnějšími poli, ačkoli pro syntetické polymery je to obtížné. Vnější pole jsou také mocným nástrojem pro řízení polymerační kinetiky, a proto se doporučují pro přímé měření rychlostních koeficientů. Příklady zahrnují mimo jiné světlo (např. pulzní laserová polymerace), elektřinu (např. cyklická voltametrie), magnetismus (např. magnetická levitace) a další (Obrázek 10). [24]



Obrázek 10 Nejdůležitější typy polymerace modulované fyzikálními a plynovými regulátory [24]

#### 4.1 Plynem regulované polymerace

Kromě chemických a fyzikálních modulací přináší nástup plynové regulace nový způsob řízení polymerace a zcela nové poznatky o využití plynu. Plyn je specifický chemický regulátor, ale v některých případech se chová jako fyzikální regulátor. Například oxid uhličitý ( $CO_2$ ) je monomer, který se může účastnit polymerace, ale na druhé straně reguluje vlastnosti reakčních systémů a lze jej ze systému odstranit pročištěním inertním plynem. Intenzivně byly studovány polymery na bázi  $CO_2$ , inteligentní polymery přepínatelné plynem, rozpouštědla a katalyzátory přepínatelné plynem. Polymerizace přepínatelné plynem se objevily až v posledních letech. [24]

## 4.2 Mikrovlnné pole

V posledním desetiletí se používání mikrovlnného záření změnilo z běžného kuchyňského zařízení na moderní nástroj sloužící pro ohřev chemických reakcí. Zejména ve farmaceutické a organické chemii jsou laboratoře vybaveny mikrovlnnými syntetizéry. Díky použití mikrovlnného ohřevu lze získat rychlejší reakce a čistší produkty. Rychlejší reakce většinou souvisí s vyššími dosažitelnými teplotami a vyšší čistota je dána velmi rychlým homogenním ohřevem a chlazením. Kromě toho se ukázalo, že netepelné mikrovlnné efekty, při nichž mikrovlny přímo aktivují určitá činidla nebo přechodné stavy, vedou také ke zvýšení reakčních rychlostí, a dokonce ke změně selektivity. [25]

Ačkoli mikrovlnný ohřev je v organické chemii zavedenou technikou, v oblasti polymerů se začínají objevovat výhody mikrovlnného ozařování. Počet publikací v této oblasti roste a neustále se rozšiřuje i počet výzkumných skupin, které se tématem zabývají. Dosud publikované studie prokázaly, že polymerace lze urychlit při použití mikrovlnného ohřevu a že díky homogennímu ohřevu lze zlepšit rozložení molekulových hmotností. Kromě toho byly u polymerizací asistovaných mikrovlnami pozorovány i příklady netermálních mikrovlnných účinků. Nicméně kombinace mikrovln a polymerů není dosud většinou vědci zabývajících se polymery a zejména průmyslovým výzkumem a vývojem polymerů jasná. [25]

Mnoho výzkumů bylo zaměřeno na zkoumání vlivu mikrovlnného pole na polymery. Například byla zkoumána příprava polovodičových polymerů pomocí mikrovlnného záření nebo mikrovlnami urychlená RAFT (reverzibilní adičně-fragmentační přenos řetězce) polymerace polárních monomerů. [26]

### 4.2.1 Interakce materiálů s mikrovlnami

Interakci materiálů s mikrovlnami lze rozdělit na následující typy podle toho, jak materiál reaguje:

- Absorbéry: Materiály, které mají afinitu mikrovlnami,
- Vysílače: Materiály, které přenášejí veškeré dopadající mikrovlnné záření s malými tepelnými ztrátami,
- Reflektory: materiály, které odrážejí veškeré mikrovlnné záření v důsledku vzniku vířivých proudů v materiálu, např. kovy

- Materiály, které při interakci produkují teplo. [27]

K ohřevu dochází v důsledku jednoho z následujících mechanismů nebo jejich kombinace: dipólové rotace, elektromagnetického ohřevu, odporového ohřevu a dielektrického ohřevu. Všechny tyto mechanismy jsou založeny na vnitřním tření, pomocí kterého je tvořeno teplo. [27]

Studie Kaszonyiové et al. prokázala výrazné zpomalení fázového přechodu vlivem vodní páry. Mikrovlnné pole produkující neionizující elektromagnetické záření je nastaveno na rezonanční frekvenci vody, a proto bylo jednou z možných variant ovlivnění rychlosti fázového přechodu mikrovlnným polem. Voda absorbuje energii v procesu elektrického ohřevu. Molekuly vody jsou elektrické dipóly s kladně nabitým jedním koncem a záporně druhou částí molekuly. Malé molekuly vystavené elektrickému poli rotují, protože mají tendenci se vyrovnávat se střídavým elektrickým polem. Rotující molekuly narážejí do ostatních a rozptylují energii jako molekulární rotace, vibrace, translace nebo segmentální pohyb v pevných látkách a kapalinách a zvyšují teplotu. Fázový přechod vyžaduje změnu původní molekulární konformace fáze II, která závisí na řetězcové nebo segmentální pohyblivosti. [28]

## 5 STATISTICKÁ ANALÝZA

Statistika je věda o datech. Termín statistika je odvozen z novolatinského *statisticum collegium* a italského slova *statista*. Při statistickém šetření je známo, že z časových nebo finančních důvodů nemusí být možné zkoumat každý jednotlivý prvek. Statistika se tedy zabývá sběrem, klasifikací, analýzou a interpretací dat. Statistika nám k tomu poskytuje objektivní přístup. Pro učení se z dat je k dispozici několik statistických technik. Je třeba si uvědomit, že rozsah statistických metod je mnohem širší než jen problémy statistické inference. Tyto techniky se často používají v různých odvětvích vědy, techniky, medicíny a managementu. [29]

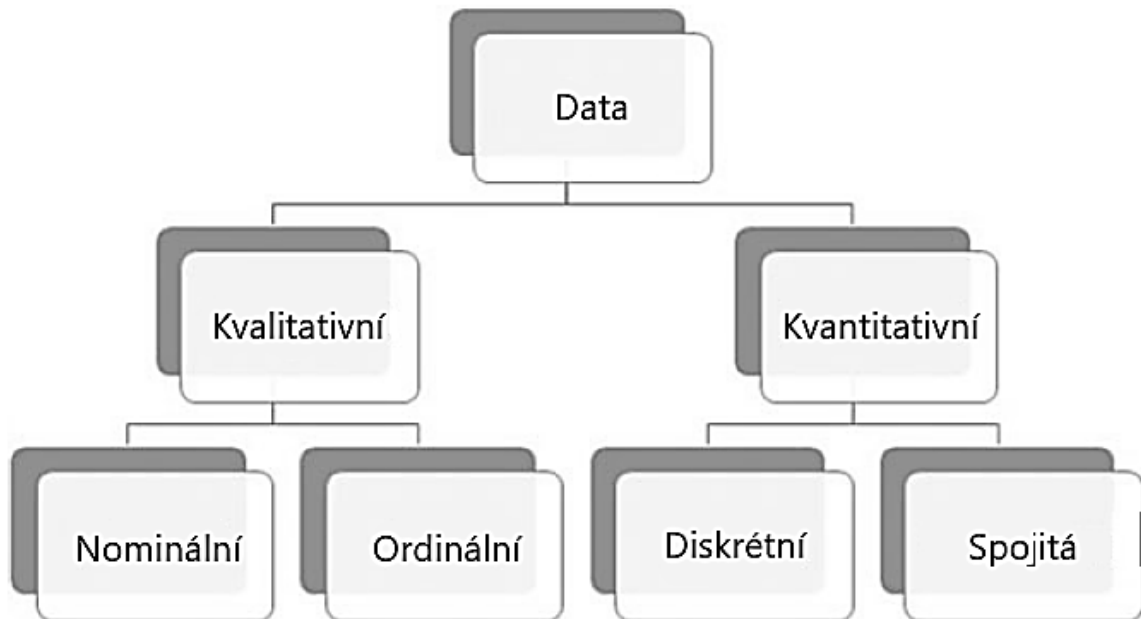
Další důležité využití statistických technik spočívá ve statistické kontrole kvality. Zahrnuje statistickou kontrolu procesů a statistickou kontrolu výrobků. Statistická kontrola procesu zahrnuje určité statistické techniky pro měření a analýzu variability procesu, zatímco statistická kontrola výrobku zahrnuje určité statistické techniky pro rozhodování, zda je šarže nebo dávka vstupních a výstupních materiálů přijatelná, či nikoli. [29]

Statistické postupy a postupy analýzy dat obvykle poskytují své výstupy v číselné nebo tabulkové podobě. Jinými slovy, po provedení experimentu nám zůstane soubor čísel (dat). Úkolem je porozumět vlastnostem těchto dat a získat z nich užitečné informace. V tom nám pomáhá empirická nebo popisná statistika. Zahrnuje jak metody grafické vizualizace, tak číselné shrnutí dat. [29]

Statisticky navržené experimenty nacházejí uplatnění téměř ve všech druzích průmyslu. Často se říká, že všude tam, kde existují výrobky a procesy, lze aplikovat navržené experimenty. Pravidelně je využívají odvětví jako zemědělství, chemický, biochemický, farmaceutický, polovodičový, strojírenský, textilní a automobilový průmysl. Není třeba dodávat, že je k dispozici mnoho výzkumných článků, které dokládají široké využití statisticky navržených experimentů v mnoha procesech, výrobcích a činnostech souvisejících s řízením, včetně charakterizace procesů, optimalizace procesů, návrhu výrobků, vývoje výrobků a snižování nákladů. [29]

## 5.1 Typy dat

Ve statistické analýze existují různé druhy údajů, jejichž hodnoty úzce souvisejí s povahou proměnných. Existují dva hlavní typy dat, které se většinou vyskytují v praktických aplikacích a které se dále liší (Obrázek 11). [29]



Obrázek 11 Typy dat [29]

### 5.1.1 Kategoriální data

Označují se také jako kvalitativní data. Tato data vznikají, když pozorování spadají do samostatných odlišných kategorií. Taková data jsou ze své podstaty diskrétní, tj. existuje konečný počet možných kategorií, do kterých může každé pozorování spadat. Kategoriální data lze dále klasifikovat jako nominální a ordinální. [29]

- **Nominální data** – Jedná se o proměnnou, jejíž měření vypovídá spíše o kategorii nebo charakteristice než o přesnou matematickou míru. U nominálních proměnných neexistuje jasné pořadí mezi kategoriemi, a tak je nominální proměnná pouze označením charakteristiky jednotky pozorování bez hodnotící škály (pořadí). Například pohlaví, barva očí, náboženství, národnost. [29]
- **Ordinální** – Jedná se o proměnnou, jejíž měření označuje jasné uspořádanou kategorii nebo charakteristiku. U ordinálních proměnných existuje jasné pořadí mezi kategoriemi. Ordinální proměnná tedy poukazuje na charakteristiku sledované

jednotky, kterou lze seřadit s ohledem na hodnotící škálu. Například známky žáka (A, B, C), velikost oblečení (malé, střední, velké). [29]

### 5.1.2 Numerická data

Tento druh dat, známý také jako kvantitativní data, se objevuje v případě, že se jedná o počty nebo měření. Jedná se například o takové veličiny, jako je počet žáků ve třídě, hmotnost jedince, teplota na určitém místě apod. Numerická data mohou být dále dvojího druhu, diskrétní a spojitá. [29]

- **Diskrétní** – Doménou diskrétních dat jsou celá čísla. Například čísla domů ve společnosti, počet kapitol v knize atd. Nabývají jen určitých hodnot oddělených od sebe intervaly, takže se může měnit jen po skocích mezi těmito hodnotami – nespojitě; nabývá konečného počtu nebo spočetného počtu hodnot (tj. hodnot, které lze očíslovat 0, 1, 2, 3, ...). Můžeme najít tak malý interval, že v něm již neleží žádná hodnota. [29]
- **Spojitá** – Nabývají všech hodnot z určitého konečného nebo nekonečného intervalu, takže se můžou měnit plynule – spojitě; počet možných hodnot je tedy vždy nekonečný. V každém intervalu (sebemenším, kromě nulového) nalezneme vždy nějakou hodnotu. [30]

## 5.2 Míry polohy a variability

### 5.2.1 Medián

Medián je prostřední číslo. Jinými slovy je to číslo, které rozděluje data přesně na polovinu tak, že polovina případů je nad mediánem a polovina pod ním. Je také známý jako 50. percentil a lze jej vypočítat pro ordinální a intervalové proměnné. Z koncepčního hlediska je zjištění mediánu poměrně jednoduché a obnáší pouze seřazení všech pozorování od nejmenšího po největší a následné nalezení toho čísla, které připadá na střed. Není vhodným měřítkem centrální tendence pro nominální proměnné, protože nominální proměnné nemají žádné vlastní pořadí. [31]

### 5.2.2 Aritmetický průměr

Průměr bere v úvahu hodnotu každého pozorování, a poskytuje tak nejvíce informací ze všech měř polohy. Na rozdíl od mediánu je však průměr citlivý na odlehlé hodnoty. [31]

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2)$$

### 5.2.3 Výběrový rozptyl

Rozptyl je mírou variability, která vyjadřuje, jak daleko je každé pozorování od průměru rozdělení. [31]

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (3)$$

### 5.2.4 Výběrová směrodatná odchylka

Definována jako kladná odmocnina výběrového rozptylu. [30]

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4)$$

## 5.3 Testování hypotéz a hodnota P

Při testování hypotéz je výzkumná otázka hypotézy položená formou otázky – Existuje významný rozdíl mezi něčím? [32]

Stanovujeme nulovou hypotézu ( $H_0$ ) a oboustrannou nebo jednostrannou alternativní hypotézu ( $H_a$ ). Nulovou hypotézu a oboustrannou alternativní hypotézu můžete zapsat následujícím způsobem:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \quad (5)$$

$$H_a: \mu_1 \neq \mu_2 \quad (6)$$

kde  $\mu_1$  je průměr jednoho údaje a  $\mu_2$  je průměr jiného údaje. K získání p-hodnoty používáme statistické testy. Hodnota p pomáhá určit významnost výsledků statistického testu. Tvrzení v testu se nazývá nulová hypotéza a alternativní hypotéza znamená, že se domníváme, že nulová hypotéza není pravdivá. [32]

Menší hodnota p než  $\alpha$  ( $p < \alpha$ ), která je obvykle 0,05, znamená, že pozorovaná data dostatečně neodpovídají nulové hypotéze, takže nulová hypotéza může být zamítnuta. Alternativní hypotéza je pravdivá s intervalem spolehlivosti 95 %. [32]

Větší hodnota p než  $\alpha$  ( $p > \alpha$ ) znamená, že se nepodařilo zamítnout nulovou hypotézu a nadále platí s intervalem spolehlivosti 95 %. [32]



		Výsledek testu	
		Nezamítáme $H_0$	Zamítáme $H_0$
Skutečnost	Platí $H_0$	Správné rozhodnutí Pravděpodobnost rozhodnutí: $1 - \alpha$ (spolehlivost)	Chyba I. druhu Pravděpodobnost rozhodnutí: $\alpha$ (hladina významnosti)
	Platí $H_A$	Chyba II. druhu Pravděpodobnost rozhodnutí: $\beta$	Správné rozhodnutí Pravděpodobnost rozhodnutí: $1 - \beta$ (síla testu)

Obrázek 12 Tabulka pro vyhodnocení hypotéz [30]

### 5.3.1 Hladina významnosti

Hladina významnosti, známá také jako alfa nebo  $\alpha$ , je měřítkem síly důkazu, která musí být přítomna ve vzorku, abychom zamítli nulovou hypotézu a dospěli k závěru, že účinek je statisticky významný (Obrázek 12). Hladinu významnosti určuje výzkumník před provedením experimentu. [33]

Hladina významnosti je pravděpodobnost zamítnutí nulové hypotézy, pokud je pravdivá. Například hladina významnosti 0,05 znamená 5 % riziko závěru, že rozdíl existuje, i když ve skutečnosti žádný rozdíl není. Nižší hladiny významnosti naznačují, že potřebujeme silnější důkazy, než zamítneme nulovou hypotézu. [33]

### 5.3.2 Grubbsův parametrický test extrémních odchylek

Jedná se parametrický test, kdy je potřeba znát hodnoty výběrového průměru a výběrové směrodatné odchylky. K testování využíváme teorii hypotéz.

$$T_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad (7)$$

$$T_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \quad (8)$$

$x_1$  označuje první hodnotu a  $x_n$  poslední hodnotu v souboru. [29]

## 5.4 Grafické znázornění dat

V situacích, kdy máme k dispozici velké množství dat, je prezentace dat pomocí grafických metod často přehlednější a představuje komplexní způsob, jak pochopit a vizualizovat chování dat. Většina analytiků požaduje grafy pro pochopení některých statistik vypočtených ze vzorků, a proto je potřeba prezentovat výsledky přehledným způsobem. [29]

### 5.4.1 Histogram

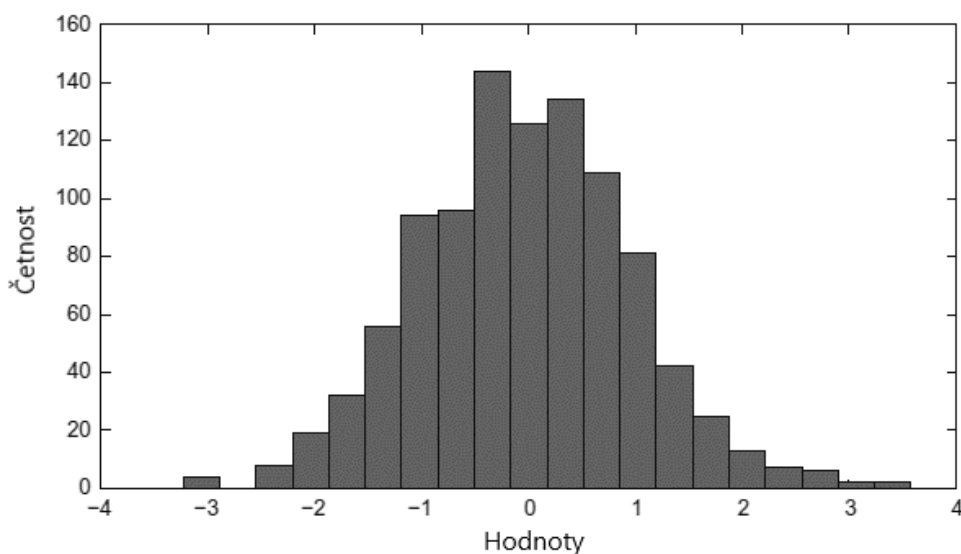
Histogram je svislý sloupcový graf vykreslený přes soubor intervalů tříd, které pokrývají rozsah sledovaných dat. Intervaly tříd by měly být tvořeny hranicemi tříd, protože histogramy se připravují pro spojitá data. Horní hranice intervalu třídy se tedy bude shodovat se spodní hranicí následujícího intervalu třídy. Pak se pro každou třídu sestrojí obdélník, jehož základní délka se rovná šířce třídy a výška je rovna pozorované četnosti v dané třídě. Obvykle nemají obdélníky stejnou délku. [29]

Často se používá při deskriptivní analýze dat k vizualizaci hlavních rysů rozdělení dat ve vhodné formě. Histogram může o datech poskytnout tyto informace:

- tvar dat
- rozptyl dat
- procento distribuce dat spadající do určitého rozmezí hodnot [29]

Histogram může také pomoci odhalit neobvyklá pozorování (např. odlehlé hodnoty), nejčastější a nejméně časté třídy nebo mezery ve vzorku. Většina informací poskytovaných histogramem nebo bodovým grafem se týká nejčetnějších a nejméně četných hodnot, rozsahu vzorku a možných neobvyklých chování. [29]

Mnoho velkých souborů dat pozorovaných v praxi má histogramy podobného tvaru, které často dosahují vrcholu u střední hodnoty vzorku a poté po obou stranách tohoto vrcholu symetricky zvonovitě klesají. Takové histogramy se označují histogramy s normálním rozdělením (Obrázek 13) a takové soubory dat pocházejí z normálního rozdělení. [29]



Obrázek 13 Histogram s normálním rozdělením [29]

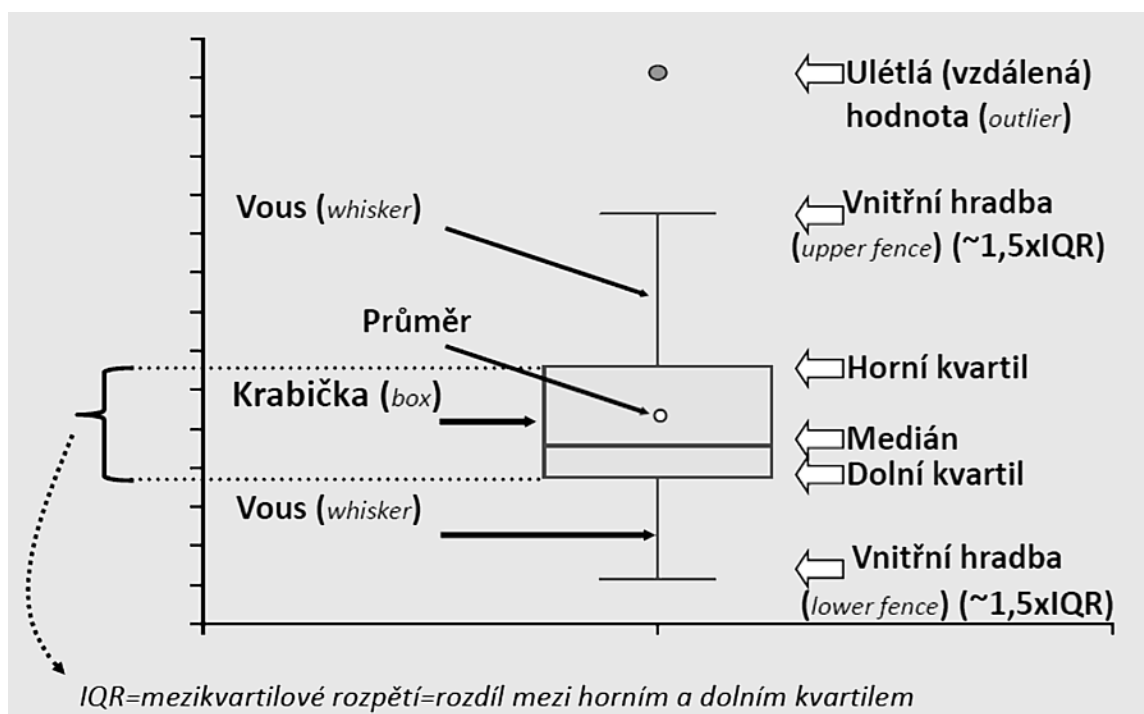
### 5.4.2 Krabicový graf

Jedná se o nejčastěji používanou grafickou statistiku, která slouží k odhadu rozdělení kvantitativních údajů souboru. Krabicový graf je definován jako grafická statistika, kterou lze použít ke shrnutí pozorovaných výběrových dat a která může poskytnout užitečné informace o tvaru a rozdělení. Nazývá se také boxplot nebo whisker plot. [29]

Krabicový graf je založen na pěti číselných souhrnech spojených s daty:

1. minimální hodnota
2. maximální hodnota
3. hodnota prvního kvartilu (Q1, dolní kvartil)
4. hodnota druhého kvartilu (Q2) nebo medián
5. hodnota třetího kvartilu (Q3, horní kvartil) [29]

Z krabicového grafu lze získat představu o mezikvartilovém rozpětí. Čím větší je velikost pole, tím větší je rozsah. Délka přímky od Q1 k nejnižší hodnotě a od Q3 k nejvyšší hodnotě dává představu o rozpětí dat za Q3 a pod Q1. Také může ukazovat extrémní hodnoty, průměr a variační rozpětí souboru (Obrázek 14). [29]

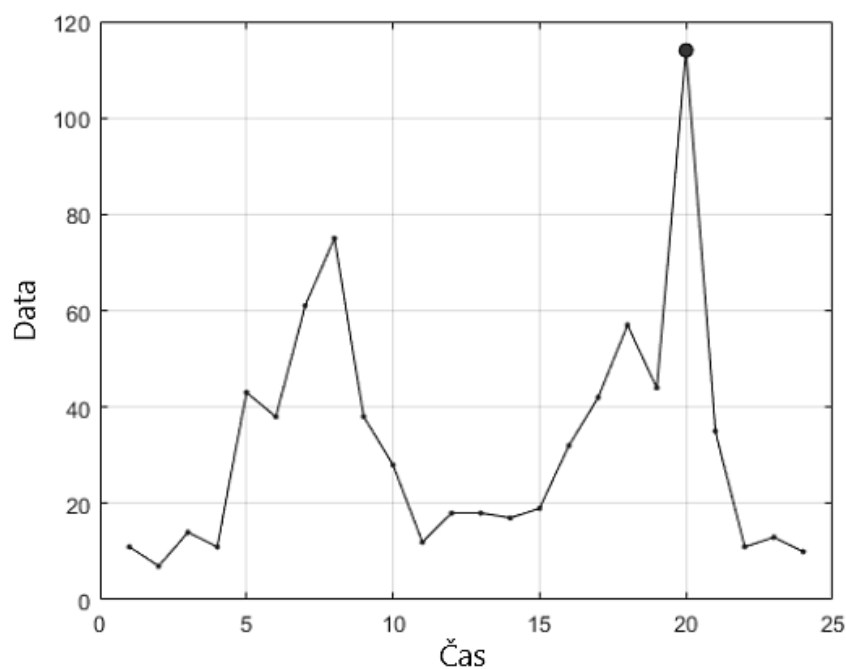


Obrázek 14 Příklad krabicového grafu s popisem [30]

### 5.4.3 Graf časové řady

Graf časové řady je graf, který zobrazuje data shromážděná v časové posloupnosti z jakéhokoli procesu (Obrázek 15). Z grafu lze zjistit, jak se data vyvíjejí v čase a zda jsou datové body náhodné nebo vykazují nějaký vzorec. [34]

Graf časové řady vyžaduje, aby data byla shromažďována v časové posloupnosti nebo pořadí, například data shromažďovaná každou hodinu, každý den, každý týden atd. To znamená, že při ukládání dat pro analýzu se druhý datový bod vyskytuje po prvním, třetí datový bod po druhém atd. Pokud data nejsou shromažďována nebo ukládána v časové posloupnosti, nelze vykreslit graf časové řady. [34]



Obrázek 15 Příklad grafu časové řady [35]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 CÍL PRÁCE

Diplomová práce je zaměřena na studium vlivu vnějšího pole u polymerů. Především se jednalo o zkoumání urychlení času fázové transformace fáze II do fáze I z důvodu komerčního využití a časové náročnosti při výrobě. Konkrétně byl zde zkoumán vliv mikrovlnného pole na fázový přechod II na I polybutenu-1. Za hlavní hodnotící kritérium byl považován poločas fázové transformace. Cílem bylo také provedení statistické analýzy a následné vyhodnocení.

## 7 MATERIÁLY

Pro experiment byl vybrán komerční polybuten-1 třídy Toppyl PB 0110M od firmy LyondellBasell Industries sídlící v Nizozemsku. Vybrané mechanické vlastnosti byly zapsány do tabulky 2.

Tabulka 2 Mechanické vlastnosti Toppyl PB 0110M [36]

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

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

## 8 VZORKY A MĚŘENÍ

Pro přípravu vzorků byla nejdříve vypočítána a navážena potřebná navážka granulátu na analytických vahách (Kern and Sohn GmbH, Německo). Poté byl granulát vložen do rámečku a rozprostřen co nejlépe středu mezi lisovací desky. Lisován byl při zvolené teplotě zpracování 160 °C po dobu 5 minut na vytvoření vzorku o tloušťce 1 mm. Tento proces byl opakován pro 10 vzorků, které slouží jako referenční vzorky bez vlivu vnějšího pole.

Pro vzorky, kde byl zkoumán vliv vnějšího pole, byl proces lisování vzorků totožný. Vylisované vzorky poté byly vystaveny dávkám mikrovlnného záření (BOSH HMT85ML53, Německo) po dobu 5 minut. Pro prvních 5 vzorků byla dávka záření 100 W a dávka záření byla vždy po 5 vzorcích postupně zvyšována na 300 W, 500 W a 700 W.

Celkem bylo vytvořeno 10 vzorků bez vlivu vnějšího pole a 20 vzorků s vlivem vnějšího pole, 5 vzorků pro dávku záření 100 W, 5 vzorků pro dávku záření 300 W, 5 vzorků pro dávku záření 500 W a 5 vzorků pro dávku záření 700 W.

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

Skeny ( $4,5^\circ$   $2\Theta/\text{min}$ ) v reflexním režimu byly měřeny v rozsahu  $5\text{-}30^\circ$   $2\Theta$  při pokojové teplotě. Vzorky byly měřeny každých 24 hodin po krystalizaci po dobu 3 dnů. Krystalický podíl na konci měření ( $X_k$ ) byl vypočtena z poměru intenzity krystalové difrakce a celkového rozptylu včetně amorfního pozadí ( $A_{mp}$ ). Podíl fáze I na konci měření ( $X_I$ ) byl stanoven porovnáním celkových největších ploch krystalických forem I (roviny 110, 300, 220 a 211) a II (roviny 200, 220 a 213). Poločas fázové transformace ( $\tau$ ) představuje čas, kdy se  $X_I$  během transformace rovná procentům netransformované fáze II na počátku měření ( $X_{II}$ ). Indukční perioda (IP), která je součástí M typu fázového přechodu II – I, odpovídá době, během níž transformační proces dosud neproběhl nebo postupoval velmi pomalu. Její délka byla stanovena jako doba, kdy krystalinita ( $X_k$  nebo  $X_I$ ) začala stoupat rychleji než v indukční periodě, přičemž RTG analýza byla prováděna každých 24 hodin. Hodnoty amorfní fáze uvedené v tabulkách odpovídají amorfním oblastem stanoveným na počátku experimentu. Velikost krystalitů byla určena dle Scherrerovy rovnice, což je vzorec sloužící k určení velikosti mikroskopických částí nebo krystalů. Velikost krystalitů byla stanovena ze šířky píků charakterizujících nejvýznamnější vrcholy fáze I na konci měření a fáze II na počátku měření.



## 9 VYHODNOCENÍ ZPRACOVANÝCH VÝSLEDKŮ

Všechna data byla po naměření a vyhodnocení zapsána do tabulky 4.

Data sloužící pro vyhodnocení vlivu vnějšího pole na fázový přechod byla pro lepší přehlednost a zpracovatelnost výsledků zprůměrována, následně byla zapsána do tabulky 3.

Do tabulek byly zapsány tyto zkoumané charakteristiky:

- Poločas fázové transformace  $r$  (h)
- Indukční perioda  $IP$  (h)
- Amorfnní podíl na počátku měření  $Am_p$  (%)
- Podíl fáze II na počátku měření  $X_{II}$  (%)
- Velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi II na počátku měření  $L_p$  (Å)
- Krystalický podíl na konci měření  $X_k$  (%)
- Podíl fáze I na konci měření  $X_I$  (%)
- Velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi I na konci měření  $L_k$  (Å)
- Typ transformace (N, M a P)

Všechny uvedené hodnoty charakterizují strukturu vzorků 3 dny po roztavení.

Tabulka 3 Zprůměrované výsledky zkoumaných vzorků

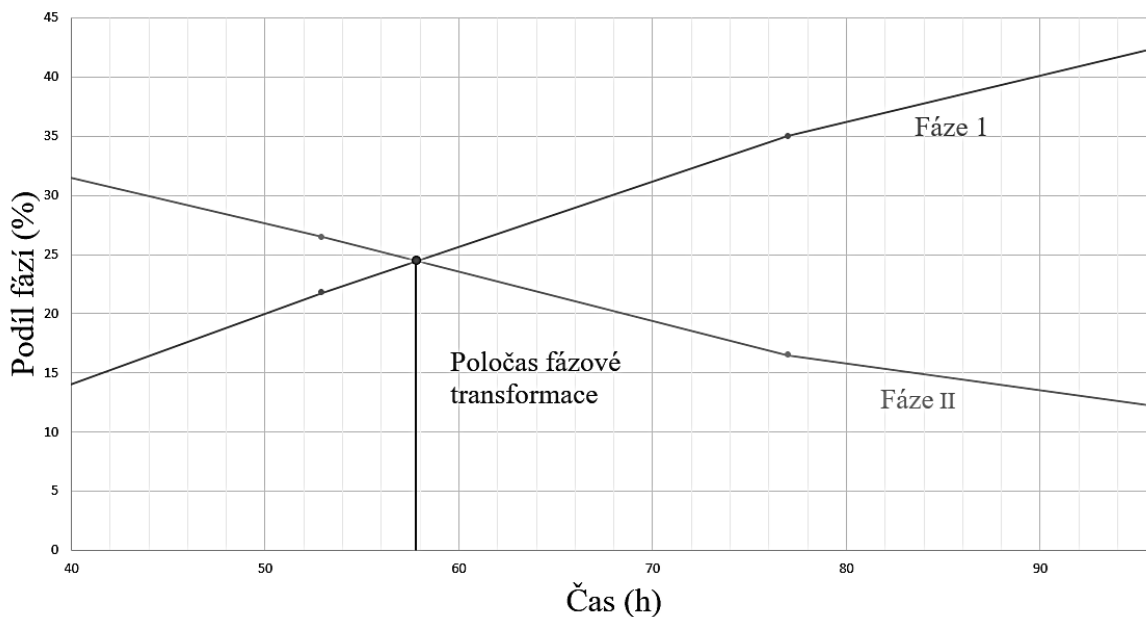
Mikrovlnné záření (W)	$r$ (h)	$IP$ (h)	$Am_p$ (%)	$X_{II}$ (%)	$L_p$ (Å)	$X_k$ (%)	$X_I$ (%)	$L_k$ (Å)
0	59,7	24,1	59,4	39,1	384,3	52,7	40,4	427,5
100	50,6	26,2	60,8	36,2	406,5	50,6	37,4	397,9
300	49,1	21,2	59,3	38,8	406,9	53	39,2	413,7
500	42,9	11,8	56,1	38,6	422,4	54,6	43,4	466,3
700	34,7	11,6	52,9	41,2	481,7	57,4	45	458

Tabulka 4 Naměřená data

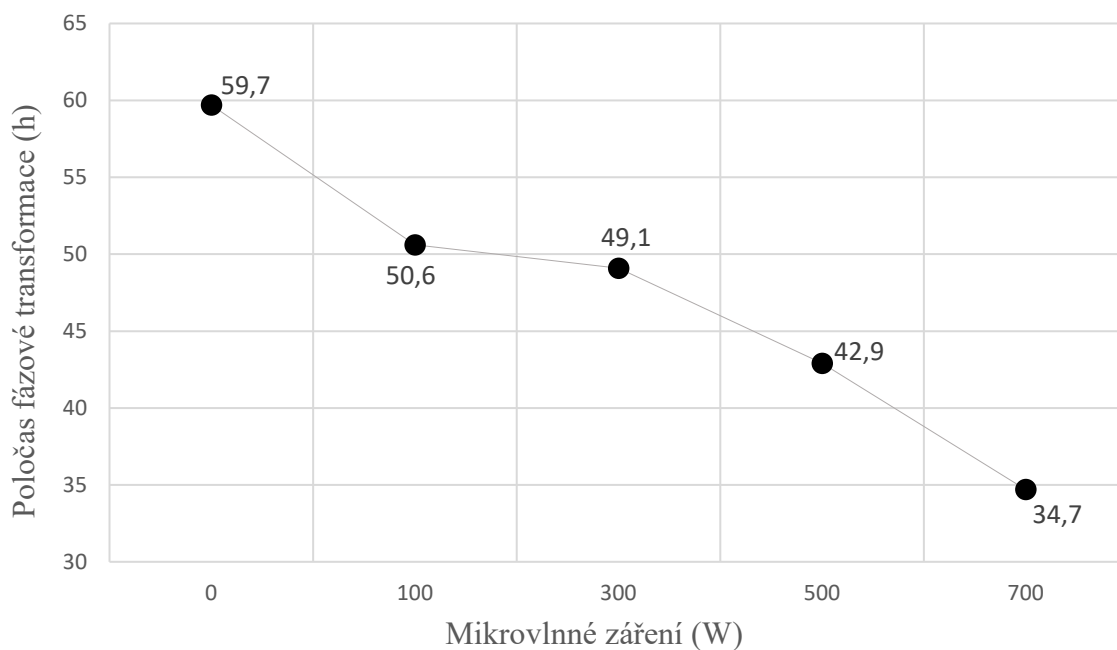
Mikrovlnné záření (W)	r (h)	IP (h)	Am <sub>p</sub> (%)	X <sub>II</sub> (%)	L <sub>p</sub> (Å)	X <sub>k</sub> (%)	X <sub>I</sub> (%)	L <sub>k</sub> (Å)	Typ transformace
0	62,5	23,5	58,9	39,6	443,3	51,6	36,5	413,2	M
0	58,5	23,5	62,1	36,7	247,9	52,3	39,9	437,7	M
0	61,0	24,0	60,5	38,2	6,8	52,7	37,7	411,9	M
0	61,5	24,0	59,0	39,6	443,5	52,3	52,3	429,0	M
0	60,0	24,0	57,6	41,0	453,9	49,9	32,6	420,2	M
0	57,5	24,0	56,4	42,1	455,7	54,5	42,3	429,1	M
0	57,0	24,0	60,5	38,2	259,9	54,7	42,6	432,2	M
0	59,5	24,5	57,5	41,1	455,4	52,6	39,7	431,9	M
0	58,5	24,5	62,4	35,6	251,2	53,0	40,4	433,4	M
0	61,0	25,0	59,5	39,1	447,9	52,9	39,7	436,1	M
100	46,0	26,0	61,1	31,5	361,7	50,5	44,4	348,9	M
100	48,5	26,0	58,8	38,8	452,1	51,0	36,4	439,8	M
100	49,0	26,5	60,7	37,6	422,5	50,6	36,7	413,3	M
100	53,5	26,0	61,4	36,6	6,8	50,7	34,6	435,3	M
100	56,0	26,5	62,1	36,3	389,7	50,2	34,8	352,1	M
300	51,5	25,5	59,0	38,8	410,6	51,2	37,1	483,0	M
300	43,5	6,0	56,9	41,1	394,1	55,7	43,0	415,9	M
300	49,0	25,0	61,6	36,1	347,4	52,4	38,4	342,7	M
300	51,5	25,0	61,0	37,5	445,1	52,3	37,5	416,1	M
300	50,0	24,5	58,0	40,6	437,2	53,6	40,2	410,7	M
500	33,5		58,1	29,7	406,5	54,7	50,0	508,1	N
500	47,5	9,0	55,1	42,1	423,6	52,9	37,7	402,8	M
500	43,0	9,0	56,2	41,1	428,1	54,6	41,1	396,2	M
500	39,5	9,0	54,8	40,3	419,3	54,9	43,9	487,9	M
500	51,0	9,0	56,2	39,8	434,4	55,8	44,1	536,4	M
700	55,0	22,5	53,2	44,3	544,5	56,2	36,2	473,9	M
700	23,5		51,5	32,6	440,4	61,7	53,5	525,6	P
700	34,5	8,0	52,3	44,6	6,7	57,7	48,1	436,2	M
700	26,5	8,0	51,9	43,3	529,9	60,0	51,9	409,1	M
700	34,0	8,0	55,4	41,3	412,1	51,4	35,2	445,1	M

### 9.1 Poločas fázové transformace II na I

Jednou z hlavních hodnotících charakteristik rychlosti transformace je poločas fázové transformace. Představuje čas v hodinách, kdy se fáze I během transformace rovná procentům netransformované krystalické fáze II. Určuje se pomocí průsečíku křivek fáze I a fáze II (Obrázek 16). [37]



Obrázek 16 Určení poločasu fázové transformace



Obrázek 17 Závislost fázové transformace II na I na mikrovlnném záření

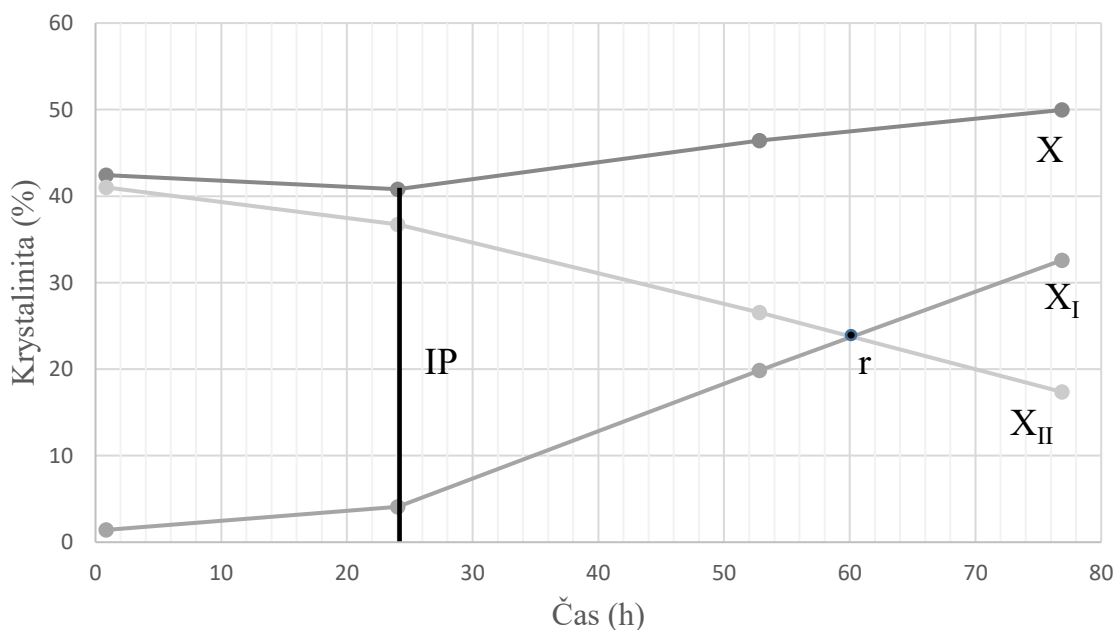
Z obrázku 17 je patrné, že při zvyšování dávky mikrovlnného záření se snižoval poločas fázové transformace. U referenčních vzorků bez vlivu vnějšího pole byl průměrný poločas fázové transformace 59,7 hodin. Při nejvyšší dávce mikrovlnného záření se poločas fázové transformace zkrátil téměř na polovinu a to na 34,7 hodin.

Z tohoto výsledku lze konstatovat, že se zvyšující se dávkou mikrovlnného záření se snižuje poločas fázové transformace. Avšak Luděk Janda ve své diplomové práci uvedl, že jím ovlivněné vzorky mikrovlnným polem dosáhly největšího zvýšení rychlosti fázové transformace asi o 19 % při dávce 360 W a při vyšších dávkách byla rychlost fázové transformace zpomalena. [38]

## 9.2 Typ fázové transformace

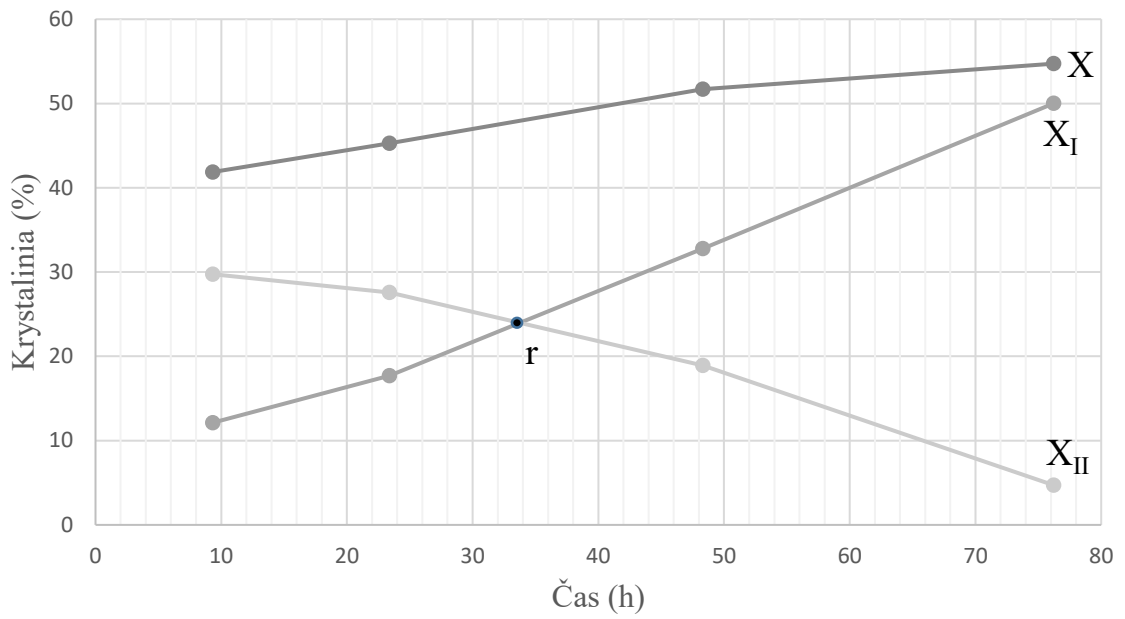
Fázová transformace probíhá jedním ze tří různých typů. Tyto typy jsou neutrální (N) nebo zvyšují (P) či snižují (M) rychlost fázové transformace. [37]

Všechny vzorky bez vlivu mikrovlnného pole měly totožný typ fázové transformace M, který snižuje rychlost fázové transformace. U tohoto typu transformace se také vyskytuje indukční perioda (Obrázek 18). [37]



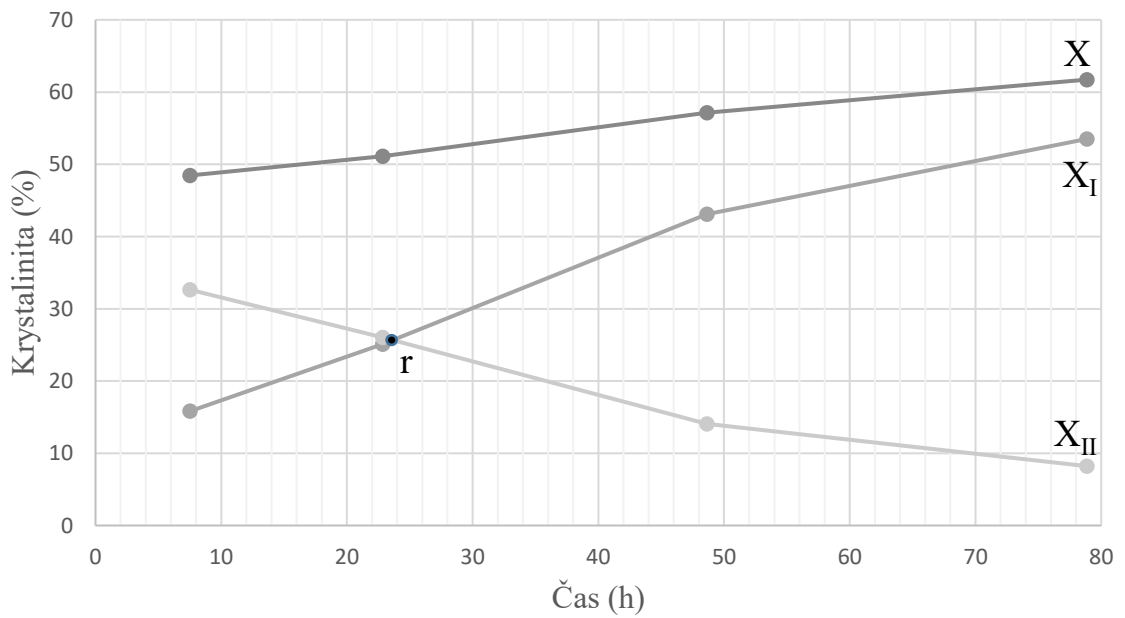
Obrázek 18 Příklad typu transformace M

U vzorků, které byly vystaveny dávce mikrovlnného záření 500 W, se u jednoho vzorku objevil typ transformace N (Obrázek 19).



Obrázek 19 Příklad typu transformace N

Při vyhodnocování vzorků se objevil i typ fázové transformace P. Jednalo se o jeden vzorek vystavený dávce mikrovlnného záření 700 W (Obrázek 20).

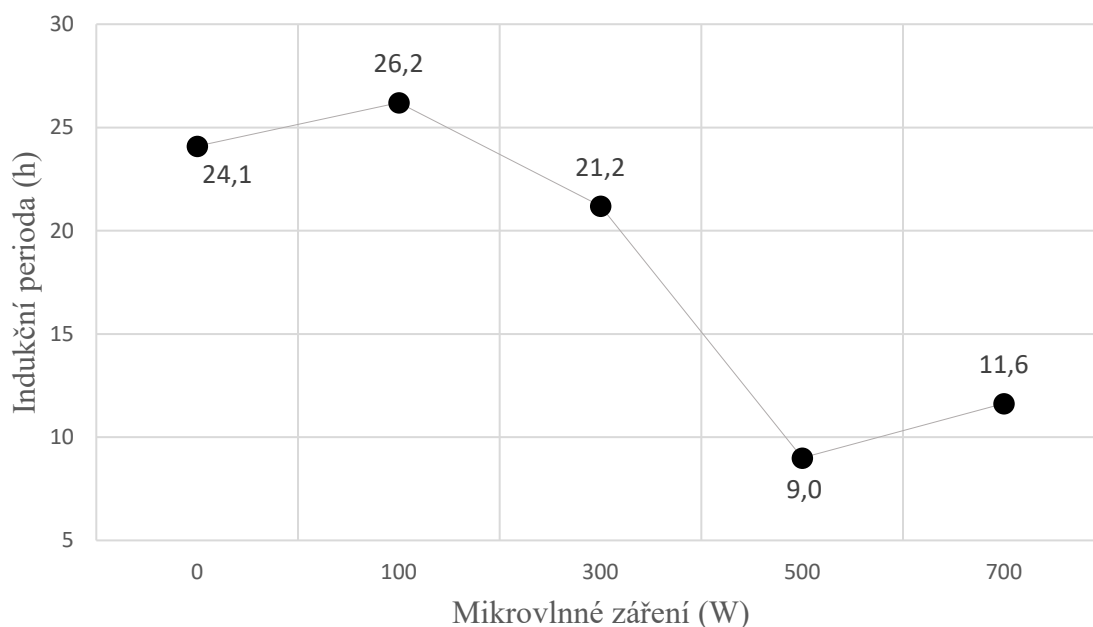


Obrázek 20 Příklad typu transformace P

Ve zkoumaných vzorcích se objevily všechny tři typy fázové transformace a tudíž mikrovlnné záření transformaci výrazněji urychlilo. Tohle v jisté míře koresponduje s prací Lud'ka Jandy s rozdílem četnosti výskytu jednotlivých typů transformace. [38]

### 9.3 Indukční perioda

Jak již bylo uvedeno, indukční perioda se objevuje pouze u transformačního typu M. Indukční perioda představuje dobu potřebnou pro počáteční tvorbu zárodků fáze I po ochlazení roztaveného vzorku na pokojovou teplotu. [37]



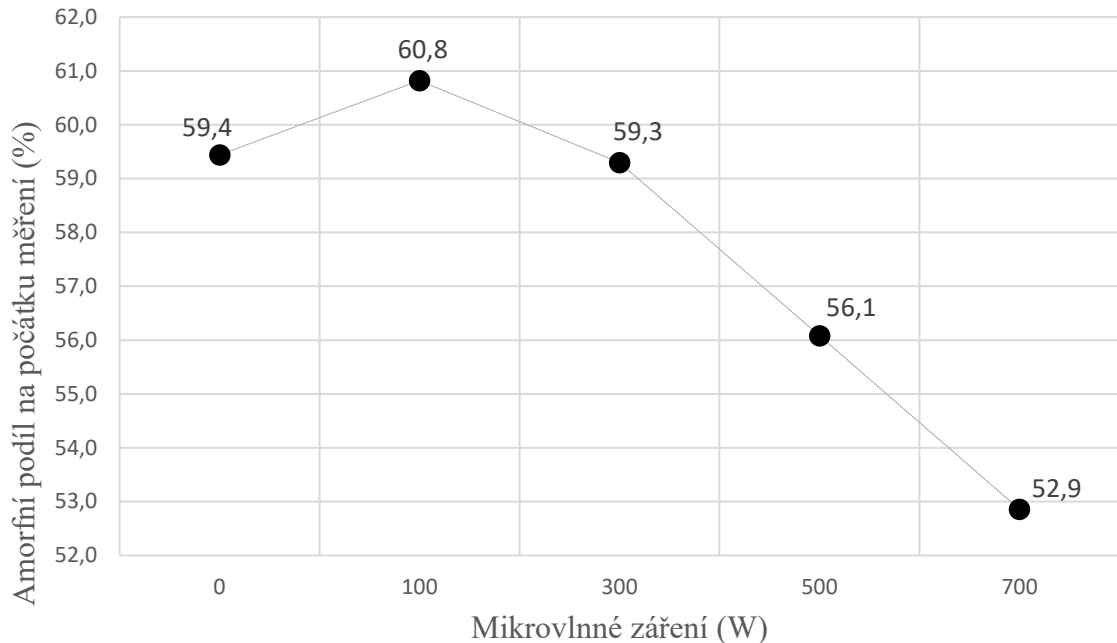
Obrázek 21 Závislost indukční periody na dávce záření

U vzorků, kde byl výsledný typ transformace jiný než M, nebyla indukční perioda zaznamenána.

Na obrázku 21 lze vidět, že pro neozářené vzorky byla průměrná indukční perioda 24,1 hodin. Vzorky vystaveny dávce mikrovlnného záření 100 W měly výslednou indukční periodu 26,2 hodin. S narůstající dávkou mikrovlnného pole se průměrná indukční perioda snižovala. Nejmenší hodnoty bylo dosaženo u vzorků, které byly vystaveny dávce mikrovlnného záření 500 W – indukční perioda se zde snížila na 9 hodin.

Při výpočtu indukční periody je důležité brát v potaz, že tato hodnota je velice ovlivněna lidským faktorem a způsobem měření vzorků.

#### 9.4 Amorfni podíl na počátku měření

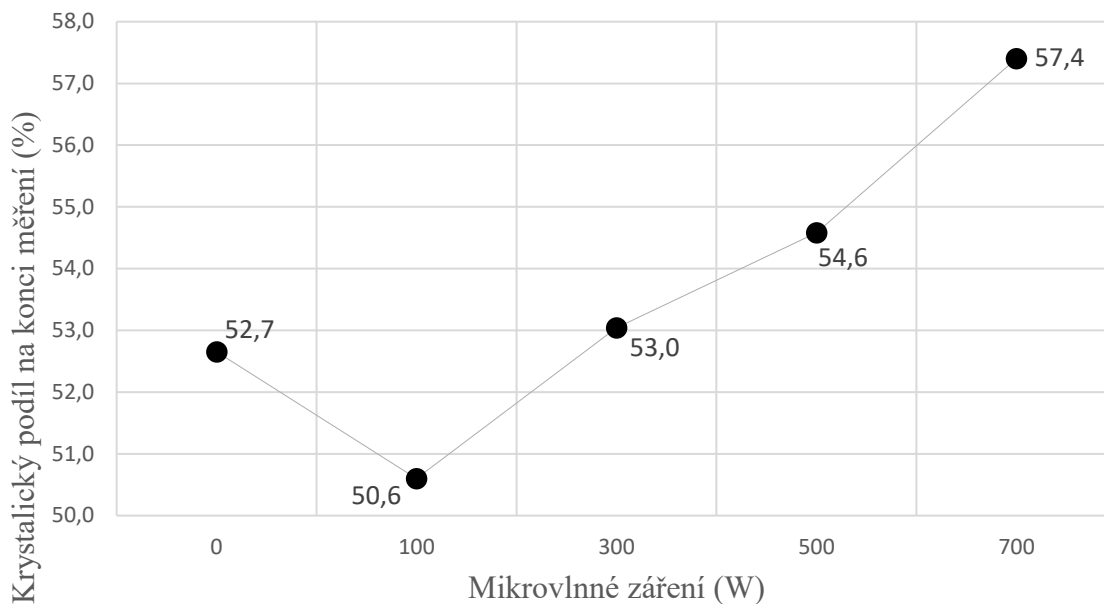


Obrázek 22 Závislost amorfniho podílu na počátku měření na dávce záření

Z obrázku 22 lze vypočítat, že dávka záření 100 W (60,8 %) a 300 W (59,3 %) vzorky příliš neovlivnila a amorfni podíl na počátku měření byl téměř totožný jako u vzorků bez vlivu mikrovlnného záření (59,4 %). Lze si povšimnout, že při dávce mikrovlnného záření 100 W byl amorfni podíl na počátku měření o pár hodin vyšší (60,8 %) v porovnání s referenčními vzorky (59,4 %). Nižší hodnoty amorfniho podílu na počátku měření vykazovaly vzorky, které byly vystaveny větší dávce mikrovlnného záření. Konkrétně při nejvyšší dávce záření 700 W se amorfni podíl na počátku měření snížil na 52,9 %.

Z výsledků lze vidět, že amorfni podíl na počátku měření se výrazněji snižoval až s dávkou mikrovlnného záření 500 W (56,1 %).

## 9.5 Krystalický podíl na konci měření



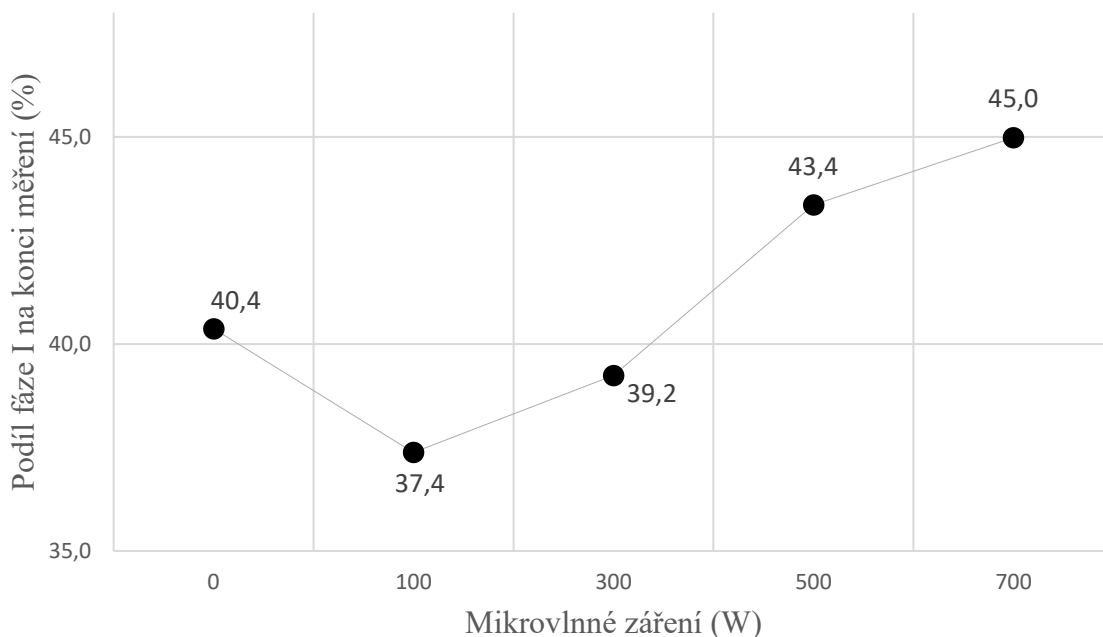
Obrázek 23 Závislost krystalického podílu na konci měření na dávce záření

Z obrázku 23 plyne, že při dávce záření 100 W se krystalický podíl na konci měření snížil na 50,6 % oproti vzorkům bez vlivu vnějšího pole, kde byl krystalický podíl na konci měření 52,7 %. Při dávce záření 300 W byly hodnoty téměř shodné se vzorky bez vlivu mikrovlnného záření, 53 % a 52,7 %. Až při dávce mikrovlnného záření 500 W se krystalický podíl na konci měření zvětšil na 54,6 %. Největšího krystalického podílu na konci měření bylo dosaženo u vzorků vystavených dávce záření 700 W, výsledná hodnota krystalického podílu na konci měření se zvýšila na 57,4 %.

Nárůst krystalického podílu na konci měření je patrný až při dávce mikrovlnného záření 300 W a vyšším. Dávka záření 100 W krystalický podíl na konci měření snížila na 50,6 %.



## 9.6 Podíl fáze I na konci měření

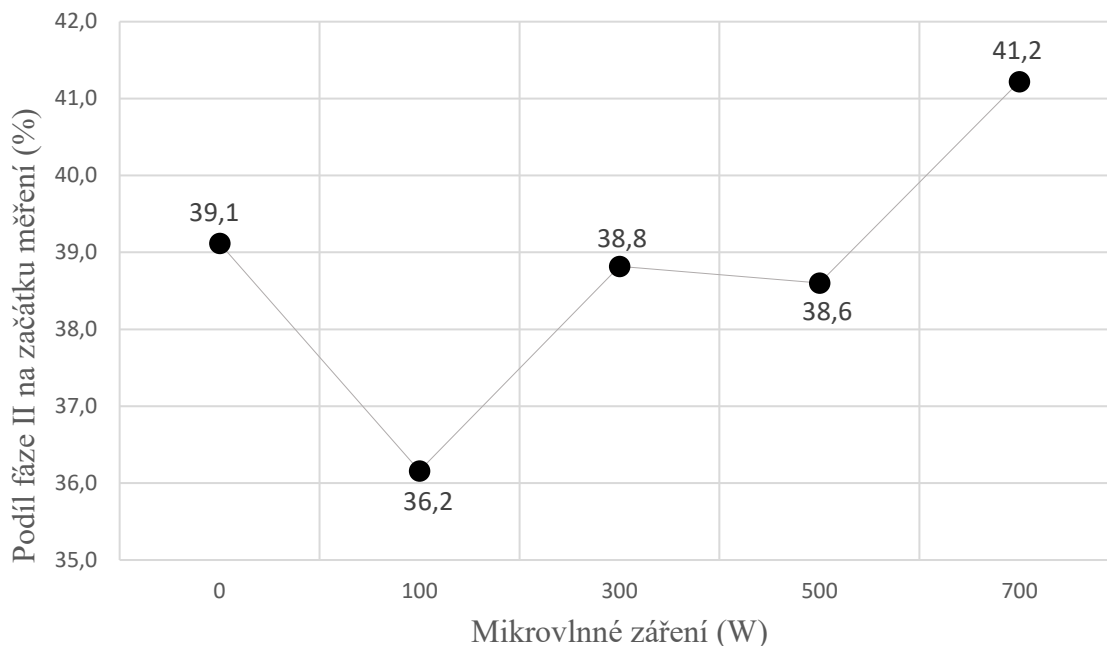


Obrázek 24 Závislost podílu fáze I na konci měření na dávce záření

Dle obrázku 24 lze usuzovat, že vzorky s dávkou mikrovlnného záření 100 W (37,4 %) a 300 W (39,2) dosáhly menších hodnot podílu fáze I na konci měření než vzorky bez vlivu mikrovlnného záření (40,4 %). Žádoucí účinek byl zpozorován až při zvýšené dávce mikrovlnného záření. Při dávce záření 500 W byla výsledná hodnota podílu fáze I na konci měření 43,4 % a při dávce záření 700 W byla naměřená hodnota 45 %. Tudíž oproti vzorkům bez vlivu mikrovlnného pole s hodnotou 40,4 % se podíl fáze I na konci měření zvýšil zhruba o 5 % při nejvyšší dávce mikrovlnného záření.

Lze tedy konstatovat, že při menší dávce záření 100 W a 300 W se podíl fáze I na konci měření snížil a při větší dávce 500 W a 700 W byl zpozorován nárůst podílu fáze I na konci měření.

## 9.7 Podíl fáze II na počátku měření

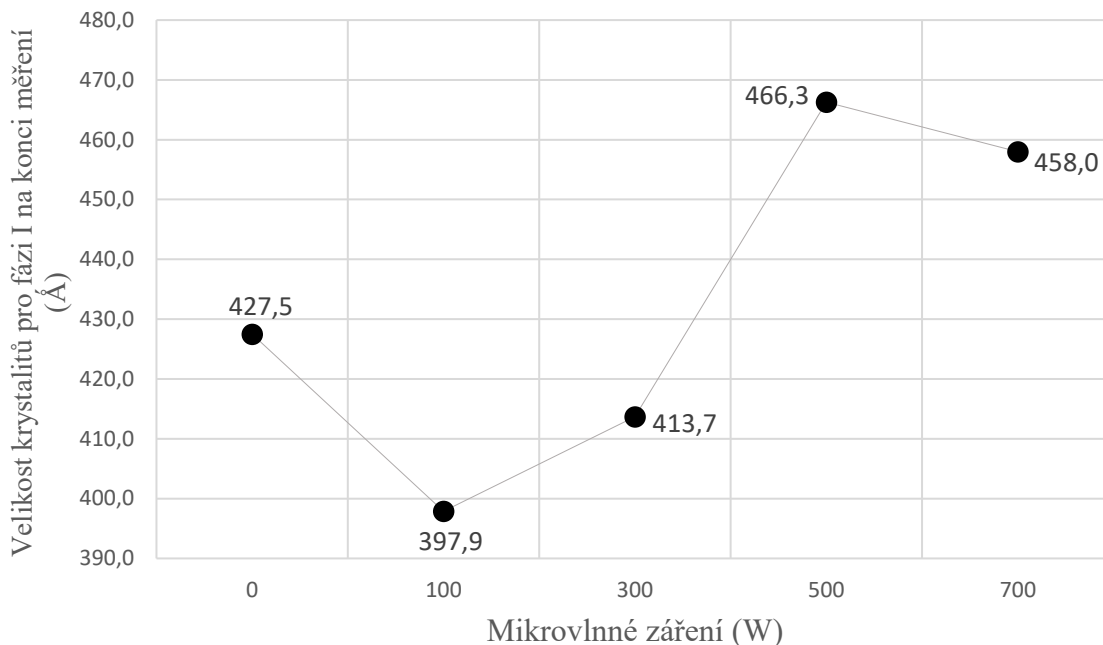


Obrázek 25 Závislost podílu fáze II na počátku měření na dávce záření

Z obrázku 25 plyne, že vzorky ovlivněny dávkou mikrovlnného záření 700 W měly vyšší podíl fáze II na počátku měření (41,2 %) v porovnání se vzorky bez vlivu vnějšího pole s hodnotou podílu fáze II na počátku měření 39,1 %. Ostatní vzorky ovlivněny mikrovlnným zářením vykazovali hodnoty podílu fáze II na počátku měření nižší než referenční vzorky (39,1 %). Nejnižší hodnotu podílu fáze II na počátku měření měly vzorky, které byly vystaveny dávce záření 100 W a to 36,2 %.

Bylo zaznamenáno nežádoucí zvýšení podílu fáze II na počátku měření při dávce mikrovlnného záření 700 W (41,2 %).

## 9.8 Velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi I na konci měření

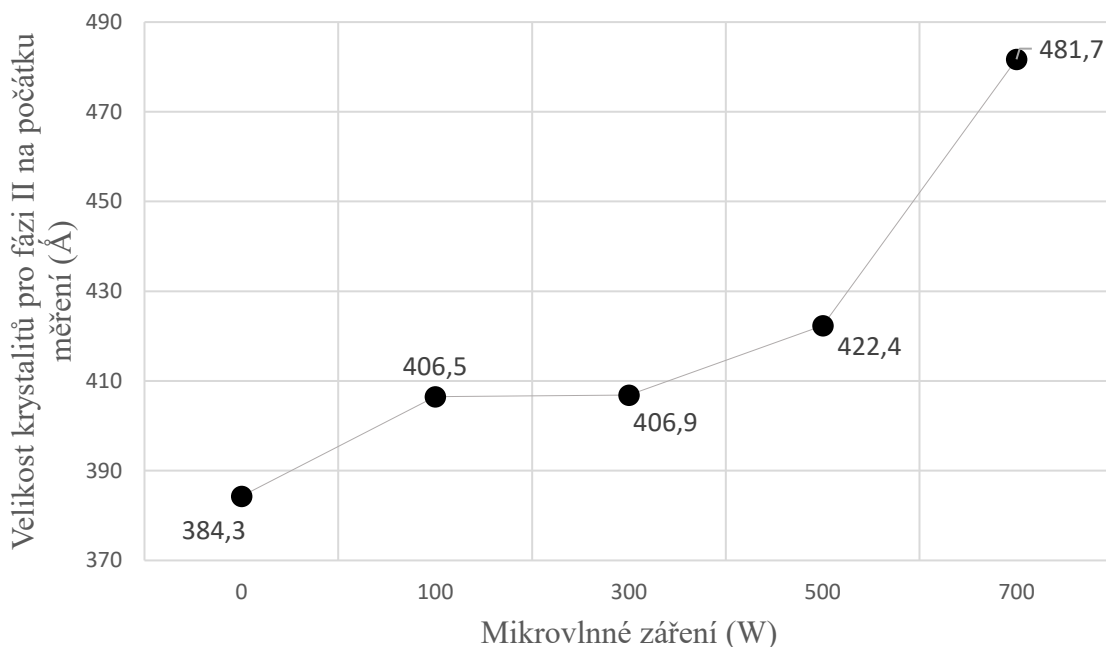


Obrázek 26 Závislost velikosti krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi I na konci měření na dávce záření

Dle obrázku 26 průměrná hodnota vzorků velikosti krystalitů Scherrerovy rovnice pro fázi I na konci měření bez vlivu vnějšího pole byla 427,5 Å. Při dávce mikrovlnného záření 100 W a 300 W byla výsledná hodnota krystalitů nižší. Konkrétně při dávce mikrovlnného záření 100 W bylo dosaženo hodnoty velikosti krystalitů dle Scherrerovy rovnice 397,9 Å a při dávce záření 300 W byla výsledná hodnota 413,7 Å. Vzorky, které byly vystaveny vyšší dávce mikrovlnného záření 500 W a 700 W, dosáhly vyšších hodnot velikosti krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi I na konci měření než referenční vzorky bez vlivu mikrovlnného záření (427,5 Å). Nejvyšší hodnota byla dosažena při vystavení vzorků dávce mikrovlnného záření 500 W a to 466,3 Å.

Je tedy patrné, že velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi I na konci měření se zvětšovala až se zvýšenou dávkou mikrovlnného záření, a naopak při nízké dávce záření do 300 W se velikost krystalitů snížila oproti vzorkům nevystavených mikrovlnnému záření.

## 9.9 Velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi II na počátku měření



Obrázek 27 Závislost velikosti krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi II na počátku měření na dávce záření

Na obrázku 27 byla průměrná hodnota vzorků velikosti krystalitů Scherrerovy rovnice pro fázi II na počátku měření bez vlivu vnějšího pole 384,3 Å. Všechny vzorky, které byly vystaveny mikrovlnnému záření dosáhly větších hodnot velikosti krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi II na počátku měření než vzorky, které nebyly ovlivněny vlivem mikrovlnného pole. Nejvyšší hodnota byla dosažena při vystavení vzorků dávce mikrovlnného záření 700 W a výsledná hodnota byla 481,7 Å.

Jak bylo zmíněno, vzorky byla zprůměrovány a je zde důležité poznamenat, že u vzorků bez vlivu vnějšího pole, vzorků s dávkou mikrovlnného záření 100 W a 700 W se objevilo vždy jedno chybné měření a tahle data byla ze souboru vyřazena. Velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi II na počátku měření se zvětšovala s narůstající dávkou mikrovlnného záření.

## 10 STATISTICKÉ ZPRACOVÁNÍ DAT

Data zvolených hodnotících parametrů byla bez úpravy převedena do programu Minitab 17 pro statistické vyhodnocení.

Pro statistickou analýzu byly zvoleny 3 hodnotící parametry:

- Poločas fázové transformace v hodinách
- Indukční perioda v hodinách
- Amorfní podíl v procentech

Pro porovnání vždy sloužily referenční vzorky bez vlivu vnějšího pole.

Z programu byly Minitab 17 získány statistické parametry a jsou uvedeny v tabulce 5.

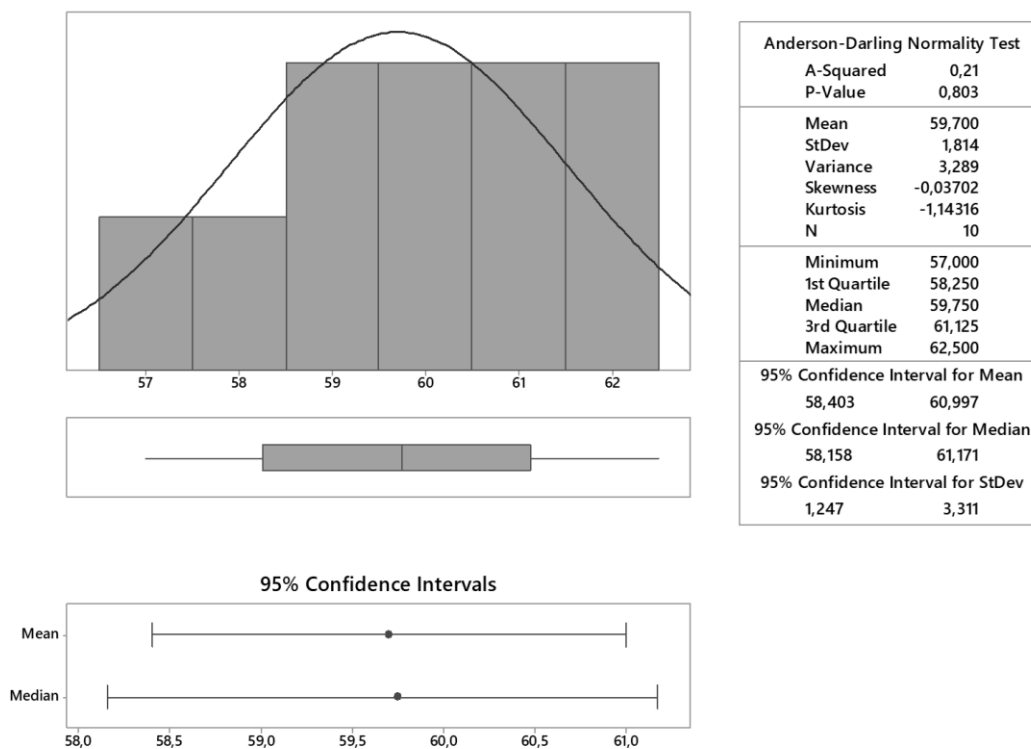
Tabulka 5 Tabulka vypočtených hodnot z programu Minitab 17

Proměnná	Průměr	Medián	Směr. Odch.	Min.	Max.
r čisté vzorky (h)	59,70	59,75	1,81	57,00	62,00
r ozářené vzorky (h)	44,33	48,00	9,42	23,50	56,00
IP čisté vzorky (h)	24,10	24,00	0,46	23,50	25,00
IP ozářené vzorky (h)	17,24	22,50	8,85	6,00	26,50
A <sub>m</sub> čisté vzorky (%)	59,44	59,25	1,97	56,40	62,40
A <sub>m</sub> ozářené vzorky (%)	57,27	57,45	3,45	51,50	62,10

Z tabulky 5 vyplývá, že se vždy lišil průměr i rozptyl vzorků bez vlivu vnějšího pole v porovnání s ozářenými vzorky. Toto pozorování lze vidět i na maximálních a minimálních hodnotách.

### 10.1 Test normality

V první řadě byla data otestována pomocí Anderson-Darlingova testu normality, aby bylo zjištěno, zda data pochází z normálního rozdělení či nikoliv.



Obrázek 28 Sumarizační graf s Anderson-Darlingovým testem pro poločas fázové transformace neozářených vzorků

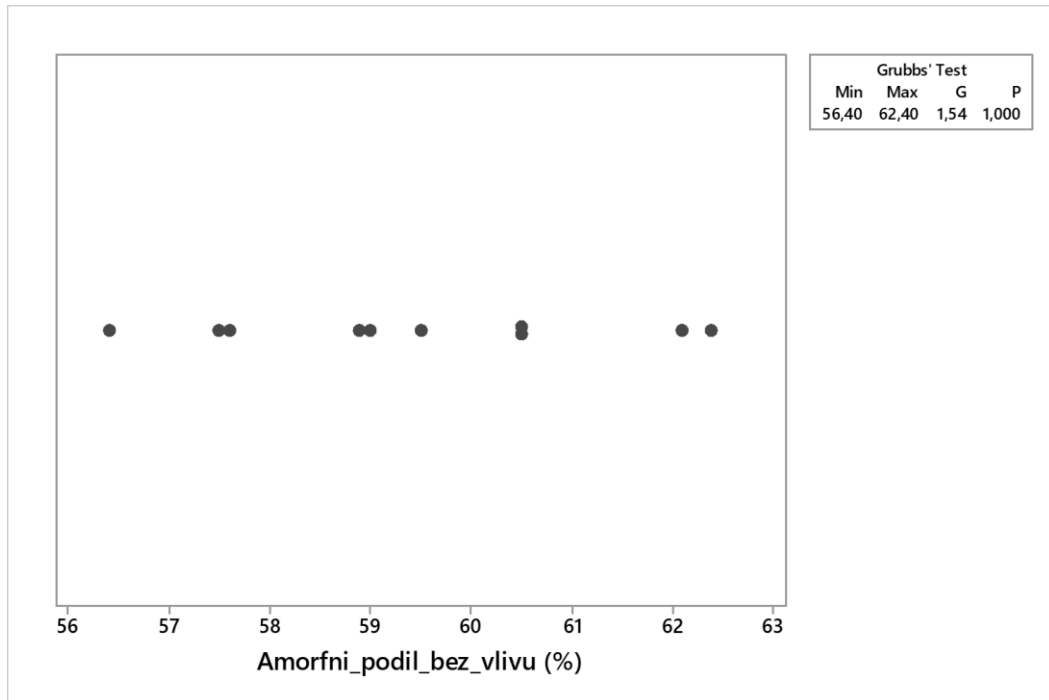
Kontrola byla provedena pro všechny zvolené parametry a na základě Anderson-Darlingova testu normality byla zamítnuta normalita dat u poločasu fázové transformace ozářených vzorků a také u indukční periody ozářených vzorků, protože p hodnota byla nižší než 0,05. U ostatních vzorků lze konstatovat, že data pocházejí z normálního rozdělení, hodnota p byla vyšší než 0,05. To vše s pravděpodobností  $\alpha = 0,05$ .

Tabulka 6 Výsledky a p hodnoty Anderson-Darlingova testu pro jednotlivé parametry

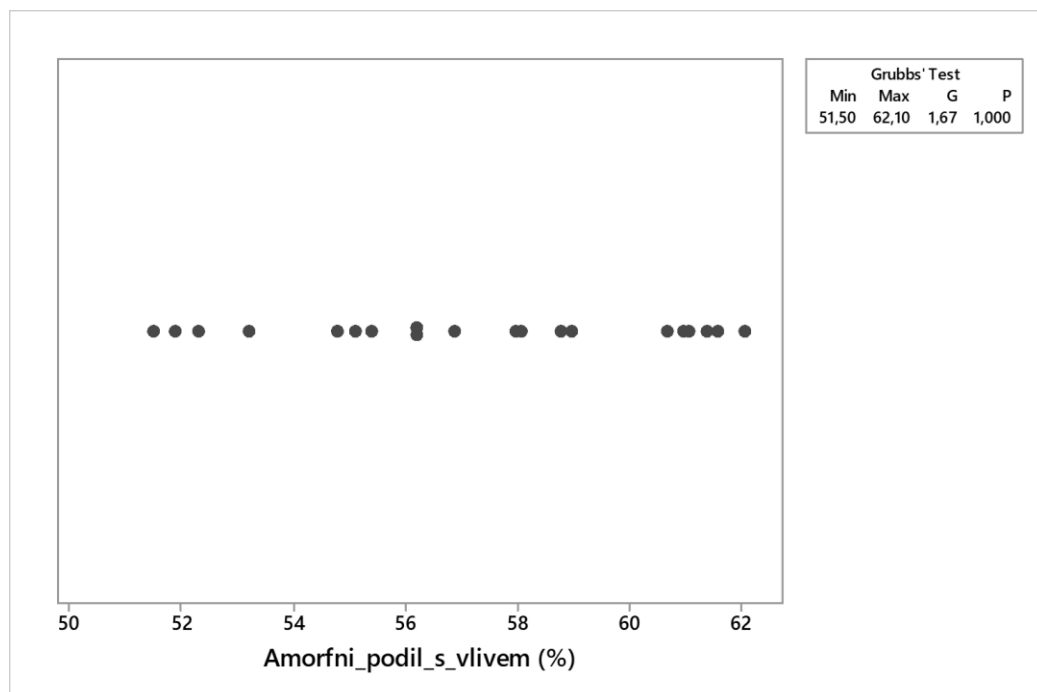
Parametr	P hodnota	Výsledek
r čisté vzorky	0,803	Zamítám $H_a$
r ozářené vzorky	0,034	<b>Zamítám <math>H_0</math></b>
IP čisté vzorky	0,072	Zamítám $H_a$
IP ozářené vzorky	0,005	<b>Zamítám <math>H_0</math></b>
$A_m$ čisté vzorky	0,828	Zamítám $H_a$
$A_m$ ozářené vzorky	0,370	Zamítám $H_a$

## 10.2 Test odlehlých hodnot

Dále byla data testována pomocí Grubbsova testu odlehlých hodnot, aby bylo posouzeno, zda se v souboru nacházejí hrubé chyby nebo pouze extrémní hodnoty.



Obrázek 29 Grubbsův test odlehlých hodnot pro amorfni podíl neozařených vzorků



Obrázek 30 Grubbsův test odlehlých hodnot pro amorfni podíl vzorků vystavených mikrovlnnému záření

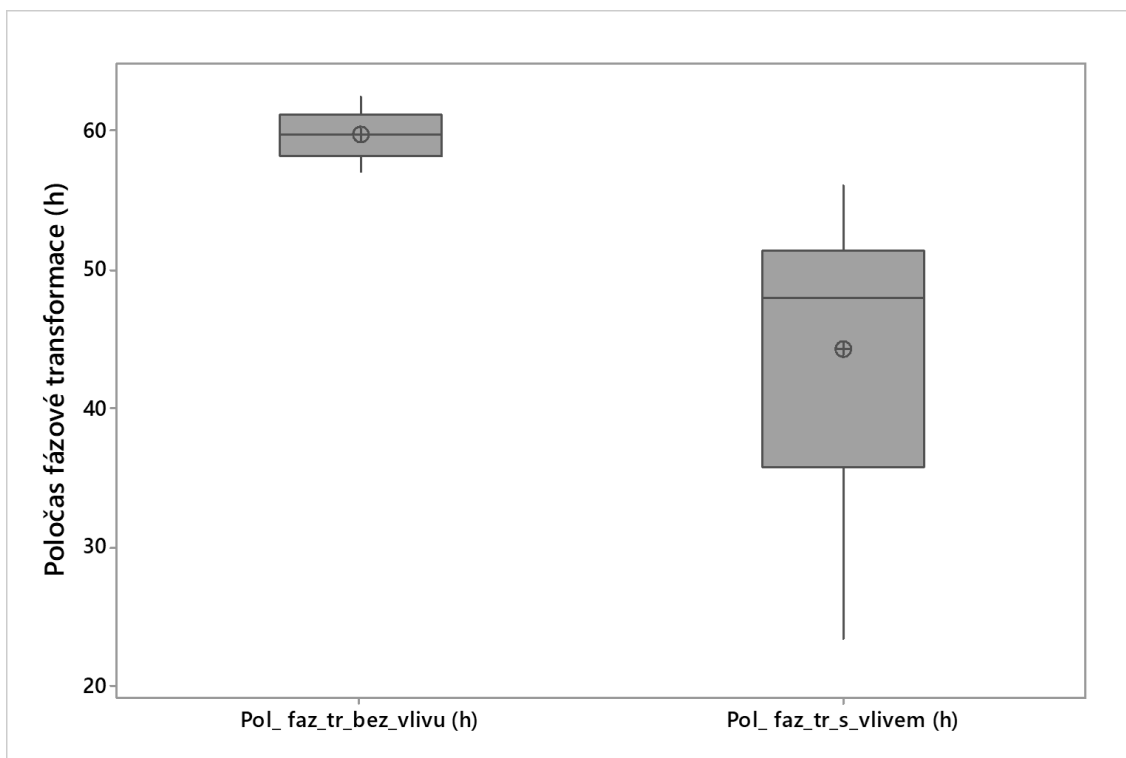
Pomocí Grubbsova testu odlehlých hodnot byl proveden test všech parametrů na odlehlé hodnoty. U všech parametrů byla hodnota  $p$  vyšší než 0,05 a tudíž byla u všech zamítnuta alternativní hypotéza, že soubory obsahují hrubé chyby. Vše s pravděpodobností  $\alpha = 0,05$ .

Tabulka 7 Výsledky a  $p$  hodnoty Grubbsova testu pro jednotlivé parametry

Parametr	P hodnota	Výsledek
r čisté vzorky	1	Zamítám $H_a$
r ozářené vzorky	0,373	Zamítám $H_a$
IP čisté vzorky	0,278	Zamítám $H_a$
IP ozářené vzorky	1	Zamítám $H_a$
$A_m$ čisté vzorky	1	Zamítám $H_a$
$A_m$ ozářené vzorky	1,000	Zamítám $H_a$

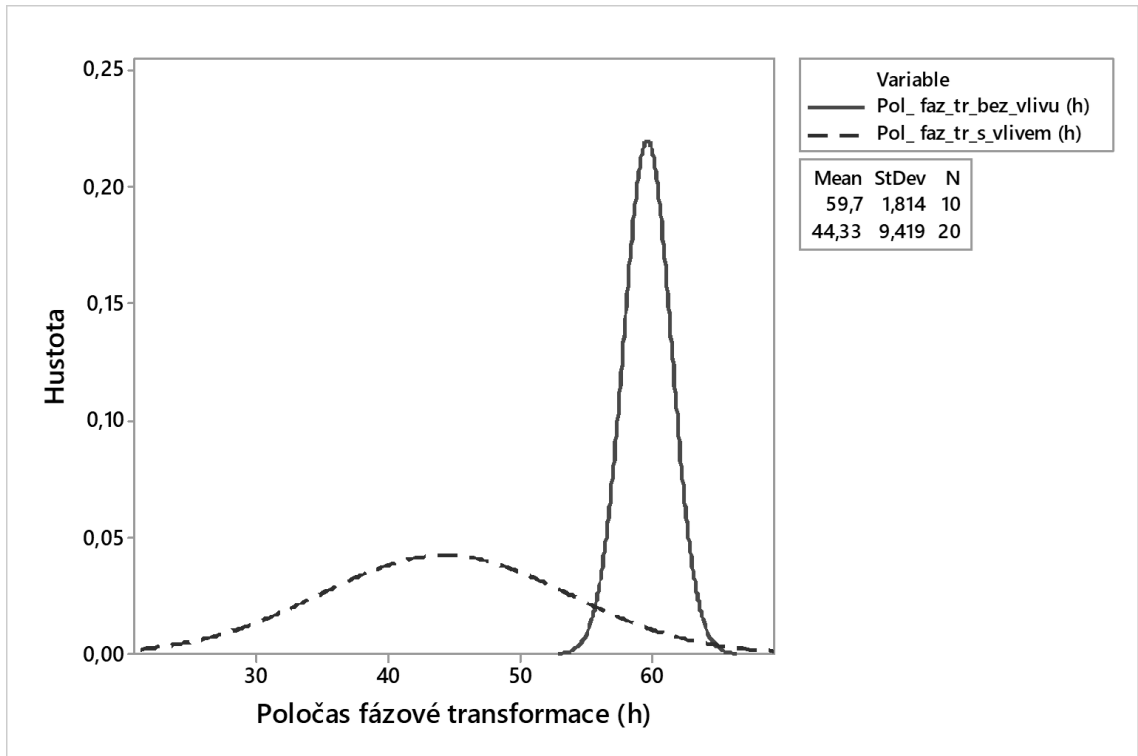
### 10.3 Porovnání vlivu mikrovlnného pole

Jako první byl porovnán poločas fázové transformace vzorků bez vlivu vnějšího pole se vzorky s vlivem vnějšího pole.



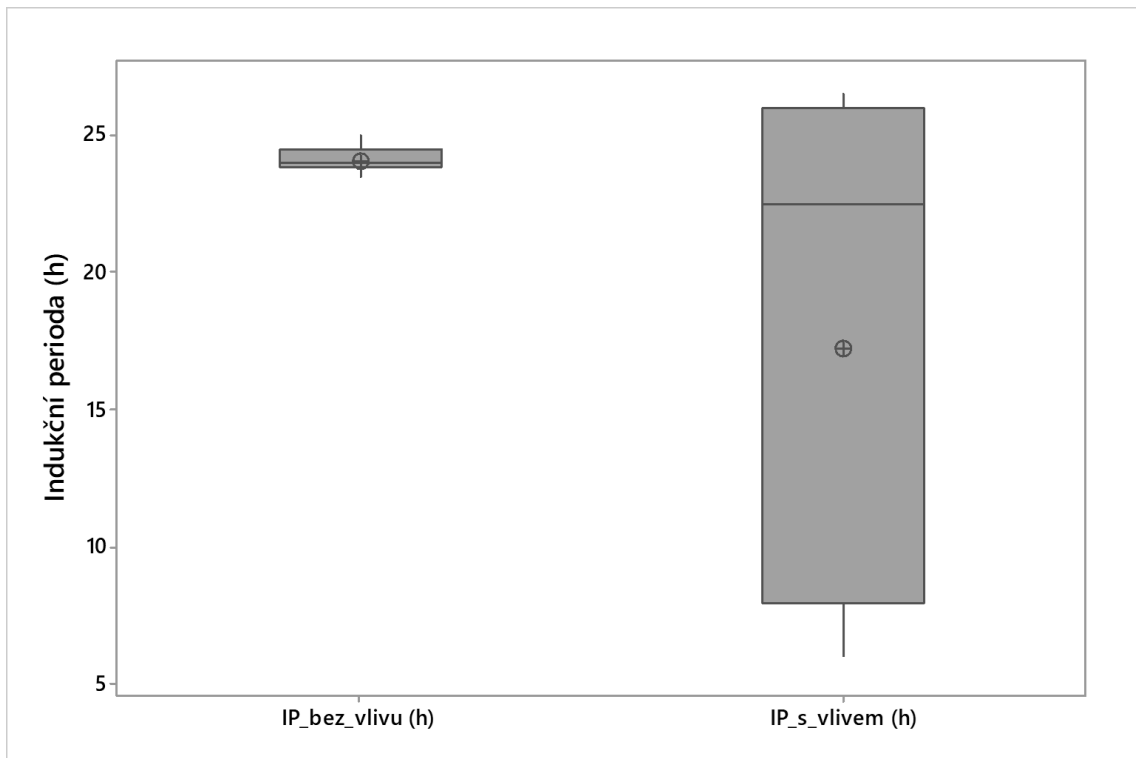
Obrázek 31 Boxplotové diagramy pro parametry poločasu fázové transformace



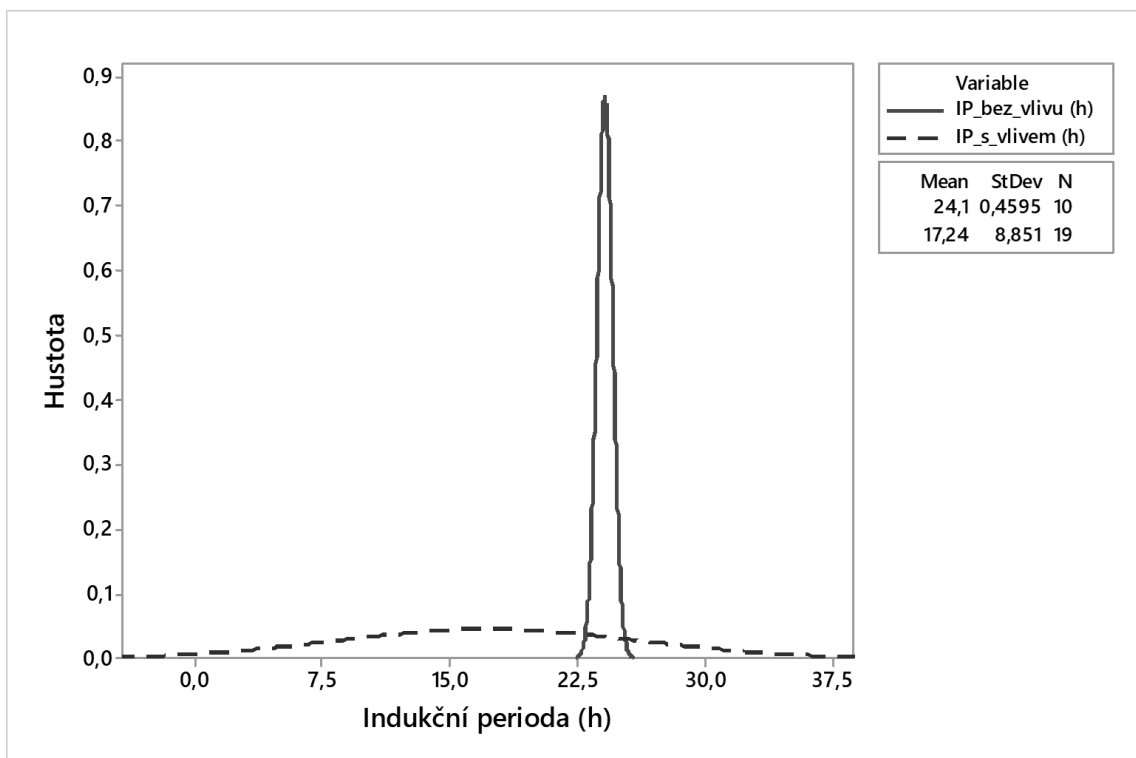


Obrázek 32 Histogramy pro parametry poločasu fázové transformace

Z boxplotových diagramů i histogramů je patrné, že vzorky bez vlivu vnějšího pole mají zcela odlišný rozptyl, průměr i směrodatnou odchylku od vzorků, které byly ovlivněny mikrovlnným polem. Patrné je snížení aritmetického průměru a také zvýšení rozptylu u vzorků ovlivněných mikrovlnným zářením.



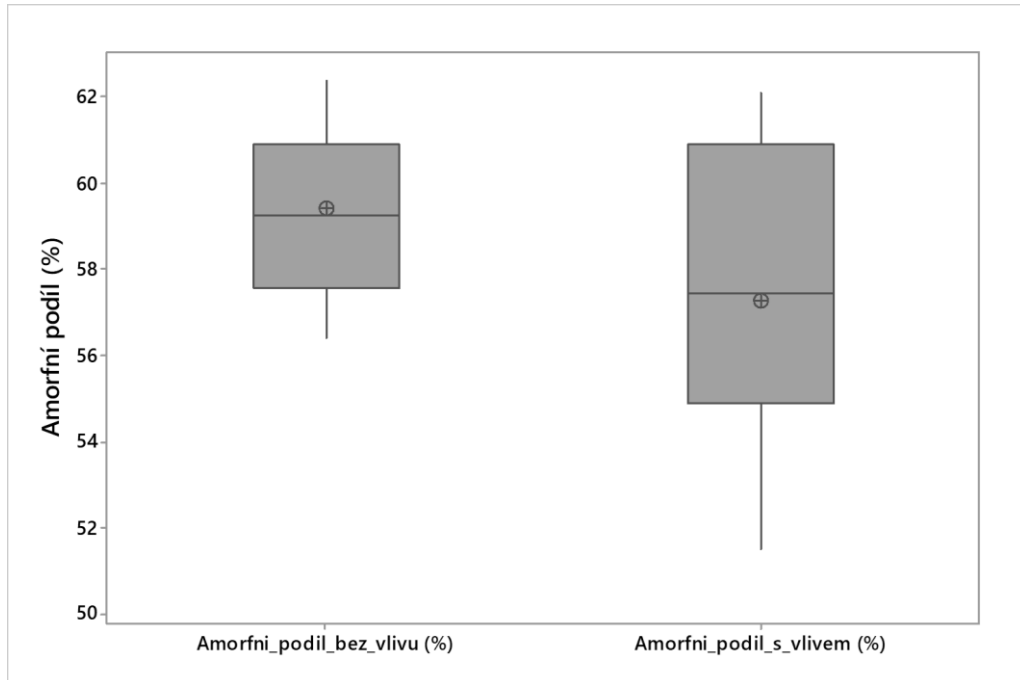
Obrázek 33 Boxplotové diagramy pro parametry indukční periody



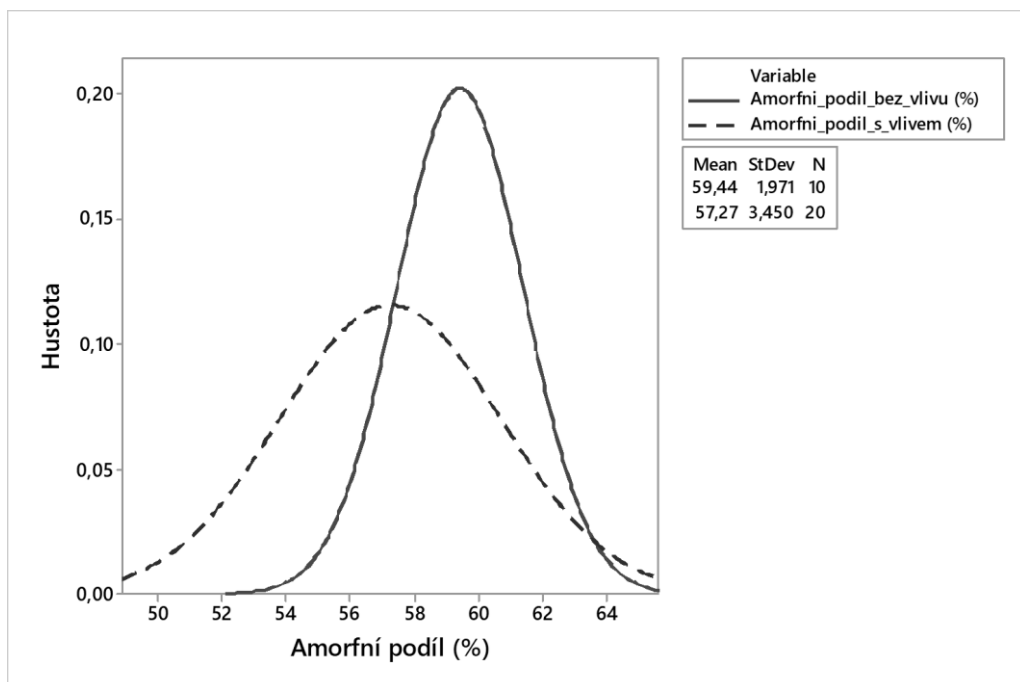
Obrázek 34 Histogramy pro parametry indukční periody

Jako druhý parametr byla porovnána indukční perioda vzorků bez vlivu vnějšího pole se vzorky s vlivem vnějšího pole.

I zde z histogramů a boxplotových diagramů je na první pohled patrný zcela odlišný rozptyl i průměr.



Obrázek 35 Boxplotové diagramy pro parametry amorfního podílu



Obrázek 36 Histogramy pro parametry amorfního podílu

Jako další byla porovnána amorfní fáze vzorků bez vlivu vnějšího pole se vzorky s vlivem vnějšího pole.

Stejně jako u předchozích parametrů, i zde lze z grafů vypožorovat, že vzorky mají odlišný průměr i rozptyl. Průměr u ozářených vzorků se mírně snížil, rozptyl zase mírně zvýšil.

## 10.4 Testování statistických hypotéz

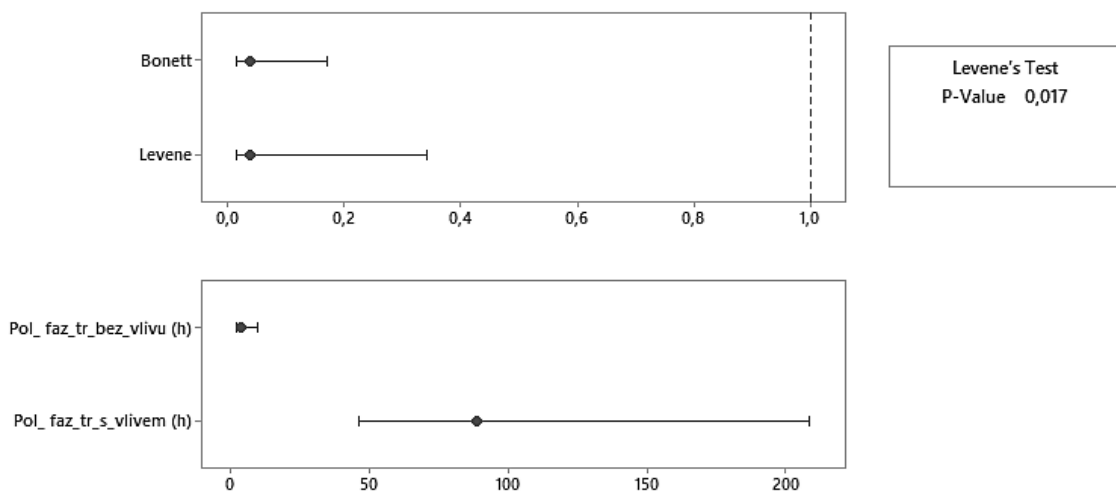
Jako další bylo nutné otestovat shodu rozptylů u jednotlivých parametrů pomocí F-testů. Vždy byly porovnávány vzorky bez vlivu vnějšího pole se vzorky s vlivem vnějšího pole.

Hypotézy byly formulovány následovně:

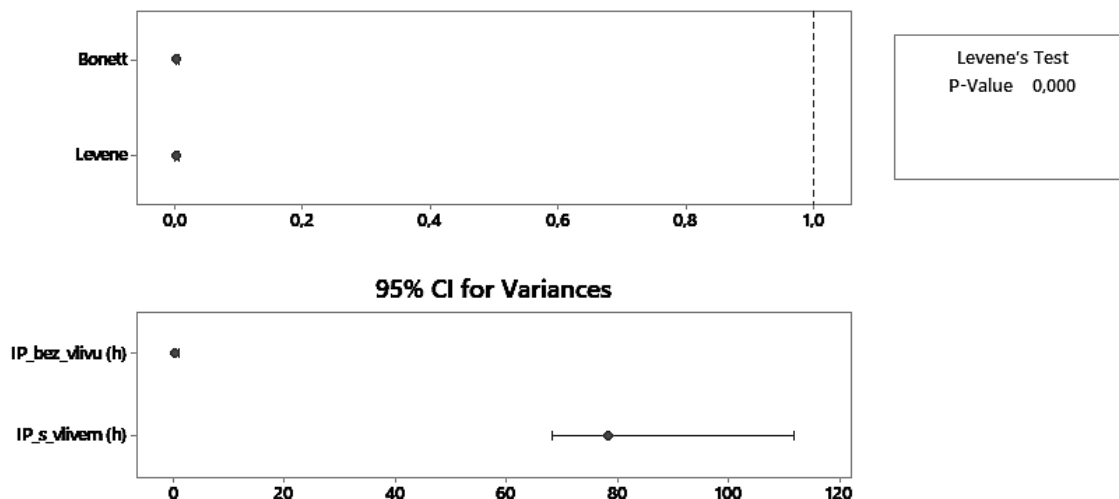
- $H_0$ : rozptyly se liší statisticky významně
- $H_a$ : rozptyly se liší pouze náhodně

Hladina významnosti byla zvolena  $\alpha = 0,05$ .

U poločasu fázové transformace a indukční periody je možno na základě testu shodnosti rozptylů konstatovat, že rozptyly těchto parametrů se liší statisticky významně, jelikož byla zamítnuta nulová hypotéza o shodě rozptylů, proto že p hodnota byla menší než 0,05. To vše s pravděpodobností  $\alpha = 0,05$ . Bylo bráno v potaz, že data nepochází z normálního rozdělení.

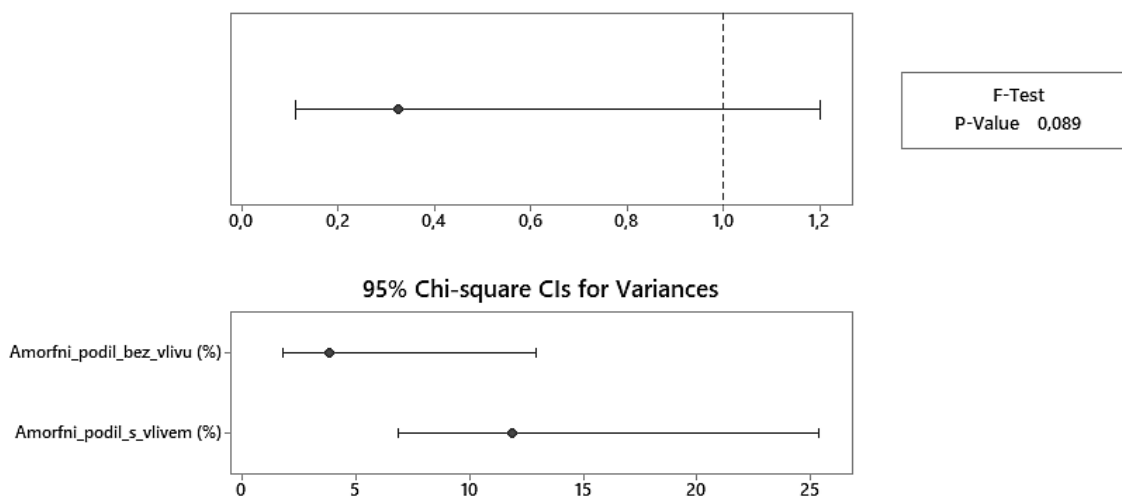


Obrázek 37 Test shodnosti rozptylů pro poločas fázové transformace



Obrázek 38 Test shodnosti rozptylů pro indukční periodu

Pomocí testu o shodě rozptylů u amorfního podílu byla zamítnuta hypotéza alternativní a tvrdíme, že rozptyly se liší zcela náhodně, protože p hodnota byla vyšší než 0,05. Také s pravděpodobností  $\alpha = 0,05$ .



Obrázek 39 Test shodnosti rozptylů pro amorfní podíl

Tabulka 8 Výsledky a p hodnoty F-testu pro jednotlivé parametry

Parametr	P hodnota	Výsledek
Poločas fázové transformace	0,017	Zamítám $H_0$
Indukční perioda	0	Zamítám $H_0$
Amorfni podíl	0,089	Zamítám $H_a$

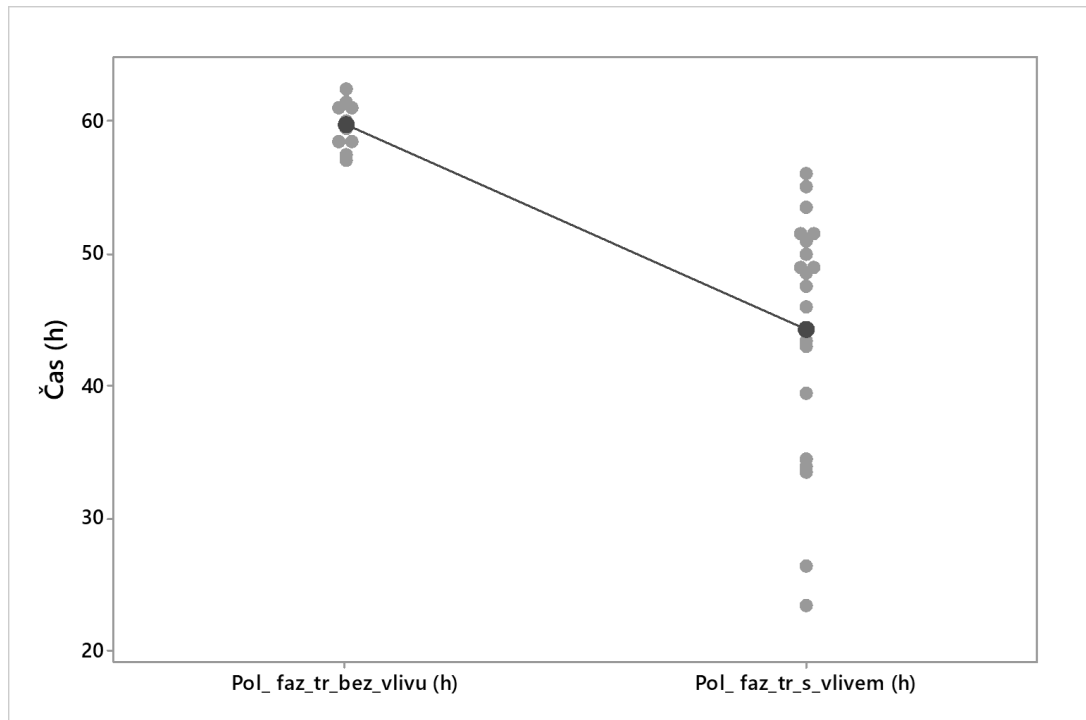
Jako poslední bylo nutné otestovat shodnost průměrů pomocí t-testů. I zde byly vždy porovnávány vzorky bez vlivu vnějšího pole se vzorky s vlivem vnějšího pole.

Hypotézy byly formulovány následovně:

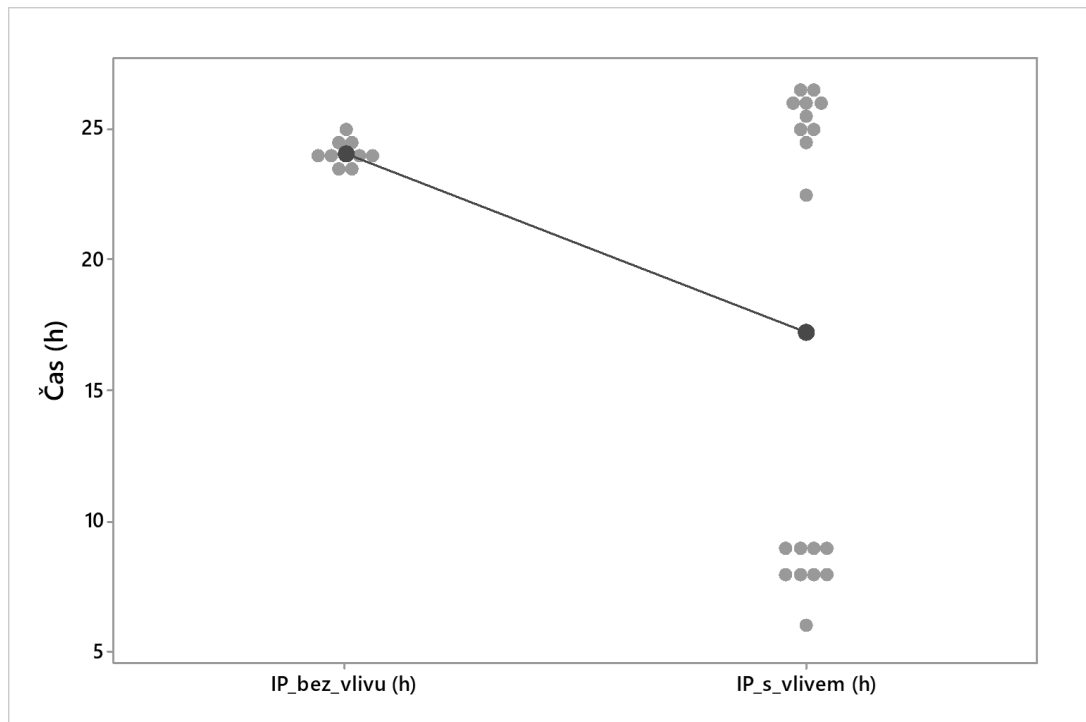
- $H_0$ : průměry se liší statisticky významně
- $H_a$ : průměry se liší pouze náhodně

Hladina významnosti byla zvolena  $\alpha = 0,05$ .

U poločasu fázové transformace a indukční periody byla zamítnuta nulová hypotéza o shodě průměrů, protože hodnota p byla nižší než 0,05 a to vše s pravděpodobností  $\alpha = 0,05$ . Lze tedy konstatovat, že průměry se liší statisticky významně. Bylo bráno v potaz, že data nepochází z normálního rozdělení.

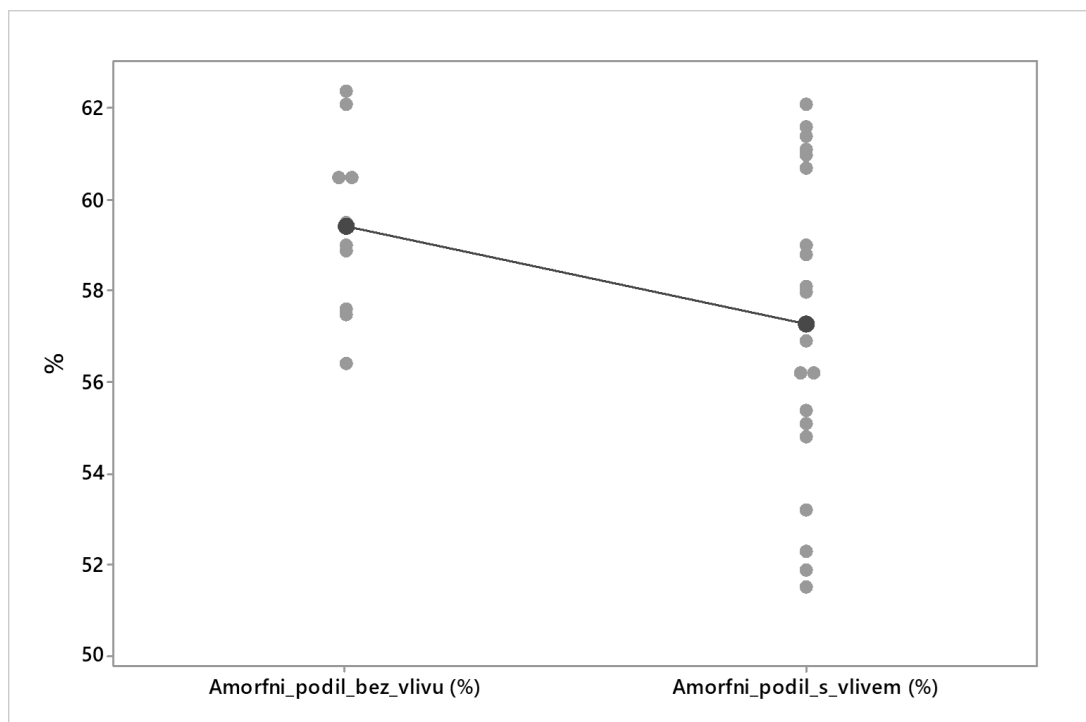


Obrázek 40 Graf shodnosti průměrů poločasu fázové transformace



Obrázek 41 Graf shodnosti průměrů indukční periody

Test shody průměrů byl proveden i u amorfního podílu a byla zamítnuta alternativní hypotéza, hodnota  $p$  byla vyšší než 0,05 a průměry se liší od sebe zcela náhodně s pravděpodobností  $\alpha = 0,05$ .



Obrázek 42 Graf shodnosti průměrů amorfního podílu

Tabulka 9 Výsledky a p hodnoty t-testu pro jednotlivé parametry

Parametr	P hodnota	Výsledek
Poločas fázové transformace	0	Zamítám $H_0$
Indukční perioda	0,003	Zamítám $H_0$
Amorfní podíl	0,077	Zamítám $H_a$

## 10.5 Výsledky a diskuze

Z výsledků je patrné, že vystavení vzorků mikrovlnnému poli urychlovalo fázovou transformaci II – I polybutenu-1. Při nejvyšší dávce mikrovlnného záření o výkonu 700 W se poločas fázové transformace zkrátil téměř na polovinu a to na 34,7 hodin v porovnání s referenčními vzorky s poločasem fázové transformace 60,1 hodin.

Mikrovlnné pole pracuje na principu rozpořívování částic – tedy ohřevu. Za předpokladu, že mikrovlnné vlny rozpořívovaly i makromolekulární řetězce PB-1, mohlo dojít k přenosu potenciální energie na řetězce. Tímto možným navýšením potenciální energie se mohl usnadnit segmentální pohyb řetězců, tedy rychlejší fázová transformace II – I.

Další možnou teorií je, že i přestože je PB-1 nepolárním polymerem, obsahuje velmi malé množství vody. Ačkoliv publikace Kaszonyiové a Rybníkáře, zabývající se vlivem vodní páry na fázovou přeměnu isotaktického polybutene-1, došla k závěru, že vodní pára zpomaluje fázový přechod II – I polybutenu-1, je vysoce nepravděpodobné, že by tento efekt měl při tomto experimentu význam. A to z toho důvodu, že vnitřní prostor mikrovlnné trouby nebyl sušen, tudíž molekuly vody, které by se odpařily, by i tak zůstaly v relativním kontaktu se vzorky. Nicméně jednou z dalších možných teorií je vliv mechanické energie, která by působila na segmenty řetězců PB-1 při odpařování těchto molekul vody. [39]

Poslední teorií je, že jednotlivé atomy železa, které se v PB-1 vyskytují jako nečistoty, pravděpodobně zanesené během výrobního cyklu, mohly interagovat s mikrovlnným polem, čímž by došlo k rozpořívování elektronů těchto atomů. Tento pohyb by poté mohl být přenesen na makromolekulární řetězce PB-1, čímž by došlo k předání energie, tím pádem i urychlení fázového přechodu II – I.

Bylo by vhodné zaměřit se na další výzkumy zmíněných teorií.

Ze statistické analýzy poločasu fázové transformace vyplynulo, že rozptyly i průměry u poločasu fázové transformace se statisticky významně liší, což značí, že mikrovlnné pole má



vliv na poločas fázové transformace. Pro potvrzení těchto předpokladů bylo by vhodné další měření s více daty pro přesnější statistickou analýzu.

## ZÁVĚR

V diplomové práci byl zkoumán vliv mikrovlnného pole na přechod z fáze II do fáze I u polybutenu-1 a následná statistická analýza. Hlavním cílem bylo vystavit vzorky mikrovlnnému poli a zjistit, jak vybrané vnější pole ovlivnilo několik parametrů fázové transformace, včetně hlavního hodnotícího kritéria – poločasu fázové transformace.

Pro experiment byl zvolen komerční polybuten-1 třídy Toppyl PB 0110M od firmy LyondellBasell Industries z Nizozemska. Bylo připraveno 10 vzorků bez vlivu vnějšího pole, které sloužily jako referenční a 20 vzorků, které byly po vylisování vystaveny dávkám mikrovlnného záření. Dávky záření byly zvoleny 100 W, 300 W, 500 W a 700 W a pro každou dávku bylo připraveno 5 vzorků, kde každý z nich byl ovlivněn mikrovlnným polem po dobu 5 minut. Poté byly vzorky změřeny pomocí RTG difrakce, data zpracována a výsledné hodnoty jednotlivých parametrů zapsány do tabulky.

V případě poločasu fázové transformace bylo zjištěno, že se zvyšující se dávkou mikrovlnného záření se snižuje poločas fázové transformace. Při nejvyšší dávce mikrovlnného záření 700 W se poločas fázové transformace zkrátil téměř na polovinu a to na 34,7 hodin.

U vzorků vystavených mikrovlnnému záření se objevily všechny tři typy fázové transformace.

Vzorky vystaveny dávce mikrovlnného záření 100 W měly menší výslednou indukční periodu 26,2 hodin než referenční vzorky 24,1 hodin. Až s narůstající dávkou, 300 W a více, mikrovlnného záření se průměrná indukční perioda snižovala. Nejmenší hodnoty bylo dosaženo u vzorků, které byly vystaveny dávce mikrovlnného záření 500 W – indukční perioda se zde snížila na 9 hodin.

Amorfni podíl na počátku měření se výrazněji snižoval až s dávkou mikrovlnného záření 500 W. Nárůst krystalického podílu na konci měření byl patrný až při dávce mikrovlnného záření 300 W a vyšším.

Při menší dávce mikrovlnného záření 100 W a 300 W se podíl fáze I na konci měření snížil a při větší dávce 500 W a 700 W byl pozorován nárůst podílu fáze I na konci měření. Vzorky ovlivněny mikrovlnným zářením vykazovaly hodnoty podílu fáze II na počátku měření nižší než referenční vzorky, kromě vzorků ovlivněných dávkou záření 700 W, u kterých bylo pozorováno nežádoucí zvýšení podílu fáze II na počátku měření.

Velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi I na konci měření se zvětšovala až se zvýšenou dávkou mikrovlnného záření. Velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi II na počátku měření se zvětšovala s narůstající dávkou mikrovlnného záření.

Pro statistickou analýzu byly data nejprve převedena do programu Minitab 17. Poté byly zvoleny 3 hodnotící parametry – poločas fázové transformace, indukční perioda a amorfní fáze.

Při porovnání pomocí boxplotových diagramů se lišily průměry, směrodatné odchylky a z grafů byly vyzpozorovány rozdílné rozptyly. Pomocí grubbsova testu bylo prokázáno, že data neobsahují žádné hrubé chyby.

Na základě Anderson-Darlingova testu normality byla zamítnuta normalita dat u poločasu fázové transformace ozářených vzorků a také u indukční periody ozářených vzorků. U ostatních vzorků lze konstatovat, že data pocházejí z normálního rozdělení.

U parametrů poločasu fázové transformace a indukční periody bylo pomocí t-testů a F-testů zjištěno, že průměry a rozptyly se liší statisticky významně. Vše s pravděpodobností 95 %. Tento výsledek ukazuje, že mikrovlnné pole má vliv především na poločas fázové transformace a indukční periodu.

Odlíšnost rozptylů a průměrů je dle výsledků měření způsobena zvyšováním dávky výkonu mikrovlnného záření na vzorky a s ním spojené dosažení nižšího poločasu fázové transformace, který urychlil fázovou transformaci. Pravděpodobně to lze přisoudit vlivu teploty při vystavení vzorků mikrovlnnému poli. Také se lze domnívat, že zvýšená teplota vzorků vyvolaná mikrovlnným polem ovlivnila pohyb segmentů makromolekul a ovlivnila konformaci řetězců a její rotace kolem jednoduchých vazeb.

Z těchto výsledků tedy plyne, že vystavení polybutenu-1 má pozitivní vliv na fázový přechod. Avšak tyto výsledky nekorrespondují s diplomovou prací Ing. Lud'ka Jandy, který zjistil, že poločas fázové transformace po vystavení mikrovlnnému poli vzrostl přibližně o 30 %.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KOLTZENBURG, Sebastian, Michael MASKOS a Oskar NUYKEN. *Polymer Chemistry*. 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. ISBN 978-3-662-49277-2.
- [2] ATALA, Anthony. *Principles of regenerative medicine*. 3rd edition. San Diego, CA: Elsevier, 2018. ISBN 9780128098806.
- [3] SOARES, João B. P. *Polyolefin Characterization*. 1. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. ISBN 3-527-32192-6.
- [4] MICHLER, Goerg H. *Atlas of Polymer Structures: Morphology, Deformation, and Fracture Structures* [online]. 1. Germany: Hanser Publications, 2016. ISBN 978-1-56990-558-6. Dostupné z: <https://doi.org/10.3139/9781569905586.001>
- [5] DE ROSA, Claudio a Finizia FINIZIA AURIEMMA. *Crystals and Crystallinity in Polymers: Diffraction Analysis of Ordered and Disordered Crystals*. 1. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2013. ISBN 978-0-470-17576-7.
- [6] RYBNIKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické, 2000. Učební texty vysokých škol. ISBN 8021415568.
- [7] *Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti* [online]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>
- [8] QIPENG, Guo. *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*. 1. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2016. ISBN 978-1118452158.
- [9] PIORKOWSKA, Ewa a Gregory RUTLEDGE. *Handbook of Polymer Crystallization*. 1. United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 2013. ISBN 978-0-470-38023-9.
- [10] WASEDA, Yoshio, Eiichiro MATSUBARA a Kozo SHINODA. *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. 1. Berlin: Springer, 2011. ISBN 978-3-642-16634-1.
- [11] *Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers* [online]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-009-3169-y>
- [12] CERVANTES, Guillermo Avendaño. *Technical Fundamentals of Radiology and CT*. 1. Německo: IOP Publishing Ltd, 2016. ISBN 978-0-7503-1213-4.
- [13] *Zdroje ionizujícího záření využívané ve zdravotnictví* [online]. Dostupné z: <http://fbmi.sirdik.org/4-kapitola/43/431.html>
- [14] MCKEEN, Laurence W. *Film Properties of Plastics and Elastomers*. 4. Elsevier, 2017. ISBN 978-0-12-813292-0.
- [15] *Polybutene-1 General Presentation* [online]. Dostupné z: <https://docplayer.net/53398081-Polybutene-1-general-presentation-lyondellbasell-com-lyondellbasell-com.html>
- [16] KUTZ, Myer. *APPLIED PLASTICS ENGINEERING HANDBOOK: Processing, Materials, and Applications*. 2. Elsevier, 2017. ISBN 978-0-323-39040-8.
- [17] FU, Peng, Jingqing LI a Shichun JIANG. *Role of chain dynamics in crystal transition of isotactic polybutene-1* [online]. 2020. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123029](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123029)
- [18] XU, Yao, Yaping MA, Chenguang LIU, Aihua HE a He AIHUA. *Crystallization of forms I' and form II of polybutene-1 in stretched polypropylene/polybutene-1 blends* [online]. 2019. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121817](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121817)

- [19] ZHANG, Xing-Xing, Yan-Kai LI a Zhao-Yan SUN. Acceleration of crystal transformation from crystal form II to form I in Polybutene-1 induced by nanoparticles. *Polymer* [online]. 2018. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2018.07.022
- [20] CHEN, Jinlong, Binghua WANG, Taicheng SUN a Jianwei XU. *Transformation from form II to form I accelerated by oriented lamellae in Polybutene-1* [online]. 2019. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2019.121966
- [21] *Polybutene-1* [online]. 2015.  
Dostupné z:  
<https://www.lyondellbasell.com/globalassets/documents/safetysummaries/polybutene-1-gps-safety-summary>
- [22] *Polybutene-1 (PB-1)* [online].  
Dostupné z: <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/Polybutene1.aspx>
- [23] *Polybutene-1 (PB-1)* [online].  
Dostupné z:  
<https://www.buteline.com/nz/buteline/technical-information/polybutene-1-pb-1>
- [24] ZHOU, Yin-Ning, Jin-Jin LI, Yi-Yang WU a Zheng-Hong LUO. Role of External Field in Polymerization: Mechanism and Kinetics. *Chemical Reviews* [online]. 2020. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.9b00744
- [25] SCHUBERT, Ulrich a Richard HOOGENBOOM. Special Issue on Microwaves & Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2007. ISSN 10221336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.200700010
- [26] Contents: Macromol. Rapid Commun. 4/2007. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2007. ISSN 10221336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.200790008
- [27] SAPTPUTRE, Pranshu. *INVESTIGATION OF MICROWAVE HEATING IN IRON PRODUCTION* [online].  
Dostupné z:  
[https://www.academia.edu/6378839/INVESTIGATION\\_OF\\_MICROWAVE\\_HEATING\\_IN\\_IRON\\_PRODUCTION](https://www.academia.edu/6378839/INVESTIGATION_OF_MICROWAVE_HEATING_IN_IRON_PRODUCTION)
- [28] KASZONYIOVÁ, M. a F. RYBNÍKÁŘ. The Three Processes of Phase II – I Transformation of Isotactic Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2018. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2018.1459131
- [29] SELVAMUTHU, Dharmaraja a Dipayan DAS. *Introduction to Statistical Methods, Design of Experiments and Statistical Quality Control* [online]. 1. Singapore: Springer Singapore, 2018. ISBN 978-981-13-1735-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-13-1736-1
- [30] PATA, Vladimír. *Počítačová podpora vyhodnocení dat*.
- [31] *Central Tendency & Variability* [online].  
Dostupné z: <https://soc.utah.edu/sociology3112/central-tendency-variability.php>
- [32] HUI, Eric Goh Ming. *Learn R for Applied Statistics* [online]. 1. Berkeley, CA: Apress, 2019. ISBN 978-1-4842-4199-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4842-4200-1
- [33] *Significance level* [online].  
Dostupné z: <https://statisticsbyjim.com/glossary/significance-level/>
- [34] *Timeseries Plot* [online].  
Dostupné z: <https://www.sigmamagic.com/blogs/time-series-plot/>

- [35] *Plot* [online].  
Dostupné z: <https://www.mathworks.com/help/matlab/ref/timeseries.plot.html>
- [36] *Topyl PB 0110M* [online].  
Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Topyl-PB-0110M/233fe77c-aff4-4b05-bff5-b44e00d965b8>
- [37] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. GEIL. Phase Transitions in Isotactic Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2019. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2019.1578521
- [38] JANDA, Luděk. *Vliv vnějších polí na fázový přechod II-I isotaktického polybutenu-1*. Zlín, 2017. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati.
- [39] KASZONYIOVA, Martina a Frantisek RYBNIKAR. Influence of the Environment on the Phase II - I Transformation of Isotactic Polybutene - 1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2019. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2019.1574424

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

DNA	Deoxyribonukleová kyselina
$T_g$	Teplota skelného přechodu
$T_m$	Teplota tání
$t_{0,5}$	Poločas primární krystalizace
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
WAXS	Diferenciální skenovací kalorimetrie
RTG	Rentgenové záření
$\theta$	Úhel mezi rentgenovým svazkem a rovinami
$d$	Vzdálenost rovin mřížky
$n$	Celé číslo vyjadřující, o kolik násobků vlnové délky je jeden paprsek vůči druhému zpožděn
$\lambda$	Vlnová délka rentgenového záření
PB-1	Polybuten-1
PIB	Polyisobuten
Z-N	Ziegler-Nattovy katalyzátory
$TiCl_4$	Chlorid titaničitý
$MgCl_2$	Chlorid hořečnatý
TEAL	Triethylhliník
TIBA	Triisobutylhliník
%	Procento
$^{\circ}C$	Stupeň Celsia
g	Gram
$cm^3$	Centimetr krychlový
bar	Jednotka tlaku
PP	Polypropylen

PE	Polyethylen
h	Hodina
MPa	Megapascal
$\alpha$	Alfa, chyba I. druhu, hladina významnosti
CO <sub>2</sub>	Oxid uhličitý
RAFT	Reverzibilní adičně-fragmentační přenos řetězce
$\bar{x}$	Aritmetický průměr
$x_i$	Jednotlivé hodnoty proměnné
n	Rozsah výběrového souboru
$\Sigma$	Suma
$s_2$	Výběrový rozptyl
s	Výběrová směrodatná odchylka
H <sub>0</sub>	Nulová hypotéza
H <sub>a</sub>	Alternativní hypotéza
$\mu$	Průměr výběrového souboru
1- $\alpha$	Konfidenční úroveň
$\beta$	Chyba II. druhu
kg	Kilogram
mm	Milimetr
W	Watt
Cu	Měď
Ni	Nikl
$\Theta$	Braggův úhel
min	Minuta
r	Poločas fázové transformace
IP	Indukční perioda



- $A_{mp}$  Amorfní podíl na počátku měření
- XII Podíl fáze II na počátku měření
- $L_p$  Velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi II na počátku měření
- $\dot{A}$  Velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice
- $X_k$  Krystalický podíl na konci měření
- $X_I$  Podíl fáze I na konci měření
- $L_k$  Velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi I na konci měření

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 Schematické znázornění různých typů konfigurace homopolymerů [4].....	16
Obrázek 2 Příklad úhlu pootočení n-butanu [6].....	17
Obrázek 3 Struktura amorfního polymeru [7] .....	18
Obrázek 4 Struktura semikrystalického polymeru [7].....	19
Obrázek 5 Tvorba paprsků (rentgenka) [13].....	23
Obrázek 6 Braggova podmínka [5].....	25
Obrázek 7 Struktura polybutenu-1 [15] .....	26
Obrázek 8 Struktura šroubovice formy I PB-1 (3 monomerní jednotky na 1 otáčku šroubovice) [16].....	29
Obrázek 9 Chování PB – 1 v tahu v porovnání s ostatními polyolefiny [16].....	30
Obrázek 10 Nejdůležitější typy polymerace modulované fyzikálními a plynovými regulátory [24].....	34
Obrázek 11 Typy dat [29].....	38
Obrázek 12 Tabulka pro vyhodnocení hypotéz [30] .....	41
Obrázek 13 Histogram s normálním rozdělením [29] .....	42
Obrázek 14 Příklad krabicového grafu s popisem [30] .....	43
Obrázek 15 Příklad grafu časové řady [35] .....	44
Obrázek 16 Určení poločasu fázové transformace .....	51
Obrázek 17 Závislost fázové transformace II na I na mikrovlnném záření.....	51
Obrázek 18 Příklad typu transformace M.....	52
Obrázek 19 Příklad typu transformace N .....	53
Obrázek 20 Příklad typu transformace P .....	53
Obrázek 21 Závislost indukční periody na dávce záření .....	54
Obrázek 22 Závislost amorfního podílu na počátku měření na dávce záření.....	55
Obrázek 23 Závislost krystalického podílu na konci měření na dávce záření.....	56
Obrázek 24 Závislost podílu fáze I na konci měření na dávce záření .....	57
Obrázek 25 Závislost podílu fáze II na počátku měření na dávce záření .....	58
Obrázek 26 Závislost velikosti krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi I na konci měření na dávce záření.....	59
Obrázek 27 Závislost velikosti krystalitů dle Scherrerovy rovnice pro fázi II na počátku měření na dávce záření .....	60
Obrázek 28 Sumarizační graf s Anderson-Darlingovým testem pro poločas fázové transformace neozářených vzorků .....	62
Obrázek 29 Grubbsův test odlehlých hodnot pro amorfní podíl neozářených vzorků .....	63

Obrázek 30 Grubbsův test odlehlých hodnot pro amorfní podíl vzorků vystavených mikrovlnnému záření .....	63
Obrázek 31 Boxplotové diagramy pro parametry poločasu fázové transformace .....	64
Obrázek 32 Histogramy pro parametry poločasu fázové transformace .....	65
Obrázek 33 Boxplotové diagramy pro parametry indukční periody .....	66
Obrázek 34 Histogramy pro parametry indukční periody .....	66
Obrázek 35 Boxplotové diagramy pro parametry amorfního podílu .....	67
Obrázek 36 Histogramy pro parametry amorfního podílu .....	67
Obrázek 37 Test shodnosti rozptylů pro poločas fázové transformace .....	68
Obrázek 38 Test shodnosti rozptylů pro indukční periodu .....	69
Obrázek 39 Test shodnosti rozptylů pro amorfní podíl .....	69
Obrázek 40 Graf shodnosti průměrů poločasu fázové transformace .....	70
Obrázek 41 Graf shodnosti průměrů indukční periody .....	71
Obrázek 42 Graf shodnosti průměrů amorfního podílu .....	71

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 Formy polybutenu – 1 [16] .....	28
Tabulka 2 Mechanické vlastnosti Toppyl PB 0110M [36].....	47
Tabulka 3 Zprůměrované výsledky zkoumaných vzorků.....	49
Tabulka 4 Naměřená data .....	50
Tabulka 5 Tabulka vypočtených hodnot z programu Minitab 17.....	61
Tabulka 6 Výsledky a p hodnoty Anderson-Darlingova testu pro jednotlivé parametry ....	62
Tabulka 7 Výsledky a p hodnoty Grubbsova testu pro jednotlivé parametry .....	64
Tabulka 8 Výsledky a p hodnoty F-testu pro jednotlivé parametry .....	69
Tabulka 9 Výsledky a p hodnoty t-testu pro jednotlivé parametry.....	72