

Přechod fáze II na I u isotaktického polybutenu 1

Jitka Dolanská

Bakalářská práce
2012

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jitka DOLANSKÁ**

Osobní číslo: **T09400**

Studijní program: **B 3909 Procesní inženýrství**

Studijní obor: **Technologická zařízení**

Téma práce: **Přechod fáze II na I u isotaktického polybutenu 1**

Zásady pro vypracování:

- 1 Zpracujte literární rešerši na dané téma
- 2 Stanovte rychlost fázového přechodu II na I pomocí rtg difrakce
- 3 Stanovte změnu hustoty v průběhu fázového přechodu II na I
- 4 Vyhodnoťte zjištěné skutečnosti a porovnejte

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucího bakalářské práce

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Martina Hřibová, Ph.D.**
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **13. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce: **25. května 2012**

Ve Zlíně dne 13. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním 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 bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk 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 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 –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 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 bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně21.5.2012.....

Dolanská Jitka

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Cílem zadané bakalářské práce je zkoumat transformaci fáze II→I isotaktického polybutenu-1 (PB-1), během prvních dní po roztavení a krystalizaci při teplotě místnosti. Práce se dělí na teoretickou a praktickou část. Teoretická část na začátku shrnuje základy makromolekulární chemie. Dále pojednává o krystalizaci a fázových přechodech v polymeru. Nakonec seznamuje se zadaným materiálem (PB-1). Praktická část popisuje experimentální měření a výsledky. Metodami použitými v bakalářské práci byly RTG difrakce, měření krystalinity z RTG difrakce a hustotní měření.

Bylo potvrzeno, že homopolymery PB-1 mají delší poločas fázové transformace než kopolymer s obsahem ethylenových skupin. Přechod fáze II→I je v případě homopolymerů s vyšší molekulovou hmotností než u homopolymerů s menší molekulovou hmotností.

Klíčová slova: Polybuten-1, krystalizace polymerů, polymorfismus, transformace, RTG difrakce, hustota, krystalické formy PB-1

ABSTRACT

The aim of the presented bachelor thesis is to determine the II→I phase transformation rate of isotactic polybutene-1 (PB-1) during the first days after melting and crystallization at room temperature. The study is divided into theoretical and practical part. The first part of theoretical section deals with the fundamental topics of macromolecular chemistry. Further is described the crystallization process and the phase transformation in polymers. The final theoretical part is devoted to the studied polymer: polybutene-1. The experimental chapter discusses the measurements and the results. The methods used for sample characterization were X-ray diffraction and crystallinity analysis based on X-ray diffraction and density determination.

The PB-1 homopolymers have higher phase transformation half-time than the copolymer with ethylene groups content. The II→I phase transformation in homopolymers with higher molecular weight (determined by melt flow index) is slower than for polymer with lower molecular weight.

Keywords: Polybutene-1, polymer crystallization, polymorphism, transformation, X-ray diffraction, density, crystal forms PB-1

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za odbornost a ochotu odpovídat na všechny dotazy, cenné připomínky a profesionální přístup k práci. Dále bych ráda poděkovala Prof. Ing. Františku Rybníkovi, CSc za odborné rady k bakalářské práci.

Motto:

„Pověz mi a zapomenu; ukaž mi a já si vzpomenu; ale nech mne se zúčastnit a já pochopím.“

Konfucius

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 STRUKTURA A VLASTNOSTI POLYMERŮ	13
1.1 ZÁKLADNÍ POJMY	13
1.1.1 Polymery	13
1.1.2 Elastomery.....	13
1.1.3 Plasty	13
1.2 MAKROMOLEKULY	13
1.2.1 Tvar makromolekul	14
1.3 KOPOLYMERY	15
1.3.1 Struktura řetězce kopolymeru	15
1.4 VZNIK POLYMERŮ	15
1.4.1 Polymerace	15
1.4.2 Polykondenzace.....	15
1.4.3 Polyadice	16
1.5 MOLEKULOVÁ STRUKTURA POLYMERŮ	16
1.5.1 Primární chemické vazby	16
1.5.2 Sekundární chemické vazby.....	16
1.5.2.1 Dipólové síly.....	16
1.5.2.2 Indukované síly.....	17
1.5.2.3 Disperzní síly	17
1.5.2.4 Vodíkový můstek.....	17
2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ	18
2.1 MORFOLOGIE POLYMERŮ	18
2.1.1 Krystalické polymery	18
2.1.2 Amorfní polymery	19
2.2 KRYSTALIZACE.....	19
2.2.1 Nukleace.....	21
2.2.2 Růst	22
2.3 CELKOVÁ RYCHLOST KRYSTALIZACE	22
2.4 SEKUNDÁRNÍ KRYSTALIZACE	23
2.5 POLYMORFISMUS.....	23
3 MĚŘENÍ KRYSTALINITY A FÁZOVÝCH PŘECHODŮ	25
3.1 ZPŮSOBY URČOVÁNÍ KRYSTALICKÉHO A AMORFNÍHO PODÍLU POLYMERU	25
3.1.1 Stupeň krystalinity může být stanoven např. těmito metodami:	25
3.2 RTG DIFRAKCE	25
3.2.1 Záznam RTG difrakce.....	27
3.2.2 Vyhodnocování RTG difrakce	28

3.3	HYDROSTATICKÁ METODA VÝPOČTU HUSTOTY A KRYSTALINITY	29
4	POLYBUTEN-1.....	31
4.1	HISTORIE	31
4.2	VÝROBA	31
4.3	KRYSTALICKÉ FORMY PB-1	31
4.4	VLASTNOSTI PB-1	33
4.4.1	Fyzikální vlastnosti PB-1	33
4.4.2	Odolnost vůči chemikáliím	34
4.4.3	Další vlastnosti PB-1	34
4.5	POUŽITÍ PB-1	34
II	PRAKTICKÁ ČÁST	35
5	POUŽITÝ MATERIÁL.....	36
5.1	VLASTNOSTI POUŽITÝCH MATERIÁLŮ	36
5.1.1	PB 0110M, PB 0300M, PB 0401M	36
5.1.2	PB 8640M	36
5.1.3	Fyzikální vlastnosti použitých materiálů.....	36
5.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ	37
5.2.1	Lisování desek.....	37
5.2.2	Opětné roztavení	37
6	SLEDOVÁNÍ TRANSFORMACE II → I U PB-1	38
6.1	RTG MĚŘENÍ PŘECHODU FÁZE II NA I.....	38
6.1.1	Vyhodnocování dat z difraktogramu	38
6.2	HYDROSTATICKÁ VÁŽENÍ	39
7	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE.....	40
7.1	PODÍL I FÁZE Z RTG DIFRAKCE	40
7.1.1	Naměřená data.....	40
7.1.2	Vyhodnocení měření PB 0110M.....	41
7.1.3	Vyhodnocení měření PB 0300M.....	42
7.1.4	Vyhodnocení měření PB 0401M.....	43
7.1.5	Vyhodnocení měření PB 8640	44
7.1.6	Porovnání naměřených dat všech vzorků	45
7.2	MĚŘENÍ HUSTOTY.....	46
7.2.1	Naměřená data.....	46
7.2.2	Závislost hustoty vzorků PB-1 na době transformace.....	48
7.3	KRYSTALINITA MĚŘENÁ NA ZÁKLADĚ RTG DIFRAKCE	51
7.3.1	Naměřená data.....	51
7.3.2	Závislost obsahu krystalinity vzorků v závislosti na čase transformace	52
7.4	VYBRANÉ GRAFY VYGENEROVANÉ RTG DIFRAKČÍ	55
7.4.1	Vybrané grafy pro vzorek PB 0110M	55
7.4.2	Vybrané grafy pro vzorek PB 0300M	56
7.4.3	Vybrané grafy pro vzorek PB 0401M	57

7.4.4	Vybrané grafy pro vzorek PB 8640.....	58
ZÁVĚR	59
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	60
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	63
SEZNAM OBRÁZKŮ	65
SEZNAM TABULEK	66
SEZNAM GRAFŮ	67

ÚVOD

Polymerní materiály jsou relativně nový typ materiálu, a přesto se v poměrně krátkém časovém úseku staly nedílnou součástí každodenního života všech lidí na Zemi. Běžně se jim říká plasty a jejich využití je opravdu obrovské a život bez nich si už nedokážeme představit.

Již v minulosti se lidstvo setkávalo s polymery, které dokázalo primitivně využít ve svůj prospěch. V přírodě se volně vyskytoval kaučuk a pryskyřice, dřevo, celulóza. Indiáni vyráběli z kaučukového latexu rukojeti nožů a míče.

V polovině 19. století se začal vyvíjet vědní obor zabývající se polymery, avšak samotná průmyslová výroba začala až ve 20. století.

Největší masově vyráběnou skupinou syntetických polymerních materiálů jsou polyolefiny, díky polyethylenu a polypropyleny, které se drží na špičce celosvětové výroby a spotřeby. Jejich nízká cena spolu s vysokou pevností a velkým rozsahem možností využití, tvoří ideální spojitost pro to, aby byly oblíbené a masivně vyráběné.

Do skupiny polyolefinů patří i polybuten-1. Ten není tak rozšířen a masově vyráběn, jelikož je relativním nováčkem mezi polymerními materiály, ale díky jeho široké možnosti aplikace si jistě najde také místo na trhu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 STRUKTURA A VLASTNOSTI POLYMERŮ

1.1 Základní pojmy

1.1.1 Polymery

Jedná se o látky, které mají velmi velký rozsah vlastností. Jsou složeny z obrovských makromolekul, které většinou obsahují uhlík, kyslík, vodík, dusík, chlor a jiné prvky. [1] Makromolekuly se sestávají z jednoduchých částí, merů.

1.1.2 Elastomery

Pojem elastomer značí elastický polymer, který je za běžných podmínek značně deformovatelný bez porušení. Deformace je převážně vratná. Nejvýznamnějším příkladem elastomerů jsou kaučuky, z nichž se vyrábí pryže. [2]

1.1.3 Plasty

Jsou to polymery, které jsou křehké a houževnaté za běžných podmínek. Při zvyšující se teplotě se stávají plastickými a tvarovatelnými. Plasty se dělí na termoplasty a reaktoplasty.

Termoplasty jsou polymery, u kterých je změna z tuhé do kapalné látky vratná, dle působení tepla. Při tuhnutí neprobíhá žádná chemická reakce.

Reaktoplasty jsou na rozdíl od termoplastů teplem již znovu netavitelné. Při přechodu z kapalné do tuhé fáze probíhá chemická reakce - síťování.

1.2 Makromolekuly

Jsou to molekulové systémy složené z velkého počtu molekul vázaných chemickými vazbami do dlouhých řetězců. Řetězce tvoří pravidelně se opakující části, které nazýváme stavební nebo merní jednotky (mery). Počet stavebních jednotek udává polymerační stupeň P ; mívá hodnotu 10 až 10^6 .

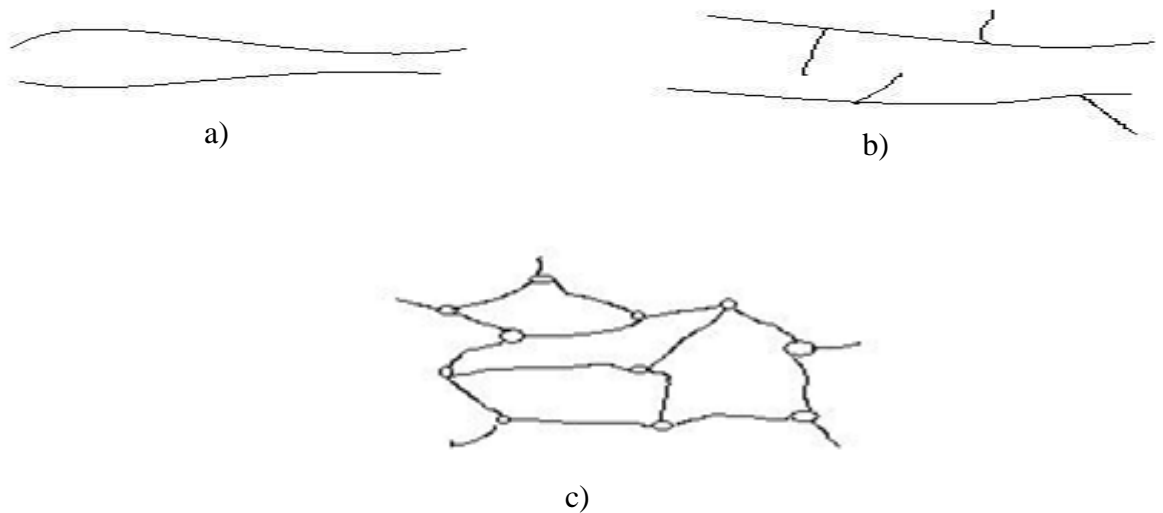
Sloučeniny s nízkým polymeračním stupněm ($P < 10$) se nazývají oligomery, s vyšším polymeračním stupněm ($P > 10$) jsou polymery. Polymery biologického původu se nazývají biopolymery nebo biomakromolekulární látky. [3]

1.2.1 Tvar makromolekul

Tvar makromolekul je dán funkcí monomerů, která rozhoduje o možnosti vzniku makromolekul lineárních, rozvětvených nebo zesíťovaných. Stejně tak reakční podmínky (teplota, tlak) mají vliv na to, jestli při polymeraci vznikne polymer rozvětvený nebo lineární.

Lineární a mírně rozvětvené polymery jsou rozpustné v některých rozpouštědlech a zesíťované polymery nejsou rozpustné, pouze bobtnají. [4]

Makromolekulární sítě vznikají např. síťováním. To znamená spojováním lineárních nebo mírně rozvětvených makromolekul do uzavřené sítě, 2-3 rozměrné. Síťováním kaučuků vzniká pryž. Tomuto ději říkáme vulkanizace. Síťování lineárních nebo rozvětvených makromolekul reaktivní pryskyřice se nazývá vytvrzování. Síťováním vznikají reaktoplasty. [4]



Obr. 1 Tvar makromolekul [2]

(a) Lineární (b) Rozvětvené (c) Síťované polymery

1.3 Kopolymery

Jsou složeny z různých typů základních chemických jednotek (merů). Podle chemické povahy a způsobu rozmístění jednotlivých složek kopolymeru lze v širokých mezích ovlivňovat vlastnosti výsledného kopolymeru. [2]

1.3.1 Struktura řetězce kopolymeru

-A-B-B-A-B-A-A-B-A-A-B-B-A-

STATICKÝ KOPOLYMER

ROUBOVANÝ KOPOLYMER

-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-A-B-B-B-

BLOKOVÝ KOPOLYMER

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

ALTERNUJÍCÍ KOPOLYMER

[6]

1.4 Vznik polymerů

1.4.1 Polymerace

Jedná se o chemickou reakci, při které vznikají dlouhé makromolekuly polymeru z mnoha monomerních molekul. Reakce probíhá postupně, takže ve směsi se nacházejí současně monomery společně s makromolekulami. [2]

1.4.2 Polykondenzace

Je označení polymerace, při které vzniká ze dvou a více nízkomolekulárních látek (monomerů) makromolekulární sloučenina, při čemž se současně odštěpuje jednoduchý nízkomolekulární produkt (voda, alkohol, halogenvodík). [2]

1.4.3 Polyadice

Jde o chemický proces, při kterém postupnou adicí vhodných monomerních jednotek dochází ke vzniku vysokomolekulárního produktu bez tvorby nízkomolekulárních sloučenin.

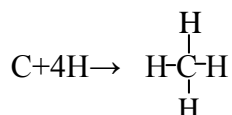
[2]

1.5 Molekulová struktura polymerů

1.5.1 Primární chemické vazby

Primární vazby vznikají při chemických reakcích a souvisí s vnějšími elektrony s nejmenší vaznou pevností, kterým říkáme valenční elektrony. [5]

Známe několik chemických vazeb: iontová, kovalentní, koordinační a kovová. U polymerů se nejčastěji vyskytuje kovalentní vazba, která vzniká, když jeden nebo více párů valenčních elektronů jsou společné pro dva atomy nebo skupiny, při čemž se formuluje stabilní elektronové uspořádání. Příkladem kovalentní vazby je vazba uhlíku a vodíku v uhlovodících. [6]



Primární vazby jsou charakterizovány délkou, úhlem vazeb a energií. Vazební úhly mezi jednotlivými následujícími atomy jsou v rozmezí 105°-113°. [6]

1.5.2 Sekundární chemické vazby

I když jsou u kovalentních molekul nasyceny všechny primární valence, můžeme pozorovat, že mezi molekulami působí ještě další přitažlivé síly. Tyto síly se všeobecně nazývají sekundární valence, mezimolekulové síly nebo síly Van der Waalsovy. Mezimolekulových sil je několik druhů. [6]

1.5.2.1 Dipólové síly

U kovalentní vazby mezi atomy různého druhu není sdílený elektronový pár poután k oběma stejně a posouvá se blíže k elektronegativnějšímu atomu. Tak vznikne elektrický dipól s elektrickým momentem. Jestliže mají různé části molekuly opačný elektrický ná-

boj, je molekula polární a má dipólmoment. Při mezimolekulárních vzdálenostech srovnatelných se vzdálenostmi mezi náboji nabývá dipól význam a vznikají přitažlivé síly mezi nestejnými póly dvou nebo více molekul. Dipólové síly jsou silně závislé na teplotě. [5]

1.5.2.2 Indukované síly

Molekuly s permanentními dipóly mohou vyvolat u sousedních molekul jednoho druhu, které nemají permanentní dipól, posun elektrického náboje přitahováním nebo odpuzováním. Tím získají sousední molekuly dipól, který se nazývá indukovaný dipól. Indukující a indukovaný dipól se přitahují, odpovídající síly se nazývají indukované. [5]

1.5.2.3 Disperzní síly

Vznikají v důsledku pohybu elektronů v atomech. Všechny molekuly mají časově se měnící dipólmoment, který se celkově jeví jako nulový. Elektrony indukují v sousedních atomech atomární dipóly, které v rytmu indukujících elektronů mění svůj směr. Indukující a indukované dipóly se přitahují. Disperzní síly jsou spjaty s optickými vlastnostmi látek a jsou málo závislé na teplotě. [5]

1.5.2.4 Vodíkový můstek

Jedná se o velmi důležitou vazbu. Může být považován za silnou sekundární vazbu nebo za slabou vazbu primární. Vodíkový můstek vzniká, jestliže je vodíkový atom přitahován dvěma a nikoli jedním atomem. Vodíkový můstek se považuje za vazbu spíše iontového charakteru, protože vodík může tvořit jen jednu kovalentní vazbu. Vodíková vazba vzniká pouze se silně elektronegativními atomy. Silné vodíkové můstky vznikají mezi atomy fluoru a slabší mezi kyslíkem, dusíkem a chlórem. [6]

2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ

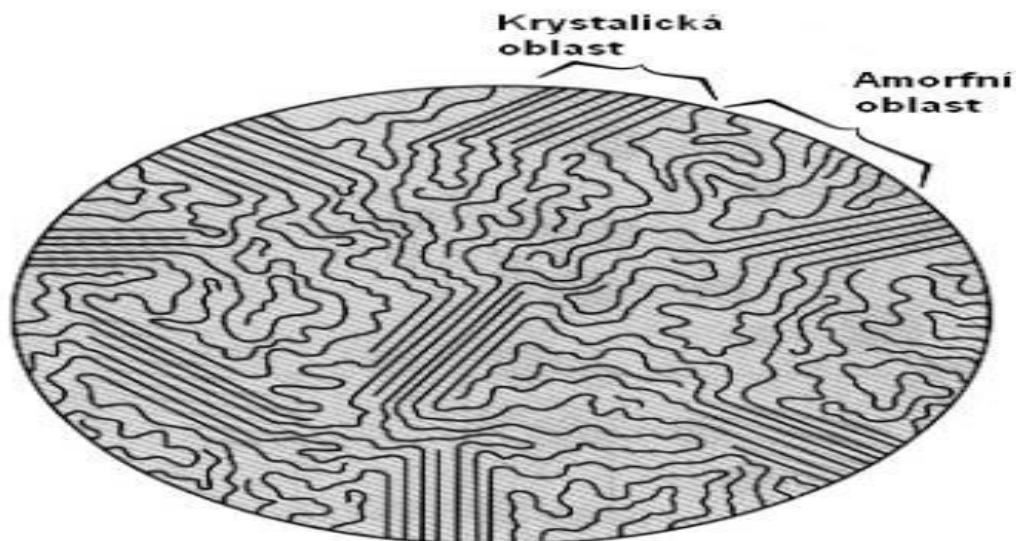
2.1 Morfologie polymerů

Polymerní materiály mohou být velice pestré svým vzhledem a vlastnostmi. Při stejné tloušťce folie mohou být transparentní, zcela zakalené, mléčné, křehké, pružné či velice pevné. Tyhle vlastnosti úzce souvisí s konfigurací a konformací makromolekul.

2.1.1 Krystalické polymery

Jsou to polymery, které jsou charakteristické pravidelným vnitřním uspořádáním částí makromolekul. Základní morfologickou formou krystalického polymeru jsou krystaly vytvářející lamely nebo fibrily či sferolity. Makromolekuly jsou dlouhé, a patří jen jednomu monokrystalu (lamelle), ty jsou střídavě ohnuty o 180° a vytváří tzv. lamelu proužek. Ke skládání makromolekul dochází samovolně.[15] Monokrystaly jsou ideální krystaly, v nichž jsou molekuly uspořádány tak, že se jejich rozložení v prostoru periodicky opakuje. Pravidelné uspořádání částic dává monokrystalům pravidelný geometrický tvar. Polykrystaly se skládají z velkého počtu drobných krystalů - zrn, které mají rozměry od $10\ \mu\text{m}$ do několika milimetrů. Uvnitř zrn jsou částice uspořádány pravidelně, poloha zrn je však náhodná. [7]

100% krystalické polymery nelze prakticky snadno získat. Běžné krystality jsou složeny z amorfně a krystalicky uspořádaných úseků molekul. Takové polymery jsou nazvány semikrystalické látky. Liší se % krystalinity.



Obr. 2 Semikrystalický polymer [16]

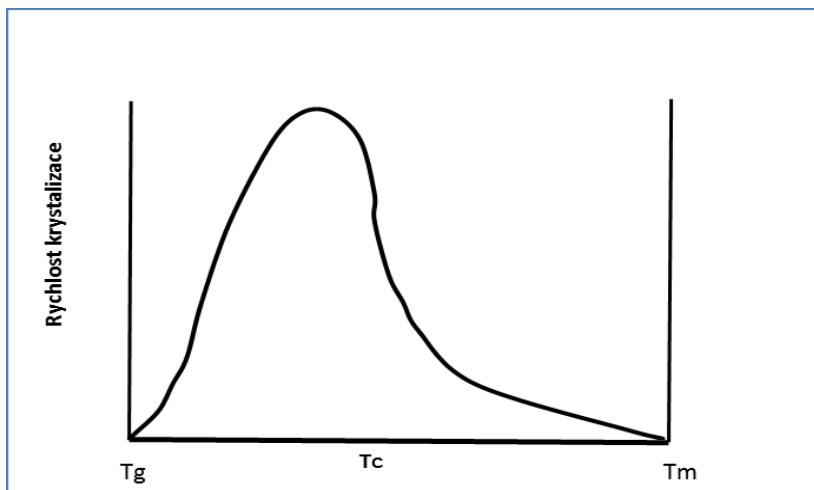
2.1.2 Amorfni polymery

Amorfni látky se vyznačují nepravidelným uspořádáním makromolekul s chaoticky stočenými články makromolekul. U polymerních amorfniích látek mohou být řetězce navzájem propleteny, stočeny do klubiček (globule) nebo vytvářejí síť. Hustota amorfniích látek je nižší než u krystalických látek. Amorfni látky jsou za normálních podmínek křehké, transparentní, mají středně velkou pevnost a modul pružnosti. Jsou velmi dobře rozpustné v rozpouštědlech. Jejich teplota skelného přechodu (T_g) je obvykle závislá na velikosti mezimolekulárních sil.[15]

2.2 Krystalizace

Obecně je to fázový přechod 1. Řádu ze stavu kapalného do tuhého. Krystalizace jsou schopny pouze polymery, u kterých jsou řetězce s pravidelným geometrickým uspořádáním základních stavebních prvků (konfigurace). Je třeba nalézt, kromě strukturních předpokladů také termodynamicky a kineticky výhodné podmínky (teplota, čas, tlak...) pro tento děj. Tak jako každý jiný samovolný proces je proces krystalizace možný, pouze v nerovnovážné soustavě. Proto ke krystalizaci může dojít, jen pokud se jedná o podchlazenou taveninu nebo roztok. Rozmezí teplot krystalizace může být tedy při teplotách pod teplotou tání (T_m) a nad teplotou skelného přechodu (T_g). Krystalizační rychlost velmi

význačně ovlivňuje teplota, a pro všechny krystalizace schopné polymery je průběh její závislosti na teplotě podobný s maximem mezi teplotou skelného přechodu a teplotou tání zkoumaného polymeru. [8]



Obr. 3 Charakter závislosti rychlosti krystalizace polymerů na teplotě [8]

Pokud teplota krystalizace (T_c), leží blíž teplotě tání, je rychlost krystalizace příliš pomalá. Snižováním teploty se krystalizační rychlost rychle zvyšuje a zároveň s tím se také zvyšuje viskozita taveniny polymeru, což s klesáním kinetické energie makromolekul působí zpomalení procesu růstu, a proto se rychlost krystalizace s klesající teplotou snižuje, po dosažení maxima. Pohyb segmentů řetězců je významně omezen, a proto blíž teploty skelného přechodu ustává krystalizace. [8]

Molekuly se uspořádávají pomocí tepelného pohybu při krystalizaci tak, aby bylo dosaženo termodynamické rovnováhy rovnající se okamžité teplotě. K dosažení rovnovážného stavu nedojde okamžitě, čas zde hraje významnou roli. Teplotní rychlost změny nesmí být rychlejší, než rychlostní konstanta ustavování rovnováhy. V opačném případě nebude zkrystalizovaný polymer ve stabilním stavu. Jestliže proces chlazení taveniny krystalizujícího polymeru proběhne rychle pod teplotu T_g , ke krystalizaci nemusí vůbec dojít. Makromolekuly jsou v tomto případě „zamrzlé“ v nepravidelných polohách.

Entropie (tedy neuspořádanost) takového systému je větší, než by při dané teplotě měla být - jedná se o metastabilní stav. [8]

Kinetiku krystalizace lze rozdělit do dvou fází:

- vznik krystalizačních zárodků (nukleace)
- jejich další růst [8]

2.2.1 Nukleace

Je rozdělována na dva případy, homogenní a heterogenní.

Gibbsova teorie popisuje nukleaci krystalizujících polymerů, tak že v tavenině existuje vždy určitý počet krystalizačních zárodků, které se exponenciálně zmenšují s rostoucí teplotou. Když se tavenina ochladí na teplotu nižší než teplota tání T_m , pak se zvětší rovnovážné množství těchto zárodků. Jelikož je k uskutečnění krystalizace nutné, aby volná entalpie systému klesala, je velice důležité vědět, jakým způsobem volná Gibbsova energie (ΔG) je závislá na velikosti zárodků krystalizace. [8]

U teplot nad teplotou tání T_m se velikost ΔG vždy pohybuje v kladných hodnotách a neomezeně se rozrůstá s poloměrem zárodku - růst neprobíhá. U teplot nižších, než je bod tání volná entalpie nejprve narůstá a po vyvrcholení do určitého maxima (nukleační bariéry) nadále klesá. Oblasti maxima veličiny ΔG odpovídá tzv. kritická velikost zárodků, která je pro každou teplotu jiná. Při malých poloměrech zárodku ($r < r_{kr}$) se volná entalpie systému s jejich zvyšováním bude zvětšovat, a právě proto samovolný nárůst zárodků s poloměrem menším než je kritický, je vyloučený. Jestliže se už takovýto zárodek v tavenině utvoří, během okamžiku zase zanikne, i přesto že je tavenina podchlazena. Utvoří-li se však zárodek s větším poloměrem, než je kritický ($r > r_{kr}$), může růst i v podchlazené kapalině, protože volná entalpie systému se bude i nadále snižovat. [8]

Při homogenní (termické) nukleaci se zárodky tvoří v prostoru a čase zcela náhodně. Po roztavení a nové krystalizaci nejsou stejné útvary na stejných místech pozorovány. Krystalizační zárodky vznikají v polymeru především v důsledku lokálního kolísání teploty a hustoty, a jsou tvořeny náhodným sdružením úseků řetězce. V běžných podmínkách krystalizace polymerů je však tento případ velmi řídkým jevem. [8]

Obvykle se tedy setkáváme s případy heterogenní nukleace, kde zárodky polymeru vznikají na přítomných nehomogenitách - katalyzátorech, antioxidantech, stabilizátorech, různých barvivech a pigmentech, plnivech a náhodných nečistotách. V dutinách těchto přísad mohou být také krystalizační centra zachována i při teplotách značně vyšších než je teplota

tání krystalické fáze polymeru. Proto se po opakované krystalizaci objevuje růst krystalických útvarů vždy na stejných místech. Při velkém množství cizích látek se krystalické útvary v polymeru mohou objevit opět prakticky náhodně v prostoru a čase. Tento typ nukleace potom nazýváme pseudohomogenní. [8]

2.2.2 Růst

Mechanismus růstu závisí na sekundární nukleaci další vrstvy krystalu a jejímu dalšímu růstu krystalu.

Dílčí děje růstu krystalické fáze jsou: difuze polymerních segmentů k povrchu rostoucí vrstvy krystalu, difuze segmentů odmítnutých krystalem od povrchu krystalu, adsorpce segmentů na povrchu krystalu, skládání molekuly na povrchu krystalu, adsorpce segmentů na povrchu krystalu a skládání molekuly na povrchu v okolí zárodku. [8]

První fázi, ve které se děje největší část krystalizačních změn a celý obsah vzorku je vyplněn sferolity označujeme jako primární krystalizace. Druhá fáze je mnohem pomalejší, polymer zvětšuje svoji stabilitu přemísťováním poruch a dokrystalizování v krystalové mřížce amorfni fáze takovým způsobem, že se zmenšuje poměr povrchu k objemu jednotlivých krystalů. Tento proces se nazývá sekundární krystalizace. Je-li počet krystalizačních jader stálý a rychlost vzniku poruch malá ve srovnání s rychlostí růstu krystalu, vznikají jednoduché krystalizační útvary. Jedná se o krystaly buď ve formě válců konstantního průměru - fibril (růst jednorozměrný) nebo o vrstvy konstantní tloušťky – růst dvojrozměrný (plošný). Při velkých rychlostech vzniku poruch nebo rozvětvení krystalu dochází ke vzniku prostorového růstu, až zcela zaniká původní krystalografický tvar krystalizačního jádra a vznikají různě vyvinuté kulovité útvary - sferolity. [8]

2.3 Celková rychlost krystalizace

Závislost stupně krystalizace na době krystalizace vykazuje rysy typické pro dvoustupňový proces. V prvním stupni, při primární krystalizaci, proběhne největší část přeměny. Na něj pak navazuje mnohem pomalejší druhý stupeň, takzvaná sekundární krystalizace. Jednodu-

chá míra celkové rychlosti krystalizace je $\frac{1}{t_{0,5}}$ (kde $t_{0,5}$ je poločas krystalizace). Má ma-

ximum mezi T_g a T_m , kde změna teploty o několik stupňů může způsobit její až řádovou změnu. Veličina $\frac{1}{t_{0,5}}$ klesá s rostoucí molární hmotností polymeru. Rovněž síťování polymerů působí její značný pokles už při malých koncentracích příčných vazeb, neboť se omezí pohyblivost řetězců. [2]

2.4 Sekundární krystalizace

Projevy sekundární krystalizace jsou patrné již v posledních stádiích primární krystalizace a jsou zřejmé ještě po dlouhé době (týdny, měsíce). Při sekundární krystalizaci dochází k dalšímu uspořádání materiálu, který byl pro špatnou krystalizační schopnost vypuzen z primárních krystalů. Během 2. krystalizace se pomalu molekuly organizují a částečně začleňují do existujících lamel, čímž se jejich tloušťka zvětšuje. Zároveň dochází ke zdokonalování pravidelnosti krystalů. [2]

Sekundární krystalizace má velký praktický význam, poněvadž představuje další, obvykle nežádoucí rozměrové změny i změny fyzikálních vlastností. Průběh a rozsah sekundární krystalizace může být výrazně ovlivněn tepelnou historií výrobku. Podrobná analýza průběhu sekundární krystalizace ukázala, že jde o dva souběžně probíhající procesy: další krystalizaci a reorganizaci zbylé amorfni fáze. [6]

2.5 Polymorfismus

Řada polymerů je polymorfni - mohou existovat v krystalograficky rozdílných mřížkách. Každá z těchto krystalických modifikací má teplotní a tlakové rozmezí, kde je stálá. Existují také krystalické struktury, které jsou sice termodynamicky nestálé, ale kinetické důvody brání jejich přeměně ve stálé struktury. Změnou teploty (nebo tlaku) může dojít ke krystalickým přeměnám, pokud jsou vratné, nazýváme je enantiotropní; pokud jsou nevratné, jedná se o monotropní přeměny. Řada polymerů vykazuje monotropní přeměny metastabilních struktur ve stabilní. Např. polybuten-1 krystalizuje z taveniny v nestálé tetragonální mřížce (forma II) charakterizované šroubovicí 11_3 . Tato metastabilní struktura přechází

samovolně pomalu ve stabilní formu I, charakterizovanou šroubovicí 3_1 . U některých polymerů proběhnou krystalické přeměny v důsledku tahové nebo smykové deformace. [5]

3 MĚŘENÍ KRYSTALINITY A FÁZOVÝCH PŘECHODŮ

Charakteristickou vlastností polymerů je neúplný stupeň krystalizace. Poměr krystalických a amorfních oblastí výrazně ovlivňuje fyzikálně mechanické vlastnosti polymerů. Je proto velmi důležité jak z hlediska teoretických závěrů o struktuře, tak také pro praktické hodnocení znát velikosti krystalického podílu - krystalinitu. [6]

3.1 Způsoby určování krystalického a amorfního podílu polymeru

3.1.1 Stupeň krystalinity může být stanoven např. těmito metodami:

- rengenograficky (RTG difrakce) – přímá metoda
- objemové metody – musíme znát měrné objemy (hustotu) zcela krystalického a amorfního polymeru, aby bylo možné vypočítat krystalinitu
- pyknometrická metoda – pomocí pyknometru se určí hustota vzorku a dále krystalinita s pomocí hustoty zcela amorfního a krystalického polymeru
- metoda hydrostatického vážení – stanovení hustoty a dále výpočet krystalinity
- kalorimetrické metody (např. DSC), základ je zjištění ΔH .
- infračervená spektrometrie
- jaderná magnetická rezonance

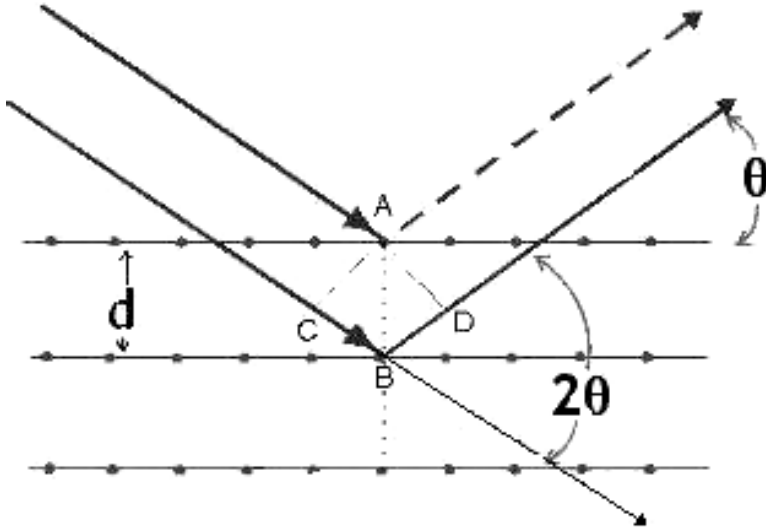
[6]

3.2 RTG difrakce

Rentgenové záření (RTG, X-ray) je krátkovlnný, vysoce energetický svazek elektromagnetického záření. RTG svazek si lze představit jako proud energetických částic – fotonů s energií E , nebo jako elektromagnetické pole definované vlnovou délkou λ , frekvencí ν . [9] Braggova rovnice popisuje rozptyl rentgenového záření na krystalu:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

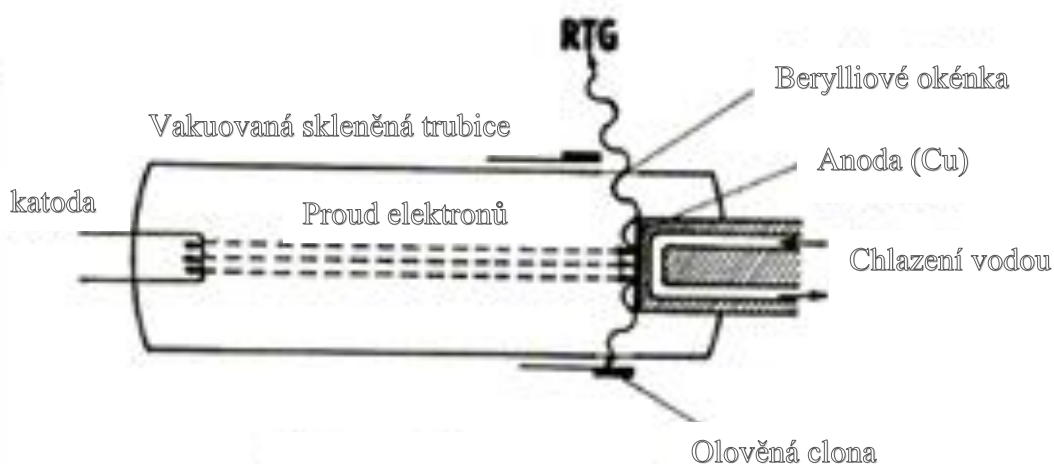
θ je úhel, pod kterým dopadají paprsky na rovinu krystalu a d je vzdálenost mezi sousedními vrstvami krystalu. [10]



Obr. 4. Rovnoběžné roviny krystalů a na ně dopadá RTG záření [18]

Pro RTG-difrakci se nejčastěji používá monochromatické záření o vlnové délce

0,05–0,25nm. Takové záření vzniká při dopadu vysoce urychlených elektronů na atomy hmoty. Na tomto principu pracují rentgenové lampy, tzv. rentgenky. Jsou to evakuované skleněné trubice se dvěma zatavenými elektrodami, mezi nimiž je vysoké napětí 20- 60kV. Jako katoda slouží wolframové vlákno rozžhavené na velmi vysokou teplotu. Katoda produkuje elektrony, které jsou urychlovány v elektrickém poli a s velkou energií dopadají na anodu, tzv. antikatodu (Cu, Co, Mo aj). Kinetická energie elektronů se při dopadu mění z větší části na teplo a pouze asi 1 % jejich energie se využije na emisi rentgenového záření. [10]



Obr. 5. Zdroj rentgenového záření [10]

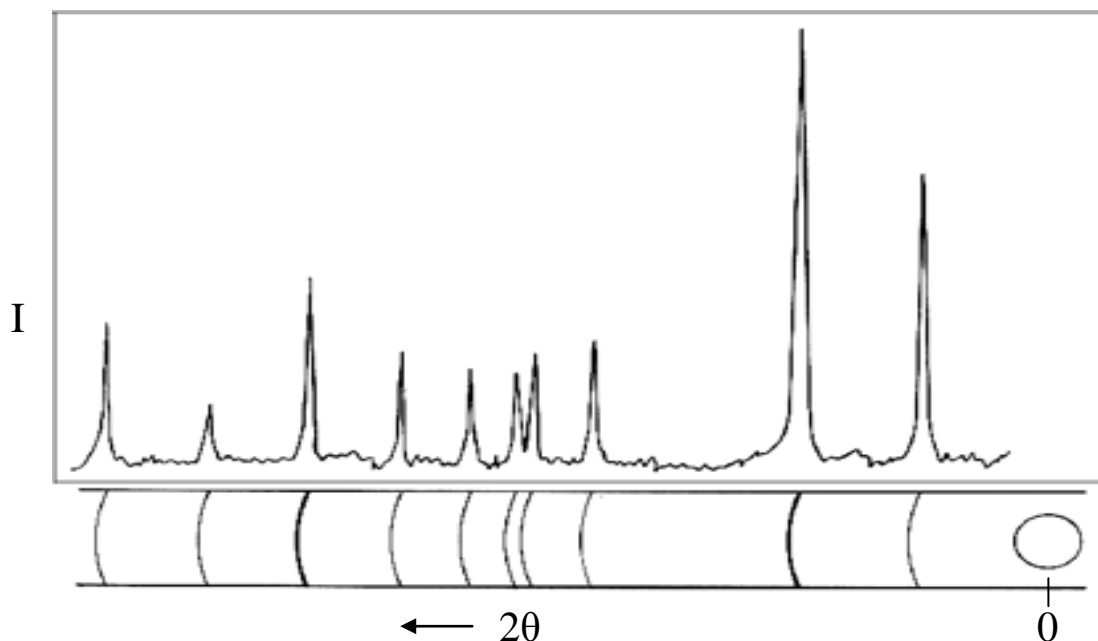
3.2.1 Záznam RTG difrakce

Výsledkem měření RTG-difrakce je difraktogram se zaznamenanými difrakčními liniemi. [10]

Digitální údaje o poloze a intenzitě linie se přímo zpracovávají počítačem a pro názornost se z nich vyhotovují difraktogramy.

Difraktogram je graf, na jehož horizontální ose je vynesena difrakční úhel Θ (resp. jeho dvojnásobek 2Θ) a na vertikální (svislé) ose intenzita registrovaného rentgenového záření.

Píky (vrcholy) na jednotlivých úhlech difraktogramu odpovídají krystalickým rovinám. U moderních přístrojů (difraktometry) je zcela běžný digitální záznam. Numericky se zaznamenává přímo intenzita difraktovaného záření jednotlivých krystalických rovin. Výhodou digitálního záznamu je, že jej lze bez zdlouhavého proměření zpracovávat pomocí vyhodnocovacích programů na počítačích. Hlavní výhodou difraktometrů je zjednodušení, zrychlení a především zpřesnění vlastního rentgenometrického měření i vyhodnocení záznamu. [10]



Obr. 6 Vrcholy na difraktogramu a čáry na debyegramu téže látky [10]

3.2.2 Vyhodnocování RTG difrakce

Difrakční čáry na filmovém pásku nebo difrakční píky difraktogramu se indexují pomocí tzv. Millerových indexů. Indexování difrakčních čar spočívá v určení difrakčních indexů osnov rovin přispívajících k jedné čáře. Vzhledem k tomu, že do jedné difrakční čáry přispívají všechny osnovy rovin se stejnou mezivinnou vzdáleností, je každá čára superpozicí reflexí od všech symetricky ekvivalentních rovin a od všech dalších osnov rovin, které mají buď systematicky či náhodně stejné nebo přibližně stejné mezivinné vzdálenosti. [10]

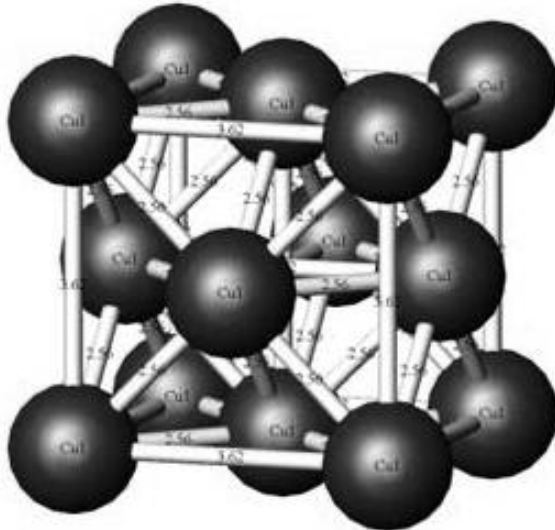
V případě látky dosud neznámé struktury, provádí se indexování čar současně s hledáním vhodné krystalové soustavy (resp. prostorové grupy) podle úhlového rozložení čar (píků) a současně se hledají přibližné hodnoty mřížových parametrů na základě vzdáleností mezi vytypovanými čarami (píky) - propočítávají se mezivinné vzdálenosti. [10]

Tento proces se několikrát opakuje - optimalizuje se, až se dospěje k vyhovujícímu souladu mezi určenou krystalovou soustavou (prostorovou grupou), včetně vyhovujících hodnot mřížových parametrů s rozložením a intenzitou jednotlivých čar na filmu (resp. jednotlivých píků - reflexí- na difraktogramu)

Obecně platí, že čím je vyšší symetrie krystalové mřížky, tím méně čar se vyskytuje na difrakčním snímku a tím méně mřížových parametrů je zapotřebí určit.

Např. kubická soustava vyžaduje pouze jeden mřížový parametr a - hranu krychle.

Znalost přesného rozložení atomů (iontů) v elementární buňce umožňuje určit důležité vlastnosti krystalu. [10]



Obr. 7 Rozložení atomů Cu v krystalické mřížce [17]

Podle výsledků RTG-difrakce je možné poznat jednotlivé fáze polymorfního materiálu, podle velikosti vrcholů v určitém místě na záznamu a v jakém jsou poměru jednotlivé fáze.

3.3 Hydrostatická metoda výpočtu hustoty a krystalinity

Tato metoda stanovení hustoty se používá na složitější, nepravidelné tvary. Těleso se zváží na vzduchu (m_s), potom se zváží v kapalině (m_w) o známé, ale nižší hustotě (ρ_{IL}) než má vzorek (nesmí plavat). Vzorek musí být volně pohyblivý a zcela ponořený v kapalině. Na ponořeném vzorku ani na části váhy ponořené do vody nesmí být vzduchová bublinka. Jako opatření proti bublinám se někdy používá ultrazvuková lázeň.

Měřenou hustotu (ρ) vypočteme ze vztahu:

$$\rho = \frac{m_s \cdot \rho_{IL}}{m_s - m_w}$$

Kde m_s je hmotnost vzorku váženého na vzduch, m_w je hmotnost vzorku váženého v kapalině a ρ_{IL} je hustota kapaliny.

Z naměřené hustoty dále můžeme určit krystalinitu (X), jestli-že známe hustotu zcela krystalického polymeru (ρ_c) a zcela amorfního polymeru (ρ_a) změřených za stejných podmínek jako při měření hustoty (ρ) daného vzorku.

Krystalinitu určíme ze vztahu:

$$\rho = X \cdot \rho_c + (1 - X)\rho_a$$

X vyjádříme následovně:

$$X = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

Přesnost měření nepříznivě ovlivňuje přítomnost bublin a špatná smáčivost a nasákavost vzorku.

4 POLYBUTEN-1

4.1 Historie

Polybuten-1 (PB-1) pod označením Vestolen BT byl poprvé syntetizován v roce 1954, o rok později než polypropylen. Trvalo dalších 10 let, než společnost Chemische Werke Hüls (Německo) začala první průmyslovou výrobu v roce 1964. (Vzhledem k problémům byl výrobek v roce 1973 stažen z trhu.)

Nezávisle firma Mobil Oil v USA vyvinula vlastní PB-1. Postavili malou průmyslovou továrnu Taft (Louisiana, USA) v roce 1968. [11]

V Holandsku byl roku 2000 založen podnik Basell Polyolefines, využívající nové technologie, které sami vyvinuli, a jsou schopni zpracovat 45 000 tun PB-1 za rok. Do Italského města Bassemo bude přesunuta výroba z USA pro EU firmou Bassel na výrobu PB-1. Vzhledem k stále novým možnostem použití PB-1 hodlá firma Bassel stále rozšiřovat své výrobní kapacity. [11]

4.2 Výroba

Polymerace butenu probíhá v rozpouštědle za přítomnosti Zieglerových-Nattových katalyzátorů, za vzniku izotaktického polymeru. Obchodní PB-1 má velmi vysokou molekulovou hmotnost, $M_w=770\ 000-3\ 000\ 000$. Velmi vysoká molekulová hmotnost ve spojení s krystalizací je příčinou mimořádné odolnosti PB-1 proti korozi za napětí a tečení. Díky tomu je např. možné zmenšit tloušťku stěn trubek u tohoto materiálu. Dále je možnost přidat víc plniv než u polypropylen (PP) a polyetylen (PE) bez větších známek křehnutí. Polybuten-1 s PP je velmi dobře snášenlivý ve všech poměrech, ale s PE je snášenlivost horší. [12]

4.3 Krystalické formy PB-1

Polybuten-1 je termoplastický polyolefin s vynikajícími mechanickými a chemickými vlastnostmi. Praktické využití PB-1 je omezené, kvůli jeho složitějšímu polymorfismu ve srovnání s jinými polymery. PB-1 se může vyskytovat v pěti různých krystalických modifikacích s různými spirálovými konfiguracemi. [19] Tři nejdůležitější krystalické formy jsou

I, II, III. Metastabilní tetragonální fáze II je šroubovice 11_3 . Tvoří se při ochlazování taveniny a proměňuje se během několika dnů do rhombické formy I při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku.

Kinetika v přechodu $II \rightarrow I$ není zcela objasněna. Rekrystalizací fáze II se zlepšují fyzikální vlastnosti, zejména vyšší tvrdost, tuhost a pevnost. [20] Krystalický podíl se při přechodu nemění. [21] Teplota tání se zvýší o 10-15 ° C. [22]

PB-1 má dva různé typy amorfni částí. Vedle pohyblivé amorfni fáze (MAF), byla představena tuhá amorfni frakce (RAF). [23] RAF vychází z částečně zkrystalizovaných makromolekul, které zůstávají silné. Při přechodu $II \rightarrow I$ se zhušťují krystalické fáze. Na šroubovici 11_3 fáze II jsou volně balené, a mají krystalickou hustotu $\rho_{II} = 0,907 \text{ g/cm}^3$, mírně vyšší než u amorfniho stavu $\rho_a = 0,868 \text{ g/cm}^3$. Šroubovice 3_1 v I fázi odpovídá krystalické fázi s mnohem vyšší hustotou $\rho_I = 0,95 \text{ g/cm}^3$ a v PB-1 se objem krystalové fáze snížil o asi 4%. Snížení objemu krystalové fáze zvyšuje napětí na vázané amorfni částí řetězců na krystalové amorfni rozhraní, což má za následek vyšší množství RAF a vyšší T_g než v RAF u forma II.

Bylo mnoho pokusů zvýšit rychlost přeměny $II \rightarrow I$ v PB-1.

Použití různých nukleačních činitelů nebo přísad byla jasná volba, protože rekrystalizace je proces, který zahrnuje nukleaci. Tyto pokusy byly úspěšné jen částečně. [23] Vliv základních fyzikálních parametrů je velmi důležitý. Přechodová rychlost dosahuje svého maxima při 25 ° C. Zvýšení nebo snížení teploty vzorku má za následek snížení rychlosti přeměny. Rostoucí tlak nebo mechanická deformace má pozitivní vliv na rychlost přeměny. [24] Zvýšená míra přeměny je u některých kopolymerů PB-1, zejména v kopolymeru s ethylenem. [25]

Ozařování PB-1 elektronovým a gama zářením nemá vždy totožné výsledky, materiál se nechová vždy stejně. Elektronové záření na vzduchu produkuje ve vzorku volné radikály, které odstraňují kyslík a brání síťování. Gama záření má za následek štěpení a síťování makromolekul, ale v menší míře než u polypropylenu. [26] Gama záření lehce zvýšilo rychlost přeměny $II \rightarrow I$, ale ne v takovém rozsahu jako tlak. [27]

Jsou známy pokusy pro přípravu fáze I přímo z taveniny nebo roztoku, ale jsou použitelné pouze pro malé a tenké vzorky. Nicméně zrychlení přechodu $II \rightarrow I$ se zdá být vyřešeno nedávným vývojem nových katalyzátorů při polymeraci PB-1 přímo na fázi I.

Na závěr můžeme říci, že roste poptávka po řešení problému rychlého přechodu fáze II na I. Stávající výzkum pokračuje v hledání nových účinnějších nukleačních prostředků pro tuto transformaci. [28]

Třetí forma III PB-1 vzniká při krystalizaci roztoku, a pro praktické využití nemá velký význam. [12]

4.4 Vlastnosti PB-1

Polybuten-1 má vynikající odolnost proti pružnosti v širokém rozsahu teplot. Výhodou je nízká hmotnost, lineární teplotní roztažnost. V mnoha oborech je velmi ceněná malá vodivost hluku. Dále se mezi vynikající vlastnosti polybutenu-1 řadí i dobrá chemická odolnost, vynikající odolnost proti otěru za mokra.

Polybuten-1 je vysoce kompatibilní s polypropylenem kvůli jejich podobné molekulární struktuře a lze jej použít k úpravě chování nebo mechanickým vlastnostem PP. [13]

4.4.1 Fyzikální vlastnosti PB-1

Tabulka 1. Přehledně uvádí hlavní fyzikální vlastnosti polybutenu-1

Pevnost v tahu	40 - 80 MPa
Modul pružnosti v tahu	2 - 3 GN/m ²
Prodloužení při přetržení	50 - 100 %
Pevnost v ohybu	50 - 100 MPa
Specifické teplo	2.15 - 2.6 kJ /kg o C
Dlouhodobá teplota použití	>100 °C
Specifická hustota	0.91 - 0.95
Smrštění	0.025-0.05 m/m
Absorpce vody	<1 % (50% rh)
Transparentnost	Neprůhledný – mléčně zakalený

Tab. 1 Fyzikální vlastnosti vzorků PB-1 [14]

4.4.2 Odolnost vůči chemikáliím

Polybuten-1 má vynikající schopnosti odolávat chemickým látkám. V tabulce 2. je možné vidět, kterým látkám a jak dobře odolává. Křížkem je označena odolnost. U alkoholů se to rozchází podle druhu alkoholu.

	špatná	střední	dobrá	velmi dobrá
zředěné kyseliny				x
zředěné louhy				x
oleje a tuky				x
alifatické uhlovodíky				x
aromatické uhlovodíky	x			
Alkoholy	x	x	x	x

Tab. 2 Chemická odolnost vzorků PB-1 [11]

Příkladem alifatických uhlovodíků jsou methan, ethan, isobutan či acetylen.

4.4.3 Další vlastnosti PB-1

PB-1 je obecně odolný vůči kyselinám, zásadám, rozpouštědlům, olejům, parafinům, ale s rostoucí teplotou tato odolnost klesá. Významnou vlastností je nepropustnost vody, proto se používá na balení teplých jídel. [14]

4.5 Použití PB-1

Polybuten-1 je možno uplatnit na:

Flexibilní tlakové potrubí pro teplou a studenou pitnou vodu

Potrubní systémy pro plošné vytápění a chlazení, dálkové vytápění

Radiátorové přípojky

Snadno otevíratelné obaly

Tavná lepidla

Ohřívače vody [13]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÝ MATERIÁL

V této bakalářské práci byly použity čtyři druhy polybutenu-1 získané od firmy Lyondell Basell. Pro měření byly použity následující typy: Tři homopolymery PB-1 označené PB 0110M, PB 0300M, DP 0401M a jeden kopolymer PB 8640M. [13]

5.1 Vlastnosti použitých materiálů (viz. Tab. 3)

5.1.1 PB 0110M, PB 0300M, PB 0401M

Jedná se o částečně krystalické homopolymery, které se používají v případech, kde je zapotřebí, aby měl polymer dobré zatékové vlastnosti. Zvýšená teplotní odolnost je klíčová vlastnost. PB 0401M má dlouhé makromolekulární řetězce, to se projevuje na zvýšeném indexu toku taveniny (MFI).

Tyto polymery jsou vysoce kompatibilní (ale nemísitelný) s polypropylenem kvůli podobné molekulární struktuře. Což může být použito ke zlepšení mechanických vlastností za zvýšených teplot. PB-1 je hůře mísitelný ve směsích s polyethylenem, kde tvoří 2-fázové struktury. [13]

5.1.2 PB 8640M

Je označení náhodného kopolymeru polybutenu-1 s nízkým obsahem ethylenglykolu.

Typickým směšovací partnerem pro mísení s PB může být libovolný homopolymer nebo kopolymer PE s indexem teploty toku v rozmezí 0,5 až 2,0 g/10min. PB-1 ve směsích s PE polymery tvoří samostatnou, ale dobře rozptylitelnou fázi. [13]

5.1.3 Fyzikální vlastnosti použitých materiálů

V tabulce vlastností (Tab. 3) použitých materiálů můžeme pozorovat, jak se jednotlivé materiály od sebe liší. Kopolymer 8640M má výrazně nižší modul pružnosti, teplotu tání a hustotu.

Materiál	0110M	0300M	0401M	8640M
Hustota [g/cm³]	0,914	0,915	0,915	0,906
Index toku taveniny[g/10min] (190°C/2,16kg) (MFI)	0,4	4	15	1
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	450	450	450	250
Teplota tání [°C]	117	116	114	97
Pevnost v tahu na mezi kluzu [MPa]	19,5	19,5	22	-
Mez pevnosti při přetržení [MPa]	35	35	29	30
Prodloužení při přetržení [%]	300	300	300	300

Tab. 3 Fyzikální vlastnosti použitých materiálů PB-1 [13]

5.2 Příprava vzorků

5.2.1 Lisování desek

Z granulí jsme vylisovali destičky o tloušťce 2mm, při teplotě 160°C na ručním lisu a ochladili v hydraulickém lisu na pokojovou teplotu. Chlazení probíhalo asi 5 minut. Doba lisování byla 5 min. Destičku kopolymeru PB 8640M jsme museli lisovat dvakrát, protože po prvním vylisování byly v destičce bubliny. I po druhém vylisování se objevily vzduchové bubliny, ale již ne v takové míře jako u předešlého lisování, proto jsme hledali vhodné místo pro vyříznutí kompaktního vzorku. Z připravených destiček jsme si vyřízli vzorek o velikosti asi 15x30mm.

5.2.2 Opětovné roztavení

Po přípravě destiček následovalo opětovné roztavení jednotlivých vzorků na tavném stole. K roztavení se použila teplota 160°C. Vzorek se pevně obalil papírem, kvůli udržení tvaru a položil se na stůl, na kterém zůstal zatížen závažím o váze 100 g po dobu 2 minut. Poté se rychle ochladil ve vodní lázni. Odbalil se z papíru a započalo měření první měření.

6 SLEDOVÁNÍ TRANSFORMACE II → I U PB-1

6.1 RTG měření přechodu fáze II na I.

Na přístroji X'Pert PRO PANalytical jsme v časových intervalech (minuty, hodiny, dny) od počátečního roztavení měřili difrakční záznam. Byla použita metoda na odraz. Měření jednoho difraktogramu trvalo 5 minut. Zpočátku, kdy byla rychlost přeměny největší, jsme měřili v menších intervalech (minuty, hodiny) a postupně se časové úseky zvětšovaly. Ihned po opětovném roztavení se provedlo první (počáteční) měření. První den se měřilo v časových odstupech od prvního měření 6 min, 30 min, 1, 2, 3, 4 a 8 hodin. Dále měření probíhalo po 24 hodinách. Měření trvalo po dobu 9 dnů.

Z RTG difrakčního záznamu byl vyhodnocen stupeň krystalinity pomocí softwaru X'Pert HighScore (Holandsko). Data byla převedena do programu Microsoft Excel, kde z nich byl udělán graf. Grafy byly vytištěny a ručně vyhodnocovány na obsahy fáze I a II. Z naměřených hodnot jsme určili procentuální zastoupení fáze I ve vzorku.

6.1.1 Vyhodnocování dat z difraktogramu

Vyhodnocování difraktogramů je znázorněno v obrázku 8. Postup je následovný:

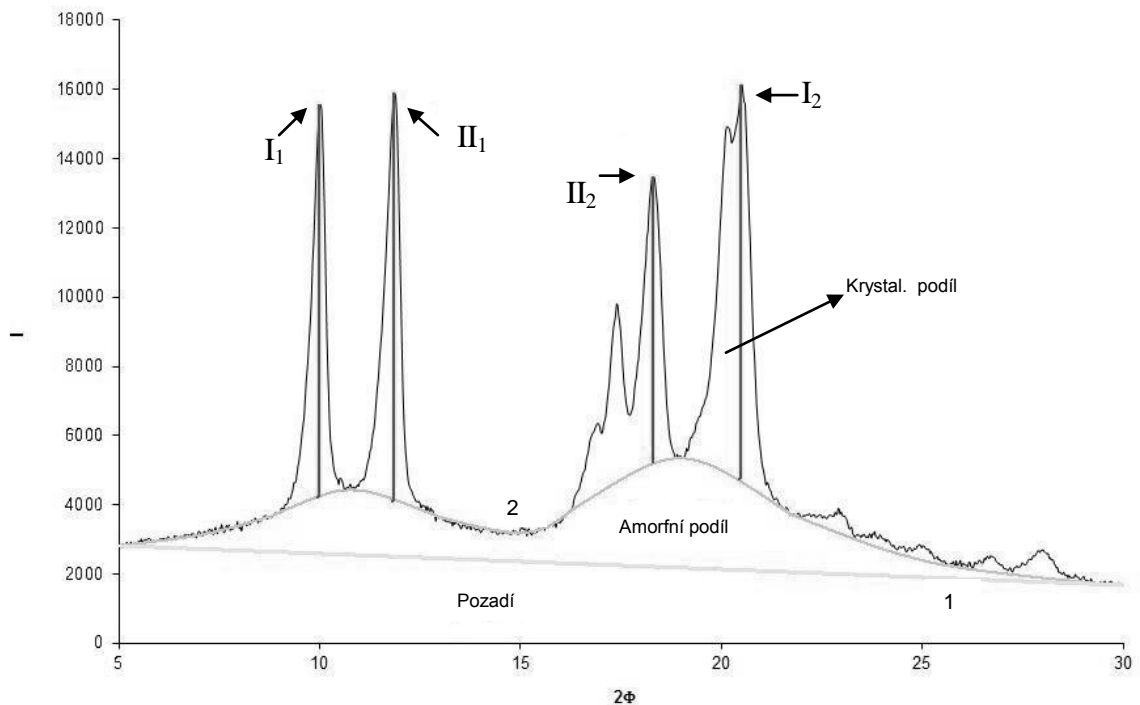
1. Oddělení pozadí – spojení krajních pozic (přímka 1)
2. Oddělení amorfního podílu pod krystalickým (křivka 2)
3. Změřit intenzitu (výšku) reflexů formy II (II_1 a II_2)
4. Změřit intenzitu (výšku) reflexů formy I (I_1 a I_2)

Zastoupení fáze I či II se vypočítá ze vzorců:

$$I = \frac{I_1 + I_2}{I_1 + I_2 + II_1 + II_2} [\%]$$

$$II = \frac{II_1 + II_2}{I_1 + I_2 + II_1 + II_2} [\%]$$

Kde I_1 a I_2 je zastoupení I fáze a II_1 a II_2 je velikost II fáze.



Obr. 8 Ukázka zpracování difraktogramu PB-1 0401M

6.2 Hydrostatická vážení

Pomocí Analytických vah KERN ABT-A01 byla zjišťována hustota vzorku. Nejprve se vzorek zvážil na vzduchu a poté v kapalině. Pro naše měření byl použit ethanol. Každý den se musela zjišťovat jeho hustota z tabulek, jelikož byla v místnosti vždy jiná teplota. Hydrostatické vážení se započalo po 24 hodinách od roztavení vzorku a pokračovalo v intervalu po 24 hodinách. Poslední měření se provedlo 8. den od počátečního roztavení. Záznam z třetího dne nemáme z důvodu odstávky elektrického proudu v celé budově, kde měření probíhalo. Dále může být nepatrná odchylka v měření z důvodu výměny ethanolu 5. den.

Parametry Analytických vah KERN ABT-A01:

-přesnost vážení: 0,1 mg

-reprodukovatelnost: 0,1 mg

-linearita: $\pm 0,2$ mg

7 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

7.1 Podíl I fáze z RTG difrakce

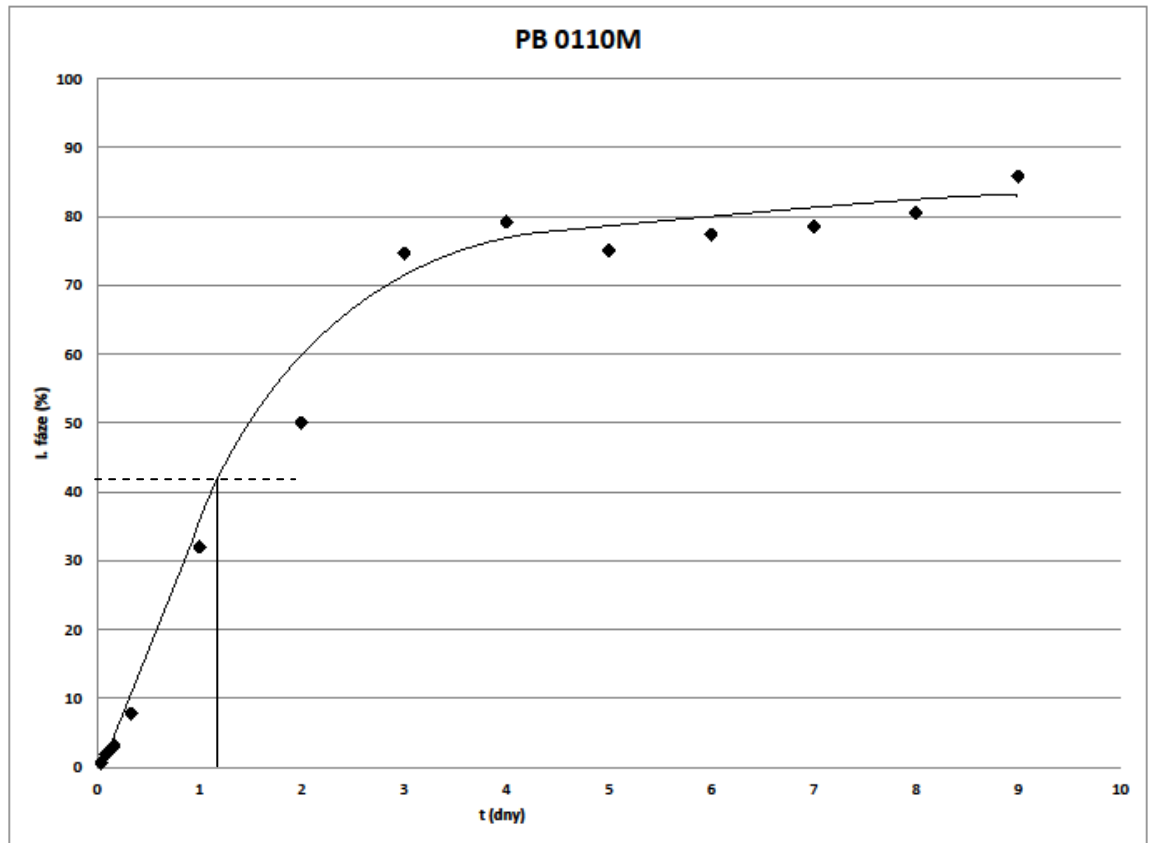
7.1.1 Naměřená data

Pomocí difraktogramů získaných při měření RTG – difrakce, jsme vypočítali podíl I fáze PB-1 (viz. 6.1.1.). V níže uvedené tabulce najdeme podíl první fáze PB-1 v měřených časových obdobích.

PB1 0110M		PB1 0300M		PB1 0401M		PB1 8640	
čas	podíl I.fáze %	čas	podíl I.fáze %	čas	podíl I.fáze %	čas	podíl I.fáze %
0min	0	0min	0	0min	0	0min	0
6min	0	6min	0	6min	0	6min	0
30min	0	30min	1,3	30min	0	30min	1,1
1hod	0,6	1hod	1,2	1hod	0	1hod	2,3
2hod	1,9	2hod	1,2	2hod	0,7	2hod	2,9
3hod	2,6	3hod	1	3hod	0,7	3hod	4,7
4hod	3,2	4hod	1,9	6hod	1,9	6hod	11,8
8hod	7,8	8hod	3,7	1den	17,6	1den	57,1
1den	32	1den	19,5	2den	53,7	2den	81,5
2den	50,1	2den	47,5	3den	67	3den	84,2
3den	74,7	3den	77,7	4den	85,6	4den	88,1
4den	79,2	4den	81	5den	94,8	5den	88,6
5den	75	5den	77	6den	95,5	6den	88,4
6den	77,4	6den	79,8	7den	96	7den	89,2
7den	78,6	7den	81,6	8den	94,6	8den	89,9
8den	80,6	8den	82,5	9den	94,9	9den	90,9
9den	85,8	9den	86,5	19den	92,8	19den	93
19den	83,9	19den	86,5				

Tab. 4 Podíl I fáze v závislosti na čase rekrystalizace

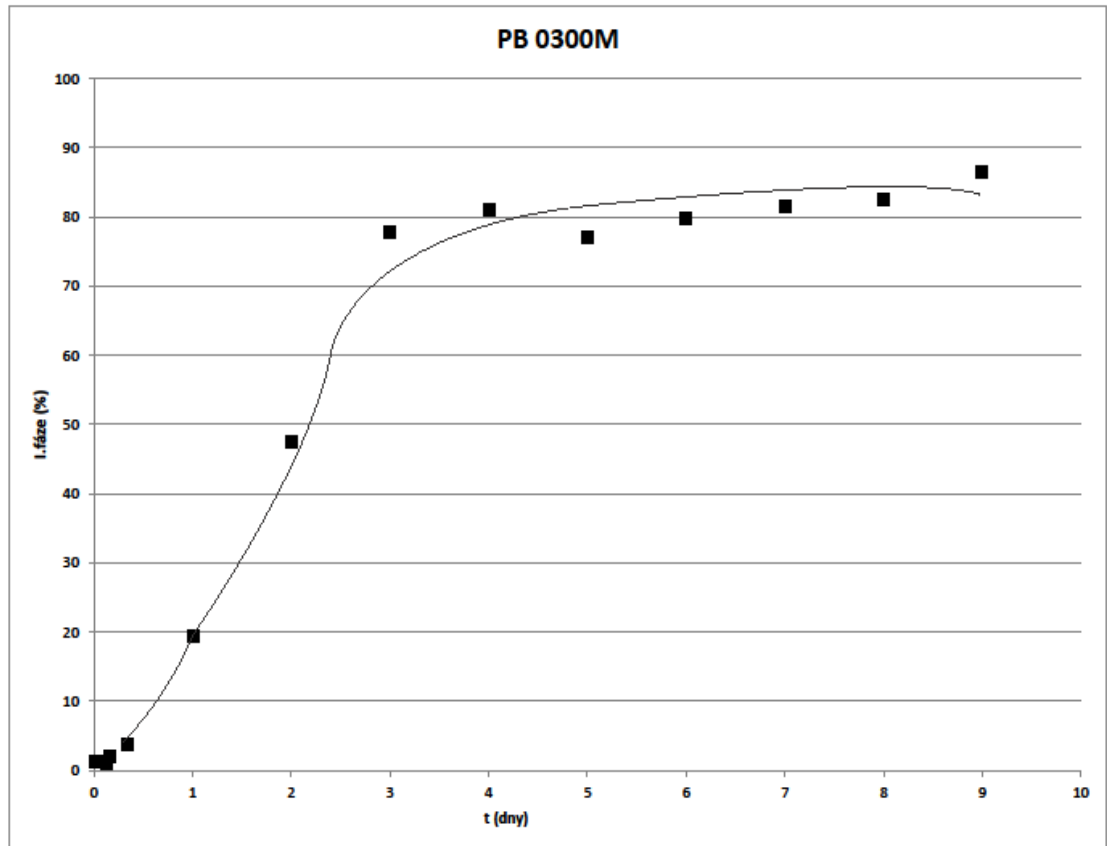
7.1.2 Vyhodnocení měření PB 0110M



Graf 1 Podíl I fáze ve vzorku PB 0110M

Z naměřených hodnot (Tabulka 4) je patrné, že prvních 30 minut po roztavení materiálu se ve vzorku nacházela jen II fáze. Po 30 minutách se začínala objevovat i fáze I. Během tří dnů se obsah I fáze v materiálu dostal k 75 %. Následných šest dní se pozvolna zvyšoval obsah o asi 10 %. Na konci měření (devátý den) byl obsah I fáze 86 %. Z grafu 1 je patrné, že kdybychom měření prováděli i nadále, křivka by se zřejmě ještě měnila, jelikož jak můžeme vidět ke konci měření, stále nebyly hodnoty ustálené. Poločas přeměny II na I je kolem 28 hodin od roztavení vzorku. (Poločas přeměny se určí: největší hodnotu I fáze vydělíme dvěma a získáme střední hodnotu, tu si vyhledáme na křivce a odečteme čas na vodorovné ose)

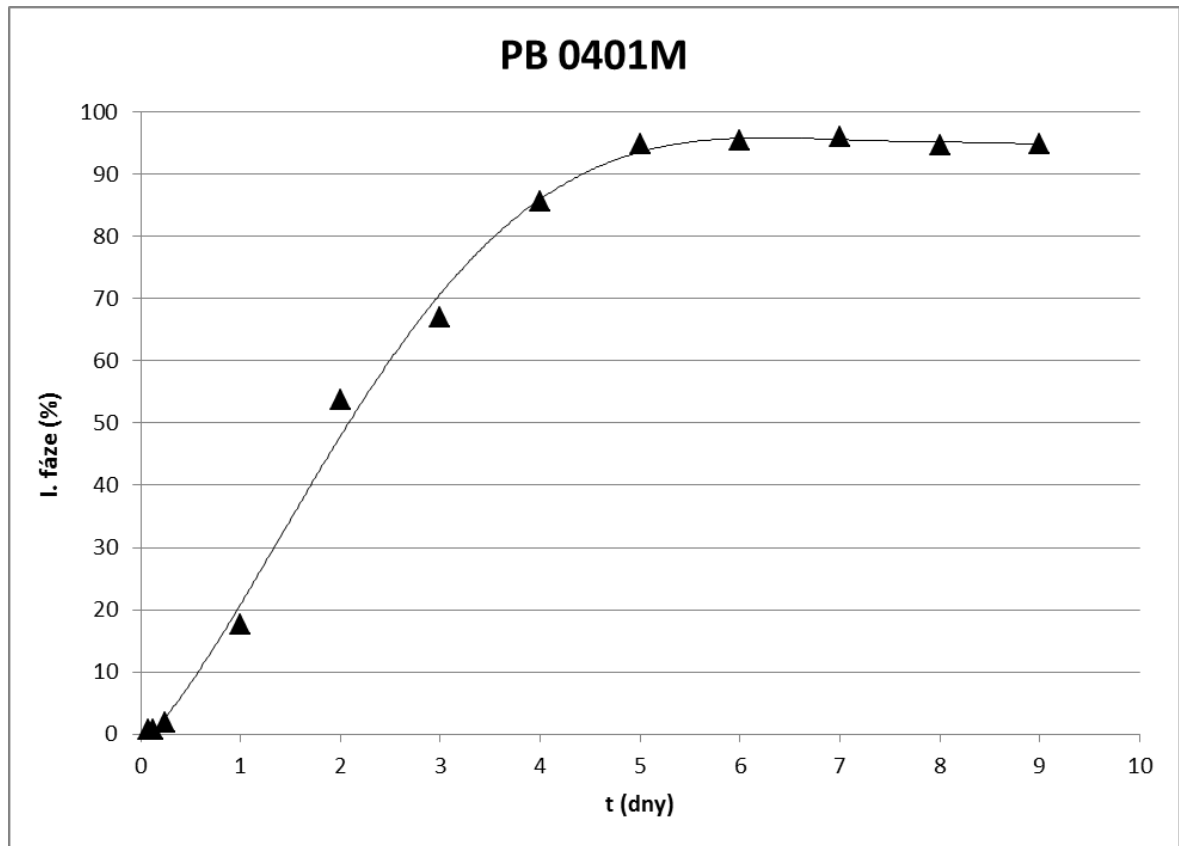
7.1.3 Vyhodnocení měření PB 0300M



Graf 2 Podíl I fáze ve vzorku PB 0300M

Při měření vzorku PB 0300M se již po 30 minutách objevily první známky I fáze. Následně se zastoupení I fáze zvyšovalo téměř lineárně po 48 hodin na obsah 48 % I fáze. Zde pak nastal skok a během následujících 24 hodin se I fáze zvedla na téměř 80 %. Následujících šest dní již nebylo tak viditelné stoupání I fáze. Na konci měření byl obsah I kolem 85%. Poločas přeměny II na I byl kolem 48 hodin. Nedošlo k ustálení vzorku během měření, a proto se dá předpokládat, že i nadále obsah I fáze bude mírně stoupat.

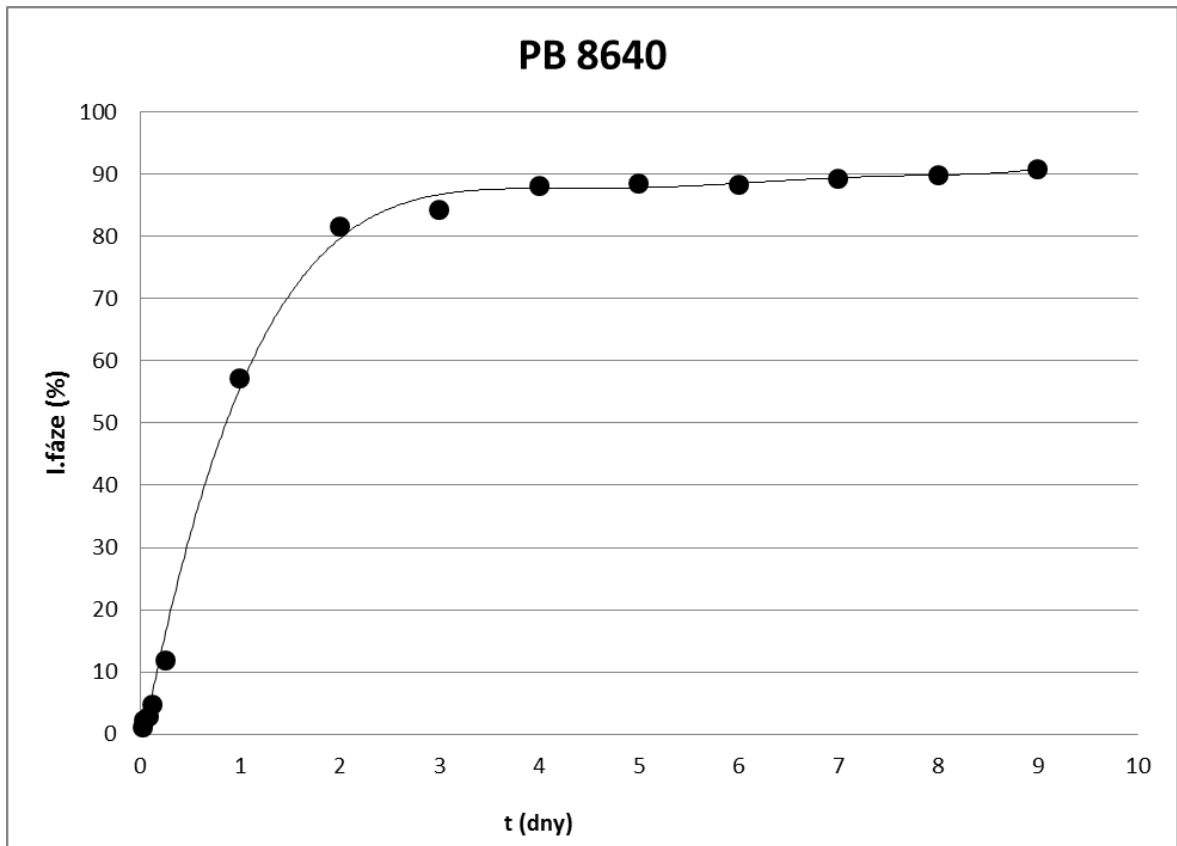
7.1.4 Vyhodnocení měření PB 0401M



Graf 3 Podíl I fáze ve vzorku PB 0401M

Jak je patrné z naměřených hodnot v tabulce 4 a grafu 3, tak první známky fáze I jsme naměřili, až dvě hodiny po roztavení, nejpozději ze všech vzorků. Následně se transformace z II fáze na I dělá téměř lineárně po dobu čtyř dnů. Obsah I fáze ve vzorku byla po čtyřech dnech kolem 85 %. Dalším sledováním bylo zjištěno, že podíl I fáze se změnil již jen o 10%. Od pátého dne se % fází již téměř neměnily, a proto je možné předpokládat, že vzorek PB 0401M dosáhl největšího podílu I fáze během měření, již po pěti dnech a to s obsahem I fáze 95%. Poločas přeměny je kolem 48 hodin.

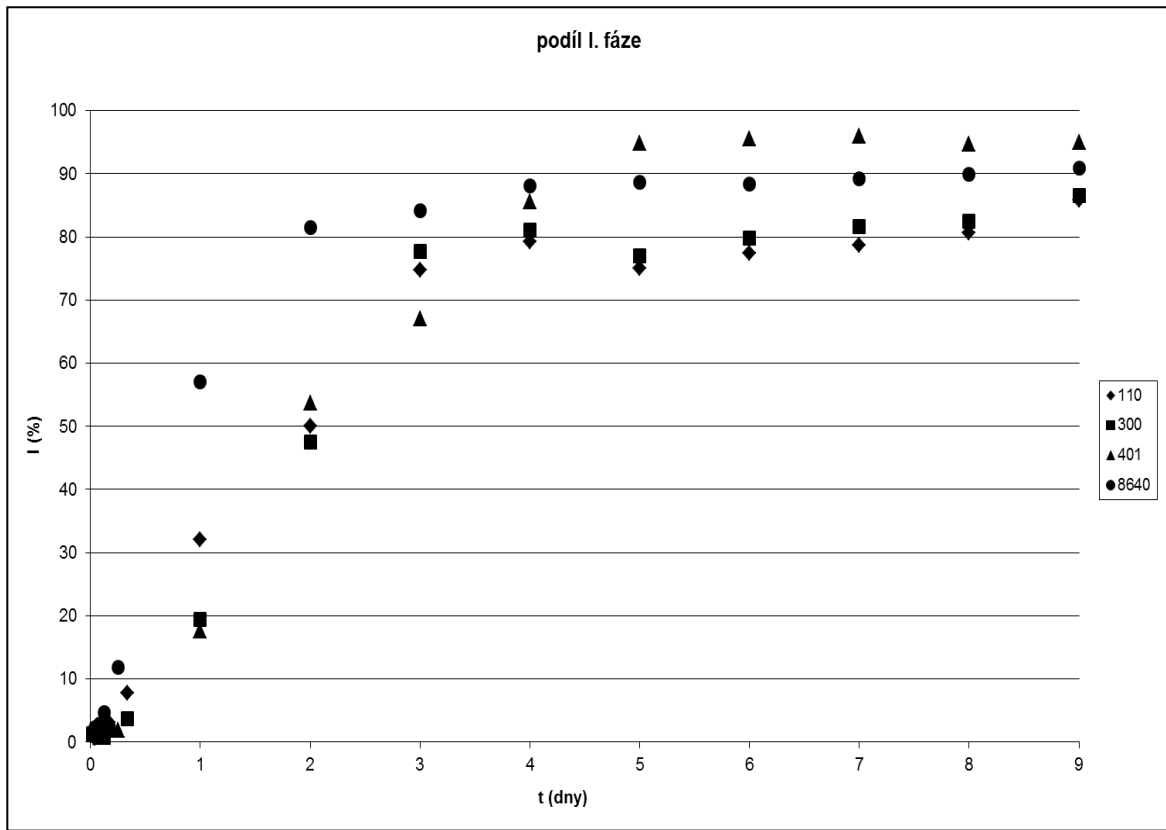
7.1.5 Vyhodnocení měření PB 8640



Graf 4 Podíl I fáze ve vzorku PB 8640

Transformace II na I fázi začala již půl hodiny po roztavení a nadále pokračovala velmi intenzivním tempem. Během dvou dnů se obsah I fáze dostal na hodnotu, které nedosáhly některé jiné vzorky za celou dobu pozorování a měření. Po velké rychlosti přeměny prvních dnů nastal zlom a již od třetího dne byla transformace pomalá a dostávala se k hodnotě 90 % I fáze. Na konci měření stále nebyly hodnoty ustálené a pohybovaly se na hranici 90%. Poločas přeměny je 20 hodin od roztavení vzorku.

7.1.6 Porovnání naměřených dat všech vzorků



Graf 5 Podíl I fáze ve všech vzorcích PB

Z grafu 5 je patrné, že nejrychlejší transformace z II na I fázi byla ve vzorku PB 8640. Avšak tenhle vzorek nedosáhl největšího procenta zastoupení I fáze v porovnání s ostatními vzorky. Vzorek s největším obsahem I fáze byl PB 0401M, který již pátý den měření dosáhl ustáleného stavu s obsahem I fáze kolem 95 %, na rozdíl od ostatních vzorků, které ani na konci měření nebyly ustálené a pořád mírně klesal obsah II fáze. Velmi podobnou křivku průběhu přeměny měly vzorky PB 0110 a 0300. Ty již podle fyzikálních vlastností byly velmi podobné. Avšak nedosáhly na konci měření ani 90 % obsahu I fáze.

7.2 Měření hustoty

7.2.1 Naměřená data

V tabulce 5 jsou uvedeny naměřené hodnoty na analytických vahách. Z hodnot, které byly naměřeny víckrát (pro zvýšenou přesnost), je vypočítán průměr.

Pro výpočet průměru byl použit následující vzorec:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Kde n je počet měření a $\sum_{i=1}^n x_i$ je součet naměřených hodnot.

Z vypočítaných průměrů pro vzorek měřený na vzduchu (m_s) a vzorek měřený v tekutině (m_w) jsme vypočítali hustotu daného vzorku. Pro výpočet hustoty vzorku jsme dále potřebovali znát hustotu tekutiny (ρ_{IL}), ve které jsme vzorek vážili. Tu jsme si vyhledali v tabulkách hustoty etanolu podle momentální teploty prostředí v daný okamžik měření.

Pro výpočet hustoty vzorku jsme použili následující vzorec:

$$\rho = \frac{m_s \cdot \rho_{IL}}{m_s - m_w}$$

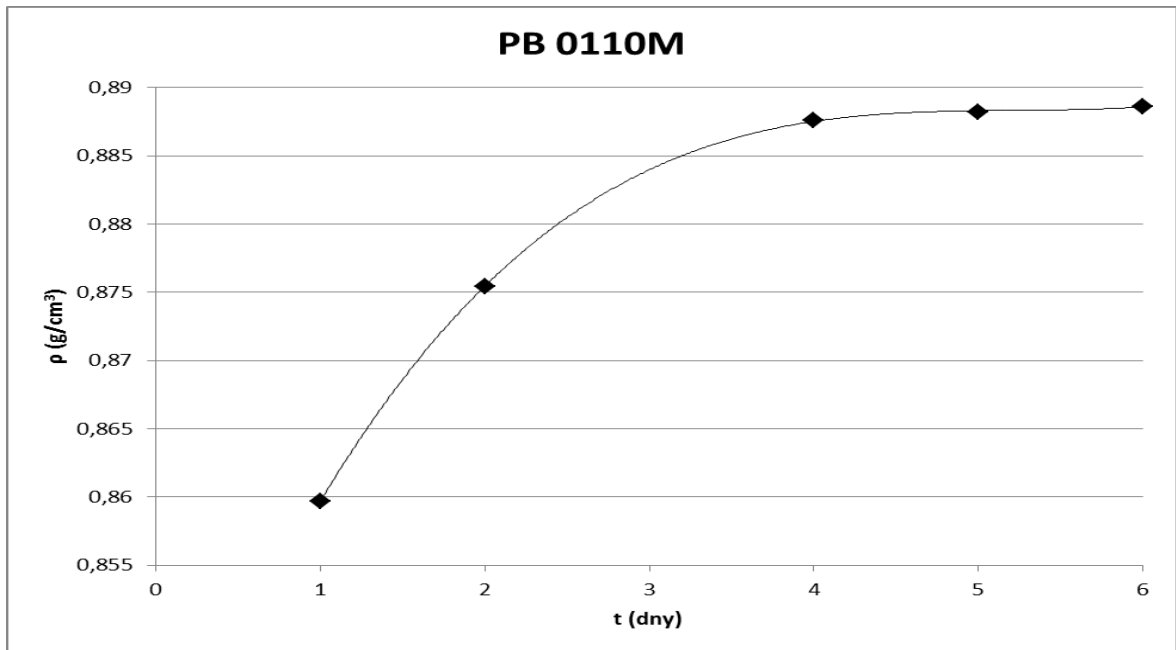
I a II fáze PB mají rozdílnou hustotu. Vyšší hustotu má I fáze, pohybuje se kolem $0,95 \text{ g/cm}^3$. Naproti tomu II fáze se vyskytuje s podstatně nižší hustotou, která bývá v rozmezí $0,88 - 0,9 \text{ g/cm}^3$.

	DEN: 1		DEN: 2		DEN: 4		DEN: 5		DEN: 6	
	°C prostředí: 25		°C prostředí: 22		°C prostředí: 22		°C prostředí: 23		°C prostředí: 23	
	$\rho_{\text{et}} (\text{g/cm}^3)$: 0,7851		$\rho_{\text{et}} (\text{g/cm}^3)$: 0,7876		$\rho_{\text{et}} (\text{g/cm}^3)$: 0,7876		$\rho_{\text{et}} (\text{g/cm}^3)$: 0,7867		$\rho_{\text{et}} (\text{g/cm}^3)$: 0,7867	
PB1 110M	m_s	m_w	m_s	m_w	m_s	m_w	m_s	m_w	m_s	m_w
	1,0221	0,0888	1,022	0,1019	1,0232	0,1155	1,0223	0,1168	1,0219	0,1169
		0,0882	1,022	0,1027	1,0231	0,115		0,1169	1,0222	0,1174
			1,022							
		0,089	1,022	0,1029						0,1172
průměr:	1,0221	0,0887	1,0220	0,1025	1,0232	0,1153	1,0223	0,1169	1,0221	0,1172
hustota:	0,8597		0,8754		0,8876		0,8882		0,8886	
PB1 300M	1,0891	0,0946	1,0894	0,1091	1,0916	0,1225	1,0896	0,1261	1,0895	0,1263
	1,0892	0,0947		0,1093				0,1263		0,1265
		0,095		0,1095						
	průměr:	1,0892	0,0948	1,0894	0,1093	1,0916	0,1225	1,0896	0,1262	1,0895
hustota:	0,8599		0,8754		0,8872		0,8898		0,8899	
PB1 401M	1,3351	0,1153	1,3351	0,1434	1,3351	0,1599	1,3353	0,164	1,3353	0,1642
	1,335	0,1157	1,3351	0,1438	1,3353			0,1644		0,164
		0,1156	1,3351	0,144						
	průměr:	1,3351	0,1155	1,3351	0,1437	1,3352	0,1599	1,3353	0,1642	1,3353
hustota:	0,8595		0,8826		0,8948		0,8970		0,8969	
PB1 8642	1,2029	0,0928	1,2029	0,1058	1,204	0,1261	1,2033	0,105	1,2032	0,1074
	1,2029	0,0942	1,2029	0,1058				0,107		0,1059
		0,0945								0,1064
	průměr:	1,2029	0,0938	1,2029	0,1058	1,2040	0,1261	1,2033	0,1060	1,2032
hustota:	0,8515		0,8636		0,8797		0,8627		0,8631	

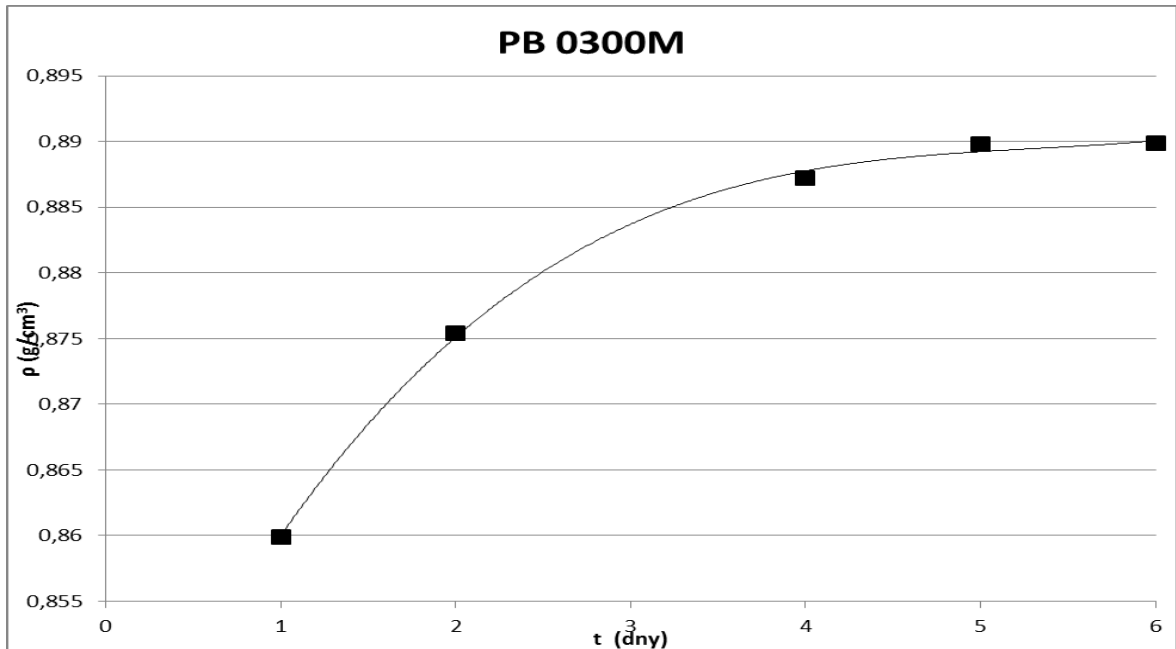
Tab. 5 Hustota vzorků PB v závislosti na čase transformace

Hustoty naměřené a zapsané v tabulce 5 jsou velmi nízké, to je zřejmě zapříčiněno částečným botnáním PB-1 v etanolu. Z tohoto důvodu není možné přepočítat hustotu na krystalinitu či spočítat množství I a II fáze ve vzorku, jelikož tabulkové hodnoty jsou vyšší než naměřené hodnoty.

7.2.2 Závislost hustoty vzorků PB-1 na době transformace



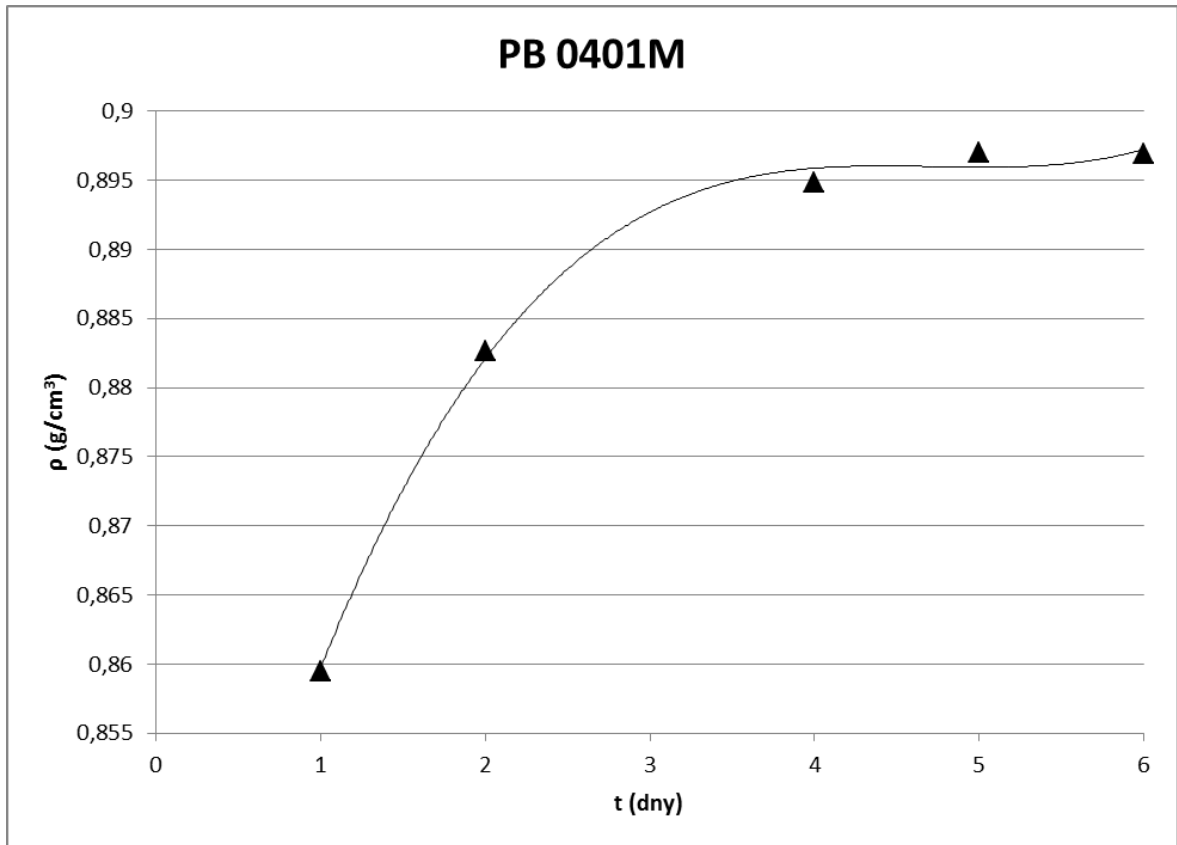
Graf 6 Závislost hustoty vzorku PB 0110M na době transformace vzorku



Graf 7 Závislost hustoty vzorku PB 0300M na době transformace vzorku

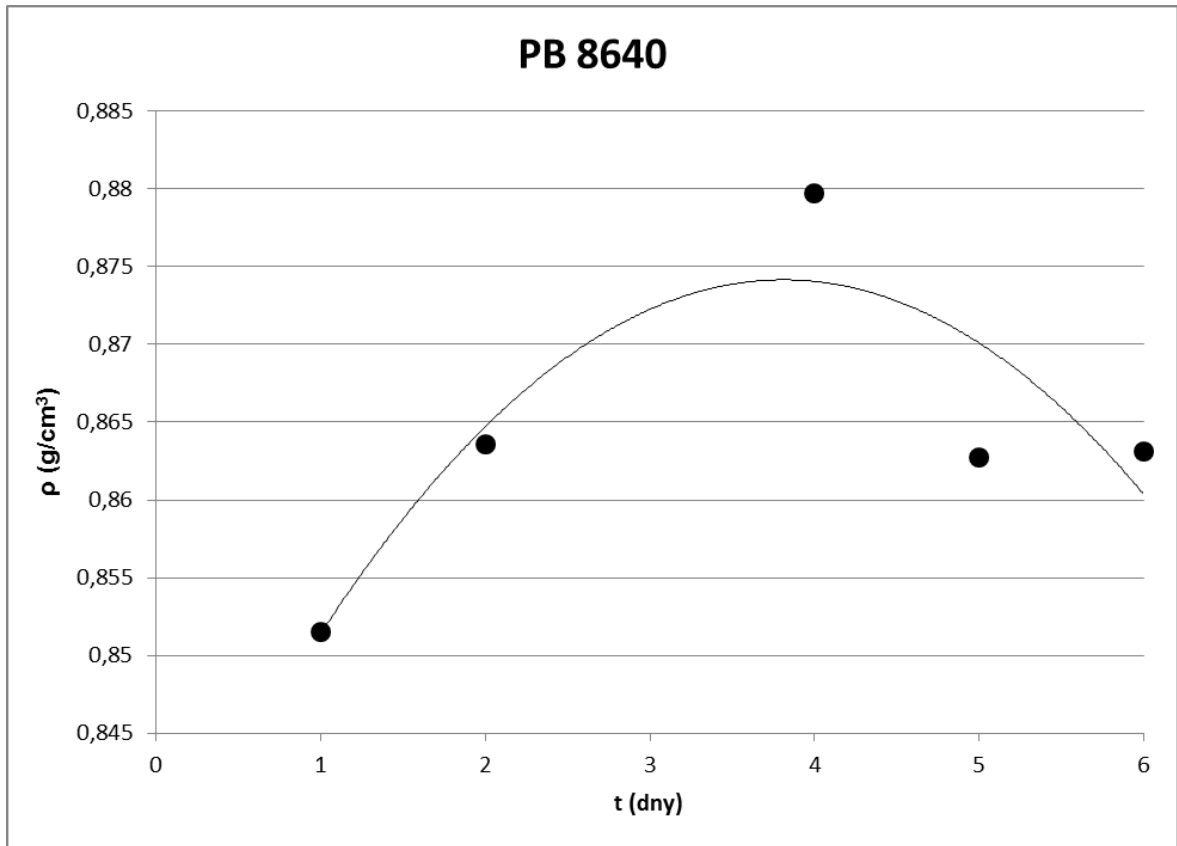
Průběh hustoty vzorku v grafu 6 a 7 má tendenci vzrůstat v závislosti na transformaci II na I fázi. Vyrůstající tendence se v závislosti na čase snižuje. Hustota je úzce spojena i

s obsahem krystalinity ve vzorku, která se během měření mění. Musíme uvažovat i chyby při zacházení s měřicími přístroji. Vzorky PB 0110 a 0300 jsou si velice podobné a průběh hustoty mají téměř stejný. Při maximální hustotě se oba vzorky pohybovaly těsně pod hranicí $0,89 \text{ g/cm}^3$.



Graf 8 Závislost hustoty vzorku PB 0401M na době transformace vzorku

Hustota vzorku na začátku měření velmi rapidně vzrostla, společně s rostoucím obsahem I fáze ve vzorku. Vliv na hustotu vzorku má i měnící se průběh krystalinity ve vzorku během měření. V nemalé míře může být měření ovlivněno i špatným zacházením s měřicími přístroji či výměna ethanolu během měření.



Graf 9 Závislost hustoty vzorku PB 8640 na době transformace vzorku

Průběh hustoty v grafu 9 je velmi nestálý. Tohle chování je s největší pravděpodobností zapříčiněno bublinkami ve zkušebním vzorku. Při měření v ethanolu se nejspíš tekutina dostala do dutinek ve vzorku a pozdější měření na vzduchu bylo ovlivněno ethanolem v bublinách. Tohle měření se nedá zařadit mezi úspěšné.

7.3 Krystalinita měřená na základě RTG difrakce

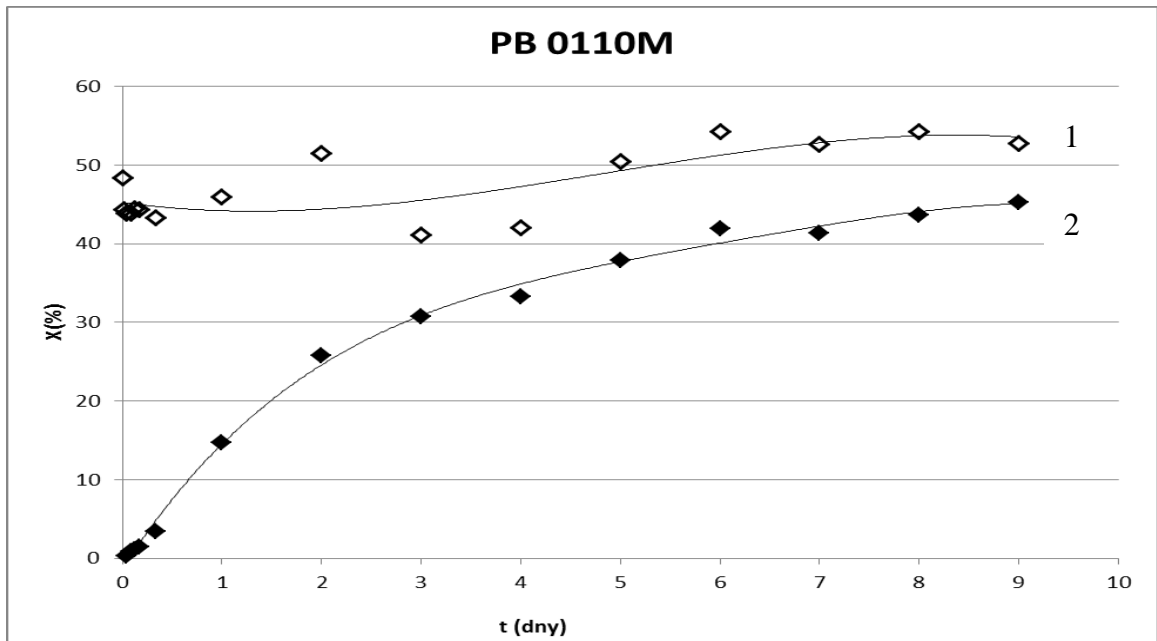
7.3.1 Naměřená data

Z RTG-měření jsme získali data, z kterých softwar X'Pert HighScore vygeneroval krystalinitu (X) uvedenou v tabulce níže.

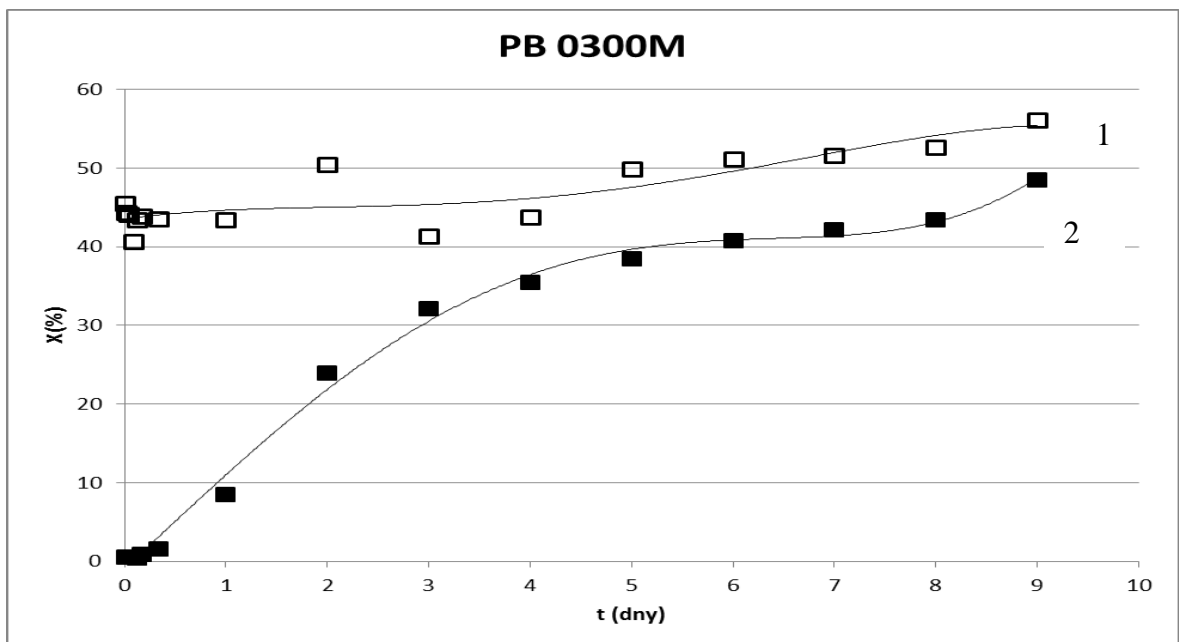
PB1 110M		PB1 300M		PB1 401M		PB1 8640	
čas	X (%)	čas	X (%)	čas	X (%)	čas	X (%)
0min	45,7	0min	44,1	0min	42,2	0min	39
6min	48,4	6min	45,5	6min	44,1	6min	40,4
30min	44,3	30min	44,4	30min	42,4	30min	37,5
1hod	43,9	1hod	44,1	1hod	42,8	1hod	40,5
2hod	43,9	2hod	40,7	2hod	45,4	2hod	38,2
3hod	44,5	3hod	43,4	3hod	47	3hod	39,2
4hod	44,4	4hod	43,9	6hod	47,2	6hod	39
8hod	43,3	8hod	43,5	1den	43,6	1den	45,1
1den	46	1den	43,4	2den	52,5	2den	50,8
2den	51,5	2den	50,4	3den	42	3den	42,6
3den	41,1	3den	41,4	4den	50	4den	38,1
4den	42	4den	43,8	5den	60,4	5den	50,1
5den	50,5	5den	49,9	6den	60,3	6den	48,6
6den	54,2	6den	51,1	7den	62,5	7den	50,1
7den	52,6	7den	51,6	8den	65,1	8den	48,3
8den	54,2	8den	52,6	9den	63,8	9den	48,5
9den	52,8	9den	56,1	19den	52,6	19den	48,8
19den	52	19den	50,5				

Tab. 6 Krystalinita naměřená na základě RTG difrakce

7.3.2 Závislost obsahu krystalinity vzorků v závislosti na čase transformace



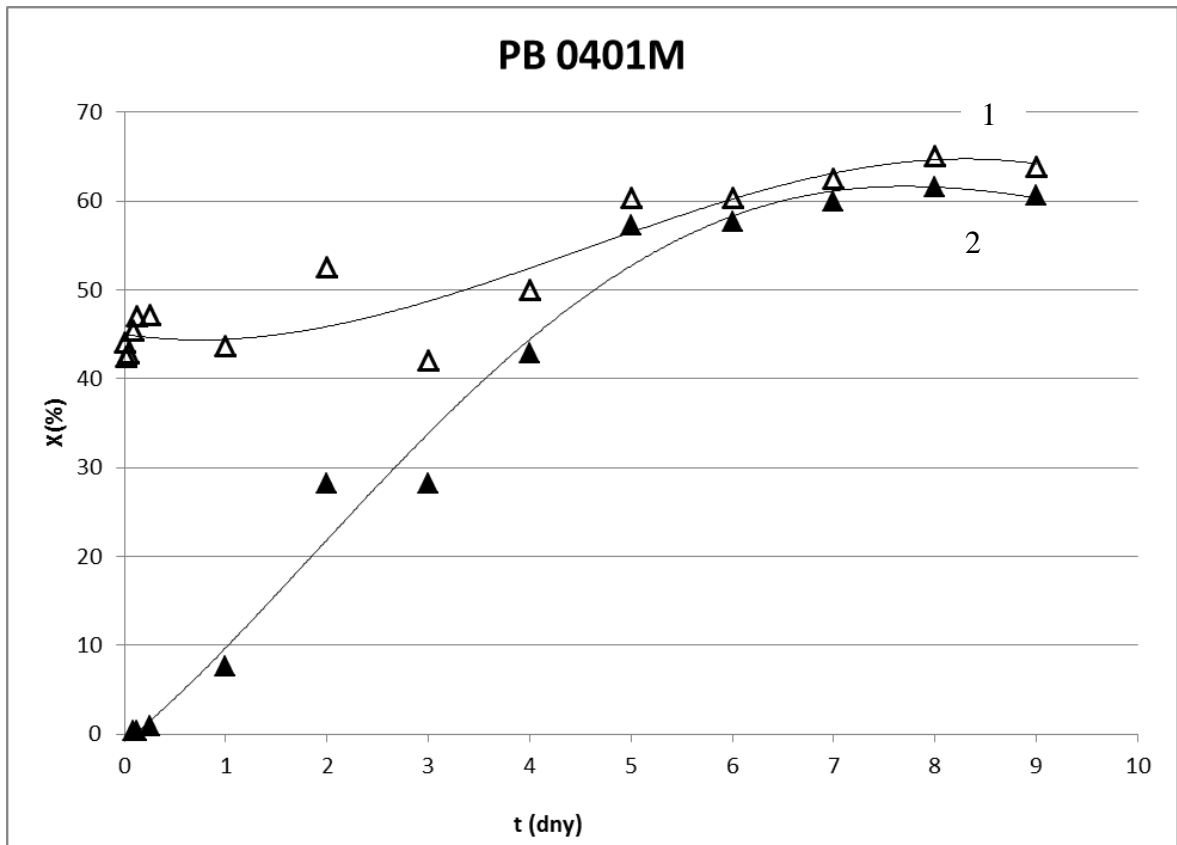
Graf 10 Průběh krystalinity v čase ve vzorku PB 0110M



Graf 11 Průběh krystalinity v čase ve vzorku PB 0300M

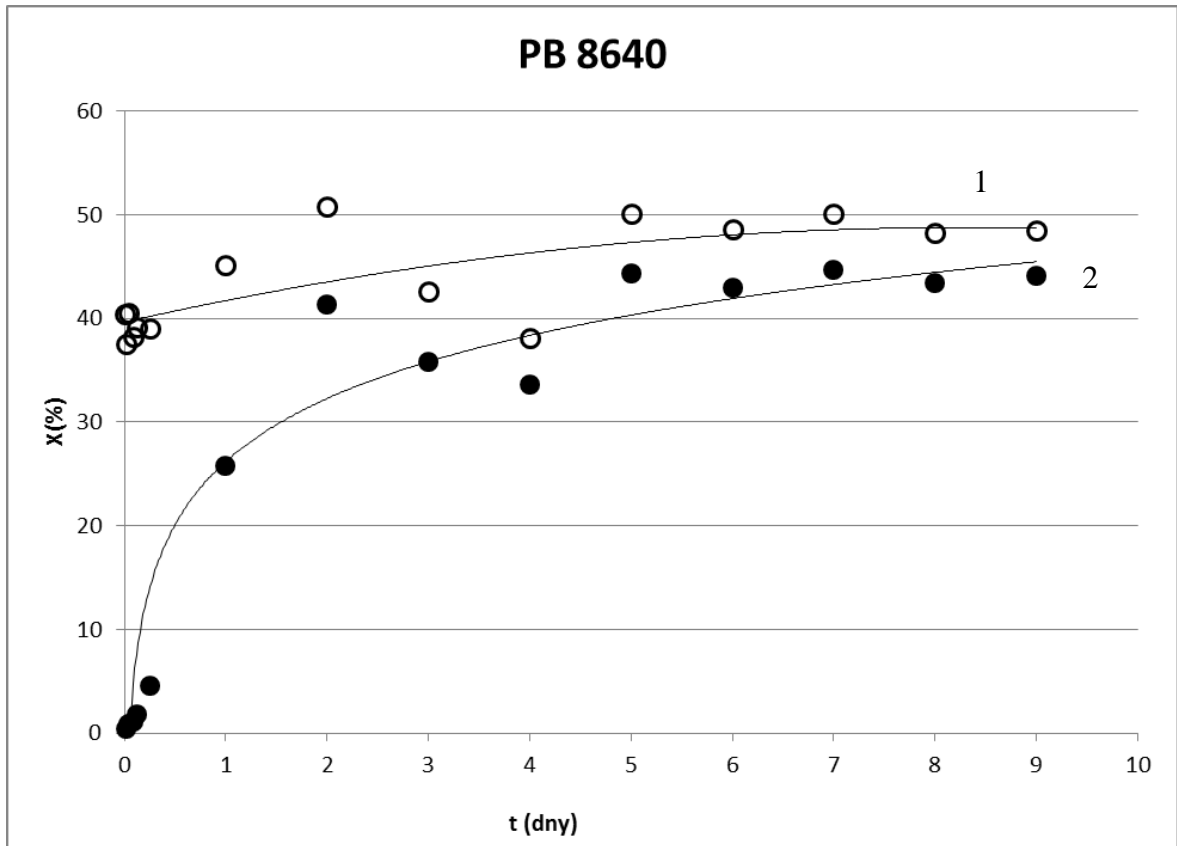
Křivky v grafech 10 a 11 jsou si velmi podobné. Jak se již ukázalo v předchozích měřeních, tak vzorky PB 0110 a 0300 jsou si velmi blízké po všech stránkách. Krystalinitu mají

po roztavení vzorku kolem 45 % (křivka 1) a po pěti až šesti dnech se krystalická část dostane nad 50 % a i nadále lehce stoupá v závislosti na přechodu II na I, jelikož I fáze má větší krystalický podíl než II fáze. Křivka 2 znázorňuje podíl krystalinity v I fázi z celkové krystalinity (ve fázi I i II). Z grafů vyplývá, že poločas přeměny je kolem dvou dnů od roztavení. Při konečném měření nebyla krystalinita ustálená ani u jednoho ze vzorků.



Graf 12 Průběh krystalinity v čase ve vzorku PB 0401M

Krystalický podíl při roztavení vzorku se pohyboval kolem 45 %. Po čtyřech dnech se dostal na úroveň 50 % a i nadále rapidně rostl, při posledním měření se již dostala krystalinita na hodnotu 65 % ve vzorku. Dosažená krystalinita u tohoto vzorku byla největší mezi všemi. Z křivek v grafu 12 je patrné, že se transformace ve vzorku začala ustalovat. Křivky se přibližují a srovnávají.

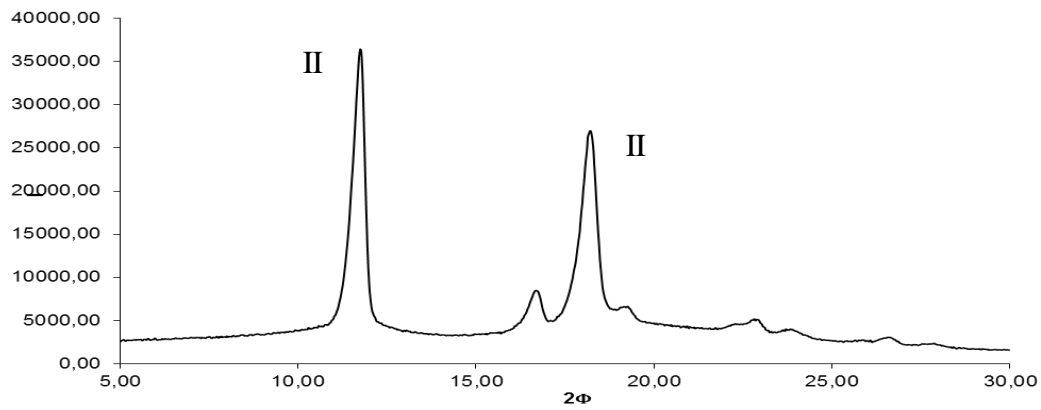


Graf 13 Průběh krystalinity v čase ve vzorku PB 8640

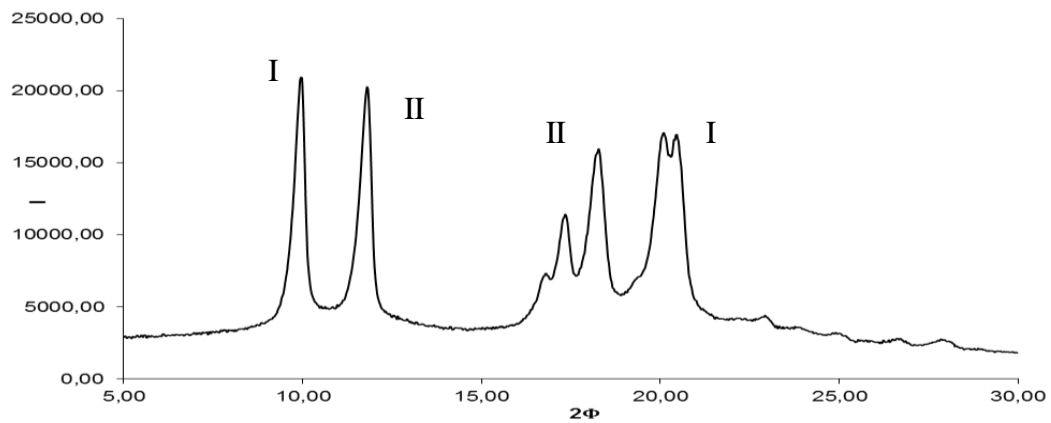
Na rozdíl od ostatních vzorů začínal vzorek PB 8640 po roztavení na krystalinitě pod hodnotou 40 %. Během celého měření se postupně přibližovaly k hodnotě 50 %, ale přes tuhle hranici se nedostaly. Vliv na krystalinitu vzorku může mít i to, že jako jediný je kopolymer, příměs PE ovlivňuje krystalinitu materiálu. Na konci měření se křivky 1 a 2 hodně přibližují, to naznačuje ustalování I fáze ve vzorku.

7.4 Vybrané grafy vygenerované RTG difrakcí

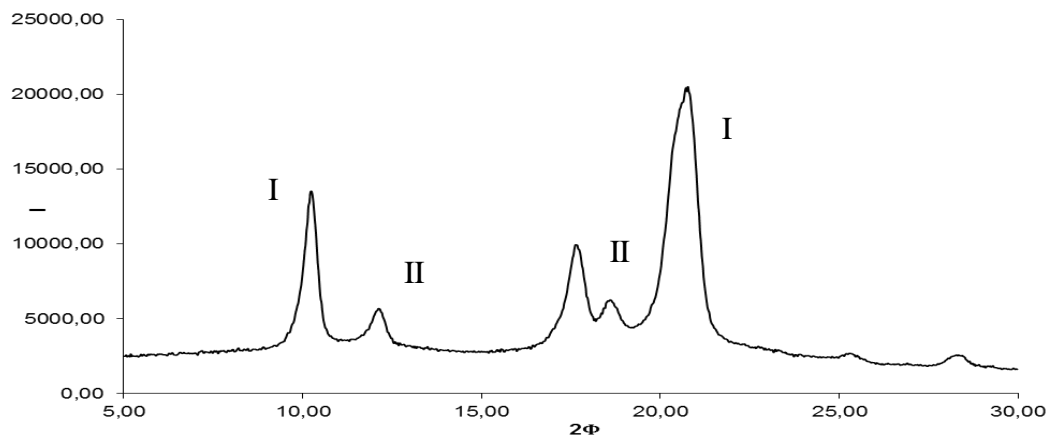
7.4.1 Vybrané grafy pro vzorek PB 0110M



Graf 14 PB 0110 ihned po roztavení

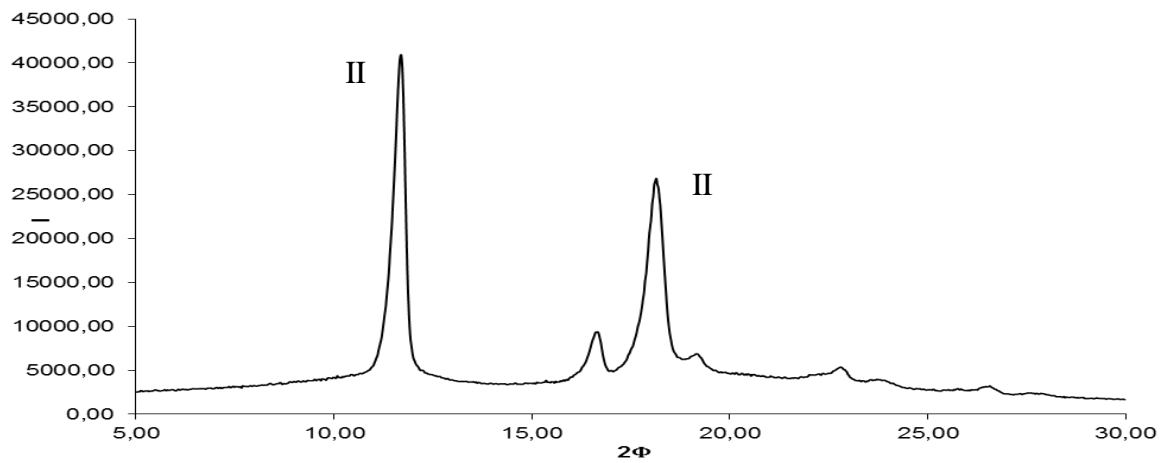


Graf 15 PB 0110 po 24 hodinách

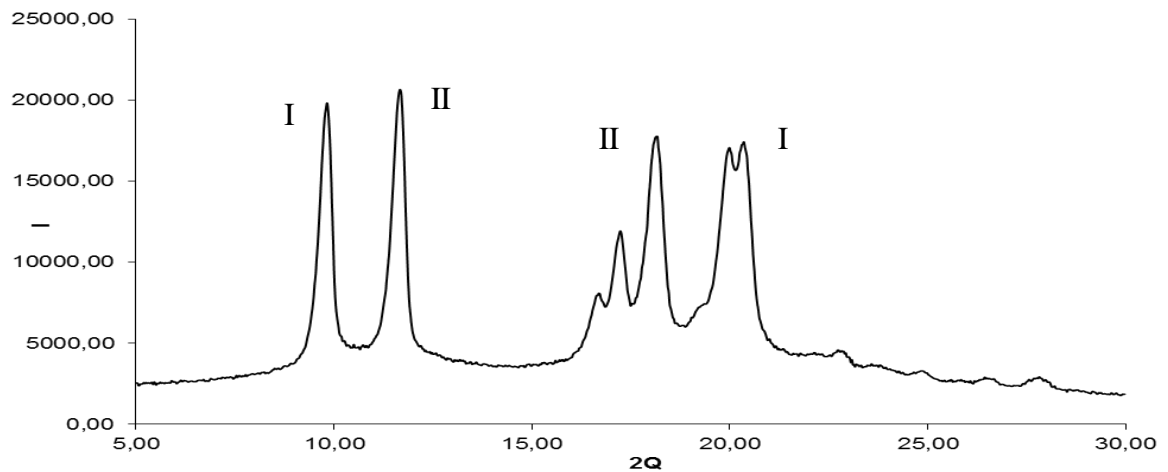


Graf 16 PB 0110 po 216 hodinách

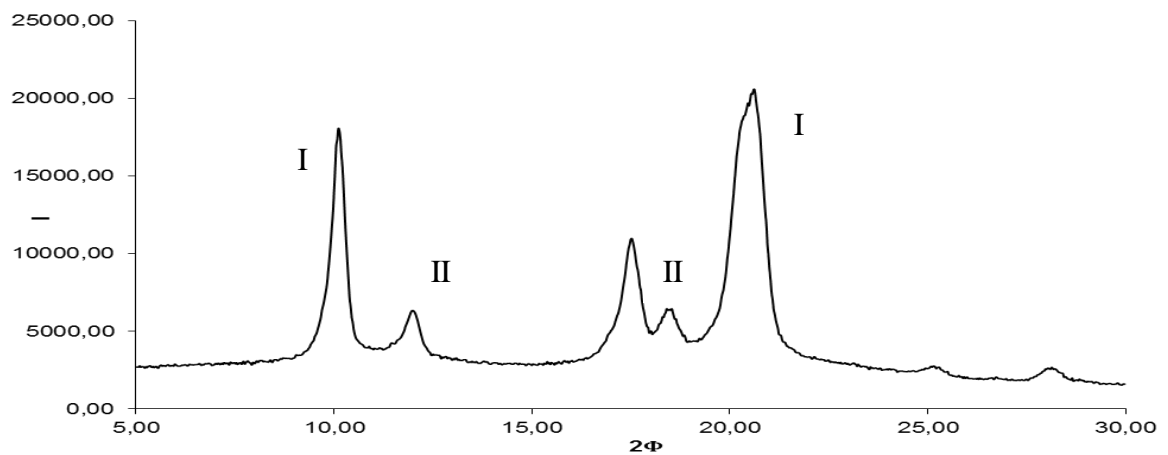
7.4.2 Vybrané grafy pro vzorek PB 0300M



Graf 17 PB 0300 ihned po roztavení

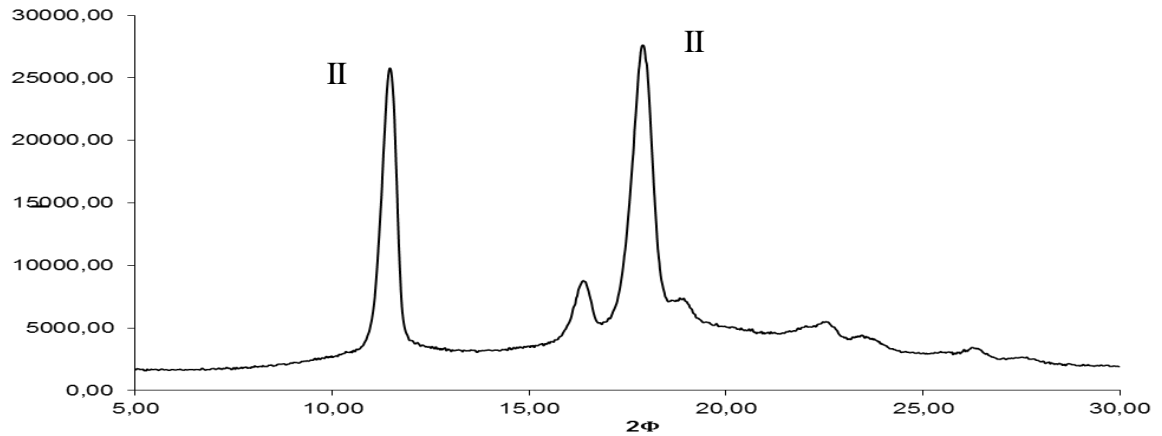


Graf 18 PB 0300 po 48 hodinách

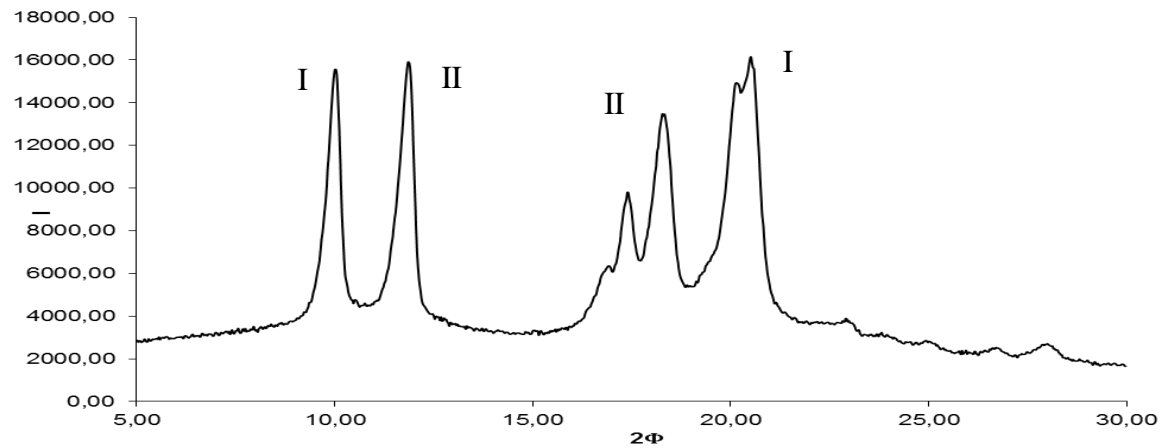


Graf 19 PB 0300 po 216 hodinách

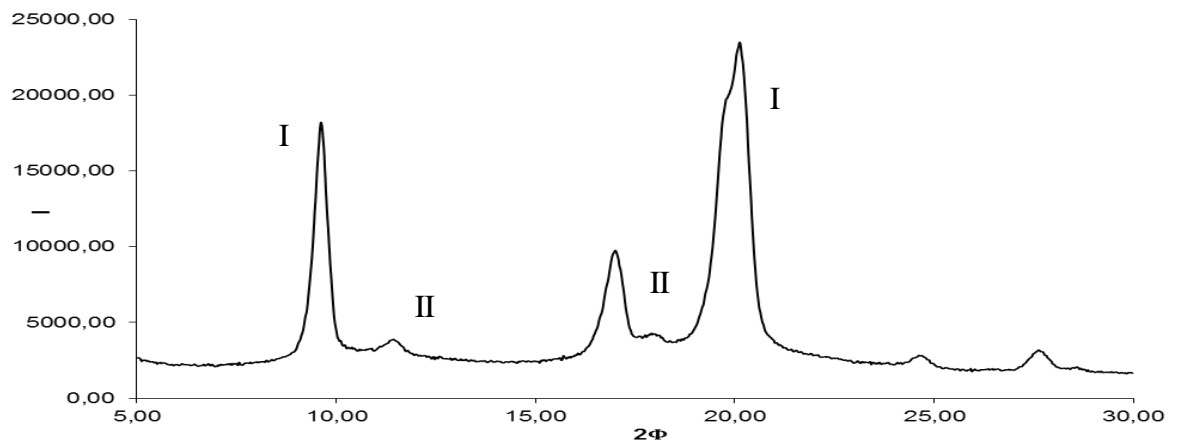
7.4.3 Vybrané grafy pro vzorek PB 0401M



Graf 20 PB 0401 ihned po roztavení

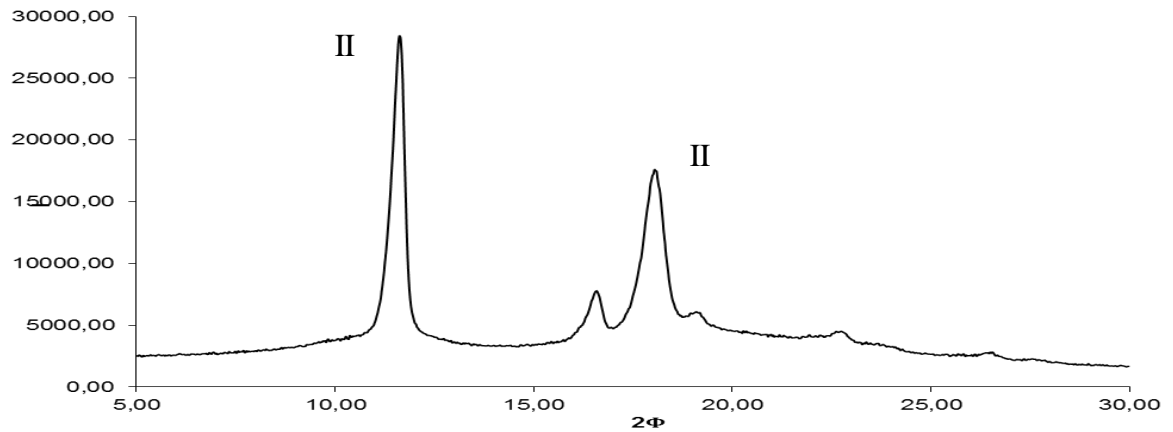


Graf 21 PB 0401 po 48 hodinách

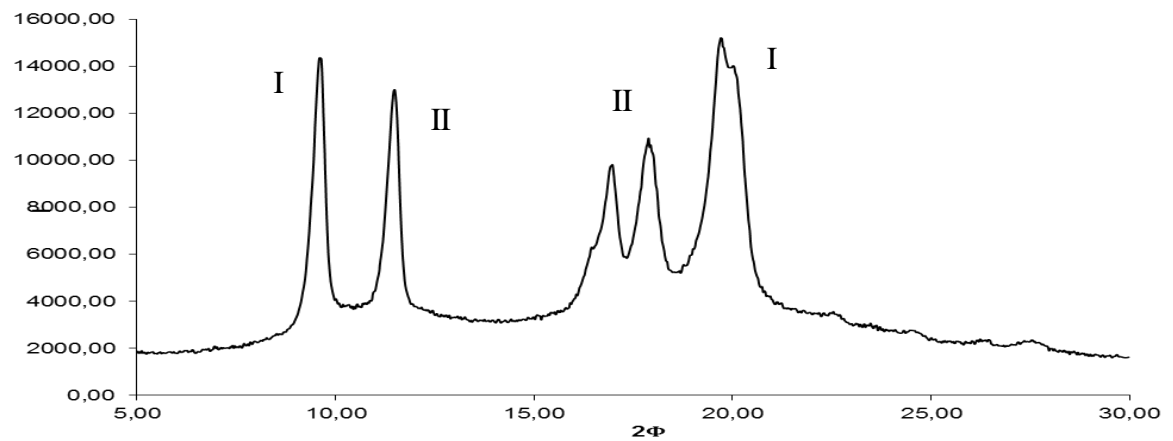


Graf 22 PB 0401 po 216 hodinách

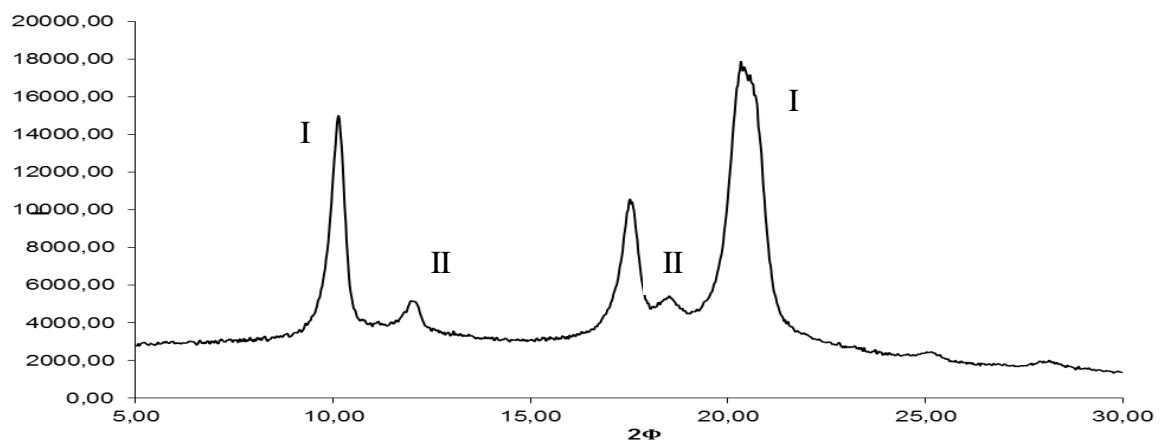
7.4.4 Vybrané grafy pro vzorek PB 8640



Graf 23 PB 8640 ihned po roztavení



Graf 24 PB 8640 po 24 hodinách



Graf 25 PB 8640 po 216 hodinách

ZÁVĚR

V téhle bakalářské práci jsme se seznámili s měřením na RTG, analytickými vahami, měřeným materiálem polybutenem-1 a jeho vlastnosti. Měření probíhalo ve třech částech a to měření hustoty, měření krystalinity a přechod II fáze na I fázi. Všechny výsledky byly zpracovány do tabulek a grafů.

V první části jsme nejvíce času a pozornosti věnovali pozorování a zkoumání přechodu II fáze na I, což byl hlavní cíl celé práce. Z výsledků RTG analýzy PB-1 je patrné, že přechod II na I se děje během prvních dní po roztavení při teplotě místnosti. U každého ze vzorků má tento děj jinou rychlost a průběh. Nejkratší poločas přeměny má vzorek PB 8640 díky přidavku etylenových skupin. Naopak poločas přeměny vzorku PB 0401, byl kolem 48 hodin. Přes pomalý proces přeměny se vzorek PB 0401 dostal v závěru měření na největší obsah I fáze (95%) ze všech vzorků. Vzorky PB 0110 a 0300 se při přechodu II na I chovaly podobně. Avšak poločas přeměny má vzorek 0300 delší (48 hod) a vzorek 0110 kratší (30 hod). Rychlost přechodu začala zpomalovat před hodnotou 80% a ke konci měření se dostalo přes 80% a i nadále zlehka mělo tendenci stoupat.

Úzce spojená s přechodem II na I je hustota. I fáze má hustotu $0,95 \text{ g/cm}^3$. II fáze má nižší hustotu $0,88\text{-}0,9 \text{ g/cm}^3$, z toho vyplývá, že se s přeměnou na I fázi bude hustota zvyšovat. Srovnání hodnot krystalinity naměřené rentgenograficky a hustotně nebylo možné pro částečné botnání vzorků v etylenu v analytických vahách. Vzorky dosáhly velmi nízkých hodnot.

Třetí měření probíhalo automaticky při měření I fáze RTG difrakcí. V programu X'Pert HighScore jsme zjistili celkovou krystalinitu vzorku. Výsledky jsme zpracovali do grafu, kde jsme uvedli celkovou krystalinitu ve vzorku a podíl krystalinity fáze I. Kdyby se obě křivky spojily, znamenalo by to, že je ve vzorku čistá fáze I (100% I fáze). Nejvíce se přiblížily křivky vzorku PB 0401 a současně můžeme pozorovat i nejvyšší krystalinitu v tomto vzorku (65%). Vzorky PB 0110 a 300 mají průběh krystalizace opět podobný. Krystalinita po roztavení dosáhla 45%, během měření se pozvolna dostala k 55%. Na konci měření (9 dní) byly křivky poměrně daleko od sebe, což naznačuje stále ještě možnost poměrně velké přeměny mezi II a I fázi. Na rozdíl od vysoké krystalinity vzorku PB 0401 (65%) se vzorek PB 8640 nedostal ani přes hodnotu 50%. Velmi nízký obsah krystalické fáze ve vzorku je zapříčiněn příměsí PE v kopolymeru PB 8640.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 2. vydání . VŠCHT v Praze, 2006. Dostupné také z WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/. ISBN 80-7080-617-6.
- [2] *Vscht.cz* [online]. 19.10.2009 Polymery "stručně".
Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/ip1/osobni/svorcik/Polymery.pdf>
- [3] *Gvi.cz* [online]. 2011 Makromolekulární látky.
Dostupné z WWW: <http://www.gvi.cz/files/chemie/mml.pdf>
- [4] Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D. Úvod do studia materiálů. 1. vydání. 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [5] RYBNIKÁŘ, F. *Makromolekulární chemie I*. Vysoké učení technické v Brně : Rektorát Vysokého učení technického v Brně, 1987. 105 s.
- [6] ORDELT O., RYBNIKÁŘ F., *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1965. 420 s.
- [7] *Encyklopedie fyziky* [online]. Krystalické a amorfní látky – 2012. Dostupné z WWW: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/622-krystalicke-a-amorfni-latky>
- [8] *Ufmi.ft.utb* [online]. Studium kinetiky krystalizace polymerů. 19.9.2011 Dostupné z WWW: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf
- [9] *Sci.muni* [online]. RTG difrakce. © 2011
Dostupné z WWW: http://www.sci.muni.cz/~vavra/vyuka/min-krystal/prednaska4-rtg-difrakce_soubory/frame.htm
- [10] *Ozeáš* [online]. Rentgenová difrakce. 11.10.2007
Dostupné z WWW: <http://ozeas.sdb.cz/panska/2A/kazi/>
- [11] *Basell Polyolefins: Polybutene-1* [online]. © 2008,
Dostupný z WWW: <http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>

- [12] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepracované vydání. Praha, 2000. Sobotáles, 544 s. ISBN 80-85920-72-7
- [13] *LyondellBasell: Polybutene-1* [online]. © 2008,
Dostupný z WWW:
https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/menuitem.81bd1022b7c8ec5bbaabbd10e5548a0c/?VCMChannelID=9a76746516cf4110VgnVCM100000646f3c14____&productQueryText=&filterType=resin&resin=2&market=®ion=
- [14] *Consulting Engineers for Plastics Products* [online]. © 2009
Dostupný z WWW: <<http://www.tangram.co.uk/index.htm>>
- [15] ŠTĚPEK, J., ZELINGER, J., KUTA, A., *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*
- [16] Pedagogická fakulta MU: *Fyzikální základy vědy o materiálu*, © 2009–2012
<http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/FMkomplet3.htm>
- [17] Elektrotechnická výroba společnosti: *Příručka: Fyzika, Chemie, Biologie* [online].
© 2008 Dostupný z WWW: <http://www.heisserohre.eu/PAGES/TECHMIN.htm>
- [18] Difrakce rentgenového záření [online]. 11.8.2008
Dostupný z WWW:
<http://fyzport.fjfi.cvut.cz/Praktika/MoAnoda/praktika/wwwpraktika/node4.html>
- [19] AZZURRI F, FLORES A, ALFONSO GC, BALTA CALLEJA FJ. Polymorphism of isotactic poly(1-butene) as revealed by microindentation hardness. 1. Kinetics of the transformation. *Macromolecules* 2002, Vol. 35, pp. 9069-73.
- [20] BELFIORE LA, SCHILLING FC, TONELLI AE, LOVINGER AJ, BOVEY FA. Magic angle spinning carbon-13 NMR spectroscopy of three crystalline forms of isotactic poly(1-butene). *Macromolecules* 1984, Vol. 17, pp. 2561-5
- [21] RUBIN, I. D. *J. Polym. Sci.* 1964, Vol. B2, pp. 747–749.
- [22] ALFONSO, G. C.; AZZURRI, F.; CASTELLANO, M. J. *Therm. Anal. Calorim.* 2001, Vol. 66, pp. 197–207

- [23] SUZUKI, H.; GREBOWICZ, J.; WUNDERLICH, B. *Macromol. Chem.* 1985, Vol. 186, pp.1109–1119.
- [24] ARMENIADES C.D., BAER E., *J. Macromol. Sci., Phys.*, 1967, Vol. B1, pp. 309 – 334
- [25] MARIGO A.; MAREGA C.; CECCHIN G.; COLLINA G.; FERRARA G.; *Eur. Polym J.*, 2000, Vol. 36, pp. 131-6.
- [26] BUSFIELD W.K.; WATSON G.S.; *Polymer International*, 2005, Vol. 54, pp.1047–1054
- [27] LEHRLE, R.S.; PATTENDEN C.S.; Gamma irradiation of a polyisobutylene rubber: effects on the molecular weight and the subsequent thermal stability, *Polym. Degrad. Stabil.* 1998, Vol. 62, pp.211.
- [28] K., Lu, Yang D. and Dahoun A. Stabilization of metastable phase I of isotactic polybutene-1 by coated carbon. *Polymer Bulletin*. 2007, Vol. 58, pp.. 731-736.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

P		Polymerační stupeň
C		Uhlík
H		Vodík
T _g	(°C)	Teplota skelného přechodu
T _m	(°C)	Teplota tání
T _c	(°C)	Teplota krystalizace
ΔG		Gibbsova energie
R		Poloměr zárodků
r _{kr}		Kritický poloměr zárodků
t _{0,5}		Poločas krystalizace
RTG		Rentgenové záření
E		Energie
λ		Vlnová délka
v		Frekvence
d		Vzdálenost mezi sousedními vrstvami krystalu
θ	(°)	Úhel, pod kterým dopadají paprsky na rovinu krystalu
m _s	(g)	Hmotnost vzorku váženého na vzduchu
m _w	(g)	Hmotnost vzorku váženého v kapalině
ρ	(g/cm ³)	Hustota
ρ _{IL}	(g/cm ³)	Hustota kapaliny, použité k vážení vzorků
X	(%)	Krystalinita
ρ _c	(g/cm ³)	Hustota zcela krystalického polymeru
ρ _a	(g/cm ³)	Hustota zcela amorfního polymeru
PB-1		Polybuten-1

PP Polypropylen

PE Polyetylen

MFI (g/10min) Index toku taveniny

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Tvar makromolekul [2].....	14
Obr. 2 Semikrystalický polymer [16].....	19
Obr. 3 Charakter závislosti rychlosti krystalizace polymerů na teplotě [8].....	20
Obr. 4 Rovnoběžné roviny krystalů a na ně dopadá RTG záření [18].....	26
Obr. 5 Zdroj rentgenového záření [10]	27
Obr. 6 Vrcholy na difraktogramu a čáry na debyegramu téže látky [10].....	28
Obr. 7 Rozložení atomů Cu v krystalické mřížce [17]	29
Obr. 8 Ukázka zpracování difraktogramu PB-1 0401M.....	39

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Fyzikální vlastnosti vzorků PB-1 [14]	33
Tab. 2 Chemická odolnost vzorků PB-1 [11]	34
Tab. 3 Fyzikální vlastnosti použitých materiálů PB-1 [13]	37
Tab. 4 Podíl I fáze v závislosti na čase rekrystalizace	40
Tab. 5 Hustota vzorků PB v závislosti na čase transformace	47
Tab. 6 Krystalinita naměřená na základě RTG difrakce	51

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Podíl I fáze ve vzorku PB 0110M	41
Graf 2 Podíl I fáze ve vzorku PB 0300M	42
Graf 3 Podíl I fáze ve vzorku PB 0401M	43
Graf 4 Podíl I fáze ve vzorku PB 8640	44
Graf 5 Podíl I fáze ve všech vzorcích PB	45
Graf 6 Závislost hustoty vzorku PB 0110M na době transformace vzorku.....	48
Graf 7 Závislost hustoty vzorku PB 0300M na době transformace vzorku.....	48
Graf 8 Závislost hustoty vzorku PB 0401M na době transformace vzorku.....	49
Graf 9 Závislost hustoty vzorku PB 8640 na době transformace vzorku	50
Graf 10 Průběh krystalinity v čase ve vzorku PB 0110M.....	52
Graf 11 Průběh krystalinity v čase ve vzorku PB 0300M.....	52
Graf 12 Průběh krystalinity v čase ve vzorku PB 0401M.....	53
Graf 13 Průběh krystalinity v čase ve vzorku PB 8640	54
Graf 14 PB 0110 ihned po roztavení.....	55
Graf 15 PB 0110 po 24 hodinách.....	55
Graf 16 PB 0110 po 216 hodinách.....	55
Graf 17 PB 0300 ihned po roztavení.....	56
Graf 18 PB 0300 po 48 hodinách.....	56
Graf 19 PB 0300 po 216 hodinách.....	56
Graf 20 PB 0401 ihned po roztavení.....	57
Graf 21 PB 0401 po 48 hodinách.....	57
Graf 22 PB 0401 po 216 hodinách.....	57
Graf 23 PB 8640 ihned po roztavení.....	58
Graf 24 PB 8640 po 24 hodinách.....	58
Graf 25 PB 8640 po 216 hodinách.....	58