

Tepelná odolnost kapalně krystalických polymerů použitelných jako výztuž do kompozitů

Martin Mrňák

Bakalářská práce
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Martin Mrňák**
Osobní číslo: **T18830**
Studijní program: **B3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Technologická zařízení**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Tepelná odolnost kapalně krystalických polymerů použitelných jako výztuž do kompozitů**

Zásady pro vypracování

- 1) Připravte vzorky kapalně krystalických polymerů na bázi aromatických polyesterů a polyamidů
- 2) Stanovte jejich teplotní chování pomocí DSC
- 3) Vyhodnoťte pozorované skutečnosti

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

Seznam doporučené literatury:

WANG, Jinfeng, Phillip H. GEIL, Martina KASZONYIOVA a Frantisek RYBNIKAR. Morphology and crystal structures of poly(2,6-naphthalene terephthalate) and poly(2,6-naphthalene naphthalate). Polymer. 2006, 47(15), 5467-5477.
YANG, J, WANG, J, SIDOTI, G, LIU, J, RYBNIKAR, F, KASZONYIOVA, M, GEIL, PH. Crystal structure and morphology of nascent samples of symmetric aromatic polyesters – II. Poly(p-phenylene 2,6-naphthalate). CHINESE JOURNAL OF POLYMER SCIENCE. 2003, 21(2), 205-221.

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

Datum zadání bakalářské práce: **5. ledna 2021**
Termín odevzdání bakalářské práce: **21. května 2021**

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

L.S.

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

Ve Zlíně dne 1. dubna 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně, dne: 20.5.2021

Jméno a příjmení studenta: Martin Mrňák

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

V teoretické části práce je popsán princip kapalných krystalů, jejich kategorie a obecné vlastnosti. V práci jsou popsány i různé metody polymerace, kterými mohou být látky popisované v praktické části syntetizovány. Je uveden i stručný popis kapalně krystalických polymerů, na jejichž bázi jsou vzorky v praktické části připravovány. Dále jsou popsány obecné vlastnosti a kategorie kompozitních materiálů. Nakonec je v teoretické části diskutována termická analýza.

V praktické části jsou zmíněny vstupní látky pro syntézu a následná syntéza polymerních materiálů. Syntetizované materiály jsou rozděleny do několika kategorií a zkoumány termální analýzou. Poté je uvažováno o vztahu podmínek syntézy látek a jejich výsledných termálních vlastností. Je zmíněn i vliv přirozeného stárnutí na sledované vzorky. Ve vyhodnocení jsou shrnuty všechny poznatky ze sledovaných hodnot a je teoretizováno o jejich možné aplikaci jako výztuží do kompozitů. Toto využití by bylo složité a ze sledovaných dat nelze navrhnout konkrétní aplikace. Lze ovšem vidět potenciál kapalně krystalických polymerů a je navrženo další zkoumání.

Klíčová slova: kapalně krystaly, kapalně krystalické polymery, polykondenzace, kompozity, termální analýza, DSC

ABSTRACT

Theoretical part of this thesis deals with the basic principle of liquid crystals, their categories, and general properties. The principles of polymerization that could be applied to synthesize substances used in the practical part of this work are also described. The liquid crystalline polymers, on which the measured samples were based, are also described. Composite materials are mentioned with their universal properties and subcategories. The principles of thermal analysis are described in the last chapter of this theoretical part.

The practical part is opened by the description of reactants employed for polymerization and the synthesis itself. Resulting substances are divided into multiple categories and examined by thermal analysis. The relationship between the conditions of synthesis of substances and their resulting thermal properties is considered. The effect of natural aging on the studied samples is also mentioned. The evaluation summarizes all obtained findings. The theories about possible application of LCP as reinforcement in composites are included. Such application would be complicated and specific purpose cannot be determined from the observed data. However, the potential of liquid crystalline polymers can be seen, and further investigation is proposed.

Keywords: liquid crystals, liquid crystalline polymers, polycondensation, composites, thermal analysis, DSC

Tímto bych chtěl poděkovat své vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za její odborné vedení, cenné a časté rady, pomoc s praktickou částí a především trpělivost.

Mé další poděkování patří doc. Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za její pomoc ohledně měření vzorků termickou analýzou.

„I may not have gone where I intended to go, but I think I have ended up where I intended to be.“ – Douglas Adams

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

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 KAPALNÉ KRYSTALY	13
1.1 OBJEV KAPALNÝCH KRYSTALŮ	13
1.2 DĚLENÍ KK PODLE TVARU MOLEKUL	14
1.3 DĚLENÍ KK PODLE VZÁJEMNÉ ORIENTACE MOLEKUL	14
1.3.1 Nematická fáze (N)	15
1.3.2 Smektická fáze	16
1.3.3 Cholesterická fáze (N*).....	18
2 POLYMERY.....	20
2.1 SYNTÉZA POLYMERŮ.....	20
2.1.1 Řetězové polymerace	20
2.1.2 Stupňovité polymerace.....	22
2.2 PRAKTICKÉ ZPŮSOBY VÝROBY POLYMERŮ	24
2.2.1 Polymerace v monomerní fázi (bloková polymerace)	24
2.2.2 Roztoková polymerace.....	25
2.2.3 Suspenzní polymerace.....	25
2.2.4 Emulzní polymerace.....	26
3 KAPALNĚ KRYSTALICKÉ POLYMERY.....	27
3.1 AROMATICKÉ POLYAMIDY	28
3.2 AROMATICKÉ POLYESTERY	28
4 KOMPOZITY.....	29
4.1 SLOŽENÍ KOMPOZITŮ	29
4.2 VÝZTUŽ.....	29
4.2.1 Částicová výztuž	29
4.2.2 Granulární výztuž.....	30
4.2.3 Vláknová výztuž.....	30
4.2.4 Nanokompozity	30
4.3 MATRICE.....	31
4.3.1 Polymerní matrice	31
4.3.2 Kovová matrice	31
4.3.3 Keramická matrice	31
4.3.4 Uhlíková matrice	32
4.4 SYNERGICKÝ EFEKT	32
5 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)	34
5.1 TERMICKÁ ANALÝZA.....	34
5.2 DSC.....	34

5.3	ROZDÍL MEZI DSC A DTA.....	35
II	PRAKTICKÁ ČÁST	36
6	HLAVNÍ CÍL PRÁCE	37
7	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	38
7.1	POUŽITÉ MONOMERY.....	38
7.1.1	Kyselina ftalová (KT)	38
7.1.2	Kyselina tereftalová (4-ABA).....	39
7.1.3	Kyselina isoftalová (KIF).....	39
7.1.4	Kyselina 3-acetoxybenzoová (3-ABA).....	40
7.1.5	Hydrochinon (HQ)	40
7.1.6	Diacetylhydrochinon (DAHQ).....	41
7.1.7	Tereftaloylchlorid (TC).....	41
7.1.8	Dimetyltereftalát (DMT).....	42
7.1.9	Resorcinol (Res).....	42
7.1.10	Diacetylresorcinol (Dares)	43
7.2	SYNETIZOVANÉ POLYMERY	43
8	TERMICKÁ ANALÝZA - DSC	45
9	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	48
9.1	POLY(4-OXYBENZOYL).....	49
9.1.1	Vliv průběhu syntézy na tepelné vlastnosti.....	49
9.1.2	Vliv stárnutí na tepelné vlastnosti	50
9.2	POLY(OXY-1,4-PHENYLENOXYTEREPHTHALOYL)	51
9.2.1	Vliv průběhu syntézy na tepelné vlastnosti.....	51
9.2.2	Vliv stárnutí na tepelné vlastnosti	52
9.3	POLY(OXY-1,4-PHENYLENOXYISOPHTHALOYL)	53
9.3.1	Vliv průběhu syntézy na tepelné vlastnosti.....	53
9.3.2	Vliv stárnutí na tepelné vlastnosti	54
9.4	POLY(OXY-1,3-PHENYLENOXYTEREPHTHALOYL)	55
9.4.1	Vliv průběhu syntézy na tepelné vlastnosti.....	55
9.4.2	Vliv stárnutí na tepelné vlastnosti	55
9.5	POLY(3-OXYBENZOYL).....	56
9.5.1	Vliv průběhu syntézy na tepelné vlastnosti.....	56
9.5.2	Vliv stárnutí na tepelné vlastnosti	56
	ZÁVĚR	57
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	61
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	66
	SEZNAM OBRÁZKŮ	68
	SEZNAM TABULEK.....	69
	SEZNAM GRAFŮ	70

ÚVOD

Kapalná krystalinita je pro spoustu lidí téměř abstraktní pojem. Obecně si většina vybaví LCD displej, ten má přeci v názvu zmíněné tekuté krystaly. Zároveň je také občas mylně přepokládáno, že „tekutý krystal“ je nějaká konkrétní látka. Tak tomu ovšem není, kapalná krystalinita je název fáze na pomezí pevného a tekutého stavu, do které se může dostat mnoho látek. Například mýdlové bubliny, nebo obecně bubliny, se kterými se může člověk běžně setkat, jsou příkladem kapalných krystalů, které většina lidí už viděla, aniž by si to uvědomila.

Kapalné krystaly na bázi aromatických polyamidů a polyesterů jsou jedny z nejvíce rozšířených skupin kapalných krystalů. Jejich výzkum se velmi rozšířil v 60. a 70. letech minulého století, kdy byly aromatické polyamidy použity firmou Dupont k výrobě Kevlaru, který je známý především ve formě vláken jako materiál pro použití v odvětví osobní ochrany, ale používá se také pro další aplikace, kde může díky svému vhodnému poměru pevnosti vůči hmotnosti fungovat například jako náhrada ocelových dílů.

Využití kapalně krystalických polymerů, což jsou polymerní látky s kapalně krystalickými fázemi v částech jejich řetězců, jako výztuž do kompozitů je relativně neprobádaná oblast, která má ovšem zajímavý potenciál. Kompozitní materiály se skládají ze spojovací matrice a vyztužujících látek. Vysoké pevnosti a termální vlastnosti, které kapalně krystalické látky vykazují, by mohly potenciálně výrazně zvýšit tyto vlastnosti kompozitů. Pro tuto aplikaci je ovšem nutné perfektní pochopení chování těchto výztuží, což bude hlavní cíl této práce. Je třeba pochopit děje v kapalně krystalických látkách pro správné určení jejich možných využití.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KAPALNÉ KRYSTALY

Kapalná krystalinita je stav látky, ve kterém se látka chová převážně jako kapalina, ale zároveň má určitý vnitřní pořádek krystalu. Stav se také může nazývat mezofáze, což je označení pro skupenství látek mezi kapalným a pevným skupenstvím. Mezofáze se na první pohled chovají jako kapaliny, tedy vyplňují nádobu a obecně řečeno tečou. Nejsou ale izotropní, tedy jejich struktura je uspořádaná pouze v jednom či dvou směrech. [1]

Kapalné krystaly (KK) rozebírané v této práci jsou termotropní, to znamená, že v nich existuje uspořádání mezofáze pouze při určité teplotě nebo teplotním rozsahu. Termotropní kapalný krystal by při zahřátí přešel do fáze izotropní kapaliny, při ochlazení by naopak přešel do pevné fáze. Další skupina kapalných krystalů jsou lyotropní kapalné krystaly, které jsou složeny ze dvou či více složek a vykazují kapalně krystalické chování jen za určité koncentrace oněch složek. Tyto kapalné krystaly se většinou skládají z největší části z vody. Teplota a tlak také hrají roli v tom, jestli k přechodu dojde, ale hlavní vliv má právě koncentrace kapalně krystalických látek. [1]

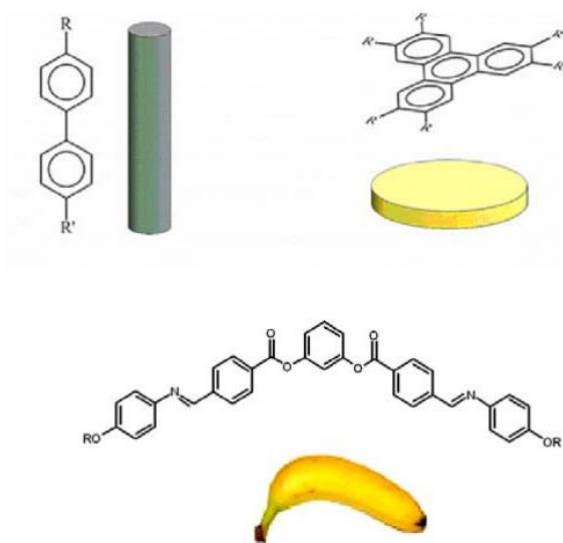
1.1 Objev kapalných krystalů

První zmínka o kapalně krystalické fázi, která není pouhým podotknutím neobvyklého chování materiálu, ale prací zabývající se tímto konkrétním tématem ve kterém jsou první pokusy pochopit sledované jevy a uplatnění předchozích poznatků, je připisována Friederichu Reinitzerovi. Reinitzer vydal roku 1888 článek, ve kterém zmínil barevné vlastnosti cholesteryl acetátu a cholesteryl benzoátu v tekutém stavu. U druhé látky také zmínil dvě teploty tání, přičemž během prvního tání se krystaly změnilly na mléčně zbarvenou tekutinu a při dalším zahřívání se teprve tekutina vyjasnila. Reinitzer tedy před více než 130 lety objevil a popsal termotropní tekuté krystaly. [2]

Ne všichni vědci v té době ale přijímali kapalné krystaly jako látkový stav, někteří například tvrdili, že kapalné krystaly jsou pouze koloidní suspenze. Díky dalšímu zkoumání se ale nacházelo více argumentů pro fakt, že kapalné krystaly jsou samostatná fáze. Za finální uzavření této diskuse by se dal považovat článek z roku 1922 od Georgese Friedela. Friedel ve svém článku mimo jiné popsal také dělení kapalných krystalů do tří kategorií, které jsou používány i dnes; nematické, smectické a cholesterické. Jeho článek společně s dalšími publikacemi popisující syntézu nových kapalných krystalů postavil základ, na kterém se budoval další výzkum tohoto tématu. Friedel také poprvé nazval tekuté krystaly mezofází, opět termín, který je používán dodnes. [2]

1.2 Dělení KK podle tvaru molekul

Termotropní kapalné krystaly obecně existují ve třech základních skupinách; kalamitické (tyčinkovité), diskotické (diskovité) a lomené (banánovité). Tyto skupiny už podle názvu napovídají, jaký tvar molekuly mají. (Obr. 1) Většina typických molekul kapalných krystalů se skládá ze dvou výrazně odlišných částí, první část je rigidní arenové jádro a druhá flexibilní část jsou většinou alkylové řetězce. [3]



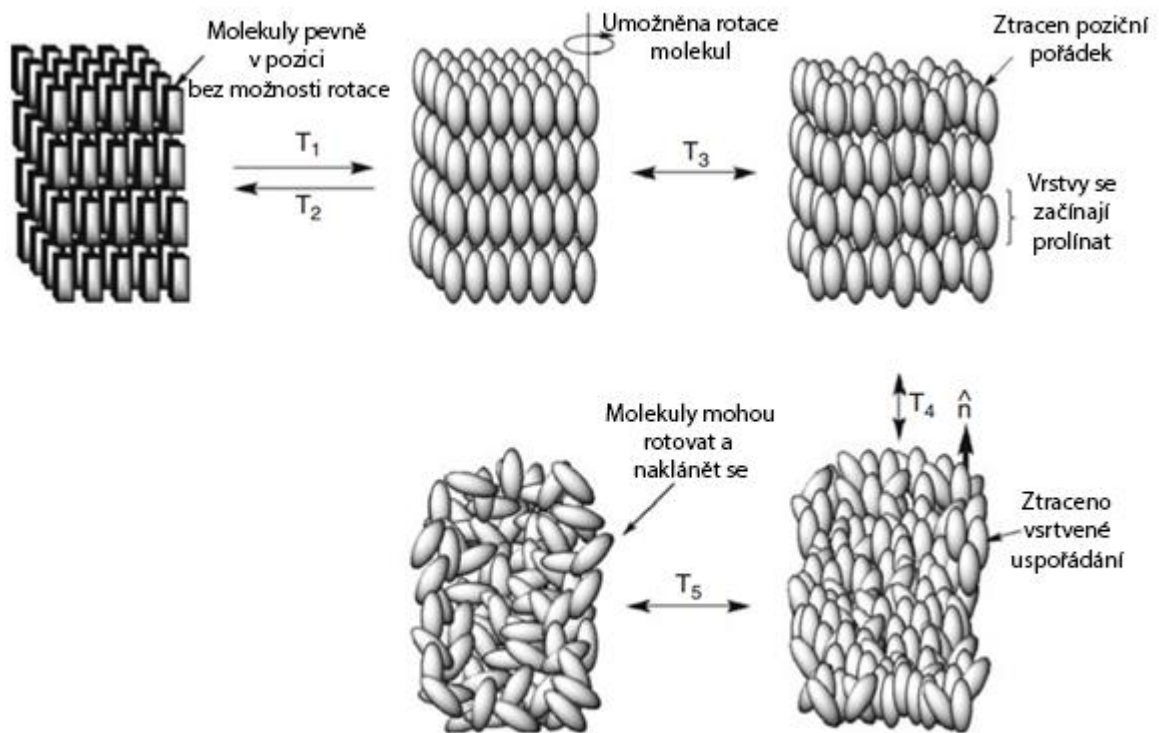
Obr. 1 – Kalamitické, diskotické a lomené molekuly [4]

1.3 Dělení KK podle vzájemné orientace molekul

Ač je kapalná krystalinita nazývána fází sama o sobě, existují jednotlivé fáze kapalných krystalů, mezi kterými může být přecházeno zahříváním či ochlazením látky. Tyto mezifáze určují vzájemnou orientaci molekul. Protože většina kapalných krystalů je kalamitického tvaru, budou dále uvedeny příklady hlavně fází, ve kterých se vyskytují KK s právě takto tvarovanými molekulami, jinak nazývanými také mesogeny. Kapalné krystaly by se tedy daly rozdělit na tři skupiny; nematické, smectické a cholesterické. Smectická skupina má poté ještě několik dalších podskupin. [1]

Na obrázku 2 lze vidět postupná změna vzájemné orientace molekul při změně teploty obecného kapalného krystalu. Tato vzájemná orientace molekul určuje, o jakou skupinu kapalných krystalů se jedná. Při ohřívání nad teplotu T_1 dochází k přerušení laterálních mezimolekulových sil a látka přechází do smectické mezofáze; při dalším růstu teploty nad T_3 dochází ve smectické mezofázi k přerušení translačního pořádku (uspořádání), pořádku jsou ale molekuly uloženy v jednotlivých vrstvách. Při dalším ohřívání nad teplotu T_4 se

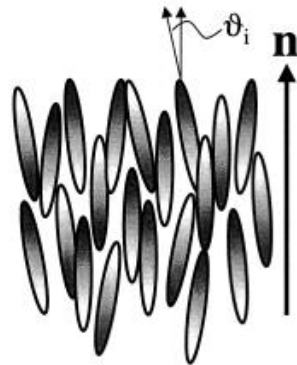
látky dostává do nematické mezofáze, kde zůstává už jen orientační uspořádání. Pokud je při dalším zvýšení teploty nad T_5 ztraceno i toto uspořádání, látka se dostává do stavu izotropní kapaliny. [5]



Obr. 2 – Postupný přechod z krystalické do kapalné fáze [5]

1.3.1 Nematická fáze (N)

Nematické kapalné krystaly jsou nejbližší kapalnému stavu. Pro popis vzájemného uspořádání molekul budou jednotlivé molekuly dále uvažovány jako kalamitické. V nematickém stavu jsou molekuly uspořádány náhodně, ale všechny jsou orientovány stejným směrem. J.W. Goodby nazval tuto fázi „jednodimenzionálně uspořádanou elastickou kapalinou,“ [5] což je velmi stručná, ale přesná, definice. Směr, ve kterém jsou molekuly orientovány, určuje tzv. direktor, což je vektorová veličina obvykle označována písmenem n . Molekuly se v této fázi mohou otáčet podél vlastní dlouhé i krátké osy. Dlouhé osy molekul nemusí být dokonale rovnoběžné s direktorem, jejich individuální výchylka od něj se většinou označuje jako ϑ . Direktor a výchylka jsou znázorněny na obrázku 3. [1, 5, 6]



Obr. 3 – Nematická fáze, její direktor a výchylka mesogenu [6]

1.3.2 Smectická fáze

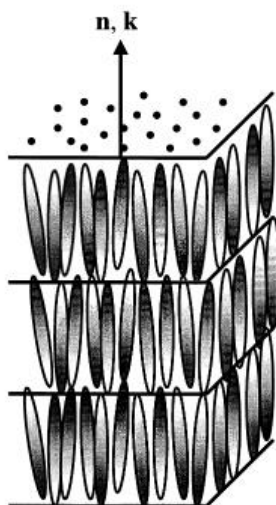
Nematická fáze vykazuje pouze orientační řád na dlouhé vzdálenosti (long range order). Ve smectické fázi se začíná objevovat pravidlo i ve vzájemném uspořádání mesogenů, tedy uspořádání na krátké vzdálenosti (short range order). Je totiž definována vrstvenými skupinami mesogenů, které po sobě mohou vzájemně klouzat. Smectická fáze se dá podle vzájemné orientace molekul ve vrstvách a podle naklonění skupin molekul v jednotlivých vrstvách vůči normálám těchto vrstev dělit na mnoho dalších skupin. Přehled skupin lze najít v obrázku 4. Nejlépe popsané a nejčastěji zmiňované jsou fáze A a C. [5, 6]

Nematická		Fáze KK		
Pohledy kolmo vůči \hat{n}		Pohledy kolmo vůči normále vrstvy a do ní		
Ortogonální fáze		Nakloněné fáze		
<p>Nematická</p>				
<p>Smectická A</p>	<p>Smectická C</p>	<p>Smectická C alternující</p>	Short range order	
<p>Hexatická B</p>	<p>Smectická I</p>	<p>Smectická F</p>		
<p>Krystalická B</p>	<p>Krystalická J</p>	<p>Krystalická G</p>	Long range order	
<p>Krystalická E</p>	<p>Krystalická K</p>	<p>Krystalická H</p>		

Obr. 4 – Možné konfigurace smectické fáze [5]

1.3.2.1 Smectická A fáze (SmA)

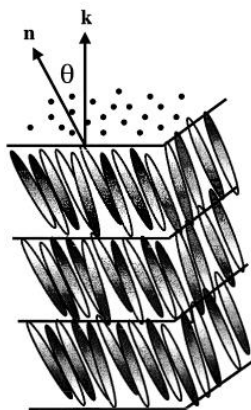
Tato fáze se vyznačuje direktorem n jednotlivých vrstev rovnoběžným s normálami vrstev. Orientace jednotlivých mesogenů vůči sobě je ovšem nedokonalá. Jedna vrstva by se dala pro vizuální představu popsat jako pole obilí, kdy všechny mesogeny směřují přibližně stejným směrem jako direktor vrstvy, ale mohou se stále „vyklánět“ z dokonale vzpřímené pozice. Toto uspořádání a rovnoběžný vztah direktoru vrstvy s její normálou je vidět na obrázku 5. [6, 7]



Obr. 5 – Smectická A fáze a její direktor [6]

1.3.2.2 Smectická C fáze (SmC)

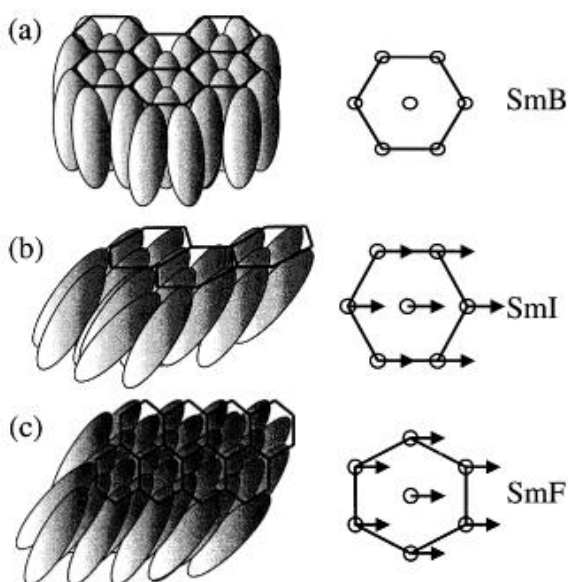
Smectická C fáze je podobná předchozí smectické A fázi, ale s tím rozdílem, že direktor jednotlivých vrstev je vůči jejich normále natočen pod úhlem ϑ . (viz obrázek 6) Variace této fáze je alternující smectická C fáze, ve které se úhel odklonu od normály mezi vrstvami střídá. [6, 7]



Obr. 6 – Smectická C fáze a její direktor [6]

1.3.2.3 Hexatické smektické fáze

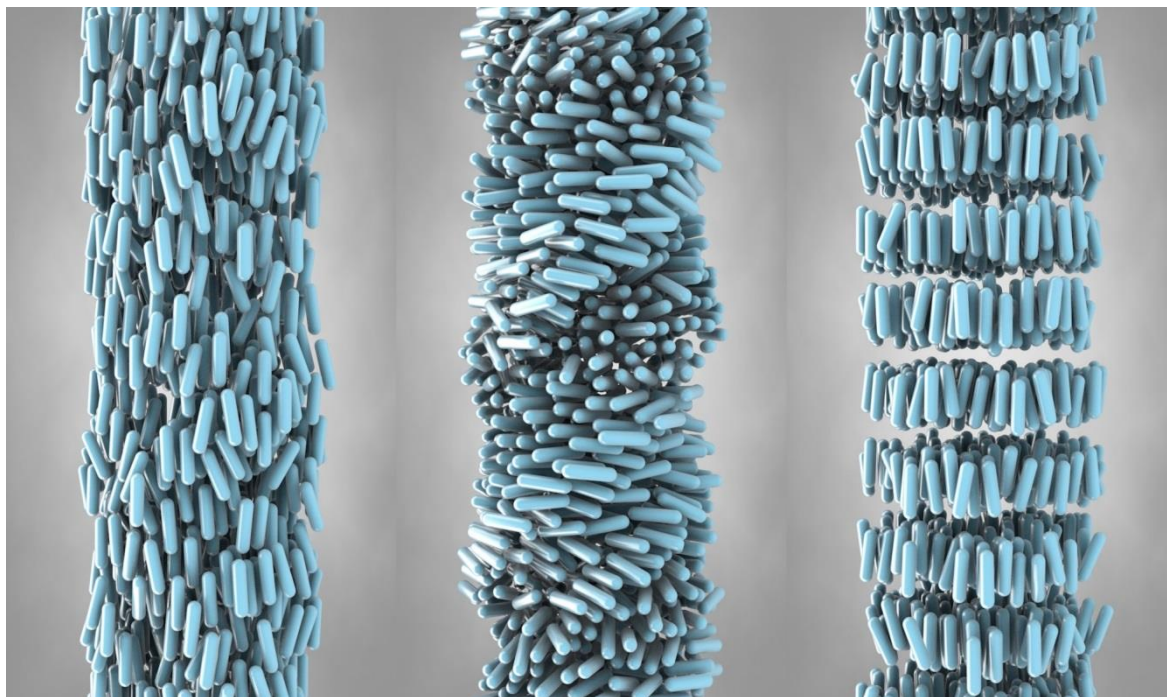
Další skupinou smektických fází jsou fáze smektické hexatické. Tyto fáze mají poziční uspořádání i v jednotlivých vrstvách (short range order). Pro příklad ve smektické B fázi, ve které je direktor jednotlivých vrstev rovnoběžný s normálou vrstvy jako u smektické A fáze, se v samostatných vrstvách vyskytuje ještě hexagonální uspořádání molekul vůči sobě. Hexatické smektické fáze se typicky vyskytují při nižších teplotách než „klasické“ smektické fáze. Na obrázku 7 lze vidět tři obecně rozlišované fáze tohoto typu. Již popsaná smektická B fáze a poté smektické I a F fáze, ve kterých se mesogeny také orientují do hexagonální mřížky v jednotlivých vrstvách, ale direktor vrstev je vůči jejich normále opět různě nakloněn. [6, 7]



Obr. 7 – Smektická B, I a F fáze [6]

1.3.3 Cholesterická fáze (N*)

Cholesterická fáze je dnes nazývána jako chirálně nematická fáze. Původní název (na který lze ale i v dnešní době narazit) vychází z Friedelova původního článku o kapalně krystalické fázi z roku 1922. V jeho době byly totiž tyto fáze nalezeny pouze v derivátech cholesterolu a kvůli tomu byl jejich „původ“ uvažován za podmínku jejich existence. Aktuální název – chirálně nematická, napovídá o konformaci fáze, lokální orientace molekul je identická s nematickou fází, ale ve směru kolmém vůči direktoru se molekuly shlukují v šroubovicovém uspořádání. Stoupání šroubovice může být od 0,1 μm až do teoretického nekonečna. Na obrázku 8 lze vidět základní rozdíl mezi nematickou, chirálně nematickou a smektickou A fází. [2, 5]



Obr. 8 – Vizualizace uspořádání N, N a SmA fáze [8]*

2 POLYMERY

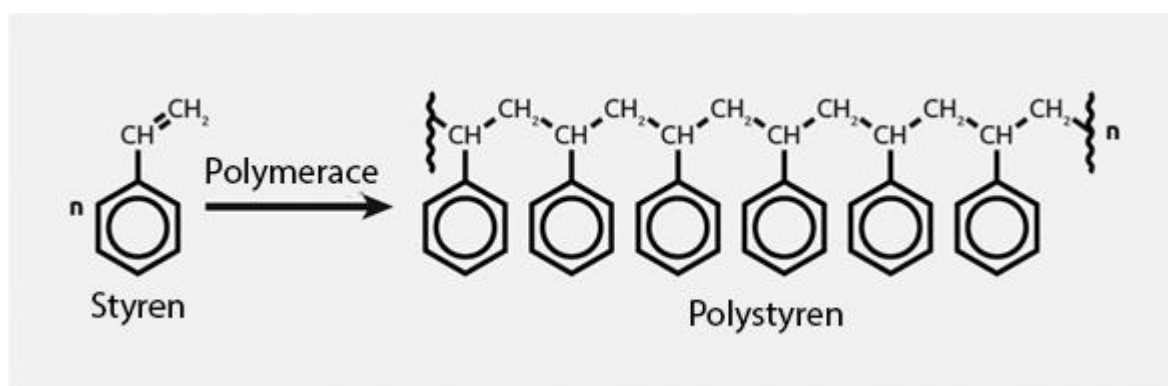
Podstata polymeru se dá přiblížit ze samotného názvu. Poly (mnoho) a mer (opakující se jednotky) z řečtiny vysvětluje základní vlastnost této skupiny materiálů, a tedy to, že jsou složeny z mnoha (v řádech často okolo 10^3) opakujících se kovalentně vázaných základních jednotek. Tento polymerní řetězec má většinou vysokou molární hmotnost v řádech 10^3 až 10^6 g/mol. Monomer je molekula s jednou opakující se jednotkou (mer). [9]

2.1 Syntéza polymerů

Podle typu probíhajících chemických reakcí lze dělit syntézu – vznik polymerů na řetězové a stupňovité polymerace.[10] Pro potřeby této práce je nejvíce významná polykondenzace, která spadá pod stupňovité polymerace.

2.1.1 Řetězové polymerace

Při řetězových reakcích se mnohokrát za sebou opakuje spojení monomeru a vzápětí polymeru s dalším monomerem přes aktivní centra za vzniku dlouhých řetězců polymeru. Z hlediska průmyslu se jedná o jednu z největších skupin metod syntézy polymerů. Příkladem řetězových polymerací je vznik polystyrenu schematicky zobrazený na obrázku 9. [10, 11]



Obr. 9 – Příklad polymerace polystyrenu [12]

2.1.1.1 Radikálová polymerace

Radikálová polymerace je nejčastější metodou řetězové polymerace. Aktivní centrum je v případě radikálové polymerace volný radikál, což je molekula s nepárovým elektronem. Volný radikál může vznikat například přivedením tepelné nebo světelné energie, která způsobí rozklad některých sloučenin. Pro vysokou reaktivitu jsou žádané méně stabilní

volné radikály. Nestabilní volný radikál zahájí řetězovou reakci tak, že reaguje s nenasycenými vazbami dalších monomerů. Monomer se při přiblížení štěpí na biradikál, který vytváří dvojici s původním volným radikálem. Druhý radikál v monomeru zůstává volný a může reagovat stejně s dalším monomerem. Tímto mechanismem roste polymerní řetězec „napojováním“ monomerů na radikální konec polymeru. [10]

Radikálová polymerace se podle časového průběhu procesu dá dělit na tři stádia; iniciace – počátek procesu, propagace – postupný růst polymerních řetězců a terminace – ukončení procesu. [10]

Iniciace je reakce prvního volného radikálu s monomerní molekulou. Tento krok také zahrnuje vytvoření volného radikálu, čehož je dociněno tepelně, světelně nebo dalším, cizím radikálem. Termická iniciace vytváří volné radikály srážkou dvou monomerů, kterým byla dodána energie v podobě tepla. Tato iniciace je poměrně pomalá. Světelná iniciace funguje na principu ozáření monomeru zářením o vysoké energii, při které přejde molekula do biradikálního stavu vlivem srážky s fotonem. Iniciace cizím radikálem je v praktickém využití nejčastější a funguje na principu přítomnosti cizí látky, která při tepelném rozkladu či chemické reakci lehce vytváří volné radikály. [10, 11]

Propagace nastává ihned po iniciaci a zahrnuje všechny následné reakce původního radikálu. Během této reakce se prodlužuje délka polymerního řetězce pomocí tzv adiční reakce radikálu. Propagace je energeticky méně náročná než iniciace, po „nastartování“ procesu iniciací je jeho růst jednodušší. [10]

Terminace nastává v momentě, kdy radikál na konci polymerního řetězce provede jinou reakci, než tu adiční s další monomerní molekulou. Jednotlivé řetězce rostou vlivem vysoké reaktivity radikálu velmi rychle (v řádech desetin sekund) a řetězce ve stavu propagace jsou v celém reakčním bloku v poměrně nízké a konstantní koncentraci. Reakce všech řetězců probíhá naopak až v řádech hodin. Existuje několik příčin ukončení jednotlivého makromolekulárního řetězce. Rekombinace je spojení s dalším blízkým radikálem buď na konci dalšího polymerního řetězce nebo samostatného. Disproporcionace je terminace vyskytující se hlavně u polymerací probíhajících za vyšších teplot a je definována jako přenos vodíku z jednoho řetězce na druhý, což zapříčiní zánik obou řetězců. Jeden řetězec bude zakončen dvojnou vazbou, druhý řetězec, který přijmul vodík, bude zakončen standardně. Transfer je poslední metoda terminace a funguje na principu reakce radikálu s neaktivní látkou v blízkosti. Radikál z látky vytrhne vodík, s kterým reaguje, a ukončí tak reakci svého řetězce. Molekula či řetězec, které byly

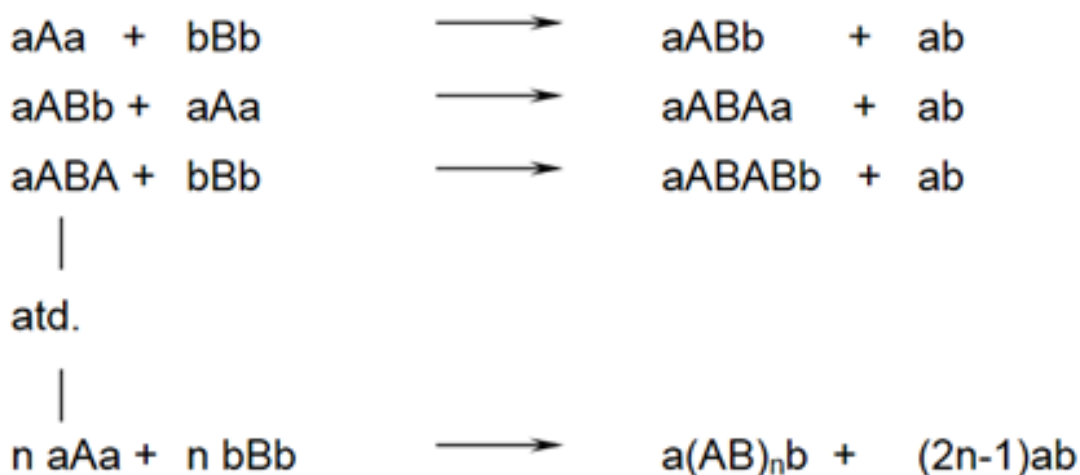
zbaveny vodíku, mají nyní vlastní volný radikál a mohou reagovat dále. Přidává-li se látka pro transfer záměrně, nazývá se regulátorem polymerace. [10, 11]

2.1.2 Stupňovité polymerace

Stupňovité polymerace je obecné označení pro polymerace, během kterých lze změnou okolních podmínek přerušit či opět obnovit růst polymerních řetězců. Makromolekuly v těchto polyreakcích vznikají reakcí funkčních skupin dvoj- a více -funkčních monomerů a funkčních skupin vznikajících polymerních řetězců. Pod stupňovité polymerace patří polykondenzace a polyadice. [10, 11]

2.1.2.1 Polykondenzace

Při polykondenzaci společně mnohokrát kondenzují dvoufunkční monomery za vzniku lineárních polymerů nebo vícefunkční monomery za vzniku polymerů s prostorovou síťovou strukturou. Během vzniku polymeru se odštěpuje nízkomolekulární látka (často např. voda) jako vedlejší produkt. Schematicky je polykondenzace znázorněna na obrázku 10, ve kterém značí velká písmena mery a malá písmena funkční skupiny. Dílčí reakce polykondenzace jsou vratné a mohou se bez externího zásahu dostat do rovnováhy. Z tohoto důvodu je vedlejší produkt (v obrázku 10 označen jako *ab*) z reakce odstraňován pro dosažení vzniku dlouhých řetězců. [10, 11]



Obr. 10 – Schéma polykondenzace [11]

Polykondenzace je podle výchozích monomerů rozlišována na homopolykondenzace a heteropolykondenzace. U homopolykondenzace jsou přítomny mery pouze jednoho typu. ($aAb + aAb \rightarrow aAAb + ab$) a heteropolykondenzace je naopak reakce s více základními mery. ($aAa + bBb \rightarrow aABb + ab$) [10]

V tabulce 1 jsou zobrazeny různé vazby, které vznikají v závislosti na typu reakčních skupin.

Tab. 1 – Reakční skupiny a z nich vznikající vazby [10]

a	b	vzniklá vazba	vzniklý polymer
-OH + -COOH			polyester
-OH + -OH			polyéter
-COOH + -COOH			polyanhydrid
-OH +			polyacetát
-NH ₂ + -COOH			polyamid
≡Si-OH + HO-Si≡			polysiloxan
-NH ₂ + CH ₂ O + -NH ₂			polykarbamid
			fenolformaldehydové pryskyřice
			poly-2,6-dimethylfenylenoxid

V průběhu polykondenzační reakce se může měnit její funkčnost, reakční skupiny vlivem polymerace zanikají, ale mohou také vznikat nové. Proto byla zavedena hodnota popisující tzv. rozsah reakce, což je vyjádřený relativní poměr funkčních skupin, které v procesu zreagovaly. Rozsah reakce se značí p a je vyjádřen následujícím vzorcem:

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \cdot f}, \quad (1)$$

ve kterém N_0 a N vyjadřuje počet molekul na počátku (N_0) a na konci reakce (N), zatímco f vyjadřuje funkčnost reakce. Další využívanou hodnotou je střední polymerační stupeň, jehož vyjádření je následující:

$$\bar{P}_n = \frac{N_0}{N} \quad (2)$$

Teoreticky je tedy nejvyšší možný polymerační stupeň rovný nekonečnu, zpolymeruje-li celá navážka v jednu velkou makromolekulu. Poté by se rozsah takové reakce rovnal polovině hodnoty funkčnosti. Tento děj je ovšem pouze teoretický, neboť polykondenzace ustává dříve, při dosažení rovnováhy přítomných složek. [10, 11, 13]

2.1.2.2 Polyadice

Polyadice je další stupňovitou reakcí podobná polykondenzaci. Opět probíhá díky reakci koncových skupin, ale během reakce nevzniká vedlejší nízkomolekulární produkt. To je zapříčiněno odlišným mechanismem reakce. Během reakce se proton (ion vodíku) poměrně jednoduše odtrhne od jedné koncové skupiny, čímž na ní vzniká uvolněný elektronový pár. Proton se poté naváže na elektronový pár na jiné koncové skupině. Rovnováha této reakce obvykle silně preferuje vznikající produkt, proto se polyadice neuvažuje jako zpětná reakce. Polyadice je v některých případech popisována pouze jako speciální případ polykondenzace. [10, 13]

2.2 Praktické způsoby výroby polymerů

V praxi se polymery vyrábí několika způsoby, které se odlišují schopností monomeru polymerovat, a tedy i procesem, který je nutné využít. Také je při polymeraci udržovat ideální reakční podmínky jako je teplota, homogennost reakce či minimální přítomnost nečistot. Ve výrobních metodách je největší komplikace právě nutná konstantní teplota, kvůli přítomnosti dalších zdrojů tepla uvnitř reakce. Existuje větší množství výrobních metod, ale pro účely této práce jsou nejdůležitější polymerace v monomerní fázi a roztoková polymerace, kterými byly syntetizovány vzorky v praktické části. Mimo ně existuje například emulzní či suspenzí polymerace. V řadě případů je způsob polymerace závislý na konkrétním monomeru. Dále způsob výroby ovlivňuje vlastnosti výsledných polymerů, takže je-li to možné, je i způsob polymerace uvažován podle požadavků na výsledný polymer. [10, 11, 14]

2.2.1 Polymerace v monomerní fázi (bloková polymerace)

Během polymerace v monomerní fázi se zvyšuje viskozita reakčního roztoku, dokud neztuhne do polymerního bloku ve tvaru odpovídajícího nádobe, ve které reakce probíhala. Odtud také často používaný alternativní název – bloková polymerace. V reakční soustavě je na začátku postupu nutně přítomen pouze monomer a iniciátor. Je-li vznikající polymer rozpustný ve svém monomeru, nazývá se tato reakce homogenní. Jsou ale i heterogenní blokové polymerace, kdy je polymer nerozpustný ve svém monomeru.

Homogenní bloková polymerace se používá k výrobě hotových kusů. Forma, ve které reakce probíhá, udává tvar výrobku. Problém u této metody je možný komplikovaný odvod tepla z formy, neboť vznikající polymer má ve většině případů nižší tepelnou vodivost. Je

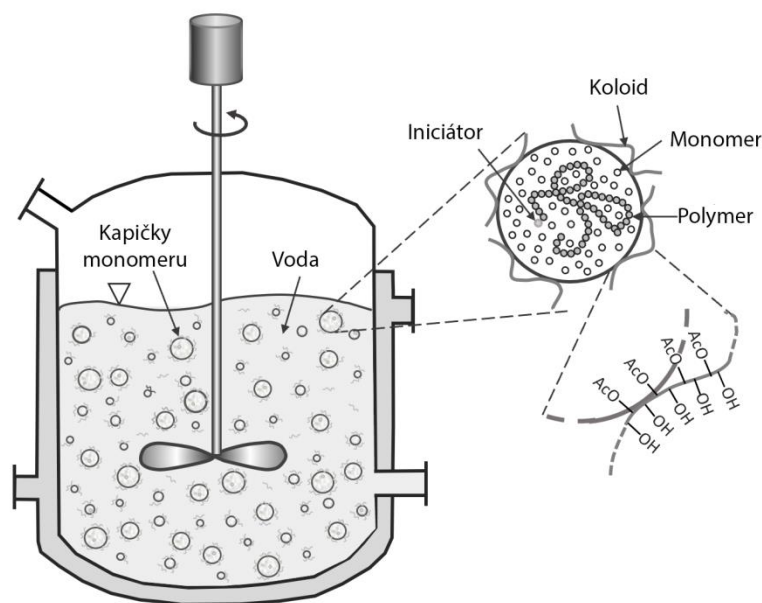
nutno zajistit, aby se výrobek ve vnitřních částech svého objemu nepřehříval. Heterogenní bloková polymerace má tu výhodu, že to není metoda pro výrobu konečných kusů, proto může být míchána v polymerační nádobě obecného tvaru, a tak efektivněji odvádět polymerací vznikající teplo. Po skončení této polymerace ovšem vzniká kašovitá hmota s přítomným polymerem i monomerem. Monomer musí být poté odpařen vznikajícím reakčním teplem. [10, 11]

2.2.2 Roztoková polymerace

Během roztokové polymerace je přítomno mimo monomer a iniciátor i rozpouštědlo původního monomeru. Koncentrace monomeru je díky rozpouštědлу snížena a tepelná ovladatelnost procesu zvýšena, neboť soustava s nižším obsahem monomeru je méně viskózní a tedy jednodušší míchat. Nevýhoda této metody jsou většinou nižší relativní molekulové hmotnosti, ovšem například u výroby nátěrových hmot může být tato vlastnost považována za výhodu. [10]

2.2.3 Suspenzní polymerace

V soustavě je při suspenzní polymeraci přítomna mimo monomer i inertní látka nemísitelná s monomerem, čímž vzniká suspenze monomeru v této látce, často např. vodě. Iniciátor je rozpuštěný v monomeru a po vzniku suspenze tedy přítomný v jeho kapičkách. Kapičky jsou „obaleny“ koloidem, který brání vznikajícím kapičkám polymeru ve vzájemném slepování. Díky vysoké přítomnosti (většinou) vody je při této reakci zajištěn velmi dobrý odvod tepla, a tedy i řízení celého polymeračního procesu. Důležitou součástí této polymerace je také míchání směsi, které ovlivňuje velikost vznikajících polymerních částic. Každá samostatná kapička monomeru, ze které vzniká polymerní částice, by se dala popsat jako malý příklad blokové polymerace. Obrázek 11 znázorňuje průběh suspenzní polymerace. [10, 13]



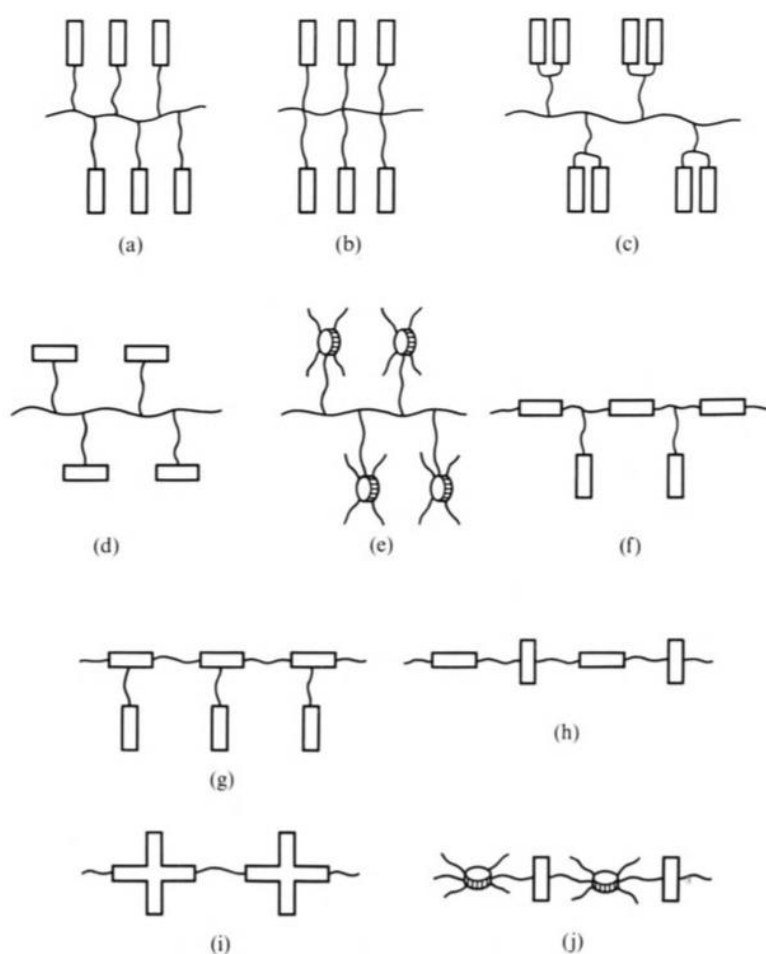
Obr. 11 – Suspenzní polymerace [15]

2.2.4 Emulzní polymerace

Emulzní polymerace obsahuje podobně jako suspenzní polymerace monomer a další inertní látku (opět bude uvažována voda), ve které je monomer tentokrát mísitelný díky přítomnosti emulgátoru. Iniciátor je v tomto případě přítomný ve vodě, monomer částečně také, ale většina ho je díky emulgátoru právě v emulzní formě. Přebytek emulgátoru tvoří micely, do kterých proniká z vody monomer. Zároveň z vody do micel vniká radikál, který v nich iniciuje, následně terminuje a poté znovu iniciuje polymerační reakci. Monomer odebraný micelami z vody je nahrazován z emulzní formy, kde je v podstatě zásobený. [10, 11]

3 KAPALNĚ KRYSTALICKÉ POLYMERY

Kapalně krystalické polymery (LCP – z anglického Liquid Crystalline Polymers) jsou třída aromatických polymerů, vyznačující se výbornými mechanickými vlastnostmi (zejména odolností ohni) a inertností. LCP kombinují anizotropní pořádek kapalných krystalů a dobré mechanické vlastnosti polymerů tím, že se do polymerního řetězce zakomponují kapalně krystalické mezofáze buď jako boční řetězce, nebo jako řetězce přímo v hlavním řetězci. Příklady možných variací orientace KK fází v LCP jsou uvedeny v obrázku 12. [16, 17]



Obr. 12 – Variace orientace KK v polymerních řetězcích [17]

Právě orientace vůči polymernímu řetězci je hlavní metoda dělení LCP. Tři hlavní kategorie jsou podle orientace buď v hlavním řetězci (*h - j*), bočním řetězci (*a - e*), nebo v kombinaci hlavního i bočního řetězce. (*f - g*) [17]

3.1 Aromatické polyamidy

Aromatické polyamidy (aramidy) jsou vysoce výkonné materiály připravené lineární polykondenzací s vysokou termální i chemickou stabilitou a mechanickou odolností. Aramidy byly v 70. letech minulého století definovány Federální obchodní komisí USA jako vlákno, jehož tvořící látka je polyamid s dlouhými řetězci, v nichž je alespoň 85% amidových vazeb připojeno přímo ke dvěma arenům. Vlákná aramidů jsou, mimo další využití například u dopravních pásů, klínových řemenů či jako části kompozitů pro letecký průmysl, obecně známa především v oblasti osobní obrany jako lehké neprůstřelné vesty pod obchodní značkou Kevlar, za jejich rozšíření v této oblasti se zaslouhuje hlavně jejich poměr výkonu vůči hmotnosti. Jsou připravovány ve formě vláken nebo fólií. [18, 19]

3.2 Aromatické polyestery

Mechanické vlastnosti aromatických polyesterů jsou obecně lepší než běžné termoplasty. Mají velmi nízkou tažnost a vysokou tepelnou i chemickou stabilitu. Mají téměř zanedbatelnou teplotní roztažnost a jsou to vynikající elektroizolanty. Jejich praktické využití je opět ve formě vláken, ale také jako tyče, desky či jako součásti kompozitů především v mechanicky a chemicky náročných podmínkách. Lze je najít jako součásti dopravních lodí, elektronických spínačů, nosné prvky v leteckém průmyslu a dalších odvětvích s vyššími požadavky, které běžné termoplasty nedokáží splňovat. Ve vláknové formě se využívají podobně jako aromatické polyamidy v oblasti osobní obrany, díky jejich skvělé odolnosti proti řezu například jako obrané rukavice a oděvy. Vytlačované tyče jsou používány pro výztuže při kladení optických vláken a v některých aplikacích dokážou nahrazovat ocelové tyče. [20]

4 KOMPOZITY

Kompozit je nehomogenní mix materiálů složený z minimálně dvou odlišných materiálů s rozlišnými chemickými nebo fyzickými vlastnostmi. Tyto materiály jsou vzájemně nemísitelné. Kompozitní materiál má ve své hotové formě vlastnosti, které nemá žádná samostatná část. [21]

4.1 Složení kompozitů

Různé materiály, ze kterých se kompozity skládají, se dají podle jejich využití jako součást kompozitu dělit na spojité tzv. matrice a nespojitě výztuže. Na obrázku 13 je zobrazena základní idea kompozitních materiálů, tedy spojení výztuže a matrice. Je očividné, že kompozitní materiály jsou kvůli své podstatě nehomogenní. Jejich fyzikální vlastnosti se mohou výrazně lišit v různých směrech, podle například orientace výztuže. [21]



Obr. 13 – Obecné složení kompozitů [22]

4.2 Výztuž

Kompozity lze dělit podle více hledisek, nejtypičtější dělení je podle druhu výztuže anebo matrice. V následující části budou popsány právě různé druhy výztuže. Tato část kompozitu je zodpovědná za dodávání hlavních strukturálních vlastností výsledného materiálu. (vyztužuje kompozit) [23, 24]

4.2.1 Částicová výztuž

Kompozity s touto výztuží jsou většinou izotropní díky rovnoměrnému rozdělení částic v matrici. Mezi jejich výhody patří zvýšená pevnost a pracovní teplota výsledného dílu a jeho odolnost oxidaci. Kompozity s částicovou výztuží jsou například složené z pryžové

matrice s hliníkovými částicemi. Hliník může ovšem fungovat také jako matrice u kompozitů vyztužených částicemi karbidu křemíku. Beton je další typický příklad kompozitu tohoto typu, kde je cementová matrice vyztužena částicemi různých agregátů. [23]

4.2.2 Granulární výztuž

Tato výztuž se skládá z většinou rovinných individuálních kusů zpevňovacího materiálu. Typicky jsou tyto materiály například sklo, hliník nebo slída. Hlavní výhody jsou vysoký ohybový modul vůči rovině částic, (out-of-plane elastic modulus) vyšší pevnost a poměrně nízká cena. Nevýhoda je ovšem složitá orientace granulových kusů. Zároveň je počet materiálů možných vytvářet takovéto deskové částice poměrně malý. [23]

4.2.3 Vlákenná výztuž

Kompozity vyztužené vlákny se dají dále dělit na vyztužené krátkými nespojitými vlákny a na spojené delšími spojitými vlákny. Vlákna jsou definována vysokým poměrem délky vůči průměru, kvůli tomu jsou ve většině případů anizotropní. Vlákna jsou často například uhlíková či aramidová. Matrice pro kompozity s touto výztuží jsou většinou resinové, kovové či keramické. Kompozity ze spojitých vláken většinou mají preferovanou orientaci vláken, která také výrazně ovlivňuje fyzikální vlastnosti v různých směrech. Z tohoto důvodu mohou být takovéto kompozity skládány jako lamináty, kde se vrstvy výztuže pokládají na sebe v různém (např. křížovém) uspořádání pro rovnoměrnější výsledné fyzikální vlastnosti. Nespojitá vlákna jsou v matici uspořádána převážně náhodně, jejich hlavní výhoda je oproti spojitým vláknovým výztužím především nižší cena na úkor snížené pevnosti a tuhosti. [23, 25]

4.2.4 Nanokompozity

Kompozity jsou považovány za nanokompozity, je-li alespoň jeden z materiálů výztuže menší než 100 nm (10^{-7} m). V tomto měřítku se materiály chovají jinak, než by se chovaly stejné materiály o větších rozměrech. Například modul pružnosti, prostupnost vodních par či tepelné deformace mohou být v případě nanokompozitů vhodnější než u kompozitů s materiálově identickými, ale většími částicemi ve výztuži. Pro vzhledové výrobky může být také tato kategorie kompozitů vhodnější pro jemnější povrch v porovnání s kompozity, ve kterých jsou větší částice. [23]

4.3 Matrice

Matrice je část kompozitu, která tvoří spojitě prostředí, ve které jsou rozmístěné další složky. Její účel je především udržení geometrické stálosti kompozitu a přenos vnějších sil na výztuž. Zároveň také obecně ochraňuje výztuž před okolním prostředím a možným mechanickým poškozením při zacházení s kompozitním dílem. Ač jsou mechanické vlastnosti matrice většinou výrazně nižší než vlastnosti výztuží, dokáže matrice výrazně ovlivnit vlastnosti výsledného kompozitního materiálu. Pro příklad jeden z neznámějších kompozitů je železobeton, v něm funguje beton jako matrice. (Beton je zároveň kompozitní materiál sám o sobě, jak již bylo zmíněno výše.) [23, 24]

4.3.1 Polymerní matrice

Kompozity s polymerní matricí jsou nejběžnější. Polymerní matrice (například z polyesteru, polyuretanu či epoxidové pryskyřice) jsou vyztuženy většinou tenkou vláknovou výztuží (např. grafitovou, aramidovou a další). Důvod jejich rozšíření je hlavně velmi přívětivý poměr ceny výroby, která je zároveň poměrně nenáročná, vůči pevnosti výsledného materiálu. Například oproti obecné oceli je kompozit složený z epoxidové pryskyřice vyztužený uhlíkovými vlákny až pětkrát pevnější při stejné hmotnosti. Mezi jejich často uvažované nevýhody patří relativně nízká operační teplota a velký koeficient teplotní a vlhkostní roztažnosti. [23]

4.3.2 Kovová matrice

Nejčastější materiály matrice v kompozitech tohoto typu jsou z hliníku, hořčíku či titanu. Vláknová výztuž těchto kompozitů je typicky uhlíková či křemíková. Kovy jsou vyztužovány hlavně pro úpravu jejich vlastností podle potřeby konkrétních aplikací. Příkladem úprav je zvýšení elastické pevnosti a tuhosti a zároveň naopak snížení tepelné roztažnosti či elektrické vodivosti přidáním vláken karbidu křemíku. Jejich nevýhoda oproti polymerním matricím je vysoká hustota a výrobní teploty. [23]

4.3.3 Keramická matrice

Jeden z používanějších kompozitů s keramickou matricí je například hlinitokřemičitan vápenatý vyztužený vlákny z uhlíku či karbidu křemíku. Mezi hlavní výhody patří vysoká pevnost, tvrdost, vysoké provozní teploty či chemická inertnost. Keramické materiály samy o sobě ovšem mají poměrně nízkou lomovou houževnatost a nejsou odolné proti silnému tahovému nebo nárazovému zatížení. Vyztužení keramik s výše zmíněnými

vlákny podstatně zvyšuje jejich lomovou houževnatost díky rozkladu jinak kritického zatížení po objemu kompozitu. Keramické kompozitní materiály se používají hlavně pro aplikace s vysokými požadavky na provozní teploty a tam, kde je jejich kombinace žádoucích a nežádoucích mechanických vlastností dostačující. [23, 24]

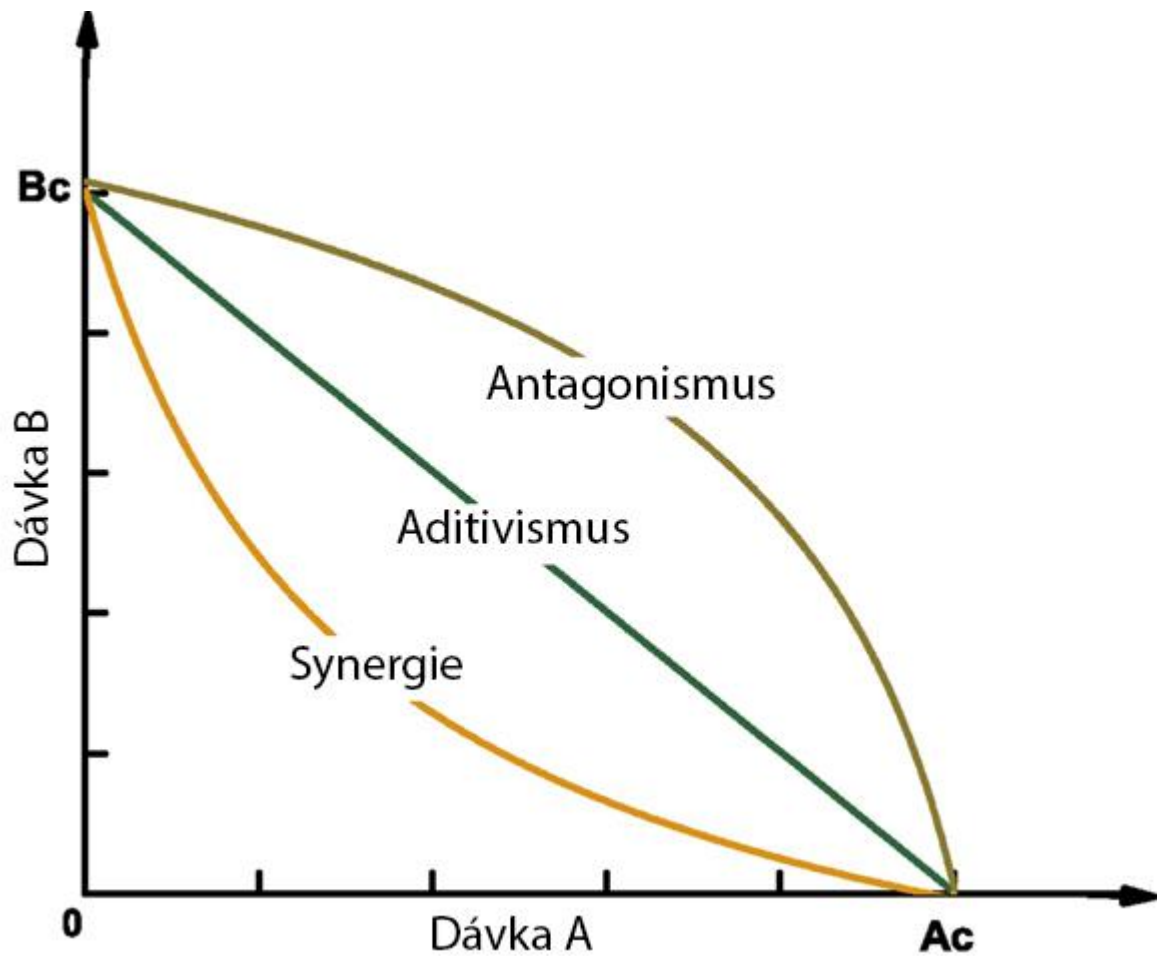
4.3.4 Uhlíková matrice

Kompozity s uhlíkovými maticemi mají většinou uhlíkovou i výztuž. Tyto kompozity jsou používány pro aplikace s extrémními požadavky na teploty, které mohou dosahovat až okolo 3300 °C. Uhlík samotný je křehký a náchylný na rychlé šíření drobných vad podobně jako keramika. Výztuže dovolují rozkládání zatížení, ale také například výrazně zvyšují odolnost creepu za vysokých teplot či tahovou a tlakovou odolnost. Vysoká tepelná vodivost může být považována za výhodu nebo nevýhodu podle cílené aplikace kompozitu, stejně jako vysoký koeficient tření. Nevýhody jsou poté vysoká cena, nižší pevnost ve smyku a náchylnost k oxidaci za vysokých teplot. [23]

4.4 Synergický efekt

Synergie je jev mezi dvěma či více elementy, jejichž vhodná kombinace způsobuje, že výsledné vlastnosti budou silnější, než pokud by se pouze sečetly vlastnosti samostatných elementů. Jinými slovy je synergie vzájemné působení několika jevů, které si mezi sebou vzájemně zvyšují dané vlastnosti. Tento jev se neobjevuje pouze v nauce materiálu, ale například i v sociálních interakcích, kde dva spolupracovníci budou při dobrém „sehrání“ (synergii) efektivnější, než by byli, pokud by pracovali oba samostatně a jejich efektivnosti se pouze sečetly. Zpět ve světě materiálové vědy jsou ovšem kompozity podstatným příkladem synergického efektu, na kterém všechny jejich výhody zakládají. Na obrázku 14 jsou graficky popsány tři možné vztahy dvou elementů, každá křivka značí konstantní hodnotu sledované vlastnosti. Pro příklad v bodě Bc je přítomný pouze element B, který bude uvažován jako látka B pro přiblížení k tématu práce. Sledovaná vlastnost (pro příklad z materiálového inženýrství to může být pevnost) má určitou hodnotu. Pokud se po přidání určitého množství látky A musí odebrat stejné množství látky B pro udržení hodnoty sledované vlastnosti konstantní, pak je vzájemný stav látek aditivní – dodávají do výsledné směsi stejné množství sledované hodnoty bez závislosti na množství druhého materiálu. Je-li ovšem po přidání daného množství látky A nutno odebrat menší množství látky B, látky jsou vzájemně antagonní, látky si vzájemně sledovanou vlastnosti zhoršují. Synergie je třetí případ, kdy je po přidání látky A nutno odebrat větší množství látky B, to znamená, že

látky se vzájemně „podporují“ a jejich kombinací by bylo dosaženo větší hodnoty sledované vlastnosti než u kombinace aditivních látek ve stejné koncentraci. [26, 27]



Obr. 14 – Vizuální vyjádření synergie, aditivismu a antagonismu [27]

5 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)

Vlastnosti vzorků v této práci budou vyhodnocovány především pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), která je druhem termické analýzy.

5.1 Termická analýza

Termická analýza (TA) je věda zabývající se sledováním a vyhodnocováním termického chování, tedy chování při změně teploty, materiálů a jejich směsí. TA by se dala definovat jako sledování změny jednoho či více fyzikálních parametrů vzorku vystavenému kontrolovanému teplotnímu plánu jako funkci teploty nebo času. [28]

TA by se dala rozdělit na tři hlavní subkategorie [28] podle typu měřených parametrů:

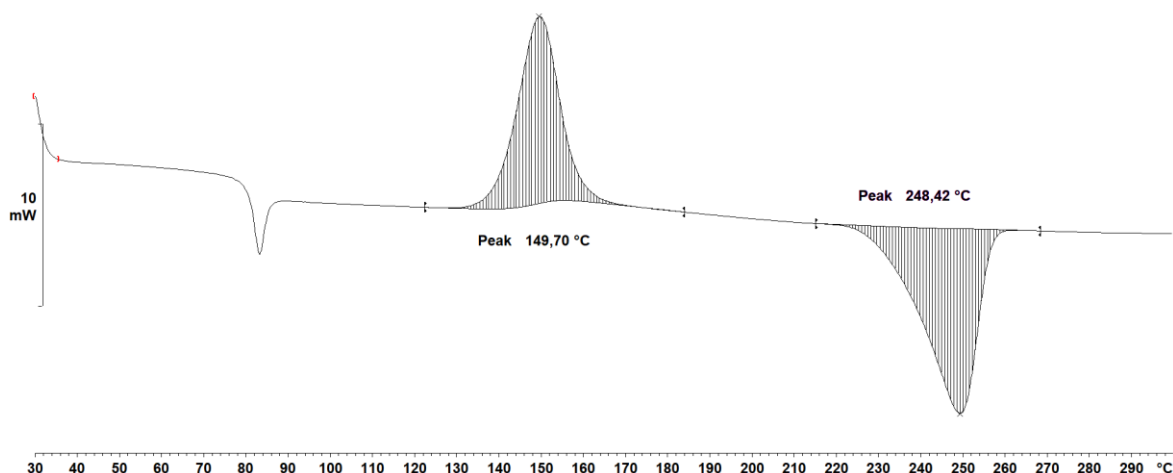
- Hmotnost
- Tepelný nebo teplotní tok (kam spadá DSC a DTA)
- Další kategorie

5.2 DSC

Diferenciální skenovací kalorimetry jsou ve dvou možných provedeních; DSC měřící tepelný tok a DSC měřící kompenzační výkon. Obě tyto provedení ale fungují na principu měření diference, což je způsob měření, při kterém je měřený vzorek měřen společně s referenčním vzorkem o známých vlastnostech a je sledován rozdíl měřených hodnot mezi těmito dvěma vzorky. DSC systémy mají vždy referenci a vzorek v jedné komoře, díky čemuž je zabráněno ovlivnění výsledku vnějšími vlivy. [29]

Obě metody DSC měření sledují tepelný tok v závislosti na teplotě při předem nastaveném teplotním programu. Může být tedy uvažováno, že tepelný tok je měřen v závislosti na čase, ve kterém se podle onoho teplotního programu mění teplota. Výsledkem měření je DSC křivka, její příklad je na obrázku 15, kde je křivka pro materiál polyethylentereftalát (PET) zahříváný rychlostí 10 K/s. Na této křivce lze vidět nejprve krok vyjadřující skelný přechod, který ovšem není pro potřeby této práce tolik podstatný jako další dva výrazné prvky. Poté následuje výrazný pík vyjadřující krystalizaci materiálu, pík u konce křivky v opačném směru vyjadřuje teplotu tání. Jaký proces se v materiálu děje, musí rozhodnout vyhodnocovatel analýzy, výše zmíněné definice nejsou pravidlem pro všechny vyhodnocení, ovšem pro materiály vyhodnocované v této práci bude pravidlem, že pík směřující vzhůru značí krystalizaci a pík v opačném směru bude značit tání materiálu.

Konkrétní teplota krystalizace a tání se uvažuje jako teplota právě na píku těchto výchylek. [29, 30]



Obr. 15 – DSC analýza PET [31]

U běžných polymerů DSC křivka vypadá většinou o něco „klidněji“ a lze na ní pozorovat změny v makromolekulární struktuře polymerů a také specifické teploty těchto změn, které by poté byly uváděny v dokumentaci polymeru. Lze vidět, že při teplotě skelného přechodu (T_g) se tepelná kapacita polymeru zvýší. Poté následuje teplota krystalizace (T_c) při které je vidět, že uvnitř materiálu probíhá endotermní proces, polymer při organizaci do krystalické struktury odevzdává teplo, proto ho není potřeba tolik dodávat strojem a na křivce tepelného toku do vzorku je vidět negativní pík. [30]

5.3 Rozdíl mezi DSC a DTA

DSC a diferenciální termická analýza (DTA) mohou na první pohled působit jako velmi podobné metody TA a aparáty k jejich měření mohou opět vypadat podobně, proto je vhodné vysvětlit alespoň základní rozdíl mezi těmito metodami. DTA měří rozdíl teplot mezi zkoumaným a referenčním vzorkem při stejném zahřívání jako funkci teploty nebo času. Zatímco DSC, jak je popsáno výše, měří tok tepla (nebo výkonový rozdíl) nutný k udržení stejné teploty vzorku a reference. [32, 33]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 HLAVNÍ CÍL PRÁCE

Tato práce má za úkol především kategorizovat chování vzorků polymerních kapalných krystalů na bázi polyamidů a polyesterů v závislosti na teplotě. Vzorky polymerů byly už předem syntetizovány pomocí polymerace buď v bloku nebo v roztoku, ovšem i průběh syntézy vzorků je zmíněn. Specifické kategorie materiálů mají detailnější popis níže ve svých kapitolách. Majoritní část této práce probíhala jako analýza na diferenciálním skenovacím kalorimetru a následným vyhodnocováním výsledků z něj. V závěru je uvažováno o sledovaných hodnotách a jejich vzájemných souvislostech s podmínkami syntézy látek, zároveň je zmíněno, zda by se dalo uvažovat o využití vzorků jako částicových výztuží do kompozitních materiálů.

7 PŘÍPRAVA VZORKŮ

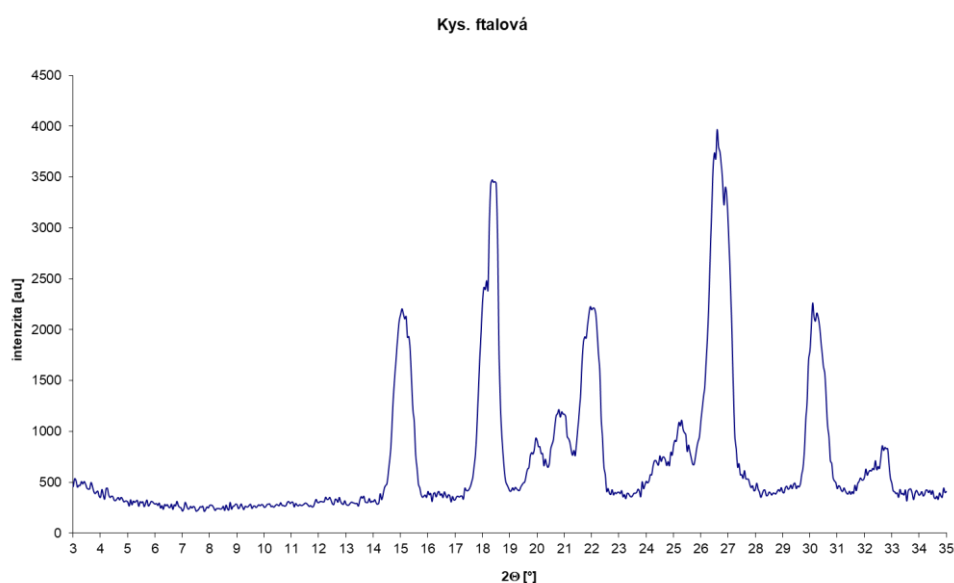
Vzorky polymerů byly připraveny polykondenzací v bloku či roztoku z řady chemikálií, které jsou stručně popsány níže. U každého vzorku byl v syntéze přítomný specifický monomer nebo jejich kombinace, teplota polymerace, doba polymerace, typ katalyzátoru (byl-li přítomen) a poločas polymerace. U vzorků polymerovaných v roztoku je také udán typ roztoku.

7.1 Použité monomery

V následující kapitole jsou popsány výchozí látky, ze kterých byly následně v malých množstvích syntetizovány polymery určené pro další analýzu. Všechny použité chemikálie v práškové formě byly od firmy Sigma-Aldrich (USA) a byly v nejvyšší chemické čistotě a dostupné koncentraci. U názvu látky je vždy v závorce uvedena zkratka, kterou se v tabulkách označuje. Popisy použitých chemikálií jsou doplněny i záznamy z rentgenové strukturní analýzy (RTG analýzy) na práškovém goniometru HZG4 (Freiberger Präzisionsmechanik, Německo) v úhlovém rozmezí $2\Theta = 3 - 35^\circ$ rychlostí $0,6^\circ\Theta/\text{min}$.

7.1.1 Kyselina ftalová (KT)

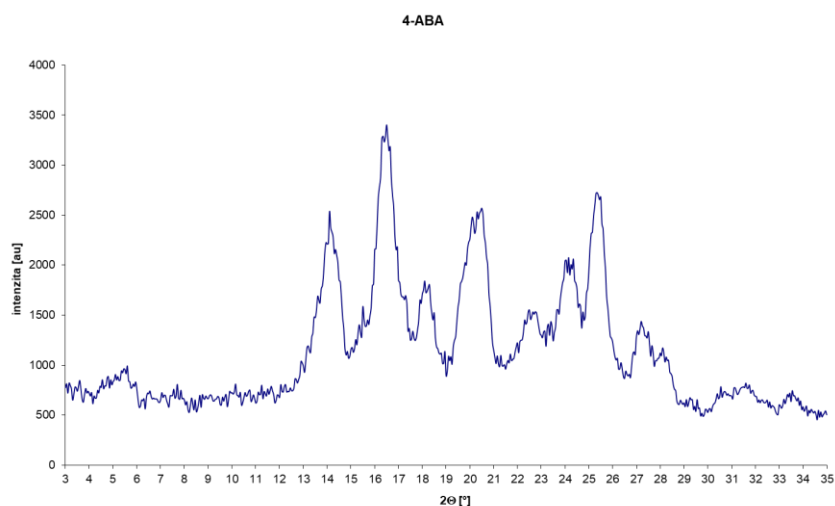
Ftalová kyselina je aromatická 1,2 - dikarboxylová kyselina se vzorcem $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$. Samostatně se používá především k výrobě dalších chemikálií, jako jsou barviva, parfémy, ftaláty, sacharin a další produkty. [34]



Graf 1 – RTG analýza kyseliny ftalové

7.1.2 Kyselina tereftalová (4-ABA)

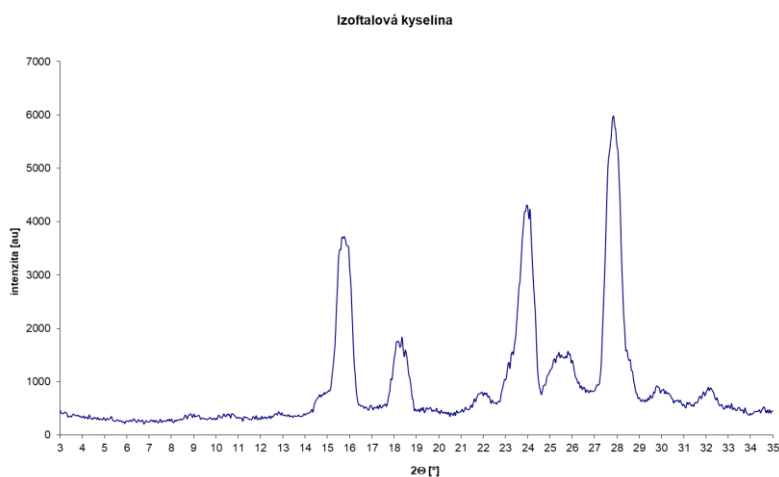
Alternativně je nazývána 1,4-benzendikarboxylová kyselina a její nejrozšířenější použití je jako základní látka pro výrobu polyesteru určeného například k výrobě PET. Molekulový vzorec látky je $C_6H_4(COOH)_2$. Je to bílá pevná látka, většinou v práškovité podobě. Molekulová hmotnost této látky je 166,13 g/mol. [35]



Graf 2 – RTG analýza kyseliny tereftalové

7.1.3 Kyselina isoftalová (KIF)

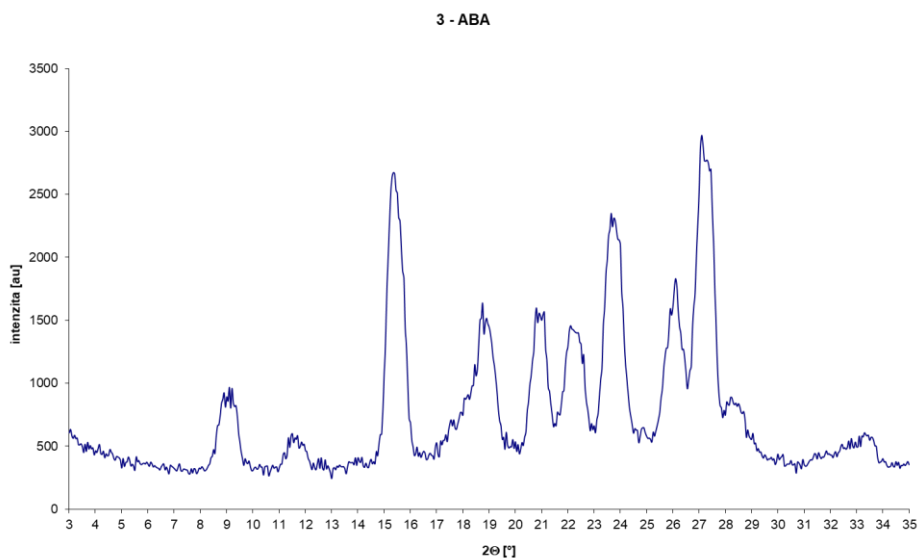
Kyselina isoftalová je společně s kyselinou ftalovou a tereftalátovou vzájemně izomerická. Ze vzájemné izomerie s předchozí látkou je také jasné, že jak molekulový vzorec tak molekulová hmotnost budou stejné. Jedná se o bezbarvou pevnou látku, ze které se nejčastěji vyrábí například PET pryskyřice či nesyčené polyesterové pryskyřice. Tyto látky jsou dále využívány jako adheziva či maziva. [36]



Graf 3 – RTG analýza kyseliny isoftalové

7.1.4 Kyselina 3-acetoxybenzoová (3-ABA)

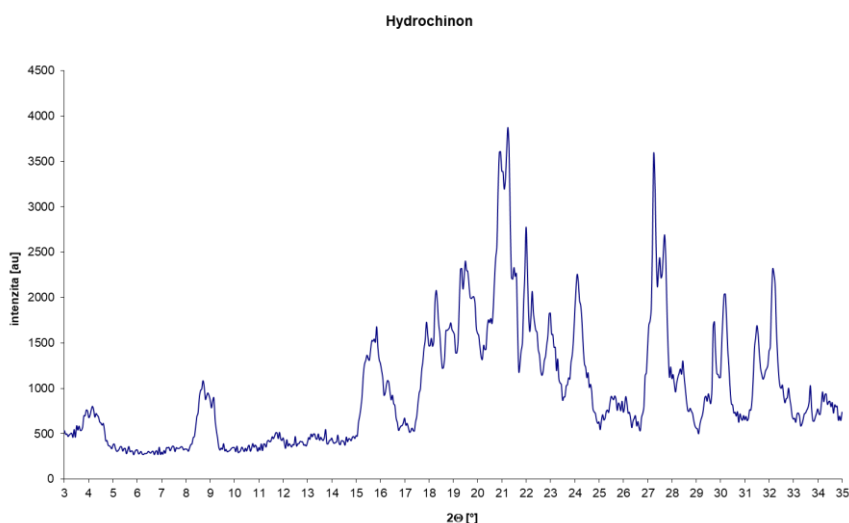
Kyselina o molární hmotnosti 180,16 g/mol a se vzorcem $C_9H_8O_4$ je nejnámější jako izomer aspirinu, ale je možné jí také využít jako výchozí materiál pro syntézu polymerních látek. [37]



Graf 4 – RTG analýza kyseliny 3-acetoxybenzoové

7.1.5 Hydrochinon (HQ)

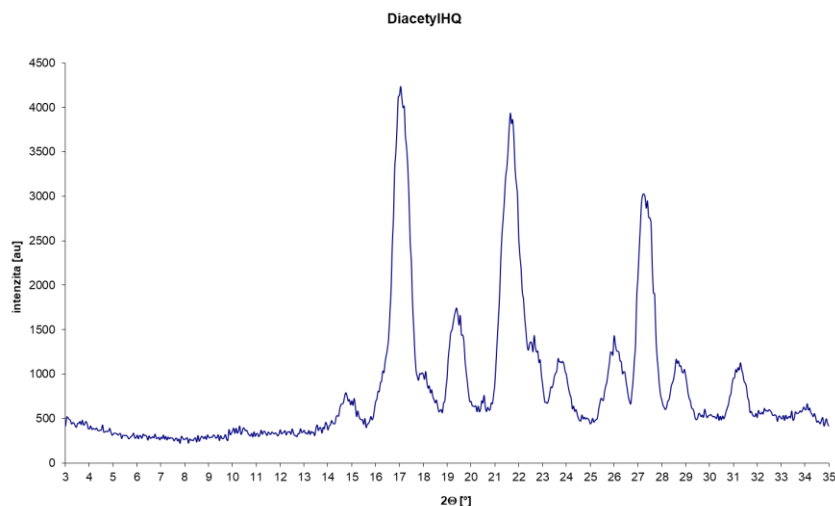
Hydrochinon (známý také jako chinol) je fenolová aromatická sloučenina, která je mimo aplikace například u vyvolávání analogových fotografií či v herbicidech, používána jako inhibitor polymerace pro látky obsahující kyselinu metakrylovou. Molekulový vzorec HQ je $C_6H_4(OH)_2$ a molekulová hmotnost je 110,11 g/mol. [38]



Graf 5 – RTG analýza hydrochinonu

7.1.6 Diacetylhydrochinon (DAHQ)

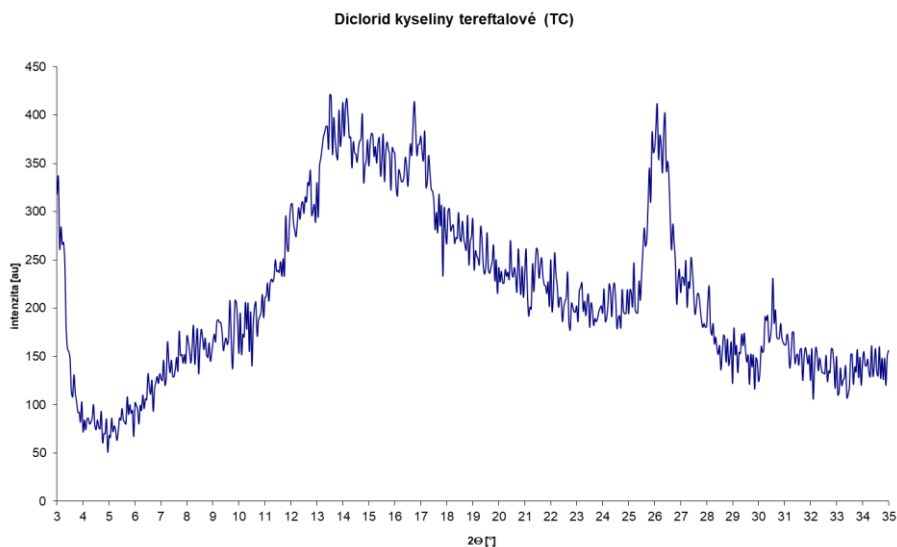
Látka často označována také jako 1,4-diacetyl-2,5-dihydroxybenzen má molekulární hmotnost 194,12 g/mol a molekulový vzorec $C_{10}H_{10}O_4$. [39]



Graf 6 – RTG analýza diacetylhydrochinonu

7.1.7 Tereftaloylchlorid (TC)

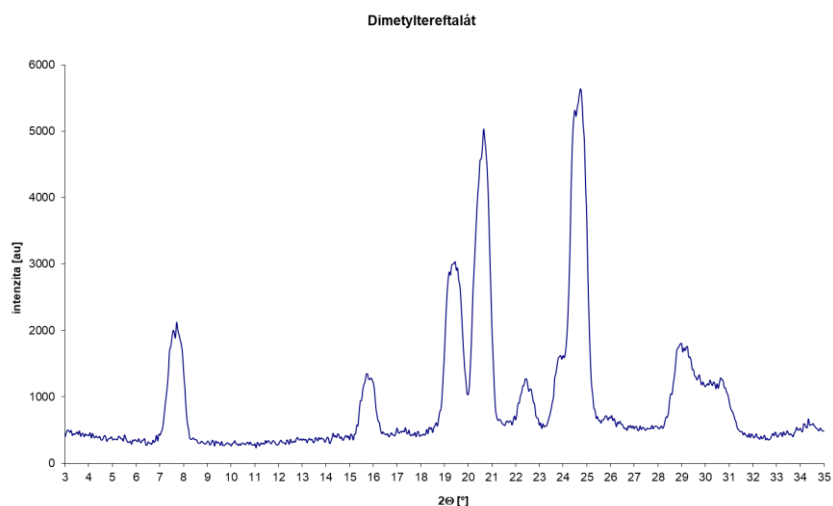
Dichlorid kyseliny tereftalové je jedním ze dvou monomerů používaných při výrobě Kevlaru. Je to obecně jeden ze základních komponentů při syntéze aramidových vláken, jeho přítomnost zvyšuje odolnost jak teplenou, tak chemickou. Jeho přítomnost v polymerech také zvyšuje tepelnou stabilitu či pevnost. Molekulová hmotnost této látky je 203,02 g/mol a molekulový vzorec je $C_8H_4Cl_2O_2$. [40]



Graf 7 – RTG analýza tereftaloylchloridu

7.1.8 Dimethyltereftalát (DMT)

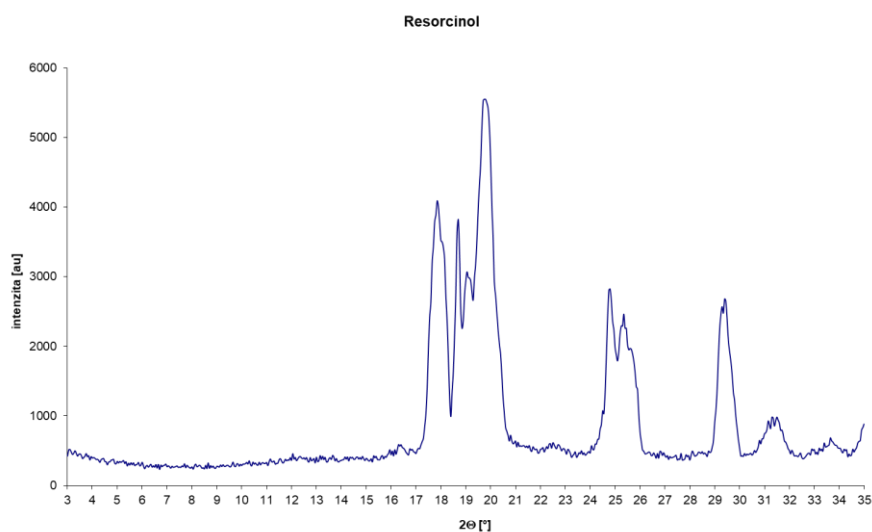
DMT je ve formě buď bezbarvé kapaliny, nebo bílé látky, je-li pod svojí teplotou tání. Jeho využití v polymerním průmyslu je primárně k výrobě polyesterů (např. PET) nebo k jejich recyklaci, u které je přítomen jako meziprodukt. Molekulový vzorec látky je $C_6H_4(COOCH_3)_2$ a její molekulová hmotnost je 194,18 g/mol. [4141]



Graf 8 – RTG analýza dimethyltereftalátu

7.1.9 Resorcinol (Res)

Nazývaný taktéž benzen-1,3-diol je látka vyskytující se ve formě drobných bezbarvých tyčinek a v chemickém průmyslu se vyskytuje kupříkladu jako meziprodukt při výrobě organických sloučenin či jako součást syntetických pryskyřic. Molekulová hmotnost látky je 110,11 g/mol a vzorec je $C_6H_4(OH)_2$. [42]



Graf 9 – RTG analýza resorcinolu

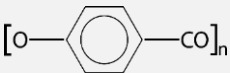
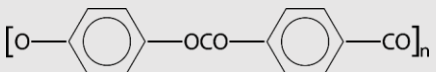
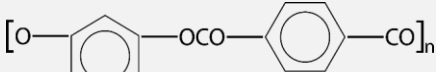
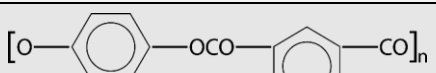

7.1.10 Diacetylresorcinol (Dares)

Látka připravovaná acylací resorcinolu, je jednou z klíčových látek pro přípravu heterocyklických systémů. Molekulový vzorec Dares je $C_{10}H_{10}O_4$ a molekulová hmotnost je 194,19 g/mol. [43]

7.2 Syntetizované polymery

Polykondenzace byla prováděna v bloku či roztoku za různých okolních podmínek. Detailní popis postupu reakce a vyhodnocení kinetiky je uvedeno mimo jiné v práci „Příprava, struktura a vlastnosti kapalně krystalických polymerů na bázi aromatických polyesterů a polyamidů.“ [44] Přestože byla použita řada kombinací monomerů (v této práci je konkrétně zkoumáno 11 kombinací), výsledkem polymerací bylo pět polymerních látek, které sice vznikaly jiným postupem, ale ve výsledku byly v některých případech identické. V tabulce 2 je znázorněna předpokládaná struktura výsledného polymeru a jaké kombinace výchozích látek k němu vedly. Název polymeru je uváděn anglicky, protože české názvy ještě nebyly rozhodnuty. Pro snazší orientaci bude také používáno číselné označení 1 – 5, kterým budou látky kategorizovány v dalších tabulkách v této práci.

Tab. 2 – Výstupní skupiny polymerů

Označení	Název (anglicky)	Struktura	Kombinace monomerů
1	poly(4-oxybenzoyl)		4-ABA
2	poly(oxy-1,4-phenylenoxyterephthaloyl)		KT/DAHQ, DMT/HQ, TC/HQ, KT/Dares, 4-ABA/KT + DAHQ, DMT/DAHQ
3	poly(oxy-1,4-phenylenoxyisophthaloyl)		KIF/DAHQ, KIF/Dares
4	poly(oxy-1,3-phenylenoxyterephthaloyl)		4-/3-ABA
5	poly(3-oxybenzoyl)		3-ABA

V tabulce 3 jsou poté zobrazeny všechny vzorky polymerů, které budou v kapitole 8 měřeny, a jejich parametry syntézy. Každý řádek v tabulce značí jeden konkrétní vzorek, který má jedinečné číselné označení. U vzorku 551 polymerovaného v bloku je neznámý poločas polymerace.

Tab. 3 – Podmínky syntézy vzorků LCP

Polymer	POLYMEROVÁNO V BLOKU					Polymer	POLYMEROVÁNO V ROZTOKU						
	vzorek	Tp [°C]	/t [min]	0,5% kat.	t 0,5 [min]		vzorek	Tp [°C]	/t [min]	0,5% kat.	PoL.	t 0,5 [min]	
4-ABA	645	250	20	NaAc	49	4-ABA	662	250	24	0	Marl.	220	
	644	250	20	0	95		664	250	24	0	T66	165	
	538	250	8	0	75		665	250	24	0	M.O.	110	
	534	250	21	0	83,3		663	250	24	NaAc	Marl.	150	
	849	280	21,5	0	110		760	275	28	0	T66	100	
	850	280	21,5	NaAc	70		829	300	23	NaAc	T66	20	
	653	300	23	0	48		863	320	27	NaAc	T66	20	
	568	300	24	0	25		KT/DAHQ	463	300	24	NaAc	Marl.	60
	808	300	24	0	27			448	300	22,6	PTS	M.O.	120
	654	300	23	NaAc	15			868	320	17	0	T66	40
	807	300	24	NaAc	27			869	320	17	NaAc	T66	45
	865	320	27	NaAc	40			487	350	6	0	T66	24
	770	320	23	NaAc	20			488	350	6	0	Marl.	24
	874	320	50	NaAc	20			489	350	6	0	M.O.	28
KT/DAHQ	542	250	13,5	PTS	150	DMT/DAHQ	815	275	47	NaAc	T66	400	
	581	280	23	NaAc	110		805	300	42	NaAc	T66	155	
	580	280	23	0	140		806	300	42	0	T66	165	
	652	300	23	0	60		774	320	23	NaAc	T66	40	
	474	300	24	PTS	21		819	320	48	NaAc	Marl.	70	
	439	300	7	NaAc	40		820	320	48	NaAc	M.O.	40	
	769	320	23	NaAc	30		835	320	27	0	T66	150	
DMT/DAHQ	821	250	46	NaAc	300		818	320	48	NaAc	T66	70	
	817	320	48	NaAc	30		KIF/DAHQ	566	250	21	NaAc	Marl.	133
	775	320	23	NaAc	190			810	275	27	NaAc	M.O.	80
TC/HQ	551	240	24	0	?	811		275	27	NaAc	T66	100	
	KIF/DAHQ	641	250	23,4	0	210		812	275	27	NaAc	Marl.	100
648		270	21	0	112	453		300	24	0	T66	60	
809		275	27	NaAc	100	473		300	24	NaAc	Marl.	35	
632		300	20	0	100	458		300	24	PTS	T66	50	
655		300	23	0	80	KT/Dares	773	320	23	NaAc	T66	120	
768		320	23	NaAc	40		KIF/Dares	718	250	25	NaAc	M.O.	245
KT/Dares	703	250	22,4	0	550	766		300	21	NaAc	T66	55	
	650	270	21	NaAc	200	767		300	21	NaAc	Marl.	60	
	582	300	21	0	125	801		300	29	NaAc	T66	100	
	658	320	24,6	0	37	772		320	23	NaAc	T66	60	
	659	320	24,6	NaAc	75	3-ABA	570	300	24	NaAc	M.O.	20	
	558	350	22	NaAc	50		4-ABA/KT+DAHQ	616	250	10	0	T66	125
KIF/Dares	705	250	22	0	150	621		250	19	0	M.O.	80	
	640	250	23,4	NaAc	155	785		300	23	NaAc	T66	150	
	651	270	21	NaAc	60	4-ABA/KT+DAHQ		787	300	23	NaAc	M.O.	100
	584	300	21	0	40			3-ABA	638	250	23,4	0	225
	585	300	21	NaAc	20	702	250		22	NaAc	60		
	804	300	29	NaAc	40	656	320		24,6	0	25		
3-ABA	638	250	23,4	0	225	657	320		24,6	NaAc	10		
	702	250	22	NaAc	60	4-/3-ABA	586	250	24,6	NaAc	45		
	656	320	24,6	0	25		587	250	24,6	0	85		
	657	320	24,6	NaAc	10		842	275	24	0	110		
4-/3-ABA	586	250	24,6	NaAc	45		633	300	20	0	25		
	587	250	24,6	0	85		591	300	24	0	18		
	842	275	24	0	110	4-ABA/KT+DAHQ	620	250	19	0	120		
	633	300	20	0	25		615	250	10	0	245		
4-ABA/KT+DAHQ	620	250	19	0	120								
	615	250	10	0	245								

V tabulce 3 je také zmíněno několik zkratk katalyzátorů a rozpouštědel, které ještě nebyly vysvětleny.

- NaAc – Octan sodný
- PTS – Kyselina paratoluensulfenová
- Marl. – Marlotherm SH
- T66 – Therminol 66
- M.O. – Minerální olej

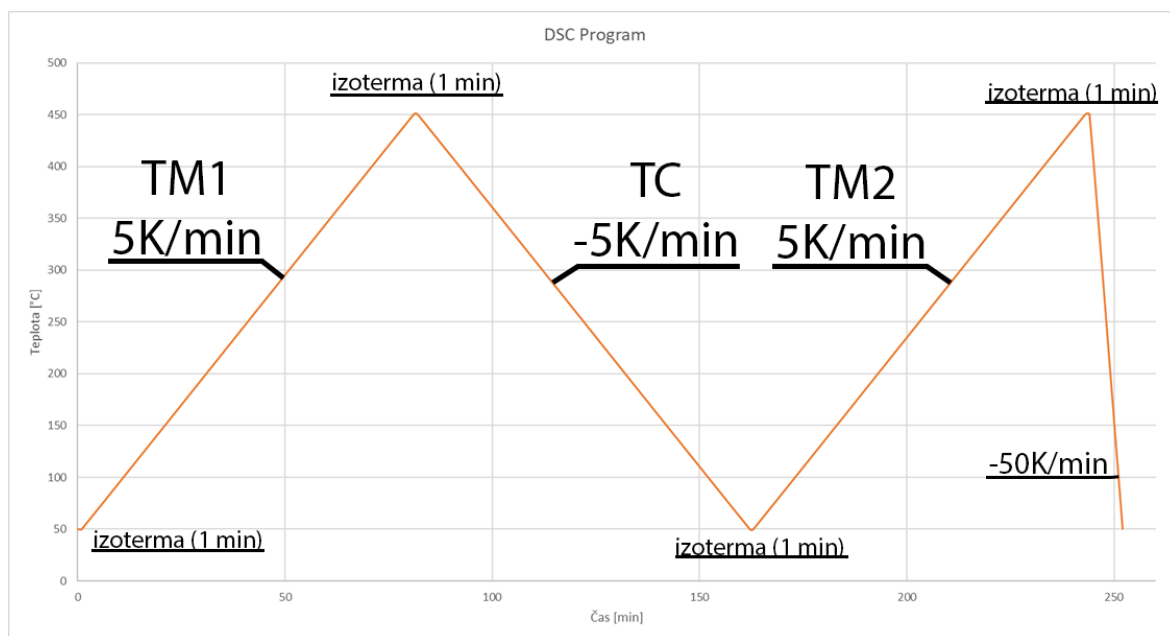
8 TERMICKÁ ANALÝZA - DSC

Vzorky byly uskladněny od své polymerace v menších přibližně 50ml ampulkách. K DSC analýze ihned po syntéze bylo vybráno 94 vzorků a stejné vzorky byly nalezeny i pro účel této práce a byly znovu změřeny. Výsledky tak bylo díky datům známým z minulosti možno použít také k vyhodnocení změny vlastností látek vlivem času (cca 20 let).

Vybraných 94 vzorků bylo třeba navážít pro DSC analýzu. Vzorky byly navažovány na analytických vahách (KERN 770, Německo) do 40 μ l hliníkových mističek v navážkách pohybujících se v rozmezí mezi 1 až 4 mg. Výsledná hmotnost navážek se vždy pohybovala okolo 3 mg, ale některé materiály měly výrazně nízkou hustotu a už mírně nad 1 mg váhy byla měřicí mistička objemově zaplněna. Cílem bylo mít navážky co možná nejvyšší z hlediska přesnosti DSC analýzy, ale při vyšších hodnotách už hrozilo, že by materiály s ne úplně známými vlastnostmi mohly například nabývat objemu a komplikovat měření.

Samotná DSC analýza probíhala na přístroji Mettler Toledo DSC 3 (Švýcarsko) vybaveném automatickým podávacím robotem s kapacitou na automatické zpracování až 34 vzorků. Navážené vzorky, které se nevešly do podavače, buď kvůli limitu 34 vzorků nebo kvůli dalším probíhajícím měřením, byly uloženy v 3D vytištěných úložných krabičkách připravených speciálně na velikost používaných DSC mističek.

Před měřením bylo potřeba nastavit teplotní program pro termickou analýzu, ve kterém je určeno, jak se má měnit teplota měřeného vzorku v závislosti na čase. Byl vytvořen program, který nejprve držel vzorek na výchozí teplotě 50 °C, po minutě byl vzorek zahříván od 50 °C do 450 °C rychlostí 5 °C za minutu. Následně byl vzorek na maximální teplotě 1 minutu izotermně udržován, poté následovalo ochlazování stejnou rychlostí opět na 50 °C. Po opětovném udržování (1 min) tentokrát na minimální teplotě byl vzorek opět zahřát stejně jako v první části programu. Následovalo rychlé ochlazení na výchozí teplotu 50 °C. Tento teplotní program je zobrazen na grafu 9. Z grafu lze vidět, že měření jednoho vzorku trvalo přibližně 4,2 hodiny. Měření probíhalo v dusíkové atmosféře, dusík byl také používán jako chladicí médium. Pouze úseky, ve kterých se teplota měnila rychlostí 5 °C/min, byly následně vyhodnocovány. Dva izotermické úseky byly používány pouze pro zajištění stability hodnot na koncích sledovaných úseků a finální rapidní ochlazování bylo použito pro zkrácení celého cyklu.



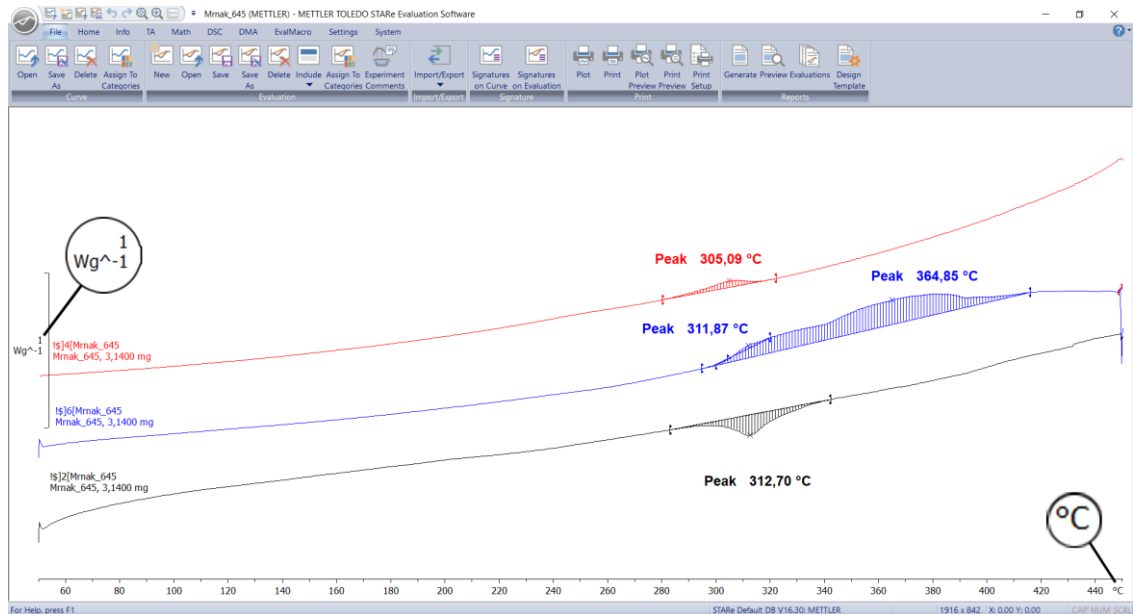
Graf 10 – Vizualizace teplotního programu DSC

Získaná data byla analyzována v software STARE Evaluation Software (Mettler Toledo, Švýcarsko) pomocí integračního nástroje pro termální analýzu. Příklad pracovního prostřední software je v obrázku 16. V hlavním pracovním prostoru programu lze vidět tři křivky, označené číslem vzorku, ze kterého vycházejí, a poté má každá křivka vlastní číselné a barevné označení pro identifikaci toho, z jaké části programu byla získána. Křivka 2 (černá) značí první ohřev, křivka s číslem 6 (modrá) značí druhý ohřev a křivka 4 (červená) značí průběh chladicí části teplotního programu.

Na křivkách byly nalezeny píky, které mohly být více či méně výrazné, a byly analyzovány pomocí integrační funkce softwaru. Na křivce prvního ohřevu lze vidět nalezený pík s maximem při 312,70 °C, který bude dále uvažován jako hodnota fázového přechodu během prvního zahřívání. Hodnoty byly zaokrouhlovány na jednotky, neboť obzvláště u méně hladkých křivek se hodnoty v řádech setin a někdy i desetín měnily při každém vyhodnocování. Zobrazovat tedy takto nepřesná čísla by bylo zbytečné.

U křivky 6 lze vidět častý jev, kdy se na jedné křivce vyskytuje více píků. V tomto případě jsou dva, ale mohly se objevovat i ve trojicích. Zároveň jsou také píky proložené a nemusí být na první pohled jasné, kde jeden pík končí a druhý začíná. V těchto případech byla používána funkce *deconvolute*, která jednotlivé křivky zkouší rozebrat na jednotlivé píky, které je tvoří. Píky byly následně vybírány z této upravené křivky a na původní křivce zobrazovány jen pro vizuální ujasnění, že už byly hledány. Hodnoty nalezené na křivkách

prvního a druhého zahřívání budou zapisovány do sloupců TM1, respektive TM2. Hodnoty nalezené na křivce ochlazování poté budou pod sloupcem TC.



Obr. 16 – Okno STARe Evaluation Software

9.1 Poly(4-oxybenzoyl)

Látka označovaná v této práci skupinou 1 je výstupním polymerem pouze jednoho polymeru – 4-ABA. V tabulce 5 budou vybrána data, o kterých bude následně uvažováno. Data pod zeleně vyplněnou buňkou „Naměřeno“ jsou data, které byla získána v průběhu této práce pomocí DSC analýzy.

Tab. 5 – Podmínky syntézy a termické vlastnosti látek skupiny 1

Polymer	vzorek	POLYMEROVÁNO V BLOKU						Naměřeno			
		TP [°C]	/t [min]	0,5% kat.	Pol.	t 0,5 [min]	ohřev [°C]	chlaz. [°C]	TM1 [°C]	TM2 [°C]	TC [°C]
4-ABA	645	250	20	NaAc		49	311	259 302	313	312 365	305
	644	250	20	0		95	322	275	320	271	254
	538	250	8	0		75	315	281	315	298	259
	534	250	21	0		83,3	319	278	318	275	258
	849	280	21,5	0		110			347	248 350	242
	850	280	21,5	NaAc		70			322	284 345	309
	653	300	23	0		48	367	254	362	252	242
	568	300	24	0		25	363	247	155 290 319	320	∅
	808	300	24	0		27	369 440	254	365	260 383	242
	654	300	23	NaAc		15	339	304	337	344	309
	807	300	24	NaAc		27	338 400	315	336	346	315
	865	320	27	NaAc		40			∅	356	∅
	770	320	23	NaAc		20			333	346	313
	874	320	50	NaAc		20			336 348	345	310

Polymer	vzorek	POLYMEROVÁNO V ROZTOKU						Naměřeno			
		TP [°C]	/t [min]	0,5% kat.	Pol.	t 0,5 [min]	ohřev [°C]	chlaz. [°C]	TM1 [°C]	TM2 [°C]	TC [°C]
4-ABA	662	250	24	0	Marl.	220	300	297	300 332	313 376	294
	664	250	24	0	T66	165	307	307	308	338 375	310
	665	250	24	0	M.O.	110	322	278	322	267 366	252
	663	250	24	NaAc	Marl.	150	370	290	311	328	290
	760	275	28	0	T66	100	322	298	322	350	300
	829	300	23	NaAc	T66	20			335 346	341 361	305
	863	320	27	NaAc	T66	20			352 430	342	∅

9.1.1 Vliv průběhu syntézy na tepelné vlastnosti

Z hodnot v tabulce 5 je patrné, že se zvyšující se teplotou polymerace a její dobou trvání, se zvyšuje i výsledná hodnota píku při ohřevu, která s největší pravděpodobností značí teplotu tání. Píky na teplotě chlazení, tedy předpokládané teploty krystalizace, se zvyšováním teploty polymerace spíše oscilují nahoru a dolů a nelze uvažovat silnou korelaci jejich hodnoty s teplotou polymerace. V historických hodnotách je hodnota korelace teploty polymerace s teplotou krystalizace přibližně $-0,2$ zatímco v hodnotách naměřených během této práce je tato hodnota okolo $+0,4$. Metoda jednoduché korelace je při vyhodnocování dat z této práce obecně poměrně nepřesná, neboť je sledována pouze jedna vstupní a jedna výstupní matice hodnot. Ovšem na výstupní hodnoty má vždy vliv více vstupních hodnot. Na druhou stranu pokud je i přes zmíněné nepřesnosti hodnota korelace nějakých hodnot velmi vysoká, je vhodné jí věnovat pozornost. Tak tomu je právě například u teploty polymerace a historické teploty tání, kdy se hodnota korelace přibližuje k $+0,9$.

Přítomnost katalyzátoru (v tomto případě vždy NaCl) ovšem téměř ve všech případech snižuje teplotu tání a naopak zvyšuje teplotu krystalizace až o desítky stupňů Celsia. Rozdíly mezi polymerací v bloku a v roztoku jsou sledovatelné, ale je poměrně složité z nich vypočítat jakékoliv trendy. Látky se zkrátka chovají podle způsobu polymerace jinak, ale nelze například říct, že jedna skupina by měla určitou hodnotu vždy vyšší či nižší.

9.1.2 Vliv stárnutí na tepelné vlastnosti

Vliv přirozeného stárnutí je v některých případech složité sledovat, neboť data z měření v době syntézy vzorků nejsou vždy přítomna nebo nejsou přítomna celá. Ovšem u této látky jich je dostatek na vytvoření alespoň obecných závěrů. Teploty jak tání, tak krystalizace po dvaceti letech buď výrazně klesají (až o 20 °C), nebo se pohybují v těsné blízkosti starých hodnot. Toto chování je předpokládáno, neboť polymerní řetězce se vlivem stárnutí převážně lámou a tedy krátí.

9.2 Poly(oxy-1,4-phenylenoxyterephthaloyl)

Pro druhý výsledný polymer, existuje velké množství kombinací monomerů, ze kterých může vzniknout. Tyto kombinace jsou opět zmíněné v tabulce 2. V následující tabulce 6 jsou poté vyobrazeny všechny vzorky spadající do této kategorie a jejich vlastnosti.

Tab. 6 – Podmínky syntézy a termické vlastnosti látek skupiny 2

Polymer	vzorek	Tp [°C]	POLYMEROVÁNO V BLOKU					chlaz. [°C]	Naměřeno		
			/t [min]	0,5% kat.	t 0,5 [min]	ohřev [°C]	TM1 [°C]		TM2 [°C]	TC [°C]	
KT/DAHQ	542	250	13,5	PTS	150	327	∅	292 333	∅	∅	
	581	280	23	NaAc	110	325 353	∅	322 341	344	∅	
	580	280	23	0	140	326 356 392	∅	322 345	372	∅	
	652	300	23	0	60	372	∅	297 340	357	∅	
	474	300	24	PTS	21			334	371	∅	
	439	300	7	NaAc	40	359 420 433	∅	396 433	345	∅	
	769	320	23	NaAc	30			408	368	∅	
DMT/DAHQ	821	250	46	NaAc	300			141 193 321	331	∅	
	817	320	48	NaAc	30	330	∅	∅	337	∅	
	775	320	23	NaAc	190			266	324	∅	
TC/HQ	551	240	24	0		297	∅	296	335	∅	
KT/Dares	703	250	22,4	0	550	293	∅	291 309	∅	∅	
	650	270	21	NaAc	200	298	∅	296	348	∅	
	582	300	21	0	125	288	∅	157 295	348	∅	
	658	320	24,6	0	37	253 271	∅	280	391	∅	
	659	320	24,6	NaAc	75			166 276 304	344	∅	
	558	350	22	NaAc	50			168	341	∅	
4-ABA/KT+DAHQ	620	250	19	0	120			306 380 410	360 411	410	
	615	250	10	0	245	364 425	372 378	294 374 407	367 409	408	

Polymer	vzorek	Tp [°C]	POLYMEROVÁNO V ROZTOKU					chlaz. [°C]	Naměřeno		
			/t [min]	0,5% kat.	Pol.	t 0,5 [min]	ohřev [°C]		TM1 [°C]	TM2 [°C]	TC [°C]
KT/DAHQ	463	300	24	NaAc	Marl.	60			397 426	308	∅
	448	300	22,6	PTS	M.O.	120			329 397 430	415	∅
	868	320	17	0	T66	40			104 415	414	408
	869	320	17	NaAc	T66	45			273 305	378	∅
	487	350	6	0	T66	24			411	343	∅
	488	350	6	0	Marl.	24			413	361	∅
	489	350	6	0	M.O.	28			423	393	∅
DMT/DAHQ	815	275	47	NaAc	T66	400			224 314	280	∅
	805	300	42	NaAc	T66	155	342	∅	∅	344	∅
	806	300	42	0	T66	165	352	∅	∅	334	∅
	774	320	23	NaAc	T66	40	326	∅	∅	335	∅
	819	320	48	NaAc	Marl.	70			322 380	365	∅
	820	320	48	NaAc	M.O.	40			∅	∅	∅
	835	320	27	0	T66	150			234	∅	∅
818	320	48	NaAc	T66	70			∅	∅	∅	
KT/Dares	773	320	23	NaAc	T66	120	281	∅	232 283	346	∅
4-ABA/KT+DAHQ	616	250	10	0	T66	125	350	406	185 330	346	∅
	621	250	19	0	M.O.	80	315 381	∅	324 393	∅	267
	785	300	23	NaAc	T66	150	337	∅	302	∅	∅
	787	300	23	NaAc	M.O.	100	357	∅	315	338	∅

9.2.1 Vliv průběhu syntézy na tepelné vlastnosti

Většina křivek má znatelně menší počet píků při druhém zahřívání, kdy byl až na dvě výjimky nalezen buď jeden nebo žádný pík. V této kategorii je v jako jediné nemožné na první pohled určit korelace mezi teplotou polymerace a jakoukoliv teplotou z DSC analýzy. Přítomnost katalyzátoru PTS ve všech případech snižuje teploty tání oproti teplotám u jinak identických látek, u kterých byl ale během syntézy přítomen katalyzátor NaAc.

U polymerů syntetizovaných v roztoku lze sledovat, že vzorky polymerované v roztoku minerálního oleje mají vyšší teploty tání, než vzorky polymerované v roztocích Marlotherm či Therminol 66, jejichž polymery mají teploty tání téměř identické.

9.2.2 Vliv stárnutí na tepelné vlastnosti

Většina vzorků syntetizovaných v bloku má se zvyšujícím se stářím mírně nižší teploty tání, ovšem ani tento vztah není nijak výrazný. Lze ovšem sledovat slabší korelace, kdy se s přítomností katalyzátoru NaCl zvyšuje stabilita polymeru, takže se jeho teplota tání nemění tak výrazně, jako u polymerů syntetizovaných bez katalyzátoru.

U vzorků polymerovaných v roztoku nebyla až na výjimky změřena téměř žádná historická data. Data která v minulosti přítomná byla, zase nebylo možné změřit během měření pro tuto práci.

9.3 Poly(oxy-1,4-phenylenoxyisophthaloyl)

Třetí polymer se skládá opět z více kombinací monomerů, konkrétně jde o dvě kombinace, ve kterých je vždy přítomna kyselina isoftalová a další látka obsahující diacetyl.

Tab. 7 – Podmínky syntézy a termické vlastnosti látek skupiny 3

Polymer	vzorek	POLYMEROVÁNO V BLOKU						Naměřeno			
		TP [°C]	/t [min]	0,5% kat.	t 0,5 [min]	ohřev [°C]	chlaz. [°C]	TM1 [°C]	TM2 [°C]	TC [°C]	
KIF/DAHQ	641	250	23,4	0	210	360 400	298	379 419	0	0	
	648	270	21	0	112	352 380	298	350 415	384	0	
	809	275	27	NaAc	100	413	0	422	0	0	
	632	300	20	0	100	385 403	333	389 415	0	0	
	655	300	23	0	80	401	326	418	353	0	
	768	320	23	NaAc	40	422	264	428	367	0	
KIF/Dares	705	250	22	0	150	223	0	147 230 398	0	0	
	640	250	23,4	NaAc	155	214 233	0	154 241	361	0	
	651	270	21	NaAc	60	227	0	151 181 238	0	0	
	584	300	21	0	40	222 413	0	164 233	0	0	
	585	300	21	NaAc	20	218	0	157 230	364	0	
	804	300	29	NaAc	40			161 220	360	0	

Polymer	vzorek	POLYMEROVÁNO V ROZTOKU						Naměřeno			
		TP [°C]	/t [min]	0,5% kat.	Pol.	t 0,5 [min]	ohřev [°C]	chlaz. [°C]	TM1 [°C]	TM2 [°C]	TC [°C]
KIF/DAHQ	566	250	21	NaAc	Marl.	133	243 401	0	234 394	358	0
	810	275	27	NaAc	M.O.	80	376 398	256	347 407	376	0
	811	275	27	NaAc	T66	100	392 409	0	399 416	378	0
	812	275	27	NaAc	Marl.	100	385 403	273	368 396 414	376	0
	453	300	24	0	T66	60	395 409 420	0	399 422	370	0
	473	300	24	NaAc	Marl.	35	413	0	373 409	364	0
	458	300	24	PTS	T66	50	413	0	408 420	361	0
KIF/Dares	718	250	25	NaAc	M.O.	245	278	0	150 226 406	0	0
	766	300	21	NaAc	T66	55	211	0	169 232 407	388	0
	767	300	21	NaAc	Marl.	60	212	0	161 233 421	0	0
	801	300	29	NaAc	T66	100			166 230	0	0
	772	320	23	NaAc	T66	60	212	0	169 233	0	0

9.3.1 Vliv průběhu syntézy na tepelné vlastnosti

U většiny vzorků byly jako u předchozího polymeru nalezeny minimálně dvě teploty při prvotním zahřívání, ale převážně pouze jednotlivé hodnoty při zahřívání následujícím. Teploty krystalizace nebylo možno z DSC křivek vysledovat ani u jednoho vzorku. Hodnoty z prvního zahřívání vzorků syntetizovaných v bloku vykazovaly zajímavý trend, kdy nižší z dvojic hodnot se stoupající teplotou polymerace mírně klesaly, zatímco vyšší teploty naopak stoupaly. Tato vlastnost se vyskytovala u obou kombinací monomerů v této kategorii, ale byla výraznější u vzorků syntetizovaných z KIF/Dares.

U polymerů syntetizovaných v roztoku tento trend výrazně aplikovat není možné. To je pravděpodobně částečně zapříčiněno velkou variabilitou v používaných roztocích, které předpokladatelně také silně ovlivňují termální vlastnosti látek. U vzorků z roztoků lze také vysledovat méně výrazný trend, kdy vzorky připravované v roztoku Marlothermu mají za podobných ostatních podmínek vyšší hodnoty teploty tání, než vzorky připravované v roztoku Therminolu 66. Hodnoty odečtené při druhém zahřívání nevykazují téměř žádný trend v celé kategorii polymerů.

9.3.2 Vliv stárnutí na tepelné vlastnosti

Obzvláště vzorky polymerované v bloku vykazují výrazné zvýšení teplot tání oproti jejich dříve odečteným hodnotám. Toto chování je pravděpodobně zapříčiněno dokrystalizací krystalických fází polymerů během doby uložení. U vzorků KIF/DAHQ v roztoku je sledovatelné opačné chování, tedy že s postupem času se teplota tání snižovala. U druhé kategorie vzorků syntetizovaných v roztoku, KIF/Dares, byly nalezeny píky na výrazně jiných místech, než kde byly nalezeny při měření v roce 2002. Z tohoto důvodu nelze uvažovat o jakýchkoliv korelacích mezi daty, jelikož se pravděpodobně jedná o píky zapříčiněné zcela jinými procesy v látce.

V celé kategorii látek lze sledovat další zajímavá vlastnost, a to že přítomnost katalyzátoru při polymeraci zdánlivě zvyšuje stabilitu polymeru, tedy snižuje jeho rychlost degradace. Většina vzorků s přítomným katalyzátorem změnila svoje teploty tání méně výrazně než vzorky, u kterých při polymeraci nepomáhal katalyzátor reakce.

9.4 Poly(oxy-1,3-phenylenoxyterephthaloyl)

Polymer označovaný jinak jako 4 je zastoupen pouze vzorky syntetizovanými v bloku. Na rozdíl od předchozích dvou kapitol se jedná pouze o jednu kombinaci monomerů.

Tab. 8 – Podmínky syntézy a termické vlastnosti látek skupiny 4

Polymer	vzorek	Tp [°C]	POLYMEROVÁNO V BLOKU					Naměřeno		
			t [min]	0,5% kat.	t 0,5 [min]	ohřev [°C]	chlaz. [°C]	TM1 [°C]	TM2 [°C]	TC [°C]
4-/3-ABA	586	250	24,6	NaAc	45			155 289 319	∅	∅
	587	250	24,6	0	85	320	∅	150 317	∅	∅
	842	275	24	0	110			150 313 336	∅	∅
	633	300	20	0	25			156 301 350	∅	∅
	591	300	24	0	18			150 303 353	∅	∅

9.4.1 Vliv průběhu syntézy na tepelné vlastnosti

Na první pohled je u dat pozoruhodný počet píků při prvním zahřívání. Až na jeden vzorek jsou vždy přítomné tři píky, které na sebe mezi vzorky viditelně „navazují.“ Opět je pozorovatelný jasný trend, kdy s rostoucí teplotou polymerace rostou i teploty tání. Jediný vzorek vybočující z tohoto trendu je vzorek 586. Ovšem u tohoto vzorku je také jako u jediného přítomný katalyzátor reakce. Je tedy možné, že právě přítomnost katalyzátoru při polymeraci způsobuje zvýšení teploty tání. U vzorku 587 není přítomný „prostřední“ pík, který se objevuje až u vzorků s vyšší teplotou polymerace (a u vzorku syntetizovaného s katalyzátorem). Vzorek 633 poté mírně vybočuje z jinak jasného trendu tím, že jeho nejnižší teplota tání je vyšší než teplota vzorku 842, který byl syntetizován za nižší teploty. Tato výchylka je ale poměrně malá a další dvě teploty odečtené ze stejné křivky už mají hodnoty podle trendu očekávané.

Teplotu krystalizace nebylo možné odečíst ani z jedné křivky během měření. V historických datech tyto hodnoty také nejsou přítomny.

9.4.2 Vliv stárnutí na tepelné vlastnosti

Jediná teplota naměřená v minulosti je teplota tání jednoho ze vzorků, jehož teplota tání se u aktuálního měření mírně zmenšila. Myšlena je teplota 317 °C, druhá naměřená teplota je výrazně menší a nedá se tedy tvrdit, že by s historickou hodnotou souvisela. Toto chování je předpokládáno, jak již bylo zmíněno u kapitolách pojednávajících o stárnutí vzorků výše.

9.5 Poly(3-oxybenzoyl)

Pátý polymer je zastoupen sice vzorky syntetizovanými v bloku i roztoku, ale jejich celkový počet je malý a z termické analýzy nebylo úspěšně odečteno mnoho dat ani v roce 2002, ani při současném měření.

Tab. 9 – Podmínky syntézy a termické vlastnosti látek skupiny 5

Polymer	vzorek	Tp [°C]	POLYMEROVÁNO V BLOKU						Naměřeno		
			/t [min]	0,5% kat.	Pol.	t 0,5 [min]	ohřev [°C]	chlaz. [°C]	TM1 [°C]	TM2 [°C]	TC [°C]
3-ABA	638	250	23,4	0		225	419	∅	150	∅	∅
	702	250	22	NaAc		60			151	∅	∅
	656	320	24,6	0		25			152	∅	∅
	657	320	24,6	NaAc		10			∅	∅	∅

Polymer	vzorek	Tp [°C]	POLYMEROVÁNO V ROZTOKU						Naměřeno		
			/t [min]	0,5% kat.	Pol.	t 0,5 [min]	ohřev [°C]	chlaz. [°C]	TM1 [°C]	TM2 [°C]	TC [°C]
3-ABA	570	300	24	NaAc	M.O.	20			∅	403	∅

9.5.1 Vliv průběhu syntézy na tepelné vlastnosti

Jediná pozorovatelná vlastnost v této kategorii je téměř neměnná teplota tání, bez ohledu na teplotu syntézy. U vzorků polymerovaných v bloku lze vidět, že i přes to, že se teplota polymerace zvýšila o 70 °C, je odečtená teplota tání prakticky stejná. Je pravda, že v každém ze tří měřených vzorků je jedna z polymeračních podmínek výrazně jiná. U prvního vzorku je výrazně vyšší poločas polymerace, u druhého vzorku je poté jako u jediného přítomen katalyzátor polymerace, a třetí vzorek, jak už bylo zmíněno, byl polymerován za podstatně vyšší teploty. Doba polymerace byla u všech vzorků relativně podobná. Teplota krystalizace nebyla možná během aktuální práce změřit, na DSC křivce nebyl přítomen žádný viditelný pík. U jediného vzorku této kategorie polymerovaného v roztoku byla úspěšně nalezena pouze jedna z teplot tání, ovšem tu nebylo možné s ničím porovnávat. Nalezená teplota je sice výrazně vyšší než všechny teploty tání nalezené u vzorků polymerovaných v bloku, ale z takto omezeného množství dat by bylo vyvozování jakýchkoliv závěrů o vlivu metody polymerace na výsledné vlastnosti přinejmenším odvážné.

9.5.2 Vliv stárnutí na tepelné vlastnosti

Jak již bylo zmíněno, většina teplot vzorků této kategorie nebyla nalezená a to ani při měření dat přímo po syntéze vzorků. Jediná teplota ze starších dat je teplota tání jednoho vzorku syntetizovaného v roztoku. Tato teplota je ovšem o více než 250 °C vyšší než teplota nalezená v aktuálním měření. Jedná se tedy pravděpodobně o pík, který během této práce nebyl nalezen a není nijak související s píkem, který nalezený byl.

ZÁVĚR

V kapitole praktické části práce byly nejprve stručně popsány organické sloučeniny, které byly použity k syntéze polymerních vzorků. Součástí jejich popisů byly obecné informace, byly-li dohledatelné. Některé ze vzorků jsou široce používané v průmyslových aplikacích a je o nich dostupná řada informací, některé vzorky ale nejsou masivně využívány, a tak o nich není dostupné o moc více informací, než základní chemické značení či alternativní názvy.

Vzorky měřené v této práci byly syntetizovány přibližně v roce 2002, ale i jejich metoda polymerace je alespoň zmíněna a jsou uvedeny odkazy na další práce, které se zabývaly stejnými vzorky v době jejich syntézy a tedy i syntézou samotnou, tudíž jsou v nich tyto procesy popisovány podrobněji. I přes to, že polymerace probíhaly s více jak deseti kombinacemi látek, bylo výsledných polymerů pouze pět. Některé kombinace monomerů totiž během procesu polymerace vytvářely polymerní řetězce se stejnou základní jednotkou, ale mohly se lišit například odlišnými vedlejšími nízkomolekulárními produkty, které jsou u zde aplikované metody syntézy, polykondenzace, vždy přítomné.

Vybraná téměř stovka těchto vzorků byla zkoumána pomocí metody termické analýzy, nazývané diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Při DSC jsou látky a referenční vzorek vystavovány proměnnému teplotnímu programu a je sledováno, kolik energie je do sledovaných látek nutno dodávat pro udržení jejich teploty stejné jako je teplota referenčního vzorku. Data z DSC analýzy byla vyhodnocena a byly z nich nalezeny teploty tavení a krystalizace jednotlivých vzorků polymerů. Právě vzájemné vztahy těchto teplot, o kterých lze uvažovat jako o výstupních hodnotách, a podmínek syntézy, o kterých lze naopak uvažovat jako o vstupních hodnotách, byly porovnávány a byly vytvářeny úvahy o vlivu vstupních hodnot na hodnoty výstupní. Zároveň byly také využity výstupní hodnoty naměřené o cca 20 let dříve, ze kterých šlo v některých případech vyvodit další teorie o chování těchto látek v průběhu času. Z výše zmíněných dvou kategorií úvah byly vyvozovány obecné poznatky o kapalně krystalických polymerních látkách sledovaných během této práce a o jejich teoretické aplikaci v kompozitních materiálech.

Velmi často sledovaný a poměrně výrazný trend byl ten, že při zvýšení teploty polymerace se zvyšuje teplota tání polymerní látky. Teplota polymerace má podle pozorování v této práci obecně na výstupní hodnoty největší vliv. Je ale nutné zmínit, že ač velmi častý, tento jev není pravidlem. U některých vzorků teplota polymerace na teplotu tání vliv téměř

neměla a naopak v některých případech se dokonce teplota tání se zvyšující teplotou polymerace snižovala.

Další velmi podstatnou vstupní hodnotou polymerace je její doba, ovšem tato hodnota byla u všech sledovaných vzorků velmi podobná, nebylo tedy možné s jistotou vyvodit žádné závěry o jejím vlivu na konkrétní zkoumané látky.

Historická data z předchozích měření byl využívána k hodnocení časové degradace polymerů. Ve většině z nich se s průběhem času teploty tání snižovaly, což je očekávané chování, protože polymerní řetězce časem lámou, tedy zkracují. Ovšem dopad degradace (rozdíl teplot tání vysledovaný během tohoto měření a měření v minulost) se snižoval často téměř úměrně se zvyšujícím se podílem krystalické fáze v polymeru. U některých vysoce krystalických vzorků se teplota tání postupem času dokonce naopak zvyšovala. Tento jen pravděpodobně způsobila sekundární krystalizace, která v látce během původních měření v roce 2002 ještě probíhala. Některé vzorky byly syntetizovány za přítomnosti katalyzátorů, jejichž přítomnost často způsobovala, že efekt degradace byl nižší než u nekatalyzovaných polymerů.

Katalyzátory během syntézy ovlivňovaly teploty tání LCP až skokově. Tedy jejich přítomnost v jednom vzorku ze série vzorků, ve kterých se teplota tání měnila přibližně úměrně s teplotou polymerace znamenala, že teplota tání tohoto vzorku viditelně vybočovala z předpokládaného trendu. Je ovšem nutno zmínit, že nebylo možno s jistotou vysledovat trendy posunu. V některých případech katalyzátor teplotu tání nečekaně zvýšil, jindy jí zase snižoval.

Jako katalyzátory byly používány dvě látky, NaAc a PTS. První z těchto látek byla používána ve většině zkoumaných vzorků, ve kterých byl katalyzátor přítomen. Ovšem i z menšího počtu vzorků jejichž syntéza byla katalyzována pomocí PTS lze vidět, že tento katalyzátor nepůsobil tak efektivně jako NaAc, který zvyšoval teploty tání obecně více, než druhý katalyzátor. Je možné, že tato vlastnost byla vypořizována už během syntézy, a proto byl katalyzátor PTS používán jen velmi zřídka.

Pro vzorky, jejichž syntéza probíhala v roztoku, byla používána tři různá chladicí média. Z naměřených dat lze sledovat, že pokud byl jako roztok použit minerální olej, tak se téměř vždy viditelně zvýšila teplota tání látky. Další dva roztoky, Marlotherm a Therminol 66, při porovnání nezpůsobovaly podobně výrazné změny. Dalo by se tedy uvažovat, že jsou si tyto dvě látky jako roztoky rovny.

Teploty krystalizace nebyly na DSC křivkách v mnoha případech možno nalézt, a je z nich tedy těžší vyvozovat jakékoliv jasné závěry. Dostatek hodnot na případné sledování trendů byl získán jen u vzorků syntetizovaných z kyseliny tereftalové. Jediný trend, který bylo možno z těchto hodnot vysledovat, byl, že přítomnost katalyzátoru (v tomto případě vždy NaAc) při syntéze teplotu krystalizace zvyšuje.

Křivky vycházející z DSC analýzy byly u téměř všech sledovaných vzorků velmi nerovné a obsahovaly často nečekané množství různě výrazných píků. Při DSC analýze běžných polymerů je křivka často skoro rovná, pouze s několika jasně definovanými píky, značícími teploty tání, krystalizace či skelného přechodu. Dalo by se tedy uvažovat, že všechny odečítané hodnoty v této práci byly ve skutečnosti vyčtené ze sekundárních píků, které se objevovaly na podstatně širším píku, který by teoreticky mohl být uvažován jako skutečná hlavní hodnota. Vzorky v této práci byly sledovány mezi teplotami 50 °C a 450 °C a celkové naklonění výchozích křivek naznačovalo, že pokud by byly opravdu součástí většího píku, byly by v některých případech na straně rostoucí a v jiných případech na straně klesající. Pokud by tedy měl být sledován onen teoretický hlavní pík, muselo by měření probíhat v extrémně širokém rozsahu teplot, například až 1000 °C.

Z výše zmíněných poznatků lze tvrdit, že použití kapalně krystalických polymerů jako výztuží do kompozitních materiálů, by se mohlo jevit jako poměrně složité. Budou-li pominuty už zavedené a dlouhodobě úspěšné příklady jako je Kevlar, tak je viditelné, že syntéza látek tohoto typu, které by mohly být používány na průmyslové škále, je velmi komplikovaná. Dalším důkazem tohoto tvrzení je i to, že více než tři čtvrtiny například aramidových vláken je vyráběno pouze dvěma firmami, které jsou obě nadnárodní chemické korporace. Proto lze uvažovat, že syntéza, testování a následná aplikace těchto materiálů je velmi složitý proces, který si ani mnoho průmyslových výrobců nemůže dovolit, nebo jim to nepříjde výhodné. Materiály v této práci se chovaly často nekonzistentně a korelace vstupních a výstupních hodnot se hledaly velmi obtížně. Křivky z termální analýzy byly velmi hrubé. Zároveň je také nutno uvažovat přirozené stárnutí materiálu, které bylo ve sledovaných materiálech často velmi výrazné. To může u vysoce výkonnostních kompozitů, které jsou většinou drahé a je předpokládána jejich dlouhá životnost, působit další problémy v aplikaci.

Na druhou stranu je třeba uvažovat o potenciálu těchto látek, který bezpochyby mají. Obecně velmi vysoká termální odolnost kapalně krystalických polymerů, zkombinovaná s jejich výbornými mechanickými vlastnostmi (v této práci zmiňované pouze v teoretické

části, měřené nebyly) by mohly být ještě znásobeny vhodnou aplikací v kompozitních materiálech, které by tyto vlastnosti mohly ještě „násobit“ díky synergickému efektu. Pro jasné příklady aplikací v této práci sledovaných látek by bylo potřeba je dále zkoumat, ideálně vybrat menší množství látek se slibnými už změřenými vlastnostmi a ty poté měřit dalšími metodami. Alternativně by šlo použití závěry z naměřených dat v této práci k syntéze nových kapalně krystalických polymerů s použitím vylučovací metody, kterou by byly vyřazovány látky s jasně nežádoucími nebo nestabilními vlastnostmi.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. KHOO, Iam-Choon. *Liquid Crystals*. 2nd ed. New Jersey: Wiley, 2007. ISBN 978-0-471-75153-3.
2. DEMUS, D., J. GOODBY, G. W. GRAY, H. -W. SPIESS a V. VILL. *Handbook of Liquid Crystals*. New York: Wiley, 1998. ISBN 3-527-29270-5.
3. KUMAR, Sandeep a Ashwath Narayana GOWDA. The chemistry of bent-core molecules forming nematic liquid crystals. *Liquid Crystals Reviews*. 2015, 3(2), 99-145. ISSN 2168-0396. Dostupné z: doi:10.1080/21680396.2015.1061958
4. SVOBODA, Jiří a Milada GLOGAROVÁ. Kapalně krystalny. *Adoc.pub* [online]. Praha: VŠCHT, 2006 [cit. 2021-2-4]. Dostupné z: <https://adoc.pub/5-kapalne-krystalny-jii-svoboda-a-milada-glogarova-b-praha-6-.html>
5. CHEN, Janglin, Wayne CRANTON, Mark FIHN a J.W. GOODBY. *Handbook of Visual Display Technology*. Bristol: Springer, 2012. ISBN 978-3-540-79567-4.
6. DIERKING, Ingo. *Textures of Liquid Crystals*. Weinheim: Wiley, 2003. ISBN 3-527-30725-7.
7. JÁKLI, A a A SAUPE. *One- and Two-dimensional fluids: Properties of smectic, lamellar and Columnar liquid Crystals*. Boca Raton (Florida): CRC Press, 2006. ISBN 978-0-7503-0969-1.
8. Liquid Crystals. *Beautiful Chemistry* [online]. 2021 [cit. 2021-4-21]. Dostupné z: <https://www.beautifulchemistry.net/liquid-crystals>
9. CANEVAROLO JR., Sebastião V. *Polymer Science: A Textbook for Engineers and Technologists*. Munich: Hanser, 2020. ISBN 978-1-56990-725-2.
10. STOKLASA, Karel. *Makromolekulární Chemie I*. [online]. 2005 [cit. 2021-5-12]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/939/mod_resource/content/2/Skripta_MMCH_I.pdf
11. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6.

12. Polymerization of Styrene. *Syrris: Making more chemistry possible* [online]. Royston (UK), 2021 [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: https://www.syrris.com/wp-content/uploads/2018/03/Polymerization-Graphs_Structure-1440x0-c-default.png
13. PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
14. ODIAN, George G. *Principles of polymerization*. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley, 2004. ISBN 04-712-7400-3.
15. Suspension Polymerization. *Polymer Properties Database* [online]. crow, 2021 [cit. 2021-5-16]. Dostupné z: <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Suspension%20Polymerization.html>
16. THAKUR, Vijay Kumar a Michael R. KESSLER. *Liquid Crystalline Polymers: Structure and Chemistry*. New York: Springer, 2016. ISBN 978-3-319-22893-8.
17. SHIBAEV, Valery P. a Lui LAM. *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers: With 199 Illustrations*. New York: Springer, 1994. ISBN 978-1-4613-8335-2.
18. GUTIERREZ, Juan Pablo, Elisa L. ALE RUIZ a Eleonora ERDMANN. Already Used and Candidate Polymeric Membranes for CO₂ Separation Plants. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*. Elsevier, 2018, 2018, 51-73. ISBN 9780128136454. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-813645-4.00002-7
19. CHEN, X. a Y. ZHOU. Technical textiles for ballistic protection. *Handbook of Technical Textiles*. Elsevier, 2016, 169 - 172. Dostupné z: doi:0.1016/B978-1-78242-465-9.00006-9
20. SABU, Thomas a P.M. VISAKH. *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics: Polyethers and Polyesters*. Vol. 3. New Jersey: Wiley, 2011. ISBN 978-0-470-63926-9.
21. What are composites. *Discover Composites* [online]. Arlington: ACMA, 2020 [cit. 2021-2-13]. Dostupné z: <https://discovercomposites.com/what-are-composites/>
22. Explanation Of Components And Classification Of Composite Materials. *MechanicalBase* [online]. 2020 [cit. 2021-4-22]. Dostupné z: <https://mechanicalbase.com/explanation-of-components-and-classification-of-composite-materials/>

23. KAW, Autar K. *Mechanics of composite materials*. 2nd ed. Boca Raton: Taylor, 2006. ISBN 08-493-1343-0.
24. SKOČOVSKÝ, Petr. *Nové konstrukčné materiály: vybrané kapitoly*. 2. vydání. Žilina: Vysoká škola dopravy a spojov, 2000. ISBN 80-710-0264-X.
25. *Structural Analysis of Polymeric Composite Materials*. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 2019. ISBN 0-8247-4717-8.
26. SZELUGA, Urszula, Bogumiła KUMANEK a Barbara TRZEBICKA. Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015, **2015**(73), 208. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.02.021>
27. BERENBAUM, M. C. A Method for Testing for Synergy with Any Number of Agents. *The Journal of Infectious Diseases*. 1978, **1978**(137), 122-130. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1093/infdis/137.2.122>
28. FEIST, Michael. Thermal analysis: basics, applications, and benefit. *ChemTexts*. 2015, **1**(1). ISSN 2199-3793. Dostupné z: doi:10.1007/s40828-015-0008-y
29. HÖHNE, Günter, Wolfgang HEMMINGER a H.-J FLAMMERSHEIM. *Differential scanning calorimetry*. 2nd revised and enlarged edition. Berlin: Springer, [2003]. ISBN 35-400-0467-X.
30. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1988. ISBN 978-9401738965.
31. STARe Evaluation Software Application, 16.3.0.13243 [software]. 15. července 2020 [cit. 2021-05-10]. Dostupné z: <http://swupdateamc.mt.com/#tabSTAReEval>. Požadavky na systém: Windows® 10 Pro or Enterprise (64-bit editions only), Windows® 8.1 Pro or Enterprise (64-bit editions only), Windows® 7 Professional, Enterprise or Ultimate (64-bit editions only); velikost 0,98 GB.
32. KLANČNIK, Grega; MEDVED, Jožef; MRVAR, Primož. Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation Diferenčna termična analiza (DTA) in diferenčna vrstična kalorimetrija (DSC) kot metoda za raziskavo materialov. *RMZ–Materials and Geoenvironment*, 2010, **57.1**: 127-142.

33. YANG, J a C ROY. Using DTA to quantitatively determine enthalpy change over a wide temperature range by the “mass-difference baseline method.” *Thermochimica Acta*. 1999, **333**(2), 131-140. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-6031(99)00106-9
34. Kyselina ftalová. *Czech DBpedia* [online]. ČR [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: https://cs.dbpedia.org/page/Kyselina_ftalov%C3%A1
35. Terephthalic acid (CHEBI:15702). *Chemical Entities of Biological Interest (ChEBI)* [online]. United Kingdom [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:15702>
36. Isophthalic acid - Substance information - ECHA. *European Chemicals Agency - ECHA* [online]. Finland [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/substance-information/-/substanceinfo/100.004.098>
37. 3-Acetoxybenzoic acid | 6304-89-8 | Sigma-Aldrich. *Czech Republic | Sigma-Aldrich* [online]. Germany [cit. 2021-5-20]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/ALDRICH/479349?lang=en&ion=CZ>
38. Hydroquinone ReagenPlus | Sigma-Aldrich. *Sigma-Aldrich* [online]. Germany [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/h9003?lang=en&ion=CZ&cm_sp=Insite-_-caContent_prodMerch_gruCrossEntropy-_-prodMerch10-1
39. 1,4-diacetyl-2,5-dihydroxybenzene | CAS#:20129-52-6 | Chemsrvc. *CAS Number Search - Chemsrvc* [online]. China [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: https://www.chemsrc.com/en/cas/20129-52-6_1245460.html#nameDiv
40. Terephthaloyl chloride | Sigma-Aldrich. *Sigma-Aldrich* [online]. Germany [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/terephthaloylchloride2030210020911?lang=en&ion=CZ>
41. Dimethyl terephthalate | C₁₀H₁₀O₄ - PubChem. *PubChem* [online]. USA [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-terephthalate>

42. Resorcinol CAS 108-46-3 | 822303. *Merck | Life Science | Průmyslové a laboratorní chemikálie | eShop* [online]. Germany [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Resorcinol,MDA_CHEM-822303
43. 4,6-Diacetylresorcinol | C₁₀H₁₀O₄ - Pubchem. *PubChem* [online]. USA [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4_6-Diacetylresorcinol
44. HŘIBOVÁ, Martina. *Příprava, struktura a vlastnosti kapalně krystalických polymerů na bázi aromatických polyesterů a polyamidů*. Zlín, 2001. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce František Rybníkář.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

KK	Kapalný krystal
n	Direktor
ϑ	Výchylka od direktoru
N	Nematická (fáze)
N*	Chirálně nematická (fáze)
SmA	Smectická A (fáze)
SmC	Smectická C (fáze)
LCP	Kapalně krystalický polymer (Liquid Crystalline Polymer)
USA	Spojené státy americké
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
PET	Polyethyltereftalát
RTG	Rentgenová strukturální analýza
KT	Kyselina ftalová
4-ABA	Kyselina tereftalová
KIF	Kyselina isoftalová
3-ABA	Kyselina 3-acetoxybenzoová
HQ	Hydrochinon
DAHQ	Diacetylhydrochinon
TC	Tereftaloylchlorid
DMT	Dimethyltereftalát
Res	Resorcinol
Dares	Diacetylresorcinol
NaAc	Octan sodný
PTS	Kyselina paratoluensulfenová
Marl.	Marlotherm SH

T66	Therminol 66
M.O.	Minerální olej
∅	Hodnota nebyla nalezena
2 Θ	Difrakční úhel
au	Smluvní jednotka

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 – Kalamitické, diskotické a lomené molekuly [4]</i>	14
<i>Obr. 2 – Postupný přechod z krystalické do kapalné fáze [5]</i>	15
<i>Obr. 3 – Nematická fáze, její direktor a výchylka mesogenu [6]</i>	16
<i>Obr. 4 – Možné konfigurace smektické fáze [5].....</i>	16
<i>Obr. 5 – Smektická A fáze a její direktor [6]</i>	17
<i>Obr. 6 – Smektická C fáze a její direktor [6].....</i>	17
<i>Obr. 7 – Smektická B, I a F fáze [6]</i>	18
<i>Obr. 8 – Vizualizace uspořádání N, N* a SmA fáze [8].....</i>	19
<i>Obr. 9 – Příklad polymerace polystyrenu [12]</i>	20
<i>Obr. 10 – Schéma polykondenzace [11]</i>	22
<i>Obr. 11 – Suspenzní polymerace [15].....</i>	26
<i>Obr. 12 – Variace orientace KK v polymerních řetězcích [17].....</i>	27
<i>Obr. 13 – Obecné složení kompozitů [22].....</i>	29
<i>Obr. 14 – Vizuální vyjádření synergie, aditivismu a antagonismu [27].....</i>	33
<i>Obr. 15 – DSC analýza PET [31]</i>	35
<i>Obr. 16 – Okno STARe Evaluation Software.....</i>	47

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 – Reakční skupiny a z nich vznikající vazby [10].....</i>	<i>23</i>
<i>Tab. 2 – Výstupní skupiny polymerů.....</i>	<i>43</i>
<i>Tab. 3 – Podmínky syntézy vzorků LCP.....</i>	<i>44</i>
<i>Tab. 4 – Naměřená data z roku 2002.....</i>	<i>48</i>
<i>Tab. 5 – Podmínky syntézy a termické vlastnosti látek skupiny 1.....</i>	<i>49</i>
<i>Tab. 6 – Podmínky syntézy a termické vlastnosti látek skupiny 2.....</i>	<i>51</i>
<i>Tab. 7 – Podmínky syntézy a termické vlastnosti látek skupiny 3.....</i>	<i>53</i>
<i>Tab. 8 – Podmínky syntézy a termické vlastnosti látek skupiny 4.....</i>	<i>55</i>
<i>Tab. 9 – Podmínky syntézy a termické vlastnosti látek skupiny 5.....</i>	<i>56</i>

SEZNAM GRAFŮ

<i>Graf 1 – RTG analýza kyseliny ftalové</i>	<i>38</i>
<i>Graf 2 – RTG analýza kyseliny tereftalové</i>	<i>39</i>
<i>Graf 3 – RTG analýza kyseliny isoftalové</i>	<i>39</i>
<i>Graf 4 – RTG analýza kyseliny 3-acetoxybenzoové.....</i>	<i>40</i>
<i>Graf 5 – RTG analýza hydrochinonu.....</i>	<i>40</i>
<i>Graf 6 – RTG analýza diacetylhydrochinonu</i>	<i>41</i>
<i>Graf 7 – RTG analýza tereftaloylchloridu</i>	<i>41</i>
<i>Graf 8 – RTG analýza dimetyltereftalátu</i>	<i>42</i>
<i>Graf 9 – RTG analýza resorcinolu</i>	<i>42</i>
<i>Graf 10 – Vizualizace teplotního programu DSC.....</i>	<i>46</i>