

Krystalizační chování kopolymerů poly(1-butenu)

Bc. Monika Knotková

Diplomová práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Monika Knotková**

Osobní číslo: **T12884**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Krystalizační chování kopolymerů poly(1-butenu)**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši k danému tématu. Popište kinetiku izotermní a neizotermní krystalizace a její vliv na výslednou nadmolekulární strukturu. Dále popište vliv komonomerů na krystalizační chování stereoregulárních polyolefinů. V praktické části budou charakterizovány dva kopolymery poly(1-butenu) a srovnány s homopolymerem pomocí měření na diferenciálním snímacím kalorimetru. Získané výsledky budou vyhodnoceny a diskutovány.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- Grellmann, Wolfgang; Seidler, Sabine (2007); Polymer Testing; Hanser Publishers
- L. H. Sperling; Introduction to Physical Polymer Science; Wiley, 2005
- Cavallo, D., Gardella, L., Alfonso, G.C., Mileva, D., Androsch, R. Effect of comonomer partitioning on the kinetics of mesophase formation in random copolymers of propene and higher α -olefins (2012) Polymer (United Kingdom), 53 (20), pp. 4429-4437.
- Stagnaro, P., Boragno, L., Canetti, M., Forlini, F., Azzurri, F., Alfonso, G.C. Crystallization and morphology of the trigonal form in random propene/1-pentene copolymers (2009) Polymer, 50 (22), pp. 5242-5249.
- De Rosa, C., Auriemma, F., Di Girolamo, R., Giusto, G., De Ballesteros, O.R. Helical mesophase of syndiotactic polypropylene in copolymers with 1-hexene and 1-octene (2010) Macromolecules, 43 (23)

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

16. ledna 2015

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: KNOTKOVÁ MONIKA

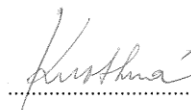
Obor: CHTM-IP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 6.5.2015


.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá pozorováním krystalizačního chování homopolymeru poly(1-butenu) DP 0401M a jeho kopolymerů DP 9217M, PB 8340M a PB 8640M pomocí diferenciální snímací kalorimetrie. Byla provedena neizotermální krystalizace a následné tání při různých rychlostech u všech materiálů a byla vyhodnocena kinetika krystalizace. V případech, kdy nebyl pozorován pík krystalizace, byl následně při ohřevu pozorován jev známý jako studená krystalizace. Byla použita Kissingerova metoda ke zjištění krystalizační aktivační energie.

Klíčová slova: isotaktický poly(1-buten), náhodné 1-buten/etylenové kopolymery, neizotermní krystalizace, diferenciální skenovací kalorimetrie

ABSTRACT

Master thesis deals with crystallization behavior of poly(butene-1) homopolymer DP 0401M and his copolymers DP 9217M, PB 8340M and PB 8640M using a differential scanning calorimetry. It was performed non-isothermal crystallization and subsequent melting at different rates for all materials and it was evaluated kinetics of crystallization. In cases where the crystallization peak was not observed, was subsequently observed phenomenon known as cold crystallization during heating. Kissenger method was used to detect the crystallization activation energy.

Keywords: isotactic poly(butene-1), random butene-1/ethylene copolymers, non-isothermal crystallization, differential scanning calorimetry

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucímu této práce, panu Ing. Lubomíru Beníčkoví, PhD., za cenné rady, odborné vedení a vynaložený čas při vzniku této práce. Ráda bych také poděkovala mé rodině za podporu, kterou mi poskytovali během studia.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I. TEORETICKÁ ČÁST	11
1 KAM PATŘÍ KOPOLYMERY?	12
1.1 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ PLASTŮ	12
1.1.1 KOPOLYMERY	13
2 POLY(1-BUTEN) (PB1).....	16
2.1 MOLEKULÁRNÍ STRUKTURA PB1.....	16
2.2 SUPERMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA PB1	17
2.3 VLASTNOSTI PB1	20
2.3.1 VÝHODY A NEVÝHODY PB1.....	20
2.3.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI	20
2.3.3 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI.....	21
2.3.4 CHEMICKÁ ODOLNOST	21
2.4 VYUŽITÍ PB1	21
3 KRYSTALIZACE POLYMERŮ	23
3.1 IZOTERMNÍ KRYSTALIZACE	23
3.2 NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE.....	27
3.3 KRYSTALIZACE KOPOLYMERŮ	28
4 KINETIKA KRYSTALIZACE	30
4.1 KINETIKA IZOTERMÁLNÍ KRYSTALIZACE.....	30
4.2 KINETIKA NEIZOTERMÁLNÍ KRYSTALIZACE.....	30
4.2.1 ZIABICKIHO ROVNICE	30
4.2.2 NAKAMUROVA ROVNICE.....	31
4.2.3 OZAWOVA ROVNICE	31
4.2.4 DIETZOVA ROVNICE.....	32
4.2.5 LIMOVA ROVNICE.....	32
4.2.6 KISSINGEROVA ROVNICE	33
4.2.7 DALŠÍ MOŽNOST ZJIŠTĚNÍ KINETIKY NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE.....	33
5 METODY STUDIA MORFOLOGIE POLYMERŮ	35
5.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	35
II. PRAKTICKÁ ČÁST	37
6 MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA	38
6.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	38
6.2 POUŽITÁ TECHNIKA	38
7 VÝSLEDKY A DISKUZE	40
7.1 NEIZOTEMNÍ KRYSTALIZACE	40
7.2 TÁNÍ.....	49
7.2.1 OHŘEV RYCHLOSTÍ 20 °C/MIN	50
7.2.2 OHŘEV PO RYCHLOSTI CHLAZENÍ 200 °C/MIN.....	60
ZÁVĚR	74

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	76
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	80
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	81
SEZNAM TABULEK.....	84

ÚVOD

Polymery jsou schopny nahradit mnoho tradičních materiálů, často s lepšími výsledky, a proto jsou používány v průmyslu. Výhodou oproti tradičním materiálům jsou často nízké náklady, výborné mechanické a chemické vlastnosti materiálů. I když je poly(1-buten) známý téměř stejnou dobu jako polypropylen, není v průmyslu tolik rozšířený. V posledních letech je nejvíce používán pro výrobu potrubí pro teplou vodu a v dalších aplikacích, kde je vyžadována odolnost proti tečení.

Krystalizace polymerů je velmi důležitá, jelikož jejich fyzikální a chemické vlastnosti jsou závislé na stupni krystalinity. Krystalizace polymeru probíhá ve chvíli, kdy se polymerní tavenina ochladí na teplotu mezi teplotou skelného přechodu a teplotu tání krystalů. Krystalizace polymerů je kineticky řízená a ovlivněná teplotou krystalizace, tepelnou historií polymeru a tlakem. V řádech nanometrů tvoří polymerní řetězce tenké destičky o struktuře označované jako lamely (tloušťka okolo 10 nm). V řádech mikrometrů se lamely spojují do struktury koule zvané sférolity. Sférolity vypadají na první pohled jako malé tečky (jádra). Sférolity rostou konstantní rychlostí. Počet sférolitů ovlivňuje mechanické vlastnosti polymeru. Sférolity jsou opticky anizotropní struktury a mohou být pozorovány pod příčným polarizovaným světlem.

Cílem této práce je popsat krystalizační chování poly(1-butenu) pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie. Pro tento účel byly vybrány tři druhy kopolymerů poly(1-butenu) s polyetylenem a jeden homopolymer poly(1-butenu) vyrobené společností LyondellBasell.

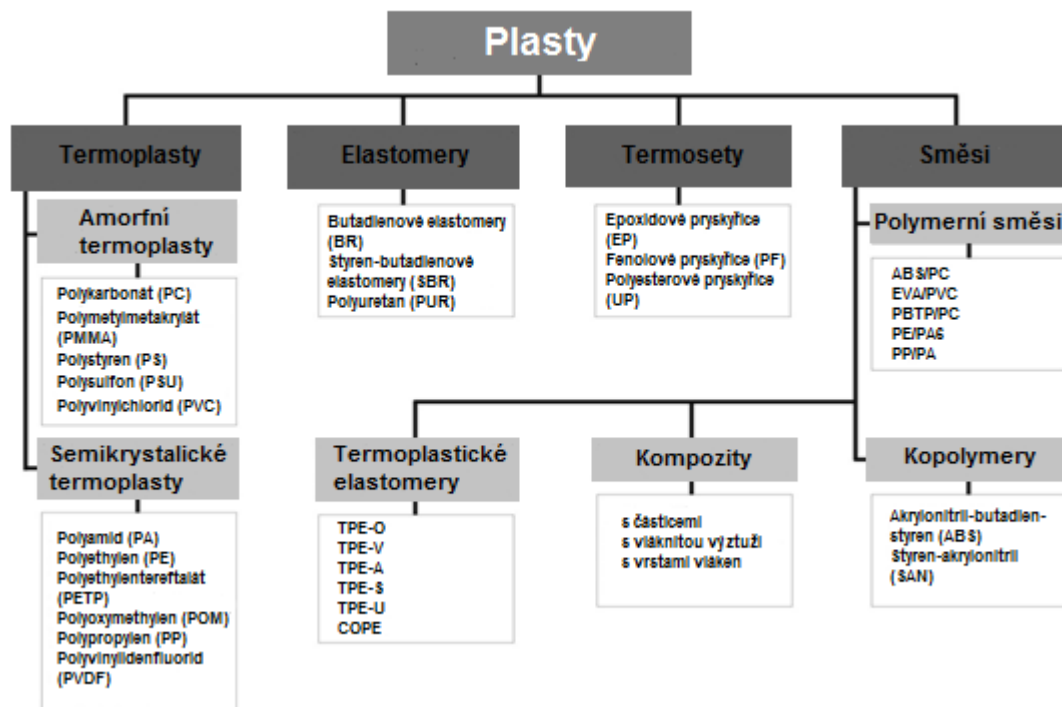
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KAM PATŘÍ KOPOLYMERY?

1.1 Základní rozdělení plastů

S ohledem na chemickou strukturu a stupeň zesíťování mezi makromolekulami, mohou být plasty klasifikovány jako termoplasty, elastomery a termosety (viz. obrázek 1).

Sloučeniny jako polymerní směsi, kopolymery a kompozitní materiály jsou složeny z několika základních materiálů. To může být provedeno na fyzikální bázi (polymerní směsi nebo kompozitní materiály) nebo na chemické bázi (kopolymery) [1].



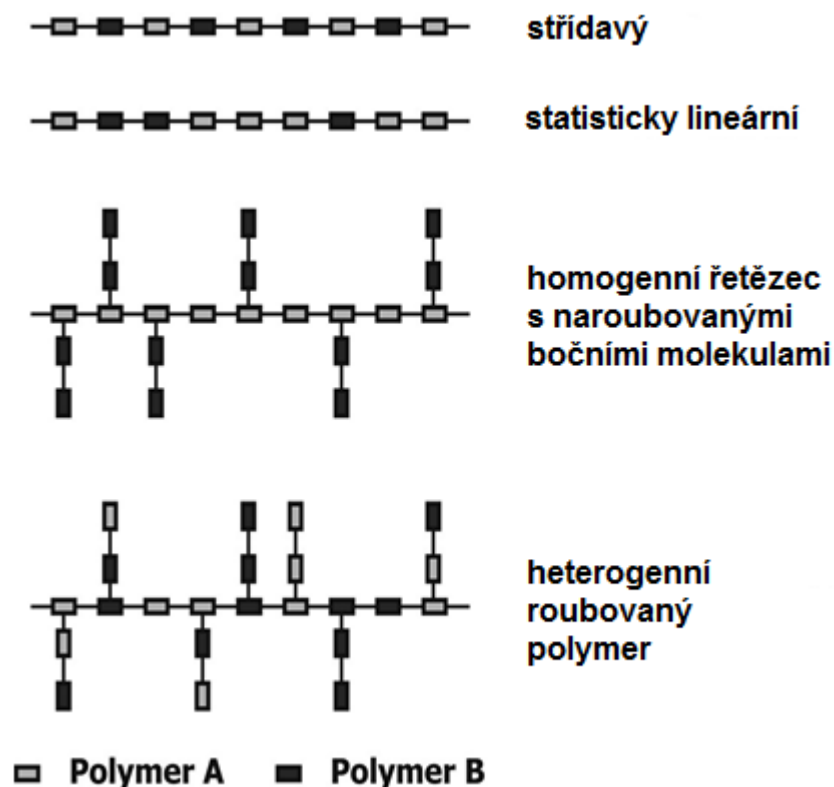
Obrázek 1. Klasifikace plastů [1].

Plasty jsou polymerní směsi skládající se ze dvou nebo více polymerů s homogenní nebo heterogenní strukturou. Homogenní strukturu mají například kopolymery nebo termoplastické elastomery vytvořené chemickým složením dvou nebo více různých monomerních jednotek v makromolekule. Heterogenní strukturu mají například polymerní směsi nebo termoplastické elastomery vytvořeny fyzikálním složením jednotlivých fází z různých polymerů [1].

1.1.1 Kopolymery

Kopolymery jsou výsledkem polymerace několika chemicky nebo strukturně odlišných typů monomerních jednotek (merů), na rozdíl od homopolymeru, který je vytvořen pouze z jednoho monomeru. V závislosti na rozdělení merů podél polymerního řetězce mohou být vytvořeny různé typy kopolymerů. V případě použití tří typů merů vzniká terpolymer. Uspořádání monomerů v kopolymeru může být hlava-pata, hlava-hlava nebo pata-pata [11, 19].

Kopolymery mohou být klasifikovány podle toho, jak jsou monomerní jednotky uspořádány v řetězci (viz. obrázek 2).

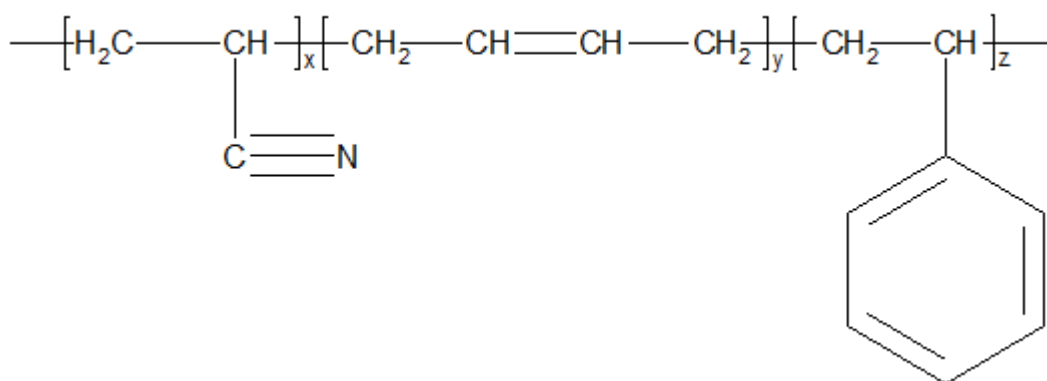


Obrázek 2. Schématická skladba kopolymeru [1].

V případě, že jsou mery rozděleny statisticky, výsledný kopolymer se nazývá statistický; pokud je sekvence distribuční jednotky matematicky nedefinovatelná, kopolymer se nazývá nespecifikovaný. Statistické kopolymery zahrnují blokové, náhodné a střídavé kopolymery. V případě blokových kopolymerů, dlouhé sekvence merů jednoho typu následují dlouhé sekvence merů jiného typu. V případě střídavých kopolymerů, mery

různého typu jsou rozmístěny ve střídaných sekvencích. U náhodných kopolymerů jsou monomerní jednotky každého typu rozmístěny náhodně v rámci celého řetězce tak, že je rozdělení merů nezávislé na povaze jeho sousední jednotky [11].

Postupy vybudování kopolymerů jsou bloková polymerace nebo roubovací kopolymerace. Jedny z komerčně známých kopolymerů jsou akrylonitril-butadien-styren (ABS) (viz. obrázek 3) nebo styren-akrylonitril (SAN) [1].



Obrázek 3. ABS.

Kromě stupně polymerace, distribuce délky řetězce, typu koncových skupin a postranních řetězců, musí být známé i složení a distribuce monomerních jednotek, aby bylo dosaženo specifických chemických, tepelných, optických nebo mechanických vlastností kopolymeru [1].

1.1.1.1 Kopolymery polyolefinů

Kopolymery polyolefinů obsahují dva olefinické monomery. Proces kopolymerace se obvykle používá k regulaci vlastností polyolefinů. Mezi důsledky kopolymerace patří snížená krystalinita, teplota tání, modul, pevnost a tvrdost. Kopolymery polyolefinů jsou buď náhodné nebo blokové kopolymery stejných nebo různých monomerů a mohou být jednofázové nebo heterofázové v závislosti na množství komonomeru, polymeračním katalyzátoru a procesu. Polyolefinový kopolymer stejných monomerů lze získat tím, že má různé segmenty kopolymeru s různými takticitami. Je možno vytvořit polyolefinový blokový kopolymer stejného bloku nebo různých délek bloků nebo také polyolefinový

kopolymer skládající se z blokových a náhodných segmentů společně ve stejné makromolekule. Polyolefinové kopolymery obvykle nejsou homogenní ve složení, ale jsou to ve skutečnosti směsi kopolymerů o různém složení. Je také možné získat blokové polyolefinové kopolymery s pouze jedním monomerem. Jedná se o tzv. stereoblokové kopolymery a můžeme jich dosáhnout tím, že úseky polyolefinového kopolymeru mají různou takticitu [26].

Mezi první polyolefinové kopolymery patří kopolymer LLDPE a etylen-propylen kaučuku (EPR). Dnes jsou známé polyolefinové kopolymery etylenu s 1-butenem, 1-hexenem, oktenem, cyklopentenem, norbornenem a kopolymery propylenu s 1-butenem, 1-pentenem, 1-oktenem a etylenem. Dále jsou známy kopolymery 1-butenu s 1-pentenem, 3-metyl-1-butenem, 4-metyl-1-pentenem, oktenem, etylenem a propylenem. Dalšími známými kopolymery jsou kopolymery 4-metyl-1-penten s 1-pentenem, 1-hexenem, 1-butenem a propylenem. Funkcí komonomerů je snížit krystalinitu ve srovnání s homopolymery, což má za následek, že jsou kopolymery vysoce elastomerní s velmi nízkou teplotou skelného přechodu, vysokou rázovou houževnatostí, nízkým modulem, nízkou hustotou a často jsou opticky transparentní. Polyolefinové kopolymery jsou často používány pro výrobu fólií nebo jako modifikátory rázové houževnatosti [26].

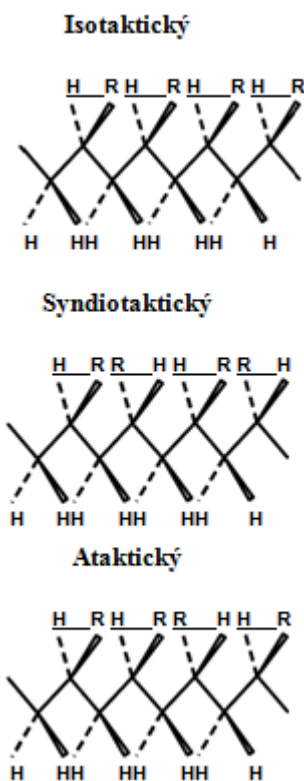
2 POLY(1-BUTEN) (PB1)

2.1 Molekulární struktura PB1

Existují tři možnosti stereochemického uspořádání polymerních řetězců v poly(1-butenu): syndiotaktické, isotaktické a ataktické (viz. obrázek 4) [2].

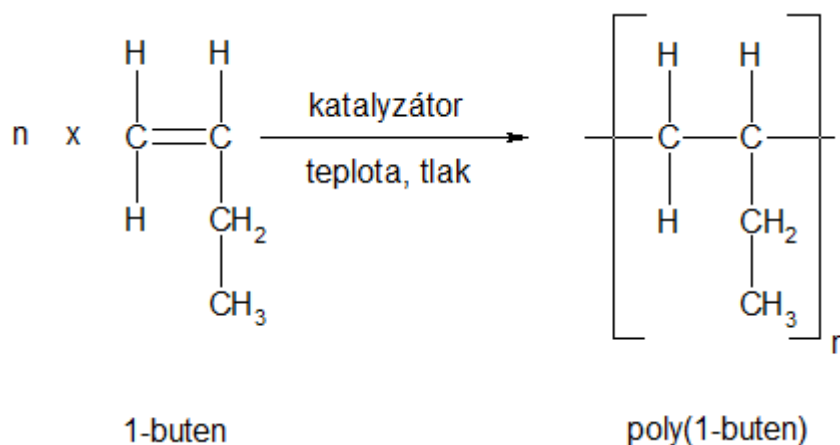
PB1 je nejčastěji isotaktický, semikrystalický polymer s vysokou molekulární hmotností 700 000 – 3 000 000 g/mol a nízkou hustotou 0,910 – 0,930 g/cm³ [3].

PB1 je často míchán s jinými polymery. V průmyslu je PB1 používán často jako kopolymer, obvykle s etylenovými nebo propylenovými monomery [14].



Obrázek 4. Tacticita poly(α -olefinu) [2].

Poly(1-buten) se vyrábí stereospecifickou polymerací 1-butenu za pomoci specifických Ziegler-Nattových katalyzátorů [3].



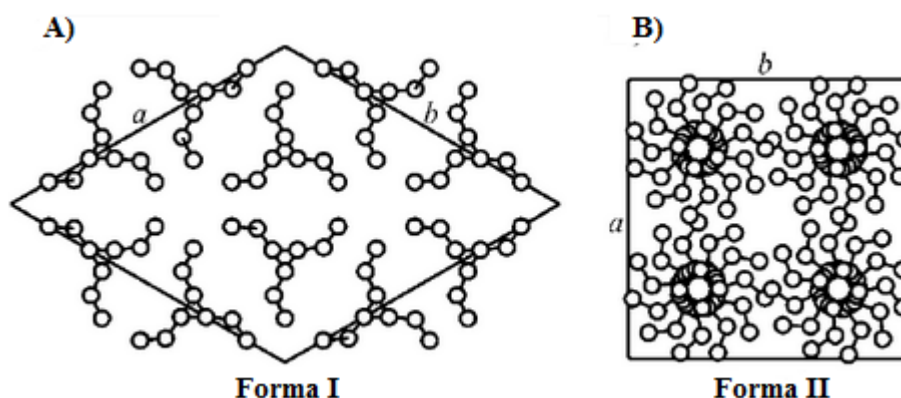
Obrázek 5. Chemická struktura 1-butenu a poly(1-butenu) [3].

2.2 Supermolekulární struktura PB1

Za více než 50 let od objevení PB1 je známo, že se krystalický PB1 vyskytuje ve více nadmolekulárních formách. Bylo zveřejněno 5 různých krystalických forem, které jsou značeny I, II, III, I' a II' [4].

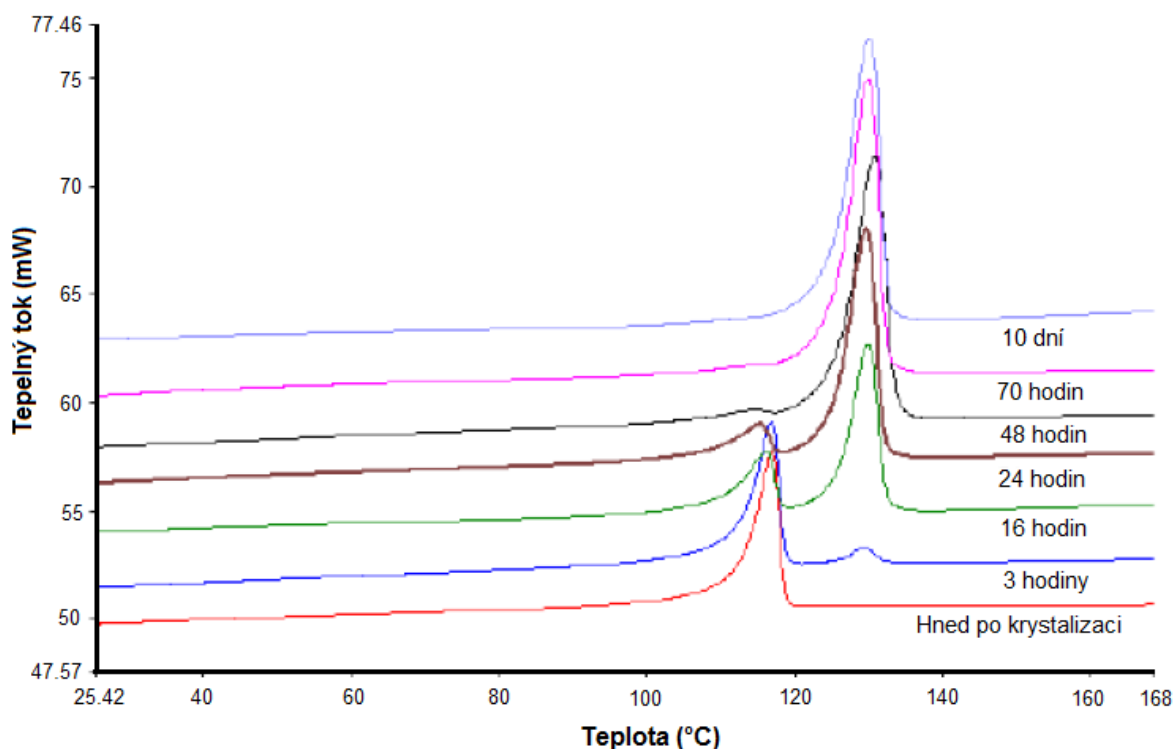
V roce 1955 byly ohlášeny první dvě formy, přičemž jedna z nich je značně nestabilní a rychle se mění na druhou při tlacích okolo 10 MPa. Nejběžnější forma I byla rozsáhle studována v roce 1960. O tři roky později byla stanovena forma II [5]. V roce 1976 byla ohlášena forma III získaná odpařením z roztoku [6].

Forma I má trigonální konformaci. Forma II má konformaci tetragonální, ale je nestabilní a rychle se mění na formu I. Forma III má konformaci ortorombickou. Hexagonální podoba formy I' a II' souvisí s krystalizací pod tlakem nebo z roztoku v případě formy I'.



Obrázek 6. Krystalová struktura A) trigonální formy I a B) tetragonální formy II poly(1-butenu) [18].

Fázová transformace z formy II do formy I je z průmyslového hlediska mimořádně důležitá, protože je spojena se zlepšením tepelných a mechanických vlastností týkající se zvýšení teploty tání, tvrdosti, Youngova modulu nebo pevnosti. Růst krystalů formy II je kineticky favorizován, v případě, že PB1 krystalizuje ochlazením taveniny při atmosférickém tlaku, při skladování pak forma II spontánně a nevratně transformuje do trigonální formy I. Transformace je dokončena po asi 10 dnech při pokojové teplotě, transformace trvá déle při vyšší nebo nižší teplotě (viz. obrázek 7), transformace je tedy silně závislá na pokojové teplotě a tlaku. Ve formě II molekulární segmenty přijímají $2 \times 11/3$ šroubovicovou konformaci s hustotou $0,902 \text{ g/cm}^3$ a specifickým měrným skupenským teplem tání $3,5 \text{ kJ/mol}$ ($62,5 \text{ J/g}$). Naproti tomu, v krystalické trigonální fázi formy I, segmenty molekul tvoří hustší uspořádání, tuhé $2 \times 3/1$ šroubovice s hustotou $0,951 \text{ g/cm}^3$ a specifickým měrným skupenským teplem tání $7,9 \text{ kJ/mol}$ ($141,1 \text{ J/g}$) [32, 33].



Obrázek 7. Transformace PB1 formy II na formu I [12].

Byla vyčíslena kinetika přechodu jak z PB1 do formy II, tak i z formy II do formy I. Bylo zjištěno, že přechod z taveniny PB1 do formy II je nejrychlejší kolem 330 K s minimálním poločasem fázové transformace řádově o velikosti 10^0 - 10^1 s . Transformace z formy II do

formy I je nejrychlejší kolem 290-300 K a trvá při této teplotě několik dní. Kinetika fázové transformace z formy II do formy I je řízena podmínkami předchozí tvorby formy II, které ovlivňují její morfologii variací termodynamických veličin, jako je teplota nebo tlak/deformace nebo přítomností aditiv nebo plniv. Hlubková studie účinku etylenových jednotek v náhodných 1-buten/etylenových kopolymerech ukázala, že poločas přechodu z formy II do formy I při teplotě 293 K, po předchozí tvorbě formy II z taveniny za stejných podmínek, byl snížen ze 170 hodin v případě homopolymeru na 96, 25 a 3,5 hodiny v případě kopolymerů, které obsahují 0,75; 2,2 a 5,5 % etylenu [33].

Formy III není dosaženo zpracováním v tavenině, ale pouze z roztoků pomocí odpaření rozpouštědla, a proto má omezený význam pro průmyslové aplikace. Polymorfni transformace z formy II do formy I zahrnuje pozoruhodné variace mechanických vlastností, včetně vyšší tvrdosti, tuhosti a pevnosti. Transformací jsou také ovlivněny tepelné vlastnosti, forma I má vyšší teplotu tání a entalpii tání než forma II. Rychlost transformace může být ovlivněna zabudováním náhodných 1-alkenových jednotek do řetězce 1-butenu: v náhodných kopolymerech 1-butenu s lineárními 1-alkeny, které obsahují více než 5 atomů uhlíku, byla transformace z formy II na formu I zpožděna, zatímco etylenové, propylenové nebo 1-pentenové jednotky transformaci z formy II do formy I urychlují. Bylo také prokázáno, že transformace z formy II do formy I v 1-buten/etylenových kopolymerech probíhá rychleji, než v homopolymeru PB1 [33, 34].

Dřívější výzkumy ukázaly, že etylenové jednotky v náhodném 1-buten/etylenovém kopolymeru jsou většinou z krystalizace vyloučeny. To ovlivňuje kinetiku krystalizace kopolymerů, neboť rychlost tvorby a růstu sférolitů formy II klesá s rostoucí molárním podílem etylenových jednotek v řetězci 1-butenu. Důkladnější znalost mechanismu polymorfního přechodu má obrovský význam, vzhledem k jeho velkému dopadu na vlastnosti materiálu. Náhodné 1-buten/etylenové kopolymery mají velký ekonomický význam, jelikož se používají například jako složka v těsnící vrstvě umožňující snadné otevírání obalových fólií [34].

2.3 Vlastnosti PB1

2.3.1 Výhody a nevýhody PB1

Výhody

PB1 má s malými rozdíly vlastnosti blízké PE. PB1 má dobré mechanické vlastnosti při pokojové teplotě, má dobré vyvážení nízké tuhosti a vysoké houževnatosti. PB1 má lepší kríp, praskání pod napětím a tepelné chování než PE. PB1 má atraktivní cenu, snadné zpracování, je chemicky inertní, má nízkou absorpci vody, nízkou hustotu, dobré elektrické izolační vlastnosti i v prostředí s vysokou vlhkostí a je možné ho svařovat [22].

Nevýhody

Mezi obecné nevýhody patří přirozená relativní citlivost na teplo a kríp, významné smršťování a horší chování při nízkých teplotách než PE. Kvůli povrchovému napětí je obtížné lepení, natírání nebo tisk bez povrchových úprav. PB1 je přirozeně hořlavý [22].

2.3.2 Mechanické vlastnosti

Tabulka 1. Mechanické vlastnosti PB1 [7].

Vlastnosti	Jednotka	ASTM metoda	Hodnota
Modul pružnosti v tahu	MPa	D638	290-295
Pevnost v tahu na mezi kluzu	MPa	D638	16-18
Pevnost v tahu při přetržení	MPa	D638	32-35
Prodloužení při přetržení	%	D638	275-320
Modul pružnosti	MPa	D790	375-380
Tvrдость	Shore D	D2240	55-65

2.3.3 Fyzikální vlastnosti

Tabulka 2. Fyzikální vlastnosti amorfnní formy a krystalických forem PB1.

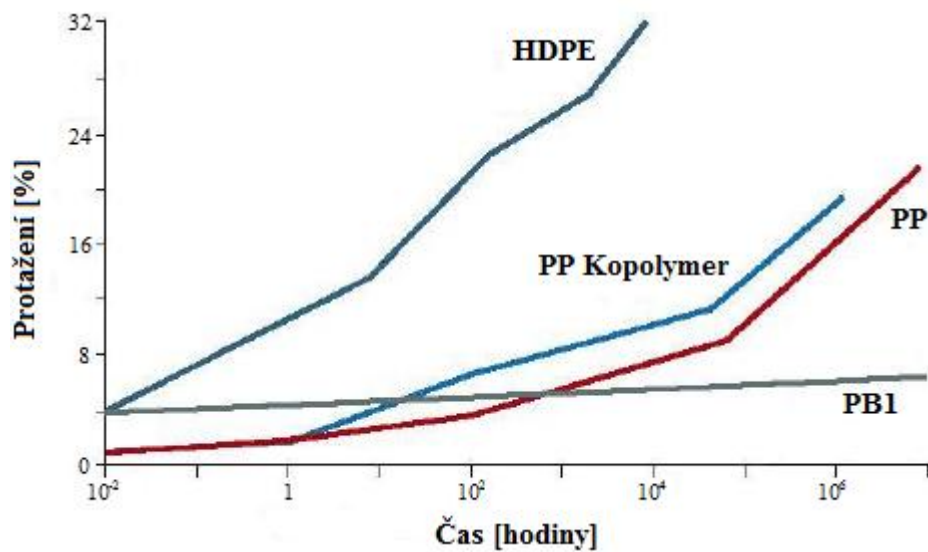
Materiál	Hustota ρ [g/cm ³]	T _m [°C]	Ref.
PB1 amorfnní	0,868		[6]
PB1 forma I	0,951	138-142	[7]
PB1 forma II	0,902	120-130	[7]
PB1 forma III	0,905	101-110	[7]

2.3.4 Chemická odolnost

PB1 absorbuje malé množství vody, ale nevykazuje velkou citlivost. Některé druhy jsou vhodné pro styk s potravinami. Chemická odolnost je obecně dobrá až do 60 °C, ale stejně jako u jiných polyolefinů je PB1 atakován oxidačními kyselinami, chlorovanými rozpouštědly, některými oxidačními činidly a aromatickými uhlovodíky. Krystalinita zvyšuje nepropustnost a tím pádem i chemickou odolnost. Ohnivzdornost je u PB1 velmi slabá. PB1 snadno hoří, vytváří plameny a to i po odstranění zdroje zapálení. PB1 při hoření odkapává. Speciálními prostředky by bylo možné tuto vlastnost vylepšit, ale většinou na úkor jiných vlastností [22].

2.4 Využití PB1

PB1 má vynikající odolnost proti tečení, jak je vidět na obrázku 8. Díky tomu je PB1 ideální materiál, kde je odolnost proti tečení klíčovou vlastností. 80 % PB1 se používá pro výrobu potrubí dopravující pod tlakem teplou i studenou vodu. Kromě toho se PB1 používá pro výrobu kompozitů, kabelů, vláken a směsí [20, 22].



Obrázek 8. Kríповé chování polyolefinů ve srovnání s PB1 (při teplotě 20 °C) [20].

PB1 se často používá na výrobu odlupovatelných snadno otevíratelných obalů („seal peel for easy open“). PB1 se zde používá ve směsi s PE pro přizpůsobení odlupovací pevnosti a odlupovací kvality a to především u spotřebitelského obalového materiálu (uzeniny, sýry) a u balení léků [14].

Další důležitou aplikací PB1 je výroba fólií vyžadující odolnost proti krípu. PB1 se také používá pro výrobu vyfukovaných nádrží pro elektrické domácí ohřívače [22].

Dále se PB1 používá na výrobu tavných lepidel („hot melt adhesives“), díky pomalé krystalizaci, kterou se PB1 a jeho kopolymery vyznačují [6].

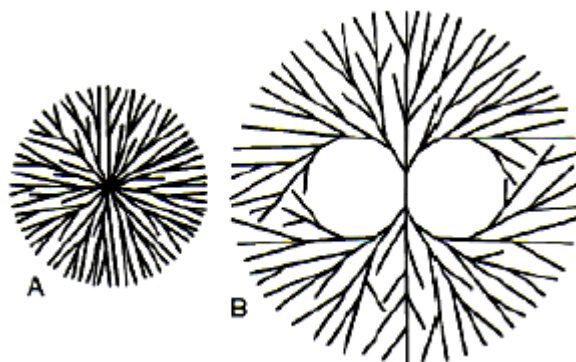
3 KRYSTALIZACE POLYMERŮ

Krystalizace polymerů je děj, při kterém se makromolekuly skládají do uspořádaných (krystalických) útvarů. Nejčastějším krystalickým útvarem jsou sférolity vznikající při krystalizaci z taveniny nebo koncentrovaného roztoku. Růst sférolitů je v počátečních stádiích závislý především na tom, jak vzniká jeho zárodek (monokrystal) [15]. Struktura zárodků, jejich počet a rychlost jejich vzniku a růstu řídí nadmolekulární strukturu a tím i vlastnosti polymerů. Nejdůležitějším faktorem v celém procesu je teplota krystalizace a rychlost chlazení, popřípadě podchlazení [16].

Rozlišujeme krystalizaci izotermní a neizotermní.

3.1 Izotermní krystalizace

Izotermně vzniklý zárodek má srovnatelné rozměry ve všech směrech a hned od počátku roste ve všech směrech rovnoměrně. Vzniká tak radiální kulový sférolit (viz. obrázek 9). Při jejich růstu dochází k větvení nebo ohybu lamel (případně obojí) a tak se prostor rovnoměrně zaplní. K větvení lamel dochází pod úhlem charakteristickým pro každý polymer. Konečná velikost sférolitů je nepřímo úměrná koncentraci zárodků. V případě malého podchlazení (krystalizační teplota je vysoká a blízká teplotě tání) dochází k pomalému růstu malého množství dokonalých sférolitů dosahujících velkých rozměrů [16].

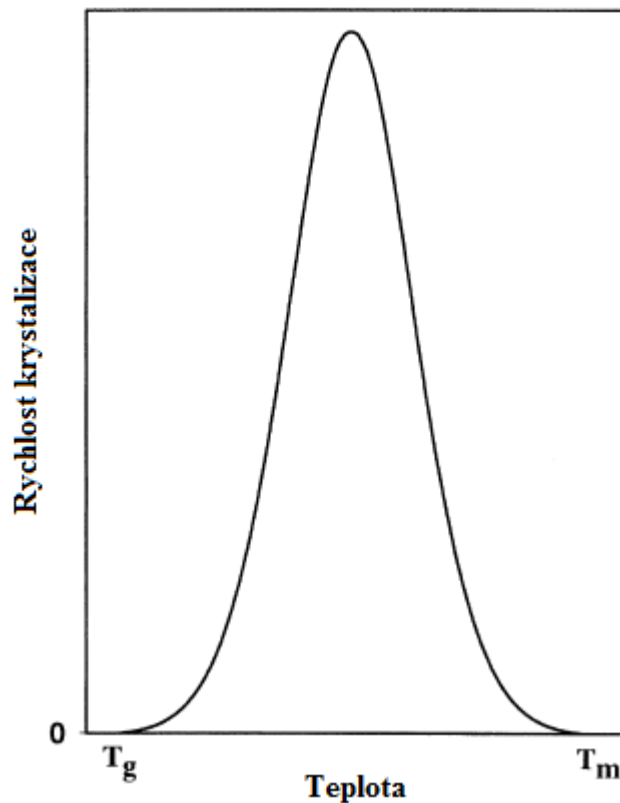


Obrázek 9. A-radiální kulový sférolit, B-dendritický sférolit [16].

Při izotermní krystalizaci rozlišujeme dva typy mechanismů nukleace: termální a atermální. Termální nukleace (homogenní, náhodná) znamená, že po ochlazení taveniny na

teplotu krystalizace se po určité době vytvoří určitý počet zárodků, který však není konečný a s časem dál náhodně roste. Při atermální nukleaci (heterogenní, predeterminovaná) dochází ke vzniku určitého počtu zárodků, který se dál s časem nemění. Doba, po níž zárodky vzniknou a i jejich koncentrace u obou mechanismů závisí na krystalizační teplotě, případně na přítomnosti nukleačních činidel [16].

Za izotermních podmínek roste poloměr sférolitu s časem lineárně, rychlost růstu je tedy konstantní [15]. Závislost rychlosti růstu sférolitu na teplotě vykazuje zvonovou křivku, které maximum leží přibližně uprostřed mezi teplotou skelného přechodu a rovnovážnou teplotou tání (viz. obrázek 10) [16].



Obrázek 10. Schéma rychlosti krystalizace jako funkce teploty [17].

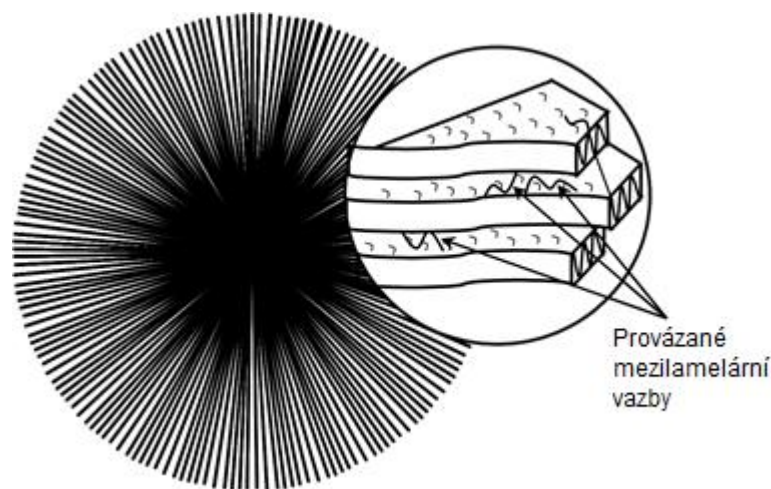
Při růstu sférolitů se uplatňují dva základní mechanismy: *podchlazení*, jakožto hnací termodynamická síla krystalizace a *difúze* krystalizujícího materiálu k rostoucímu povrchu sférolitů. Sférolity mohou vznikat jak na heterogenních zárodcích (částice plniva, vlákna, nukleační činidla, ale také nečistoty, které nejsou v polymeru žádoucí), tak na zárodcích homogenních (samotný polymer). V případě homogenní nukleace je krystalizace

iniciována snadněji delšími řetězci. Přidáním heterogenních nukleačních činidel je možno snížit velikost sférolitů a tím modifikovat mechanické vlastnosti polymerů. Výsledná velikost sférolitu je dána vzájemnou vzdáleností zárodků a tato je dána koncentrací zárodků a poměrem rychlosti nukleace a růstu. Je-li nukleace pomalá vzhledem k růstu, vzniká malé množství velkých sférolitů, naproti tomu rychlá nukleace vede ke vzniku velkého množství malých a nevyvinutých sférolitů [16].

Sférolitická krystalizace vždy probíhá ve dvou fázích: primární krystalizace a sekundární krystalizace.

Primární krystalizace se skládá z nukleace a růstu sférolitů až do chvíle srážky sférolitů. Nukleace se předpokládá jako heterogenní a vyžaduje přítomnost nečistot v tavenině polymeru, které slouží jako místa pro tvorbu jader [11].

Po nástupu nukleace probíhá růst sférolitů v radiálním směru z jádra a vede k tvorbě krystalických vláken o přibližně konstantní šířce. Každé vlákno je ve skutečnosti tvořené řetězcem skládaných lamel (viz. obrázek 11) [8].



Obrázek 11. Polymerní sférolit s řetězcem složeným do lamel [8].

Nejdůležitější charakteristikou lamely je její tloušťka. Lamelární tloušťka (l) se mění s podmínkami krystalizace a je nepřímo úměrná k podchlazení.

Jestliže je K_l konstanta příbuzná vlastnostem polymeru jako konec volné povrchové energie a entalpie tání a ΔT je rozdíl mezi rovnovážnou teplotou tání a teplotou krystalizace, pak

$$l \propto \frac{K_l}{\Delta T} \quad (1)$$

Provázané mezilamelární vazby řetězců skládaných lamel, které jsou zobrazeny na obrázku 11, se skládají ze spojovacích molekul, které začínají v jedné lamelě a končí v lamelě sousední [8].

Za izotermických podmínek je rychlost sférolitického růstu konstantní v radiálním směru a růst pokračuje až do nárazu s jinými sférolity. Jak již bylo zmíněno, nárazem končí primární krystalizace [11].

V závislosti na struktuře řetězce může sekundární krystalizace zahrnovat procesy jako lamelární zahušťování a/nebo vytvoření nové lamely v mezerách mezi stávajícími lamelami. Vzhledem k tomu, že mají lamely vytvořené během primární krystalizace vysoký poměr povrchu k objemu, mají velké množství volné energie. Proces zahuštění vede ke snížení volné energie a vytvoření stabilnějšího krystalu, pak je tedy, podle definice, termodynamicky řízený a lze jej vysvětlit matematicky. V případě, že je postranní rozměr krystalu x , tloušťka krystalu l a volná povrchová energie základního povrchu a postranní plochy jsou σ a σ_e ($\sigma_e > \sigma$), potom volná povrchová energie lamelového krystalu je:

$$G_s = 4xl\sigma + 2x^2\sigma_e \quad (2)$$

Zahušťování vede ke snížení x , zvýšení l a tím ke snížení G_s .

V průběhu let byla navržena řada teorií k popisu lamelového a sférolitického růstu, jednou z nich je i Lauritzen-Hoffmanova (LH) nukleační teorie [10].

LH nukleační teorie představuje závislost lamelové tloušťky na podchlazení a závislost rychlosti růstu na teplotě krystalizace. To vysvětluje pozorování skládání řetězců a předpovídá závislost růstové rychlosti na molekulové hmotnosti.

Rychlost růstu krystalů G na základě LH teorie je vyjádřena jako:

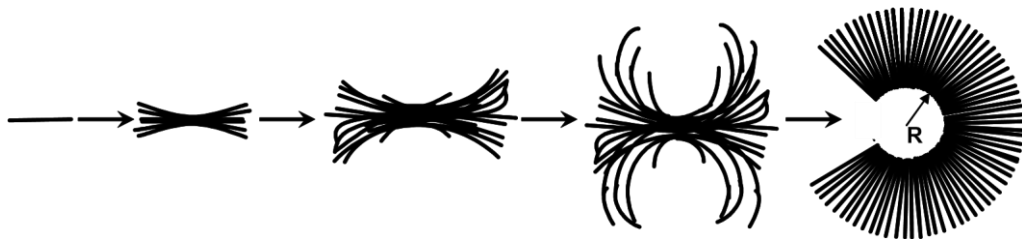
$$G = G_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-K_g}{T\Delta T}\right] \quad (3)$$

kde G_0 je předexponenciální faktor, který zahrnuje teplotně nezávislé faktory jako např. molekulová hmotnost polymeru, U^* je aktivační energie pro tepelný pohyb řetězce v tavenině, R je plynová konstanta, T je teplota krystalizace, T_∞ je teplota, při které se

zastaví molekulární pohyb ($T_{\infty} = T_g - 30 \text{ K}$), K_g je nukleační konstanta a ΔT je podchlazení ($\Delta T = T_m^0 - T_c$) [11].

3.2 Neizotermní krystalizace

Zárodek vzniklý za neizotermních podmínek preferuje růst lamel ve směru jeho délky, větví se a vytváří snopec, který dále roste, rozšiřuje se, až dojde k jeho uzavření. Růst dále pokračuje rovnoměrně ve všech směrech. Vzniká sférolit s chomáčovitou strukturou nazývaný dendritický sférolit nebo dendrit. Dendrity vznikají při rychlé krystalizaci [16]. Proces růstu dendritu je schématicky znázorněn na obrázku 12.



Obrázek 12. Vývojová stádia dendritického sférolitu [9].

Neizotermální krystalizace se obecně provádí za podmínek stálého chlazení a vztah teplota– čas může být popsán následující rovnicí:

$$T(t) = T_i - \Omega(t) \quad (4)$$

kde T_i je počáteční teplota a $\Omega(t)$ je funkcí času. V nejjednodušším případě, $\Omega(t) = \chi t$, kde $\chi = dT/dt$ je konstantní rychlost chlazení [17].

Studium krystalizace za neizotermních podmínek je mnohem složitější než za izotermních podmínek, jelikož musí být brána v úvahu teplota jako funkce času $T(t)$. Mechanismus fázové přeměny je také závislý na rychlosti ochlazování vzorku. Při vyšších rychlostech nastává nukleace až při nižších teplotách, zatímco pokud jsou vzorky chlazeny nižší rychlostí, začíná krystalizace již při vyšších teplotách [17].

3.3 Krystalizace kopolymerů

Opakování distribučních jednotek je nesmírně důležité zejména kvůli krystalizaci kopolymeru. Například v případě blokového kopolymeru, pokud jsou merové sekvence dostatečně dlouhé, entropie míchání jednotlivých bloků je poměrně nízká. V případě, že bloková entalpie míchání je dostatečně pozitivní, přebytek volné energie může vést k oddělení mikrofází. V tomto případě budou přítomny různé fáze, každá fáze vykazuje vlastní teplotu skelného přechodu (T_g), teplotu tání (T_m) a teplotu krystalizace (T_c). Na druhé straně, chemicky identické materiály, které mají kratší bloky, budou méně náchylné k mikrofázové separaci a vykazují jednu T_g , T_m , T_c [11].

Floryho teorie termodynamické rovnováhy krystalizace polymerů předpokládá, že monomer B je vyloučen z krystalitů vytvořených monomerem A. Schopnost sekvence jednotek A ke krystalizaci je závislá na její délce ζ a na teplotě krystalizace: při dané teplotě, pokud je ζ větší než kritická hodnota ζ^* , potom dochází ke krystalizaci [11].

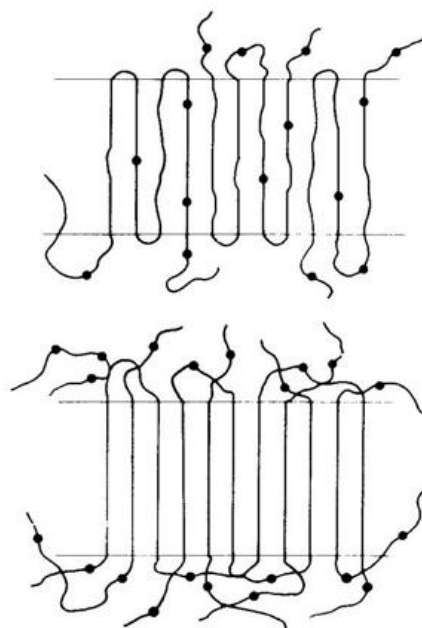
Při vysokých teplotách jednotky o délce ζ větší než ζ^* krystalizují za vzniku tlustých krystalů, které se pak taví při vysokých teplotách. Pokud se krystalizační teplota snižuje, snižuje se i kritická hodnota ζ^* a kratší sekvence jsou schopny krystalizovat za tvorby tenčích krystalů. V důsledku toho, kopolymery vykazují podstatně širší rozsah tání než odpovídající homopolymery, jejichž chemická struktura se skládá výhradně z jednotek A. Podle Floryho je rovnovážná teplota tání kopolymeru T_m definována vztahem:

$$1/T_m - 1/T_m^0 = -(R/\Delta H_u) \ln p \quad (5)$$

kde T_m^0 je teplota tání čistého polymeru, R je plynová konstanta, ΔH_u je teplo tání za jednotku a p je pravděpodobnost, že je jednotka A následována jednotkou A bez ohledu na předchozí jednotky. Jak je patrné z rovnice 5, teplota tání ve Floryho modelu je nezávislá na chemické povaze jednotky B. Stejně tak je tomu i u stupně krystalinity: univerzální snížení krystalinity v důsledku kopolymerace je výhradně funkcí množství jednotek B a nikoli jejich chemické povahy [11].

Sanchez a Eby vyvinuli kinetickou teorii krystalizace náhodného kopolymeru. Domnívají se, že náhodný kopolymer může potenciálně krystalizovat dvěma krajními způsoby. To může tvořit dvoufázový systém, ve kterém je krystalická fáze složená výhradně z jednotek A a je v rovnováze se smíšenou amorfní fází jednotek A a nekrystalizovatelných jednotek komonomeru B (vyloučený komonomer). Alternativně může kopolymer tvořit dvoufázový

system, ve kterém je krystalická fáze tuhý roztok z jednotek A a B; jednotky komonomeru B vyrábí vady v krystalové mřížce A a obě fáze mají stejné složení (začlenění komonomeru). Zde se naskytuje otázka, který stav je více charakteristický pro experimentální pozorování krystalického stavu. Ve Floryho teorii krystalizace kopolymeru se předpokládá, že stav nejnižší volné energie je dvoufázový systém, ve kterém jsou jednotky komonomeru B vyloučeny z krystalu. Nicméně Sanchez a Eby tvrdí, že není důvod se domnívat, že model vyloučení je termodynamicky stabilnější než model začlenění. Reálné krystaly kopolymerů mohou vykazovat morfologii se dvěma extrémy na obrázku 13. Za izotermních podmínek, Sanchez-Ebyho teorie předpovídá nárůst lamelární tloušťky s koncentrací nezkrytalizovaných jednotek B, jak pro model začlenění tak i vyloučení. U systému chlazeného konstantní rychlostí předpovídají snižování tloušťky krystalu se zvyšováním koncentrace jednotek B [27].



Obrázek 13. Začlenění (výše) a vyloučení (níže) jednotek B do/z krystalické matrice [27].

4 KINETIKA KRYSTALIZACE

4.1 Kinetika izotermální krystalizace

Analýza rychlosti krystalizace za izotermických podmínek se obvykle provádí za použití Avramiho rovnice, která umožňuje výpočet podílu krystalinity, $X(t)$, jako funkci uplynulého času.

Obecná formulace Avramiho rovnice je:

$$1 - X(t) = \exp(-Kt^n) \quad (6)$$

kde $X(t)$ je podíl krystalinity v zkrystalizovaném materiálu v čase t . K a n jsou konstanty typické pro danou morfologii a typ nukleace. K je rychlostní konstanta krystalizace a je závislá na teplotě; n je integrál, je to Avramiho index obsahující informaci o nukleaci a geometrii růstu. Interpretace exponentu n není jednoduchá a jeho stanovení může být komplikováno faktory, jako jsou změna objemu během fázové přeměny, nekompletní krystalizace, chlazení nebo různé mechanismy uplatňující se v průběhu procesu [17].

4.2 Kinetika neizotermální krystalizace

Ke studiu kinetických parametrů neizotermní krystalizace bylo vyvinuto několik metod, většina návrhů byla založena na Avramiho rovnici.

4.2.1 Ziabickiho rovnice

Ziabicki navrhl, že může být neizotermní proces vnímán jako sekvence izotermních kroků. Navrhovaná rovnice je tedy rozšířením Avramiho rovnice. Za předpokladu, že nukleace a růst podléhá pouze tepelným mechanismům a jejich časová závislost vychází ze změn vnějších podmínek, je Avramiho exponent v průběhu celého procesu konstantní a neizotermní krystalizační kinetika může být vyjádřena ve smyslu pozorovatelného poločasu krystalizace $\tau_{1/2}$ jako funkce času a daných externích podmínek. Následující rovnice byla odvozena v závislosti na celkovém objemu rostoucího krystalu, $E(t)$, v čase:

$$E(t) = \ln 2 \left(\int_0^t \frac{ds}{\tau_{1/2}} \right)^n \left[1 + a_1 \int_0^t \frac{ds}{\tau_{1/2}} + a_2 \left(\int_0^t \frac{ds}{\tau_{1/2}} \right)^2 + a_3 \dots \right] \quad (7)$$

Kde a_1, a_2, \dots, a_n jsou koeficienty řady, n je Avramiho exponent, s je čas potřebný pro nukleaci krystalů.

V případě, že $a_1 = a_2 = \dots = a_n = 0$, rovnice vypadá následovně:

$$E(t) = \ln 2 \left(\int_0^t \frac{ds}{\tau_{1/2}} \right)^n \quad (8)$$

Se znalostí $E(t)$ můžeme zlomek krystalické fáze jako funkce času vypočítat následovně:

$$X(t) = 1 - e^{-E(t)} \quad (9)$$

Nevýhodou Ziabickiho teorie je, že může být použita pouze v rozmezí teplot, při kterých jsou k dispozici údaje izotermické krystalizace [17].

4.2.2 Nakamurova rovnice

Další metoda byla navržena Nakamurou za předpokladu izokinetických podmínek:

$$X(t) = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t K'(T) d\tau \right)^n \right] \quad (10)$$

Kde n je Avramiho index stanovený z dat izotermické krystalizace a K' souvisí s Avramiho konstantou K :

$$K' = K^{1/n} \quad (11)$$

4.2.3 Ozawova rovnice

Ozawa představil vliv rychlosti chlazení χ na dynamické krystalizaci úpravou Avramiho rovnice. Tato rovnice může být použita, pokud dojde ke krystalizaci při konstantní rychlosti chlazení.

Podle Ozawovi teorie, stupeň přeměny při teplotě T , $X(T)$, lze vypočítat jako:

$$-\ln[1 - X(T)] = \frac{K^*(T)}{\chi^n} \quad (12)$$

Kde χ je rychlost chlazení, n je Avramiho exponent a K^* je funkce chlazení krystalizace. K^* souvisí s celkovou rychlostí krystalizace a indikuje, jak rychle dochází ke krystalizaci [17].

Z rovnice (12) vyplývá:

$$\log\{-\ln[1 - X(T)]\} = \log K^*(T) - n \log \chi \quad (13)$$

Vynesením do grafu levé strany rovnice proti $\log \chi$ získáme přímku, kinetické parametry n a K^* mohou být odečteny ze sklonu a vzájemného průsečíku.

Nejzajímavější vlastností Ozawovi metody je možnost porovnání výsledků krystalizace při kontinuálním chlazení s výsledky získanými pomocí Avramiho rovnice za izotermických podmínek. Vzhledem k tomu, že toto šetření vyžaduje hodnoty relativní krystalinity při dané teplotě pro různé rychlosti chlazení, teplotní rozsah, kde můžeme teorii použít, může být velmi úzký. Kromě toho, předpoklad konstantní rychlosti chlazení může způsobovat problémy v modelování vývoje krystalizace v průběhu zpracování polymerů. Při odvozování rovnice (12) Ozawa ignoroval sekundární krystalizaci a závislost délky skladu na teplotě, na což však López a Wilkens argumentovali, že při chlazení by sekundární krystalizace neměla probíhat, jelikož je teplota snižována průběžně. Existuje i další možnost použití Avramiho analýzy pro data získaná v rámci neizotermického měření. Vynesením do grafu $\{-\ln[1 - X(t)]\}$ proti $\log(t)$ pro každou rychlost chlazení, získáme přímku, ze které budou zjištěny Avramiho parametry K a n . Je třeba vzít v úvahu, že v tomto případě hodnoty K a n nemají stejný fyzikální význam jako u izotermálních procesů, ale jsou to dva nastavitelné parametry se získanými daty [17].

4.2.4 Dietzova rovnice

Žádný z výše uvedených vztahů nezahrnuje efekt sekundární krystalizace. Dietz navrhl následující rovnici zahrnující pomalejší sekundární krystalizaci:

$$\frac{dX}{dt} = nX(T)(1 - X)t^{(n-1)} \exp\left(-\frac{\gamma X}{1-X}\right) \quad (14)$$

kde parametr γ leží mezi 0 a 1 [17].

4.2.5 Limova rovnice

Lim navrhl následující modifikaci Lauritzen-Hoffmanovi rovnice pro měření rychlosti radiálního růstu sférolitů G jako funkci teploty T a rychlosti chlazení:

$$\ln G + \frac{U^*}{R(T_b - \chi t - T_\infty)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{(T_c - \chi t)[T_m^0 - (T_b - \chi t)]f} \quad (15)$$

kde T_b je teplota, při které jsou zaznamenána první měřitelná data, χ je rychlost chlazení, K_g je energie potřebná pro vytvoření jádra kritické velikosti a T_m^0 je rovnovážná teplota tání. V tomto modelu je G_0 nastavitelný parametr, který představuje faktory, které mají vliv

na přesun makromolekulárních řetězců směrem k rostoucí síti a jsou nezávislé na teplotě [17].

4.2.6 Kissingerova rovnice

Kissinger navrhl postup ke stanovení krystalizační aktivační energie ve fyzikálních nebo chemických procesech z dat získaných v několika neizotermálních testech provedených za konstantní rychlosti chlazení:

$$\frac{d \ln\left(\frac{q}{T_c^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_c}\right)} = -\frac{E_a}{R} \quad (16)$$

kde q je rychlost chlazení, T_c je maximum krystalizačního píku pro danou rychlost chlazení, E_a je aktivační energie krystalizace, R je univerzální plynová konstanta (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹). Vynesemím závislosti $\ln(q/T_c^2)$ proti $1/T_c$ získáme přímkou se sklonem rovnajícím se E_a/R . Kissingerova metoda poskytuje jednoduchý způsob jak odhadnout aktivační energii E_a pro neizotermální krystalizaci polymerů [28, 29, 30].

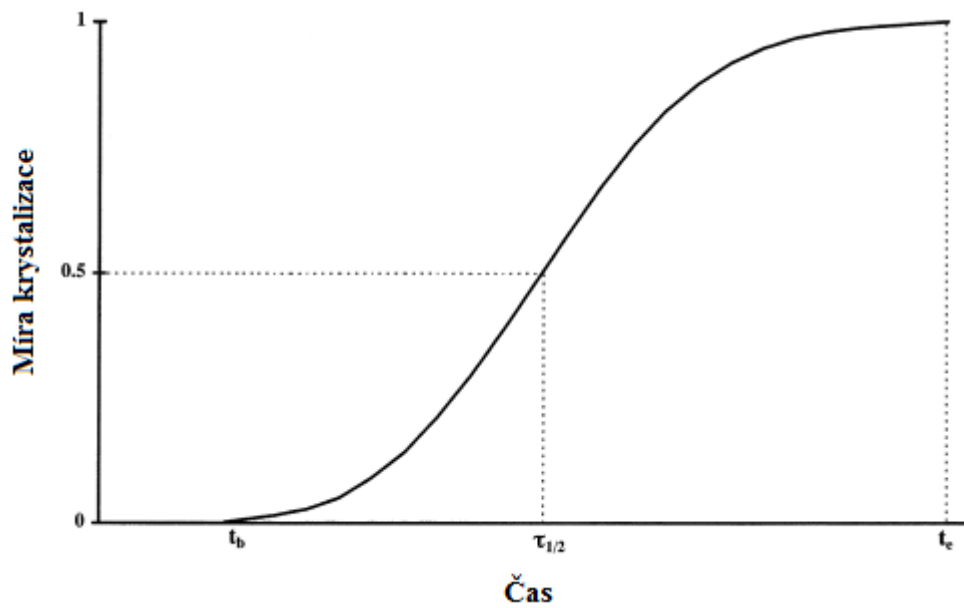
4.2.7 Další možnost zjištění kinetiky neizotermní krystalizace

Kinetika neizotermní krystalizace může být analyzována vyhodnocením rozsahu nebo stupně fázové přeměny, který je označován X_t . Relativní krystalinita X_t v závislosti na čase nebo teplotě zjištěná ze záznamu tepelného toku v průběhu krystalizace je definovaná jako:

$$X_t = \frac{\int_{T_0}^T H(T) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} H(T) dT} 100 \quad (17)$$

kde T_0 a T_∞ jsou počáteční a konečná teplota krystalizace, $H(T)$ je tepelný tok při teplotě T . X_t se určuje z krystalizační křivky metodou integrace. Relativní krystalinita může být vynesena do grafu v závislosti na krystalizační teplotě nebo času [31].

Typický výsledek experimentálního měření krystalizace během chlazení taveniny je znázorněn na obrázku 14 [17].



Obrázek 14. Míra krystalizace jako funkce času v případě neizotermální krystalizace [17].

To nám umožňuje definovat několik parametrů:

1. doba nástupu krystalizace, t_b , měřeno na průsečíku křivky s osou teploty;
2. čas potřebný k úplné krystalizaci, t_e ;
3. rozsah fázové přeměny $\Delta t = t_e - t_b$;
4. poločas krystalizace, $\tau_{1/2}$.

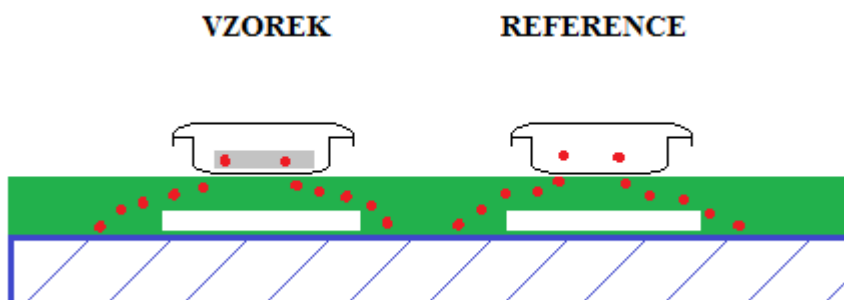
5 METODY STUDIA MORFOLOGIE POLYMERŮ

Ke studiu krystalizace polymerů se využívá mnoho metod, jako například metoda stanovení hustoty, polarizační mikroskopie nebo rentgenografie [21]. Často používanou metodou je termická analýza, sem patří nejpoužívanější metoda diferenciální skenovací kalorimetrie, blíže popsána níže.

5.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

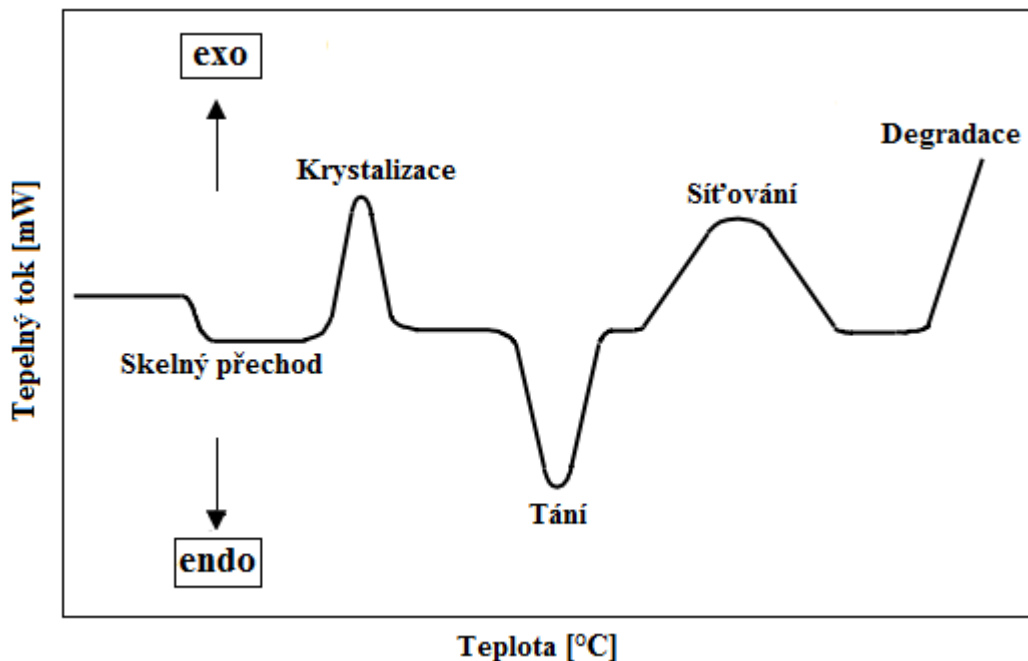
Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je termoanalytický způsob měření rozdílů množství tepelného toku nebo teplotní rozdíl mezi zkušebním vzorkem a inertním referenčním vzorkem, oba jsou zároveň zahřívány a/nebo chlazeny obvykle při určité konstantní rychlosti ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Jsou dostupné dva typy DSC metod: DSC s kompenzací příkonu a DSC s tepelným tokem [23].

U DSC s tepelným tokem jsou měřeny vzorek i referenční vzorek, oba umístěny na samostatných tepelných čidlech ve společné kalorimetrické cele. Entalpie nebo tepelná kapacita se ve vzorku mění a způsobuje rozdíly teplot mezi vzorkem a referenčním vzorkem [24]. Tento teplotní rozdíl souvisí se změnou entalpie ve vzorku a může být převeden na informaci tepelného toku díky kalibračním a matematickým rovnicím zabudovaným do většiny programů dodávaných výrobcem přístrojů [23].



Obrázek 15. Řez kalorimetrickou celou znázorňující ohřev/chlazení [25].

Čím pomalejší je nárůst teploty při měření, tím spolehlivější jsou výsledky, ale měření trvá déle. Například měření od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+140\text{ }^{\circ}\text{C}$ při rychlosti $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bude trvat 18 minut, zato při rychlosti $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bude trvat 3 hodiny [23].



Obrázek 16. Typická DSC křivka [23].

Teplotní rozsah většiny DSC zařízení sahá přibližně od -150 °C (chlazení kapalným dusíkem) do 500 °C nebo 700 °C , to závisí na typu komory, termočláncích a kelímcích. Vysokoteplotní DSC s tepelným tokem dosahují teploty až $1500/1600\text{ °C}$ [24].

Hlavní aplikací DSC je zjistit různé fáze, termodynamické stavy a přechody, včetně skelného přechodu, krystalizace, tání a degradace, jak je vidět na obrázku 16 [23].

DSC přístroj může být použit pro kvantitativní stanovení termodynamických a kinetických údajů, jako je entalpie a aktivační energie [24].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA

Byly vybrány materiály DP 0401M, DP 9217M, PB 8340M a PB 8640M, jejichž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3. Tyto materiály byly analyzovány metodou diferenciální skenovací kalorimetrie blíže popsanou níže.

6.1 Použité materiály

Tabulka 3. Fyzikální, mechanické a tepelné vlastnosti použitých materiálů.

Materiál	DP 0401M	DP 9217M	PB 8340M	PB 8640M
Charakteristika	Semi-krystalický homopolymer	Modifikovaný kopolymer na bázi butenu	Náhodný kopolymer 1-butenu s nízkým obsahem ethylenu.	Náhodný kopolymer 1-butenu s nízkým obsahem ethylenu.
Hustota ρ – ISO 1183	0,915 g/cm ³	0,899 g/cm ³	0,911 g/cm ³	0,906 g/cm ³
Index toku taveniny (MFR) – ISO 1133 (190 °C/2,16 kg)	15 g/10 min	2,5 g/10 min	4 g/10 min	1 g/10 min
Modul pružnosti – ISO 178	450 MPa	187 MPa	270 MPa	250 MPa
Pevnost v tahu při přetržení – ISO 8986-2	29 MPa	37 MPa	30 MPa	30 MPa
Prodloužení při přetržení – ISO 8986-2	300 %	450 %	300 %	300 %
Teplota tání T_{m1} DSC	126 °C		113 °C	113 °C
Teplota tání T_{m2} DSC	114 °C	102 °C	97 °C	97 °C
Ref.	[12]	[14]	[13]	[13]

Měřeno na vzorcích kondiciovaných po dobu 10 dnů při teplotě 20 °C.

6.2 Použitá technika

Pro měření byl použit diferenciální skenovací kalorimetr DSC 1 Mettler Toledo. Přístroj obsahuje senzor se 120 termočlánky, který zajišťuje vysokou citlivost. Dále se přístroj vyznačuje vysokým rozlišením a širokým teplotním rozsahem od -150 °C do 700 °C v rámci jednoho měření [25].

Výsledkem měření na DSC byly křivky, které byly následně analyzovány za pomoci softwaru STARe Evaluation Software.



Obrázek 17. DSC 1 [25].

Z vylisované destičky daného materiálu byl odebrán vzorek o hmotnosti cca 5 mg. Vzorek byl odvážen na analytických vahách a uzavřen do hliníkové mističky. Dále byla mistička hermeticky uzavřena. Takto připravený vzorek byl umístěn do měřicí komory DSC a provedlo se měření.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

V rámci posouzení neizotermní krystalizace bylo nejdříve provedeno měření vlivu rychlosti chlazení na průběh krystalizace. Vzorky byly tedy chlazeny různými rychlostmi po předešlém úplném roztavení vzorku. Následně byly vzorky podrobeny tání při různých rychlostech ohřevu pro zjištění vzniklé struktury.

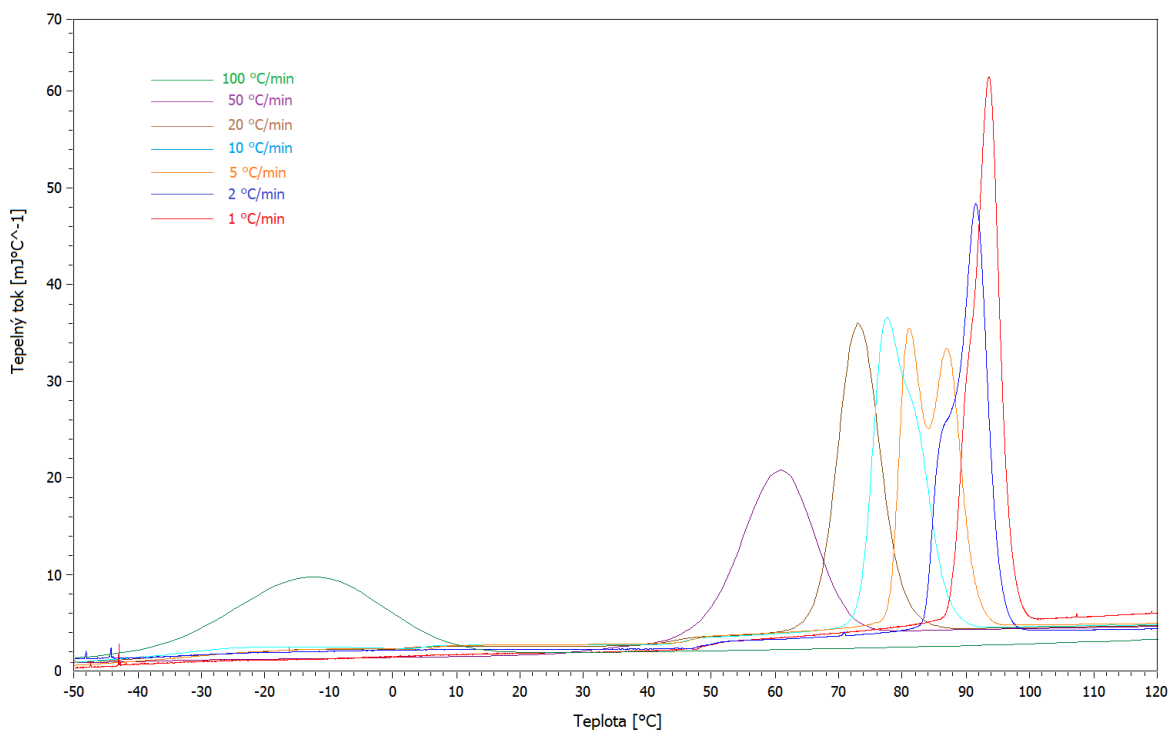
7.1 Neizotermní krystalizace

Jak již bylo zmíněno výše, 3 kopolymery a jeden homopolymer PB1 byly podrobeny chlazení (po předchozím úplném roztavení vzorku) při rychlostech 1, 2, 5, 10, 20, 50 a 100 °C/min. Materiály byly chlazeny z teploty 160 °C až na teplotu -80 °C. Z přístroje DSC byly získány křivky s píky krystalizací. Teploty píků krystalizací jsou zaznamenány v tabulce 4.

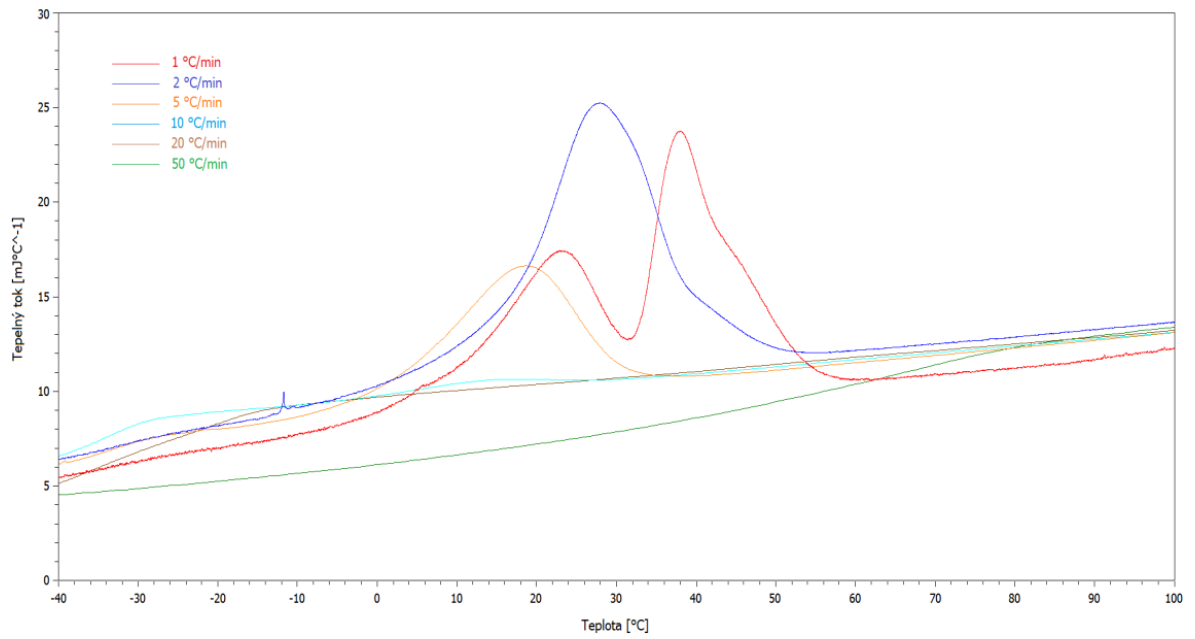
Tabulka 4. Hodnoty teplot píků krystalizace pro jednotlivé rychlosti chlazení a materiály.

Rychlost chlazení [°C/min]	Materiál			
	DP 0401M	DP 9217M	PB 8340M	PB 8640M
	T _c [°C]	T _c [°C]	T _c [°C]	T _c [°C]
1	93,6	38,0 22,8	71,7	69,5
2	91,5 86,5	27,9	67,2	65,2
5	87,1 81,1	18,5	66,6 59,5	56,9
10	81,3 77,7	14,4	60,1 51,5	50,5
20	73,4	-	51,5 40,2	39,2
50	61,4	-	32,0	9,4
100	-13,0	-	-	-

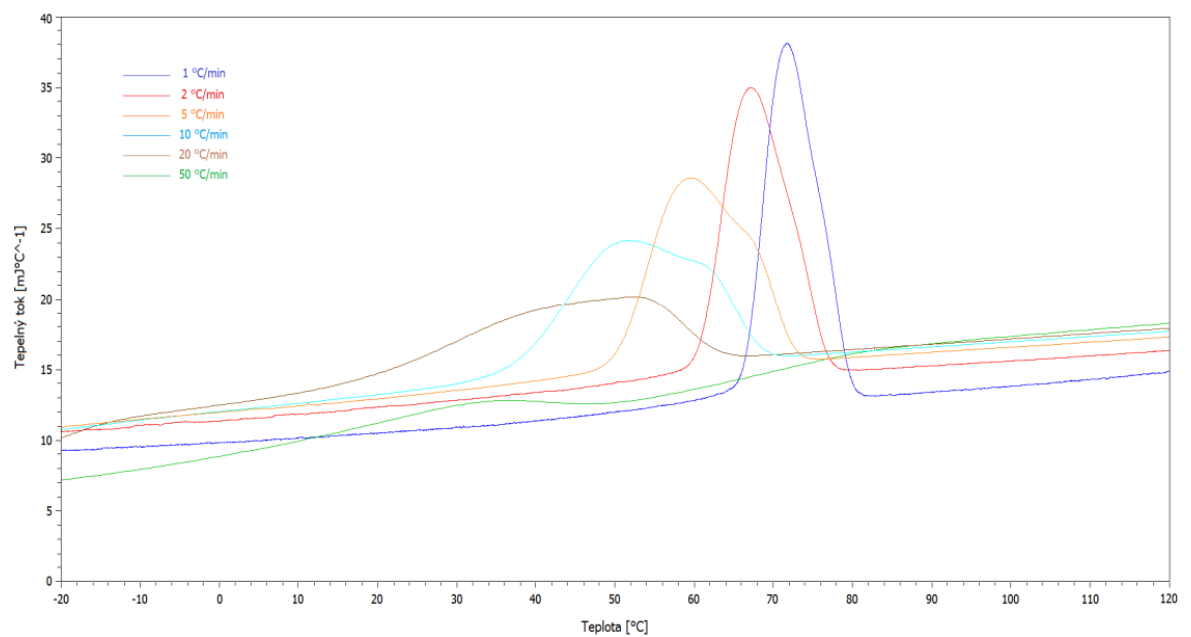
Obrázky 18-21 obsahují DSC křivky chlazení použitých materiálů. Z tabulky i křivek je patrné, že teplota krystalizace klesá s rostoucí rychlostí chlazení. Současně byly pozorovány dva krystalizační píky při rychlosti 2, 5 a 10 °C/min u materiálu DP 0401M, 1 °C/min u materiálu DP 9217M a při rychlosti 5, 10 a 20 °C/min u materiálu PB 8340M. V případech, kde chybí údaj s krystalizační teplotou, byl pozorován jev známý jako studená krystalizace při ohřevu materiálu. Jelikož u některých křivek nebylo možné v programu STARe evaluation software vyhodnotit všechny píky (není výrazný pík druhé fáze), byla provedena dekonvoluce píků v programu Origin a následně byla odečtena teplota píku krystalizace. Zajímavý jev vidíme na obrázku 19 kopolymeru DP 9217M. Významný dvojitý krystalizační pík u krystalizační rychlosti 1 °C/min může být způsoben postupnou krystalizací řetězců, kdy jeden krystalizuje rychleji a druhý pomaleji při vhodných termodynamických podmínkách. Pokud se zrychlí rychlost krystalizace o 1 °C/min, tak už nejsou zřetelně patrné 2 píky, ale začínají vytvářet jeden, kdy lze stále ještě vidět podobný mechanismus krystalizace. Při rychlosti 5 °C/min je patrný pouze jeden pík krystalizace. Na obrázku 20 kopolymeru PB 8340M můžeme vidět zajímavé rozšiřování intervalu krystalizace s rychlostí chlazení, jedná se o křivky s dvojitým píkem při rychlosti krystalizace 5, 10 a 20 °C/min.



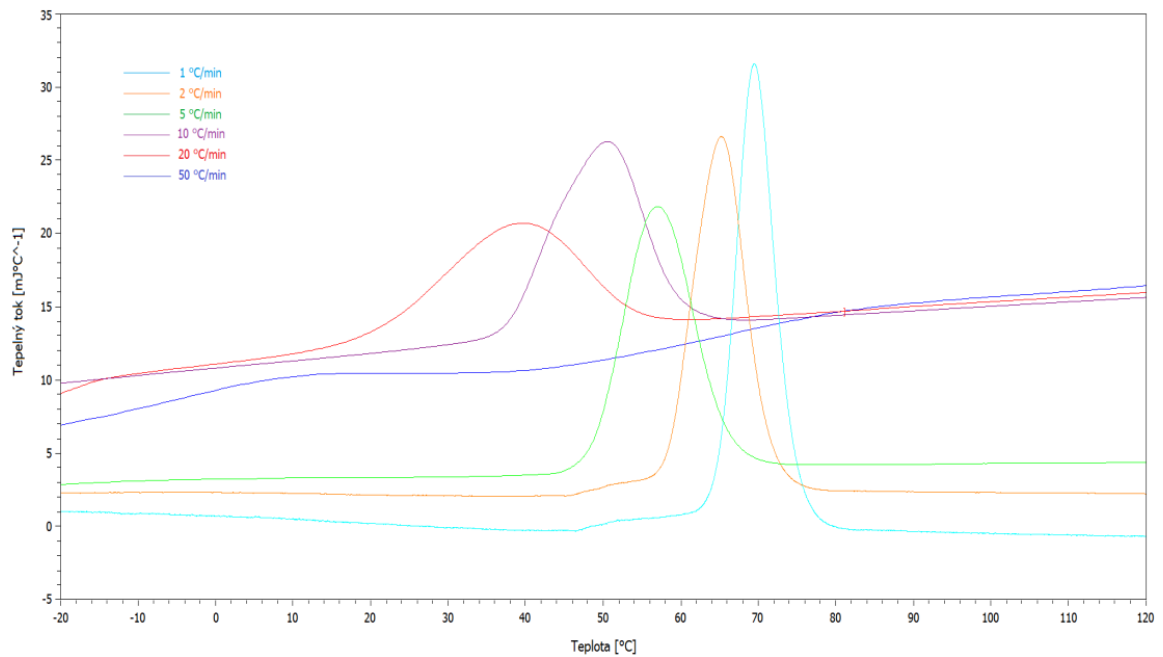
Obrázek 18. DSC křivky chlazení materiálu DP 0401M (rychlosti chlazení 1-100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$).



Obrázek 19. DSC křivky chlazení materiálu DP 9217M (rychlosti chlazení 1-50 °C/min).

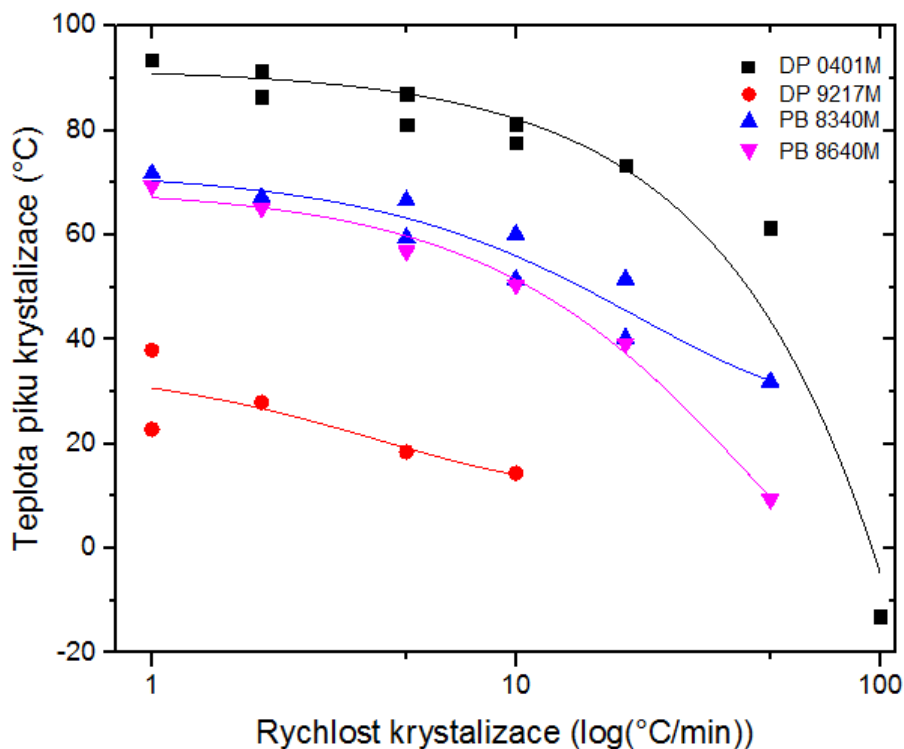


Obrázek 20. DSC křivky chlazení materiálu PB 8340M (rychlosti chlazení 1-50 °C/min).



Obrázek 21. DSC křivky chlazení materiálu PB 8640M (rychlosti chlazení 1-50 °C/min).

Z hodnot v tabulce 4 byl vytvořen graf závislosti teploty píku krystalizace na rychlosti chlazení (viz. obrázek 22). Souhrnně můžeme říci, že hodnota teploty píku krystalizace exponenciálně klesá se zvyšující se rychlostí krystalizace.



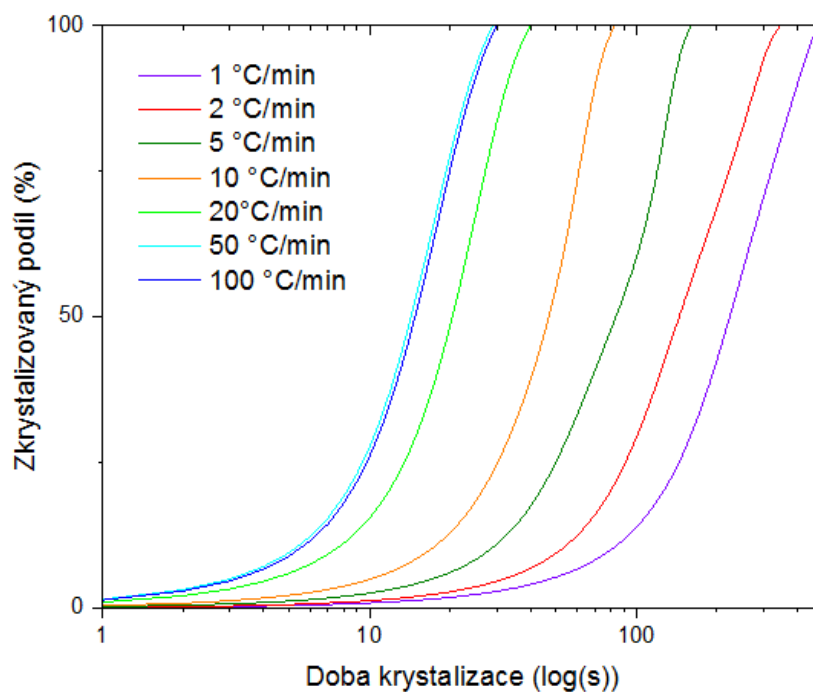
Obrázek 22. Závislost teploty píku krystalizace na rychlosti chlazení.

Jak je na obrázku 22 vidět, nejvyšší krystalizační teploty vykazuje homopolymer DP 0401M. Naproti tomu, nejnižší krystalizační teploty vykazuje kopolymer DP 9217M. V případě obou kopolymerů PB 8340M a PB 8640M je vidět podobné chování.

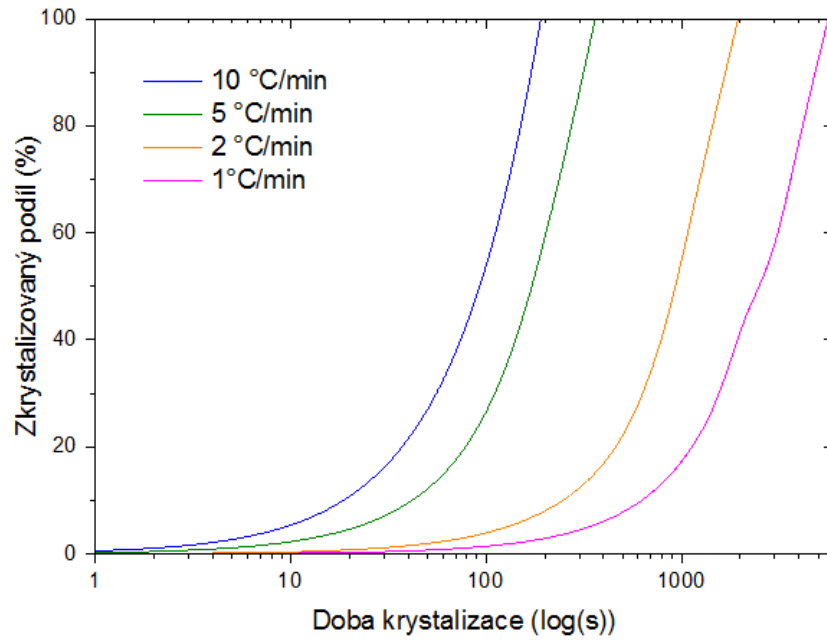
Následně byla vyhodnocena kinetika krystalizace z naměřených dat krystalizačních křivek u každého materiálu a byly odečteny poločasy krystalizací, viz. tabulka 5. Krystalizační S-křivky jsou zobrazeny na obrázcích 23-26. Následně byl vytvořen obrázek 27, kde jsou jednotlivé poločasy materiálů srovnány navzájem.

Tabulka 5. Hodnoty poločasů krystalizace pro jednotlivé rychlosti chlazení a materiály.

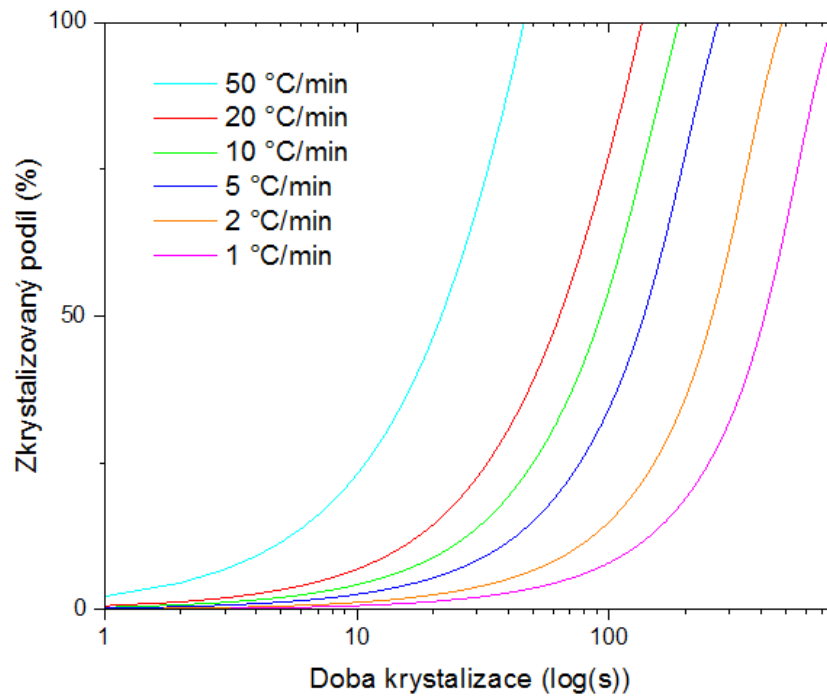
Rychlost chlazení [°C/min]	Materiál			
	DP 0401M	DP 9217M	PB 8340M	PB 8640M
	$\tau_{1/2}$ [s]	$\tau_{1/2}$ [s]	$\tau_{1/2}$ [s]	$\tau_{1/2}$ [s]
1	223,5	2544,9	413,2	298,8
2	144,3	930	256,4	189,8
5	83,1	171,2	136,4	104,1
10	47	89,5	92,3	64,3
20	20,3	-	63,7	50,2
50	15,4	-	21,3	31,3
100	14,3	-	-	-



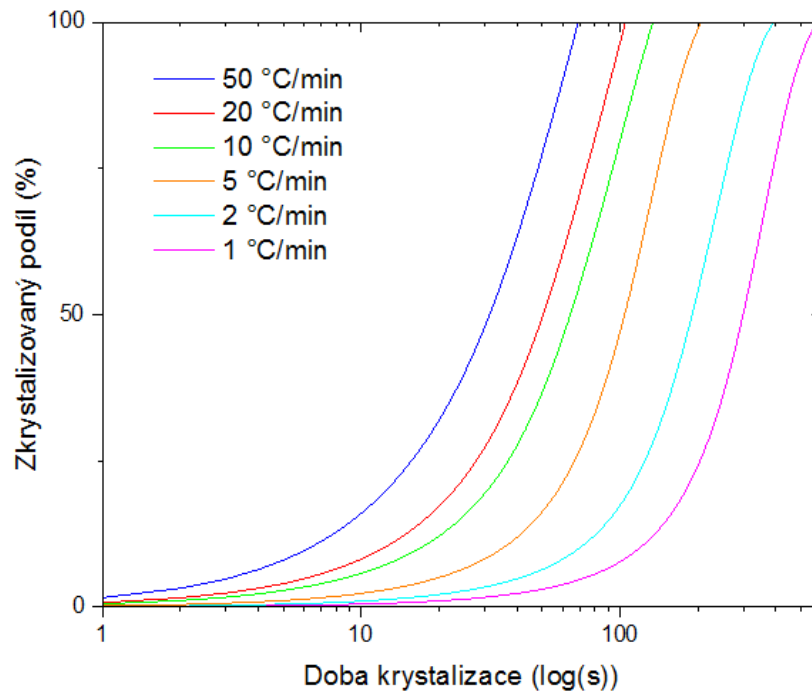
Obrázek 23. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál DP 0401M.



Obrázek 24. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál DP 9217M.

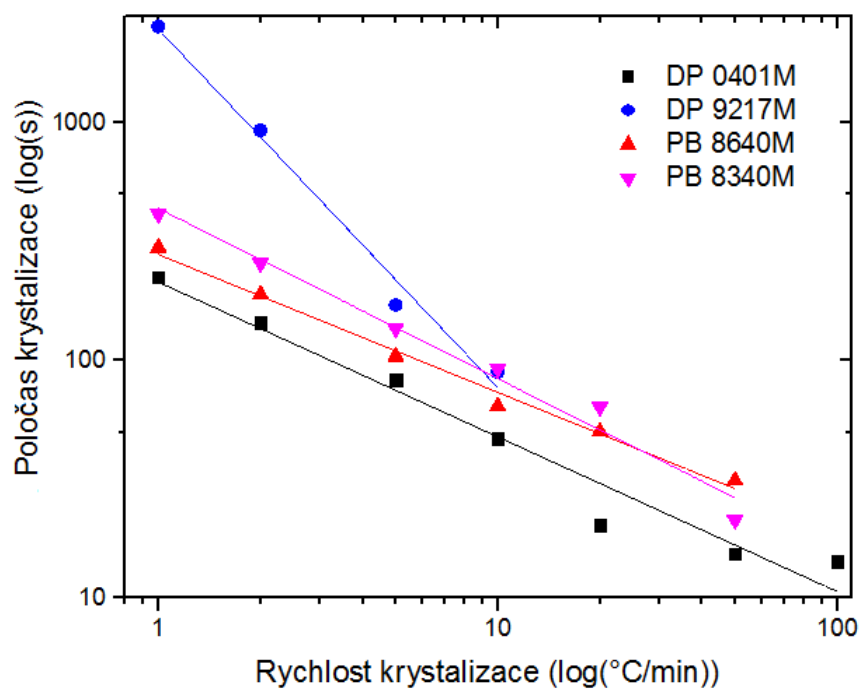


Obrázek 25. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál PB 8340M.



Obrázek 26. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál PB 8640M.

Z obrázku 27 je patrná logaritmická závislost rychlosti a poločasu krystalizace. V případě kopolymeru DP 9217M je vidět řádový rozdíl v poločase při nízké krystalizační rychlosti.



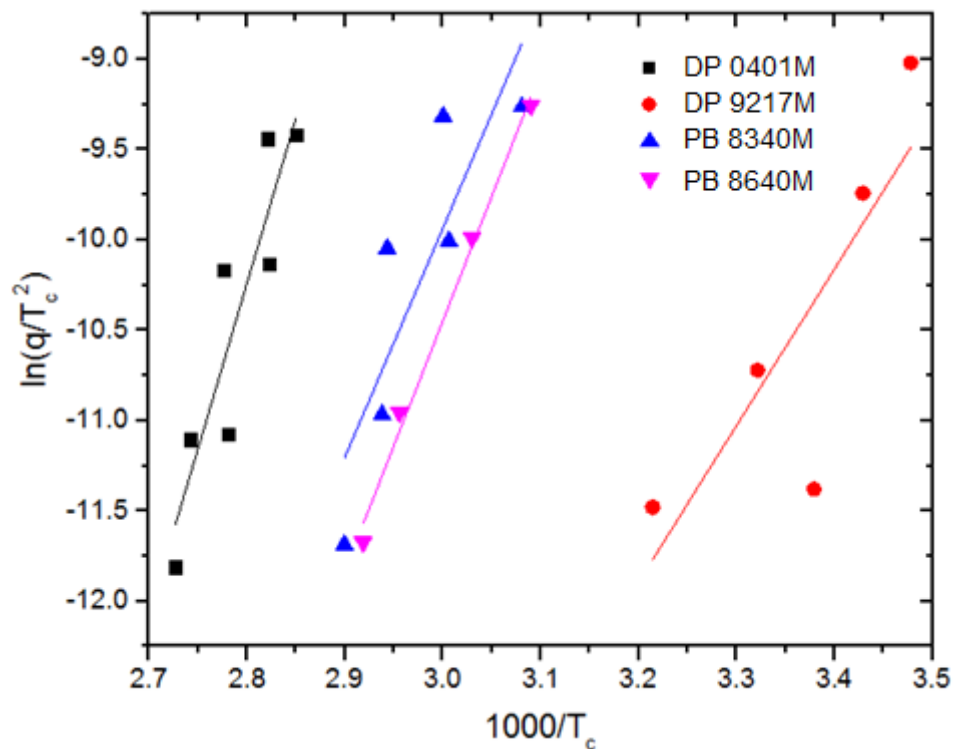
Obrázek 27. Závislost poločasu krystalizace na rychlosti chlazení.

Následně byly pomocí Kissingerovi metody zjištěny hodnoty krystalizační aktivační energie E_a . Obrázek 28 znázorňuje grafickou závislost $\ln(q/T_c^2)$ na $1000/T_c$. Ze směrnice této závislosti byla odečtena již zmiňovaná hodnota krystalizační aktivační energie E_a , viz. tabulka 6.

Nejvyšší hodnotu krystalizační aktivační energie E_a má homopolymer DP 0401M. Naopak nejnižší hodnotu krystalizační aktivační energie E_a má kopolymer DP 9217M. Kopolymery PB 8340M a PB 8640M nemají hodnotu od sebe příliš vzdálenou.

Tabulka 6. Hodnoty teplot krystalizačního píku a zjištěné hodnoty krystalizační aktivační energie pro jednotlivé rychlosti chlazení a materiály.

Materiál	Rychlost chlazení [°C/min]				Krystalizační aktivační energie E_a [kJ/mol]
	1	2	5	10	
	T_c [°C]	T_c [°C]	T_c [°C]	T_c [°C]	
DP 0401M	93,6	91,5	87,1	81,3	18,3
		86,5	81,1	77,7	
DP 9217M	38,0	27,9	18,5	14,4	8,7
	22,8				
PB 8340M	71,7	67,2	66,6	60,1	12,7
			59,5	51,5	
PB 8640M	69,5	65,2	56,9	50,5	13,8



Obrázek 28. Kissingerova metoda pro zjištění krystalizační aktivační energie.

7.2 Tání

Po předchozích krystalizacích různými rychlostmi jsme 3 kopolymery a jeden homopolymer podrobili tání. To probíhalo dvojím způsobem. První způsob byl takový, že všechny materiály byly ohřívány rychlostí 20 °C/min po předchozí krystalizaci rychlostí 1, 2, 5, 10, 20, 50 a 100 °C/min. U druhého způsobu byly materiály ohřívány rychlostí 0,5; 1, 2, 5, 10, 20, 40 a 80 °C/min po předchozí krystalizaci rychlostí 200 °C/min. V prvním případě byla rychlost ohřevu 20 °C/min zvolena tak, aby se omezila fázová transformace z fáze II do fáze I, která byla pozorována při ohřevu pomalejší rychlostí. V druhém případě bylo provedeno ochlazení maximální možnou rychlostí přístroje, tak jako tomu může být při technologickém zpracování.

Materiály byly ohřívány z teploty -80 °C na teplotu 160 °C. Z přístroje DSC byly získány křivky s píky tání a v případě, že materiál nezkrystalizoval, byla pozorována studená krystalizace.

7.2.1 Ohřev rychlostí 20 °C/min

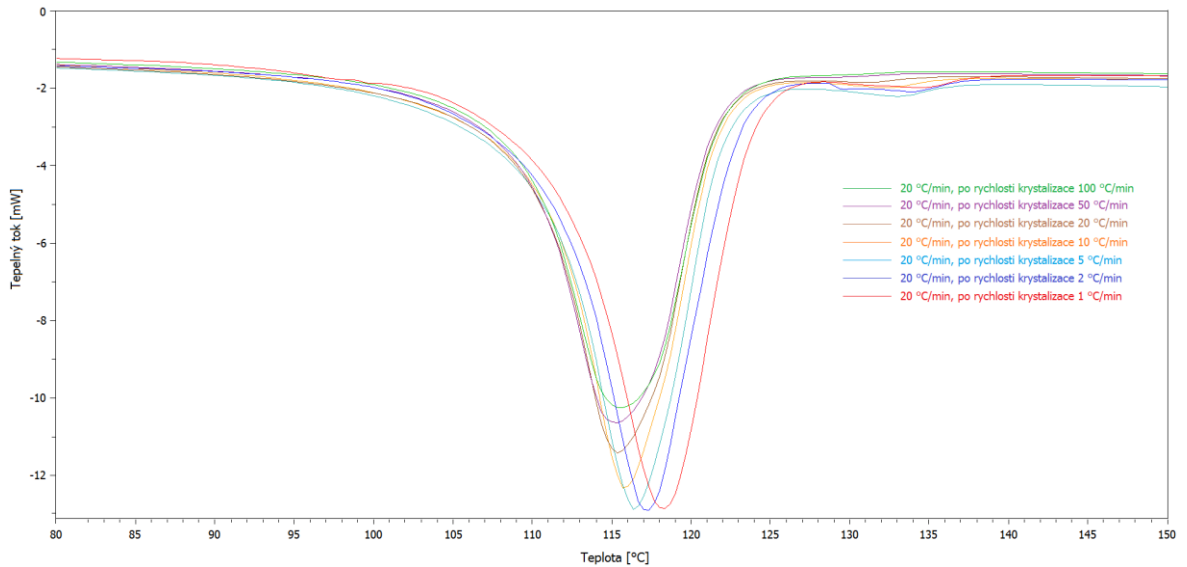
Tabulka 7 obsahuje hodnoty teplot píků tání fáze I a fáze II pro všechny materiály. Jak bylo v teoretické části napsáno, PB1 krystalizuje do fáze II a následně transformuje do fáze I v závislosti na teplotě.

Tabulka 7. Hodnoty teplot píků tání pro jednotlivé rychlosti předchozí krystalizace a materiály u křivek ohřevu rychlostí 20 °C/min.

Rychlost krystalizace [°C/min]	Materiál							
	DP 0401M		DP 9217M		PB 8340M		PB 8640M	
	T _{p2} [°C]	T _{p1} [°C]	T _{p2} [°C]	T _{p1} [°C]	T _{p2} [°C]	T _{p1} [°C]	T _{p2} [°C]	T _{p1} [°C]
1	117,8	134,6	-	110,7	101,2	124,1	100,7	122,9
2	116,8	133,9	-	-	99,9	122,8	99,4	121,6
5	115,8	132,9	-	102,7	99,3	120,4	99,3	119,4
10	115,2	132,3	82,8	103,5	99,6	117,8	99,3	117,4
20	114,9	131,3	83,1	103,8	100,0	116,9	99,3	114,8
50	114,9	-	83,1	104,1	100,3	-	99,7	-
100	114,9	-	83,1	104,1	100,3	-	99,7	-

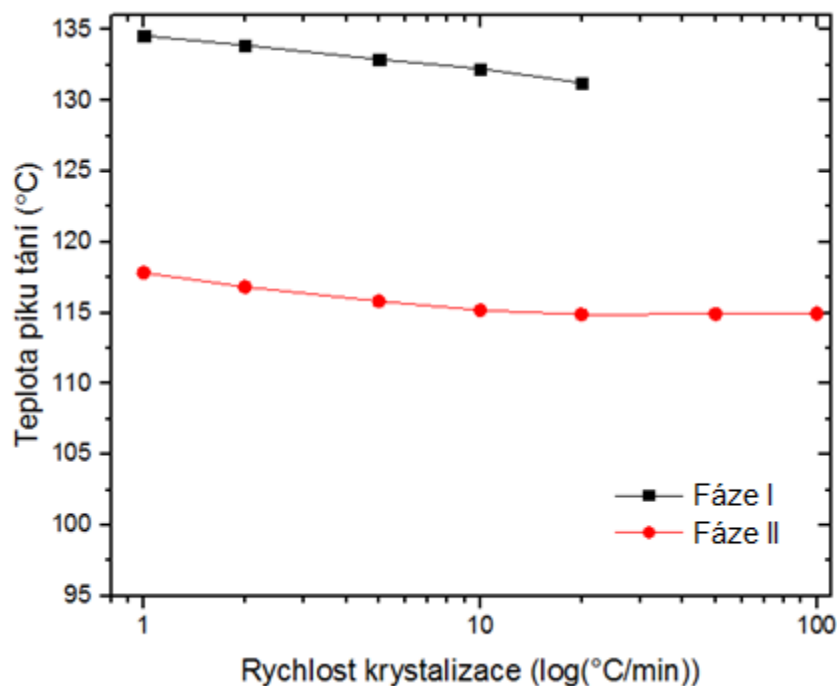
Vysvětlivky k tabulce 7: T_{p2} – teplota píku tání fáze II, T_{p1} – teplota píku tání fáze I.

Obrázek 29 prezentuje DSC křivky ohřevu rychlostí 20 °C/min pro materiál DP 0401M, kde je dominantním píkem fáze II a malý endotermní pík fáze I u křivek s pomalou krystalizační rychlostí. Hodnoty píků tání fáze I a II jsou graficky znázorněny na obrázku 30.



Obrázek 29. DSC křivky ohřevu rychlostí 20 °C/min pro materiál DP 0401M (předchozí chlazení rychlostí 1-100 °C/min).

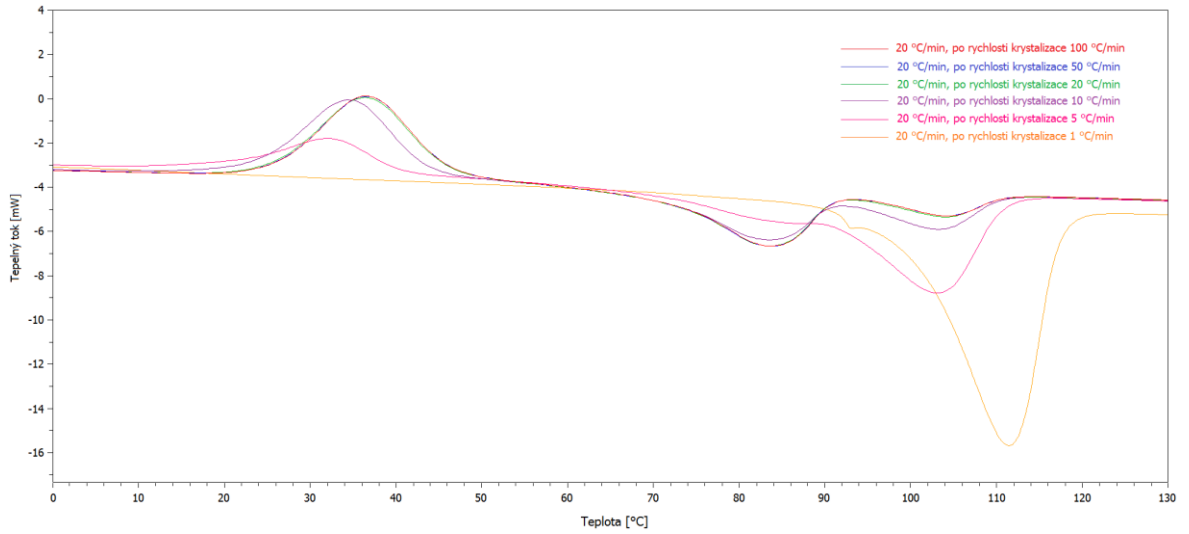
Z obrázku 30 vyplývá, že vysoká rychlost krystalizace favorizuje fázi II, která je kineticky upřednostňována. Fáze II má s rostoucí rychlostí krystalizace teplotu prakticky konstantní s mírným poklesem a poté je opět konstantní. Fáze I je vidět pouze u pomalých rychlostí ohřevu, kdy jsou příhodné termodynamické podmínky pro transformaci.



Obrázek 30. Vliv rychlosti krystalizace na průběh tání fáze I a II u materiálu DP 0401M.

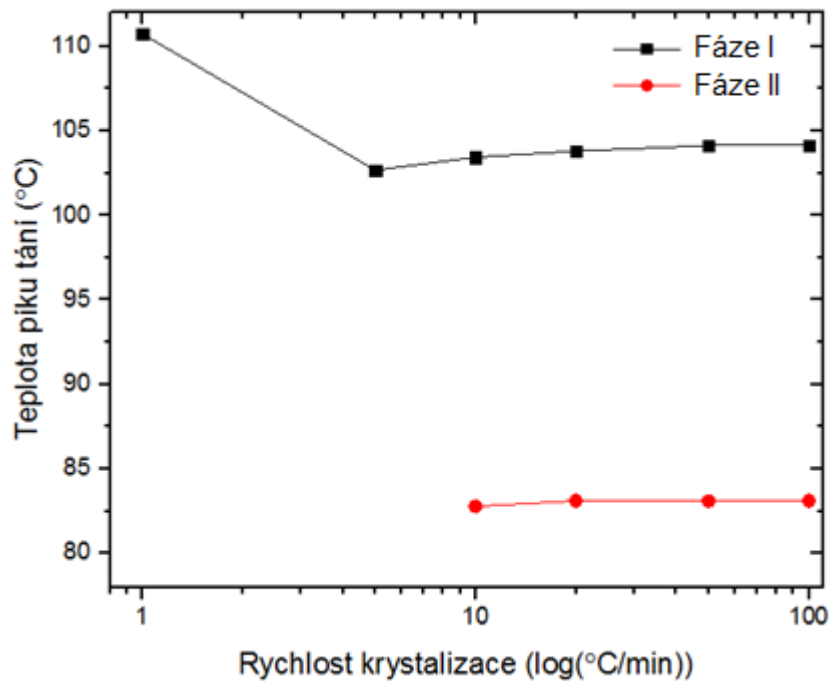
Obrázek 31 prezentuje DSC křivky ohřevu rychlostí 20 °C/min pro materiál DP 9217M. Z obrázku je patrné, že křivky ohřevu po rychlosti krystalizace 100 a 50 °C/min jsou totožné, protože zde proběhla studená krystalizace a výsledná struktura je tak totožná při následné stejné rychlosti ohřevu. Jinými slovy, vyšší rychlost krystalizace neovlivňuje výslednou nadmolekulární strukturu, ale rychlost tání při současně probíhající studené krystalizaci. Průběh tání krystalické fáze je odrazem uspořádání při krystalizaci ať již po ochlazení či po studené krystalizaci. Při rychlostech 20 °C/min a méně, je rovněž vidět pík studené krystalizace, ale je menší, protože materiál částečně zkrystalizoval při ochlazení. Pouze při rychlosti 1 °C/min není pozorována studená krystalizace a výsledný pík tání je odlišný oproti vyšším rychlostem krystalizace a dominuje.

Hodnoty píků tání fáze I a II jsou graficky znázorněny na obrázku 32.



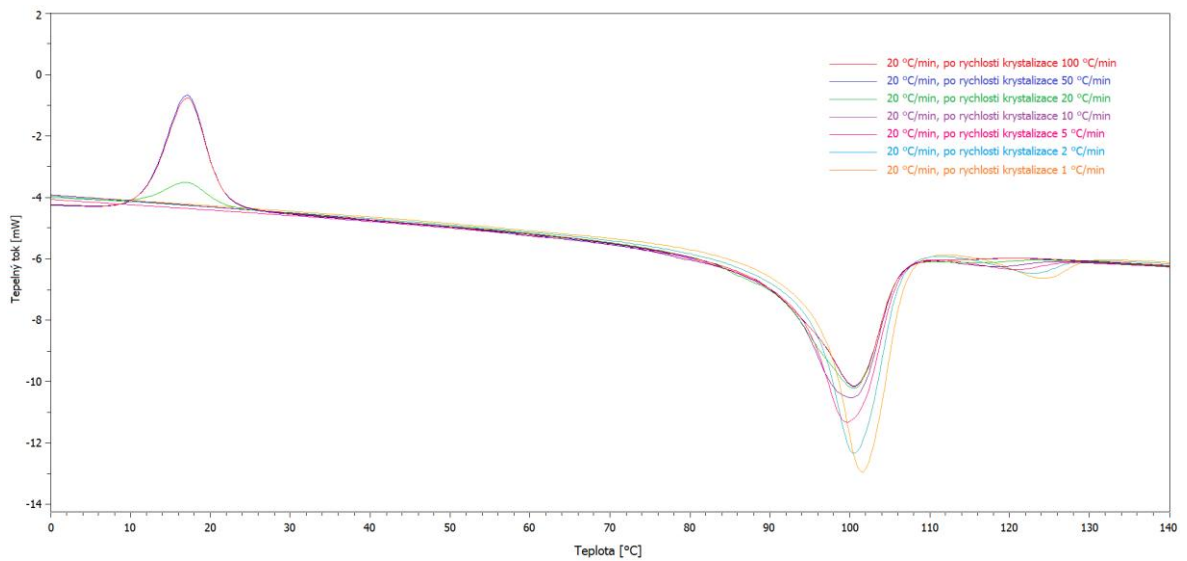
Obrázek 31. DSC křivky ohřevu rychlostí 20 °C/min pro materiál DP 9217M (předchozí chlazení rychlostí 1-100 °C/min).

Z obrázku 32 je zřejmé, že pomalá krystalizace vede přímo ke vzniku fáze I, jelikož jsou zde příhodnější termodynamické podmínky.



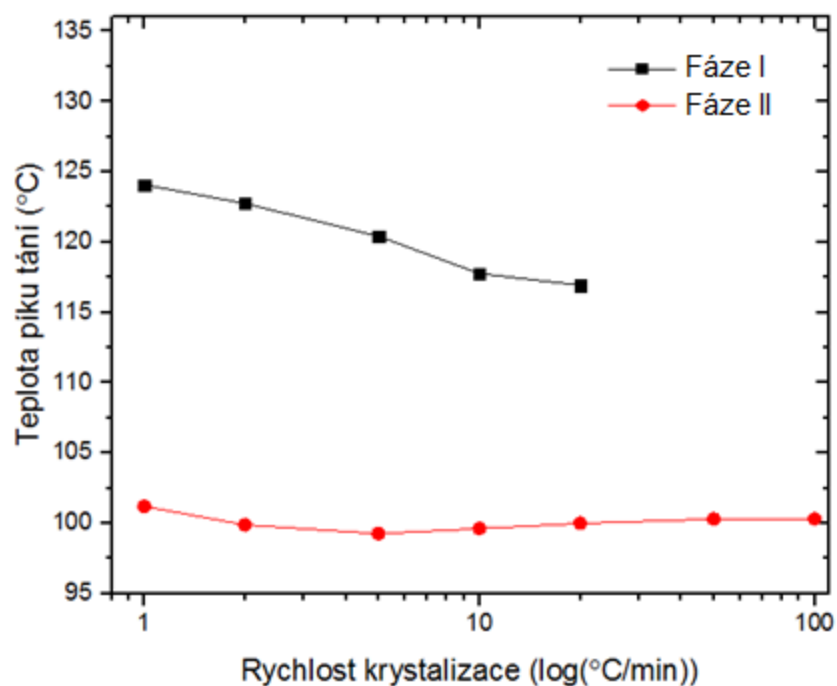
Obrázek 32. Vliv rychlosti krystalizace na průběh tání fáze I a II u materiálu DP 9217M.

Obrázek 33 prezentuje DSC křivky ohřevu rychlostí 20 °C/min pro materiál PB 8340M. Z obrázku je patrné, že křivky ohřevu po rychlosti krystalizace 100 a 50 °C/min jsou totožné, z čehož plyne, že vyšší rychlost krystalizace neovlivňuje tání, ale je to průběh studené krystalizace, jenž ovlivňuje tání, jelikož taje to co krystalizovalo, tak jako tomu bylo u předchozího materiálu DP 9217M. U křivek ohřevu po rychlosti krystalizace 1, 2, 5 a 10 °C/min není vidět pík studené krystalizace, za to je zde vidět malý pík fáze I, který u rychlostí 50 a 100 °C/min vidět není.



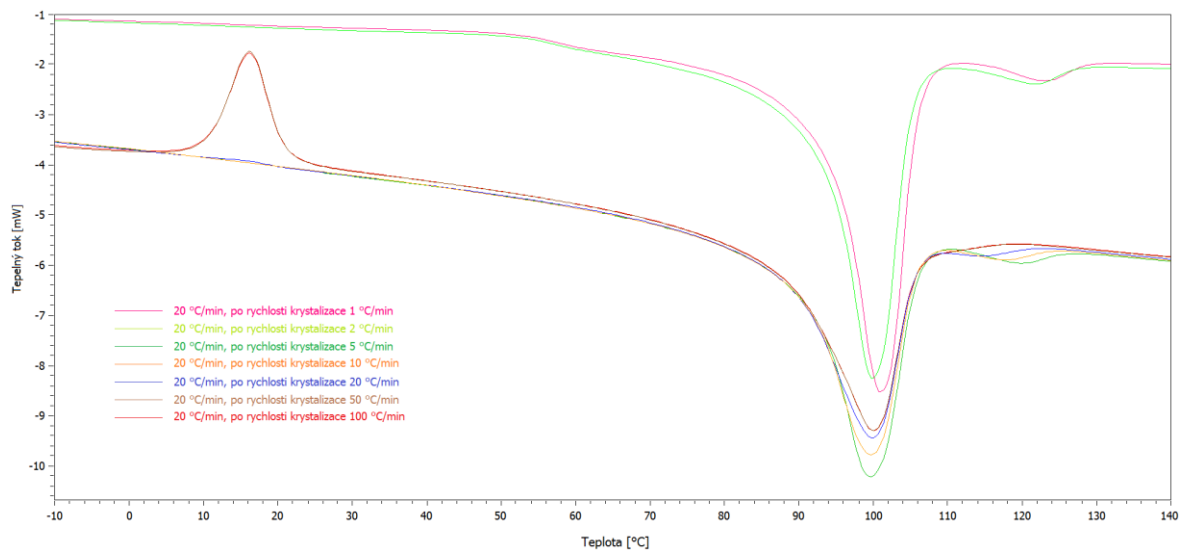
Obrázek 33. DSC křivky ohřevu rychlostí 20 °C/min pro materiál PB 8340M (předchozí chlazení rychlostí 1-100 °C/min).

Vliv rychlosti krystalizace na průběh tání fáze I a II u materiálu PB 8340M je znázorněn na obrázku 34. Fáze II má téměř konstantní hodnotu u všech rychlostí krystalizace. Naopak hodnota píku tání fáze I lineárně klesá se zvyšující se rychlostí krystalizace, což je důsledkem pomalé krystalizace, kdy se mohly vyvinout tlustší lamely a současně byly navozeny vhodné termodynamické podmínky pro částečnou transformaci do fáze I. U vysokých rychlostí krystalizace 50 a 100 °C/min fáze I nevykazuje pík.



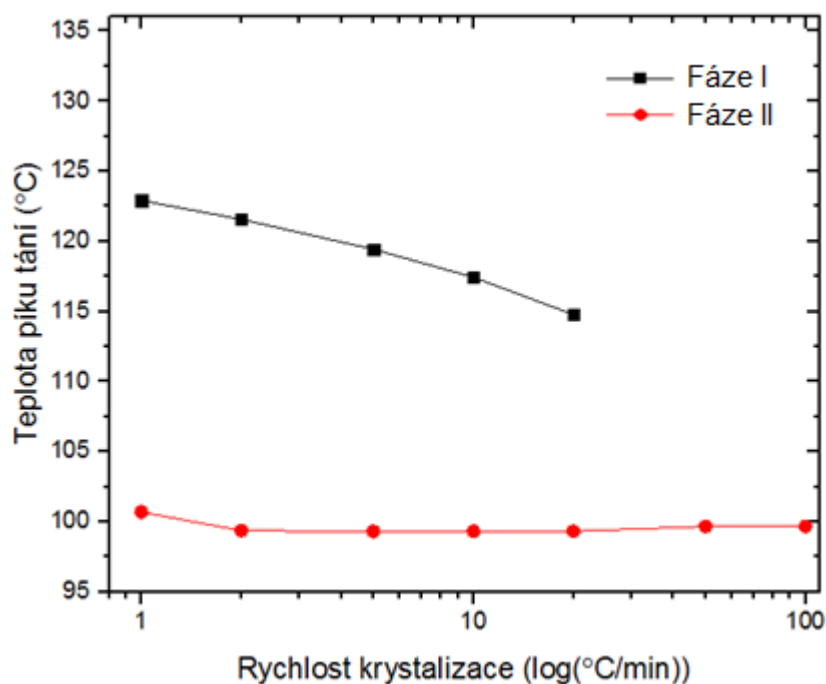
Obrázek 34. Vliv rychlosti krystalizace na průběh tání fáze I a II u materiálu PB 8340M.

Obrázek 35 prezentuje DSC křivky ohřevu rychlostí 20 °C/min pro materiál PB 8640M. Z obrázku je patrné, že křivky ohřevu po rychlosti krystalizace 100 a 50 °C/min jsou totožné, z čehož plyne, že vyšší rychlost krystalizace neovlivňuje tání, ale je to průběh studené krystalizace, jenž ovlivňuje tání, jelikož taje to co krystalizovalo. U křivek ohřevu po rychlosti krystalizace 1, 2, 5, 10 a 20 °C/min není vidět pík studené krystalizace, za to je zde vidět pík fáze I, který u rychlostí 50 a 100 °C/min vidět není.



Obrázek 35. DSC křivky ohřevu rychlostí 20 °C/min pro materiál PB 8640M (předchozí chlazení rychlostí 1-100 °C/min).

Vliv rychlosti krystalizace na průběh tání fáze I a II u materiálu PB 8640M je znázorněn na obrázku 36. Fáze II má téměř konstantní hodnotu u všech rychlostí krystalizace. Naopak hodnota fáze I lineárně klesá se zvyšující se rychlostí krystalizace, což je důsledkem pomalé krystalizace, kdy se mohly vyvinout tlustší lamely a současně byly navozeny vhodné termodynamické podmínky pro částečnou transformaci do fáze I. U vysokých rychlostí krystalizace 50 a 100 °C/min fáze I nevykazuje pík.

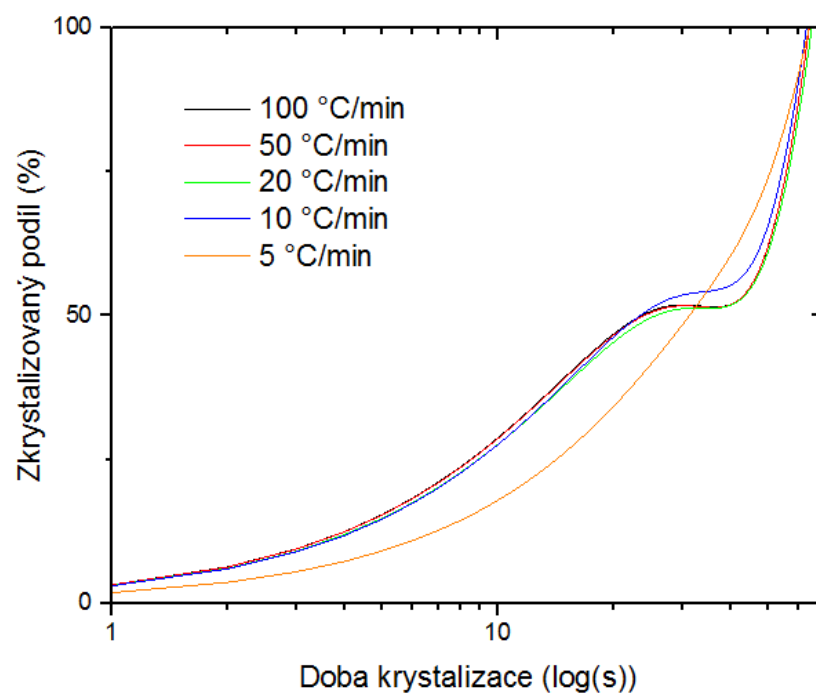


Obrázek 36. Vliv rychlosti krystalizace na průběh tání fáze I a II u materiálu PB 8640M.

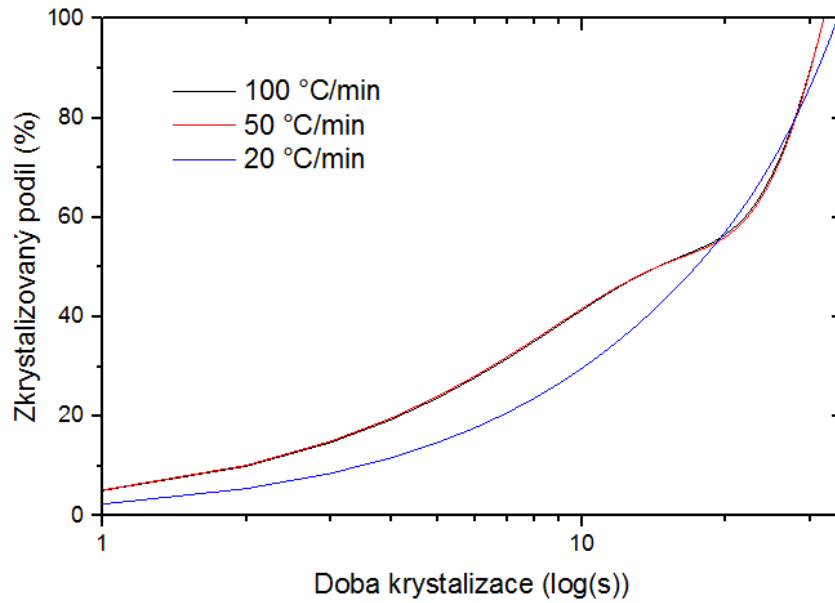
Jelikož křivky tání vykazovaly píky studené krystalizace, byla zjištěna kinetika studené krystalizace daných píků pro každý materiál a byly odečteny poločasy krystalizací, viz. tabulka 8. Krystalizační S-křivky jsou zobrazeny na obrázcích 37-39. Následně byl vytvořen obrázek 40, kde jsou jednotlivé poločasy materiálů srovnány navzájem.

Tabulka 8. Hodnoty teplot píku studené krystalizace a poločasy studené krystalizace pro jednotlivé rychlosti předchozí krystalizace a materiály u křivek ohřevu rychlostí 20 °C/min.

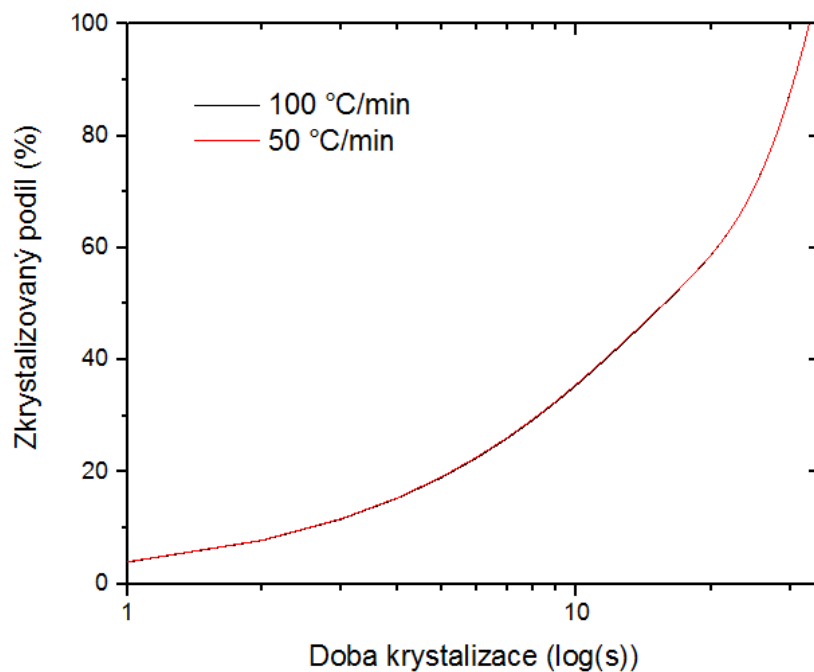
Rychlost krystalizace [°C/min]	Materiál					
	DP 9217M		PB 8340M		PB 8640M	
	T _{cc} [°C]	τ _{1/2} [s]	T _{cc} [°C]	τ _{1/2} [s]	T _{cc} [°C]	τ _{1/2} [s]
1	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
5	32,28	31,23	-	-	-	-
10	34,33	23,21	-	-	-	-
20	36,33	25,55	17,04	17,31	-	-
50	36,67	23,83	16,98	14,38	15,96	15,6
100	36,67	23,53	16,98	14,38	15,95	15,71



Obrázek 37. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál DP 9217M.



Obrázek 38. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál PB 8340M.

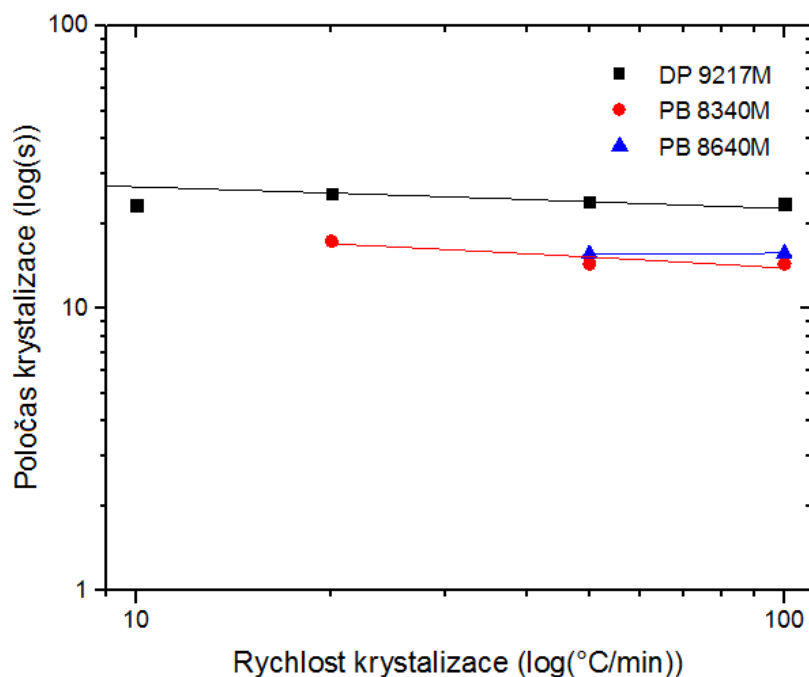


Obrázek 39. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál PB 8640M.

Obrázek 40 popisuje závislost poločasu krystalizace na rychlosti chlazení pro všechny materiály.

Jak bylo z obrázků jednotlivých materiálů vidět, tak křivky byly totožné, nebo se tvarově sbíhaly. U totožných křivek studené krystalizace nedošlo během ochlazování danými

rychlostmi ke krystalizaci a až následným ohřevem stejnou rychlostí došlo ke studené krystalizaci. Pokud se však křivky odlišovaly a řekněme sbíhaly, tak v těchto případech došlo k částečné krystalizaci při ochlazení, avšak dokrystalizování bylo až při ohřevu. Hodnoty poločasu krystalizace jsou si velmi podobné a v grafu se jeví jako konstantní při konstantní rychlosti ohřevu.



Obrázek 40. Závislost poločasu krystalizace na rychlosti předchozího chlazení.

7.2.2 Ohřev po rychlosti chlazení 200 °C/min

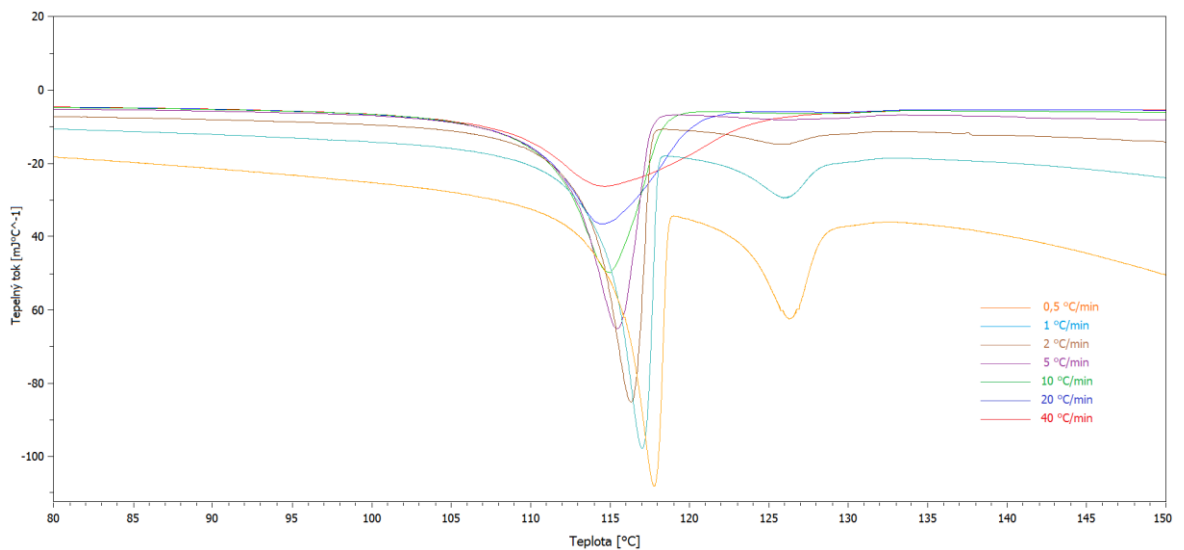
Tabulka 9 obsahuje hodnoty teplot píků tání fáze I a fáze II pro všechny materiály.

Obrázek 41 prezentuje DSC křivky ohřevu rychlostí 0,5-40 °C/min pro materiál DP 0401M. Menší rychlost ohřevu vykazuje vyšší pík tání, kdy bylo současně dostatek času na transformaci do fáze I, tento jev se zmenšuje s rychlostí ohřevu, poloha fáze I se prakticky nemění. Při pomalé rychlosti ohřevu mají méně vyvinuté lamely a ty mají čas změnit svou konformaci během ohřevu, což může dominovat nad táním, a proto je pík vyšší u nižší rychlosti ohřevu.

Tabulka 9. Hodnoty teplot píku tání pro jednotlivé rychlosti ohřevu a materiály.

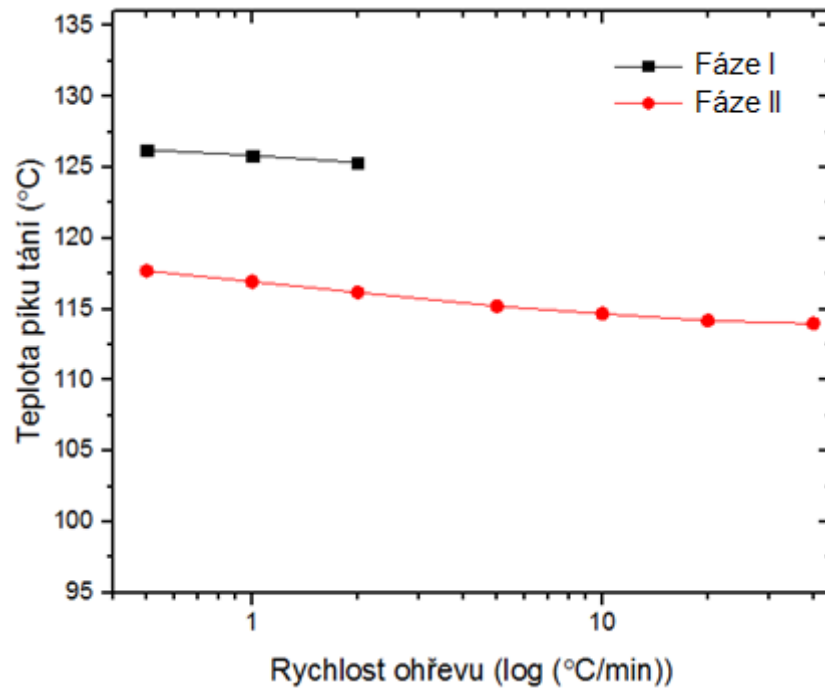
Rychlost ohřevu [°C/min]	Materiál							
	DP 0401M		DP 9217M		PB 8340M		PB 8640M	
	T_{p2} [°C]	T_{p1} [°C]	T_{p2} [°C]	T_{p1} [°C]	T_{p2} [°C]	T_{p1} [°C]	T_{p2} [°C]	T_{p1} [°C]
0,5	117,7	126,2	-	96,1	102,2	112,9	103,3	-
1	116,9	125,9	-	96,9	102,3	111,5	102,4	-
2	116,2	125,4	-	97,6	101,3	111,5	101,4	-
5	115,2	-	-	99,5	100,1	-	100,4	-
10	114,7	-	79,6	101,5	99,3	-	99,7	-
20	114,2	-	82,3	103,3	98,5	-	99,1	-
40	114,0	-	84,2	105,3	97,6	-	98,9	-
80	-	-	-	-	97,0	-	-	-

Vysvětlivky k tabulce 9: T_{p2} – teplota píku tání fáze II, T_{p1} – teplota píku tání fáze I.



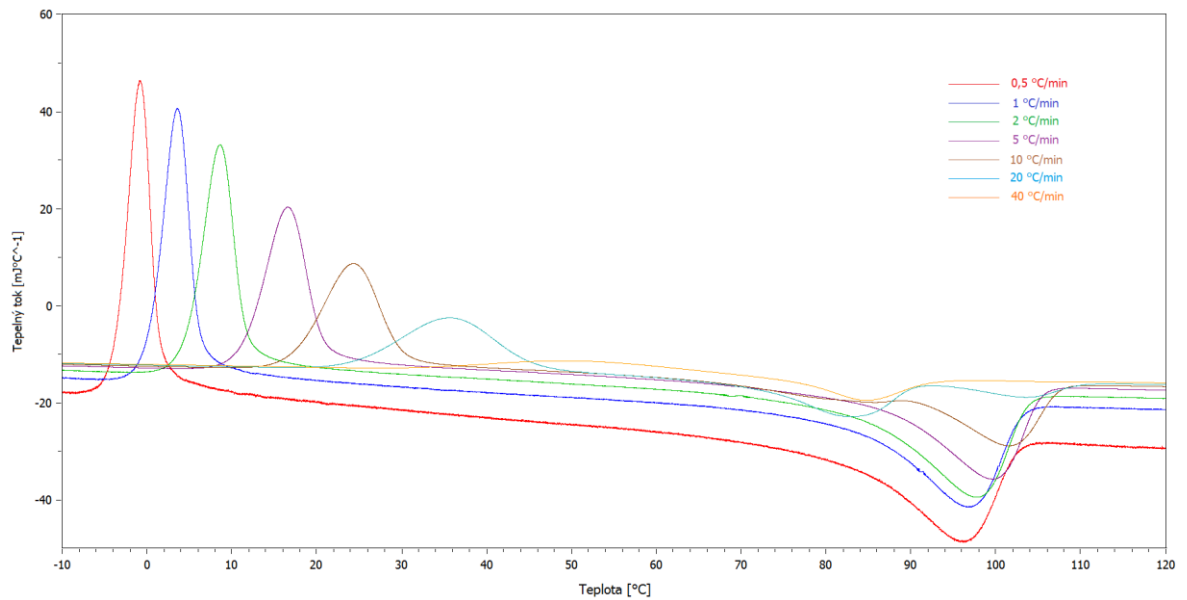
Obrázek 41. DSC křivky ohřevu rychlostí 0,5-40 °C/min pro materiál DP 0401M (předchozí chlazení rychlostí 200 °C/min).

Obrázek 42 prezentuje vliv rychlosti ohřevu na průběh tání fáze I a II u materiálu DP 0401M. Hodnoty teploty píku tání u fáze II vykazují mírný pokles se zvyšující se rychlostí ohřevu. U fáze I jsou hodnoty téměř konstantní, při rychlosti ohřevu od 5 °C/min výše není pík fáze I prakticky pozorován.



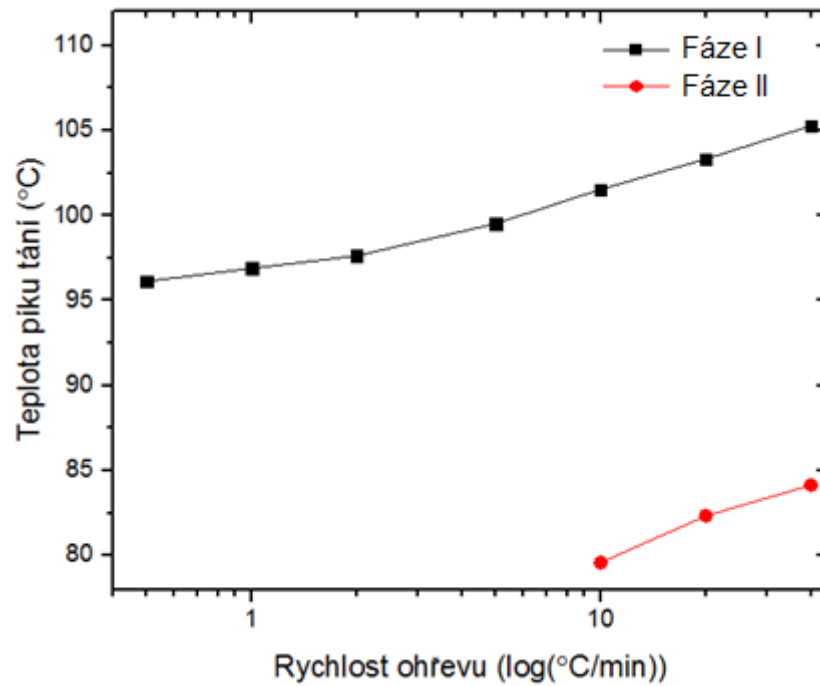
Obrázek 42. Vliv rychlosti ohřevu na průběh tání fáze I a II u materiálu DP 0401M.

Obrázek 43 prezentuje DSC křivky ohřevu rychlostí 0,5-40 °C/min pro materiál DP 9217M. Z obrázku je patrné, že menší rychlosti ohřevu potlačují tání fáze II a favorizují fázovou transformaci do fáze I.



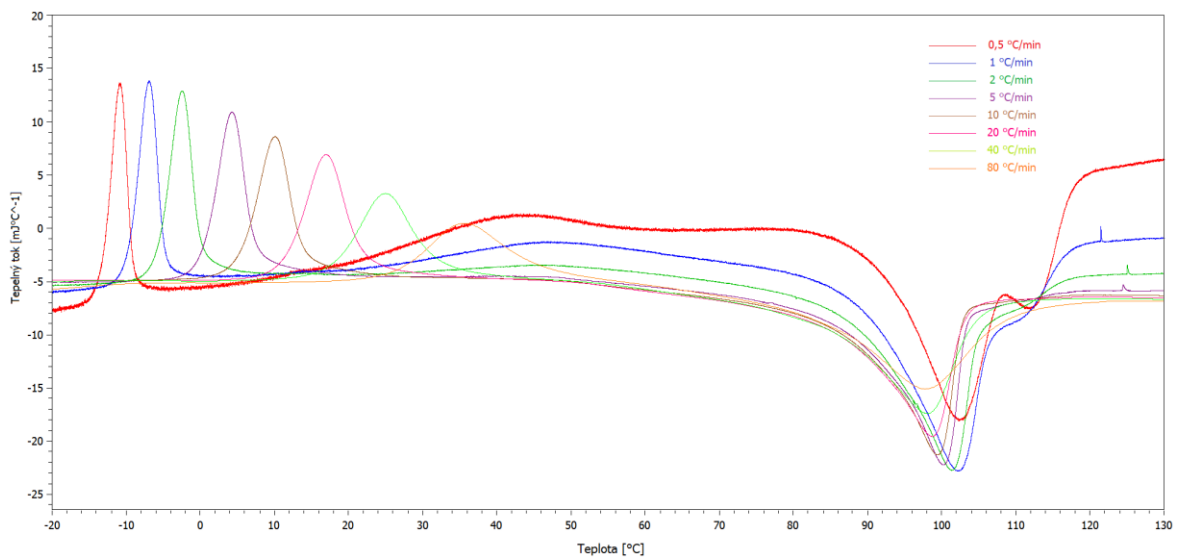
Obrázek 43. DSC křivky ohřevu rychlostí 0,5-40 °C/min pro materiál DP 9217M (předchozí chlazení rychlostí 200 °C/min).

Obrázek 44 prezentuje vliv rychlosti ohřevu na průběh tání fáze I a II u materiálu DP 9217M. Hodnoty teploty píku tání u fáze I i II vykazují vzrůst se zvyšující se rychlostí ohřevu. Zatímco fáze I vykazuje píky ve všech rychlostech ohřevu, fáze II vykazuje pík jen u vyšších rychlostí ohřevu. Pomalá rychlost ohřevu vede tedy přímo ke vzniku fáze I, jelikož jsou zde příhodné termodynamické podmínky.



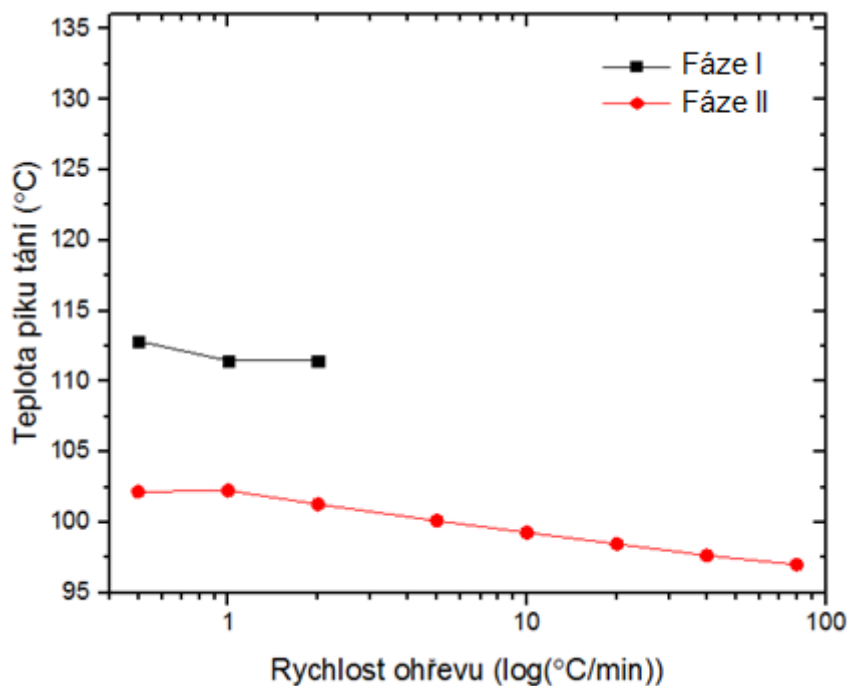
Obrázek 44. Vliv rychlosti ohřevu na průběh tání fáze I a II u materiálu DP 9217M.

Obrázek 45 prezentuje DSC křivky ohřevu rychlostí 0,5-80 °C/min pro materiál PB 8340M. Menší rychlost ohřevu vykazuje vyšší pík tání a současně dostatek času na transformaci do fáze I, tento jev se zmenšuje s rychlostí ohřevu. U rychlostí 0,5; 1 a částečně i 2 °C/min se okolo teploty 40 °C objevuje pík. Tento pík zřejmě naznačuje krystalizaci kopolymeru vhodnými termodynamickými podmínkami, to je pravděpodobně příčinou vyššího píku tání u nižší rychlosti ohřevu.



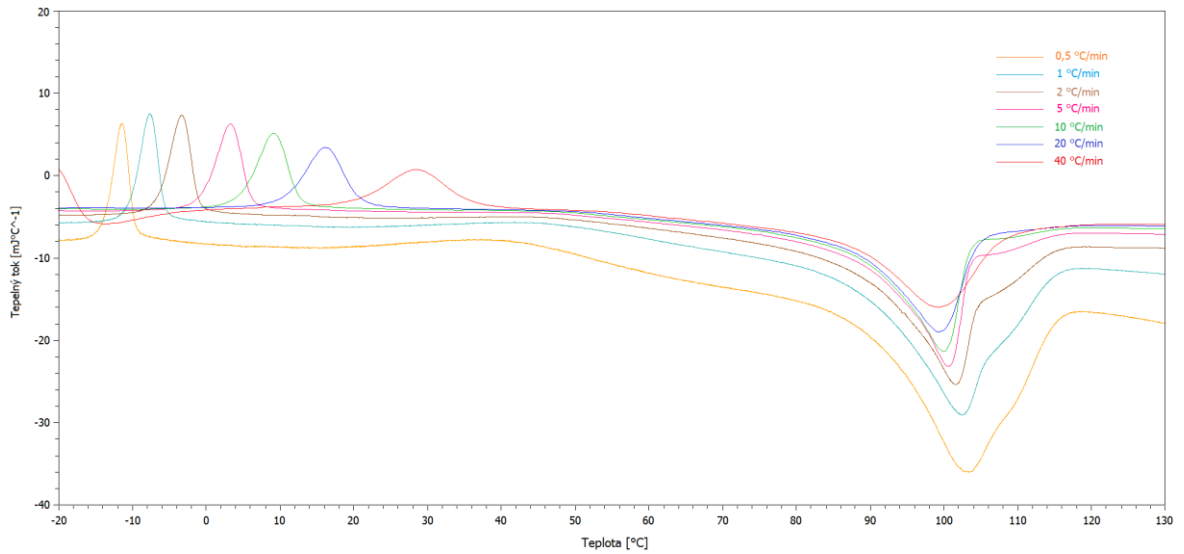
Obrázek 45. DSC křivky ohřevu rychlostí 0,5-80 °C/min pro materiál PB 8340M (předchozí chlazení rychlostí 200 °C/min).

Obrázek 46 prezentuje vliv rychlosti ohřevu na průběh tání fáze I a II u materiálu PB 8340M. Hodnoty teploty píku tání fáze I jsou prakticky konstantní, pík fáze I se objevuje jen u nízkých rychlostí ohřevu. Hodnoty teploty píku tání fáze II jsou u rychlostí 0,5 a 1 °C/min téměř stejné, dále lineárně klesají se zvyšující se rychlostí ohřevu.



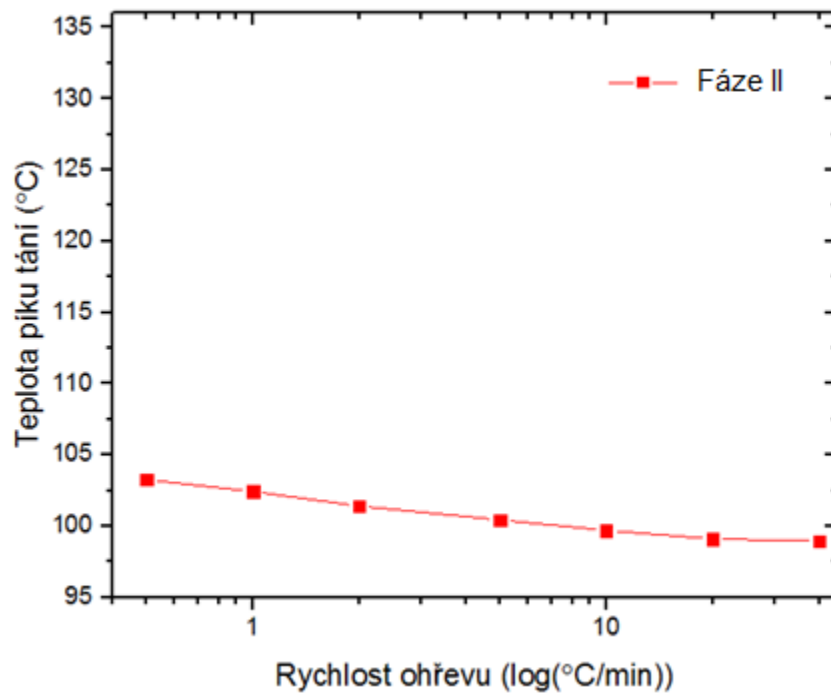
Obrázek 46. Vliv rychlosti ohřevu na průběh tání fáze I a II u materiálu PB 8340M.

Obrázek 47 prezentuje DSC křivky ohřevu rychlostí 0,5-40 °C/min pro materiál PB 8640M. Tento materiál má v tomto případě podobné výsledky jako materiál PB 8340M v obrázku 45. Materiál PB 8640M však nevykazuje tak vysoké a jednoznačné píky, zvláště u rychlosti ohřevu 0,5 °C/min.



Obrázek 47. DSC křivky ohřevu rychlostí 0,5-40 °C/min pro materiál PB 8640M (předchozí chlazení rychlostí 200 °C/min).

Obrázek 48 prezentuje vliv rychlosti ohřevu na průběh tání fáze I a II u materiálu PB 8640M. Materiál vykazuje pouze píky fáze II, v tomto případě pomalý ohřev kopolymery nevede k transformaci do fáze I. Dochází zde pouze k mírnému poklesu hodnot teploty píku tání při zvyšující se rychlosti ohřevu.

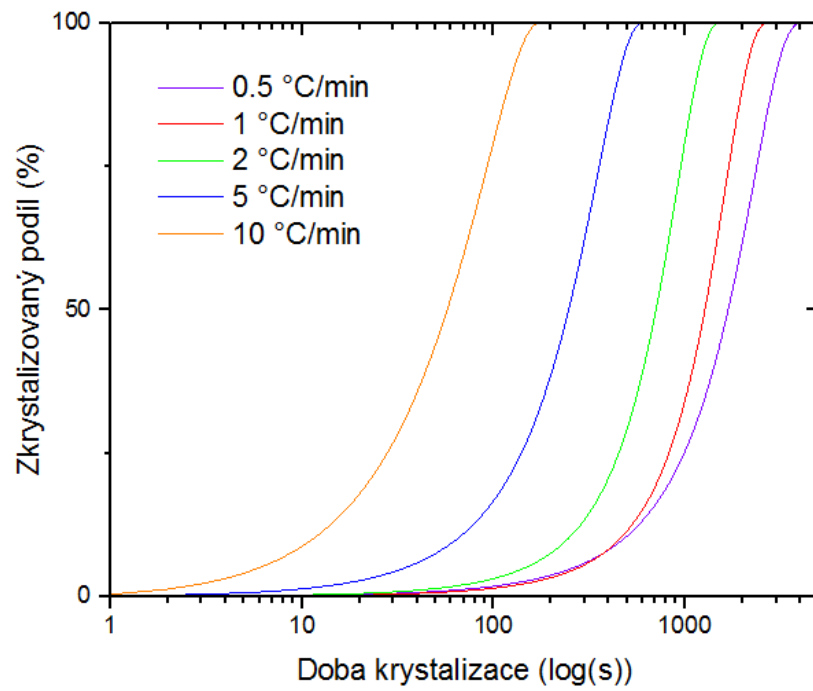


Obrázek 48. Vliv rychlosti ohřevu na průběh tání fáze II u materiálu PB 8640M.

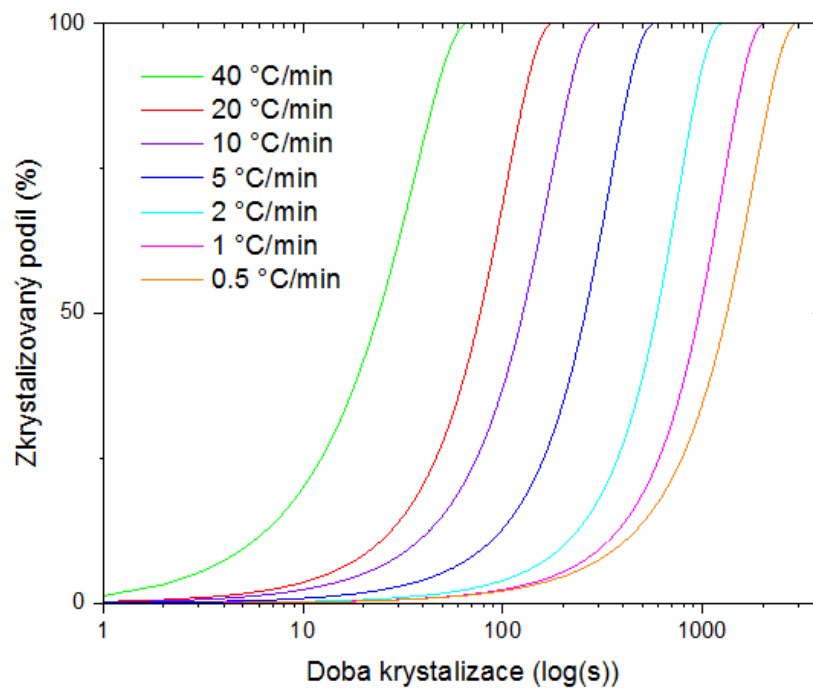
Jelikož křivky tání vykazovaly píky studené krystalizace, byla zjištěna kinetika studené krystalizace daných píků pro každý materiál a byly odečteny poločasy krystalizací, viz. tabulka 10. Krystalizační S-křivky jsou zobrazeny na obrázcích 49-51. Následně byl vytvořen obrázek 52, kde jsou jednotlivé poločasy materiálů srovnány navzájem.

Tabulka 10. Hodnoty teplot píku studené krystalizace a poločasy studené krystalizace pro jednotlivé rychlosti ohřevu a materiály.

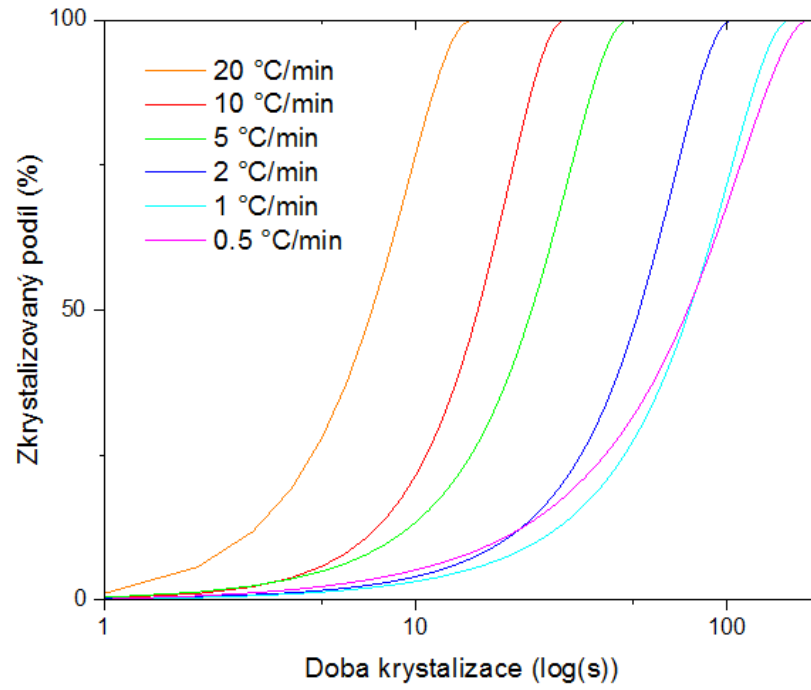
Rychlost ohřevu [°C/min]	Materiál					
	DP 9217M		PB 8340M		PB 8640M	
	T _{cc} [°C]	τ _{1/2} [s]	T _{cc} [°C]	τ _{1/2} [s]	T _{cc} [°C]	τ _{1/2} [s]
0,5	-0,8	1678,0	-10,8	1328,6	-11,5	74,9
1	3,5	1268,5	-6,9	959,2	-7,7	75,7
2	8,5	705,5	-2,5	587,7	-3,4	52,4
5	16,5	246,6	4,3	257,3	3,3	23,7
10	24,3	57,2	10,1	125,7	9,2	15,9
20	35,7	-	17,0	77,0	16,0	7,2
40	49,8	-	25,0	23,7	28,0	-
80	-	-	35,5	-	-	-



Obrázek 49. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál DP 9217M.

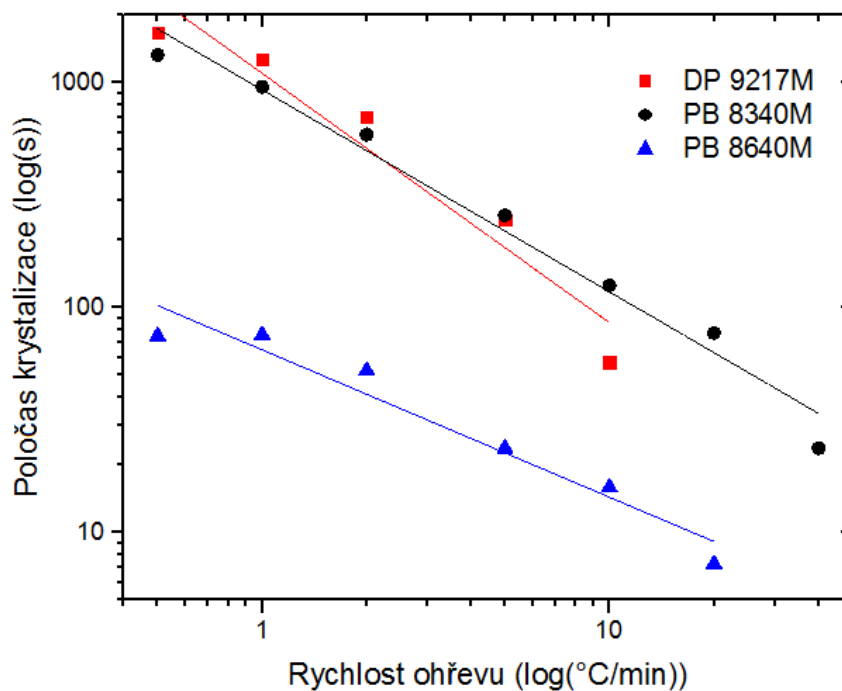


Obrázek 50. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál PB 8340M.



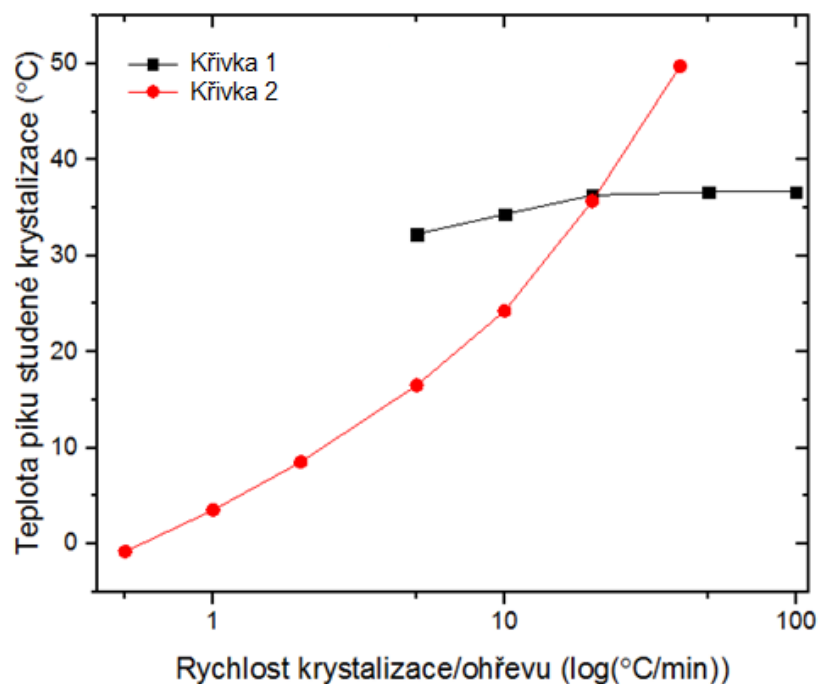
Obrázek 51. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál PB 8640M.

Obrázek 52 popisuje závislost poločasu krystalizace na rychlosti ohřevu pro materiály DP 9217M, PB 8340M a PB 8640M. Z obrázku 52 je patrná logaritmická závislost rychlosti ohřevu a poločasu krystalizace. V případě kopolymeru PB 8640M je vidět řádový rozdíl v poločase při nízké krystalizační rychlosti.

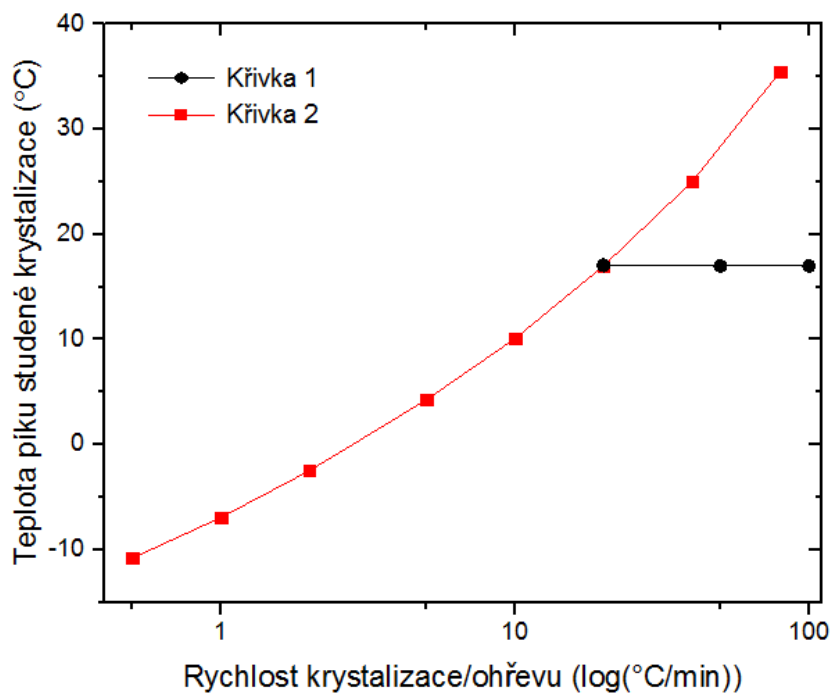


Obrázek 52. Závislost poločasu krystalizace na rychlosti ohřevu.

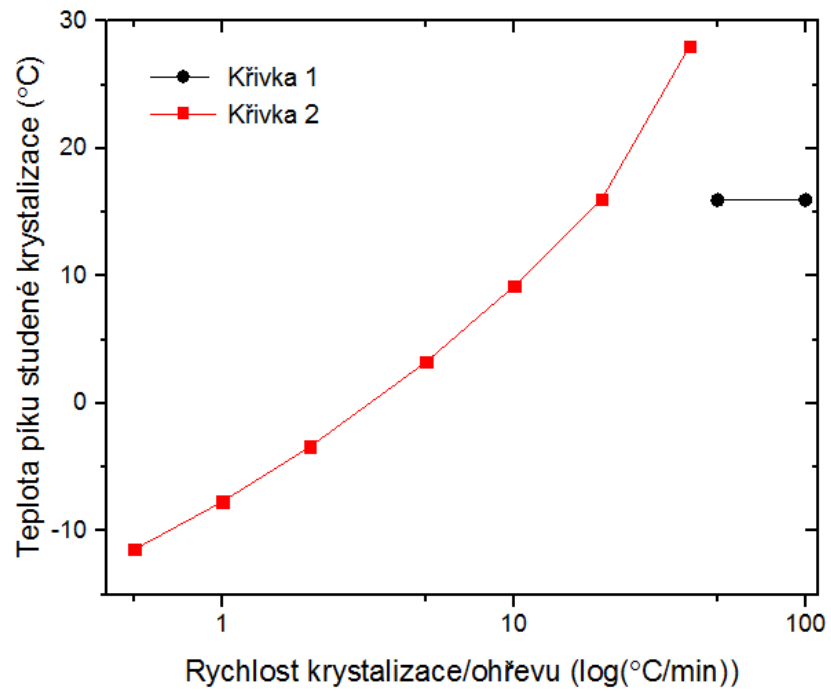
Obrázky 53-55 prezentují vliv rychlosti ohřevu/krystalizace na průběh studené krystalizace u materiálů DP 9217M, PB 8340M a PB 8640M. U všech třech materiálů teplota píku studené krystalizace exponenciálně stoupá se zvyšující se rychlostí ohřevu. Studená krystalizace je velmi citlivá na příhodné termodynamické podmínky. V případě, že materiál během chlazení při určité rychlosti krystalizace nestihne zkrystalizovat, dochází ke krystalizaci při ohřevu, názorná ukázka tohoto jevu je křivka 1.



Obrázek 53. Vliv rychlosti ohřevu/krystalizace na průběh studené krystalizace u materiálu DP 9217M. Křivka 1 – ohřev rychlostí 20 °C/min. Křivka 2 – ohřev po rychlosti chlazení 200 °C/min.



Obrázek 54. Vliv rychlosti ohřevu/krystalizace na průběh studené krystalizace u materiálu PB 8340M. Křivka 1 – ohřev rychlostí 20 °C/min. Křivka 2 – ohřev po rychlosti chlazení 200 °C/min.



Obrázek 55. Vliv rychlosti ohřevu/krystalizace na průběh studené krystalizace u materiálu PB 8640M. Křivka 1 – ohřev rychlostí 20 °C/min. Křivka 2 – ohřev po rychlosti chlazení 200 °C/min.

ZÁVĚR

V teoretické části této práce byla mimo jiné popsána kinetika neizotermní krystalizace polymerů, vlastnosti PB1 a také byly vypsány aktuální poznatky o fázové transformaci PB1. Cílem praktické části této práce bylo studium homopolymeru PB1 a jeho 3 kopolymerů během neizotermní krystalizace a následného tání.

V rámci posouzení neizotermní krystalizace bylo provedeno měření vlivu rychlosti chlazení na průběh krystalizace u vzorků homopolymeru DP 0401M a kopolymerů DP 9217M, PB 8340M a PB 8640M. U všech materiálů bylo zjištěno, že s rostoucí rychlostí chlazení, hodnota teploty píku krystalizace téměř lineárně klesá. V případech, kdy materiál nevykazoval krystalizační pík, byl následně při ohřevu materiálu pozorován jev známý jako studená krystalizace. Bylo zjištěno, že nejvyšší krystalizační teploty vykazuje homopolymer DP 0401M. Naproti tomu, nejnižší krystalizační teploty vykazoval kopolymer DP 9217M. V případě obou kopolymerů PB 8340M a PB 8640M bylo vidět podobné chování. Při určitých rychlostech krystalizace materiály vykazovaly 2 krystalizační píky. Pomocí Kissingerovi metody byly zjištěny hodnoty krystalizační aktivační energie E_a . Nejvyšší hodnotu krystalizační aktivační energie vykazoval homopolymer DP 0401M, naopak nejnižší hodnotu vykazoval kopolymer DP 9217M. Kopolymery PB 8340M a PB 8640M vykazovaly podobnou hodnotu krystalizační aktivační energie.

Následně bylo provedeno tání materiálů a bylo zkoumáno jejich chování dvojitým způsobem.

V průběhu tání rychlostí 20 °C/min bylo zjištěno, že materiály DP 0401M, PB 8340M a PB 8640M vykazovaly při malých krystalizačních rychlostech jen malý pík tání fáze I a dominovala fáze II. Na rozdíl od toho, u kopolymeru DP 9217M bylo při malých krystalizačních rychlostech potlačené tání fáze II a pomalá krystalizace vedla přímo ke vzniku fáze I.

V průběhu tání po krystalizaci rychlostí 200 °C/min bylo zjištěno, že u materiálů DP 0401M, PB 8340M a PB 8640M byl při malých rychlostech ohřevu dostatek času na transformaci do fáze I, tento jev se zmenšoval se vzrůstající rychlostí ohřevu. Naproti tomu, u kopolymeru DP 9217M bylo při malých rychlostech ohřevu potlačené tání fáze II a byla favorizována fázová transformace z fáze II do fáze I.

Z výsledků je zřejmé, že kopolymery PB 8340M a PB 8640M vykazují podobné výsledky, je to důsledek podobné struktury kopolymerů. Naproti tomu, výsledky kopolymeru DP 9217M se v porovnání s ostatními materiály výrazně liší, což je důsledek odlišné struktury. U kopolymeru DP 9217M probíhá fázová transformace z fáze II do fáze I nejrychleji, což je v souladu s teoretickými poznatky, neboť přidáním jednotek etylenu do PB1 dochází k urychlení fázové transformace.

Studium kopolymerů PB1 je velmi důležité vzhledem k jejich širokému uplatnění, zvláště pro výrobu snadno otevíratelných obalů („seal peel for easy open“) a tavných lepidel („hot melt adhesives“).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Klein, Rolf. *Laser Welding of Plastics*. 1. vydání. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, str. 8-9, str. 14-18. 1. kapitola. Material Properties of Plastics. ISBN: 978-3-5276-3696-9.
- [2] Sperling, L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*. 2. vydání. New York: John Wiley & Sons Inc., 1992. 2. kapitola. ISBN: 978-0-4715-3035-2.
- [3] Osswald, Tim A.; Baur, E.; Brinkmann, S.; Oberbach, K.; Schmachtenberg, E. *International Plastics Handbook - The Resource for Plastics Engineers*. 4. vydání. Hanser Publishers, 2006, str. 543-544. Kapitola 6.1 Polyolefins (PO), Polyolefin Derivates and Copolymers. ISBN: 978-1-6158-3753-3.
- [4] Luciani, L.; Seppälä, J.; Löfgren, B. Poly-1-butene: Its preparation, properties and challenges. *Progress in Polymer Science*. Great Britain: Elsevier, 1988, 13, str. 37-62. ISSN 0079-6700.
- [5] Natta, G.; Corradini, P.; Bassi, I. W. Crystal Structure of Isotactic Poly-alpha-Butene. *Il nuovo Cimento Series 10*. Società Italiana di Fisica, 1960, 15, str. 52-67. ISSN 1827-6121.
- [6] Beníček, Lubomír. *The interrelations between supermolecular structure, properties and degradability of isotactic poly(1-butene)*. France, 2009. Disertační práce. Material chemistry, Universite Blaise Pascal – Clermont-Ferrand.
- [7] Mark, James E. *Polymer Data Handbook: Poly(butene-1)*. 2. vydání. Patki, R. P.; Panse, D. R.; Phillips, P. J. Oxford: Oxford University Press, 2009, str. 453-460. ISBN 978-0-1951-8101-2.
- [8] Hoffman, J.; Davis, G.; Lauritzen, J. The Rate of Crystallization of Linear Polymers with Chain Folding. *Crystalline and Noncrystalline Solids*. Springer US, 1976, roč. 3, č. 7, str. 497-614. ISBN 978-1-4684-2664-9.
- [9] Khoury, F.; Passaglia, E. The Morphology of Crystalline Synthetic Polymers. *Crystalline and Noncrystalline Solids*. Springer US, 1976, roč. 3, č. 6, str. 335-496. ISBN 978-1-4684-2664-9.
- [10] Hoffman, J. D.; Miller, R. L. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment. *Polymer*. Elsevier, 1997, roč. 38, č. 13, str. 3151-3212. ISSN 0032-3861.

- [11] Uan-Zo-li, J. *Morphology, Crystallization and Melting Behavior of Propylene-Ethylene Statistical*. Virginia, 2005. Disertační práce. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute.
- [12] Montágová, Kristýna. *Evolution of physical and mechanical properties during phase transformation in poly(1-butene)*. Zlín, 2009. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Technologická fakulta.
- [13] Lyondellbasell.com: Polybutene-1 [online]. Basell Service Company B.V., 2008 [cit. 2015-01-23]. Dostupné z: <http://polymers.lyondellbasell.com/>
- [14] McKeen, L. W. *Film Properties of Plastics and Elastomers*. 3. vydání. Oxford: Elsevier, 2012, str. 189-218. Kapitola 9 Polyolefins. ISBN: 978-1-4557-2551-9.
- [15] Lednický, F. *Mikroskopie a morfologie polymerů: Díl 2. Morfologie polymerů*. 1. vydání. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, 97 stran. ISBN: 978-8-0737-2489-0.
- [16] Miškolci, Michal. *Vliv nanočástic na rychlost izotermické krystalizace izotaktického polypropylenu*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Chemická fakulta, Ústav chemie materiálů.
- [17] Di Lorenzo, M. L.; Silvestre C. Non-isothermal crystallization of polymers. *Progress in Polymer Science*. Elsevier, 1999, roč. 24, č. 6, str. 917-950. ISSN 0079-6700.
- [18] De Rosa, C.; Auriemma, F.; Resconi, L. Metalloorganic Polymerization Catalysis as a Tool To Probe Crystallization Properties of Polymers: The Case of Isotactic Poly(1-butene). *Angewandte Chemie International Edition*. Wiley-VCH, 2009, roč. 48, č. 52, str. 9871-9874. ISSN 1521-3773.
- [19] McKeen, L. W. *Film Properties of Plastics and Elastomers*. 3. vydání. Oxford: Elsevier, 2012, str. 1-18. Kapitola 1 Introduction to Plastics and Polymers. ISBN: 978-1-4557-2551-9.
- [20] Erdem, H. B. *The Crystallization Behaviour of Isotactic Polybutene-1*. Ankara, 2002. Diplomová práce. Bilkent University, Institute of Engineering and Science, Department of Chemistry.
- [21] Cabadajová, I. *Neizotermní krystalizace polymerů*. Zlín, 2013. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.

- [22] Biron, Michel. *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*. 2. vydání. Oxford: Elsevier, 2013, str. 232-241. Kapitola 4.3.1 Polybutene-1 or Polybutylene-1. ISBN 978-1-4557-3035-3.
- [23] Fuquay, J. W. *Encyclopedia of Dairy Sciences: Analytical Methods - Differential Scanning Calorimetry*. 2. vydání. Labuza, T. P.; Zhou, P. San Diego: Elsevier, 2011, str. 256-263. ISBN 978-0-1237-4407-4.
- [24] Schneller, T.; Waser, R.; Kosec, M.; Payne D. *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Malič, B.; Kupec, A.; Kosec M. New York: Springer, 2013, str. 163-179. Kapitola 7 Thermal Analysis. ISBN 978-3-2119-9311-8.
- [25] Mt. com: Webový seminář Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) [online]. Mettler-Toledo [cit. 2015-01-30]. Dostupné z: <http://www.cs.mt.com/>
- [26] Nwabunma, D.; Kyu, T. *Polyolefin blends*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008, str. 5-7. ISBN 978-0-471-79058-7.
- [27] Sanchez, I. C.; Eby, R. K. Crystallization of Random Copolymers. Washington: Journal of Research of the National Bureau of Standards-A, Physics and Chemistry, 1973, roč. 77A, č. 3, str. 353-358.
- [28] Chen, D.; Gao, X.; Dollimore, D. A generalized form of the Kissinger equation. *Thermochimica Acta*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1993, roč. 215, str. 109-117.
- [29] Blaine, R. L.; Kissinger, H. E. Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochimica Acta*. Elsevier B. V., 2012, roč. 540, str. 1-6.
- [30] Wellen, R. M. R.; Canedo, E. L. On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. *Polymer Testing*. Elsevier Ltd., 2014, roč. 40, str. 33-38.
- [31] Shi, X. M.; Zhang, J.; Chen, S. J. Non-isothermal crystallization and melting of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents. *eXPRESS Polymer Letters*. BME-PT a GTE, 2008, roč. 2, č. 9, str. 623-629.
- [32] Androsch, R.; Hohlfeld, R.; Frank, W.; Nase, M.; Cavallo, D. Transition from two-stage to direct melt-crystallization in isotactic random butene-1/propene copolymers. *Polymer*. Elsevier Ltd., 2013, roč. 54, str. 2528-2534.

- [33] Stolte, I.; Androsch, R. Kinetics of the melt – Form II phase transition in isotactic random butene-1/ethylene copolymers. *Polymer*. Elsevier Ltd., 2013, roč. 54, str. 7033-7040.
- [34] Di Lorenzo, M. L.; Androsch, R.; Righetti, M. C. The irreversible Form II to Form I transformation in random butene-1/ethylene copolymers. *European Polymer Journal*. Elsevier Ltd., 2015, roč. 67, str. 264-273.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PB1		Poly(1-buten)
SAN		Styren-akrylonitril
PP		Polypropylen
PE		Polyetylen
ABS		Akrylonitril-butadien-styren
G_s		Volná povrchová energie lamelového krystalu
LH		Lauritzen-Hoffman
G		Rychlost růstu krystalů
T_m	°C	Teplota tání
T_g	°C	Teplota skelného přechodu
T_c	°C	Teplota krystalizace
T_m^0	°C	Teplota tání čistého polymeru
R	J/K.mol	Plynová konstanta ($R = 8,314 \text{ J/K.mol}$)
$\tau_{1/2}$	s	Poločas krystalizace
q	°C/min	Rychlost chlazení
X_t	%	Relativní krystalinita
K		Rychlostní konstanta krystalizace
n		Avramiho index
ρ	g/cm ³	Hustota
MFR	g/10 min	Index toku taveniny
DSC		Diferenciální skenovací kalorimetr
E_a	J/mol	Krystalizační aktivační energie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Klasifikace plastů [1].....	12
Obrázek 2. Schématická skladba kopolymeru [1].....	13
Obrázek 3. ABS.	14
Obrázek 4. Takticita poly(α -olefinu) [2].	16
Obrázek 5. Chemická struktura 1-butenu a poly(1-butenu) [3].....	17
Obrázek 6. Krystalová struktura A) trigonální formy I a B) tetragonální formy II poly(1-butenu) [18].	17
Obrázek 7. Transformace PB1 formy II na formu I [12].....	18
Obrázek 8. Krípkové chování polyolefinů ve srovnání s PB1 (při teplotě 20 °C) [20].	22
Obrázek 9. A-radiální kulový sférolit, B-dendritický sférolit [16].	23
Obrázek 10. Schéma rychlosti krystalizace jako funkce teploty [17].	24
Obrázek 11. Polymerní sférolit s řetězcem složeným do lamel [8].	25
Obrázek 12. Vývojová stádia dendritického sférolitu [9].....	27
Obrázek 13. Začlenění (výše) a vyloučení (níže) jednotek B do/z krystalické matrice [27].	29
Obrázek 14. Míra krystalizace jako funkce času v případě neizotermální krystalizace [17].	34
Obrázek 15. Řez kalorimetrickou celou znázorňující ohřev/chlazení [25].	35
Obrázek 16. Typická DSC křivka [23].....	36
Obrázek 17. DSC 1 [25].	39
Obrázek 18. DSC křivky chlazení materiálu DP 0401M (rychlosti.....	41
Obrázek 19. DSC křivky chlazení materiálu DP 9217M (rychlosti.....	42
Obrázek 20. DSC křivky chlazení materiálu PB 8340M (rychlosti.....	42
Obrázek 21. DSC křivky chlazení materiálu PB 8640M (rychlosti.....	43
Obrázek 22. Závislost teploty píku krystalizace na rychlosti chlazení.	44
Obrázek 23. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál DP 0401M.	45
Obrázek 24. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál DP 9217M.	46
Obrázek 25. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál PB 8340M.....	46
Obrázek 26. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál PB 8640M.....	47
Obrázek 27. Závislost poločasu krystalizace na rychlosti chlazení.	47
Obrázek 28. Kissingerova metoda pro zjištění krystalizační aktivační energie.	49

Obrázek 29. DSC křivky ohřevu rychlostí 20 °C/min pro materiál DP 0401M (předchozí chlazení rychlostí 1-100 °C/min).....	51
Obrázek 30. Vliv rychlosti krystalizace na průběh tání fáze I a II u materiálu	52
Obrázek 31. DSC křivky ohřevu rychlostí 20 °C/min pro materiál DP 9217M (předchozí chlazení rychlostí 1-100 °C/min).....	53
Obrázek 32. Vliv rychlosti krystalizace na průběh tání fáze I a II u materiálu DP 9217M.....	53
Obrázek 33. DSC křivky ohřevu rychlostí 20 °C/min pro materiál PB 8340M (předchozí chlazení rychlostí 1-100 °C/min).....	54
Obrázek 34. Vliv rychlosti krystalizace na průběh tání fáze I a II u materiálu PB 8340M.....	55
Obrázek 35. DSC křivky ohřevu rychlostí 20 °C/min pro materiál PB 8640M (předchozí chlazení rychlostí 1-100 °C/min).....	56
Obrázek 36. Vliv rychlosti krystalizace na průběh tání fáze I a II u materiálu PB 8640M.....	57
Obrázek 37. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál DP 9217M.	58
Obrázek 38. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál PB 8340M.....	59
Obrázek 39. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál PB 8640M.....	59
Obrázek 40. Závislost poločasu krystalizace na rychlosti předchozího chlazení.	60
Obrázek 41. DSC křivky ohřevu rychlostí 0,5-40 °C/min pro materiál DP 0401M (předchozí chlazení rychlostí 200 °C/min).	61
Obrázek 42. Vliv rychlosti ohřevu na průběh tání fáze I a II u materiálu DP 0401M.	62
Obrázek 43. DSC křivky ohřevu rychlostí 0,5-40 °C/min pro materiál DP 9217M (předchozí chlazení rychlostí 200 °C/min).....	63
Obrázek 44. Vliv rychlosti ohřevu na průběh tání fáze I a II u materiálu DP 9217M.	64
Obrázek 45. DSC křivky ohřevu rychlostí 0,5-80 °C/min pro materiál PB 8340M (předchozí chlazení rychlostí 200 °C/min).	65
Obrázek 46. Vliv rychlosti ohřevu na průběh tání fáze I a II u materiálu PB 8340M.	66
Obrázek 47. DSC křivky ohřevu rychlostí 0,5-40 °C/min pro materiál PB 8640M (předchozí chlazení rychlostí 200 °C/min).	67
Obrázek 48. Vliv rychlosti ohřevu na průběh tání fáze II u materiálu PB 8640M.	67
Obrázek 49. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál DP 9217M.	69
Obrázek 50. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál PB 8340M.....	69

Obrázek 51. Závislost zkrystalizovaného podílu na čase pro materiál PB 8640M.....	70
Obrázek 52. Závislost poločasu krystalizace na rychlosti ohřevu.	71
Obrázek 53. Vliv rychlosti ohřevu/krystalizace na průběh studené krystalizace u materiálu DP 9217M. Křivka 1 – ohřev rychlostí 20 °C/min. Křivka 2 – ohřev po rychlosti chlazení 200 °C/min.....	72
Obrázek 54. Vliv rychlosti ohřevu/krystalizace na průběh studené krystalizace u materiálu PB 8340M. Křivka 1 – ohřev rychlostí 20 °C/min. Křivka 2 – ohřev po rychlosti chlazení 200 °C/min.....	72
Obrázek 55. Vliv rychlosti ohřevu/krystalizace na průběh studené krystalizace u materiálu PB 8640M. Křivka 1 – ohřev rychlostí 20 °C/min. Křivka 2 – ohřev po rychlosti chlazení 200 °C/min.....	73

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Mechanické vlastnosti PB1 [7].....	20
Tabulka 2. Fyzikální vlastnosti amorfni formy a krystalických forem PB1.	21
Tabulka 3. Fyzikální, mechanické a tepelné vlastnosti použitých materiálů.	38
Tabulka 4. Hodnoty teplot píku krystalizace pro jednotlivé rychlosti chlazení a materiály.	40
Tabulka 5. Hodnoty poločasů krystalizace pro jednotlivé rychlosti chlazení a materiály.	45
Tabulka 6. Hodnoty teplot krystalizačního píku a zjištěné hodnoty krystalizační aktivační energie pro jednotlivé rychlosti chlazení a materiály.....	48
Tabulka 7. Hodnoty teplot píků tání pro jednotlivé rychlosti předchozí krystalizace a materiály u křivek ohřevu rychlostí 20 °C/min.	50
Tabulka 8. Hodnoty teplot píku studené krystalizace a poločasy studené krystalizace pro jednotlivé rychlosti předchozí krystalizace a materiály u křivek ohřevu rychlostí 20 °C/min.	58
Tabulka 9. Hodnoty teplot píku tání pro jednotlivé rychlosti ohřevu a materiály.	61
Tabulka 10. Hodnoty teplot píku studené krystalizace a poločasy studené krystalizace pro jednotlivé rychlosti ohřevu a materiály.	68