

Výroba směsí isotaktického polybutenu -1 s vybranými polymery

Matěj Girášek

Bakalářská práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Matěj Girášek**
Osobní číslo: **T18175**
Studijní program: **B3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Technologická zařízení**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Výroba směsí isotaktického polybutenu -1 s vybranými polymery**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na dané téma.
2. Připravte vzorky směsí isotaktického polybutenu s vybranými polymery.
3. Provedte RTG analýzu vzorků a stanovte základní strukturní vlastnosti daných materiálů.
4. Vyhodnoťte zjištěné skutečnosti a porovnejte.

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

Seznam doporučené literatury:

GOHIL, R. M. a PETERMANN. Mixed crystals in polymer blends: Polypropylene-polybutene-1 system. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2006, **18**(2), 217-232.

KASZONYIOVA M.; RYBNIKAR F.; GEIL, P.H.; Polymorphism of isotactic poly(butene-1), *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2005, B44, 377-396

AZZURRI, Fiorenza, Giovanni C. ALFONSO, Marian A. GÓMEZ, M. Carmen MARTI, Gary ELLIS a Carlos MARCO. Polymorphic Transformation in Isotactic 1-Butene/Ethylene Copolymers. *Macromolecules*. 2004, 37(10), 3755-3762

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

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **22. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá chováním isotaktického polybutenu-1 s vybranými polymerními příměsemi, které ovlivňují fázovou transformaci nestabilní fáze II na stabilní fázi I. Všeobecnou snahou je tuto transformaci co možná nejvíce zkrátit.

V teoretické části byly popsány základní vlastnosti a stavba polymerů, polymorfismus a druhy strukturních fází iPB-1, vliv přísad a vnějších činitelů na výsledný vzorek iPB-1, metoda RTG difrakce a její použití.

Praktická část se zabírala přípravou směsí a vyhodnocením fázové transformace nestabilní fáze II na stabilní fázi I, celkovým podílem amorfni a krystalické části a podílem fáze I a fáze II ve finálním vzorku. Vzorky obsahující příměs LDPE vykazovaly nepatrné zkrácení doby poločasu přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I, nicméně celkový podíl krystalinity byl průměrný (49 %). U vzorků obsahující příměs HDPE došlo k výraznému zkrácení doby poločasu přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I. Celkový podíl krystalinity byl vysoký (až 63 %).

Klíčová slova: fázová přeměna, isotaktický polybuten-1, směsi, polymorfismus

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with isotactic polybutene-1 and other polymer additives that have an impact on phase transformation of an unstable phase II to a stable phase I of iPB-1. General goal is to increase the transformation rate.

In theoretical part there were described the basic polymer properties, the constitution of polymers, iPB-1 and its polymorphism, all phases of the iPB-1, the influence of additives and the effects on external factors on the final form of iPB-1 sample were described. X-Ray wide-angle diffraction used for the characterization of iPB phases was described.

The practical section dealt with a sample preparation, evaluation of the phase transformation of the unstable phase II into the stable phase I, the amount of both amorphous and crystalline content, and the final amount of phase I and II. The samples containing the LDPE additive reported insignificant decrease of the phase transition II – I half time, while the final amount of crystallinity phase was average. Samples containing HDPE additive exhibited distinctive decrease of the phase transition half time and their final amount of total crystallinity was high.

Keywords: phase transformation, isotactic polybutene-1, blends, polymorphism

Poděkování:

Děkuji vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za její nekonečnou ochotu, čas, trpělivost a vstřícnost, zvláště během období, kdy nebylo možné pracovat prezenčně. Také bych chtěl poděkovat prof. Ing. Františku Rybníkářovi, CSc. za rady a ochotu. Rovněž chci poděkovat všem kantorům, se kterými jsem se během svého vysokoškolského studia potkal.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině, která mě za celou dobu mého studia podporovala a byla mi oporou.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POLYMERY	11
1.1 ZÁKLADNÍ ČLENĚNÍ POLYMERŮ.....	11
1.1.1 Síťování.....	12
1.2 TERMOPLASTY.....	13
1.2.1 Polyolefiny.....	13
1.2.2 Polybuten-1 (PB-1).....	13
1.3 STRUKTURA POLYMERŮ.....	13
1.3.1 Konstituce.....	13
1.3.2 Konfigurace.....	14
1.3.3 Konformace.....	14
2 MORFOLOGIE POLYMERŮ	16
2.1 AMORFNÍ POLYMERY.....	16
2.1.1 Sklovitá oblast.....	17
2.1.2 Kaučukovitá oblast.....	17
2.1.3 Oblast tečení.....	17
2.2 KRYSTALICKÉ POLYMERY.....	18
2.2.1 Primární a sekundární krystalizace.....	18
2.2.2 Polymorfismus.....	18
3 FÁZOVÉ PŘEMĚNY	20
4 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1	21
4.1 HISTORIE POLYBUTENU-1.....	21
4.2 VÝROBA POLYBUTENU-1.....	22
4.3 VLASTNOSTI POLYBUTENU-1.....	23
5 FÁZOVÉ PŘEMĚNY IPB-1	25
5.1 TYPY FÁZOVÝCH PŘEMĚN II – I U IPB-1.....	28
5.2 MÍŠITELNOST ISOTAKTICKÉHO POLYBUTENU-1.....	29
5.2.1 Směsi iPB +PP připravené z taveniny.....	29
5.2.2 Směsi iPB + PE připravené z taveniny.....	30
5.2.3 Směsi připravené z taveniny iPB-1 a dalších polymerů.....	30
5.2.4 Směsi připravené z roztoků iPB a dalších polymerů.....	31

5.3	VLIV TLAKU NA RYCHLOST PŘEMĚNY FÁZE II NA FÁZI I.....	32
5.4	VLIV PLNIV NA RYCHLOST PŘEMĚNY FÁZE II NA FÁZI I.....	33
5.5	VLIV OZAŘOVÁNÍ NA RYCHLOST PŘEMĚNY FÁZE II NA FÁZI I.....	34
5.6	VLIV TLOUŠŤKY VZORKU NA RYCHLOST PŘEMĚNY FÁZE II NA FÁZI I.....	35
5.7	SHRnutí POZNATKŮ.....	36
5.8	VYUŽITÍ POLYBUTENU-1.....	37
6	RENTGENOVÁ ANALÝZA.....	39
6.1	HISTORIE.....	39
6.2	RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ.....	39
6.3	ZDROJ RTG ZÁŘENÍ – RENTGENKA.....	40
6.3.1	Brzdné záření.....	40
6.3.2	Charakteristické záření.....	40
6.4	RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	41
II	PRAKTICKÁ ČÁST.....	42
7	VZORKY.....	43
7.1	POUŽITÉ VZORKY A JEJÍCH ZNAČENÍ.....	43
7.1.1	LyondellBasell PB 0110M.....	43
7.1.2	LyondellBasell PB 0300M.....	44
7.1.3	LyondellBasell PB 8640M.....	45
7.2	VYBRANÉ POLYMERNÍ PŘÍMĚSI.....	45
7.2.1	LDPE (Nízkohustotní polyethylen).....	45
7.2.2	HDPE (Vysokohustotní polyethylen).....	46
8	MÍCHÁNÍ SMĚSÍ.....	46
9	LISOVÁNÍ VZORKŮ.....	47
10	RENTGENOVÁ DIFRAKCE A HODNOCENÍ DAT.....	48
11	OPTICKÉ HODNOCENÍ VZORKŮ.....	50
12	SELEKTIVNÍ LEPTÁNÍ VZORKŮ.....	52
13	TEORETICKÉ HODNOCENÍ ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ.....	53
13.1	VZORKY OBSAHUJÍCÍ PB 0300.....	53
13.1.1	Vzorek A90.....	53
13.1.2	Vzorek A70.....	54
13.1.3	Vzorek A60.....	55
13.1.4	Vzorek A50.....	56
13.1.5	Vzorek A40.....	57
13.1.6	Vzorek A30.....	58
13.1.7	Vzorek A10.....	59
13.1.8	Čistý vzorek PB 0300.....	60
13.2	VZORKY OBSAHUJÍCÍ PB 0110.....	61
13.2.1	Vzorek B70.....	61
13.2.2	Vzorek B60.....	62

13.2.3	Vzorek B50	63
13.2.4	Vzorek B40	64
13.2.5	Vzorek B10	65
13.2.6	Čistý vzorek PB 0110.....	66
13.3	VZORKY OBSAHUJÍCÍ PB 8640	67
13.3.1	Vzorek C20	67
13.3.2	Vzorek C10	68
13.3.3	Čistý vzorek PB 8640.....	69
14	DISKUZE ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ.....	70
	ZÁVĚR	72
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	74
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	79
	SEZNAM OBRÁZKŮ	82
	SEZNAM TABULEK.....	84

ÚVOD

Svět polymerních materiálů je relativně neprobádaná oblast, ve které stále probíhá intenzivní bádání. Výzkum nových polymerních materiálů má spíše klesající tendenci. Trendem 21. století je a bude orientace na zdokonalování vlastností již stávajících polymerů. Mezi zdokonalování vlastností patří také rychlost, jakou se požadovaný polymer dá vyrobit, protože čím kratší je doba potřebná na výrobu daného polymeru, tím menší jsou samotné ekonomické náklady výrobce, což se patrně promítne do výsledné ceny výrobku.

Bakalářská práce je věnována isotaktickému polybutenu-1, který má specifickou vlastnost, že se může nacházet až v pěti strukturních fázích, nicméně pro praktické využití je nejvhodnější stabilní fáze I, do které polymer samovolně přechází, například z nestabilní fáze II. Cílem této bakalářské práce bylo nalézt polymerní příměs, která by samovolný přechod z nestabilní fáze II na stabilní fázi I značně urychlila.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY

Polymery jsou chemické látky neobvyklé šíře vlastností, obsahující ve svých obrovských molekulách většinou atomy uhlíku, vodíku a kyslíku, často dusíku, chloru i jiných prvků. Polymery jsou ve formě výrobku obvykle v tuhém stavu, ale v určitém stádiu zpracování ve stavu kapalném, dovolujícím, většinou za zvýšené teploty a tlaku, udělit budoucímu výrobku nejrůznější tvar podle předpokládaného použití. [1] Co se historického hlediska týče, tak jsou syntetické polymery jedny z nejmladších materiálů, ovšem rozšířenost těchto materiálů lze považovat za jednu z nejvyšších. V dnešní době mají syntetické polymery celosvětové uplatnění téměř ve všech oblastech.

První syntetický polymer, nitrát celulózy, nebo také celuloid, byl získán z přírodních materiálů obsahující celulózu, například z bavlny. Nitrát celulózy byl objeven v roce 1846 Christianem Frederickem Schönbeinem, avšak praktického využití se dočkal až v roce 1862. [7]

V dnešní době je již běžný život bez plastů těžko představitelný, jelikož ve značné míře nahrazují konvenční materiály. Nicméně najdou se i taková odvětví, kde je jejich aplikace kvůli specifickým vlastnostem nevhodná.

1.1 ZÁKLADNÍ ČLENĚNÍ POLYMERŮ

Unikátní vlastnosti polymerů můžeme vysvětlit na základě jejich délky a vnitřní struktury. Elasticita, ohebnost a vysoká viskozita polymerů souvisí s molární hmotností, lineární, rozvětvenou nebo zesítěnou strukturou makromolekul, vytvořených z jednoduchých základních stavebních jednotek (merů). [4]

- Plasty
 - 1) Termoplasty – lze je opakovaně tavit, tvářet a rozpouštět. [4]
 - 2) Reaktoplasty – tyto polymery při vyšší teplotě zesítují a vytváří síťové struktury, které jsou nerozpustné a nedají se nově formovat při vyšší teplotě. [4]
- Elastomery – tyto látky mají schopnost se po deformaci vrátit do původního stavu.

1.1.1 Síťování

Síťování je jednou z nejdůležitějších reakcí polymerů, kterou se výrazně mění vlastnosti produktu. Původně rozpustný polymer se stává nerozpustným, s rostoucí hustotou síťování se zvyšuje jeho tuhost a tvrdost a snižuje stupeň botnání. [4]

Tab. 1 Základní vlastnosti polymerů

Druh polymeru	Typ zesíťování	Vlastnosti polymeru
Termoplast	Lineární a rozvětvené řetězce	Tvárný, tavitelný, za normálních teplot houževnatý či křehký
Reaktoplast	Husté zesíťování	Netavitelný, za normálních teplot tvrdý a křehký
Elastomer	Řídké zesíťování	Netavitelný, za normálních teplot měkký a elastický



Obr. 1 Rozvětvený polymer s naznačenými bočními větvemi [4]



Obr. 2 Zesíťovaný polymer [4]

1.2 TERMOPLASTY

Termoplast je druh polymeru, který působením teploty samovolně přechází z tuhého stavu do stavu plastického, kde jej lze relativně lehce tvářet či zpracovávat. Jelikož při tomto působení teploty (zahřívání) nedochází ke změně chemické struktury daného polymeru, lze tento proces teoreticky neustále opakovat, což má zejména pozitivní vliv na recyklaci těchto polymerů. Mezi základní termoplasty patří např. polyethylen (PE), polypropylen (PP), polyvinylchlorid (PVC) nebo polystyren (PS).

1.2.1 Polyolefiny

Pod pojmem polyolefiny rozumíme homopolymery a kopolymery olefinů neboli alkenů, tj. uhlovodíků, které obsahují ve svých molekulách jednu dvojnou vazbu. K nejdůležitějším patří homopolymery a kopolymery ethylenu (ethenu) a propylenu (propenu) a homopolymer 1-butenu.

1.2.2 Polybuten-1 (PB-1)

Polybuten-1 je termoplast patřící do skupiny polyolefinů, který kombinuje typické vlastnosti konvenčních polymerů s vlastnostmi technických polymerů. Dlouhodobě je schopen odolávat teplotě 95 °C, což umožňuje použití i v technických oblastech. PB-1 byl poprvé syntetizován v roce 1954, ale do průmyslové produkce se dostal až o 10 let později.

1.3 STRUKTURA POLYMERŮ

Strukturu polymerů lze brát z fyzického a chemického hlediska. Chemickou strukturu lze ovlivnit konstitucí a konfigurací. Fyzikální strukturu lze popsat konformací, orientací, krystalinitou a nadmolekulárními strukturami. [4]

1.3.1 Konstituce

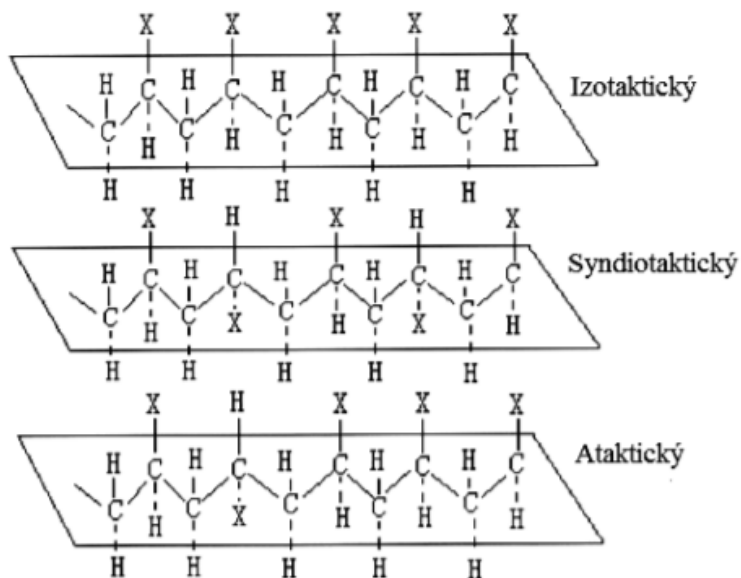
Vlastnosti sloučeniny ovlivňuje nejen jejich částicové složení (typy a počty sloučených atomů), ale i způsob, jakým jsou jednotlivé atomy v molekuly uspořádány, včetně substituentů a koncových skupin. [24]

1.3.2 Konfigurace

Konfigurace popisuje prostorové uspořádání jednotlivých atomů polymeru. [4] Polymery, které mají stejné chemické složení, mohou mít odlišné prostorové uspořádání atomů.

Některé makromolekuly polymerů mohou mít různé struktury, které se ovšem od sebe odlišují vzájemným uspořádáním substituentů v prostoru.

Jestliže jsou všechny substituenty buď nad, nebo pod rovinou, v níž leží atomy řetězce, jde o polymer isotaktický. Vyskytují-li se substituenty střídavě nad a pod rovinou řetězce, jde o polymer syndiotaktický. Zcela náhodné a nepravidelné uložení substituentů má polymer ataktický. [3]



Obr. 3 Prostorové uspořádání substituentů [1]

1.3.3 Konformace

Řetězec polymerů může zaujímat, vzhledem k možnosti otáčení kolem jednoduchých primárních vazeb, různá prostorová uspořádání – konformace. Konformace řetězců závisí na dvou hlavních faktorech [4]:

- energetických nárocích rotace kolem jednoduchých vazeb
- mezimolekulárních silách

Je ovlivnitelná vnějšími vlivy, jako je například tlak a zvýšená teplota. [4]

Počet možných konformací u dlouhého řetězce je velký. Za předpokladu volné otáčivosti segmentů makromolekuly kolem jednoduchých vazeb je počet konformací dán výrazem 2^{n-3} , kde je n počet řetězcových atomů. [4]

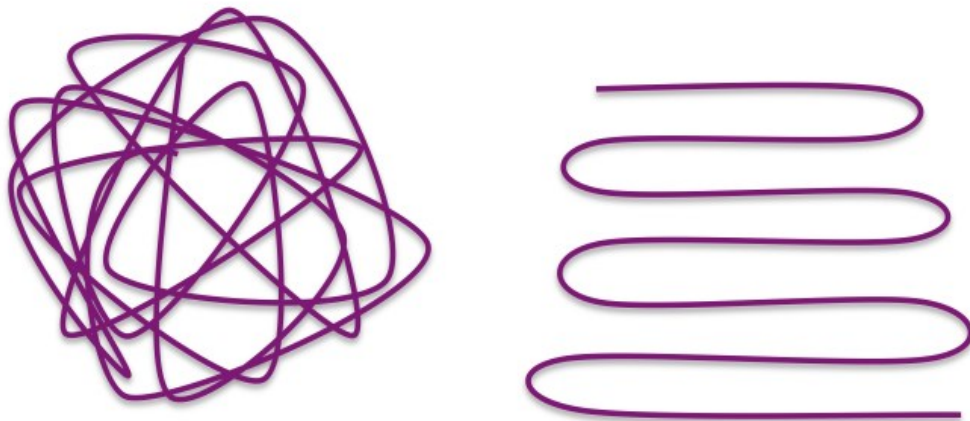
Konformace polymerního řetězce v krystalickém stavu je konformací o minimální vnitřní energii, což představuje stav s největším stěsnáním a současně s maximálním využitím lokalizovaných mezimolekulárních sil. [4]

2 MORFOLOGIE POLYMERŮ

Polymery díky schopnosti různého stérického uspořádání (rotace) segmentů se mohou uspořádat částečně pravidelně v prostoru (semikrystalické) či nepravidelně (amorfní). [4] Při krystalizaci polymerů z taveniny vznikají obvykle komplexní anizotropní útvary zvané sférolity. [4] Sférolity jsou nejběžnějším typem krystalického růstu. Rozměry sférolitů mohou být 0,001 až 1 mm. V počátečním stádiu mají kulovitý tvar, později vyplňují celý objem vzorku. [4] Semikrystalické polymery obsahují kromě krystalické fáze i neuspořádanou amorfní fázi.

2.1 AMORFNÍ POLYMERY

V případech, kdy má polymer nepravidelnou konfiguraci, nedovolující uspořádání do krystalické mřížky, nachází se v amorfním stavu. Uspořádání řetězců v amorfní fázi je charakterizováno konformací náhodných, vzájemně propletených klubek.



Obr. 4 Rozdíl mezi amorfním (vlevo) a krystalickým (vpravo) uspořádáním [30]

Na chování amorfních polymerů má zásadní vliv teplota. Vlivem působení teploty dochází u amorfních polymerů ke změnám ve struktuře. [4]

Podle fyzikálních vlastností můžeme rozlišit tři oblasti:

- Sklovitá oblast:** materiál je nepoddajný, tuhý a mnohdy křehký.
- Kaučukovitá oblast:** materiál lze vratně deformovat.
- Oblast tečení:** nevratné deformace, vlastnosti jako viskózní kapalina.

2.1.1 Sklovitá oblast

Sklovitá oblast má název podle vlastností, které polymer v této fázi má – chová se podobně jako sklo. Ve sklovité oblasti jsou propletená klubka velmi blízko sebe. Při namáhání dochází pouze ke změnám délek mezi atomy a deformací primárních vazeb. Jedná se o deformaci vratnou (elastickou). Materiál je tuhý ($E = 10^2 - 10^4$ MPa), tvrdý a křehký. Charakteristickou teplotu skelného přechodu značíme T_g . Značí hranici mezi sklovitou a kaučukovitou oblastí. Teplotu skelného přechodu T_g mohou ovlivňovat např. boční substituenty nebo mezimolekulární síly. [25]

Ve skelném stavu má polymer podobné vlastnosti jako krystalická látka, ale neuspořádanou struktur kapaliny. Proto se mluvíme o přechlazené kapalině, protože molekulární pohyby jsou zamrznuty. [4]

2.1.2 Kaučukovitá oblast

V přechodové oblasti v okolí T_g se vlastnosti amorfního termoplastu mění skokem a polymer nabývá kaučukovitou pružnost. Modul pružnosti (E) poklesne přibližně o tři řády. Toto chování je způsobeno zvýšenou pohyblivostí částí (segmentů) makromolekul, které konají rotační nebo kývavý pohyb (poklesnou mezimolekulární síly). Teplota zesklenní polymeru závisí na jeho molekulární struktuře a na velikosti mezimolekulárních sil (tedy i na chemickém složení polymeru). Teplotu zesklenní je možné ovlivnit přidávkem změkčovadel, čímž se snižují síly mezi makromolekulami a tím i T_g , nebo kopolymerací takových monomerů, kterými se zvyšuje pohyblivost makromolekul. [31] Kaučukovitá oblast vděčí svému názvu díky vlastnostem polymeru v této oblasti, které má podobné s gumou. Veškeré deformace jsou vratné. Propletená klubka jsou výrazně volnější. [25]

2.1.3 Oblast tečení

V této oblasti modul pružnosti klesá skokem na nulovou hodnotu (dochází k pohybu makromolekul vůči sobě navzájem). [31] Klubka polymerů jsou rozpletená a zároveň po sobě jednotlivá klubka klouzají, což znamená, že se polymer chová jako viskózní kapalina (převládá plastická deformace), polymer teče. [25] Nad teplotou T_f se nachází oblast zpracovatelnosti amorfních termoplastů technologickými postupy, jako je vstřikování, vytlačování apod. [31]

2.2 KRYSTALICKÉ POLYMERY

Za určitých podmínek mají polymerní řetězce tendenci se pravidelně prostorově uspořádat. Předpokladem tohoto uspořádání je geometrická pravidelnost úseků řetězců a dostatečná síla mezimolekulárních sil. Tento proces uspořádání nazýváme krystalizace.

Proces krystalizace dělíme na dvě fáze:

- 1) Nukleace – vznik krystalizačních zárodků
- 2) Růst – vznikají lamely a sférolity

Krystalické polymery mají na rozdíl od amorfních polymerů pravidelné prostorové uspořádání, takže je můžeme popsat pomocí krystalických mřížek. Při zahřívání krystalických polymerů dochází ke skokovým změnám vlastností při teplotě tání T_m krystalitů. Tání je změna krystalické fáze na kapalnou a dochází k rozpadu krystalické struktury polymeru. [4]

2.2.1 Primární a sekundární krystalizace

Krystalizace, která probíhá při tuhnutí taveniny polymeru, je označována jako krystalizace primární a je spojena se změnou skupenství z polymerní taveniny na tuhé skupenství. Krystalizace však může v omezené míře pokračovat i v tuhém stavu, označované jako krystalizace sekundární. Dodatečná, sekundární, krystalizace se týká oblastí, které při primární krystalizaci nedosáhly rovnovážného stavu. [33] Sekundární krystalizace je mnohem pomalejší, polymer zvětšuje svoji termodynamickou stabilitu přemístováním poruch v krystalové mřížce takovým způsobem, že se zmenšuje poměr povrchu k objemu jednotlivých krystalů. [34]

2.2.2 Polymorfismus

Mnoho polymerů má schopnost, že mohou existovat ve více krystalografických strukturách, což vede k různým krystalickým fázím, každá s jinou krystalickou mřížkou. Tato vlastnost se nazývá polymorfismus.

Polymorfismus může výrazně ovlivňovat výsledné vlastnosti výrobku, ať už v negativním, nebo pozitivním smyslu, protože se změnou krystalické mřížky dochází ke změnám hustoty,

teploty tání a dalších od nich odvozených vlastností (mechanických, teplotních, elektrické, rozpustnost a dalších).

Některé polymery jsou v určitých krystalických fázích metastabilní, takže samovolně přecházejí na stabilní fázi. Tento přechod může být časově značně náročný, což je pro výrobu neekonomické, a proto je snahou tento přechod urychlit.

Pravidelné prostorové uspořádání v požadované krystalické modifikaci je důležité pro následné aplikace polymerů, proto se věnuje značná pozornost tvorbě a řízení průběhu procesu krystalizace a fázové transformace.

Polymorfismus se vyskytuje v mnoha polymerních materiálech, např. polyethylen (PE), polypropylen (PP), polypentan-1 a zde studovaný isotaktický polybuten -1. [16]

3 FÁZOVÉ PŘEMĚNY

Řada polymerů je polymorfní – mohou existovat v krystalograficky rozdílných strukturách. Každá z těchto krystalických modifikací má teplotní a tlakové rozmezí, kde je stálá. Existují také krystalické struktury, které jsou sice termodynamicky nestálé, ale kinetické důvody brání jejich přeměně ve stálé struktury. Změnou teploty (nebo tlaku) může dojít ke krystalickým přeměnám. Pokud jsou vratné, nazýváme je enantiotropní, pokud jsou nevratné, jedná se o monotropní přeměny. Řada polymerů vykazuje monotropní přeměny metastabilních struktur ve stabilní. [4]

Polymorfní změny jsou přechodem prvního řádu, stejně jako krystalizace z taveniny nebo roztoku a jsou charakterizovány nukleací a růstem. Hlavní řídicí silou pro tvorbu nové fáze v existujícím krystalu je nižší entalpie stabilní fáze. O vzniku určitého polymorfu se rozhoduje již v prenukleačním (agregačním) stádiu na základě kompetice kinetických a termodynamických faktorů při krystalizaci. [32]

Mnoho polymerů vykazuje monotropní fázovou přeměnu metastabilní struktury do stabilní. Např. isotaktický polybuten-1 (iPB-1) krystalizuje ochlazením taveniny do tetragonální mřížky (fáze II) charakterizované šroubovicí 11/3. Tato nestabilní struktura se transformuje na stabilní formu I, hexagonální, nebo triklinickou, charakterizovanou šroubovicí 3/1. Isotaktický polypropylen krystalizuje nejen ve stabilní monoklinické α modifikaci, ale také v nestabilní β nebo γ modifikaci. Přechod nestabilních forem do stabilní α -modifikace proběhne při teplotách nad 130 °C. U některých polymerů se krystalické změny objeví jako následek tahové nebo smykové deformace. [32]

4 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1

4.1 Historie Polybutenu-1

Polybuten-1 byl poprvé syntetizován v roce 1954, zhruba jeden rok po první polymeraci polypropylenu (PP). Trvalo dalších 10 let než Chemické závody HÜLS, Německo začaly první sériovou produkci polybutenu-1 pod marketingovým názvem Vestolen BT.

Nezávisle na německém závodě Mobil Oil ve Spojených státech započal vlastní proces výroby polybutenu-1. V roce 1968 byla ve městě Taft, Louisiana, postavena malá továrna na výrobu tohoto polymeru. Na počátku 70. let byla tato továrna převzata firmou Witco Chemical Corporation.

V roce 1973 společnost HÜLS stáhla Vestolen BT z trhu v důsledku problému během výrobního procesu.

Ke konci roku 1977 společnost Shell Chemicals USA, pobočka Shell Oil Company, koupila výrobní proces PB-1 od společnosti Witco, zahrnující továrnu ve městě Taft. Shell investoval velké finance, které vedly ke zlepšení kvality výsledného produktu a zvýšily produkci PB-1 na zhruba 27 kilotun za rok. [2]

V dnešní době probíhá výroba zejména ve společnosti Basell Polyolefines v Německu a Nizozemí. Roční produkce přesahuje 60 kilotun za rok.

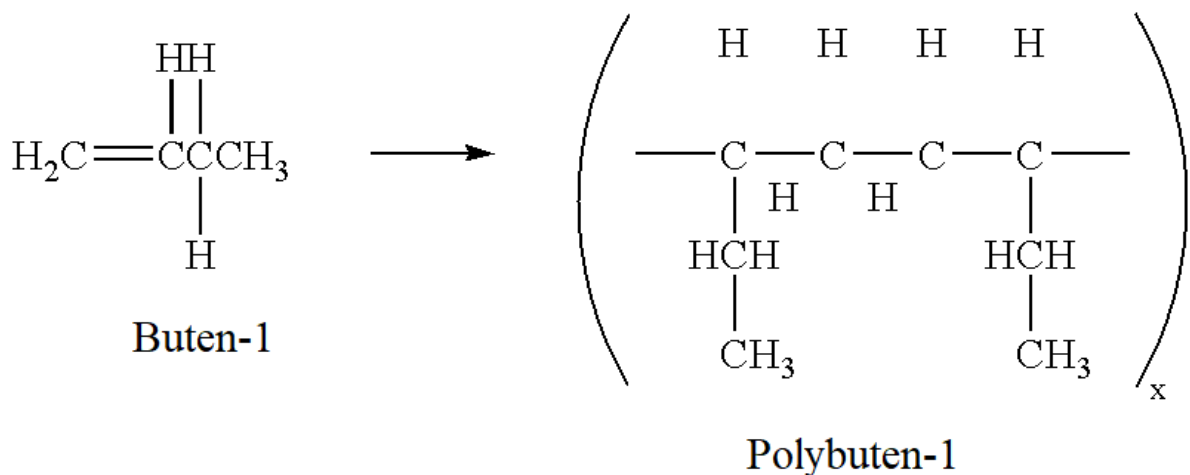
Tab. 2 *Milníky v historii výroby PB-1 [2]*

1954	První syntetizace PB-1
1964	Zahájena sériová produkce v Německo, společnost HÜLS
1968	Zahájena sériová produkce v USA, společnost Mobil Oil
1973	Zastavení produkce v Německu
1977	Shell Oil Company kupuje společnost Witco a zvyšuje produkci
Současnost	Produkce PB-1 po celém světě, majoritní výrobce Basell Polyolefines

4.2 Výroba polybutenu-1

Polybuten-1 se vyrábí polymerací butenu-1. Polymerace probíhá v rozpouštědle za přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů za vzniku převážně isotaktického polymeru. [3] Dnes nejběžněji používané kombinace katalyzátorů jsou TiCl_3 , TiCl_4 s trialkylaluminiovými sloučeninami. [4]

Mimořádně vysoká molekulová hmotnost ve spojení s krystalinitou je příčinou mimořádné odolnosti isotaktického polybutenu-1 proti korozi za napětí a tečení. To umožňuje ve srovnání s PE a PP zmenšit tloušťku stěn trubek vyrobených z tohoto materiálu. Chemické odolnosti a elektroizolační vlastnosti jsou podobné jako u ostatních polyolefinů. [3]

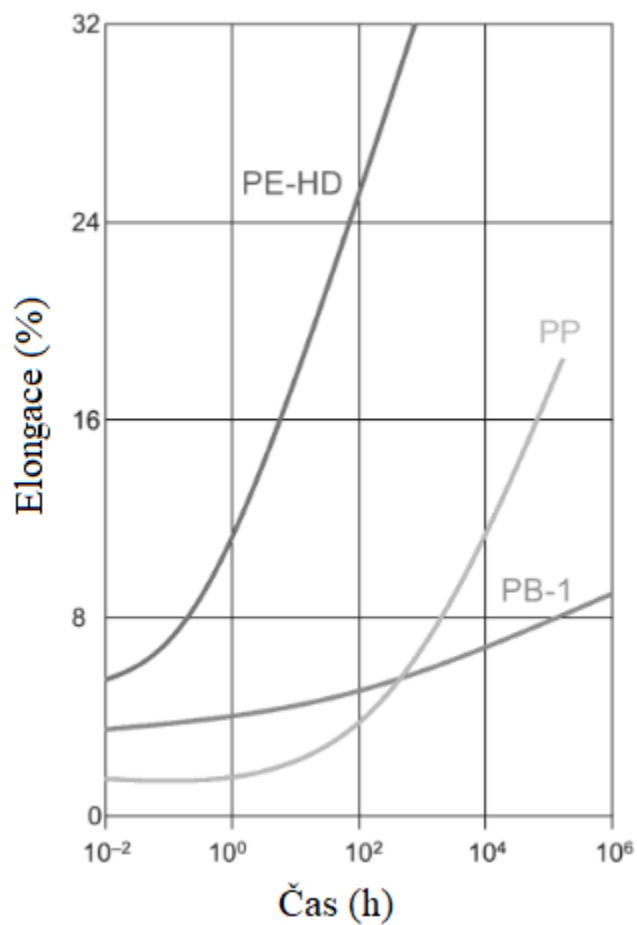


Obr. 5 Strukturální vzorec butenu-1, respektive polybutenu-1 [28]

4.3 Vlastnosti polybutenu-1

Polybuten-1 v sobě zahrnuje typické vlastnosti konvenčních polyolefinů s vlastnostmi technických polymerů. Jediný rozdíl mezi PB-1 a polyethylenem či polypropylenem je ve větším počtu uhlíkových atomů v monomeru. [5]

To, co dále odlišuje iPB-1 od zbylých polyolefinů (PP, PE), je relativní snadnost, se kterou lze získat všechny jeho fáze v čisté podobě. [16]



Obr. 6 Závislost elongace (prodloužení) na čase u vybraných polymerů [29]

Typická relativní molekulová hmotnost M_r u PB-1 je zhruba okolo 750 000. Vysoká relativní molekulová hmotnost nemá žádný význam na zpracovatelnost, což znamená, že PB-1 se lehce zpracovává konvenčním vybavením. [5]

Pevnost taveniny je zhruba dvojnásobná ve srovnání s PP, což má za následek lepší tažnost a menší oslabení taveniny během její extruze. [5]

Isotaktický polybuten-1 má také vysokou flexibilitu, která zůstává vysoká i během nízkých teplot, což usnadňuje využití v praxi. [5]

Stabilní fáze I má teplotu tání v rozmezí 121-130 °C, což v kombinaci s vysokou odolností proti tečení zaručuje dlouhodobou životnost materiálu.

Ve srovnání s ostatními polyolefiny má PB-1 vysokou odolnost proti tečení – creep. Díky těmto vlastnostem se hojně používá pro rozvody teplé vody.

PB-1 je všeobecně odolný proti chemikáliím jako jsou například detergenty, oleje, tuky, kyseliny, zásady, alkoholy, ketony, alifatické uhlovodíky a horké roztoky polárních látek zahrnující vodu. Naopak vykazuje nižší odolnost vůči aromatickým a chlorovaným uhlovodíkům, a také oxidačním kyselinám v porovnání s jinými polymery jako jsou polysulfony a polyamid 66 (PA66). Mezi další vlastnosti patří vynikající odolnost vůči otěru za mokra, zpracovatelsky výhodná viskozita taveniny (stříhové ztenčení) a dobrá disperze plniva. [35]

Některé další vlastnosti:

- Modul pružnosti E: 290-295 MPa
- Pevnost v tahu: 36,5 MPa
- Krystalinita: 48–55 %
- Absorpce vody: <0,03 %
- Teplota skelného přechodu T_g : -25 °C až -17 °C
- Tepelná vodivost λ_T : 0,22 W / (m · K)

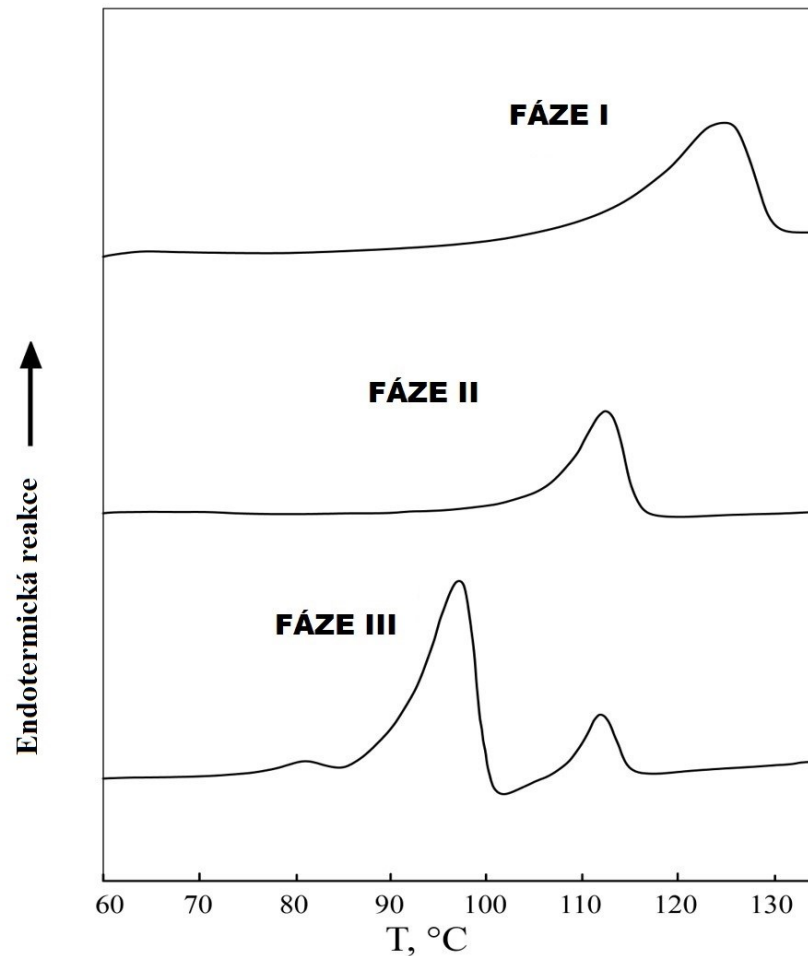
5 FÁZOVÉ PŘEMĚNY IPB-1

Praktickou nevýhodou iPB-1 v průmyslové aplikaci je komplikovaná příprava nejstabilnější a fyzikálně nejvýhodnější krystalické fáze I. Isotaktický polybuten-1 totiž může tvořit až pět krystalických modifikací, které se liší svými vlastnostmi, nejdůležitější modifikace jsou krystalické formy I, I', II a III.: [5, 26] Krystalické modifikace iPB-1 se liší šroubovicovou konformací, v závislosti na odlišných tepelných a mechanických historiích.

- Stabilní krystalická fáze I vzniká samovolnou transformací fáze II. Podíl zbývající amorfní fáze je 32-36 %. Podíl amorfní části se během měsíců až několika let snižuje, díky pomalé sekundární krystalizaci fáze I. [6]
- Stabilní krystalická fáze I' se vytváří vysrážením z roztoku AAc (isoamylacetát). Podíl amorfní fáze je zhruba 35 %. Rozdíl mezi fází I' a fází I je v krystalické mřížce a způsobu přípravy. [6, 26]
- Nestabilní krystalická fáze II vzniká krystalizací taveniny nebo také vypařováním z roztoku AAc, CCl₄ (chlorid uhličitý). Tato fáze se samovolně přemění na fází I během několika dnů až týdnů. Podíl amorfní fáze je 26 %. [6]
- Stabilní krystalická fáze III vzniká vypařováním z roztoku AAc, xylenu, či CCl₄ pomocí acetonu, ethanolu aj. Podíl amorfní fáze je 20-24 %. Krystalizace z roztoku je jediná možnost, jak dosáhnout fáze III. [6, 26]

Tab. 3 Nejdůležitější modifikace iPB-1 [5,26]

Krystalická fáze	Krystalická mřížka	Typ šroubovice	Hustota g/cm ³	Teplota tání °C
I	Zdvojená šesterečná	3/1	0,95	126-128
I'	Šesterečná	3/1	0,95	95-100
II	Čtverečná	11/3	0,907	114-117
III	Kosočtverečná	4/1	0,897	96



Obr. 7 DSC skeny hlavních krystalických fází iPB-1 [26]

Pro praktické využití iPB-1, díky svým dobrým mechanickým vlastnostem, chemickou a fyzickou odolností proti vnějším vlivům, a také schopnosti odolávat vysokým teplotám, využíváme stabilní fázi I. Výroba této stabilní fáze I je ovlivněna relativně pomalým, spontánním, nevratným přechodem z fáze II na fázi I. [5] Detaily přeměny fáze II → I nejsou stále plně vysvětleny. Jisté je, že proces probíhá přes sekundární nukleaci na krystalech fáze II.

Praktický význam procesu spočívá v tom, že transformací se zlepší řada fyzikálních vlastností, jako je hustota, teplota tání, pevnost, tuhost. Celková morfologie se během transformace nemění. Teplota tání se posouvá nahoru o 10-15 °C a fáze I a II mají odlišnou entalpii tání.

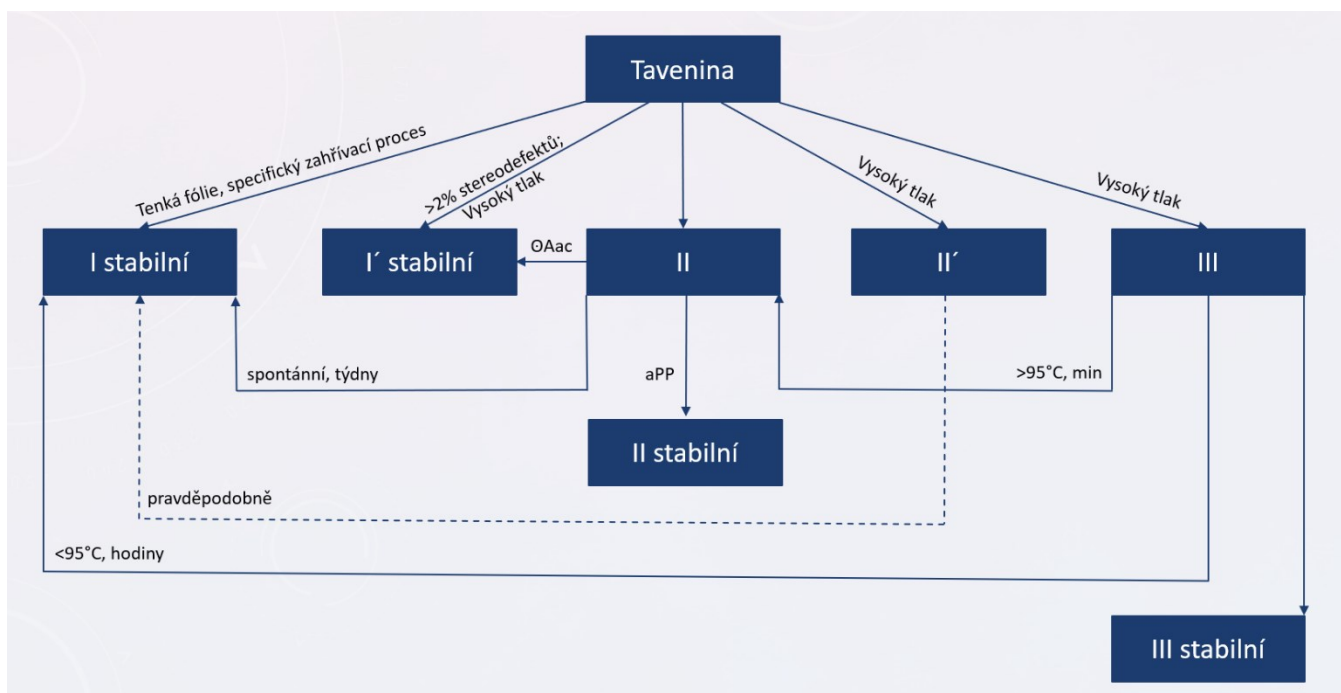
Nejdůležitější změnou, která provází přechod II → I, je zvýšení hustoty a zmenšení objemu vzorku. U fáze II jsou šroubovice 11/3 volně stěsnány a hustota je $\rho_{II} = 0.907 \text{ g/cm}^3$ ($T_{mII} = 128\text{-}131 \text{ }^\circ\text{C}$), což je mírně vyšší než hustota amorfní fáze $\rho_a = 0.868 \text{ g/cm}^3$ ($T_g = -54,2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Stěsnání řetězců v šroubovici 3/1 modifikace I odpovídá krystalické fázi o vyšší hustotě $\rho_I = 0.95 \text{ g/cm}^3$ ($T_{mI} =$ až do $141 \text{ }^\circ\text{C}$) a při transformaci se objem vzorků zmenšuje o 4 %.

Změna objemu při transformaci II → I zvětší napětí na mezifázovém rozhraní krystal – amorfní fáze, což může vést ke změnám hodnot T_g . [26]

Fáze III je ze všech čtyř fází nejméně stabilní, zvláště za teplot vyšších, než je $95 \text{ }^\circ\text{C}$. Pod touto hranicí je relativně stabilní. U teplot blízcí se této hranici začíná částečná transformace na fázi I. [5]

Fáze II' vzniká za vysokého tlaku z taveniny a pravděpodobně přechází na fázi I.



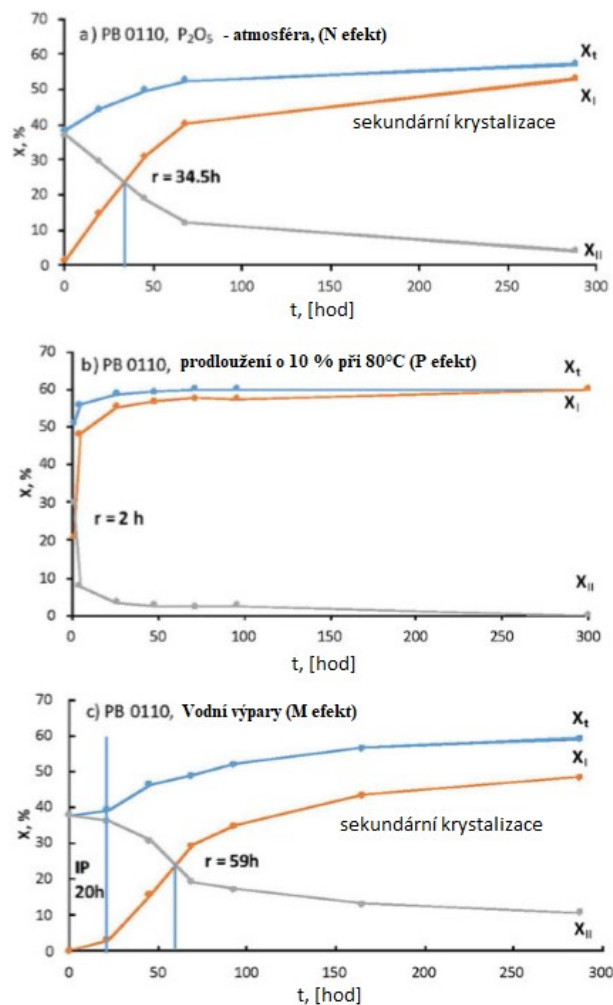
Obr. 8 Fázové transformace iPB-1 [26]

5.1 Typy fázových přeměn II – I u iPB-1

Rychlost přeměny fáze II na fázi I u iPB-1 je ovlivněna formou transformačních zárodků fáze I. Základní rozdělení je [5]:

- typ přeměny P (plus – rychlejší než standartní rychlost přeměny fáze II na fázi I)
- typ přeměny N (neutrální – standartní typ)
- typ přeměny M (mínus – rychlost přeměny je výrazně zpomalena díky indukční periodě)

Indukční perioda, ve které neprobíhá nebo téměř neprobíhá fázová přeměna, zpomaluje počátek přeměny fáze. Indukční periodu lze popsat jako čas uplynulý mezi počátkem a výrazným (náhlým) růstem krystalinity.



Obr. 9 Typy fázové přeměny II na I a jejich závislost na čase [5, 26]

5.2 Mísitelnost isotaktického polybutenu-1

Směsi polymerů se připravují proto, aby kombinací dvou nebo více rozdílných polymerů vznikl materiál s požadovanými vlastnostmi, podobně jako je tomu u kopolymerace polymerů. [4]

Hlavním problémem u směsí polymerů je, jak zaručit dobrý přenos napětí mezi složkami systému. Jen tak je možno účinně využít fyzikálních vlastností složek, aby dávaly směs o žádaných vlastnostech. Jednou cestou řešení je najít systém s mísitelnými amorfními fázemi. Takový systém vytváří jednu směsnou amorfní fázi, kde nevystávají problémy přenosu napětí na rozhraní fází. [4]

5.2.1 Směsi iPB +PP připravené z taveniny

Mísitelnost iPB-1 s polypropylenem (PP) není jednoznačně prokázána. Mnoho výzkumů se mísitelností těchto dvou polymerů zabývalo, avšak jejich závěry se lišily. [5]

Isotaktický polybuten-1 a isotaktický polypropylen jsou částečně mísitelné v tekutém stavu, což značně zlepšuje mechanické vlastnosti těchto látek. [5] Siegmann experimentálně ověřil, že existují určité morfologické variace sférolitů iPP v závislosti na malém množství přidaného iPB-1. Dospěl k závěru, že iPB-1 funguje jako mísitelné ředidlo, které bylo vyloučeno ze sférolitů iPP během krystalizace, a že tyto dvě složky jsou velmi dobře kompatibilní v amorfním stavu. [5]

Výsledky experimentů Hsu a Geila se lišily, jelikož uvedli, že existuje jistá míra kompatibility mezi iPP a iPB-1 v tavenině, ale mísitelnosti je obtížné dosáhnout při běžných podmínkách míchacího procesu taveniny. [17]

Shieh et al. 21, Boor a Mitchell 22 a Zhang et al. 23 zjistili, že krystalická fáze II iPB-1 se jednoduše transformuje na fázi I za pokojové teploty, pokud obsahuje PP. [21, 22, 23]

Přídavek iPP urychlil fázovou přeměnu II – I (poločas fázové transformace 29 hodin), na druhou stranu přidání 5 % amorfního ataktického polypropylenu (aPP) do iPB-1 zpomalilo fázovou přeměnu na zhruba 90 hodin [5].

5.2.2 Směsi iPB + PE připravené z taveniny

Podle Kaszonyiové et al. 5 hmotnostních % množství lineárního vysokohustotního polyethylenu (HDPE) zrychlilo fázovou přeměnu u vzorku PB 0110. V případě HDPE na 43 hodin. Tyto výsledky se v podstatě shodují s výzkumem Boora a Mitchella, kteří potvrdili, že 2 a 5 % iPP, nebo 3 % HDPE zvyšují rychlost přeměny, nicméně přidání 1,4 trans-polybutadienu (3 %), nebo 3 % ataktického polypropylenu nemělo žádný vliv na rychlost fázové přeměny. [5]

Výzkum nadále potvrdil, že větvený, nízkohustotní polyethylen (LDPE) a ataktický polystyren (aPS) mírně zrychlí fázovou přeměnu na 49 hodin, respektive 36 hodin. Přidání aPS změnilo typ přeměny z typu M na N, a také zvýšilo celkový poměr amorfní fáze v polymeru na 68 %. [5]

Výzkum se také zabýval vlivem taveniny iPB-1 s nadmolekulárními sloučeninami obsahující methylovou skupinu – CH₂ na fázovou přeměnu fáze II na fázi I. Ukázalo se, že přidáním 5 % parafínu do vzorku PB 0110 znatelně zkrátí dobu přeměny fáze II na I z 60 hodin na 12 hodin, navíc se změní typ transformace z typu M na typ P. [5] Stejný vliv parafínu byl zpozorován i na vzorku PB 0300. [5]

5.2.3 Směsi připravené z taveniny iPB-1 a dalších polymerů

Isotaktický polystyren (iPS), polymethylmethakrylát (PMMA), polyvinylalkohol (PVA), polylaktid (PLA) a polyakrylová kyselina (PAA) měly malý vliv na rychlost přeměny a nemění typ transformace. [5]

Negativní vliv byl také zpozorován v případě ethylen propylenové kaučuku (EPM), ale nebyl tak výrazný (68 hodin u vzorku PB 0110 + 5 % EPM a 61 hodin u vzorku PB 0300 + 5 % EPM). [5]

Nepravidelnosti v polymerním řetězci (kopolymery), nebo v celém vzorku (směsi iPB-1), dovolují vyšší segmentální pohyblivost, která podporuje růst zárodku fáze I. Ataktický polypropylen a EPM se chovají jako zahušťovadla, blokující segmentální pohyblivost polymerních řetězců iPB-1 a zpomalující rychlost přeměny z fáze II na fázi I. [5]

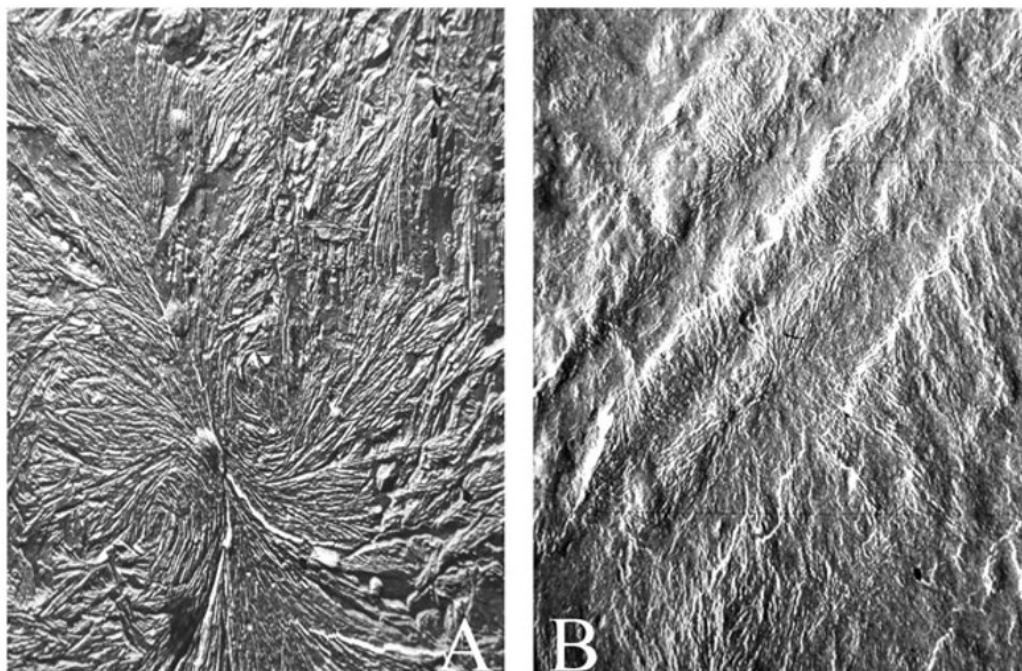
5.2.4 Směsi připravené z roztoků iPB a dalších polymerů

Polymerní směsi je možno připravit nejen z taveniny, ale také ze společného roztoku mísených polymerů, přičemž je však nutno vzít v potaz, že rozpuštění iPB-1 v CCl_4 , xylenu, amyl acetátu nebo tetrahydronaftalenu a následným odpařováním ředidla nebo srážením může být dosaženo i jiných krystalických fází I a III. [5]

Gohil a Petermann studovali krystalovou strukturu polymerní směsi iPB-1 a PP připravených z roztoku. Ve směsi našli jehličkovité krystaly. Výzkum Kaszonyiové et al. zjistil, že přidání 5 % parafinu do vzorku PB 0300 připraveného z heptanového rozpouštědla, který krystalizoval z taveniny ($140\text{ }^\circ\text{C}$, po dobu 5 minut), způsobil výrazné snížení poločasu přeměny na hodnotu $r = 1$ hodina. Tento poznatek znamenal, že vliv aditiv (přísad) měl menší vliv na poločas přeměny než vliv rozpouštědla. Aditiva i rozpouštědla obsahovala $-\text{CH}_2$ skupinu, ale jejich molekulová hmotnost se lišila, a nižší molekulová hmotnost značně zvyšovala segmentovou mobilitu. [5]

Tab. 4 Vliv mísitelných přísad na dobu přeměny [5]

Vzorek	5% přísada	Doba přeměny [hod.] (po 5 minutách tavení při $160\text{ }^\circ\text{C}$)	Podíl amorfni fáze [%]
PB 0110	Parafin	12	56
	iPP	29	58
	aPS	36	68
	HDPE	43	61
	PVA	43	62
	PLA	44	61
	iPS	47	58
	PMMA	48	55
	LDPE	49	58
	PVB	53	65
	Bez přísady	60	58
	EPM	68	62
	aPP	90	62
PB 0300	Parafin	23	x
	HDPE	24	x
	LDPE	32	51
	iPS	34	67
	Bez přísady	59	54
	EPM	61	56



Obr. 10. Snímky selektivně leptaného polymeru PB 0110 připraveného z taveniny (A) a připraveného z 0,1% roztoku xylenu (B). [5]

5.3 Vliv tlaku na rychlost přeměny fáze II na fázi I

Výzkum Armeniadese a Baera ukázal, že zvýšení hydrostatického tlaku nebo působení deformace (tlak, stříh) za pokojové teploty má pozitivní vliv na rychlost transformace z fáze II na fázi I. Výzkum Gohila et al. dokázal, že růst krystalů vyvolaný vnějšími vlivy (deformace) byl zpozorován i za nízkých teplot okolo -150°C . [20]

Nakafuku a Miyaki došli k závěru, že vystavení vzorku tlaku nad 0,09 MPa zaručuje kompletní přeměnu na fázi I, bez výskytu zbytkové fáze II, což potvrdil i výzkum Kaszonyiové et al. [5]

Změna tlaku neměla žádný vliv na fázi I a fázi III, zatímco vzorek fáze II vystavený tlaku 7 MPa po dobu 5 minut změnil rychlost přeměny na fázi I, typ P. Pokud se zvýšení tlaku prodloužilo po dobu 15 minut, úplný přechod fáze II na fázi I byl kompletní. [5]

Dokonce i relativně malé zvýšení tlaku způsobuje přiblížení molekulárních řetězců blíže k sobě, což jak se zdá, zvyšuje rychlost přeměny. [5]

Čínský výzkum prokázal, že zvýšení tlaku mělo předejít odporu vůči pohybu bočních řetězců v makromolekule, což je nejjednodušší a nejefektivnější cestu, jak zrychlit fázový přechod a uvést výrobu PB-1 do reálného provozu. [40]

Tab. 5 Vliv zatížení na jednotlivé krystalické fáze [5]

	Vnější zatížení	Doba zatížení [min]	Množství fáze I [%]	Množství fáze II [%]	Množství fáze III [%]
Fáze I	Bez vnějšího zatížení	-	100	-	-
	Tlak 7 MPa	1 x 5	100	-	-
Fáze II	Bez vnějšího zatížení	-	-	100	-
	Tlak 7 MPa	1 x 5	51,5	48,5	-
		2 x 5	70	30	-
		3 x 5	100	-	-
		4 x 5	100	-	-
		5 x 5	100	-	-
Fáze III	Bez vnějšího zatížení	-	-	-	100
	Tlak 7 MPa	1 x 5	-	-	100

5.4 Vliv plniv na rychlost přeměny fáze II na fázi I

Pro zlepšení mechanických vlastností můžou být také použity plniva v podobě pevných krystalů. Minerál montmorillonit narušuje morfologické uspořádání iPB-1 a způsobuje zvýšení transformačního poměru, jak ukázal výzkum Causina et al. Wanjale, Joga a Maregy et al. Tým Causina et al. stanovil, že minerál montmorillonit, jakožto aktivní plnivo zlepšuje mechanické a teplotní vlastnosti iPB-1. [18] Zhang et al. studovali vliv hlinitých a hořečnatých křemičitanů. Obě dvě sloučeniny ovlivňují fázovou přeměnu. Tento jev byl vysvětlen podobností krystalických mřížek hořečnatých silikátů a iPB-1, zatímco hlinité silikáty mají krystalickou mřížku odlišnou od iPB-1, což badatelé uvedli jako důvod zpomalení fázové přeměny. [5]

Výzkum Kaszonyiové et al. prokázal, že plniva (5 %) jako oxid titaničitý (TiO_2), víceštěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT), montmorillonit (MM) a grafit také zvyšují rychlost fázové přeměny II na I, konkrétně u PB 0110 z 60 h na 51 h, 55 h, 49 h a 48 h a mění typ fázové přeměny z typu M na typ N. Nicméně, stejné množství sazí nebo síranu barnatého (BaSO_4) mírně zpomaluje přeměnu a neovlivňuje typ přeměny. [5]

Množství amorfni fáze na začátku fázové přeměny bylo lehce vyšší než u výchozího vzorku PB 0110, s výjimkou přísad grafitu. [5]

Tab. 6 Vliv plniv na rychlost přeměny fáze II na I [5]

Přísada - 5 %	Doba přeměny (tání 5 min, 160 °C) [h]	Typ přeměny	IP [h]	Podíl amorfni fáze [%]
Grafit	48	N	-	39
MM	49	N	-	64
TiO ₂	51	N	-	63
MWCNT	54	N	-	63
Saze	65	M	16	64
BaSO ₄	65	M	17	62

5.5 Vliv ozařování na rychlost přeměny fáze II na fázi I

Vliv elektronového a gama záření má za následek rozštěpení řetězců čistého iPB-1 i směsi iPB-1 s rozvětveným polypropylenem (PP). Výzkum Luonga a Saloveye ukázal, že přeměna fáze II na fázi I může být potlačena ozářením elektrony. [19] Porovnáním infračervených spekter vzorků ozářených elektrony v prostředí vzduchu a ve vakuu se zjistilo, že radikály produkované ozářením jsou zachytávány atmosférickým kyslíkem, což brání intermolekulárnímu zesíťování a umožňuje normální expanzi šroubovice během přeměny z fáze II na fázi I. Kromě toho bylo zpozorováno, že opětovné roztavení elektrony ozářeného vzorku, který byl ve fázi II, vede k okamžité přeměně na fázi I. [5]

Výsledky zkoumání Kaszonyiové et al. naopak prokázaly, že beta záření působící na vzorek iPB-1 způsobuje částečnou degradaci v podobě štěpení řetězců, které zvyšuje rychlost přeměny. Například dávka ozáření 198 kGy na vzorek PB 0110 vedla ke zrychlení přeměny o polovinu, respektive ze 48 hodin na 24 hodin. Beta záření současně způsobuje zesíťování polymerních řetězců v důsledku přidání polyfunkčních monomerů. [5]

Tab. 7 Vliv množství záření na dobu přeměny [5]

Vzorek	Dávka záření beta [kGy]	Poločas přeměny (tavení 10 min při 195 °C) [h]
PB 0110	0	48
	99	36
	132	36
	165	36
	198	24
PB 8640	0	10
	99	5
	132	5
	198	1

5.6 Vliv tloušťky vzorku na rychlost přeměny fáze II na fázi I

Tloušťka vzorků (1, 2, 3 a 6 mm) nemá vliv jak na fázovou přeměnu, tak na typ fázové přeměny. [5]

5.7 Shrnutí poznatků

Tab. 8 *Shrnutí nejvýznamnějších vlivů na rychlost přeměny fáze II na fázi I [26]*

Základní rozdělení	Typ ovlivnění	Vliv
Struktura vzorku	Délka molekulového řetězce	Zpomaluje
	Kopolymerace s – CH ₂ skupinami	Urychluje
	Isotakticitu	Zpomaluje
	Směsi s iPB-1 s – CH ₂ skupinami	Urychluje
Vliv podmínek tavení před rekrystalizací	Doba	Zpomaluje
	Teplota	Zpomaluje
Vliv fyzikálních faktorů na fázovou transformaci fáze II na fázi I	Mechanické namáhání	Urychluje
	Teplota 25 °C	Optimum
	Beta ozáření	Urychluje
	Rozpouštědla	Urychluje
	Voda	Zpomaluje
	Nukleační činidla	Urychluje
	Antinukleační činidla	Zpomaluje
	Plniva	Urychluje/Zpomaluje
	Elektrické pole	Urychluje
	Magnetické pole	Urychluje
	Ultrazvuk	Urychluje
	Stárnutí	Zpomaluje

5.8 Využití Polybutenu-1

Tento materiál se hojně používá jako trubky pro vedení horké i studené vody při stavbě domů, bytů, a také se používá jako materiál pro vedení horké vody u podlahového vytápění. Použití PB-1 sloužící jako vodovodní potrubí definuje norma ISO 15876. [36]

Hlavní přednosti PB-1 je jeho snadná svařitelnost, teplotní odolnost pro vodařské účely, flexibilita, rychlost instalace a vysoká odolnost proti hydrostatickému tlaku, pokud se porovnávají s konvenčními materiály, které se v tomto odvětví běžně používají. Nutno ovšem zmínit, že vodovodní potrubí vyrobené z PB-1 je v Severní Americe zakázané. Důvodem tohoto zákazu je degradace PB-1 způsobená chlorovanou vodou, což způsobovalo postupné prosakování, deformaci potrubí a následné vytopení obydlí. [38]

Podíl na trhu v Evropě a Asii je malý, nicméně se těší neustálému růstu podílu využití. Například ve státech jako je Kuvajt, Spojené Království, Jižní Korea a Španělsko, má PB-1 dominantní podíl při výstavbě vodovodních systémů. [37]

Občas se s tímto materiálem lze také setkat na plovárně, kde se používá jako tělo filtračního zařízení bazénů.

Velké rozšíření má také v potravinářském průmyslu, kde se používá jako materiál pro obaly potravin, zejména obaly sýrů, masných výrobků nebo ryb. Aplikace se dá rozdělit do dvou hlavních oblastí:

- Znovu uzavíratelné balení, kde PB-1 je použito zejména jako přísada k PE vedoucí ke zlepšení mechanických vlastností a kvality výsledného obalu. Použití zejména pro potravinářský a lékařský průmysl. [39]
- Snížení potřebné teploty pro utěsnění znovu uzavíratelných obalů a ke zlepšení optických vlastností (průhlednost) potravinářských a lékařských obalů. [39]

V budoucnu by se tento materiál mohl používat také pro výrobu syntetických vinných korků, což by mohlo vést k výraznému snížení využívání korku, materiálu získávaného ze stromů *Quercus subur*.



Obr. 11 Polybutenová trubka firmy Gabotherm určená pro podlahové vytápění [27]



Obr. 12 Pokládání trubek podlahového vytápění – maximální tlak uvnitř trubice je 10 barů [27]

6 RENTGENOVÁ ANALÝZA

6.1 Historie

V posledních desetiletích 19. stol. zkoumala řada badatelů elektrické výboje pod vysokým napětím ve zředěných plynech. Byly přitom objeveny tzv. katodové paprsky, o nichž se později zjistilo, že jsou to rychle se pohybující elektrony. Podobné pokusy s výboji v katodové trubici dělal v r. 1895 i W. C. Röntgen v laboratoři ve Würzburgu. [11] Neznámé paprsky pojmenoval jako paprsky X.

RTG difrakce byla objevena v roce 1912. O její objev se zasloužili Němci Max von Laue, Walter Friedrich a Paul Knipping. [12] V roce 1912 ozářili krystal modré skalice RTG svazkem a zjistili, že rozptýlená energie se od krystalu šíří pouze v určitých směrech, zatímco v jiných vyhasíná. [13]

Fakt, že v RTG difrakčním obraze krystalu musí být zakódována informace o jeho vnitřní struktuře, si poprvé uvědomil William L. Bragg, který ke svým pokusům začal používat monochromatický RTG svazek. V letech 1912 až 1922 určil, za přispění svého otce Williama H. Bragga, krystalové struktury prvků (diamantu, grafitu, mědi), jednoduchých anorganických sloučenin a minerálů (chloridu sodného a draselného, sfaleritu, fluoritu, pyritu, kalcitu, korundu, spinelu, ledu) a první organické látky (naftalenu). [12]

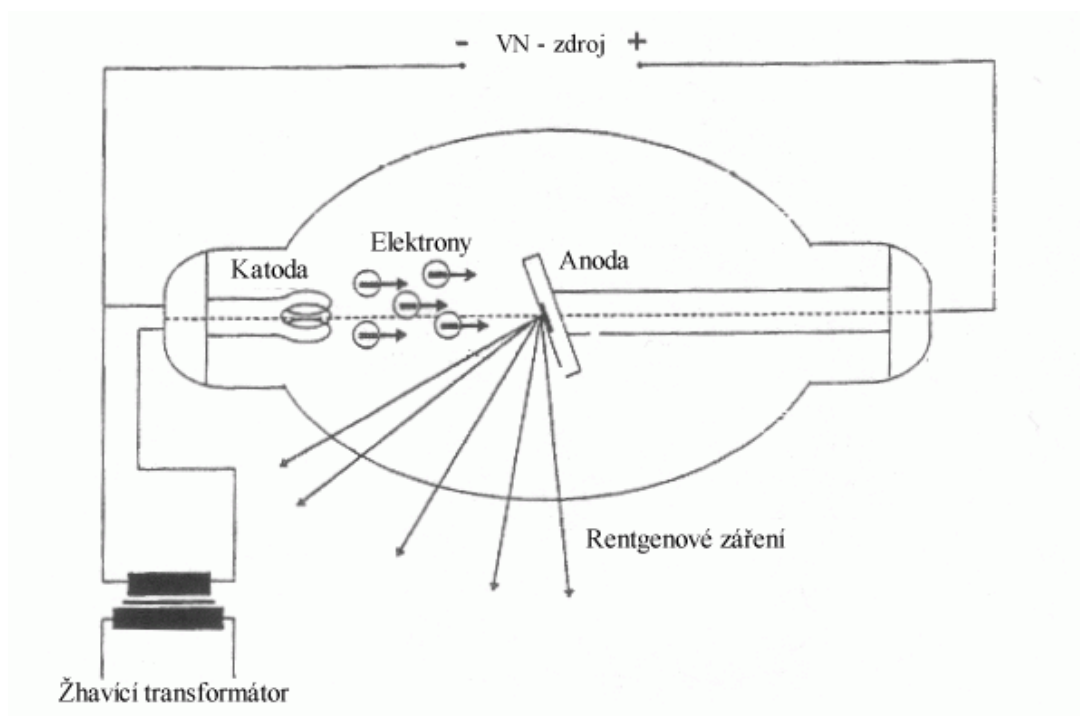
6.2 Rentgenové záření

Rentgenové záření má mnohem větší energii a kratší vlnovou délku než ultrafialové záření. Vlnová délka se pohybuje mezi 0,03 - 3 nm, což znamená, že některé paprsky jsou dokonce menší než atomy různých látek. [14]

Rentgenové záření je emitováno v rentgenkách při přechodu elektronů mezi vnitřními hladinami u těžších prvků. Je pronikavé a prochází hmotou. [15]

6.3 Zdroj RTG záření – rentgenka

Zdrojem rentgenového záření je speciální vakuová elektronka zvaná rentgenka, rentgenová lampa či trubice (angl. X-ray tube). Z elektronického hlediska je rentgenka klasická dioda zapojená v obvodu s vysokým napětím cca 20-200 kV. Žhavená katoda emituje elektrony, které jsou přitahovány k anodě. Po dopadu na anodu se elektrony prudce zabrzdí, přičemž část jejich kinetické energie se přemění na tvrdé elektromagnetické záření – rentgenové záření dvojího druhu: brzdné záření a charakteristické záření. [11]



Obr. 13 Základní schéma principu vzniku RTG záření [11]

6.3.1 Brzdné záření

Brzdné záření je důsledkem pohybu elektrického náboje, který je zabrzděn po dopadu na anodu. Vzniká elektromagnetické záření tím intenzivnější a tvrdší, čím prudší je zabrzdění. Brzdné rentgenové záření produkované rentgenkou má spojité spektrum. [11]

6.3.2 Charakteristické záření

Kromě brzdného rentgenového záření se spojitým spektrem je vyzařováno i určité množství charakteristického rentgenového záření s čárovým spektrem, jehož energie nezávisí na anodovém napětí, ale je dána materiálem anody. [11]

6.4 Rentgenová difrakce

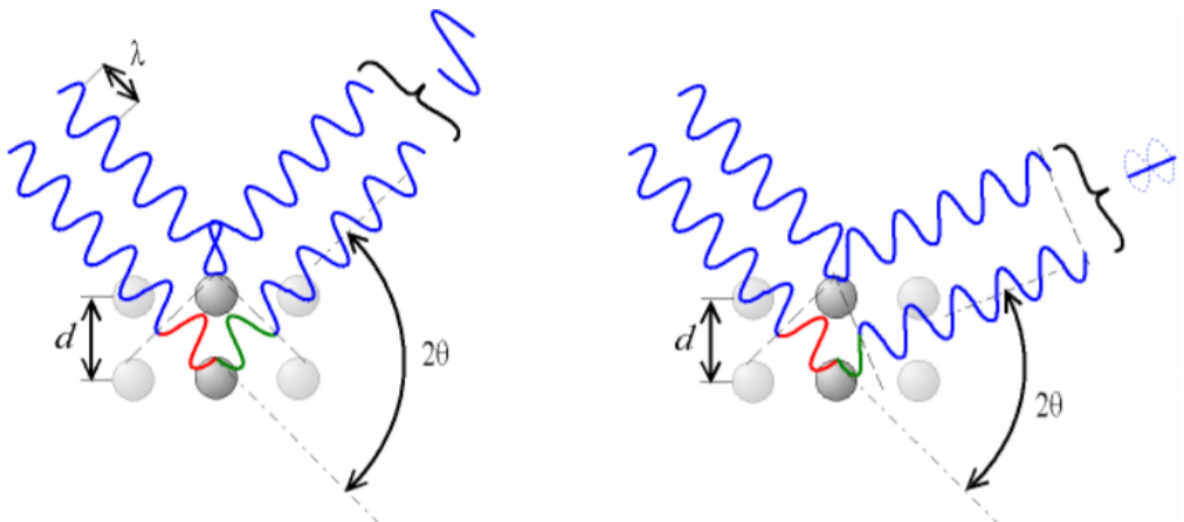
Základní model difrakčního procesu je založen na vlastnostech a rozptylu vlnění. Rentgenové záření rozkmitá elektronové obaly atomů a ty se stanou zdrojem sekundárního koherentního rentgenového záření, interference sekundárního záření způsobí, že v některých směrech dojde k zesílení intenzity záření, v jiných k zeslabení, popřípadě dochází k jejich zániku (destruktivní interference). [10]

Interferenci dvou fázově posunutých vln můžeme popsat pomocí Braggovy rovnice, která je fyzikálně ekvivalentní k Laueovým rovnicím. [10]

Braggova rovnice má tvar:

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

kde d je mezivzrostová vzdálenost, θ – difrakční úhel, n – řád difrakce a λ – vlnová délka.



Obr. 14 Braggova rovnice [10]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 VZORKY

7.1 Použité vzorky a jejich značení

iPB-1 je semikrystalický polymer se využívá v prostředí, kde je vyžadováno značné odolnosti proti creepu, odolnosti proti praskání ve vnějším prostředí a také využití za vyšších teplot. Je dobře mísitelný s polypropylenem (PP) z důvodu velké vzájemné podobnosti molekulové struktury. Jeden druh polymeru může mít více typů polymerů, které se mírně liší svými vlastnostmi, a tím i koncovým využitím polymeru.

Pod pojmem typ polymeru rozumíme obchodní (marketingový) název polymeru, který s sebou nese vlastnosti, použití a zpracovatelnost pod specifickým kódem výrobce, jako např. PB 0300. Pod pojmem druh polymeru je myšleno rozlišení druhu polymeru podle jeho chemického složení, molekulární struktury, jako např. isotaktický polybuten-1, HDPE atp. Použité vzorky isotaktického polybutenu-1 (iPB-1) jsou komerční produkty firmy Lyondell-Basell Industries N. V. (Nizozemí).

7.1.1 LyondellBasell PB 0110M

Tab. 9 Vybrané vlastnosti LyondellBasell PB 0110M [41]

Použití	Komerční – Aktivní
Dostupnost	Evropa, Severní Amerika, Střední východ, Asie, Austrálie a Nový Zéland
Aplikace	Održitelné fólie, flexibilní obaly, pevné obaly
Výroba	Vyfukování
Vlastnosti	Dobré tepelné vlastnosti, dobrá zpracovatelnost, dobré organoleptické vlastnosti
Bod tání	128 °C – Fáze II (změřeno ihned po tuhnutí)
ITT (190 °C/10.0 kg) ISO 1131	12 g /10 min

Polymer PB 0110 obsahuje nukleační činidlo neznámého původu, které je přidáno do směsi výrobcem. Podrobnosti ohledně polymerizace a přesného složení těchto vzorků nebylo uvedeno. [5]

7.1.2 LyondellBasell PB 0300M

Tab. 10 *Vybrané vlastnosti PB 0300M [41]*

Použití	Komerční – Aktivní
Dostupnost	Evropa, Severní Amerika, Střední východ, Asie, Austrálie a Nový Zéland
Aplikace	Održitelné fólie, flexibilní obaly, pevné obaly
Výroba	Vytlačování
Vlastnosti	Homopolymer, střední tvrdost
Bod tání	127 °C – Fáze II (změřeno ihned po tuhnutí)
ITT (190 °C/10.0 kg) ISO 1131	70 g /10 min

7.1.3 LyondellBasell PB 8640M

Tab. 11 *Vybrané vlastnosti PB 8640M [41]*

Použití	Komerční – Aktivní
Dostupnost	Evropa, Severní Amerika, Střední východ, Asie, Austrálie a Nový Zéland
Aplikace	Održitelné fólie, flexibilní obaly, pevné obaly, speciální obaly, potravinářské obaly,
Výroba	Vytlačování, vyfukování
Vlastnosti	Dobré tepelné vlastnosti, dobrá zpracovatelnost, dobré organoleptické vlastnosti, dobré optické vlastnosti
Bod tání	113 °C – Fáze II (změřeno ihned po tuhnutí)
ITT (190 °C/10.0 kg) ISO 1131	28 g /10 min

Vzorek PB 8640 je náhodný kopolymer buthenu s nízkým podílem ethylenu.

7.2 Vybrané polymerní příměsi

Níže popisují polymery, které byly přidány k základnímu polymeru tak, aby vznikla polymerní směs, která byla předmětem výzkumu.

7.2.1 LDPE (Nízkohustotní polyethylen)

Polyethyleny jsou typické polymery, jejichž vlastnosti jsou mimořádně závislé na jejich struktuře. Strukturní vlastnosti jsou základním parametrem pro rozlišení jednotlivých druhů polyethylenů. Podle vlastností se odvíjí i jejich názvy. [42]

Polyethylen s nízkou hustotou LDPE (Low Density Polyethylene) má hustotu v rozmezí 0,85-0,93 g/cm³. Důvodem nízké hustoty je velký počet dlouhých bočních struktur – CH₃ skupin v řetězci. Vysoká rozvětvenost brání těsnému uspořádání makromolekul, proto se LDPE vyznačuje nízkým obsahem krystalů, 40–50 %. [42]

7.2.2 HDPE (Vysokohustotní polyethylen)

Vysokohustotní polyethylen HDPE (High Density Polyethylene) má hustotu v rozmezí 0,945-0,965 g/cm³. Důvodem vysoké hustoty je nerozvětvený lineární řetězec, který umožňuje vznik většího množství krystalů, a to 60–80 %. [42]

8 MÍCHÁNÍ SMĚSÍ

Míchání polymerních směsí je důležitá část pro další analýzu vybraných směsí. Výběr příměsí polymerů k iPB-1 byl zvolen po předchozí literární rešerši a prvotních analýzách mísitelnosti směsí, pouze pro takové směsi, které byly mísitelné. Jednotlivé složky směsí byly naváženy s přesností na $\pm 0,1$ g pomocí laboratorních analytických vah (KERN, Německo). Pro míchání byl použit míchací dvouválec Collin W100T (Spojené království), který musel být přehřátý na teplotu 130°C. Tato teplota je těsně nad teplotou tání iPB-1, což se jeví jako ideální, nicméně realita byla jiná, protože vlivem disipace mechanické energie při míchání se teplota dvouválce zvýšila nad hranici teploty tání iPB-1, což bylo nežádoucí vzhledem k přílišnému roztavení míchaných polymerů, a tedy obtížné manipulaci s nimi. Řešením by byla automatická regulace teploty dvouválce, ovšem tento model laboratorního přístroje tuto funkci postrádal. Mnohem ideálnější by v tomto případě bylo použití hnětiče, nebo vybavenější model dvouválce s regulací teploty (chlazením). Po vyhřátí dvouválce byla vybraná směs vysypaná do dvouválce a zhruba minutu válcovaná. Po uplynutí této doby byl dvouválec zastaven a výsledná směs odejmuta z povrchu dvouválce. Tento úkon musel být proveden v co možná nejkratší době, protože temperace dvouválce neustále pokračovala. Jako další, na sobě navazující úkon, bylo lisování vzorků.

9 LISOVÁNÍ VZORKŮ

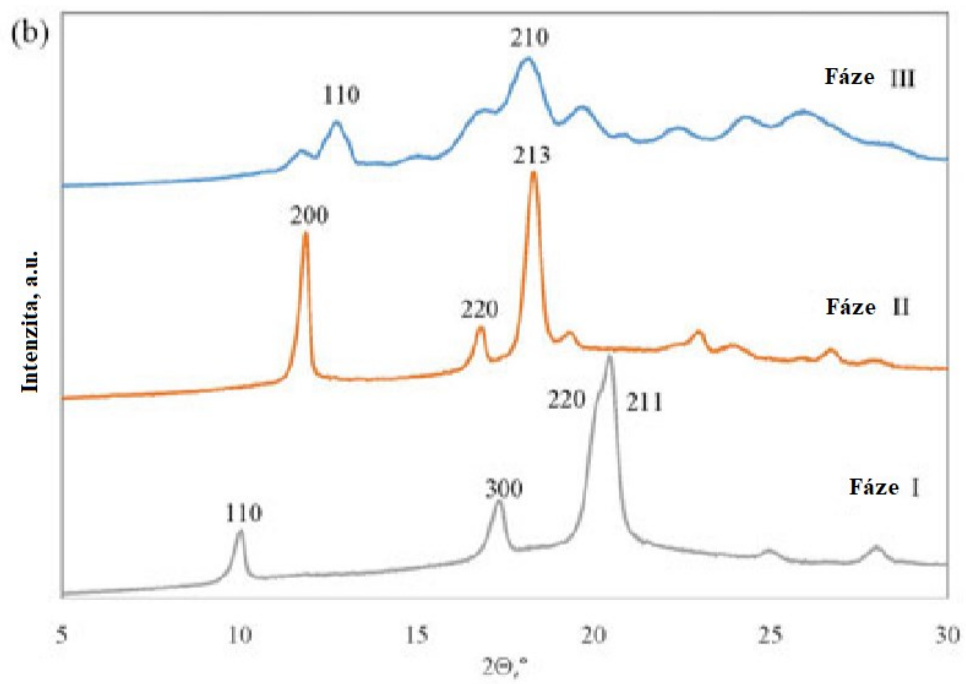
Smíchanou polymerní směs bylo potřeba vylisovat do podoby, kterou je možno použít pro další účely strukturní analýzy. Navážka pro tvorbu laboratorních vzorků byla vypočítána podle velikosti a tloušťky rámečku, který byl použit pro lisování vzorků. Rozměry rámečku, tedy i vzorku, jsou zhruba 15x15 cm. V potaz bylo potřeba vzít i přetečení materiálu kolem rámečku – navážka zvětšená o přetok. Rámeček se směsí byl z každé strany překryt folií z PET, aby se zamezilo znečištění směsi od nečistot z rámečku a ručního lisu. Krytí vzorků folií má navíc i přínos v tom, že po skončení lisování není potřeba pracně a dlouho čistit lis, což šetří drahocenný čas. Směs byla vložena do vyhřátého ručního lisu, kde za teploty 160 °C po dobu 5 minut proběhlo vylisování vzorků do výsledné podoby vzorku o tloušťce 1 mm. Tloušťka 1 mm byla zvolena pouze pro praktické účely použité RTG strukturní analýzy, přičemž tloušťka vzorku neurychluje fázovou přeměnu, jak už bylo prokázáno výzkumem Kaszonyiové et al. [5] Po vylisování vzorků do výsledné podoby bylo potřeba získané vzorky ochladit. Ochlazování probíhalo za laboratorních podmínek na vzduchu, tedy teplota 20 °C, standardní vlhkost, a to vše při atmosférickém tlaku.

Následně po lisování a chlazení bylo možno použít vzorky pro další analýzy jako například rentgenová difrakce, optická mikroskopie (POM) a elektronová mikroskopie (SEM).

10 RENTGENOVÁ DIFRAKCE A HODNOCENÍ DAT

Rentgenová difrakce nám dává informace o typu a dokonalosti krystalové struktury polymerů. U semikrystalických polymerů lze pozorovat kromě krystalických reflexů vždy přítomnost amorfního difúzního rozptylu paprsků. Údaje o podílu zastoupení krystalických a amorfních složek měřeného vzorku polymeru získáme porovnáním intenzit peaků obou výše zmíněných složek rozptylu paprsků. Hlavním úkolem při vyhodnocování výsledků rentgenových difrakčních měření je oddělení difúzního podílu, vyvolaném amorfni složkou vzorku, od krystalických odrazů. [42]

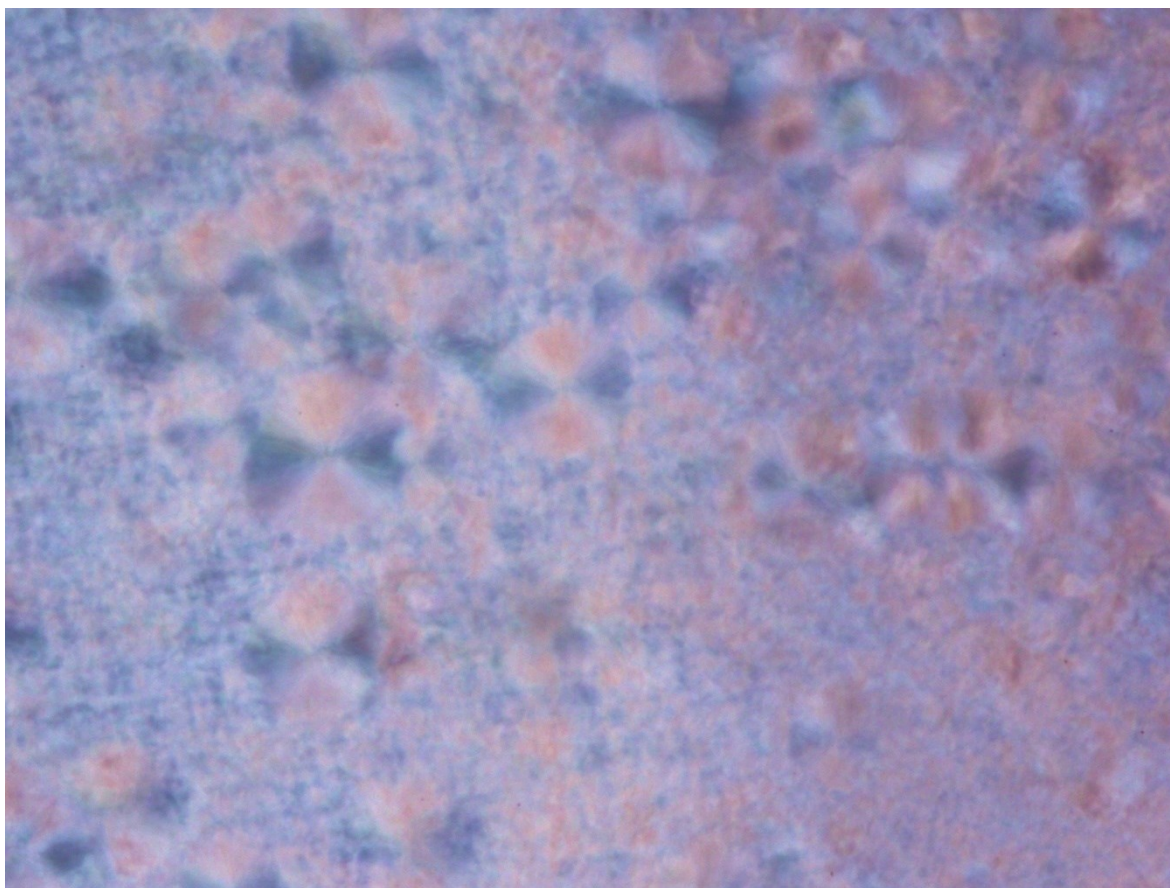
Pro použití širokoúhlové rentgenové difrakční analýzy byl použit systém Malvern PANanalytical B. V. (Nizozemsko). Přístroj byl osazen rentgenkou CuK_α a Ni filtrem. Měření bylo provedeno v rozsahu $2\Theta = 5\text{--}30^\circ$ za pokojové teploty a tlaku. Celkové množství krystalinity ve vzorku, bylo vypočítáno z poměru celkové intenzity peaků krystalů k celkovému rozptylu zahrnující amorfni pozadí. Zlomky krystalických fází I a II byly určeny poměřováním peaků krystalických oblastí iPB-1 patřící fázi I (roviny 110, 300, 220, 211) a fázi II (roviny 200, 220 a 213). Konečné hodnoty celkové krystalinity i podílu jednotlivých fází byly získány 30 dní po tavení vzorků. Poločas fázové přeměny, značený jako r , udává čas, kdy se % fáze I během transformace rovná % netransformované fáze II. Indukční perioda (IP) představuje čas potřebný pro zformování transformačních zárodků fáze I potom, co byl vzorek ochlazen na pokojovou teplotu. Je to iniciační čas, po který hodnota krystalinity se v zásadě nezměnila, přičemž vzorek byl vyšetřován každých 24 hodin. Hodnoty indukční periody byly odvozeny ze souvisejících grafů popisující změnu krystalinity v čase. [5]



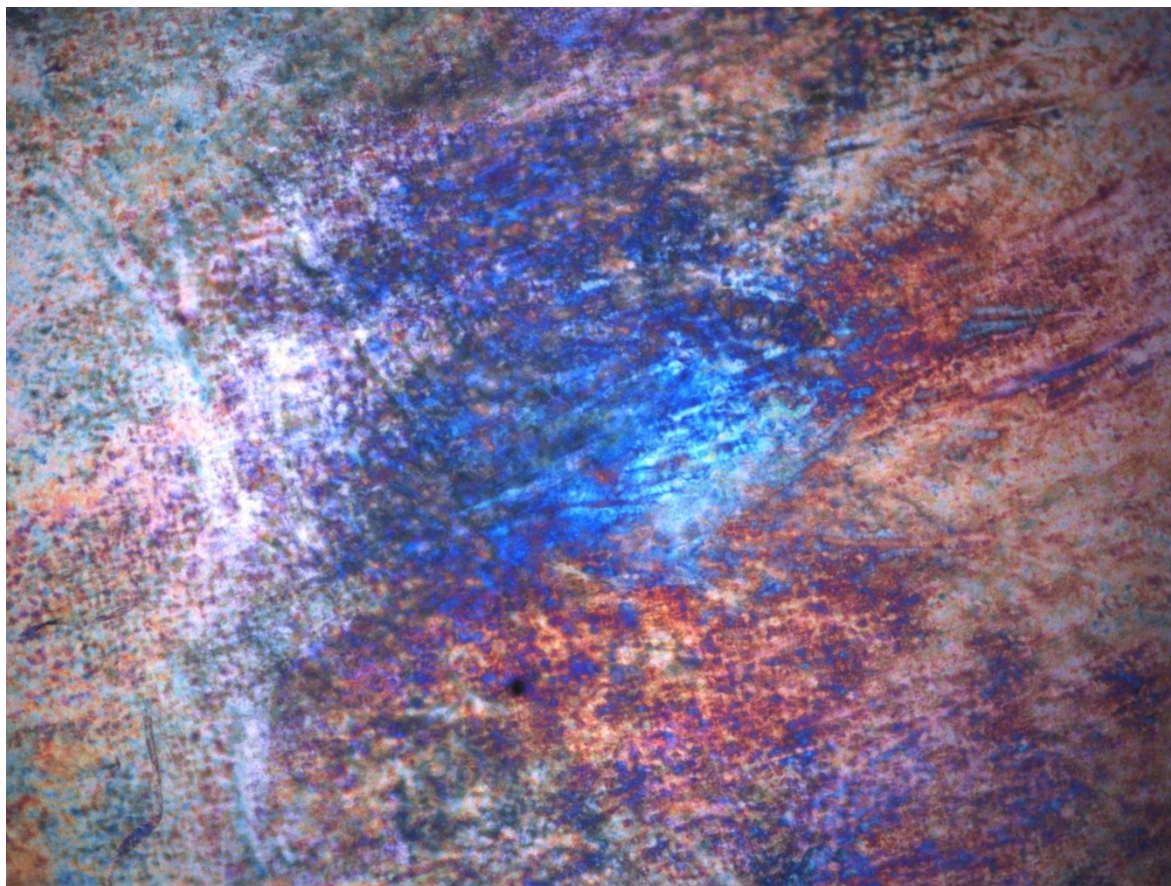
Obr. 15 Rentgenová difrakční spektra fází iPB [5]

11 OPTICKÉ HODNOCENÍ VZORKŮ

Získané vzorky směsí bylo potřeba podrobit optické analýze pomocí mikroskopu Olympus BX41 (USA), kde byla posouzena mísitelnost použitých složek polymerní směsi. Hlavním kritériem pro vyloučení (schválení) vzorků byla viditelná nesourodost směsi, která se projevovala výraznými rozdíly na fázovém rozhraní. Takový vzorek byl vyloučen a nadále výzkum nepokračoval. Ideální vzorek byl takový, který byl relativně homogenní, navíc obsahoval viditelná místa výskytu sférolitů ve struktuře. Některé vzorky neumožňovaly detailní prozkoumání složení fází, proto byly tyto vzorky podrobeny selektivnímu leptání za účelem odstranění amorfni části.



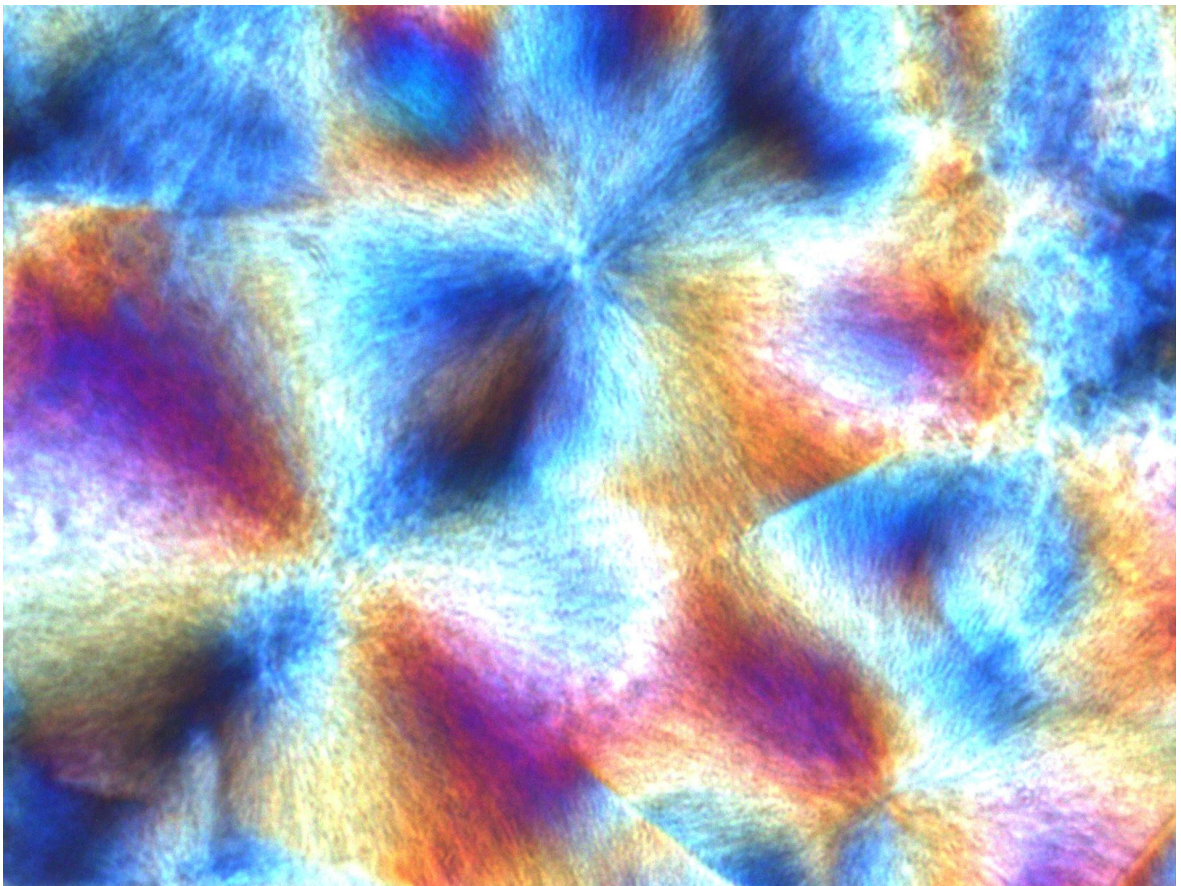
Obr. 16 Vzorek B10 s přidavkem 10 hm. % HDPE. Ve struktuře jsou jasně viditelné sférolity. Zvětšeno 20x.



Obr. 17 Vzorek A70 s viditelnými oblastmi fází. Tento vzorek byl vyloučen jako nevhodný.
Zvětšeno 4x.

12 SELEKTIVNÍ LEPTÁNÍ VZORKŮ

Selektivní leptání vzorků je metoda, kdy se využívá rozdílných vlastností fází daného materiálu, přičemž dochází k odleptání fáze, která na leptání reaguje. Tím dochází k vyvolání struktury, kterou chceme zkoumat a nejsme rušeni strukturními fázemi, které nemají pro náš výzkum vliv. Cílem selektivního leptání bylo odstranění amorfni fáze ve vzorcích. Vzorky byly selektivně leptány 1 minutu v 1% roztoku manganistanu draselného (KMnO_4) v 85% roztoku kyseliny fosforečné (H_3PO_4).



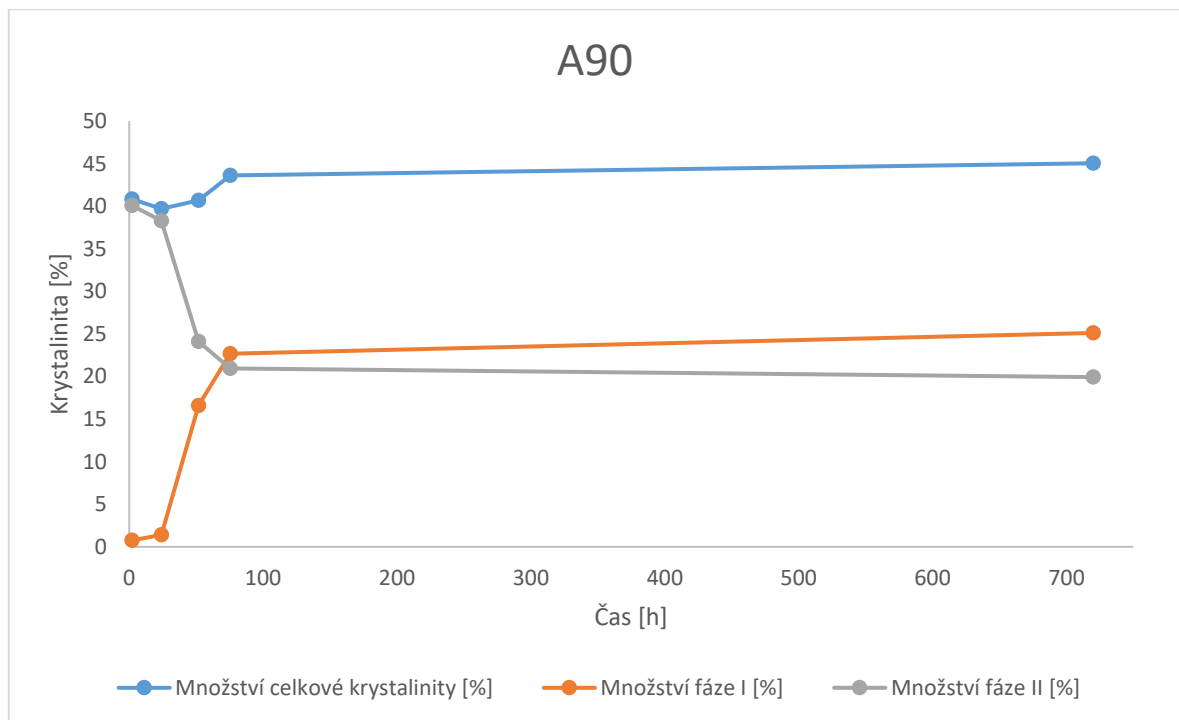
Obr. 18 Vzorek PB 0300 po selektivním leptání. Zvětšeno 200x. Autor: Mohammad Mustafa

13 TEORETICKÉ HODNOCENÍ ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ

13.1 Vzorky obsahující PB 0300

13.1.1 Vzorek A90

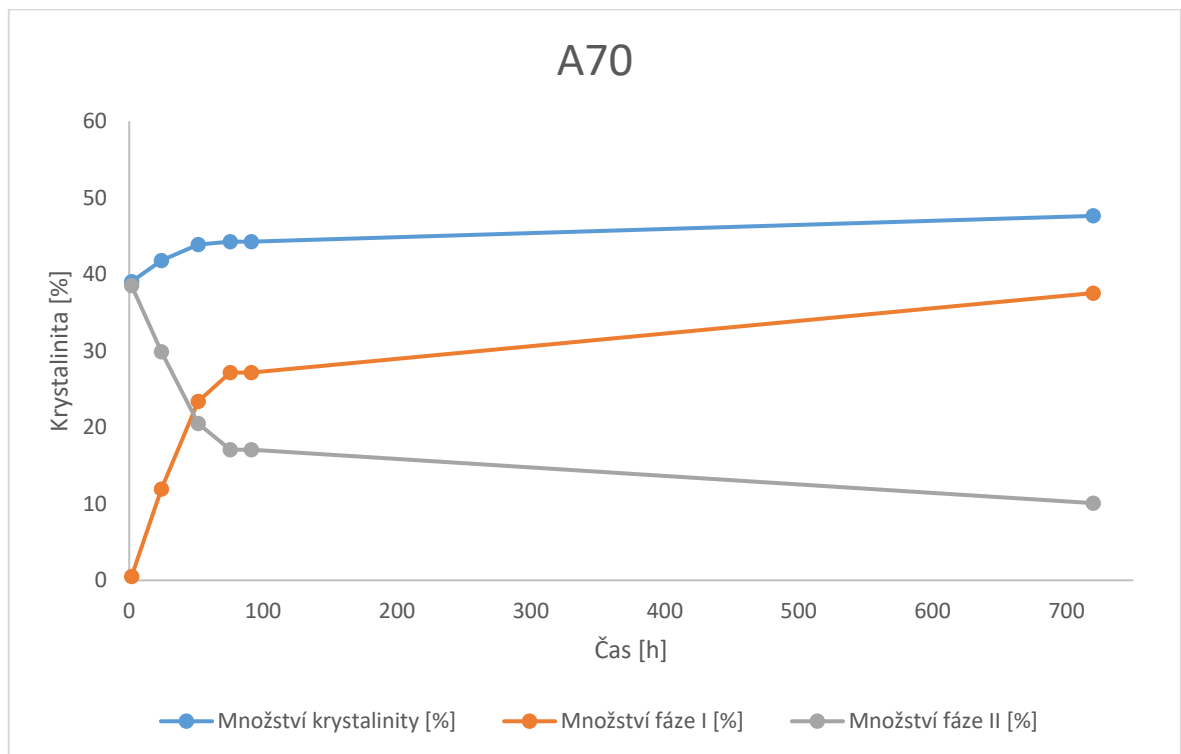
Základ této směsi tvoří polymer PB 0300 s příměsí 90 hmot. % LDPE. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypočítat, že tato směs obsahuje indukční periodu $IP = 24$ hodin, což znamená transformace typu M. Poločas transformace r je okolo 70 hodin. Podíl amorfnní fáze ihned po roztavení byl 59 %, nicméně finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 45 %.



Obr. 19 Naměřené hodnoty vzorku A90

13.1.2 Vzorek A70

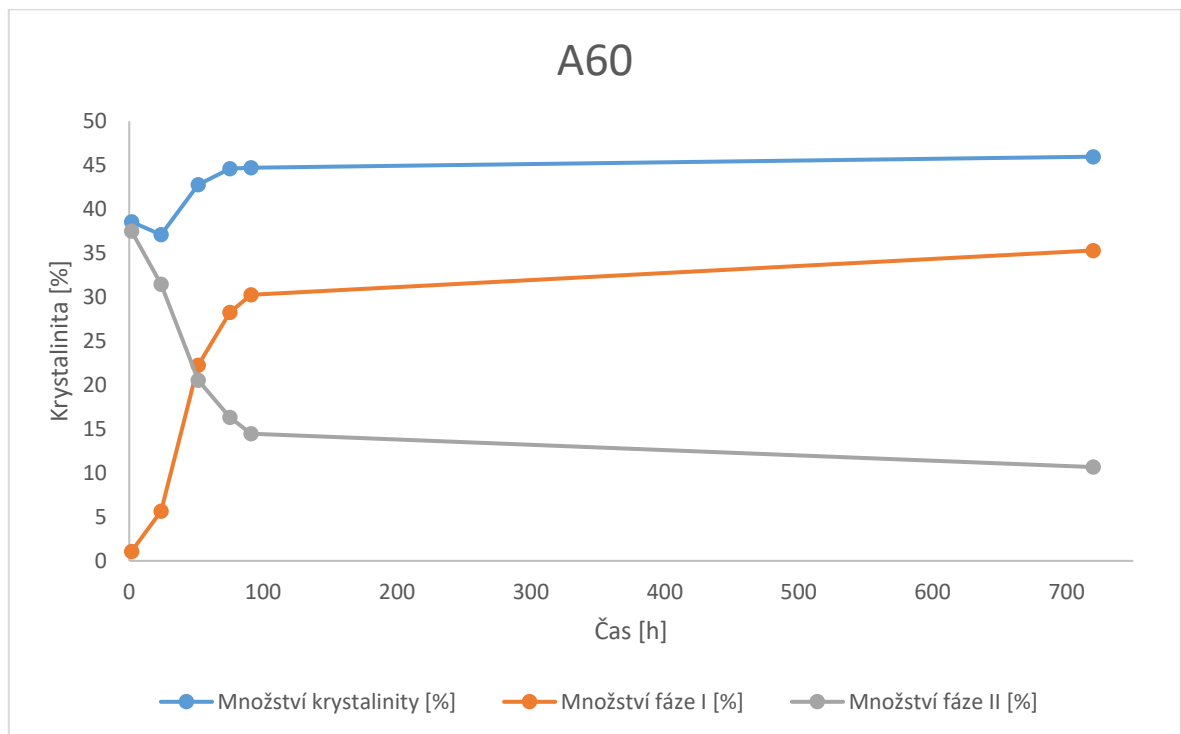
Základ této směsi tvoří polymer PB 0300 s příměsí 70 hmot. % LDPE. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypočítat, že tato směs neobsahuje indukční periodu IP , což znamená transformace typu P. Poločas transformace r je okolo 47 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 61 %, nicméně finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 48 %.



Obr. 20 Naměřené hodnoty vzorku A70

13.1.3 Vzorek A60

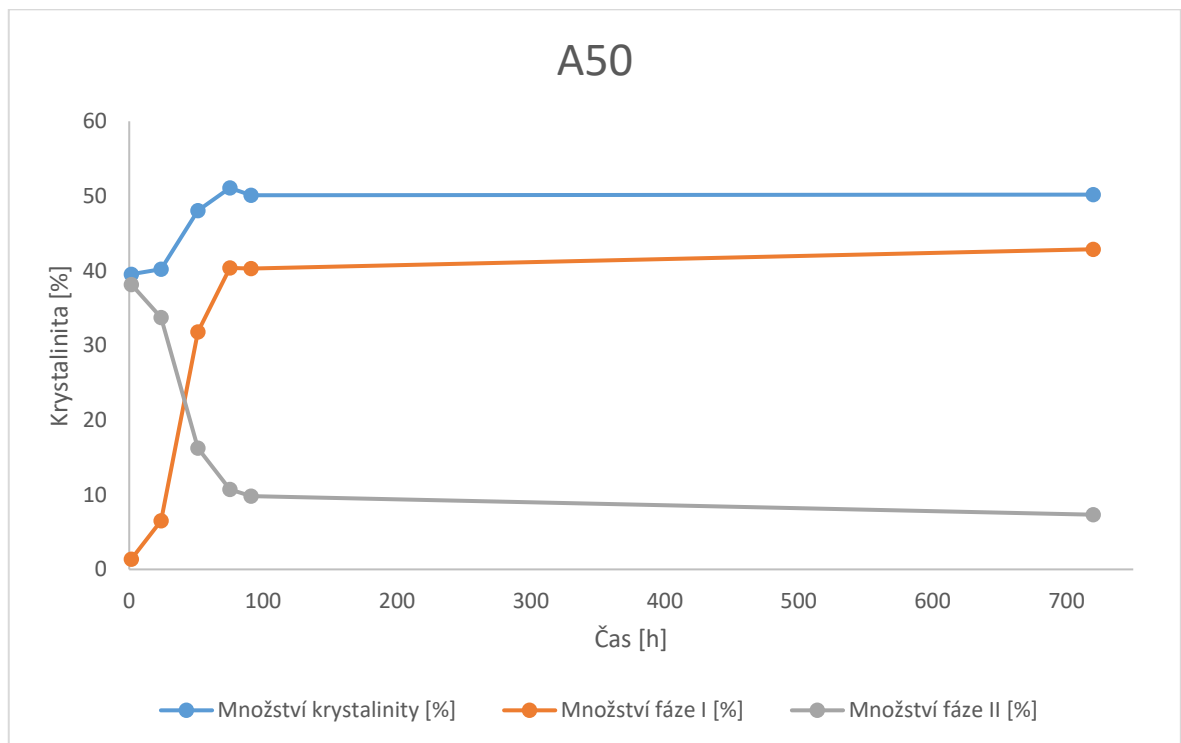
Základ této směsi tvoří polymer PB 0300 s příměsí 60 hmot. % LDPE. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypořadovat, že tato směs neobsahuje indukční periodu IP , což znamená transformace typu P. Poločas transformace r je okolo 50 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 63 %, nicméně finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 45 %.



Obr. 21 Naměřeměřené hodnoty vzorku A60

13.1.4 Vzorek A50

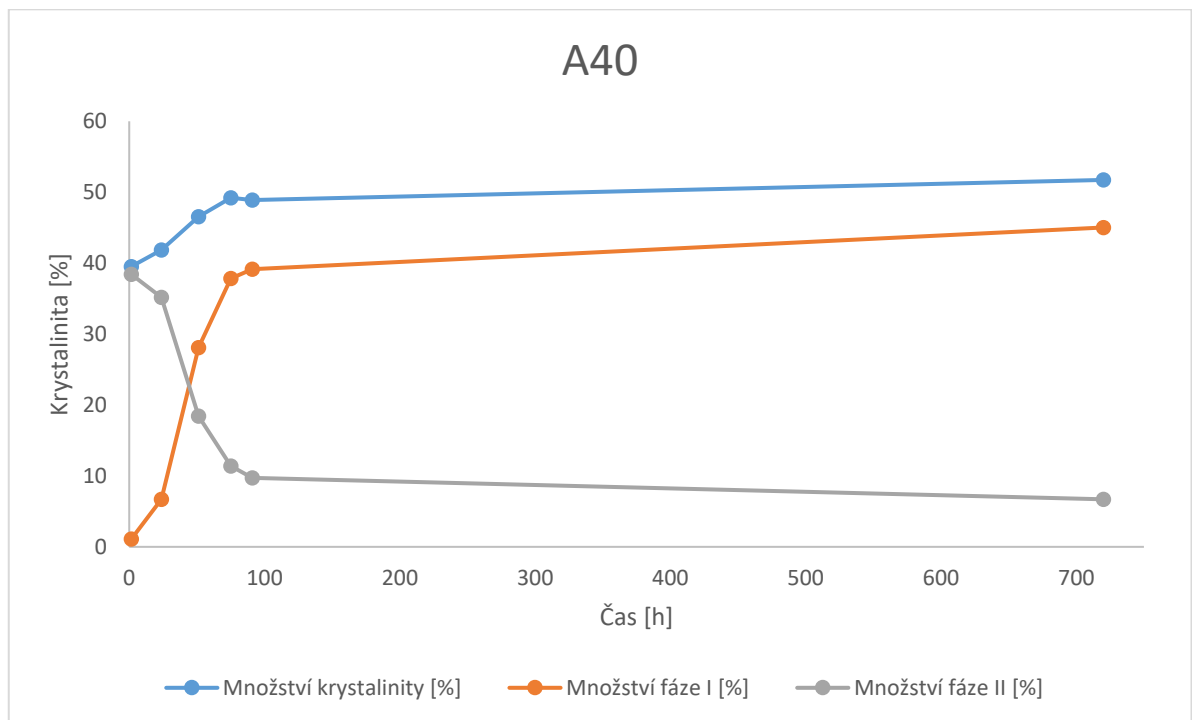
Základ této směsi tvoří polymer PB 0300 s příměsí 50 hmot. % LDPE. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypořadovat, že tato směs neobsahuje indukční periodu IP , což znamená transformace typu P. Poločas transformace r je okolo 42 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 60 %, nicméně finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 50 %.



Obr. 22 Naměřené hodnoty vzorku A50

13.1.5 Vzorek A40

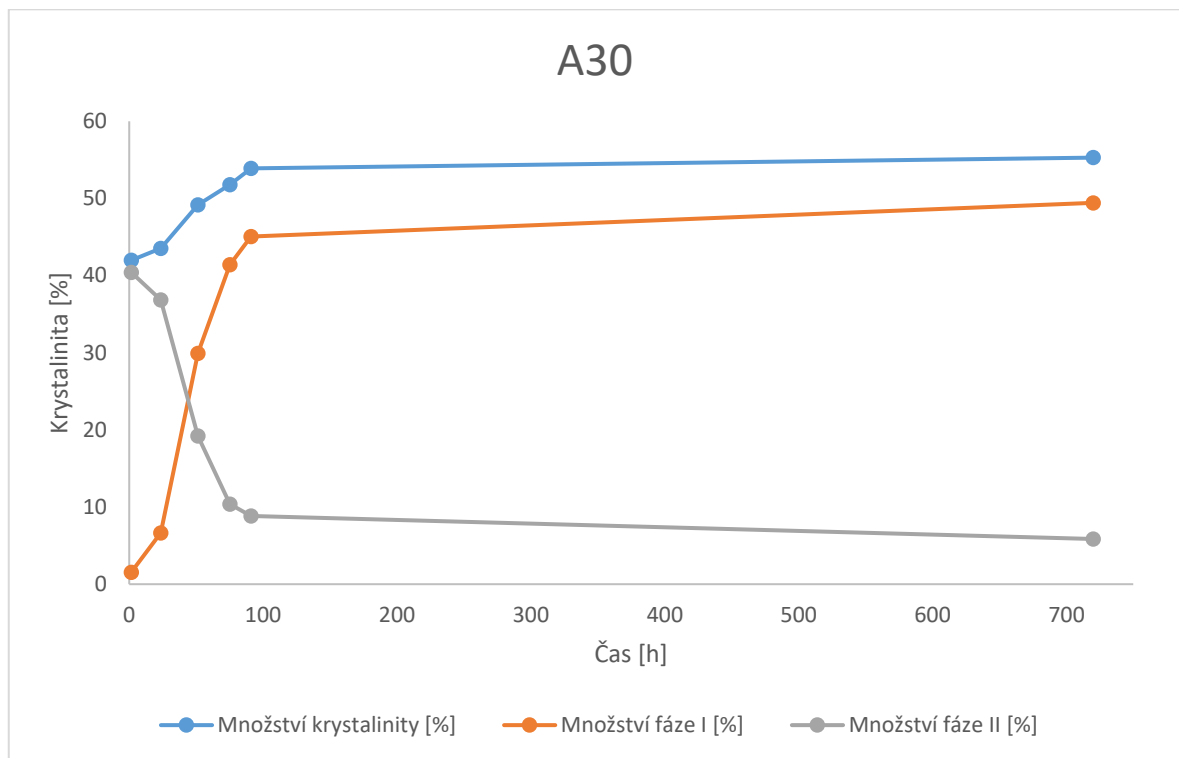
Základ této směsi tvoří polymer PB 0300 s příměsí 40 hmot. % LDPE. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypořizovat, že tato směs neobsahuje indukční periodu IP , což znamená transformace typu P. Poločas transformace r je okolo 44 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 60 %, nicméně finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 52 %.



Obr. 23 Naměřené hodnoty vzorku A40

13.1.6 Vzorek A30

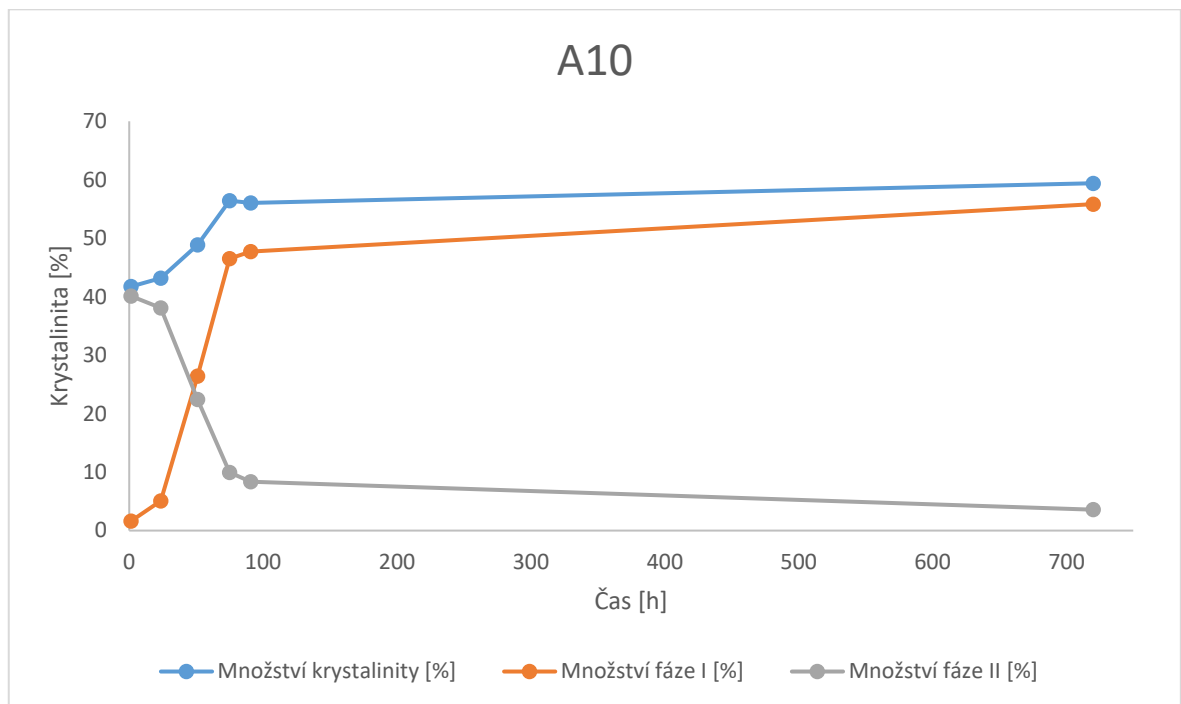
Základ této směsi tvoří polymer PB 0300 s příměsí 30 hmot. % LDPE. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypořadovat, že tato směs neobsahuje indukční periodu IP , což znamená transformace typu P. Poločas transformace r je okolo 44 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 59 %, nicméně finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 55 %.



Obr. 24 Naměřené hodnoty vzorku A30

13.1.7 Vzorek A10

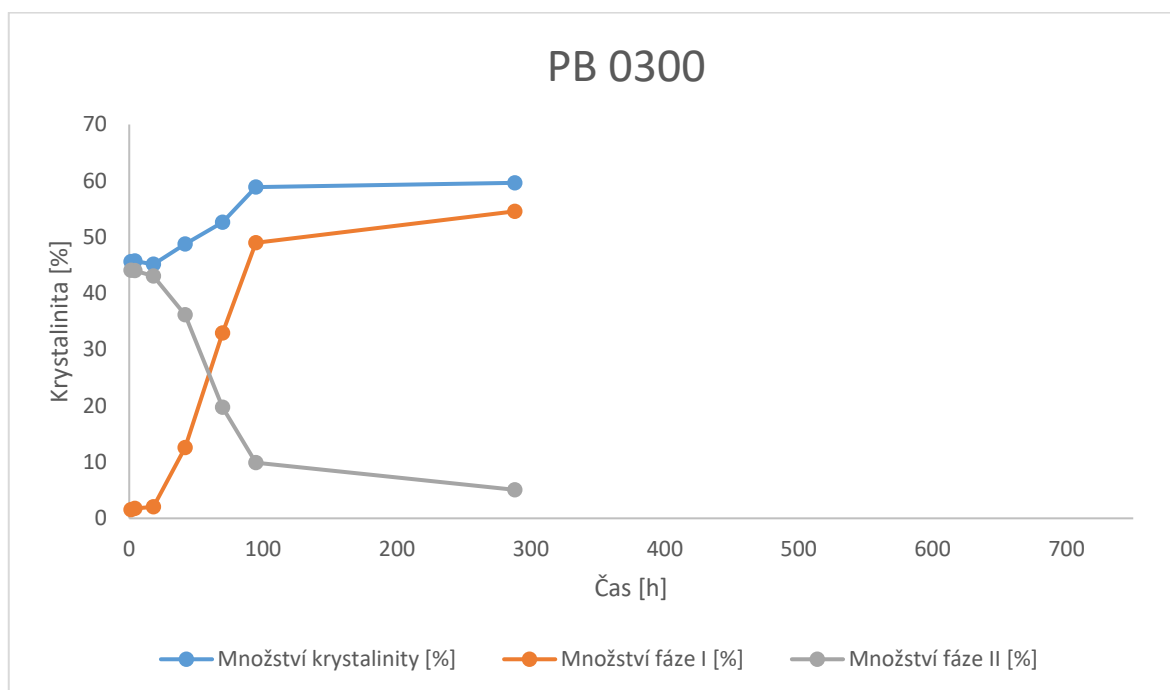
Základ této směsi tvoří polymer PB 0300 s příměsí 10 hmot. % LDPE. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypočítat, že tato směs neobsahuje indukční periodu IP , což znamená transformace typu N. Poločas transformace r je okolo 47,5 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 58 %, nicméně finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 59 %.



Obr. 25 Naměřené hodnoty vzorku A10

13.1.8 Čistý vzorek PB 0300

Zde se jedná o čistý polymer PB 0300 bez přidaných směsí. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypočítat, že tato směs obsahuje indukční periodu $IP = 18$ hodin, což znamená transformace typu N. Poločas transformace r je okolo 60 hodin. Podíl amorfní fáze ihned po roztavení byl 56 %, finální obsah krystalinity po jednom měsíci od počátku měření byl 60 %.

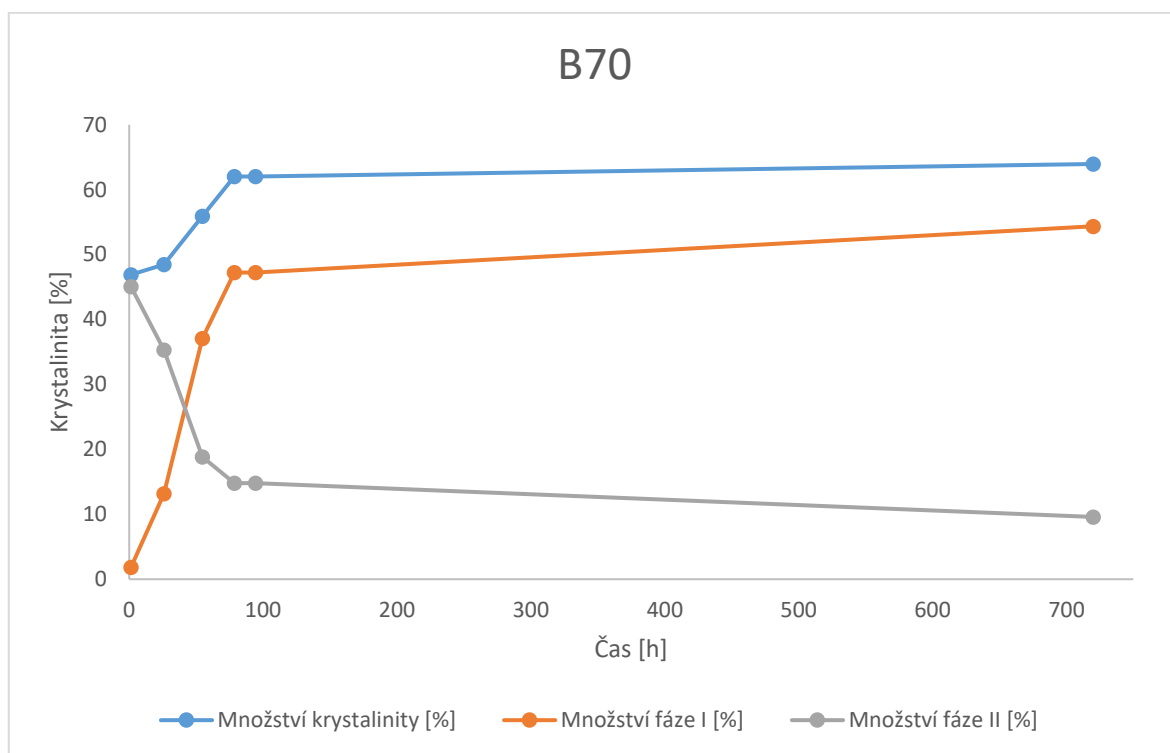


Obr. 26 Naměřené hodnoty vzorku PB 0300

13.2 Vzorke obsahující PB 0110

13.2.1 Vzorek B70

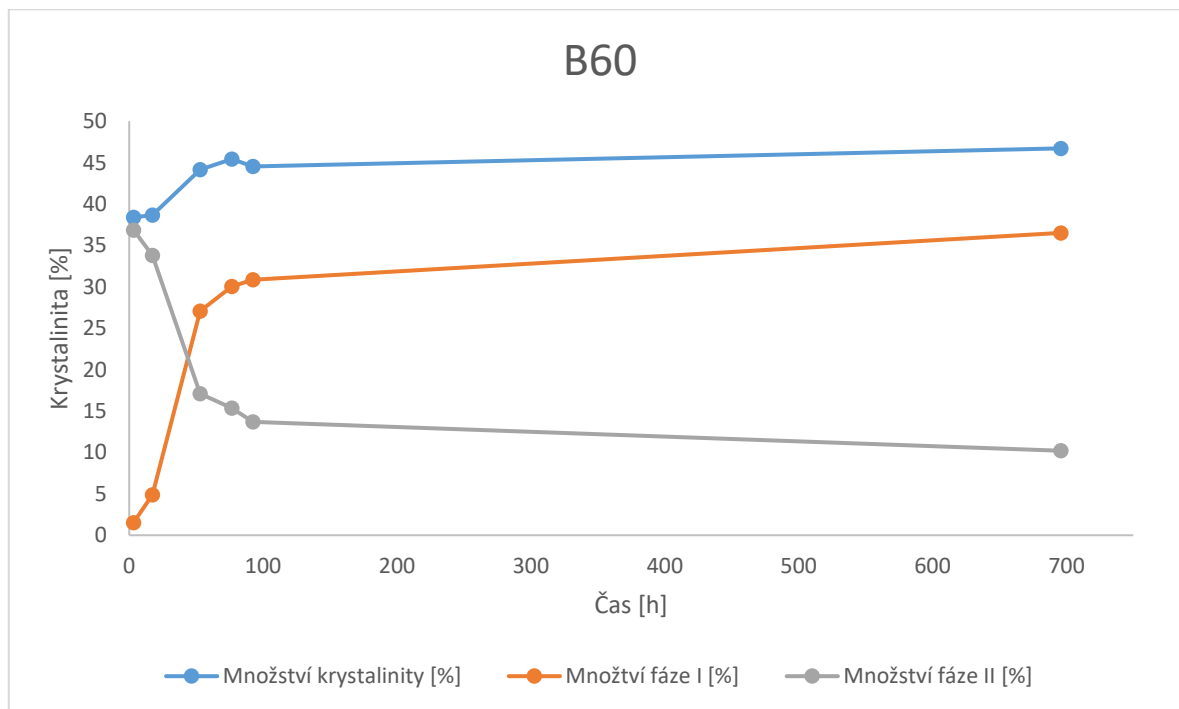
Základ této směsi tvoří polymer PB 0110 s příměsí 70 hmot. % HDPE. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypočítat, že tato směs obsahuje téměř zanedbatelnou indukční periodu $IP = 1,3$ h, což znamená transformace typu M. Poločas transformace r je okolo 42 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 53 %, finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 63 %.



Obr. 27 Naměřené hodnoty vzorku B70

13.2.2 Vzorek B60

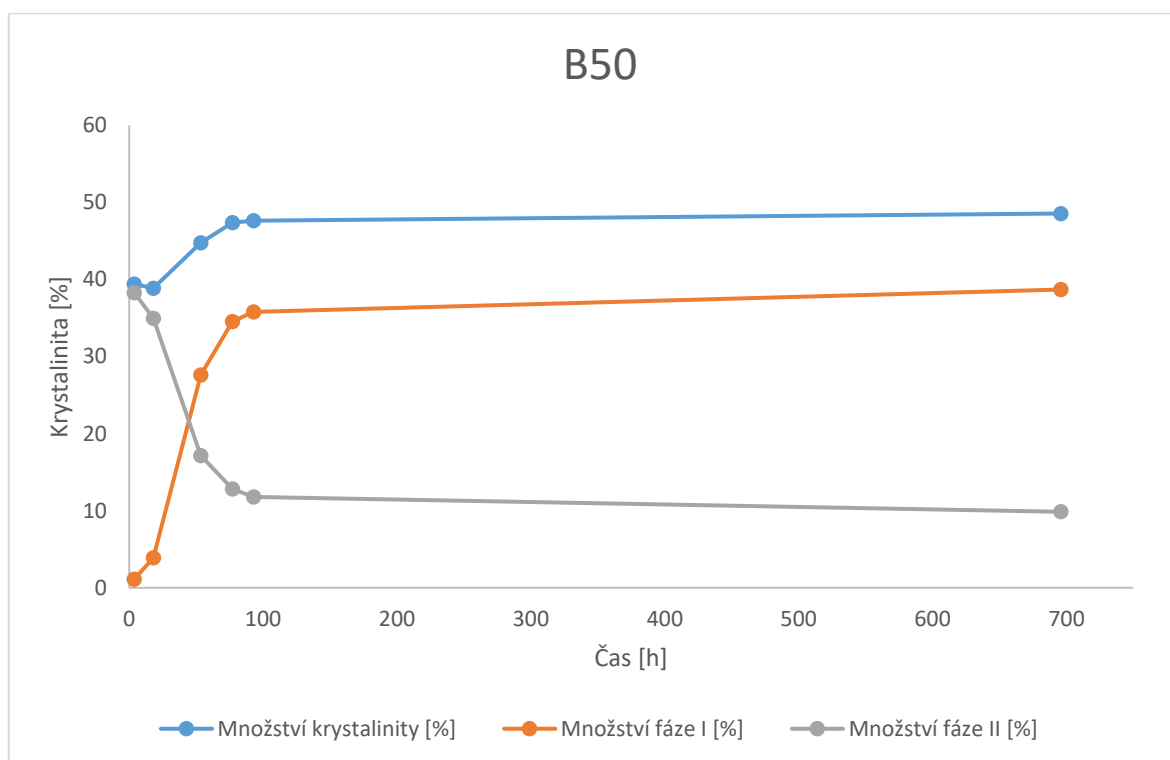
Základ této směsi tvoří polymer PB 0110 s příměsí 60 hmot. % LDPE Bralen. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypočítat, že tato směs neobsahuje indukční periodu *IP*, což znamená transformace typu N. Poločas transformace *r* je okolo 44 hodin. Podíl amorfnní fáze ihned po roztavení byl 61,6 %, finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 45 %.



Obr. 28 Naměřené hodnoty vzorku B60

13.2.3 Vzorek B50

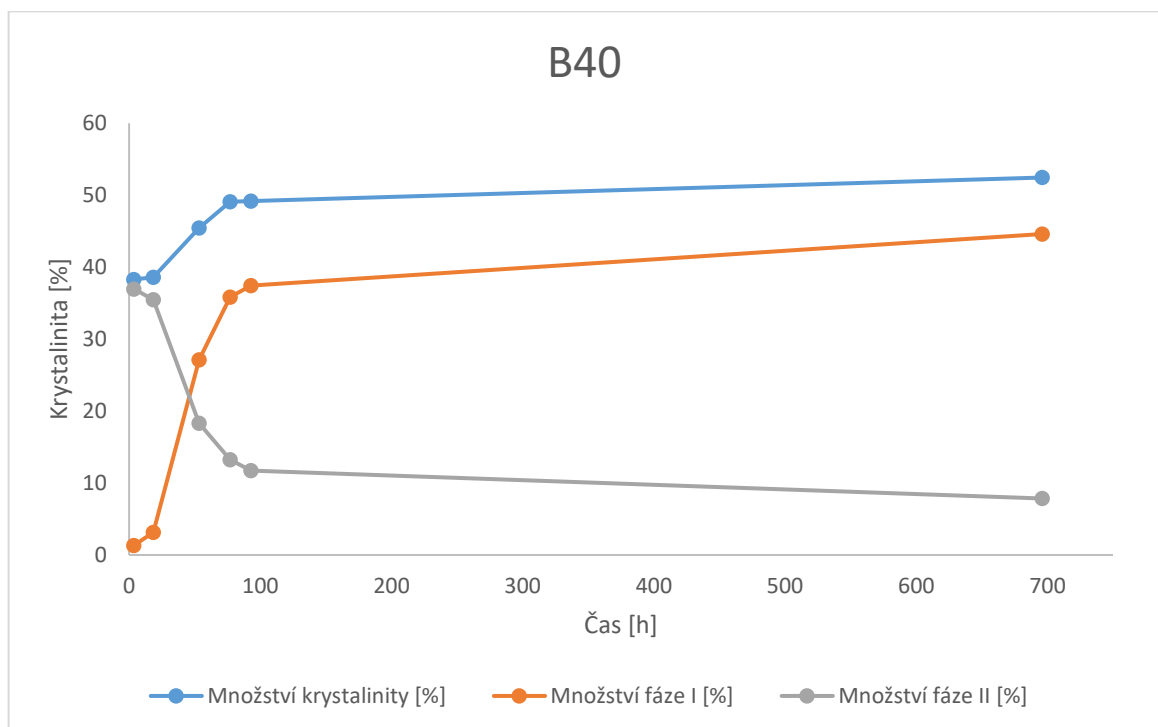
Základ této směsi tvoří polymer PB 0110 s příměsí 50 hmot. % LDPE Bralen. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypočítat, že tato směs neobsahuje indukční periodu *IP*, což znamená transformace typu N. Poločas transformace *r* je okolo 44 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 60,5 %, finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 48 %.



Obr. 29 Naměřené hodnoty vzorku B50

13.2.4 Vzorek B40

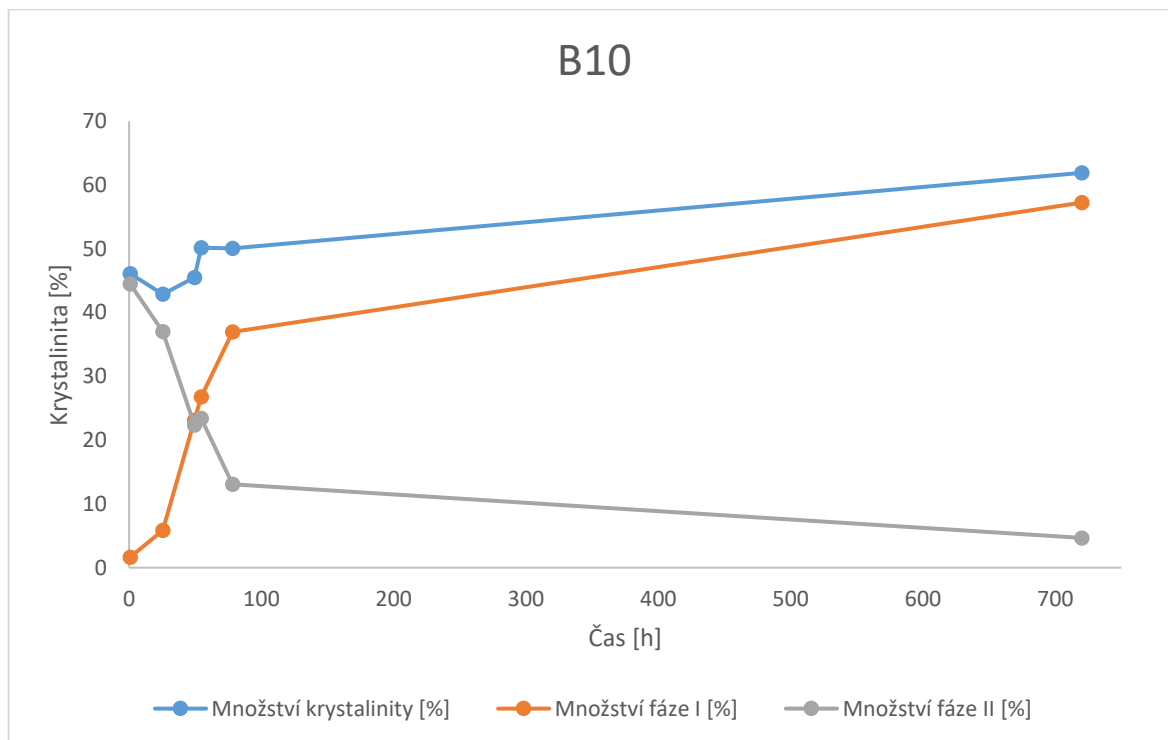
Základ této směsi tvoří polymer PB 0110 s příměsí 60 hmot. % LDPE Bralen. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypočítat, že tato směs obsahuje indukční periodu $IP = 18$ h, což znamená transformace typu M. Poločas transformace r je okolo 44 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 61 %, finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 52 %.



Obr. 30 Naměřené hodnoty vzorku B40

13.2.5 Vzorek B10

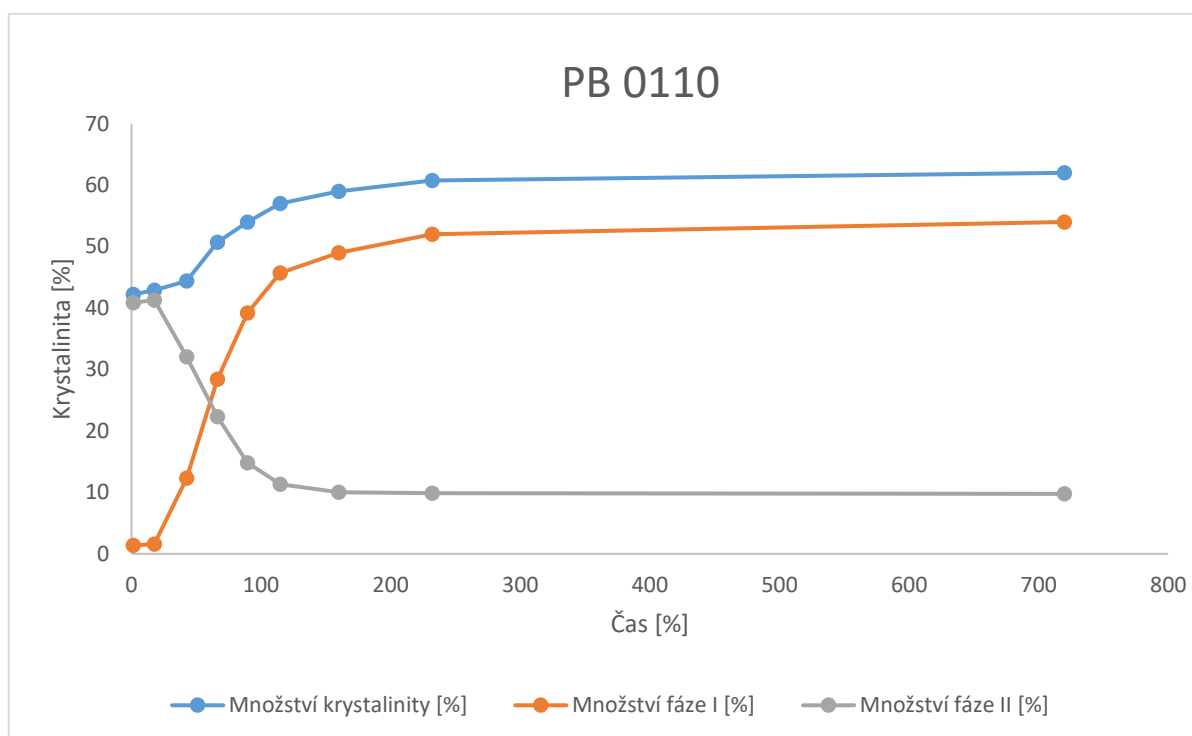
Základ této směsi tvoří polymer PB 0110 s příměsí 10 hmot. % HDPE. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypočítat, že tato směs obsahuje indukční periodu $IP = 25,6$ hodin, což znamená transformace typu M. Poločas transformace r je okolo 48 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 53 %, finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 61 %.



Obr. 31 Naměřené hodnoty vzorku B10

13.2.6 Čistý vzorek PB 0110

Zde se jedná o čistý polymer PB 0110 bez přidaných směsí. Tento vzorek má delší molekulové řetězce, než vzorek PB 0300, což je zřejmě jediný rozdíl mezi těmito dvěma polymery. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypočítat, že tato směs neobsahuje indukční periodu IP , což znamená transformace typu N. Poločas transformace r je okolo 62 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 59 %, finální obsah krystalinity po jednom měsíci od počátku měření byl 62 %.

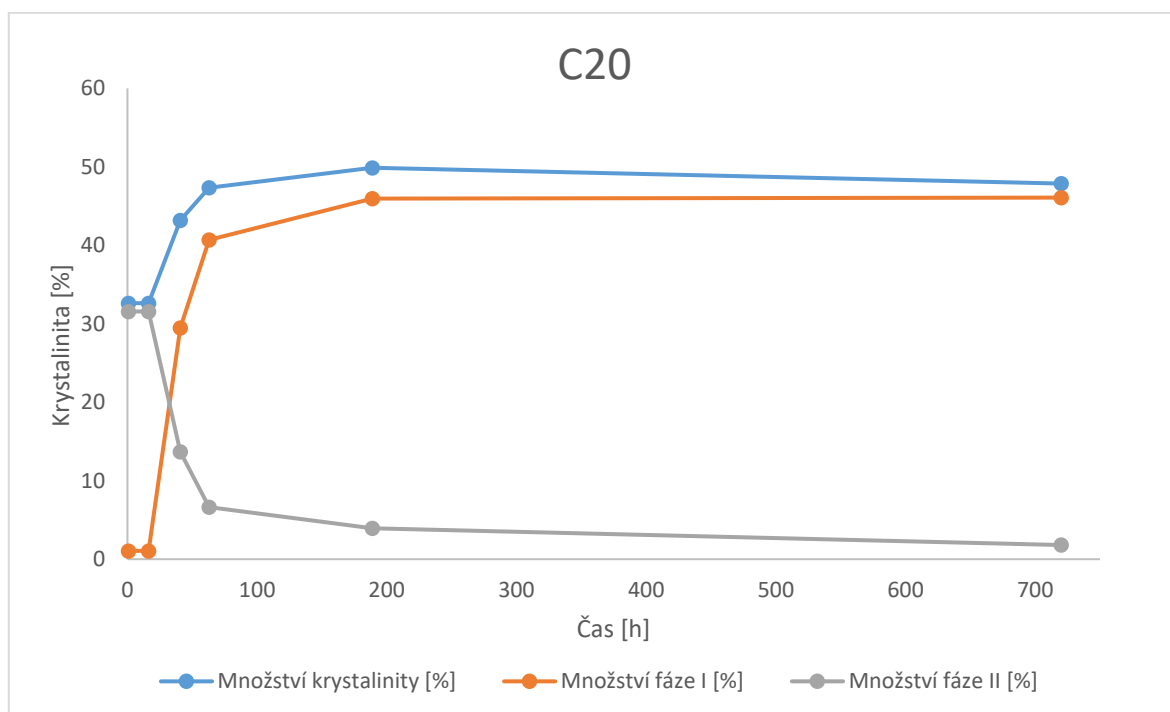


Obr. 32 Naměřené hodnoty vzorku PB 0110

13.3 Vzorke obsahující PB 8640

13.3.1 Vzorek C20

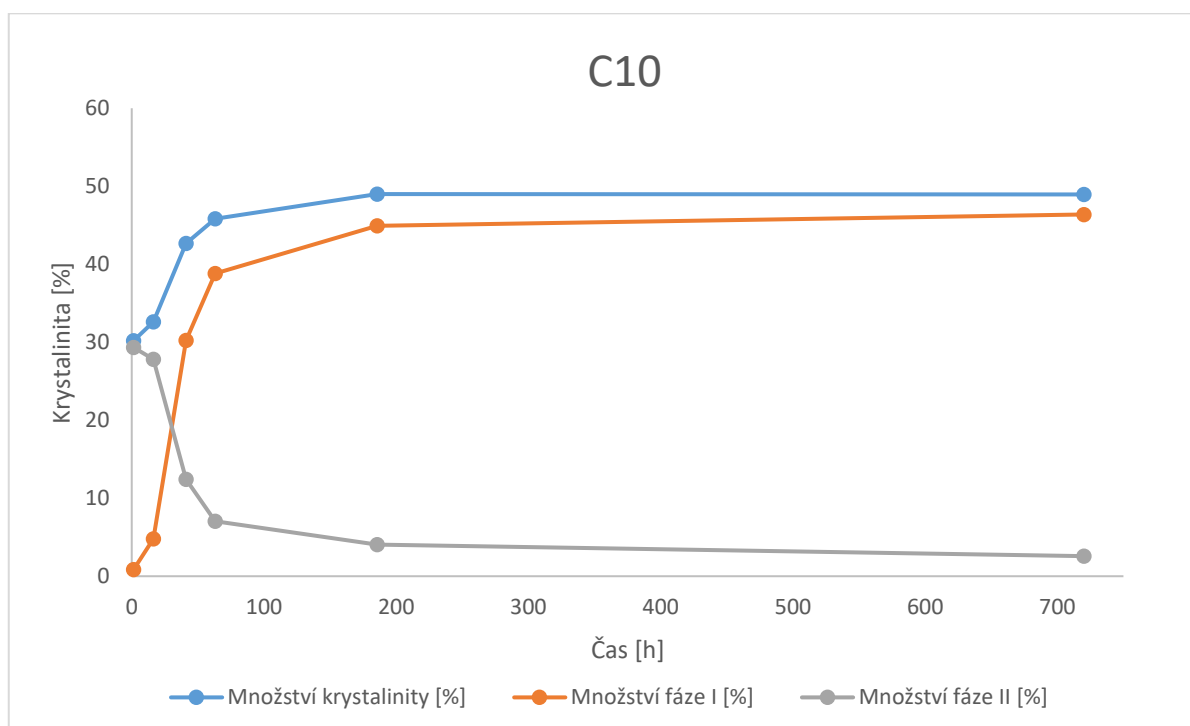
Základ této směsi tvoří polymer PB 8640 s příměsí 20 hmot. % LDPE. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypočítat, že tato směs obsahuje indukční periodu $IP = 16$ hodin, což znamená transformace typu M. Poločas transformace r je okolo 31 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 67 %, finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 54 %.



Obr. 33 Naměřené hodnoty vzorku C20

13.3.2 Vzorek C10

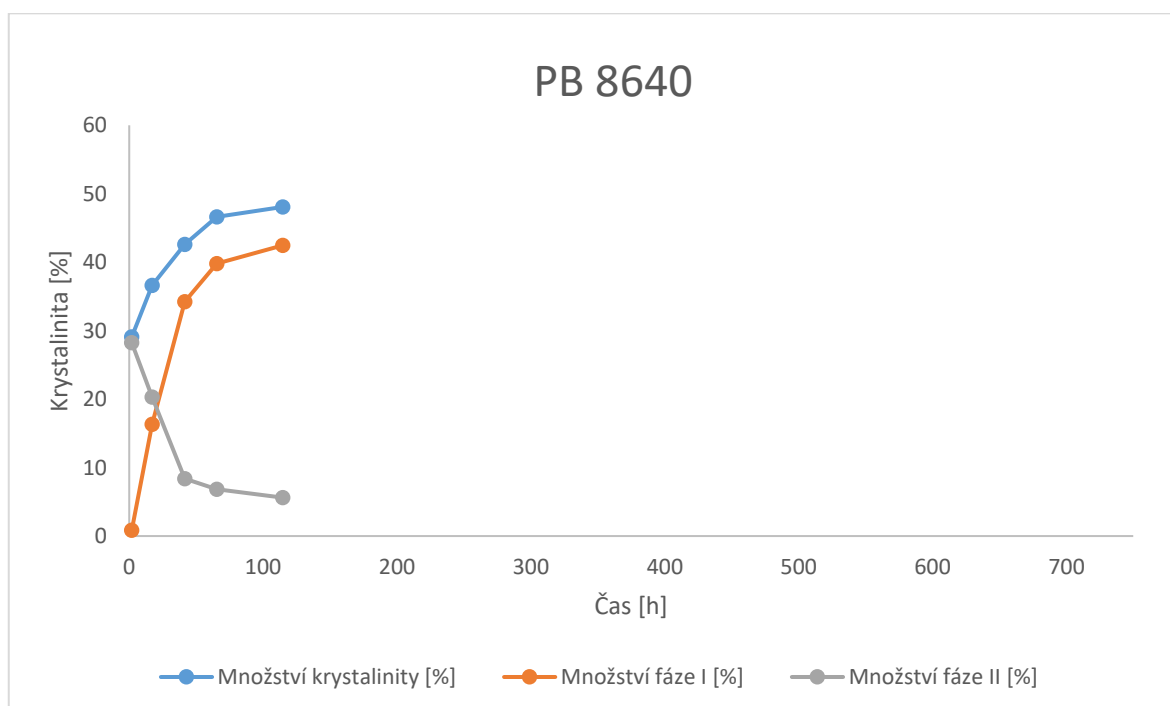
Základ této směsi tvoří polymer PB 8640 s příměsí 10 hmot. % LDPE. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypořadovat, že tato směs neobsahuje indukční periodu IP , což znamená transformace typu N. Poločas transformace r je okolo 32 hodin. Podíl amorfnní fáze ihned po roztavení byl 70 %, finální obsah krystalinity po jednom měsíci od měření byl 51 %.



Obr. 34 Naměřené hodnoty vzorku C10

13.3.3 Čistý vzorek PB 8640

Zde se jedná o kopolymer PB 8640 bez přidaných směsí. Tento vzorek je náhodný kopolymer buthenu-1 s malým podílem obsahu ethylenu. Z naměřených dat a následně vytvořeného grafu bylo možno vypočítat, že tato směs neobsahuje indukční periodu *IP*. Transformace je typu P. Poločas transformace *r* je okolo 20 hodin. Podíl amorfnní fáze ihned po roztavení byl 70 %, finální obsah krystalinity na konci měření byl 48 %.



Obr. 35 Naměřené hodnoty vzorku PB 8640

14 DISKUZE ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ

Z výsledků, které byly naměřeny a zpracovány, bylo možné určit, že nejkratší poločas fázového přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I měly vzorky C10 a C20, které obsahovaly jako základní složku náhodný kopolymer buthenu s nízkým podílem ethylenu, tedy polymer PB 8640 a přísadu rozvětveného nízkohustotního polyethylenu (LDPE). Zde se doba poločasu fázového přechodu pohybovala řádově okolo 30 hodin, což je ze všech vybraných vzorků nejkratší čas, nicméně celkové množství krystalinity po 30 dnech na konci měření bylo u obou vzorků C10 (PB 8640 +10 hmot.% LDPE) a C20 (PB 8640+20 hmot. % LDPE) na průměrné, až nízké hodnotě okolo 50 % podílu krystalické části. Vzorek C10 se také vyznačoval pozměněným typem přeměny. Vzorek C20 obsahoval indukční periodu IP, což značí typ přeměny M. Výchozí kopolymer PB 8640 má typ přeměny P.

Vzorky C10 a C20 vykazovaly nejkratší dobu poločasu fázového přechodu. Tato skutečnost se dá vysvětlit tak, že základní polymer s označením PB 8640 je náhodný kopolymer buthenu s nízkým podílem ethylenu. Tento kopolymer ve své struktuře obsahuje určitý podíl ethylenu, a pokud je jako příměs přidáno LDPE, dochází k nejkratší době poločasu přechodu, což bylo pro tento výzkum žádoucí.

Další vynikající výsledky vykazovaly vzorky homopolymeru (PB 0110, PB 0300) s příměsí lineárního vysokohustotního polyethylenu (HDPE). Zde bylo také dosaženo relativně krátké doby poločasu fázového přechodu fáze II na fázi I, navíc zde bylo u vzorku B70 (PB 0110+70 hmot. % HDPE) dosaženo největšího množství celkové krystalinity na konci měření, a to na hodnotě 63 %. Tato hodnota byla nejvyšší ze všech zkoumaných vzorků, a to včetně čistého polybutenu (62 %). Směsi isotaktického polybutenu-1 a HDPE lze všechny označit jako mísitelné. Toto bylo prokázáno pomocí mikroskopie POM. Tento vzorek se vyznačoval přeměnou typu M, což má za následek téměř minimální indukční perioda o hodnotě IP = 1,3 hodiny.

Příměsí LDPE ve spojení s homopolymerními základními polymery (PB 0110, PB 0300) vykazovaly všechny zkrácení doby poločasu přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I, ale hodnoty nebyly tak nízké, jako u předchozích vzorků homopolymerů s příměsí HDPE, či u kopolymeru PB 8640. Nejmenší podíl celkové krystalinity na konci měření vykazovaly hned tři vzorky. Jednalo se o vzorky A90 a A60 obsahující základní homopolymer PB 0300 a vzorek B60 obsahující základní homopolymer PB 0110. Tyto vzorky shodně vykazovaly

45 % krystalinity po jednom měsíci od začátku měření. Směsi isotaktického polybutenu-1 a LDPE lze všechny označit jako mísitelné. Toto bylo prokázáno pomocí mikroskopie POM.

Až na tři výjimky se dá říct, že všechny naměřené vzorky zkrátily svoji dobu poločasu přechodu, oproti poločasu přechodu čistých homopolymerů i kopolymerů polybutenu-1. Jednalo se o vzorky A90 (PB 0300+90 hmot. % LDPE) a vzorky obsahující kopolymer PB 8640. V celkovém měřítku tohoto experimentu vykazovaly vzorky obsahující kopolymer PB 8640 nejkratší dobu poločasu přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I, nicméně pokud se srovnaly vzorky C10 a C20 s čistým kopolymerem PB 8640, došlo k prodloužení doby poločasu přechodu fází zhruba o 10 hodin, což je pro průmyslové využití v praxi nežádoucí.

Skoro polovina všech vzorků směsí měla výrazný výskyt indukční periody IP, která zkrácený poločas přechodu neguje a poločas fázové transformace vrací na úroveň čistých homopolymerů a kopolymerů isotaktického polybutenu-1.

Příměs HDPE lze tedy označit jako relativně nejlepší možnou variantu. Důvod, proč tomu tak je, lze zřejmě vysvětlit tak, že na rychlost fázové transformace mají vliv tři základní parametry. První je vliv geometrické pravidelnosti makromolekuly, druhý je vliv mezimolekulových sil a třetí vliv jsou substituenty a jejich geometrické uspořádání v řetězci makromolekuly. Největší mezimolekulové síly mají polární polymery, protože obsahují vodíkové vazby, jenže polyethylen, který je základní monomer směsi HDPE, je nepolární, a přesto velice dobře krystalizuje. Je to zřejmě zapříčiněno symetrií molekuly. HDPE má lineární, geometricky symetrický řetězec, který krystalizuje výrazně lépe než rozvětvený řetězec LDPE. Tato skutečnost byla ověřena i v tomto měření, kdy vzorky obsahující příměs HDPE dosahovaly lepších hodnot celkové krystalinity na konci měření.

Tab. 12 *Požadované vlastnosti výsledného produktu a vliv polymerních příměsí na fázový přechod iPB-1*

Požadované vlastnosti	Základní polymer	Příměs
Nejkratší poločas přechodu fáze II na fázi I	PB 8640	LDPE
Rychlý poločas přechodu fáze II na fázi I a vysoký stupeň finální krystalinity	PB 0110 PB 0300	HDPE

ZÁVĚR

V této bakalářské práci bylo cílem vyrobit směsi iPB1 se zadanými polymery a zjistit vliv příměsí na fázový přechod nestabilní fáze II na stabilní fázi I isotaktického polybutenu-1. Všeobecnou snahou bylo maximálně zkrátit dobu transformace nestabilní fáze II na stabilní fázi I tak, aby kontinuální zpracování tohoto polymerů a jeho směsí bylo průmyslově výhodné.

Z výsledků, které byly naměřeny a zpracovány, lze určit, že jednoznačně nejkratší dobu poločasu přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I měly vzorky C10 a C20 obsahující kopolymer PB 8640 s příměsí LDPE. Tento výsledek byl zapříčiněn zvýšením obsahu ethylenových skupin, které byly přidány, k již existujícím ethylenovým skupinám v kopolymeru. Doba poločasu přechodu fáze II na fázi I byla řádově kolem 30 hodin, což byla nejkratší hodnota z vybraných vzorků. Ačkoliv měly tyto vzorky, v rámci provedeného výzkumu, nejlepší výsledek, při srovnání těchto vzorků s čistým kopolymerem PB 8640 došlo ke zvýšení doby poločasu přechodu fáze II na fázi I o zhruba 10 hodin. Z tohoto důvodu se tyto směsi jeví jako nevýhodné pro použití v průmyslové praxi.

Vynikající výsledky vykazovaly také vzorky obsahující příměs lineárního vysokohustotního polyethylenu (HDPE). Tyto vzorky dosáhly relativně krátké doby poločasu fázového přechodu fáze II na fázi I, navíc zde bylo u vzorku B70 dosaženo největšího množství celkové krystalinity na konci měření, a to 63 %. Tato hodnota byla nejvyšší ze všech zkoumaných vzorků, a to včetně čistého polybutenu.

Všechny příměsi LDPE ve spojení s homopolymerními základními polymery vykazovaly zkrácení doby poločasu přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I isotaktického polybutenu-1, ale hodnoty nebyly tak nízké, jako u předchozích vzorků homopolymerů s příměsí HDPE, či u kopolymeru PB 8640. Nejmenší podíl celkové krystalinity 45 % na konci měření vykazovaly tři vzorky. Tento fakt je dostatečný důkaz, že použití příměsí LDPE spolu s homopolymerním polymerem postrádá smysl. Téměř polovina vybraných vzorků měla výrazný výskyt indukční periody IP, která zkrácený poločas transformace neguje a celkovou dobu transformace nestabilní fáze II na stabilní fázi I vrací na úroveň čistého isotaktického polybutenu-1. Příměs HDPE lze označit jako relativně nejlepší možnou variantu.

Pokud je cílem vytvořit směs, která má relativně krátký poločas přechodu fáze II na fázi I, a zároveň vykazuje vysoký podíl krystalické fáze ve finálním vzorku, lze použít směs tvořící základní homopolymer a příměs HDPE.

Koronavirová krize v březnu 2020 ovlivnila celkový průběh výzkumu vybraných polymerních směsí. Své budoucí bádání bych směřoval na výzkum příměsi HDPE. Jako slibná kombinace se jeví smísení kopolymeru PB 8640 a přísady HDPE. Vzhledem k množství zkoumaných vzorků nedokážu zcela přesně určit, zda dosažené výsledky mohou považovat jako věrohodné, nicméně výzkum kombinace isotaktického polybutenu-1 a kopolymeru PB 8640 v kombinaci s vysokohustotním polyethylenem vidím jako téma, které bych chtěl rozvinout v rámci mé navazující, diplomové, práce.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [2] BRITISH PLASTICS FEDERATION. Polybutene-1 (PB-1). British Plastics Federation [online]. London [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: <https://www.bpf.co.uk/>
- [3] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [4] RYBNIKÁŘ, František. Makromolekulární chemie. Brno: Vysoké učení technické, 2000. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-1556-8.
- [5] KASZONYIOVÁ, M. a F. RYBNIKÁŘ. The Effect of Some Physical Factors on the II → I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. Journal of Macromolecular Science, Part B [online]. 2019, 58(8), 689-721 [cit. 2019-12-20]. DOI: 10.1080/00222348.2019.1642549. ISSN 0022-2348. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348.2019.1642549>
- [6] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Phase Transitions in Isotactic Polybutene-1. Journal of Macromolecular Science, Part B [online]. 2019, 58(2), 263-274 [cit. 2019-12-20]. DOI: 10.1080/00222348.2019.1578521. ISSN 0022-2348. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348.2019.1578521>
- [7] BOWER, David I. An introduction to polymer physics. New York: Cambridge University Press, 2002. ISBN 978-0-521-63137-2.
- [8] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1). Journal of Macromolecular Science, Part B [online]. 2007, 44(3), 377-396 [cit. 2019-12-20]. DOI: 10.1081/MB-200057353. ISSN 0022-2348. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/MB-200057353>
- [9] KROISOVÁ, Dora. Nekovové materiály: Odolnost plastů vůči stárnutí a degradaci – recyklace. Katedra materiálů: Technická univerzita v Liberci [online]. 2004 [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NEkM/NeM%20Kro/Odolnost%20plastu%20vuci%20starnuti%20a%20degradaci%20recyklace.ppt

- [10] MATĚJKA, Pavel. Strukturní a povrchová analýza: Rentgenová difraktometrie. Ústav analytické chemie VŠCHT Praha [online]. Praha, 2010 [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/anl/matejka/05-RTG-difrakce-09.pdf>
- [11] ULLLMANN, Vojtěch. Aplikace ionizujícího záření: X-záření – rentgenová diagnostika [online]. [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: <http://astronuklfyzika.cz/JadRadMetody.htm#2>
- [12] KRATOCHVÍL, Bohumil, Michal HUŠÁK, Jiří BRYNDA a Juraj SEDLÁČEK. CO NABÍZÍ SOUČASNÁ RTG STRUKTURNÍ ANALÝZA? Chemické listy [online]. 2008, 3.7.2008, 2008(102), 889-901 [cit. 2020-04-26]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf
- [13] FRIEDRICH, Walter. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen: originalgetreue Wiedergabe der Veröffentlichung in den "Annalen der Physik" ... 1913. Leipzig: J.A. Barth, 1955. Klassische Arbeiten deutscher Physiker.
- [14] Tour of the Electromagnetic Spectrum: X-Rays. Nasa Science: Share the science [online]. [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: https://science.nasa.gov/ems/11_xrays
- [15] Fyzika II: Elektromagnetické vlny. Ústav fyziky a materiálového inženýrství, UTB ve Zlíně, Fakulta technologická [online]. [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_2/F2_05.pdf
- [16] RUBIN, I. D. Poly (1-butene): its preparation and properties. New York: Gordon and Breach, c1968, viii, 127 s. Polymer monographs.
- [17] HSU, C. C. a P. H. GEIL. Structure-property-processing relationships of polypropylene-polybutylene blends. Polymer Engineering and Science [online]. 1987, 27(20), 1542-1556 [cit. 2019-11-24]. DOI: 10.1002/pen.760272009. ISSN 0032-3888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760272009>
- [18] CAUSIN, Valerio, Carla MAREGA, Antonio MARIGO, Giuseppe FERRARA, Gulnaz IDIYATULLINA a Fabiana FANTINEL. Morphology, structure and properties of a poly(1-butene)/montmorillonite nanocomposite. Polymer [online]. 2006, 47(13), 4773-4780 [cit. 2019-11-24]. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.04.035. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386106005246>

- [19] LUONGO, J. P. a R. SALOVEY. Infrared characterization of polymorphism in polybutene-1. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* [online]. 4(6), 997-1008 [cit. 2019-11-24]. DOI: 10.1002/pol.1966.160040613. ISSN 04492978. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1966.160040613>
- [20] GOHIL, R. M., M. J. MILES a J. PETERMANN. On the molecular mechanism of the crystal transformation (tetragonal-hexagonal) in polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2006, 21(2), 189-201 [cit. 2019-11-24]. DOI: 10.1080/00222348208204934. ISSN 0022-2348. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348208204934>
- [21] SHIEH, Y.-T, M.-S LEE a S.-A CHEN. Crystallization behavior, crystal transformation, and morphology of polypropylene/polybutene-1 blends. *Polymer* [online]. 2001, 42(9), 4439-4448 [cit. 2019-11-24]. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00567-X. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003238610000567X>
- [22] BOOR, J. a J. C. MITCHELL. Apparent nucleation of a crystal-crystal transition in poly-1-butene. *Journal of Polymer Science* [online]. 62(174), S70-S73 [cit. 2019-11-24]. DOI: 10.1002/pol.1962.1206217427. ISSN 00223832. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1962.1206217427>
- [23] ZHANG, Xiaodong, Xuqing ZHANG a Guanyi SHI. The effect of some additives on the Form II to Form I phase transformation in polybutene-1. *Thermochimica Acta* [online]. 1992, 205, 245-252 [cit. 2019-11-24]. DOI: 10.1016/0040-6031(92)85266-X. ISSN 00406031. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004060319285266X>
- [24] BŘÍŽĎALA, Jan. *Organická chemie pro gymnázia* [online]. [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: http://e-chembook.eu/Brizdala_Organicka-chemie-pro-gymnazia.pdf
- [25] ČERMÁK, Roman a Martin ZATLOUKAL. *Konstrukční polymery I.* [přednáška]. Zlín, 2018.
- [26] KASZONYIOVÁ, Martina a František RYBNIKÁŘ. *Fázové přechody polymerů na příkladu isotaktického polybutenu 1.* [prezentace]. Zlín, 2019

- [27] GABOTHERM polybutenová trubka 15x1,5 HR-PB hetta DD oranžová | 1m | LIKOST. In: LIKOST, spol. s r.o.: Instalátorské potřeby [online]. Sokolov [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: https://www.likost.cz/topenarske-trubky-z-polybutylenu/gabotherm-polybutylenova-trubka-15x1-5-hr-pb-1m-870?gclid=EAIaIQob-ChMImKOy1tDE5gIVibTtCh1R2A3jEAQYAyABEgKo3fD_BwE
- [28] WINOWIECKI, Kris W. POLYOLEFIN COMPOSITIONS AND METHOD OF USE THEREOF IN MOLDED PRODUCTS. USA. US 6,753,373 B2. Uděleno Jun. 20, 2002. Zapsáno Jun. 22, 2004.
- [29] KUTZ, Myer. Applied plastics engineering handbook: processing, materials, and applications. Boston, MA: Elsevier, 2016. ISBN 9780323390408.
- [30] YASHODA. Difference Between Amorphous and Crystalline Polymers. Pediaa.Com [online]. [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: <https://pediaa.com/difference-between-amorphous-and-crystalline-polymers/>
- [31] BĚHÁLEK, Luboš. Polymery: Přejchodové teploty. Polymery [online]. Brno: publi.cz, 2016 [cit. 2020-04-26]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/06.html>
- [32] KRATOCHVÍL, Bohumil. Chemie a fyzika pevných léčiv: Polymorfismus I - základní pojmy, význam, teorie [online]. Praha, 2015 [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: <http://uchpel.vscht.cz/files/uzel/0022888/Polymorfismus%20I%20-%20z%C3%A1kladn%C3%AD%20pojmy%252c%20v%C3%BDznam%252c%20teorie%202015%20%E2%80%93%20kopie.pdf?redirected>
- [33] ZEMAN, Lubomír. Vstříkování plastů: teorie a praxe. Praha: Grada Publishing, 2018. ISBN 9788024728186.
- [34] Fyzika polymerů: Studium kinetiky krystalizace polymerů. Ústav fyziky a materiálového inženýrství, UTB ve Zlíně, Fakulta technologická [online]. Zlín [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf
- [35] HARPER, Charles A. Handbook of plastics technologies: the complete guide to properties and performance. New York: McGraw-Hill, c2006. ISBN 978-0-07-146068-2.
- [36] ISO 15876-1:2017. Plastics piping systems for hot and cold water installations — Polybutylene (PB). 2.vyd. 2017.

- [37] THE POLYBUTENE PIPING SYSTEMS ASSOCIATION. Polybutene Piping Systems (PB-1) [online]. [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: <https://www.pbpsa.com/pb-1-piping>
- [38] TANG, H. a Ch. L. BEATTY. ANTEC 2001 Plastics: The Lone Star, Volume 3: Special Areas [online]. 3.vyd. Dallas: Society of Plastics Engineers, 2001. ISBN 978-1-58716-098-1.
- [39] EBNESAJJAD, Sina. Plastic films in food packaging: materials, technology and applications. Waltham, MA: William Andrew, 2013. PDL handbook series. ISBN 9781455731121.
- [40] LI, Xiangyang, Pujing CHEN, Jianjun DING, Kang ZHENG, Lin CHEN a Xingyou TIAN. Rapid phase transition of polybutene-1 from form II to form I induced by pressure. *Polymer* [online]. 2020, 2020 [cit. 2020-04-26]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122169>. ISSN 0032-3861. Dostupné z: (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386120300148>)
- [41] Polybutene-1. LyondellBasell: Advancing Possible [online]. 2020 [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/products-technology/polymers/resin-type/polybutene-1/>
- [42] LIPTÁKOVÁ, Tatiana, Pavol ALEXYS, Ernest GONDÁR a Viera KHUNOVÁ. *Polymerové konstrukční materiály*. Žilina: EDIS, 2012. ISBN 9788055405056.
- [43] SPÁČIL, Jan. *Využití RTG difrakce při studiu struktury a vlastností polymerů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2013, 54 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/25152>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství. Vedoucí práce Hříbová, Martina.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

iPB-1	Isotaktický polybuten-1	
PE	Polyethylen	
PP	Polypropylen	
PS	Polystyren	
LDPE	Nízkohustotní polyethylen	
HDPE	Vysokohustotní polyethylen	
PVC	Polyvinylchlorid	
E	Modul pružnosti v tahu	[Pa]
T _g	Teplota skelného přechodu	[°C]
T _f	Teplota plastického toku	[°C]
T _m	Teplota tání	[°C]
TiCl ₃	Chlorid titaničitý	
TiCl ₄	Chlorid titaničitý	
TiO ₂	Oxid titaničitý	
KMnO ₄	Manganistan draselný	
M _r	Relativní molekulová hmotnost	[-]
PA66	Polyamid 66	
λ _T	Tepelná vodivost	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
AAc	Isoamylacetát	
CCl ₄	Chlorid uhličitý	
-CH ₂	Methylová skupina	
T _{mI}	Teplota tání fáze I	[°C]
T _{mII}	Teplota tání fáze II	[°C]
ρ _I	Hustota fáze I	[kg/m ³]

ρ_{II}	Hustota fáze II	[kg/m ³]
ρ_a	Hustota amorfní fáze	[kg/m ³]
X	Krystalinita	[%]
X _t	Celkové množství krystalinity	[%]
X _I	Celkové množství krystalinity fáze I	[%]
X _{II}	Celkové množství krystalinity fáze II	[%]
r	Poločas fázového přechodu	[h]
IP	Indukční perioda	[h]
PB 0110	Isotaktický polybuten-1, homopolymer	
PB 0300	Isotaktický polybuten-1, homopolymer	
PB 8640	Isotaktický polybuten-1, kopolymer	
iPP	Isotaktický polypropylen	
iPS	Isotaktický polystyren	
aPS	Ataktický polystyren	
PMMA	Polymethylmethakrylát	
EPM	Ethylen propylen kaučuk	
PVA	Polyvinylalkohol	
PLA	Polylaktid	
PAA	Polyakrylová kyselina	
PVB	Polyvinylbutyral	
MM	Montmorillonit	
MWCNT	Vícestěnné uhlíkové nanotrubicce	
Ba(SO ₄)	Síran barnatý	
kGy	Absorbovaná dávka záření	[m ² ·s ⁻²]
Θ	Difrakční úhel	[°]
n	Řád difrakce	

d	Mezirovinná vzdálenost	[m]
λ_V	Vlnová délka	[m]
ITT	Index toku taveniny	[g/10 min]
POM	Optická mikroskopie	
SEM	Elektronová mikroskopie	
RTG	Rentgen	

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Rozvětvený polymer s naznačenými bočními větvemi [4]	12
Obr. 2 Zesíťovaný polymer [4]	12
Obr. 3 Prostorové uspořádání substituentů [1]	14
Obr. 4 Rozdíl mezi amorfním (vlevo) a krystalickým (vpravo) uspořádáním [30]	16
Obr. 5 Strukturní vzorec butenu-1, respektive polybutenu-1 [28]	22
Obr. 6 Závislost elongace (prodloužení) na čase u vybraných polymerů [29]	23
Obr. 7 DSC skeny hlavních krystalických fází iPB-1 [26]	26
Obr. 8 Fázové transformace iPB-1 [26]	27
Obr. 9 Typy fázové přeměny II na I a jejich závislost na čase [5, 26]	28
Obr. 10. Snímky selektivně leptaného polymeru PB 0110 připraveného z taveniny (A) a připraveného z 0,1% roztoku xylenu (B). [5]	32
Obr. 11 Polybutenová trubka firmy Gabotherm určená pro podlahové vytápění [27]	38
Obr. 12 Pokládání trubek podlahového vytápění – maximální tlak uvnitř trubice je 10 barů [27]	38
Obr. 13 Základní schéma principu vzniku RTG záření [11]	40
Obr. 14 Braggova rovnice [10]	41
Obr. 15 Rentgenová difrakční spektra fází iPB [5]	49
Obr. 16 Vzorek B10 s přídavkem 10 hm. % HDPE. Ve struktuře jsou jasně viditelné sférolity. Zvětšeno 20x.	50
Obr. 17 Vzorek A70 s viditelnými oblastmi fází. Tento vzorek byl vyloučen jako nevhodný. Zvětšeno 4x.	51
Obr. 18 Vzorek PB 0300 po selektivním leptání. Zvětšeno 200x. Autor: Mohammad Mustafa	52
Obr. 19 Naměřené hodnoty vzorku A90	53
Obr. 20 Naměřené hodnoty vzorku A70	54
Obr. 21 Naměřené hodnoty vzorku A60	55
Obr. 22 Naměřené hodnoty vzorku A50	56
Obr. 23 Naměřené hodnoty vzorku A40	57
Obr. 24 Naměřené hodnoty vzorku A30	58
Obr. 25 Naměřené hodnoty vzorku A10	59
Obr. 26 Naměřené hodnoty vzorku PB 0300	60

Obr. 27 <i>Naměřené hodnoty vzorku B70</i>	61
Obr. 28 <i>Naměřené hodnoty vzorku B60</i>	62
Obr. 29 <i>Naměřené hodnoty vzorku B50</i>	63
Obr. 30 <i>Naměřené hodnoty vzorku B40</i>	64
Obr. 31 <i>Naměřené hodnoty vzorku B10</i>	65
Obr. 32 <i>Naměřené hodnoty vzorku PB 0110</i>	66
Obr. 33 <i>Naměřené hodnoty vzorku C20</i>	67
Obr. 34 <i>Naměřené hodnoty vzorku C10</i>	68
Obr. 35 <i>Naměřené hodnoty vzorku PB 8640</i>	69

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 <i>Základní vlastnosti polymerů</i>	12
Tab. 2 <i>Milníky v historii výroby PB-1 [2]</i>	21
Tab. 3 <i>Nejdůležitější modifikace iPB-1 [5,26]</i>	25
Tab. 4 <i>Vliv mísitelných přísad na dobu přeměny [5]</i>	31
Tab. 5 <i>Vliv zatížení na jednotlivé krystalické fáze [5]</i>	33
Tab. 6 <i>Vliv plniv na rychlost přeměny fáze II na I [5]</i>	34
Tab. 7 <i>Vliv množství záření na dobu přeměny [5]</i>	35
Tab. 8 <i>Shrnutí nejvýznamnějších vlivů na rychlost přeměny fáze II na fázi I [26]</i>	36
Tab. 9 <i>Vybrané vlastnosti LyondellBasell PB 0110M [41]</i>	43
Tab. 10 <i>Vybrané vlastnosti PB 0300M [41]</i>	44
Tab. 11 <i>Vybrané vlastnosti PB 8640M [41]</i>	45
Tab. 12 <i>Požadované vlastnosti výsledného produktu a vliv polymerních přísad na fázový přechod iPB-1</i>	71