

Příprava nanokompozitů polybutylentereftalát (PBT)/organicky upravený jíł

Bc. Ondřej Mrhálek

Diplomová práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej Mrhálek**

Osobní číslo: **T16197**

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

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava nanokompozitů polybutylentereftalát (PBT)/organicky upravený jíł**

Zásady pro vypracování:

Nanokompozity budou připraveny na dvoušnekovém vytlačovacím stroji. Bude vyhodnocen vliv obsahu jílu na krystalizaci. Krystalizace nanokompozitů bude vyhodnocena za pomoci diferencíální skenovací kalorimetrie (DSC) v neizotermním a izotermním režimu. Dále budou vlastnosti vyhodnoceny pomocí širokoúhlého rozptylu rentgenového záření (WAXD).

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- [1] D. Acierno, P. Scarfato, E. Amendola, G. Nocerino, G. Costa, Preparation and characterization of PBT nanocomposites compounded with different montmorillonites, *Polymer Engineering and Science*, 2004, 44(6): 1012-1018
- [2] P. Scarfato, L. Scatteia, G. Costa, D. Acierno, Effect of the organoclay structure on morphology and rheological response of PBT nanocomposites, *Macromolecular Symposia*, 2005, 228: 125-137
- [3] A. Al-Mulla, J. Mathew, S. K. Yeh, R. Gupta, Nonisothermal crystallization kinetics of PBT nanocomposites, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39(2): 204-217
- [4] J. W. Huang, Poly(butylene terephthalate)/Clay Nanocomposite Compatibilized with Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate). I. Isothermal Crystallization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(4): 2195-2204
- [5] J. W. Huang, Poly(butylene terephthalate)/Clay Nanocomposite Compatibilized with Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate). II. Nonisothermal Crystallization, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2008, 46(6): 564-576

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Petr Svoboda, Ph.D.
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

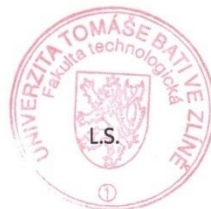
2. ledna 2018

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2018

Ve Zlíně dne 1. března 2018

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



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: MRHÁLEK ONDŘEJ

Obor: INŽENÝRSTVÍ POLYMERŮ

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 30. 4. 2018


.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá přípravou a hodnocením isotermní a neisotermní krystalizace čistého polybutylen tereftalátu (PBT) a nanokompozitů PBT/organicky upravený jílu. Krystalizace těchto nanokompozitů byla vyhodnocena za použití diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Krystalinita a teplota krystalizace byla odečtena z DSC křivek při čtyřech různých rychlostech chlazení (2, 5, 10 a 20 °C/min). Rovněž byl sledován vliv typu a obsahu organicky upraveného jílu. U neisotermní krystalizace byly stanoveny parametry jako $t_{1/2}$, $1/t_{1/2}$ a rovněž parametr K z Avramiho rovnice upravený Jeziornym. Isotermní krystalizace byla rovněž vyhodnocena pomocí DSC při krystalizačních teplotách v rozmezí 196-208 °C. Kinetika krystalizace byla vyhodnocena pomocí Avramiho a Hoffman-Lauritzenovy rovnice. Metodou WAXD byla ještě stanovena vzdálenost jednotlivých vrstev v jílu.

Klíčová slova: kinetika krystalizace, nanokompozity, polybutylen tereftalát, DSC

ABSTRACT

Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of pure polybutylene terephthalate (PBT) and PBT/organoclay nanocomposites were investigated in this work. Crystallization of these nanocomposites was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC). The experimental data of crystallinity and crystallization temperature were collected from DSC curves at four different cooling rates (2, 5, 10 and 20 °C/min). Influence of type and organoclay content were also investigated. The kinetic parameters for the nonisothermal crystallization, as $t_{1/2}$, $1/t_{1/2}$ or modified Avrami-Jeziorny parameter K were determined. Isothermal crystallization was evaluated by DSC at this crystallization temperatures range: 196-208 °C. Crystallization kinetics was evaluated by Avrami and Hoffman-Lauritzen equations. The dispersion of the clay layers was characterized by WAXD.

Keywords: crystallization kinetics, nanocomposites, polybutylene terephthalate, DSC

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYBUTYLENTEREFTALÁT (PBT)	12
1.1 VÝROBA A ZPRACOVÁNÍ.....	13
1.2 VLASTNOSTI.....	14
1.3 APLIKACE.....	15
2 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	16
2.1 NANOKOMPOZITY	16
2.2 PLNIVA.....	19
2.2.1 Jíl.....	20
2.3 NANOKOMPOZITY PBT	21
3 KRYSTALIZACE	23
3.1 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA	23
3.1.1 Amorfnní struktura.....	23
3.1.2 Semikrystalická struktura.....	24
3.2 KRYSTALIZACE A KINETIKA	26
3.3 METODY HODNOCENÍ	32
3.3.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).....	32
3.3.2 Difrakce rentgenového záření	34
3.3.3 Polarizační mikroskopie.....	35
II PRAKTICKÁ ČÁST	37
4 PŘÍPRAVA VZORKŮ	38
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	38
4.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ	39
4.2.1 Barevná změna vzorků	39
5 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	41
5.1 NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE	41
5.1.1 Krystalinita.....	46
5.1.2 Kinetika krystalizace	48
5.2 IZOTERMNÍ KRYSTALIZACE	55
5.2.1 Kinetika krystalizace	57
5.2.2 Hoffman-Lauritzenova teorie.....	67
6 ANALÝZA WAXD	74
ZÁVĚR	78
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	79
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	83
SEZNAM OBRÁZKŮ	85

SEZNAM TABULEK.....	88
----------------------------	-----------

ÚVOD

Materiály, ať už kovové nebo plastové, provází lidstvo od jejich vzniku. S postupem let se tyto materiály neustále vyvíjely a byly objevovány nové s cílem zlepšit vlastnosti těch dosavadních. Objev a rozvoj syntetických plastů se však datuje do doby celkem nedávné. První syntetizovaný plast, bakelit se objevil již (nebo spíše až) počátkem dvacátého století a odstartoval tím novou etapu na poli materiálů. V současné době je známa celá řada polymerních materiálů s rozličnými vlastnostmi využitelných v celé škále různých odvětví a aplikací.

Jedním z takových materiálů je polybutylentereftalát (PBT). PBT patří mezi semikrystalické inženýrské termoplasty s dobrými vlastnostmi jako je třeba teplotní stabilita, odolnost vůči rozpouštědlům, vysoká rychlost krystalizace nebo dobrá zpracovatelnost. Díky dobré kombinaci těchto vlastností se využívá v mnoha aplikacích či výrobcích, především tedy v automobilovém a elektronickém průmyslu, kde jej můžeme najít v konektorech, zástrčkách, vypínačích a v mnoha dalších elektronických komponentech. [1,2]

Ovšem PBT má taky řadu negativních vlastností, jako nízká odolnost proti vzplanutí nebo nízká pevnost. Pro řadu aplikací jsou tyto zhoršené vlastnosti nemyslitelné, proto je třeba bylo zlepšit. Toho lze docílit přípravou směsí polymerů, ale hodně oblíbené je přidání plniva.

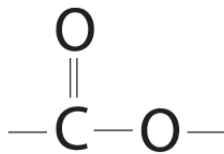
V současné době je pole nanotechnologií jednou z nejvíce populárních oblastí pro výzkum a rozvoj v podstatě ve všech technických disciplínách, včetně polymerních technologií, což vedlo k používání nanoplňiv a došlo tak k vytvoření revolučních materiálových kombinací. Bylo prokázáno, že tyto nanoplňiva podstatně zlepšují fyzikální a mechanické vlastnosti a to již přidáním malého množství nanoplňiva do polymerní matrice. Rovnoměrná disperze nanočástic plniva vytváří velkou mezifázovou plochu na jednotku objemu mezi nanoelementem a polymerem, a proto se výrazně odlišují od tradičních kompozitů. Abychom přidáním nanoplňiva docílili požadované vlastnosti, je důležité znát vztahy mezi podmínkami zpracování, krystalizačním chováním, strukturálním a morfologickým vývojem. [3,4,5]

Jelikož však vývoj spěje nezadržitelně kupředu, jistě můžeme očekávat, že i nanokompozity budou někdy v budoucnu překonány a pole materiálu dozná převratnou změnu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYBUTYLENTEREFTALÁT (PBT)

Polybutylentereftalát (PBT) se řadí mezi polyestery, které se vyznačují tím, že mají esterovou vazbu na hlavním řetězci. Znázornění esterové vazby je na následujícím obrázku.

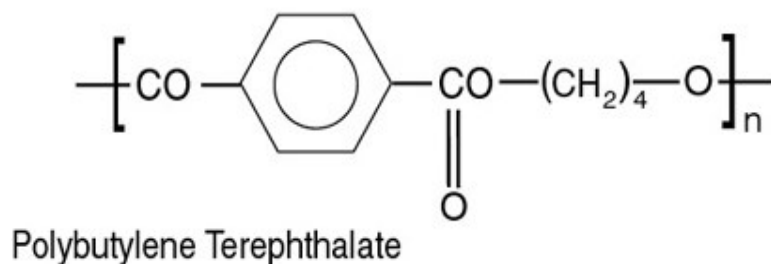


Obr. 1: Esterová vazba

Polyestery vznikají polykondenzační reakcí vícefunkčních monomerů.

První komerčně známý PBT se začal průmyslově vyrábět roku 1969 pod obchodním názvem Celanex. V současné době se vyrábí řada typů PBT, plněných skelnými vlákny či minerály jako je například jííl, včetně směsí s jinými polymery. Komerční názvy takových produktů jsou například Crastin od firmy Du Pont, Ultradur od firmy BASF nebo Arnite od firmy DSM. Posledně jmenovaný PBT byl použit v této práci. [6]

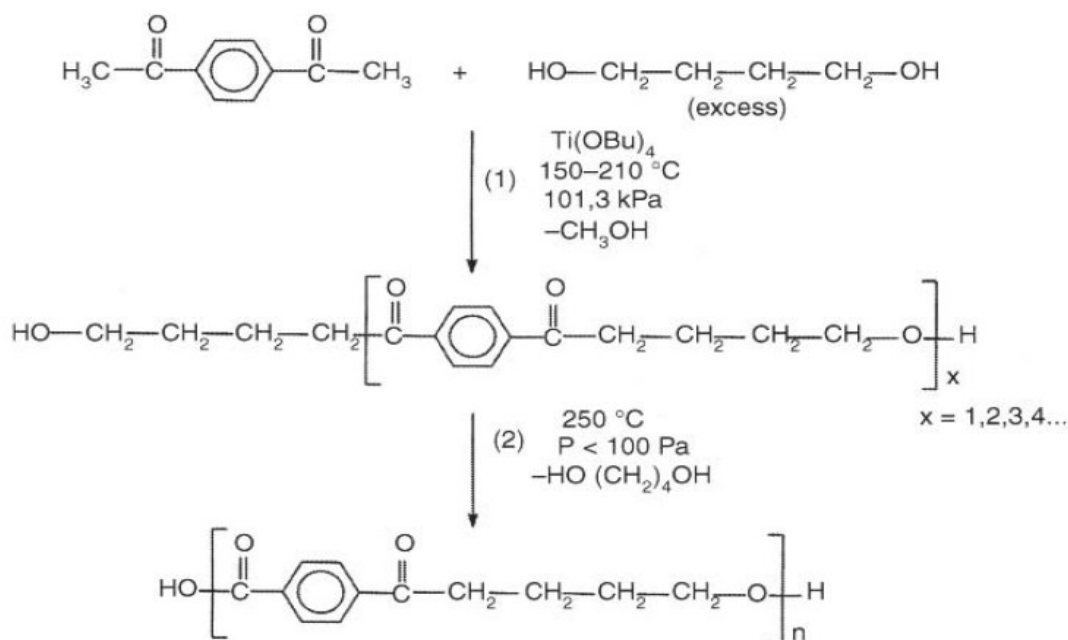
Z hlediska struktury je PBT řazen mezi lineární semikrystalické polymery s krystalinitou až kolem 40 %. Krystalizuje do triklinické mřížky a to poměrně rychle. Vzhledem k této rychlé krystalizaci je takřka nemožné vyrobit amorfní PBT prudkým ochlazením, jako tomu lze u polyethylentereftalátu (PET). [6]



Obr. 2: Struktura PBT

1.1 Výroba a zpracování

Jak již bylo krátce zmíněno, PBT se vyrábí polykondenzací. Jako monomery pro tuto reakci slouží dimethylester kyseliny tereftalové a butylenglykol. Použití dimethylesteru kyseliny tereftalové místo samotné kyseliny tereftalové je výhodnější v tom, že vzniká čistší produkt. Navíc při použití kyseliny tereftalové by vznikalo velké množství tetrahydrofuranu při vedlejší reakci. Proto se na výrobu PBT více hodí dimethylester kyseliny tereftalové. Samotná polykondenzace probíhá ve dvou krocích, kdy nejprve vznikne bis(2-hydroxybutyl)tereftalát za odštěpení vody nebo metanolu. Ve druhé fázi již vzniká PBT za odštěpení butylenglykolu. Schéma polykondenzace lze vidět na následujícím obrázku.



Obr. 3: Schéma polykondenzace výroby PBT

PBT se nejlépe zpracovává technologií vstřikování, jelikož rychle krystalizuje a tím umožňuje krátký čas cyklu. Je vhodný i pro zpracování vytlačováním na výrobu různých profilů. V malém měřítku se dokonce zpracovává i na vlákna a folie.

Ovšem před samotným zpracováním se musí sušit po dobu několika hodin tak, aby byl obsah vody menší než 0,05 %. [6]

1.2 Vlastnosti

PBT je důležitý inženýrský termoplast s mnoha užitečnými vlastnostmi, včetně vysokého stupně a rychlosti krystalizace nebo i tokových vlastností.

PBT je teplotně stálý, jeho teplota tání se pohybuje kolem 230 °C. Teplota skelného přechodu pak závisí na krystalinitě a pohybuje se v rozmezí 45-60 °C. Rozsah teplotní použitelnosti PBT je od -30 do 165 °C. Dekompozice PBT se obvykle projevuje při teplotách 390-430 °C. Přidáním jílu k polymeru docílíme lepší termální stability, která je mírně posunuta k vyšším teplotám, než jsou výše uvedené.

Z mechanických vlastností lze zmínit vysokou houževnatost. Nicméně čistý PBT má nízkou pevnost. Modul pružnosti činí 2300 MPa a pevnost v tahu je 60 MPa. Zvýšení pevnosti dosáhneme přidáním jílu, ovšem za cenu snížení houževnatosti. Za zmínku stojí dobrá odolnost vůči oděru a dobrá odolnost vůči chemikáliím. [6,7,8,9,10]

Nicméně hořlavost PBT omezují potencionální aplikace. Snížení hořlavosti PBT je proto hlavní otázkou zejména v oblasti dopravy, stavebnictví či elektrotechnického průmyslu. Na snížení hořlavosti PBT jsou účinné retardéry hoření obsahující halogen. Tyto mají však negativní aspekty, zejména uvolňování toxických a korozních plynů. Rostoucí počet omezení podpořil vývoj bezhalogenových retardérů hoření, které jsou na bázi fosforu. Vývojem PBT materiálů s bezhalogenovými retardéry hoření se věnuje několik vědeckých týmů. Jejich snahou je i docílit synergismu mezi bezhalogenovým retardérem hoření a vhodných nanočástic. Bylo zjištěno, že konkrétně u PBT se tento synergismus projevuje u nanočástic oxidů kovů, jako je například TiO_2 nebo Al_2O_3 . [11,12]

Použitím nanokompozitů PBT například s jílem nebo různými oxidy kovů, lze vylepšit některé vlastnosti jako třeba tepelnou stabilitu, modul, pevnost v tahu, bariérové vlastnosti, elektrickou vodivost, rozpustnost, odolnost proti hoření, ale také třeba smáčitelnost a barvitelnost. To vše závisí na typu a obsahu použitých nanočástic. Ovšem pro zlepšení adheze s polymerní maticí je třeba jíl organicky upravit. Organicky upraveným jílem se rovněž zvýší krystalinita. Na druhou stranu alkylamonium, které se k organické úpravě používá, má nízkou teplotní stabilitu a při zpracování při vyšších teplotách může dojít k degradaci. [2,8,13,14]

1.3 Aplikace

Rozsah využití PBT je široký. Díky jeho vlastnostem se využívá v celé řadě odvětví v různých aplikacích. PBT je hojně využíván v elektrickém průmyslu, kde může sloužit jako součást elektrického zařízení (konektory, síťové rozhraní, napájecí zástrčky a další elektrické komponenty), spínače a ovládací prvky, kryty vypínačů nebo venkovní telekomunikační uzávěry. To, že je PBT široce využíván v elektronických zařízeních vystihuje i skutečnost, že nanokompozity PBT na bázi křemíku jsou používány na stínění elektromagnetických vln, což je v těchto aplikacích velmi důležité, neboť hlavní problémy při přenosu elektromagnetických vln jsou jejich zásahy do elektronických zařízení a negativní účinky na lidské zdraví. Dále PBT najdeme v automobilovém průmyslu (interiér i exteriér), ve zdravotnictví (svorky) či jako biomedicínské zařízení. Používá se i jako různé vybavení domácnosti, průmyslové součásti, vlákna na filtry, zubní kartáčky či štětce. [1,6,10]

PBT se často používá jako matrice v nanokompozitních materiálech, které pak vykazují zlepšení mechanických či fyzikálních vlastností. O nanokompozitech bude více pojednávat celá následující kapitola. [9]

Na závěr je nutno říct, že kromě kompozitů PBT mají své využití i směsi PBT s dalšími polymery, jako jsou například PE, PET nebo PC. I zde je snaha vylepšit dosavadní vlastnosti čistého PBT. Z takových materiálů lze zmínit PBAT (polyetylen adipát-co-tereftalát), který se i díky svým bariérovým vlastnostem využívá jako biodegradabilní materiál. [6,15]

2 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Kompozitní materiály, dále jen kompozity, jsou takové materiály, které jsou složeny z několika, nejčastěji však ze dvou složek, které se od sebe liší svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Hlavní složkou je polymerní matrice, která slouží jako pojivo. Druhou složkou je pak plnivo, které si mimo jiné klade za cíl zlepšit mechanické vlastnosti. Plniva budou popsána dále v příslušné kapitole.

Kompozitní materiály můžeme rozdělit dle několika hledisek. Podle materiálu plniva to mohou být kovové kompozity (prášky Fe, W, Cr, Ni, Ti a jejich slitiny). Ve druhém případě je plnivo nekovového charakteru, a to buď anorganické (keramika, oxidy kovů, sklo, uhlík), nebo organické (polymery). Z hlediska geometrického tvaru plniva se kompozity dělí na vláknové a částicové. U vláknových kompozitů je délka vlákna o dost větší, než rozměry příčné. Mohou být dále rozděleny na krátkovláknové a dlouhovláknové. U částicových kompozitů je charakteristické, že všechny rozměry plniva jsou obdobné. Částice mohou být kulové nebo destičkové. [16]

Opusťme nyní obecnou charakteristiku a rozdělení kompozitů a zaměříme se více na nanokompozity, které jsou jedním z hlavních pilířů této práce.

2.1 Nanokompozity

Za nanokompozity jsou považovány takové kompozity, jejichž plnivo má alespoň jeden rozměr v nano-měřítku (uvádí se kolem 1-100 nm).

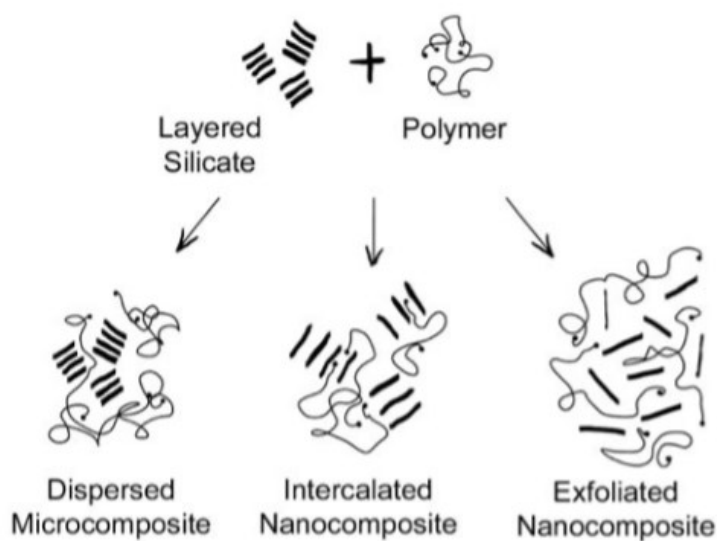
Běžným důvodem přidávání nanoplňiv je zlepšení mechanických vlastností, jako je zvýšení modulu, pevnosti či tuhosti, k čemuž prokazatelně vedou řádně dispergované destičky jílu. Naopak snižují ohebnost a elongaci při přetržení. Z dalších vlastností nanokompozitů, které již byly zmíněny v předchozí kapitole, zopakujme odolnost vůči hoření či bariérové vlastnosti. Bariérové vlastnosti polymerů pak mohou být významně pozměněny začleněním destiček tak, aby se změnila difuzní dráha penetrujících molekul. Tato problematika je dosti složitá a existuje celá řada modelů (např. Bharadwaj, Gusev, Nielsen). Nanoplňivo může rovněž sloužit jako kompatibilizátor polymerních směsí, ale rovněž může poskytnout elektrickou vodivost. [3,17,18]

Nánočástice může rovněž ovlivnit krystalizaci tím, že může nahradit primární nukleační jádra. Přidáním jílu se vytvoří více nukleačních zárodků a krystalinita vzroste. Ovšem při

vyšším zastoupení nanočástic vzroste viskozita a ta vede ke snížení kinetiky krystalizace. Nicméně krystalizace je proces, který je ovlivněn řadou faktorů a bude se jí zabývat celá následující kapitola. [3,19]

Jedním z problémů je adheze plniva k matici. Pro lepší kompatibilitu k polymerní matici bývají povrchy plniva organicky upraveny. Afinita mezi organicky upraveným jílem a polymerní maticí hraje velkou roli v morfologii (stupeň exfoliace). Modifikace nanočástic má výhody zlepšené disperze a stability nanočástic v matici.[20,21]

Pro dosažení lepších vlastností nanokompozitu je nutno zabudovat polymer mezi vrstvu jednotlivých destiček u nanoplniva (platí především pro jíly). Takovému procesu se říká interkalace. V případě, že jsou vrstvy od sebe natolik vzdálené, že se již nejedná o pravidelnou vrstevnatou strukturu, mluvíme o exfoliaci. Pro většinu účelů je žádoucí kompletní exfoliace jílových destiček. Bohužel, tohoto stavu je velice obtížné dosáhnout. V této souvislosti uvádí literatura tři typy morfologie: nemísitelnost (mikrokompozit), interkalace a exfoliace, jak je patrné z následujícího obrázku.

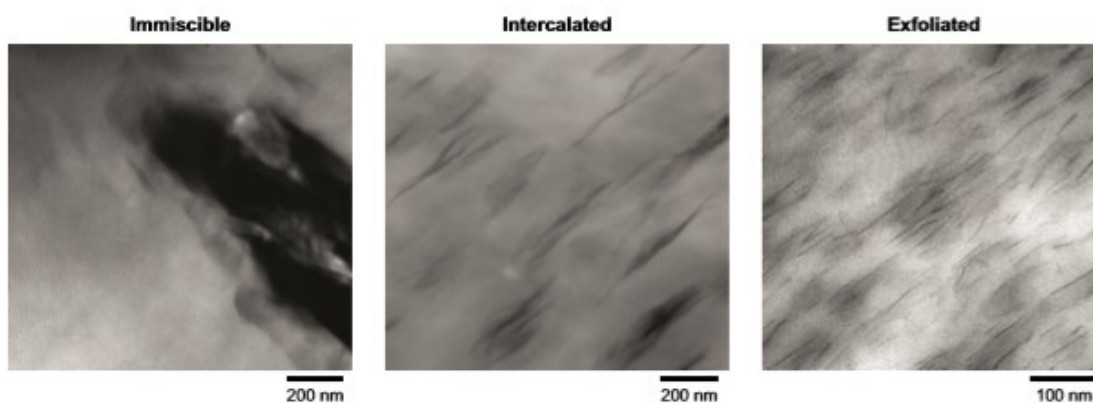


Obr. 4: Nemísitelnost, interkalace, exfoliace

V případě nemísitelnosti utvářejí destičky jílu větší celky zvané agregáty. Důvodem agregace nanočástic je vysoká volná energie povrchu. Snížení volné povrchové energie je přirozenou volbou, která zabraňuje agregaci nanočástic. Ovšem použitím povrchově aktivního činidla se nemusí vždy dosáhnout homogenní disperze nanočástic v polymerní matri-

ci. Přestože povrchová úprava aminosilanem vedla ke snížení počtu aglomerátů, v nanokompozitu stále zůstalo velký počet malých silně spojených agregátů. Komerčně dostupné jíly ve formě prášků obsahují agregáty o velikostech kolem 8 μm . Tyto jsou pak při zpracování rozbíjeny. Existuje však určitý limit, jak může být jíl dispergován pouze mechanickou silou. K dobré disperzi jílu je zapotřebí dvoušnekového vytlačovacího stroje. Přitom platí, že čím delší je zdržná doba, tím je disperze lepší, ovšem může nastat degradace organických částí jílu. Například nanokompozity polyolefinů nebudou nikdy plně exfoliovány. [3,17,18,21]

Morfologie (interkalace, exfoliace) nanokompozitů může být charakterizována několika technikami, například pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Snímky nemísitelnosti, interkalace a exfoliace z metody SEM lze vidět na následujícím obrázku. [10]



Obr. 5: SEM (vlevo nemísitelnost, uprostřed interkalace, vpravo exfoliace)

Nanokompozity lze připravit těmito třemi metodami: interkalace z roztoku, in situ polymerace a interkalace z taveniny. Interkalací z roztoku se rozumí smíchání vodní suspenze jílu s roztokem polymeru v organickém rozpouštědle. Produkt získáme odstraněním rozpouštědla po interkalační reakci. Míra exfoliace však není příliš velká. Výhodou jsou nízké teploty přípravy. U interkalační polymerace se smíchá suspenze jílu s monomerem, kdy je produktem polymerní matrice s rozptýlenými vrstvy jílu a poskytuje nejlepší stupeň exfoliace ze všech tří metod. Na rozdíl od interkalace z roztoku je zapotřebí vyšších teplot. U interkalace z taveniny dochází dispergaci nanoplňiva v tavenině polymeru, kdy oddělení vrstev umožňuje smykové napětí. Interkalace z taveniny je nejpoužívanější díky své univerzálnosti, kompatibilitě se současnými technikami zpracování polymerů a díky nezávadnosti vůči životnímu prostředí v důsledku nepřítomnosti rozpouštědel. [8,18]

2.2 Plniva

Plniva se používají již od počátků plastikářského průmyslu, a jak bylo zmíněno, účelem jejich použití je zlepšení vlastností samotného polymeru. Dalším aspektem přidání plniva je snížení (v některých případech i zvýšení) hmotnosti. Klíčové je zde samozřejmě, tak jako v mnoha dalších odvětvích, snížení ceny, v důsledku toho, že mnohé plniva jsou relativně levnou záležitostí. Z pohledu chemického složení mohou být plniva anorganického nebo organického charakteru. Podle tvaru zase rozdělujeme plniva na vláknové a částicové. Částicové plniva můžeme dále rozlišit dle tvaru částic na kulovité, destičkové nebo jehličkové. Z hlediska struktury známe plniva amorfnní a krystalická. [22]

Následující řádky budou věnovány několika konkrétním, běžně používaným částicovým plnivům, včetně jílu, který byl jako nanoplivo použit v této práci.

Jedním z nejběžnějších a nejčastěji používanějších minerálních plniv je uhličitan vápenatý (CaCO_3). Vyskytuje se hned v několika nerostech a horninách jako třeba kalcit, aragonit, křída, vápenec nebo mramor. Před samotným použitím je třeba upravit povrch. To se provádí kyselinou stearovou ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) za zvýšené teploty. Jako plnivo se uhličitan vápenatý používá v plastech pro různé účely díky své variabilitě, ale také pro snížení ceny. Asi 66 % uhličitanu vápenatého se používá do PVC na různé aplikace jako třeba kabely, kde mohou zastupovat retardéry hoření, ale i na PVC podlahy, hadice. V menším měřítku se používá i do polyesterů a polyolefinů, kde je hlavní prioritou snížení ceny.

Mezi další používané minerální plniva patří mastek, wollastonit, slída, silika, barit či živec. Tyto však nejsou tak běžné jako uhličitan vápenatý.

Jiným hojně využívaným plnivem, obzvláště v gumárenské technologii, jsou saze. Saze jsou všestranným plnivem, které má celou řadu funkcí. Lze použít jako barvivo, UV stabilizátor, pro elektrickou a tepelnou vodivost a rovněž zlepšuje mechanické vlastnosti. Není proto divu, že existuje celá řada sazí (lampové, kanálové, retortové). Primární struktura sazí je kulovitá, ale tyto částice se dále shlukují do větších útvarů zvané agregáty. Je obecně známo, že malé částice s velkým povrchem jsou tmavší, hůře dispergovatelné, mají vyšší vodivost a dobře absorbují UV záření. Díky svým vlastnostem mají saze široké spektrum použití, přičemž největší využití je v pneumatikách.

Z organických běžně dostupných a levných plniv je třeba zmínit dřevěnou moučku, ale v poslední době se s oblibou využívá i například rýžových slupek. Jejich hlavním účelem

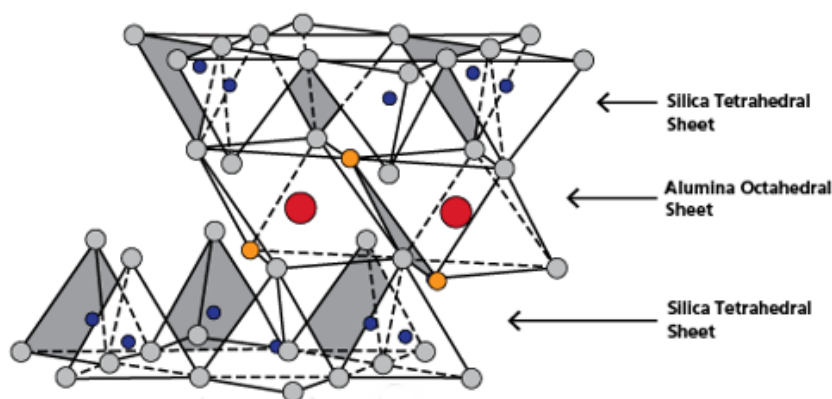
je kromě snížení ceny také estetické hledisko. Výsledný kompozit pak vypadá jako dřevo. Ovšem mechanické vlastnosti příliš nezlepšuje a rovněž je nutné použít kompatibilizátor pro lepší adhezi polymer-dřevo.

Významným zástupcem z řad oxidů kovů jakožto plniv je bezesporu oxid titaničitý (TiO_2). Ten může být přítomen až ve třech krystalických fázích: rutil, anatas a brookit. Z těchto tří forem je rutil nejstabilnější a stejně jako anatas má tetragonální strukturu, zatímco brookit má ortorombickou strukturu. Bylo zjištěno, že začlenění nanočástic titanu s celulozovými nebo bavlněnými povrchy způsobuje samočistící jev.

Na závěr, ještě než bude zmíněn jíl, zde bude uvedeno poslední plnivo, které již svým názvem spadá přímo do kategorie nanoplнів. Řeč je o uhlíkových nanotrubičkách (CNT). CNT vytvořily rozšířený zájem ve většině oblastí vědy, především díky své extrémně vysoké pevnosti v tahu, která dosahuje více než stonásobku pevnosti v nerezové oceli. Rovněž se vyznačují svou vynikající tepelnou a elektrickou vodivostí, která je srovnatelná s diamanty. Tvarem připomínají grafenovou rovinu uspořádanou do válce. [18,22,23]

2.2.1 Jíl

Jeden z nejvýznamnějších jílu je znám pod názvem montmorillonit, který si své jméno vysloužil podle místa nálezů Montmorillon ve Francii. Montmorillonit je vůbec nejčastější jílové nanoplнivo používané do nanokompozitů. Jeho struktura je nesmírně složitá a chemickým vzorcem ji lze zapsat takto: $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Obsahuje destičky ve vnitřním oktaedrickém uspořádání, které je vloženo mezi dvěma silikátovými tetrahedrickými vrstvami, jak je znázorněno na obrázku. [3,22]



Obr. 6: Struktura montmorillonitu

Oktaedrická vrstva je složena z oxidu hlinitého, kde může být hliník nahrazen hořčíkem. Tyto vrstvy pak mohou být obklopeny sodnými ionty. Sodné ionty mohou být nahrazeny organickými kationty jako třeba amoniové soli. V takovém případě se jedná o organickou úpravu jílu, která nezbytná například pro lepší adhezi k některým polymerům. Tyto amoniové soli pak mohou mít různé uhlíkové zbytky na řetězci. Taková nejběžněji používaná amoniová sůl je alkylamonium. A právě díky různým uhlíkovým zbytkům na řetězci amoniových solí existuje celá řada organicky upravených jílu pod označením Cloisite nebo Nanofil. V této práci byly použity dva typy jílu pod názvy Cloisite 25A a Cloisite 30B. [3,14]

2.3 Nanokompozity PBT

Bylo studováno hodně polymerů, jakožto základ pro nanokompozity, například nylon, PP, PS nebo PBT. Nyní bude zaměřena pozornost konkrétně na nanokompozity PBT a některé zajímavé práce, které se jim věnují.

Nelze začít jinak, než samotnou přípravou nanokompozitů PBT. Jak již bylo řečeno, nejvíce užívanou metodou přípravy je interkalace z taveniny. In situ polymerace není příliš běžná, ale o to víc může být zajímavá. V jedné práci byl polymerací připraven nanokompozit PBT s nanočásticemi POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane), jejíž typickou částicí je Si_8O_{12} o velikosti kolem 1,5 nm. Samotná polymerace probíhala při teplotě 200 °C za stálého míchání v atmosféře dusíku. [24]

Další takovou in situ polymerací je příprava nanokompozitu PBT/jíl za použití superkritického procesu. Polymerace byla prováděna ve vysokotlaké nádobě z nerezavějící oceli vybavené magnetickým míchadlem a elektricky vyhřívaným pláštěm. Po přidání monomeru s jílem byl do nádoby přiveden kapalný dusík, který byl po dvou hodinách nahrazen chlordifluoromethanem. Po proběhnutí polymerace se nádoba ochladila na pokojovou teplotu. [25]

Spousta prací se také věnuje přípravě nanokompozitů PBT s různými typy kompatibilizátorů pro lepší disperzi jílu nebo také při přípravě PBT směsí. Jako takový kompatibilizátor u nanokompozitů PBT/jíl byl použit například glycidylmethakrylát (GMA) nebo poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) (PEGMA). Jelikož je většina polymerních směsí termodynamicky nemísitelná a vytváří rozhraní kvůli nepříznivé interakci mezi jednotlivými složkami, přidává se k takovým směsím kompatibilizátor. Přidáním vhodného kom-

patibilizátoru může být morfologie kontrolována snížením mezifázového napětí. Jednou z metod stabilizace dvou polymerů je přidání blokového kopolymeru stávajícího ze dvou složek, které snižují mezifázové napětí. Ovšem některé výzkumné týmy se zabývaly úlohou organicky upraveného jílu jako kompatibilizátoru. K těmto účelům posloužila směs PBT/PE. Jíl byl vybrán tak, aby měl co největší afinitu k PBT. Jíl umístěný na rozhraní významně ovlivňuje změny v morfologii. Tyto morfologické změny jsou způsobeny kompatibilizačním účinkem organicky upraveného jílu, který se podílí na redukci mezifázového napětí. [2,26,27,28]

3 KRYSTALIZACE

Jedním z hlavních cílů této práce bylo studium krystalizace připravených nanokompozitů. Zaměříme se tedy více na problematiku krystalizace a s ní spojenou kinetiku. Než se budeme dále zabývat samotnou krystalizací, je třeba prve zmínit nadmolekulární strukturu polymerů.

3.1 Nadmolekulární struktura

Nadmolekulární struktura, jinými slovy morfologie polymerů nám přináší poznatky ohledně struktury polymerů na nadmolekulární úrovni. Pojem morfologie v sobě zahrnuje údaje jako stupeň krystalizace, tvar, velikost a orientace krystalitů. U polymerů rozlišujeme z hlediska morfologie strukturu amorfni, kdy jsou řetězce zcela nahodilé a nejsou schopny se vedle sebe uspořádat, a naproti tomu strukturu krystalickou, kdy jsou řetězce schopny vytvářet pravidelné konformace a ukládají se vedle sebe v prostoru. [29,30]

3.1.1 Amorfni struktura

Jak již bylo naznačeno, amorfni strukturou se vyznačují takové polymery, jejichž řetězce jsou uspořádány v náhodných konformacích. Obvykle mají tyto molekuly ataktické uspořádání či jim v krystalizaci brání objemný postranní řetězec. Tyto amorfni polymery pak z energetického hlediska tvoří útvar, který je znám pod názvem statistické klubko o přibližném poloměru 10 nm. Ovšem rozměry tohoto různě objemného statistického klubka závisí na dalších podmínkách a faktorech. Jedním z nich může být teplota, mechanické napětí nebo přítomnost cizí nízkomolekulární látky, kterou může být třeba rozpouštědlo či změkčovadlo.

U amorfni polymerů je třeba brát v potaz skutečnost, že klubka jednotlivých řetězců jsou většinou mezi sebou prostoupena a často vznikají zapleteniny mezi řetězci, které významně ovlivňují některé vlastnosti polymeru, například reologické vlastnosti.

Vhodnými podmínkami lze dokonce připravit i z obvykle krystalického polymeru polymer s amorfni strukturou. Docílíme toho velmi rychlým ochlazením taveniny, kdy zkrátka polymer nestihne vytvořit krystalickou fázi. V tomhle ohledu je třeba podotknout, že i v krystalickém polymeru se nachází část amorfni, což bude detailněji rozebráno v podkapitole Semikrystalická struktura.

Typickým zástupcem polymerů s amorfni strukturou je polystyren, polyvinylchlorid či polymethylmetakrylát.

Ještě, než přejdeme ke krystalickým polymerům, bude zde v krátkosti zmíněno tepelné chování amorfni polymerů včetně důležitých teplot.

Amorfni polymer je charakterizován dvěma důležitými teplotami, a sice teplotou skelného přechodu (T_g) a teplotou tečení (T_f). Pod hodnou T_g se polymer vyznačuje sklovitým stavem a křehkostí, neboť je pozastaven pohyb jednotlivých segmentů. Mezi hodnotami T_g a T_f je polymer ve viskoelastickém stavu a je pružný, houževnatý. Nad hodnotou T_f polymer teče, segmenty se pohybují tak moc, že dokáží překonat mezimolekulární síly. Na hodnoty těchto teplot, především pak na T_g má vliv řada faktorů, jako třeba molekulová hmotnost, polární skupiny v řetězci, aditiva nebo i fyzikální vlastnosti jako třeba tlak. [29,30,31]

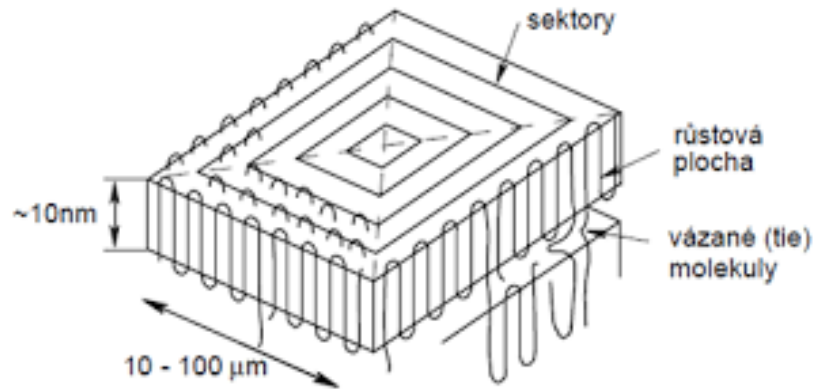
3.1.2 Semikrystalická struktura

V případě, že řetězce mohou vytvářet pravidelné konformace a mohou se ukládat v prostoru, hovoříme o krystalických polymerech. Výraz „krystalický“ není ovšem zcela přesný, protože i částečně krystalické polymery obsahují podíl amorfni fáze. Z teoretického hlediska by krystalické polymery neměly obsahovat žádný amorfni podíl. Čistě teoreticky by se mělo jednat o monokrystaly získané z velmi zředěných roztoků ve tvaru destiček o tloušťce kolem 10 nm. Jelikož nejsou příliš běžné, nemá cenu se jimi dále zabývat. [31]

Jak již bylo řečeno, částečně krystalické polymery, neboli semikrystalické polymery obsahují ve své struktuře i amorfni podíl. Amorfni fáze tvoří zhruba 10-30 %. [29]

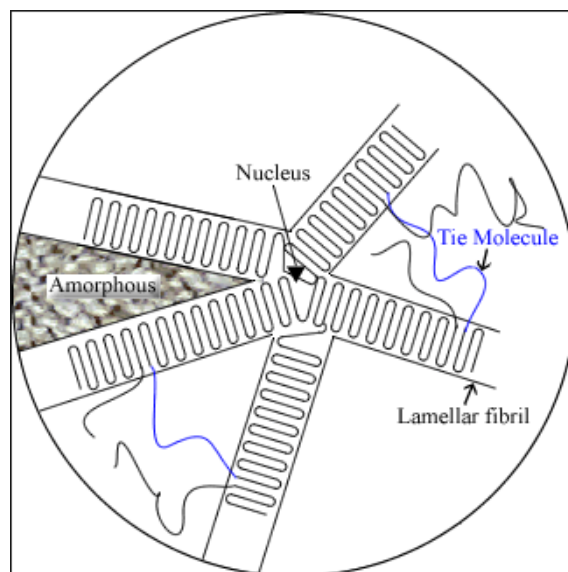
To, jak budou jednotlivé fáze rozloženy, závisí na obsahu krystalické fáze. V případě, že je obsah krystalické fáze nízký, vytváří se jakési shluky o rozměrech 10 nm, které jakoby „plavou“ v amorfni fázi. V opačném případě dochází ke skládání řetězců do útvaru, kterému se říká lamela. Ke skládání řetězce dochází po určitých vzdálenostech o úhel 180° , přičemž závisí na sterických zábranách. Tloušťka jedné lamely je závislá na podmínkách krystalizace, ale v literatuře se často setkáme s hodnotou 10 nm. Při krystalizaci z roztoku může být tloušťka až 16 nm. Ovšem zvláště tenké lamely nejsou příliš stabilní a po opětovném zahřátí a ochlazení zvětšují svou tloušťku. Tento jev je známý jako sekundární krystalizace. Dalším rozměrem je délka lamely, která může dosahovat stovek nm, ale i desítky μm . [29,31]

Z jednoho řetězce může být poskládáno více lamel. Tento řetězec se nazývá vazný řetězec (tie řetězec) z toho důvodu, že právě spojuje několik lamel. Prostor mezi těmito lamelami je vyplněn amorfni fází. Ta se může projevit i jako ohyb řetězce, rozvětvení nebo ve formě defektů uvnitř krystalické mřížky. [29,30]



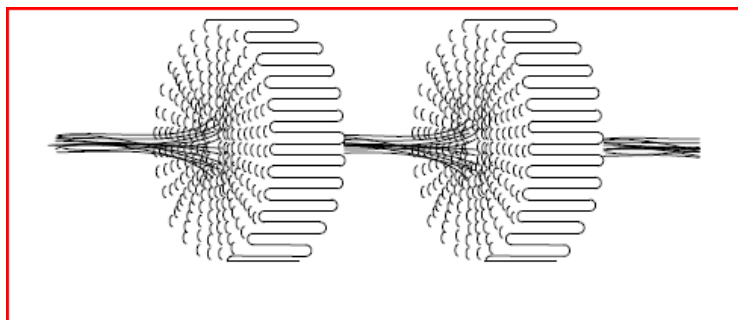
Obr. 7: Lamela

Lamely se však dále shlukují a vytvářejí další prostorové útvary. Jedním z těchto útvarů jsou axiality, což jsou v podstatě mnohvrstvé krystaly vzniklé z velmi koncentrovaných roztoků. Další a nejtypičtější útvary jsou sferolity. Sferolity vznikají při krystalizaci z taveniny. Velikost sferolitů může být až několik *mm*. Sferolity lze pozorovat světelným mikroskopem, kde vytváří typické obrazce maltézských křížů. Tato problematika bude blíže popsána v kapitole polarizační mikroskopie. [29,31]



Obr. 8: Sferolit-schéma

Je-li tavenina během krystalizace vystavena mechanickému namáhání, mohou vznikat útvary vláknité, zvané fibrilární, kde jsou řetězce orientovány ve směru fibrily. V krajním případě mohou vzniknout kombinované útvary zvané šiš-kebab. Tato struktura je složena z jádra, které je vláknité, neboť obsahuje napřímené řetězce. Na tomto jádru jsou pak narostlé lamely. Tuto strukturu lze vidět na následujícím obrázku. [30]



Obr. 9: Struktura šiš-kebab

Stejně jako u amorfních polymerů, i zde bude na závěr v krátkosti zmíněno tepelné chování semikrystalických polymerů včetně důležitých teplot.

Semikrystalické polymery jsou charakterizovány rovněž teplotou skelného přechodu T_g , ale na rozdíl od teploty tečení T_f u amorfních polymerů je druhou charakteristickou teplotou teplota tání T_m , kdy při dosažení této teploty se polymer rozpouští a vzniká tavenina. Důležitou teplotou, která vystupuje v řadě vztahů pro výpočet kinetiky krystalizace, je rovnovážná teplota tání T_m^0 . Problém je, že tato rovnovážná teplota tání vystihuje tání ideálního monokrystalu. Skutečnost je ovšem taková, že krystaly obsahují různé defekty, konce a záhyby řetězců, nebo má vliv i přítomnost větvení u řetězců. Z toho lze usoudit, že skutečná teplota tání T_m je o něco menší, než rovnovážná teplota tání T_m^0 . [29,31]

3.2 Krystalizace a kinetika

Krystalizace je děj, kdy vlivem vhodných termodynamických podmínek (teplota) dochází k pravidelnému ukládání řetězců ve všech třech směrech. Z fyzikálního hlediska se tímto dějem rozumí fázový přechod 1. řádu, kdy tavenina polymeru přechází do pevné fáze.

Z termodynamického hlediska probíhá krystalizace polymerní taveniny pouze tehdy, pokud je děj doprovázen poklesem Gibbsovy energie G . Gibbsova volná energie krystalické

fáze G_k musí být nižší než Gibbsova volná energie kapalná fáze G_l . Z výše uvedeného pak vyplývá následující vztah.

$$\Delta G = G_k - G_l < 0$$

Zavedeme-li do volné Gibbsovy energie ΔG složku entropickou a entalpickou, lze předchozí vztah upravit do tvaru:

$$\Delta G = (H_k - H_l) - T(S_k - S_l) < 0$$

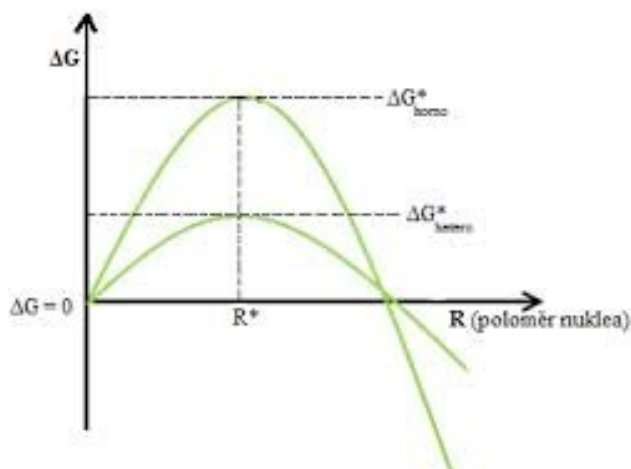
Při krystalizaci dochází k poklesu entalpie (platí, že $H_k < H_l$), přičemž dojde k uvolnění krystalizačního tepla, které lze s ohledem na výše uvedené symboly zapsat jako $H_k - H_l$. Tato hodnota je záporná, což je vzhledem ke krystalizační podmínce krystalizaci nakloněno. Toto krystalizační teplo bude o to větší, čím se v krystalu řetězce lépe uspořádají. Na druhou stranu entropie není krystalizaci příliš nakloněna. Je zřejmé, že entropie taveniny S_l , je díky soustavě zcela nahodilých klubek, které mohou být různě naorientovány, vyšší, než entropie krystalické fáze S_k , kde jsou molekuly v krystalické mřížce více znehybněny a musí být i vhodně naorientovány. Entropie při krystalizaci, tedy $S_k - S_l$ je záporná, proto celkový výraz $-T(S_k - S_l)$ je kladný, což je, jak již bylo řečeno, pro krystalizaci nepříznivé. Z tohoto tvrzení tedy vyplývá, že základní hnací silou krystalizace je pokles entalpie, přičemž výhodné pro krystalizaci je i to, aby pokles entropie nebyl příliš velký.

S hodnotou ΔG souvisí i velikost krystalizačního zárodku z důvodu jejich velkého měrného povrchu. Zde je dalším charakteristickým parametrem volná energie krystalu σ , která je kladná a rozhodně ji lze považovat za komplikující faktor krystalizace, z toho důvodu, že významně ovlivňuje volnou Gibbsovu energii, zvláště u malých zárodků. V této souvislosti můžeme volnou Gibbsovu energii přepsat do následujícího vztahu.

$$\Delta G = abc \Delta G_v + 2ab \sigma_{ab} + 2ac \sigma_{ac} + 2bc \sigma_{bc}$$

Kde a, b, c jsou rozměry krystalu (zárodku), ΔG_v je krystalizační volná energie neohraničeného krystalu, vztažená na jednotku jeho objemu a $\sigma_{ab}, \sigma_{ac}, \sigma_{bc}$ jsou právě volné energie krystalu na příslušných plochách. [29,30,31]

Na následujícím obrázku lze vidět závislost ΔG (z předchozího vztahu) na velikosti zárodku.



Obr. 10: Závislost ΔG na velikosti zárodku

Z tohoto obrázku lze rovněž usoudit, že k tomu, aby vznikl krystal, musí zárodek projít přes oblast kladných hodnot ΔG , kdy maximální hodnota ΔG^* , je označována jako tzv. nukleační bariéra. V tomto bodě dosáhne zárodek kritické velikosti a po jeho překonání dochází již k poklesu ΔG a zárodek roste dál. [29,30]

Kromě termodynamického hlediska je dalším aspektem krystalizace geometrická pravidelnost dostatečně dlouhých segmentů řetězce, které musí mít pravidelnou konfiguraci a vhodnou konformaci. Geometrická podmínka je splněna u takových řetězců, kde se konfigurace na uhlíku podél řetězce buďto opakují (mají isotaktické uspořádání), nebo se pravidelně střídají (mají syndiotaktické uspořádání). V krajních případech může krystalizovat i polymer s ataktickým uspořádáním, ale jeho substituenty jsou tak malé, že se vejdu do mřížky (tohle pravidlo splňuje například PVF). Z tohoto ohledu tedy nejsou schopné krystalizovat polymery s ataktickým uspořádáním s objemným substituentem (PS, PMMA). Ani statistické kopolymery s rozdílně sterickými monomery nejsou schopny krystalizace. [29,30,31]

Obecně má krystalizace dvě fáze. V prvním kroku je nezbytné, aby vůbec vznikl zárodek, což se označuje jako nukleace. Druhá fáze krystalizace pak už představuje samotný růst krystalů. Nukleaci lze dále rozdělit na primární, sekundární, homogenní a heterogenní.

O primární nukleaci mluvíme tehdy, vznikne-li zárodek, který překonal nukleační bariéru, jen tak, v prostoru. Naproti tomu sekundární nukleaci rozumíme vznik zárodku na již existující ploše krystalu. Vzhledem tomu, že růst takového zárodku doprovází menší zvětšení povrchu a tudíž je menší i nukleační bariéra, je sekundární nukleace energeticky výhodnější.

U homogenní nukleace se předpokládá vznik zárodků díky náhodnému shluku molekul vlivem fluktuací, což znamená tepelný pohyb molekul díky jejich volnému objemu. Pokud je ovšem při krystalizaci přítomna jiná složka nebo částice jako třeba nečistoty, zbytky katalyzátorů, prach, nerozpuštěný polymer nebo cíleně přidávané nukleační činidla, zárodek vzniká na povrchu těchto složek. Takový zárodek pak má menší povrch, z čeho plyne i menší nukleační bariéra v porovnání s homogenní nukleací. V takovém případě se jedná o heterogenní nukleaci. [29,31]

Při nukleaci, ať již jakékoliv, je tedy nezbytné překonat nukleační bariéru, která vede ke vzniku zárodku. Tuto energii lze několika složitými postupy i spočítat do přibližného následujícího tvaru.

$$\Delta G^* = 32 \sigma_{ab} \sigma_{ac} \sigma_{bc} \frac{(T_m^0)^2}{(\Delta H_m)^2 (T_m^0 - T)^2}$$

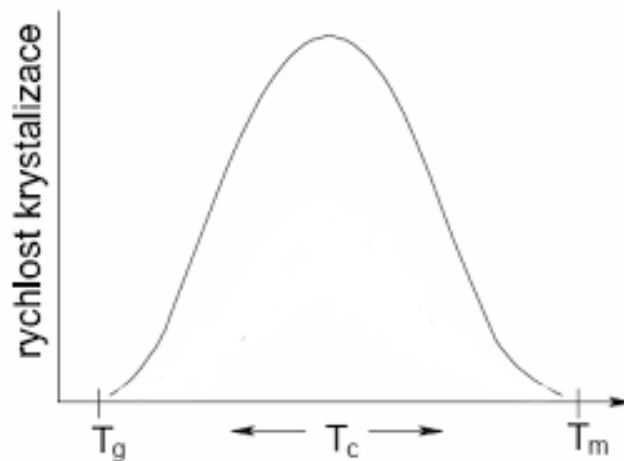
Ze vztahu je krásně vidět, že se s klesající krystalizační teplotou T snižuje hodnota ΔG^* , což výrazně podporuje krystalizaci. Naopak při teplotě tání T_m^0 je nukleační bariéra nekonečná a krystalizaci logicky ani nemůže dojít. [30]

Nukleace může být rovněž u některých polymerů ovlivněna jejich tepelnou historií. Je tím myšleno, že některé uspořádané oblasti z předchozí krystalizace mohou v tavenině přetrvávat a působit tak jako předurčené zárodky krystalizace. Jejich počet je závislý na teplotě a době předchozí krystalizace.

Druhou fází krystalizace je samotný růst krystalů, který lze pozorovat polarizační mikroskopii. Zde se pozoruje růst poloměru sferolitů. Je známo, že poloměr sferolitů roste s časem lineárně. Při detailnějším popisu lze růst krystalů charakterizovat následujícími dílčími fyzikálními ději. Tyto děje, v přesném pořadí, jsou: difuze polymerních segmentů k povrchu rostoucího krystalu, difuze segmentů odmítaných krystalem od povrchu krystalu, adsorpce segmentů na povrchu krystalu, kdy vzniká dvourozměrný zárodek. V posled-

ním kroku dochází ke skládání řetězců na růstové ploše zárodku, kdy růst probíhá po vrstvách. [29,30,31]

Z hlediska kinetiky krystalizace, tedy jak rychle dokáže vzniknout krystalická fáze, lze říci, že je krystalizace závislá na zvolené teplotě krystalizace T_c . Čím je T_c nižší než T_m , tím je rychlost krystalizace vyšší. Ovšem na druhou stranu, když se T_c blíží k T_g , rychlost krystalizace klesá. Závislost rychlosti krystalizace je vidět na následujícím obrázku.



Obr. 11: Závislost rychlosti krystalizace na teplotě

Probíhá-li krystalizace v tzv. izotermním režimu, kdy je teplota krystalizace konstantní, rychlost krystalizace s časem roste až do maxima, které odpovídá polovině vzniklé krystalické fáze (krystalinita X je rovna 0,5). Posléze se rychlost krystalizace limitně snižuje k nule.

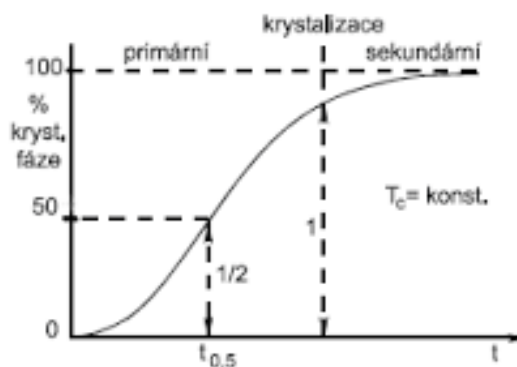
Krystalizaci z hlediska kinetiky rozlišujeme na primární krystalizaci, která je výrazně rychlejší a proběhne největší část přeměny. Na primární krystalizaci navazuje pomalá sekundární krystalizace, jejíž projev zvaný dokrystalizace se může projevit ještě po dlouhé době po krystalizaci. Řádově třeba až několik týdnů po krystalizaci. Dochází totiž ještě k douspořádávání těch částí řetězců, které se neuspořádaly v primární fázi krystalizace. Tyto se pak začlení do stávajících lamel, čímž se zvětší jejich tloušťka. [4,5,29]

Jedním z důležitých parametrů, kterými lze hodnotit kinetiku krystalizace je tzv. poločas krystalizace $t_{1/2}$, který značí dobu potřebnou pro dosažení krystalinity 0,5. Je to tedy čas, za který vznikne polovina krystalické fáze. Poločas krystalizace můžeme získat buď z grafu

závislosti krystalické fáze na čase (viz obrázek níže) nebo jej můžeme vypočítat z následujícího vztahu, známe-li parametry k a n z Avramiho rovnice, o které bude řeč později.

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n}$$

Hodnoty $t_{1/2}$ v této práci jsou všechny odečtené z grafu závislosti krystalické fáze na čase, která má typický esovitý tvar. [5,29,30]



Obr. 12: Závislost krystalinity na čase

Převrácená hodnota poločasu krystalizace $1/t_{1/2}$ je jakousi mírou rychlosti krystalizace a lze ji použít k hodnocení kinetiky krystalizace.

Ovšem jednou z nejpoužívanějších rovnic, kterou popisujeme časový průběh krystalizace je Avramiho rovnice, která má tvar:

$$X = 1 - e^{-Kt^n}$$

Jak již bylo zmíněno, vystupují zde dva Avramiho parametry K a n , které souvisejí s mechanismem růstu krystalů. Tyto parametry v sobě zahrnují nukleaci a říkají nám něco i o dimenzi růstu krystalů. Jsou důležité pro popis krystalizace a budou uvedeny v sekci Experimentální část.

Ovšem použití Avramiho rovnice nemusí být vždy úplně přesné, proto je známa celá řada modelů, které mají za cíl modifikovat Avramiho rovnici. Například modifikovaná Avramiho rovnice, Tobin model, Ozawa model nebo Liu model.

Na závěr této kapitoly uvedu ještě zmínku o Hoffman-Lauritzenově teorii, která rovněž popisuje krystalizaci, jejíž koeficienty K_g a G_0 jsou součástí této práce. Vše bude více vysvětleno v části experimentální. [4,29,32]

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

3.3 Metody hodnocení

V této kapitole se blíže seznámíme s některými metodami měření a hodnocení krystalizace. Těchto metod je celá řada, proto zde budou uvedené jen některé, přičemž hlavní důraz bude kladen na diferenciální skenovací kalorimetrii, jejíž měření bylo podstatnou náplní této práce. Pro představu zde budou uvedeny ještě difrakce rentgenového záření a polarizační mikroskopie.

3.3.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

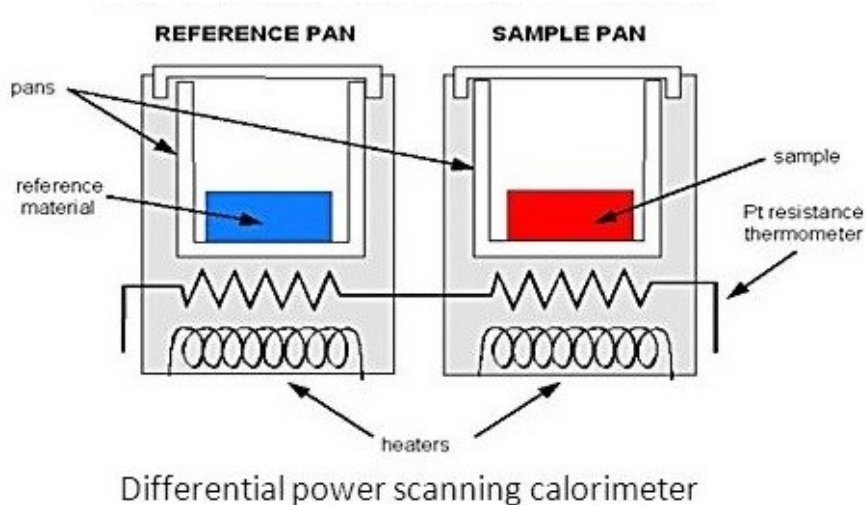
Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) patří mezi nejpoužívanější metody termické analýzy, které můžeme obecně charakterizovat jako skupinu metod sledujících vlastnosti látek v závislosti na teplotě. Diferenciální skenovací kalorimetrie patří mezi primární metody termické analýzy a jejím použitím můžeme zjistit například teplotu krystalizace (T_c), teplotu tání (T_m), teplotu skelného přechodu (T_g) nebo dokonce krystalinitu.

Princip této metody je následující. U diferenciální skenovací kalorimetrie je nutno zajistit stejnou teplotu referenčního a studovaného vzorku. Důležité je, aby oba tyto vzorky byly zahřívány stejným teplotním programem.

V současnosti existují dva různé typy DSC analyzátorů. V prvním případě to je diferenční skenovací kalorimetrie s kompenzací příkonu (power compensation DSC) a ve druhém případě pak diferenční skenovací kalorimetrie s tepelným tokem (heat flux DSC).

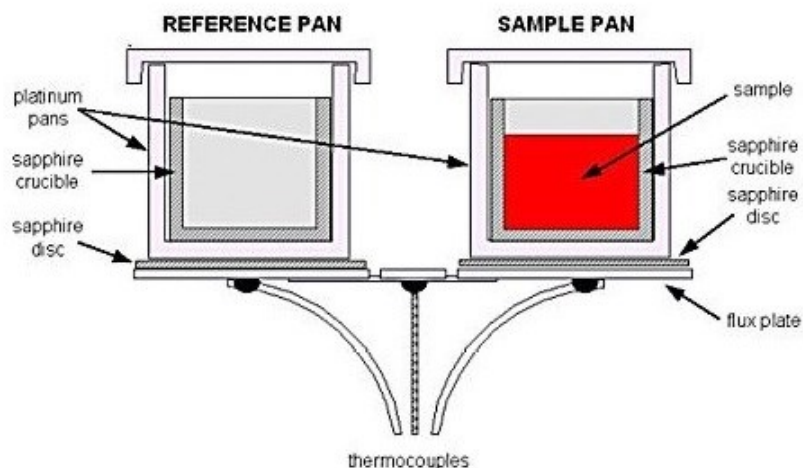
Základem diferenciální skenovací kalorimetrie s kompenzací příkonu jsou dvě stejné kalorimetrické cely, kdy do jedné se dá zvlášť námi zkoumaný vzorek a do druhé se dá zvlášť referenční vzorek, u kterého se nepředpokládá průběh žádného děje v požadovaném teplotním rozmezí. Dále jsou oba vzorky zahřívány (případně chlazeny) pod stejným teplotním programem, a sice stejnou rychlostí ohřevu (chlazení). U námi studovaného vzorku se ve zvoleném teplotním rozsahu naopak předpokládá průběh buďto exotermního (krystalizace)

nebo endotermního (tání) děje. V případě, že u zkoumaného vzorku proběhne endotermický děj, bude jeho teplota nižší oproti referenčnímu vzorku. V tomto případě je nezbytné zvýšit přísun energie do zkoumaného vzorku, čímž se zvýší i jeho teplota, aby došlo k opětovnému vyrovnání s teplotou referenčního vzorku. Jestliže však u studovaného vzorku proběhne děj exotermický, bude teplota téhož vzorku vyšší. Zde naopak dojde k dodání menšího množství energie oproti referenčnímu vzorku a opět dojde k vyrovnání teplot obou vzorků. Jak je z textu patrné, tak kompenzace příkonu vede k tomu, aby oba vzorky měly stejnou teplotu, a s výhodou se využívá tam, kde je třeba velmi rychlých teplotních změn.



Obr. 13: Uspořádání DSC s kompenzací příkonu

Naproti tomu u druhého typu uspořádání DSC, tedy diferenciální skenovací kalorimetrie s tepelným tokem jsou oba vzorky, jak referenční, tak i zkoumaný umístěny v jedné kalorimetrické cele, kdy je každý vzorek položen na svém teplotním čidle. Tyto čidla jsou vzájemně propojená a umožňují tepelný tok mezi nimi při endotermním nebo exotermním ději. Tento tepelný tok je pak přístrojem zaznamenáván.



Differential heat flux scanning calorimeter

Obr. 14: Uspořádání DSC s tepelným tokem

Výstupem měření je potom DSC křivka, kde je na ose y vyneseno množství energie (heat-flow) v závislosti na teplotě, případně na čase. [33,34]

3.3.2 Difrakce rentgenového záření

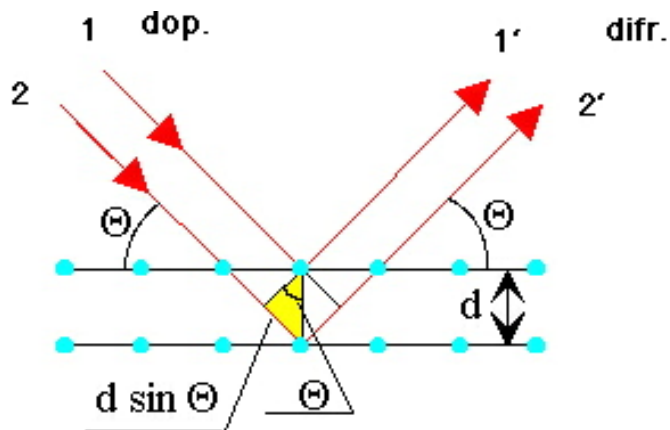
Další používanou metodou ke studiu krystalizace je difrakce rentgenového záření, kterou lze rozlišit na základě úhlů, a to na širokoúhlovou difrakci rentgenového záření (WAXD) a malouhlovou difrakci rentgenového záření (SAXD). Obě tyto metody jsou vhodné, ale je třeba si uvědomit, kterou informaci chceme získat. Použijeme-li metodu WAXD, můžeme zjistit informace ohledně krystalinity, hustoty krystalické fáze nebo slouží k odhadu velikosti krystalitů. Na druhou stranu metoda SAXD nám poskytne informace ohledně vzdáleností krystalitů nebo velikosti, potažmo rozměrech lamel.

Kromě studia krystalizace lze touto metodou s úspěchem zjistit polohy atomů v krystalické mřížce. Je to dáno velikostí vlnové délky rentgenového záření, která je srovnatelná s rozměry atomu, tedy 10^{-10} m. Lze tu tedy vidět jakousi analogii s difrakcí viditelného světla na optické mřížce.

Paprsky rentgenového záření procházejí daným vzorkem materiálů, přičemž se odrážejí a rozptylují na rovinách krystalu, přičemž aby došlo k interferenci paprsků, musí být splněna Braggova podmínka, která vypadá následovně.

$$2d \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda$$

Na následujícím obrázku můžeme vidět princip difrakce i vysvětlení, co znamenají některé parametry v Braggově podmínce.[31]



Obr. 15: Difrakce rentgenového záření

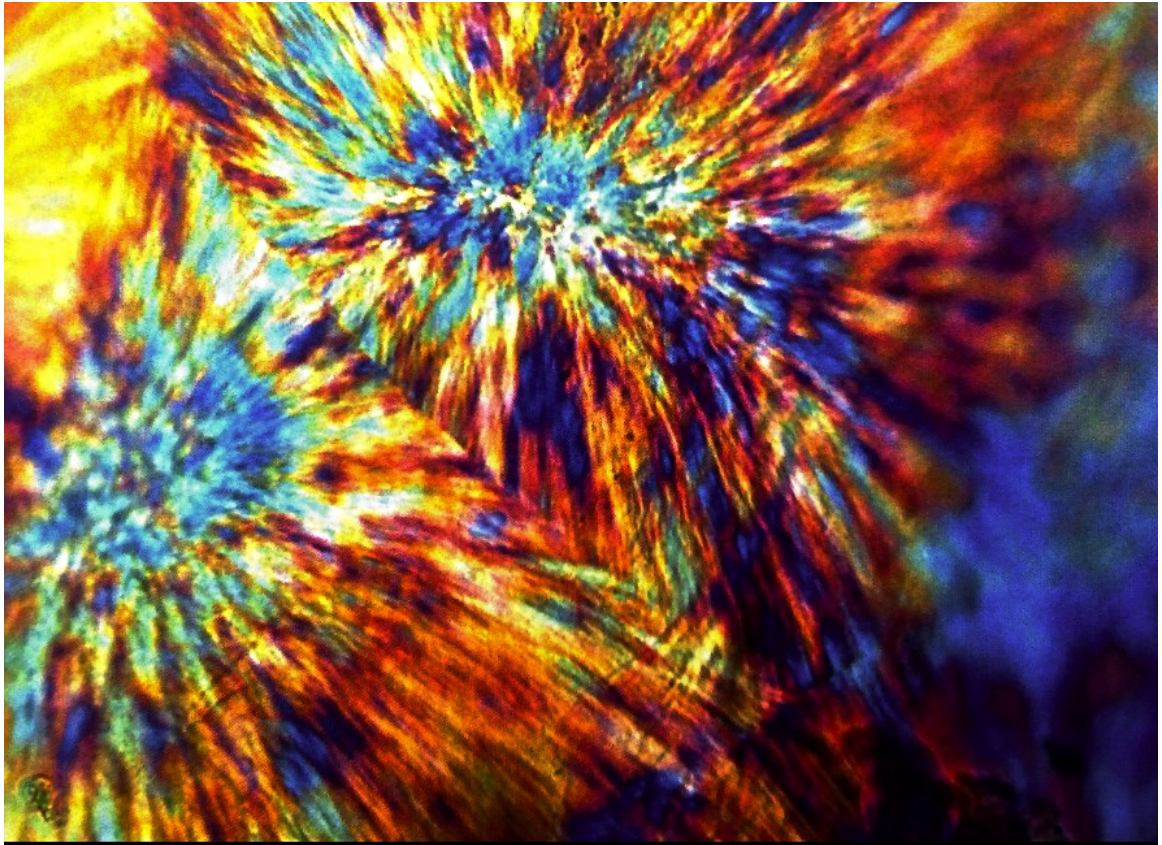
3.3.3 Polarizační mikroskopie

Poslední zde v krátkosti zmíněnou metodou, kterou lze s úspěchem využít k přímému sledování vzniku a růstu sferolitů je polarizační mikroskopie.

Principem této metody je průchod nepolarizovaného světla skrze filtry tak, aby vzniklo polarizované světlo kmitající v jedné rovině. Tuto metodu lze využít pro dvojlomné látky, které mění rovinu kmitu procházejícího světla. Průchodem paprsku tímto prostředím dojde k rozdělení paprsku na dva, které se označují jako řádný a mimořádný. Vzhledem k tomu, že se oba paprsky šíří různou rychlostí, jsou fázově posunuté. Tedy kmitají v různých rovinách, z nichž jen jeden projde do analyzátoru. Při použití u jednolomných látek by nedošlo k jejich zobrazení a zůstaly by tmavé.

Metoda dává dobrý, kontrastní obraz, kde se jednotlivé sferolity odlišují jasně a barvou. My pak můžeme vidět tzv. maltézský kříž, který je pro semikrystalické polymery typický.[31]

Pro představu zde na následujícím obrázku uvedu snímek pořízený z polarizačního mikroskopu. Jedná se o polypropylen, který dobře umožňuje sledovat sferolity.



Obr. 16: Sferolity PP pořízené z polarizačního mikroskopu

Tímto by byla vysvětlena kapitola týkající se teoretické části a další řádky již budou zcela věnovány samotnému experimentu.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

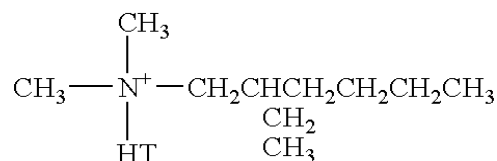
4 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Cílem experimentální práce bylo připravit nanokompozity PBT/organicky upravený jíla a vyhodnotit kinetiku krystalizace těchto nanokompozitů. Aby tohle bylo možné, bylo nutné si z komerčně dostupných materiálů připravit vzorky vhodné k měření. Celá následující kapitola blíže popíše přípravu vzorků, od samotného výběru materiálů až po finální tvar destiček.

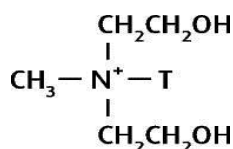
4.1 Použité materiály

Hlavním materiálem, který byl na výrobu nanokompozitů použit je polybutylentereftalát – pod označením PBT Arnite T08 200 od společnosti DSM. Materiál byl ve formě granulí.

V této práci byly pro porovnání použité dva různé organicky upravené jíly označené pod komerčními názvy jako Cloisite 25A a Cloisite 30B od společnosti Southern Clay Products, jejichž struktury jsou na následujících obrázcích.



Obr. 17: Cloisite 25A



Obr. 18: Cloisite 30B

Kde T představuje uhlovodíkový zbytek (65 % C_{18} , 30 % C_{16} a 5 % C_{14}). Jedná se o organicky upravené alkyly kvartérní amoniové soli. Vybrané parametry těchto jíla jsou ukázány v Tabulce 1. Oba použité jíly byly ve formě bílých prášků.

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti obou jíla

	Cloisite 25A	Cloisite 30B
hustota [g/cm^3]	1,87	1,98
vlhkost [%]	< 2	< 3
velikost částic [μm]	< 13	< 10
X-RayDiffraction (d-spacing) [nm]	1,816	1,801

4.2 Příprava vzorků

Před samotnou přípravou vzorků bylo nutné v důsledku navlhavosti materiály vysušit. Materiály byly sušeny při teplotě 80 °C po dobu přibližně 24 hodin. Z vysušených materiálů pak bylo naváženo potřebné množství na přípravu 2, 5 a 10 hm% od obou typů jílu. Pro porovnání byl připraven i vzorek čistého PBT. Celkem tedy bylo připraveno sedm druhů vzorků:

- čistý PBT
- PBT/ 2% Cloisite25A
- PBT/ 5% Cloisite25A
- PBT/ 10% Cloisite25A
- PBT/ 2% Cloisite30B
- PBT/ 5% Cloisite30B
- PBT/ 10 % Cloisite30B

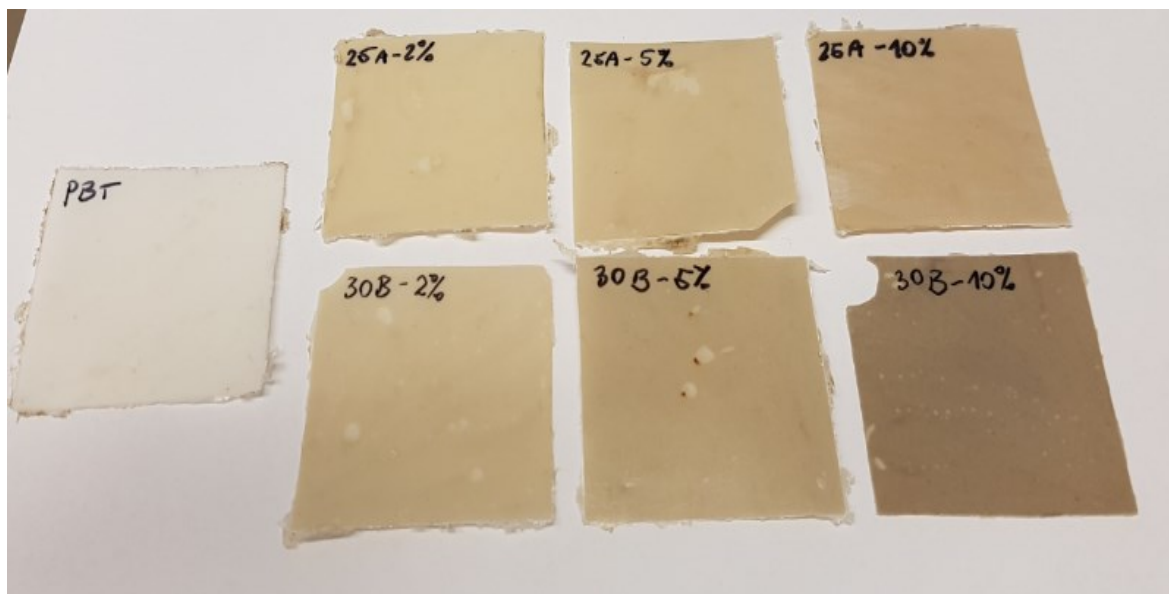
Granule PBT byly s prášky obou jílu zamíchány a pomocí dvoušnekového vytlačovacího stroje firmy LabtechEngineering Co. byly vytlačeny struny od každého vzorku. Otáčky šneku byly nastaveny na 100 rpm. Teploty jednotlivých zón vytlačovacího stroje byly s ohledem na teplotu tání PBT nastaveny takto: 220, 225, 230, 235, 240, 245, 250, 255, 255 a 250. Vzhledem k poměrně vysoké teplotě byly vytlačované struny chlazeny ve vodní lázni, která byla součástí linky. Na konci této linky byl ještě zapojen odtah.

Před dalším zpracováním na finální tvar destiček bylo nutno struny opět vysušit v sušárně v důsledku chlazení ve vodní lázni. Sušení proběhlo stejně jako v předchozím případě při 80 °C po dobu přibližně 24 hodin.

Vysušené struny bylo konečně možno dále zpracovat lisováním na destičky mající rozměry 30 x 30 x 0,5 mm. Lisování bylo provedeno na dvou ručních lisech při teplotě 250 °C. Z takto připravených destiček pak byly odebrány vzorky pro následné měření na DSC.

4.2.1 Barevná změna vzorků

Již během vytlačování bylo možné pozorovat barevnou změnu strun. Oproti bílé barvě čistého PBT byly struny, respektive destičky zabarveny do hněda, přičemž především u vzorků obsahujících Cloisite 30B je barevná změna patrná a s vyšším zastoupením jílu je hnědá barva tmavší. Barevnou změnu demonstruje následující obrázek.

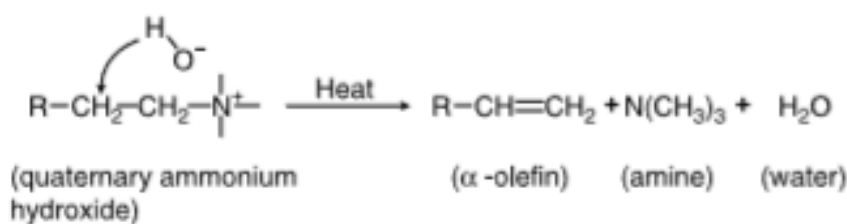


Obr. 19: Barevná změna u vylisovaných destiček

Barevná změna je s velkou pravděpodobností způsobena degradací jílu. Současně používané jíly založené na bázi alkyl amonium solí mají nízkou termální stabilitu a jsou náchylné k degradacím při vyšších teplotách vyžadovaných k roztavení většiny polymerů. To může ovlivnit míru exfoliace a tím i mechanické vlastnosti finálního nanokompozitu. Rozklad organické části jílu může také vyústit v nechtěné reakce mezi rozloženými produkty a polymerní maticí, což může vést k její degradaci a barevné změně nanokompozitu. [35,36]

Organicky upravené jíly obsahují dvojně vazby, které při zvýšené teplotě mohou produkovat volné radikály (tepelný nebo oxidační mechanismus), které jsou reaktivní. Bylo zjištěno, že organicky upravené jíly na bázi terciárních aminů poskytují tmavší barvy, než jíly na bázi kvartérních aminů. [37]

Navrhovanou degradaci organicky upravených jílu popisuje Hoffmanův eliminační mechanismus (viz obrázek 20). Jak již bylo výše uvedeno, tak produkty této degradace pak mohou dále reagovat. [35]



Obr. 20: Hoffmanův eliminační mechanismus

5 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE

Všech sedm vzorků bylo podrobena měření na diferenciálním skenovacím kalorimetru značky Mettler Toledo. Na samotné měření bylo použito kolem 10 mg z připravených vzorků. Měření probíhalo za přístupu dusíku (30 ml/min), aby náhodou nedocházelo ke značné termální degradaci. DSC měření proběhlo jak při neizotermním režimu, tak i při izotermním, kdy na každé měření byl použit nový vzorek.

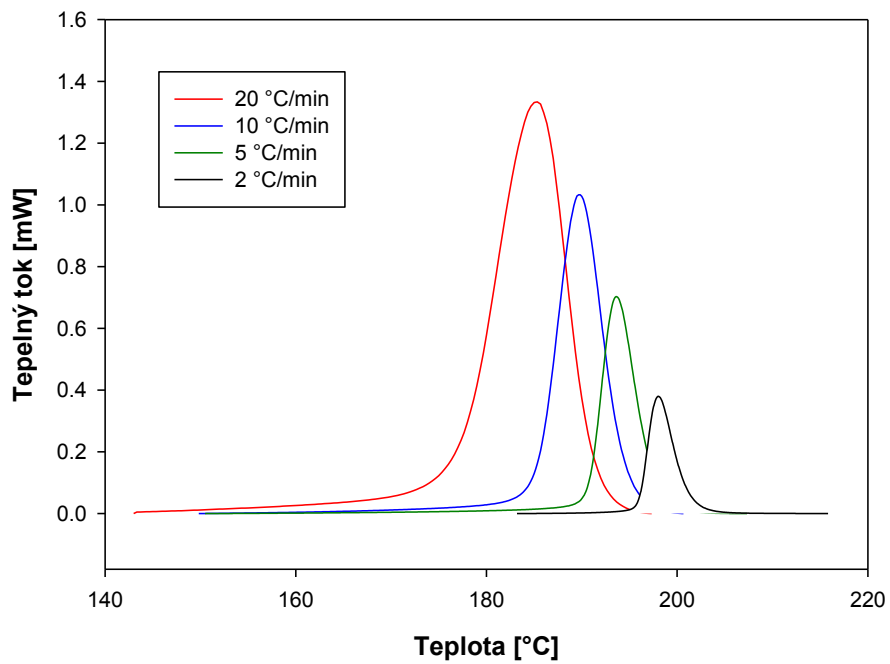
Pro lepší přehlednost budou v dalších částech textu vzorky označeny následovně: **PBT** (čisté PBT), **25A-02** (PBT s 2% Cloisite 25A), **25A-05** (PBT s 5% Cloisite 25A), **25A-10** (PBT s 10% Cloisite 25A), **30B-02** (PBT s 2% Cloisite 30B), **30B-05** (PBT s 5% Cloisite 30B) a **30B-10** (PBT s 10% Cloisite 30B).

Jednotlivé teplotní programy, výsledky měření a diskuze k nim budou popsány v příslušné kapitole.

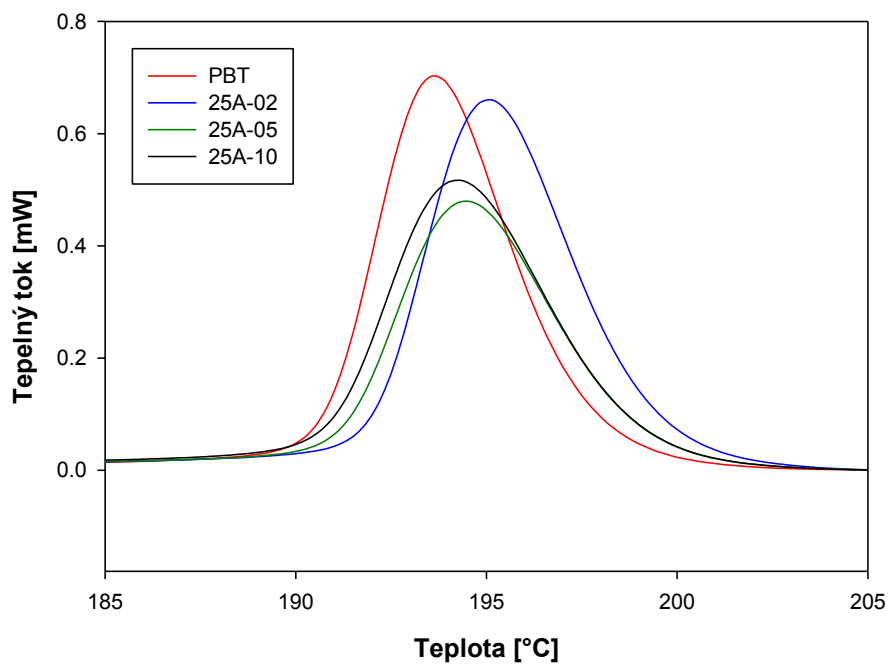
5.1 Neizotermní krystalizace

Nejprve bylo provedeno neizotermní měření, kdy teplota není konstantní. Teplotní program neizotermního režimu byl následovný, vzorek se vždy ohřál na 250 °C a to vždy rychlostí 20 °C/min. Následně se ochladil na 25 °C. Rychlosti chlazení byly různé a byl rovněž posuzován jejich vliv na krystalizaci. Konkrétně se jednalo o rychlosti chlazení 20°C/min, 10 °C/min, 5 °C/min a 2 °C/min.

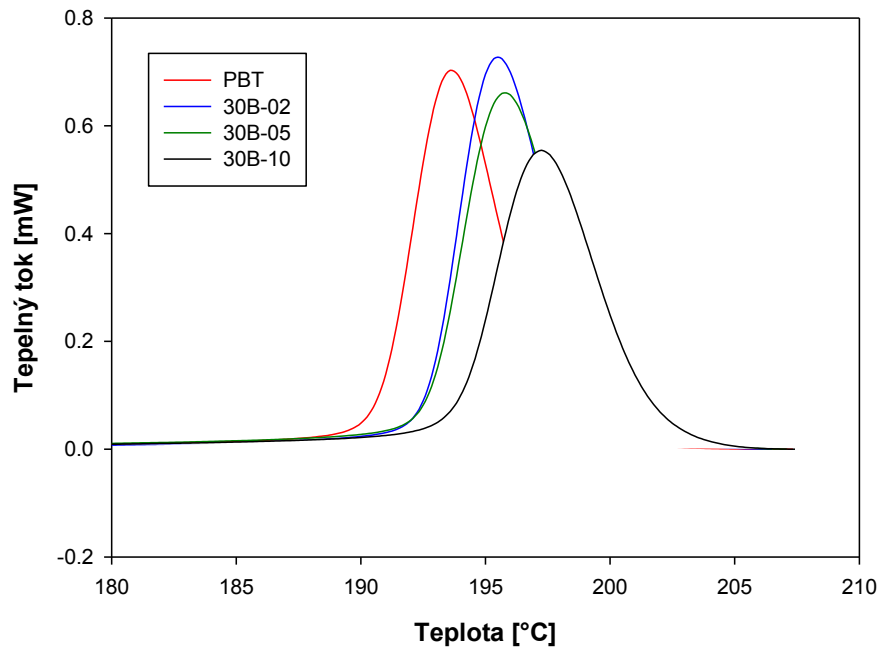
Přímým výstupem měření byly neizotermní DSC křivky, které lze vidět na následujících obrázcích 21-24. Hned na tom prvním lze vidět vliv rychlosti chlazení. S vyšší rychlostí chlazení se krystalizační exoterma zvýšila, stejně tak jako se zvětšila i její šířka. Exotermie se rovněž s vyšší rychlostí chlazení posunuly k nižším teplotám. Obrázky 22 a 23 pak ukazují vliv obou typů organicky upravených jílu oproti čistému PBT při rychlosti chlazení 5 °C/min. U kompozitů 25A se exotermie nepatrně posunuly k vyšším krystalizačním teplotám. Ovšem s vyšším zastoupením jílu se opět mírně posunuly k nižším teplotám, přičemž exotermie s 5 hm% a 10 hm% jílu jsou téměř totožné. Dle toho lze usuzovat, že vyšší obsah jílu 25A by již neměl příliš velký vliv. Zato u jílu 30B je situace zcela opačná. S vyšším zastoupením jílu se exotermie posunuly k vyšším teplotám, kdy je nejvíce posunutá exoterma kompozitu 30B-10. Tohle chování však může být způsobeno degradací vzorků 30B, jak bylo diskutováno v kapitole Příprava vzorků.



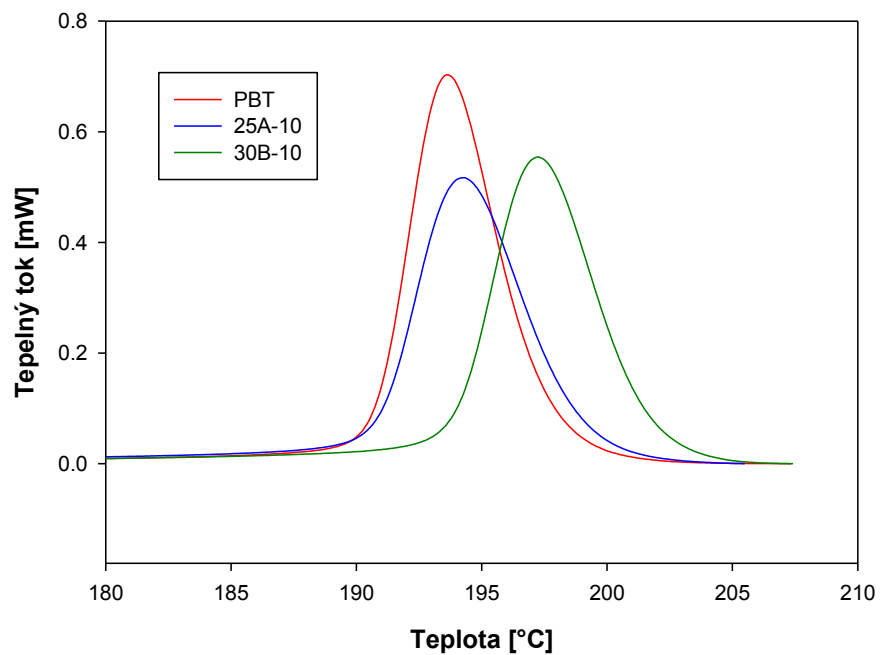
Obr. 21: DSC křivky pro čisté PBT v závislosti na rychlosti chlazení



Obr. 22: DSC křivky pro čisté PBT a kompozity 25A při rychlosti chlazení 5 °C/min



Obr. 23: DSC křivky pro čisté PBT a kompozity 30B při rychlosti chlazení 5 °C/min



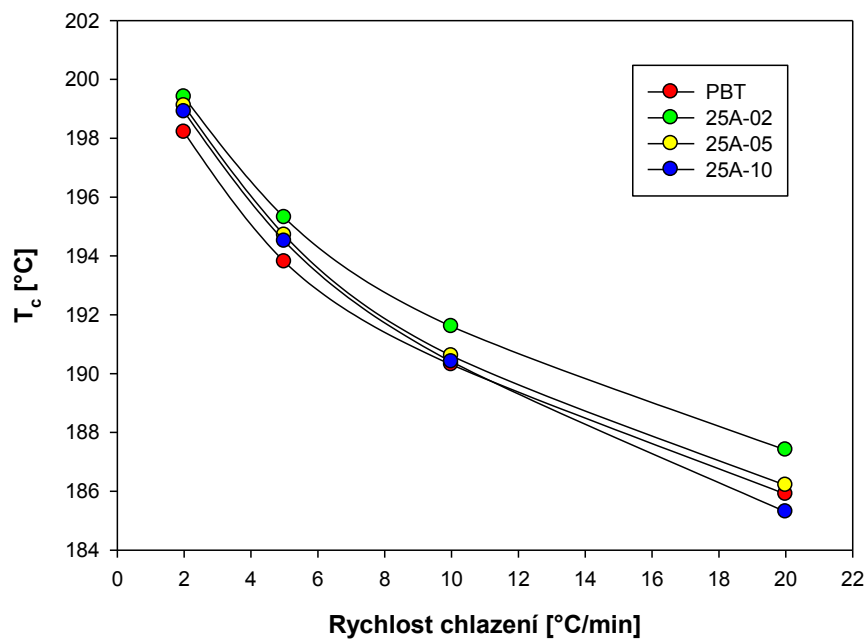
Obr. 24: DSC křivky pro čisté PBT a kompozity v závislosti na obsahu jílu

Na obrázku 24 je možno porovnat exotermie čistého PBT s oběma typy kompozitů při obsahu jílu 10 hm% a rychlosti chlazení 5 °C/min. Je vidět, že výraznější vliv na krystalizaci má jíl 30B, jehož exoterma se posunula k vyšším teplotám.

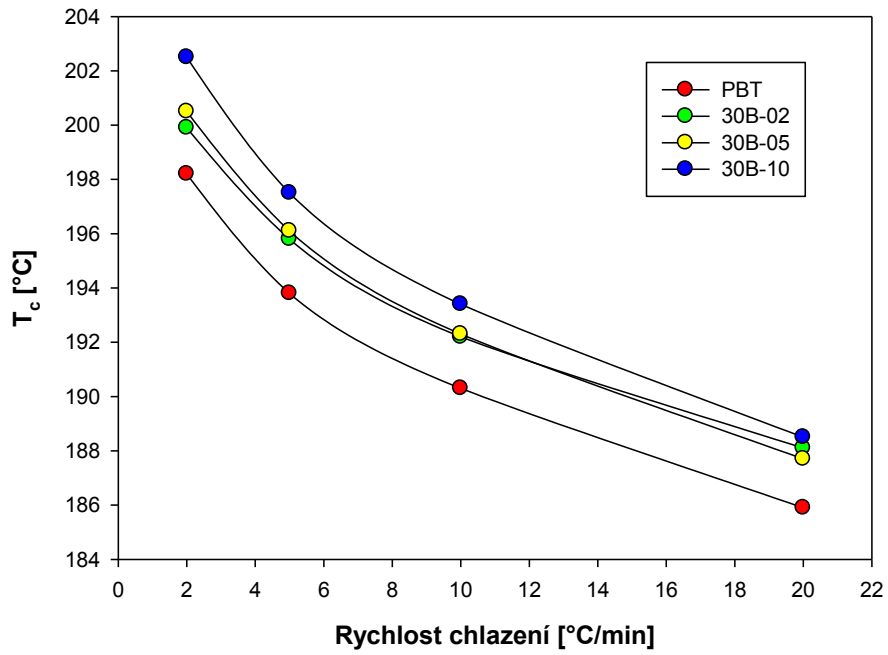
Z DSC křivek pak byla z poloh píků určena teplota krystalizace, jak udává Tabulka 2.

Tabulka 2: Teploty krystalizace [$^{\circ}\text{C}$] pro všechny materiály a rychlosti chlazení

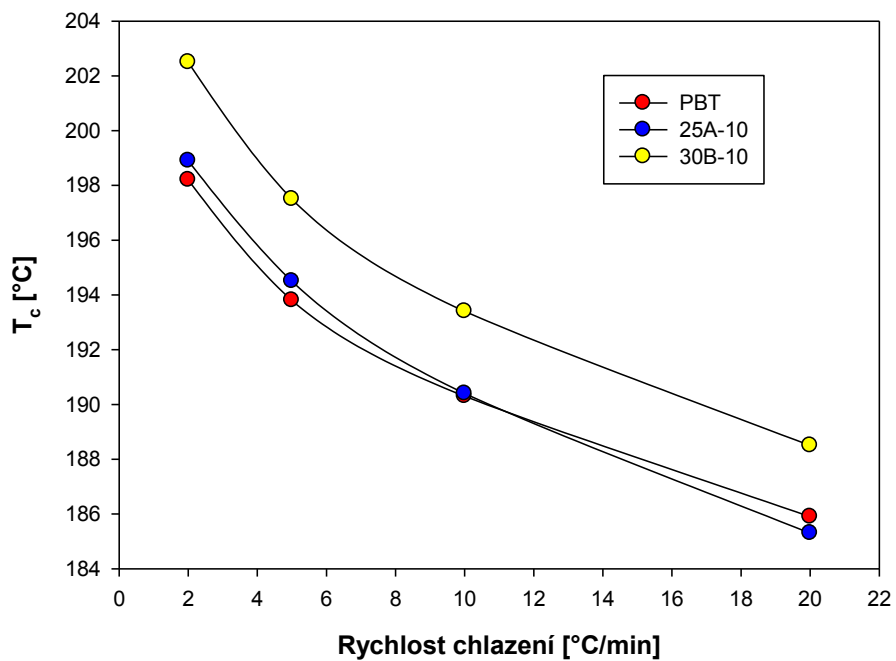
PBT	20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	185,9			
	10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	190,3			
	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	193,8			
	2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	198,2			
25A-02	20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	187,4	30B-02	20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	188,1
	10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	191,6		10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	192,2
	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	195,3		5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	195,8
	2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	199,4		2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	199,9
25A-05	20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	186,2	30B-05	20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	187,7
	10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	190,6		10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	192,3
	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	194,7		5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	196,1
	2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	199,1		2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	200,5
25A-10	20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	185,3	30B-10	20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	188,5
	10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	190,4		10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	193,4
	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	194,5		5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	197,5
	2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	198,9		2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	202,5



Obr. 25: Závislost teploty krystalizace T_c na rychlosti chlazení kompozitů 25A



Obr. 26: Závislost teploty krystalizace T_c na rychlosti chlazení kompozitů 30B



Obr. 27: Porovnání vlivu typů kompozitů s čistým PBT na teplotu krystalizace v závislosti na rychlosti chlazení

Jak vyplývá z Tabulky 2 a obrázků 25-27, tak s rostoucí rychlostí chlazení teplota krystalizace klesá. Je to zapříčiněno tím, že při vyšších teplotách, když byla rychlost chlazení nižší, začala krystalizace dříve, protože bylo více času překonat zábrany s nukleační energií, zatímco při vyšší rychlosti chlazení se jádra aktivují při nižší teplotě. [19]

Dále je patrné, že teplota krystalizace obou kompozitů se oproti čistému PBT zvýšila. V závislosti na obsahu jílu je situace obou kompozitů odlišná. U kompozitů 25A se teplota krystalizace s vyšším obsahem jílu snížila a naopak u kompozitů 30B se teplota krystalizace s vyšším obsahem jílu zvýšila. Z posledního obrázku 27, lze vidět, že jíl 30B má značný vliv na zvýšení teploty krystalizace, zatímco vliv 25A je nepatrný. Může to být způsobeno velikostí částic a disperzí jílu.

5.1.1 Krystalinita

Dále byla u neizotermní krystalizace vyhodnocena krystalinita X . Krystalinita byla vypočítána integrací z DSC krystalizačních křivek závislosti tepelného toku na teplotě dle následujícího vztahu:

$$X = \frac{\int_{T_0}^T H(T) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} H(T) dT} \cdot 100\%$$

kde T_0 představuje teplotu na začátku krystalizace, T_∞ značí konec krystalizace, T je experimentální teplota, respektive $H(T)$ představuje entalpii krystalizace při teplotě T .

Další literatura [38] zabývající se krystalizací PBT směsí a kompozitů uvádí rovnici na výpočet krystalinity ve tvaru:

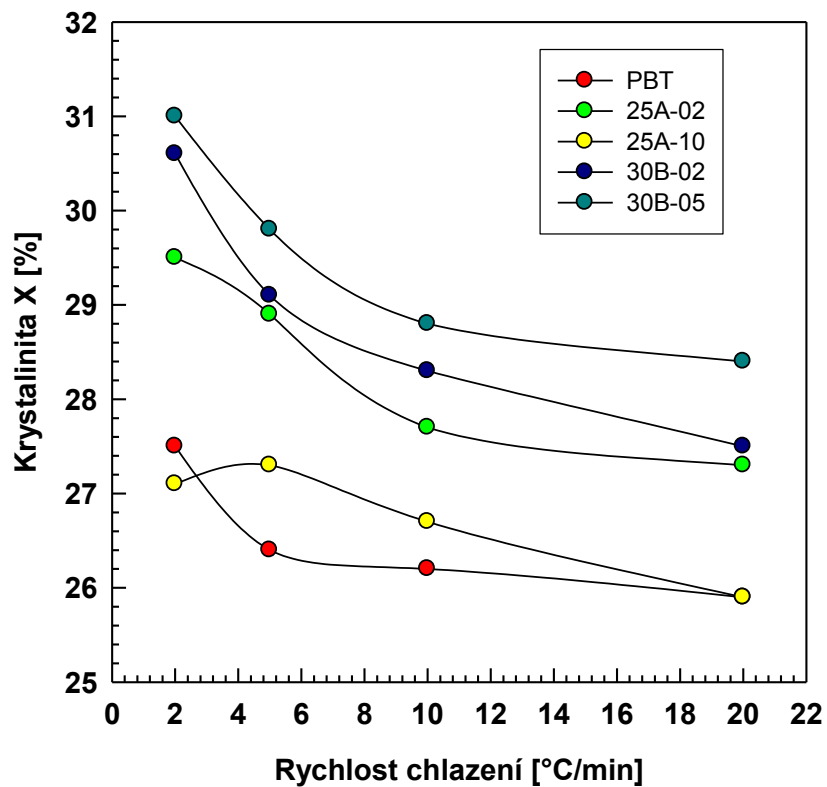
$$X = \frac{\Delta H_m}{w \Delta H_m^0} \cdot 100\%$$

kde ΔH_m je naměřené teplo při krystalizaci, ΔH_m^0 značí krystalizační teplo 100% krystalického PBT a w představuje hmotnostní zlomek PBT ve směsi či kompozitu.

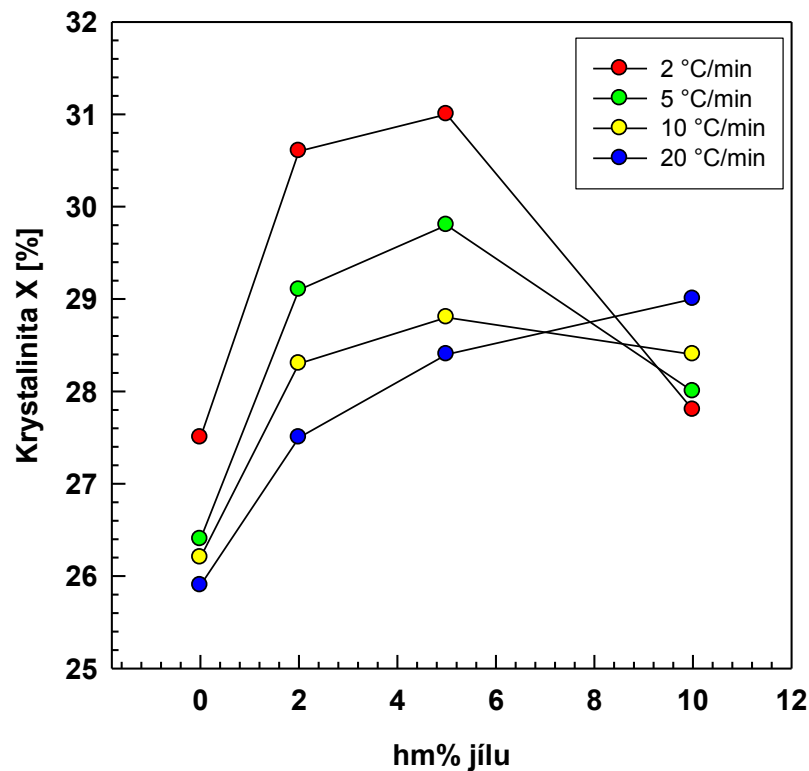
Dle tohoto vztahu byla vypočítána krystalinita PBT a jeho kompozitů i v této práci. ΔH_m^0 potřebná pro výpočet činí 142 J/g. [4,38]

Tabulka 3: Hodnoty krystalinity [%] pro všechny materiály a rychlosti chlazení

PBT	20 °C/min	25,9	30B-02	20 °C/min	27,5
	10 °C/min	26,2		10 °C/min	28,3
	5 °C/min	26,4		5 °C/min	29,1
	2 °C/min	27,5		2 °C/min	30,6
25A-02	20 °C/min	27,3	30B-05	20 °C/min	28,4
	10 °C/min	27,7		10 °C/min	28,8
	5 °C/min	28,9		5 °C/min	29,8
	2 °C/min	29,5		2 °C/min	31
25A-05	20 °C/min	21,9	30B-10	20 °C/min	29
	10 °C/min	22,3		10 °C/min	28,4
	5 °C/min	22,7		5 °C/min	28
	2 °C/min	23,1		2 °C/min	27,8
25A-10	20 °C/min	25,9			
	10 °C/min	26,7			
	5 °C/min	27,3			
	2 °C/min	27,1			



Obr. 28: Závislost krystalinity na rychlosti chlazení



Obr. 29: Závislost krystalinity na obsahu jílu 30B

Jak je z tabulky a grafů patrné, krystalinita kompozitů se oproti čistému PBT zvýšila. Přítomnost jílu nejenže podporuje nukleaci, ale také poskytuje obrovský povrch pro růst krystalů. Jíl tedy v tomto případě slouží zároveň jako nukleační činidlo. [4]

S vyšším obsahem jílu tedy roste krystalinita. Ovšem platí to jen do určitého zastoupení jílu. Na obrázku 29 je vidět, že při obsahu jílu 5 hm% se krystalinita ještě mírně zvýšila, ale již při obsahu 10 hm% jílu krystalinita poklesla.

Lze také pozorovat pokles krystalinity s rostoucí rychlostí chlazení. Je to způsobené rychlejším poklesem teploty, kdy krystaly nestíhají tolik vznikat. Nejvýraznější je pokles krystalinity z rychlosti chlazení 2 °C/min na 10 °C/min. S dalším zvýšením rychlosti chlazení je již pokles krystalinity nepatrný.

5.1.2 Kinetika krystalizace

Kinetika neizotermní krystalizace byla nejdříve hodnocena poločasem krystalizace $t_{1/2}$, respektive jeho převrácenou hodnotou. Poločas krystalizace, tedy doba potřebná pro dosažení krystalinity 50 %, byl odečten z grafu závislosti krystalinity na čase.

Jednou z nejpoužívanějších rovnic, která se používá k popisu isothermní krystalizace je Avramiho rovnice [4]

$$X = 1 - e^{-K_A t^{n_A}}$$

kde, X představuje relativní krystalinitu, K_A a n_A jsou Avramiho parametry reprezentující růst a nukleaci krystalů. Tohle ovšem platí pro isothermní krystalizaci. Při neizothermní krystalizaci, kdy se neustále mění teplota, parametry K_A a n_A nemají stejný význam jako při isothermní krystalizaci, protože tyto změny teploty ovlivňují rychlost tvorby nukleačních zárodků a růst sferolitů. Z tohoto důvodu bylo třeba upravit parametr K . V této práci byla provedena Jeziornyho úprava, která předpokládá konstantní rychlost chlazení a navrhuje tak konečnou formu parametru charakterizující kinetiku neizothermní krystalizace. [39]

Tato Jeziornyho úprava vypadá následovně:

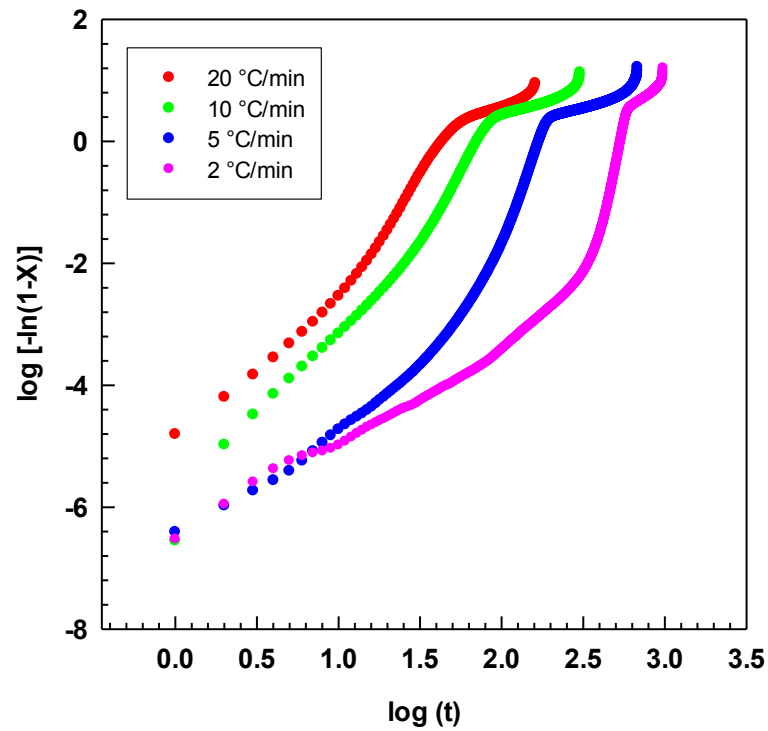
$$\ln K_J = \frac{\ln K_A}{\Phi}$$

kde, K_J představuje upravený parametr K , K_A je Avramiho parametr a Φ značí rychlost chlazení.

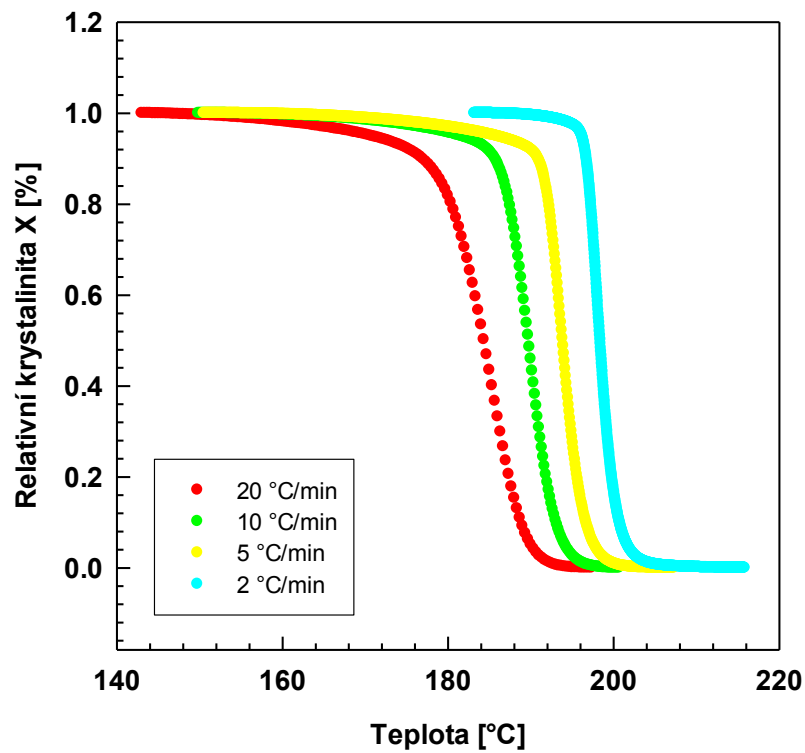
Po dvojím zlogaritmování získá Avramiho rovnice následující tvar.

$$\log[-\ln(1 - X)] = \log K + n \log t$$

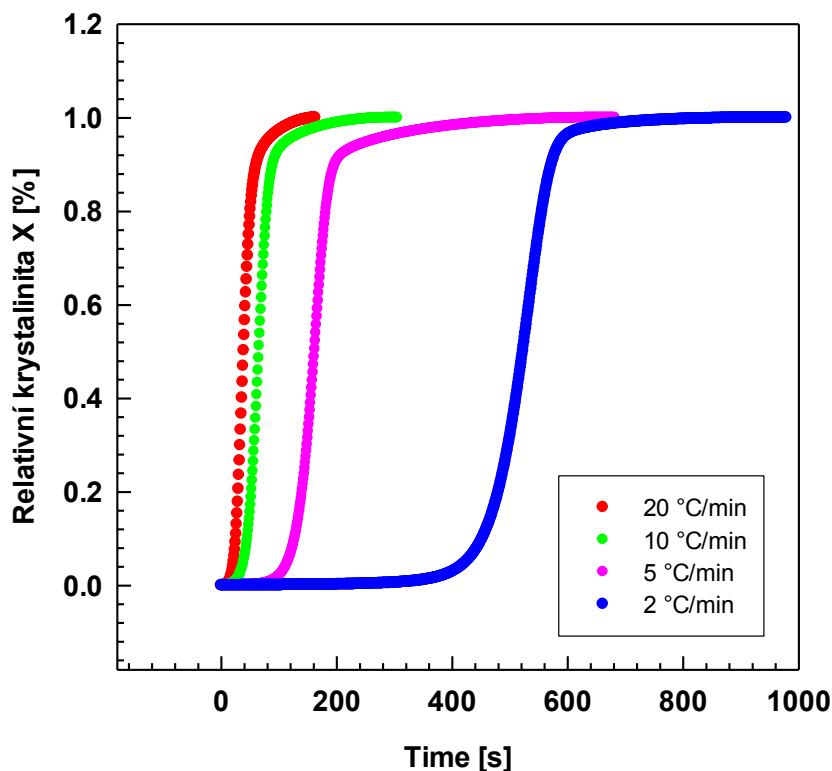
Po sestrojení grafu závislosti $\log [-\ln(1-X)]$ na $\log t$ bylo možné lineární regresí získat parametry n_A a K_A ze směrnice přímky, respektive úseku. Pro přesnější získání těchto parametrů bylo odstraněno prvních a posledních 5 % hodnot. Tato závislost by měla být lineární, ovšem jak je vidět z obrázku 30, není tomu tak. Je to důsledkem sekundární krystalizace. Navíc s nižší rychlostí chlazení jsou výsledky méně přesné. Avramiho rovnice tedy není pro neizothermní krystalizaci příliš vhodná, a také proto bylo potřeba udělat úpravu, která je popsána výše.



Obr. 30: Závislost $\log [-\ln(1-X)]$ na $\log(t)$ pro PBT při různých rychlostech chlazení



Obr. 31: Závislost krystalinity na teplotě pro PBT při různých rychlostech chlazení



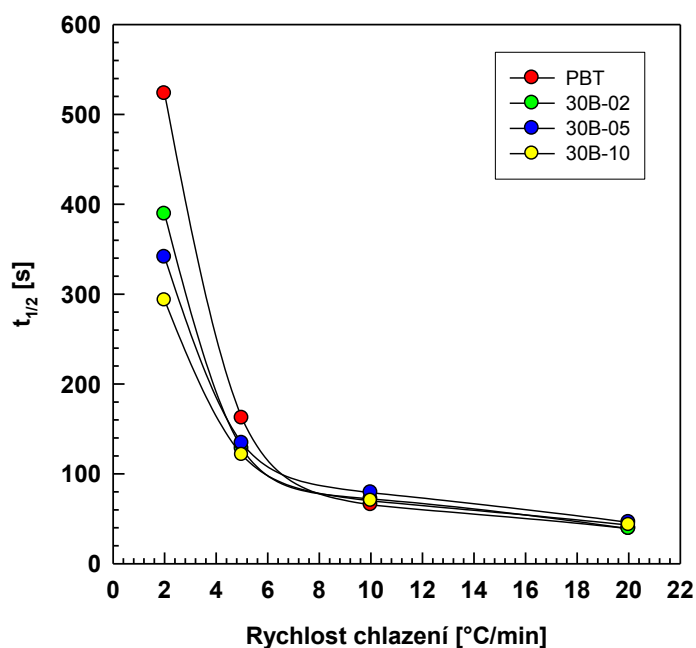
Obr. 32: Závislost krystalinity na čase pro PBT při různých rychlostech chlazení

Všechny parametry potřebné pro popis kinetiky neizotermní krystalizace provedené v této práci jsou shrnuty pro všechny materiály v Tabulce 4. Z této tabulky a obrázku 33 je zřejmé, že poločas krystalizace $t_{1/2}$ s vyšší rychlostí chlazení klesal. Rovněž s přidávkem jílu lze zaznamenat pokles $t_{1/2}$, což lze vidět především u jílu 30B. Platí to hlavně pro nízké rychlosti chlazení. U vyšších rychlostí chlazení tento trend není příliš patrný, spíše naopak, $t_{1/2}$ mírně vzrostl.

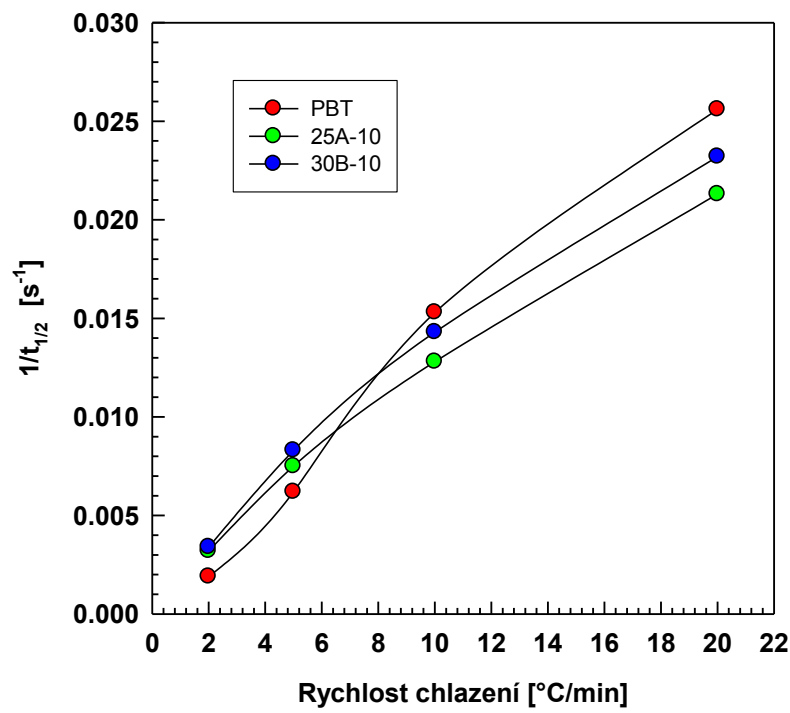
Z hlediska kinetiky je však zajímavější převrácená hodnota poločasu krystalizace. Tato hodnota s rostoucí rychlostí roste. Zajímavý je také vliv rychlosti chlazení na jednotlivé kompozity oproti čistému PBT. Při nižších rychlostech chlazení je hodnota $1/t_{1/2}$ kompozitů vyšší, než u čistého PBT, ovšem při vyšších rychlostech chlazení je tato hodnota naopak nižší, než u PBT, přičemž vliv jílu 30B je patrnější. Tedy při vyšších rychlostech chlazení jíl krystalizaci zpomaluje. Obsah jílu samozřejmě rovněž ovlivňuje převrácenou hodnotu poločasu krystalizace, ale i zde je třeba brát v potaz rychlost chlazení. Při nižších rychlostech chlazení je situace taková, že s vyšším obsahem jílu hodnota $1/t_{1/2}$ mírně vzrostla. Naopak při vyšších rychlostech chlazení má hodnota $1/t_{1/2}$ tendenci spíše klesat.

Tabulka 4: Parametry kinetiky neizotermní krystalizace

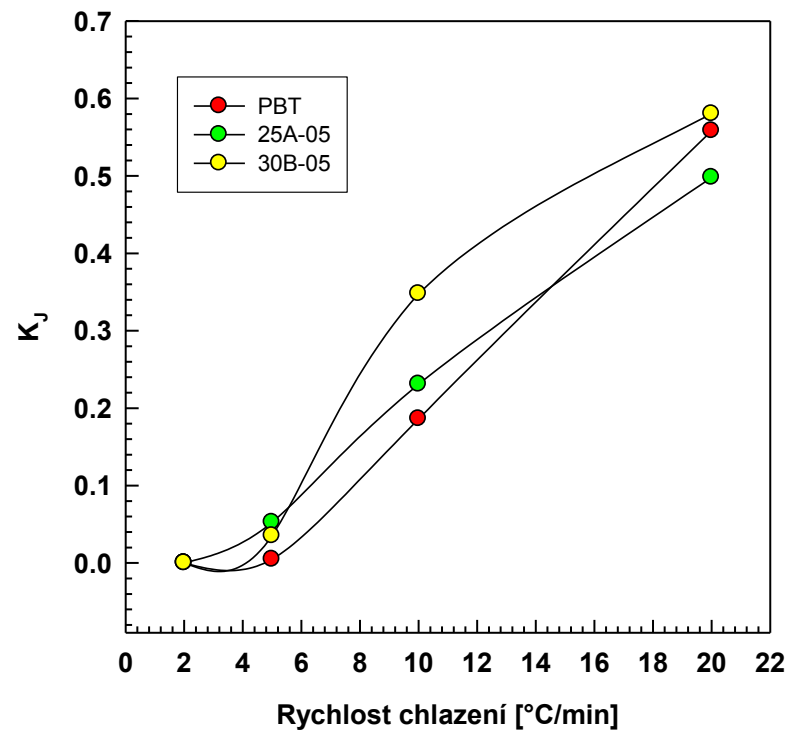
Vzorek	Rychlost chlazení	$t_{1/2}$ [s]	$1/t_{1/2}$ [s^{-1}]	n_A [-]	K_A [s^{-1}]	K_i
PBT	20 °C/min	39	0,0256	3,017	$8,615 \cdot 10^{-6}$	0,5582
	10 °C/min	65,5	0,0153	3,883	$4,995 \cdot 10^{-8}$	0,1861
	5 °C/min	162	0,0062	5,155	$2,187 \cdot 10^{-12}$	0,0047
	2 °C/min	523	0,0019	4,511	$3,716 \cdot 10^{-13}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$
25A-02	20 °C/min	43	0,0232	3,238	$2,645 \cdot 10^{-6}$	0,5262
	10 °C/min	69,5	0,0144	3,441	$2,492 \cdot 10^{-7}$	0,2186
	5 °C/min	121	0,0083	3,719	$9,986 \cdot 10^{-9}$	0,0251
	2 °C/min	287	0,0035	4,435	$6,972 \cdot 10^{-12}$	$2,64 \cdot 10^{-6}$
25A-05	20 °C/min	46	0,0217	3,491	$8,814 \cdot 10^{-7}$	0,4981
	10 °C/min	79	0,0126	3,211	$4,322 \cdot 10^{-7}$	0,2309
	5 °C/min	140	0,0071	2,854	$3,967 \cdot 10^{-7}$	0,0524
	2 °C/min	296	0,0034	2,907	$3,473 \cdot 10^{-8}$	0,00018
25A-10	20 °C/min	47	0,0213	3,489	$8,164 \cdot 10^{-7}$	0,4961
	10 °C/min	78	0,0128	3,181	$5,029 \cdot 10^{-7}$	0,2345
	5 °C/min	134	0,0075	2,914	$3,377 \cdot 10^{-7}$	0,0508
	2 °C/min	316	0,0032	2,529	$2,547 \cdot 10^{-7}$	0,0005
30B-02	20 °C/min	39	0,0256	2,888	$1,405 \cdot 10^{-5}$	0,5719
	10 °C/min	72	0,0139	2,613	$7,461 \cdot 10^{-6}$	0,3071
	5 °C/min	128	0,0078	4,815	$4,146 \cdot 10^{-11}$	0,0084
	2 °C/min	389	0,0026	4,801	$2,455 \cdot 10^{-13}$	$4,95 \cdot 10^{-7}$
30B-05	20 °C/min	46	0,0217	2,671	$1,869 \cdot 10^{-5}$	0,5802
	10 °C/min	79	0,0126	2,277	$2,583 \cdot 10^{-5}$	0,3477
	5 °C/min	134	0,0075	3,293	$5,359 \cdot 10^{-8}$	0,0351
	2 °C/min	341	0,0029	4,987	$1,515 \cdot 10^{-13}$	$3,89 \cdot 10^{-7}$
30B-10	20 °C/min	43	0,0232	3,006	$6,715 \cdot 10^{-6}$	0,5513
	10 °C/min	70	0,0143	2,177	$2,897 \cdot 10^{-7}$	0,2219
	5 °C/min	121	0,0083	2,973	$5,345 \cdot 10^{-10}$	0,0139
	2 °C/min	293	0,0034	4,419	$6,861 \cdot 10^{-12}$	$2,62 \cdot 10^{-6}$



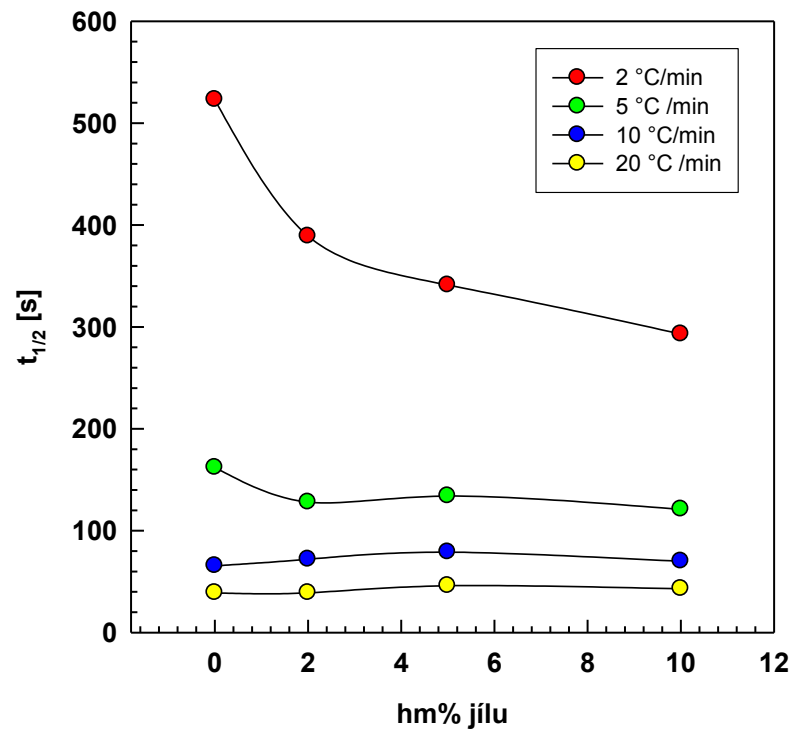
Obr. 33: Závislost poločasu krystalizace na rychlosti chlazení



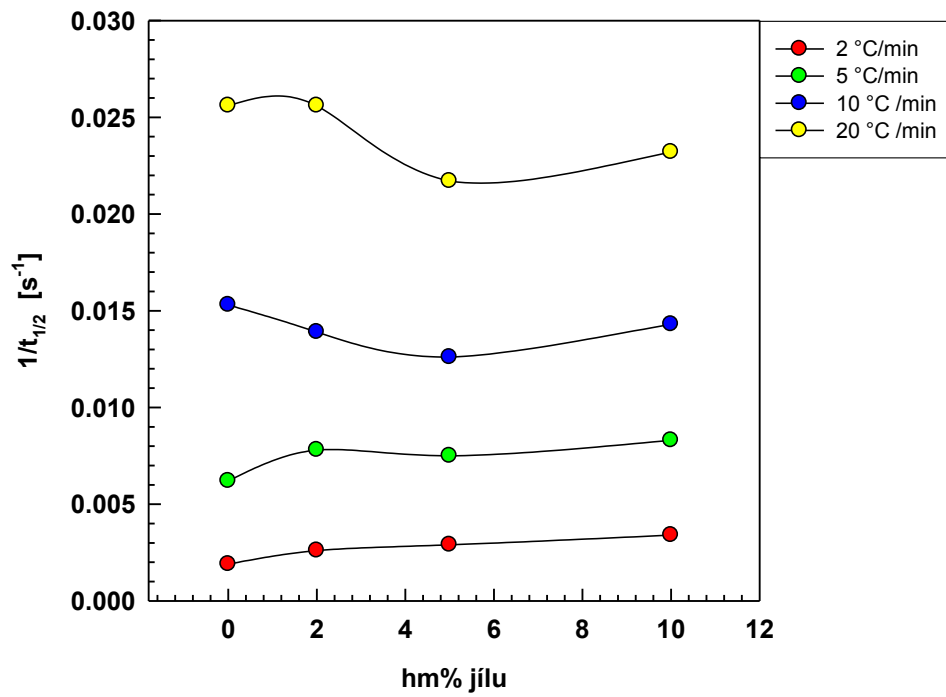
Obr. 34: Závislost $1/t_{1/2}$ na rychlosti chlazení pro oba typy jílů



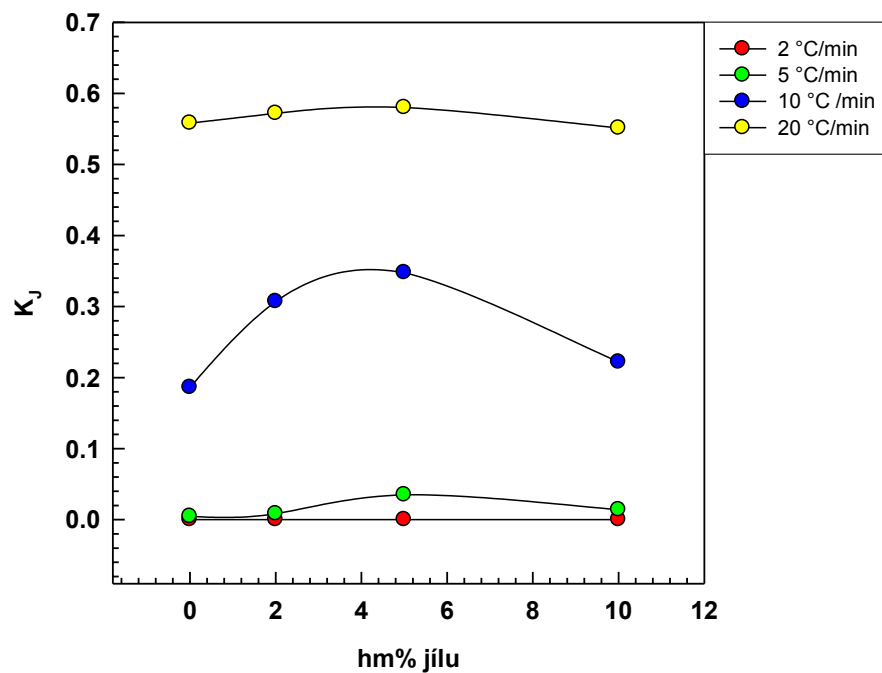
Obr. 35: Závislost parametru K_J na rychlosti chlazení pro oba typy jílů



Obr. 36: Závislost poločasu krystalizace na obsahu jilu 30B



Obr. 37: Závislost $1/t_{1/2}$ na obsahu jilu 30B

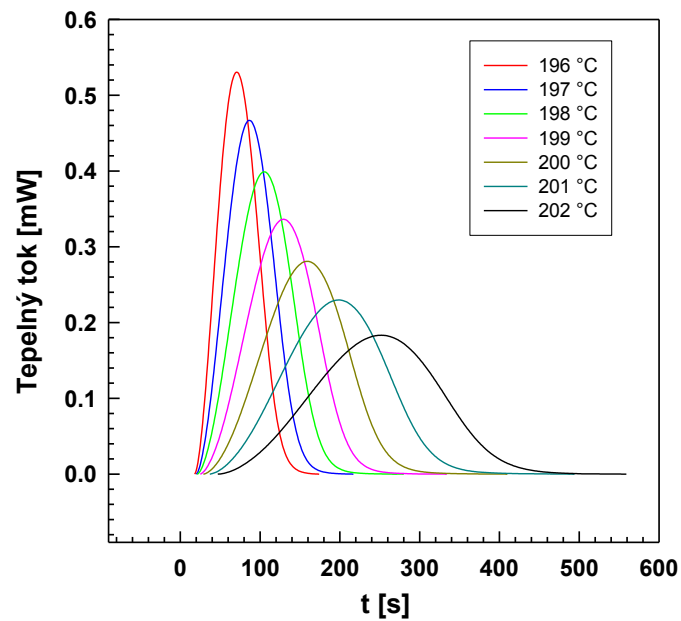


Obr. 38: Závislost parametru K_J na obsahu jílu 30B

Ačkoliv jsou v tabulce pro úplnost uvedeny i Avramiho parametry, tak z hlediska kinetiky neizotermní krystalizace je důležitější upravený parametr K_J , o kterém má smysl dále hovořit. Na obrázcích 35 a 38 lze vidět tento parametr v závislostech na rychlosti chlazení a obsahu jílu. Není překvapením, že s vyšší rychlostí chlazení K_J roste stejně jako převrácená hodnota poločasu krystalizace. Na hodnotu K_J má vliv přidání jílu, kdy je K_J kompozitů větší, než u čistého PBT. Výraznější vliv pak má jíl 30B. Vliv obsahu jílu na K_J pak není zcela jednoznačný. Zdá se, že K_J nejprve mírně roste do obsahu jílu hm% 5, ale s dalším přidáním jílu tato hodnota opět mírně poklesla. To by znamenalo, že přidání jílu do hm% 5 krystalizaci urychlilo, ale obsah hm% 10 již krystalizaci oproti předchozím obsahům jílu zase zpomalil.

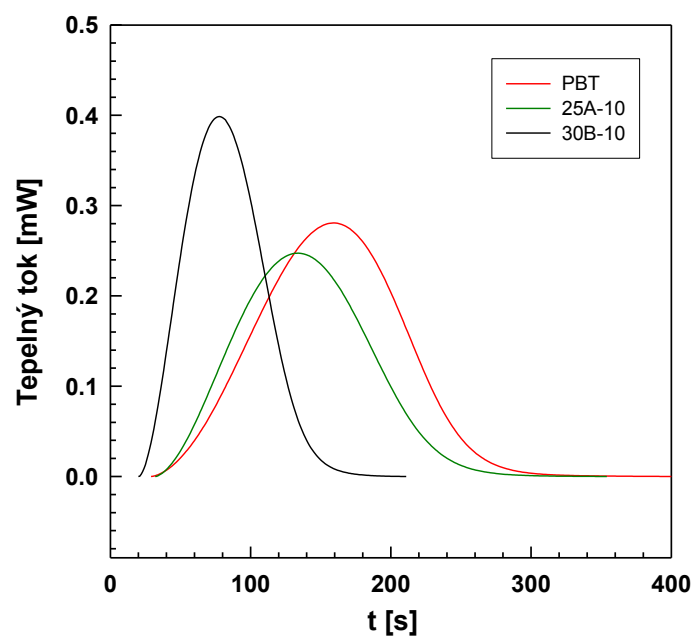
5.2 Izotermní krystalizace

Při izotermní krystalizaci byl každý vzorek zahřán na teplotu 250 °C a to rychlostí 20 °C/min. Následně byl ochlazen na krystalizační teplotu rychlostí 50 °C/min a ponechán krystalizaci při této teplotě. I s ohledem na výsledky neizotermní krystalizace byly zvoleny krystalizační teploty 196, 197, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207 a 208 °C.



Obr. 39: DSC křivky při různých teplotách pro čisté PBT

Jak je z DSC křivek vidět, tak s rostoucí teplotou krystalizační teplotou se snižuje jejich výška a naopak zvětšuje jejich šířka. Tento trend pokračuje i do teploty 208 °C. Znamená to, že s vyšší krystalizační teplotou trvala krystalizace delší dobu. Z maxima píků těchto křivek byl odečten čas t_p , který je podobný poločasu krystalizace $t_{1/2}$, jak je zřejmé z tabulky 5, a může jej nahradit.



Obr. 40: Vliv typu jílů na DSC křivky pro teplotu 200 °C

Na obrázku 40 je zase patrný vliv jílu 30B na DSC křivku, která je oproti čistému PBT vyšší a užší. Krystalizace tedy proběhla za kratší dobu. Jíl 25A jen nepatrně zkrátí dobu krystalizace a příliš velký vliv na průběh krystalizace nemá. Obsahové zastoupení jílu pak mělo opět vyšší vliv u jílu 30B, kdy s vyšším obsahem se nepatrně zkrátí doba krystalizace.

5.2.1 Kinetika krystalizace

Stejně jako u neizotermní krystalizace byla i zde kinetika hodnocena $t_{1/2}$ a jeho převrácenou hodnotou. Poločas krystalizace byl odečten z grafu závislosti krystalinity na čase (obr. 42). V tomhle případě je pro porovnání uveden ještě čas určený z maxima píku DSC křivek, který může rovněž sloužit k hodnocení kinetiky krystalizace.

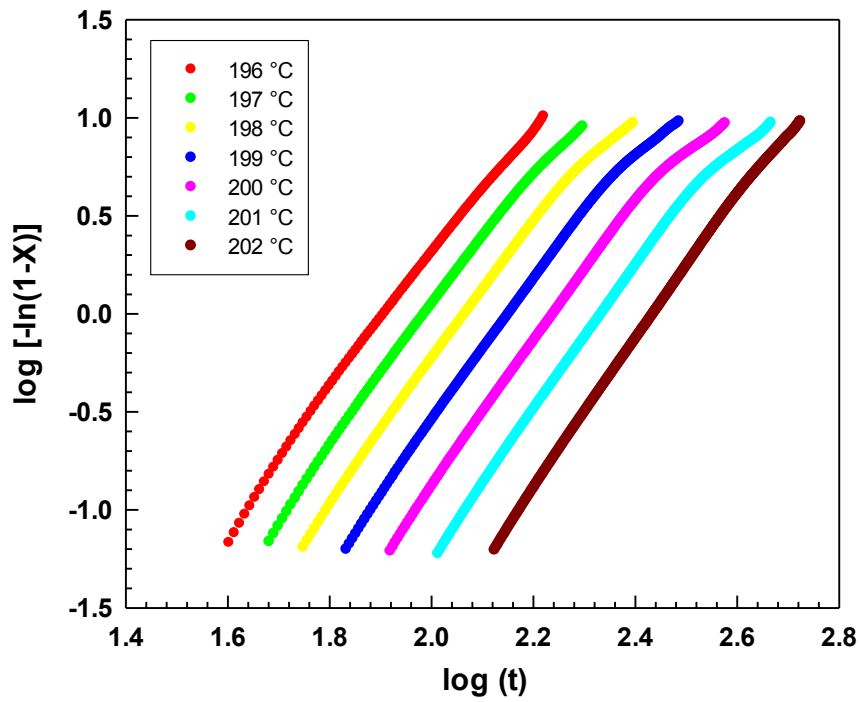
Ovšem hlavní úlohu zde při hodnocení kinetiky isotermní krystalizace hraje opět Avramiho rovnice:

$$X = 1 - e^{-K_A t^{n_A}}$$

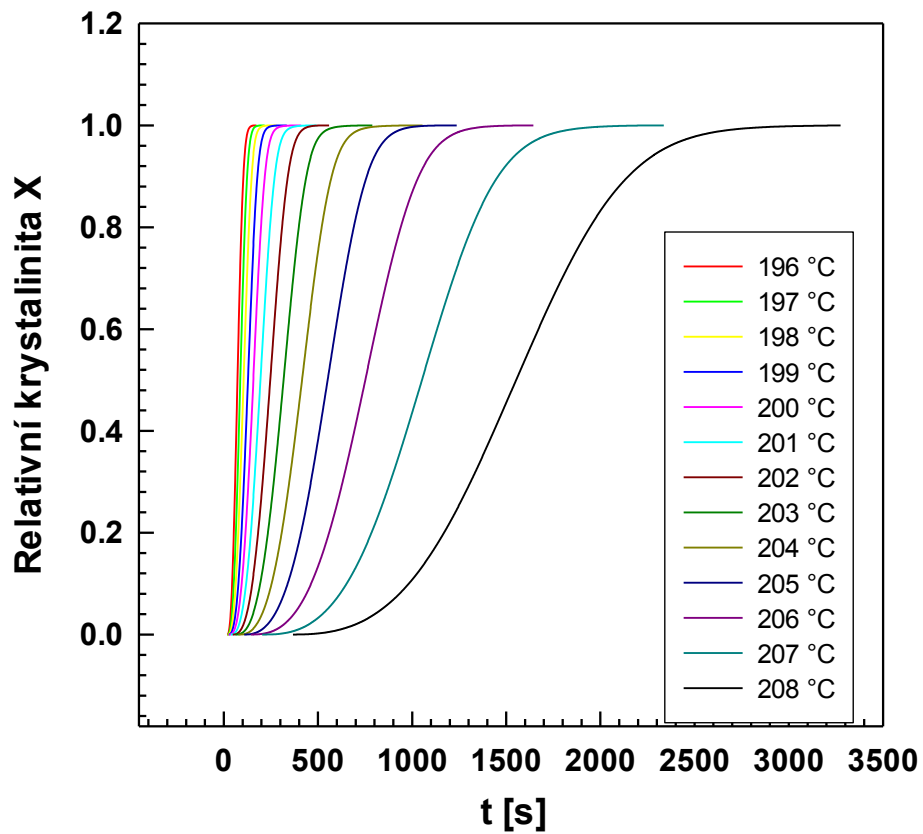
kde, X představuje relativní krystalinitu v rozsahu 0-1, K_A je rychlostní parametr a n_A souvisí s dimenzemi růstu. Jelikož se jedná o isotermní krystalizaci, pro kterou byla Avramiho rovnice primárně navržena, nemusí se dělat žádná úprava parametru K , jako tomu bylo u neizotermní krystalizace. [2,5]

Parametry K_A a n_A byly rovněž získány lineární regresí z grafu závislosti $\log [-\ln(1-X)]$ na $\log t$ při dvojnásobném zlogaritmování Avramiho rovnice. Parametr n_A se zjistil snadno ze směrnice přímky a parametr K_A pak odlogaritmováním úseku na ose y (obr. 41). Aby byly tyto parametry přesnější, opět bylo odstraněno prvních a posledních 5 % hodnot. Tato závislost je lineární, což vede k dobrým výsledkům obou parametrů a potvrzuje to skutečnost, že Avramiho rovnice se hodí k hodnocení kinetiky isotermní krystalizace PBT a jeho kompozitů.

Všechny tyto výše uvedené parametry, popisující kinetiku isotermní krystalizace, jsou přehledně uvedeny v tabulkách 5 a 6.



Obr. 41: Závislost $\log [-\ln(1-X)]$ na $\log t$ PBT při různých teplotách



Obr. 42: Závislost krystalinity na čase PBT při různých teplotách

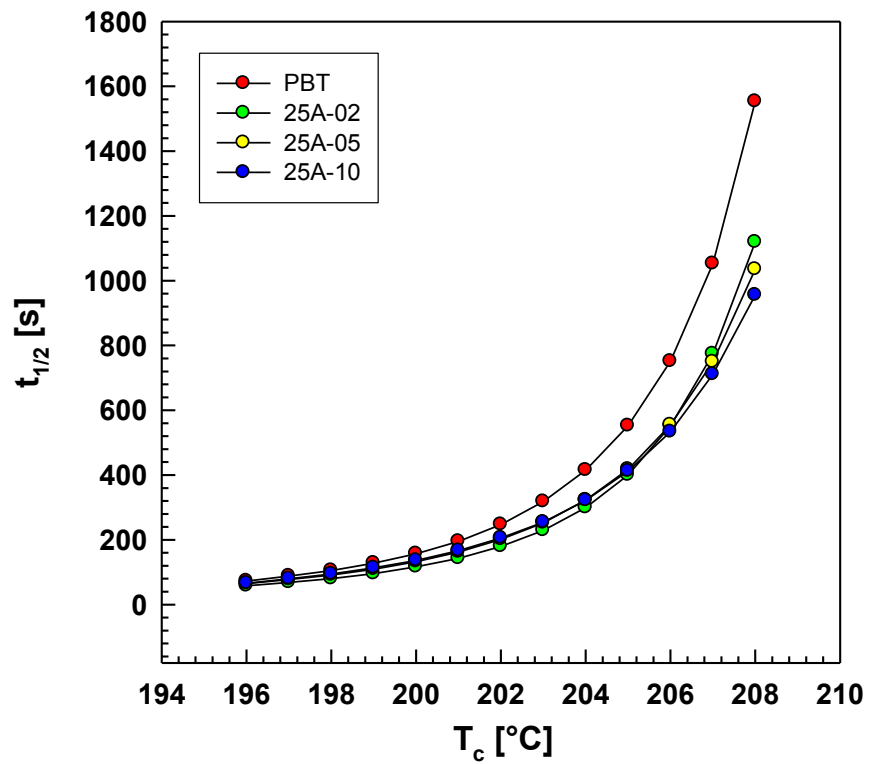
Tabulka 5: Parametry kinetiky krystalizace pro PBT a 25A

T_c [°C]	PBT				25A-02				25A-05				25A-10			
	t_p [s]	$t_{1/2}$ [s]	K [s^{-1}]	n [-]	t_p [s]	$t_{1/2}$ [s]	K [s^{-1}]	n [-]	t_p [s]	$t_{1/2}$ [s]	K [s^{-1}]	n [-]	t_p [s]	$t_{1/2}$ [s]	K [s^{-1}]	n [-]
196	71	73	$1,291 \cdot 10^{-7}$	3,608	56	58	$8,132 \cdot 10^{-7}$	3,351	62	65	$3,656 \cdot 10^{-7}$	3,454	63	66	$2,865 \cdot 10^{-7}$	3,493
197	87	88	$5,463 \cdot 10^{-8}$	3,653	66	69	$3,886 \cdot 10^{-7}$	3,396	75	78	$1,453 \cdot 10^{-7}$	3,522	77	80	$1,132 \cdot 10^{-7}$	3,556
198	105	105	$3,179 \cdot 10^{-8}$	3,628	78	80	$2,383 \cdot 10^{-7}$	3,388	89	92	$8,543 \cdot 10^{-8}$	3,513	92	95	$6,386 \cdot 10^{-8}$	3,551
199	129	128	$1,261 \cdot 10^{-8}$	3,671	94	96	$1,201 \cdot 10^{-7}$	3,405	108	110	$4,409 \cdot 10^{-8}$	3,519	111	114	$3,277 \cdot 10^{-8}$	3,556
200	159	157	$5,254 \cdot 10^{-9}$	3,697	115	117	$5,833 \cdot 10^{-8}$	3,421	130	133	$2,455 \cdot 10^{-8}$	3,502	134	137	$1,734 \cdot 10^{-8}$	3,551
201	199	195	$1,955 \cdot 10^{-9}$	3,732	142	143	$3,037 \cdot 10^{-8}$	3,412	160	163	$1,311 \cdot 10^{-8}$	3,488	163	167	$9,772 \cdot 10^{-9}$	3,527
202	252	247	$5,629 \cdot 10^{-10}$	3,799	178	180	$1,243 \cdot 10^{-8}$	3,433	200	202	$5,861 \cdot 10^{-9}$	3,497	201	206	$4,727 \cdot 10^{-9}$	3,525
203	321	318	$2,359 \cdot 10^{-10}$	3,783	226	229	$5,464 \cdot 10^{-9}$	3,431	249	253	$3,273 \cdot 10^{-9}$	3,461	252	255	$2,716 \cdot 10^{-9}$	3,487
204	421	415	$7,773 \cdot 10^{-11}$	3,799	296	300	$2,081 \cdot 10^{-9}$	3,438	318	323	$1,617 \cdot 10^{-9}$	3,436	316	322	$1,357 \cdot 10^{-9}$	3,467
205	559	552	$2,116 \cdot 10^{-11}$	3,834	395	400	$8,857 \cdot 10^{-10}$	3,414	411	418	$8,314 \cdot 10^{-10}$	3,399	406	412	$7,848 \cdot 10^{-10}$	3,415
206	765	751	$5,767 \cdot 10^{-12}$	3,851	546	552	$4,119 \cdot 10^{-10}$	3,361	552	555	$4,557 \cdot 10^{-10}$	3,342	525	534	$3,259 \cdot 10^{-10}$	3,416
207	1056	1052	$1,638 \cdot 10^{-12}$	3,844	755	774	$1,413 \cdot 10^{-10}$	3,349	744	749	$2,437 \cdot 10^{-10}$	3,285	702	711	$2,089 \cdot 10^{-10}$	3,334
208	1527	1553	$1,702 \cdot 10^{-13}$	3,946	1106	1119	$7,693 \cdot 10^{-11}$	3,261	997	1035	$1,147 \cdot 10^{-10}$	3,241	924	956	$1,013 \cdot 10^{-10}$	3,295

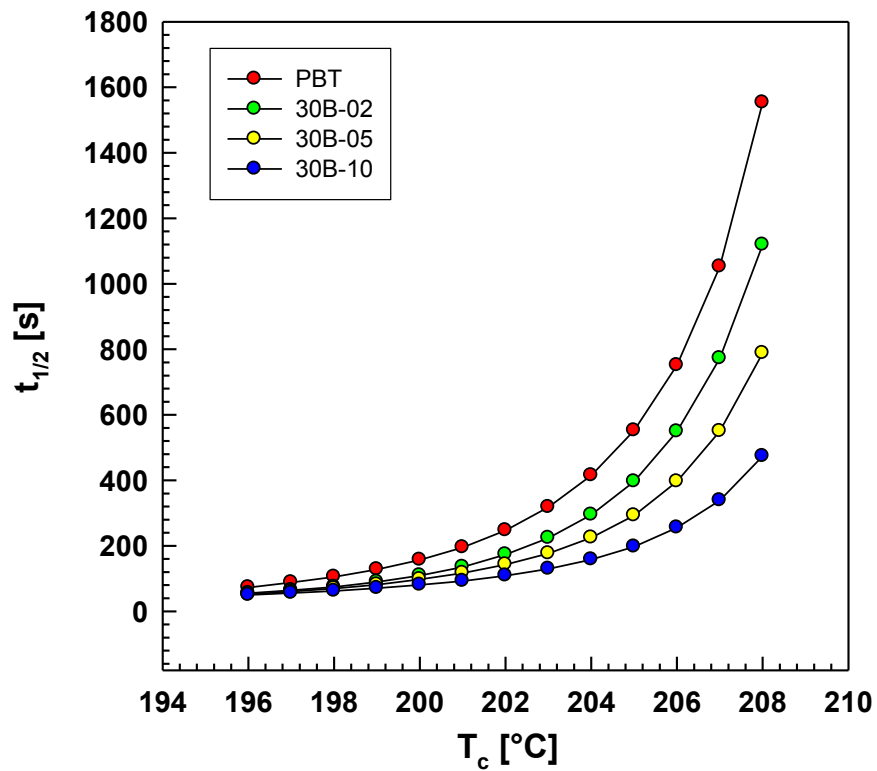
Tabulka 6: Parametry kinetiky krystalizace pro PBT a 30B

T_c [°C]	PBT				30B-02				30B-05				30B-10			
	t_p [s]	$t_{1/2}$ [s]	K [s^{-1}]	n [-]	t_p [s]	$t_{1/2}$ [s]	K [s^{-1}]	n [-]	t_p [s]	$t_{1/2}$ [s]	K [s^{-1}]	n [-]	t_p [s]	$t_{1/2}$ [s]	K [s^{-1}]	n [-]
196	71	73	$1,291 \cdot 10^{-7}$	3,608	54	56	$8,568 \cdot 10^{-7}$	3,376	50	52	$1,742 \cdot 10^{-6}$	3,264	47	50	$1,324 \cdot 10^{-6}$	3,353
197	87	88	$5,463 \cdot 10^{-8}$	3,653	63	65	$4,296 \cdot 10^{-7}$	3,426	59	61	$7,508 \cdot 10^{-7}$	3,344	53	56	$6,262 \cdot 10^{-7}$	3,442
198	105	105	$3,179 \cdot 10^{-8}$	3,628	74	75	$3,077 \cdot 10^{-7}$	3,387	68	70	$4,875 \cdot 10^{-7}$	3,335	59	62	$4,315 \cdot 10^{-7}$	3,448
199	129	128	$1,261 \cdot 10^{-8}$	3,671	90	90	$1,606 \cdot 10^{-7}$	3,396	81	82	$2,381 \cdot 10^{-7}$	3,374	67	71	$2,215 \cdot 10^{-7}$	3,504
200	159	157	$5,254 \cdot 10^{-9}$	3,697	110	110	$8,469 \cdot 10^{-8}$	3,389	96	98	$1,221 \cdot 10^{-7}$	3,394	78	81	$1,262 \cdot 10^{-7}$	3,527
201	199	195	$1,955 \cdot 10^{-9}$	3,732	136	136	$4,398 \cdot 10^{-8}$	3,373	115	117	$6,065 \cdot 10^{-8}$	3,411	90	93	$7,486 \cdot 10^{-8}$	3,532
202	252	247	$5,629 \cdot 10^{-10}$	3,799	173	174	$1,899 \cdot 10^{-8}$	3,376	142	143	$2,109 \cdot 10^{-8}$	3,485	106	1109	$4,069 \cdot 10^{-8}$	3,537
203	321	318	$2,359 \cdot 10^{-10}$	3,783	223	224	$6,645 \cdot 10^{-9}$	3,409	176	177	$9,156 \cdot 10^{-9}$	3,502	126	130	$2,689 \cdot 10^{-8}$	3,498
204	421	415	$7,773 \cdot 10^{-11}$	3,799	293	295	$2,761 \cdot 10^{-9}$	3,398	224	225	$3,432 \cdot 10^{-9}$	3,527	154	158	$1,646 \cdot 10^{-8}$	3,457
205	559	552	$2,116 \cdot 10^{-11}$	3,834	394	397	$1,386 \cdot 10^{-9}$	3,345	291	293	$1,412 \cdot 10^{-9}$	3,518	191	197	$8,866 \cdot 10^{-9}$	3,428
206	765	751	$5,767 \cdot 10^{-12}$	3,851	542	549	$6,031 \cdot 10^{-10}$	3,303	393	397	$7,045 \cdot 10^{-10}$	3,456	245	256	$5,719 \cdot 10^{-9}$	3,346
207	1056	1052	$1,638 \cdot 10^{-12}$	3,844	760	772	$2,298 \cdot 10^{-10}$	3,279	541	550	$2,831 \cdot 10^{-10}$	3,421	323	339	$3,247 \cdot 10^{-9}$	3,279
208	1527	1553	$1,702 \cdot 10^{-13}$	3,946	1103	1119	$9,893 \cdot 10^{-11}$	3,227	786	788	$5,146 \cdot 10^{-11}$	3,494	451	474	$1,741 \cdot 10^{-9}$	3,201

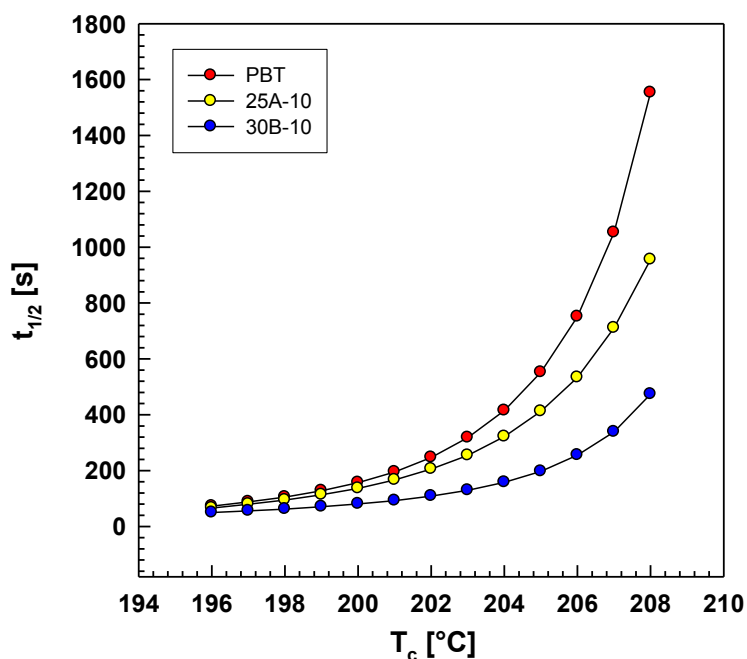
Z obrázků 43-45 lze vidět, že $t_{1/2}$ roste s vyšší krystalizační teplotou. Jestliže vzroste obsah jílů, poločas krystalizace se sníží. Je to dáno tím, že organicky upravený jíl zde evidentně slouží jako nukleační činidlo a ty mohou snížit povrchovou energii potřebnou pro nukleaci a tím podporují proces nukleace. I zde má výrazný vliv jíl 30B, který výrazně snížil poločas krystalizace. [5]



Obr. 43: Závislost $t_{1/2}$ na teplotě pro kompozity 25A

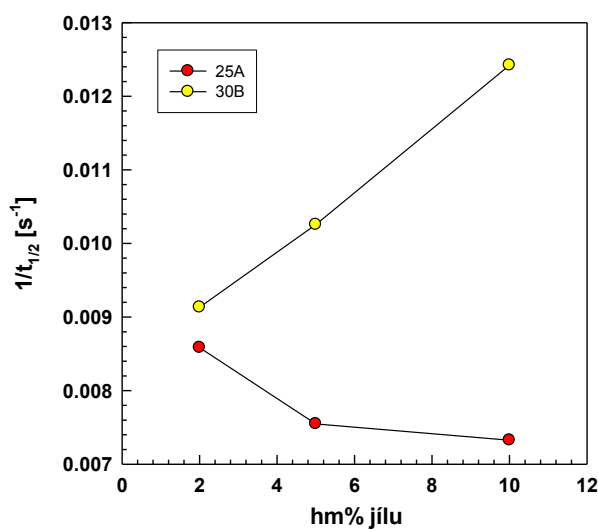


Obr. 44: Závislost $t_{1/2}$ na teplotě pro kompozity 30B

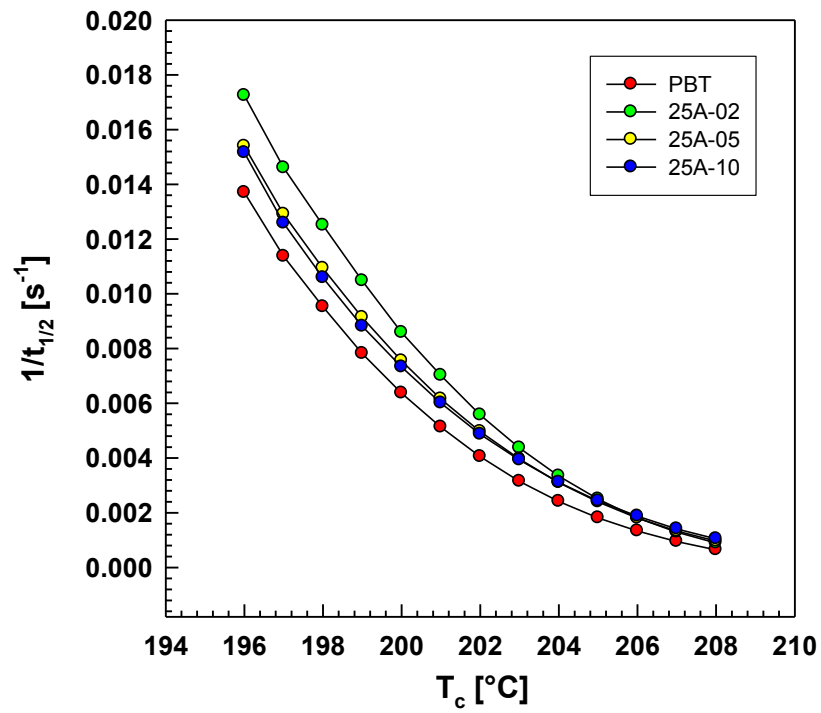


Obr. 45: Porovnání $t_{1/2}$ pro jednotlivé typy jílů

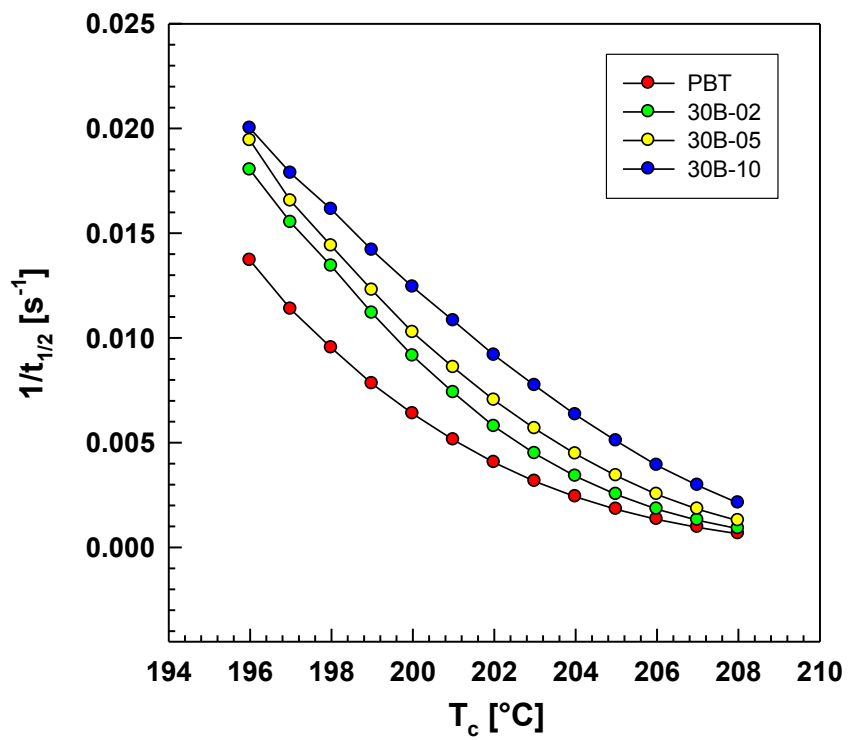
Dalším parametrem hodnotícím kinetiku isothermní krystalizace je převrácená hodnota poločasu krystalizace $1/t_{1/2}$. Tato hodnota naopak klesá s vyšší krystalizační teplotou, jak je znázorněno na obrázcích 46-49. Přidáním 2 hm% jílů 25A se $1/t_{1/2}$ zvýšila oproti čistému PBT, ovšem s dalším přidavkem jílu se již tato hodnota nepatrně zmenšila, což by znamenalo, že nejvýhodnější je pro krystalizaci 2 hm% jílů 25A. Na druhou stranu u jílu 30B je výhodný obsah 10 hm%, jelikož hodnota $1/t_{1/2}$ se zvětšovala s obsahem tohoto typu jílu.



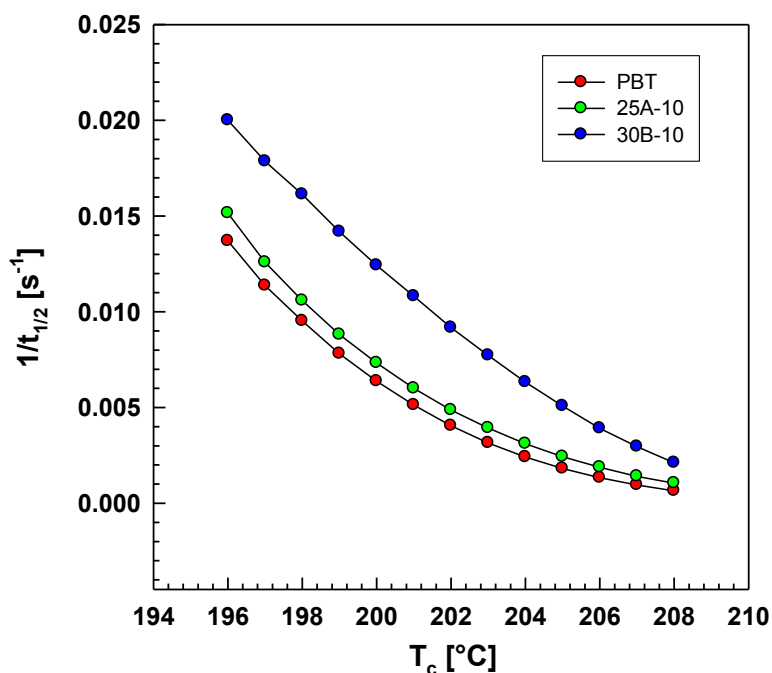
Obr. 46: Porovnání obou typů kompozitů na hm% jílu při 200 °C



Obr. 47: Závislost $1/t_{1/2}$ na teplotě pro kompozity 25A



Obr. 48: Závislost $1/t_{1/2}$ na teplotě pro kompozity 30B

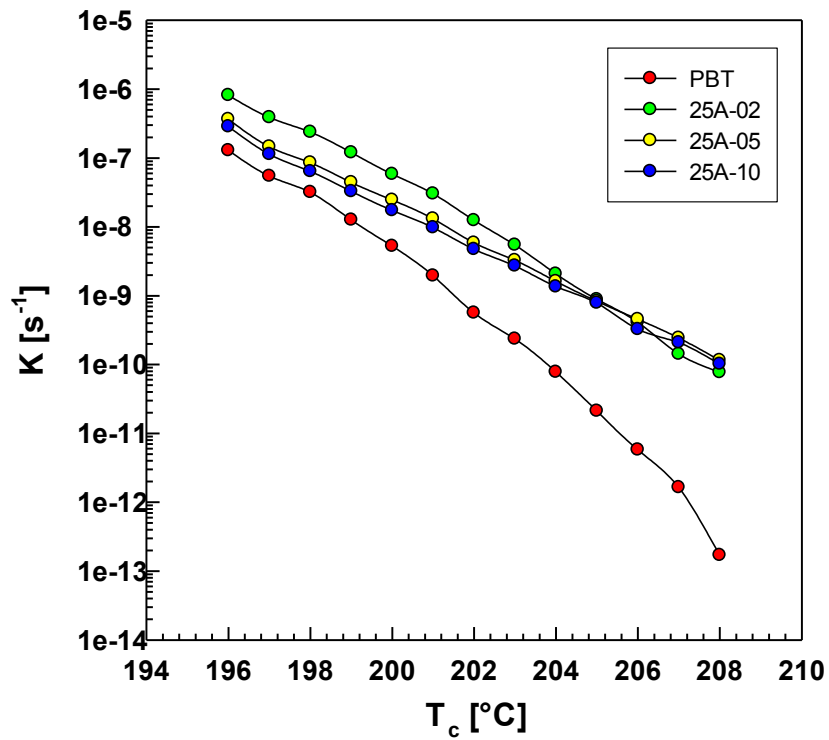


Obr. 49: Porovnání $1/t_{1/2}$ pro jednotlivé typy jílů

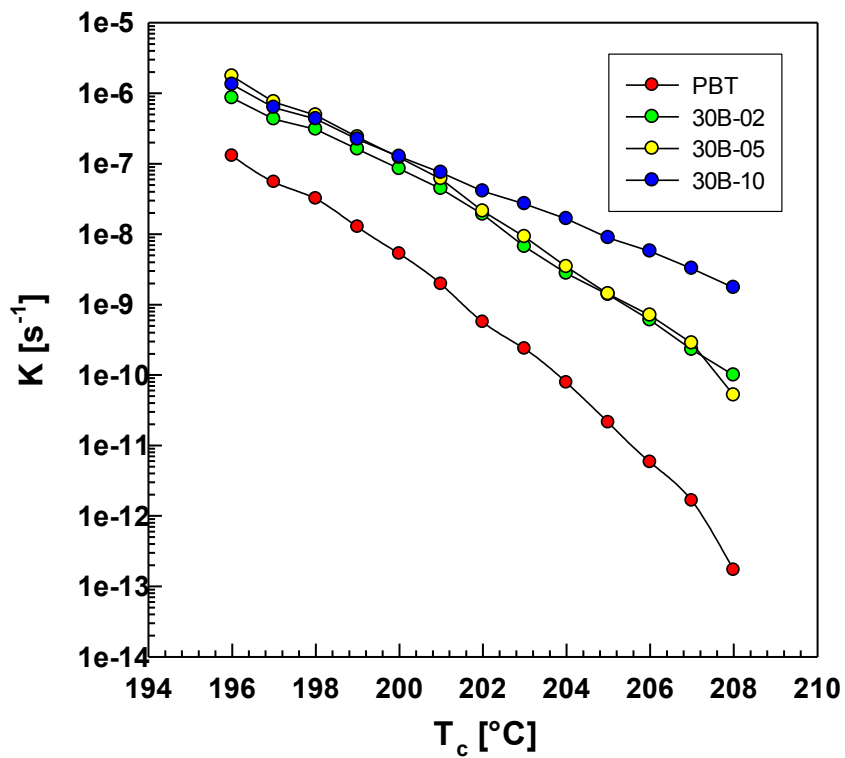
A na závěr zde dostávají prostor parametry Avramiho rovnice K a n , které rovněž popisují kinetiku isothermní krystalizace, respektive mechanismus nukleace a růstu.

Co se týká hodnoty K , tak ta se s vyšší teplotou krystalizace snižuje, kdy je rapidní pokles z teploty 196 °C na 200 °C, dále tato hodnota již klesá mírně. Kompozit s jílem typu 25A pak vykazoval větší hodnoty K oproti čistému PBT. Stejně jako u $1/t_{1/2}$, tak i zde je pro kinetiku krystalizace výhodnější 2 hm% jíl, neboť s dalším vyšším obsahem jílů se hodnota K zmenšila. U jílů 30B je situace komplikovanější. Neplatí zde podobný závěr jako u $1/t_{1/2}$, ale i když se hodnota K oproti PBT zvětšila, tak při nižších krystalizačních teplotách je největší u 5 hm% jílů a nikoliv u 10 hm% jílů, jako u $1/t_{1/2}$. Ovšem zhruba od krystalizační teploty 200 °C je pro krystalizaci opět výhodnější obsah jílů 10 hm%. Není žádným překvapením, že i v tomto případě má na hodnotu K značný vliv jíl 30B, který ji oproti čistému PBT a 25A výrazně zvýšil, hlavně tedy při nižších teplotách,

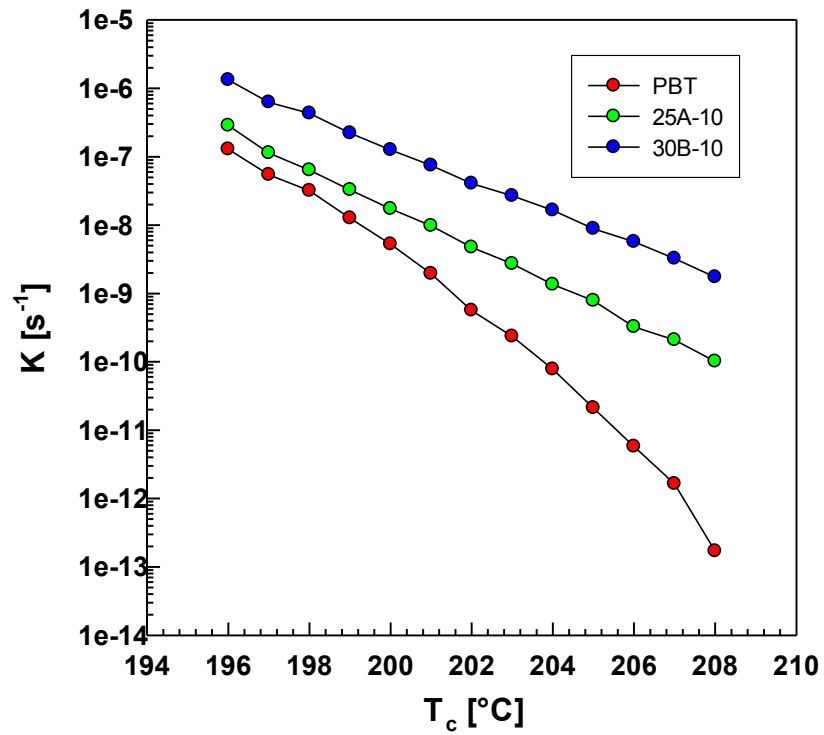
U hodnoty n je to pak ještě komplikovanější. Z obrázků 54 a 55 lze pak vyčíst, že n u čistého PBT má tendenci růst a u obou kompozitů má tendenci klesat. Typ jílů zde není zas až tak rozhodující. V závislosti na obsahu jílů pak hodně závisí na krystalizační teplotě.



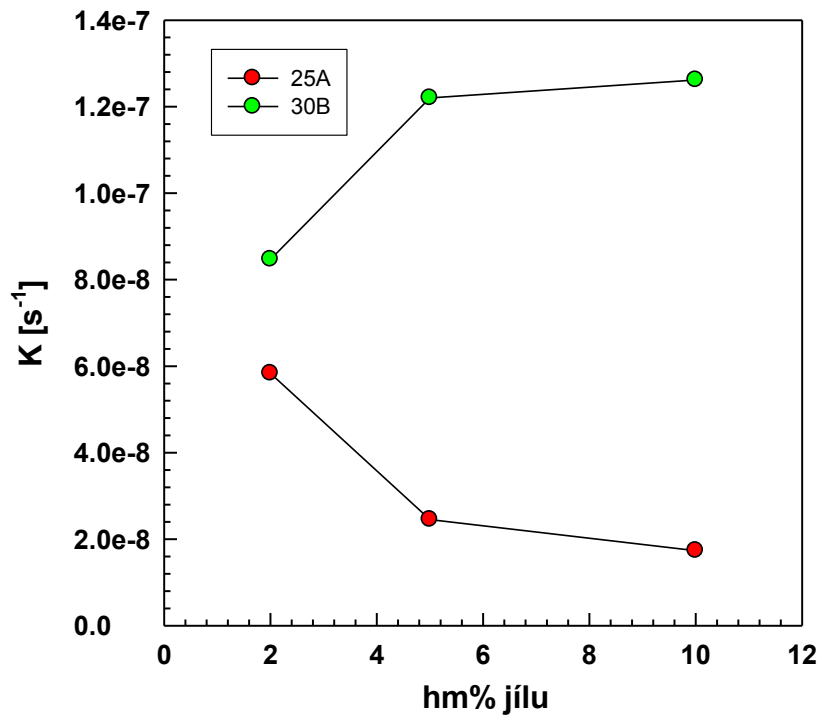
Obr. 50: Závislost K na teplotě pro kompozity 25A



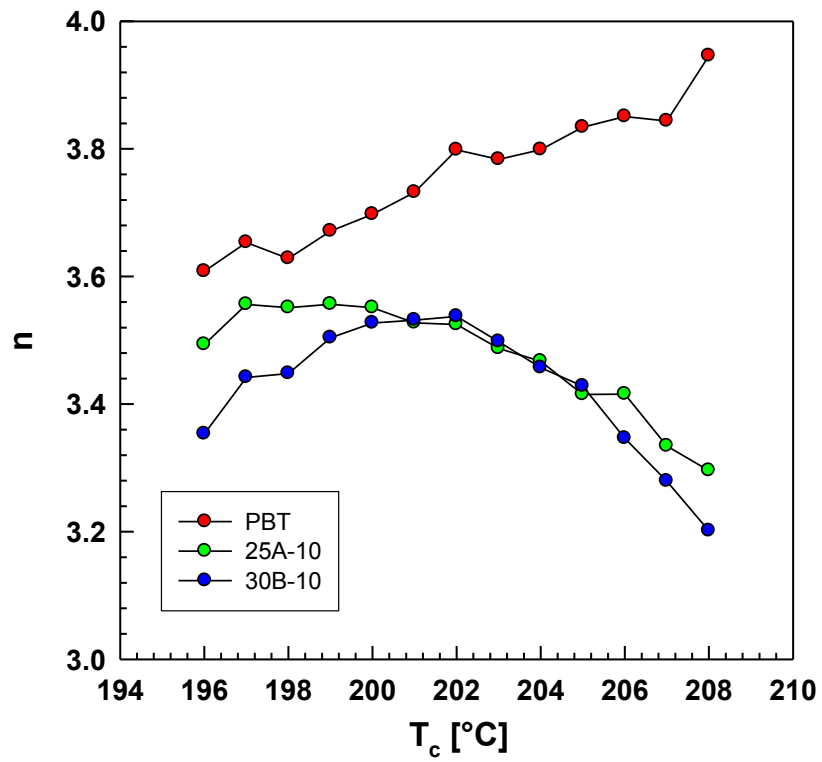
Obr. 51: Závislost K na teplotě pro kompozity 30B



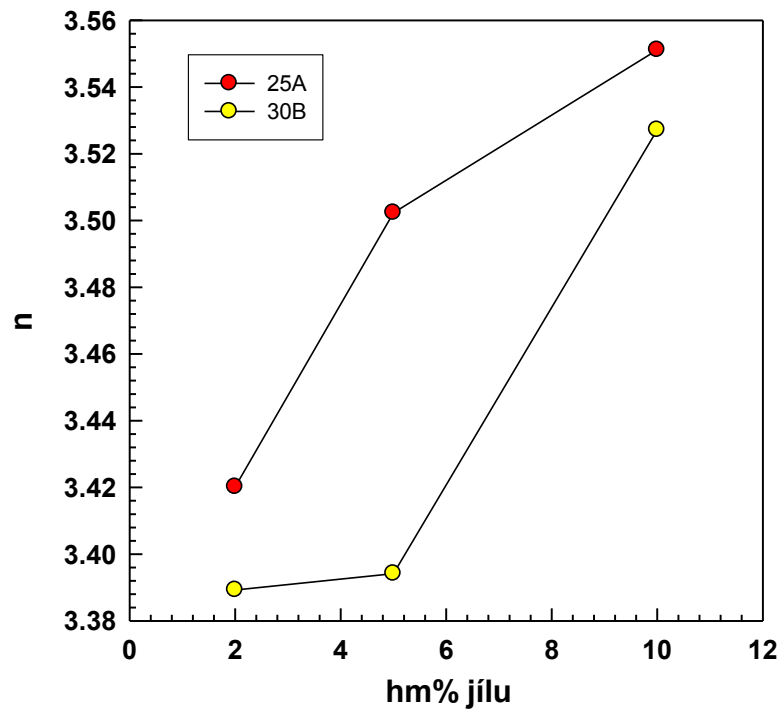
Obr. 52: Porovnání K u obou typů kompozitů



Obr. 53: Závislost K na obsahu jílů obou kompozitů pro teplotu 200 °C



Obr. 54: Porovnání n u obou typů kompozitů



Obr. 55: Závislost n na obsahu jílu obou kompozitů pro teplotu 200 °C

5.2.2 Hoffman-Lauritzenova teorie

Pro celkový popis isotermní krystalizace byla Hoffmanem a Lauritzenem navržena následující rovnice:

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

kde G je parametr charakterizující rychlost krystalizace, G_0 je předexponenciální faktor, U^* představuje difuzní aktivační energii pro dopravu krystalizovatelných segmentů na rozhraní kapalina-pevná látka (obvykle bývá používáno 1500 cal/mol), R je plynová konstanta, T_c je krystalizační teplota, $\Delta T = T_m^0 - T_c$, přičemž T_m^0 značí rovnovážnou teplotu tání, $T_\infty = T_g - 30K$, kde $T_g = 60^\circ\text{C}$, f je korekční faktor, kdy platí $f = 2T_c / (T_m^0 + T_c)$ a K_g je nukleační parametr.

Parametr G můžeme nahradit převrácenou hodnotou poločasu krystalizace $1/t_{1/2}$ a rovnici tak přepsat do tvaru

$$\frac{1}{t_{1/2}} = G_0 \exp \left[\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)} - \frac{K_g}{T_c(\Delta T)f} \right]$$

a po zlogaritmování a úpravě do finálního tvaru, ze kterého byly lineární regresí získány parametry G_0 a K_g .

$$\ln \left(\frac{1}{\tau_{1/2}} \right) + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{T_c \Delta T f}$$

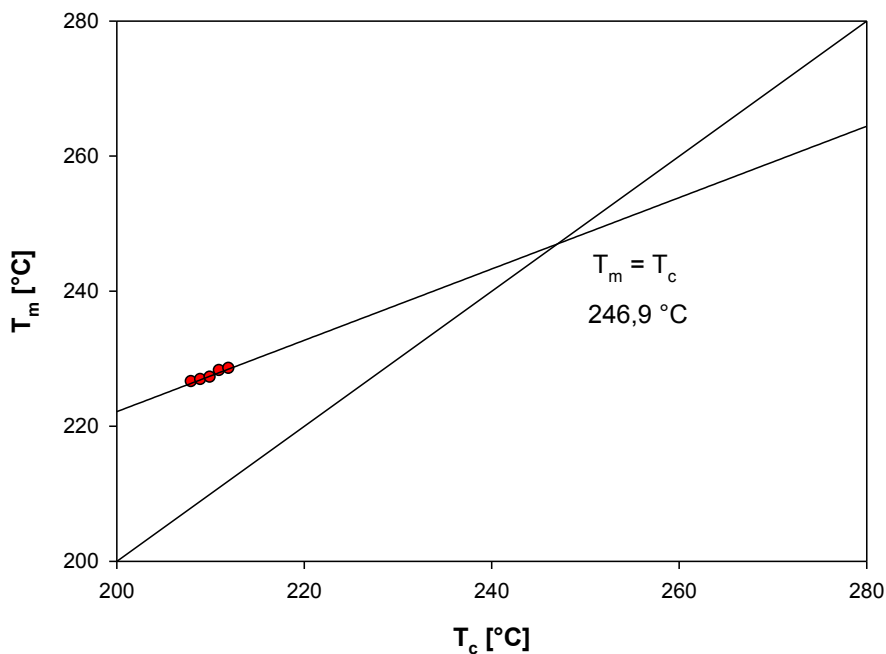
Ze získaných hodnot K_g lze stanovit volnou energii povrchu σ_e z následujícího vztahu [2]

$$K_g = \frac{j b \sigma \sigma_e T_m^0}{k \Delta h_f}$$

Kde $j = 4$, b je šířka řetězce (pro PBT je rovna $5,17 \cdot 10^{-10}$ m), $\sigma = 8,8 \cdot 10^{-3}$ J/m², k představuje Boltzmanovu konstantu, Δh_f entalpie krystalizace a T_m^0 je rovnovážná teplota tání.

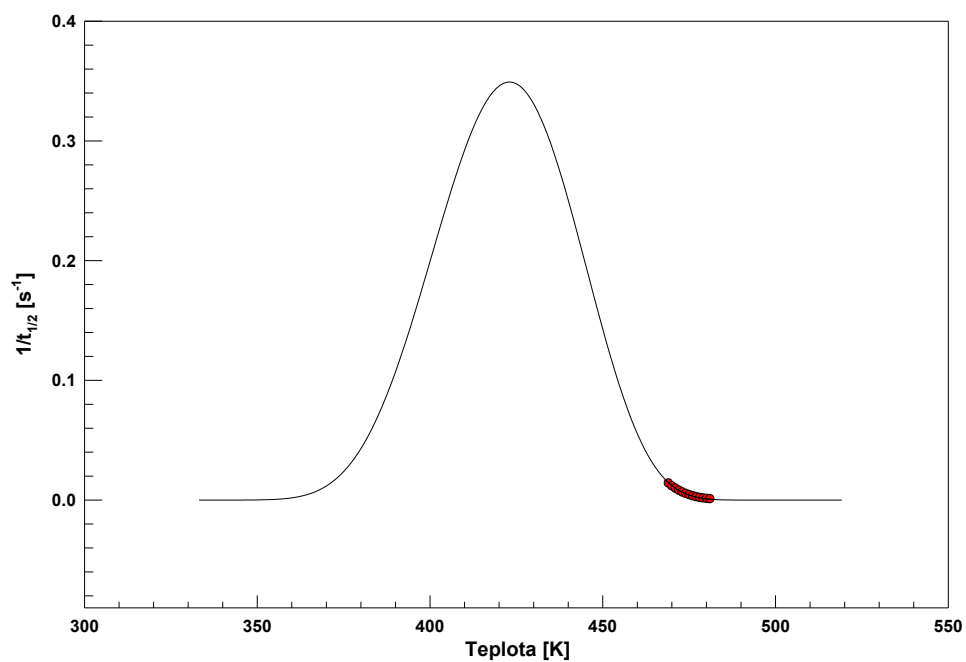
Jak je patrné, tak pro použití rovnice Hoffman-Lauritzena pro popis isotermní krystalizace je nutné znát T_m^0 . K určení této hodnoty slouží Hoffman-Weeks graf, kde je pomocí extrapolace dosaženo $T_m = T_c$. Tato teplota, při které dojde k rovnosti teplot tání a krystalizace, pak představuje rovnovážnou teplotu tání T_m^0 . [32,40]

Jak ukazuje obrázek 56, tak T_m^0 pro PBT a jeho kompozity je 246,9 °C. Této hodnoty bylo docíleno ze znalostí jednotlivých teplot tání (z DSC křivek pro tání) a ze zvolených krystalizačních teplot sestavením Hoffman-Weeks grafu.

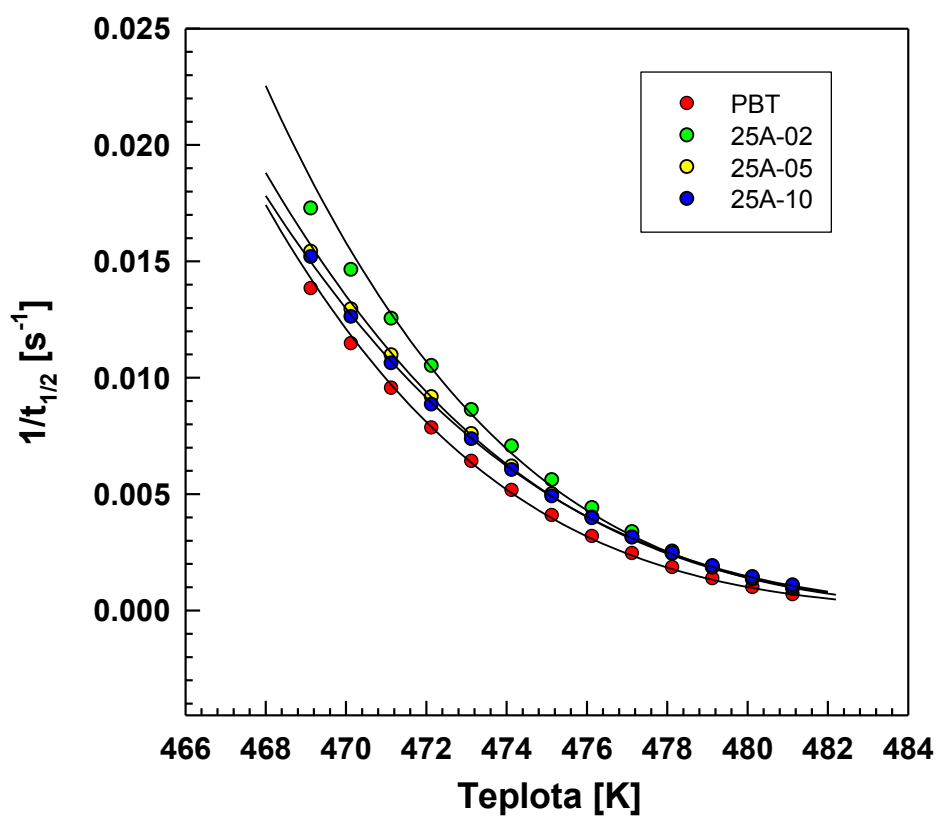


Obr. 56: Hoffman-Weeks graf

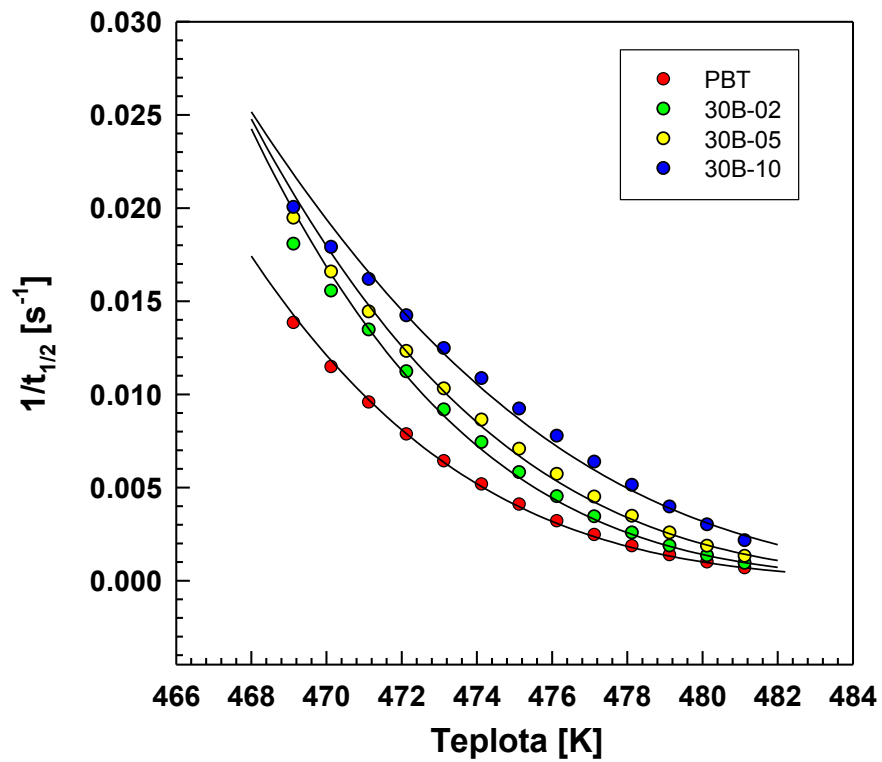
Jakmile byla zjištěna hodnota T_m^0 , nic již nebránilo v použití Hoffman-Lauritzenovy rovnice pro popis krystalizace. Nicméně zde jsou interpretované výsledky pro krystalizační teploty 196-208 °C. Na obrázku 57 je pro představu ukázána kinetika celkové krystalizace v závislosti na teplotě, přičemž vyobrazené body na křivce představují měřené a vyhodnocovaný úsek.



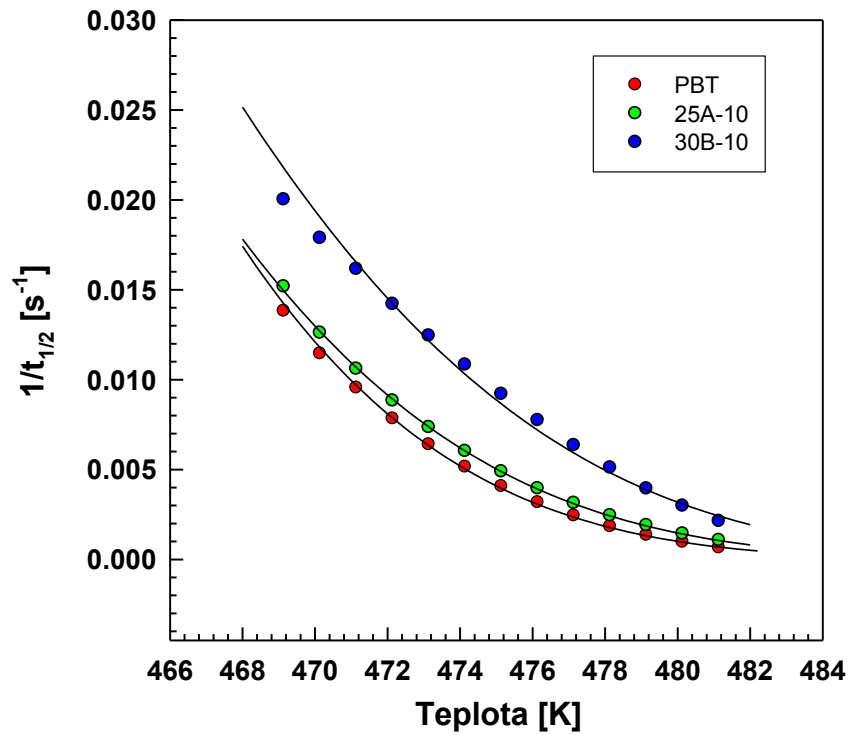
Obr. 57: Popis celé krystalizace dle Hoffmana-Lauritzena



Obr. 58: Kinetika krystalizace dle Hoffman-Lauritzena pro kompozit 25A



Obr. 59: Kinetika krystalizace dle Hoffman-Lauritzena pro kompozit 30B

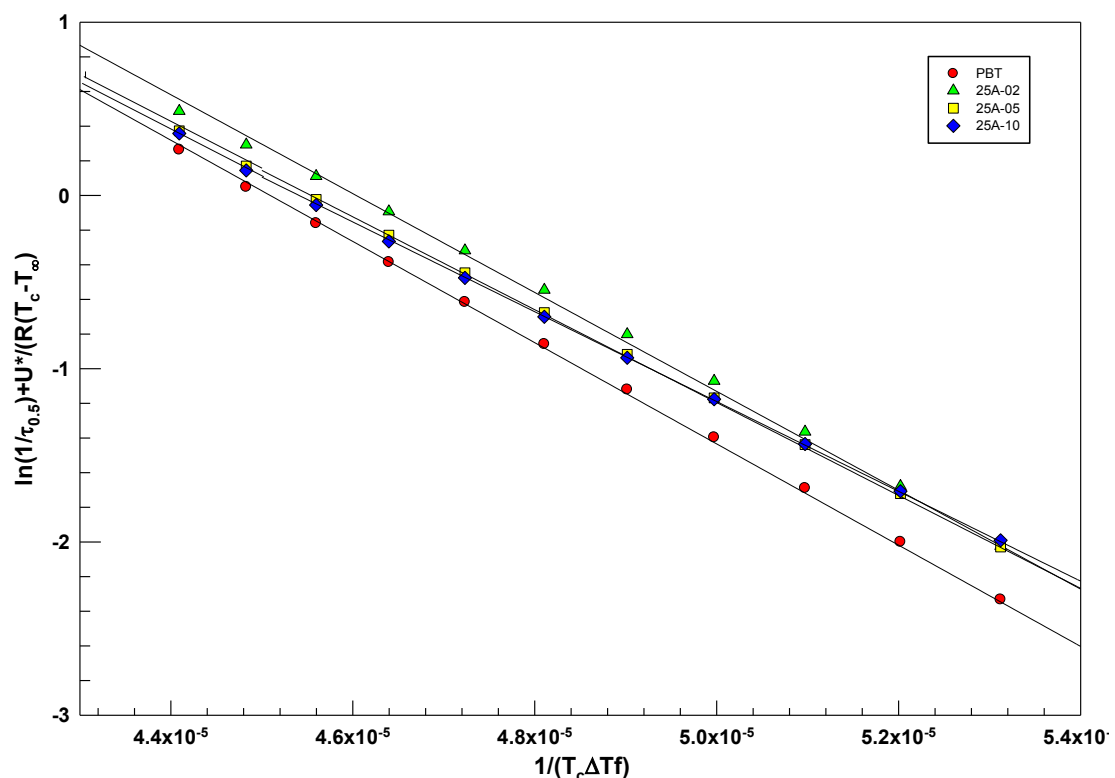


Obr. 60: Kinetika krystalizace dle Hoffman-Lauritzena pro všechny materiály

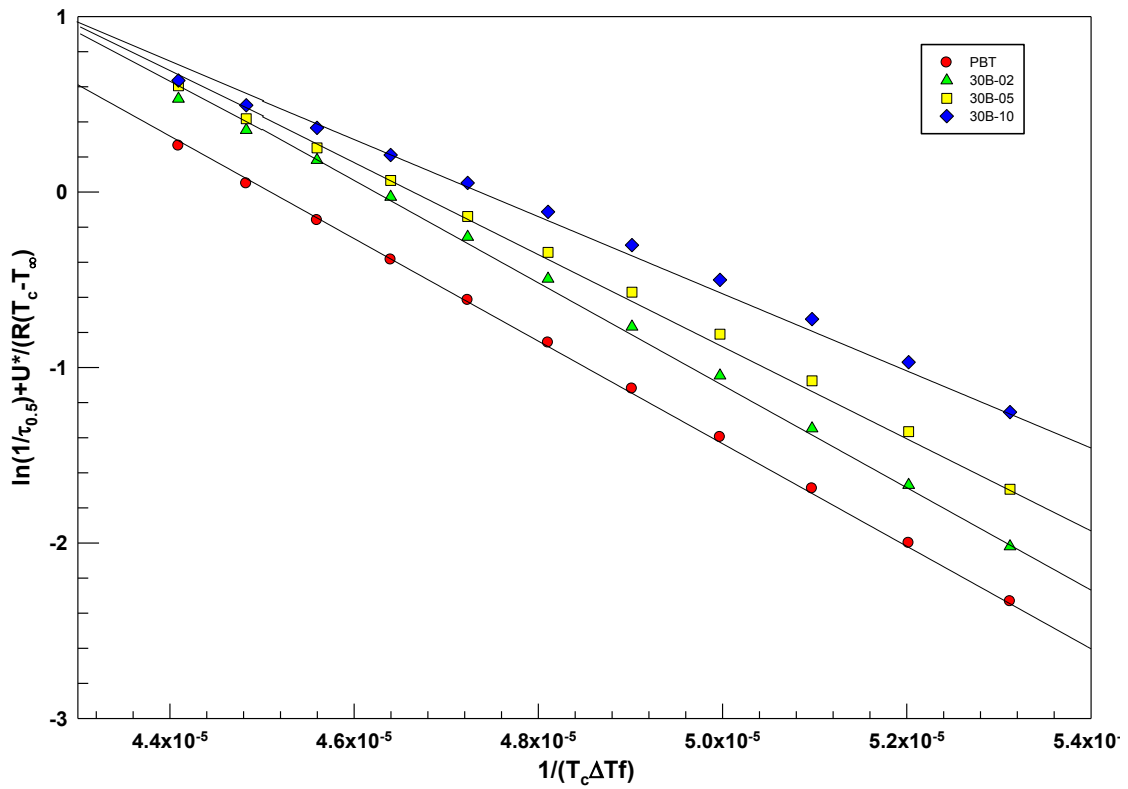
Na obrázcích 58-60 jsou experimentálně naměřené a vypočítané hodnoty $1/t_{1/2}$ v závislosti na teplotě krystalizace, kterými se daly nahradit hodnoty parametru G . Tyto naměřené body v grafu jsou pak proloženy křivkou, vypočítanou z Hoffman-Lauritzenovy rovnice. Jak je vidět přímka prochází skrze body bez velkých odchylek a lze konstatovat, že použití Hoffman-Lauritzenovy rovnice na popis kinetiky isotermní krystalizace je ideální.

Stejně jako u vyhodnocení kinetiky pomocí $1/t_{1/2}$ a Avramiho rovnice, tak i výsledky z Hoffman-Lauritzenovy teorie ukazují, přidáním jílu se krystalizace zrychlí oproti samotnému PBT, přičemž u jílu 30B je vliv markantnější. S obsahem tohoto typu jílu se krystalizace rovněž zrychlí. U jílu 25A probíhá krystalizace rychleji při 2 hm%, pak krystalizace mírně zpomalí.

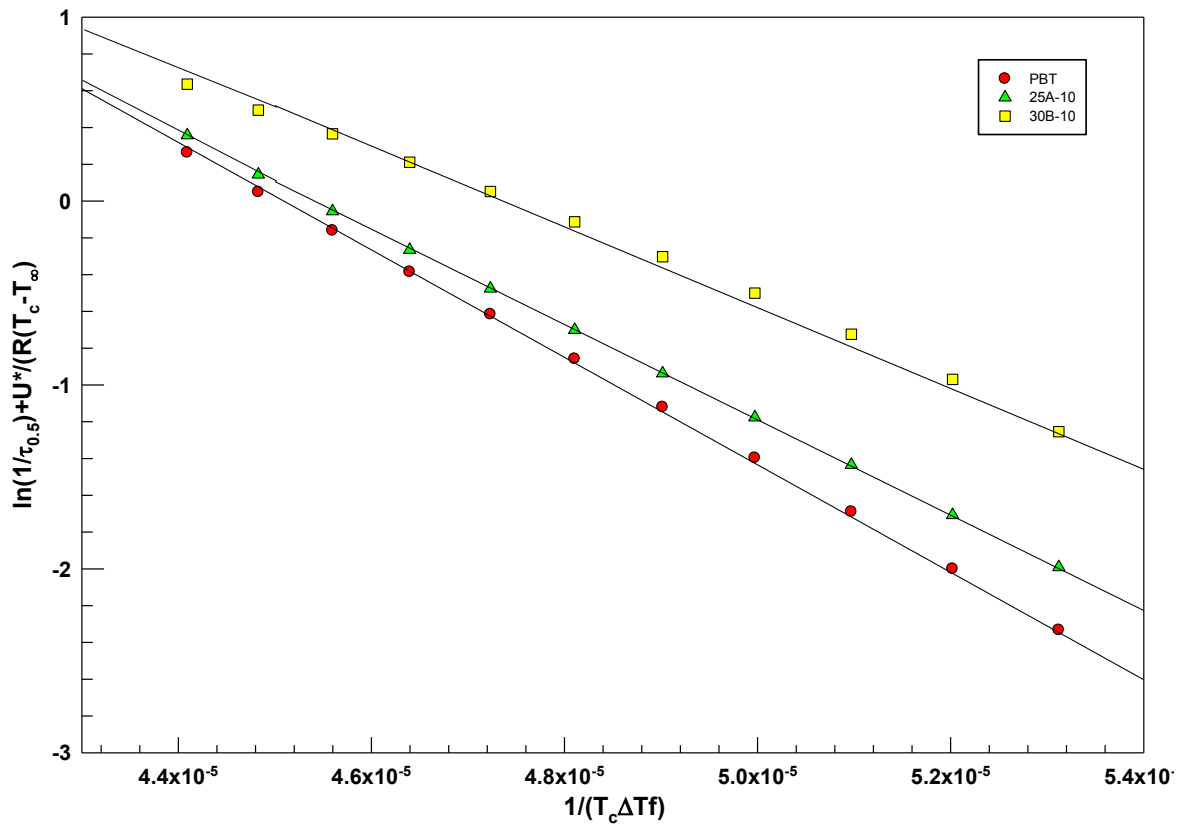
Abychom byli s Hoffman-Lauritzenovou metodou kompletní, je třeba ještě do hodnocení uvést parametry G_0 a K_g , které byly získány ze závislosti $\ln(1/t_{1/2}) + U^*/(R(T_c - T_\infty))$ na $1/(T_c \Delta T f)$, které lze vidět na obrázcích 61-63. Získané parametry G_0 a K_g uvádí tabulka 7.



Obr. 61: Závislost $\ln(1/t_{1/2}) + U^*/(R(T_c - T_\infty))$ na $1/(T_c \Delta T f)$ pro 25A



Obr. 62: Závislost $\ln(1/t_{1/2}) + U^*/(R(T_c - T_\infty))$ na $1/(T_c \Delta T_f)$ pro 30B

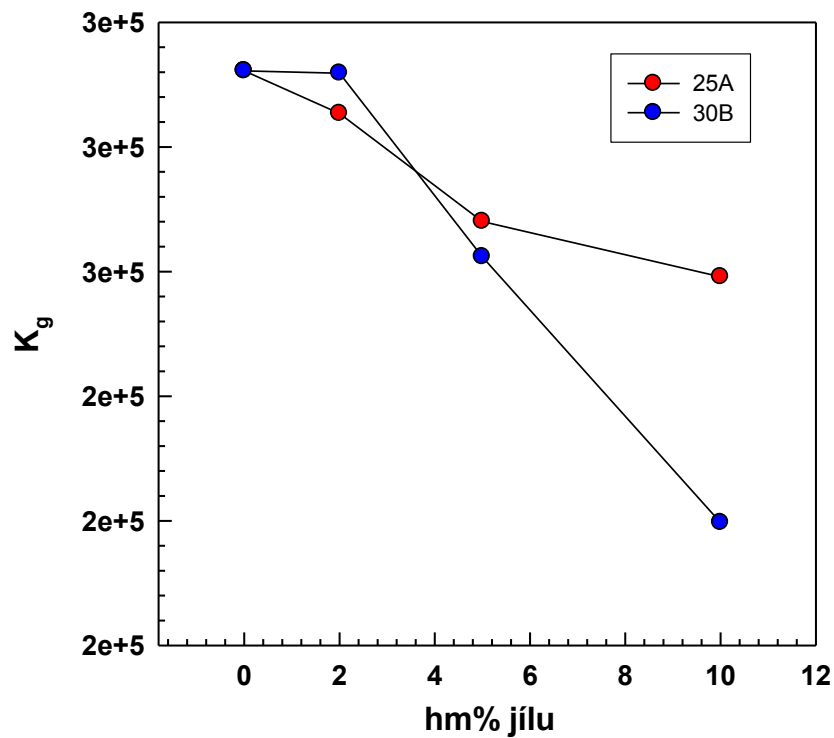


Obr. 63: Závislost $\ln(1/t_{1/2}) + U^*/(R(T_c - T_\infty))$ na $1/(T_c \Delta T_f)$ pro všechny materiály

Tabulka 7: Parametry G_0 , K_g a σ_e pro všechny materiály

	K_g [K ²]	G_0	$\sigma_e \cdot 10^{-4}$ [J ² /m ⁴]	$\sigma_e \cdot 10^{-2}$ [J/m ²]
PBT	292194	527389	7,43	8,44
25A-02	285372	507828	7,25	8,24
25A-05	268036	200091	6,81	7,74
25A-10	259158	129107	6,59	7,49
30B-02	291844	723026	7,42	8,43
30B-05	262368	206280	6,67	7,58
30B-10	219731	33092	5,59	6,35

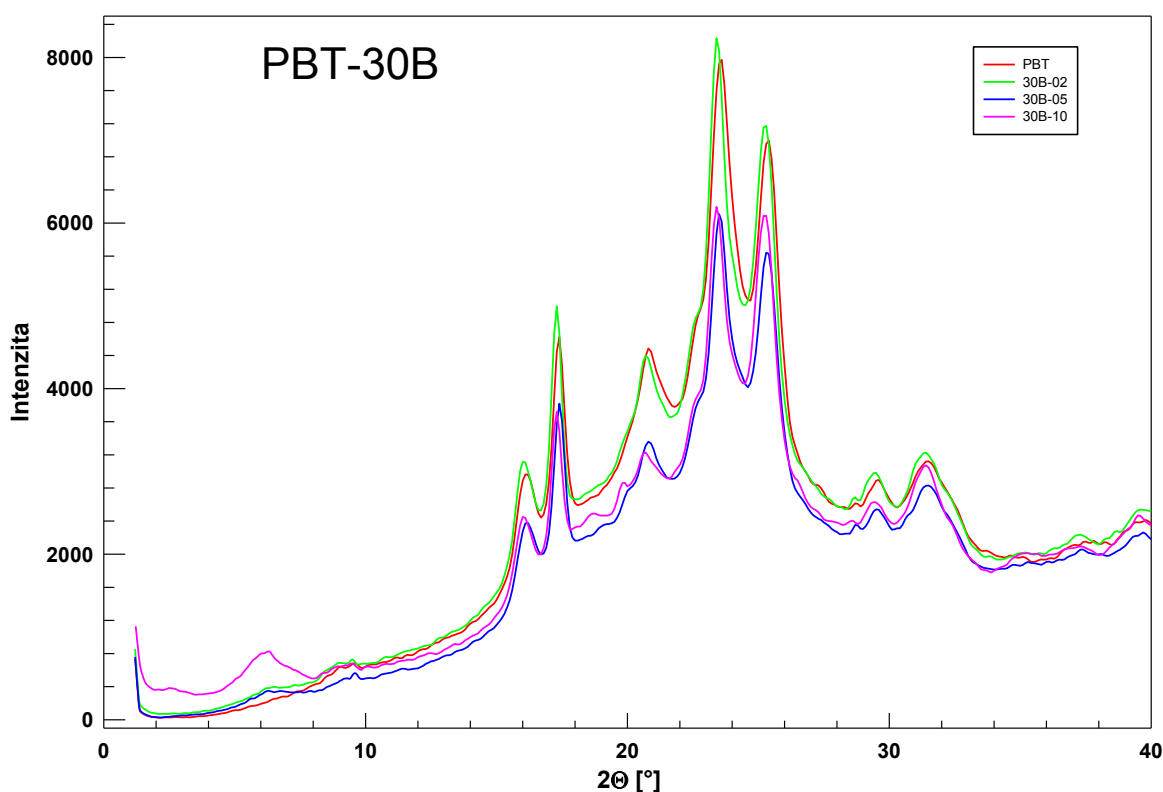
Při pohledu na hodnoty K_g je zřejmé, že s vyšším obsahem jílu klesaly. Rovněž oproti čistému PBT byly tyto hodnoty nižší. Hodnoty G_0 rovněž klesaly s obsahem jílu, ovšem G_0 30B-02 je naopak vyšší, než čistý PBT. Volná energie povrchu σ_e s obsahem jílu také klesala oproti čistému PBT, což je pro krystalizaci příznivé.

Obr. 64: Závislost K_g na obsahu jílu

6 ANALÝZA WAXD

Metodou širokouhlové difrakce rentgenového záření byla vyhodnocena pouze vzdálenost jednotlivých destiček jak u samotných práškových jílů, tak i u obou typů kompozitů označená jako d-spacing.

Na obrázku 66 jsou znázorněny WAXD křivky od úhlů 1,3 do 40 pro kompozity 30B. Jsou zde vidět píky v oblastech úhlů 16; 17,5; 20,5; 23,5; 25,5; 29,5 a 31,5 °. Jak vidno, tak u kompozitu 30B-02 jsou píky položené o něco výše a jsou mírně posunuté k menším úhlům. U kompozitů 30B-05 a 30B-10 jsou píky naopak menší, než u čistého PBT a rovněž jsou mírně posunuty k menším úhlům.



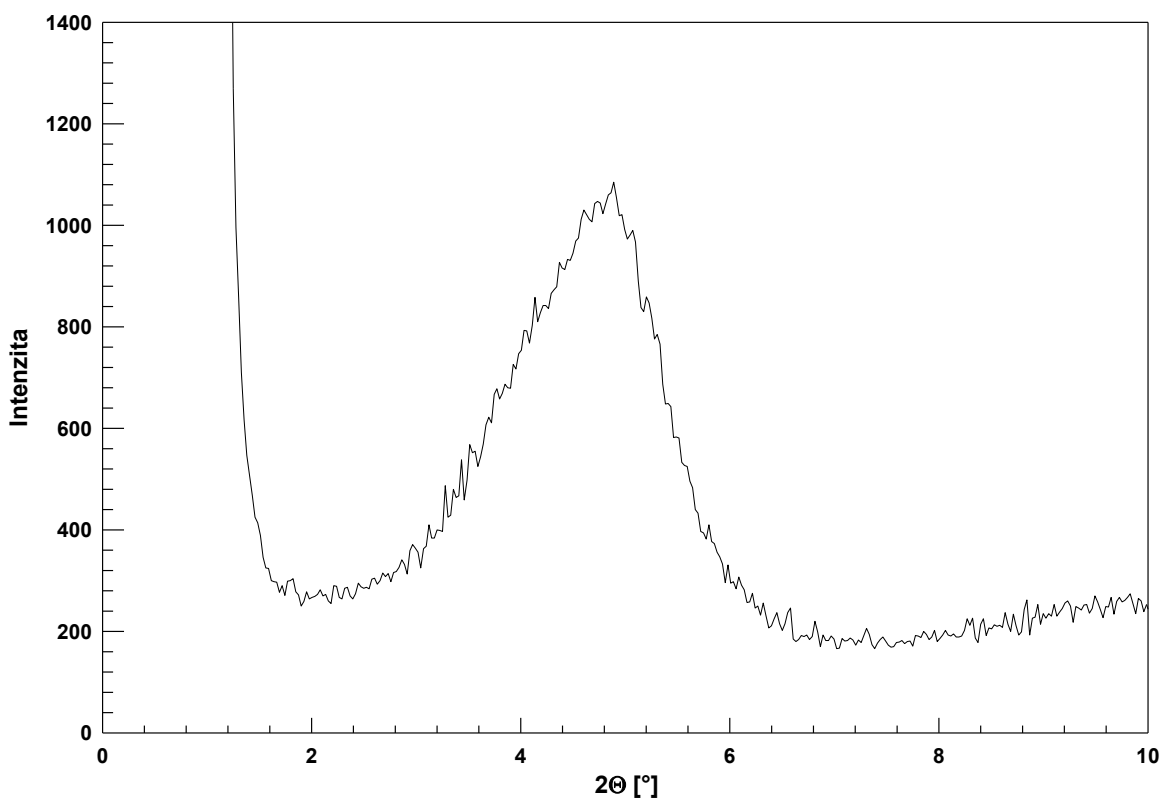
Obr. 65: WAXD pro kompozity 30B

Pro zjištění vzdáleností destiček jílů bylo nejprve změřeno WAXD pro samotné prášky obou typů organicky upravených jílů. Ze záznamů měření bylo zjištěno, že úhel píků obou jílů byl přibližně 4,9 °. Následovně byly WAXD křivky pro oba kompozity přiblíženy do rozsahu 0-10 °, kde již byly patrné píky, které přísluší jílům. Hodnoty d-spacing byly odečteny a společně s úhly jsou uvedeny v tabulce 8.

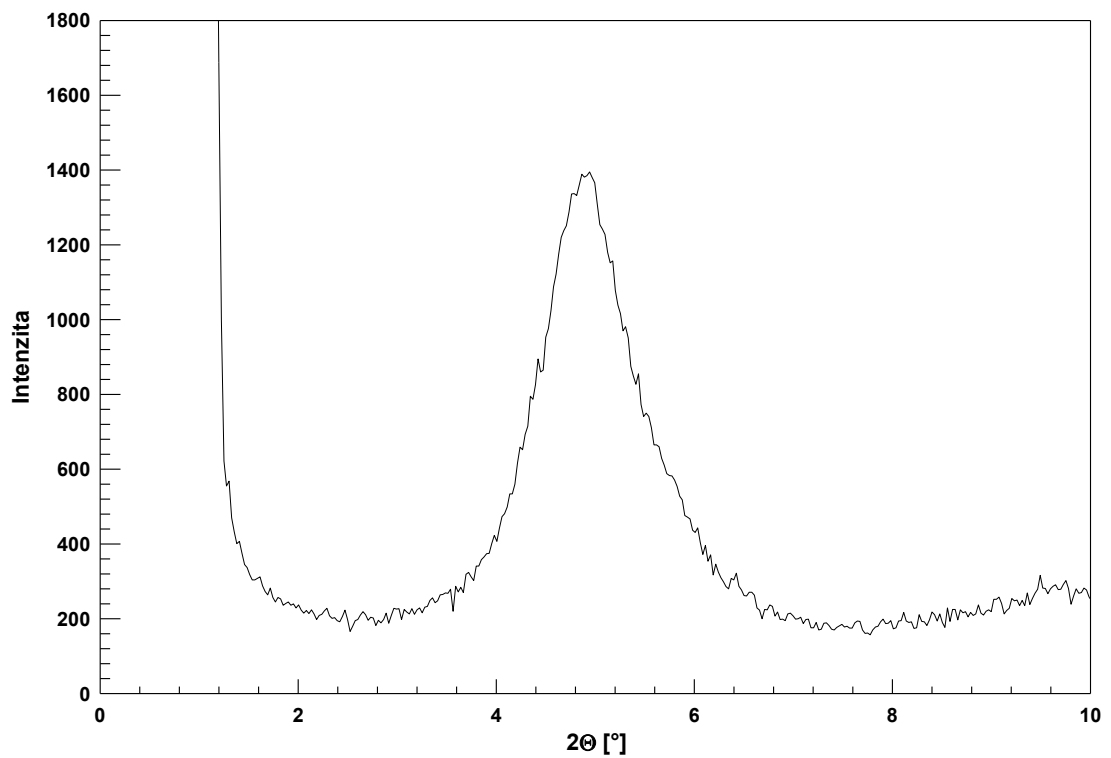
Tabulka 8: Hodnoty úhlů v maximech a d-spacing pro všechny materiály

Materiál	2θ [°]	d-spacing [nm]
Cloisite 25A	4,86	1,816
Cloisite 30B	4,91	1,801
25A-02	-	-
25A-05	3,74	2,364
25A-10	3,96	2,221
30B-02	6,41	1,384
30B-05	6,36	1,389
30B-10	6,16	1,431

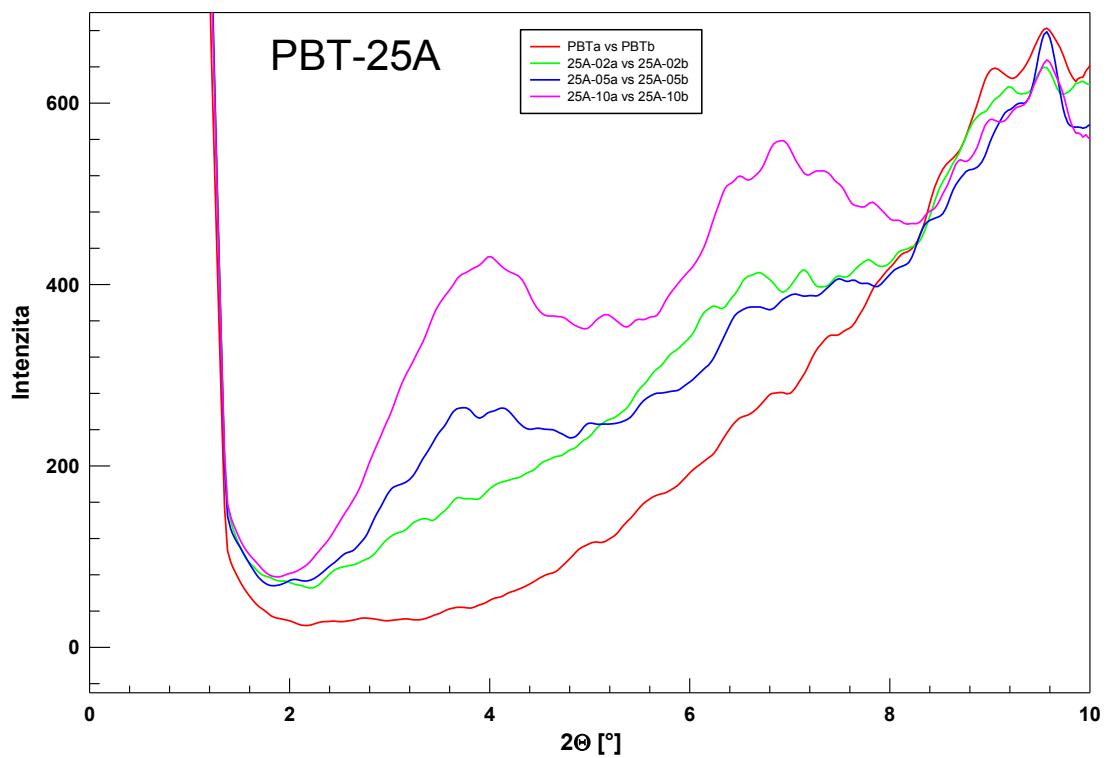
Při pohledu na hodnoty d-spacing je zajímavé, že u materiálu 25A-02 nebylo možné tuto hodnotu odečíst, jelikož se u tohoto kompozitu žádný pík nevyskytoval. Tento jev je zřejmě způsoben tím, že došlo přímo k exfoliaci, zatímco u ostatních materiálů 25A to vypadá pouze na interkalaci. Tam se zmenšil úhel píku a zvýšil se d-spacing. Ještě zajímavější je situace u kompozitů 30B. Zde došlo naopak ke zvýšení úhlu píků, ale zmenšil se překvapivě d-spacing oproti samotným jíům. Toto může být zapříčiněno možnou degradací jílu 30B nebo možnou reakcí $-OH$ skupiny, která je obsažena v tomto druhu jílu, s polární skupinou $-COOH$ v PBT.



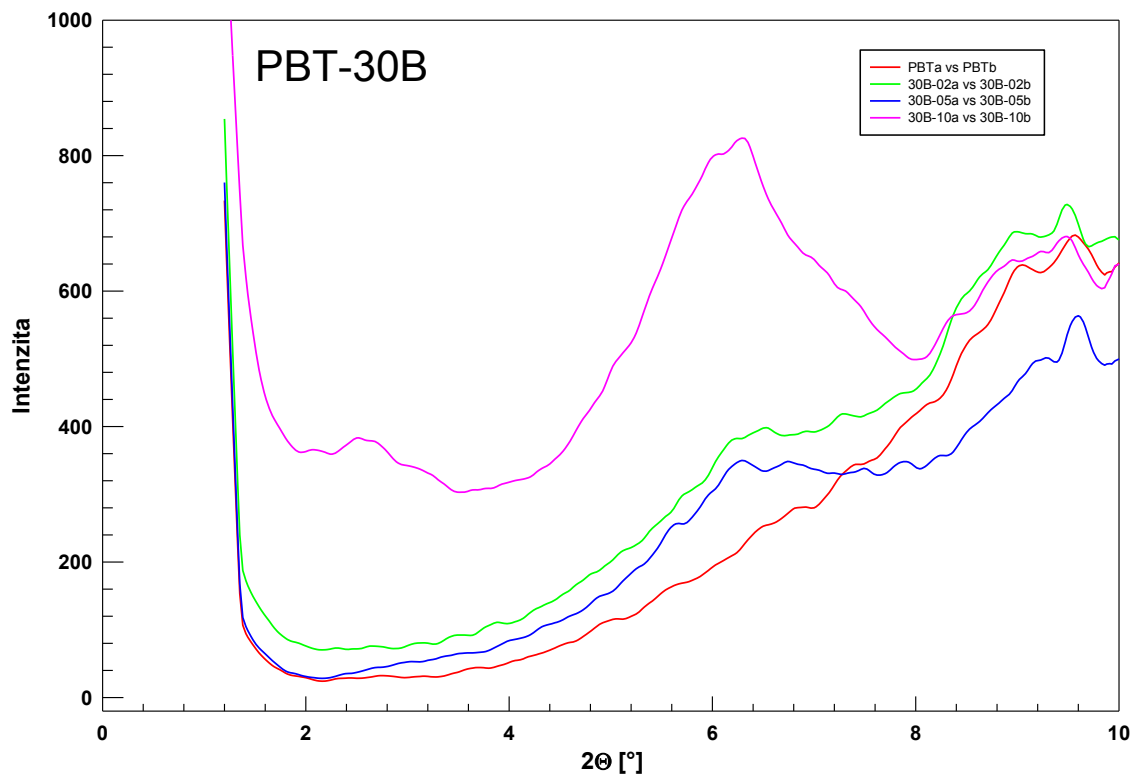
Obr. 66: WAXD pro Cloisite 25A



Obr. 67: WAXD pro Cloisite 30B



Obr. 68: WAXD pro kompozity 25A do úhlu 10 °



Obr. 69: WAXD pro kompozity 30B do úhlu 10 °

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo připravit nanokompozity PBT/organicky upravený jíl, kdy byly použity dva různé typy jílu Cloisite 25A a Cloisite 30B pro tři obsahy jílu 2, 5 a 10 hm%. Tyto nanokompozity byly připraveny na dvoušnekovém vytlačovacím stroji. Dalším cílem bylo vyhodnocení kinetiky isothermní a neisothermní krystalizace za použití DSC.

U neisothermní krystalizace byl kromě obsahu a typu jílu sledován také vliv rychlosti chlazení. Z poloh píků krystalizačních DSC křivek byla zjištěna teplota krystalizace, která klesala s rychlostí krystalizace. Přidáním jílu se tato teplota zvýšila. Dále byla vypočítána krystalinita, která s vyšší rychlostí chlazení rovněž poklesla. Na krystalinitu, která se po přidání jílu zvýšila, měl větší vliv jíl 30B. Nakonec byla u neisothermní krystalizace zkoumána kinetika, kdy výstupem byly parametry $t_{1/2}$, $1/t_{1/2}$, K_A a n_A . Poslední dva jsou parametry Avramiho rovnice, která ale nebyla primárně určena k neisothermní krystalizaci, proto byla provedena Jeziornyho úprava parametru K_A , kdy byl výsledkem parametr K_J . Hodnota $1/t_{1/2}$ stejně jako K_J s rychlostí chlazení rostla, což značí rychlejší krystalizaci. S obsahem jílu se tyto hodnoty při nižších rychlostech chlazení nepatrně zvětšovaly a při vyšších rychlostech chlazení se naopak zmenšovaly.

Při režimu isothermní krystalizace bylo zvoleno několik krystalizačních teplot v rozmezí 196-208 °C, takže kromě vlivu typu a obsahu jílu byl posuzován i vliv teploty. Zde byla rovnou zkoumána kinetika za použití Avramiho rovnice, kde již nebylo potřeba žádných úprav, kde byly výstupem opět parametry $t_{1/2}$, $1/t_{1/2}$, K_A a n_A . Na hodnocení kinetiky byla rovněž použita Hoffman-Lauritzenova rovnice, kde byli získány parametry K_g a G_0 . Hodnoty $1/t_{1/2}$ a K_A s krystalizační teplotou klesaly, což znamená, že krystalizace probíhala pomaleji. Přidáním jílu se tyto hodnoty zvětšily, kdy výraznější vliv byl zaznamenán u jílu 30B. Parametry K_g a G_0 se s vyšším zastoupením jílu naopak zmenšily.

Nakonec bylo provedeno měření WAXD, které mělo za cíl zjistit vzdálenost jednotlivých destiček (d-spacing) u samotných jílu a následně i kompozitů. U jílu 25A byla zjištěna možná exfoliace u obsahu 2 hm% jílu, zatímco u 5 a 10 hm% to vypadá na interkalaci, kdy se zvýšila hodnota d-spacing. U jílu 30B se naopak hodnota d-spacing ještě zmenšila oproti samotným jílu, což by mohl být následek degradace nebo možné reakce $-OH$ skupiny.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] M. P. Gashti, R. Hajiraissi, M. P. Gashti, Morphological, optical and electromagnetic characterization of polybutylene terephthalate/silica nanocomposites, *Fibers and Polymers*, 2013, 14(8): 1324-1331
- [2] J. W. Huang, Poly(butylene terephthalate)/Clay Nanocomposite Compatibilized with Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate). I. Isothermal Crystallization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(4): 2195-2204
- [3] D. R. Paul, L. H. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 2008, 49: 3187-3204
- [4] A. Al-Mulla, J. Mathew, S. K. Yeh, R. Gupta, Nonisothermal crystallization kinetics of PBT nanocomposites, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39(2): 204-217
- [5] A. Al-Mulla, J. Mathew, R. Shanks, Isothermal crystallization studies of Poly(butylene terephthalate) composites, *Journal of Polymer Science*, 2007, 45: 1344-1353
- [6] J. Navrátilová, Makromolekulární chemie II, přednášky, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2015
- [7] X. C. Li, H. M. Park, J. O. Lee, C. S. Ha, Effect of blending sequence on the microstructure and properties of PBT/EVA-g-MAH/organoclay ternary nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, 2002, 42(11): 2156-2164
- [8] S. S. Hwang, S. P. Liu, P. P. Hsu, J. M. Yeh, K. C. Chang, Y. Z. Lai, Effect of organoclay on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded PBT-clay nanocomposites, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2010, 37(8): 1036-1043
- [9] A. Wozniak-Braszak, K. Jurga, J. Jurga, M. Baranowski, W. Grzesiak, B. Brycki, K. Holderna-Natkaniec, Effect of fullerene derivatives on thermal and crystallization behavior of PBT/decylamine-C-60 and PBT/TCNEO-C-60 nanocomposites, *Journal of Nanomaterials*, 2012, DOI: 10.1155/2012/932573
- [10] B. Silvestri, A. Costantini, V. Speranza, G. Luciani, F. Branda, P. Russo, Agglomeration-free silica NPs in dry storage for PBT nanocomposite, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, 78(3): 531-538

- [11] D. Bakirtzis, A. Ramani, M. A. Delichatsios, J. Zhang, Structure of the condensed phase and char of fire-retarded PBT nanocomposites by TGA/ATR in N₂, *Fire Safety Journal*, 2009, 44(8): 1023-1029
- [12] E. Gallo, U. Braun, B. Schartel, P. Russo, D. Acierno, Halogen-free flame retarded poly(butylene terephthalate) (PBT) using metal oxides/PBT nanocomposites in combination with aluminium phosphinate, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(8): 1245-1253
- [13] R. Hajiraissi, M. Parvinzadeh, Preparation of polybutylene terephthalate/silica nanocomposites by melt compounding: Evaluation of surface properties, *Applied Surface Science*, 2011, 257(20): 8443-8450
- [14] A. McLauchlin, X. J. Bao, F. Zhao, Organoclay polybutylene terephthalate nanocomposites using dual surfactant modified montmorillonite prepared by the masterbatch method, *Applied Clay Science*, 2011, 53(4): 749-753
- [15] L. Carolina, N. Belgacem, R. Bretas, J. Bras, Melt extruded nanocomposites of polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) with phenylbutyl isocyanate modified cellulose nanocrystals, *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(34), DOI: 10.1002/app.43678
- [16] J. Vrbka, *Mechanika kompozitů, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Brno, 2008*
- [17] D. Acierno, P. Scarfato, E. Amendola, G. Nocerino, G. Costa, Preparation and characterization of PBT nanocomposites compounded with different montmorillonites, *Polymer Engineering and Science*, 2004, 44(6): 1012-1018
- [18] W. Yang, H. Zhou, B. H. Yang, H. D. Lu, L. Song, Y. Hu, Facile preparation of modified carbon nanotube-reinforced PBT nanocomposites with enhanced thermal, flame retardancy and mechanical properties, *Polymer Composites*, 2016, 37(6): 1812-1820
- [19] J. W. Huang, Poly(butylene terephthalate)/Clay Nanocomposite Compatibilized with Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate). II. Nonisothermal Crystallization, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2008, 46(6): 564-576
- [20] P. Scarfato, L. Scatteia, G. Costa, D. Acierno, Effect of the organoclay structure on morphology and rheological response of PBT nanocomposites, *Macromolecular Symposia*, 2005, 228: 125-137

- [21] L. Zhang, Y. R. Hong, T. S. Zhang, C. Z. Li, A Novel Approach to Prepare PBT Nanocomposites with Elastomer-Modified SiO₂ Particles, *Polymer Composites*, 2009, 30(5): 673-679
- [22] J. Navrátilová, Přísady do plastů: Plniva, přednášky, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2017
- [23] T. Metanawin, A. Jamjumrus, S. Metanawin, Morphology, Mechanical and Thermal Properties of PBT-TiO₂ Polymer Nanocomposite, 2015 the 4th International Conference on Material Science and Engineering Technology (Icmset 2015), Singapore
- [24] F. M. Wu, T. X. Xie, G. S. Yang, Characterization of PBT/POSS Nanocomposites prepared by in situ polymerization of cyclic Poly(butylene terephthalate) initiated by functionalized POSS, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2010, 48(16): 1853-1859
- [25] Y. Hong, H. G. Yoon, S. Lim. Preparation of PBT/clay nanocomposites using supercritical process, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2009, 10(3): 115-118
- [26] J. F. Xiao, Y. A. Hu, H. D. Lu, Y. B. Cai, Z. Y. Chen, W. C. Fan, Effect of order of mixing on morphology and thermal properties of the compatibilized PBT and ABS alloys/OMT nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(4): 2130-2139
- [27] J. S. Hong, Y. K. Kim, K. H. Ahn, S. J. Lee, C. Kim, Interfacial tension reduction in PBT/PE/clay nanocomposite, *Rheologica Acta*, 2007, 46(4): 469-478
- [28] A. Bigdeli, H. Nazockdast, A. Rashidi, M. E. Yazdanshenas, Role of nanoclay in determining microfibrillar morphology development in PP/PBT blend nanocomposites fibers, *Journal of Polymer Research*, 2012, 19(11), DOI: 10.1007/s10965-012-9990-6
- [29] K. Stoklasa, Makromolekulární chemie I, přednášky, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2015
- [30] B. Meissner, Fyzika polymerů, Struktura a vlastnosti polymerních materiálů [online] dostupné z <http://www.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/Fyzika%20polymeru.htm>
- [31] A. Kalendová, Aplikovaná makromolekulární chemie, přednášky, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín 2016

- [32] J. D. Hoffman, L. J. Frolen, G. S. Ross, J. I. Lauritzen, On the growth rate of spherulites and axialites from the melt in Polyethylene fractions: regime I and regime II crystallization; *Journal of research*, 1975, 79(6)
- [33] P. Štarha, Z. Trávníček, *Termická analýza*, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra anorganické chemie, Olomouc, 2011
- [34] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry* (2nd edition), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2003, ISBN 3-540-00467-X
- [35] K. Shah, D.R. Paul, Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites, *Polymer*, 2006, 47: 4075-4084
- [36] J. M. Cervantes-Uc, J.V. Cauich-Rodríguez, H. Vázquez-Torres, L.F. Garfias-Mesías, D.R. Paul, Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR, *Thermochimica Acta*, 2007, 457: 92-102
- [37] P.J. Yoon, D.L. Hunter, D.R. Paul, Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation, *Polymer*, 2003, 44: 5341-5354
- [38] J. W. Huang, Y. L. Wen, Ch. Kang, M. Y. Yeh, S. B. Wen, Crystallization of Poly(butylene terephthalate)/Poly(ethylene octene) blends: Isothermal crystallization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109: 3070-3079
- [39] J. W. Huang, Y. L. Wen, Ch. Kang, M. Y. Yeh, S. B. Wen, Crystallization of Poly(butylene terephthalate)/Poly(ethylene octene) blends: Nonisothermal crystallization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107: 583-592
- [40] M. L. DiLorenzo, M. C. Righetti, Crystallization of Poly(butylene terephthalate), *Polymer Engineering and Science*, 2003, 43(12): 1889-1894

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PBT	Polybutylen tereftalát
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
WAXD	Širokoúhlová difrakce rentgenového záření
SAXD	Maloúhlová difrakce rentgenového záření
PET	Polyetylen tereftalát
PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
PC	Polykarbonát
PS	Polystyren
PBAT	Polyetylen adipát-co-tereftalát
GMA	Glycidylmethakrylát
PEGMA	Poly(ethylene-co-glycidyl methakrylát
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
T_g	Teplota skelného přechodu
T_f	Teplota tečení
T_m	Teplota tání
T_c	Teplota krystalizace
T_m^0	Rovnovážná teplota krystalizace
G	Gibbsova energie
H	Entalpie
S	Entropie
X	Krystalinita
$t_{1/2}$	Poločas krystalizace
25A-02	nanokompozit PBT/jíl s 2 hm% jílu

25A-05	nanokompozit PBT/jíl s 5 hm% jílu
25A-10	nanokompozit PBT/jíl s 10 hm% jílu
30B-02	nanokompozit PBT/jíl s 2 hm% jílu
30B-05	nanokompozit PBT/jíl s 5 hm% jílu
30B-10	nanokompozit PBT/jíl s 10 hm% jílu
K_A	Avramiho parametr
n_A	Avramiho parametr
K_J	Jeziornyho parametr
K_g	parametr Hoffman-Lauritzenovy rovnice
G_0	parametr Hoffman-Lauritzenovy rovnice

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1: Esterová vazba
- Obr. 2: Struktura PBT
- Obr. 3: Schéma polykondenzace výroby PBT
- Obr. 4: Nemísitelnost, interkalace, exfoliace
- Obr. 5: SEM (vlevo nemísitelnost, uprostřed interkalace, vpravo exfoliace)
- Obr. 6: Struktura montmorillonitu
- Obr. 7: Lamela
- Obr. 8: Sferolit-schéma
- Obr. 9: Struktura šiš-kebab
- Obr. 10: Závislost ΔG na velikosti zárodku
- Obr. 11: Závislost rychlosti krystalizace na teplotě
- Obr. 12: Závislost krystalinity na čase
- Obr. 13: Uspořádání DSC s kompenzací příkonu
- Obr. 14: Uspořádání DSC s tepelným tokem
- Obr. 15: Difrakce rentgenového záření
- Obr. 16: Sferolity PP pořízené z polarizačního mikroskopu
- Obr. 17: Cloisite 25A
- Obr. 18: Cloisite 30B
- Obr. 19: Barevná změna u vylisovaných destiček
- Obr. 20: Hoffmanův eliminační mechanismus
- Obr. 21: DSC křivky pro čisté PBT v závislosti na rychlosti chlazení
- Obr. 22: DSC křivky pro čisté PBT a kompozity 25A při rychlosti chlazení 5°C/min
- Obr. 23: DSC křivky pro čisté PBT a kompozity 30B při rychlosti chlazení 5°C/min
- Obr. 24: DSC křivky pro čisté PBT a kompozity v závislosti na obsahu jílu
- Obr. 25: Závislost teploty krystalizace T_c na rychlosti chlazení kompozitů 25A

- Obr. 26: Závislost teploty krystalizace T_c na rychlosti chlazení kompozitů 30B
- Obr. 27: Porovnání vlivu typů kompozitů s čistým PBT na teplotu krystalizace v závislosti na rychlosti chlazení
- Obr. 28: Závislost krystalinity na rychlosti chlazení
- Obr. 29: Závislost krystalinity na obsahu jílu 30B
- Obr. 30: Závislost $\log[-\ln(1-X)]$ na $\log(t)$ pro PBT při různých rychlostech chlazení
- Obr. 31: Závislost krystalinity na teplotě pro PBT při různých rychlostech chlazení
- Obr. 32: Závislost krystalinity na čase pro PBT při různých rychlostech chlazení
- Obr. 33: Závislost poločasu krystalizace na rychlosti chlazení
- Obr. 34: Závislost $1/t_{1/2}$ na rychlosti chlazení pro oba typy jílu
- Obr. 35: Závislost parametru K_J na rychlosti chlazení pro oba typy jílu
- Obr. 36: Závislost poločasu krystalizace na obsahu jílu 30B
- Obr. 37: Závislost $1/t_{1/2}$ na obsahu jílu 30B
- Obr. 38: Závislost parametru K_J na obsahu jílu 30B
- Obr. 39: DSC křivky při různých teplotách
- Obr. 40: Vliv typu jílu na DSC křivky pro teplotu 200 °C
- Obr. 41: Závislost $\log[-\ln(1-X)]$ na $\log t$ PBT při různých teplotách
- Obr. 42: Závislost krystalinity na čase PBT při různých teplotách
- Obr. 43: Závislost $t_{1/2}$ na teplotě pro kompozity 25A
- Obr. 44: Závislost $t_{1/2}$ na teplotě pro kompozity 30B
- Obr. 45: Porovnání $t_{1/2}$ pro jednotlivé typy jílu
- Obr. 46: Porovnání obou typů kompozitů na hm% jílu při 200 °C
- Obr. 47: Závislost $1/t_{1/2}$ na teplotě pro kompozity 25A
- Obr. 48: Závislost $1/t_{1/2}$ na teplotě pro kompozity 30B
- Obr. 49: Porovnání $1/t_{1/2}$ pro jednotlivé typy jílu
- Obr. 50: Závislost K na teplotě pro kompozity 25A

- Obr. 51: Závislost K na teplotě pro kompozity 30B
- Obr. 52: Porovnání K u obou typů kompozitů
- Obr. 53: Závislost K na obsahu jílu obou kompozitů pro teplotu 200 °C
- Obr. 54: Porovnání n u obou typů kompozitů
- Obr. 55: Závislost n na obsahu jílu obou kompozitů pro teplotu 200 °C
- Obr. 56: Hoffman-Weeks graf
- Obr. 57: Popis celé krystalizace dle Hoffmana-Lauritzena
- Obr. 58: Kinetika krystalizace dle Hoffmana-Lauritzena pro kompozit 25A
- Obr. 59: Kinetika krystalizace dle Hoffmana-Lauritzena pro kompozit 30B
- Obr. 60: Kinetika krystalizace dle Hoffmana-Lauritzena pro všechny materiály
- Obr. 61: Závislost $\ln(1/t_{1/2}) + U^*/(R(T_c - T_\infty))$ na $1/(T_c \Delta T f)$ pro 25A
- Obr. 62: Závislost $\ln(1/t_{1/2}) + U^*/(R(T_c - T_\infty))$ na $1/(T_c \Delta T f)$ pro 30B
- Obr. 63: Závislost $\ln(1/t_{1/2}) + U^*/(R(T_c - T_\infty))$ na $1/(T_c \Delta T f)$ pro všechny materiály
- Obr. 64: Závislost K_g na obsahu jílu
- Obr. 65: WAXD pro kompozity 30B
- Obr. 66: WAXD pro Cloisite 25A
- Obr. 67: WAXD pro Cloisite 30B
- Obr. 68: WAXD pro kompozity 25A do úhlu 10 °
- Obr. 69: WAXD pro kompozity 30B do úhlu 10 °

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti obou jíků

Tabulka 2: Teploty krystalizace [°C] pro všechny materiály a rychlosti chlazení

Tabulka 3: Hodnoty krystalinity [%] pro všechny materiály a rychlosti chlazení

Tabulka 4: Parametry kinetiky neizotermní krystalizace

Tabulka 5: Parametry kinetiky krystalizace pro PBT a 25A

Tabulka 6: Parametry kinetiky krystalizace pro PBT a 30B

Tabulka 7: Parametry G_0 a K_g pro všechny materiály

Tabulka 8: Hodnoty úhlů a d-spacing pro všechny materiály