

Vliv polymerních příměsí na fázový přechod isotaktického polybutenu -1

Václav Srb

Bakalářská práce
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Václav Srb
Osobní číslo:	T18065
Studijní program:	B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Vliv polymerních příměsí na fázový přechod isotaktického polybutenu -1

Zásady pro vypracování

- 1) vypracujte literární rešerži na zadané téma
- 2) připravte vzorky a proveďte jejich RTG analýzu a další základní hodnocení
- 3) vyhodnotte získané údaje
- 4) vypracujte závěr

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam doporučené literatury:

- GOHIL, R. M. a PETERMANN. Mixed crystals in polymer blends: Polypropylene-polybutene-1 system. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2006, 18(2), 217-232.
- KASZONYIOVA M.; RYBNIKAR F.; GEIL, P.H.; Polymorphism of isotactic poly(butene-1), *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2005, B44, 377-396
- AZZURRI, Fiorenza, Giovanni C. ALFONSO, Marian A. GÓMEZ, M. Carmen MARTI, Gary ELLIS a Carlos MARCO. Polymorphic Transformation in Isotactic 1-Butene/Ethylene Copolymers. *Macromolecules*. 2004, 37(10), 3755-3762

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

Datum zadání bakalářské práce: **1. února 2021**
Termín odevzdání bakalářské práce: **21. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Bakalářská práce se soustředí na studium vlivu polymerních příměsí na rychlost fázového přechodu isotaktického polybutenu-1 z nestabilní fáze II do stabilní fáze I. V obecném zájmu je, aby čas přechodu byl co nejkratší.

V teoretické části je zahrnuta charakteristika samotného materiálu a jeho možná užití za předpokladu urychlení fázového přechodu. Dále je zde popsána problematika fázového přechodu a vlivy, které na fázovou transformaci působí. Jsou zde stručně charakterizovány použité polymerní příměsi.

V praktické části je popsána příprava směsí isotaktického polybutenu-1 s dalšími polymery a metoda vyhodnocení pomocí rentgenové difraktometrie s porovnáním podílu jednotlivých krystalických fází ve vzorku a podílu celkové krystalinity v určitém čase.

Ze studovaných polymerních příměsí měla na fázovou transformaci II→I isotaktického polybutenu-1 0110 nejvíce urychlující efekt příměs 5 % lineárního polyethylenu s nízkou hustotou. Na fázovou transformaci II→I isotaktického polybutenu 0300 měla nejvíce urychlující efekt příměs 5 % polystyrenu. Naopak v případě příměsi 5 % ataktického polypropylenu byla u isotaktického polybutenu-1 0110 pozorována téměř stabilní krystalická fáze II. Podíl celkové krystalinity se při přidávání polymerních příměsí u isotaktického polybutenu-1 snižoval.

Klíčová slova: iPB-1, polymerní příměs, fázový přechod, fázová transformace II→I.

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with the effect of polymer admixtures on the phase transition rate of isotactic polybutene-1 from unstable phase II to stable phase I. In general, the interest is to shorten the transition time as much as possible.

The theoretical part of the study includes the characteristics of isotactic polybutene-1 and its possible applications provided that the phase transition is accelerated. Furthermore, the problem of phase transition and the influences that act on the phase transformation are described here. The used polymer admixtures are briefly characterized here.

The practical part describes the preparation of mixtures of isotactic polybutene-1 with other polymers and the method of evaluation by X-ray diffractometry by comparison of the proportion of individual crystalline phases in the sample and the proportion of total crystallinity at certain time.

Of the studied polymer admixtures, the addition of 5 % linear low density polyethylene to isotactic polybutene-1 0110 and the addition of 5 % polystyrene to isotactic polybutene-1 0300 had the most accelerating effect on the II→I phase transformation of isotactic polybutene-1. On contrary, in the case of an admixture of 5 % atactic polypropylene, an almost stable crystalline phase II was observed with isotactic polybutene-1 0110. The proportion of total crystallinity decreased with isotactic polybutene-1 with increasing amount of polymer admixtures.

Keywords: iPB-1, polymer admixture, phase transition II→I

Počátek poznání je bázeň před Hospodinem, moudrostí a kázní pohrdají hlupáci.
Studijní Bible (Příslaví 1;7)

Rád bych poděkoval mé vedoucí práce doc. Ing. M. Hřibové Ph. D. za trpělivost, ochotu a podnětné rady. Dále bych rád poděkoval mým kolegům, kamarádům a blízkým a také svému domovskému oddílu Pathfinder č. 130 *B.Z.Z.Z.*

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 CHARAKTERIZACE ISOTAKTICKÉHO POLYBUTENU-1	12
1.1 MOŽNÉ APLIKACE iPB-1	12
1.1.1 Trubky z iPB-1	13
1.1.2 Průmyslové využití směsí s isotaktickým polybutenem-1	13
1.1.3 Potravinové obaly se snadným otevíráním	14
1.1.4 Smršťovací folie z isotaktického polybutenu-1	14
1.1.5 Problém plného využití potenciálu iPB-1	14
1.2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ	15
1.2.1 Průběh krystalizace	15
1.2.2 Podmínky ovlivňující krystalizaci.....	16
1.3 KRYSTALIZACE iPB-1	16
1.4 PROBLEMATIKA FÁZOVÝCH PŘECHODŮ iPB-1.....	16
2 FÁZOVÁ TRANSFORMACE II→I	19
2.1 POSUZOVÁNÍ FÁZOVÉ TRANSFORMACE	19
3 MĚŘENÍ RYCHLOSTI FÁZOVÉ TRANSFORMACE	23
3.1 RENTGENOVÁ DIFRAKTOMETRIE	23
3.1.1 Zpracování dat naměřených rentgenovou difrakcí.....	24
4 VYBRANÉ FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ RYCHLOST FÁZOVÉ TRANSFORMACE II→I	26
4.1 FYZIKÁLNÍ PODMÍNKY.....	26
4.1.1 Tlak	26
4.1.2 Rychlost a podmínky chladnutí.....	26
4.1.3 Okolní teplota.....	26
4.2 CHEMICKÉ PODMÍNKY	27
4.2.1 Molární hmotnost	27
4.2.2 Kopolymerace	28
4.2.3 Směsi s jinými polymery.....	28
4.3 PŘEDPOKLADY PRO SMĚŘOVÁNÍ DALŠÍHO VÝZKUMU	31
II PRAKTICKÁ ČÁST	32
5 CÍL PRÁCE	33
6 SPECIFIKACE POUŽITÝCH MATERIÁLŮ	34
6.1 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1	34
6.1.1 Topyl PB 0110M.....	34
6.1.2 Koattro PB 0300M	35
6.2 POLYMERNÍ PŘÍMĚSI.....	35

6.2.1	LDPE Bralen+ FB 2-30.....	36
6.2.2	LLDPE Exxon Mobil powder LL6201 RQ.....	38
6.2.3	PS Krasten 171-98-81	39
6.2.4	iPS Polymer institute Brno.....	40
6.2.5	aPP Polymer institute Brno	40
6.2.6	iPP Polymer institute Brno.....	41
7	VZORKY	42
7.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	42
7.2	VYSTAVENÍ VZORKŮ PROSTŘEDÍ PAR	42
8	MĚŘENÍ A VYHODNOCENÍ.....	44
8.1	METODY A PŘÍSTROJE.....	44
8.1.1	RTG difraktometrie	44
8.1.2	Optická mikroskopie	45
9	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE.....	46
9.1	RTG DIFRAKTOMETRIE	46
9.1.1	Příměsí přidané výrobcem.....	48
9.1.2	Polymerní příměsí	48
9.1.3	Celková krystalinita vzorků při prvním RTG měření	51
9.1.4	Celková krystalinita vzorků po jednom měsíci od roztavení	52
9.2	OPTICKÁ MIKROSKOPIE	53
9.2.1	Identifikace sférolitů a mísitelnost polymerních složek.....	53
	ZÁVĚR	57
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	59
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	71
	SEZNAM OBRÁZKŮ	73
	SEZNAM TABULEK.....	74

ÚVOD

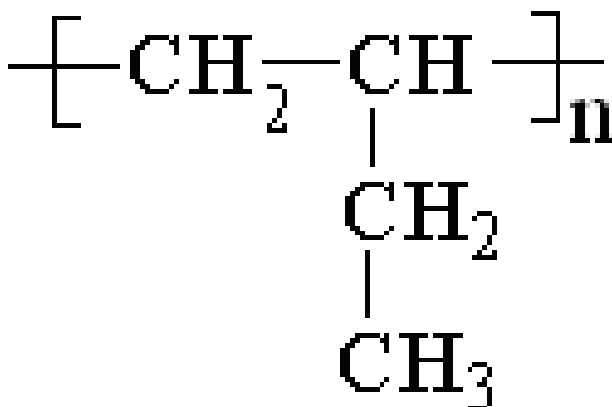
V současné průmyslové době jsou kladeny stále větší nároky na materiály. Technické aplikace si žádají materiály specifických chemických i fyzikálních vlastností, které splňují požadavky na odolnost a stálost a zároveň jsou bezpečné, recyklovatelné a šetrné k životnímu prostředí, a navíc mají dobré optické a senzorické vlastnosti, které navnadí zákazníka a jsou výhodné pro koncového uživatele. Odpovědí na tyto čím dál náročnější požadavky je výzkum a vývoj nových materiálů a také snaha o co největší spektrum aplikací již používaných materiálů, které jsou pouze optimalizovány pro tyto nové aplikace.

Bakalářská práce se věnuje fázovému přechodu II→I isotaktického polybutenu-1. Tento materiál se může nacházet až v pěti různých krystalových modifikacích s různými vlastnostmi a jeho transformace mezi jednotlivými krystalickými fázemi ztěžují průmyslové uplatnění tohoto polymeru.

Cílem práce je prozkoumat vliv vybraných polymerních příměsí na fázový přechod isotaktického polybutenu-1 II→I, s cílem fázový přechod co nejvíce urychlit a při tom zachovat celkovou krystalinitu a tím většinu mechanických vlastností materiálu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHARAKTERIZACE ISOTAKTICKÉHO POLYBUTENU-1



Obrázek 1: *Strukturní vzorec iPB-1 [1]*

Isotaktický polybuten-1 (iPB-1) je lineární stereoregulární polymer ze skupiny polyolefinů. Monomerem je 1-buten, který se získává při zpracování ropy. Polymerace je ionová, nebo komplexně koordinační za přítomnosti Ziegler Nattových katalyzátorů (heterogenní katalyzátory složené z kovů IV. – VIII. skupiny a organometalických sloučenin kovů I. až III. skupiny, jež

zajišťují vznik polymerů s vysokým stupněm stereoregularity) [2]. Polymeraci je možno provádět jako srážecí, blokovou, nebo v plynné fázi. iPB-1 se vyznačuje dobrými mechanickými vlastnostmi a dobrou chemickou a fyzikální odolností. Dobře odolává i vysokým teplotám a mechanickému namáhání.

1.1 Možné aplikace iPB-1

Vzhledem k dobrým zpracovatelským vlastnostem iPB-1 nachází již nyní široké uplatnění. Je možné jej zpracovávat vstřikováním, vytlačováním i vyfukováním. [1]

iPB-1 je možno nalézt samostatně i ve směsích a kopolymerech (například s polypropylenem, nebo polyethylenem) ve vodovodních trubkách a trubkách pro podlahové vytápění, jako součást obalů, včetně obalů na potraviny.

Dále je isotaktický polybuten-1 součástí zemědělských folií, směsí pro výrobu automobilových dílů (i ve směsích s kaučukem). Isotaktický polybuten-1 je jednou z izolačních vrstev optických a elektrických kabelů (nepropouští páru a má dobré izolační vlastnosti). Lze jej využít jako součást povlaků jiných materiálů a součást nátěrových hmot. Uplatnění nalézá i v kosmetice, také jako přísada do maziv a paliv, jako součást pneumatik a v neposlední řadě jako přísada modifikující viskozitu jiných materiálů. [1, 3, 4]

Mezi průmyslové výrobce iPB-1 patří Kemat (Belgie), LyondellBasel (Nizozemsko) a Mitsui Chemicals (Japonsko).

1.1.1 Trubky z iPB-1

Isotaktický polybuten-1 je díky dobré tepelné odolnosti a pružnosti využíván na výrobu vodovodních trubek na teplou a studenou vodu a na výrobu trubek pro speciální aplikace, například podlahové topení. Výhodou použití trubek z iPB-1 je snazší a rychlejší instalace potrubí díky jeho lepší pružnosti oproti jiným materiálům, ze kterých se trubky běžně vyrábějí. Trubky z iPB-1 nejsou náchylné ke korozi a zanášení vodním kamenem. Díky pružnosti trubka vyrobená z isotaktického polybutenu-1 dokáže také lépe kompenzovat hydraulické přechodové jevy (např. velké výkyvy tlaku při prudkém uzavření kohoutu na konci potrubí). V porovnání s konvenčně vyráběnými vodovodními trubkami z kovu (například měď, litina, nerez) jsou trubky vyrobené z isotaktického polybutenu-1 ekonomicky výhodnější a také šetrnější k životnímu prostředí, neboť je jejich výroba méně energeticky náročná. [5]

Některé výzkumy upozorňují, že životnost vodovodních trubek vyrobených z iPB-1 může být zkrácena přítomností chloru, jenž je do pitné vody přidáván z důvodu dezinfekce. Chlor přítomný v pitné vodě teoreticky dokáže narušit strukturu vodovodní trubky vyčerpáním antioxidačního systému a následně způsobit degradaci polymeru a selhání trubky. Bylo experimentálně ověřeno, že životnost trubky rapidně klesá, pokud je vystavena vodě s koncentrací chloru $0,5 \text{ g/m}^3$, nebo vyšší. V současné době je ale v České republice platná legislativa (vyhláška 252/2004 Sb.), jež nepřipouští koncentraci chloru u spotřebitele vyšší než $0,3 \text{ g/m}^3$. [6, 7]

1.1.2 Průmyslové využití směsí s isotaktickým polybutenem-1

Isotaktický polybuten-1 může být díky dobrým reologickým vlastnostem plněn rozličnými plnivy až na 70 %. Kvůli tomu a díky jeho nízké teplotě tání (méně než $130 \text{ }^\circ\text{C}$) může být součástí bezhalogenových systémů zpomalujících hoření. [5]

Isotaktický polybuten-1 je také možno využít jako matici předsměsi (koncentrovaná směs, která se během zpracovatelského procesu přimíchává do finální směsi) obsahující obtížně dispergovatelné, nebo teplotně citlivé pigmenty. Díky snadnému rozptýlení isotaktického polybutenu-1 v polymerní směsi je možné jej využít jako pomocnou zpracovatelskou přísadu, zajišťující dobrou disperzi přísad a tím umožňující snížení tlaku ve zpracovatelském stroji. [5]

1.1.3 Potravinové obaly se snadným otevíráním

Potravinový obal se snadným otevíráním (peelable seal, seal peel bag) je obal, který splňuje všechny požadavky týkající se ochrany potravin (vzduchotěsnost, mechanická odolnost, tvarová stálost apod.), ale navíc jej lze snadno otevřít rukama pomocí „odloupnutí“ dvou vrstev obalu. Takovýto obal je v porovnání se standardním obalem uživatelsky příjemnější. [8, 9]

Na obalu je záměrně vytvořeno slabé místo, kde dochází ke styku dvou nemísitelných polymerů. Na tomto styku je pomocí odloupnutí dvou nemísitelných vrstev možno obal otevřít i s použitím malé síly. Slabé místo je na obalu graficky vyznačeno. [8, 9]

V případě použití směsi isotaktického polybutenu-1 a jiného polymeru na obalu se snadným otevíráním je využíváno omezené mísitelnosti iPB-1 s některými dalšími komerčními polymery. Ohledně mísitelnosti iPB-1 a dalších polymerů se výzkumy neshodují, jak bude diskutováno níže. [8, 9]

1.1.4 Smršťovací folie z isotaktického polybutenu-1

V minulosti bylo navrženo také využití isotaktického polybutenu-1 k výrobě smršťovací folie. Folie dosahuje obdobných optických a smršťovacích vlastností jako smršťovací folie vyráběné z vinylových polymerů. Folie vyrobená z iPB-1 tyto vlastnosti kombinuje s mechanickými vlastnostmi typickými pro polyolefiny a výrobky z nich. [10]

1.1.5 Problém plného využití potenciálu iPB-1

Praktické užití iPB-1 komplikuje především spontánní nevratná a pomalá fázová transformace z metastabilní krystalické fáze II, která má špatné mechanické vlastnosti, do stabilní krystalické fáze I, jež má mechanické vlastnosti dobré a je aplikačně žádána. Další komplikací plného průmyslového využití je spojení fázové transformace se změnou hustoty, a tedy smrštěním výrobku o cca 4% [11].

1.2 Krystalizace polymerů

Krystalizace polymerů je způsob uspořádání nadmolekulární struktury. Krystalizace jsou schopné pouze některé polymery, jež jsou označovány jako semikrystalické. Tyto polymery, na rozdíl od polymerů amorfních (které nejsou schopny krystalizace vůbec), obsahují v určitých podmínkách z hlediska nadmolekulární struktury alespoň dvě vedle sebe existující fáze: fázi krystalickou a fázi amorfni. [12-14]

V amorfni fázi jsou řetězce makromolekul náhodně zapleteny do tzv. zapletenin a statistických klubek. Pro krystalickou fázi je vyžadována specifická vzájemná poloha řetězců a jejich uspořádání do pravidelných struktur (tzv. lamel) vedle sebe. Proto je míra neurčitosti (entropie) krystalické fáze nižší. [12-14]

Hnací silou vytvoření krystalické fáze polymeru je pokles energie uložené v termodynamickém systému (entalpie). S poklesem entalpie je spojen pokles entropie systému, který nesmí být příliš velký, aby krystalizaci polymeru nezabrzdil. [14]

Polymer nemůže vzhledem k délce makromolekulárního řetězce a strukturním a chemickým nepravidlostem makromolekul dosáhnout za normálních podmínek plně krystalického stavu. Proto jsou lamely obklopeny amorfni fází a polymer je tedy semikrystalický. [12-14]

1.2.1 Průběh krystalizace

Proces krystalizace začíná nukleací (tvorbou krystalických zárodků) po ochlazení pod teplotu tání. Nukleace může být homogenní (probíhá na částicích daného materiálu), nebo heterogenní (probíhá na příměsi v materiálu). Přísady podporující nukleaci jsou nazývány nukleační činidla. [12-14]

Po nukleaci následuje fáze růstu polymerních krystalů, který se skládá z difúze polymerních segmentů ke krystalu, adsorpce segmentů na povrch krystalu za vzniku dvourozměrného zárodku (sekundární nukleace) a skládání molekuly na povrchu v okolí přichyceného zárodku. [12-14]

1.2.2 Podmínky ovlivňující krystalizaci

Proces krystalizace je ovlivněn vlastnostmi materiálu i vnějšími podmínkami. Vlastnosti materiálu pozitivně ovlivňující krystalizaci jsou například geometrická pravidelnost řetězce, úzká distribuce molekulových hmotností, linearita polymerních řetězců a molekulová hmotnost [14].

Z vnějších vlivů a podmínek krystalizaci ovlivňují zejména fyzikální podmínky, jako například teplota při které probíhá krystalizace, tlak, rychlost ochlazování a případné mechanické namáhání vzorku. [12-14].

1.3 Krystalizace iPB-1

iPB-1 se vyskytuje ve třech základních krystalových modifikacích se dvěma dalšími podvariantami v závislosti na výrobě vzorku, podmínkách a čase skladování (tab. 1, obr. 2 a 3) [1].

Největší výzkumná pozornost je věnována fázím II a I, neboť metastabilní fáze II je získávána z taveniny i roztoku za standartních podmínek. Fáze I je stabilní a polymer do ní samovolně nevratně přechází z fáze II procesem fázové transformace II→I [11].

1.4 Problematika fázových přechodů iPB-1

V tabulce 1 je možno nalézt některé vybrané vlastnosti jednotlivých fází. Obrázky 2 a 3 znázorňují možné způsoby přípravy jednotlivých fází.

Tabulka 1: Základní vlastnosti krystalových modifikací iPB-1 [11]

fáze	tvar mřížky	šroubovice	Hustota [g/cm ³]	rozměry mřížky [Å]		
				a	b	c
I	rombohedrální	2·3/1	0,95	17,7	17,7	6,5
I'	rombohedrální	3/1	0,95	17,7	17,7	6,5
II	tetragonální	2·11/3	0,907	14,85	14,85	20,6
				14,89	14,89	20,87
				15,42	15,42	21,05
II'	<i>nebyla předmětem výzkumu, není blíže popsána</i>					
III	Ortorombická	2·4/1	0,897	12,38	8,8	7,56
				12,49	8,96	7,6

Krystalická fáze I' je obvykle připravována krystalizací za zvýšeného tlaku, nebo srážením z roztoku a velmi se podobá krystalické fázi I. [11, 15]

Krystalickou fázi II je možné připravit jak z taveniny, tak z roztoku za běžných podmínek. Tato metastabilní fáze II po vyrobení postupně přechází procesem fázové transformace, která začíná na povrchu vzorku, ve stabilní krystalickou fázi I. [11, 15]

Stabilní krystalickou fázi II je možné připravit smícháním iPB-1 s 5 % ataktického polypropylenu (aPP) a udržováním vzorku v prostředí vodních par. [11, 15]

Krystalická fáze III je připravována většinou z roztoku a také není stabilní. Při temperování vzorků na teplotu vyšší než 96 °C přechází forma III velmi rychle ve formu II, která následně pomalu transformuje do formy I. [11, 15] Při temperování vzorků na teplotu o málo nižší než 95 °C byla pozorována částečná fázová transformace III→I. Při teplotách výrazně nižších než 95 °C byla pozorována fáze III jako stabilní [16, 17].

2 FÁZOVÁ TRANSFORMACE II→I

Fázová transformace II→I je z hlediska praktických aplikací iPB-1 nejdůležitější. Je to děj, při kterém se mění krystalová modifikace krystalické části vzorku iPB-1 ze snadno připravitelné metastabilní tetragonální krystalické fáze II do stabilní rombohedrální krystalické fáze I, která je aplikačně žádaná, protože má dobré mechanické vlastnosti.

[1, 18]

Při tomto procesu může docházet i ke změně celkové krystalinity (podílu krystalické fáze ve vzorku), jež je také sledována [19].

Samotnou rychlost fázové transformace lze ovlivnit mnoha chemickými i fyzikálními parametry. V minulosti proběhlo mnoho výzkumů, které se ovlivněním rychlosti fázové transformace zabývaly, avšak doposud se nepodařilo proces fázové transformace II→I plně objasnit. [11, 15, 20]

S fázovou transformací II→I se pojí také změna hustoty výrobku a zlepšení některých mechanických vlastností například tahového modulu. [11, 21]

Z důvodu redukce nákladů a optimalizace výroby (odstranění nutnosti skladovat výrobky během fázové transformace) je proto nejvýhodnější dosáhnout co nejkratšího času fázové transformace II→I pomocí pokud možno jednoduchých a ekonomicky akceptovatelných podmínek.

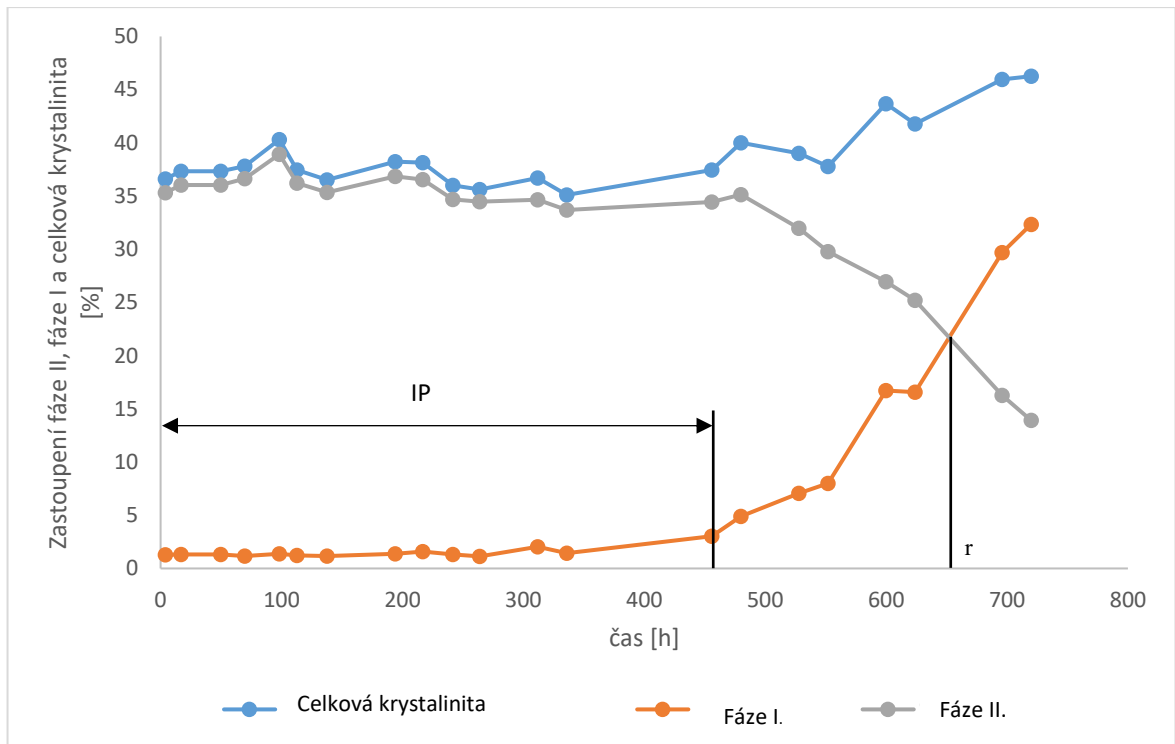
2.1 Posuzování fázové transformace

Jedním z kritérií, dle kterých je možno hodnotit rychlost fázové transformace je poločas fázové transformace τ [h], který vyjadřuje dobu, za kterou dojde k vyrovnání podílu krystalických fází II a I v krystalické části vzorku. Za standartních podmínek činí poločas fázové transformace II→I (v závislosti na druhu iPB-1) cca 59 – 60 hodin. [11]

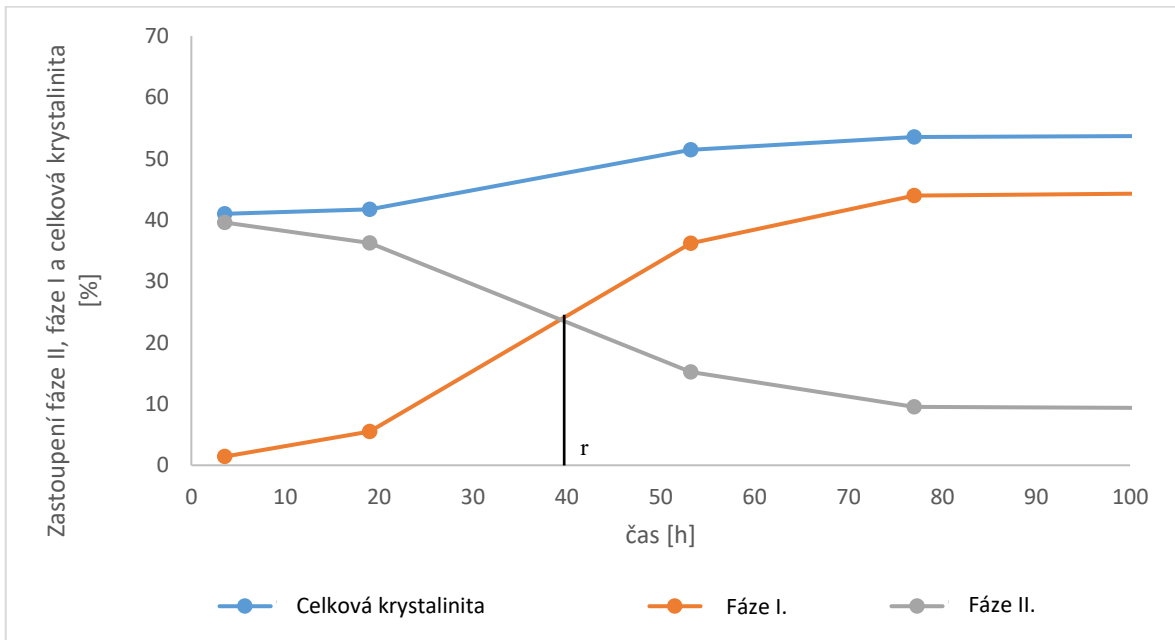
Při studiu průběhu fázové transformace je možno rozlišit tři typy možných průběhů fázové transformace.

- Typ M – po roztavení fázová transformace zdánlivě neprobíhá a je možno pozorovat různě dlouhou indukční periodu (IP [h]). Po uplynutí doby indukční periody následuje časový úsek, kdy fázová transformace probíhá rovnoměrně. Po dosažení 80 – 90 % fázové transformace nastává zpomalení (sekundární transformace). Dle dostupných pozorování však fázová transformace nebyla plně dokončena ani po více než sedmnácti letech od roztavení vzorku [22, 23]. (obr. 4)
- Typ N – fázová transformace se rozběhne bez indukční periody rovnoměrnou rychlostí, kterou pokračuje až do 80 – 90 %, pak probíhá sekundární transformace. (obr. 5)
- Typ P – po roztavení je možné pozorovat prudký nárůst krystalické fáze I. Rychlost fázové transformace $II \rightarrow I$ je v tomto případě vysoká a zpomaluje se až při dosažení 80 – 90 % fázové transformace, kdy nastává zpomalení a začíná sekundární transformace. (obr. 6)

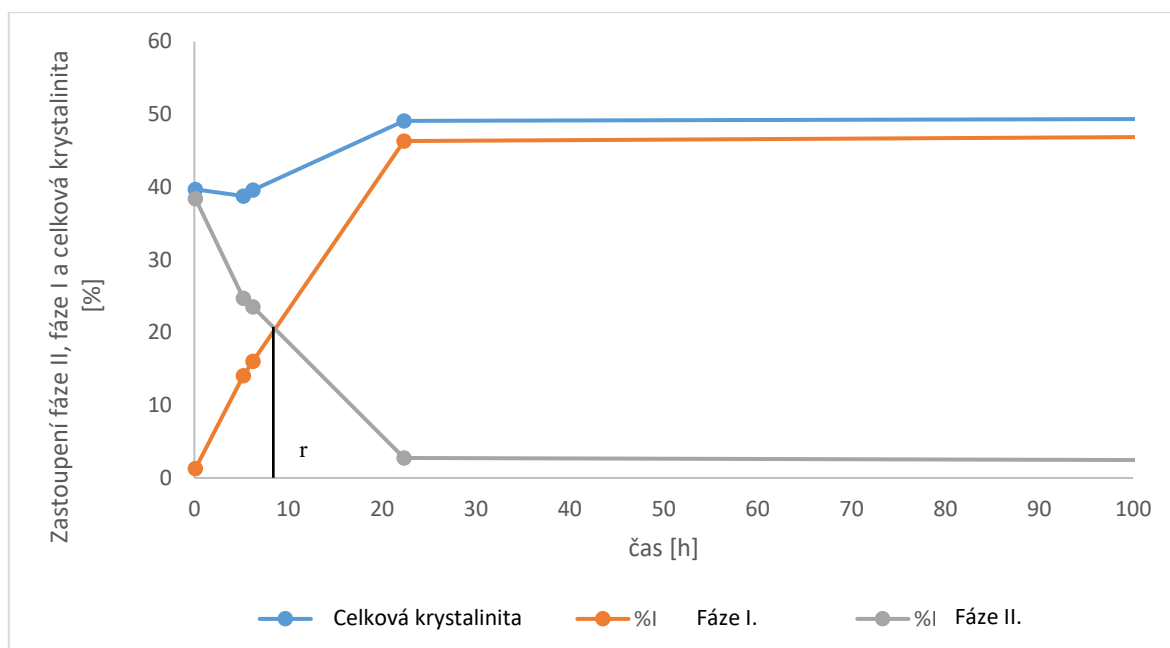
Pro zhodnocení průběhu fázové transformace a přiřazení typu fázové transformace (M, N, nebo P) jsou naměřené podíly jednotlivých fází v procentech celkové krystalinity vyneseny do grafu jako funkce času (obrázek 4, 5, 6). Dále je do grafu jako funkce času vynesena také celková krystalinita. Z takového grafu je možno snadno odečíst poločas fázové transformace, typ fázové transformace a indukční periodu. [18]



Obrázek 4: Typ transformace M (iPB-1 0110 + 2,3% aPP)



Obrázek 5: Typ transformace N (iPB-1 0110 + 20 % LDPE) [18]



Obrázek 6: Typ transformace P (*iPB-1 0110 + 5 % aPP v parách xylenu*)

3 MĚŘENÍ RYCHLOSTI FÁZOVÉ TRANSFORMACE

Pro stanovení podílu jednotlivých krystalických fází se užívá krom jiného rentgenové (RTG) difraktometrie, diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).

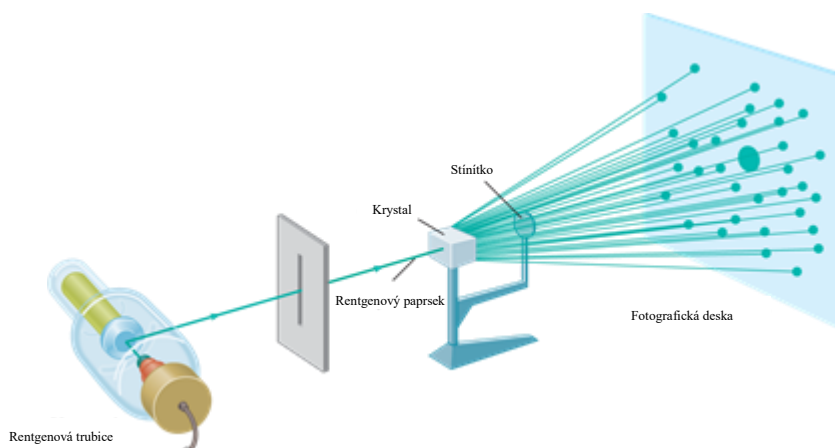
3.1 Rentgenová difraktometrie

Rentgenová difraktometrie představuje jednu z možností sledování rychlosti fázové transformace. Pomocí RTG difraktometrie je možné zjistit tvar krystalické struktury, jenž je u krystalické fáze II jiný, než u krystalické fáze I [24].

Samotné zpracování dat rentgenové difrakce je velmi komplikovaný proces. Jelikož tato metoda není přímo tématem práce, byl následující text omezen na nejjednodušší případ – difrakci na monokrystalu kubické prosté mřížky.

Při zanedbání defektů krystalu je jeho krystalická struktura uspořádána trojrozměrně periodicky. Jedná se tedy o všesměrové opakování tzv. elementární mřížkové buňky. Jako elementární buňku můžeme tedy označit nejmenší část krystalové mřížky, která se periodicky opakuje. [25, 26]

Pokud tuto buňku osvítime monochromatickým rentgenovým zářením, které má vlnovou délku srovnatelnou s velikostí atomů v mřížce a jehož energie není dostatečně velká na způsobení emise elektronu, atomy zkoumané látky přijatou energií ze záření re-emitují a dojde k elastické difrakci (pružnému rozptylu) (obr. 7). [27, 28]



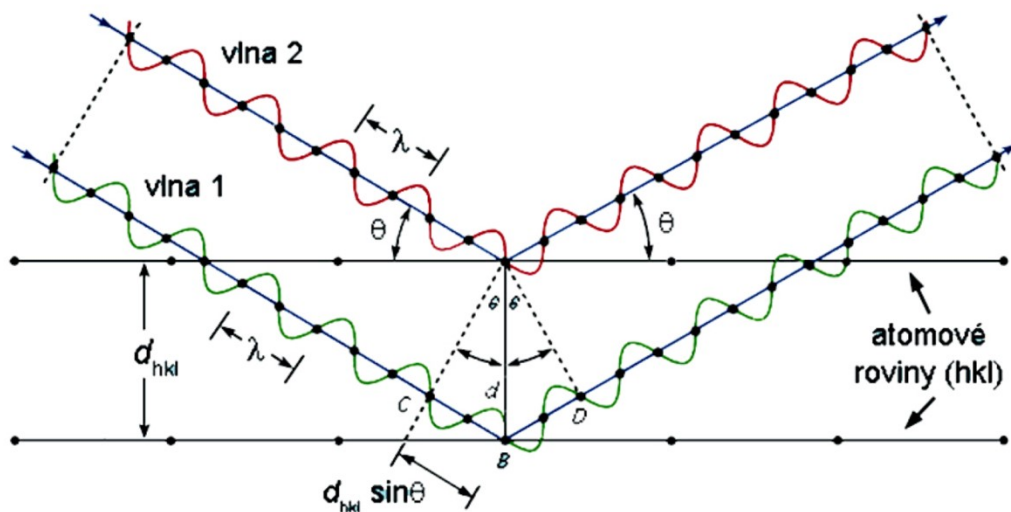
Obrázek 7: Schéma jednoduchého RTG experimentu [29]

3.1.1 Zpracování dat naměřených rentgenovou diffrakcí

Při vzájemném setkání paprsků, jež jsou ovlivněny diffrakcí na různých atomech krystalu z různých rovin krystalické mřížky, dochází mezi těmito paprsky k interferenci (obr. 8). [27, 28]

Ta může být buď pozitivní (konstruktivní): dojde k sečtení paprsků a na detektoru se objeví bod (maximum). Nebo negativní (destruktivní): paprsky se vzájemně vyruší a na detektoru se objeví minimum, tedy žádná reflexe, bod se neobjeví. [25, 26]

Pokud mají paprsky spolu kladně interferovat a vytvořit maximum, musí jejich vzájemné posunutí být rovno přirozenému násobku vlnové délky paprsku. [25]



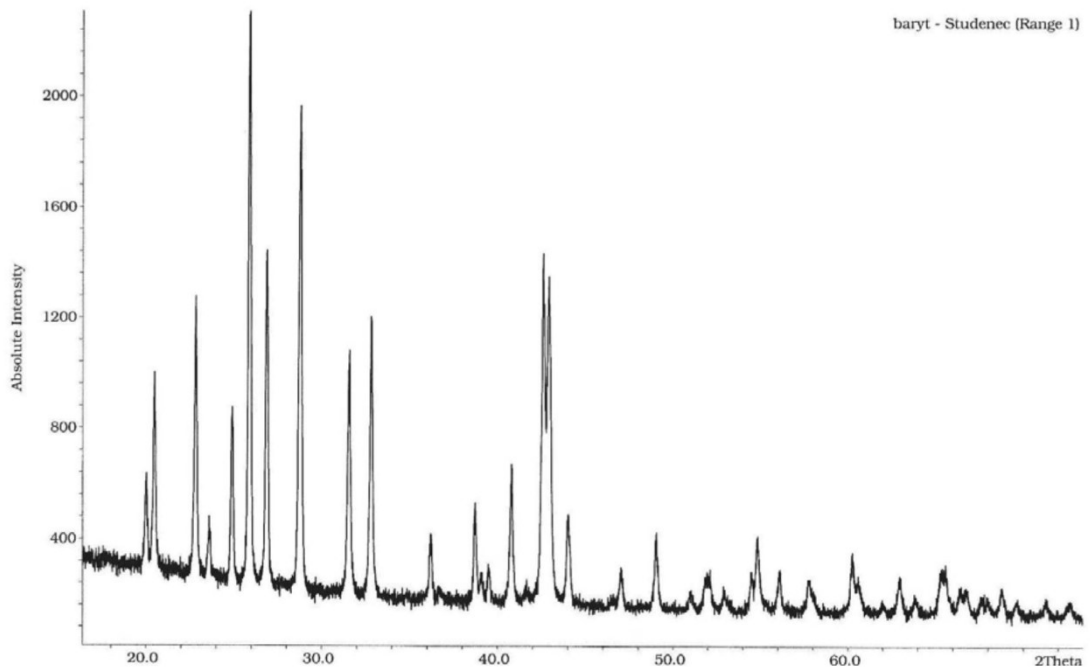
θ ... úhel dopadu (odrazu)

d_{hkl} ... vzdálenost atomových rovin

λ ... vlnová délka paprsku

Obrázek 8: Difrakce RTG paprsku v materiálu [30]

Z RTG difraktometru získáváme jako výsledek měření zpravidla graf závislosti intenzity reflexí na poloze detektoru vůči vzorku (θ [°]) (obr. 9). [31]



Obrázek 9: Graf četnosti reflexí v závislosti na poloze detektoru vůči vzorku [31]

S využitím Braggovy rovnice (1) je pak snadno možné vypočítat polohy jednotlivých atomů v krystalické mřížce.

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

kde:

d...vzdálenost krystalických rovin,

θ ...úhel dopadu a odrazu záření,

n...celé přirozené číslo,

λ ...vlnová délka RTG záření [25].

Ze znalosti poloh jednotlivých atomů je možné „sestavit“ obraz krystalické struktury materiálu a posoudit o jakou krystalickou modifikaci se jedná.

4 VYBRANÉ FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ RYCHLOST FÁZOVÉ TRANSFORMACE II→I

4.1 Fyzikální podmínky

Základními fyzikálními podmínkami ovlivňujícími krystalizaci jsou teplota a tlak. Vzhledem k jiným výzkumům, které věnují pozornost těmto vlivům, se tato práce vlivu teploty a tlaku na fázovou transformaci II→I věnuje pouze okrajově.

4.1.1 Tlak

Dle výsledků Arméniho a Baera zvýšení hydrostatického tlaku nebo deformace vzorku tahem nebo smykem při laboratorní teplotě akcelerovalo fázovou transformaci. [32, 33]

Hong a Spuriell potvrdili, že zvýšení rychlosti fázové transformace krystalů válčováním za studena bylo výsledkem napětí nebo deformace ve vzorku. Molekulární orientace při zpracování taveniny také zvýšila rychlost fázové transformace, ale bylo méně účinné než válčování za studena, které samo o sobě působilo poměrně malou změnu molekulární orientace [34].

Nakafuku a Miyaki dospěli k závěru, že použitím tlaku nad 0,09 MPa byl fázový přechod do fáze I plně dokončen a fáze II nebyla po působení tlaku ve vzorku pozorována, což je v souladu s výsledky Kaszonyiové a Rybníkáře. [11, 35]

4.1.2 Rychlost a podmínky chlazení

Bylo zjištěno, že prudce ochlazené vzorky dosáhly poločasu fázové transformace rychleji (iPB-1 0300 již za 37 hodin, typ přechodu N), než nechlazené vzorky. Prudce podchlazené vzorky měly ale v porovnání s vzorky volně chlazenými nižší celkovou krystalinitu (65% amorfni fáze místo 58% amorfni fáze u volně chlazeného vzorku). [11]

4.1.3 Okolní teplota

Co se týče vlivu okolní teploty byly výsledky nejednotné.

Dle experimentů Kaszonyiové a Rybníkáře bylo zjištěno, že nejrychlejší průběh má fázová transformace při teplotě 25 °C. Nižší, nebo vyšší teploty fázovou transformaci zpomalují, ale typ M nebyl teplotou ovlivněn. [36]

Boor a Mitchel stanovili optimální teplotu na 10 °C [37], později okolo 15 °C [38]. Maruyama et al. stanovili optimální teplotu na 11,8 °C [39]. Powers et al. stanovili optimum

na 20 °C [40], Su et al. na 0 °C [41], Hu a Tashiro na 30 °C [42] a Azzuri et al. naměřili největší rychlost fázové transformace při 20 °C a pak při 0 °C [43].

Rui Xin et al. zjistili, že nukleace probíhá nejrychleji při podchlazení vzorku na -10 °C, avšak tato teplota je příliš nízká pro růst krystalické fáze I [44].

4.2 Chemické podmínky

4.2.1 Molární hmotnost

Vlivu molární hmotnosti na fázovou transformaci II→I u iPB-1 byla věnována velká pozornost.

Dle výsledků Foglia a Chau et al. největších rychlostí fázové transformace II→I dosahují oligomery s molární hmotností menší než 4000 g/mol. Rychlost fázové transformace se dle experimentů jeví jako nepřímo úměrná délce polymerního řetězce. Tedy s klesající délkou řetězce roste rychlost fázové transformace II→I. [45, 46]

Rychlost fázové transformace II→I nezávislou na molární hmotnosti v rozmezí 120 000 g/mol – 850 000 g/mol zjistili Alfonso a Azzuri. [43, 47, 48]

He et al. zkoumal vliv konformace řetězce na fázový přechod II→I. U vzorků iPB-1 s nízkou molární hmotností krátké pevné řetězce spojující sousední krystaly podporují nukleaci a růst fáze I. Větší množství volných částí polymerních řetězců mezi lamelami může u vzorků iPB-1 s vyšší molární hmotností zpomalit fázovou transformaci II→I [49].

Výsledky Kaszonyiové a Rybníkáře potvrzují, že vzorky iPB-1 s vyšší molární hmotností mají vyšší poločas fázové transformace. Tento jev vysvětlují nižší relativní objemovou koncentrací volných konců polymerních řetězců. [11]

Hiroshi et al. potvrdili, že rychlost fázové transformace souvisí se střední molární hmotností a s mobilitou taveniny, která je na molární hmotnosti závislá. [50]

Aihua et al. studoval fázovou transformaci II→I jako dva oddělené, ale vzájemně se ovlivňující procesy: rozpad krystalické fáze II a formování krystalické fáze I. Dle výsledků, které publikoval, proces rozpadu krystalické fáze II není při laboratorní teplotě příliš závislý na molární hmotnosti. Proces formování krystalické fáze I vykázal závislost na průměrné délce polymerního řetězce, a tedy na molární hmotnosti. Rychlost fázové transformace se

se zvyšující molární hmotností snižovala. To bylo pravděpodobně způsobeno přítomností delších úseků polymerního řetězce mezi lamelami. [49]

4.2.2 Kopolymerace

Kopp et al. dospěli k závěru, že fázová transformace iPB-1 II→I je urychlena kopolymerací s např. ethylenem, propylenem nebo 1-pentenem, ale komonomer 4-methylepenten-1 fázovou transformaci zpomaluje. [34, 51, 52]

Podle práce Stolte et al. jsou v náhodných kopolymerech butenu-1 a ethylenu ethylenové jednotky většinou vyloučeny během krystalizace fáze II a během transformace II→I jsou přesunuty do amorfni fáze. [53]

Liu et al. potvrdili, že ethylenové komonomery potlačily krystalizaci a zvýšili segmentální mobilitu amorfni fáze, a proto urychlily přechod fáze II→I. [54]

Zvláštní zrychlení, zaznamenané u vzorků s podílem frakcí ethylenu 4,3 % nebo vyšším, bylo přičítáno heterogenitě segmentální pohyblivosti, která usnadňuje růst krystalů, a defektům krystalové mřížky hromadícím se v záhybech povrchu krystalů, kde způsobují vnitřní napětí a tím vyšší rychlost tvorby krystalických zárodků. [54]

Lorenzo et al. konstatoval snížení podílu krystalické fáze v případě kopolymerace iPB-1 s ethylenem o cca 15-30 %. [55]

V experimentech Kaszonyiové a Rybníkáře bylo pozorováno zvýšení rychlosti fázové transformace u kopolymerů s ethylenem tím větší, čím více ethylenu kopolymer obsahoval. Vliv ethylenových jednotek v řetězci byl ale významný i při přidání nízkých hmotnostních procent. Tyto výsledky se shodují se závěry Foglia Gianotti a Capizzi a Turnera Jonese. [45, 56, 57]

4.2.3 Směsi s jinými polymery

Několik výzkumných týmů se již zaměřilo na vliv příměsi polypropylenu (PP) na fázový přechod II→I ve vzorcích iPB-1. Výsledky výzkumů jednotlivých týmů se však neshodují v ohledu mísitelnosti PP a iPB-1.

Cham et al. došli k závěrům, že iPB-1 a PP jsou částečně mísitelné v roztoku či tavenině, což velmi vylepšuje mechanické vlastnosti těchto směsí [58]. Siegmann na základě studia variací sférolitů isotaktického polypropylenu (iPP) s přidáním malého množství iPB-1 dospěl k závěru, že iPB-1 působil jako mísitelné ředidlo, které je ale při krystalizaci

vyloučeno. iPP a iPB-1 jsou tedy dle Siegmanna vysoce kompatibilní v amorfní fázi [59]. Dle výsledků Hsu a Geila existuje kompatibilita mezi iPP a iPB-1, avšak mísitelnosti nelze snadno dosáhnout běžným mícháním taveniny [60]. Cham et al. předpověděli, že směsi komerčních iPP a iPB-1 by byly nemísitelné, neboť dle teorie Walsche et al. theta stav (stav, kdy se řetězce chovají hmotné body a vzájemně se neovlivňují) výrazně neovlivňuje disperzní interakce a entropii míchání směsi iPP s iPB-1 [58, 61, 62]. Marand et al. očekával zlepšení mísitelnosti ataktického polypropylenu (aPP) a ataktického polybutenu-1 při dosažení dostatečně nízké molární hmotnosti [63].

Dle Youxina et al. se tavenina iPB-1 a iPP zahřátá na kritickou teplotu 180-200 °C nejprve jeví jako heterogenní, ale po určité době míchání přejde do homogenního stavu. Rozdílné výsledky vysvětluje použitím iPP s nižší isotacticitou a rozdílu molárních hmotností vzorků používaných v jednotlivých studiích. Z taveniny iPP a iPB-1 se povedlo připravit vzorky, jež krystalizovaly přímo do fáze I' [24].

Dle výzkumu Shieha et al., Boora a Mitchella, a Zhanga et al. fázovou transformaci usnadňuje přítomnost polypropylenu. Bylo však zjištěno, že polymerní příměs může ovlivňovat rychlost fázové transformace II→I, aniž by byla s iPB-1 mísitelná [37, 64, 65].

Boor a Mitchell zjistili, že příměs 2 % nebo 5 % iPP fázovou transformaci urychlila. Také bylo zjištěno, že příměs 3 % ataktického polypropylenu neměla na rychlost fázové transformace akcelerační efekt [37], což je v souladu s jiným výzkumem, který říká, že přidání 5 % aPP způsobilo zpomalení fázové transformace zhruba o třetinu, tedy na cca 90 hodin [66].

Bylo prokázáno, že iPB-1 je nemísitelný s polyethylenem (PE) [67]. Kishore a Vasanthakumari pozorovali, že ve směsích iPB-1 a polyethylenu s vysokou hustotou (HDPE) se nachází v případě obsahu HDPE větším než 30 % kromě krystalické fáze II, také krystalická fáze I' [68]. Wang et al. připravili krystalickou fázi I' pomocí zahřívání taveniny nad její rovnovážnou teplotu tání. Při nízkých teplotách taveniny byl zachován charakter jednotlivých segmentů, který podporoval masivní nukleaci krystalů fáze I'. Při vyšších teplotách taveniny, kdy byly homogenizovány tyto heterogenity, materiál krystalizoval do čisté formy II [69].

Dle výsledků Kaszonyiové a Rybníkáře 5% přídavek HDPE urychlil fázový přechod vzorku iPB-1 0100 na 43 hodin, 5% přídavek iPP fázový přechod urychlil na 29 hodin, ačkoli byla

zjištěna přítomnost indukční periody [66]. Přídavek polyethylenu s nízkou hustotou (LDPE) zrychlil poločas fázové transformace na 49 hodin [11].

Boor a Mitchell zjistili, že příměs 3% HDPE fázovou transformaci urychlila [37].

V dalších výzkumech byl studován vliv příměsí s vyšší molární hmotností a skupinami $-CH_2$ přidávaných do taveniny. Bylo prokázáno, že příměs 5 % parafínu k tavenině vzorků iPB-1 0110 a iPB-1 0300 zkrátila poločas fázové transformace z 58, respektive 60 hodin na 12 hodin. [66]

Dalšími experimenty bylo zjištěno, že přídavek ataktického polystyrenu (aPS) urychlil fázovou transformaci na 36 hodin. Ataktický polystyren v tomto případě změnil typ fázového přechodu (z M na N) a snížil podíl krystalické fáze před fázovou transformací z 42 % na 32 %, což umožnilo větší mobilitu segmentů polymerních řetězců v porovnání s čistým vzorkem materiálu iPB-1 0110. [11]

Boor a Mitchell zjistili, že příměs 3 % 1,4 trans polybutadienu neměla na rychlost fázové transformace zrychlující vliv. [37]

Mírné zpomalení fázové transformace bylo pozorováno u vzorků s ethylen propylenovým kaučukem (EPM). Jednalo se o zpomalení na 68 hodin u vzorku iPB-1 0110 s 5% přídavkem EPM a na 61 hodin u vzorku iPB-1 0300 s přídavkem 5 % EPM. [11]

Nepravidelnosti v polymerním řetězci kopolymerů, nebo celého vzorku v případě směsí iPB-1, umožňují lepší mobilitu segmentů řetězce, jež může usnadnit tvorbu krystalizačních center fáze I. Provedenými experimenty bylo zjištěno, že aPP a EPM fungovaly jako zahušťovadlo a jako blokátor mobility segmentů řetězce, což vedlo ke zpomalení fázového přechodu. [11]

Fowler et al. již dříve prokázal zpomalující vliv zahušťovadel na bázi hydrogenovaných cyklopentadienových oligomerů a naopak zrychlující vliv hydrogenovaných lineárních oligomerů, které působí jako změkčovadla [70]. Schaffhauser také potvrdil již dříve pozitivní vliv změkčovadel zvyšujících segmentální mobilitu polymerních řetězců [71].

4.3 Předpoklady pro směřování dalšího výzkumu

Z literární rešerše plyne, že důležitými faktory ovlivňujícími rychlost fázové transformace $II \rightarrow I$ u iPB-1 a tedy předpoklady pro směřování dalšího výzkumu jsou zejména segmentální mobilita řetězců iPB-1 a počet volných konců polymerního řetězce iPB-1 v objemové jednotce. Důležitá je také mísitelnost iPB-1 s případnou příměsí.

Největší urychlení fázového přechodu $II \rightarrow I$ bylo pozorováno u příměsí zvyšujících segmentální mobilitu a počet volných konců řetězce na objemovou jednotku. Tyto jevy jsou ale většinou spojeny se snížením podílu krystalické fáze, což je většinou aplikačně nežádoucí. [11]

Ohledně mísitelnosti byly výsledky jednotlivých výzkumů nejednotné. Je možno předpokládat, že iPB-1 bude v amorfní fázi více mísitelný než v jednotlivých krystalických fázích. Výsledky již proběhlých výzkumů naznačují, že mísitelnost pozitivně ovlivňuje geometrická podobnost příměsí s některou fází iPB-1.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍL PRÁCE

Cílem práce je zjistit jaký vliv mají vybrané polymerní příměsi na fázovou transformaci iPB-1 II→I.

Aplikačně jsou žádány takové příměsi, které fázovou transformaci II→I co nejvíce urychlí, ale zároveň nebudou negativně ovlivňovat mechanické vlastnosti materiálu, zpracovatelnost, bezpečnost při výrobě a používání a v neposlední řadě možnost recyklace.

Příměsi byly vybrány na základě schopnosti krystalizace a struktury molekuly a případné podobnosti meru příměsi s merem iPB-1. Byla zohledněna bezpečnost jednotlivých příměsí pro průmyslové užití, případný předpokládaný vliv na mechanické vlastnosti výrobků a možnost recyklace výrobního a spotřebního odpadu.

6 SPECIFIKACE POUŽITÝCH MATERIÁLŮ

6.1 Isotaktický polybuten-1

Všechny vzorky iPB-1 byly komerčně dostupné produkty výrobce LyondellBasell Industries (Nizozemsko).

Jedná se o semikrystalické homopolymery, které v aplikacích dobře odolávají zvýšené teplotě, vzniku trhlin a mají dobré tokové vlastnosti. Výrobce v technické dokumentaci uvádí jejich vysokou kompatibilitu s polypropylenem a snadnou dispergovatelnost ve směsích s polyethylenem. Vytváří dvoufázovou strukturu, která je základem technologie obalů se snadným otvíráním. Díky nízké rychlosti krystalizace jsou dobře smáčitelné. Jsou dobře dispergovatelné i ve velmi nekompatibilních směsích např. s termoplastickými elastomery. [72]

6.1.1 Toppyl PB 0110M

V tabulce 2 lze nalézt některé vlastnosti isotaktického polybutenu-1 Toppyl PB0110M (v této práci značen iPB-1 0110), které o něm uvádí výrobce v materiálovém listu, nebo byly publikovány v rámci předchozího výzkumu [49, 72].

Tabulka 2: Vybrané vlastnosti PB 0110M [72]

Vlastnost	Hodnota	Norma (metoda) testování	Poznámka
Molární hmotnost	711 10 ³ g/mol		[49]
Index toku taveniny	0,4 g/10 min	ISO 1133-1	190 °C; 2,16kg
Index toku taveniny	12 g/10 min	ISO 1133-1	190 °C; 10,0 kg
Hustota	0,914 g/cm ³	ISO 1133-1	
Modul v ohybu	450 MPa	ISO 178	
Mez pevnosti v tahu	35 MPa	ISO 8986-2	
Prodloužení při přetržení	300 %	ISO 8986-2	
Teplota tání	128 °C	ISO 11357-3	Krystalická fáze I.
Teplota tání	117 °C	ISO 11357-3	Krystalická fáze II.

6.1.2 Koattro PB 0300M

V tabulce 3 byly vypsány dostupné údaje z materiálového listu isotaktického polybutenu Koattro PB 0300M (v této práci značen iPB-1 0300) a údaje známé z již provedených výzkumů. Od vzorku isotaktického polybutenu Toppyl 0110M se mírně liší mechanickými vlastnostmi. Největší rozdíl je ve střední molární hmotnosti jednotlivých vzorků isotaktického polybutenu. [49, 73]

Tabulka 3: Vybrané vlastnosti PB 0300M [73]

Vlastnost	Hodnota	Norma (metoda) testování	Poznámka
Molární hmotnost	$347 \cdot 10^3$ g/mol		[49]
Index toku taveniny	0,4 g/10 min	ISO 1133-1	190 °C; 2,16kg
Index toku taveniny	70 g/10 min	ISO 1133-1	190 °C; 10,0 kg
Hustota	0,915 g/cm ³	ISO 1133-1	
Modul v ohybu	450 MPa	ISO 178	
Mez pevnosti v tahu	35 MPa	ISO 8986-2	
Prodloužení při přetržení	300 %	ISO 8986-2	
Teplota tání	127 °C	ISO 11357-3	Krystalická fáze I.
Teplota tání	116 °C	ISO 11357-3	Krystalická fáze II.

6.2 Polymerní příměsi

Při výběru polymerních přísad byla zohledněna i bezpečnost přísad (například hrozící uvolnění jedovatých par při přehřátí směsi). Pro posouzení možností recyklace odpadu tvořeného polymerní směsí byla oslovena firma Technické služby Zlín, s.r.o., která se zabývá mimo jiné zpracováním tříděného odpadu. Přes přislíbenou spolupráci nakonec firma bohužel nedodala příslušné vyjádření týkající se možností recyklace. Výběr směsí byl z hlediska možnosti recyklace a bezpečnosti příměsí proveden na základě obecně známých informací a skutečností. [74, 75]

6.2.1 LDPE Bralen+ FB 2-30

Jedná se o komerčně vyráběný druh semikrystalického homopolymery polyethylenu s nízkou hustotou (LDPE), který dodává společnost SLOVNAFT a.s. (Slovenská republika). Obsahuje antistatické a antioxidační příměsi a příměsi upravující kluzné vlastnosti. Je určen k výrobě folií tloušťky 0,025 – 0,06 mm určených pro automatické balení. Zpracovávat jej je možné na běžných vytlačovacích strojích za doporučené teploty zpracování 150 – 165 °C. Je bezpečný a nezávadný pro styk s potravinami. [76, 77]

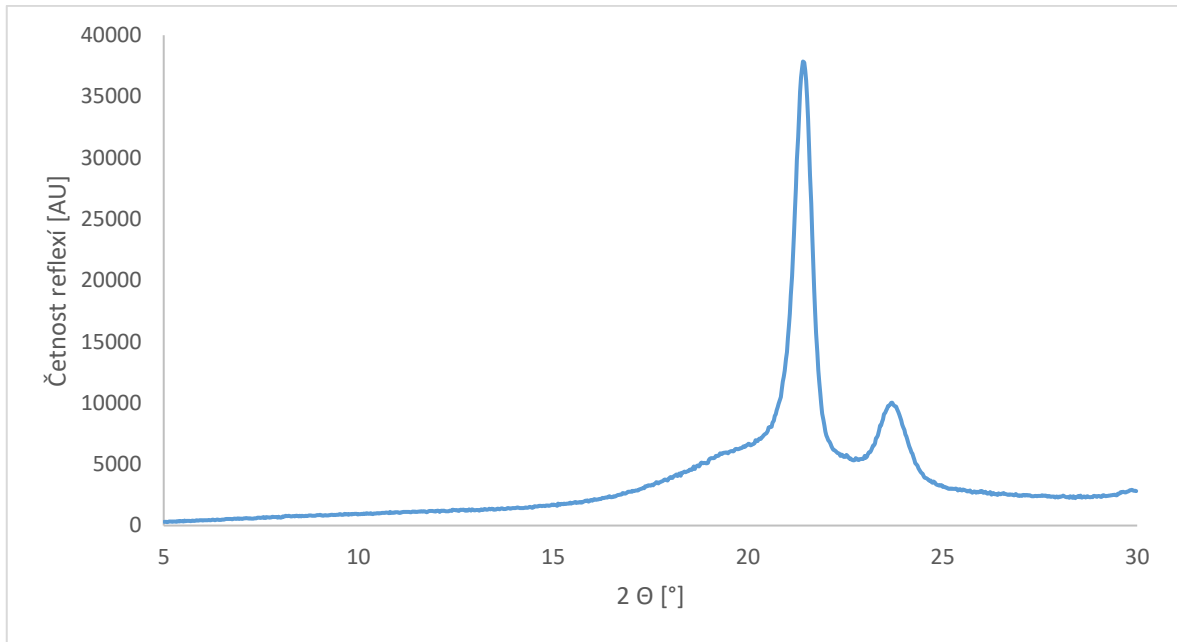
LDPE Bralen FB 2-30 je možno recyklovat moderními metodami, včetně přímé recyklace výrobního odpadu (pokud je zachována dostatečná čistota materiálu) [76, 77].

Tabulka 4: Vybrané vlastnosti LDPE Bralen+ FB 2-30 [76, 77]

Vlastnost	Hodnota	Norma (metoda) testování	Poznámka
Index toku taveniny	2 g/10 min	ISO 1133-1	190 °C; 2,16kg
Hustota	0,919 g/cm ³	ISO 1183-1	Metoda C
Pevnost v tahu	21 MPa	ISO 527-1,3	MD
Pevnost v tahu	19 MPa	ISO 527-1,3	TD
Napětí při přetržení	350 %	ISO 527-1,3	MD
Napětí při přetržení	550 %	ISO 527-1,3	TD
Teplota měknutí	92 °C	ISO 306/A50	Dle Vicata
Tvrдость	43	ISO 868	Shore D

MD – machine direction; podélný směr výroby folie [78]

TD – trans direction; směr příčný na směr výroby [78]



Obrázek 10: *Difraktogram referenčního vzorku čistého LDPE*

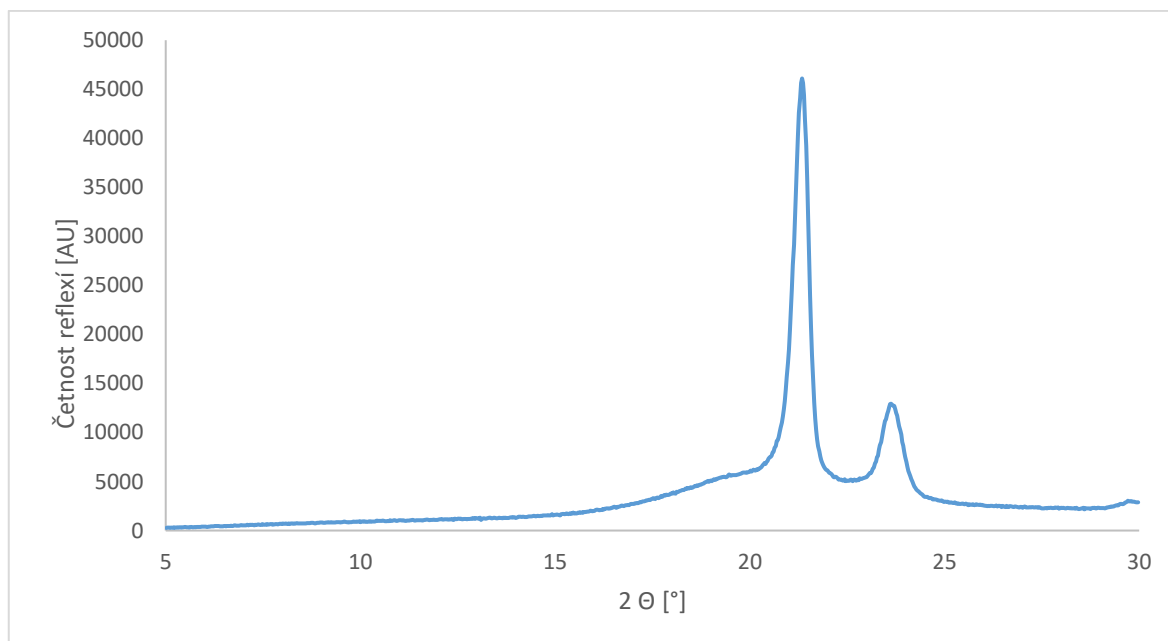
U referenčního vzorku LDPE (obr. 10), připraveného a měřeného stejným způsobem jako vzorky směsí s iPB-1 byla naměřena krystalinita 42,8 %.

6.2.2 LLDPE Exxon Mobil powder LL6201 RQ

Komerčně vyráběný lineární polyethylen s nízkou hustotou (LLDPE) dodávaný společností Exxon mobil (Spojené státy Americké) s vynikajícími tokovými vlastnostmi, dobrou zpracovatelností a vlastnostmi konečného výrobku. Výrobky z tohoto materiálu mají oproti výrobkům z LDPE lepší houževnatost, dobrý lesk, lepší odolnost proti prasknutí, tuhost a tepelnou odolnost. [79]

Tabulka 5: Vybrané mechanické vlastnosti LLDPE Exxon Mobil powder LL6201 [79]

Vlastnost	Hodnota	Norma (metoda) testování	Poznámka
Index toku taveniny	50 g/10 min	Interní norma Exxon Mobil	190 °C; 2,16 kg
Hustota	0,926 g/cm ³	ASTM D1505	
Modul pevnosti v ohybu	290 MPa	SO 527-2/1A/50	
Mez kluzu v tahu	11 MPa	ISO 527-1,3	
Napětí při přetržení	> 100 %	ISO 527-2/1A/50	
Teplota měknutí	91 °C	ISO 306	Dle Vicata



Obrázek 11: Difraktogram referenčního vzorku čistého LDPE

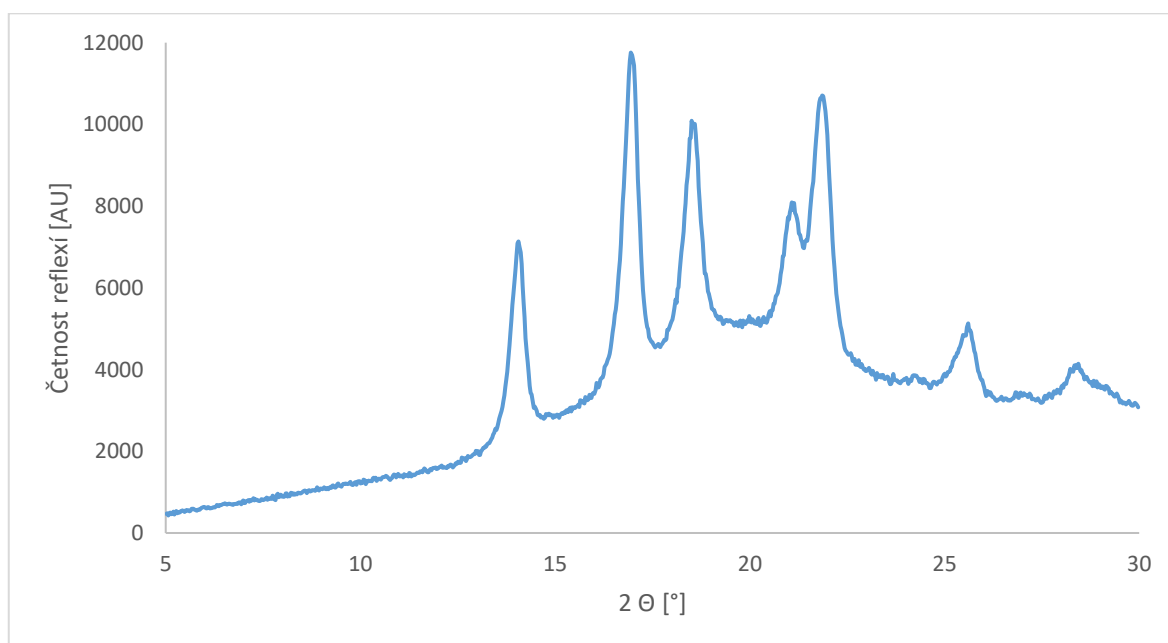
U referenčního vzorku LLDPE (obr. 11), připraveného a analyzovaného stejným způsobem jako vzorky směsí s iPB-1 byla naměřena krystalinita 46,8 %.

6.2.3 PS Krasten 171-98-81

Komerčně vyráběný polystyren s velmi dobrou tepelnou odolností a mechanickou pevností, dodávaný společností Synthos S. A. (Polsko). Materiál je možné zpracovávat zpravidla vytlačováním a vstřikováním a využít jej buď samostatně, nebo ve směsi s jinými (odolnými) druhy polystyrenů k výrobě lehkých izolačních desek, panelů sprchových koutů, kelímků na nápoje, nebo dílů se zvýšenou mechanickou a tepelnou odolností. [80]

Tabulka 6: Vybrané mechanické vlastnosti PS Krasten 171 [80]

Vlastnost	Hodnota	Norma (metoda) testování	Poznámka
Index toku taveniny	1,4 – 1,7 g/10 min	ISO 1133/H	200 °C; 5 kg
Hustota	1,05 g/cm ³	ISO 1183	
Modul v tahu	3,2 GPa	ISO 527-2/1A/1	1 mm / min
Pevnost v tahu při přetržení	56 MPa	ISO 527-2 / 1A / 5	5 mm / min
Prodloužení v tahu při přetržení	3 %	ISO 527-2 / 1A / 5	50 mm / min
Teplota měknutí	101 °C	ISO 306/B50	Dle Vicata, 50°C/h, 50N, 10x10x4 mm
Tvrдость	150 MPa	ISO 2039-1	H 358/30 Ø 50x4 mm



Obrázek 12: Difraktogram referenčního vzorku čistého PS

U referenčního vzorku PS (obr.12), připraveného a měřeného stejným způsobem jako vzorky směsí s iPB-1 byla naměřena krystalinita 46,8 %.

6.2.4 iPS Polymer institute Brno

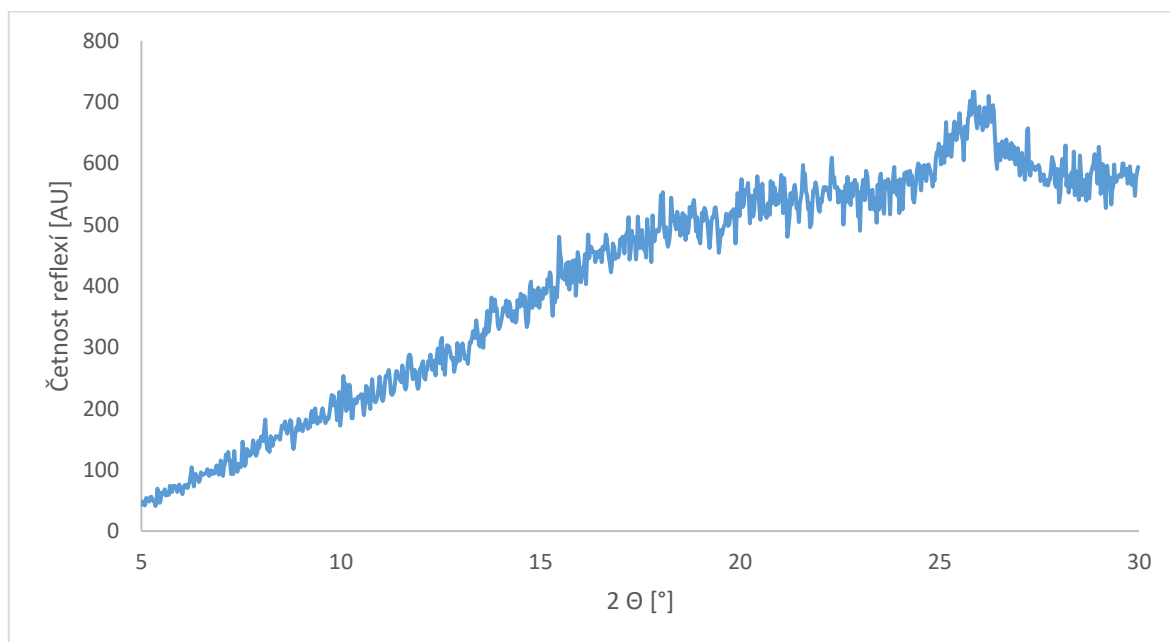
Vzorek semikrystalického homopolymeru, vyrobený v rámci výzkumu společností ORLEN Unipetrol RPA s.r.o. – POLYMER INSTITUTE BRNO, odštěpný závod (Česká republika) v rámci jiného výzkumu.

Materiál má teplotu tání vysokou, okolo 220 - 230 °C, jeho krystalizace je ale velmi pomalá [81]. Proto je nevhodný pro většinu průmyslových aplikací.

6.2.5 aPP Polymer institute Brno

Vedlejší produkt vyrobený v rámci jiného výzkumu společností ORLEN Unipetrol RPA s.r.o. – POLYMER INSTITUTE BRNO, odštěpný závod (Česká republika).

Vzorek je amorfní homopolymer, vzhledem a konzistencí mazlavá hmota špatných mechanických vlastností. Má velmi nízkou pevnost a hustotu 0,85 – 0,90 g/cm³ a je dobře rozpustný v uhlovodících při laboratorní teplotě [82]. Ataktický polypropylen je využíván pro výrobu chlorovaného polypropylenu, pro výrobu lepidel, izolaci elektrických kabelů a jako přísada do živičných povrchů vozovek. [83]



Obrázek 13: Difraktogram referenčního vzorku čistého aPP

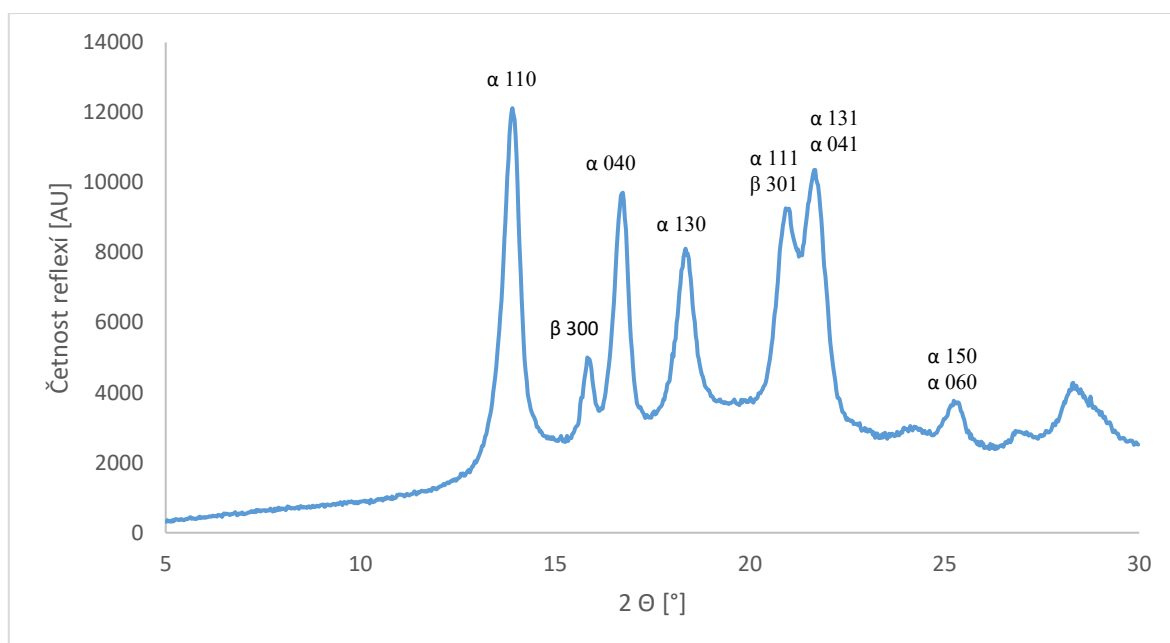
U referenčního vzorku aPP (obr.13), připraveného a měřeného stejným způsobem jako vzorky směsí s iPB-1, byla naměřena krystalinita 0 %, vzorek byl plně amorfní.

6.2.6 iPP Polymer institute Brno

Výzkumný vzorek polymeru vyrobeného v rámci jiného výzkumného projektu společností ORLEN Unipetrol RPA s.r.o. – POLYMER INSTITUTE BRNO, odštěpný závod (Česká republika).

Isotaktický polypropylen je semikrystalický homopolymer s krystalinitou 40 – 60 %. Jedná se o polymorfní materiál schopný krystalizovat v závislosti na podmínkách ve třech krystalických modifikacích alfa, beta a gama. Průmyslově je využívána téměř vždy modifikace alfa. [84]

Isotaktický polypropylen má dobré mechanické vlastnosti a v průmyslu je hojně využíván. Hustota isotaktického polypropylenu se pohybuje okolo $0,90 \text{ g/cm}^3$. [85]



Obrázek 14: Difraktogram referenčního vzorku čistého iPP

U referenčního vzorku iPP (obr. 14), připraveného a měřeného obdobným způsobem jako vzorky směsí s iPB-1 byla naměřena krystalinita 52,7 %. Vzorek byl z důvodu vyšší teploty tání iPP taven při $173 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 minut, místo $160 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 minut.

Krystalická fáze alfa byla určena dle charakteristických maxim na difraktogramu [86]. Ve vzorku iPP převažovala krystalická fáze alfa, mírně byla zastoupena krystalická fáze beta.

7 VZORKY

7.1 Příprava vzorků

Směsi polymerů zvolených koncentrací byly míchány na laboratorním dvouválci při teplotě 125 °C po dobu maximálně 5 minut a následně lisovány v laboratorním lise při teplotě 160 °C po dobu 5 minut v destičky tloušťky 1 mm. Destičky byly volně chlazeny na laboratorní teplotu při běžném laboratorním tlaku a vlhkosti.

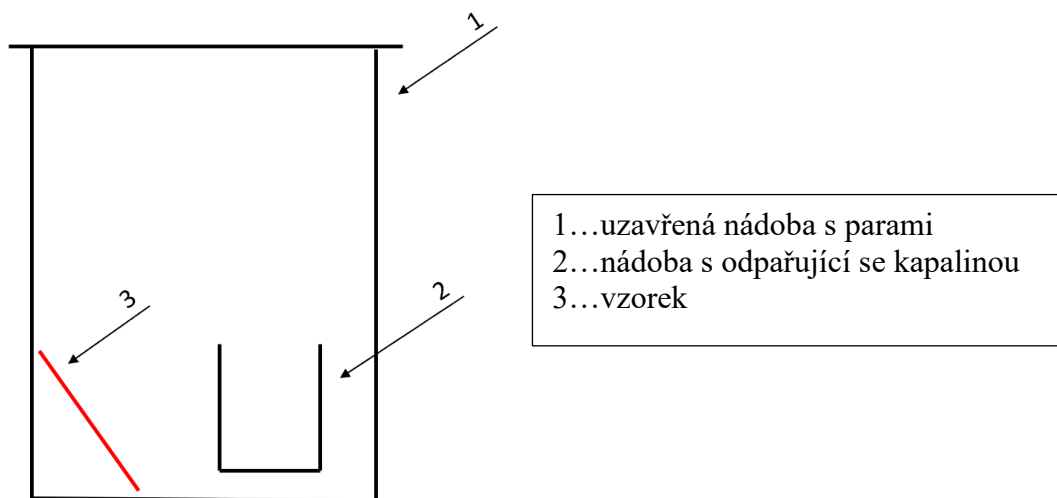
7.2 Vystavení vzorků prostředí par

Ze vzorků byly nejprve vylisovány destičky tloušťky 1 mm (na obrázku 15 bod 3), jež byly umístěny do uzavřené nádoby (na obrázku 15 bod 1), v níž byla umístěna další malá nádoba s vybranou kapalinou (na obrázku 15 bod 2).

Vystavení vzorků parám probíhalo za laboratorní teploty a atmosférického tlaku. Vzorky byly vystaveny parám po celou dobu testování, vyjma samotného RTG měření. Na měření RTG byl vzorek z nádoby vyjmut, po nezbytně nutnou dobu (maximálně devět minut) byl umístěn do RTG difraktometru a ihned po měření byl vložen zpět do původní nádoby, kde byl znovu vystaven parám.

Referenční vzorky byly umístěny v aparatuře stejné konstrukce jako vzorky vystavované parám, avšak v malé nádobě (na obrázku 15 bod 2) byl umístěn P_2O_5 , který sloužil jako vysoušeč, pro eliminaci vlivu přirozeně se vyskytujících vodních par ve vzduchu, popřípadě v malé nádobě (na obrázku 15 bod 2) nebyla umístěna žádná látka (vzorek vystaven laboratornímu prostředí „vzduch“).

Všechny použité kapaliny byly dodány firmou Sigma-Aldrich spol. s.r.o (Německo) a byly co nejvyšší chemické čistoty.



Obrázek 15: *Nákres aparatury na vystavení vzorku parám*

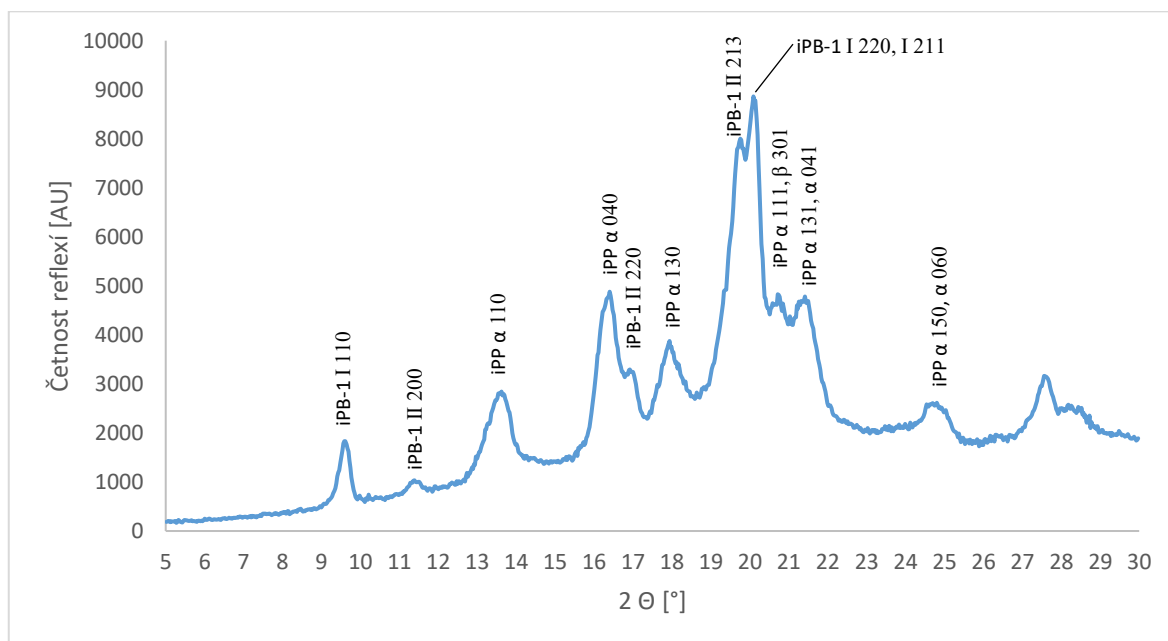
8 MĚŘENÍ A VYHODNOCENÍ

8.1 Metody a přístroje

8.1.1 RTG difraktometrie

Pro měření byl využit rentgenový difraktometr PANalytical X'Pert PRO (Nizozemsko) pracující v režimu širokých úhlů, tedy $2\theta > 5^\circ$. Rentgenové záření $\text{CuK}\alpha$ bylo filtrováno niklovým filtrem. Měření ($4,5^\circ 2\theta / \text{min}$) probíhalo v režimu odrazu v rozsahu $5 - 30^\circ 2\theta$ při laboratorní teplotě a vzdušné vlhkosti a standardním tlaku.

Na výstupech z měření (obr. 16) RTG byly nejdříve analyzovány jednotlivé vrcholy difraktogramů, tedy úhly, kde bylo zachyceno nejvíce reflexí. Tato maxima byla přiřazena příslušným krystalickým fázím jednotlivých materiálů [11, 86]. Charakteristické vrcholy a jejich Millerovy indexy krystalických fází I a II materiálu iPB-1 a α a β materiálu iPP znázorňuje obrázek 16.



Obrázek 16: Příklad vyhodnocení jednotlivých maxim difraktogramu (iPB-1 110 + 50 % iPP, měřeno 120 h po roztavení)

Vzorky vykazující typ fázového přechodu $\text{II} \rightarrow \text{I}$ M a N byly měřeny každých 24 hodin od krystalizace. Vzorky vykazující typ fázového přechodu $\text{II} \rightarrow \text{I}$ P byly měřeny na začátku experimentu přibližně každých 60 minut po dobu primární fázové transformace, poté ještě jednou.

Celková krystalinita vzorku byla vypočtena z grafu četnosti výskytu reflexí v závislosti na úhlu 2Θ . Byl vypočítán poměr integrální plochy pod křivkou vrcholů difrakce krystalické fáze a integrální plochy pod křivkou celého difraktogramu včetně amorfních oblastí. Podíl krystalické fáze I byl stanoven porovnáním plochy pod křivkou vrcholů krystalické fáze I (roviny 110, 300, 220 a 211) a plochy pod křivkou vrcholů krystalické fáze II (roviny 200, 220 a 213). Poločas fázové transformace (τ [h]) představuje čas, kdy je podíl krystalické fáze II a krystalické fáze I roven jedné. Indukční perioda (IP [h]), kterou vykazují vzorky typu přechodu M, je doba předcházející hlavnímu procesu fázové transformace, kdy použitou metodou RTG difraktometrie není fázový přechod II \rightarrow I ještě měřitelný. Délka indukční periody byla určena jako čas od roztavení do chvíle, kdy dojde k výraznému zrychlení růstu krystalické fáze I, jež značí počátek hlavního procesu fázové transformace II \rightarrow I. Je nutno uvážit, že měření probíhalo pouze jedenkrát za 24 hodin.

8.1.2 Optická mikroskopie

Vybrané vzorky byly zkoumány na světelném optickém mikroskopu s polarizačním filtrem. Před pořízením snímků sférolitů byla ověřena funkčnost metody selektivního odleptání amorfni fáze pomocí 1% roztoku KMnO_4 v H_3PO_4 [87]. Tato metoda se ukázala jako funkční a použitelná.

Snímky vzorků z mikroskopu byly pořízeny integrovanou kamerou *Infinity 2* mikroskopu *Olympus BX 41* (Japonsko) (barevné snímky), nebo digitálním fotoaparátem *Canon EOS 200 D* (Japonsko) propojeným s optikou mikroskopu *Carl Zeiss Jenna 459 141* (Spolková republika Německo) (monochromatické snímky). Vzorky byly zkoumány v polarizovaném světle.

Snímky byly pořízeny jeden měsíc po krystalizaci vzorku, aby byla vidět krystalická fáze I.

9 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE

9.1 RTG difraktometrie

V tabulce 7 jsou uvedeny výsledky měření RTG difraktometrie. Vzorky jsou rozděleny podle jejich složení (druh isotaktického polybutenu a příměsi) a prostředí, kterému byly vystaveny během fázové transformace II→I. V tabulce 7 je zaznamenán poločas fázové transformace v hodinách (τ [h]), písmenný typ transformace (P, N, nebo M) a doba indukční periody v hodinách (IP [h]), pokud byla indukční perioda pozorována.

Dále je v tabulce 7 zaznamenáno procento celkové krystalinity při prvním měření RTG (60 minut od roztavení vzorku). Tento údaj byl spočítán jako poměr objemu krystalické části vzorku (v jakékoli krystalické fázi) ku celému objemu vzorku. V tabulce je zaznamenána také celková krystalinita vzorku po jednom měsíci od roztavení, která byla stanovena obdobným způsobem jako celková krystalinita po prvním měření.

Tabulka 7: Výsledky měření RTG

Vzorek	Příměs	Prostředí	r [h]	Typ transformace	IP [h]	Celková krystalinita po roztavení [%]	Celková krystalinita po 1 měsíci [%]
PB 0110	bez příměsi	vzduch	60	M	19	42	63
		Xylen	4	P	x	37	-
		Kyselina octová	69	M	25	38	-
		P ₂ O ₅	35	N	x	38	-
		Vodní pára	81	M	24	42	-
	0,5 % aPP	vzduch	190	M	113	39	49
	1 % aPP		355	M	288	39	54
	2,3 % aPP		653	M	456	37	46
	5 % aPP	Xylen	11	M	5,7	38	-
		Kyselina octová	65	M	20	38	-
		Vzduch	> 1300	M	630	38	-
		Vodní pára	290	M	90	39	-
	5 % iPP	Xylen	< 2.75	P	x	42	-
		Kyselina octová	19	P	x	43	-
		Vzduch	29	M	19	42	-
		P ₂ O ₅	30	N	x	42	-
		Vodní pára	34	M	21	42	-
	5 % LDPE	Vzduch	49	M	17	42	-
	10 % LDPE		44	N	x	43	58
	20 % LDPE		39	N	x	41	57
5 % LLDPE	35		M	21,1	43,3	63	
10 % LLDPE	39,5		M	20,9	42	58	
20 % LLDPE	40		M	17,2	45	59	
5 % iPS	47		M	16	42	58	
10 % iPS	49		M	16	40	55	
20 % iPS	50		M	16	35	47	
PB300	bez příměsi		vzduch	59	M	20	46
	0,5 % aPP	Vzduch	110	M	70,3	47	55
	1,5 % aPP		320	M	241,8	46	63
	5 % LDPE		42	N	19	43,85	61,8
	10 % LDPE		48	M	23	41	59
	20 % LDPE		48	M	23	41	56
	5 % PS		36	M	17	43	48
	10 % PS		56	M	16,11	40	56
	20 % PS		83	M	17,7	39	51

x – indukční periodu fázový přechod II→I u vzorku nevykazoval

- – celková krystalinita nebyla u daného vzorku studována

9.1.1 Příměsi přidané výrobcem

Z předchozích výzkumů a dle údajů, které o materiálu udává výrobce (průměrná molární hmotnost a index toku taveniny) je usuzováno, že iPB-1 0110 má delší molekulární řetězec, než iPB-1 0300. Tomu by odpovídalo, že čistý iPB-1 0110 bude mít výrazně vyšší poločas fázové transformace $II \rightarrow I$, než iPB-1 0300. Praktická měření ale ukazují, že poločas fázové transformace $II \rightarrow I$ je u obou zkoumaných druhů iPB-1 srovnatelný. Možným vysvětlením je přítomnost neznámého nukleačního činidla přidaného výrobcem do iPB-1 0110, které způsobí zkrácení poločasu fázové transformace $II \rightarrow I$ u iPB-1 0110 na srovnatelnou dobu s iPB-1 0300 [88]. Díky přítomnosti neznámého nukleačního činidla tedy není možné pozorovat velké rozdíly poločasů fázové transformace iPB-1 0110 a iPB-1 0300.

9.1.2 Polymerní příměsi

Z výsledků poločasu fázového přechodu uvedených v tabulce 7 lze usoudit, že geometrická podobnost polymerní příměsi s iPB-1 má na urychlení fázové transformace $II \rightarrow I$ velký vliv. Největší urychlení fázové transformace v prostředí vzduchu je pozorováno u vzorků iPB-1 0110 s příměsí isotaktického polypropylenu, jejichž mery jsou si velmi geometricky podobné, a navíc shodně isotaktické. Referenční vzorek čistého iPB-1 měl $r = 60$ h, zatímco poločas fázové transformace vzorku iPB-1 0110 s příměsí 5 % iPP proběhl v prostředí vzduchu již za 29 hodin. Experiment souhlasí s výsledky Boora a Mitchella [37].

Srovnatelný poločas fázové transformace $II \rightarrow I$ ($r = 30$ hodin) byl pozorován u vzorku iPB-1, který byl vystaven P_2O_5 (který sloužil jako absorbent přirozeně se vyskytujících vodních par prostředí). U vzorku iPB-1 0110 s příměsí 5 % iPP, který byl v přítomnosti vodních par, kde je očekáván zpomalující efekt fázové transformace $II \rightarrow I$, byl pozorován poločas fázové transformace 34 hodin, oproti 81 hodinám u vzorku iPB-1 0110 bez příměsi vystavenému vodním parám [11]. V případě vzorku směsi iPB-1 0110 a iPP vystaveného parám xylenu bylo pozorováno urychlení fázové transformace na méně, než 2,75 hodiny, oproti 4 hodinám u vzorku čistého iPB-1 0110 vystaveného parám xylenu. Zrychlující vliv xylenu na fázovou transformaci $II \rightarrow I$ u isotaktického polybutenu je možné vysvětlit rozpustností iPB-1 v xylenu, a tedy možným působením xylenu jako ředidla iPB-1 a tím zvýšení segmentální mobility řetězců iPB-1. U směsi iPB-1 0110 a iPP vystavených parám kyseliny octové bylo pozorováno urychlení fázové transformace ze 60 hodin na 19 hodin.

U směsi iPB-1 obsahujících ataktický polypropylen (aPP) nastal problém s přípravou polymerní směsi. Ataktický polypropylen je mazlavá hmota, která po zahřátí mění svoji

konzistenci na řídce olejovitou. Při lisování vzorku tedy může docházet k vytékání aPP ze vzorku pryč a tím ke snížení podílu aPP ve směsi a omezení vlivu aPP na fázovou transformaci iPB-1 II→I. Měření vzorků s vyšším obsahem aPP probíhalo několikrát na několika různých vzorcích. U vzorků iPB-1, kde nedošlo k výtoku aPP, bylo pozorováno již při malém podílu aPP ve směsi (0,5 %) výrazné zpomalení fázové transformace II→I ($r = 190$ h).

Se vzrůstajícím podílem aPP ve směsi s iPB-1 0110 bylo pozorováno další výrazné zpomalování fázové transformace II→I. Při přidání 5 % aPP k iPB-1 0110 se krystalická fáze iPB-1 II jeví téměř jako stabilní (poločas fázové transformace více než 1300 h), což částečně odpovídá výsledkům Kaszonyiové a Rybníkáře (pozorováno zpomalení na $r = 90$ h) [66]. Příčinou pozorovaného zpomalení může být atakticita (náhodná orientace bočních substituentů) v ataktickém polypropylenu, a také fakt, že amorfní aPP může díky své konzistenci fungovat jako zahušťovadlo, které blokuje segmentální mobilitu řetězců iPB-1 a znesnadňuje orientaci řetězců do lamel a vznik sférolitů.

U vzorků iPB-1 0300 s aPP bylo také pozorováno výrazné zpomalení fázové transformace z 59 hodin u referenčního vzorku čistého iPB-1 0300 na 110 hodin ve směsi s 0,5 % aPP, případně 320 h ve směsi s 1,5 % aPP.

Bylo pozorováno různě velké zpomalení fázové transformace iPB-1 II→I u jednotlivých druhů isotaktického polybutenu-1 (v případě přidání 5 % aPP k iPB-1 0110 $r = 190$ h, v případě přidání 5 % aPP k iPB-1 0300 $r = 110$ h). Tato skutečnost může být způsobena rozdílnou průměrnou molární hmotností a tím rozdílnou délkou polymerního řetězce obou druhů studovaného iPB-1, což je v souladu s teorií He et al. [49]. Rozdílná délka polymerního řetězce je spojena také s různou koncentrací volných konců řetězce ve vzorcích jednotlivých druhů isotaktického polybutenu-1.

U vzorků iPB-1 0110 s příměsí aPP vystavených parám xylenu došlo ke zpomalení poločasu fázové transformace v porovnání se vzorkem čistého iPB-1 vystaveného parám xylenu z méně než 3 hodin na 11 hodin. Naproti tomu v případě vzorků iPB-1 vystavených parám kyseliny octové došlo k urychlení o 4 hodiny ($r = 65$ hodin, místo 69 hodin v případě čistého iPB-1 0110 vystaveného parám kyseliny octové). V případě vzorku vystaveného vlivu vodních par bylo pozorováno zpomalení fázové transformace z 81 hodin, na 290 h. Neočekávaný zrychlující vliv měly vodní páry v případě porovnání vzorků směsí iPB-1 s aPP vystavených vodním parám se vzorky směsí iPB-1 s aPP, které byly v laboratorním prostředí pouze na vzduchu (bez cílené přítomnosti par jakékoli další látky). V tomto případě

se téměř stabilní fáze II, která byla nalezena ve vzorku iPB-1 s aPP, jež byl na vzduchu ($r > 1300$ h), měnila velmi pomalým fázovým přechodem II \rightarrow I s poločasem 290 h. Vodní páry měly tedy na poločas fázové transformace vzorku iPB-1 s aPP zrychlující vliv v porovnání se vzorkem iPB-1 s aPP, jenž vodním parám vystaven nebyl.

Důležitost shodné takticity iPB-1 a polymerní příměsi potvrzují také naměřené výsledky iPB-1 0110 s příměsí isotaktického polystyrenu (iPS). Ačkoli není mer iPS příliš geometricky podobný meru iPB-1, došlo při přidání iPS ke vzorku iPB-1 0110 k urychlení fázové transformace na 47 hodin při přidání 5 % iPS, namísto 60 hodin u vzorku čistého iPB-1 0110. Při přidání většího množství iPS ke vzorku iPB-1 0110 (10 % a 20 %) nebyl efekt urychlení tak výrazný. Poločas fázové transformace činil 49 hodin v případě přidání 10 % iPS a 50 hodin v případě přimísení 20 % iPS. Decelerace fázové transformace se zvyšujícím se podílem iPS ve směsi s iPB-1 0110 by mohla být zapříčiněna objemným bočním substituentem iPS, který může ve vyšších koncentracích negativně ovlivňovat vzdálenost konců polymerního řetězce iPB-1, což může mít v důsledku negativní vliv na orientaci řetězců do lamel a vznik sférolitů.

V případě příměsi LDPE (rozvětvený polymerní řetězec) došlo u vzorku iPB-1 0110 k urychlení fázového přechodu. Urychlení bylo výraznější v případě vzorků s vyšším podílem LDPE (poločasy fázové transformace 49, 44 a 39 hodin pro vzorky s příměsí 5 %, 10 % a 20 % LDPE). V případě iPB-1 0300, který má kratší molekulový řetězec než iPB-1 0110, byl pozorován opačný trend, tedy výraznější urychlení fázové transformace u vzorků s nižším obsahem LDPE ($r = 42$ h pro vzorek s příměsí 5 % LDPE a $r = 48$ h pro vzorky s příměsí 10 % a 20 % LDPE). S velkou pravděpodobností je to způsobeno vyšší koncentrací volných konců řetězce v iPB-1 0300, která se se zvyšujícím podílem LDPE snižuje („ředí“). Naopak u vzorku iPB-1 0110 může příměs LDPE zvyšovat segmentální mobilitu řetězců iPB-1 a tím usnadnit orientaci molekulových řetězců iPB-1 0110 do lamel a sférolitů. To ale nepotvrzuje mé dříve publikované výsledky [18].

U příměsi LLDPE (lineární polymerní řetězec) ke vzorku iPB-1 0110 bylo pozorováno výraznější urychlení fázové transformace iPB-1 0110 než u standartního polyethylenu s nízkou hustotou. Byl ale pozorován opačný trend intenzity akcelerace fázové transformace iPB-1 0110 II \rightarrow I ($r = 35, 39,5$ a 40 h pro vzorky iPB-1 0110 s příměsí LLDPE 5 %, 10 % a 20 %). Největší zkrácení poločasu fázové transformace II \rightarrow I bylo pozorováno u vzorků s nižší koncentrací příměsi LLDPE. Lineární řetězec LLDPE tedy pravděpodobně ve vyšších

koncentracích bránil iPB-1 v orientaci molekulových řetězců iPB-1 0110 do lamel a sférolitů.

9.1.3 Celková krystalinita vzorků při prvním RTG měření

Vzhledem k požadavkům průmyslu na mechanické vlastnosti polymerů je žádoucí, aby u polymerního vzorku (výrobku) byla dosažena vysoká krystalinita.

Krystalinita vzorků byla porovnáвана vždy na začátku měření krátce po ochlazení roztaveného vzorku. U vybraných vzorků byla zhodnocena i celková krystalinita po jednom měsíci od roztavení.

U vzorku iPB-1 0110 bez příměsi byla celková krystalinita při prvním RTG měření 42 %. V případě přidání amorfnní polymerní příměsi celková krystalinita při prvním RTG měření mírně klesla. Nejnižší krystalinita při prvním RTG měření byla naměřena u vzorku iPB-1 0110 s příměsí 2,3 % ataktického polypropylenu, kde bylo naměřeno 37 %. U semikrystalických příměsí se celková krystalinita po roztavení pohybovala v rozmezí 41 – 43,3 %, což se výrazně neliší od celkové krystalinity vzorku čistého isotaktického polybutenu iPB-1 0110. Zvláštním případem jsou vzorky iPB-1 0110 s příměsí isotaktického polystyrenu. Isotaktický polystyren, ač je semikrystalický, má velmi dlouhou dobu krystalizace [89]. Prozkoumání krystalinity iPS ve směsích s iPB-1 je možným tématem dalšího výzkumu. Celková krystalinita po krystalizaci roztaveného vzorku s přídavkem iPS se při 5% podílu iPS ve směsi nelišila. V případě přidání většího množství iPS byl pozorován pokles celkové krystalinity po roztavení na 40 % v případě přidání 10 % iPS a 35 % v případě přidání 20 % iPS.

U vzorku čistého iPB-1 0300 byla naměřena vyšší krystalinita po roztavení, než u vzorku iPB-1 0110 s delším makromolekulárním řetězcem, a to 46 %. V případě přidání amorfnního ataktického polypropylenu (množství 0,5 % a 1,5 %) krystalinita zůstávala při zohlednění přesnosti měření stejná (47 % a 46 %). V případě přidání amorfnní polymerní příměsi syndiotaktického polystyrenu (PS) byl pozorován pokles na 43 %, 40 % a 39 % při přidání 5 %, 10 % a 20 % PS. V případě přidání isotaktického polystyrenu, který je semikrystalický, ale má velmi dlouhou dobu krystalizace, došlo k postupnému snížení celkové krystalinity po roztavení až na 39 % v případě přidání 20 % iPS. Při přidávání semikrystalické polymerní příměsi LDPE k vzorku iPB-1 0300 byl pozorován trend snižující se celkové krystalinity po roztavení s rostoucím podílem LDPE ve vzorku. Nejmenší celková krystalinita po roztavení

byla naměřena u vzorku s největším podílem LDPE a to celková krystalinita po roztavení 36,7 % u vzorku iPB-1 0300 s příměsí 20 % LDPE.

9.1.4 Celková krystalinita vzorků po jednom měsíci od roztavení

Celková krystalinita (poměr objemu všech krystalických fází vzorku ku celkovému objemu vzorku) vzorků jeden měsíc po roztavení byla měřena pouze u vybraných vzorků. U vzorků iPB-1 0110 s amorfni příměsí aPP byl pozorován pokles celkové krystalinity po jednom měsíci od roztavení. Nejvýraznější pokles celkové krystalinity po 1 měsíci od roztavení byl pozorován u vzorku iPB-1 0110 s příměsí 2,3 % aPP oproti 63 % u čistého iPB-1 0110 bez příměsí. Společně se snižujícím se podílem aPP ve vzorku nebyl v porovnání s celkovou krystalinitou po 1 měsíci od roztavení u vzorku čistého iPB-1 0110 pozorován žádný výrazný trend (celková krystalinita 54 % při přidavku 1 % aPP a 49 % při přidavku 0,5 % aPP). Může to být způsobeno kombinací menší přesnosti měření a malého rozptylu přidávaných množství aPP. V případě přidání amorfniho 0,5 % aPP k isotaktickému polybutenu-1 0300 byl shodně pozorován pokles celkové krystalinity po 1 měsíci od roztavení na 55 % oproti vzorku čistého iPB-1 0300, který měl celkovou krystalinitu po 1 měsíci od roztavení 62 %. V případě přidání 1,5 % aPP ke vzorku iPB-1 0300 byl pozorován 1% nárůst celkové krystalinity po jednom měsíci od roztavení, který byl ale pravděpodobně způsoben chybou měření.

V případě příměsí LDPE k iPB-1 0110 byl v porovnání s čistým iPB-1 0110 pozorován mírný pokles celkové krystalinity po 1 měsíci od roztavení (58 % a 57 % pro vzorky iPB-1 s příměsí 10 % a 20 %). V případě příměsí LDPE k iPB-1 0300 byl pozorován taktéž mírný pokles celkové krystalinity po jednom měsíci od roztavení, který byl výraznější u směsí s vyšším podílem LDPE (62 %, 59 % a 56 % pro vzorky s příměsí 5 %, 10 % a 20 % LDPE).

U vzorků iPB-1 0110 s větším množstvím příměsí LLDPE byl pozorován pokles celkové krystalinity po 1 měsíci od roztavení v porovnání s vzorkem iPB-1 0110 bez příměsí (58 % a 59 % u vzorků s příměsí 10 % a 20 % LLDPE). U vzorku iPB-1 0110 s příměsí 5 % LLDPE nebyla oproti vzorku bez příměsí pozorována žádná změna celkové krystalinity po 1 měsíci od roztavení.

Výraznější pokles celkové krystalinity 1 měsíc po roztavení v porovnání se vzorkem iPB-1 0110 bez příměsí byl zaznamenán u vzorků iPB-1 0110 s příměsí isotaktického polystyrenu. Celková krystalinita po 1 měsíci od roztavení v tomto případě

klesala s rostoucím podílem iPS ve vzorku (58 %, 55 % a 47 % pro vzorky s příměsí 5 %, 10 % a 20 % iPS, v porovnání s 63 % u čistého iPB-1 0110).

U směsi iPB-1 0300 s PS nebyl pravděpodobně vlivem nepřesného měření pozorován žádný trend související s koncentrací polymerní příměsi. Celková krystalinita po jednom měsíci od roztavení ale v porovnání se vzorkem čistého iPB-1 0300 poklesla (48 %, 56 % a 51 % v případě vzorků iPB-1 0300 s příměsí 5 %, 10 % a 20 % PS).

9.2 Optická mikroskopie

Příklady snímků z optického mikroskopu focené v polarizovaném světle je možné nalézt na obrázcích 17, 18 a 19.

Polymerní sférolit je opticky anizotropní útvar (světlo se na sférolitu šíří v různých směrech různou rychlostí). Myšlený paprsek polarizovaného světla je díky anizotropii sférolitu rozdělen na dva paprsky – na paprsek řádný a paprsek mimořádný. Paprsek řádný a paprsek mimořádný spolu po průchodu sférolitem interferují, a to buď pozitivně (dochází k součtu paprsků), nebo negativně (paprsky se vzájemně odečtou – vyruší). Díky interferenci paprsku řádného a mimořádného je možné pozorovat charakteristické „zabarvení“ sférolitů a takzvané „maltézské kříže“.

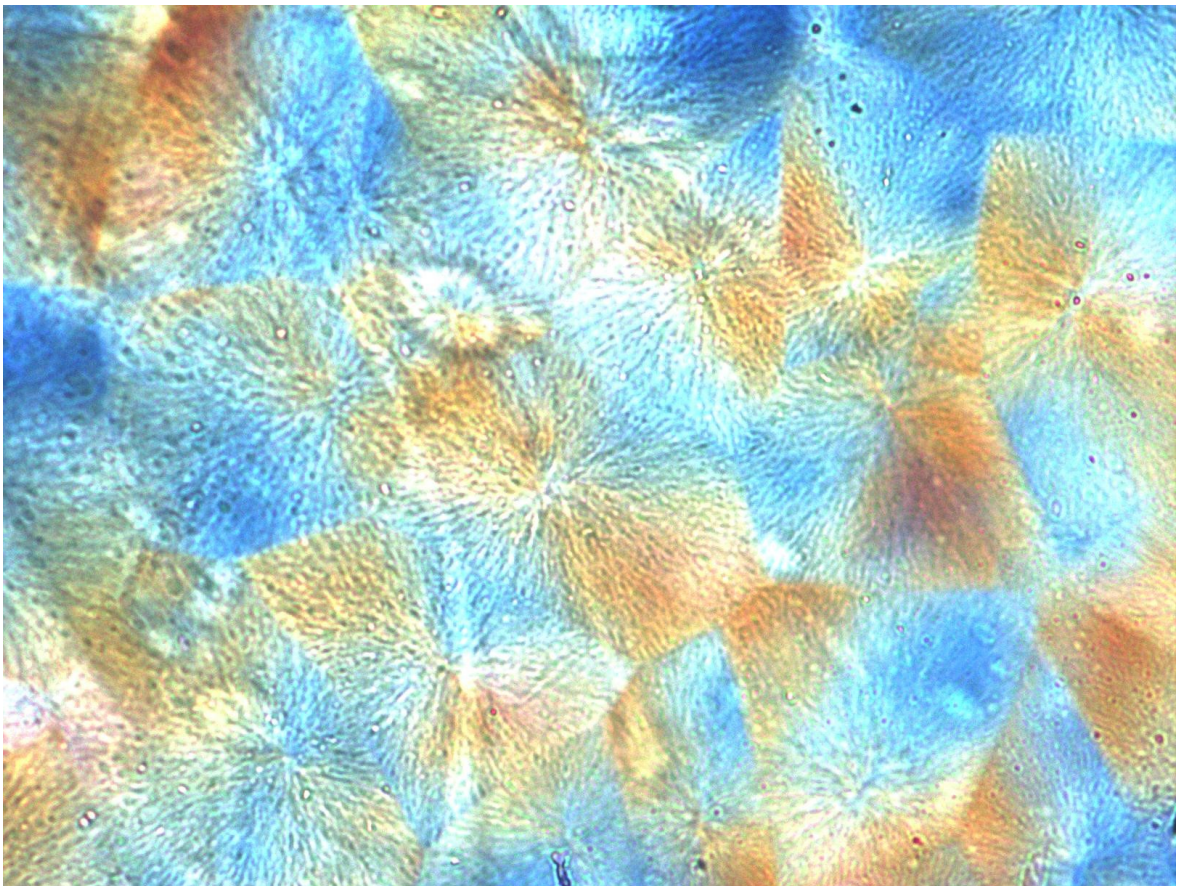
Díky zabarvení sférolitů je možno změřit jejich velikost, odhadnout jakému polymeru v polymerní směsi sférolity patří a posoudit homogenitu polymerní směsi. Dále je možné stanovit mísitelnost jednotlivých složek a kvalitu promíchání jednotlivých složek polymerní směsi. Dle těchto parametrů je možno posoudit kvalitu krystalické fáze. [90]

9.2.1 Identifikace sférolitů a mísitelnost polymerních složek

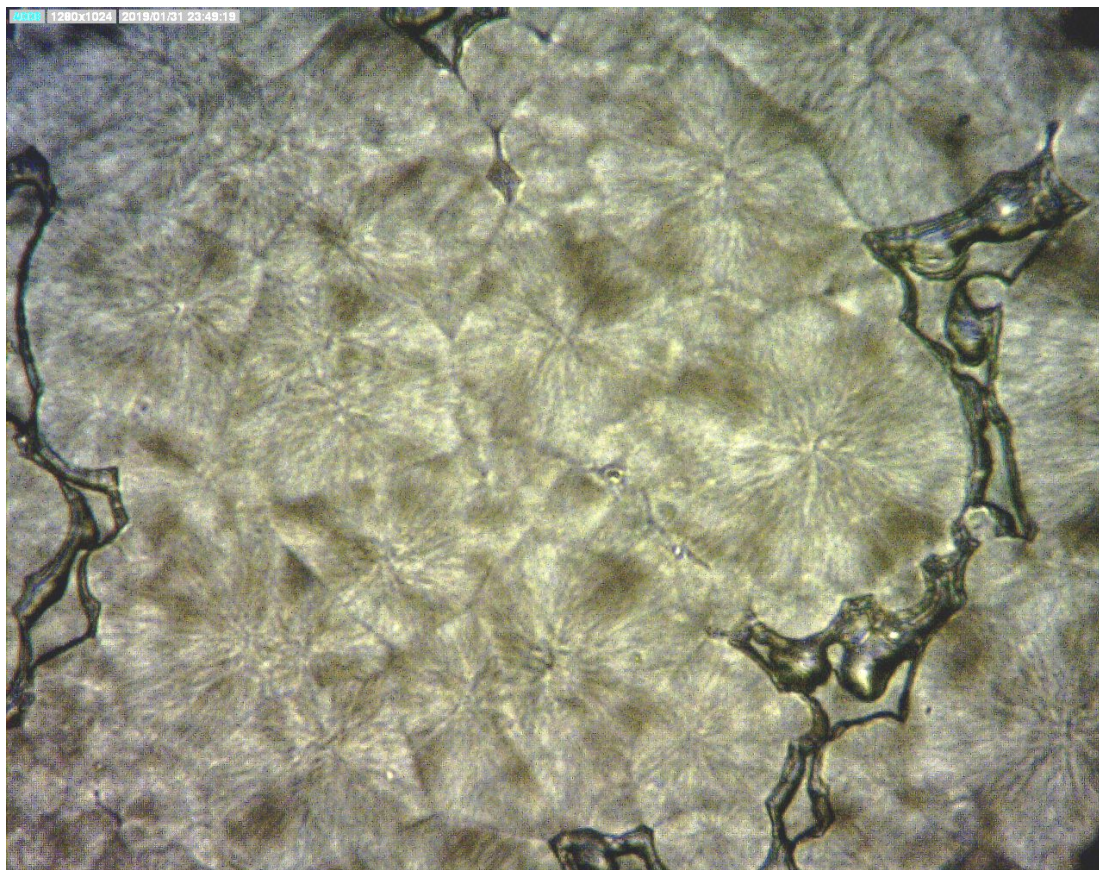
Při vyhodnocení snímků z mikroskopu bylo provedeno určení příslušnosti sférolitů jednotlivým polymerním složkám ve směsi.

Ve směsi iPB-1 0300 s 5 % LDPE byly pozorovány téměř výhradně velké sférolity isotaktického polybutenu-1. Na některých nepublikovaných snímcích bylo možné spatřit domény menších sférolitů, jež byly identifikovány jako sférolity příměsi LDPE. Ve směsi s 10% příměsí LDPE byly domény menších sférolitů častější a snadněji pozorovatelné. Domény sférolitů LDPE byly ve vzorku rozmístěny nahodile, ale podle provedených pozorování rovnoměrně po celé ploše vzorku. Ve vzorku s příměsí 20 % LDPE byla situace opačná a byly pozorovány spíše domény velkých sférolitů iPB-1 v okolním spojitým prostředí LDPE.

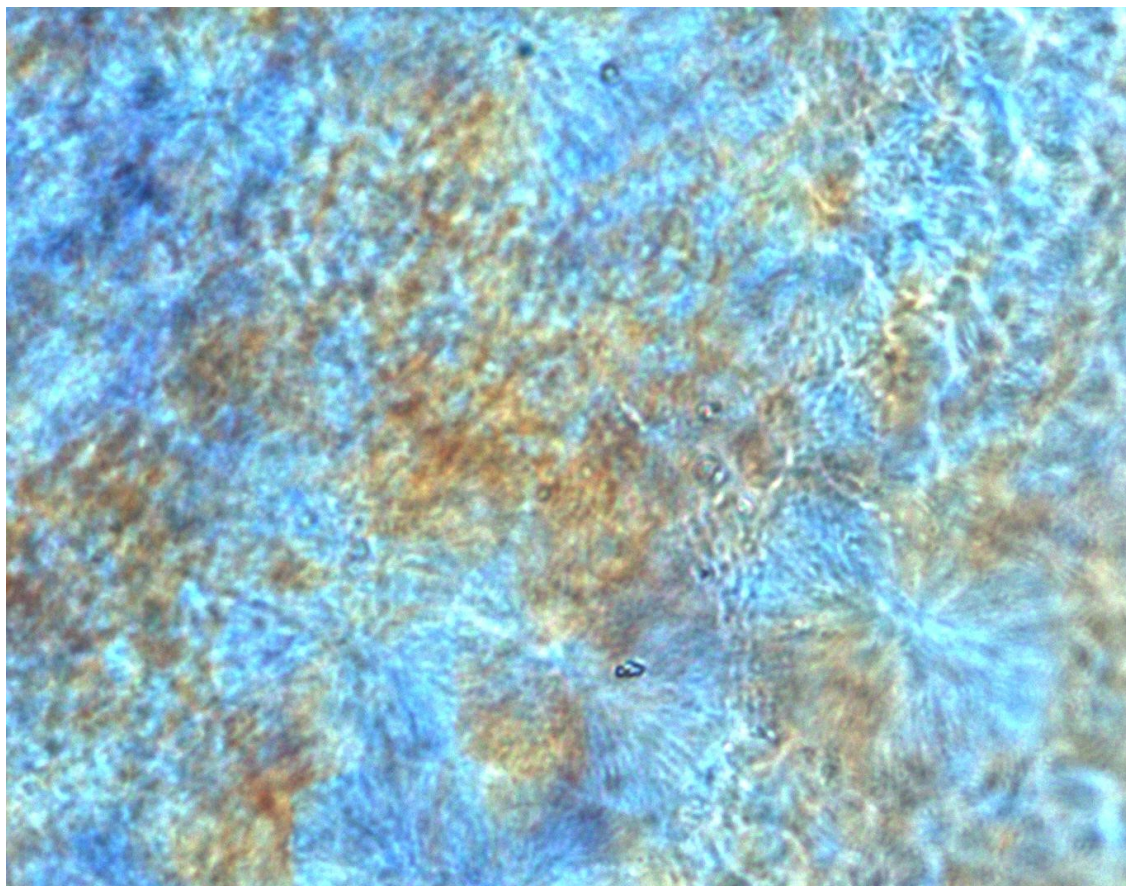
Bylo tedy shodně s literaturou [67] pozorováno, že isotaktický polybuten-1 a polyethylen (PE) jsou nemísitelné. Optimalizací zpracovatelského procesu (například užitím laboratorního hnětiče namísto laboratorního dvojválce pro přípravu vzorků) by ale bylo možné dosáhnout lepší homogenity směsí PE a iPB-1 a eliminaci objemných domén sférolitů jedné ze složek polymerní směsi.



Obrázek 17: *iPB-1 0300 + 5 % LDPE, selektivně leptáno*



Obrázek 18: *iPB-I 0300 + 10 % LDPE, selektivně leptáno*



Obrázek 19: *iPB-I 0300 + 20 % LDPE, selektivně leptáno*

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zaměřuje na možnosti ovlivnění fázového přechodu II→I u isotaktického polybutenu-1 pomocí polymerních příměsí vmíchávaných do zpracovatelské směsi, ze které jsou vyráběny výrobky. Fázový přechod z metastabilní fáze II do stabilní fáze I způsobuje komplikace při průmyslovém využití isotaktického polybutenu zejména z důvodu rozdílných mechanických vlastností krystalické fáze II a krystalické fáze I a rozdílné hustoty těchto fází, se kterou souvisí změna rozměrů konečného výrobku. Proto by bylo velmi výhodné moci technologicky zajistit stabilitu jednotlivých fází a nalézt účinný mechanismus řízení rychlosti fázového přechodu. Aplikace isotaktického polybutenu-1 žádají téměř výhradně co největší urychlení fázového přechodu II→I, avšak se zachováním celkové krystalinity a kvality krystalů, neboť krystalická fáze I je stabilní a má lepší mechanické vlastnosti než metastabilní krystalická fáze II.

V teoretické části byly shrnuty některé dosud publikované výzkumy, které se věnovaly ovlivnění rychlosti fázové transformace pomocí různých metod. Důraz byl kladen na výzkumy věnující se ovlivnění rychlosti fázové transformace pomocí polymerních příměsí.

V praktické části byly vybrány dva druhy komerčně dostupného a průmyslově užívaného polybutenu (iPB-1 0110 a iPB-1 0300), které se lišily především střední molární hmotností. Byly připraveny směsi těchto polybutenů s jinými komerčně dostupnými polymery, nebo s polymerními vzorky dostupnými v rámci dalších vědeckých výzkumů, které se ale nelišily od běžně komerčně dostupných polymerů.

V některých případech byly vzorky polymerních směsí s polybutenem navíc vystaveny působení par vybraných kapalných látek.

Připravené vzorky byly následně měřeny rentgenovou difraktometrií a naměřená data byla zpracována do grafů poměrného zastoupení jednotlivých krystalických fází ve vzorku. Použitým hodnotícím kritériem rychlosti fázové transformace byl poločas fázové transformace, τ [h], tedy čas, za který se v krystalické části vzorku vyrovná množství krystalické fáze I a krystalické fáze II. Struktura vybraných vzorků byla zkoumána i optickým mikroskopem v polarizovaném světle.

Z provedených experimentů bylo dosaženo výrazného urychlení fázové transformace vždy, když byl vzorek vystaven parám xylenu (urychlení z 60 hodin, na 11, respektive na méně než 3 hodiny). Což je pravděpodobně způsobeno rozpustností iPB-1 v xylenu, který tedy působí jako ředidlo zvyšující segmentální mobilitu řetězců iPB-1. O něco méně výrazné

urychlení bylo pozorováno u vzorku iPB-1 0110 s LDPE a LLDPE (poločas fázové transformace průměrně o zhruba 19 hodin kratší, než ve vzorku bez příměsi).

U vzorků iPB-1 0110 s příměsí iPS bylo dosaženo urychlení poločasu fázové transformace II→I v porovnání s referenčním vzorkem bez příměsi průměrně o zhruba 12 hodin.

U vzorků iPB-1 0110 s příměsí aPP bylo pozorováno natolik výrazné prodloužení poločasu fázové transformace, že se krystalická fáze II jevila téměř jako stabilní. Amorfni aPP pravděpodobně ve vzorku působil jako zahušťovadlo, které blokovalo segmentální mobilitu. Zpomalení fázové transformace ale navzdory očekávání nebylo tak výrazné, pokud byla směs iPB-1 0110 vystavena působení vodních par. Zdá se, že ačkoli vodní páry působí samy o sobě deceleraci fázové transformace, v případě vzorku s příměsí aPP vliv příměsi aPP částečně ruší a působí jako akcelerátor fázové transformace II→I.

U směsí s isotaktickým polybutenem-1 0300 bylo pozorováno zkrácení poločasu fázové transformace u vzorků s příměsí LDPE a PS (největší urychlení s příměsí 5 % PS $r = 36$ h). Příměs ataktického polypropylenu měla u směsí s iPB-1 0300 efekt zpomalení fázové transformace II→I až na $r = 320$ h v případě příměsi 1,5 % aPP. Důvodem decelerace fázové transformace bylo pravděpodobně blokování segmentální mobility řetězců iPB-1 příměsí aPP a tím zhoršené podmínky pro orientaci řetězců iPB-1 do lamel a sférolitů podobně, jako u vzorků s iPB-1 0110.

Pomocí optického mikroskopu byla posouzena mísitelnost jednotlivých polymerních složek a kvalita promíchání jednotlivých složek. Bylo zjištěno, že promíchání polymerních složek na dvouválcí není dokonalé a ve vzorcích se vyskytují domény jednoho a druhého materiálu. Bylo pozorováno v souladu s literaturou [67], že isotaktický polybuten-1 a polyethylen jsou nemísitelné.

Předmětem dalšího výzkumu by měla být FTIR a DSC analýza a potvrzení zde popsaných jevů a trendů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] NAVRÁTILOVÁ, Jana. *Prednaska2-PP-PB-PMP-COC*. 2021. Zlín: UTB Zlín.
- [2] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [3] Applications. *Polybut+ Kemat* [online]. Belgie [cit. 2021-2-24]. Dostupné z: <https://www.kematbelgium.com/applications/>
- [4] KUCHARCZYK, P., J. KALOUS, P. SULY a N. MISKOLCZI. Poly(1-butene) as a modifier of polylactide properties. *Polymer Science Series A* [online]. 2015, **57**(6), 799-810 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0965-545X. Dostupné z: doi:10.1134/S0965545X15070081
- [5] Polybutene-1 (PB-1). *BPF British Plastics Federation* [online]. Londýn: BPF House, 2021 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>
- [6] LUNDBÄCK, M., J. HASSINEN, U. ANDERSSON, T. FUJIWARA a U.W. GEDDE. Polybutene-1 pipes exposed to pressurized chlorinated water: Lifetime and antioxidant consumption. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2006, **91**(4), 842-847 [cit. 2021-5-18]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.015
- [7] Chlór v pitné vodě. *Vodárna Plzeň* [online]. Plzeň: Vodárna Plzeň, 2021 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.vodarna.cz/chlor-v-pitne-vode/#>
- [8] SÄNGERLAUB, Sven, Katrein REICHERT, Julia STERR, et al. Identification of polybutene-1 (PB-1) in easy peel polymer structures. *Polymer Testing* [online]. 2018, **65**, 142-149 [cit. 2021-5-18]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2017.11.007
- [9] MOHAMMADI, Raziye S., Ali M. ZOLALI, Seyed H. TABATABAEI, et al. Interfacial localization of organoclay enhances the peelability of polyethylene/polybutene-1/organoclay nanocomposite films. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2021, **218**, 142-149 [cit. 2021-5-18]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2021.108930
- [10] LINDERGREN, C. R., Ali M. ZOLALI, Seyed H. TABATABAEI, et al. Polybutylene properties of a packaging material. *Polymer Engineering and Science* [online]. 1970, **10**(3), 163-169 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.760100307

- [11] KASZONYIOVÁ, M., F. RYBNIKÁŘ, Seyed H. TABATABAEI, et al. 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. 2021-5-18]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2019.1642549
- [12] Crystallization Behavior of Polymers. *Polymer Properties Database* [online]. 2021 [cit. 2021-3-23]. Dostupné z: <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Crystalline%20Polymers.html>
- [13] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymer*. Svitavy: Střední odborné učiliště Svitavy, 2015. ISBN 978-80-88058-68-7.
- [14] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL, 1987.
- [15] HŘIBOVÁ, Martina. *Fázové přeměny polymerů.: Rozhovory o aktuálních otázkách v rentgenové a neutronové strukturní analýze*. Krystalografická společnost Czech and Slovak Crystallographic Association (CSCA), 2019.
- [16] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1). *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2007, **44**(3), 377-396 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1081/MB-200057353
- [17] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Phase Transitions in Isotactic Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2019, **58**(2), 263-274 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2019.1578521
- [18] SRB, Václav a Martina HŘIBOVÁ. *Vliv LDPE na rychlost fázové transformace iPB-1*. Zlín: UTB Zlín, 2019.
- [19] LEITNER, Jindřich. *Termodynamika materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN 80-708-0167-0.
- [20] KASZONYIOVÁ, Martina a František RYBNIKÁŘ. *Fázové přechody polymerů na příkladu isotaktického polybutenu 1*. Zlín, 2019.
- [21] BERKOVÁ, Kristýna, Lubomír BENÍČEK, Roman ČERMÁK a Lenka CHVÁTALOVÁ. Vývoj fyzikálních a mechanických vlastností během fázové transformace v poly(1-butenu). *Plasty a kaučuk*. 2011, (48), 205-210. ISSN 0322-7340.

- [22] NĚMEČKOVÁ, Lenka. *Hodnocení stability vybraných rostlinných olejů*. Brno, 2010. Diplomová. VUT Brno. Vedoucí práce Jana Zemanová.
- [23] KASZONYIOVÁ, M., F. RYBNIKÁŘ, 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* [online]. 2021, **183** [cit. 2021-5-18]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109437
- [24] JI, Youxin, Fengmei SU, Kunpeng CUI, Ningdong HUANG, Zeming QI a Liangbin LI. Mixing Assisted Direct Formation of Isotactic Poly(1-butene) Form I' Crystals from Blend Melt of Isotactic Poly(1-butene)/Polypropylene. *Macromolecules* [online]. 2016, **49**(5), 1761-1769 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.5b02161
- [25] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Braggův zákon. *Multimediální encyklopedie fyziky* [online]. 2021 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1683-bragguv-zakon>
- [26] KRATOCHVÍL, Bohumil, Michal HUŠÁK, Jiří BRYNDA a Juraj. Co nabízí současná RTG strukturní analýza? *Chemické listy*. 2008, (102), 889-901.
- [27] *Bruker Corporation: What is single crystal x-ray diffraction?*. Audiovizuální materiál. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=xBA09PXPPR4>.
- [28] *Bruker Corporation: What is crystal x-ray diffraction?*. Audiovizuální materiál. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=QHMzFUo0NL8>.
- [29] What is X-ray Crystallography? *Macromoltek, Inc.* [online]. [cit. 2021-3-24]. Dostupné z: <https://medium.com/@macromoltek/what-is-x-ray-crystallography-1e186bc3d180>
- [30] TICHÁČEK, Ondřej a Eva KORYTIAKOVÁ. *Týden vědy na FJFI ČVUT Praha 2010: Difrakce elektronů v krystalech a zobrazení atomů* [online]. Praha, 2010 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <http://tydenvedy.fjfi.cvut.cz/2010/cd/prispevky/sbornik/proceeds.pdf>
- [31] VÁVRA, Václav a Jiří PINKAS. *Návod na laboratorní úlohu: Úloha 10. Identifikace materiálů pomocí metod rentgenové práškové difrakce*. Brno: Mendelova univerzita v Brně.

- [32] DE ROSA, Claudio, Finizia AURIEMMA, Anna MALAFRONTA a Miriam SCOTI. Crystal structures and polymorphism of polymers: Influence of defects and disorder. *POLYMER CRYSTALLIZATION* [online]. 2018, **1**(4) [cit. 2021-5-18]. ISSN 2573-7619. Dostupné z: doi:10.1002/pcr2.10015
- [33] ARMENIADES, Constantine D., Eric BAER, Anna MALAFRONTA a Miriam SCOTI. Effect of pressure on the polymorphism of melt crystallized polybutene-1: Influence of defects and disorder. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2006, **1**(2), 309-334 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222346708212781
- [34] HONG, Kwang-Bum, Joseph E. SPRUIELL, Anna MALAFRONTA a Miriam SCOTI. The effect of certain processing variables on the form ii to form i phase transformation in polybutene-1: Influence of defects and disorder. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2006, **30**(8), 3163-3188 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1985.070300805
- [35] NAKAFUKU, Chitoshi, Tsuyoshi MIYAKI, Anna MALAFRONTA a Miriam SCOTI. Effect of pressure on the melting and crystallization behaviour of isotactic polybutene-1: Influence of defects and disorder. *Polymer* [online]. 1983, **24**(2), 141-148 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(83)90124-6
- [36] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR, P. H. GEIL a Miriam SCOTI. Crystallization and Transformation of Polybutene-1: Influence of defects and disorder. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2007, **43**(5), 1095-1114 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1081/MB-200033322
- [37] BOOR, J., J. C. MITCHELL, P. H. GEIL a Miriam SCOTI. Apparent nucleation of a crystal-crystal transition in poly-1-butene: Influence of defects and disorder. *Journal of Polymer Science* [online]. 2007, **62**(174), S70-S73 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00223832. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1962.1206217427
- [38] BOOR, J., J. C. MITCHELL, P. H. GEIL a Miriam SCOTI. Kinetics of crystallization and a crystal-crystal transition in poly-1-butene: Influence of defects and disorder. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* [online]. 2007, **1**(1), 59-84 [cit. 2021-5-18]. ISSN 04492951. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1963.100010106

- [39] MARUYAMA, Masanori, Yusuke SAKAMOTO, Koji NOZAKI, Takashi YAMAMOTO, Hiroshi KAJIOKA, Akihiko TODA a Koji YAMADA. Kinetic study of the II–I phase transition of isotactic polybutene-1: Influence of defects and disorder. *Polymer* [online]. 2010, **51**(23), 5532-5538 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2010.09.066
- [40] POWERS, J., J. D. HOFFMAN, J. J. WEEKS a F.A. QUINN Jr. Crystallization Kinetics and Polymorphic Transformations in Polybutene-1. *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards: A. Physics and Chemistry* [online]. 1965, **69 A**(4. July - August), 335-345 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/69A/jresv69An4p335_A1b.pdf
- [41] SU, Fengmei, Xiangyang LI, Weiming ZHOU, et al. Accelerating crystal–crystal transition in poly(1-butene) with two-step crystallization: An in-situ microscopic infrared imaging and microbeam X-ray diffraction study. *Polymer* [online]. 2013, **54**(13), 3408-3416 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2013.04.046
- [42] HU, Jian, Kohji TASHIRO, Weiming ZHOU, et al. Relation between higher-order structure and crystalline phase transition of oriented isotactic polybutene-1 investigated by temperature-dependent time-resolved simultaneous WAXD/SAXS measurements: An in-situ microscopic infrared imaging and microbeam X-ray diffraction study. *Polymer* [online]. 2016, **90**(13), 165-177 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2016.03.004
- [43] AZZURRI, Fiorenza, Giovanni C. ALFONSO, Marian A. GÓMEZ, et al. Polymorphic Transformation in Isotactic 1-Butene/Ethylene Copolymers: An in-situ microscopic infrared imaging and microbeam X-ray diffraction study. *Macromolecules* [online]. 2004, **37**(10), 3755-3762 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma0358327
- [44] XIN, Rui, Zhixin GUO, Yunpeng LI, et al. Morphological Evidence for the Two-Step II–I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1: An in-situ microscopic infrared imaging and microbeam X-ray diffraction study. *Macromolecules* [online]. 2019, **52**(19), 7175-7182 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.9b01574

- [45] FOGLIA, A. J. Polybutylene, its chemistry, properties and applications. *Journal Polymer Science*. 1969, **11**(1), 1-18.
- [46] CHAU, K. W. a P. H. GEIL. Solution history effect in isotactic polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2006, **22**(4), 543-551 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348308224775
- [47] ALFONSO, G. C., F. AZZURRI a M. CASTELLANO. Solution history effect in isotactic polybutene-1. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2006, **66**(1), 197-207 [cit. 2021-5-18]. ISSN 14182874. Dostupné z: doi:10.1023/A:1012499918018
- [48] AZZURRI, F., A. FLORES, G. C. ALFONSO a F. J. BALTA CALLEJA. Polymorphism of Isotactic Poly(1-butene) as Revealed by Microindentation Hardness. 1. Kinetics of the Transformation. *Macromolecules* [online]. 2002, **35**(24), 9069-9073 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma021005e
- [49] HE, Aihua, Chunsheng XU, Huafeng SHAO, Wei YAO a Baochen HUANG. Effect of molecular weight on the polymorphic transformation of isotactic poly(1-butene). *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2010, **95**(9), 1443-1448 [cit. 2021-5-18]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.027
- [50] KAJIOKA, Hiroshi, Koji YAMADA, Ken TAGUCHI, Akihiko TODA a Baochen HUANG. Molecular weight dependence of growth and morphology of it-poly(butene-1) spherulites. *Polymer* [online]. 2011, **52**(9), 2051-2058 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2011.03.003
- [51] NAKAMURA, Koh, Taku AOIKE, Kazuto USAKA, Tetsuo KANAMOTO a Baochen HUANG. Phase Transformation in Poly(1-butene) upon Drawing. *Macromolecules* [online]. 1999, **32**(15), 4975-4982 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma981735f
- [52] KOPP, S., J. C. WITTMANN, B. LOTZ, Tetsuo KANAMOTO a Baochen HUANG. Phase II to phase I crystal transformation in polybutene-1 single crystals: a reinvestigation. *Journal of Materials Science* [online]. 1994, **29**(23), 6159-6166 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/BF00354556

- [53] DI LORENZO, Maria Laura, René ANDROSCH, Isabell STOLTE, Tetsuo KANAMOTO a Baochen HUANG. Tailoring the rigid amorphous fraction of isotactic polybutene-1 by ethylene chain defects: a reinvestigation. *Polymer* [online]. 2014, **55**(23), 6132-6139 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2014.09.040
- [54] LIU, Chang, Zhijie ZHANG, Shaoyong HUANG, Quan CHEN a Baochen HUANG. Form II to I transformation of polybutene-1 and copolymer of butene-1 and ethylene: A role of amorphous phase. *Polymer* [online]. 2018, **149**(23), 146-153 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2018.06.071
- [55] DI LORENZO, Maria Laura, René ANDROSCH, Maria Cristina RIGHETTI, Quan CHEN a Baochen HUANG. The irreversible Form II to Form I transformation in random butene-1/ethylene copolymers: A role of amorphous phase. *European Polymer Journal* [online]. 2015, **67**(23), 264-273 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.04.002
- [56] GIANOTTI, Giuseppe, Amedeo CAPIZZI, Maria Cristina RIGHETTI, Quan CHEN a Baochen HUANG. The irreversible Form II to Form I transformation in random butene-1/ethylene copolymers: A role of amorphous phase. *Die Makromolekulare Chemie* [online]. 2015, **124**(1), 152-159 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0025116X. Dostupné z: doi:10.1002/macp.1969.021240116
- [57] JONES, A. Turner, Amedeo CAPIZZI, Maria Cristina RIGHETTI, Quan CHEN a Baochen HUANG. Cocrystallization in copolymers of α -olefins II—Butene-1 copolymers and polybutene type II/I crystal phase transition: A role of amorphous phase. *Polymer* [online]. 1966, **7**(1), 23-59 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(66)80015-0
- [58] CHAM, P. M., T. H. LEE, H. MARAND, Quan CHEN a Baochen HUANG. On the State of Miscibility of Isotactic Poly(propylene)/Isotactic Poly(1-butene) Blends: Competitive Liquid-Liquid Demixing and Crystallization Processes. *Macromolecules* [online]. 1994, **27**(15), 4263-4273 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma00093a030

- [59] SIEGMANN, Arnon, T. H. LEE, H. MARAND, Quan CHEN a Baochen HUANG. Crystallization of crystalline/crystalline blends: Polypropylene/polybutene-1. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1994, **27**(3), 1053-1065 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1982.070270324
- [60] HSU, C. C., P. H. GEIL, H. MARAND, Quan CHEN a Baochen HUANG. Structure-property-processing relationships of polypropylene-polybutylene blends: Polypropylene/polybutene-1. *Polymer Engineering and Science* [online]. 1987, **27**(20), 1542-1556 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.760272009
- [61] WALSH, D. J., W. W. GRAESSLEY, Sudhin DATTA, D. J. LOHSE a L. J. FETTERS. Equations of state and predictions of miscibility for hydrocarbon polymers: Polypropylene/polybutene-1. *Macromolecules* [online]. 1992, **25**(20), 5236-5240 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma00046a020
- [62] Definice termínů vztahujících se k jednotlivým makromolekulám a jejich souborům a ke zředěným roztokům polymerů (1988). *Chemické listy* [online]. 1994, (88), 366-392 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/download/chl88-366/88-366.htm>
- [63] CHAM, P. M., T. H. LEE a H. MARAND. On the State of Miscibility of Isotactic Poly(propylene)/Isotactic Poly(1-butene) Blends: Competitive Liquid-Liquid Demixing and Crystallization Processes. *Macromolecules* [online]. 1994, **27**(15), 4263-4273 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma00093a030
- [64] ZHANG, Xiaodong, Xuqing ZHANG a Guanyi SHI. The effect of some additives on the Form II to Form I phase transformation in polybutene-1: Competitive Liquid-Liquid Demixing and Crystallization Processes. *Thermochimica Acta* [online]. 1992, **205**(15), 245-252 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6031(92)85266-X
- [65] SHIEH, Y.-T, M.-S LEE a S.-A CHEN. Crystallization behavior, crystal transformation, and morphology of polypropylene/polybutene-1 blends: Competitive Liquid-Liquid Demixing and Crystallization Processes. *Polymer* [online]. 2001, **42**(9), 4439-4448 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(00)00567-X

- [66] KASZONYIOVA, Martina, Frantisek RYBNIKAR a S.-A CHEN. Influence of the Environment on the Phase II - I Transformation of Isotactic Polybutene - 1: Competitive Liquid-Liquid Demixing and Crystallization Processes. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2019, **58**(2), 248-262 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2019.1574424
- [67] NASE, Michael, Sergio S. FUNARI, Goerg H. MICHLER, Beate LANGER, Wolfgang GRELLMANN a René ANDROSCH. Structure of blown films of polyethylene/polybutene-1 blends: Competitive Liquid-Liquid Demixing and Crystallization Processes. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2010, **50**(2), 249-256 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00323888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.21526
- [68] KISHORE, K., R. VASANTHAKUMARI, Goerg H. MICHLER, Beate LANGER, Wolfgang GRELLMANN a René ANDROSCH. Crystallization behaviour of polyethylene and i-polybutene-1 blends: Competitive Liquid-Liquid Demixing and Crystallization Processes. *Polymer* [online]. 1986, **27**(3), 337-343 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(86)90146-1
- [69] WANG, Yaotao, Ying LU, Jiayi ZHAO, Zhiyong JIANG, Yongfeng MEN a René ANDROSCH. Direct Formation of Different Crystalline Forms in Butene-1/Ethylene Copolymer via Manipulating Melt Temperature: Competitive Liquid-Liquid Demixing and Crystallization Processes. *Macromolecules* [online]. 2014, **47**(24), 8653-8662 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma5019796
- [70] FOWLER, Jeremy N., Bryan R. CHAPMAN, David L. GREEN, Zhiyong JIANG, Yongfeng MEN a René ANDROSCH. Impact of plasticizers and tackifiers on the crystallization of isotactic poly(1-butene): Competitive Liquid-Liquid Demixing and Crystallization Processes. *European Polymer Journal* [online]. 2010, **46**(3), 568-577 [cit. 2021-5-18]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2009.11.013
- [71] SCHAFFHAUSER, Robert J., Bryan R. CHAPMAN, David L. GREEN, Zhiyong JIANG, Yongfeng MEN a René ANDROSCH. On the nature of the form II to from I transformation in isotactic polybutene-1: Competitive Liquid-Liquid Demixing and Crystallization Processes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* [online]. 2010, **5**(9), 839-841 [cit. 2021-5-18]. ISSN 04492986. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1967.110050920

- [72] Topyyl PB 0110M: Description. *Lyondel basell Advancing Possible* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Topyyl-PB-0110M/233fe77c-aff4-4b05-bff5-b44e00d965b8>
- [73] Koattro PB 0300M: Description. *Lyondel basell Advancing Possible* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Koattro-PB-0300M/c56b4d40-fd97-4f33-8d06-a7f66537e1d6>
- [74] Novinky: Rizika a nebezpečí výbuchu při výrobě a zpracování plastů. *BOZP.cz dokumentace* [online]. Praha: CRDR spol. s r.o., 2019 [cit. 2021-5-16]. Dostupné z: <https://www.dokumentacebozp.cz/aktuality/rizika-vybuchu-pri-vyrobe-plastu/>
- [75] WERNEROVÁ, Markéta. Recyklace plastů aneb Třídíme hodně, ale špatně. *Akademie věd České republiky* [online]. Praha: Středisko společných činností AV ČR, 2020 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.avcr.cz/cs/veda-a-vyzkum/aktuality/Jak-na-plasty-aneb-Tridime-hodne-ale-spatne>
- [76] Technical data sheet: Polyethylene Bralen FB 2-30, LDPE for film. *Bnplas.com* [online]. Sloznaft [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: http://www.bnplas.com/wp-content/uploads/2016/11/LDPE-F212-TVK-FB_2-30.pdf
- [77] Product catalogue: Low density polyethylene. *Mol.hu* [online]. MOL Group [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: https://mol.hu/images/pdf/Vallalatiugyfeleknek/polimer_termekek/termek_katalogus/LDPE_catalogue.pdf
- [78] *Stanovení pevnosti v tahu u měkkých obalových folií*. Návod na laboratorní úlohu. Praha: Ústav konzervace potravin VŠCHT. Dostupné z: <https://ukp.vscht.cz/files/uzel/0007691/0006~~Cy5JzMsvS807vFahILUsL7-4JFOhTKEkMaNUoVQh98js7OzDe5MzFPKTEnPyy8DMtMObczIPrwUA.pdf?redirected>
- [79] ExxonMobil™ LLDPE LL 6201 Series Molding Linear Low Density Polyethylene Resin: Product Datasheet. *ExxonMobil* [online]. 2017 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://exxonmobilchemical.ides.com/datasheet.aspx?I=58933&FMT=PDF&CULTURE=en-US&PS=PE&E=244028>

- [80] SYNTHOS: Krasten® 171 General Purpose Polystyrene. *SONGHAN Plastic Technology Co., Ltd.* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: http://www.lookpolymers.com/polymer_SYNTHOS-Krasten-171-General-Purpose-Polystyrene.php
- [81] HA, Jin-Wook a Kyung-Jun CHU. Molecular weight distribution of syndiotactic polystyrenes prepared over different kinds of catalysts. *Materials Letters* [online]. 1997, **33**(3-4), 149-152 [cit. 2021-5-18]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-577X(97)00089-X
- [82] POLYOLEFINY: polyethylen polypropylen. *KATEDRA CHEMIE, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA, Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem* [online]. Ústí nad Labem [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/PE%20a%20PP2013.pdf>
- [83] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [84] MAXA, Daniel. Polypropylen. *Petroleum.cz* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2021 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyroby/polypropylen.aspx>
- [85] POSPÍŠIL, Ladislav. Polymery a plasty v praxi: POLYPROPYLEN. *Informační systém Masarykovy univerzity* [online]. Brno, 2017 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/sci/jaro2017/C3805/POLYMERY_A_PLASTY_V_PRAXI_MU_jaro_2017_C3805_POLYPROPYLEN_3_09032017.pdf?lang=en
- [86] SAJKIEWICZ, Paweł, Arkadiusz GRADYS, Andrzej ZIABICKI a Beata MISZTAL-FARAJ. On the metastability of β phase in isotactic polypropylene: experiments and numerical simulation. *E-Polymers* [online]. 2010, **10**(1) [cit. 2021-5-18]. ISSN 1618-7229. Dostupné z: doi:10.1515/epoly.2010.10.1.1398
- [87] RYBNIKÁŘ, František a Blahoslav SEDLÁČEK. SELECTIVE ETCHING OF POLYOLEFINES. II. ISOTACTIC POLYPROPYLENE, LINEAR AND BRANCHED POLYETHYLENE. *Morphology of Polymers* [online]. Berlin, Boston: De Gruyter, 1986, 1986-12-31, 309-318 [cit. 2021-5-18]. ISBN 9783110858150. Dostupné z: doi:10.1515/9783110858150-024

- [88] BAYRAM ERDEM, Haci. *The crystallization behaviour of isotactic polybutene-1*. Ankara, 2002. Diplomová práce. Bilkent University.
- [89] BOON, J., G. CHALLA a D. W. VAN KREVELEN. Crystallization kinetics of isotactic polystyrene. I. Spherulitic growth rate. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* [online]. 1968, 6(10), 1791-1801 [cit. 2021-5-18]. ISSN 04492978. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1968.160061009
- [90] 2 *Mikroskopické studium struktury semikrystalických polymerů*. Návod na laboratorní úlohu. Zlín: UTB Zlín. Dostupné také z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_02.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Aac	Amylacetát
aPP	Ataktický polypropylen
aPS	Ataktický polystyren
CCl ₄	Tetrachlormethan
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
EPM	Ethylenpropylenový kaučuk
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
H ₃ PO ₄	Kyselina fosforečná
HDPE	Polyethylen s vysokou hustotou
IP	Indukční perioda
iPB-1	Isotaktický polybuten-1
iPB-1 0110	Toppyl PB 0110M
iPB-1 0300	Koattro PB 0300M
iPP	Isotaktický polypropylen
iPS	Isotaktický polystyren
KMnO ₄	Manganistan draselný
LDPE	Polyethylen s nízkou hustotou
LLDPE	Lineární polyethylen s nízkou hustotou
MD	Směr podélný – směr výroby folie
P ₂ O ₅	Oxid fosforečný
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
r	Poločas fázové transformace
RTG	Rentgen
TD	Směr příčný – vůči směru výroby folie

α	alfa
β	beta
γ	gama
θ	theta
cm^3	centimetr krychlový
g	Gram
GPa	Gigapascal
h	Hodina
Kg	Kilogram
m^3	Metr krychlový
min	Minuta
mm	Milimetr
mol	Látkové množství
MPa	Megapascal
%	Procento
$^\circ$	Úhlový stupeň
$^\circ\text{C}$	Stupeň Celsia

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: <i>Strukturní vzorec iPB-1 [1]</i>	12
Obrázek 2: <i>Fázové transformace iPB-1 z taveniny [15]</i>	17
Obrázek 3: <i>Fázové transformace iPB-1 z roztoku [15]</i>	17
Obrázek 4: <i>Typ transformace M (iPB-1 0110 + 2,3% aPP)</i>	21
Obrázek 5: <i>Typ transformace N (iPB-1 0110 + 20 % LDPE) [18]</i>	21
Obrázek 6: <i>Typ transformace P (iPB-1 0110 + 5 % aPP v parách xylenu)</i>	22
Obrázek 7: <i>Schéma jednoduchého RTG experimentu [29]</i>	23
Obrázek 8: <i>Difrakce RTG paprsku v materiálu [30]</i>	24
Obrázek 9: <i>Graf četnosti reflexí v závislosti na poloze detektoru vůči vzorku [31]</i>	25
Obrázek 10: <i>Difraktogram referenčního vzorku čistého LDPE</i>	37
Obrázek 11: <i>Difraktogram referenčního vzorku čistého LDPE</i>	38
Obrázek 12: <i>Difraktogram referenčního vzorku čistého PS</i>	39
Obrázek 13: <i>Difraktogram referenčního vzorku čistého aPP</i>	40
Obrázek 14: <i>Difraktogram referenčního vzorku čistého iPP</i>	41
Obrázek 15: <i>Nákres aparatury na vystavení vzorku parám</i>	43
Obrázek 16: <i>Příklad vyhodnocení jednotlivých maxim difraktogramu (iPB-1 110 + 50 % iPP, měřeno 120 h po roztavení)</i>	44
Obrázek 17: <i>iPB-1 0300 + 5 % LDPE, selektivně leptáno</i>	54
Obrázek 18: <i>iPB-1 0300 + 10 % LDPE, selektivně leptáno</i>	55
Obrázek 19: <i>iPB-1 0300 + 20 % LDPE, selektivně leptáno</i>	56

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: <i>Základní vlastnosti krystalových modifikací iPB-1</i> [11].....	16
Tabulka 2: <i>Vybrané vlastnosti PB 0110M</i> [72]	34
Tabulka 3: <i>Vybrané vlastnosti PB 0300M</i> [73]	35
Tabulka 4: <i>Vybrané vlastnosti LDPE Bralen+ FB 2-30</i> [76, 77].....	36
Tabulka 5: <i>Vybrané mechanické vlastnosti LLDPE Exxon Mobil powder LL6201</i> [79]...	38
Tabulka 6: <i>Vybrané mechanické vlastnosti PS Krasten 171</i> [80].....	39
Tabulka 7: <i>Výsledky měření RTG</i>	47

