

Fázová nehomogenita vzorků připravených na pVT zařízení

Marek Jurča

Bakalářská práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Marek Jurča**

Osobní číslo: **T12318**

Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Fázová nehomogenita vzorků připravených na pvT
zařízení**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši na výše uvedené téma. Provedte experimentální přípravu vzorků na pvT zařízení a jejich následnou analýzu.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- 1) Introduction to Physical Polymer Science, 4th Edition, L. H. Sperling ISBN: 978-0-471-70606-9, 2006
- 2) Vědecké publikace dostupné v knihovně UTB
- 3) Běžně dostupné internetové a knihovní zdroje

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jiří Kalous
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

16. ledna 2015


Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: JURČA MAREK

Obor: PHT

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 11.5.2015



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá ověřením fázové nehomogenity vzorků připravených na pvT zařízení. Toto zařízení se používá k vytvoření polymerního vzorku za určitých podmínek, což slouží k simulaci výrobních technologií nebo přípravě experimentálních vzorků. Jako zkoumaný materiál byl vybrán poly(1-buten) kvůli svému polymorfismu. Vzorky připravené z tohoto polymeru byly následně rozděleny na horní a dolní část, které byly podrobeny měřením třemi nezávislými metodami – polarizační mikroskopií, diferenční kompenzační kalorimetrií a rentgenovou difrakcí. Tato měření prokázala fázovou i krystalografickou nehomogenitu připravených vzorků.

Klíčová slova: pvT zařízení, poly(1-buten), morfologie, polymorfismus

ABSTRACT

This work engage in verification of phase inhomogeneity of sample prepared on pvT device. This device is used for preparing polymer samples under defined conditions what can be used for simulation production technologies or preparing experimental samples. Poly(1-buten) was chosen as a studied material for his polymorphism. Prepared samples from this material were divided on top and bottom parts which were measured separately by three independent methods – polarization microscopy, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. These measurements proved phase and crystallographic inhomogeneity of prepared samples.

Keywords: pvT device, poly(1-buten), morphology, polymorphism

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce, Ing. Jiřímu Kalousovi, za odborné vedení, cenné rady a čas, který mi věnoval během tvorby této práce.

Motto:

„Nikdo se moudrým nerodí, nýbrž stává se jím.“

Lucius Annaeus Seneca

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLY(1-BUTEN)	12
1.1 POLYMORFISMUS IPB	12
1.1.1 Změny morfologie	13
1.1.2 Forma I a I'	13
1.1.3 Forma II	14
1.1.4 Forma III	14
1.2 VYUŽITÍ IPB	14
2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ	16
2.1 HOMOGENNÍ NUKLEACE	16
2.2 HETEROGENNÍ NUKLEACE	18
2.3 CELKOVÁ RYCHLOST KRYSTALIZACE	20
2.4 EMPIRICKÉ ROVNICE POPISUJÍCÍ KRYSTALIZACI	21
2.4.1 Izotermální krystalizace	21
2.4.2 Neizotermální krystalizace	22
3 PVT ZAŘÍZENÍ	23
3.1 SPECIFICKÝ OBJEM	23
3.2 URČENÍ TEPLoty SKELNÉHO PŘECHODU.....	23
3.3 URČENÍ TEPLoty KRYSTALIZACE	24
4 POUŽITÉ METODY	25
4.1 POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE	25
4.2 DIFERENČNÍ KOMPENZAČNÍ KALORIMETRIE.....	26
4.3 RENTGENOVÁ DIFRAKCE	27
II PRAKTICKÁ ČÁST	29
5 PŘÍPRAVA VZORKU	30
5.1 PVT ZAŘÍZENÍ	30
5.2 MIKROTOM.....	30
5.3 POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE	31
5.4 DIFERENČNÍ KOMPENZAČNÍ KALORIMETRIE.....	32
5.5 RENTGENOVÁ DIFRAKCE	32
6 VYHODNOCENÍ	33

6.1	POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE	33
6.2	DIFERENČNÍ KOMPENZAČNÍ KALORIMETRIE.....	37
6.3	RENTGENOVÁ DIFRAKCE	43
ZÁVĚR	51
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	52
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	55
SEZNAM OBRÁZKŮ	57
SEZNAM GRAFŮ	58

ÚVOD

Polymery, bez kterých si už dnešní svět nedovedeme představit, se lidé naučili vyrábět před více než 100 lety. Od té doby jejich význam, uplatnitelnost i produkce stále vzrůstá. Objemem výroby již překonaly tradiční materiály jako sklo nebo železo, což je způsobeno především nízkou cenou, snadnou zpracovatelností a velkou rozmanitostí vlastností. Na druhou stranu, plastový odpad začíná být čím dál větším ekologickým problémem.

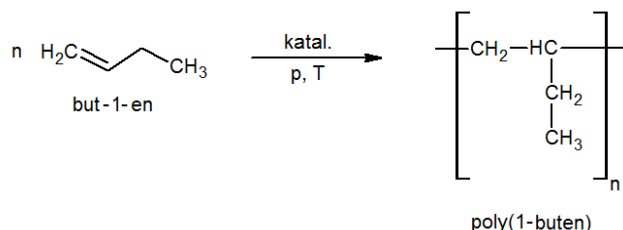
Na rozdíl od tradičních materiálů, ať již amorfního skla či krystalických kovů, mají polymery obecně daleko složitější morfologii. Z jednoho monomeru můžeme vyrobit polymery amorfní i semikrystalické, v závislosti na podmínkách přípravy. Dokonce z jedné polymerní taveniny jsme schopni připravit odlišnými podmínkami chlazení materiály s různým stupněm krystalinity, s různou velikostí krystalických útvarů – sférolitů nebo i s jinou krystalickou formou. Jiné typy struktur ale vedou ke zcela odlišným mechanickým vlastnostem, což může být problémem, ale i výhodou pro zpracovatele.

Z hlediska zpracování polymerů je znalost závislosti vzniklé struktury na teplotních a tlakových podmínkách při výrobě důležitá. Existují jistá obecně platná pravidla, ale z důvodů energetických úspor a zrychlení výroby je potřebujeme pro daný polymer znát co nejpřesněji. K tomu bylo vyvinuto například i pVT zařízení, které dokáže vyrobit vzorek za přesně definovaných podmínek, a zároveň se toto zařízení také využívá k měření závislosti objemu na tlaku a teplotě, z čehož se určují teploty fázových změn. Nicméně již při pozorování okem lze nalézt rozdíl mezi horní a dolní částí vzorku, což vede k otázkám: jde pouze o optickou vadu, nebo je vzorek skutečně nehomogenní? A odebereme-li na analýzu část vzorku z jedné či druhé části, jaký vliv to pak bude mít na vyhodnocená data?

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLY(1-BUTEN)

Poly(1-buten) (PB) patří do skupiny polymerů zvané polyolefiny, stejně jako rozšířenější polyethylen (PE) či polypropylen (PP). Připravuje se podobně jako PP za použití Ziegler-Nattových katalyzátorů.



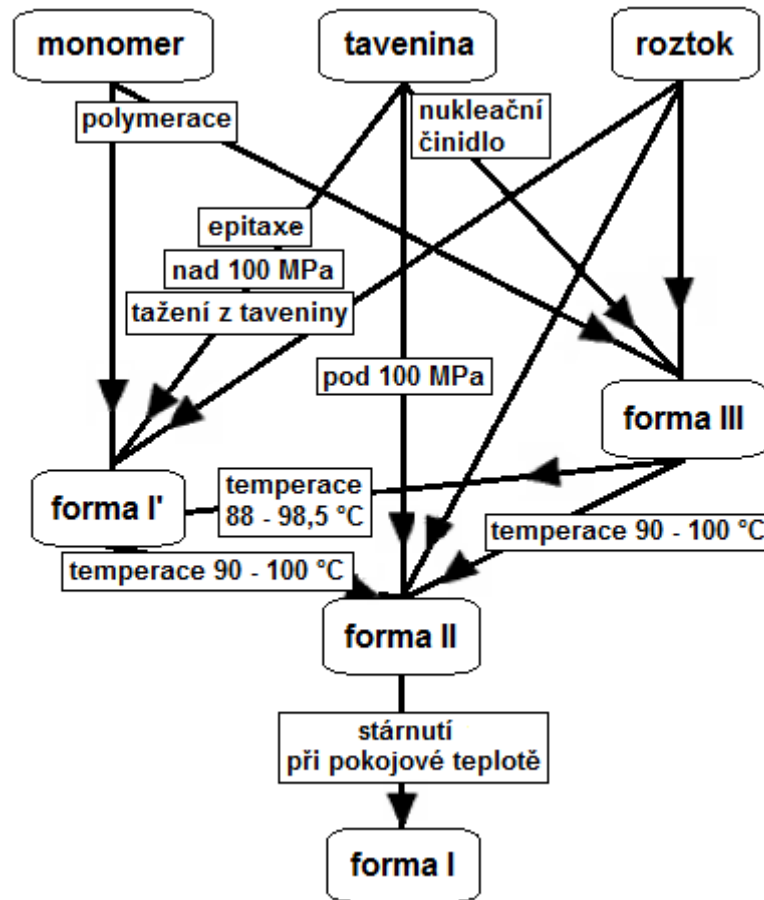
Obrázek 1: Výroba PB

Z hlediska struktury jsou významné ethylové boční skupiny navázané na hlavní řetězec, díky kterým je PB stereoregulární. Je-li umístění těchto skupin v prostoru nahodilé, jedná se o ataktický PB. V případě pravidelného uspořádání pouze podél jedné strany řetězce, mluvíme o izotaktickém PB (iPB) a dojde-li k pravidelnému střídání těchto skupin na dvou stranách řetězce, získáme syndiotaktický PB. Tacticita řetězce výrazně ovlivňuje uspořádání řetězců a tím vlastnosti polymeru. U ataktického nemůže vznikat pravidelná struktura, řetězce mají mezi sebou větší vzdálenosti a proto na ně působí menší mezimolekulární síly, což vede k horším mechanickým vlastnostem ve srovnání s iPB, který umožňuje těsné uspořádání, což umožňuje krystalizaci. Podobně jako u PP, i u PB je komerčně nejrozšířenější izotaktické uspořádání. [1]

1.1 Polymorfismus iPB

Opět podobně jako PP, také iPB je polymorfní. To znamená, že v závislosti na podmínkách může krystalizovat v různých krystalických strukturách – formách. Mezi těmito formami může docházet k rekrystalizaci, což přispívá ke složitosti celého systému. Nicméně je potřeba těmito mechanismům rozumět, protože různé formy mají odlišné vlastnosti, což má vliv na kvalitu výrobků.

1.1.1 Změny morfologie



Obrázek 2: Diagram změn forem iPB [2]

Jak je vidět na (Obrázek 2), v průmyslu mohou z taveniny vznikat formy I', II i III podle podmínek. V případě krystalizace pod tlakem vyšším než 100 MPa, epitaxí nebo tažením z taveniny vzniká forma I', která při teplotě přechází na formu II. Za použití speciálních nukleačních činidel vzniká z taveniny forma III, která také teplotou přechází na formu II. Další možností vzniku formy II je přímá krystalizace taveniny při tlacích pod 100 MPa. Forma II přechází samovolně na formu I v době kratší než 10 dnů. Z výzkumného hlediska je též důležité možnost tvorby forem I', II i III přímo z roztoku. [2]

1.1.2 Forma I a I'

Forma I je tvořena párovými šroubovicemi 3_1 (na 1 závit šroubovice jsou potřeba 3 mery). Krystalografické uspořádání je šesterečná soustava o $a = 1,77$ nm a $c = 0,65$ nm. Tato nejstabilnější konformace má teplotu tání přibližně 130 °C. Naproti tomu forma I' má teplotu tání 90 – 95 °C, ačkoli krystalizuje ve stejné soustavě a i šroubovice se stáčí stejně

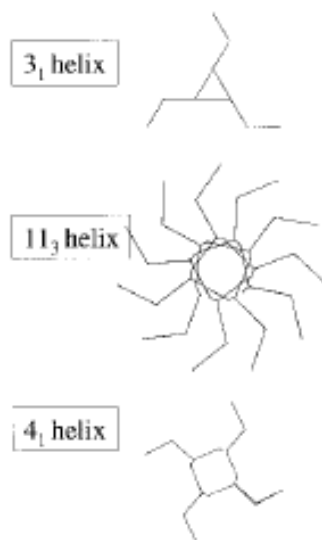
rychle. Rozdílem, je tvorba nepárové šroubovice, která se u formy I stáčí střídavě levo- a pravotočivě. Odlišný je též vznik těchto forem. Zatímco forma I' vzniká přímo krystalizací z taveniny pod vysokým tlakem a sama potom temperací přechází na formu II, tak forma I vzniká téměř jen zráním při pokojové teplotě z formy II. V poslední době se vyvíjí postupy pro vytvoření formy I přímo z taveniny za pomoci nukleačních činidel. [3][4]

1.1.3 Forma II

Forma II je tvořena šroubovicemi 11_3 (na 3 závitů šroubovice je potřeba 11 merů) krystalizující ve čtverečné krystalografické mřížce o $a = 1,5 \text{ nm}$ a $c = 2,09 \text{ nm}$. Teplota tání je $124 \text{ }^\circ\text{C}$. [3][4]

1.1.4 Forma III

Rovněž forma III má helikální strukturu 4_1 (na 1 závit šroubovice jsou potřeba 4 mery). Krystalograficky se jedná o kosočtverečnou strukturu s $a = 1,24 \text{ nm}$, $b = 0,89 \text{ nm}$ a $c = 0,76 \text{ nm}$. Tato forma je nejméně stabilní ze všech tří forem. [3][4]



Obrázek 3: Uspořádání šroubovic iPB pro jednotlivé formy [4]

1.2 Využití iPB

Poly(1-buten) byl poprvé vyvinut v Německu firmou Chem. Werke Hüls pod obchodním označením Vestolen BT v roce 1960. Po výrobě pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů a

následném přečištění od ataktického podílu vzniká izotaktický polymer s molární hmotností $M_w = 770\,000 - 3\,000\,000$. Krystalinita je obvykle kolem 50 %, což ve spojení s vysokou molární hmotností vede k mimořádné odolnosti proti korozi za napětí a tečení. Díky tomu se používá na trubky a folie o nižší tloušťce než by byla potřeba u srovnatelných výrobků z PE nebo PP. Také umožňuje větší plnění než PE a PP. Dlouhodobě odolává při zatížení do teploty 93 °C. Používá se také na výrobu těžkých pytlů. [5]

2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ

Řetězce polymerů se mohou v pevném stavu nacházet v různém stupni pravidelnosti. Zcela náhodně orientované řetězce, které nejsou schopny pravidelného upořádání, označujeme jako amorfni. Vytvoří-li řetězce pravidelné prostorové struktury, mluvíme o krystalech. Různé polymery mají různou schopnost vytvářet krystalickou strukturu. Žádný dosud známý ale nemá tuto schopnost zcela 100%. Proto v případě polymerů používáme pojmy amorfni a semikrystalické materiály.

Vlastní proces krystalizace je potom fázový přechod z kapalného stavu do pevného. U polymerů k němu dochází v určitém teplotním rozmezí, kdy se jsou schopny segmenty řetězců uspořádat pravidelné struktury. Horní omezení krystalizace je teplota tání, nad kterou vykonávají polymerní řetězce příliš velký tepelný pohyb a nejsou schopny vytvářet těsnou strukturu krystalů. Naopak dolním omezením je teplota skelného přechodu, pod kterou mají segmenty řetězců malou energii, a pohyb ustává. Rychlost krystalizace je samozřejmě velmi nízká při teplotě blízké teplotě tání a se snižující se teplotou postupně vzrůstá. Stejně tak při teplotě blízké teplotě skelného přechodu je rychlost krystalizace pomalá a s rostoucí teplotou roste. Z toho vyplývá, že rychlost krystalizace má mezi teplotami skelného přechodu a tání své maximum.

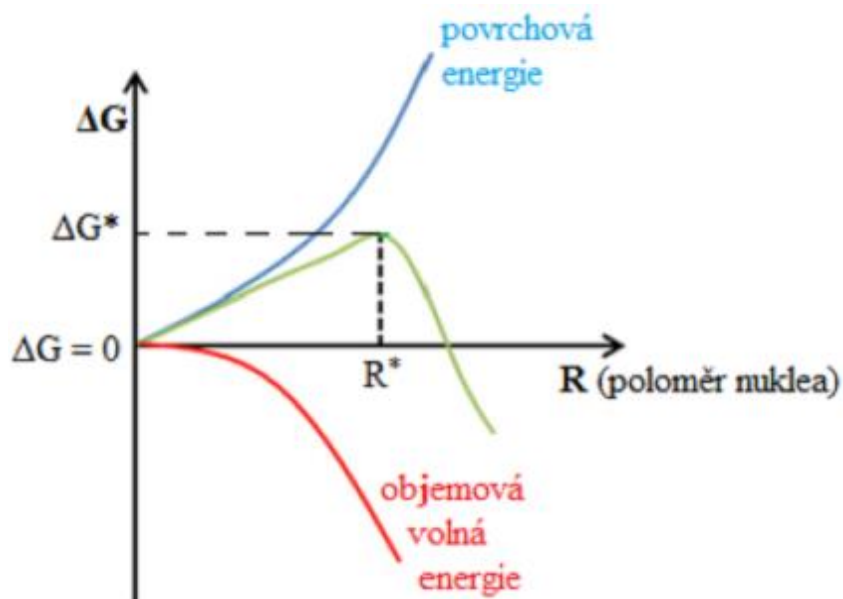
Pro snazší popis krystalizace je vhodné si ji rozdělit do dvou fází. Nukleace, neboli vznik krystalů a jejich růst. Vznik krystalů může být dvojího druhu. Obsahuje-li tavenina nějaké heterogenity, na které se po klesnutí teploty pod teplotu tání začnou nabalovat polymerní řetězce, mluvíme o heterogenní nukleaci. Heterogenitou může být nějaké zrno nečistoty, plnivo nebo stěny formy. Druhá možnost je nukleace homogenní, kdy dojde při podchlazení taveniny k náhodnému setkání segmentů řetězců ve správné orientaci a tím vzniku zárodku krystalu. [6][7]

2.1 Homogenní nukleace

Jedná se o termodynamický děj, proto se k jeho popisu používá změna Gibbsovy volné energie. Aby děj samovolně probíhal, musí docházet k uvolňování této energie, což znamená, že celkový rozdíl bude záporný. V případě nukleace je změna Gibbsovy energie popsána následující rovnicí:

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi R^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_v \quad (1)$$

kde ΔG_S je změna povrchové Gibbsovy energie, ΔG_V je změna objemové Gibbsovy energie, R je poloměr nuklea, ΔG_v je Gibbsova energie uvolněná změnou skupenství vztahovaná na objem. Pod teplotou tání je záporná a s klesající teplotou roste. Povrchová energie γ , která je potřebná na vznik nového povrchu je kladná a tvoří tak překážku, která musí být překonána, aby mohly vzniknout zárodky krystalů. [9]



Obrázek 4: Změna Gibbsovy energie v závislosti na poloměru nuklea [8]

Jak je patrné z (Obrázek 4), celková změna Gibbsovy volné energie se vzrůstajícím poloměrem roste až do svého maxima, než začne strmě klesat. Toho je dosaženo v kritickém poloměru R^* , čemuž odpovídá ΔG^* . Tato energie představuje bariéru, která musí být překonána pro vznik stabilního zárodku, který již nebude rozrušen tepelným pohybem. Pokud položíme derivaci ΔG rovnu nule, dostáváme vztah:

$$R^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2)$$

který vložení do rovnice (1) vede k:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (3)$$

Jak již bylo řečeno, ΔG_v roste s klesající teplotou. S přihlédnutím k rovnicím (2) a (3) z toho vyplývá, že bariera ΔG^* s rostoucí teplotou klesá a je stále snazší ji překonat, přičemž kritický poloměr nuklea R^* odpovídající této energii je stále menší. Což se dá dokázat zavedením dalších termodynamických veličin:

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T_m^0 \Delta S_v = 0 \quad (4)$$

kde ΔH_v je objemová změna entalpie a ΔS_v je objemová změna entropie. Po úpravě vychází:

$$\Delta S_v = \Delta H_v / T_m^0 \quad (5)$$

přičemž ΔH_v i ΔS_v závisí v malém teplotním rozmezí na teplotě jen velmi slabě. Takže platí:

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T \left(\frac{\Delta H_v}{T_m^0} \right) = \frac{\Delta H_v (T_m^0 - T)}{T_m^0} \quad (6)$$

a dosazením do (2) a (3) vede k:

$$R^* = \frac{-2\gamma T_m^0}{\Delta H_v \Delta T} \quad (7)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 (T_m^0)^2}{3\Delta H_v^2 \Delta T^2} \quad (8)$$

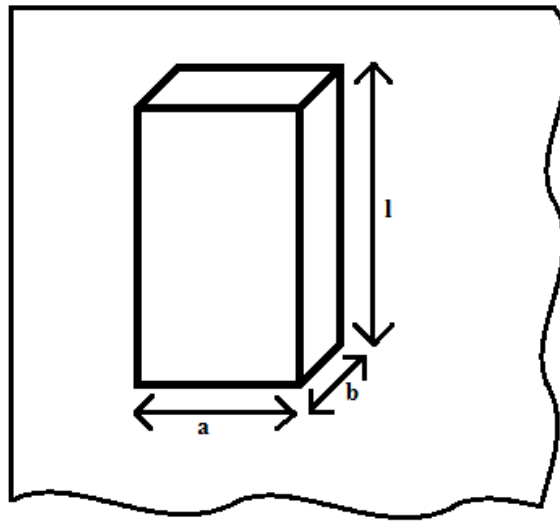
kde ΔT je rovna velikosti podchlazení. Energetická bariera ΔG^* brání nukleaci tedy s klesající teplotou kvadraticky klesá a rychlost homogenní nukleace prudce vzrůstá. [9]

2.2 Heterogenní nukleace

Opět platí, že celková změna Gibbsovy energie je rovna součtu změn Gibbsových energií povrchu a objemu:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 2b\gamma + 2ba\gamma_s + abl\Delta G_v \quad (9)$$

kde γ_e je povrchová energie ohybu řetězců, která je větší než povrchová energie boku řetězců γ .



Obrázek 5: Schéma nukleace na heterogenitě

Položením derivace ΔG podle rozměru a (směr růstu krystalizace) rovno nule dostaneme vztah pro kritickou výšku lamely:

$$l^* = -2\gamma_e / \Delta G_v \quad (10)$$

která vložení do (9) vede ke vztahu:

$$\Delta G^* = -4b\gamma\gamma_e / \Delta G_v \quad (11)$$

Dosažením (6) do (10) a (11) dostáváme:

$$l^* = -2\gamma_e T_m^0 / (\Delta H_v \Delta T) \quad (12)$$

$$\Delta G^* = -4b\gamma\gamma_e T_m^0 / (\Delta H_v \Delta T) \quad (13)$$

Zatímco kritické rozměry l^* i R^* jsou nepřímo úměrně závislé na teplotě, u ΔG^* je už závislost při homogenní a heterogenní nukleaci jiná. Zatímco v prvním případě je $\Delta G^* \propto 1/\Delta T^2$, v případě druhém je $\Delta G^* \propto 1/\Delta T$, což má za následek dominantní vliv heterogenní nukleace při teplotách blízkých teplotě tání. [9]

2.3 Celková rychlost krystalizace

Celková rychlost růstu krystalů je závislá na pravděpodobnosti vzniku zárodku a pravděpodobnosti, že další část řetězce se dostane na správné místo a bude pokračovat v krystalizaci. Toto popisuje rovnice:

$$v = c_1 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (14)$$

kde v je rychlost krystalizace, c_1 je rychlostní konstanta, $\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$ je člen popisující pravděpodobnost, že makromolekula má dostatečnou energii k překonání bariery Gibbsovy energie a konečně $\exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$ popisuje proces difuze segmentů na místo krystalizace.

V okolí teploty skelného přechodu bylo prokázáno, že platí:

$$\frac{E_D}{kT} = \frac{c_2}{R(c_3 + T - T_g)} \quad (15)$$

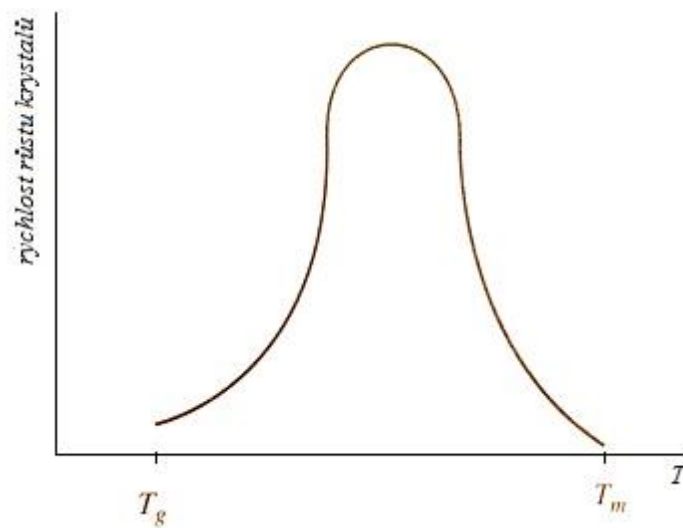
kde c_2 je konstanta s rozměrem energie na mol a c_3 je konstanta s teplotním rozměrem. S využitím (13), můžeme vyjádřit:

$$\frac{\Delta G^*}{kT} = \frac{c_4}{T\Delta T} \quad (16)$$

kde c_4 je konstanta, která je v případě heterogenní nukleace rovna $(-4b\gamma_e T_m^0)/(k\Delta H_v)$. Po dosazení (15) a (16) do (14) dostaneme:

$$v = c_1 \exp\left(-\frac{c_2}{R(c_3 + T - T_g)}\right) \exp\left(-\frac{c_4}{T\Delta T}\right) \quad (17)$$

Jak již bylo uvedeno výše, krystalizace probíhá pomalu v okolí teploty tání, protože ΔT se blíží nule a tím i celá rovnice. Je to způsobeno velkou bariérou Gibbsovy energie, která musí být překonána. Na druhé straně, v okolí teploty skelného přechodu, probíhá krystalizace také pomalu, což je způsobeno malou difuzí segmentů řetězců, které se nemohou skládat do krystalů. Nejvyšší rychlost je tedy přibližně uprostřed mezi teplotou skelného přechodu a teplotou tání, jak ukazuje (Obrázek 6).



Obrázek 6: Schéma rychlosti růstu krystalů

Pokud tedy dochází ke krystalizaci blízko teploty tání, vzniká jen pár zárodků, které rychle narůstají a jsou pozorovány velké sférolity. Naopak při krystalizaci v okolí skelného přechodu dochází k formování mnoha zárodků krystalů, které ale rostou velmi pomalu kvůli malé difuzi. Vzniká tedy struktura s velkým počtem malých sférolitů. [9]

2.4 Empirické rovnice popisující krystalizaci

V praxi by bylo obtížné pracovat s rovnicí (17) a proto se používá aproximací a empirických rovnic. Uvažují se dva případy krystalizace. Na popis jednodušší, ale v praxi nevyužívaná izotermální krystalizace a v praxi běžná neizotermální krystalizace.

2.4.1 Izotermální krystalizace

V tomto případě uvažujeme o krystalizaci probíhající s rychlostní konstantou neměnnou v čase, závislou na teplotě. Na počest chemika, který ji spoluobjevil, ji nazýváme Avramiho rovnice:

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \quad (18)$$

kde X je hmotnostní podíl zkrystalizované fáze, k je konstanta závislá na teplotě, n je konstanta dána součtem $p + q$, kde p je roven 0 v případě heterogenní nukleace a roven 1 v případě homogenní nukleace, q dosahuje hodnot 1, 2 nebo 3 v závislosti na počtu směrů

do kterých krystal roste. V praxi ale neznáme žádný polymer, který by dosahoval 100% krystalinity. S přihlédnutím k tomuto faktu je rovnici třeba upravit:

$$X = X_{\infty}(1 - \exp(-kt^n)) \quad (19)$$

kde X_{∞} je maximální hmotnostní podíl krystalické fáze, kterého je polymer schopen dosáhnout. [9]

2.4.2 Neizotermální krystalizace

Složitější případ musíme uvažovat při popisu neizotermální krystalizace. Rychlostní konstanta krystalizace se totiž s teplotou mění. Zjednodušeně řečeno, prochází stejnou funkcí popisující rychlost krystalizace (Obrázek 6) od 0 v teplotě tání přes své maximum až k 0 při teplotě skelného přechodu. Změna teploty je samozřejmě časově závislá proměnná a závisí na rychlosti chlazení. K popisu mechanismu neizotermální krystalizace může být s jistými aproximacemi také použita Avramiho rovnice. V jiném tvaru ji můžeme zapsat jako:

$$\ln\left(1 - \frac{X}{X_{\infty}}\right) = -\left\{\int_0^t K[T(\tau)]d\tau\right\}^n \quad (20)$$

kde

$$K(T) = k(T)^{1/n} \quad (21)$$

kde n je stejné číslo jako v případě izotermální krystalizace. [9] Experimentem s HDPE byla prokázána platnost této teorie. [10]

3 PVT ZAŘÍZENÍ

Principem pvT zařízení je měření objemu polymeru v závislosti na teplotě a tlaku. Z této závislosti se určují teploty fázových změn v materiálu, při určitém tlaku a teplotní roztažnost materiálu. Měření probíhá v uzavřené cele, do které je vložen materiál. Teplota je v ní regulována pláštěm a síla držící píst určuje tlak uvnitř. Existují dvě používané metody konstrukce měřící cely. První je uzavření materiálu v cele s kapalinou a druhou je uzavření materiálu v pevné cele pístem.

V prvním případě je materiál vložen do cely naplněné inertní kapalinou, nejčastěji rtuť nebo silikonovým olejem. Výhodou této metody je působení pouze hydrostatického tlaku na materiál a také absence tření a úniku materiálu. Nevýhodou je složitější systém, kdy změny objemu nejsou dány pouze polymerem, ale také kapalinou a je nutné znát její chování.

Ve druhém případě je základem pvT zařízení cely s posuvným pístem, ve které je uzavřen materiál. Pozice tohoto pístu určuje objem jako absolutní veličinu, se kterou se pracuje jednodušeji, než s výsledky získanými v prvním případě. Nevýhodou je nepoužitelnost pro taveniny s nízkou viskozitou kvůli úniku materiálu. Další výhodou je získání vzorku polymeru připraveného pod definovanými podmínkami. Výroba vzorků za definovaných podmínek je vhodná pro simulování některých zpracovatelských technologií za určitých podmínek. Tento vzorek poté můžeme podrobit zkoumáním na dalších přístrojích, například polarizačním mikroskopu nebo DSC. [11]

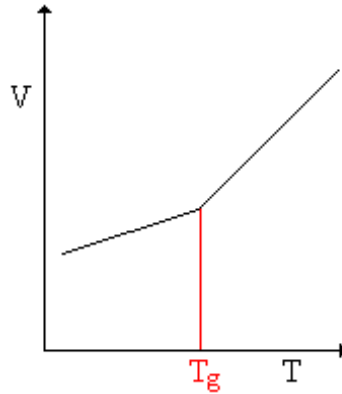
3.1 Specifický objem

Specifický objem je veličina popisující hmotnost daného objemu. Jedná se tedy o převrácenou hodnotu hustoty. V pvT zařízení je znám objem komůrky díky pozici pístu a hmotnost materiálu je předem zvážena.

3.2 Určení teploty skelného přechodu

Při ochlazování amorfního polymeru postupně klesá specifický objem až do teploty skelného přechodu (T_g), kde dojde ke zlomu funkce a klesání se zpomalí (Obrázek 7:). Dochází k tzv. změně vlastností zlomem. Teplota skelného přechodu má kinetický charakter, to znamená, že u jednoho polymeru můžeme získat různé hodnoty teploty

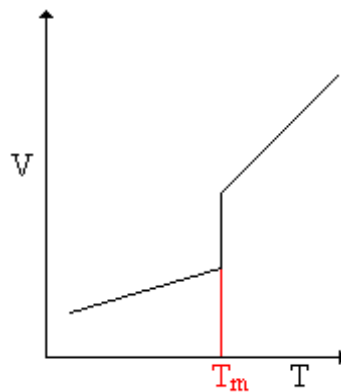
skelného přechodu v závislosti na rychlosti chlazení. Také je teplota skelného přechodu závislá na teplotní historii polymeru. A při porovnání různých polymerů mezi sebou rozhoduje ohebnost řetězců, kdy rigidnější řetězec má tuto teplotu vyšší. [13]



Obrázek 7: Princip určení T_g [12]

3.3 Určení teploty krystalizace

U krystalických polymerů je situace jiná. Dochází k prudké změně specifického objemu, tzv. skokové změně, při teplotě tání (T_m) (Obrázek 8). U reálných materiálů k tomu nedochází při jedné teplotě, ale v teplotním rozmezí několika jednotek až desítek stupňů. [13]

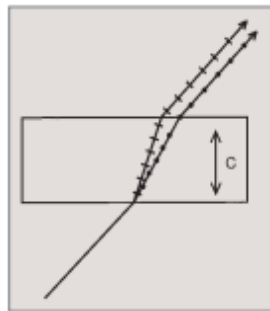


Obrázek 8: Princip určení T_m [12]

4 POUŽITÉ METODY

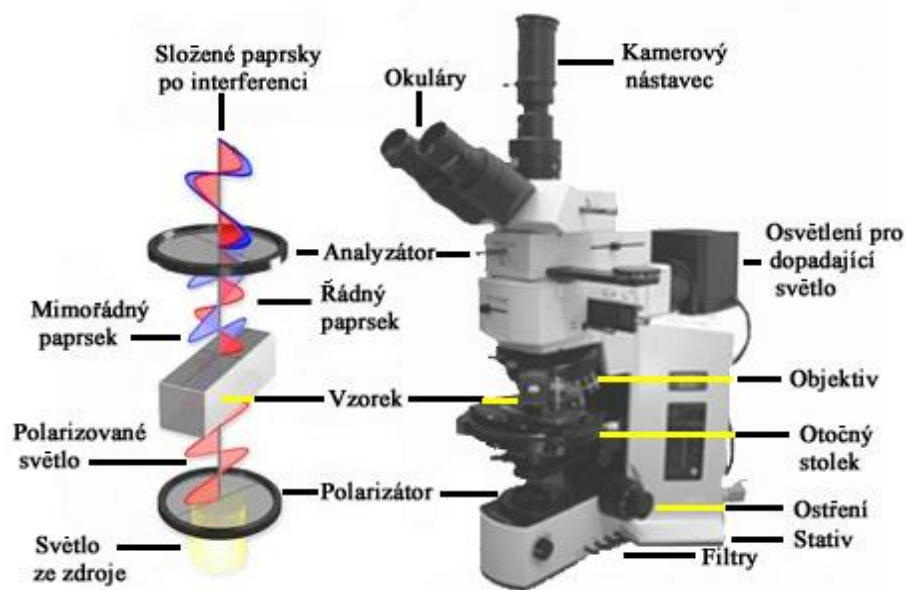
4.1 Polarizační mikroskopie

Optická mikroskopie je jedna z nejstarších metod využívaných pro studium materiálů. Pracuje s optickou soustavou čoček zvětšující pozorovaný předmět. Na podobném principu je založena polarizační mikroskopie. Ta však na rozdíl od své předchůdkyně nevyužívá obyčejného průchodu světla předmětem, ale tzv. dvojlomu. U obyčejných látek, jako například vody, dochází jen k jednomu lomu, ale u látek anizotropních dochází ke dvojlomu. Ten vznikne, když se paprsek dopadající na látku rozdělí na dva paprsky, zvané řádný a mimořádný. Oba látkou prochází jinou dráhou s jiným indexem lomu a kmitají v různých rovinách.



Obrázek 9: Schéma dvojlomu

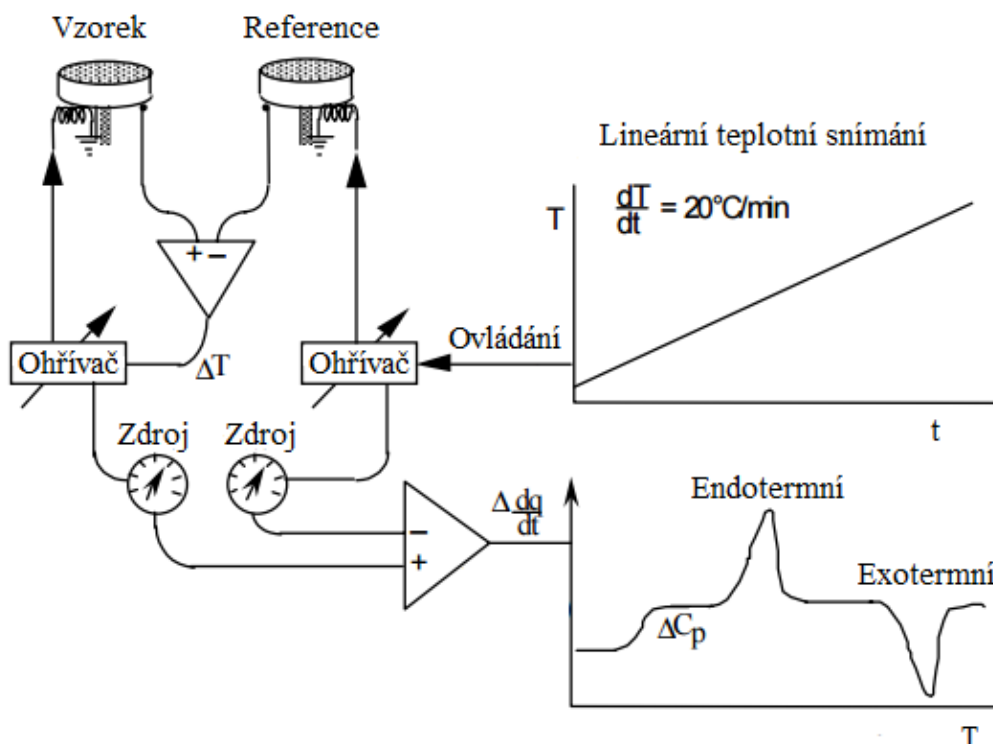
Polarizované světlo, které je nezbytné pro tuto metodu, se vytváří z obyčejného světla průchodem polarizátorem. Poté polarizované světlo prochází vzorkem, kde dochází k dvojlomu. Nakonec jsou oba paprsky opět složeny v analyzátoru. Výsledný obraz se vybarví v závislosti na interferenci v každém bodě. To pozorovateli umožní rozlišit místa s různou orientací krystalů a tím zjistit uspořádání krystalů. [14]



Obrázek 10: Polarizační mikroskop [15]

4.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) pracuje na principu měření tepla dodávaného do materiálu potřebné pro ohřátí materiálu o určitou teplotu. Dodávané teplo se mění v závislosti na tepelné povaze děje, který se v materiálu právě odehrává. Typicky exotermní děj je krystalizace a příkladem endotermního děje je tání. Výstupem je tedy závislost tepelného toku na teplotě. Postupuje se tak, že se materiál vloží na hliníkovou pánvičku a pro porovnání se do druhé měřicí části stroje vloží prázdná hliníková pánvička. Tyto pánvičky jsou zahřívány na stejnou teplotu a sleduje se, o kolik více tepla se musí dodat pánvičce se materiálem, aby byl rozdíl teplot nulový. [16]



Obrázek 11: Princip DSC

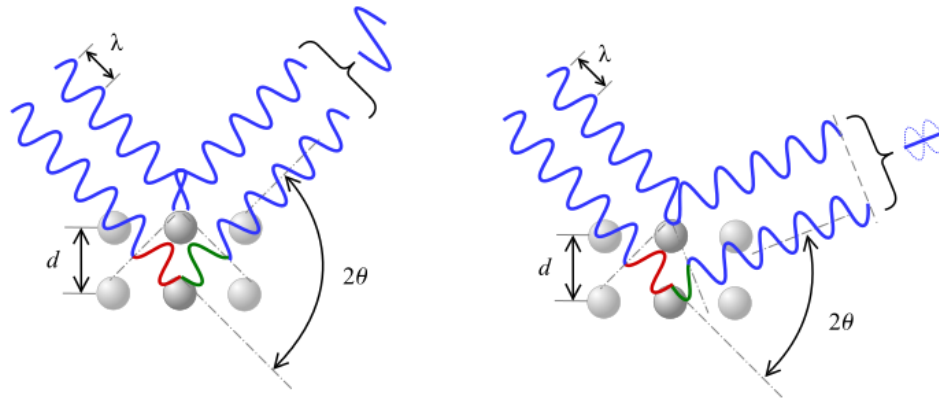
4.3 Rentgenová difrakce

Difrakce rentgenového záření na krystalových rovinách je rozšířená metoda sloužící ke studiu krystalických látek. Podmínkou funkčnosti metody je platnost Braggova zákona:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (22)$$

kde n je přirozený násobek vlnové délky, λ je vlnová délka, d je vzdálenost krystalových vrstev a θ je úhel mezi dopadajícím paprskem a krystalovou rovinou. Ke splnění této rovnice bylo vyvinuto několik metod. Například Laueho metoda využívá polychromatické rentgenové záření, které svítí na materiál pouze pod jedním úhlem nebo naopak metoda otočného krystalu kdy monochromatické světlo osvětluje krystal, který se otáčí. U polymerů, jakožto polykrystalických látek, se používá tzv. prášková metoda, při které jsou prostorově náhodně orientované roviny krystalů ozářeny monochromatickým světlem. U úhlů splňujících Braggovu podmínku dochází k interferenčnímu zesílení. Naopak u úhlů nespňujících tuto podmínku dochází k interferenčnímu zeslabení. Na základě různých

intenzit měřeného záření při různých úhlech je vytvořen graf, ze kterého lze spočítat struktura daného materiálu. [17]



Obrázek 12: Difrakce rentgenového záření:

levá část - interferenční zesílení, pravá část - interferenční zeslabení [18]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 PŘÍPRAVA VZORKU

5.1 pvT zařízení

Pracoval jsem s pvT zařízením PVT100 od firmy SWO Polymertechnik GmbH (Krefeld, Německo). Toto zařízení pracuje na principu pístem uzavřené cely. To znamená, že materiál v přístroji zcela zaplňuje nedeforovatelnou celu uzavřenou pístem přivádějícím tlak. Jako pokusný materiál jsem použil poly(1-buten) s obchodním označením PB0300.

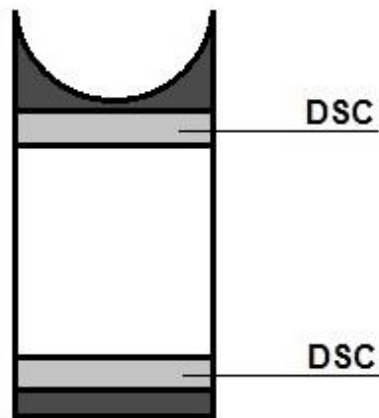
Navážka materiálu činila přibližně 0,75 g. Nejprve jsem provedl kalibraci zařízení vložím dvěma PTFE těsnění. Při kalibraci pracuje zařízení s teplotou 50 °C a tlak se používá stejný, jaký se poté použije při lisování vzorku. Poté jsem otevřel celu, odebral horní těsnění, vsypal granulát a zapnul ohřev na 190 °C, což je teplota dostačující pro roztavení PB. Po dosažení teploty jsem vložil zpět horní těsnění a zahájil pre-kompresi při 20 MPa. Po této přípravě je zařízení připraveno k činnosti.

S ohledem na hraniční tlak 100 MPa při krystalizaci PB byly vzorky vyrobeny pod dvěma rozdílnými tlaky. Jako nižší tlak bylo použito 50 MPa a pro vyšší tlak 150 MPa. Pro lepší pochopení teplotního vlivu jsem použil i dvě rychlosti chlazení, 2 °C/min a 10 °C/min. Těmito rychlostmi byla chlazená tavenina ze 190 °C na 50 °C při konstantním tlaku. Získaný vzorek je válcového tvaru s průměrem 7,8 mm a výškou přibližně 1,5 cm.

Vzhledem k transformaci fáze II na fázi I byl vzorek podroben DSC analýze a metodě WAXS ihned po vyrobení a poté po transformaci po dvou týdnech.

5.2 Mikrotom

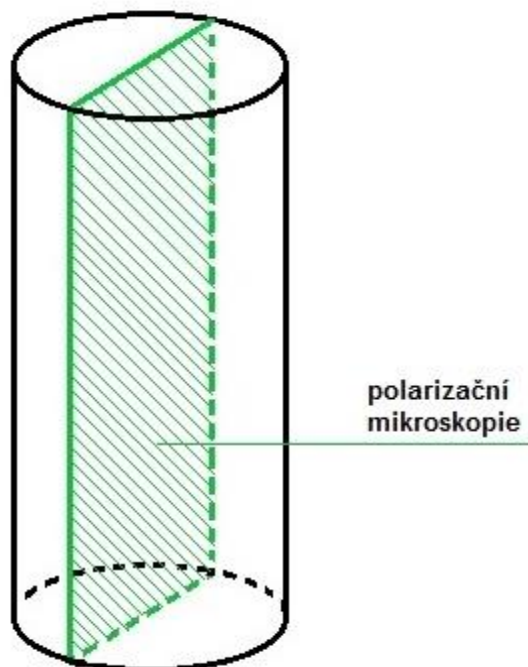
Pro následnou úpravu vzorků byl použit mikrotom Leica. Nejprve jsem zarovnal obě podstavy válce a z každé jsem odebral materiál pro DSC analýzu. Poté jsem upevnil vzorek svisle v čelistech mikrotomu a řezy o tloušťce 30 μm jsem ze vzorku vytvořil půlválec. Jeden řez ze střední části válce jsem připravil na mikroskopii. Zbytek vzorku jsem nachystal pro rentgenovou difrakci.



Obrázek 13: Oblast odebraná na DSC

5.3 Polarizační mikroskopie

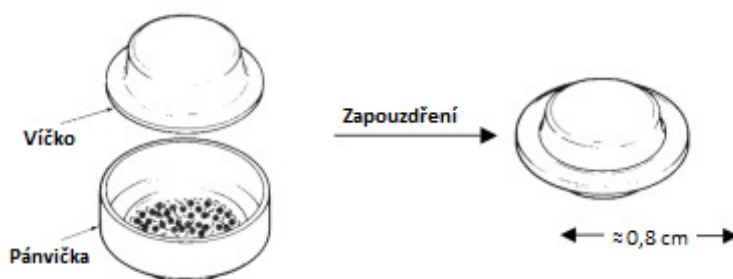
Na podložní sklíčko jsem kápnul olej, do něj vložil řez připravený z mikrotomu, zakryl druhým podložním sklíčkem, aby došlo k narovnání řezu a vložil do mikroskopu. Vzorky jsem nafotil pod zvětšením 40x na polarizačním mikroskopu Olympus BX41.



Obrázek 14: Plocha polarizační mikroskopie

5.4 Diferenční kompenzační kalorimetrie

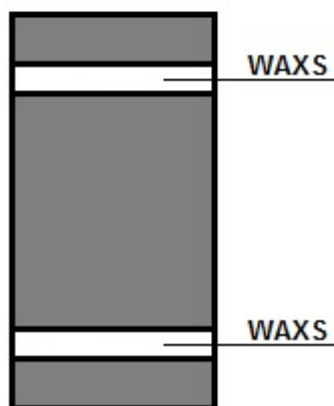
Pro DSC analýzu je potřeba připravit materiál do neprodyšně uzavřeného pouzdra. K tomu se použije víčko, pánvička a uzavírací lis. Nejprve bylo na pánvičku naváženo z odebraného materiálu z mikrotomu přibližně 7 mg. Na pánvičku bylo přiloženo víčko a společně byly vloženy do lisu. Jedním otočením páky uzavíracího lisu došlo k uzavření pouzdra. Takto připravený vzorek byl podroben DSC analýze na přístroji DSC1 Mettler Toledo.



Obrázek 15: Zalisování vzorku pro DSC měření [19]

5.5 Rentgenová difrakce

Na půlválci byly vyznačeny dvě plochy o tloušťce 3 mm v horní i dolní části vzorku. Tyto plochy byly určeny k rentgenové analýze, konkrétně metodě WAXS (širokouhlopá rentgenová difrakce – z angl. wide angle x-ray scattering) na rentgenovém difraktometru Panalytical X'Pert PRO.

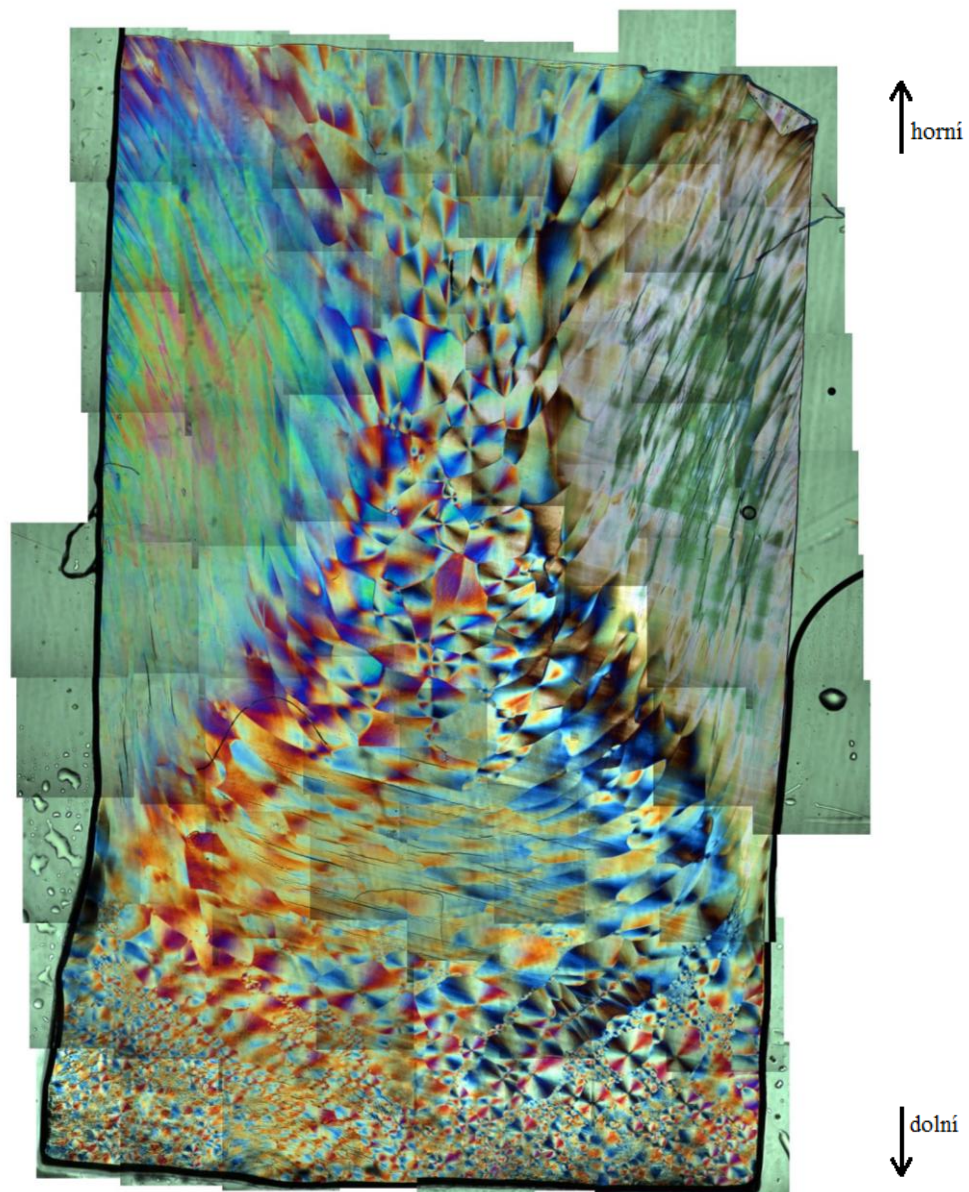


Obrázek 16: Plochy vyznačeny pro metodu WAXS

6 VYHODNOCENÍ

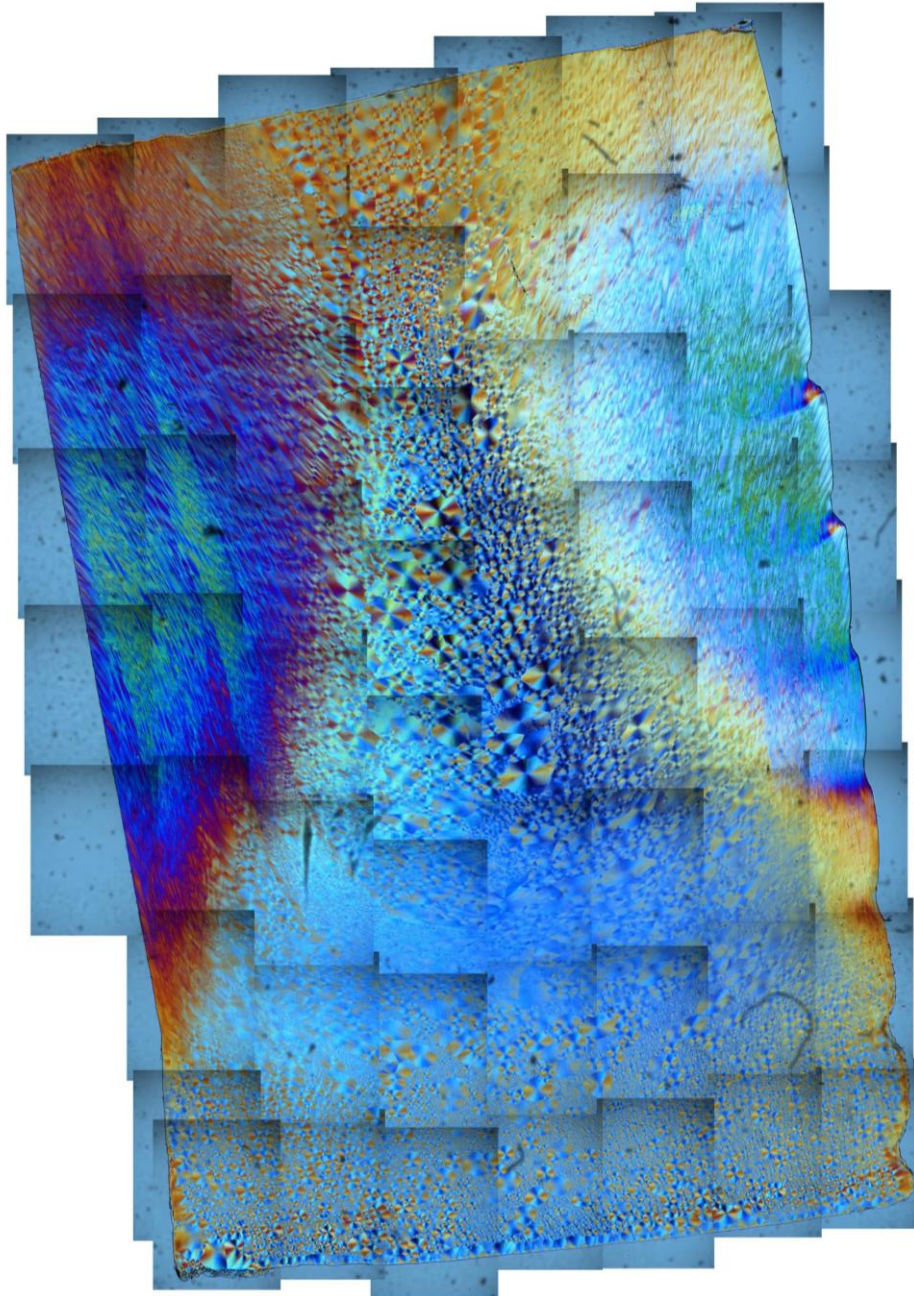
V této části postupně předložím výsledky všech metod použitých k analyzování vzorku. Kvůli přehlednosti bylo zavedeno značení vzorků, např. vzorek připravený při tlaku 50 MPa a rychlosti chlazení 2 °C/min je označen jako 50 MPa/2 °C. Netransformovaný vzorek je pak značen jako N, vzorek po 14 dnech transformace je značen T.

6.1 Polarizační mikroskopie



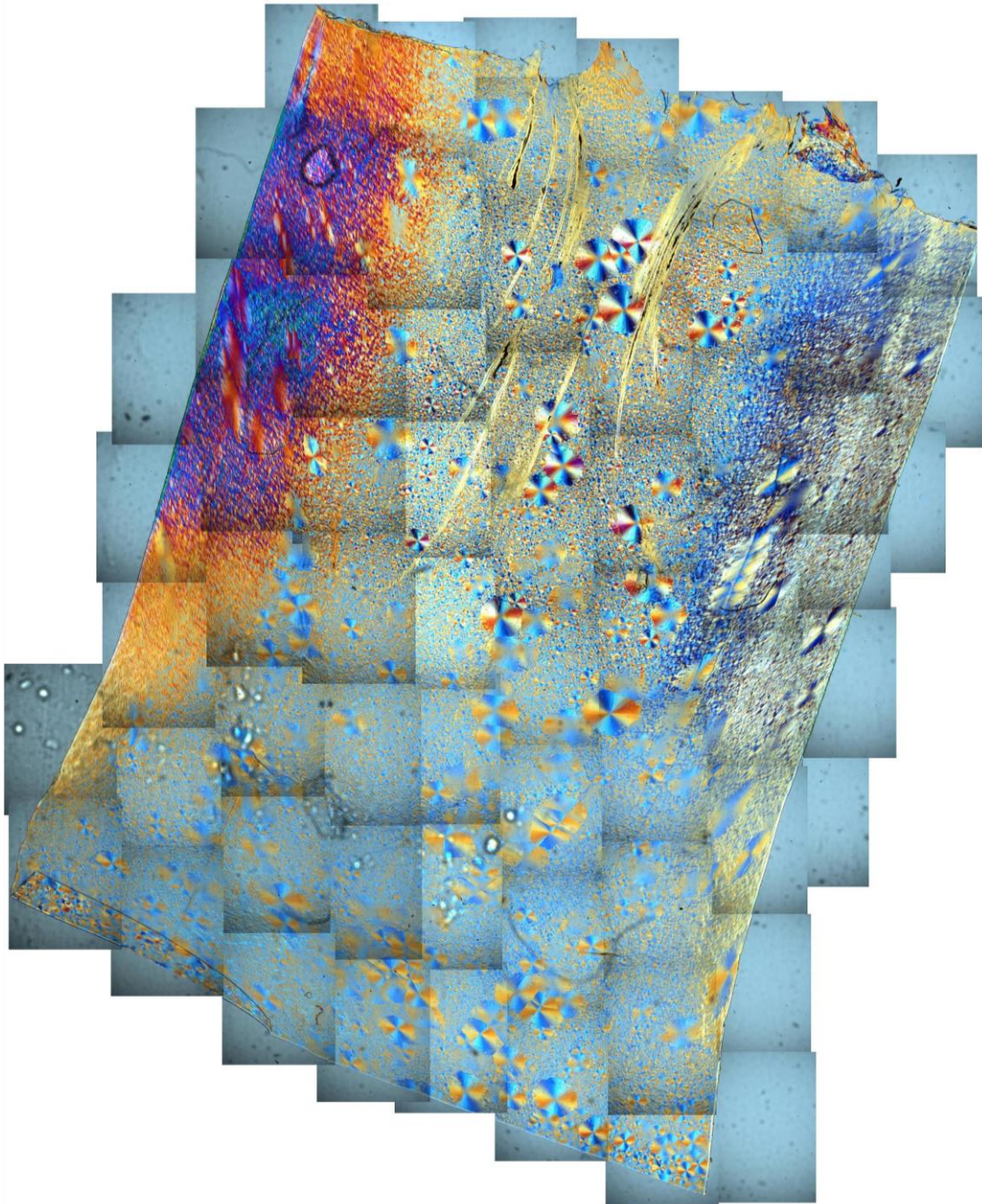
Obrázek 17: Vzorek připravený při 50 MPa / 2 °C

Na vzorku (Obrázek 17) je vidět ve spodní části mikrosférolitická struktura. Ta v horní části uprostřed přechází ve strukturu makrosférolitickou. Na okrajích v horní části vznikla odlišná struktura. (pozice horní/dolní platná pro všechny obrázky z optické mikroskopie)



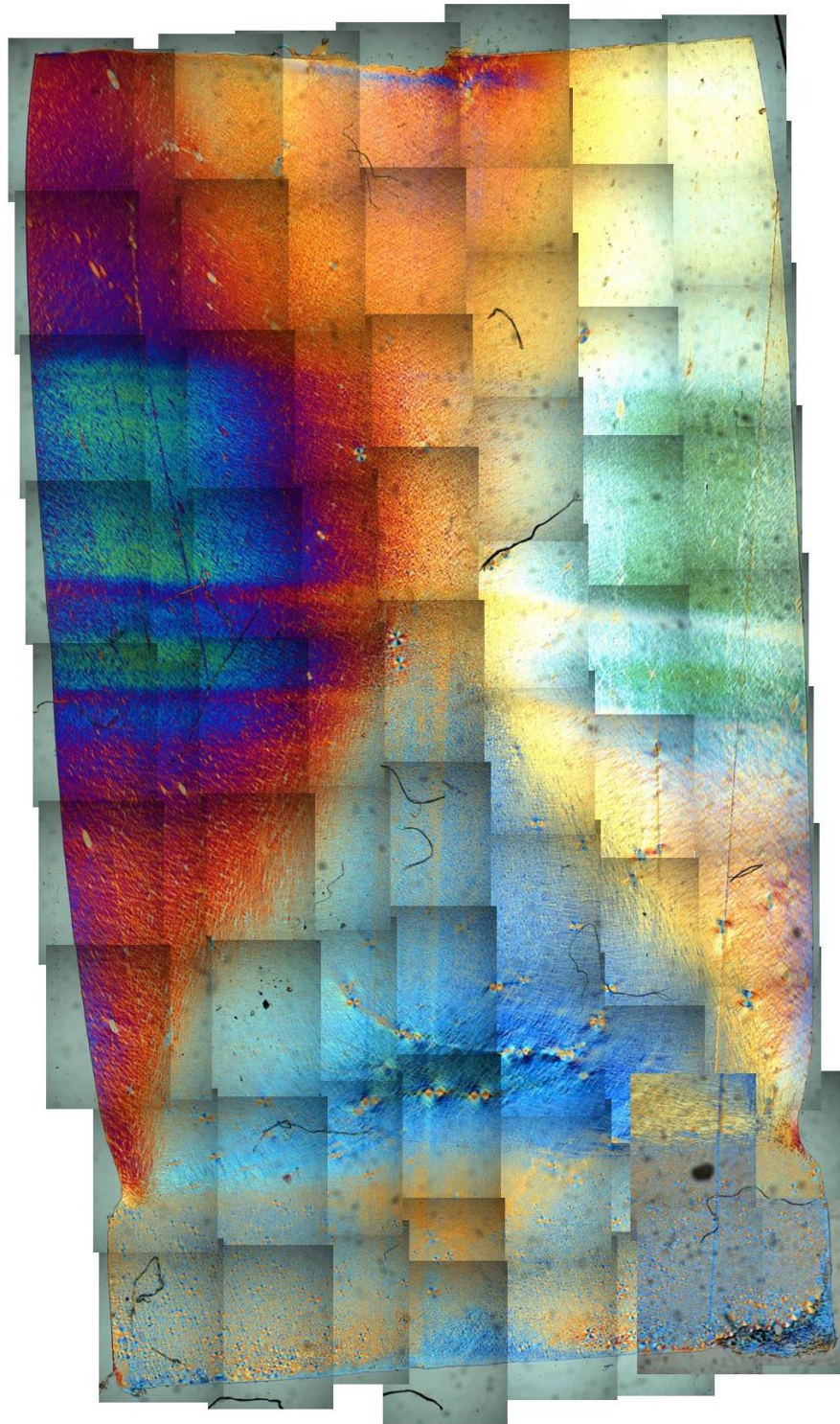
Obrázek 18: Vzorek připravený při 50 MPa / 10 °C

Ve spodní části vzorku (Obrázek 18) je vidět mikrosférolitická struktura, která opět uprostřed v horní části vzorku přechází do struktury makrosférolitické. Struktura okrajové horní části je rozdílná.



Obrázek 19: Vzorek připravený při 150 MPa / 2 °C

Ve vzorku (Obrázek 19) jsou patrné obě struktury, makro- i mikrosférolitická, které jsou ve vzorku rozptýleny poměrně stejnoměrně. V tomto vzorku jsou patrné makrosférolity i v rozdílné struktuře okrajů horní části vzorku. Ve střední části vzorku jsou vidět stopy po řezu.



Obrázek 20: Vzorek připravený při 150 MPa / 10 °C

U vzorku (Obrázek 20) jsou vidět jen velmi malé sférolity a to v malém množství. I zde je na bocích horní části rozdílná krystalická struktura. Na vzorku jsou patrné stopy po řezu.

U všech vzorků je patrná rozdílná struktura na okrajích, a to ve střední a horní části vzorku. Je to způsobeno rozdílnou rychlostí chlazení a jiným typem krystalizace. Na okrajích je vzorek chlazen přímo kovovým pláštěm s vysokou tepelnou vodivostí, kdežto uprostřed vzorku je rychlost chlazení závislá na tepelné vodivosti okolního polymeru, proto je rychlost chlazení nižší. Uprostřed vzorku dochází pouze ke krystalizaci homogenní, naproti tomu na okrajích bude hrát důležitou roli krystalizace heterogenní.

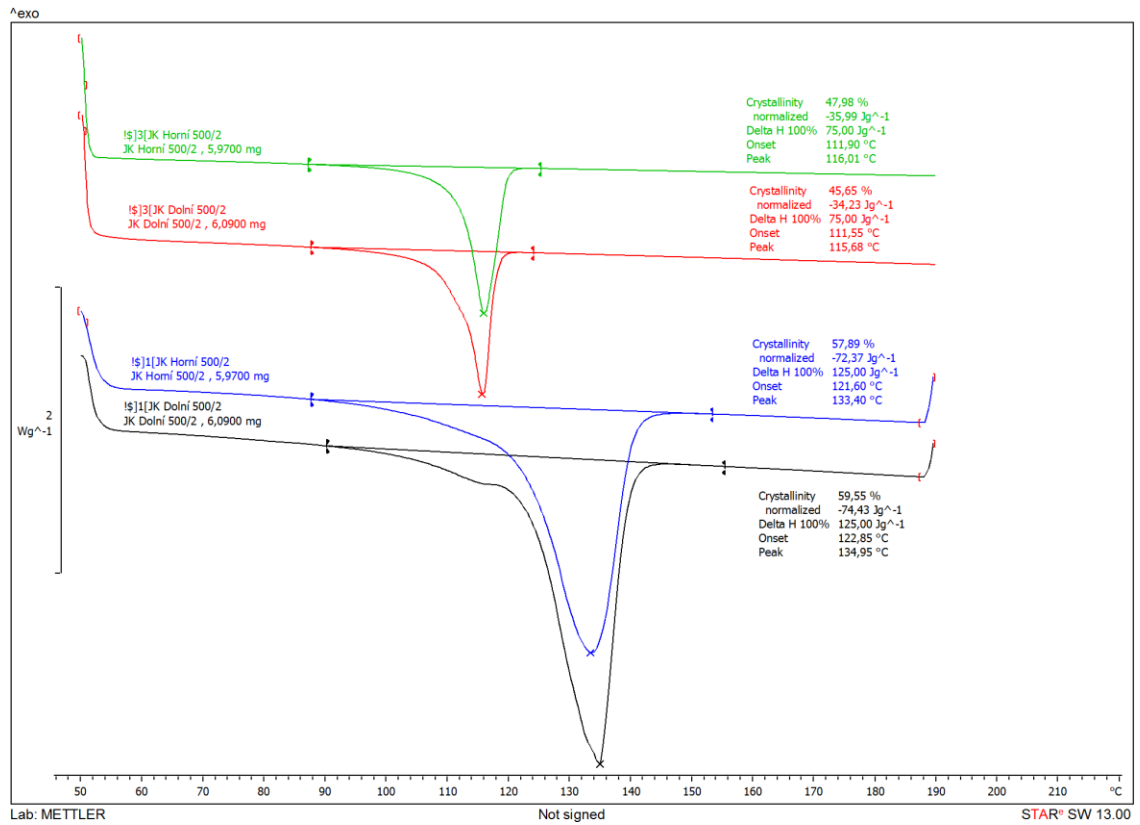
Při srovnání vzorků připravených pod tlakem 50 MPa je patrný rozdíl v horní a dolní části. V dolní části je struktura tvořena mnoha menšími sférolity, kdežto uprostřed a v horní části jsou ve značné míře zastoupeny i velké sférolity. U vzorků připravených pod tlakem 150 MPa již nejsou tak dramatické rozdíly mezi horní a dolní částí až na rozdílnou strukturu okrajů, která chybí v části dolní.

Při porovnání vzorků připravených při vyšší teplotě chlazení s těmi při nižších je vidět velký rozdíl ve struktuře. U pomalejšího chlazení měly krystaly delší čas na růst, a proto jsou sférolity větší.

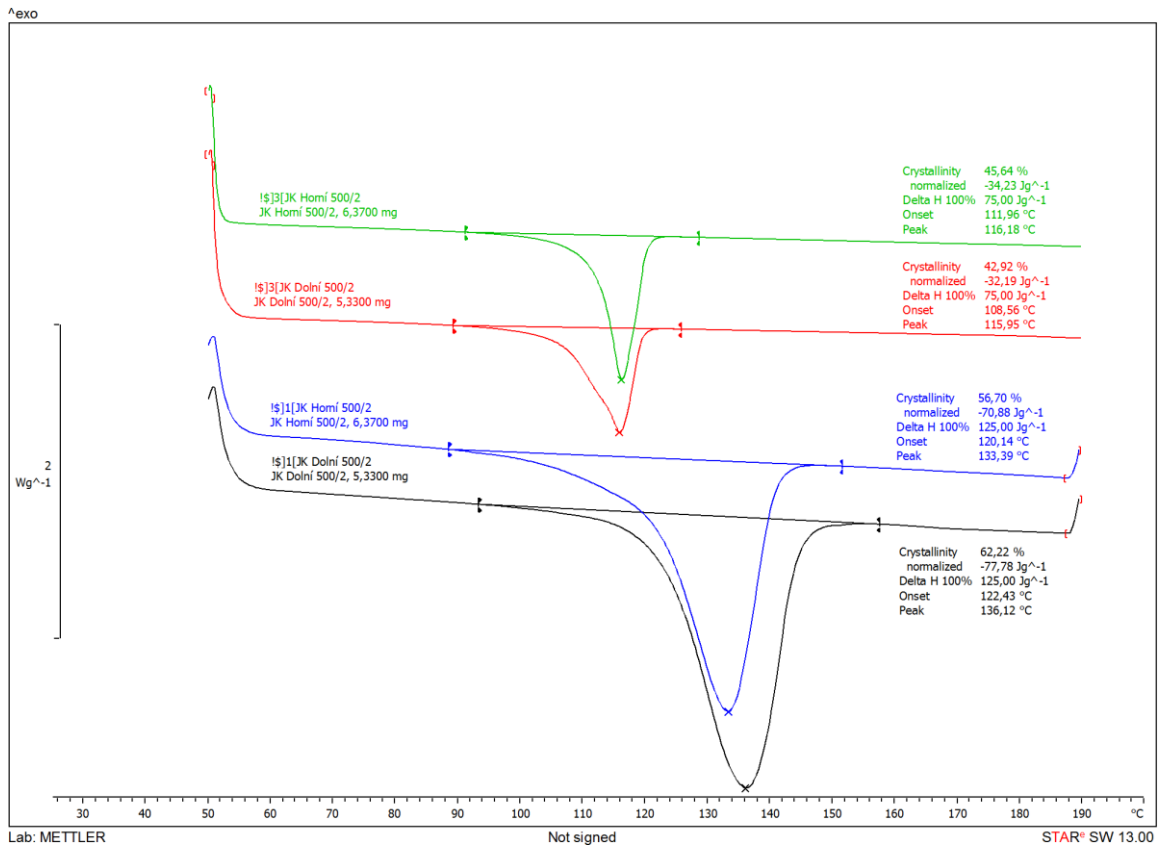
Vzorky připravené pod nižším tlakem mají více velkých sférolitů než ty připravené pod tlakem vyšším. Na druhou stranu, vzorky připravené pod vyšším tlakem mají rovnoměrnější distribuci těchto sférolitů.

6.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie

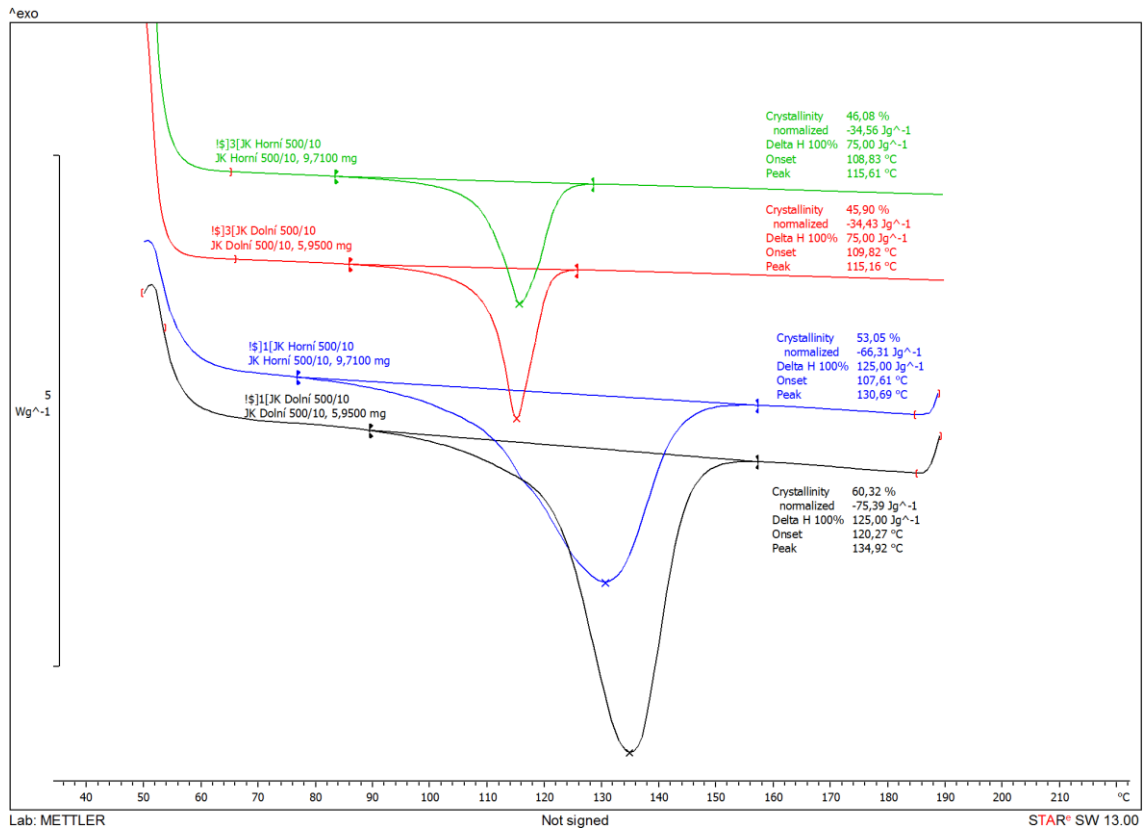
Vzorky byly analyzovány režimem ohřevu a roztání, následném ochlazení s rekrystalizací a opětovným ohřevem s roztáním vzorku. První ohřev byl z teploty 50 °C na 190 °C rychlostí 40 °C/min, následné chlazení z teploty 190 °C na 50 °C bylo také provedeno rychlostí 40 °C/min a druhý ohřev z 50 °C na 190 °C byl opět proveden rychlostí 40 °C/min.



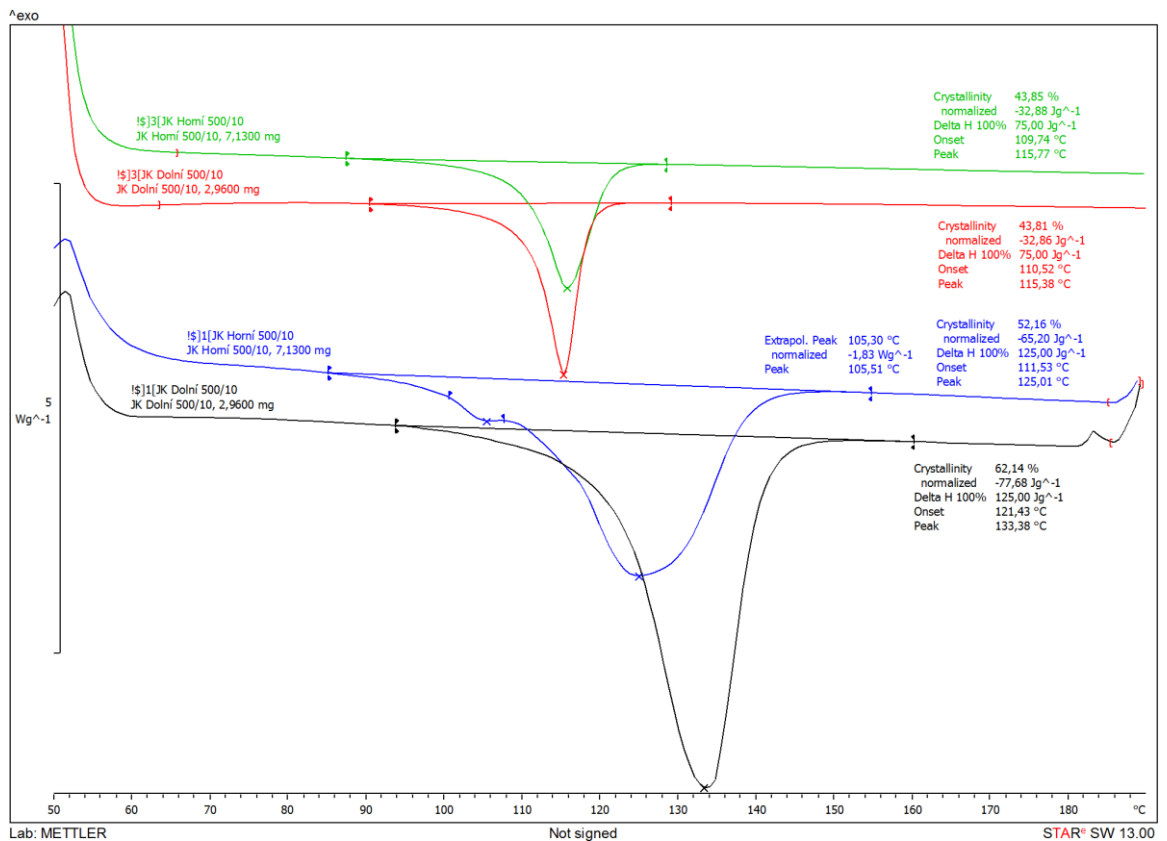
Graf 1: DSC vzorku připraveného při 50 MPa/2 °C - N



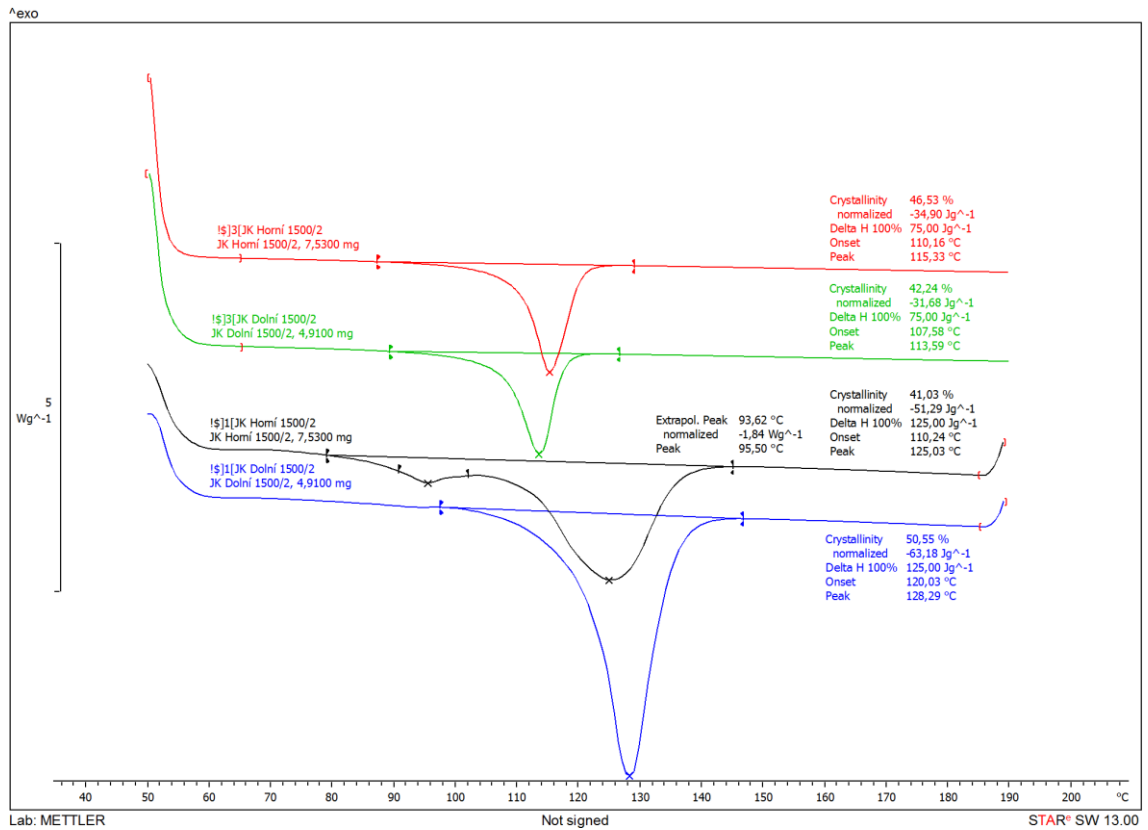
Graf 2: DSC vzorku připraveného při 50 MPa/2 °C - T



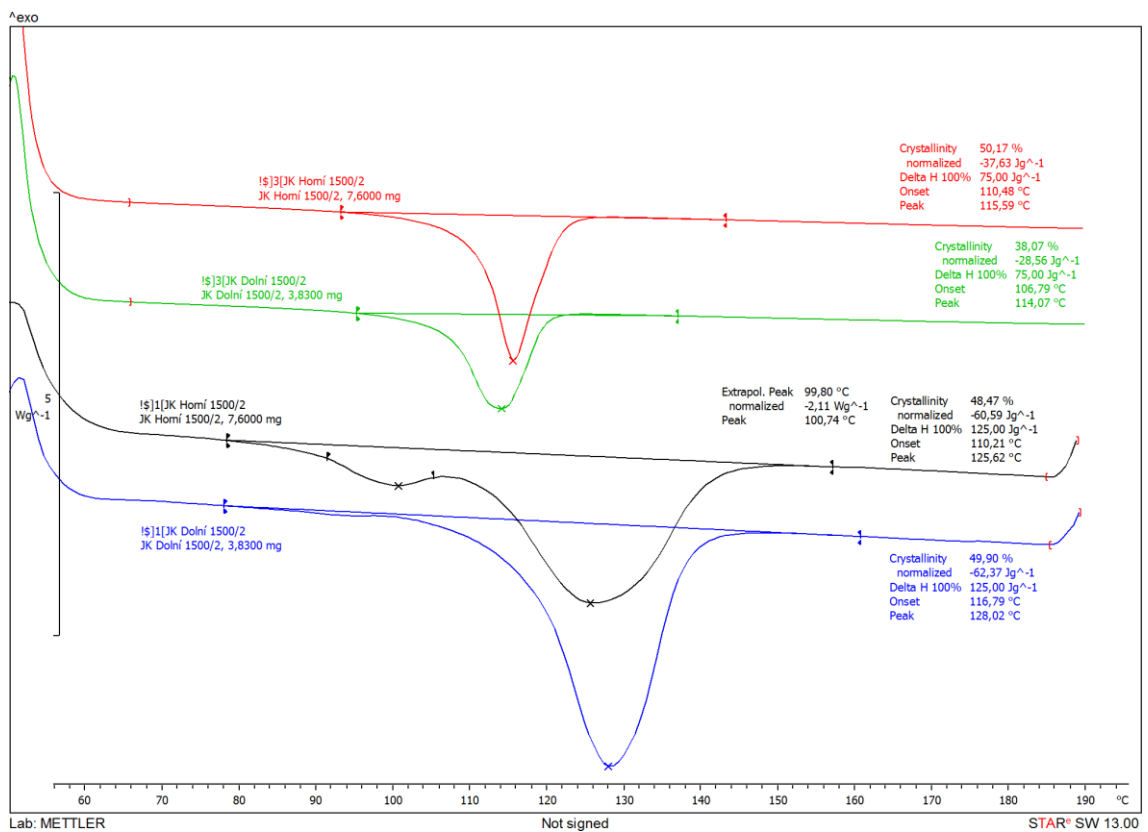
Graf 3: DSC vzorku připraveného při 50 MPa/10 °C - N



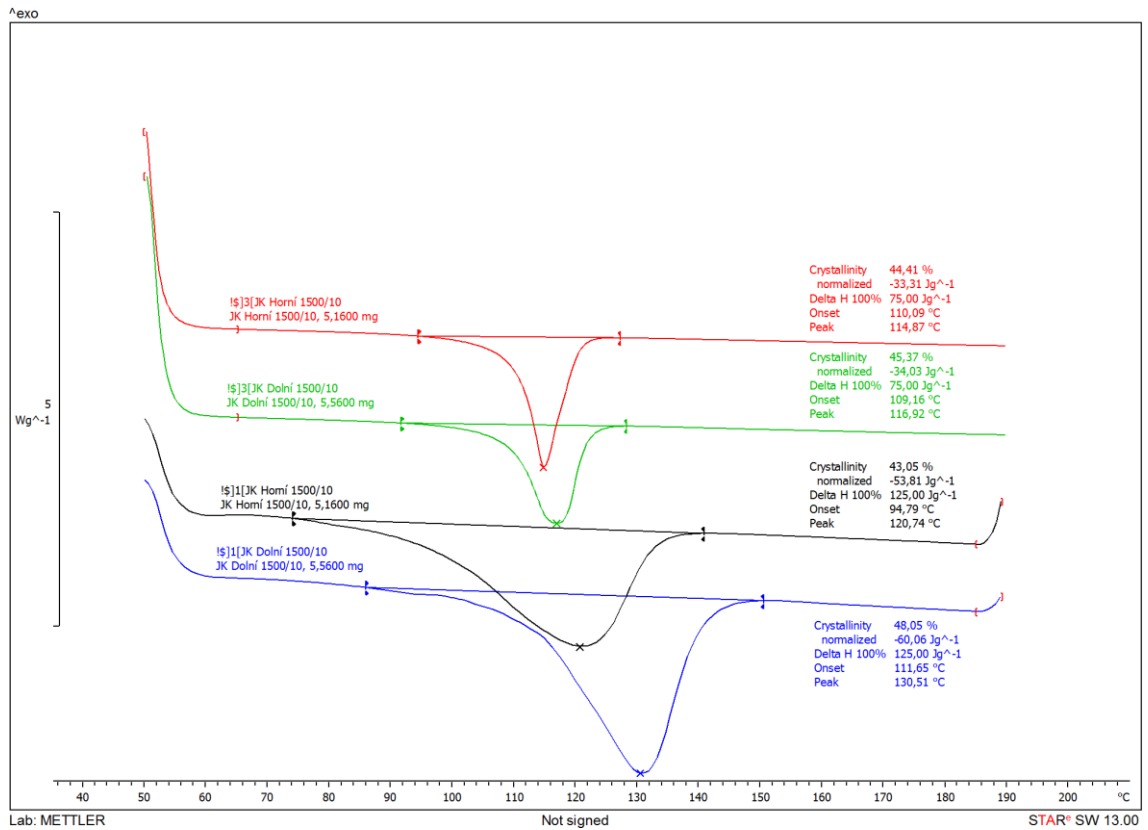
Graf 4: DSC vzorku připraveného při 50 MPa/10 °C - T



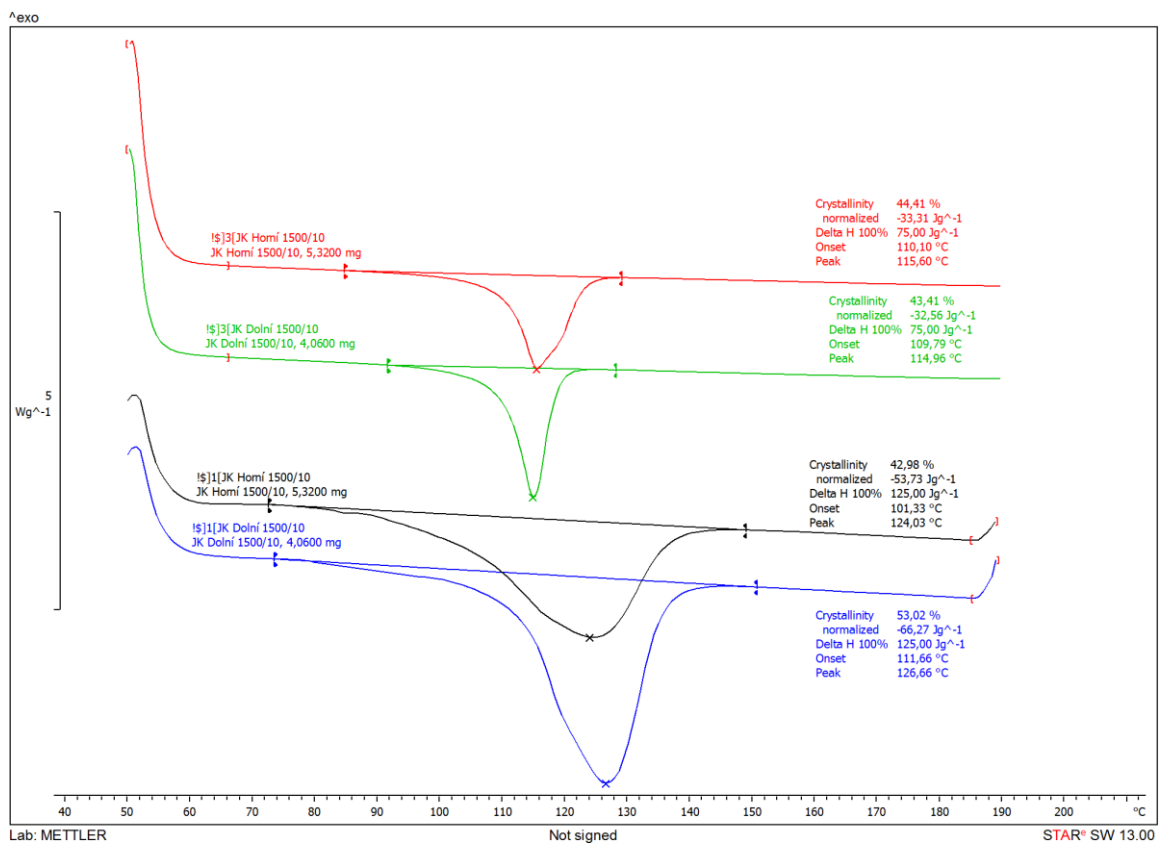
Graf 5: DSC vzorku připraveného při 150 MPa/2 °C – N



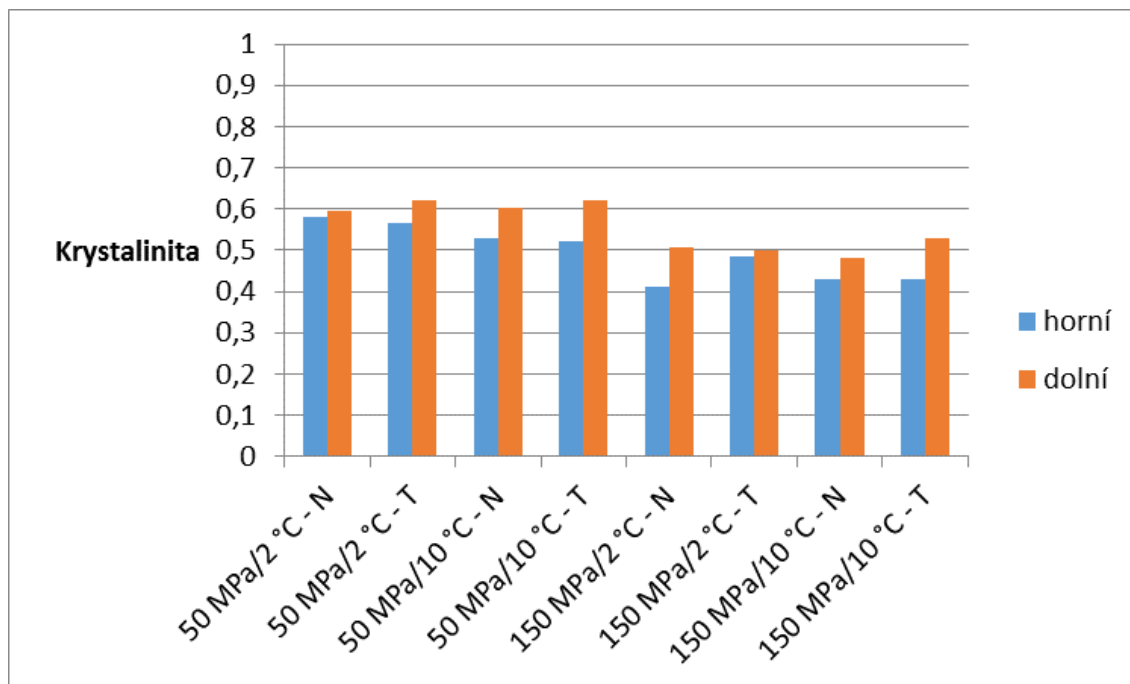
Graf 6: DSC vzorku připraveného při 150 MPa/2 °C - T



Graf 7: DSC vzorku připraveného při 150 MPa/10 °C - N



Graf 8: DSC vzorku připraveného při 150 MPa/10 °C - T



Graf 9: Srovnání krystalinit - DSC

U všech vzorků bylo zjištěno, že krystalinita v dolní části vzorku je vyšší než v části horní. Vzorky připravené pod nižším tlakem dosahovaly vyšší krystalinity ve srovnání se vzorky připravenými pod tlakem vyšším. Rychlost chlazení neměla zásadnější vliv na krystalinitu vzorku.

Krystalinity dolních částí vzorků neukazují zásadnější závislost na rychlosti chlazení nebo stáří vzorku, nýbrž jen na použitém tlaku. Při tlaku 50 MPa byla krystalinita přibližně 60 % a při tlaku 150 MPa činila 50 %. V horních částech vzorku, která měla nižší krystalinitu než části dolní, byla krystalinita nižší u vzorků připravených při vyšší rychlosti chlazení, což bylo způsobeno tím, že polymer měl kratší čas ke krystalizaci.

Velmi zajímavý je vznik píku v (Graf 5) a (Graf 6) v horní části vzorku při teplotě 93,6 °C respektive 99,8 °C, což odpovídá teplotě tání krystalické formy I'. Ještě v (Graf 4) je v horní části vzorku vidět náznak podobného píku, ale nalézá se již při vyšší teplotě 105,3 °C. U ostatních vzorků byl tento pík pravděpodobně příliš malý a byl překryt hlavním píkem formy I.

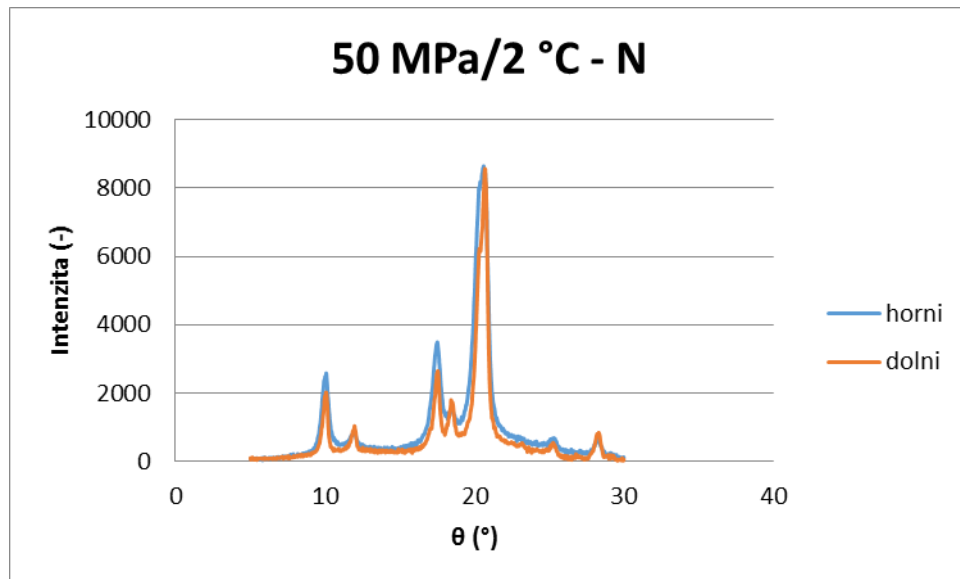
Při druhém ohřevu byly pozorovány jen malé rozdíly v krystalinitě, způsobené teplotní historií vzorku.

6.3 Rentgenová difrakce

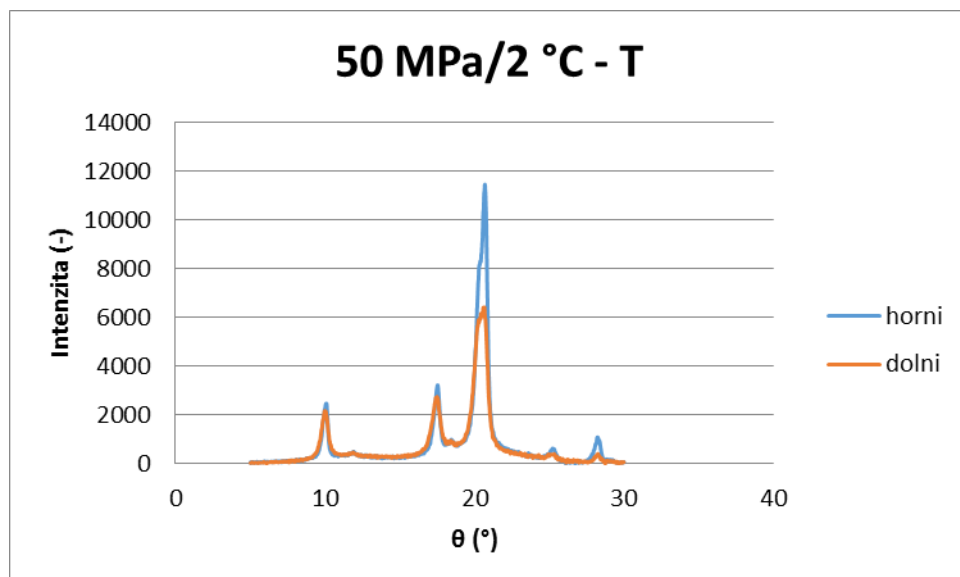
Byla použita metoda široko širokoúhlé rentgenové difrakce (wide angle x-ray scattering - WAXS). Charakteristické vrcholy pro fázi I jsou při úhlu 10° , 17° a $20,5^\circ$ a pro fázi II $11,8^\circ$ a $18,5^\circ$. Pomocí program byly spočítány velikosti ploch pod těmito vrcholy. Amorfni fáze byla spočítána pomocí vrcholu při $17,5^\circ$, který byl zploštěn tak, aby sahal od 5° až ke 30° . Celková krystalinita fáze I byla spočítána podle vztahu:

$$k_1 = \frac{A_1}{A_1 + A_2 + A_a} \quad (23)$$

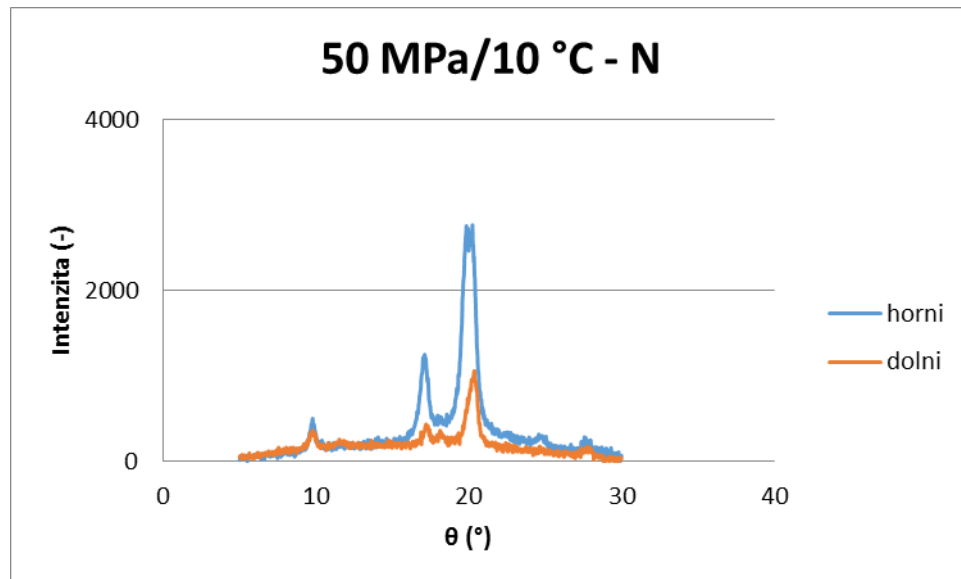
kde A_1 je plocha pod vrcholy charakteristickými pro fázi I, A_2 je plocha pod vrcholy charakteristickými pro fázi II a A_a je plocha amorfniho zbytku. Toto bylo spočítáno zvlášť pro horní a dolní fázi v každém vzorku a rovněž pro vzorky transformované.



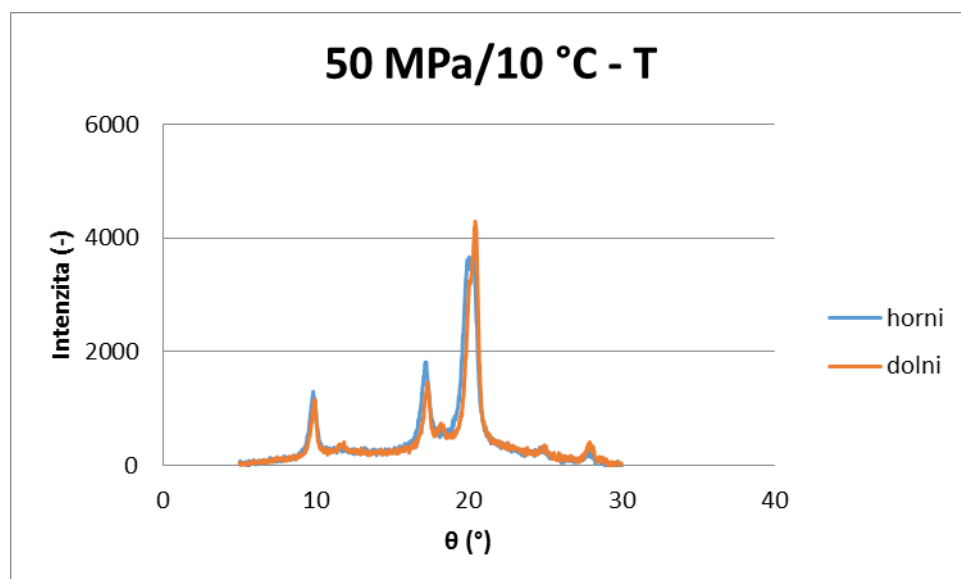
Graf 10: RTG vzorku připraveného při 50 MPa/2 °C - N



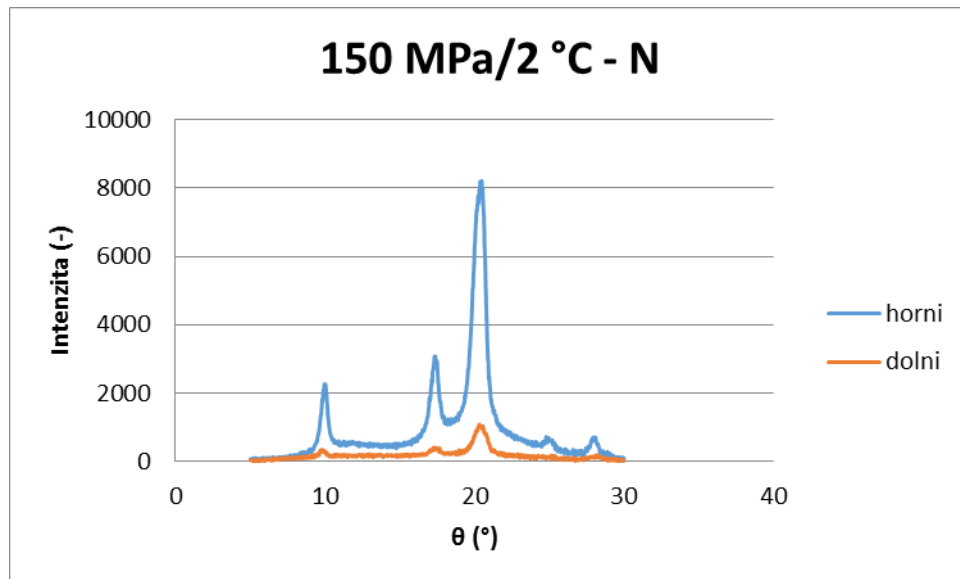
Graf 11: RTG vzorku připraveného při 50 MPa/2 °C - T



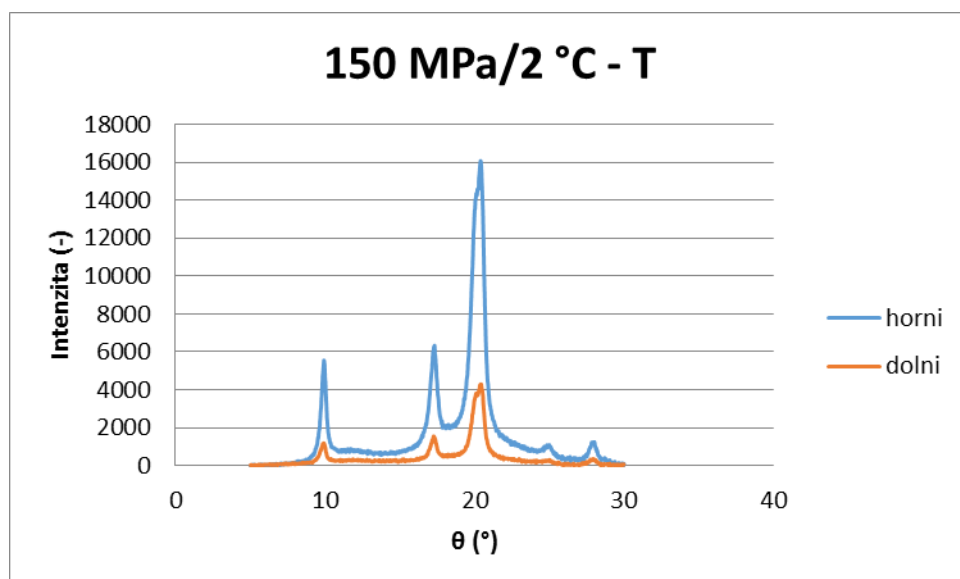
Graf 12: RTG vzorku připraveného při 50 MPa/10 °C - N



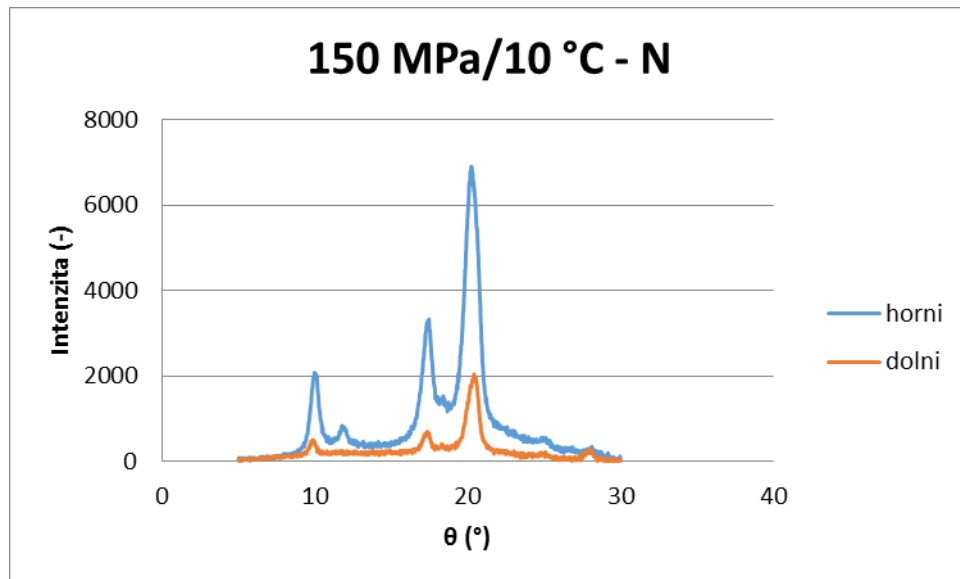
Graf 13: RTG vzorku připraveného při 50 MPa/10 °C - T



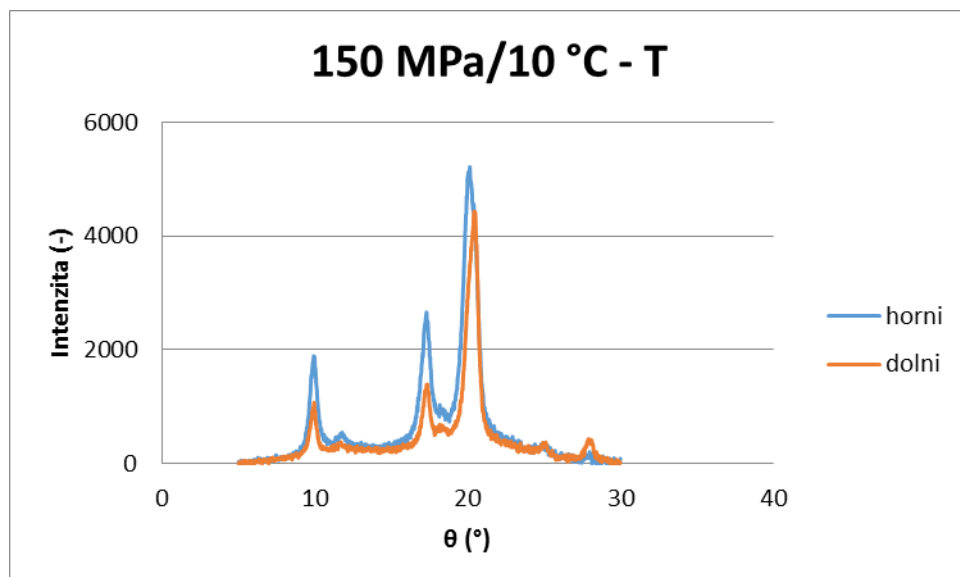
Graf 14: RTG vzorku připraveného při 150 MPa/2 °C - N



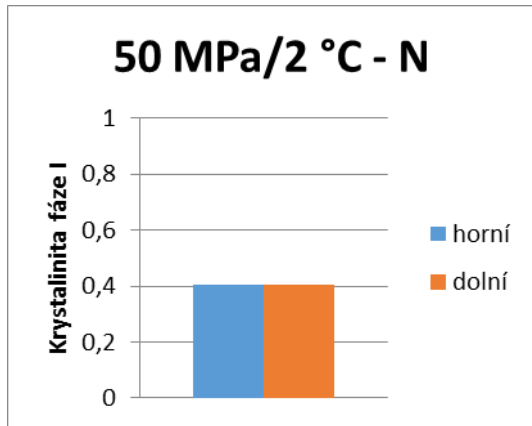
Graf 15: RTG vzorku připraveného při 150 MPa/2 °C - T



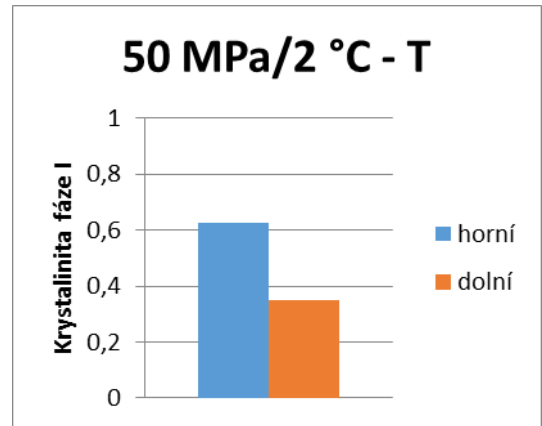
Graf 16: RTG vzorku připraveného při 150 MPa/10 °C - N



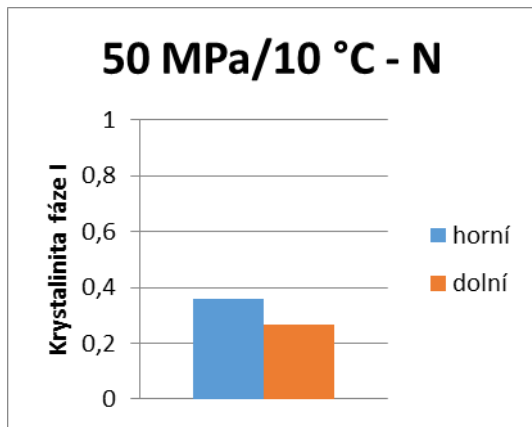
Graf 17: RTG vzorku připraveného při 150 MPa/10 °C - T



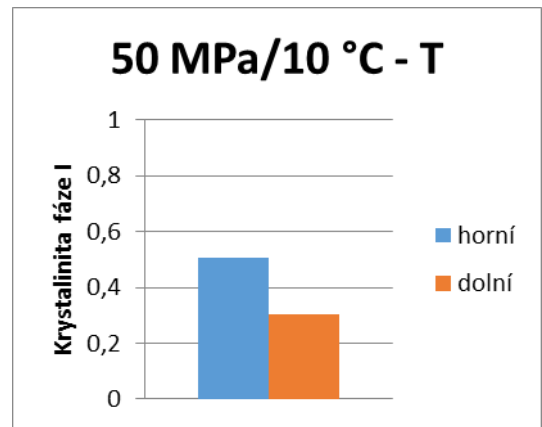
Graf 18: Krystalinita formy I –
50 MPa/2 °C - N



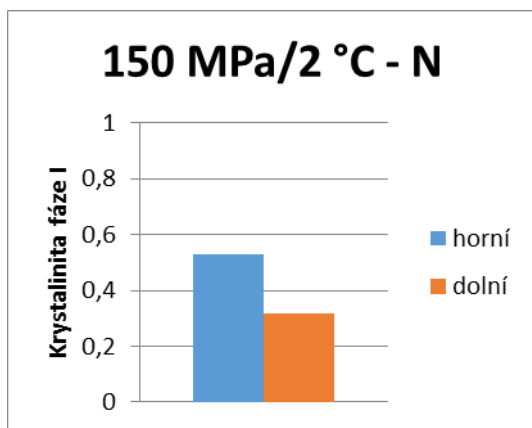
Graf 21: Krystalinita formy I –
50 MPa/2 °C - T



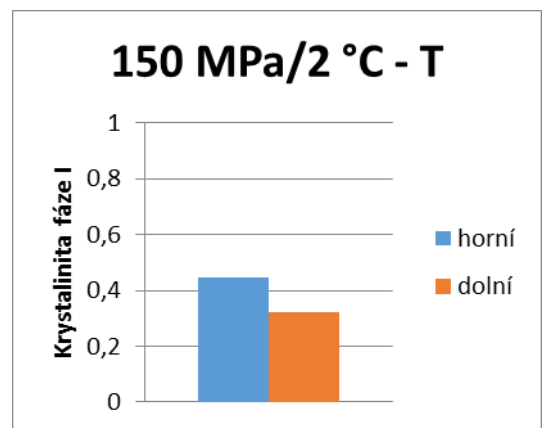
Graf 19: Krystalinita formy I –
50 MPa/10 °C - N



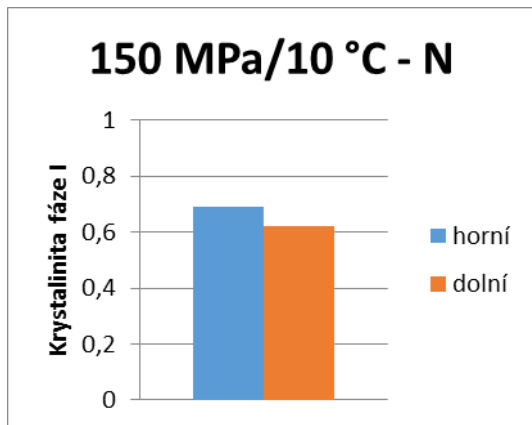
Graf 22: Krystalinita formy I –
50 MPa/10 °C - T



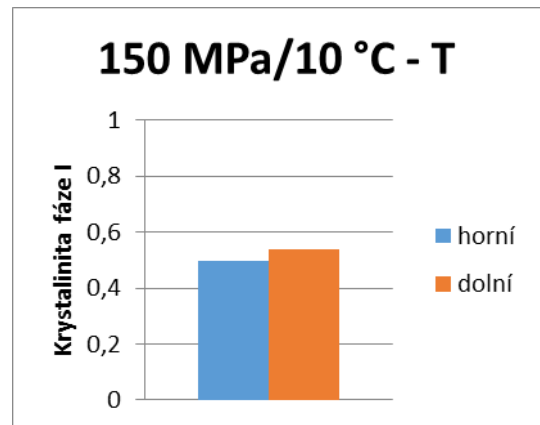
Graf 20: Krystalinita formy I –
150 MPa/2 °C - N



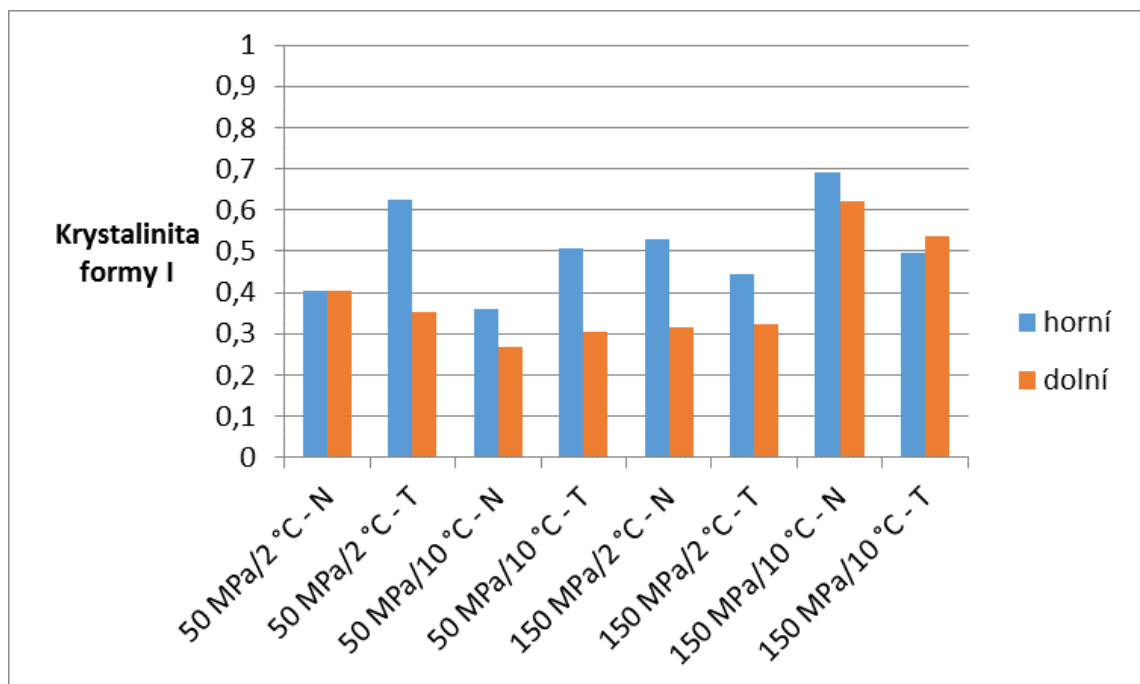
Graf 23: Krystalinita formy I –
150 MPa/2 °C - T



Graf 24: Krystalinita formy I –
150 MPa/10 °C - N



Graf 25: Krystalinita formy I –
150 MPa/10 °C - T



Graf 26: Srovnání krystalinit formy I - RTG

Krystalinita formy I se v jednotlivých částech vzorků značně lišila, kromě vzorku 50 MPa/2 °C – N, avšak u tohoto vzorku byl po transformaci pozorován největší rozdíl.

Bylo zjištěno, že v dolních částech vzorku se krystalinita formy I příliš nemění s transformací a dokonce všechny vzorky kromě 150 MPa/10 °C vykazují podobnou hodnotu krystalinity formy I v dolní části vzorku a to 27 – 40 %. Naopak v horních částech u vzorků připravených pod nízkým tlakem došlo k nárůstu krystalinity formy I a u vzorků připravených pod vysokým tlakem došlo k poklesu této hodnoty. U vzorku 150 MPa/10 °C

dokonce takovým způsobem, že po transformaci u něj byla jako u jediného vzorku pozorována vyšší hodnota krystalinity formy I v dolní části vzorku.

ZÁVĚR

Ve své bakalářské práci jsem se zabýval ověřením homogenity vzorku připraveného na pVT zařízení. K tomuto ověření jsem použil tři nezávislé metody – polarizační mikroskopii, diferenční kompenzační kalorimetrii a rentgenovou difrakci. Všechny 3 metody prokázaly nehomogenitu fázovou i krystalografickou.

Polarizační mikroskopii byla zjištěna jiná krystalická struktura v horní a dolní části vzorku. Dolní část je v podstatě homogenní, obvykle s menšími sférolity než horní část. Rovněž byla na okraji horních částí vzorků nalezena odlišná struktura, která vznikla vyšší rychlostí chlazení a jiným typem krystalizace, což je způsobeno vyšší tepelnou vodivostí kovového pláště ve srovnání s polymerním okolím obklopujícím střed materiálu a rovněž vlivem heterogenní nukleace na tomto plášti.

DSC odhalila vyšší krystalinitu v dolní části vzorku, která nebyla příliš závislá na rychlosti chlazení nebo stárnutí polymeru, ale jen na použitém tlaku. To je ve shodě s polarizační mikroskopii. V horní části krystalinita kolísala a u dvou vzorků se objevily píky formy I'.

Rentgenová difrakce ukázala velké rozdíly krystalinity formy I v horní a dolní části vzorku. Zatímco hodnoty pro dolní část nebyly stárnutím příliš ovlivněny, v horní části docházelo k velkým změnám.

Vzorek je tedy nehomogenní při srovnání horní a dolní části. Odebereme-li na analýzu část vzorku z dolní části, kde je vzorek intenzivněji chlazen, zjistíme vyšší krystalinitu a menší velikost sférolitů ve srovnání s částí horní, kde jsou krystaly větší, což může zásadně ovlivnit výsledky prováděného měření.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Q., HUANG, ZHU F., WU Q. a LIN S. 2001. The synthesis of high molecular weight polybutene-1 catalyzed by Cp★Ti(OBz)₃/MAO. *Polymer International* [online]. 50(1): 45-48 - DOI: 10.1002/1097-0126(200101)50:1<45::AID-PI531>3.0.CO;2-S. Dostupné z: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-0126\(200101\)50:1<45::AID-PI531>3.0.CO;2-S/references](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-0126(200101)50:1<45::AID-PI531>3.0.CO;2-S/references)
- [2] TOSAKA, M., T. KAMIJO, M. TSUJI, S. KOHJIYA, T. OGAWA, S. ISODA a T. KOBAYASHI. 2000. High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Crystal Transformation in Solution-Grown Lamellae of Isotactic Polybutene-1. *Macromolecules*. 33(26): 9666-9672. DOI: 10.1021/ma001495f. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma001495f>
- [3] WHITE, J. L. a D. D. CHOI. 2005. *Polyolefins: processing, structure development, and properties*. Munich: Hanser. ISBN 34-462-2962-0
- [4] MARING, D., M. WILHELM, H. W. SPIESS, B. MEURER a G. WEILL. 2000. Dynamics in the crystalline polymorphic forms I and II and form III of isotactic poly-1-butene. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 38(20): 2611–2624. DOI: 10.1002/1099-0488(20001015)38:20<2611::AID-POLB10>3.0.CO;2-E. Dostupné také z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1099-0488%2820001015%2938:20<2611::AID-POLB10>3.0.CO;2-E/abstract>
- [5] MLEZIVA, J. 2000. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 537 s. ISBN 80-859-2072-7
- [6] PIORKOWSKA, E. a G. Ch. RUTLEDGE. *Handbook of polymer crystallization*. xvi, 481 pages. ISBN 978-047-0380-239. Dostupné také z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpCE00002P/viewerType:toc/root_slug:crystallization-4th-edition/url_slug:crystallization-4th-edition/
- [7] MULLIN, J. 2001. *Crystallization*. 4th ed. Boston: Butterworth-Heinemann, xv, 594 p. ISBN 07-506-4833-3. Dostupné také z: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9781118541838>
- [8] RAGASOVÁ, I. 2012. *Krystalizace v podchlazeném vodném roztoku sacharózy*. Digitální knihovna Univerzity Pardubice. Dostupné také z:

<http://hdl.handle.net/10195/46233>. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Shánělová Jana.

- [9] KUMAR, A. a R. K. GUPTA. 1998. Fundamentals of polymers. New York: McGraw-Hill, xiv, 544 p. ISBN 00-702-5224-6.
- [10] NAKAMURA, K., T. WATANABE, K. KATAYAMA a T. AMANO. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. Journal of Applied Polymer Science. 16(5): 1077-1091. DOI: 10.1002/app.1972.070160503. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1972.070160503>
- [11] WOHLFARTH, Ch. 2001. CRC Handbook of Thermodynamic Data of Copolymer Solutions. Hoboken: CRC Press. ISBN 14-200-4096-0
- [12] Polymer chemistry: The Glass Transition [online]. [cit. 2015-04-12]. Dostupné z: <http://faculty.uscupstate.edu/llever/Polymer%20Resources/GlassTrans.htm>. National Science Foundation's Division of Undergraduate Education
- [13] WANG, J. 2012. PVT Properties of Polymers for Injection Molding. Peking. Dostupné také z: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/33643.pdf>. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology
- [14] Basics of Polarizing Microscopy. OLYMPUS [online]. [cit. 2015-05-1]. Dostupné z: http://research.physics.berkeley.edu/yildiz/Teaching/PHYS250/Lecture_PDFs/polarization%20microscopy.pdf
- [15] Polarizační mikroskopie. VŠCHT Praha [online]. [cit. 2015-05-1]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/sls/vyzkum/metody/polarizacni_mikroskopie.htm
- [16] Differential Scanning Calorimetry: First and Second Order Transitions in Polymers. Dostupné také z: <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/DiffScanningCal.pdf>. Návod
- [17] KRATOCHVÍL, B., M. HUŠÁK, J. BRYNDA a J. SEDLÁČEK. 2008. CO NABÍZÍ SOUČASNÁ RTG STRUKTURNÍ ANALÝZA? Chemické listy. Praha: Česká společnost chemická, 102: 889-901. ISSN 0009-2770. Dostupné také z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf

- [18] Braggs Law. 2011. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2015-05-5]. Dostupné z: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/26/Braggs_Law.svg
- [19] INDUSTRIAL CHEMISTRY - GMEHLING: Differential Scanning Calorimeter (model: DSC Q100 from TA Instruments). 2006. Carl von Ossietzky Universität Oldenburg [online]. [cit. 2015-04-28]. Dostupné z: <http://www.gmehling.chemie.uni-oldenburg.de/16633.html>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

pV_T	tlak–objem–teplota (z angl. pressure-volume-temperature)
PB	poly(1-buten)
PE	polyethylen
PP	polypropylen
iPB	izotaktický poly(1-buten)
p	tlak
T	teplota
a	mřížkový rozměr
b	mřížkový rozměr
c	mřížkový rozměr
M_w	molární hmotnost
ΔG	změna Gibbsovy energie
ΔG_s	změna povrchové Gibbsovy energie
ΔG_v	změna objemové Gibbsovy energie
R	poloměr
γ	povrchová energie
ΔG_v	změna objemové Gibbsovy energie vztažená na jednotku objemu
ΔH_v	objemová změna entalpie
ΔS_v	objemová změna entropie
T_m^0	standartní teplota tání
k	boltzmanova konstanta
E_D	energetická bariéra difuze
X	hmotnostní podíl zkrystalizované fáze
X_∞	maximální hmotnostní podíl krystalické fáze

τ	čas
HDPE	vysokohustotní polyethylen
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie (z angl. differential scanning calorimetry)
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota tání
n	celočíselný násobek vlnové délky
λ	vlnová délka
d	vzdálenost krystalových vrstev
θ	úhel mezi dopadajícím paprskem a krystalovou rovinou
PTFE	polytetrafluorethylen
WAXS	širokoúhlá rentgenová difrakce (z angl. wide angle x-ray scattering)
N	netransformovaný vzorek
T	transformovaný vzorek
A	plocha pod křivkou

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Výroba PB	12
Obrázek 2: Diagram změn forem iPB [2]	13
Obrázek 3: Uspořádání šroubovic iPB pro jednotlivé formy [4]	14
Obrázek 4: Změna Gibbsovy energie v závislosti na poloměru nuklea [8]	17
Obrázek 5: Schéma nukleace na heterogenitě	19
Obrázek 6: Schéma rychlosti růstu krystalů	21
Obrázek 7: Princip určení T_g [12]	24
Obrázek 8: Princip určení T_m [12]	24
Obrázek 9: Schéma dvojlomu	25
Obrázek 10: Polarizační mikroskop [15]	26
Obrázek 11: Princip DSC	27
Obrázek 12: Difrakce rentgenového záření:	28
Obrázek 13: Oblast odebraná na DSC	31
Obrázek 14: Plocha polarizační mikroskopie	31
Obrázek 15: Zalisování vzorku pro DSC měření [19]	32
Obrázek 16: Plochy vyznačeny pro metodu WAXS	32
Obrázek 17: Vzorek připravený při 50 MPa / 2 °C	33
Obrázek 18: Vzorek připravený při 50 MPa / 10 °C	34
Obrázek 19: Vzorek připravený při 150 MPa / 2 °C	35
Obrázek 20: Vzorek připravený při 150 MPa / 10 °C	36

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: DSC vzorku připraveného při 50 MPa/2 °C - N	38
Graf 2: DSC vzorku připraveného při 50 MPa/2 °C - T.....	38
Graf 3: DSC vzorku připraveného při 50 MPa/10 °C - N	39
Graf 4: DSC vzorku připraveného při 50 MPa/10 °C - T.....	39
Graf 5: DSC vzorku připraveného při 150 MPa/2 °C – N.....	40
Graf 6: DSC vzorku připraveného při 150 MPa/2 °C - T.....	40
Graf 7: DSC vzorku připraveného při 150 MPa/10 °C - N	41
Graf 8: DSC vzorku připraveného při 150 MPa/10 °C - T.....	41
Graf 9: Srovnání krystalinit - DSC	42
Graf 10: RTG vzorku připraveného při 50 MPa/2 °C - N	44
Graf 11: RTG vzorku připraveného při 50 MPa/2 °C - T.....	44
Graf 12: RTG vzorku připraveného při 50 MPa/10 °C - N	45
Graf 13: RTG vzorku připraveného při 50 MPa/10 °C - T.....	45
Graf 14: RTG vzorku připraveného při 150 MPa/2 °C - N	46
Graf 15: RTG vzorku připraveného při 150 MPa/2 °C - T.....	46
Graf 16: RTG vzorku připraveného při 150 MPa/10 °C - N	47
Graf 17: RTG vzorku připraveného při 150 MPa/10 °C - T.....	47
Graf 18: Krystalinita formy I – 50 MPa/2 °C - N	48
Graf 19: Krystalinita formy I – 50 MPa/10 °C - N	48
Graf 20: Krystalinita formy I – 150 MPa/2 °C - N	48
Graf 21: Krystalinita formy I – 50 MPa/2 °C - T.....	48
Graf 22: Krystalinita formy I – 50 MPa/10 °C - T.....	48
Graf 23: Krystalinita formy I – 150 MPa/2 °C - T.....	48
Graf 24: Krystalinita formy I – 150 MPa/10 °C - N	49
Graf 25: Krystalinita formy I – 150 MPa/10 °C - T.....	49
Graf 26: Srovnání krystalinit formy I - RTG	49