

Vybrané biopolymery a jejich vliv na strukturu isotaktického polybutenu-1

Barbora Kovářová

Bakalářská práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Barbora Kovářová**
Osobní číslo: **T22892**
Studijní program: **B0788A270001 Procesní inženýrství**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Vybrané biopolymery a jejich vliv na strukturu isotaktického polybutenu -1**

Zásady pro vypracování

- Vypracujte literární rešerši na zadané téma
- Připravte směsi isotaktického PB-1 a zvolených biopolymerů
- Vyšetřete změnu struktury vzorků PB-1
- Vyhodnotte a porovnejte výsledky

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

Seznam doporučené literatury:

1. WANG, Bo; MAO, Shuangdan; LIN, Fuhua; ZHANG, Mi; ZHAO, Yuying et al. Interfacial Compatibility on the Crystal Transformation of Isotactic Poly (1-Butene)/Herb Residue Composite. Online. Polymers. 2021, roč. 13, č. 10.
2. KASZONYIOVÁ, M., F. RYBNÍKÁŘ, L. LAPČÍK a J. VILČÁKOVÁ. The effect of long-term natural aging on the iPB-1 structure and the II – I phase transformation rate. Polymer Degradation and Stability 2021, 183
3. KASZONYIOVÁ, M. a F. RYBNÍKÁŘ. The Effect of Some Physical Factors on the II↔I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. Journal of Macromolecular Science, Part B [online]. 2019, 58(8), 689-721

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

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2025**

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

L.S.

doc. Ing. Martin Bednařík, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 10. února 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

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

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zaměřuje na studium vlivu biopolymerní příměsi, konkrétně bambusového prášku, na strukturu a chování isotaktického polybutenu-1, semikrystalického polyolefinu známého svými polymorfními vlastnostmi. Cílem práce je zhodnotit, jak různé koncentrace příměsi ovlivňují vnitřní uspořádání polymeru, zejména průběh fázové přeměny z metastabilní formy II do stabilní formy I. V teoretické části jsou popsány základní charakteristiky polymerních materiálů, vlastnosti izotaktický polybuten-1 a principy použitých analytických metod (SAXS, WAXS, DSC, FTIR a zkouška tvrdosti Shore D). V praktické části byly připraveny vzorky polymerních směsí s různým podílem bambusového prášku, které byly následně analyzovány pomocí výše zmíněných metod. Výsledky ukázaly, že bambusová příměs ovlivňuje velikost long period, stupeň krystalinity i rychlost fázové transformace. Studie přispívá k rozšíření poznatků o možnostech využití obnovitelných surovin při modifikaci technických polymerů a podporuje směr udržitelných materiálových řešení v oblasti polymerního inženýrství.

Klíčová slova: Isotaktický polybuten-1, fázová transformace, biopolymerní příměs, bambusové plnivo.

ABSTRACT

This bachelor's thesis focuses on studying the effect of a biopolymer additive—specifically bamboo powder—on the structure and behaviour of isotactic polybutene-1, a semi-crystalline polyolefin known for its polymorphic characteristics. The aim of the study is to evaluate how various concentrations of the additive influence the internal arrangement of the polymer, particularly the phase transformation from the metastable form II to the stable form I. The theoretical part describes the fundamental characteristics of polymeric materials, the properties of iPB-1, and the principles of the analytical methods used (SAXS, WAXS, DSC, FTIR, and Shore D hardness testing). In the practical part, polymer blends with different bamboo powder contents were prepared and subsequently analysed using the aforementioned methods. The results showed that the bamboo additive affects the long period spacing, the degree of crystallinity, and the rate of phase transformation. This study contributes to a deeper understanding of how renewable fillers interact with semi-crystalline polyolefins and supports the development of sustainable material solutions in polymer engineering.

Keywords: Isotactic polybutene-1, phase transformation, biopolymer additives, bamboo filler

Mé upřímné poděkování patří především mým rodičům, kteří mi byli po celou dobu studia pevnou oporou. Jejich láska, trpělivost a pomoc mi dodávaly sílu překonávat překážky nejen během studia, ale i v osobním životě. Bez jejich podpory by má akademická cesta nebyla nikdy možná, a slova nedokážou vystihnout, jak hluboce jim za vše děkuji.

Srdečně děkuji také vedoucí mé bakalářské práce, doc. Ing. Martině Hřibové, Ph.D., za její neocenitelnou podporu, cenné rady a trpělivost během celého výzkumu a psaní této práce. Její odborné vedení, empatie a pozitivní přístup mě neustále motivovaly, dodávaly mi energii a pomohly mi čelit všem náročným situacím, které se při psaní a výzkumu objevily.

Nakonec bych ráda poděkovala také svým spolužákům za jejich podporu, ochotu pomoci a cenné rady během studia. Jsem vděčná za všechny společně prožité chvíle, na které budu jednou velmi ráda vzpomínat.

OBSAH

ÚVOD.....	13
I TEORETICKÁ ČÁST	14
1 SYNTETICKÉ POLYMERY	15
1.1 STRUKTURA POLYMERU	15
1.1.1 Konstituce	15
1.1.2 Konfigurace.....	16
1.1.3 Konformace.....	18
1.2 MORFOLOGIE POLYMERU	18
1.2.1 Amorfnn polymery.....	19
1.2.2 Semikrystalické polymery.....	19
1.2.3 Polymorfie.....	20
2 POLYBUTEN-1	21
2.1 HISTORIE.....	21
2.2 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1	22
2.3 KRYSTALICKÁ STRUKTURA IPB-1	22
2.4 FÁZOVÉ PŘEMĚNY IPB-1	23
2.4.1 Fázová přeměna II-I	23
2.5 VYUŽITÍ IPB-1	24
3 BIOPOLYMERNÍ PŘÍMĚSI.....	26
3.1 BAMBUS	26
3.1.1 Chemické složení a vlastnosti	26
3.1.2 Využití jako polymerní příměs polyolefinů	27
4 VYBRANÉ ANALYTICKÉ METODY	28
4.1 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ SPEKTROSKOPIE.....	28
4.1.1 Rozptyl rentgenového záření pod malým úhlem (SAXS).....	29
4.1.2 Rozptyl rentgenového záření pod velkým úhlem (WAXS)	29
4.2 FOURIEROVA TRANSFORMAČNÍ INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE (FTIR).....	30
4.3 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)	31
4.4 ZKOUŠKA TVRDOSTI SHORE D	32
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	34
5 CÍLE PRÁCE	35
6 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	36
6.1 PŘÍMĚSI.....	36
6.1.1 Bambusový prášek (BP).....	36
6.2 LISOVÁNÍ VZORKŮ	37

6.2.1	Čistý iPB-1 nepřekládaný.....	37
6.2.2	Čistý iPB-1 překládaný	38
6.2.3	iPB-1 + příměsi	38
7	ANALÝZA VZORKŮ	40
7.1	VLIV PŘÍMĚSI NA STRUKTURU iPB-1	40
7.1.1	Rentgenová difrakční spektroskopie	40
7.1.2	Diferenciální skenovací kalorimetrie	41
7.1.3	FTIR	42
7.1.4	Shore D.....	42
7.2	VLIV PŘÍMĚSI NA FÁZOVOU TRANSFORMACI II-I.....	43
7.2.1	Stav vzorků po 2. tavení	43
7.2.2	Vliv příměsí na poločas fázové transformace II-I	43
8	VÝSLEDKY A DISKUZE	45
8.1	TVORBA VZORKŮ.....	45
8.2	STRUKTURA VZORKŮ iPB–1 S PŘÍMĚSÍ.....	45
8.3	FÁZOVÁ TRANSFORMACE iPB–1 S PŘÍMĚSÍ.....	50
	ZÁVĚR.....	52
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	55
	SEZNAM OBRÁZKŮ	61
	SEZNAM TABULEK.....	62
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	63
	SEZNAM PŘÍLOH.....	65

ÚVOD

Polymerní materiály představují klíčovou součást současného materiálového inženýrství a každodenního života. Významnou skupinu mezi nimi tvoří polyolefiny, mezi něž patří také izotaktický polybuten-1. Tento semikrystalický polymer se vyznačuje specifickým polymorfním chováním, kdy v průběhu času dochází k přeměně z metastabilní krystalické formy II do termodynamicky stabilnější formy I. Tato transformace zásadně ovlivňuje mechanické a fyzikální vlastnosti materiálu a její průběh je proto z praktického hlediska klíčový – především ve fázi skladování, zpracování a konečného použití výrobku.

Zároveň s technologickým vývojem polymerů roste i tlak na snižování ekologické zátěže a zvyšování udržitelnosti materiálových řešení. Jednou z cest, jak tohoto cíle dosáhnout, je využití přírodních plniv a biopolymerních přísad, které mohou nejen snížit náklady na výrobu a zlepšit některé mechanické vlastnosti, ale také výrazně přispět ke zlepšení ekologického profilu výsledného materiálu. Bambusový prášek je jedním z potenciálních kandidátů – jde o obnovitelný, biologicky rozložitelný materiál s dobrou pevností a nízkou hmotností, který je již úspěšně využíván v jiných polymerních matricích.

Tato bakalářská práce je zaměřena na zkoumání vlivu biopolymerní přísady ve formě bambusového prášku na strukturu izotaktického polybutenu-1, a to zejména z pohledu morfologie polymeru, míry krystalinity a kinetiky fázové přeměny z formy II na formu I. Práce si klade za cíl odpovědět na otázky, zda a jak přídavek bambusového plniva ovlivní vnitřní uspořádání polymerní matrice, a zda je možné tímto způsobem řídit nebo urychlit přechod mezi fázemi.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SYNTETICKÉ POLYMERY

Co je polymer? Existuje několik možných odpovědí, ale v tuto chvíli je nejběžnější a všeobecně přijímanou definicí: systém tvořený sestavou makromolekul, tedy systém molekulárních entit s velkými rozměry, které vznikají kovalentním propojením velkého počtu konstitučních opakujících se jednotek, běžněji nazývaných monomerní jednotky. Makromolekulární struktury odpovídající této definici mají molekulární rozměry (charakterizované jejich molární hmotností) mnohem větší než jednoduché molekuly. To pak poskytuje polymeru vlastnosti využitelné v praxi – zejména v oblasti materiálového inženýrství. Syntetické polymery jsou výhradně výsledkem lidské činnosti; získávají se polymerizací molekul monomerů [1]

1.1 STRUKTURA POLYMERU

Polymery řadíme mezi makromolekulární látky, které mají mnoho identických nebo rozdílných monomerních jednotek propojených převážně kovalentními vazbami. Počet monomerů se obvykle pohybuje mezi 10^3 a 10^5 , což znamená, že molekulové hmotnosti těchto makromolekul se pohybují do 10^4 až do více než 10^6 . Chemická struktura, uspořádání monomerů a tvar makromolekulárních řetězců jsou definovány třemi parametry tzv. “třemi K”: konstituce, konfigurace a konformace. [2]

1.1.1 Konstituce

Konstituce je dána atomárním složením monomerů a typy vazeb. Určuje typ a uspořádání strukturních jednotek v makromolekulách a molární hmotnost polymeru. Jedno ze základních rozlišení tohoto uspořádání je:

Lineární polymery – Makromolekuly jsou lineární v tom smyslu, že každá monomerní jednotka je spojena jen se dvěma sousedními jednotkami, a ne ve smyslu, že je napřímená. [3]

Větvené polymery (s postranními řetězci) – Ty nejčastěji vznikají v důsledku polyreakcí troj nebo vícefunkčních monomerů. Větvenou makromolekulu charakterizuje polymerační stupeň a počet s délkou postranních řetězců. Za rozvětvené se nepovažují makromolekuly s dlouhým bočním substituentem v monomerní jednotce. [3]

Sesíťované polymery – Vznikají s rostoucí délkou a počtem postranních řetězců ve větvených makromolekulách, čímž vzrůstá pravděpodobnost jejich vzájemného spojení. U

tohoto typu polymeru ztrácí pojmy molární hmotnost a polymerační stupeň význam a je charakterizován hustotou sítě a délkou řetězců mezi místy sesíťování. K sesíťování může probíhat i jako nežádoucí jev, ke kterému může u větvených a lineárních polymerů docházet při vysokých teplotách nebo vlivem vedlejších reakcí. [3]



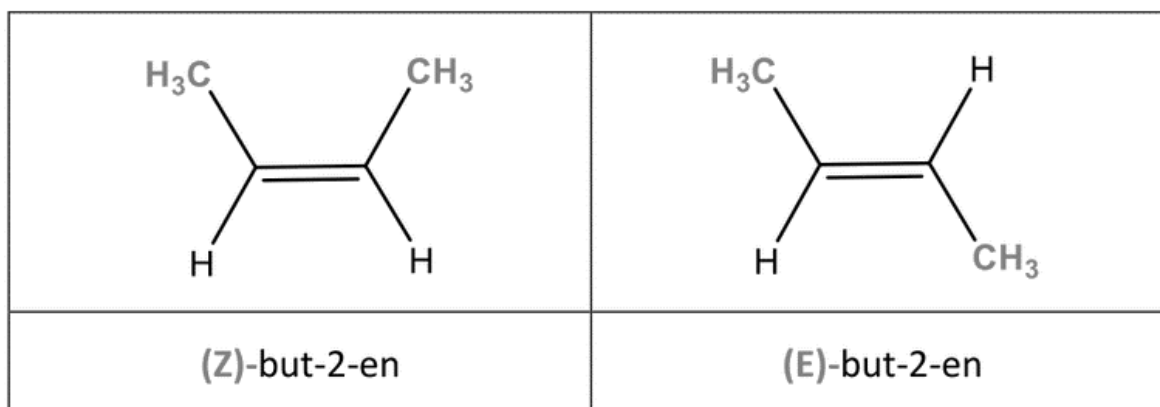
Obrázek 1 Konstituce polymerů a) lineární, b) větvené, c) sesíťované

(zdroj: [3])

1.1.2 Konfigurace

Je označení pro prostorové uspořádání substituentů molekuly vzhledem ke středu prostorové izomerie. Jedná se o stabilní uspořádání, které lze vzájemně přeměnit jen rozštěpením chemické vazby. Látky s různou izomerií nazýváme izomery. [4]

Nejběžnějším případem z organické chemie, se kterým se setkáváme u polymerů, jejichž řetězce obsahují dvojnou vazbu, je konfigurace Z a E (dříve označované jako cis a trans). Nachází-li se substituenty na stejné straně dvojné vazby jedná se o Z izomery, jsou-li na opačných stranách, tak jsou označovány jako E izomery. [5]



Obrázek 2 Příklad prostorové izomerie but-2-enu

(zdroj: [5])

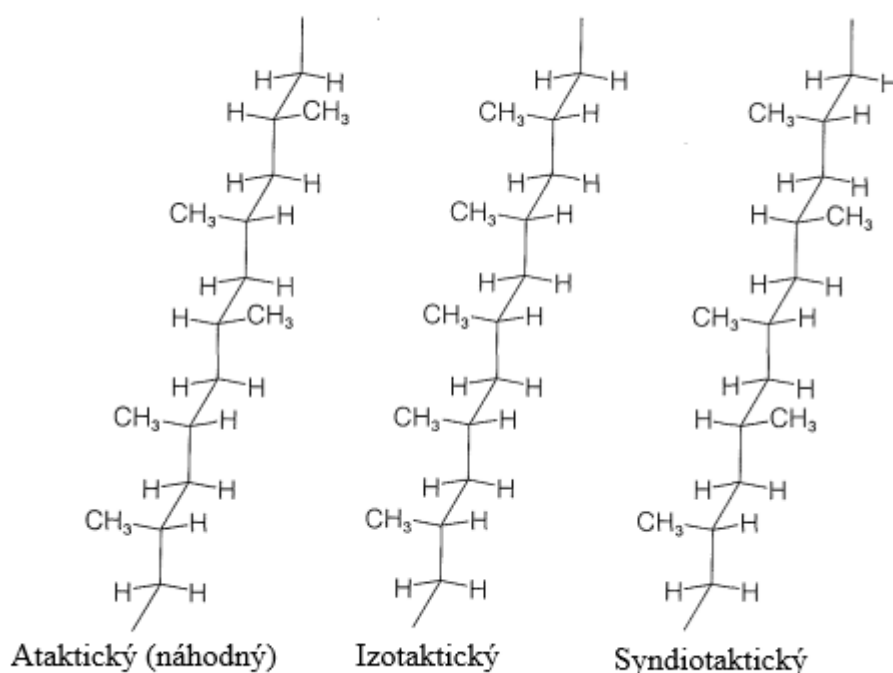
Takticita polymerů – Vyskytuje se u polymerů s dvojnou vazbou, které obsahují tzv. asymetrický uhlíkový atom neboli atom, ze kterého nevychází ani dvě rovnocenné chemické vazby. Jsou možné dvě hlavní spojení molekul monomeru. [4]

Ataktický polymer – Vzniká, dojde-li při vzniku polymeru ke statisticky náhodnému spojení molekul monomeru. Vzniklá struktura je nesymetrická. [4]

Taktický polymer – Molekuly monomery jsou spojeny s určitou pravidelností. Taktické polymery se dále dělí na:

Izotaktické – Mají substituenty na makromolekulárním řetězci uspořádány tak, že se uspořádání při pozorování ze všech atomů uhlíku jeví stejné.

Syndiotaktické – Geometrické uspořádání substituentů na makromolekulárním řetězci je takové, že při pozorování z jednoho uhlíkového atomu vypadá zrcadlově obráceně v porovnání s pozorováním z následujícího uhlíkového atomu stejného řetězce. [4]



Obrázek 3 Tacticita polypropylenu

(zdroj: [6])

1.1.3 Konformace

Řetězec při stejném složení a při stejné konfiguraci může ještě dále měnit své rozložení v prostoru v důsledku otáčení nebo oscilování částí řetězců vůči sobě kolem jednoduché primární vazby. Při úhlech jiných než 180° může polymerní řetězec zaujmout různá prostorová uspořádání. Těmto uspořádání říkáme konformace a o řetězci pak uvádíme, že může zaujmout mnoho různých konformací. Tato ideální situace však může nastat pouze v případě úplně volných rotací, ve skutečnosti je na rotační změny polohy kladen při určitých úhlech odpor, který souvisí s překonáváním energetických bariér.

Množství konformací u reálného řetězce závisí na:

1. Energetických nárocích rotace kolem jednoduchých vazeb
2. Intenzitě mezimolekulárních sil, které musí být překonány

Volnost otáčení a možnost dosahování velkého počtu konformací nazýváme jako ohebnost řetězce. Čím nižší jsou energetické nároky na změnu konformace, tím větší je molekulární ohebnost. [7]

Energeticky nejvýhodnější konformace je makromolekulární klubko. S touto konformací se setkáváme převážně v oblasti amorfních polymerů. [8] Do krystalického stavu mohou přecházet jen ty konformace, které umožňují pravidelné ukládání alespoň části řetězců vedle sebe. Současně musí mít v tomto stavu minimální vnitřní energii, aby mohly vznikat krystalické struktury. Z toho vyplývá, že řetězce polymerů v krystalických oblastech mají vždy napřímený (lineární) tvar bez ohledu na jejich detailní konformaci. Jedině tak se totiž mohou pravidelně uložit do krystalického uspořádání (trojrozměrného stavu). [7]

1.2 MORFOLOGIE POLYMERU

Slovo „morfologie“ představuje „tvar“ a „strukturu“ věcí a u polymerů popisuje způsob, jakým jsou molekulární řetězce uspořádány v pevné struktuře. Uspořádání molekulárních řetězců v plastech může být amorfní nebo semikrystalický. Uspořádání molekulárních řetězců uvnitř polymeru hraje důležitou roli při určování celkových vlastností výrobku. Morfologie u polymerů se obecně vztahuje na velikosti větší než atomová uspořádání, ale menší než tvar a velikost celého produktu nebo vzorku. Často se slova „struktura“ a „morfologie“ používají zaměnitelně, přičemž obě představují uspořádání řetězců. [9]

1.2.1 Amorfní polymery

Amorfní materiály nemají definovaný geometrický tvar ani pravidelnost v uspořádání molekulárních řetězců. Jsou zamotané ve svém původním stavu, podobně jako velká mísa vařených špaget. Amorfní polymery jsou obvykle průhledné, mají nižší teploty měknutí, vykazují vyšší odolnost vůči nárazům a ukazují jednotné vlastnosti ve všech směrech. Postrádají ostrou teplotu tání a postupně se změkčují v rozsahu teplot. Charakteristická je pro ně teplota skelného přechodu. Kvůli náhodnému uspořádání mají molekulární řetězce tendenci se zamotávat a fyzicky se držet pohromadě, což ovlivňuje určité vlastnosti, jako je prodloužení. Zamotání řetězců v amorfních materiálech snižuje tekutost během zpracování tavenin, a tím pádem také snižuje smrštění a deformaci. Mezi běžné příklady amorfních polymerů patří polyvinylchlorid, polystyren, polymethylmethakrylát a polykarbonát. [9]

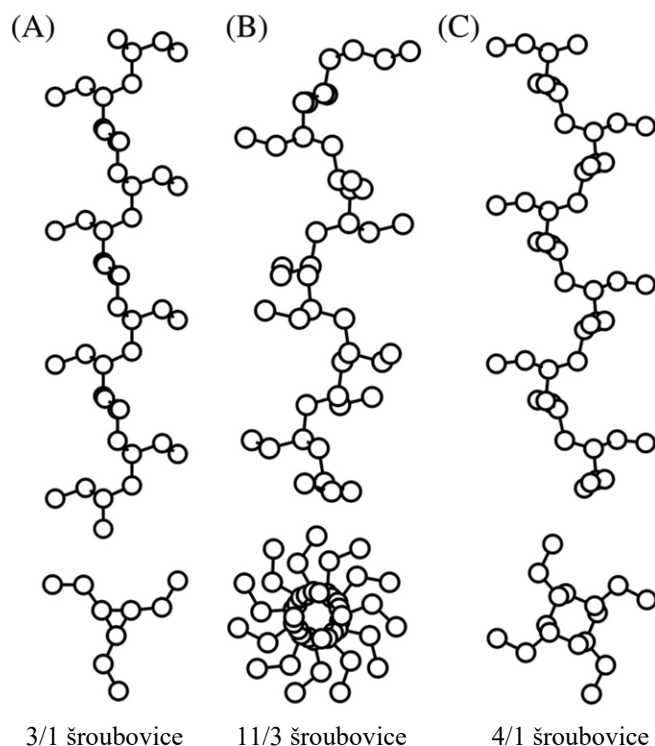
1.2.2 Semikrystalické polymery

Jedná se o polymery částečně krystalické (organizované v určitém a pravidelném uspořádání) a částečně amorfní. Krystalická oblast vykazuje vysoký stupeň pořádku, který vzniká skládáním a stohováním polymerních řetězců, zatímco amorfní oblast neukazuje žádný dlouhodobý pořádek a řetězce jsou zamotané. Přibližně 30–35 % polymeru musí být molekulární řetězce uspořádány v krystalickém (pravidelném) uspořádání, aby mohl být polymer považován za semikrystalický materiál. Vlastnosti jako tvrdost, pevnost, chemická odolnost, tuhost, optická jasnost a teplota tání jsou ovlivněny množstvím krystalinity přítomné v plastu. Procento krystalinity je ovlivněno velikostí a tvarem molekulárních řetězců. Obecně mají molekulární řetězce s většími nebo objemnějšími postranními skupinami potíže s uspořádáním do definovaného pořádku. Tato neschopnost organizovat se do určité geometrie vytváří amorfní oblasti místo krystalických oblastí. Množství krystalinity v materiálu je také ovlivněno zpracovatelskou technikou. Při zpracování tavenin polymery s vyšším procentem krystalických oblastí potřebují delší dobu na ztuhnutí, aby umožnily molekulárním řetězcům uspořádat se do krystalické formy. Pokud se rychle ochladí, molekulární řetězce nedostanou dostatek času na správné uspořádání a jsou zamrzlé jako amorfní materiály. Je třeba poznamenat, že všechny polymery v tavenině jsou ve své podstatě amorfní. Rychlost, jakou polymer krystalizuje, se liší od materiálu k materiálu. Například polyethylen, krystalizuje rychle a dosahuje vysokého stupně krystalinity během krátké doby, zatímco polyester má pomalou krystalizační rychlost a vyžaduje pomalé chlazení, aby krystalizoval. Semikrystalické materiály mají obecně vyšší pevnost ve směru uspořádání molekul a nižší pevnost ve směru kolmém k tomuto uspořádání. Mezi další běžné

příklady semikrystalických polymerů patří, polypropylen, polyamid a polytetrafluoretylen. [9]

1.2.3 Polymorfie

Krystalizace polymerů v různých polymorfních formách je velmi běžným jevem, který lze obecně vysvětlit na základě základních termodynamických a kinetických principů, které řídí krystalizaci polymerů. Polymorfie vzniká, když stejný polymer krystalizuje v různých modifikacích, které se vyznačují odlišnými stabilními konformacemi makromolekul uspořádanými v různých jednotkových buňkách. Výběr a vznik konkrétních polymorfů je výsledkem různých faktorů, včetně termodynamické stability závislé na molekulární struktuře, kinetiky krystalizace, přítomnosti vnějších vlivů a podobně. Hlavně přítomnost molekulárních defektů a strukturálního neuspořádání může ovlivnit krystalizaci, a to tím, že podporuje vznik konkrétního polymorfu prostřednictvím stabilizace nebo destabilizace určité konformace nebo krystalové mřížky nebo zvýšením rychlosti krystalizace. Tyto defekty obvykle nebrání v krystalizaci, pokud je ale množství defektů a strukturálního neuspořádání významné, mohou krystalizovat vysoce neuspořádané metastabilní polymorfní formy. [10]

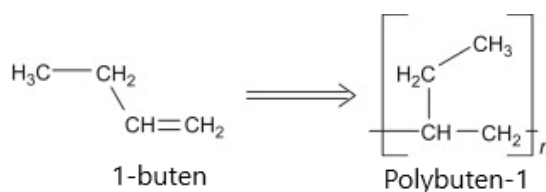


Obrázek 4 Modely konformací řetězce tří základních polymorfních forem isotaktického polybutenu-1

(zdroj: [10])

2 POLYBUTEN-1

V minulosti byl tento polymer označován jako polybutylen, ale dnes se používá jeho správný chemický název polybuten-1 (PB-1). PB-1 se získává polymerací butenu-1 za použití stereo-specifického Ziegler-Natta katalyzátoru, čímž vzniká lineární, vysokomolekulární, izotaktický, semikrystalický polymer. PB-1 kombinuje typické vlastnosti běžných polyolefinů s některými charakteristikami technických polymerů. Co se týče chemické struktury, PB-1 se od polyetylenu a polypropyleny liší pouze počtem atomů uhlíku v monomeru. [11]



Obrázek 5 Struktura monomeru (1-buten) a polymeru (PB-1)

(zdroj: [12])

Polybuten (PB) existuje ve dvou izomerních formách, které se liší polohou dvojných vazeb uhlíku v molekule monomeru. Pokud je dvojná vazba mezi prvním a druhým uhlíkem v lineární struktuře (buten-1), výsledný polymer se nazývá PB-1. Pokud monomer vykazuje rozvětvenou strukturu, výsledný polymer se označuje jako polyizobutylen (PIB). [11]

2.1 Historie

Syntéza izotaktického polybutenu-1 byla poprvé zkoumána profesorem Nattou a jeho výzkumným týmem. Syntéza proběhla v roce 1954, rok po syntetizaci polypropyleny, a byla potvrzena stereoregularita určením krystalové struktury. Tento polymer se vyznačoval zvláštními polymorfními vlastnostmi, kdy nejprve krystalizoval do jedné formy (forma II), která se během několika hodin překrystalizovala do druhé formy (forma I). [13]

Společnost Petrotex Corp. zahájila komerční vývoj izotaktického polybutenu-1 v roce 1963 s polo-provozním závodem s kapacitou 907 kilogramů za den. Tento závod fungoval do roku 1966, kdy byl kvůli malému komerčnímu potenciálu uzavřen. V roce 1967 zahájila Mobil Corp. provoz závodu v Texasu s roční kapacitou 1,8 tuny. V roce 1972 se Mobil rozhodl ve výrobě nepokračovat a licencoval svou technologii společnosti Witco Chemical. Witco následně postavila závod v Louisianě s kapacitou 22 tun ročně. V roce 1977 byl závod prodán společnosti Shell. Dnes tento závod provozuje společnost Basell. [13]

2.2 Isotaktický polybuten–1

Isotaktický polybuten-1 (iPB-1) je polymer patřící mezi polyolefiny, který se vyznačuje pravidelným uspořádáním postranních skupin podél hlavního řetězce. Díky své specifické molekulární konfiguraci dosahuje iPB-1 výborných mechanických a chemických vlastností. Jedná se o materiál, který se uplatňuje nejen jako samostatný polymer, ale také jako složka směsí a kompozitů s dalšími polymery. Charakteristickým rysem iPB-1 je jeho schopnost existovat v několika pevných formách, přičemž jejich přítomnost může významně ovlivňovat vlastnosti výsledného materiálu. [14]

Chování tohoto polymeru při různých technologických a fyzikálních podmínkách je předmětem dlouhodobého výzkumu. Důležitým aspektem je především schopnost polymerních řetězců přecházet mezi různými uspořádáními, což může mít zásadní vliv na strukturu a vlastnosti materiálu v průběhu času. Z tohoto důvodu je iPB-1 považován za modelový materiál pro studium polymorfismu v oblasti polymerních věd. [14]

2.3 Krystalická struktura iPB–1

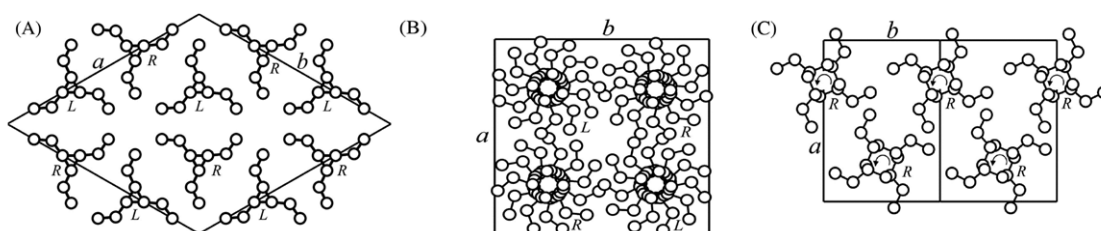
iPB-1 krystalizuje ve třech různých polymorfních formách, označovaných jako forma I, forma II a forma III, které se vyznačují řetězci v odlišných šroubovicových konformacích a různým uspořádáním krystalů. [10]

Forma I je charakterizována řetězci ve 3/1 šroubovicové konformaci, které jsou uspořádány v trigonální jednotkové buňce s osami $a = b = 17,7 \text{ Å}$ a $c = 6,5 \text{ Å}$. Tato forma má hustotu krystalické fáze ($\rho_{CI} = 0,950 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) a existuje ve dvou modifikacích označovaných jako forma I a forma I'. Obě modifikace mají stejnou trigonální krystalovou strukturu, ale liší se způsobem vniku a teplotou tání. Forma I vzniká transformací v pevné fázi z formy II při stárnutí za pokojové teploty a forma I' vzniká přímou krystalizací z taveniny nebo roztoku. Forma I taje při teplotě 130 °C , zatímco forma I' taje při teplotách v rozmezí $90\text{--}95 \text{ °C}$. Z tohoto důvodu je forma I' považována za nedokonalou formu I s mnoha defekty a menší tloušťkou lamel. [10]

Forma II se vyznačuje řetězci v 11/3 šroubovicové konformaci, které jsou uspořádány v tetragonální jednotkové buňce s osami $a = b = 15,42 \text{ Å}$ a $c = 21,05 \text{ Å}$. Stabilita formy II je nižší, nižší je pak i teplota tání 124 °C a hustota krystalického podílu ($\rho_{CII} = 0,907 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) než u formy I. Ale zmíněná hustota krystalického fáze je

vyšší než hustota amorfni fáze Ipb-1 ($\rho_A = 0,868 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Forma II je metastabilní a spontánně se přeměňuje na nejstabilnější formu I při pokojové teplotě. [10]

Ve formě III jsou řetězce v 4/1 šroubovicové konformaci a jsou uspořádány v orthorhombické jednotkové buňce s osami $a = b = 12,38 \text{ Å}$ a $c = 7,56 \text{ Å}$. Stejně jako forma II je forma III metastabilní a získává se krystalizací ze zředěných roztoků. Tato forma taje při teplotě 106 °C a také se spontánně přeměňuje na stabilní formu I při orientaci (např. tažením). [10]



Obrázek 6 Modely krystalické struktury formy I (A), formy II (B) a formy III (C) iPB-1

(zdroj: [10])

2.4 Fázové přeměny iPB-1

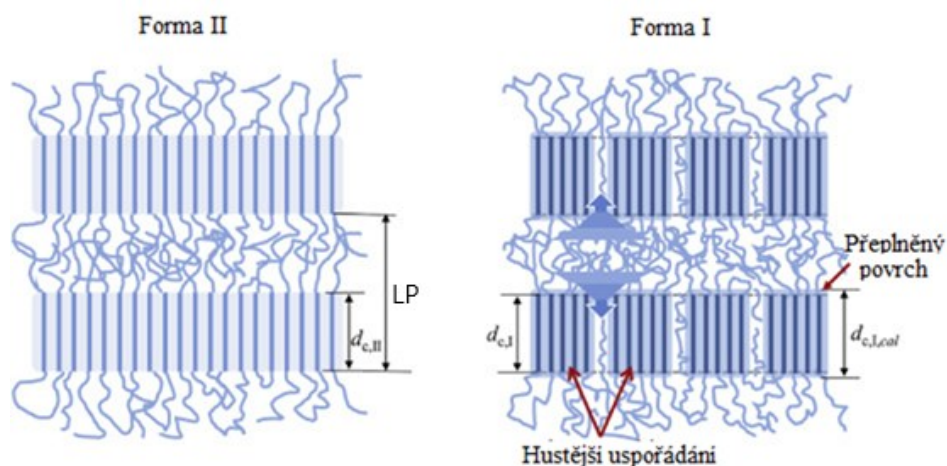
Tato sekce se zaměřuje na fázovou přeměnu mezi formami iPB-1 (konkrétně na fázovou transformaci II-I. Popisuje mechanismy a faktory, které tuto přeměnu ovlivňují, a její vliv na vlastnosti materiálu.

2.4.1 Fázová přeměna II-I

Při přechodu z taveniny do stabilní formy I prochází iPB-1 metastabilní formou II, z důvodu, že nukleační bariéra pro krystaly formy II pro krystalizaci z taveniny je mnohem nižší než u formy I (forma II je kineticky preferovanou modifikací). Přechod z krystalu na krystal mezi formou II a formou I probíhá spontánně a nevratně při pokojové teplotě, přičemž dochází k deformaci vzorků a výraznému zlepšení fyzikálních a mechanických vlastností. Tento proces trvá týdny, což výrazně zvyšuje výrobní náklady kvůli dlouhé době skladování. Řetězce v krystalech formy II vykazují rychlý relaxační proces mezi krystaly, tzv. α -relaxaci, která je ve formě I nepřítomná. Polymerní řetězce v krystalické i amorfni fázi jsou během přechodu z formy II do formy I zafixovány. Velká pozornost je současně věnována urychlení tohoto fázového přechodu a přímé tvorbě formy I, avšak prozatím je výzkum semikrystalické morfologie tohoto přechodu relativně nedostatečný. [15]. Přechod z formy II na formu I byl navržen jako přechod z pevného do pevného stavu, protože krystalová rovina obou forem

byla paralelní a během přechodu byly zachovány šroubovice. Konformace řetězců se mění z 11/3 šroubovice v tetragonální formě II na 3/1 šroubovici v hexagonální formě I a současně dochází k laterálnímu smrštění mřížky o přibližně 20 % a k prodloužení o přibližně 12 % ve směru c-osy. Zatím není známo, jak mohou lamelární krystaly absorbovat tyto relativně velké změny, což by mělo vést k větším změnám tvaru krystalů a také k deformacím připojených amorfních vrstev. [15]

Na obrázku 7 jsou schematicky znázorněny strukturální změny během přechodu z formy II na formu I. Tento přechod je doprovázen mírným nárůstem tloušťky krystalu a rozpadem příčně orientovaných krystalů na menší bloky, kde $d_{c,II}$ a $d_{c,I}$ představují teoreticky odhadované tloušťky lamel formy II a I a LP je long period (dlouhá perioda), což je vzdálenost mezi dvěma po sobě jdoucími krystalickými lamelami. [15]



Obrázek 7 Schéma změny struktury lamely během přechodu z formy II na formu I

(zdroj: [15])

2.5 Využití iPB–1

Nejčastěji se iPB-1 používá jako příměs polyethylenu pro výrobu snadno otevíratelných obalů (peelable packaging), zejména pro potraviny a zdravotnické produkty. Další významnou aplikací je snižování teploty počátku svařování u polypropylenových fólií, kde umožňuje efektivní svařování již při teplotách okolo 65 °C, což přispívá k úsporám energie a vyšší rychlosti balení. [17]

Mimo oblast obalů se PB-1 uplatňuje také ve stavebnictví, zejména pro výrobu potrubních systémů, kde je ceněn pro výbornou odolnost vůči creepovému zatížení,

chemikáliím a nízkým teplotám. Dále slouží jako modifikátor jiných polymerních matric – například zlepšuje zpracovatelnost a těsnicí schopnosti polypropylenu. [18]

I když má iPB-1 vynikající mechanické vlastnosti, jako je houževnatost, odolnost proti praskání pod napětím a dokonalá odolnost proti tečení, dokonce i při zvýšených teplotách, nepoužívá se tolik jako ostatní polyolefiny jako je například polyethylen a polypropylen. Hlavním důvodem pro tuto skutečnost jsou komplikace při zpracování iPB-1 kvůli výše zmíněné fázové přeměně.

3 BIOPOLYMERNÍ PŘÍMĚSI

Mezi různými typy polymerů vzbudily biopolymery znovuoobnovený zájem ve vědeckém světě. Biopolymery jsou získávány z přírodně se vyskytujících materiálů, jako je dřevo, rostliny, schránky korýšů, houby apod. Biopolymery představují specifickou třídu materiálů mezi polymery založenými na přírodních zdrojích. Vyskytují se v přírodě jako makromolekuly a do této kategorie řadíme také fyzikálně nebo chemicky upravené biopolymery. Typickými příklady jsou celulóza, hemicelulózy, lignin, hedvábí a škrob. [19]

Přidávání příměsí do polymerního materiálu, je proces, který zahrnuje míchání polymerních materiálů bez chemické reakce, což umožňuje tvorbu nových materiálů s požadovanou kombinací vlastností. Tento přístup je technologicky výhodný, protože nevyžaduje složité nebo nákladné investice do nových zařízení – proces může být prováděn pomocí konvenčních strojů. Polymerní směsi nacházejí stále širší využití v průmyslových aplikacích, neboť ve srovnání s jinými metodami polymerizace a vývojem nových monomerů umožňují dosažení širokého spektra vlastností za nižší náklady a v kratší době. Hlavním cílem mísení polymerů může být maximalizace výkonu materiálu, snížení citlivosti na vodu, redukce nákladů nebo zlepšení specifických vlastností pro konkrétní aplikaci. [19]

3.1 Bambus

Bambus je rychle rostoucí rostlina, která se vyznačuje výjimečnou pevností a odolností, což jej činí ideálním materiálem pro široké spektrum aplikací. Využívá se nejen v tradičním stavebnictví, ale také ve výrobě papíru, textilu a biopolymerů. Díky své vysoké obnovitelnosti a nízkým nárokům na pěstování se bambus považuje za ekologicky šetnou alternativu k tradičním materiálům, jako je dřevo. Schopnost absorbovat uhlík a rychlá obnova po sklizni z něj činí důležitý prvek v boji proti změnám klimatu. V posledních letech se bambus začíná prosazovat i ve výrobě biopolymerů a kompozitních materiálů, které mohou nahradit plastové produkty.

3.1.1 Chemické složení a vlastnosti

Bambus se chemickým složením přibližuje dřevu a existuje přibližně 1500 druhů této dřevnaté traviny, avšak v obecnosti se vyznačují podobnými specifiky a složením. Mezi hlavní složky patří holocelulóza (63–74 %) a alfa-celulóza (41–49 %), které představují významný podíl sacharidových polymerů. Holocelulóza zahrnuje jak celulózu, tak hemicelulózy a je důležitá pro strukturální pevnost rostliny. Alfa-celulóza jako čistší forma

celulózy hraje zásadní roli v mechanických vlastnostech, zejména pevnosti v tahu a tuhosti. [20]

Další důležitou složkou je lignin (21–24 %), který funguje jako přírodní pojivo mezi celulóзовými vlákny a přispívá k pevnosti a odolnosti proti biologické degradaci. Extraktivní látky, zahrnující vosky, pryskyřice, tuky a fenolické sloučeniny, jsou v bambusu přítomny v množství 3–7 %. Rozpustné látky ve vodě, jako jsou cukry a škroby, se pohybují mezi 5–9 % a ovlivňují především biologickou odolnost bambusu. [20]

Specifickou složkou bambusu je vysoký obsah popelovin, zejména oxidu křemičitého, který se koncentruje ve vnější vrstvě stébel. Celkový obsah popelovin se pohybuje mezi 0,5–4 %, což je výrazně více než u většiny dřevin. Tento prvek hraje důležitou roli v odolnosti proti škůdcům, ale zároveň může negativně ovlivnit zpracování bambusu v průmyslových zařízeních. [20]

3.1.2 Využití jako polymerní příměs polyolefinů

Příměsi z bambusové moučky nebo prášku jsou perspektivní přírodní příměsí pro výrobu směsí a kompozitů polyolefinů. Jeho přidavek snižuje náklady a zlepšuje ekologický profil výroby. U některých polyolefinů dokonce zvyšuje rázovou houževnatost a celkovou mechanickou odolnost. Díky jemné struktuře bambusového prášku je vhodný i pro technologie jako 3D tisk nebo vstřikování. Příměsi bambusu v polyolefinech nalézají, vzhledem k příznivému poměru pevnosti k hmotnosti a ekologickému profilu, uplatnění pro technické aplikace jako je například výroba interiérových dílů v automobilovém průmyslu, náhrad dřeva či netechnických konstrukčních prvků. [21]

Hlavní komplikací při použití bambusové moučky nebo prášku jakožto příměsi polyolefinů je nízká kompatibilita mezi polárními složkami přírodního plniva a nepolární polymerní matricí. Tato chemická nekompatibilita vede k nedostatečné adhezi na rozhraní, což výrazně snižuje mechanickou pevnost a homogenitu výsledného kompozitu. Navíc bambusová moučka bývá hygroskopická, a tedy náchylná k absorpci vlhkosti, která může během zpracování způsobovat vznik pórů, degradaci materiálu a zhoršení povrchové kvality. Řešením bývá použití vhodných kompatibilizátorů (např. maleinovaný polypropylen) a povrchová úprava plniva, které zlepší vazbu mezi fázemi a umožní efektivnější využití bambusového prášku jako ekologické výztuže v termoplastických matricích. [22]

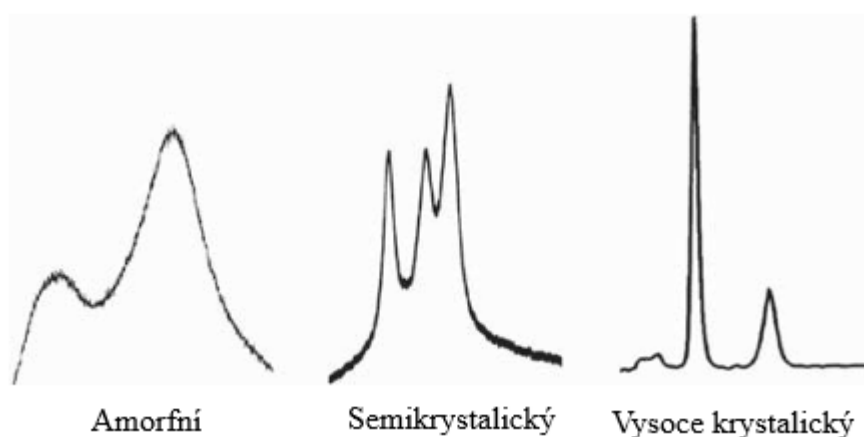
4 VYBRANÉ ANALYTICKÉ METODY

Tato kapitola se zaměřuje na vybrané analytické metody, které jsou klíčové pro charakterizaci materiálů a studium jejich vlastností. Dále budou podrobně rozebrány čtyři specifické metody: rentgenová difrakční spektroskopie, FTIR (Fourierova transformovaná infračervená spektroskopie), DSC (diferenciální skenovací kalorimetrie) a test tvrdosti Shore D. Každá z těchto metod nabízí specifický pohled na strukturu, chemické složení a mechanické vlastnosti materiálů, což umožňuje jejich podrobnou a komplexní analýzu.

4.1 Rentgenová difrakční spektroskopie

Rentgenová difrakce (XRD) je základní nástroj pro charakterizaci materiálů a tradičně se používá ke studiu polymerů. Pomocí XRD se zkoumá krystalická a amorfní struktura polymerů, kompozitů a plniv. Tato technika si získala oblibu díky spolehlivosti, kvantitativním informacím, které poskytuje, a nedestruktivní povaze. XRD se využívá ke zkoumání struktury objemových i tenkovrstvých krystalických nebo polykrystalických materiálů na atomární úrovni. [23]

Princip metody vychází z předpokladu, že krystalické materiály mají atomy uspořádané pravidelně. Když na ně dopadne rentgenové záření, elektrony začnou oscilovat a vytvářejí nové záření se stejnými vlastnostmi jako původní. Záření se může navzájem zesilovat nebo rušit. Pokud se zesílí, vznikají tzv. difrakční vrcholy, které se měří a analyzují, aby se zjistily vlastnosti krystalu. [23]



Obrázek 8 Charakteristické vrcholy morfologických struktur polymerů

(zdroj: [23])

4.1.1 Rozptyl rentgenového záření pod malým úhlem (SAXS)

Jedna z možných konfigurací XRD pro pozorování materiálů je SAXS (z anglického Small-Angle-X-Ray-Scattering). Hlavním cílem SAXS je získat informace o velikosti, tvaru a vnitřní struktuře částic nebo domén ve vzorku ve velikostním rozsahu 1-100 nm. Měření probíhá tak, že dobře kolimovaný rentgenový paprsek prochází vzorkem a detekční systém zachycuje intenzitu rozptýleného záření pod velmi malými úhly (v řádu několika stupňů). Výsledkem je rozptylová křivka, která se analyzuje pomocí teoretických modelů a Fourierovy transformace, což umožňuje studovat uspořádání řetězců polymeru. V případě nekystalických polymerů se řetězce nacházejí v náhodně stočené formě, což vede k rozptylu rentgenového záření, který lze použít k určení tvaru a rozměrů řetězců. U semikystalických polymerů pomáhá SAXS popisovat jejich strukturu jako dvoufázový systém s krystalickými a amorfními oblastmi. U těchto materiálů se měření SAXS zaměřuje na určování průměrné vzdálenosti mezi krystalovými centry, která bývá v rozsahu 50–500 Å. Pomocí SAXS se dále mohou zkoumat i změny v nadmolekulární struktuře, například při tepelných nebo mechanických úpravách polymeru, což poskytuje informace o změnách v hustotě materiálu nebo o velikosti a rozložení pórů. [24]

4.1.2 Rozptyl rentgenového záření pod velkým úhlem (WAXS)

Další konfigurací je pak WAXS (z anglického Wide-Angle-X-Ray-Scattering). Ta poskytuje informace o krystalografické struktuře, atomových pozicích a velikostech v jednotkové buňce, a do jisté míry i o chemickém složení a stechiometrii. [23]

Na rozdíl od měření SAXS zachycuje WAXS rozptyl při větších úhlech, a lze pomocí něj studovat atomární struktury a pravidelnost pod 1 nm, což umožňuje podrobnější analýzu atomárního uspořádání.

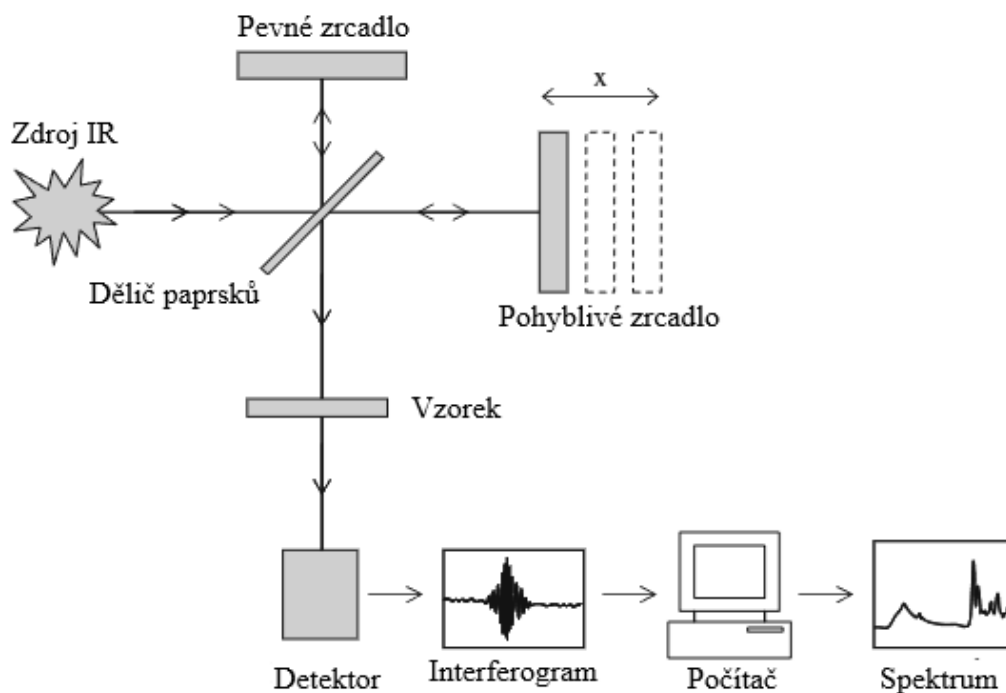
Tato metoda je závislá na analýze Braggových vrcholů, které jsou rozptýleny do širokých úhlů. Difrakční obrazec, který vzniká, umožňuje určit chemické nebo fázové složení vzorku a velikost krystalitů. Velikost krystalitů se určuje z dat pomocí Debye-Scherrerovy rovnice. [23]

Dále se WAXS hojně využívá pro analýzu fázových transformací a jejich vlivu na vlastnosti polymerních a kompozitních materiálů.

4.2 Fourierova transformační infračervená spektroskopie (FTIR)

Infračervené (IR) spektrum vzniká interakcí záření s molekulárními vibracemi. Samotné spektrum je graf závislosti propustnosti vzorku pro infračervené záření na vlnové délce nebo na souvisejících jednotkách. Infračervená spektroskopie je fyzikální obor zabývající se teorií a interpretací tohoto spektra. IR spektrum můžeme považovat za „otisku prstu“ jedinečný pro danou molekulu. [24]

Fourierova transformační infračervená spektroskopie (FTIR) funguje na principu analýzy absorpce infračerveného záření molekulami vzorku, aby se získaly informace o jejich chemické struktuře. Zdroj vytváří široké spektrum IR záření, které dále prochází přes Michelsonův interferometr, kde se infračervený paprsek dělí na dva: jeden paprsek je odražen pohyblivým zrcadlem a druhý pevným zrcadlem. Po návratu obou paprsků na dělič paprsků dojde k jejich interferenci, která závisí na rozdílu délek jejich dráhy. Záření následně prochází vzorkem, kde je částečně absorbováno. Intenzitu záření, které prošlo vzorkem, snímá detektor a ukládá ji v podobě interferogramu. Na počítači je poté interferogram Fourierovou transformací převeden na spektrum, kde absorpční pásy odpovídají vibračním frekvencím způsobeným IR zářením. Jelikož každá chemická vazba vibruje ve specifické oblasti, každé náleží jiný absorpční pás a díky čemuž lze identifikovat přítomnost funkčních skupin ve vzorku. Dále může tento anaklitický nástroj sloužit ke kvalitativní analýze směsí nebo dopomáhat k určení složení a struktury materiálů. [24]

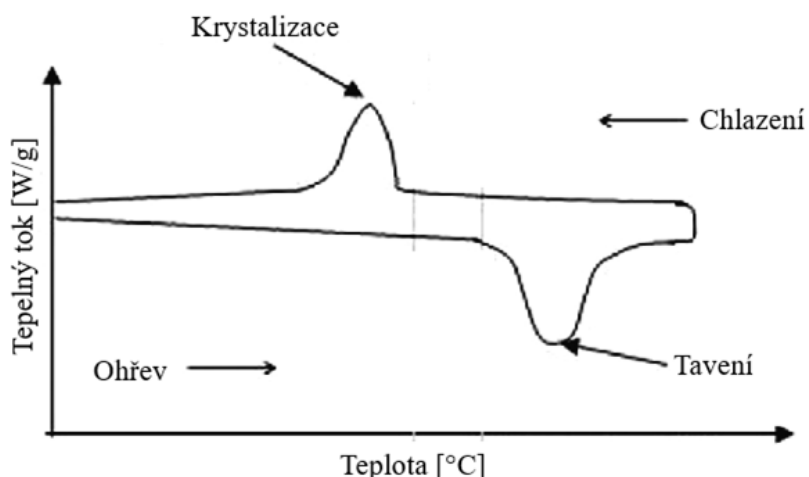


Obrázek 9 Schématické znázornění FTIR spektrometru

(zdroj: [25])

4.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

DSC je běžně používaná technika pro analýzu tepelných přechodů v polymerech a dalších materiálech. Poskytuje informace o teplotách, při kterých dochází k přechodům, a kvantitativní měření tepla spojeného s těmito přechody. Všechny materiály, které procházejí změnou fyzikálního stavu (například táním nebo rekrystalizací) nebo chemickou reakcí, během těchto procesů uvolňují energii, kterou předtím absorbovaly. Diferenciální skenovací kalorimetr je zařízení určené k měření změn entalpie, jež nastávají během těchto procesů. Při experimentu se testovaný vzorek a referenční vzorek zahřívají konstantní rychlostí, přičemž se sleduje rozdíl v tepelném toku, který je nutný k udržení stejné teploty obou vzorků, přičemž referenční vzorek zůstává inertní. DSC může být také použito ke studiu vlivu mechanické deformace a zbytkových napětí na požadovaný tepelný tok pro tepelné přechody [34]. Spojením mechanických testů a tepelných předúprav lze zkoumat mikromechanismy ovlivňující aktivační energii pro lokální přeskupení. [26]



Obrázek 10 Schématický diagram DSC křivek

(zdroj: [27])

4.4 Zkouška tvrdosti Shore D

Tvrdost polymeru je empirická veličina spojená s odolností vůči vtlaku. Jednou z nejběžnějších metod měření tvrdosti polymerů je Shore (durometrický test tvrdosti). Tato metoda je běžná pro měření tvrdosti pro elastomerů a pružných polymerů, jako jsou například: polyolefiny, fluoropolymerní materiály nebo vinylové polymery. Nejčastějšími postupy jsou stupnice Shore A a Shore D. Stupnice Shore A se používá pro "měkkí" polymery (převážně elastomery), zatímco stupnice Shore D se používá pro "tvrdší" polymery. Další stupnice Shore, jako Shore O a Shore H, se používají méně často. Zařízení, kterým se měří tvrdost podle Shore se nazývá durometr a naměřené hodnoty tvrdosti se označují jako durometrická tvrdost. [26]

Podstatou mechanické zkoušky Shore D je měření odporu vůči vtlakování hrotu daného tvaru do testovaného materiálu. Odpor, kterým polymer působí se zjišťuje pomocí pružiny. Tvrdost je pak nepřímo úměrná vniku ocelového hrotu do testovaného materiálu. Měřený vzorek by měl mít hladký povrch bez viditelných defektů, tloušťka vzorku by měla být minimálně 6mm, při tvrdost nad 5 Shore D může být tloušťka 3mm. Pokud je testovaný materiál tenčí, je možno složit testovací vzorek z více vrstev. Výsledky zkoušky poskytují míru relativní odolnosti proti vtlaku zkoušeného materiálu.

Hodnota tvrdosti podle Shore durometru neposkytuje přímé informace o jiných vlastnostech, jako je pevnost nebo odolnost proti poškrábání, oděru či opotřebení, a neměla

by být používána samostatně pro specifikace návrhu produktu. Korelace mezi různými stupnicemi tvrdosti podle Shore je slabá a pokusy o převod mezi těmito stupnicemi nejsou doporučovány. I přes tato omezení může být užitečné ukázat hrubou indikaci toho, jak jsou různé stupnice tvrdosti vzájemně korelovány. [26]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem této bakalářské práce je posoudit vliv vybraných biopolymerních příměsí, konkrétně bambusového prášku, na strukturu iPB-1. Práce se zaměřuje na to, jak přídavek přírodního plniva ovlivní morfologii materiálu a zejména fázové přeměny, které jsou pro tento polymer charakteristické, především přechod z metastabilní formy II na stabilní formu I.

V rámci praktické části budou připraveny polymerní směsi s různým hmotnostním obsahem bambusového prášku, které budou následně analyzovány pomocí několika analytických metod, mezi něž patří rentgenová difrakční spektroskopie (SAXS a WAXS), Fourierova transformační infračervená spektroskopie (FTIR), diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a zkouška tvrdosti dle stupnice Shore D.

Cílem bude sledovat změny ve vnitřní struktuře, krystalinitě a morfologii polymeru v závislosti na koncentraci příměsí. Zvláštní pozornost bude věnována také průběhu a rychlosti fázové transformace II–I, která má zásadní vliv na mechanické a fyzikální vlastnosti finálního materiálu.

Výsledky této práce by měly přispět k hlubšímu porozumění interakcím mezi přírodními plnivými a semikrystalickými polyolefiny. Zároveň mohou sloužit jako výchozí bod pro návrh ekologičtějších a funkčně optimalizovaných polymerních směsí vhodných pro technické i spotřební aplikace.

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

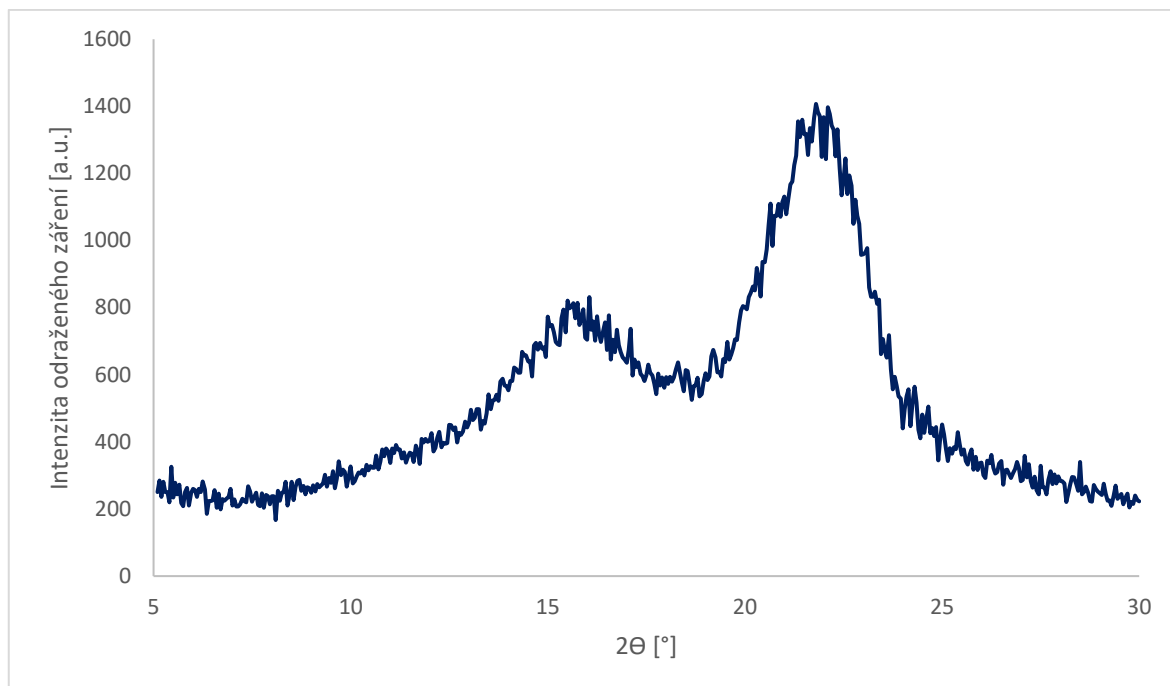
Materiálem pro přípravu vzorků byl zvolen granulát iPB-1 s komerčním názvem Toppyl PB 0110M, dodávaný firmou LyondellBasell Industries (Nizozemsko). Jedná se o semikrystalický homopolymer, který se využívá zejména u výrobků, kde jsou klíčovými požadavky odolnost proti tečení, odolnost vůči vzniku trhlin při působení vnějšího napětí a odolnost při zvýšených teplotách. Je vysoce kompatibilní s polypropylenem díky podobné molekulární struktuře a může být použit ke zlepšení mechanických vlastností při vyšších teplotách. [28]

6.1 Příměsi

Příměsi jsou látky, které se záměrně nebo neúmyslně přidávají k hlavní složce materiálu, aby se zlepšily jeho vlastnosti nebo ovlivnily určité charakteristiky polymeru. Mohou mít vliv na mechanické, chemické či fyzikální vlastnosti materiálů, jako je pevnost, odolnost proti korozi nebo tepelná vodivost. V této části se zaměříme na vybraný typ příměsi a jeho přípravu.

6.1.1 Bambusový prášek (BP)

Ze stonku bambusu *Pseudosasa amabilis* (MEISTER, Německo) o vnějším průměru 23,2 mm, vnitřním průměru 17,9 mm a délce 1,5 m, bylo odřezáno 30 cm. Odřezaný kus byl následně podélně mechanicky rozdělen na 6 dílů, které byly dále 2 týdny máčeny ve vodě, aby bambus změknl a dal se rozdělit na vlákna. Vlákna poté byla dalších 48 hodin sušena za pokojové teploty. Po vysušení byla vlákna rozemleta a proseta přes jemné nerezové síto s průměry ok 0,3 – 0,5 mm. Po prosetí byl získán prášek, který byl použit jako příměs pro iPB-1. Na obrázku 11 je znázorněno difrakční spektrum BP měřené metodou WAXS, které dokazuje převážně amorfni povahu této příměsi.



Obrázek 11 WAXS difrakční spektrum BP

(zdroj: vlastní)

6.2 Lisování vzorků

Pro přípravu vzorků byl použit laboratorní elektrický lis se šroubovým mechanismem. Lisování probíhalo za teploty 160 °C po dobu 5 minut. Pro tvorbu vzorků o tloušťce 1 mm byla použita forma složená ze dvou přitlačných desek vytemperovaných na teplotu lisu, rámečku o tloušťce 1 mm a separační folie. Pro jednotlivé koncentrace příměsí se postup lišil z důvodu lepší distribuce příměsí v polymeru. Při přípravě vzorků nebyly použity žádné kompatibilizační látky. Konkrétní navážky iPB-1 a příměsí jsou uvedeny v tabulce 1.

6.2.1 Čistý iPB-1 nepřekládaný

Při přípravě vzorku čistého nepřekládaného vzorku byla nejprve připravena navážka granulátu iPB-1 (tabulka 1). Poté byla připravena forma pro lisování, skládající se ze dvou přitlačných desek, mezi kterými byla umístěna folie a tvarový rámeček o tloušťce 1 mm. Následně byl rozehrát lis na teplotu 160 °C. Po dosažení této teploty byla navážka granulátu vložena do formy mezi přitlačné desky a folii do tvarového rámečku. Forma s navážkou byla vložena do lisu, který byl uzavřen, a lisování probíhalo po dobu 5 minut. Po uplynutí této doby byl lis otevřen a forma s hotovým vzorkem byla vyjmuta. Vzorek byl opatrně vyjmut z formy a následně položen na rovnou plochu, kde se nechal ochladit.

6.2.2 Čistý iPB-1 překládaný

Příprava navážky (tabulka 1), formy i lisu vzorku čistého iPB-1 překládaného probíhala stejně jako u nepřekládaného vzorku, přičemž se do procesu přidalo několik kroků pro dosažení požadované struktury. Granulát byl vložen do formy mezi přitlačné desky a folii do tvarového rámečku o tloušťce 1 mm, a forma byla vložena do lisu. Po uzavření lisu bylo provedeno lisování po dobu 1 minuty. Po této době byl lis otevřen a forma s vzorkem byla vyjmuta. Vzorek byl opatrně vyjmut a nechán chladnout na rovné ploše. Po ochlazení byl vzorek rozdělen na dvě poloviny, které byly položeny na sebe a vloženy zpět do formy. Forma s těmito polovinami byla znovu vložena do lisu a lisována po dobu 1 minuty. Tento proces byl opakován, dokud celková doba lisování nedosáhla 5 minut. Po uplynutí této doby byl vzorek opět opatrně vyjmut z formy a položen na rovnou plochu k finálnímu ochlazení.

6.2.3 iPB-1 + příměsi

Nejprve byla, dle tabulky 1, připravena navážka iPB-1 a bambusového prášku (dále jen BP). Forma i lis byly připraveny obdobně jako u předchozích postupů. Navážka granulátu byla vložena mezi přitlačné desky a folii do tvarového rámečku o tloušťce 1 mm, a forma byla následně vložena do lisu. Lisování probíhalo po dobu 1 minuty. Po uplynutí této doby byl lis otevřen a forma s hotovým vzorkem byla vyjmuta. Vzorek byl opatrně vyjmut a položen na rovnou plochu k ochlazení. Po ochlazení byl vzorek rozdělen na dvě poloviny. Na jednu polovinu vzorku byla nasypána navážka příměsi a na ni byla položena druhá polovina vzorku. Tato kombinace byla umístěna mezi přitlačné desky a folii tvarového rámečku, uzavřena a vložena zpět do lisu, kde došlo k lisování po dobu 1 minuty. Po uplynutí této doby byl lis opět otevřen a forma s hotovým vzorkem byla vyjmuta. Vzorek byl opatrně vyjmut a položen na rovnou plochu k dalšímu ochlazení. Tento proces, včetně rozdělení vzorku na dvě poloviny, jejich vložení do formy a opakovaného lisování, byl proveden, dokud celková doba lisování nedosáhla 5 minut. Po dokončení posledního lisování byl vzorek opatrně vyjmut z formy a ponechán k ochlazení na rovné ploše.

Tabulka 1 Navážky pro přípravu vzorků

Příměs [%]	iPB-1 [g]	Příměs BP [g]
0 (nepřekládaný)	2	0
0 (překládaný)	2	0
1	1,98	0,02
3	1,94	0,06
5	1,9	0,1
10	1,8	0,2
15	3,4	0,6
20	3,2	0,8
30	2,8	1,2
40	1,6	2,4
50	2	2

(zdroj: vlastní)

7 ANALÝZA VZORKŮ

7.1 Vliv příměsí na strukturu iPB-1

V této části práce bude analyzováno, jak příměs BP ovlivňuje mikrostrukturu, chemické složení a fyzikální vlastnosti iPB-1.

7.1.1 Rentgenová difrakční spektroskopie

SAXS

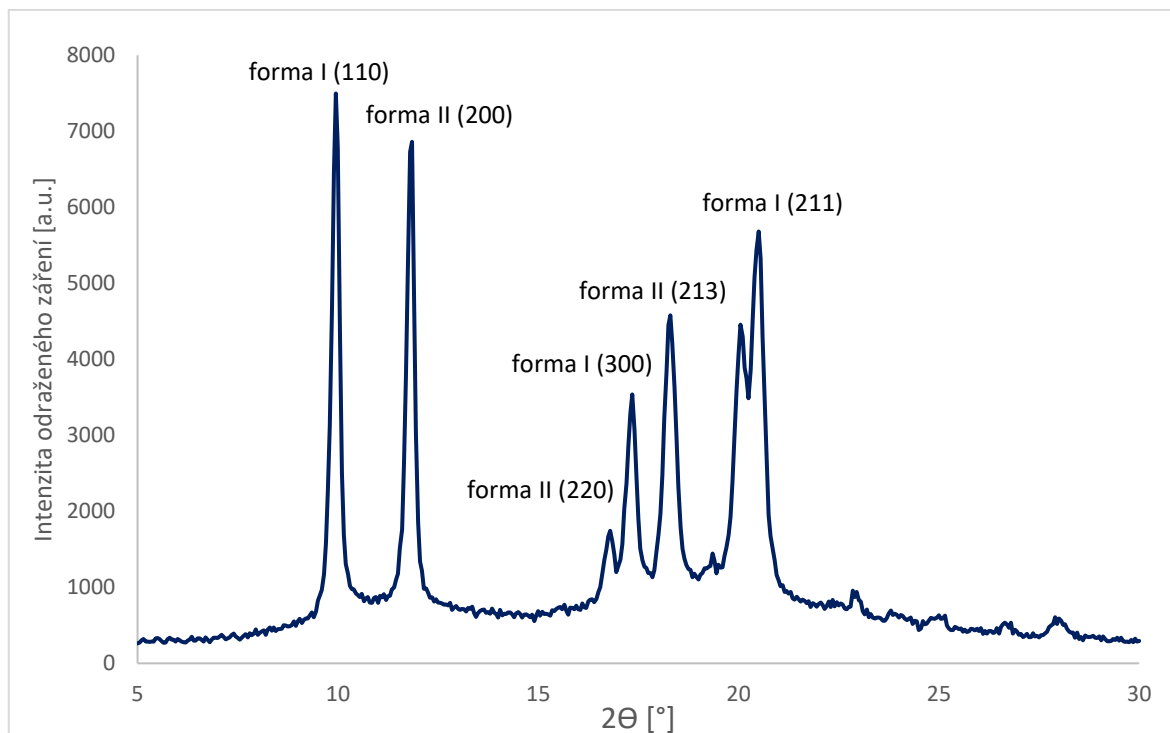
Metoda SAXS byla využita k určení LP (viz obrázek 7) a udává vzdálenost mezi pravidelně se opakujícími strukturami v materiálu. [29] Měření bylo prováděno jeden měsíc po lisování vzorků. SAXS analýza byla provedena na zařízení SAXSpace od společnosti Anton Paar (Rakousko). Bylo použito rentgenové záření CuK_α a kolimace podle Kratkyho. Přístroj byl nastaven na napětí 40 kV a proud 50 mA. Vzorky byly měřeny v rozsahu 2Θ od 5 do 30° (kde Θ je označení pro Braggův úhel). Vzorky byly umístěny do rámečku a vzdálenost mezi vzorkem a detektorem byla 268,5 mm. Expoziční doba byla 5 minut. LP byla určena pomocí rovnice:

$$LP = \frac{2 \cdot \pi}{q_{\max}} \quad (1)$$

kde LP je long period vztahující se k poloze rozptylového píku a $q_{\max}$ je hodnota rozptylového vektoru při maximální intenzitě. [29]

WAXS

Dále byla k pozorování využita metoda WAXS, která posloužila ke kvantifikaci procentuálního zastoupení amorfni fáze, krystalické fáze, formy I ve vzorcích iPB-1. Měření bylo prováděno jeden měsíc po lisování, aby byla zahrnuta i sekundární krystalizace. Analýza byla provedena na zařízení XRDynamic 500 od společnosti Anton Paar (Rakousko). Bylo použito rentgenové záření CuK_α s niklovým filtrem a konfigurace Bragg-Brentano na přístroji byla nastavena na napětí 50 kV a proud 50 mA. Vzorky byly měřeny v rozsahu 2Θ od 5 do 30° za pokojové teploty a tlaku. Zastoupení podílu amorfni a krystalické fáze byly vypočteny z poměru všech difrakčních piků krystalických fází a amorfniho pozadí. Podíl formy I byl určen porovnáním oblastí krystalických piků náležícím fázím I a II (obrázek 12). [30]



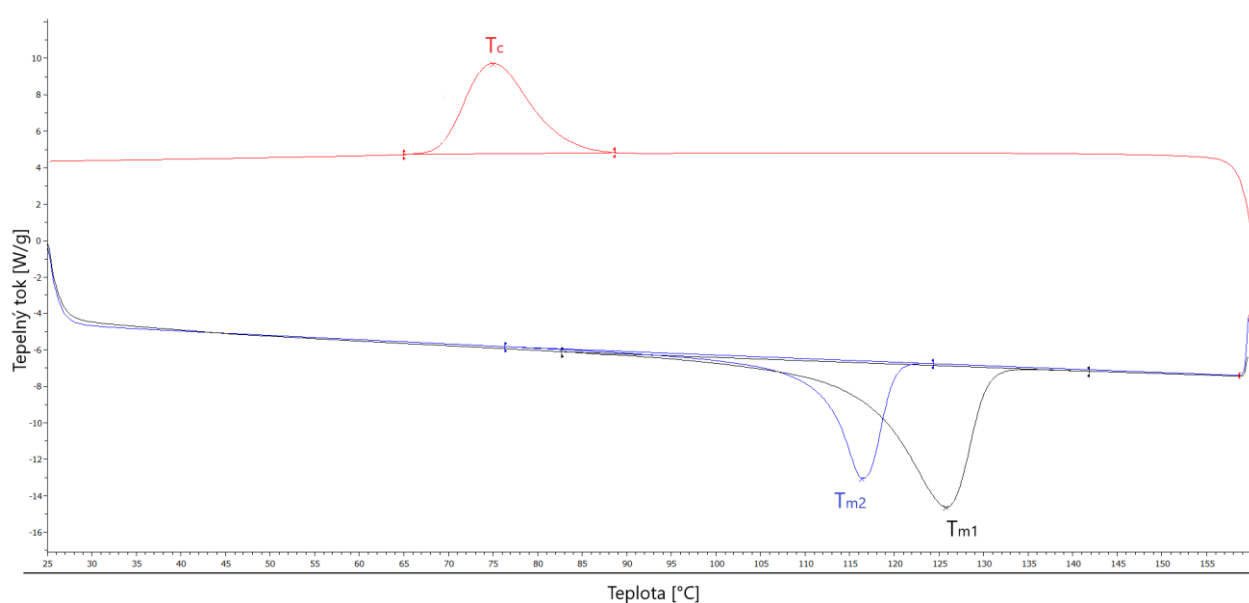
Obrázek 12 Identifikace píků krystalických forem I a II v iPB-1 nepřekládaný získaných metodou WAXS

(zdroj: vlastní)

7.1.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Vzorky byly nejprve naváženy na analytické váze KERN ABT 320-4M (KERN & SOHN GmbH, Německo). Hmotnost navážek vzorků se pohybovala v rozmezí 6,4 až 6,7 mg. Navážky byly poté vkládány do hliníkových místiček a po obvodu mechanicky zalisovány. DSC byla následně prováděna na zařízení DSC1 Mettler Toledo (Švýcarsko) opatřeným automatickým podavačem vzorků a zásobníkem. Chladícím médiem byl dusík umístěn v plynových lahvích.

Pro termickou analýzu byly vzorky nejprve ohřívány z pokojové teploty na 160 °C rychlostí 10 °C·min⁻¹. Vzorky byly poté udržovány na teplotě 160 °C po dobu 1 minuty, aby došlo k odstranění předchozí tepelné historie. Následně byly vzorky rychlostí 10 °C·min⁻¹ ochlazeny na teplotu 25 °C, na které byly taktéž udržovány po dobu 1 minuty. Nakonec byly vzorky opět ohřívány stejnou rychlostí na teplotu 160°C. Průběh termické analýzy je zobrazen na obrázku 13. [29][30]



Obrázek 13 Průběh DSC pro iPB-1 nepřekládaný

(zdroj: vlastní)

Následné vyhodnocení dat získaných z termické analýzy bylo provedeno integrační metodou v softwaru STARE. Sledované hodnoty byly první a druhá teplota tání (T_{m1} a T_{m2}) a teplota krystalizace (T_c).

7.1.3 FTIR

Fourierova transformovaná infračervená spektroskopie (FTIR) byla použita pro detekci chemických změn v iPB-1 způsobených přidáním příměsi BP. Pro měření byl použit FTIR spektrometr Alpha II (Bruker, USA). Vzorky byly po měsíci od lisování snímány za pokojové teploty v rozsahu vlnových délek 4000 až 400 cm^{-1} s počtem 64 skenů. Spektrum bylo normalizováno podle tloušťky vzorků. Následná analýza byla prováděna v softwaru OPUS. Výsledná data byla poté mezi sebou porovnávána pro zjištění chemických změn v iPB-1 při daných koncentracích příměsi. [29]

7.1.4 Shore D

Měření probíhalo na digitálním tvrdoměru značky Bareiss (Německo) odpovídající mezinárodnímu standardům ISO 868. Pro měření stupnice Shore D byl použit indentor s kuželovitým hrotem a ostrou špičkou (úhel kužele 30°, špička $R = 0,1 \text{ mm}$). Normou určené zatížení bylo 5 kg. [31].

Jelikož minimální tloušťka pro měření musí být dle normy 6 mm bylo třeba ze vzorku o tloušťce 1 mm vystříhnout 6 menších destiček a ty pak položit na sebe, abychom dosáhli

požadované tloušťky. Každý vzorek byl měřen 5krát a z výsledných hodnot byl poté v programu Excel vypočten aritmetický průměr hodnot.

7.2 Vliv příměsi na fázovou transformaci II-I

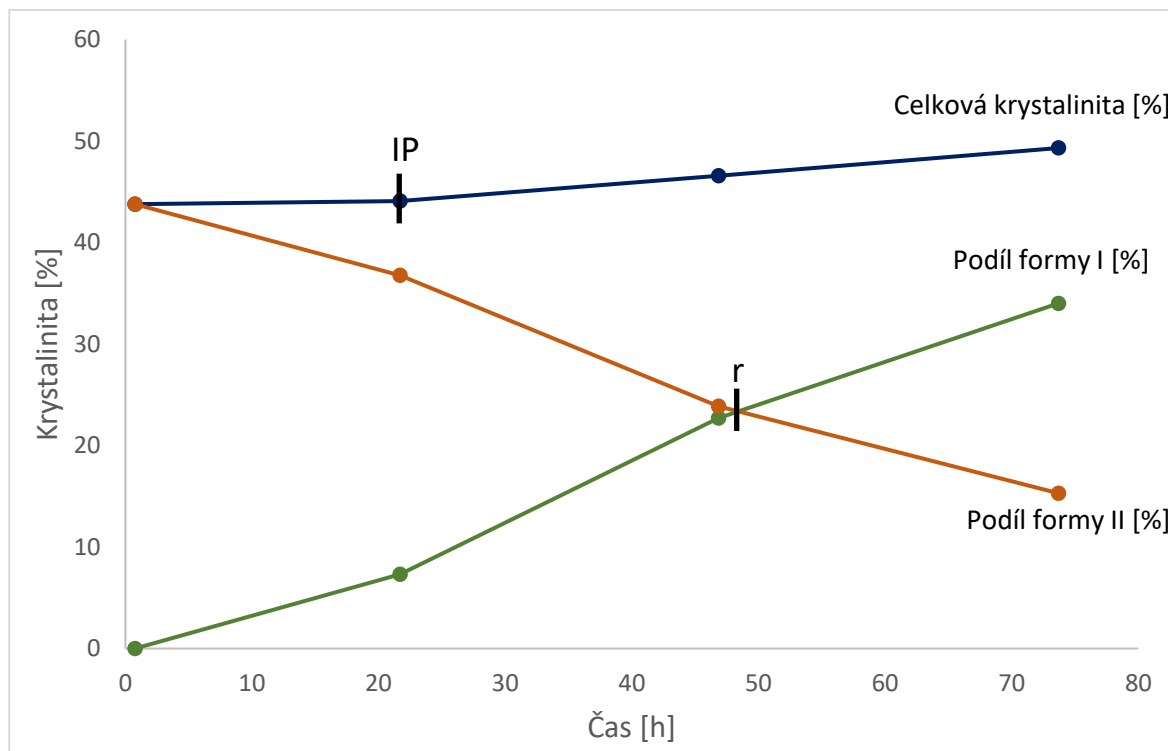
Tato podkapitola se zabývá studiem vlivu příměsi BP na fázovou transformaci II-I u iPB-1. Cílem je sledovat, jak přítomnost příměsi ovlivňuje průběh této charakteristické přeměny.

7.2.1 Stav vzorků po 2. tavení

Vzorky byly po provedení předchozích analýz znovu roztaveny v laboratorním elektrickém lisu se šroubovým mechanismem. Lisování probíhalo za teploty 160 °C po dobu 5 minut. Aby byla zachována stejná tloušťka vzorků byla použita forma složená ze dvou přitlačných desek vytemperovaných na teplotu lisu, rámečku o tloušťce 1 mm a separační folie. Pro všechny koncentrace příměsi byl postup stejný.

7.2.2 Vliv příměsi na poločas fázové transformace II-I

Druhé pozorování zaměřené na vliv příměsi na fázovou transformaci bylo prováděno metodou WAXS. Měření bylo prováděno ve 24hodinových intervalech po dobu 4 dní po druhém roztavení vzorků. Analýza byla provedena na zařízení XRDynamic 500 od společnosti Anton Paar. Bylo použito rentgenové záření CuK_α s niklovým filtrem a konfigurace Bragg-Brentano na přístroji byla nastavena na napětí 50 kV a proud 50 mA. Vzorky byly měřeny v rozsahu 2Θ od 5 do 30° za pokojové teploty a tlaku. Kromě procentuální zastoupení amorfni fáze, krystalické fáze a formy I, bylo sledováno procentuální zastoupení formy II, poločas fázové transformace (τ), typ fázové transformace, indukční perioda (IP) a velikost krystalitu (L_{110}). [29][30]



Obrázek 14 Průběh fázové transformace vzorku iPB-1 + 10 % BP po druhém tavení, typ fázové transformace M

(zdroj: vlastní)

Poločas fázové přeměny (r) udává dobu, za kterou se fáze, kterou je procentuální zastoupení formy I během transformace rovná procentuálnímu zastoupení netransformované formy II. Typ fázové transformace označuje způsob, jakým se mění uspořádání hmoty mezi dvěma různými fázemi. Typ N neobsahuje indukční periodu na rozdíl od typu M. Indukční perioda (IP) představuje čas potřebný pro zformování transformačních zárodků formy I. Velikost krystalitu (L_{110}) byla vypočtena z difrakčních píků WAXS pomocí Debye-Scherrerovy rovnice:

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (2)$$

kde L_{hkl} je velikost krystalitu (v našem případě hkl je 110), λ je vlnová délka rentgenového záření, K je tvarový faktor krystalitu, θ_{hkl} je Braggův úhel a β_{hkl} je plná šířka difrakčního píku v polovině maximální intenzity, měřená v radiánech. Jako standard byla použita krystalická kyselina ftalová s maximem při $2\theta = 17,4^\circ$ a poloviční šířkou maxima $0,3^\circ 2\theta$. [29]

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato kapitola prezentuje dosažené výsledky praktické části práce a jejich následnou interpretaci. Výsledky byly porovnávány s dostupnou literaturou a slouží k objasnění vlivu zkoumaných parametrů na vlastnosti iPB-1 s příměsí BP.

8.1 Tvorba vzorků

Po přípravě vzorků se potvrdila špatná kompatibilita polární příměsi BP s nepolárním polymerem iPB-1. Distribuce a adheze BP v matrici iPB-1 tak není dokonalá, což může znamenat nižší homogenitu a snížení mechanické pevnosti. Pro další výzkum by tak bylo vhodné použít kompatibilizační látky (např. maleinovaný polypropylen nebo inyltrimethoxysilan) aby bylo dosaženo lepších vlastností výsledné směsi. [22]

8.2 Struktura vzorků iPB–1 s příměsí

SAXS

Tabulka 2 Stav vzorků měřený metodou SAXS 1 měsíc po lisování

Vzorek	LP [nm]
iPB-1 nepřekládaný	26,7625
iPB-1 překládaný	27,9262
iPB-1 + 1 % BP	27,3704
iPB-1 + 3 %BP	34,7824
iPB-1 + 5 %BP	30,5289
iPB-1 + 10 %BP	35,6841
iPB-1 + 15 %BP	36,3812
iPB-1 + 20 %BP	34,4307
iPB-1 + 30 %BP	32,6789
iPB-1 + 40 %BP	36,3812
iPB-1 + 50 %BP	36,3812

(zdroj: vlastní)

Z výsledků měření SAXS v tabulce 2 vyplývá, že hodnoty LP, vypočtené rovnicí 2, se výrazně mění v závislosti na obsahu BP. U výchozích vzorků bez příměsi byla LP nejnižší – 26,8 nm (nepřekládaný) a 27,9 nm (překládaný). S přidavkem BP dochází k výraznému nárůstu LP, a to již při nízkých koncentracích (např. při 3 % BP vzroste LP na 34,8 nm).

Nejvyšší hodnoty LP byly dosaženy při 15 %, 40 % a 50 % BP, kde LP dosahuje přibližně 36,4 nm. To naznačuje, že bambusový prášek ovlivňuje růst LP ve směsi, pravděpodobně vlivem změn v morfologii nebo interakcích mezi fázemi.

Mezi 10 % a 20 % BP se objevuje mírný pokles, což může souviset s lokální změnou uspořádání nebo nestabilitou měřených vzorků. Nicméně trend se následně stabilizuje a LP zůstává v oblasti maximálních hodnot i při vyšších koncentracích.

Rostoucí trend long LP při přidání BP by tak mohl být důsledkem jeho nukleačního efektu pro formu I, změně orientace segmentů řetězců nebo prostorového uspořádání, které podporují krystalizaci polymeru. I když bambusový prášek může narušovat pohyblivost segmentů polymerních řetězců, nemusí to nutně znamenat zpomalení nebo zamezení růstu LP, ale spíše optimalizaci tohoto procesu. [32; 33]

WAXS

Tabulka 3 Stav vzorků měřený metodou WAXS 1 měsíc po lisování

Vzorek	Amorfní podíl [%]	Krystalinita [%]	Podíl formy I [%]
BP	96,7	3,3	x
iPB-1 nepřekládaný	46,0	54,0	86,6
iPB-1 překládaný	45,6	54,4	85,2
iPB-1 + 1 % BP	44,6	55,4	84,7
iPB-1 + 3 % BP	44,6	55,4	89,4
iPB-1 + 5 % BP	45,2	54,9	90,0
iPB-1 + 10 % BP	47,9	52,1	90,6
iPB-1 + 15 % BP	54,6	45,4	88,6
iPB-1 + 20 % BP	57,8	42,3	91,1
iPB-1 + 30 % BP	59,1	40,9	91,3
iPB-1 + 40 % BP	63,5	36,4	92,1
iPB-1 + 50 % BP	73,5	26,5	93,4

(zdroj: vlastní)

Na základě dat z tabulky 3, lze porovnat strukturní vlastnosti překládaného iPB-1, nepřekládaného iPB-1 a iPB-1 s příměsí BP. Metoda WAXS potvrdila převážně amorfní povahu BP (96,7 %) znázorněnou dříve na obrázku 11. Nepřekládaný iPB-1 vykazuje amorfní podíl 46,0 %, krystalinitu 54,0 % a podíl formy I 86,6 %. U překládaného vzorku se amorfní podíl mírně snižuje na 45,6 %, krystalinita stoupá na 54,4 % a zastoupení formy I klesá na 85,2 %. Překládání tedy zásadně nemění krystalinitu ani strukturu polymeru.

S rostoucím podílem příměsi dochází ke zvýšení amorfního podílu a poklesu krystalinity. Například při 50% příměsi vzrostl amorfní podíl na 73,5 %, zatímco krystalinita klesla na 26,5. Tento trend naznačuje, že příměs narušuje pravidelné uspořádání segmentů polymerních řetězců.

Zároveň se zvyšuje i podíl formy I, který u nejvyššího přídavku dosáhl 93,4 %. To může znamenat, že příměs ovlivňuje i polymorfní strukturu materiálu, a podporuje fázovou přeměnu forem II – I u iPB-1. Na WAXS záznamech bylo zároveň patrné, že je přítomna pouze forma I a II iPB-1 (forma I' a III není přítomna).

DSC

Tabulka 4 Změřené charakteristické teploty

Vzorek	T _{m1} [°C]	T _c [°C]	T _{m2} [°C]
iPB-1 nepřekládaný	125,2	74,2	116,4
iPB-1 překládaný	125,8	75	116,4
iPB-1 + 1 % BP	127,2	74,4	118,3
iPB-1 + 3 % BP	127	76,3	116,6
iPB-1 + 5 % BP	128,2	77,1	116
iPB-1 + 10 % BP	129,5	76,9	117
iPB-1 + 15 % BP	128,2	81,2	118,1
iPB-1 + 20 % BP	131	80,1	118,5
iPB-1 + 30 % BP	127,1	82,5	119,2
iPB-1 + 40 % BP	130	83,7	118
iPB-1 + 50 % BP	130,5	84,5	118,8
BP	132,4	x	x

x...nelze určit

(zdroj: vlastní)

DSC měření izotaktického iPB-1 s přídavkem BP ukázalo, že různé koncentrace plniva ovlivňují tepelné vlastnosti materiálu. Změny teplot tání a krystalizace naznačují, že přídavek BP ovlivňuje krystalizační procesy i teplotní stabilitu polymeru iPB-1. Hodnoty T_{m1}, T_c i T_{m2} z tabulky 4 odpovídají přítomnosti forem I a II (výskyt forem I' ani III nebyl identifikován).

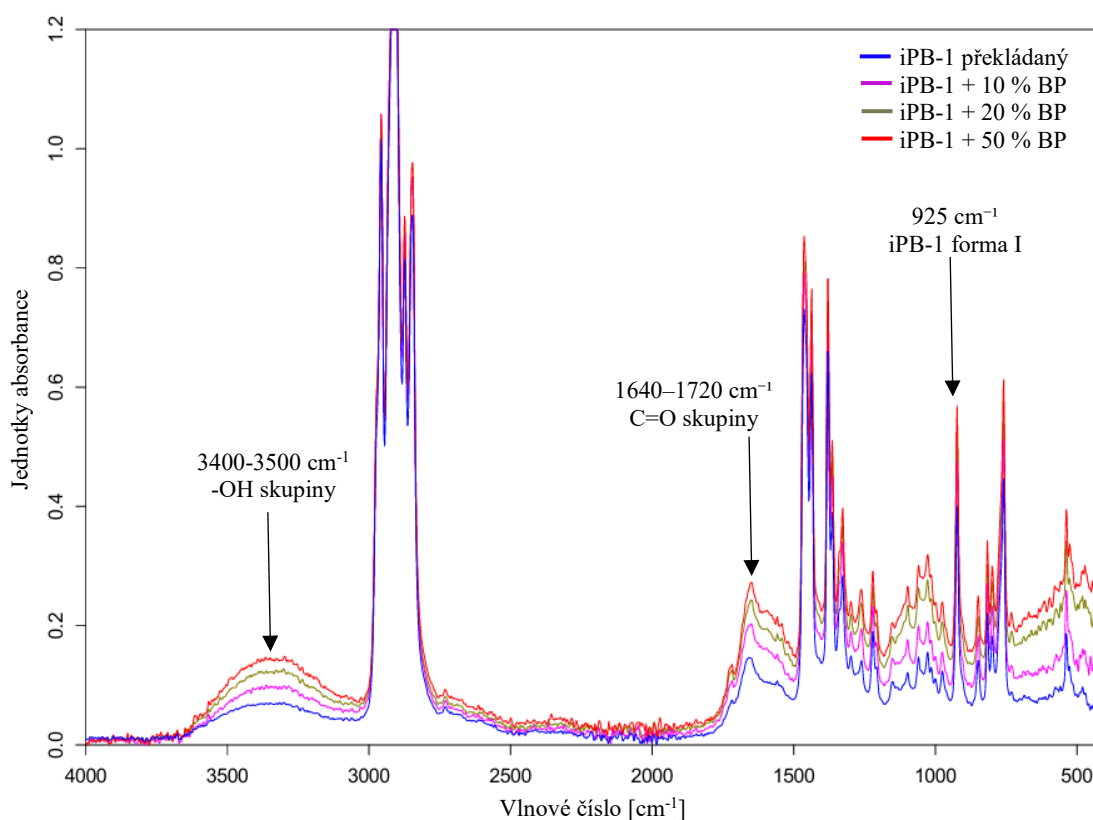
Rozdíly mezi překládaným a nepřekládaným vzorkem bez BP byly minimální, avšak mírné zvýšení T_c u překládaného vzorku poukazuje na vliv tepelné historie a orientace řetězců na proces krystalizace.

S rostoucím obsahem BP byl pozorován nárůst teploty krystalizace T_c z 74,2 °C (nepřekládaný iPB-1) až na 84,5 °C při 50 % BP. Tento trend naznačuje, že BP přispívá ke

vzniku nukleačních center, a urychluje tím počátek krystalizace při ochlazování. Na druhé straně ale z výsledků měření metodou WAXS celková krystalinita klesala, což naznačuje, že BP může omezovat růst nebo prostorové uspořádání krystalitů, pravděpodobně kvůli své morfologii, nesouladu s polymerní matricí nebo narušení segmentální mobility řetězců iPB-1. [22][34]

Teplota prvního tání (T_{m1}) formy I mírně stoupala (ze 125,2 °C na 130,5 °C), což může odrážet vznik stabilnějších nebo lépe uspořádaných oblastí krystalické formy I, i přes nižší celkovou krystalinitu. [35] Teplota druhého tání (T_{m2}) formy II, související s tavením přeměněné formy I, se pohybovala ve stálém rozmezí (116–119 °C), což nasvědčuje tomu, že přechod z metastabilní formy II na stabilní formu I probíhá i v přítomnosti BP.[22]

FTIR



Obrázek 15 FTIR spektrum 1 měsíc pro lisování

(zdroj: vlastní)

Na Obrázku 15 jsou znázorněna FTIR spektra překládaného iPB-1 a iPB-1 s příměsí hmotnostních podílů BP – konkrétně 10 %, 20 % a 50 %.

Spektra ukazují výrazné rozdíly v intenzitě některých pásů v závislosti na přídavku BP, což potvrzuje změnu chemického složení systému a možnou interakci mezi polymerní maticí a přírodním plnivem.

Výrazné rozšíření a nárůst pásu kolem $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ poukazuje na přítomnost valenční vibrace hydroxylových skupin (--OH) pocházejících z celulózy, hemicelulózy a ligninu obsažených v bambusovém prášku. S rostoucím obsahem BP se tento pás stává intenzivnějším, což potvrzuje vyšší podíl hydroxylových skupin v systému. [22; 36]

Zajímavým pozorováním je vznik pásu kolem $1640\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$. Čistý iPB-1 běžně nevykazuje v této oblasti výrazný absorpční pás, jelikož jeho struktura neobsahuje karbonylové skupiny (C=O). Výskyt slabých vibrací v této oblasti může souviset s mírnou oxidací nebo stopovým množstvím degradačních produktů. S rostoucím obsahem BP se však tento pás zřetelně zintenzivňuje, což lze vysvětlit přítomností karbonylových skupin v ligninové složce BP nebo jejich vzniku během zpracování materiálu. [22]

Oblast mezi $800\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ je spojována s krystalinitou iPB-1 a jeho izotaktickou strukturou. Konkrétně pás v oblasti 925 cm^{-1} je připsán formě I a pás v oblasti 905 cm^{-1} formě II, ten zde ale není znatelný, jelikož po 1 měsíci se většina formy II transformovala na formu I. [37] Lze tedy stejně jako z dat v tabulce 3 získané metodou WAXS pozorovat nárůst formy I v závislosti na rostoucím podílu příměsi BP.

Shore D

Tabulka 5 Tvrdost Shore D 1 měsíc po lisování

Vzorek	Tvrdost Shore D [-]
iPB-1 nepřekládaný	63,7
iPB-1 překládaný	64,4
iPB-1 + 1 % BP	63,9
iPB-1 + 3 % BP	61,6
iPB-1 + 5 % BP	61,9
iPB-1 + 10 % BP	64,5
iPB-1 + 15 % BP	60,4
iPB-1 + 20 % BP	63,9
iPB-1 + 30 % BP	62,0
iPB-1 + 40 % BP	60,9
iPB-1 + 50 % BP	58,6

(zdroj: vlastní)

Z výsledků měření tvrdosti podle Shore D v Tabulce 5 vyplývá, že příměs BP ovlivňuje i mechanické vlastnosti směsi na bázi iPB-1. Tvrdost čistého iPB-1 dosahovala hodnot 63,7

(nepřekládaný) a 64,4 (překládaný). U směsí s nízkým obsahem BP (1–10 %) zůstává tvrdost srovnatelná s výchozím polymerem a v případě 10% plnění byla naměřena dokonce nejvyšší hodnota 64,5. Tato skutečnost může souviset s rovnoměrnou disperzí příměsí a jeho možným zpevňujícím účinkem při nízkých koncentracích, kdy ještě nedochází k narušení soudržnosti polymerní matrice.

Při vyšším obsahu BP (nad 15 %) je viditelný postupný pokles tvrdosti, který je nejvýraznější u vzorku s 50 % BP, jenž dosáhl hodnoty 58,6. S rostoucím množstvím plniva zřejmě dochází k narušení soudržnosti struktury polymeru, omezení mobility řetězců a možnému vzniku slabých míst v důsledku horší kompatibility BP s nepolární matricí iPB-1. Výsledky tak naznačují, že příměs BP ovlivňuje tvrdost výrazněji až při vyšších koncentracích, přičemž optimální z hlediska zachování mechanických vlastností se jeví koncentrace BP do 30 %.

8.3 Fázová transformace iPB–1 s příměsí

WAXS

Pomocí metody WAXS bylo po druhém tavení v co nejkratším možném čase určeno procentuální zastoupení amorfni a krystalické složky ve vzorcích. První část tabulky 6 (příloha P I), popisující stav vzorků ihned po roztavení, ukazuje, že krystalická složka všech vzorků je tvořena výhradně metastabilní formou II, což je charakteristický stav pro iPB-1 bezprostředně po tavení. [38] Dále je patrné, že překládaný iPB-1 má mírně vyšší podíl krystalické složky (43,9 %) než nepřekládaný iPB-1 (43,7 %). Také lze pozorovat, že s rostoucím množstvím BP v iPB-1 dochází ke zvýšení amorfni složky, zatímco podíl krystalické složky klesá, což by mělo být zapříčiněno převážně amorfni charakterem BP stejně jako u sledování vzorků metodou WAXS po 1. měsíci od 1. tavení. [20]

Z údajů v druhé části tabulky 5 (příloha P I) charakterizující fázovou transformaci II-I vyplývá, že s rostoucím obsahem BP klesá poločas fázové transformace II-I (τ) o více než polovinu (u iPB-1 bez příměsí se τ pohybuje okolo 70 h, zatímco u iPB-1 s 30-50% příměsí BP se τ pohybuje okolo 32 h). Trend může poukazovat na to, že příměs BP ovlivňuje nukleační podmínky iPB-1 a může docházet k narušení pravidelnosti uspořádání segmentů polymerního řetězce.

U většiny vzorků byla pozorována transformace typu M s $IP = 22$ h (pouze pro vzorek s iPB-1 + 40 % BP se IP lišila). Nukleační zárodek se tak u těchto vzorků začalo tvořit až po určitém zpoždění (IP). Transformace typu N byla pozorována u vzorků s příměsí 3, 15, 20 a

50 % BP, u těchto vzorků pravděpodobně došlo k překlenutí nukleační bariéry a vzniku nukleačního zárodku a fázová transformace začíná téměř okamžitě. [39] Analogicky je tedy možné, že typ transformace může reflektovat vliv nukleační aktivity a segmentální pohyblivosti polymerních řetězců ve směsi a tím urychlovat fázovou transformaci II-I. [14][29]

Třetí část tabulky 6 (příloha P I) ukazuje, že během 4 dnů po tavení se podíl metastabilní formy II zásadně snižuje a současně se objevuje stabilní forma I, která po 4. dnu u všech vzorků převládá a ukazuje trend, že se zvětšujícím se zastoupením BP ve vzorku roste i poměr formy I ku formě II., což by naznačovalo to, že příměs BP mohla urychlit fázovou transformaci II-I ve vzorcích. Celková krystalinita (součet podílů forem I+II) u všech vzorků po přeměně vzrostla. To odpovídá skutečnosti, že část amorfního materiálu iPB-1 překrystalovala na stabilní fázi I. [38]

Velikost/kvalita krystalitu L_{110} nevykazuje jednoznačný trend a bude třeba dalšího výzkumu pro tvorbu přesnějšího závěru, který by mohl blíže přiblížit průběh transformace iPB-1 s příměsemi BP.

ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo experimentálně zjistit, jak biopolymerní příměs v podobě bambusového prášku ovlivní vnitřní uspořádání a chování iPB-1, zejména s ohledem na krystalické vlastnosti a rychlost fázové přeměny z formy II na formu I. Byly připraveny směsi IPB-1 a bambusu s různým objemovým podílem příměsi bambusu, které byly analyzovány pomocí vybraných metod fyzikální a strukturální charakterizace.

Analýza struktury vzorků ukázala, že s rostoucím podílem příměsi BP klesá krystalinita iPB-1, což je zapříčiněno převážně amorfním složením příměsi BP. Analýza metodou SAXS naznačuje, že příměs BP pravděpodobně narušuje segmentální pohyblivost polymerních řetězců iPB-1, na což poukazuje rostoucí trend LP s rostoucím množstvím příměsi BP. Pozorování metodou WAXS poukázalo, že BP může napomáhat k aktivaci nukleačního procesu krystalizace iPB-1, jelikož s rostoucím podílem BP ve vzorku rostlo, po 1. měsíci od tavení, zastoupení stabilní formy I nad metastabilní formou II. Z lze vyvodit, že narušování segmentální pohyblivosti řetězců iPB-1 nemusí vždy nutně znamenat zpomalení nebo zamezení krystalizace, ale může se jednat i o optimalizaci orientace a uspořádání segmentů řetězců do vhodnějších poloh.

DSC analýza ukázala, že přidavek bambusového prášku zvyšuje teplotu krystalizace iPB-1, což by mohlo naznačovat urychlení nukleace během ochlazování. Teploty tání zůstaly stabilní, což potvrzuje, že přeměna formy II na formu I iPB-1 probíhá i v přítomnosti příměsi BP. Mírný nárůst teploty tání formy I může souviset s tvorbou stabilnějších krystalických oblastí.

FTIR analýza ukázala, že s rostoucím obsahem bambusového prášku roste intenzita pásů odpovídajících hydroxylovým a karbonylovým skupinám, což potvrzuje přítomnost lignocelulózových složek BP a jejich interakci s polymerní maticí iPB-1. Zesílení pásu fáze I zároveň naznačuje, že příměs podporuje přeměnu z metastabilní formy II na stabilní formu I, což je v souladu s výsledky ostatních použitých metod.

Zkouška tvrdosti Shore D potvrdila, že příměs BP může mít vliv na tvrdost směsi na bázi iPB-1. Při nízkém obsahu BP (1–10 %) zůstává tvrdost srovnatelná s čistým polymerem, přičemž nejvyšší tvrdost byla při 10% BP. Při vyšších koncentracích BP (nad 15 %) dochází k poklesu tvrdosti, nejvíce při 50% obsahu, což naznačuje narušení struktury polymeru a horší kompatibilitu BP s iPB-1. Optimální koncentrace BP pro zachování mechanických vlastností je do 30 %.

Podstatných výsledků bylo dosaženo při sledování fázové transformace z formy II na formu I iPB-1. Pomocí metody WAXS bylo bezprostředně po 2. tavení určeno procentuální zastoupení amorfnní a krystalické složky iPB-1 ve vzorcích. Všechny vzorky obsahují výhradně metastabilní formu II, což je typické pro iPB-1 po tavení. Opět bylo dokázáno, že s rostoucím množstvím BP v iPB-1 se zvyšuje podíl amorfnní složky, což je způsobeno amorfnním charakterem BP. Při vyšším obsahu BP klesá poločas fázové transformace II-I o více než polovinu, což naznačuje, že příměs BP ovlivňuje nukleační podmínky a strukturu polymeru iPB-1. U některých vzorků byla pozorována okamžitá fázová transformace II-I, což může být způsobeno nukleační aktivitou BP. Po 4 dnech po tavení převládá u všech vzorků stabilní forma I, přičemž s rostoucím obsahem BP klesá podíl formy II, což naznačuje, že BP urychluje fázovou transformaci II-I iPB-1. Celková krystalinita směsi po přeměně vzrostla. Velikost/kvalita krystalitů nevykazuje jasný trend a bude třeba dalšího výzkumu pro získání přesnějšího závěru.

Po shrnutí všech výsledků je patrné, že BP pravděpodobně funguje jako účinný aktivátor krystalické přeměny iPB-1, i když zároveň narušuje původní strukturu polymerní matrice. Bambusový prášek zřejmě podporuje vznik nukleačních center, na kterých může začít růst stabilní forma I, což urychluje přeměnu II-I iPB-1. Přítomnost příměsi tedy vede k výraznému zrychlení stabilizace iPB-1 po zpracování, což by mohlo být výhodné v průmyslové výrobě, kde čas potřebný ke zpracování materiálu výrazně ovlivňuje výrobní náklady. Současně je však nutné počítat se změnami mechanických vlastností, které mohou být limitující pro některé aplikace.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] GNANOU, Yves, Michel FONTANILLE a Michel FONTANILLE. *Organic and physical chemistry of polymers*. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, c2008. Dostupné také z: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/natl-ebooks/detail.action?docID=333791>
- [2] MICHLER, Goerg H. *Atlas of polymer structures: morphology, deformation and fracture structures*. Munich: Hanser Publishers, [2016]. ISBN 978-1-56990-557-9.
- [3] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [4] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [5] BEZDĚK, Michal. Geometrické izomery but-2-enu. In: *Elektronická učebnice - ELUC* [online]. 2015 [cit. 2024-12-02]. Dostupné z: <https://eluc.ikap.cz/verejne/lekce/2393>
- [6] Polymer types and definition: Tacticity. In: DEMIRGARAN COMPANY. *Demirgaran* [online]. 2022 [cit. 2024-12-02]. Dostupné z: <http://en.demirgaran.com/polymer-types-and-definitions/>
- [7] STOKLASA, Karel. *MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE I*. [online]. Zlín, 2005 [cit. 2024-12-10]. Dostupné z: https://notability.com/g/9JF6a_wK08tuF2_el5tmo. Skriptum. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [8] *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Praha, 2005 [cit. 2024-12-03]. Dostupné z: https://e-learning.vscht.cz/knihy/uid_es-001/motor/main.obsah.html. Publikace. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [9] SHRIVASTAVA, Anshuman. *Introduction to Plastics Engineering*. Elsevier, 2018. ISBN 978-0-323-39500-7.
- [10] DE ROSA, Claudio, Miriam SCOTI, Rocco DI GIRILAMO, Odda Ruiz DE BALLESTEROS, Finizia AURIEMMA a Anna MALAFRONTI. Polymorphism in

- polymers: A tool to tailor material's properties. *Polymer Crystallization* [online]. 2020, **3**(2), 1-29 [cit. 2024-12-03]. ISSN 2573-7619. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1002/pcr2.10101](https://doi.org/10.1002/pcr2.10101)
- [11] POSCH, Warner. Polyolefins. In: KUTZ, Myer, ed. *Applied Plastics Engineering Handbook* [online]. William Andrew, 2011, s. 34-36 [cit. 2025-05-06]. ISBN 978-1-4377-3514-7. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781437735147100030>
- [12] Structure of 1-butene monomer and PB-1 polymer. In: *ScienceDirect* [online]. 2012 [cit. 2025-05-13]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781455725519000098>
- [13] WHITE, James Lindsay a David D. CHOI. *Polyolefins: processing, structure development and properties*. Munich: Hanser Publishers, c2005. ISBN 978-1-60119-160-1. Dostupné také z: http://www.knovel.com/web/portal/basic_search/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1525&_EXT_KNOVEL_DISPLAY_fromSearch=true
- [14] KASZONYIOVÁ, Martina, František RYBNÍKÁŘ, Lubomír LAPČÍK a Jarmila VILČÁKOVÁ. The effect of long-term natural aging on the iPB-1 structure and the II – I phase transformation rate. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2021, **183**(109437), 1-4 [cit. 2025-05-06]. ISSN 0141-3910. Dostupné z: [doi:10.1016](https://doi.org/10.1016)
- [15] QIAO, Yongna, Martha SCHULZ, Hai WANG, Ran CHEN, Mareen SCHÄFER, Thomas THURN-ALBRECHT a Yongfeng MEN. 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* [online]. 2020, (195), 1-9 [cit. 2024-11-05]. ISSN 00323861. Dostupné z: [doi:10.1016/j.polymer.2020.122425](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122425)
- [16] GOHIL, R. M., M. J. MILES a J. PETERMANN. On the molecular mechanism of the crystal transformation (tetragonal-hexagonal) in polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science* [online]. 1982, **21**(2), 189-201 [cit. 2025-05-13]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00222348208204934>

- [17] BRITISH PLASTIC FEDERATION. Polybutene-1 (PB-1). *British Plastic Federation* [online]. [cit. 2025-05-13]. Dostupné z: <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/Polybutene1.aspx>
- [18] POLYBUTENE PIPING SYSTEMS ASSOCIATION. What is PB-1. *Polybutene Piping Systems Association* [online]. [cit. 2025-05-13]. Dostupné z: <https://www.pbpsa.com/pb1-material/what-is-polybutene-1>
- [19] THOMAS, Sabu, Sreeraj GOPI a Augustine AMALRAJ. *Biopolymers and Their Industrial Applications : From Plant, Animal, and Marine Sources, to Functional Products* [online]. Elsevier, 2021 [cit. 2025-05-06]. ISBN 9780128192405. Dostupné z: <https://research-ebsco-com.proxy.k.utb.cz/c/ubdjpi/search/details/3wpnpc6btn?db=nlebk>
- [20] LI, Xiaobo. *Physical, chemical, and mechanical properties of bamboo and its utilization potential for fiberboard manufacturing* [online]. Luisiana, 2004 [cit. 2025-05-06]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/profile/Parisa-Ziarati/post/I-need-at-this-time-information-on-the-chemical-composition-of-bamboos-Can-anyone-help-me-with-this-information/attachment/59d64e4379197b80779a7a42/AS%3A492066916782080%401494329303916/download/Physical+chemical+and+mechanical+properties+of+bamboo+and+its+u.pdf>. Diplomová práce. Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College.
- [21] KUMAR, Ashish a Venkatappa Rao TUMU. Physicochemical properties of the electron beam irradiated bamboo powder and its bio-composites with PLA. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2019, **175**(107098), 1-8 [cit. 2025-05-07]. ISSN 1359-8368. Dostupné z: doi:10.1016
- [22] WANG, Bo, Fu-hua LIN, Yu-ying ZHAO, et al. Isotactic Polybutene-1/Bamboo Powder Composites with Excellent Properties at Initial Stage of Molding. *Polymers* [online]. 2019, **11**(12), 1-14 [cit. 2025-05-08]. Dostupné z: doi:10.3390
- [23] VENKATESHAIAH, Abhilash, Rajender NUTENKI a Suresh KATTIMUTTATHU I. X-raydiffraction spectroscopy of polymer nanocomposites. In: THOMAS, Sabu,

- Deepalekshmi PONNAMMA a Didier ROUXEL, ed. *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*. William Andrew, 2016, s. 410-451. ISBN 978-0-323-40183-8.
- [24] MEYERS, Robert A., ed. *Encyclopedia of physical science and technology*. 3rd ed. San Diego, Calif.: Academic press, c2002. ISBN 0-12-227429-6.
- [25] OJEDA, Jesús J. a Maria DITTRICH. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Molecular Analysis of Microbial Cells* [online]. Totowa, New Jersey: Humana Press, 2012 [cit. 2024-12-01]. ISSN 1940-6029. 978-1-61779-827-6. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/225065938_Fourier_Transform_Infrared_Spectroscopy_for_Molecular_Analysis_of_Microbial_Cells
- [26] BERGSTROM, Jörgen. *Mechanics of solid polymers*. Amsterdam: William Andrew, 2015. ISBN 9780323322966.
- [27] PLUMMER, Katie. Schematic diagram of a DSC curve. In: *ResearchGate* [online]. 2008 [cit. 2025-05-13]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/269867777_Study_into_the_recyclability_of_a_thermoplastic_polyurethane_powder_for_use_in_laser_sintering
- [28] LYONDELLBASELL INDUSTRIES HOLDINGS B.V. *Toppyl PB 0110M* [online]. [cit. 2025-04-25]. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Toppyl-PB-0110M/233fe77c-aff4-4b05-bff5-b44e00d965b8>
- [29] SVOBODA, Petr, Krunal TRIVEDI, Karel STOKLASA, Dagmar SVOBODOVA a Toshiaki OUGIZAWA. Study of crystallization behaviour of electron beam irradiated polypropylene and high-density polyethylene. *Royal Society Open Science* [online]. 2021, 8(3), 7-21 [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: doi:10.1098/rsos.202250
- [30] KASZONYIOVÁ, Martina, František RYBNÍKÁŘ a Milena KUBIŠOVÁ. The effect of melting conditions on the iPB-1 structure and the II $\rightarrow$ I phase transformation rate. *Polymer Testing* [online]. 2018, 71, 1-5 [cit. 2025-05-03]. ISSN 0142-9418. Dostupné z: doi:10.1016

- [31] BAREISS PRÜFGERÄTEBAU GMBH. *Digi test II – Fully Automated Shore & IRHD Durometer* [online]. [cit. 2025-04-25]. Dostupné z: <https://www.bareiss-testing.com/product/fully-automatic-durometer-digi-test-ii/>
- [32] LI, Yanjun, Lanxing DU, Zhen ZHANG a Qinglin WU. High-Density Polyethylene and Heat-Treated Bamboo Fiber Composites: Nonisothermal Crystallization Properties. *International Journal of Polymer Science* [online]. 2015, **2015**(5), 1-6 [cit. 2025-05-13]. Dostupné z: [Treated_Bamboo_Fiber_Composites_Nonisothermal_Crystallization_Properties](#)
- [33] HSU, Chin-Yin, Teng-Chun YANG, Tung-Lin WU a Jyh-Horng WU. The influence of bamboo fiber content on the non-isothermal crystallization kinetics of bamboo fiber-reinforced polypropylene composites. *Holzforschung* [online]. 2018, **72**(4), 329-336 [cit. 2025-05-13]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/hf-2017-0046>
- [34] ZHANG, Yuru, Wenjia WEI, Yi LIU, Youxin JI, Fengmei DU a Chuntai LIU. Investigation of the synergistic effect of melt-extension and nanofiller on the crystal-crystal phase transition from form II to I of isotactic polybutene-1. *Soft Matter* [online]. 2022, **18**(35), 1-10 [cit. 2025-05-08]. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/sm/d2sm00841f>
- [35] CHO, Arah, Yunju LA, Tae Joo SHIN, Chiyong PARK a Kyoung Taek KIM. Structural Requirements of Block Copolymers for Self-Assembly into Inverse Bicontinuous Cubic Mesophases in Solution. *Macromolecules* [online]. 2016, **49**(14), 5126–5136 [cit. 2025-05-08]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.6b00762>
- [36] WANG, Bo, Shuangdan MAO, Fuhua LIN, Mi ZHANG, Yuying ZHAO, Xiuhong ZHENG, Hui WANG a Jun LUO. Interfacial Compatibility on the Crystal Transformation of Isotactic Poly (1-Butene)/Herb Residue Composite. *Polymers* [online]. 2021, **13**(10), 2-10 [cit. 2025-05-08]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/10/1654#:~:text=The%20FTIR%20spectra%20of%20the,peak%20of%20cellulose%20bond%20in>
- [37] LI, Lingfei, Qiu SUN, Xiangqun CHEN, Yongjun XU a Zhaohua JIANG. Crystallization and Dielectric Properties of MWCNT /Poly(1-Butene) Composite

- Films by a Solution Casting Method. *Materials (Basel)* [online]. 2020, **13**(3), 1-16 [cit. 2025-05-08]. Dostupné z: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7040708/#:~:text=As%20shown%20in%20Figure%20b%2C,crystallization%2C%20forms%20I%20and%20II>
- [38] KASZONYIOVÁ, Martina a František RYBNÍKÁŘ. The Effect of Some Physical Factors on the II $\rightarrow$ I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2019, **58**(8), 689-721 [cit. 2025-05-14]. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348.2019.1642549#abstract>
- [39] POWERS, J., J. D. HOFFMAN, J. J. WEEKS a F. A. QUINN JR.. *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry* [online]. 1965, **69A** (4), 335-345 [cit. 2025-05-08]. Dostupné z: doi:10.6028

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Konstituce polymerů a) lineární, b) větvené, c) sesíťované.....	16
Obrázek 2 Příklad prostorové izomerie but-2-enu.....	16
Obrázek 3 Takticita polypropylenu	17
Obrázek 4 Modely konformací řetězce tří základních polymorfních forem isotaktického polybutenu-1	20
Obrázek 5 Struktura monomeru (1-buten) a polymeru (PB-1).....	21
Obrázek 6 Modely krystalické struktury formy I (A), formy II (B) a formy III (C) iPB-1 ..	23
Obrázek 7 Schéma změny struktury lamely během přechodu z formy II na formu I.....	24
Obrázek 8 Charakteristické vrcholy morfologických struktur polymerů	28
Obrázek 9 Schématické znázornění FTIR spektrometru	31
Obrázek 10 Schématický diagram DSC křivek	32
Obrázek 11 WAXS difrakční spektrum BP	37
Obrázek 12 Identifikace píků krystalických forem I a II v iPB-1 nepřekládaný získaných metodou WAXS.....	41
Obrázek 13 Průběh DSC pro iPB-1 nepřekládaný.....	42
Obrázek 14 Průběh fázové transformace vzorku iPB-1 + 10 % BP po druhém tavení, typ fázové transformace M	44
Obrázek 15 FTIR spektrum 1 měsíc pro lisování	48

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Navážky pro přípravu vzorků	39
Tabulka 2 Stav vzorků měřený metodou SAXS 1 měsíc po lisování	45
Tabulka 3 Stav vzorků měřený metodou WAXS 1 měsíc po lisování.....	46
Tabulka 4 Změřené charakteristické teploty	47
Tabulka 5 Tvrdost Shore D 1 měsíc po lisování.....	49

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PB	polybuten
PB-1	polybuten-1
PIB	polyizobutylene
iPB-1	isotaktický polybuten-1
ρ_{CI}	hustota krystalické fáze polymeru formy I [g/m ³]
ρ_{CII}	hustota krystalické fáze polymeru formy II [g/m ³]
ρ_A	hustota amorfni fáze polymeru [kg/m ³]
LP	long period (dlouhá perioda) [nm]
XDR	rentgenová difrakce
SAXS	rozptyl rentgenového záření pod malým úhlem (Small angle X-ray scattering)
WAXS	rozptyl rentgenového záření pod velkým úhlem (Wide angle X-ray scattering)
FTIR	Fourierova transformační infračervená spektroskopie
IR	infračervené záření
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
BP	bambusový prášek
CuK α	rentgenové záření vyzařované měděnou anodou
π	Ludolfovo číslo
q_{max}	hodnota rozptylového vektoru při maximální intenzitě
T_{m1}	teplota tání při prvním tavení [°C]
T_{m2}	teplota tání při druhém tavení [°C]
T_c	teplota krystalizace [°C]
R	průměr [mm]
Θ	Braggův úhel [°]
r	poločas fázové transformace [h]
IP	indukční perioda [h]

L₁₁₀ velikost/kvlita krystalitu [Å]

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Tabulka 6 Vliv příměsi BP na fázovou transformaci

