

Vliv vnějších polí na fázový přechod II-I isotaktického polybutenu-1

Bc. Luděk Janda

Diplomová práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Luděk Janda**
Osobní číslo: **T15698**
Studijní program: **M3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Řízení jakosti**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vliv vnějších polí na fázový přechod II - I isotaktického polybutenu-1**

Zásady pro vypracování:

1. vypracujte literární řešení
2. připravte vzorky isotaktického polybutenu-1
3. vzorky vystavte vlivu vybraných vnějších polí
4. naměřené výsledky analyzujte a vyvodte závěry

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. RYBNÍKÁŘ, František. Makromolekulární chemie. 2. vyd. Brno: VUT, 1987, 91 s
2. MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů. 1. vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s
3. KASZONYIOVA, M., F. RYBNÍKAR a P. H. GEIL. Crystallization and Transformation of Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science: Part B Physics*. 2004, 43(5), 1095-1114. ISSN 0022-2348
4. HOLZMÜLER, Werner a Kurt ALTENBURG. Fyzika polymerů. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Martina Hřibová, Ph.D.
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2017

Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2017

Ve Zlině dne 23. ledna 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
Buňka



prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.
Podětel Ústavu

Příjmení a jméno: Ing. Luděk Janda


Obor: Řízení kvality

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v ucelitelném informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 59²⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo - diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž: zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdáním této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 26.6.2017

.....


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

²⁾ Ústava a zákon o vysokých školách ve znění pozdějších právních předpisů, autorský, bakalářské a diplomové práce, a zákon o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 59 odst. 2 a 3

³⁾ autorský zákon

12) Dítě (dítě, dítě, mládež, bakalářské a odborné práce nezpracované uchazečem) v obnovené moci být až nejvýše pět pracovních dnů před zahájením účinnosti vztahující k umístění pracovního místa učitelů vnitřním přemístěním vyzvané školy nebo rovněž tak učitelů, změně pracovního místa školy, které se má konat obnovením práce. Každý se může za zveřejnění práce podívat na své vlastní úřady, školy nebo zaměstnavatele.

13) Působí se ustanovením práce učitelů souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na vztahování občanství, § 13 odst. 2 a 3 a 21/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) a zákonem č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších předpisů, § 3a odst. 3.

14) Do práva autorského také nezahrnuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, učitelé nebo za účelem práce nebo nepřímě nebo nepřímo nebo občanského prospěchu z výuky nebo z vlastní potřebě má vztahovat zákon nebo statutem ke společné škole nebo vztahujícího pracovníků z práva autorského z práva autorského (včetně práva školní práce).

15) Zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších předpisů, § 96 školního dítěte.

16) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za svých pracovníků práce na území školní práce a učitelů školního dítěte § 13 odst. 2). Každý učitel školního dítěte učitelé bez výjimky učitelů, mohou se tyto osoby domnívat nahrazení vyřazeného pracovníka v jiné škole v soudu. Ústavní § 13 odst. 2) učitelů vztahující.

17) Měsíční pracovní jmen, může učitel školního dítěte své dítě učitelé či poskytnout učitelé učitelé, není-li to v souhlasu s pracovníkem učitelů školy nebo školního či vzdělávacího zařízení.

18) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim učitel školního dítěte v zájmu jiného školního dítěte v souvislosti s učitelé dítěte poskytnou licence podle odstavce 2) přílohy přílohy na území občanství, které na území má vztahovat, a to podle občanství až do jejich skutečné výše; účastní se přílohy v souvislosti s účastí školního dítěte nebo školního či vzdělávacího zařízení z učitelé školního dítěte podle odstavce 2).

ABSTRAKT

Předložená diplomová práce se zabývá vlivem vnějších polí na přechod fáze II na fázi I u isotaktického polybutenu-1. Teoretická část předložené práce pojednává o struktuře syntetických polymerů, zvláště o isotaktickém polybutenu-1 a o jeho polymorfismu. Pro experimenty byl vybrán materiál Topyl PB 0110M, který byl vystaven 3 typům vnějších polí: elektrickému, magnetickému a mikrovlnnému. Praktická část diplomové práce je zaměřena na popis přípravy vzorků, měření a vyhodnocování dat získaných pomocí RTG difrakce, z nichž nejdůležitější je poločas fázového přechodu $t_{0,5}$. Byla vytvořena aplikace pro určení poločasu přechodu pomocí lineární regrese. Bylo zjištěno, že magnetické pole dokáže zkrátit poločas přechodu u isotaktického polybutenu-1 přibližně o 15 %. Mikrovlnné vlny nejvíce zkracují poločas přechodu při výkonu 360 wattů. Fázový přechod je ovlivňován i elektrickým polem, ale změna rychlosti přechodu není závislá na frekvenci proudu.

Klíčová slova: polymorfismus, isotaktický polybuten-1, RTG difrakce, fázová transformace, vliv vnějších polí

ABSTRACT

Submitted thesis is concerned with influence of external fields on transition from phase II to phase I of isotactic polybutene-1. Theoretical part is about structure of synthetic polymers, isotactic polybutene-1 and its polymorphism in particular Topyl PB 0110M was chosen for experiments. It was exposed to three types of external fields: electrical, magnetic and microwaves. Practical part is focused on sample preparation, measurements and X-ray diffraction data analysis of which the most important is half-time of crystallization $t_{0,5}$. Capability of magnetic field to shorten half-time of crystallization of isotactic polybutene-1 by approximately 15 % was established. Microwaves are most effective in shorting half-time of crystallization at output of 360 watts. Phase transition is also influenced by electric field, but change of transition is not dependent on current frequency

Keywords: polymorphism, isotactic polybutene-1, X-ray diffraction, phase transformation, external fields influence

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martině Hříbové, Ph.D. za vlídný přístup, ochotu a za cenné připomínky a rady týkající se zpracování diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Prof. Ing. Františku Rybníkářovi, Csc. za odborné rady a informace k diplomové práci. Rovněž děkuji doc. Dr. Ing. Vladimíru Patovi a všem kantorům UTB ve Zlíně za cenné informace získané během studia.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 SYNTETICKÉ POLYMERY	11
1.1 ZÁKLADNÍ POJMY	11
1.2 STRUKTURA POLYMERU	11
1.2.1 Konstituce	12
1.2.2 Konfigurace	12
1.2.3 Konformace	13
1.3 MORFOLOGIE POLYMERU	13
1.3.1 Amorfni polymery	13
1.3.2 Semikrystalické polymery	14
1.3.3 Krystalinita	15
1.3.4 Skládání řetězců	15
1.4 KRYSTALIZACE	16
1.4.1 Nukleace	17
1.4.2 Růst	18
1.5 POLYOLEFINY	18
2 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1	20
2.1 HISTORIE	20
2.2 MONOMERY	20
2.3 POLYMERACE	21
2.4 VLASTNOSTI	21
2.5 POLYMORFISMUS	23
2.6 ZVYŠOVÁNÍ RYCHLOSTI FÁZOVÉHO PŘECHODU II – I	25
2.7 POUŽITÍ	26
3 HODNOCENÍ KRYSTALICKÉ STRUKTURY	27
3.1 RENTGENOVÁ DIFRAKCE	27
3.1.1 Historie RTG	28
3.1.2 RTG záření	28
3.1.3 Interakce RTG záření s hmotou	30
3.1.4 Princip RTG difrakce	30
3.1.5 Způsob zaznamenávání	31
3.1.6 Vyhodnocování RTG difrakce	32
4 ELEKTROMAGNETICKÉ POLE	33

4.1	STŘÍDAVÉ PROUDY	33
4.2	CHOVÁNÍ POLYMERŮ V ELEKTRICKÝCH POLÍCH	34
4.3	MAGNETICKÉ POLE	34
4.4	MIKROVLNNÉ POLE	35
4.4.1	Průmyslový ohřev a vysoušení.....	36
4.4.2	Magnetron	37
II PRAKTICKÁ ČÁST		38
5	CÍL RÁCE.....	39
6	PŘÍPRAVA VZORKU.....	40
6.1	MATERIÁLOVÝ LIST	40
6.2	PŘÍPRAVA VZORKU.....	40
6.3	ZATĚŽOVÁNÍ VZORKŮ	42
6.3.1	Magnetické pole	42
6.3.2	Mikrovlnné vlny.....	43
6.3.3	Elektrické pole	44
6.4	MĚŘENÍ PŘECHODU FÁZE II NA FÁZI I.....	44
7	METODIKA VYHODNOCENÍ	45
7.1	RUČNÍ VYHODNOCENÍ DAT	45
7.2	VYHODNOCENÍ POMOCÍ PROGRAMU MS EXCEL	46
7.2.1	Podíl fáze I v celém objemu	47
7.2.2	Podíl nestabilní fáze II	47
7.2.3	Čas mezi tavením a měřením	47
7.2.4	Poločas přechodu	48
7.2.5	Podíl fáze II na konci měření	50
7.2.6	Indukční perioda.....	51
7.2.7	Typ fázového přechodu.....	51
7.2.8	Velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice.....	53
8	POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ POLOČASU FÁZOVÉHO PŘECHODU	54
9	DISKUZE VÝSLEDKŮ	56
9.1	MAGNETICKÉ POLE	57
9.2	MIKROVLNNÉ POLE	61
9.3	ELEKTRICKÉ POLE	67
ZÁVĚR		74
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		76
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		80
SEZNAM OBRÁZKŮ		82
SEZNAM TABULEK.....		83
SEZNAM GRAFŮ		84

ÚVOD

Syntetické polymery jsou poměrně mladým materiálem. Jejich vývoj začal asi před 100 lety, když Baekeland vytvořil první tzv. bakelit. Roku 1930 dosáhla světová produkce polymerů 200 000 tun za rok a od té doby stoupá. V dnešní době téměř tři čtvrtiny celosvětové spotřeby materiálů patří polymerům. Polymery nahradily původně používané přírodní látky a kovy ve většině odvětvích průmyslu, strojírenství, elektrotechniky, lékařství a v domácnostech. Hlavní výhody polymerních látek jsou jejich nízká hmotnost, snadná zpracovatelnost, mechanická pevnost, malá tepelná a elektrická vodivost, chemická stálost a mnoho dalších.

Mezi největší skupinu syntetických polymerů patří polyolefiny, které vznikají polymerací uhlovodíku. Polyolefiny splňují požadované vlastnosti u konečného výrobku a zároveň nabízí široké možnosti zpracování. Mezi nejznámější polyolefiny patří polyethylen a polypropylen.

Vysoký význam polyetylenu a polypropylenu v praxi vyvolal zájem o další polyolefiny, zvláště isotaktický polybuten-1, který lze získat až v pěti různých krystalických modifikacích, to z něj dělá zajímavý předmět pro studii i komerční využití. Správně zpracované výrobky z isotaktického polybutenu-1 se vyznačují vysokou odolností vůči tečení, tahu, praskání i chemikáliím a vysokou pevností. Další výhodou isotaktického polybutenu-1 je jeho snadná recyklace. Všechny tyto vlastnosti jsou ovlivněny pouze pomalou transformací nestabilní fáze II na stabilní fázi I.

Tato diplomová práce popisuje snahu urychlit přechod těchto fází za pomoci vnějších polí. Vzorky budou vystaveny elektrickému, magnetickému a mikrovlnnému poli. Pro vyhodnocení bude využita metoda rentgenové difrakce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SYNTETICKÉ POLYMERY

Syntetický polymer je látka tvořená molekulami (makromolekulami). Hlavní charakteristika polymeru je mnohonásobné opakování jednoho nebo více druhů atomů nebo jeho skupin v polymerní molekule. Atomové skupiny jsou spojeny navzájem v tak velkém počtu, že existuje řada vlastností, které se významně nezmění odstraněním jedné nebo i více konstitučních jednotek. [21]

Syntetické polymery jsou v dnešní době jedním z nejpoužívanějších materiálů. V přírodě se nevyskytují, jejich vznik je podmíněn činností člověka. Označují se syntetické, protože se vyrábějí chemickou syntézou. [2]

1.1 Základní pojmy

- **Mer** je pravidelně se opakující strukturní jednotka makromolekuly, může být tvořena několika stavebními jednotkami.
- **Monomer** je nízkomolekulární látka, kterou lze polyreakcí přeměnit na polymer
- Názvem **polymer** se obecně označuje jakákoli makromolekulární látka.
- **Polymerační stupeň** n udává počet merů v řetězci makromolekuly.
- **Polyreakce** je reakce, při níž z monomerů vznikají polymery. Existují tři základní reakce na výrobu syntetických polymerů: polymerace, polyadice, polykondenzace.

1.2 Struktura polymeru

Mechanické, elektrické vlastnosti polymerů, jejich odolnost vůči agresivnímu prostředí a proti stárnutí zajistily syntetickým polymerům jistou pozici na trhu. Všechny tyto vlastnosti jsou dány chemickou a fyzikální strukturou polymeru. Chemická struktura je popisována pomocí konstituce (typ a uspořádání v makromolekulách) a konfigurace. Jedná se tedy o zkoumání izolovaných makromolekul. Fyzikální struktura potom popisuje vzájemné uspořádání makromolekul, konformaci a krystalinitu. [21, 30]

1.2.1 Konstituce

Charakterizuje uspořádání atomů, polohu koncových skupin a stupeň polymerace. Jedná se o molekulovou strukturu makromolekul. Makromolekula může být lineární nebo větvená.

- Lineární makromolekula má každý monomer spojen pouze s dvěma sousedními mery (nejčastější uspořádání makromolekul je ve tvaru tzv. klubka, protože toto uspořádání je energeticky nejvýhodnější).
- Větvená makromolekula vzniká vedlejší reakcí při polymeraci nebo reakcí vícefunkčních monomerů. U větvených makromolekul roste pravděpodobnost jejich spojení. Pokud se spojí všechny řetězce v prostoru, vznikne zesíťovaný polymer. Zesíťování může být žádoucí (vulkanizace kaučuku) nebo nežádoucí (vlivem vedlejších reakcí, vysokou teplotou). [21]

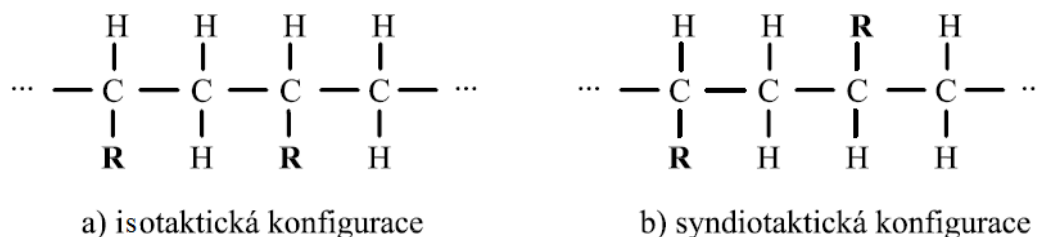


Obr. 1 Konstituce makromolekul [21]

1.2.2 Konfigurace

Popisuje vzájemné prostorové uspořádání atomů v makromolekulách. Z chemického hlediska jde o trvalé uspořádání, změnit jde pouze změnou primární chemické vazby. Stejně látky s rozdílnou konfigurací se nazývají izomery. [21]

U některých polymerů, připravovaných polymerizací je uhlíkový atom hlavního řetězce asymetrický. Potom může spojení dvou monomerů vykazovat trojí konfiguraci: isotaktickou, syndiotaktickou nebo ataktickou. Isotaktická konfigurace vzniká, když substituenty R dvou sousedních monomerů jsou připojeny na jedné stejné straně hlavního řetězce. Syndiotaktická konfigurace vzniká, když substituenty R jsou připojeny střídavě na opačných stranách řetězce. Ataktická konfigurace vzniká, když substituenty R jsou připojeny náhodně. Rozdíl v konfiguracích popisuje obrázek 2. [20]



Obr. 2 Rozdíl mezi isotaktickou a syndiotaktickou konfigurací [20]

1.2.3 Konformace

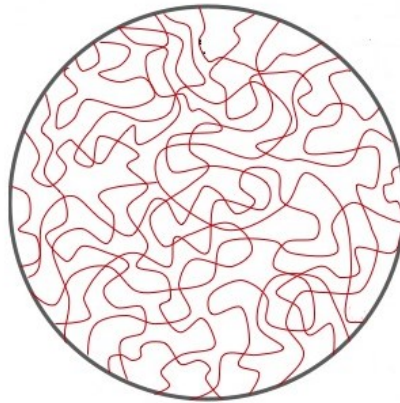
Je prostorové uspořádání atomů v makromolekulách, které se mění rotací kolem jednoduchých primárních vazeb při zachování valenčních úhlů. V každé makromolekule je obrovský počet různých uspořádání řetězce (konformací), díky velkému počtu vazeb, kolem kterých může docházet k otáčení. U ohebných řetězců jsou přechody mezi tvary snadné. U dvojných a trojných vazeb rotace není možná vůbec. [21]

1.3 Morfologie polymeru

V tavenině jsou makromolekuly vzájemně neuspořádané. Jedná se o amorfní stav, který se dá přirovnat ke špagetám na talíři. Při ochlazení polymerů se makromolekuly více či méně pravidelně uspořádávají. Úplnou krystalizaci velká délka makromolekul neumožňuje, vždycky zůstává určitá část materiálu amorfní (neuspořádaná). Stupeň uspořádání má velký vliv na konečné vlastnosti materiálu. Další důležité parametry jsou poměr krystalické a amorfní fáze materiálu, velikost a orientace krystalů. Existují dva mezní případy uspořádání řetězců polymeru: amorfní a semikrystalické. [9, 31, 32]

1.3.1 Amorfní polymery

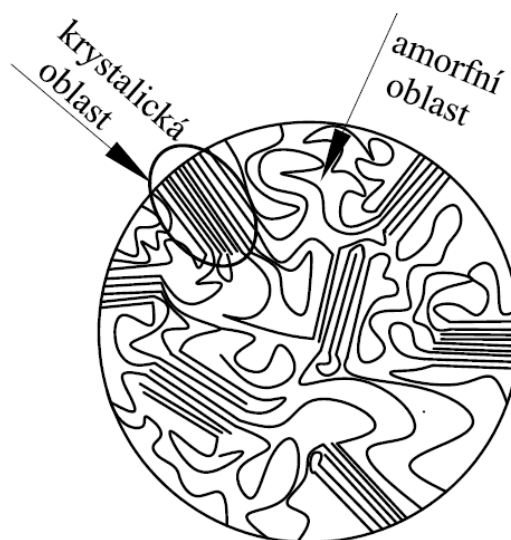
Amorfní uspořádání je náhodné a nepravidelné (obrázek 3). Amorfní polymer svou náhodnou konfigurací měřů zabraňuje vytvoření krystalické mřížky. Makromolekuly i po zchlazení zůstanou ve formě náhodných klubek. Vlastnosti polymerů jsou závislé hlavně na teplotě. [30, 32]



Obr. 3 Struktura amorfního polymeru

1.3.2 Semikrystalické polymery

U semikrystalických polymerů dochází k uspořádání řetězců tzv. krystalizaci. U polymerů nikdy nenastane stoprocentní krystalická fáze z důvodu příliš dlouhých řetězců makromolekul. Proto se tyto polymery nazývají semikrystalické. V materiálu vznikají oblasti, kde jsou makromolekuly uspořádány pravidelně tzv. krystality. Kolem krystalitů se nachází další makromolekuly v amorfní fázi, jak popisuje obrázek 7. [11, 32]



Obr. 4 Struktura semikrystalického polymeru

1.3.3 Krystalinita

Jak popisuje předchozí kapitola, vždy zůstává určitá část polymeru v amorfním stavu. Krystalická část polymeru se charakterizuje veličinou krystalinita α .

$$\alpha = \frac{V_c}{V} = \frac{V_c}{V_c + V_a} \quad (1.1)$$

kde: V [m^3] – celkový objem materiálu,

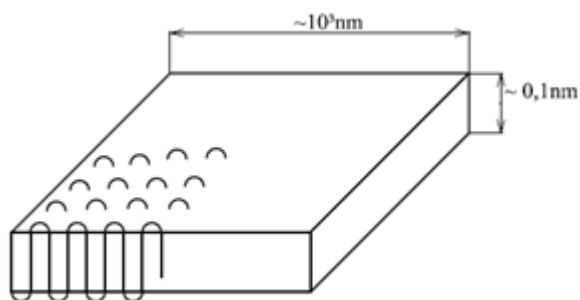
V_c [m^3] – objem krystalické části,

V_a [m^3] – objem amorfní části. [21]

Krystalinita se měří denzitometricky, rentgenograficky, kalorimetricky nebo spektrometricky. Pokud známe hustoty čisté amorfní a krystalické části polymeru, můžeme stanovit krystalinitu i pomocí hustoty. Nejjednodušší určení je pomocí difraktogramu, ze kterého lze separovat amorfní nebo krystalický podíl. Tento diagram můžeme získat RTG difrakcí. To nám pomáhá při interpretaci mikroskopických obrázků a při určení příčin rozdílů ve vlastnostech. [21]

1.3.4 Skládání řetězců

Při krystalizaci z velmi zředěných roztoků vznikají tzv. monokrystaly. Jedná se o monokrystalické jednovrstvé útvary, které se tvoří protisměrným skládáním částí řetězců. Monokrystaly mají zpravidla tvar tenkých destiček skládajících se z lamel, které mohou být i pyramidově prohnuté. Lamely jsou tedy základní stavební kameny krystalických polymerů. Tloušťka lamel je závislá na typu polymeru, ale dosahuje zhruba několika desítek nanometrů. Vzhledem k rozměrům makromolekul a rozměrům monokrystalů je jedinou možností uložení makromolekul protisměrné skládání (obrázek 5). Atomy, které se nacházejí v ohybu, nemohou tvořit krystalickou mřížku. To je jeden z důvodů, proč nemůže dojít k plné krystalizaci polymeru. [3, 11]



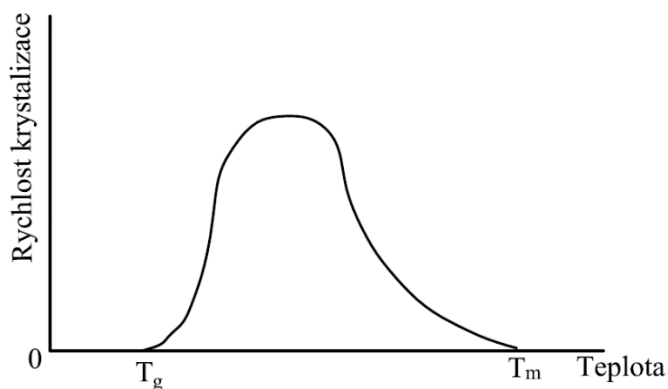
Obr. 5 Vznik lamel skládáním [15]

1.4 Krystalizace

Krystalizaci lze charakterizovat jako fázový přechod 1. řádu z kapalného do tuhého skupenství. Je to spontánní pravidelné trojrozměrné uspořádání polymerních řetězců. Schopnost materiálu krystalizovat závisí na konfiguraci a na mezimolekulárních silách polymeru. Schopnost krystalizace zvyšuje pravidelná konfigurace, vysoká ohebnost a pohyblivost řetězců. [28]

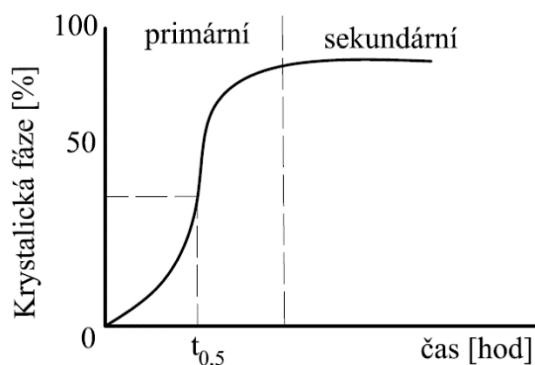
Krystalizaci makromolekulární látky ovlivňují vnitřní síly, tepelný pohyb a tvar molekul. Protože jsou řetězce nepravidelně zohýbány uspořádání se vždy uskuteční pouze v jednotlivých oblastech. To znamená, že se vedle sebe budou objevovat neuspořádané (amorfní) oblasti a oblasti uspořádané. Krystalickou část definujeme jako část, ve které se elementární segmenty (mery) opakují v pravidelných vzdálenostech, a to ve všech třech prostorových směrech. [3]

Polymery krystalizují mezi teplotou skelného přechodu T_g a teplotou tání T_m . Rychlost krystalizace je nejvyšší uprostřed mezi těmito teplotami (obr. 6). [28]



Obr. 6 Závislost rychlosti krystalizace polymeru na teplotě [28]

Krystalizaci dělíme na primární a sekundární (obrázek 7). V primární části dochází k největším krystalizačním změnám, sekundární část se vyznačuje pomalým růstem krystalinity. Charakteristická veličina je poločas přechodu fází $t_{0,5}$. Krystalizaci můžeme rozdělit na dva hlavní děje: nukleaci (tvorba zárodků krystalů) a samovolný růst krystalů.



Obr. 7 Závislost růstu krystalické fáze na čase [28]

1.4.1 Nukleace

Nukleace je tvorba krystalizačních zárodků, ze kterých rostou krystal. Nukleace polymerů je popsána Gibbsovou teorií, která říká, že v tavenině existuje vždy určitý počet zárodků. Počet zárodků se s rostoucí velikostí exponenciálně zmenšuje. Pokud se tavenina ochladí pod teplotu tání, tyto zárodky se stávají počátečními subkrystalickými zárodky. Při takovém ochlazení rostou zárodky velmi rychle, až dosáhnou určité velikosti. Zárodky této velikosti jsou již dostatečně veliké, takže přitažlivé síly zárodek stabilizují a ten může nevratně růst. [10, 17, 33]

Nukleace se dělí na homogenní a heterogenní. U homogenní nukleace se zárodky vyskytují v prostoru náhodně, to znamená, že po opětovném roztavení nejsou útvary na stejných místech. Zárodky vznikají hlavně vlivem lokálního kolísání teploty a pohybu segmentů. U polymerů se tento případ většinou nevyskytuje. Při heterogenní nukleaci zárodky vznikají na různých nehomogenitách přítomných v tavenině (barviva, pigmenty, plniva...). [33]

1.4.2 Růst

Rychlost růstu je za běžných podmínek krystalizace a dané teplotě konstantní (poloměr sférolitů se zvětšuje lineárně s dobou krystalizace). Růst můžeme rozdělit na dílčí děje:

- difúze polymerních segmentů k povrchu rostoucího krystalu,
- difúze segmentů odmítaných krystalem od povrchu krystalu,
- adsorpce segmentů polymeru na povrchu krystalu za vzniku dvourozměrného zárodku (sekundární nukleace),
- skládání molekuly na povrchu v okolí přichyceného zárodku. [33]

Největší podíl změn zahrnuje první fáze a označuje se jako primární krystalizace. Ve druhé fázi se zvětšuje stabilita polymeru různým přemísťováním poruch v krystalické mřížce. Tato fáze je mnohem pomalejší a nazývá se sekundární krystalizace. Celková rychlost růstu se určuje rychlostí sekundární krystalizace. [33]

Podle geometrie můžeme dělit růst na: fibrilární (jednorozměrný), plošný (vrstvy konstantní tloušťky ve dvou směrech) nebo sférolitický (trojrozměrný růst do kulovitých útvarů). [33]

1.5 Polyolefiny

Polyolefiny jsou největší skupinou syntetických polymerů. Vznikají polymerací olefinů neboli alkenů. Alkeny jsou sloučeniny uhlíku a vodíku. V molekulách monomerů mají jednu dvojnou vazbu. Mezi polyolefiny se řadí termoplasty i kaučuky. Hlavní výhodou je snadná dostupnost surovin (ropa) na výrobu monomerů a levná výroba. Polyolefiny se vyznačují dobrou zpracovatelností konvenčními technologickými postupy, jako je vstřikování, vytlačování, tváření a lisování. Výsledné vlastnosti jsou relativně dobré a široce využitelné. Polyolefiny mají dobrou pevnost v tlaku i tahu, vysokou odolnost proti otěru a nízkou propustnost plynů. Nejvýznamnější zástupci této skupiny jsou polyethylen, polypropylen. Základní rozdělení typů polyolefinů a jejich charakteristiky jsou zobrazeny v tabulce 1. [16, 32]

Tab. 1 Charakteristiky nejvýznamnějších polyolefinů [16]

Polyolefin:	Krystalinita: [%]	Hustota: [g.cm ⁻³]	Modul E: [MPa]	Pevnost v tahu: [MPa]
polyethylen $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$	65 až 95	0,954 až 0,970	700 až 1 400	20 až 33
polypropylen $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array} \right]_n$	60 až 70	0,905 až 0,912	1 100 až 1 500	34 až 38
Polybuten-1 $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	40 až 50	9,15	200 až 500	10 až 15
polyisobutylen $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	0	0,9 až 0,92	-	2 až 6
poly-4- methyl-1- penten $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	40	0,83	1 500	27,5

2 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1

2.1 Historie

Isotaktický polybuten-1 byl objeven roku 1954 výzkumným týmem profesora Natty za použití polymerizace 1-butenu. K polymerizaci se použily stereo specifické iniciátory a tím se vytvořil vysoce isotaktický a semikrystalický polymer. První průmyslová výroba pod označením Vestolen BT započala roku 1960 německou firmou Huls. Z důvodu výrobních problémů však výroba brzy skončila. [2, 19]

Ve stejné době, nezávisle na německé firmě, začala průmyslově vyrábět isotaktický polybuten-1 i americká firma Mobil Oil, kterou roku 1970 koupila společnost Shell Chemicals, která převedla portfolio polybutanu-1 na svou firmu JV Montell. [2, 19]

V roce 2000 se společnost Montell spojila s dalšími partnery a vybudovali tak novou společnost s názvem Bassel Polyolefines. Tato společnost je na trhu dodnes a v roce 2008 dokázala vyrobit 60 000 tun isotaktického polybutenu-1 a poptávka po jejich výrobcích neustále roste. [19]

2.2 Monomery

Isotaktický polybuten-1 je obvykle syntetizován z 1-butenu, nicméně může být také vyrobený z cis nebo trans 2-butenu. Hlavní zdroj dodávky butenu je ropný průmysl. Další možnost komerční výroby je příprava monomerů katalytickou dehydrogenací butanu nebo dimerizací ethylenu. Všechny typy butenu jsou bezbarvé plyny v malých koncentracích netoxické. Hlavním nebezpečím při manipulaci s nimi je jejich extrémní hořlavost. Hlavní nečistoty v 1-butenu jsou uhlovodíky. Další nečistoty jsou kyslík, dusík, voda a uhlík. Tabulka 2 popisuje složení komerčního 1-butenu. [25]

Tab. 2 Složky obsažené v 1-butenu [25]

1-buten	98 %	kyslík	1 ppm
buten	0,60 %	oxid uhličitý	10 ppm
2-buten	0,80 %	oxid uhelnatý	5 ppm
isobuten	0,60 %	voda	20 ppm
acetyleny a dieny	5 ppm	síra	5 ppm

Před polymerací je nutné odstranit některé nečistoty z monomeru (vodu, methanol, oxid uhličitý...). Sloučeniny interferující s polymerizací můžeme odstranit probubláváním monomeru v roztoku hliníkových alkynů a nasycených uhlovodíků. [25]

2.3 Polymerace

Karl Ziegler objevil v roce 1955 způsob přechodu ethylenu při nízkých teplotách a tlacích do vysoce lineárního polymeru. Poté italský chemik Natta publikoval článek o tom, že sloučeniny podobné těm, které Ziegler objevil, by mohly být použity pro přípravu vysoce krystalických polyolefinů s vysokou molekulovou hmotností. Objev těchto pánů vedl k rychlému rozvoji mnoha dalších kombinací iniciátorů, z nichž většina byla založena na kombinaci sloučeniny kovu I., II., III. skupiny se sloučeninami přechodových kovů IV., V. a VI. skupiny. Tyto iniciátory jsou známé pod mnoha jmény, ale obecně se nazývají Ziegler-Nattovy iniciátory.

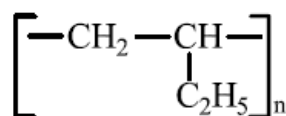
Postup polymerace 1-butenu s Ziegler-Nattovými iniciátory je stejný jako u dalších polyolefinů. Reakce se provádí v inertních uhlovodíkových rozpouštědlech za působení atmosférického tlaku. Další používaná polymerační média jsou: heptan, oktan, cyklohexan, parafínový olej nebo benzen. [25]

Polymerací butenu-1 se může získat buď směs isotaktického nebo ataktického polymeru. Jestliže chceme syntetizovat isotaktický polybuten-1, musíme zahájit reakci s iniciátorem, který je nerozpustný v polymeračním médiu. Rozpustný katalyzátor vytváří pouze ataktický polybuten-1. [25]

Polymerace se provádí při teplotě pod 90 °C v kontinuálních míchacích nebo fluidních reaktorech. [30]

2.4 Vlastnosti

Isotaktický polybuten-1 je vysoce krystalický termoplastický vinylový olefin. Vyskytuje se až v pěti modifikacích. Má vysokou molekulovou hmotnost a svými vlastnostmi se podobá ostatním polyolefinům, nejvíce polypropylenu. Isotaktický polybuten-1 se od ostatních polyolefinů liší pouze počtem atomů uhlíku v molekule monomeru. Má opakující se jednotku, která je zobrazena na obrázku 8. [4, 30]



Obr. 8 Opakující se strukturní vzorec meru [25]

Vyznačuje se dobrými mechanickými vlastnostmi, jako je například velká odolnost proti tečení, dobrá odolnost v tahu, vysoká pevnost, nízká tuhost a vysoká pružnost. Isotaktický polybuten-1 dobře zvládá vysoké teploty a je odolný proti chemikáliím. Další základní vlastnosti jsou v tabulkách 3, 4 a 5. Hustotu má polybuten-1 podobnou jako voda cca 0,92 g/cm. [4]

Tab. 3 Struktura, fyzikální a mechanické vlastnosti isotaktického polybutenu-1 [37]

Krystalinita:	47–58 % fáze I, 38 % fáze II
Typy mřížky:	hexagonální, tetragonální, orthorhombická
Tacticita:	84,5–99,5 % isotaktická
Zápach:	bez zápachu
Teplota tání fáze:	113–135 °C
Teplota rozpadu:	300–440 °C
Teplota skelného přechodu:	-20,5 °C
Mez pevnosti:	290–295 MPa
Modul pružnosti:	150–295 MPa
Mez kluzu:	12–15 MPa
Tažnost:	200–400 %
Modul pevnosti v ohybu:	250–450 MPa
Poissonův poměr:	0,47

Tab. 4 Chemická odolnost isotaktického polybutenu-1 [37]

Chemikálie:	velmi dobrá
Alkyly:	velmi dobrá
Alkohol:	velmi dobrá
Alifatické uhlovodíky:	dobrá
Aromatické uhlovodíky:	špatná
Estery:	špatná
Oleje a maziva:	špatná
Dobrá rozpustnost:	benzen, chloroform, toluen
Ner rozpustnost:	organická rozpouštědla

2.5 Polymorfismus

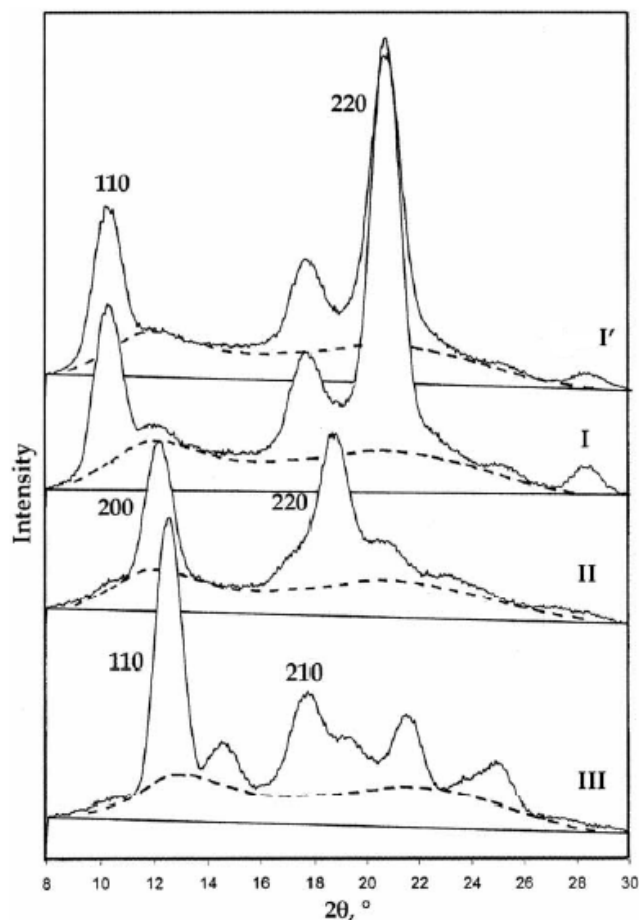
Isotaktický polybuten-1 může existovat až v pěti různých krystalických fázích s velkou škálou šroubovic, a to v závislosti na teplotní a mechanické historii. Tento jev se nazývá polymorfismus a vyskytuje se v řadě polymerů, jako jsou polyetylen, polypropylen nebo poly(1-penten). To, co odlišuje isotaktický polybuten-1 od ostatních polymorfních materiálů, je poměrně jednoduchá možnost získat různé modifikace v jejich čisté formě. Z tohoto důvodu se stal polymorfismus isotaktického polybutenu-1 předmětem mnoha studií u nás i v zahraničí. [25]

Tab. 5 Krystalické formy isotaktického polybutenu-1 [4]

Forma:	Krystalická mřížka:	Šroubovice:	Teplota tání: [°C]	Hustota: [g/cm ³]
I	hexagonální, trigonální	3/1	124–141	0,92–0,95
I'	hexagonální, trigonální	3/1	95–100	0,92–0,95
II	tetragonální	11/3	128–131	0,907
III	orthorhombická	4/1	96–100	0,897
A	amorfní	-	-	0,868

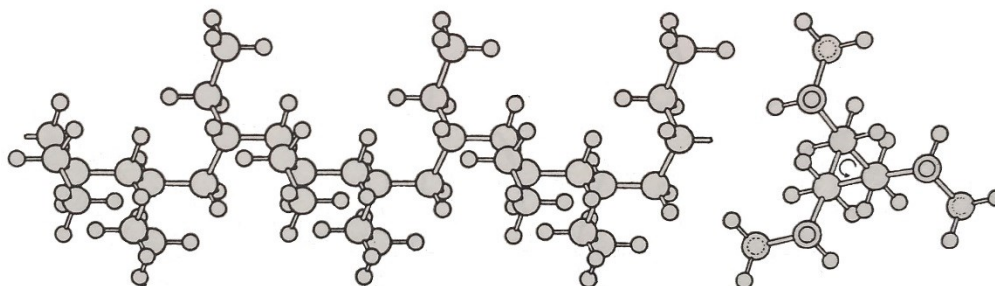
Nejdůležitější krystalické formy jsou I, I', II a III. Formy I a I' jsou stabilní a formy II a III jsou metastabilní. Formy I a I' se vyznačují podobnými vlastnostmi, hlavním rozdílem mezi nimi je způsob přípravy. Při ochlazování taveniny vzniká krystalická modifikace II. Při teplotě 25 °C je tato forma nejstabilnější a má největší hustotu i teplotu tání. Forma I' vzniká pouze v malém množství při speciálních podmínkách, například vysrážením z různých rozpouštědel (xylen, isoamylacetát) pomocí acetonu nebo ethylenu. [4]

Formy I a II se získávají nejnázem z taveniny. Ochlazování isotaktického polybutenu-1 má vždy za následek vytvoření formy II. To platí i pro materiály, které byly ochlazovány vysokou rychlostí. Samovolný vznik modifikace I z modifikace II při pokojové teplotě trvá řádově od jednoho dne po více než týden. Praktický význam tohoto přechodu je zlepšení mechanických vlastností, zvýšení hustoty a zmenšení objemu. Nejjednodušší způsob identifikace krystalických forem je pomocí RTG difrakce (obrázek 9). [25]



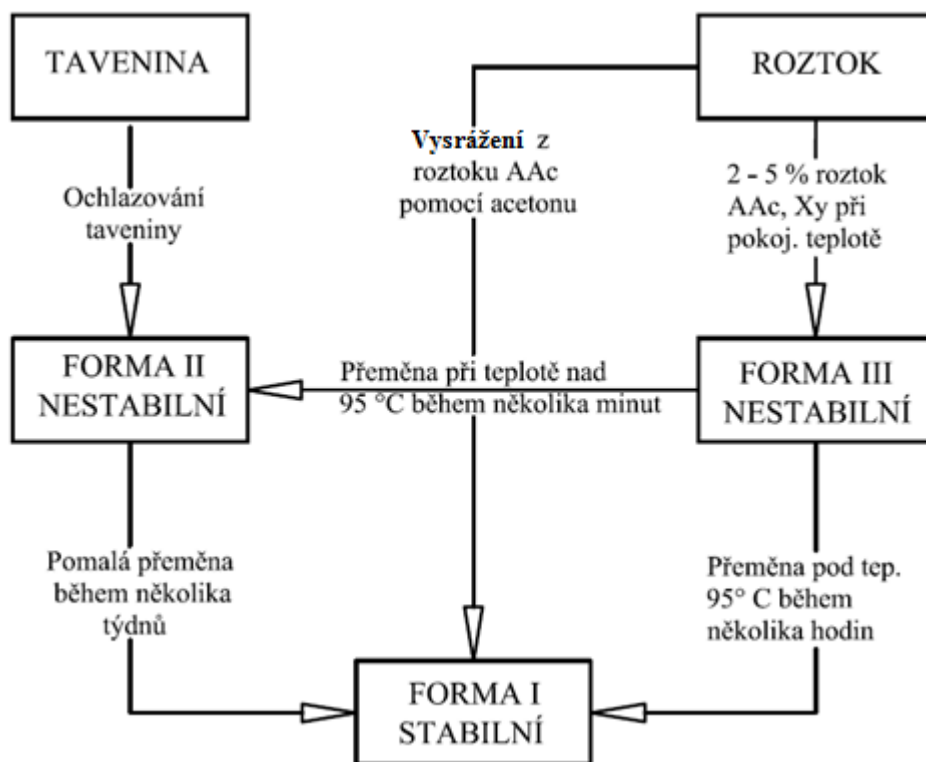
Obr. 9 RTG difrakce různých forem isotaktického polybutenu-1 [6]

Molekulární řetězce isotaktického polybutenu-1 u formy I zaujímají šroubovicovou konformaci (obr. 10) s třemi opakujícími se jednotkami. Šroubovice může být pravotočivá i levotočivá. Tvar mřížky je hexagonální s nejkratší vzdáleností podél osy řetězu $a = 1,77$ nm. Krystalická forma II je charakterizována tetragonální mřížkou (s parametry $a = 0,749$ nm a $b = 0,685$ nm) a přítomností jedenácti monomerních jednotek ve třech otočeních. Třetí forma III má orthohombickou krystalickou mřížku s parametrem $a = 1,249$ nm. [25, 4]



Obr. 10 Konformace řetězce isotaktického polybutenu-1, fáze I [25]

Vztahy mezi jednotlivými fázemi popisuje obrázek 11. Zásadní význam pro praxi má hlavně přechod z fáze II do fáze I. Ten je také předmětem této diplomové práce. Vznik fáze III zatím nenašel z praktického hlediska velký význam.



Obr. 11 Diagram vztahů mezi fázemi isotaktického polybutenu-1 [7]

2.6 Zvyšování rychlosti fázového přechodu II – I

Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, nejvýznamnější fázový přechod je přechod z nestabilní fáze II na fázi I. Na urychlení tohoto přechodu bylo provedeno velké množství experimentů. Jednalo se zejména o:

1. Aplikaci různých aditiv a krystalizačních činidel. Tyto pokusy ovlivnit nukleaci vzorků byly úspěšné jen částečně. Experimenty dokázaly urychlit růst fáze I, ale pouze u tenkých vrstev. Urychlit přechod může například salicylát sodný, také byla objevena antinukleační činidla, která naopak přechod zpomalují. Práce Hřibové a Rybníkáře ukázaly, že transformaci větších vzorků je možné ovlivnit pomocí botnacích látek při teplotách nižších, než je teplota rozpustnosti.
2. Vliv základních fyzikálních faktorů. Nejrychleji probíhá samovolná transformace za teploty 25 °C. Vyšší i nižší teplota transformaci zpomaluje.

Díky mechanickému zatížení, jako je třeba tah, tlak, nebo stříh, dokáže transformace proběhnout téměř okamžitě.

3. Elektronové a gama záření má za následek trhání polymerních řetězců. Tyto pokusy byly prováděny hlavně na polypropylenu.
4. Vliv magnetického, elektrického a mikrovlnného pole bude popsán v praktické části této diplomové práce. [4]

2.7 Použití

Isotaktický polybuten-1 se nejvíce používá na výrobu potrubních systémů pro teplou a studenou vodu (obrázek 12). Hlavním důvodem použití tohoto materiálu je jeho dobrá odolnost proti tlaku a otěru při vysoké teplotě. Isotaktický polybuten-1 se nejvíce používá v Severní Americe. V Evropě není tak obvyklý, ale poptávka po něm v posledních letech roste. Polybutenové potrubí bylo použito v roce 1974 ve Vídni, kde nahradilo kovy, které se ukázaly jako nevhodné vzhledem k rychlé korozi, která u nich nastávala. Vídeňský geotermální projekt používá velmi agresivní geotermální vody jako topné médium. Potrubí z isotaktického polybutenu-1 fungovalo ve Vídni nepřetržitě bez poruchy 36 let, při konstantní teplotě 54 °C a tlaku 10 barů. Na isotaktickém polybutenu-1 byly prováděny normované testy podle ISO 9080, které určily životnost na 50 a více let, při trvalém zatížení kapalinou o tlaku 10 barů a teplotě 70°C. [19]



Obr. 12 Příklad použití isotaktického polybutenu-1 [19]

Další využití isotaktický polybuten-1 nachází v potravinářském průmyslu. Používá se k výrobě plastových, lehce otevíratelných obalů, nebo se přidává do tavných lepidel. Protahuje čas lepení až na 30 minut, vylepšuje teplotní stabilitu lepidla a jeho viskozitu. [18]

3 HODNOCENÍ KRYSTALICKÉ STRUKTURY

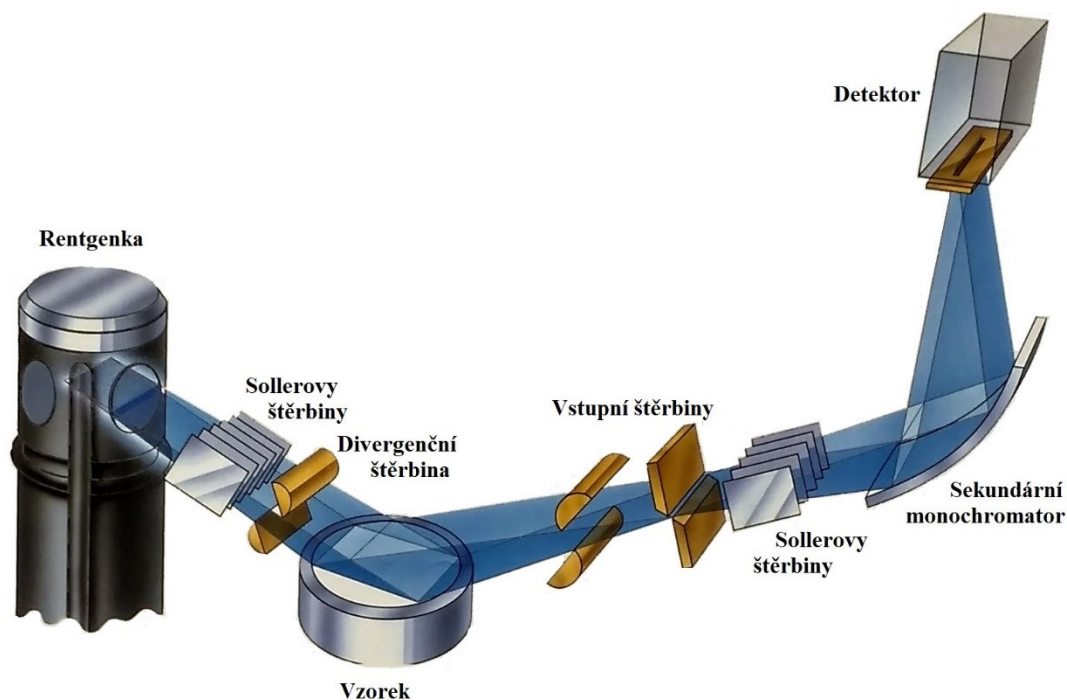
Základním poznávacím znamením polymerů je jejich neúplný stupeň krystalizace. Polymer nikdy nedosáhne stoprocentní krystalické fáze, vždy obsahuje určitou část fáze amorfní. Poměr amorfních a krystalických oblastí má velký vliv na fyzikální a mechanické vlastnosti. Pro praktické hodnocení struktury je proto velmi důležité znát velikost krystalického podílu – krystalinitu. Existuje velké množství stupňů uspořádání polymeru, od zcela neuspořádaného (amorfního) stavu až po pravidelné krystaly. [29]

Nejpoužívanější metody stanovení krystalinity jsou:

- rentgenografická metoda (RTG difrakce),
- objemová metoda – počítá hustotu a měrné objemy krystalické a amorfní části,
- pyknometrická metoda – určení objemu zkoušeného vzorku pyknometrem,
- metoda trubice s hustotním gradientem – stanovení hustoty z hustotního gradientu v trubici,
- dilatometrická metoda – obdoba pyknometrické metody pro plynulé měření změn objemu při různých teplotách,
- kalorimetrická metoda – principem je srovnávání teploty a tepla tání částečně krystalického materiálu s materiálem zcela krystalickým,
- infračervená spektrometrie – infračervená absorpční spektra fází isotaktického polybutenu-1 se mění se stupněm krystalizace,
- jaderná magnetická rezonance – vzorek vykazuje rezonanční místa při vystavování magnetickému poli, široká rezonanční křivka potom odpovídá krystalické fázi. [29]

3.1 Rentgenová difrakce

Jedná se o nedestruktivní, universální, analytickou techniku pro identifikaci a kvantitativní stanovení různých krystalických fází přítomných ve vzorcích. Metoda pracuje na principu porovnávání difrakčních obrazců. Schéma RTG difraktometru je na obrázku 13.



Obr. 13 Schéma RTG difraktometru

3.1.1 Historie RTG

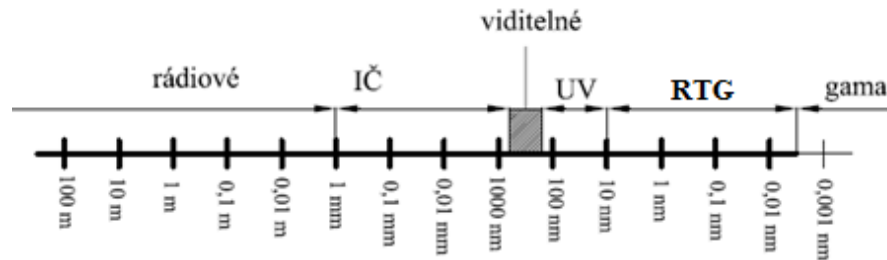
V roce 1895 objevil a definoval německý vědec W. K. Roentgen nový druh záření, které se dnes nazývá rentgenové. RTG difrakci objevil Max von Laue v roce 1912, kdy poprvé ozářil krystal skalice modré. Tento objev se řadí mezi největší úspěchy 20. století. Dokázal, že rentgenové paprsky po průchodu nebo odrazu na krystalu vytvoří difrakční obraz, ze kterého lze stanovit rozmístění atomů v krystalu. [1, 26]

Za necelý rok W. H. Bragg se svým synem dokázali z difrakčních obrazů určit souměrnost krystalu, vzájemnou polohu částic i jejich uspořádání v krystalických mřížkách. Definovali tak, že krystal se chová jako by byl složený z velkého množství krystalických rovin umístěných za sebou. Za tento objev dostali roku 1915 Nobelovu cenu za fyziku. [1, 26]

3.1.2 RTG záření

Rentgenové záření je krátkovlnný energetický svazek elektromagnetického záření. Nazývá se také RTG záření nebo X-ray. RTG záření si můžeme představit jako proud energetických fotonů s energií E . Charakterizuje se vlnovou délkou λ a frekvencí ν . V elektromagnetickém spektru je RTG oblast definována vlnovými délkami 0,01 až 10 nm

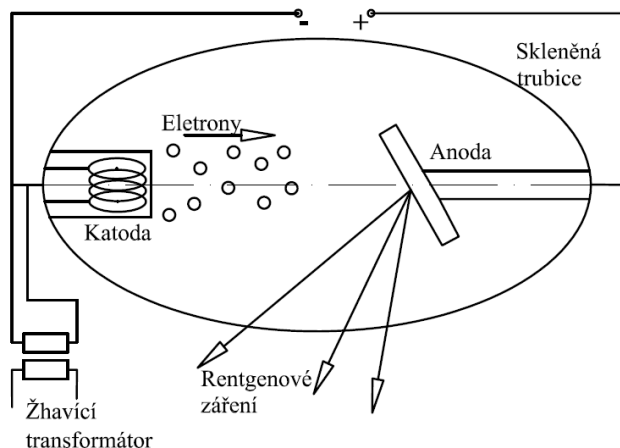
(obr. 14). Dle vlnové délky můžeme záření rozdělit na měkké a tvrdé. Další dělení je podle vzniku na brzdné a charakteristické záření. [24, 27]



Obr. 14 Elektromagnetické spektrum [35]

Brzdné záření vzniká při brzdění elektronů, například když dopadají elektrony na povrch látky. Při takovém ději se mění rychlost, to způsobuje vyzařování elektromagnetických vln se spojitě se měnící frekvencí. Charakteristické záření se skládá z několika linií s definovanými vlnovými délkami. Rychlé elektrony předávají materiálu takové množství energie, že dochází k uvolnění vnitřního elektronu. Volné místo obsadí elektron z vyššího orbitalu, to způsobí uvolnění energie a vyzáření fotonu. [24, 27]

RTG difrakce nejčastější využívá záření o vlnové délce 0,05 až 0,25 nm. V laboratorních podmínkách je zdrojem takového záření rentgenová lampa (rentgenka). Je to skleněná trubice, uvnitř které se nachází katoda a anoda, mezi nimi je vysoké napětí 20 až 60 kV. Jako katoda slouží wolframové vlákno, kolem kterého je umístěn Wehneltův válec. Ten fokusuje elektrony, které dopadají na anodu. Většina energie elektronů se mění na teplo, proto se musí rentgenka intenzivně chladit. Asi 1 % energie se využije na vytvoření rentgenového záření. Schéma rentgenky je zobrazeno na obrázku 16. [26]



Obr. 15 Schéma rentgenky

3.1.3 Interakce RTG záření s hmotou

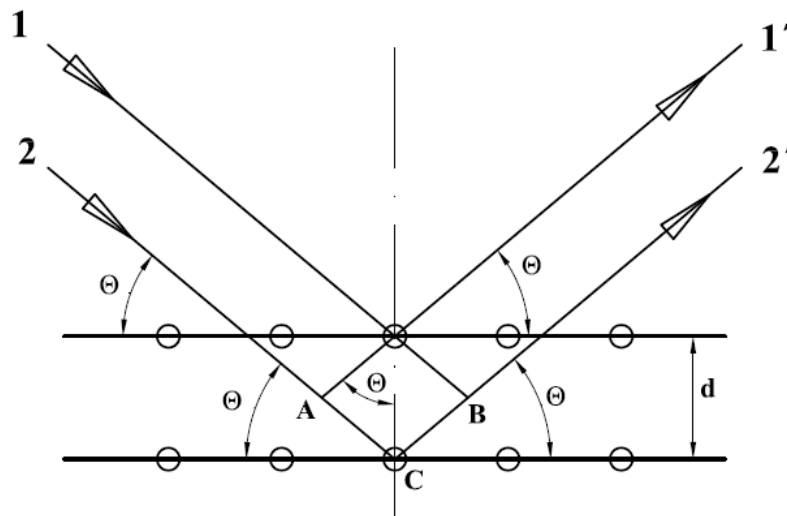
Jedná se o mnohostranný děj, protože interakce může vyvolat více procesů. Tyto procesy můžeme rozdělit do tří základních skupin:

1. Změna hybnosti fotonů RTG záření je doprovázena snížením jejich energie.
2. Fotony jsou pohlceny atomy. Foton předá svoji energii elektronu v atomovém obalu. Elektron se poté uvolní a tím se zvedne počet volných elektronů v materiálu. Na jeho místo nastoupí elektron z vyššího orbitalu. Vzniká další přebytek energie, který se uvolní jako foton RTG záření (tzv. RTG fluorescence).
3. V případě, že energie a vlnová délka je stejná u rozptýlených i dopadajících fotonů, nastává pružný rozptyl. Fotony, které dopadají, rozkmitají elektrony na vnějších orbitalech, ty vyprodukují elektromagnetické záření o stejné vlnové délce, jako má dopadající záření. Tento jev se nazývá Thomsonův rozptyl na volném elektronu. Obecně je destruktivní, ale při vhodném směru dopadu dochází k difrakci RTG svazku. Tento jev je hlavní a podstatný pro difrakci. [26]

3.1.4 Princip RTG difrakce

Při průchodu elektromagnetického záření látkami se dostávají atomy do elektrického pole. To indikuje dipólový moment, který vysílá sekundární záření o stejné frekvenci jako primární záření. U opticky homogenního prostředí (atomy jsou rozloženy pravidelně) prochází záření nerozptýleno a sekundární záření se vyruší. V případě opticky nehomogenního prostředí není sekundární záření vyrušeno a ve směru původního paprsku se objevuje rozptýlené záření (difrakce). K rozptylu dochází, když se vlnová délka rovná velikosti částic. Vlnová délka RTG záření je velikostí podobná meziatomovým vzdálenostem v krystalech. Proto můžeme charakterizovat strukturu materiálu difrakcí RTG záření.

Interferenci dvou paprsků vyjadřuje obecně Braggova rovnice (3.1). Když RTG záření dopadá na dvě rovnoběžné roviny, dopadající paprsky jsou ve fázi. To znamená, že se paprsky sčítají a zesilují intenzitu. Horní paprsek je rozptýlen na první rovině a dolní na druhé rovině. Aby i po rozptylu byly paprsky ve fázi, musí se dráhový rozdíl paprsků rovnat celistvému násobku vlnové délky záření, to popisuje obrázek 16. [26]



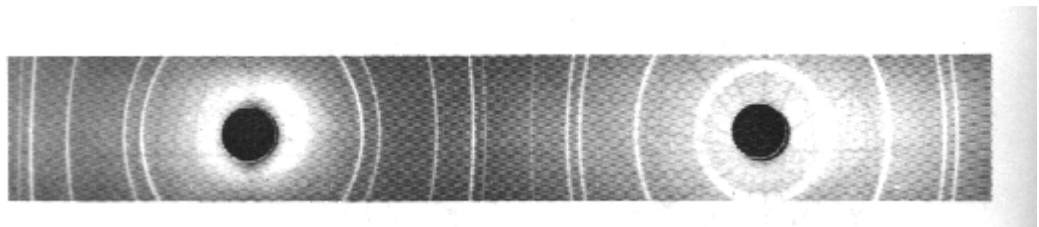
Obr. 16 Interference vln RTG záření [26]

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (3.1)$$

- Kde: d [nm] – mezirovinná vzdálenost atomových rovin,
 θ [rad] – difrakční úhel mezi paprsky a rovinami,
 n [-] – řád reflexe,
 λ [nm] – vlnová délka dopadajícího záření.

3.1.5 Způsob zaznamenávání

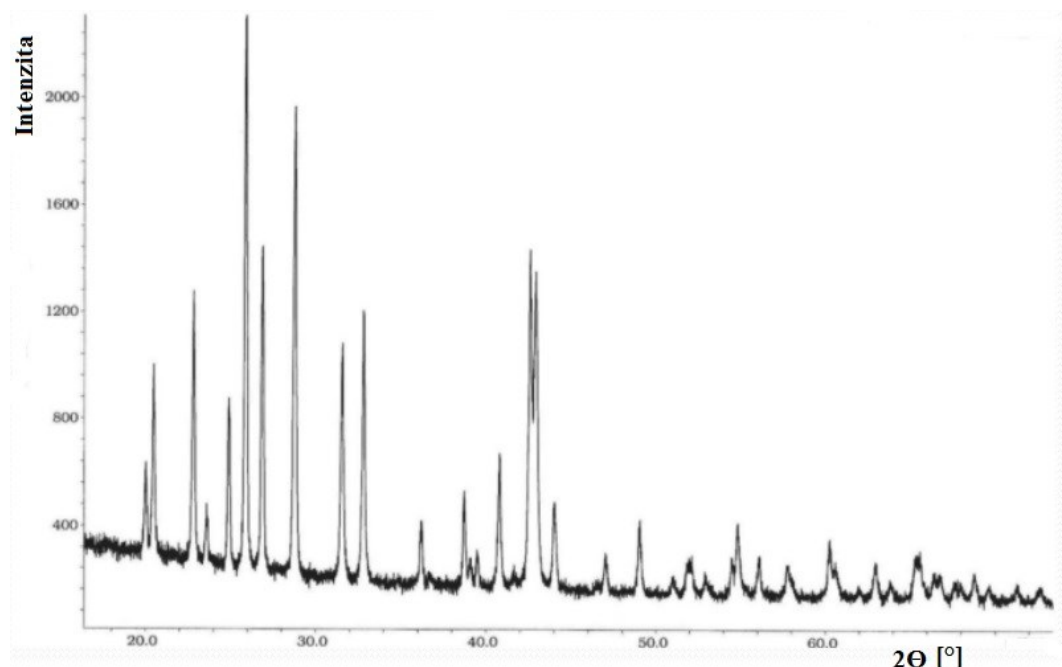
Výsledkem měření může být vyvolaný filmový pásek. Jedná se o tzv. debyegram, který zaznamenává difrakční linie (obrázek 17), které jsou rozloženy symetricky kolem otvorů. Na pásku se měří vzdálenost linií, optické zčernání a průsvitnost. [26]



Obr. 17 Debyegram [23]

Novější metoda snímání RTG záření je pomocí soustav detektorů. Tato metoda má kratší expoziční čas a větší rozlišení intenzit. Hlavní výhodou je, že záznam z nich je automaticky převáděn do digitální podoby. Z digitálních údajů (úhly a intenzita linie) se

pro názornost vyhotovují difraktogramy. To jsou grafy závislosti difrakčního úhlu na intenzitě rentgenového záření (obrázek 18). Píky grafu odpovídají rozložení linií na filmovém pásku.



Obr. 18 difraktogram [22]

3.1.6 Vyhodnocování RTG difrakce

Difrakční píky se indexují pomocí tzv. Millerových indexů. Jedná-li se o neznámou strukturu látky, indexování probíhá současně s určováním krystalické soustavy podle úhlového rozložení píku. Dále se hledají hodnoty mřížkových parametrů na základě vzdáleností mezi jednotlivými píky. Celý proces se opakuje, dokud nedojde k souladu mezi krystalickou soustavou, kterou jsme určili, a intenzitou jednotlivých píků na difraktogramu. Čím vyšší je symetrie mřížky, tím méně čar se vyskytuje na difrakčním snímku. [26]

Pro určení difrakčních dat, mřížkových parametrů a souřadnic atomů v buňce se využívají krystalografické výpočetní programy. Ty jsou založeny na minimalizaci rozdílů mezi naměřenými daty, intenzitami a souborem vypočteným pro daný model. [26]

Difrakční metody se rozdělují podle použitého záření na: polychromatické a monochromatické. [27]

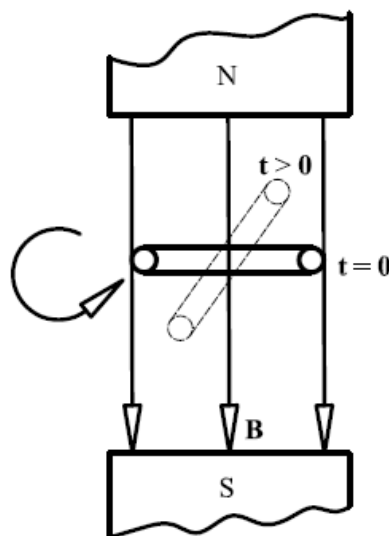
4 ELEKTROMAGNETICKÉ POLE

Elektromagnetické jevy jsou zkoumány od konce 18. století mnohými významnými fyziky, jako například Coulomb, Ampère, Volta nebo Ohm. Moderní názory na elektřinu a magnetismus podložil svými experimenty Michael Faraday, který objevil roku 1831 zákon elektromagnetické indukce. Faraday ukázal, že prostor mezi dvěma náboji něco vyplňuje, tedy že elektromagnetické pole působí od místa k místu, a to konečnou rychlostí. Tyto domněnky dokázal vyjádřit pomocí několika jednoduchých rovnic James Clerk Maxwell. Faraday-Maxwellova teorie ukázala, že sídlem energie nejsou náboje a magnety, ale jejich okolí. Tím bylo definováno elektromagnetické pole. Roku 1905 Einsteinova speciální teorie relativity ukázala, že elektromagnetické pole má vlastnosti hmoty. To znamená, že je nositelem energie, má hmotnost a hybnost. [13]

4.1 Střídavé proudy

Obvody označujeme jako střídavé, když jsou napájeny ze zdroje proměnného elektromotorického napětí, jehož závislost na čase je dána harmonickou funkcí.

Generátor střídavého harmonického elektromotorického napětí je zařízení, které produkuje elektromotorické napětí a jeho časová závislost je dána harmonickou funkcí. Model generátoru je na obrázku 19. V prostoru mezi pólovými nástavci permanentního magnetu existuje homogenní magnetické pole s indukcí B . V poli se otáčí obdélníková cívka s frekvencí f . Pohybem cívky se v čase mění magnetický tok a podle Faradayova zákona se v cívce indukuje napětí. Uzavřeným obvodem prochází proud, který působí proti změně magnetického toku. [34]



Obr. 19 Model generátoru střídavého elektromotorického napětí [34]

4.2 Chování polymerů v elektrických polích

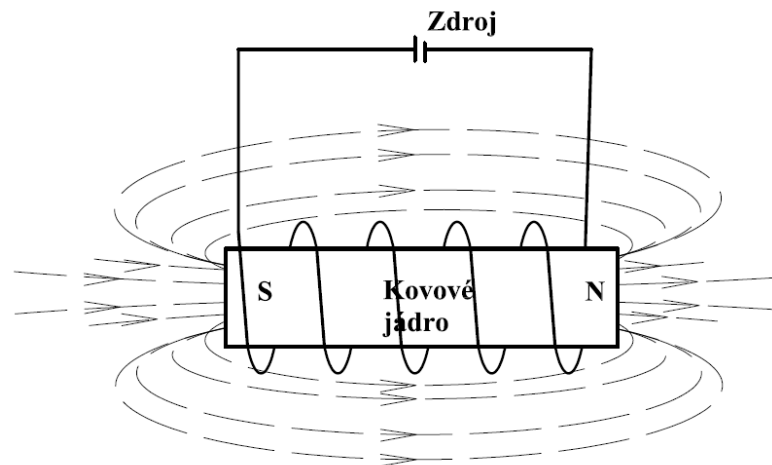
Chování polymerů při působení elektrického proudu můžeme rozdělit do dvou mezních stavů:

- Nevratný a časově závislý transport elektricky nabitých částic v látce přítomných. Jedná se o vznik proudu doprovázeného disipací energie. Látka se potom označuje jako vodič.
- Elektrické posunutí, způsobené vznikem dipólů v látce. Jev je vratný a je doprovázen akumulací energie. Látka s tímto chováním se označuje jako izolátor nebo dielektrikum. [3]

Běžné polymery jsou dielektrika. Absolutním nevodičem je pouze vakuum, tudíž vodivost polymerů není úplně nulové a dá se zvýšit přidáním různých přísad. [3]

4.3 Magnetické pole

Magnetické pole mohou vyvolat zmagnetizovaná tělesa, které jsou v přírodě tvořena minerály Fe_3O_4 . Magnetické pole může být pozorováno i v okolí vodičů, kterými prochází určitý proud. Zařízení založená na průchodu proudu a sloužící k vytvoření magnetického pole nazýváme elektromagnety (obrázek 20). [34]



Obr. 20 Schéma elektromagnetu

Zdrojem magnetického pole jsou pohybující se náboje. V případě přírodních magnetů jsou to elektrony v atomech železa, v případě elektromagnetů jsou to náboje vyvolané elektrickým proudem procházejícím cívkou. [34]

4.4 Mikrovlnné pole

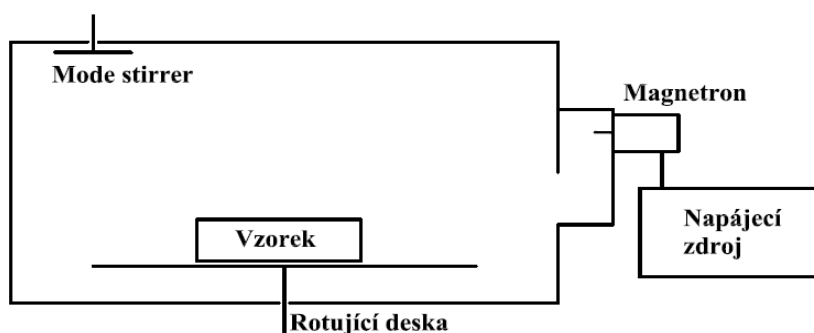
Mikrovlnná technologie se řadí mezi poměrně mladé technické obory. Jako základ mikrovlnné techniky se uvádí výsledky Maxwella z konce 18. století. Mikrovlnné obvody a systémy se využívají ve spojovací technice, průmyslu, dopravě, medicíně, navigačních a radiolokačních zařízeních. Do běžného života proniká mikrovlnná technika ve formě mobilních telefonů, satelitních přijímačů a mikrovlnných sporáků. Díky tomu se v dnešní době problematika mikrovln dynamicky rozvíjí. [36]

Za oblast mikrovlnné techniky označujeme pásma o frekvenci přibližně od 300 MHz do 3THz. Vlnová délka pro vzduch v uvažovaném mikrovlnném obvodu je od 0,1 mm do 1 m. Obvody se dělí podle mikrovlnného kmitočtového pásma na:

- decimetrové vlny ($300 \text{ MHz} < f < 3 \text{ GHz}$)
- centimetrové vlny ($3 \text{ GHz} < f < 30 \text{ GHz}$)
- milimetrové vlny ($30 \text{ GHz} < f < 300 \text{ GHz}$)
- submilimetrové vlny ($300 \text{ GHz} < f < 3 \text{ THz}$) [36]

4.4.1 Průmyslový ohřev a vysoušení

V průmyslu se mikrovlnná energie využívá pro ohřev nebo vysoušení materiálu. Využívá se vysokofrekvenční energie, která se může šířit materiálem. Materiál má většinou povahu dielektrika, ve kterém se energie absorbuje a mění na teplo. Výhodou mikrovlnného ohřevu je, že delší vlny v oblasti mikrovlnného pásma pronikají do celého objemu materiálu a tím ohřívají celý objem. Mikrovlnná energie je absorbována hlavně vodou. Frekvence využívaná v ohřevu je 2,45 GHz a vlnová délka ve volném prostoru je asi 12 cm. Blokový diagram na obrázku 21 ukazuje schéma mikrovlnného aplikátoru. [36]



Obr. 21 Uspořádání mikrovlnného aplikátoru [36]

Generovaný výkon magnetronu je přiváděn do prostoru aplikátoru, v kterém je umístěn vzorek. Rozměry vnitřního prostoru jsou několikanásobně větší než vlnová délka 12 cm. To znamená, že v prostoru může být vybuzeno více vidů a vznikají oblasti s vysokou teplotou, tzv. horká místa, nebo naopak s nízkou teplotou (studená místa). Proto se používá rotující deska, která potlačí vznik těchto míst. Někdy se používá také mode stirrer. To je systém pro změnu vybuzených vidů. Jde o kovový pásek, který rotuje a tím mění periodicky okrajové podmínky vidů a jejich složení. Energie absorbovaná při mikrovlnném ohřevu je popsána rovnicí 4.1. [36]

$$W = m \cdot c \cdot dT = P \cdot dt \quad (4.1)$$

Kde:	W [J]	–	absorbovaná energie,
	m [kg]	–	hmotnost materiálu,
	c [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	–	měrné teplo,
	dT [K]	–	přírůstek teploty,
	dt [s]	–	doba ohřevu,
	P [W]	–	výkon.

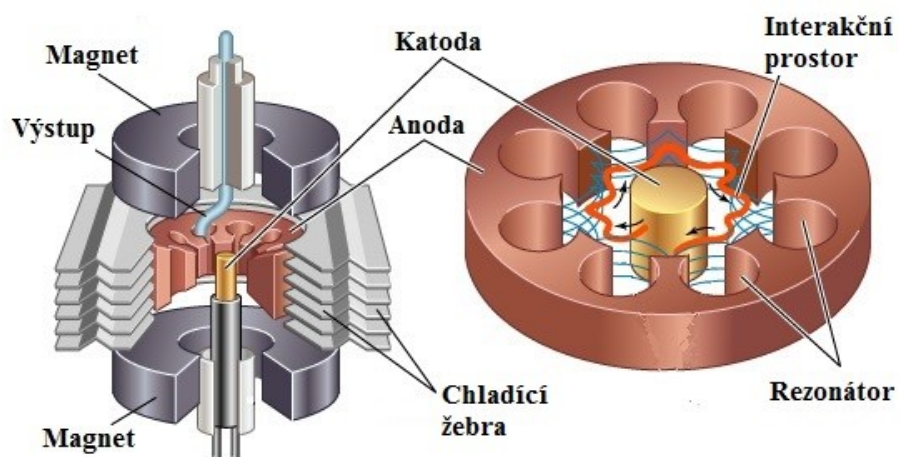
4.4.2 Magnetron

První použitelný zdroj mikrovln pro praxi byla elektronka nazvaná magnetron. Ta dokáže generovat velké výkony, řádově desítky až stovky wattů. V dnešní době existuje více typů elektronek, které se liší konstrukcí i principem činnosti. Mezi společné vlastnosti elektronek patří:

- využití interakce mezi svazkem elektronů a elektromagnetickým polem ve vakuu uvnitř skleněného nebo kovového pláště,
- výstup energie umožňuje koaxiální sonda nebo smyčka,
- katoda zkonstruovaná z kovu, na jehož povrchu je wolfram, barium nebo tungsten,
- proud elektronů je fokusován do úzkého svazku anodou s vysokým napětím.

[36]

Magnetron patří mezi elektronky s příčným polem, to znamená, že fokusující pole je kolmé k urychlovacímu elektrickému poli. Skládá se z katody válcovitého tvaru, kolem které je umístěna anoda. Na vnitřní straně anody je uložen systém dutinových rezonátorů, které jsou naladěny na výstupní frekvenci. Magnetron popisuje obrázek 22. [36]



Obr. 22 Uspořádání magnetronu [12]

Katoda emituje elektrony, jejichž dráha je urychlována vnějším magnetickým polem. Výsledkem je kruhová dráha kolem katody. Elektrony se shlukují a tím se mění energie elektronového svazku na výstupní energii vysokofrekvenční vlny. Tato energie se přes vazební smyčku (sondu) váže na výstupní vedení. Magnetron dokáže s účinností kolem 80 % generovat výkon až do několika kW. [36]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍL RÁCE

Cílem předkládané diplomové práce bylo zhodnotit vliv vnějších polí na přechod nestabilní fáze II na stabilní fázi I u isotaktického polybutenu-1. Za tímto účelem byly připraveny vzorky z materiálu Toppyl PB 0110M. Celkem bylo připraveno 96 vzorků. Ty byly ihned po vylisování následně vystaveny třem různým vlivům.

- 6 vzorků bylo vystaveno magnetickému poli.
- 41 vzorků bylo vystaveno mikrovlnnému záření o různém výkonu.
- 49 vzorků bylo vystaveno elektrickému poli při měnící se frekvenci.

Pro všechny vzorky se následně pomocí RTG difrakce určí:

- růst podílu krystalické fáze X [%],
- růst podílu fáze I_v v celém objemu [%],
- průběh změny podílu fáze II [%],
- podíl fáze II na konci měření [%],
- poločas fázového přechodu $t_{0,5}$ [hod],
- výskyt a délka indukční periody IP [hod],
- typ fázového přechodu (N, M nebo P),
- velikost krystalitu na začátku a na konci měření L_{200} , L_{110} [Å].

6 PŘÍPRAVA VZORKU

Materiál použitý v této diplomové práci má označení Toppyl PB 0110M. Je to semikrystalický homopolymer. Vyrábí ho firma Lyondell Bassel sídlící v Nizozemsku. Používá se tam, kde je požadována velká odolnost proti tečení, odolnost proti trhlinám a výkonnost za zvýšených teplot.

6.1 Materiálový list

Toppyl je vysoce kompatibilní s polypropylenem díky podobné molekulární struktuře. Používá se pro zlepšení mechanických vlastností polypropylenů za vysokých teplot. Dále se používá na výrobu těsnících obalů, které lze snadno otevřít. Tato třída isotaktického polybutenu-1 je nevhodná pro lékařské a farmaceutické účely. Vyrábí se nejčastěji vyfukováním.

Tab. 6 Vlastnosti Toppylu PB 0110M

Vlastnosti:	Hodnota:	Norma měření:
hustota	0,914 g/cm ³	ISO 1183
index toku taveniny (190 °C/2,16 kg)	0,4 g/10 min	ISO 1133
index toku taveniny (190 °C/10 kg)	12 g/10 min	ISO 1133
ohybový modul	450 MPa	ISO 178
mez pevnosti v tahu	35 MPa	ISO 8986
tažnost	300 %	ISO 8986
teplota tání – fáze I	128 °C	ISO 11357
teplota tání – fáze II	117 °C	ISO 11357

6.2 Příprava vzorku

Tato část diplomové práce zahrnuje informace o přípravě vzorků z isotaktického polybutenu-1. Materiál ve formě granulátu byl navážen na digitálních laboratorních vahách. Potřebná váha byla stanovena z objemu dané formy (o tloušťce 1 mm) na 1,29 gramů.

Granulát byl roztaven v ručním lisu zahřátém na teplotu 160 °C. Technické parametry lisu jsou popsány v tabulce číslo 7. Nejprve byly do lisu vloženy lisovací desky spolu s lisovací formou. Po ustálení teploty lisu byly desky s formou vytaženy a do formy

byla nasypána odměřená dávka granulátu. Mezi lisovací desky a formu byl vložen separační papír, který zabránil nalepení taveniny na ocelové desky. Takto složená forma byla vložena znovu do lisu a ručně dotažena. Po pěti minutách byl lis uvolněn a desky vytaženy. Forma byla následující tři minuty chlazena vzduchem a poté byl vzorek vytažen z formy.

Tab. 7 Technické údaje vulkanizačního lisu

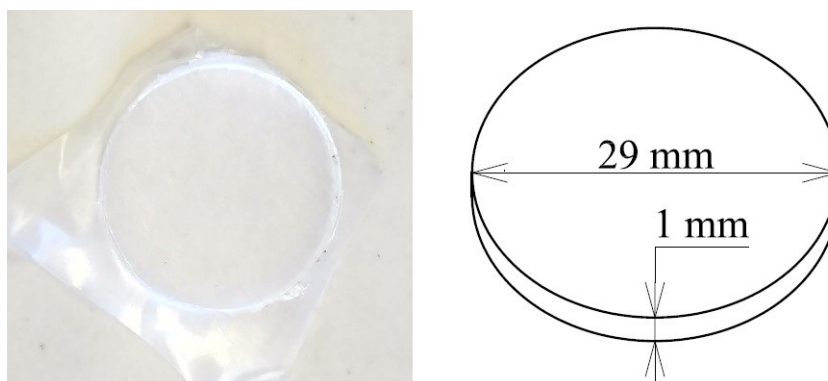
Technické parametry:	
rozměry desek	250 x 250 mm
příkon	2 400 W
maximální teplota	200 °C
svírací síla	5 tun

Elektromagnet, použitý na zatěžování vzorků v této diplomové práci, se nachází v příliš velké vzdálenosti od ručního lisu. Proto vzhledem k nutnosti vystavit vzorky vnějším polím v co nejkratší době, byl pro vzorky zatížené magnetickým polem použit teplotní stolek, který je přenosný (obr. 23).



Obr. 23 Teplotní stolek

Všechny vzorky použité v této diplomové práci mají jednotný tvar, který je zobrazen na obrázku 24.



Obr. 24 Tvar a rozměry vzorku

6.3 Zatěžování vzorků

Vzorky byly vždy vystaveny vlivu vnějším polím do 3 minut od roztavení a následného volného ochlazení. Z formy byly vzorky vyndávány bez mechanického namáhání, které by mohlo mít vliv na poločas fázového přechodu.

6.3.1 Magnetické pole

Vzorky z isotaktického polybutenu-1 byly vystaveny různě silnému magnetickému poli. Celkem bylo zatěžováno 6 vzorků (tabulka 8). Pro první dva pokusy byly použity permanentní magnety. Magnety pro první pokus byly získány z počítačového harddisku a pro druhý pokus zapůjčeny z laboratoře UTB (obr. 25).

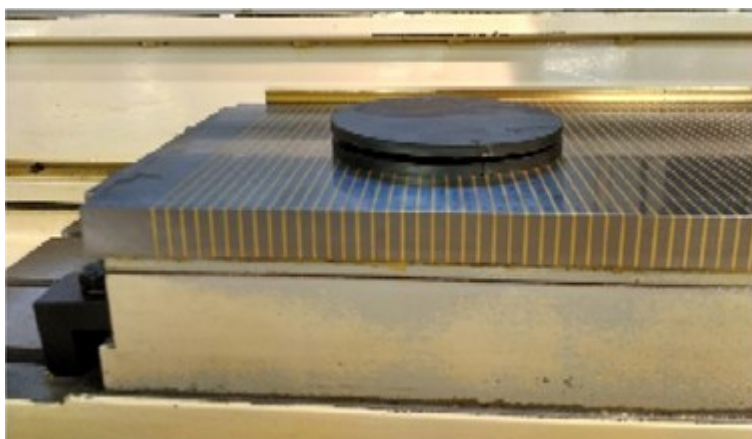
Tab. 8 Vystavení vzorků magnetickému poli

Číslo pokusu:	1	2	3	4	5	6
Typ magnetu:	magnet z harddisku	soustava magnetů	elektromagnet			referenční vzorek
Doba vystavení: [min]	10	10	5	10	15	



Obr. 25 Permanentní magnety

Při třetím pokusu byl použit elektromagnet pro upínání na brusce BRH 20.03 F od společnosti Mikronex Česká republika (obr. 26). Při tomto pokusu došlo k znatelnému urychlení přechodu, proto byl pokus ještě dvakrát zopakován. Šestý vzorek byl referenční a nebyl vystaven magnetickému poli.



Obr. 26 Upínací elektromagnet z bursky BRH

6.3.2 Mikrovlnné vlny

Druhá série vzorků byla vystavena mikrovlnnému poli, které generoval mikrovlnný aplikátor Bosch 75M451 (obr. 27). Aplikátor měl 6 výkonnostních stupňů: 90, 180, 360, 600, 800 a 900 W. Pro každý stupeň bylo zhotoveno několik vzorků, které byly vystaveny mikrovlnným vlnám. Celkem bylo mikrovlnným vlnám vystaveno 42 vzorků rozdělených do dvou sérií.



Obr. 27 Mikrovlnný aplikátor Bosch

6.3.3 Elektrické pole

Vzorky byly vystaveny generátoru elektrického střídavého pole s baňkovým vyzářovačem po dobu 10 minut. Na generátoru se měnila frekvence v rozsahu od 225 Hz do 850 kHz. Celkem bylo zatěžováno 14 vzorků nízkou frekvencí (řádově desítky až stovky Hz) a 34 vzorků vysokou frekvencí elektrického proudu (řádově desítky až stovky kHz). Jako poslední byl vylisován referenční vzorek, který nebyl podroben žádnému zatížení.

6.4 Měření přechodu fáze II na fázi I

Pro měření a vyhodnocování přechodu z nestabilní fáze II na stabilní fázi I byl použit rentgenový difraktometr X'Pert Pro od firmy PANalytical pocházející z Holandska. Přístroj je vybaven rentgenkou $\text{CuK}\alpha$, Ni filtrem a rychlým lineárně pozičně citlivým detektorem PIX'Cel.

Měření bylo v rozsahu 2Θ od 5° do 30° . Použita byla Bragg-Brentanova konfigurace, to je základní uspořádání s fixní divergenční clonou a fixní protirozptylovou hlavou, napětí 40 kV a proud 30 mA.

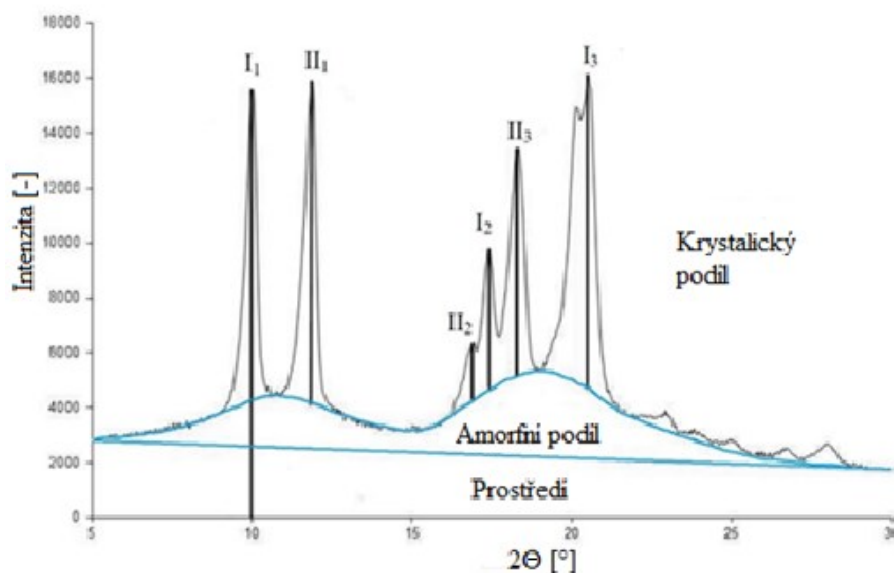
Difraktometr je univerzální přístroj, který popisuje vlastnosti jakéhokoli materiálu v pevném i práškovém stavu. Je to standardní nástroj pro identifikaci a kvantifikaci krystalických fází. Dokáže stanovit velikost krystalitu a charakterizovat fázovou strukturu materiálů.

7 METODIKA VYHODNOCENÍ

Na přístroji X'Pert PRO byl ve stanovených časových intervalech od roztavení a zatížení vzorku měřen difrakční záznam, ze kterého bylo stanoveno fázové složení vzorků a podíl krystalické fáze. Z takto získaných hodnot byl stanoven průběh fázové přeměny, poločas fázového přechodu, indukční perioda a podíl fáze II na konci měření.

7.1 Ruční vyhodnocení dat

Výstupem z RTG difrakce je difraktogram, ze kterého se získá procentuální zastoupení fází I a II. Difraktogram je graf (obr. 28), ve kterém osa x znázorňuje úhel odrazu paprsku a osa y je intenzita odrazu.



Obr. 28 Příklad izotaktického polybutenu-1 a jeho fází I a II

Při vyhodnocení RTG difrakčních záznamů bylo nejprve odděleno prostředí (vzduch) přímkou mezi krajními pozicemi grafu. Následně se oddělila amorfni část od krystalické křivkou, která kopíruje průběh grafu. Pod vloženou křivkou je amorfni podíl a nad vloženou křivkou krystalický podíl. Posledním krokem je výpočet podílu fází I a II podle rovnic 7.1 a 7.2.

$$I = \frac{I_1 \cdot I_2 \cdot I_3}{I_1 + I_2 + I_3 + II_1 + II_2 + II_3} \cdot 100[\%] \quad (7.1)$$

$$II = \frac{II_1 \cdot II_2 \cdot II_3}{I_1 + I_2 + I_3 + II_1 + II_2 + II_3} \cdot 100[\%] \quad (7.2)$$

Kde: I [%]	–	množství fáze I,
II [%]	–	množství fáze II,
I ₁ [-]	–	intenzita píku v pozici cca 10°,
I ₂ [-]	–	intenzita píku v pozici cca 17,5°,
I ₃ [-]	–	intenzita píku v pozici cca 20°,
II ₁ [-]	–	intenzita píku v pozici cca 12°,
II ₂ [-]	–	intenzita píku v pozici cca 17°
II ₃ [-]	–	intenzita píku v pozici cca 18,5°.

7.2 Vyhodnocení pomocí programu MS Excel

Data byla vložena do dokumentu programu MS Excel obsahující potřebné výpočty. Dokument upravil vložená data, stanovil amorfnní a krystalickou oblast a nakonec určil krystalinitu jako podíl plochy krystalické oblasti vůči ploše oblasti amorfnní.

V této diplomové práci byl vytvořen dokument v programu MS Excel obsahující přehlednou tabulku informací o každém vzorku. Tabulka obsahuje:

- druh a dobu vystavení vzorku,
- datum a čas tavení vzorku,
- datum a čas měření vzorku,
- krystalickou část X,
- podíl fáze I.

Dále tabulka obsahuje vzorce určující další potřebná data:

7.2.1 Podíl fáze I v celém objemu

Fáze I a II se vyskytuje pouze v krystalické části vzorku. Z tohoto důvodu se množství fáze I v celém objemu určí ze součinu množství fáze I a krystalické fáze v daný časový moment podle vzorce 7.3.

$$I_V = \frac{X \cdot I}{100} [\%] \quad (7.3)$$

Kde: I_V [%] – množství fáze I v celém objemu,

I [%] – podíl fáze I,

X [%] – podíl krystalické fáze.

7.2.2 Podíl fáze II

Fáze II vzniká ihned po krystalizaci taveniny, ze získaných hodnot se dá určit rozdíl krystalické fáze X a množství fáze I v celém objemu podle vzorce 7.4.

$$II = X - I_V [\%] \quad (7.4)$$

Kde: II [%] – množství fáze II.

7.2.3 Čas mezi tavením a měřením

Nejprve se separátně určil rozdíl celých dnů mezi datem měření a datem tavení podle rovnice 7.5, a následně se dopočítal hodinový rozdíl mezi měřením a tavením podle rovnice 7.6.

$$D = D_1 - D_2 [\text{hod}] \quad (7.5)$$

Kde: D – rozdíl mezi datumem měření a dnem tavení,

D_1 – datum měření,

D_2 – datum tavení.

$$C = C_1 - C_2 \text{ [hod]} \quad (7.6)$$

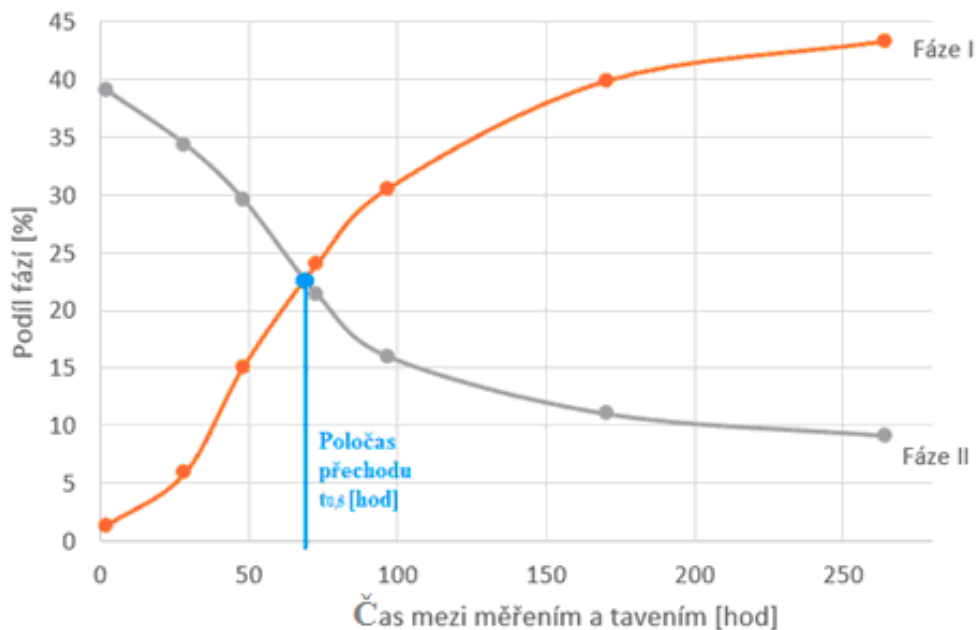
Kde: C – rozdíl mezi časem měření a časem tavení,
 C_1 – čas měření,
 C_2 – čas tavení.

Následně se rovnicí 7.7 určí uplynulý čas mezi tavením a měřením v hodinách.

$$T = 24 \cdot (D + C) \text{ [hod]} \quad (7.7)$$

7.2.4 Poločas přechodu

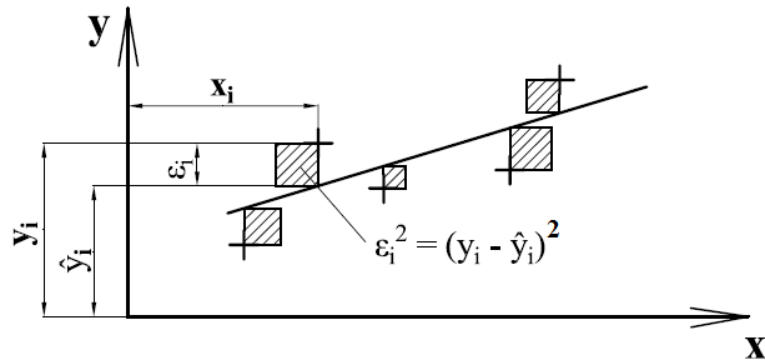
Poločas přechodu mezi fázemi II a I je základní charakteristika rychlosti transformace fází. Je to čas v hodinách, za který se přemění polovina fáze II na fázi I. Určí se jako průsečík křivek těchto fází zobrazených v grafu 1.



Graf 1 Určení poločasu přechodu

Ruční odměřování poločasu přechodu bylo časově náročné, proto byl vytvořen soubor programu MS Excel, který dokáže určit a graficky znázornit poločas přechodu. Výpočet je založen na principu lineární regrese. Z důvodu velkých odchylek daných tvarem křivek fází (okolo 5 %) se provede pouze částečná linearizace. To znamená, že se linearizují pouze tři body, které jsou nejbližší poločasu přechodu. Tím snížíme chybu měření na přibližně 3 %.

Lineární regrese je matematický proces, který aproximuje soubor bodů v grafu přímkou pomocí metody nejmenších čtverců (obr. 29). Jedná se o nalezení optimálních koeficientů přímky, tak aby odchylka od skutečných hodnot byla minimální.



Obr. 29 Teoretická metoda nejmenších čtverců

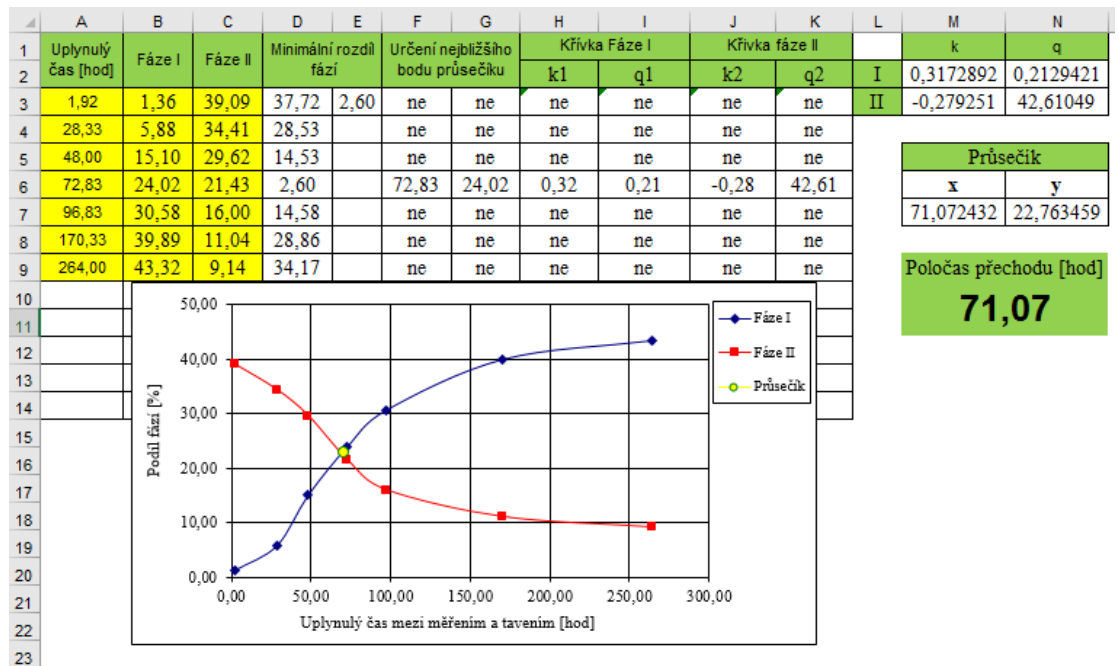
Nejprve se stanoví minimální rozdíl fází I a II. Tím se určí bod, který je nejbližší k požadovanému poločas přechodu. Následně se pro obě křivky provede částečná lineární regrese tří bodů. Tím dostáváme koeficienty k a q do rovnice přímky (7.8).

$$y_i = k \cdot x_i + q \quad (7.8)$$

Kde: k, q – koeficienty přímky.

Dosazením koeficientů do rovnice obou přímek dostáváme x -ovou souřadnici průsečíku křivek, tzv. poločas fázového přechodu $t_{0,5}$.

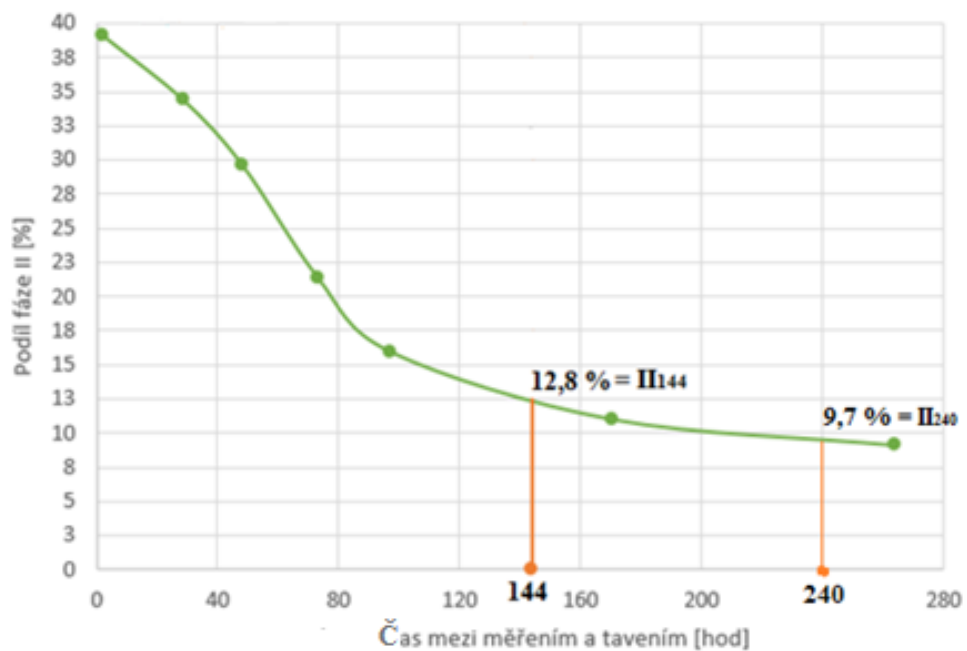
$$t_{0,5} = x = \frac{q_2 - q_1}{k_1 - k_2} \quad (7.9)$$



Obr. 30 Analytický výpočet poločasu přechodu $t_{0,5}$

7.2.5 Podíl fáze II na konci měření

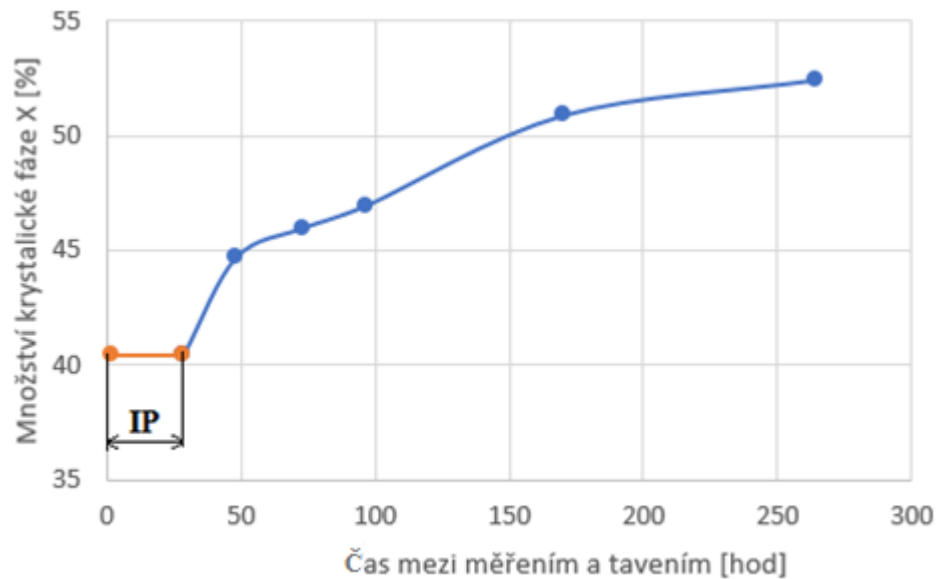
Z křivky zobrazující pokles fáze II v závislosti na čase se určí množství fáze II po 144 hodinách – II_{144} u magnetického a elektrického pole a množství fáze II po 240 hodinách – II_{240} u mikrovlnného pole. Časy měření podílu fáze II byly vybrány v závislosti na různém ukončení měření vzorků s různým zatížením.



Graf 2 Zobrazení množství fáze po 144 a 240 hodinách

7.2.6 Indukční perioda

Při zatěžování vzorků vnějšími poli se u křivky popisující růst krystalické části v závislosti na čase objevovala tzv. indukční perioda. Ta byla definovaná jako doba, při které neprobíhala transformace z fáze II na I (tzn. byla pozastavena a začala probíhat až po určitém čase). Indukční perioda se měří od konce tavení do tzv. bodu zlomu, kdy rekrystalizace započne (graf 3). Výskyt IP byl kontrolován vizuálně a následně měřen v programu Minitab.

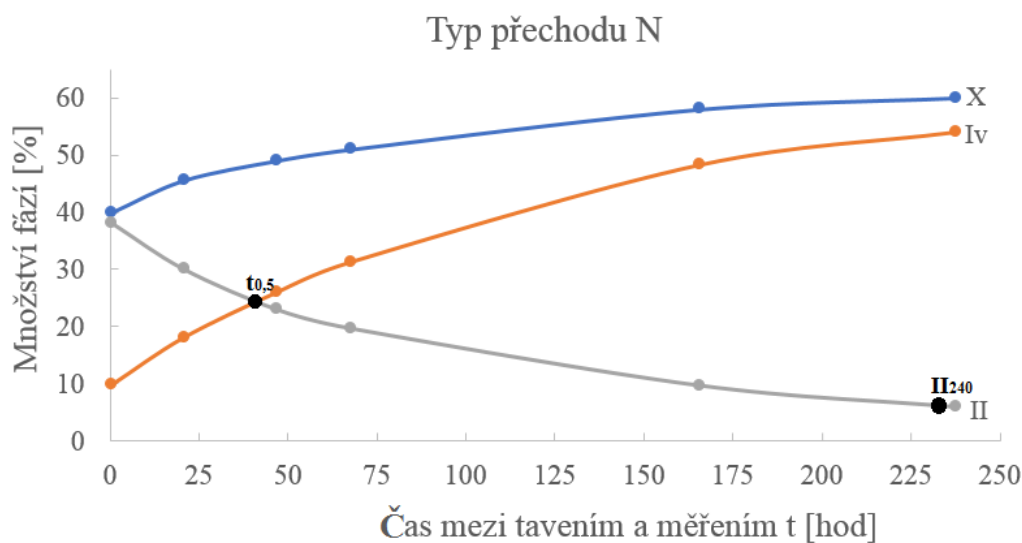


Graf 3 Příklad indukční periody u isotaktického polybutenu-1

7.2.7 Typ fázového přechodu

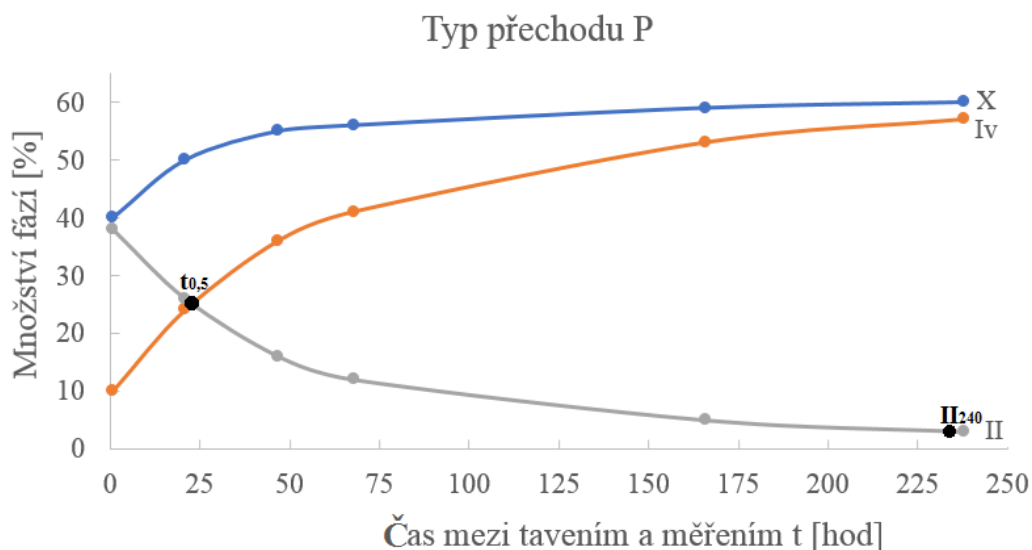
Fázový přechod u isotaktického polybutenu-1 z fáze II na fázi I může probíhat třemi způsoby.

První způsob byl značen N jako neutrální. Do této skupiny patří vzorky, u kterých poločas přechodu nebyl ovlivněn žádným vnějším zásahem (graf 4).



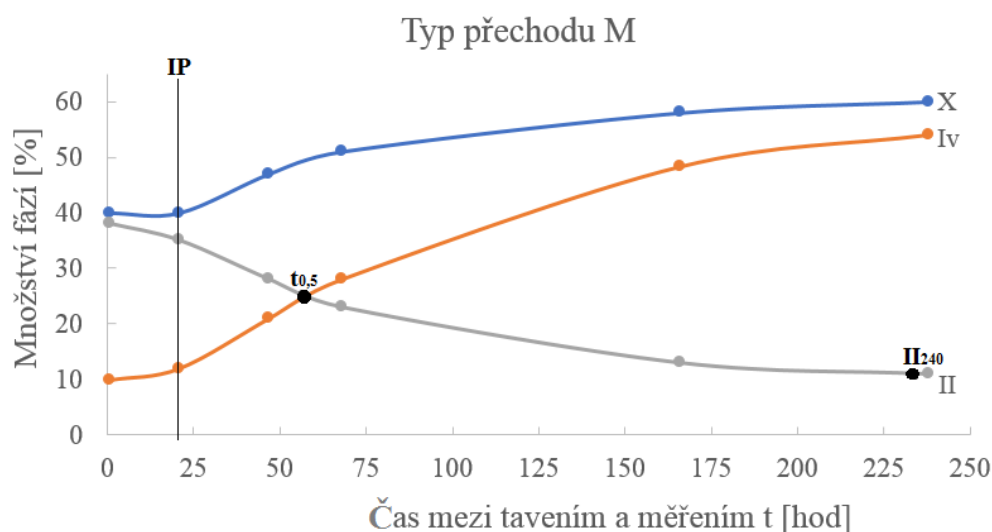
Graf 4 Typ přechodu N

Druhý způsob přechodu byl značen P. Do této skupiny patří vzorky, u kterých je patrné zkrácení poločasu přechodu fázi. To může nastat zatížením vzorku vnějším polem, nebo například použitím rozpouštědel. Charakteristické pro tuto skupinu je také nižší množství fáze II na konci měření (graf 5).



Graf 5 Typ přechodu P

Třetí způsob přechodu byl značen M. Do této skupiny patří vzorky, u kterých bylo pozorováno snížení rychlosti fázového přechodu. Dále se u přechodu vyskytovala indukční perioda a zvýšené množství netransformované fáze II (graf 6).



Graf 6 Typ přechodu M

7.2.8 Velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice

Scherrerova rovnice je vzorec, který se používá v RTG difrakci a krystalografii k určení velikosti mikroskopických částic nebo krystalů. Scherrerova rovnice ukazuje pouze dolní mez velikosti částic, protože šířka difrakčního píku může ovlivnit celá řada dalších faktorů, jako například nehomogenní deformace nebo poruchy krystalické mřížky. [38. 39]

Velikost krystalitů byla stanovena ze šířky píků charakterizující nejvýznamnější vrcholy fáze I a II. Z difraktogramu byla určena šířka píku odpovídající intenzitě I_{200} (pík nacházející se kolem 12°) ihned po roztavení a šířka píku odpovídající intenzitě I_{110} (pík nacházející se kolem 20°) na konci měření. Šířka se odměřuje v polovině výšky píku.

$$L = \frac{\lambda \cdot K}{\beta \cdot \cos \Theta} \quad (7.10)$$

- Kde: λ [Å] – vlnová délka použitého záření (1,54),
 K [-] – konstanta popisující tvar krystalitu (0,9),
 β [rad] – šířka píků v poloviční výšce,
 Θ [°] – difrakční úhel. [38. 39]

8 POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ POLOČASU FÁZOVÉHO PŘECHODU

Pro kontrolu metodiky výpočtu poločasu přechodu srovnávají následující tabulky poločas přechodu stanovený ručním odměřením v programu Minitab s výpočtem pomocí navrženého dokumentu v programu MS Excel. Pro srovnání byla vybrána data zatížená mikrovlnným polem.

Tab. 9 Srovnání výsledků poločasu přechodu – mikrovlnné pole

Druh zatížení: [W]	Čas vystavení poli: [min]	Poločas přechodu: $t_{0,5}$ [hod]	
		Ruční měření v Minitabu:	Microsoft Office Excel:
referenční vzorek 1	-	49,09	50,03
90	1	46,7	47,29
90	5	55,11	56,81
90	10	48,14	48,06
180	1	49,94	50,46
180	5	50,63	50,64
180	10	49,69	50,61
360	1	40,67	39,07
360	5	36,69	37,16
360	10	37,09	36,57
600	1	47,51	48,02
600	5	50,76	49,62
600	10	52,8	52,72
800	1	62,61	63,5
800	5	62,5	64,5
800	10	55,19	54,19
Referenční vzorek 2	-	48,79	46,55
90	0,5	59,8	61,4
90	1	54,49	56,01
90	2	47,62	49,06
90	5	49,89	51,12
90	10	52,32	54,47
180	0,5	56,54	58,39
180	1	52,28	53,91

Tab. 10 Srovnání výsledků poločasu přechodu – mikrovlnné pole (pokračování)

Druh zatížení: [W]	Čas vystavení poli: [min]	Poločas přechodu: $t_{0,5}$ [hod]	
		Ruční měření v Minitabu:	Microsoft Office Excel:
180	2	45,12	46,88
180	5	50,35	50,98
180	10	45,7	47,37
360	0,5	51,03	51,25
360	1	40,33	42,31
360	2	39,02	39
360	5	44,26	46,5
360	10	42,91	43,29
600	0,5	58,85	58,33
600	1	54,33	54,5
600	2	61,61	63,26
600	5	50,76	51,61
600	10	55,06	54,8
900	0,5	51,6	52,77
900	1	73,48	71,78
900	2	78,56	80,22

U porovnaných dat se rozdíl mezi poločasem přechodu určeným ručně a poločasem přechodu vypočítaným v MS Excel pohybuje v rozmezí 3 %. Rozdíl je způsoben lineární regresí určité části křivky. Snížení chyby měření by bylo možné zkrácením rozdílu časů mezi měřeními, čímž by se zkrátila i křivka, na které se regrese provádí.

9 DISKUZE VÝSLEDKŮ

V této kapitole byly shrnuty dosažené výsledky diplomové práce. Kapitola byla rozdělena do tří skupin podle typů zatížení vzorků. Výsledky byly zpracovány ve formě tabulek a grafů.

V tabulce byla data řazena do sloupců. První dva sloupce zobrazují typ zatížení a čas, po který byl vzorek vystaven vnějšímu poli. Třetí sloupec ukazuje rozdíl času t mezi tavením a měřením vzorku. Další tři sloupce popisují množství krystalické fáze X, množství fáze I v celém objemu I_v a množství fáze II. Tyto hodnoty byly použity pro vytvoření grafů transformací fází.

Z grafů byly následně určeny pomocí aplikace MS Excel typ fázového přechodu, poločas fázového přechodu $t_{0,5}$, výskyt indukční periody IP a množství fáze II na konci měření. Poločas fázového přechodu je hlavní ukazatel rychlosti transformace fází. V poslední části tabulky byla stanovena velikost krystalitů fáze II na počátku fázového přechodu L_{200} a velikost krystalitů fáze I na konci měření L_{110} .

Jako první je vždy uváděn referenční vzorek, který nebyl zatížen žádným vlivem.

9.1 Magnetické pole

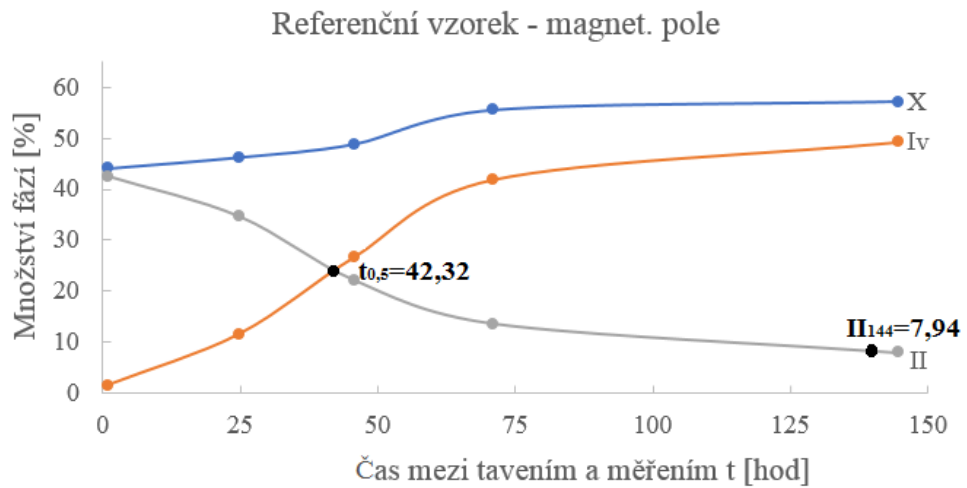
Tab. 11 Výsledky vzorků zatížených magnetickým polem

Typ zatížení:	Doba: [min]	t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]	t _{0,5} [hod]	IP [hod]	II ₁₄₄ [%]	Typ přechodu:	L ₂₀₀ [Å]	L ₁₁₀ [Å]
Referenční vzorek		144,50	57,21	49,27	7,94	42,32	-	7,94	N	513,90	485,08
Elektromagnet	5	144,60	54,60	47,48	7,12	36,03	-	7,12	P	283,23	391,41
Elektromagnet	10	191,83	60,14	53,67	6,47	35,64	-	7,03	P	458,38	471,84
Elektromagnet	15	146,67	54,95	50,05	4,90	32,30	-	6,56	P	539,24	430,58
Soustava magnetů	10	241,92	54,90	47,32	7,58	45,64	-	11,02	N	430,75	457,66
Magnet z harddisku	10	240,25	54,80	47,76	7,04	43,75	-	9,05	N	458,76	433,74

Tabulka 11 zobrazuje dosažené výsledky vzorků isotaktického polybutenu-1 zatížených magnetickým polem. U vzorků zatížených elektromagnetem byla transformace fází II-I urychlena až o 15 %. Výsledky vzorků zatížených permanentními magnety jsou podobné, jako výsledky referenčního vzorku. To znamená, že použité permanentní magnety nedokázaly vytvořit dostatečně silné magnetické pole, které by dokázalo ovlivnit tvorbu zárodků fáze I. Tabulka dále ukazuje, že s klesajícím poločasem přechodu klesá i množství zbytkové fáze II na konci měření.

Tab. 12 Výsledky měření referenčního vzorku pro magnetického pole

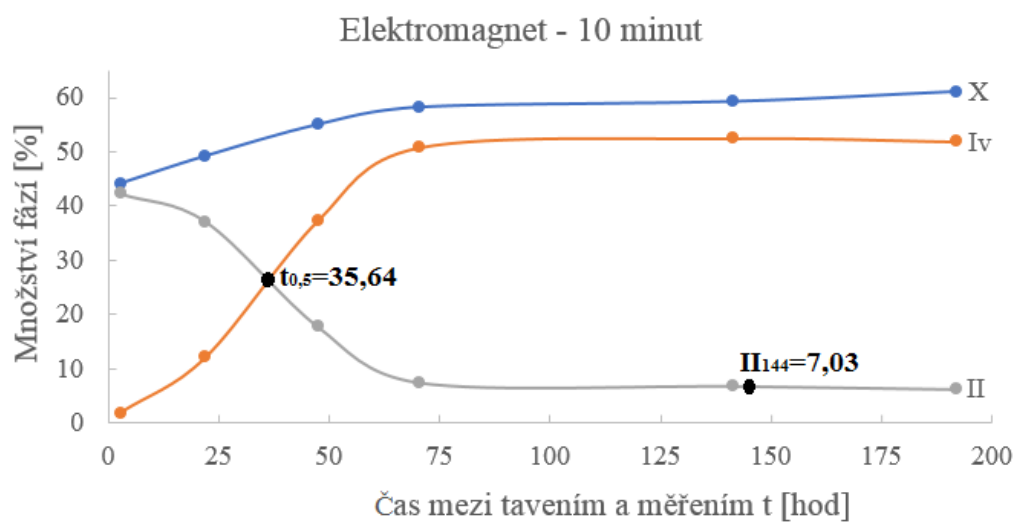
Taveno:		Měřeno:		t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]
Datum:	Čas:	Datum:	Čas:				
14.2.2017	9:50	14.2.2017	10:42	0,87	44,05	1,52	42,53
14.2.2017	9:50	15.2.2017	9:40	23,80	46,24	11,62	34,62
14.2.2017	9:50	16.2.2017	7:40	45,83	48,85	26,74	22,11
14.2.2017	9:50	17.2.2017	8:50	71,00	55,54	41,90	13,64
14.2.2017	9:50	20.2.2017	10:20	144,50	57,21	49,27	7,94



Graf 7 Transformace fází referenčního vzorku – magnetické pole

Tab. 13 Výsledky měření vzorku zatíženého elektromagnetem po dobu 10 minut

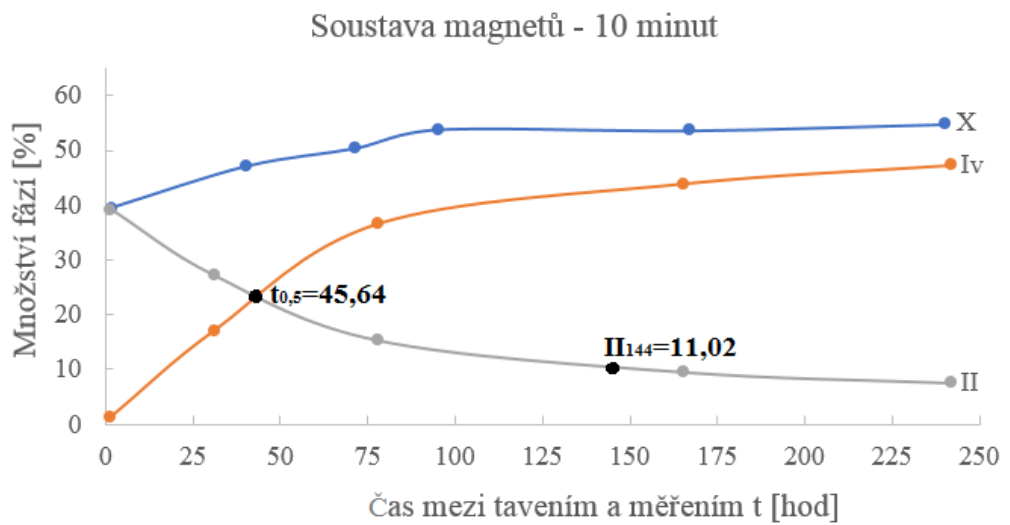
Taveno:		Měřeno:		t [hod]	X [%]	Iv [%]	II [%]
Datum:	Čas:	Datum:	Čas:				
25.1.2017	9:30	25.1.2017	12:15	2,75	44,09	1,78	42,31
25.1.2017	9:30	26.1.2017	7:35	22,08	49,20	12,06	37,14
25.1.2017	9:30	27.1.2017	9:05	47,58	55,06	37,35	17,71
25.1.2017	9:30	28.1.2017	8:05	70,50	58,25	50,79	7,46
25.1.2017	9:30	31.1.2017	6:55	141,41	59,31	52,48	6,83
25.1.2017	9:30	2.2.2017	9:20	191,83	60,14	53,67	6,47



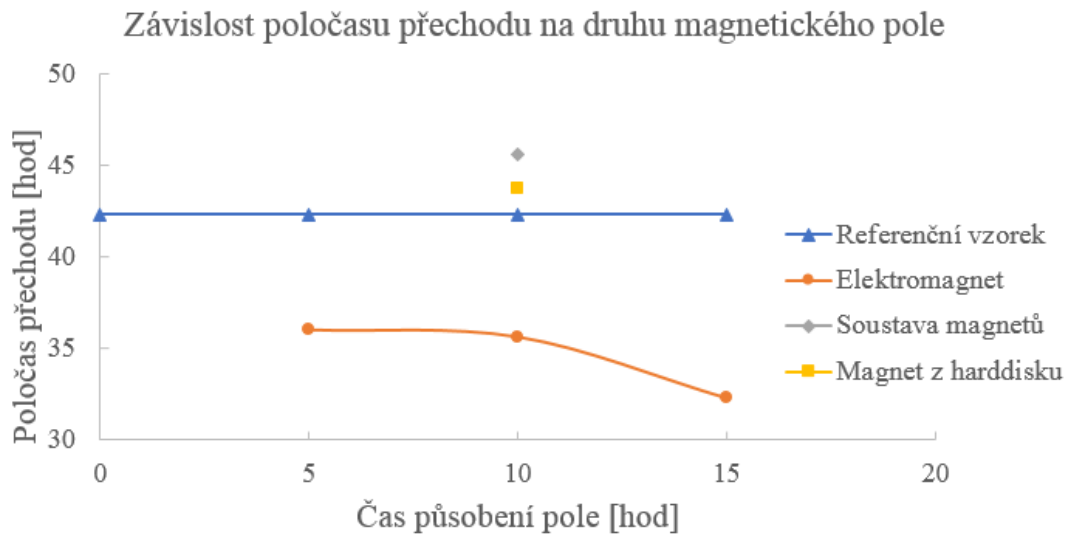
Graf 8 Transformace fází vzorku zatíženého elektromagnetem

Tab. 14 Výsledky měření vzorku zatíženého soustavou magnetů po dobu 10 minut

Taveno:		Měřeno:		t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]
Datum:	Čas:	Datum:	Čas:				
23.1.2017	9:40	23.1.2017	11:05	1,42	41,67	1,46	40,21
23.1.2017	9:40	25.1.2017	9:30	31,00	44,89	17,37	27,52
23.1.2017	9:40	27.1.2017	9:10	78,00	52,00	36,68	15,32
23.1.2017	9:40	30.1.2017	7:00	165,33	53,50	43,94	9,56
23.1.2017	9:40	2.2.2017	11:35	241,92	54,90	47,32	7,58



Graf 9 Transformace fází vzorku zatíženého soustavou magnetů



Graf 10 Závislost poločasu přechodu na druhu magnetického pole

Celkem bylo vystaveno magnetickému poli 5 vzorků. Pro každý vzorek byl vytvořen graf popisující transformaci fází.

Snaha o urychlení přechodu fází u isotaktického polybutenu-1 magnetickým polem vyplývá z předpokladu, že při syntéze se u isotaktického polybutenu-1 používají Ziegler-Nattovy iniciátory, to jsou tzv. soli titanu (TiCl_4 , TiC_3). Zbytky iniciátorů zůstávají v materiálu i po polymeraci a následně mohou sloužit jako základ pro tvorbu zárodků stabilní formy I.

Soli titanu jsou paramagnetické látky. Paramagnetismus je forma magnetismu, která se objevuje jen v přítomnosti vnějšího magnetického pole. Na rozdíl od látek feromagnetických tyto látky nedokáží udržet magnetické pole bez přítomnosti vnějšího pole. Atomy těchto látek mají trvalý magnetický moment, dokonce i za nepřítomnosti vnějšího pole. Dipóly však na sebe nepůsobí a jsou náhodně orientované, proto je jejich magnetický moment nulový. Vystavení paramagnetické látky magnetickému poli způsobí natočení dipólu ve směru vnějšího pole a tím vzniká celkový magnetický moment.

9.2 Mikrovlnné pole

Tab. 15 Výsledky vzorků zatížených mikrovlnným polem (verze 1)

Výkon: [W]	Doba: [min]	t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]	t _{0,5} [hod]	IP [hod]	II ₂₄₀ [%]	Typ přechodu:	L ₂₀₀ [Å]	L ₁₁₀ [Å]
Referenční vzorek		241,50	54,46	50,65	4,81	49,09	-	4,81	N	447,73	457,84
90	1	240,33	58,00	50,56	7,44	46,7	-	7,44	N	360,20	412,66
90	5	243,33	55,41	47,65	7,76	55,11	19,33	7,95	M	409,24	453,29
90	10	236,50	63,39	60,32	3,07	48,14	-	3,07	N	523,12	317,86
180	1	241,33	57,63	49,86	7,77	49,94	-	7,86	N	359,82	534,49
180	5	240,33	61,39	58,79	2,60	50,63	36,33	2,6	M	396,51	387,72
180	10	237,83	58,69	49,33	9,36	49,69	-	9,36	N	279,66	288,11
360	1	240,00	55,79	52,37	3,42	40,67	-	3,42	P	328,44	326,26
360	5	241,33	58,00	55,10	2,90	36,69	-	2,98	P	6,87	386,08
360	10	241,23	64,29	57,86	3,42	37,09	-	3,42	P	3,42	367,77
600	1	240,50	59,57	53,27	5,15	47,51	-	5,15	N	560,82	533,24
600	5	242,50	54,05	50,85	3,20	50,76	23,5	3,5	M	6,8	352,18
600	10	236,33	58,52	54,18	4,34	52,8	20,33	4,34	M	284,79	267,18
800	1	240,00	59,00	52,18	6,82	62,61	46,5	6,82	M	533,31	438,24
800	5	240,50	57,77	42,52	15,25	62,5	19,5	15,25	M	347,38	456,33
800	10	236,33	55,09	52,10	2,99	55,19	21,33	3,02	M	392,02	247,31

Tabulka 15 zobrazuje dosažené výsledky první verze vzorků zatížených mikrovlnným polem. V této fázi bylo zkoumáno 15 vzorků. Při vystavování vzorků mikrovlnnému poli se objevily všechny tři základní typy fázového přechodu. To znamená, že mikrovlnné pole dokáže transformaci fází urychlit i zpomalit.

Tab. 16 Výsledky vzorků zatížených mikrovlnným polem (verze 2)

Výkon: [W]	Doba: [min]	t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]	t _{0,5} [hod]	IP [hod]	II ₂₄₀ [%]	Typ přechodu:	L ₂₀₀ [Å]	L ₁₁₀ [Å]
referenční vzorek		237,83	56,39	48,72	7,67	48,79	-	7,67	N	247,66	456,14
90	0,5	264,00	53,90	45,06	8,84	59,8	24,19	9,54	M	368,16	367,66
90	1	264,00	52,46	43,32	9,14	54,49	20,25	9,85	M	413,88	367,7
90	2	264,00	52,70	45,52	7,18	47,62	-	7,39	N	402,28	449,67
90	5	241,33	52,49	49,97	2,52	49,89	-	2,52	N	317,27	367,45
90	10	264,00	52,40	45,47	6,93	52,32	-	7,12	N	338,47	394,29
180	0,5	264,00	53,00	42,72	10,28	56,54	28,65	10,68	M	414,92	442,6
180	1	264,00	52,19	43,65	8,54	52,28	-	9,36	N	388,45	371,5
180	2	262,33	54,73	51,45	3,28	45,12	-	4,15	P	314,59	511,35
180	5	259,83	52,60	41,88	10,72	50,35	-	11,4	N	415,36	297,35
180	10	241,67	55,24	48,41	6,83	45,7	-	6,83	N	361,35	453,45
360	0,5	269,54	52,00	45,00	7,00	51,03	21,67	7,79	M	429,23	277,72
360	1	264,33	53,52	46,25	7,27	40,33	-	7,86	P	432,41	427,19
360	2	261,74	58,80	56,39	2,41	39,02	-	2,76	P	280,42	309,16
360	5	268,93	58,52	56,39	2,13	44,26	-	3,76	N	483,65	407,15
360	10	261,50	54,00	43,00	11,00	42,91	-	11,33	P	292,06	417,48
600	0,5	264,00	56,86	49,18	7,68	58,82	24,48	7,8	M	455,7	350,17
600	1	264,00	55,32	47,05	8,27	54,33	24,67	8,66	M	395,58	404,58

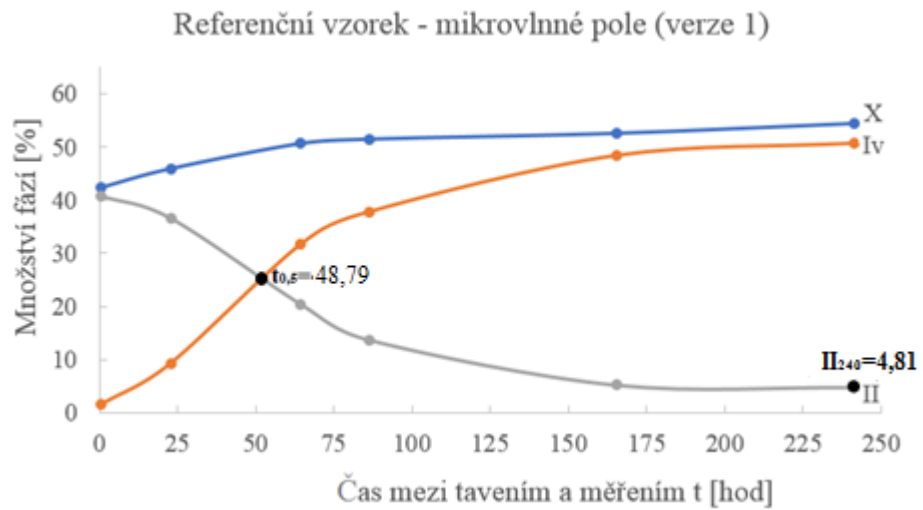
Tab. 17 Výsledky vzorků zatížených mikrovlnným polem (verze 2) – pokračování

Výkon: [W]	Doba: [min]	t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]	t _{0,5} [hod]	IP [hod]	II ₂₄₀ [%]	Typ přechodu:	L ₂₀₀ [Å]	L ₁₁₀ [Å]
600	2	237,42	57,31	53,54	3,77	61,61	25,42	3,77	M	392,14	333,84
600	5	242,50	54,05	50,85	3,20	50,76	23,5	3,5	M	6,8	352,19
600	10	264,00	50,76	43,84	6,92	55,06	21,6	7,67	M	330,51	197,35
900	0,5	261,45	55,39	47,20	8,19	51,6	24,67	8,62	M	373,45	4033,4
900	1	258,72	54,40	45,28	9,12	73,48	-	9,48	M	390,94	367,9
900	2	264,00	50,58	41,00	9,58	78,56	48,58	10,69	M	6,923	436,82
900	5	240,50	57,77	42,52	15,25	62,5	19,5	15,25	M	347,39	456,34
900	10	264,00	54,97	42,94	12,03	76,5	26,25	13,36	M	482,87	343,91

Pro potvrzení závěru byl experiment zopakován na dalších 26 vzorcích., u kterých byly přidány časy zatížení 0,5 a 2 minuty. Znovu se objevily všechny tři typy fázového přechodu. Výsledky potvrdily, že transformaci fází nejvíce ovlivňuje výkon 360 wattů, který zkracuje poločas fázového přechodu průměrně o 19 %.

Tab. 18 Výsledky měření referenčního vzorku mikrovlnného pole (verze 1)

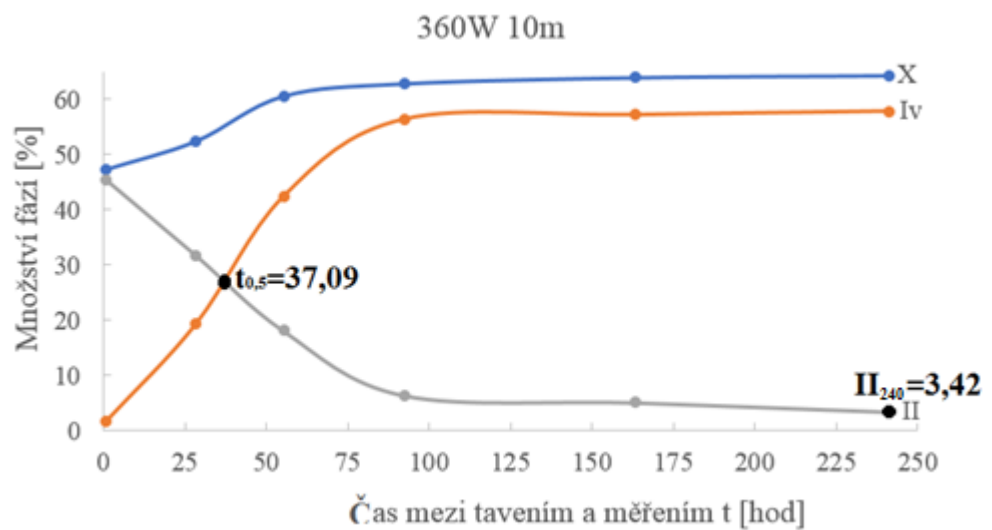
Taveno:		Měřeno:		t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]
Datum:	Čas:	Datum:	Čas:				
23.1.2017	10:30	23.1.2017	11:00	0,50	42,31	1,53	40,78
23.1.2017	10:30	24.1.2017	9:20	22,83	45,89	9,29	36,60
23.1.2017	10:30	26.1.2017	8:00	64,50	50,67	31,71	20,42
23.1.2017	10:30	27.1.2017	10:00	86,50	51,49	37,80	13,69
23.1.2017	10:30	30.1.2017	8:00	165,50	52,60	48,36	5,24
23.1.2017	10:30	2.2.2017	8:00	241,50	54,46	50,65	4,81



Graf 11 Transformace fází referenčního vzorku (verze 1)

Tab. 19 Výsledky měření vzorku zatíženého 360 watty po dobu 10 minut (verze 1)

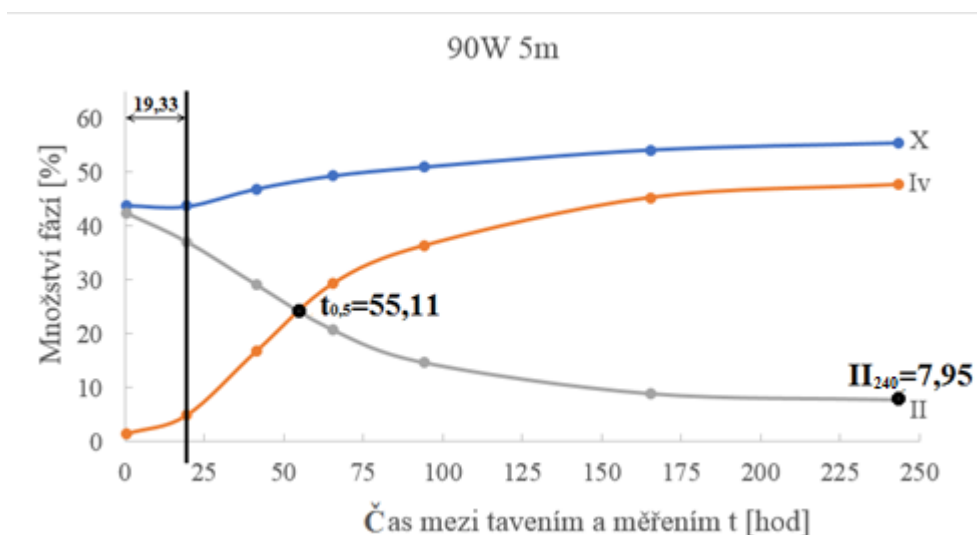
Taveno:		Měřeno:		t [hod]	X [%]	Iv [%]	II [%]
Datum:	Čas:	Datum:	Čas:				
23.1.2017	11:10	23.1.2017	12:00	0,83	47,21	1,72	45,49
23.1.2017	11:10	24.1.2017	14:00	26,83	52,36	19,37	31,76
23.1.2017	11:10	25.1.2017	9:00	55,33	60,55	42,45	18,10
23.1.2017	11:10	27.1.2017	8:00	88,53	62,81	56,41	6,40
23.1.2017	11:10	30.1.2017	9:00	163,33	63,92	57,21	5,43
23.1.2017	11:10	2.2.2017	9:00	241,23	64,29	57,86	3,42



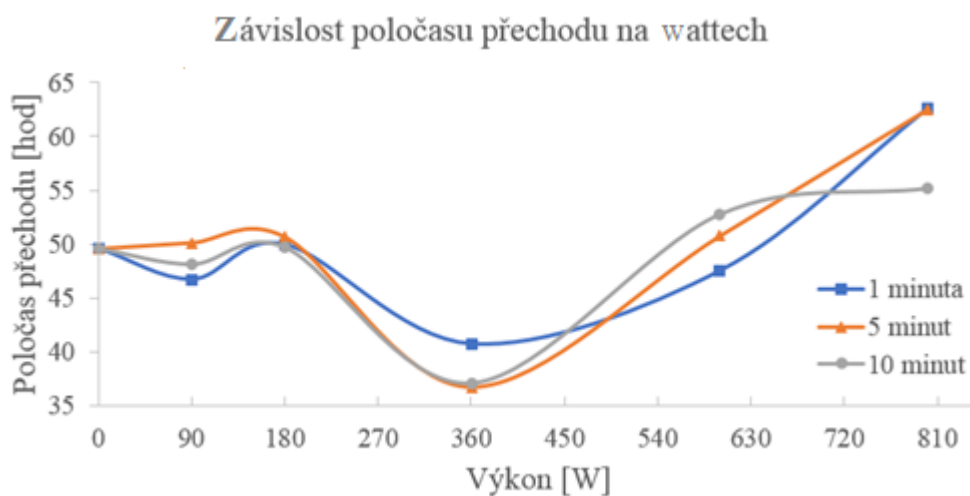
Graf 12 Transformace fází vzorku zatíženého 360 W (verze 1)

Tab. 20 Výsledky měření vzorku zatíženého 90 watty po dobu 5 minut (verze 1)

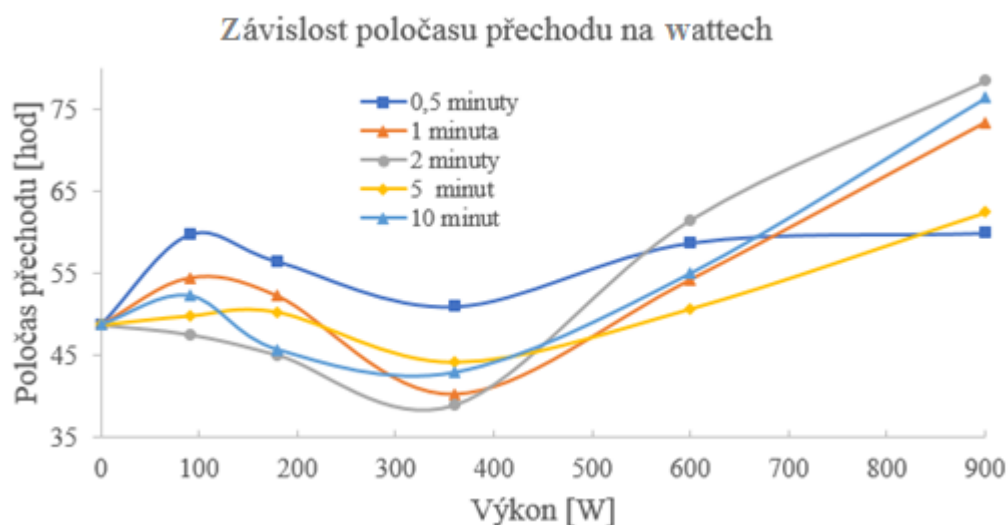
Taveno:		Měřeno:		t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]
Datum:	Čas:	Datum:	Čas:				
23.1.2017	9:40	23.1.2017	10:00	0,50	43,87	1,47	42,40
23.1.2017	9:40	24.1.2017	7:00	19,33	43,69	4,85	37,14
23.1.2017	9:40	25.1.2017	9:00	41,33	46,93	16,75	29,12
23.1.2017	9:40	26.1.2017	8:00	65,33	49,33	29,26	20,73
23.1.2017	9:40	27.1.2017	8:00	94,33	50,99	36,38	14,61
23.1.2017	9:40	30.1.2017	7:00	165,33	54,12	45,24	8,88
23.1.2017	9:40	2.2.2017	8:00	243,33	55,41	47,65	7,76



Graf 13 Transformace fází vzorku zatíženého 90 watty (verze 1)



Graf 14 Závislost poločasu přechodu na výkonu aplikátoru (verze 1)



Graf 15 Závislost poločasu přechodu na výkonu aplikátoru (verze 2)

Celkem bylo vystaveno mikrovlnnému poli 41 vzorků. Pro každý vzorek byl vytvořen graf popisující transformaci fází. Vzorky byly zatěžovány různým výkonem mikrovlnného aplikátoru a v různém čase podle výše uvedených tabulek.

Z výsledků je patrné, že s rostoucím výkonem od 360 wattů výše, se prodlužuje poločas transformace fází II-I. Nejvyšší hodnoty poločasu přechodu byly naměřeny u nejvyššího použitého výkonu, kde poločas přechodu vzrostl přibližně o 30 %.

Experiment dále potvrdil, že s prodlužující se transformací fází roste podíl fáze II na konci měření, a že u vzorků, kde byla výrazněji prodloužena transformace fází, se vyskytuje tzv. indukční perioda (graf 12).

Indukční perioda byla definována jako čas, kdy transformace fází neprobíhá. Lze se domnívat, že zárodky byly po tento čas blokovány (neutralizovány) vysokou teplotou, způsobenou mikrovlnným polem.

Mikrovlnné pole dokáže urychlit i zpomalit poločas přechodu II-I. Lze se domnívat, že hlavním důvodem změny poločasu přechodu je vliv teploty, která uvolňuje pohyb segmentů a mění konformaci řetězců ve vzorcích (rotace kolem jednoduchých vazeb).

9.3 Elektrické pole

Tab. 21 Výsledky vzorků zatížených elektrickým polem (Hz)

Frekvence: [Hz]	t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]	t _{0,5} [hod]	IP [hod]	II ₉₆ [%]	Typ přechodu:	L ₂₀₀ [Å]	L ₁₁₀ [Å]
referenční vzorek	171,42	53,73	43,67	10,06	55,30	-	14,42	N	494,22	494,66
233	97,67	53,96	43,73	10,23	40,38	-	10,30	P	494,21	541,82
250	97,67	52,35	40,03	12,32	48,46	-	12,45	N	495,96	510,27
267	97,33	53,44	40,60	12,84	49,20	-	13,01	N	477,29	443,57
275	96,92	53,75	41,02	12,73	54,64	-	12,73	N	446,25	449,80
300	97,75	53,33	40,74	12,59	52,94	-	15,79	N	482,47	487,94
325	97,58	54,36	41,58	12,78	51,99	-	12,82	N	478,98	532,70
350	97,00	48,10	39,62	8,48	58,00	-	8,52	N	446,02	415,75
375	97,17	53,63	45,28	12,17	56,85	-	12,24	N	488,80	418,93
400	98,00	52,98	39,86	9,25	49,30	-	9,40	P	490,36	386,67
450	98,42	51,33	37,74	14,59	57,09	-	15,12	N	419,23	431,48
525	96,50	59,37	50,93	8,15	43,00	-	8,15	P	512,73	443,64
550	97,17	53,07	47,48	9,32	51,00	-	9,40	N	690,76	308,21
600	94,42	52,89	40,45	14,37	55,94	-	14,20	N	532,21	491,44
633	96,00	54,15	41,91	8,72	47,07	-	8,72	P	502,29	47,83

Tabulka 21 zobrazuje výsledky dosažené při zatěžování vzorků elektrickým polem s měnící se frekvencí řádově v jednotkách Hz. V této fázi experimentu bylo zkoumáno 15 vzorků. Výsledky ukazují, že elektrické pole zkracuje transformaci fází nejvíce o 27 % při frekvenci 233 Hz. U těchto vzorků nebyl pozorován výskyt indukční periody ani nedošlo k prodloužení transformace fází II-I.

Tab. 22 Výsledky vzorků zatížených elektrickým polem (kHz)

Frekvence: [kHz]	t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]	t _{0,5} [hod]	IP [hod]	II ₁₄₄ [%]	Typ přechodu:	L ₂₀₀ [Å]	L ₁₁₀ [Å]
referenční vzorek	171,42	53,73	43,67	10,06	55,30	-	11,75	N	494,22	494,66
233	169,25	53,00	43,13	9,87	56,41	-	11,72	N	486,02	478,79
250	169,67	54,27	44,72	9,55	50,94	-	10,91	N	472,84	449,76
267	169,50	54,27	44,72	9,55	52,10	-	11,37	N	445,78	464,20
275	169,33	46,00	34,98	11,02	58,06	17,33	12,55	M	507,08	499,77
300	169,17	49,63	37,89	11,74	58,59	17,17	13,11	M	496,91	439,49
325	167,58	48,89	39,77	9,12	53,50	-	11,12	M	480,74	373,97
333	168,58	51,72	41,02	10,70	55,70	-	12,35	N	484,07	456,56
350	168,42	51,03	38,97	12,06	55,59	-	13,06	N	493,57	378,59
367	167,42	50,28	39,28	11,00	54,99	-	12,28	N	553,54	554,59
375	147,92	51,07	39,35	8,72	45,26	-	9,16	P	456,51	432,24
400	146,00	55,93	47,07	8,86	45,01	-	9,64	P	474,38	427,27
425	145,00	55,31	47,58	7,73	38,53	-	7,75	P	467,95	510,38
433	145,00	52,87	43,28	9,59	40,14	-	9,60	P	474,54	476,46
450	146,42	52,67	40,61	12,06	58,96	21,83	12,12	M	480,89	453,31
467	144,42	52,68	40,80	11,88	57,20	18,33	11,80	M	458,13	451,52
475	143,00	52,00	39,53	12,47	53,28	-	12,47	N	381,51	496,18
500	145,00	51,33	38,42	12,91	53,49	-	12,98	N	504,44	457,46

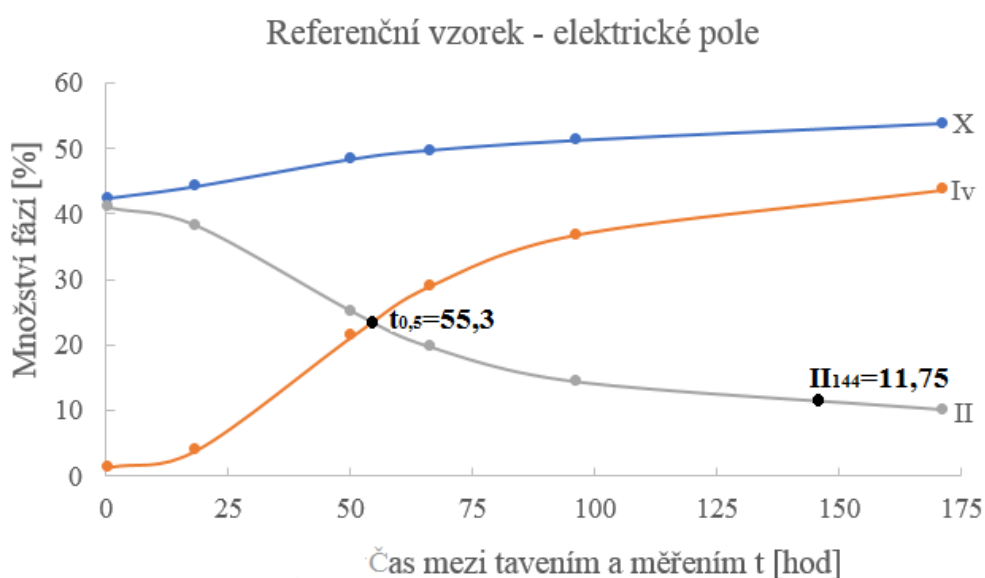
Tab. 23 Výsledky vzorků zatížených elektrickým polem (kHz) – pokračování

Frekvence: [kHz]	t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]	t _{0,5} [hod]	IP [hod]	II ₁₄₄ [%]	Typ přechodu:	L ₂₀₀ [Å]	L ₁₁₀ [Å]
525	145,67	52,20	41,69	10,51	55,35	-	10,60	N	414,65	331,35
533	146,00	53,95	44,27	7,68	44,14	-	7,86	P	456,52	361,10
550	145,67	53,67	41,98	11,69	53,70	-	11,69	N	515,92	471,66
567	144,00	53,98	43,09	10,89	52,56	-	10,89	N	485,81	513,07
575	144,00	54,63	44,99	9,64	49,73	-	9,64	N	500,40	433,70
600	144,00	52,99	42,67	7,32	40,36	-	7,32	P	445,79	456,20
625	145,60	54,20	45,09	7,11	45,46	-	7,11	P	450,90	364,75
633	144,00	53,18	43,47	9,71	52,69	-	9,71	N	466,45	255,88
650	144,00	52,95	42,87	10,08	47,71	-	10,08	N	6,81	259,21
675	143,17	53,50	42,79	10,71	48,09	-	10,71	N	418,26	440,55
700	143,61	52,82	42,57	10,25	48,13	-	10,25	N	428,21	421,87
725	144,00	55,36	43,03	10,82	54,59	-	10,82	N	373,72	427,70
750	145,00	53,16	48,53	5,69	57,00	-	5,74	N	456,52	313,35
775	144,00	52,50	47,03	6,98	57,13	-	6,98	N	452,72	315,22
800	144,00	51,63	40,30	10,52	55,05	-	10,52	N	442,87	476,42
825	145,75	53,96	42,31	10,15	55,28	-	10,22	N	449,58	489,84
850	143,42	52,62	41,12	11,39	55,29	-	11,39	N	402,26	430,60

V druhé části experimentu byla frekvence zvýšena řádově na jednotky kHz. V této části bylo zkoumáno 34 vzorků. Nejvyšší urychlení transformace fází bylo o 30 % při frekvenci 600 kHz a 425 kHz. U žádného vzorku nedošlo k výraznému zpomalení transformace fází II-I.

Tab. 24 Výsledky měření referenčního vzorku elektrického pole

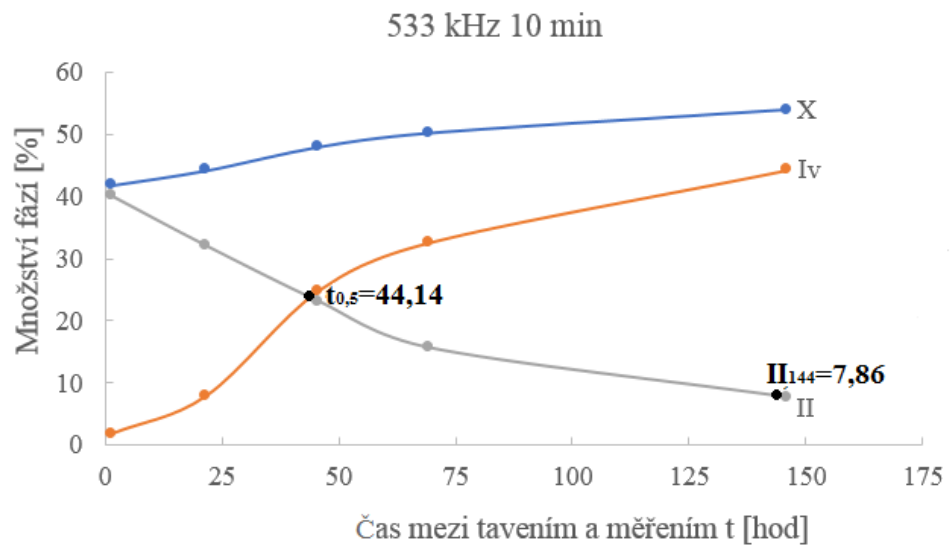
Taveno:		Měřeno:		t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]
Datum:	Čas:	Datum:	Čas:				
25.4.2016	12:35	25.4.2016	13:00	0,60	42,40	1,35	41,05
25.4.2016	12:35	26.4.2016	7:00	18,41	44,19	3,90	38,29
25.4.2016	12:35	27.4.2016	15:00	50,41	48,33	21,31	25,08
25.4.2016	12:35	28.4.2016	7:00	66,41	49,67	29,01	19,66
25.4.2016	12:35	29.4.2016	13:00	96,42	51,17	36,84	14,33
25.4.2016	12:35	2.5.2016	14:00	171,42	53,73	43,67	10,06



Graf 16 Transformace fází referenčního vzorku

Tab. 25 Výsledky měření vzorku zatíženého 533 kHz

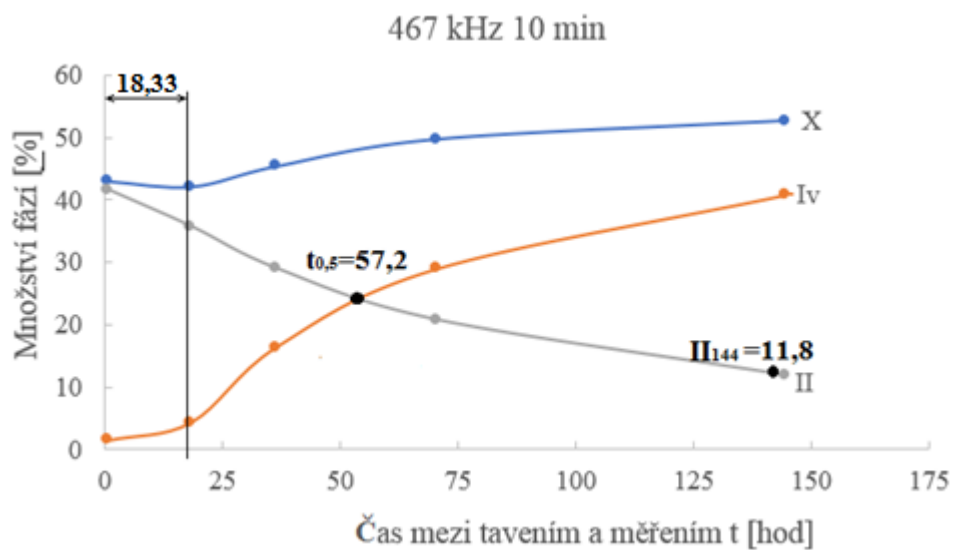
Taveno:		Měřeno:		t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]
Datum:	Čas:	Datum:	Čas:				
26.4.2016	11:30	26.4.2016	13:00	1,50	41,88	1,83	40,05
26.4.2016	11:30	27.4.2016	7:00	21,67	44,23	7,95	32,05
26.4.2016	11:30	28.4.2016	9:00	45,67	47,99	24,86	23,13
26.4.2016	11:30	29.4.2016	10:00	69,41	50,22	32,58	15,64
26.4.2016	11:30	2.5.2016	10:00	146,00	53,95	44,27	7,68



Graf 17 Transformace fází vzorku zatíženého 533 kHz

Tab. 26 Výsledky měření vzorku zatíženého 467 kHz

Taveno:		Měřeno:		t [hod]	X [%]	I _v [%]	II [%]
Datum:	Čas:	Datum:	Čas:				
26.4.2016	10:20	26.4.2016	11:00	0,67	42,98	1,42	41,56
26.4.2016	10:20	27.4.2016	8:00	18,33	42,12	4,33	35,67
26.4.2016	10:20	28.4.2016	8:00	36,33	45,37	16,37	29,00
26.4.2016	10:20	29.4.2016	11:00	70,41	49,71	28,97	20,74
26.4.2016	10:20	2.5.2016	11:00	144,42	52,68	40,80	11,80



Graf 18 Transformace fází vzorku zatíženého 467 kHz



Graf 19 Závislost poločasu přechodu na frekvenci (rozsah Hz)



Graf 20 Závislost poločasu přechodu na frekvenci (rozsah kHz)

Elektrickému poli bylo celkem vystaveno 49 vzorků po dobu 10 minut. Měnící se veličina byla frekvence elektrického proudu. Pro každý vzorek byl vytvořen graf popisující transformaci fází.

Experiment ukázal, že elektrické pole dokáže urychlit poločas přechodu fází až o 30 %, avšak frekvence nejspíš podle výsledků nehraje roli v urychlení přechodu. Rozdíly v dosažených výsledcích jsou nejspíše způsobeny pouze různým množstvím zárodků a tedy i krystalů v materiálu při vystavení elektrickému poli.

Výsledky dále potvrzují fakt, že s rostoucím poločasem přechodu II-I roste i množství zbytkové fáze II na konci měření, a že výskyt indukční periody je podmíněn snížením rychlosti fázového přechodu.

Domnívám se, že urychlení poločasu přechodu elektrickým polem bylo dosaženo díky zbytkovým iniciátorům tzv. solím titanu anebo alkylům, které zůstaly v isotaktickém polybutenu-1 po jeho syntéze. Elektrické pole nejspíše dokáže předat energii vznikajícím krystalům a tím ovlivnit jejich konformaci.

ZÁVĚR

V předkládané diplomové práci byl zkoumán vliv vybraných vnějších polí na přechod z fáze II na fázi I u isotaktického polybutenu-1. Vzorky byly vystaveny celkem třem vnějším polím: magnetickému, mikrovlnnému a elektrickému. Hlavním hodnotícím kritériem byl poločas fázového přechodu $t_{0,5}$. K experimentu byl vybrán materiál Toppyl PB 0110M od firmy Lyondell Basell z Nizozemí.

Celkem bylo připraveno 96 vzorků, které byly ihned po vylisování vystaveny vnějším polím a následně několikrát měřeny pomocí RTG difrakce. Pro každé vnější pole byl vyroben vlastní referenční vzorek, který nebyl vystaven žádnému působení. U každého vzorku byl následně sestaven graf popisující transformaci fáze II na fázi I. Z grafu byl určen poločas fázového přechodu, eventuální výskyt indukční periody, podíl zbytkové fáze II na konci měření, typ přechodu a velikost krystalitu. Všechny výsledky byly zpracovány do přehledných tabulek a grafů.

Ruční odměřování poločasu fázového přechodu bylo časově náročné. Z tohoto důvodu byla pro stanovení poločasu přechodu vytvořena aplikace v programu MS Excel, která dokáže určit a graficky znázornit průsečík křivek fázi I a II. Výpočet byl založen na principu částečné lineární regrese, kdy byly linearizovány pouze tři body, které byly nejbližší poločasu přechodu, tím bylo dosaženo maximální chyby měření 3 %.

Použití vnějších polí na urychlení fázového přechodu vyplývá z předpokladu, že isotaktický polybuten-1 by mohl obsahovat látky, které by byly citlivé na použítá pole a zároveň by tyto látky sloužily jako základ pro tvorbu zárodků stabilní formy I. Isotaktický polybuten-1 obsahuje zbytky Ziegler-Nattových iniciátorů tzv. solí titanu ($TiCl_4$ a TiC_3). Iniciátory se používají při syntéze polymeru a zůstávají v materiálu i po polymeraci. $TiCl_4$ a TiC_3 se řadí mezi paramagnetické látky, které při vystavení magnetickému poli způsobí natočení dipólu ve směru vnějšího pole a tím vznikne celkový magnetický moment. Zároveň jsou tyto látky velmi citlivé na působení elektrického proudu.

Magnetickému poli bylo vystaveno celkem 5 vzorků. Výsledky ukázaly, že magnetické pole při použití elektromagnetu s rostoucí dobou vystavení zkracuje transformaci fází až o 15 %. Experiment dále ukázal, že použité permanentní magnety nedokáží vytvořit dostatečně silné magnetické pole, které by dokázalo ovlivnit konformaci zárodků.

Mikrovlnnému poli bylo vystaveno celkem 41 vzorků. Vzorky byly zatěžovány různým výkonem v různých časech. Výsledky ukázaly, že transformaci fází II-I nejlépe ovlivňuje výkon 360 wattů, ten zkracuje poločas přechodu průměrně o 19 %. Dalším zjištěním bylo, že s rostoucím výkonem od 360 wattů se transformace fází zpomaluje. Nejvyšší hodnoty poločasu přechodu byly naměřeny u nejvyššího použitého výkonu, kde poločas přechodu vzrostl přibližně o 30 %. Lze se domnívat, že hlavní roli ve změně délky poločasu přechodu hraje teplota způsobená mikrovlnnými vlnami. Ta uvolňuje pohyb segmentů a mění konformaci ve vzorcích rotací atomů kolem jednoduchých vazeb.

Poslední částí experimentu bylo vystavení 49 vzorků elektrickému poli po dobu 10 minut. Výsledky potvrdily, že vystavení vzorků elektrickému poli dokáže urychlit transformaci fází až o 30 %. Podle získaných výsledků je patrné, že frekvence nehraje významnou roli v urychlení poločasu. Rozdíly v dosažených výsledcích jsou nejspíše způsobeny pouze různým množstvím zárodků a tedy i krystalů v materiálu při vystavení elektrickému poli.

U vzorků, kde byla výrazněji prodloužena transformace fází se vyskytovala tzv. indukční perioda. Indukční perioda byla definována jako čas, kdy transformace fází z nějakého důvodu neprobíhá. Lze se domnívat, že zárodky byly po tento čas něčím blokovány. Transformace tedy začala probíhat až po určité době, kdy se zárodky buď odblokovaly, nebo byly vytvořeny nové.

Pro potvrzení výše uvedených předpokladů by bylo nutné provést další zkoušky s celou řadou dalších proměnných. Zajímavé by bylo například sledovat teplotu u vzorků vystavených magnetickému poli nebo ověřit vliv magnetického pole na soli titanu pomocí papírkové chromatografie. To by mohlo být náplní dalších diplomových prací.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Difrakce rentgenového záření. *Virtuální katedra fyzikálních věd: ČVUT* [online]. Praha: Drska, 2005 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/>
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 9788070807880.
- [3] HOLZMÜLLER, Werner a Kurt ALTENBURG. *Fyzika polymerů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966. Teoretická knižnice inženýra.
- [4] HŘIBOVÁ, Martina. Krystalizace vybraných polymerů – strukturní morfologické studie. Zlín, 2013. 205 s., UTB ve Zlíně, Technologie makromolekulárních látek. Habilitační práce
- [5] HUBENÁK, Josef. *Elektřina a magnetismus: skriptum pro základní kurs fyziky*. Hradec Králové: Gaudeamus, 2002. ISBN 80-704-1089-2.
- [6] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Crystallization and Transformation of Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2004, **43**(5), 1095-1114. DOI: 10.1081/MB-200033322. ISSN 0022-2348. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/MB-200033322>
- [7] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. GEIL. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1). *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2005-5-1, **44**(3), 377-396. DOI: 10.1081/MB-200057353. ISSN 0022-2348. Dostupné také z: <http://www.informaworld.com/openurl?genre=article>
- [8] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Structure and Morphology of Isotactic Poly(butene-1) Phase III. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2007, **46**(1), 195-205. DOI: 10.1080/00222340601044391. ISSN 0022-2348. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00222340601044391>
- [9] KATEDRA CHEMIE: PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA. *Polymery I* [online]. Ústí nad Labem: Jaromír Lederer [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <http://chemistry.ujep.cz/13-chemie>
- [10] KRAJČÍK, Ladislav. *Kinetika krystalizace kopolymerů PP*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011.

- [11] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů*. V Liberci: Technická univerzita, 2009. ISBN 9788073724863.
- [12] Magnetron: Electronics. *Encyclopedia Britannica* [online]. United Kingdom, 2017 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/magnetron>
- [13] MAYER, Daniel. *Aplikovaný elektromagnetismus: úvod do makroskopické teorie elektromagnetického pole pro elektrotechnické inženýry*. 2. vyd. České Budějovice: Kopp, 2012. ISBN 9788072324361.
- [14] MEISSNER, Bohumil. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1967.
- [15] MLEZIVA, Josef. *Úvod do makromolekulární chemie*. Pardubice, 1982.
- [16] MLEZIVA a ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. Praha: Sobotáles, 2012. ISBN 978-80-85920-72-7.
- [17] Morfologická struktura: Její vliv na vlastnosti plastů. *Katedra strojírenské technologie* [online]. Liberec: Moravec, 2005 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/tzn/c2/morfologie3.pdf
- [18] Polybutene-1 (PB-1). *British Plastics Federation* [online]. London: BPF House, 2017 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>
- [19] Polybutene history. *Polybutene Piping Systems Association* [online]. Switzerland: Haka Gerodur, 2013 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <http://www.pbpsa.com/history>
- [20] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-674-6.
- [21] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 9788070806623.
- [22] Rentgenová difraktometrie. *Ústav analytické chemie: VŠCHT Praha* [online]. Praha: Matějka, 2010 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/anl/matejka/05-RTG-difrakce-09.pdf>
- [23] Rentgenografické difrakční experimenty. *Úvod do krystalografie a strukturní analýzy* [online]. Praha: Krystalografická společnost, 2016 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/krystalografie/>

- [24] RTG difrakce: Mineralogická krystalografie. *RNDr. Václav Vávra, Ph.D.* [online]. Brno: Vávra, 2008 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <http://www.sci.muni.cz/~vavra/>
- [25] RUBIN, I. D. *Poly(1-butene): its preparation and properties*. 1. New York: Gordon and Breach, 1991.
- [26] RTG difrakce: Materiálový výzkum. *FS Technická univerzita v Liberci* [online]. Liberec: Čapková, 2010 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf
- [27] RTG záření. *Katedra fyzikální chemie: Univerzita Palackého v Olomouci* [online]. Olomouc: Otyepka, 2017 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: http://fch.upol.cz/skripta/zfcm_pred/7_RTG.pdf
- [28] RYBNÍKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie I*. Brno: Rektorát Vysokého učení technického v Brně, 1987.
- [29] RYBNÍKÁŘ, František. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965. Makromolekulární látky.
- [30] RYBNÍKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie II*. Brno: Rektorát Vysokého učení technického v Brně, 1987.
- [31] Sekce fyziky. *Keramika, kompozity, polymery* [online]. Brno: Vladislav Navrátil, 2013 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wphy/>
- [32] Struktura polymerů a jejich vliv na vlastnosti: Struktura polymerů a jejich vliv na vlastnosti. *Publi* [online]. Brno, 2011 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>
- [33] Studium kinetiky krystalizace polymerů: Teorie. *UFMI* [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/>
- [34] URBANOVÁ, Marie a Jaroslav HOFMANN. *Fyzika 2*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000. ISBN 80-708-0372-X.
- [35] Vlnění: Elektromagnetické spektrum. *ARMY* [online]. Praha: Ministerstvo obrany [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: http://www.army.cz/images/id_8001_9000/8753/radar/k21.htm
- [36] VRBA, Jan. *Aplikace mikrovlnné techniky*. Praha: České vysoké učení technické, 2001. ISBN 80-010-2294-3.

-
- [37] WYPYCH, George. *Handbook of polymers*. Toronto: ChemTec Pub., 2012. ISBN 978-1-895198-47-8.
- [38] B. D. CULLITY a S. R. STOCK. *Elements of x-ray diffraction*. 3rd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001. ISBN 02-016-1091-4.
- [39] JENKINS, Ron a R. L. SNYDER. *Introduction to X-ray powder diffractometry*. New York: Wiley, c1996. ISBN 04-715-1339-3.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AAc	Amylacetát	
b	Šířka píku v poloviční výšce	[rad]
c	Měrné teplo	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
C	Rozdíl mezi časem měření a časem tavení	[hod]
C ₁	Čas měření	
C ₂	Čas tavení	
d	Mezirovinná vzdálenost atomových rovin	[nm]
dt	Doba ohřevu	[s]
dT	Přírůstek teploty	[K]
D	Rozdíl mezi měřeními a tavením	[den]
D ₁	Datum měření	
D ₂	Datum tavení	
f	Frekvence	[Hz]
IČ	Infračervené záření	
IP	Indukční perioda	
k	koeficient přímky	
K	Konstanta popisující tvar krystalitu (0,9)	[-]
l	Vlnová délka dopadajícího záření	[Å]
L ₁₁₀	Velikost krystalitu na konci měření	[Å]
L ₂₀₀	Velikost krystalitu na začátku měření	[Å]
m	Hmotnost materiálu	[kg]
M	Typ fázového přechodu	
n	Řád reflexe	[-]
N	Typ fázového přechodu	
P	Typ fázového přechodu	
PE	Polyethylen	
PP	Polypropylen	
RTG	Rentgenové záření	
t	Čas mezi tavením a měřením vzorku	[hod]
t _{0,5}	Poločas fázového přechodu	[hod]

TiCl ₃	Chlorid titanitý	
TiCl ₄	Chlorid titaničitý	
T _g	Teplota skelného přechodu	[°C]
T _m	Teplota tání	[°C]
UTB	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně	
UV	Ultrafialové záření	
V	Celkový objem materiálu	[m ³]
V _a	Objem amorfní části	[m ³]
V _c	Objem krystalické části	[m ³]
W	Absorbovaná energie	[J]
X	Množství krystalické fáze	[%]
X _y	Xylen	
I	Množství fáze I	[%]
I ₁	Intenzita píku v pozici cca 10°	[-]
I ₂	Intenzita píku v pozici cca 17,5°	[-]
I ₃	Intenzita píku v pozici cca 20°	[-]
I _v	Růst podílu fáze v celém objemu	[%]
II	Množství fáze II	[%]
II ₁	Intenzita píku v pozici cca 12°	[-]
II ₂	Intenzita píku v pozici cca 17°	[-]
II ₃	Intenzita píku v pozici cca 18,5°	[-]
II ₁₄₄	Podíl fáze II po 144 hodinách	[%]
II ₂₄₀	Podíl fáze II po 240 hodinách	[%]
λ	Vlnová délka	[Å]
Θ	Difrakční úhel mezi paprsky a rovinami	[rad]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Konstituce makromolekul [21]	12
Obr. 2 Rozdíl mezi isotaktickou a syndiotaktickou konfigurací [20]	13
Obr. 3 Struktura amorfního polymeru	14
Obr. 4 Struktura semikrystalického polymeru	14
Obr. 5 Vznik lamel skládáním [15]	16
Obr. 6 Závislost rychlosti krystalizace polymeru na teplotě [28]	16
Obr. 7 Závislost růstu krystalické fáze na čase [28]	17
Obr. 8 Opakující se strukturní vzorec meru [25]	22
Obr. 9 RTG difrakce různých forem isotaktického polybutenu-1 [6]	24
Obr. 10 Konformace řetězce isotaktického polybutenu-1, fáze I [25]	24
Obr. 11 Diagram vztahů mezi fázemi isotaktického polybutenu-1 [7]	25
Obr. 12 Příklad použití isotaktického polybutenu-1 [19]	26
Obr. 13 Schéma RTG difraktometru	28
Obr. 14 Elektromagnetické spektrum [35]	29
Obr. 15 Schéma rentgenky	29
Obr. 16 Interference vln RTG záření [26]	31
Obr. 17 Debyeogram [23]	31
Obr. 18 difraktogram [22]	32
Obr. 19 Model generátoru střídavého elektromotorického napětí [34]	34
Obr. 20 Schéma elektromagnetu	35
Obr. 21 Uspořádání mikrovlnného aplikátoru [36]	36
Obr. 22 Uspořádání magnetronu [12]	37
Obr. 23 Teplotní stolek	41
Obr. 24 Tvar a rozměry vzorku	42
Obr. 25 Permanentní magnety	43
Obr. 26 Upínací elektromagnet z bursky BRH	43
Obr. 27 Mikrovlnný aplikátor Bosch	44
Obr. 28 Příklad izotaktického polybutenu-1 a jeho fází I a II	45
Obr. 29 Teoretická metoda nejmenších čtverců	49
Obr. 30 Analytický výpočet poločasu přechodu $t_{0,5}$	50

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Charakteristiky nejvýznamnějších polyolefinů [16]	20
Tab. 2 Složky obsažené v 1-butenu [25]	21
Tab. 3 Struktura, fyzikální a mechanické vlastnosti isotaktického polybutenu-1 [37]	23
Tab. 4 Chemická odolnost isotaktického polybutenu-1 [37]	23
Tab. 5 Krystalické formy isotaktického polybutenu-1 [4]	25
Tab. 6 Vlastnosti Toppylu PB 0110M	41
Tab. 7 Technické údaje vulkanizačního lisu	42
Tab. 8 Vystavení vzorků magnetickému poli	43
Tab. 9 Srovnání výsledků poločasu přechodu – mikrovlnné pole	55
Tab. 10 Srovnání výsledků poločasu přechodu – mikrovlnné pole (pokračování)	56
Tab. 11 Výsledky vzorků zatížených magnetickým polem	58
Tab. 12 Výsledky měření referenčního vzorku pro magnetického pole	58
Tab. 13 Výsledky měření vzorku zatíženého elektromagnetem po dobu 10 minut	59
Tab. 14 Výsledky měření vzorku zatíženého soustavou magnetů po dobu 10 minut	60
Tab. 15 Výsledky vzorků zatížených mikrovlnným polem (verze 1)	62
Tab. 16 Výsledky vzorků zatížených mikrovlnným polem (verze 2)	63
Tab. 17 Výsledky vzorků zatížených mikrovlnným polem (verze 2) – pokračování	64
Tab. 18 Výsledky měření referenčního vzorku mikrovlnného pole (verze 1)	64
Tab. 19 Výsledky měření vzorku zatíženého 360 watty po dobu 10 minut (verze 1)	65
Tab. 20 Výsledky měření vzorku zatíženého 90 watty po dobu 5 minut (verze 1)	66
Tab. 21 Výsledky vzorků zatížených elektrickým polem (Hz)	68
Tab. 22 Výsledky vzorků zatížených elektrickým polem (kHz)	69
Tab. 23 Výsledky vzorků zatížených elektrickým polem (kHz) – pokračování	70
Tab. 24 Výsledky měření referenčního vzorku elektrického pole	71
Tab. 25 Výsledky měření vzorku zatíženého 533 kHz	71
Tab. 26 Výsledky měření vzorku zatíženého 467 kHz	72

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Určení poločasu přechodu	49
Graf 221 Zobrazení množství fáze po 144 a 240 hodinách	51
Graf 3 Příklad indukční periody u isotaktického polybutenu-1	52
Graf 4 Typ přechodu N	53
Graf 5 Typ přechodu P	53
Graf 6 Typ přechodu M	54
Graf 7 Transformace fází referenčního vzorku – magnetické pole	59
Graf 8 Transformace fází vzorku zatíženého elektromagnetem	59
Graf 9 Transformace fází vzorku zatíženého soustavou magnetů	60
Graf 10 Závislost poločasu přechodu na druhu magnetického pole	60
Graf 1122 Transformace fází referenčního vzorku (verze 1)	65
Graf 12 Transformace fází vzorku zatíženého 360 W (verze 1)	65
Graf 13 Transformace fází vzorku zatíženého 90 W (verze 1)	66
Graf 14 Závislost poločasu přechodu na výkonu aplikátoru (verze 1)	66
Graf 15 Závislost poločasu přechodu na výkonu aplikátoru (verze 2)	67
Graf 16 Transformace fází referenčního vzorku	71
Graf 17 Transformace fází vzorku zatíženého 533 kHz	72
Graf 18 Transformace fází vzorku zatíženého 467 kHz	72
Graf 19 Závislost poločasu přechodu na frekvenci (rozsah Hz)	73
Graf 20 Závislost poločasu přechodu na frekvenci (rozsah kHz)	73