

Vliv nukleačního činidla na bázi sorbitolu na krystalizaci poly-1-butenu

Bc. Terezie Patáková

Diplomová práce
2024



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Terezie Patáková**
Osobní číslo: **T22339**
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Vliv nukleačního činidla na bázi sorbitolu na krystalizaci poly-1-butenu**

Zásady pro vypracování

Diplomová práce se zaměří na studium krystalizace a rekrystalizace poly-1-butenu s přidavkem nukleačního činidla 1,2,3,4-bis(3,4-dimethylbenzyliden sorbitolu), které se běžně používá jako zjasňovač pro polypropylen. Nicméně mohlo by také mít významný vliv na kinetiku krystalizace a následné rekrystalizace poly-1-butenu. Pro tento účel se použije diferenciální snímací kalorimetrie a širokouhlá rentgenová difrakce.

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

Seznam doporučené literatury:

1. M. Kaszonyiova, F. Rybnikar, P. H. Geil. Crystallization and Transformation of Polybutene-1. Journal fo Macromolecular Science, Part B: Physics, 2004, 43:1095-1114. <https://doi.org/10.1081/MB-200033322>
2. B. Wang, K. He, Y. Lu, Y. Zhou, J. Chen, Ch. Shen, . Chen, Y. Men, B. Zhang. Nucleation Mechanism for Form II to I Polymorphic Transformation in Polybutene-1. Macromolecules, 2020, 53:6476–6485. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00885>
3. Y. Qiao, Q. Wang, Y. Men. Kinetics of Nucleation and Growth of Form II to I Polymorphic Transition in Poly-1-butene as Revealed by Stepwise Annealing. Macromolecules, 2016, 49:5126-5136. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00862>

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2024**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

PROHLÁŠENÍ AUTORKY DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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 – diplomovou 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 diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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 diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků budu uvedena jako spoluautorka.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studentky:

.....
podpis studentky

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá krystalizací a rekrystalizací poly-1-butenu (PB-1) a náhodného kopolymeru PB-1 s nízkým obsahem etylenu. Studován je vliv přídavku nukleačního činidla 1,2,3,4-bis(3,4-dimethylbenzyliden) sorbitolu s komerčním názvem Millad 3988 na proces krystalizace i následnou rekrystalizaci, zejména v souvislosti s kinetikou procesu. Krystalizační chování bylo charakterizováno pomocí spektrofotometrie, širokoúhlé rentgenové difrakce a diferenciální skenovací kalorimetrie. Bylo zjištěno, že přídavek nukleačního činidla vedl ke zvýšení teploty krystalizace, vyšší krystalinitě, a navíc poskytoval jednotnější strukturu materiálu. Nukleační činidlo tedy značně urychlovalo proces krystalizace, zejména kopolymeru. Nukleační činidlo mělo také pozitivní vliv na následnou rekrystalizaci z fáze II na fázi I.

Klíčová slova: izotaktický poly-1-buten, kopolymer PB-1, nukleační činidlo, krystalizace, rekrystalizace

ABSTRACT

The diploma thesis deals with the crystallization and recrystallization of poly-1-butene (PB-1) and random copolymer PB-1 with low ethylene content. The effect of the addition of the nucleation agent 1,2,3,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol with the commercial name Millad 3988 on the crystallization process and subsequent recrystallization is studied, especially in connection with the kinetics of the process. Crystallization behavior was characterized by spectrophotometry, wide-angle X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. It was found that the addition of a nucleation agent led to an increase in crystallization temperature, higher crystallinity, and in addition provided a more uniform structure of the material. Thus, the nucleating agent greatly accelerated the crystallization process, especially of the copolymer. The nucleating agent also had a positive effect on subsequent recrystallization from phase II to phase I.

Keywords: isotactic poly-1-butene, PB-1 copolymer, nucleating agent, crystallization, recrystallization

Tímto bych ráda poděkovala vedoucí mé diplomové práce Ing. Janě Navrátilové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, a především její čas, který mi věnovala při psaní této práce. Dále bych chtěla poděkovat paní Jiřině Dohnalové za pomoc při měření.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POLY-1-BUTEN	11
1.1 VÝROBA.....	11
1.2 VLASTNOSTI.....	12
1.3 ZPRACOVÁNÍ A APLIKACE	13
1.4 MOLEKULÁRNÍ STRUKTURA	13
1.4.1 Izotaktický PB-1.....	13
1.4.2 Syndiotaktický PB-1	14
1.4.3 Ataktický PB-1	14
2 FÁZOVÉ PŘEMĚNY IZOTAKTICKÉHO PB-1	15
2.1 PŘECHOD Z FÁZE II DO FÁZE I.....	16
2.1.1 Změna krystalové mřížky.....	17
2.1.2 Vliv molekulové hmotnosti a teploty	20
2.2 FÁZOVÉ PŘEMĚNY STATISTICKÉHO KOPOLYMERU PB-1/ETYLENU	23
3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA	29
3.1 HOMOGENNÍ A HETEROGENNÍ NUKLEACE.....	30
3.2 TYPY NUKLEAČNÍCH ČINIDEL	31
3.2.1 Nukleační činidla pro PB-1	31
3.2.2 Nukleační činidla na bázi sorbitolu.....	32
4 METODY ANALÝZY	33
4.1 RENTGENOVÁ ANALÝZA.....	33
4.2 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	34
4.3 SPEKTROFOTOMETRIE	35
II PRAKTICKÁ ČÁST	37
5 PŘÍPRAVA VZORKŮ	38
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	38
5.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	38
5.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	39
6 METODY ANALÝZY	40
6.1 SPEKTROFOTOMETRIE	40
6.2 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	40
6.3 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	41
7 VÝSLEDKY A DISKUZE	42
7.1 SPEKTROFOTOMETRIE	42

7.2	ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE	45
7.3	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	54
	ZÁVĚR	65
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	67
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	72
	SEZNAM OBRÁZKŮ	75
	SEZNAM TABULEK.....	78
	SEZNAM PŘÍLOH.....	79

ÚVOD

Poly-1-buten (PB-1) se řadí mezi polyolefiny, avšak na rozdíl od běžných zástupců této skupiny (polypropylen, polyetylen) nabízí řadu dalších užitečných vlastností. Mezi tyto vlastnosti se řadí zejména vysoká molekulová hmotnost a také vysoká krystalinita, která zaručuje odolnost dlouhodobé deformaci, tedy korozi za napětí a krípu. PB-1 se vyznačuje relativně vysokou houževnatostí a také odolností řadě chemikálií či vyšším teplotám. Díky těmto vlastnostem nachází své komerční uplatnění, nicméně vzhledem k vysoké ceně není tak rozšířený jako jiné polyolefiny, zejména polyetylen a polypropylen. [1,2]

PB-1 se vyznačuje komplexním krystalizačním chováním, kdy při různých podmínkách krystalizace tvoří až pět krystalografických modifikací. Kineticky nejvýhodnější modifikací je metastabilní fáze II, která vzniká po ochlazení z taveniny, avšak po dobu několika dní spontánně přechází na termodynamicky stabilní fázi I. Nevýhodou tohoto procesu tedy je neřízená a pomalá přeměna. Pro praxi je však z hlediska zpracování důležité procesy krystalizace a rekrystalizace kontrolovat. Z hlediska efektivity zpracování je vhodné procesy urychlit. Nejjednodušším a v praxi obecně rozšířeným řešením zrychlení krystalizace polymerů je použití nukleačních činidel. [2,3]

PB-1 má poměrně podobnou strukturu s polypropylenem, a navíc jsou tyto dva polymerní materiály mísitelné. Nabízí se tedy možnost využít již komerčně zavedená nukleační činidla pro polypropylen, jako je např. Millad 3988, který zároveň slouží jako zjasňovací činidlo. [3]

Kromě homopolymeru PB-1 se v praxi používají také jeho kopolymery. Ty mají upravovat některé vlastnosti homopolymeru, avšak změna molekulární struktury ovlivňuje také kinetiku krystalizace a následné rekrystalizace. Ve studii [4,5] bylo zjištěno, že proces krystalizace fáze II a rekrystalizace do fáze I by měla urychlovat kopolymerace PB-1 s nízkým obsahem etylenu. [4,5]

Cílem této práce bylo zhodnotit vliv komerčně užívaného nukleačního činidla (Millad 3988) na krystalizační chování poly-1-butenu a jeho kopolymeru s nízkým obsahem etylenu pomocí spektrofotometrie, širokoúhlé rentgenové difrakce a diferencíální skenovací kalorimetrie.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLY-1-BUTEN

Poly-1-buten (PB-1) je vysoce krystalický termoplastický polyolefin, který má kromě typických vlastností komoditních polymerů navíc i řadu užitečných vlastností typických spíše pro konstrukční polymery. [1,2]

1.1 Výroba

PB-1 vzniká polymerací butenu-1, který je vedlejším produktem při katalytickém nebo tepelném štěpení ropy (Obrázek 1). [2]



Obrázek 1: Reakce vzniku PB-1 [6]

Při polymeraci je zapotřebí přítomnost Ziegler-Nattových katalyzátorů, které zaručují vysoký stupeň stereoregularity. Touto polymerací dojde především ke vzniku lineárního izotaktického polymeru s vysokou molekulovou hmotností a semikrystalickou strukturou.

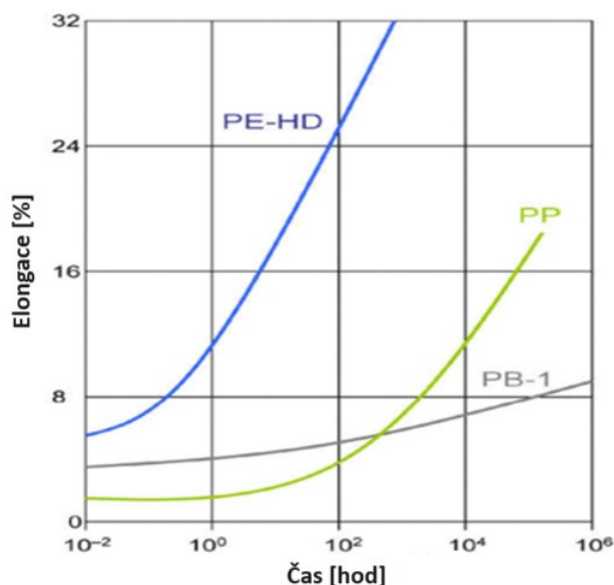
Při polymeraci se odstraňuje ataktický podíl a dochází k rozpadu katalyzátoru. [1,2,7]

Ziegler-Nattovy katalyzátory zahrnují kombinaci sloučenin tvořenou přechodnými kovy IV. až VIII. skupiny (např. halogenidy a oxyhalogenidy titanu, vanadia, chromu, molybdenu nebo zirkonia) s organometalickými sloučeninami kovů I. až III. skupiny (např. hydridy, alkyl nebo aryl deriváty hliníku, lithia, zinku, cínu, kadmia, beryllia a hořčíku). Kombinací těchto složek se dosáhne katalyzátorů nerozpustných v reakčním prostředí. [3,8]

Nejdůležitější kombinací katalyzátorů je TiCl_3 a TiCl_4 s trialkylaluminiovými sloučeninami, přičemž při smísení obou složek se aktivita katalyzátoru postupně zvyšuje až do své maximální hodnoty. Příprava katalyzátorů probíhá v suchém inertním rozpouštědle bez přítomnosti kyslíku při nízkých teplotách, hluboko pod 0°C . Takto vzniklé katalyzátory jsou vysoce reaktivní při reakci s nepolárními monomery a vzniklý polymer má vysoký stupeň stereoregularity. Vzniklé radikály při redukci organotitaničitých sloučenin mohou zanikat buď rekombinací nebo reakcí s rozpouštědlem. [3,8]

1.2 Vlastnosti

PB-1 je semikrystalický vinylový polyolefin, který se řadí do skupiny termoplastů. Má vysokou hodnotu relativní molekulové hmotnosti v rozmezí 750 000–3 000 000 a v kombinaci s jeho vysokou krystalinitou umožňuje odolávat dlouhodobým deformacím jako je koroze za napětí nebo kříp, a také vzniku prasklin a trhlin. Na *Obrázku 2* je znázorněno křípové chování PB-1 ve srovnání s polypropylenem (PP) a vysokohustotním polyetylenem (PE-HD). [1,2,9]



Obrázek 2: Závislost elongace (prodloužení) na čase u vybraných polymerů [7]

Mezi další výhody PB-1 patří odolnost vůči řadě chemikálií jako jsou detergenty, oleje, tuky, kyseliny, zásady, alkoholy, ketony a alifatické uhlovodíky. Avšak nižší odolnost vykazuje vůči aromatickým a chlorovaným uhlovodíkům, a také oxidačním kyselinám. Mimo jiné dlouhodobě odolává teplotě až 95 °C. PB-1 je také vysoce houževnatý polymer, což zaručuje vysoký modul pružnosti i při malých tloušťkách stěn. Pružnost si velmi dobře zachovává i při nízkých teplotách. Dále má vysokou rozměrovou stálost, a také dlouhodobou životnost. Základní fyzikální a mechanické vlastnosti PB-1 uvádí *Tabulka 1*. [1,2,9]

Tabulka 1: Vlastnosti PB-1 [2,9]

Teplota rozpadu	300–440 °C
Teplota skelného přechodu	-20,5 °C
Modul pružnosti	150–295 MPa
Mez kluzu	12–15 MPa
Mez pevnosti	290–295 MPa
Tažnost	200–400 %
Modul pevnosti v ohybu	250–450 MPa
Pevnost v tahu	36,5 MPa

Mezi další výhodné vlastnosti PB-1 patří velmi dobrá odolnost vůči otěru za mokra a dobrá dispergace plniva. Vykazuje také velmi dobrou zpracovatelnost. [7]

1.3 Zpracování a aplikace

Vysoká relativní molekulová hmotnost nemá významný vliv na zpracovatelnost PB-1, proto jej lze lehce zpracovávat konvenčními zařízeními na zpracování plastů. Nejčastějšími technologiemi jsou vstřikování, vytlačování a vyfukování, což umožňuje rozsáhlé využití pro různé aplikace. Přibližně dvojnásobná pevnost taveniny u PB-1 v porovnání s polypropylenem (PP) zaručuje lepší tažnost při vytlačování. [2,7]

Díky vysoké odolnosti proti studenému tečení se PB-1 hojně využívá pro rozvody teplé vody. Dále tento polymer nachází široké uplatnění především pro tenkostěnné výrobky, například pro fólie a těžké pytle. [2,7,9]

1.4 Molekulární struktura

Pro PB-1 existují tři možnosti stereochemického uspořádání polymerních řetězců [10]:

- izotaktické,
- syndiotaktické,
- ataktické.

Stereochemická konfigurace po sobě jdoucích monomerních jednotek PB-1 má silný vliv na fyzikální a mechanické vlastnosti polymerů. Stereoregularitu neboli takticitu lze řídit pomocí katalytického systému, a navíc silně závisí na polymeračních podmínkách, jako je polymerační teplota nebo reakční prostředí. [9,10]

1.4.1 Izotaktický PB-1

U izotaktického PB-1 (iPB-1) jsou všechny substituenty stejně uspořádané, tedy leží na stejné straně roviny. [11]

Izotaktický PB-1 vzniká v přítomnosti Ziegler-Nattových stereospecifických katalyzátorů, konkrétně v přítomnosti stereorigidních chirálních ansametalocenových katalyzátorů. U iPB-1 bylo zjištěno, že vykazuje polymorfní krystalizační chování. Více popisuje kapitola 2. [9,10]

1.4.2 Syndiotaktický PB-1

U syndiotaktického PB-1 (sPB-1) leží substituenty v sousedních monomerních jednotkách střídavě nad a pod rovinou. [11]

Syntéza sPB-1 probíhá pomocí homogenních metallocenových katalytických systémů, respektive Ziegler-Nattových stereospecifických katalyzátorů. Nejčastěji se využívá katalyzátor složený z metallocenu a metylaluminoxanu (MAO). [9,10]

Existují dvě různé krystalické modifikace sPB-1, a to forma I a forma II. Krystalizace sPB-1 probíhá velmi pomalu. Nejprve se totiž získávají amorfní vzorky, a to buď ochlazením z taveniny nebo vysrážením či odlitím z polymerních roztoků. Poté se musí amorfní vzorky udržovat při pokojové teplotě po dobu několika dnů, aby došlo ke krystalizaci ve formě I. Bylo potvrzeno, že forma I je stabilní krystalickou modifikací sPB-1. Naproti tomu, formu II lze získat pouze v orientovaných sPB vláknech tažených při vysokých tažných poměrech a jedná se o metastabilní krystalickou modifikaci sPB-1. [6,10,12]

1.4.3 Ataktický PB-1

Substituenty ataktického PB-1 (aPB-1) mají náhodné uspořádání vzhledem k rovině proložené základním uhlíkovým řetězcem. [11]

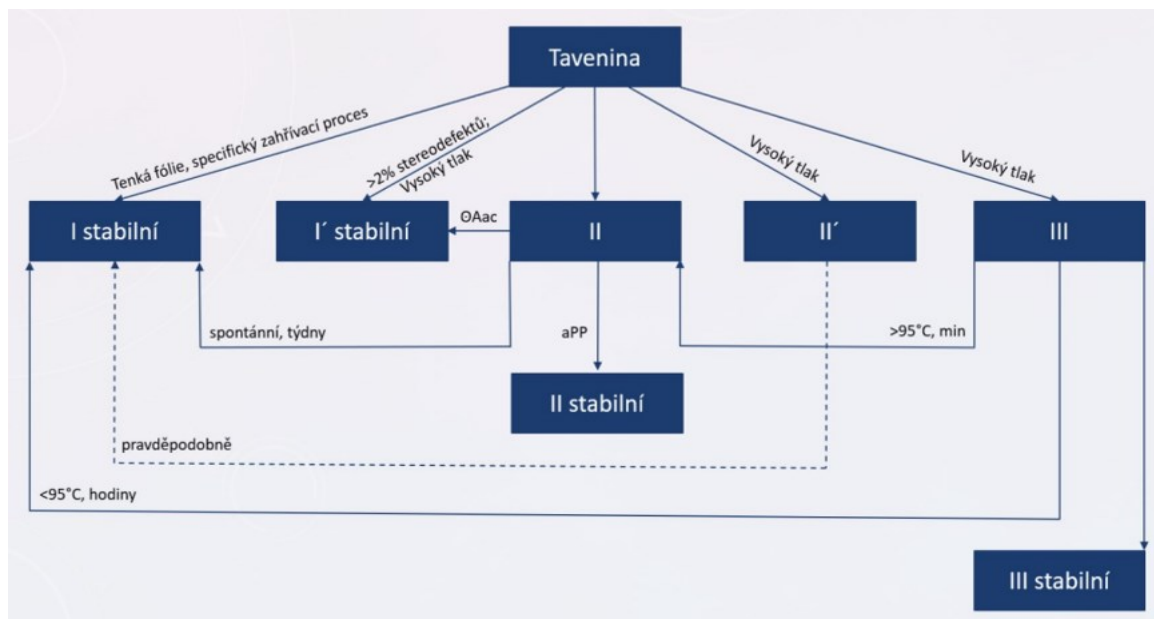
2 FÁZOVÉ PŘEMĚNY IZOTAKTICKÉHO PB-1

Existuje pět různých krystalických modifikací izotaktického PB-1, které jsou označovány jako I, II, III, I' a II'. Tyto krystalické modifikace se liší svými vlastnostmi a šroubovicovou konformací, v závislosti na odlišných tepelných a mechanických historiích. V *Tabulce 2* jsou uvedeny hlavní modifikace iPB-1, typy jejich krystalických mřížek a šroubovic a podíly amorfních fází. Také jsou zde uvedeny dvě vybrané vlastnosti, a to hustota a teplota tání. [2,9,10]

Tabulka 2: Charakteristiky hlavních krystalických modifikací iPB-1 [2,9]

Krystalická fáze	Krystalická mřížka	Podíl amorfní fáze [%]	Typ šroubovice	Hustota [g/cm ³]	Teplota tání [°C]
I	zdvojená hexagonální	32–36	3/1	0,950	121–130
I'	Hexagonální	35	3/1	0,950	95–100
II	Tetragonální	26	11/3	0,907	100–120
III	Ortorombická	20–24	4/1	0,897	96

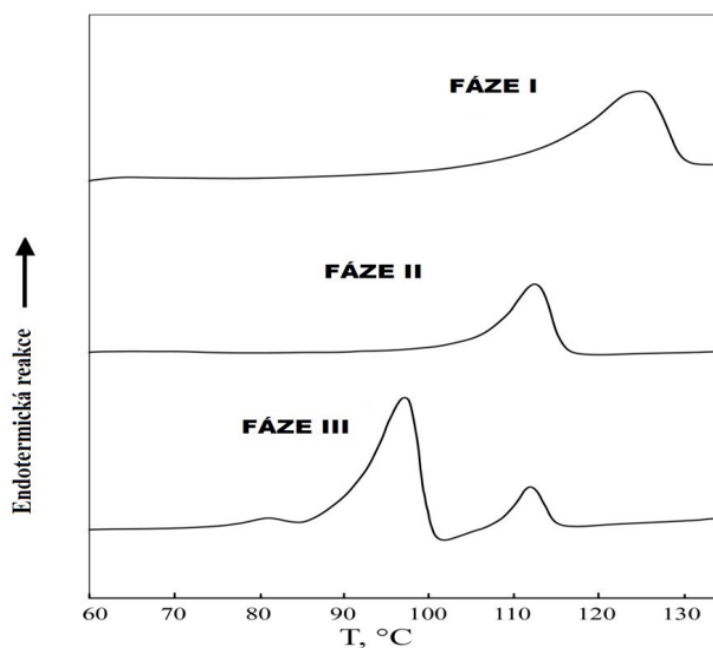
Stabilními formami jsou krystalické fáze I a I', zatímco fáze II, II' a III jsou metastabilní. Krystalické fáze III lze dosáhnout pouze krystalizací z roztoku. Dojde k vypařování roztoku z isoamylacetátu (AAc), xylenu nebo chloridu uhlíčitého (CCl₄) za pomoci acetonu, a tím vzniká krystalická ortorombická fáze III. Tato fáze je stabilní jen do teploty nižší, než je 95 °C, nad touto teplotou dochází k částečné přeměně na fázi I. Krystalická fáze II' vzniká pouze krystalizací z taveniny a za přítomnosti vysokého tlaku, přičemž pravděpodobně přechází do fáze I. Vysrážením z roztoku AAc se syntetizuje i stabilní fáze I'. Naproti tomu, nestabilní krystalická fáze II může vznikat jak krystalizací z taveniny, tak i vypařováním z roztoku AAc nebo CCl₄. Při tuhnutí z taveniny do pevné fáze probíhá krystalizace iPB-1 primárně do tetragonální formy II. Fáze II se během několika dnů až týdnů samovolně přemění na stabilní krystalickou fázi I. Navíc díky pomalé sekundární krystalizaci fáze I se podíl amorfní fáze během následujících měsíců i let snižuje. Avšak obecně polymery nikdy nedosahují 100% podílu krystalické fáze. Na *Obrázku 3* je znázorněn vznik jednotlivých fází iPB-1. [2,7,9]



Obrázek 3: Fázové přeměny iPB-1 [9]

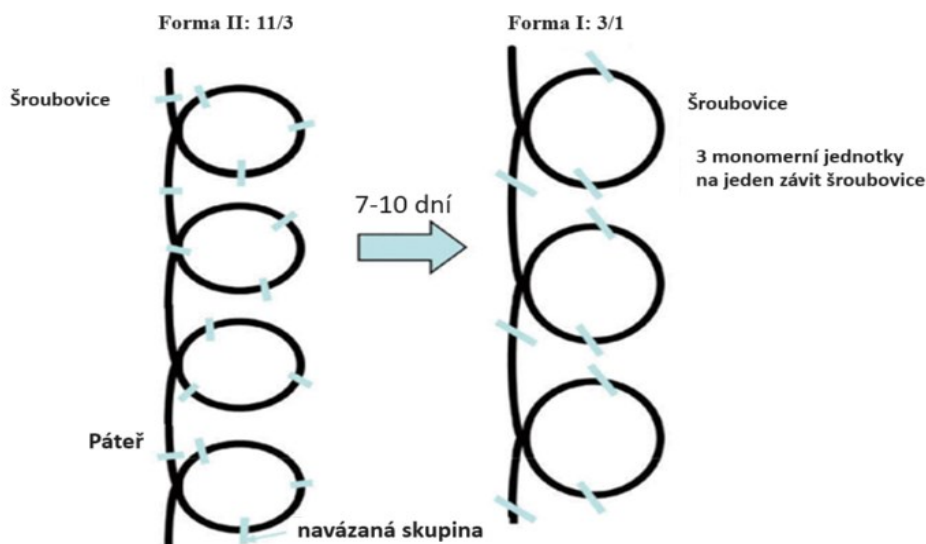
2.1 Přejchod z fáze II do fáze I

Nejstabilnější a fyzikálně nejvýhodnější modifikací je fáze I. Na syntézu této fáze má silný vliv relativně pomalý, spontánní a nevratný přechod z fáze II. Při tomto přechodu dojde ke zvýšení teploty tání, hustoty, pevnosti a tuhosti, avšak elongační vlastnosti materiálu zůstávají nezměněny. Po úplné přeměně do fáze I má tedy materiál velmi dobré mechanické vlastnosti, chemickou a fyzikální odolnost proti vnějším vlivům, a také odolnost vůči vysokým teplotám. Na *Obrázku 4* jsou znázorněny teplotní změny jednotlivých fází iPB-1 pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru (DSC). [2,7,9]



Obrázek 4: DSC skeny krystalických fází iPB-1 [9]

Proces rekrytalizace do fáze I probíhá na krystalech fáze II přes sekundární nukleaci a je z větší části dokončen během 7 až 10 dnů, ačkoliv k téměř úplné transformaci dojde až za několik týdnů. *Obrázek 5* popisuje přechod z fáze II do fáze I iPB-1. [7]



Obrázek 5: Přechod z fáze II do fáze I u iPB-1 [7]

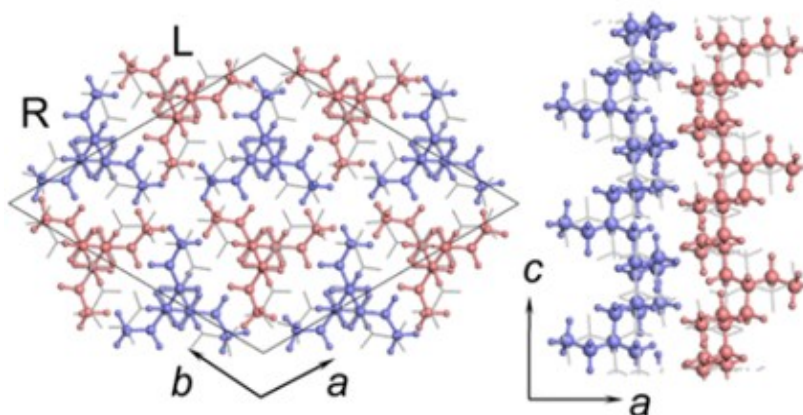
Největší změnou, která nastává při přechodu do fáze I, je zvýšení hustoty a snížení objemu vzorku. Řetězce šroubovice 11/3 fáze II jsou volně stěsnány, přičemž hustota materiálu je $0,907 \text{ g/cm}^3$ a teplota tání je $100\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$. Naproti tomu, stěsnání řetězců ve šroubovici 3/1 fáze I vede ke zvýšení hustoty na hodnotu $0,950 \text{ g/cm}^3$, i ke zvýšení teploty tání až na hodnotu $141 \text{ }^\circ\text{C}$. Dostatečně dlouhé boční skupiny iPB-1 při tuhnutí taveniny umožňují vytvořit značný volný objem mezi molekulami. Při rekrytalizaci se tyto „dutiny“ zaplní a materiál se smrští přibližně o 2 až 4 %. Změna objemu zapříčiňuje nárůst mezifázového napětí na rozhraní krystal-amorfni fáze, a tím dojde ke zvýšení hustoty. [7,9]

Vliv na rychlost fázové přeměny má několik faktorů, jako například teplota, tlak, struktura, orientace a nukleace. Optimální teplotou, při které proces rekrytalizace probíhá nejrychleji, je přibližně $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Při teplotě nižší nebo vyšší se proces rekrytalizace zpomaluje. Pokud je materiál vystaven pokojové teplotě a atmosférickému tlaku, bude jeho fázová přeměna trvat přibližně jeden týden. Ovšem pokud se zvýší tlak na $2\,000 \text{ bar}$, dojde k fázové přeměně již za 10 minut. [2,7]

2.1.1 Změna krystalové mřížky

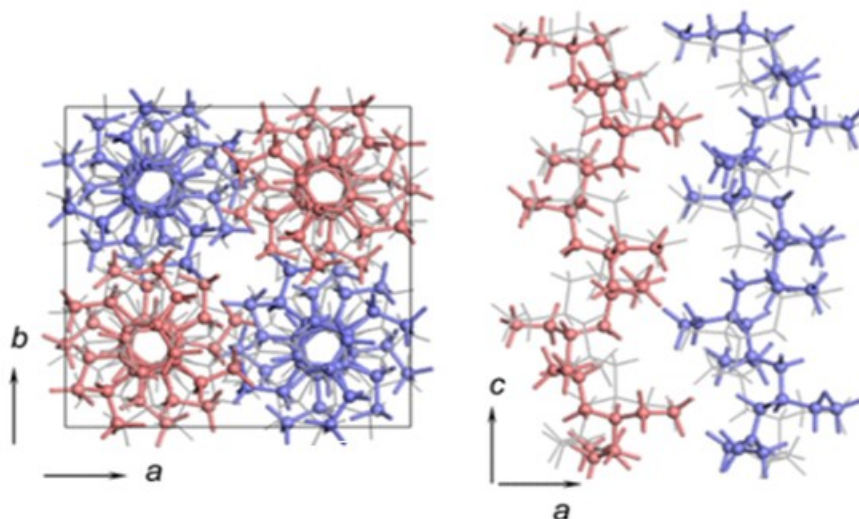
Tashiro a spol. zkoumali vysoce orientované krystalové struktury fáze I a II iPB-1 pomocí rentgenové difrakční analýzy. [13]

Bylo potvrzeno, že forma I má hexagonální krystalickou mřížku šroubovice 3/1. Na *Obrázku 6* je znázorněna krystalová struktura fáze I. Pravotočivé (R – modré) a levotočivé (L – červené) řetězce jsou uloženy střídavě s náhodným směrem podél osy řetězce. [13]



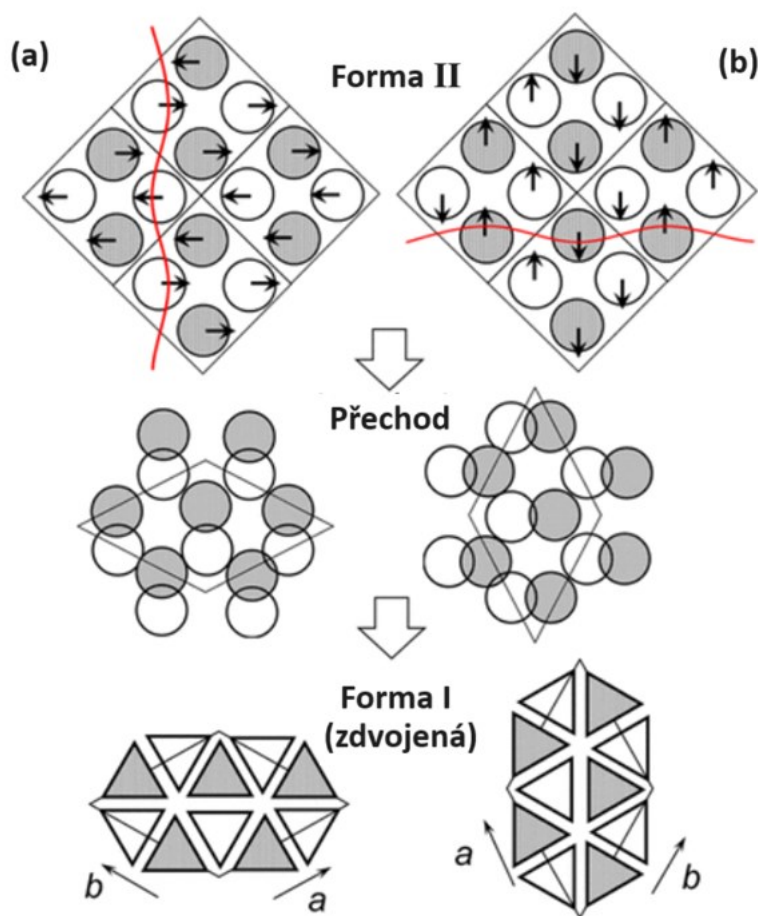
Obrázek 6: Krystalová struktura iPB-1 formy I [13]

Dále bylo zjištěno, že krystalová forma II má tetragonální strukturu šroubovice 11/3. Pravotočivé a levotočivé řetězce jsou staticky neuspořádané na jednom místě směrem nahoru a dolů podél osy řetězce. *Obrázek 7* znázorňuje krystalovou strukturu iPB-1 formy II. [13]



Obrázek 7: Krystalová struktura iPB-1 formy II [13]

Bylo zjištěno, že krystalové mřížky forem I a II jsou prostorově propojeny společnou osou, přičemž fázový úhel mezi sousedními jednotkovými buňkami podél směru této osy je π . Během přechodu z fáze II na fázi I dojde ke změně konformace řetězců mírnou změnou trans a gauche torzních úhlů páteřních řetězců. Navíc tento mechanismus přechodu vysvětluje i vznik zdvojené hexagonální struktury formy I. [13]

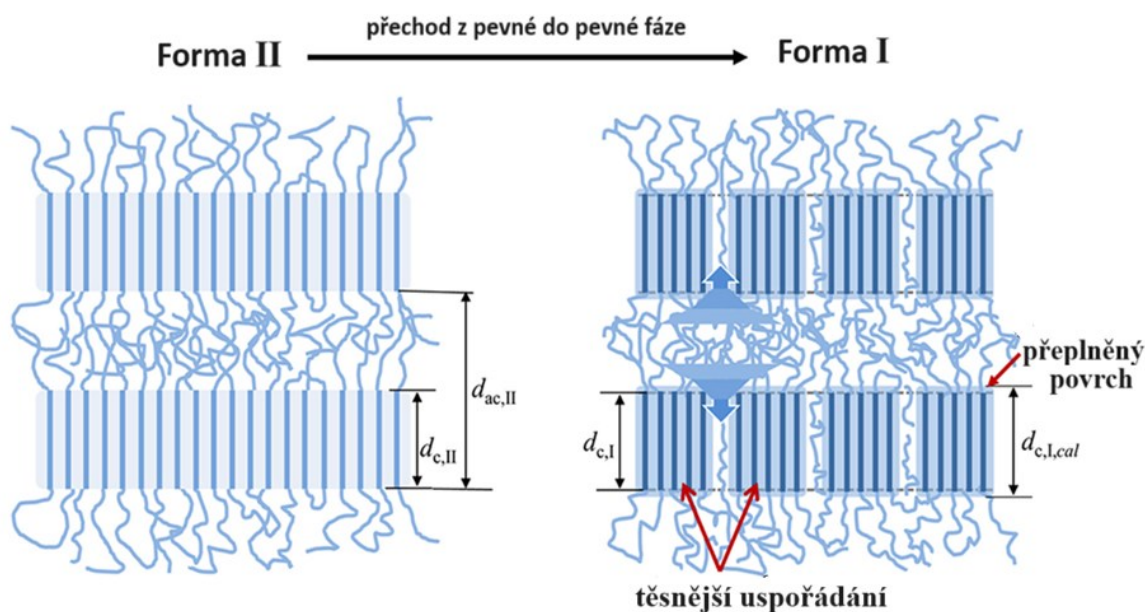


Obrázek 8: Strukturální změna při fázovém přechodu z formy II do formy I iPB-1; (a) šroubovice $(11/3)$ fáze II zůstává jako přechodný stav, který následně doprovází změna konformace řetězce a dojde ke vzniku fáze I; (b) změna konformace řetězce fáze II na fázi I následované změnou struktury translačním pohybem těchto řetězců [13]

Obrázek 8 znázorňuje konkrétní strukturální změny při fázovém přechodu z formy II do formy I. Na trase (a) tetragonální šroubovicová konformace $(11/3)$ fáze II zůstává až do vzniku hexagonální šroubovicové konformace $(3/1)$ fáze I jako přechodný stav. Následně tento přechodný stav doprovází změna konformace řetězce a dojde ke vzniku fáze I. Naproti tomu, na trase (b) nejdříve dochází ke změně konformace řetězce fáze II na fázi I a následně dojde ke změně struktury translačním pohybem těchto řetězců. Při skutečném přechodu může trasa (a) i (b) probíhat současně. [13]

Studie [14] se také zabývá semikrystalickou morfologií při polymorfním přechodu z metastabilní fáze II do stabilní fáze I, ale za pomoci maloúhlového rozptylu rentgenového záření (SAXS) a diferenciálního skenovacího kalorimetru (DSC). Bylo zjištěno, že krystaly formy II odpovídají modelu vrstevnatě uspořádaných lamelárních krystalů. Naproti tomu, při přechodu do formy I vznikají jemné struktury, přičemž se lamelární krystaly rozpadají na bloky a tvoří nové intersticiální (vmezeřené) prostory uvnitř lamel. [14]

Vědecká studie Gohil a spol. [14] sledovala morfologii tenkého filmu iPB-1 pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Jelikož je krystalová rovina obou forem rovnoběžná, byl přechod na formu I navržen jako přechod z pevné do pevné fáze (Obrázek 9). Jak již bylo uvedeno ve studii [13], konformace řetězce se mění z 11/3 šroubovice v tetragonální formě II na 3/1 šroubovici v hexagonální formě I. Při tomto přechodu se zároveň i deformuje krystalová mřížka, dojde tedy k jejímu příčnému smrštění přibližně o 20 % a normálovému prodloužení přibližně o 12 %. [14]



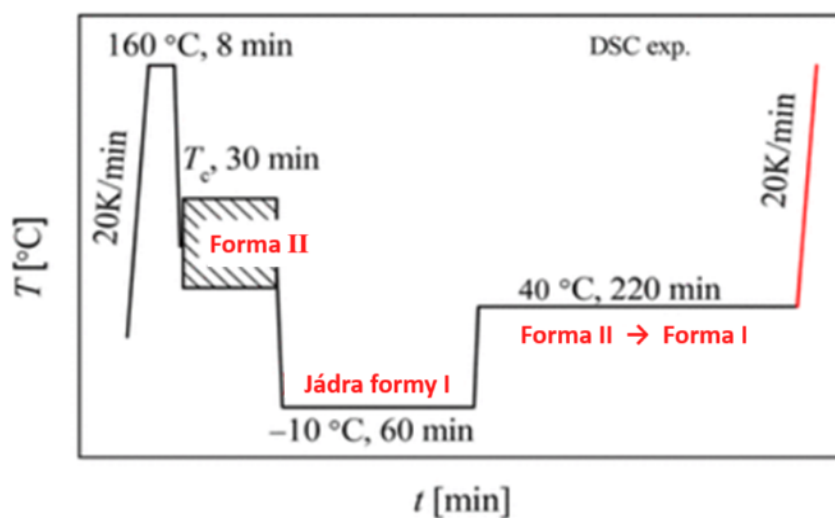
Obrázek 9: Přechod z pevné fáze II do pevné fáze I u iPB-1 [14]

2.1.2 Vliv molekulové hmotnosti a teploty

Qiao a spol. [4] ve své práci zkoumali kinetiku polymorfního přechodu z kineticky zvýhodněné formy II na termodynamicky stabilní formu I iPB-1. Její teplotní a časová závislost na teplotě byla zkoumána pomocí DSC a širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXS) in situ. Izotermicky krystalizované vzorky do formy II byly temperovány při nižší teplotě a následně při vyšší teplotě nebo pouze při jedné teplotě. Po temperaci při nižší a vyšší teplotě bylo získáno více formy I než po temperaci při jedné teplotě po stejnou dobu. Pro rychlejší polymorfni přechod byla použita metoda dvoustupňového vývoje krystalických jader, tzv. Tammannova metoda, která rozkládá fázový přechod z pevné do pevné fáze na nukleaci a růst. Bylo zjištěno, že přeměna formy II na I je proces řízený nukleací. Ihned po izotermní krystalizaci došlo k ochlazení krystalů formy II na nízkou teplotu blízkou teplotě skelného přechodu (T_g). To ulehčilo nukleaci formy I v krystalech formy II díky vnitřnímu napětí vyvolanému nevyváženým smršťováním amorfní a krystalické fáze v důsledku jejich

rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti. Následnou temperací při vyšší teplotě se zvýšila rychlost růstu předem vyvinutých jader díky rychlé segmentální difuzi. Nejdříve tedy došlo k vývoji jader formy I při nízkých teplotách, a poté k tvorbě krystalů formy I při vysokých teplotách. [4,15,16]

Ihned po izotermické krystalizaci vzorků formy II při určité teplotě proběhla temperace při nízké teplotě po dobu asi jedné hodiny pro rychlou nukleaci a následoval rychlejší růst, resp. přeměna na formu I při vyšší teplotě, než je pokojová teplota. Rychlost přechodu v závislosti na teplotě vykazovala Gaussovo rozdělení s maximy při $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro nukleaci a při $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro růst (Obrázek 10). [4]



Obrázek 10: Schematické znázornění dynamického tepelného zpracování vzorků iPB-1 [16]

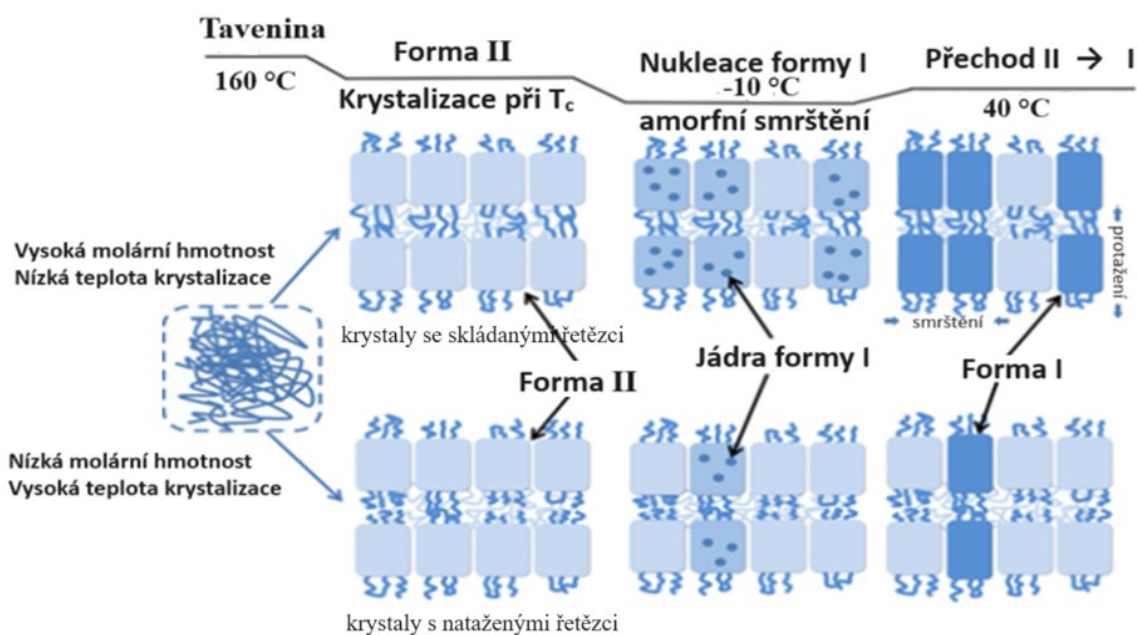
Mimo jiné, lze fázový přechod účinně urychlit i zvýšením teploty izotermické krystalizace v důsledku vyššího vnitřního napětí vznikajícího při ochlazení na teplotu nukleace z vyšší izotermické teploty krystalizace. [4]

Ve své další práci se Qiao a spol. [16] zabývali vlivem interkrystalických vazeb s obsahem vazebných molekul a propletených smyček na fázový přechod z formy II do formy I u iPB-1 o různých molekulových hmotnostech pomocí DSC a maloúhlového rozptylu rentgenového záření (SAXS). Pro vznik metastabilní formy II s různou tloušťkou lamel, dlouhou periodou a počtem interkrystalických vazeb v amorfni fázi byly vzorky PB-1 izotermicky krystalizovány při různých teplotách. I zde byla pro rychlejší fázový přechod použita dvoustupňová Tammannova metoda (viz Obrázek 10). [16]

U vzorků s vysokou molekulovou hmotností se rychlost transformace zvyšuje s nárůstem teploty předchozí krystalizace do formy II, zatímco u vzorku s nízkou molekulovou hmotností teplota krystalizace na rychlost rekrystalizace vliv nemá. Dlouhá perioda

vysokomolekulárních vzorků vede k tvorbě krystalů se složenými řetězci a vzniku interkrystalických vazeb. Tyto vazby přenášely vnitřní napětí vyvolané nevyváženým smršťováním amorfni a krystalické fáze, což vede k nukleaci nové formy krystalů I. Počet interkrystalických vazeb se s rostoucí teplotou krystalizace zvyšuje. Naproti tomu, u vzorků s nízkou molekulovou hmotností se pravděpodobnost vzniku interkrystalických vazeb snižuje s rostoucí tloušťkou lamel a teplotou krystalizace. [16]

Struktura krystalické a amorfni oblasti v polymeru je silně závislá na molekulové hmotnosti a teplotě krystalizace. Tento fakt má vliv na chování při nukleaci a růstu při polymorfním přechodu v důsledku rozdílu interkrystalických vazeb a pohyblivosti řetězců. Bylo zjištěno, že optimální teplotou nukleace při přechodu z formy II do formy I je přibližně $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a k nejrychlejšímu růstu dochází při $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pomocí DSC byla získána forma I po částečné přeměně krystalitů formy II postupnou temperací při optimálních teplotách nukleace a růstu (Obrázek 11). [16]



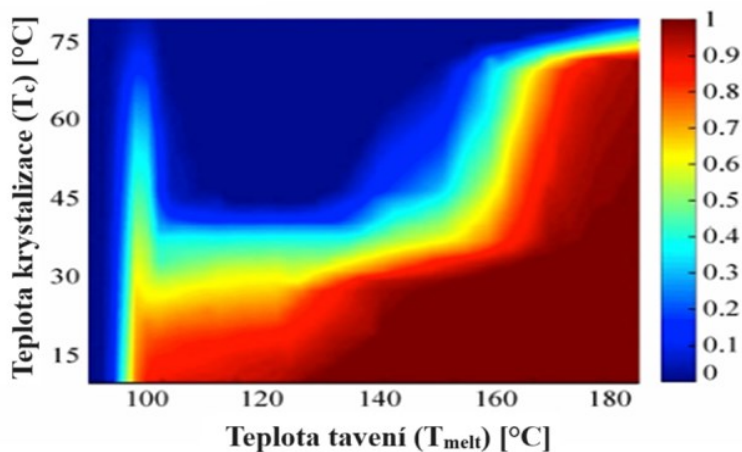
Obrázek 11: Schéma fázového chování během tání, krystalizace a rekrystalizace vzorků *iPB-1* s různými molekulovými hmotnostmi a při různých teplotách krystalizace [16]

Dále bylo zjištěno, že rekrystalizace může být urychlena vnějším nebo tepelným namáháním, vysokým tlakem, tlakovým CO_2 , a kopolymerací s náhodnými alkenovými skupinami s méně než pěti atomy uhlíku. Přímá tvorba formy I byla zjištěna v náhodných kopolymerech buten-1/etylenů s dostatečným množstvím etylenových skupin. [4]

2.2 Fázové přeměny statistického kopolymery PB-1/etylenu

Stabilní krystalickou strukturu I lze přímo získat z ultratenkého filmu a rovněž byl zaznamenán její vznik v kopolymerech. Tavenina statistického kopolymery může obsahovat domény ze segmentů řetězce s dlouhou délkou, což vede k vyšší rychlosti krystalizace a menším sférolitům. [5]

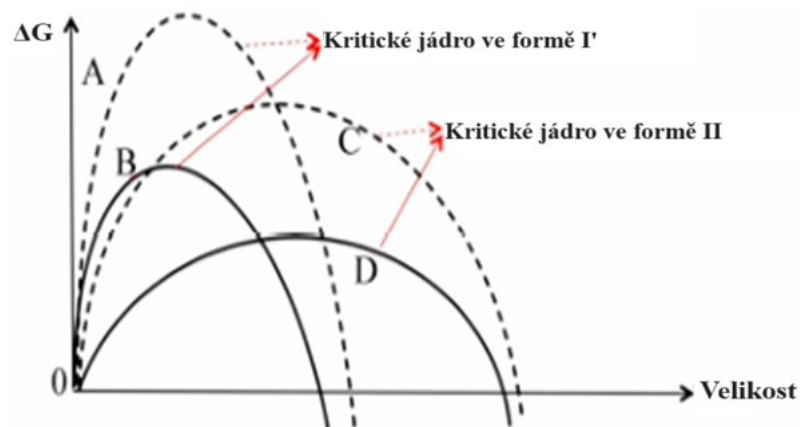
Wang a spol. ve své studii [5] zkoumali nukleaci různých krystalických forem (metastabilní forma II a stabilní forma I') vzorku kopolymery buten-1/etylenu P(B1-ran-E), v závislosti na teplotě tavení (T_{melt}) a teplotě krystalizace (T_c). Výsledné krystality byly označeny jako forma I', i když mají stejnou krystalografickou strukturu jako forma I. [5] De Rosa zjistil, že minimální tloušťka lamel potřebná pro růst je nižší u krystalů formy I' než u krystalů formy II. Pravděpodobnost nukleace obou krystalických fází závisí na velikosti domény dlouhých krystalizačních sekvencí. Při nízké T_c byl upřednostněn růst krystalů formy II, jelikož velikost kritického jádra krystalů formy II byla menší než velikost domén. Naopak při vysoké T_c vznikaly krystality formy I', protože průměrná velikost domén byla větší než velikost kritického jádra krystalů formy I', ale menší než velikost krystalů formy II. Mezi těmito mezními případy vznikala směs krystalů formy II a I', protože distribuce velikosti domén oddělených dlouhých krystalizačních segmentů umožňovala nukleaci obou polymorfů. Při rostoucí T_{melt} se průměrná velikost domén postupně zmenšovala v důsledku difuze polymerních řetězců. To vedlo k homogenizaci taveniny, která kineticky zvýhodňovala tvorbu krystalů formy II. Při vysoké T_c však může z homogenní taveniny vzniknout pouze forma I', jelikož existence etylenových kojednotek neumožní tvorbu krystalů formy II. V tomto případě se v důsledku menší velikosti kritického jádra tvořily téměř výhradně krystality formy I'. [5]



Obrázek 12: Teplotní mapa poměru množství krystalů formy II vůči krystalům formy I' v P(B1-ran-E) v závislosti na teplotě krystalizace a taveniny [5]

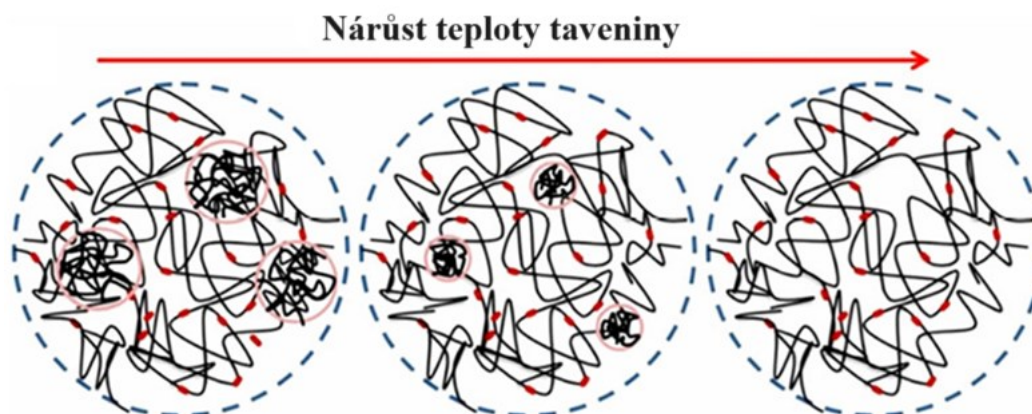
Obrázek 12 znázorňuje teplotní mapu, ze které lze předpovědět vznik krystalů formy II a I' pro dané teploty tavení a krystalizace, přičemž červená barva (hodnota 1) vyjadřuje 100% podíl krystalů formy II a modrá barva (hodnota 0) představuje existenci pouze čistých krystalů formy I'. Ostatní barvy označují různý podíl směsi krystalů formy II a I'. [5]

Bylo zjištěno, že kritická velikost jádra formy II je mnohem větší než velikost jádra formy I'. Odpovídající nukleační bariéra změny volné energie (ΔG) pro krystaly formy I' je mnohem větší než pro krystaly formy II, proto se z homogenní taveniny homopolymerů PB-1 přednostně tvoří krystaly formy II. Základní mechanismus přímého vzniku různých krystalických forem v náhodném kopolymerech znázorňuje *Obrázek 13*. [5]



Obrázek 13: Změna volné energie nukleace (ΔG) v závislosti na velikosti znázorňující proces nukleace formy I' a formy II v P(B1-ran-E) při určité T_c ; přerušované čáry a plné čáry znázorňují krajiny volné energie nukleace pro krystaly formy I' a formy II v kopolymerech (křivky A a C) a homopolymerech (křivky B a D) [5]

Na *Obrázku 13* jsou uvedeny oblasti volné energie pro dva extrémní případy nukleace krystalů formy I' a II v homopolymerech (křivky B a D) a v kopolymerech (křivky A a C) PB-1. Nukleační bariéra je větší pro krystaly formy I' než pro krystaly formy II. Navíc obě nukleační bariéry pro kopolymer jsou větší než odpovídající hodnoty homopolymeru. Kromě toho je kritická velikost stabilního jádra větší pro krystaly formy II ve srovnání s krystaly formy I'. Chování kopolymeru při nukleaci tedy silně závisí na vztahu mezi velikostí domén dlouhých krystalizačních segmentů (zakroužkované na *Obrázku 14*) a velikostí kritického jádra, která není pro obě krystalické formy stejná. [5]



Obrázek 14: Schematické znázornění stavu taveniny P(B1-ran-E) v závislosti na teplotě s kružnicemi znázorňujícími domény krystalizujících segmentů řetězce [5]

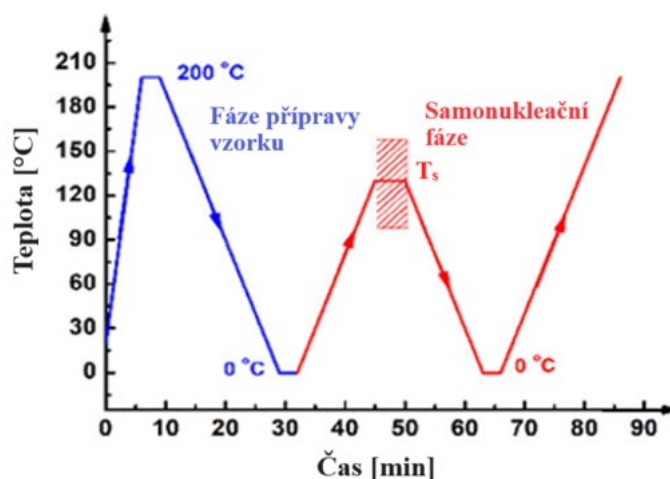
Při vysoké T_c brání vzniku stabilního jádra formy II přítomné komonomery, jelikož délka segmentů je příliš krátká. Dochází tedy k tvorbě mnohem tenčích krystalitů formy I, a to bez ohledu na to, zda je tavenina homogenní nebo obsahuje domény oddělených dlouhých segmentů. Pravděpodobnost nukleace obou krystalických forem při krystalizaci vzorků z heterogenního stavu taveniny tedy závisí na poměru velikosti kritického jádra krystalů formy II a velikosti domén dlouhých segmentů. Pokud tedy byla velikost domény složené z dlouhých krystalizačních segmentů větší než kritická velikost jádra některé z krystalických fází, pak byla upřednostněna krystalická fáze s nižším bariérovým potenciálem nukleace.

Wang a spol. tedy ve studii [5] zjistili, že T_{melt} rozhoduje o velikosti domény dlouhých krystalizačních segmentů řetězce. Velikost nukleačního a bariérového potenciálu jednotlivých krystalických fází rozhodují o druhu polymorfní fáze, která vznikne při krystalizaci roztaveného vzorku při T_c . Nejpravděpodobněji vznikne fáze s velikostí nukleačního zárodku menší než velikostí domény a s nižším bariérovým potenciálem. [5]

Naproti tomu se studie [17] zabývala samonukleačním chováním náhodného kopolymery poly-1-butenu/etyleny P(B1-ran-E). Lotz a spol. [18,19] navrhli tři samonukleační teplotní domény (T_s), a to izotropní tavenina (doména I, hodnoty T_s nad 155 °C), samonukleační doména (doména II, hodnoty T_s mezi 124–155 °C) a doména samonukleace a temperace (doména III, hodnoty T_s pod 124 °C). Polymery s dlouhými řetězci potřebují pro roztavení obvykle dlouhou dobu k relaxaci v důsledku omezujících účinků zapletenin. Zachovaná uspořádaná struktura z předchozího krystalického stavu může sloužit jako účinný nukleátor pro další proces krystalizace. Tento jev je nazýván „efektem paměti taveniny“. Sangroniz a spol. [20] a Strobl a spol. [21,22] se ve své práci domnívali, že paměť taveniny je mezomorfnní fáze, která po ochlazení může být zaplněna krystaly. Také zjistili, že hustota

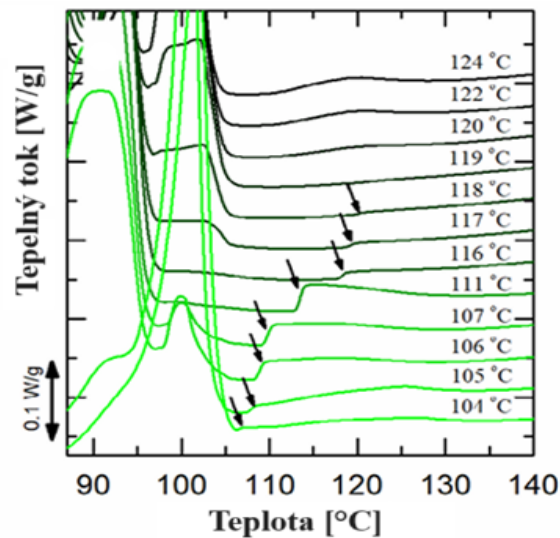
nukleace i rychlost růstu polymerních krystalů může být podporována právě přítomností této mezomorfnní fáze a lze ji považovat za druh samonuklea. Müller a spol. [23] nedávno navrhli rozdělit doménu samonukleace (doménu II) na dvě subdomény. Doména IIa (subdoména paměti taveniny) je přítomna při teplotách samonukleace vyšších, než je konečná teplota tání všech krystalů ve vzorku. V doméně IIb (subdoména samonukleace) dojde k roztavení většiny krystalů polymeru, ale malé části krystalů zůstanou zachovány. [17]

P(B1-ran-E), stejně jako jiné polyolefinové kopolymery, vykazuje silný efekt paměti taveniny v širokém rozsahu teplot i nad rovnovážnou teplotou tání homopolymeru PB-1. Navíc tento kopolymer vykazuje složité chování při krystal-krystalovém přechodu, čímž lze při ochlazování z různých samonukleačních domén získat různé polymorfnní formy (Obrázek 15). [17]



Obrázek 15: Samonukleační chování pro P(B1-ran-E) [17]

Byly stanoveny tři teplotní oblasti a bylo zjištěno, že polymorfnní složení výsledného materiálu je silně závislé na hodnotě T_s . V doméně III se krystaly P(B1-ran-E) mohly roztavit pouze částečně (viz zelené křivky na Obrázku 16). Tyto krystaly (formy II nebo formy I) by mohly sloužit jako nukleační zárodky pro další polymorfnní formy. Při relativně nízkých teplotách (83–93 °C) byly patrné další dvojité píky tání, které odkazují na tání původní struktury a konečné tání formy I'. Bylo tedy zjištěno, že krystaly formy I' mohou vzniknout pouze v přítomnosti zbývajících krystalů formy I prostřednictvím samonukleace. Zvláštní chování krystalů formy I v doméně III shrnuje Obrázek 16. [17]



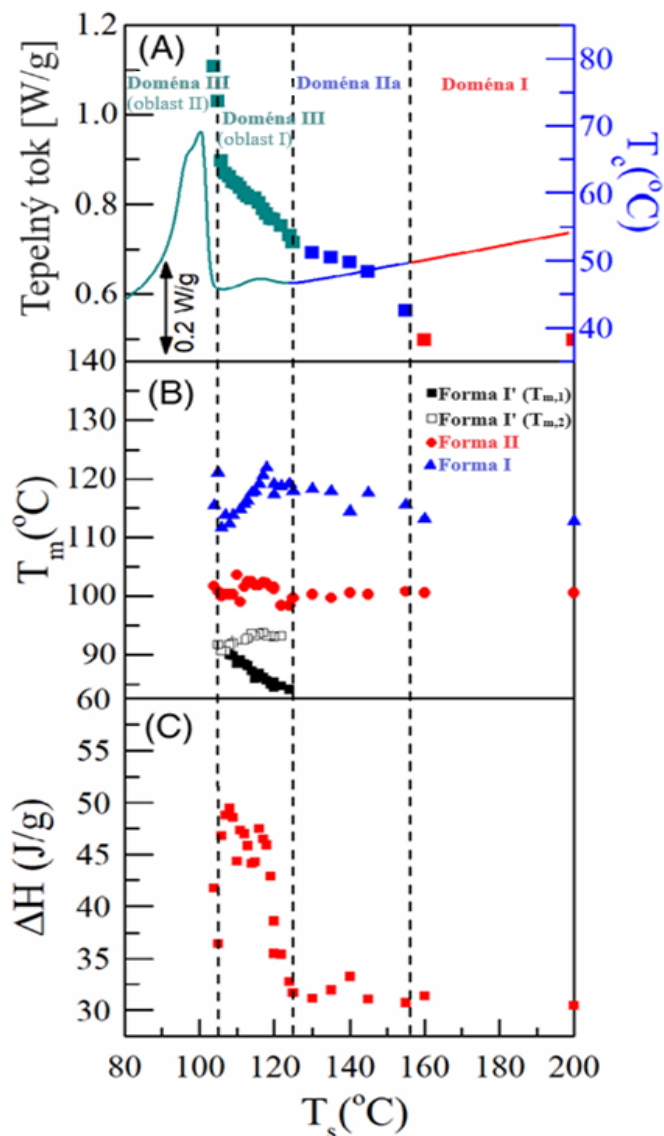
Obrázek 16: Detailní pohled na vybrané křivky zahřívání v doméně III (černé šipky označují vrcholovou hodnotu pro tání krystalů formy I) [17]

Doménu III lze rozdělit na dvě teplotní oblasti, a to na oblast I (105–124 °C) a na oblast II (pod 105 °C). V oblasti I zůstávají krystaly formy I a paměť taveniny formy II, protože zde koexistuje jak doména III, tak doména IIa. Zatímco v oblasti II zůstávají krystaly formy I a formy II, což představuje doménu III pro obě tyto formy. [17]

Pokud je hodnota T_s nad 119 °C dojde k roztavení téměř všech krystalů formy I, které se dříve vytvořily při teplotě na teplotu 0 °C. Během následujícího procesu ochlazování z T_s vyvolaného efektem samonukleační paměti taveniny lze získat velké množství formy II. Při dalším postupu tepelné úpravy při 0 °C se krystaly formy II částečně přeměnily na stabilní krystaly formy I. Při následném ohřevu se objeví symetrický malý pík tání při 118 °C. Avšak při hodnotě T_s nižší než 119 °C se objeví asymetrický pík krystalů formy I při určité teplotě. Jelikož zde zbývá velké množství krystalů formy I, mohla by zde nukleovat především forma I'. Proto během druhého procesu tepelné úpravy při 0 °C (viz Obrázek 15) nemohlo dojít k přeměně téměř žádných krystalů do formy I. Navíc teplota tání krystalů formy I se snižuje se snižováním hodnoty T_s . V konečné fázi ohřevu jsou krystaly formy I získány ze dvou příspěvků, a to z přeměněných krystalů během první a druhé teploty při nízké teplotě. [17]

Teplota tání pro různé krystalové formy a celková entalpie tání P(B1-ran-E) v závislosti na hodnotě T_s jsou uvedeny na Obrázku 17 (B, C). Na Obrázku 17 (B) lze vidět, že teploty tání krystalů formy II a odpovídající přeměněné formy I zůstávají téměř konstantní, avšak v oblasti I domény III teplota tání krystalů formy I klesá s klesající hodnotou T_s v důsledku

efektu částečného tání a temperace. Zatímco u samonukleační formy I' dojde k růstu vrcholu tání původní struktury ($T_{m,1}$) při snižující se T_s , avšak konečná teplota tání ($T_{m,2}$) se v závislosti na T_s téměř nemění. [17]



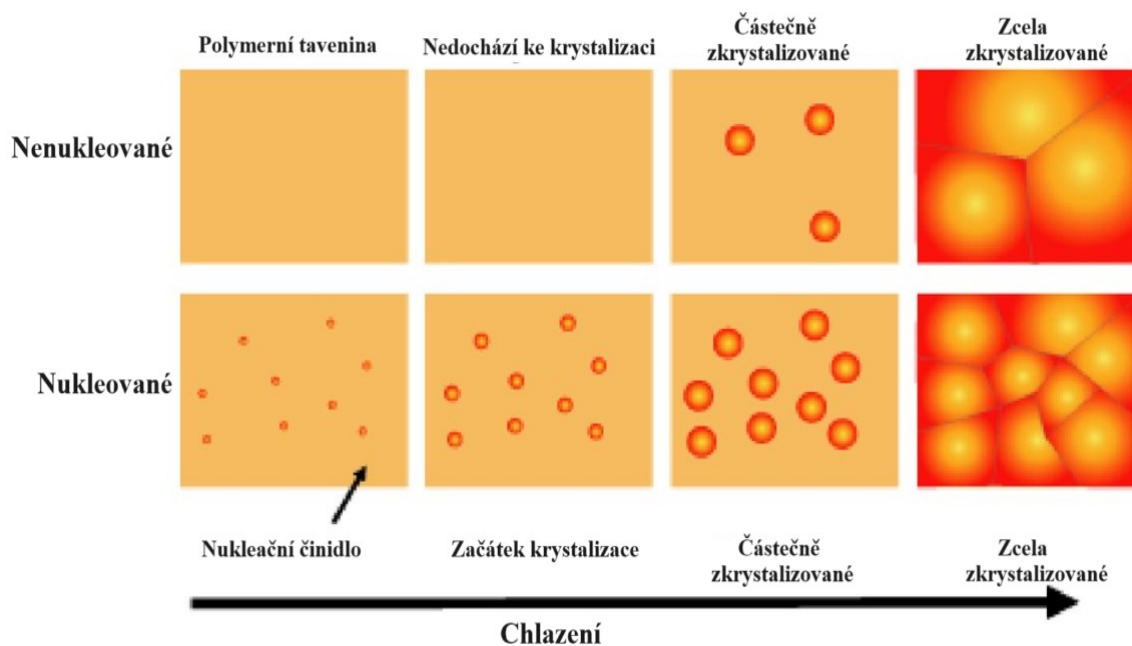
Obrázek 17: (A) Souhrn samonukleačních domén pomocí DSC pro P(BI-ran-E), kde body představují krystalizační teploty v závislosti na hodnotách T_s ; (B) teploty tání pro všechny krystalové formy; (C) hodnoty entalpie tání v závislosti na teplotě T_s [17]

3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA

Krystalizace polymerů (fázová přeměna) zahrnuje dva základní procesy [24]:

1. nukleace – iniciuje vznik nové fáze v polymerní tavenině;
2. růst – následný růst nové fáze.

Nukleaci lze obecně dělit na homogenní a heterogenní. Homogenní nukleace je iniciovaná fluktuacemi v čistém polymeru, dojde při ní k seskupení neuspořádaných polymerních řetězců z rovnovážného stavu taveniny. Naproti tomu, heterogenní nukleaci iniciují jiné složky, které jsou buď přítomné na povrchu (např. nečistoty) nebo jsou do polymeru přidány záměrně za účelem snížení volné energetické bariéry nukleace (např. nukleační činidla). *Obrázek 18* porovnává nukleaci a růst nové fáze v polymerní tavenině bez nukleačního činidla a s ním. [3,24]



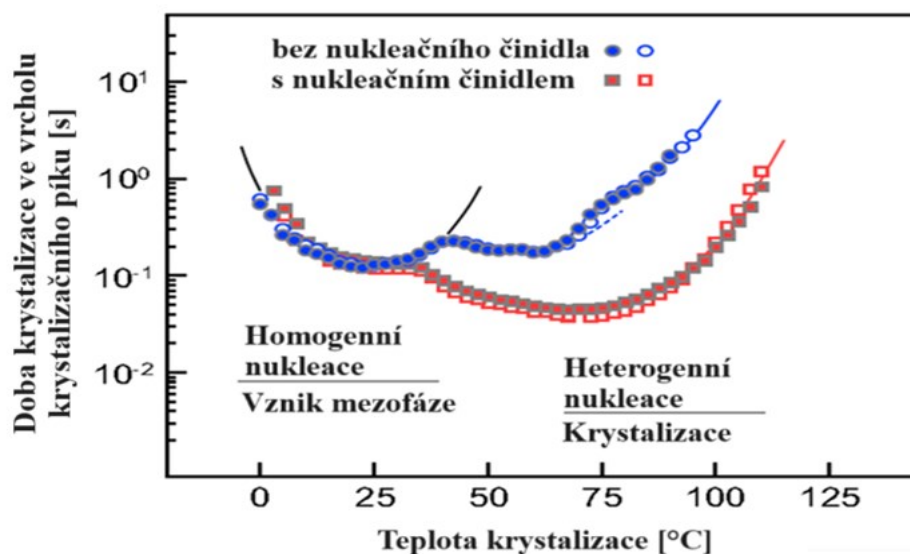
Obrázek 18: Znázornění nukleace v polymerní tavenině s a bez nukleačního činidla [25]

Nukleační činidla i jejich množství mají vliv na kinetiku krystalizace, krystalickou strukturu, a také na vlastnosti výsledného polymeru. Při přidavku nukleačního činidla dojde ke zmenšení rozměrů základní jednotkové buňky krystalu. Navíc díky vzniku většího počtu menších sférolitů dojde zpravidla ke zlepšení mechanických a optických vlastností. Kromě typu nukleačního činidla má na nukleaci vliv i řada dalších faktorů, jako je například forma, koncentrace a rozpustnost nukleační látky a jejich směsí, a také smyková rychlost a čas. Mezi základní požadavky na nukleační činidla patří netěkavost, inertnost vůči životnímu prostředí, dobrá dispergace v polymerní matici a vyšší teplota tání, než je teplota tání polymeru. [3,24]

Proces nukleace se hodnotí podle několika faktorů jako je hustota jader, nukleační aktivita a konstanta, účinnost nukleace a aktivační energie. Nejjednodušším způsobem hodnocení hustoty jader je pozorování růstu krystalů pomocí polarizované optické mikroskopie. Hustotu jader lze určit i za pomoci metody DSC prováděné za izotermických podmínek při různých teplotách. S rostoucí teplotou hustota jader prudce klesá. S rostoucí hustotou jader dochází k výraznému zlepšení optických vlastností. Nukleační aktivita a nukleační konstanta jsou číselné výrazy, které se využívají k porovnávání účinků různých nukleačních činidel. Účinnost nukleačního činidla se dá jednoduše odhadnout pozorováním změny krystalizační teploty. Při této metodě se přidá malé množství nukleační přísady a sledují se změny teploty krystalizace, která se díky nukleaci může výrazně zvýšit. Dalším měřením pro hodnocení účinnosti nukleace je sledování velikosti sférolitů, kdy při přidavku nukleačního činidla dojde k jejich zmenšení. [24]

3.1 Homogenní a heterogenní nukleace

Homogenní nukleace probíhá spontánní agregací makromolekul uvnitř objemu mikrodomén, který je obtížně pozorovatelný. Tvorba nových krystalových ploch uvnitř objemu mikrodomén vyžaduje překonání vysoké bariéry volné energie, proto homogenní nukleace převládá nad heterogenní při vysokém podchlazení, resp. při nižších teplotách. Naopak k heterogenní nukleaci dochází při vysokých teplotách krystalizace. Homogenní nukleace je však častějším jevem, protože má nižší bariéru volné energie. *Obrázek 19* znázorňuje nukleační chování kopolymeru etylen/propylen. [24]



Obrázek 19: Doba krystalizace ve vrcholu krystalizačního píku v závislosti na teplotě krystalizace pro náhodný kopolymer etylen/propylen bez nukleačního činidla a s ním [24]

Nárůst rychlosti krystalizace (snížení doby krystalizačního píku) při nízké teplotě je způsoben výrazným zvýšením počtu krystalových jader. Dále je potřeba říci, že přítomnost nukleačního činidla zvyšuje rychlost krystalizace pouze při vysokých nebo extrémně nízkých teplotách, proto se kinetika procesu na *Obrázku 19* mezi teplotou 0–30 °C nemění. [24]

Při značném podchlazení je objemová hustota homogenních jader o sedm řádů vyšší než hustota heterogenních jader, což umožňuje krystalizaci i pod teplotou skelného přechodu. V závislosti na podmínkách se na procesu nukleace může podílet jak homogenní, tak heterogenní nukleace. Navíc bylo zjištěno, že pokud je povrch materiálu ve styku se vzduchem, může dojít ke zvýšení účasti homogenní nukleace i bez přítomnosti nukleačního činidla. [24]

Heterogenní krystalizace obsahuje jádra tvořená anorganickými nebo organickými nerozpustnými materiály a organickými rozpustnými nukleačními činidly. V prvním případě je povrch nukleačního jádra předem vytvořen před samotnou nukleací, např. povrchově aktivní látkou, která může značně ovlivnit krystalizaci. Ve druhém případě dojde k částečnému nebo úplnému rozpuštění nukleačního činidla v polymerní matici. Jakmile dojde k nasycení polymeru, vysráží se z roztoku a vytvoří se nukleační krystaly, které mají na rozdíl od homogenní krystalizace jiné povrchové složení než krystalizující polymer. Povrchová modifikace může být zavedena před krystalizací a může ovlivnit proces nukleace. [24]

3.2 Typy nukleačních činidel

Nukleační činidla mohou vznikat z přibližně dvaceti chemických skupin anorganických i organických chemikálií. Mezi organické látky se řadí například kyseliny, amidy, uhlíkové nanotrubičky, deriváty grafenu, hydrazidy, fosforečnanové soli a soli karboxylových kyselin, polymerní materiály, estery xylanu a deriváty sorbitolu. Mezi anorganické materiály patří například nitrid boru, uhličitán vápenatý, hydroxidy a oxidy, silika a mastek. [24]

3.2.1 Nukleační činidla pro PB-1

Kopp a spol. [26] ve své studii použili 2-chinoxalinol (2-Q) a kyselinu chlorbenzoovou (CBA) jako povrchy pro růst krystalické vrstvy na PB-1. 2-Q tvoří krystaly formy II a CBA převážně krystaly formy I, což vedlo k předpokladu, že tyto látky budou dobrými nukleačními činidly pro PB-1. [27]

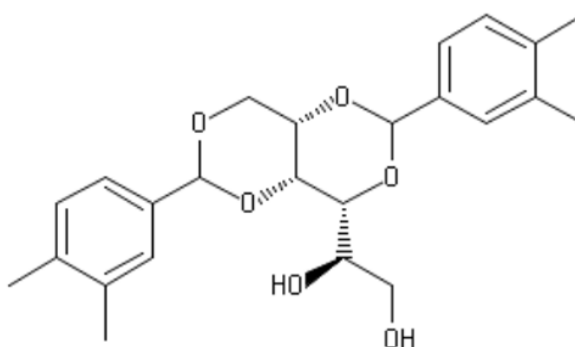
Studie [27] se také zabývala vlivem různých nukleačních činidel na krystalizaci PB-1. Řada potenciálních nukleačních činidel měla významný vliv na teplotu krystalizace. Byl zkoumán vliv nukleačních činidel běžně používaných pro iPP. Salicylan sodný a sukcinát sodný účinně snižovali teplotu krystalizace, přičemž salicylan sodný způsobil významné snížení této teploty stejně jako 2-Q. Naproti tomu, tribenzoát hlinitý zvyšoval teplotu krystalizace stejně jako CBA. D-sorbitol a mastek rovněž zvyšovaly teplotu krystalizace. Dalšími zkoumanými potenciálními nukleačními činidly, která mohou indukovat růst krystalické formy PB-1 byly grafit, NaCl a Na₂CO₃. Všechny tyto látky zvyšovaly teplotu krystalizace. [27]

3.2.2 Nukleační činidla na bázi sorbitolu

Nukleační činidla na bázi sorbitolu se používají zejména jako zjasňovací činidla pro izotaktický polypropylen (iPP), kde urychlují proces nukleace a zlepšují průhlednost materiálu. Mezi základní a nejběžněji používaná nukleační činidla se řadí [3,28]:

1. 1,2,3,4-bis-dibenzyliden sorbitol (DBS);
2. 1,2,3,4-bis-(p-metoxybenzyliden sorbitol) (DOS);
3. 1,2,3,4-bis-(p-metylbenzyliden sorbitol) (MBDS);
4. 1,2,3,4-bis-(3,4-dimetylbenzyliden sorbitol) (DMDBS).

DBS představuje značné problémy s tepelným rozkladem, protože při zpracování dochází k jeho rychlému odpaření. Tento problém vedl k vývoji jeho modifikovaných struktur, a to MBDS a DMDBS. U MBDS může docházet k hydrolyze a při jeho rozkladu vznikají aldehydy, které v aplikacích zanechávají nežádoucí mandlovo-třešňový zápach. Derivát sorbitolu DMDBS je spíše známý pod svým komerčním názvem Millad 3988 (Obrázek 20), který se nejčastěji používá jako zjasňovací činidlo pro iPP. [3,24,28,29]

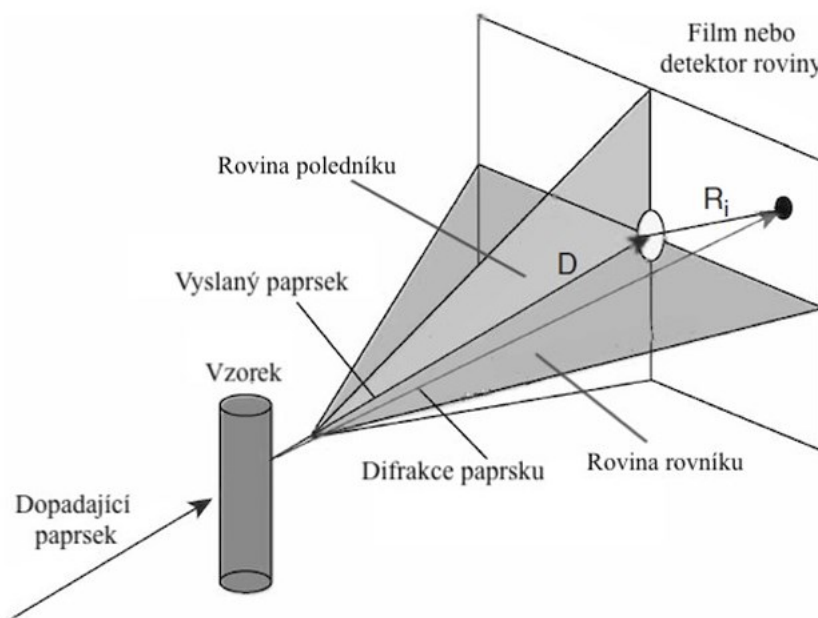


Obrázek 20: Nukleační činidlo Millad 3988 [30]

4 METODY ANALÝZY

4.1 Rentgenová analýza

Informace o krystalické struktuře a stupni krystalinity polymerních vzorků (vlákna, filmy) lze získat pomocí širokouhlé rentgenové difrakce (WAXS). K vytvoření přenosu difrakčního vzoru se využívá monochromatické rentgenové záření. Difrakční úhel pro analýzu obou těchto metod je $2\theta > 5^\circ$, zatímco difrakční úhel pro analýzu malouhlového rozptylu rentgenového záření (SAXS) je $2\theta < 5^\circ$. *Obrázek 21* znázorňuje optické uspořádání rentgenové difrakce. [31,32]



Obrázek 21: Širokouhlá rentgenová difrakce WAXS [34]

Vysoce monochromatické paralelní rentgenové paprsky procházejí monochromátorem a dopadají na vzorek. Dochází ke vzniku odraženého světla pod úhlem 2θ , vzhledem k původnímu vysílanému paprsku. Takto difraktované paprsky se zaznamenají na film (resp. detektor roviny) jako obraz. [31,32]

Interference difraktovaného záření a směr difraktovaného svazku musí být přesně definován pomocí Braggova zákona (*Obrázek 22*) [33]:

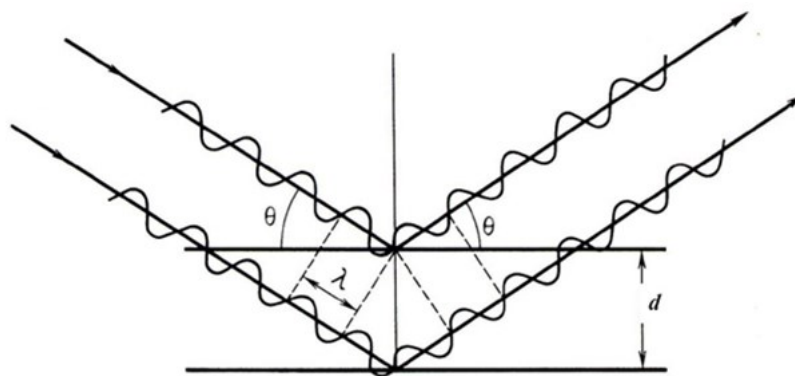
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

kde: n – interferenční řád,

λ – vlnová délka,

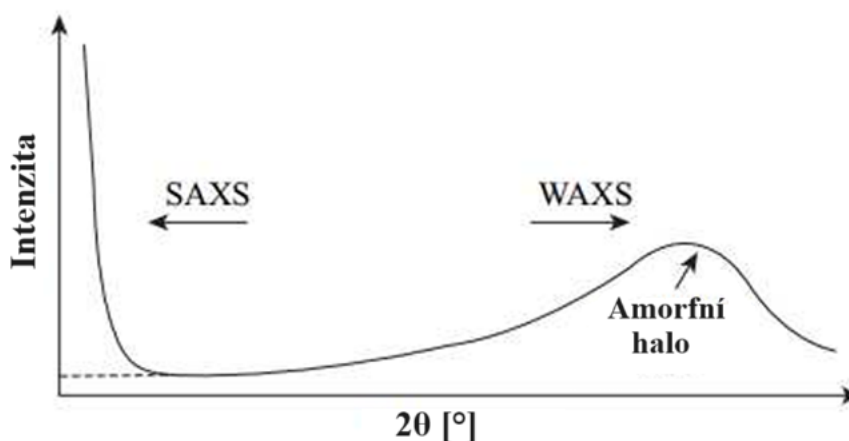
d – vzdálenost mezi rovinami,

θ – úhel dopadu.



Obrázek 22: Princip Braggova zákona [33]

Širokoúhlá difrakce se využívá k posouzení krystalických a amorfních materiálů. Pro amorfní polymery chybí ostré difrakční píky, vykazují pouze široký vrchol halo z důvodu kolísání hustoty elektronů. Na Obrázku 23 je zobrazeno difrakční spektrum v rozsahu 2θ pro amorfní materiál. [31,32]



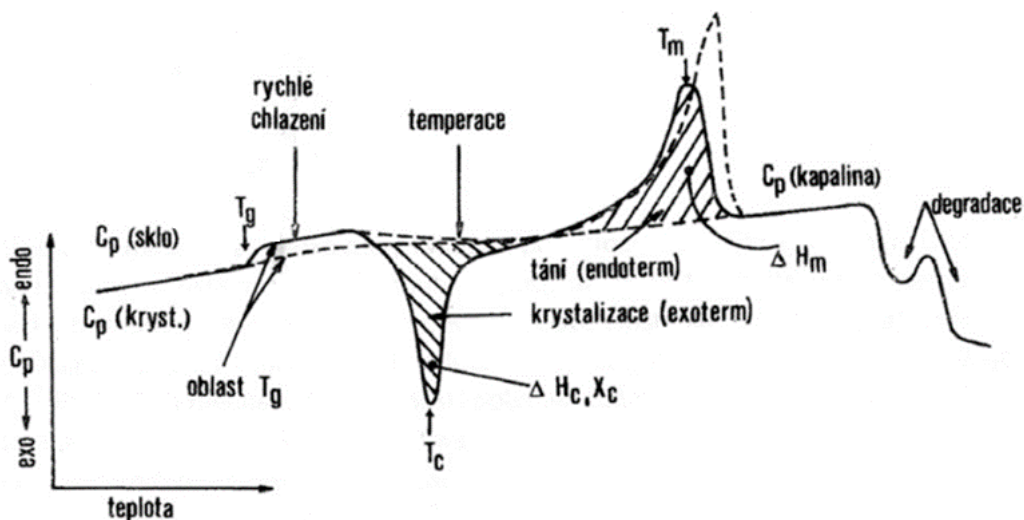
Obrázek 23: Rentgenový rozptyl amorfních materiálů [31]

Širokoúhlá rentgenová difrakce získává informace např. o uložení atomů v základní krystalické mřížce a její rozměry, stupni orientace, obsahu krystalického podílu a hustotě krystalické fáze. [31]

4.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální snímací nebo skenovací kalorimetrie (DSC) je jedna z nejčastěji používaných termických metod při analýze polymerů. Díky této metodě lze stanovit různé termodynamické parametry různých materiálů v teplotním rozmezí od -150 až po $1\,500$ °C, konkrétní rozsah teplot se však určuje dle vlastností vzorků. Mezi stanovené parametry patří zejména charakteristické teploty (teplota tání, krystalizace a skelného přechodu), dále tepelný tok, měrná tepelná kapacita nebo hodnota krystalinity vzorku. Touto metodou lze dále sledovat kinetiku krystalizace, síťování, vytvrzování i degradaci materiálu a tepelně-

mechanickou historii vzorku. Obrázek 24 zobrazuje typickou DSC křivku pro semikrystalický polymer. Proces (teplotu) tání charakterizuje endotermní pík, zatímco exotermní pík definuje proces (teplotu) krystalizace. [33,34,34]



Obrázek 24: Typická křivka polymeru získaná pomocí DSC [34]

Při této metodě se pozorovaný vzorek lineárně ohřívá nebo ochlazuje při změně rychlosti tepelného toku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu. DSC může sledovat množství potřebného tepla pro zachování izotermních podmínek při stejně rychlém ohřevu a chlazení měřeného a referenčního vzorku v závislosti na teplotě nebo čase. Jako referenční vzorek se téměř vždy volí prázdná pánvička. Měření musí probíhat v inertní atmosféře, aby se předešlo případné reakci vzorku se vzduchem. Výhodou DSC je malé množství vzorku v navážkách okolo 3–10 mg. [33,34,35]

4.3 Spektrofotometrie

Spektrální fotometr umožňuje měření barevnosti, resp. zákalu na základě přesného stanovení barvy testovaného vzorku pomocí čísel. Dokáže vypočítat tzv. barevnou odchylku, která určuje rozdíl mezi dvěma barevnými odstíny. Porovnává tedy přesnou hodnotu barvy vzorku se skutečnou barvou standartu na základě jejich vlnových délek. Výhodou tohoto měření je rychlost analýzy a díky velmi malým krokům měření (i 5 nm) dosahuje vysoké přesnosti. [36,37]

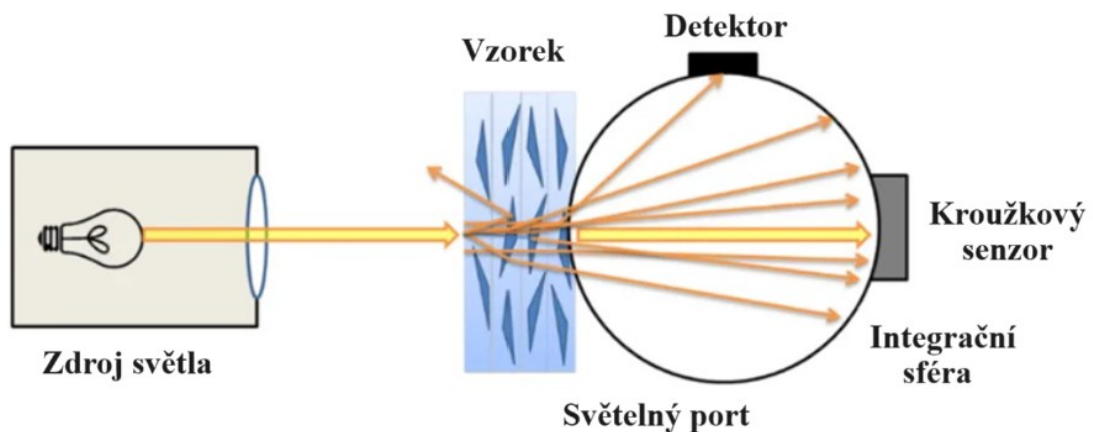
Zákal je důležitá optická vlastnost, kterou lze definovat jako procento dopadajícího světla rozptýleného o více než $2,5^\circ$ skrz vzorek materiálu. Hodnotí se mléčnost materiálu (fólie nebo desky). Čím nižší je hodnota zákalu, tím vyšší je průhlednost vzorku. Pokud je hodnota

zákalu vyšší než 30 %, materiál difunduje. Průhlednost materiálu vyjadřuje jeho schopnost propouštět světlo, což znamená, že předměty za ním jdou zřetelně vidět. Mezi faktory, které přispívají ke vzniku zákalu patří např. nečistoty, drsnost povrchu, nehomogenity, pórovitost nebo síťování. Zákal v materiálech se hodnotí zkušebními metodami ISO 14782, ASTM D1003, a pokud materiál difunduje měl by být testován v souladu s metodou ASTM E2387. [38,39,40]

Hazemetry a spektrofotometry se využívají ke stanovení úrovně zákalu, propustnosti světla a rozptylu světla průhledných materiálů. Do přístroje je vzorek umístěn mezi zdroj světla a fotočlánek (*Obrázek 25*) a měří se několik parametrů [39]:

- množství světla propouštěného vzorkem;
- množství světla rozptýleného vzorkem a přístrojem;
- celkové dopadající světlo.

Z těchto hodnot lze vypočítat procento procházejícího světla, které je rozptýleno. Přístroj měří tyto proměnné a dává je do vzájemného vztahu tak, aby bylo možné odečíst procento rozptýleného světla. [39]



Obrázek 25: Princip měření zákalu [39]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 PŘÍPRAVA VZORKŮ

5.1 Použité materiály

V této práci byly použity dva polymerní materiály, ke kterým bylo přidáno nukleační činidlo s procentuálním zastoupením 0,2 a 0,6 hm. %.

Prvním polymerním materiálem byl izotaktický PB-1 Koattro PB 0300M s indexem toku taveniny 4 g/10 min. Jedná se o homopolymer od firmy LyondellBasell Industries, který má dobré mechanické vlastnosti a odolnost vůči zvýšeným teplotám. [3]

Druhým polymerním materiálem byl statistický kopolymer PB-1 s nízkým obsahem etylenu (PB-1/E) Toppyl PB 8640M s indexem toku taveniny 1 g/10 min. Tento kopolymer je také od firmy LyondellBasell Industries a lze jej použít jako součást těsnící vrstvy v obalových fóliích nebo k úpravě mechanických vlastností (např. rázové houževnatosti) u PP. [41]

Bylo použito nukleační činidlo na bázi sorbitolu Millad 3988 s chemických názvem 1,2,3,4-bis-(3,4-dimethylbenzyliden sorbitol) od firmy Milliken Chemical.

V materiálových listech v *Příloze P I, P II a P III* jsou uvedeny informace o chemických a fyzikálních vlastnostech použitých materiálů.

5.2 Příprava směsí

Při přípravě PB-1 s nukleačním činidlem byl do granulí PB-1 nejprve manuálně vmíchán parafinový olej v koncentraci 0,3 hm. %, a to po dobu 5 minut, kvůli lepší dispergaci částic činidla. Následně bylo manuálně přimícháno nukleační činidlo v koncentracích 0,2 a 0,6 hm. % po dobu 10 minut. Celková hmotnost směsi byla vždy 2 500 g. Příprava směsi kopolymeru PB-1/E s nukleačním činidlem byla stejná jako v případě homopolymeru PB-1. Přesné složení směsí je uvedeno v *Tabulce 3*.

Tabulka 3: Složení směsí PB-1-N a PB-1/E-N

Označení	Nukleační činidlo		PB-1 a PB-1/E		Parafinový olej			Suma
	hm. %	[g]	hm. %	[g]	hm. %	[g]	[ml]	[g]
PB-1-N	0,2	5	99,5	2 487,5	0,3	7,5	8,62069	2 500
PB-1/E-N	0,6	18	99,1	2 477,5	0,3	7,5	8,62069	2 500

Následně byly takto připravené směsi zamíchány na dvoušnekovém vytlačovacím stroji od společnosti LabTech Engineering Co, přičemž rychlost otáček šneku byla 45±5 otáček/min a teplota topných těles se pohybovala mezi hodnotami od 180 °C do 220 °C. Vytlačené

struny byly pomocí granulovacího stroje od firmy Brabender nasekány na částice tvaru válečku.

5.3 Příprava vzorků

Pro měření zákalu na spektrofotometru a rentgenovou difrakci (WAXS) byly použity vylisované destičky. Lisování probíhalo na ručním lisu při teplotě 200 °C a navážka vzorku byla 11 g. Mezi desky a rámeček byly vloženy PET separační fólie, aby nedošlo ke znehodnocení vzorku. Lisování probíhalo po dobu 5 min a následné chlazení desek probíhalo na vzduchu při pokojové teplotě po dobu 10 min. Byly vylisovány destičky o rozměru 125x125x0,5 mm. Analýza vzorků probíhala v časech 0, 2, 4, 24, 48, 72, 144, 312, 480, 816 a 1 152 h.

6 METODY ANALÝZY

6.1 Spektrofotometrie

K hodnocení zákalu vzorku byl použit spektrofotometr HunterLab UltraScan Pro, jehož optické rozlišení je 5 nm. Tento přístroj má rozšířený rozsah vlnových délek do blízkého infračerveného a ultrafialového záření. Nejprve došlo ke kalibraci přístroje. Poté byl vylisovaný vzorek vložen do měřicího prostoru. Celkem byl vzorek změřen 3x na různých místech a byl vypočítán aritmetický průměr hodnoty zákalu. Zákal byl měřen podle normy ASTM D1003.

6.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Fázové složení materiálů bylo sledováno pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXS). Byl použit difraktometr XRDDynamic 500, Anton Paar (Rakousko), který využívá Bragg-Bretanovu geometrii (CuK α záření a Ni filtr). Vylisovaný vzorek byl měřen monochromatickým paprskem o vlnové délce $\lambda = 0,54$ nm, v rozmezí difrakčních úhlů $2\theta = 5\text{--}30^\circ$ v režimu na odraz. Vyhodnocení difraktometrů proběhlo pomocí softwaru XRDanalysis PRO od firmy Anton Paar.

Celková krystalinita vzorků byla vypočítána ze vztahu:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \cdot 100 \% \quad (2)$$

kde: X_c – celková krystalinita [%],

I_c – plocha krystalické fáze (pod difrakčními píky),

I_a – plocha amorfnní fáze (amorfnní haló).

Polymorfnní složení, resp. zastoupení fáze I a II, bylo spočteno z jednotlivých ploch pod difrakčními píky pomocí vztahu:

$$I = \frac{I_1 + I_2 + I_3}{I_1 + I_2 + I_3 + II_1 + II_2 + II_3} \cdot 100 \% \quad (3)$$

kde: I – procentuální zastoupení krystalické fáze I [%],

I_1, I_2, I_3 – plocha krystalické fáze I (pod difrakčními píky v úhlech $9,9^\circ$ (110), $17,3^\circ$ (300), $20,2^\circ$ (220) a $20,58^\circ$ (211)),

II₁, II₂, II₃ – plocha krystalické fáze II (pod difrakčními píky v úhlech 11,9° (200), 16,9° (220) a 18,48° (301)).

6.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Tepelné vlastnosti materiálů byly charakterizovány pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru (DSC) od společnosti Mettler Toledo. Vyhodnocení bylo provedeno v programu STARE System. Vzorek o hmotnosti cca 5 mg byl uzavřen do hliníkové misky, která byla následně propíchnuta. Připravený vzorek byl umístěn do zařízení pro analýzu. Měření probíhalo v dusíkové atmosféře při průtoku 20 ml/min, jako reference byla použita prázdná hliníková miska.

Teplotní režim analýzy byl následující: Teplota na 15 °C po dobu 2 min pro vyrovnání teplot, ohřev z 15 °C na 200 °C rychlostí 10 °C/min a následné chlazení na 15 °C/min rychlostí 10 °C/min.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Spektrofotometrie

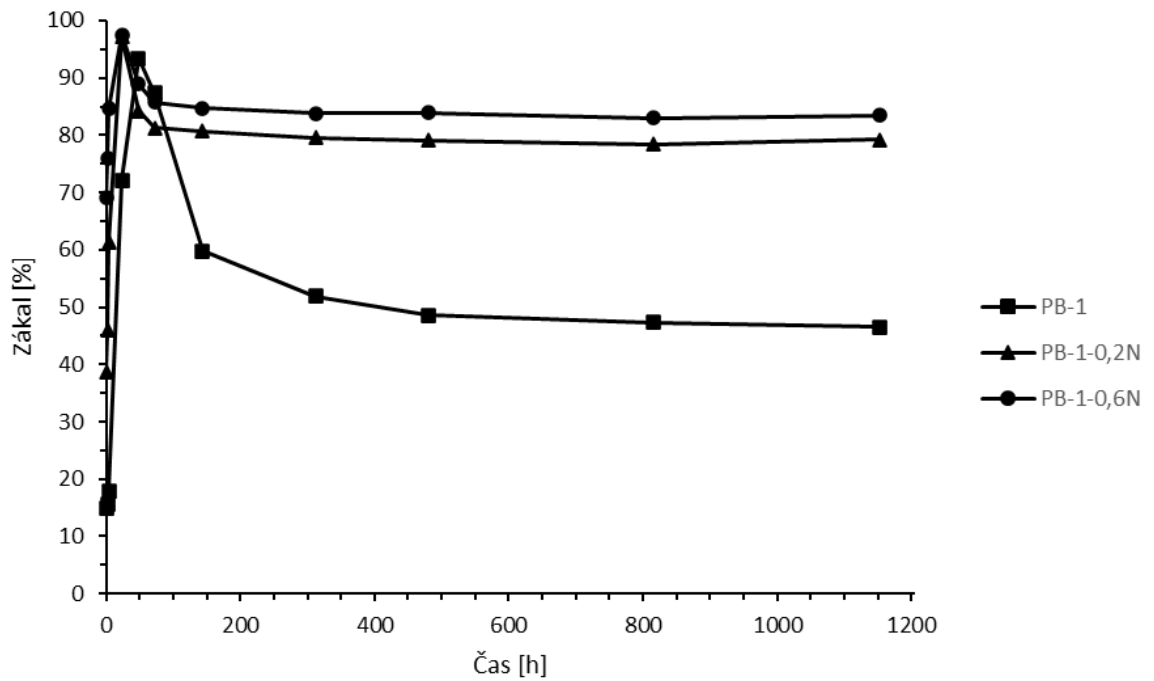
Pomocí spektrofotometru HunterLab UltraScan Pro byl měřen zákal připravených vzorků. Měření probíhalo po dobu 48 dní, kdy byla hodnota zákalu téměř ustálená. V *Tabulce 4* jsou uvedeny naměřené hodnoty zákalu v čase všech použitých materiálů. Na *Obrázcích 26 a 27* a jsou tyto hodnoty znázorněny graficky.

Tabulka 4: Hodnoty vývoje zákalu v čase všech vzorků

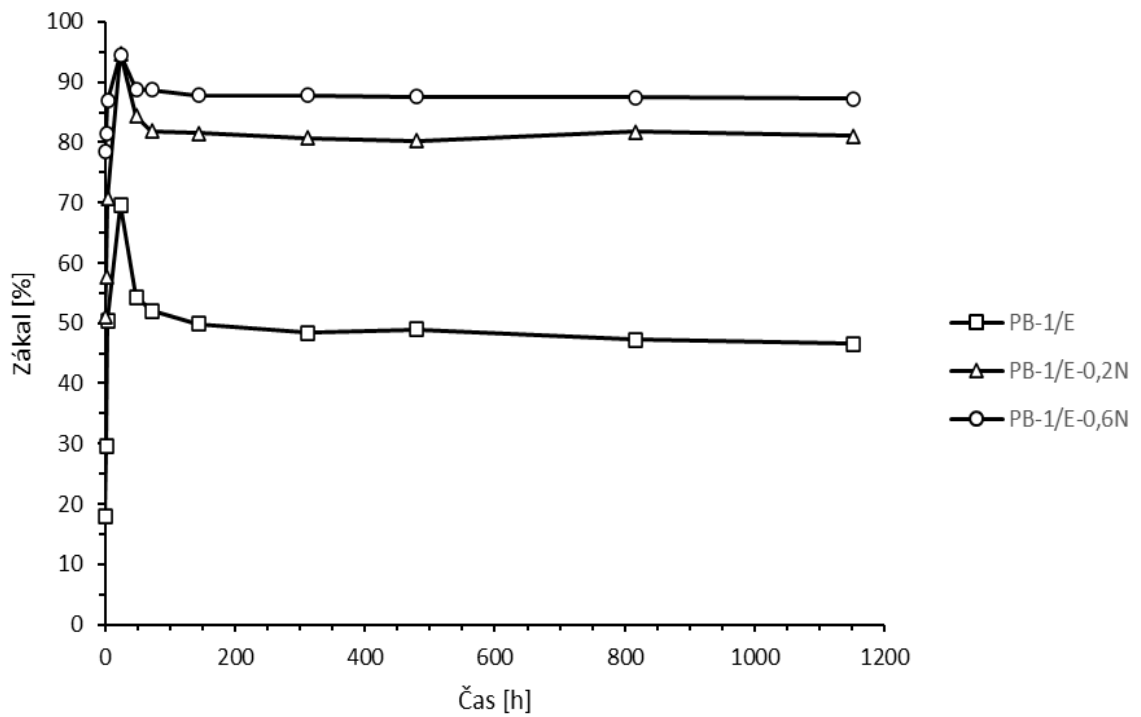
Čas/Materiál	Zákal [%]					
	PB-1	PB-1-0,2N	PB-1-0,6N	PB-1/E	PB-1/E-0,2N	PB-1/E-0,6N
0 h	14,9	38,7	69,0	17,9	51,1	78,6
2 h	15,6	45,9	75,9	29,5	57,6	81,5
4 h	17,9	61,3	84,6	50,4	70,7	86,9
24 h	72,1	97,2	97,5	69,7	94,8	94,5
48 h	93,4	84,3	88,9	54,3	84,4	88,8
72 h	87,4	81,3	85,7	52,1	81,9	88,7
144 h	59,8	80,7	84,7	49,9	81,5	87,8
312 h	51,9	79,6	83,8	48,4	80,7	87,8
480 h	48,6	79,1	83,9	49,0	80,3	87,6
816 h	47,3	78,4	83,0	47,3	81,7	87,5
1 152 h	46,5	79,2	83,5	46,6	81,1	87,2

U všech měřených vzorků nejdříve dochází k růstu zákalu až do maximální hodnoty, poté následuje pokles a ustálení těchto hodnot. V případě homopolymeru PB-1 dojde k ustálení zákalu dříve u nukleovaných vzorků, a to cca po 72 hodinách, avšak čistý PB-1 vykazuje ustálení až po cca 480 hodinách stárnutí, a i poté je pozorován mírný pokles. V případě kopolymeru PB-1 se hodnoty zákalu ustálí v kratších časech, u nukleovaných vzorků po cca 48 hodinách a u čistého materiálu po cca 144 hodinách. Zajímavá je však konečná hodnota zákalu po ustálení, která je přidavkem nukleačního činidla (NU) zásadně ovlivněna, tedy dochází k jejímu značnému zvýšení. U homopolymeru z hodnoty cca 47 % na 79 a 83 % při přidavku 0,2, respektive 0,6 hm. % NU. U kopolymeru je tomu podobně, zákal se přidavkem NU zvyšuje z cca 46 % na 81, respektive 87 %. Nukleační činidlo, které v PP funguje jako zjasňovač, tak v případě PB-1 tuto funkci neplní, naopak zákal zvyšuje. To může být způsobeno samotným nukleačním činidlem, avšak jeho koncentrace je velmi malá, to znamená, že pravděpodobně bude hrát významnou roli nadmolekulární sférolitická struktura PB-1. Daná fakta by se v další práci dala ověřit pomocí mikroskopie, ať už polarizační

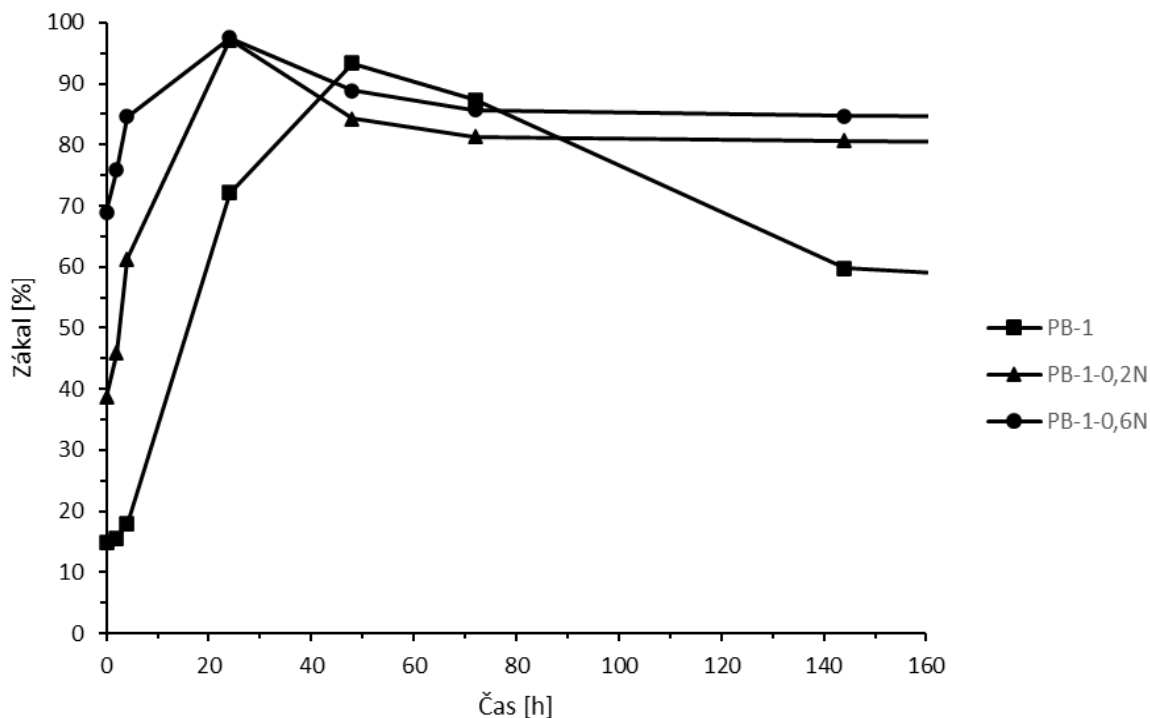
světelné či elektronové. Mimo jiné, by bylo také dobré ověřit rozpustnost nukleárního činidla v tavenině PB-1 [42].



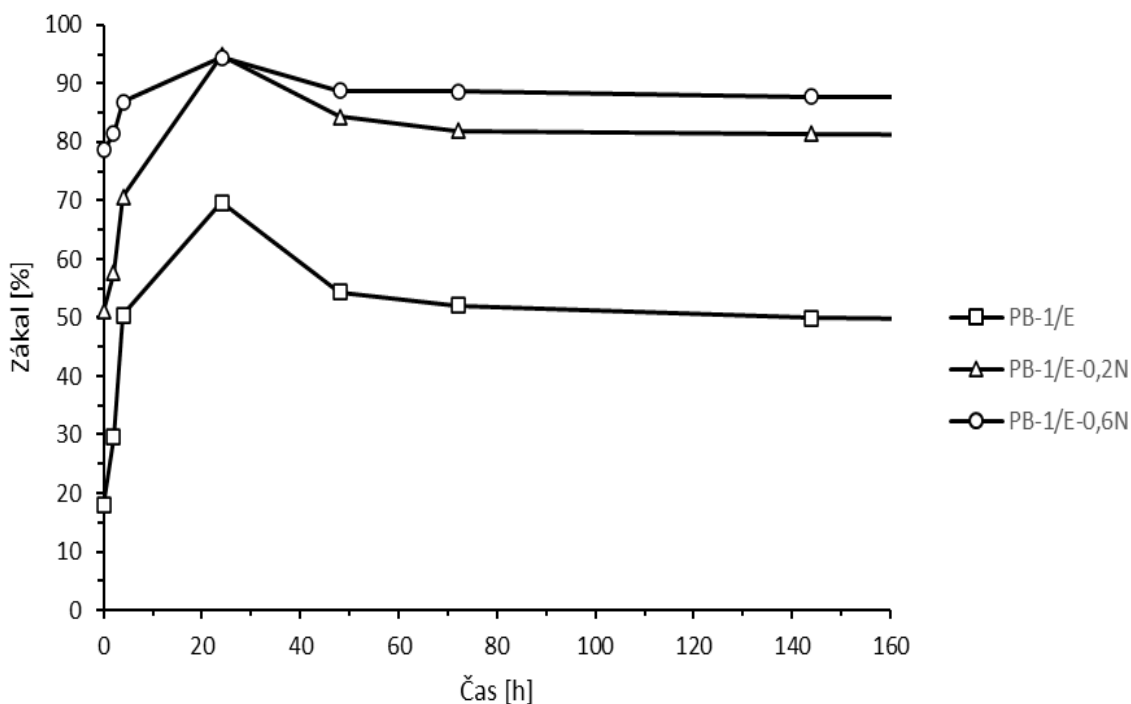
Obrázek 26: Vývoj zákalu v čase pro vzorky homopolymeru PB-1



Obrázek 27: Vývoj zákalu v čase pro vzorky kopolymeru PB-1/E



Obrázek 28: Vývoj zákalu v krátkých časech pro vzorky homopolymeru PB-1



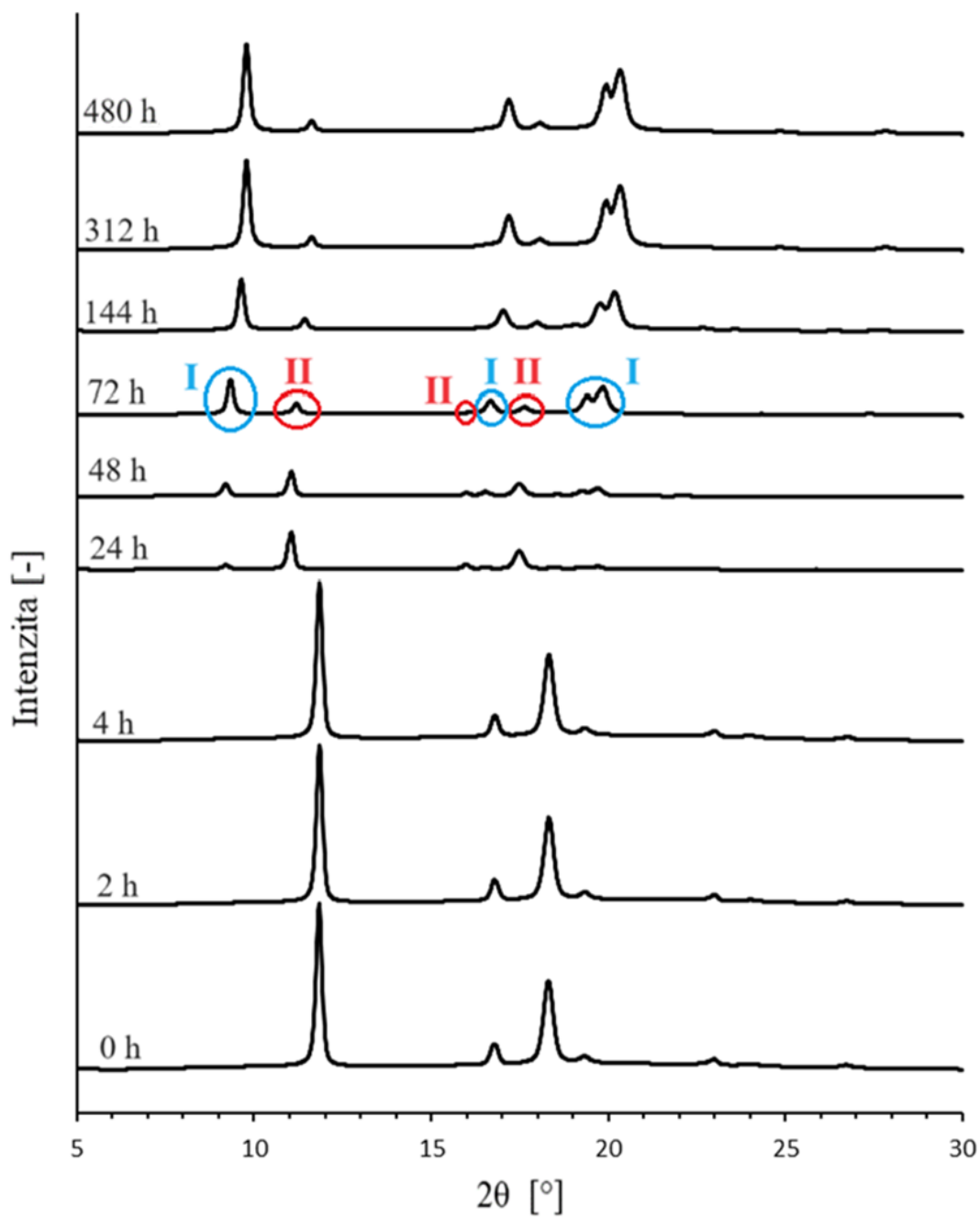
Obrázek 29: Vývoj zákalu v krátkých časech pro vzorky kopolymeru PB-1/E

Obrázky 28 a 29 znázorňují hodnoty zákalu měřených vzorků v kratších časech stárnutí, kdy dochází k největším změnám. V případě homopolymeru je jasně patrné, že zákal roste pomaleji a ve větší míře než v případě nukleovaných vzorků (rozdíl mezi minimem a

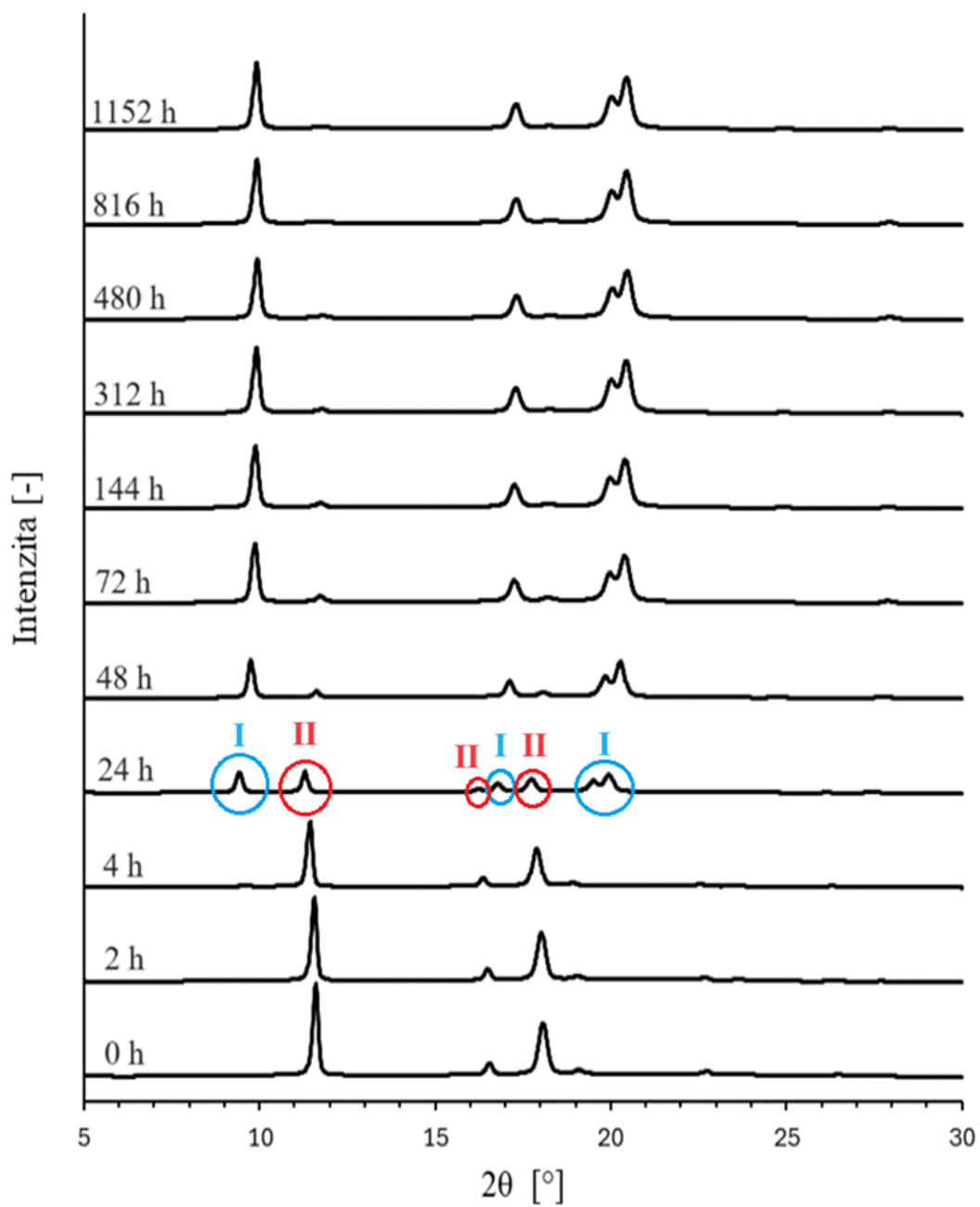
maximem je 78,5 %). V případě nukleovaných PB-1 také dochází nejprve k růstu zákalu, ne však v takové míře (rozdíl činí 58,5 a 28,5 % pro koncentrace 0,2 a 0,6 hm. % NU). Stejný trend je pozorován i u kopolymeru, jen s menšími rozdíly mezi minimem a maximem zákalu (51,8 % bez NU, 43,7 % pro 0,2 hm.% a 15,9 % pro 0,6 hm. % NU). Tento růst zákalu je spojen s postupným dokrystalizováním do fáze II, přičemž současně může probíhat i rekrytalizace z fáze II do fáze I. Po dosažení maxima následuje pokles zákalu, dá se tedy předpokládat, že dominantním procesem už se stává rekrytalizace do fáze I. Výsledky naznačují, že nukleační činidlo Millad 3988 má nukleační schopnost, jelikož zejména v případě homopolymeru dochází k posunu maxima zákalu k nižším časům. Z výsledků lze také pozorovat celkové zvýšení hodnot zákalu v případě nukleovaných vzorků. Jak bylo uvedeno výše, bylo by zapotřebí pozorovat vzniklou nadmolekulární strukturu přímou metodou pomocí mikroskopie.

7.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce

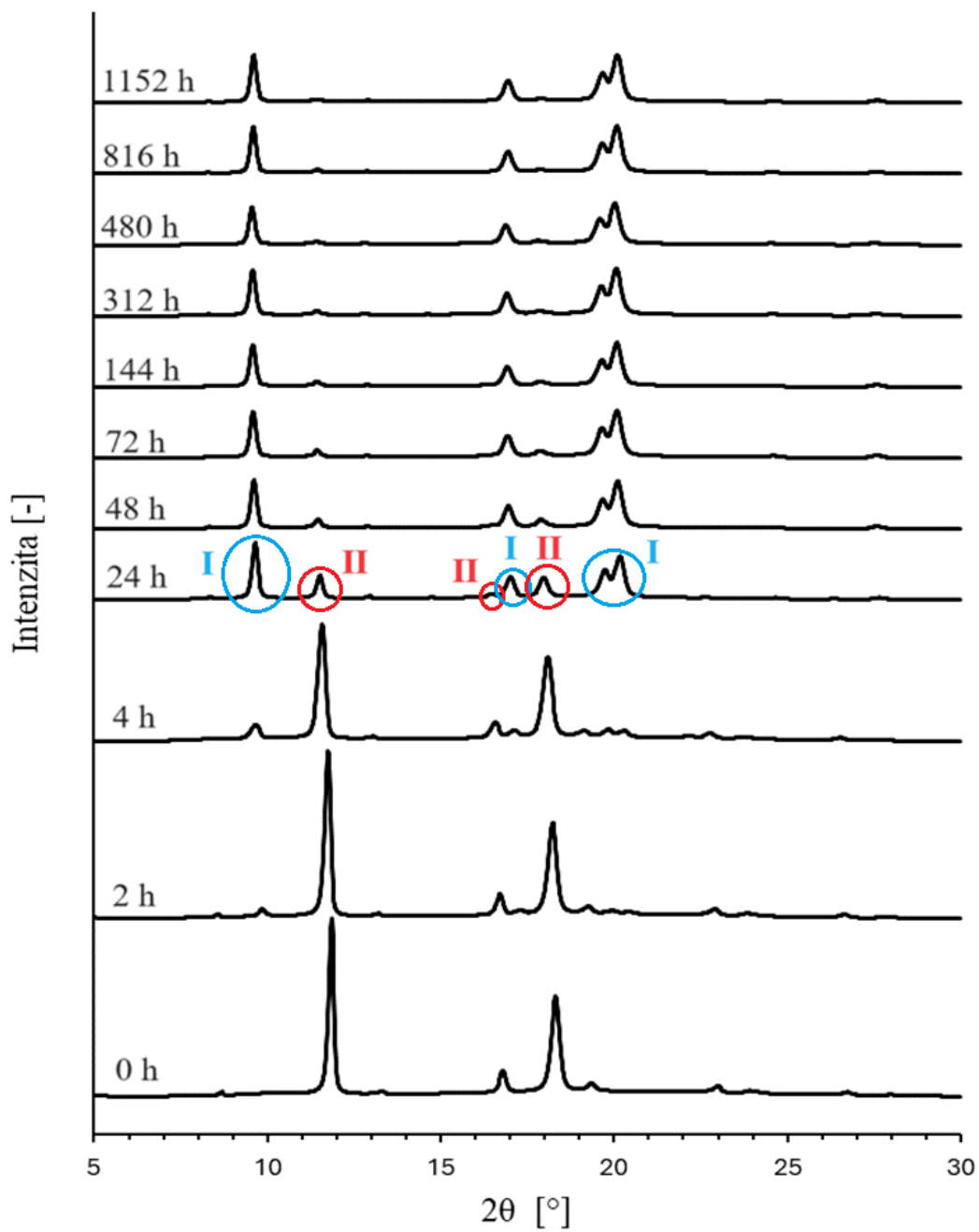
Vývoj nadmolekulární struktury připravených vzorků byl analyzován pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce. *Obrázky 30–35* zobrazují difraktogramy jednotlivých vzorků v určitých časech stárnutí.



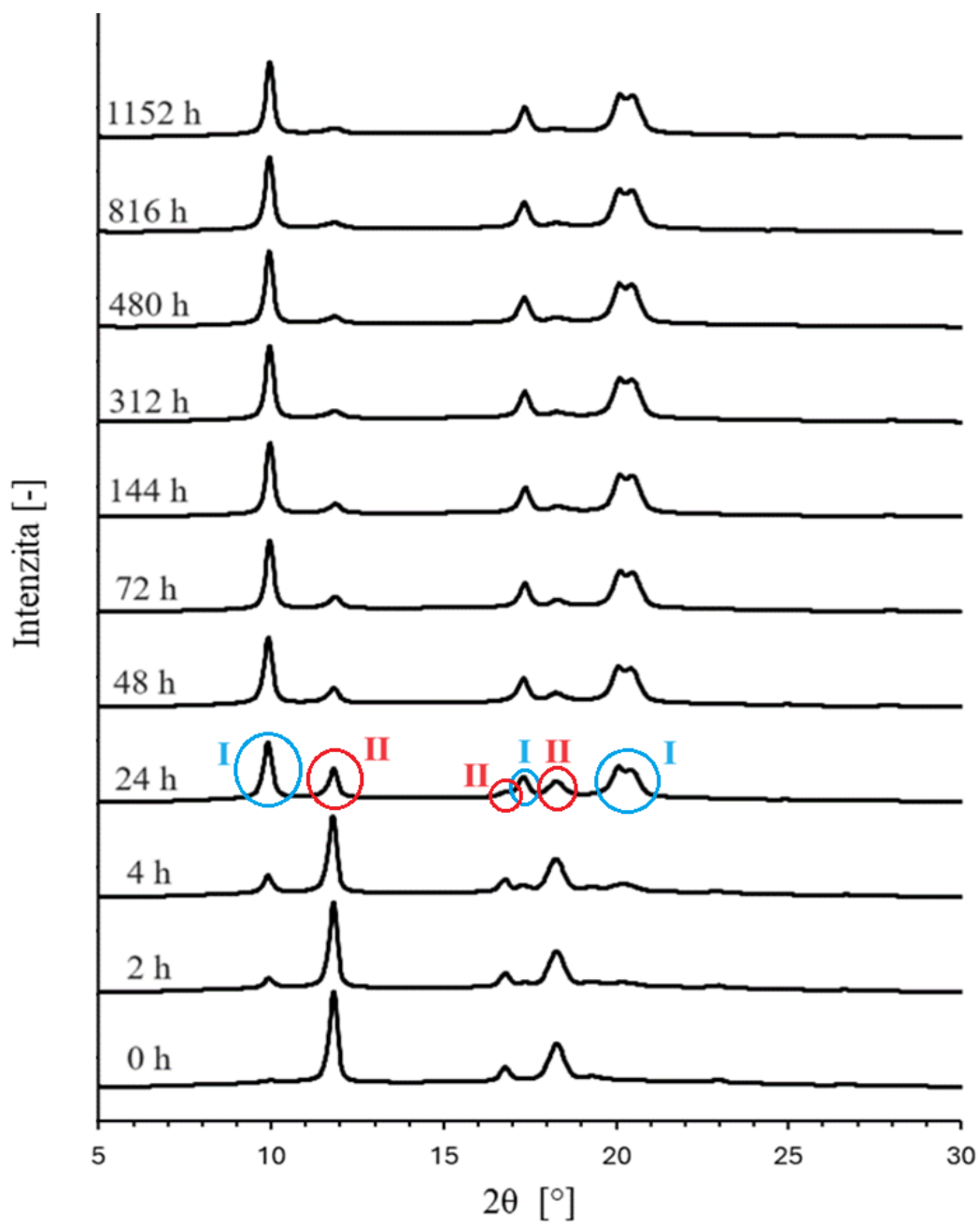
Obrázek 30: Difraktogramy pro PB-1 v měřených časech



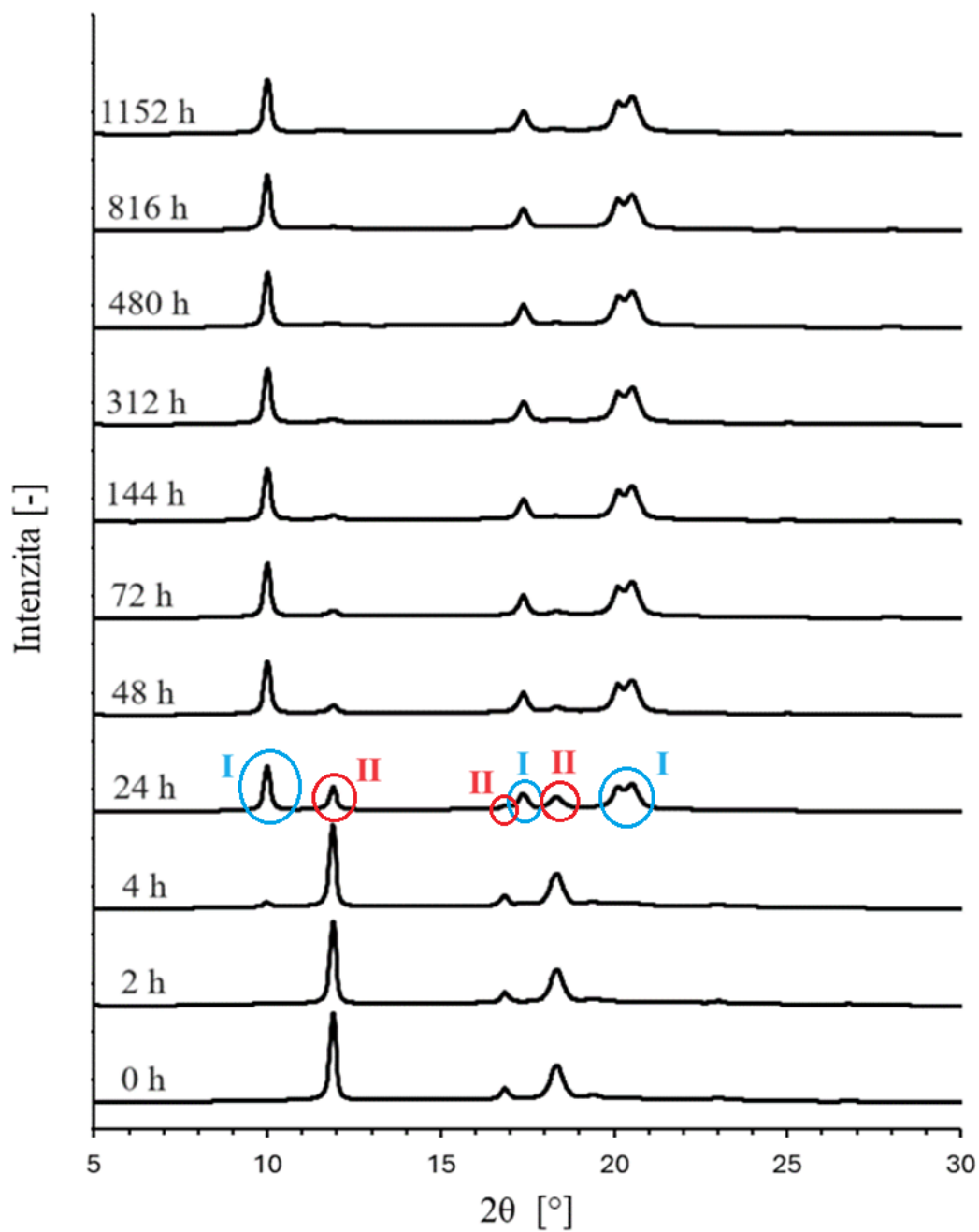
Obrázek 31: Difraktogramy pro PB-1-0,2N v měřených časech



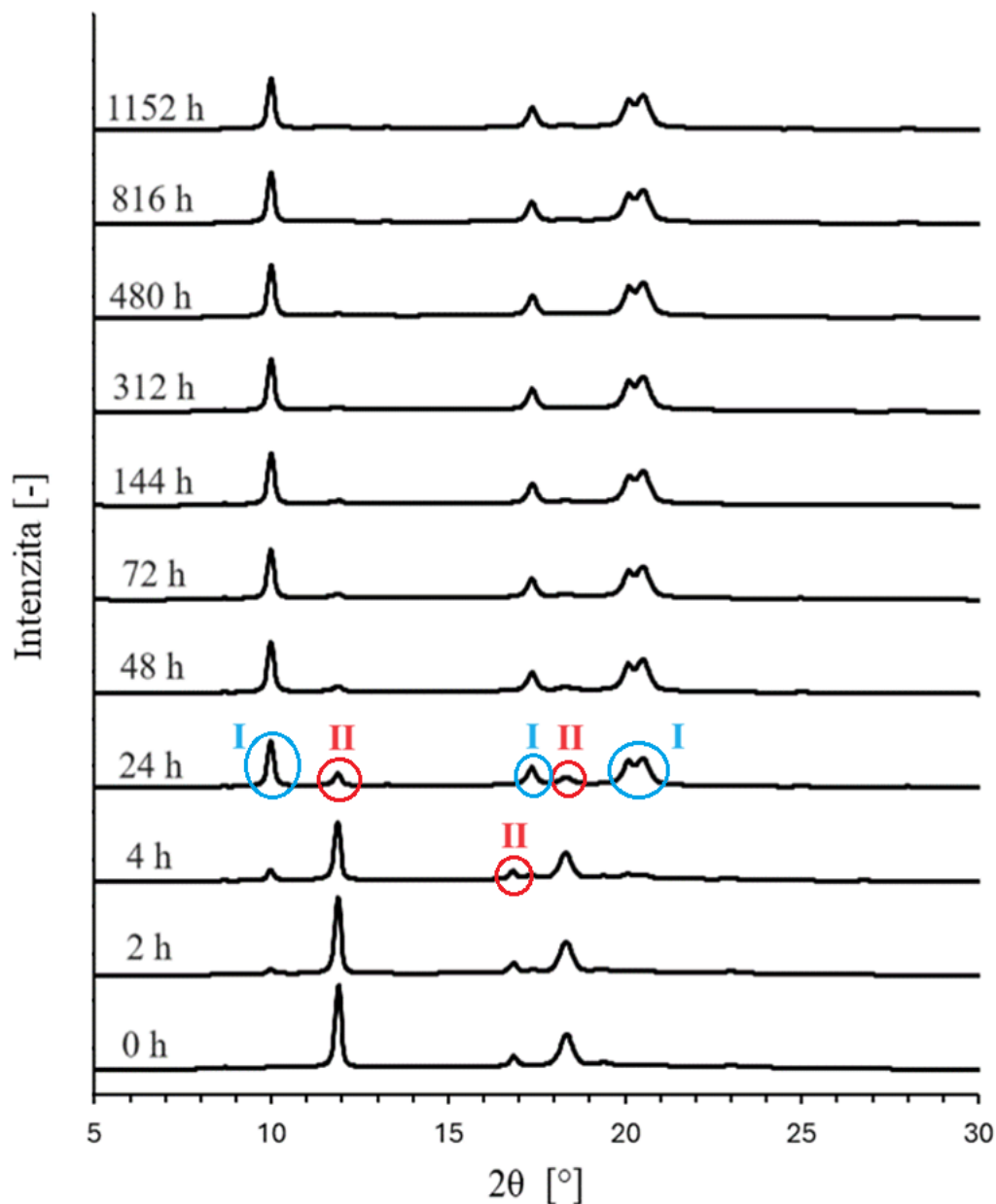
Obrázek 32: Difraktogramy pro PB-1-0,6N v měřených časech



Obrázek 33: Difraktogramy pro PB-1/E v měřených časech



Obrázek 34: Difraktogramy pro PB-1/E-0,2N v měřených časech



Obrázek 35: Difraktogramy pro PB-1/E-0,6N v měřených časech

U všech analyzovaných vzorků se vyskytují charakteristické difrakční píky pro fázi I a II. Difrakční píky fáze I se nacházejí v pozici $9,9^\circ$, $17,3^\circ$, $20,2^\circ$ a $20,58^\circ$, zatímco difrakční píky fáze II lze určit v pozici $11,9^\circ$, $16,9^\circ$ a $18,48^\circ$. Na *Obrázcích 30-35* lze jasně pozorovat rekrytalizaci z fáze II do fáze I v průběhu stárnutí. V čase 0 jsou patrné pouze píky charakteristické pro fázi II. V čase se postupně objevují difrakční píky fáze I, které dominují ve vyšších časech stárnutí.

V *Tabulkách 5 a 6* jsou zobrazeny vypočítané hodnoty krystalinity a procentuálního zastoupení fáze I a II v jednotlivých vzorcích v určitých časech stárnutí.

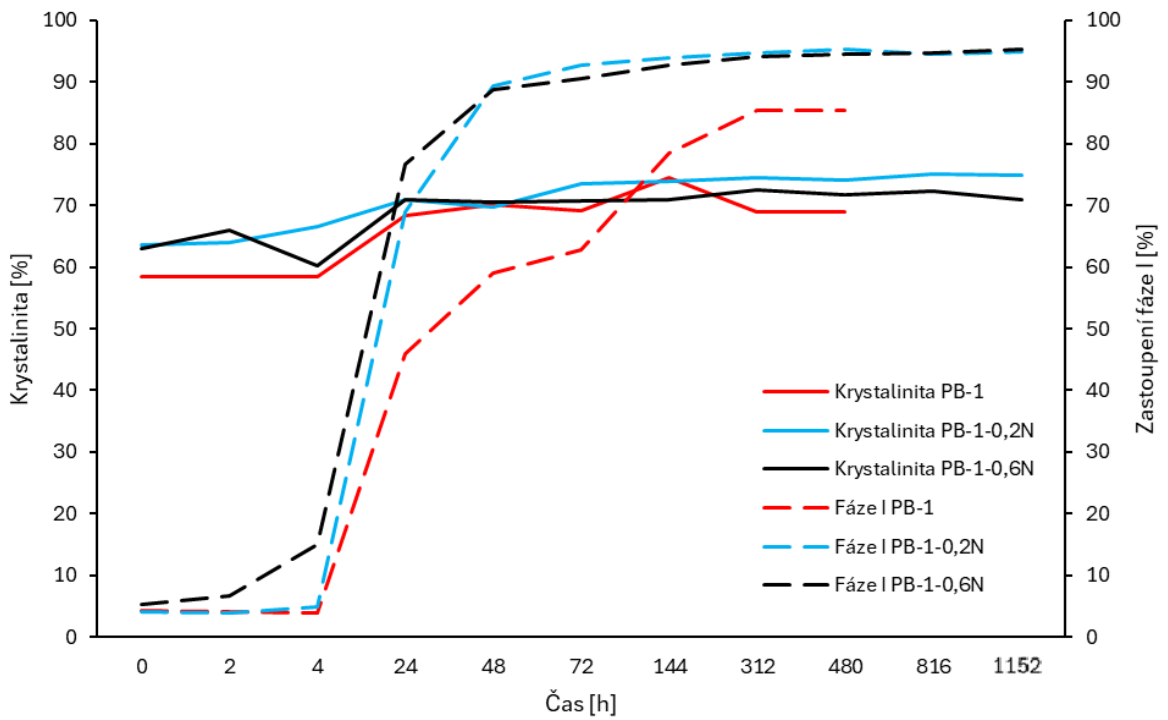
Tabulka 5: Krystalinita a procentuální zastoupení formy I a II pro vzorky homopolymeru PB-1 v měřených časech

Vzorek	PB-1			PB-1-0,2N			PB-1-0,6N		
	Krystalinita [%]	Zastoupení formy [%]		Krystalinita [%]	Zastoupení formy [%]		Krystalinita [%]	Zastoupení formy [%]	
		I	II		I	II		I	II
Čas [h]									
0	58,4	4,33	95,67	63,6	4,02	95,98	62,9	5,39	94,61
2	58,4	4,07	95,93	64,0	4,00	96,00	66,0	6,65	93,35
4	58,5	3,99	96,01	66,5	5,00	95,00	60,3	14,99	85,01
24	68,3	45,93	54,07	71,0	68,94	31,06	71,0	76,71	23,29
48	70,1	59,09	40,91	69,8	89,42	10,58	70,6	88,67	11,33
72	69,1	62,76	37,24	73,5	92,74	7,26	70,8	90,55	9,45
144	74,5	78,43	21,57	73,9	93,95	6,05	71,0	92,69	7,31
312	68,9	85,41	14,59	74,5	94,70	5,30	72,4	94,01	5,99
480	69,0	85,29	14,71	74,1	95,31	4,69	71,7	94,52	5,48
816	-*	-*	-*	75,1	94,42	5,58	72,3	94,65	5,35
1 152	-*	-*	-*	74,8	94,89	5,11	70,9	95,29	4,71

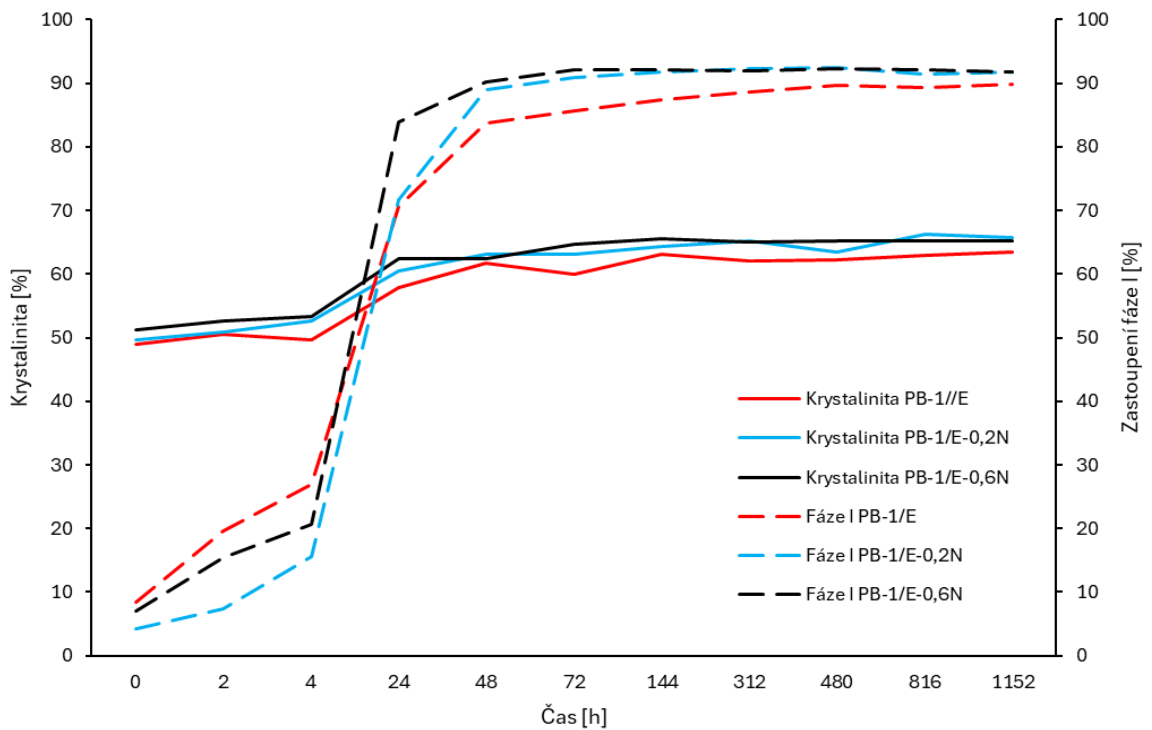
* difraktogram nebylo možné z důvodu deformace vzorku vlivem rekrystalizace vyhodnotit

Tabulka 5: Krystalinita a procentuální zastoupení formy I a II pro vzorky kopolymeru PB-1/E v měřených časech

Vzorek	PB-1/E			PB-1/E-0,2N			PB-1/E-0,6N		
	Krystalinita [%]	Zastoupení formy [%]		Krystalinita [%]	Zastoupení formy [%]		Krystalinita [%]	Zastoupení formy [%]	
		I	II		I	II		I	II
Čas [h]									
0	48,9	8,43	91,57	49,7	4,29	95,71	51,3	7,05	92,95
2	50,5	19,57	80,43	50,9	7,46	92,54	52,7	15,35	84,65
4	49,6	27,02	72,98	52,6	15,53	84,47	53,3	20,68	79,32
24	57,8	70,65	29,35	60,5	71,73	28,27	62,5	83,94	16,06
48	61,7	83,67	16,33	63,1	88,95	11,05	62,5	90,28	9,72
72	60,0	85,69	14,31	63,1	90,85	9,15	64,7	92,05	7,95
144	63,2	87,48	12,52	64,4	91,73	8,27	65,5	92,15	7,85
312	62,0	88,71	11,29	65,3	92,37	7,63	65,0	91,93	8,07
480	62,3	89,67	10,33	63,4	92,56	7,44	65,3	92,28	7,72
816	63,0	89,27	10,73	66,2	91,45	8,55	65,3	92,14	7,86
1 152	63,5	89,79	10,21	65,8	91,71	8,29	65,2	91,85	8,15



Obrázek 36: Grafické znázornění krystalinity a zastoupení formy I pro vzorky homopolymeru PB-1 v měřených časech stárnutí



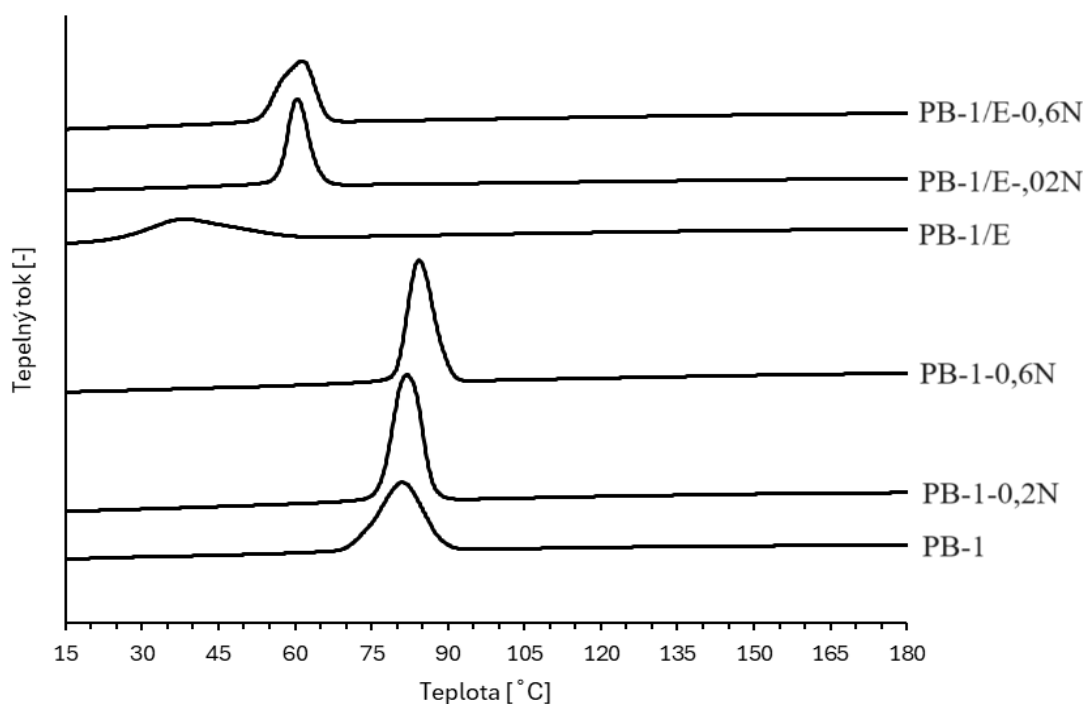
Obrázek 37: Grafické znázornění krystalinity a zastoupení formy I pro vzorky kopolymeru PB-1/E v měřených časech stárnutí

Obrázky 36 a 37 graficky znázorňují krystalinitu a zastoupení formy I pro měřené vzorky v čase stárnutí. Krystalinita dosahuje vyšších hodnot cca o 10 % v případě homopolymeru, což je dáno vyšší pravidelností v řetězci. Ve všech případech lze pozorovat mírně vyšší krystalinitu u nukleovaných vzorků. U všech vzorků také krystalinita v čase roste. V případě čistého homopolymeru PB-1 bohužel nejsou k dispozici difraktogramy vzorků stárnutých delší dobu z důvodu jejich deformace a následnými problémy s měřením metodou na odraz.

Zajímavé jsou křivky vývoje rekrytalizace z fáze II do fáze I. Nejrozsáhlejší rekrytalizace probíhá v časech mezi 4 a 48 hodinami stárnutí, s výjimkou čistého homopolymeru PB-1. V případě homopolymeru s přídavkem NU je jasně patrné, že dochází k rychlejší rekrytalizaci, a to na konečnou hodnotu cca 95 % fáze I. V případě kopolymeru přídavek NU rekrytalizaci výrazně neurychluje, avšak vede k procentuálně vyšší rekrytalizaci, asi o 2 % na konci stárnutí. Je však možné, že v delších časech by se hodnoty vyrovnaly.

7.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Metodou DSC bylo pozorováno tepelné chování vzorků. Z vyhodnocených dat byla zjištěna teplota tání a teplota krystalizace sledovaných vzorků. Na *Obrázku 38* jsou zobrazeny termogramy krystalizace jednotlivých vzorků a *Obrázky 39–44* znázorňují termogramy tání jednotlivých vzorků v určitých časech stárnutí. Zjištěná data jsou uvedena v *Tabulkách 7–9*.



Obrázek 38: Krystalizační exotermie všech vzorků

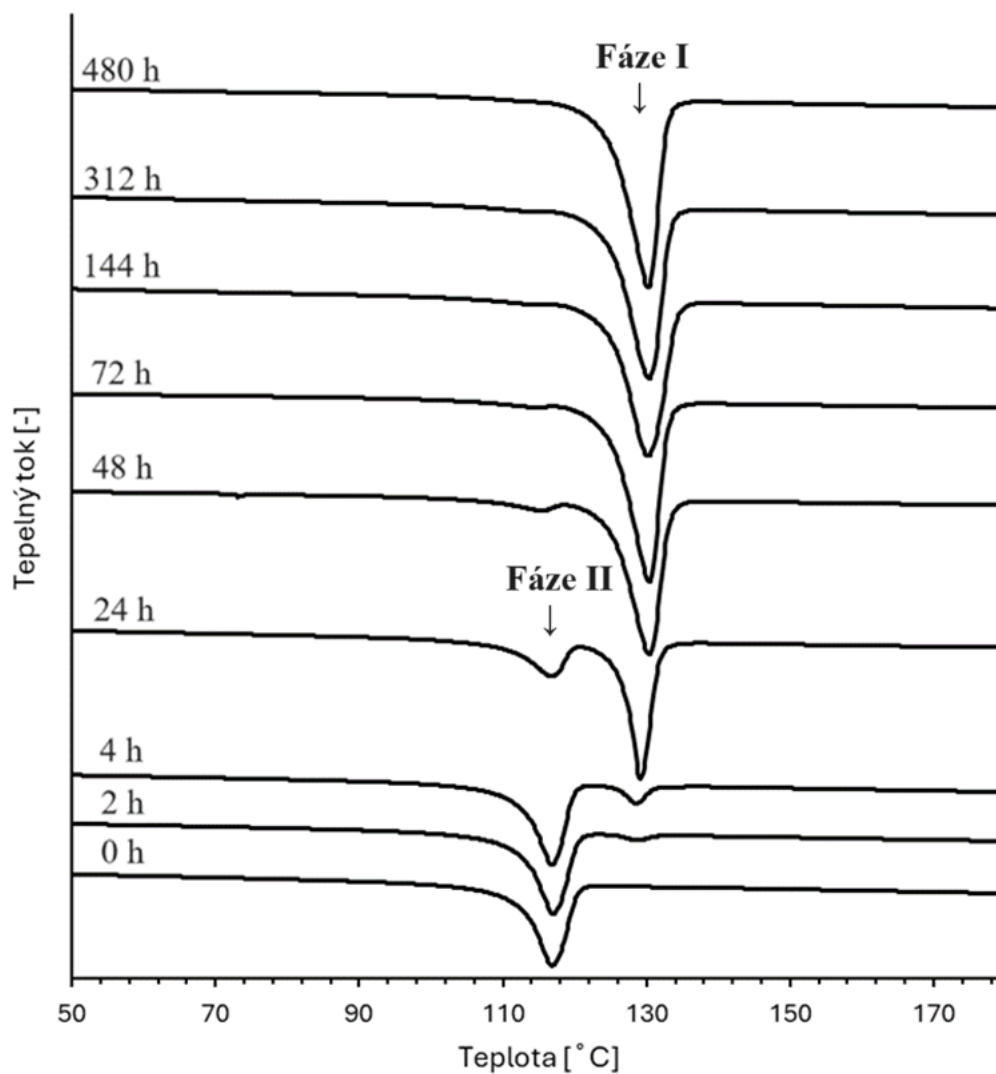
Obrázek 38 znázorňuje krystalizační křivky měřených vzorků. Je zde vidět, že teplota krystalizace je výrazně nižší pro vzorky kopolymeru ve srovnání se vzorky homopolymeru. Nejnižší teplotu krystalizace má kopolymer bez přídavku nukleačního činidla (PB-1/E), a to 38,6 °C. Zároveň má tento kopolymer i největší šířku krystalizačního píku, což odpovídá nejpomalejší krystalizaci. Přídavek NU vede jak ke zvýšení teploty krystalizace (o více než 20 °C), tak i k výraznému zúžení krystalizačního píku. V případě homopolymeru také dochází přidavkem NU ke zvýšení krystalizační teploty a zúžení píku, avšak změny nejsou tak výrazné. Všechny tyto výsledky potvrzují, že použité NU má významný vliv na proces krystalizace jak kopolymeru, tak homopolymeru. Dochází tedy k celkovému zrychlení procesu krystalizace. Naměřené hodnoty teploty a tepla krystalizace a šířky krystalizačního píku zobrazuje Tabulka 7. Z tabulky je patrné, že krystalizační teplo je vyšší v případě homopolymeru, což dobře koresponduje s výsledky WAXS – tedy s jeho vyšší krystalinitou.

Tabulka 7: Hodnoty teploty krystalizace (T_c), tepla krystalizace (ΔH_c) a šířky krystalizačního píku získané z vyhodnocení DSC pro jednotlivé vzorky v měřených časech

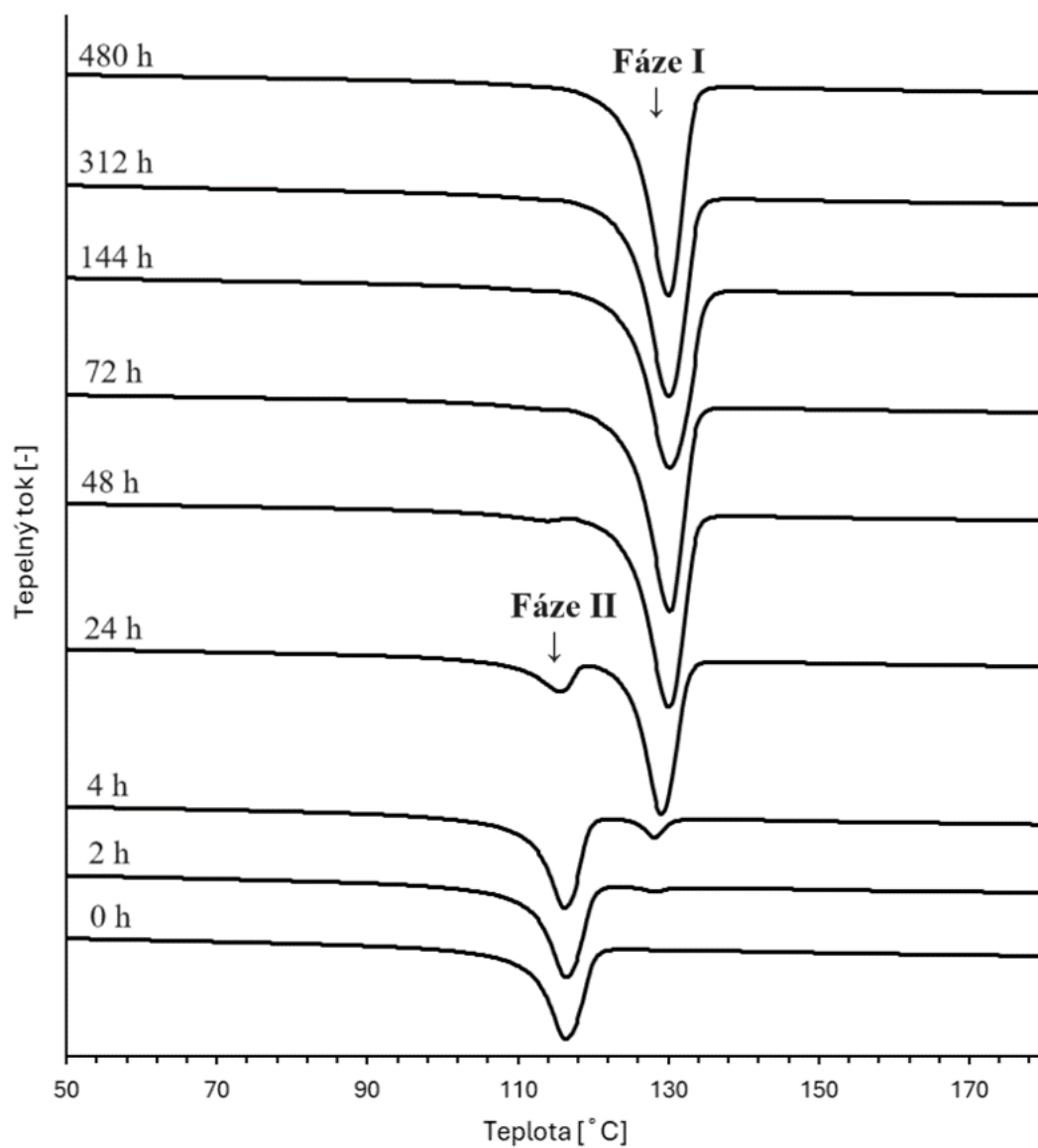
Materiál	T_c^* [°C]	ΔH_c [J/g]	Šířka krystalizačního píku [°C]
PB-1	81,2	42,42	17,06
PB-1-0,2N	82,62	41,3	10,31
PB-1-0,6N	84,92	39,59	10,02
PB-1/E	38,6	23,78	33,65
PB-1/E-0,2N	61,01	24,89	8,07
PB-1/E-0,6N	62,01	25,67	12,73

* Teplota krystalizace představuje vrchol krystalizačního píku

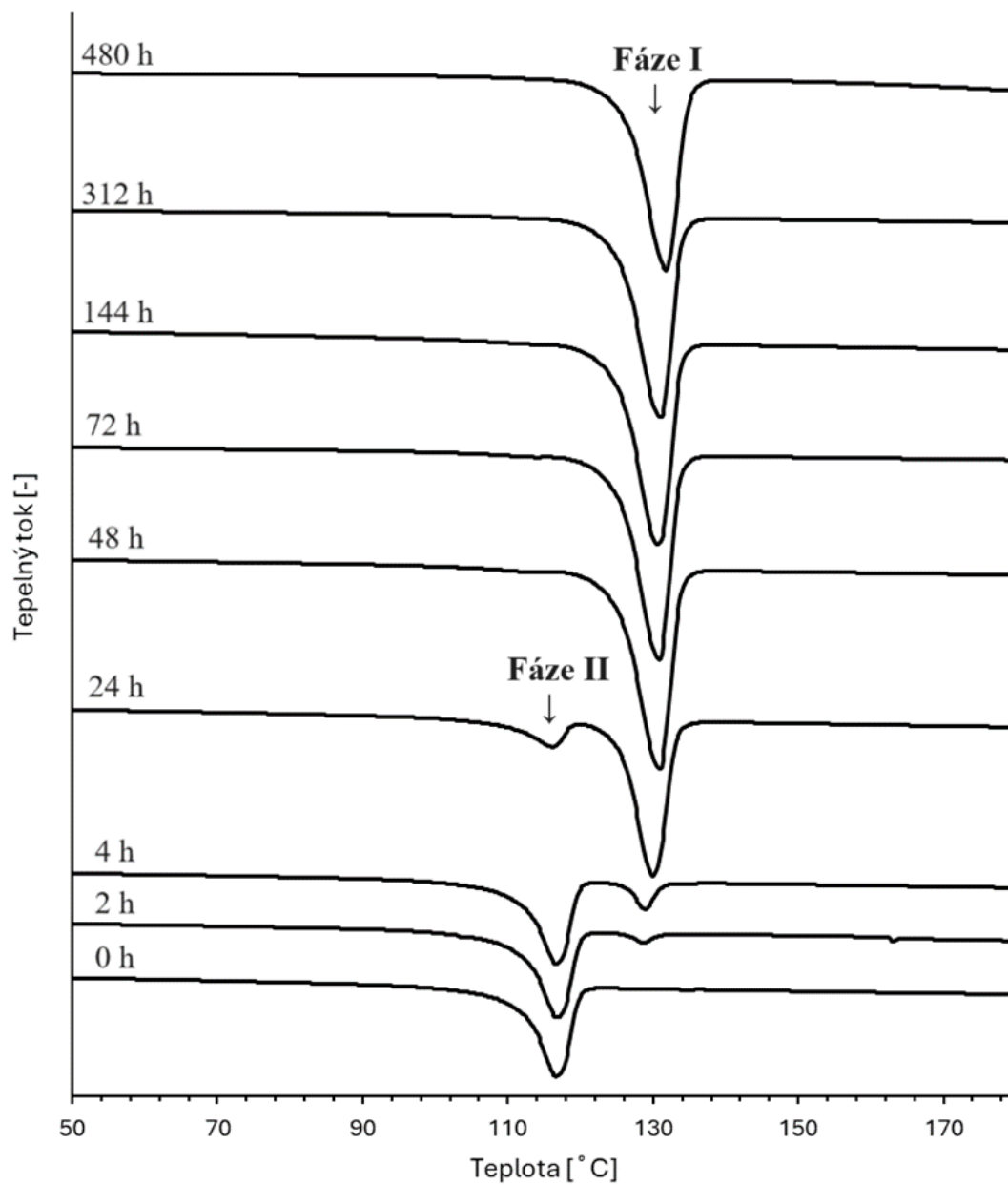
Na Obrázcích 39–44 jsou zobrazeny endotermie tání všech vzorků a získané hodnoty jsou pak uvedeny v Tabulkách 8 a 9. Ze všech obrázků je patrná postupná rekrystalizace z fáze II do fáze I. V čase 0 h vykazují všechny vzorky jen jeden pík tání při teplotě cca 116 °C u homopolymeru a cca 100 °C u kopolymeru. Postupně v čase se objevuje a roste pík při teplotě cca 130 °C, respektive 115 °C, odpovídající tání fáze I. Největší změna nastává mezi časy 4 a 24 hodin. Po delších časech stárnutí (480 h) už není pík tání fáze II vůbec patrný. V případě kopolymeru je zjevné, že přídavek NU vede k vytvoření jednotnější struktury, protože píky tání jsou užší než u čistého materiálu.



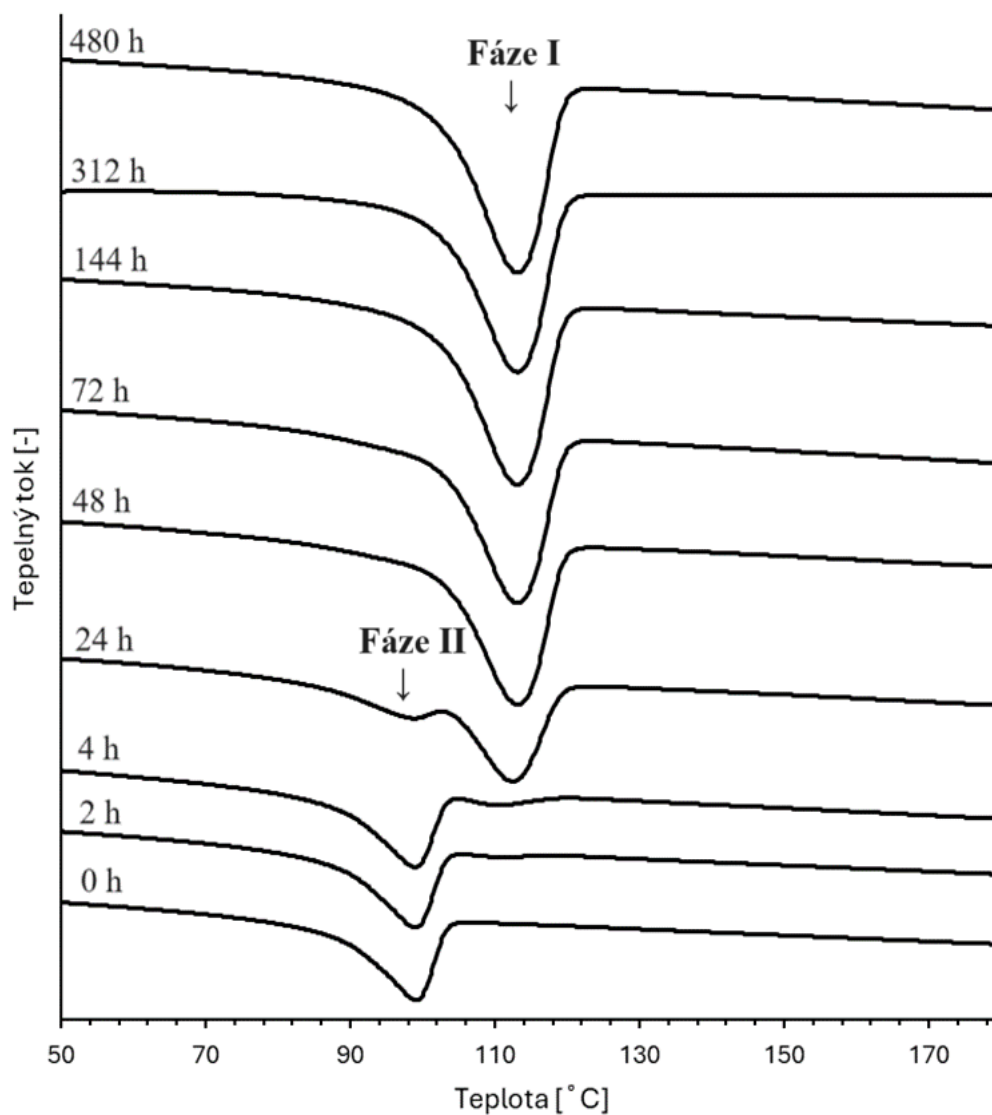
Obrázek 39: Endotermie tání PB-I v měřených časech



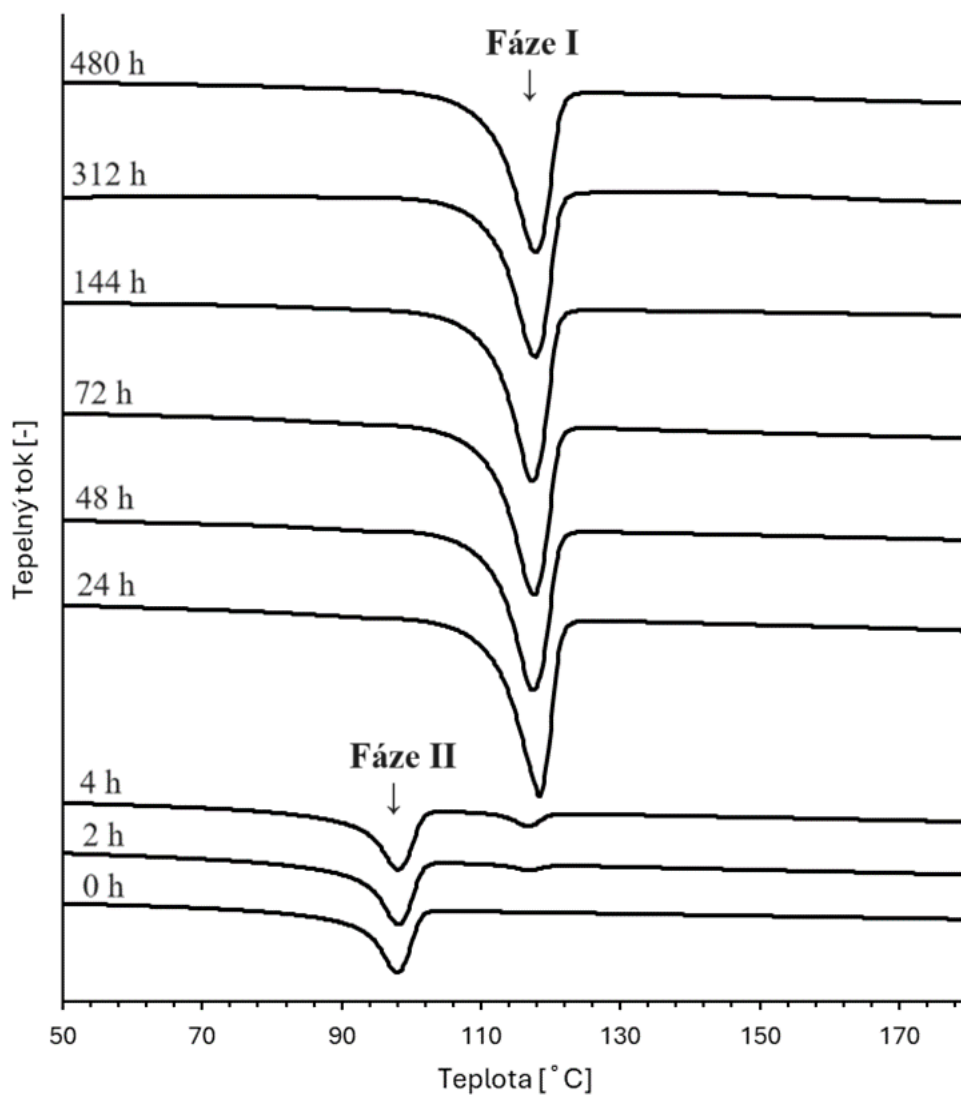
Obrázek 40: Endotermie tání PB-1-0,2N v měřených časech



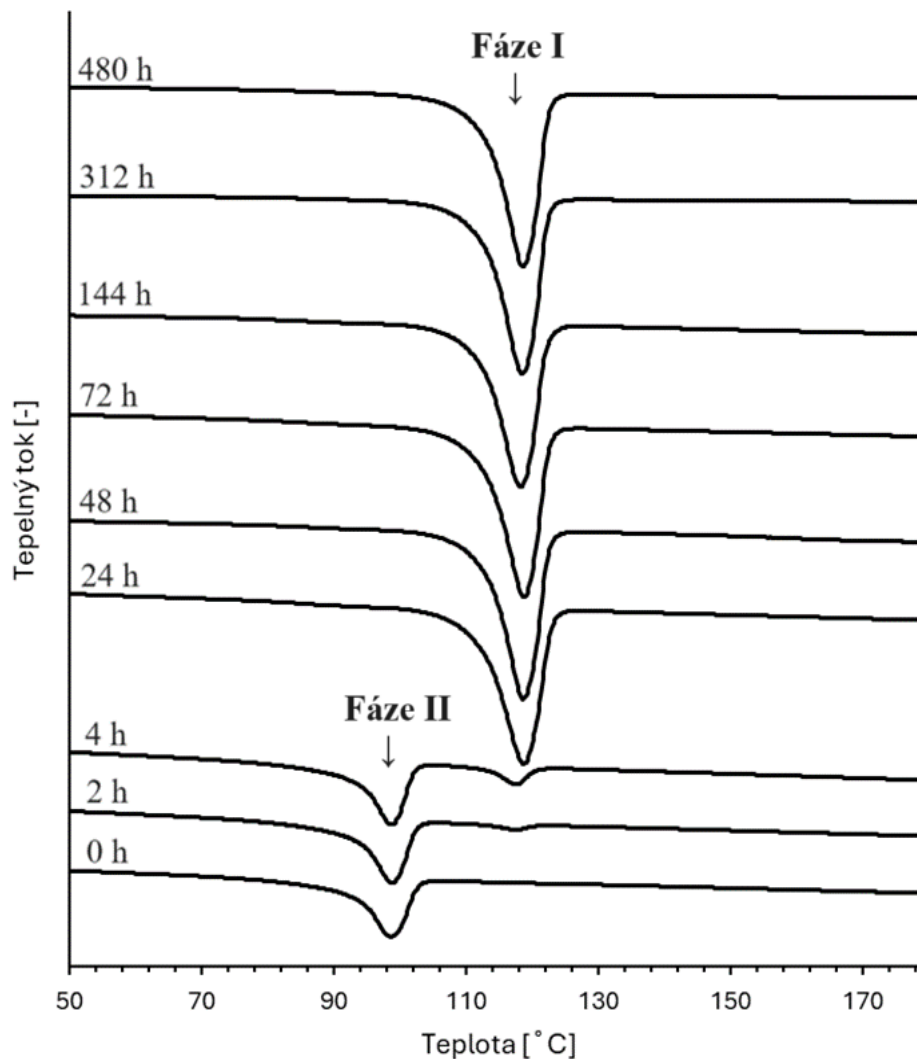
Obrázek 41: Endotermie tání PB-1-0,6N v měřených časech



Obrázek 42: Endotermy tání PB-1/E v měřených časech



Obrázek 43: Endotermy tání PB-1/E-0,2N v měřených časech



Obrázek 44: Endotermy tání PB-1/E-0,6N v měřených časech

Tabulka 8: Hodnoty teploty tání (T_m) získané z vyhodnocení DSC pro jednotlivé vzorky v měřených časech

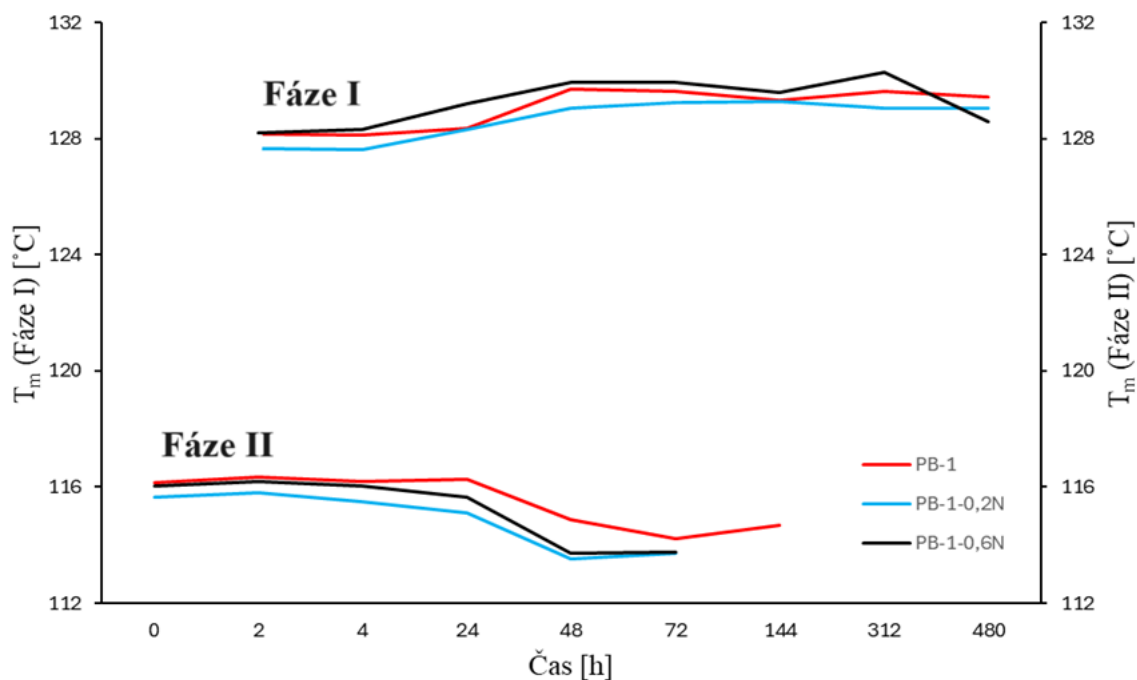
Materiál	T_m^* [°C]											
	PB-1		PB-1-0,2N		PB-1-0,6N		PB-1/E		PB-1/E-0,2N		PB-1/E-0,6N	
Čas [h]/ Fáze	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I
0	116,17	-	115,65	-	116,02	-	98,48	-	97,47	-	97,95	-
2	116,35	128,17	115,81	127,66	116,21	128,19	98,48	110,03	97,63	116,36	98,26	116,83
4	116,18	128,14	115,49	127,64	116,05	128,32	98,31	110,02	97,64	116,36	98,08	116,97
24	116,28	128,37	115,11	128,32	115,65	129,19	98,35	111,96	-	117,6	-	117,92
48	114,86	129,69	113,51	129,07	113,71	129,93	-	112,58	-	116,82	-	117,95
72	114,21	129,63	113,71	129,24	113,74	129,95	-	112,56	-	116,95	-	118,07
144	114,69	129,33	-	129,27	-	129,58	-	112,58	-	116,48	-	117,61
312	-	129,62	-	129,05	-	130,3	-	112,63	-	117,21	-	117,78
480	-	129,44	-	129,06	-	128,59	-	112,56	-	117,17	-	117,78

* Teplota tání představuje vrchol píku tání

Tabulka 9: Hodnoty tepla tání (ΔH_m) získané z vyhodnocení DSC pro jednotlivé vzorky v měřených časech

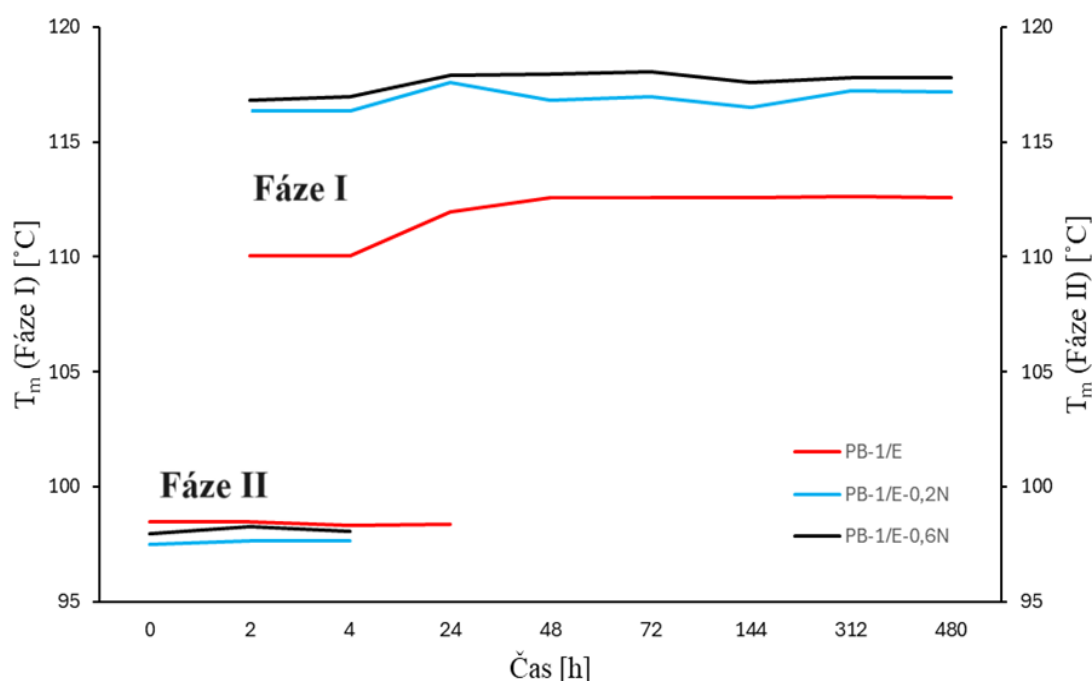
Materiál	ΔH_m [J/g]											
	PB-1		PB-1-0,2N		PB-1-0,6N		PB-1/E		PB-1/E-0,2N		PB-1/E-0,6N	
Čas [h]/ Fáze	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I
0	43,73	-	43,25	-	42,31	-	27,59	-	28,09	-	28,62	-
2	45,52	1,56	44,94	0,77	42,11	2,01	29,15	0,39	28,71	1,4	28,56	1,28
4	47,65	4,94	46,93	4,1	46,45	5,88	30,4	1,18	27,1	3,48	33,22	3,65
24	12,16	69,6	8,24	74,01	7,69	73,72	0,84	47,67	-	67,51	-	68,69
48	1,82	80,76	0,47	86,19	0,12	87,06	-	59,42	-	63,02	-	66,38
72	0,18	87,44	0,00629	87,58	0,00794	86,42	-	57,5	-	66,69	-	69,84
144	0,01258	87,9	-	88,21	-	90,09	-	63,73	-	68,4	-	66,11
312	-	89,27	-	90,45	-	87,68	-	60,02	-	65,8	-	70,32
480	-	88,56	-	89,05	-	86,64	-	65,64	-	65,27	-	68,53

Obrázek 45 znázorňuje vývoj teplot tání jednotlivých fází v čase stárnutí pro všechny vzorky homopolymeru PB-1. Fáze I byla detekovatelná už po dvou hodinách stárnutí a její teplota postupně v čase mírně rostla. Hodnoty jsou velmi podobné pro čisté i nukleované vzorky. Naopak teplota tání fáze II v čase postupně mírně klesala (s výjimkou prvních dvou hodin, kdy dochází k dokrystalizování) v důsledku rekrystalizace do fáze I, nakonec nebyla pomocí DSC vůbec detekovatelná – v čase 144 h u nukleovaných vzorků a o něco později v čase 312 h u čistého PB-1. Z toho vyplývá, že přítomnost nukleačního činidla urychluje proces rekrystalizace u homopolymeru PB-1.



Obrázek 45: Vývoj teploty tání v čase pro vzorky homopolymeru PB-1

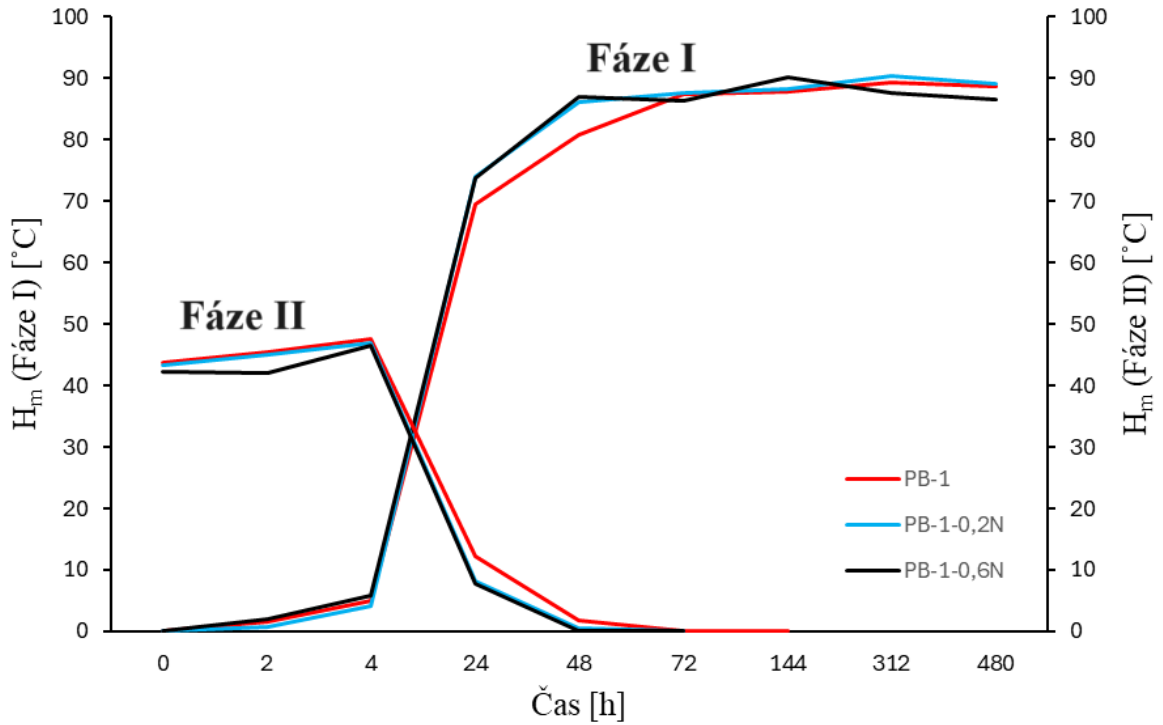
Obrázek 46 ukazuje vývoj teplot tání jednotlivých fází v čase stárnutí kopolymeru PB-1/E. Ve všech případech byla po dvou hodinách detekovatelná fáze I, přičemž teplota tání této fáze v čase mírně roste. Růst teploty tání je spojen s růstem tloušťky lamel a zdokonalováním krystalitů. Teplota tání čistého kopolymeru je výrazně nižší než v případě nukleovaných vzorků, a to o cca 6 °C. Je tedy zjevné, že krystality vzniklé v přítomnosti NU jsou dokonalejší – nicméně jedná se krystality vzniklé rekrytalizací z fáze II. Teplota tání fáze II je u všech vzorků podobná. Zdá se také, že i v tomto materiálu přítomnost NU urychluje proces rekrytalizace, jelikož pík tání fáze II je u nukleovaných vzorků detekovatelný jen do času stárnutí 4 h, zatímco v případě čistého kopolymeru je to 24 h.



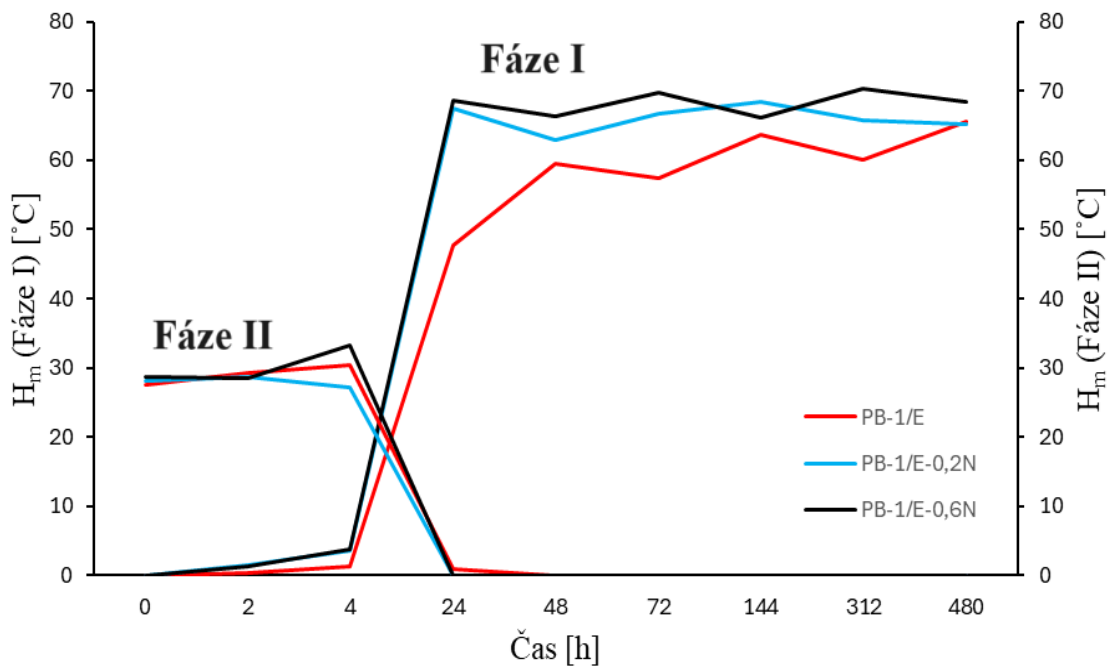
Obrázek 46: Vývoj teploty tání v čase pro vzorky kopolymeru PB-1/E

Na Obrázcích 47 a 48 je vidět vývoj tepla tání v čase všech vzorků. V krátkých časech stárnutí (do 4 h) lze pozorovat nárůst hodnot u fáze II, což je způsobeno postupným dokrytalizováním. Poté následuje prudký pokles až na hodnotu téměř 0, a to v čase 24 h u kopolymeru a 48 h u homopolymeru. V důsledku rekrytalizace do fáze I dále dochází k postupnému poklesu až na hodnotu 0. Naopak vývoj hodnoty tepla tání fáze I má rostoucí trend s esovitým průběhem. Nejprve hodnoty mírně rostou až do času stárnutí 4 h, poté nastává prudký nárůst a opět ustálení s mírným růstem. V případě homopolymeru není vliv NU příliš patrný, nicméně u kopolymeru lze pozorovat výrazně pomalejší průběh transformace a nižší hodnoty tepla tání u fáze I. Nukleační činidlo tedy ovlivňuje průběh rekrytalizace.

Obecně hodnoty tepla tání jsou vyšší u homopolymeru, což odpovídá jeho vyšší krystalinitě (viz Obrázky 36 a 37).



Obrázek 47: Grafické znázornění tepla tání pro vzorky homopolymeru PB-1



Obrázek 48: Grafické znázornění tepla tání pro vzorky kopolymeru PB-1/E

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo zhodnotit vliv komerčního nukleačního činidla na bázi sorbitolu na krystalizaci a následnou rekrystalizaci homopolymeru PB-1 a náhodného kopolymeru PB-1 s nízkým obsahem etylenu. Celkem bylo připraveno šest vzorků, z nichž dva byly čisté vzorky homopolymeru a kopolymeru PB-1, ke kterým bylo přidáno nukleační činidlo Millad 3988 v procentuálním zastoupení 0,2 a 0,6 hm. %. Takto připravené vzorky byly měřeny v určitých časech stárnutí při pokojových podmínkách a pomocí spektrofotometrie, širokoúhlé rentgenové difrakce a diferenciální skenovací kalorimetrie byly vyhodnoceny.

Pomocí spektrofotometru byl sledován zákal ve zkoumaných vzorcích. V čase 0 h byl pozorován nejmenší zákal pro vzorky bez nukleačního činidla, naopak pro vzorky s 0,6 hm. % nukleačního činidla byla hodnota zákalu nejvyšší. V první fázi stárnutí nejprve zákal u všech vzorků rostl až na maximální hodnotu zákalu při 24 h, vyjma homopolymeru PB-1, který dosáhl maximální hodnoty po 48 h stárnutí. Tento růst zákalu je spojen s postupným dokrystalizováním do fáze II. Poté následoval pokles zákalu spojený s rekrystalizací z fáze II do fáze I. Po ustálení hodnot byl sledován výrazný nárůst hodnot zákalu u vzorků s nukleačním činidlem ve srovnání s čistými vzorky. Největší zákal v čase 1 152 h měl kopolymer s 0,6 hm. % nukleačního činidla, naopak nejmenší hodnotu zákalu měly čisté vzorky. Bylo tedy zjištěno, že přídavek nukleačního činidla zákal značně zvyšuje, což je pravděpodobně způsobeno změnou sférolitické struktury.

Pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce se sledovala krystalinita a polymorfní složení v čase stárnutí. Obecně vykazoval kopolymer nižší krystalinitu než homopolymer, nezávisle na přídavku nukleačního činidla. V čase stárnutí krystalinita všech vzorků postupně narůstala, jak docházelo k dokrystalizování. Co se týká polymorfního složení, byly pozorovány charakteristické difrakční píky pro fázi I a II. V čase 0 h byly pozorovány pouze difrakční píky pro fázi II. Difrakční píky fáze I se objevily již po dvou hodinách u všech vzorků kopolymeru a homopolymeru s 0,6 hm. % nukleačního činidla. U homopolymeru s 0,2 hm. % byly píky fáze I patrné po 4 hodinách stárnutí a u čistého homopolymeru dokonce po 24 hodinách stárnutí. V případě homopolymeru je tedy zřejmé, že nukleační činidlo vede k urychlení rekrystalizace do fáze I. U kopolymeru není vliv nukleačního činidla podle výsledků WAXS tak výrazný, nicméně do procesu rekrystalizace také zasahuje.

Pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie bylo sledováno tepelné chování měřených vzorků. Bylo zjištěno, že nižší teplotu krystalizace mají vzorky kopolymeru ve srovnání

se vzorky homopolymeru. Přídavkem nukleačního činidla dochází ke zvýšení teploty krystalizace i k zúžení krystalizačního píku, což znamená, že celkový proces krystalizace je díky nukleačnímu činidlu urychlen. Tento účinek je výraznější v případě kopolymeru. Dále byla pozorována teplota a teplo tání v čase stárnutí. Bylo patrné, že u všech vzorků proběhla postupná rekrystalizace do fáze I. U všech vzorků byla detekovaná fáze I již po dvou hodinách stárnutí, což odpovídá zjištění WAXS. Fáze I má vyšší teplotu tání než fáze II, a v čase stárnutí postupně mírně rostla. Bylo zjištěno, že nukleační činidlo proces rekrystalizace urychluje, jelikož pík fáze II u čistých materiálů je detekovatelný i v delších časech stárnutí než v případě nukleoovaných materiálů. Navíc vzorky kopolymeru s přídavkem nukleačního činidla mají výrazně užší píky tání, což odpovídá vytvoření jednotnější struktury. Hodnota tepla krystalizace i tání je vyšší pro vzorky homopolymeru, což koresponduje s předešlými výsledky WAXS, tedy s jeho vyšší krystalinitou.

Lze tedy potvrdit, že přídavek komerčního nukleačního činidla Millad 3988 má značný vliv na krystalizační i rekrystalizační chování homopolymeru i kopolymeru PB-1, a to už při koncentraci 0,2 hm. %. S vyšší koncentrací tohoto nukleačního činidla se procesy zásadně nemění. V další fázi práce by bylo dobré studovat vnikající nadmolekulární strukturu přímou metodou pomocí mikroskopie. Vhodné by bylo také studium izotermní krystalizace.

Výsledky této práce budou prezentovány na mezinárodní konferenci Polymer Processing 2024. Abstrakt příspěvku je v *Příloze P IV*.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Ducháček, V. Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití [online]. 2. vydání, Praha, 2006 [cit.2024-1-30]. *VŠCHT Praha*. ISBN: 80-7080-617-6. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/anotace.html
- [2] Ondřej, A. Měření rázové houževnatosti polybutenu-1 [online]. Zlín, 2020 [cit. 2024-01-20]. Bakalářská práce. *UTB Zlín, Fakulta technologická*. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/49403/ond%C5%99ej_2020_dp.pdf?sequence=1
- [3] Rumpová, D. Směsi polypropylenu a polybutenu-1 [online]. Zlín, 2023 [cit. 2024-01-20]. Diplomová práce. *UTB Zlín, Fakulta technologická*. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/53728/rumpov%C3%a1_2023_dp.pdf?sequence=-1
- [4] Qiao, Y., Wang, Q., Men, Y. Kinetics of Nucleation and Growth of Form II to I Polymorphic Transition in Polybutene-1 as Revealed by Stepwise Annealing. *Macromolecules*. 2016, 49 (14), 5126–5136. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00862.
- [5] Wang, Y., Liu, P., Lu, Y. Mechanism of Polymorph Selection during Crystallization of Random Butene-1/Ethylene Copolymer. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2016, 34 (8), 1014–1020. DOI: 10.1007/s10118-016-1802-8.
- [6] Maring, D., Wilhelm, M., Spiess, H.W. Dynamics in the crystalline polymorphic forms I and II and form III of isotactic poly-1-butene. *Polymer Physics*. 2000, 38 (20), 2611–2624. DOI: [10.1002/1099-0488\(20001015\)38:20<2611::AID-POLB10>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20001015)38:20<2611::AID-POLB10>3.0.CO;2-E)
- [7] Kutz, M. Applied Plastics Engineering Handbook – Processing, Materials, and Applications (2nd Edition). *Elsevier*. 2017. ISBN: 978-0-323-39041-5.
- [8] Prokopová, I. Makromolekulární chemie. 2. vydání, přeprac. Praha, 2007. *VŠCHT Praha*. ISBN: 978-80-7080-662-3.
- [9] Girášek, M. Výroba směsí isotaktického polybutenu -1 s vybranými polymery [online]. Zlín, 2020 [cit. 2024-01-20]. Bakalářská práce. *UTB Zlín, Fakulta technologická*. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/48779/gir%C3%A1%C5%A1ek_2020_dp.pdf?sequence=1

- [10] Fraščík, M. Structure and properties of polybutene-1 [online]. Zlín, 2006 [cit. 2024-1-20]. Bakalářská práce. *UTB Zlín, Fakulta technologická*. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/1382/fra%20t%EDk_2006_bp.pdf?sequence=1&isAllowed=n
- [11] Švorčík, V. Struktura a vlastnosti polymerů. [online]. Praha, 2018 [cit-2024-01-09]. *VŠCHT Praha, Fakulta chemické technologie*. Dostupné z: https://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/polymvsauto/Struktura%20a%20vlastnosti%20polymeru%20-%20strucne_Svorcik.pdf
- [12] Zhang, B., Yang, D., De Rosa, C. Single Crystal Structure of Form I Syndiotactic Poly(butene-1). *Macromolecules*. 2001, 34 (15), 5221–5223. DOI: 10.1021/ma010036r.
- [13] Tashiro, K., Hu, J., Wang, H. Refinement of the Crystal Structures of Forms I and II of Isotactic Polybutene-1 and a Proposal of Phase Transition Mechanism between Them. *Macromolecules*. 2016, 49 (4), 1392–1404. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b02785.
- [14] Qiao, Y., Schulz, M., Wang, H. Hierarchical structure of polybutene-1 in crystal blocks resulting from the form II to I solid-to-solid transition as revealed by small-angle X-ray scattering. *Polymer*. 2020, 195, 122425. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122425.
- [15] Wang, B., He, K. Nucleation Mechanism for Form II to I Polymorphic Transformation in Polybutene-1. *Macromolecules*. 2020, 53 (15). DOI: 10.1021/acs.macromol.0c00885.
- [16] Qiao, Y., Men, Y. Intercrystalline Links Determined Kinetics of Form II to I Polymorphic Transition in Polybutene-1. *Macromolecules*. 2017, 50 (14), 5490–5497. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00771.
- [17] Wang, Z., Dong, X., Cavallo, D. Peculiar self-nucleation behavior of a polybutene-1/ethylene random copolymer. *Polymer Crystallization*. 2021, 4 (5). DOI: 10.1002/pcr2.1020.
- [18] Schneider, S., Drujon, X., Lotz, B., Wittman, J.C. Self-nucleation and enhanced nucleation of polyvinylidene fluoride (α -phase). *Polymer*. 2001, 42 (21), 8787–8798. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00361-5.
- [19] Müller, A. J., Michell, R. M., Pérez, R. A., Lorenzo, A. T. Successive Self-nucleation and Annealing (SSA): Correct design of thermal protocol and applications. *European Polymer Journal*. 2015, 65, 132–154. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.01.015.

- [20] Sangroniz, L., Cavallo, D., Müller, A. J. Self-Nucleation Effects on Polymer Crystallization. *Macromolecules*. 2020, 53, 4581. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c00223.
- [21] Strobl, G. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? *European Physical Journal E: Soft Matter Biological Physics*. 2000, 3 (2), 165–183. DOI: 10.1007/s101890070030.
- [22] Häfele, A., Heck, B., Kawai, T., Kohn, P., Strobl, G. Crystallization of poly(ethylene-co-octene): II Melt memory effects on first order kinetics. *European Physical Journal E*. 2005, 16 (2), 217–224. DOI: 10.1140/epje/e2005-00023-0.
- [23] Michell, R. M., Mugica, A., Zubitur, M., Müller, A. J. Self-Nucleation of Crystalline Phases Within Homopolymers, Polymer Blends, Copolymers, and Nanocomposites. *Adv Polym Sci*. 2017, 276, 215–256. DOI: 10.1007/12_2015_327.
- [24] Wypych, G. Handbook of Nucleating Agents (2nd Edition). Canada, 2021. *ChemTec Publishing*. ISBN: 978-1-5231-3608-7.
- [25] Nurlanova, A. Additives for Polymeric Materials [online]. Kazachstán, 2017 [cit-2024-02-05]. *Al-Farabi Kazakh National University*. Dostupné z: <https://en.ppt-online.org/212695>
- [26] Kopp, S., Wittmann, J.C, Lotz, B. Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of poly(1-butene): forms III and II. *Polymer*. 1994, 35 (5), 908–915. DOI: 10.1016/0032-3861(94)90932-6.
- [27] Kaszonyiova, M., Rybnikar, F., Geil, P. H. Crystallization and Transformation of Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2004, 43 (5), 1095–1114. DOI: 10.1081/MB-200033322.
- [28] Kučerová, J. Nucleating and clarifying agents for polymers [online]. Zlín, 2008 [cit-2024-02-03]. Bakalářská práce. *UTB Zlín, Fakulta technologická*. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/7290/ku%C4%8Derov%C3%A1_2008_bp.pdf?sequence=1
- [29] Vašek, L. Photodegradation of α -nucleated polypropylene. [online]. Zlín, 2008 [cit-2024-02-07]. Diplomová práce. *UTB Zlín, Fakulta technologická*. Dostupné z: <https://theses.cz/id/y9210c/>
- [30] J-Global. *Science and technology information site for articles, patents, researchers information etc.* [online]. 2014, [cit. 2024-02-20] Dostupné z: https://jglobal.jst.go.jp/en/detail?JGLOBAL_ID=200907082729364971

- [31] Krňanská, J. Rentgenová strukturní analýza: Teorie a praxe studia polymerů [online]. Zlín, 2008 [cit-2024-02-22]. Diplomová práce. *UTB Zlín, Fakulta technologická*. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/30344/kr%C5%88ansk%C3%A1_2014_dp.pdf?sequence=1
- [32] Leng, Y. *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. Hoboken (New Jersey), 2008. *John Wiley & Sons*. ISBN 04-708-2298-8.
- [33] Ciferská, M. Termální degradace nukleovaného polypropylenu [online]. Zlín, 2008 [cit-2024-02-24]. Diplomová práce. *UTB Zlín, Fakulta technologická*. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/8677/cifersk%C3%A1_2009_dp.pdf?sequence=1
- [34] Ševčíková, M. Neizotermní krystalizace směsí lineárního a větveného polypropylenu se zjasňovacím činidlem [online]. Zlín, 2022 [cit-2024-02-27]. Diplomová práce. *UTB Zlín, Fakulta technologická*. Dostupné z: digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/51690/ševčíková_2022_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [35] Seilerová, L., Kratochvíl, B. Využití metod termické analýzy ve výzkumu a vývoji léčiv. *Chemické listy*. 2012, 106, 890–895. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_10_890-895.pdf
- [36] PCC Group Product Portal. *Měření barev a jeho hodnotící stupnice*. [online]. [cit-2024-03-02]. Dostupné z: <https://www.products.pcc.eu/cs/blog/mereni-barev-a-jeho-hodnotici-stupnice/>
- [37] ELUC. *Přístroje pro měření optických vlastností tisku*. [online]. 2021. [cit-2024-03-01]. Dostupné z: <https://eluc.ikap.cz/verejne/lekce/1794>
- [38] EUROLAB: Laboratory Services. *Standardní testy ASTM D1003 pro propustnost zákalu a světla u čirých plastů*. [online]. [cit-2024-03-28]. Dostupné z: <https://www.laboratuar.com/cs/testler/malzeme-testleri/astm-d1003-seffaf-plastiklerin-pus-ve-isik-gecirgenligi-icin-standart-testleri/>
- [39] Omnexus. *Haze*. [online]. [cit-2024-03-29]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/polymer-property/haze>
- [40] Omnexus. *Transparency of Polymers*. [online]. [cit-2024-03-29]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/polymer-property/transparency>

- [41] LyondellBasell. *Toppyl PB 8640M*. [online]. [cit-2024-03-03]. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Toppyl-PB-8640M/b95b9ee9-ac43-435d-a666-03bb5a945afc>
- [42] Horváth, Z., Gyarmati, B., Menyhárd, A. The role of solubility and critical temperatures for the efficiency of sorbitol clarifiers in polypropylene. *RSC Advances*. 2014, 4 (38), 19737–19745. DOI: 10.1039/c4ra01917b.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PB-1	poly-1-buten
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
WAXS	širokoúhlá rentgenová difrakce
TiCl ₃	chlorid titanity
TiCl ₄	chlorid titaničitý
PP	polypropylen
PE-HD	vysokohustotní polyetylen
°C	stupeň Celsia
MPa	megapascal
%	procento
iPB-1	izotaktický poly-1-buten
sPB-1	syndiotaktický poly-1-buten
MAO	metylaluminoxan
aPB-1	ataktický poly-1-buten
AAc	isoamylacetát
CCl ₄	chlorid uhličitý
SAXS	maloúhlový rozptyl rentgenového záření
T _g	teplota skelného přechodu
K	kelvin
P(B1-ran-E)	kopolymer 1-buten/etylenu
T _{melt}	teplota tavení
T _c	teplota krystalizace
ΔG	změna volné Gibbsovy energie
T _s	samonukleační teplota
T _m	teplota tání

s	sekunda
2-Q	2-chinoxalinol
CBA	kyselina chlorbenzoová
iPP	izotaktický polypropylen
NaCl	chlorid sodný
Na ₂ CO ₃	uhličitan sodný
DBS	1,2,3,4-bis-dibenzyliden sorbitol
DOS	1,2,3,4-bis-(p-metoxybenzyliden sorbitol)
MBDS	1,2,3,4-bis-(p-metylbenzyliden sorbitol)
DMDBS	1,2,3,4-bis-(3,4-dimetylbenzyliden sorbitol)
°	stupeň
mg	miligram
nm	nanometr
g	gram
min	minuta
ml	mililitr
h	hodina
hm. %	hmotnostní procento
PB-1-0,2N	poly-1-buten s přídatkem 0,2 hm. % nukleačního činidla
PB-1-0,6N	poly-1-buten s přídatkem 0,6 hm. % nukleačního činidla
PB-1/E	kopolymer poly-1-butenu a etylenu
PB-1/E-0,2N	kopolymer poly-1-butenu a etylenu s přídatkem 0,2 hm. % nukleačního činidla
PB-1/E-0,6N	kopolymer poly-1-butenu a etylenu s přídatkem 0,6 hm. % nukleačního činidla
ΔH_c	změna tepla krystalizace

ΔH_m	změna tepla tání
NU	nukleační činidlo

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Reakce vzniku PB-1 [6]</i>	11
<i>Obrázek 2: Závislost elongace (prodloužení) na čase u vybraných polymerů [7]</i>	12
<i>Obrázek 3: Fázové přeměny iPB-1 [9]</i>	16
<i>Obrázek 4: DSC skeny krystalických fází iPB-1 [9]</i>	16
<i>Obrázek 5: Přejít z fáze II do fáze I u iPB-1 [7]</i>	17
<i>Obrázek 6: Krystalová struktura iPB-1 formy I [13]</i>	18
<i>Obrázek 7: Krystalová struktura iPB-1 formy II [13]</i>	18
<i>Obrázek 8: Strukturní změna při fázovém přechodu z formy II do formy I iPB-1; (a) šroubovice (11/3) fáze II zůstává jako přechodný stav, který následně doprovází změna konformace řetězce a dojde ke vzniku fáze I; (b) změna konformace řetězce fáze II na fázi I následované změnou struktury translačním pohybem těchto řetězců [13]</i>	19
<i>Obrázek 9: Přejít z pevné fáze II do pevné fáze I u iPB-1 [14]</i>	20
<i>Obrázek 10: Schematické znázornění dynamického tepelného zpracování vzorků iPB-1 [16]</i>	21
<i>Obrázek 11: Schéma fázového chování během tání, krystalizace a rekrystalizace vzorků iPB-1 s různými molekulovými hmotnostmi a při různých teplotách krystalizace [16]</i>	22
<i>Obrázek 12: Teplotní mapa poměru množství krystalů formy II vůči krystalům formy I' v P(B1-ran-E) v závislosti na teplotě krystalizace a taveniny [5]</i>	23
<i>Obrázek 13: Změna volné energie nukleace (ΔG) v závislosti na velikosti znázorňující proces nukleace formy I' a formy II v P(B1-ran-E) při určité T_c; přerušované čáry a plné čáry znázorňují krajiny volné energie nukleace pro krystaly formy I' a formy II v kopolymerech (křivky A a C) a homopolymerech (křivky B a D) [5]</i>	24
<i>Obrázek 14: Schematické znázornění stavu taveniny P(B1-ran-E) v závislosti na teplotě s kružnicemi znázorňujícími domény krystalizujících segmentů řetězce [5]</i>	25
<i>Obrázek 15: Samonukleační chování pro P(B1-ran-E) [17]</i>	26
<i>Obrázek 16: Detailní pohled na vybrané křivky zahřívání v doméně III (černé šipky označují vrcholovou hodnotu pro tání krystalů formy I) [17]</i>	27
<i>Obrázek 17: (A) Souhrn samonukleačních domén pomocí DSC pro P(B1-ran-E), kde body představují krystalizační teploty v závislosti na hodnotách T_s; (B) teploty tání pro všechny krystalové formy; (C) hodnoty entalpie tání v závislosti na teplotě T_s [17]</i>	28

<i>Obrázek 18: Znázornění nukleace v polymerní tavenině s a bez nukleačního činidla [25]</i>	29
<i>Obrázek 19: Doba krystalizace ve vrcholu krystalizačního píku v závislosti na teplotě krystalizace pro náhodný kopolymer ethylen/propylen bez nukleačního činidla a s ním [24]</i>	30
<i>Obrázek 20: Nukleační činidlo Millad 3988 [30]</i>	32
<i>Obrázek 21: Širokouhlá rentgenová difrakce WAXS [34]</i>	33
<i>Obrázek 22: Princip Braggova zákona [33]</i>	34
<i>Obrázek 23: Rentgenový rozptyl amorfních materiálů [31]</i>	34
<i>Obrázek 24: Typická křivka polymeru získaná pomocí DSC [34]</i>	35
<i>Obrázek 25: Princip měření zákalu [39]</i>	36
<i>Obrázek 26: Vývoj zákalu v čase pro vzorky homopolymeru PB-1</i>	43
<i>Obrázek 27: Vývoj zákalu v čase pro vzorky kopolymeru PB-1/E</i>	43
<i>Obrázek 28: Vývoj zákalu v krátkých časech pro vzorky homopolymeru PB-1</i>	44
<i>Obrázek 29: Vývoj zákalu v krátkých časech pro vzorky kopolymeru PB-1/E</i>	44
<i>Obrázek 30: Difraktogramy pro PB-1 v měřených časech</i>	46
<i>Obrázek 31: Difraktogramy pro PB-1-0,2N v měřených časech</i>	47
<i>Obrázek 32: Difraktogramy pro PB-1-0,6N v měřených časech</i>	48
<i>Obrázek 33: Difraktogramy pro PB-1/E v měřených časech</i>	49
<i>Obrázek 34: Difraktogramy pro PB-1/E-0,2N v měřených časech</i>	50
<i>Obrázek 35: Difraktogramy pro PB-1/E-0,6N v měřených časech</i>	51
<i>Obrázek 36: Grafické znázornění krystalinity a zastoupení formy I pro vzorky homopolymeru PB-1 v měřených časech stárnutí</i>	53
<i>Obrázek 37: Grafické znázornění krystalinity a zastoupení formy I pro vzorky kopolymeru PB-1/E v měřených časech stárnutí</i>	53
<i>Obrázek 38: Krystalizační exotermie všech vzorků</i>	54
<i>Obrázek 39: Endotermie tání PB-1 v měřených časech</i>	56
<i>Obrázek 40: Endotermie tání PB-1-0,2N v měřených časech</i>	57
<i>Obrázek 41: Endotermie tání PB-1-0,6N v měřených časech</i>	58

<i>Obrázek 42: Endotermy tání PB-1/E v měřených časech</i>	59
<i>Obrázek 43: Endotermy tání PB-1/E-0,2N v měřených časech</i>	60
<i>Obrázek 44: Endotermy tání PB-1/E-0,6N v měřených časech</i>	61
<i>Obrázek 45: Vývoj teploty tání v čase pro vzorky homopolymeru PB-1</i>	62
<i>Obrázek 46: Vývoj teploty tání v čase pro vzorky kopolymeru PB-1/E</i>	63
<i>Obrázek 47: Grafické znázornění tepla tání pro vzorky homopolymeru PB-1</i>	64
<i>Obrázek 48: Grafické znázornění tepla tání pro vzorky kopolymeru PB-1/E</i>	64

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Vlastnosti PB-1 [2,6]</i>	12
<i>Tabulka 2: Charakteristiky hlavních krystalických modifikací iPB-1 [2,6]</i>	15
<i>Tabulka 3: Složení směsí PB-1-N a PB-1/E-N</i>	38
<i>Tabulka 4: Hodnoty vývoje zákalu v čase všech vzorků</i>	42
<i>Tabulka 5: Krystalinita a procentuální zastoupení formy I a II pro vzorky homopolymeru PB-1 v měřených časech</i>	52
<i>Tabulka 6: Krystalinita a procentuální zastoupení formy I a II pro vzorky kopolymeru PB-1/E v měřených časech</i>	52
<i>Tabulka 7: Hodnoty teploty krystalizace (T_c), tepla krystalizace (ΔH_c) a šířky krystalizačního píku získané z vyhodnocení DSC pro jednotlivé vzorky v měřených časech</i>	55
<i>Tabulka 8: Hodnoty teploty tání (T_m) získané z vyhodnocení DSC pro jednotlivé vzorky v měřených časech</i>	61
<i>Tabulka 9: Hodnoty tepla tání (ΔH_m) získané z vyhodnocení DSC pro jednotlivé vzorky v měřených časech</i>	62

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Materiálový list Koattro PB 0300M

Příloha P II: Materiálový list Toppyl PB 8640M

Příloha P III: Materiálový list Millad 3988

Příloha P IV: Abstrakt příspěvku na konferenci Polymer Processing 2024

PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST KOATTRO PB 0300M

Technical Data Sheet

Koattro PB 0300M



Polybutene-1

Product Description

Polybutene-1 grade *Koattro* PB 0300M is a semi-crystalline homopolymer, which is used where creep, environmental stress crack resistance and elevated temperature performance are key requirements.

This polymer is highly compatible with polypropylene due to its similar molecular structure. It is used to improve mechanical properties at elevated temperatures. It is less compatible in blends with polyethylene but it is still easily dispersible. It forms a 2 phase structure which is the basis of the seal peel technology for easy-opening packaging applications.

Its relatively slow kinetics of crystallization allow for an excellent wetting behavior. Its highly shear-sensitive flow behavior means that it remains easily dispersible also in even more incompatible polymers like thermoplastic elastomers.

Regulatory Status

For regulatory compliance information, see Koattro PB 0300M [Product Stewardship Bulletin \(PSB\) and Safety Data Sheet \(SDS\)](#).

This grade is not intended for medical and pharmaceutical applications.

Status	Commercial: Active
Availability	Africa-Middle East; Asia-Pacific; Australia and New Zealand; Europe; North America; South & Central America
Application	Peelable Film; Speciality Film
Market	Flexible Packaging; Rigid Packaging
Processing Method	Cast Film

Typical Properties	Nominal		Test Method
	Value	Units	
Physical			
Melt Flow Rate			
(190 °C/2.16 kg)	4	g/10 min	ISO 1133-1
(190 °C/10.0 kg)	70	g/10 min	ISO 1133-1
Density	0.915	g/cm ³	ISO 1183-1
Mechanical			
Flexural Modulus	450	MPa	ISO 178
Tensile Strength at Break	35	MPa	ISO 8986-2
Tensile Elongation at Break	300	%	ISO 8986-2
Thermal			

Melting Temperature		
Tm1	127 °C	ISO 11357-3
Tm2	116 °C	ISO 11357-3
Tm2 corresponds with the melting point of crystalline form 2 which is measured immediately after solidification.		
Tm2 corresponds with the melting point available for each batch on the Certificate of Analysis (COA).		

Notes

Mechanical properties are measured on specimens conditioned for 10 days at 23°C

These are typical property values not to be construed as specification limits.

Processing Techniques

Recommended processing temperatures: 170 °C to 220 °C.

In cases where higher temperatures are required, please contact your appropriate technical contact for support.

Specific recommendations for resin type and processing conditions can only be made when the end use, required properties and fabrication equipment are known.

Product Storage and Handling

- Product should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light
- Improper storage may bring damage to the packaging and can negatively affect the quality of this product
- Keep material completely dry for good processing

Further Information

Health and Safety:

The resin is manufactured to the highest standards, but special requirements apply to certain applications such as food end-use contact and direct medical use. For specific information on regulatory compliance contact your local representative.

Workers should be protected from the possibility of skin or eye contact with molten polymer. Safety glasses are suggested as a minimal precaution to prevent mechanical or thermal injury to the eyes.

Molten polymer may be degraded if it is exposed to air during any of the processing and off-line operations. The products of degradation may have an unpleasant odor. In higher concentrations they may cause irritation of the mucus membranes. Fabrication areas should be ventilated to carry away fumes or vapours. Legislation on the control of emissions and pollution prevention should be observed.

The resin will burn when supplied with excess heat and oxygen. It should be handled and stored away from contact with direct flames and/or ignition sources. While burning, the resin contributes high heat and may generate a dense black smoke.

Recycled resins may have previously been used as packaging for, or may have otherwise been in contact with, hazardous goods. Converters are responsible for taking all necessary precautions to ensure that recycled resins are safe for continued use.

For further information about safety in handling and processing please refer to the Safety Data Sheet.

Conveying:

Conveying equipment should be designed to prevent production and accumulation of fines and dust particles that are contained in polymer resins. These particles can under certain conditions pose an explosion hazard. Conveying systems should be grounded, equipped with adequate filters and regularly inspected for leaks.

Storage:

The resin is packed in 25 kg bags, octabins or bulk containers protecting it from contamination. If it is stored under certain conditions, i. e. if there are large fluctuations in ambient temperature and the atmospheric humidity is high, moisture may condense inside the packaging. Under these circumstances, it is recommended to dry the resin before use. Unfavorable storage conditions may also intensify the resin's slight characteristic odor.

Resin should be protected from direct sunlight, temperatures above 40°C and high atmospheric humidity during storage. Higher storage temperatures may reduce the storage time.

The information submitted is based on our current knowledge and experience. In view of the many factors that may affect processing and application, these data do not relieve processors of the responsibility of carrying out their own tests and experiments; neither do they imply any legally binding assurance of certain properties or of suitability for a specific purpose. This information does not remove the obligation of the customer to inspect the material on arrival and notify us of any faults immediately. It is the responsibility of those to whom we supply our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed.

Company Information

For further information regarding the LyondellBasell company, please visit <http://www.lyb.com/>.

© LyondellBasell Industries Holdings, B.V. 2016

Disclaimer

Before using a product sold by a company of the LyondellBasell family of companies, users should make their own independent determination that the product is suitable for the intended use and can be used safely and legally.

SELLER MAKES NO WARRANTY; EXPRESS OR IMPLIED (INCLUDING ANY WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE OR ANY WARRANTY) OTHER THAN AS SEPARATELY AGREED TO BY THE PARTIES IN A CONTRACT.

Users should review the applicable Safety Data Sheet before handling the product.

This product(s) may not be used in the manufacture of any of the following, without prior written approval by Seller for each specific product and application:

- (i) U.S. FDA Class I or II Medical Devices; Health Canada Class I, II or III Medical Devices; European Union Class I or II Medical Devices;
- (ii) film, overwrap and/or product packaging that is considered a part or component of one of the aforementioned medical devices;
- (iii) packaging in direct contact with a pharmaceutical active ingredient and/or dosage form that is intended for inhalation, injection, intravenous, nasal, ophthalmic (eye), digestive, or topical (skin) administration;
- (iv) tobacco related products and applications, electronic cigarettes and similar devices.

The product(s) may not be used in:

- (i) U.S. FDA Class III Medical Devices; Health Canada Class IV Medical Devices; European Class III Medical Devices;
- (ii) applications involving permanent implantation into the body;
- (iii) life-sustaining medical applications.

All references to U.S. FDA, Health Canada, and European Union regulations include another country's equivalent regulatory classification.

In addition to the above, LyondellBasell may further prohibit or restrict the use of its products in certain applications. For further information, please contact a LyondellBasell representative.

Trademarks

Adflex, Adstif, Adsyl, Akoafloor, Akoalit, Alastian, Alathon, Alkylate, Amazing Chemistry, Aquamarine, Aquathene, Avant, Catalloy, Clyrell, CRP, Crystex, Dexflex, Duopac, Duoprime, Explore & Experiment, Filmex, Flexathene, Fueling the power to win, Glacido, Hifax, Hiflex, Histif, Hostacom, Hostalen, Hyperzone, Ideal, Indure, Integrate, Koattro, LIPP, Lucalen, Lufflexen, Lupolen, Luposim, Lupostress, Lupotech, Metocene, Microthene, Moplen, MPDIOL, Nerolex, Nexprene, Petrothene, Plexar, Polymeg, Pristene, Prodflex, Pro-fax, Punctilious, Purell, Refax, SAA100, SAA101, Sequel, Softell, Spherilene, Spheripol, Spherizone, Starflex, Stretchene, Superflex, TBAC, Tebol, T-Hydro, Toppyl, Trans4m, Tufflo, Ultrathene, Vacido and Valtec are trademarks owned and/or used by the LyondellBasell family of companies.

Adsyl, Akoafloor, Akoalit, Alastian, Alathon, Aquamarine, Avant, CRP, Crystex, Dexflex, Duopac, Duoprime, Explore & Experiment, Filmex, Flexathene, Hifax, Hostacom, Hostalen, Ideal, Integrate, Koattro, Lucalen, Lupolen, Metocene, Microthene, Moplen, MPDIOL, Nexprene, Petrothene, Plexar, Polymeg, Pristene, Pro-fax, Punctilious, Purell, Sequel, Softell, Spheripol, Spherizone, Starflex, Tebol, T-Hydro, Toppyl, Tufflo and *Ultrathene* are registered in the U.S. Patent and Trademark Office.

PŘÍLOHA P II: MATERIÁLOVÝ LIST TOPPYL PB 8640M

Technical Data Sheet

Topyl PB 8640M

Polybutene-1



Product Description

Polybutene-1 grade PB 8640M is a random copolymer of butene-1 with low ethylene content.

In blends with PE polymers it forms a separate but well-dispersed phase. Its primary use is as a minority blend component in the seal layer of easy-opening packaging films, produced by blown film extrusion.

A typical PE blend partner for PB 8640M could be any ethylene homo-or copolymer in the melt index range of 0.7 to 2.0 g/10min.

PB 8640M is also highly compatible with polypropylene due to its similar molecular structure, and it can be used to modify PP sealing behavior or mechanical properties such as impact strength.

Polybutene-1 crystallizes slowly and is very shear sensitive in its flow behavior.

Regulatory Status

For regulatory compliance information, see Topyl PB 8640M [Product Stewardship Bulletin \(PSB\) and Safety Data Sheet \(SDS\)](#).

This grade is not intended for medical and pharmaceutical applications.

Status	Commercial: Active
Availability	Africa-Middle East; Asia-Pacific; Australia and New Zealand; Europe; North America; South & Central America
Application	Bags & Pouches; Food Packaging Film; Lamination Film; Peelable Film; Secondary Packaging; Speciality Film
Market	Flexible Packaging; Rigid Packaging
Processing Method	Blown Film; Cast Film

Typical Properties	Nominal Value	Units	Test Method
Physical			
Melt Flow Rate			
(190 °C/2.16 kg)	1	g/10 min	ISO 1133-1
(190 °C/10.0 kg)	28	g/10 min	ISO 1133-1
Density	0.906	g/cm ³	ISO 1183
Mechanical			
Flexural Modulus	250	MPa	ISO 178
Tensile Strength at Break	30	MPa	ISO 8986-2
Tensile Elongation at Break	300	%	ISO 8986-2
Thermal			

Melting Temperature		
Tm1	113 °C	ISO 11357-3
Tm2	97 °C	ISO 11357-3
Tm2 corresponds with the melting point of crystalline form 2 which is measured immediately after solidification.		
Tm2 corresponds with the melting point available for each batch on the Certificate of Analysis (COA).		

Notes

Mechanical properties are measured on specimens conditioned for 10 days at 23°C

These are typical property values not to be construed as specification limits.

Processing Techniques

Recommended processing temperatures: 180 °C to 260 °C.

In cases where higher temperatures are required, please contact your appropriate technical contact for support.

Specific recommendations for resin type and processing conditions can only be made when the end use, required properties and fabrication equipment are known.

Further Information

Health and Safety:

The resin is manufactured to the highest standards, but special requirements apply to certain applications such as food end-use contact and direct medical use. For specific information on regulatory compliance contact your local representative.

Workers should be protected from the possibility of skin or eye contact with molten polymer. Safety glasses are suggested as a minimal precaution to prevent mechanical or thermal injury to the eyes.

Molten polymer may be degraded if it is exposed to air during any of the processing and off-line operations. The products of degradation may have an unpleasant odor. In higher concentrations they may cause irritation of the mucus membranes. Fabrication areas should be ventilated to carry away fumes or vapours. Legislation on the control of emissions and pollution prevention should be observed.

The resin will burn when supplied with excess heat and oxygen. It should be handled and stored away from contact with direct flames and/or ignition sources. While burning, the resin contributes high heat and may generate a dense black smoke.

Recycled resins may have previously been used as packaging for, or may have otherwise been in contact with, hazardous goods. Converters are responsible for taking all necessary precautions to ensure that recycled resins are safe for continued use.

For further information about safety in handling and processing please refer to the Safety Data Sheet.

Conveying:

Conveying equipment should be designed to prevent production and accumulation of fines and dust particles that are contained in polymer resins. These particles can under certain conditions pose an explosion hazard. Conveying systems should be grounded, equipped with adequate filters and regularly inspected for leaks.

Storage:

The resin is packed in 25 kg bags, octabins or bulk containers protecting it from contamination. If it is stored under certain conditions, i. e. if there are large fluctuations in ambient temperature and the atmospheric humidity is high, moisture may condense inside the packaging. Under these circumstances, it is recommended to dry the resin before use. Unfavorable storage conditions may also intensify the resin's slight characteristic odor.

Resin should be protected from direct sunlight, temperatures above 40°C and high atmospheric humidity during storage. Higher storage temperatures may reduce the storage time.

The information submitted is based on our current knowledge and experience. In view of the many factors that may affect processing and application, these data do not relieve processors of the responsibility of carrying out their own tests and experiments; neither do they imply any legally binding assurance of certain properties or of suitability for a specific purpose. This information does not remove the obligation of the customer to inspect the material on arrival and notify us of any faults immediately. It is the responsibility of those to whom we supply our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed.

Company Information

For further information regarding the LyondellBasell company, please visit <http://www.lyb.com/>.

© LyondellBasell Industries Holdings, B.V. 2016

Disclaimer

Before using a product sold by a company of the LyondellBasell family of companies, users should make their own independent determination that the product is suitable for the intended use and can be used safely and legally.

SELLER MAKES NO WARRANTY; EXPRESS OR IMPLIED (INCLUDING ANY WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE OR ANY WARRANTY) OTHER THAN AS SEPARATELY AGREED TO BY THE PARTIES IN A CONTRACT.

Users should review the applicable Safety Data Sheet before handling the product.

This product(s) may not be used in the manufacture of any of the following, without prior written approval by Seller for each specific product and application:

- (i) U.S. FDA Class I or II Medical Devices; Health Canada Class I, II or III Medical Devices; European Union Class I or II Medical Devices;
- (ii) film, overwrap and/or product packaging that is considered a part or component of one of the aforementioned medical devices;
- (iii) packaging in direct contact with a pharmaceutical active ingredient and/or dosage form that is intended for inhalation, injection, intravenous, nasal, ophthalmic (eye), digestive, or topical (skin) administration;
- (iv) tobacco related products and applications, electronic cigarettes and similar devices.

The product(s) may not be used in:

- (i) U.S. FDA Class III Medical Devices; Health Canada Class IV Medical Devices; European Class III Medical Devices;
- (ii) applications involving permanent implantation into the body;
- (iii) life-sustaining medical applications.

All references to U.S. FDA, Health Canada, and European Union regulations include another country's equivalent regulatory classification.

In addition to the above, LyondellBasell may further prohibit or restrict the use of its products in certain applications. For further information, please contact a LyondellBasell representative.

Trademarks

Adflex, Adstif, Adsyl, Akoafloor, Akoalit, Alastian, Alathon, Alkylate, Amazing Chemistry, Aquamarine, Aquathene, Avant, Catalloy, Clyrell, CRP, Crystex, Dexflex, Duopac, Duoprime, Explore & Experiment, Filmex, Flexathene, Fueling the power to win, Glacido, Hifax, Hiflex, Histif, Hostacom, Hostalen, Hyperzone, Ideal, Indure, Integrate, Koattro, LIPP, Lucalen, Luflexen, Lupolen, Luposim, Lupostress, Lupotech, Metocene, Microthene, Moplen, MPDIOL, Nerolex, Nexprene, Petrothene, Plexar, Polymeg, Pristene, Prodflex, Pro-fax, Punctilious, Purell, Refax, SAA100, SAA101, Sequel, Softell, Spherilene, Spheripol, Spherizone, Starflex, Stretchene, Superflex, TBAC, Tebol, T-Hydro, Toppyl, Trans4m, Tufflo, Ultrathene, Vacido and Valtec are trademarks owned and/or used by the LyondellBasell family of companies.

Adsyl, Akoafloor, Akoalit, Alastian, Alathon, Aquamarine, Avant, CRP, Crystex, Dexflex, Duopac, Duoprime, Explore & Experiment, Filmex, Flexathene, Hifax, Hostacom, Hostalen, Ideal, Integrate, Koattro, Lucalen, Lupolen, Metocene, Microthene, Moplen, MPDIOL, Nexprene, Petrothene, Plexar, Polymeg, Pristene, Pro-fax, Punctilious, Purell, Sequel, Softell, Spheripol, Spherizone, Starflex, Tebol, T-Hydro, Toppyl, Tufflo and *Ultrathene* are registered in the U.S. Patent and Trademark Office.

PŘÍLOHA P III: MATERIÁLOVÝ LIST MILLAD 3988

MILLAD® 3988
MSDS Number: 360102

Page 1
March 22, 2001

MATERIAL SAFETY DATA SHEET



1. CHEMICAL PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

Product Identification

Product Name: MILLAD® 3988
Chemical Family: Sorbitol acetal
CAS Number: Blend

Company Identification

Milliken Chemical
P.O. Box 817
1440 Campton Road
Inman, SC 29349 USA
1-864-472-9041 (For questions and emergencies)
1-800-424-9300 or 1-703-527-3887 (CHEMTREC)



PRODUCT USE:

Plastic additive

2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

<u>Chemical Name</u>	<u>Amount</u>	<u>CAS Number</u>
3,4-DIMETHYLBENZYLIDENE SORBITOL		135861-56-2
WATER		7732-18-5

(See Section 8 for exposure guidelines)

(See Section 15 for regulatory information)

UNCONTROLLED DOCUMENT



3. HAZARDS IDENTIFICATION

```

***** EMERGENCY OVERVIEW *****
*
*                                CAUTION                                *
*
* As with most powdered materials, explosive mixtures *
* can be formed at sufficient concentrations of dust  *
* with air. The health hazards of this product       *
* should be low under normal industrial and          *
* commercial uses.                                    *
*
*****
  
```

HMIS Rating - Health: 0
 Flammability: 1
 Reactivity: 0
 Personal Protection Index: B

POTENTIAL HEALTH EFFECTS

EYE:
 Dust may be irritating to the eye. Not known to cause permanent injury to eye tissue.

SKIN:
 May cause slight irritation. Prolonged or repeated contact may irritate the skin and cause a skin rash (dermatitis).

INHALATION:
 Dust may be slightly irritating to respiratory tract

INGESTION:
 No hazards expected in normal industrial use

4. FIRST AID MEASURES

EYE CONTACT FIRST AID:
 In case of contact, immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes. Get medical attention if irritation develops or persists.

SKIN CONTACT FIRST AID:
 Wash affected area with large amounts of soap and water. Get medical attention if irritation develops or persists.

UNCONTROLLED DOCUMENT



(section 4 continued)

INHALATION FIRST AID:

If exposed to excessive levels of dust, remove to fresh air. Get medical attention if cough or other symptoms develop.

INGESTION FIRST AID:

If swallowed, immediately give 2 glasses of water. Contact a physician. Never give anything by mouth to an unconscious person.

5. FIRE FIGHTING MEASURES

FLAMMABLE PROPERTIES

COC Flash Point: N/A

Autoignition Temperature: N/A

FLAMMABLE LIMITS IN AIR

LEL: N/A

UEL: N/A

EXTINGUISHING MEDIA:

Water, carbon dioxide, foam or dry powder. Use water spray to cool fire exposed containers.

FIRE & EXPLOSION HAZARDS:

Explosive mixtures can be formed with sufficient concentrations of dust combined with air. The dust explosion class for this product is St1. The minimum Explosible Concentration was determined to be 15 g/m3.

FIRE FIGHTING INSTRUCTIONS:

As in any fire, wear self-contained breathing apparatus pressure-demand MSHA/NIOSH (approved or equivalent) and full protective gear. Avoid breathing smoke, fumes, and decomposition products.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

SAFEGUARDS (PERSONNEL):

If excessive dust is created, wear dust mask or respirator to keep exposure below the Permissible Exposure Level for particulate matter. Wear safety goggles.

SPILL PROCEDURE:

Contain spilled material. Take up and place in secure closed containers. All waste materials should be packaged, labeled, and transported in accordance with all national, state/provincial, and local requirements.

UNCONTROLLED DOCUMENT



(section 6 continued)

INITIAL CONTAINMENT:

Contain spilled material. All waste materials should be packaged, labeled, and transported in accordance with all national, state/provincial, and local requirements.

7 HANDLING AND STORAGE

HANDLING (PERSONNEL):

Avoid prolonged contact with skin or eyes. Do not handle in a manner that creates excessive dust.

HANDLING (PHYSICAL ASPECTS):

Provide appropriate ventilation. Secure container after each use. Avoid extreme temperatures.

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

ENGINEERING CONTROLS:

Good general ventilation should be sufficient to control airborne levels.

EYE / FACE PROTECTION REQUIREMENTS:

Chemical goggles are recommended to avoid contact with eyes.

SKIN PROTECTION REQUIREMENTS:

For brief contact, normal work attire should be sufficient. When prolonged or frequently repeated contact could occur, use protective clothing impervious to this material.

RESPIRATORY PROTECTION REQUIREMENTS:

Under normal use conditions, with adequate ventilation, no special respiratory protective equipment is required. If airborne concentrations exceed the OSHA exposure limit for dust, a NIOSH approved dust mask is recommended.

EXPOSURE GUIDELINES:

Particulates not otherwise regulated

Recommended Exposure Limit: 5 mg/m³

OSHA TWA: 15 mg/m³

UNCONTROLLED DOCUMENT



9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

FORM: Powder
COLOR: White
ODOR: No odor
SOLUBILITY IN WATER ...: Nil
% VOLATILES: <1 (water) % @ 100

STABILITY AND REACTIVITY

STABILITY:

This product is stable at ambient conditions

POLYMERIZATION:

Hazardous polymerization will not occur

INCOMPATIBILITY WITH OTHER MATERIALS:

Avoid contact with acids and oxidizing agents

DECOMPOSITION:

Decomposition may produce fumes, smoke, oxides of carbon and hydrocarbons

TOXICOLOGICAL INFORMATION

MILLAD® 3988

Test Code: Skir nsitization
Species: Guinea
Results: Not a sitizer

Test Code: Primary Ocular Irritation and Reversibility
Species: Rabbit
Results: Application of Millad® 3988 provoked a weak irritation

Test Code: 13 Week Oral Toxicity
Species: Rat
Results: 2000 ppm is considered the no effect leve

ECOLOGICAL INFORMATION

UNCONTROLLED DOCUMENT



section 12 continued)

MILLAD® 3988

Test Code: Acute Toxicity (48 Hours)
Species: Daphnia
Results: EC50 was estimated to be higher than the limit of solubility.

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

WASTE DISPOSAL:

All waste materials should be packaged, labeled, and transported in accordance with all national, state/provincial, and local requirements

TRANSPORTATION INFORMATION

PRODUCT LABEL MILLAD® 3988
D.O.T. HAZARD CLASS .. Non-Hazardous

REGULATORY INFORMATION

CHEMICAL INVENTORY INFORMATION:

This material or all of its components are listed on the Inventory of Existing Chemical Substances under the Toxic Substance Control Act (TSCA).

OTHER INFORMATION

REASON FOR ISSUE ...: Regulatory Databases Updated
PREPARED BY: Nathan Mehl
APPROVED BY: Nathan Mehl
TITLE: R&D Associate
APPROVAL DATE: February 15, 2001
SUPERCEDES DATE: October 26, 2000
MSDS NUMBER: 360102

The information contained in this Material Safety Data Sheet is furnished without warranty, expressed or implied, except that it is accurate to the best knowledge of Milliken Chemical. The data on this sheet are related only to the specific material designated herein. Milliken Chemical assumes no legal responsibility for use or reliance upon these data.

END OF MSDS

UNCONTROLLED DOCUMENT



PŘÍLOHA P IV: ABSTRAKT PŘÍSPĚVKU NA KONFERENCI POLYMER PROCESSING 2024

The effect of sorbitol-based nucleating agent on crystallization and recrystallization of poly-1-butene

*Jana Navratilova**, Lenka Gajzlerova, Martina Polaskova, Terezie Patakova, Roman Cermak

Department of Polymer Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, Vavreckova 5669, 760 01 Zlin, Czech Republic

*Corresponding author: telephone: +420 576 031 323, e-mail: j1navratilova@utb.cz

The work deals with the crystallization and recrystallization of poly-1-butene (PB-1) and random PB-1 copolymer. The effect of the addition of the nucleating agent (NU) 1,2,3,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, commercial clarifying agent for polypropylene Millad 3988, on the crystallization and subsequent recrystallization is studied, particularly in relation to the kinetics of the process. The NU was mixed into PB-1 at concentrations of 0.2 and 0.6 wt.% using a twin-screw extruder. The crystallization and recrystallization in defined times of ageing at room temperature was characterized by spectrophotometry, wide-angle X-ray scattering (WAXS) and differential scanning calorimetry (DSC). It was found, that the addition of NU increases the haze significantly, which is probably due to the change in the spherulitic structure. WAXS analysis revealed that the NU accelerates recrystallization from phase II to I in homopolymer. In the case of the copolymer, the effect of NU is not as pronounced, however, it also interferes with the recrystallization process. According to DSC, the addition of NU increases the crystallization temperature as well as narrows the crystallization peak, which means that the overall crystallization process is accelerated. This effect is more pronounced in the case of the copolymer. It was found that NU accelerates the recrystallization process, since the phase II peak in pure materials is detectable even at longer aging times than in the case of pure materials. Moreover, the copolymer samples with the addition of NU have significantly narrower melting peaks, which corresponds to the formation of a more uniform structure. Thus, it can be confirmed that the addition of commercial NU Millad 3988 has a significant effect on the crystallization and recrystallization behavior of both the homopolymer and the PB-1 copolymer, even at a concentration of 0.2 wt.%. With higher concentrations of this NU, the processes do not change significantly.